



(51) МПК
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 201/10 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C09J 183/08 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09J 175/06 (2018.05); C09J 201/10 (2018.05); C08L 75/06 (2018.05); C08G 18/68 (2018.05); C09J 183/08 (2018.05)

(21)(22) Заявка: **2016128722**, 15.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.12.2014

Дата регистрации:
28.08.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.01.2014 US 61/927,306

(43) Дата публикации заявки: **28.02.2018** Бюл. № 7

(45) Опубликовано: **28.08.2019** Бюл. № 25

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: **15.08.2016**

(86) Заявка РСТ:
US 2014/070256 (15.12.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/108640 (23.07.2015)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"**

(72) Автор(ы):

СУЭНЬ Ву (US)

(73) Патентообладатель(и):

**ХЕНКЕЛЬ АйПи ЭНД ХОЛДИНГ ГМБХ
 (DE)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: **US20120298300 A1, 29.11.2012. US
 6749943 B1, 15.06.2004. US 20120322926 A1,
 20.12.2012. RU 2011145365 A, 10.07.2013. RU
 2355724 C1, 20.05.2009. RU 2440395 C2,
 20.01.2012.**

(54) РЕАКТИВНЫЕ ТЕРМОПЛАВКИЕ АДГЕЗИВЫ С УЛУЧШЕННОЙ АДГЕЗИЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к влаготверждаемым термоплавким клеевым композициям, содержащим от 50 до 95 масс. % продукта взаимодействия (i) полукристаллического полиола, (ii) полиизоцианата и (iii) первичного аминсилана; и от 5 до 50 масс. % силан-реактивного пластификатора, а также к способу

их получения и к применению. Силан-реактивная термоплавкая композиция по изобретению характеризуется отсутствием изоцианатных мономеров, обеспечивает хорошую адгезию к различным субстратам, быстрое схватывание и высокую прочность в шитом состоянии. 5 н. и 16 з.п. ф-лы, 10 табл.

RU 2 698 661 C 2

RU 2 698 661 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 201/10 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C09J 183/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09J 175/06 (2018.05); *C09J 201/10* (2018.05); *C08L 75/06* (2018.05); *C08G 18/68* (2018.05); *C09J 183/08* (2018.05)

(21)(22) Application: **2016128722, 15.12.2014**(24) Effective date for property rights:
15.12.2014Registration date:
28.08.2019

Priority:

(30) Convention priority:
14.01.2014 US 61/927,306(43) Application published: **28.02.2018 Bull. № 7**(45) Date of publication: **28.08.2019 Bull. № 25**(85) Commencement of national phase: **15.08.2016**(86) PCT application:
US 2014/070256 (15.12.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/108640 (23.07.2015)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"**

(72) Inventor(s):
SUEN Vu (US)(73) Proprietor(s):
**KHENKEL AJPi END K HOLDING GMBKH
(DE)**(54) **REACTIVE HOT-MELT ADHESIVES WITH IMPROVED ADHESION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a moisture-curable hot-melt adhesive composition containing from 50 to 95 wt. % of reaction product (i) of semi-crystalline polyol, (ii) polyisocyanate and (iii) primary aminosilane; and from 5 to 50 wt. % silane-reactive plasticiser, as well as a method for production thereof

and use.

EFFECT: silane-reactive hot-melt composition according to the invention is characterized by absence of isocyanate monomers, provides good adhesion to various substrates, fast setting and high strength in cross-linked state.

21 cl, 10 tbl

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Данное изобретение касается силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, содержащих силан-реактивный пластификатор и силан-модифицированный сложноэфирный полимер, получения таких адгезивов и применения таких адгезивов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Термоплавкие клеевые композиции являются твердыми при комнатной температуре. При приложении тепла композиции плавятся до жидкого или текучего состояния, в таком расплавленном состоянии их наносят на субстрат. При охлаждении клеевая композиция возвращает свою твердую форму. Твердая фаза(ы), сформированная при охлаждении клеевой композиции, придает конечному соединению все характеристики сцепления (силу, прочность, пластическую деформацию и термостойкость). Термоплавкие клеевые композиции являются термопластичными, и их можно многократно нагревать до текучего состояния и охлаждать до твердого состояния. Термоплавкие клеевые композиции не содержат воды или растворителей.

[0003] Отверждаемые или реактивные термоплавкие клеевые композиции также являются твердыми при комнатной температуре и при приложении тепла плавятся до жидкого или текучего состояния, в котором их расплавленную форму наносят на субстрат. При охлаждении клеевая композиция возвращается к своей твердой форме. Твердая фаза(ы), сформированная при охлаждении клеевой композиции и до отверждения, сообщает связи начальную прочность или прочность сырого материала. Реактивную термоплавкую клеевую композицию можно отверждать посредством реакции химической сшивки при воздействии подходящих условий, например, подвергая ее воздействию влаги. До отверждения клеевая композиция остается термопластичной и может быть повторно расплавлена и снова отверждена. Будучи отвержденной, клеевая композиция находится в необратимо твердом виде и больше не является термопластичной. Реактивные термоплавкие клеевые композиции хранят в отсутствие воды для предотвращения преждевременной сшивки. Сшитая клеевая композиция обеспечивает дополнительную силу, прочность, устойчивость при пластических деформациях и термостойкость конечного соединения. Реактивные термоплавкие клеевые композиции могут обеспечить более высокую прочность и термостойкость по сравнению с неотверждаемыми термоплавкими клеевыми композициями.

[0004] Способность реактивной термоплавкой клеевой композиции охлаждаться так, чтобы отвержденная, но не сшитая композиция могла быстро связывать части друг с другом, называется прочностью сырого материала. При коммерческих операциях желательна клеевая композиция, которая быстро приобретает прочность сырого материала, так как это позволяет далее быстро обрабатывать связанные детали. Реактивные термоплавкие клеевые композиции продолжают взаимодействовать с влагой после отверждения, так что прочность адгезионной связи между частями продолжает повышаться. При коммерческих операциях желательна высокая прочность в отвержденном состоянии, так как это позволяет связывать сжатые детали.

[0005] Большинство реактивных термоклеев представляют собой влагоотверждаемые уретановые термоплавкие композиции. Реакционноспособные компоненты уретановых термоплавких композиций состоят, главным образом, из полиуретановых полимеров с терминальным концевым изоцианатом, содержащих уретановые группы и реакционноспособные изоцианатные группы, которые взаимодействуют с поверхностью или атмосферной влагой, продолжая цепь и образуя новый полиуретановый полимер. Полиуретановые форполимеры обычно получают взаимодействием диолов с диизоцианатами. При охлаждении изоцианатные группы в полиуретановом форполимере

взаимодействуют с атмосферной влагой, образуя поперечные необратимые прочные связи.

[0006] Влагоотверждаемые уретановые термоплавкие клеевые композиции имеют некоторые недостатки. Одним недостатком является остаточное содержание мономера в полиизоцианатах, конкретнее более летучих диизоцианатов. Некоторые влагоотверждаемые уретановые термоплавкие клеевые композиции могут содержать значительные количества непрореагировавших мономерных диизоцианатов. При температуре нанесения термокля (обычно при температуре от 100°C до 170°C) мономерные диизоцианаты имеют значительное давление паров и могут быть частично вытеснены в виде газа. Пары изоцианата могут быть токсичными, раздражающими и иметь сенсibiliзирующий эффект, так что в процессе нанесения следует принимать меры предосторожности.

