



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109563232 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 12

(21) 申请号 201780046701.0
(22) 申请日 2017.07.28
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109563232 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(30) 优先权数据
16182609.4 2016.08.03 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/069141 2017.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/024626 DE 2018.02.08

(73) 专利权人 SIKA技术股份公司
地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 S·克尔希 U·波尔克哈德特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 冯奕

(51) Int.Cl.
C08G 18/69 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102643623 A, 2012.08.22
CN 103409101 A, 2013.11.27
CN 105324403 A, 2016.02.10
CN 1610709 A, 2005.04.27
CN 101312942 A, 2008.11.26
CN 106008891 A, 2016.10.12
CN 101481451 A, 2009.07.15
US 3375299 A, 1968.03.26
CN 105189594 A, 2015.12.23
CN 101309947 A, 2008.11.19
CN 104640894 A, 2015.05.20
CN 1174012 C, 2004.11.03
CN 1249776 A, 2000.04.05
CN 1245817 A, 2000.03.01
US 3426097 A, 1969.02.04
WO 03085022 A1, 2003.10.16 (续)

审查员 江小梅

权利要求书3页 说明书24页 附图1页

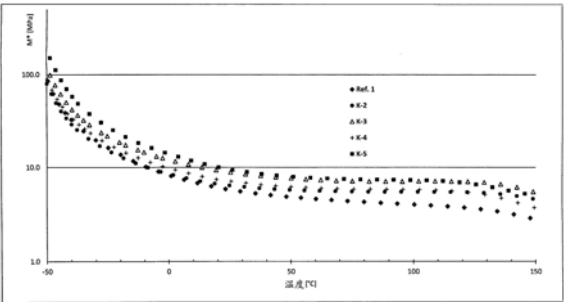
(54) 发明名称

具有基本不受温度影响的机械性能和高强度的双组分聚氨酯粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及双组分聚氨酯组合物, 基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量, 其包含至少55重量%的聚丁二烯多元醇和至少一种潜伏固化剂, 其中潜伏固化剂的反应性基团的数目与存在的OH-基团的数目的比例在0.02至0.4的范围内。所述组合物具有长的开放时间, 无气泡的固化, 极低的玻璃化转变温度, 高弹性和出人意料的在宽的温度范围内非常恒定的高强度。其还非常好地粘附至金属基材和非金属基

材, 其中在玻璃状热塑性塑料上几乎不造成应力开裂。其因此非常适合作为需要在宽温度范围内粘合的结构弹性粘合剂。



CN 109563232 B

[接上页]

(56) 对比文件

CN 101309946 A, 2008.11.19

CN 102224180 A, 2011.10.19

1. 组合物, 所述组合物由如下组成

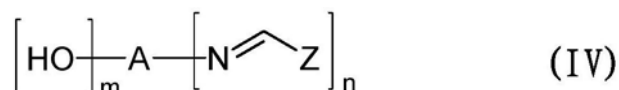
- 第一组分, 所述第一组分包含至少55重量%的聚丁二烯多元醇, 所述聚丁二烯多元醇的平均分子量在2000至10000g/mol的范围内, 并且基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计平均OH-官能度在2.1至4的范围内, 和

- 第二组分, 所述第二组分包含至少一种多异氰酸酯,

其中第一组分还包含至少一种潜伏固化剂,

其特征在于, 潜伏固化剂的反应性基团的数目与存在的OH-基团的数目的比例在0.02至0.4的范围内; 并且

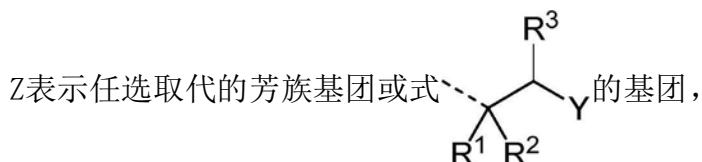
所述潜伏固化剂为式 (IV) 的醛亚胺,



其中

m表示0或1并且n表示1至3的整数, 其中 (m+n) 表示2或3,

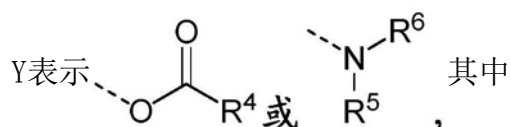
A表示具有2至20个C原子的任选具有醚-氧的 (m+n) 价烃基, 并且



其中

R¹和R²彼此独立地各自表示具有1至12个C原子的一价烃基, 或一起表示具有4至12个C原子的二价烃基, 其为具有5至8个C原子的任选取代的碳环的一部分,

R³表示氢原子或具有1至12个C原子的烷基或烷氧羰基或具有7至12个C原子的芳烷基, 并且



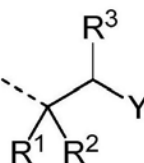
R⁴表示具有6至20个C原子的任选包含醚单元或醛单元的一价烃基, 并且

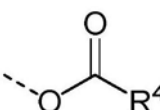
R⁵和R⁶彼此独立地各自表示具有2至20个C原子的任选包含羟基或醚-氧形式的杂原子的一价脂族、脂环族或芳脂族烃基, 其中所述脂环族烃基具有3至20个C原子和芳脂族烃基具有7至20个C原子, 或者共同表示具有4至12个C原子的二价脂族基团, 其为具有5至8个环原子的任选取代的杂环的一部分并且除了氮原子之外还任选包含醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的另外的杂原子。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 多异氰酸酯包括4,4'-或2,4'-或2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯或这些异构体的任何混合物。

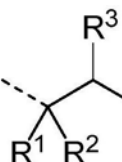
3. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, Z表示被具有10至14个C原子的支化烷基取代的苯基。

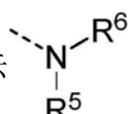
4. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, Z表示式



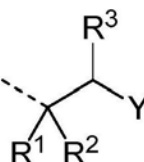
各自表示甲基, R^3 表示氢基, Y表示  并且 R^4 表示具有11个C原子的线性烷基。

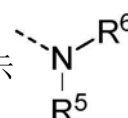
5. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, Z表示式



各自表示甲基, R^3 表示氢基, Y表示  并且 R^5 和 R^6 共同表示3-氧杂-1,5-亚戊基, 其连同氮原子形成吗啉环。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, Z表示式



各自表示甲基, R^3 表示氢基, Y表示  并且 R^5 和 R^6 各自表示2-羟乙基或2-羟丙基。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含至少一种含氮化合物作为固化催化剂。

8. 根据权利要求1至6任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物的玻璃化转变温度低于 -45°C 。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, R^1 和 R^2 一起表示具有4至12个C原子的二价烃基, 其为具有6个C原子的任选取代的碳环的一部分。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, R^5 和 R^6 共同表示具有4至12个C原子的二价脂族基团, 其为具有6个环原子的任选取代的杂环的一部分并且除了氮原子之外还任选包含醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的另外的杂原子。

11. 根据权利要求7所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷作为固化催化剂。

12. 根据权利要求8所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物的玻璃化转变温度低于 -50°C 。

13. 根据权利要求1至12任一项所述的组合物作为弹性粘合剂或密封剂的用途。

14. 通过根据权利要求13所述的用途在组合物固化之后获得的产品。

15. 用于粘合第一基材和第二基材的方法, 所述方法包括如下步骤:

- 混合根据权利要求1至12任一项所述的组合物的第一组分和第二组分,
- 将经混合的组合物施用至至少一个待粘合的基材表面上, 并且

-在经混合的组合物的开放时间内接合两个基材。

16. 用于密封的方法,所述方法包括如下步骤:

-混合根据权利要求1至12任一项所述的组合物的第一组分和第二组分,

-在经混合的组合物的开放时间内将经混合的组合物施用至一个基材上或两个基材之间。

17. 根据权利要求15或16任一项所述的方法,其特征在于,至少一个基材为玻璃状热塑性材料,选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯。

具有基本不受温度影响的机械性能和高强度的双组分聚氨酯 粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及弹性双组分聚氨酯粘合剂的领域。

背景技术

[0002] 基于聚氨酯的结构粘合剂通常用在制造业中,特别是作为构造粘合剂和装配粘合剂,用以彼此粘合构件,使得粘合复合物成为可持久负重构造的一部分。所述粘合剂通常为弹性的并且必须满足关于可加工性、强度和粘附力的高要求。

[0003] 这样一种粘合剂应当容易加工并且可以以直到10mm及以上的更大层厚度使用,并且不仅在环境温度下而且在受热加速的固化过程中都可以无缺陷地固化达到最终强度。其还应当与涂漆金属基材和具有低表面能的基材建立良好粘附。最后,粘合剂应当在其使用温度范围内(通常在约-40至90℃的范围内)显示出尽可能一致的机械行为,并且在温度改变时没有突然的强度变化和弹性模量变化。

[0004] 对于这些应用来说,已知使用基于疏水多元醇(特别是聚丁二烯多元醇)的双组分聚氨酯粘合剂。所述粘合剂通常具有低吸水性,固化时几乎不倾向于形成气泡并且显示出良好的耐老化性。此外在低能量表面(例如聚烯烃或聚碳酸酯)上的粘附构建通常较好。此外所述粘合剂通常具有对于双组分聚氨酯来说极低的低于-45℃的玻璃化转变温度,这能够实现宽温度范围内的非常一致的机械行为。但是对于许多应用来说,其机械强度不足。希望提高机械强度而不影响有利的温度行为。通常,在例如通过并用增链剂(例如丁二醇)或胺固化剂引入硬质链段时,玻璃化转变温度升高和/或在经固化材料中观察到两个或更多个玻璃化转变温度,这造成使用温度范围内的机械性能的不期望的剧烈变化。此外,粘合剂的加工时间也经常不期望地剧烈缩短。

[0005] 基于聚丁二烯多元醇的双组分聚氨酯粘合剂的另一个优点在于,其无需并用增塑剂即可配制,从而避免增塑剂从粘合剂迁移到例如相邻基材,增塑剂的迁移会导致粘合性能变差。在粘合例如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯的玻璃状热塑性塑料(这里,粘合剂中的增塑剂迁移至基材会造成基材中应力开裂的出现)时这是特别有利的。该现象也被称作“环境应力开裂”。

