[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C09J 175/00 (2006.01)*
*C08G 18/12 (2006.01)*
*C08G 18/42 (2006.01)*
*C08G 18/76 (2006.01)*

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780042808.4

[43] 公开日 2009 年 9 月 23 日

[11] 公开号 CN 101541908A

[22] 申请日 2007.11.16
[21] 申请号 200780042808.4
[30] 优先权
[32] 2006.11.17 [33] EP [31] 06124348.1
[86] 国际申请 PCT/EP2007/062468 2007.11.16
[87] 国际公布 WO2008/059056 德 2008.5.22
[85] 进入国家阶段日期 2009.5.18
[71] 申请人 SIKA 技术股份公司
地址 瑞士巴尔
[72] 发明人 U·布克哈特 K·帕施科夫斯基 M·林嫩布林克 S·罗泽瑙
[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 邓 毅
权利要求书 4 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

# 包含聚醛缩亚胺的湿固化性热熔胶组合物

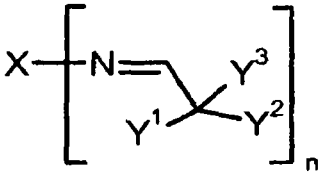
[57] 摘要

本发明主题在于湿反应性热熔胶组合物，其包含至少一种在室温下为固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P，至少一种式(Ia)或(Ib)的聚醛缩亚胺 ALD 以及至少一种以有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K。该热熔胶组合物具有无气泡的固化过程以及极其快速的交联速率以及在交联后良好的强度。

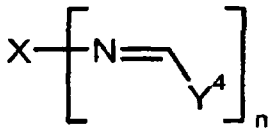
1.湿反应性热熔胶组合物，其含有

a)至少一种在室温下为固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P，

b)至少一种式(I a)或(I b)的聚醛缩亚胺 ALD，



(I a)



(I b)

c)至少一种以有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K;

其中，在式(I a)或(I b)中

X 是 n-官能的伯多胺在去除 n 个脂族伯氨基之后的有机残基，

其中该有机残基不具有在无水的情况下能够与异氰酸酯基反应的基团部分，尤其是不具有羟基，不具有仲氨基，不具有脲基且不具有其它具有活泼氢的基团;

n 是 2 或 3 或 4，尤其是 2 或 3，优选为 2;

$Y^1$ 和 $Y^2$

或者彼此独立地各自表示具有 1 至 12 个 C 原子的一价烃基，

或者一起表示具有 4 至 20 个 C 原子的二价烃基，其是具有 5 至 8 个，优选 6 个 C 原子的任选取代的碳环的一部分;

$Y^3$ 是任选具有至少一个杂原子，尤其是以醚基、羰基或酯基形式的氧的一价烃基;

$Y^4$ 或者是取代的或未取代的芳基或杂芳基，其具有 5 至 8 个，优选 6 个原子的环大小，

或者是 $C(=O)-R^2$，其中 $R^2$ 是氢原子或烷氧基，

或者是具有至少 6 个 C 原子的取代或未取代的烯基或芳基烯基。

2. 根据权利要求 1 的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P 由至少一种多元醇和至少一种多异氰酸酯制得。

3. 根据权利要求 2 的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述多元醇是聚酯多元醇，尤其是在室温下为液态的，无定形的、部分结晶的或结晶的聚酯二醇，其中该在室温下为液态的聚酯二醇在 0℃－25℃的温度下为固态，并优选与至少一种无定形的、部分结晶的或结晶的聚酯多元醇结合使用。

4. 根据权利要求 2 的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述多元醇为聚碳酸酯多元醇，尤其是聚碳酸酯二醇。

5. 根据权利要求 2－4 任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述多元醇是无定形的。

6. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，为了制备所述在室温下为固态的聚氨酯聚合物 P 使用至少一种二异氰酸酯，尤其是 MDI、TDI、HDI 或 IPDI，优选 MDI。

7. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述在室温下为固态的聚氨酯聚合物 P 以 40－100 重量%，尤其是 75－100 重量%，优选 80－100 重量%存在，基于整个湿反应性热熔胶组合物计。

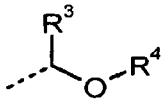
8. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述 n-官能的伯多胺选自 1,6-六亚甲基二胺、MPMD、DAMP、IPDA、4-氨基甲基-1,8-辛二胺、1,3-亚二甲苯基二胺、1,3-双-（氨基甲基）环己烷、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷和具有两个或三个氨基基团的聚氧化亚烷基-多胺，及它们彼此的混合物。

9. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，式（Ⅰa）或（Ⅰb）的聚醛缩亚胺 ALD 以这样的量存在于热熔胶组合物中，即醛缩亚胺基团和异氰酸酯基之间的比例为 0.1 至 1.1，尤其

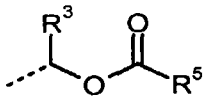
是 0.15 至 1.0,特别优选 0.2 至 0.9 当量醛缩亚胺基/当量异氰酸酯基。

10. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，$Y^1$和 $Y^2$均为甲基。

11. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，$Y^3$是式(II)或(III)的基团



(II)



(III)

其中 $R^3$是氢原子或是烷基或芳烷基，优选为氢原子；

$R^4$是具有 1 至 30、尤其是 12 至 30 个 C 原子的烃基，其任选含有杂原子；以及

$R^5$或者是氢原子，

或者是具有 1 至 30、尤其是 11 至 30 个 C 原子，任选地具有环状部分以及任选地具有至少一个杂原子的线性或支化烷基，

或者是具有 5 至 30 个 C 原子的一重或多重不饱和的、线性或支化烃基，

或者是任选取代的芳族或杂芳族的 5-或 6-元环。

12. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，聚醛缩亚胺 ALD 具有式（I a）。

13. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，酸 K 为芳族单羧酸，尤其是苯甲酸、水杨酸或 2-硝基苯甲酸。

14. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，酸 K 以 0.001 至 5 重量%，优选 0.005 至 2 重量%的量存在，基于整个热熔胶组合物计。

15. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，所述热熔胶组合物不含填料，尤其是不含炭黑。

16. 根据前述权利要求任一项的湿反应性热熔胶组合物，其特征在于，聚氨酯聚合物 P 是无定形的。

17. 粘合基材 S1 和基材 S2 的方法，其包含下列步骤：

i) 加热根据权利要求 1－16 的湿反应性热熔胶组合物到 80℃－200℃，尤其是 120℃－160℃的温度；

ii) 将经加热的组合物施用到基材 S1 上；

iii) 使经施用的组合物与基材 S2 接触；

其中基材 S2 由与所述基材 S1 相同或不同的材料构成。

18. 根据权利要求 17 的用于粘合的方法，其特征在于，在步骤 iii) 后紧接着用水分进行组合物化学交联的步骤 iv)。

19. 根据权利要求 17 或 18 的用于粘合的方法，其特征在于，基材 S1 和/或 S2 是塑料，有机材料如皮革、布料、纸张、木材、与树脂结合的木质材料、树脂－织物－复合材料、玻璃、瓷器、陶瓷或者金属或金属－合金，尤其是经涂漆的或粉末涂覆的金属或金属－合金。

20. 根据权利要求 17 或 18 或 19 的用于粘合的方法，其特征在于，基材 S1 和/或 S2 是透明材料，尤其是透明塑料或玻璃。

21. 根据权利要求 17－20 任一项的用于粘合的方法，其特征在于，在粘合中所述粘合剂的厚度≥10 微米，尤其为 10 微米－2 毫米，特别是 80 微米－500 微米。

