



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104755519 B

(45)授权公告日 2017.06.20

(21)申请号 201380056316.6

(22)申请日 2013.09.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104755519 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(30)优先权数据

12184554.9 2012.09.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/068433 2013.09.06

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/040916 DE 2014.03.20

(73)专利权人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72)发明人 S·克尔希

(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

(51)Int.Cl.

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/36(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C09J 175/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101151290 A, 2008.03.26,

US 2004/0138402 A1, 2004.07.15,

US 2002/0157789 A1, 2002.10.31,

审查员 段丽斌

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

特别适合作粘弹性结构粘合剂的双组份
聚氨酯组合物

(57)摘要

本发明涉及双组份聚氨酯组合物,所述双组份聚氨酯组合物由多元醇组分K1和多异氰酸酯组分K2组成;其中多元醇组分K1包含蓖麻油A1和1,2,3-丙三醇A2,并且其中多异氰酸酯组分K2包含至少一种芳族多异氰酸酯B1,其中(A1/A2)的重量%的比例为4-50,其中芳族多异氰酸酯B1的所有NCO-基团:(A1+A2)的总和的所有OH-基团的比例=1.15:1-0.85:1,并且其中(A1+A2)的所有OH-基团的总和>双组份聚氨酯组合物的所有OH-基团的总和的93%。根据本发明的粘合剂组合物的特征在于可控的水解降解性。

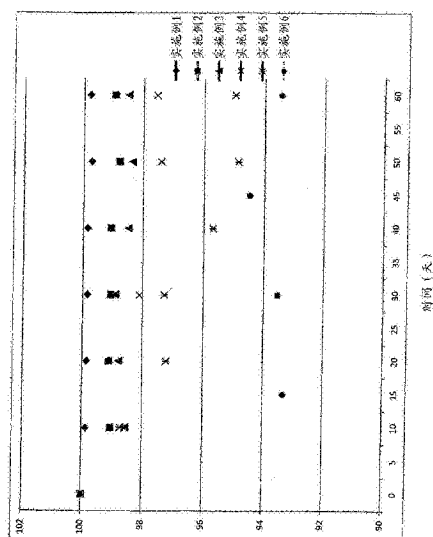


图1 双组份聚氨酯组合物的重量百分比

1. 双组份聚氨酯组合物,所述双组份聚氨酯组合物由多元醇组分K1和多异氰酸酯组分K2组成;

其中多元醇组分K1包含

蓖麻油A1,和

1,2,3-丙三醇A2,

并且其中多异氰酸酯组分K2包含

至少一种芳族多异氰酸酯B1,

其中(A1/A2)的重量%的比例为4-50,其中芳族多异氰酸酯B1的所有NCO-基团:(A1+A2)的总和的所有OH-基团的比例=1.15:1-0.85:1,并且其中(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和的93%。

2. 根据权利要求1所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,其中(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和的95%。

3. 根据权利要求1所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,其中(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和的99%。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,芳族多异氰酸酯B1为

-MDI,所述MDI具有 ≥ 40 重量%的单体MDI;和/或

-TDI,所述TDI具有 ≥ 40 重量%的单体TDI,

以MDI和/或TDI的总重量计。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,(A1/A2)的重量%的比例为30-4。

6. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,(A1/A2)的重量%的比例为20-4。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,(A1/A2)的重量%的比例为13-4。

8. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,(A1/A2)的重量%的比例为8-4。

9. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自(A1+A2)的OH-基团的总和为 $\leq 5\%$,以双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和计。

10. 权利要求9所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自(A1+A2)的OH-基团的总和为 $\leq 2\%$,以双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和计。

11. 根据权利要求9所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自(A1+A2)的OH-基团的总和为 $\leq 1\%$,以双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和计。

12. 根据权利要求9所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自(A1+A2)的OH-基团的总和为 $\leq 0.5\%$,以双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和计。

13. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自B1的NCO-基团的总和为 $\leq 5\%$,以双组份聚氨酯组合物所有NCO-基团的总和计。

14. 根据权利要求13所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自B1的NCO-基团的总和为 $\leq 2\%$,以双组份聚氨酯组合物所有NCO-基团的总和计。

15. 根据权利要求13所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自B1的NCO-基团的总和为 $\leq 1\%$,以双组份聚氨酯组合物所有NCO-基团的总和计。

16. 根据权利要求13所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,在所述双组份聚氨酯组合物中,非源自B1的NCO-基团的总和为 $\leq 0.5\%$,以双组份聚氨酯组合物所有NCO-基团的总和计。

17. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,蓖麻油A1和1,2,3-丙三醇A2的总和的份额为 ≥ 90 重量%,以多元醇组分K1的总重量计。

18. 根据权利要求17所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,蓖麻油A1和1,2,3-丙三醇A2的总和的份额为 ≥ 95 重量%,以多元醇组分K1的总重量计。

19. 根据权利要求17所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,蓖麻油A1和1,2,3-丙三醇A2的总和的份额为 ≥ 99 重量%,以多元醇组分K1的总重量计。

20. 根据权利要求1至3任一项所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,芳族多异氰酸酯B1的份额为 ≥ 90 重量%,以多异氰酸酯组分K2的总重量计。

21. 根据权利要求20所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,芳族多异氰酸酯B1的份额为 ≥ 95 重量%,以多异氰酸酯组分K2的总重量计。

