



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105408382 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201380076796. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 25

C08G 18/76(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/12(2006. 01)

13168806. 1 2013. 05. 22 EP

C08G 18/28(2006. 01)

C08G 18/42(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 175/06(2006. 01)

2015. 11. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/074600 2013. 11. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/187508 DE 2014. 11. 27

(71) 申请人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 U·布尔克哈德特 A·克拉莫

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 冯奕

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法,其中将至少一种室温下呈固态并且含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物与至少一种不含脲基团和硫代氨基甲酸酯基团的羟基硅烷进行反应。由该方法获得的含硅烷基团的热熔粘合剂能实现很低的危险等级,在熔化状态下具有良好耐热性,由此其在施用即使长时间加热也没有提前稠化的倾向并且不会释放出难闻的气味,于室温下在水分影响下交联而没有气泡并能形成外观和机械性能优异并且耐用的粘合连接。

1. 制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法, 其中将至少一种室温下呈固态并且含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物与至少一种不含脲基团和硫代氨基甲酸酯基团的羟基硅烷进行反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 羟基硅烷的羟基相对于聚氨酯聚合物的异氰酸酯基团以化学计量不足量存在, 并且由此获得的热熔粘合剂优选具有 < 2 重量%、特别是 < 1wt% 的单体异氰酸酯含量。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 羟基硅烷的羟基相对于聚氨酯聚合物的异氰酸酯基团至少以化学计量比存在, 并且由此得到的热熔粘合剂特别地不含有异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法, 其特征在于, 含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物具有在 2000 ~ 20000g/mol 范围内的平均分子量 M_n 。

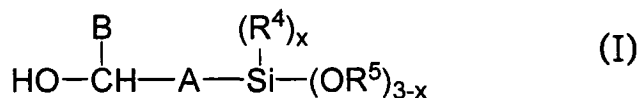
5. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于, 含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物每个分子有 1 ~ 3 个异氰酸酯基团。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于, 使用由至少一种无定形聚酯二醇和至少一种其它的聚酯二醇构成的混合物制备含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。

7. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于, 使用选自 1- 异氰酸基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸基甲基环己烷 (IPDI)、4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物 (MDI) 以及 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物 (TDI) 的二异氰酸酯制备含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。

8. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于, 羟基硅烷含有仲羟基。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征在于, 羟基硅烷是式 (I) 的羟基硅烷,



其中

A 表示具有 2 ~ 30 个碳原子、任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价脂族或者环脂族烃基,

或者与 B-CH 共同表示具有 6 ~ 20 个碳原子、任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价环脂族烃基;

B 表示具有 1 ~ 12 个碳原子、任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的一价脂族或者环脂族烃基,

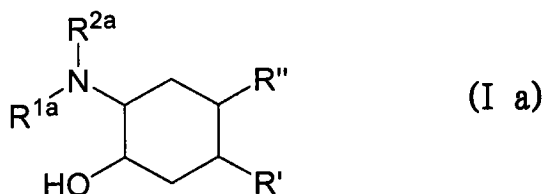
或者与 CH-A 共同表示具有 6 ~ 20 个碳原子、任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价环脂族烃基;

R^4 表示具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基;

R^5 表示具有 1 ~ 10 个碳原子、任选地具有一个或多个醚 - 氧的烷基; 并且

x 表示 0 或 1 或 2。

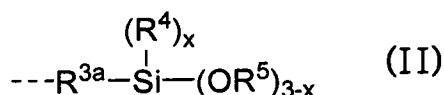
10. 根据权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于, 所述羟基硅烷是式 (I a) 的羟基硅烷,



其中

R' 表示式 (II) 的基团并且 R'' 表示氢

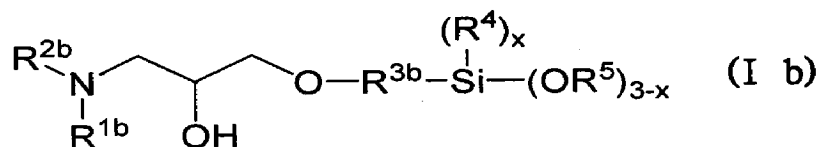
或者 R' 表示氢并且 R'' 表示式 (II) 的基团；



R^{1a}和 R^{2a}彼此独立地表示具有 1 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚 - 氧、硫醚 - 硫或叔胺 - 氮形式的杂原子的烷基, 或者共同表示具有 2 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚 - 氧、硫醚 - 硫或叔胺 - 氮形式的杂原子的亚烷基；

R^{3a}表示具有 1 ~ 20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基。

11. 根据权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于, 所述羟基硅烷是式 (I b) 的羟基硅烷,

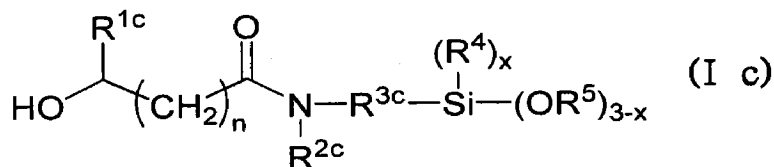


其中

R^{1b}和 R^{2b}各自单独地表示具有 1 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚 - 氧、硫醚 - 硫或叔胺 - 氮形式的杂原子的烷基, 或者共同表示具有 2 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚 - 氧、硫醚 - 硫或叔胺 - 氮形式的杂原子的亚烷基；

R^{3b}表示具有 1 ~ 20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基。

12. 根据权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于, 所述羟基硅烷是式 (I c) 的羟基硅烷,



其中

R^{1c}表示具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基；

R^{2c}表示氢原子, 或者表示具有 1 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚 - 氧或胺 - 氮的烷基；

R^{3c}表示具有 1 ~ 20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基；

n 表示 2 或 3 或 4。

13. 含硅烷基团的热熔粘合剂, 其特征在于, 其由根据权利要求 1 ~ 12 中任一项的方法得到。

14. 根据权利要求 13 的含硅烷基团的热熔粘合剂作为层压粘合剂、层合粘合剂、包装

粘合剂、织物粘合剂或者木材粘合剂的用途。

15. 由根据权利要求 14 的用途得到的产品。

制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿交联的热熔粘合剂。

现有技术

[0002] 热熔粘合剂 (Hotmelt) 是室温下呈固态的聚合物组合物, 将其熔化以施用并且趁热涂覆到待粘合的基材上, 可立即将其接合在一起。通常以薄层涂覆的热熔粘合剂在施用之后会迅速冷却下来, 由此使得粘接体迅速构建起强度。

[0003] 传统的热熔粘合剂没有化学反应性, 并且在施用之后保持热塑性, 因此其不适用于历经升高的温度的粘接。此外即使在远低于软化点的温度下它们经常也有蠕变倾向 (冷流 (kalter Fluss))。

[0004] 包含利用水分使得粘合剂聚合物交联的反应性基团的所谓的反应性热熔粘合剂则在很大程度上排除了这些缺点。首先通过冷却构建起热熔粘合剂的典型的早期强度, 随后通过化学反应使得聚合物交联, 这通常在室温下进行并且可以持续几小时至几天。在交联之后可以加热粘接体, 而不会使得粘合剂熔化。通过粘合剂的化学交联也抑制了冷流。