22. 根据权利要求 17－21 任一项的用于粘合的方法所粘合的制品。

23. 根据权利要求 22 的制品，其特征在于，所述制品为运输工具、家具、纺织或包装行业的制品。

24. 减少泡沫形成并促进无定形的，尤其是透明的湿反应性热熔胶组合物的化学交联的方法，其以如下方式进行：

给出至少一种无定形的聚氨酯聚合物 P，如在根据权利要求 1－16 任一项所述的湿反应性热熔胶组合物中的那些，

至少一种式（I a）或（I b）的聚醛缩亚胺 ALD，如在根据权利要求 1－16 任一项所述的湿反应性热熔胶组合物中的那些，

和至少一种以有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K，如在根据权利要求 1－16 任一项所述的湿反应性热熔胶组合物中的那些。

# 包含聚醛缩亚胺的湿固化性热熔胶组合物

## 技术领域

本发明涉及湿固化性热熔胶领域。

## 背景技术

热熔胶（Hotmelts）是基于热塑性聚合物的粘合剂。该聚合物在室温下是固态的，在加热时软化成粘性液体并因此能够以熔体的形式施用。与所谓的温热熔胶（Warmmelts）不同（该温热熔胶具有糊状的稠度且在稍微升高的温度下，典型地在40至80℃的温度范围内施用），所述热熔胶的施用在高于80℃，典型地高于85℃的温度下进行。在冷却到室温时，它们在同时构建粘合强度的情况下固化。传统的热熔胶是非反应性粘合剂。在加热时它们再次软化或熔化，由此它们不适于在升高的温度下使用。此外，传统的热熔胶经常还在远低于软化点的温度下倾向于蠕变（冷态流动）。

这些缺点在所谓的反应性热熔胶方面通过将反应性的、导致交联的基团引入到聚合物结构中而很大程度上被消除。作为反应性热熔胶特别适合的是聚氨酯组合物，也简称 PUR-RHM。该聚氨酯组合物通常由具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物组成，该聚氨酯聚合物通过适合的多元醇与过量的二异氰酸酯反应而获得。在施用该聚氨酯组合物之后，它们通过冷却快速构建高粘合强度，并通过由异氰酸酯基与水分（Feuchtigkeit）的反应引起的聚氨酯聚合物的后交联获得其最终性能，尤其是耐热性和对于环境影响的耐受性。但是囿于在交联反应时产生的二氧化碳气体，存在这样的风险：在粘合剂中产生气泡，其降低了最终强度和对基材的粘附性，以及在可见的粘合的情况下，例如在包装领域，可能破坏美观。无定形的 PUR-RHM 尤其倾向于形成气泡，因为从表面开始由经固化的粘合剂形成的外皮对于二氧化碳来说是极

其无法透过的。同时该外皮还不允许水分渗入到位置更深的、还未固化的粘合剂层中，以致对于这样的粘合剂完全的交联，尤其是当以 500 微米或更大的层厚度施用时，需要极其多的时间或根本无法实现。

在室温下施用的单组分聚氨酯的领域中，无气泡固化的体系是已知的。其通常含有潜固化剂，尤其是聚醛缩亚胺。WO 2004/013200 A1 描述了可在室温下施用，含有聚醛缩亚胺的组合物，其在无令人不快的气味的情况下固化。

发明内容

本发明的任务在于，提供可用作反应性热熔胶的聚氨酯组合物，其是储存稳定的且其在以厚层应用的情况下无气泡形成地固化。另外，目的还在于快速而完全地进行交联并且粘合剂具有良好的最终强度。

令人惊奇地发现，该任务可通过根据权利要求 1 的湿反应性热熔胶组合物实现。已显示，基本上在冷却的，即固态状态下进行交联的速率，与不含有聚醛缩亚胺的组合物相比显著提高。这是令人惊讶的，因为异氰酸酯基经聚醛缩亚胺的交联比异氰酸酯基仅经水的交联甚至需要更多的水。尤其是已发现，无定形热熔胶组合物的交联速率得到特别大的提高。此外，令人惊奇地已显示，尽管在其施用时充斥高温且尽管在组合物中含有聚醛缩亚胺，或者尽管在水解时由其形成醛，该热熔胶组合物却大部分是无气味的或者至少是低气味的。该经交联的粘合剂具有无气泡的优点和良好的最终强度。

在其它方面，本发明涉及根据权利要求 17 的粘合方法，根据权利要求 22 的由此得到的制品以及根据权利要求 24 的减少气泡形成并加速无定形、湿反应性热熔胶组合物的化学交联的方法。

优选的实施方式是从属权利要求的主题。

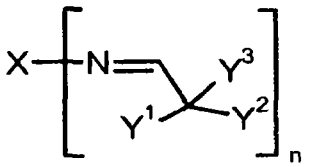
实施本发明的途径

本发明提供湿反应性热熔胶组合物，其含有

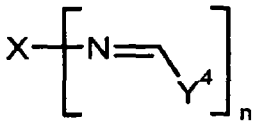
a) 至少一种在室温下为固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物

P，

b) 至少一种式(I a)或(I b)的聚醛缩亚胺 ALD，



(I a)



(I b)

其中，在式(I a)或(I b)中，

X 是 n-官能的伯多胺（primären Polyamins）在去除 n 个脂族伯氨基之后的有机残基，其中该有机残基不具有在无水的情况下能够与异氰酸酯基反应的基团部分（Gruppierung），尤其是不具有羟基，不具有仲氨基，不具有脲基和不具有其它具有活泼氢的基团；

n 是 2 或 3 或 4；

$Y^1$ 和 $Y^2$ 或者彼此独立地各自是具有 1 至 12 个 C 原子的一价烃基，

或者一起表示具有 4 至 20 个 C 原子的二价烃基，其是具有 5 至 8 个、优选 6 个 C 原子的任选取代的碳环的一部分；

$Y^3$ 是任选具有至少一个杂原子，尤其是以醚基、羰基或酯基形式的氧的一价烃基；

$Y^4$ 或者是取代的或未取代的芳基或杂芳基，其具有 5 至 8 个、优选 6 个原子的环大小，

或者是 ，其中 $R^2$ 是氢原子或是烷氧基，

或者是具有至少 6 个 C 原子的取代或未取代的烯基或芳基烯基；

c) 至少一种以有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K。

在本文中，术语“聚合物”一方面包括化学上相同，但在聚合度、摩尔质量以及链长方面不同的大分子的集合，其通过聚合反应（Polyreaction）(加聚、聚加成或缩聚)制得。另一方面，该术语还

包括这种由聚合反应得到的大分子的集合的衍生物，亦即通过反应，例如预定大分子上的官能团的加成或取代获得的化合物，且它们可以是化学上相同或不同的。该术语进一步包括所谓的预聚物，亦即，其官能团参与大分子构建的反应性低聚预加合物。

术语“聚氨酯聚合物”包括按照所谓的二异氰酸酯聚加成法制得的所有聚合物。这还包括几乎或完全没有氨基甲酸酯基团的那些聚合物。聚氨酯聚合物的实例是聚醚-聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚脲、聚脲、聚酯-聚脲、聚异氰脲酸酯和聚碳二亚胺。

“室温”是指25℃的温度。

以“聚(多)”开头的物质名称，如聚醛缩亚胺、多异氰酸酯、多元醇或多元胺，在本文中指形式上每分子中含有两个或更多个在它们的名称中出现的官能团的物质。

术语“伯氨基”在本文中是指 $NH_2$-基团，其连接到一个有机基团上，而术语“仲胺”是指 NH-基团，其连接到两个有机基团上，该有机基团也可以共同地是环的一部分。

