



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388075 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201080015928. 7

C08K 5/5415 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 30

C09J 175/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 175/08 (2006. 01)

09157864. 1 2009. 04. 14 EP

C09J 123/08 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 10. 08

US 2008/0026193 A1, 2008. 01. 31, 说明书第
16 段第 1-6 行, 第 22, 23, 25 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

W0 2008/006733 A1, 2008. 01. 17, 说明书第

PCT/EP2010/054142 2010. 03. 30

2-3, 5-7, 14 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 郑新艺

W02010/118948 DE 2010. 10. 21

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 O·哈茨 A·威斯 K-H·舒马赫

A·梅耶尔 O·艾丁

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

C08G 18/08 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

由具有晶畴的聚合物、无定形聚氨酯和硅烷化合物制成的粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及一种由两种组分组成的粘合剂, 其中第一种组分含有至少两种不同的聚合物, 其中至少一种聚合物含有羧基。聚合物中的一种选自能够形成晶畴的聚合物、和乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物, 第二种聚合物是一种无定形聚氨酯, 其中所述第一种聚合物与第二种聚合物的重量比为 2 : 8 到 8 : 2。第二种组分含有至少一种对羧基具有反应性的硅烷化合物。所述粘合剂可以用来制造用于汽车工业的对气候变化有高耐受性的薄膜层压成型体。

1. 一种粘合剂,其含有第一水性组分,并含有第二组分,所述第一水性组分中含有至少一种第一聚合物和至少一种不同的第二聚合物,

所述第一聚合物选自能够形成晶畴的聚合物、乙烯 / 乙酸乙烯酯的共聚物、以及其混合物,并且

所述第二聚合物为一种无定形聚氨酯,

并且这两种聚合物中的至少一种含有羧基,

所述第一聚合物与所述第二聚合物的定量重量比为 2:8 到 8:2,并且

所述第二组分中含有至少一种对羧基具有反应性的硅烷化合物。

2. 权利要求 1 的粘合剂,其中所述第一聚合物在以聚合物薄膜的形式存在时的熔化热至少为 20J/g。

3. 权利要求 1 的粘合剂,其中所述第一聚合物选自形成晶畴并具有衍生自聚酯二醇的单元的聚氨酯,以及乙烯 / 乙酸乙烯酯的共聚物,并且其中所述第二聚合物是一种具有衍生自聚醚二醇的单元的无定形聚氨酯。

4. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述第一聚合物是一种聚氨酯并具有衍生自聚酯二醇的单元,并且所述第二聚合物是一种聚氨酯并具有衍生自聚醚二醇的单元,

并且这两种聚氨酯中的至少一种含有羧基,所有衍生自聚酯二醇的单元的总和与所有衍生自聚醚二醇的单元的总和的定量重量比为 2:9 到 7:2。

5. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述第一水性组分含有

(a) 20-80 重量份的至少一种第一聚合物,其选自 (i) 形成晶畴且具有衍生自聚酯二醇的单元而不具有衍生自聚醚二醇的单元的聚氨酯,以及 (ii) 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物,或其混合物,

(b) 20-80 重量份的至少一种无定形聚氨酯,其具有衍生自聚醚二醇的单元而不具有衍生自聚酯二醇的单元,以及

(c) 0-50 重量份的与 (a) 和 (b) 不同的其他聚合物。

6. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述第一聚合物是一种由下述组分合成的聚氨酯:

a) 二异氰酸酯,

b) 分子量为大于 500 到 5000g/mol 的聚酯二醇,

c) 含有羧酸基团的二醇,以及

d) 任选地其他的、不同于 a)-c) 的、单官能或多官能的化合物,所述化合物具有选自以下的反应性基团:醇羟基、伯氨基、仲氨基和异氰酸酯基,

并且所述第二聚合物由下述组分合成:

a) 二异氰酸酯,

b) 分子量为 240 到 5000g/mol 的聚醚二醇,

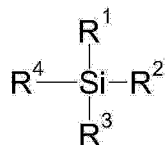
c) 含有羧酸基团的二醇,以及

d) 任选地其他的、不同于 a)-c) 的、单官能或多官能的化合物,所述化合物具有选自以下的反应性基团:醇羟基、伯氨基、仲氨基和异氰酸酯基。

7. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述第二聚合物是一种具有衍生自聚醚二醇的单元的聚氨酯,所述聚醚二醇选自聚四氢呋喃和聚环氧丙烷,并且其中所述第一聚合物

是一种聚氨酯并具有衍生自聚酯二醇的单元,所述聚酯二醇选自二元醇与二元羧酸的反应产物以及基于内酯的聚酯二醇。

8. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述硅烷化合物具有下式



其中 R^1 到 R^4 各自独立地为一个有机基团或一个羟基,条件为基团 R^1 到 R^4 中的至少两个为选自羟基和烷氧基的基团,并且其余的基团 R^1 到 R^4 中的至少一个是如下的有机基团:其含有至少一个选自伯氨基、仲氨基、酸基、酸酐基、氨基甲酸酯基、异氰酸酯基、羟基和环氧基的官能团。

9. 权利要求 8 的粘合剂,其中所述基团 R^1 到 R^4 中的两个或三个为烷氧基。

10. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述硅烷化合物为缩水甘油基氧基烷基三烷氧基硅烷,其中的烷基和烷氧基各自具有 1 到 5 个碳原子。

11. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中对于每 100 重量份的聚合物,使用大于 0.2 重量份且不超过 30 重量份的硅烷。

12. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其包含至少一种其他添加剂,所述其他添加剂选自其他粘料、稳定剂、填料、增稠剂、润湿助剂、消沫剂、交联剂、防老化剂、杀菌剂、颜料、可溶染料、消光剂和中和剂。

13. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述聚氨酯处于水中的分散体中,因此该体系是聚氨酯水性分散体。

14. 权利要求 1-3 中任一项的粘合剂,其中所述第一聚合物是一种纯态的晶型聚氨酯,其熔点在 30-150°C 范围内。

15. 权利要求 1-14 中任一项的粘合剂用于制造用于汽车结构的对气候循环有高耐受性的薄膜层压成型体的用途。

16. 一种制造用于汽车结构的薄膜层压成型体的方法,其中

a) 准备权利要求 1-14 中任一项所述的第一水性组分和第二组分、一种聚合物薄膜,以及一种欲安装在汽车中的成型体,

b) 将粘合剂组分混合,并将该混合物施用于所述聚合物薄膜和 / 或所述成型体上,并且

c) 随后在压力和 / 或升高的温度下使所述聚合物薄膜粘接到所述成型体上。

17. 一种复合物,包含用权利要求 1-14 中任一项所述的粘合剂使一种柔性薄膜粘附于其上的固体成型体。

由具有晶畴的聚合物、无定形聚氨酯和硅烷化合物制成的 粘合剂

[0001] 本发明涉及一种具有两种组分的粘合剂 (adhesive), 第一种组分包含至少两种聚合物, 其中至少一种聚合物包含羧基, 并且其中第一种聚合物选自能够形成晶畴的聚合物、乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、以及它们的混合物, 并且第二种聚合物是一种无定形聚氨酯; 第二种组分包含至少一种对羧基具有反应性的硅烷化合物。这种粘合剂可以用于生产用于汽车结构的薄膜层压成型体, 特征为对气候循环具有高耐受性。本发明也涉及使用本发明的粘合剂生产用于汽车结构的薄膜层压成型体的方法。

