



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117677684 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 08

(21) 申请号 202280048196.4

(22) 申请日 2022.07.06

(30) 优先权数据

FR2107429 2021.07.08 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/051354 2022.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/281216 FR 2023.01.12

(71) 申请人 博斯蒂克股份公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 F·玛梅利 L·拉卢克

J-M·博尔达特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 张慧 张华

(51) Int.Cl.

C09J 201/10 (2006.01)

C08K 5/549 (2006.01)

C09J 143/04 (2006.01)

C09J 7/25 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C09J 171/02 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

可交联的甲硅烷基封端聚合物组合物和使用所述组合物接合基底的方法

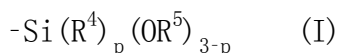
(57) 摘要

1) 可交联粘合剂组合物,其包含:-至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);-至少一种增粘树脂(B);-至少一种热解二氧化硅(C),优选疏水性的;-至少一种交联催化剂(D);和-倍半硅氧烷树脂(E)。2) 所述组合物用于半结构接合两个基底的用途。3) 组装两个基底的方法,其包括:-通过加热到30至130℃的温度来熔融所述组合物,随后-将所述组合物沉积在第一基底的表面上,随后-通过在15至200℃的温度下加热来交联所述组合物,并使所述表面与第二基底的表面接触。

1. 一种可交联粘合剂组合物,其特征在于其包含:

- 至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 至少一种增粘树脂(B);
- 至少一种热解二氧化硅(C);
- 至少一种交联催化剂(D);和
- 倍半硅氧烷树脂(E)。

2. 如权利要求1所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)包含至少一个、且优选至少两个式(I)的可水解基团:



其中:

- R^4 代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个 R^4 基团时,这些基团可能相同或不同;

- R^5 代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个 R^5 基团时,这些基团可能相同或不同,两个 OR^5 基团可能可以接合在同一环中;且

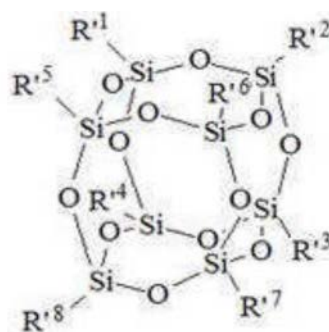
-p是等于0、1或2、优选等于0或1的整数。

3. 如权利要求1或2之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述热解二氧化硅(C)是疏水性的。

4. 如权利要求3所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述疏水性热解二氧化硅(C)通过用聚二甲基硅氧烷处理热解二氧化硅来获得。

5. 如权利要求1至4之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述热解二氧化硅(C)具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、优选在 50 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET比表面积。

6. 如权利要求1至5之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述倍半硅氧烷树脂(E)对应于以下通式(V):



(V)

其中 R'^1 至 R'^8 中的每一个彼此独立地代表选自以下的基团:

- 氢原子,
- 选自直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、包含1至30个碳原子的直链或支链烷基、包含2至30个碳原子的烯基、包含6至30个碳原子的芳族基团、包含3至30个碳原子的烯丙基、包含3至30个碳原子的环状脂族基团和包含1至30个碳原子的酰基的基团,和
- $-\text{OSiR}'^9\text{R}'^{10}$ 基团,其中 R'^9 和 R'^{10} 彼此独立地各自代表氢原子或选自直链或支链 C_1 - C_4 烷基、直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、 C_2 - C_4 烯基、苯基、 C_3 - C_6 烯丙基、环状 C_3 - C_8 脂族基团和 C_1 - C_4 酰

基的基团；

条件是：

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是C₁-C₄烷氧基；和

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是苯基。

7. 如权利要求1至6之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于其包含：

-3重量%至90重量%的至少一种聚合物(A)；

-8重量%至80重量%的至少一种增粘树脂(B)；

-1重量%至10重量%的热解二氧化硅(C)；

-0.01重量%至10重量%的交联催化剂(D)；和

-0.1重量%至20重量%的倍半硅氧烷树脂(E)；

这些重量百分比基于所述组合物的总重量来表示。

8. 如权利要求1至7之一所定义的可交联粘合剂组合物用于两个基底的半结构组装的用途。

9. 如权利要求8所要求保护的用途,用于电子、建筑、运输工具制造的领域,优选用于汽车业、铁路业、航空航天业和造船业。

10. 一种组装两个基底的方法,其包括：

-通过在介于30℃和130℃之间的温度下加热使如权利要求1至7之一所定义的粘合剂组合物熔融的步骤(i),随后

-将所述组合物沉积在第一基底的表面上的步骤(ii),随后

-步骤(iii),其包括：

-通过在15℃至200℃范围内的温度下加热使所述组合物交联的步骤(iii1);和

-使所述表面与第二基底的表面接触的步骤(iii2)。

11. 如权利要求10所要求保护的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,所述组合物以珠粒形式沉积在所述第一基底的表面上。

12. 如权利要求10所要求保护的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,所述组合物以厚度介于0.1mm和2cm之间的层的形式沉积在所述第一基底的表面上。

13. 如权利要求10至12之一所要求保护的方法,其特征在于交联步骤(iii1)在15℃至45℃范围内、优选环境温度、特别是介于18℃和25℃之间、特别是23℃的温度下,并且在环境湿度的存在下、特别是在20至60g水/m³空气、优选40至60g/m³的绝对湿度下进行。

14. 如权利要求10至12之一所要求保护的方法,其特征在于交联步骤(iii1)在90℃至160℃范围内的温度下并在10至200g水/m³气体、优选20至60g/m³范围内的绝对湿度的存在下进行。

15. 一种组装产品,其包含通过如权利要求1至7之一所定义的粘合剂组合物粘结的至少两个基底。

可交联的甲硅烷基封端聚合物组合物和使用所述组合物接合基底的方法

发明领域

本发明涉及基于包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的新型可交联粘合剂组合物。其还涉及其作为半结构粘合剂用于组装两个基底的用途。最后,其涉及通过粘接组装两个基底的方法,所述方法包括在要组装的两个基底之一的表面上沉积所述组合物,特别是以珠粒形式。

技术背景

粘合剂在众多工业领域中用于各种各样的基底的半结构组装。半结构组装表示两个基底的组装件,其中粘合封口能够承受在2至8MPa范围内的剪切应力。

[0003] 例如,在汽车制造中,粘合剂在用于汽车的各种设备项目的制造和组装中,以及在了为了整饰车身以便形成乘客舱而将所述设备项目或各种元件附着至底盘方面起重要作用。这由此可涉及车门、车顶、地板、行李箱的内饰或者座椅或挡风玻璃的组装。其它元件如过滤器,例如空气过滤器,也借助粘合剂附着在发动机附近。

[0004] 由此,所有类型的基底都可借助半结构粘合剂组装在一起,和/或可在自动化生产线上附着到汽车的金属底盘上。

[0005] 热熔粘合剂通常用于这类应用。

[0006] 热熔粘合剂是不含溶剂的粘合剂,其在环境温度下是固体或高度粘稠的,且其在150℃至210℃范围内的温度下以熔融状态施加到要附着和/或组装的基底上。在冷却后,粘合剂恢复固态,并由此在物理过程之后形成内聚性粘合封口,该粘合封口牢固地附着要组装的两个基底。所述粘合封口由此可以承受大致在2至8MPa范围内的剪切应力。热熔粘合剂通常为包含热塑性聚合物以及任选的增粘树脂和增塑剂的组合物的形式。

