(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118871490 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202380027190.3
(22)申请日 2023.03.20
(30)优先权数据
22164584.9 2022.03.25 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/056983 2023.03.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/180217 DE 2023.09.28
(71)申请人 SIKA技术股份公司
地址 瑞士
(72)发明人 G·盖拉德 M·加迪
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 冯奕
(51)Int.Cl.
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/24(2006.01)
C08G 18/72(2006.01)
C09D 175/08(2006.01)
C09D 175/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

基于聚氨酯的湿固化车窗粘合剂

(57)摘要

本发明涉及一种湿固化聚氨酯组合物,其包含:-至少一种含有异氰酸酯基团且单体二异氰酸酯含量不大于0.5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P1,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n大于2500g/mol的聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应,随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯而获得,和-基于总组合物计,大于20重量%的炭黑,和-任选地,基于总组合物计,不超过2重量%的室温下固体的聚氨酯聚合物P2,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种至少部分结晶的聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得,和-任选地,基于总组合物计,至多5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P3,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n不大于2500g/mol的聚醚二醇在至少1.3/1的NCO/OH比下反应获得,条件是聚合物P2和P3中的至少一种包含于组合物中。本发明的组合物在初始强度和粘合稳定性方面具有改进的性能,并且具有特别容易的可施用性,并且具有未改变的良好储存稳定性、固化速率、强度、可拉伸性、弹性和有害物质分类。这种组合物特别适合作为工业应用的弹性粘合剂,尤其是机动车辆结构中的车窗粘合。

CN 118871490 A

1.一种湿固化聚氨酯组合物,其包含:

-至少一种含有异氰酸酯基团且单体二异氰酸酯含量不大于0.5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P1,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n大于2500g/mol的聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应,随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯而获得,和

-基于总组合物计,大于20重量%的炭黑,和

-任选地,基于总组合物计,不超过2重量%的室温下固体的聚氨酯聚合物P2,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种至少部分结晶的聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得,和

-任选地,基于总组合物计至多5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P3,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n不大于2500g/mol的聚醚二醇在至少1.3/1的NCO/OH比下反应获得,

条件是聚合物P2和P3中的至少一种包含于组合物中。

2.如权利要求1所述的湿固化组合物,其特征在于至少一种聚合物P1具有1重量%至5重量%的NCO含量和在聚醚链段中至少80重量%的1,2-亚丙氧基单元。

3.如权利要求1和2中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于聚合物P1、P2和/或P3的异氰酸酯基团衍生自二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。

4.如权利要求1-3中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于聚合物P1包含至少一种由聚醚二醇获得的聚合物P1a和至少一种由聚醚三醇获得的聚合物P1b。

5.如权利要求1至4中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物包含基于总组合物计20.5重量%至25重量%的炭黑。

6.如权利要求1-5中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物含有基于总组合物计0.5重量%至1.5重量%的聚合物P2。

7.如权利要求1-6中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物含有基于总组合物计0.5重量%至2重量%的聚合物P3。

8.如权利要求7所述的湿固化组合物,其特征在于聚合物P3基于聚(氧基-1,4-亚丁基)二醇。

9.如权利要求1至8中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物含有基于总组合物计10重量%至30重量%的非增稠性填料。

10.如权利要求9所述的湿固化组合物,其特征在于所述非增稠性填料选自白垩和高岭土及其混合物。

11.如权利要求1-10中任一项所述的湿固化组合物,其特征在于另外包含至少一种选自硅烷粘合促进剂、封闭胺、二异氰酸酯低聚物、干燥剂、催化剂和稳定剂的其他组分。

12.如权利要求11所述的湿固化组合物,其特征在于,在每种情况下基于总组合物计,所述湿固化组合物含有:

-25重量%至50重量%的聚合物P1,

-任选地至多1.5重量%的聚合物P2,

-任选地至多2重量%的聚合物P3,

-21重量%至25重量%的炭黑,

-10重量%至30重量%的非增稠性填料,

-10重量%至20重量%的增塑剂,

和任选的其它组分,特别是硅烷粘合促进剂、封闭胺、二异氰酸酯低聚物、干燥剂、催化剂和/或稳定剂,条件是聚合物P2和P3中的至少一种包含于组合物中。

13.如权利要求11或12所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物含有基于总组合物计至少0.5重量%的聚合物P2和/或至少0.5重量%的聚合物P3。

14.一种粘合或密封的方法,包含以下步骤:

(i)施用如权利要求1至13中任一项所述的湿固化组合物

-至第一基材,并在所述组合物的开放时间内使所述组合物与第二基材接触,或

-至第一和第二基材,并且在所述组合物的开放时间内接合所述两个基材,或

-至两个基材之间,

(ii)通过与水分接触来固化所述组合物。

15.一种由如权利要求14所述的方法获得的制品。

基于聚氨酯的湿固化车窗粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及湿固化聚氨酯组合物及其作为弹性粘合剂的用途,特别是用于车辆的玻璃窗装配。

现有技术

[0002] 基于聚氨酯的可固化组合物通常用作用于弹性粘合的粘合剂,例如在车辆构造中。单组分湿固化体系是特别受欢迎的,特别是由于它们易于处理。这些体系用于例如车辆的直接装配玻璃。然而,对于这种用途,重要的是粘合剂具有特定的性质。除了在基材如车辆漆、玻璃和/或丝网印刷陶瓷上良好的持久粘合性之外,它们还必须具有良好的初始强度并且在固化前不具有滑动倾向。对于这些粘合应用,需要在施加粘合剂之后可以立即使粘合连接物经受一定程度的机械负载,例如因为要移动粘合的部件或要移除固定辅助件。为了实现这种早期负载,粘合连接确实应该具有所谓的良好初始强度,这意味着它可以以特定方式承受载荷,直到粘合剂尚未化学固化的时刻。这例如在汽车结构中的车窗(Scheiben)粘合的情况下是重要的,在这种情况下插入的车窗不允许在新涂覆的粘合剂中滑动。然而,粘合剂应具有足够低的粘度,以便能够例如通过泵毫无困难地输送和涂覆。

[0003] 单组分聚氨酯组合物通过与水分(通常是空气湿气)反应而固化,其中固化通过扩散到其中的水在所施加的粘合剂中从外部向内进行。固化速率向内部降低,因为固化所需的水必须扩散通过越来越厚的反应性交联的聚合物层(“结皮”)。由于相对缓慢的固化,用常规的单组分聚氨酯粘合剂通常不可能实现良好的初始强度。尽管如此,单组分粘合剂因其不需要如在双组分或多组分组合物的情况下的混合步骤而受到使用者的欢迎。

[0004] 一种改善尤其是单组分组合物初始强度的且独立于固化的方法,是加入相对大量的增强填料如炭黑。这种填料使粘合剂增稠,并且即使在新施用的状态下也能够获得良好的初始强度。然而,使用大量的炭黑导致组合物的粘度过度升高,并且在炭黑含量超过20重量%的情况下通常根本不再可能泵送组合物,因为其粘度已经太高,这对于工业制造中组合物的自动输送和施加是有问题的。这另外导致需要非常高的挤出力以从例如料盒施加粘合剂。例如,WO 2020/201419 A1、WO 2020/030608 A1和WO 2020/201421公开了具有小于20重量%的炭黑含量的单组分聚氨酯粘合剂。

[0005] 具有良好初始强度的聚氨酯粘合剂组合物同样可以以所谓的热熔体(热熔物)的形式获得,其在室温下具有糊状至几乎坚固的稠度,并且被加热以用于施加,通常加热至40℃至80℃的温度,并且在温热状态下是相对可流动的。这种粘合剂的初始强度不主要经由化学反应获得,而是在冷却的过程中通过粘度显著增加而获得,其通过粘合剂的成分(称为熔融组分)的物理凝固而产生。熔融组分是这样的物质,其在室温下为固体并且在将粘合剂加热到施加温度时熔化并变成流体,并且当粘合剂再次冷却时在一定时间段内再次凝固,例如通过结晶而凝固。

[0006] 这种单组分聚氨酯组合物形式的温热熔粘合剂是已知的,例如从US 5,367,036中已知。其中所述的组合物除了含有异氰酸酯基的聚氨酯聚合物外,还含有非反应性聚氨酯

聚合物形式的熔融组分,其异氰酸酯基已经与一元醇反应得到聚氨酯。熔融组分导致依赖温度的粘度增加并导致良好的初始强度。但是,使用非反应性聚氨酯聚合物作为熔融组分的缺点在于,在组合物通过水分的化学固化过程中,它不能结合到聚氨酯基体中。因此,熔融组分会从固化的组合物中迁移出来,从而对粘合基材的表面产生不希望的影响,或者导致固化组合物的化学稳定性降低、机械强度降低和/或粘合性能变差。

[0007] WO 95/00572 A1描述了可温热施用的粘合剂,其含有液体反应性预聚物和与其至少部分不相容的熔融组分,其优选为具有异氰酸酯端基的预聚物。US 5,166,302和US 5,173,538描述了可温热施用或热施用的粘合剂组合物,其除了液体聚氨酯聚合物之外还含有具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物形式的反应性熔融组分。在这些专利中描述的具有异氰酸酯基团的熔融组分在粘合剂通过水分的化学固化过程中结合入聚氨酯基质中,其明显地降低了如在非反应性熔融组分的情况下发生的不希望的影响。然而,它们在冷却过程中倾向于非常快速地凝固,并因此导致短的开放时间和/或通过聚合物基质中的反应性交联在固化的粘合剂中引起应力,这可能对粘合连接体的强度具有不利影响。所描述的反应性熔融组分的另外的缺点是它们仅具有有限的储存稳定性并且可能通过反应性基团过早地交联,这不利地影响其粘度和凝固行为。此外,它们在应用时在寒冷的环境温度下较脆弱,例如在冬季的工厂大厅中,因为在这种情况下温热的组合物冷却得太快并且固化得太快。