[0006] W02014/040922中描述了双组分聚氨酯粘合剂,所述粘合剂包含至少一种多元醇,至少一种多异氰酸酯和至少一种封闭的胺,其用铋(III)-催化剂或锆(IV)-催化剂固化。封闭的胺优选以一定量存在,使得其反应性基团的数目与OH-基团数目的比例在0.1至1的范围内。实施例以接近0.5的比例实施。经固化组合物的机械性能不接近本文描述的有利性能。特别地,公开的组合物不具有低于-45℃的玻璃化转变温度。该文献中没有教导如何获得具有所需性能的材料。

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的是提供一种双组分聚氨酯组合物,所述双组分聚氨酯组合物

容易加工,能够迅速且无气泡地固化成具有极低玻璃化转变温度(优选低于-45℃、特别是低于-50℃)和高强度的弹性材料,在宽的温度范围内具有尽可能不变的机械性能和良好的粘附性质。

[0008] 出人意料地通过权利要求1所述的组合物实现了所述目的。所述组合物包含聚丁二烯多元醇和潜伏固化剂的组合,其中潜伏固化剂仅以选定的极低含量存在。出人意料地,相比于不含潜伏固化剂的组合物,根据本发明的组合物显示出显著提高的强度和不变的低玻璃化转变温度以及在宽温度范围内不变的非常恒定的机械行为。当提高潜伏固化剂的含量超过根据本发明的范围时,观察到机械性质明显变差。

[0009] 还出人意料的是,根据本发明的组合物几乎不会在玻璃状热塑性塑料(例如聚碳酸酯)中引起应力开裂,尽管原本预期在固化时从潜伏固化剂中释放的醛或酮会引发这种情况。

[0010] 此外特别出人意料的是,当使用DABCO作为催化剂时,基材中出现应力开裂的倾向特别低并且组合物的机械性能特别好,而在使用DABCO作为催化剂的W02014/040922中观察到显著降低的强度和可拉伸性。

[0011] 还发现,根据本发明的组合物在高温(特别是在60至130℃的范围内)固化方面出人意料地坚固,即使在这样的固化条件下也能获得高品质材料。因此,通过施加热量可以缩短粘合剂的固化时间,这在工业生产中是有利的。

[0012] 所述组合物具有非常有利的性能。其具有较长的开放时间,因此在实践中容易处理。即使在不利的气候条件下(例如高空气湿度和由于热而加速固化),固化也可以无气泡地进行。所述组合物具有高弹性,出人意料的高强度和极低的玻璃化转变温度,其中在约-40至90℃的宽温度范围内的机械性能是非常恒定的。此外,所述组合物极好地粘附在金属基材和非金属基材上,其中在与玻璃状热塑性塑料接触时几乎不会产生应力开裂。因此所述组合物非常适合作为需要在宽温度范围内粘合的结构弹性粘合剂。

[0013] 本发明的其它方面为其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案为从属权利要求的主题。

具体实施方式

[0014] 本发明的主题是组合物,所述组合物由如下组成

[0015] -第一组分,所述第一组分包含至少55重量%的聚丁二烯多元醇,所述聚丁二烯多元醇的平均分子量在2000至10000g/mol的范围内,并且基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计,平均OH-官能度在2.1至4的范围内,和

[0016] -第二组分,所述第二组分包含至少一种多异氰酸酯,

[0017] 其中两种组分的至少一种还包含至少一种潜伏固化剂,

[0018] 其特征在于,潜伏固化剂的反应性基团的数目与存在的OH-基团的数目的比例在0.02至0.4的范围内。

[0019] “潜伏固化剂”在本文中表示具有至少两个对异氰酸酯有反应性的基团,其中至少一个基团的反应性被封闭并且可以通过水分活化。

[0020] “潜伏固化剂的反应性基团”表示潜伏固化剂在通过水分活化之后的所有对异氰酸酯基团有反应性的基团。

[0021] “分子量”在本文中被理解为分子的摩尔质量(以克/摩尔计)。“平均分子量”表示低聚或聚合形式的分子混合物的数均 M_n ,其通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标样确定。

[0022] “平均分子量为至少500g/mol的多元醇”表示平均OH-官能度为至少1.5且平均分子量为至少500g/mol的OH-官能物质的工业混合物。

[0023] 以“聚/多”为首的物质名称,如多异氰酸酯或多胺,表示形式上每分子包含两个或更多个在其名称中出现的官能团的物质。

[0024] “伯羟基”表示结合至具有两个氢的C原子的OH-基团。

[0025] “伯氨基”表示结合至唯一一个有机基团并且带有两个氢原子的氨基;“仲氨基”表示结合至两个有机基团(其也可以共同成为环的一部分)并且带有一个氢原子的氨基;并且“叔氨基”表示结合至三个有机基团(其中两个或三个也可以成为一个或多个环的一部分)并且不带有氢原子的氨基。

[0026] “噁唑烷基”在本文中不仅表示四氢噁唑基(5元环)而且表示四氢噁嗪基(6元环)。

[0027] “开放时间”在本文中表示在组合物的组分混合之后必须要使待粘合部件接合的时间。

[0028] 术语“强度”在本文中表示经固化组合物的强度,其中强度特别意指在0.5至5%的伸长范围内的弹性模量(E-模量)。

[0029] “储存稳定的”或“可储存的”表示物质或组合物可以在室温下在合适的容器中保存较长时间,通常至少3个月至6个月和更久,而其应用性能或使用性能在储存过程中不会以与其使用相关的程度变化。

[0030] “室温”表示约23℃的温度。

[0031] 本文的式中的虚线各自表示取代基和相应分子基团之间的键。

[0032] 组合物的两种组分彼此分开制备并且保存在分开的不透水容器中,直到紧接着施用之前或施用过程中才彼此混合使用最后使组合物固化。

[0033] 组合物的第一组分包含至少一种聚丁二烯多元醇,所述聚丁二烯多元醇具有2000至10000g/mol的平均分子量和2.1至4的平均OH-官能度。聚丁二烯多元醇的平均分子量优选在2000至4000g/mol的范围内,特别是在2500至3000g/mol的范围内。所述组合物具有特别高的强度。

[0034] 聚丁二烯多元醇的平均OH-官能度优选在2.1至2.9的范围内,特别是在2.3至2.7的范围内。

[0035] 所述聚丁二烯多元醇能够实现具有特别高伸长率的组合物。

[0036] 合适的聚丁二烯多元醇特别通过以合适的比例聚合1,3-丁二烯和烯丙醇或者通过氧化合适的聚丁二烯而获得。

[0037] 合适的聚丁二烯多元醇特别包含式(I)的结构单元和任选式(II)或(III)的结构单元



[0039] 优选的聚丁二烯多元醇包含

[0040] 40至80%，特别是55至65%的式(I)的结构单元，

[0041] 0至30%，特别是15至25%的式(II)的结构单元，

[0042] 0至30%，特别是15至25%的式(III)的结构单元。

[0043] 特别合适的聚丁二烯多元醇为Poly **bd**®R-45HTL0或Poly **bd**® R-45M(两者均来自Cray Valley)。

[0044] 基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计，第一组分包含至少55重量%的聚丁二烯多元醇。

[0045] 基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计，第一组分优选包含至少65重量%，特别优选至少80重量%，特别是至少85重量%的聚丁二烯多元醇。更高含量的聚丁二烯多元醇能够实现特别低的玻璃化转变温度和约-40至90℃的温度范围内的特别恒定的机械性能。

[0046] 组合物的第二组分包含至少一种多异氰酸酯。

[0047] 多异氰酸酯特别为单体二异氰酸酯，或单体二异氰酸酯的低聚物或聚合物或衍生物，或其任何混合物。低聚物和聚合物在此被理解为仅由二异氰酸酯成分或三异氰酸酯成分组成的均聚物和低聚均聚物。

[0048] 合适的芳族单体二异氰酸酯特别为2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯或这些异构体(TDI)的任何混合物，4,4'-、2,4'-或2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯或这些异构体(MDI)的任何混合物，MDI和MDI-同系物(聚合MDI或PMDI)的混合物，1,3-或1,4-苯二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸基苯，萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)，3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯(TODI)或邻联茴香胺二异氰酸酯(DADI)。

[0049] 其中优选的是MDI和TDI，特别是MDI。

[0050] 合适的脂族单体二异氰酸酯特别是1,4-四亚甲基二异氰酸酯，2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯，1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)，2,2(4),4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)，1,10-十亚甲基二异氰酸酯，1,12-十二亚甲基二异氰酸酯，赖氨酸二异氰酸酯或赖氨酸二异氰酸酯，环己烷-1,3-或-1,4-二异氰酸酯，1-甲基-2,4-或-2,6-二异氰酸基环己烷或这些异构体(HTDI或H₆TDI)的任何混合物，1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)，全氢-2,4'-或-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(HMDI或H₁₂MDI)，1,4-二异氰酸基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)，1,3-或1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷，间-或对-亚二甲苯基二异氰酸酯(m-或p-XDI)，间-或对-四甲基-1,3-或-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯(m-或p-TMXDI)或双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)-萘。

[0051] 其中优选的是IPDI。

[0052] 合适的单体二异氰酸酯的低聚物、聚合物或衍生物特别源自MDI、TDI、HDI或IPDI。

[0053] 多异氰酸酯优选包括4,4'-或2,4'-或2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯 或这些异构体(MDI)的任意混合物。

[0054] 优选的是多异氰酸酯MDI或MDI和MDI-同系物(聚合MDI或PMDI) 的混合物或MDI和源自MDI的低聚物、聚合物或衍生物的混合物。

[0055] 多异氰酸酯特别优选是在室温下为液体形式的MDI,其特别具有 高含量的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。所谓的“液体MDI”表示特别通 过部分化学改性(特别是碳二亚胺化或形成脲酮亚胺)液化的4,4'- 二苯甲烷二异氰酸酯,或通过混合有目的引入的或通过制 备方法导致 的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯与其它MDI-异构体(2,4'-二苯甲烷二异 氰酸酯和/或2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯)、MDI-低聚物或MDI-同系物 的混合物。

