



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118317989 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 09

(21) 申请号 202280078787.6

(22) 申请日 2022.12.16

(30) 优先权数据

21216372.9 2021.12.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/086503 2022.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/117811 EN 2023.06.29

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士

(72) 发明人 D·霍夫斯特特尔 A·巴蒂斯蒂

M·奥特利 C·埃霍尔泽

F·肖非特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 冯奕

(51) Int.Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

可注射的导热可固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分可湿固化的组合物，其包含：在第一组分A中基于总的双组分组合物计50至99体积份的至少一种填料F、基于总的双组分组合物计10至30体积份的至少一种增塑剂PL、任选地基于总的双组分组合物计0.1至2体积份的水；和在第二组分B中基于总的双组分组合物计0.5至50体积份的至少一种含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P，任选地选自干燥填料、颜料、稳定剂和增塑剂的添加剂；和任选地，基于总的双组分组合物计至多1体积份的至少一种用于固化组分A和组分B的一者或二者中的异氰酸酯官能聚合物的催化剂；其中组分A与组分B的体积比为1:1至200:1，并且将组分A和B储存在分开的容器中并在施用所述可湿固化的组合物之前或期间混合，其特征在于所述填料F选自氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化镁、氢氧化镁、氧化锌和这些填料的任何混合物；并且所述含有异氰酸酯基团的聚合物P由至少一种

单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应，随后通过合适的分离方法除去大部分残留的单体二异氰酸酯，并任选随后通过与含有氨基、羟基或巯基的有机烷氧基硅烷反应将所得异氰酸酯官能聚合物上的异氰酸酯基团封端而获得。该双组分组合物尤其适合作为导热间隙填充剂，特别是具有阻燃性能的导热间隙填充剂。因此它非常适合用于电动交通工具电池粘合或电子设备。

1. 一种双组分可湿固化的组合物,其包含
在第一组分A中
-基于总的双组分组合物计50至99体积份的至少一种填料F;
-基于总的双组分组合物计10至30体积份的至少一种增塑剂PL;
-任选地,基于总的双组分组合物计0.1至2体积份的水;以及
在第二组分B中
-基于总的双组分组合物计0.5至50体积份的至少一种含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P;
-任选地选自干燥填料、颜料、稳定剂、有机硅烷和增塑剂的添加剂;
和任选地,基于总的双组分组合物计至多1体积份的至少一种用于固化组分A和组分B的一者或二者中的异氰酸酯官能聚合物或烷氧基硅烷官能聚合物的催化剂;
其中组分A与组分B的体积比为1:1至200:1,并且组分A和B储存在分开的容器中并在施用所述可湿固化组合物之前或期间混合;
其特征在于
所述填料F选自氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化镁、氢氧化镁、氧化锌和这些填料的任何混合物;以及
所述含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P由以下获得:至少一种单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应,随后通过合适的分离方法除去大部分残留的单体二异氰酸酯,并任选随后通过与含有氨基、羟基或巯基的有机烷氧基硅烷反应将所得异氰酸酯官能聚合物上的异氰酸酯基团封端。
2. 如权利要求1所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述组合物包含基于总双组分组合物计1.0重量%至2.5重量%的所述含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P。
3. 如权利要求1或2所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述填料F包含氢氧化铝和任选的氧化铝或由氢氧化铝和任选的氧化铝组成,任选地还包含氮化硼和/或氧化镁。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述填料F包含具有疏水涂层的多峰氢氧化铝或由其组成。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述聚醚多元醇是平均OH官能度在2.2至3、优选2.2至2.8、尤其是2.2至2.6范围内并且OH值在10至42mg KOH/g、尤其是20至35mg KOH/g范围内的聚醚三醇。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述二异氰酸酯是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯或1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述增塑剂PL包含磷酸三烷基酯和/或磷酸三芳基酯或由磷酸三烷基酯和/或磷酸三芳基酯组成。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述组合物包含基于总双组分组合物计75.0重量%至95.0重量%的所述填料F。
9. 如权利要求1至8中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述组合物

包含基于总双组分组合物计7.5重量%至15.0重量%的所述增塑剂PL。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于组分A与组分B的体积比在25:1与75:1之间。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述组合物不含添加的分散试剂或分散剂。

12. 如权利要求1至11中任一项所述的双组分可湿固化的组合物,其特征在于所述聚合物P含有烷氧基硅烷基团,并且所述组合物还含有组分B中的氨基硅烷和/或组分A或B中的任一个中的含有叔氨基基团、脒基团或胍基团的有机化合物。

13. 用于改善电气或电子设备或部件的散热性能的方法,其中将根据权利要求1至12中任一项所述的双组分可湿固化的组合物混合并注入所述设备或部件内的间隙中以部分或完全填充所述间隙,随后通过水分的影响固化。

14. 根据权利要求1至12中任一项所述的双组分湿气可固化的组合物作为导热间隙填充剂的用途。

15. 根据权利要求13所述的用途,其特征在于,所填充的间隙是电池或电气或电子装置的一部分。

可注射的导热可固化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于聚氨酯聚合物的可固化组合物及其作为可注射间隙填充剂的用途。

现有技术

[0002] 通过异氰酸酯基团与羟基或氨基的反应而交联和固化的聚氨酯组合物(后者通常通过湿气或水使部分异氰酸酯基团水解而原位产生)广泛用作建筑和制造业中的弹性粘合剂、密封剂、灌封树脂或涂料,例如用于粘合组件中的部件、用于填充接缝、用作地板涂料或用作屋面密封件。由于它们良好的粘合性能和弹性韧性,它们可以温和地阻尼和缓冲作用在基材上的力,例如由振动或温度变化引发的力,同时保持与基材的优异的粘合剂连接。这使得它们成为用于许多密封、粘合和灌封应用的通用和有利的材料。这种聚氨酯聚合物也可以用有机官能烷氧基硅烷封端,这导致不同的湿气引发的固化机理,包括烷氧基硅烷基团的水解和缩合,但聚合物主链的机械性能保持相同。

[0003] 随着当前电池和电子设备的使用日益增多,对与这些电子元件或器件接触的合适的间隙填充剂、粘合剂和密封剂的需求显著上升。尤其是在电动汽车组装、大型电池和大量电子部件中,对直接覆盖、密封或粘结电子设备和电池或填充它们内的间隙的此类间隙填充剂、密封剂和粘合剂的量的不断增加。在电气和电子应用中对这些间隙填充剂、粘合剂和密封剂的特别要求是高导热性,因为电池和电子设备在工作时产生大量的热量,这些热量必须有效地消散以防止有害的热量积聚在电池和电子部件上。这方面已经证明对于传统使用的可固化组合物,例如基于异氰酸酯官能聚合物的聚氨酯和其它聚合固化材料而言是一个严重的问题。所有常用的这种聚合物基组合物自然具有差的导热性,并且是作为热绝缘体而不是作为有效的热导体。因此,普通的可固化聚合物组合物不太适合于需要高散热性能的应用。

[0004] 已经进行了许多尝试来配制具有高导热性的可固化组合物。现有技术最常使用含有特殊导热填料的有机硅基组合物。有机硅通常具有高的热稳定性,这是有益的,但为了实现所需的导热性能,需要特殊的填料。这种特殊配制的有机硅组合物是可固化弹性体并显示出足够的导热性。然而,有机硅基组合物众所周知地难以涂漆或涂覆,这在相当年轻的电动汽车工业中是关键问题。另外,有机硅对于电沉积涂覆(“e-涂覆”或阴极浸渍)工艺尤其成问题,电沉积涂覆工艺是汽车制造中常见且通常必不可少的工艺步骤,因为它们的配方成分倾向于迁移并在金属表面上形成沉积物,导致e-涂覆结果不足。因此,许多汽车制造商在他们的工厂中严格避免使用有机硅以防止干扰他们的e-涂覆工艺。

[0005] 其他提出的可固化组合物,例如基于异氰酸酯官能聚合物的聚氨酯,不会干扰e-涂覆工艺,并且它们最近已成功地用于刚刚描述的散热应用中,并且它们的热稳定性足以代替有机硅。例如,W02021/115810描述了导热双组分聚氨酯粘合剂,其包括可与异氰酸酯基团反应的经表面处理的填料。作为另一个实例,W02020/176437描述了双组分聚氨酯热界面材料,优选包括特殊的脂族异氰酸酯官能组分。出版物W02021/158336是另一个实施例,

其公开了基于已知异氰酸酯官能聚合物的导热组合物。

[0006] 还描述了基于甲硅烷基化聚氨酯聚合物的导热组合物,其中聚合物的反应性端基由可湿固化的烷氧基硅烷基团组成。例如,WO 2018/015552公开了基于异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物的导热双组分组合物,其随后被异氰酸酯反应性硅烷封端。另一实例,WO 2020/165288公开了基于通过用异氰酸基硅烷封端聚醚获得的甲硅烷基化聚氨酯聚合物的导热双组分组合物。这些出版物中公开的异氰酸酯官能聚氨酯聚合物通过常规方法制备,例如通过使用约2.1/1的NCO/OH摩尔比使二异氰酸酯与二醇反应。

[0007] 然而,与有机硅类似,为了在原本天然地相当隔热的聚氨酯组合物中产生高热导率,如上所述和现有技术中需要高水平的导热填料。例如,为了实现所需的热导率水平,例如根据ASTM D5470的2W/mK或更高,组合物中这些填料的所需量通常达到总组合物的至少70重量%或甚至更多。然而,这种要求导致基于聚氨酯的组合物中的若干缺点。首先,如此高的填料量通常需要小心地干燥这些填料,以确保其中湿反应性异氰酸酯官能或烷氧基硅烷官能聚合物一起储存的组合物具有足够的储存稳定性。此外,如此高的填料含量通常对组合物的粘度具有严重影响并导致组合物的显著增稠。对于粘合剂,这通常不是关键问题,但对于注入电气或电子设备的间隙中并且需要自由流动并填充空腔以获得最佳热分散性能的间隙填充剂而言,这是主要缺点。分散制剂或分散剂可用于降低粘度和改善流动性,但由于成本、制剂稳定性和安全性问题,它们的使用是有限的和不希望的。

