



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112352008 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 201980043833.7

(22) 申请日 2019.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112352008 A

(43) 申请公布日 2021.02.09

(30) 优先权数据
18181676.0 2018.07.04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/066687 2019.06.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/007634 DE 2020.01.09

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 U·利希特 P·鲁道夫
M·耶格尔卡 I·蒂埃尔
K-H·舒马赫

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 谢小寒 李慧

(51) Int.Cl.
C08G 71/04 (2006.01)
C07D 327/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2012085120 A2, 2012.06.28

US 2016206520 A1, 2016.07.21

EP 0943660 A1, 1999.09.22

FR 1399562 A, 1965.05.21

US 2015247004 A1, 2015.09.03

CN 106795281 A, 2017.05.31

JP 2002080594 A, 2002.03.19

US 2014182784 A1, 2014.07.03

US 2007149726 A1, 2007.06.28

CN 106459364 A, 2017.02.22

CN 1259159 A, 2000.07.05

JP H08302010 A, 1996.11.19

WO 0044832 A1, 2000.08.03

黄耀成 等. 非异氰酸酯聚氨酯的合成与应用.《化学进展》.2011,第23卷(第06期),145-152.

M. Luo et al..Synthesis of cyclic monothiocarbonates via the coupling reaction of carbonyl sulfide (COS) with epoxides.《Catal. Sci. Technol》.2015,第6卷(第1期),第188-192页.

Hidetoshi Tomita et al..Polyaddition of Bis(cyclic thiocarbonate) with Diamines. Novel Efficient.《Macromolecules》.2001,第34卷(第4期),第727-733页.

审查员 滕思琦

权利要求书4页 说明书25页

(54) 发明名称

使用基于具有环状硫代碳酸酯单元的化合物的双组分粘合剂的粘合方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粘合方法,其中通过向两个基底中的至少一者的表面施加可固化但尚未固化的双组分粘合剂,将两个基底以粘合方式彼此粘接,所述双组分粘合剂在第一组分中包括具有至少一个具有五元环结构的特定的环状硫代碳

酸酯单元的化合物A,并且在第二组分中包括硬化剂化合物B,该硬化剂化合物B选自具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物。

1. 一种粘接方法,其中,通过以下方式将两个基底粘接在一起:

向所述基底中的至少一者的表面施加可固化但尚未固化的液体双组分粘合剂,所述双组分粘合剂

(a) 在第一组分中包括至少一种具有至少一个环状硫代碳酸酯单元的化合物A,所述环状硫代碳酸酯单元具有五元环结构,其中所述五元环中的三元具有 $-O-C(=O)-S-$ 结构,所述五元环中的其余两元是碳原子;并且

(b) 在第二组分中包括至少一种固化化合物B,所述固化化合物B选自具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物,其中所述至少一个官能团任选地以掩蔽的、潜在反应性的形式存在,

并且其中所述粘合剂的第一组分、第二组分和/或其他组分包括至少一种化合物C,所述化合物C具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团。

2. 根据权利要求1所述的粘接方法,其中所述至少一种具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团的化合物C选自具有至少一个烯键式不饱和多重键的化合物、具有至少一个环氧基的化合物及其混合物,

所述烯键式不饱和多重键选自(甲基)丙烯酸的、烯丙基的和乙烯基的C-C双键以及C-C三键,并且化合物A、B和C中至少两者是多官能的。

3. 根据权利要求1或2所述的粘接方法,其中

(a) 化合物A具有数量 n_A 的环状硫代碳酸酯单元, n_A 是大于或等于1的整数;

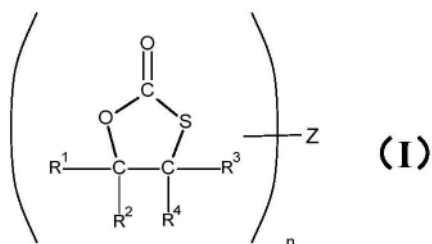
(b) 化合物B具有数量 n_B 的官能团和数量 n_{C2} 的对SH基团呈反应性的烯键式不饱和键, n_B 是大于或等于1的整数,且 n_{C2} 是大于或等于0的整数;并且

(c) 第一组分、第二组分和/或其他组分包括至少一种化合物C,所述化合物C包含数量 n_{C3} 的对SH基团呈反应性的官能团, n_{C3} 是大于或等于1的整数;

条件是在 n_A 与 n_B+n_{C2} 之和中的至少一个数量是大于或等于2;

并且当 n_{C2} 是零时,则 n_{C3} 大于或等于2,或者 n_A 和 n_B 均大于或等于2,或者 n_A 和 n_B 与 n_{C3} 均大于或等于2。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中化合物A具有式(I)



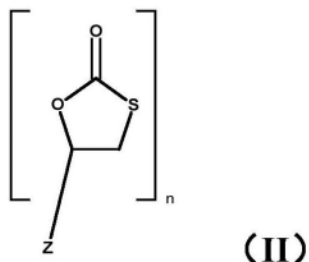
其中 R^1 至 R^4 独立地为氢或具有最高达50个碳原子的有机基团;或者, R^2 、 R^4 与单硫代碳酸酯基团的两个碳原子一起形成五元至十元环,基团 R^1 至 R^4 中的一者是连接Z的连接基团,其中所述连接基团任选地为化学键, n 是大于或等于1的整数,并且Z是氢或 n 价有机基团。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中式I中的基团 R^1 至 R^4 中至少三者是氢,并且选自 R^1 至 R^4 的其余基团是连接Z的连接基团,其中所述连接基团任选地为化学键。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述连接Z的连接基团是单键或醚基 $-CH_2-O-$ 或酯基 $-CH_2-O-C(=O)-$ 。

7. 根据权利要求4所述的方法, 其中Z是具有最高达50个碳原子的n价有机基团, 所述有机基团任选地包含氧原子, 并且n是2至5的数字。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中化合物A具有式 (II)



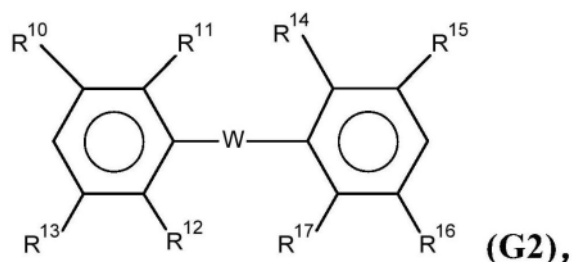
其中n是大于或等于1的数字, 并且Z是氢或n价有机基团, 选自烷基、芳基、烯基和芳烷基, 其各自具有最高达30个碳原子, 其中基团Z为取代的或未取代的, 并且其中基团Z任选地被O、卤素、S、C=O、O-C=O、O-(C=O)-O或(C=O)-NR间隔, 其中R为氢或有机基团。

9. 根据权利要求4所述的方法, 其中Z是式G1的亚烷氧基或聚亚烷氧基:



其中V是C2至C20的亚烷基, 且m是大于或等于1的数字。

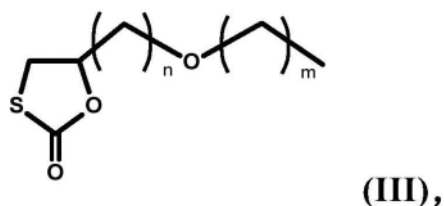
10. 根据权利要求4所述的方法, 其中Z是式G2的基团:



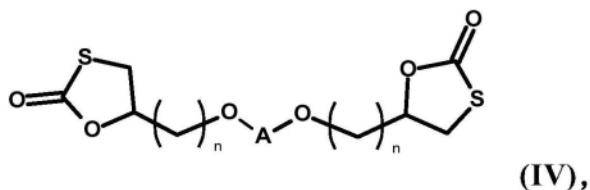
其中W是具有最高达10个碳原子的二价有机基团, 并且R¹⁰至R¹⁷独立地为H或C1至C4烷基。

11. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中化合物A选自:

式 (III) 的化合物:



其中n为1至10的数字, 且m是0至9的数字; 和
式 (IV) 的化合物



其中n是1至10的数字, 且A是选自 -Ph-CR_aR_b-Ph- 和 -(CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂- 的基团, 其中R_a和R_b独立地为H或C1至C4烷基; 并且m是0至10的数字。

12. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中化合物B是选自具有至少两个伯胺基或仲胺基的多胺的化合物。

13. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中化合物B是具有至少两个伯胺基的化合物。

14. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述至少一种具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团的化合物C选自具有至少一个烯键式不饱和多重键的化合物、以及与至少一个环氧基的化合物的混合物, 所述烯键式不饱和多重键选自(甲基)丙烯酸的、烯丙基的和乙烯基的C-C双键以及C-C三键。

15. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述粘合剂的至少一种组分包括至少一种化合物C, 所述化合物C选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和具有C2至C8链烷二醇的链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

16. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述固化化合物B的用量应使固化化合物B中官能团的数量 n_B 为80mol%至120mol%, 基于化合物A中环状硫代碳酸酯基团的数量 n_A 计, 并且化合物C的用量应使反应性双键的数量 n_{C3} 为90-110mol%, 基于环状硫代碳酸酯基团的数量 n_A 计。

17. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述双组分粘合剂以0.5至1000g/m²的施用量来施用。

18. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中待粘接的基底是相同的或彼此不同的, 并且选自金属、木材、玻璃、塑料成型体、塑料膜、纸和纸板。

19. 根据权利要求1或2所述的粘接方法, 其中所述方法是用于生产选自亮光膜、复合膜和层压成型体的层压制品的层压方法, 其中

- a) 提供第一膜形式的第一基底,
- b) 提供第二基底, 所述第二基底选自纸、与第一膜相同或不同的第二膜和成型体,
- c) 提供根据权利要求1或2所述的双组分粘合剂, 和
- d) 将双组分粘合剂施用于所述第一基底和/或第二基底上, 任选地使其干燥, 并且将第一基底层压于第二基底上。

20. 根据权利要求1或2所述的粘接方法, 其中所述粘合剂包括至少一种催化剂, 用来催化化合物A中的环状碳酸酯基团与固化化合物B中的官能团的反应, 或者其中所述粘合剂包括至少一种催化剂或引发剂, 用于催化或引发SH基团彼此间的反应或SH基团与烯键式不饱和双键的反应。

21. 根据权利要求1或2所述的粘接方法, 其中粘接在小于或等于30℃的温度下进行。

22. 可固化双组分组合物用于在根据权利要求1至21中任一项所述的方法中粘接的用途, 其中所述双组分组合物

(a) 在第一组分中包括至少一种化合物A, 所述化合物A具有至少一个具有五元环结构的环状硫代碳酸酯单元, 其中所述五元环中的三元具有-O-C(=O)-S-结构, 所述五元环结构中的其余两元是碳原子; 并且

(b) 在第二组分中包括至少一种固化化合物B, 所述固化化合物B选自具有至少一个选自伯胺基和仲胺基的官能团的化合物,

其中, 所述粘合剂的第一组分、第二组分和/或其他组分包括至少一种化合物C, 所述化合物C具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团。

23. 根据权利要求1至21中任一项所述的方法生产的粘接产品。

24. 可固化双组分粘合剂组合物, 所述粘合剂组合物

(a) 在第一组分中包括至少一种化合物A, 所述化合物A的分子量大于1000g/mol并具有至少一个具有五元环结构的环状硫代碳酸酯单元, 其中所述五元环中的三元具有-O-C(=O)-S-结构, 所述五元环结构中的其余两元是碳原子; 并且

(b) 在第二组分中包括至少一种固化化合物B, 所述固化化合物B选自具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物, 其中所述至少一个官能团任选地以掩蔽的、潜在反应性的形式存在; 并且

(c) 在第一组分、第二组分和/或其他组分中包括至少一种化合物C, 所述化合物C包含至少一个对SH基团呈反应性的官能团, 其选自至少一个具有烯键式不饱和多重键的基团和至少一个环氧基; 在化合物具有环氧基的情况下, 这些化合物存在于所述粘合剂组合物的第一和/或其他组分中;

其中所述固化化合物B的用量应使固化化合物B中官能团的数量 n_B 为80mol%至120mol%, 基于化合物A中环状硫代碳酸酯基团的数量 n_A 计, 并且其中化合物C的用量应使对SH基团呈反应性的双键的数量 n_{C3} 为90至110mol%, 基于环状硫代碳酸酯基团的数量 n_A 计;