22. 根据权利要求20所述的双组份聚氨酯组合物,其特征在于,芳族多异氰酸酯B1的份额为 ≥ 99 重量%,以多异氰酸酯组分K2的总重量计。

23. 用于粘合的方法,所述方法包括如下步骤

-混合根据权利要求1至22任一项所述的双组份聚氨酯组合物的多元醇组分K1和多异氰酸酯组分K2,

-将经混合的聚氨酯组合物施用至至少一个待粘合的基材表面上,

-在开放时间内接合,

-使聚氨酯组合物固化。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,待粘合的基材包括有机材料。

25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,待粘合的基材包括可再生有机材料。

26. 通过根据权利要求23至25任一项所述的方法粘合的粘合制品。

27. 根据权利要求1至22任一项所述的双组份聚氨酯组合物作为粘合剂的用途。

28. 根据权利要求1至22任一项所述的双组份聚氨酯组合物作为结构粘合剂的用途。

29. 根据权利要求27或28所述的用途,作为可水解降解的粘合剂。

特别适合用作粘弹性结构粘合剂的双组份聚氨酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及双组份聚氨酯组合物的领域,特别涉及具有可调节的水解降解性的粘弹性双组份聚氨酯结构粘合剂的领域。

背景技术

[0002] 长期以来使用基于多元醇和多异氰酸酯的双组份聚氨酯粘合剂。双组份聚氨酯粘合剂具有的优点在于,其在混合之后迅速固化并且因此在短时间之后已经可以迅速吸收和传递较高的力。然而,为了用作结构粘合剂,在所述粘合剂的强度和可拉伸性方面提出高要求,因为这种粘合剂是负载结构的元件。

[0003] 特别希望在结构粘合方面具有高强度并且尽管如此还具有高的可拉伸性,并且还可水解降解,特别是受控地水解降解的粘合剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的因此在于,提供双组份的聚氨酯组合物,特别是双组份聚氨酯结构粘合剂,其具有高强度同时具有高伸长率并且可受控地水解降解。通过根据权利要求1所述的双组份聚氨酯组合物实现所述目的。

[0005] 出人意料地,使用根据本发明的双组份聚氨酯组合物实现经固化材料的高强度,而不会损害弹性。

[0006] 本发明的其它方面为其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案为从属权利要求的主题。

具体实施方式

[0007] 本发明涉及双组份聚氨酯组合物,所述双组份聚氨酯组合物由多元醇组分K1和多异氰酸酯组分K2组成;

[0008] 其中多元醇组分K1包含

[0009] 蓖麻油A1,和

[0010] 1,2,3-丙三醇A2,

[0011] 并且其中多异氰酸酯组分K2包含

[0012] 至少一种芳族多异氰酸酯B1,

[0013] 其中(A1/A2)的重量%的比例为4-50,其中芳族多异氰酸酯B1的所有NCO-基团:(A1+A2)的总和的所有OH-基团的比例=1.15:1-0.85:1,并且其中(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物的所有OH-基团的总和的93%。

[0014] 术语“可水解降解”在本文中被理解为通过水解降解,即通过水的作用使化合物分解的化学反应,例如描述于CD **Römp** Chemie Lexikon (1.0版, Thieme出版社)。

[0015] 优选地,在脱盐水中在40℃的温度下储存60天的时间时,可水解降解性造成经固化组合物的 ≥ 0.8 重量%,特别是 ≥ 1 重量%,特别优选 ≥ 2 重量%,最优选 ≥ 4 重量%的重量

损失。在真空下干燥组合物直至达到重量恒定之后测量重量损失,重量损失以在脱盐水中储存之前的经固化组合物的重量百分比表示。

[0016] 物质名称(例如“多元醇”、“多异氰酸酯”、“聚醚”或“多胺”)中的前缀“聚/多”在本文中表示,每种物质在形式上每分子包含多于一个在其名称中出现的官能团。

[0017] 本发明的多元醇组分K1包含蓖麻油A1。蓖麻油可以包含痕量的水。特别地,蓖麻油中的水份≤5重量%,优选≤1重量%,特别优选≤0.5重量%。

[0018] 术语“蓖麻油”(也被称为蓖麻籽油或蓖麻子油)在本文中被特别为理解为如在CD **Römpp** Chemie Lexikon (1.0版, Thieme出版社)中所述的蓖麻油。

[0019] 合适的蓖麻油例如也可以以商标名**Alberdingk®** Castor Oil Low Acid 0.7从德国Alberdingk Boley公司市售获得,或者以商标名#1Grade Castor Oil从美国Vertellus Specialities Inc公司市售获得。

[0020] 优选地,蓖麻油为天然可再生原料并且从蓖麻植物(蓖麻,大戟科)的种子中获得。蓖麻油可以以未加工形式使用或者以经纯化形式使用。被证明特别合适的是使用具有降低的游离脂肪酸含量的蓖麻油(低FFA蓖麻油)。优选地,使用游离脂肪酸含量小于5重量%,特别是在1和4重量%之间的蓖麻油。其优点在于由此获得更好的交联。

[0021] 多元醇组分K1包含1,2,3-丙三醇(也被称为甘油)A2。合适的1,2,3-丙三醇例如可以从德国ecoMotion GmbH公司市售获得。

[0022] 本发明的多异氰酸酯组分K2包含至少一种芳族多异氰酸酯B1。

[0023] 适合的芳族多异氰酸酯B1特别是单体二异氰酸酯或三异氰酸酯,以及单体二异氰酸酯或三异氰酸酯的低聚物、聚合物和衍生物,及其任意混合物。

[0024] 合适的芳族单体二异氰酸酯或三异氰酸酯特别为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)、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)、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)、邻联茴香胺二异氰酸酯(DADI)、1,3,5-三-(异氰酸基甲基)-苯、三-(4-异氰酸基苯基)-甲烷和三-(4-异氰酸基苯基)-硫代磷酸酯。优选的芳族单体二异氰酸酯或三异氰酸酯源自MDI和/或TDI。