[0007] Для решения этих проблем, обычных для изоцианатных реактивных термоплавких композиций, разработаны силан-реактивные (т.е. реакционноспособные за счет силанов) термоплавкие клеевые композиции. Силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции также являются твердыми при комнатной температуре и при приложении тепла плавятся до жидкого или текучего состояния, в таком расплавленном виде их наносят на субстрат. При охлаждении композиция возвращает свою твердую форму. Силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции имеют в качестве основы силан-модифицированные (т.е. модифицированные силаном) полимеры, которые содержат реакционноспособные по отношению к влаге силановые группы, которые образуют силоксановые связи под воздействием влаги, например, атмосферной. Силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции предлагают хорошую адгезию в отвержденном состоянии, и так как изоцианатный мономер отсутствует, то нет никаких опасений по поводу эмиссии паров изоцианатного мономера. Однако многие силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции проявляют меньшую прочность сырого материала, чем реактивные полиуретановые термоплавкие клеевые композиции.

[0008] Трудно найти одну реактивную термоплавкую клеевую композицию, которая обладает коммерчески желательной комбинацией прочности сырого материала, прочности в отвержденном состоянии, срока службы и экологической безопасности. Остается потребность в силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции, которая обладает желательной комбинацией свойств для коммерческого применения, в том числе быстрым развитием прочности сырого материала, длительным сроком службы и высокой конечной прочностью (в сшитом состоянии).

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0009] Раскрыто, что силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция, содержащая комбинацию выбранных силан-модифицированных сложноэфирных полимеров и выбранных силан-реактивных (т.е. реакционноспособных по силану) пластификаторов, имеет очень хорошую адгезию с различными субстратами, быстрое схватывание (прочность сырого материала) и не содержит изоцианатных мономеров.

[0010] Раскрытые соединения включают любой и все изомеры и стереоизомеры. Вообще, если однозначно не указано иное, раскрытые материалы и способы можно составить иначе, таким образом, чтобы они содержали, состояли или состояли по существу из любых раскрытых здесь подходящих компонентов, фрагментов или стадий. В дополнение или вместо этого, раскрытые материалы и способы можно составить таким образом, чтобы они не содержали или по существу не содержали никаких компонентов, материалов, ингредиентов, адьювантов, фрагментов, частиц и стадий, используемых в композициях прототипов, то есть, по-другому, не необходимых для

достижения функции и/или цели согласно настоящему описанию.

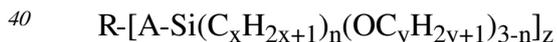
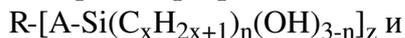
[0011] Если в настоящем описании используется выражение "примерно", это означает, что определяемое им количество или условие можно варьировать в некоторых пределах вне указанного количества, пока реализуется функция и/или цель раскрытия. Специалист в данной области понимает, что редко исследуют полностью всю область, и ожидает, что раскрытый результат может расширить, по меньшей мере, до некоторой степени, за один или более из раскрытых пределов. В дальнейшем, пользуясь преимуществом данного раскрытия и пониманием концепции и раскрытых здесь вариантов осуществления, рядовой специалист может без изобретательских усилий провести исследование вне раскрытых пределов, и, если обнаружится, что варианты осуществления не имеют каких-либо неожиданных особенностей, то эти варианты находятся в пределах значения термина "примерно", как он используется в данной заявке.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0012] Раскрытия всех цитированных здесь документов включены во всей своей полноте в виде ссылок.

[0013] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция содержит один или более силан-модифицированных сложноэфирных полимеров и один или более силан-реактивных пластификаторов. Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция не содержит изоцианатных мономеров.

[0014] Силан-реактивный пластификатор имеет органическую основную цепь, несущую одну или более терминальных или подвешенных реактивных силановых групп. Реактивные силановые группы содержат Si-OH фрагменты или группы, которые могут реагировать в присутствии воды с образованием Si-OH фрагментов. Предпочтительные реактивные силановые группы включают силанол и силалалкоксокси. Фрагменты Si-OH, присутствующие или образовавшиеся в присутствии воды, могут конденсироваться друг с другом или с реактивными группами на адгезивных поверхностях. Основная цепь силан-реактивного пластификатора может представлять собой гомополимер, физическую смесь различных полимерных фрагментов или сополимер с сегментами различных полимерных фрагментов. Полимерные фрагменты, применимые для основной цепи силан-реактивного пластификатора, включают силикон, простой полиэфир, поликарбонат, полиизобутен, этиленвинилацетат и полиакрилат. В некоторых вариантах осуществления основная цепь полимера силан-реактивного пластификатора может представлять собой акрилат-модифицированную простую полиэфирную цепь (полученную, например, как описано в патенте США №6350345, содержание которого включено в виде ссылки). В некоторых вариантах осуществления основная цепь силан-реактивного пластификатора может не иметь атомов кремния. Силан-реактивный пластификатор предпочтительно можно представить формулами



где R обозначает основную цепь полимера;

-Si(C_xH_{2x+1})_n(OC_yH_{2y+1})_{3-n} представляет собой реактивный силановый фрагмент, содержащий силалалкоксоксигруппу(ы);

-Si(C_xH_{2x+1})_n(OH)_{3-n} обозначает силанольный фрагмент;

A обозначает связь, которая связывает силан с основной цепью полимера R;

n=0, 1 или 2;

x и y независимо равны от 1 до 12.

Среднечисловая молекулярная масса (M_n) силан-реактивного пластификатора составляет от примерно 500 до примерно 120000, предпочтительно от 1000 до 60000.

5 [0015] Желательно, чтобы число силановых групп z составляло более одной на молекулу (для генерирования полностью отвержденной структуры) и преимущественно было равно, по меньшей мере, двум на молекулу. Предпочтительно z равно 2, так что силан-функциональный полимер является телехелатным или функционализированным по концам, где большинство или все концевые группы являются силан-реактивными. Количество алкоксигрупп на силановую концевую группу ($3-n$) предпочтительно равно 2 или 3 ($n=1$ или 0).

10 [0016] Некоторые подходящие силан-реактивные пластификаторы включают силан-модифицированные простые полиэфирные полимеры, коммерчески доступные, например, от Momentive Performance Material под торговой маркой SPUR; от Henkel Corporation под торговой маркой FLEXTEC и от Kaneka Corporation под торговой маркой MS полимер и SILIL полимер, STP полимеры, доступные от Wacker Chemical, и SPE 15 полимеры, доступные от Evonik. Жидкие (при комнатной температуре) силан-реактивные пластификаторы с полиакрилатной основной цепью доступны под торговой маркой ХМАР от Kaneka Corporation. Жидкие (при комнатной температуре) силан-реактивные пластификаторы с полиизобутеновой основной цепью доступны под торговой маркой EPION от Kaneka Corporation.

20 [0017] Другие типичные силан-реактивные пластификаторы можно получить, исходя из поликарбонатных полиолов, таких как материалы Novomer, доступные от Novomer Inc, проводя взаимодействие полиола и полиизоцианата с образованием изоцианат-функционального форполимера и проводя взаимодействие форполимера с аминосиланом для добавления силан-реактивной группы на поликарбонатную основную цепь.

25 [0018] Другие типичные силан-реактивные пластификаторы можно получить, исходя из этиленвинилацетатных (EVA) полимеров и прививая винилтриметоксисилан (VTMS), предпочтительно с катализатором, таким как пероксид, с образованием силан-привитых EVA. Силановые группы будут подвешенными и не терминальными. Реакцию прививки можно выполнять в коммерческом экструдере в условиях, известных специалистам.