[0002] 为了生产用于车辆装置的复合物, 例如为生产汽车中的内部装饰部件, 例如, 将合适的聚合物薄膜——例如使用粘合剂——永久性地施用于由塑料、金属或纤维材料制成的成型体。为此目的, 可以使用基于聚氨酯的水性分散体基粘合剂。为了提高性能, 经常使用异氰酸酯作为交联剂。期望获得不使用异氰酸酯的体系。WO 2008/006733 中公开了以硅烷化合物作为添加剂的水性聚氨酯粘合剂。已知的粘合剂分散体仍不能在所有的方面均达到最佳, 特别是在气候和温度接触性能方面。

[0003] 汽车中使用的成型复合物会接触频繁改变的气候和温度条件。特别是在成型体的弯折 (bend) 或弯曲 (curvature) 部位, 粘接可能会随着时间流逝而过早失效, 通过层压而施加的聚合物薄膜可能会在一些部位与成型体分离。因此, 期望获得对气候循环有高耐受性的粘合剂。

[0004] 本发明的一个目的是进一步提高工业层压用聚氨酯分散体的性能, 特别是车辆中所安装组件的良好的气候和温度接触性能方面。

[0005] 本发明提供了一种粘合剂, 其包含第一水性组分, 并包含第二组分,

[0006] 所述第一组分包含至少一种第一聚合物和至少一种不同的第二聚合物,

[0007] 所述第一聚合物选自能够形成晶畴的聚合物 (在下文也称之为晶型聚合物)、乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、以及这些聚合物的混合物,

[0008] 所述第二聚合物是一种无定形聚氨酯, 并且

[0009] 这两种聚合物中的至少一种含有羧基,

[0010] 第一聚合物与第二聚合物的定量重量比是从 2 : 8 到 8 : 2, 并且

[0011] 所述第二组分包含至少一种对羧基具有反应性的硅烷化合物。第一聚合物特别是一种如下的聚合物, 其与单独使用第二聚合物相比, 能够提高使用所述粘合剂制造的薄膜层压成型体对气候循环的耐受性。

[0012] 这两种组分优选在施用于基体之前分开放置, 并且在即将施用前才将其彼此混合。

[0013] 本发明也提供本发明粘合剂用于制造用于汽车结构的对气候循环有高耐受性的薄膜层压成型体的用途, 和用于提高汽车结构用薄膜层压成型体的气候循环耐受性的用途。

[0014] 高的气候循环耐受性意味着, 在气候循环测试中, 在多于一次、优选多于五次或多于十次, 特别优选多于二十次的测试循环之后 (一个循环包括在 90℃ 和 80% 湿度下贮藏

4 小时, 2 小时冷却到 -30°C , 在 -30°C 和 10% 相对湿度下贮藏 4 小时, 然后 2 小时加热到 90°C , 根据例如 BMW test PR 308.2 (2006-04) “Climatic testing of adhesive bonds”, 粘接在测试体上的增塑 PVC 薄膜没有可见的分离。

[0015] 能够形成晶畴的聚合物是指当以纯净的聚合物薄膜形式在室温 (20°C) 存在时具有晶畴的聚合物。所述聚合物薄膜可以完全或部分地由晶畴构成, 即它不是完全无定形的。可以使用 DSC 测试通过测定例如微晶的熔化焓来确定晶畴的存在。

[0016] 第一聚合物优选为如下聚合物: 当其以聚合物薄膜形式存在时溶解热至少为 20J/g 。优选第一聚合物在纯态时是晶型的, 并且其熔点在 $30-150^{\circ}\text{C}$ 范围内。

[0017] 在一个实施方案中, 所述第一聚合物选自

[0018] (i) 形成晶畴并具有衍生自聚酯二醇的单元的聚氨酯, 和

[0019] (ii) 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物,

[0020] 所述第二聚合物优选是一种具有衍生自聚醚二醇的单元的无定形聚氨酯。

[0021] 在一个实施方案中, 所述第一聚合物是一种晶型聚氨酯并具有衍生自聚酯二醇的单元, 所述第二聚合物是一种无定形聚氨酯并具有衍生自聚醚二醇的单元, 这两种聚氨酯中的至少一种含有羧基, 并且衍生自聚酯二醇的单元的总和与衍生自聚醚二醇的单元的总和的定量重量比优选为从 2 : 9 到 7 : 2。

[0022] 优选地, 粘合剂中的第一组分含有

[0023] (a) 20-80 重量份、优选 40-70 重量份的至少一种第一聚合物, 该聚合物选自 (i) 形成晶畴的聚氨酯, 其具有衍生自聚酯二醇的单元且不具有衍生自聚醚二醇的单元; 和 (ii) 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物; 或其混合物,

[0024] (b) 20-80 重量份的至少一种无定形聚氨酯, 其具有衍生自聚醚二醇的单元且不具有衍生自聚酯二醇的单元, 以及

[0025] (c) 0-50 重量份、优选 10-40 重量份的其他的不同于 (a) 和 (b) 的聚合物, 实例有聚乙酸乙烯酯或聚丙烯酸酯共聚物分散体或苯乙烯 / 丁二烯分散体。

[0026] 优选地, 第一聚合物是一种聚氨酯且由下述组分合成:

[0027] a) 二异氰酸酯,

[0028] b) 分子量为大于 500 至 5000g/mol 的聚酯二醇,

[0029] c) 含有羧酸基团的二醇, 以及

[0030] d) 任选地其他的、不同于 a)-c) 的单官能或多官能的化合物, 其具有选自醇羟基、伯氨基、仲氨基和异氰酸酯基的反应性基团。

[0031] 优选使用聚酯单元占聚合物重量 80-90% 的聚氨酯。

[0032] 优选地, 第二聚合物是一种由下列组分合成的聚氨酯:

[0033] a) 二异氰酸酯,

[0034] b) 分子量为 240- 5000g/mol 的聚醚二醇,

[0035] c) 含有羧酸基团的二醇, 以及

[0036] d) 任选地其他的、不同于 a)-c) 的单官能或多官能的化合物, 其具有选自醇羟基、伯氨基、仲氨基和异氰酸酯基的反应性基团。

[0037] 优选使用聚醚单元占聚合物重量 70-80% 的聚氨酯。

[0038] 优选地, 第二聚合物中的聚醚二醇选自聚四氢呋喃和聚环氧丙烷。优选地, 第一聚

合物中的聚酯二醇选自二元醇与二元羧酸的反应产物,以及基于内酯的聚酯二醇。

[0039] 优选地,聚氨酯各自由至少 40 重量%、更优选地至少 60 重量%且极优选地至少 80 重量%的二异氰酸酯、聚醚二醇和 / 或聚酯二醇合成。优选地,第一聚氨酯中含有用量多于 10 重量%、更优选多于 30 重量%、特别是多于 40 重量%或多于 50 重量%、非常特别优选地多于 60 重量%的聚酯二醇,各值基于所述第一聚氨酯计。优选地,第二聚氨酯中含有用量多于 10 重量%、更优选多于 30 重量%、特别是多于 40 重量%或多于 50 重量%、非常特别优选地多于 60 重量%的聚醚二醇,各值基于所述第二聚氨酯计。

[0040] 在一个实施方案中,第一组分含有至少 40 重量%的(无定形的,或是无定形与晶型的混合物)聚氨酯,基于固体含量计。在另一个实施方案中,第一组分含有 10-75 重量份的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物作为第一聚合物,基于固体含量计。

[0041] 优选地,至少第一聚氨酯是纯的晶型形态。第一聚氨酯的熔点优选高于 30℃,更特别地高于 40℃,特别优选高于 50℃或是高于 60℃或高于 70℃;通常而言熔点不高于 150℃,更特别地不高于 100℃。因此熔点更特别地位于 30-150℃范围内,更优选为 40-150℃,非常优选为 50-100℃,特别是 50-80℃。第二聚氨酯是纯的无定形形态。第一聚氨酯的熔化焓优选高于 20J/g。熔点和熔化焓通过差示扫描量热法测定。这种测量针对厚度为 200 μm 的聚氨酯薄膜进行的,所述薄膜在进行测量之前已于强制通风干燥箱中在 40℃干燥 72 小时。在测量准备期间,将约 13mg 的聚氨酯置于盘中,将盘密封,将试样加热到 120℃然后以 20K/min 的速率冷却,然后在 20℃放置 20 小时。由此制备的试样根据 DIN 53765 使用 DSC 方法测量,试样以 20K/min 速率加热。根据 DIN53765,熔化温度被估计为温度峰值;熔化焓根据 DIN 53765 的图 4 进行测定。

[0042] 合适的二异氰酸酯是,例如,式 $X(NCO)_2$ 的那些,式中 X 是具有 4 到 15 个碳原子的脂肪族烃基、具有 6 到 15 个碳原子的脂环族或芳香族烃基、或具有 7-15 个碳原子的芳脂族烃基。这类二异氰酸酯的实例包括四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷(1,4-diisocyanatocyclohexane)、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)、2,2-双(4-异氰酸根合环己基)丙烷、三甲基己烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、对苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(HMDI)的异构体(如反 / 反、顺 / 顺、以及顺 / 反异构体),以及这些化合物的混合物。这一类的二异氰酸酯可商购获得。

[0043] 这些异氰酸酯的特别重要的混合物是二异氰酸根合甲苯和二异氰酸根合二苯基甲烷的各个结构异构体的混合物;80mol%的 2,4-二异氰酸根合甲苯和 20mol%的 2,6-二异氰酸根合甲苯的混合物尤其合适。也特别有利的是芳香族异氰酸酯(例如 2,4-二异氰酸根合甲苯和 / 或 2,6-二异氰酸根合甲苯)与脂肪族或脂环族异氰酸酯(如六亚甲基二异氰酸酯或 IPDI)的混合物,在这种情况下,脂肪族异氰酸酯与芳香族异氰酸酯的优选的混合比率是 1 : 9 到 9 : 1,更特别地是 4 : 1 到 1 : 4。

[0044] 可以用于合成聚氨酯的化合物,除了上面提到的那些以外,还包括除了游离的异氰酸酯基以外还另外含有封闭的异氰酸酯基(blocked isocyanate groups)(如脲二酮基团)的异氰酸酯。

[0045] 考虑到有效成膜和弹性,合适的聚酯二醇和聚醚二醇主要是具有较高分子量的二醇,其分子量在 500 以上并且最高达 5000,优选在约 1000 到 3000g/mol。所述分子量是数均分子量 M_n 。 M_n 是通过测定端基的数目(OH 数)获得的。

[0046] 聚酯二醇已知于,例如, Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第 4 版,第 19 卷,第 62 到 65 页中。优选使用通过二元醇与二元羧酸反应而制得的聚酯二醇。也可不使用游离的多羧酸,而使用相应的多羧酸酐或相应的低级醇的多羧酸酯、或其混合物来制备聚酯多元醇。所述多羧酸可以为脂肪族的、脂环族的、芳脂族的、芳香族的或者杂环的,且如果合适,其可以被例如卤素原子取代和/或可以是不饱和的。其实例包括以下物质:辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸和二聚脂肪酸。优选通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 的二羧酸,其中 y 是 1-20 中的一个数,优选为从 2-20 中的一个偶数,实例为丁二酸、己二酸、癸二酸和十二烷二酸。

[0047] 合适的二元醇的实例包括乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、丁炔-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、新戊二醇、双(羟甲基)环己烷(如 1,4-双(羟甲基)环己烷)、2-甲基丙烷-1,3-二醇、甲基戊二醇、以及二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、双丙甘醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇。优选的醇是通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的那些醇,其中 x 是 1-20 中的一个数字,优选为 2-20 中的一个偶数。这类醇的实例包括乙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇和十二烷-1,12-二醇。优选新戊二醇。

[0048] 除了聚酯二醇或聚醚二醇之外,如需要,也可使用聚碳酸酯二醇,例如可以使光气与过量的叙述为合成聚酯多元醇的组分的低分子量醇反应制得。

[0049] 如果需要,可以使用基于内酯的聚酯二醇,该二醇是内酯的均聚物或共聚物,优选是内酯与合适的双官能起始剂分子的羟基封端的加合物。优选的内酯是由通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ (其中 z 是 1-20 中的一个数字) 衍生而来的内酯,其中一个亚甲基单元中的一个氢原子也可以被一个 C_1-C_4 烷基取代。实例为 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯和/或甲基- ϵ -己内酯,以及其混合物。适合的起始剂组分的实例是上面所述的为聚酯多元醇的合成组分的低分子量二元醇。特别优选 ϵ -己内酯的相应聚合物。低级的聚酯二醇或聚醚二醇也可以用作制备内酯聚合物的起始剂。也可不使用内酯聚合物,而使用与内酯相应的羟基羧酸的相应的化学上等同的缩聚物。

