



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679820 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 200880016724. 8

(22) 申请日 2008. 05. 06

(30) 优先权数据

102007024099. 8 2007. 05. 22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/055565 2008. 05. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02008/141929 EN 2008. 11. 27

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 M·肖尔茨 J·迈尔 J·海姆

P·布克尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C09J 11/04 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C09C 1/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1425575 A, 1976. 02. 18, 实施例 3 中配方 12, 17, 权利要求 19, 32.

CN 1678698 A, 2005. 10. 05, 说明书第 1 页第 8 — 24 行, 第 5 页第 9 — 11 行.

CN 1886479 A, 2006. 12. 27, 权利要求 1, 实施例.

W0 2004/005393 A1, 2004. 01. 15, 第 1 页第 24 — 25 行, 第 2 页第 17 — 29 行, 第 3 页第 16 行, 第 5 页第 13 行, 第 11 页第 18 行至第 12 页第 1 行, 第 16 页第 16 — 20 行, 权利要求书, 实施例.

W0 2006/072407 A, 2006. 07. 13, 第 10 页第 15 行至第 11 页第 5 行, 第 15 页第 6 — 23 行, 权利要求 1 — 4.

审查员 裴少平

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

粘合剂

(57) 摘要

本申请提供了一种粘合剂, 其包含硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅, 所述二氧化硅在其表面上含有固定的乙烯基或乙烯基甲硅烷基, 并且在所述表面上还固定有疏水基, 所述疏水基例如三甲基甲硅烷基和 / 或二甲基甲硅烷基和 / 或单甲基甲硅烷基。

1. 粘合剂,其包含用乙烯基三乙氧基硅烷和六甲基二硅氮烷硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅,所述二氧化硅在其表面上含有固定的乙烯基甲硅烷基,并且在所述表面上还固定有单甲基甲硅烷基,并具有以下物理化学数据:

拍实密度, 根据以下标准测定:	132
DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18, 未过筛	
碳含量	3.5%
DBP 数	128%
BET 比表面积, 根据标准 DIN 66131 测定	189 m²/g,

所述粘合剂含有 1 重量%至 40 重量%的所述硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅,所述粘合剂包含下述物质作为其基础聚合物化合物:环氧树脂、不饱和的聚酯树脂、聚氨酯、硅烷封端的聚合物、乙烯酯树脂、丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、腈橡胶、丁基橡胶、多硫化物、聚乙烯、聚丙烯、氟化烃、聚酰胺、饱和的聚酯和共聚酯、酚醛树脂、脲-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、聚酰亚胺。

2. 权利要求 1 的粘合剂,其特征在于所述乙烯酯树脂是聚乙酸乙烯酯,或所述酚醛树脂是甲酚- / 间苯二酚-甲醛树脂。

3. 权利要求 1 的粘合剂,其特征在于其包含基于环氧树脂的浇铸化合物中的硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅,所述化合物掺入所述粘合剂中。

4. 权利要求 1 的粘合剂,其特征在于其还包含溶剂、水、填料、触变剂、粘合促进剂、色膏、催化剂和 / 或老化抑制剂。

5. 权利要求 1 的粘合剂,其特征在于其用作电气或电子工业中的涂层的浇铸化合物。

6. 用乙烯基三乙氧基硅烷和六甲基二硅氮烷硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅在粘合剂中的用途,所述二氧化硅在其表面上含有固定的乙烯基甲硅烷基,并且在其表面上还固定有单甲基甲硅烷基,并具有以下物理化学数据:

拍实密度, 根据以下标准测定:	132
DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18, 未过筛	
碳含量	3.5%
DBP 数	128%
BET 比表面积, 根据标准 DIN 66131 测定	189 m²/g,

所述粘合剂含有 1 重量%至 40 重量%的所述硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅,所述粘合剂包含下述物质作为其基础聚合物化合物:环氧树脂、不饱和的聚酯树脂、聚氨酯、硅烷封端的聚合物、乙烯酯树脂、丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、腈橡胶、丁基橡胶、多硫化物、聚乙烯、聚丙烯、氟化烃、聚酰胺、饱和的聚酯和共聚酯、酚醛树脂、脲-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚砒或它们的混合物。

7. 权利要求 6 的用途,其特征在于所述乙烯酯树脂是聚乙酸乙烯酯,或所述酚醛树脂

是甲酚 -/ 间苯二酚 - 甲醛树脂。

粘合剂

[0001] 本发明提供了粘合剂,其包含硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅。本发明还提供了结构改性的、热解制得的二氧化硅在粘合剂中的用途。

[0002] 粘合剂定义为可以通过表面粘合及内部强度结合粘附体 (adherends) 的非金属材料。在现有技术中已知多种不同的粘合剂,所用的绝大部分粘合剂的组成基于有机化合物。物理固化粘合剂与化学固化粘合剂本质不同。物理固化粘合剂是这样的粘合剂,其中最终粘合物质(通常是聚合物)以原状态使用,再经物理过程使粘合剂固化。

[0003] 因此已知的有例如热熔粘合剂、基于分散体的粘合剂 (dispersion-based adhesive)、含有机溶剂的湿粘合剂、及接触粘合剂。这些类型的粘合剂的共同特征是先以可加工状态施用粘合剂,再经由例如溶剂的挥发或冷却来进行固化。

