(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104350077 A
(43)申请公布日 2015.02.11

(21)申请号 201380029639.6

(22)申请日 2013.03.22

(30)优先权数据
12166641.6 2012.05.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/056155 2013.03.22

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/164135 DE 2013.11.07

(71)申请人 莱茵化学莱瑙有限公司
地址 德国曼海姆

(72)发明人 威廉·劳弗 阿明·埃克特
乌韦·哈斯 乌韦·维尔茨

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 余刚 张英

(51)Int.Cl.
C08G 18/02(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08K 5/29(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/77(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

用于改进聚氨酯(PU)基体系的耐水解性的方法

(57)摘要

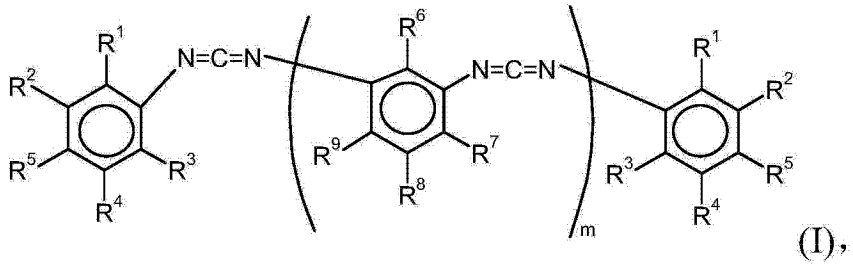
本发明涉及用于改进聚氨酯(PU)基体系、优选PU粘合剂、PU铸塑树脂、PU弹性体或PU泡沫的耐水解性的新颖方法。

CN 104350077 A

1. 用于改进聚氨酯 (PU) 基体系的耐水解性的方法，其特征在于，

在从 0℃至 +130℃、优选 +10℃至 +60℃、更优选 +15℃至 +30℃的范围内的温度下，将

- 至少一种具有式 (I) 的碳二亚胺



(I)，

其中 m 是 0-10，

R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基，

R^2 和 R^4 各自独立地是 H、甲基、NH-C(O)-OR^{10}，其中

R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基，或

-$(CH_2)_h$-O-[$(CH_2)_k$-O]$_g$-R^{11}，

其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

并且 R^6、R^7、R^8 和 R^9 各自独立地是 H 或甲基，以及

至少一种二异氰酸酯以及任选地一种二胺和 / 或一种二醇搅拌进至少一种选自聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇的组的多元醇中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在该具有式 (I) 的碳二亚胺中，m 是 0 并且

R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基，

R^2 和 R^4 各自独立地是 H、甲基或 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或

-$(CH_2)_h$-O-[$(CH_2)_k$-O]$_g$-R^{11}，

其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

优选地 R^1、R^3、R^4 和 R^5 各自是 H 或甲基，更优选地 R^1、R^3 和 R^5 各自是甲基并且 R^4 是 H，

R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或

-$(CH_2)_h$-O-[$(CH_2)_k$-O]$_g$-R^{11}，

其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在该具有式 (I) 的碳二亚胺中，m 是 >0，

其中 R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基并且

R^2 和 R^4 各自是 H、甲基或 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或 -$(CH_2)_h$-O-[$(CH_2)_k$-O]$_g$-R^{11}，

其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，条件是 R^6、R^7、R^8 和 R^9 中的一个或多个各自独立地是 H 或甲基，

优选地 R^1、R^3、R^4 和 R^5 各自是 H 或甲基，更优选地 R^1、R^3 和 R^5 各自是甲基并且 R^4 是 H，

R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或

-$(CH_2)_h$-O-[$(CH_2)_k$-O]$_g$-R^{11}，

其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

R^6、R^7、R^8 和 R^9 各自独立地是 H 或甲基并且更优选地 R^6、R^7 和 R^9 中的至少一个是甲基。

4. 根据权利要求 1 至 3 中一项或多项所述的方法，其特征在于，这些碳二亚胺是两种或更多种碳二亚胺的混合物，其中的至少一种碳二亚胺对应于式 (I)。

5. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项所述的方法，其特征在于，该方法包括至少一种催化剂。

6. 根据权利要求 1 至 5 中一项或多项所述的方法，其特征在于，使用至少一种二胺和 / 或二醇。

7. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项所述的方法，其特征在于，在添加该二异氰酸酯之前，添加至少一种催化剂，优选二月桂酸二丁基锡，以及至少一种二醇，优选 1,4- 丁二醇，以及任选地分子筛。