[0005] 特别地, 含异氰酸酯基团的聚氨酯热熔粘合剂是广为使用的。这些体系的缺点是在其交联时有形成气泡的倾向, 特别是对于无定形聚合物以及在提高的湿度或温度下。气泡可能严重影响粘接的外观和机械质量以及耐久性。另一个缺点是其含有刺激呼吸道的单体异氰酸酯, 其在施用时会释放气体并可能需要防护措施。这会导致产品的更高的危险等级, 从而限制其可使用性。

[0006] 可以使用含硅烷基团的体系 (STP 热熔粘合剂) 替代含异氰酸酯基团的体系。这些体系可通过由硅烷基团水解产生的硅烷醇基团的缩合反应进行交联, 并由于低的单体异氰酸酯含量而实现低的危险等级。如 EP 0 202 491 和 EP 1 801 138 所述, 最为简单地通过含异氰酸酯基团的聚氨酯热熔粘合剂与氨基硅烷或者巯基硅烷的反应引入硅烷基团。但是现有技术条件下已知的这些体系也有缺点。通过氨基硅烷制备的 STP 热熔粘合剂在施用期间在加热时间较长的情况下可能会突然变得很稠, 并且因此变得无法施用。这尤其对其中粘合剂要在施用温度下以熔化状态停留一段时间的工业生产过程中的应用而言是非常不利。通过巯基硅烷制备的 STP 热熔粘合剂在熔化状态下尽管不会变稠, 但是也有缺点: 硅烷基团的连接, 特别是在升高的温度下是可逆的, 因此在施用时会释放气味浓烈的巯基化合物, 这是非常不希望的。

[0007] EP 0 354 472 描述了利用异氰酸基硅烷得到的 STP 热熔粘合剂。从巯基硅烷或者氨基硅烷出发, 通过与二异氰酸酯和二醇进行反应得到所使用的异氰酸基硅烷。在此方法中, 硅烷基团同样通过脲基团或硫代氨基甲酸酯基团与聚合物结合, 因此以上所述的困难继续存在。

发明内容

[0008] 因此, 本发明的任务是提供一种制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法, 所述热熔

粘合剂能实现低的危险等级并且在熔化状态下具有良好的耐热性,也就是没有提前稠化的倾向,并且不会释放难闻的气味。

[0009] 令人惊奇地发现,根据权利要求 1 的方法解决了这一任务。其中,不含脲基团和硫代氨基甲酸酯基团的羟基硅烷与一种室温下呈固态并且含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物反应。通过根据本发明的方法得到的含硅烷基团的热熔粘合剂实现低的危险等级,因为该热熔粘合剂——视所用的化学计量比而定——含有很少或者甚至不含单体异氰酸酯。该热熔粘合剂在涂覆过程持续期间即使在长时间保持加热的情况下也有良好的耐热性,并且没有提前稠化的倾向;因此其可良好施用,并且不会导致排放,因为硅烷基团基本上不可逆地结合。该热熔粘合剂最后在室温下受水分影响进行交联而没有气泡,并导致外观和机械性能优异并且耐用的粘合连接。

[0010] 羟基硅烷的制备和操作有难度:因其羟基能与硅烷基团迅速反应而有自缩合倾向,因此通常很不纯净和/或储存稳定性很差。然而,特别是具有仲羟基的优选的羟基硅烷令人惊奇地足够稳定,从而能获得具有高强度的含有硅烷基团的热熔粘合剂。

[0011] 本发明的其他主题其他独立权利的内容。本发明的特别优选的实施方式是从属权利要求的内容。

具体实施方式

[0012] 本发明涉及制备含硅烷基团的热熔粘合剂的方法,其中使至少一种室温下呈固态并且含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物与至少一种不含脲基团和硫代氨基甲酸酯基团的羟基硅烷反应。

[0013] 在本发明中,术语“硅烷”或“有机硅烷”表示硅化合物,所述硅化合物一方面具有至少一个、通常具有两个或三个通过 Si-O 键直接与硅原子结合的可水解的取代基,并且另一方面具有至少一个通过 Si-C 键直接与硅原子结合的有机基团。其中,所述可水解的取代基特别是烷氧基、乙酰氧基、酮肟基、酰胺基或者烯氧基。将与硅烷的有机基团结合的含硅基团称作“硅烷基团”。

[0014] 将在有机基团上具有相应官能团(也就是羟基、氨基或异氰酸酯基团)的有机硅烷称作“羟基硅烷”、“氨基硅烷”、“异氰酸基硅烷”等等。

[0015] 以“聚/多(Poly)”起首的物质名称(例如多元醇或者多异氰酸酯)表示每个分子形式上含有两个或更多在其名称中出现的官能团的物质。

[0016] “聚氨酯聚合物”这一术语包括所有按照所谓的二异氰酸酯加聚法制备的聚合物。术语“聚氨酯聚合物”也包括具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物,例如可从多异氰酸酯和多元醇的反应获得并本身就表示多异氰酸酯并且经常也称作预聚物的那些。

[0017] 将羟基、巯基以及伯和仲氨基的氢原子称作“活性氢”。

[0018] 在本发明中,“分子量”指的是分子的摩尔质量(单位:克/摩尔)。将分子的低聚物或者聚合物混合物的数均 M_n 称作“平均分子量”,其通常利用 GPC 以聚苯乙烯作为标准测定。

[0019] 式中的虚线在本文中表示取代基和所属分子残基之间的键。将与具有两个氢的碳原子结合的羟基称作“伯羟基”,将与具有一个氢的碳原子结合的羟基称作“仲羟基”。

[0020] 术语“储存稳定的”指的是物质或者组合物能够在室温下在合适的容器中保存数

周至 6 个月以及更长时间,并且其在应用或使用性能方面不会由于储存而在与其施用相关的程度上发生变化的特性。

[0021] 将大约 23℃ 的温度称作“室温”。

[0022] 有利地,在室温下呈固态并且含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物与羟基硅烷的反应在隔绝水分和升高的温度的条件下进行,特别是在聚氨酯聚合物呈液态的温度下。优选地,该反应如此进行:使含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物和羟基硅烷在 60 ~ 180℃、特别在 80 ~ 160℃ 的温度范围内进行反应,其中羟基硅烷的羟基与存在的异氰酸酯基团反应生成氨基甲酸酯基团。由此,硅烷基团与聚氨酯聚合物共价结合。其中可以使用催化剂,特别是铋(III)化合物、锌(II)化合物、锆(IV)化合物或者锡(II)化合物或者有机锡(IV)化合物。

