

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 8 月 1 日 (01.08.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/144420 A1

(51) 国际专利分类号:
C09J 175/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/074581

(22) 国际申请日: 2018 年 1 月 30 日 (30.01.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810063461.1 2018 年 1 月 23 日 (23.01.2018) CN

(71) 申请人: 佛山市加恩新材料有限公司 (**FOSHAN JIAEN NEW MATERIALS CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省佛山市南海区狮山科技工业园 C 区 15 号之二, Guangdong 528200 (CN)。

(72) 发明人: 宋攀可 (**SONG, Panke**); 中国广东省佛山市南海区狮山科技工业园 C 区 15 号之二, Guangdong 528200 (CN)。 张春 (**ZHANG, Chun**);

中国广东省佛山市南海区狮山科技工业园 C 区 15 号之二, Guangdong 528200 (CN)。 白永平 (**BAI, Yongping**); 中国广东省佛山市南海区狮山科技工业园 C 区 15 号之二, Guangdong 528200 (CN)。 程宝强 (**CHENG, Baoqiang**); 中国广东省佛山市南海区狮山科技工业园 C 区 15 号之二, Guangdong 528200 (CN)。

(74) 代理人: 佛山市海融科创知识产权代理事务所 (普通合伙) (**HEIKO F & I INTELLECTUAL PROPERTY AGENT**); 中国广东省佛山市南海区桂澜北路 6 号 39 度空间艺术创意社区 1 号楼 405, Guangdong 528200 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) **Title:** HOT-MELT ADHESIVE USED FOR OUT-SIDE MEMBRANE TRANSFER PRINTING TECHNOLOGY AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于膜外转印技术的热熔胶及其制备方法

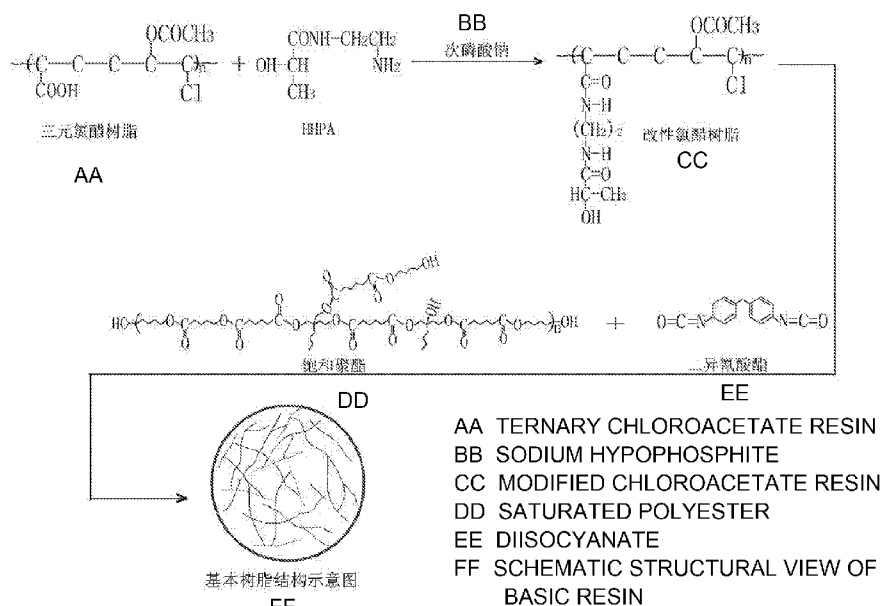


图 2

(57) **Abstract:** A hot-melt adhesive used for out-side membrane transfer technology, comprising the following substances in mass fraction: a basic resin 30-40%; a tackifier 30-40%; a viscosity modifier 5-10%; an antioxidant 5-10%; and an organic solvent 25-50%; the basic resin is synthesized from a modified chloroacetate resin and saturated polyester under the action of a diisocyanate. The hot-melt adhesive in the present invention is thermoplastic, while a curing agent does not need to be added, a finished product has stable properties, storage period is long, and peel strength is high, thus being suitable for flexible and smooth membranes in an out-side model decoration (OMD) process; the preparation method is simple and easy, and is suitable for mass production.

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种用于膜外转印技术的热熔胶, 包括如下质量分数的物质: 基本树脂30~40%; 增粘剂10~15%; 黏度调节剂5~10%; 抗氧剂5~10%; 有机溶剂25~50%; 所述基本树脂由改性氯醋树脂和饱和聚酯在二异氰酸酯的作用下合成。本发明中的热熔胶是热塑性的, 不需要添加固化剂, 成品性质稳定、储存期长; 剥离强度高, 适用于OMD工艺的柔性光滑的薄膜; 制备方法简单易行, 适用于大规模生产。

一种用于膜外转印技术的热熔胶及其制备方法

技术领域

本发明涉及热熔胶领域，尤其涉及一种用于膜外转印技术的热熔胶及其制备方法。

背景技术

OMD (Out-side Model Decoration) 模外装饰技术是将图案文字印刷于透明薄膜后，采用高压真空转印直接将图文披覆在塑料或金属表面形成立体涂装的一种表面装饰技术，其中的透明薄膜是图文的载体。OMD 转印膜转印图案时首先在 150℃左右受热软化，然后在真空泵的减压下紧紧吸附到物体表面 10~15s 左右，贴合完成后撕下基材，图案就留在了物体表面。