“脂族氨基”是指连接到脂族、脂环族或芳脂族基团上的氨基。由此，其不同于直接键接至芳族或杂芳族基团上的“芳族氨基”，例如，在苯胺或2-氨基吡啶中。

湿反应性热熔胶组合物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。

适合的聚氨酯聚合物P可通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯的反应获得。

适合作为多元醇的特别是聚醚多元醇、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，又称聚氧化亚烷基多元醇，尤其适合的是如下那些，其是环氧乙烷、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，并且可能情况下借助于具有两个或更多个活泼氢原子的起始剂分子（Startermolekü le）进行聚合，所述起始剂分子例如水、氨或具有多个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、三乙二醇、异构的二丙二醇类和三丙二醇类、异构的丁二醇类、戊二醇类、己二醇类、庚二醇类、辛二醇类、壬二醇类、癸二醇类、十一烷基二醇类、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、甘油、苯胺以及上述化合物的混合物。既可以使用具有低不饱和度(根据 ASTM D-2849-69 测得，且以每克多元醇的毫当量不饱和度(meq/g)给出)的聚氧化亚烷基多元醇（例如借助于所谓的双金属氰化物络合催化剂(DMC-催化剂)制得），也可以使用具有更高不饱和度的聚氧化亚烷基多元醇(例如借助于阴离子催化剂如 NaOH、KOH 或碱金属醇盐制得）。

作为聚醚多元醇特别合适的是聚氧化亚烷基二醇或聚氧化亚烷基三醇，尤其是聚氧化亚烷基二醇。特别适合的聚氧化亚烷基二醇和聚氧化亚烷基三醇是聚氧化亚乙基二醇和聚氧化亚乙基三醇以及聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇。

特别合适的是具有低于 0.02 meq/g 的不饱和度且具有 1000-30,000 g/mol 范围的分子量的聚氧化亚丙基二醇或聚氧化亚丙基三醇，以及具有 400-8,000 g/mol 范围的分子量的聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇。“分子量”或“摩尔质量”在本文中总是指平均分子量 $M_n$。尤其适合的是具有低于 0.02 meq/g 的不饱和度和 1000 至 12,000 范围内、尤其是 1000－8000 g/mol 的分子量的聚氧化亚丙基二醇。这样的聚醚多元醇例如以商品名 Acclaim®由 Bayer 销售。

同样地，特别合适的是所谓的“EO－封端”的(环氧乙烷－封端)聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇。后者是特殊的聚氧化亚丙基-聚氧化亚乙基-多元醇，其例如通过如下方法获得：在所述聚丙氧基化反应结束后，将纯的聚氧化亚丙基多元醇用环氧乙烷进一步烷氧基化并由此具有伯羟基。

作为聚酯多元醇合适的是带有至少两个羟基的聚酯，其按照已知的方法，尤其是羟基羧酸的缩聚反应或脂族和/或芳族多元羧酸与二元醇或多元醇的缩聚反应而制得。

尤其适合的是聚酯多元醇，其由二元至三元，尤其是二元的醇，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、1,12-十二烷基二醇、1,12-羟基硬脂醇、1,4-环己烷二甲醇、二聚脂肪酸二醇(Dimerdiol)、羟基新戊酸新戊二醇酯、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或前述醇的混合物，与有机二羧酸或三羧酸，尤其是二羧酸，或其酸酐或酯，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基二羧酸、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、二甲基对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐、或前述酸的混合物，以及由内酯例如由ε-己内酯和起始剂如前述的二元-或多元的醇形成的聚酯多元醇制得。

特别适合的聚酯多元醇为聚酯二醇。尤其适合的聚酯二醇是由己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基二羧酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸作为二羧酸和由乙二醇、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-环己烷二甲醇作为二元醇制得的那些。尤其适合的还有由ε-己内酯和作为起始剂的前述二元醇制得的聚酯二醇。

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

尤其适合的是在室温下为液态的、无定形的、部分结晶的或结晶的聚酯二醇和聚酯三醇，尤其是聚酯二醇。合适的在室温下为液态的聚酯多元醇在非远低于室温下，例如在0℃-25℃的温度下为固态，并优选与至少一种无定形的、部分结晶的或结晶的聚酯多元醇结合使用。特别适合的是无定形聚酯二醇，以及由无定形的和在室温下为液态的聚酯二醇组成的混合物。

作为聚碳酸酯多元醇合适的是如下那些，如可通过上述用于构造所述聚酯多元醇的二元-或三元的醇与碳酸二烷基酯，如碳酸二甲酯、碳酸二芳基酯，如碳酸二苯基酯，或光气的缩聚反应而获得的那些。

特别合适的是聚碳酸酯二醇，尤其是无定形的聚碳酸酯二醇。

作为多元醇同样合适的是带有至少两个羟基的嵌段共聚物，其具有至少两个不同的具有上述种类的聚醚-、聚酯-和/或聚碳酸酯结构的嵌段。

作为多元醇优选的是聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇，尤其是聚酯二醇和聚碳酸酯二醇。

特别优选的是无定形的聚酯二醇和无定形的聚碳酸酯二醇，以及由无定形的和在室温下为液态的聚酯二醇或聚碳酸酯二醇组成的混合物。

最优选的是聚酯二醇，尤其是无定形的聚酯二醇，以及由无定形的和在室温下为液态的聚酯二醇组成的混合物。

作为用于制备聚氨酯聚合物 P 的多异氰酸酯，可以使用商业上常用的脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯，尤其是二异氰酸酯，实例如下：

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酯二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物、1-甲基-2,4-和-2,6-二异氰酸根合环己烷以及这些异构体(HTDI 或 $H_6TDI$)的任意混合物、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷(＝异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、全氢-2,4′-和-4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI 或 $H_{12}MDI$)、1,4-二异氰酸根合-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)、1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、间-和对-亚二甲苯二异氰酸酯(m-和 p-XDI)、间-和对-四甲基-1,3-和-1,4-亚二甲苯二异氰酸酯(m-和 p-TMXDI)、双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)-萘、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物(TDI)、4,4′-、2,4′-和 2,2′-二苯基甲烷二异氰酸酯以及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-1,4-二异氰酸根合苯、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、3,3′-二甲基-4,4′-二异氰酸根合二苯基(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 MDI、TDI、HDI 和 IPDI。特别优选的是 MDI 和 IPDI。

聚氨酯聚合物 P 的制备以已知的方式直接由多异氰酸酯和多元醇进行，或通过逐步加合法，如也作为扩链反应已知的那些而进行。

在优选的实施方式中聚氨酯聚合物 P 由至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇制得，其中异氰酸酯基相对羟基化学计量过量地存在。异氰酸酯基和羟基的比例有利地为 1.3 至 2.5，尤其是 1.5 至 2.2。

聚氨酯聚合物 P 在室温下是固态的。在此，其可以是结晶的，部分结晶的或无定形的。在此对于部分结晶的或无定形的聚氨酯聚合物 P 合适的是，在室温下是不可流动的或仅能轻微流动的，亦即尤其是，其在 20℃下具有高于 5,000Pa · s 的粘度。

聚氨酯聚合物 P 具有优选高于 1000 g/mol 的分子量，尤其是 1200 - 50,000 g/mol 的分子量，特别是 2000 - 30,000 g/mol 的分子量。