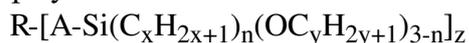
30 [0019] Силан-реактивный пластификатор преимущественно является аморфным по форме и жидким при комнатной температуре, что добавляет увлажнения конечной композиции на субстрате, способствуя эластичности отвержденной клеевой композиции и подвижности реактивных сайтов в расплавленной композиции.

35 [0020] Количество силан-реактивного пластификатора в термоплавкой клеевой композиции зависит от его молекулярной массы и функциональности, но обычно составляет от 0 до 50% масс., преимущественно от 5 до 35% масс. и более предпочтительно от 10 до 30% масс. от общей массы клеевой композиции.

40 [0021] Силан-модифицированный сложноэфирный полимер имеет сложноэфирную основную полимерную цепь, несущую одну или более терминальных или подвешенных силановых или алкоксилированных силановых групп. Выражение «сложноэфирный полимер» («полиэстер») относится к полимерам, которые содержат множество сложноэфирных связей в основной цепи полимера. Полиэстер может быть линейным или разветвленным. Силановые группы гидролизуются водой до силанольных групп, которые могут конденсироваться друг с другом, с другим силан-модифицированным 45 полимером или с реактивными группами на склеиваемых поверхностях. Силан-модифицированный сложноэфирный полимер имеет сложноэфирную основную цепь. Силан-модифицированная основная цепь полимера может не содержать атомов кремния.

[0022] Силан-модифицированный сложноэфирный полимер можно представить

формулой



где R обозначает сложноэфирную основную цепь полимера;

A обозначает связь, которая связывает силан с основной цепью полимера R;

n=0, 1 или 2;

x и y независимо равны от 1 до 12.

[0023] Число силановых групп z предпочтительно составляет больше одной на молекулу (для генерирования полностью отвержденной структуры) и более предпочтительно, по меньшей мере, две на молекулу. Более предпочтительно, если силан-функциональный полимер является телехелатным или функционализированным по концу, где большинство или все концевые группы являются силан-функциональными. Количество алкоксигрупп на силановую концевую группу (3-n) предпочтительно равно 2 или 3 (n=1 или 0).

[0024] Силан-модифицированный сложноэфирный полимер можно получить следующим образом. Получают полиэстер-полиол. Полиэстер-полиол преимущественно является полукристаллическим, а не аморфным. Использование полукристаллических полиолов усиливает прочность конечной композиции по сравнению с аморфными полиолами. Подходящие полиэстер-полиолы включают полиэстер-полиолы, образованные конденсацией одного или нескольких многоатомных спиртов, имеющих от 2 до 15 атомов углерода с одной или несколькими поликарбоновыми кислотами, имеющими от 2 до 14 атомов углерода. Примеры подходящих многоатомных спиртов включают этиленгликоль, пропиленгликоль, такой как 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, триметилпропан, 1,4,6-октантриол, бутандиол, пентандиол, гександиол, додекандиол, октандиол, хлорпентандиол, глицеринмоноаллиловый эфир, глицеринмоноэтиловый эфир, диэтиленгликоль, 2-этилгександиол-1,4-циклогександиол-1,4,1,2,6-гексантриол, 1,3,5-гексантриол, 1,3-бис-(2-гидроксиэтокси)пропан и подобные. Примеры поликарбоновых кислот включают фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, тетрафторфталевую кислоту, малеиновую кислоту, додецилмалеиновую кислоту, октадецилмалеиновую кислоту, фумаровую кислоту, аконитовую кислоту, тримеллитовую кислоту, трикарбаллиловую кислоту, 3,3'-тиодипропионовую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, пимелиновую кислоту, себациновую кислоту, циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновую кислоту, 3-метил-3,5-циклогексадиен-1,2-дикарбоновую кислоту, соответствующие ангидриды кислот, например, хлорангидриды кислот и эфиры кислот, такие как фталевый ангидрид, фталоилхлорид и диметилэтиленгликоль. Предпочтительными поликарбоновыми кислотами являются алифатические и циклоалифатические дикарбоновые кислоты, содержащие не более 14 атомов углерода. Применимые полиэстер-полиолы доступны коммерчески. Полиэстер-полиолы могут также включать поликапролактоны. Композиция полиэстер-полиол также может иметь повторно используемое содержание и/или возобновляемое содержание, например, полиолов Terrin от Invista. Эти полиэстер-полиолы можно использовать в препаратах вместо или в комбинации с другими коммерческими полиэстер-полиолами. Некоторые типичные полиэстер-полиолы включают Dynacoll 7360 (Evonik), Fomrez 66-32 (Crompton) и Stepanol S-105-30 (Stepan), Capa 2302 (Perstorp) и Terrin 168, Terrin 170 (Invista).

[0025] Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с избытком полиизоцианата, получая промежуточное соединение, имеющее NCO-группы. Используемый здесь термин «полиизоцианат» обозначает молекулу, имеющую более одной NCO-группы.

Предпочтительно полиизоцианат имеет функциональность более единицы и равную или меньшую 2, чтобы избежать нежелательной сшивки при получении термоплавкого адгезива. Применимые полиизоцианаты включают алкилендиизоцианаты, циклоалкилендиизоцианаты, ароматические диизоцианаты и алифатические-ароматические диизоцианаты. Конкретные примеры подходящих изоцианат-содержащих соединений включают, но не ограничены этим, этилендиизоцианат, этилидендиизоцианат, пропилендиизоцианат, бутилендиизоцианат, триметилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, толуолдиизоцианат, циклопентилдендиизоцианат, циклогексилдендиизоцианат, циклогексилдендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 2,2-дифенилпропан-4,4'-диизоцианат, ксилилендиизоцианат, 1,4-нафтилендиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, мета-фенилендиизоцианат, парафенилендиизоцианат, дифенил-4,4'-диизоцианат, азобензол-4,4'-диизоцианат, дифенилсульфон-4,4'-диизоцианат, 2,4-толуолдиизоцианат, дихлоргексаметилендиизоцианат, фурфурилидендиизоцианат, 1-хлорбензол-2,4-диизоцианат и подобные. Притом что такие соединения доступны коммерчески, способы синтеза таких соединений хорошо известны в данной области. Предпочтительными полиизоцианатами являются метиленбисфенилдиизоцианат (МДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ) и гидрированные МДИ (ГМДИ) и толуолдиизоцианат (ТДИ). Особо предпочтительные полиизоцианаты включают МДИ и ИФДИ.

[0026] Проводят взаимодействие первичного или вторичного аминсилана с NCO-группами на промежуточном соединении, конвертируя по существу все NCO-группы в силановые группы, и получают силан-модифицированный сложноэфирный полимер. Предпочтительным аминсиланом является соединение, содержащее первичную аминогруппу. Одним применимым аминсиланом с первичной аминогруппой является Silquest A-1110.

[0027] Предпочтительные силан-модифицированные сложноэфирные полимеры имеют линейную алифатическую основную цепь. Такие линейные алифатические основные цепи обеспечивают отвержденную композицию с более высокой адгезией.

[0028] Количество силан-модифицированного сложноэфирного полимера в композиции зависит от его молекулярной массы и функциональности, но обычно составляет от 50 до 98% масс., предпочтительно от 60 до 95% масс. и более предпочтительно от 65 до 85% масс. от общей массы клеевой композиции.

[0029] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция может необязательно содержать агент для придания липкости. Агент, придающий липкость, должен быть совместим с силан-модифицированными полимерами. Агент, придающий липкость, выбирают из природных материалов, материалов, получаемых из нефти, и их комбинаций, которые описаны в работе C.W. Paul «Hot Melt Adhesives», в Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, под редакцией M. Chaudhury и A. V. Pocius, Elsevier, New York, 2002, p. 718, включенной здесь в виде ссылки.

