

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 163/00 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680038411.3

[43] 公开日 2008 年 11 月 19 日

[11] 公开号 CN 101309992A

[22] 申请日 2006.8.16

[21] 申请号 200680038411.3

[30] 优先权

[32] 2005.8.16 [33] US [31] 60/708,610

[86] 国际申请 PCT/US2006/031901 2006.8.16

[87] 国际公布 WO2007/022217 英 2007.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.15

[71] 申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·D·拜尔斯 M·D·雷韦克

C·W·布朗 M·S·马特森

M·S·汉金森

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 3 页 说明书 57 页 附图 17 页

[54] 发明名称

硫醇硬化的环氧聚合物组合物及其制备和使用方法

[57] 摘要

硫醇硬化的环氧聚合物组合物及其制备和使用方法。提供了硫醇硬化的环氧聚合物组合物、制备硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法和使用硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法。通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分接触形成混合物，接着加热混合物以产生硫醇硬化的环氧聚合物，能够产生硫醇硬化的环氧聚合物。在一些实施方式中，所述硫羟酸酯组分包括硫羟酸酯、羟基硫羟酸酯和交联的硫羟酸酯。提供了粘合剂聚合物组合物、制备粘合剂聚合物组合物的方法和使用所述粘合剂聚合物组合物的方法。通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分接触形成混合物，接着加热混合物以产生粘合剂聚合物组合物，能够产生粘合剂聚合物组合物。

1. 硫醇硬化的环氧聚合物，其包括 1) 具有每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基和每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个硫羟基的硫羧酸酯组分和 2) 具有每环氧化物分子平均至少 1.5 个环氧基的环氧化物组分的反应产物。

2. 权利要求 1 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述硫羧酸酯组分是羟基硫羧酸酯组分。

3. 权利要求 2 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述羟基硫羧酸酯组分包括每羟基硫羧酸酯分子具有平均 1.5 到 9 个的 α -羟基硫羟基的羟基硫羧酸酯分子。

4. 权利要求 1 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述硫羧酸酯组分是交联的硫羧酸酯组分。

5. 权利要求 4 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述交联的硫羧酸酯组分包括具有至少三个硫羧酸酯单体的硫羧酸酯低聚物，所述单体由含有结构-S_Q-的多硫键连接，其中 Q 大于 1。

6. 权利要求 1 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述硫羧酸酯组分包括含硫羟基的天然源油。

7. 权利要求 6 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述含硫羟基的天然源油包括每硫羧酸酯分子具有平均介于 1.5 到 9 个硫羟基的硫羧酸酯分子。

8. 权利要求 1 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其中所述环氧化物组分包括每环氧化物分子平均至少 1.5 到 16 个环氧基。

9. 权利要求 1 所述的硫醇硬化的环氧聚合物，其具有介于-100°C 到 250°C 的玻璃化转变温度。

10. 粘合剂聚合物组合物，其包括 1) 具有每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基和每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个硫羟基的硫羧酸酯组分与 2) 包括至少 2 个环氧基的环氧化物的反应产物，所述粘合剂聚合物组合物具有如通过 ASTM D4541-02 测定的 350 psig 以上的调节分离压力。

11. 权利要求 10 所述的粘合剂聚合物组合物，其中所述环氧化物是包括至少

两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚。

12. 权利要求 10 所述的粘合剂聚合物组合物, 其具有介于 10 °C 到 40 °C 的固化温度。

13. 制备硫醇硬化的环氧聚合物的方法, 其包括步骤:

(a) 接触 1) 具有每硫羟酸酯分子平均至少 1.5 个酯基和每硫羟酸酯分子平均至少 1.5 个硫羟基的硫羟酸酯组分和 2) 每环氧化物分子具有平均至少 1.5 个环氧基的环氧化物组分, 以形成混合物; 和

(b) 固化所述混合物以产生所述硫醇硬化的环氧聚合物。

14. 权利要求 13 所述的方法, 其中使用催化剂形成所述混合物。

15. 权利要求 14 所述的方法, 其中所述催化剂是胺。

16. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述混合物在介于 0 °C 到 100°C 的温度下进行加热。

17. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述硫羟酸酯组分是羟基硫羟酸酯组分。

18. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述羟基硫羟酸酯组分包括每羟基硫羟酸酯分子具有平均 1.5 到 9 个的 α -羟基硫羟基的羟基硫羟酸酯分子。

19. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述硫羟酸酯组分是交联的硫羟酸酯组分。

20. 权利要求 19 所述的方法, 其中所述交联的硫羟酸酯组分包括具有至少三个硫羟酸酯单体的硫羟酸酯低聚物, 所述单体由含有结构-S_Q-的多硫键连接, 其中 Q 大于 1。

21. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述硫羟酸酯组分包括含硫羟基的天然源油。

22. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述硫羟酸酯组分包括每硫羟酸酯分子具有平均介于 1.5 到 9 个硫羟基的硫羟酸酯分子。

23. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述环氧化物组分包括每环氧化物分子平均至少 1.5 到 16 个环氧基。

24. 权利要求 13 所述的方法，其中所述硫醇硬化的环氧聚合物具有介于 -100°C 到 250°C 的玻璃化转变温度。

25. 权利要求 13 所述的方法，其中所述硫羧酸酯组分具有介于 0.9 到 1.3 的 $-\text{XH}$ 基与环氧基的摩尔比，其中所述硫羧酸酯组分的 $-\text{XH}$ 是所述硫羧酸酯分子中的全部 $-\text{SH}$ 基或全部 $-\text{SH}$ 和 $-\text{OH}$ 基。

硫醇硬化的环氧聚合物组合物及其制备和使用方法

相关申请的交叉参考

本申请要求题为“Polythioepoxy Polymer Compositions and Processes for Making and Using Same(聚硫环氧聚合物组合物及其制备和使用方法)”的美国临时专利申请序列第 60/708,610 号的权益，该申请于 2005 年 8 月 16 日提交，并通过引用以其全部并入于此。

