



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597154 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号	201080048708. 4	<i>C09J 171/02</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2010. 09. 22	<i>C09J 175/04</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>C09J 11/04</i> (2006. 01)
	102009046190. 6 2009. 10. 30 DE	<i>C08J 5/12</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C08G 18/10</i> (2006. 01)
	2012. 04. 27	<i>C08G 18/12</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>C08G 18/62</i> (2006. 01)
	PCT/EP2010/063960 2010. 09. 22	<i>C08G 18/71</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据		<i>C08G 65/336</i> (2006. 01)
	W02011/051056 DE 2011. 05. 05	
(71) 申请人	汉高股份有限及两合公司	
地址	德国杜塞尔多夫	
(72) 发明人	L · 灿德尔 P · 根特舍韦	
	H · G · 金策尔曼 S · 施特伦普夫	
	N · 迪特格斯 J · 克莱因	
(74) 专利代理机构	永新专利商标代理有限公司	
	72002	
代理人	于辉	
(51) Int. Cl.		
	<i>C09J 201/10</i> (2006. 01)	
	<i>C09J 133/12</i> (2006. 01)	

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

硅烷交联的层压粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及单组分湿固化的粘合剂,其包含:至少一种含有至少一个可水解的硅烷基的聚氧化烯和/或聚(甲基)丙烯酸酯预聚物、至少一种填料,以及辅助材料和添加剂,其中所述预聚物的分子量为 4,000-40,000g/mol,并且所述粘合剂的粘度为 200-10,000mPas。

1. 单组分湿固化的层压粘合剂,其包含:

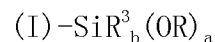
a) 至少一种含有至少一个可水解的硅烷基的聚氧化烯和 / 或聚(甲基)丙烯酸酯预聚物,

b) 至少一种填料或颜料,

c) 辅助物质和添加剂,

其中所述预聚物的分子量为 4000-40000g/mol, 并且所述粘合剂的粘度为 2000-100000mPas。

2. 权利要求 1 的单组分粘合剂,其中所述粘合剂包含式 (I) 的硅烷基:



其中 $R = C(O)R^1$ 或 OR^2 , 并且 R^1 和 $R^2 = C_1-C_{10}$ 烷基,

$R^3 = C_1-C_6$ 烷基, 并且

$a = 1, 2, 3$, 并且 $b = 0, 1, 2$,

优选平均含有 1, 5-3 个硅烷基, 特别是 2 个末端硅烷基。

3. 权利要求 1 或 2 的单组分粘合剂,其中所述预聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 为 $D < 3$ 。

4. 权利要求 1-3 之一的单组分粘合剂,其中所述粘合剂不含重金属催化剂。

5. 权利要求 1-4 之一的单组分粘合剂,其中以聚醚多元醇或聚(甲基)丙烯酸酯多元醇为原料,通过使 OH 基团与过量的二异氰酸酯反应,任选地除去过量的单体二异氰酸酯,使所述反应产物与含有可水解的硅烷基和与 NCO 基团反应的基团的化合物反应而制得所述预聚物;或者通过使聚醚多元醇或聚(甲基)丙烯酸酯多元醇与含有反应性硅烷基的异氰酸基硅烷反应而制得所述预聚物;或者以含有不饱和基团的聚醚或聚(甲基)丙烯酸酯为原料,通过类似聚合的反应,其中反应性硅烷基在其末端进行反应,而合成所述预聚物,在每种情况中都包含式 (I) 的反应性硅烷基。

6. 权利要求 5 的单组分粘合剂,其中氨基硅烷或羟基硅烷,特别是含有仲胺基的硅烷,用作含有反应性基团的化合物。

7. 权利要求 5 或 6 的单组分粘合剂,其中含有不同的反应性 NCO 基团的异氰酸酯,特别是芳香族异氰酸酯,优选非线性的异氰酸酯,用作二异氰酸酯。

8. 权利要求 1 的单组分粘合剂,其中高度分散的 SiO_2 , 特别是表面积 (BET) 小于 $100m^2/g$ 的 SiO_2 , 用作填料。

9. 权利要求 1-8 之一的粘合剂用于粘接柔性基材的用途,所述基材具有金属、纸、硬纸板、塑料的表面和 / 或涂布或印刷的表面。

10. 权利要求 9 的粘合剂的用途,用作制备多层膜的层压粘合剂。

硅烷交联的层压粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及单组分粘合剂,其基于硅烷官能化的预聚物并可以以可流动的方式应用。它们预期是透明的,并且能够固化而不产生气泡。本发明还涉及多层膜,其包含基于所述硅烷官能化的预聚物的交联粘合剂作为层压粘合剂(laminating adhesive)层。