[0023] 其中,通过氨基甲酸酯基团连接硅烷基团有很大的优点,即所获得的热熔粘合剂在未交联状态下和在交联状态下都具有非常好的耐热性。其中,未交联粘合剂的耐热性对其良好的可施用性是重要的。硅烷基团通过脲或硫代氨基甲酸酯基团与聚合物结合的热熔粘合剂在这里有明显缺点。特别地,硫代氨基甲酸酯容易受热分解,从而释放出导致气味排放的含硫物质。即使在脲基团的情况下也会观察到不稳定性,该不稳定性——可能由于催化过程——会导致粘合剂在熔化状态下严重稠化直至凝胶化。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,以如此的量使用聚氨酯聚合物和羟基硅烷,使得羟基硅烷的羟基相比于聚氨酯聚合物的异氰酸酯基团以化学计量不足量存在,也就是 OH/NCO 比例小于 1。从该反应可得到含硅烷基团并且还额外具有异氰酸酯基团的热熔粘合剂。在这种热熔粘合剂中,硅烷基团和异氰酸酯基团都有助于在水分影响下进行交联。与用于所述方法的含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物相比,这种热熔粘合剂具有明显降低的单体异氰酸酯含量。OH/NCO 比例优选在 0.1 ~ 0.9 范围内,特别优选在 0.2 ~ 0.8 范围内,特别是 0.3 ~ 0.7。特别地,这种热熔粘合剂具有 < 2 重量%、特别是 < 1 重量%的单体异氰酸酯含量。根据标识规定,这种热熔粘合剂特别具有 < 1 重量%的单体 MDI 含量,或者具有 < 2 重量%、特别是 < 0.5 重量%的单体 IPDI 单体含量,其中缩写“MDI”,表示“4,4' -、2,4' - 和 / 或 2,2' - 二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物”,并且缩写“IPDI”表示“异佛尔酮二异氰酸酯”。

[0025] 在本发明的一种优选实施方式中,以如此的量使用聚氨酯聚合物和羟基硅烷,使得羟基硅烷的羟基相比于聚氨酯聚合物的异氰酸酯基团至少以化学计量比存在,也就是 OH/NCO 比例至少为 1。从该反应得到含硅烷基团并且没有异氰酸酯基团的热熔粘合剂。从毒理学角度来看,这种没有异氰酸酯基团的热熔粘合剂特别有益。没有异氰酸酯基团的热熔粘合剂相应地也没有单体异氰酸酯。OH/NCO 比例优选在 1 ~ 2 范围内,特别优选在 1 ~ 1.8 范围内,特别为 1 ~ 1.5。

[0026] 在所述的方法中,使用至少一种室温下呈固态并且含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。该聚合物在室温下可以是结晶、部分结晶或者无定形的。对于部分结晶或者无定形的聚氨酯聚合物适用的是:其在室温下没有流动能力,或者只有很小的流动能力。这就是说其特别在 20℃ 温度下具有 5' 000Pa · s 以上的粘度。

[0027] 优选地,含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物具有 2' 000 ~ 20' 000g/mol,优选 2' 000 ~ 15' 000g/mol,特别是 2' 000 ~ 10' 000g/mol 范围内的平均分子量 M_n 。优选

地,含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物每个分子具有 1~3 个、特别优选具有 2 个异氰酸酯基团。这种聚氨酯聚合物能够实现合适的加工粘度,并且在交联状态下能够实现良好的机械特性。

[0028] 特别地,通过至少一种多元醇与至少一种二异氰酸酯的反应得到室温下呈固态并且含异氰酸酯基团的合适的聚氨酯聚合物,其中所述二异氰酸酯以化学计量过量的量存在。

[0029] 优选地,异氰酸酯基团和羟基之间的比例在 1.5~5 之间,特别优选在 1.8~4,特别是 2~3。有利地,反应在提高的温度的情况下进行,特别是在所用的多元醇、二异氰酸酯和所形成的聚氨酯聚合物呈液态的温度下反应。任选地存在合适的催化剂。

[0030] 当多元醇与二异氰酸酯反应形成含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物时,由于可能的反应产物为统计学分布,因此在所形成的聚合物中残留有未反应的单体二异氰酸酯。这些单体二异酸酯(也简称为“单体异氰酸酯”)为挥发性化合物并且因为其刺激性、致敏性和/或者毒性作用而可能对健康有害。

[0031] 室温下呈固态的多元醇特别适合作为多元醇。特别适合的是室温下无定形或部分结晶或结晶的多元醇,特别是聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇。

[0032] 特别适合作为聚酯多元醇的是由二元至三元醇、优选二元醇与有机二羧酸或者其羧酸酐或酯制备的那些聚酯多元醇,所述二元至三元醇例如特别是 1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或者上述醇的混合物,所述有机二羧酸或者其羧酸酐或酯例如特别是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸或者上述酸的混合物,以及由例如 ϵ -己内酯的内酯制备的聚酯多元醇。特别适合的聚酯多元醇是由己二酸、癸二酸或者十二烷二羧酸作为二羧酸以及由己二醇或者新戊二醇作为二元醇制备的聚酯多元醇。优选地,聚酯多元醇具有 1500~15000g/mol、优选 1500~8000g/mol、特别是 2000~5500g/mol 范围内的平均分子量 M_n 。

[0033] 特别适合的结晶或部分结晶的聚酯多元醇是己二酸/己二醇聚酯和十二烷二羧酸/己二醇聚酯。

[0034] 适合作为聚碳酸酯多元醇的特别是通过上述用来形成聚酯多元醇的醇与碳酸二烷酯、碳酸二芳酯或者光气的反应获得的聚碳酸酯多元醇。

[0035] 优选地,由至少一种无定形聚酯二醇和至少一种其他聚酯二醇构成的混合物作为多元醇。

[0036] 特别优选地,由无定形和/或者结晶和/或者部分结晶的聚酯二醇构成的混合物作为多元醇。特别优选的多元醇是一种无定形聚酯二醇和一种室温下呈液态的聚酯二醇构成的混合物。例如由此就可以制备透明的粘合剂。

[0037] 优选地,所述多元醇同样是一种结晶或者部分结晶的聚酯二醇。

[0038] 特别地,适合作为二异氰酸酯的是市面上可得的脂族、环脂族、芳脂族和芳族的、优选是环脂族和芳族的二异氰酸酯。

[0039] 优选的二异氰酸酯是 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯以及这些异构体

的任意混合物、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(=异佛尔酮二异氰酸酯或者 IPDI)、全氢-2,4'-和-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(HMDI)、m-和p-亚二甲苯基二异氰酸酯(m-和p-XDI)、m-和p-四甲基-1,3-和-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯(m-和D-TMXDI)、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)和这些异构体的任意混合物、4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物(MDI)。

[0040] 选自 IPDI、MDI 和 TDI 的二异氰酸酯是特别优选的。特别容易获得这些二异氰酸酯。

[0041] 其中优选的是 MDI。以此为基础的热熔粘合剂具有特别好的机械特性和很快的交联速度。

[0042] 其中优选的还有 IPDI。以此为基础的热熔粘合剂具有特别好的光稳定性和抗变色稳定性。这特别有利于粘合透明的基材。

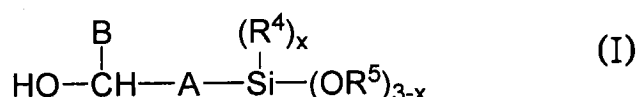
[0043] 此外,在所述方法中,还使用至少一种没有脲和硫代氨基甲酸酯基团的羟基硅烷。原则上,制备和储存羟基硅烷的困难在于,羟基与硅烷基团可以反应释放出可水解的基团(“自缩合”)。原则上,这不仅可能在分子间发生,而且也可能在分子内发生,其中产生环状硅烷或者产生具有多个硅原子的缩合度更高的或者低聚的硅烷化合物。此类杂质可以在制备羟基硅烷或者存放过程过程中就已经产生。