用于改进聚氨酯 (PU) 基体系的耐水解性的方法

[0001] 本发明涉及用于改进聚氨酯 (PU) 基体系、优选 PU 粘合剂、PU 铸塑树脂、PU 弹性体或 PU 泡沫的耐水解性的新颖方法。

[0002] 聚氨酯是通过多异氰酸酯与多羟基醇（即多元醇）的加聚反应几乎定量地形成的。连接随着一个分子的异氰酸酯基团（-N＝C＝O）与另一个分子的羟基 (-OH) 的反应而发生以形成一个尿烷基团 (-NH-CO-O-)。

[0003] 二异氰酸酯与多元醇之间的反应的过程取决于组分之间的摩尔比。可以很好地形成具有令人希望的平均分子量和令人希望的端基的中间产物。这些中间产物然后可以稍后通过与二醇或二胺的反应进行扩链以形成所希望的聚氨酯或聚氨酯-聚脲混合物。这些中间产物通常被称为预聚合物。

[0004] 用于形成预聚合物的合适的多元醇不仅包括二元醇而且还包括聚亚烷基乙二醇醚、具有末端羟基的聚醚酯或聚酯（聚酯多元醇）。

[0005] 优选使用聚酯多元醇来形成设计为具有高的抗机械疲劳或动态疲劳性的聚氨酯。

[0006] 通过简单的二元醇与羧酸的缩聚所形成的具有末端羟基的聚醚酯或聚酯仍然含有游离的羧酸。这些催化在聚合物和水中的酯基之间的反应，并且这导致低水平的耐水解性。

[0007] 目前，可商购的碳二亚胺，如在 EP-A 0799843 中描述的，对于其中制备这些预聚合物并且使其可用于进一步加工以形成固化的聚合物的时间内的快速脱酸是太迟钝的，或对于实用和经济来说是不充分可溶的。

[0008] 因此，本发明着手解决的问题是提供用于改进聚氨酯 (PU) 基体系的耐水解性的方法，这些方法特别对于生产 PU 粘合剂、PU 铸塑树脂、PU 弹性体或 PU 泡沫是有用的，同时避免了昂贵的并且不便于生产的材料。

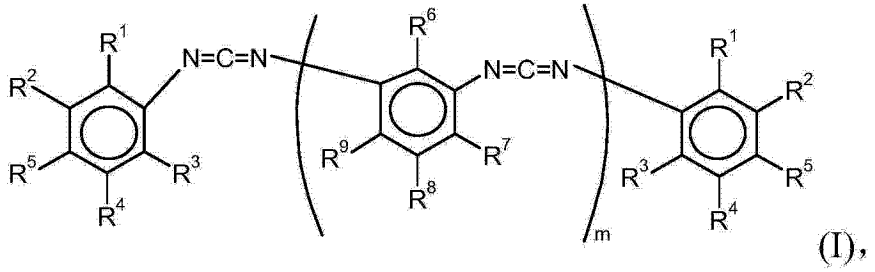
[0009] 该问题出人意料地通过本发明的方法得以解决的，在该方法中将指定的碳二亚胺加入到多元醇中。

[0010] 因此，本发明提供了一种用于改进聚氨酯 (PU) 基体系的耐水解性的方法，其中

[0011] 在从 0℃至 +130℃、优选 +10℃至 +60℃、更优选 +15℃至 +30℃的范围内的温度下，将

[0012] - 至少一种具有式 (I) 的碳二亚胺

[0013]



(I),

[0014] 其中 m 是 0-10，

[0015] R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基，

[0016] R^2 和 R^4 各自独立地是 H、甲基、NH-C(O)-OR^{10}，其中

[0017] R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或，

[0018] $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0019] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

[0020] 并且 R^6、R^7、R^8 和 R^9 各自独立地是 H 或甲基，以及

[0021] 至少一种二异氰酸酯以及任选地一种二胺和 / 或一种二醇搅拌进至少一种选自聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇的组的多元醇中。

[0022] 在本发明的一个优选的实施例中，m 是 0 并且

[0023] R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基，

[0024] R^2 和 R^4 各自独立地是 H、甲基或 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或

[0025] $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0026] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

[0027] 优选地 R^1、R^3、R^4 和 R^5 各自是 H 或甲基，更优选地 R^1、R^3 和 R^5 各自是甲基并且 R^4 是 H，

[0028] R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或

[0029] $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0030] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基。

