

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810190960.3

[51] Int. Cl.

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101480855A

[22] 申请日 2008.5.9

[21] 申请号 200810190960.3

[30] 优先权

[32] 2007. 5. 11 [33] EP [31] 07108058.4

[71] 申请人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

[72] 发明人 K·帕施科维斯基 D·沙伊德勒

U·布尔克哈特 M·斯隆戈

[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

代理人 殷 骏

权利要求书 11 页 说明书 31 页 附图 2 页

[54] 发明名称

由聚氨酯热熔粘合剂接合的层复合体和用于
粘合含软化剂的塑料的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过借助湿气反应性热熔粘合剂粘合得到的含软化剂的塑料的层复合体, 所述热熔粘合剂包括至少一种醛亚胺和至少一种在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。该粘合物的特征为改善的粘附性, 特别是在热/湿气储存或交替储存之后。这种层复合体的优选实施方案为粘合的膜或膜压合的载体, 该膜优选为软 PVC 膜。

1、层复合体(1)，其具有

a) 至少一个基材 S1 (3)；

b) 至少一个热熔粘合剂 K (5)，其包含

至少一种在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P，和
至少一种醛亚胺 A；

c) 至少一个基材 S2 (4)，

其中，

基材 S1 和/或基材 S2 为含软化剂的塑料，

所述基材 S1 和/或基材 S2 任选地用底漆预处理；和

基材 S1 经由热熔粘合剂 K 与基材 S2 彼此接合。

2、根据权利要求1的层复合体(1)，其特征在于，基材 S1 (3) 和/或基材 S2 (4) 为软聚氯乙烯(软 PVC)。

3、根据权利要求1或2的层复合体(1)，其特征在于，基材 S1 (3) 和/或基材 S2 (4) 为聚碳酸酯(PC)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)或 PC/ABS 共混物或 PC/ABS 复合材料。

4、根据在前权利要求任一项的层复合体(1)，其特征在于，在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P 由至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备，特别是在室温下为固体的多元醇，优选在室温下为固体的聚酯多元醇。

5、根据在前权利要求任一项的层复合体(1)，其特征在于，醛亚胺 A 具有式 (I-A)



其中 X^P 为去除 w 个伯氨基基团后的具有 w 个伯氨基基团的多胺，

w 为整数 2-8, 特别是 2-4, 优选为 2 或 3,

和 Y 为式 (I a) 或 (I b) 的残基



其中

Y^1 和 Y^2

彼此独立地各为具有 1 到 12 个碳原子的一价烃残基,

或一起为未经取代或经取代的具有 5 到 8 个, 优选 6 个碳原子的碳环的一部分的具有 4 到 20 个碳原子的二价烃残基;

Y^3 为一价烃残基, 其任选地具有至少一个杂原子, 特别是醚、羰基或酯基团形式的氧; 和

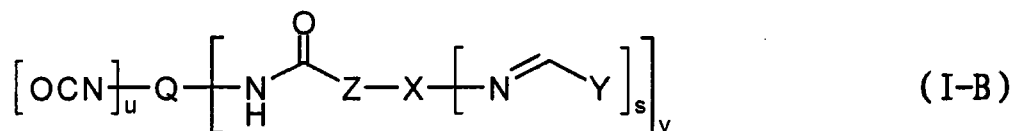
Y^4

为具有 5 至 8 个, 优选 6 个原子的环大小的经取代或未经取代的芳基或杂芳基基团,

或为 $\text{C}(=\text{O})\text{-R}^1$, 其中 R^1 为氢原子或烷氧基团, 或为经取代或未经取代的具有 1-30 个碳原子的链烯基或芳烯基基团。

6、根据权利要求 5 的层复合体 (1), 其特征在于, 衍生自残基 X^p 的多胺选自下组: 1, 6-己二胺、1, 5-二氨基-2-甲基戊烷 (MPMD)、1, 3-二氨基戊烷 (DAMP)、1-氨基-3-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基环己烷 (即异佛尔酮二胺或 IPDA)、2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基己二胺、4-氨基甲基-1, 8-辛二胺、1, 3-和 1, 4-苯二甲基二胺、1, 3-和 1, 4-二(氨基甲基)-环己烷、双-(4-氨基环己基) 甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基) 甲烷、3(4), 8(9)-二(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1, 2-、1, 3-和 1, 4-二氨基环己烷、聚氧亚烷基-二胺和三胺, 以及上述多胺的两种或更多种的混合物。

7、根据权利要求 1-4 任一项的层复合体 (1), 其特征在于, 醛亚胺 A 具有式 (I-B)



其中

Q 为去除所有异氰酸酯基团之后的含有 (u+v) 个末端异氰酸酯基团的多异氰酸酯残基;

u 为 0 或 1 或 2;

v 为 1 或 2 或 3;

s 为 1 或 2, 优选 1;

Y 为式 (I a) 或 (I b) 的残基



(I b)

其中

Y¹ 和 Y²

彼此独立地各为具有 1 至 12 个碳原子的一价烃残基,

或一起为未经取代或经取代的具有 5 至 8 个, 优选 6 个碳原子的碳环的一部分的具有 4 至 20 个碳原子的二价烃残基;

Y³ 为一价烃残基, 其任选地具有至少一个杂原子, 特别是醚、羰基或酯基团形式的氧; 和

Y⁴

为具有 5 至 8 个, 优选 6 个原子的环大小的经取代或未经取代的芳基或杂芳基基团,

或为 $\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1$, 其中 R¹ 为氢原子或烷氧基团, 或为经取代或未经取代的具有 1-30 个碳原子的链烯基或芳烯基基团,

和

X

为具有优选 2 至 20 个碳原子并任选地含有杂原子的 (s+1) 价烃残基,

或, 如果 Z 为 N-R⁷, X 与 R⁷ 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 (s+2) 价烃残基, 其任选地含有至少一个杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮;

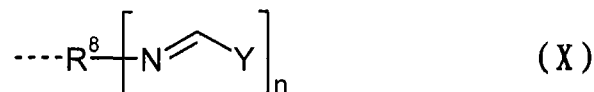
Z 为 O、S、NH、NR² 或 NR⁷,

其中 R²

为任选地具有至少一个羧酸酯、腈、硝基、磷酸酯、砒或磺酸酯基团的具有 1 至 20 个碳原子的一价烃残基,

或

为式 (X) 的取代基



其中

n 为 1 或 2,

R⁸ 为任选地含有杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮, 并且任选地含有羟基基团、仲氨基基团或巯基基团形式的活泼氢的 (n+1) 一价烃残基; 和

R⁷ 与 X 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 (s+2) 一价烃残基, 其任选地含有至少一个杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮;

条件是 u+ (v*s) 具有 ≥ 2 的值。

8、根据权利要求 7 的层复合体 (1), 其特征在于, Q 为去除全部异氰酸酯基团之后的含有 (u+v) 个末端异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 PUP, 其特别是由至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯, 优选由至少一种二醇与至少一种二异氰酸酯的反应获得。

9、根据权利要求 8 的层复合体 (1), 其特征在于, 含有 (u+v) 个末端异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 PUP 为在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 PUP1。

10、根据权利要求 7-9 任一项的层复合体 (1), 其特征在于, 衍生自残基 X 的胺选自下组: N-甲基-1, 2-乙二胺、N-乙基-1, 2-乙二胺、N-环己基-1, 2-乙二胺、N-甲基-1, 3-丙二胺、N-乙基-1, 3-丙二胺、N-丁基-1, 3-丙二胺、N-环己基-1, 3-丙二胺、4-氨基甲基-哌啶、3-(4-氨基丁基)哌啶、二亚乙基三胺(DETA)、

双己三胺(BHMT)、二亚丙基三胺(DPTA)、脂肪二胺,例如N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺和N-牛油烷基-1,3-丙二胺;5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三甘醇单胺、3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺和3-(6-羟基己氧基)-丙胺。

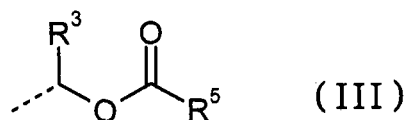
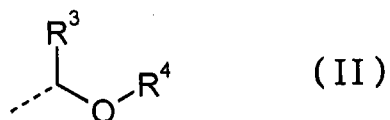
11、根据权利要求7-9任一项的层复合体(1),其特征在于,Z为NH,且X为具有两个伯氨基基团的且去除这两个氨基基团后的不对称二胺的残基。

12、根据权利要求11的层复合体(1),其特征在于,不对称二胺选自下组:1,2-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、1,3-丁二胺、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、2,2,4-三甲基己二胺(TMD)、1,5-二氨基-2-丁基-2-乙基-戊烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或IPDA)和1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDA)。

13、根据权利要求5-12任一项的层复合体(1),其特征在于,Y为式(Ia)的残基。

14、根据权利要求5-13任一项的层复合体(1),其特征在于,Y¹和Y²各为甲基。

15、根据权利要求5-14任一项的层复合体(1),其特征在于,Y³为式(II)或(III)的残基,优选式(III)的残基



其中R³为氢原子或烷基或芳基烷基基团,更优选具有1-12个碳原子,优选氢原子;

R⁴为具有1至30个,特别是11至30个碳原子的烃残基,其任选地含有杂原子;和

R⁵

为氢原子

或

为具有1至30个,特别是11至30个碳原子的线性或支化的烷基残基,并任选地具有环状部分和任选地具有至少一个杂原子,

或

为具有5至30个碳原子的单或多不饱和的线性或支化的烃残基,

或

为未经取代或经取代的芳族或杂芳族5元或6元环。

16、根据在前权利要求任一项的层复合体(1),其特征在于,热熔粘合剂K(5)基本不含软化剂。

17、根据在前权利要求任一项的层复合体(1),其特征在于,热熔粘合剂K(5)在水特别是以空气湿气形式的水的影响下交联。

18、经涂布的塑料膜(2),通过将根据权利要求1至17任一项的层复合体中所述的热熔粘合剂K(5)以熔融状态施涂到含软化剂的塑料制成的膜,特别是软PVC膜上而获得。

19、粘合含软化剂的塑料的方法,其包括步骤

i) 将热熔粘合剂K(5)熔融

ii) 将熔融的热熔粘合剂K(5)施涂到基材S1(3)上

iii) 在其晾置时间内将基材S2(4)的表面与热熔粘合剂K(5)接触;

或

i') 将热熔粘合剂K(5)熔融

ii') 将熔融的热熔粘合剂K(5)施涂到基材S1(3)上

iii') 将热熔粘合剂K(5)冷却到室温

iv') 将位于基材S1(3)上的热熔粘合剂K(5)熔融

v') 将基材S2(4)的表面与热熔粘合剂K(5)接触;

或

i'') 将热熔粘合剂K(5)熔融

ii'') 将熔融的热熔粘合剂K(5)施涂入主要由基材S1(3)和基材S2(4)的表面侧向限制的间隙中;

其中基材S1或S2的至少一个为含软化剂的塑料,并且基材S1(3)由与基

材 S2 (4) 相同或不同的材料构成;

和其中热熔粘合剂 K (5) 包含至少一种醛亚胺 A 和至少一种在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P。

20、根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, 紧随步骤 iii) 或 v') 或 ii'') 之后为通过异氰酸酯基与水, 特别是以空气湿气形式的水反应, 使热熔粘合剂 K (5) 交联的步骤。

21、根据权利要求 19 或 20 的方法, 其特征在于, 所述含软化剂的塑料为膜形式。

22、根据权利要求 19-21 任一项的方法, 其特征在于, 所述含软化剂的塑料为软聚氯乙烯(软 PVC)。

23、根据权利要求 19-22 任一项的方法, 其特征在于, 两个基材 S1 和 S2 都为软聚氯乙烯(软 PVC)。

24、根据权利要求 19-22 任一项的方法, 其特征在于, 两个基材之一 S1 或 S2 为软聚氯乙烯(软 PVC), 和两个基材的另一个 S2 或 S1 为聚碳酸酯(PC) 或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS) 或 PC/ABS 共混物或 PC/ABS 复合材料。

25、根据权利要求 19-24 任一项的方法, 其特征在于, 在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P 由至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制备, 特别是在室温下为固体的多元醇, 优选在室温下为固体的聚酯多元醇。

26、根据权利要求 19-25 任一项的方法, 其特征在于, 醛亚胺 A 具有式(I-A)



其中 X^{P} 为去除 w 个伯氨基基团后的具有 w 个伯氨基基团的多胺,

w 为整数 2-8, 特别是 2-4, 优选 2 或 3,

和 Y 为式 (I a) 或 (I b) 的残基



其中

Y^1 和 Y^2

彼此独立地各为具有1至12个碳原子的一价烃残基,

或一起为未经取代或经取代的具有5至8个, 优选6个碳原子的碳环的一部分的具有4至20个碳原子的二价烃残基;