[0050] 聚醚二醇特别是可通过使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇在例如 BF_3 存在下通过自身聚合而获得,或将这些化合物,如果合适以混合物形式或是依次与含有反应性氢原子的起始剂组分进行加成反应而获得,所述含有反应性氢原子的起始剂组分例如醇或胺,实例为水、乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟苯基)丙烷和苯胺。特别优选的是聚环氧丙烷、聚四氢呋喃,其分子量为 240-5000,特别是 500-4500。优选的聚醚二醇为由少于 20 重量%的环氧乙烷构成的那些。

[0051] 如果需要,也可以使用多羟基烯烃,优选具有 2 个末端羟基的那些,如 α, ω -二羟基聚丁二烯、 α, ω -二羟基聚甲基丙烯酸酯或 α, ω -二羟基聚丙烯酸酯,作为单体(c1)。这类化合物已知于例如 EP-A 622 378。其他合适的多元醇为聚缩醛、聚硅氧烷和醇酸树脂。

[0052] 聚氨酯的硬度和弹性模数,如果需要,可以通过使用二醇来提高,所述二醇不仅有

聚酯二醇和 / 或聚醚二醇, 还有其他的单体、低分子量的二醇, 其分子量为约 60-500g/mol, 优选为 62-200g/mol。所用的低分子量单体二醇特别是可以为所描述的用于制备聚酯多元醇的短链烷二醇的合成组分, 优选使用无支链的具有 2-12 个碳原子且碳原子数为偶数的二醇, 也优选戊烷-1,5-二醇和新戊二醇。实例有乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烯-1,4-二醇、丁炔-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、新戊二醇、二(羟甲基)环己烷(如 1,4-二(羟甲基)环己烷)、2-甲基丙烷-1,3-二醇、甲基戊二醇, 以及二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、双丙甘醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇。优选通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的醇, 其中 x 是 1-20 中的一个数字, 优选是 2-20 中的一个偶数。其实例为乙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇, 以及十二烷-1,12-二醇。更优选新戊二醇。

[0053] 聚酯二醇和聚醚二醇的分率, 基于所有二醇的总量计, 优选为 10-100mol%, 低分子量单体二醇的分率, 基于所有二醇的总量计, 优选为 0-90mol%。特别优选的是聚合二醇与单体二醇的比率是 0.1 : 1 到 5 : 1, 更优选为 0.2 : 1 到 2 : 1。

[0054] 为了使聚氨酯可分散于水中, 所述聚氨酯可以另外地含有如下单体作为合成组分, 所述单体具有至少一个异氰酸酯基团或至少一个对异氰酸酯基团具有反应性的基团, 此外还具有至少一个亲水基或一个可以转化为亲水基的基团。在下文中将术语“亲水基或潜在的亲水基”简写为“(潜在)亲水基”。(潜在)亲水基与用于合成聚合物主链的单体的官能团相比, 与异氰酸酯反应的速率明显较慢。具有(潜在)亲水基的组分在所有合成聚氨酯的组分总量中的分率通常为, 使得(潜在)亲水基的摩尔量, 基于所有单体的总重量计, 为 30-1000, 优选 50-500, 更优选 80-300mmol/kg。

[0055] (潜在)亲水基可以为非离子型的, 或者, 优选为(潜在)离子型亲水基。特别合适的非离子型亲水基是由优选 5-100、更优选 10-80 个重复乙撑氧基单元组成的聚乙二醇醚。聚环氧乙烷单元的量, 基于所有单体的总重量计, 通常为 0-10 重量%, 优选 0-6 重量%。优选的含有非离子型亲水基的单体为含有至少 20 重量%乙撑氧基的聚环氧乙烷二醇、聚环氧乙烷单醇、以及聚乙二醇与具有一个末端醚化的聚乙二醇基团的二异氰酸酯的反应产物, 这类二异氰酸酯及其制备方法描述于专利 US-A 3,905,929 和 US-A 3,920,598 中。

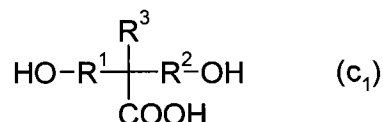
[0056] 离子型亲水基特别为阴离子基团, 例如以其碱金属盐或铵盐形式存在的磺酸根、羧酸根和磷酸根基团, 以及阳离子基团如铵基, 特别是质子化的叔氨基或季铵基。潜在的离子型亲水基特别为可以通过简单的中和、水解或季铵化反应而转化为上述离子型亲水基的那些基团, 换句话说, 例如, 羧酸基或叔氨基。(潜在)离子型单体详细记载于, 例如, Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第四版, 第 19 卷, 第 311-313 页, 以及在例如 DE-A 1 495 745 中。

[0057] 特别实用的(潜在)阳离子型单体为, 特别是含有叔氨基的单体, 实例为三(羟烷基)胺、N,N'-双(羟烷基)烷基胺、N-羟烷基二烷基胺、三(氨基烷基)胺、N,N'-双(氨基烷基)烷基胺, 以及 N-氨基烷基二烷基胺, 这些叔胺中的烷基和烷二基单元彼此独立地含有 1-6 个碳原子。含有叔氮原子和优选地两个末端羟基的聚醚也是适合的, 所述聚醚可以由惯用方法制得, 例如, 通过烷氧基化含有两个连接于胺的氮原子上的氢原子的胺(例如甲胺、苯胺或 N,N'-二甲基胍)而制得。这类聚醚的分子量通常为 500-6000g/mol。这些叔胺可以用酸转化为铵盐, 所述酸优选强矿物酸如磷酸、硫酸、氢卤酸, 或强有机酸; 或

与合适的季铵化试剂反应转化为铵盐,所述季铵化试剂例如 C₁ 到 C₆ 烷基卤化物或苯甲基卤化物,例如溴化物或氯化物。

[0058] 合适的具有(潜在)阴离子基团的单体通常包括脂肪族、脂环族、芳脂族或芳香族的带有至少一个醇羟基或至少一个伯氨基或仲氨基的羧酸和磺酸。优选二羟基烷基羧酸,特别是具有 3-10 个碳原子的羧酸,这类羧酸也记载于 US-A 3,412,054 中。特别优选的是通式 (c1) 的化合物:

[0059]

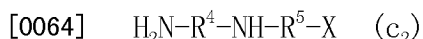


[0060] 其中 R¹ 和 R² 是 C₁ 到 C₄ 的烷二基(单元),R³ 是 C₁ 到 C₄ 的烷基(单元),特别是二羟甲基丙酸(DMPA)。相应的二羟基磺酸和二羟基膦酸也是适合的,例如 2,3-二羟基丙烷膦酸。