[0004] 对于化学固化粘合剂,先施用个别结构单元 (building blocks),再通过个别结构单元的化学反应,形成新产物并进行固化。在反应性粘合剂中,可以分为 2- 组分体系和 1- 组分体系。对于 2- 组分体系,粘合剂由分别的组分施用并通过化学反应固化。对于 1- 组分粘合剂,粘合剂在化学反应中固化,所述化学反应是因为周围条件的变化(例如温度升高、空气的进入、蒸发、水分或大气氧气)。

[0005] 化学固化粘合剂包括例如氰基丙烯酸酯粘合剂、甲基丙烯酸甲酯粘合剂、厌氧固化粘合剂、辐射固化粘合剂、酚醛树脂粘合剂、聚硅氧烷、硅烷交联的聚合物粘合剂、聚酰亚胺粘合剂、环氧树脂粘合剂及聚氨酯粘合剂。对各种粘合剂的概述可在 Ullmann's **Enzyklopädie** der Chemie, 4th edition, volume 14, page 227 ff. (1997) 中找到。

[0006] 还已知不同的添加剂在粘合剂中的用途;其中,例如热解(气相法)二氧化硅(其为有效的触变剂)用于基于环氧树脂的粘合剂中 (Degussa Pigments brochure series (2001) Nos. 27 and 54)。

[0007] 由现有技术已知热解制得的二氧化硅具有硅烷化的表面。EP 0 672 731A1 描述了硅烷化的二氧化硅。其中述及的二氧化硅也未经结构改性。

[0008] 使用这些二氧化硅相关的缺点是其仅能以低浓度使用,不然粘合剂会增稠至无法再确保可加工性的程度。这意味着在粘合剂中仅能使用少量的热解二氧化硅,因此无法适当地确保所需的触变效果。

[0009] 当目的是在粘合剂中实现高填充度,以改善粘合剂在诸如断裂韧性、冲击强度、抗刮磨性、收缩特性、热膨胀性及热稳定性等方面的性质时,该缺点尤其突出。在这种情况下,仅能加入不足量的热解二氧化硅,因为粘合剂会变得太稠,因而无法再加工。

[0010] 因此,本发明解决的技术问题是提供可掺入相当大量的热解二氧化硅的粘合剂,以在不增稠粘合剂并保持粘合剂可加工性的条件下改善流变性质。

[0011] 根据本发明借助一种粘合剂来解决该技术问题,所述粘合剂包含硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅,所述二氧化硅在其表面上含有固定的乙烯基或乙烯基甲硅烷基,并且在所述表面上还固定有疏水基(如,三甲基甲硅烷基和/或二甲基甲硅烷基和/或单甲基甲硅烷基)。它们可具有以下的物理化学性质:

[0012] BET 表面积 m^2/g :25-400

[0013] 平均初级颗粒尺寸 nm : 5-50

[0014] pH : 3-10

[0015] 碳含量 % : 0.1-10

[0016] DBP 数 % : < 200 或无法测得

[0017] 由现有技术DE 102 39 424 A1已知硅烷化的二氧化硅,在所述文献中它们用于涂层材料中,以改善涂层表面的抗划伤性。EP 0 672 731 A1同样公开了硅烷化的热解二氧化硅,但是这些二氧化硅未经结构改性,并且用作涂层材料和树脂的增稠剂。

[0018] 出人意料地发现,与EP 0 672 731 A1中所述的现有技术相反,依据本发明的结构改性的、热解制得的二氧化硅完全不会使粘合剂增稠,而可以以相当大的量引入粘合剂中,不会发生强烈的增稠效应。已发现,更特别的是,所述结构改性 with 特定的硅烷化基团一起实现此效应。

[0019] 热解制得的二氧化硅通常是由四氯化硅、氢气及氧气经高温水解制得。通过高温水解制得的二氧化硅可用于根据本发明的粘合剂,并且在硅烷化及结构改性之前,在亲水态时具有表1中所示的物理化学数据。由表1可以看出,优选热解制得的二氧化硅Aerosil 200、Aerosil 150 及 Aerosil 300。特别优选热解制得的二氧化硅 Aerosil 300。

[0020]

表 1: 硅烷化前热解二氧化硅的性质

	Aerosil 90	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil OX 50	Aerosil TT 600
对水的特性	亲水性							
外观	疏松白色粉末							
BET 表面积 ¹⁾	m ² /g		150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50
平均初级颗粒尺寸	nm		14	12	7	7	40	40
拍实密度 ²⁾	g/l		约 50 约 120	约 50 约 120	约 50 约 120	约 50 约 120	约 130 -	约 60 -
正常产品								
压实产品 g/l (suffix “V”)								
干燥失重 ³⁾								
(1000°C 下 2 小时)	%		< 0.5 ⁹⁾	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 2.5
离开供应设备时								
烧失量 ⁴⁾ %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2.5	< 1	< 2.5
(1000°C 下 2 小时)								
pH ⁵⁾ (在 4%含水分散体中)								
SiO ₂ ⁶⁾	3.6-4.5	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.8-4.8	3.6-4.5
Al ₂ O ₃ ⁶⁾	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8
Fe ₂ O ₃ ⁶⁾	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.08	< 0.05
TiO ₂ ⁶⁾	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.01	< 0.003
HCl ⁶⁾ ⁹⁾	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03
筛余 ⁶⁾ %	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
(Mocker 法, 45 μm)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.2	< 0.05

