



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104704019 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201380049358. 7 代理人 于辉
(22) 申请日 2013. 08. 05 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 C08G 59/18(2006. 01)
102012215027. 7 2012. 08. 23 DE C08G 59/56(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 03. 23
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/066412 2013. 08. 05
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/029606 DE 2014. 02. 27
(71) 申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫
申请人 三菱瓦斯化学株式会社
(72) 发明人 H·艾歇尔曼 H·米西亚克
C·许布纳 M·赫尔特根
D·内茨克
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

双组分 (2K) 层合粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分组合物,其由以下物质组成:组分 A,其包含数均分子量 (M_n) 为 150-5000g/mol 并且每个分子具有至少两个环氧基的环氧化物;组分 B,其包含由芳脂族聚胺和任选存在的其它胺、不饱和羧酸和 / 或其衍生物以及脂族和 / 或芳族聚环氧化物以 1:0. 4-1:0. 95 的胺对不饱和羧酸和 / 或其衍生物和聚环氧化物的总和的摩尔比制备的反应产物,所获得的产物具有伯氨基并且数均分子量 (M_n) 低于 5000g/mol。

1. 双组分组合物,其由以下物质构成:组分 A,其包含数均分子量 (M_n) 为 150-5000g/mol 并且每个分子具有至少两个环氧基的环氧化物;组分 B,其包含由芳脂族聚胺和任选存在的额外的胺、不饱和羧酸和 / 或其衍生物以及脂族和 / 或芳族聚环氧化物以 1:0.4-1:0.95 的胺对不饱和羧酸和 / 或其衍生物和聚环氧化物的总和的摩尔比制备的反应产物,所获得的产物含有伯氨基并且数均分子量 (M_n) 小于 5000g/mol。

2. 根据权利要求 1 所述的双组分组合物,其中具有环氧基的脂族和 / 或芳族聚合物用作组分 A。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的双组分组合物,其中脂族和芳族聚环氧化物——特别是二环氧化物——的混合物用作组分 B 中的结构单元。

4. 根据权利要求 1-3 所述的双组分组合物,其中 A 和 B 中的环氧化物组分的总和包含 10-50 重量%的脂族环氧化物结构单元。

5. 根据权利要求 1-4 所述的双组分组合物,其中乙醇胺用作所述额外的胺,其量为基于芳脂族聚胺和乙醇胺的总和最多 50mol%。

6. 根据权利要求 1-5 所述的双组分组合物,其中组分 A 和组分 B 以 0.75:1-1.25:1 的组分 B 中的伯氨基与组分 A 中的环氧基的摩尔比混合。

7. 根据权利要求 1-6 所述的双组分组合物,其中组分 A 包含选自以下的环氧化物:含有环氧基的聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烃、聚丁二烯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、以及脂族和 / 或芳族聚环氧化物树脂。

8. 根据权利要求 1-7 所述的双组分组合物,其中所述组合物包含额外的可均匀混溶的非反应性聚合物,特别是低聚糖或多糖的衍生物。

9. 根据权利要求 1-8 所述的双组分组合物,其中所述组合物包含 C_1-C_4 醇或水作为溶剂,或者基本上不含其它有机溶剂。

10. 包含根据权利要求 1-9 所述的组合物的双组分层合粘合剂,其用于胶合膜和纸。

11. 包含根据权利要求 1-9 所述的组合物的双组分涂覆剂,其用于涂覆膜和纸。

12. 根据权利要求 10 和 11 中任一项所述的组合物用作用于膜基材的粘合剂或涂层的用途,其中所述膜基材用于食品的包装或者药物或医疗产品的包装。

13. 根据权利要求 10 和 11 中任一项所述的组合物用作用于工业级层合的粘合剂的用途。

双组分 (2K) 层合粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及基于环氧化物组分和胺组分的交联的双组分粘合剂,其中所述胺组分具有增加数量的极性基团。本发明还涉及包含这种粘合剂体系并且适合作为隔离涂层的双组分层合粘合剂和双组分涂覆剂。

背景技术

[0002] US 7,282,543 描述了包含具有至少一个叔氨基的聚环氧化物树脂的基于水的组合物,其中所述氨基具有一个或两个各自具有环氧基的取代基。含水聚氨基化合物被描述为交联剂。

[0003] EP 1086 190 描述了用于膜基材的反应体系,其包含基于具有环氧基的双酚 A、双酚 F、间苯二酚或脂族多元醇的环氧树脂以及基于含有氨基或羧基的化合物的交联剂。未描述含有芳族基团的交联剂。

[0004] EP 1219656 描述了具有阻气性质的涂覆组合物,其中一种组分是环氧树脂,所述环氧树脂具有至少一个环氧胺单元并且是间苯二甲胺 (mXDA) 的衍生物,并且固化剂是由 XDA 与一元羧酸以及多官能化合物(其然后形成酰胺基团)反应而得到的化合物。