[0061] 分子量为大于 500 至 10 000g/mol 并具有至少两个羧酸酯基的二羟基化合物也是适合的,所述化合物在 DE-A 39 11 827 中已知。这些化合物可以通过将二羟基化合物与四羧酸二酐(如均苯四酸二酐或环戊烷四羧酸二酐)以 2:1 到 1.05:1 的摩尔比率进行加聚反应而获得。特别合适的二羟基化合物是被用作增链剂的单体(b2)以及二醇(b1)。

[0062] 至少一种聚氨酯、优选第一和第二聚氨酯中都含有羧基。所述羧基可以通过前述的脂肪族、脂环族、芳脂族或芳香族的带有至少一个醇羟基或至少一个伯氨基或仲氨基的羧酸而引入聚氨酯。优选二羟基烷基羧酸,特别是具有 3-10 个碳原子的那些羧酸,更特别是二羟甲基丙酸。

[0063] 含有对异氰酸酯具有反应性的氨基的其他单体包括氨基羧酸例如赖氨酸、β-丙氨酸,或脂肪族二伯二胺与 α,β-不饱和羧酸或磺酸的加合物,如 DE-A 20 34 479 中所述。这类化合物符合例如通式 (c2):



[0065] 其中 R⁴ 和 R⁵ 各自独立地为 C₁ 到 C₆ 烷二基单元,优选为亚乙基,X 是 COOH 或 SO₃H。特别优选的式 (c2) 化合物是 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸以及 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸和相应的碱金属盐,Na 是一个特别优选的抗衡离子。也特别优选的是上述脂肪族二伯二胺与 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的加合物,例如在 DE-B 1 954 090 中所述。

[0066] 当使用具有潜在离子基的单体时,其转化为离子形态的过程可以在异氰酸酯加聚过程之前、之中、或优选之后进行,因为离子型单体通常难以溶解在反应混合物之中。中和试剂的实例包括氨、NaOH、三乙醇胺(TEA)、三异丙基胺(TIPA)或吗啉,或其衍生物。磺酸盐或羧酸盐基团特别优选为其碱金属盐或铵盐的形式。

[0067] 多官能单体,如果需要其也是聚氨酯的组分,主要起交联或增链的作用。它们通常包括官能度大于 2 的非酚醇、具有 2 个或更多个伯和/或仲氨基的胺、以及除了带有一个或多个醇羟基外还带有一个或多个伯和/或仲氨基的化合物。官能度大于 2 的醇——使用其是为了设置一定的支化程度或交联程度——包括例如三羟甲基丙烷、丙三醇或糖。除羟基之外还带有另一个对异氰酸酯具有反应性的基团的一元醇也是适合的,例如具有一个或多个伯和/或仲氨基的一元醇,例如单乙醇胺。当增链和/或交联在水的存在下进行,特别

地使用具有 2 个或更多个伯和 / 或仲氨基的多胺, 因为胺与醇或水相比, 通常能更快地与异氰酸酯反应。这在需要交联聚氨酯或具有高分子量的聚氨酯的水性分散体时, 通常是必需的。在这种情况下, 所采用的方法是制备具有异氰酸酯基的预聚物, 将其迅速地分散在水中, 然后通过加入具有两个或多个对异氰酸酯具有反应性的氨基的化合物使其进行增链或交联。适合此目的的胺通常是分子量为 32-500g/mol、优选 60-300g/mol 的多官能胺, 其含有至少两个选自伯氨基和仲氨基的氨基。这种胺的实例为二胺, 例如二氨基乙烷、二氨基丙烷、二氨基丁烷、二氨基己烷、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基环己烷 (异佛尔酮二胺, IPDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、氨乙基乙醇胺、胍、水合胍或是三胺, 例如二亚乙基三胺或 1,8-二氨基-4-氨基辛烷。所述胺也可以封闭形式使用, 例如, 相应的酮亚胺形式 (参见例如 CA-A 1 129 128)、甲酮连氮 (ketazine) 的形式 (参见例如 US-A 4, 269, 748) 或胺盐的形式 (参见 US-A 4, 292, 226)。噁唑烷, 例如 US-A 4, 192, 937 中所用, 也表示封闭的多元胺, 可用于制备本发明的聚氨酯, 起到使预聚物增链的作用。当使用这类封闭多元胺时, 通常将它们在无水的情况下与预聚物混合, 然后将该混合物与分散体水混合或与部分分散体水混合, 从而通过水解作用释放相应的多胺。优选使用二胺与三胺的混合物, 更优选使用异佛尔酮二胺 (IPDA) 与二亚乙基三胺 (DETA) 的混合物。聚氨酯中优选含有 1-30mol%、更优选 4-25mol% 的具有至少两个对异氰酸酯具有反应性的氨基的多胺, 各值基于所有合成组分的总量计。为了相同目的, 也可以使用官能度大于 2 的异氰酸酯。标准市售化合物的实例为异氰脲酸酯或六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲。

[0068] 如果需要也可以使用的单官能单体为单异氰酸酯、一元醇和一元伯胺和一元仲胺。它们的分率, 基于单体的总分子量计, 通常不超过 10mol%。这些单官能化合物通常带有其他的官能团例如烯基或羰基, 并且用于引入聚氨酯官能团中, 促进分散和 / 或交联或聚氨酯的其他同型聚合物反应。适合用于该目的的单体包括例如异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯 (TMI) 和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 例如丙烯酸羟乙基酯或甲基丙烯酸羟乙基酯。

[0069] 在聚氨酯化学领域中, 如何通过选择相互反应的单体的比例和每个分子的反应性官能团数目的算术平均值来调节聚氨酯的分子量是公知常识。各组分和其各自的分子量通常选择为, 使得 A : B 的比率为 0.5 : 1 到 2 : 1, 优选 0.8 : 1 到 1.5, 更优选从 0.9 : 1 到 1.2 : 1, 其中

[0070] A 是异氰酸酯基的摩尔数量, 并且

[0071] B 是羟基和能在加成反应中与异氰酸酯基反应的官能团的摩尔数量的总和。

[0072] 非常特别优选 A : B 的比率尽可能地接近 1 : 1。所使用的单体通常平均带有 1.5 到 2.5 个、优选 1.9 到 2.1 个、更优选 2.0 个异氰酸酯基团和 / 或能够在加成反应中与异氰酸酯基团反应的官能团。

[0073] 用于制备聚氨酯的合成组分的加聚反应优选在最高达 180°C、更优选最高达 150°C 的反应温度下, 在大气压力或自生压力下进行。制备聚氨酯和聚氨酯水性分散体的方法是技术人员已知的。

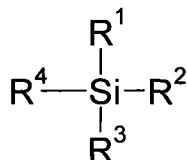
[0074] 用于本发明目的的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物是主要地, 即在大于 50 重量%、优选至少 60 重量%、或甚至 100 重量% 的程度上, 由乙烯单体和乙酸乙烯酯单体合成的共聚物。

