



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101314267 B

(45) 授权公告日 2011.03.23

(21) 申请号 200810108435.2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008.05.30

JP 2006-282922 A, 2006.10.19, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 高鹏

07109388.4 2007.06.01 EP

(73) 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 M·平德 B·奥尔森

(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 宁家成

(51) Int. Cl.

B32B 7/12(2006.01)

B32B 37/02(2006.01)

B32B 37/12(2006.01)

B32B 37/06(2006.01)

B32B 3/12(2006.01)

B32B 15/20(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

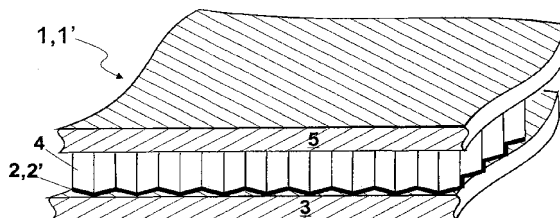
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

(54) 发明名称

蜂窝夹心板以及双组分聚氨酯粘合剂在其制造中的应用

(57) 摘要

本发明涉及蜂窝夹心板的制造。特别是一种双组分聚氨酯粘合剂,该粘合剂具有在其结构中具有双酚 A 或双酚 F 片段的多元醇 P1、聚酯或聚酯多元醇 P2、热活化的聚氨酯催化剂 CA 和多异氰酸酯 PI。所述粘合剂特别好地适合于蜂窝夹心板的制造,尤其是显示出短的固化时间和长的开放时间以及好的润湿和粘结性能。



1. 双组分聚氨酯粘合剂组合物在蜂窝夹心板制造中的用途,其特征在于,所述双组分聚氨酯粘合剂组合物由两种组分 C1 和 C2 组成,其中

所述组分 C1 包含:

至少一种在其化学式中具有双酚 A 或双酚 F 片段的多元醇 P1,组分 C1 中的所有多元醇 P1 的总含量为 5-20wt% ;

至少一种聚酯多元醇或聚醚多元醇 P2,组分 C1 中所有聚酯多元醇和 / 或聚醚多元醇 P2 的总含量为 20-70wt% ;

至少一种热活化的聚氨酯催化剂 CA,所有热活化的聚氨酯催化剂 CA 的总含量为 0.01-2wt% ;

和所述组分 C2 包含至少一种多异氰酸酯 PI,所述多异氰酸酯的量使得组分 C2 中的异氰酸酯基团与组分 C1 中的与异氰酸酯基团反应的基团之比在 0.8-1.2 的范围内。

2. 权利要求 1 的用途,其特征在于,所述在其化学式中具有双酚 A 或双酚 F 片段的多元醇 P1 具有在 200 和 600g/mol 之间的分子量 Mw。

3. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,所述热活化的聚氨酯催化剂 CA 基于叔胺。

4. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,所述多异氰酸酯 PI 是二异氰酸酯。

5. 权利要求 4 的用途,其特征在于,所述多异氰酸酯 PI 是芳香族二异氰酸酯。

6. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,组分 C1 和 / 或组分 C2 还包含触变剂。

7. 权利要求 6 的用途,其特征在于,所述触变剂是热解法二氧化硅。

8. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,在将所述两种组分 C1 和 C2 混合后立刻在布鲁克菲尔德 DV II 上采用 5 号转子和 10 转 / 分钟的转子速度在 23℃ 的温度下测量的布鲁克菲尔德粘度在 3000-15000mPa · s 的范围内。

9. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,所述粘合剂在 23℃ 的温度和 50% 的相对湿度下具有 10-60 分钟的开放时间。

10. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于,所述双组分聚氨酯粘合剂组合物以这样的量包含所述多异氰酸酯 PI,使得组分 C2 中的异氰酸酯基团与组分 C1 中的与异氰酸酯基团反应的基团之比在 0.9-1.1 的范围内。

11. 制造蜂窝夹心板 (1) 的方法,该方法包括以下步骤:

i) 将在权利要求 1-10 中任一项的用途中所公开的双组分聚氨酯粘合剂 (2) 组合物的组分 C1 和组分 C2 混合,

ii) 将所述混合的粘合剂 (2) 涂布在面板基底 S1(3) 上,

iii) 使蜂窝体芯 (4) 与所述混合的粘合剂 (2) 接触,

iv) 将所述混合的聚氨酯涂布在面板基底 S2(5) 上,

v) 使所述面板基底 S2(5) 与所述蜂窝体芯 (4) 接合,

vi) 利用加热的压机 (6) 按压和加热所述接合件 (1')。

12. 权利要求 11 的方法,其特征在于,所述接合件的加热在 50-100℃ 的温度下进行。

13. 权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于,在 65-70℃ 的温度下 5 分钟的按压和加热步骤 vi) 后,所述粘合剂具有 70-90 的肖氏 D 硬度。

14. 权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于,所述面板基底 S1(3) 和 / 或 S2(5) 由金属制成。

15. 权利要求 14 的方法,其特征在于,所述面板基底 S1(3) 和 / 或 S2(5) 由铝或铝合金制成。

16. 权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于,所述蜂窝体芯 (4) 由金属制成。

17. 权利要求 16 的方法,其特征在于,所述蜂窝体芯 (4) 由铝或铝合金制成。

18. 蜂窝夹心板 (1),其包含:

面板基底 S1(3),

蜂窝体芯 (4),

面板基底 S2(5),

和固化的聚氨酯粘合剂 (2'),其将所述面板基底 S1(3) 粘结到所述蜂窝体芯 (4) 的一侧并将所述面板基底 S2(5) 粘结到所述蜂窝体芯 (4) 的另一侧,其特征在于,通过将权利要求 1-10 中任一项的用途中所公开的双组分聚氨酯粘合剂 (2) 组合物的两种组分 C1 和 C2 混合,随后加热所述粘合剂至 50-100℃ 的温度来获得所述固化的聚氨酯粘合剂。

19. 权利要求 18 的蜂窝夹心板 (1),其特征在于,所述面板基底 S1(3) 和 / 或 S2(5) 由金属制成。

20. 权利要求 19 的蜂窝夹心板 (1),其特征在于,所述面板基底 S1(3) 和 / 或 S2(5) 由铝或铝合金制成。

21. 权利要求 18 或 19 的蜂窝夹心板 (1),其特征在于,所述蜂窝体芯 (4) 由金属制成。

22. 权利要求 21 的蜂窝夹心板 (1),其特征在于,所述蜂窝体芯 (4) 由铝或铝合金制成。

23. 一种制品,其特征在于,该制品包含权利要求 18-22 中任一项的蜂窝夹心板 (1)。

24. 权利要求 18-22 中任一项的蜂窝夹心板 (1) 在运输容器的制造中的用途。

25. 权利要求 24 的用途,其中所述运输容器是公路上、轨道上、水中或空中的运输容器。

26. 权利要求 24 的用途,其中所述运输容器是汽车、火车、船或飞机。

27. 权利要求 18-22 中任一项的蜂窝夹心板 (1) 在土木工程的构建中的用途。

蜂窝夹心板以及双组分聚氨酯粘合剂在其制造中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及蜂窝夹心板的制造领域。