[0030] Применимые агенты, придающие липкость раскрытой клеевой композиции, включают природную и модифицированную канифоль, ароматический агент, придающий липкость, или их смеси. Применимые природные и модифицированные смолы включают живичную канифоль, экстракционную канифоль, таловую канифоль, дистиллированную канифоль, гидрированную канифоль, димеризованную канифоль, резинаты и полимеризованную канифоль; глицерин и сложные эфиры пентаэритрита и природных и модифицированных канифолей, в том числе, например сложный эфир глицерина и бледной экстракционной канифоли, сложный эфир глицерина и гидрированной канифоли, сложный эфир глицерина и полимеризованной канифоли, сложный эфир

пентаэритрита и гидрированной канифоли и сложный эфир модифицированного фенольными соединениями пентаэритрита и канифоли. Примеры коммерчески доступных канифолей и производных канифолей, которые могут быть применимы, включают Sylvalite RE 110L, Sylvares RE 115 и Sylvares RE 104, доступные от Arizona Chemical; Dertocal 140 от DRT; Limed Rosin No.1, GB-120 и Pencil C от Arakawa Chemical. Одна предпочтительная природная и модифицированная канифоль представляет собой агент, придающий липкость, сложный эфир канифоли, например, KE-100, доступный от Arakawa Chemical Co. Другой предпочтительный агент, придающий липкость, сложный эфир канифоли, представляет собой Komotac 2110 от Komo Resins. Применимые ароматические агенты, придающие липкость, включают стирольные мономеры, в том числе стирол, альфа-метилстирол, винилтолуол, метоксистирол, трет-бутилстирол, хлорстирол, кумарон, инденовые мономеры, в том числе инден и метилинден. Предпочтительны ароматические углеводородные смолы, которые представляют собой ароматические смолы, модифицированные фенольными соединениями, C₉ углеводородные смолы, ароматические C₉ углеводородные смолы, модифицированные алифатическими соединениями, производные C₉ ароматических/алифатических олефинов и доступные от Sartomer and Cray Valley под торговой маркой Norsolene и от Rutgers серии ТК ароматических углеводородных смол. Другими предпочтительными ароматическими агентами, придающими липкость, являются агенты альфа-метилстирольного типа, такие как Kristalex 3100, Kristalex 5140 или Herculite 240, все доступные от Eastman Chemical Co.

[0031] Используемый компонент, придающий липкость, если таковой применяют, обычно присутствует в количестве примерно от 0 до 40% масс., преимущественно примерно от 0 до 30% масс. от общей массы клеевой композиции.

[0032] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция может необязательно содержать акриловый полимер или сополимер (полиакрилат). Акриловый полимер может улучшать прочность сырого материала охлажденной термоплавкой клеевой композиции. Акриловый полимер может быть реакционноспособным в отношении силановых фрагментов, присутствующих в других соединениях, или неакционноспособным в отношении силановых фрагментов. Силан-реактивный акриловый полимер содержит такие группы как карбокси кислотная группа, амин, тиол и гидроксил, которые взаимодействуют с силановыми фрагментами. Предпочтительной силан-реактивной группой является карбокси кислотная группа. Количество групп должно быть достаточным, чтобы существенное количество, по меньшей мере, 5% акрилового полимера было привито к силан-модифицированным материалам через силановые группы. Акриловый полимер может не содержать атомов кремния. Силан-неактивный акриловый полимер не включает группы, которые являются реакционноспособными в отношении силановых фрагментов. Одним применимым семейством реактивных акриловых полимеров является Elvacite от INEOS Acrylics.

[0033] Количество твердого акрилового полимера в клеевой композиции зависит от ряда факторов, в том числе от температуры стеклования и молекулярной массы акрилового полимера, но обычно он присутствует, если используется, в количестве от примерно 0 до примерно 40% масс. от общей массы клеевой композиции.

[0034] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция может необязательно содержать катализатор. Подходящие сшивающие агенты для силановых групп описаны в патентной публикации США №2002/0084030 и включены здесь в виде ссылки.

Типичный катализатор включает соединения висмута, такие как карбоксилат висмута и неодеканоат висмута; алкоколяты титана (TYZOR® типы, доступные от DuPont); третичные амины, такие как бис(2-морфолиноэтиловый)эфир, 2,2'-диморфолинодиэтиловый эфир (DMDEE) и триэтилендиамин; комплексы циркония (КАТ ХС6212, К-КАТ ХС-А209, доступные от King Industries, Inc.); хелаты алюминия (К-КАТ 5218, К-КАТ 4205, доступные от King Industries, Inc.), KR типы (доступные от Kenrich Petrochemical, Inc.) и другие металлоорганические соединения на базе Zn, Co, Ni и Fe и подобные. Содержание катализатора в силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции зависит от типа используемого катализатора, а диапазон может составлять от примерно 0 до примерно 5% масс., преимущественно от примерно 0 до примерно 1% масс. от общей массы клеевой композиции. Катализаторы, содержащие олово, использовать не следует, так как они, по-видимому, преждевременно желируют композицию или дают плохие результаты.

[0035] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция может необязательно содержать поглотитель влаги для продления срока годности, например, винилтриметоксисилан или метакрилоксипропилтриметоксисилан. Содержание используемого поглотителя влаги может составлять от 0 до 15% и предпочтительно от 0 до 5% от общей массы клеевой композиции.

[0036] Клеевая композиция может необязательно содержать промотор адгезии или связующий агент, который промотирует связывание композиции с субстратом. Примеры описаны в работе Michel J. Owen «Coupling agents: chemical bonding at interfaces», в Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, под редакцией M. Chaudhury и A. V. Pocius, Elsevier, New York, 2002, p. 403, включенной здесь в виде ссылки. Предпочтительные промоторы адгезии включают органосиланы, которые связывают силан-функциональный полимер с поверхностью, например, аминсиланы и эпоксисиланы. Некоторые типичные аминсилановые промоторы адгезии включают 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, N-(2-аминоэтил-3-аминопропил)триметоксисилан, 3-аминопропилметилдиэтоксисилан, 4-амино-3,3-диметилбутилтриметоксисилан, N-(н-бутил)-3-аминопропилтриметоксисилан, 1-бутанамино-4-(диметоксиметилсиллил)-2,2-диметил, (N-циклогексиламинометил) триэтоксисилан, (N-циклогексиламинометил)-метилдиэтоксисилан, (N-фениламиноэтил) триметоксисилан, (N-фениламинометил)метилдиметоксисилан или гамма-уреидопропилтриалкоксисилан. Особо предпочтительные аминсиланы включают 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан. Некоторые типичные эпоксисилан промоторы адгезии включают 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан, 3-глицидилоксипропилтриэтоксисилан или бета-(3,4-эпоксициклогексил) этилтриметоксисилан. Другие применимые промоторы адгезии включают олигомерные аминсиланы или препараты на основе олигомерных силанов, такие как Dynasytan 1146 или Sivo203. Другие силановые промоторы адгезии включают меркаптосиланы. Некоторые типичные меркаптосилановые промоторы адгезии включают 3-меркаптопропилтриметоксисилан, 3-меркаптопропилметилдиметоксисилан или 3-меркаптопропилтриэтоксисилан. Содержание используемого промотора адгезии может составлять примерно от 0 до 15% масс., предпочтительно от 0 до 10% масс. и более предпочтительно от 0 до 5% масс. от общей массы клеевой композиции. Промотор адгезии, если является более реакционноспособным в отношении влаги, чем другие силансодержащие компоненты, может также служить в качестве поглотителя влаги.