[0007] 为了形成组装件,热熔粘合剂通常以珠粒的形式沉积在第一基底的表面上。此类珠粒通过经由连接的模头或者来自操作者所持料筒或者来自储器(在组装线上的机械施加的情况下)的粘合剂的热挤出而获得。该珠粒由此可精确定位在第一基底的表面上,在用于与第二基底的表面组装的期望位置处。基于涂布所需的量,该珠粒的直径也可在例如2mm至2cm的范围内调节,以便形成粘合封口。

[0008] 但是,热熔粘合剂的缺点在于,正是由于在粘合封口中存在热塑性聚合物,在最终的组装件和含有该最终组装件的制品中,取决于所述组装件暴露的温度和应力条件,所述封口的耐热性可能被证明在该组装件的使用寿命期间是不足的。热熔粘合剂的另一缺点还在于它们的非常高的施加温度,如上文所定义的。

[0009] 这是为什么反应性(或可交联的)热熔粘合剂已经开发并且通常用于各种工业领域,包括半结构组装领域和/或汽车制造领域的原因。

[0010] 可交联的热熔粘合剂在环境温度下也是固体或高度粘稠的,并且热施加到基底上。在冷却后,此类粘合剂由此恢复其固体形式,由此赋予粘合封口初始内聚力,其在本领域中通常被称为“生坯强度”。此外,所述封口的内聚力在化学交联反应的作用下显著增强,

所述化学交联反应在存在于环境空气中和/或待组装的基底的表面上的水分的存在下发生。在交联之前,构成该粘合封口的组合物保持热塑性,并可再熔融和再固化。在交联之后,粘合剂组合物中所含的聚合物的链通过化学键合彼此连接以形成三维网络,结果是该粘合封口不再是热塑性的,而是为不可逆的固体形式。

[0011] 此类交联的粘合剂组合物由此赋予该粘合封口相对于非反应性热熔粘合剂显著改善的最终内聚力和耐热性。

[0012] 反应性热熔粘合剂通常是使用湿气交联的聚氨酯热熔粘合剂,也称为HMPUR(热熔聚氨酯)。相应组合物的反应性部分由异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物组成,其与湿气反应,使得聚合物链通过脲键连接以形成三维网络。异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通常通过使二醇与过量的二异氰酸酯反应来制备。这些HMPUR可以方便地以珠粒形式使用,并具有交联速率快、交联后粘合封口的机械性质优异、以及粘附至各种各样的基底的优点。

[0013] 但是,这些HMPUR具有与粘合剂组合物中存在显著残留量的二异氰酸酯相关的缺点,所述二异氰酸酯挥发性更高且用于制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。在施加温度范围内(通常为大约90-100°C),包含在该粘合剂组合物中的未反应的单体二异氰酸酯具有相当大的蒸气压并可按气体形式释放。这些二异氰酸酯蒸气可能是有毒的、特别是刺激性的,使得在使用HMPUR的工业过程中必须采取安全措施。除了该毒性问题外,HMPUR在交联反应过程中排放二氧化碳。在无定形粘合剂中形成二氧化碳可导致经历交联的粘合封口中形成气泡。

[0014] 已经开发了包含含有至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的反应性热熔粘合剂组合物作为HMPUR的替代物。由此可提及具有高填料含量的基于改性硅烷聚合物(MS聚合物)的粘合剂组合物,其在粘合剂领域中是公知的,并且其用于通过粘接来组装各种各样的物体。MS聚合物是其中主链为聚醚例如聚(氧丙烯)且其包含至少一个、优选两个甲硅烷基(或烷氧基硅烷)端基的聚合物。

[0015] 获自此类粘合剂组合物的粘合封口由此由聚合物链在大气湿气或存在于基底表面的湿气的存在下经由烷氧基硅烷端基的交联反应而产生。这些封口由此包含三维聚合物网络,其中聚合物链通过硅氧烷键连接,并且由于它们的内聚力,使得可能获得固体组装件。这些封口还有利地是耐温的。

[0016] 此外,基于烷氧基硅烷封端的聚氨酯(或聚醚)的粘合剂组合物是已知的,并且特别由Bostik的三篇专利申请W0 09/106699、EP 2336208和W0 2020/128200来描述。这些粘合剂组合物——其不含溶剂或水——通过在介于50°C和150°C之间的温度下涂布到载体层上来使用,由此制备自粘性载体,该自粘性载体特别用于制造标签,由于形成的粘合封口,该标签可容易地附着到所有类型的基底上。

[0017] 但是,虽然使用后一种粘合剂组合物不具有与可能接触二异氰酸酯单体相关的风险,但其作为半结构粘合剂的用途面临与特别高的垂挂风险相关的主要缺点。

[0018] 实际上,可能发生的是,初始在其上沉积粘合剂珠粒的第一表面,或者在两个基底刚接触之后的该两个基底,处于非水平位置,特别是垂直位置,即使粘合剂的交联并未完成。这导致所述珠粒,或粘结组装件中的两个基底的所述未交联粘合封口暴露于重力。在由所述力产生的应力的作用下,这产生了变形或蠕变或甚至垂挂(也描述为“坍塌”)的风险。

[0019] 在本文的其余部分中,珠粒(或未交联的粘合封口)的此类形状变化由一般术语

“垂挂”来表示。其由此可导致两个基底之间的交联过程中粘合剂厚度的变化,并由此导致完全交联后获得的最终组装件中牢固粘结两个基底的粘合封口的不均匀性,特别是尺寸不均匀性。粘合封口的这种不均匀性特别容易不利地影响其机械性质。

[0020] 本发明的一个目的由此是限制和/或消除基于烷氧基硅烷封端的聚氨酯(或聚醚)的粘合剂组合物、特别是Bostik SA的上述申请W0 2020/128200中描述的那些粘合剂组合物的垂挂(或蠕变)。

[0021] 此外,由于环境温度下的长交联时间,通常需要在热条件下和在湿气的存在下使用这些组合物,当需要在自动化生产线上组装基底时,这可能导致需要提供具有受控的湿度和温度的室。

[0022] 本发明的另一目的由此是提出一种基于包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的可交联粘合剂组合物,该组合物使得能够借助交联反应组装两个基底,所述交联反应不需要控制相对湿度和/或在较低温度下、特别是在低于50℃的温度下、且甚至在环境温度下进行。

[0023] 本发明的另一目的是提出一种基于包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的可交联粘合剂组合物,其在环境温度和/或环境湿度下在更短的时间内交联。

[0024] 本发明的另一目的是通过交联形成并提供两个基底的组装以具有改善的耐热性的粘合封口。

[0025] 本发明的另一目的是所述粘合封口具有改善的机械强度。

[0026] 本发明的另一目的是所述粘合封口的厚度更均匀或均质。

[0027] 现在已经发现,借助下文描述的粘合剂组合物、其作为半结构粘合剂的用途、以及组装两个基底的方法,可以全部或部分实现这些目的。

[0028] 发明详述

可交联粘合剂组合物:

由此,首先,本发明涉及一种可交联粘合剂组合物,其特征在于其包含:

- 至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 至少一种增粘树脂(B);
- 至少一种热解二氧化硅(C);和
- 至少一种交联催化剂(D)。