[0008] WO 2018/132242 A1描述了一种开发改进的这类粘合剂组合物,其包含基于二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)和聚酯多元醇的聚酯聚氨酯-聚合物并且可以在室温下施加,并且由于如此改善的初始强度所以尽管如此以其粘合的基材的滑动倾向降低。

[0009] 基于刚刚描述的聚酯聚氨酯的反应性熔融组分,由于其有利的性质,所以是目前在这种聚氨酯粘合剂中最常用于改善初始强度的添加剂,其通常与炭黑组合。然而,所有已知的含有这种聚酯聚氨酯聚合物作为熔融组分的聚氨酯组合物仍然具有固有的缺点。特别是,在所述粘合剂应用中为了足够的初始强度和滑动稳定性所需的这种聚酯聚氨酯聚合物的量会导致增加分层的趋势,即在粘合体的负载下引起粘附性损失。虽然可以通过另外使用增强填料如炭黑来最小化熔融组分的量,这可以解决这个问题;但是这将不可避免地增加粘度并因此增加应用时所需的挤出力,这是不希望的。而且,为了使粘合剂与基材形成充分的表面接触,必须用很高的力来对粘合体施压。

[0010] 迄今还没有令人满意地可能提供适合作为制造工业中的弹性结构粘合剂的单组分聚氨酯组合物,其可以以低挤出力容易地施加或泵送,同时具有非常好的初始强度,其能防止新粘合的基材滑动,并且另外能够实现稳定的粘合而不会在机械负载下分层。

发明内容

[0011] 本发明的一个目的是提供具有良好初始强度的单组分湿固化聚氨酯组合物,其可以在室温下或以加热形式施加,同时具有足够低的粘度用于无问题施加和通过泵输送,并且它的粘合体在机械应力下不会导致分层。另外,组合物对基材(例如车辆漆、玻璃和丝网印刷陶瓷)具有非常良好的粘附性,甚至在热储存之后仍显示鲁棒的机械性能,并且在基材的粘合中只需较低的压缩力。

[0012] 该目的通过权利要求1所述的湿固化组合物实现。该组合物含有至少一种聚醚聚氨酯聚合物P1,其含有异氰酸酯基团并且单体二异氰酸酯含量不大于0.5重量%并且由至

少一种单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应并且随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯而获得,所述聚醚多元醇具有大于2500g/mol的平均分子量M_n,以及含有大于20重量%的炭黑,基于总的组合物计。此外,该组合物含有少量室温下固体的聚氨酯聚合物P2和/或直链的短链聚醚聚氨酯聚合物P3。

[0013] 本发明组合物在室温下具有特别好的可加工性,具有相对低的挤出力,并且具有非常低的初始强度,并且在固化之前具有低的滑动倾向和在作为粘合剂的组合物固化之后具有非常低的粘合体分层倾向。

[0014] 特别令人惊讶的事实是,本发明的组合物具有出乎意料的良好加工性能,即使其具有高炭黑含量。

[0015] 为了改善初始强度、抗流挂性(Standfestigkeit)和拉丝性,湿固化的聚氨酯粘合剂,尤其是用于机动车辆构造的湿固化聚氨酯粘合剂通常另外包含熔融组分,通常是少量的基于结晶聚酯多元醇的室温下固体的聚氨酯聚合物。然而,熔融组分增加了粘合剂在室温和寒冷条件下的挤出力,并且抗流挂性是高度剪切依赖性的,这可能导致生产和应用中的问题。令人惊讶地,本发明的组合物意想不到地可容易地挤出,即使当它另外含有少量室温下固体的聚氨酯聚合物P2时,并且其流变性能的剪切依赖性显著降低。特别地,本发明的组合物能够实现这样的粘合剂,其中这样的熔融组分可以以比现有技术中少得多的量使用或者可以完全省略而不损害初始强度。

[0016] 与现有技术相比,本发明的组合物在室温下或在加热状态下能够实现可应用的湿固化弹性聚氨酯粘合剂,其具有改善的施用性能,特别是特别好的可挤出性,但同时具有异常高的初始强度,在储存稳定性、固化速率、起泡、强度、可拉伸性、弹性和有害物质分类方面具有未改变的良好性能。因此,该组合物特别适合作为机动车辆构造中的弹性粘合剂,尤其是用于在直接装配玻璃应用中的汽车上的弹性粘合的挡风玻璃。

[0017] 本发明的其它方面是其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

[0018] 实施本发明的方式

[0019] 本发明提供了一种湿固化聚氨酯组合物,其包含:

[0020] -至少一种聚醚聚氨酯-聚合物P1,其含有异氰酸酯基团并且具有基于聚合物P1计不大于0.5重量%、优选不大于0.3重量%、更优选不大于0.2重量%的单体二异氰酸酯含量,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应并且随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯而获得,所述聚醚多元醇具有大于2500g/mol、优选2750至20000g/mol、更优选3000至15000g/mol、尤其是4000至10000g/mol的平均分子量M_n,和

[0021] -基于总组合物计大于20重量%的炭黑,优选20.5重量%至25重量%的炭黑,尤其是21重量%至24重量%的炭黑,和

[0022] -任选地,基于总组合物计,不超过2重量%、优选0.5重量%至1.5重量%的室温下固体的聚氨酯聚合物P2,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种至少部分结晶的聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得,和

[0023] -任选地,基于总组合物计至多5重量%、优选0.5重量%至2重量%的聚醚聚氨酯聚合物P3,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n不大于2500g/mol的聚

醚二醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得，

[0024] 条件是聚合物P2和P3中的至少一种包含于组合物中。

[0025] “单体二异氰酸酯”是指具有被具有4至15个碳原子的二价烃基彼此分开的两个异氰酸酯基团的有机化合物。

[0026] “聚醚聚氨酯聚合物”是指具有醚基团作为重复单元并且另外含有氨基甲酸酯基团的聚合物。

[0027] “聚酯聚氨酯聚合物”是指具有酯基作为重复单元并且另外含有氨基甲酸酯基的聚合物。

[0028] “NCO含量”是指基于整个聚合物以重量百分比计的异氰酸酯基团的含量。

[0029] “分子量”是指分子或分子残基的摩尔质量(克/摩尔)。“平均分子量”是指低聚物或聚合物分子或分子残基的多分散混合物的数均分子量(M_n)。其通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标样测定。

[0030] 当物质或组合物可以在室温下在合适的容器中长时间储存，通常至少3个月至最多6个月或更长时间，而其应用或使用性质没有由于储存而在与其使用相关的程度上有任何变化时，该物质或组合物被称为“储存稳定的”或“可储存的”。

[0031] 称为“单组分”组合物的是其中组合物的所有成分在同一容器中并且其本身是储存稳定的组合物。

[0032] “室温”是指23℃的温度。

[0033] 本文件中提及的所有行业标准和规范涉及在首次提交日期有效的版本。

[0034] 除非另有说明，重量百分比(重量%)是指组合物或分子的成分的质量比例，基于整个组合物或整个分子计。术语“质量”和“重量”在本文中同义使用。

[0035] 湿固化组合物含有至少一种含有异氰酸酯基团并且单体二异氰酸酯含量不大于0.5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P1，其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n大于2500g/mol的聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应，随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯获得。

[0036] 优选至少一种聚醚聚氨酯聚合物P1，其在聚醚链段中具有至少80重量%的1,2-亚丙氧基单元含量。

[0037] 聚醚聚氨酯聚合物P1优选在聚醚链段中包含80重量%至100重量%的1,2-亚丙氧基单元和0重量%至20重量%的1,2-亚乙氧基单元。

[0038] 聚醚聚氨酯聚合物P1优选具有1.5-3.5，优选1.8-3.2的平均NCO官能度。

[0039] 聚醚聚氨酯聚合物P1优选具有1重量%至5重量%，尤其是1重量%至3重量%的NCO含量。

[0040] 聚醚聚氨酯聚合物P1优选具有3000-20000g/mol、优选4500-15000g/mol的平均分子量M_n。

[0041] 聚醚聚氨酯聚合物P1在20℃下的粘度优选为5-300Pa.s，更优选5-200Pa.s，尤其是5-100Pa.s。粘度在此用锥直径为25mm、锥角为1°、锥尖-板距离为0.5mm的锥板粘度计在$50s^{-1}$的剪切速率下测定。

[0042] 优选的聚醚聚氨酯聚合物P1能够实现具有高弹性和可拉伸性以及高强度的可良好加工的湿固化组合物。

[0043] 所述含有异氰酸酯基团的聚醚聚氨酯聚合物P1由至少一种单体二异氰酸酯和至少一种合适的平均分子量M_n大于2500g/mol的聚醚多元醇的反应获得。聚醚多元醇的优选形式在下文中进一步描述。

[0044] 该反应优选在排除水分的情况下,在20-160℃、尤其是40-140℃的温度范围内,任选地在合适的催化剂存在下进行。

[0045] NCO/OH比至少为3/1,优选为3/1-10/1。除去在OH基团反应后残留在反应混合物中的单体二异氰酸酯,特别是通过蒸馏除去。

[0046] 反应中的NCO/OH比优选为3/1-10/1,特别是4/1-7/1,并且在蒸馏后,所得的含有异氰酸酯基团的聚醚聚氨酯聚合物含有不超过0.5重量%,优选不超过0.3重量%,更优选不超过0.2重量%的单体二异氰酸酯,基于含有聚醚聚氨酯聚合物的蒸馏残余物计。

[0047] 不通过上述方法制备并具有较低NCO/OH比(即例如2/1)的聚醚聚氨酯聚合物不适合作为聚合物P1,因为它们令人惊讶地不能带来组合物的本发明性质。在这方面应当注意,在聚氨酯聚合物的制备中NCO/OH比对所得聚氨酯聚合物的链长和多分散性具有很大影响。

[0048] 用于制备聚醚聚氨酯聚合物P1的合适的单体二异氰酸酯是市售的芳族、脂族或脂环族二异氰酸酯,尤其是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,其任选地具有二苯基甲烷2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯(MDI)级分、甲苯2,4-二异氰酸酯或其与甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)的混合物、苯-1,4-二异氰酸酯(PDI)、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI)、2,2(4),4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、环己烷-1,3-或-1,4-二异氰酸酯、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'-或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI),1,3-或1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷,间-或对-亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI),或其混合物。