[0025] 所述单体二异氰酸酯和三异氰酸酯的合适的低聚物、聚合物和衍生物特别源自MDI和TDI。其中特别合适的是市售获得的类型,TDI-低聚物例如**Desmodur®** IL(来自Bayer);还合适的是在室温下为液体形式的MDI(所谓的“改性MDI”),其为MDI与MDI-衍生物(例如特别是MDI-碳化二亚胺或MDI-脲酮亚胺)的混合物,以商标名例如**Desmodur®** CD、**Desmodur®** PF、**Desmodur®** PC(均来自Bayer)已知,以及MDI和MDI-同系物(聚合MDI或PMDI)的混合物,以商标名例如**Desmodur®** VL、**Desmodur®** VL50、**Desmodur®** VL R10、**Desmodur®** VL R20、**Desmodur®** VH 20N和**Desmodur®** VKS 20F(均来自Bayer)、**Isonate®** M 309、**Voranate®** M 229和**Voranate®** M 580(均来自Dow)或**Lupranat®** M 10R(来自BASF)获得。上述低聚的多异氰酸酯在实践中通常表示具有不同低聚度和/或化学结构的物质的混合物。其优选具有2.1至4.0的平均NCO-官能度。

[0026] 优选作为芳族多异氰酸酯B1的是具有≥40重量%单体MDI和/或单体TDI的MDI和/

或TDI,以MDI和/或TDI的总重量计。

[0027] 当多异氰酸酯B1为MDI,特别是包含 ≥ 40 重量%的单体MDI的MDI时,其特别的优点在于,由此可以实现高的拉伸强度值,高的拉伸剪切强度值和高的E-模量。使用MDI还可以实现迅速的可水解降解性。

[0028] 当多异氰酸酯B1为TDI,特别是包含 ≥ 40 重量%的单体TDI的TDI时,其特别的优点在于,由此可以实现高的断裂伸长值。

[0029] (A1/A2)的重量%的比例为4-50。

[0030] 当(A1/A2)的重量%的比例 < 4 时,其缺点在于,E-模量过高,使得所得的经固化组合物不适合作为粘弹性粘合剂。

[0031] 当(A1/A2)的重量%的比例 > 50 时,其缺点在于,E-模量过低,使得所得组合物不适合作为粘弹性粘合剂。

[0032] 当(A1/A2)的重量%的比例为30-4、特别是20-4、特别优选13-4、最优选8-4时,其优点在于,由此获得高的拉伸强度值。

[0033] 当(A1/A2)的重量%的比例为30-4、特别是20-4、特别优选13-4、最优选8-4时,其优点在于,由此获得高的E-模量。

[0034] 当芳族多异氰酸酯B1为MDI并且(A1/A2)的重量%的比例为50-13、特别是50-20时,其优点在于,由此获得高的断裂伸长值。

[0035] 当芳族多异氰酸酯B1为TDI并且(A1/A2)的重量%的比例为30-4、特别是13-4时,其优点在于,由此获得高的断裂伸长值。

[0036] 当(A1/A2)的重量%的比例为30-4、特别是20-4、特别优选13-4、最优选8-4时,则实现较为迅速的可水解降解性。

[0037] 当(A1/A2)的重量%的比例为30-8时,则实现时间上恒定的并且因此可良好调节和控制的可水解降解性。

[0038] 当(A1/A2)的重量%的比例为8-4时,则实现初期升高的可水解降解性,特别是在前15天内升高的可水解降解性。

[0039] 芳族多异氰酸酯B1的所有NCO-基团:(A1+A2)的总和的所有OH-基团的比例为1.15:1-0.85:1。优选地,芳族多异氰酸酯B1的所有NCO-基团:(A1+A2)的总和的所有OH-基团的比例为1.1:1-0.9:1。上述比例被理解为所述基团的摩尔比例。

[0040] 在双组份聚氨酯组合物中,(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和的93%。当多元醇组分K1具有以双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和计大于7%的OH-基团(非源自(A1+A2)的)时,则造成不足的可水解降解性,例如通过表6和图3中实施例50的约8.6%的值(非源自(A1+A2)的OH-基团)可知。

[0041] 优选地,在双组份聚氨酯组合物中,(A1+A2)的所有OH-基团的总和 $\geq$ 双组份聚氨酯组合物所有OH-基团的总和的95%、特别是 $\geq 98\%$ 、特别优选 $\geq 99\%$ 、最优选 $\geq 99.5\%$ 。这可以实现更好的可水解降解性。

[0042] 优选地,双组份聚氨酯组合物基本上不含非源自(A1+A2)的OH-基团。术语“基本上不含”被理解为如下情况,非源自(A1+A2)的OH-基团的总和为 $\leq 5\%$ 、特别是 $\leq 2\%$ 、特别优选 $\leq 1\%$ 、最优选 $\leq 0.5\%$,以双组份聚氨酯的所有OH-基团的总和计。这可以实现更好的可水解降解性。

[0043] 优选地,双组份聚氨酯组合物基本上不含如下物质的OH-基团:

[0044] -聚醚多元醇和/或聚酯多元醇。

[0045] -特别地,分子量为120至3000g/mol的低分子量多元醇(除了1,2,3-丙三醇);

[0046] -分子量为120至2000g/mol的低分子量脂族三元醇(除了1,2,3-丙三醇)。

[0047] 存在不同种类的这种低分子量脂族三元醇。其可以包括例如氨基甲酸酯基团和/或脲基团和/或醚基团。三元醇的构造可以非常不同。例如星形或梳形三元醇是可能的。还有可能的是,在三元醇中不仅存在伯羟基而且存在仲羟基。例如,所述低分子量脂族三元醇可以由脂族三异氰酸酯,特别是由三个二异氰酸酯分子形成的异氰脲酸酯,在过量的脂族二元醇,特别是聚醚二元醇中,任选通过借助于脂族二异氰酸酯和脂族二元醇的进一步后增链而获得。

[0048] 其它示例性低分子量脂族三元醇可以由低分子量脂族三元醇例如三羟甲基丙烷或甘油,和脂族二异氰酸酯以及与脂族二元醇的随后反应获得。其它示例性低分子量脂族三元醇为低分子量脂族三元醇例如三羟甲基丙烷或甘油的烷氧基化反应的产物。