[0008] 因此,仍然需要一种可固化的组合物,该组合物适合作为用于电池和电子组件的低粘度、可注射的间隙填充剂,并且具有高导热性,但同时不干扰涂覆或涂漆过程,特别是e-涂覆过程。此外,该组合物应当是储存稳定的,而不需要干燥其填料,并且理想地使用通常可获得的原料配制,并且不需要掺入分散剂。

[0009] 发明概述

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种基于含有异氰酸酯基团的有机聚合物的可固化组合物,其可以用容易获得的原料配制,并且是高度储存稳定的并表现出高热导率,特别是根据ASTM D5470至少2W/mK,优选至少3W/mK,并且适合作为用于电池和电子设备的可注射间隙填充剂、密封剂或粘合剂。

[0011] 本发明利用独立权利要求1的特征实现这些目的。

[0012] 一种双组分可湿固化的组合物,其包含:在第一组分中,基于总的双组分组合物计50至99体积份的至少一种填料,和基于总的双组分组合物计10至30体积份的至少一种增塑剂,和在第二组分中,基于总的双组分组合物计0.5至50体积份的至少一种含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物,其中所述第一组分与所述第二组分的体积比为1:1至200:1,并且所述填料选自氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化镁、氢氧化镁、氧化锌和这些填料的任何混合物,所述含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物由至少一种单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应,随后通过合适的分离方法除去大部分残留的单体二异氰酸酯,和任选地随后通过与含有氨基、羟基或巯基的有机烷氧基硅烷反应将所得异氰酸酯官能的聚合物上的异氰酸酯基团封端而获得。该组合物令人惊讶地能够配制具有高热导率的储存稳定的可注射可固化材料,其可与e-涂覆方法一起使用,并且不具有基于有机硅的产物的缺点,但可以用容易获得的原料配制,并且不需要干燥填料或使用分散剂。

[0013] 本发明的其它方面是其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

[0014] 发明详述

[0015] 在第一方面,本发明涉及一种双组分可湿固化的组合物,其包含:

[0016] 在第一组分A中

[0017] -基于总的双组分组合物计,50至99体积份的至少一种填料F;

[0018] -基于总的双组分组合物计,10至30体积份的至少一种增塑剂PL;

[0019] -任选地,基于总的双组分组合物计,0.1至2体积份的水;以及

[0020] 在第二组分B中

[0021] -基于总的双组分组合物计,0.5至50体积份的至少一种含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P;

[0022] -任选地选自干燥填料、颜料、稳定剂和增塑剂的添加剂;

[0023] 和任选地,基于总的双组分组合物计,至多1体积份的至少一种用于固化组分A和组分B的一者或两者中的异氰酸酯官能聚合物的催化剂;

[0024] 其中组分A与组分B的体积比为1:1至200:1,并且组分A和B储存在分开的容器中并在施用所述可湿固化的组合物之前或期间混合;

[0025] 其特征在于

[0026] 所述填料F选自氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化镁、氢氧化镁、氧化锌和这些填料的任何混合物;以及

[0027] 所述含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P由以下获得:至少一种单体二异氰酸酯与至少一种聚醚多元醇以至少3/1的NCO/OH比反应,随后通过合适的分离方法除去大部分残留的单体二异氰酸酯,并任选随后通过与含有氨基、羟基或巯基的有机烷氧基硅烷反应将所得异氰酸酯官能聚合物上的异氰酸酯基团封端。

[0028] 在本文中,“有机官能化合物”是指含有通过碳原子键合的官能团的化合物。例如,“氨基官能化合物”是具有氨基烷基的化合物。

[0029] 术语“反应性硅烷基团”是指与有机基团键合并且在硅原子上具有1-3个,尤其是2或3个可水解取代基或羟基的甲硅烷基。特别有用的可水解取代基是烷氧基。这些硅烷基也称为“烷氧基硅烷基团”。反应性硅烷基团也可以是部分或完全水解的形式,例如作为硅烷醇。

[0030] “羟基硅烷”、“异氰酸基硅烷”、“氨基硅烷”和“巯基硅烷”分别是指在有机基团上除硅烷基外还具有一个或多个羟基、异氰酸酯基、氨基或巯基的有机烷氧基硅烷。

[0031] “伯氨基”是指与有机基团键合的 NH_2 基团,并且“仲氨基”是指与两个有机基团键合的NH基团,所述两个有机基团也可以一起是环的一部分,并且“叔氨基”是指与三个有机基团键合的N基团,所述三个有机基团中的两个或三个也可以一起是一个或多个环的一部分。因此,“伯氨基硅烷”是包含伯氨基的氨基硅烷,“仲氨基硅烷”是包含仲氨基的氨基硅烷。后者也包括同时具有伯和仲氨基的化合物。

[0032] “聚氧亚烷基基团”是指含有醚基团并且含有多于两个连续的(O-R)型重复单元的直接链或支链烃基基团,其中R是直链或支链的亚烷基基团,例如来自环氧乙烷或1,2-环氧丙烷在具有两个活性氢原子的起始剂分子上的聚加成的。

[0033] 以“多/聚”开头的物质名称,例如多元醇或多异氰酸酯,是指在形式意义上每个分子含有两个或更多个在其名称中出现的官能团的物质。

[0034] 术语“有机聚合物”包括化学上均匀但聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子集合,其通过聚合反应(聚加成、加聚、缩聚)制备并且在聚合物主链中具有大部分碳原子,以及这种大分子集合的反应产物。在本文的上下文中,具有聚有机硅氧烷主链的聚合物(通常称为“硅酮”)不是有机聚合物。

[0035] “分子量”在本文中应理解为是指分子或分子的一部分(也称为“基团”)的摩尔质量(克/摩尔)。术语“基团”在本文中以形式意义使用,意指通过共价键与原子结合的分子剩余部分,而该键在形式上被“切割”以描述与其连接的分子剩余部分。聚合物的分子量理解为其链长分布的平均分子量。“平均分子量”是指低聚物或聚合物分子或分子残基的多分散混合物的数均分子量(M_n)。其通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标样,尤其是用四氢呋喃作为流动相,用折射率检测器和从200g/mol评价来测定。

[0036] “储存稳定的”或“可储存的”是指当物质或组合物可以在室温下在合适的容器中长时间储存时,通常至少3个月至6个月或更长时间,作为储存的结果,其在应用或使用性质、特别是粘度和交联速率方面不会在任何与其应用相关的程度上发生变化。

[0037] 热导率 λ 被定义为材料传递热量的能力,并且它以瓦特每平方米(W/m^2)表面积为单位测量,温度梯度为1K每1m的单位厚度。在该文献中公开的材料的热导率根据ASTM D 5470-06测量。

[0038] 如果没有另外定义,则本文件中引用的所有工业标准和规范参考在提交本发明的第一申请时有效的相应版本。

[0039] “单体二异氰酸酯”是指具有被具有4至15个碳原子的二价烃基隔开的两个异氰酸酯基团的有机化合物。

[0040] “NCO含量”是指以重量%计的异氰酸酯基团的含量。

[0041] “芳族”异氰酸酯基团是指直接与芳族碳原子键合的基团。仅具有芳族异氰酸酯基团的异氰酸酯相应地称为“芳族异氰酸酯”。

[0042] “脂族”异氰酸酯基团是指直接与脂族或脂环族碳原子键合的基团。仅具有脂族异氰酸酯基团的异氰酸酯相应地称为“脂族异氰酸酯”。

[0043] “聚醚氨基甲酸酯聚合物”是指具有醚基团作为重复单元并且另外含有氨基甲酸酯基团的聚合物。

[0044] “伯氨基”是指与单个有机基团键合并带有两个氢原子的氨基;“仲氨基”是指与两个有机基团键合的氨基,所述两个有机基团也可以一起是环的一部分并带有一个氢原子;并且“叔氨基”是指与三个有机基团键合的氨基,所述三个有机基团中的两个或三个也可以是一个或多个环的一部分,并且不带有任何氢原子。

[0045] “室温”是指23°C的温度。

[0046] 式中的虚线在每种情况下表示取代基和相应分子基团之间的键。

[0047] 除非另有说明,否则缩写为wt%的重量百分比(%重量)是指基于总组合物或总分子计的组合物或分子的成分的质量比例。术语“重量”和“质量”在本文中可互换使用,并且是指作为物理物体的性质的质量,通常以千克(kg)测量。

[0048] 术语“体积份数”定义了加入到组合物中的特定成分的体积量,例如以升表示,并

且总是理解为与加入到相同组合物中的至少一种其它成分的体积量有关。体积份数不是百分比,并且不一定合计为100,但是它们定义了加入到组合物中的不同成分相对于彼此的量比。

[0049] 对于本发明的组合物,发现当通过体积而不是重量定义时,关键成分的相对量更有意义,因为一些成分,特别是填料F,在不同实施方案之间可能具有大的密度变化。

[0050] 术语“体积”在本文中理解为在20°C和1巴大气压下将加入或包含在组合物中的物质的重量除以物质的密度得到的计算值。然而,液体的体积也可以例如通过校准烧瓶测量,而未知密度的颗粒的体积可以例如通过首先使用比重瓶和阿基米德原理确定颗粒密度来计算。