Y^3 为一价烃残基, 其任选地具有至少一个杂原子, 特别是醚、羰基或酯基团形式的氧; 和

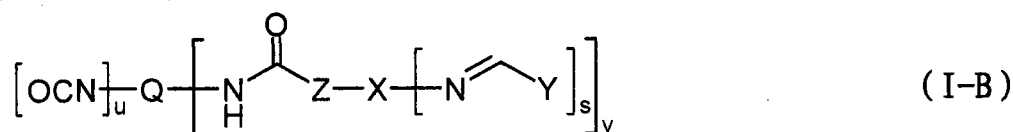
Y^4

为具有5至8个, 优选6个原子的环大小的经取代或未经取代的芳基或杂芳基基团,

或为 $\text{C}(=\text{O})\text{-R}^1$, 其中 R^1 为氢原子或烷氧基团, 或为经取代或未经取代的具有1-30个碳原子的链烯基或芳烯基基团。

27、根据权利要求26的方法, 其特征在于, 衍生自残基 X^p 的多胺选自下组: 1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或IPDA)、2,2,4-和2,4,4-三甲基己二胺、4-氨基甲基-1,8-辛二胺、1,3-和1,4-苯二甲基二胺、1,3-和1,4-二(氨基甲基)-环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-二(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,2-、1,3-和1,4-二氨基环己烷、聚氧亚烷基-二胺和三胺, 以及上述多胺的两种或更多种的混合物。

28、根据权利要求19-25任一项的方法, 其特征在于, 醛亚胺A具有式(I-B)



其中

Q 为去除所有异氰酸酯基团后的含有 $(u+v)$ 个末端异氰酸酯基团的多异氰酸酯残基;

u 为0或1或2;

v 为1或2或3;

s 为1或2, 优选为1;

Y 为式 (I a) 或 (I b) 的残基



其中

Y^1 和 Y^2

彼此独立地各为具有 1 至 12 个碳原子的一价烃残基, 或一起为未经取代或经取代的具有 5 至 8 个, 优选 6 个碳原子的碳环的一部分的具有 4 至 20 个碳原子的二价烃残基;

Y^3 为一价烃残基, 其任选地具有至少一个杂原子, 特别是醚、羰基或酯基团形式的氧; 和

Y^4

为具有 5 至 8 个, 优选 6 个原子的环大小的经取代或未经取代的芳基或杂芳基基团,

或为 $\text{C}(=\text{O})\text{-R}^1$, 其中 R^1 为氢原子或烷氧基团,

或为经取代或未经取代的具有 1-30 个碳原子的链烯基或芳烯基基团;

和

X

为具有优选 2 至 20 个碳原子并任选地含有杂原子的 $(s+1)$ -价烃残基,

或, 如果 Z 为 N-R^7 , X 与 R^7 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 $(s+2)$ -价烃残基, 其任选地含有至少一个杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮;

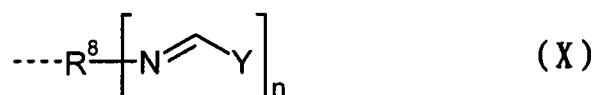
Z 为 O、S、NH、 NR^2 或 NR^7 ,

其中 R^2

为具有 1 至 20 个碳原子, 任选地具有至少一个羧酸酯、腈、硝基、磷酸酯、砒或磺酸酯基团的一价烃残基,

或

为式 (X) 的取代基



其中

n 为 1 或 2,

R^8 为任选地含有杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮, 并且任选地含有羟基基团、仲氨基基团或巯基基团形式的活泼氢的 $(n+1)$ -价烃残基; 和

R^7 与 X 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 $(s+2)$ -价烃残基, 其任选地含有至少一个杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮;

条件是 $u+(v*s)$ 具有 ≥ 2 的值。

29、根据权利要求 28 的方法, 其特征在于, Q 为去除全部异氰酸酯基团后的含有 $(u+v)$ 个末端异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 PUP, 其特别是由至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯, 优选由至少一种二醇与至少一种二异氰酸酯的反应获得。

30、根据权利要求 29 的方法, 其特征在于, 聚氨酯聚合物 PUP 为在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 PUP1。

31、根据权利要求 28-30 任一项的方法, 其特征在于, 衍生自残基 X 的胺选自下组: N -甲基-1, 2-乙二胺、 N -乙基-1, 2-乙二胺、 N -环己基-1, 2-乙二胺、 N -甲基-1, 3-丙二胺、 N -乙基-1, 3-丙二胺、 N -丁基-1, 3-丙二胺、 N -环己基-1, 3-丙二胺、4-氨基甲基-哌啶、3-(4-氨基丁基)哌啶、二亚乙基三胺 (DETA)、双己三胺 (BHMT)、二亚丙基三胺 (DPTA)、脂肪二胺, 例如 N -椰油烷基-1, 3-丙二胺、 N -油烯基-1, 3-丙二胺、 N -大豆烷基-1, 3-丙二胺和 N -牛油烷基-1, 3-丙二胺; 5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯、3-氨基甲基-3, 5, 5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三甘醇单胺、3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺和 3-(6-羟基己氧基)-丙胺。

32、根据权利要求 28-30 任一项的方法, 其特征在于, Z 为 NH , 和 X 为具有两个伯氨基基团的且去除所述两个氨基基团之后的不对称二胺的残基。

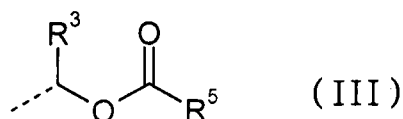
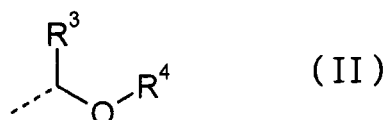
33、根据权利要求 32 的方法, 其特征在于, 不对称二胺选自下组: 1, 2-丙二胺、2-甲基-1, 2-丙二胺、1, 3-丁二胺、1, 3-二氨基戊烷 (DAMP)、2, 2, 4-三

甲基己二胺 (TMD)、1,5-二氨基-2-丁基-2-乙基-戊烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷 (即异佛尔酮二胺或 IPDA) 和 1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷 (TMCD)。

34、根据权利要求 26-33 任一项的方法,其特征在于,Y 为式 (I a) 的残基。

35、根据权利要求 26-34 任一项的方法,其特征在于,Y¹和 Y²各为甲基。

36、根据权利要求 26-35 任一项的方法,其特征在于,Y³为式 (II) 或 (III) 的残基,优选为式 (III) 的残基



其中 R³ 为氢原子或烷基或芳基烷基基团,更优选具有 1-12 个碳原子,优选为氢原子;

R⁴ 为具有 1 至 30 个,特别是 11 至 30 个碳原子的烃残基,其任选地含有杂原子;和

R⁵ 为氢原子

或

为具有 1 至 30 个,特别是 11 至 30 个碳原子的线性或支化的烷基残基,任选地具有环状部分和任选地具有至少一个杂原子,

或

为具有 5 至 30 个碳原子的单或多不饱和的线性或支化的烃残基,

或

为未经取代或经取代的芳族或杂芳族 5 元或 6 元环。

37、根据权利要求 19-36 任一项的方法,其特征在于,热熔粘合剂 K (5) 基本不含软化剂。

38、由权利要求 19-37 任一项的方法获得的制品。

39、根据权利要求 38 的制品,其特征在于,该制品为用软 PVC 膜压合的载体。

由聚氨酯热熔粘合剂接合的层复合体和用于粘合含软化剂的塑料的方法

技术领域

本发明涉及具有异氰酸酯基团的热熔粘合剂领域，并涉及含软化剂的塑料的粘合，特别是膜。

背景技术

热熔粘合剂（热熔胶）是基于热塑性聚合物的粘合剂。这种聚合物在室温下为固体，但在加热时软化变为粘性液体，并因此可以以熔体形式应用。与具有糊状稠度和典型地在 40 至 80℃ 范围内的略微高温下应用的所谓温熔粘合剂（温熔体）相比，热熔粘合剂在 80℃ 或以上，典型地 85℃ 或以上的温度下施用。在冷却到室温时，它们固化并同时构成粘合强度。常规的热熔粘合剂为非反应性粘合剂。在加热时它们再次软化或熔融，这样使得它们不适合在高温下使用。此外，常规的热熔粘合剂即使在远低于软化点的温度下也显示蠕变（冷流）的倾向。

在通过将产生交联的反应性基团引入聚合物结构的所谓反应性热熔粘合剂的情况下，很大程度上克服了这些缺点。特别适合的反应性热熔粘合剂为聚氨酯组合物，也简称为 PUR-RHM。这种组合物通常由具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物构成，该聚氨酯聚合物通过使适合的多元醇与过量的二异氰酸酯反应得到。在所述组合物施用之后，通过冷却它们迅速构成高粘合强度，并且通过由异氰酸酯基团与湿气反应导致的聚氨酯聚合物的交联，获得最终性能，特别是耐热变形性和耐环境影响性。但是由于交联反应过程中产生的二氧化碳气体的限制，存在在粘合剂内产生气泡的危险，其降低极限强度和基材粘附性，以及在例如包装领域中的可见粘合的情况下，可能不利地影响美观。无定形 PUR-RHM 特别易于形成气泡，因为就表面而言由固化粘合剂产生的表皮对二氧化碳是极其不通透的。同时，该表皮几乎不允许湿气渗透至处于较深处的未固化的粘合剂层，结果采用这种粘合剂，完全交联需要极长的时间，或者根本不发生完全交联。

在室温下施用的单组分聚氨酯领域中，无气泡地固化的体系是已知的。它

们典型地包含潜在固化剂，特别是醛亚胺。WO 2004/013200 A1 描述了包含聚醛亚胺的组合物，其可以在室温下施用并无刺激气味地固化。WO 2007/036574 A1 公开了可以在室温下施用并包含含醛亚胺的化合物的组合物，所述含醛亚胺的化合物由多异氰酸酯和具有含活泼氢的基团的醛亚胺可获得。WO 2007/036575 A1 公开了包含聚氨酯聚合物的组合物，所述聚氨酯聚合物在室温下为固体并包含醛亚胺基团，这些组合物适合用作反应性聚氨酯热熔粘合剂。

已经长期使用热熔粘合剂来粘合塑料。特别是，在粘合中它们作为膜粘合到载体上。作为塑料通常使用含软化剂的塑料，特别是以膜形式。工业上经常使用的含软化剂的塑料为软聚氯乙烯（软 PVC）。但是当用热熔粘合剂，特别是用反应性聚氨酯热熔粘合剂粘合含软化剂的塑料时，经常非常明显的问题是粘合剂对塑料的粘附性不利地受塑料中存在的软化剂的影响，并且粘合强度在其产生后不久开始衰减，并随时间的推移可导致完全丧失粘合性。由于有时甚至会在无软化剂的基材表面上发现在与无软化剂的基材粘合的粘合材料中的含软化剂的塑料的软化剂的事实，必须由此推测软化剂由含软化剂的塑料大量地迁移进粘合剂，并且有时甚至往往完全穿越粘合剂地迁移。但是软化剂的这种迁移是非常不合需要的，因为一方面，如已经提到的，粘合剂可能逐渐丧失其对塑料的粘附性，并且另一方面，塑料的软化剂含量可能极大地减少，可能导致其脆化。

发明内容

因此本发明的目的是克服或减少用反应性聚氨酯热熔粘合剂粘合含软化剂的塑料的缺点，特别是粘合性的逐渐丧失。

令人惊讶地，现已发现该问题可以用根据权利要求 1 的层复合体解决。通过在热熔粘合剂中使用醛亚胺，对该解决方法作出显著贡献。

结果显示，在这种层复合体中，相比相应的在粘合剂中无醛亚胺的层复合体的情况，含醛亚胺的粘合剂对基材的粘附性更好并随时间的推移降低显著减小的程度。特别是，可以测量到显著更高的辊剥离强度值，主要是在热/潮湿储存或者交替储存之后。此外，结果显示软化剂从含软化剂的塑料至粘合剂的迁移显著较少。此外，令人惊讶地，结果显示由热/潮湿储存或者交替储存引起的粘合剂机械性能方面的降低少得多。

另一个方面，本发明涉及根据权利要求 18 的经涂布的塑料膜，以及涉及权利要求 19 的粘合含软化剂的塑料的方法，以及涉及权利要求 38 的所得制品。

本发明的优选实施方案为从属权利要求的主题。

本发明的具体实施方式

在第一个方面，本发明涉及一种层复合体，其具有

- a) 至少一个基材 S1;
- b) 至少一种热熔粘合剂 K; 和
- c) 至少一个基材 S2。

在此，该热熔粘合剂包括至少一种在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P，和至少一种醛亚胺 A。

基材 S1（第一个基材）通过热熔粘合剂 K 与基材 S2（第二个基材）彼此接合，其中基材 S1 和/或基材 S2 是任选地用底漆预处理的。此外，基材 S1 和/或基材 S2 为含软化剂的塑料。