并且其中在所述组分刚被混合后、处于尚未固化状态的所述粘合剂组合物在70°C时具有小于300Pa·s的零剪切粘度。

25. 根据权利要求24所述的可固化双组分粘合剂组合物, 其中两个聚对苯二甲酸乙二醇酯膜以3 μ m粘合剂层和3bar的接触压力被粘接在一起24小时后的剥离强度大于1.5N/15mm。

使用基于具有环状硫代碳酸酯单元的化合物的双组分粘合剂的粘合方法

[0001] 描述了一种使用基于具有环状硫代碳酸酯单元的化合物A和具有伯胺基或仲胺基的固化化合物B的双组分粘合剂的粘接方法。

[0002] 通常用作粘合剂的是基于多异氰酸酯的聚氨酯的双组分体系,其中异氰酸酯组分与多元醇组分反应形成高分子量的聚氨酯聚合物。这样的体系或是作为无溶剂和无水的100%反应性体系来施用,或是以溶解于有机溶剂的粘合剂的形式来施用。涂覆物质借助合适的施用体系被施用于第一基底上,然后固化——任选地在溶剂蒸发后。在最多样化的薄膜材料的组合中所产生的高粘合强度是有利的。

[0003] 常规双组分粘合剂中存在的反应性、单体的、低分子量的(多)异氰酸酯化合物造成毒理学风险——尤其是如果它们是高度挥发性的或能够迁移。这首先涉及使用期间对这些粘合剂的处理,因为异氰酸酯通常具有高毒性和高致敏可能。第二,在柔性基底的情况下,存在这样的风险:未充分反应的芳族异氰酸酯将迁移穿过基底并且在那里被水分水解,导致致癌的芳族胺类形成。因此,需要的是用于可固化粘合剂组合物的不含异氰酸酯的双组分体系,其具有最佳可能粘合值并且具有良好的固化性能——如果可能,甚至是在室温下并且无需加热,即,冷固化。

[0004] 形成聚氨酯的异氰酸酯/醇体系的替代物是已知的。例如,环状碳酸酯与胺反应形成氨基甲酸酯,并且在文献中也被称为“NISO”或“NIPU”。由胺和未取代的环状碳酸酯组成的双组分体系在室温下不固化,而是需要加热至最高达80°C的温度来固化。因此,已经在探索实现环状碳酸酯与胺的更快速反应的其他途径。WO 2018/054713和WO 2016/202652记载了在粘合剂中使用外亚乙烯基环状碳酸酯(exo-vinylene cyclic carbonates)。

[0005] WO 2017/207461记载了在粘合剂中使用环状碳酸酰胺。

[0006] 已知在环中具有硫原子的环状碳酸酯会更迅速地固化,但其合成需要高毒性和高成本的起始原料,如CS₂。WO 2006/005386记载了尤其基于环状硫代碳酸酯和胺的可固化组合物,其中环状硫代碳酸酯中的硫是以C=S基团的形式连接的。WO 2016/185106记载了具有两个环状二硫代碳酸酯端基的炔聚合物,该环状二硫代碳酸酯包含S-C(=S)-O-基团。WO 2012/085120记载了在可固化环氧树脂制剂中使用硫代碳酸酯。

[0007] EP17186542.1和EP17186545.4中记载了环状单硫代碳酸酯的制备。EP17186543.9和EP17186544.7中记载了由环状单硫代碳酸酯和二胺形成的固化聚氨酯。

[0008] 本发明的目的是提供基于与异氰酸酯反应形成聚氨酯的双组分粘合剂的替代物。起始原料应当尽可能安全、易得且对胺具有高反应性,并且如果可能的话,在室温下固化而无需加热,并且产生最佳的可能粘合值,例如,在被用作层压粘合剂或结构粘合剂时。

[0009] 已发现,下文更详细说明的单官能环状单硫代碳酸酯和多官能环状单硫代碳酸酯(即,具有多于一个环状单硫代碳酸酯基团的化合物)均在室温下在24小时或更短时间内与胺发生反应形成氨基甲酸酯硫醇,氨基甲酸酯硫醇在随后的反应中(例如与双键或与环氧化物),可以通过进一步形成多硫代醚或二硫化物来固化,从而使双组分粘合剂的制剂不仅具有数分钟至数小时的有利的施工时限(open time),而且还在室温下于仅12小时之内产

生弹性粘接。

[0010] 本发明提供一种粘接方法,其中,通过向两个基底中至少一者的表面上施用可固化但尚未固化的双组分粘合剂(其在室温下优选是流体或液体)将两个基底粘接在一起,该双组分粘合剂

[0011] (a)在第一组分中包括至少一种具有至少一个环状硫代碳酸酯单元的化合物A,该环状硫代碳酸酯单元具有五元环结构,其中五元环中的三元具有 $-O-C(=O)-S-$ 结构,五元环中的其余两元是碳原子;并且

[0012] (b)在第二组分中包括至少一种固化化合物B,该固化化合物B选自:具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物,其中该至少一个官能团还可以掩蔽的、潜在反应性的形式存在。

[0013] 在进一步的步骤中,使涂覆有粘合剂的基底与第二基底接触,并使粘合剂固化。

[0014] 粘合剂的第一组分、第二组分和/或其他组分可任选包括至少一种化合物C,该化合物C具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团。对SH基团呈反应性的官能团优选选自具有至少一个烯键式不饱和键的基团和环氧基;在化合物具有环氧基的情况下,这些化合物存在于粘合剂的第一组分中和/或其他(第三)组分中。

[0015] 化合物A包含一个或多个环状单硫代碳酸酯基团,下文中也缩写为单硫代碳酸酯。

[0016] 优选地,化合物A、B和C中至少两者是多官能的。多官能化合物A具有两个或更多个环状单硫代碳酸酯基团。多官能化合物B具有两个或更多个选自伯胺基和仲胺基的官能团,或者化合物B具有至少一个选自伯胺基和仲胺基的官能团和至少一个对SH基团呈反应性的基团。多官能化合物C具有两个或更多个对SH基团呈反应性的基团。

[0017] 表述“可固化但尚未固化的”意指化合物A中的环状硫代碳酸酯基团和化合物B中的对其呈反应性的官能团均存在,并且彼此尚未发生反应。固化通过例如零剪切粘度增加来体现。在涂覆基底之前,混合组分在23℃下的零剪切粘度优选为小于3000Pa s,或小于1500Pa s,更优选小于300Pa s。在涂覆基底之前,经混合的组分在70℃下的零剪切粘度优选为小于300Pa s。

[0018] 除非另有说明,聚合物的分子量在本文是指由凝胶渗透色谱法,在THF中,用聚苯乙烯标准品测得的重均分子量。

[0019] 优选这样的粘接方法,其中

[0020] (a)化合物A具有数量 n_A 的环状硫代碳酸酯单元, n_A 是大于或等于1的整数,优选2至1000;

[0021] (b)化合物B具有数量 n_B 的官能团和数量 n_{C2} 的对SH基团呈反应性的烯键式不饱和双键, n_B 是大于或等于1的整数,优选2至1000,且 n_{C2} 是大于或等于0的整数;并且

[0022] (c)第一组分、第二组分和/或其他组分任选包括至少一种化合物C,该化合物C包含数量 n_{C3} 的对SH基团呈反应性的官能团, n_{C3} 是大于或等于1,优选2至1000的整数;

[0023] 条件是在数量 n_A 与 n_B+n_{C2} 之和中至少一者是大于或等于2的;并且当 n_{C2} 是零时,则 n_{C3} 大于或等于2,或者 n_A 和 n_B 均大于或等于2,或者 n_A 和 n_B 与 n_{C3} 均大于或等于2。

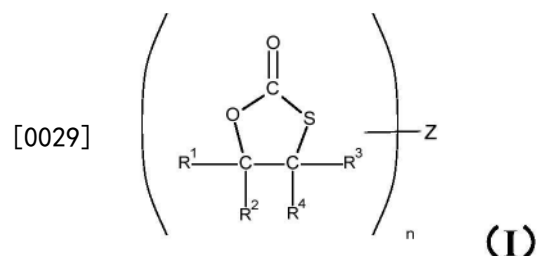
[0024] 单硫代碳酸酯可包含其他杂原子,例如氧、硫、氮、氯或硅,例如以选自环氧基、醚基、羟基、酮基、醛基、酯基、羧基、硫代醚基、硫醇基、叔胺基的官能团的形式。除单硫代碳酸酯基团之外,单硫代碳酸酯优选具有最多一个官能团。

[0025] 化合物A可为单体、低聚物或聚合物。化合物A可例如具有最高达1000,或最高达500,或最高达100个五元环状单硫代碳酸酯基团。化合物A优选具有1至10,或1至5,更优选1、2或3,特别是1或2个五元环状单硫代碳酸酯基团。

[0026] 化合物A可具有例如104至最高达500 000或至最高达100 000g/mol的分子量,例如104至1000g/mol,或104至500g/mol。在聚合物的情况下,这是由凝胶渗透色谱法,参照聚苯乙烯标准品测得的重均分子量。分子量优选大于1000g/mol。

[0027] 化合物A优选不具有伯胺基或仲胺基。除单硫代碳酸酯基团、羧酸酯基和醚基之外,化合物A优选不具有其他官能团。

[0028] 优选的化合物A是例如式(I)的那些



[0030] 其中 R^1 至 R^4 独立地为氢或具有优选最高达50个碳原子的有机基团,或者, R^2 、 R^4 与单硫代碳酸酯基团的两个碳原子可一起形成五元至十元环,基团 R^1 至 R^4 中的一者是连接Z的连接基团,其中该连接基团也可作为化学键, n 是大于或等于1的整数,并且Z是氢或 n 价有机基团。

[0031] 在 R^1 至 R^4 是有机基团的情况下,这些基团优选为具有最高达30个碳原子,更优选最高达20个碳原子的有机基团。 R^2 和 R^4 优选不与单硫代碳酸酯基团的两个碳原子形成五元至十元环。

[0032] 在 R^1 至 R^4 是有机基团的情况下,这些基团包括上述杂原子和官能团,例如氧、氮、硫、硅或氯,优选氧或氯。 R^1 至 R^4 可以例如醚基、羟基、醛基、酮基或羧基的形式包含氧。该有机基团优选为具有最高达30个碳原子的脂族有机基团,其可含有氧、氮或氯。

[0033] 有机基团优选选自烷基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^6$ 或 $-\text{CH}_2-\text{NR}^7\text{R}^8$,其中 R^5 至 R^8 是具有最高达30个碳原子,优选最高达20个碳原子的有机基团。特别地, R^5 至 R^8 是可包含氧(以例如醚基的形式)的脂族或芳族基团。 R^5 至 R^8 优选为脂族烷基,例如具有1至10个碳原子的烷基、烷氧基或聚烷氧基。 R^5 至 R^8 特别优选为脂族烷基,特别是具有1至10个碳原子的烷基。有机基团特别优选为 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^5$ 或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^6$ 。优选式(I)中的取代基 R^1 至 R^4 中的一至三个,更优选二或三个是氢,而其余取代基 R^1 至 R^4 是有机基团或连接Z的连接基团。特别优选地,式(I)中的取代基 R^1 至 R^4 中的三个是氢,且 R^1 或 R^2 是有机基团或连接Z的连接基团。

[0034] 基团 R^1 至 R^4 中的一者是连接Z的连接基团。该连接基团优选是直连键或 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{NR}^{20}-$,其中 R^{20} 是脂族基团,优选为具有最高达20个碳原子的烷基。该连接基团优选是直连键或 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 。特别优选连接基团为 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 。

[0035] 式(I)中, n 是1或大于或等于2的数字,例如,1至1000,2至100,或2至10。特别优选地, n 是1,或2至5,特别是2或3,最优选地, n 是2。

[0036] Z是氢或 n 价有机基团。在 n 值高的情况下,例如10至1000或更多,Z可为聚合物基团,特别是由聚合或共聚(例如,由烯键式不饱和单体的自由基聚合、由缩聚,或由加聚)产

生的聚合物链。例如,聚酯或聚酰胺是由消去水或醇的缩聚获得的,或者聚氨酯或聚脲是由加聚获得的。这样的式(I)的聚合化合物是例如,由含环氧基的烯键式不饱和单体(其然后转化为单硫代碳酸酯基团)的自由基聚合或共聚可获得的聚合物。