[0051] 双组分的可湿固化组合物在第一组分A中包含:

[0052] -基于总的双组分组合物计,50至99体积份的至少一种填料F;

[0053] -基于总的双组分组合物计,10至30体积份的至少一种增塑剂PL;

[0054] -任选地,基于总的双组分组合物计,0.1至2体积份的水。

[0055] 根据本发明的组合物在第一组分A中包含50至99体积份,优选60至90体积份,特别是70至80体积份的至少一种填料F,基于总的双组分组合物计。

[0056] 所述填料F选自氧化铝(Al_2O_3)、氢氧化铝(ATH; $\text{Al}(\text{OH})_3$)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氧化镁(MgO)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、氧化锌(ZnO)和这些填料的任何混合物。

[0057] 选自该列表的填料F能够实现组合物的预期的高热导率,并且它们是通常可获得的并且相对便宜。

[0058] 这些填料可以是经表面处理的,特别是疏水化的,例如用脂肪酸硬脂酸酯涂层如硬脂酸酯,或硅烷涂层如辛基硅烷处理。以这种方式处理的填料可以具有例如与聚合物P更好混溶性的优点。

[0059] 由于根据本发明的组合物的双组分设置,其中湿反应性聚合物P和填料F分开储存,因此当填料F天然含有大量吸附水时不需要昂贵地干燥填料F。这是显著的成本优势并确保组合物的高储存稳定性。

[0060] 在一些实施方案中,优选使用多于一种类型的填料F,例如氧化铝和氢氧化铝。通过混合不同的填料,可以使导热性能最大化和/或可以改善其它性能,例如介电性、密度、机械性能或阻燃性能。

[0061] 在相同或不同的优选实施方案中,使用组合不同粒度的填料F或填料F的混合物。例如,对于所使用的填料使用双峰或多峰粒度范围是有利的。当将至少一种具有相对大颗粒的填料集合体和至少另一种具有相对小颗粒的填料集合体一起使用时,可以实现更高密度的紧密填充的球体,这在使用少量聚合物P和大量填料F时有利于导热性和配混。

[0062] 在根据本发明的双组分可湿固化组合物的优选实施方案中,填料F包含氧化铝和氢氧化铝(ATH)或由其组成。该组合具有以下优点:其显示出尤其好的导热性,同时显示出优异的阻燃性能。这使得其尤其适用于电池组件。在这方面甚至更有利的是包含ATH或由其组成的填料F与阻燃增塑剂PL(例如下文进一步讨论的磷酸三烷基酯或磷酸三芳基酯)的组合。

[0063] 通过主要使用氢氧化铝(ATH)作为填料F实现了尤其好的阻燃性能和仍然足够的导热性。

[0064] 在根据本发明的双组分可湿固化的组合物的优选实施方案中,填料F包含具有疏水性涂层的多峰氢氧化铝或由其组成。这种类型的填料F结合了优异的阻燃性能和优异的导热性的优点,这是由于可掺入组合物中的可能的高含量。

[0065] 在根据本发明的双组分可湿固化组合物的优选实施方案中,所述填料F包含氢氧化铝和任选的氧化铝或由氢氧化铝和任选的氧化铝组成,任选地还包含氮化硼和/或氧化镁。

[0066] 例如,可通过添加导热性更高的填料F来提高导热性。例如,合适的填料F的导热性为 $ATH < Al_2O_3 < MgO < BN$ 。然而,合适的填料F或其混合物的选择优选限制于高介电填料,尤其在电子或电气应用中,其中介电性能是安全要求。

[0067] 在所有实施方案中,填料F有利地以粉末形式或至少细颗粒加入,以确保当以大量使用时均匀配混。

[0068] 在根据本发明的双组分可湿固化组合物的优选实施方案中,该组合物包含基于总双组分组合物计85.0重量%至92.0重量%的所述填料F。

[0069] 根据本发明的双组分可湿固化的组合物在第一组分A中包含基于总的双组分组合物计10至30体积份,优选15至25体积份的至少一种增塑剂PL。

[0070] 增塑剂PL是第一组分A中的必需成分,并且能够实现填料F的均匀分散以及组分A和B两者的适当混溶性。当相对高量的填料F包括在配方中时在主张范围内的较高量的增塑剂PL是有用的。此外,较高量的增塑剂PL可以有利地降低总组合物的粘度,这对于间隙填充剂应用是尤其有益的。

[0071] 增塑剂PL可以是通常用于基于异氰酸酯官能聚合物的组合物中的任何增塑剂。这些增塑剂包括例如羧酸酯,如邻苯二甲酸酯,尤其是邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸双(3-丙基庚基)酯、邻苯二甲酸二异壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯,邻环己烷二羧酸的二酯,尤其是1,2-环己烷二甲酸二异壬酯,己二酸酯,尤其是己二酸二辛酯、己二酸双(2-乙基己基)酯,壬二酸酯,尤其是壬二酸双(2-乙基己基)酯,癸二酸酯,尤其是癸二酸双(2-乙基己基)酯或癸二酸二异壬酯,二醇醚,二醇酯,有机磷酸酯或磺酸酯,磺酰胺,聚丁烯,或衍生自天然脂肪或油的脂肪酸甲基或乙基酯,也称为“生物柴油”。

[0072] 此外,合适的是聚合物增塑剂。它们具有向周围区域的迁移倾向较低和对VOC水平的贡献较低的优点。

[0073] 术语“聚合物增塑剂”在本文中是指在室温下为液体并且不含可水解硅烷基团的聚合物添加剂。与传统的增塑剂如邻苯二甲酸酯相比,聚合物增塑剂通常具有更高的分子量。

[0074] 优选地,聚合物增塑剂具有500至12000g/mol,特别是1000至10000g/mol,更优选2500至5000g/mol的平均分子量 M_n 。

[0075] 合适的聚合物增塑剂包括多元醇,如那些适用于制备其中提到的聚合物P的多元醇,只要它们在室温下是液态的,和其中OH基团已经与化学惰性官能团反应的多元醇。优选的适合作为聚合物增塑剂的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚炔多元醇、聚丁二烯多元醇和聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。特别优选的是聚醚多元醇,尤其是那些平均分子量 M_n 为500-12000克/摩尔、特别是1000-10000克/摩尔、更优选2500-5000克/摩尔的聚醚多元醇。

[0076] 用于根据本发明的可湿固化组合物的最优选的增塑剂PL包含以下或由以下组成:

磷酸三烷基和/或三芳基酯,例如磷酸三乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯基酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(氯异丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸异丙基化三苯基酯、磷酸单-、双-或三(异丙基苯基)酯。优选的磷酸三烷基和/或三芳基酯增塑剂PL为磷酸三-(2-乙基己基)酯(由Lanxess以商品名 **Disflamoll**[®] T0F销售)、磷酸甲苯二苯基酯、磷酸三甲苯基酯,和磷酸三苯酯(均由Lanxess以商品名范围 **Disflamoll**[®]销售)。磷酸三烷基酯和/或三芳基酯增塑剂的优点在于它们改善了组合物的阻燃性能。最优选的增塑剂是磷酸三-(2-乙基己基)酯。

[0077] 在根据本发明的双组分可湿固化组合物的优选实施方案中,该组合物包含基于总双组分组合物计7.0重量%至12.0重量%的所述增塑剂PL。

[0078] 基于总的双组分组合物,根据本发明的双组分可湿固化组合物任选地在第一组分A中包含0.1至2体积份的水。

[0079] 将水加入到第一组分A中加速了混合的双组分组合物的固化,而不需要依赖于来自空气的水分。这在需要组合物快速固化的情况下,或在水分扩散到组合物中受到阻碍的情况下,例如仅有一小部分施加的组合物暴露于空气的窄间隙,是尤其有利的。然而,尤其是在使用未干燥的填料F的情况下,这些填料中吸附水的自然存在量通常足以固化所用的少量聚合物P。因此,在预期特别快速固化的情况下或在使用具有相对低反应性的异氰酸酯,特别是脂族异氰酸酯如IPDI的情况下,优选加入水。

[0080] 基于总的双组分组合物计,根据本发明的双组分可湿固化的组合物任选地包含至多1体积份的至少一种用于固化组分A和组分B中的一者或两者中的异氰酸酯官能聚合物或烷氧基硅烷官能聚合物的催化剂。

[0081] 在一些实施方案中,所述催化剂包含在组分B中。这些实施方案表现出特别均匀和快速的固化行为,因为聚合物P的反应性异氰酸酯基团和催化剂已经在组分A和B的混合期间或之后立即有利地彼此接近。

[0082] 在其他实施方案中,所述催化剂仅包含在组分A中。这些实施方案表现出组分B的尤其好的储存稳定性,特别是在组分B中存在痕量水的情况下。

[0083] 考虑到通常使用少量反应性聚合物P的事实,添加类似于如上所述的水的催化剂在一些实施方案中可能是有利的,以确保足够的固化速率。然而,催化剂不是在每种情况下都是必需的。特别是当使用高反应性聚合物P时,例如基于芳族异氰酸酯如MDI的聚合物,可以省略催化剂。此外,当使用时,催化剂的量可以根据本发明的双组分组合物的具体实施方案的预期固化速率定制,因为较高量的催化剂通常导致较快的固化速率。

[0084] 用于其中使用异氰酸酯官能聚合物P的实施方案的合适催化剂是基于异氰酸酯官能聚合物的聚氨酯组合物的所有常用固化催化剂,尤其是金属化合物和/或碱性氮或磷化合物。