OMD 转印膜是模外转印技术的核心，转印膜上不同功能层具有不同的作用，其中胶层提供图案层和物体表面的结合力，胶层所用热熔胶的性能决定了图案层是否持久耐劳，被装饰物体是否能达到使用要求。有相关专利公开了涉及热转印所使用的胶黏剂，如专利号为：CN201210436409.9 的专利公开了一种使用环氧树脂为主要成分制备的用于玻璃基的热转印胶黏剂；专利号 CN201210436137.2 的专利公开了一种以聚氨酯和丙烯酸酯为固化体系制备的热转印胶粘剂、热转印膜和热转印方法；专利号为 CN201310194469.9 公开了一种环氧树脂与聚氨酯复合热转印胶及其制备方法；专利号为 CN201310194492.8 的专利公开了一种丙烯酸树脂热转印胶及其制备方法。以上专利都涉及热转印所用的胶黏剂，但其中都用到了固化剂，属于热固性胶黏剂。此类胶黏剂在使用时要将固化剂加入胶黏剂中然后制备转印膜，这样会造成转印膜性能不稳定、储存期短、适应性差。在室温较高的环境下，固化剂活性增强，容易导致胶黏剂提前固化，令转印膜报废。另外，专利号为 CN200910099377.6 的专利公开了一种高档衬布用聚氨酯热熔胶及其制备方法；专利号为 CN201310277072.6 的专利公开了一种聚氯乙烯装饰板专用复合热熔胶的制备方法；CN201510497729.9 的专利公开了一种改性聚酯热熔胶及其胶膜的制备方法。专利号为 CN201710451041.6 的专利公开了一种聚酯酰胺热熔胶及其制备方法。OMD 有特定的工艺参数，其转印温度为 120~150℃，熟化温度

为 60~100℃，转印时间 20~40s，转印压力为气源压力 8Kg/m²，以上的专利属于热塑性热熔胶，但应用场合各异，所涉及热熔胶的热力学指标与 OMD 工艺不相符。而且，OMD 工艺所装饰的材料是多种多样的，上述部分专利所涉及到的聚酯热熔胶只适用于布料、木材等表面粗糙的产品，对于表面能低的表面粘接强度不够。因此，还需要研发一种适用于 OMD 工艺的热熔胶。

发明内容

本发明的目的在于提出一种用于膜外转印技术的的热熔胶，其是热塑性胶黏剂，适用范围广、剥离强度高、适用于 OMD 工艺；其制备工艺简单易行，适用于大规模生产。

一种用于膜外转印技术的的热熔胶，包括如下质量分数的物质：

基本树脂	30~40%；
增粘剂	10~15%；
黏度调节剂	5~10%；
抗氧化剂	5~10%；
有机溶剂	25~50%；

其中，所述基本树脂由改性氯醋树脂和饱和聚酯在二异氰酸酯的作用下合成。

在一些实施例中，合成所述基本树脂的物质为二异氰酸酯、改性氯醋树脂和饱和聚酯，三者的质量分数比为 1~2:2~3:5~7。

在一些实施例中，所述改性氯醋树脂由 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺和三元氯醋树脂反应所得；

所述 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺由如下质量分数比的物质组成，

乳酸	45~50%；
乙二醇	50~55%。

在一些实施例中，所述二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯中的一种或多种。

在一些实施例中，所述三元氯醋树脂是醋酸乙烯酯、氯乙烯和马来酸酐的三元聚合物；三者的质量分数是

醋酸乙烯酯 13~15%；
氯乙烯 81~84%
马来酸酐 1~6%。

在一些实施例中，：所述饱和聚酯是二元醇和二元酸经脱水缩合反应得到的高分子聚合物，所述饱和聚酯的分子量为 10000~50000；所述二元醇是乙二醇、丙二醇和丁二醇中的一种或多种；所述二元酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸中的一种或多种。

本发明还公开了一种制备上述热熔胶的方法，包括：

步骤（一）、将基本树脂和有机溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 30~35℃，搅拌溶解；

步骤（二）、依次加入增粘剂、黏度调节剂和抗氧剂，升温至 60~80℃，密封容器，搅拌 30~40 分钟；

步骤（三）、停止加热，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

在一些实施例中，所述基本树脂的制备方法包括：

步骤 A、将饱和聚酯溶于有机溶剂中，其中饱和聚酯的质量分数为 40~50%，有机溶剂的质量分数为 50~60%；

步骤 B、加入改性氯醋树脂和二异氰酸酯，在四口瓶中保持反应温度为 60~80℃，反应 2h 即可。

在一些实施例中，所述改性氯醋树脂的制备方法包括：

步骤 a、称取适量乳酸和乙二胺置于反应容器中，在-5℃的环境下缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物置于 60℃的烘箱中干燥，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺；

步骤 b、将三元氯醋树脂溶于有机溶剂中，其中三元氯醋树脂的质量分数为 20~30%，有机溶剂的质量分数为 70~80%；

步骤 c、在步骤 b 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5%~8%质量分数的 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺，加入催化量，在四口瓶中反应 1h，反应温度 105~120℃，取出反应物于烘箱中干燥，除去有机溶剂备用。

在一些实施例中，所述催化剂是 1~3%的次磷酸钠。

其有益效果在于：1、此热熔胶是热塑性的，不需要添加固化剂，成品性质

稳定、储存器长；2、剥离强度高，适用于 OMD 工艺的柔性光滑的薄膜；3、制备方法简单易行，适用于大规模生产。

附图说明

图 1 是本发明中合成改性剂 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）的过程。

图 2 是本发明中合成基本树脂的原理图。

图 3 是改性氯醋树脂的分子链和饱和聚酯的分子链通过二异氰酸酯接枝的结构图。

其中，a 表示乙二醇和乳酸生产 EHPA，b 表示 EHPA 与乳酸反应生产副产物。

具体实施方式

下面结合附图来说明本发明的技术方案。

一种用于膜外转印技术的的热熔胶，包括如下质量分数的物质：

基本树脂	30~40%；
增粘剂	10~15%；
黏度调节剂	5~10%；
抗氧化剂	5~10%；
有机溶剂	25~50%；

其中，所述基本树脂由改性氯醋树脂和饱和聚酯在二异氰酸酯的作用下合成。

所述增粘剂为松香、改性松香、C5 石油树脂、C9 石油树脂、萜烯树脂中的一种或几种，用于增加粘接强度。

所述粘度调节剂为石蜡、微晶蜡、合成蜡（PE 或 PP）、佛托蜡中的一种或几种。

所述抗氧化剂为季戊四醇酯、丙酸正十八碳醇酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基)丁烷、三（壬基苯基）亚磷酸酯等。

