

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510134129.2

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558778C

[22] 申请日 2005.12.26

[21] 申请号 200510134129.2

[30] 优先权

[32] 2004.12.24 [33] DE [31] 102004062653.7

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·温特曼特尔 W·梅克尔

M·路德维希

[56] 参考文献

EP0511566A1 1992.11.4

EP0668302A1 1995.8.23

WO2004083296A2 2004.9.30

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

湿固化组合物和热熔粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及适用于高温下储存稳定但在来自环境或来自相互粘合的材料的水分作用下能很快固化的反应性热熔粘合剂,并适合于粘合大部分各异的材料基于烷氧基硅烷官能聚氨酯预聚物。本发明还涉及用根据本发明的反应性热熔粘合剂粘结大部分各异的基材的方法。

1. 烷氧基硅烷官能组合物, 它可通过以下 A) 与 B) 反应并添加 C) 获得:

A) 通过

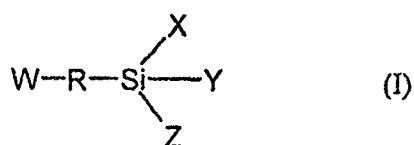
i) 至少一种芳族、脂族、芳脂族和/或环脂族二异氰酸酯与

ii) 包含至少一种室温下为固体的直链聚酯多元醇的至少一种多元醇,

其中 i) 与 ii) 用量之比的选择应使得 NCO 与 OH 的摩尔比为 1.2-4.0,

反应获得的聚氨酯预聚物;

B) 含有烷氧基硅烷和氨基或巯基的通式 (I) 的化合物



其中

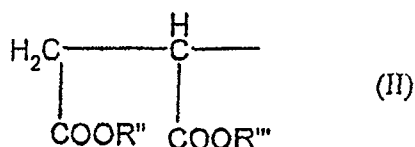
X、Y 和 Z 代表相同或不同的直链或支链 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 烷基或环 ($\text{C}_3\text{-C}_8$) 烷基或 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 烷氧基, 条件是至少一个基是 ($\text{C}_1\text{-C}_8$) 烷氧基,

R 代表带有 1-8 个碳原子的直链或支链亚烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环亚烷基,

W 代表 -SH 或 -NH-R'

其中

R' 代表氢、带有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环烷基或芳基或通式 (II) 的基



其中

R''和 R'''代表带有 1-8 个碳原子的相同或不同的直链或支链烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环烷基

其中 A) 与 B) 的用量之比的选择应使每摩尔来自 A) 的 NCO 基采用 0.95-1.1mol 来自 B) 的氨基或巯基,

C) 双 (N,N'-二甲基氨基乙基) 醚。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中双 (N,N'-二甲基氨基乙基) 醚的用量为基于 A) 与 B) 的反应产物计 0.1-1.5 重量%。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中用于制备成分 A) 的多元醇 ii) 包含至少一种固体、至少部分结晶的聚酯多元醇。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中多元醇成分包含至少一种固体非晶形直链聚酯多元醇。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中用于制备成分 A) 的多元醇 ii) 还包含一种或多种室温下为液态的直链聚酯多元醇和/或一种或多种直链聚醚多元醇。

6. 通过以下 A) 与 B) 反应并随后添加 C) 制备获得的烷氧基硅烷官能组合物的制备方法:

A) 通过

i) 至少一种芳族、脂族、芳脂族和/或环脂族二异氰酸酯与

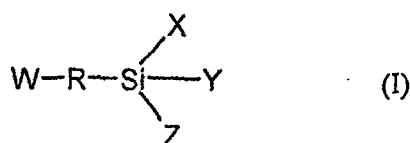
ii) 包含至少一种室温下为固体的直链聚酯多元醇的至少一种多元醇,

其中 i) 与 ii) 之比的选择应使得 NCO 与 OH 的摩尔比为 1.2-4.0,

反应获得的聚氨酯预聚物;

以及在 A) 下获得的聚氨酯预聚物与以下 B) 的反应:

B) 含有烷氧基硅烷和氨基或巯基的通式 (I) 的化合物



其中

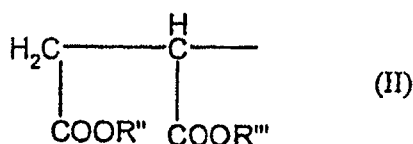
X、Y 和 Z 代表相同或不同的直链或支链 (C_1-C_8) 烷基或环 (C_3-C_8) 烷基或 (C_1-C_8) 烷氧基, 条件是至少一个基是 (C_1-C_8) 烷氧基,

R 代表带有 1-8 个碳原子的直链或支链亚烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环亚烷基,

W 代表 -SH 或 -NH-R'

其中

R' 代表氢、带有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环烷基、芳基或通式 (II) 的基



其中

R'' 和 R''' 代表带有 1-8 个碳原子的相同或不同的直链或支链烷基, 或带有 3-8 个碳原子的环烷基

其中 A) 与 B) 的用量之比的选择应使每摩尔来自 A) 的 NCO 基采用 0.95-1.1mol 来自 B) 的氨基或巯基,

并接着加入:

C) 双 (N,N' -二甲基氨基乙基) 醚。

7. 包含根据权利要求 6 制备的组合物的, 并非必需地含有一种或多种用于热熔粘合剂的常规添加剂的湿固化烷氧基硅烷官能热熔粘合剂组合物。

8. 包含权利要求 1 的组合物的粘合剂组合物。

9. 用权利要求 7 的湿固化热熔粘合剂组合物粘合的基材。

10. 用权利要求 1 的组合物粘合的基材。

湿固化组合物和热熔粘合剂

相关申请的交叉引用

本申请要求 2004 年 12 月 24 日申请的德国申请 DE 10 2004 062653 的优先权。

发明领域

本发明涉及基于适用于高温下稳定储存的反应性热熔粘合剂的烷氧基硅烷官能聚氨酯预聚物的组合物。

发明背景

通过来自环境或相互粘合的材料的水分作用发生不可逆固化的异氰酸酯官能反应性聚氨酯粘合剂（PU 热熔粘合剂）是公知的（EP-B 455400）。这种预聚物是聚酯多元醇和非必需的聚醚多元醇与聚异氰酸酯的特定反应产物。这些活性 PU 热熔粘合剂可普遍用于粘合诸如例如塑料、玻璃、金属、皮革或木材的各种材料。

PU 热熔粘合剂的固化时间，即各成分间未开始反应时的固化时间，可通过用室温下为晶体或非晶体的成分对物质改性而从几秒至几分钟调节。在本申请中，晶体结构不仅具有低熔体粘度和涂覆后快速固化，还由于低的玻璃化转化温度而具有良好的低温弹性（DE-A 3827224、DE-A 4114220、EP-A 0354527）。