在此，基材 S1、粘合剂 K 和基材 S2 形成层状构造，其在粘合剂硬化或固化之后能够在两个基材之间传递强力。

在本文中，术语“聚合物”一方面包括，（但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同）化学上一致的大分子的集合所述大分子通过聚合反应（多聚反应、聚加成反应、缩聚反应）制备。另一方面，该术语还包括来自聚合反应的大分子这样集合的衍生物，换言之，通过所述大分子上的官能团的反应，例如加成反应或取代反应得到的并且可以在化学上一致或不一致的化合物。此外该术语还包括所谓的预聚物，换言之，其官能团参与大分子构造的反应性低聚预加成物。

术语“聚氨酯聚合物”包括由所谓的二异氰酸酯聚加成法制备的所有聚合物。这还包括几乎或完全不含氨基甲酸酯基团的那些聚合物。聚氨酯聚合物的实例为聚醚-聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚脲、聚脲、聚酯-聚脲、聚异氰脲酯和聚碳化二亚胺。

“室温”是指 25℃ 的温度。

在本文中，以“多”开头的物质名称，例如多醛亚胺、多异氰酸酯、多元醇或多胺，表示在形式上每个分子含有在其名称中出现的两个或更多个官能团的物质。

在本文中，术语“伯氨基基团”表示连接于一个有机残基的 NH_2 基团，而术语“仲氨基基团”表示连接于两个有机残基上的 NH 基团，所述两个有机残基也可以一起为环的一部分。

“脂族氨基基团”为连接于脂族、脂环族或芳脂族残基上的氨基基团。因此其不同于直接连接于芳族或杂芳族残基上例如苯胺或2-氨基吡啶中的“芳族氨基基团”。

对于本发明，重要的是基材 S1 和 S2 中至少一个为含软化剂的塑料。

作为含软化剂的塑料特别地是软聚氯乙烯(软 PVC)和乙烯/丙烯/二烯烃三聚物(EPDM)和聚氨酯。特别优选的含软化剂的塑料为软 PVC。

适合于本发明的软化剂，特别是邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异十一烷基酯和邻苯二甲酸二异十三烷基酯，混合的邻苯二甲酸酯，特别是苄基型的那些；己二酸酯和癸二酸酯，例如己二酸二辛酯和癸二酸二辛酯；脂肪酸酯；和磷酸酯，例如磷酸三甲苯酯、环氧化大豆油或亚麻籽油、苯甲酸酯或磺酸酯。

原则上极不相同的材料适合作为基材 S1 和/或 S2。在此所述材料特别是塑料，特别是热塑性塑料，优选为选自下组的塑料：聚烯烃，例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丁烯(PB)；聚(甲基)丙烯酸酯，例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)；聚苯乙烯(PS)、聚酰胺，例如聚酰胺(PA)，例如聚酰胺 11、聚酰胺 12 或聚酰胺 66；聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、硬聚氯乙烯(硬 PVC)、含软化剂的塑料，特别是软聚氯乙烯(软 PVC)、乙烯/丙烯/二烯烃三聚物(EPDM)和聚氨酯；这些塑料的共混物，以及它们的复合材料。

在本文件中，“复合材料”为一种其中至少一种塑料与至少一种其它材料结合的材料。特别适宜的是包含纤维和塑料的复合材料。

除含软化剂的塑料之外，作为基材 S1 和 S2 特别是优选 ABS 和 PC 以及它们的共混物和复合材料。

必要时，可以将基材 S1 和/或 S2 进行预处理。这种预处理可以是机械、化学或物理化学类型的。预处理的实例为磨光(Schleifen)，喷砂，刷洗，用清洁剂或溶剂处理，施涂粘合促进剂、粘合促进剂溶液或底漆，或通过等离子体、电晕或火焰处理。如果基材为聚烯烃，那么在粘合之前通过等离子体、电晕或火焰、特别是在大气环境压力下通过空气等离子体进行预处理是值得建议的，以便实现充足的初粘合性。特别是，使用 EP 0 761 415 A1 和 EP 1 335 641 A1 中详细描述的和可购自 Plasmatreat GmbH, Steinhagen, 德国的公司的那类等离子体源，特别是通过所谓 OpenAir®等离子体技术，进行大气环境压力下的空

气等离子体预处理。

在一个特别优选的实施方案中，一个基材 (S1 或 S2) 为软 PVC，而另一个基材 (S2 或 S1) 为聚碳酸酯 (PC) 或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 或 PC/ABS 共混物或 PC/ABS 复合材料。

在另一个特别优选的实施方案中，两个基材 S1 和 S2 都为软聚氯乙烯 (软 PVC)。

优选地是如果这两个基材 S1 和/或 S2 中至少一个为膜形式。作为膜特别是理解为可以卷起的厚度为 0.05 毫米至 5 毫米的柔韧、平面的塑料。因此，除了严格意义上厚度低于 1 mm 的膜以外还理解为通常用于密封管道、屋顶或游泳池并且厚度典型地为 1 至 3 mm，在特殊情况下甚至达到 5 mm 的密封片材。这种塑料膜通常通过铺展、流延、压延或挤出来生产，并且通常以卷的形式市售或原位生产。它们可以为一层或多层构造。

热熔粘合剂 K 包含至少一种醛亚胺 A 和至少一种在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P。因此热熔粘合剂为湿气反应性聚氨酯热熔粘合剂 (PUR-RHM)。

在室温下为固体的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 P 由至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯反应可获得。

作为多元醇特别适合的为聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇，以及这些多元醇的混合物。

作为聚醚多元醇，也称为聚氧亚烷基多元醇，特别适合的是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷、四氢呋喃或其混合物的聚合产物，任选地借助具有两个或更多个活泼氢原子的起始分子，例如水、氨，或具有两个或更多个 OH 或 NH 基团的化合物，例如 1,2-乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三甘醇、异构二丙二醇和三丙二醇、异构丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、氢化双酚 A、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、丙三醇、苯胺以及上述化合物的混合物聚合。不仅可以借助例如借助所谓双金属氰化物络合催化剂 (DMC 催化剂) 制备的具有低不饱和度 (根据 ASTM D-2849-69 测量并以每克多元醇的不饱和毫当量数 (mEq/g) 给出) 的聚氧亚烷基多元醇，而且可以使用例如借助阴离子催化剂，例如 NaOH、KOH 或碱金属醇盐制备的具有较高

不饱和度的聚氧亚烷基多元醇。

特别适合的聚醚多元醇为聚氧亚烷基二醇和三醇，特别是聚氧亚烷基二醇。特别适合的聚氧亚烷基二醇和三醇为聚氧亚乙基二醇和三醇，以及聚氧亚丙基二醇和三醇。

特别适合的聚氧亚丙基二醇和三醇为具有低于 0.02 mEq/g 的不饱和度和在 1000 至 30 000 g/mol 范围内的分子量的那些，以及具有 400 至 8000 g/mol 的分子量的聚氧亚丙基二醇和三醇。‘分子量’或‘摩尔量’在本文中始终表示平均分子量 M_n 。特别适合的是具有低于 0.02 mEq/g 的不饱和度且分子量在 1000 至 12 000 的范围内，特别是在 1000 至 8000 g/mol 之间的聚氧亚丙基二醇。这种聚醚多元醇，例如以商品名 Acclaim® 由 Bayer 销售。

同样特别合适的是所谓“EO 封端”（环氧乙烷封端）的聚氧亚丙基二醇和三醇。后者是特殊的聚氧亚丙基-聚氧亚乙基多元醇，其例如通过在聚丙氧基化反应终止之后使纯聚氧亚丙基多元醇与环氧乙烷进行烷氧基化而获得，并因此包含伯羟基基团。

适合的聚酯多元醇为带有至少两个羟基基团的聚酯，其根据已知方法，特别是羟基羧酸的缩聚反应或脂族和/或芳族聚羧酸与二元或更多元醇的缩聚反应制备。

特别适合的为由二元或三元，更特别是二元醇与有机二羧酸或三羧酸，特别是二羧酸或它们的酸酐或酯制备的聚酯多元醇，所述二元或三元醇例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,12-羟基十八烷醇、1,4-环己烷二甲醇、二聚脂肪酸二醇（二聚二醇）、新戊二醇羟基新戊酸酯、丙三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷或上述醇的混合物，所述有机二羧酸或三羧酸或它们的酸酐或酯例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、软木酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、六氢邻苯二甲酸、苯偏三酸和苯偏三酸酐，或上述酸的混合物，以及由内酯例如 ϵ -己内酯和起始物如上述二元或三元醇形成的聚酯多元醇。

特别适合的聚酯多元醇为聚酯二醇。特别适合的聚酯二醇为由作为二羧酸的己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯

二甲酸和对苯二甲酸和由作为二元醇的乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二聚脂肪酸二醇和1,4-环己烷二甲醇制备的那些。此外特别适合的为由 ϵ -己内酯和上述二元醇之一作为起始物制备的聚酯二醇。

聚酯多元醇有利地具有1000至15 000 g/mol,特别是1500至8000 g/mol,特别是1700至5500 g/mol的分子量。

更特别适合的是在室温下为液体、无定形、部分结晶和结晶的聚酯二醇和三醇,特别是聚酯二醇。适合的在室温下为液体的聚酯多元醇是在并不远低于室温例如在0℃至25℃的温度下为固体,并且优选以与至少一种无定形、部分结晶或结晶聚酯多元醇组合使用。特别适合的是无定形聚酯二醇,以及无定形聚酯二醇和在室温下为液体的聚酯二醇的混合物。

适合的聚碳酸酯多元醇为通过例如上述用于合成聚酯多元醇的二元或三元醇与碳酸二烷基酯(例如碳酸二甲酯,碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯)或光气的缩聚可获得的那些。

特别适合的是聚碳酸酯二醇,特别是无定形聚碳酸酯二醇。

同样适合作为多元醇的为带有至少两个羟基基团的嵌段共聚物,其具有上述类型的聚醚、聚酯和/或聚碳酸酯结构的至少两个不同嵌段。

优选的多元醇为聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇,特别是聚酯二醇和聚碳酸酯二醇。

特别优选的是无定形聚酯二醇和无定形聚碳酸酯二醇,以及无定形的且在室温下为液体的聚酯二醇或聚碳酸酯二醇的混合物。

最优选的是聚酯二醇,特别是无定形聚酯二醇,以及无定形的且在室温下为液体的聚酯二醇的混合物。

可以用于制备聚氨酯聚合物P的多异氰酸酯包括商业上常用的脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯,特别是二异氰酸酯,例如以下:

1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯和赖氨酸二异氰酸酯、1,3-和1,4-二异氰酸环己酯和这些异构体的任意混合物、1-甲基-2,4-和2,6-二异氰酸基环己烷和这些异构体(HTDI或H₂TDI)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(即异氰尔酮二异氰酸酯或IPDI)、全

氢-2,4'-和-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (HMDI 或 H_{12} MDI)、1,4-二异氰酸基-2,2,6-三甲基环己烷 (TMCDI)、1,3-和 1,4-二(异氰酸基甲基)环己烷、间和对苯二甲基二异氰酸酯 (m-和 p-XDI)、间和对四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲基二异氰酸酯 (m-和 p-TMXDI)、二(1-异氰酸基-1-甲基乙基)萘、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体 (TDI) 的任意混合物、4,4'-、2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体 (MDI) 的任意混合物、1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸基苯、萘-1,5-二异氰酸酯 (NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯 (TODI)、联茴香胺二异氰酸酯 (DADI)、上述异氰酸酯的低聚物和聚合物,以及上述异氰酸酯的任意混合物。优选的是 MDI、TDI、HDI 和 IPDI。特别优选的是 MDI 和 IPDI。

聚氨酯聚合物 P 以已知的方式和途径直接由多异氰酸酯和多元醇制备,或由还已知为链增长反应的分步加成方法制备。

在一个优选的实施方案中,聚氨酯聚合物 P 经由至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇的反应制备,其中该异氰酸酯基团以超过羟基基团化学计量过量存在。有利地,异氰酸酯基团和羟基基团之间的比例为 1.3 至 2.5,特别是 1.5 至 2.2。

聚氨酯聚合物 P 在室温下为固体。其可以为结晶、部分结晶或无定形的。对于部分结晶或无定形的聚氨酯聚合物 P 在此是其在室温下不具有或仅很小流动性,特别是,其在 20°C 下具有大于 5000 Pa·s 的粘度。

聚氨酯聚合物 P 具有优选大于 1000 g/mol 的分子量,特别是 1200 至 50 000 g/mol 之间的分子量,优选 2000 至 30 000 g/mol 之间的分子量。