[0044] 优选地,羟基硅烷在硅原子上具有两个或者三个可水解的取代基,优选是两个或者三个烷氧基团,特别是乙氧或甲氧基团。特别优选地,羟基硅烷具有两个或三个、特别是三个乙氧基。具有乙氧基的羟基硅烷对自缩合特别稳定。

[0045] 优选地,所述羟基硅烷是含有仲羟基的羟基硅烷。这些羟基硅烷令人惊奇地足够稳定,从而由此得到含硅烷基团的高强度的热熔粘合剂。

[0046] 特别地,在根据本发明的方法中使用式(I)的羟基硅烷,

[0047]



[0048] 其中

[0049] A 表示具有 2 ~ 30 个碳原子、任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价脂族或者环脂族烃基,

[0050] 或者与 B-CH 共同表示具有 6 ~ 20 个碳原子、任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价环脂族烃基;

[0051] B 表示具有 1 ~ 12 个碳原子、任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的一价脂族或者环脂族烃基,

[0052] 或者与 CH-A 共同表示具有 6 ~ 20 个碳原子、任选地具有一个或多个杂原子且没有活性氢的二价环脂族烃基;

[0053] R⁴表示具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基;

[0054] R⁵表示具有 1 ~ 10 个碳原子、任选地具有一个或多个醚-氧的烷基;并且

[0055] x 表示 0 或 1 或 2。

[0056] 式(I)的羟基硅烷具有一个仲羟基,并且在根据本发明的应用中特别有益,因为其能以高纯度制备并且有良好的储存稳定性,因此能够用硅烷基团将含异氰酸酯基团的聚

氨基酯聚合物极好官能化,从而得到具有高强度的含硅烷基团的热熔粘合剂。

[0057] 优选地,A表示具有4~30个碳原子且任选地含有醚-氧、叔氨基、酰胺基或氨基甲酸酯基团的二价脂族或环脂族烃基,或者与B-CH共同表示具有6~20个碳原子、任选地含有醚基团和/或者叔氨基的二价环脂族烃基。

[0058] 优选地,B表示具有1~12个碳原子、任选地含有醚基团和/或者叔氨基的烷基,或者与CH-A共同表示具有6~20个碳原子、任选地含有醚基团和/或者叔氨基的二价环脂族烃基。

[0059] R^4 优选地表示具有1~4个碳原子的烷基,特别表示甲基。

[0060] R^5 优选地表示具有1~4个碳原子的烷基,特别表示甲基或乙基。

[0061] 特别容易获得具有这些优选基团A、B、 R^4 和 R^5 的羟基硅烷。

[0062] R^5 特别表示甲基。以此能获得与水分特别快交联的含硅烷基的热熔粘合剂。

[0063] R^5 特别地还可表示乙基。以此可以获得含硅烷基团的热熔粘合剂,其在与水分交联时不会分解出甲醇,从毒理学角度来看有利的。

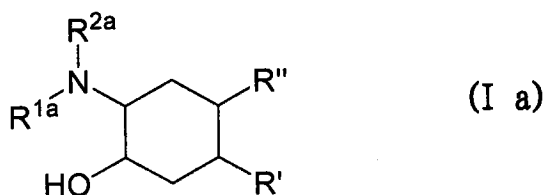
[0064] x 优选表示1或0,特别表示0。利用这些羟基硅烷可以获得与水分接触时迅速交联并且具有很好机械特性的热熔粘合剂。

[0065] 优选地,式(I)的羟基硅烷是不是由氨基硅烷加成到甲基取代的环状碳酸酯(特别是碳酸亚丙酯)而获得的羟基硅烷。该加成反应不是非常有选择性的,这会导致反应产物除了具有仲羟基的羟基硅烷之外还含有相对高含量的具有伯羟基的羟基硅烷。因此,必须耗时费力地提纯反应产物,和/或硅烷的储存稳定性和纯度严重降低,由此使得所获得的热熔粘合剂在交联状态下只有中等程度的强度。

[0066] 式(I)的合适的羟基硅烷是具有叔氨基的羟基硅烷。特别可由至少一种环氧硅烷与至少一种仲胺的反应获得此类羟基硅烷。具有叔氨基的羟基硅烷特别适合与基于脂族的异氰酸酯、特别是IPDI的聚氨酯聚合物进行反应。由此衍生出的热熔粘合剂在未交联状态下有良好的耐热性,并且有良好的储存稳定性。

[0067] 具有叔氨基的优选的羟基硅烷是式(I a)的羟基硅烷,

[0068]

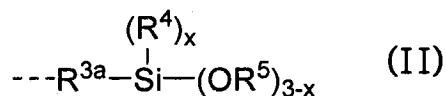


[0069] 其中

[0070] R' 表示式(II)的基团并且 R'' 表示氢

[0071] 或者 R' 表示氢并且 R'' 表示式(II)的基团;

[0072]



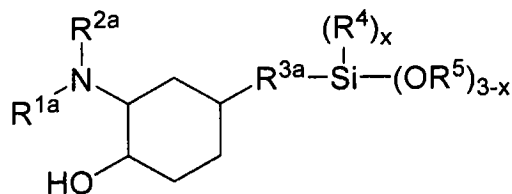
[0073] R^{1a} 和 R^{2a} 彼此独立地表示具有1~12个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的杂原子的烷基,或者共同表示具有2~12个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的杂原子的亚烷基;

[0074] R^{3a} 表示具有 1 ~ 20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基；

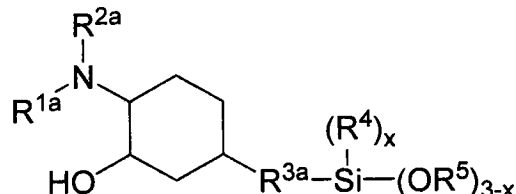
[0075] 并且 R^4 、 R^5 和 x 具有已经提及的含义。

[0076] 式 (I a) 的羟基硅烷相应于式 (I a') 或者式 (I a'')。

[0077]



(I a')



(I a'')

[0078] 在式 (I a') 和 (I a'') 中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^5 和 x 具有已经提及的含义。

[0079] 式 (I a') 和 (I a'') 包括所有可用于相应结构的非对映异构体。

[0080] 优选地, R^{1a} 和 R^{2a} 彼此独立地表示具有 3 ~ 10 个碳原子且任选地具有一个或两个醚-氧的烷基, 或者共同表示具有 4 ~ 8 个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的杂原子并且包括氮原子在内形成 5-、6- 或 7- 员环、特别是 5- 或 6- 员环的亚烷基。