[0005] EP 1437393 要求保护具有环氧树脂组分和用于该环氧树脂组分的固化剂的粘合剂,其中环氧树脂和固化剂的固化反应产物包含至少 40 重量%的 XDA 结构。示例性实施方案具有基于固化的粘合剂组合物 57-60 重量%的高含量的 XDA 结构。具有氨基的固化剂组分通过 mXDA 和甲基丙烯酸酯的反应来制备。未使用脂族和 / 或芳族聚环氧化物。未公开固化剂组分的分子量。

[0006] WO 2011/000619 描述了包含高比例的芳族结构的双组分环氧粘合剂。过量的芳族二胺与环氧化物的反应产物作为胺组分产生,它应优选还包含单体芳族二胺。

[0007] 通常,在现有技术的双组分涂覆剂中使用 mXDA 或 pXDA 作为交联剂。这些物质主要是芳脂族胺 (araliphatic amine)。芳脂族胺由至少一个芳环和至少一个脂族基团组成,其中存在的氨基不直接结合到芳环上,而是直接结合到脂族基团上,因此在化学上表现得类似脂族胺的氨基。这些胺可以在各种环境条件下迁移到膜材料中。因此,在可与在通过粘合剂粘结的产品 (adhesively bonded product) 中的食物接触的粘合剂中,这些低分子量的胺应优选不存在,或者应仅以降低的量包含在内。

[0008] 上述体系的另一个缺点是,在实践中,涂层必须对各种基材具有良好的粘合性。由于此类包装使用各种不同的基材,因此,有利的是,粘合剂对各种极性或非极性基材具有良好的粘合性。同样有利的是,使用具有低粘度的粘合剂。此外,在采用上述体系的情况下通常观察到高程度的易碎性和 / 或脆性。因此,没有实现在柔性包装领域中使用所需要的柔性。此外,适用期通常太短。

发明内容

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供由环氧化物和低粘度的胺反应产物构成的双组分

组合物,其目的是降低未反应的胺化合物的量。一个目的是获得适用期足够的柔性粘合剂层。本发明的另一主题涉及基于所述双组分组合物的双组分层合粘合剂或双组分涂覆剂。本发明的主题涉及所述涂覆剂用于制备对于气态的或可扩散的物质——例如对于氧气或调味剂(flavoring)——仅具有低渗透率的涂覆膜的用途。

具体实施方式

[0010] 该目的通过提供由以下物质构成的双组分组合物实现:组分 A,其包含至少一种数均分子量(M_n)为 150-5000g/mol 并且每个分子具有至少两个环氧基的环氧化物;组分 B,其包含由至少一种芳脂族聚胺和任选存在的一种或多种额外的胺、至少一种不饱和羧酸和/或其衍生物(优选不饱和羧酸酯)、以及至少一种脂族和/或芳族聚环氧化物(优选二环氧化物)以 1:0.4-1:0.95 的胺对不饱和羧酸和/或其衍生物和聚环氧化物的总和的摩尔比制备的反应产物,所述产物含有伯氨基并且数均分子量 M_n 小于 5000g/mol。

[0011] 本发明的双组分组合物中的一种成分由组分 A 组成,所述组分 A 包含至少一种环氧化物,例如基于聚酯、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚烯烃、聚碳酸酯或芳族和脂族聚环氧化物的聚合物或低聚物。根据本发明,这些环氧化物的每个分子必需含有两个或更多个环氧基。所述各种环氧化物在下文也称为环氧化物结构单元或聚环氧化物。如果环氧化物是聚合物,则环氧基可以直接在聚合物合成过程中经由环氧基官能化的起始化合物纳入。或者,可能的是,在具有双键的聚合物中,将这些双键转化为环氧基。另一种可能性是,使作为基础聚合物的具有 OH 基或异氰酸酯基的聚合物与另外具有可与所述 OH 基或所述异氰酸酯基反应的基团的低分子量环氧化物化合物反应。此类反应过程或聚合物类似反应(polymer-analogous reaction)为本领域技术人员所熟悉的。

[0012] OH 官能化的聚烯烃是一类合适的基础聚合物。本领域技术人员熟悉可以多种分子量制备的聚烯烃。此类基于乙烯、丙烯或更长链 α -烯烃的均聚物或共聚物形式的聚烯烃可以通过含有官能团的单体的共聚或者通过接枝反应来官能化。也可以使用其它烯烃(共)聚合物,例如乙烯-丙烯酸酯共聚物。

[0013] 适合作为用于制备组分(A)的基础聚合物的其它烯烃聚合物包括例如 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2-甲基-1,3-己二烯、2-甲基-1,3-环戊二烯和其它可共聚单体的均聚物或共聚物。

