



李广平 编译

轻  
工  
业  
出  
版  
社

# 热熔型胶粘剂 的制备及使用

# 热熔型胶粘剂的制备及使用

李广平 编译

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书主要是根据七十年代至八十年代初,发表的有关美国在制鞋工业中热熔型胶粘剂的制备及使用方面的一些专利文献和著作,结合目前我国制鞋工业发展状况,翻译选编而成。全书共分四章,包括粘合大底的热熔型胶粘剂、绷帮用的热熔型胶粘剂、制鞋其它工序使用的热熔型胶粘剂,以及用于制鞋或皮革粘合的其它性能的热熔型胶粘剂的制备及使用方法等内容。

本书可供大学皮革专业师生、皮革及制鞋研究单位、制鞋厂、皮革化工厂的工程技术人员及技术工人参考。

## 热熔型胶粘剂的制备及使用

李广平 编译

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京市丰盛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32印张:  $2\frac{24}{32}$  字数: 55千字

1986年12月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,000 定价: 0.67元

统一书号: 15042·2129

## 编译者的话

热熔型胶粘剂是近年来国外发展起来的一种新型胶粘剂。这种胶粘剂不需要任何溶剂,只需将其加热熔化,即可进行粘合,冷却后变为固体,粘合作用几乎在瞬间完成。热熔型胶粘剂与其它胶粘剂比较其优点是:产品本身系固体,便于包装、运输、贮存;无毒性,无污染,不燃烧;简化工艺,节约原材料;粘合强度大,粘合速度快,便于连续化、自动化,可实现高速作业。

热熔型胶粘剂是以热塑性树脂为基础并含有少量的改良剂(石蜡、松香)、增塑剂、填充剂、防老剂等加工而成。

热熔型胶粘剂按其化学成份可分为如下几类:聚酯类、聚氨酯类、聚乙烯基醚类、聚酰胺类、纤维素类、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物类(EV A)、醋酸乙烯-乙烯吡咯啉酮共聚体类。

热熔型胶粘剂的用途很广,可以粘合皮革、玻璃、金属、木材、纸张、塑料、橡胶、纺织品等。由于它能明显地提高生产效率,因此在国外发展很快,其增长速度在各类粘合剂中为最高。1972年美国热熔型胶粘剂的耗用量为60000吨,日本则为6000吨,1976年美国增至100000吨,1985年预计可达540000吨。1974年日本年产5200吨,1976年达到12000吨,1978年(估计)13200吨。

近年来热熔型胶粘剂在制鞋工业中迅速推广应用,在制鞋的各个工序,如制鞋帮、绷鞋帮、胶粘大底、制勾心、制

作主跟、反脑等均可采用。其中用量最大是粘合大底，约占42%左右；其它工序如折边、制鞋帮，约占12%左右；绷楦约占20%左右；制反脑约占23%左右；制勾心约占3%左右。

热熔型胶粘剂在制鞋上的应用，美国是在1950年前后开始的，日本则在1963年左右才引进这项技术。1954年美国皮鞋的消费量为每人每年3.4双，1968年约为6双左右，比日本高6倍。美国有70%的胶粘女鞋采用了热熔型胶粘剂，到1969年美国制鞋用的热熔型胶粘剂耗用量按橡胶类的20%计，已经达到5000吨左右。这个数目在当时已经很可观。按照这个增长速度估计，目前美国用于制鞋方面的热熔型胶粘剂数量至少也在万吨以上。由此可见热熔型胶粘剂在美国制鞋工业中的重要地位。

近年来我国制鞋工业得到很大发展，出口数量逐年增加，但目前皮鞋生产中使用的胶粘剂，主要是溶剂型的氯丁胶粘合剂，而热熔型胶粘剂不仅用量很少，使用范围也很窄，主要用于绷楦工序。因此，热熔型胶粘剂在我国还处于研究推广发展阶段，与国外相比差距很大，这也是我国制鞋工业发展落后于世界先进水平的原因之一。