[0031] 在 m ＝ 0 的情况下，当 R^1 是甲基并且 R^2、R^3、R^4 和 R^5 各自是 H 时是非常特别优选的。

[0032] 在 m ＝ 0 的情况下，同样非常特别优选的是，当

[0033] R^3 或 R^5 是甲基或 H，

[0034] R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或 $-(CH_2)_h-(O-(CH_2)_k-O)_g-R^{11}$，

[0035] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基

[0036] 并且 R^1 和 R^4 各自是 H 时。

[0037] 在本发明的一个另外同样优选的实施例中，m 是 >0，更优选地 m 是 1，其中 R^1、R^3 和 R^5 各自独立地是 H 或甲基，并且

[0038] R^2 和 R^4 各自是 H、甲基或 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或 $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0039] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，其条件是 R^6、R^7、R^8 和 R^9 中的一个或多个各自独立地是 H 或甲基，

[0040] 优选地 R^1、R^3、R^4 和 R^5 各自是 H 或甲基，更优选地 R^1、R^3 和 R^5 各自是甲基并且 R^4 是 H，

[0041] R^2 和 R^4 各自是 H、甲基或 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 C_1-C_4- 烷基或 $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0042] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，其条件是 R^6、R^7、R^8 和 R^9 中的一个或多个各自独立地是 H 或甲基，

[0043] 当 R^1、R^3、R^4、R^5 各自是 H 或甲基，更优选甲基时是进一步优选的。

[0044] R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或

[0045] $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0046] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

[0047] R^6、R^7、R^8 和 R^9 各自独立地是 H 或甲基并且更优选地 R^6、R^7 和 R^9 中的至少一个是甲基。

[0048] 在 m ＝ 1 的情况下，当为以下条件时同样是高度优选的

[0049] R^3 或 R^5 是甲基或 H，

[0050] R^2 是 -NH-C(O)-OR^{10}，其中 R^{10} 是 -C_1-C_4- 烷基或

[0051] $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$，

[0052] 其中 h 是 1-3，k 是 1-3，g 是 0-12 并且 R^{11} 是 H 或 C_1-C_4- 烷基，

[0053] 并且 R^1 和 R^4 各自是 H，并且

[0054] R^6、R^7、R^8 和 R^9 各自独立地是 H 或甲基，优选 R^6、R^7 和 R^9 中的至少一个是甲基。

[0055] 在本发明的一个优选的实施例中，R^7 和 R^9 中的至少一个是甲基。

[0056] 具有式 (I) 的化合物是可商购的物质，因为它们是例如从莱茵化学莱脑有限公司 (Rhein Chemie Rheinau GmbH) 以例如商品名 Stabaxol® 和 Hycasyl® 可获得的。

[0057] 同样优选的是两种或更多种碳二亚胺的混合物，其中的至少一种碳二亚胺对应于式 (I)。在一种混合物的情况下，平均值 m 也可以是一个分数。

[0058] 用于本发明的目的的多元醇选自聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇的组。

[0059] 用于本发明目的的聚酯多元醇是具有以 g/mol 计的优选地高达 2000、更优选地在从 500 至 2000 的范围内并且又更优选地在从 500 至 1000 的范围内的分子量的化合物。

[0060] 术语聚酯多元醇对于本发明的目的应理解为不仅是指每分子具有两个或三个羟基基团的化合物，而且是指每分子具有多于三个羟基基团的化合物。

[0061] 聚酯多元醇是优选的多元醇。对于这些聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇，有利的是具有高达 200、优选地在 20 与 150 之间并且更优选地在 50 与 115 之间的 OH 数目。

[0062] 特别合适的聚酯多元醇是不同的二元醇与芳香族或脂肪族二羧酸和 / 或内酯的聚合物的反应产物。

[0063] 在此优选的是对于形成适合的聚酯多元醇有用的芳香族二羧酸。在此特别优选的是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐以及还有具有一个苯环的取代的二羧酸化合物。

[0064] 有用的脂肪族二羧酸优选地是对于形成适合的聚酯多元醇有用的那些脂肪族二羧酸，更优选癸二酸、己二酸和戊二酸。

[0065] 优选的内酯的聚合物对于形成适合的聚酯多元醇是有用的，更优选是聚己酸内酯。

[0066] 二羧酸和内酯的聚合物是可商购的物质。

[0067] 还特别优选的是对于形成适合的聚酯多元醇有用的那些二元醇，最优选乙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇、二乙二醇和环己烷二甲醇。