[0002] 发明背景

[0003] 蜂窝夹心板已经久为人知。它们特别用在期望轻质结构体的应用中。通常将双组分环氧树脂粘合剂用于蜂窝体的制造。然而,由于它的反应性,环氧树脂粘合剂需要非常高、通常超过 100°C 的温度,或者需要长的、通常超过 30 分钟的按压时间(或者固定时间)来固化,以使夹心板可被运输。如此高的固化温度和/或长的按压或固定时间是非常不利的。

[0004] 双组分聚氨酯粘合剂已经久为人知。它们非常快地固化,且可获得很宽范围的弹性。然而,该快速固化性质,即通常少于 5 分钟的短开放时间(open time)对于大多数应用来说都太短了。此外,使用这类双组分聚氨酯粘合剂引起如下问题:由于它们不利的粘性和润湿性,需要高的材料消耗来制造蜂窝夹心板。

[0005] 发明概述

[0006] 因此,本发明要解决的问题是使用一种粘合剂来制造蜂窝夹心板,该粘合剂具有良好的机械性能以确保可靠的胶接,具有良好的润湿性能和对夹心板的制造来说最佳的开放时间。此外,期望拥有一种将迅速固化和长开放时间组合在一起的粘合剂。最后,固定时间或按压时间应当在降低的固化温度下减少。

[0007] 出乎意料地,这个目标可以通过权利要求 1 所述的双组分聚氨酯粘合剂组合物在蜂窝夹心板制造中的应用来实现。通过所述应用,或者通过权利要求 9 的方法,可以获得具有优异性质的蜂窝夹心板。特别地,由于该粘合剂的良好润湿和蠕变性质,它们重量很轻,因而该粘合剂材料最好原样用于粘结的正确位置。此外,由于良好的润湿性质,蜂窝体的数量特别地降至零。所述粘合剂组合了在升高的温度下的短固化时间和在室温下的长开放时间。所述蜂窝夹心板可用于很多应用领域中,特别用于运输和土木工程中。因此,本发明的其它方面涉及权利要求 15 所述的蜂窝夹心板,权利要求 17 所述的制品和权利要求 18 和 19 所述的蜂窝体的用途。

[0008] 本发明的其它有利的实施方案由从属权利要求体现。

[0009] 发明详述

[0010] 在第一方面,本发明涉及双组分聚氨酯粘合剂组合物在蜂窝夹心板制造中的用途。

[0011] 此处所使用的双组分聚氨酯粘合剂组合物由双组分 C1 和 C2 组成。

[0012] 组分 C1 包含:

[0013] - 至少一种在其化学式中具有双酚 A 或双酚 F 片段的多元醇 P1;

[0014] - 至少一种聚酯多元醇或聚醚多元醇 P2;

[0015] - 至少一种热活化的聚氨酯催化剂 CA。

[0016] 组分 C2 包含至少一种多异氰酸酯 PI。

[0017] 以前缀“多”开头的物质如“多元醇”、“多异氰酸酯”、“多胺”或“多硫醇”在本文中

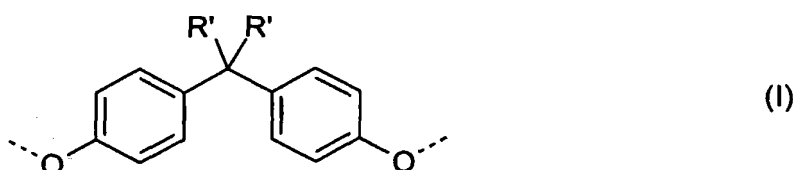
是指所讨论的物质在形式上每分子含有两个或更多个出现在该术语中的那些官能团。

[0018] 一方面,术语“聚合物”在本文中是指一组化学均一但聚合度、摩尔质量和链长不同,且通过聚合反应(加成聚合、加聚、缩聚)制备的大分子。另一方面,术语“聚合物”在本文中也包含来自聚合反应的这样一组大分子的衍生物,即这样的化合物,它们例如通过现有大分子的官能团上的诸如加成反应或取代反应之类的反应获得并且可以是化学均一的或化学非均一的。

[0019] 术语“聚氨酯聚合物”在本文中包含通过所谓的二异氰酸酯加聚过程制备的所有聚合物。这包括实质上或完全不含氨基甲酸酯基团的那些聚合物,例如聚醚-聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚脲、聚脲、聚酯-聚脲、聚异氰脲酸酯、聚碳化二亚胺等。

[0020] 组分 C1 包含多元醇 P1。所述多元醇 P1 在其化学式中具有双酚 A 或双酚 F 片段,即所述多元醇 P1 在其化学分子式中具有式 (I) 的亚结构中的至少之一:

[0021]



[0022] 在式 (I) 中, R' 代表 H 或 CH_3 , 并且虚线表示与分子的其余部分的键接。

[0023] 式 (I) 的双酚 A 或双酚 F 片段尤其可以由酯或醚键结合。

[0024] 多元醇 P1 尤其可以由包括下述步骤的方法制备:

[0025] - 使羧酸或酸酐或内酯与双酚 A 或双酚 F 反应;或者

[0026] - 使双酚 A 或双酚 F 的二缩水甘油醚与醇、羧酸、酸酐、内酯、胺或硫醇反应;或者

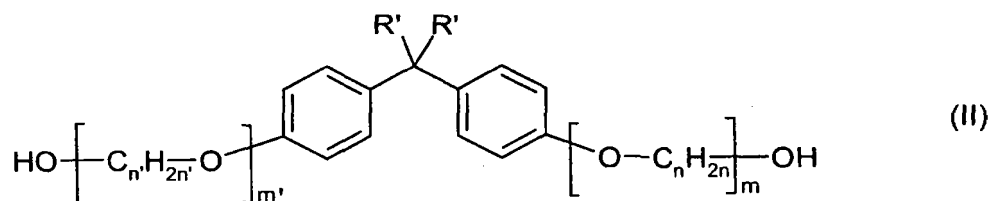
[0027] - 使双酚 A 或双酚 F 与具有大小为 3-6 个原子, 其中至少一个原子是氧原子的环的化合物、尤其是环氧化物或四氢呋喃反应。