[0049] 其中优选的是MDI、TDI、HDI或IPDI。特别优选IPDI或MDI。

[0050] 最优选的是MDI,尤其是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)。该4,4'-MDI尤其是仅含有少量二苯基甲烷2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯的品质并且在室温下是固体。

[0051] 因此,聚醚聚氨酯聚合物P1的异氰酸酯基团优选衍生自二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。这种聚合物固化特别快并能够获得特别高的强度。

[0052] 用于制备聚醚聚氨酯聚合物P1的合适的聚醚多元醇是聚醚多元醇,特别是在聚醚链段中具有至少80重量%的1,2-亚丙氧基单元的聚醚多元醇,尤其是聚氧亚丙基二醇或聚氧亚丙基三醇,或所谓的环氧乙烷封端的(EO封端的或EO末端的)聚氧亚丙基二醇或三醇。后者是聚氧亚乙基/聚氧亚丙基-混合多元醇,其尤其通过在丙氧基化反应结束时用环氧乙烷进一步烷氧基化聚氧亚丙基二醇或三醇而获得,并由此具有伯羟基。

[0053] 优选OH值为6-280mg KOH/g、尤其是7.5-112mg KOH/g的聚醚多元醇。

[0054] 优选平均分子量M_n为2750至20000g/mol、优选3000至15000g/mol、尤其是4000至10000g/mol的聚醚多元醇。

[0055] 优选平均OH官能度为1.6至3的聚醚多元醇。

[0056] 在含有异氰酸酯基团的聚醚聚氨酯聚合物P1的制备中,还可以包括一定比例的二官能或多官能醇。

[0057] 更优选地,聚醚聚氨酯聚合物P1由至少一种单体二异氰酸酯和至少一种任选环氧乙烷封端的聚氧亚丙基二醇或三醇的反应获得,所述聚氧亚丙基二醇或三醇的OH值为7.5-

112mg KOH/g,尤其是11-58mg KOH/g。

[0058] 用于除去单体二异氰酸酯的优选分离方法是蒸馏方法,尤其是薄膜蒸馏或短程蒸馏,优选在施加真空情况下。

[0059] 特别优选多步方法,其中在短程蒸发器中除去单体二异氰酸酯,其中夹套温度为120℃至200℃且压力为0.001至0.5毫巴。

[0060] 在优选作为单体二异氰酸酯的4,4'-MDI的情况下,蒸馏除去是特别要求苛刻的。必须确保例如缩合物不凝固和堵塞设备。优选在夹套温度为160℃-200℃和0.001-0.5mbar的情况下操作,并在40℃-60℃的温度下冷凝除去的单体。

[0061] 优选使单体二异氰酸酯与聚醚多元醇反应,随后在不使用溶剂或夹带剂的情况下除去残留在反应混合物中的大部分单体二异氰酸酯。

[0062] 反应后除去的单体二异氰酸酯优选随后再使用,即再次用于制备含有异氰酸酯基团的聚合物。

[0063] 聚合物P1优选包含至少一种由聚醚二醇获得的聚合物P1a和至少一种由聚醚三醇获得的聚合物P1b。这样的聚合物P1a是线性的并且能够实现良好的可拉伸性。与这样的聚合物P1b组合,另外获得特别好的强度。

[0064] 更优选地,聚醚聚氨酯聚合物P1含有NCO含量为1重量%至2.5重量%、尤其是1.3重量%至2.1重量%且单体二异氰酸酯含量不大于0.3重量%的聚合物P1a,其由至少一种单体二异氰酸酯与OH值为13-38mg KOH/g、尤其是22-32mg KOH/g的聚醚二醇以至少3/1的NCO/OH比反应并且随后通过合适的分离方法除去大部分的单体二异氰酸酯而获得。优选的单体二异氰酸酯是IPDI或4,4'-MDI,尤其是4,4'-MDI。

[0065] 此外,聚醚聚氨酯聚合物P1更优选包含NCO含量为1重量%至2.5重量%/尤其是1.3重量%至2.1重量%且单体二异氰酸酯含量不大于0.3重量%的聚合物P1b,其由至少一种单体二异氰酸酯和聚醚三醇以至少3/1的NCO/OH比反应并随后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯获得,所述聚醚三醇具有2.2-3的平均OH官能度和20-42mg KOH/g的OH值。优选的单体二异氰酸酯是IPDI或4,4'-MDI,尤其是4,4'-MDI。

[0066] 此外,更优选的聚醚聚氨酯聚合物P1是如刚才所述的这两种特别优选的聚醚聚氨酯聚合物P1a和P1b的混合物。

[0067] 湿固化组合物优选含有20重量%至60重量%,尤其是25重量%至50重量%的聚醚聚氨酯聚合物P1。

[0068] 在聚醚聚氨酯聚合物P1中聚合物P1a和聚合物P1b的混合物的情况下,优选P1a:P1b的重量比为5:1-1:5、优选4:1-1:2、更优选4:1-1:1。

[0069] 湿固化组合物另外任选含有基于总组合物计不超过2重量%的室温下固体的聚酯聚氨酯聚合物P2,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种至少部分结晶的聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得。

[0070] 这种聚合物P2一方面适用于在加热状态下(例如在约60℃的温度下)施加的并且在施加后非常快地具有高初始强度的粘合剂,使得粘合的部分是自支撑的并且不需要固定。这里的聚合物P2在施加时在加热的粘合剂中处于熔融形式,并且当所施加的粘合剂冷却时结晶。另外,这种聚合物P2适用于在环境温度施加的粘合剂,其中熔融组分以结晶的形式存在并且导致升高的抗流挂性。然而,这种以所含聚合物P2形式存在的熔融组分难以处

理,并且由此获得的抗流挂性是高度剪切依赖性的,这可能导致生产和应用中的问题。此外,相对高量的聚合物P2使得难以在室温和冷环境或粘合剂温度下挤出粘合剂。

[0071] 另外,应当将不超过最高2重量%的聚合物P2用于组合物中。基于总组合物,聚合物P2含量大于2重量%首先导致粘合基材在负荷下分层的风险增加,即粘附性损失。此外,它导致当材料冷却时粘合所需的压缩力不希望地增加。此外,它导致冷却时开放时间急剧缩短。

[0072] 本发明使得尤其是使用如下文进一步描述的聚合物P3可以提供具有优异的最小滑动倾向和最大初始强度的粘合剂,其可以用不超过2重量%的聚合物P2或其他熔融组分配制,因此没有这些缺点。

[0073] 本发明组合物的一个优选实施方案含有基于总组合物计0.5重量%至1.5重量%的聚合物P2。使用该量的聚合物P2,可以利用这种室温下固体的聚合物的有利性能,而不会在很大程度上出现上述缺点。

[0074] 本发明组合物的另一个优选实施方案不含聚合物P2而仅含聚合物P3。这样的组合物在应用时对低环境温度具有特别好的适用性,然而显示出特别低的粘合分层倾向。尽管如此,它具有足够高的初始强度和在应用时足够低的滑动倾向。

[0075] 至少一种聚氨酯聚合物P2可通过根据已知方法使NCO/OH比为至少1.3/1的至少一种至少部分结晶的聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇与至少一种单体二异氰酸酯反应而获得。

[0076] 用于该反应的单体二异氰酸酯优选为二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯2,4-二异氰酸酯或其与甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)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(IPDI)或己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)。这些二异氰酸酯容易获得且便宜,并且能够获得良好的机械强度。还可以使用两种或多种这些单体二异氰酸酯的组合。

[0077] 特别优选的单体二异氰酸酯是IPDI。这种聚合物P2特别适用于具有特别高的光稳定性的湿固化组合物。

[0078] 作为单体二异氰酸酯,最优选的是4,4'-MDI。该4,4'-MDI尤其具有仅含有少量二苯基甲烷2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯的品质并且在室温下是固体。这种聚合物P2能实现特别快速的固化和高强度。

[0079] 用于制备聚合物P2的至少一种单体二异氰酸酯和至少一种部分结晶聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇的反应优选在排除水分的情况下在20-160℃、尤其是40-140℃的温度下,任选地在合适的催化剂存在下进行。

[0080] NCO/OH比优选为1.3/1-10/1。可以除去OH基团反应后残留在反应混合物中的单体二异氰酸酯,特别是通过蒸馏除去。

[0081] 如果通过蒸馏除去过量的单体二异氰酸酯,则反应中的NCO/OH比优选为3/1至10/1、尤其是4/1至7/1,并且在蒸馏后所得的含有异氰酸酯基团的聚合物优选含有不超过0.5重量%,更优选不超过0.3重量%的单体二异氰酸酯。

[0082] 如果没有从聚合物中除去过量的单体二异氰酸酯,则反应中的NCO/OH比优选在1.3/1至2.5/1的范围内。这种聚合物尤其含有不超过3重量%,优选不超过2重量%的单体二异氰酸酯。

[0083] 用于制备聚氨酯聚合物P2的特别合适的多元醇首先是聚酯多元醇,也称为低聚酯

醇,其例如由二价至三价的醇制备,例如1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或上述醇与有机二羧酸或其酸酐或酯的混合物,例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸,对苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸或上述酸的混合物,以及由内酯(例如ε-己内酯)形成的聚酯多元醇。

[0084] 优选在室温下为液体的无定形、部分结晶和结晶的聚酯二醇和三醇,尤其是聚酯二醇。室温下为液体的合适的聚酯二醇在不远低于室温下为固体,例如在0℃至25℃的温度下为固体,并且与无定形聚酯多元醇一样,总是与至少一种部分结晶或结晶的聚酯多元醇组合使用。