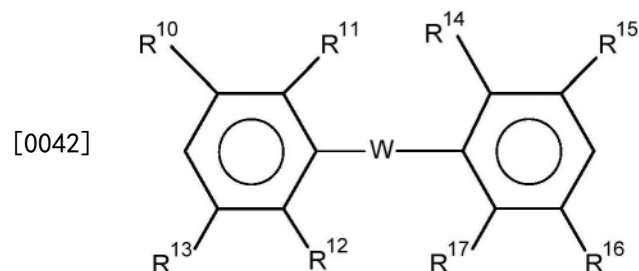
[0037] Z优选为具有最高达50个碳原子,特别是最高达30个碳原子,并可包含除碳和氢之外的其他元素的n价有机基团,n是2至5的数字,优选为2或3,特别优选为2。该n价有机基团特别优选仅包含碳和氢,以及任选地包含氧,并且不另外包含其他元素。

[0038] 优选的基团Z也是式G1的聚亚烷氧基基团:

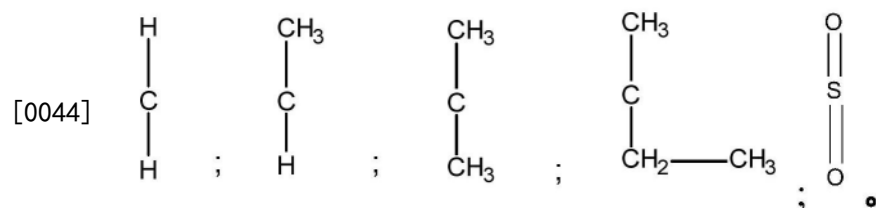
[0039] $(V-O-)_m V$

[0040] 其中,V是C2至C20亚烷基,并且m是大于或等于1的数字。该C2至C20亚烷基优选为C2至C4亚烷基,特别是亚乙基或亚丙基。数字m可为例如1至100,特别是1至50。

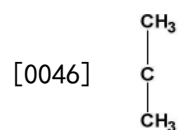
[0041] 另一优选的基团Z是式G2的基团:



[0043] 其中,W是具有最高达10个碳原子的二价有机基团,且n为2,并且 R^{10} 至 R^{17} 独立地为H或C1至C4烷基。优选取代基 R^{10} 至 R^{17} 中至少六个为氢,更优选取代基 R^{10} 至 R^{17} 全部为氢。基团W为例如:



[0045] 优选地,W是仅由碳和氢组成的有机基团。更优选地,W是



[0047] 其对应于双酚A的结构。

[0048] 具有至少2个五元环状单硫代碳酸酯的优选的化合物A是通过将以下环氧化合物中的全部环氧基都转化为五元环状单硫代碳酸酯基团可获得的化合物:

[0049] 非缩水甘油基环氧化合物:

[0050] 1,2:5,6-二环氧六氢化-4,7-甲基茛满、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、环己烷-1,4-二甲醇双(3,4-环氧环己烷)羧酸酯、1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷、4-乙烯基环己烯二氧化物、1,2,5,6-二环氧环辛烷、1,2,7,8-二环氧辛烷、二环戊二烯二氧化物、环氧化植物油及其衍生物,例如大豆油或其衍生物。

[0051] 缩水甘油醚:

[0052] 双酚A二缩水甘油醚(BADGE),氢化BADGE,其他二、三、四和多元醇的缩水甘油醚,

例如丁二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、异山梨醇二缩水甘油醚、甲基苯基丙二醇二缩水甘油醚,包括低聚和聚合的缩水甘油基醚,例如聚丙二醇二缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、线型酚醛清漆(novolac)缩水甘油醚,通过使双酚A与过量的表氯醇反应获得的低聚物或聚合物。

[0053] 缩水甘油酯:

[0054] 四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

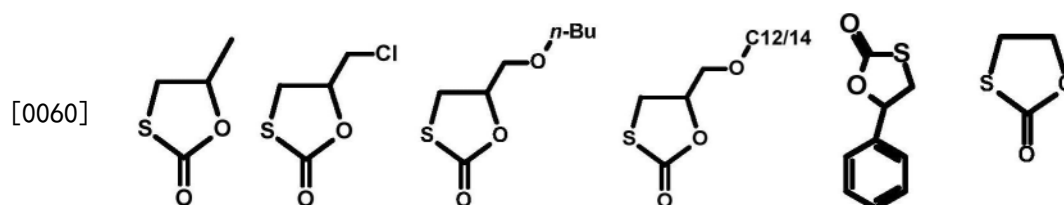
[0055] 缩水甘油基胺:

[0056] N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、四缩水甘油基亚甲基二苯胺。

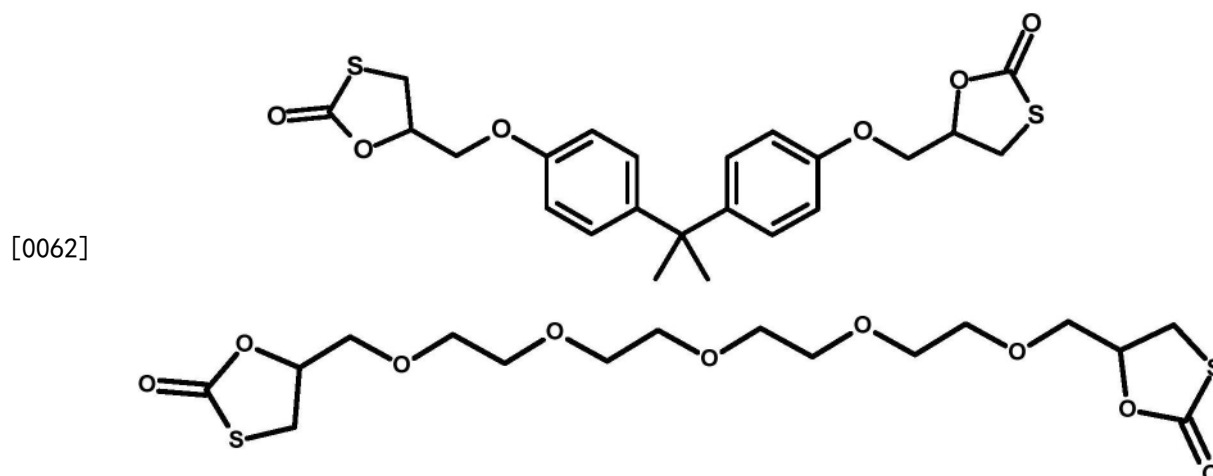
[0057] 缩水甘油基酰亚胺:

[0058] 三缩水甘油基异氰脲酸酯。

[0059] 具有单个单硫代碳酸酯基团的优选的化合物A是:

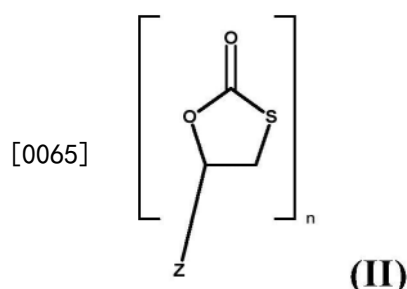


[0061] 具有两个或更多个单硫代碳酸酯基团的优选的化合物A是:



[0063] 具有两个或更多个单硫代碳酸酯基团的优选的化合物A还包括衍生自多环氧化脂肪(multiply epoxidized fat)和脂肪酸衍生物的单硫代碳酸酯。

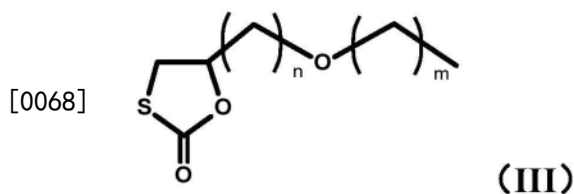
[0064] 优选的化合物A是式II的那些



[0066] 其中,n是大于或等于1的数字,优选大于或等于2,并且Z是n价有机基团或氢,优选

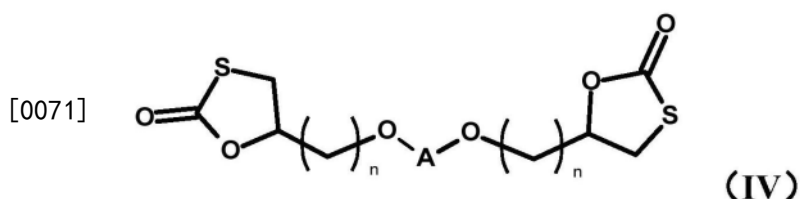
烷基、芳基、烯基或芳烷基——优选在每种情况下具有最高达50个碳原子,特别是具有最高达30个碳原子,其中基团Z可为取代的或未取代的,并且其中基团Z可被O、卤素、S、C=O、O-C=O、O-(C=O)-O或(C=O)-NR间隔,其中R为氢或有机(优选脂族)基团,特别是具有最高达20个碳原子的烷基。

[0067] 优选的化合物A还包括式III的那些



[0069] 其中n是1至10的数字,优选为1,并且m是0至9的数字,优选为1至5。

[0070] 优选的化合物A还包括式(IV)的那些



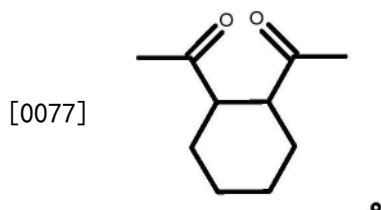
[0072] 其中n是1至10的数,优选为1,并且A选自以下的基团:

[0073] -Ph-CR_aR_b-Ph- 和 -(CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂-, 其中R_a和R_b独立地为H或C1至C4烷基,优选甲基;并且m是0至10的数字,优选1至5。

[0074] 优选的化合物A还包括式(IV)的那些,其中基团-A-是基团-(CH₂)_p-, 其中p是1至10的数字。

[0075] 优选的化合物A还包括式(IV)的那些,其中基团-A-是基团-C(=O)-B-C(=O)-, 其中B是有机基团,优选烃基,例如-(CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂-或-(CH₂)_p-, 其中m和p各自是1至10的数字。

[0076] 还优选基团-A-是以下基团的化合物



[0078] 化合物A的合成

[0079] 文献中记载了一些合成单硫代碳酸酯的方法。根据US 3072676和US 3201416,亚乙基单硫代碳酸酯可通过两步法来制备。第一步,巯基乙醇与氯代羧酸酯反应形成羟乙基硫代碳酸酯,第二步,羟乙基硫代碳酸酯在金属盐催化剂的存在下加热,形成亚乙基单硫代碳酸酯。

[0080] 根据US 3517029,亚烷基单硫代碳酸酯通过使巯基乙醇与碳酸二酯在催化活性钪盐的存在下反应而获得。根据US 3349100,亚烷基单硫代碳酸酯是通过使环氧化物与羰基硫发生反应而获得的。US 2828318中记载了由光气和羟基硫醇的合成法。五元环状单硫代碳酸酯的合成也记载在EP17186542.1、EP17186545.4、EP17186543.9和EP17186544.7中。