此外有利地是具有在 1.8 至 2.2 的范围内的平均官能度。

聚氨酯聚合物 P 优选为透明的。典型地使用无定形多元醇制备或无定形多元醇与在室温下为液体的多元醇的混合物制备在室温下为固体的透明聚氨酯聚合物。

聚氨酯聚合物 P 优选为无定形的。此外,聚氨酯聚合物 P 优选在与湿气交联之前和之后都是透明的。

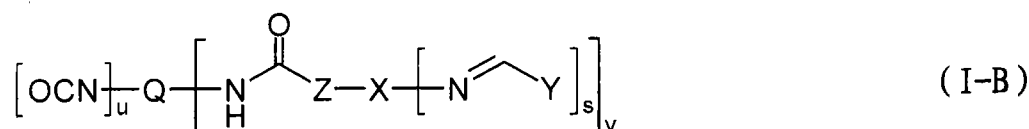
通常,聚氨酯聚合物 P 基于热熔粘合剂 K 计以 40 重量%-98 重量%,特别是 60 重量%-98 重量%,优选 80 重量%-98 重量%的量存在。

热熔粘合剂 K 还包含至少一种醛亚胺 A。作为醛亚胺 A,原则上可以使用所

有已知的醛亚胺，特别是聚醛亚胺以及单醛亚胺，除醛亚氨基基团之外还含有至少一个异氰酸酯基基团。

醛亚胺 A 可以由伯胺和醛制备。适合的醛例如是丙醛、2-甲基丙醛、丁醛、2-甲基丁醛、2-乙基丁醛、戊醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、2,3-二甲基戊醛、己醛、2-乙基己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、2-甲基十一醛、十二醛、甲氧基乙醛、环丙烷甲醛、环戊烷甲醛、环己烷甲醛和二苯基乙醛。

然而，特别是，优选式 (I-A) 和 (I-B) 的醛亚胺 A。这类特别优选的醛亚胺 A 在 WO 2004/013088 A1、WO 2007/036575 A1、WO 2007/036571 A1、WO 2007/036574 A1 和 WO 2007/036572 A1 中有描述，在此将其作为参考并入本发明的公开内容中。



这些优选的醛亚胺 A 的特性为它们的醛亚氨基基团不能进行互变异构化形成烯氨基基团，因为它们在醛亚氨基基团的 C 原子的 α 位没有氢原子。这导致特别存储稳定的热熔粘合剂。

在一个实施方案中，醛亚胺 A 为式 (I-A) 的醛亚胺；这是聚醛亚胺。



在该式中， X^P 为去除 w 个伯氨基基团后具有 w 个伯氨基基团的多胺，w 为 2-8，特别是 2-4，优选 2 或 3 的整数，且 Y 为式 (Ia) 或 (Ib) 的残基



其中

Y^1 和 Y^2

彼此独立地各为具有 1 至 12 个碳原子的一价烃残基，或一起为未经取代或经取代的具有 5 至 8 个，优选 6 个碳原子的碳环的一部分的具有 4 至 20 个碳原

子的二价烃残基;

Y^3 为一价烃残基, 其任选地具有至少一个杂原子, 特别是醚、羰基或酯基团形式的氧; 和

Y^4

为经取代或未经取代的具有 5 至 8 个, 优选 6 个原子的环大小的芳基或杂芳基基团

或为 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$, 其中 R^1 为氢原子或烷氧基基团, 或为经取代或未经取代的具有 1-30 个碳原子的链烯基或芳烯基基团。

衍生自残基 X^p 的多胺具有式 (IV-A)。



式 (IV-A) 的适合的多胺为, 特别是具有脂族伯氨基基团的多胺, 实例如下:

- 脂肪族二胺, 例如乙二胺、1,3-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、甲基双(3-氨基丙基)胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、2,5-二甲基-1,6-己二胺、1,2-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、1,3-丁二胺、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、2,2,4-三甲基己二胺(TMD)、1,5-二氨基-2-丁基-2-乙基戊烷;

- 脂环族二胺, 例如 1,3-和 1,4-二氨基环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷、二(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)甲烷(M-MECA)、2-甲基-1,3-二氨基环己烷、1,3-和 1,4-二(氨基甲基)环己烷、2,5(2,6)-二(氨基甲基)-双环[2.2.1]庚烷(NBDA)、3(4),8(9)-二(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-和 1,4-苯二甲基二胺、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或 IPDA) 和 1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCD);

- 含醚基团的脂族二胺, 例如二(2-氨基乙基)醚、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,7-二氧杂癸烷-2,9-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、5,8-二氧杂十二烷-3,10-二胺和这些二胺的更高级低聚物;

- 聚氧亚烷基二胺, 典型地表示聚氧亚烷基二醇的胺化产物, 并例如可以商品名 Jeffamine[®] (Huntsman Chemicals)、以名称 Polyetheramine (BASF) 或以名称 PC Amine[®] (Nitroil), 例如 Jeffamine[®] D-230、Jeffamine[®] D-400、Jeffamine[®] D-2000、Jeffamine[®] D-4000、Jeffamine[®] XTJ-511、Jeffamine[®] ED-600、Jeffamine[®] ED-900、Jeffamine[®] ED-2003、Jeffamine[®] XTJ-568、Jeffamine[®] XTJ-569、Jeffamine[®] XTJ-523、Jeffamine[®] XTJ-536、Jeffamine[®] XTJ-542、Jeffamine[®] XTJ-559; Polyetheramine D 230、Polyetheramine D 400 和 Polyetheramine D 2000、PC Amine[®] DA 250、PC Amine[®] DA 400、PC Amine[®] DA 650 和 PC Amine[®] DA 2000 获得;

- 脂族三胺, 例如 4-氨基甲基-1,8-辛烷二胺、1,3,5-三(氨基甲基)苯、1,3,5-三(氨基甲基)环己烷;

- 聚氧亚烷基三胺, 典型地表示聚氧亚烷基三醇的胺化产物并例如可以商品名 Jeffamine[®] (Huntsman Chemicals)、名称 Polyetheramine (BASF) 或名称 PC Amine[®] (Nitroil), 例如 Jeffamine[®] T-403、Jeffamine[®] T-5000; Polyetheramine T403、Polyetheramine T5000; 和 PC Amine[®] TA 403、PC Amine[®] TA 5000 获得;

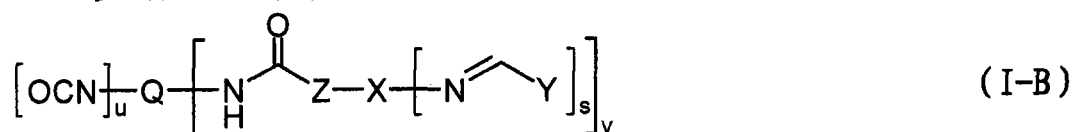
- 更高官能度的伯多胺, 例如聚乙烯胺或带有伯氨基基团的共聚产物, 例如烯丙胺和(甲基)丙烯酸酯的共聚产物;

- 以及上述多胺的混合物。

优选的式(IV-A)的多胺为 1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或 IPDA)、2,2,4-和 2,4,4-三甲基己二胺、4-氨基甲基-1,8-辛烷二胺、1,3-和 1,4-苯二甲基二胺、1,3-和 1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-二(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,2-、1,3-和 1,4-二氨基环己烷、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、聚氧化亚烷基-二胺和-三胺, 以及两种或多种上述多胺的混合物。

优选的聚氧化亚烷基二胺和三胺特别是可以商品名 Jeffamine[®] 获得的 Huntsman 的 D-230、D-400、D-2000、T-403 和 T-5000 型, 和获自 BASF 或 Nitroil 的类似化合物。

在进一步的实施方案中，醛亚胺 A 为式 (I-B) 的醛亚胺



其中

Q 为去除所有异氰酸酯基团后的含有 (u+v) 个末端异氰酸酯基团的多异氰酸酯残基；

u 为 0 或 1 或 2；

v 为 1 或 2 或 3；

s 为 1 或 2，优选为 1；

Y 为式 (I a) 或 (I b) 的残基



其中

Y^1 和 Y^2

彼此独立地各为具有 1 至 12 个碳原子的一价烃残基，

或一起为未经取代或经取代的具有 5 至 8 个，优选 6 个碳原子的碳环的一部分的具有 4 至 20 个碳原子的二价烃残基；

Y^3 为一价烃残基，其任选地具有至少一个杂原子，特别是醚、羰基或酯基团形式的氧；和

Y^4

为经取代或未经取代的具有 5 至 8 个，优选 6 个原子的环大小的芳基或杂芳基，

或为 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ，其中 R^1 为氢原子或烷氧基团，或为经取代或未经取代的具有 1-30 个碳原子的链烯基或芳烯基基团；和

X

为具有优选 2 至 20 个碳原子并任选地含有杂原子的 (s+1)-价烃残基，

或，如果 Z 为 N-R^7 ，X 与 R^7 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 (s+2)-价烃残基，其任选地含有至少一个杂原子，特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮；

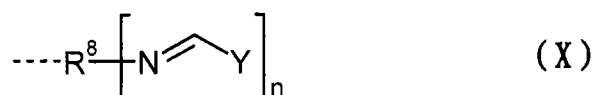
Z 为 O、S、NH、 NR^2 或 NR^7 ，

其中 R^2

为具有 1 至 20 个碳原子, 任选地具有至少一个羧酸酯、腈、硝基、磷酸酯、砒或磺酸酯基团的一价烃残基,

或

为式 (X) 的取代基



其中

n 为 1 或 2,

R^8 为任选地含有杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮, 并任选地含有以羟基基团、仲氨基基团或巯基基团形式的活泼氢的 $(n+1)$ -价烃残基; 和

R^7 与 X 一起为具有优选 3 至 20 个碳原子的 $(s+2)$ -价烃残基, 其任选地含有至少一个杂原子, 特别是醚形式的氧或叔胺形式的氮;

条件是 $u + (v*s)$ 具有 ≥ 2 的值。

其中 Z 为 O、S、 NR^2 或 NR^7 , 衍生自残基 X 的胺具有式 (IV-B) 或 (IV-B')。



式 (IV-B) 或 (IV-B') 的适合的胺例如以下:

-脂族羟基胺, 例如 2-氨基乙醇、2-甲基氨基乙醇、1-氨基-2-丙醇、3-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、4-氨基-2-丁醇、2-氨基-2-甲基丙醇、5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、7-氨基-1-庚醇、8-氨基-1-辛醇、10-氨基-1-癸醇、12-氨基-1-十二烷醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇; 甘醇, 例如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇和这些二醇的高级低聚物和多聚物的带有一个伯氨基基团的衍生物, 实例为 2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三甘醇单胺和 α -(2-羟基甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧基(甲基-1,2-乙烷二基)); 带有一个羟基和一个或多个伯氨基基团的聚烷氧基化三

元醇或更高级的多元醇或者聚烷氧基化二胺的衍生物；甘醇的单氟乙基化并随后氧化的产物，实例为 3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺和 3-(6-羟基己氧基)-丙胺；

- 脂族巯基胺，例如 2-氨基乙硫醇（半胱胺）、3-氨基丙硫醇、4-氨基-1-丁硫醇、6-氨基-1-己硫醇、8-氨基-1-辛硫醇、10-氨基-1-癸硫醇、12-氨基-1-十二烷硫醇；氨基硫糖，例如 2-氨基-2-脱氧-6-硫葡萄糖；

- 除一个或多个伯氨基基团之外还带有仲氨基基团的双官能或多官能的脂族胺，例如 N-甲基-1,2-乙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺、N-丁基-1,2-乙二胺、N-己基-1,2-乙二胺、N-(2-乙基己基)-1,2-乙二胺、N-环己基-1,2-乙二胺、4-氨基甲基哌啶、3-(4-氨基丁基)哌啶、N-氨基乙基哌嗪、二亚乙基三胺 (DETA)、双-己三胺 (BHMT)；来自伯单胺和二胺的氟乙基化或氟丁基化的二胺和三胺，实例为 N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,3-丙二胺、N-丁基-1,3-丙二胺、N-己基-1,3-丙二胺、N-(2-乙基己基)-1,3-丙二胺、N-十二烷基-1,3-丙二胺、N-环己基-1,3-丙二胺、3-甲基氨基-1-戊胺、3-乙基氨基-1-戊胺、3-丁基氨基-1-戊胺、3-己基氨基-1-戊胺、3-(2-乙基己基)氨基-1-戊胺、3-十二烷基氨基-1-戊胺、3-环己基氨基-1-戊胺、二亚丙基三胺 (DPTA)、N3-(3-氨基戊基)-1,3-戊二胺、N5-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N5-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺和脂肪二胺，例如 N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺、N-牛油烷基-1,3-丙二胺或例如以商品名 Duomeen® 可获自 Akzo Nobel 的 N-(C₁₆₋₂₂-烷基)-1,3-丙二胺；由脂族伯二胺或多胺与丙烯腈、马来酸二酯或富马酸二酯、柠康酸二酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和衣康酸二酯以 1:1 摩尔比例反应的迈克尔类加成反应的产物。