1) DIN 66131

2) DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (未过筛)

3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

6) DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

7) 基于在 105°C 下干燥 2 小时后的物质

8) 基于在 1000°C 下煅烧 2 小时后的物质

9) HCl 量是烧失量中的组成

[0021] 由例如 DE 102 39 424 A1 已知这种热解二氧化硅。热解二氧化硅还描述于 Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, volume 3(1983), 4th edition, page 77 及

Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 4th edition (1982), volume 21, page 462 ff. 中。

[0022] 如果合适,用有机硅烷实施的表面改性可以首先用水,然后用表面改性剂喷淋二氧化硅来进行。所用的水可以用酸(例如盐酸)酸化至 pH 为 7 至 1。如果使用两或多种表面改性剂,它们可以共同施用,但应分开、连续地施用,或者以混合物施用。所述表面改性剂可以在适当溶剂的溶液中。当喷淋结束时,可以再继续混合 5 至 30 分钟。

[0023] 接着将混合物在温度 20 至 400℃ 下热处理 0.1 至 6 小时。热处理可在惰性气体(例如氮气)下实施。

[0024] 二氧化硅的另一种表面改性的方法可以通过用蒸气形式的表面改性剂处理二氧化硅,然后在 50 至 800℃ 的温度下热处理混合物 0.1 至 6 小时来实施。热处理可在惰性气体(例如氮气)下实施。

[0025] 温度处理也可在不同的温度下以多个阶段进行。

[0026] 所述表面改性剂可以使用单流、双流或超音波喷嘴施用。

[0027] 所述表面改性可用喷雾装置在可加热的混合器和干燥器中连续或分批地进行。适当的设备可以包括例如:犁铧式混合器、热板式干燥器、流化床干燥器(fluidized-bed dryers)或沸腾床干燥器(fluid-bed dryers)。

[0028] 适合将乙烯基或乙烯基甲硅烷基及三甲基甲硅烷基和/或二甲基甲硅烷基和/或单甲基甲硅烷基固定在二氧化硅表面上的任何化合物均可用作所述表面改性剂。特别地,所述乙烯基甲硅烷基及甲基甲硅烷基可以通过化合物(例如 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷或二甲基乙烯基硅醇)或者多种化合物(例如乙烯基三乙氧基硅烷及六甲基二硅氮烷或三甲基硅醇)施用至二氧化硅。

[0029] 随后,通过机械作用实施这样制得的二氧化硅的结构改性。结构改性之后,如果合适,可再进行研磨。如果合适,结构改性和/或研磨之后,可再进行热处理。

[0030] 所述结构改性可利用例如球磨机或连续操作式球磨机实施。研磨可利用例如喷气研磨机、齿盘式研磨机或针盘式研磨机实施。例如,热处理可在干燥烘箱中分批进行,或者在例如流化床或沸腾床中连续进行。热处理可在惰性气压(例如氮气)下进行。

[0031] 所述粘合剂优选含有 1 重量%至 40 重量%的结构改性的、热解制得的二氧化硅,优选 2 重量%至 30 重量%,更有选 4 重量%至 10 重量%。

[0032] 在一个优选的实施方案中,所述粘合剂包含基础聚合物化合物,所述基础聚合物化合物选自环氧树脂、不饱和的聚酯树脂、聚氨酯、硅烷封端的聚合物、乙烯酯树脂、丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、腈橡胶、丁基橡胶、多硫化物、聚乙烯、聚丙烯、氟化烃、聚酰胺、饱和的聚酯和共聚酯、酚醛树脂、甲酚-/间苯二酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚砜或它们的混合物。

[0033] 在一个优选的实施方案中,结构改性的、热解制得的二氧化硅也可引入环氧树脂中,然后将该树脂和粘合剂混合。

[0034] 粘合剂是这样的产品,根据它们各自的化学组成及施用至粘附体时主要的物理状态,可以使表面润湿,并在它们的接合处形成粘附体间传递力所需的粘合层。和密封剂一样,除了基础聚合物之外,所述粘合剂还包含相似组分,例如溶剂(例如酮类)、水、填料(例

如白垩)、触变剂(例如热解二氧化硅)、粘合促进剂(例如硅烷)、色膏(例如颜料级炭黑)、及其他的添加剂(例如催化剂、老化抑制剂)。

[0035] 与密封剂相比,粘合剂具有较高的拉伸剪切强度和较低的伸长值;换言之,粘合剂是硬的至有弹性的,而密封剂是有弹性的至有塑性的。

[0036] 环氧树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。环氧树脂通过例如在碱性介质中缩合 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷与表氯醇而制得。取决于所用的两种反应物的当量,产物为具有不同摩尔质量的缩水甘油醚。近年来,由双酚 F 制得的环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂、及脂族与杂环族环氧树脂也更加重要。