发明背景

发明领域

[0001] 本发明涉及一般由硫羟酸酯组分和环氧化物反应制备的硫醇硬化的环氧聚合物组合物。本发明也涉及制备这样的组合物和使用该组合物的方法。

相关领域的描述

[0002] 化学工业努力用具有丰富供应的、较不贵的原料制备产品，如聚合物、泡沫和燃料。由于化石燃料随时间慢慢地被耗尽，所以一直在寻找可替代资源作为取代燃料。另外，化学工业持续努力生产产品和使用环境友好的原料，以减少与安全和环境问题相关的潜在危害和风险。

发明概述

[0003] 本发明提供新的聚合物组合物，其通过硫羟酸酯组分与环氧化物组分反应产生。在实施方式中，所述硫羟酸酯组分可以是羟基硫羟酸酯(羟基硫羟酸酯组分)；可选地，交联的硫羟酸酯(交联的硫羟酸酯组分)；可选地，硫醇化的不饱和酯(硫醇化的不饱和酯组分)；可选地，硫醇化的环氧化酯(硫醇化的环氧化酯组分)；或者可选地，交联的硫醇化的不饱和酯(交联的硫醇化的不饱和酯组分)。本文所述的环氧化物组分能够被用于制备所述聚合物组合物。用于产生本发明的聚合物组合物的硫羟酸酯组分能够被描述为交联剂(crosslinking agent)或者交联剂(crosslinker)。

[0004] 本发明的聚合物组合物具有期望的物理性质，其使得该组合物可用于不同的应用。例如，在一些实施方式中，本发明的聚合物具有介于-100°C 到 250°C 之间的玻璃化转变温度。本文描述了其它有利的物理性质。

[0005] 本发明也提供了粘合剂聚合物组合物，作为另一个实施方式。所述粘合剂

聚合物包括硫羧酸酯组分和环氧化物组分的反应产物。在一些实施方式中，环氧化物组分包括至少两个环氧基。

[0006] 除了聚合物，制备所述聚合物的方法也被作为本发明的实施方式提供。在实施方式中，硫羧酸酯组分与环氧化物组分接触，以形成混合物。在实施方式中，所述混合物接着被加热，以产生所述聚合物。在一些实施方式中，催化剂被用于产生聚合物。

[0007] 在一方面，提供了使用粘合剂聚合物组合物以将两个基材粘合在一起的方法。在一些实施方式中，所述基材是金属。在一些实施方式中，所述两个基材可以是相同的材料；或者可选地，所述两个基材可以是不同的材料。

[0008] 本文所述的聚合物组合物能够被用于不同的应用。例如，所述聚合物组合物能够被用作粘合剂或者作为密封胶。可定制所述聚合物组合物的物理性质以适合具体的用途。例如，如果所述聚合物组合物的期望应用是作为密封胶，则能够制备所述聚合物组合物，使得所述聚合物组合物具有期望范围的伸长值，其使所述聚合物组合物适合用作密封胶。

附图简述

[0009] 图 1 包含表 2，表 2 包括涉及对照样品组的数据，对照样品组用于与根据本发明的实施方式制备的硫醇硬化的环氧聚合物组合物进行比较；

[0010] 图 2 包含表 3，表 3 包括涉及硫醇硬化的环氧聚合物组合物的数据，所述硫醇硬化的环氧聚合物组合物根据本发明的实施方式制备；

[0011] 图 3 包含表 4，表 4 包括涉及对照样品组的数据，用于采用 Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument (气动式粘合张力测试仪(PATTI))测试(根据 ASTM D4541-02)进行的快干环氧组合物之制备和测试，以与根据本发明的实施方式制备的快干环氧组合物比较；

[0012] 图 4 包含表 5，表 5 包括涉及应用 PATTI 试验(根据 ASTM D4541-02) 制备和检测根据本发明的实施方式制备的快干环氧组合物的数据；

[0013] 图 5 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和溶剂对硫醇硬化的环氧聚合物膜质量的影响；

[0014] 图 6 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和催化剂对硫醇硬化的环氧聚合物膜质量的影响；

[0015] 图 7 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和固化曲线对硫醇硬化的环氧聚合物膜质量的影响；

[0016] 图 8 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和溶剂类型对硫醇硬化的环氧聚合物膜粘合至冷轧钢(CRS)的影响；

[0017] 图 9 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和催化剂对硫醇硬化的环氧聚合物膜粘合至冷轧钢的影响；

[0018] 图 10 显示当根据本发明的实施方式使用硫醇化的豆油作为环氧交联剂时，环氧树脂类型和固化曲线对硫醇硬化的环氧聚合物膜粘合至冷轧钢的影响；

[0019] 图 11A-11F 含有表 7，表 7 包括涉及根据本发明的实施方式制备的硫醇硬化的环氧聚合物组合物的数据；

[0020] 图 12 含有表 8，表 8 包括涉及根据本发明的实施方式制备的巯基羟基或者硫醇化的环氧化豆油(mercaptohydroxy or mercaptanized epoxidized soybean oil, MHSO)环氧聚合物组合物的物理性质的数据。

发明详述

[0021] 在本说明书中，“天然的”指通过任何方法从天然存在的果实、坚果、蔬菜、植物和动物获得的材料。作为例子，天然源油(nature source oil)指从天然存在的果实、坚果、蔬菜、植物和动物提取和任选地纯化的源油。另外，不饱和的天然源油指从天然存在的果实、坚果、蔬菜、植物和动物提取和任选地纯化的不饱和油源。作为另一个例子，不饱和的天然源油能够来自基因改造的坚果、蔬菜、植物和动物来源。作为又一个例子，不饱和的天然源油包括来自基因改造的坚果、蔬菜、植物和动物来源的甘油三酯。

[0022] 在本说明书中，“天然源原料”指通过提取、化学分解或者化学加工“天然”材料获得的材料。非限定的例子包括能够从天然存在的果实、坚果、蔬菜、植物和动物提取的天然源油。作为另一个非限定性的例子，饱和或者不饱和的甘油和羧酸或者羧酸酯能够通过化学加工从天然存在的果实、坚果、蔬菜、植物和动物提取的甘油三酯加以生产和分离。

[0023] 在本说明书中，“合成的”指从不直接来自天然源的化学结构单元产生的材料。例如，合成的不饱和酯油能够通过合成的乙二醇和合成的羧酸，即丙烯酸或者丙酸的反应产生。其它类型的合成材料对于本领域普通技术人员是明显的，被考虑在本发明的范围内。