此处的乙烯 / 乙酸乙烯酯的重量比优选为小于或等于 1, 更特别地是小于 0.66 或小于 0.4。其他的单体可以为, 例如, 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 用量为 0 到少于 50 重量%, 更特别地为 1 到少于 35 重量%。

[0075] 聚氨酯和乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物优选以水性分散体的形式存在并以该形式使用。

[0076] 用于本发明粘合剂中的硅烷化合物优选具有下式:

[0077]



[0078] 其中 R^1 到 R^4 各自独立地为一个有机基团或一个羟基, 条件为基团 R^1 到 R^4 中的至少两个为选自羟基和烷氧基的基团, 并且其余的基团 R^1 到 R^4 中的至少一个是如下的有机基团: 其含有至少一个选自伯氨基、仲氨基、酸基、酸酐基、氨基甲酸酯基、异氰酸酯基、羟基和环氧基的官能团。

[0079] 优选基团 R^1 到 R^4 中的两个或三个、更优选三个是羟基或烷氧基。它们通常是烷氧基; 在后续的使用过程中, 烷氧基例如经过水解形成羟基, 之后这些羟基进一步反应或交联。所述的基团特别是 C_1 到 C_9 、优选 C_1 到 C_6 、更优选 C_1 到 C_3 的烷氧基, 非常特别优选为甲氧基或乙氧基, 特别是甲氧基。

[0080] 其余的基团 R^1 到 R^4 是分子量通常少于 500g/mol, 特别是少于 200g/mol, 特别优选少于 150g/mol 或少于 100g/mol 的有机基团。其余的基团 R^1 到 R^4 可以为, 例如, 脂肪族或芳香族的烃基, 或不仅含有脂肪族 (包括脂环族) 组分, 也含有芳香族组分的烃基。其余的基团 R^1 到 R^4 中的至少一个是如下的有机基团: 其含有至少一个选自伯氨基或仲氨基、酸基、酸酐基、氨基甲酸酯基、羟基、异氰酸酯基或环氧基的官能团。特别优选的官能团是伯氨基或仲氨基、环氧基, 特别是缩水甘油基, 或者氨基甲酸酯基。特别优选环氧基, 特别是缩水甘油基。其余的基团 R^1 到 R^4 也可以含有两个或多个官能团, 例如两个伯氨基, 两个仲氨基, 或一个伯氨基和一个仲氨基。

[0081] 在优选的硅烷中, 基团 R^1 到 R^4 中的三个是羟基或烷氧基 (优选为烷氧基; 见上文), 余下的一个基团是具有至少一个官能团的有机基团。同样优选的为如下硅烷: 其中基团 R^1 到 R^4 中的两个是羟基或烷氧基 (优选为烷氧基; 见上文), 余下的两个基团各自为具有至少一个官能团的有机基团。特别优选在烷基和烷氧基中各自具有 1-5 个碳原子的缩水甘油基氧基烷基三烷氧基硅烷。合适的硅烷的实例包括 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基丁二酸酐, 以及 N-三甲氧基甲硅烷基甲基 -O- 甲基氨基甲酸酯。

[0082] 特别合适的是低分子量的硅烷, 其分子量低于 5000, 特别是低于 2000, 更优选低于 1000, 非常优选低于 500g/mol; 其分子量通常在 50 以上, 特别是 100 或 150g/mol 以上。

[0083] 对于每 100 重量份的聚氨酯, 硅烷化合物的用量优选为大于 0.2 重量份, 更特别地大于 1 重量份或大于 2 重量份, 并且对于每 100 重量份的聚氨酯, 优选地不超过 30 重量份, 更特别地不超过 20 重量份, 特别优选不超过 10 重量份。

[0084] 第一粘合剂组分中的主要成分是第一和第二聚合物的混合物,作为粘合料(binder)。第一粘合剂组分优选地,在至少 20 重量%、更优选地至少 30 重量%、非常优选地至少 40 重量%、更特别地至少 50 重量%的程度,或是在至少 70 重量%的程度,由第一和第二聚合物的混合物组成,各值基于固体含量计,即除去水和在 21℃和 1bar 下为液体的其他溶剂。第一粘合剂组分是水性的,就是说,它含有水作为唯一或主要的溶剂或分散介质。

[0085] 除了水或其他可以干燥去除的溶剂外,第一粘合剂组分可以只由第一和第二聚合物的混合物组成。或者,其也可以含有其他添加剂,实例为其他粘合料、稳定剂、填料、增稠剂、润湿助剂、消沫剂、交联剂、防老化剂、杀菌剂、颜料、可溶染料、消光剂和中和剂。其他添加剂可以简单的方式加至第一和第二聚合物的混合物中,或是加至其水性分散体中。合适的稳定剂主要是常用于水性分散体的稳定剂。贮藏性非常稳定的聚合物分散体组合物使用选自包括润湿剂、纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮,以及其混合物的稳定剂得到。因此本发明也提供一种上述的粘合剂,其包括至少一种选自结合料、稳定剂、填料、增稠剂、润湿助剂、消沫剂、交联剂、防老化剂、杀菌剂、颜料、可溶染料、消光剂和中和剂的其他添加剂。

[0086] 所考虑的可以用在第一和第二聚合物的混合物中的其他结合料为,特别是自由基聚合的聚合物,优选以其水性分散体的形式。这种聚合物优选地在至少 60 重量%的程度由所称的主要单体——选自 C_1 到 C_{20} 烷基(甲基)丙烯酸酯、含有最长达 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、最长达 20 个碳原子的乙烯基芳香族化合物、烯属不饱和腈、乙烯基卤化物、含有 1 到 10 个碳原子的醇的乙烯基醚、含有 2 到 8 个碳原子和 1 或 2 个双键的脂肪烃或是这些单体的混合物——组成。特别值得注意的聚合物是在大于 60 重量%的程度由 C_1 - C_{20} 烷基(甲基)丙烯酸酯,即(聚丙烯酸酯)构成的那些,或是在大于 60 重量%的程度由苯乙烯和 1,3-丁二烯,即苯乙烯/丁二烯共聚物,更特别地是由羧酸化苯乙烯/丁二烯共聚物构成的那些。羧酸化苯乙烯/丁二烯共聚物是由苯乙烯、丁二烯和至少一种烯属不饱和、可自由基聚合的含有至少一个羧酸基的单体构成的,所述单体的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、衣康酸等,优选为丙烯酸。