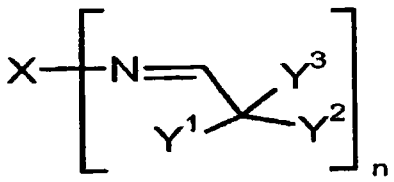
此外聚氨酯聚合物 P 优选具有 1.8 至 2.2 范围内的官能度。

在室温下为固态的聚氨酯聚合物 P 优选是透明的。典型地为了制备透明的、在室温下为固态的聚氨酯聚合物，或者使用无定形多元醇或者使用由在室温下为液态的和无定形的多元醇组成的混合物。

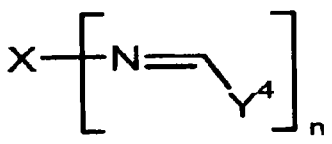
优选聚氨酯聚合物 P 为无定形的。此外聚氨酯聚合物 P 优选不仅在用水分化学交联之前而且在用水分化学交联之后是透明的。

通常聚氨酯聚合物 P 以 40 - 100 重量%，尤其是 75 - 100 重量%，优选 80 - 100 重量%存在，基于整个湿反应性热熔胶组合物计。

该湿反应性热熔胶组合物除了在室温下为固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P 外，还含有式（Ⅰa）或（Ⅰb）的聚醛缩亚胺 ALD,



(Ⅰa)



(Ⅰb)

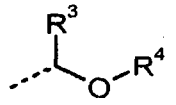
其中 X、n、$Y^1$、$Y^2$、$Y^3$和 $Y^4$具有已经提到的定义。

优选 X 为烃基，其任选地被取代，且其任选地含有杂原子，尤其是以醚－氧、叔胺－氮或硫醚－硫的形式的杂原子。

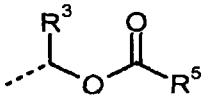
优选 n 为 2 或 3，尤其是 2。

优选 $Y^1$和 $Y^2$各自是甲基。

优选 $Y^3$是式(II)或(III)的基团



(II)



(III)

其中 $R^3$是氢原子或是烷基或芳烷基，优选为氢原子；

$R^4$是具有 1 至 30、尤其是 12 至 30 个 C 原子的烃基，其任选含有杂原子；以及

$R^5$或者是氢原子，

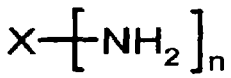
或者是具有 1 至 30、尤其是 11 至 30 个 C 原子，任选地具有环状部分以及任选地具有至少一个杂原子的线性或支化的烷基，

或者是具有 5 至 30 个 C 原子的一重或多重不饱和的、线性或支化的烃基，

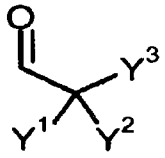
或者是任选取代的芳族或杂芳族的 5-或 6-元环。

在本文中在各种情况下，结构式中的虚线表示取代基与所附属的分子残基之间的键。

式（I a）或（I b）的聚醛缩亚胺 ALD 可通过在解离出水的情况下，式（IV）的多胺与式（V a）或（V b）的醛之间的缩合反应获得。在此，相对于式（IV）的多胺的氨基以化学计量地或化学计量过量地使用式（V a）或（V b）的醛。



(IV)



(V a)



(V b)

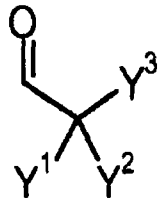
在式（IV）、（Va）或（Vb）中，X、n和$Y^1$、$Y^2$、$Y^3$和$Y^4$具有已经提到的定义。

合适的式（IV）的多胺为具有脂族伯氨基的多胺，例如如下这些：脂族多胺，如乙二胺、1,2-和1,3-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-和1,4-丁二胺、1,3-和1,5-戊二胺、1,6-六亚甲基二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺及其混合物、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、4-氨基甲基-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）、1,3-二氨基戊烷（DAMP）、2,5-二甲基-1,6-六亚甲基二胺，脂环族多胺如1,3-和1,4-二氨基环己烷、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-乙基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3,5-二甲基环己基)-甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷（=异佛尔酮二胺或IPDA）、2-和4-甲基-1,3-二氨基环己烷及其混合物，1,3-和1,4-双-（氨基甲基）环己烷、1-环己基氨基-3-氨基丙烷、2,5(2,6)-双-（氨基甲基）-双环[2.2.1]庚烷（NBDA，由 Mitsui Chemicals 制造）、3(4),8(9)-双-（氨基甲基）-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷（TMCDA）、3,9-双-（3-氨基丙基）-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-和 1,4-亚二甲苯基二胺，含醚基团的脂族多胺如双-(2-氨基乙基)醚、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺及其更高级的低聚物，具有两个或三个氨基的聚氧化亚烷基-多胺如可以名称Jeffamine®(来自Huntsman Chemicals)获得、以名称Polyetheramin（来自 BASF）获得或以名称PC Amine®（从Nitroil）获得，以及前述多胺的混合物。

作为式（IV）的多胺优选的是选自如下的多胺：1,6-六亚甲基二胺、MPMD、DAMP、IPDA、4-氨基甲基-1,8-辛二胺、1,3-亚二甲苯基二胺、1,3-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)-双-（氨基甲基）-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷和具有两个或三个氨基的聚氧化亚烷基-多胺，尤其是可以名称 Jeffamine®由 Huntsman 获得的型号 EDR-148、D-230、D-400、D-2000、T-403 和 T-5000 和与此相似的来自 BASF 或 Nitroil 的化合物，及它们彼此之间的混合物。

为了制备式（Ⅰa）或（Ⅰb）的聚醛缩亚胺 ALD 使用式（Ⅴa）和（Ⅴb）的醛。该醛具有这样的特性：其基团 $Y^1$、$Y^2$、$Y^3$和 $Y^4$不具有能够在无水条件下与异氰酸酯基反应的基团部分；尤其是 $Y^1$、$Y^2$、$Y^3$和 $Y^4$不具有羟基，不具有伯氨基或仲氨基，不具有脲基和其它具有活泼氢的基团。

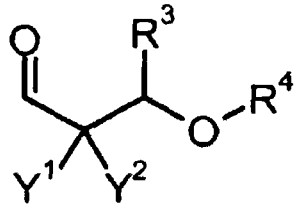
为了制备聚醛缩亚胺 ALD，首先式（Ⅴa）的醛是合适的，其中 $Y^1$、$Y^2$和 $Y^3$具有已经提到的定义。




(Va)

式（Ⅴa）的醛为叔脂族或叔脂环族的醛，例如新戊醛（＝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；以及由 2-羟基-2-甲基丙醛和醇类如丙醇、异丙醇、丁醇和 2-乙基己醇形成的醚；由 2-甲酰基-2-甲基丙酸或 3-甲酰基-3-甲基丁酸和醇类如丙醇、异丙醇、丁醇和 2-乙基己醇制得的酯；由 2-羟基-2-甲基丙醛和羧酸如丁酸、异丁酸和 2-乙基己酸制得的酯；以及如下作为特别合适的而描述的 2,2-二取代的 3-羟基丙醛、-丁醛或类似的更高级的醛，尤其是 2,2-二甲基-3-羟基丙醛的醚和酯。

特别合适的式（V a）的醛在第一个实施方式中为式（VI）的醛，也就是具有式（II）的基团 $Y^3$ 的式（V a）的醛



(VI)

