



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1702138 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200510073935.3

US 5159011 A, 1992.10.27, 说明书全文.

(22) 申请日 2005.05.27

CN 1284973 A, 2001.02.21, 说明书全文.

(30) 优先权数据

US 2003/0153713 A1, 2003.08.14, 说明书第

102004026118.0 2004.05.28 DE

0012-0023, 0034 段.

审查员 封志强

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 联邦德国莱沃库森

(72) 发明人 O·冈斯特尔 J·比希纳

H·-W·卢卡斯 W·亨宁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 王景朝

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2003/0119976 A1, 2003.06.26, 说明书第
0010-0050 段.

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

粘合剂

(57) 摘要

粘合剂,用水性异氰酸酯反应性聚合物分散体进行的、以微细颗粒物方式分散的表面失活固体异氰酸酯的制备,该分散体包括 a) 有异氰酸酯反应性基团的分散聚合物, b) 分散的表面失活低聚物固体多异氰酸酯,和 c) 至少一种催化剂,其中,该催化剂或催化剂总体能比促进热裂解本身更强烈地促进低聚多异氰酸酯的热裂解生成的单体多异氰酸酯的反应。该制剂是通过使至少一种异氰酸酯反应性聚合物的水性分散体与至少一种分散的表面失活低聚固体多异氰酸酯和至少一种催化剂混合制备的。该制剂可以用于粘合接头用粘结剂、薄膜和粉末、或涂料和制作潜交联粘合剂层。可以给基材涂上可用上述制剂得到的层。

1. 水性制剂, 包含

- a) 有异氰酸酯反应性基团的分散聚合物,
- b) 分散的表面失活低聚固体多异氰酸酯, 和
- c) 至少一种催化剂,

其中, 该催化剂或催化剂总体为对应于式 X^+Y^- 的化合物, 式中彼此独立地

X 代表碱金属或四烷基铵, 和

Y 代表羟基或苯酚根, 或者有 1 ~ 18 个 C 原子的饱和或不饱和羧酸的阴离子, 并且该催化剂比促进热裂解本身更强烈地促进低聚多异氰酸酯热裂解生成的单体多异氰酸酯的反应。

2. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 使用碱金属羧酸盐、碱金属苯酚盐和 / 或碱性季铵化合物作为催化剂。

3. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 相对于总制剂而言, 该制剂包含 0.05 ~ 1.5wt% 催化剂。

4. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 相对于总制剂而言, 该制剂包含 0.1 ~ 0.7wt% 催化剂。

5. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 相对于总制剂而言, 该制剂包含 0.2 ~ 0.5wt% 催化剂。

6. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 彼此独立地

X 表示锂、钠或钾, 或对应于式 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 的四烷基铵, 式中 R^1R^4 彼此独立地表示有 1 ~ 18 个 C 原子的饱和或不饱和烷基, 和

Y 表示羟基, 或者代表苯酚根或者有 1 ~ 18 个 C 原子的饱和或不饱和羧酸的阴离子。

7. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 彼此独立地

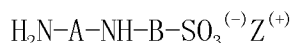
X 表示锂、钠或钾, 或对应于式 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 的四烷基铵, 式中 R^1R^4 彼此独立地代表甲基、乙基、2-羟基乙基、丙基、2-羟基丙基、丁基、壬基、十二烷基、油基或苄基, 和

Y 表示羟基, 或者代表苯酚根或者乙酸、丙酸、苯甲酸、马来酸、2-乙基己酸或油酸的阴离子。

8. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 单胺和 / 或多胺用于低聚固体多异氰酸酯的表面失活。

9. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 带有离子型基团作为分子结构成分的单胺和 / 或多胺用于低聚固体多异氰酸酯的表面失活。

10. 按照权利要求 9 的制剂, 其中, 带有离子型基团作为分子结构成分的多胺是对应于下式的氨基磺酸盐



式中, A 和 B 彼此独立地代表有 2 ~ 6 个 C 原子的烃链段, 且 Z 代表碱金属原子或对应于式 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 的四烷基铵, 式中 $R^1 \sim R^4$ 彼此独立地代表甲基、乙基、2-羟基乙基、丙基、2-羟基丙基、丁基、壬基、十二烷基、油基或苄基。

11. 按照权利要求 10 的制剂, 其中, 氨基磺酸盐是 2-(2-氨基乙胺基) 乙磺酸的盐。

12. 按照权利要求 10 的制剂, 其中, 氨基磺酸盐是牛磺酸 (2-氨基乙磺酸) 的盐。

13. 按照权利要求 1 的制剂, 其中, 使用 TDI 或 IPDI 的二聚产物作为低聚固体多异氰酸

酯。

14. 按照权利要求 1 的制剂,其中,使用聚氨酯作为异氰酸酯反应性聚合物。

15. 按照权利要求 1 的制剂,其中,使用 2-氯丁二烯的聚合物和共聚物作为异氰酸酯反应性聚合物。

16. 按照权利要求 1 的制剂的生产工艺,包含使至少一种异氰酸酯反应性聚合物的水性分散体与至少一种分散的表面失活低聚固体多异氰酸酯和至少一种能比促进热裂解本身更强烈地促进该低聚多异氰酸酯热裂解生成的单体多异氰酸酯的反应的催化剂混合。

17. 粘结剂、粘合接头、或者涂料,包含按照权利要求 1 的制剂和一种或多种选自下列的添加剂:润湿剂,乳化剂,增稠剂,保护胶体,稳定剂,抗氧剂,填料,着色颜料,增塑剂,非溶剂液体,及其组合。