背景技术

[0002] 湿固化的弹性粘合剂和密封剂在工业上应用于许多领域。在此情形下,期望这些粘合剂能够应用在不同的基材上而不必利用底漆或物理方法(例如电晕处理或等离子处理)进行预处理。此类基于反应性聚氨酯预聚物的粘合剂和密封剂是已知的。在生产过程中,它们通常仍然包含少量的单体异氰酸酯。但是,就健康而言,这令人不快。此外,基于PU的粘合剂,在受光照射时,通常显然不满足对颜色稳定性的要求。此外,由于异氰酸酯基,在高湿度下在粘合剂层中形成气泡。

[0003] 层压粘合剂用于粘接柔性基材,例如由塑料或金属、纸或纤维材料制成的膜。它们旨在对基材产生良好的粘附性;还需要该粘合剂能够涂布成薄层。确保快速粘合,由此能够无需长时间等待,尽可能地立即进一步加工。因此,即使在交联之前,粘合剂的内聚性要高。

[0004] 包含聚合物骨架的基于不同组成的聚合物的粘合剂组合物是已知的,其还包含可与湿气交联的硅烷基。例如,US4,222,925 描述了密封化合物,其包含聚氨酯预聚物的混合物,所述聚氨酯预聚物在链上含有烷氧基硅烷基和少量的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。未描述用于粘合柔性薄膜。

[0005] DE10237271 描述了聚合物化合物,其包含末端为烷氧基硅烷的聚合物。还可包含酸、碱、有机金属化合物或有机胺化合物作为催化剂。在聚合物混合物中还可包含增塑剂或填料。聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚或聚氨酯等被列举为聚合物,没有进一步描述。

[0006] EP1303569 描述了聚合物,其在聚合物骨架上具有至少 2 个 SiOR 基团。聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚、聚氨酯及其它类型被列举为聚合物结构,未就它们的参数对它们进行描述。粘结剂可用于粘合剂、涂料或泡沫前体。没有更详细地描述粘合剂。

[0007] DE102006059473 也是已知的。该文献描述了单组分粘合剂和密封剂化合物,其由硅烷官能的聚氧化烯预聚物和硅烷官能的聚烯烃组成。向此化合物添加各种添加剂,例如非极性的增塑剂和已知的增粘树脂。

[0008] 现有技术已知的层压粘合剂的缺点是,它们的力学性质常常不足。未出现粘接的快速形成(builddup)。此外,它们应具有低粘度,从而它们可以以薄层厚度被涂布。通常不呈现良好的弹性,特别是当获得高交联密度的密封剂时。当以聚氨酯为基础制备此类粘合剂时,可快速交联,但是,由于需要快速反应的 NCO 基团,在粘合剂膜中较大程度地出现气泡。此类粘合剂通常还不是透明和无色的。

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供粘合剂,当使用时,其易于在升温下施加,完美地粘接柔性薄膜。在粘接时,在粘合剂层中不出现气泡;在暴露于光和大气影响时,所述层还应长期不变色。所述粘合剂层可快速且内聚性地连接至基材。本发明的另一目的是这些粘

合剂可在没有底漆的情况下被施加于各种基材上,并且对基材产生良好的粘附性。

发明内容

[0010] 所述目的通过提供单组分湿固化的层压粘合剂实现,其包含至少一种含有至少一个可水解的硅烷基的聚氧化烯和 / 或聚(甲基)丙烯酸酯预聚物、至少一种填料、辅助物质和 / 或添加剂,所述预聚物的分子量为 4000-40,000g/mol,所述粘合剂的粘度为 2000-100,000mPas。

[0011] 本发明的单组分粘合剂可包含含有至少一个可水解的硅烷基的聚氧化烯预聚物。这些预聚物在原理上可以是线性或枝化的,还可包含多个硅烷基。但是,优选地,相对于聚合物链,所述硅烷基位于末端。此类基于聚醚的含硅烷的预聚物可以以各种方法进行制备。