[0029] 现在已经发现,与基于烷氧基硅烷封端的聚氨酯(或聚醚)的粘合剂组合物(其特别描述在W0 2020/128200中)相比,所述粘合剂组合物的蠕变(或垂挂)显著降低。其由此可有利地导致所述组合物沉积在第一基底的表面上,甚至以高的每单位面积的重量且特别以珠粒形式沉积,其在交联和与第二基底接触后产生了其中粘合封口均质且具有均匀厚度的组装件。

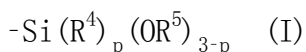
[0030] 此外,与W0 2020/128200的组合物相比,所述可交联组合物的交联时间在环境温度和湿度下也大大降低。当借助具有受控温度和湿度的室进行交联时,该交联时间可有利地进一步缩短,这特别有利于提高组装件制造的生产率,例如在汽车制造装配线上进行所述制造时。

[0031] 此外,所述粘合剂组合物可在30℃至130℃、优选90℃至130℃的温度范围内施加;换句话说,在低于热熔粘合剂的施用温度的温度下施加。

[0032] 此外,除了上述关于使用可交联粘合剂组合物的优点外,由于存在通过交联形成的三维网络,在组装件中两个基底之间形成的粘合封口提供了与现有技术中已知的非反应性热熔粘合剂相比大大改善的耐热性。最后,与W0 2020/128200的组合物相比,所述粘合封口具有改善的内聚力和对基底的粘合的性质。这些性质通过单独的粘合封口上的拉伸断裂应力测量和将组装件中的两个基底接合在一起的粘合封口上的剪切断裂应力测量来量化。

[0033] 聚合物(A):

在本发明的含义中,术语“包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A)”理解为表示包含至少一个、且优选至少两个式(I)的可水解基团的聚合物:



其中:

R^4 代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个 R^4 基团时,这些基团可能相同或不同;

R^5 代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个 R^5 基团时,这些基团可能相同或不同,两个 OR^5 基团可能可以接合在同一环中;且

$-p$ 是等于0、1或2、优选等于0或1的整数。

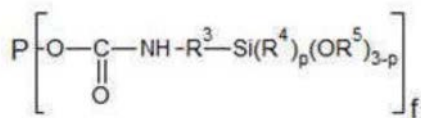
[0034] 可水解的烷氧基硅烷基团优选定位在所述聚合物的末端。但是,不排除链中间的位置。在施加粘合剂组合物之前,聚合物(A)未交联。在使其能够交联的条件下施加粘合剂组合物。

[0035] 聚合物(A)由此是甲硅烷基改性聚合物,其通常以或多或少粘稠的液体形式提供。优选地,聚合物(A)具有特别在23°C下在10至200Pa.s范围内、优选在20至175Pa.s范围内的粘度,所述粘度例如根据Brookfield型方法在23°C和50%相对湿度下测得(S28转子)。

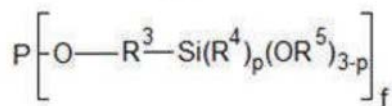
[0036] 聚合物(A)优选包含两个式(I)的基团,但其也可包含三至六个式(I)的基团。

[0037] 优选地,聚合物(A)具有在500至50 000g/mol范围内、更优选在700至20 000g/mol范围内的数均分子量(Mn)。聚合物的数均分子量(Mn)可通过本领域技术人员公知的方法(例如通过NMR和尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯类型的标样)计算或测量。

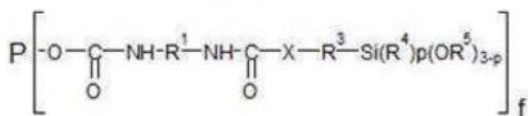
[0038] 根据本发明的一种实施方案,聚合物(A)对应于式(II)、(III)或(IV)中的一种:



(II)



(III)



(IV)

其中

-R⁴、R⁵和p具有与上述式(I)中相同的含义,

-P代表饱和或不饱和的、直链或支链的聚合物基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选具有在100g/mol至48 600g/mol、更特别300g/mol至18 600g/mol或者500g/mol至12 600g/mol范围内的数均分子量(Mn),

-R¹代表包含5至15个碳原子的二价烃基团,其可为芳族或脂族的、直链、支链或环状的,

-R³代表包含1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链的二价亚烷基,

-X代表选自-NH-、-NR⁷-或-S-的二价基团,

-R⁷代表包含1至20个碳原子的直链或支链烷基,并且其还可包含一个或更多个杂原子,和

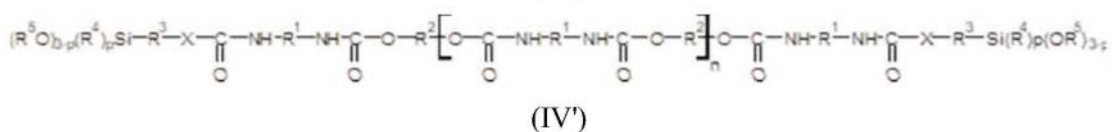
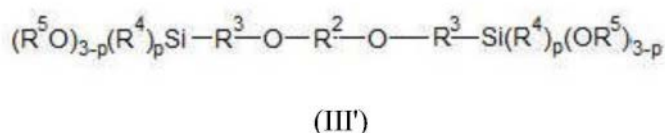
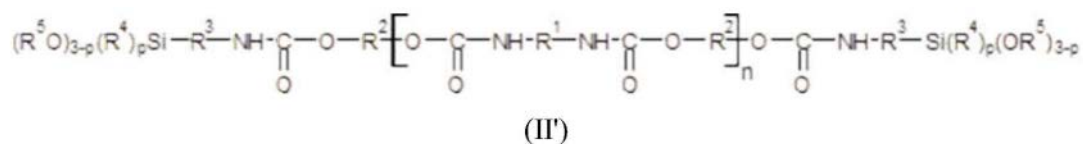
-f是在1至6范围内、优选在2至5、优选2至4、更优选2至3范围内的整数。

[0039] 优选地,在上式(II)、(III)和/或(IV)中,P代表聚合物基团,其以非限制性方式选自聚醚、聚碳酸酯、聚酯、聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚烯烃聚氨酯、聚丙烯酸酯聚氨酯、聚碳酸酯聚氨酯和嵌段聚醚/聚酯聚氨酯。

[0040] 例如,文献EP 2 468 783描述了式(II)的甲硅烷基改性聚合物,其中P代表具有聚氨酯/聚酯/聚醚嵌段的聚合物基团。

[0041] 根据一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物选自甲硅烷基改性聚氨酯、甲硅烷基改性聚醚及其混合物。

[0042] 根据特定的实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)对应于式(II')、(III')或(IV')中的一种:



其中:

-R¹、R³、R⁴、R⁵、X、R⁷和p具有与上述式(II)、(III)和(IV)中相同的含义,

-R²代表饱和或不饱和的、直链或支链的二价烃基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选具有在100g/mol至48 600g/mol、更特别300g/mol至18 600g/mol、或者500g/mol至12 600g/mol范围内的数均分子量(Mn),和