特别适合的脂族羟基胺和巯基胺是其中伯氨基基团通过至少 5 个原子的链或通过环与羟基基团或巯基基团隔开的那些，例如在 5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、7-氨基-1-庚醇、8-氨基-1-辛醇、10-氨基-1-癸醇、12-氨基-1-十二烷醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三甘醇单胺、 α -(2-羟甲基乙基)- ω -(2-氨基甲基乙氧基)-聚(氧基(甲基-1,2-乙烷二基))、3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺、3-(6-羟基己氧基)-丙胺、6-氨基-1-己硫醇、8-氨基-1-辛硫醇、10-氨基-1-癸硫醇和 12-氨基-1-十二烷硫醇中那样。

优选的式(IV-B)或(IV-B')的胺选自下组: N-甲基-1,2-乙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺、N-环己基-1,2-乙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,3-丙二胺、N-丁基-1,3-丙二胺、N-环己基-1,3-丙二胺、4-氨基甲基-哌啶、3-(4-氨基丁基)-哌啶、二亚乙基三胺(DETA)、双己三胺(BHMT)、二亚丙基三胺(DPTA)、脂肪二胺,例如N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺和N-牛油烷基-1,3-丙二胺; 5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)-乙醇、三甘醇单胺、3-(2-羟基乙氧基)-丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)-乙氧基)-丙胺和3-(6-羟基己氧基)-丙胺。

其中Z为NH, 衍生自残基X的胺具有式(IV-B1)。



适合的式(IV-B1)的胺为如式(IV-A)的多胺所示例的二胺。

特别适合的式(IV-B1)的胺是不对称的脂族或脂环族伯二胺, 特别是1,2-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、1,3-丁二胺、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、2,2,4-三甲基己二胺(TMD)、1,5-二氨基-2-丁基-2-乙基-戊烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或IPDA)和1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCD A)。

优选的式(IV-B1)的胺为1,3-二氨基戊烷(DAMP)、1,5-二氨基-2-丁基-2-乙基戊烷、2,2,4-三甲基己二胺(TMD)和1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(即异佛尔酮二胺或IPDA)。

衍生自残基Q的多异氰酸酯具有式(V)。



在一个优选实施方案中, 式(V)的多异氰酸酯为含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物PUP。适合的含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物PUP可由至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯反应获得。适合于该目的的为已经在之前对于聚氨酯聚合物P描述的多元醇和多异氰酸酯。聚氨酯聚合物PUP可以为固体或液体。特别适合的聚氨酯聚合物PUP为在室温下为固体的聚氨酯聚合物PUP1。特别是,

聚氨酯聚合物 PUP1 与在室温下为固体的聚氨酯聚合物 P 相同。

在另一个优选的实施方案中，式 (V) 的多异氰酸酯为以二异氰酸酯或二异氰酸酯的低分子量低聚物或二异氰酸酯的衍生物形式的多异氰酸酯 PI，适合的二异氰酸酯与已经定义为适合于制备聚氨酯聚合物 P 的那些相同。

特别适合作为多异氰酸酯 PI 的是二异氰酸酯、特别是 HDI、IPDI、TDI 和 MDI 的低聚物或低聚物混合物。商购可得类型特别是 HDI 缩二脲，例如 Desmodur[®] N 100 和 N 3200 (Bayer)、Tolonate[®] HDB 和 HDB-LV (Rhodia) 和 Duranate[®] 24A-100 (Asahi Kasei); HDI 异氰脲酸酯，例如 Desmodur[®] N 3300、N 3600 和 N 3790 BA (全部来自 Bayer)、Tolonate[®] HDT、HDT-LV 和 HDT-LV2 (Rhodia)、Duranate[®] TPA-100 和 THA-100 (Asahi Kasei) 和 Coronate[®] HX (Nippon Polyurethane); HDI 脲二酮，例如 Desmodur[®] N 3400 (Bayer); HDI 亚氨基噁二嗪二酮，例如 Desmodur[®] XP 2410 (Bayer); HDI 脲基甲酸酯，例如 Desmodur[®] VP LS 2102 (Bayer); IPDI 异氰脲酸酯，例如以溶液形式的 Desmodur[®] Z 4470 (Bayer)，或固体形式的 Vestanat[®] T1890/100 (Degussa); TDI 低聚物，例如 Desmodur[®] IL (Bayer); 和基于 TDI/HDI 的混合异氰脲酸酯，例如 Desmodur[®] HL (Bayer)。

优选的多异氰酸酯 PI 为 HDI 和/或 IPDI、特别是异氰脲酸酯的低聚物。

上述多异氰酸酯 PI 通常呈具有不同低聚度和/或化学结构的物质的混合物。优选它们具有 2.1 至 4.0 的平均 NCO 官能度，并且特别地含有异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮、异氰酸酯二聚体、氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、脲酮亚胺 (Uretonimin) 或噁二嗪三酮基团。

醛亚胺 A 可由醛和伯胺之间脱水的缩合反应获得。这种缩合反应是公知的，并且在例如 Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", XI/2 卷, 73 页及其后中描述。

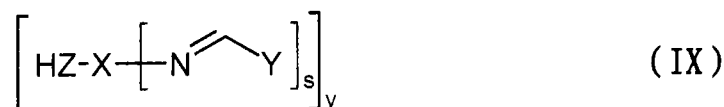
式 (I-A) 的醛亚胺 A 可以直接由式 (IV-A) 的多胺和式 (VI) 的醛制备。



在此，式 (VI) 的醛相对于胺的伯氨基基团以化学计量或化学计量过量使用。这类缩合反应通常在溶剂存在下进行，借助该溶剂共沸去除反应过程中形成的水。然而对于制备醛亚胺，优选不使用溶剂的制备工艺，其中通过施用减

压从反应混合物中去除缩合中形成的水。无溶剂制备免除了蒸馏去除溶剂的需要,由此简化了制备工艺。此外,以此方式,醛亚胺无溶剂残留。

式(I-B)的醛亚胺A可以在两步法中制备。在第一步中,以与之前对于式(I-A)的醛亚胺所述相同的方式,使具有s个伯氨基基团和式(IV-B)或式(IV-B')的ZH基团的胺与式(VI)的醛反应,生成式(IX)的醛亚胺。



在第二步中,式(IX)的醛亚胺与式(V)的多异氰酸酯反应,生成所希望的式(I-B)的醛亚胺。分别根据所采用的化学计量,异氰酸酯基团残留在式(I-B)的醛亚胺中,即 $u > 0$,或者全部异氰酸酯基团发生反应,即 $u = 0$ 。

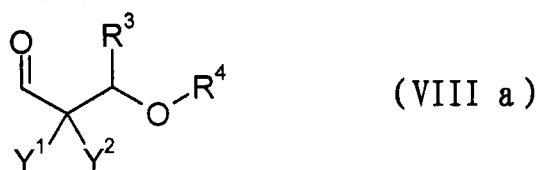
使用式(VII b)或(VII a)的醛ALD制备式(I-A)和(I-B)的醛亚胺A。



这些醛ALD的性能为它们的基团 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 不含与异氰酸酯基基团反应性的部分;特别是, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 不含羟基基团、伯或仲氨基基团和巯基基团。

式(VII a)的醛ALD为叔脂族或叔环脂族醛。适合的式(VII a)的醛ALD为,例如新戊醛(即2,2-二甲基丙醛)、2,2-二甲基丁醛、2,2-二乙基丁醛、1-甲基环戊烷甲醛、1-甲基环己烷甲醛;2-羟基-2-甲基丙醛与醇例如丙醇、异丙醇、丁醇和2-乙基己醇的醚;2-甲酰基-2-甲基丙酸或3-甲酰基-3-甲基丁酸与醇例如丙醇、异丙醇、丁醇和2-乙基己醇的酯;2-羟基-2-甲基丙醛与羧酸例如丁酸、异丁酸和2-乙基己酸的酯;以及作为特别适合的是下述,2,2-二取代的3-羟基丙醛、3-羟基丁醛或类似的更高级的醛,特别是2,2-二甲基-3-羟基丙醛的醚和酯。

特别适合的式(VII a)的醛ALD一方面为式(VIII a)的醛ALD1,换言之为具有式(II)的残基 Y^3 的式(VII a)的醛ALD。





在式 (VIII a) 和 (II) 中,

R^3 为氢原子或烷基或芳基烷基基团, 特别是具有 1 至 12 个碳原子, 和优选为氢原子; 和

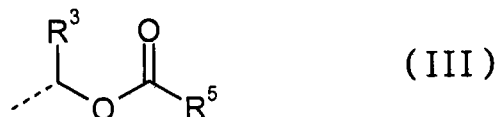
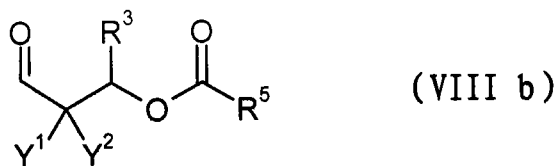
R^4 为具有 1 至 30 个, 特别是 11 至 30 个碳原子的烃残基, 其任选地含有杂原子。

优选 Y^1 和 Y^2 各为甲基, 和优选 R^3 为氢原子。

式 (VIII a) 的醛 ALD1 为脂族、脂环族或芳基脂族 2, 2-二取代的 3-羟基醛与式 $\text{R}^4\text{-OH}$ 的醇或酚如脂肪醇或酚的醚。适合的 2, 2-二取代的 3-羟基醛进而可由伯或仲脂族醛, 特别是甲醛, 与仲脂族、仲脂环族或仲芳基脂族醛, 例如异丁醛、2-甲基丁醛、2-乙基丁醛、2-甲基戊醛、2-乙基己醛、环戊烷甲醛、环己烷甲醛、1, 2, 3, 6-四氢苯甲醛、2-甲基-3-苯基丙醛、2-苯基丙醛 (氢化阿托醛) 或二苯基乙醛之间的醛醇缩合反应, 特别是交叉醛醇缩合反应获得。

式 (VIII a) 的这种醛 ALD1 的实例为 2, 2-二甲基-3-苯氧基丙醛、3-环己氧基-2, 2-二甲基丙醛、2, 2-二甲基-3-(2-乙基己氧基) 丙醛、2, 2-二甲基-3-月桂氧基丙醛和 2, 2-二甲基-3-硬脂氧基丙醛。

特别适合的式 (VII a) 的醛 ALD 另一方面为式 (VIII b) 的醛 ALD2, 换言之为具有式 (III) 的残基 Y^3 的式 (VII a) 的醛 ALD。



在式 (VIII b) 和 (III) 中, R^5

为氢原子,

或为具有 1 至 30 个, 特别是 11 至 30 个碳原子的线性或支化的烷基残基, 其中任选地具有环状部分和任选地具有至少一个杂原子,

或为具有 5 至 30 个碳原子的单或多不饱和的线性或支化的烃基残基,

或为未经取代或经取代的芳族或杂原子的5元或6元环。

优选 Y^1 和 Y^2 各为甲基基团, 和优选 R^3 为氢原子。

式(VIII b)的醛ALD2为上述2,2-二取代的3-羟基醛, 例如2,2-二甲基-3-羟基丙醛、2-羟甲基-2-甲基丁醛、2-羟甲基-2-乙基-丁醛、2-羟甲基-2-甲基戊醛、2-羟甲基-2-乙基己醛、1-羟甲基环戊烷甲醛、1-羟甲基环己烷甲醛、1-羟甲基环己-3-烯甲醛、2-羟甲基-2-甲基-3-苯基丙醛、3-羟基-2-甲基-2-苯基丙醛和3-羟基-2,2-二苯基丙醛, 与例如适合的羧酸的酯。

适合的羧酸的实例一方面为脂族羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸、癸酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、来自天然油和脂肪例如菜籽油、葵花油、亚麻籽油、橄榄油、椰子油、油棕仁油和油棕油的工业皂化的脂肪酸, 以及包括这种酸的脂肪酸的工业混合物。适合的羧酸另一方面为芳族羧酸, 例如苯甲酸或位置异构的甲基苯甲酸、乙基-或异丙基-或叔丁基-或甲氧基-或硝基苯甲酸。

优选的式(VIII b)的醛ALD2为3-苯甲酰氧基-2,2-二甲基丙醛、3-环己酰氧基-2,2-二甲基丙醛、2,2-二甲基-3-(2-乙基己氧基)丙醛、2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-肉豆蔻酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-棕榈酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-硬脂酰氧基丙醛, 以及其它2,2-二取代的3-羟基醛的类似酯。

在一个特别优选的实施方案中, R^5 选自下组: 苯基、环己基和 C_{11} 、 C_{13} 、 C_{15} 和 C_{17} 烷基基团。

特别优选的式(VIII b)的醛ALD2为2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛。

在一个制备式(VIII b)的醛ALD2的优选方法中, 2,2-二取代的3-羟基醛, 例如2,2-二甲基-3-羟基丙醛(可以例如由甲醛(或多聚甲醛)和异丁醛任选地原位制备)与羧酸反应生成相应的酯。这种酯化反应可以不使用溶剂由例如在Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", VIII卷, 516-528页中所述的已知方法进行。