[0028] 多元醇 P1 可以是二醇或三醇或四醇。最优选的多元醇 P1 是二醇。

[0029] 优选地, 多元醇 P1 由双酚 A 或双酚 F 和环氧化物制备, 特别是从缩水甘油醚或缩水甘油酯或环氧乙烷和 / 或环氧丙烷和 / 或环氧丁烷制备。

[0030] 最优选的多元醇 P1 是式 (II) 的烷氧基化的双酚 A 或双酚 F:

[0031]



[0032] 在式 (II) 中, n 和 n' 相互独立地代表 2、3 或 4 的值, m 和 m' 相互独立地代表 1-20 的值, 条件是 $m+m'$ 的值为 2-30, 特别是 2-6。

[0033] 例如, 式 (II) 可以代表多烷氧基化的双酚, 其中即使在双酚的同一侧也具有不同的氧化烯基团。如果有不同的氧化烯基团存在, 它们嵌段或无规地排布。例如, 双酚 A 或 F 可以先乙氧基化, 然后如果需要则丙氧基化。

[0034] 优选的烷氧基化的双酚 A 或双酚 F 是丙氧基化的双酚, 特别是丙氧基化的双酚 A。

[0035] 多元醇 P1 的优选的分子量 (M_w) 在 200 和 600g/mol 之间, 特别是在 300 和 500g/

mol 之间。

[0036] 在组分 C1 中的所有多元醇 P1 的总量优选为 5-20wt%，特别是 7-15wt%。

[0037] 组分 C1 包含至少一种聚酯多元醇或聚醚多元醇 P2。

[0038] 作为聚醚多元醇，可以使用例如以下的多元醇或任何希望的它们的混合物：

[0039] - 聚氧化烯多元醇，它们是环氧乙烷、1,2- 环氧丙烷、1,2- 或 2,3- 环氧丁烷、四氢呋喃或它们的混合物的加成聚合产物，所述单体任选地用如下物质聚合：具有两个或更多个活性氢原子的起动物，如水，例如氨；或者具有两个或更多个 OH 或 NH 基团的化合物，如 1,2- 乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、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，以及前述化合物的混合物。不仅可以具有低不饱和度（通过 ASTM D-2849-69 测量，并以每克多元醇的不饱和键的毫当量数 (meq/g) 表示）的、例如借助于所谓的双金属氰化物络合物催化剂 (DMC 催化剂) 制备的聚氧化烯多元醇，而且可以使用具有高不饱和度的、例如使用阴离子催化剂如 NaOH、KOH 或碱金属烷氧化物制备的聚氧化烯多元醇。

[0040] 聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇，尤其是聚氧化丙烯二醇或聚氧化丙烯三醇是特别合适的。

[0041] 特别合适的聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇是具有低于 0.02meq/g 的不饱和度并具有 1000 至 30000g/mol 的分子量的那些醇，以及具有 400-8000g/mol 的分子量的聚氧化丙烯二醇和三醇。“分子量”或“摩尔量”在本文中总是指平均分子量 M_n ，除非另外指明。这类聚氧化烯多元醇是可商购的，例如从 Bayer 以商标 Acclaim® 商购获得。同样特别合适的是所谓的“EO 封端的”（环氧乙烷封端的）聚氧化丙烯二醇或三醇。后者是特殊的聚氧化丙烯-聚氧化乙烯多元醇，它们例如通过在聚丙氧基化结束后用环氧乙烷对纯聚氧化丙烯多元醇进行烷氧基化处理而得到，并且因此具有伯羟基。

[0042] 作为聚酯多元醇，可以使用例如以下多元醇或任何希望的它们的混合物：

[0043] - 根据已知方法，特别是通过羟基羧酸的缩聚反应或通过脂肪族和 / 或芳香族多元羧酸与多元醇的缩聚反应制备的聚酯多元醇。特别合适的是例如从二元醇至三元醇和有机二羧酸或它们的酸酐或酯制备的聚酯多元醇，所述二元醇至三元醇例如为乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、3- 甲基-1,5- 己二醇、1,6- 己二醇、1,8- 辛二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、1,12- 羟基十八烷醇、1,4- 环己烷二甲醇、二聚脂肪酸二醇（二聚体二醇）、羟基新戊酸新戊二醇酯、甘油、1,1,1- 三羟甲基丙烷或者前述醇的混合物；所述有机二羧酸或它们的酸酐或酯例如为丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐或者前述酸的混合物；以及从内酯如 ϵ - 己内酯和起动物如前述二元或三元醇形成的聚酯多元醇。特别合适的是室温下为液态、非晶态、部分非晶态、部分晶态或晶态的聚酯二醇和三醇，特别是聚酯二醇。特别合适的在室温下为液态的聚酯二醇在不远低于室温的温度下，例如在 0°C 和 25°C 之间的温度下为固态。此外，优选将液态聚酯二元醇与至少一种非晶态、部分晶态的或晶态的聚酯多元醇组合；

[0044] - 是羟基羧酸和下述低分子量多元醇如羟基官能的甘油酯,特别是蓖麻油酸的甘油酯(蓖麻油)的酯的聚酯多元醇。

[0045] 所述聚酯多元醇和/或聚醚多元醇 P2 优选具有 250-30000g/mol,特别是 300-10000g/mol 的平均分子量。

[0046] 在某些情形中,使用数种聚酯多元醇和/或聚醚多元醇 P2 作为组分 C1 的组成部分是有利的。特别地,聚酯多元醇与聚醚多元醇的组合是优选的。

[0047] 在组分 C1 中所有聚酯多元醇和/或聚醚多元醇 P2 的总量优选为 20-70wt%,特别是 25-50wt%。

[0048] 组分 C1 还包含至少一种热活化的聚氨酯催化剂 CA。这类热活化的聚氨酯催化剂 CA 的实例基于伯或仲胺或叔胺。它们可以是对热不稳定的封闭的胺或胺的盐或络合物,如某些由胺和无机或有机酸制备的盐。特别合适的热活化的聚氨酯催化剂 CA 基于环状叔胺。优选的环状叔胺是 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)和 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(DBN)。这类热活化的聚氨酯催化剂 CA 具有热活化的、延迟的作用。所述活化与活化温度相关,即与催化剂显示其催化效果的温度相关。

[0049] 作为热活化的聚氨酯催化剂 CA,最优选的基于 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU),例如可从 Air Products 以商标名 POLYCAT® SA1/10 商业获得的催化剂。