[0085] 对于其中使用烷氧基硅烷官能聚合物P的实施方案,通常可以使用与异氰酸酯官能聚合物P相同的催化剂。然而,在这些情况下,优选包括至少一种氨基硅烷和/或至少一种含有叔氨基、脒基或胍基的有机化合物作为催化剂或作为助催化剂以及金属基催化剂。

[0086] 在所有实施方案中作为催化剂的合适的金属化合物尤其是锡、钛、锆、铝或锌的化

合物,尤其是二有机锡(IV)化合物,例如特别是二乙酸二丁基锡(IV)、二月桂酸二丁基锡(IV)、二新癸酸二丁基锡(IV)或双(乙酰丙酮)二丁基锡(IV)和二月桂酸二辛基锡(IV),以及钛(IV)或锆(IV)或铝(III)或锌(II)络合物,尤其是与烷氧基、羧酸盐、1,3-二酮酸盐、1,3-酮酯酸盐或1,3-酮酰胺酸盐配体的络合物。

[0087] 合适的碱性氮或磷化合物尤其是咪唑、吡啶、磷腈碱、仲胺或叔胺、六氢三嗪、双胍、胍或脒。

[0088] 适合作为催化剂的含氮化合物特别是胺,尤其是N-乙基-二异丙基胺、N,N,N',N'-四甲基亚烷基二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;脒,例如尤其是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)、6-二丁基氨基1,8-二氮杂双环-[5.4.0]十一碳-7-烯;以及胍,例如尤其是四甲基胍、2-胍基-苯并咪唑、乙酰丙酮-胍、3-二邻甲苯基-胍、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍。

[0089] 在所有实施方案中,优选的催化剂尤其是有机锡(IV)化合物,例如尤其是二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、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、铋(III)或锆(IV)的络合物,尤其是与选自醇盐、羧酸盐、1,3-二酮酸盐、羟基喹啉酸盐、1,3-酮酯酸盐和1,3-酮酰胺酸盐的配体的络合物,或含有叔氨基的化合物,例如尤其是2,2'-二吗啉代二乙基醚(DMDEE)。

[0090] 此外,尤其合适的是不同催化剂的组合。

[0091] 组分A可以包含相对少量的其它添加剂。这主要包括聚氨酯配方中的常用添加剂,例如下面进一步定义的组分B的任选添加剂。

[0092] 然而,在优选的实施方案中,组分A由上文进一步列出的必需成分和任选的任选成分组成。

[0093] 双组分可湿固化组合物在第二组分B中包含:

[0094] -基于总的双组分组合物计,0.5至50体积份的至少一种含有异氰酸酯基团的聚合物P;

[0095] -任选地选自干燥的填料、颜料、稳定剂、烷氧基硅烷、催化剂和增塑剂的添加剂。

[0096] 根据本发明的组合物在第二组分B中包含0.5至50体积份,优选0.75至25体积份,特别是1至10体积份,最优选1.5至5体积份的至少一种含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的至少一种聚合物P,基于总的双组分组合物计。

[0097] 含有异氰酸酯基团的聚合物P也可称为(异氰酸酯官能或烷氧基硅烷官能的)聚氨酯预聚物。

[0098] 含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P优选在室温下为液体。

[0099] 本发明的一些实施方案使用含有异氰酸酯基团的聚合物P。这些实施方案通常表现出特别低的粘度,并且尤其适合作为自由流动的间隙填充剂,并且相应的聚合物P尤其容易获得。

[0100] 本发明的其它实施方案使用含有烷氧基硅烷基团的聚合物P。这些实施方案最初使用与使用异氰酸酯官能聚合物P的实施方案相同的聚合物P,然而不同之处在于进行另外的工艺步骤,其中这些聚合物的异氰酸酯基团与氨基、羟基或巯基官能的烷氧基硅烷反应。这使聚合物主链不变,但引入不同的湿反应性端基,这在储存稳定性方面或在需要避免反应性异氰酸酯基团的情况下可能是有利的。另外,这样的聚合物带来通常更好的粘合性能

的优点。烷氧基硅烷基团的引入是任选的并且涵盖本发明的某些实施方案,但是与使用异氰酸酯官能聚合物P的实施方案相比,制剂的一般方面及其发明效果保持不变。

[0101] 含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P优选具有不超过0.3重量%,尤其是不超过0.2重量%的单体二异氰酸酯含量。这种聚合物特别适合于制备如下配方,例如特别是弹性粘合剂、密封剂和涂料或间隙填充剂,其具有小于0.1重量%的单体二异氰酸酯含量;即使没有特别的安全预防措施,它们也可以安全地处理,因此可以在许多国家销售而没有危险标记。此外,在聚合物中不存在含量高于0.3重量%的单体二异氰酸酯导致更好的固化性能和更少的起泡和其它不希望的影响。

[0102] 含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P优选具有在6000至20000g/mol范围内的平均分子量 M_n ,其可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯作为标样,特别是用四氢呋喃作为流动相,使用折射率检测器和从200g/mol评估来测定。

[0103] 在使用含有异氰酸酯基团的聚合物P的实施方案中,所述含有异氰酸酯基团的聚合物P优选具有0.5重量%至10重量%,优选0.6重量%至8.4重量%,尤其是0.8重量%至7重量%的NCO含量。

[0104] 在使用含有异氰酸酯基团的聚合物P的本发明优选实施方案中,所述含有异氰酸酯基团的聚合物P的平均分子量 M_n 为1000-4000g/mol,尤其是1200-3000g/mol。NCO含量优选为2.1-8.4wt%,尤其是2.8-7wt%。这种含有异氰酸酯基团的聚合物P例如特别适用于电气或电子设备的弹性涂层。其优选由至少一种OH值为37-190mg KOH/g,特别是56-150mg KOH/g的二醇的反应获得。

[0105] 在使用含有异氰酸酯基团的聚合物P的本发明的另一优选实施方案中,所述含有异氰酸酯基团的聚合物P的平均分子量 M_n 为3500至15000g/mol,更优选4000至12000g/mol,尤其是5000至10000g/mol。NCO含量优选为0.6-3.5重量%,更优选0.7-3重量%,尤其是0.8-2.5重量%。这种含有异氰酸酯基团的聚合物P特别适用于弹性密封剂或粘合剂或间隙填充剂。它优选由至少一种平均OH官能度在1.9至3范围内且OH值在8至56mg KOH/g、10至42mgKOH/g范围内的多元醇的反应获得。

[0106] 在所有实施方案中,用于制备聚合物P的合适的单体二异氰酸酯是市售的芳族或脂族二异氰酸酯,尤其是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,任选地具有部分二苯基甲烷2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯(MDI)、甲苯2,4-二异氰酸酯或其与甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)的混合物、苯1,4-二异氰酸酯(PDI)、萘1,5-二异氰酸酯(NDI)、己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI)、2,2(4),4-三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯(TMDI)、环己烷1,3-或1,4-二异氰酸酯、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-二苯基甲烷2,4'-或4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、1,3-或1,4-二(异氰酸基甲基)环己烷、间-或对-亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、间-四甲基亚二苯基二异氰酸酯(TMXDI)、或其混合物。

[0107] 单体二异氰酸酯优选是空间位阻的二异氰酸酯,尤其是TDI、TMDI、IPDI或TMXDI。这样的二异氰酸酯提供了具有特别好的储存稳定性、长开放时间和高延展性的湿固化聚氨酯组合物,但是在没有另外使用封闭胺的情况下,单体二异氰酸酯含量低时固化性差。

[0108] 其中最优选的是IPDI作为单体二异氰酸酯。这样,获得了具有良好储存稳定性、长开放时间、高强度和特别高的对氧化或热影响的稳定性的湿固化聚氨酯组合物。然而,基于其并且具有低单体二异氰酸酯含量的湿固化聚氨酯组合物在环境温度下通过水分仅非常

缓慢地固化,并且在这种情况下建议向组分A中加入催化剂,例如特别是有机锡(IV)化合物和/或水,以提高固化速率。

[0109] 进一步优选的,单体二异氰酸酯是空间不受阻的二异氰酸酯,尤其是MDI、PDI、HDI或HMDI。这样的二异氰酸酯提供了具有特别高的固化速率和强度的湿固化聚氨酯组合物,并且它们可以在没有添加催化剂的配方中使用。

[0110] 其中最优选的是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯作为单体二异氰酸酯。以这种方式,获得了具有令人惊讶的良好储存稳定性、特别快速固化和特别高强度以及高弹性的湿固化聚氨酯组合物,即使在组分A中不包含另外的催化剂的情况下也是如此。

[0111] 在所有实施方案中,用于聚合物P的合适的多元醇是在室温下优选为液体的商业多元醇。

[0112] 优选具有800至15000g/mol,更优选1000至12000g/mol,尤其是2000至8500g/mol的平均分子量 M_n 的多元醇。

[0113] 多元醇优选具有1.7至3的平均OH官能度。

[0114] 多元醇优选为OH值为8-185mg KOH/g,尤其是10-120mg KOH/g的二醇或三醇。

[0115] 在一个实施方案中,优选OH值为37-185mg KOH/g,尤其是44-120mg KOH/g的二醇。这种含异氰酸酯基团的聚合物特别适用于例如密封电气或电子设备的弹性涂层。

[0116] 在另一个实施方案中,优选OH值为8-56mg KOH/g,尤其是10-42mg KOH/g的二醇或三醇。这种含异氰酸酯基团的聚合物特别适用于弹性密封剂或粘合剂或间隙填充剂。

[0117] 在所有实施方案中,用于聚合物P的多元醇是聚醚多元醇,并且由此获得的含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P因此是含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚醚氨基甲酸酯聚合物。这种聚合物使得湿固化聚氨酯组合物具有高延展性和弹性。