[0037] 由于环氧树脂本身是不良的膜形成剂,所以需要借助适当的交联剂放大分子。用于环氧树脂的交联剂的实例包括聚胺类、聚胺基酰胺、羧酸酐及双氰胺。胺类固化剂分为脂族、环脂族、芳族及芳脂族聚胺类。固化在不除去反应产物的条件下进行。其通常涉及向环氧基团加入反应性氢原子,并形成羟基。

[0038] 不饱和聚酯树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。它们通过不饱和及饱和二羧酸或聚羧酸与醇类的聚缩合制得。对于适当的反应途径,双键可保留在酸和/或醇中,并可以与不饱和单体(例如苯乙烯)发生聚合反应。优先使用的不饱和二羧酸如下:马来酐、马来酸、富马酸。

[0039] 优先使用的饱和二羧酸如下:邻苯二甲酸及邻苯二甲酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、六氯桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸。

[0040] 优先使用的二醇类如下:1,2-丙二醇、乙二醇、丁二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二溴新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、季戊四醇二烯丙基醚、双环戊二烯。

[0041] 优先用于交联的单体如下:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间-和对-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯。

[0042] 上面并未列出所有可能的起始物。本领域技术人员也可视原料状况而使用其它的化合物。此外,加入双环戊二烯是习惯的做法,并且树脂的反应性因此得到改性。制得的“不饱和聚酯树脂”可以原样使用或者用反应性单体稀释使用。反应性单体是苯乙烯、1,2-二苯乙烯、丙烯酸的酯类、甲基丙烯酸的酯类、邻苯二甲酸二烯丙酯、及其它的不饱和化合物,只要它们具有足够低的粘度并与不饱和聚酯树脂具有足够的互溶性。

[0043] 聚氨酯树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。聚氨酯衍生自异氰酸。作为反应性极强的化合物,它非常容易和具有活性氢原子的化合物发生加成。在此反应过程中,氮和碳之间的双键断裂,活性氢变为附着至氮且与氧结合的基团附着至碳,形成尿烷基。为了得到粘合剂及密封剂层所需的此种较高分子量的交联的聚氨酯,有必要提供反应伴侣(reaction partner),所述反应伴侣是具有至少两个官能团(例如二-或三异氰酸酯)的起始产物,例如具有聚合片断的二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(MDI),或者甲苯二异氰酸酯(TDI)与多元醇(二元醇或多元醇,分子中具有两个或多个羟基的化合物)的反应产物。这种醇也可以例如饱和聚酯的形态存在,所述饱和聚酯由过量的多元醇制得。

[0044] 双组分反应性粘合剂由低分子量的聚异氰酸酯及同样较低分子量的聚酯多元醇(例如聚聚己二酸亚烷基酯)组成。这两种组分结合之后,在粘合剂中或粘合层中形成尿烷

基。

[0045] 单组分反应性粘合剂由较高分子量的聚氨酯组成,其通过与大气水分的反应而固化。原理上这种情况也是两个相互反应的化学组分的一种,但是仅提供一种物理组分用于粘合剂处理。因为在与水分反应时,简单的低分子量聚异氰酸酯形成具有低强度值的较硬且脆的粘合层,所以单组分体系由预先交联的聚合物(称为预聚物)开始。这些化合物由较高分子量的多元醇与化学计量过量的异氰酸酯制得。这样,已经存在的化合物已具有尿烷键,但还具有反应性异氰酸酯基团,因而可与水分反应。与水的反应形成脲键。分解反应过程中形成的伯胺立即与其他异氰酸酯基反应形成聚脲。因此,对于单组分体系,完全固化的聚合物不仅含有尿烷化合物,还含有脲化合物。

[0046] 含有溶剂的聚氨酯粘合剂可以作为物理固化体系及以化学反应体系。对于物理固化体系,聚合物的形式为高分子量羟基聚氨酯,所用的溶剂例如甲基乙基酮。除了羟基聚氨酯,化学反应体系也包括聚异氰酸酯作为交联剂及作为第二组分。

[0047] 基于分散体的粘合剂包含在水中的分散体中的高分子量聚氨酯。

[0048] 对于热活化聚氨酯粘合剂,异氰酸酯组分在化合物中呈现“被覆盖(capped)”或“被阻断(blocked)”的形态,其只有在较高的温度下才能分离异氰酸酯组分。

[0049] 反应性聚氨酯热熔粘合剂利用较高分子量的、结晶且可熔的二醇及异氰酸酯组分制得。在约 70℃至 120℃的温度下,这些组分作为热熔粘合剂施用至粘附体。冷却后,接合处得到足够的起始强度,因此得以快速地进一步处理。接着,因为反应性异氰酸酯基仍接触水分,通过脲键发生交联,并形成粘合层聚合物。

[0050] 硅烷封端的聚合物优选用作粘合剂的基础聚合物。

[0051] 术语“硅烷封端的聚合物”或者“硅烷改性的聚合物”包括所有这些预聚物:在链末端或支链上带有具有至少一个可水解键的甲硅烷基,但其聚合物骨架不含硅氧烷键(该键为硅氧烷通常具有的)。

[0052] 通常可以认为任何硅烷改性的聚合物,不论其化学结构为何,将具有杂化物(hybrid)的性质:其固化与聚硅氧烷相似,且其它性质由甲硅烷基之间的多种可能的聚合物骨架形成。硅烷封端的或硅烷改性的聚合物依其结构可分为聚氨酯及聚硅氧烷。