[0085] 特别优选的聚酯二醇是己二酸/己二醇-聚酯、壬二酸/己二醇-聚酯和十二烷二羧酸/己二醇-聚酯,其熔点为40℃至80℃,尤其是50℃至70℃。

[0086] 用于制备聚氨酯聚合物P2的特别合适的多元醇其次是聚碳酸酯多元醇,如可通过例如用于形成聚酯多元醇的上述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酯或光气的反应获得的那些。在室温下为液体的无定形、部分结晶或结晶的聚碳酸酯二醇是尤其合适的。在室温下为液体的合适的聚碳酸酯二醇在不远低于室温下为固体,例如在0℃至25℃的温度下为固体,并且与无定形聚碳酸酯多元醇一样,总是与至少一种部分结晶或结晶的聚碳酸酯多元醇组合使用。

[0087] 优选聚酯二醇和聚碳酸酯二醇。

[0088] 合适的聚酯二醇尤其是己二酸或癸二酸或十二烷二羧酸与1,4-丁二醇或1,6-己二醇的OH官能聚酯。

[0089] 合适的聚碳酸酯二醇尤其是1,6-己二醇的OH官能聚碳酸酯。

[0090] 这种聚合物P2在室温下通常为固体并且具有至少部分结晶特性。

[0091] 聚氨酯聚合物P2在室温下是固体并且优选具有40℃至80℃,尤其是50℃至70℃的熔点。

[0092] 聚氨酯聚合物P2的平均分子量M_n优选为500g/mol或更高。特别地,聚氨酯聚合物P2的平均分子量M_n为1000-30000g/mol、优选2000-10000g/mol。此外,聚氨酯聚合物P2的平均官能度优选为1.8-2.2。

[0093] 湿固化组合物还任选地含有基于总组合物计至多5重量%的聚醚聚氨酯聚合物P3,其由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种平均分子量M_n不大于2500g/mol的聚醚二醇以至少1.3/1的NCO/OH比反应获得。

[0094] 聚合物P3的使用是任选的但优选的,因为聚合物P3导致本发明性能的改善,例如甚至更低的滑动倾向和甚至更高的初始强度。特别地,聚合物P3可以带来聚合物P2的优点,而没有其缺点。聚合物P3和少量聚合物P2的组合可以导致在滑动特性和初始强度方面特别好的性能。

[0095] 该组合物优选含有0.5-2重量%的聚合物P3,以总组合物计。聚合物P3的含量超过2重量%不会产生直接的不利影响,但不会导致性能的任何进一步的显著改善。

[0096] 聚合物P3由至少一种平均分子量M_n不大于2500g/mol的聚醚二醇且以NCO/OH比为至少1.3/1制备。

[0097] 具有这些性质的所有聚醚二醇都是合适的。

[0098] 优选OH值为50-300mg KOH/g的聚氧亚丙基二醇。

[0099] 合适的实例是具有54至58mg KOH/g的OH值和约2000g/mol的平均分子量M_n的Acclaim®2200N(Covestro)。

[0100] 同样合适和优选的是OH值为260mg KOH/g和平均分子量M_n为约431g/mol的Vorano1®P 400(Dow)。使用基于该二醇的聚合物P3,当组合物用作粘合剂时,可以获得特别低的滑动行为(滑落(Slip Down))和特别低的压力(压缩力)。

[0101] 用于聚合物P3的最优选的聚醚二醇是聚(氧-1,4-亚丁基)二醇。

[0102] 聚(氧-1,4-亚丁基)二醇是具有1,4-亚丁氧基单元的聚醚二醇。这种二醇也称为聚四亚甲基醚二醇(PTMEG或PTMG)。当组合物用作粘合剂时,使用基于这种二醇的聚合物P3,可以获得特别低的挤出力,因此获得特别好的可泵送性和可施用性。

[0103] 所述至少一种多元醇更优选为聚(氧-1,4-亚丁基)二醇或聚(氧-1,4-亚丁基)二醇的混合物。

[0104] 更优选地,异氰酸酯官能的聚合物通过异佛尔酮二异氰酸酯与聚(氧-1,4-亚丁基)二醇或聚(氧-1,4-亚丁基)二醇的混合物,任选地与至少一种扩链剂组合的反应获得。

[0105] 聚(氧-1,4-亚丁基)二醇或聚(氧-1,4-亚丁基)二醇的混合物优选具有80-200mg KOH/g、优选100-180mg KOH/g的平均总OH值。

[0106] 如果使用两种或更多种聚(氧-1,4-亚丁基)二醇的混合物,则总平均OH值是混合物中二醇的OH数的平均值。

[0107] 聚(氧-1,4-亚丁基)二醇优选选自由以下组成的组:

[0108] -聚(氧-1,4-亚丁基)二醇,其OH值为170-180mg KOH/g,平均分子量M_n为约650g/mol,

[0109] -聚(氧-1,4-亚丁基)二醇,其OH值为108-118mg KOH/g,平均分子量M_n为约1000g/mol,

[0110] -聚(氧-1,4-亚丁基)二醇,其OH值为75-85mg KOH/g,平均分子量M_n为约1400g/mol,

[0111] -聚(氧-1,4-亚丁基)二醇,其OH值为60-65mg KOH/g,平均分子量M_n为约1800g/mol,

[0112] -聚(氧-1,4-亚丁基)二醇,其OH值为50-60mg KOH/g,平均分子量M_n为约2000g/mol,

[0113] 以及它们的混合物。

[0114] 此类二醇可商购获得,例如以Terathane®650、Terathane®1000、Terathane®1400、Terathane®1800或Terathane®2000(均来自Invista)的形式,或以PolyTHF 650、PolyTHF 1000、PolyTHF 1400、PolyTHF 1800或PolyTHF 2000(均来自BASF)的形式。

[0115] 用于聚合物P3的合适的单体二异氰酸酯是已经提到的市售芳族、脂族或脂环族的二异氰酸酯。

[0116] 用于该反应的单体二异氰酸酯优选为二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI)、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯2,4-二异氰酸酯或其与甲苯2,6-二异氰酸酯

(TDI)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(IPDI)或己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)。这些二异氰酸酯容易获得且便宜,并且能够获得良好的机械强度。还可以使用两种或多种这些单体二异氰酸酯的组合。

[0117] 特别优选的单体二异氰酸酯是IPDI。这种聚合物P3特别适用于具有特别高的光稳定性的湿固化组合物。

[0118] 作为用于聚合物P3的单体二异氰酸酯最优选的是4,4'-MDI。该4,4'-MDI特别具有仅含有少量二苯基甲烷2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯的品质,并且在室温下是固体。这种聚合物P3能够实现特别快速的固化和高强度。

[0119] 用于制备聚合物P3的至少一种单体二异氰酸酯和聚醚二醇的反应优选在排除水分的情况下在20-160℃,尤其是40-140℃的温度下,任选地在合适的催化剂存在下进行。

[0120] NCO/OH比优选为1.3/1-10/1。可以除去OH基团反应后残留在反应混合物中的单体二异氰酸酯,特别是通过蒸馏除去。

[0121] 如果通过蒸馏除去过量的单体二异氰酸酯,则反应中的NCO/OH比优选为3/1至10/1、尤其是4/1至7/1,并且在蒸馏后所得的含有异氰酸酯基团的聚合物P3优选含有不超过0.5重量%、更优选不超过0.3重量%的单体二异氰酸酯。

[0122] 如果没有从聚合物中除去过量的单体二异氰酸酯,则反应中的NCO/OH比优选在1.3/1至2.5/1的范围内。这种聚合物尤其含有不超过3重量%,优选不超过2重量%的单体二异氰酸酯。

[0123] 聚合物P3在20℃下的粘度优选不超过1000Pa.s,尤其是不超过500Pa.s。在20℃下的粘度优选为10-1000Pa.s,尤其是10-500Pa.s。粘度在此用锥直径为25mm、锥角为1°、锥尖-板距离为0.5mm的锥板粘度计在50s^{-1}的剪切速率下测定。

[0124] 聚合物P3优选具有3重量%至12重量%,更优选3.5重量%至10重量%,尤其优选4重量%至9.5重量%,特别是4.5重量%至9重量%的NCO含量。

[0125] 聚合物P3优选具有不超过0.5重量%的单体二异氰酸酯含量,并且由至少一种单体二异氰酸酯和聚醚二醇以至少3/1的NCO/OH比反应,然后通过合适的分离方法除去大部分单体二异氰酸酯获得。

[0126] 这种聚合物P3具有特别低的粘度,这使得其更容易处理,并且其特别适用于具有小于0.1重量%的单体二异氰酸酯的组合物;即使没有特别的安全预防措施,它们也是安全处理的并且可以在许多国家销售而没有危险物质分类。

[0127] 反应中的NCO/OH比优选为3/1至10/1,更优选3/1至8/1,尤其是4/1至7/1。

[0128] 单体二异氰酸酯含量优选不超过0.3重量%,尤其是不超过0.2重量%。

[0129] 用于除去单体二异氰酸酯的优选分离方法是蒸馏方法,尤其是薄膜蒸馏或短程蒸馏,优选在施加真空的情况下。

[0130] 特别优选多步方法,其中在短程蒸发器中除去单体二异氰酸酯,其中夹套温度为120℃至200℃且压力为0.001至0.5毫巴。

[0131] 优选使单体二异氰酸酯与疏水性二醇反应,随后在不使用溶剂或夹带剂的情况下除去残留在反应混合物中的大部分单体二异氰酸酯。

[0132] 反应后除去的单体二异氰酸酯优选随后被再使用,即再次用于制备含有异氰酸酯基团的聚合物。

[0133] 聚醚聚氨酯聚合物P1和任选含有的聚氨酯聚合物P2以及任选含有的聚醚聚氨酯聚合物P3彼此分开制备。因此它们仅在制备后彼此混合,尤其是仅在本发明的湿固化组合物中才彼此混合。

[0134] 除了聚合物P1和任选的P2和P3之外,该湿固化组合物优选完全不包含或包含仅少量的含有异氰酸酯基团的其他聚合物,尤其是不大于20重量份,优选不大于15重量份,尤其是不大于10重量份,最优选不大于5重量份的含有异氰酸酯基团的其他聚合物,基于100重量份的聚合物P1和P2和P3的总和计。