[0050] 所有热活化的聚氨酯催化剂 CA 的总量优选为 0.01-2wt%,特别是 0.1-1wt%。

[0051] 组分 C1 可以包含其它与异氰酸酯反应的成分。特别地,可以使用其它多元醇 P3 或多胺 P3a 或多硫醇。

[0052] 这样的附加的多元醇 P3 的实例为:

[0053] - 可通过使例如上述用于制备聚酯多元醇的醇与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、碳酸二苯基酯或光气反应获得的类型的聚碳酸酯多元醇;

[0054] - 具有至少两个羟基的嵌段共聚物,其带有至少两个不同的上述聚醚、聚酯和/或聚碳酸酯结构的嵌段;

[0055] - 聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯多元醇;

[0056] - 烃多元醇,也称为低聚烃醇(oligohydrocarbonol),例如多羟基官能化的乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯共聚物,例如 Kraton Polymer 公司所售的那些;或者多羟基官能化的二烯如 1,3-丁二烯或二烯的混合物与乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯的共聚物;或者多羟基官能化的聚丁二烯多元醇,例如从 1,3-丁二烯和烯丙基醇共聚所得且可被氢化的那些;

[0057] - 多羟基官能化的丙烯腈/丁二烯共聚物,例如从环氧化物或氨基醇和羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物(可从 Hanse Chemie 以商标名 Hycar® CTBN 商业获得)制备的那些;

[0058] - 低分子量多元醇(分子量在 300g/mol 之下),特别是低分子量的二元或多元醇,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、十一烷二醇类、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇、氢化的双酚 A、二聚脂肪醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖醇和其它高级多元醇;前述二元和多元醇的低分子量烷氧基化产物;以及前述醇的混合物。

[0059] 这样的附加的多胺 P3a 的实例为：

[0060] 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-己二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二胺及其混合物、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、4-氨基-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-己二胺；脂环族多胺如 1,2-、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, Mitsui Chemicals 生产)、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-苯二甲撑二胺；含醚基的脂族多胺,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低聚物；理论上具有两个或三个氨基的聚氧化烯多胺,可例如以商品名 Jeffamine® (Huntsman Chemicals 生产) 获得；以及前述多胺的混合物。

[0061] 优选的多胺是 1,6-己二胺、MPMD、DAMP、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、4-氨基-1,8-辛二胺、IPDA、1,3-和 1,4-苯二甲撑二胺、1,3-和 1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、3(4),8(9)-双(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,2-、1,3-和 1,4-二氨基环己烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷；理论上具有两个或三个氨基的聚氧化烯多胺,特别是 Jeffamine® EDR-148、Jeffamine® D-230、Jeffamine® D-400 和 Jeffamine® T-403,以及尤其是前述多胺中两种或更多种的混合物。

[0062] 在组分 C1 中所述多元醇 P3 或多胺 P3a 或多硫醇的总量优选是 10-30wt%,特别是 15-25wt%。

[0063] 组分 C2 包含至少一种多异氰酸酯 PI。合适的多异氰酸酯 PI 的实例为：

[0064] 甲苯-2,4-和 2,6-二异氰酸酯(TDI)以及这些异构体的任何合适的混合物,二苯甲烷 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二异氰酸酯以及这些异构体的任何合适的混合物(MDI),1,3-和 1,4-苯二异氰酸酯,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'-二异氰酸根合联苯(TODI),联茴香胺二异氰酸酯(DADI),1,6-己二异氰酸酯(HDI),2-甲基-1,5-戊二异氰酸酯,2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯(TMDI),1,10-癸二异氰酸酯,1,12-十二烷二异氰酸酯,赖氨酸二异氰酸酯,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何合适的混合物,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),1-甲基-2,4-和 2,6-二异氰酸根合环己烷及其任意混合物(HTDI 或 H₆TDI),全氢化二苯甲烷 2,4'-和 4,4'-二异氰酸酯(HMDI 或 H₁₂MDI),1,4-二异氰酸根合-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI),间-和对-苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI),四甲基苯二亚甲基 1,3-和 1,4-二异氰酸酯(TMXDI),1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷,双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)-萘,和前述异氰酸酯的低聚物和聚合物,以及前述异氰酸酯的任何合适的混合物。

[0065] 二异氰酸酯作为多异氰酸酯 PI 是优选的。特别优选的是芳香族二异氰酸酯。最优选的多异氰酸酯 PI 是二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,2'-二异氰酸酯 (MDI) 或其同系物 (聚合的 MDI 或 PMDI)。

[0066] 此外,组分 C2 可以还包含具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物 (也称为聚氨酯预聚物)。合适的这类聚氨酯聚合物由至少一种多异氰酸酯和前述多元醇 P1、P2 和 / 或 P3 中的至少一种和 / 或前述多胺 P3a 中的至少一种制备。该反应可以通过使多元醇 / 多胺与多异氰酸酯通过典型的方法,例如在 50℃ -100℃ 的温度下反应来进行,如果需要使用合适的催化剂,所述多异氰酸酯的用量使得其异氰酸酯基团以相对于所述多元醇的羟基或者所述多胺的胺基团化学计量过量的量存在。选择多异氰酸酯的过量量,使得在所述多元醇的所有羟基都已经反应之后或者在所述多胺的所有胺基团都已经反应之后,所剩下的聚氨酯聚合物例如具有 0.1-15wt%, 优选 0.5-5wt% 的游离异氰酸酯基团含量,基于所述聚氨酯聚合物整体计。如果需要,所述聚氨酯聚合物可以使用增塑剂制备,在该情况下,所使用的增塑剂不含有与异氰酸酯反应的基团。

[0067] 典型地选择多异氰酸酯 PI 的量,使得组分 C2 中的异氰酸酯基团与组分 C1 中的与异氰酸酯基团反应的基团之比在 0.8-1.2 的范围内,特别是在 0.9-1.1 的范围内,优选是约 1。

[0068] 组分 C1 和 / 或组分 C2 可以包含其它成分。作为这样的其它成分,特别合适的是:

[0069] - 增塑剂,例如羧酸的酯,如邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯;己二酸酯,例如己二酸二辛酯;壬二酸酯或癸二酸酯;磷酸 / 膦酸或磺酸的有机酯;

[0070] - 溶剂;

[0071] - 无机或有机填料,例如任选地涂有硬脂酸酯的、研磨或沉淀的碳酸钙,炭黑,重晶石 (BaSO₄),高岭土,氧化铝,氢氧化铝;

[0072] - 二氧化硅,特别是通过热解方法制备的高度分散的二氧化硅,例如由 Degussa 以 Aerosil® 销售的二氧化硅,PVC-粉末或中空球;

[0073] - 纤维,例如由聚乙烯制备的纤维;