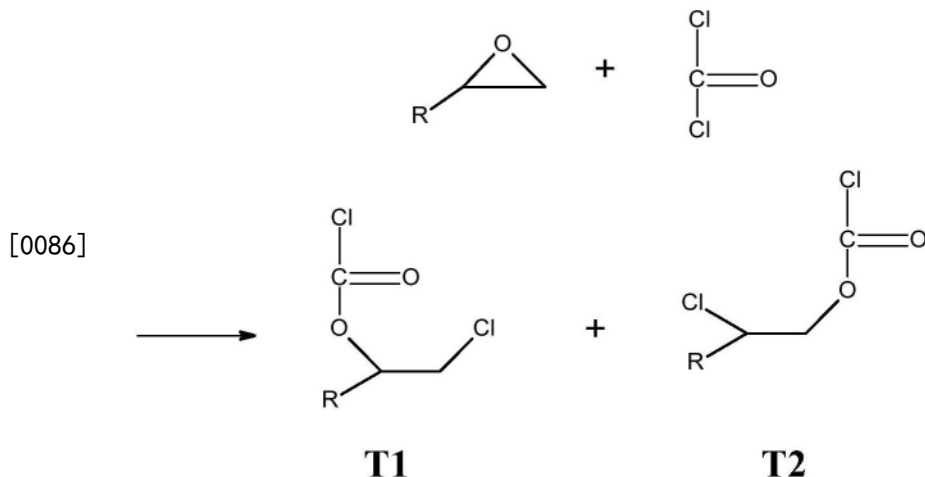
[0081] 化合物A,特别是式(I)的化合物的制备方法是以下方法,其中

[0082] a) 用具有一个、两个或更多个环氧基的化合物(下文也称为环氧化合物)作为起始原料,

[0083] b) 该化合物与光气或氯甲酸烷基酯反应, 形成加合物, 并且

[0084] c) 该加合物与包含阴离子硫的化合物反应, 形成包含一个、两个或更多个五元环状单硫代碳酸酯基团的化合物。

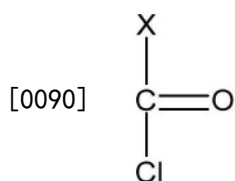
[0085] 步骤b) 中, 优选使用光气。术语光气也涵盖光气替代物, 即, 释放光气的化合物, 例如三光气。步骤b) 中的反应在下文以具有取代基R的具体环氧化合物并且用光气作为反应物为例来示出。



[0087] 获得了氯甲酸β-氯代烷基酯T1和T2的两个结构异构体T1和T2。优选至少80%，至少90%，或至少95%的加合物对应于异构体T1。

[0088] 环氧化合物与光气或氯甲酸烷基酯的反应可以任何化学计量比进行。优选避免环氧化合物大量过量。优选以每摩尔环氧基, 0.1至5mol, 特别是0.5至2mol的量使用光气或氯甲酸酯。特别优选使用过量的光气或氯甲酸酯。使用至少等摩尔量的光气或氯甲酸酯避免了未反应的环氧基。因此, 优选以每摩尔环氧基, 0.9至5mol, 1至2mol, 或1至1.5mol的量使用光气或氯甲酸酯。

[0089] 光气和氯甲酸酯优选为下式的化合物



[0091] 其中在光气的情况下,X是C1,或者在氯甲酸酯的情况下X是-O-R5,其中R5是C1至C4烷基。

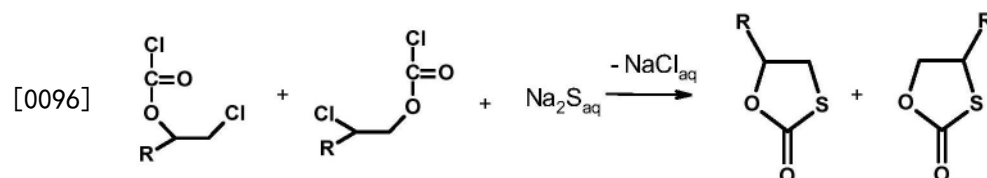
[0092] 反应优选在催化剂的存在下进行。合适的催化剂是具有季铵阳离子的盐,例如四烷基卤化铵,特别是氯化物,例如四丁基氯化铵、四己基氯化铵、苄基三丁基氯化铵或三辛基甲基氯化铵。其他催化剂是卤化六烷基胍盐(特别是氯化物)、卤化季磷盐(特别是氯化物)、吡啶或具有含氮环系的其他化合物,如咪唑或烷基化的咪唑。优选的催化剂是具有季铵阳离子的盐,特别是四烷基铵盐,例如四(正丁基)氯化铵。催化剂优选以每摩尔环氧基,

0.001至0.1mol,特别是0.005至0.05mol的量使用。

[0093] 优选将光气或烷基氯甲酸酯加入环氧化合物。因为反应放热,添加要缓慢和/或在冷却下进行。反应温度优选保持在-40至60℃,或5至50℃。

[0094] 低分子量环氧化合物通常是液体,这意味着不需要另外的溶剂。如果环氧化合物在21℃是固体,则优选使用溶剂。合适的溶剂是例如非质子溶剂,例如烃,包括芳族烃和氯化烃。液体环氧化合物也可用作固体环氧化合物的溶剂。

[0095] 由如上述制备的氯甲酸β-氯烷基酯开始,以下反应步骤示例性地使用Na₂S说明:



[0097] 通常保持结构异构体T1和T2的比例。

[0098] 步骤c)中,可使用溶剂。合适的溶剂是例如非质子溶剂,例如烃(包括芳族烃和氯化烃),或亲水性非质子溶剂,例如醚,如四氢呋喃、二噁烷、聚醚(例如,乙二醇二醚、乙二醇二甲醚)、乙腈或二甲亚砜。

[0099] 来自步骤b)的产物与含阴离子硫的化合物(优选盐)反应。阴离子硫优选为S²⁻、多硫化物(S_p)²⁻(其中p是从2至200的数字,优选2至10)或HS¹⁻。盐的阳离子可为有机或无机的,优选无机金属阳离子。金属阳离子是例如碱金属或碱土金属的阳离子,如钠或钾。优选的硫盐是Na₂S、K₂S、NaSH和KSH,或其水合物。硫盐可与碱性化合物(特别是金属氢氧化物,例如NaOH或KOH)一起使用。在SH⁻的情况下,碱性化合物优选用作阴离子。由于反应放热,盐或盐溶液缓慢和/或在冷却下加入。反应温度优选保持在-40至60℃,或-10至50℃。盐优选以每摩尔氯甲酸β-氯烷基酯基团,0.5至2.0mol或更优选1.0至2.0mol或1.0至1.2mol的量使用。反应步骤c)可在催化剂的存在下进行,例如相转移催化剂,如铵盐、杂环铵盐或磷盐。与硫盐的反应将氯甲酸β-氯烷基酯基团转化为五元环状单硫代碳酸酯基团。本文中五元环是由三个碳原子、一个氧原子和一个硫原子形成的,其中另一氧原子通过双键与环系中氧原子和硫原子之间的碳原子连接。

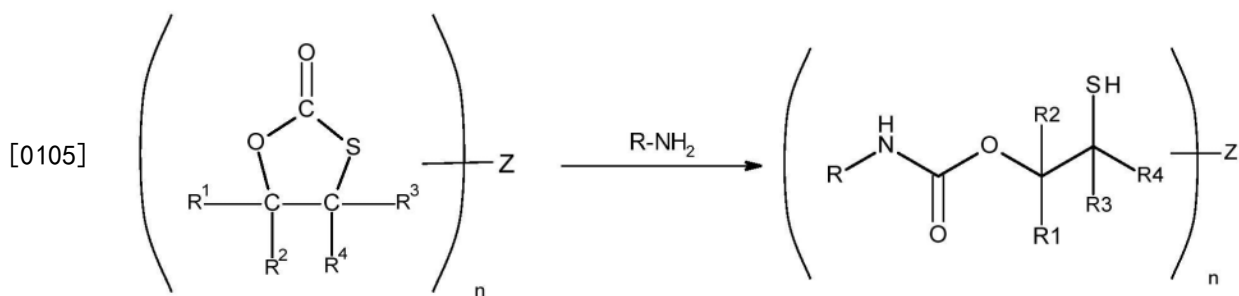
[0100] 双组分粘合剂在第二组分中包括至少一种固化化合物B,其选自具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物(下文统称为胺固化剂),该至少一个官能团还可以掩蔽的、潜在反应性形式存在。

[0101] 化合物B优选选自具有至少两个伯胺基或仲胺基的多胺。化合物B特别优选为具有至少两个伯胺基的化合物。当化合物A具有两个或更多个环状硫代碳酸酯基团时,也可使用仅具有一个对环状硫代碳酸酯基团呈反应性的官能团(即,仅一个伯胺基或仲胺基)的固化化合物B。

[0102] 合适的单胺是,例如优选具有1至30个或1至20个碳原子的单烷基胺和二烷基胺。

[0103] 在本发明的方法中,单硫代碳酸酯与胺固化剂反应生成巯基氨基甲酸酯或巯基聚氨基酯。这导致形成具有一个或多个氨基甲酸酯基团和一个或多个SH基团的化合物。本文中合适的胺是具有烷基、芳基、芳烷基或烷芳基作为基团的伯胺和仲胺。伯胺比仲胺反应更快,而脂族胺比芳族胺反应更快。特别是,高分子量多胺,如来自Huntsman Corp.的Jeffamines®和来自BASF SE的聚醚胺在本文是合适的。

[0104] 在式R'-NH₂的伯胺的情况下,反应可表示如下:



[0106] 具有环状单硫代碳酸酯基团的化合物A与合适的、优选多官能的固化化合物B的混合物可被用作双组分粘合剂,其中化合物A在第一组分中而固化化合物B在第二组分中。化合物A优选具有至少2个或更多个环状单硫代碳酸酯基团。固化组分B优选具有至少两个选自伯胺基和仲胺基的官能团。还优选由至少一种具有2个或更多个环状单硫代碳酸酯基团的化合物A、至少一种具有仅一个伯胺基或仲胺基的单官能固化化合物B和具有两个、三个或更多个对SH基团呈反应性的官能团(优选具有烯键式不饱和键的基团或环氧基)的化合物C组成的混合物。

[0107] 也可使用不同硫代碳酸酯的混合物,例如,少量“快”反应的硫代碳酸酯(其建立即时强度而不大幅降低粘合剂的适用期(pot life))加上用于最终固化的慢硫代碳酸酯。

[0108] 双组分粘合剂优选包括至少一种用于催化环状单硫代碳酸酯基团与固化剂中官能团的反应的催化剂和/或至少一种用于催化所形成的中间体硫醇与SH反应性基团的反应的催化剂。

[0109] 也可使用不同固化化合物的混合物,例如,少量快速固化剂(其建立即时强度而不大幅降低粘合剂的适用期)加上用于最终固化的慢固化剂。

[0110] 固化剂中的官能团优选选自脂族伯胺基和脂族仲胺基。

[0111] 双组分粘合剂应理解为意指这样的粘合剂:其优选包括至少两种多官能粘合剂组分,其以成键方式彼此反应从而形成聚合物网络。因此,除至少一种多官能单硫代碳酸酯化合物A之外,双组分粘合剂组合物优选包括至少一种化合物B或至少一种具有至少两个对SH基团呈反应性的官能团的化合物C,所述化合物B具有至少2(例如2、3、4、5、6、7、8、9或10)个优选选自脂族伯胺基和仲胺基的官能团F。下文中化合物B也被称为固化剂。优选选择固化剂的用量,以使单硫代碳酸酯官能团与固化剂中的官能团F的摩尔比在1:10至10:1的范围内,特别是在5:1至1:5范围内,并且特别是在1:2至2:1范围内。

[0112] 固化剂可为低分子量物质(即,分子量低于500g/mol的物质)或者数均分子量高于500g/mol的低聚物或聚合物。

[0113] 为了获得特别好的粘合效果,优选化合物A或固化化合物B,或化合物C,或者化合物A和化合物B,或者化合物A和化合物C,或者化合物B和化合物C,或者化合物A、B和C,各自含有至少一个柔性间隔基团。柔性间隔基团是分子量为至少200g/mol的直链或支化的连接基团。间隔基团可以形成式(I)的基团R₁或基团R₁的一部分,或者连接Z的连接基团或连接Z的连接基团的一部分,和/或间隔基团可位于固化剂B中两个官能团之间。间隔基团优选选自亚烷基、聚醚基、聚碳酸酯基团、聚酯基和聚(甲基)丙烯酸酯基团。间隔基团的实例是具有至少15个碳原子的直链或支化的亚烷基;通式(A-O)_m-的聚醚基,其中A是C2至C5亚烷基

且 m 是经选择以使 $(A-O)_m$ - 的分子量为至少200g/mol的数值;聚碳酸酯基团;聚酯基;以及聚(甲基)丙烯酸酯基团。优选的间隔基团是烷氧基化甘油,例如,乙氧基化甘油、丙氧基化甘油和乙氧基化/丙氧基化甘油。

[0114] 氨基固化剂——下文也称为胺固化剂,包括例如脂族和脂环族单胺和多胺、芳族和芳脂族单胺和多胺,以及聚合的胺例如氨基塑料(aminoplast)和聚酰胺胺(polyamidoamine)。胺固化剂使具有单硫代碳酸酯基团的聚合物交联,通过多胺的伯胺基或仲胺基官能团与硫代碳酸酯基团反应形成氨基甲酸酯官能团。优选的多胺固化剂每个分子平均具有至少两个伯胺基或仲胺基,例如,每个分子具有两个、三个或四个伯胺基或仲胺基。它们也可包含一个或多个叔氨基。合适的胺的实例是