[0081] 特别优选地, R^{1a} 和 R^{2a} 单独地表示 2- 甲氧基乙基、2- 乙氧基乙基、3- 甲氧基丙基、3- 乙氧基丙基、2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙基、2- 辛氧基乙基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、2- 乙基己基或者 N, N- 二甲基氨基丙基, 或者在包括氮原子的情况下共同表示任选地取代的吡咯烷环、哌啶环、六亚甲基亚胺环、吗啉环、硫代吗啉环或者 4- 甲基哌啶环。

[0082] 非常特别优选地, R^{1a} 和 R^{2a} 各自单独地表示 2- 甲氧基乙基、丁基或异丙基, 或者在包括氮原子的情况下共同表示吗啉、2,6- 二甲基吗啉、硫代吗啉、吡咯烷或者 4- 甲基哌啶。

[0083] 最优选地, R^{1a} 和 R^{2a} 在包括氮原子的情况下表示吗啉或吡咯烷。

[0084] 这些羟基硅烷都能以特别纯净的质量制备, 并且储存稳定性特别好。其可以实现含硅烷基团的高强度热熔粘合剂。

[0085] R^{3a} 优选表示具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支化的亚烷基, 特别优选表示 1,2- 亚乙基。

[0086] 式 (I a) 的优选的羟基硅烷特别地选自 2- 双 (2- 甲氧基乙基) 氨基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 二丁基氨基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 二异丙基氨基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 吗啉基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2-(2,6- 二甲基吗啉基) -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 硫代吗啉基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 吡咯烷基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2-(4- 甲基哌啶基) -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇, 和其中硅烷基在 5 位而不是在 4 位的相应化合物, 以及用甲氧基替代硅烷上的乙氧基的相应化合物。

[0087] 其中优选的是 2- 吗啉基 -4-(2- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 吗啉基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 吡咯烷基 -4-(2- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇、2- 吡咯烷基 -4-(2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 环己烷 -1- 醇, 和其中

硅烷基在 5 位而不是在 4 位的相应化合物。

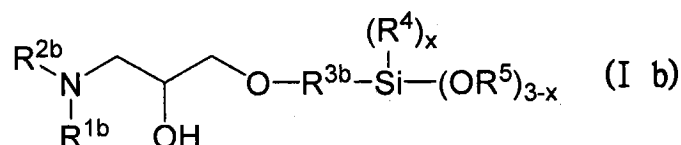
[0088] 用这些羟基硅烷可获得含硅烷基团且具有良好加工粘度和良好储存稳定性的热熔粘合剂,其遇水分能迅速固化成为高强度的交联的粘合剂。

[0089] 特别优选的是由其中硅烷基在 4 位和 5 位的两种分子构成的混合物。也可用“4(5)”这种写法表示此类混合物。

[0090] 优选地,式(I a)的羟基硅烷与具有脂族异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物反应。如此得到的热熔粘合剂在未交联状态下有良好的热稳定性,并且有良好的储存稳定性。

[0091] 另一种优选的具有叔氨基的羟基硅烷是式(I b)的羟基硅烷,

[0092]



[0093] 其中

[0094] R^{1b} 和 R^{2b} 各自单独地表示具有 1~12 个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的杂原子的烷基,或者共同表示具有 2~12 个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的杂原子的亚烷基;

[0095] R^{3b} 表示具有 1~20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基;

[0096] 并且 R^4 、 R^5 和 x 具有已经提及的含义。

[0097] 优选地, R^{1b} 和 R^{2b} 各自单独地表示具有 3~10 个碳原子且任选地具有一个或两个醚-氧的烷基,或者共同表示具有 4~8 个碳原子且任选地具有醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮并且包括氮原子的情况下形成 5-、6- 或 7- 员环、特别是 5- 或 6- 员环的亚烷基。

[0098] 特别优选地, R^{1b} 和 R^{2b} 单独地表示 2- 甲氧基乙基、2- 乙氧基乙基、3- 甲氧基丙基、3- 乙氧基丙基、2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙基、2- 辛氧基乙基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、2- 乙基己基或者 N, N- 二甲基氨丙基,或者在包括氮原子的情况下共同地表示任选地取代的吡咯烷环、哌啶环、六亚甲基亚胺环、吗啉环、硫代吗啉环或者 4- 甲基哌啶环。

[0099] 非常特别优选地, R^{1b} 和 R^{2b} 各自单独地表示 2- 甲氧基乙基、丁基或异丙基,或者在包括氮原子的情况下共同地表示吗啉、2,6- 二甲基吗啉、硫代吗啉、吡咯烷或者 4- 甲基哌啶。

[0100] 最优选地, R^{1b} 和 R^{2b} 在包括氮原子的情况下表示吗啉或吡咯烷。

[0101] 这些羟基硅烷都能以特别纯净的质量制备并且储存稳定性特别好。其可以实现含硅烷基团的高强度热熔粘合剂。

[0102] 优选地, R^{3b} 表示具有 1~6 个碳原子的直链或支化的亚烷基残基,特别表示 1, 3- 亚丙基。这些羟基硅烷可特别容易获得。

[0103] 式(I b)的优选的羟基硅烷特别选自 1- 吗啉基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、1-(2,6-二甲基吗啉基)-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、双(2-甲氧基乙基)氨基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、1-吡咯烷基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、1-哌啶基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇。

基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、1-(2-甲基哌啶基)-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、二丁基氨基-3-(3-三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇、二异丙基氨基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇和用甲氧基替代硅烷上的乙氧基的相应化合物。

[0104] 其中优选的是 1-吗啉基-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-2-醇。用这些羟基硅烷可得到含硅烷基团、具有很低加工粘度和良好储存稳定性的热熔粘合剂,其遇水分能迅速固化成为具有良好机械特性的交联的粘合剂。

[0105] 优选地,式(I b)的羟基硅烷与具有脂族异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物反应。如此得到的热熔粘合剂在未交联状态下有良好的热稳定性并且有良好的光稳定性。

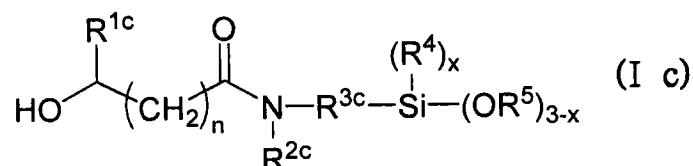
[0106] 另一种合适的式(I)的羟基硅烷是不含有叔氨基的羟基硅烷。这些羟基硅烷特别适合与基于反应性很强的芳族异氰酸酯、特别是 MDI 的聚氨酯聚合物反应。由此衍生出的热熔粘合剂在未交联状态下有良好的热稳定性,并且有特别好的机械特性。

[0107] 在一种实施方式中,这种羟基硅烷是具有氨基甲酸酯基团的羟基硅烷。这种羟基硅烷特别由至少一种异氰酸基硅烷与至少一种二醇的反应得到,所述二醇特别是具有至少一个仲羟基的二醇。特别合适的是异氰酸基硅烷如 3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷,和二醇如 1,2-或者 1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、2-乙基-1,3-己二醇或 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,以大约 1 : 1 摩尔比反应的产物。