适合的式(VII b)的醛ALD为芳族醛, 实例为苯甲醛、2-和3-和4-甲基苯甲醛、4-乙基-和4-丙基-和4-异丙基-4-丁基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、4-乙酰氧基苯甲醛、4-茴香醛、4-乙氧基苯甲醛、异构二-和三

烷氧基苯甲醛、2-、3-和 4-硝基苯甲醛、2-和 3-和 4-甲酰吡啶、2-糠醛、2-噻吩甲醛、1-和 2-萘甲醛、3-和 4-苯氧基苯甲醛；喹啉-2-甲醛及其 3-、4-、5-、6-、7-和 8-位异构体，以及蒽-9-甲醛。

此外适合的式 (VII b) 的醛 ALD 为乙二醛，乙醛酸酯例如乙醛酸甲酯，肉桂醛和经取代的肉桂醛。

在一个特别优选的实施方案中，式 (VII a) 的醛 ALD 是无气味的。“无气味的”物质是气味低至对于大多数人来说，其不能被嗅出，换言之不能用鼻子感知的物质。

式 (VII a) 的无气味的醛 ALD 一方面，特别是式 (VIII a) 的醛 ALD1，其中残基 R^1 为具有 11 至 30 个碳原子的烃残基，其任选地含有杂原子。

另一方面，式 (VII a) 的无气味的醛 ALD 特别是式 (VIII b) 的醛 ALD2，其中残基 R^1 为具有 11 至 30 个碳原子的线性或支化烷基基团，其任选地具有环状部分和任选地具有至少一个杂原子，特别是具有至少一个醚氧，或者为具有 11 至 30 个碳原子的单或多不饱和的线性或支化的烃链。

式 (VIII b) 的无气味的醛 ALD2 的实例为上述 2, 2-二取代的 3-羟基醛与羧酸的酯化产物，所述羧酸例如月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、由天然油和脂肪例如菜籽油、葵花油、亚麻籽油、橄榄油、椰子油、油棕仁油和油棕油的工业皂化的脂肪酸，以及包括这些酸的脂肪酸的工业混合物。优选的式 (VIII b) 的醛为 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛、2, 2-二甲基-3-肉豆蔻酰氧基丙醛、2, 2-二甲基-3-棕榈酰氧基丙醛和 2, 2-二甲基-3-硬脂酰氧基丙醛。特别优选的是 2, 2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛。

由上述特别优选的实施方案的无气味的醛出发制备的式 (I-A) 和 (I-B) 的醛亚胺 A 是无气味的。这类无气味的醛亚胺 A 是特别优选的。

热熔粘合剂 K 可以包括其它组分。一种特别优选的其它组分为以有机单羧酸或二羧酸形式，或有机单磺酸或二磺酸形式，或可以水解为这些酸之一的化合物形式的酸。

在一个实施方案中，这种酸为有机单羧酸或二羧酸，或可以水解为有机单羧酸或二羧酸的化合物，并选自例如

- 饱和脂族单羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、

新戊酸、己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、新癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、异硬脂酸、花生酸和山萘酸;

- 饱和脂族二羧酸, 例如草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、软木酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸;

- 单或多不饱和脂族单羧酸或二羧酸, 例如棕榈油酸、油酸、芥酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、蓖麻油酸、蓖麻醇酸、马来酸、富马酸和山梨酸;

- 脂环族单羧酸或二羧酸, 例如环己烷羧酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、树脂酸和环烷酸;

- 卤代脂族单羧酸或二羧酸, 例如三氯乙酸和2-氯丙酸;

- 芳族单羧酸或二羧酸, 例如苯甲酸、水杨酸、五倍子酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和位置异构的甲基苯甲酸、甲氧基苯甲酸、氯苯甲酸和硝基苯甲酸;

- 工业羧酸混合物, 例如Versatic[®]酸;

- 羧酸酐, 例如邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐;

- 所述有机羧酸的甲硅烷基酯, 实例为硅氧烷四乙酸酯、三甲基甲硅烷基乙酸酯、三乙酰氧基乙基乙酸酯、三甲基甲硅烷基月桂酸酯和三甲基甲硅烷基苯甲酸酯。

在进一步的实施方案中, 这种酸为有机单磺酸或二磺酸, 或可以水解为有机单磺酸或二磺酸的化合物, 并且选自例如

- 脂族或芳族单磺酸和二磺酸, 例如甲基磺酸、乙烯基磺酸、丁基磺酸、磺基乙酸、苯磺酸、位置异构的苯二磺酸、对甲基苯磺酸、对苯二甲基磺酸、4-十二烷基苯磺酸、1-萘磺酸、二壬基萘磺酸和二壬基萘二磺酸;

- 所述单磺酸或二磺酸的烷基或甲硅烷基酯, 实例为对甲基苯磺酸甲酯、乙二醇-双-对甲基苯磺酸酯、三甲基甲硅烷基甲磺酸酯和苯磺酸三甲基甲硅烷基酯;

- 磺内酯和酸酐, 实例为1,4-丁烷磺内酯和2-磺基苯甲酸酐。

这种酸还可以包括两种或多种所述酸的混合物或可以水解为这些酸的化合物。

优选这种酸为芳族单羧酸, 特别是苯甲酸、水杨酸和2-硝基苯甲酸。

这种酸通常以基于热熔粘合剂 K 计为 0.001 重量%至 5 重量%,优选 0.005 重量%至 2 重量%的量,以有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或可以水解为这些酸之一的化合物的形式存在。

这种酸对醛亚胺 A 的水解具有催化作用,由此促进热熔粘合剂 K 的交联。

任选地,热熔粘合剂 K 包含根据现有技术常规使用的其它成分。在此,对于本领域技术人员清楚的是,取决于每种情况下的组合物这种其它成分在它们的性质和量方面如此选择,以便尽管它们存在,仍确保组合物的存储稳定性。

任选地,热熔粘合剂 K 包含非反应性热塑性聚合物,例如不饱和单体的均聚物或共聚物,所述不饱和单体特别是选自下组: 乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯或其更高级的酯,以及(甲基)丙烯酸酯。特别适合的是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、无规聚- α -烯烃(APAO)、聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)。

任选地,热熔粘合剂 K 包含用于异氰酸酯基团反应的催化剂,例如金属化合物或叔胺。

适合的金属化合物的实例包括锡化合物,例如二醋酸二丁锡、二月桂酸二丁锡、二硬脂酸二丁锡、二乙酰丙酮酸二丁锡、二月桂酸二辛锡、二氯化二丁锡、氧化二丁锡、羧酸锡(II); 锡噁烷(stannoxane),例如月桂基锡噁烷; 和铋化合物,例如辛酸铋(III)、新癸酸铋(III)或 8-羟基喹啉铋(III)。

适合的叔胺的实例包含 2,2'-二吗啉二乙基醚和其它吗啉醚衍生物,1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。

热熔粘合剂 K 还可以包含所述催化剂的混合物。特别适合的是金属化合物和叔胺的混合物。

任选地,热熔粘合剂 K 包括反应性稀释剂或交联剂,例如二异氰酸酯的低聚物或多聚物,所述二异氰酸酯例如 MDI、PMDI、TDI、HDI、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷 1,3-或 1,4-二异氰酸酯、IPDI、全氢化-2,4'-和-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4-四甲基苯二甲基二异氰酸酯,特别是所述二异氰酸酯的异氰脲酸酯、碳化二亚胺、缩脲亚胺、缩二脲、脲基甲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮(iminooxadiazinediones),多异氰酸酯与短链多元醇的加合物,以及己二酸二酰肼和其它二肼,以及其它的封端胺,例如噁唑烷、烯胺或酮亚胺。

热熔粘合剂 K 可以进一步包含其它添加剂,例如特别是填料、软化剂、粘

合促进剂，特别是含硅烷基团的化合物，UV 吸收剂、UV 或热稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、光学增亮剂、颜料、染料和干燥剂，以及其它通常用于含异氰酸酯组合物中的物质。

在一个优选的实施方案中，热熔粘合剂 K 不含炭黑。

在另一个优选的实施方案中，热熔粘合剂 K 完全不含填料。

特别优选的是热熔粘合剂 K 不含，或至少基本不含软化剂和溶剂。

在一个特别优选的实施方案中，上述热熔粘合剂 K 是透明的。特别地，其在与湿气交联之前和之后都是透明的。这类热熔粘合剂 K 特别适合于粘合基材，其中待粘合基材的至少一个是透明的或半透明的。

上述热熔粘合剂 K 在排除湿气的情况下制备和储存。在对环境条件不透过性的适合的包装或装置中，例如在桶、袋或筒中，其具有突出的储存稳定性。与组合物或粘合剂有关的术语“储存稳定的”和“储存稳定性”在本文件中表示加以适当储存，在施用温度下，在考虑的时间间隔内组合物或粘合剂的粘度不升高，或者最多升高到组合物或粘合剂仍然适合以预期方法使用的程度。

对于反应性热熔粘合剂作用的方式，重要的是粘合剂 K 可以熔融，换言之其在施用温度下具有足够低的粘度以便能够施涂，并且在冷却时，即使在与水，特别是空气湿气形式的水交联反应结束之前，其也能够尽快构造足够的粘合强度（初始强度）。结果显示，在对于热熔粘合剂在 80℃ 至 200℃，典型地 120℃ 至 160℃ 的范围内的施用温度下，所述热熔粘合剂 K 具有便于操作的粘度，并且在冷却时，其足够迅速地构造优良的粘合强度。便于操作的粘度特别是 1-50 Pa·s 的粘度。

例如由下述方法可以获得层复合体。

在另一方面，本发明涉及粘合含软化剂的塑料的方法，其包括步骤

- i) 将前述的热熔粘合剂 K 熔融
 - ii) 将熔融的热熔粘合剂 K 施涂到基材 S1
 - iii) 在其晾置时间内将基材 S2 的表面与热熔粘合剂 K 接触；
- 或者
- i') 将前述的热熔粘合剂 K 熔融
 - ii') 将熔融的热熔粘合剂 K 施涂到基材 S1
 - iii') 将热熔粘合剂 K 冷却到室温

iv') 将位于基材 S1 上的热熔粘合剂 K 熔融

v') 将基材 S2 的表面与热熔粘合剂 K 接触;

或者

i'') 将前述的热熔粘合剂 K 熔融

ii'') 将熔融的热熔粘合剂 K 施涂进主要由基材 S1 和基材 S2 的表面侧向限制的间隙中。

在此必要的是至少一个基材 S1 和/或 S2 为含软化剂的塑料, 并且基材 S1 由与基材 S2 相同或不同的材料构成。基材 S1 和 S2 已经由前面在层复合体的说明中描述。

典型地, 在步骤 iii) 或 v') 或 ii'') 之后紧接着在水, 特别是以空气湿气形式的水的影响下, 通过热熔粘合剂 K 的异氰酸酯基团进行反应的交联步骤。

熔融的热熔粘合剂 K 可以以最不相同的类型和方式进行施涂, 例如通过喷涂、刷抹、刮涂、模具涂布、辊涂或流延涂布法。

在该方法的开头两种变化方案中, 将熔融的热熔粘合剂 K 施涂到基材 S1。所述基材 S1 特别是含软化剂的塑料膜, 特别是软 PVC 膜。因此, 这样产生经涂布的塑料膜, 其同样构成本发明的一个方面。

在一个实施方案中, 在冷却到室温之后, 这种膜可以以经涂布的膜用作为中间产物。可以通过使用冷却装置, 例如风扇, 特别是冷却用空气扇促进冷却。由此产生的经涂布的塑料膜然后可以分别根据需要按一定长度切割、切断、卷起或进一步直接加工。经涂布的塑料膜卷可以根据需要而储存或运输。在卷起的情况下, 在此可能的是使用剥离纸间隔, 以免由于卷起, 膜的彼此重叠的部分彼此直接接触。尽管如此, 现已发现在很多情况下, 可以不使用这种剥离纸间隔, 并且即使在较长长期储存或运输之后, 卷起的膜的所谓粘连也不会发生。但是, 为了更长期的储存, 非常有利的是, 如果保护这种经涂布的膜不受水分影响。这可以例如借助防潮包装, 例如焊接的塑料膜或铝袋来实现, 在密封之前有利地将内部抽真空或填充保护气体。因此, 例如经涂布的塑料膜可以在膜制造处涂布, 随后可以储存和供给到然后将该预涂膜粘合到载体上的地点或工厂。尽管在某些情况下, 涂布和加工之间的时间间隔长, 但是仍可以确保无缺陷的粘合。由于在工业上, 特别在车辆制造中, 存在制造“脱离生产线并转向供应商”的可见趋势, 这一点可能是非常有利的。这种趋势进而在例如车门的