[0049] -分子量为120至2000g/mol的低分子量二元醇。

[0050] -分子量为120至3000g/mol并且具有5至8个羟基的低分子量多元醇。通常地,所述多元醇为糖醇以及基于糖醇的多元醇,其具有相应的OH-基团数目,特别是戊糖醇或己糖醇或基于二糖的那些。也可以使用相应的糖。

[0051] -天然油(排除蓖麻油)和作为与酮树脂的反应产物,特别是蓖麻油与酮树脂的反应产物的天然油,特别是例如从Bayer以名称**Desmophen®**1150和从Cognis以名称**Sovermol®**805销售的那些。“天然油”在本文中被理解为脂肪酸与甘油的在23℃下为液体的酯。所述酯天然存在。所述酯也可以通过合成或者通过工业方法以及生物技术方法制得。术语“脂肪酸”包括羧基与具有多于9个碳原子的饱和、不饱和、支化或非支化烷基连接的所有羧酸。

[0052] 优选地,双组份聚氨酯组合物基本上不含脂族多异氰酸酯。术语“基本上不含”被理解为如下情况,非源自B1的NCO-基团的总和为 $\leq 5\%$ 、特别是 $\leq 2\%$ 、特别优选 $\leq 1\%$ 、最优选 $\leq 0.5\%$,以双组份聚氨酯组合物的所有NCO-基团的总和计。这可以实现更好的可水解降解性。此外在大多数情况下,通过使用脂族多异氰酸酯不可能制备适合作为粘合剂的经固化产物。因此在实施例15-24和30-34的情况下不可能在7天的时间内获得经固化产物并且由此制备试样。

[0053] 优选地,蓖麻油A1和1,2,3-丙三醇A2的总和的份额为 ≥ 90 重量%、特别是 ≥ 95 重量%、特别优选 ≥ 99 重量%,以多元醇组分K1的总重量计。

[0054] 优选地,芳族多异氰酸酯B1的份额为 ≥ 90 重量%、特别是 ≥ 95 重量%、特别优选 ≥ 99 重量%,以多异氰酸酯组分K2的总重量计。

[0055] 组分K1和K2有利地这样配制,使得组分K1和K2的体积比例在1:3和3:1之间、特别是在1:2和2:1之间。特别优选地,所述比例为约1:1。

[0056] 除了上述的那些之外,两种组分K1和K2还可以具有聚氨酯化学领域的技术人员已知的其它成分。所述其它成分可以仅存在于一个组分中或存在于两个组分中。作为这种额外成分,例如使用溶剂、增塑剂和/或增量剂,填料例如特别是炭黑、白垩、滑石、重晶石、层状硅酸盐,增粘剂例如特别是三烷氧基硅烷,触变剂例如无定形二氧化硅,干燥剂例如沸石

和着色颜料。

[0057] 正如聚氨酯粘合剂的本领域技术人员已知,在制备组分、特别是多异氰酸酯组分K2时,必须注意其成分尽可能不含水并且在排除水分的情况下处理组分。

[0058] 组分K1和K2在使用之前彼此分开地储存并且在紧接着使用之前才彼此混合。组分有利地存在于由两个彼此分离的室组成的包装中,并且更详细来说是多元醇组分K1存在于一个室中而多异氰酸酯组分K2存在于另一个室中。组分K1和K2填充在包装的室中并且隔绝空气和水分密封。

[0059] 在另一个方面,本发明包括由具有两个彼此分离的室的包装和双组份聚氨酯组合物组成的包装物。

[0060] 优选地,这种包装物一方面为并排双料盒或同轴料盒,其中两个管状室并排设置或内外设置并且用塞子不透气和不透水地封闭。

[0061] 对于大量使用,特别是对于工业生产中的使用,将组分K1和K2有利地装填和储存在桶或瓶中。在这种情况下,组分通过输送泵通过混合装置(例如通常在工业生产中用于双组份粘合剂的混合装置)的管道计量加入。

[0062] 对于每个包装物重要的是,至少多异氰酸酯组分K2隔绝空气和水分地密封,使得两种组分能够在长时间内(即通常比6个月更长)储存。

[0063] 在另一个方面,本发明包括用于粘合的方法。

[0064] 所述用于粘合的方法包括如下步骤:

[0065] -混合上述组分K1和K2,

[0066] -将经混合的聚氨酯组合物施用至至少一个待粘合的基材表面上,

[0067] -在开放时间内接合,

[0068] -使聚氨酯组合物固化。

[0069] 混合通常通过静态混合器或借助于动态混合器而进行。

[0070] 将经混合的聚氨酯组合物施用至至少一个待粘合的基材表面上。待粘合基材包括可生物降解材料或优选由可生物降解材料组成。术语“可生物降解”在本文中被特别为理解为如在CD **Römp** Chemie Lexikon (1.0版, Thieme出版社) 中所述的生物降解。

[0071] 待粘合基材包括有机材料或优选由有机材料组成,所述有机材料优选可再生有机材料,特别优选基于多糖(例如淀粉或纤维素)的材料或基于可再生原料的聚酯材料。优选地,待粘合基材为纤维素纤维无纺布、纸或木材。

[0072] 其它可能的基材为金属、塑料、玻璃或陶瓷或纤维增强的塑料。

[0073] 通常存在两个要粘合的基材。有可能的是,接合对象,即第二基材与第一基材相同或不同。可以在第一和/或第二接合对象上进行粘合剂施涂。在粘合剂施涂之后在开放时间内使接合对象接合。在接合之后进行聚氨酯组合物的固化。

[0074] 因此产生接合对象的连接体,其中粘合剂使所述接合对象彼此力锁合型(kraftschlüssig)连接。

[0075] 通过上述方法获得粘合制品,所述粘合制品特别为包括可生物降解材料作为基材的粘合制品。优选地,所述基材有大于80重量%由可生物降解材料组成。所述制品为本发明的另一个方面。