[0068] 在本发明的一个另外的优选实施例中，使用至少一种聚醚酯多元醇。

[0069] 对此优选的是不同的上述多元醇与芳香族或脂肪族二羧酸和 / 或内酯的聚合物（例如聚己酸内酯）的反应产物。

[0070] 用于本发明目的的聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇是可商购的化合物，因为它

们是从拜耳材料科技股份有限公司 (Bayer MaterialScience AG) 在商品名 Baycoll® 或 Desmophen® 下可获得的。

[0071] 芳香族和脂肪族二异氰酸酯是优选的。甲苯 2,4- 二异氰酸酯、甲苯 2,6- 二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、4,4- 二苯基甲烷二异氰酸酯、亚甲基双 (4- 苯基异氰酸酯)、萘 1,5- 二异氰酸酯、四亚甲基 1,4- 二异氰酸酯和 / 或六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯是特别优选的，并且甲苯 2,4- 二异氰酸酯和甲苯 2,6- 二异氰酸酯是非常特别优选的。

[0072] 用于本发明目的的二异氰酸酯是可商购的化合物，因为它们是从拜耳材料科技股份有限公司在商品名 Desmodur® 下可获得的。

[0073] 在本发明的一个另外的实施例中，该组合物附加地包含至少一种二胺和 / 或二醇。

[0074] 二胺 (其用于扩链) 优选地是 2- 甲基丙基 3,5- 二氨基 -4- 氯苯甲酸酯、双 (4,4'- 氨基 -3- 氯苯基) 甲烷、3,5- 二甲基硫代 -2,4- 甲苯二胺、3,5- 二甲基硫代 -2,4- 甲苯二胺、3,5- 二乙基 -2,4- 甲苯二胺、3,5- 二乙基 -2,6- 甲苯二胺、4,4'- 亚甲基双 (3- 氯 -2,6- 二乙基苯胺) 和 1,3- 丙二醇双 (4- 氨基苯甲酸酯)。

[0075] 用作二元醇，优选的是丁二醇、新戊二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇、二乙二醇和 / 或环己烷二甲醇。特别优选的是 1,3- 丁二醇或 1,6- 己二醇。

[0076] 用于本发明的含义内的扩链的二胺类或二醇类是可商购的化合物，因为它们是从莱茵化学莱脑有限公司在商品名 Addolink® 下可获得的。

[0077] 优选地，所用的催化剂是二月桂酸二丁基锡或在二丙二醇中的三乙二胺。

[0078] 用于本发明目的的催化剂是可商购化合物，因为它们是从莱茵化学莱脑有限公司在商品名 Addocat® 下可获得的。

[0079] 碳二亚胺与多元醇的比率优选为每 100 重量份多元醇 0.1-5 重量份，更优选 1-3 重量份。

[0080] 二异氰酸酯与多元醇的比率优选地为 20-50:100 重量份，更优选 30:100 重量份。

[0081] 在其中该组合物除了该聚酯多元醇和 / 或聚醚酯多元醇以及该碳二亚胺以及还有该二异氰酸酯之外还包含至少一种二胺和 / 或二醇的那些情况下，二胺和 / 或二醇的量值基于该组合物是 5-30wt%。

[0082] 在其中该组合物除了该多元醇和该碳二亚胺以及还有该二异氰酸酯之外还包含至少一种催化剂的那些情况下，催化剂的量值基于该组合物是 0.01-1wt%。

[0083] 通过这种方法获得的聚氨酯 (PU) 基体系具有增加的耐水解性。

[0084] 本发明的范围包括彼此组合的在一般术语或在优选范围内的上文和下文所述的所有部分定义、指数、参数和说明，包括在这些对应范围和优选范围的任何所希望的组合。

[0085] 下面的实例是通过阐明本发明而不是限制本发明的方式提供的。

[0086] 工作实例

[0087] 在下面的实例中使用了以下物质 :

[0088] Baycoll® AV 2113 :一种具有 110mg KOH/g 的 OH 数目和 0.83mg KOH/g 的酸值的支链的聚酯多元醇，来自拜耳材料科技股份有限公司。

[0089] Stabaxol® I TC：一种具有式 (I) 的碳二亚胺，其中 m = 0 并且 R^1 = CH_3、R^2 = H、R^3 = H、R^4 = H 并且 R^5 = H。