[0074] - 颜料,例如二氧化钛或铁氧化物;

[0075] - 加速异氰酸酯基团的反应的催化剂,例如:有机锡化合物,如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酰丙酮化二丁基锡或二月桂酸二辛基锡;铋的化合物,如三辛酸铋或三新癸酸铋;和包含叔氨基基团的化合物,如 2,2'-二吗啉代二乙醚和 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷;

[0076] - 改变流变性质的试剂,如增稠剂或触变剂,例如脲化合物、聚酰胺蜡、膨润土或热解法二氧化硅或火成二氧化硅;

[0077] - 干燥剂,例如分子筛、氧化钙、高反应性异氰酸酯如对甲苯磺酰异氰酸酯、原甲酸酯、烷氧基硅烷如四乙氧基硅烷、有机烷氧基硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷;

[0078] - 偶联剂,特别是有机烷氧基硅烷 ("硅烷类"),例如环氧-硅烷、乙烯基硅烷、(甲基)丙烯酸酯基硅烷、异氰酸硅烷、氨基甲酸硅烷、烷基硅烷、S-(烷羰基)-巯基硅烷或醛亚胺硅烷,以及这些硅烷的低聚形式;

[0079] - 热、UV 或光稳定剂;

- [0080] - 阻燃剂；
- [0081] - 润湿剂、界面活性剂 (tensides)、表面活性剂、分散剂或消泡剂；
- [0082] - 杀生物剂，如灭藻剂、杀真菌剂或抑制真菌生长的试剂。
- [0083] 本领域技术人员当然知道，这样的可能的附加成分应当不与存在于所述组分中的其它成分负面地反应或相互作用。
- [0084] 作为另外的成分，优选的是：
- [0085] - 触变剂，优选以 0.1-5wt%、特别是 0.2-3wt% 的量存在于组分 C1 中；
- [0086] - 填料，优选以 10-60wt%、特别是 20-50wt% 的量存在于组分 C1 中；
- [0087] - 润湿剂，优选以 0.01-3wt%、特别是 0.1-1wt% 的量存在于组分 C1 中；
- [0088] - 加速异氰酸酯基团的反应的催化剂，优选以 0.001-1wt%、特别是 0.001-0.1wt% 的量存在于组分 C1 中。
- [0089] 优选地，组分 C1 包含：
- [0090] - 至少一种在其化学式中具有双酚 A 或双酚 F 片段的多元醇 P1
- [0091] - 至少一种聚酯多元醇或聚醚多元醇 P2
- [0092] - 至少一种热活化的聚氨酯催化剂 CA
- [0093] - 至少一种多元醇 P3
- [0094] - 至少一种加速异氰酸酯基团的反应的催化剂，
- [0095] - 至少一种触变剂
- [0096] - 至少一种无机填料
- [0097] - 至少一种润湿剂
- [0098] 所述双组分聚氨酯粘合剂组合物按照本领域技术人员已知的方法制备。特别地，其成分在用于制备组分 C1 和组分 C2 之前是无水的或者至少干燥的是有利的。优选在保护气体如氮气下进行所述制备。如此制备的组分 C1 和组分 C2 优选贮存在容器中，该容器被密封以阻隔环境湿气。合适的这类容器是密封的塑料或金属箔袋、流体袋、盒、提桶、hobbocks 和桶，尤其是带有金属箔内层的。某些情形下，优选两个容器彼此依附。特别是对于小体积的应用，非常有利的是用于组分 C1 和组分 C2 的两个容器是单包装的两个部分，例如成对盒和并置盒。在无水或湿气的条件下、特别是在上述容器中贮存的所述组分是长期稳定的，不会显著改变它们的性质，特别是不会发生反应或胶凝化。
- [0099] 如果将组分 C1 和组分 C2 混合，所述双组分聚氨酯粘合剂组合物固化。优选选择与组分 C1 混合的组分 C2 的量，使得组分 C2 中的异氰酸酯基团与组分 C1 中的与异氰酸酯基团反应的基团之比在 0.8-1.2 的范围内，特别是在 0.9-1.1 的范围内，优选为约 1 (化学计量混合)。
- [0100] 所述混合可以通过已知的混合手段进行，特别是通过静态或动态混合器进行。
- [0101] 在将所述两种组分 C1 和 C2 混合后立刻采用 5 号转子和 10 转 / 分钟的转子速度在 23°C 的温度下测量 (布鲁克菲尔德 DV 11)，所述双组分聚氨酯粘合剂优选具有在 4000-12000mPas 范围内，特别是在 4000-8000mPas 范围内的布鲁克菲尔德粘度。为了获得在蜂窝夹心板的制造中的最佳涂布，这样的粘度是特别合适的。
- [0102] 所述双组分聚氨酯粘合剂具有使得所述粘合剂能够被涂布并且所述蜂窝夹心板的部件能够被粘合在一起的开放时间。优选地，所述双组分聚氨酯粘合剂的开放时间在

23℃的温度及 50%的相对湿度下为 10-60 分钟,特别是 30-45 分钟。开放时间通过以下方法测量:

[0103] 在混合后马上将混合的粘合剂用具有直径为 2mm 的圆孔的喷嘴以间隔 10mm 的平行珠的形式涂布到硬纸板上。在混合时开始计时。以规则的时间间隔(都是 5 分钟),将各蜂窝室放在所述粘合剂上。在 24 小时的固化时间后,逐个移去所述蜂窝室。开放时间被确定为 100%的室壁被润湿的最大时间。

[0104] 所述粘合剂在 23℃的温度和 50%相对湿度下优选具有 10-60 分钟,特别是 30-45 分钟的开放时间;同时在 60-80℃的温度下具有 5-10 分钟的固化时间。

[0105] 所述粘合剂特别适合蜂窝夹心板的制造。

[0106] 蜂窝夹心板优选通过构成本发明的另一方面的方法制造,该方法包括如下步骤:

[0107] i) 将前述双组分聚氨酯粘合剂组合物的组分 C1 和组分 C2 混合,

[0108] ii) 将所述混合的粘合剂涂布在面板基底 S1 上,

[0109] iii) 使蜂窝体芯与所述混合的粘合剂接触,

[0110] iv) 将所述混合的聚氨酯涂布在面板基底 S2 上,

[0111] v) 使面板基底 S2 与所述蜂窝体芯接合,

[0112] vi) 利用加热的压机按压并加热所述接合件。

[0113] 所述两种组分 C1 和 C2 的混合可以通过已知的混合手段进行,特别是借助于静态或动态混合器进行。所述面板基底 S1 和 / 或 S2(本领域专家也称其为“外层”,即外层 S1 和 / 或外层 S2) 优选由金属,特别是铝或铝合金制成。所述铝优选是表面处理过的铝,例如电解氧化的铝(ELOXAL)。所述铝也可以是使用底漆,特别是环氧树脂底漆表面处理过的。