[0108] 没有叔氨基的式(I)的合适的羟基硅烷还有具有酰氨基(Amidogruppe)的羟基硅烷。特别地,这种羟基硅烷由至少一种氨基硅烷与至少一种内酯、特别是与一种在环氧的 alpha-位取代的内酯的反应得到。

[0109] 优选的具有酰氨基的羟基硅烷是式(I c)的羟基硅烷,

[0110]



[0111] 其中

[0112] R^{1c} 表示具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基;

[0113] R^{2c} 表示氢原子,或者表示具有 1 ~ 12 个碳原子且任选地具有醚-氧或胺-氮的烷基;

[0114] R^{3c} 表示具有 1 ~ 20 个碳原子且任选地具有芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的直链或支化的亚烷基或者环亚烷基;

[0115] n 表示 2 或 3 或 4;

[0116] 并且 R^4 、 R^5 和 x 具有已经提及的含义。

[0117] 优选地, R^{1c} 表示具有 1 ~ 8 个碳原子的直链烷基,特别表示甲基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基或者正辛基。

[0118] 优选地, R^{2c} 表示氢原子。

[0119] 优选地, n 表示 2 或 3,特别表示 2。

[0120] 这些羟基硅烷都能以特别纯净的质量制备,并且储存稳定性特别好。这些羟基硅

烷可以实现在未交联状态下耐热性特别好的含硅烷基的高强度热熔粘合剂,特别是基于芳族异氰酸酯特别如 MDI 的那些。

[0121] 优选地, R^{3c} 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支化的亚烷基;特别表示选自 1, 3- 亚丙基、2- 甲基 -1, 3- 亚丙基、1, 4- 亚丁基、3- 甲基 -1, 4- 亚丁基和 3, 3- 二甲基 -1, 4- 亚丁基的残基, 优选表示 1, 3- 亚丙基和 3, 3- 二甲基 -1, 4- 亚丁基, 特别表示 1, 3- 亚丙基。这些羟基硅烷特别容易获得。

[0122] 特别地, 优选的式 (I c) 的羟基硅烷选自 N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基戊酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基辛酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基壬酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基癸酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基十一酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基十二酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-5- 羟基己酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-5- 羟基壬酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-5- 羟基癸酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-5- 羟基十一酰胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-5- 羟基十二酰胺, 以及用甲氧基替代硅烷上的乙氧基的相应化合物。

[0123] 其中优选的是 N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基戊酰胺, N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基辛酰胺。

[0124] 用这些羟基硅烷可获得含硅烷基团且储存稳定性良好的热熔粘合剂, 其在未交联状态下具有良好的热稳定性 (即使在基于芳族异氰酸酯的热熔粘合剂的情况下) 并且遇水分迅速固化成为交联的粘合剂并且具有良好的机械特性。

[0125] 在所述方法中特别优选的是式 (I a) 的羟基硅烷。这些羟基硅烷的储存稳定性特别好, 这便于在所述方法中对其进行操作。

[0126] 在所述方法中最优选的是式 (I c) 的羟基硅烷。其能够实现基于芳族异氰酸酯的含硅烷基团且在未交联状态下具有良好热稳定性的热熔粘合剂。

[0127] 通过所述方法得到的含硅烷基团的热熔粘合剂可以含有其它成分, 特别可以含有以下助剂和添加剂:

[0128] - 其它有交联能力的聚合物, 特别是具有硅烷基团和 / 或异氰酸酯基团的聚合物;

[0129] - 非反应性热塑性聚合物, 特别是不饱和单体的均聚物或共聚物, 所述不饱和单体特别选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、醋酸乙烯酯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 特别是聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚异丁烯、乙烯醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 和无规聚- α - 烯烃 (APAO); 此外还有聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氯乙烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚苯乙烯及其组合物, 特别是聚醚酰胺共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物; 以及还有丁基橡胶、聚异丁烯及其组合物, 此外还有沥青、柏油、生橡胶、氟化橡胶和纤维素树脂;

[0130] - 增粘树脂, 特别是烃树脂如香豆酮-茛树脂、萜烯树脂、苯酚改性的萜烯树脂、天然的任选地改性的树脂, 如特别是松香、桐油树脂 (Wurzelharz) 或者妥尔油树脂, 此外还有 α - 甲基苯乙烯树脂和聚乳酸;

[0131] - 增塑剂, 特别是如邻苯二甲酸酯或己二酸酯的羧酸酯、多元醇、有机磷酸酯和磺酸酯或者聚丁烯;

[0132] - 交联反应的催化剂,特别是金属催化剂和 / 或含氮化合物,特别是有机锡化合物、有机钛酸酯、胺、脒、胍和咪唑;

[0133] - 抗氧化、热、水解、光和紫外辐射的稳定剂,杀生物剂,杀真菌剂和阻燃物质;

[0134] - 干燥剂,特别是在硅烷基团的 α -位置中具有一个官能团的四乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或者乙烯基三乙氧基硅烷,特别是 N-(甲基二甲氧基甲硅烷基甲基)-O-甲基氨基甲酸酯、(甲基丙烯酰氧基甲基)硅烷、甲氧基甲基硅烷、原甲酸酯、以及氧化钙或者分子筛;

[0135] - 增附剂和 / 或交联剂,特别是硅烷如氨基硅烷、巯基硅烷、环氧基硅烷、(甲基)丙烯酰基硅烷、酸酐硅烷、氨基甲酸硅烷、烷基硅烷和亚氨基硅烷;

[0136] - 无机和有机填料,特别是矿物填料、分子筛、二氧化硅包括源自热解过程的高分散二氧化硅、工业生产的炭黑、石墨、金属粉末、PVC 粉末或者空心球;

[0137] - 染料;

[0138] 以及其它通常用在反应性热熔粘合剂中的物质。

[0139] 在加入之前以化学或者物理方式对一些成分进行干燥可能是明智的。

[0140] 此类助剂和添加剂可以在执行所述方法之前就已经存在,特别是作为室温下呈固态并且含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的成分存在。但也可以在执行所述方法之后才将此类助剂和添加剂加入到所得的含硅烷基团的热熔粘合剂中。

[0141] 由所述的方法得到一种含硅烷基团的热熔粘合剂。

[0142] 优选地,含硅烷基团的热熔粘合剂具有含量在 5 ~ 100 重量%、特别在 15 ~ 95 重量%、特别优选在 30 ~ 90 重量%、最优选在 50 ~ 80 重量%范围内的室温下呈固态并且含硅烷基团的聚氨酯聚合物。

[0143] 优选地,含硅烷基团的热熔粘合剂包含至少一种其他的聚合物,所述聚合物选自非反应性热塑性聚合物和增粘树脂。

[0144] 优选地,含硅烷基团的热熔粘合剂具有含量在 70 ~ 100 重量%、特别优选在 80 ~ 100 重量%、特别在 90 ~ 100 重量%范围内的包括室温下呈固态的含硅烷基团的聚氨酯聚合物在内的聚合物。