[0014] 聚酯多元醇是另一类合适的基础聚合物。这些聚酯多元醇可以通过一种或多种聚羧酸与多元醇的混合物的缩聚来制备。合适的聚羧酸包括具有脂族、脂环族、芳族或杂环基体的那些聚羧酸或者它们的酸酐和酯。多种多元醇可以用作用于与聚羧酸反应的多元醇。实例包括每个分子具有两个伯 OH 基或仲 OH 基以及 2-20 个碳原子的脂族多元醇,以及例如聚醚多元醇。此类聚酯多元醇也可商购。

[0015] 另一类基础聚合物含有聚酰胺主链。聚酰胺是二胺与二羧酸或聚羧酸的反应产物。通过定向合成,可向聚酰胺中引入末端 OH 基。

[0016] 另一类基础聚合物是基于丙烯酸酯的多元醇。这些多元醇是通过(甲基)丙烯酸酯——例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或马来酸的酯——的聚合制备的聚合物。优选地,使常见的(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{15} 烷基酯聚合。也可以存在具有 OH 基的单体。任选地,其它可共聚单体也可包括在内。本领域技术人员熟悉合适的 OH 官能化的聚(甲基)丙烯酸酯。

另一种方法直接产生具有环氧基的丙烯酸酯聚合物。然后,将含有缩水甘油基的单体聚合进入产物中。

[0017] 可以根据已知的方法使上述基础聚合物的 OH 基与含有环氧基以及与所述 OH 基反应的基团的低分子量化合物反应。此类基团的实例包括 NCO 基团、卤素、酸酐或酯。反应后获得含有环氧基的聚合物。

[0018] 聚氨酯是另一类合适的基础聚合物。这些聚氨酯可以通过使多元醇(特别是二醇和/或三醇)与二异氰酸酯或三异氰酸酯化合物反应来制备。选择量的比率,以获得在末端位置上 NCO 官能化的预聚物。特别地,聚合物应为线性的,即,主要由二醇和二异氰酸酯制备。可用于合成 PU 聚合物过程中的多元醇和多异氰酸酯以及合适的合成方法为本领域技术人员所熟悉的。选择化学计量过量的异氰酸酯的量,以获得 NCO 官能化的 PU 预聚物。然后,异氰酸酯基可与含有环氧基的醇反应。

[0019] 上述基础聚合物可以含有多个环氧基。可以使用单一聚合物或混合物。然而,根据本发明,必需平均存在两个或更多个环氧基。所得含有环氧基的聚合物或低聚物适合作为本发明的上下文中的组分(A)。

[0020] 此外,已知的每个分子具有至少两个环氧基的聚环氧化物树脂也适合作为环氧化物。原则上,聚环氧化物可以是饱和的、不饱和的、环状或无环的、脂族、脂环族、芳族或杂环的聚环氧化物化合物。合适的聚环氧化物的实例包括已知的通过表氯醇与多酚在碱存在下的反应制备的聚缩水甘油醚。合适的多酚包括例如间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、双酚 A(双(4-羟基苯基)-2,2-丙烷)、双酚 F(双(4-羟基苯基)甲烷)或 1,5-羟基萘。也可以使相应的胺取代的化合物反应以形成环氧树脂。脂族多元醇(例如二醇)同样可以进行反应而形成环氧化物化合物。实例包括乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚或分子量最多为 500g/mol 的聚醚的二缩水甘油醚。特别是,使用在室温下可流动并且通常具有 70- 约 500g/mol 环氧化物的环氧化物当量重量的环氧树脂。

[0021] 在一个特别优选的实施方案中,组分 A 至少部分包含具有脂族链或被取代的脂族链的环氧化物结构单元。这些物质也可以是芳族环氧树脂与基于上述聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯或聚烯烃的那些物质、或者特别是与脂族聚环氧化物的混合物。

[0022] 根据本发明合适的组分 A 的聚环氧化物每个分子应平均具有 2-10 个环氧基,特别是 2 个、3 个或 4 个环氧基。聚环氧化物可以单独或作为具有不同结构的混合物存在。

[0023] 为获得合适的施用性质,环氧化物结构单元的分子量(通过 GPC 采用聚苯乙烯标准品测定的数均分子量 M_n) 必须为 150-5000g/mol,特别是 200-2500g/mol。对于无溶剂粘合剂而言,优选低分子量;但对于含有溶剂的体系而言,也可以选择较高的分子量。

[0024] 与组分 A 交联的第二组分 B 包含具有芳族核以及伯氨基和脂族取代基的反应产物。这些物质作为芳脂族聚胺和任选存在的额外的胺、不饱和羧酸和/或其衍生物、以及脂族或芳族聚环氧化物的反应产物制备。

[0025] 例如,下式的化合物适合作为聚胺:

[0026] (I) R^1 -芳基 $-(-CH_2)_n-NH_2)_a$, 其中

[0027] $R^1 = H, C_1-C_6$ 烷基,特别是 H

[0028] $a = 2$ 或 3

[0029] $n = 1-4$ 。

[0030] 尤其是,被氨基烷基取代的苯基化合物或被氨基烷基取代的萘基化合物——特别是二取代的化合物——是合适的。例如,二(氨基甲基)萘和苯二甲胺(XDA)——特别是mXDA——适合作为用于进一步反应的胺化合物。

[0031] 优选的不饱和羧酸是 α , β -不饱和羧酸。特别是,丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸是合适的。相应的不饱和羧酸酯优选用作不饱和羧酸的衍生物。这些物质包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸或巴豆酸的酯。酯基可以包含脂族醇,例如, C_1 - C_8 醇。使不饱和羧酸和/或其衍生物与芳脂族聚胺反应。相应的反应产物也必须具有末端胺基团。

[0032] 在本发明的另一个实施方案中,任选地至少一种额外的胺也可以存在于该反应或进一步的反应步骤中。在这种情况下,相应的反应产物也必须含有胺末端基团。额外的胺优选为脂族胺,特别是脂族伯胺。在一个优选实施方案中,至少一种伯氨基醇可以进行反应。伯氨基醇是具有伯氨基以及一个或多个OH基的化合物。有利的是,伯氨基醇是脂族氨基醇。实例包括乙醇胺和丁醇胺。因此,交联产物中的极性基团——特别是H桥键形成基团——的量可以增加。氨基醇的量优选选择为使最多50mol%的芳脂族聚胺被氨基醇替换。因此,氨基醇优选以基于芳脂族聚胺和氨基醇的总和最多50mol%的量使用。优选使用乙醇胺。被胺取代的聚醚也可以用作脂族伯胺。被胺取代的聚醚优选以基于芳脂族聚胺和额外的胺的总和最多90mol%的量使用。

[0033] 聚环氧化物化合物是反应产物的另一必要组分。这些环氧化物化合物引起链的伸长。这些物质可以是芳族和/或脂族环氧化物。选择环氧化物的量,以使在反应后仍然获得胺封端的聚合物/低聚物。尤其是,胺与聚环氧化物的摩尔比可以是1:0.05-1:0.5,特别是1:0.1-1:0.4。二环氧化物是合适的且优选的。

[0034] 不饱和羧酸和/或其衍生物(特别是羧酸酯)与聚胺的反应、以及聚环氧化物与聚胺的反应为本领域技术人员所熟悉的。将所选的不饱和羧酸和/或其衍生物(特别是羧酸酯)与相应量的聚胺混合,并任选在加热下进行反应。可以任选地除去挥发性反应产物。这些含胺的反应产物随后同样可以与聚环氧化物反应。本领域技术人员可以确定合适的反应条件。另外,也可以将起始成分溶解于非反应性溶剂中以更好地反应。这些非反应性溶剂可以在反应后根据需要通过蒸馏除去,或者获得含溶剂的组分B。聚合的聚胺的量通过逐步反应控制来降低。

[0035] 根据本发明适合作为组分B的化合物具有伯氨基。这些化合物的分子量可以为约500g/mol至5000g/mol,特别是最多约3000g/mol(通过GPC采用聚苯乙烯标准品测定的数均分子量 M_n)。在一个实施方案中,两种组分均为可流动的。粘度可以小于20,000mPas(25°C,ISO 2555, Brookfield LVT)。在另一个实施方案中,有机溶剂存在于至少一种组分中,因此,这些组分也可以是液体组分。

[0036] 根据本发明,优选的是,在组分B中且任选地在组分A中使用具有脂族链的环氧结构单元。基于所有环氧化物结构单元的量,脂族环氧化物的量应优选为10重量%-50重量%,特别是15重量%-40重量%。如果选择的量过低,则交联的组合物非柔性并且易碎。如果选择的量过高,则隔离性质会劣化。脂族环氧结构单元可以存在于组分A中且/或组分B中。

[0037] 本发明的双组分组合物意欲由作为组分A的合适的环氧化物聚合物和组分B的聚氨基化合物制备。将两种组分以液体状态混合,其中组分B中的伯氨基与组分A中的环氧

基的比率应大致等摩尔。尤其是,所述摩尔比为约 0.75:1-1.25:1,特别是 0.95:1-1.05:1,以避免过量的未反应的氨基。将两种组分分开储存,并在处理前混合。成分随后发生交联。