[0037] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция может необязательно содержать общепринятые добавки, известные специалисту в данной области.

Общепринятые добавки, которые совместимы с композицией по данному изобретению, можно легко определить, комбинируя потенциальную добавку с композицией и определяя, остается ли она гомогенной. Неограничительные примеры подходящих добавок включают без ограничения наполнители, пластификаторы, пеногасители, модификаторы реологии, агенты для деаэрации и огнезащитные агенты. Общий уровень добавок сильно зависит от количества каждой конкретной добавки, необходимой для получения силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции с требуемыми свойствами. Уровень добавок может составлять от 0 до 50%.

[0038] Ниже показана типичная силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция.

Компонент	Диапазон (% масс.)	Предпочтительный диапазон (% масс.)	Наиболее предпочтительный диапазон (% масс.)
Силан-реактивный пластификатор	0-50	5-35	10-30
Полиизоцианат	3-15	6-10	
Полиэстер-полиол	40-90	50-80	
Аминосилановый реагент	2-15	4,5-10	
Силан-модифицированный сложноэфирный полимер	50-98	60-95	65-85
Агент, придающий липкость	0-40	0-30	
Акриловый полимер	0-40		
Катализатор	0-5	0-1	
Поглотитель влаги	0-15	0-5	
Промотор адгезии	0-15	0-5	
Добавки	0-50		
Массовое отношение силан-модифицированного сложноэфирного полимера к силан-реактивному пластификатору	>1 до 1	>1,2 до 1	
Отношение эквивалентов изоцианата к полиэстер-полиолу	>1 до 1	>1,4 до 1	

[0039] Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция предпочтительно не содержит воды и/или растворителя ни в твердом, ни в расплавленном виде.

[0040] Силан-реактивную термоплавкую клеевую композицию можно получить, перемешивая неактивные компоненты при нагревании до гомогенного смешивания. Миксер помещают в вакуум для удаления влаги, а затем подмешивают реактивные компоненты при нагревании. Силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция обычно является твердой при комнатной температуре. В некоторых вариантах осуществления силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция является твердой при температурах ниже 25°C и расплавляется и становится текучей при нагревании до 120°C.

[0041] Считается, что при получении силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции силан-модифицированный сложноэфирный полимер и силан-реактивный пластификатор не взаимодействуют или не образуют сополимер. Раскрытая силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция молекулярно отличается от сополимерных термоплавких адгезивов до использования. При воздействии на силан-реактивную термоплавкую клеевую композицию водой сильные фрагменты силан-модифицированного сложноэфирного полимера и силан-реактивного пластификатора сшиваются друг с другом, формируя сшитую структуру из молекул обоих типов. Раскрытая силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция молекулярно отличается от сополимерных термоплавких адгезивов после отверждения. Раскрытая силан-реактивная термоплавкая клеевая композиция не содержит изоцианатных мономеров и обеспечивает неожиданно и благоприятно сильную адгезию для широкого диапазона субстратов.

[0042] Силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции можно применять для

связывания предметов, нанося термоплавкую клеевую композицию в расплавленном виде на первый предмет, приводя второй предмет в контакт с расплавленной композицией, нанесенной на первый предмет. После наложения второго предмета силан-реактивную термоплавкую клеевую композицию подвергают воздействию условий, которые позволяют отверждение, связывание первого и второго предметов. Отверждение происходит, когда жидкий расплав подвергают воздействию температуры ниже температуры плавления, обычно комнатной температуры. После отверждения адгезив выдерживают во влажных условиях с поверхностной или атмосферной влажностью. При воздействии воды или влажности силан-реактивный термоплавкий адгезив сшивается с образованием необратимого твердого материала, когда силановые группы гидролизуются до силанольных групп, которые могут конденсироваться друг с другом или с реактивными группами на адгезивных поверхностях. Используемое здесь выражение «необратимая твердая форма» обозначает твердую форму, в которой силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции провзаимодействовали с влагой, образовав сшитый, терморезистентный, нерастворимый материал.

[0043] Силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции применимы для соединения предметов, состоящих из широкого множества субстратов (материалов), включая, но не ограничиваясь этим, дерево, металл, полимерные пластмассы, стекло и текстиль. Неограничительные применения включают применение потребителями в пистолетах для горячего клея и применение в валковом оборудовании для нанесения покрытия при ламинировании панелей.

[0044] Температуры нанесения силан-реактивных термоплавких клеевых композиций определяются термической стабильностью композиции и термочувствительностью субстратов. Предпочтительными являются температуры нанесения выше 80°C и ниже 200°C, более предпочтительными ниже 180°C и наиболее предпочтительными ниже 150°C.

[0045] Затем силан-реактивные термоплавкие клеевые композиции можно наносить в расплавленном виде на субстраты, применяя разнообразные методики нанесения, известные в данной области. Примеры включают пистолет для горячего клея, нанесение горячего расплава через шелевую экструзионную головку, нанесение горячего расплава при помощи диска, нанесение горячего расплава валиком, нанесение горячего покрытия посредством дутья, спиральное распыление и подобные.

[0046] Далее изобретение проиллюстрировано следующими неограничительными примерами.

35 Примеры

[0047] В примерах используют следующие тесты.

Вязкость: вязкость определяют, применяя вискозиметр Брукфильда с нагревательным блоком Thermosel и шпинделем 27. Желательно, чтобы вязкость силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции составляла от 10000 до 100000 сПз при 192°C.

40 Конечная прочность (в отвержденном состоянии) по данным теста на адгезию со сдвигом накладки (TLS): адгезив наносят на чистый субстрат. Используют опускаемый аппликатор из нержавеющей стали (BYK-Gardner) для получения регулируемой толщины 2 мм. Чистые полоски размером 2,54 см на 10,16 см соединяют с нанесенным адгезивом с областью перекрытия 2,54 см на 2,54 см, применяя давление руки. Конечные связи кондиционируют при 113°C/50% относительной влажности. В тесте на развитие адгезии проводят испытания на разрыв через 1 день и через две недели, позволяя всей влаге участвовать в отверждении с получением конечной адгезии. Образцы для испытания на разрыв растягивают до разрыва вдоль длинной оси со скоростью 10,16 см/мин. в

разрывной машине Instron при комнатной температуре. Результаты тестирования измеряют в кг/кв.см (килограмм на квадратный сантиметр). Более высокий результат тестирования указывает на более сильную адгезию. Используемые субстраты включают

5 (сосну желтую), ламинат высокого давления (HPL), сталь холодной прокатки (CRS), алюминий (Al), полиметилметакрилат (PMMA), поликарбонат (PC) и древесностружечную плиту (PB).

Развитие адгезии в тесте TLS: получают и тестируют прочность соединения внахлестку при сдвиге, как описано выше, но исследование проводят при коротком времени отверждения, через 1 день после соединения. Этот тест характеризует способность

10 соединенной структуры выдерживать обработку при производстве до полного сшивания. Более высокий результат теста указывает на лучшие характеристики.

[0048] В примерах используют следующие материалы.

Desmophen S 105-30 представляет собой не содержащую растворителя смолу на основе насыщенного полиэстер-полиола, доступную от Bayer Materialscience LLC.

15 Dynacol 7360 представляет собой не содержащую растворителя полукристаллическую смолу на основе, насыщенного линейного полиэстер-полиола, доступную от Evonik Corp.

МДИ представляет собой метилendifенилдиизоцианат, доступный под маркой Mondur M от Bayer Corp.