[0135] 如权利要求11或12所述的湿固化组合物,其特征在于所述组合物含有基于总组合物计至少0.5重量%的聚合物P2和/或至少0.5重量%的聚合物P3。

[0136] 湿固化组合物含有基于总组合物计大于20重量%的炭黑,优选20.5重量%至25重量%的炭黑,尤其是基于总组合物计21重量%至24重量%的炭黑。

[0137] 合适的炭黑是工业生产的并且通常用于聚氨酯组合物中的所有那些炭黑。

[0138] 炭黑是增强填料,其改善初始强度和机械性能并且另外改善对光和氧化的稳定性。

[0139] 通常难以将超过20重量%的炭黑引入到这种组合物中而不极大地损坏应用性能,例如所需的挤出力。然而,已经令人惊奇地发现,使用聚合物P1能够在不损害应用性能的情况下实现更高量的炭黑。

[0140] 湿固化组合物优选另外包含至少一种选自硅烷粘合促进剂、封闭胺、二异氰酸酯低聚物、干燥剂、催化剂和稳定剂的其他成分。

[0141] 在本发明的一个实施方案中,湿固化组合物优选另外包含至少一种封闭胺。

[0142] 合适的封闭胺优选具有至少一个醛亚氨基或噁唑烷基。在与水分接触时,它被水解,释放出氨基并与存在的异氰酸酯基团反应,并且可以促进快速、无气泡的固化,有利于特别不发粘的表面和/或特别好的机械性能。

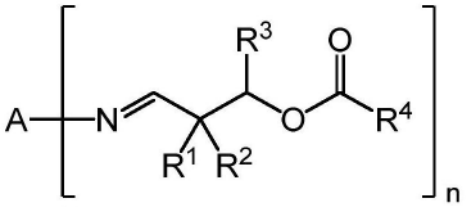
[0143] 优选的噁唑烷是单噁唑烷或双噁唑烷,尤其是衍生自异丁醛、苯甲醛或取代的苯甲醛,尤其是在对位被具有10至14个碳原子的任选支化的烷基取代的那些苯甲醛。

[0144] 特别优选衍生自N-烷基乙醇胺如N-正丁基乙醇胺的单噁唑烷,或来自衍生自二乙醇胺的OH-官能单噁唑烷与二异氰酸酯,特别是己烷1,6-二异氰酸酯的反应的双噁唑烷。

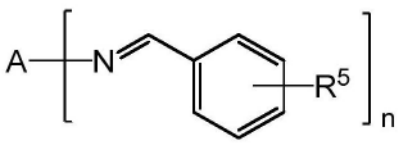
[0145] 合适的醛亚胺尤其是来自商业伯二胺或伯三胺与不可烯醇化的醛的反应的二醛亚胺或三醛亚胺。这些是在醛基的碳原子的α位不具有氢原子的醛。

[0146] 优选的封闭胺选自式(I)和(II)的醛亚胺,

[0147]



(I)



(II)

[0148] 其中

[0149] n是2或3,

[0150] A是n价烃基,其任选地包括醚氧并且具有在28至6000g/mol范围内的分子量,

[0151] R^1和R^2各自独立地为具有1至12个碳原子的一价烃基,或者一起为具有4至12个碳原子的二价烃基,其为具有5至8个、优选6个碳原子的任选取代的碳环的一部分,

[0152] R^3是氢基团或具有1至12个碳原子的直链或支链的烷基、芳烷基或烷氧基羰基基团,

[0153] R^4是氢基或具有1至20个碳原子的一价烃基,并且

[0154] R^5是具有6至20个碳原子的烷基或烷氧基。

[0155] A优选为脂族、脂环族或芳基脂族基团,尤其具有28至500g/mol的分子量的,尤其选自1,6-亚己基、(1,5,5-三甲基环己-1-基)甲烷-1,3,4(2)-甲基-1,3-亚环己基、1,3-亚环己基双(亚甲基)、1,4-亚环己基双(亚甲基)、1,3-亚苯基双(亚甲基)、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、亚甲基双(2-甲基环己烷-4-基)、(双环[2.2.1]庚烷-2,5(2,6)-二基)二亚甲基、(三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷-3(4),8(9)-二基)二亚甲基,具有170至500g/mol范围内的平均分子量M_n的α,ω-聚氧亚丙基和具有330至500g/mol范围内的平均分子量M_n的三羟甲基丙烷或甘油起始的三(ω-聚氧亚丙基)。

[0156] 优选地,R^1和R^2各自为甲基。

[0157] 优选地,R^3是氢基团。

[0158] 优选地,R^4是甲基或十一烷基。

[0159] 优选地,R^5是在对位具有10至14个碳原子的任选支化的烷基。

[0160] 特别优选的封闭胺选自N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基亚丙基)亚己基-1,6-二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-乙酰氧基亚丙基)-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基亚丙基)-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺、N,N'-双(4-C_{10-14}-烷基亚苄基)-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺、平均分子量M_n为450-880g/mol的N,N'-双(2,2-二甲基-3-乙酰氧基亚丙基)聚氧亚丙基二胺、平均分子量M_n为750-1050g/mol的N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基亚丙基)聚氧亚丙基二胺、平均分子量M_n为680-1100g/mol的N,N'-双(4-C_{10-14}-烷基亚苄基)聚氧亚丙基二胺、平均分子量M_n为730-880g/mol的N,N',N"-三(2,2-二甲基-3-乙酰氧基亚丙基)聚氧亚丙基三胺、平均分子量M_n为1150-1300g/mol的N,N',N"-三(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基亚丙基)聚氧亚丙基三胺和平均分子量Mn为1000至1350g/mol的N,N',N"-三(4-C_{10-14}-烷基亚苄基)聚氧亚丙基三胺。

[0161] 本发明的组合物优选含有至少一种硅烷粘合促进剂。有机烷氧基硅烷适用于此目的,特别是环氧硅烷如特别是3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷或3-缩水甘油基氧丙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰硅烷、酸酐基硅烷、氨基甲酸酯基硅烷、烷基硅烷或亚氨基硅烷,或这些硅烷的低聚物形式。硅烷粘合促进剂的使用尤其改善了对玻璃和陶瓷基材的粘附性。组合物优选含有0.1重量%至1.0重量%的硅烷粘合促进剂,基于总组合物计。

[0162] 在优选的实施方案中,湿固化组合物优选含有10重量%至30重量%的非增稠性填料,基于总组合物计。

[0163] 非增稠性填料是那些对流变性基本上没有影响的填料。相反,炭黑和二氧化硅则算入增稠性填料中。

[0164] 合适的非增稠性填料特别是研磨或沉淀的碳酸钙,其任选地涂覆有脂肪酸,特别

是硬脂酸盐、重晶石、石英粉、石英砂、白云石、硅灰石、煅烧高岭土、片状硅酸盐(例如云母或滑石)、沸石、氢氧化铝、氢氧化镁、石墨、金属粉末(例如铝、铜、铁、银或钢)、PVC粉末或轻质填料(例如中空玻璃珠或充气塑料球(微球)),特别是可以Expancel®商品名(来自Akzo Nobel)获得的类型。

[0165] 优选的是任选地涂覆有脂肪酸(尤其是硬脂酸盐)的碳酸钙,和煅烧高岭土。

[0166] 在特别优选的实施方案中,非增稠性填料选自白垩和高岭土及其混合物。

[0167] 合适的增塑剂特别是羧酸酯,例如邻苯二甲酸酯,特别是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)或邻苯二甲酸二(2-丙基庚基)酯(DPHP),氢化邻苯二甲酸酯或环己烷-1,2-二羧酸酯,特别是氢化邻苯二甲酸二异壬酯或环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯(DINCH),对苯二甲酸酯,特别是对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOTP)或对苯二甲酸二异壬酯(DINT),氢化对苯二甲酸酯或环己烷-1,4-二羧酸酯,特别是氢化对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯或环己烷-1,4-二羧酸双(2-乙基己基)酯或氢化对苯二甲酸二异壬酯或环己烷-1,4-二羧酸二异壬酯,间苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯、己二酸酯,特别是己二酸二辛酯、壬二酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、二醇醚,二醇酯,具有聚醚结构的增塑剂,特别是具有封闭羟基的聚环氧丙烷一元醇、二醇或三醇,特别是乙酸酯基团形式的,有机磷酸酯或磺酸酯,聚丁烯,聚异丁烯或衍生自天然脂肪或油的增塑剂,特别是环氧化大豆油或亚麻籽油。

[0168] 优选的增塑剂是邻苯二甲酸酯或具有聚醚结构的增塑剂。

[0169] 合适的二异氰酸酯低聚物尤其是HDI缩二脲,例如Desmodur®N100或N 3200(来自Covestro AG)、Tolonate®HDB或HDB-LV(来自Vencorex)或Duranate®24A-100(来自Asahi Kasei);HDI异氰脲酸酯,如Desmodur®N 3300,N 3600或N 3790BA(均来自Covestro)、Tolonate®HDT、HDT-LV或HDT-LV2(来自Vencorex)、Duranate®TPA-100或THA-100(来自Asahi Kasei)或Coronate®HX(来自Tosoh Corp);HDI脲二酮,如Desmodur®N 3400(来自Covestro);HDI亚氨基噁二嗪二酮,如Desmodur®XP 2410(来自Covestro);HDI脲基甲酸酯,如Desmodur®VP LS2102(来自Covestro);IPDI异氰脲酸酯,例如溶液形式的Desmodur®Z 4470(来自Covestro)或固体形式的Vestanat®T1890/100(来自Evonik Industries);TDI低聚物,如Desmodur®IL(来自Covestro);或基于TDI/HDI的混合异氰脲酸酯,如Desmodur®HL(来自Covestro)。