[0038] 双组分粘合剂可以由上述组合物制备。在这些粘合剂中,有利的是,还存在额外的成分,例如,溶剂、增塑剂、催化剂、稳定剂、粘合促进剂、颜料和 / 或填料。

[0039] 在一个实施方案中,根据本发明适合的组合物包含至少一种增粘树脂。原则上,所有相容并且形成均质混合物的树脂都可以使用。例如,可以使用芳族、脂族或脂环族烃树脂,以及其改性或氢化形式。树脂可以基于组合物 0-50 重量%、优选至多 20 重量%的量使用。

[0040] 额外的可溶性聚合物也可以包含在组合物中,例如具有阻气性质或调味剂隔离性质的聚合物。此类物质的实例包括多糖,例如纤维素醚或酯。

[0041] 此外,也可以存在增塑剂,例如白油、环烷矿物油、链烷烃油、己二酸酯、苯甲酸酯、植物油或动物油,以及它们的衍生物。特别是,安全地用于食物中的增塑剂是合适的,例如,柠檬酸酯或短链甘油三酯。

[0042] 酚、高分子量的位阻酚、多官能酚以及含硫的和含磷的酚或胺适合作为可任选使用的稳定剂或抗氧化剂。

[0043] 也可以向组合物中添加硅烷化合物作为粘合促进剂。可以使用的粘合促进剂包括已知的有机官能化的硅烷,例如(甲基)丙烯酰氧基官能化的硅烷、环氧基官能化的硅烷、胺官能化的硅烷或非反应性取代的硅烷。在一个优选实施方案中,向粘合剂中添加 0.1-5 重量%的这些硅烷。取决于所选的硅烷,有利的是,将硅烷混合到仅一种组分中。由此,可以防止过早反应和储存稳定性的降低。

[0044] 组合物还可以包含催化剂作为任选存在的额外添加剂。所使用的催化剂可以包括所有已知的能够催化氨基和环氧基的反应的化合物。实例包括金属化合物,例如钛酸盐、铋化合物、锡羧酸盐或锆螯合物;或者胺化合物或其与羧酸的盐,例如非挥发性烷基胺、氨基烷醇、吗啉和其衍生物;聚胺,例如三亚乙基四胺、胍或 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。催化剂可以基于粘合剂的总重量 0-约 5 重量%、优选 0.1-1 重量%的催化剂的量使用。

[0045] 本发明的特定实施方案还可以在组合物中包含颜料或填料。这些颜料或填料是例如粒径 <5 μm 的细粒颜料。本发明的一个实施方案涉及可以分散在粘合剂的组分中的片状颜料。另一个步骤使用粒径通常 <500nm、特别是 <100nm 的纳米颗粒。本领域技术人员熟悉此类颜料或填料,并且可以根据常见的考虑因素对这些颜料或填料进行选择,并通过使用已知的方法将其纳入一种或两种粘合剂组分中。

[0046] 在一个实施方案中,组合物还可以包含溶剂。这些溶剂是可以在不高于 120°C 的温度下挥发的常见溶剂。溶剂可以选自脂族烃、芳脂族烃、酮,特别是 C₁-C₄醇或水。在另一个优选实施方案中,双组分组合物不含溶剂。

[0047] 一个优选实施方案包含组分 A,所述组分 A 包含具有两个或更多个环氧基的聚合物,基于组分 A 仅包含或部分包含脂族环氧树脂。组分 B 包含芳族二胺与不饱和羧酸酯的反应产物,所述芳族二胺和不饱和羧酸酯的量应使得获得胺封端的中间产物。随后,使该中间产物与脂族和 / 或芳族二环氧化物的混合物以亚化学计量量反应,以产生胺封端的聚合物。所述组合物应包含总共 10 重量% -50 重量%的脂族环氧化物结构单元(基于环氧化

物的含量)。

[0048] 可以由所述双组分组合物以及添加剂制备双组分粘合剂或双组分涂覆剂。

[0049] 由于粘合剂特别适于涂覆大的表面积,因此,它们应在约 20°C -90°C 的施用温度下具有低的粘度。在施用温度下,特别是在 20°C -60°C 下,本发明的粘合剂的粘度(在混合各组分后测量的)应为 200mPas 至 5000mPas,优选 300-3000mPas (Brookfield 粘度计 LVT, 根据 EN ISO 2555)。

[0050] 可以将已知的辅助物质和添加剂添加到双组分粘合剂中的组分 A 或组分 B 中,前提条件是它们不与添加剂发生反应。也可以包含溶剂,但本发明的一个特定实施方案在无溶剂下操作。由此可以通过选择组分 A 和组分 B 确保在室温(例如 25°C)下获得组分 A 和组分 B 的可流动的混合物。

[0051] 本发明的粘合剂可以特别用作层合粘合剂。将粘合剂以薄层施用到膜上。此后应立即蒸发任选存在的任何溶剂。随后,将第二膜施用到粘合剂层,并用压力压制。在根据本发明选择具有低粘度的组分的过程中,溶剂可以省略。