[0024] 尽管对天然的和合成的进行了定义，但本文所述的材料能够从天然的和合成的材料的组合——“半合成的”——产生。作为非限定性的例子，本说明书所述的不饱和酯油能够从合成的和天然源原材料的结合获得或者产生。例如，不饱和酯油能够通过合成的乙二醇和从天然源油分离的油酸的反应产生。可选地，不饱和酯油能够通过分离自天然源油的甘油和合成的羧酸即丙烯酸的反应产生。可选地，所述不饱和酯油能够通过甘油和分离自天然源油的油酸产生。

[0025] 在本说明书中，“硫羟酸酯组分(thiol ester composition)”指包括“硫羟酸酯分子”的酯组分。所述硫羟酸酯分子在硫羟酸酯分子内具有至少一个硫羟基和至少一个酯基。

[0026] 在本说明书中，“羟基硫羟酸酯组分(hydroxy thiol ester composition)”指包括“羟基硫羟酸酯分子”的酯组分。所述羟基硫羟酸酯分子在羟基硫羟酸酯分子

内具有至少一个硫羟基、至少一个酯基和至少一个羟基或醇基团。在一方面，醇基和硫羟基能够在同一个基团中组合，其称为“ α -羟基硫羟基”。

[0027] 在本说明书中，“不饱和的酯组分”指包括不饱和酯分子的酯组分。所述不饱和酯分子在不饱和酯分子内具有至少一个酯基和至少一个碳-碳双键。

[0028] 在本说明书中，“环氧化不饱和酯组分”指通过环氧化不饱和酯组分产生的酯组分。

硫醇硬化的环氧聚合物组合物

[0029] 在一方面，本发明的聚合物可以被描述为通过硫羟酸酯组分和环氧化物组分产生的聚合物。在实施方式中，所述聚合物组合物可被称为硫醇硬化的环氧聚合物或者硫醇交联的环氧聚合物或者聚硫环氧聚合物。一般地，硫羟酸酯组分和环氧化物组分是所述聚合物的独立成分。因此，所述聚合物能够被描述为通过本文所述的硫羟酸酯成分和本文所述的环氧化物成分的任何组合产生的聚合物。在一些方面，所述聚合物可以是线型的。在其它方面，所述聚合物组合物可以是交联的。当所述聚合物组合物是交联的时，硫羟酸酯组分包括每个硫羟酸酯分子具有 2 个以上硫羟基的硫羟酸酯分子，或者所述环氧化物组分包括每个环氧化物分子具有至少 2 个环氧基的环氧化物分子。可选地，当所述聚合物组合物是交联的时，所述硫羟酸酯组分包括每个硫羟酸酯分子具有 2 个以上硫羟基的硫羟酸酯分子，并且所述环氧化物组分包括每个环氧化物分子具有至少 2 个环氧基的环氧化物分子。

[0030] 在实施方式中，用于产生本发明的聚合物组合物的硫羟酸酯组分可以包括硫醇化的不饱和酯；可选地，硫醇化的环氧化酯；可选地，羟基硫羟酸酯；或者可选地，交联的硫羟酸酯。在非限定性的实施方式中，所述硫羟酸酯可以是硫醇化的天然原油；可选地，硫醇化的环氧化天然原油；可选地，交联的硫醇化天然原油；或者可选地，交联的硫醇化的环氧化天然原油。在具体的非限定性的实施方式中，所述硫羟酸酯可以是硫醇化豆油；可选地，硫醇化的蓖麻油；可选地，硫醇化的环氧化豆油；或者可选地，交联的硫醇化豆油。本文描述了其它硫羟酸酯组分，其一般能够用于描述通过硫羟酸酯组分和环氧化物组分产生的聚合物组合物。另外，本文描述了硫羟酸酯材料的其它方面(例如，每个硫羟酸酯分子的硫羟基的平均数目、硫羟基硫的含量等)，其能够被用于进一步描述硫羟酸酯组分。

[0031] 一般地，所述环氧化物组分可以是本文所述的任何环氧化物组分。在一些实施方式中，环氧化物组分是多元醇缩水甘油醚组分。在一方面，所述多元醇缩水甘油醚组分可包括脂肪族多元醇缩水甘油醚；可选地，脂环族多元醇缩水甘油醚；可选地，芳族缩水甘油醚；可选地，双酚缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在实施方式中，所述环氧化物组成可以包括三羟甲基乙烷三缩水甘油醚；可选地，季戊四醇四缩水甘油醚；可选地，二季戊四醇四缩水甘油醚；

可选地，山梨醇四缩水甘油醚；可选地，山梨醇六缩水甘油醚；可选地，双酚 A 二缩水甘油醚，可选地；双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。本文描述了其它的环氧化物组分，并且其一般可用于描述通过硫羟酸酯组分和环氧化物组分产生的聚合物组合物。另外，本文描述了环氧化物材料的其它方面(例如，每个环氧化物分子的环氧基的数目或者平均数目等)，并且其可以用于进一步描述环氧化物组分。

[0032] 一般地，硫羟酸酯组分和环氧化物组分是硫醇硬化的环氧聚合物组合物的独立成分。因此，本文所述的硫醇硬化的环氧聚合物组合物可以被描述通过本文所述的硫羟酸酯组分和本文所述的环氧化物组分的任何组合产生的聚合物。

[0033] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将硫羟酸酯组组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0034] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，

甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0035] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将硫醇化的豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0036] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0037] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所

述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0038] 在实施方式中，所述聚合物能够被描述为通过将交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物；或者可选地，包含具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚；或者可选地，酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，所述聚合物可以被描述为通过将交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分接触产生的聚合物，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚；可选地，双酚 F 二缩水甘油醚；可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚；可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚；或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0039] 本领域普通技术人员基于本申请将容易知道硫羟酸酯组分和环氧化物组分的其它可能的组合。

[0040] 在一方面，硫羟酸酯组分和环氧化物组分以介于 0.8 到 1.15 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在其它的实施方式中，所述硫羟酸酯组分和所述环氧化物组分以介于 0.9 到 1.10 或可选地 0.95 到 1.05 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在进一步的实施方式中，所述硫羟酸酯组分和所述环氧化物组分以大约 1 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。