另外，室温下为液态的成分也可用于性能的改性。因此，EP-A 0340906 描述了包含两种聚氨酯预聚物的混合物的反应性聚氨酯热熔体，第一种预聚物由玻璃化温度大于 20℃ 的非晶形多元醇制备，第二种预聚物由室温下为液态（ $T_g < 20^\circ\text{C}$ ）的多元醇制备。

反应性 PU 热熔粘合剂的实际固化，即各成分间的相互交联反应，通过异氰酸酯基团与水的反应而在数天内发生，从而得到热固性聚脲。此后，PU 热熔粘合剂就不再可熔化或例如可溶于溶剂中。正因如此，固化的粘合剂具有良好的耐热性，以及耐增塑剂、耐溶剂、耐油或耐燃料的耐化学性。

然而这些粘合剂的缺点是，由于其制备方法，它们都具有高含量

的诸如例如 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (4,4'-MDI) 或 2,4-二异氰酸根合甲苯或 2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI) 的游离单体聚异氰酸酯。这些单体聚异氰酸酯在约 130℃-约 180℃ 的粘合剂涂覆温度下具有不可忽视的蒸汽压。这就意味着单体成分将以气体形式逃逸到环境中。由于这些异氰酸酯的分裂,就必须采取相应的工业卫生措施,例如安装适当的萃取装置。

这些粘合剂的另一个缺点是在与水反应形成聚脲的过程中会析出二氧化碳气体。结果造成粘合剂在粘结处起泡,使粘合部件的预期位置变化。

为了克服上述缺点,文献中描述了基于聚酯多元醇的硅烷官能反应性热熔粘合剂。

因此,EP-A 0202491 公开了可通过包含玻璃化温度高于 10℃ 的固体聚酯和玻璃化温度低于 -10℃ 的液体聚酯的聚酯混合物与聚异氰酸酯接触反应,接着使以这种方式获得的含有游离 NCO 基团的预聚物与氨基硅烷或巯基硅烷反应而在第一实施方案中获得的湿固化热熔粘合剂。在第二实施方案中,首先用氨基硅烷或巯基硅烷与二异氰酸酯制备加合物,这两种成分以 1:1 的摩尔比反应。然后在第二步中进行该加成产物与聚酯混合物的反应。没有描述添加催化剂以加速与水分的固化反应。尽管如此,在所有实施方案实施例中都采用二月桂酸二丁基锡 (DBTL) 作为催化剂制备热熔粘合剂。当反应结束后,DBTL 并没有减活化,仍然留存在产物中,理论上它又可起到固化催化剂的作用。以这种方式制备的热熔粘合剂被认为很容易在室温下用环境中的水分固化。

EP-A 0354472 描述了可通过 a) 可通过氨基硅烷或巯基硅烷与二异氰酸酯和带有 2-12 个碳原子的直链亚烷基二醇反应制备的 NCO 封端的硅烷化合物与 b) 可通过与直链 OH-和/或 NH₂-封端的聚酯、聚醚和/或聚氨酯与二异氰酸酯反应获得的直链 OH-和/或 NH₂-封端的二官能聚合物接触反应获得的烷氧基硅烷封端的湿交联热熔粘合剂。为了加速与水分的交联反应,可提及选自例如辛酸锡 (II)、二月桂酸二丁基锡、四丁基钛酸酯、乙酸锌和乙酰丙酮化锌等的常用酸性催化剂。

尽管如此,在上述两份已公开说明书中描述的热熔粘合剂至今也没有得到工业应用,因为它们显著降低了与水分的反应性,与异氰酸

酯端基比较，烷氧基硅烷端基在不添加催化剂的情况下不固化或经过很长时间后仅不完全固化，因此仅构建了不充分的强度。如果添加上述路易斯酸作为催化剂，该组合物在储存期间会丧失其热稳定性，因为上述催化剂还会催化预聚物中存在的聚酯单元与从烷氧基端基分裂出的诸如例如甲醇或乙醇的低分子量醇的酯基转移反应。这样会导致聚合物链的不可逆降解，从而导致粘合剂破坏。由于热熔粘合剂在施工用加热炉中熔化并在较长时间，通常是至少一个工作日内保持液态，然而，对于工业应用必须要求足够的高温稳定性。

所描述的在第一步中由二异氰酸酯与氨基硅烷制备加合物的方法带来了相当多的工业缺点，因为往往还会形成氨基硅烷与二异氰酸酯两个分子的二元加成物，从而损失了昂贵的氨基硅烷。

EP-A 0480363 描述了可通过在分子中含有羟基和丙烯酰基的脂族聚酯与异氰酸根合硅烷反应，接着使反应产物与氨基硅烷反应，和接着使反应产物与单官能异氰酸酯和/或与聚异氰酸酯反应获得的带有至少两个可水解的甲硅烷基的可固化组合物。所提及可用于该组合物固化的催化剂是诸如例如二月桂酸二丁基锡或辛酸锡的有机锡化合物、诸如例如对甲苯磺酸或磷酸酯的酸化化合物，以及诸如 1,2-乙二胺、异佛尔酮二胺或 N,N-二甲基十二烷胺的胺。

上述组合物只能通过复杂的多步制备方法获得，因此非常昂贵。此外，作为原材料所必需的在分子中具有羟基和丙烯酰基的聚酯并不是例如可以各种形式获得的例如用于反应性 PU 热熔体的制备的标准产品，仅能通过苛刻的限制获得。结果，有可能通过具有合适端基的非晶形、液体和晶体聚酯的混合而以受控的方式仅仅有限程度地影响热熔粘合剂的性能。当采用上述路易斯酸催化剂时，在热储存稳定性方面可应用上文已表述的粘合剂。

EP-A 0096250 公开了在低于 100℃ 的温度下为液态的基于含羟基聚合物的可交联组合物，其中仅有某些羟基被烷氧基甲硅烷基端基代替。特别合适的含羟基聚合物尤其是聚酯多元醇。其制备在多步骤合成中进行。在第一实施方案中，首先由氨基硅烷或巯基硅烷与二异氰酸酯制备加合物，两种成分以 1:1 的摩尔比反应。在第二步中发生该加成产物与多元醇的反应，其中比值 OH/NCO 小于 1:0.9。在第二实施方案中，在第一步中发生含 OH 聚合物或聚合物混合物与二异氰酸酯接

触反应,接着是以这种方式获得的含有游离 NCO 基团的预聚物与氨基公共完或巯基硅烷的反应。然后在第三步中将步骤 2 中所得产物与含 OH 聚合物混合。除锡和钛的化合物外,还可提及胺作为合适的固化催化剂,但在实施方案的实施例中仅采用了 DBTL。尽管如此,这些组合物不仅可通过与水分接触固化,也可通过升温固化。