[0114] 其它金属是钢板,特别是镀锌钢材。此外,某些非金属材料也可用作面板基底 S1 和 / 或 S2,例如玻璃纤维增强的聚酯(GRPs),特别是通过电晕、火焰或等离子体,尤其是露天等离子体处理过的。

[0115] 所述混合的粘合剂可以手工或自动(如借助于机器人)涂布。所述粘合剂可以以珠、平流或旋涡的形式涂布,但是也可以以全面覆盖的形式涂布。

[0116] 所述粘合剂通常以低于 500g/m² 的量涂布。已经观察到,即使以 180-200g/m² 的量,采用所述粘合剂也呈现好的润湿和粘结。

[0117] 蜂窝体芯按照已知的生产方法制造。所述芯的尺寸、直径以及生产该芯所使用的材料根据最终蜂窝夹心板的期望的机械要求来选择。特别地,蜂窝体芯由金属制成,尤其是由铝或铝合金制成。

[0118] 在步骤 vi) 中,采用加热的压机按压和加热所述接合件。所述压机的必须的温度取决于所述热活化的聚氨酯催化剂 CA 的活化温度。通常,所述压机被加热到 50-100℃ 的温度,特别是 60℃-80℃ 的温度。压机的压力取决于芯的几何形状均匀性以及其它参数。当要生产平的蜂窝夹心板时,如果所述芯是轻微弯曲或变形的,则需要施加较高的压力。典型的按压压力在 0.5 和 0.9 巴之间。

[0119] 所述加热的压机与所述接合件至少接触粘合剂至少固化至如下程度所需的一段时间:所述固化程度使得所述粘合剂能够在撤去压力后以及在运输过程中也确保蜂窝夹心板的结构和几何形状。然而,可能的是,在这时还没有达到最终的固化机械性质,并且粘合剂的固化可以在该步骤之后在室温下继续进行,以达到最终的强度。然而,通常所述粘合剂

已固化到超过其最终固化的 90% 的程度,这使得所述蜂窝夹心板可以在压至期望的负荷后直接使用。

[0120] 由于其成分,所述粘合剂在使所述芯与所述外层接触和在按压所述芯的壁时显示出好的润湿性。因此,确保了在固化后获得外层与芯之间最佳的粘接。已经观察到,基本上只在芯壁与外层接触的区域发现呈最终固化状态的粘合剂,即粘合剂“爬到”并“爬上”蜂窝室的边缘。

[0121] 优选地,在 65-70℃ 的温度下 5 分钟的按压和加热步骤 vi) 后,所述粘合剂具有 70-90、特别是 75-80 的肖氏 D 硬度。

[0122] 因此,本发明的另一方面是一种蜂窝夹心板,该蜂窝夹心板包含:

[0123] 面板基底 S1,

[0124] 蜂窝体芯,

[0125] 面板基底 S2,

[0126] 和固化的聚氨酯粘合剂,其将面板基底 S1 粘结到蜂窝体芯的一侧并将面板基底 S2 粘结到蜂窝体芯的另一侧,

[0127] 其特征在于,通过将前述双组分聚氨酯粘合剂的两种组分 C1 和 C2 混合,随后加热所述粘合剂至 50-100℃、特别是 60-80℃ 的温度来获得所述固化的聚氨酯粘合剂。

[0128] 所述蜂窝夹心板可以用于不同应用中。这类蜂窝夹心板的主要用途是用于其中期望能够承受和 / 或传送高的力或力矩的轻质结构体的那些领域。特别地,蜂窝夹心板被用于运输和土木工程领域。

[0129] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述蜂窝夹心板被用于运输容器的制造,特别是公路上、轨道上、水中或空中的运输容器的制造,尤其是汽车、火车、公共汽车、货车、卡车、船或飞机的制造。它们还可用于航天应用,例如用于火箭或空间站的建造。

[0130] 在本发明的另一个优选的实施方案中,所述蜂窝夹心板被用于土木工程,尤其是用于建筑物的构建,特别是作为外面板。

[0131] 附图的简要说明

[0132] 当参考结合附图考虑的以下详细说明而更好地理解本发明后,将可以容易地得到对本发明及其许多固有优点的更完全的理解,其中:

[0133] 图 1 显示了在蜂窝夹心板制造的不同阶段蜂窝夹心板的示意性侧视图及横截面。

[0134] 图 1a 基底 S1,

[0135] 图 1b 涂布粘合剂后的基底 S1,

[0136] 图 1c 涂布粘合剂并与蜂窝体接触后的基底 S1,

[0137] 图 1d 涂布粘合剂后的基底 S2,

[0138] 图 1e 蜂窝夹心板。

[0139] 图 2 显示了当利用加热的压机按压和加热以产生蜂窝夹心板时通过所述接合件的示意性横截面图。

[0140] 仅显示了对于理解本发明来说必要的那些部件。相同的部件在不同的图中以相同的标记标出。动作以箭头标出。本发明不限于附图中所示及以下描述的实施方案。

[0141] 在图 1a 至 1e 中,示意性地描绘了制造蜂窝夹心板的方法。

[0142] 图 1a 显示了面板基底 S1 3,其也被称为外层 S1 3。优选该外层由铝制成。

[0143] 图 1b 显示了将混合的粘合剂 2 涂布在面板基底 S1 3 上之后的状态,即在前述方法的步骤 ii) 之后的状态。在这幅图中,粘合剂以平行珠 (beads) 的形式涂布。

[0144] 在接下来的步骤中,蜂窝体芯 4 与粘合剂 2 接触,即图 1c 显示了前述方法的步骤 iii) 之后的状态。由于润湿性能,所述粘合剂 2 在接触区域良好地润湿所述芯。蜂窝体芯 4 优选由铝制成。

[0145] 图 1d 显示了已经涂布了混合的粘合剂 2 后的面板基底 S2 5(其也被称为外层 S2 5),即前述方法的步骤 iv) 之后的状态。在这幅图中,粘合剂以平行珠的形式涂布。优选所述外层由铝制成。

[0146] 然后将带有涂布的粘合剂 2 的基底 S2 5 翻转并放到图 1c) 的中间体基底的顶上,对应于前述方法的步骤 v) 之后的状态,因此形成图 1e) 中所示的接合件 1'。随后,使加热的压机与接合件 1' 接触,并且通过按压和热的作用,所述粘合剂 2 被固化或至少预固化,因此形成蜂窝夹心板 1。