所述有机溶剂为丁酮、环己酮、丙酮、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸异丙酯的一种或多种。

在一些实施例中，合成所述基本树脂的物质为二异氰酸酯、改性氯醋树脂和饱和聚酯，三者的质量分数比为 1~2:2~3:5~7。

饱和聚酯的主链中有大量酯键，酯键在酸碱环境及紫外光下容易水解、断裂，造成聚酯热熔胶耐酸碱性差，经过改性后的聚酯具有由氯醋树脂和饱和聚酯形成的互穿网络结构，氯醋树脂有很好的耐酸碱性，其分子量对酯键具有缠绕包裹的作用，对其起到了保护效果，因此提高了制成的热熔胶的耐酸碱及耐候性。

在一些实施例中，所述改性氯醋树脂由 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺和三元氯醋树脂反应所得；

所述 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺由如下质量分数比的物质组成，

乳酸 45~50%；

乙二胺 50~55%。

如图 1 所示，利用乙二胺中伯胺基与乳酸中羧基进行酰胺化反应制备出具有胺基（-NH₂）和羟基（-OH）两个不同官能团的改性剂 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）。同时，三元氯醋树脂的主链上具有羧基（-COOH），利用酰胺化的反应活性比酯化反应高的特性，在一定条件下使改性剂 NHPA 与三元氯醋树脂反应，将其 -COOH 转化为 -OH。在乙二胺和乳酸的化学反应中，有两条反应路线，其中 a 是指乙二胺和乳酸生产 EHPA，b 是指 EHPA 又与乳酸反应生产副产物，副产物过多的话，EHPA 就少，会引起氯醋树脂改性不充分。因此，优选的，合成 NHPA 时，乙二胺的质量分数大于乳酸的质量分数，有助于反应向生成 NHPA 的方向进行。

在一些实施例中，所述二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯中的一种或多种。

如图 2 和图 3 所示，改性氯醋树脂和饱和聚酯都带有羟基（-OH），能与二异氰酸酯发生反应，使氯醋树脂的分子链和饱和聚酯的分子链通过二异氰酸酯接枝在一起。这种方法将多官能团的氯醋树脂接枝在饱和聚酯分子链上，使饱和聚酯含有更多的官能团，提高了热熔胶对粘接材料的适应性。

在一些实施例中，所述三元氯醋树脂是醋酸乙烯酯、氯乙烯和马来酸酐的三元聚合物；三者的质量分数是

醋酸乙烯酯 13~15%；

氯乙烯 81~84%

马来酸酐 1~6%。

氯醋树脂对金属尤其是铝有优越的粘着性，对 PVC 制品、纸、纤维、玻璃、瓷砖、沙石、木材也有优良的粘着性。

在一些实施例中，所述饱和聚酯是二元醇和二元酸经脱水缩合反应得到的高分子聚合物，所述饱和聚酯的分子量为 10000~50000；所述二元醇是乙二醇、丙二醇和丁二醇中的一种或多种；所述二元酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸中的一种或多种。

合成聚酯的二元酸中带有苯环，可以提供分子内聚力。

本发明还公开了一种制备如上所述的热熔胶的方法，包括：

步骤（一）、将基本树脂和有机溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 30~35℃，搅拌溶解；

步骤（二）、依次加入增粘剂、黏度调节剂和抗氧剂，升温至 60~80℃，密封容器，搅拌 30~40 分钟；

步骤（三）、停止加热，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

在一些实施例中，所述基本树脂的制备方法包括：

步骤 A、将饱和聚酯溶于有机溶剂中，其中饱和聚酯的质量分数为 40~50%，有机溶剂的质量分数为 50~60%；

步骤 B、加入改性氯醋树脂和二异氰酸酯，在四口瓶中保持反应温度为 60~80℃，反应 2h 即可。

四口烧瓶中还带有冷凝装置和搅拌装置。

在一些实施例中，所述改性氯醋树脂的制备方法包括：

步骤 a、称取适量乳酸和乙二胺置于反应容器中，在-5℃的环境下缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物置于 60℃的烘箱中干燥，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺；

步骤 b、将三元氯醋树脂溶于有机溶剂中，其中三元氯醋树脂的质量分数为 20~30%，有机溶剂的质量分数为 70~80%；

步骤 c、在步骤 b 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5%~8%质量分数的 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺，加入催化量，在四口瓶中反应 1h，反应温度

105~120℃，取出反应物于烘箱中干燥，除去有机溶剂备用。

步骤 a 中，由于乙二胺和乳酸的反应非常活泼，常温下会发生副反应，因此降低反应温度有利于使反应向目标生成物移动。步骤 c 中，四口烧瓶带有蒸馏装置和搅拌装置；在烘箱中干燥是为了除去未反应的乙二胺杂质。

在一些实施例中，：所述催化剂是 1~3% 的次磷酸钠。

次氯酸钠是酰胺化催化剂，所述反应是酰胺化反应。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明的技术方案。

实施例 1

一、按照如下步骤制备基本树脂：

步骤 1、按照质量分数比乳酸 50%，乙二胺 50% 称量反应物并置于反应容器中，在 -5℃ 的冰箱里缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物至于 60℃ 的烘箱中干燥，除去未反应的乙二胺，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）。