18. 潜在交联粘合剂层的制造方法,包含将按照权利要求 17 的粘结剂、粘合接头或涂料施用到基材上。

19. 有用按照权利要求 1 的制剂得到的涂层的基材。

粘合剂

[0001] 相关专利申请的交叉参照

[0002] 本专利申请主张 2004 年 5 月 28 日提交的德国专利申请 No. 102004026118 的 35U. S. C. § 119(a)-(d) 优先权。

技术领域

[0003] 本发明提供有以微细颗粒物方式分散的表面失活低聚固体异氰酸酯和某些催化剂的异氰酸酯反应性聚合物分散体的水性制剂。本发明同样提供该制剂作为涂料用以及层、薄膜或粉末形式的粘合剂用的潜在反应性粘结剂的用途,以及涂布了该制剂的基材。

背景技术

[0004] 有以微细颗粒物方式分散的表面失活、含二聚异氰酸酯 (uretdione) 基的低聚固体异氰酸酯的异氰酸酯反应性聚合物分散体的水性制剂,及其作为涂料用和粘合剂用的潜在反应性粘结剂的用途是已知的。

[0005] EP-A 0 204 970 描述了通过用稳定剂和用高剪切力作用或研磨处理液体多异氰酸酯的微细颗粒状多异氰酸酯稳定分散体生产工艺。其熔点高于 10°C、较好高于 40°C 的二异氰酸酯和多异氰酸酯适用于这一目的。用于产生围绕该异氰酸酯微粒的阻滞或表面失活聚合物盖的稳定剂是有伯胺基和 / 或仲胺基的单官能或多官能胺稳定剂。所描述的分散体用来作为交联剂。

[0006] 按照 EP-A 0 467 168,推荐了共聚物分散体和微细颗粒状表面失活多异氰酸酯固体悬浮液的水性制剂。它们用来作为织造和非织造基材的涂料组合物。能使位于表面上的异氰酸酯基转化成脲或多脲结构的化合物例如水或伯胺以及仲胺被描述为失活剂。用这些制剂产生的涂层也称为单组分潜在反应性层,是在与干燥的同时热交联的。

[0007] EP-A 0 922 720 描述了表面失活固体多异氰酸酯的贮存稳定潜在反应性层或粉末的生产工艺和用途,以及有官能团的分散体聚合物。为此目的,使用了一些水性分散体,其中包含表面上失活的固体多异氰酸酯例如 TDI 二聚体 (通过二聚异氰酸酯 (uretdione) 基二聚的 2,4-二异氰酸根合甲苯;Acima AG,瑞士;TSE Industries,美国佛罗里达州克利尔沃特),和一种能与异氰酸酯反应的聚合物。在室温贮存稳定的潜在反应性层或粉末是通过在活化温度以上加热交联的。多异氰酸酯分散体的生产和表面失活是按照 EP-A 0 204 970 进行的。为了控制表面失活和交联反应,所使用的分散体也可以包含催化剂,较好那些在水性分散体中对水解稳定的且随后能促进热活化交联反应者。实例是锡、铁、铅、钴、铋、铟、锌等的有机化合物。二丁基锡的烷基硫醇化合物因该催化剂对水解的更大稳定性而较好。叔胺例如二甲基苄胺、二氮杂双环十一碳烯,以及基于叔胺的非挥发性聚氨酯泡沫体催化剂,也可以用于特定目的或与金属催化剂组合使用。

[0008] EP-A 1 013 690 描述了异氰酸酯反应性聚合物和固体表面失活多异氰酸酯以及水溶性或水分散性、最低成膜温度为 $\leq +5^{\circ}\text{C}$ 、玻璃化温度为 -5°C 、10 赫芝和 $+10^{\circ}\text{C}$ 的储能模量为 10^7 的聚合物的水性分散体。交联反应在水蒸发后在标准条件下 - 无热活化 - 自发进

行。按照 DE-A 10140 206, 用于失活的单胺或多胺可以有离子性基团例如羧酸根或磺酸根作为分子结构成分。

[0009] 特别适用的潜在反应性层的特征在于它们是通过不足 60 秒持续时间的短暂加热到 40°C 以上的温度、较好到 60°C ~ 110°C 的温度而软化或解晶并在这种状态下、在压敏粘合或接触粘合的含义内可以与基材粘合。同时, 在这些条件下, 表面失活的低聚固体异氰酸酯被活化, 从而使该粘合剂层中所包含的、有异氰酸酯反应性基团的聚合物交联, 并在基材也有异氰酸酯反应性基团的情况下使这些粘结到该基材上。这种交联过程可以自发地、或任选地在若干天时间内进行。

[0010] 按照先有技术生产的、包含单体异氰酸酯的二聚异氰酸酯 (uretdiones) 作为潜在反应性交联剂的制剂涉及如下隐患: 在加工期间, 或者也在成品成分在高温下使用期间由于热不稳定二聚异氰酸酯 (uretdione) 结构裂解的结果, 可能释放出显著数量的挥发性异氰酸酯单体。这种风险, 当加工因其性质而必须遭遇热应力的基材时, 首先出现。这些包括, 例如, 通热成形方法并在其软化点以上加热而施用到涂布了单组分潜在反应性系统的型材家具面上的热塑性装饰箔。当车辆在太阳底下曝晒时, 汽车内配饰元件也可能暴露于非常高的温度。然后, 异氰酸酯单体可能以气体形式逸出前并污染车辆内部的气氛。

[0011] 因此, 本发明的目的是提供可以用来产生潜在反应性层的粘合剂系统, 其中, 无论在要粘合的基材的结合期间, 还是在该基材在高温下使用期间, 都不会释放含异氰酸酯基单体。