[0056] 多异氰酸酯特别是具有提高含量的2,4'-MDI的单体MDI类型,例 如市售获得的产品 **Desmodur[®]** 2424(来自Bayer MaterialScience) 或 **Lupranat[®]** MI(来自BASF),或单 体MDI和具有低同系物含量的MDI- 同系物的混合物,例如市售获得的产品 **Desmodur[®]** VL50(来自Bayer MaterialScience)或 **Voranate[®]** M 2940(来自Dow),或部分碳化二 亚胺化的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,例如市售获得的产品 **Desmodur[®]** CD(来自Bayer Material Science)、**Lupranat[®]** MM 103 (来自BASF)、**Isonate[®]** M 143或 **Isonate[®]** M 309(两者均来自Dow)、**Suprasec[®]** 2020或 **Suprasec[®]** 2388(两者均来自Huntsman)。

[0057] 使用所述多异氰酸酯获得特别良好的加工性能和特别高的强度。

[0058] 组合物还包含至少一种潜伏固化剂,所述潜伏固化剂包含在第一 组分或第二组 分或两个组分中。

[0059] 潜伏固化剂优选包含在第一组分中。

[0060] 适合作为潜伏固化剂的是封闭的胺,所述封闭的胺具有可水解活 化的封闭氨基 和至少一个另外的反应性基团,所述至少一个另外的反 应性基团选自羟基、巯基、仲氨基、 伯氨基和可水解活化的封闭氨基。

[0061] 所述封闭的胺是聚氨酯化学中已知的物质,其在具有异氰酸酯基 团的组合物中 用作所谓的潜伏固化剂。其特别通过至少一种伯胺或仲 胺与至少一种酮或醛的缩合获得。

[0062] 适合作为酮的特别是丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丙 基酮、甲基异丁基 酮、甲基戊基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、二丙 基酮、二异丙基酮、二丁基酮、二异丁基酮、 环戊酮、环己酮或苯乙 酮。

[0063] 适合作为醛的特别是甲醛、乙醛、丙醛、2-甲基丙醛、丁醛、2- 甲基丁醛、2-乙基丁 醛、戊醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊 醛、2,3-二甲基戊醛、己醛、2-乙基己醛、庚 醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、2-甲基十一醛、十二醛、甲氧基乙醛、环丙烷甲醛、环戊烷 甲醛、环己烷甲醛、二苯基乙醛、苯甲醛、取代的苯甲醛,特别是被 具有10至14个C原子的支化 烷基取代的苯甲醛,或叔醛,特别是2,2- 二甲基丙醛(新戊醛)、2,2-二甲基-3-苯基丙醛、 2,2-二甲基-3-乙 酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-异丁酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-己酰氧 基 丙醛、2,2-二甲基-3-苯甲酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-辛酰氧基丙 醛、2,2-二甲基-3-癸酰 氧基丙醛、2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-肉豆蔻酰氧基丙醛、2,2-二甲 基-3-棕榈酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-硬脂酰氧基丙醛、2,2-二甲基-3-二甲基氨基丙醛、

2,2-二甲基-3-二乙基氨基丙醛、2,2-二甲基-3-二丁基氨基丙醛、2,2-二甲基-3-(N-吡咯烷基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-吡咯烷基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-(2,6-二甲基)吗啉代)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-(4-甲基哌嗪基))丙醛、2,2-二甲基-3-(N-(4-乙基哌嗪基))丙醛、2,2-二甲基-3-(N-苯甲基甲基氨基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-苯甲基异丙基氨基)丙醛、2,2-二甲基-3-(N-甲基环己基氨基)丙醛、2,2-二甲基-3-双-(2-甲氧基乙基)氨基丙醛、2,2-二甲基-3-双(2-羟基乙基)氨基丙醛或2,2-二甲基-3-双(2-羟基丙基)氨基丙醛。

[0064] 潜伏固化剂或封闭的胺所源自的合适的伯胺或仲胺为具有至少一个伯氨基或仲氨基和至少一个另外的反应性基团的胺,所述反应性基团选自羟基、巯基、仲氨基和伯氨基。

[0065] 潜伏固化剂优选为噁唑烷或这样的醛亚胺:其醛亚胺基团不能互变异构化成为烯胺基团,即在亚胺的碳原子的 α -位不具有氢原子。

[0066] 所述潜伏固化剂能够实现特别长的开放时间并且可以在排除水分的情况下与异氰酸酯基团共同储存更久的时间。

[0067] 潜伏固化剂优选包含两个或三个封闭氨基并且不包含另外的反应性基团,或者包含一个封闭氨基和一个另外的反应性基团,所述反应性基团为羟基、巯基、伯氨基或仲氨基的形式。另外的反应性基团优选为羟基或仲氨基,特别是羟基。

[0068] 所述潜伏固化剂能够实现具有特别长的开放时间和良好可加工性的组合物。

[0069] 在本发明的一个优选的实施方案中,潜伏固化剂为噁唑烷,特别是二乙醇胺与醛或酮形成N-(2-羟基乙基)四氢噁唑的缩合产物。优选地,其随后借助于二异氰酸酯、特别是HDI,或者借助于二酯或碳酸酯反应成双噁唑烷。通过水解活化可以从每个噁唑烷基团中释放一个仲氨基以及一个羟基。

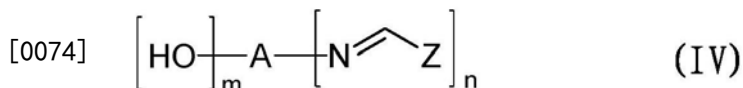
[0070] 合适的市售噁唑烷特别是 Incozol[®] 3、Incozol[®] LV、Incozol[®] 4、Incozol[®] HP、Incozol[®] NC、Incozol[®] CF、Incozol[®] EH或 Incozol[®] K (来自 Incorez)。

[0071] 在本发明的另一个优选实施方案中,潜伏固化剂为这样的醛亚胺:其醛亚胺基团不能互变异构化成为烯胺基团。所述醛亚胺特别源自芳族醛例如苯甲醛,取代的苯甲醛或脂族叔醛。

[0072] 所述醛亚胺优选基于选自如下的伯胺:1,3-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,6-六亚甲基二胺、2,2(4),4-三甲基六亚甲基二胺、1,2-、1,3-和1,4-二氨基环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、4(2)-甲基-1,3-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDA)、3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,3-双(氨基甲基)苯、1,4-双(氨基甲基)苯、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4-氨基甲基-1,8-辛二胺、具有至多6000 g/mol分子量的聚氧化亚烷基二胺和三胺(特别是以商标名 Jeffamine[®]从Huntsman获得的类型D-230、D-400、D-2000、D-4000、T-403和T-5000和来自BASF或Nitroil的与其相似的化合物);1,3-和1,4-苯二胺、2,4(6)-甲苯二胺、4,4'-、2,4'-和2,2'-二氨基二苯甲烷、

5-氨基-1-戊醇、6-氨基-1-己醇、4-(2-氨基乙基)-2-羟基乙基苯、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、三乙二醇一元胺、3-(2-羟基乙氧基)丙胺、3-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙胺、3-(6-羟基己氧基)丙胺、N-甲基-1,2-乙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺、N-环己基-1,2-乙二胺、N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,3-丙二胺、N-丁基-1,3-丙二胺、N-环己基-1,3-丙二胺、4-氨基甲基哌啶、3-(4-氨基丁基)哌啶、N-椰油烷基-1,3-丙二胺、N-油烯基-1,3-丙二胺、N-大豆烷基-1,3-丙二胺和N-牛脂烷基-1,3-丙二胺。

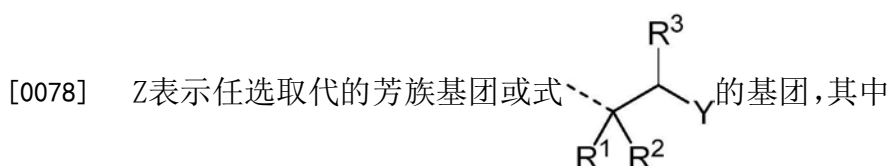
[0073] 非常特别优选的潜伏固化剂是式(IV)的醛亚胺,



[0075] 其中

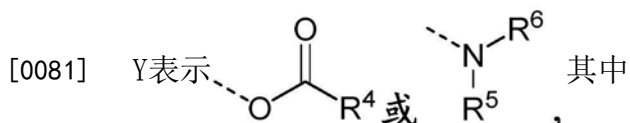
[0076] m表示0或1并且n表示1至3的整数,其中(m+n)表示2或3,

[0077] A表示具有2至20个C原子的任选具有醚氧的(m+n)价烃基,并且



[0079] R¹和R²相互独立地各自表示具有1至12个C原子的一价烃基,或一起表示具有4至12个C原子的二价烃基,其为具有5至8、优选6个C原子的任选取代的碳环的一部分,

[0080] R³表示氢原子或具有1至12个C原子的烷基或芳烷基或烷氧羰基,并且



[0082] R⁴表示具有6至20个C原子的任选包含醚单元或醛单元的一价烃基,并且

[0083] R⁵和R⁶彼此独立地各自表示具有2至20个C原子的任选包含羟基或醚-氧形式的杂原子的一价脂族、脂环族或芳脂族烃基,或者共同表示具有4至12个C原子的二价脂族基团,其为具有5至8、优选6个环原子的任选取代的杂环的一部分并且除了氮原子之外还任选包含醚-氧、硫醚-硫或叔胺-氮形式的另外的杂原子。

[0084] 式(IV)的醛亚胺容易加工并且能够实现具有较长开放时间和较少气味或完全无气味的组合物。

[0085] 优选地,m表示0。这样的组合物在约-40至90℃的温度范围内具有特别恒定的机械性能。

[0086] A优选表示

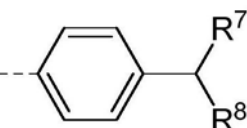
[0087] -分子量在28至500g/mol范围内的脂族或脂环族的二价或三价烃基,