[0041] 当所述硫羟酸酯组分进一步包括羟基(或者醇基)时，硫醇基和羟基都能够与所述环氧基反应。本领域普通技术人员意识到，在这种情况下，硫醇基和羟基都能够与所述环氧基反应，但是，通常，意识到硫羟基比羟基的反应性更强。因此，通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分以基于硫醇与环氧化物的摩尔比的或者基于硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比(即 $\text{SH}+\text{OH}$:环氧化物摩尔比或者 XH :环氧化物摩尔比)的摩尔比接触，可形成硫醇硬化的环氧聚合物。在一些实施方式中，当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时(例如硫醇化的环氧化天然源油、硫醇化的环氧化豆油

或者硫醇化的蓖麻油等), 硫羟酸酯组分和环氧化物组分以介于 0.8 到 1.15, 可选地 0.9 到 1.10, 或者可选地 0.95 到 1.05 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在其它实施方式中, 当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时, 硫羟酸酯组分和环氧化物组分以介于 0.6 到 1.20, 可选地 0.8 到 1.15, 可选地 0.9 到 1.10, 或者可选地 0.95 到 1.05 的硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比接触。

[0042] 在实施方式中, 本发明的硫醇硬化的环氧聚合物组合物可被描述为通过本文所述的、能够产生硫醇硬化的环氧聚合物组合物的任何方法产生的产物, 并且可被进一步描述为用本文所述方法的任何实施方式产生。

[0043] 硫醇硬化的环氧聚合物组合物具有在许多应用中有利的物理性质。例如, 在实施方式中, 硫醇硬化的环氧聚合物组合物可具有介于 -100°C 和 250°C 之间的玻璃化转变温度 T_g 。在一些方面, 玻璃化转变温度范围为 -50°C 到 200°C ; 可选地 0°C 到 150°C ; 可选地 50°C 到 100°C ; 或者可选地 -50°C 到 50°C 。在一些方面, 玻璃化转变温度范围为 -50°C 到 0°C ; 可选地, 0°C 到 50°C ; 可选地, 50°C 到 100°C ; 可选地, 100°C 到 150°C ; 或者可选地, 150°C 到 200°C 。

[0044] 除了玻璃化转变温度, 本发明的硫醇硬化的环氧组合物可具有其它期望的性质。例如, 本发明的硫醇硬化的环氧组合物可具有期望的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长, 其可以用 ASTM D638-03 测量。在实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物能够具有大于 10 psi 或者可选地介于 10 psi 和 1,000,000 psi 之间的劲度(杨氏模量)。在一些实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物具有从 600 至 300,000 psi, 可选地 700 至 20,000 psi, 或者可选地 20,000 至 200,000 psi 的杨氏模量。在一方面, 硫醇硬化的环氧组合物可具有从 10 psi 至 4,000 psi 的杨氏模量。在一些实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物具有介于 90,000 到 600,000 psi 的杨氏模量。在实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物能够具有大于 10 psi 或者可选地介于 10 psi 到 8,000 psi 的拉伸强度(如用 ASTM D638-03 测量)。在一些实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物具有介于 300 到 6,000 psi, 或者可选地介于 300 到 1,000 psi 的拉伸强度。在一些实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物能够具有介于 1,000 psi 到 5,000 psi, 或者可选地介于 4,000 到 7,500 psi 的拉伸强度。在一方面, 硫醇硬化的环氧组合物可具有小于 100%, 或者可选地大于 100%的断裂伸长(如用 ASTM D638-03 测量)。在实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物能够具有小于 10%, 或者可选地介于 10% 到 100%的断裂伸长。在实施方式中, 硫醇硬化的环氧组合物能够具有本文所述的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长的任何组合。

[0045] 本文所述的聚合物组合物能够被用于不同的应用。例如, 所述聚合物组合物能够被用作粘合剂或者作为密封胶。可定制所述聚合物组合物的物理性质以适合具体的用途。例如, 如果所述聚合物组合物的期望应用是作为密封胶, 则能够制备所述聚合物组合物, 使得所述聚合物组合物具有期望范围的断裂伸长值, 这使得所述聚合物组合物适合用作密封胶。

硫醇交联的环氧粘合剂组合物

[0046] 在一方面，本发明提供了粘合剂组合物。在一个实施方式中，所述粘合剂组合物是硫醇交联的环氧组合物或者可选地是硫醇交联的环氧粘合剂。在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组合物包括硫羟酸酯组分与环氧化物组分的反应产物。

[0047] 硫醇交联的环氧粘合剂组合物的硫羟酸酯组成成分可以是包括本文所述的硫羟酸酯的任何硫羟酸酯组分。在一个实施方式中，硫羟酸酯组分可以是羟基硫羟酸酯组分，或者可选地交联的硫羟酸酯组分。在一些实施方式中，硫羟酸酯组分包括硫醇化的不饱和酯，或者可选地硫醇化的天然源油。在一些非限定性的实施方式中，硫醇化的天然源油可以是硫醇化的豆油，或者可选地硫醇化的蓖麻油。在一个实施方式中，羟基硫羟酸酯组分包括硫醇化的环氧化酯，或者可选地硫醇化的环氧化天然源油。在一些实施方式中，羟基硫羟酸酯组分包括硫醇化的环氧化豆油、硫醇化的蓖麻油、或它们的混合物。在其它实施方式中，羟基硫羟酸酯组分包括硫醇化的环氧化豆油，或可选地硫醇化的蓖麻油。在一个实施方式中，交联的硫羟酸酯组分包括交联的硫醇化不饱和的酯，可选地，交联的硫醇化天然源油，可选地，交联的硫醇化的环氧化酯组分，或者可选地，交联的硫醇化的环氧化天然源油。在一些非限定性的实施方式中，交联的硫羟酸酯组分可以是交联的硫醇化的豆油，可选地，交联的硫醇化的蓖麻油，或者可选地，交联的硫醇化的环氧化豆油。此处描述了硫羟酸酯组分和/或硫羟酸酯分子(例如每个硫羟酸酯分子的硫羟基数或者平均数，硫羟基硫的重量百分数等)、羟基硫羟酸酯组分和/或羟基硫羟酸酯分子(例如硫羟基与羟基的摩尔比、每羟基硫羟酸酯分子的硫羟基数或者平均数、硫羟基硫的重量百分数等)和交联的硫羟酸酯组分和/或交联的硫羟酸酯分子(例如每交联的硫羟酸酯分子的硫羟基数或者平均数，硫羟基硫的重量百分数等)的另外的性质，并且它们一般适合进一步描述可应用的硫羟酸酯组分。