另外，胶粘剂也是制鞋的技术关键，在很大程度上决定着皮鞋的穿用寿命。因此，针对目前我国制鞋工业现实需要，编译了这本《热熔型胶粘剂的制备及使用》。此书内容取材于近十多年来美国在热熔型胶粘剂方面的专利文献及有关著作。内容主要包括粘合大底、绷楦、制鞋帮、制勾心、制作主跟、反脑等工序使用的各类型热熔型胶粘剂的制备及使用方法。

我们相信，这些内容对我国制鞋工业今后的发展将会起

一定促进作用。

由于编译者水平所限，可能有不少错误之处，热诚希望读者提出批评意见。

编 译 者  
1985年8月

# 目 录

|                                                |      |
|------------------------------------------------|------|
| <b>第一章 粘合大底的热熔型胶粘剂</b> .....                   | (1)  |
| 一、用热辐射软化的聚酯胶粘剂.....                            | (1)  |
| 二、高熔点聚酯—低熔点热固性树脂胶粘剂.....                       | (5)  |
| 三、二元羧酸与丁二醇反应的聚酯胶粘剂.....                        | (7)  |
| 四、对苯二甲酸、间苯二甲酸及六氢化间苯二甲<br>酸混合物与丁二醇反应的聚酯胶粘剂..... | (14) |
| 五、混合的苯二甲酸、脂肪二元羧酸和四甲撑<br>二醇的共聚酯.....            | (19) |
| 六、在升高温度下粘性热熔型胶粘剂的应用.....                       | (21) |
| <b>第二章 绷帮用的热熔型胶粘剂</b> .....                    | (25) |
| 一、改性的聚乙撑对苯二甲酸酯胶粘剂.....                         | (25) |
| 二、在加热气流中使用高熔点热塑性—低熔点<br>热固性树脂.....             | (28) |
| 三、含有指示剂的热熔型胶粘剂.....                            | (32) |
| 四、在特殊的温度条件下使用的聚酯<br>棒条状胶粘剂.....                | (35) |
| 五、绷鞋尖(或绷后跟)使用的热塑性胶粘剂<br>带条.....                | (41) |
| <b>第三章 制鞋其它工序使用的热熔型胶粘剂</b> .....               | (45) |
| 一、临时粘合腰窝搭接缝用的胶粘剂.....                          | (45) |
| 二、制作勾心用的线性三元共聚酯胶粘剂.....                        | (49) |
| 三、涂有热活性胶粘剂的PVC主跟坯料.....                        | (52) |

#### **第四章 用于制鞋或皮革粘合的其它热熔型**

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| <b>胶粘剂</b> .....                | (55) |
| 一、缩短固化时间的石蜡和聚酯的加合物.....         | (55) |
| 二、二羧酸和丁二醇反应的线性共聚酯.....          | (57) |
| 三、热塑性酯—酰胺多相共聚物树脂.....           | (60) |
| 四、聚烷撑二醇改性的聚丙烯或纤维素树脂<br>合成物..... | (63) |
| 五、哌嗪改性的聚酰胺热塑性胶粘剂.....           | (66) |
| 六、芳香族磷酸酯改性的高分子量线性<br>共聚酯.....   | (72) |
| <b>参考文献</b> .....               | (76) |
| <b>附录 本书中单位换算表</b> .....        | (76) |



# 第一章 粘合大底的热熔型胶粘剂

## 一、用热辐射软化的聚酯胶粘剂

用来粘合大底的粘合剂,具有一些特殊的要求。为了使胶粘剂能够在底上获得较坚固的粘合强度,通常包括配合一定的粗加工,因为鞋帮是不整齐的,例如鞋尖部分要适当的打摺,用钉子钉住或用其它的装置抓住。