[0076] 聚氨酯组合物优选用作结构粘合剂。在另一个方面,本发明因此包括双组份聚氨

酯组合物作为粘合剂,特别是作为结构粘合剂的用途。特别优选的是作为可水解降解粘合剂,特别是作为可水解降解的结构粘合剂的用途。

[0077] 优选地,所述结构粘合剂在经固化状态下在室温下具有 $\geq 5\text{MPa}$ 、特别是 $\geq 6\text{MPa}$ 的拉伸强度。优选地,结构粘合剂在经固化状态下在室温下具有 $\geq 30\%$ 、特别是 $\geq 60\%$ 的断裂伸长率。优选地,结构粘合剂在经固化状态下在室温下具有 $\geq 10\text{MPa}$ 的E-模量。在此,所述机械值如在如下实施例中所述测得。

[0078] 根据本发明的聚氨酯组合物的应用的通常示例为包装和复合材料,特别是基于有机材料的包装和复合材料,最优选基于可生物降解材料的包装和复合材料(例如具有蜂窝芯部的夹心嵌板)。在此,经固化的粘合剂为承重结构的一部分并且因此形成重要的连结元件,对所述连结元件的机械性能提出高要求。本发明极好地满足所述高要求。

[0079] 根据本发明的聚氨酯组合物的特征在于可水解降解性,优选受控的可水解降解性。

[0080] 实施例

[0081] 表1中示例性列举的组合物2-6和11-14为根据本发明的实施例,而其它为参考实施例。

[0082] 为了制备组分K1,根据表2中给出的比例A1/A2称重组分A1(或非根据本发明的组分A1')和(如果存在的话)组分A2(或非根据本发明的组分A2'或A2'')以及1重量%(以组分K1的总重量计)的干燥剂(**PURMOL®**分子筛,Zeochem AG,瑞士),并且在**SpeedMixer®**(DAC 150FV,Hauschild)中以3000rpm混合30秒。

[0083] 在实施例50中,除了组分A1之外还以75/20的重量比例A1/A1''加入非根据本发明的组分A1''。

[0084] 然后根据表2称重组分K2(B1-1、B1-2,或非根据本发明的B'、B''、B'''、B''')并且将其加入组分K1,并且在SpeedMixer中以3000rpm混合30秒。组分K1和K2以如此的K1:K2的重量比例混合,使得得到1.07的NC0/OH-比例。然后将经混合的组合物浇铸至直径为20cm的特富龙盘中从而固化,并且从中取出厚度为2mm的样品。

[0085] 表2中通过“X”标明所使用的(和在表1中所列出的)原料,如上所述混合所述原料从而形成实施例1-50。例如为了制备实施例2,使用65.3g蓖麻油、1.36g 1,2,3-丙三醇以及33.7g MDI(包括1重量%的基于新癸酸铋和新癸酸锌的催化剂的1%的溶液)。

[0086] 实施例7-9在固化时得到脆性泡沫体,通过所述脆性泡沫体无法制备试样。在实施例15-24和30-34的情况下不可能在7天的时间内获得经固化产物并且由此制备试样。在表3中用(+)标记可以制备试样(P.k.)的实施例。用(-)标记无法制备试样(P.k.)的实施例。

[0087] 测量

[0088] 根据ISO 527(部分2,1B)将经混合的组分K1和K2制成哑铃形状,在25℃下固化24小时然后在80℃下固化3小时。

[0089] 在25℃下24小时的调节时间之后,根据ISO 527在Zwick Z020拉伸测试机上在23℃的测试温度和200mm/min的测试速度下测量所制得样品的E-模量1(伸长范围0.5-5%)、E-模量2(伸长范围0.05-0.25%)、拉伸强度(ZF)和断裂伸长率(BD)。结果列于表3中。

[0090] 在混合之后20分钟将经混合组分K1和K2以2.0mm的层厚度和20x 45mm的交叠粘合表面施涂至用异丙醇除油污的KTL-涂漆钢(ZSF1),或挤成片材的聚酯材料(Ecoflex,

Ecoflex F BX 7011, BASF德国 (ZSF2) 或 Ecovio, Ecovio L BX 8145, BASF德国 (ZSF3)), 并且在23℃和50%的空气湿度下固化7天。在23.0℃的温度下以20mm/min的测试速度根据DIN EN 1465确定拉伸剪切强度。结果列于表3中。

[0091] 水解降解在厚度为2mm并且直径为20mm的样品上在脱盐水中在40℃下进行60天的时间。在从水中取出之后,在40℃和真空下干燥待研究的样品直至达到重量恒定。结果列于表4-6中。所述值基于用初始值(即在将样品放置于脱盐水中之前的重量)的%表示的样品重量。

[0092]

A1	蓖麻油, Alberdingk® Castor Oil Low Acid 0.7, 来自德国 Alberdingk Boley 公司, OH-值 165
A1'	蓖麻油与酮树脂的反应产物, Desmophen® 1150, Viverso GmbH, 德国, OH-值 155
A1''	Novance PE 3451, 基于菜籽油的多元醇, OH-值 76, Novance, 法国
A2	1,2,3-丙三醇, ecoMotion GmbH, 德国, OH-值 1880
A2'	1,1,1-三羟甲基丙烷(也被称为三羟甲基丙烷或 2-(羟基甲基)-2-乙基-1,3-丙二醇)
A2''	1,4-丁二醇
B1-1	MDI(45 %单体 MDI), 4,4'-, 2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯, Desmodur® VKS 20, Bayer Material Science, (包括 1 重量%催化剂*)
B1-2	单体 TDI, 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯, Aldrich, (包括 1 重量%催化剂*)
B'	HDI-三聚物, Desmodur N 3300, Bayer Material Science, (包括 1 重量%催化剂*)
B''	HDI-三聚物, Desmodur N 3300, Bayer Material Science, (包括 1 重量%催化剂**)
B'''	单体 IPDI, Vestanat IPDI, Evonik Degussa, (包括 2 重量%催化剂*)
B''''	单体 IPDI, Vestanat IPDI, Evonik Degussa, (无催化剂)