步骤 2、以质量分数比丁酮：甲苯=1：1 的比例配制有机溶剂，将三元氯醋树脂（由质量分数为 13% 的醋酸乙烯酯、81% 的氯乙烯和 6% 的马来酸酐合成）溶于所配有机溶剂中制备溶液，其中三元氯醋树脂 20%，溶剂 80%，

步骤 3、在步骤 2 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5% 质量分数的 NHPA，加入 1% 催化量的次磷酸钠，在带有蒸馏装置和搅拌装置的四口瓶中反应 1h，反应温度 105℃，取出反应物与烘箱中干燥，除去溶剂备用。

步骤 4、将饱和聚酯溶于所配有机溶剂中制备溶液，其中饱和聚酯 40%，有机溶剂为 60%。

步骤 5、加入上述改性氯醋树脂和二异氰酸酯，其质量分数比为二异氰酸酯：改性氯醋树脂：饱和聚酯=1:3:6，控制反应温度为 80℃，在带有冷凝装置和搅拌装置的四口瓶中反应 2h 得到饱和聚酯和氯醋树脂的共聚物。

二、按照以下配方制备热熔胶：

基本树脂	30%
增粘剂	10%
黏度调节剂	5%
抗氧剂	5%

溶剂 50%

制备过程如下：

步骤（一）、按照上述配方将基本树脂和有机溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 35℃，搅拌溶解。

步骤（二）、依次加入松香、改性松香、石蜡、季戊四醇酯，升温至 80℃，密封容器，搅拌 30 分钟。

步骤（三）、终止加热装置，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

实施例 2

一、按照如下步骤制备基本树脂：

步骤 1、按照质量分数比乳酸 45%，乙二胺 55%称量反应物并置于反应容器中，在-5℃的冰箱里缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物至于 60℃的烘箱中干燥，除去未反应的乙二胺，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）。

步骤 2、以质量分数比环己酮：丙酮=1:1 配制溶剂，将三元氯醋树脂（由质量分数为 15%的醋酸乙烯酯、84%的氯乙烯和 1%的马来酸酐合成）溶于所配溶剂中制备溶液，其中三元氯醋树脂 30%，溶剂 70%，

步骤 3、在步骤 2 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 8%质量分数的 NHPA，加入 2%催化量的次磷酸钠，在带有蒸馏装置和搅拌装置的四口瓶中反应 1h，保持反应温度为 105℃，取出反应物与烘箱中干燥，除去溶剂备用。

步骤 4、将饱和聚酯溶于所配溶剂中制备溶液，其中饱和聚酯 40%，有机溶剂为 60%。

步骤 5、加入上述改性氯醋树脂和二异氰酸酯，其质量分数比为二异氰酸酯：改性氯醋树脂：饱和聚酯=2：3：5，控制反应温度为 60℃，在带有冷凝装置和搅拌装置的四口瓶中反应 2h 得到饱和聚酯和氯醋树脂的共聚物。

二、按照以下配方制备热熔胶：

基本树脂 40%

增粘剂 10%

黏度调节剂 5%

抗氧剂 5%

溶剂 40%

制备过程如下：

步骤（一）、按照上述配方将基本树脂和溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 30℃，搅拌溶解。

步骤（二）、依次加入 C5 石油树脂、微晶蜡、丙酸正十八碳醇酯，升温至 60℃，密封容器，搅拌 40 分钟。

步骤（三）、终止加热装置，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

实施例 3

一、按照如下步骤制备基本树脂：

步骤 1、按照质量分数比乳酸 45%，乙二胺 55%称量反应物并置于反应容器中，在-5℃的冰箱里缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物至于 60℃的烘箱中干燥，除去未反应的乙二胺，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）。

步骤 2、以质量比二甲苯、醋酸乙酯=1:1.5 配制溶剂，将三元氯醋树脂（由质量分数为 14%的醋酸乙烯酯、83%的氯乙烯和 3%的马来酸酐合成）溶于所配溶剂中制备溶液，其中三元氯醋树脂 20%，溶剂 80%，

步骤 3、在步骤 2 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5%质量分数的 NHPA，加入 3%催化量的次磷酸钠，在带有蒸馏装置和搅拌装置的四口瓶中反应 1h，反应温度 120℃，取出反应物与烘箱中干燥，除去溶剂备用。

步骤 4、将饱和聚酯溶于所配溶剂中制备溶液，其中饱和聚酯 50%，有机溶剂为 50%。

步骤 5、加入上述改性三元氯醋树脂和二异氰酸酯，其质量比为二异氰酸酯：改性氯醋树脂：饱和聚酯=1：2：7，控制反应温度为 80℃，在带有冷凝装置和搅拌装置的四口瓶中反应 2h 得到饱和聚酯和氯醋树脂的共聚物。

二、按照以下配方制备热熔胶：

基本树脂	40%
增粘剂	15%
黏度调节剂	10%
抗氧剂	10%

溶剂 25%

制备过程如下：

步骤（一）、按照上述配方将基本树脂和溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 35℃，搅拌溶解。

步骤（二）、依次加入 C9 石油树、合成蜡、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基)丁烷，升温至 60℃，密封容器，搅拌 40 分钟。

步骤（三）、终止加热装置，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

实施例 4

一、按照如下步骤制备基本树脂：

步骤 1、按照质量分数比乳酸 50%，乙二胺 50%称量反应物并置于反应容器中，在-5℃的冰箱里缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物至于 60℃的烘箱中干燥，除去未反应的乙二胺，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺（NHPA）。

步骤 2、以质量比醋酸丁酯、醋酸异丙酯=1:2 配制溶剂，将三元氯醋树脂（由质量分数为 14%的醋酸乙烯酯、82%的氯乙烯和 4%的马来酸酐合成）溶于所配溶剂中制备溶液，其中三元氯醋树脂 25%，溶剂 75%。