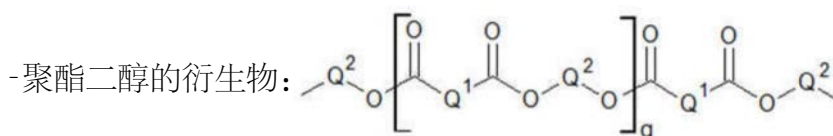
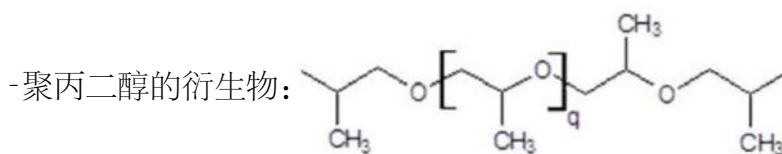
-n是大于或等于0的整数。

[0043] 在上文定义的式(II')、(III')和(IV')的甲硅烷基改性聚合物中,当R²基团包含一个或更多个杂原子时,所述杂原子不存在于链末端。换句话说,键合到甲硅烷基改性聚合

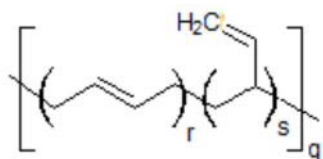
物的相邻氧原子上的二价 R^2 基团的自由价各自源自碳原子。由此, R^2 基团的主链在两个末端均被碳原子封端,所述碳原子由此具有自由价。

[0044] 根据一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)获自多元醇,所述多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚硅氧烷多元醇和聚烯烃多元醇及其混合物,且更优选获自二醇,所述二醇选自聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丙烯酸酯二醇、聚硅氧烷二醇、聚烯烃二醇及其混合物。在上述式(II')、(III')和(IV')的聚合物的情况下,此类二醇可由式 $HO-R^2-OH$ 表示,其中 R^2 具有与式(II')、(III')或(IV')中相同的含义。

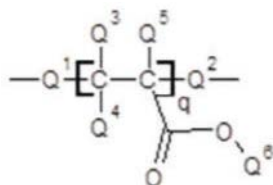
[0045] 例如,在可能存在于式(II')、(III')和(IV')中的 R^2 类型的基团中,可提及以下二价基团,其中下式显示两个自由价:



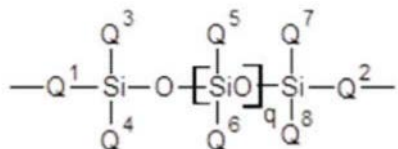
-聚丁二烯二醇的衍生物:



-聚丙烯酸酯二醇的衍生物:



-聚硅氧烷二醇的衍生物:



在上式中,基团和标值的含义如下:

-q代表使得 R^2 基团的数均分子量在100g/mol至48 600g/mol、优选300g/mol至18 600g/mol、更优选500g/mol至12 600g/mol范围内的整数,

-r和s代表零或使得 R^2 基团的数均分子量(M_n) 在100g/mol至48 600g/mol、优选300g/mol至18 600g/mol、更优选500g/mol至12 600g/mol范围内的非零整数,要理解的是r+s之和不为零,

- Q^1 代表饱和或不饱和的、直链或支链的脂族或芳族二价亚烷基,其优选具有1至

18个碳原子、更优选1至8个碳原子,

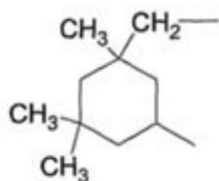
-Q²代表直链或支链二价亚烷基,其优选具有2至36个碳原子、更优选1至8个碳原子,

-Q³、Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷和Q⁸彼此独立地代表氢原子或烷基、烯基或芳族基团,其优选具有1至12个碳原子、优选2至12个碳原子、更优选2至8个碳原子。

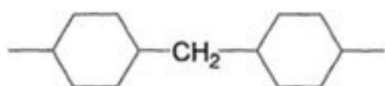
[0046] 根据依据本发明的组合物的一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)使得式(II')、(III')和(IV')中出现的R²基团代表聚醚基团、优选聚(氧化烯)基团、且仍更优选衍生自对应于上述式的聚丙二醇的基团。

[0047] 根据一种实施方案,R¹选自以下二价基团之一,其中下式显示了两个自由价:

a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价基团:



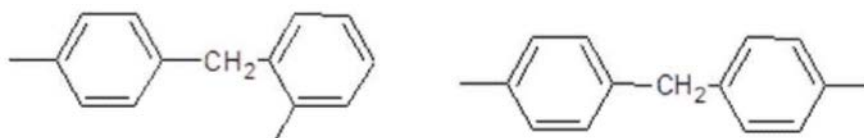
b) 衍生自二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)的二价基团:



c) 衍生自甲苯二异氰酸酯(TDI)的二价基团:

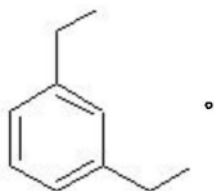


d) 衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的4,4'-和2,4'-异构体的二价基团:



e) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的二价基团-(CH₂)₆-

f) 衍生自间苯二亚甲基二异氰酸酯(m-XDI)的二价基团



[0048] 式(II)或(II')的聚合物可根据文献EP 2 336 208和WO 2009/106699中描述的方法获得。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整这两篇文献中描述的制造方法。在对应于式(II)的聚合物中,可提及:

-Geniosil® STP-E10(可获自Wacker):包含两个二甲氧基类型的基团(I)的聚醚(n

等于0, p等于1且 R^4 和 R^5 代表甲基), 具有8889g/mol的数均分子量, 其中 R^3 代表甲基;

- **Geniosil® STP-E30** (可获自Wacker): 数均分子量为14 493g/mol, 其为具有两个由二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基氨基甲酸酯组成的端基的聚丙二醇, 即在式(II')中: n等于0; p等于1; R^4 和 R^5 代表甲基, 且 R^3 代表甲基;

- **Desmoseal® S XP 2636** (可获自Bayer): 包含两个三甲氧基类型的基团(I)的聚氨酯(n不为0, p等于0, 且 R^5 代表甲基), 具有15 038g/mol的数均分子量, 其中 R^3 代表正亚丙基。

[0049] 式(III)或(III')的聚合物可根据例如文献EP 1 829 928中描述的方法通过聚醚二烯丙基醚的氢化硅烷化获得。在对应于式(III)的聚合物中, 可提及:

- 聚合物**MS SAX® 350** (可获自Kaneka), 对应于包含两个二甲氧基类型的基团(I)的聚醚(p等于1, 且 R^4 和 R^5 代表甲基), 具有在14 000至16 000g/mol范围内的数均分子量;

- 聚合物**MS SAX® 260** (可获自Kaneka), 对应于包含两个二甲氧基类型的基团(I)的聚醚(p等于1, 且 R^4 和 R^5 代表甲基), 具有16 000至18 000g/mol的数均分子量, 其中 R^3 代表乙基;

- 聚合物**MS S303H** (可获自Kaneka), 对应于包含两个二甲氧基类型的基团(I)的聚醚(p等于1, 且 R^4 代表甲基), 具有大约22 000g/mol的数均分子量。

[0050] 式(IV)或(IV')的聚合物例如可通过多元醇与一种或更多种二异氰酸酯反应、随后与氨基硅烷或巯基硅烷反应来获得。文献EP 2 583 988中描述了制备式(IV)或(IV')的聚合物的方法。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整该文献中描述的制造方法。在对应于式(IV)或(IV')的聚合物中, 可提及:

- **Spur+® 1050MM** (可获自Momentive): 包含两个三甲氧基类型的基团(I)的聚氨酯(n不为0, p等于0, 且 R^5 代表甲基), 具有16 393g/mol的数均分子量, 其中 R^3 代表正丙基;