发明内容

[0012] 本发明提供水性制剂, 包括

[0013] a) 有异氰酸酯反应性基团的分散聚合物,

[0014] b) 分散的表面失活低聚固体多异氰酸酯, 和

[0015] c) 至少一种催化剂,

[0016] 其中, 该催化剂或催化剂总体能比促进热裂解本身更强烈地促进该低聚多异氰酸酯热裂解生成的单体多异氰酸酯的反应。

[0017] 本发明也提供上述制剂的生产工艺, 包括使至少一种多异氰酸酯反应性聚合物的水性分散体与至少一种分散的表面失活低聚固体多异氰酸酯和至少一种能比促进热裂解本身更强烈地促进该低聚多异氰酸酯热裂解生成的单体多异氰酸酯的反应的催化剂混合。

[0018] 本发明也提供粘结剂、粘合接头、或涂料, 其中包括以上所述制剂和一种或多种添加剂, 该添加剂选自润湿剂、乳化剂、增稠剂、保护胶体、稳定剂、抗氧剂、填料、着色颜料、增塑剂、非溶剂液体、及其组合。

[0019] 本发明进一步提供一种通过将上述粘结剂、粘合接头、或涂料施用到一种基材上来制作一个潜在交联粘合剂层的方法。

[0020] 本发明也涉及涂布了可用上述制剂得到的层的基材。

具体实施方式

[0021] 除在操作实例中或在另有指出的情况下外, 本说明书和权利要求书中使用的、系指组分数量、及应条件等的所有数字或表达, 均要理解为在所有情况下都用“大约”这一术

语来修饰。

[0022] 按照本发明,这一目的可以通过在包含低聚固体异氰酸酯作为潜在反应性交联剂的制剂中利用某些催化剂来实现。然而,诸如在 EP-A 0922 720 中用来作为催化剂的锡、铅、钴、铋或锑等的有机金属化合物不适合于按照本发明的利用,因为已知它们能促进基于聚酯聚氨酯的较好分散体聚合物的聚合物链的水解性分解,因而会严重损害工业用途。同样在该文献中为促进热活化交联反应而提出的、用业作为聚氨酯催化剂的叔胺例如二甲基苄胺、二氮杂双环十一碳烯或其它叔胺,同样不适合于按照本发明的使用,因为它们不能防止 TDI 的释放(见表 7,比较例 12b ~ 16b)。

[0023] 按照本发明可利用的催化剂是按照下列基准选择的:由于只要该制剂是作为水分混合物存在的,该催化剂添加就不应当带来任何影响,因而,例如,该催化剂不应当不利地影响分散于水性介质中的失活固体异氰酸酯的稳定性。因此,在水溶液中离解的易溶于水的盐是特别高度适用的,因为它们不能以这种形式扩散到分散的固体异氰酸酯微粒中。

[0024] 然而,在通过干燥而除去水相之后,当在粘合工艺进程期间因低聚异氰酸酯热裂解而从失活固体异氰酸酯中分离出单体异氰酸酯时,或当使用以该制剂生产的成品组分时,该催化剂应当在该聚合物薄膜中发挥作用。在这个会发生异氰酸酯单体分离的温度下,该催化剂必须能以一种不会释放出显著数量的气态异氰酸酯单体的方式促进所生成的异氰酸酯单体与基体中存在的、对异氰酸酯有潜在反应性的基团之间的反应。这些源于该聚合物或添加剂中的异氰酸酯反应性基团可以是 OH 基、NH 基(来自胺、氨酯或脲结构)或也可以是二聚异氰酸酯(uretdione)结构。

[0025] 然而,同时,在这个温度下,该催化剂必须不促进或必须只在较低程度上促进该低聚固体异氰酸酯的裂解,以期通过其与该层中存在的异氰酸酯反应性基团的反应或通过任选地同样可能的低聚成热稳定异氰脲酸酯结构来消除无论如何比生成挥发性单体异氰酸酯进行得更慢的挥发性单体异氰酸酯重新生成。因此,可以在很大程度上抑制挥发性单体异氰酸酯的释放,但对于适用催化剂的利用来说,由于低聚异氰酸酯的热不稳定性,在该制剂的加工期间或在用该制剂生产的粘合接头或涂料的使用期间在热的影响下,这种释放实际上是不可避免的。

[0026] 所使用的异氰酸酯反应性聚合物分散体是烯键不饱和单体的均聚物和共聚物的已知水性分散体和聚氨酯分散体。低聚固体异氰酸酯是,例如,芳香族或脂肪族异氰酸酯尤其 TDI 或 IPDI 的二聚体。这些可以在该制剂中用有伯胺基和/或仲胺基的单胺或多胺进行失活,例如,如 EP-A 0 467 168 中所述。用于该失活的单胺或多胺,如 DE-A 10140 206 中所述,也可以带有离子型基团例如羧酸根或尤其磺酸根。后一种制剂是以抗剪强度高为特色的,而且干燥后得到高度均匀、光滑的层。

[0027] 按照本发明适用的催化剂是来自从文献上得知的化合物系列的碱性三聚催化剂(见 Methoden der Organischen Chemie[有机化学方法],Houben-Weyl,Vol,E20,Chapter 14 ;D.Dieterich :Polyisocyanurate[聚异氰脲酸酯],p. 1739- 及其中引用的进一步参考文献),这些是按照以上基准、任选地借助于对实际单组分潜在反应性系统的简单初步试验选择的。

[0028] 按照本发明,例如,可以使用与式 X^+Y^- 对应的盐,式中,彼此独立地

[0029] X 代表碱金属或四烷铵,和

[0030] Y 表示羟基或代表苯酚根或有 1 ~ 18 个 C 原子的饱和或不饱和羧酸的阴离子。

[0031] 用这些催化剂,按照本发明的制剂能得到这样的薄膜或涂层,它们即使加热到 90 ~ 100℃时,作为所使用的低聚多异氰酸酯的裂解产物的单体异氰酸酯的逸出实际上再也不会发生,或者微不足道。