这种加热固化是值得重视的工业缺点,因为热熔粘合剂在施工用加热炉中熔化并在较长时间,通常是至少一个工作日内在高温下保持液态。然而,这些条件导致了粘合剂至少部分交联,结果使粘合剂变得不能使用。此外,这里还公开了热熔粘合剂的制备需要复杂的多步骤方法。诸如例如 MDI 或 TDI 的芳族异氰酸酯与氨基硅烷的加合物的储存也不稳定,因此必须另外直接反应,这一点额外地增加了合成的难度。然而,由于它们与脂族二异氰酸酯比较有相当高的反应性,因此这种芳族二异氰酸酯可优选用于热熔粘合剂。

WO 2004/005420 描述了由半结晶多元醇、具有分支的伯 OH 基或仲 OH 基的基本上非晶形的多元醇或它们的混合物,具有仲氨基的氨基硅烷和异氰酸酯制备的因为生态学原因而基本上不含锡的湿固化热熔粘合剂。

此外还描述了这些湿固化热熔粘合剂的制备方法。在该方法中,在第一步中,预聚物由半结晶多元醇、具有分支的伯 OH 基或仲 OH 基的基本上非晶形的多元醇或它们的混合物与异氰酸酯制备。在该步骤中可非必需地使用不含锡催化剂。提到了用 2,2'-二吗啉代二乙基醚 (DMDEE) 作为不含锡催化剂的实例。在第二步中,使预聚物与具有仲氨基的氨基硅烷反应得到湿固化热熔粘合剂。在这种情况下,两个反应步骤都应该在不添加含锡催化剂的情况下进行。N-烷基-氨烷基-烷氧基硅烷用作具有仲氨基的氨基硅烷。另外,还可在成品热熔粘合剂中混合加速湿固化的催化剂。通过实施例提到了叔胺。在解释本发明的实施例中,DMDEE 在预聚物的制备,即多元醇与异氰酸酯的反应中用作催化剂。然而,成品热熔粘合剂中并未混合其他固化催化剂。然而,由于热熔粘合剂中保留了 DMDEE,它当然也起到湿固化催化剂的作用。实施例和比较例清楚地表明,如果采用 DMDEE,只有当用于制备预聚物的多元醇混合物包含具有仲 OH 基的聚醚多元醇或沿主链具有分支的非晶形聚酯时,才能获得具有足够最终强度的粘结点。不

同的比较例(例如比较例2)表明,通过不使用结晶的或非分支的聚酯多元醇,DMDEE催化的热熔粘合剂在固化24小时后,只能获得完全不合适的 $\leq$ 约4MPa的最终强度值。这些值明显低于包含聚醚多元醇的产物表现出的最终强度(固化24小时后达到约9-12MPa)。然而采用具有仲OH基团的聚醚多元醇并不是在所有情况下都合适,因为在某些环境下,它们会对粘合剂性能产生负面影响。

基于烷氧基硅烷封端的聚醚多元醇的密封胶已公知了很长时间(EP-A 0596360和WO 00/26271)。除诸如例如二月桂酸二丁基锡的有机金属固化催化剂外,强碱性双环叔胺也可作为现有技术的催化剂采用。因此,JP 08283366描述的1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一碳-7-烯(DBU)和1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯(DBN)特别合适。另一方面,根据该已公开说明书,其他叔胺都不是特别合适的固化催化剂,因为它们需要相当长的固化时间。具体而言,提到了化合物双(N,N'-二甲基氨基乙基)醚(催化剂A-1)作为负面比较的实施例,且该催化剂被描述成不适合用于加速烷氧基硅烷封端的聚氨酯预聚物与水分的固化反应。

尽管如此,诸如1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一碳-7-烯(DBU)和1,5-二氮杂双环[4.3.0]-壬-5-烯(DBN)的强碱性双环叔胺在基于聚酯多元醇的烷氧基封端的热熔粘合剂的情况下也不能用作固化催化剂,因为它们会导致粘合剂的聚酯单元的不可逆降解,从而在例如熔化操作期间的加热作用下导致其结构破坏。

从现有技术可见,一直需要基于聚酯的烷氧基硅烷官能热熔粘合剂,它们储存稳定且用湿固化非常迅速,并在用水分完全固化后具有高强度。

发明概述

因此本发明的目的是提供湿固化烷氧基硅烷官能热熔粘合剂,它很容易制备,具有良好的热储存稳定性,并且与水分接触后仍然能很快固化,并在固化后得到高强度。

通过提供含有烷氧基硅烷端基的组合物和热熔粘合剂有可能实现这一目的,下面将更详细地描述。

事实上,本申请人吃惊地发现,含有烷氧基硅烷端基并包含催化

剂双(N,N'-二甲基氨基乙基)醚(催化剂 A-1)的基于聚酯的组合物和热熔粘合剂具有优异的储存稳定性,用湿固化非常快,而且还提供了具有很高最终强度的粘结点。

因此本发明提供了适于热熔粘合剂的湿固化烷氧基硅烷官能组合物,它可通过以下 A) 与 B) 反应并添加 C) 获得:

A) 可通过

i) 优选具有 5-60%(重量)的游离 NCO 基团含量的至少一种芳族、脂族、芳脂族和/或环脂族二异氰酸酯,

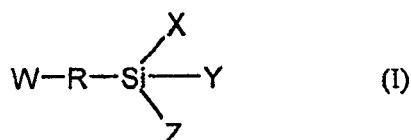
与

ii) 包含至少一种室温下为固体,优选的至少为晶体的直链聚酯多元醇,和非必需的另外一种或几种非晶形直链聚酯多元醇和/或一种或几种室温下为液体的直链聚酯多元醇和非必需的一种或几种直链聚醚多元醇的多元醇成分,

其中 i) 与 ii) 之比的选择应使得 NCO 与 OH 的摩尔比为 1.2-4.0, 优选 1.3-3.0,

反应获得的聚氨酯预聚物;

B) 含有烷氧基硅烷和氨基或巯基的通式 (I) 的化合物



其中

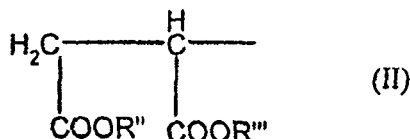
X、Y 和 Z 代表相同或不同的直链或支链(C₁-C₈)烷基或环(C₃-C₈)烷基或(C₁-C₈)烷氧基,条件是至少一个基是(C₁-C₈)烷氧基,