[0088] -平均分子量在170至6000g/mol范围内的二价或三价的聚氧化亚烷基基团。

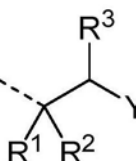
[0089] 特别优选地,A选自如下基团:3-氧杂-1,5-亚戊基、2-甲基-1,5-亚戊基、1,6-亚己基、2,2(4),4-三甲基-1,6-六亚甲基、1,2-亚环己基、(1,5,5-三甲基环己烷-1-基)甲烷-1,3,4(2)-甲基-1,3-亚环己基、1,3-亚环己基-双(亚甲基)、1,4-亚环己基-双(亚甲基)、亚甲基二环己烷-4-基、(双环[2.2.1]庚烷-2,5(2,6)-二基)二亚甲基、(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-3(4),8(9)-二基)二亚甲基、1,3-亚苯基-双(亚甲基)、1,4-亚苯基-双

(亚甲基)、平均分子量在170至2000g/mol范围内的 α , ω -聚氧亚丙基、平均分子量在330至5000g/mol范围内的三羟甲基丙烷或甘油引发的三(ω -聚氧亚丙基)和1,4-亚苯基。

[0090] 在一个优选的实施方案中,Z表示被具有10至14个C原子的支化烷基取代的苯基。

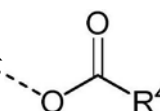
[0091] 特别优选地,Z表示式的基团,其中 R^7 和 R^8 各自表示烷基并且总共具有9至13个C原子。优选地,基团 R^7 和 R^8 各自为线性的。

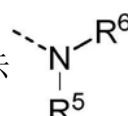
[0092] 式(IV)的醛亚胺能够实现无气味的组合物,所述组合物在玻璃状热塑性塑料中特别少地倾向于造成应力开裂。

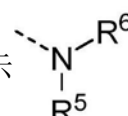
[0093] 在另一个优选的实施方案中,Z表示式的基团。

[0094] R^1 和 R^2 优选各自表示甲基。

[0095] R^3 优选表示氢基。

[0096] Y优选表示并且 R^4 表示具有11个C原子的线性烷基。所述式(IV)的醛亚胺能够实现无气味的组合物,所述组合物具有特别高的弹性并且在玻璃状热塑性塑料中几乎不造成应力开裂。

[0097] 此外Y优选表示并且 R^5 和 R^6 共同表示3-氧杂-1,5-亚戊基,其连同氮原子一起形成吗啉环。所述式(IV)的醛亚胺能够实现低气味的组合物,所述组合物具有特别高的强度,即使是在锆(IV)-催化剂的存在下也不会造成应力开裂。

[0098] 此外Y优选表示并且 R^5 和 R^6 各自表示2-羟基乙基或2-羟基丙基。所述式(IV)的醛亚胺能够实现无气味的组合物,其中固化时释放的醛嵌入经交联的组合物,因此组合物不会造成由迁移引起的缺陷。

[0099] 特别地,潜伏固化剂选自N,N'-双(4-烷基苯亚甲基)-1,6-己二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)-1,6-六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)-1,6-六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基乙基)氨基丙叉基)-1,6-六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基丙基)氨基丙叉基)-1,6-六亚甲基二胺、N,N'-双(4-烷基苯亚甲基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基乙基)氨基丙叉基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基丙基)氨基丙叉基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、N,N'-双(4-烷基苯亚甲基)聚氧亚丙基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基

丙叉基)聚氧亚 丙基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)聚氧化亚丙基 二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基乙基)氨基丙叉基)聚氧化亚 丙基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-双(2-羟基丙基)氨基丙叉基)聚氧 化亚丙基二胺、N,N',N''-三(4-烷基苯亚甲基)聚氧化亚丙基三胺、N,N',N''-三(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)聚氧化亚丙基三胺、N,N',N''-三(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)聚氧化亚丙基三胺、N,N',N''-三(2,2-二甲基-3-双(2-羟基乙基)氨基丙叉基)聚氧化亚丙 基三胺、N,N',N''-三(2,2-二甲基-3-双(2-羟基丙基)氨基丙叉基)聚 氧化亚丙基三胺、N-4-烷基苯亚甲基-2-(2-氨基乙氧基)乙醇、N-2,2- 二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基-2-(2-氨基乙氧基)乙醇和N-2,2-二甲 基-3-(N-吗啉代)丙叉基-2-(2-氨基乙氧基)乙醇,其中烷基分别表示 支化的癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基或十四烷基。

[0100] 这些醛亚胺容易获得并且能够实现具有特别好的机械性能的双组 分聚氨酯组合物。

[0101] 其中优选的是N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)-1,6- 六亚甲基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)-1,6-六亚 甲基二胺、N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)-1-氨基-3-氨 基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙 叉基)-1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、平均分子量在730 至 950g/mol范围内的N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基)聚 氧化亚丙基二胺、平均分子量在500至750g/mol范围内的N,N'-双 (2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)聚氧化亚 丙基二胺、平均分子量在 1200至1300g/mol范围内的N,N',N''-三(2,2-二甲基-3-月桂酰氧 基丙叉基)聚氧化亚丙基三胺或N-2,2-二甲基-3-月桂酰氧基丙叉基 -2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

[0102] 这些醛亚胺特别容易获得,在室温下为液体并且能够实现低气味 或无气味的组合物,所述组合物可以无干扰地固化并且具有所述良好 的机械性能。

[0103] 潜伏固化剂在组合物中以一定量存在,使得潜伏固化剂的反应性 基团的数目与存在的OH-基团的数目的比例在0.02至0.4的范围内。在此,潜伏固化剂中的被封闭的反应 性基团和未被封闭的反应性基团 都要计算。一个噁唑烷基团算成两个反应性基团,因为从 一个噁唑烷 基团中释放出一个仲氨基和一个羟基。

[0104] 在使用少量潜伏固化剂时,发现组合物的强度出人意料地显著升 高,而组合物的 其它良好性能(例如特别是伸长率或低玻璃化转变温 度或不太受温度影响的机械性能)没有明显影响。

[0105] 优选地,上述比例在0.04至0.3的范围内。在该比例下,获得具 有特别高强度和/或伸长率的材料。

[0106] 所述组合物可以在第一组分和/或第二组分中包含其他成分。

[0107] 第一组分任选包含其他能够与异氰酸酯基团反应的物质,特别是 双官能或多官能的醇、多酚、多硫醇、多胺或氨基醇。

[0108] 第一组分可以额外包含其他多元醇,特别是市售多元醇,例如特 别是:

[0109] -聚醚多元醇,特别是聚氧化亚烷基二元醇和/或聚氧化亚烷基三 元醇,特别是环 氧乙烷或1,2-环氧丙烷或1,2-或2,3-环氧丁烷或氧 杂环丁烷或四氢呋喃或其混合物的聚 合产物,其可以借助于具有两个 或更多个活性氢原子的起始分子聚合,所述起始分子特别

是例如水、氨或具有多个OH-基团或NH-基团的化合物,例如1,2-乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇或三丙二醇、异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-或1,4-环己烷二甲醇、双酚A、氢化双酚A、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油或苯胺,或上述化合物的混合物。同样合适的是具有分散在其中的聚合物颗粒的聚醚多元醇,所述聚合物颗粒特别是苯乙烯-丙烯腈-颗粒(SAN)或聚脲颗粒或聚亚脒基二甲酰胺颗粒(PHD)。

[0110] -聚酯多元醇,特别是得自羟基羧酸的缩聚的聚酯多元醇,或特别是通过二元至三元(特别是二元)醇与有机二羧酸或三羧酸(特别是二羧酸)或其酸酐或酯制备的聚酯多元醇,所述二元至三元醇例如为乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,12-羟基硬脂醇、1,4-环己烷二甲醇、二聚脂肪酸二醇(二聚二醇)、羟基特戊酸新戊二醇酯、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或上述醇的混合物,所述有机二羧酸或三羧酸或其酸酐或酯例如特别是琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐或上述酸的混合物,以及由内酯和起始剂制备的聚酯多元醇,所述内酯例如特别是 ϵ -己内酯,所述起始剂例如是上述二元醇或三元醇。特别合适的是聚酯二醇。

[0111] -聚碳酸酯多元醇,例如通过例如上述为了合成聚酯多元醇所使用的醇与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或碳酰氯的反应获得的那些。

[0112] -带有至少两个羟基的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有至少两个不同的具有上述类型的聚醚、聚酯和/或聚碳酸酯结构的嵌段,特别是聚醚聚酯多元醇。

[0113] -聚丙烯酸酯多元醇和聚甲基丙烯酸酯多元醇。

[0114] -多羟基官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,特别是蓖麻油;或者通过天然脂肪和油的化学改性获得的(所谓的油脂化学的)多元醇,例如通过不饱和油的环氧化和之后的用羧酸或醇开环获得的环氧聚酯或环氧聚醚,或通过不饱和油的加氢甲酰化和氢化获得多元醇;或由天然脂肪和油通过分解过程(例如醇解或臭氧分解)和所获得的分解产物或其衍生物的之后的化学交联(例如通过酯交换或二聚)获得的多元醇。天然脂肪和油的合适的分解产物特别是脂肪酸和脂肪醇以及脂肪酸酯,特别是甲基酯(FAME),所述甲基酯(FAME)可以例如通过加氢甲酰化和氢化衍生成羟基脂肪酸酯。

[0115] -聚烯多元醇,也被称为低聚烯醇,例如多羟基官能的聚烯烃、聚异丁烯、聚异戊二烯;多羟基官能的乙烯-丙烯-共聚物、乙烯-丁烯-共聚物或乙烯-丙烯-二烯-共聚物,例如由Kraton Polymers公司制备的那些;多羟基官能的二烯(特别是1,3-丁二烯)聚合物,所述聚合物特别也可以通过阴离子聚合制备;多羟基官能的二烯(例如1,3-丁二烯或二烯混合物)和乙烯基单体(例如苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、异丁烯和异戊二烯)的共聚物,例如多羟基官能的丙烯腈/丁二烯-共聚物,例如可以通过环氧化物或氨基醇和羧基封端的丙烯腈/丁二烯-共聚物(例如以名称Hypro[®] CTBN或CTBNX或ETBN从Emerald Performance Materials市售获得)制备的那些;以及氢化的多羟基官能的二烯聚合物或共聚物。