其中

$R^3$ 是氢原子或烷基或芳烷基基团，

$R^4$ 是具有 1 到 30 个 C 原子的烃基，其任选含有杂原子，以及

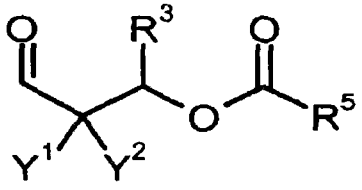
$Y^1$ 及 $Y^2$ 具有已经提到的定义。

在式(VI)中 $Y^1$ 及 $Y^2$ 分别优选为甲基，且 $R^3$ 优选为氢原子。

式(VI)的醛表示脂族、芳脂族或脂环族的 2,2-二取代的 3-羟基醛与式 $HO-R^4$ 的醇，例如脂肪醇的醚。合适的 2,2-二取代的 3-羟基醛在其自身方面可由伯或仲的脂族醛，尤其是甲醛与仲的脂族醛、仲的芳脂族醛或仲的脂环族醛，例如 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羟醛缩合反应，尤其是交叉的羟醛缩合反应获得。

作为这样的式(VI)的醛的实例应提及的是 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。

在第二个具体实施方案中，特别适合的式(V a)的醛为式（VII）的醛，也就是具有式(III)的基团 $Y^3$ 的式(V a)的醛。



(VII)

在式(VII)中

$R^3$ 是氢原子或烷基或芳烷基基团，

$R^5$ 或者为氢原子，

或者为具有 1 至 30 个 C 原子的线性或支化烷基基团，其任选具有环状部分以及任选具有至少一个杂原子，

或者为具有 5 至 30 个 C 原子的一重或多重不饱和的线性或支化烃基，

或者为任选取代的芳族或杂芳族的 5-或 6-元环；

且 $Y^1$ 及 $Y^2$ 具有已经提到的定义。

在式(VII)中，$Y^1$ 及 $Y^2$ 分别优选为甲基，且 $R^3$ 优选为氢原子。

式(VII)的化合物表示所述的 2,2-二取代的 3-羟基醛，例如 2,2-二甲基-3-羟基丙醛、2-羟基甲基-2-甲基-丁醛、2-羟基甲基-2-乙基-丁醛、2-羟基甲基-2-甲基-戊醛、2-羟基甲基-2-乙基-己醛、1-羟基甲基-环戊烷甲醛、1-羟基甲基-环己烷甲醛、1-羟基甲基-环己-3-烯-甲醛、2-羟基甲基-2-甲基-3-苯基-丙醛、3-羟基-2-甲基-2-苯基-丙醛及 3-羟基-2,2-二苯基-丙醛，与适当的羧酸的酯。

合适的羧酸的实例一方面是脂族羧酸，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、芥子酸、亚油酸、亚麻酸、桐油酸、花生四烯酸，来自天然油类及脂肪的工业皂化的脂肪酸，所述天然油类及脂肪例如菜籽油、向日葵油、亚麻籽油、橄榄油、椰子油、油棕核油及油棕油，以及包含这样的酸的脂肪酸的工业混合物。另一方面，作为羧酸合适的是芳族羧酸，例如有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(VII)的醛为 2,2-二甲基-3-月桂酰基氧基丙醛、2,2-二甲基-3-肉豆蔻酰基氧基丙醛、2,2-二甲基-3-棕榈酰基氧基丙醛、2,2-二甲基-3-硬脂酰基氧基丙醛及 2,2-二甲基-3-苯甲酰基氧基丙醛，以及其他 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，$R^5$ 选自苯基及 $C_{11}$-、$C_{13}$-、$C_{15}$- 及 $C_{17}$- 烷基。

作为式（VII）的醛特别优选的是 2,2-二甲基-3-月桂酰基氧基丙

醛。

在式(VII)的醛的优选制备方法中，使 2,2-二取代的 3-羟基醛，例如 2,2-二甲基-3-羟基丙醛（其例如可以由甲醛(或仲甲醛)及异丁醛任选地在原位制得）与羧酸反应生成相应的酯。该酯化可在不使用溶剂的情况下按照已知方法进行，所述已知方法例如描述于 Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 卷 VIII, 第 516-528 页中。

在特别优选的具体实施方案中，所述式(V a)的醛是无气味的。“无气味的”物质是指如此气味微弱以致大多数人类个体不能嗅闻到，亦即不能用鼻觉察到的物质。

一方面，式(V a)的无气味的醛尤其是式(VI)的醛，其中基团 $R^4$ 为具有 12 至 30 个 C 原子且任选包含杂原子的烃基。

另一方面，式(V a)的无气味的醛尤其是式(VII)的醛，其中基团 $R^5$ 或为具有 11 至 30 个 C 原子且任选具有环状部分和任选具有至少一个杂原子、尤其是具有至少一个醚-氧的线性或支化的烷基，或为具有 11 至 30 个 C 原子的一重或多重不饱和的线性或支化的烃链。

式(VII)的无气味的醛的实例为由已经提到的 2,2-二取代的 3-羟基醛与羧酸的酯化反应产物，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、芥子酸、亚油酸、亚麻酸、桐油酸、花生四烯酸，来自天然油类及脂肪的工业皂化的脂肪酸，所述天然油类及脂肪例如菜籽油、向日葵油、亚麻籽油、橄榄油、椰子油、油棕核油及油棕油，以及包含这些酸的脂肪酸的工业混合物。优选的式(VII)的醛为 2,2-二甲基-3-月桂酰基氧基丙醛、2,2-二甲基-3-肉豆蔻酰基氧基-丙醛、2,2-二甲基-3-棕榈酰基氧基丙醛及 2,2-二甲基-3-硬脂酰基氧基丙醛。特别优选的是 2,2-二甲基-3-月桂酰基氧基丙醛。

其次，为了制备聚醛缩亚胺 ALD，式(V b)的醛是适合的



(V b)

其中

$Y^4$ 或者为取代或未取代的芳基或杂芳基基团，其具有 5 至 8、优选 6 个原子的环大小，

或者为 ，其中 $R^6$ 为氢原子或为烷氧基基团，

或者为具有至少 6 个 C 原子的取代或未取代的烯基或芳基烯基基团。

合适的式(V b)的醛为芳族醛，例如苯甲醛、2-及 3-及 4-甲苯甲醛、4-乙基-及 4-丙基-及 4-异丙基-及 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、异构的二-及三烷氧基苯甲醛、2-、3-及 4-硝基苯甲醛、2-及 3-及 4-甲酰基吡啶、2-糠醛、2-噻吩甲醛、1-及 2-萘甲醛、3-及 4-苯氧基苯甲醛；喹啉-2-甲醛及其 3-、4-、5-、6-、7-及 8-位异构体、以及蒽-9-甲醛。

此外，合适的式(V b)的醛为乙二醛、乙醛酸酯，例如乙醛酸甲酯，以及肉桂醛和取代的肉桂醛。

具有脂族醛缩亚胺基团的式(I a)的聚醛缩亚胺 ALD 以及具有芳族醛缩亚胺基团的式(I b)的聚醛缩亚胺 ALD 具有这样的特性，即它们的醛缩亚胺基团不能进行互变异构而生成烯胺基团，因为它们在所述醛缩亚胺基团的 C 原子的 α 位上不含有氢作为取代基。由于该特性，它们与含有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P 一起形成具有特别能够储存的、即很大程度上粘度稳定的混合物，即使是存在高活性的芳族异氰酸酯基如 TDI 及 MDI 的那些。