[0093] 表1,所使用的原料,*基于新癸酸铋和新癸酸锌的有机金属催化剂,1%溶液,**基于新癸酸铋和新癸酸锌的有机金属催化剂,35%溶液。

[0094]

实施例	A1/A2*	A1	A1'	A1''	A2	A2'	A2''	B1-1	B1-2	B'	B''	B'''	B''''
1	-	X						X					
2	48.5	X			X			X					
3	23.75	X			X			X					
4	15.5	X			X			X					
5	11.38	X			X			X					
6	4.4	X			X			X					
7	2.5	X			X			X					
8	1.58	X			X			X					
9	1.04	X			X			X					
10	-	X							X				
11	48.5	X			X				X				
12	23.75	X			X				X				
13	15.5	X			X				X				
14	11.38	X			X				X				
15	-	X										X	
16	48.5	X			X							X	
17	23.75	X			X							X	
18	15.5	X			X							X	
19	11.38	X			X							X	
20	-	X								X			
21	48.5	X			X					X			
22	23.75	X			X					X			
23	15.5	X			X					X			
24	11.38	X			X					X			
25	-	X									X		
26	48.5	X			X						X		

[0095]

27	23.75	X			X						X		
28	15.5	X			X						X		
29	11.38	X			X						X		
30	-	X											X
31	48.5	X			X								X
32	23.75	X			X								X
33	15.5	X			X								X
34	11.38	X			X								X
35	-		X					X					
36	48.5		X		X			X					
37	23.75		X		X			X					
38	15.5		X		X			X					
39	11.38		X		X			X					
40	-	X						X					
41	48.5	X				X		X					
42	23.75	X				X		X					
43	15.5	X				X		X					
44	11.38	X				X		X					
45	-	X						X					
46	48.5	X					X	X					
47	23.75	X					X	X					
48	15.5	X					X	X					
49	11.38	X					X	X					
50	37.5	X		X				X					

[0096] 表2, 组合物,*当使用非根据本发明的A1'和A1"替代A1或者使用非根据本发明的B1'和B1"替代B1时也给出比例值。

实施例	P.k. (+/-)	ZF [MPa]	BD [%]	E-模量 1 [MPa]	E-模量 2 [MPa]	ZSF1 [MPa]	ZSF2 [MPa]	ZSF3 [MPa]
1	+	2	52	3	2	1.5	0.6	0.9
2	+	5	78	8	7	n.a.	0.8	1.3
3	+	10	74	44	74	5	0.9	1.5
4	+	10	60	87	126	n.a.	1	1.5
5	+	10	32	138	212	n.a.	1	1.5
6	+	13	17	233	413	n.a.	n.a.	n.a.
7-9	-							
10	+	2	87	3	2	n.a.	n.a.	n.a.
11	+	2	105	3	3	n.a.	n.a.	n.a.
12	+	5	131	6	6	n.a.	n.a.	n.a.
13	+	6	115	11	14	n.a.	n.a.	n.a.
14	+	8	120	20	30	n.a.	n.a.	n.a.
15-24	-							
25	+	2	35	n.a.	4	n.a.	n.a.	n.a.
26	+	3	37	n.a.	6	n.a.	n.a.	n.a.
27	+	3	29	n.a.	6	n.a.	n.a.	n.a.
28	+	4	27	n.a.	9	n.a.	n.a.	n.a.
29	+	5	21	n.a.	17	n.a.	n.a.	n.a.
30-34	-							
35-46	+	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
47	+	5	87	9	12	n.a.	n.a.	n.a.
48	+	5	74	15	22	n.a.	n.a.	n.a.
49	+	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
50	+	3	86	6	10	n.a.	n.a.	n.a.

[0097]

[0098] 表3, 机械性能的测量, P.k. = 试样可制得 (+) 或不可制得 (-), n.a. = 未测量

[0099]

时间 (d)	用初始值的%表示的样品重量					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
0	100	100	100	100	100	100
10	99.87	99.05	98.56	98.55	98.72	
15						93.33
20	99.85	99.12	98.79	n.a	97.22	
30	99.84	99.07	98.91	98.1	97.28	93.53
40	99.85	99.08	98.49	n.a	95.69	
45						94.49
50	99.73	98.81	98.36	97.41	94.87	
60	99.79	98.97	98.5	97.55	94.98	93.44

[0100]

表4,在以天(d)计的水解降解下的重量损失的测量

[0101]

时间 (d)	用初始值的%表示的样品重量			
	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 14
0	100	100	100	100
10	100	99.58	99.55	99.76
20	99.95	99.45	99.24	98.53
30	99.97	99.4	99.06	97.78
40	99.97	99.37	n.a	n.a
50	99.97	99.46	98.81	n.a
60	99.97	99.26	99.12	n.a

[0102]

表5,在以天(d)计的水解降解下的重量损失的测量

[0103]

时间(d)	用初始值的%表示的样品重量					
	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 50
0	100	100	100	100	100	100
10	99.77	99.85	99.75	99.45	99.35	99.46
20	99.91	99.85	99.84	99.51	99.53	99.47
30	99.89	99.76	99.75	99.58	99.52	99.12
40	99.80	99.75	99.78	99.52	99.48	99.36
50	99.82	99.82	99.80	99.48	99.44	99.12
60	99.80	99.78	99.67	99.36	99.31	99.47

[0104] 表6,在以天(d)计的水解降解下的重量损失的测量

[0105] 在可水解降解性的测量中,在实施例35-49中发现如下结果:

[0106] 实施例35-39在15天、30天、45天或60天之后的测量均未实现 $\leq 99.60\%$ 的值。

[0107] 实施例40-44在15天、30天、45天或60天之后的测量均未实现 $\leq 99.40\%$ 的值。

[0108] 实施例45-49在15天、30天、45天或60天之后的测量均未实现 $\leq 99.60\%$ 的值。

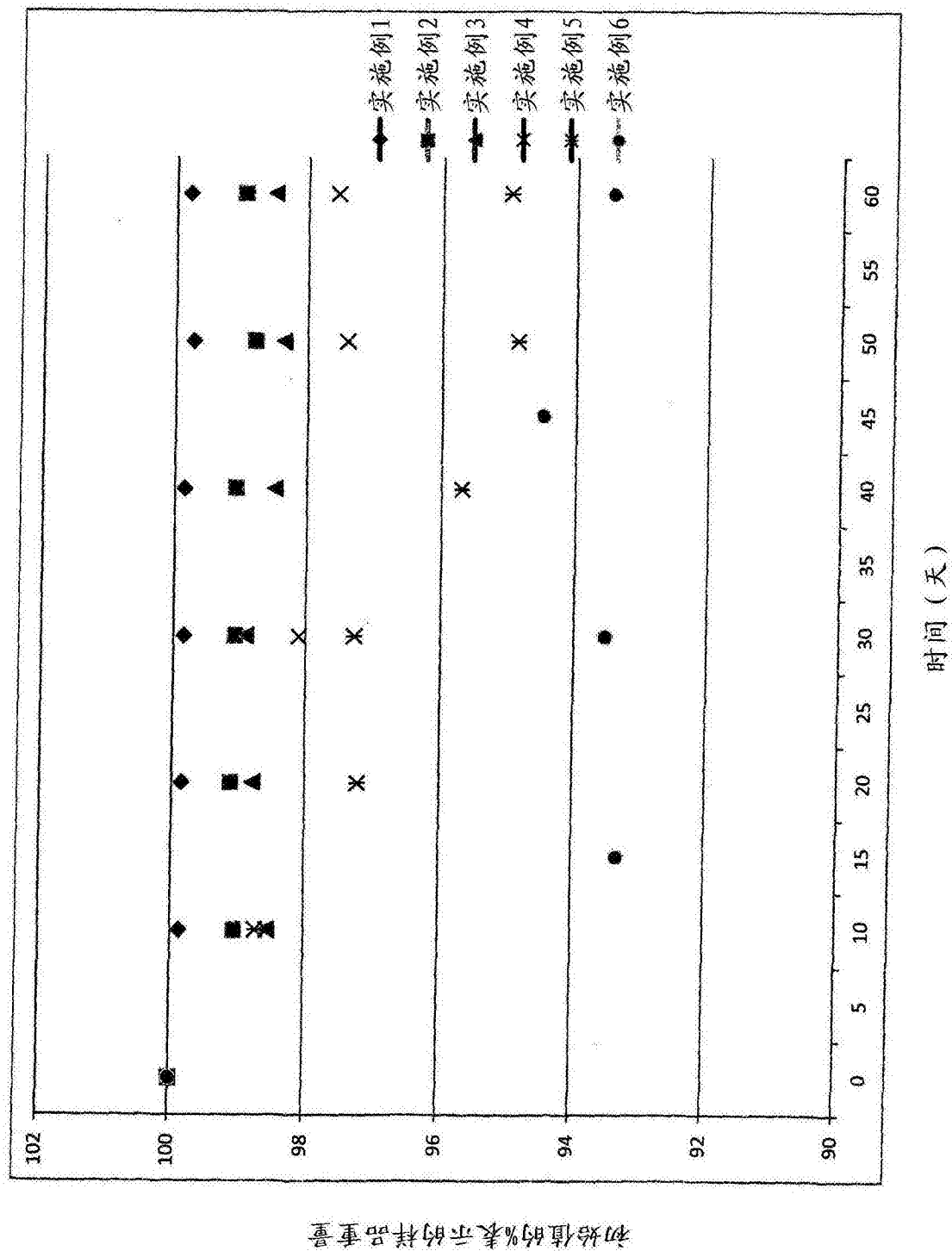


图1

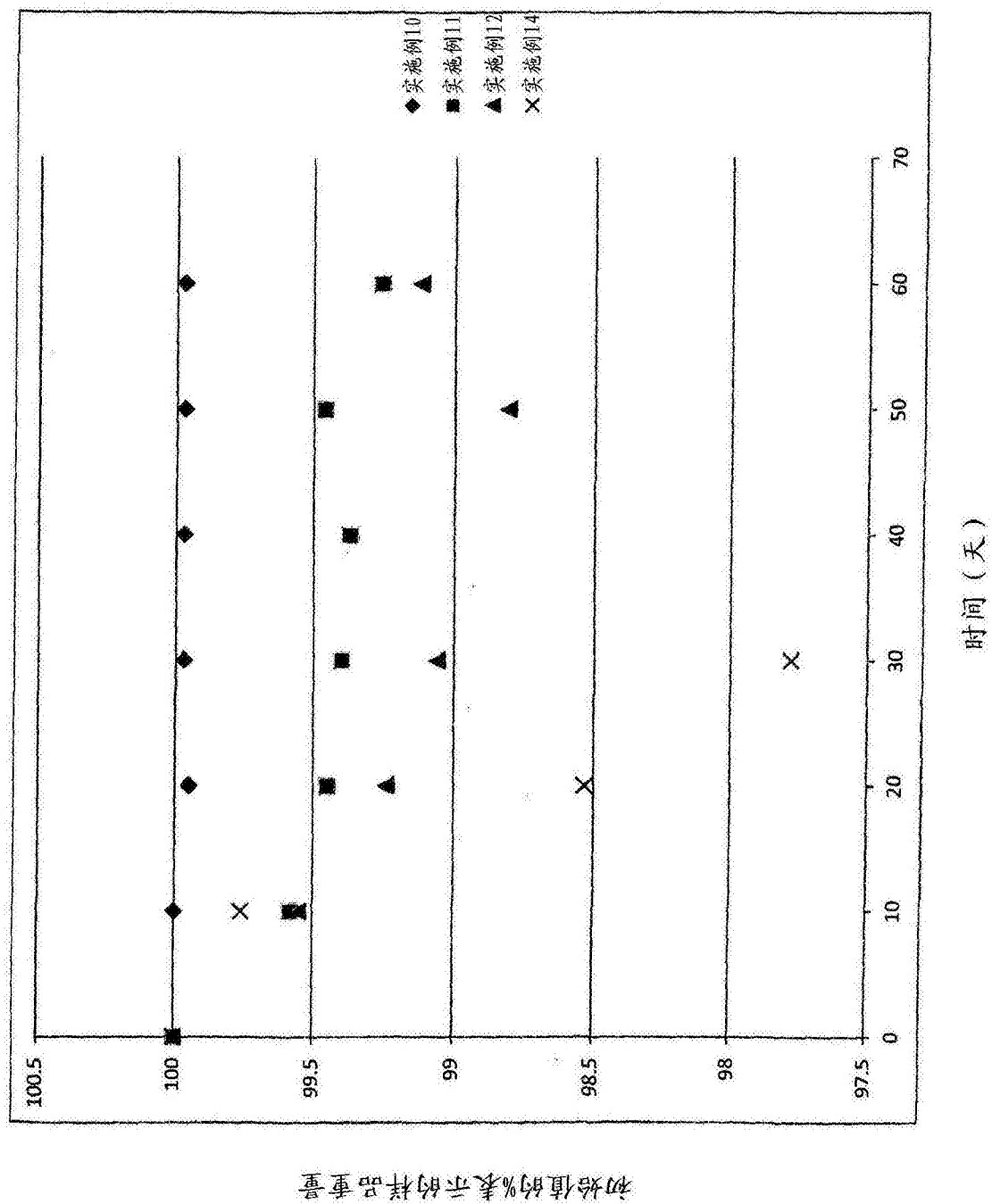


图2

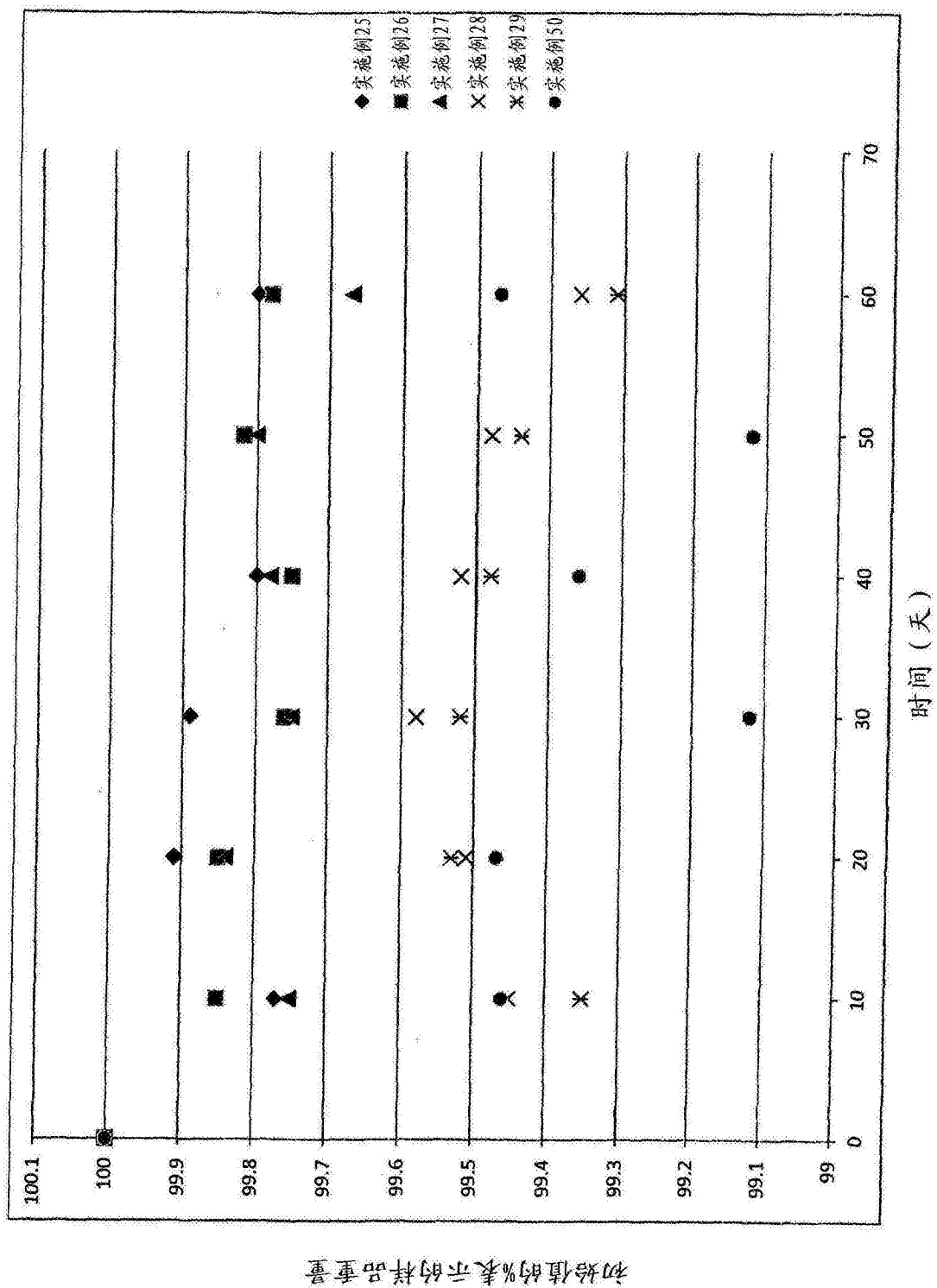


图3