直接供应商, 和其例如装潢材料等的供应商之间延续。然而对于本领域技术人员来说, 很明显在某些条件下可能有利的是使用剥离纸的间隔。

涂布的塑料膜也经常可以短期内, 即至多数小时, 没有这种包装地储存, 并进一步使用。

根据上述方法中的步骤 iv'), 将如此生产的经涂布的塑料膜然后可以进一步通过加热经涂布的膜或者位于其上的热熔粘合剂 K, 或使其部分或完全熔融来粘合, 然后根据上述方法中的步骤 v'), 使其与基材 S2 的表面接触。

粘合剂与基材 S2 的表面接触之后, 即分别在步骤 iii)、v') 或 ii'') 之后, 热熔粘合剂 K 冷却并固化。通过该固化进行初始强度的构造, 以致在基材之间已经可以传递很小的力, 并且在某些情况下, 可以防止基材滑动并允许进行运输。通过水与粘合剂反应使得粘合剂交联, 导致最终强度的构造和耐热性。一旦粘合剂接触到空气湿气, 换言之, 一般而言在开始施涂时即发生, 就开始与水分反应。当交联完全进行时, 达到最终强度; 这可能持续很不同的时间, 典型地数天, 并且严重地取决于气候条件、基材、粘合强度和粘合几何结构。

所述粘合方法得到制品。由此形成的制品有利地为工业制造的制品, 并且特别是内部装修用制品。优选其为安装在运输工具中的部件, 或用于家具领域。

特别重要的是, 经涂布的塑料膜和所述的方法用于交通工具, 特别是汽车的内部装饰部件的制造。这种内部装饰部件的实例为门侧部件、开关板、包裹架 (Hutablagen)、顶棚衬 (Fertighimmel)、滑动-顶棚、中央控制台、手套箱、遮光板、柱、门把手、臂靠 (Armgriffe)、地板组合体、荷载地板组合体和行李箱组合体, 以及运货车和载重汽车的睡眠-驾驶室壁和后壁。

特别是, 出于该目的使用真空拉深法 (Vakuumtieftziehverfahren) 或在密封过程中的压力压合法。

在真空拉深法的情况下, 热熔粘合剂 K 可以施涂到基材 S2 (也称为载体) 上, 或者可以采用涂有热熔粘合剂 K 的塑料膜。典型地, 塑料膜 (不透气材料的装饰元件), 特别是软 PVC 的塑料膜, 以气密方式绷入框架中。在膜下方, 有载体置于其上的底部模具。底部模具和载体是钻通的或是可透气的。该装置以气密方式向着底部封闭。在施加真空或减压之前, 将装饰材料典型地加热到约 160°C, 使得膜变软, 并使热熔粘合剂经完全或部分熔融。当在抽吸下从该装置中抽出空气时, 在装饰材料其表面上承受大气压下, 精确地与载体部件一致

并与该部件粘合。由于意欲产生真空或减压，装饰材料是不透气的。在真空拉深的情况下，也可以使用涂有如上热熔粘合剂 K 的塑料膜，并特别是由软 PVC 的塑料膜制得，将其在接触之前或施加真空之前加热。

在压力压合法的情况下，同样可以将热熔粘合剂 K 施涂到载体或装饰元件，即塑料膜上。借助例如 IR 射线场热活化到典型地高于 80℃ 的温度，使得粘合剂至少部分熔融后，接合和压合下（接合温度 > 50℃），实现载体粘合到装饰元件上。

在此使用的含软化剂的塑料的膜在很多情况下为装饰膜，并具有表面结构。塑料膜上的这种表面结构可以通过在粘合之前、期间或之后轧花而引入。

载体优选为不含软化剂的塑料。特别优选的载体为聚碳酸酯（PC）或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）的载体或者 PC/ABS 共混物或 PC/ABS 复合材料的载体。

因此，在最优选的实施方案中，所形成的制品为与软 PVC 膜压合的载体。

在进一步优选的实施方案中，该方法用于粘合两个膜，至少一个和优选两个膜由含软化剂的塑料，特别是软 PVC 构成。特别优选的是所述方法用于粘合两个软 PVC 膜。特别适合于粘合典型地用来密封管道、屋顶或游泳池的这类密封膜，其具有典型地 1 至 3 mm，在特殊情况下甚至达到 5 mm 的厚度。这类膜典型地在边缘处有重叠地粘合。因此，所示方法在地下和地上建筑中也得到应用，并且所得制品可以为一种地下或地上建筑的制品。

以这种方式粘合的膜显示粘合区域中的膜脆化的锐减。

结果显示，在用所述热熔粘合剂 K 进行所述粘合的情况下实现了粘合复合物粘合的大幅改善，并特别是，极大地改善了在热/潮湿或交替条件下储存对粘合剂和层复合体的不利影响，并且在软化剂从含软化剂的塑料迁移进入粘合剂方面，可以达到显著降低。

附图说明

在下文中将参考附图对本发明做进一步示意性地说明。不同图中的相同元件给予相同的参考标记。移动方向用箭头表示。由附图显示的结构如下：

图 1 层复合体的结构

图 1a 显示具有两个平面基材 S1 和 S2 的层复合体的截面示意图

图 1b 显示具有一个平面基材 S1 的层复合体的截面示意图

图 2 涂有热熔粘合剂 K 的塑料膜的结构

图 2a 显示涂有热熔粘合剂 K 的塑料膜的截面示意图

图 2b 显示涂有热熔粘合剂 K 的塑料膜的示意性制备方法的截面图。

图 1a 显示一种层复合体 1, 由基材 S1 3 (第一基材)、基材 S2 4 (第二基材) 和热熔粘合剂 K 5 构成, 粘合剂 K 5 与两个基材 S1 3 和 S2 4 的表面接触, 并在基材之间产生粘合。在此所示的图示中, 两个基材都是平面的。在此所示的层复合体的实施方案的实例为两个塑料膜, 特别是两个软 PVC 膜借助粘合剂 K 的粘合。

图 1b 显示一种层复合体 1, 由基材 S1 3 (第一基材)、基材 S2 4 (第二基材) 和热熔粘合剂 K 5 构成, 粘合剂 K 5 与两个基材 S1 3 和 S2 4 的表面接触, 并在基材之间产生粘合。在此所示的图示中, 基材 S1 3 是平面设计。在此所示层复合体的实施方案的实例为载体 S2 4 借助粘合剂 K 5 层压合到含软化剂塑料膜 S1 3, 优选软 PVC 膜上。

图 2a 显示涂有热熔粘合剂 K 5 的塑料膜 2。在这种情况下, 热熔粘合剂 K 5 已经以层的形式施涂到塑料膜 S1 3 上。

图 2b 示意性地显示经涂布的塑料膜 2 的制造。在此所示的实施方案中, 将热熔粘合剂 K 5 借助施涂单元 6 以层的形式施涂到塑料膜 S1 3。在这种情况下, 塑料膜在施涂单元 6 下方移动。塑料膜典型地从辊 (未展示) 展开。施涂之后, 熔融的粘合剂 K 5 借助冷却装置 7 (例如吹风机) 冷却。图 2b 也显示该涂布的塑料膜 2 被卷起。此外, 在图 2b 的底部为被卷起的经涂布的塑料膜 2 的辊 8 的放大示意性断面视图。由于卷起的经涂布的塑料膜导致经涂布的塑料膜 2 的单独层彼此直接接触, 并且特别是无剥离纸间隔。在需要时, 即使在较长储存或运输之后, 经涂布的塑料膜也可以无粘连地从辊 8 展开。

在需要时, 将这种涂布的塑料膜 2 加热, 使得其或热熔粘合剂 K 5 变软或至少部分熔融, 并与基材 S2 4 接触, 和典型地在压力下粘合, 由此产生如图 1b 所示的层复合体 1。

参考标记列表

- | | |
|-----------|----------------|
| 1 层复合体 | 5 热熔粘合剂 K |
| 2 经涂布的塑料膜 | 6 施涂单元 |
| 3 基材 S1 | 7 冷却装置 |
| 4 基材 S2 | 8 经涂布的塑料膜 2 的卷 |

实施例

醛亚胺的制备

醛亚胺 A-1

在氮气气氛下将 74.3 g (0.26 mol) 蒸馏过的 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛预置入圆底烧瓶。在强烈搅拌下,由滴液漏斗缓慢添加 30.0 g (0.25 mol N) 的聚醚二胺(具有约 240 g/mol 的平均分子量的聚氧化丙烯二胺; Jeffamine[®] D-230, Huntsman; 胺含量为 8.29 mmol N/g), 在该过程中混合物升温并逐渐混浊。然后,在真空(10 毫巴, 80℃)下去除挥发性成分。产率: 99.5 克透明、浅黄色油, 胺含量为 2.50 mmol N/g。

醛亚胺 A-2

在氮气气氛下将 28.06 g (0.099 mol) 蒸馏过的 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛预置入圆底烧瓶。在剧烈搅拌下,由滴液漏斗经 3 分钟添加 10.00 g (0.095 mol) 的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇(Diglycolamine[®] Agent; Huntsman), 在该过程中,反应混合物温度升高到 40℃。然后,在真空(10 毫巴, 80℃)下去除挥发性成分。产率: 36.3 克无色、在室温下稀薄透明且无气味的液体, 胺含量为 2.58 mmol N/g。

热熔粘合剂的制备

使用可商购自 Sika Automotive GmbH, Hamburg 的 SikaMelt[®]-9633/61 (以下表示为'9633/61'), 进行以下实验,向其中根据表 1 任选地以所示量在搅拌和氮气下以熔体添加醛亚胺。SikaMelt[®]-9633/61 为热熔粘合剂,其含有具有异氰酸酯基团的预聚物的混合物,基于在室温下为固体的聚酯多元醇和基于在室温下为液体的聚酯多元醇,以及 MDI 作为多异氰酸酯,并且无软化剂。

实施例 1 和 2 中的醛亚胺(醛亚胺 A-1)对应于式(I-A)。实施例 3 中的醛亚胺(醛亚胺 A-2)与热熔粘合剂中包含的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物原位反应,且原位形成相应于式(I-B)的醛亚胺。

测量方法

粘度:

在将各热熔粘合剂在烘箱内的联通管中于 140℃熔融 20 分钟之后,称量出 12.3 mg 粘合剂置入一次性套管中,并在表 1 中所示的各温度下在粘度计中调理

20 分钟。在转轴号 27 的 Brookfield DV-2 Thermosel 粘度计上以 1 或 5 或 10 转/分 (rpm) 测量粘度。选择 5 分钟测量之后的数值作为粘度。

晾置时间 (Open time):

晾置时间如下测定: 使用刮涂器以 500 μm 的厚度和在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 将熔融的粘合剂施涂到经硅氧烷-涂布的纸上。随即将该试样放置在室温下的表面上。一旦可以轻易地将压合在粘合剂上的纸带从粘合剂分开, 晾置时间就结束。随即在各种情况下粘合剂固化并变为固体。

完全固化 500 μm :

将各热熔粘合剂在烘箱内的联接管中于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融 20 分钟之后, 借助刮涂器将粘合剂以 500 μm 的厚度施涂到经硅氧烷涂布的纸上。将该膜在 55% 相对湿度和室温下存放。每隔有规则的间隔将一部分粘合剂膜放置在加热板上并进行观察。因为粘合剂固化而不再能观察到熔融的存放时间点记录为完全固化时间。

30 分钟之后的强度 (初始强度):

将各热熔粘合剂在烘箱下的联接管中于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融 20 分钟之后, 如下制造拉伸剪切试样: 将粘合剂施涂到木质测试体 (100 mm $\times$ 25 mm $\times$ 5 mm) 的一面; 通过轻压将该测试体压到其它木质测试体上, 并且用 500 g 的重量固定该粘合。粘合体面积为 25 mm $\times$ 25 mm, 粘合剂厚度为 1 mm。在 55% 的相对湿度和室温下存放 30 分钟之后, 测定拉伸剪切强度并在表 1 中记录为 “30 min 之后的强度”。

拉伸强度/伸长率

根据 DIN 53504 的方法, 在层厚为 500 μm 和尺寸为 120 mm $\times$ 20 mm 的测试体上测定拉伸强度和断裂伸长率。用于生产测试体的膜在 140 $^{\circ}\text{C}$ 的粘合剂温度下应用, 然后在 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 50% 的相对湿度下储存 2 周。

此外, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 和 100% 的相对湿度下储存 7 天之后, 或者根据 BMW 试验 3.08 测定拉伸强度/伸长率, 并记录在表 1 中。热/潮湿或交替储存之后的数值的 % 数字基于在未经热/潮湿或交替储存的情况下测量的值。

卷剥离强度

根据 DIN 53 289, 用 80 mm/min 的牵引速度在 Zwick 公司的测试仪 (Zwick Z2.5) 上测定卷剥离强度 (RPS) (90 $^{\circ}$)。固化和储存相应于所示的拉伸强度和伸长率。