20 ИФДИ представляет собой изофорондиизоцианат, доступный под маркой Desmodur I от Bayer Material Science или Vestanant IPDI от Evonik Corp.

MAX 951 представляет собой низкомолекулярный силан-терминальный простой полиэфир, коммерчески доступный от Kaneka Corp.

Поли(пропиленкарбонат)полиол доступен как PPC-2-PG от Novomer Inc.

25 DMDEE представляет собой бис(2-морфолиноэтиловый)эфир, доступный от VWR Inc.

Аминопропилтриметоксисилан имеет первичную аминогруппу. Он доступен как Silquest A1110 от Momentive Performance Materials или как Dynasylan AMMO от Evonik Corp.

30 ВУК A515 представляет собой агент для деаэрации, доступный от ВУК Chemie.

Sivo 203 представляет собой олигомерный аминосилановый промотор адгезии, доступный от Evonik Corp.

Dynasylan MEMO представляет собой метилакрилопропилтриметоксисилановый промотор адгезии, доступный от Evonik Corp.

35 REAXIS C325 представляет собой жидкий катализатор дилаурат дибутилолова, доступный от Reaxis Inc.

REAXIS C716 представляет собой жидкий катализатор неodeканоат висмута, доступный от Reaxis Inc.

40 Novomer PPC-2-PPG представляет собой поликарбонатполиол, доступный от Novomer Inc.

Все количества в примерах представляют массовые доли, пока не указано иное.

Пример 1

[0049] Силан-модифицированный сложноэфирный полимер получают, проводя взаимодействие 370 массовых долей Desmophen S 105-30 и 50 массовых долей МДИ с

45 образованием NCO-функционального промежуточного соединения. Проводят взаимодействие 36,2 массовых долей Silquest A1110 с указанным выше промежуточным соединением с образованием силан-модифицированного сложноэфирного полимера. После взаимодействия Silquest A1110 титриметрический анализ реакционного продукта

показывает отсутствие свободного изоцианата.

[0050] Силан-модифицированный сложноэфирный полимер объединяют с 90 массовыми долями силан-реактивного пластификатора (МАХ951) и 1,6 массовой доли DMDEE с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции 1.

5 [0051] Силан-реактивную термоплавкую композицию 1 тестируют относительно двух коммерчески доступных термоплавких адгезивов (А и В). Результаты по развитию адгезионной прочности показаны в следующей таблице.

Композиция	А ¹	В ²	1
Прочность связи на разрыв НРL с СRS			
2 час.(адгезионная прочность)(кг/кв.см)	0,25	3,52	25,52
1 неделя (конечная прочность) (кг/кв.см)	2,39	15,19	54,84
Прочность связи на разрыв НРL с РВ			
2 час.(адгезионная прочность) (кг/кв.см)	0,28	6,33	23,83
1 неделя (конечная прочность) (кг/кв.см)	3,30	24,54	14,76

15 ¹А представляет собой силан-реактивный термоплавкий адгезив, аналогичный PURMELT S100А, доступный от Henkel Corp.
²В представляет собой PURMELT реактивный полиуретановый термоплавкий адгезив, доступный от Henkel Corp.

По сравнению с современным силановым термоплавким адгезивом А и полиуретановым термоплавким адгезивом В новая силан-реактивная термоплавкая композиция 1 имеет намного более высокую прочность сырого материала через 2 час.
 20 для обеих пар НРL/СRS и НРL/РВ, и также намного более высокую адгезионную прочность после сшивания в течение 1 недели.

Пример 2

[0052] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Проводят взаимодействие
 25 полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным
 30 материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аминосилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианатаа. По завершении взаимодействия добавляют остальные
 ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивных термоплавких клеевых композиций. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

Композиция	1	2	3	4	5
Полиэстер-полиол ¹	370	250	340	500	450
МДИ	50	30	45	0	0
ИФДИ	0	0	0	61	55
Аминосилановый реагент ²	36	19	32	41	36
35 Силан-реактивный пластификатор ³	90	210	120	11	220
Агент для деаэрации ⁴	3	3	3	4	4
Катализатор ⁵	1,6	1,6	1,6	0	0
Промотор адгезии ⁶	0	0	0	8	8
Всего долей масс.	551	514	541	625	772
45 Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,1	1,2	2,8	44,6	2
Вязкость (циклов в сек. при 121°С)	68250	паста	56000	7750	36700
Прочность связи на разрыв, дерево с РС					
1 день (прочность сырого материала) (кг/кв.см)	5,84	0	9,84	2,18	34,17

	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	42,11	0	12,73	13,43	34,45
	Прочность связи на разрыв, дерево с РММА					
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	36,84	0	20,39	12,66	22,08
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	37,97	0	20,81	16,52	27,56
5	Прочность связи на разрыв, дерево с деревом					
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	45,49	0	24,61	Нет дан-ных	Нет дан-ных
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	>39,16	0	32,41	Нет дан-ных	Нет дан-ных
10	¹ Desmophen S 105-30 ² Silquest A-1110 ³ MAX 951 ⁴ ВУК А-515 ⁵ DMDEE ⁶ Sivo 203					

[0053] Композиция 1 везде имеет значительно лучшую адгезию, чем композиция 3, которая в свою очередь имеет лучшую адгезию, чем композиция 2. Композиция 2 остается в виде пасты и не развивает адгезионной прочности. Это показывает, что отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору предпочтительно составляет более 1,2 частей полиэстер-полиола на 1 часть силан-реактивного пластификатора.

Пример 3

[0054] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аминосилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

Композиция	6	7	8	1	10
Полиэстер-полиол ¹ , масс. доли	370	370	370	370	500
Полиэстер-полиол ¹ , экв.	0,20	0,20	0,20	0,20	0,27
МДИ, масс. доли.	35	40	45	50	0
МДИ экв.	0,28	0,32	0,36	0,40	0
ИФДИ, масс. доли.	0	0	0	0	61
ИФДИ экв.	0	0	0	0	0,55
Аминосилановый реагент ²	14,6	21,8	29	36,2	41
Отношение экв. изоцианата к полиэстер-полиолу	1,4	1,6	1,8	2,0	2,1
Силан-реактивный пластификатор ³	90	90	90	90	112
ВУК А-515	3	3	3	3	3,8
DMDEE	1,6	1,6	1,6	1,6	0
Sivo 203	0	0	0	0	7,5
Всего долей	514	526	539	551	726
Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,1	4,1	4,1	4,1	4,5
Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	Желиро-вание	135000	71000	68250	59750
Прочность связи на разрыв, дерево с РС					

1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	21,94	34,38	5,84	38,88
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	36,00	>3,02	42,11	34,17
Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA					
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	21,94	20,39	36,84	26,86
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	21,80	47,95	37,97	34,94
Прочность связи на разрыв, дерево с деревом					
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	28,90	41,48	45,49	Нет данных
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	37,19	>28,61	>39,16	Нет данных
¹ Desmophen S 105-30 ² Silquest A-1110 ³ MAX 951					

Пример 4

[0055] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аминосилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

Композиция	11	12
Полиэстер-полиол ¹ , масс. доли	500	500
Полиэстер-полиол ¹ экв.	0,27	0,27
ИФДИ, масс. доли	45	51
ИФДИ экв.	0,40	0,46
Аминосилановый реагент ²	24,1	33,7
Отношение экв. изоцианата к полиэстер-полиолу	1,5	1,7
Силан-реактивный пластификатор ³	112	112
ВУК А-1790	3,8	3,8
Silquest A-174	0	35
Sivo 203	7,5	7,5
Всего долей	692,6	743,2
Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,4	4,4
Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	83750	19800
Прочность связи на разрыв, дерево с PC		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	12,30	19,97
2 недели (конечная прочность)	20,95	26,86
Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	39,16	35,93
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	57,16	39,51
Прочность связи на разрыв, дерево с деревом		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	31,50	29,11
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	39,16	46,19
¹ Dynacol 7360 ² Silquest A-1110 ³ MAX 951		

[005X] Силан-реактивные термоплавкие композиции в примерах 3 и 4 имеют очень

хорошие результаты по адгезии за исключением композиции 6. Композиция 1 является наилучшей с хорошей адгезией и средней вязкостью при температуре нанесения. Результаты по адгезии показывают, что отношение эквивалентов изоцианата к эквивалентам полиэстер-полиола должно быть >1 и преимущественно $>1,4$.