溶剂型胶粘剂,固体浓度通常不超过30~40%,而在个别的操作中,胶粘剂的数量由于随着涂胶薄层的厚度增加,其干燥时间也随之增加,因而在实际操作中受到限制。

通常进行大底和鞋帮的粘合,至少在鞋帮上涂一层胶粘剂和在底上涂一层胶粘剂,以提供所需要的胶粘剂的数量。

粘合大底时的另一个困难是发生在与底粘合的鞋帮部分的胶粘剂上,因为帮脚上涂的胶粘剂不明显,以致很难看清。

M·J·萨特里纳在《热熔型胶粘剂的制备及应用》一书中,介绍了一种热熔型胶粘剂及其优良的浸透和润湿相结合的粘合过程,这种胶粘剂能提供坚固的最终粘合,可避免延长时间及溶剂型胶粘剂易着火的危险。

该胶粘剂的主体是以线性聚合物为基础的棒条状粘合剂。胶粘剂喷涂在底边缘上,当时起码能轻轻地粘结住鞋底,然后棒条胶粘剂和它下面的鞋底材料用红外线辐射加热,使胶粘剂软化并在鞋底材料中储藏明显的热量。鞋帮

脚亦被辐射加热并组装到加热的鞋底上。当鞋帮与鞋底用压力压在一起时,软化的胶粘剂被强制进入润湿和浸透。鞋帮与鞋底粘合,这一步骤的效果取决于加热的鞋帮和鞋底维持胶粘剂的流动状态。鞋帮与鞋底被压在一起之后,仅用极短的时间就被粘住,即可去消压力。

通过粘合剂的迅速固定和在鞋帮与鞋底之间几何学流动的延迟作用,从而将大底和鞋帮粘住。

胶粘剂棒条对于热辐射的穿透度取决于胶粘剂的性质和棒条的厚度。棒条的另一个重要特性是它对于物体表面至少具有轻微的粘合作用。因此,当受到加热时,粘合作用妨碍了胶粘剂本身缩成小珠,同时粘合作用保证了在粘合剂的棒条和物体表面之间高效的热量转移。

事实上,在这种胶粘剂棒条下面的皮革大底表面和没有涂胶粘剂部分的大底表面经热辐射之后,测量温度表明,在棒条下面比没有胶粘剂的表面高 $50^{\circ}\text{F}$ 多度。

为得到有效的粘合,这种胶粘剂会显现一种意外的特别可靠的作用。观察到此胶粘剂在对鞋底材料轻微的粘合过程中,粘合的胶膜比没有那样粘合的胶膜软化和活化要快得多。

在粘合的部件上,这种热塑性胶粘剂棒条发生沉积,它的作用是通过在物体表面上挤压和伸延的熔化的胶粘剂在部件上的冷却和固化而实现的。

用于粘大底的有效热塑性胶粘剂,按照这个方法在使用过程中要注意物理操作特性。通常胶粘剂是热塑性的,在操作过程中不能进行两次加热。

作为这种胶粘剂的有益的树脂,已经找到的有二羧酸和乙撑二醇反应的聚酯、聚酯酰胺,例如己二酸聚酯酰胺。在

这里羧基成份是1,6-己二醇, 1,4-丁二醇或乙二醇, 催化的立体定向的乙烯基烷基醚聚合物, 其中烷基有1~4个碳原子, 较低烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物。尤其可取的是具有分子量不超过50,000的树脂, 因为它们有着为扩展润湿和浸透所必需的流动性。

具有上述分子量的聚合物材料, 可与物理特性相似的低分子量的树脂联合使用。所要求的这种胶粘剂有一个相当广泛的温度范围, 可取范围至少是20°C。在此范围内, 当由熔化状态冷却时, 它是一种粘弹性的物质。在这种状态下, 胶粘剂具有橡胶的某些性质, 但在一定压力下, 可变形并能流动。为此在鞋底粘合过程中, 当处于较高压力时, 应避免过多挤出, 而在同样的时间里允许有限的移动。所以鞋底和鞋帮在粘合过程中, 鞋底相对鞋帮的准确位置在鞋底进入粘合接触之后可被保证。