[0052] 已知的柔性膜可以用作用于制备多层膜的膜材料。这些物质是呈膜形式的热塑性材料的基材,例如:聚烯烃,例如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP、CPP、OPP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS);聚酯,例如 PET;聚酰胺;有机聚合物,例如玻璃纸;此外,金属化膜、涂覆有 SiO₂ 或 Al₂O₃ 的膜、金属箔或纸也可以作为基材。膜材料也可以是经改性的,例如经通过用官能团改性聚合物而进行改性的;或者在膜中也可以包含额外的组分,例如颜料、染料或泡沫层。也可以使用着色、印刷、无色或透明的膜。

[0053] 在本发明的一个特定实施方案中,提供水溶性双组分粘合剂。这里,有利的是,组分包含较大量的极性基团,以具有改善的水溶性或水混溶性。在这种情况下,还有利的是,使用乳化剂或分散剂作为额外的成分。即使以少量存在,这些物质也有助于组分在水中的分散性。乳化剂应以基于组合物 0.1-5 重量%的量添加。不包括导致长期水溶性的离子基团。在使两种组分交联后,形成网状结构。该网状结构不再具有水溶性,但它具有良好的粘合力和良好的隔离性质。

[0054] 本发明的另一个实施方案使用所述双组分组合物用于双组分涂覆剂。原则上,这些涂覆剂可以包含与针对层合粘合剂所描述的那些成分相同的成分。然而,在进行选择时,重要的是确保在交联后,涂覆剂不具有光滑的非粘性表面。应仅对于其上以液体形式施用涂覆剂的基材具有良好的粘性。本领域技术人员熟悉在非粘性表面的制备中应仅以少量(按重量计)使用或应避免的此类成分。

[0055] 本发明的主题还涉及使用根据本发明合适的层合粘合剂粘结的多层膜;可以使用已知的塑料膜作为基材。使用本发明的粘合剂在该膜上制备连续层,并在施用后将其立即粘结到相同或不同类型的第二膜。除双层膜以外,还可以额外的工作步骤制备多层膜。本发明的一个实施方案用透明膜工作,对于其有利的是,本发明的粘合剂同样是透明的并且不变色。原则上,其它非塑性膜(例如纸或金属箔)也可以用在多层膜中。

[0056] 本发明的粘合剂在不同层之间表现出良好的粘性。它在粘合剂层中不表现出气泡或缺陷。所得复合基材是柔性的。甚至在可能的额外的生产步骤(例如包装)中,也防止破裂和分层。

[0057] 本发明的主题还涉及使用本发明的组合物在柔性复合基材上产生涂层。上述添加

剂和辅助物质可以包含在涂覆剂中。涂覆剂是液体,或者可将其通过加热到 90°C 以可流动的形式施用。这些涂层在交联后是柔性的,因此,可以特别用于柔性多层膜。在一个优选实施方案中,将本发明的涂覆剂在 20°C 至 60°C 的施用温度下施用。

[0058] 交联后,获得表面上不发粘的层。然后可对所述膜以已知的方式进一步处理,或作为额外的层合层施用或进行表面化学处理 (finish)。

[0059] 根据本发明制备的复合膜具有高的柔性。它们可以是透明的,即,仅包含纳米颗粒作为填料,或者不包含填料或仅包含少量常见填料,因此,粘合剂层在复合材料中不具有非常浑浊的外观。然而,这些粘合剂层也可以是着色的或有颜色的层。本发明的层的一个特别有利的性质是所述层的提高的隔离效果。已经表明,与按照常规方式通过粘合剂粘结的膜相比,调味剂不能很好地渗透通过作为粘合剂层或作为涂层的此类多层膜。针对气体(例如氧气或水蒸气)扩散的改善的稳定性也得到了证实。此外,已经表明,粘合剂层中未结合的芳族二胺的量通过具有本发明的组成的组分 B 降低。

[0060] 可将本发明的组合物以简单的方式进一步处理,以形成双组分涂覆剂或双组分粘合剂。当将这些粘合剂或涂覆剂用在膜基材上时,获得具有高隔离性质的复合膜。隔离性质可以基于各种成分;例如,可以减少氧气的扩散。另一个实施方案减少水的扩散。此外,还可以减少例如调味物质从包装中扩散出来或调味物质扩散进入包装中。

[0061] 对各种基材材料具有良好的粘合性。即使在复合材料(例如通过粘合剂粘结的膜)上具有机械负荷,也未观察到在通过粘合剂粘结的表面之间的分离。例如,可以由本发明的复合材料制造包装。由于隔离效果,此类包装适于敏感性物品,例如食品或药品。另一个应用领域是工业层合粘合剂,例如,用于柔性电路或类似物体的粘合剂粘结。

[0062] 实施例:

[0063] 实施例 1:

[0064] 将 354g (2.6mol) 间苯二甲胺 (mXDA) 置于烧瓶中,并搅拌。在 $T = 50-70^{\circ}\text{C}$ 下,历时约 1 小时缓慢添加丙烯酸乙酯 (137.6g, 1.375mol) (比率(摩尔): mXDA/Et-Acr = 1:0.53)。将温度保持在 70°C 15 分钟。将混合物保持在 140°C,并蒸馏出所得到的乙醇。随后,将 T 升高到 170-190°C,保持 3.25 小时,然后冷却到室温。添加乙醇 (375g) 作为溶剂。历时 10 分钟添加双酚 A 二缩水甘油醚 (84.8g, 0.25mol) 和 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 (46.4g, 0.23mol)。将温度保持在 70°C 1 小时,然后冷却。将反应混合物根据表 1 用乙醇稀释。数均分子量 M_n 为 604 (GPC)。

[0065] 实施例 2:

[0066] 将 0.38mol mXDA 和 0.19mol 乙醇胺在搅拌下于烧瓶中进行混合,并加热到 60°C 的温度。历时 80 分钟添加 0.35mol 丙烯酸乙酯。将反应温度升高到 135°C,并在该温度下保持 1 小时。历时 5-6 小时蒸馏出由此形成的乙醇,随后将温度升高到 170°C,直到测量到约 90% 的理论量。随后,将混合物冷却到 RT。历时约 30 分钟添加双酚 A 二缩水甘油醚 (0.08mol)。将温度升高到 70°C,并在该温度下保持 1 小时。将产物冷却到 RT。可任选添加一些乙醇以调整粘度。

[0067] 实施例 3:

[0068] 按照与实施例 2 类似的步骤,但是,代替双酚 A 二缩水甘油醚,使用 0.08mol 双酚 A 二缩水甘油醚和 0.08mol 丁二醇-1,4-二缩水甘油醚的混合物。

[0069] 实施例 4：

[0070] 用以下量重复实施例 2 的方法：乙醇胺：0.17mol；mXDA：0.35mol；丙烯酸乙酯：0.39mol；双酚 A 二缩水甘油醚：0.09mol。

[0071] 实施例 5：

[0072] 以与实施例 1 类似的方式使 0.5mol 丙烯酸乙酯和 1.0mol mXDA 反应。在蒸馏出乙醇并冷却到 RT 后，添加 145g 乙醇（作为溶剂）。历时 10 分钟添加 4.5mol 丁二醇-1,4-二缩水甘油醚。将温度保持在 70°C 30 分钟。在 3 分钟内添加 5.0mol Jeffamine T-403，并搅拌 2 小时。然后，将混合物保持在 50°C 1 小时。

[0073] 数均分子量 M_n 为 600 (GPC)。

[0074] 比较例：

[0075] 如实施例 1 中所述进行制备，但不使用聚环氧化物，并且使用以下量：

[0076] 3.13kg (22.97mol) 间苯二甲胺 (mXDA)；1.22kg (12.15mol) 丙烯酸乙酯。数均分子量 M_n 为 600 (GPC)。

[0077] 粘合剂粘结

[0078] 使用丁二醇二缩水甘油醚（固化剂 1）或四缩水甘油基-mXDA（固化剂 2）作为组分 A。施用后，将溶剂在烘道中在升高的温度（40-70°C）下利用空气循环除去，随后胶合基材。

[0079]

粘合剂 (百分比量, 以重量%计)	固化剂	膜	粘合力 N/15 mm	OTR cm ³ /dm ² bar	量 B:A (重量)
市售可得的双组分 PU 粘合剂	异氰酸酯 固化剂	OPA/PE		26	
实施例 1 (50%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	OPA/PE	1	15	3.6:1
实施例 1 (60%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	OPA/PE	1.1	16	3.5:1
实施例 4 (65%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	OPA/PE	1	7	6.4:1
实施例 2 (65%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	OPA/PE		11	5.5:1
实施例 5 (50%, 在 EtOH 中)	固化剂 1	OPA/PE	2.2	15	1:0.2
实施例 5 (50%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	OPA/PE	3.1	14	1:0.17
市售可得的双组分 PU 粘合剂	异氰酸酯 固化剂	PET/PE		115	
实施例 1 (50%, 在 EtOH 中)	固化剂 1	PET/PE	1.3	78	7.5:1
实施例 2	固化剂 1	PET/PE	2.8	80	6.5:1

[0080]

(50%, 在 EtOH:EtOAc 中)					
实施例 3 (50%, 在 EtOH:EtOAc 中)	固化剂 1	PET/PE	3.2	80	7.2:1
实施例 5 (50%, 在 EtOH 中)	固化剂 2	PET/PE		83	5.5:1
无涂层		PET		116	/.
实施例 1 作为涂层	固化剂 1	PET		93	75:1