[0090] CDI 1：具有式 (I) 的碳二亚胺，其中 m = 0 并且 R^1 = CH_3、R^4 = H、R^3 = H、R^2 = NH-C(O)-OR 并且 R^5 = H。

[0091] Stabaxol® P 200：一种基于四甲基苯二甲基二异氰酸酯的聚合的芳香族碳二亚胺，来自莱茵化学莱脑有限公司。

[0092] Stabaxol® I：一种基于 2,6- 二异丙基苯基异氰酸酯的单体碳二亚胺，来自莱茵化学莱脑有限公司。

[0093] Desmodur® PU 0129：一种 2,4/4,4 二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物。

[0094] Addolink® B：一种来自莱茵化学莱脑有限公司的 1,4- 丁二醇作为二醇组分。

[0095] Addocat® 201：一种来自莱茵化学莱脑有限公司的二月桂酸二丁基锡作为催化剂。

[0096] Carbodilite® HMV-8CA：一种来自日清纺织株式会社 (Nisshinbo Industries, INC) 的聚合的脂肪族碳二亚胺。

[0097] 该配制品的一部分进一步包含一种用于水份吸收的分子筛。

[0098] Desmocoll® 140：一种来自拜耳材料科技股份有限公司的具有 <0.1 的羟基含量的基本上直链的羟基聚氨酯。

[0099] Baycoll® AS 2060：一种来自拜耳材料科技股份有限公司的具有 60±3mg KOH/g 的羟基数和≤ 2.0mg KOH/g 的酸值的轻度交联的聚酯多元醇。

[0100] Desmodur® RFE：一种三（对 - 异氰酸基苯基）硫代磷酸酯在乙酸乙酯中的溶液，具有 7.2±0.2% 的 NCO 含量，作为异氰酸酯固定剂 (curative)，来自拜耳材料科技股份有限公司。

[0101] 实例 1

[0102] 以下混合物如下进行生产：

[0103] 混合物 A（对比）：100g 的室温液体 Baycoll® AV 2113。

[0104] 混合物 B（用于制备本发明的混合物 II）：将 100g 的室温液体 Baycoll® AV 2113 与 0.6g 的具有式 (I) 的碳二亚胺混合并且在 30℃下储存 24h，在式 (I) 中 m = 0 并且 R^1 = CH_3、R^2 = H、R^3 = H、R^4 = H 并且 R^5 = H（Stabaxal® I TC）。

[0105] 混合物 C（对比）：将 100g 的室温液体 Baycoll® AV 2113 与 0.6g 的 Stabaxol® I 混合并且在 30℃下储存 24h。

[0106] 混合物 D（对比）：将 100g 的室温液体 Baycoll® AV 2113 与 0.6g 的 Stabaxol® P 200 混合并且在 30℃下储存 24h。

[0107] 混合物 E（对比）：将 100g 的室温液体 Baycoll® AV 2113 与 0.6g 的

Carbodilite® HMV-8CA 混合并且在 30℃下储存 24h。这两种物质不能混合。因此对于进一步测试，这种混合物不可采用。

[0108] 在储存之后根据 DIN 53402 测量这些混合物的酸值。结果在表 1 中示出：

[0109] 表 1：

[0110] 酸值 mg KOH/g

[0111]

混合物 A（对比）	0.83
混合物 B	0.30
混合物 C（对比）	0.80
混合物 D（对比）	0.60

[0112] 所获得的弹性体的具体组成从表 2 中是清楚的。所有细节都是以重量份计，除非另有说明。

[0113] 表 2：

[0114]

	混合物 A（对比）	混合物 B	混合物 C（对比）	混合物 D（对比）	Addocat® 201	Addolink® B	Desmodur® PU 0129
I（c）	100				0.06	10	56
II（i）		100			0.06	10	56
III（c）			100		0.06	10	56
IV（c）				100	0.06	10	56

[0115] c＝对比实例；i＝本发明实例

[0116] 所有的混合物附加地包含用于水份吸收的 5 重量份的分子筛。

[0117] 将这些混合物通过一次法（one-shot method）加工，即与分子筛、Addocat® 201 和 Addolink® B 预混合并且与该二异氰酸酯（Desmodur® PU 0129）反应。将最初是液体的并且反应在几分钟之后形成一种固体弹性体的混合物倒入在 30℃下的一个温暖的测试模具中，在 1h 之后脱模并且在 100℃下养护 16h。