[0012] 所述聚合物骨架结构以聚氧化烯链为基础。在链端,所述链可具有而后通过进一步反应被转化成硅烷基的官能团。例如,聚醚多元醇适合用作起始聚合物。

[0013] 例如,聚氧化烯多元醇用作多元醇,用于本发明的含有硅烷基的预聚物。这些可以是已知的基于聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或聚 THF 的聚醚多元醇;还可使用具有不同模数(modules)的混合物。特别适合的是基于聚丙二醇的双官能或三官能的聚醚多元醇。此类多元醇是本领域技术人员已知的。根据本发明,也可使用分子量不同的若干聚醚多元醇的混合物。此类多元醇可单独地或者以混合物形式被硅烷基官能化。例如,在醚合成中,使羟基官能化的聚醚与不饱和的氯化物如烯丙基氯反应产生具有末端烯键式双键的聚醚,继而使其与包含可水解的基团的氢硅烷化合物例如 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$, 在例如第八族过渡金属化合物的催化作用下,在氢化硅烷化反应中反应,产生末端为硅烷的聚醚。

[0014] 在另一种方法中,使含烯键式不饱和基团的聚醚与巯基硅烷如 3- 巯基丙基三烷氧基硅烷反应。

[0015] 在又一种方法中,首先,使含 OH 的聚醚与过量的二异氰酸酯或聚异氰酸酯反应,其而后与氨基官能的、羟基官能的或巯基官能的硅烷反应产生末端为硅烷的预聚物。已知的脂肪族或芳香族二异氰酸酯适合用作异氰酸酯,例如 1,6- 二异氰酸酯基己烷(HDI)、1- 异氰酸基-3,3,5- 三甲基-5- 异氰酸基甲基环己烷(IPDI)、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、2,4- 甲苯二异氰酸酯或 2,6- 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯或者 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),以及其异构体混合物。选择数量从而获得 NCO 封端的预聚物。这些反应产物而后进一步与硅烷反应,所述硅烷包含可水解的基团和与 NCO 基团反应的基团。

[0016] 还可以使具有异氰酸酯基官能的硅烷与羟基官能的聚醚反应。本领域技术人员知道如何选择硅烷、方法及反应条件。

[0017] 若使羟基官能的聚醚反应来产生硅烷封端的预聚物,优选的实施方案使用通过 DMC 催化制得的聚醚多元醇。这样做的显著之处在于分子量分布窄;此外,仅存在少量的非双官能的化合物。

[0018] 本发明的层压粘合剂的另一个实施方案使用基于聚丙烯酸酯的预聚物,其还可在该聚合物链上包含至少一个可水解的硅烷基。对于本发明,"聚丙烯酸酯聚合物"还应理解为甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物。还可使用聚醚和聚丙烯酸酯的混合嵌段共聚物。

[0019] 根据本发明,适合的聚(甲基)丙烯酸酯是在醇残基中含有 1-12 个碳原子的一种

或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合产物。还可任选地包含少量的(甲基)丙烯酸或其它可共聚的单体,例如苯乙烯、乙烯基酯、丙烯酰胺。特别适合的是 C_1-C_8 (甲基)丙烯酸酯。此类聚合物是本领域技术人员已知的,并且可以以各种方法制得。它们还可以以各种化学组成商业获得。

[0020] 根据本发明,适合的丙烯酸酯共聚物可包含至少 2 个,优选 2-5 个可水解的硅烷基。这些硅烷基是上述含有可水解的基团的硅烷基。在此情况中,特别优选含有 C_1-C_4 烷氧基的二烷氧基硅烷基或三烷氧基硅烷基。

[0021] 利用各种制备方法,所述硅烷基可被连接至基本的聚合物结构。例如,可在包含不饱和基团和可水解基团的硅烷中进行聚合。在此情况中,所述硅烷基在统计学的意义上分布于整个聚合物链。

[0022] 实施另一种方法,制备含有不饱和基团的丙烯酸酯聚合物,然后使不饱和双键与硅烷反应。在此情况中,还可获得此类不饱和基团,于是硅烷基在丙烯酸酯共聚物的末端。

[0023] 另一种方法包括,制备含 OH 基团的丙烯酸酯聚合物。然后这些聚合物可直接与异氰酸基硅烷反应;或者它们与过量的二异氰酸酯反应,而后未反应的异氰酸酯基与另外含有亲核基团的硅烷反应。

[0024] 本发明的另一个实施方案使用包含可水解硅烷基的丙烯酸酯嵌段共聚物。后者优选地位于外部的丙烯酸酯嵌段中。此类聚合物在例如 DE102008002016 中有述。含有一个或多个反应性硅烷基的聚(甲基)丙烯酸酯共聚物还可商业获得。

[0025] 在本发明的组物的一个优选的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯聚合物或聚醚聚合物的分子量(数均分子量 M_n ,通过 GPC 测定)等于 2000-75,000g/mol。更特别优选的分子量范围是 4000-50,000g/mol,非常特别优选不超过 40,000g/mol。因为这些分子量能够得出良好的可加工性,故特别有利。非常特别优选使用分子量分布 D (以 M_w/M_n 度量)小于 3,优选小于 2,特别是小于 1.5 的聚合物。