[0087] 在一个具体实施方案中,粘合剂中除了第一和第二聚合物之外不含有其他种类的粘合料。在另一个实施方案中,粘合剂中含有 10 到 50 重量份,或 20 到 50 重量份,或 30 到 50 重量份的不同于第一和第二聚合物的其他粘合料,各值基于粘合剂中所有聚合物的总量计,所述其他粘合料优选地为聚丙烯酸酯和/或苯乙烯/丁二烯共聚物。

[0088] 粘合剂中其他成分还可以包括,例如,其他交联剂。合适的实例包括化学封闭的异氰酸酯、封装的异氰酸酯、封装的脲二酮、缩二脲或脲基甲酸酯,或带有碳二亚胺基团的化合物。添加的交联剂可以连接到聚氨酯上或者也可以为一种溶于或分散于聚氨酯中的化合物。粘合剂中不需要任何其他的交联剂来获得期望的特性,因此,优选地,粘合剂中不含有其他交联剂。

[0089] 特别有利的组合物是不含有机溶剂,更特别的是不含被称为 VOC(挥发性有机化合物)和/或不含有增塑剂的那些组合物。就环境毒理学和职业卫生的观点而言,增塑剂和有机溶剂均是不利的。增塑剂可能迁移到表面,导致粘接的失效,或可使得表面发黏,导致粘接处膨胀。溶剂也是不想要的,因为,首先,它们可在加热和施用粘合剂时导致额外的潜在危险,其次因为它们太易于迁移,并且,经过较长时间,可能会挥发到环境中或是与粘

合剂接触的物质中,并可能不利地影响这些体系,和/或可能导致粘接的失效。因此第一粘合剂组分优选是一种以水作为唯一的溶剂或唯一的分散介质的纯水性体系。固体含量,即除去水或在 21℃和 1bar 时为液体的其他物质之外的所有成分的含量,优选在 20 重量%到 80 重量%之间。

[0090] 本发明也提供一种组合物用于制备上文所述本发明粘合剂的用途,所述组合物中含有至少一种第一聚合物和至少一种不同的第二聚合物,所述第一聚合物选自能够形成晶畴的聚合物和乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物,所述第二聚合物为一种无定形聚氨酯,此两种聚合物中的至少一种含有羧基,第一聚合物与第二聚合物的重量比为 2 : 8 到 8 : 2。本发明也提供所述的本发明粘合剂制备用于汽车结构的对气候循环具有高耐受性的薄膜层压成型体的用途。

[0091] 本发明的粘合剂可以作为双组分 (2K) 粘合剂使用。在 2K 粘合剂的情况下,在使用之前加入另外一种添加剂,该添加剂通常是交联剂,在本发明中为硅烷。本发明的粘合剂特别适宜用作层压粘合剂,更特别地用于通过将广泛的、柔性第一基体永久性地粘接至作为第二基体的固体成型体来制备复合物。广泛的第一基体更具体地选自聚合物薄膜、纸张、金属箔、薄木片以及天然或合成纤维的网状物。将它们彼此粘接,或是优选地粘接至固体成型体,例如成型金属部件、经涂布的金属、木材、木制材料、纤维材料或塑料。

[0092] 本发明也提供一种制备特别是用于汽车结构的薄膜层压成型体的方法,其中

[0093] a) 准备上文所述的本发明的第一粘合剂组分、以及上文所述的本发明第二粘合剂组分、一种聚合物薄膜,以及一种例如欲安装于汽车中的成型体,

[0094] b) 将粘合剂组分混合,并将该混合物施用于聚合物薄膜和/或所述成型体上,并且

[0095] c) 随后在压力和/或升高的温度下将聚合物薄膜粘接到所述成型体上。

[0096] 根据本发明制备的复合物可以另外地具有打底涂层,以加速第一基体和粘合层之间和/或第二基体和粘合层之间的粘合。待粘接的成型体或基体可以用粘性促进剂预处理。然而,由于本发明的粘合剂已经具有良好的粘合性能,打底涂层的施用并不是绝对必要的。

[0097] 特别优选的第一基体是聚合物薄膜。聚合物薄膜更特别地为柔性的基本二维的塑料制品,其厚度为 0.05 毫米到 5 毫米,其可以被卷起来。因此,除了严格意义上的厚度在 1 毫米以下的“薄膜”之外,该术语也包含通常用于密封通道、屋顶或游泳池的厚度通常为 1 到 3 毫米,甚至在特殊情况下,厚度最多高达 5 毫米的密封板类。这类聚合物薄膜通常通过涂覆、铸造、压延或挤压而制造,并且通常是成卷地市售或是就地制造的。它们可以是单层或者多层的结构。聚合物薄膜的塑料优选是热塑性塑料,例如聚酯,比如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、热塑性聚烯烃 (TPO) 例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯,特别是增塑的 PVC、聚乙酸酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、ASA (丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)、PUR (聚氨酯)、PA (聚酰胺)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯,或者其塑料掺合物,包括,特别是,泡沫 PVC 薄膜和泡沫热塑性聚烯烃薄膜 (TPO)。特别优选的是 PVC 和热塑性聚烯烃 (TPO)。

[0098] 所述成型体也可以是由合成或天然的纤维或碎片由粘合料粘接到一起形成的成型体;同样特别合适的是由塑料制成的成型体,例如 ABS。这种成型体可以具有任何期望的形状。

[0099] 可以用惯用的施用技术将粘合剂涂覆到基体或成型体上,例如喷雾、铺展、刮涂、模具涂覆、辊涂覆或浇铸涂覆方法。优选喷雾涂覆。

[0100] 粘合剂的用量优选为 0.5 到 100g/m²,更优选为 2 到 80g/m²,非常优选为 10 到 70g/m²,各值基于粘合剂计。优选只对一个待粘接的基体,例如只对薄膜或只对成型体的一面进行涂覆。然而,也适宜的为,对待粘接的两个基体,或薄膜和成型体,进行涂覆。在进行涂覆后,通常进行干燥,优选在室温或最高达 80℃ 的温度下进行,用以去除水或其他溶剂。

[0101] 可以将被一种或两种粘合剂组分涂覆的基体或成型体在黏结之前进行贮藏。柔性基体可以例如被绕成卷。粘接时,将待粘接的部分接合。将粘合剂进行热活化。粘合剂层的温度优选为至少 30℃,或至少 50℃,例如从 30 到 200℃,或从 50 到 180℃或从 60 到 80℃。优选在压力下实施粘接。为此,例如,可将待粘接的部分用压力压在一起,所述压力为至少 0.005 或至少 0.01 或至少 0.08N/mm²,例如,0.005 到 5N/mm² 或 0.01 到 0.8N/mm²。施加的压力可以例如通过使薄膜和基体之间产生负压,或是通过空气压力而产生。