- **Spur+® Y-19116** (可获自Momentive): 包含两个三甲氧基类型的基团(I)的聚氨酯(n不为0, 且 R^5 代表甲基), 具有在15 000至17 000g/mol范围内的数均分子量, 其中 R^3 代表正丙基。

[0051] 根据本发明的优选实施方案, 粘合剂组合物包含至少一种式(II)和/或(II')的甲硅烷基改性聚合物(A)或至少一种式(III)和/或(III')的甲硅烷基改性聚合物。

[0052] 根据本发明的非常特别优选的实施方案, 聚合物(A)是式(II')的甲硅烷基改性聚合物, 其中n等于0, R^2 是衍生自聚醚、优选聚(氧化烯)二醇且仍更特别地聚丙二醇的二价基团。

[0053] 增粘树脂(B):

根据本发明的可交联粘合剂组合物还包含至少一种增粘树脂(B)。

[0054] 所述树脂可为与甲硅烷基改性聚合物(A)相容的任何树脂。

[0055] 术语“相容的增粘树脂”理解为是指当其以50%/50%的比例(特别是按重量计)混合时获得基本均匀的混合物的增粘树脂。

[0056] 树脂(B)有利地选自:

- (i) 通过在Friedel-Crafts催化剂的存在下聚合萘烯烃和酚获得的树脂;

- (ii) 通过包括 α -甲基苯乙烯聚合的方法获得的树脂, 所述方法还可能包括与酚的反应;

- (iii) 天然来源的松香或改性松香 (例如从松脂提取的松香、从树根提取的木松香及其衍生物,其被氢化、二聚、聚合或用一元醇或多元醇例如甘油或季戊四醇酯化);
 - (iv) 通过获自石油馏分的具有大约5、9或10个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或(与芳族烃)共聚获得的树脂;
 - (v) 萜烯树脂 (其通常由萜烯烃,例如单萜 (或蒾烯) 在Friedel-Crafts催化剂存在下的聚合来获得);
 - (vi) 基于天然萜烯的共聚物 (例如苯乙烯/萜烯、 α -甲基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯);或者
 - (vii) 在100°C下粘度小于100Pa.s的丙烯酸树脂;
- 以及这些树脂的混合物。

[0057] 此类树脂是市售可得的,并且,在上文定义的类型(i)、(ii)、(iii)和(iv)的那些中,可提及以下产品:

- 类型(i)的树脂:可获自DRT的Dertophene[®]1510,具有大约870Da的数均分子量(Mn);可获自同一公司的Dertophene[®]H150,具有等于大约630Da的数均分子量(Mn);可获自Arizona Chemical的Sylvarez[®]TP 95,具有大约1200Da的数均分子量(Mn);
- 类型(ii)的树脂:Clearack[®]W100,可获自Cray Valley,其在没有酚的作用下通过 α -甲基苯乙烯的聚合获得,数均分子量(Mn)为900Da;Sylvarez[®]510,其也可获自Arizona Chemical,数均分子量(Mn)为大约1740Da,其生产方法还包括酚的加成;
- 类型(iii)的树脂:Sylvalite[®]RE 100,其是可获自Arizona Chemical的松香与季戊四醇的酯,并具有大约1700Da的数均分子量(Mn);
- 类型(iv)的树脂:Picco[®]AR100,可获自Eastman,且数均分子量(Mn)为大约550g/mol。

[0058] 根据优选的变体,选自类型(i)或(iv)的那些的树脂用作树脂(B)。

[0059] 热解二氧化硅(C):

热解二氧化硅(也称为“气相二氧化硅”)以非常微细的二氧化硅颗粒(纳米级)形式提供,具有非常低的表观密度和非常高的比表面积。热解二氧化硅可通过在氢和氧的存在下热解硅化合物例如四氯化硅(本身由硅和氯制备)而获得。

[0060] 由于在其构成颗粒的表面上存在硅烷醇(Si-OH)基团,热解二氧化硅初始是亲水的。可通过这些硅烷醇基团与各种反应物——通常为硅酮油,例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)——的反应使其疏水。

[0061] 优选地,热解二氧化硅(C)是疏水性热解二氧化硅。

[0062] 根据一种实施方案,通过用聚二甲基硅氧烷处理热解二氧化硅来获得疏水性热解二氧化硅(C)。

[0063] 根据一种实施方案,热解二氧化硅(C)具有至少10m²/g、优选在50至400m²/g、仍更优选80至290m²/g范围内的BET比表面积。BET比表面积以本领域技术人员公知的方式,例如根据2010年9月的标准ISO 9277通过基于Brunauer、Emmett和Teller(BET)方法测定吸附等温线来测量。

[0064] 根据另一实施方案,热解二氧化硅(C)通过压实处理获得,例如由辊式压实机或由

专利EP 0 280 851中描述的方法获得。表观密度通过根据1983年8月的标准ISO 787/11测量的振实表观密度的测量来量化,其通常在50至200g/l范围内。

[0065] 此类热解二氧化硅,特别是疏水性热解二氧化硅,是市售可得的,例如来自Evonik的Aerosil®系列的产品。

[0066] 作为疏水性热解二氧化硅(C)的实例,特别可提及Aerosil®R202,其BET比表面积为 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$,振实表观密度为大约60g/l,并且其通过用聚二甲基硅氧烷处理而具有疏水性。Aerosil®R202的构成颗粒具有大约16nm的尺寸。

[0067] 交联催化剂(D):

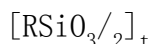
可用于根据本发明的组合物的交联催化剂(D)可为本领域技术人员已知用于硅烷醇缩合的任何催化剂。作为此类催化剂的实例,可提及有机钛衍生物,例如乙酰丙酮钛(以名称Tyzor®AA75市售可得自DuPont),有机铝衍生物,例如铝螯合物(以名称K-KAT®5218市售可得自King Industries),或胺,例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯或DBU。

[0068] 倍半硅氧烷树脂(E):

除了成分(A)、(B)、(C)和(D)外,根据本发明的可交联粘合剂组合物还可任选包含倍半硅氧烷树脂(E)。

[0069] 根据本发明的优选变体,根据本发明的可交联粘合剂组合物包含至少一种此类倍半硅氧烷树脂。

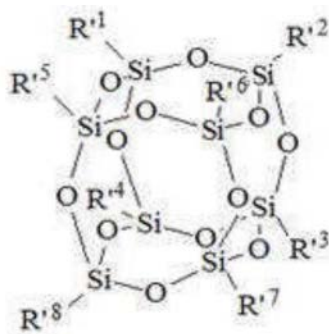
[0070] 倍半硅氧烷树脂是可采用多面体结构或聚合物结构的有机硅化合物,具有Si-O-Si键。它们通常具有以下通式:



其中R,其性质可以相同或不同,代表有机基团,且t是可在6至12范围内的整数,t优选等于6、8、10或12。

[0071] 根据一种实施方案,倍半硅氧烷(E)具有多面体结构(或POSS——“多面体低聚倍半硅氧烷”)。

[0072] 优选地,倍半硅氧烷(E)对应于以下通式(V):



(V)

其中R'1至R'8中的每一个彼此独立地代表选自以下的基团:

-氢原子,

-选自直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、包含1至30个碳原子的直链或支链烷基、包含2至30个碳原子的烯基、包含6至30个碳原子的芳族基团、包含3至30个碳原子的烯丙基、包含3至30个碳原子的环状脂族基团和包含1至30个碳原子的酰基的基团,和

--OSiR'⁹R'¹⁰基团,其中R'⁹和R'¹⁰彼此独立地各自代表氢原子或选自直链或支链C₁-C₄烷基、直链或支链C₁-C₄烷氧基、C₂-C₄烯基、苯基、C₃-C₆烯丙基、环状C₃-C₈脂族基团和C₁-C₄酰基的基团;

条件是:

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是C₁-C₄烷氧基;和

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是苯基。

[0073] 特别地,倍半硅氧烷(E)是二甲基甲氧基苯基硅氧烷(CAS号=68957-04-0)。

[0074] 倍半硅氧烷是已知化合物,其特别描述在专利申请W0 2008/107331中。一些也是市售可得的,例如以下列名称出售的来自Dow的产品:DowCorning[®]3074和DowCorning[®]3037(CAS号=68957-04-0)。

[0075] 其它添加剂:

根据本发明的可交联粘合剂组合物还可包含一种或更多种添加剂,其选自吸湿剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、染料、助粘剂、UV稳定剂、阻燃添加剂以及填料,例如碳酸盐基填料,例如碳酸钙类型的填料。

[0076] 吸湿剂(或干燥剂)例如可选自分子量小于500g/mol的非聚合的可水解烷氧基硅烷衍生物,优选选自三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷衍生物。此类试剂通常可延长组合物在其使用前的储存与运输过程中的储存寿命。例如可提及 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如可按商品名Silquest[®]A-174获自Momentive)、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷(例如可按名称Geniosil[®]XL33获自Wacker)、乙烯基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷。

[0077] 当其存在时,相对于根据本发明的组合物的总重量,吸湿剂可占例如0.1重量%至3重量%或1重量%至2重量%。

[0078] 根据本发明的组合物还可包含增塑剂。

[0079] 作为可使用的增塑剂的实例,可使用通常用于粘合剂领域的任何增塑剂,例如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、三羟甲基丙烷酯、三羟甲基乙烷酯、三羟甲基甲烷酯、甘油酯、季戊四醇酯、环烷矿物油、己二酸酯、环己烷二甲酸酯、液体石蜡、天然油(任选环氧化)、聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯及其混合物。

[0080] 在邻苯二甲酸酯中,可提及例如邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、邻苯二甲酸二苄酯或邻苯二甲酸丁基苄酯。

[0081] 在苯甲酸酯中,可提及例如:新戊二醇二苯甲酸酯(例如可按名称Uniplex[®]512获自Lanxess)、一缩二丙二醇二苯甲酸酯(例如可按名称Benzoflex[®]9-88SG获自Eastman)、一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可按名称K-Flex[®]850S获自Kalama Chemical)、或者一缩二乙二醇二苯甲酸酯、一缩二丙二醇二苯甲酸酯和二缩三乙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可按名称Benzoflex[®]2088获自Eastman)。

[0082] 在季戊四醇酯中,可提及例如季戊四醇四戊酸酯(例如可按名称Pevalen[™]获自Perstorp)。

[0083] 在环己烷二甲酸酯中,可提及例如1,2-环己烷二甲酸二异壬酯(例如可按名称

Hexamol1 Dinch® 获自BASF) 和1,4-环己烷二甲酸1,4-双(2-乙基己基)酯(例如可按名称DEHCH获自Connect Chemicals)。

[0084] 相对于根据本发明的组合物的总重量,增塑剂在所述组合物中的总含量可在0重量%至30重量%、优选1重量%至30重量%、实际上甚至例如1重量%至15重量%范围内。

[0085] 根据本发明的组合物还可包含抗氧化剂(也用术语UV稳定剂来表示)。

[0086] 抗氧化剂是可经引入以便保护组合物免于与氧反应所引起的降解的化合物,所述氧易于通过热或光的作用形成。这些化合物可包括清除自由基的主抗氧化剂。主抗氧化剂可单独使用或与其它辅抗氧化剂或UV稳定剂组合使用。

[0087] 可提及例如由BASF出售的 Irganox® 1010、Irganox® B561、Irganox® 245、Irganox® 1076或 Irgafos® 168。

[0088] 基于根据本发明的组合物的总重量计,通常使用在0.1重量%至3重量%、优选1重量%至3重量%范围内的抗氧化剂的量。

[0089] 根据一种实施方案,根据本发明的可交联粘合剂组合物包含:

-3重量%至90重量%、优选5重量%至80重量%、优选10重量%至70重量%、特别为20重量%至60重量%、有利地为36重量%至56重量%的至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);

-8重量%至80重量%、特别为15重量%至80重量%、优选20重量%至70重量%、优选25重量%至70重量%、尤其为30重量%至60重量%、有利地为40重量%至60重量%的至少一种增粘树脂(B);

-1重量%至10重量%、优选2重量%至8重量%、有利地为2重量%至6重量%的热解二氧化硅(C);和

-0.01重量%至10重量%、优选0.01重量%至5重量%、优选0.05重量%至4重量%、有利地为0.1重量%至3重量%、特别为0.5重量%至2重量%的交联催化剂(D);

这些重量百分比基于所述组合物的总重量来表示。

[0090] 根据本发明的优选替代形式,当可交联粘合剂组合物附加地包含倍半硅氧烷树脂(E)时,基于所述组合物的总重量计,后者的量可从0.1重量%至20重量%、优选1重量%至20重量%、优选2重量%至15重量%、有利地3重量%至12重量%变动。

[0091] 根据本发明的可交联粘合剂组合物可通过包括以下步骤的方法来制备:

-在排除空气的情况下,优选在惰性气氛下,将聚合物(A)、增粘树脂(B)和在适当情况下的其它任选添加剂混合以形成部分(PA)的步骤;随后

-将交联催化剂(D)与倍半硅氧烷树脂(E)(当其存在时)混合以形成部分(PB)的步骤;随后

-在介于50℃和180℃之间、优选介于100℃和150℃之间的温度下在部分(PA)中混入热解二氧化硅(C),直到获得均匀混合物(PC)的步骤;和最终

-将(PC)与(PB)混合的步骤。

[0092] 可交联粘合剂组合物的用途:

本发明还涉及如上定义的可交联粘合剂组合物用于两个基底的半结构组装的用途。

[0093] 半结构组装是指两个基底的组装件,其中粘合封口能够承受2至8MPa范围内的剪切应力。

[0094] 相关基底种类繁多,并且特别选自:

- 金属(例如铝或钢)和复合材料,任选涂有涂料(例如在汽车领域中使用的那些);
- 纸板、纺织品、皮革、玻璃;
- 热塑性聚合物,例如:
 - 聚烯烃(例如聚乙烯或聚丙烯),其任选已接受初步表面处理,例如固定底漆、等离子体处理或电晕处理;
 - 丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS);
 - 苯乙烯-丙烯腈(SAN);
 - 聚氯乙烯(PVC);
 - 聚碳酸酯;
 - 聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA);或者
 - 聚酯。

[0095] 根据优选变体,可交联粘合剂组合物用于电子、建筑、运输工具制造的领域,优选用于汽车业、铁路业、航空航天业和造船业。由于其对可变气候条件的耐受性,其也可用于在室外组装两个基底。