步骤 3、在步骤 2 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5%质量分数的 NHPA，加入 2%催化量的次磷酸钠，在带有蒸馏装置和搅拌装置的四口瓶中反应 1h，反应温度 115℃，取出反应物与烘箱中干燥，除去溶剂备用。

步骤 4、将饱和聚酯溶于所配溶剂中制备溶液，其中饱和聚酯 45%，有机溶剂为 55%。

步骤 5、加入上述改性氯醋树脂和二异氰酸酯，其质量比为二异氰酸酯：改性氯醋树脂：饱和聚酯=1：3：6，控制反应温度为 80℃，在带有冷凝装置和搅拌装置的四口瓶中反应 2h 得到饱和聚酯和氯醋树脂的共聚物。

二、按照以下配方制备热熔胶：

基本树脂	35%
增粘剂	15%
黏度调节剂	10%
抗氧化剂	10%

溶剂 30%

制备过程如下：

步骤（一）、按照上述配方将基本树脂和溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 30℃，搅拌溶解。

步骤（二）、依次加入萜烯树脂、佛托蜡、三（壬基苯基）亚磷酸酯，升温至 60℃，密封容器，搅拌 30 分钟。

步骤（三）、终止加热装置，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

性能测试实验数据

1、热熔胶热力学性能测试

测试方法：使用 DSC 和 TG 对热熔胶进行表征，结果如表 1。

表 1 热熔胶热力学性能测试结果

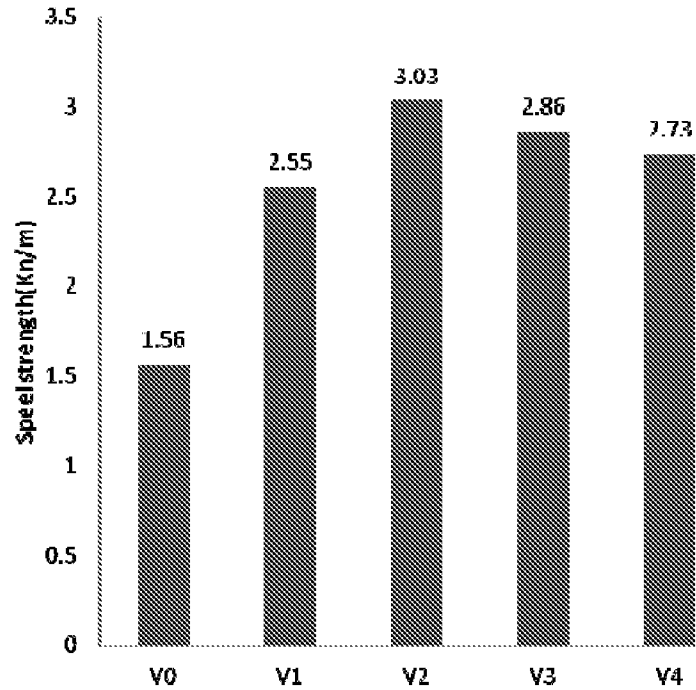
实施例	玻璃化温度（℃）	软化温度（℃）	分解温度（℃）
对比例 0	15.5	80.2	334.0
实施例 1	38.3	122.6	376.3
实施例 2	40.5	125.4	384.5
实施例 3	39.6	120.7	379.6
实施例 4	37.2	118.7	374.2

其中对比例 0 为未改性的饱和树脂，从数据上看，未改性饱和树脂的玻璃化温度偏低，所制备的转印膜性能不稳定，在温度较高的工作环境中可能提前软化，影响工艺。从实施例 1~4 的数据可以看出，经过上述改性的树脂，玻璃化温度提高至 37~40℃，提高了转印膜稳定性，同时软化温度提高至 118~122℃，此温度符合模外转印的工作温度，另外分解温度从 334℃提升至 374~384℃，提高了热熔胶的耐热性。

2、剥离强度测试

测试方法：根据 180° 剥离强度测试标准 ISO 8510-2-2006 对热熔胶进行测试，结果如表。

表 2 热熔胶玻璃强度测试结果



(V0 代表对比例 0, V1 代表实施例 1, V2 代表实施例 2, V3 代表实施例 3, V4 代表实施例 4。)

其中对比例 0 为未改性饱和聚酯, 由剥离强度实验结果看, 经上述改性过的饱和聚酯的剥离强度从 1.56KN/m 提升至 2.55~3.03KN/m, 热熔胶的粘接质量得到提升, 提高了转印膜中图层附着在被装饰物体表面的附着力, 优化了装饰质量。

3、热熔胶材料适应性测试

测试方法: 将热熔胶粘接在不同材料表面, 包括 PET 塑料、ABS 塑料、PC 塑料、玻璃片、铝片、铜片。然后按照 180° 剥离强度测试标准 ISO 8510-2-2006 进行测试。结果如表 3。

表 3 热熔胶材料适应性测试结果

强度(KN/m)	PET 塑料	ABS 塑料	PC 塑料	玻璃片	铝片	铜片
对比例	2.01	1.73	1.65	1.22	1.56	1.02
实施例 1	2.68	1.89	2.74	1.76	2.55	2.28
实施例 2	2.90	2.34	2.90	1.98	3.03	2.34
实施例 3	2.85	2.67	2.34	2.31	2.86	2.51
实施例 4	2.79	2.56	2.12	2.24	2.73	2.45

其中对比例 0 为未改性饱和聚酯，OMD 转印技术对热熔胶的要求之一是 180°剥离强度大于 2.0KN/m，通过表中数据可以看出，未改性的饱和聚酯只有对 PET 的剥离强度大于 2.0KN/m，而样品实施例 1~4 对材料的剥离强度到达标准的数量都有所增加。例如实施例 1 对 PET、PC、铝、铜的剥离强度均达到标准。因此，经过改性的聚酯对材料的适应性有所增加，扩大了 OMD 技术的装饰范围。