[0032] 成鲜明对照的是,叔胺等的脒或曼尼希碱作为三聚催化剂(见 Methoden der Organischen Chemie[有机化学方法],Houben-Weyl,Vol,E20,Chapter 14 ;D. Dieterich : Polyisocyanurate[聚异氰脲酸酯],p. 1739-) 实际上没有按照本发明的效果。

[0033] 大量抑制该(粘合剂)层的单体异氰酸酯逸出,就这样的制剂的使用和加工中的安全而言,是极重要的。这个问题是通过按照本发明在这些制剂中使用催化剂解决的。

[0034] 按照本发明高度有效的催化剂是碱金属羧酸盐、碱金属苯酚盐或碱性季铵化合物。除其余组分外,按照本发明的制剂以相对于总粘合剂制剂而言 0.05 ~ 1.5wt%、较好 0.1 ~ 0.7wt%、更好 0.2 ~ 0.5wt% 范围内的浓度包含这些催化剂。在该聚合物薄膜例如粘合剂层中,它们引起已生成的单体异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团例如 OH 基、NH 基、SH 基及其它异氰酸酯基或二聚异氰酸酯(uretdiones) 之间的迅速反应,生成氨酯、脲基甲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯等衍生物。能比因低聚固体异氰酸酯的裂解而进一步释放单体异氰酸酯更强烈地促进所释放异氰酸酯单体的反应的催化剂,在任何情况下都可按照本发明利用。结果,在加工和/或使用进程期间出现的温度下,有异氰酸酯基的游离单体例如 TDI,总体而言,在该层中的反应快于它在该层中作为 TDI 二聚体中二聚异氰酸酯(uretdione) 基裂解的结果而生成。

[0035] 按照本发明适用的催化剂是例如碱金属羧酸盐、碱金属苯酚盐、或碱性季铵化合物。较好的是对应于下式的盐

[0036] X^+Y^- ,

[0037] 式中

[0038] X^+ 表示碱金属阳离子例如锂离子、钠阳离子、钾阳离子或四烷铵阳离子 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 和

[0039] Y^- 表示 OH 阴离子、苯酚根阴离子或羧酸根阴离子。

[0040] X^+ 较好代表 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ , 以及 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 中的 $R^1 \sim R^4$ 较好彼此独立地是脂肪族、任选地带取代基的、有 1 ~ 18 个 C 原子的饱和或不饱和烷基(例如甲基、乙基、2-羟基乙基、丙基、2-羟基丙基、丁基、壬基、十二烷基、油基、苄基)。

[0041] Y^- 较好代表 OH⁻, 以及代表有 1 ~ 18C 原子的饱和与不饱和羧酸例如乙酸、丙酸、苯甲酸、马来酸、2-乙基己酸或油酸的阴离子。

[0042] 表 1 显示按照本发明的制剂的组成。除了为本发明确定的催化剂外,它们还包含异氰酸酯可交联聚合物分散体、固体异氰酸酯二聚体、失活性胺、乳化剂、保护胶体和进一步的辅助物质。异氰酸酯反应性聚合物分散体含量是该制剂的大约 20 ~ 99wt%, 失活固体异氰酸酯含量是大约 0.1 ~ 5wt%, 辅助物质和添加剂含量是大约 0 ~ 80wt%, 和按照本发明的催化剂含量是大约 0.05 ~ 1.5wt%。

[0043] 表 1:按照本发明的制剂的组成

[0044]

按照本发明的制剂的成分	功能	数量 wt%
低聚固体异氰酸酯	交联剂	0.1-5
失活性胺	稳定异氰酸酯低聚物	*
乳化剂 / 保护胶体	稳定该分散体的抗剪强度和抗聚沉性	按需要
异氰酸酯反应性聚合物分散体	粘合剂聚合物	20-99
按照本发明的催化剂	促进从异氰酸酯低聚物释放的单体异氰酸酯的反应	0.1-1.5
辅助物质	增塑剂、填料、抗氧化剂、抗微生物剂、消泡剂等	0-80
增稠剂	提高粘度而使该制剂稳定而不沉降	按需要

[0045] * :按照所存在的异氰酸酯数量,从总异氰酸酯基计算,0.5 ~ 30mol% 胺基。

[0046] 烯键不饱和单体的均聚物和共聚物的已知异氰酸酯反应性水性分散体和聚氨酯分散体适用于按照本发明的制剂。较好的聚合物分散体是异氰酸酯反应性聚氨酯或聚脲分散体以及 2- 氯丁二烯的聚合物。

[0047] 烯键不饱和单体的适用聚合物详见诸如 EP-A 0 206 059。它们是诸如基于有 2 ~ 18 个 C 原子、较好有 2 ~ 4 个 C 原子的羧酸的乙烯酯例如乙酸乙烯酯的均聚物和共聚物。这些任选地可以与可多达 70wt% (相对于总量而言) 其它烯键不饱和单体和 / 或有 1 ~ 18 个 C 原子、较好 1 ~ 4 个 C 原子的醇的 (甲基) 丙烯酸酯例如 (甲基) 丙烯酸酯、甲酯、乙酯、丙酯、羟乙酯或羟丙酯的均聚物或共聚物一起利用。异氰酸酯反应性功能是作为 OH- 或 NH- 官能单体例如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯或羟丙酯、一丙烯酸丁二醇酯、乙氧基化或丙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯、N- 羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸丁胺基乙酯或 (甲基) 丙烯酸的共聚的结果而发生的。甲基丙烯酸环氧丙酯和烯丙基环氧丙基醚也可以共聚。随后环氧基与胺或氨基醇的反应导致仲氨基。