[0048] 一般地，用于形成硫醇交联的环氧粘合剂混合物的环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子。在实施方式中，用于形成硫醇交联的环氧粘合剂混合物的环氧化物组分可以是缩水甘油醚组分，其包括具有至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚，或者可选地包括每个缩水甘油醚分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在实施方式中，缩水甘油醚组分可以包括多元醇缩水甘油醚、双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在一些实施方式中，通过形成包括硫羟酸酯组分和含有双酚二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的混合物能够产生粘合剂聚合物。在实施方式中，所述缩水甘油醚可以是双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，双酚二缩水甘油醚可以是双酚 A 二缩水甘油醚，或者可选地，双酚 F 二缩水甘油醚。此处描述了环氧

化物组分、环氧化物分子、缩水甘油醚组分和/或缩水甘油醚分子的另外的性质(例如每环氧化物分子的环氧基数、平均环氧基数, 每缩水甘油醚的平均缩水甘油醚基数等), 并且它们一般适合进一步描述可应用的羟基硫羧酸酯组分。

[0049] 硫羧酸酯组分和环氧化物组分是硫醇交联的环氧粘合剂组合物反应产物中的独立成分。因此, 硫醇交联的环氧粘合剂组合物可以包括本文所述的硫羧酸酯组分和本文所述的环氧化物组分的任何组合产生的反应产物。

[0050] 在实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫羧酸酯组分与环氧化物组分的反应产物, 所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物, 可选地, 包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子, 可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分, 或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫羧酸酯组分与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫羧酸酯组分与与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫羧酸酯组分与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚, 或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚。

[0051] 在实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分的反应产物, 所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物; 可选地, 包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子; 可选地, 包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分; 或者可选地, 包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的不饱和酯组分与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的不饱和酯组分与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的不饱和酯组分与缩水甘油醚组分的反应产物, 所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚, 或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚。

[0052] 在实施方式中, 硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的天然源油组分与环氧化物组分的反应产物, 所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物, 可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子, 可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分, 或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分

子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的天然源油组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的天然源油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的天然源油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚在内的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0053] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的豆油组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的豆油组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚在内的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的豆油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的豆油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚，或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0054] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括羟基硫羧酸酯组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每个环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括羟基硫羧酸酯组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括羟基硫羧酸酯组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括羟基硫羧酸酯组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0055] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化酯组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每个环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分

子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化酯组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化酯组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化酯组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0056] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化天然源油组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化天然源油组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化天然源油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化天然源油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0057] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化豆油组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化豆油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的环氧化豆油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0058] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分的反应产物，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。

在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的蓖麻油组分与包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的蓖麻油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合的缩水甘油醚组分的反应产物。在其它实施方式中、硫醇交联的环氧粘合剂包括硫醇化的蓖麻油组分与包括双酚 A 二缩水甘油醚，或者可选地双酚 F 二缩水甘油醚的缩水甘油醚组分的反应产物。

[0059] 可以使用不同的机械强度测试来确定与粘合剂材料相关的具体性质。在实施方式中，本发明的硫醇交联的环氧粘合剂组合物具有 350 psig 以上的调节分离压力 (adjusted separation pressure)。调节分离压力可以用 ASTM 方法 D4541-02 测定，其用手提式粘合测试仪确定涂层的拉脱强度 (pull-off strength)。在一些实施方式中，本发明的硫醇交联的环氧粘合剂组分具有 500 psig 以上、可选地 800 psig 以上或者可选地 900 psig 以上的调节分离压力。

[0060] 在一些粘合剂应用中，粘合剂组合物可能不合格，原因在于与所选的表面的不足粘合(即密着破坏)或者在于粘合剂组合物分子之间的内聚不足(即内聚破坏)。在实施方式中，本发明的硫醇交联的环氧粘合剂具有大于 350 psig、可选地大于 500 psig、可选地大于 800 psig、或者可选地大于 900 psig 的调节内聚分离压力。本发明的硫醇交联的环氧粘合剂具有大于 500 psig、可选地大于 800 psig、或者可选地大于 900 psig 的调节粘合分离压力。

[0061] 为了形成和维持粘合封口，粘合剂组合物通常被固化。在一方面，硫醇交联的环氧粘合剂组合物在 10 °C 到 40 °C、或者可选地 20 °C 到 30 °C 的温度下是可固化的。在其它实施方式中，所述混合物可以在大约环境温度下固化。其它合适的固化曲线在本文的实施例部分描述。

制备硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法

[0062] 在一方面，制备本发明的硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法包括接触硫羟酸酯组分和环氧化物组分。在本发明的实施方式中，产生硫醇硬化的环氧组合物的方法包括接触硫羟酸酯组分和环氧化物组分，以形成混合物，并固化所述混合物以产生硫醇硬化的环氧聚合物。在一些实施方式中，所述硫羟酸酯组分和/或环氧化物组分含有溶剂。在其它的实施方式中，需要加热，以固化硫羟酸酯组分和环氧化物组分。在一个实施方式中，包括具有硫羟酸酯组分和/或者环氧化物组分的溶剂降低了固化硫醇硬化的环氧聚合物所需的温度或者甚至可允许硫醇硬化的环氧聚合物在室温下固化。

[0063] 一般地，用于形成所述混合物的硫羟酸酯组分可以是本文所述的任何硫羟酸酯组分。在实施方式中，硫羟酸酯组分可以是羟基硫羟酸酯组分，可选地，交联的硫羟酸酯组分，可选地，硫醇化的不饱和酯组分，或者可选地硫醇化的环氧