[0053] 硅烷改性的聚合物的合成包括多个步骤。起始的基础物为二羟基或三羟基聚氧化丙烯二醇,其转化为对应的双烯丙基化合物。该化合物经反应形成所需的最终产物,双(3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基)聚氧化丙烯。

[0054] 由此引入链中的甲硅烷基通过聚硅氧烷化学中已知的机理彼此交联,即,消除少量的水或甲醇,而生成弹性且不溶的网络。

[0055] 要得到基于聚硅氧烷改性的聚合物的密封剂及粘合剂,还有其它可能方法:例如, NCO 封端的预聚物与相应的反应性的氨基硅烷或巯基硅烷的反应。聚合物骨架可以含有所有可想到的合理的结构元素,例如醚、酯、硫醚或二硫化物桥。相反的情况同样可以适用,其中以 NH_2 -、 SH - 或 OH - 封端的预聚物可以和异氰酸酯硅烷反应。将预聚物或硅烷中的端巯基加成至 C-C 双键,提供了另一种技术途径。

[0056] 乙烯酯树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。在化学方面,乙烯酯树脂和 UP 树脂具有某些关系,特别是在固化反应、处理技术及应用领域方面。这些树脂是液态环氧树脂与丙烯酸酯的聚加合物。由于分子链中酯基减少,这些树脂具有较好的耐水解性以及有效的弹性

及冲击韧性。用于交联的单体与用于不饱和聚酯树脂的相同,特别是苯乙烯。

[0057] 丙烯酸酯优选用作粘合剂的基础聚合物。集合术语“丙烯酸酯基粘合剂”包括所有的通过丙烯酸基的碳-碳双键进行固化的反应性粘合剂。

[0058] 粘合剂制剂的特殊意义由甲基丙烯酸酯和 α -氰基丙烯酸酯获得。丙烯酸酯粘合剂的固化通过加成聚合实现,在其过程中起始剂引发链反应,导致粘合剂的连续固化。“丙烯酸酯”粘合剂的聚合可以利用自由基引发,或者可选地,在 α -氰基丙烯酸酯的实例中,利用阴离子引发。根据固化所使用的聚合机理,丙烯酸酯粘合剂也细分为以下几类:

[0059] 阴离子固化粘合剂: α -氰基丙烯酸酯 1-组分粘合剂,自由基固化粘合剂:厌氧 1-组分粘合剂,自由基固化粘合剂:2-组分粘合剂。

[0060] 对于基于聚丙烯酸酯或丙烯酸酯共聚物及聚甲基丙烯酸酯的密封剂,其分为含溶剂的及含水体系。聚丙烯酸酯密封剂通过溶剂或分散用水的蒸发而物理固化。

[0061] 聚乙酸乙烯酯优选用作粘合剂的基础聚合物。聚乙酸乙烯酯是乙酸乙烯酯的聚合产物。因为存在于分子中的强极性乙酸酯基,聚乙酸乙烯酯对许多粘附体表面具有极佳的附着性质。其主要用途是作为固体含量为约 50%至 60%的基于分散体的粘合剂,在某些情况中,也以基于乙酸乙烯酯的共聚物(例如与氯乙烯共聚)。

[0062] 聚乙烯醇优选用作粘合剂的基础聚合物。

[0063] 聚乙烯醇作为聚乙酸乙烯酯及其它类似聚酯的水解产物而生成。聚乙烯醇的形式为或多或少高粘度的液体,视分子量而定。其用于例如粘合纤维素材料,例如纸、纸板、木材等,并且也作为稳定和增大基于分散体的粘合剂的固化速率的保护性胶体。

[0064] 聚乙烯醚优选用作粘合剂的基础聚合物。在聚乙烯醚中,以下三种聚合物特别适合作为粘合剂的基础材料:聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙烯基异丁基醚。

[0065] 具有适中聚合度的聚乙烯醚是粘性增塑树脂,其对多孔及平滑表面具有极佳的粘合性质。聚乙烯基甲基醚的特征尤其在于因为它的水溶性,它可以被再次湿润,并且因此例如当在纸标签上与糊精或动物胶混合作为贴胶涂层时,可以改善它们的粘合。因为具有持久的粘性,聚乙烯醚也用于压敏粘合剂中。

[0066] 乙烯-乙酸乙烯酯是乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物,其优选用作粘合剂的基础聚合物。在分子结构中,乙酸乙烯酯分子无规地掺至乙烯链中。虽然乙酸的去除使得聚乙酸乙烯酯在温度的负载下变得相对不安定,但是与乙烯的共聚物特别耐氧化和热分解。因此,与约 40%的乙酸乙烯酯部分的 EVA 共聚物是一种重要的基础热熔粘合剂材料。

[0067] 乙烯-丙烯酸共聚物优选用作粘合剂的基础聚合物。它们是乙烯与丙烯酸和/或丙烯酸酯的共聚物。这些共聚物结合聚乙烯的耐化学品性与酸和/或酯部分的良好性质,可作为热熔粘合剂的重要基础聚合物的代表。所用的酯组分优选为丙烯酸乙酯。