[0115] -脂族多胺,例如亚乙基二胺、丙烷-1,2-二胺和丙烷-1,3-二胺、新戊烷二胺、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、2,2-二甲基亚丙基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1-(3-氨基丙基)-3-氨基丙烷、1,3-双(3-氨基丙基)丙烷、4-乙基-4-甲基氨基-1-辛基胺等;

[0116] -脂环族二胺,例如1,2-二氨基环己烷、1,2-、1,3-、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-甲基-2,4-二氨基环己烷、N-环己基亚丙基-1,3-二胺、4-(2-氨基丙-2-基)-1-甲基环己基-1-胺、异氟尔酮二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,8-二氨基-三环[5.2.1.0]癸烷、降莰烷二胺、薄荷烷二胺、薄荷烯二胺等;

[0117] -芳族二胺,例如甲苯二胺、二甲苯二胺,特别是间亚二甲苯基二胺(MXDA)、双(4-氨基苯基)甲烷(MDA或亚甲基二苯胺)、双(4-氨基苯基)砜(也称为DADS、DDS或氨苯砜)等;

[0118] -环状多胺,如哌嗪、N-氨基乙基哌嗪等;

[0119] -聚醚胺,特别是基于聚丙二醇、聚乙二醇、聚环氧丁烷、聚(丁-1,4-二醇)、聚四氢呋喃(聚THF)或聚环氧戊烷的双官能和三官能伯聚醚胺,例如4,7,10-三氧杂十三烷-1,3-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷(XTJ-504,来自Huntsman)、1,10-二氨基-4,7-二氧杂癸烷(XTJ-590,来自Huntsman)、1,12-二氨基-4,9-二氧杂十二烷(来自BASF SE)、1,3-二氨基-4,7,10-三氧杂十三烷(来自BASF SE),基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的伯聚醚胺,例如Polyetheramine D 230(购自BASF SE)或Jeffamine®D 230(购自Huntsman),基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的双官能伯聚醚胺,例如Polyetheramine D 400(购自BASF SE)或Jeffamine®XTJ 582(来自Huntsman),基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的双官能伯聚醚胺,例如Polyetheramine D 2000(来自BASF SE)、Jeffamine®D2000或Jeffamine®XTJ 578(分别来自Huntsman),基于环氧丙烷且平均摩尔质量为4000的双官能伯聚醚胺,例如Polyetheramine D 4000(来自BASF SE),通过使环氧丙烷与三羟甲基丙烷反应,然后胺化末端OH基团来制备的且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,如Polyetheramine T 403(来自BASF SE)或Jeffamine®T 403(来自Huntsman),通过将环氧丙烷与甘油反应,然后胺化末端OH基团来制备的且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺,如Polyetheramine T5000(来自BASF SE)或Jeffamine®T 5000(来自Huntsman),由环氧丙烷接枝的聚乙二醇形成且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺,例Jeffamine®ED-600或Jeffamine®XTJ-501(来自Huntsman),由环氧丙烷接枝的聚乙二醇形成且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,如Jeffamine®ED-900(来自Huntsman),由环氧丙烷接枝的聚乙二醇形成且平

均摩尔质量为2000的脂族聚醚胺,如**Jeffamine**[®]ED-2003(来自Huntsman),通过将环氧丙烷接枝的聚乙二醇胺化来制备且平均摩尔质量为220的双官能伯聚醚胺,如**Jeffamine**[®]HK-511(来自Huntsman),基于由聚四亚甲基醚二醇和聚丙二醇形成的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,如**Jeffamine**[®]XTJ-542(来自Huntsman),基于由聚四亚甲基醚二醇和聚丙二醇形成的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,如**Jeffamine**[®]XTJ-548(来自Huntsman),基于由聚四亚甲基醚二醇和聚丙二醇形成的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,如**Jeffamine**[®]XTJ-559(来自Huntsman),基于环氧丁烷接枝的至少三元醇且平均分子量为400的聚醚三胺,如**Jeffamine**[®]XTJ-566(来自Huntsman),通过将环氧丁烷接枝的醇胺化来制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,如**Jeffamine**[®]XTJ-568(来自Huntsman),基于季戊四醇和环氧丙烷且平均摩尔质量为600的聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-616(来自Huntsman),基于三乙二醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺,如**Jeffamine**[®]EDR-148(来自Huntsman),通过将环氧丙烷接枝的乙二醇胺化来制备且平均摩尔质量为176的双官能伯聚醚胺,如**Jeffamine**[®]EDR-176(来自Huntsman),和通过将聚四氢呋喃(聚THF)胺化来制备且平均摩尔质量为250的聚醚胺,如PolyTHF-Amine350(来自BASF SE),以及所述胺的混合物。

[0120] -聚酰胺胺(酰胺基多胺),其可通过使二聚脂肪酸(例如二聚亚油酸)与低分子量多胺(如二亚乙基三胺、1-(3-氨基丙基)-3-氨基丙烷或三亚乙基四胺)或其他二胺(如前述的脂族或脂环族二胺)反应获得;

[0121] -通过使胺(特别是二胺)与亚化学计量的量的环氧树脂或反应性稀释剂反应可获得的加合物,优选使用其中约5-20%的环氧基已与胺(特别是二胺)反应的加合物;

[0122] -酚醛胺(phenalkamine),例如从环氧化物化学已知的那些;

[0123] -曼尼希碱,例如通过多胺与醛(优选甲醛)以及具有至少一个对醛反应性的核心位点的单羟基或多羟基酚缩合制备的那些,多胺优选二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异氟尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷,单羟基或多羟基酚例如各种甲酚和二甲苯酚、对叔丁基苯酚、间苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基-2,2-二苯基丙烷,但优选苯酚;

[0124] 以及上述胺固化剂的混合物,特别是选自脂族、脂环族和芳族胺的双官能胺与上述聚醚胺的混合物。

[0125] 优选的胺固化剂是脂族多胺(特别是2,2-二甲基亚丙基二胺)、芳族二胺(特别是间亚二甲苯基二胺(MXDA))和脂环族二胺(特别是异氟尔酮二胺、N-环己基亚丙基-1,3-二胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷(Dicykan))。还优选基于聚丙二醇的二官能或三官能伯聚醚胺,如**Jeffamine**[®]D 230或**Jeffamine**[®]T 403。特别优选流动性高且对氨基的化学位阻低的多胺,例如4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、PolyTHF-Amine 350(BASF SE)。

[0126] 还优选的是,所提及的优选的胺的混合物,例如含有2,2-二甲基丙胺和异佛尔酮胺的混合物。

[0127] 还优选位阻效应低的的固化化合物B,例如没有季碳原子。实例是 α, ω -二氨基正链烷烃,其中烷基链可被氧原子(例如4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺)或聚乙烯基亚胺(例

如Luprasol®FG)间隔。

[0128] 还优选具有尽可能长的施工时限的粘合剂混合物,其是通过使用官能团以掩蔽的、潜在反应性形式(例如以噁唑烷、醛亚胺、酮亚胺或烯胺形式)存在的固化化合物B而获得的。

[0129] 氨基酸——例如赖氨酸、精氨酸、谷氨酰胺和天冬酰胺,及其立体异构体和混合物——也适合作为固化剂。

[0130] 当然也可以使用不同固化剂的混合物,例如一种或多种胺固化剂的混合物,或者一种或多种胺固化剂与一种或多种氨基酸的混合物。

[0131] 在本发明的粘合剂组合物中,固化剂的总量优选为0.1重量%至50重量%,通常为0.5重量%至40重量%,特别是1重量%至30重量%,基于环状单硫代碳酸酯化合物加上固化剂的总量计。

[0132] 可以通过将化合物A和固化化合物B的混合物加热到高于混合温度的温度来热固化粘合剂组合物。固化也可以在相对较低的温度下进行。本发明的粘合剂组合物通常在-10℃至150℃范围内,优选0至100℃范围内,尤其是10至70℃范围内的温度下固化。在20-30℃的温度下固化是特别有利的。何种温度合适,这取决于具体的固化剂和所需的固化速率,并且可以在个案中由本领域技术人员例如基于简单的初步测试来确定。在较低的温度范围(5至约35℃)(对应于通常普遍的环境温度)下,当然将化合物A和固化化合物B混合就足够了。或者,固化优选是微波引发的。

[0133] 双组分粘合剂组合物也可以包括一种或多种合适的用于固化的催化剂,其以已知的方式根据反应性官能团F的类型进行调控。如果需要,催化剂以0.01重量%至约10重量%的比例使用,基于化合物A和B的总量计。在一个实施方案中,不需要催化剂——尤其是在固化剂具有氨基作为官能团的情况下,即,组合物中催化剂的含量小于0.01重量%。当固化剂具有不同于氨基的另外的反应性基团F时,优选使用催化剂。

[0134] 优选使用的催化剂是碱性催化剂,特别优选有机胺和有机膦。优选的有机胺是胍碱,例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)和单-C1-C6烷基胺、二-C1-C6烷基胺和三-C1-C6烷基胺,特别是三乙胺和叔丁胺。优选的有机膦是三烷基膦和三芳基膦,例如三正丁基膦和三苯基膦。催化剂当然也可以以混合物的形式使用,任选可以与三-C1-C6烷基卤化铵和铜盐一起使用,例如三苯基膦与三-C1-C6烷基卤化铵和铜盐(例如,氯化亚铜(I)、溴化亚铜(I)、氯化铜(II)或硫酸铜(II))一起使用。

[0135] 双组分粘合剂的固化化合物B可以是化合物B1,该化合物B1除了至少一个选自伯胺基和仲胺基的官能团外,还具有至少一个对SH基团呈反应性的烯键式不饱和键。分子量和官能团数目(包括对SH基团呈反应性的基团)优选如针对化合物B所述那样。化合物B1优选具有一个、两个或三个伯胺基或仲胺基,特别优选至少一个或恰好一个伯胺基。化合物B1优选具有一个、两个或三个对SH基团呈反应性的基团。B1中对SH基团呈反应性的基团优选为非芳族C-C双键或C-C三键。除了对SH基团呈反应性的键、伯胺基或仲胺基、羟基、羧酸酯基和醚基之外,化合物B1优选不包含其他官能团。化合物B1特别优选是具有仅一个伯胺基和仅一个非芳族C-C双键的化合物。

[0136] 合适的化合物B1的实例是在烷基中具有1至10个碳原子的氨基烷基乙烯基醚(例

如氨基丙基乙烯基醚)或烯丙胺:



[0138] 双组分粘合剂可以任选地在第一组分中、第二组分中和/或在其他组分中包括至少一种化合物C,该化合物C具有数量为 n_{C3} 的对SH基团呈反应性的官能团,例如具有烯键式不饱和多重键的基团,优选具有烯键式不饱和双键或环氧基的基团,并且其中 n_{C3} 是大于或等于1的整数。特别优选(甲基)丙烯酸基、烯丙基和乙烯基C-C双键。还优选使用至少一种具有至少一个有烯键式不饱和多重键的基团的化合物和至少一种具有至少一个环氧基的化合物的混合物。

[0139] 化合物C可具有最高达500 000g/mol的分子量。在聚合物的情况下,这是通过凝胶渗透色谱法在四氢呋喃中使用聚苯乙烯标准品测得的重均分子量。化合物C优选具有最高达1000g/mol,特别优选为60g/mol至500g/mol的分子量。

[0140] 化合物C可具有例如最高达1000,特别是最高达500,优选最高达100个对SH基团呈反应性的基团。化合物C特别优选具有两个或三个对SH基团呈反应性的基团。对SH基团呈反应性的烯键式不饱和多重键可为非芳族C-C双键或C-C三键,特别优选非芳族C-C双键。三键可以与SH基团反应两次。SH基团可首先加成到三键,将三键转化为双键。所形成的双键可与另外的SH基团反应。因此,一个三键相当于两个对SH基团呈反应性的烯键式不饱和键。仅具有一个不饱和基团的化合物C也称为单体;具有至少两个不饱和基团的化合物C也称为低聚物。这样的低聚物优选具有2至10个,特别是2或3个不饱和基团。