在胶粘剂粘弹性状态的温度范围内, 更可取的是在胶粘剂的熔点以下, 粘合作用发生大约在10~60°C。胶粘剂将硬化到强固、坚韧状态, 这时温度至少高于50°C。这种胶粘剂的另一重要特性是有着相当高的强度和韧度, 在室温下至少能承受住弯曲。为此胶粘剂可以成功地抵抗住鞋在穿用时遇到的重压。

较好的一类热熔型胶粘剂是聚酯。例如对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、癸二酸、琥珀酸酯等等。最好的聚酯包括低分子量的烷撑二醇和二羧酸的缩合物, 像乙撑二醇或丁撑二醇和二羧酸的缩合物, 例如1,4-丁二醇和对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯混合成份的缩合物。其中对苯二甲酸酯和间苯二甲酸酯的克分子比例为1:1~4:1。乙撑二醇和1,4-丁二醇的混合物与对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和癸二酸酯的混合

物，其比例为40~60%的对苯二甲酸酯，20~50%的间苯二甲酸酯和10~20%的癸二酸酯。这些聚合物通过缩合作用而制得，熔点为80~200°C。

#### 例1:

用1,4-丁二醇和间苯二甲酸反应，并进一步缩合而制得的聚合物，熔点为104~109°C。此树脂聚合物具有橡胶特性，可变形性和流动性的温度范围是75~95°C。

上述的树脂胶粘剂的棒条被装到一个熔化处理装置上，该装置供给大底熔化的胶粘剂。熔化装置和胶粘剂的温度调整到350°F，把熔化的树脂材料送到皮革大底表面。调整鞋底粘合机与熔化装置喷嘴之间的距离，使喷在皮革大底粘合的边缘表面上的棒条胶粘剂10密耳厚，1/2英寸宽。熔化的树脂棒条在大底边缘上沉积之后，迅速固化，所以涂胶后的大底可以一个接一个地堆放。

涂有胶粘剂的大底在粘合之前，使其接近辐射热源15秒钟。经辐射加热的皮革表面温度升到150~175°F，这时沉积的树脂胶粘剂变成流体，使其润湿皮革表面。虽然准确的胶粘剂温度不能测得，但大约在235~240°F之间。

鞋帮边也置于辐射热源之下，被粘合的表面温度升到大约120~140°F，大底当时按在鞋帮边粘合的位置上，然后加压200~225磅，10秒钟后去消压力。这时大底强固地粘合到鞋帮上，大底边缘与帮脚贴的很紧，而胶粘剂没有被挤出。

#### 例2:

分子比为25:75的乙二醇和丁二醇与间苯二甲酸一起酯化，并进一步缩合，形成一种树脂共聚物。这个共聚酯的熔点约为101~105°C，它可用来按例1所规定的程序粘 合大底。

### 例3:

由1,4-丁二醇和等摩尔比的二甲基对苯二甲酸酯及间苯二甲酸酯反应,并进一步缩合,可制成一种聚酯,其熔点大约 $142^{\circ}\text{C}$ 。这种树脂可制成棒条,用来粘合皮革大底和鞋帮。使用方法与例1同,大底和鞋帮粘合牢固,且很紧密。

### 例4:

由乙二醇和含有分子比60%的二甲基对苯二甲酸酯和20%间苯二甲酸与20%癸二酸的混合物一起反应,并缩合制成一种聚酯,其熔点为 $170^{\circ}\text{C}$ 。

这种树脂制成棒条,可用来粘合大底。使树脂材料熔化的温度大约在 $375^{\circ}\text{F}$ 。操作方法与例1相同,使用这种聚酯后发现,鞋底与鞋帮粘合牢固,紧密地贴合在一起。

## 二、高熔点聚酯—低熔点热固性树脂胶粘剂

从上节所叙述的内容中我们发现,在大底与鞋帮粘合过程中,为了保证粘合表面高效润湿以及胶粘剂和粘合表面紧密的粘合,胶粘剂的用量必须过剩。因此,当被粘合表面与一定数量的胶粘剂一起加压时,胶粘剂可能从粘合缝里被挤出。