[0068] 聚乙烯醇缩醛(polyvinylacetal)优选用作粘合剂的基础聚合物。聚乙烯醇缩醛由醛作用于醇而生成。用于制造粘合剂的最重要的缩醛是聚乙烯醇缩甲醛及聚乙烯醇缩丁醛。两者均用作酚醛树脂基粘合剂的增塑组分。此外,聚乙烯醇缩丁醛可应用作为夹层玻璃中的粘合膜。

[0069] 聚苯乙烯优选用作粘合剂的基础聚合物。单体主要在以下两个领域中用作粘合剂基础材料的构成物:作为与增塑单体(特别是丁二烯)的共聚物,以制备苯乙烯-丁二烯分散体;以及作为与不饱和聚酯共聚的“可聚合”溶剂。

[0070] 聚氯乙烯优选用作粘合剂的基础聚合物。更特别的是其用作增塑溶胶粘合剂,并且也可以作为与乙酸乙烯酯的共聚物使用,以制得溶剂基粘合剂、基于分散体的粘合剂、热密封粘合剂中的氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物,以及作为高频熔接助剂。

[0071] 苯乙烯-丁二烯橡胶优选用作粘合剂的基础聚合物。苯乙烯-丁二烯橡胶是热塑性弹性体的典型实例,其结合了弹性体与热塑性塑料的应用性质。苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS)和苯乙烯-异戊二烯共聚物(SIS)是所谓的三嵌段共聚物,其由单独段中的连续相同单体单元以线性方式建构而成。末端嵌段为聚苯乙烯链段,而中间嵌段为聚丁二烯(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,SBS)或者异戊二烯(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,SIS)。

[0072] 苯乙烯部分与丁二烯部分的比率或者苯乙烯部分与异戊二烯部分的比率为约 1 : 3。与粘合层聚合物(其弹性来自增塑剂的加入)不同,以这种方式实现了“内增塑作用”。这些橡胶共聚物的独特优势在于它们能够形成具有良好粘合性质及高柔韧性的粘合层。因此,其重要应用存在于下述情况中:在这些情况中,在实际使用中粘合剂胶合的粘附体受到高变形应力的作用,例如在鞋类中或者具有橡胶 / 橡胶或橡胶 / 金属胶合。

[0073] 氯丁二烯橡胶(CR)优选用作粘合剂的基础聚合物。氯丁二烯橡胶(聚氯丁二烯)以氯丁二烯(2-氯丁二烯)的聚合产物和共聚产物生成。除了良好的粘合性质之外,直链大分子具有强烈的结晶倾向,其有助于部分粘合层上较高的强度。这些聚合物和共聚物是接触粘合剂的重要基础材料。存在于聚氯丁二烯分子内的双键使其与相应的具有反应性的分子基团进行另外的交联。用于此目的的热固性组分包括异氰酸酯及酚醛树脂。

[0074] 腈橡胶(NBR)优选用作粘合剂的基础聚合物。腈橡胶是丁二烯与一定比例的约为 20% 至 40% 的丙烯腈的共聚物。高丙烯腈比例赋予这些聚合物有效的耐增塑剂性,因此使其极适合用于例如增塑的塑料的胶合。

[0075] 丁基橡胶优选用作粘合剂的基础聚合物。丁基橡胶是由大比例的异丁烯与异戊二烯组成的共聚物。在此直链分子内存在长聚异丁烯链段形态的极高链比例的饱和特性,无法再进一步交联。唯一可交联的组分是异戊二烯分子,所以丁基橡胶的整体性质由双键数目的比例决定,由异戊二烯预先决定。反应性可以通过加入含氯或溴的单体而进一步调整。

[0076] 多硫化物优选用作粘合剂的基础聚合物。多硫化物密封剂的原料长期以来以商品名 Thiokol[®] 为人熟知。多硫化物聚合物由二氯乙醇缩甲醛与多硫化钠反应而得到。液态聚合物的分子量介于 3000 与 4000 之间。通过与氧化剂(例如二氧化锰)的反应,其可被转化成最终的橡胶-弹性态。

[0077] 聚乙烯优选用作粘合剂的基础聚合物。已发现熔融指数在 2 至 2000 克 / 10 分钟的范围内的低分子量类型与粘性树脂及微晶蜡组合使用时,可以作为纸及纸板业中的热熔粘合剂。

[0078] 聚丙烯优选用作粘合剂的基础聚合物。聚丙烯(更具体而言,无规聚丙烯)作为具有中强度性质的热熔粘合剂的基础材料。

[0079] 氟化烃优选用作粘合剂的基础聚合物。多氟-乙烯-丙烯是四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,并研究作为热熔粘合剂的基础材料。这些产品的优点在于高的长期温度耐久性。

[0080] 聚酰胺优选用作粘合剂的基础聚合物。聚酰胺代表物理固化热熔粘合剂的一些最为重要的基础材料。适合制备聚酰胺的是下述反应,所述反应通常在氮气压下在熔体中进