[0102] 制得的复合物表现出很高的机械强度,即使是在升高的温度下(热稳定性)或是在急剧变化的气候条件下(气候耐受性)。

[0103] 本发明的方法对于制造车辆安装部件特别重要。本发明的粘合剂特别优选用于制造汽车内部的装饰部件。这类内部装饰部件的实例为内门装饰部件、控制板、仪表板、包裹架、车顶饰板、滑顶饰板、中心控制台、手套箱、防晒板、柱子、门把手、扶手、地板组件、负载地板组件、以及构架组件(trunk assemblie)、还有睡眠室壁、以及货车和卡车的后壁。更特别地用于该目的的是真空成型法或密封过程中的压力层压法。在真空成型法中,将粘合剂施用于成型体。之后任选地进行闪蒸(flashng),例如,在室温或在优选不高于 40℃ 的烘道中。待粘附的薄膜,例如由不透气的材料制成的装饰性薄膜,通常例如被密封并夹固在框架中。薄膜下是一个底部模具(bottom mold),在模具上放置成型体。底部模具和成型体具有钻孔或者可以透气。这个装置的底部也进行密封。当空气在吸力下从这装置中被抽出时,薄膜则在施加于薄膜表面的大气压力下精确地密接至成型体上。在施加真空或负压之前对薄膜进行加热。由于需要产生真空或减压,因此薄膜是不透气的。当进行压力层压过程时,粘合剂也可以施用在成型体上,如果需要也可以施用在待粘接的薄膜上,但是至少要施用在成型体上。之后任选地进行闪蒸,其通常在室温下或在优选不高于 40℃ 的烘道中进行。成型体与薄膜在热活化后,经过接合和受压产生粘接。在这里使用的薄膜在很多情况下是具有表面结构的装饰性塑料薄膜。可以例如在粘接之前,期间和之后通过压纹得到塑料薄膜的该表面结构。

实施例

[0104] 所有给出的百分数都以重量计,除非有其他说明。所指出的含量指的是在水性溶液或分散体中的含量。粘度可以依照 DIN EN ISO 3219 在温度为 23℃ 时使用旋转粘度计进行测定。

[0105] 成分:

[0106] 硅烷:3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,可以 Geniosil®GF 80(Wacker-Chemie GmbH) 购得

[0107] 晶型聚氨酯:

[0108] Luphen®D 207 E ;一种具有衍生自聚酯二醇的单元的聚酯-聚氨酯弹性体的水性分散体,由 BASF SE 出售,为一种工业层压用的粘合剂基础材料。将此分散体制膜形成一种含有晶畴的聚合物薄膜。

[0109] 固体含量 45 重量% ;pH 6.5-8.5 ;粘度 50-180mPa s (23°C, 250s⁻¹)。

[0110] 无定形聚氨酯, PU-1 :

[0111] 聚氨酯分散体,由分子量 Mn 约为 2000 的聚(四氢呋喃)、二羟甲基丙酸、异佛尔酮二异氰酸酯和异佛尔酮二胺制备而成,用三乙胺中和。将此分散体制膜形成一种不含有晶畴的聚合物薄膜。

[0112] 固体含量 50 重量%, K 值 40, 粘度 68mPas, pH 6.8 (23°C)。

[0113] 无定形聚氨酯, PU-2 :

[0114] 聚氨酯分散体,由分子量 Mn 约为 2000 的聚(环氧丙烷)、二羟甲基丙酸、新戊二醇、甲苯二异氰酸酯制备而成,用 NaOH 中和。将此分散体制膜形成一种不含有晶畴的聚合物薄膜。

[0115] 固体含量 40 重量%, K 值 47, 粘度 167mPas, pH 7.6。

[0116] 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物 :

[0117] Airflex® EP 17 ;60 重量%的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物分散体 ;

[0118] 粘度 3800+/-1000mPa s (Brookfield RVT, 转子 3, 20rpm) ;

[0119] pH 4-5 (23°C)

[0120] 粘合剂的制备 :

[0121] 将各分散体组分(见表 1)装入搅拌容器中,然后在搅拌下加入硅烷。标注为 C 的粘合剂是非发明的对照组合物。

[0122] 表 1 :

[0123]

粘合剂	第一聚合物 ¹⁾	第二聚合物 ¹⁾	硅烷
K1	52.1% Luphen® D 207E	46.9% PU-1	1.0%
K2	45.0% Airflex® EP 17	54.0% PU-1	1.0%
K3	43.3% Airflex® EP 17	51.7% PU-2	5.0%
C1	-	99.0% PU-1	1.0%
C2	-	95.0% PU-1	5.0%
C3	52.7% Luphen® D 207E	47.3% PU-1	-
C4	45.5% Airflex® EP 17	54.5% PU-1	-
C5	52.7% Luphen® D 207E	47.3% PU-2	-
C6	45.5% Airflex® EP 17	54.5% PU-2	-

[0124] ¹⁾ 以重量%表示的含量,基于固体含量计。

[0125] 在气候循环试验中测试稳定性

[0126] 110-110g/m² 的粘合剂(湿)使用压缩空气喷雾器(Krautzberger GmbH, HS-25HVLP)施用在由 ABS(Sabic, Cycliclac G360 standard black)组成、用于制造汽车内部组件的成型体(Rocholl GmbH, 颗粒: Ford Flour Grain 89/030, 40 μm)并在室温干燥 90

分钟。成型体的横截面是 V 形的。外部边缘的长度是 200mm,宽度是 145mm。外部边缘中部的夹角为 105° 。将增塑 PVC 薄膜 (Benecke Kaliko,Yorn“,材料编号 V3569838Z1750A,颜色:黑,厚度:1.2mm,长度:160mm) 层压到 ABS 基体上。使用上行式热成型压机 (Biirkle, model Lamp 0909/60) 通过真空成型层压操作进行热活化层压。在预热时间 80s 并施用 60s 的负压后,在 4.5bar 和 121°C 的层压温度下层压 45s。

[0127] 将层压成型体在气候测试室 (Weiss Umwelttechnik GmbH, SB/22/300/40) 中进行下述测试循环:

[0128] 1) 于 90°C (80%相对湿度) 贮藏 4 小时

[0129] 2) 2 小时冷却至 -30°C

[0130] 3) 于 -30°C (10%相对湿度) 贮藏 4 小时

[0131] 4) 2 小时加热至 90°C

[0132] 在经过一个完整测试循环后,测试复合物中增塑 PVC 薄膜与基体的分层情况。重复进行测试循环直到出现分层的最初征兆。为进行评估,记录复合物经受气候循环未见分层的最大测试循环次数。结果概述于表 2 中。

[0133] 表 2:

[0134]

粘合剂	未见分层的循环次数
K1	24
K2	18
K3	14
C1	0
C2	0
C3	0
C4	0
C5	0
C6	0

[0135] 表 2 清楚地展示出本发明粘合剂的优势,与对照组合物相比,本发明组合物展现出显著优越的气候循环稳定性。