		815	806	823
	对比例1	1	2	3
9633/61 [重量份]	100	100	100	100
A-1 [重量份]	-	9.5	10.5	
A-2 [重量份]	-			9.2
粘度 (110℃, 1 rpm) [mP·s]	97 000	69 500	89 000	173 000
粘度 (130℃, 5 rpm) [mP·s]	29 700	31 500	39 600	93 000
粘度 (150℃, 10 rpm) [mP·s]	16 100	16 500	19 000	45 000
晾置时间	35 秒	25 秒	15-20 秒	40 秒
完全固化 500 μm	27 小时	27 小时	~ 28 小时	n. m. *
肖氏 A 硬度	96	90	90	n. m. *
肖氏 D 硬度	57	37	30	n. m. *
30 min 之后的强度 [MPa]	0.35	0.31	0.20	n. m. *
拉伸强度 [MPa]	20.9	16.5	18.9	n. m. *
断裂伸长率 [%]	540	790	750	n. m. *
拉伸强度 (7 天, 90%, 100%相对湿度) [MPa]	4.3 (21%)	9.2 (58%)	9.8 (52%)	n. m. *
断裂伸长率 (7 天, 90%, 100%相对湿度) [%]	35 (6%)	40 (5%)	190 (25%)	n. m. *
拉伸强度 (BMW 3.08) [MPa]	15.6 (75%)	20.5 (124%)	16.1 (85%)	n. m. *
断裂伸长率 (BMW 3.08) [%]	510 (94%)	750 (95%)	535 (74%)	n. m. *
RPS** (100℃) (BMW 3.08) [N/cm]	0.00	1.05	0.34	3.34

表 1. 热熔粘合剂和结果。

*n. m. = 未测量 **RPS = 卷剥离强度

另外, 通过拉深压合法或压力压合法制造层复合体。

在拉深压合法的情况下, 将软 PVC 膜在 140℃ 的温度下和 5 m/min 的速率下用各粘合剂辊涂, 施涂量为 95 g/m²。通过真空将该经涂布的膜施加到 ABS 载体 (接合温度 75-80℃, 压合时间 30 秒, 脱模前冷却到 40℃)。由此压合的试样在 55% 的相对湿度和 23℃ 下储存 7 天。根据 BMW 3.08 交替条件试验, 进行 10 天的交替储存。

在压力压合法的情况下, 以 100 μm 的厚度将各熔融的热熔粘合剂在 150℃ 下以转印膜 (Transfilm) 刮涂到硅氧烷纸上。随即在 150℃ 下将粘合剂膜转印到软 PVC 膜上。通过将粘合剂加热到 150℃ 再活化 20 秒之后, 将经涂布的 PVC 膜压到 ABS 载体上 (板上和下各加热到 90℃, 加压时间 10 秒, 压力为 1000 N)。将由此压合的试样在 55% 的相对湿度和 23℃ 下储存 7 天。根据 BMW 3.08 交替条件试验, 进行 10 天的交替储存。

测量由此制造的这些层复合体的卷剥离强度。

	拉深压合法		压力压合法	
	对比例1	1	对比例1	1
RPS* (23℃) [N/cm]	22	37.8	7.4	9.8
RPS* (100℃) [N/cm]	5.6	6.5	3.5	11.4
RPS* (23℃) (BMW 3.08) [N/cm]	30	39	16	48
RPS* (100℃) (BMW 3.08) [N/cm]	1.1	2.7	0.2	8

表2. 在不同拉伸温度和在不同条件下储存之后, 由拉深压合法或压力压合法制备的与软PVC膜压合的ABS载体的卷剥离强度。*RPS = 卷剥离强度

表1和2的结果表明, 与相应的无聚醛亚胺的热熔粘合剂相比, 含聚醛亚胺的热熔粘合剂与含软化剂的PVC基材显示显著更好的卷剥离强度。此外表明通过在粘合剂中使用聚醛亚胺, 可以极大地降低热/潮湿或交替储存对机械性能的不良影响。

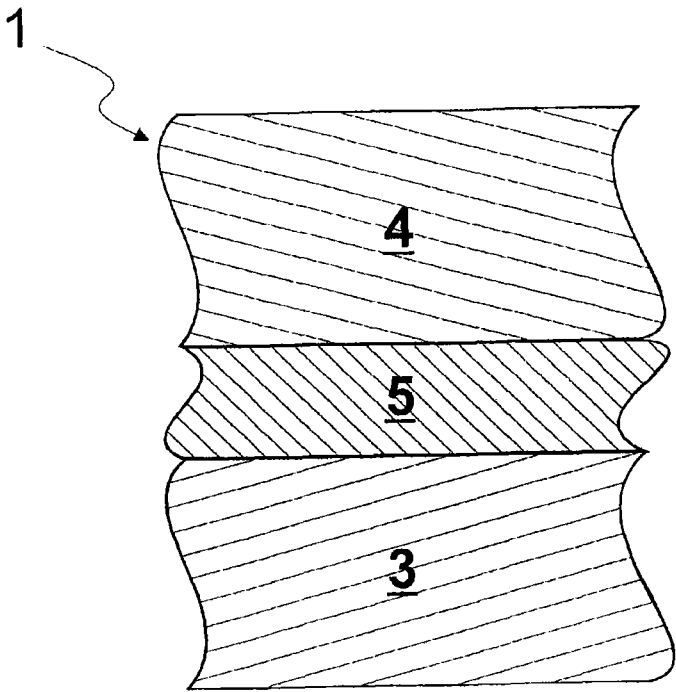


图 1a)

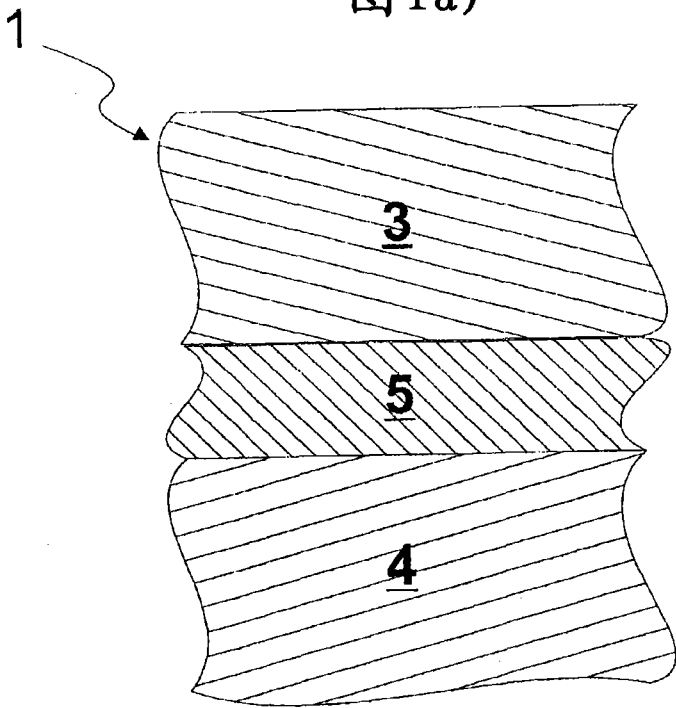


图 1b)

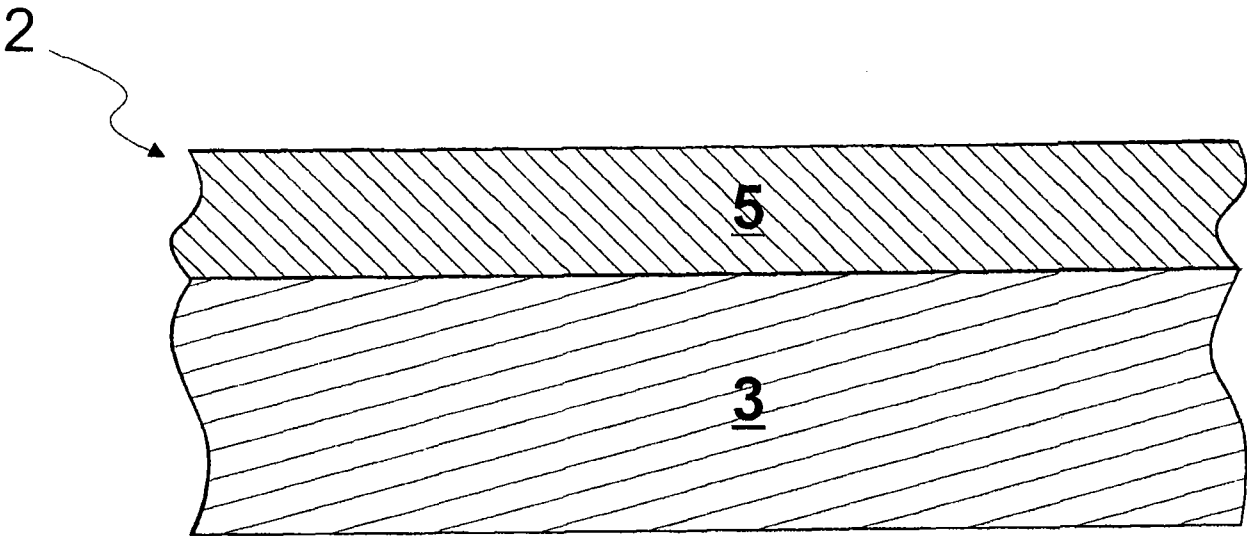


图 2a)

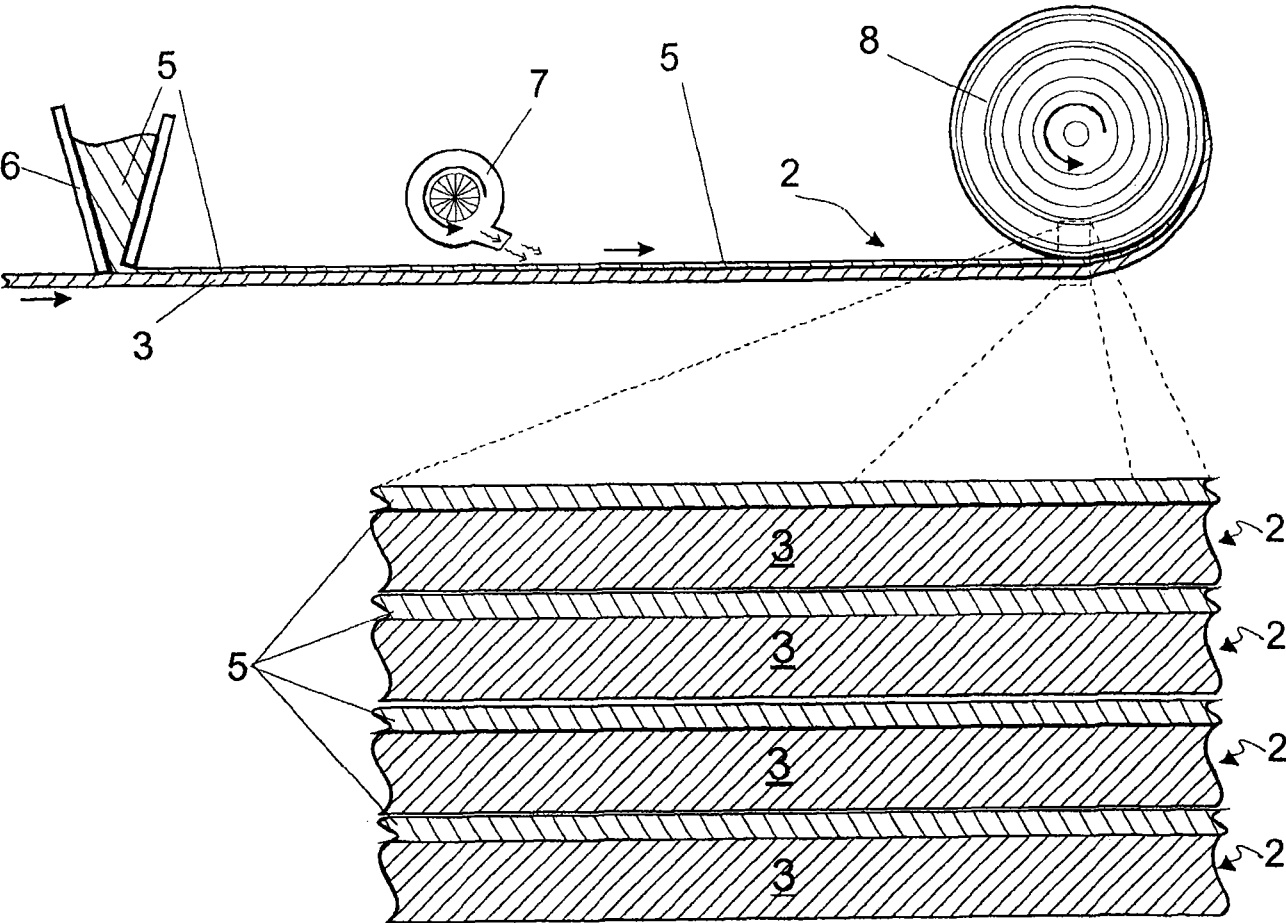


图 2b)