由前述特别优选的实施方式的无气味的醛出发制得的聚醛缩亚胺 ALD 是无气味的。这样的无气味的 ALD 是特别优选的。

作为聚醛缩亚胺 ALD 优选是具有式（I a）的那些。

聚醛缩亚胺 ALD 在适合的条件下，尤其是在排除水分的条件下是

储存稳定的。在水分进入时，其醛缩亚胺基团可经由中间体形式上水解生成氨基基团，其中释放出相应的、用于制备醛缩亚胺的式（Ⅴa）或（Ⅴb）的醛。因为该水解反应是可逆的且化学平衡明显处于醛缩亚胺侧，由此可以推断：在不存在对于胺有反应性的基团的情况下仅有一部分醛缩亚胺基团部分水解或完全水解。

在异氰酸酯基存在下，水解性醛缩亚胺基团与异氰酸酯基反应生成脲基。在此，该异氰酸酯基与水解性醛缩亚胺基团的反应必须非必要地通过游离的氨基基团进行。当然，与水解反应的中间体的反应也是可以的。例如可想到的是，水解性醛缩亚胺基团以半缩醛胺（Halbaminal）的形式直接与异氰酸酯基反应。

聚醛缩亚胺 ALD 在湿反应性热熔胶组合物中优选以轻微化学计量过量、化学计量或化学计量不足量存在，基于所有游离的异氰酸酯基计。醛缩亚胺基团和异氰酸酯基之间的比例有利地为 0.1 至 1.1，尤其是 0.15 至 1.0，特别优选 0.2 至 0.9 当量醛缩亚胺基/当量异氰酸酯基。

作为聚醛缩亚胺 ALD 还可使用不同的聚醛缩亚胺 ALD 的混合物。尤其是可使用不同的多胺 ALD 的混合物，其由式（Ⅳ）的不同的多胺的混合物和/或式（Ⅴa）或（Ⅴb）的不同的醛的混合物出发制得。尤其有利的可以是，作为聚醛缩亚胺 ALD 使用聚醛缩亚胺 ALD 的混合物，其由式（Ⅳ）的二胺和三胺组成的混合物出发制得。

所述湿反应性热熔胶组合物除了在室温下为固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P 和式（Ⅰa）或（Ⅰb）的聚醛缩亚胺 ALD 外，还含有至少一种有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K。

在第一个实施方式中，酸 K 为有机单羧酸或二羧酸或能够水解生成该有机单羧酸或二羧酸的化合物，例如选自

- 饱和脂族单羧酸如甲酸、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、花生酸和山萮酸;

- 饱和的脂族二羧酸如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸;
- 一重或多重不饱和的脂族单-或二羧酸，如、棕榈油酸、油酸、芥子酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、桐油酸、蓖麻油酸、马来酸、富马酸和山梨酸;
- 脂环族单-或二羧酸，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;
- 卤化的脂族单-或二羧酸，如三氯乙酸和 2-氯丙酸;
- 芳族单-或二羧酸，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苯基酸、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，如邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐;
- 所提到的有机羧酸的甲硅烷基酯，例如四乙酸硅、三甲基甲硅烷基乙酸酯、三乙酰氧基乙基乙酸酯、月桂酸三甲基甲硅烷基酯和苯甲酸三甲基甲硅烷基酯。

在第二个实施方式中，酸 K 为有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成所述有机单磺酸或二磺酸的化合物，例如选自

- 脂族或芳族单磺酸和二磺酸，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、对甲苯磺酸、对二甲苯磺酸、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;
- 所提到的单磺酸或二磺酸的烷基酯或甲硅烷基酯，例如对甲苯磺酸甲酯、乙二醇-双-对甲苯磺酸酯、三甲基甲硅烷基-甲磺酸酯和苯磺酸三甲基甲硅烷基酯;
- 磺酸内酯和酸酐，例如 1,4-丁磺酸内酯和 2-磺基苯甲酸酐。

酸 K 还可以是两种或更多种所提到的酸或能够水解生成所述酸的的化合物。

作为酸 K 优选的是芳族单羧酸，尤其是苯甲酸、水杨酸和 2-硝基苯甲酸。

通常酸 K 以 0.001 至 5 重量%，优选 0.005 至 2 重量%的量存在，基于整个湿反应性热熔胶组合物计。

酸 K 具有对聚醛缩亚胺 ALD 水解的催化作用，这促进了所述湿反应性热熔胶组合物的化学交联过程。

前述湿反应性热熔胶组合物任选地含有其它成分，如根据现有技术通常所使用的那些。在此本领域技术人员清楚的是，根据各自的组成，在其种类和用量方面如此选择这些其它成分，使得尽管存在这些成分，所述组合物仍是储存稳定的。

任选地，前述的湿反应性热熔胶组合物含有非反应性的热塑性聚合物，例如不饱和单体，尤其是选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、醋酸乙烯酯或其更高级的酯和（甲基）丙烯酸酯的不饱和单体的均聚物或共聚物。特别适合的是乙烯醋酸乙烯酯－共聚物（EVA）、无规立构的聚α-烯烃（APAO）、聚丙烯（PP）和聚乙烯（PE）。

任选地，所述的湿反应性热熔胶组合物含有用于异氰酸酯基反应的催化剂，如金属化合物或叔胺。

适合的金属化合物为例如锡化合物，如二乙酸二丁锡、二月桂酸二丁锡、二硬脂酸二丁锡、二乙酰丙酮酸二丁锡、二月桂酸二辛基锡、二氯化二丁基锡、氧化二丁基锡、羧酸锡(II)；锡氧烷如月桂基锡氧烷；铋化合物如辛酸铋(III)、新癸酸铋(III)或 8-羟基喹啉铋(III)；

合适的叔胺为例如 2,2′-二吗啉基二乙基醚和其他吗啉醚衍生物、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷及 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。

同样，所述湿反应性热熔胶组合物可含有所提到的催化剂的混合物。特别适合的是金属化合物与叔胺的混合物。

任选地，前述的湿反应性热熔胶组合物含有反应性稀释剂或交联剂，例如二异氰酸酯如 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-2,4′-和-4,4′-

二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和1,4-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯的低聚物或聚合物，尤其是所提到的二异氰酸酯的异氰脲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺(Uretonimine)、缩二脲、脲基甲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮，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他二酰肼、以及其它聚醛缩亚胺，尤其是由式（IV）的多胺与二醛的反应获得的那些。

此外前述的湿反应性热熔胶组合物可含有其它添加剂，如尤其是填料、增塑剂、粘附促进剂、尤其是含有硅烷基的化合物、UV-吸收剂、UV-稳定剂或热稳定剂、抗氧剂、阻燃剂、荧光增白剂、颜料、染料和干燥剂，以及其它通常在含异氰酸酯的组合物中所使用的物质。

在优选的实施方式中，前述的湿反应性热熔胶组合物不含炭黑。

在另一优选的实施方式中，前述的湿反应性热熔胶组合物完全不含填料。

在特别优选的实施方式中，前述的湿反应性热熔胶组合物是透明的。尤其是，其不仅在用水分化学交联前而且在用水分化学交联后均是透明的。这种组合物特别适于基材的粘合，其中待粘合基材的至少之一是透明的或透光的。

前述的湿反应性热熔胶组合物在隔绝水分的情况下制备并保存。在合适的、环境密闭的包装或配置（Anordnung）中，例如在桶、袋或料盒（Kartusche）中，其具有出色的储存稳定性。在本文中有关组合物采用术语“储存稳定的”和“储存稳定性”意指以下事实：所述组合物的粘度在施用温度下且在合适的储存条件下在给定的时间段内不会上升，或最多上升到所述组合物仍然能够以预定方式使用的程度。