[0026] 还可使用分子量较高的聚合物。若由于例如分子量高或内部结合力强,本发明的组物的粘度高于期望值,可通过添加反应性稀释剂或增塑剂调整加工粘度,由此制得呈现期望的性质的组物。

[0027] 可单独地使用基于聚醚或聚(甲基)丙烯酸酯的含硅烷的聚合物,或者也可以不同的组成或分子量混合使用。在此情况中,还必须注意聚合物的相容性。相容性可受到聚合物本身的影响;例如,包含部分丙烯酸长链烷基酯作为单体组分的丙烯酸酯具有更显著的非极性。但是,硅烷反应性的聚醚特别优选作为粘结剂(binding agent)。

[0028] 所述反应性硅烷基可包含可水解的基团。此类基团的实例是 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-O-C(=O)R^1$ 、 $-OR^1$,其中 R^1 表示含有 1-20 个碳原子的烃基。根据一个优选的实施方案,它可符合通式(I)

[0029] (I) $-SiR_b^3(OR)_a$

[0030] 其中 $R = C(O)R^1$ 或 OR^2 ,并且 R^1 和 $R^2 = C_1-C_{10}$ 烷基,

[0031] $R^3 = C_1-C_6$ 烷基,并且

[0032] $a = 1, 2, 3$ 并且 $b = 0, 1, 2$ 。

[0033] C_1-C_4 醇残基或 C_2 和 C_3 羧酸残基特别优选作为 R 。这些基团可单独或混合地包含在硅原子上。这些可水解的基团的数量可等于 1-3,特别是 2 或 3。适合的是,例如,含有甲

氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基的三烷氧基硅烷基或二烷氧基硅烷基。此外,在硅原子上还可包含 0、1 或 2 个烷基,特别是甲基、乙基、丙基或丁基。

[0034] 反应性硅烷基共价连接在聚合物链上。它可以以例如通过亚烷基连接的方式存在,还可通过杂原子连接。这可通过例如氮原子、硫原子或氧原子连接。在硅烷基的邻近还可存在其它杂原子,可影响硅烷基的反应性。

[0035] 如上所述,在制备所述聚醚预聚物时,可通过各种方法插入硅烷基。在一个优选的实施方案中,使 OH- 官能的聚醚与过量的二异氰酸酯反应,产生末端 NCO 官能化的预聚物,而后使其与本身已知的硅烷化合物反应,所述化合物包含至少一个硅烷基以及可与异氰酸酯基反应的其它亲核性官能团。在此化合物中还可包含 2 或 3 个硅烷基。此反应性化合物的分子量应小于 1000g/mol,特别是小于 500g/mol。

[0036] 所述亲核基团,可位于例如,烷基的末端,或者在硅烷的 α -位。含亲核取代基的硅烷的实例是:3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基三甲氧基硅烷,或 N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,相应的乙氧基-或丙氧基-硅烷,以及类似的烷基二烷氧基硅烷,例如甲基-、乙基-、丁基二烷氧基硅烷。含 NCO 基团的硅烷的实例是:三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯、三甲氧基甲硅烷基戊基异氰酸酯、三甲氧基甲硅烷基丁基异氰酸酯,以及相应的乙氧基-或丙氧基-硅烷,或者类似的甲基二烷氧基-取代的硅烷。适合的还有含有混合的烷氧基的硅烷。

[0037] 另一个实施方案使用含有可水解基团的硅烷化合物,其还包含 NCO 基团。其实例是异氰酸基烷基三烷氧基硅烷或异氰酸基烷基二烷氧基硅烷;特别是可包含甲氧基、乙氧基或丙氧基。

[0038] 硅烷基的数量必须等于至少 1 个/聚合物链,但是,也可包含多达 10 个硅烷基。优选地,应包含平均约 1.5- 约 3 个硅烷基。在一个具体的实施方案中,相对于聚醚链,末端包含平均 2 个硅烷基。

[0039] 硅烷-反应性的聚氧化烯预聚物或聚(甲基)丙烯酸酯通常在室温(25°C)下粘度高。粘度可等于 1000 至 100,000mPas(通过 Brookfield, ENISO2555 测定)。本发明的包含相应数量硅烷基的适合的聚醚可商业获得,并且具有各种分子量或链结构。