[0118] 其中存在的重复单元优选为1,2-亚乙基氧基、1,2-亚丙基氧基、1,3-亚丙基氧基、1,2-亚丁基氧基或1,4-亚丁基氧基。

[0119] 更优选地,聚醚多元醇中存在的重复单元主要或仅为1,2-亚丙基氧基。更特别地,基于所有重复单元,其具有80重量%至100重量%的1,2-亚丙基氧基和0重量%至20重量%的1,2-亚乙基氧基。

[0120] 聚氧亚烷基二醇和/或聚氧亚烷基三醇是特别合适的,尤其是环氧乙烷或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,其中这些可以借助于具有两个或更多个活性氢原子的起始剂分子聚合,尤其是起始剂分子,例如水、氨或具有多个OH或NH基团的化合物,例如乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,2-或-1,3-二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、同分异构的二丙二醇或三丙二醇、同分异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、环己烷-1,3-或-1,4-二甲醇、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。

[0121] 特别优选的是聚氧亚丙基二醇、聚氧亚丙基三醇或环氧乙烷封端的聚氧亚丙基二醇或三醇。这些是聚氧亚乙基/聚氧亚丙基共聚多元醇,其尤其通过在聚丙氧基化反应结束时用环氧乙烷进一步烷氧基化聚氧亚丙基二醇或三醇而获得,结果它们最终具有伯羟基。

[0122] 优选的聚醚多元醇具有小于0.02meq/g,尤其小于0.01meq/g的不饱和度水平。

[0123] 在一个实施方案中,优选三羟甲基丙烷或尤其是甘油起始的、任选环氧乙烷封端

的聚氧亚丙基三醇,其平均分子量 M_n 为3500至15000g/mol,优选4000至12000g/mol,尤其是4500至8500g/mol。

[0124] 在根据本发明的双组分可湿固化组合物的尤其优选的实施方案中,所述聚醚多元醇是聚醚三醇,其平均OH官能度在2.2至3、优选2.2至2.8、尤其2.2至2.6的范围内,并且OH值在10至42mg KOH/g、尤其20至35mg KOH/g的范围内。

[0125] 在根据本发明的双组分可湿固化的组合物的相同或不同的尤其优选的实施方案中,所述二异氰酸酯是二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯或1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷。

[0126] 在所有实施方案中,单体二异氰酸酯和多元醇之间的反应中的NCO/OH比优选在3/1至10/1的范围内,更优选在3/1至8/1的范围内,尤其在4/1至7/1的范围内。

[0127] 单体二异氰酸酯和多元醇之间的反应优选在排除水分的情况下,在20-160°C、尤其是40-140°C的温度下,任选地在合适的催化剂存在下进行。在反应之后,通过合适的分离方法将残留在反应混合物中的单体二异氰酸酯除去至所述的残留含量。

[0128] 优选的分离方法是蒸馏方法,尤其是薄膜蒸馏或短程蒸馏,优选使用减压。

[0129] 特别优选多步方法,其中在短程蒸发器中除去单体二异氰酸酯,其中夹套温度为120-200°C,压力为0.001-0.5毫巴。

[0130] 在IPDI(其为优选的单体二异氰酸酯)的情况下,夹套温度优选在140至180°C的范围内。

[0131] 优选使单体二异氰酸酯与多元醇反应,随后在不使用溶剂或夹带剂的情况下除去残留在反应混合物中的单体二异氰酸酯。

[0132] 优选随后再使用反应后除去的单体二异氰酸酯,即再次将其用于制备含有异氰酸酯基团的聚合物。

[0133] 在反应中,多元醇的OH基团与单体二异氰酸酯的异氰酸酯基团反应。这也导致所谓的扩链反应,即在多元醇和单体二异氰酸酯之间存在反应产物的OH基团和/或异氰酸酯基团的反应。所选择的NCO/OH比率越高,发生的扩链反应的水平越低,并且获得的聚合物的多分散性和因此粘度越低。扩链反应的量度是聚合物的平均分子量,或GPC分析中峰的宽度和分布。进一步的量度是不含单体的聚合物的相对于由每个OH基团与单体二异氰酸酯的反应计算的理论NCO含量的有效NCO含量。

[0134] 在具有低单体二异氰酸酯含量的含有异氰酸酯基团的聚合物P中的NCO含量优选为理论NCO含量的至少80%,特别是至少85%,所述理论NCO含量是通过每摩尔OH基团添加1摩尔单体二异氰酸酯来计算的。这种聚合物具有特别低的粘度并且能够使湿固化聚氨酯组合物具有特别好的应用性能。

[0135] 含有异氰酸酯基团并具有低单体二异氰酸酯含量的聚合物P在20°C下的粘度优选不大于50Pa.s,尤其是不大于40Pa.s,更优选不大于30Pa.s。粘度在此用锥直径为25mm、锥角为1°、锥尖-板距离为0.05mm的锥板粘度计在10s⁻¹的剪切速率下测定。

[0136] 优选的含有异氰酸酯基团的聚合物P能够实现具有高延展性和弹性的高质量、可有效加工的湿固化聚氨酯组合物。

[0137] 特别优选的含有异氰酸酯基团并具有低单体二异氰酸酯含量的聚合物P具有基于聚醚链段中的所有重复单元计在1重量%至2.5重量%、优选1.1重量%至2.1重量%范围内

的NCO含量,80重量%至100重量%、尤其是80重量%至90重量%的1,2-亚丙氧基基团和0重量%至20重量%、尤其是10重量%至20重量%的1,2-亚乙氧基基团,并且单体二异氰酸酯含量不大于0.3重量%,并且由IPDI与聚醚三醇的反应获得,所述聚醚三醇的平均OH官能度为2.2至3、优选2.2至2.8、特别是2.2至2.6,OH值为10至42mg KOH/g、尤其是20至35mg KOH/g。这种聚合物与封闭胺一起能够实现湿固化聚氨酯组合物,所述湿固化聚氨酯组合物特别适合作为弹性粘合剂或密封剂或间隙填充剂,尤其适用于电气或电子应用。

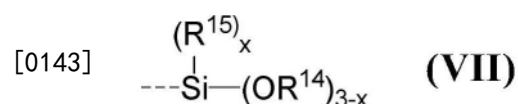
[0138] 含有异氰酸酯基团并具有低单体二异氰酸酯含量的进一步特别优选的聚合物P具有基于聚醚链段中的所有重复单元计2.8重量%至7重量%的NCO含量、100%的亚丙基氧基基团和不大于0.3重量%的单体二异氰酸酯含量,并且由IPDI与至少一种OH值为44至120mg KOH/g的聚醚二醇的反应获得。这种聚合物与封闭胺一起能够实现湿固化聚氨酯组合物,所述湿固化聚氨酯组合物特别适合作为弹性涂层,尤其是电气或电子应用。

[0139] 在根据本发明的双组分可湿固化的组合物的优选实施方案中,该组合物包含基于总双组分组合物计1.0重量%至2.5重量%的所述含有异氰酸酯基团或烷氧基硅烷基团的聚合物P。

[0140] 令人惊奇的是,发现通过使用如权利要求书和以上进一步定义的聚合物P,其在双组分组合物中的如此小的总含量仍然导致固化的弹性体产品。通常,传统聚氨酯组合物需要至少10重量%或更多的异氰酸酯官能聚合物以合适地固化。

[0141] 在本发明的一些实施方案中,含有异氰酸酯基团的聚合物P随后通过与含有氨基、羟基或巯基的有机烷氧基硅烷反应转化为含有烷氧基硅烷基团的聚合物P。反应本身是羟基、氨基或巯基对异氰酸酯的加成反应,并且是本领域技术人员公知的。

[0142] 存在于所得的含有烷氧基硅烷基团的聚合物P中的硅烷基团优选为式(VII)的烷氧基硅烷基团



[0144] 其中

[0145] R^{14} 是具有1至5个碳原子的直链或支链的一价烷基,尤其是甲基或乙基或异丙基;

[0146] R^{15} 是具有1至8个碳原子的直链或支链的一价烷基,尤其是甲基或乙基;以及

[0147] x 是0或1或2的值,优选0或1,尤其是0。

[0148] 更优选 R^{14} 是甲基或乙基。

[0149] 对于特定应用, R^{14} 基团优选为乙基,因为在这种情况下,在组合物的固化过程中释放出生态和毒理学无害的乙醇。

[0150] 特别优选三甲氧基硅烷基团、二甲氧基甲基硅烷基团或三乙氧基硅烷基团。

[0151] 在本文中,甲氧基硅烷基团的优点在于它们是特别有反应性,并且乙氧基硅烷基团的优点在于它们是毒理学上有利的并且特别是储存稳定的。

[0152] 用于异氰酸酯官能聚合物P的引入烷氧基硅烷的封端反应的合适的氨基硅烷是伯氨基硅烷和仲氨基硅烷。优选3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3-甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;由伯氨基硅烷如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷或N-(2-氨基乙基)-3-氨

基丙基三甲氧基硅烷和迈克尔受体如丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、马来酸或富马酸二酯、柠康酸二酯或衣康酸二酯,尤其是N-(3-甲氧基甲硅烷基丙基)氨基琥珀酸二甲酯或二乙酯形成的加合物。同样合适的是所述氨基硅烷的其中乙氧基或异丙氧基代替键合到硅原子上的甲氧基的类似物。

[0153] 用于异氰酸酯官能的聚合物P的引入烷氧基硅烷的封端反应的合适的羟基硅烷尤其可通过将氨基硅烷加成到内酯上或环状碳酸酯上或丙交酯上而获得。

[0154] 适用于此目的的氨基硅烷尤其是3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷、4-氨基-3-甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3-甲基丁基三乙氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷或2-氨基乙基三乙氧基硅烷。特别优选的是3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷或4-氨基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷。