R 代表带有 1-8 个碳原子,优选 1-4 个碳原子的直链或支链亚烷基,或带有 3-8 个碳原子的环亚烷基,

W 代表-SH 或-NH-R'

其中

R'代表氢、带有 1-8 个碳原子,优选 1-4 个碳原子的直链或支链烷基,或带有 3-8 个碳原子的环烷基或芳基或通式 (II) 的基



其中

R'' 和 R''' 代表带有1-8个碳原子,优选1-4个碳原子的相同或不同的直链或支链烷基,或带有3-8个碳原子的环烷基

其中

在通式(I)中, X 、 Y 和 Z 优选相互独立地代表甲氧基或乙氧基, W 优选代表 $-\text{NH}-\text{R}'$ 和 R' 优选代表通式(II)的基

其中A)与B)的用量之比的选择应使每摩尔来自A)的NCO基采用0.95-1.1mol来自B)的氨基或巯基,

和添加

C)用于催化烷氧基端基与来自环境或来自相互粘合的基材的水分接触的交联反应的双(N,N' -二甲基氨乙基)醚(催化剂A-1)(固化催化剂)。

本发明还提供了包含根据本发明的组合物的热熔粘合剂,以及根据本发明的组合物作为粘合剂,特别是热熔粘合剂的用途,或用于该粘合剂的制备的用途。

本发明还提供了用根据本发明的组合物和热熔粘合剂粘结的基材。

优选实施方案详细描述

除具体说明以外,本申请实施例中所用的所有数据都可读成“约”,即使没有明确表达该术语。同样,本申请所指的任何数据范围往往都包括其中涵盖的所有子范围。

这里和下文采用的表述“室温”往往指25℃的温度。

根据本发明采用的异氰酸酯预聚物A)以聚氨酯化学本身公知的方式制备,例如通过带有游离NCO基团的二异氰酸酯成分i)(下面将更详细描述)与多元醇成分ii)(下面将更详细描述其特征)的反应制备。

适合用作二异氰酸酯成分i)的二异氰酸酯是例如异氰酸酯含量为5-60%(重量)(以二异氰酸酯计)并带有以脂族基、环脂族基、芳脂

族基和/或芳族基方式连接 (aromatically bonded) 的异氰酸酯基团的二异氰酸酯, 例如 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷 (HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-和 1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-和 1,4-双 (异氰酸根合甲基)-环己烷、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, IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4 (3)-异氰酸根合甲基环己烷、双 (异氰酸根合甲基)-降冰片烷、1,3-和 1,4-双 (2-异氰酸根合丙-2-基) 苯 (TMXDI)、2,4-和/或 2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI)、2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (MDI)、1,5-二异氰酸根合萘和 1,3-和 1,4-双 (异氰酸根合甲基) 苯。

优选作为二异氰酸酯 i) 的二异氰酸酯是 1,6-二异氰酸根合己烷 (HDI)、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, IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、2,4-和/或 2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI) 和 2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (MDI)。

对于聚氨酯预聚物 A) 的制备, 将二异氰酸酯成分 i) 与多元醇成分 ii) 反应, 使得 NCO 基团与 OH 基团的摩尔比为 1.2-4.0, 优选 1.3-3.0。

在本发明的内容中, 作为多元醇成分 ii) 的聚酯多元醇可理解为指具有一个以上 OH 基, 优选两个封端的 OH 基的聚酯。这种聚酯是本领域普通技术人员公知的。他们可通过公知的途径, 例如由脂族羧基羧酸或由脂族和/或芳族二羧酸与一种或几种二元醇制备。也可用相应的衍生物, 例如内酯、低级醇的酯或酸酐作为原材料。合适的起始物质的实例是琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、戊二酸、戊二酐、苯二甲酸、间苯二酸、对苯二酸、邻苯二甲酸酐、乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和 ϵ -己内酯。

合适的部分结晶、非晶形和液态聚酯多元醇具有 500-10,000g/mol 的分子量。聚酯多元醇优选具有 1,000-8,000g/mol 的分子量, 而且盖聚酯多元醇特别优选具有 1,500-6,500g/mol 的分子量。

聚酯多元醇在室温下为液态 (玻璃化温度 $T_g < 20^\circ\text{C}$) 或固态。在

本文中，室温下为固态的聚酯多元醇是非晶形的（玻璃化温度 $T_g > 20^\circ\text{C}$ ）或至少部分结晶。

根据本发明的湿固化的烷氧基硅烷官能组合物和热熔粘合剂在其多元醇成分 ii) 中包含至少一种至少双官能的且室温下为固态的和优选至少部分结晶的聚酯多元醇。

它们非必需地在其多元醇成分 ii) 中另外包含一种或几种至少双官能的和至少部分结晶的聚酯多元醇和/或一种或几种至少双官能的非晶形聚酯多元醇和/或一种或几种室温下为液态的至少双官能的聚酯多元醇和非必需的一种或几种至少双官能的聚醚多元醇。

“至少部分结晶的”可理解成不完全结晶，但还另外具有一定的非晶形内容的聚酯多元醇。它们结晶并具有结晶熔点 (T_m) 和玻璃化温度 (T_g)。熔点指材料的晶体内容熔化的温度。它可例如借助 DSC 测量通过差分量热分析的主吸热峰（晶体熔化峰）确定。通过在加热和冷却速度为 10K/min 的第二次加热期间借助 DSC 测定的至少部分结晶的聚酯多元醇的熔点在例如约 35°C -约 120°C 范围内。至少部分结晶的聚酯多元醇的玻璃化温度通常例如远低于室温。合适的部分结晶的聚酯多元醇是本领域普通技术人员公知的。

合适的至少部分结晶的，即结晶聚酯多元醇是例如基于在分子中带有 6-12 个碳原子的直链脂族二羧酸，例如己二酸、壬二酸、癸二酸和十二双酸，优选己二酸和十二双酸，以及在分子中带有 4-8 个碳原子，优选带有偶数个碳原子的直链二元醇，例如 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。例如 1,6-己二醇的基于双官能起始物分子的聚己内酯衍生物也是可提及特别合适的。

合适的非晶形聚酯多元醇是例如基于己二酸、间苯二酸、对苯二酸、乙二醇、新戊二醇和 3-羟基-2,2-二甲基丙酸-3-羟基-2,2-二甲基丙酯的聚酯多元醇。

室温下为液态的合适的聚酯多元醇是例如基于己二酸、乙二醇、1,6-己二醇和新戊二醇的聚酯多元醇。

聚氨酯化学中常用的聚醚适合用作聚醚多元醇，例如四氢呋喃、氧化苯乙烯、环氧乙烷、氧化丙烯、亚丁基氧化物或表氯醇的，优选环氧乙烷和/或氧化丙烯的加成化合物或混合的加成化合物，它们用诸如例如水、乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、双酚 A、新戊二醇、甘油、三

羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇或含有 1-4 个 NH 键的胺的双官能至六官能起始物分子制备。可提及优选的是双官能氧化丙烯和/或环氧乙烷加合物和聚四氢呋喃。这种聚醚多元醇及其制备方法是本领域普通技术人员公知的。

合适的聚醚多元醇具有 300-20,000g/mol 的分子量。该聚醚多元醇优选具有 500-15,000g/mol，特别优选 500-10,000g/mol 的分子量。

本发明的组合物中可采用至少部分结晶的或非晶形的以及液体性质的一种或多种不同的聚酯多元醇。本领域普通技术人员可根据期望的性能确定该多元醇各组分的用量，并没有具体的限制。至少部分结晶的固体聚酯多元醇和固体非晶形聚酯多元醇的含量最多可达 100%（重量），每种情况都以多元醇成分的总重量计算。优选的是室温下为固态的和至少部分结晶的聚酯多元醇的含量为 10-100%（重量），固体非晶形聚酯多元醇的含量例如 0-70%（重量），而室温下为液体的聚酯多元醇的含量例如 0-70%（重量），每种情况都以多元醇成分的总重量计算。聚醚多元醇的含量可达到多元醇成分总重量的 0-50%（重量）。

聚氨酯预聚物 A）可以例如这样的方式制备，即当采用在反应温度下为液态的多元醇时，将其与过量的聚异氰酸酯混合，并搅拌均匀混合物至获得恒定的 NCO 值，这通常需要 30 分钟至 2 小时。选择 80℃-150℃，优选 100℃-130℃作为反应温度。聚氨酯预聚物 A）的制备当然也可以在串联布置的搅拌罐中或在合适的混合单元中，例如在根据转子-定子原理的高速搅拌器中连续进行。

当然也可以用不足量的二异氰酸酯，优选 1,6-二异氰酸根合己烷（HDI）、2,4-和/或 2,6-二异氰酸根合甲苯（TDI）和/或 2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷（MDI）对聚酯多元醇和/或聚醚多元醇或它们的一部分进行改性，并在反应结束时，使含有脲基团的多元醇与过量的二异氰酸酯反应得到聚氨酯预聚物 A）。

也有可能在多达 5%（重量）的例如脂族二异氰酸酯的三聚物，例如六亚甲基二异氰酸酯的存在下将多元醇与二异氰酸酯进行反应，或在预聚合反应结束时加入这种三聚物。

在本发明方法的第二阶段，根据本发明可采用的聚氨酯预聚物 A）与上面定义的通式（I）的化合物 B）反应。

通式(I)的化合物B)的合适实例是 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-丁基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷。

优选采用含有烷氧基硅烷和氨基,即其中的基W相当于-NH-R'基的通式(I)的化合物B),其中基R'优选相当于通式(II)。这种化合物的制备按例如EP-A 0596360中描述的方法进行。

可提及的这种优选化合物B)的具体实例是N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二甲基酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二正丁基酯、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二甲基酯和N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯。

在根据本发明的方法中,NCO预聚物与含有烷氧基硅烷和氨基或巯基的通式(I)的化合物的反应在例如80-150℃,优选100-130℃温度范围内进行,所选择用量的比例通常应使得每mol所采用的NCO基团采用0.95-1.1mol氨基硅烷或巯基硅烷化合物。优选每mol采用的NCO基团采用1mol氨基硅烷或巯基硅烷化合物。

如果用天冬氨酸酯作为含有烷氧基硅烷和氨基的通式(I)的化合物,如果采用较高的反应温度,根据EP-A 0807649的教导,会发生环缩合反应,但这不会带来任何麻烦,有时甚至是有益的。

双(N,N'-二甲基氨乙基)醚(催化剂A-1)作为根据本发明的热熔粘合剂与来自环境或来自相互粘合的基材中的水分的固化反应的催化剂添加到含有烷氧基硅烷端基并能根据本发明采用的聚氨酯预聚物中。加成反应可作为制备含有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物后的下一个加工步骤进行。起催化剂作用的双(N,N'-二甲基氨乙基)醚(催化剂A-1)还可非必需地在较早时间,例如在预聚物A)制备期间加入,尽管这样并不优选。

催化剂的用量是例如含有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物的0.1-1.5%(重量)。

催化剂的优选用量是含有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物的0.2-1.0%(重量)。

催化剂特别优选的用量是含有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物的0.25-0.8% (重量)。

根据本发明的烷氧基硅烷官能热熔粘合剂还可含有一种或多种用于热熔粘合剂的常用添加剂。例如, 它们可以常用的方式用无机或有机填料、染料、树脂和/或增量油 (extender oil) 改性。

根据本发明的烷氧基硅烷官能热熔粘合剂中可进一步添加干燥剂, 可提及的实例特别是诸如乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷的烷氧基甲硅烷基化合物。

另外, 公知的官能硅烷可作为粘合促进剂添加到根据本发明的烷氧基硅烷官能热熔粘合剂中, 例如上述类型的氨基硅烷, 以及 N-氨基-3-氨基丙基三甲氧基-和/或 N-氨基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、环氧硅烷类和/或巯基硅烷类。

根据本发明的组合物可以相反的方式作为粘合剂采用, 例如作为结构粘合剂用于结构部件的暂时固定, 作为图书装订粘合剂或用于交叉底阀门套 (cross bottom valve sacks)、复合材料膜或层压膜制备的粘合剂, 或作为边缘条和作为汽车工业中用于将金属板相互之间或例如与玻璃和塑料粘合在一起的粘合剂。

因此本发明还提供了根据本发明的水分反应性的、烷氧基硅烷官能聚氨酯预聚物作为粘合剂的用途。本发明还提供了已经用根据本发明的组合物或粘合剂粘结的基材。

湿固化的烷氧基硅烷官能聚氨酯热熔粘合剂以本领域普通技术人员公知的方式加工。它们优选在高温下涂覆, 该反应性热熔粘合剂例如在 80-180℃ 温度下连续或不连续熔化, 并通过例如喷涂或辊涂使熔体与基材接触。在本文中, 湿固化的烷氧基硅烷官能聚氨酯热熔粘合剂涂覆到待粘结基材的至少一个表面上。然后可将待粘结的部件在压力下立即粘合在一起。

实施例

聚酯 A (室温下为固体且至少部分结晶的聚酯多元醇):

具有约 30mg KOH/g 的羟基数和约 0.5mg KOH/g 的酸价的基于己二酸和 1,6-己二醇的聚酯多元醇。其制备以本领域普通技术人员公知并

在例如 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, "Polyester", 第 4 版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980 中描述的方式进行。