5 Пример 5

[0057] Готовят образцы силан-реактивных термopлавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор.
10 Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аминосилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термopлавкой клеевой
15 композиции. Силан-реактивные термopлавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

Композиция	13	14
Полиэстер-полиол ¹	500	500
МДИ, масс. доли	69	69
Аминосилановый реагент ²	45	45
Силан-реактивный пластификатор ³	112	112
Агент для деаэрации ⁴	4	4
Катализатор ⁵	2	0
25 Всего долей	732	730
Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термopлавкой клеевой композиции	4,4	4,4
Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	49300	44000
Прочность связи на разрыв, дерево с PC		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	37,12	44,86
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	47,25	39,23
30 Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	29,11	27,49
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	37,54	32,41
Прочность связи на разрыв CRS с HPL		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	55,47	41,69
35 2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	66,44	53,78
¹ Desmophen S 105-30 ² Silquest A-1110 ³ MAX 951 ⁴ BYK A-515 ⁵ DMDEE		

40 Эти результаты показывают, что композиция 14 везде дает величины адгезии, сравнимые с результатами для композиции 13, даже несмотря на то, что не содержит DMDEE катализатора.

Пример 6

[0058] Готовят образцы силан-реактивных термopлавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным

материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аminosилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

	Композиция	15	16	17
	Полиэстер-полиол ¹	500	500	500
10	ИФДИ, масс. доли	61	51	61
	Аминосилановый терминальный реагент ²	41	31	44
	Силан-реактивный пластификатор ³	112	112	112
	Агент для деаэрации ⁴	3,8	3,8	3,8
	Катализатор ⁵	0	0	0
15	Промотор адгезии ⁶	8	8	8
	Промотор адгезии ⁷	0	34	46
	Всего долей	726	740	775
	Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,4	4,4	4,4
20	Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	59750	31800	17100
	Прочность связи на разрыв, дерево с PC			
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	38,88	22,01	35,72
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	34,17	43,38	36,56
	Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA			
	1 день (адгезионная прочность)(кг/кв.см)	26,93	55,68	39,93
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	34,94	49,43	39,02
25	Прочность связи на разрыв, Al с деревом			
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	33,11	41,83
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	Нет данных	36,14	39,72
30	¹ Desmophen S 105-30 ² Silquest A-1110 ³ MAX 951 ⁴ BYK A-515 ⁵ DMDEE ⁶ Sivo 203 ⁷ Dynasylan MEMO			

Эти данные показывают, что добавление других типов силанов, таких как Dynasylan MEMO, также способствует адгезии, в особенности на PMMA субстратах.

Пример 7

[0059] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Примеры 18 и 19 включают катализатор дилаурат дибутилолова (DBTDL). Пример 20 включает катализаторы дилаурат дибутилолова (DBTDL) и DMDEE. Примеры 21 и 22 включают катализатор висмут.

[0060] Проводят взаимодействие полиэстер-полиола с полиизоцианатом с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Подмешивают силан-реактивный пластификатор. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аminosилан прореагирует, титриметрический анализ реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием

силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

5	Композиция	18	19	20	21	22
	Оловянный катализатор ¹	3	0,3	0,6	0	0
	Висмутовый катализатор ²	0	0	0	0,4	0,4
	Полиэстер-полиол ³	500	500	500	500	500
	ИФДИ	61,2	50,7	61,2	50,7	50,7
10	Аминосилановый реагент ⁴	46,4	33,7	41	33,7	33,7
	Silquest A-174	0	35	0	35	35
	Силан-реактивный пластификатор ⁵	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5
	Агент для деаэрации ⁶	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
	Катализатор ⁷	0	0	2	0	0
15	Промотор адгезии ⁸	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	Всего долей	734,5	743,5	728	743,6	743,6
	Массовое отношение полиэстер-полиола к силан-реактивному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
	Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	8850	20200	194500 гель 2 час	10500	9350
20	Прочность связи на разрыв, дерево с PC					
	1 день (прочность сырого материала) (кг/кв.см)	26,58	14,83	28,76	12,30	6,26
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	18,42	0	18,63	1,48	1,48
	Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA					
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	24,5	62,3	9,35	4,22	0
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	31,2	0	8,72	0	0
25	Прочность связи на разрыв, дерево с деревом					
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	28,76	25,03	Нет данных	6,87	26,44
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	24,6	31,01	Нет данных	25,87	22,15
	PVC/стекло					
	1 день (кг/кв.см)	8,51	20,81	12,66	10,62	18,49
	2 недели (кг/кв.см)	2,25	20,25	16,80	20,74	25,03
30	Алюминий/дерево					
	1 день (кг/кв.см)	1,76	0,12	11,53	4,43	4,08
	2 недели (кг/кв.см)	0,26	0	13,85	0	1,48
35	¹ REAXIS C325 ² REAXIS C716 ³ Desmophen S 105-30 ⁴ Silquest A-1110 ⁵ MAX 951 ⁶ BYK A-515 ⁷ DMDEE ⁸ Sivo 203					

40 [0061] Партии с оловянным катализатором везде имеют плохую адгезию, в особенности на PMMA и Al субстратах. Партия с оловянным катализатором и DMDEE желатинируется, что неприемлемо.

Пример 8

45 [0062] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице. Объединяют полиэстер-полиол и поликарбонат полиол и проводят взаимодействие с образованием промежуточного материала, имеющего изоцианатные фрагменты. Добавляют к смеси аминосилановый реагент для взаимодействия с промежуточным материалом, имеющим изоцианатные фрагменты. После того, как аминосилан прореагирует, титриметрический анализ

реакционного продукта показывает отсутствие свободного изоцианата. По завершении взаимодействия добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивные термоплавкие композиции тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность.

5 Результаты показаны в следующей таблице.

Композиция	23	24
Полиэстер-полиол ¹ , масс. доли.	500	500
ИФДИ, масс. доли.	91,1	77,9
Аминосилановый реагент ²	76,4	66,1
Отношение экв. изоцианата к полиэстер-полиолу		
Поликарбонат полиол ³	112,5	56
ВУК А-1790	3,8	3,8
Sivo 203	7,5	7,5
Всего долей	791,4	711,4
Массовое отношение полиэстер-полиола к поликарбонатному пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,4	8,9
Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	5913	7825
Прочность связи на разрыв, дерево с РС		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	35,93	29,88
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	29,25	6,66
Прочность связи на разрыв, дерево с РММА		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	34,45	19,40
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	20,04	14,20
Прочность связи на разрыв, PVC/стекло		
1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	14,34	15,61
2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	21,94	17,79
Прочность связи на разрыв, Al/дерево		
1 день	30,79	53,43
2 недели	33,96	35,72
¹ Desmophen S105-30 ² Silquest A-1110 ³ Novomer PPC-2-PG		

30 [0063] Эти образцы заменяют силан-реактивный пластификатор с простой полиэфирной основной цепью силан-реактивным пластификатором с поликарбонатной основной цепью. Величины адгезии для силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, полученных с использованием силан-реактивного пластификатора на основе поликарбоната, сопоставимы с величинами адгезии для силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, полученных с использованием силан-реактивного пластификатора на основе простого полиэфира. Величины адгезии для силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, содержащих пластификатор на основе поликарбоната, являются особенно большими на алюминиевых субстратах.