[0155] 合适的内酯尤其是 γ -戊内酯、 γ -辛内酯、 δ -癸内酯和 ϵ -癸内酯,尤其是 γ -戊内酯。

[0156] 合适的环状碳酸酯尤其是4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮或4-(苯氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮。

[0157] 合适的丙交酯尤其是1,4-二噁烷-2,5-二酮(由2-羟基乙酸形成的丙交酯,也称为“乙交酯”)、3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮(由乳酸形成的丙交酯,也称为“丙交酯”)和3,6-二苯基-1,4-二噁烷-2,5-二酮(由扁桃酸形成的丙交酯)。

[0158] 以这种方式获得的优选羟基硅烷是N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-2-羟基丙酰胺、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-2-羟基丙酰胺、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4-羟基戊酰胺、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4-羟基辛酰胺、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-5-羟基癸酰胺和N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-2-羟基丙基氨基甲酸酯。

[0159] 此外,合适的羟基硅烷也可通过将氨基硅烷加成到环氧化物上或将胺加成到环氧硅烷上而获得。以这种方式获得的优选羟基硅烷是2-吗啉代-4(5)-(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)环己-1-醇、2-吗啉代-4(5)-(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)环己-1-醇或1-吗啉代-3-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基)丙-2-醇。

[0160] 用于异氰酸酯官能聚合物P的引入烷氧基硅烷的封端反应的合适巯基硅烷尤其是3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷和3-巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0161] 使用含有烷氧基硅烷基团的聚合物P的本发明的实施方案优选在双组分组合物的组分B中包括有机硅烷。

[0162] 有机硅烷在这些实施方案中具有各种优点。例如,它们可以用作干燥剂或干燥制剂,特别是乙烯基三甲氧基硅烷。其它有机硅烷具有助催化活性,特别是氨基硅烷如3-氨基丙基三甲氧基硅烷,和/或它们充当粘合促进剂,如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0163] 优选的单体或低聚氨基官能烷氧基硅烷包括N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-(2-氨基乙基)-N'-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]乙二胺和由所述氨基硅烷缩合获得的低聚物,任选地与烷

基烷氧基硅烷一起低聚,特别是甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷。

[0164] 用作干燥剂或干燥制剂的优选有机硅烷特别是四乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷或在硅烷基团的 α -位具有官能团的有机烷氧基硅烷,尤其是N-(甲基二甲氧基甲硅烷基甲基)-O-甲基氨基甲酸酯、(甲基丙烯酰氧基甲基)硅烷和甲氧基甲基硅烷。

[0165] 优选地,在其中所述聚合物P含有烷氧基硅烷基团的实施方案中,组合物还含有组分B中的氨基硅烷和/或组分A或B的任一种中的含有叔氨基基团、脒基团或胍基团的有机化合物。

[0166] 根据本发明的组合物在第二组分B中包含任选的选自干燥填料、颜料、稳定剂和增塑剂的添加剂。这些添加剂通常适合加入到聚合物P中而不影响其储存稳定性。

[0167] 也可将相同或其它添加剂添加到组分A中,但在两种组分中应避免添加可能以不希望的方式与本发明物质反应的添加剂。

[0168] 这些添加剂对于本发明起作用不是必需的,但是它们可以提供额外的优点或满足特定的额外要求。

[0169] 原则上,可以使用由纯聚合物P组成的组分B。这样的组分B自然具有优异的储存稳定性,因为没有添加的添加剂会与反应性聚合物P反应,例如通过其中包含的水。另一方面,由纯聚合物P组成的组分B必须以组分A与组分B的高体积比混合到组分A中,这需要与相应的混合和施用设备协调。

[0170] 因此,添加增加组分B的总体积或改变组分B的流变性质的添加剂可能是有利的,或者甚至在某些情况下添加增加组分B的总体积或改变组分B的流变性质的添加剂可能是必需的。

[0171] 必须注意加入的添加剂都不以不希望的方式与聚合物P反应。因此,当加入到组分B中时,填料等应被干燥以确保足够的储存稳定性。

[0172] 组合物可以在组分A和B中的一种或两种中包含其他成分,尤其是以下助剂和添加剂:

[0173] -另外的干燥剂或干燥剂,尤其是原甲酸酯、氧化钙或分子筛;

[0174] -另外的增塑剂;

[0175] -溶剂;

[0176] -其他无机或有机填料,尤其是氧化铝(Al_2O_3)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)、白垩、重晶石(heavy spar)、滑石、石英粉、石英砂、白云石、硅灰石、高岭土、煅烧高岭土、云母(硅酸铝钾)、分子筛、二氧化硅(包括来自热解过程的细碎二氧化硅)、工业生产的炭黑、金属粉末如铁或钢、PVC粉末或中空球;

[0177] -纤维,尤其是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维或聚合物纤维如聚酰胺纤维或聚乙烯纤维;

[0178] -染料;

[0179] -颜料,尤其是二氧化钛或氧化铁;

[0180] -流变改性剂,特别是增稠剂或触变添加剂,尤其是片状硅酸盐如膨润土、蓖麻油

衍生物、氢化蓖麻油、聚酰胺、聚氨酯、脲化合物、气相(热解)二氧化硅、纤维素醚或疏水改性的聚氧乙烯;

[0181] -抗氧化、热、光或UV辐射的稳定剂;

[0182] -天然树脂、脂肪或油,如松香、虫胶、亚麻子油、蓖麻油或大豆油;

[0183] -优选在室温下为固体的非反应性聚合物,例如特别是不饱和单体的均聚物或共聚物,所述不饱和单体尤其选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯,尤其是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚异丁烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)或无规立构聚 α -烯烃(APAO);

[0184] -其他阻燃物质,尤其是已经提到的填料氢氧化铝、氢氧化镁,或特别是已经提到的有机磷酸酯,例如特别是磷酸三乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基甲基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(氯异丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸异丙基化三苯基酯、不同异丙基化程度的磷酸单-、双-或三(异丙基苯基)酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、双酚A双(二苯基磷酸酯)或多磷酸铵;

[0185] -表面活性物质,尤其是流平剂、脱气剂或消泡剂;

[0186] -杀生物剂,尤其是杀藻剂、杀真菌剂或抑制真菌生长的物质;

[0187] 和聚氨酯组合物中常用的其它物质。在将某些组分混合到组合物之前化学或物理干燥它们是可取的。

[0188] 所述双组分可湿固化组合物还可包含分散添加剂,尽管所述组合物可在没有这些添加剂的情况下配制。分散添加剂在例如含有填料和颜料的涂料制剂领域中是公知的。它们也被称为分散剂或分散助剂或润湿剂,并促进固体配混到液体基质中。合适的分散添加剂特别是含有羧酸根和/或磷酸根基团的聚合物或共聚物的铵盐或烷基铵盐,优选含有羧酸根和/或磷酸根基团的聚醚和/或聚酯聚合物,例如BYK-W 996、BYK-W 969、BYK-W 985(购自Altana)和Disparlon DA-234、DA-325和DA-375(购自King Industries)。

[0189] 然而,根据本发明的双组分组合物的优选实施方案不含添加的分散剂或分散助剂。不含任何分散添加剂的根据本发明的组合物仍然可以用作导热间隙填充剂,因为其中可以包括大量,例如>70体积份的填料F,同时粘度保持足够低以使组合物成为自由流动的液体。对于多峰填料,如具有疏水涂层的多峰氢氧化铝尤其如此。

[0190] 特别是当使用磷酸三烷基酯和/或磷酸三芳基酯,特别是磷酸三(2-乙基己基)酯作为增塑剂PL时,可以在没有任何分散剂的情况下实现填料的高负载。当这些增塑剂PL用于分散包含或由具有疏水涂层的多峰氢氧化铝组成的填料F时,可以在增塑剂PL中分散特别高量的填料F而不使用分散剂,例如基于填料和增塑剂的混合物计至少75体积%。

[0191] 在根据本发明的双组分可湿固化的组合物的优选实施方案中,该组合物不含聚二有机硅氧烷。

[0192] 该组合物优选在排除水分的情况下生产和储存,特别是组分B。典型地,它在排除水分的情况下在合适的包装或装置中是储存稳定的,例如,更特别地在瓶、罐、小袋、桶、筒或料盒中。

[0193] 在本文中,“双组分”是指这样的组合物,其中组合物的成分存在于储存在单独容器中的两种不同组分中。仅在施用组合物之前不久或施用期间将两种组分彼此混合,于是

混合的组合物通过聚合物P和水的交联反应固化,所述水来自水分,特别是空气湿气,或者如果存在的话来自组分A中的水。

[0194] 因此,在施加之前或施加时立即将组分A与组分B混合,尤其是通过静态混合器或通过动态混合器。

[0195] 可以使用自动施用设备如具有静态或动态混合室的手动操作的施用枪,或全自动设备如配备有混合室和施用喷嘴的工业机器人。

[0196] 组分A与组分B的混合比在1:1至200:1的组分A与组分B的体积比内。这意味着可以使用用于增强的聚氨酯组合物的标准施用单元,其通常具有约50:1的聚氨酯粘合剂与增强剂(含水糊剂)的体积比。

[0197] 与单组分制剂相比,双组分制剂的优点通常包括通常更高的储存稳定性,不需要干燥组分A的填料F,以及在组分A中包含水的情况下由于混合后混合物中立即存在水(不需要湿气扩散到混合物中)所以有更快、更均匀的深度固化行为。