另一个不利的条件是为使胶粘剂保证足够的粘合强度,就必须具有较高的熔点。而在使用过程中加热熔化时,就需要相当高的温度,这样对粘合部件的表面会产生破坏的危险。

此外,由于需要高温和过剩的胶粘剂,胶粘剂从固化到强固地粘合,超过了规定时间造成不必要的延长。

D·L·巴特曼在《热熔型胶粘剂》一书中介绍了一种热

塑性胶粘剂及其粘合的方法。此法在胶粘剂的用量方面比较经济，而且胶粘剂的硬化速度也比较快。

此法所选择的树脂材料是高熔点的线性聚合物树脂，例如在上节所叙述的内容中介绍的那些树脂材料，在操作过程中能很快地获得最大的效果，至少是局部地呈结晶状态。胶粘剂薄层在粘合表面分布的一致性，是通过使用一种在空间性质上不同的两种成份的胶粘剂的混合物，它是在加热以后被改变的。

这两种成份在加热后软化时，是可混溶的，冷却时相配合而形成一种强固的固体溶液。这种树脂混合物在美国专利3076214里曾叙述过。

为了粘合大底，树脂混合物里高熔点成份与低熔点成份的百分重量比例在一般情况下为：高熔点成份80~95%，低熔点成份5~20%。

#### 例1：

1,4-丁二醇和间苯二甲酸与对苯二甲酸的热塑性共聚物。其中间苯二甲酸和对苯二甲酸比例为0.175摩尔对0.825摩尔，此共聚物的熔点为194°C。将共聚物粉碎成细度为60目的粉末。一种诺夫拉克型间苯二酚-甲醛树脂，软化点为103~112°C，同样粉碎成60目细度的粉末。

15份重的间苯二酸-甲醛树脂粉末和85份重的共聚酯树脂粉末，均匀掺和，此混合物供给涂胶装置的加料斗。

粉末状的胶粘剂混合物经加热喷涂在合成橡胶大底粘合的边缘表面，当需要粘合时，将大底和胶粘剂暴露在辐射热源之下，处理30秒钟。热辐射使沉积的胶粘剂薄层升高到软化温度并很快变成流体，在胶粘剂覆盖的原始面积上，它蔓延成较大一层面积。胶粘剂薄层的精确温度虽然不能测得，大

约在360°F。鞋帮脚也经热辐射加热，使粘合表面温度升到大约130~140°F，然后将大底合并到鞋帮上进行粘合。加压15秒钟，去消压力，大底即被强固地粘合到鞋帮上。大底边缘紧紧贴在鞋帮边上，但胶粘剂没有被挤出。

### 例2:

一种含有85份重的共聚脂树脂粉末和10份重的间苯二酸-甲醛树脂粉末和5份重的热固性树脂缩合产物的混合物。最后这种产物是用碱催化反应的对-叔丁基酚和过量于当量的甲醛的制成的缩合物，将这种缩合物粉碎成60目的细度，软化点为70~75°C。

此混合物可按例1所介绍的方法用于粘合大底。

## 三、二元羧酸与丁二醇反应的聚酯胶粘剂

按常规方法，制鞋工业粘合大底时，通过对大底和鞋帮二者涂胶并使其干燥。在进行粘合之前，大底和鞋帮上的胶粘剂被加热活化，经加压后二者粘合在一起。

制鞋工业又提出了一定要求，要求仅在一个薄片上涂胶，尤其是仅在大底上涂胶，就能确保大底和鞋帮粘牢固。

很明显，这种胶粘剂在涂胶操作上减少了一个步骤，而且降低了成本。要想达到这一要求，胶粘剂必须有如下特性：具有低的熔化粘度，使胶粘剂对于没有涂胶的薄片表面通过润湿而达到足够的粘合；具有较低的活化温度，涂过胶的部件，一般为鞋底，当应用常规的鞋底的涂敷设备进行粘合时，操作者可安全地进行操作；具有较短的固化周期，当