[0116] 优选的是平均分子量在500至10000g/mol、特别是500至6000 g/mol范围内的多元

醇。

[0117] 优选的是OH-官能度在1.6至3、特别是1.8至3范围内的多元醇。

[0118] 优选的是在室温下为液体的多元醇。

[0119] 优选的是疏水多元醇,特别是多羟基官能的脂肪和油,聚炔多元醇或聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇,其包括具有至少4个C原子的重复单元。以不太高的含量存在所述疏水多元醇不会明显损害组合物的所述良好性能。

[0120] 在本发明的一个优选的实施方案中,第一组分还包含至少一种平均分子量在500至3000g/mol范围内的疏水二元醇,所述疏水二元醇选自聚醚二醇、聚丁二醇、聚碳酸酯二醇、聚酯二醇和这些二元醇的混合形式,其各自包括具有至少4个C原子的重复单元。

[0121] 其中优选的是聚碳酸酯二醇、聚酯二醇和聚酯碳酸酯二醇,其各自包括具有至少4个C原子的重复单元。这样的组合物能够实现特别良好的粘合性能,特别是在聚碳酸酯基材上。

[0122] 疏水二醇优选具有在500至2000g/mol,特别优选750至1500 g/mol,特别是750至1000g/mol范围内的平均分子量。这样的组合物能够实现特别良好的粘合性能和特别高的强度。

[0123] 疏水二醇优选为不具有芳族部分的脂族或脂环族二醇。

[0124] 特别合适的疏水聚酯二醇为3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸或癸二酸的缩合产物。所述聚酯二醇例如以商标名Kuraray P2010从Kuraray公司获得。

[0125] 特别合适的基于3-甲基-1,5-戊二醇和1,6-己二醇的疏水脂族聚碳酸酯二醇例如以商标名Kuraray C2050从Kuraray公司获得。

[0126] 特别合适的基于1,6-己二醇和 ϵ -己内酯的疏水脂族聚酯碳酸酯二醇以商标名Desmophen® C 1200从Covestro公司获得。

[0127] 优选地,基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计,第一组分包含5至19重量%、特别是5至15重量%范围内的疏水二元醇含量。

[0128] 优选地,第一组分仅含有少量或不含有非疏水多元醇。优选地,基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计,其包含至多15重量%、特别优选至多10重量%、特别是至多5重量%的非疏水多元醇、最优选不含非疏水多元醇。在此非疏水多元醇特别是聚醚多元醇或聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇,其不含有具有至少4个C原子的重复单元,特别是聚氧化亚乙基多元醇、聚氧化亚丙基多元醇或其混合多元醇。

[0129] 此外,第一组分可以包含增链剂。为此合适的是具有两个伯羟基且分子量在60至150g/mol范围内的二元醇,特别是1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇或三乙二醇。其中优选的是具有至少4个C原子的二醇,特别是2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基1,5-戊二醇或1,4-环己烷二甲醇。在经固化材料中二醇与多异氰酸酯形成所谓的硬质链段,并因此能够实现具有特别高强度的经固化的组合物。

[0130] 优选地,基于平均分子量为至少500g/mol的所有多元醇的总量计,第一组分仅包含少量增链剂,优选至多5重量%,特别优选至多2重量%,特别是不含增链剂。高含量的增链剂使玻璃化转变温度朝向更高温度移动并且可以引起其它玻璃化转变温度,这对于宽

温度范围内不变的机械性能来说是不利的。

[0131] 此外,第一组分可以包含其它双官能或多官能的醇,例如特别是 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,3-戊二醇、二溴新戊二醇、1,2-己二醇、1,2-辛二醇、2-乙基-1,3-己二醇、乙氧基化双酚A、丙氧基化双酚-A、环己二醇、氢化双酚A、二聚脂肪酸醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖醇例如特别是木糖醇、山梨醇或甘露糖醇,或糖,例如特别是蔗糖,或所述醇或所述醇的混合物的烷氧基化衍生物。

[0132] 此外,第一组分可以额外包含至少一种伯多胺,例如特别是4(2)-甲基-1,3-苯二胺(TDA)、3,5-二乙基-2,4(6)-甲苯二胺(DETDA)、3,5-二甲基硫代-2,4(6)-甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲烷(M-DEA)、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、2,2(4),4-三甲基六亚甲基二胺(TMD)、1,2-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或IPDA)、4(2)-甲基-1,3-环己烷二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDA)、1,3-双(氨基甲基)苯(MXDA)、1,4-双(氨基甲基)苯或平均分子量在200至500g/mol范围内的聚氧 化亚烷基多胺,特别是Jeffamine®-型D-230、D-400或T-403(全部 来自Huntsman)。

[0133] 在直接混合两种组分时,这样的伯多胺特别可以改变组合物的流动性能,从而形成具有结构粘性的不太容易流动或滑动的材料。这也被称为“原位触变”。

[0134] 此外,第一组分可以额外包含至少一种具有两个空间的和/或电子 强烈失活的氨基的胺固化剂,例如特别是对氨基苯甲酸二酯,特别是 聚四氢呋喃二醇的对氨基苯甲酸二酯,特别是Versalink®P-650或 Versalink®P-1000(均来自Air Products)。

[0135] 第一组分优选仅包含少量或不含双官能或多官能的醇、伯多胺或 胺固化剂,优选小于5重量%,特别优选小于2重量%,特别是小于 1重量%,最优选不含双官能或多官能的醇、伯多胺或胺固化剂。

[0136] 此外,第一组分可以额外包含水,特别是这样的量:第一组分包 含至多2重量%、特别是至多1重量%的水。水优选结合在载体材料 上。由于组合物中存在水,醛亚胺基团的水解得以简化或者基本上不 依赖于水从环境扩散入混合的施用组合物而进行,因此固化迅速进行。

[0137] 第二组分任选包含至少一种含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。

[0138] 这样的聚氨酯聚合物特别通过至少一种多元醇与化学计量过量的 至少一种多异氰酸酯(特别是二异氰酸酯)的反应获得。所述反应优 选在排除水分的情况下在20至160℃的温度下任选在合适催化剂的存 在下进行。优选选择过量的多异氰酸酯,使得在所有羟基反应之后聚 氨酯聚合物中保留1至30重量%,优选1.5至25重量%,特别优选2 至20重量%的自由异氰酸酯基团含量,以整个聚合物计。任选地,聚 氨酯聚合物可以在并用增塑剂或溶剂的情况下制得,其中所使用的增 塑剂或溶剂不包含对异氰酸酯有反应性的基团。

[0139] 含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物优选具有350至6000g/mol的平 均分子量。

[0140] 作为用于制备含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的多异氰酸酯,优 选的是已经提及的二异氰酸酯,特别是MDI、TDI、IPDI、HDI或H₁₂MDI, 最优选MDI。

[0141] 特别优选地,含异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物所基于的多异氰酸 酯与第二组分

中已经存在的多异氰酸酯相同。

[0142] 合适的多元醇特别是作为第一组分的可能成分所提及的多元醇，特别是所提及的包括具有至少4个C原子的重复单元的疏水多元醇。

[0143] 优选的是平均分子量在500至10000g/mol，特别是500至6000 g/mol范围内的多元醇。

[0144] 优选的是平均OH-官能度在1.6至3范围内的多元醇。

[0145] 优选的是在室温下为液体的多元醇。

[0146] 组合物还可以包含其它助剂和添加剂。它们可以包含在第一组分 或第二组分或两种组分中。

[0147] 组合物优选包含至少一种用于固化的催化剂，特别是至少一种用 于醛亚胺基团的水解的催化剂和/或至少一种用于异氰酸酯基团的反 应的催化剂。

[0148] 优选地，组合物不仅包含至少一种用于醛亚胺基团的水解的催化 剂，而且包含至少一种用于异氰酸酯基团的反应的催化剂。

[0149] 用于水解醛亚胺基团的合适的催化剂特别是有机酸，尤其是羧酸 例如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、有机羧酸酐例如邻苯二甲酸酐、六氢邻 苯二甲酸酐或甲基六氢邻苯二甲酸酐、羧酸的甲硅烷基酯、有机磺酸 例如甲磺酸、对甲苯磺酸或4-十二烷基苯磺酸、磺酸酯、其它有机酸 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 族羧酸例如苯甲酸、2-硝基苯甲酸，特别是水杨酸。

[0150] 用于异氰酸酯基团的反应的合适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、二丁基二氯化 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，铁(III)、铋(III)或 锆(IV) 的化合物，特别是络合化合物，或含氮化合物例如特别是1,4-二氮杂 双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或单环脒例如特别 是咪唑啉或1,4,5,6-四氢嘧啶的衍生物，特别是1-(3-二甲基 氨基丙 基)-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶。

[0151] 优选地，组合物包含至少一种含氮化合物作为用于固化的催化剂， 特别是DABCO。在本发明的范围内已经发现，使用含氮化合物(特别 是DABCO)作为催化剂能够实现特别高的强度，而使用Bi(III)-或 Zr(IV)-催化剂获得降低的强度。这是特别出人意料地，因为在 现有技术中对于包含多元醇和潜伏固化剂的双组分聚氨酯组合物，当使用 Bi(III)-或Zr(IV)-催化剂时获得特别高的强度，而当使用DABCO作 为催化剂时造成明显降低的强度。