[0048] 2- 氯丁-1,3- 二烯、任选地诸如与以上列举的类型的其它烯键不饱和单体的聚合物和共聚物的水分散体是同样适用的。这些分散体有诸如 30 ~ 40wt% 的氯含量、较好 36wt% 的氯含量。属于优先非异氰酸酯反应性的 2- 氯丁二烯聚合物的反应性是在其生产工艺进程期间进行的 OH 基对可水解 Cl 基的置换或按照 EP-A 0 857 741 (水解度不同的聚氯丁二烯分散体的实例,第 5 页表 1, CR 分散体 1 ~ 4) 的结果。

[0049] 适用水性聚氨酯分散体是诸如先有技术如 US-A 3 479 310, US-A 4 092 286, DE-A 2 651 505, US-A 4 190 566, DE-A 2 732 131 或 DE-A 2 811 148 中所述的那些。

[0050] 特别好的是由结晶聚合物链构成的异氰酸酯反应性聚氨酯的分散体,该聚合物链当借助于热力学分析测定时在 < 110℃ 的温度、较好在 < 90℃ 的温度、特别好在 < 60℃ 的温度至少部分地解晶。按照本发明的制剂具体地用于生产涂料或粘合接头,后者在粘合接头生产期间的干燥和短暂热活化之后,不进一步额外供应热,也会在少数几天时间内交联。其软化点和对水和溶剂的耐受性能得到显著改善。为了生产这样的粘合接头,已经在要粘合的基材上干燥的粘合剂涂层通过较好不到 60 秒持续时间的短暂加热到 $T > 60^{\circ}\text{C}$ 进行解晶并在解晶状态下连接。

[0051] 为此目的,该粘合剂涂层也可以在基材上干燥,然后与一种已经通过加热软化到塑性的箔材料压在一起,使得与薄膜粘合剂接触的箔获得该薄膜粘合剂中聚合物的解晶温度以上的温度。该制剂的一种进一步较好使用形式是生产可在该聚合物的解晶温度以下的温度贮存而且能在此极限以上加热时交联的、潜在反应性可热化预涂层、薄膜或粉末。

[0052] 该固体低聚异氰酸酯较好有 > 30℃ 的熔点或软化点。较好的是 TDI 或 IPDI 的二聚产物。根据聚合物含量计算的该制剂的固体异氰酸酯含量在 0.1 ~ 10wt% 范围内、较好

在 0.5 ~ 5wt% 范围内。特别好的是在 0.5 ~ 3.5wt% 范围内。它们 - 恰当地在与该聚合物分散体混合之前 - 以高剪切力的作用例如使用珠磨机在失活性胺的水溶液或分散液中研磨和分散到 < 100 μm 、较好 < 15 μm 的平均粒径。

[0053] 为了使该水性分散体制剂中分散的固体异氰酸酯“失活”、“阻滞”或“稳定”(因参考文献而异,这些术语中一个或多个是同义地使用的),使裸露于该固体异氰酸酯微粒表面上的异氰酸酯基与失活性胺反应。为此目的,可以利用较长链聚醚胺,例如 EP-A 0 922 720 中所述的那些,如 **Jeffamine**[®]D 400 或 **Jeffamine**[®]T 403 (Huntsman Corp., 美国犹他州)。按照 DE-A 10 140 206 有离子型基团例如羧酸根或磺酸根作为分子结构成分的一胺、二胺和多胺是特别好的。失活性胺是以相对于该固体异氰酸酯中存在的每 100mol% 异氰酸酯基而言有 0.5 ~ 30mol%、较好 3 ~ 15mol% 胺基这样的数量利用的。在这种情况下,微粒表面上可利用的异氰酸酯基与该失活性胺反应。作为这种脂肪族胺(与水相比)对异氰酸酯基的非常高反应性的结果,在分散的异氰酸酯微粒的表面上实际上只与这种“失活性胺”形成聚脲层。由于只要该系统含有足够数量的胺,就能从水反应中提取大量异氰酸酯。不过,如果少量 NCO 基团与水反应,则所生成的 CO₂ 就被该稳定性胺重新吸收。

[0054] 该制剂也可以进一步包含羟基官能或氨基官能低到高分子量化合物作为添加剂,这些化合物同样能与低聚固体异氰酸酯反应,也能与任选地通过热裂解从其产生的单体异氰酸酯反应。具体地说,在异氰酸酯反应性基团含量低的聚合物的分散体的情况下,这样的功能性添加剂的配合使用会有助于所释放的单体异氰酸酯按照本发明的减少。然而,由于就异氰酸酯反应而言这些化合物是与要交联的聚合物竞争的,因而任选地必须考虑其异氰酸酯消耗,以期防止该粘合剂聚合物的交联不足。

[0055] 低分子量化合物要理解为那些有 60 ~ 500g/mol 的分子量者,而高分子量化合物是那些有 500 ~ 10000g/mol 的分子量者。实例是乙醇胺、二乙醇胺、乙二醇、丁二醇、甘油、季戊四醇、以及末端乙氧基化的聚丙二醇、聚乙烯醇、或聚胺。

[0056] 该制剂也可以包含这样一些没有异氰酸酯反应性基团的物质作为进一步的辅助物质和添加剂,还可以包含润湿剂、乳化剂、增稠剂、保护胶体,且任选地包含稳定剂、抗氧化剂、填料、着色颜料、增塑剂、非溶剂液体和进一步的辅助剂。

[0057] 实施例中使用了下列物质:

[0058] 异氰酸酯反应性聚合物分散体

[0059] **Dispercoll**[®]U 53, 购自 Bayer Material Science AG, 51368Leverkusen 的聚氨酯分散体, 固体含量大约 40wt%; 基于己二醇 / 丁二醇聚酯、有 HDI/IPDI 作为异氰酸酯成分的线型聚氨酯链的异氰酸酯反应性聚合物。在该分散体干燥且该薄膜冷却到 23°C 之后, 该聚合物结晶。使用热力学分析的测定显示该薄膜大部分是在 < +65°C 的温度结晶的。

[0060] 低聚固体异氰酸酯

[0061] 甲苯-2,4-二异氰酸酯的二聚体: **Metalink**[®]U, 购自 Acima AG; CH9471 Buchs, Switzerland。

[0062] 失活性胺

[0063] 实例系列 a: **Jeffamine**[®]T 403; 三官能聚醚胺, 分子量 = 大约 450, Huntsman Corp. (美国犹他州) 制造。实例系列 b: 2-(2-氨基乙胺基)乙磺酸的钠盐; 离子型改性的稳定性胺; Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen。

[0064] 辅助物质

[0065] 消泡剂 ; 制造商 :Münzig Chemie GmbH, D-74076 Heilbronn, **Necal**[®] BX

[0066] 乳化剂 ; 制造商 :BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, **Tamol**[®] NN4501 (45% 水溶液)

[0067] 保护胶体 ; 制造商 :BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, **Borchigel**[®] L 75

[0068] 增稠剂 ; 制造商 :Borchers GmbH, D-40675 Monheim, **Walocel**[®] MT 4000PV

[0069] 增稠剂 ; 制造商 :Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, 29656 Walsrode

[0070] 按照本发明的实施例中利用的催化剂:

[0071] 实施例号 催化剂

[0072] 1, 2 乙酸钠

[0073] 3 酸钾

[0074] 4, 5 丙酸钠

[0075] 6 油酸钠

[0076] 7, 8 氢氧化四丁铵

[0077] 9 酸四甲铵

[0078] 10, 11 2- 乙基己酸三甲基 • 2- 羟基丙基铵

[0079] 比较例中利用的催化剂:

[0080] 这些化合物详见文献 (见 Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], Houben-Weyl, Vol, E20, Chapter 14 ; D. Dieterich : Polyisocyanurate [聚异氰脲酸酯], p. 1739- 及其中作为有效三聚催化剂引用的进一步参考文献)。它们不适合于达到本发明所依据的目的, 因为它们显然不能导致该粘合剂层在高温下作为气体释放的可检测量 TDI 单体的足够迅速降低。

[0081] 比较例号 催化剂

[0082] 12, 13 脒 : (DBU) 1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯

[0083] 14, 15, 16 苯酚的曼尼希碱 : 2, 4, 6- 三 (N, N- 二甲基氨基甲基)

[0084] 苯酚

[0085] 17 非碱性季铵盐 : 溴化四丁铵

[0086] 该制剂的生产:

[0087] 该制剂分两步 (I 和 II) 生产如下:

[0088] (I) TDI 二聚体的水中失活分散体的生产

[0089] 表 2 显示用于失活性胺 a 和 b 的失活异氰酸酯分散体的基本配方 a 和 b

[0090] 表 2 : 用于失活性胺 a 和 b 的失活异氰酸酯分散体的基本配方 a 和 b (所有数量均表达为重量份)

[0091]

功能	物质	基本配方	
		a	b
分散介质	水	500	536
失活性胺 a	Jeffamine [®] T-403	25	—
失活性胺 b	2-(2-氨基乙胺基)乙磺酸的钠盐 (40%水溶液)	—	59
低聚固体异氰酸酯	Metalink [®] U (TDI 二聚体)	410	395
消泡剂	Agitan [®] 281	1	—
保护胶体	Tamol [®] NN 4501 (45%在水中)	10	—
洗涤剂	Nekal [®] BX (不含盐)	4	—
增稠剂	Walocel [®] MT 4000PV	50	10
合计		1000	1000

[0092] 在第一步中,将固体 **Metalink[®]U** (TDI 二聚体) 按照表 2 中所示基本配方 a) 和 b)、使用适当研磨和分散器具、在失活性胺 (**Jeffamine[®]T 403** [试验系列 a] 或 2-(2-氨基乙胺基) 乙磺酸的铵盐 [试验系列 b] 的存在下分散于水中。适用于微细颗粒物分散的设备是,例如溶解器、转子-定子型分散设备、球磨机或珠磨机,且不让温度上升到 40℃ 以上。为了进行这些实施例,使用一台购自 VMA-Getzmann GmbH(D-51580Reichshof,德国) 的 **TORUSMILL[®]**。预分散和研磨操作是在同一个激烈冷却双壁特制钢容器中进行的。先产生水、消泡剂、任选地保护胶体、任选地洗涤剂和失活性胺的混合物,最后将 TDI 二聚体搅拌到其中。然后,将珠磨机的研磨室插入,以氧化锆球状物 (1.2 ~ 1.7mm 直径) 填充到 70% 体积。在研磨操作期间,将研磨室强烈冷却,从而使该分散体的温度保持在 30℃ 以下。研磨操作持续大约 60 分钟,得到平均粒度为大约 10 μm、最大为 20 μm。

[0093] 在研磨的同时,通过与所存在的胺 a 或 b 的表面反应,使 TDI 二聚体微粒失活。最后,通过添加增稠剂溶液使该悬浮液的粘度提高到大约 5000mPas,以期避免沉降。两种基本配方都以大约相同的 40wt% 浓度包含交联剂 TDI 二聚体。