鞋底和鞋帮一起保持接触并且组装之后，松开压力不会开胶；在正常使用条件下，长时间的保持弯曲不易脆折，而且温度范围在 $-20\sim 120^{\circ}\text{F}$ 。

M·J·萨特里纳在《热熔型胶粘剂的制备及应用》一书中，介绍了一种能满足上述要求可粘合鞋底和鞋帮，而且仅在一个面上涂胶的胶粘剂。

此胶粘剂是丁二醇或含有至少80%丁二醇的混合物与含有一定比例的对苯二甲酸、间苯二甲酸混合物以及 $\text{C}_6\sim\text{C}_{16}$ 脂肪二羧酸的酯化产物。

当形成共聚酯时，为更好地进行聚合反应，1克分子酸需加入过量的1 $\frac{1}{2}$ 克分子二醇。如果使用的二醇为混合物，其中至少有90%克分子必须是丁二醇。

反应物中二醇成分可以是丁二醇，或至少有80摩尔百分数的丁二醇，其余为 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 的二醇的混合物。最好是烷基醇，尤其是1,4-丁二醇，因为这种用二醇制得的酯，能长时间保留胶粘持性和不易脆化，且能保持柔软性。其它二醇数量达到20%时，所产生的共聚酯还保持着由丁二醇制造的产品相同特性。

反应物中对苯二甲酸成分，当作为皮革胶粘剂时，其用量为整个二羧酸的25~59摩尔百分数，更可取的是40~55摩尔百分数。

当作为合成底（如天然橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶的混合物或聚氯乙烯/醋酸乙烯共聚物的鞋底）的粘合剂时，其用量大约在25~40摩尔百分数。

反应物中间苯二甲酸成分的用量一般在25~65摩尔百分数的范围内。当作为皮革粘合剂时，其用量优选在25~50摩尔百分数；而当作为合成底粘合剂时，用量在35~65



摩尔百分数。以这些范围制得的聚合物坚韧、易弯曲并透明。

制备此胶粘剂较好的二元羧酸是癸二酸，其用量为整个二元羧酸的5~25摩尔百分数，更可取的是7~23摩尔百分数。此范围对皮革和合成革都适用。其它的脂肪酸如 $C_6 \sim C_{16}$ 二元羧酸也可以与癸二酸一起应用或代替癸二酸。但整个脂肪二羧酸的重量基值必须通过癸二酸计算出当量。例如：重量基值为3摩尔百分数的饱和 $C_{16}$ 二元羧酸，应当相当于10摩尔百分数的癸二酸。脂肪二元羧酸的成分用量在所规定的界限之内，特别在优选界限之内，能赋予共聚酯坚韧、易弯曲的特性，并有明显的熔点。

这种共聚酯制成的棒条状胶粘剂，熔化温度在70~160°C。此熔化温度可能是最低的，在此温度与操作条件下，胶粘剂可进行粘合。对皮革粘合优选的温度是105~140°C；对橡胶或乙烯类为基础的合成底粘合温度为70~90°C。

共聚酯的相对粘度在1.3~1.6，此粘度可达到足够的粘合强度，更可取的是1.5。为粘合大底，优选的粘度说明共聚酯具有最佳条件的分子量，并且涂刷在鞋底上的共聚酯在加热活化时，它能充分地润湿鞋帮。

共聚酯可以用来粘合各种类型的天然皮革和合成皮革、编织材料、非编织材料和橡胶或聚乙烯为基础的合成物。粘合的方法是滚压或转刷聚合物于大底内侧的周围边缘 $\frac{1}{4}$ 英寸宽的地方，其用量为 $1\frac{1}{2} \sim 2\frac{1}{2}$ 克。涂胶数量随大底情况而改变。其它涂刷方法也可以采用喷涂、冲压、挤压或手工操作等。

共聚酯涂在鞋底上之后，它很快硬化，允许将涂胶的鞋底堆积，储存一段时间，彼此毫不粘连。大底与鞋帮在粘