[0198] 在双组分可湿固化的组合物的优选实施方案中,组分A与组分B的体积比为1:1至75:1,特别是10:1至70:1,更优选25:1至65:1,甚至更优选40:1至60:1。

[0199] 为了确保两种组分的适当混合,特别是当使用静态或简单混合设备时,向组分A和B中的一种或两种中加入颜料、染料或着色剂可以帮助监测混合结果。并且,如果不需要组合物的可见着色,则可以使用荧光光学标记。然而,根据本发明的两种组分通常在标准混合设备上充分且均匀地混合。

[0200] 根据本发明的可固化组合物优选在环境温度如室温下,优选在10°C至45°C,尤其是15°C至35°C的温度范围内施加,并在这些条件下固化。

[0201] 在施用时,异氰酸酯基团的交联反应开始,在湿气的影响下一些异氰酸酯基团水解产生氨基。作为这些反应的结果,组合物最终固化。上面进一步描述的催化剂催化加速了这种固化机理。

[0202] 如果固化需要外部水,尤其是在组分A中不添加水的组合物的情况下,这可以来自空气(空气湿度),或者可以使组合物与含水组分接触,例如通过涂漆,例如用平滑剂,或通过喷雾,或者可以在施加时将水或含水组分添加到组合物中,例如以含水或释水的液体或糊剂的形式。如果组合物本身是糊剂形式,则糊剂是尤其合适的。

[0203] 在通过空气湿度固化的情况下,组合物从外向内固化,首先在组合物的表面上形成表皮。所谓的“结皮时间”或“表皮形成时间”是组合物固化速率的量度。固化速度通常由各种因素决定,例如水的可用性(例如相对空气湿度)、温度等。

[0204] 该组合物原则上适用于多种用途,例如模制品、弹性体、薄膜或膜,作为建筑和工业应用的灌封化合物、密封剂、间隙填充剂、粘合剂、覆盖物或涂料,例如作为接缝密封、空腔密封、电绝缘化合物、组装粘合剂、车身粘合剂、密封剂或间隙填充剂。该组合物特别适合作为粘合剂、间隙填充剂和/或密封剂,尤其是在汽车制造和电动交通工具中,用于电池、电子元件、发动机控制单元、防抱死断裂和电子稳定控制和安全系统、混合动力电动车辆的DC/DC转换器、高级驾驶员辅助系统、传感器或控制单元。它还适用于制造电气或电子部件,并且可以用于需要高导热性和阻燃性能的所有应用中。

[0205] 对于作为间隙填充剂或密封剂的应用,该组合物优选具有低粘性的液体稠度。这种自由流动的密封剂或间隙填充剂尤其是从标准料盒施加到基材上,所述标准料盒通过压

压缩空气或用电池手动操作,或者通过输送泵或挤出机从桶或筒施加,任选地通过施加机器人施加。

[0206] 在施用时,优选将组合物施用到至少一种基材上。

[0207] 合适的基材尤其是:

[0208] -玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、砂浆、砖、瓦、石膏和天然岩石如石灰石、花岗岩或大理石;

[0209] -金属和合金,例如铝、铁、钢和有色金属,以及表面精加工的金属和合金,例如镀锌或镀铬的金属或表面涂覆的金属,例如 **Kynar®** 或 **Duranar®** 涂覆的铝;

[0210] -皮革、织物、纸、木材、与树脂(例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂)粘合的木基材料、树脂-织物复合材料和其他聚合物复合材料;

[0211] -塑料,例如聚氯乙烯(刚性和柔性PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、环氧树脂、聚氨酯(PUR)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚烯烃(PO)、聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)、乙烯/丙烯共聚物(EPM)和乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM),以及纤维增强塑料,例如碳纤维增强的塑料(CFP)、玻璃纤维增强的塑料(GFP)和片材模塑料(SMC),其中塑料可以通过等离子体、电晕或火焰进行表面处理;

[0212] -涂覆的基材,例如粉末涂覆的金属或合金;

[0213] -通过电泳涂装工艺涂覆的电涂(e-涂层)表面;

[0214] -油漆或清漆,尤其是汽车面漆。

[0215] 如果需要,可以在施加组合物之前预处理基材,尤其是通过化学和/或物理清洁方法或通过施加粘合促进剂、粘合促进剂溶液或底漆。

[0216] 通常,在施用组合物之前不需要预处理表面。在优选的实施方案中,该组合物显示出足够的粘附性,但是可以通过拉动容易地除去,这使得其对于可再循环的电子设备中的应用是理想的。

[0217] 根据ASTM D5470,本文公开的组合物具有优异的热导率,特别是 $\geq 2.5\text{W/mK}$,在优选实施方案中 $\geq 3\text{W/mK}$ 。

[0218] 本文公开的组合物在 23°C 和 10s^{-1} 的剪切速率下通常具有小于 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选小于 $75\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的低粘度。

[0219] 此外,本文公开的组合物具有优异的阻燃性能的优点。

[0220] 本发明的另一方面是一种用于改善电气或电子设备或部件的散热性能的方法,其中将根据本发明和上文包括所有实施方案所述的双组分可湿固化组合物混合并注入所述设备或部件内的间隙中以部分或完全填充所述间隙,随后通过水分的影响而固化。

[0221] 在所述方法的优选实施方案中,所述双组分可湿固化的组合物的混合和/或注射是自动进行的。

[0222] 本发明的另一方面是如本文所述的粘合剂组合物作为导热间隙填充剂的用途。

[0223] 在所述用途的优选实施方案中,这些基材中的至少一个是电池或电气或电子装置或电子元件。

[0224] 该组合物的使用产生了部分填充有该组合物的制品。该制品尤其是工业制造的商

品或消耗品,尤其是家用电器或交通工具,更具体地例如汽车、巴士、卡车、轨道车辆、船舶、飞机、无人机或直升机;或者制品可以是其可安装部件。

实施例

[0225] 在下文中引入的是用于阐明详细描述的本发明的工作实施例。应当理解,本发明不限于这些描述的工作实施例。

[0226] 术语“标准气候条件”是指 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 的相对空气湿度。

[0227] 示例性组合物的测试方法:

[0228] 根据ISO 3219,在MCR 302流变仪(Anton Paar)上测定粘度。测量参数为:旋转 $0.1-10\text{s}^{-1}$,测量点在 10s^{-1} ,温度 20°C ,间隙 1.0mm 。

[0229] 根据ASTM D5470-12对在标准气候条件下固化7天的样品测定热导率。对于测量,使用采用固定圆筒法的TIM(热界面材料)测试装置(Zentrum für **Wärmemanagement**, Stuttgart, 德国)。样品尺寸为:直径 30mm ,厚度 2mm 和 6mm 。测量的压力参数为1、2、3、5、7、10巴。

[0230] 根据DIN 53505对在标准气候条件下固化7天的试样测定肖氏A硬度。

[0231] 所使用的化合物:

名称	描述, 商品名	密度
[0232] IPDI-聚合物(聚合物 P)	基于 IPDI 的异氰酸酯官能的聚氨酯聚合物(如下合成)	1.05 g/cm^3
MDI-聚合物 1 (聚合物 P)	基于 MDI 的异氰酸酯官能的聚氨酯聚合物(如下合成)	1.05 g/cm^3
MDI-聚合物 2	基于 MDI 的异氰酸酯官能的聚氨酯	1.05 g/cm^3

[0233]

(聚合物 P)	聚合物 (如下合成)	
MDI-聚合物 3 (对比)	基于 MDI 的异氰酸酯官能聚氨酯聚合物 (如下合成)。非根据本发明。	1.04 g/cm ³
STP-聚合物 1 (聚合物 P)	基于 MDI 聚合物 2 的硅烷官能聚氨酯聚合物 (如下合成)	1.05 g/cm ³
STP-聚合物 2 (对比)	基于 MDI-聚合物 3 的硅烷官能聚氨酯聚合物 (如下合成)。非根据本发明。	1.03 g/cm ³
STP-聚合物 3 (对比)	硅烷官能的聚醚基聚合物 (Geniosil®STP-E30, Wacker Chemie AG)	1.002 g/cm ³
Martinal TM- 3810 (填料 F)	多峰 (粗粒级分的粒度约 120 μm, 细粒级分的粒度约 2 μm), 疏水表面 涂覆的氢氧化铝(Al(OH) ₃) (Martinal® TM-3810, Huber Martinswerk); 未 干燥。	2.40 g/cm ³
TOF (增塑剂 PL)	三-(2-乙基己基)-磷酸酯 (Disflamoll® TOF, Lanxess)	0.92 g/cm ³
固化催化剂	二新癸酸二辛基锡 (TIB KAT®223, TIB Chemicals)	0.998 g/cm ³
水	去离子水	0.997 g/cm ³

[0234] 表1:用于实施例组合物的化合物。

[0235] 含有异氰酸酯基团的聚合物P的合成:

[0236] 用恒温Rheotec RC30锥板粘度计(锥直径50mm,锥角1°,锥尖-板距离0.05mm,剪切速率10s⁻¹)测量粘度。

[0237] 在通过N-丙基-4-硝基苄胺预先衍生后,通过HPLC(通过光电二极管阵列检测,0.04M乙酸钠/乙腈作为流动相)测定单体二异氰酸酯含量。

[0238] IPDI-聚合物(聚合物P)

[0239] 将780.0g的Desmophen® 5031BT(甘油起始的环氧乙烷封端的聚氧亚丙基三醇,OH值28.0mg KOH/g,OH官能度约2.3;来自Covestro)和220g的1-异氰酸基-3,3,5-三甲