[0170] 合适的催化剂是用于加速异氰酸酯基团反应的催化剂,特别是有机锡(IV)化合物,例如特别是二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酰丙酮二丁基锡、二月桂酸二甲基锡、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡或二乙酰丙酮二辛基锡、铋(III)或锆(IV)的络合物,特别是与选自醇盐、羧酸盐、1,3-二酮酸盐、羟基喹啉酸盐、1,3-酮酯酸和1,3-酮酰胺化物的配体的络合物,或含有叔氨基的化合物,例如特别是2,2'-二吗啉代二乙基醚(DMDEE)。

[0171] 如果湿固化组合物含有封闭胺,则合适的催化剂也是用于封闭氨基水解的催化剂,尤其是有机酸,尤其是羧酸如2-乙基己酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、新癸酸、苯甲酸、水杨酸或2-硝基苯甲酸,有机羧酸酐如邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐或六氢甲基

邻苯二甲酸酐,羧酸的甲硅烷基酯,有机磺酸如甲磺酸、对甲苯磺酸或4-十二烷基苯磺酸,磺酸酯,其他有机或无机酸,或上述酸和酸酯的混合物。特别优选的是羧酸,特别是芳族羧酸,如苯甲酸、2-硝基苯甲酸或特别是水杨酸。

[0172] 还尤其合适的是不同催化剂的组合。

[0173] 合适的稳定剂特别是抗氧化、热、光或UV辐射的稳定剂,特别是二氧化钛、氧化铁、氧化锌、二苯甲酮、苯并三唑、具有2,6-二叔丁基苯酚基团的化合物,例如以Irganox®商品名(来自BASF)已知的那些,具有2,2,6,6-四甲基哌啶基团的化合物,所谓的HALS(受阻胺光稳定剂),例如以Tinuvin®商品名(来自BASF)已知的那些,或含磷化合物,例如以Irgafos®商品名(来自BASF)已知的那些。

[0174] 该湿固化组合物可以含有另外的添加剂,尤其是

[0175] -无机或有机颜料,特别是二氧化钛、氧化铬或氧化铁;

[0176] -纤维,特别是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维、塑料纤维,例如聚酰胺纤维或聚乙烯纤维,或天然纤维如羊毛、纤维素、汉麻或剑麻;

[0177] -纳米填料,如石墨烯或碳纳米管;

[0178] -染料;

[0179] -干燥剂,特别是分子筛粉末、氧化钙、高反应性异氰酸酯如对甲苯磺酰基异氰酸酯、单噁唑烷如Incozol®2(来自Incorez)或原甲酸酯;

[0180] -粘合促进剂,特别是有机烷氧基硅烷,特别是环氧硅烷,例如特别是3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,(甲基)丙烯酰基硅烷,酸酐基硅烷,氨基甲酸酯基硅烷,烷基硅烷或亚氨基硅烷,或这些硅烷的低聚形式,或钛酸酯;

[0181] -加速异氰酸酯基团反应的其他催化剂;

[0182] -流变改性剂,特别是增稠剂,特别是片状硅酸盐,例如膨润土、蓖麻油衍生物、氢化蓖麻油、聚酰胺、聚酰胺蜡、聚氨酯、脲化合物、热解法二氧化硅、纤维素醚或疏水改性的聚氧乙烯;

[0183] -溶剂,特别是丙酮、乙酸甲酯、乙酸叔丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙基酯、3-乙氧基丙酸乙酯、二异丙基醚、二乙二醇二乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单-2-乙基己基醚、缩醛如丙缩醛、丁缩醛、2-乙基己缩醛、二氧戊环、甘油缩甲醛或2,5,7,10-四氧杂十一烷(TOU)、甲苯、二甲苯、庚烷、辛烷、石脑油、石油溶剂油、石油醚或汽油,特别是Solvesso™类型的(来自Exxon),以及碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、对氯三氟甲苯或三氟甲苯;

[0184] -天然树脂、脂肪或油,如松香、虫胶、亚麻子油、蓖麻油或大豆油;

[0185] -非反应性聚合物,特别是不饱和单体的均聚物或共聚物,所述不饱和单体特别是选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯,特别是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚异丁烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)或无规立构聚-α-烯烃(APAO);

[0186] -阻燃物质,尤其是已经提到的氢氧化铝或氢氧化镁填料,以及还尤其是有机磷酸酯,例如特别是磷酸三乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸

三(氯异丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、异丙基化的磷酸三苯酯、不同异丙基化程度的磷酸单-、双-或三(异丙基苯基)酯、间苯二酚-双(二苯基磷酸酯)、双酚A-双(二苯基磷酸酯)或多磷酸铵;

[0187] -添加剂,特别是润湿剂、流平剂、消泡剂、脱气剂或杀生物剂;

[0188] 或通常用于湿固化聚氨酯组合物中的其他物质。

[0189] 可能理想的是在将某些物质混合到组合物中之前化学或物理干燥它们。

[0190] 优选地,本发明的组合物含有很少的溶剂。尤其是含有小于5重量%,优选小于2.5重量%的溶剂。最优选地,本发明的组合物基本上不含溶剂。

[0191] 湿固化组合物优选含有:

[0192] -25重量%至50重量%的聚合物P1,

[0193] -任选地至多1.5重量%的聚合物P2,

[0194] -任选地至多2重量%的聚合物P3,

[0195] -21重量%至25重量%的炭黑,

[0196] -10重量%至30重量%的非增稠性填料,

[0197] -10重量%至20重量%的增塑剂,

[0198] 和任选的其它组分,特别是硅烷粘合促进剂、封闭胺、二异氰酸酯低聚物、干燥剂、催化剂和/或稳定剂,条件是聚合物P2和P3中的至少一种包含于组合物中。

[0199] 湿固化组合物优选含有基于总组合物计至少0.5重量%的聚合物P2和/或至少0.5重量%的聚合物P3。

[0200] 本发明组合物的一个特别优选的实施方案含有基于总组合物计0.5重量%至1.5重量%的聚合物P2,并且不含聚合物P3。

[0201] 本发明组合物的另一个特别优选的实施方案含有基于总组合物计0.5重量%至2.0重量%的聚合物P3,并且不含聚合物P2。

[0202] 本发明组合物的另一个特别优选的实施方案含有基于总组合物计0.5重量%至1.5重量%的聚合物P2和基于总组合物计0.5重量%至2.0重量%的聚合物P3。

[0203] 在所有实施方案中,湿固化组合物优选含有小于0.1重量%的单体二异氰酸酯。这种组合物可以在许多国家运输和销售,而没有危险物质分类。

[0204] 湿固化组合物尤其是在排除水分的情况下生产并在环境温度下储存在防潮容器中。合适的防潮容器尤其是由任选涂覆的金属和/或塑料组成,并且特别是桶、容器、提桶、筒、罐、囊、袋、管状袋、料盒或管。

[0205] 湿固化组合物优选为单组分组合物。在合适的包装和储存条件下,它通常可稳定储存数月至一年或更长时间。

[0206] 湿固化组合物在施加期间和之后在水分或水的影响下开始固化。为了加速固化,可以在施加时将含有水和任选的催化剂和/或固化剂的促进剂组分混合到组合物中,或者组合物在被施加后可以与这种促进剂组分接触。

[0207] 在固化过程中,异氰酸酯基在水分的影响下彼此反应。如果湿固化组合物含有封闭胺,则异氰酸酯基另外与水解的封闭氨基反应。导致组合物固化的异氰酸酯基的这些反应的总和也称为交联。这导致固化的组合物。

[0208] 固化组合物所需的水分优选通过从空气中扩散进入组合物(大气水分)。在该过程

中,在与空气接触的组合物的表面上形成固化组合物的固体层(“表皮”)。固化沿着从外向内扩散的方向进行,表皮变得越来越厚并最终覆盖所施加的整个组合物。水分还可以另外地或完全地从一种或多种其上已经施用组合物的基材进入组合物,和/或可以来自在施用时混合到组合物中或在施用后与其接触(例如通过涂漆或喷雾)的促进剂组分。

[0209] 湿固化组合物优选在环境温度下或以略微加热的形式施用,尤其是在约-5至80℃的范围内,优选在0至70℃的范围内,尤其是25至65℃。

[0210] 如果包含聚合物P2,则湿固化组合物优选在加热状态下,例如在40℃至80℃的温度下施加。

[0211] 湿固化组合物优选在环境温度下固化。

[0212] 湿固化组合物具有长加工时间(开放时间)和快速固化。

[0213] “开放时间”是指组合物在施用后可被加工或再加工而不丧失其功能的时间。如果组合物用作粘合剂,开放时间尤其还指在施用后必须进行粘合以产生足够的粘附性的时间。至迟当表皮形成时或当对基材的粘附性不再充分累积时,开放时间已超过。

[0214] 该湿固化组合物优选用作弹性粘合剂和/或密封剂,尤其是用于建筑和制造业或机动车辆建筑中的粘合或密封应用,尤其是用于拼装地板粘合、组装、可安装部件粘合、模块粘合、车窗玻璃粘合、接合密封、车身密封、接缝密封或空腔密封。

[0215] 车辆构造中的弹性粘合是例如将部件如塑料盖、装饰条、凸缘、挡泥板、驾驶室或其他可安装部件粘结附接到车辆的涂漆车身上,或者将车窗粘结到车身中,所述车辆尤其是汽车、卡车、巴士、轨道车辆或船舶。

[0216] 特别优选用作机动车辆的车窗装配的粘合剂,尤其是用于机动车辆中的车窗玻璃更换。

[0217] 优选配制湿固化组合物,使其在室温或轻微加热下具有糊状的、在通常的挤压力下能够流动的稠度,且具有结构粘性。这种组合物通过合适的装置施用,例如从市售的料盒或桶或提桶,尤其是以胶条的形式施用,其可具有基本上圆形或三角形的横截面。

[0218] 可以用湿固化组合物粘合和/或密封的合适的基材尤其是:

[0219] -玻璃、玻璃陶瓷或用丝网印刷陶瓷涂覆的玻璃或聚碳酸酯;

[0220] -金属或合金,如铝、铜、铁、钢、有色金属,包括表面加工的金属或合金,如镀锌或镀铬金属;

[0221] -涂覆或涂漆的基材,尤其是粉末涂覆的金属或合金或涂漆的金属板;