[0147] 图 2 示意性地显示了在按压和加热前通过接合件 1' 或在按压和加热后通过蜂窝夹心板 1 的横截面图。

[0148] 使加热的压机 6 与如前面,尤其是在图 1a 至 1e 中所示制备的接合件 1' 接触。通过压力和热的作用,所述粘合剂 2 固化至其中所述接合件的几何形状能够被保持和运输的水平,因此形成蜂窝夹心板 1。所述粘合剂 2,或者所述固化的粘合剂 2',良好地润湿蜂窝体芯的壁 7,并且位于外层 S1、S2 3、5 和蜂窝体芯 4 接触的位置,并且因此将面板基底 S1 3 粘结到蜂窝体芯 4 的一侧并将面板基底 S2 5 粘结到蜂窝体芯 4 的另一侧。

[0149] 标记列表

[0150]	1 蜂窝夹心板	4 蜂窝体芯
[0151]	1' 加热和加压前的接合件	5 面板基底 S2, 外层 S2
[0152]	2 混合的粘合剂	6 加热的压机
[0153]	2' 固化的粘合剂	7 蜂窝体芯 4 的壁
[0154]	3 面板基底 S1, 外层 S1	

[0155] 实施例

[0156] 双组分聚氨酯粘合剂的制备

[0157] 采用表 1 中所列成分制备一种双组分聚氨酯粘合剂。将所述两种组分以 100 : 25 的重量比混合。所述粘合剂在 23℃ 和 50% 的相对湿度下具有 5000mPas 的混合粘度 (5 号转子, 10rpm 的转子速度 (布鲁克菲尔德 DV 11)) 和 45 分钟的开放时间。

[0158] 表 1 双组分聚氨酯粘合剂的制备

[0159]

组分 C1	
聚酯多元醇 [%] OH 数: 150-170 mg KOH/g Mw=900-1100 g/mol	17.2
聚醚/聚酯三醇 [%] OH 数: 165-175 mg KOH/g	10
丙氧基化的双酚 A [%] OH 数: 280 mg KOH/g, Mw=400 g/mol	10
聚醚二醇 [%] OH 数: 28 mg KOH/g, Mw=4000 g/mol	12
丙氧基化的甘油 [%] Mw=450 g/mol	5
铝硅酸盐	4
Aerosil® 200 (Degussa) [%] 热解法二氧化硅	0.4
研磨碳酸钙 [%]	41
Polycat SA-1/10 [%] 基于 DBU 的热活化的聚氨酯催化剂	0.4
二月桂酸二丁基锡 (DBTL) [%]	0.003
组分 C2	
聚合 MDI (NCO 含量 31.5 %)	100
粘度 C1 (23℃, 布鲁克菲尔德, 5 号转子, 10 rpm, DV11) [mPas]	8500
粘度 C2 (23℃, 布鲁克菲尔德, 5 号转子, 10 rpm, DV11) [mPas]	250
混合比 C1/C2 (重量/重量) [g/g]	100/25
混合比 C1/C2 (体积/体积) [m ³ /m ³]	100/29

[0160] 开放时间如下测定:在混合后马上将混合的粘合剂用具有直径为 2mm 的圆孔的喷嘴以间隔 10mm 的平行珠的形式涂布到硬纸板上。在混合时开始计时。以规则的时间间隔 (都是 5 分钟),将各蜂窝室放在所述粘合剂上。在 24 小时的固化时间后,逐个移去所述蜂窝室。开放时间被确定为 100% 的室壁被润湿的最大时间。

[0161] 蜂窝夹心板的制备

[0162] 将混合的粘合剂 1 在混合后立即以珠的形式涂布到铝外层上,并与铝蜂窝体芯接合。在接触后,用加热的压机 (温度 70℃, 压力 0.5 巴) 按压所述接合件 5 分钟。固化的粘合剂位于蜂窝室与外层接触的位置,并且蜂窝体的所有室都被粘合剂润湿。在所述室内,在所述外层上 (所述珠被涂布的地方) 仅可以检测到痕量的粘合剂。固化的粘合剂的性质示于表 2 中。

[0163] 表 2 固化的粘合剂的性质

[0164]

肖氏 D	80
拉伸强度 (ISO 527-2) [MPa]	8.5
破裂伸长率 (ISO 527-2) [%]	35

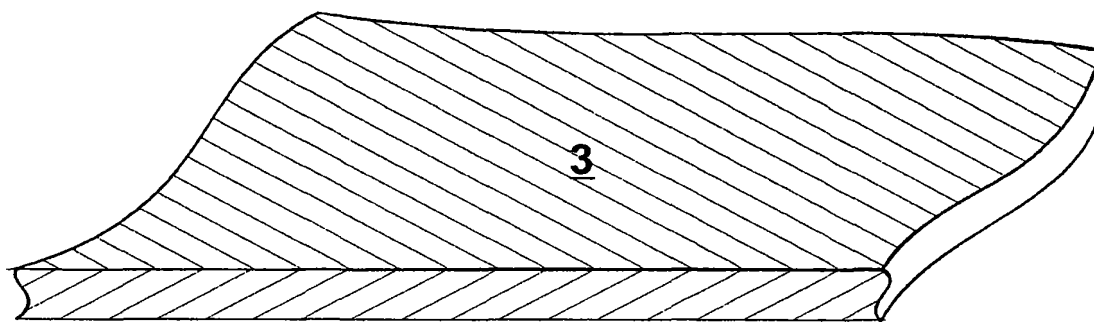


图 1a)

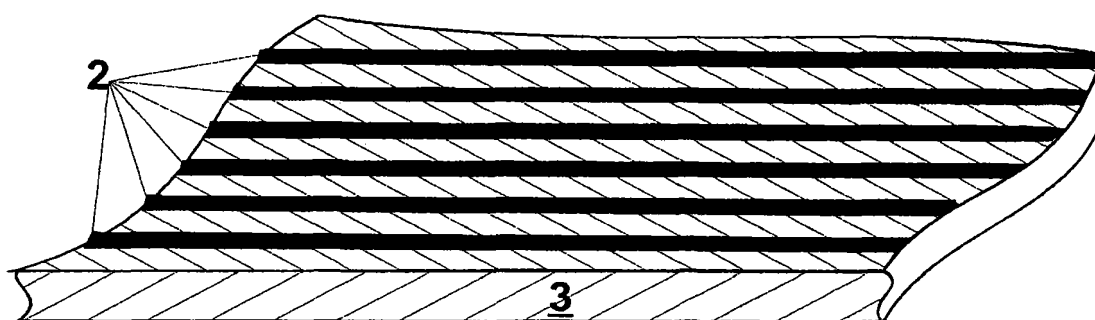


图 1b)