聚酯 B (室温下为固体且至少部分结晶的聚酯多元醇):

具有约 30mg KOH/g 的羟基数和约 0.8mg KOH/g 的酸价的基于十二双酸和 1,6-己二醇的聚酯多元醇。其制备以本领域普通技术人员公知并在例如 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, "Polyester", 第 4 版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980 中描述的方式进行。

聚酯 C (室温下为固体且非晶形的聚酯多元醇):

具有以下配方:

	聚酯中的含量% (重量)
乙二醇	约 15.3
新戊二醇	约 10.3
3-羟基-2,2-二甲基丙酸-3-羟基-2,2-二甲基丙酯	约 21.0
己二酸	约 6.0
间苯二酸	约 20.7
对苯二酸	约 26.7

和约 34.7mg KOH/g 的羟基数及约 1.2mg KOH/g 的酸价的聚酯多元醇。其制备以本领域普通技术人员公知并在例如 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, "Polyester", 第 4 版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980 中描述的方式进行。

聚酯 D (室温下为液体的聚酯多元醇):

具有以下配方:

	聚酯中的含量% (重量)
乙二醇	约 17.0
1,6-己二醇	约 19.5
新戊二醇	约 8.1
己二酸	约 55.4

和约 22mg KOH/g 的羟基数及约 1.5mg KOH/g 的酸价的聚酯多元

醇。其制备以本领域普通技术人员公知并在例如 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, "Polyester", 第4版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980 中描述的方式进行。

聚醚 E:

具有约 56mg KOH/g 的羟基数的聚环氧丙烷。

这种以普遍公知的方式聚醚通过 KOH 催化制备, 例如通过 L.E.St.Pierre, Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers, editor: Norman G. Gaylord; High Polymers vol.XIII; Interscience Publishers; Newark 1963; p.130 以及下列等等的方法制备。

催化剂 A-1:

双(N,N'-二甲基氨乙基)醚, 可从例如 Huntsman Belgium BVBA, Everberg 以商品名 JEFFCAT® ZF-20 获得。

DMDEE:

2,2'-二吗啉代二乙醚, 可从例如 Air Products Nederland B.V., Utrecht 以商品名 DABCO® DMDEE 获得。

DBTL:

二月桂酸二丁基锡, 可从例如 OSi Specialties 以商品名 Fomrez® SUL-4 获得。

DBU:

1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯, 可从 Merck KGaA, Darmstadt 获得。

DBN:

1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯, 可从 Merck KGaA, Darmstadt 获得。

实施例 1 (根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130 °C 下熔化, 然后在 30mbar (±10mbar) 的低压和 130°C 下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.99% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 148.46g (0.422mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯(根据 EP-A 596360

的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯滴加完成后, 接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物, 然后灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

实施例 2 (根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 2.00% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 76.28g (0.425mol) 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基胺 (Merck KGaA, Darmstadt) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基胺滴加完成后, 接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物, 然后灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

实施例 3 (根据本发明):

先将 738.78g (0.191mol) 聚酯 A 和 316.62g (0.098mol) 聚酯 C 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小时。然后加入 144.6g (0.578mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.95% (理论值: 2.02%)。将相当于该 NCO 含量的 145.38g (0.414mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 0596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装

置中,并用氮气吹扫,尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯滴加完成后,接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物,然后灌入铝筒中,每次灌注量约 150g,并将这些铝筒气密封装。将铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。

实施例 4 (根据本发明):

先将 425.67g (0.110mol) 聚酯 A、319.25g (0.099mol) 聚酯 C 和 319.25g (0.063mol) 聚酯 D 加入 2 升磨口密封烧杯中,在 130℃下熔化,然后在 30mbar (±10mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小时。然后加入 135.83g (0.543mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.90% (理论值: 1.90%)。将相当于该 NCO 含量的 141.12g (0.402mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中,并用氮气吹扫,尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯滴加完成后,接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物,然后灌入铝筒中,每次灌注量约 150g,并将这些铝筒气密封装。将铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。

实施例 5 (根据本发明):

先将 831.82g (0.215mol) 聚酯 A 和 207.95g (0.105mol) 聚醚 E 加入 2 升磨口密封烧杯中,在 130℃下熔化,然后在 30mbar (±10mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小时。然后加入 160.23g (0.640mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 2.26% (理论值: 2.24%)。将相当于该 NCO 含量的 168.77g (0.480mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 0596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中,并用氮气吹扫,尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯滴加完成后,接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物,然后灌入铝筒中,每次灌注量约

150g, 并将这些铝筒气密封装。将铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。

实施例 6 (根据本发明):

先将 422.76g (0.109mol) 聚酯 A、317.07g (0.098mol) 聚酯 C 和 317.07g (0.079mol) 聚酯 B 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。然后加入 143.11g (0.572mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 2.02% (理论值: 2.00%)。将相当于该 NCO 含量的 149.32g (0.425mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 0596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯滴加完成后, 接着在 130℃ 下再搅拌混合物约半小时。然后加入 0.5% (重量) 催化剂 A-1 作为固化催化剂。彻底均质化该混合物, 然后灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。将铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。

比较例 1 (不根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.98% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 147.27g (0.419mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯滴加完成后, 接着在 130℃ 下再搅拌混合物约半小时。然后将该混合物灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃ 的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

比较例 2 (根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.99% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 75.67g (0.422mol) 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基胺 (Merck KGaA, Darmstadt) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基胺滴加完成后, 接着在 130℃ 下再搅拌混合物约半小时。然后将混合物灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃ 的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

比较例 3 (不根据本发明):

先将 1062.53g (0.275mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。然后加入 137.47g (0.549mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.86% (理论值: 1.92%)。将相当于该 NCO 含量的 138.89g (0.395mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 0596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯滴加完成后, 接着在 130℃ 下再搅拌混合物约半小时。此后加入 0.5% (重量) DBTL 作为固化催化剂。然后将混合物充分均质化后灌入铝筒, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃ 的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

比较例 4 (不根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。

然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.91% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 142.46g (0.406mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯(根据 EP-A 596360 的实施例 5 制备)缓慢滴加到该装置中,并用氮气吹扫,尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯滴加完成后,接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。此后加入 0.5% (重量) DBU (50%在乙酸乙酯中)作为固化催化剂。将该混合物充分均质化后灌入铝筒中,每次灌注量约 150g,并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