[0040] 本发明的单组分层压粘合剂还必须还包含至少一种高度分散(finely-distributed)的颜料或填料。此类填料理解为表面积大的高度分散的填料或颜料。所谓的纳米填料特别适合。此类填料的实例是基于 Si、Ti、Zr、Ba、Ca、Mg 或 Fe 等的氧化物或氧化物/氢氧化物混合物。这些填料/颜料可特别地是无色的。根据本发明,有利的是,当这些颜料被分散于粘结剂中时是透明的。这可通过所选的粒度进行控制。表面积应作为例如 BET 表面积(按照 DIN 66131)进行测定。根据本发明,适合的高度分散的颜料或填料的表面积为每克 5-100m²,特别是每克 10-50m²。填料和/或颜料的数量可为 1 重量%-30 重量%,特别是 2 重量%-15 重量%。

[0041] 本发明的一个具体的实施方案使用硅酸。此类硅酸可直接使用,或者所述填料是经过表面处理的。硅酸是高度分散的。选择粒径以产生透明的涂层。通过填料,特别是硅酸的数量增强粘合剂层的内聚性。此类填料是本领域技术人员已知的,并且可商业获得。

[0042] 本发明的粘合剂还可包含辅助物质和添加剂。这些可以是,例如,增塑剂、稳定剂、抗氧化剂、填料、稀释剂或反应性稀释剂、干燥剂、粘合促进剂,以及 UV 稳定剂、催化剂、颜

料。

[0043] 适合的液体增塑剂是,例如,白油、环烷基矿物油、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯低聚物、氢化的聚异戊二烯和 / 或聚丁二烯低聚物、苯甲酸酯、苯二甲酸酯、己二酸酯、植物或动物油及其衍生物、石蜡烃油、聚丙二醇和聚丁二醇、液体聚酯、甘油酯,或者优选含有 8-36 个碳原子的脂肪酸。

[0044] 对于本发明,“稳定剂”应理解为抗氧化剂、UV 稳定剂或者水解稳定剂。其实例是商业中常见的立体受阻酚类和 / 或硫醚和 / 或取代的苯并三唑和 / 或 HALS(受阻胺光稳定剂)类胺。在本发明的情况中,优选使用含有甲硅烷基的 UV 稳定剂,其在交联或固化时反应变成最终产品。还可添加苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯、丙烯酸酯、立体受阻酚类、磷和 / 或硫。本发明的配制物可包含不超过约 3 重量%,优选不超过约 2 重量%的稳定剂。

[0045] 可催化硅烷类的可水解基团的水解分裂以及从 Si-OH 产生硅氧烷类的后续缩合(交联反应或促进粘合的功能)的所有已知的化合物可用作催化剂。其实例是:钛酸酯如钛酸四丁基酯或四乙酰丙酮酸钛;铋化合物如三(-2-乙基己酸)铋;羧酸锡(如二月桂酸二丁基锡(DBTL)、二乙酸二丁基锡或二(乙基己酸)二丁基锡;锡氧化物如二丁基氧化锡和二辛基氧化锡;有机铝化合物如三乙酰丙酮酸铝;螯合化合物如四乙酰丙酮酸锆;胺化合物或其与羧酸的盐,例如辛胺、环己基胺、苄胺、二丁基胺、单乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三亚乙基二胺、胍、吗啉、N-甲基吗啉和 1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一-7-烯(DBU);含有氨基的硅烷粘合促进剂。一个实施方案以不含金属催化剂的方式实施;另一个实施方案使用不含重金属(例如 Sn 或 Pb)的催化剂。优选若干催化剂的混合物,催化剂的量相对于总重量为 0.01 重量%-约 5 重量%,特别是 0.1 重量%-4 重量%,特别是 0.5 重量%-3 重量%。

[0046] 本发明的粘合剂还可包含粘合促进剂。这些可以是可与基材表面反应的反应性物质,或者使在基材上的粘附性增大的物质。

[0047] 有机官能的硅烷,例如,羟基官能的,(甲基)丙烯酰氧基官能的,巯基官能的,氨基官能的,或环氧基官能的硅烷优选用作粘合促进剂。这些可任选地被插入聚合物网状物中。巯基官能的硅烷的实例是 3-巯基丙基三甲氧基硅烷或 3-巯基丙基三甲氧基硅烷。(甲基)丙烯酰氧基官能的硅烷的实例是 3-丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷或 3-甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷。环氧基官能的硅烷的实例是 3-缩水甘油氧基甲基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基甲基三乙氧基硅烷或 2-缩水甘油氧基乙基三甲氧基硅烷。氨基官能的硅烷的实例是 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(DAMO)、N,N-二(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-N'-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷或它们的混合物。因此,适合的化合物还有,类似的乙氧基或丙氧基衍生物,以及烷基二烷氧基衍生物,或者用另一种烷基替代各自的丙基的衍生物。上述氨基硅烷的缩合物也可用作粘合促进剂组分。此类粘合促进剂是文献中已知的。