[0141] 优选的化合物C是具有以下基团中至少一种的化合物:

[0142] 乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$;亚乙烯基 $-\text{CH}=\text{CH}-$;不饱和羰基 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(=\text{O})-$ (其中 $\text{R}=\text{H}$ 或烷基);丙烯酸基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$;甲基丙烯酸基 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,丙烯酰氨基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$,氰基丙烯酸基 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,亚甲基丙二酸基 $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_2$,亚乙烯基-1,3-二羰基 $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}(=\text{O})-]_2$,1,4-二羧基亚烷基 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$,烯丙基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$,特别是烯丙基醚 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$,马来酰亚胺基团或巴豆酰基。优选的单官能化合物C是丙烯酰基和甲基丙烯酰基化合物、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)、乙烯基醚、乙烯基内酰胺(例如N-乙烯吡咯烷酮)、乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯)、乙烯基卤化物(例如氯乙烯、氟乙烯)、具有一个C-C双键的烯烃(例如乙烯、丙烯)。

[0143] 在下文中,有时将名称“(甲基)丙烯酰基...”和类似名称用作“丙烯酰基...或甲基丙烯酰基...”的简写。在名称 C_x 烷基(甲基)丙烯酸酯和类似名称中,x是烷基中碳原子的数量。

[0144] 特别优选的化合物C是(甲基)丙烯酰基化合物和乙烯基醚。(甲基)丙烯酰基化合物的实例是(甲基)丙烯酸酯,特别是烷基或羟烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈或(甲基)丙烯酸。乙烯基醚是例如乙烯基烷基醚。烷基优选具有1至20,特别优选1至8个碳原子。

[0145] 包含三键的化合物C是例如炔烃(如乙炔或丙炔)、炔丙醇、炔丙醇的醚、炔丙醇的酯、炔丙基胺或具有炔丙基胺的酰胺。

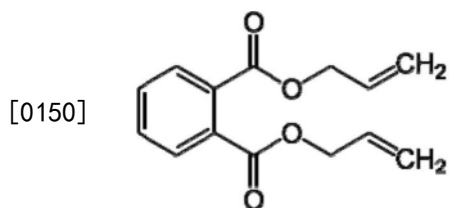
[0146] 优选的化合物C特别是具有至少两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物、具有至少两个乙烯基的化合物、具有至少两个C-C双键的烯烃、被两个或更多个烯键式不饱和基团取代的聚酯、被两个或更多个烯键式不饱和基团取代的氰脲酸酯或被两个或更多个烯键式不饱

和基团取代的异氰脲酸酯。具有两个或更多个C-C双键的烯烃是例如丁二烯、环辛二烯、环十二碳三烯、异戊二烯、柠檬烯、二乙烯基环己烷、聚丁二烯或聚异戊二烯。具有至少两个(甲基)丙烯酰基的化合物C是例如多官能醇的(甲基)丙烯酸酯或烷氧基化的多官能醇的(甲基)丙烯酸酯。多官能醇的实例是双官能醇,如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇、烷氧基化酚(如乙氧基化或丙氧基化双酚)和环己基二甲醇。三官能和更高官能的醇为,例如,甘油、三羟甲基丙烷、丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇和相应的烷氧基化醇(尤其是乙氧基化和/或丙氧基化醇)。

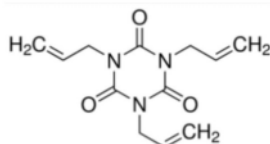
[0147] 也适合作为具有多于两个不饱和基团的化合物C的是聚酯醇的(甲基)丙烯酸酯。合适的聚酯醇是例如可以通过将多元羧酸(优选二羧酸)与多元醇(优选用二醇)酯化而制备的那些。优选的二元羧酸是琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸和邻苯二甲酸,及其异构体和氢化产物,以及所述酸的可酯化或可酯交换的衍生物,例如其酸酐和烷基酯。同样适合作为二羧酸的是马来酸、富马酸和四氢邻苯二甲酸或其酸酐。优选的多元醇是乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇、环己二甲醇和乙二醇和/或丙二醇的聚乙二醇。

[0148] 也适合作为具有两个或更多个烯键式不饱和基团的化合物C的是环氧基(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。环氧基(甲基)丙烯酸酯是例如可以通过使环氧化的烯烃或多、单或二缩水甘油醚(如双酚A二缩水甘油醚)与(甲基)丙烯酸反应制得的那些。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是,例如,羟基烷基(甲基)丙烯酸酯与多或二异氰酸酯的反应产物。

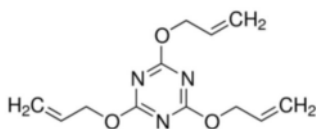
[0149] 具有两个或更多个烯键式不饱和基团的化合物C还包括不饱和聚酯,特别是包含来自马来酸、衣康酸或富马酸单元的C-C双键的那些。具有两个或更多个烯键式不饱和基团的化合物C还包括具有至少两个乙烯基的化合物,例如二乙烯基醚,如二乙二醇二乙烯基醚或三乙二醇二乙烯基醚或二乙烯基砜。以下化合物也适合作为具有两个或更多个烯键式不饱和基团的化合物C:



邻苯二甲酸二烯丙酯



[0151] 异氰脲酸三烯丙酯



氰脲酸三烯丙酯

[0152] 特别优选的化合物C是多官能醇的(甲基)丙烯酸酯,或具有乙烯基醚基的化合物或不饱和聚酯,特别是三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和C2-C8链烷二醇的链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

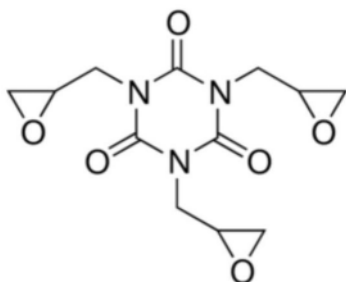
[0153] 优选的化合物C特别是以名称 **Laromer®** (BASF)、**Sartomer®** (Arkema) 或 **Miromer®** (Miwon) 可获得的多官能(甲基)丙烯酸酯;或甲基丙烯酰胺。

[0154] 也适合作为化合物C的是具有至少一个环氧基的那些化合物,例如通过使具有至少一个醇基的化合物与表氯醇反应可获得的化合物。

[0155] 具有一个环氧基的化合物C是例如表氯醇或其衍生物,其中表氯醇的氯被羟基(缩水甘油)、醚基(缩水甘油醚)、酯基(缩水甘油酯)或氨基(缩水甘油基胺)代替。

[0156] 具有至少两个环氧基的化合物C的实例是双酚A或双酚F或双酚S的二缩水甘油醚,氢化双酚A或氢化双酚F的二缩水甘油醚,和脂族二醇的二缩水甘油醚,例如聚亚烷氧基二醇的二缩水甘油醚。低聚醇(aligoalcohol)的低聚缩水甘油醚也是合适的。其他实例还包括通过使用相对于表氯醇过量的具有至少两个醇基的化合物可获得的环氧树脂。在这类环氧树脂中,具有至少两个醇基的化合物的聚合度优选为2至25,特别是2至10。

[0157] 化合物C的其他实例是环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸酯和环氧化脂肪醇,它们在每种情况下具有至少两个环氧基。化合物C的其他实例是四缩水甘油基亚甲基二苯胺(TGMDA)、三缩水甘油基氨基苯酚和三缩水甘油基异氰脲酸酯(见下方)



[0158]

[0159] 具有多于一个环氧基的另外的化合物C是通过缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯或缩水甘油基乙烯基醚的聚合或共聚可获得的。

[0160] 化合物A中的单硫代碳酸酯基团与双组分粘合剂的化合物B中的官能团的反应最初导致形成具有SH基团的化合物。这些SH基团是非常有反应性的,并且可以进一步与例如化合物B或C中的对SH反应性的官能团反应。根据化合物A、B和C中官能团的数目,这可导致

形成交联的聚合物或具有由S原子连接的侧基的聚合物。

[0161] 如果双组分粘合剂不包括任何具有SH反应性基团的化合物,则SH基团可以被大气中的氧氧化,并且例如形成二硫桥。

[0162] 化合物A、B和C中官能团的数目优选使得这导致形成聚合物,更优选形成交联的聚合物。当在化合物A中的单硫代碳酸酯基团的数目与在化合物B中与之反应的官能团的数目之和大于或等于3,特别是大于或等于4时,并且当化合物C存在(其中对SH基团呈反应性的官能团数目大于或等于2)时,这是特别优选的。

[0163] 双组分粘合剂优选包括固化化合物B,其用量使得固化化合物B中的官能团的量 n_B 为50mol%至150mol%,优选80mol%至120mol%,基于化合物A中的环状硫代碳酸酯基团的量 n_A 计。双组分粘合剂优选包括化合物C,其用量使得反应性双键的量 n_{C3} 为0至120mol%,优选90至110mol%,基于环状硫代碳酸酯基团的量 n_A 计。

[0164] 为了在使用前储存,化合物A和B可以保存在单独的组分中,仅在使用前不久混合。化合物C可以类似地存在于单独的组分中,或者已经与化合物A和/或化合物B混合。当化合物B和C混合在一种组分中时,化合物B优选以掩蔽的、潜在反应性形式存在。

[0165] 双组分粘合剂优选在-20至250℃,更优选20至100℃的温度下使用 and 固化。根据本发明的双组分粘合剂,即使在室温下,也能在短时间内产生高的粘接强度——特别是用胺类固化剂。因此,优选这样的粘接方法,其中粘接在温度小于或等于30℃,优选不加热的情况下进行。

[0166] 除上述组分外,粘合剂组合物还可包括为此目的惯用的添加剂。用于根据本发明的组合物的合适的常规添加剂的选择取决于具体预期用途,并且可以由本领域技术人员在个案中确定。

[0167] 合适的添加剂的实例包括催化剂、引发剂、抑制剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂/光稳定剂、金属减活剂、抗静电剂、增强剂、填充剂、防雾剂、杀生物剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、着色剂、颜料、流变剂、粘合调节剂、荧光增白剂、阻燃剂、防滴剂、成核剂、湿润剂、增稠剂、保护胶体、消泡剂、增粘剂、溶剂和反应性稀释剂,及其混合物。

[0168] 粘合剂优选包括至少一种用于催化化合物A中的环状碳酸酯基团与固化化合物B中的官能团的反应的催化剂,和/或至少一种用于催化或引发SH基团彼此之间的反应或者SH基团与对SH基团呈反应性的官能团的反应(例如,与烯键式不饱和双键的反应)的催化剂或引发剂。

[0169] 用于催化化合物A中的环状碳酸酯基团与固化化合物B中的官能团的反应的合适催化剂例如碱性催化剂,如叔胺、吡啶、胍或有机膦,例如,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN);三-C1-C6烷基胺,特别优选三乙胺。有机膦是例如三烷基膦(如三正丁基膦)或三芳基膦(如三苯基膦)。

[0170] 用于催化或引发SH基团彼此之间的反应或SH基团与烯键式不饱和双键的反应的合适的催化剂或引发剂例如形成自由基的化合物,例如偶氮引发剂(如AIBN),有机过氧化物、氧化还原对(H_2O_2 、叔丁基过氧化物、抗坏血酸)以及光引发剂和氧本身。在活化的双键(所谓的迈克尔体系)的情况下,双键的反应可以以亲核方式发生,因此可以被例如叔胺、胍、吡啶、膦等催化。在非活化双键的情况下,双键的反应可以以自由基过程发生,并可以用自由基引发剂以热的方式或者用光引发剂以光化学方式引发。

[0171] 任选使用的光稳定剂/紫外线吸收剂、抗氧化剂和金属减活剂优选具有高的迁移稳定性和热稳定性。例如,其选自组a)到t)。组a)至g)和i)中的化合物是光稳定剂/紫外线吸收剂,而化合物j)至t)充当稳定剂。