对于反应性热熔胶的作用方式重要的是，该粘合剂是可熔融的，也就是说，该粘合剂在施用温度下具有足够低的粘度，以便能够施用，且在用空气湿气的交联反应结束之前该粘合剂就已经在冷却时尽可能快地构建起足够的粘合强度（初始强度）。已经显示，所述组合物在对于热熔胶范围为80℃至200℃、典型地120℃至160℃的施用温度下，具有可良好操作的粘度，且该组合物在冷却时足够快地构建起良好的

粘合强度。可良好操作的粘度是指 1 - 50Pas 的粘度。

在施用时前述的湿反应性热熔胶组合物与水分，尤其是以空气湿气形式的水分接触。在由于冷却时的凝固而引起的物理固化的同时，还主要以如下方式进行用水分的化学交联：使存在的醛缩亚胺基团通过水分而水解并以已经描述的方式快速地与存在的异氰酸酯基反应。过量的异氰酸酯基同样用水分以已知的方式进行交联。

术语“交联”、“化学交联”、“交联反应”在全文中是指通过异氰酸酯基的化学反应引发的形成高分子量聚氨酯塑料的过程，即便在此没有产生共价键合的网络。如果在湿反应性热熔胶组合物中的交联反应在整个物料中进行，则也称作“完全固化”。

对于交联必要的水分可以来自空气（空气湿气），或者还可使所述组合物与含水的组分接触，例如通过涂抹或通过喷洒，或可以在施用时向该组合物添加含水的组分，例如以含水的糊状物形式，其例如通过静态混合器而被混入。

前述的湿反应性热熔胶组合物在用水分交联时显示大大减小的形成气泡的趋势，因为在交联反应时由于醛缩亚胺基团的存在——视化学计量而定——形成更少量的二氧化碳或根本不形成二氧化碳。

此外，前述湿反应性热熔胶组合物显示相对快速的化学交联，即使该组合物是无定形的和/或以厚层施用的。

在优选的实施方式中，前述的湿反应性热熔胶组合物是透明的。这种组合物含有至少一种透明的聚氨酯聚合物 P，其典型地可通过至少一种无定形多元醇，尤其是至少一种无定形聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇与多异氰酸酯的反应以已经描述的方式获得。透明的湿反应性热熔胶组合物对于粘合其中粘合位置可见的透明的基材是特别适合的。

无定形的，或者透明的 PUR-RHM（其仅通过异氰酸酯与水的反应进行交联）显示非常强的形成气泡的趋势和非常慢的交联，尤其是在以厚层应用的情况下。这也许是因为，在用水分进行化学交联的情况下，从表面产生的无定形粘合剂外皮是特别不透气的，且不仅在交联

时从内部产生的二氧化碳，而且对于交联必要的来自外部的水分，几乎都无法通过。

前述的湿反应性热熔胶组合物，尤其是该透明的组合物，在气泡形成和化学交联速率方面是特别有利的。由于至少一种式（Ⅰa）或（Ⅰb）的聚醛缩亚胺 ALD 的存在，在用水分交联时一方面形成较少的 $CO_2$ 或根本不形成 $CO_2$，这减少了气泡形成；另一方面交联的速率明显提高，也许是由于醛缩亚胺的快速反应和更好的水分穿过粘合剂外皮的迁移。因此，这种透明湿反应性热熔胶组合物能够以厚层施用，例如以超过 500 微米，尤其是超过 800 微米直至数毫米的层厚施用，而不会在交联时出现强烈的气泡形成，并且交联不会过度缓慢。

在应用中，将前述的湿反应性热熔胶组合物用于粘合基材 S1 和基材 S2。

这种用于粘合基材 S1 和基材 S2 的方法包括以下步骤

i) 加热前述的湿反应性热熔胶组合物到 80℃－200℃，尤其是 120℃－160℃的温度；

ii) 将经加热的组合物施用到基材 S1 上；

iii) 使经施用的组合物与基材 S2 接触；

其中基材 S2 由与所述基材 S1 相同或不同的材料构成。

紧接着在步骤 iii)后典型地是用水分化学交联所述组合物的步骤 iv)。本领域技术人员明白，视所使用的体系、温度和组合物的反应性而定，交联反应可以已经在施用期间即开始。但是，交联过程的主要部分在施用后，并因此基本在聚氨酯 P 或者粘合剂的固态聚集体状态下发生。

需要时，可以在施用上述组合物前预处理基材 S1 和/或 S2。这种预处理尤其包括物理和/或化学的清洁和活化方法，例如打磨、喷砂、刷洗、电晕处理、等离子处理、灼烧、蚀刻等等，或用清洁剂或溶剂处理，或施用粘附促进剂、粘附促进剂溶液或底漆。

基材 S1 和 S2 可以为许多材料。尤其适合的是塑料，有机材料如皮革、布料（Stoffe）、纸张、木材、与树脂结合的木质材料、树脂

－织物－复合材料、玻璃、瓷器、陶器以及金属和金属－合金，尤其是经涂漆的或粉末涂覆的金属和金属－合金。

作为塑料适合的尤其是聚氯乙烯（PVC），丙烯腈－丁二烯－苯乙烯－共聚物（ABS），SMC(片状模塑料)，聚碳酸酯（PC），聚酰胺（PA），聚酯，聚甲醛（POM），聚烯烃（PO），尤其是聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、乙烯/丙烯共聚物（EPM）和乙烯/丙烯－二烯－三元共聚物（EPDM），优选用等离子、电晕或火焰表面处理过的 PP 或 PE。

作为用于基材 S1 和/或 S2 的优选材料是透明材料，尤其是透明塑料膜。另外优选的透明材料是玻璃，尤其是以板材的形状。

在粘合中所述粘合剂的厚度(粘合厚度)典型地为 10 微米或更大。尤其是所述粘合厚度为 10 微米－2 毫米，特别是 80 微米－500 微米。

前述的湿反应性热熔胶组合物尤其用于工业制造过程。

所述组合物尤其适用于粘合，其中粘合位置是可见的。由此所述组合物一方面特别适用于粘合玻璃，尤其是在车辆和窗结构中。另一方面所述组合物尤其适用于粘合透视包装。

由该粘合方法得到制品。这类制品尤其为运输工具－、家具－、纺织－或包装行业的制品。作为运输工具行业特别优选汽车行业。

这类制品的实例是汽车内结构的部件，如天窗、遮阳板、仪表板、车门侧面部件、衣帽架等；来自淋浴和盆浴区域的木材纤维材料；家具装饰膜，含有织物如棉花的膜片，服装领域内的聚酯膜或者用于汽车结构的含有泡沫体的织物。

其它这类制品尤其是来自包装行业的制品。这类制品尤其为透视包装。

前述的湿反应性热熔胶组合物相对于现有技术具有一系列优点，该组合物包括

a)至少一种在室温下固态的、具有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物 P，

b)至少一种式（I a）或（I b）的聚醛缩亚胺 ALD，和

c)至少一种有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成这些酸的化合物形式的酸 K。

例如所述组合物是突出地热稳定的，亦即，粘度在给定的施用温度下经过一段时间不上升或仅微小地上升。此外，所述组合物具有大大降低的形成气泡的趋势，且与仅通过异氰酸酯基与水反应而交联的体系相比显示明显更高的交联速率。除了这些优点外，所述湿反应性热熔胶组合物显示与根据现有技术的体系类似的良好性能，即在良好的可拉伸性的情况下的快速的粘合强度、良好的耐热性和高的最终强度，其中机械方面的最终性能使其在非常宽的范围内适应于对于粘合剂应用提出的需求。