化酯组分。在其它的实施方式中，所述硫羟酸酯可以是硫醇化的天然源油，可选地硫醇化的环氧化天然源油，可选地，交联的硫醇化天然源油，或者可选地交联的硫醇化的环氧化天然源油。在进一步的非限定性的实施方式中，所述硫羟酸酯组分可以是硫醇化的豆油，可选地硫醇化的蓖麻油，可选地，硫醇化的环氧化豆油，或者可选地，交联的硫醇化的豆油。本文描述了其它的硫羟酸酯组分，其一般能够用于产生硫醇硬化的环氧聚合物组合物。另外，本文描述了所述硫羟酸酯材料的其它方面(例如，每硫羟酸酯分子的平均硫羟基数、硫羟基硫的含量等)，其能够被用于进一步描述所述硫羟酸酯组分。除了本文所述的硫羟酸酯组分，其它合适的硫羟酸酯组分对本领域普通技术人员是明显的，并且可以被使用和考虑在本发明的范围内。

[0064] 一般地，用于形成所述混合物的环氧化物组分可以单独包括或以任何组合包括本文所述的任何环氧化物组分。在一个实施方式中，环氧化物组分是多元醇缩水甘油醚组分。在一方面，所述多元醇缩水甘油醚组分能够包括脂肪族多元醇缩水甘油醚组分，可选地，脂环族多元醇缩水甘油醚，可选地，芳族缩水甘油醚，可选地，双酚缩水甘油醚，或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在实施方式中，所述环氧化物组分可以包括三羟甲基乙烷三缩水甘油醚，可选地，季戊四醇四缩水甘油醚，可选地，二季戊四醇四缩水甘油醚，可选地，山梨醇四缩水甘油醚，可选地，山梨醇六缩水甘油醚，可选地，双酚 A 二缩水甘油醚，可选地，双酚 F 二缩水甘油醚，可选地，甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地，甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地，甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。本文描述了其它的环氧化物组分，其一般能够用于描述从硫羟酸酯组分和环氧化物组分产生的聚合物组合物。另外，本文描述了所述环氧化物材料的其它方面(例如，每环氧化物分子的环氧基的数目或者平均数等)，并且其可以用于进一步描述所述环氧化物组分。

[0065] 一般地，所述硫羟酸酯组分和环氧化物组分是制备硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法中的独立成分。因此，此处所述的硫醇硬化的环氧聚合物组合物可以通过形成包括本文所述的硫羟酸酯组分和本文所述的环氧化物组分的混合物来加以制备。

[0066] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括硫羟酸酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫羟酸酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫羟酸酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛

清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫羟酸酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0067] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0068] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括硫醇化的豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0069] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧

基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0070] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

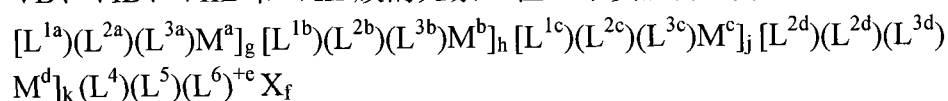
[0071] 在实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物能够通过形成包括交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或可选地包括具有至少两个环氧基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分。在一些实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，

硫醇硬化的环氧聚合物组合物能够通过形成包括交联的硫醇化豆油组分与环氧化物组分的混合物而产生，所述环氧化物组分包括双酚 A 二缩水甘油醚，可选地双酚 F 二缩水甘油醚，可选地甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚，可选地甲醛-甲酚酚醛清漆多缩水甘油醚，或者可选地甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚。

[0072] 在一个方面，所述混合物进一步包括催化剂。在实施方式中，催化剂能够与包括硫羟酸酯组分和环氧化物组分的混合物接触。在其它的实施方式中，在将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触前，催化剂能够被加到硫羟酸酯组分中。在其它的实施方式中，催化剂可以是硫羟酸酯组分的一种成分。

[0073] 在实施方式中，催化剂可以是胺。在一些实施方式中，催化剂是伯胺，可选地仲胺，或者可选地叔胺。在其它的实施方式中，催化剂可以是脂肪族胺，或者可选地芳族胺。在其它的实施方式中，催化剂可以是聚醚胺，或者可选地聚亚烷基胺。在其它的实施方式中，胺催化剂可以是包括至少两个胺基的多胺。在一些胺催化剂的实施方式中，催化剂可以是 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯 [DBU-CAS# 6674-22-2]，可选地 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷 [DABCO-CAS# 280-57-9]，或者可选地，三乙胺。可选地，可以使用酚催化剂。一般地，酚催化剂类包括具有至少一个结合到苯环的碳原子上的羟基的物质。酚催化剂的非限定性的例子包括酚、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚单苯甲酸酯和它们的取代衍生物。本领域普通技术人员将容易知道其它合适的能够用于本发明的酚催化剂。

[0074] 在一些应用中，应用紫外线照射(紫外光)对于催化硫醇硬化的环氧组合物的形成可以是有利的。在一个实施方式中，催化剂可以是当曝露于紫外线照射(紫外光) (用紫外线照射)时产生路易斯酸的化合物。一般地，这些紫外线引发催化剂包括催化有效量的至少一种有机金属配阳离子的离子型盐，其选自周期表第 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族的元素。在一个实施方式中，离子型盐具有下式：



其中 M^a 、 M^b 、 M^c 和 M^d 代表选自周期表中第 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族元素的相同或者不同的金属原子；L 代表辅助配体 (attendant ligand)；e 是值为 1、2、3 的整数，它是配阳离子的剩余电荷；X 是金属或者准金属的含卤素的配阴离子；f 是 1 到 3 的整数，表示中和配阳离子上的电荷 e 需要的配阴离子数；而 g、h、j 和 k 独立地是 0 或者 1，它们中的至少一个等于 1。光敏引发剂可以是包括金属原子和辅助配体 L 的单核、双核、三核或者四核配位化合物。配体可以是具有可及的不饱和基，例如烯基、炔基或芳基的任何化合物，不管化合物的总分子量，但其具有 π -电子。可应用的化合物在美国专利 5,089,536 (其通过引用被包含在此) 和其中的参考文献中被进一步描述。有用的化合物包括但不限于，环戊二烯基六氟锑酸铁(II)、环戊二烯基六氟磷酸铁(II)、环戊二烯基六氟砷酸铁(II)、枯基-环戊