[0118] 对于混合物 I 至 IV，在它们已经在 22℃下储存 7 天之后，从如此获得的试验板上模切标准试样。

[0119] 混合物 I 至 IV 的耐水解性如以下确定：

[0120] 将这些模切的标准试样在水中在 80℃温度下储存 4 天。在每 24h 之后测量在水中储存的试样的抗张力强度。

[0121] 表 3 显示了起始于 0 天（具有 100％）的相对抗张力强度的百分比。

[0122] 表 3：

[0123]

	0 天	1 天	2 天	3 天	4 天
I(c)	100	80	70	60	50
II(i)	100	90	90	90	80
III(c)	100	90	80	70	60
IV(c)	100	90	85	75	65

[0124] c =对比实例 ;i =本发明实例

[0125] 实例 2 :

[0126] 以下混合物如下进行生产 :

[0127] 混合物 A2(对比):将 14g 的 Desmocoll® 140 在 85℃下溶解在 75g 的乙酸乙酯中。在冷却的过程中添加 7g 的 Baycoll® AS 2060。

[0128] 混合物 B2(对比):将 14g 的 Desmocoll® 140 在 85℃下溶解在 75g 的乙酸乙酯中。在冷却的过程中添加 7g 的 Baycoll® AS 2060。将 0.32g 的 Stabaxol® I 在搅拌下溶解在该冷的混合物中,然后在室温下储存 5 天。

[0129] 混合物 C2(用于生产本发明的混合物):将 14g 的 Desmocoll® 140 在 85℃下溶解在 75g 的乙酸乙酯中。在冷却的过程中添加 7g 的Baycoll® AS 2060。将 0.2g 的具有式 (I)(其中 m = 0 并且 $R^1 = CH_3$、R^2 = H、R^3 = H、R^4 = H 并且 R^5 = H) 的碳二亚胺 (Stabaxol® I TC) 在搅拌下溶解在该冷的混合物中,然后在室温下储存 5 天。

[0130] 混合物 D2(用于生产本发明的混合物):将 14g 的Desmocoll® 140 在 85℃下溶解在 75g 的乙酸乙酯中。在冷却的过程中添加 7g 的 Baycoll® AS 2060。将 0.31g 的 CDI 1 在搅拌下溶解在该冷的混合物中,然后在室温下储存 5 天。

[0131] 表 4 :

[0132]

粘合剂编号	混合物 A2	混合物 B2	混合物 C2	混合物 D2	Desmodur® RFE
I (对比)	96 g				4 g
II (对比)		96.32 g			4 g
III			96.2 g		4 g
IV				96.31 g	4 g

[0133] 混合物 A2、B2、C2 和 D2 各自在室温下与 4g 的 Desmodur® RFE 异氰酸酯固化剂混合。将如此获得的粘合剂 I、II、III 和 IV 通过手使用一个具有 10μm 尺寸的线绕刀片 (wire-wound blade) 施用到一个可商购的、23μm 厚、未预处理的 DIN A4- 大小的 PET 板上,但是由于一个有待稍后移除的防护条,该板的最高的 50mm 没有用粘合剂涂覆。随后,将

该粘合剂的溶剂（乙酸乙酯）在室温下闪蒸 5 分钟。然后，将一个可商购的、25μm 厚的未预处理的铝箔用手适当地层压。将如此形成的层压件在 50℃下在 10kg 的模制压力下固化 1 小时。在其之后，将这些样品在标准条件下储存至少 7 天，根据 ISO 11339 切割成一定尺寸，并且使这些样品经受耐水解性测试。在这个测试中，将这些储存的样品单独自由地悬浮在 121℃ (250° F) 并且 100％相对湿度下的一个高压釜中储存 30 分钟。随后在 100mm/min 的延长速度下进行这些测量。

[0134] 这些耐水解性测试的结果报告在表 5 中。

[0135] 表 5：

[0136]

粘合剂编号	储存 0 分钟 [N/100 mm]	储存 30 分钟 [N/100 mm]
I（对比）	1.73	0.31

[0137]

II（对比）	1.74	0.29
III	1.53	1.33
IV	1.39	1.34

[0138] 试验结果的解释：

[0139] 与这些无碳二亚胺的样品相比，来自现有技术的芳香族碳二亚胺关于拉伸剪切强度没有展示正效应。相比之下，在根据本发明的实例中，粘合剂 III 和 IV 展示了一个显著增加的耐水解性。