在特别优选的实施方式中所述组合物是无气味的。

在另一个特别优选的实施方式中所述组合物是无定形的，尤其是透明的。

在另一个方面，本发明涉及以如下方式减少气泡形成和加速无定形、尤其是透明的湿反应性热熔胶组合物的化学交联的方法：给出至少一种如上文已述的无定形聚氨酯聚合物 P，至少一种如上文已述的式（I a）或（I b）的聚醛缩亚胺 ALD，和至少一种如上文已述的有机单羧酸或二羧酸或有机单磺酸或二磺酸或能够水解生成所述酸的化合物形式的酸 K。

具体实施方式

实施例

测试方法的描述

在所制备的化合物中的醛缩亚胺基团和游离氨基的总含量（“胺含量”）通过滴定分析法（使用 0.1N 在冰醋酸中的 $HClO_4$，以结晶紫指示）测定并始终以 mmol $NH_2$/g 给出（尽管不仅仅为伯氨基）。

所述粘度在给定的温度下用布氏粘度计以 27 号轴和 5 转/分钟进行测量。

完全固化时间如下测定：将各种热熔胶在 150℃下施用到硅油纸（Silikonpapier）上，以便产生具有 500 微米厚度的 60×500mm 的粘合剂条带。将该测试体在 23℃和 55％的相对空气湿度下储存。在规则

的时间间隔下将该条带的一段切下并放置到具有 150℃温度的加热板上。一旦不再能观察到该粘合剂的熔化，则该粘合剂被视为已完全固化。该完全固化时间是化学交联速率的度量。

抗拉强度和断裂伸长率按照 DIN 53504 测定，在具有 2 mm 厚度和 75 mm 长度的哑铃状试样上（梁长 30 mm，梁宽 4 mm）。为了制备哑铃状试样准备 2 mm 厚度的粘合剂膜（粘合剂的施用温度为 150℃），从该粘合剂膜上将哑铃状试样冲裁出来，并随后在 2 周时间内在 23℃和 50％的相对空气湿度下储存。

在用于测量拉伸强度和断裂伸长的哑铃试样上测试残留拉伸伸长率。在卸载 1 分钟后将拉断的哑铃状试样再次接合到一起，测量其长度并从中减去 75 mm 的初始长度。该拉伸伸长率是粘合剂的回复能力的度量：残留拉伸伸长率越小，则回复能力越强。

气泡形成在具有 25 mm 直径和 2 mm 厚度的圆柱形试样上目测，该试样在 150℃的粘合剂温度下制备并随后在 23℃和 50％的相对空气湿度下储存 2 周。

a) 聚醛缩亚胺 *ALD* 的制备

聚醛缩亚胺 *ALD-1*

在氮气氛下将 625 g (2.20 mol) 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛预置在圆底烧瓶中。在强烈搅拌下，由滴液漏斗缓慢添加 250 g (2.10 mol $NH_2$) Jeffamine® D-230 (Huntsman; α，ω-聚氧化亚丙基二胺，胺-当量重量 119 g/Eq)。然后在 80℃下将挥发性成分在减压下完全蒸馏除去。获得 837 g 淡黄色的、在室温下为液态的反应产物，其具有测定为 2.5 mmol $NH_2$/g 的胺含量的醛缩亚胺含量。

聚醛缩亚胺 *ALD-2*

在氮气氛下将 298.7 g (1.05 mol) 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛预置在圆底烧瓶中。在强烈搅拌下，由经加热的滴液漏斗缓慢添加 58.1 g (0.50 mol) 的 1，6-六亚甲基二胺。然后在 80℃下将挥发性

成分在减压下完全蒸馏除去。获得 338.2 g 淡黄色的、在室温下为液态的反应产物，其具有测定为 2.94 mmol $NH_2$/g 胺含量的醛缩亚胺含量。

聚醛缩亚胺 *ALD-3*

在氮气氛下将 625 g (2.20 mol) 2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛预置在圆底烧瓶中。在强烈搅拌下，由滴液漏斗缓慢添加 334.2 g(2.10 mol $NH_2$) Jeffamine® T-403 (Huntsman; 聚氧化亚丙基三胺，胺-当量重量 159 g/Eq)。然后在 80℃下将挥发性成分在减压下完全蒸馏除去。获得 921 g 淡黄色的、在室温下为液态的反应产物，其具有测定为 2.28 mmol $NH_2$/g 胺含量的醛缩亚胺含量。

b) 聚氨酯聚合物 *P* 的制备

使 1000g 多元醇 Dynacoll® 7250(聚酯二醇，OH－值 21 mg KOH/g，在室温下为液态; Degussa)、1000 g 多元醇 Dynacoll® 7150 (聚酯二醇，OH－值 42 mg KOH/g，在室温下为固态、无定形的，软化点 95℃; Degussa)和 281 g 4,4′-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI; Desmodur® 44 MC L，Bayer)按照已知的方法在 140℃下反应生成 NCO 封端的聚氨酯聚合物。该反应产物具有 2.0 重量%的滴定分析法测定的游离异氰酸酯基含量且在室温下是固态的。将该聚合物在隔绝水分的情况下保存。

c) 热熔胶的制备

实施例 1

将 95 重量份 (GT) 的所述的聚氨酯聚合物 *P*、5 GT 的聚醛缩亚胺 *ALD-1* 和 0.05 GT 的苯甲酸在 140℃的温度下均匀混合，并在隔绝水分的情况下保存。

实施例 2

将 95 重量份（GT）的所述的聚氨酯聚合物 *P*、5 GT 的聚醛缩亚胺 *ALD-2* 和 0.05 GT 的苯甲酸在 140℃的温度下均匀混合，并在隔绝水分的情况下保存。

实施例 3

将 95 重量份（GT）的所述的聚氨酯聚合物 *P*、5 GT 的聚醛缩亚胺 *ALD-3* 和 0.05 GT 的苯甲酸在 140℃的温度下均匀混合，并在隔绝水分的情况下保存。

实施例 4（对比）

作为实施例 4 使用所述的聚氨酯聚合物 *P*，也就是没有添加聚醛缩亚胺 *ALD* 和酸。

表 1：实施例 1 至 3 和对比实施例 4 的性能。

| 实施例 | 1 | 2 | 3 | 4（对比） |
|---|---|---|---|---|
| 在 130 ℃ 下的粘度 [Pa · s] | 15 | 16 | 21 | 14.5 |
| 完全固化时间 | 18 h | 22 h | 24 h | 48 h |
| 抗拉强度[MPa] | 34 | 30 | 31 | n. b.[a] |
| 断裂伸长率[%] | 450 | 475 | 415 | n. b.[a] |
| 残留拉伸伸长率 | 5.5 mm | 3.5 mm | 8.5 mm | 10 mm |
| 气泡形成 | 少 | 少 | 少 | 非常多的泡沫 |

[a]n. b. = 不可测定，因为在薄膜中有太多气泡。

表1的结果显示，与对比实施例4的热熔胶相比，本发明的实施例1、2和3的热熔胶具有明显更短的完全固化时间，也就是更高的交联速率，和大大减少的气泡形成。此外，本发明实施例1、2和3的热热溶胶具有更低的残留拉伸伸长率，并由此比对比实施例4的热熔胶具有更好的回复能力。