[0081] 可以看出,与单独膜相比,用本发明的涂层时,扩散值(氧气透过率=OTR)更好。还发现,在胶合基材中,扩散值也较低。此外,实现了良好的粘合剂粘结。

[0082] 机械性质:

[0083] 将比较例的氨基化合物溶解在乙醇中(60重量%的固体含量),并与固化剂 2 混合(1:0.313)。将该混合物倾倒入由 PTFE 制成的模具(面积:100mm×100mm)中,从而在干燥

和固化后形成 1mm 厚的膜。基于来自上表的以下实施例制备额外的膜：

[0084] 实施例 1+ 固化剂 1

[0085] 实施例 1+ 固化剂 2

[0086] 实施例 2+ 固化剂 3

[0087] 实施例 5+ 固化剂 2

[0088] 一天后,将膜从模具中脱出,并再干燥一天。然后,将膜弯曲(180°)。基于比较例和固化剂 2 的膜在该过程中破裂,但本发明的膜未破裂。因此,本发明的实施例显示出改善的柔性。

[0089] 适用期 / 放热性

[0090] 将粘合剂和固化剂置于在室温(24°C)下的广口烧瓶中,并通过随时间变化的温度曲线对热量的释放进行跟踪。制备以下组合物并对其进行测试:

[0091] a) 将比较例的胺组分溶解在乙醇中(50 重量%的固体含量),并将其与固化剂 1 混合(1:0.31)。

[0092] b) 将实施例 1 的胺组分溶解在乙醇中(50 重量%的固体含量),并将其与固化剂 1 混合(1:0.27)。

[0093] 在情况 a) 中,最高达 40°C 的温度上升远远大于在情况 b) 中的仅 33°C 的最大值。情况 a) 中的较高的反应性会导致层合机的储存容器中的混合物的过早固化。事实上,情况 b) 的本发明的组合物具有 4 小时以上的适用期(即,在合并组分后仍然可以对所述组合物进行处理的最长时间),而在甚至更早的时间点,情况 a) 的组合物已经表现出粘度的增加,因而不再允许良好的处理。

[0094] 测量方法:

[0095] 分子量:

[0096] 数均分子量 M_n 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定:

[0097] 标准品:来自 PSS 的聚苯乙烯标准品

[0098] 柱:PLgel 50 Å、100 Å 和 Ultrastyrigel 500 Å 洗脱液,分别为 7.8×300mm 和 5 μm(Polymer Laboratories 和 Waters)

[0099] 柱炉温:85°C

[0100] 洗脱液:具有 1g/L 氯化锂的 N-二甲基乙酰胺

[0101] 流速:1.0mL/min

[0102] 检测器:折射率检测器;灵敏度 16,35°C

[0103] 进样量:100 μL

[0104] 称量 200±10mg 样品(6× 测量),将其加入 25mL 刻度量筒中,在添加洗脱液时同时进行溶解,然后将刻度量筒用洗脱液定容到刻度。将由此制备的样品通过 0.45 μm 注射器式过滤器过滤到样品容器中。分子量测定基于借助于上述来自 PSS 的窄分布的聚苯乙烯标准品的外部校准(三阶多项式)。

[0105] 复合粘合力(compound adhesion):

[0106] 使用切条机,切割 15mm 宽的复合材料条带。然后,用手或在热密封颚边缘(jaw edge)上分离复合材料。将复合材料条带的一端插入乙酸乙酯中可任选地有帮助。使用力范围为 0-20N 的万能拉伸试验机(例如,来自 Instron 或 Zwick 的)进行测量。将先前分离

的复合材料条带夹住,并以 100mm/min 的牵拉速率启动拉伸试验机。牵拉角度为 90° (手动保持),并且牵拉长度为 5-10cm(取决于波动范围)。重复测量三次。作为这三次测量的平均值获得复合粘合力。

[0107] 氧气渗透率(氧气透过率(OTR)):

[0108] 使用来自 MOCON 的 OX-TRAN 2/21H 测量装置测定氧气渗透率。测量仪器的测试单元由两个二分之一单元(half)组成。将膜安装在两个二分之一单元之间。使作为测试气体的氧气通过外部的二分之一单元。使载气(95%氮气和 5%氢气的混合物,实质上为合成气体)流动通过内部的二分之一单元。渗透通过膜的氧气被载气吸收,并传送到检测器。氧气传感器在氧气存在下产生电流,该电流与到达的氧气的量成正比例。

[0109] 粘度:

[0110] 粘度在规定的温度下按照 ISO 2555 标准借助于 Brookfield LVT 粘度计测定。转子和剪切速率的选择取决于温度和粘度范围(例如,在 RT 至最高约 30 °C 和约 1000-5000mPas 的粘度下,转子 27 和 5rpm 的剪切速率是合适的)。