[0172] a) 4,4-二芳基丁二烯,

[0173] b) 肉桂酸酯,

[0174] c) 苯并三唑,

[0175] d) 羟基二苯甲酮,

[0176] e) 二苯基氰基丙烯酸酯,

[0177] f) 草酰胺,

[0178] g) 2-苯基-1,3,5-三嗪,

[0179] h) 抗氧化剂,

[0180] i) 镍化合物,

[0181] j) 位阻胺,

[0182] k) 金属减活剂,

[0183] l) 亚磷酸酯(phosphite)和亚膦酸酯(phosphinite),

[0184] m) 羟胺,

[0185] n) 硝酮,

[0186] o) 胺氧化物,

[0187] p) 苯并呋喃酮和吲哚二酮(indolinone),

[0188] q) 硫代协同剂,

[0189] r) 破坏过氧化物的化合物,

[0190] s) 聚酰胺稳定剂,和

[0191] t) 碱性共稳定剂(basic co-stabilizer)。

[0192] 所述双组分粘合剂优选不含异氰酸酯,即,其优选不包括任何异氰酸酯化合物作为固化剂。

[0193] 双组分粘合剂优选以在有机溶剂(例如THF、丙酮、乙酸乙酯、乙腈、甲苯)中的溶液的形式存在,但优选不含溶剂。不含溶剂是指它含有少于5重量%的有机溶剂或水,更优选少于2重量%或根本没有。

[0194] 粘合剂的组分优选在23℃下混合时为液体,并且优选具有小于1000Pa·s的零剪切粘度,优选小于500Pa·s,更优选小于100Pa·s。在组分混合后,处于尚未固化状态的双组分粘合剂在70℃,也优选在40℃,也特别优选在23℃,具有小于3000Pa·s,或小于1500Pa·s,特别优选小于300Pa·s的零剪切粘度。

[0195] 双组分粘合剂在24小时后测量的粘接强度优选大于1.5N/15mm,作为以3μm粘合剂层和3bar接触压力粘接的两个聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的剥离强度。

[0196] 本发明还提供了一种粘接方法,其中通过将双组分粘合剂施用于两个基底中至少一者的表面而将两基底粘接在一起,该双组分粘合剂包括至少一种上文详述的具有环状单硫代碳酸酯单元的化合物A和固化化合物B作为活性组分。

[0197] 待粘接的基底可以相同或彼此不同,并且优选选自金属、木材、玻璃、塑料成型体、塑料膜、纸和纸板。

[0198] 优选的应用和优选的粘接方法是复合膜层压,亮光膜层压和成型体的层压,特别是用于家具层压或汽车内部零件的层压,以及用作结构粘合剂。

[0199] 本发明还提供用于制备选自亮光膜、复合膜和层压成型体的层压制品的层压方法,其中

[0200] a) 提供第一膜形式的第一基底,

[0201] b) 提供第二基底,该第二基底选自纸、可与所述第一膜相同或不同的第二膜和成型体,

[0202] c) 提供在上文中更为详细说明的本发明的双组分粘合剂,和

[0203] d) 在将组分混合后,双组分粘合剂被施用于第一基底上和/或第二基底上,任选地使其干燥,并且该第一基底被层压于第二基底上,层压可在热活化下进行。

[0204] 第一膜优选选自塑料膜和铝膜,塑料膜也可以被金属化。层压优选在压力和/或升高的温度下进行,特别是通过热活化进行。基底中的至少一者可在涂覆有粘合剂的一侧上被印刷或金属化。

[0205] 本发明还提供通过本发明的层压方法制备的膜层压制品,膜材料优选选自聚氯乙烯,其还可包括塑化剂和热塑性聚烯烃(TPO)及其组合。

[0206] 在很多情况下,所使用的膜是塑料装饰性膜并可具有表面结构。塑料膜上的该表面结构可在例如粘接之前、期间或之后被压印。

[0207] 在涂覆双组分粘合剂之前,膜基底的表面处理不是绝对必要的。然而,如果膜基底的表面在涂覆之前被改性,则可获得更好的结果。在这种情况下,可采用惯常的表面处理(例如,电晕处理)来帮助粘合。聚合物膜优选在待与粘合剂接触的表面上具有亲水基团。亲水基团为例如含氧基团,例如OH基团或酸基团。亲水基团优选由电晕处理形成,以帮助粘合。以对于涂覆组合物的充分可润湿性所需的程度进行电晕处理或其他表面处理。通常,电晕处理大约10瓦特/平米·分钟,对此目的而言就足够了。或者,或此外,任选地还可在膜基底和粘合剂覆层和/或成型体基底之间使用底漆(primer)或粘结层(tie coat)。

[0208] 此外,膜可具有其他、另外的功能层,例如屏障层、印刷层、有色层或漆层,或者保护层。这些功能层可存在于外部(即,在膜基底的与粘合剂涂覆侧相对的一侧上),或者存在于内部——在膜基底和粘合剂层之间。

[0209] 成型体的层压涉及通过将大面积柔性膜永久性粘接于作为基底的固体(三维成形、尺寸稳定、非柔性)成型体来制备复合体。柔性膜特别是选自聚合物膜和金属箔。其被粘接至固体成型体,例如,由金属、涂覆金属、木材、基于木材的材料、纤维材料或塑料制成的成型部件。成型部件可以是家具物品或家具部件,即,家具组成部分或汽车内部部件。

[0210] 在一个实施方案中,层压成型体是覆膜家具物品。按照本发明制备的覆膜家具物品是复合体。为了改善粘合性,复合体可在膜与粘合剂层之间和/或在基底与粘合剂层之间另外具有底漆层。待粘接的膜和基底可用粘合促进剂预处理。然而,本发明的粘合剂已经很好的粘合性能意味着使用底漆并非绝对必要。家具部件也可以是由合成或天然的纤维或木屑形成的成型部件,它们通过粘接剂结合成成型部件。成型部件可具有任何形状。特别优选MDF板(中密度木纤维板)。

[0211] 在用于汽车构建的膜层压成型部件的生产中,层压是在待被装配于汽车中的成型部件上进行的。成型部件也可为由合成或天然的纤维或木屑形成的成型部件,它们通过粘

接剂结合成成型部件,由塑料(例如ABS)制成的成型部件是特别合适的。成型部件可具有任何形状。

[0212] 作为第一基底的特别优选的膜是聚合物膜。聚合物膜应理解为意指可以卷起的厚度为0.05毫米至5毫米,优选0.25至1mm的柔性扁平塑料。因此,除了严格意义上的厚度小于1毫米的“膜”以外,这还应理解为意指密封膜,如通常用于密封隧道、屋顶或游泳池的膜,其厚度通常为1至3mm,在特殊情况下甚至高达最大5毫米的厚度。这种塑料膜通常通过铺展、浇铸、挤出或特别优选通过压延(calendering)来生产,并且通常以卷的形式商购可得,或者现场生产。它们可以形成为单层或多层。聚合物膜的塑料优选是热塑性塑料,例如,聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、热塑性聚烯烃(TPO)(如聚苯乙烯)、定向聚丙烯(OPP)、未拉伸的聚丙烯(CPP)、聚氯乙烯(特别是软质PVC)、聚乙酸酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、ASA(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物)、PUR(聚氨酯)、PA(聚酰胺)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯或其塑料合金、玻璃纸(cellophane)、覆金属的(例如,覆铝的(简称蒸气覆层的))聚合物膜(简称金属化膜)或(例如由铝制成的)金属箔。所列举的膜也可以例如已用印刷油墨印刷。特别优选硬质PVC和热塑性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0213] 可使用常规的施加方法,例如通过喷涂、涂抹、刮刀,压模,辊压或浇铸的施加方法,将膜和基底用粘合剂涂覆。优选喷涂应用。

[0214] 基于粘合剂,粘合剂的施加量优选为0.5至100g/m²,更优选为2至80g/m²,最优选为10至70g/m²。优选地,仅在膜或仅在基底的一侧上涂覆。但是,也可以对待粘接的两个单元,即膜和基底,均进行涂覆。通常在涂覆之后进行干燥以除去水或其他溶剂,优选在室温或最高达80℃的温度下进行。

[0215] 粘合剂可以被热活化。粘合剂层中的温度优选为至少30℃或至少40℃,例如30至200℃,或40至100℃。本发明的一个特别的优点是即使在低于常规粘合剂所使用的60-70℃的温度范围的温度下——例如,在低于60℃,例如最高58℃,最高55℃或最高50℃的温度下——粘合剂也可以容易地被活化。

[0216] 粘接优选在压力下进行。这可以例如通过以至少0.005或至少0.01或至少0.08N/mm²(例如,0.005至5N/mm²,或0.01至0.8N/mm²)的压力将待粘接的部件压在一起来进行。接触压力可以例如通过在膜和基底之间施加负压和/或由空气压力来产生。

[0217] 本发明的方法对于车辆的内置部件的生产也特别重要。特别优选使用本发明的粘合剂来生产用于汽车的内部饰件。这种内部饰件的实例是内部门饰、仪表板(instrument panel)、仪表盘(dashboard)、置物架、车顶衬里、滑动顶篷、中央控制台、杂物箱、遮阳板、立柱、门把手和扶手、地板组件、货箱地板组件(loading floor assembly)和汽车后备箱组件,以及装载工具和货运车辆的卧舱(sleeping cabin)壁和后壁。用于此的密封方法尤其采用真空热成型法或层压(press lamination)。在真空热成型法中,将粘合剂施加到成型体上。然后将其闪蒸掉,例如在室温下或在优选最大40℃下在干燥通道中。通常,将待粘接在例如由不透汽材料制成的装饰性膜上的膜,以气密方式被固定在框架中。在膜的下面有一个下部成型器,成型体放在其上。下部成型器和成型体有穿孔或是透气的。设备下方还有一个气密密封。当从该装置吸出空气时,膜则在作用于其表面的大气压下紧紧地包裹成型体。在施加真空/负压之前先对膜进行加热。由于要产生的真空/负压,该膜是不透气的。在层压法中,粘合剂同样施加在成型体上,和任选地在待粘接的膜上,但至少施加在成型体

上。然后将其闪蒸掉,通常在室温下或在优选最高40℃的干燥通道中。在热活化之后,可以通过结合和按压来实现成型体与膜的粘接。本文使用的膜在许多情况下是塑料装饰性膜,并且具有表面结构。塑料膜上的该表面结构可以例如在粘接之前、期间或之后被压印。

[0218] 在用于生产复合膜的本发明的层压方法中,将上述双组分粘合剂或相应制备的制剂施加到待粘接的基底上,优选层厚度为0.1至20g/m²,特别优选1至7g/m²,例如通过刮刀涂覆、涂抹等。可以采用常规的涂覆技术,例如辊涂覆、反向辊涂覆、凹版辊涂覆、反向凹版辊涂覆、刷涂覆、棒涂覆、喷涂覆、喷枪涂覆、弯月面涂覆(meniscus coating)、幕式涂覆(curtain coating)或浸涂覆。在使挥发物闪蒸的任选短时间之后(优选在1至60秒之后),然后将涂覆的膜基底与第二膜基底层压,用于此的温度可以为例如20℃至200℃,优选20℃至100℃,压力为例如100至3000kN/m²,优选300至2000kN/m²。用于复合膜层压的合适基底的实例特别包括聚合物膜,尤其是由以下材料制成的聚合物膜:聚乙烯(PE)、定向聚丙烯(OPP)、未拉伸的聚丙烯(CPP)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醋酸酯、玻璃纸、覆金属的(例如覆铝的(蒸汽覆层的))聚合物膜(简称金属化膜)或(例如由铝制成的)金属箔。所列举的膜可以彼此粘结或与另一种类型的膜粘结,例如聚合物膜与金属箔,不同的聚合物膜彼此粘结等。所列举的膜也可以印刷有例如印刷油墨。

[0219] 本发明的一个实施方案是通过上述层压法可获得的复合膜,即,使用上述双组分粘合剂之一制备的复合膜。第一膜的材料优选选自OPP、CPP、PE、PET和PA,而第二膜的材料优选选自OPP、CPP、PE、PET、PA和金属箔。在本发明的一个实施方案中,第一膜和/或第二膜已经在涂覆有粘合剂的一侧上印刷或金属化。基底膜的厚度可以为例如5至100μm,优选5至40μm。在优选的复合膜中,膜材料选自铝膜、印刷的聚酯膜、未印刷的聚酯膜、印刷的聚酰胺膜、未印刷的聚酰胺膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜及其组合。