40 Пример 9

[0064] Готовят образцы силан-реактивных термоплавких клеевых композиций, имеющих составы, показанные в следующей таблице.

45 [0065] Для получения образца 25 проводят взаимодействие полиэстер-полиола и изоцианатопропилтриметоксисилана. По завершении взаимодействия добавляют силан-реактивный пластификатор и остальные ингредиенты и перемешивают смесь с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивную термоплавкую композицию тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность.

[0066] Для получения образца 26 проводят взаимодействие полиэстер-полиола с

полиизоцианатом с образованием ОН-функционального промежуточного продукта. Проводят взаимодействие промежуточного продукта с изоцианатопропилтриметоксисиланом с образованием силан-модифицированного сложноэфирного полимера. К силан-модифицированному полиэстер-полиолу добавляют силан-реактивный пластификатор, добавляют остальные ингредиенты и перемешивают с образованием силан-реактивной термоплавкой клеевой композиции. Силан-реактивную термоплавкую композицию тестируют на прочность сырого материала и конечную прочность. Результаты показаны в следующей таблице.

10	Композиция	25	26
	Полиэстер-полиол ¹	500	500
	МДИ, масс. доли	0	16,7
	Изоцианатопропилтриметоксисилан ²	66,1	33
	Силан-реактивный пластификатор ³	112,5	112,5
15	Агент для деаэрации ⁴	3,8	3,8
	Катализатор ⁵	2	0
	Всего долей	684,4	666
	Массовое отношение полиэстер-полиола к пластификатору в термоплавкой клеевой композиции	4,4	4,4
	Вязкость (циклов в сек. при 121°C)	1790	51900
20	Прочность связи на разрыв, дерево с PC		
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	4,08	21,23
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	5,41	29,60
	Прочность связи на разрыв, дерево с PMMA		
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	4,50	5,20
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	4,15	6,40
25	Прочность связи на разрыв, Al с деревом		
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	3,30	10,34
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	4,08	24,96
	Прочность связи на разрыв, сталь/HPL		
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	1,83	0
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	5,41	0
30	PVC/стекло		
	1 день (адгезионная прочность) (кг/кв.см)	0,63	15,12
	2 недели (конечная прочность) (кг/кв.см)	4,78	16,17
35	¹ Desmophen S 105-30 ² SILQUEST A-link 25 ³ MAX 951 ⁴ BYK A-515 ⁵ DMDEE		

Результаты теста показывают, что продукты, полученные при таком подходе, обычно имеют менее приемлемую адгезию на большинстве субстратов при некоторых исключениях.

[0067] Как ясно специалистам в данной области, можно производить многие модификации и вариации данного изобретения, не отклоняясь от его духа и объема. Описанные здесь конкретные варианты осуществления предлагаются только для примера, и изобретение должно быть ограничено только условиями приложенной формулы изобретения вместе со всем объемом эквивалентов, права которых такая формула заявляет.

(57) Формула изобретения

1. Влагоотверждаемая термоплавкая клеевая композиция, содержащая:

от 50 до 95% масс. продукта взаимодействия (i) полукристаллического полиола, (ii) полиизоцианата и (iii) первичного аminosилана; и

от 5 до 50% масс. силан-реактивного пластификатора.

2. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где отношение эквивалентов полиизоцианата (ii) к эквивалентам полукристаллического полиола (i) составляет > 1,4.

3. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где отношение эквивалентов первичного аminosилана (iii) к величине [эквиваленты полиизоцианата (ii)-эквиваленты полукристаллического полиола (i)] равно 1 или более.

4. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, не содержащая воды и растворителя.

5. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где отношение эквивалентов полиизоцианата (ii) к эквивалентам полукристаллического полиола (i) составляет > 1.

6. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, дополнительно содержащая промотор адгезии.

7. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, дополнительно содержащая аminosилановый промотор адгезии.

8. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где отношение эквивалентов изоцианата к эквивалентам полиола составляет больше 1:1.

9. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где отношение эквивалентов изоцианата к эквивалентам полиола составляет больше 1,6:1.

10. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, дополнительно содержащая один или более веществ из агента, придающего липкость; акрилового полимера; и катализатора.

11. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где массовое отношение сложного полиэфир-полиола к силан-реактивному пластификатору имеет значение больше чем 1 часть сложного полиэфир-полиола на 1 часть силан-реактивного пластификатора.

12. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где массовое отношение сложного полиэфир-полиола к силан-реактивному пластификатору имеет значение больше чем 1,2 части сложного полиэфир-полиола на 1 часть силан-реактивного пластификатора.

13. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где силан-реактивный пластификатор содержит, по меньшей мере, одну силильную группу формулы

$R-[A-Si(C_xH_{2x+1})_n(OH)_{3-n}]_z$ или

$R-[A-Si(C_xH_{2x+1})_n(OC_yH_{2y+1})_{3-n}]_z,$

где

R обозначает основную цепь полимера;

A обозначает связь с основной цепью полимера;

x имеет значение от 1 до 12;

y имеет значение от 1 до 12 и

n равно 0, 1 или 2.

14. Влагодотверждаемая композиция по п. 13, где главная цепь полимера R выбрана из силикона, полиизобутена и этиленвинилацетата.

15. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, где реакционный продукт представляет собой силан-модифицированный сложноэфирный полимер, содержащий множество концевых силильных групп, причем данный полимер представлен формулой:

$R-[A-Si(C_xH_{2x+1})_n(OC_yH_{2y+1})_{3-n}]_z,$

где R означает сложноэфирную основную цепь полимера; и

каждая из концевых силильных групп независимо имеет формулу $-[A-Si(C_xH_{2x+1})_n(OC_yH_{2y+1})_{3-n}]_z$, в которой:

A означает связь, которая связывает силан с основной цепью полимера R;

$n=0, 1$ или 2 ;

x и y независимо равны числу от 1 до 12 .

16. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, не содержащая изоцианатного мономера.

17. Влагодотверждаемая композиция по п. 1, содержащая от 70 до 90% масс.

5 реакционного продукта и от 10 до 30% масс. силан-реактивного пластификатора.

18. Способ нанесения влагодотверждаемой композиции, включающий:

получение влагодотверждаемой композиции по п. 1 в твердом виде при комнатной температуре;

10 нагревание влагодотверждаемой композиции до расплавленного состояния на месте применения;

нанесение расплавленной влагодотверждаемой композиции на первый субстрат;

обеспечение контакта второго субстрата с расплавленной влагодотверждаемой композицией, нанесенной на первый субстрат;

15 охлаждение нанесенной расплавленной влагодотверждаемой композиции до твердого состояния;

выдерживание охлажденной композиции в условиях, достаточных для необратимого отверждения охлажденной композиции с образованием связи между первым и вторым субстратами.

19. Изготовленное изделие, содержащее влагодотверждаемую композицию по п. 1.

20 20. Влагодотверждаемый термопластичкий адгезив, содержащий влагодотверждаемую композицию по п. 1.

21. Влагодотверждаемая композиция по п. 1 в отвержденном виде.

25

30

35

40

45