[0222] -油漆或清漆,尤其是汽车面漆;

[0223] -固化的粘合剂,尤其是基于聚氨酯、硅烷改性的聚合物或聚硫化物的固化的粘合剂,尤其是老化的粘合剂(残留粘合剂胶条),或在任何地方或地方具有残留粘合剂胶条的车身凸缘;

[0224] -塑料,例如刚性或柔性PVC、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、PMMA、ABS、SAN、环氧树脂、酚醛树脂、PUR、POM、TPO、PE、PP、EPM或EPDM,在每种情况下是未处理的或例如通过等离子体、电晕或火焰进行表面处理的;

[0225] -纤维增强塑料,例如碳纤维增强的塑料(CFK)、玻璃纤维增强的塑料(GFK)和片状模塑料(SMC);

[0226] -基于PCC(聚合物改性水泥砂浆)或ECC(环氧树脂改性水泥砂浆)的修补配混物或

流平配混物;

[0227] -绝缘泡沫,尤其是由EPS、XPS、PUR、PIR、岩棉、玻璃棉或泡沫玻璃制成的;

[0228] -混凝土、砂浆、水泥找平料、纤维水泥(尤其是纤维水泥板)、砖、瓦、石膏(尤其是石膏板或酸酐找平料)或天然石材(如花岗岩或大理石)、涂漆的瓷砖或涂漆混凝土、沥青或柏油;

[0229] -皮革、纺织品、纸、木材、用树脂(例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂)粘结的木质材料、树脂/织物-复合材料或其他所谓的聚合物复合材料。

[0230] 如果需要,基材可以在施加之前进行预处理,尤其是通过物理和/或化学清洁方法或施加活化剂或底漆。

[0231] 可以粘合和/或密封两个相同或两个不同的基材。

[0232] 本发明还提供了一种粘合或密封的方法,包含以下步骤:

[0233] (i)施加所述的湿固化组合物

[0234] -至第一基材,并在所述组合物的开放时间内使所述组合物与第二基材接触,或

[0235] -至第一和第二基材并且在所述组合物的开放时间内连接所述两个基材,或

[0236] -至两个基材之间,

[0237] (ii)通过与水分接触来固化所述组合物。

[0238] 基材中的至少一种优选选自玻璃、玻璃陶瓷、用丝网印刷陶瓷涂覆的玻璃或聚碳酸酯、金属、合金、粉末涂覆的金属或合金、油漆和清漆以及固化的粘合剂,尤其是残留的粘合剂胶条和/或涂覆有汽车面漆的金属板。

[0239] 由湿固化组合物的施用和固化或由粘合或密封的方法得到用组合物粘合或密封的制品。该制品可以是建筑结构或其一部分,尤其是地上建筑或地下建筑的建筑结构、桥梁、屋顶、楼梯或立面,或者它可以是工业商品或消费品,尤其是车窗、管道、风力涡轮机的转子叶片、家用电器或交通工具,例如尤其是汽车、巴士、卡车、轨道车辆、船、飞机或直升机,或其可安装部件。

[0240] 因此,本发明还提供由所述粘合或密封方法获得的制品。

[0241] 特别优选使用粘合方法将车窗弹性粘合到车辆上,特别是用于更换玻璃,其中在残留粘合剂胶条上的良好粘附是特别重要的。

[0242] 该湿固化组合物具有有利的性能。其具有特别好的粘合性能而没有分层倾向,特别好的应用性能,尤其是特别好的可挤出性与高抗流挂性相结合,和特别好的初始强度而没有基材滑动,具有未改变的良好固化性、强度、可拉伸性、弹性和有害物质分类。因此,该组合物特别适合作为机动车辆构造中的弹性粘合剂,尤其是用于在车辆构造中装入车窗或在汽车中更换有缺陷的挡风玻璃以进行修理。

实施例

[0243] 在下文中引入工作实施例,这些实施例旨在进一步阐明所描述的本发明。显然本发明不限于这些所描述的工作实施例。

[0244] “标准气候条件”(NK)是指23±1℃的温度和50±5%的相对空气湿度(r.h.)。

[0245] 除非另有说明,否则使用的化学品来自Sigma-Aldrich Chemie GmbH。

[0246] 含有异氰酸酯基团的聚合物的制备:

[0247] 使用恒温Rheotec RC30锥板粘度计(锥直径25mm,锥角1°,锥尖-板距离0.5mm,剪切速率50s^{-1})测量粘度。

[0248] 在用N-丙基-4-硝基苄胺预先衍生化后,通过HPLC(通过光电二极管阵列检测;0.04M乙酸钠/乙腈作为流动相)测定单体二异氰酸酯含量。

[0249] 聚合物P1-1(聚合物P1a,本发明的):

[0250] 将727.0g**Acclaim®**4200(聚氧亚丙基二醇,OH值28mg KOH/g,来自Covestro)和273.0g二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®**44MC L,来自Covestro)通过已知方法转化为具有7.6重量%的NCO含量、20℃下5.2Pa·s的粘度和约18重量%的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量的聚醚聚氨酯聚合物。

[0251] 随后,如聚合物P1-1所述,除去挥发性组分,尤其是大部分二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的聚醚聚氨酯聚合物的NCO含量为1.8重量%,在20℃下的粘度为15.2Pa·s,二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为0.08重量%。

[0252] 聚合物P1-2(聚合物P1b,本发明的):

[0253] 将725.0g的**Desmophen®**5031BT(甘油起始的环氧乙烷封端的聚氧亚丙基三醇,OH值28mg KOH/g,来自Covestro)和275.0g的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®**44MC L,来自Covestro)通过已知方法转化为具有7.6重量%的NCO含量、20℃下6.5Pa·s的粘度和约20重量%的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量的聚醚聚氨酯聚合物。

[0254] 随后,在短程蒸发器(夹套温度180℃,压力0.1-0.005mbar,冷凝温度47℃)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的聚醚聚氨酯聚合物的NCO含量为1.7重量%,20℃下的粘度为19Pa·s且二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为0.04重量%。

[0255] 聚合物P1Ra(非本发明的直链聚醚聚氨酯聚合物):

[0256] 将400g聚氧亚丙基二醇(**Acclaim®**4200,OH值28mg KOH/g,来自Covestro AG)和52g二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®**44MC L,来自Covestro AG)通过已知方法在80℃下反应,得到NCO封端的聚合物,其在室温下为液体并且异氰酸酯基团含量为1.85重量%,单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为约2.1重量%。

[0257] 聚合物P1Rb(非本发明的支化聚醚聚氨酯聚合物):

[0258] 将685g**Voranol®**CP 4755(甘油起始的环氧乙烷封端的聚氧亚丙基三醇,OH值35.0mg KOH/g,OH官能度约2.4,来自Dow)、115g二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®**44MC L,来自Covestro)和200g邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)通过已知方法在80℃下转化为NCO含量为1.9重量%和单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为约2.1重量%的聚醚聚氨酯聚合物。由于聚合物的高粘度,它含有20重量%的来自合成的残留DIDP。

[0259] 聚合物P2-1(聚合物P2,本发明的):

[0260] 将709.0g聚酯二醇(**Dynacoll®**7360,部分结晶,OH值30.5mg KOH/g,来自Evonik)和291.0g二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®**44MC L,来自Covestro)通过已知方法在80℃下转化为NCO含量为7.8重量%、60℃下粘度为7.9Pa·s且单体二苯基甲烷

4,4'-二异氰酸酯含量为约16重量%的聚合物。

[0261] 随后,在短程蒸发器(夹套温度180℃,压力0.1-0.005mbar,冷凝温度47℃)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的室温固体的聚合物具有1.8重量%的NCO含量、在100℃下7.1Pa·s的粘度和0.2重量%的单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量。

[0262] 聚合物P3-1(聚合物P3,本发明的):

[0263] 将500.0g的PTMG-650(Terathane® 650,OH值170至180mg KOH/g,来自Invista)和750.0g的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(Desmodur® 44MC L,来自Covestro)通过已知方法在80℃下转化为具有15.4重量%的NCO含量(NCO/OH约4/1)的聚合物。

[0264] 随后,在短程蒸发器(夹套温度180℃,压力0.1-0.005mbar,冷凝温度47℃)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的室温液体的聚合物具有6.0重量%的NCO含量和0.05重量%的单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量。

[0265] 聚合物P3-2(聚合物P3,本发明的):

[0266] 聚合物P3-2与聚合物P3-1一样制备,不同之处在于使用330g的Voranol P 400(Voranol® P 400,OH值260mg KOH/g,来自Dow)而不是500.0g的PTMG-650作为二醇。由此获得的室温液体的聚合物具有4.0重量%的NCO含量和0.05重量%的单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量。

[0267] 聚合物P1-1和P1-2是聚醚聚氨酯聚合物P1。聚合物P1Ra和P1Rb是可类比的聚醚聚氨酯聚合物,但不是根据本发明的(在NCO/OH比方面)。聚合物P2-1是本发明的聚合物P2。聚合物P3-1和P3-2是本发明的聚合物P3。

[0268] 湿固化组合物:

[0269] 组合物Z1至Z17:

[0270] 对于每种组合物,在减压和排除水分的情况下,通过行星式混合器将表1和2中指定的成分以指定的量(以重量份计)充分混合,并将相应的组合物分配到气密密封的铝料盒中并在室温下储存。

[0271] 如下所述的结果测量同样在表1和2中给出。

[0272] 标记为“(Ref.)”的组合物是比较例。

[0273] 如下测试每种组合物:

[0274] 测定组合物的可加工性或可施用性的量度是挤出力,即从料盒中挤出组合物所需的力。低挤出力意味着良好的可加工性或可施用性。

[0275] 挤出力在60℃下测定。将第一个封闭的料盒在23℃下储存7天,然后在60℃下调温2小时。然后,在每种情况下借助于挤压装置(Zwick/Roell Z005)通过将内径3mm的喷嘴旋拧到料盒上,然后测量以60mm/min的挤压速率通过喷嘴挤压组合物所需的力来测量挤压力。报告的值是在22mm、24mm、26mm和28mm的挤出距离之后测量的力的平均值。低于1200N的值被认为是足够的,低于1100N的值被认为是好的。