行：二胺与二羧酸的聚缩合；氨基酸的聚缩合；来自内酰胺的聚缩合；二胺与二聚脂肪酸的聚缩合。

[0081] 饱和聚酯和共聚酯优选用作粘合剂的基础聚合物。饱和聚酯和共聚酯由二羧酸与二醇的聚缩合而生成。它们是热熔粘合剂的重要基础材料。

[0082] 酚醛树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。这些聚合物由酚与甲醛之间的聚缩合反应而得到，形成高度交联的酚醛树脂，所述酚醛树脂作为例如用于飞机构造的粘合剂的基础材料。纯的酚醛树脂通常太脆。因此，它们用热塑性聚合物通过共聚或共缩合改性，例如与聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯基醇缩丁醛、聚酰胺、环氧树脂或弹性体（例如聚氯丁二烯及腈橡胶）共聚或共缩合。

[0083] 甲酚- / 间苯二酚- 甲醛树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。除了以酚作为甲醛缩合的起始单体，也可使用酚衍生物（例如甲酚和间苯二酚）作为共反应物。

[0084] 脲- 甲醛树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。许多含氮的有机化合物可以和醛类进行聚缩合。对作为粘合剂的应用而言，脲及蜜胺特别重要。对脲- 甲醛树脂而言，反应顺序最初是以弱酸溶液中的加成反应进行。实际的聚缩合反应生成聚合性粘合层，其通过形成醚桥或亚甲基桥而得到高度交联的聚合物。

[0085] 蜜胺- 甲醛树脂优选用作粘合剂的基础聚合物。和脲相同，蜜胺也与甲醛反应生成羟甲基化合物。如同在脲反应的情况中，与这些化合物的聚缩合也通过亚甲基或亚甲基醚键进行，生成高分子量、高度交联、硬且在某些情况中脆的粘合层。

[0086] 聚酰亚胺优选用作粘合剂的基础聚合物。使用聚酰亚胺的实验是来自基于有机物的粘合剂是否可承受高温的议题。技术上可使用的聚酰亚胺的制备通过四元酸的酸酐（例如苯均四酸酐）与芳族二胺（例如二氨基二苯基醚）的反应来完成。其作为粘合剂的用途以溶液或膜形式的预缩合物起始而完成。

[0087] 聚苯并咪唑优选用作粘合剂的基础聚合物。

[0088] 聚苯并咪唑同样被归类为高耐热性粘合剂。它们由芳族四胺与二羧酸的聚缩合反应而生成。

[0089] 聚砒优选用作粘合剂的基础聚合物。聚砒同样属于耐热性粘合剂。它们由例如二羟基二苯基砒与双酚 A 的聚缩合反应制得。

[0090] 本发明的粘合剂优选使用于在电气及电子工业中作为涂层的浇铸化合物（casting compound）中。

[0091] 出人意料地，上述二氧化硅可以更为快速地掺入本发明的粘合剂中，并且尽管填充度高，也未发现与粘合剂的粘度及加工性有关的缺点。

[0092] 本发明还提供硅烷化的、结构改性的、热解制得的二氧化硅在粘合剂中的用途，所述二氧化硅的表面上含有固定的乙烯基或乙烯基甲硅烷基，且另有疏水基（如，三甲基甲硅烷基和 / 或二甲基甲硅烷基和 / 或单甲基甲硅烷基）固定在其表面上。

[0093] 以下的实例用于以更详细的方式阐释本发明。

实施例

[0094] 实施例 1：硅烷化结构改性的二氧化硅的制备

[0095] 使用热解制得的二氧化硅或表 1 中的二氧化硅进行制备。例如，在表 2 的二氧化

硅 4 的情况中,所用的表面改性剂是乙烯基三乙氧基硅烷及六甲基二硅氮烷。所用的表面改性剂的更多细节显示于表 2 中。将二氧化硅装入混合器中,并在强烈搅拌下,先喷洒水再喷洒有机硅烷。当喷洒完毕后,再继续混合 15 至 30 分钟,接着在 100 至 160℃下热处理 1 至 3 小时。热处理也可在惰性气体(例如氮气)下进行。

[0096] 硅烷化的二氧化硅的结构改性在具有任选的后续研磨的连续式操作球磨机中通过机械作用来完成。研磨之后也可进行热处理。研磨利用喷气研磨机、齿盘式研磨机或针盘式研磨机完成。热处理在干燥烘箱中分批进行,或者可在流化床干燥器或沸腾床干燥器中连续进行。下表 2 显示表 1 中所用的各种二氧化硅的反应条件。

[0097] 对比二氧化硅的制备

[0098] 将 2kg **AEROSIL®**装入混合器中,并在强烈搅拌下,先喷洒 0.1kg 水,再喷洒 0.4kg 六甲基二硅氮烷与 0.17kg 乙烯基三乙氧基硅烷的混合物。当喷洒结束后,再继续混合 15 分钟以上,首先将反应混合物在 50℃下热处理 5 小时,再在 140℃下热处理 1 小时。

[0099] 得到的硅烷化二氧化硅的物理化学特性显示在下表 3 中。

[0100]