[0152] 所述组合物最优选包含水杨酸和DABCO的组合。

[0153] DABCO优选是第一组分的成分。

[0154] 组合物优选还包含至少一种填料。合适的填料特别是任选涂布有 脂肪酸、特别是硬脂酸酯的研磨或沉淀的碳酸钙，重晶石(沉晶石)， 石英粉，石英砂，白云石，硅灰石，高岭土，煅烧高岭土，层状硅酸 盐例如云母或滑石，沸石，氢氧化铝，氢氧化镁，二氧化硅(包括 来自热解过程的高分散性二氧化硅)，水泥，石膏，飞灰，工业制得的 烟黑，石墨，金属粉末例如铝、铜、铁、银或钢，PVC-粉末或空心球。

[0155] 加入填料的优点在于由此影响流变学性能并且可以升高组合物的 强度。通过使

用炭黑还特别升高组合物的稳固性,这是优选的。优选的是工业制备的炭黑。

[0156] 整个组合物中的填料含量优选在5至60重量%,特别优选5至50重量%,特别是10至45重量%的范围内。炭黑的含量优选在1至15重量%,特别是5至15重量%的范围内。

[0157] 所述组合物可以包含聚氨酯组合物常用的其它助剂和添加剂,特别是颜料,增塑剂,反应性增塑剂,纤维,染料,干燥剂,粘合促进剂,加速异氰酸酯基团反应的其它催化剂,流变改性剂,特别是增稠剂,天然树脂,脂肪或油,非反应性聚合物,特别是不饱和单体的均聚物或共聚物,阻燃物质,润湿剂,流平剂,消泡剂,脱气剂,抵抗氧化、热、光或UV辐射的稳定剂,杀生物剂或聚氨酯组合物中常用的其它物质。

[0158] 合意的是,一定物质在被混入组合物之前进行化学或物理干燥。

[0159] 所述组合物优选包含至少一种粘合促进剂,特别是有机烷氧基硅烷,特别是环氧硅烷,例如特别是3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷,(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,或这些硅烷的低聚物形式,或钛酸盐。

[0160] 优选地,所述组合物仅包含少量增塑剂,特别是少于10重量%,优选少于5重量%,特别优选少于1重量%的增塑剂。因此,可以基本上防止由从经固化的组合物中迁移出的增塑剂造成的粘合变差或密封变差。

[0161] 优选地,组合物的第一组分包含

[0162] -30至90重量%、优选40至80重量%、特别是50至70重量%的平均分子量为至少500g/mol的多元醇和潜伏固化剂,

[0163] -10至60重量%、特别是20至50重量%的填料,

[0164] 以及任选的其它成分。

[0165] 组合物的特别优选的第一组分包含

[0166] -40至70重量%的聚丁二烯多元醇,所述聚丁二烯多元醇具有2000至10000g/mol范围内的平均分子量和2.1至4的平均OH-官能度,

[0167] -0.5至10重量%的潜伏固化剂,

[0168] -20至50重量%的填料,

[0169] -水杨酸和/或DABCO,

[0170] 以及任选的其它成分。

[0171] 优选地,组合物的第二组分包含50至100重量%,优选80至100重量%,特别是90至100重量%的在室温下为液体形式的MDI。

[0172] 优选地,组合物在固化之后具有100%至500%,优选130%至400%范围内的断裂伸长。还优选地,组合物在固化之后在0.5至5%的伸长率范围内具有4至8MPa,特别是4.5至7MPa范围内的弹性模量。

[0173] 还优选地,组合物在固化之后具有低于-45℃,特别是低于-50℃的玻璃化转变温度。

[0174] 特别优选的是,组合物在固化之后在断裂伸长、弹性模量和玻璃化转变温度方面满足所有上述规定。这样的材料特别具有所述有利性能。

[0175] 组合物的第一和第二组分彼此分离地制得。各个组分的成分在排除水分的情况下彼此混合。每种组分直到组合物使用之前都储存在分开的不透水容器中。合适的不透水

容器特别由任选涂布的金属和/或塑料制成并且特别是桶、容器、瓶、斗、筒、罐、袋、软管袋、料盒或管。每种组分自身是储存稳定的。

[0176] 为了使用所述组合物,紧接着施用之前或者在施用过程中使用合适方法彼此混合两种组分。优选选择混合比例,使得对异氰酸酯有反应性的基团与异氰酸酯基团以合适比例存在。

[0177] 在此,对异氰酸酯有反应性的基团(特别是羟基、封闭的氨基例如特别是醛亚胺基团或噁唑烷基团和伯氨基和仲氨基)与异氰酸酯基团的比例优选在0.5至1.2,特别优选0.7至1.1,特别是0.8至1.0的范围内。

[0178] 以重量份计,第一和第二组分之间的混合比例通常在约1:1至20:1,特别是1:1至15:1的范围内。

[0179] 组分的混合通常通过静态混合器或借助于动态混合器进行,其中各个组分可以以正确的混合比预先调制,或通过双组分计量装置机械地预先调制。混合可以连续或分批地进行。在混合时应注意,尽可能均匀地混合两种组分。当混合不充分时,出现与有利的混合比例的局部偏离,这可能造成机械性能的劣化和/或气泡形成。

[0180] 混合优选在环境温度下进行,特别是在0至50℃,特别是10至40℃的范围内进行。

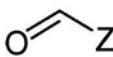
[0181] 在施用之前进行混合的情况下,必须注意在组分的混合和施用之间不能停留过多的时间,这样不会造成干扰例如较差的流动或与基材延缓地或不完全地形成粘附。特别地,在施用过程中不应超过组合物的开放时间。

[0182] 形成结皮之前的时间(“结皮时间”)或无粘性之前的时间(“无粘性时间”)为开放时间的量度。

[0183] 固化过程随着两种组分的混合而开始。其结果是形成经固化的组合物。固化可以在环境温度和/或升高的温度下进行。已经发现,根据本发明的组合物在高温固化方面(特别是60至130℃范围内)出人意料地坚固,通常形成具有良好机械性能的无气泡材料。

[0184] 在固化时羟基和任选存在的伯氨基或仲氨基与存在的异氰酸酯基团反应。潜伏固化剂的封闭的氨基在水分的影响下同样与存在的异氰酸酯基团反应。任选存在的其它异氰酸酯基团在水分影响下彼此反应。造成组合物固化的所有反应被称为交联。

[0185] 封闭氨基反应所需的水分可以至少部分地存在于组合物中和/或通过从环境中扩散,特别是从空气(空气水分)或从基材中引入组合物。此外可以向组合物中有目的地引入来自外部的水分,例如通过在混合第一组分和第二组分时添加另外的含水组分或释水组分,或通过使混合材料与水分或水接触(例如通过喷射)。

[0186] 在交联过程中,在水分的作用下从封闭氨基释放出醛或酮,所述醛或酮取决于其挥发性而保留在组合物中或从组合物中逐渐扩散出来。由于组合物中潜伏固化剂的量较少,醛或酮的量也相对较少,这在收缩和/或迁移效应方面是有利的。对于存在式(IV)的醛亚胺作为潜伏固化剂的优选情况,在交联过程中释放出基本上不挥发且低气味或无气味的式  的醛,特别是4-烷基苯甲醛,其中烷基表示支化的癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基或十四烷基,或2,2-二甲基-3-月桂酰氧丙醛或2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙醛,其大部分保留在经固化的组合物中并且在组合物中良好相容并且表现得像增塑剂。由于量较少且相容性较好,其影响较小。特别地,其与玻璃状热塑性塑料(例如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯)组合时不造成应力开裂或者只有涉及非优选成分时才造成应

力开裂。

[0187] 所述组合物有利地可用作粘合剂或密封剂或浇铸料。

[0188] 因此,本发明的另一个主题是所述组合物的如下用途:作为弹性 粘合剂或密封剂,特别是在建筑业和制造业以及车辆中用于粘合或密封塑料、复合材料或者金属和塑料之间的混合粘合,尤其是用于部件 粘合、安装、车身粘合、模块粘合、挡风玻璃粘合,前灯粘合,接缝 密封或空腔密封,其中将两种组分混合并将经混合组合物施用到至少 一个基材上,然后在开放时间内任选与另一个基材接触之后固化。

[0189] 本发明的另一个主题是使用所述组合物在组合物固化之后获得的产品。

[0190] 本发明还涉及用于粘合第一基材和第二基材的方法,所述方法包括如下步骤:

[0191] -混合上述第一组分和第二组分,

[0192] -将经混合的组合物施用至至少一个待粘合的基材表面上,并且

[0193] -在经混合的组合物开放时间内接合两个基材。

[0194] 在此两种基材可以由相同或不同的材料组成。

[0195] 合适的基材特别是

[0196] -玻璃,玻璃陶瓷,玻璃矿物纤维垫;

[0197] -金属或合金,例如铝、铜、铁、钢、有色金属,包括经表面处理的金属或合金,例如镀锌或镀铬的金属;

[0198] -经涂布和经涂漆的基材,例如经粉末涂布的金属或合金和经涂漆的板材;

[0199] -塑料,例如硬质和软质PVC、聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚酰胺、PMMA、ABS、SAN、环氧树脂、酚醛树脂、PUR、POM、TPO、PE、PP、EPM或EPDM,各自未处理或例如经由等离子体、电晕或火焰进行表面处理;

[0200] -纤维增强的塑料,例如碳纤维增强的塑料(CFK)、玻璃纤维增强的塑料(GFK)或片状模塑复合物(SMC);

[0201] -木材、与树脂(例如酚树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂)结合的木质材料、树脂-织物-复合材料或其它所谓的聚合物-复合物;或者

[0202] -混凝土、砂浆、纤维水泥特别是纤维水泥板、砖、瓦、石膏特别是石膏板,或天然石材例如花岗石、石灰岩、砂石或大理石。

[0203] 可以粘合和/或密封两种相同的基材或两种不同的基材。

[0204] 在所述方法中,一个或两个基材优选为金属、玻璃陶瓷或玻璃、玻璃纤维增强的塑料或碳纤维增强的塑料、环氧基热固性化合物或具有低表面能的聚合物基材例如聚烯烃基材、聚甲基丙烯酸甲酯基材或聚碳酸酯基材。