[0220] 在亮光膜层压的情况下,将第一基底与第二基底层压,第一基底是聚合物膜,优选是透明的聚合物膜,第二基底是纸、卡纸板或纸板,第二基底优选是被印刷的,其中层压优选在加压和加热下进行。层压以类似于复合箔生产的方式进行。亮光膜层压物优选使用上述双组分粘合剂制备,透明聚合物膜(第一基底)的材料选自定向聚丙烯(OPP)、未拉伸聚丙烯(CPP)、聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醋酸酯和玻璃纸,而第二基底的基底材料选自纸、卡纸板和纸板。优选地,用于亮光膜层压的聚合物膜是经电晕处理的OPP膜。在本发明的一个实施方案中,亮光膜的第二基底在涂覆有粘合剂的一侧上着色或印刷。基底膜的厚度可以为例如5至100μm,优选5至40μm。

[0221] 本发明还提供了上述可固化双组分组合物在上文更详细说明的方法中用于粘接的用途,其中该双组分组合物

[0222] (a) 在第一组分中包括至少一种化合物A,该化合物A具有至少一个具有五元环结构的环状硫代碳酸酯单元,其中五元环的三元具有-OC(=O)-S-结构,五元环的其余二元是碳原子;且

[0223] (b) 在第二组分中包括至少一种固化化合物B,该固化化合物B选自具有至少一个选自伯胺基和仲胺基的官能团的化合物,

[0224] 其中该粘合剂的第一组分、第二组分和/或其他组分可以任选地包括至少一种化合物C,该化合物C具有至少一个对SH基团呈反应性的官能团。

[0225] 本发明还提供了根据上文更详细说明的方法生产的经粘接的产品。

[0226] 本发明还提供了可固化的双组分粘合剂组合物,该双组分粘合剂组合物

[0227] (a) 在第一组分中包括至少一种化合物A,该化合物A的分子量大于1000g/mol,并且具有至少一个有五元环结构的环状硫代碳酸酯单元,其中五元环中的三元具有-OC(=O)-S-结构,五元环的其余二元为碳原子;和

[0228] (b) 在第二组分中包括至少一种固化化合物B,该固化化合物B选自具有选自伯胺基和仲胺基的至少一个官能团的化合物,其中该至少一个官能团也可以掩蔽的、潜在反应性形式存在;和

[0229] (c) 任选地在第一组分中、在第二组分中和/或在其他组分中包括至少一种化合物C,该化合物C包含至少一个对SH基团呈反应性的官能团,优选至少一个具有烯键式不饱和键的基团或至少一个环氧基;在具有环氧基的化合物的情况下,这些化合物存在于粘合剂的第一和/或其他组分中;

[0230] 其中,固化化合物B的用量应使固化化合物B中的官能团的量 n_B 为80mol%至120mol%,基于化合物A中的环状硫代碳酸酯基团的量 n_A 计,并且化合物C的用量应使对SH基团呈反应性的双键的量 n_{C3} 为0-110mol%,优选90-110mol%,基于环状硫代碳酸酯基团的量 n_A 计;

[0231] 并且其中在组分刚被混合后处于尚未固化状态的粘合剂组合物具有在70℃下优选地小于300Pa·s的零剪切粘度。

[0232] 根据本发明的组合物特别是在以3μm的粘合剂层和3bar的接触压力而被粘接在一起的两个聚对苯二甲酸乙二醇酯膜在24小时后的剥离强度大于1.5N/15mm的那些。

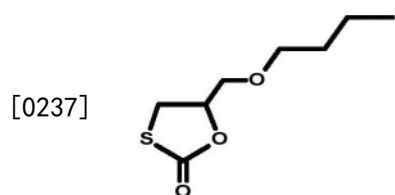
[0233] 现在参考以下实施例来详细说明本发明。

实施例

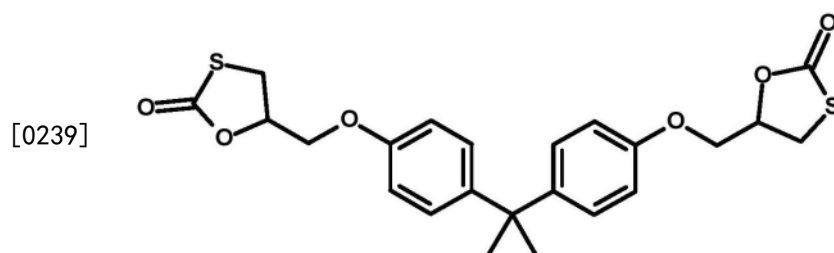
[0234] 零剪切粘度的测量:

[0235] 零剪切粘度是无限低的剪切速率下粘度函数的阈值。使用Anton Paar MCR 100流变仪(US 200评估软件)以板/板几何形状进行测量。样品在振荡剪切下以10%的低剪切振幅进行测量。温度23℃(或指定温度),角频率斜率 $\log 100-0.1$ 1/s,测量间隙0.5mm,根据Carreau-Gahleitner I评估,活塞直径25mm。

[0236] 结构1:

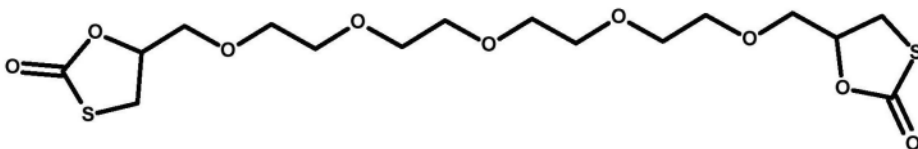


[0238] 结构2:



[0240] 结构3:

[0241]



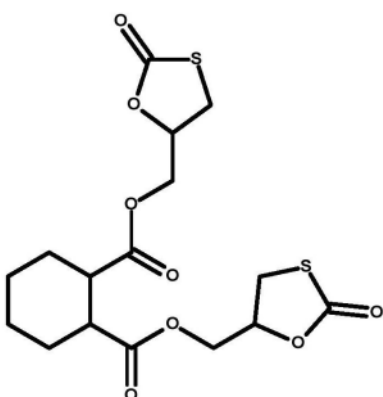
[0242] 结构4:

[0243]



[0244] 结构5:

[0245]



[0246] 实施例1

[0247] 将3g结构1化合物与1.75g的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®**TMPTMA, BASF) 混合,然后混入1.6g聚乙烯亚胺 (**Lupasol®**FG, BASF),并将混合物充分搅拌。

[0248] 将混合物施加在不锈钢试样上和铝试样 (Rocholl GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。

[0249] 在不锈钢上测得的拉伸剪切强度为4.4MPa,在室温下9天后为5MPa,并且在16天后为6MPa (在所有情况下均粘合失败)。

[0250] 在48小时后,在铝上测得的拉伸剪切强度为3MPa,9天和16天后为4MPa。

[0251] 拉伸剪切试验中的施用量在每种情况下为0.2g/(2.54cm)²。

[0252] 实施例2

[0253] 将2g结构1的化合物与0.6g结构2的化合物和1.46g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®**TMPTMA, BASF) 混合,然后用移液管加入1.31ml 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺 (**Baxxodur®**EC 280, BASF)。

[0254] 将该混合物施加在山毛榉木材试样 (Rocholl GmbH) 上,并以2cm×4cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。

[0255] 测得的拉伸剪切强度为1MPa,在室温下8天后为2MPa (在每种情况下均内聚 (cohesion) 失败)。

[0256] 实施例3

[0257] 将2g的结构3的化合物与1.06g的三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®** TMPTMA, BASF) 混合, 然后混入0.968g的聚乙烯亚胺 (**Lupasol®** FG, BASF), 并将混合物充分搅拌。

[0258] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上, 并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后, 将试样用手粘紧。48小时后, 以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为2.5MPa (混合内聚/粘合失败)。在室温下储存8天后测得的拉伸剪切强度为2.7MPa。

[0259] 实施例4

[0260] 将2g结构3的化合物与1.06g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®** TMPTMA, BASF) 混合, 然后混入0.668g 1,3-二氨基甲基环己烷 (TCI), 并将混合物充分搅拌。

[0261] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上, 并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后, 将测试样品用手粘紧。48小时后, 以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为2.1MPa (混合内聚/粘合失败)。在室温下储存8天后测得的拉伸剪切强度为3MPa。

[0262] 实施例5

[0263] 将2g结构1的化合物与1.16g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®** TMPTMA, BASF) 混合, 然后混入0.73g的1,3-双(氨基甲基)环己烷 (Sigma-Aldrich), 并将混合物充分搅拌。

[0264] 在23℃下测量剥离强度。

[0265] 使用螺旋膜涂布器 (Erichsen Coater) 将混合物立即涂覆到PET膜 (**Hostaphan®** RN 36) (层厚12μm) 上, 将另一个PET膜层压在其顶部, 并用2kg的辊辊涂两次。在室温下24小时后, 将复合膜切成15mm宽的条。将两个复合材料的膜在拉力测试仪中以90°的角度夹开, 并以100mm/min测试剥离强度。测得的剥离强度为2N/15mm。

[0266] 24小时后, 大于1.5N的剥离强度特别适合用于柔性包装材料中的粘合剂应用以及用于复合膜层压, 以便在工业上可使用。

[0267] 实施例6:

[0268] 将2g结构4的化合物与1.4g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®** TMPTMA, BASF) 混合, 并用0.35g HDK H13L硅胶 (Wacker) 增稠, 然后混入0.883g 1,3-二氨基甲基环己烷 (TCI), 并将混合物充分搅拌。

[0269] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上, 并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后, 将试样用手粘紧。48小时后, 以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为11.5MPa (粘合失败)。

[0270] 混合物也被施加在铝试样 (Rocho11 GmbH) 上, 并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后, 将试样用手粘紧。48小时后, 以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为5MPa (粘合失败)。

[0271] 将该混合物也施加在ABS试样 (Rocho11 GmbH) 上, 并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。这些在室温下固化过夜。12小时后, 将试样用手粘紧。48小时后, 以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为2.5MPa (粘合失败)。

[0272] 实施例7:

[0273] 将2g结构5的化合物与1.12g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®**TMPTMA, BASF) 混合,并用0.15g HDK H13L硅胶 (Wacker) 增稠,然后混入1.09g 4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺 (BASF),并将混合物充分搅拌。

[0274] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为5.7MPa (粘合失败)。

[0275] 混合物也被施加在铝试样上 (Rocho11 GmbH),并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为3.1MPa (粘合失败)。

[0276] 将该混合物也施加在ABS试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为3.3MPa (粘合失败)。

[0277] 实施例8:

[0278] 将1g结构4的化合物与0.7g三甲羟基丙烷三甲基丙烯酸酯 (**Laromer®**TMPTMA, BASF) 混合,并用0.1g HDK H13L硅胶 (Wacker) 增稠,然后混入0.62g 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪 (BASF),并将混合物充分搅拌。

[0279] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为9.4MPa (粘合失败)。

[0280] 混合物也被施加在铝试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。这些在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为2.4MPa (粘合失败)。

[0281] 将该混合物也施加在ABS试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为2.1MPa (粘合失败)。

[0282] 实施例9:

[0283] 将1g结构4的化合物与1.59g双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯 (Sigma Aldrich) 混合,然后混入0.44g 1,3-二氨基甲基环己烷 (TCI),并将混合物充分搅拌。

[0284] 混合物变得均质且易于加工。

[0285] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为6.4MPa (粘合失败)。在48小时固化时间后,将其他试样在密闭容器中于70℃的干燥烘箱中于蒸汽中保存7天。此后,将它们在室温下风干7天,并以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度总体为2.4MPa (粘合失败)。

[0286] 实施例10:

[0287] 将1g结构4的化合物与1.15g双酚A双缩水甘油醚 (BADGE) (Sigma Aldrich) 混合,然后混入0.46g Jeffamine EDR 148 (Huntsman),并将混合物充分搅拌。

[0288] 将该混合物施加在不锈钢试样 (Rocho11 GmbH) 上,并以2.5cm×2.5cm的重叠粘接

并固定。在室温下固化过夜。12小时后,将试样用手粘紧。48小时后,以100mm/min进行拉伸剪切试验。测得的拉伸剪切强度为15.3MPa(粘合失败)。

[0289] 在48小时的固化时间后,将其他试样在密闭容器中于70℃的干燥烘箱中于蒸汽中保存7天。此后,将它们在室温下风干7天,并以100mm/min进行拉伸剪切试验。所测得的拉伸剪切强度总体为5.4MPa(粘合失败)。