4、热熔胶的耐酸碱及耐候性测试

测试方法：将热熔胶粘接铝片上制备出粘接试件，将粘接试件分别置于室外、人工汗液、盐酸溶液（0.1mol/L）、氢氧化钠溶液（0.1mol/L）中，分别在第一天、第三天、第七天测试其剥离强度。测试结果见表 4。

表 4 热熔胶耐酸碱即耐候性测试结果

耐酸碱性能 (KN/m)	HCl			NaOH			人工汗液			室外		
	1d	3ds	7ds	1d	3ds	7ds	1d	3ds	7ds	3ds	7ds	30ds
对比例 0	1.30	0.39	0.07	1.23	0.22	0.04	1.40	1.01	0.65	1.30	0.78	0.44
实施例 1	2.43	2.23	1.67	2.23	2.01	1.26	2.48	2.28	1.98	2.50	2.39	2.31
实施例 2	2.97	2.56	2.02	2.62	2.44	2.00	2.79	2.52	2.08	2.80	2.77	2.64
实施例 3	2.86	2.63	1.91	2.70	2.34	1.47	2.91	2.56	1.93	2.75	2.66	2.52
实施例 4	2.53	2.26	1.73	2.50	2.34	1.12	2.60	2.46	2.03	2.68	2.60	2.46

从表中可以看出，对比例经测试液浸泡后剥离强度有较大损失，这是因为饱和聚酯的主链中有大量酯键，酯键在酸碱环境及紫外光下容易水解、断裂，造成聚酯热熔胶耐酸碱性能差的现象。经上述改性的聚酯在测试液中表现出较好的抵抗力，例如样品实施例 1 在 HCl 浸泡一天、三天、七天后的剥离强度分别为 2.43、2.23、1.67KN/m，其剥离强度损失了 0.76KN/m，而样品对比例在七天后损失了 1.23KN/m。这由于改性后的聚酯一种由氯醋树脂和饱和聚酯形成的互穿网络结构，氯醋树脂有很好的耐酸碱性能，其分子量对酯键具有缠绕包裹的作用，对其起到了保护作用，因此提高了其耐酸碱及耐候性能。热熔胶耐酸碱及耐候性能的提高，优化了装饰涂层的耐候性能，延长了其使用寿命。

以上内容仅为本发明的较佳实施例，对于本领域的普通技术人员，依据本发明的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，本说明书内容不

应理解为对本发明的限制,因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

权 利 要 求 书

1、一种用于膜外转印技术的的热熔胶，其特征在于，包括如下质量分数的物质：

基本树脂	30~40%；
增粘剂	10~15%；
黏度调节剂	5~10%；
抗氧化剂	5~10%；
有机溶剂	25~50%；

其中，所述基本树脂由改性氯醋树脂和饱和聚酯在二异氰酸酯的作用下合成。

2、如权利要求 1 所述的热熔胶，其特征在于，合成所述基本树脂的物质为二异氰酸酯、改性氯醋树脂和饱和聚酯，三者的质量分数比为 1~2:2~3:5~7。

3、如权利要求 2 所述的热熔胶，其特征在于：所述改性氯醋树脂由 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺和三元氯醋树脂反应所得；

所述 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺由如下质量分数比的物质组成，

乳酸	45~50%；
乙二胺	50~55%。

4、如权利要求 2 所述的热熔胶，其特征在于：所述二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯中的一种或多种。

5、如权利要求 3 所述的热熔胶的基本树脂，其特征在于：所述三元氯醋树脂是醋酸乙烯酯、氯乙烯和马来酸酐的三元聚合物；三者的质量分数是

醋酸乙烯酯	13~15%；
氯乙烯	81~84%
马来酸酐	1~6%。

6、如权利要求 3 所述的热熔胶的基本树脂，其特征在于：所述饱和聚酯是二元醇和二元酸经脱水缩合反应得到的高分子聚合物，所述饱和聚酯的分子量为 10000~50000；所述二元醇是乙二醇、丙二醇和丁二醇中的一种或多种；所述二元酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸中的一种或多种。

7、制备如权利要求 1 所述的热熔胶的方法，其特征在于，包括：

步骤（一）、将基本树脂和有机溶剂置入带有搅拌装置的容器中，控制温度在 30~35℃，搅拌溶解；

步骤（二）、依次加入增粘剂、黏度调节剂和抗氧剂，升温至 60~80℃，密封容器，搅拌 30~40 分钟；

步骤（三）、停止加热，保温 30 分钟，使其自然冷却至室温即可。

8、如权利要求 7 的热熔胶的制备方法，其特征在于，所述基本树脂的制备方法包括：

步骤 A、将饱和聚酯溶于有机溶剂中，其中饱和聚酯的质量分数为 40~50%，有机溶剂的质量分数为 50~60%；

步骤 B、加入改性氯醋树脂和二异氰酸酯，在四口瓶中保持反应温度为 60~80℃，反应 2h 即可。

9、如权利要求 8 的热熔胶的制备方法，其特征在于，所述改性氯醋树脂的制备方法包括：

步骤 a、称取适量乳酸和乙二胺置于反应容器中，在-5℃的环境下缓慢反应 30 分钟，待反应物转化为淡黄色油状液体时，将反应物置于 60℃的烘箱中干燥，得到 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺；

步骤 b、将三元氯醋树脂溶于有机溶剂中，其中三元氯醋树脂的质量分数为 20~30%，有机溶剂的质量分数为 70~80%；

步骤 c、在步骤 b 的溶液中加入相当于三元氯醋树脂 5%~8%质量分数的 N-2-氨基乙基-2-羟基丙酰胺，加入催化量，在四口瓶中反应 1h，反应温度 105~120℃，取出反应物于烘箱中干燥，除去有机溶剂备用。