[0048] 上述粘合促进剂在所述粘结剂组合物中的用量优选为 0.1 重量%-10 重量%,优选 0.5 重量%-5 重量%,特别优选大于 1 重量%。

[0049] 适合用作粘合促进剂的还有增粘树脂,例如改性的或未经改性的树脂酸或酯、多元胺、聚氨基酰胺、酸酐和含酸酐的共聚物或者少量的聚环氧树脂。典型的增粘性树脂(增

粘剂)如树脂酸衍生物的使用浓度为 5 重量% -20 重量%;典型的粘合促进剂如多元胺、聚氨基酰胺或间苯二酚衍生物的用量为 0 重量% -10 重量%。

[0050] 可水解的硅烷化合物特别适合作干燥剂。其实例是:氨基甲酸酯基丙基三甲氧基硅烷、烷基三甲氧基硅烷、烷基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或异辛基三甲氧基硅烷。它们还使所述粘剂呈现较高的交联密度。在交联后,由此而得的产物具有较高的模量或较大的硬度。

[0051] 因此,可通过用量以受控的方式控制这些性质。

[0052] 本发明的粘剂的一个优选的实施方案可包含:

[0053] 30 重量% -95 重量%,优选 60 重量% -90 重量%的一种或多种聚氧化烯聚合物和/或聚(甲基)丙烯酸酯聚合物,其含有至少 2 个硅烷基,特别是 2-4 个硅烷基,

[0054] 0.1 重量% -10 重量%,特别是 0.5 重量% -5 重量%的至少一种另外的粘合促进剂,

[0055] 1 重量% -30 重量%,优选 2 重量% -15 重量%的填料,和

[0056] 0.01 重量% -25 重量%的辅助物质和添加剂,特别是催化剂、粘合促进剂;稳定剂和/或增塑剂。

[0057] 所述成分的总和应等于 100 重量%。

[0058] 本发明的粘剂可通过混合所述组分进行制备。在此情况中,有利地在升高的温度下进行混合,从而混合更易于流动的组合物。还可在挤压机中连续地制备所述组合物。加料和混合的顺序取决于各组分的粘度、稠度和量。固体可被均匀地分散或溶于液体组分中。应保证良好的混合,从而不会发生各组分的分离。为了确保良好的储存稳定性,可有利地干燥各组分。制备的模式在原理上是已知的;本领域技术人员可容易地根据原料的选择进行确定。

[0059] 本发明的单组分湿固化的层压粘剂在室温下可流动,但是表现出高粘度。根据本发明,有利的是,所述粘剂在 20-30°C 的温度下粘度为 2000-100,000mPas。通过预聚物的选择和填料的量控制粘度。

[0060] 可将本发明的粘剂加热至升高的温度,例如 30-60°C。由此降低粘度,可更容易地加工(例如泵送或涂布)。由于以薄层涂布本发明的粘剂,在涂布后,涂层薄层快速被冷却至较低的温度,因而再次表现出高粘度。

[0061] 为了涂布,还可通过添加少量的溶剂来降低粘度,但是,根据本发明,其中本发明的粘剂不含有有机或无机的溶剂的实施方案是有利的。因为不需要从涂布的粘剂层晾干溶剂,此使用模式可高速涂布和粘接。

[0062] 制备粘合层压品的方法在原理上是已知的。在此情况中,需要将本发明的单组分粘剂均匀地涂布成薄层。在原理上,可通过印刷、喷涂、刮涂或辊涂进行涂布,但是,若期望所述粘剂的粘度较高,则有利地选择辊涂法。

[0063] 根据一个通用的实施方案,在升高的温度下涂布所述粘剂。由此涂布薄层,例如 2-20 μm 。在不含溶剂的情况中,在涂布后,立即向第一基材粘合第二膜状基材。这可任选地通过升高压力实施。此外,还可利用本发明的粘剂紧邻相继地粘接多层。当使用含溶剂的粘剂时,在粘接前,必须蒸发挥发性组分。

[0064] 由于升高的粘度和高粘附性,在制备后,立即在基材之间形成良好的连接。即使在进一步加工步骤中,基材也以防滑的方式保持彼此的粘接,从而可立即进行进一步加工。在基材上或环境中存在的湿气下,发生最终的交联。

[0065] 优选的实施方案是具有上述形式的那些,其还具有其它特征,例如:

[0066] 单组分粘合剂,包含三烷氧基硅烷基或烷基二烷氧基硅烷基,特别是 C_1 、 C_2 、 C_3 至 C_4 烷醇,作为可水解的硅烷基;

[0067] 单组分粘合剂,包含催化剂、粘合促进剂、颜料和 / 或稳定剂作为辅助物质和添加剂;

[0068] 单组分粘合剂,该粘合剂不含溶剂和 / 或不含重金属催化剂;

[0069] 单组分粘合剂,该粘合剂不包含 NCO 基团;

[0070] 单组分粘合剂的组成包含:60 重量% -90 重量%的一种或多种具有至少 2 个硅烷基的预聚物、0.5 重量% -5 重量%的基于硅烷的粘合促进剂、2 重量% -15 重量%的填料,以及 0.01 重量% -25 重量%的催化剂、粘合促进剂和 / 或稳定剂,总和应等于 100%,

[0071] 本发明的单组分粘合剂作为可在高温下涂布的层压单组分粘合剂的用途。

[0072] 本发明的另一主题是本发明的粘合剂用于粘接柔性基材的用途。在此情况中,可使用已知的膜或幅形 (web-shaped) 的基材。这些可由例如金属箔、纸幅、塑料膜制成。后者可被压印 (imprint) 或涂布。这些膜可被层合在彼此之上;还可将它们施用在其它基材上,例如纸板、硬纸板或柔韧但原理上尺寸稳定的相似的基材。

[0073] 在此情况中,可加工基材的表面,然后粘合。通常清除粘附的疏松组分。还可任选地活化表面,或者将底漆涂布在基材上。

[0074] 但是,特别是在使用本发明的粘合剂的情况中,不需要使用底漆。

[0075] 还可将基材涂布或压印在表面上。压印的表面可被所述粘合剂涂布,或者它作为第二基材表面对着已涂布的表面粘接。根据本发明,有利的是,所述粘合剂无色且透明。对可能印刷的图像没有负面影响。

[0076] 根据本发明制得的膜基材可用于各种包装。这些可以是食品包装、医用包装,或其它膜包装。还可在制造包装品后对按照本发明粘接的基材进行灭菌。这可通过对基材辐射或者温度和湿气对基材的作用来实现。

[0077] 可以以薄层涂布本发明的粘合剂。它可实现快速的涂布方法,并且在粘接后获得良好的粘附性和内聚性。通过选择本发明的粘合剂,获得透明的粘合剂层,其在固化后也产生无色层。通过避免异氰酸酯或与水快速反应的其它反应性基团,还可确保不形成气泡(粘接的基材中的缺陷)。

实施例

[0078] 硅烷改性的预聚物 1

[0079] 将 328g (28mmol) 聚丙二醇 12000 (OH 值 = 9.6) 在 500ml 反应器中在 80℃ 在真空下干燥。在氮气氛下,在 80℃,加入 0.07g 辛酸铋 (III) (BorchiKat24),然后混合入 14g (67mmol) 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (% NCO = 19.9)。在 80℃ 搅拌 1 小时后,冷却所得的聚合物,向其加入 7.1g 乙烯基三甲氧基硅烷和 5.3g 的混合物 (70 重量%双 (1,2,2,6,6, - 五甲基 -4- 吡啶基) 癸二酸酯和 30 重量%甲基 -1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 吡啶基癸二

酸酯 (Tinuvin 765))。将产物以防潮的方式在氮气氛下储存在玻璃容器中,然后按照通用方法进一步加工成可固化的组合物。

[0080] 硅烷改性的预聚物 2

[0081] 将 326g (28mmol) 聚丙二醇 12000 (OH 值 = 9.7) 在 500ml 三颈烧瓶中在 80℃ 在真空下干燥。在氮气氛下,在 80℃,加入 0.07g 辛酸铋 (III) (BorchiKat 24),然后混合入 11.4g (68mmol) 异氰酸基甲基二甲氧基硅烷 (% NCO = 24.9)。在 80℃ 搅拌 1 小时后,冷却所得的聚合物,向其加入 7.0g 乙烯基三甲氧基硅烷和 5.3g 的混合物 (70 重量% 双 (1,2,2,6,6, - 五甲基 -4- 吡啶基) 癸二酸酯和 30 重量% 甲基 -1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 吡啶基癸二酸酯 (Tinuvin 765))。将产物以防潮的方式在氮气氛下储存在玻璃容器中,然后按照通用方法进一步加工成可固化的组合物。

[0082] 实施例 (以 % 表示量):