[0096] 组装方法:

本发明还涉及组装两个基底的方法,其包括:

-通过加热到介于30℃和130℃之间的温度使如上定义的粘合剂组合物熔融的步骤(i),随后

-将所述组合物沉积在第一基底的表面上的步骤(ii),随后

-步骤(iii),其包括:

- 通过在15℃至200℃范围内的温度下加热使所述组合物交联的步骤(iii1);和
- 使所述表面与第二基底的表面接触的步骤(iii2)。

[0097] 第一基底和第二基底可以是不同的或具有相同的化学性质,并且如上所定义。

[0098] 熔融步骤(i)有利地在低于用于热熔粘合剂的温度范围(通常为150℃至210℃)的温度范围内进行。

[0099] 根据步骤(ii)的第一特别优选的实施方案,该组合物以珠粒形式沉积。此类珠粒的直径通常在0.1mm至2cm范围内。此类珠粒可通过经由连接的模头或者来自操作者所持料筒或者在组装线上机械施加的情况下来自储器的粘合剂的热挤出而获得。对该组合物的用途来说,此类应用在上述工业领域中特别有利。减少或甚至消除根据本发明的可交联粘合剂组合物的垂挂使得能够在相对于水平面倾斜的基底上以所述珠粒形式施加所述组合物,并在交联步骤(iii1)之后形成有利地具有均匀的厚度和均匀的机械性质的粘合封口。

[0100] 根据步骤(ii)的第二实施方案,该组合物以厚度介于0.1mm和2cm之间、优选介于1mm和10mm之间的层的形式沉积。此类层可通过喷涂、挤出(例如借助模具,例如缝隙式喷嘴)、或涂布(例如借助辊或刮刀)来获得。

[0101] 交联根据本发明的粘合剂组合物的步骤(iii1)通过在15℃至200℃范围内的温度下加热所述组合物来进行。

[0102] 根据该实施方案的第一变体,所述步骤(iii1)在15℃至45℃范围内、优选环境温度、特别介于18℃和25℃之间、特别是23℃的温度下,并且在环境湿度的存在下、特别是在20至60g水/m³空气、优选40至60g/m³的绝对湿度下进行。此类交联条件是特别有利的,因为它们使得可能进行无需烘箱存在的工业交联过程。它们还使得可能从热敏基底例如聚乙烯、聚丙烯、泡沫或纺织品中选择第二基底。

[0103] 根据该实施方案的第二变体,所述步骤(iii1)在90℃至160℃、更优选120℃至140℃范围内的温度下,并在10至200g水/m³气体(特别是空气)、优选20至60g/m³、甚至更优选40至50g/m³范围内的绝对湿度的存在下进行。此类交联条件例如借助放置在自动装配线上的炉(或室)获得。

[0104] 该交联步骤(iii1)特别具有在粘合剂组合物的具有可水解烷氧基硅烷端基的聚合物链之间并在大气湿气的作用下产生硅氧烷型键(这导致形成三维聚合物网络)的效果。

[0105] 在根据本发明的组装方法中,步骤(i)、(ii)和(iii)依次进行。

[0106] 关于步骤(iii)中包含的步骤(iii1)和(iii2),它们可按任何顺序进行,甚至可同时进行。

[0107] 由此,根据步骤(iii)的第一实施方案,进行交联该组合物的步骤(iii1)直到反应完成。随后接着是接触(或“粘附”)第二基底的步骤(iii2)。在第二基底选自热敏基底(例如上述那些)的情况下,这种实施方案是特别有利的。

[0108] 根据步骤(iii)的第二实施方案,粘附步骤(iii2)与交联步骤(iii1)同时进行,即使交联反应尚未完成。在这种情况下,所述交联反应在粘附第二基底后继续并完成。

[0109] 根据步骤(iii)的第三实施方案,首先进行粘附第二基底的步骤(iii2),随后接着是交联由此接触的基底的两个表面之间所含粘合剂组合物的步骤(iii1)。

[0110] 根据步骤(iii)的第四实施方案,交联组合物的步骤(iii1)部分在接触(或“粘附”)第二基底的步骤(iii2)之前进行。在这种情况下,所述交联反应(iii1)在粘附第二基底后继续并完成。

[0111] 最后,本发明涉及组装方法,其包括通过交联状态下的如上定义的粘合剂组合物粘结的至少两个基底。

[0112] 现在将在下列应用实施例中描述本发明,这些实施例仅通过例示方式给出,并且不应被解释为限制其范围。

[0113] 实施例A(根据W0 2020/128200的比较例):

基于 **Geniosil**[®] STP-E30的可热交联粘合剂组合物

A1. 制备组合物:

通过首先将增粘树脂 **Picco**[®] AR100引入到真空下的玻璃反应器中并加热至大约160℃来制备表1中的组合物。随后,一旦树脂完全熔融,则加入 **Geniosil**[®] STP-E30。

[0114] 将混合物在真空下搅拌15分钟,随后冷却至70℃。随后引入催化剂(**K-KAT**[®] 5218)和倍半硅氧烷Dow **Corning**[®] 3074。将混合物保持在真空下并再搅拌10分钟。

[0115] A2. 测量垂挂:

在120℃的温度下,借助手持枪将由此制备的组合物以直径为5mm的珠粒形式沉积在基于卡片的基底上。

[0116] 在140℃的温度下和在50g/m³的绝对湿度的存在下,使该珠粒在垂直位置交联1分钟。

[0117] 随后测量该珠粒在其初始位置与其最远的最终位置之间垂挂的距离。

[0118] 在表1中给出了获得的结果。

[0119] A3. 测量环境温度下的交联时间:

在120℃下施加A1中制备的组合物以便填充对应于由标准NF T46-002定义的H2型试样的模具,其厚度为4mm,并且其中心部分在25mm的长度上具有4×2mm的矩形截面。

[0120] 将所述模具放置在环境温度(大约23℃)下,并观察组合物的行为。

[0121] 在表1中给出了完全交联所需的时间。

[0122] A4. 通过拉伸试验测量粘合封口的断裂应力和断裂伸长率:

测量原理在于在拉伸试验装置中拉伸如上定义的由交联的粘合剂组合物组成的H2型试样,该装置的活动钳口以等于100mm/min的恒定速率移动,并在试样断裂时刻记录施加的应力(以MPa计)以及试样的伸长率(以%计)。

[0123] 在表1中给出了获得的测量结果。

[0124] A5. 使用剪切试验测量聚丙烯(PP)载体上的粘合封口的断裂应力:

使用两个100mm长、25mm宽和2.5mm厚的平行六面体PP试样。

[0125] 包装在料筒中的粘合剂组合物在120℃下以直径为大约5mm的珠粒的形式施加,其沉积在位于25mm宽和12.5mm长的第一试样末端处的覆盖区域上。

[0126] 然后将第二试样的一端压在所述区域上,使得两个试样彼此重叠,它们的两个自由末端相对于重叠区域对称放置,并且,使用楔形系统并借助刮刀除去过量的粘合剂,挤压重叠区域中的珠粒获得的粘合剂层为800μm厚。

[0127] 令粘合剂组合物在标准条件下(23℃和在10g水/m³的绝对湿度的存在下)在由此获得的组装件中交联24小时。

[0128] 随后使用以10mm/min的速率运行的通用测试机对组装件施以剪切试验,直到两个试样分离且组装件失效。

[0129] 重复该试验3次,并在表1中报道了对应于组装件失效的剪切应力的平均值。

[0130] A6. 粘合封口的耐温性试验:

A6.1: 预先制备涂有交联组合物的PET载体层,每单位面积的重量等于60g/m²:

使用厚度为50μm和尺寸为20cm×40cm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)矩形片材作为载体层。

[0131] 将在第A1点获得的组合物预热到接近100℃的温度并引入料筒,从其中挤出珠粒,该珠粒沉积在平行于其宽度的片材边缘附近。

[0132] 然后将包含在该珠粒中的组合物铺展在片材的整个表面上,以获得厚度基本恒定的均匀层。使用膜涂布器(也称为膜涂施器)来进行此操作,并将其从片材的一个边缘移动到相对的边缘。由此沉积了一层对应于60g/m²的每单位面积重量的组合物,其代表大约60μm左右的厚度。

[0133] 随后将由涂布的PET片材放置在120℃和潮湿气氛(50g/m³绝对湿度)下的烘箱中5分钟以使组合物交联,随后层压到由呈矩形且尺寸相同的硅酮膜片材组成的不粘性保护层(或“防粘衬里”)上。

[0134] 对获得的三层施以下述试验。

[0135] A6.2: 粘合封口在125℃下的静态剪切强度时间:

使用测定所述粘合封口在125℃下抗静态剪切的的时间的试验来评价由交联的粘合剂组合物组成的粘合封口的耐热性。对于该试验,参考FINAT No.8方法。原理如下:

从前面获得的三层中切出呈矩形条带(25mm×75mm)形式的试样并在环境温度(23℃,50%湿度)下储存24小时。

[0136] 在除去全部保护性不粘层后,将位于粘合剂条带末端的边长为25mm的正方形部分附着到玻璃板上。

[0137] 借助合适的载体,将由此获得的测试板以基本垂直的位置引入125℃的烘箱,长度为50mm的条带的非粘接部分位于板下方。在热平衡后,将条带保持自由的部分连接到1kg砝码上,整个装置在试验过程中始终保持在125℃的烘箱中。

[0138] 在该砝码的作用下,将条带附着到板上的粘合封口被施以剪切应力。为了更有效地监控该应力,事实上将测试板放置成相对于垂直方向形成2°的角度。

[0139] 记录在该应力作用下粘合封口失效后该条带与板分离结束的时间。

[0140] 结果以小时表示,显示在表1中。

[0141] 实施例B和C: 基于 Geniosil® STP-E30的比较粘合剂组合物

重复如第A1点中所示的实施例A的组合物的制备,不同之处在于:

-对实施例B:不引入倍半硅氧烷,

-对实施例C:不引入倍半硅氧烷,并且在添加催化剂和随后搅拌10分钟之后,引入 Aerosil® R202,并再次进行搅拌大约10分钟。

[0142] 重复如第A2、A3、A4、A5和A6点中所示的垂挂、环境温度下的交联时间以及拉伸试验和剪切试验的测量。获得表1中给出的结果。

[0143] 根据本发明的实施例1和实施例2: 基于 Geniosil® STP-E30的在环境温度下可交联的粘合剂组合物重复如第A1点中所示的实施例A的组合物的制备,不同之处在于,在添加催化剂和倍半硅氧烷并随后搅拌10分钟之后,引入 Aerosil® R202并再次进行搅拌大约10分钟。

[0144] 重复如第A2、A3、A4和A5点中所示的垂挂、环境温度下的交联时间以及拉伸试验和剪切试验的测量。获得表1中给出的结果。

[0145] 观察到:

-与实施例B相比,实施例1和2的组合物的垂挂大大减少。此外,消除了实施例2的组合物的垂挂,表明与倍半硅氧烷树脂(E)(实施例A)或热解二氧化硅(C)(实施例C)的效果相比,倍半硅氧烷树脂(E)与热解二氧化硅(C)的组合具有优异的效果;

-对于实施例2:与实施例B相比,环境温度下的交联时间显著减少(至小于1/2);

-对于实施例2:与实施例B相比,粘合封口上的拉伸断裂应力显著提高。但是,单独添加倍半硅氧烷树脂(E)或热解二氧化硅(C)导致断裂应力降低(实施例A和C)。对添加倍半硅氧烷树脂(E)和热解二氧化硅(C)的组合所观察到的拉伸断裂应力的增加由此是完全预料不到的,并且证明了这些成分之间的协同作用;

-不同于实施例A和B,使用剪切断裂应力评估的实施例1和2的粘合封口在PP基底的组装件中的内聚力具有半结构粘合剂代表性的数量级。作为参考,对由Bostik SA作为半

结构粘合剂以名称HM4229出售的聚酰胺热熔粘合剂所确定的相应值为6MPa。应当注意,与实施例B相比,添加倍半硅氧烷树脂(E)而没有热解二氧化硅(C)(实施例A)对断裂应力没有影响。因此将预期添加倍半硅氧烷树脂(E)和热解二氧化硅(C)的组合将导致与包含热解二氧化硅(C)而没有倍半硅氧烷树脂(E)的组合物(实施例C)相同的断裂应力。但是,断裂应力进一步提高,证明了这些成分之间的协同作用。

[0146] 还重复如第A6.1点所示的自粘性PET载体层的制备,不同之处在于将涂布的PET片材在环境温度和湿度条件(大约23℃和10g/m³绝对湿度)下放置7小时以便交联,之后层压在保护性不粘层上。随后对获得的三层施以在第A6.2点中描述的试验,这产生表1中给出的结果。

[0147] 结果显示,添加倍半硅氧烷树脂(E)(实施例A)导致在125℃下的剪切强度的改善(与实施例B相比),而添加热解二氧化硅(C)(实施例C)对在125℃下的剪切强度几乎没有影响。另一方面,观察实施例1和2的粘合封口在125℃下的剪切强度值,其表明远优于实施例A、B和C的温度内聚力的温度内聚力。由此,添加倍半硅氧烷树脂(E)和热解二氧化硅(C)的组合使得能够在这些成分协同作用的情况下令人惊讶地改善125℃下的剪切强度。此外,此类内聚力可有利地在环境温度和湿度下获得,而无需如实施例A、B和C那样使用烘箱(或炉)。

[0148] 表1

成分		含量(%重量/重量)				
		实施例 A	实施例 B	实施例 C	实施例 1	实施例 2
(A)	Geniosil® STP-E30	42.4	44.7	42.4	40.84	40.19
(B)	Picco® AR100	51.6	54.3	51.6	49.71	48.94
(C)	Aerosil® R202	-	-	5	3.5	5.0
(D)	K-KAT® 5218	1	1	1	0.98	0.98
(E)	Dow Corning® 3074	5	-	-	4.97	4.89
垂挂(cm)		5	15	1	1	0
环境温度下的交联时间(小时)		24	18	5.67	ND	7
粘合封口的拉伸试验:						
-断裂应力(MPa)		0.16	0.28	0.11	ND	0.39
-断裂伸长率(%)		326	ND	ND	ND	300
粘合封口的剪切试验:						
-断裂应力(MPa)		*	*	3	4	5
125℃下粘合封口的剪切强度时间(小时)		24	16	15.5	70	40

ND=未确定

*: 低于力传感器的灵敏度阈值