[0145] 在一种优选实施方式中,含硅烷基团的热熔粘合剂不含有机锡化合物。这从生态和 / 或者毒理学角度来看可能是有利的。

[0146] 在另一种优选的实施方式中,含硅烷基团的热熔粘合剂在交联时不会释放甲醇。这从生态和 / 或者毒理学角度来看可能是有利的。

[0147] 在用化学计量不足量的羟基硅烷实行所述的方法的情况下,含硅烷基团的热熔粘合剂包含不仅含有异氰酸酯而且也含有硅烷基团的聚氨酯聚合物。这种热熔粘合剂与执行所述方法之前相比含有明显减少量的单体异氰酸酯。这从毒理学角度来看是有利的。

[0148] 在用至少为化学计量比的量的羟基硅烷实行所述的方法的情况下,含硅烷基团的热熔粘合剂最终不含有异氰酸酯。从毒理学角度来看,这种热熔粘合剂特别有利。

[0149] 含硅烷基团的热熔粘合剂在隔绝水分的条件下有非常好的储存稳定性,在应用之前其可以在合适的包装或者布置中保存数月至一年以上。

[0150] 硅烷基团与水分接触时水解,这最终导致粘合剂交联。在此,硅烷基团可以与例如其上涂覆了粘合剂的基材的羟基进行缩合,由此可以在交联时进一步改善粘合剂在基材上

的粘附。在热熔粘合剂除了硅烷基团之外还包含异氰酸酯基团的情况下,其同样会与水分进行反应,其额外地有助于粘合剂的交联。

[0151] 交联所需的水分可以来自于空气(空气水分),或者粘合剂可以与含水的组分接触,例如通过涂抹或者喷涂。

[0152] 在应用时,将含硅烷基团的热熔粘合剂在液体状态下涂覆到至少一种基材上。为此可预先将粘合剂至少如此加热,使其呈液态。通常在 80 ~ 200℃、特别在 100 ~ 180℃范围内的温度下施用粘合剂。

[0153] 未交联的粘合剂在加工过程中具有良好的耐热性。这表现在粘合剂可以在足以按专业要求进行施用的时间之内、特别是长达数小时保持热液状态,而其粘度不会过度升高,尤其不会凝胶化,并且不会出现气味排放。

[0154] 有利地,在所施用的粘合剂因为冷却而过度凝固之前,将其与第二个基材接合粘接。

[0155] 但其也可以在施用的状态下凝固,并在稍后某个时刻重新熔化并且与第二个基材接合粘接。这种情况下必须注意,在其反应性基团的交联妨碍熔化之前重新熔化粘合剂。为此有利地,保护所施用的粘合剂在凝固之前防止水分进入,特别是通过保护膜进行覆盖。

[0156] 粘合剂冷却凝固导致以极快速度形成强度,并且产生很高的初始粘接强度。除了该物理的粘合剂固化之外,在粘合剂中也可以在凝固之后经由硅烷基团和任选的异氰酸酯基团通过水分进行交联,如之前所述的那样。这种化学交联最终导致固化的交联的粘合剂,其无法通过再次加热到施用温度而熔化。

[0157] 可以用由所述方法制备的含硅烷基团的热熔粘合剂进行粘接的优选的基材是:

[0158] - 玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、砂浆、砖、瓦、石膏和天然石材,如花岗石或大理石;

[0159] - 金属和合金,如铝、铁、钢和有色金属,以及经过表面纯化的金属和合金,如镀锌或镀铬的金属;

[0160] - 皮革、织物、纸、木材、与树脂(例如苯酚树脂、三聚氰胺树脂或者环氧树脂)结合的木质材料、树脂-织物复合材料以及其它所谓的聚合物复合材料;

[0161] - 塑料,如聚氯乙烯(硬 PVC 和软 PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、环氧树脂、聚氨酯(PUR)、聚甲醛(POM)、聚烯烃(PO)、聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)、乙烯/丙烯共聚物(EPM)和乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM),以及纤维增强的塑料如碳纤维增强塑料(CFK)、玻璃纤维增强塑料(GFK)和片状模塑复合材料(SMC),其中优选地,可以借助等离子体、电晕或者火焰对塑料进行表面处理。

[0162] - 经涂覆的基材,如粉末涂覆的金属或者合金;

[0163] - 色漆和油漆,特别是汽车面漆。

[0164] 其中特别优选的是塑料、织物、皮革、木材、木质材料、聚合物复合材料、纸、金属、色漆和油漆。

[0165] 可以在施用粘合剂之前对这些基材进行预处理,例如通过物理清洁和/或化学清洁,或者通过施加上增附剂、增附剂溶液或底漆。

[0166] 可以粘合两个相同类型的基材或者两个不同的基材。将粘合剂施用到两个基材的其中一个上并且与另一个基材接合粘接,或者可以将其涂覆到两个待粘合的基材上。

[0167] 优选的是粘合两个不同的基材。

[0168] 由所述方法制备的含硅烷基团的热熔粘合剂可以特别地用于建筑和工业应用,特别可作为层合粘合剂、层压粘合剂、包装粘合剂、织物粘合剂或者木材粘合剂。其特别适合于粘合位置部位可见的粘合,特别适合于例如粘合汽车和窗结构中的玻璃,以及用于粘合透明包装。

[0169] 使用由所述方法制备的含硅烷基团的热熔粘合剂得到一种制品。

[0170] 优选的制品是汽车内部配置部件,尤其是车天窗、遮阳板、仪表板、车门侧板、衣帽板等等,卫浴区域的木纤维材料,家具装饰膜,具有尤其如棉质织物的薄膜,服装材料领域的聚酯薄膜,用于汽车内部结构的织物和泡沫的复合材料以及透明包装。

[0171] 由所述方法得到的含硅烷基团的热熔粘合剂具有一系列优点。

[0172] 其能够实现很低的危险等级,因为该热熔粘合剂(视所用的化学计量比而定)含有很少或者甚至不含单体异氰酸酯。其在使用之前可以在合适的防潮密封容器中储存数月甚至一年,而不会丧失其良好的可施用性能。当加热到 80 ~ 200℃、特别是 100 ~ 180℃范围内的温度时,其具有易于施用的粘度,并且在热液状态下具有良好的稳定性,相反地现有技术的基于氨基硅烷和巯基硅烷的含硅烷基团的热熔粘合剂则有大幅度粘度升高直至凝胶化或者产生难闻气味的倾向。所述粘合剂可在室温下受水分影响发生交联,没有气泡产生,并可导致外观和机械性能优异且粘附极好并且对环境影响有良好耐受性的粘合连接。