[0083]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
硅烷改性的预聚物 1	41.5	55.0	55.0	83.0	73.0
预聚物 2	41.5	28.0	28.0		
Mesamol					10.0
催化剂 (基于 Sn 的)			0.03	0.03	0.03
Aerosil 0X50	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
氨基硅烷 1	5.0	5.0		5.0	
氨基硅烷 2					5.0
三乙氧基乙烯基硅烷	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
粘度, mPas (25℃)	32,000	45,000	42,000	7000	5000

[0084] 氨基硅烷 1 : 氨基乙基 -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷

[0085] 氨基硅烷 2 : N-(2- 氨基乙基) -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷

[0086] Aerosil 0X50 : SiO_2 , 50m²/g 表面积

[0087] 将组分混合并脱气。于是, 粘合剂在没有湿气的情况下是储藏稳定的。

[0088] 对比试验 1 : UR6082 是 Henkel 公司的双组分聚氨酯粘合剂。

[0089] 对比试验 2 : 实施例 1, 没有填料。

[0090] 利用粘合剂粘接各种膜基材。基材在室温下固化, 按照每日的间隔测定断裂强度。

[0091]

基底	硬 化 剂	MR	载体幅	第二幅	涂 布 重 量 (g/m ²)	电 晕 预 处 理 载 体 幅	电 晕 预 处 理 第 二 幅	涂 布 装 置 的 温 度 (°C)	CA (1 天, 2 天, 3 天, 7 天, 10 天, 14 天)	CA 沸 腾后(7 天, 14 天)
对比试 验 1	UR 6082	100: 40	OPP	OPP	2.0	√	√	45	√	√
对比试 验 1	UR 6082	100: 40	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	45	√	√
实施例 1	--	--	OPP	OPP	2.0	√	√	33	√	√
实施例 1	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	33	√	√
实施例 2	--	--	OPP	OPP	2.0	√	√	40	√	√
实施例 2	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	40	√	√
实施例 3	--	--	OPP	OPP	2.0	√	√	33	√	√
实施例 3	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	33	√	√
实施例 4	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	33	√	√
实施例 5	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	√	x	33	√	√
对比试 验 2	--	--	OPP	OPP	2.0	√	√	33		√
对比试 验 2	--	--	PET/Al 预复 合品	PE	2.0	x	√	33		√

[0092]

基底	层合片	1 天后的 CA	2 天后 CA	3 天后 CA
对比试验 1	OPP - OPP	0.54 CS, 两侧, 发粘	2.85, 共挤撕裂 (coex tear)	3.07, 共挤撕裂
对比试验 1	PET/Al (预复合品) - PE	1.57 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	3.44 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	5.72 CS, 在 PE 上 AaS
实施例 1	OPP - OPP	2.83, 共挤撕裂	1.96, 共挤撕裂	2.23, 共挤撕裂
实施例 1	PET/Al (预复合品) - PE	2.36 CS, 在 PE 上 AaS, 发粘	1.50 CS, PE, 稍微发粘	1.17 CS, 在 PE 上 AaS
实施例 2	OPP - OPP	0.99 CS, 两侧, 发粘	3.29, 共挤撕裂	2.75, 共挤撕裂
实施例 2	PET/Al (预复合品) - PE	1.83 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	1.52 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	1.15 CS, 在 PE 上 AaS
实施例 3	OPP - OPP	3.54, 共挤撕裂	2.99, 共挤撕裂	2.05, 共挤撕裂
实施例 3	PET/Al (预复合品) - PE	1.98 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	1.23 CS, 在 PE 上 AaS, 稍微发粘	0.97 CS, 在 PE 上 AaS
实施例 4	PET/Al (预复合品) - PE	0.93 CS, 两侧, 稍微发粘	2.23 CS, 在 Al 上 AaS	2.16 CS, 在 PE 上 AaS
实施例 5	PET/Al (预复合品) - PE	0.89 CS, 在 PE 上 AaS, 发粘	2.08 CS, 在 Al 上 AaS	2.5 CS, 在 PE 上 AaS
对比试验 2	PET/Al (预复合品) - PE	0.6 CS, 发粘	1.5 CS, 在 Al 上 AaS	
对比试验 2	OPP - OPP	0.25 CS, 发粘	1.5 CS, 在 PE 上 AaS	

[0093] CA :复合品粘附性 :测得值 N/15mm, 90° 拉伸试验

[0094] AaS :分离后粘合剂

[0095] CS :复合品分离

[0096] 与 OPP/OPP 和 PE/OPP 基材粘接良好。

[0097] 对比试验在 1 天后表现出较差的粘接性。