表 2: 热解二氧化硅的硅烷化的反应条件

标 记	所用的二氧化硅	水的量 (份数/100 份二氧化 硅)	SM ^{*)} (份数/100 份二氧化 硅)	温度处理 第一阶段温度[°C]/ 持续时间[小时]	温度处理 第二阶段温度[°C]/ 持续时间[小时]	研磨 ^{**)}	温度处理 ^{***)} 温度[°C]/持续时 间[小时]
S1	AEROSIL® 200	5	A/5 D/5	140/2	-	无	无
S2	AEROSIL® 300	5	B/15 C/1.8	20/2	140/2	有	有
S3	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	有	120/2
S4	AEROSIL® 300	5	A/16 B/12	20/6	120/5	有	120/3
S5	AEROSIL® 150	5	C/20	130/2	-	有	120/2
S6	AEROSIL® 130	2	C/5 D/5	150/3	-	无	无
S7	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	无	无
S8	AEROSIL® 200	5	B/10 C/5	20/20	140/3	有	无
S9	AEROSIL® 300	5	C/16	20/2	140/2	有	无
S10	AEROSIL® 200	2	A/10 B/5	20/2	140/24	有	120/2
S11	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	有	无

^{*)}SM=表面活性剂: A=乙烯基三乙氧基硅烷, B=六甲基二硅氮烷, C=1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷, D=甲基三甲氧基硅烷。

当使用多种 SM 时, 使用它们的混合物。

^{**)}研磨=结构改性后研磨

^{***)}温度处理=研磨后温度处理

[0101]

表 3：结构改性后得到的硅烷化的二氧化硅与未改性的对比二氧化硅的物理化学数据

标记	拍实密度 [克/升] 2)	干燥失重 [%] 3)	烧失量 [%] 4), 6)	pH 5)	碳含量 [%]	DBP 吸附 [%]	BET 比表面积 [平方米/克] 1)
对比二氧化硅	48	0.9	4.1	9.0	4.0	n.d.	197
S1	236	1.2	1.6	4.4	1.1	9.7	136
S2	147	0.7	3.8	6.2	3.8	n.d.	201
S3	120	0.4	3.6	7.5	4.0	n.d.	191
S4	132	0.5	3.0	5.2	3.5	128	189
S5	138	0.2	2.8	5.5	2.8	n.d.	103
S6	249	0.8	1.1	6.3	1.5	91	79
S7	266	1.1	3.4	8.5	4.0	121	204
S8	161	0.9	2.7	6.1	4.3	91	117
S9	132	1.0	4.0	6.7	4.9	n.d.	205
S10	149	0.6	2.8	5.1	2.8	n.d.	155
S11	163	0.8	3.5	8.5	4.0	n.d.	197

- 1) DIN 66131
- 2) DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (未过筛)
- 3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4) DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) 基于在 105°C 下干燥 2 小时后的物质

[0102] 实施例 2

[0103] 流变性质

[0104] 在实施例 2 中,所用的结构改性的热解二氧化硅的流变性质在环氧树脂 Renlam M1 (Huntsman) 中测定。确定了对比产品与本发明中所用的结构改性的二氧化硅的各自的粘度。测量加入二氧化硅之前及之后的粘度。

[0105] 流变性质的测定依据下述方法进行。

[0106] 称取 167.5 克 Renlam M-1 及 10 克二氧化硅放入 350 毫升烧杯中,并将溶解器圆盘完全没入。盖上盖子,将所述二氧化硅在速度 n_1 为 1000rpm 的条件下均化,直到将其完全混入。当二氧化硅已完全混入时,将速度增加至 $n_2 = 3000\text{rpm}$,并在真空下进行 3 分钟的分散。使用 Brookfield DV III 流变仪测量粘度。报告的粘度值在室温 (25°C) 下测得。使用 7 号轴在 2.5rpm 下进行测量。

[0107] 下表 4 显示其结果。

[0108] 表 4 :流变性质

[0109]

表 6 的二氧化硅	加入后在 25°C 下的粘度 [mPas]	二氧化硅的起始质量 [克 / 重量%]
对比二氧化硅	104 000	10/5.6
S4	28 800	10/5.6

[0110] 由表 4 可以清楚地看出,当加入环氧树脂时,对比二氧化硅的粘度非常显著地增加。与此相比,加入二氧化硅 S4,环氧树脂的粘度明显较低。试验显示,即使在高填充度下,环氧树脂的流变性质也未受到不利的影响,并且无增稠现象,本领域技术人员可以从现有技术预测到这一点。

[0111] 实施例 3

[0112] 混入聚酯粘合剂树脂的特性

[0113] 称取 100 克 Palatal A 410 (聚酯树脂, Büfa) 放入 350 毫升烧杯中,并在水浴中调节至 25°C 。将该烧杯插入溶解器安放装置的铝嵌件中。将搅拌器浸至烧杯底部以上 $t = 10$ 毫米的目标深度,开启并设定速度 n 为 500 分钟⁻¹。将 3 克二氧化硅均匀地放在树脂表面上,并启动秒表。测量在树脂中均化二氧化硅所需的时间。

[0114] 表 5 显示其结果。

[0115] 表 5 :混入特性

[0116]

二氧化硅	混入时间 [秒]
对比例	196
S4	58

[0117] 本发明的二氧化硅 S4 可以极为快速地 (在 58 秒内) 混入 Palatal A 410 中。与其相比,对比例需 196 秒才能完全混入。因此时间节省约 30%。