实施例

[0173] 以下描述用于详细解释本发明的实施例。当然本发明并不限于这些实施例。

[0174] 将 23±1℃ 的温度和 50±5% 的相对空气湿度称作“标准气候”。

[0175] 在 160℃ 温度下在恒温的平行板粘度计 Rheotec RC30 (板直径 25mm, 距离 1mm, 剪切速率 10s⁻¹) 上测定粘度。

[0176] 1. 制备含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物

[0177] 聚合物 P1

[0178] 将 1200.0g 室温下呈固态的无定形聚酯二醇 (Evonik 的 **Dynacoll**[®] 7150 ; 羟基数 43mg KOH/g) 和 1200.0g 室温下呈液态的聚酯二醇 (Evonik 的 **Dynacoll**[®] 7250 ; 羟基数 22mg KOH/g) 构成的混合物在 120℃ 温度下真空干燥并且脱气 2 小时, 然后加入 348.4g 4, 4' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Bayer 的 **Desmodur**[®] 44MCL), 在 130℃ 下于真空中搅拌 2 小时并随后让其冷却并且隔绝水分保存。所获得的聚氨酯聚合物在室温下呈固态, 并且具有 2.15 重量% 游离的异氰酸酯基团含量。

[0179] 2. 制备羟基硅烷

[0180] 羟基硅烷 S-1 : N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4- 羟基戊酰胺

[0181] 在圆底烧瓶中加入 100.0g (452mmol) 3- 氨基苯基三乙氧基硅烷和 54.3g (542mmol) γ -戊内酯, 在 140℃ 下于氮气氛围中搅拌大约 8 小时, 直至通过 IR 不再发现反应发展。在 80℃ 和大约 2mbar 条件下对粗产物进行大约 30 分钟的后处理。得到理论羟基当量为 321.5g 的液态产物。

[0182] 3. 含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的反应

[0183] 实施例 1 :热熔粘合剂 K-1

[0184] 将 200.0g (大约 102.4mmol NCO) 熔融聚合物 P1 和 36.2g (大约 112.6mmol) 羟基硅烷 S-1 构成的混合物在 120℃ 下于氮气氛围中搅拌 2 小时,直至通过 IR 光谱法不再检出异氰酸酯。接着加入 40mg 二月桂酸二丁基锡,并将所得到的含硅烷基团的聚合物冷却并且隔绝水分保存。

[0185] 热熔粘合剂 K-1 不含异氰酸酯基团。

[0186] 实施例 2 :热熔粘合剂 K-2

[0187] 将 200.0g (大约 102.4mmol NCO) 熔融聚合物 P1 和 16.45g (大约 51.2mmol) 羟基硅烷 S-1 构成的混合物在 120℃ 下于氮气氛围中搅拌 2 小时,直至通过 IR 光谱法异氰酸酯谱带不再显示减少。接着加入 40mg 二月桂酸二丁基锡,并将所得到的含硅烷基团的聚合物冷却并且隔绝水分保存。

[0188] 热熔粘合剂 K-2 除了含有硅烷基团之外也含有异氰酸酯基团。

[0189] 对比例 1 :热熔粘合剂 Ref-1

[0190] 将 200.0g (大约 102.4mmol NCO) 熔融聚合物 P1 和 26.85g (大约 112.6mmol) 3-巯基丙基三乙氧基硅烷构成的混合物在 120℃ 下于氮气氛围中搅拌 2 小时,直至通过 IR 光谱法异氰酸酯谱带不再显示减少。接着加入 40mg 二月桂酸二丁基锡,并将所获得的含硅烷基团的聚合物冷却并且隔绝水分保存。从对比例 1 得到含硅烷基团的热熔粘合剂 Ref-1。观察到该粘合剂在室温下只有很弱的巯基硅烷气味,并且根据 IR 光谱法没有异氰酸酯基团。在 120℃ 的熔融状态下可以感觉到很浓的巯基硅烷气味,并且根据 IR 光谱法再次存在异氰酸酯基团。这意味着硫代氨基甲酸酯键不耐热,从而使得一部分巯基硅烷受热释放。

[0191] 对比例 2 :热熔粘合剂 Ref-2

[0192] 在 120℃ 下将 200.0g (大约 102.4mmol NCO) 熔融的聚合物 P1 加入 25.0g (大约 112.9mmol) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (Evonik 的 **Dynasylan**[®] AMEO) 并且在氮气氛围下搅拌混合物。混合物在制备过程中凝胶化。

[0193] 4. 所得到的热熔粘合剂的特性

[0194] 单体 4,4' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯的含量 :

[0195] 通过 HPLC 测定单体异氰酸酯的含量。聚合物 P1 含有 2.60 重量% 4,4' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯。热熔粘合剂 K-2 含有 0.63 重量% 4,4' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯,也就是明显降低的含量。

[0196] 未交联状态下的热稳定性 :

[0197] 给多个铝管灌入新鲜制备的熔融的热熔粘合剂,将其封闭地在空气循环加热炉中于 160℃ 温度下保存。分别测定新鲜材料 (“0 小时”) 和在 160℃ 下存放 2 小时、4 小时和 6 小时后的粘度。结果如表 1 所示。

[0198]

热熔粘合剂	K-1	K-2	Ref-1
粘度 (160 °C), 0 小时后	99	84	19.5
2 小时后	97	106	16.7
4 小时后	139	303	17.3
6 小时后	148	凝胶化	17.3
气味	无	无	浓烈

[0199] 表 1: 本发明所述热熔粘合剂 K-1 和 K-2 与对比粘合剂 Ref-1 的粘度。

[0200] 机械特性:

[0201] 为了测定机械特性, 在可加热的压机中将相应的热熔粘合剂放在两个涂有 PTFE 的箔之间压制成 1mm 厚的薄膜, 冷却, 移去涂有 PTFE 的箔, 并从薄膜中冲裁出长度为 75mm、梁长 30mm 和梁宽 4mm 的哑铃形试样。对于每种热熔粘合剂, 制成之后 3 小时测量三个试样 (表 2 中以“新鲜”表示), 并且测量另外三个在标准气候中存放 10 天的试样 (表中以“10d NK”表示)。根据 DIN EN 53504 以 200mm/min 的拉伸速度测定抗拉强度 (破断力)、断裂伸长率和弹性模量 (在指定的伸长范围内)。结果如表 2 所示。

[0202]

热熔粘合剂	K-1	K-2	聚合物 P1
新鲜: 抗拉强度 [MPa]	1.44	2.21	0.11
断裂伸长率 [%]	1960	1040	60
弹性模量 (0.5-5%) [MPa]	2.74	3.19	0.82
弹性模量 (0.5-25%) [MPa]	1.15	1.41	0.20
弹性模量 (0.5-50%) [MPa]	0.63	0.81	0.04
外观	澄清	澄清	澄清
10d NK: 抗拉强度 [MPa]	5.64	9.56	10.40
断裂伸长率 [%]	960	580	460
弹性模量 (0.5-5%) [MPa]	3.00	4.92	6.90
弹性模量 (0.5-25%) [MPa]	1.42	2.57	3.55
弹性模量 (0.5-50%) [MPa]	0.87	1.70	2.37
外观	无气泡	少量小气泡	很多大气泡

[0203] 表 2: 本发明所述热熔粘合剂 K-1 和 K-2 与聚合物 P1 的机械特性。