[0205] 特别地,一个或两个基材为金属、陶瓷、玻璃纤维增强的塑料、碳纤维增强的塑料或具有低表面能的聚合物基材例如聚烯烃基材、聚甲基丙烯酸甲酯基材或聚碳酸酯基材。

[0206] 特别优选地,一个或两个基材为金属(特别是钢)或具有低表面能的聚合物基材例如聚烯烃基材、聚甲基丙烯酸甲酯基材或聚碳酸酯基材。

[0207] 基材可在需要的情况下在施用组合物之前预处理。这种预处理包括特别是物理和/或化学的清洗方法,以及施涂增粘剂、增粘剂溶液或底漆。

[0208] 本发明还涉及用于密封特别是接缝和缝隙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0209] -混合上述第一组分和第二组分,

[0210] - 在经混合的组合物的开放时间内将经混合的组合物施用至一个 基材上或两个 基材之间。

[0211] 在所述密封方法中,上文针对粘合方法提到的基材是特别合适的。

[0212] 特别优选地,在粘合方法或密封方法中,至少一个基材为玻璃状 热塑性塑料,选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯。在此,该基材特别不倾向出现应力开裂或完全不会出现应力开裂。

[0213] 所述组合物同样可以有利地用作浇铸料。

[0214] 所述组合物的特征在于在约-40至90℃的宽温度范围内相当恒定 的高强度和弹性,和在金属基材和非金属基材上的基本上不受温度影 响的良好粘附性能。由于这些性能,所述组合物特别适合作为用于要 求户外粘合的弹性粘合剂。

[0215] 通过高含量的聚丁二烯多元醇,经固化的组合物非常疏水和斥水。这可以有利于材料的高的水蒸气扩散阻力。因此所述组合物还特别适 合希望粘合性密封水蒸气敏感性组件(例如电子元件或前照灯)的粘 合或作为浇铸料。

[0216] 实施例

[0217] 下文描述实施例,所述实施例更详细地解释本发明。本发明当然 不限于所描述的实施例。

[0218] “标准气候”表示 $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 的相对空气湿度。

[0219] 1.使用的市售物质:

[0220]

Poly bd® R45	聚丁二烯多元醇, OH-官能度约 2.5, 平均分子量约 2800 g/mol, OH-值 47.1 mg KOH/g (Poly bd® R-45HTLO, 来自 Cray Valley)
Kuraray P2010	聚酯二醇, 平均分子量约 2000 g/mol, OH-值 56 mg KOH/g (Kuraray P-2010, 来自 Kuraray)
Voranol® CP 4755	EO-封端的聚氧化亚丙基三元醇, OH-值 35 mg KOH/g (来自 Dow)
填料	基于碳酸钙的矿物填料 (Winnofil® SPT, 来自 Solvay)
炭黑	Monarch® 120 (来自, Cabot)
DABCO	1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷, 33 重量%在二丙二醇中 (DABCO 33 LV®, 来自 Air Products)
Zr-催化剂	在反应性稀释剂和乙酸叔丁酯中的锆(IV)-螯合络合物, 锆含量 3.5 重量%(K-Kat® A-209, 来自 King Industries)
水杨酸 5%	5 重量%在己二酸二辛酯中的水杨酸
多异氰酸酯	包含 MDI-碳二亚胺-加合物的经改性的二苯甲烷二异氰酸酯, 在室温下为液体, NCO-含量 29.4 重量%(Isonate® M 143, 来自 Dow)

[0221] 2. 物质的制备:

[0222] 经由滴定(使用乙酸中的0.1N HClO_4 以结晶紫为指示剂)确定胺含量(自由氨基和封闭氨基包括醛亚胺基团的总含量)并且用mmol N/g 表示。

[0223] 醛亚胺-1:N,N'-双(2,2-二甲基-3-月桂酰氧丙叉基)六亚甲基-1,6-二胺

[0224] 将622g 2,2-二甲基-3-月桂酰氧丙醛预置在氮气氛下的圆底烧瓶中。伴随搅拌加入166.0g六亚甲基-1,6-二胺溶液(在水中70重量%)然后在80℃和10mbar真空下除去挥发性成分。获得702g胺含量为2.85mmol N/g的几乎无色的液体,这对应于约350g/Eq的经计算的醛亚胺-当量重量。

[0225] 醛亚胺-2:N,N'-双(2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙叉基)六亚甲基-1,6-二胺

[0226] 将359.5g 2,2-二甲基-3-(N-吗啉代)丙醛预置在氮气氛下的圆底烧瓶中。伴随搅拌加入166.0g六亚甲基-1,6-二胺溶液(在水中70重量%)然后在80℃和10mbar真空下除去挥发性成分。获得439.1 g胺含量为9.27mmol N/g的几乎无色的液体,这对应于约220g/Eq 的经计算的醛亚胺-当量重量。

[0227] 醛亚胺-催化剂:1-(3-二甲基氨基丙基)-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶

[0228] 在圆底烧瓶中预置入在50ml甲苯中的131.63g乙酰乙酸乙酯, 伴随搅拌和冷却缓慢滴加161.09g N^1 -(3-二甲基氨基)丙基)-1,3-二氨基丙烷(来自BASF), 其中温度保持

于20至30℃。在40℃和10 mbar下通过蒸馏从反应混合物中除去甲苯和水的共沸物,然后在常压 下通过蒸馏除去剩余的甲苯和乙酸乙酯并且真空蒸馏残余物。获得 168.74g黄色油,其在0.6mbar下的沸点为95-105℃。

[0229] 3.聚氨酯-粘合剂的制备:

[0230] 实施例K-1至K-12和Ref.1至Ref.4

[0231] 对于每个实施例,在排除水分的情况下通过离心混合器 (SpeedMixerDAC 150, FlackTek Inc.)将表1至3中给出的第一组分(“组分-1”)的成分以给定的量(以重量份表示)加工成均匀糊剂并且保存。作为第二组分(“组分-2”),使用表1和2中给出的量(以重量份表示)的多异氰酸酯。在排除水分的情况下通过离心混合器将两种组分加工成均匀糊剂并且立即以如下方式进行测试:

[0232] 作为开放时间的量度,确定直至无粘性的时间(“无粘性时间”)。为此将数克粘合剂以约2mm的层厚度施涂在卡板纸上并且在标准气候 下确定在直至当通过LDPE移液管轻击粘合剂表面时移液管上首次不再遗留残余物时所持续的时间。

[0233] 为了确定机械性能,将粘合剂引入根据ISO 527第2部分1B的哑铃形模具中并且在23℃下储存或固化24h,然后在80℃下储存或固化3h。24h的调节时间之后根据ISO 527在Zwick Z020拉伸试验机 上以200mm/min的测试速度测量制得样品的拉伸强度、断裂伸长和在0.5-5%伸长下的弹性模量(“E-模量”)。在此E-模量的值充当 粘合剂的强度的量度。

[0234] 为了测量拉伸剪切强度(Lap Shear Strength,缩写LSS),制备多个测试体,其中在混合时间结束1分钟之后在两个用庚烷除油污 的KTL-涂漆的钢板(“LSS e-coat”)或用异丙醇除油污的聚碳酸酯板(Makrolon®)(“LSS Polycarb.”)之间将粘合剂分别以1.6mm 的层厚度施涂在15x 45mm的重叠的粘合表面上。将测试体在标准气候下储存或固化24h,然后在80℃下储存或固化3h。在标准气候下 24h的调节时间之后,根据DIN EN 1465以10mm/min的拉伸速度确定拉伸剪切强度。

[0235] 为了确定粘合的聚碳酸酯测试体是否倾向于应力开裂(环境应力 开裂,简称ESC),制备多个测试体。为此,在用异丙醇除油污的尺寸为150x 30mm的聚碳酸酯板上铺上在标准气候中固化7天的面积为30x 30mm且厚度为2mm的膜,使得经固化膜位于聚碳酸酯板的中间并且用手压好。然后将几个这样的测试体在安装在板上的直径为 35mm的圆木上横向张紧并且紧固在端部上,使得每个测试体以弯曲 状态固定。将该布置在80℃的空气循环炉中储存24小时,然后目测 评估在聚碳酸酯中是否可见开裂。如果聚碳酸酯中没有出现开裂,则“ESC?”评估为“否”,否则评估为“是”。

[0236] 使用Mettler DMA/S DTA 861e仪器根据DMTA-测量在条形试样(高度2-3mm,宽度2-3mm,长度8.5mm)上确定玻璃化转变温度(表中缩写为 T_g),所述条形试样在23℃下储存或固化24h然后在 80℃下储存或固化3h。测量条件为:拉伸模式中测量,10Hz的激发频率和5K/min的加热速度。将试样冷却至-70℃并且加热至200℃ 从而确定复数弹性模量 M^* [MPa],其中读取损耗角“ $\tan\delta$ ”曲线中的最大值作为 T_g -值。

[0237] 表1至3中的“醛亚胺/OH比例”表示粘合剂中醛亚胺基团的数目与OH-基团的数目的比例。

[0238] 结果列于表1至3中。

[0239] 为了确定储存稳定性或耐老化性或在加热固化时的行为,对于一些实施例制备

了用于确定机械性能和有时用于确定拉伸剪切强度的另 外的测试体。结果列于表4中。

[0240] 为了确定第一组分的储存稳定性,使其在不透水容器中在60℃下 储存7天,然后用于制备测试体。所述值在表4中用“组分-1老化”表示。

[0241] 为了确定耐老化性,如上所述固化或储存的另外的测试体在测试 之前再在70℃和100%相对空气湿度下储存7天,然后在标准气候下 调节24小时。所述值在表4中用“+7d 70℃/100%rH”表示。

[0242] 为了确定加热固化时的行为,制备多个测试体用于确定机械性能, 所述测试体在空气循环炉中在80或100或130℃下固化或储存3小时, 然后在标准气候中调节24小时。所述值在表4中用“固化3h 80℃”或“固化3h 100℃”或“固化3h 130℃”表示。

[0243] 所有制得的测试体光学上无缺陷,具有非粘性表面并且不含气泡。

[0244] 实施例K-1至K-12为根据本发明的粘合剂。实施例Ref.1至Ref.4 为对比实施例。

[0245]