10、如权利要求 9 的热熔胶的制备方法，其特征在于：所述催化剂是 1~3% 的次磷酸钠。

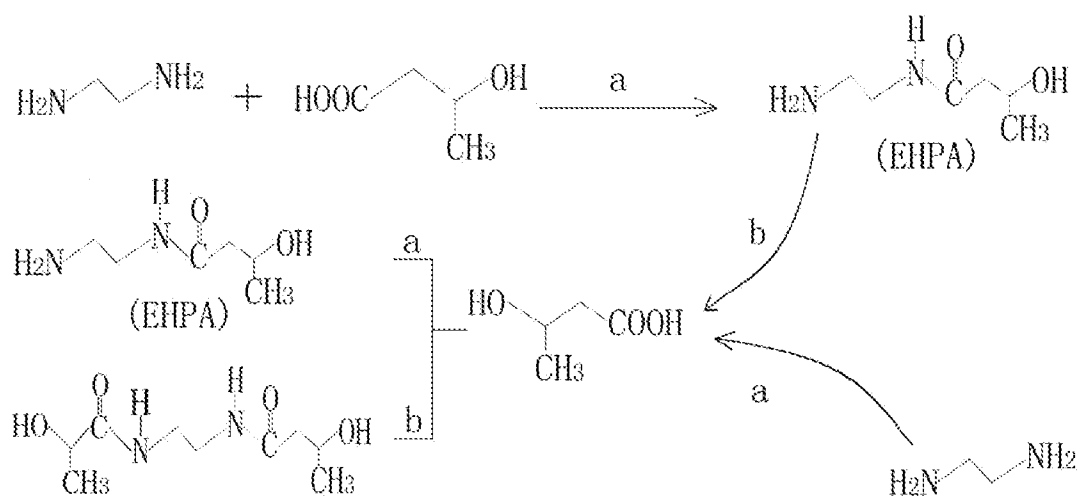


图 1

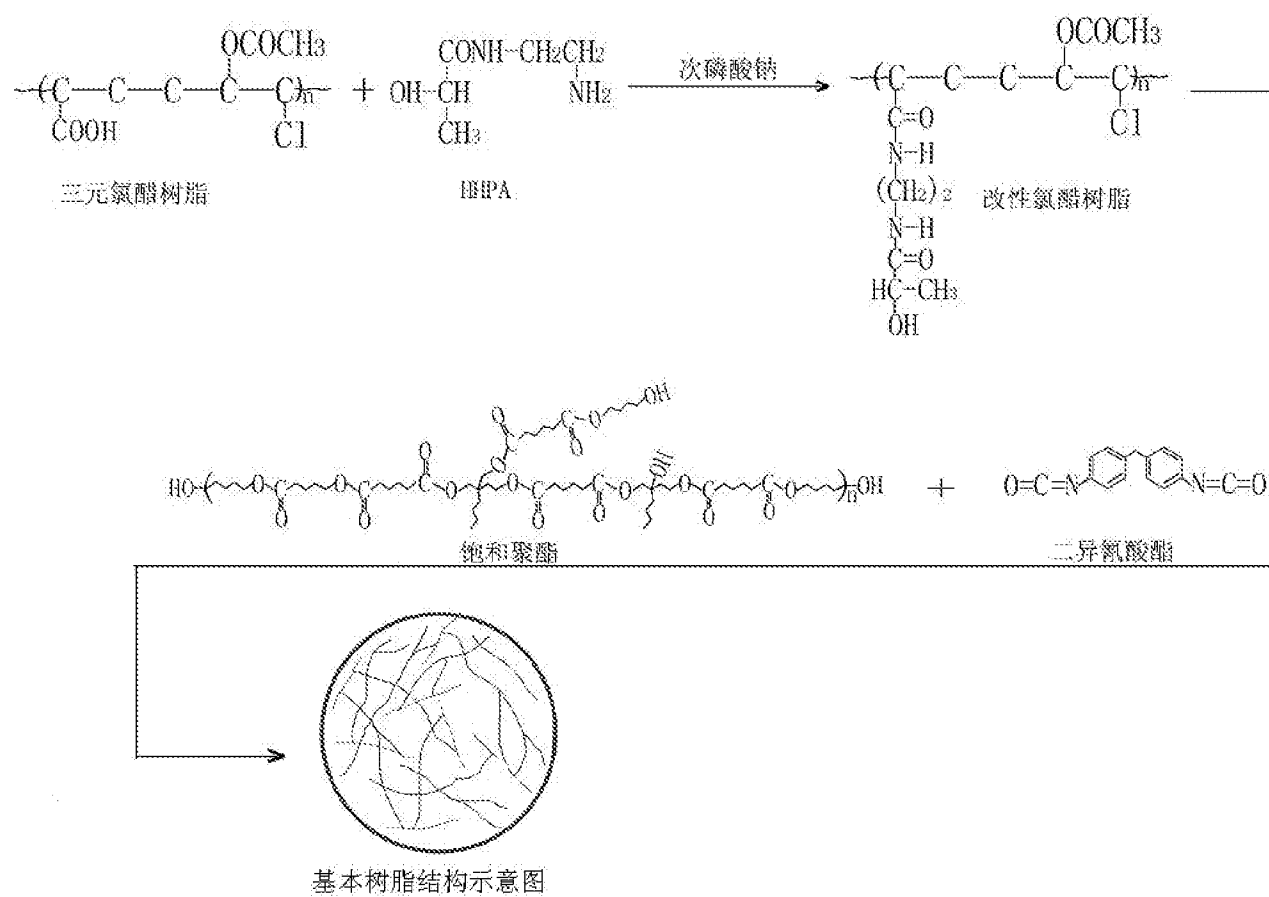
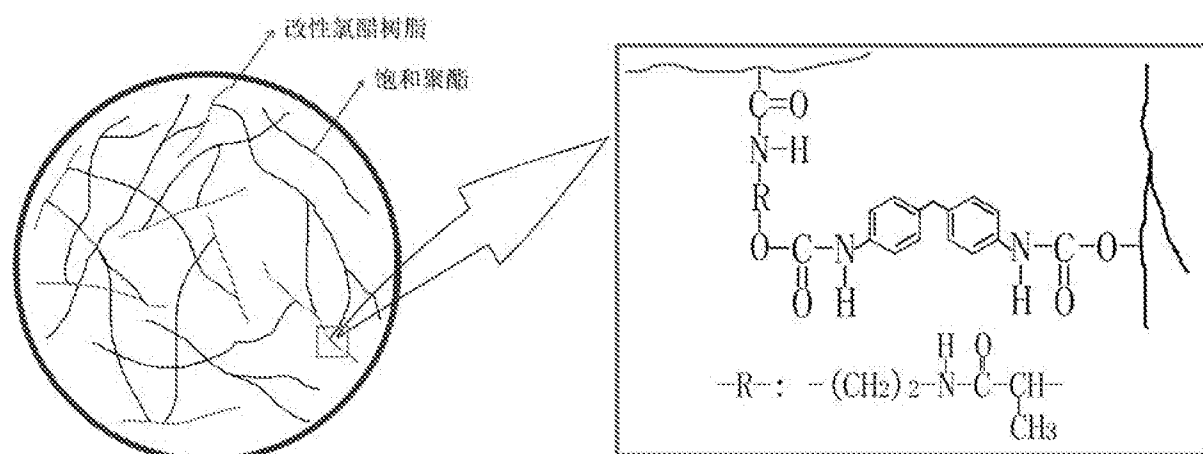