[0276] 为了测定机械性能,将每种组合物压在两张涂有硅酮的隔离纸之间得到厚度为2mm的膜,并在标准气候条件下储存14天。在除去隔离纸之后,冲压出一些测试样品并且如以下所描述进行测试:

[0277] 为了测定拉伸强度、断裂伸长率和0.5-5%伸长率下的弹性模量,从膜中冲压出长度为75mm、梁长度为30mm、梁宽度为4mm的哑铃体,并根据DIN EN 53504以200mm/min的拉伸速率测试这些哑铃体。进行进一步的测量以确定滑动趋势(滑落)、基材粘合时所需的压力(压缩力)和拉伸应力下的粘附稳定性(分层),以确定组合物作为粘合剂作为汽车制造中的车窗粘合剂的适用性。

[0278] 通过Zwicki 1020测试仪器(Zwick Roell,德国)和附带的软件(TestXpert Advanced Edition;压缩力测试程序)进行压缩力的测量。为此目的,将已经在料盒中在60℃下调温2h的粘合剂以在总长度上的规则三角形胶条的形式施加到聚乙烯片材(L×W×H=100mm×40mm×6mm)上。粘合剂胶条具有10mm的原始高度、8mm的基部宽度和100mm的长度。在23℃,50%r.h.下施加粘合剂胶条之后正好5分钟,将具有粘合剂胶条的片材插入测试仪器中。将相同类型的第二测试片材放置在粘合剂胶条上,使得两个测试片材的面彼此平行放置并使片材对齐。然后以200mm/min的恒定速度挤压片材,记录所需的压力,直到获得高度为4mm、宽度为9至11mm的压缩的粘合剂胶条。通过测试程序的测量给出将粘合剂压缩至该厚度所需的压缩力(压力)(以N/cm计)。报告的值是至少3次测量的平均值。优选较低的压缩力。低于4N/cm的值被认为是足够的。

[0279] 如下检查用待测试组合物粘合的分层倾向(拉伸应力下的粘附损失):在施加测试之前,将具有待测试组合物的料盒在60℃的烘箱中调温2小时。在此期间,制备两个测试片材。由浮法玻璃(250mm×40mm×4mm)制成的第一测试片材在空气侧上用**Sika® HydroPrep®**-110(可从Sika Schweiz获得的水基底漆)预处理。用庚烷清洗第二测试片材,借助阴极电泳涂覆(e-Coating)的钢板(L×B×H=120mm×50mm×0.8mm)。将涂覆的钢板水平夹在夹具中。将长度为100mm的待测试粘合剂的三角形胶条施加到经预处理的玻璃板上,并且在施加后1分钟,借助于5mm间隔件(Spacern)将具有胶条的板在23℃/50%r.h.下压到夹紧的钢板上,在此过程中压缩粘合剂胶条。这将两个板之间的初始三角形胶条压缩成(L×B×H=)100mm×10mm×5mm的尺寸。在压缩2.5分钟之后,通过螺栓在玻璃板的一侧(宽度)上开始建立压力,使得最初平行的板的间距在一侧(宽度)上增加,并且扩散并因此在一侧上的拉伸应力施加在粘合体上。拉伸应力的动态增加是由于在一侧(宽度)上两个板的间距以0.5mm/20s连续增加。在拉伸应力开始后的6分20秒之后,在最初平行的板的一侧(宽度)上如此连续产生10mm的额外间距。在该测量期间,连续监测从什么间距起(0至10mm)可以观察到首次分层现象(粘合剂从钢板上脱离)。根据以下方案进行评估:

[0280] 在直至10mm的间距内没有可见的分层:“OK”

[0281] 分层在5mm和10mm之间的间距处开始:“中等”

[0282] 分层在5mm的间距之前开始:“高”。

[0283] 期望的是分类为“OK”的值,即不显示粘合分层(粘附性损失)的测量值。

[0284] 为了测量滑降(在新施加的粘合剂中基材的垂直滑动行为),提供方形金属板(L×B=320mm×320mm),其具有4200g的重量。沿该板的一个面上的边缘施加装饰胶带。将待测粘合剂的三角形胶条施加到装饰胶带的所有四个边缘上,同时将板放置在天平上。确保总共施加80g待测粘合剂(在每个边缘上对于每个三角形胶条各自是20g)。三角形胶条各自具有约10mm的基部宽度和约10mm的高度。所述粘合剂预先已经在料盒中在60℃下调温2小时并且直接以温热状态施加。在标准气候室(23℃,50%r.h.)中进行测量。在施加粘合剂胶条

后30秒,将施加有粘合剂的板压到垂直固定的第二方形板(L×B=400mm×400mm)上,该第二方形板另外具有间隔件(5mm),更确切说使得两个板面平行并且板的面垂直向下。将板之间的粘合剂胶条借助于间隔件压缩至5mm的厚度,同时第一未固定的板事先从下方稳定以防止滑动。在压缩板之间的粘合剂之后30秒(在施加粘合剂胶条后60s),移除稳定第一未固定板的设备,并通过数字距离测量装置(Sony U30A)测量滑动行为。未固定的第一板随后由于其自身重量而滑动的距离由滑降(以mm为单位)来描述。期望的是低滑降值,其中低于0.5mm的值被认为是足够的,低于0.4mm的值被认为是良好的。

[0285] 结果报告于表1和2中。

[0286] 标记为“(Ref.)”的组合物是比较例。

[0287] 表1和2中的数据表明,只有本发明的组合物具有所有这些性能的组合。同时,本发明的组合物具有良好的机械性能(拉伸强度和断裂伸长率),因此具有作为弹性结构粘合剂的最佳适用性。

[0288] 具有<1200N的挤出力、<4N/cm的压缩力、<0.5mm的滑降和分类为“OK”的分层的组合物最适合作为汽车工业的粘合剂,尤其是作为车窗粘合剂。它们具有良好的汽车应用的可施用性,以及良好的初始强度和良好的粘附稳定性。

[0289] 含有小于20重量%炭黑的组合物显示出过高的滑降。

[0290]

组合物	Z1	Z2	Z3 (Ref.)	Z4 (Ref.)	Z5 (Ref.)	Z6 (Ref.)	Z7 (Ref.)	Z8 (Ref.)
聚合物 P1-1	33.5	33.5	-	-	-	-	-	-
聚合物 P1-2	9.0	9.0	-	-	-	-	-	-
聚合物 PR1a	-	-	31	33.5	33.5	30	30	30
聚合物 PR1b [6]	-	-	22	9.0	9.0	21	21	21
聚合物 P3-1	1.5	1.5	-	1.5	1.5	-	-	-
低聚物 [1]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
环氧硅烷 [2]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
增塑剂 [3]	15.8	12.3	9.7	15.8	12.3	11.7	12.7	13.7
干燥剂 [4]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
炭黑	23	23	25	23	23	24	23	22
高岭土	13.5	-	8.6	13.5	-	9.6	9.6	9.6
白垩	-	17.0	-	-	17.0	-	-	-
催化剂 [5]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
挤出力[N]	981	1067	1600	1310	1468	1376	1081	879
滑降 [mm]	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.5	0.9
压缩力 [N/cm]	2.7	3.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
拉伸强度 [MPa]	10.4	9.8	12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
断裂伸长率 [%]	416	479	412	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
弹性模量 [MPa]	8.3	8.8	11.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
分层 [-]	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0291] 表1:Z1-Z8的组合物(重量份)和性能。[1]HDI-三聚体(异氰脲酸酯)。[2] 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷。[3]邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)。[4]甲苯磺酰基异氰酸酯。[5]二酮酸二辛基锡,4重量%在DINP中。[6]含有20重量%的DIDP。“n.b.”代表“未测定”。

[0292]

组合物	Z9 (ref.)	Z10 (ref.)	Z11	Z12	Z13	Z14	Z15	Z16 (ref.)	Z17 (ref.)
聚合物 P1-1	–	34.0	32.5	31	32.0	33.25	33.5	32.0	–
聚合物 P1-2	–	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	36.8
聚合物 PR1a	33.5	–	–	–	–	–	–	–	–
聚合物 PR1b [6]	8	–	–	–	–	–	–	–	–
聚合物 P2-1	3.0	–	–	–	0.5	0.75	–	–	2.5
聚合物 P3-1	–	–	1.5	3.0	1.5	–	–	1.0	–
聚合物 P3-2	–	–	–	–	–	–	1.5	–	2.0
低聚物 [1]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	–
环氧硅烷 [2]	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	–
增塑剂 [3]	20.8	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	12.6	12.3	18.8
干燥剂 [4]	0.1	–	–	–	–	–	–	0.1	0.1
炭黑	22.5	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	18.0	18.5
高岭土	8.5	–	–	–	–	–	–	–	–
白垩	–	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	17.0	25.0	21.5
催化剂 [5]	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	–
挤出力 [N]	530	807	992	1004	951	877	1097	491	412
滑降 [mm]	0.2	1.8	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	*	5.0
压缩力[N/cm]	4.0	2.1	2.8	3.1	2.9	2.5	3.7	1.3	n.b.
拉伸强度 [MPa]	8.8	10.3	10.5	9.9	10.3	9.7	12.1	6.8	8.22
断裂伸长率 [%]	321	556	554	431	521	518	546	412	589
弹性模量 [MPa]	9.1	7.8	8.4	9.2	8.7	8.6	11.1	6.2	5.48
分层 [-]	high	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	n.b.

[0293] 表2:Z9至Z17的组合物(以重量份计)和性能。[1]HDI-三聚体(异氰脲酸酯)。[2] 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷。[3]邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)。[4]甲苯磺酰基异氰酸酯。[5]二酮酸二辛基锡,4重量%在DINP中。[6]含有20重量%的DIDP。*测试板自动滑落(大量滑落)。“n.b.”代表“未测定”。