二烯基六氟磷酸铁(II)、二甲苯基-环戊二烯基-三(三氟甲磺酰基)甲基铁(II)等。可用于本发明的其它合适类型的催化剂对本领域普通技术人员是明显的,并被考虑在本发明的范围内。

[0075] 一般地,当包括硫羟酸酯组分和环氧化物的混合物在期望的条件下不固化时,使用催化剂。在实施方式中,催化剂可以占混合物 10 以下的重量百分数。在其它的实施方式中,催化剂占混合物的 1 到 10 的重量百分数。可选地,当在将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触前,催化剂与硫羟酸酯组分结合时,催化剂可以占硫羟酸酯组分的 20 以下的重量百分数。在其它的实施方式中,催化剂可以占硫羟酸酯组分的 1 到 20 的重量百分数。紫外线引发催化剂的量一般为 0.05 到 10.0 的重量份数,可选地,0.075 到 7.0 的重量份数,可选地,0.1 到 4.0 的重量份数,或者可选地,1.0 到 2.5 的重量份数。紫外线引发催化剂范围的量是基于 100 重量份的环氧树脂。

[0076] 在一方面,制备硫醇硬化的环氧聚合物的方法包括在 0 °C 到 100 °C 的温度范围下固化混合物。在实施方式中,混合物在 5 °C 到 80 °C,可选地,10 °C 到 60 °C,或者可选地,10 °C 到 40 °C 的温度范围下固化。在一些实施方式中,所述混合物可以在大约室温下固化。其它合适的固化曲线在本文的实施例部分描述。

[0077] 在一方面,所述硫羟酸酯组分和所述环氧化物组分以 0.8 到 1.15 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在其它的实施方式中,所述硫羟酸酯组分和所述环氧化物组分以 0.9 到 1.10、或者可选地 0.95 到 1.05 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在进一步的实施方式中,所述硫羟酸酯组分和所述环氧化物组分以大约 1 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。

[0078] 当所述硫羟酸酯组分进一步包括羟基(或者醇基)时,硫醇基和羟基都能够与所述环氧基反应。本领域普通技术人员意识到,在这种情况下,硫醇基和羟基都能够与环氧基反应,但是一般地,意识到硫羟基比羟基的反应性更强。因此,通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分以基于硫醇与环氧化物的摩尔比的或者基于硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比(即 SH+OH:环氧化物摩尔比或者 XH:环氧化物摩尔比)的摩尔比接触,能够形成硫醇硬化的环氧聚合物。在一些实施方式中,当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时(例如硫醇化的环氧化天然源油、硫醇化的环氧化豆油或者硫醇化的蓖麻油等),硫羟酸酯组分和环氧化物组分以 0.8 到 1.15,可选地 0.9 到 1.10,或者可选地 0.95 到 1.05 的硫醇与环氧化物的摩尔比接触。在其它的实施方式中,当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时,硫羟酸酯组分和环氧化物组分以介于 0.6 到 1.20,可选地 0.8 到 1.15,可选地 0.9 到 1.10,或者可选地 0.95 到 1.05 的硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比接触。

[0079] 一般地,当包括硫羟酸酯组分和环氧化物的混合物在期望的条件下不固化时,溶剂被使用。在实施方式中,溶剂具有与硫羟酸酯组分的极性和粘度性质相似的极性和粘度性质。在一个实施方式中,所述溶剂具有相对低的蒸气压。在一

些实施方式中，溶剂在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压。在一些实施方式中，溶剂选自醇、酯、醚、酮、芳香烃、烃和它们的组合。在一个实施方式中，溶剂是醇，可选地，酯，可选地，醚，可选地，芳香烃，或可选地，烃。醇溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)、2-甲基-2-丙醇(叔丁醇)、1-戊醇、2-戊醇或者它们的组合。酯溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何酯，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯或者它们的组合。醚溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何醚，如二甲醚、甲乙醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚或者它们的组合。酮溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何酮，如丙酮、2-丁酮(甲基乙基酮)、3-甲基-2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮(甲基异丁基酮)或者它们的组合。芳香溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何芳香烃，如甲苯、二甲苯(邻、间、对或者它们的混合物)，或者它们的组合。烃溶剂可以是在 20 °C 具有 1 mm Hg 以上的蒸气压的任何烃，如戊烷、己烷(一种或多种)、环己烷、庚烷(一种或多种)、辛烷或者它们的组合。在一些实施方式中，溶剂可以含有两个或者更多的官能团，例如丁氧基乙醇、双丙酮醇或者乙酸溶纤剂等。在一个方面，溶剂可以是正丁醇、丁氧基乙醇、双丙酮醇或者它们的组合。在一些实施方式中，溶剂选自正丁醇、乙酸正丁酯、二甲苯、MIBK(甲基异丁基酮)、丙酮、乙酸正丁酯、丁氧基乙醇、双丙酮醇、MIBK/甲苯、乙酸溶纤剂和它们的组合。其它合适的溶剂对本领域普通技术人员是明显的，并且被考虑在本发明的范围内。

制备粘合剂硫醇交联的环氧组合物的方法

[0080] 在一个方面，本发明提供了制备粘合剂聚合物组合物的方法。在实施方式中，所述粘合剂聚合物组合物是粘合性硫醇交联的环氧组合物。在一些实施方式中，制备粘合剂聚合物组合物的方法包括将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触，以形成混合物。在本发明的其它的实施方式中，产生粘合剂聚合物组合物的方法包括将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触产生混合物，和固化混合物，以产生粘合剂聚合物。在进一步的实施方式中，将催化剂加到所述混合物，或者在将硫羟酸酯组分和环氧化物组分接触前将催化剂加到硫羟酸酯组分中。在一些实施方式中，硫羟酸酯组分和/或环氧化物组分可以包括本文所述的用于产生硫醇硬化的环氧聚合物的任何溶剂。