基-5-异氰酸基甲基环己烷 (**Vestanat**[®] IPDI, 来自Evonik) 在0.01g二月桂酸二丁基锡的存在下通过已知方法在80°C下转化为具有6.4重量%的NCO含量、20°C下4.1Pa·s的粘度和约12重量%的单体IPDI含量的聚醚氨基甲酸酯聚合物。

[0240] 随后,通过在短程蒸发器(夹套温度160°C,压力0.1至0.005毫巴)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分单体IPDI。由此得到的聚醚氨基甲酸酯聚合物的NCO含量为1.9重量%,在20°C下的粘度为8.2Pa·s,单体IPDI含量为0.02重量%。

[0241] MDI-聚合物1 (聚合物P)

[0242] 将725.0g的**Desmophen**[®]5031BT(甘油起始的环氧乙烷封端的聚氧化亚丙基三醇,OH值28.0mg KOH/g,OH官能度约2.3;来自Covestro)和275g的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur**[®]44MC L,来自Covestro)通过已知方法在80°C下转化为具有7.6重量%的NCO含量、20°C下6.5Pa·s的粘度和约20重量%的单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量的聚醚氨基甲酸酯聚合物。

[0243] 随后,通过在短程蒸发器(夹套温度180°C,压力0.1-0.005mbar,冷凝温度47°C)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的聚醚氨基甲酸酯聚合物的NCO含量为1.7wt%,20°C下的粘度为19Pa·s和单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为0.04wt%。

[0244] MDI-聚合物2 (聚合物P)

[0245] 将727.0g的聚氧化亚丙基二醇(OH值28mg KOH/g, **Acclaim**[®] 4200, 来自Covestro)和273.0g的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(Desmodur 44MC L,来自Covestro)通过已知方法在80°C下转化为具有7.4重量%的NCO含量、20°C下5.2Pa·s的粘度和约17重量%的单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量的聚合物。

[0246] 随后,通过在短程蒸发器(夹套温度180°C,压力0.1-0.005mbar,冷凝温度47°C)中蒸馏除去挥发性成分,尤其是大部分单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。由此获得的线性聚合物的NCO含量为1.8重量%,在20°C下的粘度为13.3Pa·s,单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯含量为0.08重量%。

[0247] MDI-聚合物3 (非根据本发明的,用NCO/OH=2.1/1制备)

[0248] 将400g的聚氧化亚丙基二醇(**Acclaim**[®] 4200, 来自Covestro AG;OH值28.5mg KOH/g)和52g的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(Desmodur 44MCL,来自Covestro AG)在80°C下根据已知程序反应,得到异氰酸酯基团含量为1.85重量%的NCO封端的聚合物,其在室温下为液体。

[0249] 含有烷氧基硅烷基团的聚合物P的合成:

[0250] 通过使用已知方法用氨基官能的烷氧基硅烷封端所获得的NCO-官能聚合物来制备硅烷官能聚合物。

[0251] 作为硅烷封端剂,使用N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氨基琥珀酸二乙酯(351.5g/mol),其由摩尔比为约1/1的3-氨基丙基三甲氧基硅烷和马来酸二乙酯的反应合成而得。

[0252] STP-聚合物1 (聚合物P)

[0253] 在氮气气氛下,在排除水分的情况下,向如上所述制备的MDI-聚合物2的初始批料

中加入略微摩尔过量的1.1当量(硅烷封端剂的NH基团相对于聚合物的NCO基团)的上述硅烷封端剂,并将混合物在60°C下搅拌直至通过FT-IR光谱不再检测到异氰酸酯基团。将所得聚合物冷却至室温并在排除水分的情况下储存。

[0254] STP-聚合物2(对比)

[0255] 通过与STP-聚合物1相同的步骤制备STP-聚合物2,不同之处在于在该合成中,MDI-聚合物3与硅烷封端剂反应,直到通过FT-IR光谱不再检测到异氰酸酯基团。将所得聚合物冷却至室温并在排除水分的情况下储存。

[0256] STP-聚合物3(对比)是市售产品,并且按原样使用。

[0257] 示例性双组分组合物:

[0258] 根据本发明的一系列示例性双组分组合物C1和C2通过在氮气气氛下在真空混合器中以表中列出的所示顺序混合表2中所示的每种相应组分A和B的成分直至获得均匀的糊剂来制备。将单独的组分A和B填充到内部涂覆的铝铺展活塞料盒中,所述铝铺展活塞料盒气密封并在标准气候条件下储存至少24小时直至采用测试方案。为了测试固化的组合物,将组合物的各组分A和B以A:B=50:1的体积比混合,随后在标准气候下固化7天。在固化前测量新混合的组合物的粘度,这些50:1混合物的性能和测试结果示于表3中。

[0259]	组合物(组分A)	C1-A	C2-A
	Martinal™ TM-3810(填料F)	89.75	90.1
	TOF(增塑剂PL)	9.9	9.9
	水	0.25	-
	固化催化剂	0.1	-
	组合物(组分B)	C1-B	C2-B
	IPDI-聚合物(聚合物P)	100	-
	MDI-聚合物1(聚合物P)	-	100

[0260] 表2:具有相应组分A和B的示例性组合物C1和C2(所有数字均以重量%计,分别基于总的单独组合物A或B计)。“n/m”表示未测量。

[0261] 表3显示,根据本发明的组合物C1和C2非常适合作为具有优异导热性能的可注射间隙填充剂。令人惊讶地,尽管填料负载极高,但它们的粘度相对较低,并且尽管它们含有极少量的聚合物P,但它们适当地固化成交联的弹性体产品。为了确保组合物的适当固化,包含水和固化催化剂不是强制性的,但它能显著减少固化时间而不影响预期的性质。同样令人惊奇的是如下事实:这些组合物可以在没有特殊添加剂如分散剂的情况下配制,并且不需要干燥填料以防止储存稳定性问题。

[0262]

混合组合物 A+B(50:1 体积混合物) 的性质和测试结果	C1-A + C1-B	C2-A + C2-B
聚合物 P 的含量 (在混合物中) [体积份]	2.0	2.4
填料 F 的含量 (在混合物中) [体积份]	75.6	75.8
增塑剂 PL 的含量 (在混合物中) [体积份]	21.7	21.8
固化催化剂 (在混合物中) 的含量[体积份]	0.2	-
水 (混合物中) 的含量[体积份]	0.5	-
混合物的粘度 (剪切速率 10s^{-1}), $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Pa · s]	70	n/m
混合物的粘度 (剪切速率 10s^{-1}), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Pa · s]	50	n/m
流变学上是否适用于注射应用	是	是
固化时间	<24h	<15min
固化后肖氏 A 硬度	11	n/m
固化后的热导率 (W/mK)	3.1	3.2

[0263] 表3:所研究的实施例C1和C2的性能和测试结果。“n/m”表示未测量。

[0264] 与现有技术的组合物的比较测试:

[0265] 使用与上述组合物C1和C2中相同的制备和固化程序制备一系列另外的组合物C3至C7,包括根据本发明的组合物和根据现有技术的对比组合物。该系列中组分A和B的混合比不同于组合物C1和C2并示于表5中。组合物C3至C7的组成细节示于表4中。

[0266]

组合物 (组分 A)	C3-A *	C4-A	C5-A *	C6-A *	C7-A
Martinal TM-3810 (填料 F)	92	92	92	92.1	92.1
TOF (增塑剂 PL)	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
固化催化剂	0.1	0.1	0.1	-	-
组合物 (组分 B)	C3-B *	C4-B	C5-B *	C6-B *	C7-B
MDI-聚合物 2 (聚合物 P)	-	-	-	-	100
MDI-聚合物 3 (对比)	-	-	-	100	-

[0267]

STP-聚合物 1 (聚合物 P)	-	100	-	-	-
STP-聚合物 2 (对比)	100	-	-	-	-
STP-聚合物 3 (对比)	-	-	100	-	-

[0268] 表4:具有相应组分A和B的实施例组合物C3至C7 (所有数字均以重量%计,分别基

于总的单独组合物A或B计)。“n/m”表示未测量。*非根据本发明(对比实施例)。

[0269] 测试方案:

[0270] 用与用于组合物C1和C2相同并在上文进一步描述的方法测量组合物C3至C7的热导率。

[0271] 用张力计(Zwick)测量压入力。将测试组合物置于金属表面上。将直径为约40mm的铝活塞置于顶部,并将材料压缩至5mm的初始位置。然后以约1mm/s的速度将材料从5mm压缩至0.3mm,并记录力-挠度曲线。然后将0.5mm厚度下的力(N)记录在数据表中并确定为压入力。具有低粘度的材料通常具有700N或更小的压入力。高粘度材料通常具有大于700N或约800N或更大的压入力。具有低粘度并且适合作为间隙填充物的材料优选具有约600N或更小,甚至更优选约500N或更小,并且最优选约400N或更小的压入力。

[0272] 该测试方案的结果示于表5中。

[0273]	混合的组合物A+B的性能和测试结果	C3*	C4	C5*	C6*	C7
	重量混合比(A:B)	96:4	96:4	96:4	96:4	96:4
	固化后的热导率(W/mK)	2.50	2.50	2.51	2.52	2.50
	压入力[N]	558	420	663	545	442

[0274] 表5:研究的实施例C3至C7的性能和测试结果。*非根据本发明的(对比实施例)

[0275] 表5表明,含有本发明聚合物P的组合物与含有不是根据本发明制备的但其它方面相同的聚合物的现有技术对比组合物相比,显示出显著更低的压入力,但具有相同的导热性能。这种令人惊奇的差异在基于异氰酸酯-官能和烷氧基硅烷-官能的聚合物的组合物中都可见到。根据本发明的组合物的令人惊讶的较低压入力导致组合物比现有技术有更好的可注射性,同时保持热导率性质。