实施例	Ref. 1	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	Ref. 2
组分-1:							
Poly bd* R45	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
醛亚胺-1	—	1.20	2.00	4.80	—	—	9.00
醛亚胺-2	—	—	—	—	0.70	3.00	
填料	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
炭黑	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
DABCO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
水杨酸 5%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
组分-2:							
多异氰酸酯	8.03	8.65	9.09	10.57	8.52	10.18	12.18
醛亚胺/OH 比例	—	0.07	0.11	0.27	0.06	0.27	0.51
无粘性时间 [min.]	18	15	15	13	10	10	18
LSS <i>e-coat</i> [MPa]	2.9	2.9	3.2	3.3	3.0	3.6	3.5
LSS <i>Polycarb.</i> [MPa]	1.8	1.8	1.4	1.3	1.4	0.9	1.2
ESC?	否	否	否	否	否	否	否
拉伸强度 [MPa]	3.7	3.3	3.4	4.2	3.7	4.3	3.2
断裂伸长 [%]	233	201	193	185	198	148	97
E-模量 [MPa]	3.6	5.0	5.3	5.7	5.0	6.3	5.9
T _g [℃]	-54	-53	-54	-54	-55	-54	-52

[0246] 表1

[0247]

实施例	Ref. 3	K-6	K-7	K-8	K-9
组分-1:					
Poly bd [®] R45	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
Kuraray P2010	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
醛亚胺-1	—	2.00	4.80	—	—
醛亚胺-2	—	—	—	0.70	3.00
填料	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
炭黑	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
DABCO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
水杨酸 5%	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
组分-2:					
多异氰酸酯	9.20	10.10	11.35	10.20	11.63
醛亚胺/OH 比例	—	0.09	0.23	0.05	0.23
无粘性时间 [min.]	15	23	20	12	7
LSS <i>e-coat</i> [MPa]	2.9	2.7	2.7	2.8	2.7
LSS <i>Polycarb.</i> [MPa]	2.5	2.7	2.5	2.8	2.9
BSC?	否	否	否	否	否
拉伸强度 [MPa]	3.7	3.7	3.4	4.0	3.7
断裂伸长 [%]	275	233	212	207	141
E-模量 [MPa]	3.6	4.4	4.2	4.9	4.5
T _g [°C]	-55	-54	-52	-54	-52

[0248] 表2

[0249]

实施例	K-10	K-11	K-12	Ref. 4 ₀
组分-1:				
Poly bd® R45	60.00	60.00	60.00	30.00
Voranol® CP 4755	—	—	—	30.00
醛亚胺-1	2.00	3.00	2.00	1.20
醛亚胺-2	—		—	—
醛亚胺-3	—		—	—
填料	20.00	20.00	20.00	20.00
炭黑	10.00	10.00	10.00	10.00
醛亚胺-催化剂	0.20	0.20	—	—
Zr-催化剂	—	—	0.04	0.04
水杨酸 5%	0.20	0.20	0.20	0.20
组分-2:				
多异氰酸酯	9.09	10.18	9.00	7.44
醛亚胺/OH 比例	0.11	0.27	0.11	0.08
无粘性时间 [min.]	8	5	n. b.	50
LSS KTL [MPa]	3.7	4.0	2.1	2.7
LSS Polycarb. [MPa]	1.4	1.3	n. b.	n. b.
ESC?	否	否		
拉伸强度 [MPa]	4.5	3.9	3.4	2.7
断裂伸长 [%]	212	118	253	208
E-模量 [MPa]	5.3	6.8	3.7	3.3
T _g [°C]	-55	-54	-53	-37

[0250] 表3“n.b.”表示“未确定”

[0251]

实施例	Ref. 1	K-2	K-3	K-4	K-5	Ref. 2
组分-1 老化:						
LSS KTL [MPa]	3.1	3.4	3.8	3.4	4.2	n. b.
LSS Polycarb. [MPa]	2.3	1.4	1.9	1.6	1.4	n. b.
ESC?	否	否	否	否	否	
拉伸强度 [MPa]	3.9	3.6	3.5	2.8	3.7	n. b.
断裂伸长 [%]	203	147	108	115	117	n. b.
E-模量 [MPa]	4.9	5.9	6.4	5.5	6.6	n. b.
+ 7d 70°C/100% rH:						
LSS KTL [MPa]	3.5	3.3	3.8	3.5	4.4	n. b.
LSS Polycarb. [MPa]	1.0	1.7	1.3	1.1	1.1	n. b.
拉伸强度 [MPa]	3.9	3.4	4.1	4.5	4.2	n. b.
断裂伸长 [%]	240	149	135	148	218	n. b.
E-模量 [MPa]	4.0	5.6	7.1	4.5	4.8	n. b.
固化 3h 80°C:						
拉伸强度 [MPa]	3.1	3.1	3.3	3.5	n. b.	2.0
断裂伸长 [%]	231	157	153	201	n. b.	86
E-模量 [MPa]	4.0	5.2	5.2	4.9	n. b.	4.0
固化 3h 100°C:						
拉伸强度 [MPa]	3.2	3.3	3.4	3.5	n. b.	2.8
断裂伸长 [%]	238	163	112	183	n. b.	65
E-模量 [MPa]	4.1	5.4	6.5	5.2	n. b.	6.9
固化 3h 130°C:						
拉伸强度 [MPa]	3.0	3.7	n. b.	3.5	n. b.	n. b.
断裂伸长 [%]	183	157	n. b.	186	n. b.	n. b.
E-模量 [MPa]	4.3	5.5	n. b.	4.7	n. b.	n. b.

[0252] 表4

[0253] 图1中显示了实施例Ref.1、K-2、K-3、K-4和K-5的复数弹性模量M*随温度变化的曲线,如上所述通过DMTA确定。该图用于衡量机械性能随温度的恒定性,其中平坦的曲线表示高恒定性。

[0254] 通过曲线可知,相比于对比实施例Ref.1,根据本发明的实施例 K-2至K-5具有更

高的强度和在所示温度范围内 (特别是在-40至 90℃范围内) 强度的低温度相关性。

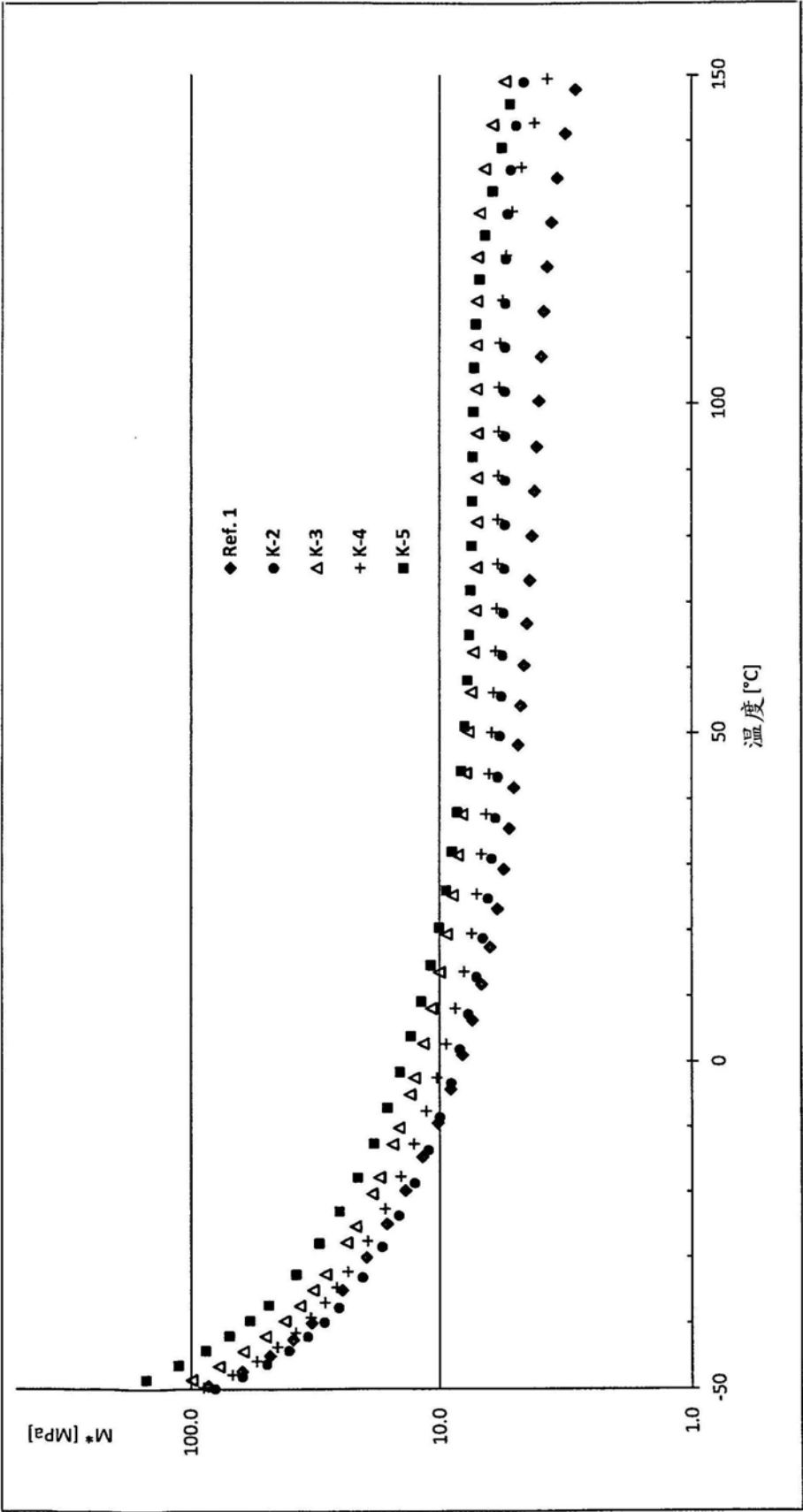


图1