[0094] (II) 利用第一步产生的基本配方 a 或 b,生产包含催化剂的粘合剂制剂

[0095] 将 100 重量份聚合物分散体 - **Dispercoll[®]U 53-** 导入一个尺寸适当的不锈钢或玻璃容器中。然后,在使用一台溶解器 (Dispermat) 的搅拌下,将 5 重量份失活 TDI 二聚体悬浮液以及额外地将随后表中所列催化剂之一分别以所指出的数量添加:按照本发明的实施例的表 3 和不按照本发明的实例的表 4。由于 **Metalink[®]U** (TDI 二聚体) 的失活悬浮液包含大约 40wt% 固体异氰酸酯,因而这个数量对应于大约 2.0 重量份固体异氰酸酯对 100 份聚合物分散体。该混合物以 1000rpm 搅拌 5 分钟进行匀化。最后,向它们当中分配足够的增稠剂,以使成品制剂有大约 2500mPas 量级的粘度 (相对于总混合物而言,大约 2wt% Borchigel L 75 溶液)。

[0096] 表 3:按照本发明的实施例

[0097]

粘合剂制剂的成分	制剂		重量份
	A	b	
Dispercoll® U 53	--	---	100
失活 Metalink® U 水中分散体的基本配方	失活： Jeffamine® T 403	失活：2-（2-氨基乙胺基） 乙磺酸钠盐	5
Borchigel® L 75 溶液	--	--	大约 2
	实施例号		
按照本发明的催化剂：			
乙酸钠		1b	0.1
乙酸钠		2b	0.2
乙酸钾		3b	0.2
丙酸钠		4b	0.1
丙酸钠		5b	0.2
油酸钠		6b	0.2
氢氧化四丁铵		7b	0.1
氢氧化四丁铵	8a	8b	0.2
乙酸四甲铵		9b	0.2
2-乙基己酸三甲基·2-羟基丙基铵		10b	0.2
2-乙基己酸三甲基·2-羟基丙基铵	11a	11b	0.4

[0098] 表 4：比较例

[0099]

粘合剂制剂的成分	制剂		重量份
	A	b	
Dispercoll® U 53			100
失活 Metalink® U (TDI 二聚体) 水中分散体的基本配方	失活: Jeffamine® T 403	失活: 2-(2-氨基乙胺基)乙磺酸钠盐	5
Borchigel® L 75 溶液			大约 2
催化剂:	实施例号		
脒: (DBU) 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯	-	12b	1.1
脒: (DBU) 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯	-	13b	1.7
苯酚的曼尼希碱: 2,4,6-三 (N,N-二甲基氨基甲基) 苯酚	-	14b	0.5
苯酚的曼尼希碱: 2,4,6-三 (N,N-二甲基氨基甲基) 苯酚	-	15b	0.9
苯酚的曼尼希碱: 2,4,6-三 (N,N-二甲基氨基甲基) 苯酚	-	16b	1.8
非碱性催化剂: 溴化四丁铵	-	17b	0.1

[0100] 结果讨论

[0101] 在表 5 中,列出了涉及与无催化剂的制剂的干薄膜粘合剂的 TDI 单体分离(在 90℃ 热解吸 30 分钟,随后分析挥发性成分(GC 测定)的先有技术的定义。这些制剂显示出 TDI 二聚体(呈如按照表 2 生产的、有基本配方 b 的悬浮液的形式)的比例的差异。随着 **Metalink®** U (TDI 二聚体) 比例降低,分离的单体 TDI 的数量减少。然而,由于当 TDI 二聚体数量降低时交联同样减少,因而在关于含有增塑剂或油的基材(软 PVC 或 NORA 橡胶)的软化点(鞋业的耐热性的量度)的测定中,当分离的单体 TDI 的数量 < 10ppm 时,没有达到热粘软化点的令人满意数值。

[0102] 表 5:无催化剂的制剂 b(见表 3 或 4) 的干薄膜粘合剂的 TDI 分离

[0103]

相对于 100 份 Dispercoll® U 53 而言的 Metalink® U (TDI 二聚体) 基 本配方	GC 法 TDI 单体测定	软化点 [°C]		
重量份	(ppm)	PVC 30% DOP	Nora	KASX
10	1700	107	138	146
7	1200	105	129	141
5	570	96	120	133
4	200	88	117	132
3	15	77	94	119
2	7	68	83	109

[0104] 这些制剂中使用的聚合物分散体 (Dispercoll®U 53) 有 40% 固体含量, 同样有分散 TDI 二聚体的基本配方 b。

[0105] 适用催化剂的选择过程:

[0106] 挥发性 TDI 与这里考虑的、基于聚合物分散体和失活 metalink®U (TDI 二聚体) 的制剂的分离, 通过按照本发明使用适用碱性催化剂就可以避免。适用催化剂是在这样的背景下选择的: 它必须能比促进二聚异氰酸酯 (uretdione) 裂解生成单体 (TDI) 更强烈地促进所释放异氰酸酯单体 (TDI) 的异氰酸酯基与包括 uretdione 基团本身在内的异氰酸酯反应性基团之间的反应。异氰酸酯二聚体的热不稳定性是已知的 Metalink®U 产品数据单 (Acima AG, CH9471 Buchs), 而且能被许多催化剂强化, 因而, 如果不正确地选择催化剂, 就可能进一步降低单体异氰酸酯释放温度或增大该低聚物的裂解速度。

[0107] 碱性碱金属盐 (实施例 1b ~ 6b; 结果: 表 6) 即使在低浓度下, 就在其帮助下达到的非常低量的挥发性 TDI 单体而言, 也显示出优异的有效性。重要的是, 将该盐以尽可能最低的浓度用于该粘合剂制剂中, 以期避免对用聚合物分散体生产的制剂的流变学稳定性 (抗剪性能和抗凝聚性能) 的负面影响。