比较例 5 (不根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中,在 130℃下熔化,然后在 30mbar (±10mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.99% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 148.46g (0.422mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯(根据 EP-A 0596360 的实施例 5 制备)缓慢滴加到该装置中,并用氮气吹扫,尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)天冬氨酸二乙基酯滴加完成后,接着在 130℃下再搅拌混合物约半小时。此后加入 0.5% (重量) DBN 作为固化催化剂。将该混合物充分均质化后灌入铝筒中,每次灌注量约 150g,并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

比较例 6 (不根据本发明):

先将 1053.78g (0.292mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中,在 130℃下熔化,然后在 30mbar (±10mbar) 的低压和 130℃下脱水 1 小

时。然后加入 146.22g (0.584mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.95% (理论值: 2.04%)。将产物灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。将铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。

比较例 7 (不根据本发明):

先将 790.34g (0.219mol) 聚酯 A 加入 2 升磨口密封烧杯中, 在 130℃ 下熔化, 然后在 30mbar (± 10 mbar) 的低压和 130℃ 下脱水 1 小时。然后加入 109.5g (0.438mol) 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷 (Desmodur® 44M, Bayer AG, Leverkusen)。搅拌 30 分钟后测定 NCO 含量为 1.99% (理论值: 2.04%)。将相当于该 NCO 含量的 148.46g (0.422mol) N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯 (根据 EP-A 596360 的实施例 5 制备) 缓慢滴加到该装置中, 并用氮气吹扫, 尽可能使温升不超过 10℃。当全部数量的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙基酯滴加完成后, 接着在 130℃ 下再搅拌混合物约半小时。此后加入 0.5% (重量) DMDEE 作为固化催化剂。将该混合物充分均质化后灌入铝筒中, 每次灌注量约 150g, 并将这些铝筒气密封装。在每种情况下将这些铝筒之一存放在 100℃ 的循环空气干燥箱中 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时。检测这些试样在加热储存后的粘度。将剩下的铝筒在 100℃ 的循环空气干燥箱中老化 4 小时。对这些试样进行其余的试验。

硅烷官能湿固化 PU 热熔体储存稳定性测定:

气密铝筒储存 4 小时、24 小时、48 小时和 72 小时后将其从干燥箱中取出, 用 Haake 提供的装有 SV 测量杯和 SV DIN 2 测量装置的 Viskotester VT 550 旋转粘度计在 100℃ 测量温度下测定混合物的粘度。结果示于表 1。

结果表明, 基于聚酯多元醇并包含路易斯酸有机金属催化剂的现有技术的热熔粘合剂配方 (比较例 3) 对热不稳定。在 100℃ 下储存 24 小时后, 其粘度已降低到未催化的比较例 1 粘度的约一半。48 和 72 小时后, 其粘度仅为未催化试样的约 25%。这种粘度降低可归因于聚酯链通过与烷氧基硅烷端基分裂出的醇 (在这种情况下是甲醇) 的酯基

转移反应造成的不可逆降解。用强碱性双环叔胺催化剂(DBU和DBN)制备的现有技术的热熔粘合剂(比较例4和5)也是对热不稳定的。即使在100℃下受热作用很短的4小时期间,这些配方的粘度也降低到没有催化剂的比较产物(比较例1)的一半。在较长的热作用期间,粘度的降低甚至更惊人。在这里,粘度的降低同样是由于含有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物的聚酯链的不可逆降解造成的,其结果就使热熔粘合剂变得不能使用。

另一方面,根据本发明具有叔胺催化剂A-1的热熔粘合剂(实施例1)在热环境下表现出优异的储存稳定性。其粘度与未催化的比较例1比较仅有不明显的降低,即使在100℃下储存72小时后也如此。可用即使在热环境下储存的这些热熔粘合剂制备优异的粘合点。

耐热性测定:

用40×20×5mm大小、在23℃和50%相对湿度下储存的山毛榉木板制备试验样品。将装有待表征产物的滤筒置于120℃循环空气干燥箱中45分钟使其熔化,然后将熔融产物借助滤筒枪以麻花状将粘合剂涂覆到夹持在特制模具中的木质试验样品上。然后将模具牢固封闭。模具保证10mm的重叠长度、2cm²的粘结面积和0.8mm的粘结点厚度。在23℃和50%相对湿度下存放24小时后,将试验样品从模具取下,然后在23℃和50%相对湿度下再存放14天。然后对每种情况下的5个试验样品进行耐热性测量。为此将试验样品悬挂在干燥箱中并加载2500g重量。起始温度为40℃。20分钟后,将温度以恒定速度0.5℃/min升高到200℃。当粘结点成分变得完全脱开时,记录断开时干燥箱中的温度。结果示于表2。

表2中数据表明,与常规反应性聚氨酯热熔体(比较例6)比较,根据本发明实施例1的含有烷氧基硅烷端基的热熔粘合剂具有优异的耐热性。

耐热性测量还表明,基于聚酯多元醇并包含路易斯酸有机金属催化剂的现有技术的热熔粘合剂(比较例3)不稳定。含有作为固化催化剂的DBTL的产物(比较例3)的耐热性仅100℃,这可归因于聚酯链通过与烷氧基硅烷端基分裂出的醇(在这种情况下是甲醇)的酯基转移反应造成的不可逆降解。另一方面,根据本发明实施例1的热熔粘合剂的耐热性高于200℃,因为这里没有发生酯基转移反应,粘合剂没

有被不可逆地破坏。

山毛榉木 (beech wood) 粘结体(gluings)拉伸剪切强度的测定:

用 $40 \times 20 \times 5\text{mm}$ 大小、在 23°C 和 50%相对湿度下储存的山毛榉木板制备试验样品。将装有待表征产物的滤筒置于 120°C 循环空气干燥箱中 45 分钟使其熔化,然后将熔融产物借助滤筒枪以麻花状将粘合剂涂覆到夹持在特制模具中的木质试验样品上。然后将模具牢固封闭。模具保证 10mm 的重叠长度、 2cm^2 的粘结面积和 0.8mm 的粘结点厚度。约 30 分钟后,将试验样品从模具取下,然后在 23°C 和 50%相对湿度下存放至进行试验。1 小时、2 小时、1 天、7 天、14 天和 28 天后进行试验。用每种产物制备 5 个试验样品并测量,得到每个结果的平均值。结果示于表 3。

山毛榉木/PVC 粘结体剥离强度的测定:

用 $300 \times 120 \times 4.0\text{mm}$ 大小、在 23°C 和 50%相对湿度下储存的山毛榉木板和尺寸为 $30 \times 210 \times 0.4\text{mm}$ 的刚性 PVC 层压膜 (Benelit RTF 膜) 制备试验样品。将装有待表征产物的滤筒置于 120°C 循环空气干燥箱中 45 分钟使其熔化,然后将熔融产物借助滤筒枪以麻花状将粘合剂涂覆到木质试验样品上端。然后借助刮胶片 (凹槽刮胶片, $150\mu\text{m}$) 将粘合剂分散在山毛榉木试验样品上。粘合面积约 $30 \times 90\text{mm}$ 。在室温下冷却 2 分钟后,将 PVC 膜铺设在山榉木试验样品上,使刚性 PVC 层压膜的未构造侧面与涂有粘合剂的山毛榉木试验样品接触。在 105°C 温度下施加约 1.5bar 的有效压力,使山毛榉木板侧面朝下膜压 (membrane press) 该复合材料 10 秒。用每种产物制备 3 个试验样品并测量,得到每个结果的平均值。1 小时、2 小时、1 天、7 天、14 天和 28 天后进行试验。结果示于表 4。

表 3 和表 4 所示山毛榉木和山毛榉木/刚性 PVC 粘结体的结果表明,未催化的硅烷官能热熔粘合剂固化非常缓慢,且要几周后才能建立粘结点的强度 (比较例 1 和 2)。尽管如此,可达到的最终强度仍显著低于常规异氰酸酯官能聚氨酯热熔体达到的水平 (比较例 6)。另一方面,根据本发明基于结晶聚酯多元醇并含有催化剂 A-1 的热熔粘合剂 (实施例 1 和 2) 在山毛榉木粘合情况下 1 小时后就具有了足够的初始强度。在山毛榉木/刚性 PVC 粘合的情况下,1 天后可达到足够的初始强度。所能达到的强度可通过共同使用另外的结晶聚酯或非晶形

聚酯或室温下为液态的聚酯并混合聚醚多元醇，对根据本发明的热熔粘合剂改性而得到极大提高，使得在山毛榉木/刚性 PVC 粘合的情况下，1 小时后即可达到足够的初始强度。

用根据本发明具有烷氧基硅烷端基并含有催化剂 A-1 的聚氨酯热熔粘合剂制备的粘结点的最终强度（7-28 天后测量）与用常规异氰酸酯官能聚氨酯热熔体（比较例 6）达到的强度处于同一水平。

山毛榉木粘结体的拉伸剪切强度还表明，诸如例如 DBTL 的刘易斯酸有机金属化合物不适合用作基于聚酯多元醇并含有烷氧基硅烷端基的热熔粘合剂的固化催化剂（比较例 3）。其初始强度明显低于根据本发明的组合物。此外，还发现在热环境下储存较长时间后，可达到的强度显著降低，这可归因于通过与从烷氧基硅烷端基分裂出的醇（在这种情况下是甲醇）的酯基转移反应造成的聚酯链的不可逆降解。

如果用 DMDEE 作为固化催化剂（比较例 7），确实获得了比未催化的热熔粘合剂高的初始强度（1 或 2 小时后测量），但最终强度（7-28 天后测量）与未催化的热熔粘合剂（比较例 1）仍处于同一水平，因此显著低于用包含催化剂 A-1 的根据本发明的烷氧基硅烷官能热熔粘合剂（实施例 1 和 2）获得的值。

表 1: 不同实施例和比较例中的粘度为 mPa.s，在 100℃ 的循环空气干燥箱中存放指定期限后于 100℃ 下测量。

实施例	催化剂	在 100℃ 下储存后于 100℃ 测量的粘度 (mPa.s)			
		4 小时	24 小时	48 小时	72 小时
实施例 1	A1	17,750	16,350	15,100	13,900
实施例 2	A1	42,150	39,700	37,900	37,350
比较例 1	无	20,900	14,150	17,350	16,400
比较例 2	无	52,850	47,700	47,000	44,750
比较例 3	DBTL	27,100	7,445	3,725	3,410
比较例 4	DBU	9,215	3,760	2,350	2,420
比较例 5	DBN	11,200	4,990	3,060	2,620

表 2: 具有催化剂 A-1 作为固化催化剂的硅烷官能湿固化 PU 热熔体 (实施例 1)、异氰酸酯官能反应性 PU 热熔体 (比较例 6) 和具有 DBTL 作为固化催化剂的硅烷官能湿固化 PU 热熔体 (比较例 3) 的耐热性。

实施例	耐热性
实施例 1	>200℃
比较例 6	180℃
比较例 3	100℃

表 3: 在 23℃ 和 50% 相对湿度下固化不同固化时间后山毛榉木粘结体的拉伸剪切强度 (N/mm²)

实施例	催化剂	100℃ 下的 储存时间 (小时)	以下固化时间后的拉伸剪切强度 (N/mm ²)					
			1 小时	2 小时	1 天	7 天	14 天	28 天
比较例 1	无	4	0.4	1.1	2.9	4.8	6.6	8.9
实施例 1	A-1	4	2.6	3.1	6.5	11.9	11.7	11.4
实施例 2	A-1	4	6.0	6.3	9.8	11.5	12.2	12.2
实施例 3	A-1	4	3.4	4.1	5.0	6.8	9.4	9.2
实施例 4	A-1	4	1.0	1.1	1.6	4.1	5.8	7.0
实施例 5	A-1	4	0.4	0.7	1.8	5.6	6.8	8.2
实施例 6	A-1	4	4.2	4.9	5.8	8.7	9.8	11.8
比较例 3	DBTL	4	1.3	1.6	4.3	7.9	7.5	7.9
比较例 3	DBTL	72	0.7	0.4	1.5	2.9	4.2	4.5
比较例 6	无	4	6.4	7.3	10.2	11.9	13.0	未测量
比较例 7	DMDEE	4	2.4	2.6	未测量	7.3	8.8	8.9

表 4: 在 23℃ 和 50%相对湿度下固化不同固化时间后山毛榉木/PVC 粘结体的剥离强度 (N/mm)

实施例	催化剂	以下固化时间后的玻璃强度 (N/mm)					
		1 小时	2 小时	1 天	7 天	14 天	28 天
比较例 2	无	0.1	0.1	0.42	2.20+1 x 膜剥离	3.74	膜剥离
实施例 2	A-1	0.09	0.21	3.26	膜剥离	膜剥离	膜剥离
实施例 3	A-1	2.23+2 x 膜剥离	1.12+2 x 膜剥离	膜剥离	膜剥离	膜剥离	膜剥离
实施例 4	A-1	1.49	1.17	2.74	4.99	4.88 木板 纹裂	5.27 木板 纹裂
实施例 6	A-1	2.88	2.77	膜剥离	膜剥离	膜剥离	膜剥离

尽管本发明为了说明的目的已在上文中详细描述, 但应该理解为这种详细描述仅仅是为了说明的用途, 本领域普通技术人员可作出许多变化而不脱离本发明的精神和范围, 但应受到权利要求的限制。