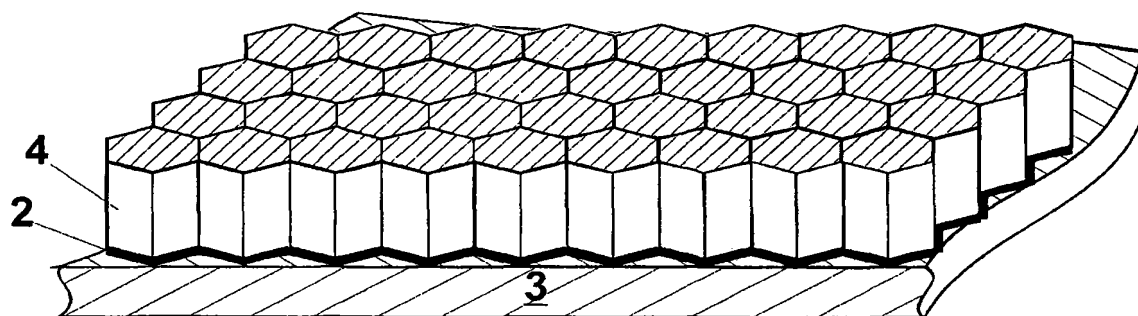


图 1c)

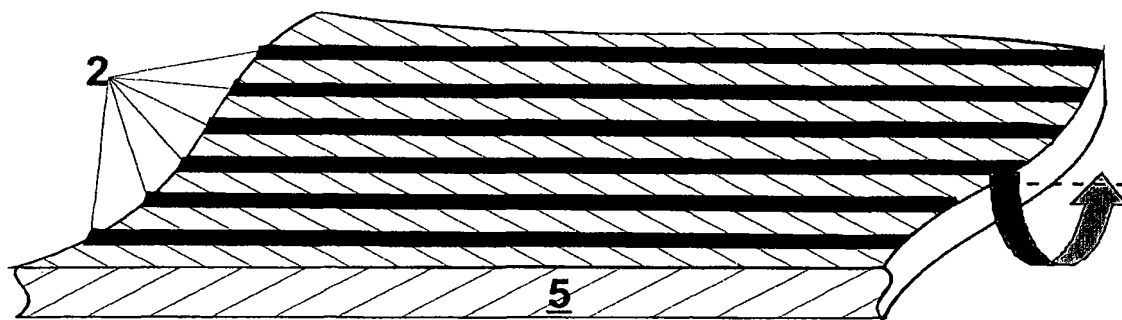


图 1d)

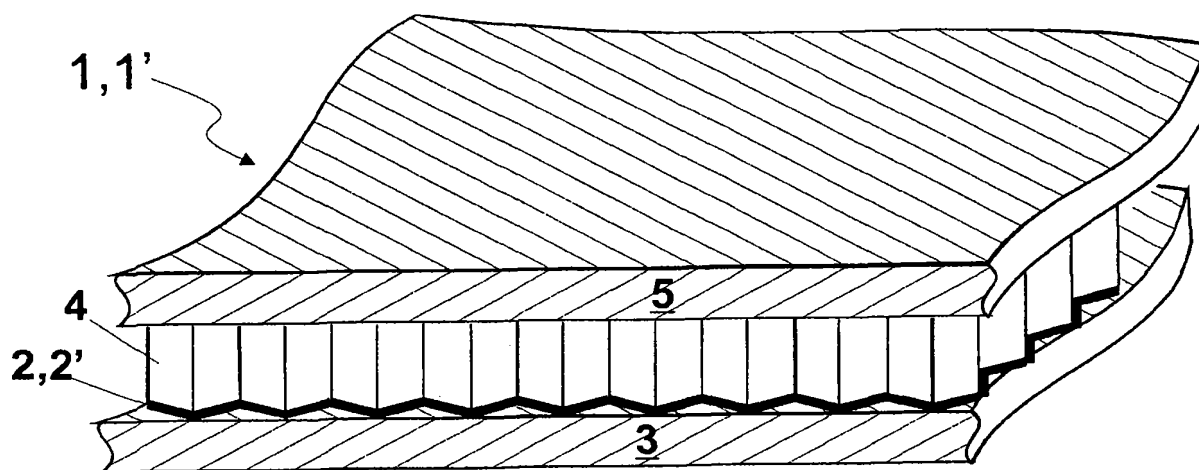


图 1e)

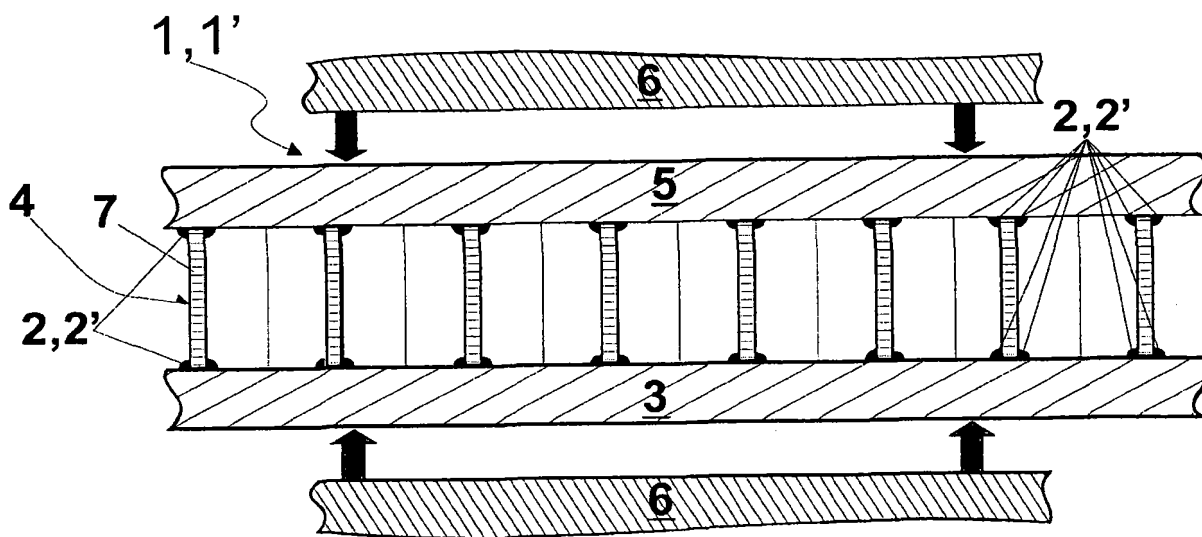


图 2)