[0108] 碱性四烷铵化合物 (实施例 7b ~ 11b; 结果: 表 6) 同样是按照本发明的高效催化剂。该制剂中按照本发明有效的催化剂的碱性的重要性被如下的反差所证实: 溴化四丁铵 (实施例 17b; 结果: 表 7) 并没有引起 TDI 释放量的实质上减少, 而碱性的乙酸四甲铵在相同的低浓度时就能非常有效地抑制单体 TDI 的释放 (实施例 9b; 结果: 表 6)。

[0109] 表 6: 按照本发明的催化剂的类型和数量对 TDI 释放的影响

[0110]

实施例号	催化剂	制剂中的浓度 [wt%]	来自薄膜粘合剂 的 TDI (TDS/GC, 30 min 90℃) [ppm]
现有技术 制剂 a 和 b	无	—	470-670
1b	乙酸钠	0.1	40-100
2b	乙酸钠	0.2	<10
3b	乙酸钾	0.2	<10
4b	丙酸钠	0.1	11-24
5b	丙酸钠	0.2	15
6b	油酸钠	0.2	48
7b	氢氧化四丁铵	0.1	190
8a	氢氧化四丁铵	0.2	30
8b	氢氧化四丁铵	0.2	30
9b	乙酸四甲铵	0.2	<10
10b	2-乙基己酸三甲基-2- 羟基丙基铵	0.2	30-70
11a	2-乙基己酸三甲基-2- 羟基丙基铵	0.4	<10
11b	2-乙基己酸三甲基-2- 羟基丙基铵	0.4	<10

[0111] [0111] 表 7: 有不适用催化剂的比较例

[0112]

比较例号	催化剂	制剂中的 浓度 [wt%]	在 90℃ 来自干薄 膜粘合剂的 TDI [ppm]
现有技术	无	-	470-670
12b: 脒	DBU	1.1	620
13b: 脒	DBU	1.7	510
14b: 曼尼希碱	2,4,6-三(N,N-二甲 基氨基甲基)苯酚	0.5	490
15b: 曼尼希碱	2,4,6-三(N,N-二甲 基氨基甲基)苯酚	0.9	470
16b: 曼尼希碱	2,4,6-三(N,N-二甲 基氨基甲基)苯酚	1.8	410
17b: 非碱性盐	溴化四丁铵	0.1	220

[0113] DBU :1,3- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳烯

[0114] TDI 单体分离的测定

[0115] 为了确定来自干薄膜粘合剂 (大约 170 μm) 的 TDI 释放,将薄膜粘合剂样品导入一台购自 Gerstel GmbH & Co. KG (Aktienstrasse 232-234, 45473 Mülheim) 的 TDS 系统中,并在 90℃ 在一股干燥气流下调理 30 分钟。首先把在这些条件下挥发性的成分收集在一个冷阱 (-150℃) 中,在完成热解吸后用一台 GC **Agilent**® 6890N (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Hewlett-Packard Str 8, D-76337 Waldbronn) 分析。

[0116] 方法:

热解吸:	
初始温度	20℃
加热速度	60℃/min
保持温度	90℃
保持时间	30 min
冷进料系统参数:	
初始温度	-150℃
加热速度	12℃/sec
保持温度	280℃
保持时间	3 min

[0117]

GC 参数:	
初始温度	50℃
初始时间	2 min
第一加热速度	25℃/min
保持温度	160℃
保持时间	0 min
第二加热速度	10℃/min
保持温度	300℃
柱	DB-5 MS
检测器	FID

[0118] 软化点测定样品的生产

[0119] KASX(腈橡胶)、Nora 橡胶 (SBR) 和软 PVC(30% DOP) 的试样在粘合剂临施用前分别用砂纸 (80 级) 糙化。粘合剂配方用刷子施用到 20×10mm 粘合表面的两面上。该粘合剂层在 23℃ /50% 相对湿度干燥 60 分钟。

[0120] 热活化

[0121] 该粘合表面用 IR 辐射源 (Funk 公司 ;Shock Activator 2000) 照射, 并因基材而异, 分别使薄膜粘合剂加热到大约 85℃ (有 30% DOP 的 PVC)、大约 109℃ (SBR) 和大约 158℃ (腈橡胶)。所使用的聚氨酯分散体 (**Dispercoll**[®]U 53) 的聚合物链的解晶温度在 50 ~ 65℃ 范围内。在涂粘合剂的试样热活化之后立即在一台压机中将活化的粘合剂层彼此叠放并以 4bar 压 1 分钟, 进行粘合。这样产生的试样在 23℃ 和 50% 相对湿度存放 7 天。

[0122] 热测试 (软化点测定)

[0123] 将试样置于 4kg 负荷之下, 并在 30 分钟内在一个加热室中调理到 40℃。然后, 这些试样以 0.5℃ /min 的线性加热速度加热到 150℃。记录软化点, 就是说, 在 4kg 负荷下该粘合接头失效的、以℃表示的温度。在每一种情况下, 都取 5 个独立的测定值。

[0124] 为比较起见, 使用 **Dispercoll**[®]U 53 的无交联粘合接头在这些条件下有大约 60℃ 的软化点。当使用 **Dispercoll**[®]U 53 作为粘合剂聚合物时异氰酸酯交联后的软化点因基材而异在 90 ~ 150℃ 范围内 (见本文中表 5)。

[0125] 尽管为了说明之目的已经在上文中详细描述了本发明, 但要理解的是, 这样的细节仅仅是为了该目的, 而且业内技术人员只要不背离本发明的精神和范围就可以对其做改变, 除如权利要求对其可能限定者外。