图 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/074581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 175/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J, B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI: 转印, 热熔胶, 树脂, 增粘剂, 粘度, 黏度, 调节剂, 抗氧化剂, 溶剂, 氯醋, 聚酯, 二异氰酸酯, transfer, hot, melt, adhesive, resin, tackifier, viscosity, modifier, antioxygen, solvent, chloroacetate, polyester, diisocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 202319327 U (YE, YIREN) 11 July 2012 (2012-07-11) description, paragraphs [0012]-[0022]	1-10
A	CN 102559078 A (GUANGZHOU LUSHAN NEW MATERIALS CO., LTD.) 11 July 2012 (2012-07-11) entire document	1-10
A	CN 102286262 A (XIAMEN UNIVERSITY) 21 December 2011 (2011-12-21) entire document	1-10
A	CN 102936476 A (CHINA ACADEMY OF PRINTING TECHNOLOGY) 20 February 2013 (2013-02-20) entire document	1-10
A	CN 101348047 A (SHANTOU DONGTIAN TRANSFER MATERIALS CO., LTD.) 21 January 2009 (2009-01-21) entire document	1-10
A	CN 102757740 A (BEIJING KANGDE XIN COMPOSITE MATERIAL CO., LTD.) 31 October 2012 (2012-10-31) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 October 2018

Date of mailing of the international search report

26 October 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/074581**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107418478 A (FOSHAN JINGXIN HUI MING TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 December 2017 (2017-12-01) entire document	1-10
A	US 2016244606 A1 (KING INDUSTRIES) 25 August 2016 (2016-08-25) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/074581

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	202319327	U	11 July 2012	None			
CN	102559078	A	11 July 2012	None			
CN	102286262	A	21 December 2011	None			
CN	102936476	A	20 February 2013	None			
CN	101348047	A	21 January 2009	None			
CN	102757740	A	31 October 2012	WO	2014005533	A1	09 January 2014
CN	107418478	A	01 December 2017	None			
US	2016244606	A1	25 August 2016	DE	112016000869	T5	18 January 2018
				US	2018237635	A1	23 August 2018
				WO	2016137881	A1	01 September 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/074581

A. 主题的分类

C09J 175/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09J, B41M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI: 转印, 热熔胶, 树脂, 增粘剂, 粘度, 黏度, 调节剂, 抗氧化剂, 溶剂, 氯醋, 聚酯, 二异氰酸酯, transfer, hot, melt, adhesive, resin, tackifier, viscosity, modifier, antioxygen, solvent, chloroacetate, polyester, diisocyanate

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 202319327 U (叶逸仁) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 说明书第[0012]-[0022]段	1-10
A	CN 102559078 A (广州鹿山新材料股份有限公司) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 全文	1-10
A	CN 102286262 A (厦门大学) 2011年 12月 21日 (2011 - 12 - 21) 全文	1-10
A	CN 102936476 A (中国印刷科学技术研究所) 2013年 2月 20日 (2013 - 02 - 20) 全文	1-10
A	CN 101348047 A (汕头市东田转印有限公司) 2009年 1月 21日 (2009 - 01 - 21) 全文	1-10
A	CN 102757740 A (北京康得新复合材料股份有限公司) 2012年 10月 31日 (2012 - 10 - 31) 全文	1-10
A	CN 107418478 A (佛山市精信汇明科技有限公司) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 10月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 10月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

宋庆华

电话号码 86-(010)-62085059

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2016244606 A1 (KING IND) 2016年 8月 25日 (2016 - 08 - 25) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/074581

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	202319327	U	2012年 7月 11日	无			
CN	102559078	A	2012年 7月 11日	无			
CN	102286262	A	2011年 12月 21日	无			
CN	102936476	A	2013年 2月 20日	无			
CN	101348047	A	2009年 1月 21日	无			
CN	102757740	A	2012年 10月 31日	WO	2014005533	A1	2014年 1月 9日
CN	107418478	A	2017年 12月 1日	无			
US	2016244606	A1	2016年 8月 25日	DE	112016000869	T5	2018年 1月 18日
				US	2018237635	A1	2018年 8月 23日
				WO	2016137881	A1	2016年 9月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)