[0081] 一般地，硫羟酸酯组分可以是本文所述的任何羟基硫羟酸酯组分。在一个实施方式中，硫羟酸酯组分可以是羟基硫羟酸酯组分，或者可选地交联的硫羟酸酯组分。在一些实施方式中，硫羟酸酯组分包括硫醇化的不饱和酯，或者可选地硫醇化的天然源油。在一些非限定性的实施方式中，硫醇化的天然源油可以是硫醇化的豆油，或者可选地硫醇化的蓖麻油。在一些实施方式中，羟基硫羟酸酯组

分包括硫醇化的环氧化酯组分，可选地硫醇化的环氧化天然源油。在其它的实施方式中，羟基硫羧酸酯组分包括硫醇化的环氧化豆油、硫醇化的蓖麻油、或者它们的混合物。在其它的实施方式中，羟基硫羧酸酯组分包括硫醇化的环氧化豆油、或者可选地硫醇化的蓖麻油。在一个实施方式中，交联的硫羧酸酯组分包括交联的硫醇化的不饱和酯，可选地，交联的硫醇化天然源油，可选地，交联的硫醇化的环氧化酯组分，或者可选地，交联的硫醇化环氧化的天然源油。在一些非限定性的实施方式中，交联的硫羧酸酯组分可以是交联的硫醇化的豆油，可选地，交联的硫醇化的蓖麻油，或者可选地，交联的硫醇化的环氧化豆油。本文描述了硫羧酸酯组分和/或硫羧酸酯分子(例如每硫羧酸酯分子的硫羧基数或者平均数、硫羧基硫的重量百分数等)、羟基硫羧酸酯组分和/或羟基硫羧酸酯分子(例如硫羧基与羟基的摩尔比、每硫羧酸酯分子的硫羧基数或者平均数、硫羧基硫的重量百分数等)、和交联的硫羧酸酯组分和/或交联的硫羧酸酯分子(例如每交联的硫羧酸酯分子的硫羧基数或者平均数、硫羧基硫的重量百分数等)的另外的性质，并且它们一般适合进一步描述可应用的硫羧酸酯组分。

[0082] 一般地，用于形成硫醇交联的环氧粘合剂的混合物的环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子。在实施方式中，用于形成硫醇交联的环氧粘合剂的混合物的环氧化物组分可以是缩水甘油醚组分，其包括具有至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚，或者可选地包括每缩水甘油醚分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在实施方式中，缩水甘油醚组分可以包括多元醇缩水甘油醚、双酚二缩水甘油醚或者酚醛清漆多缩水甘油醚。在一些实施方式中，通过形成包括硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物，可产生粘合剂聚合物，所述缩水甘油醚组分包括双酚二缩水甘油醚。在实施方式中，双酚二缩水甘油醚可以是双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的组合。在其它的实施方式中，双酚二缩水甘油醚可以是双酚 A 二缩水甘油醚，或者可选地，双酚 F 二缩水甘油醚。本文描述了环氧化物组分、环氧化物分子、缩水甘油醚组分和/或者缩水甘油醚分子的额外性质(例如每环氧化物分子的环氧基数或者平均环氧基数，每缩水甘油醚的缩水甘油醚基数或者缩水甘油醚基的平均数)，它们一般适合进一步描述可应用的羟基硫羧酸酯组分。

[0083] 硫羧酸酯组分和环氧化物组分是制备硫醇交联的环氧粘合剂组合物的方法中的独立成分。因此，硫醇交联的环氧粘合剂组合物可以通过形成包括此处所述的硫羧酸酯组分和此处所述的环氧化物组分的任何组合的混合物而产生。

[0084] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫羧酸酯组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油

醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0085] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的不饱和酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0086] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的天然源油组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或

者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0087] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的豆油组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0088] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括羟基硫羧酸酯组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括羟基硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括羟基硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括羟基硫羧酸酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0089] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化酯组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚

组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的环氧化酯组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0090] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化天然源油组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的环氧化天然源油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0091] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分和环氧化物组分的混合物产生，所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物，可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子，可选地，包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分，或者可选地，包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的环氧化豆油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生，所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0092] 在实施方式中，硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油

组分和环氧化物组分的混合物产生,所述环氧化物组分包括具有至少两个环氧基的环氧化物,可选地,包括每环氧化物分子具有平均至少两个环氧基的环氧化物分子,可选地,包括具有至少两个缩水甘油醚基的多元醇缩水甘油醚的多元醇缩水甘油醚组分,或者可选地,包括每环氧化物分子具有平均至少两个缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在一些实施方式中,硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生,所述缩水甘油醚组分包括多元醇缩水甘油醚、可选地双酚二缩水甘油醚、或者可选地酚醛清漆多缩水甘油醚。在其它的实施方式中,硫醇交联的环氧粘合剂能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生,所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚或者它们的任意组合。在其它的实施方式中,硫醇交联的环氧粘合剂组分能够通过形成包括硫醇化的蓖麻油组分和缩水甘油醚组分的混合物产生,所述缩水甘油醚组分包括双酚 A 二缩水甘油醚或者双酚 F 二缩水甘油醚。

[0093] 在一个方面,所述混合物进一步包括催化剂。在实施方式中,催化剂能够与包括硫羟酸酯组分和环氧化物组分的混合物接触。在其它的实施方式中,在将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触前,催化剂能够被加到硫羟酸酯组分中。在其它的实施方式中,催化剂可以是硫羟酸酯组分的一种成分。

[0094] 在实施方式中,催化剂可以是胺。在一些实施方式中,催化剂是伯胺,可选地仲胺,或者可选地叔胺。在其它的实施方式中,催化剂可以是脂肪族胺,或者可选地芳族胺。在其它的实施方式中,催化剂可以是聚醚胺,或者可选地聚亚烷基胺。在其它的实施方式中,胺催化剂可以是包括至少两个胺基的多胺。在一些胺催化剂的实施方式中,催化剂可以是 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯 [DBU-CAS# 6674-22-2], 可选地 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷 [DABCO-CAS# 280-57-9], 或者可选地,三乙胺。可选地,可以使用酚催化剂。一般地,酚催化剂类包括具有至少一个结合到苯碳原子上的羟基的物质。酚催化剂的非限定性的例子包括苯酚、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚单苯甲酸酯和它们的取代衍生物。本领域普通技术人员将容易知道其它有用的酚催化剂。在其它的实施方式中,催化剂可以是当暴露于如此处所述的紫外线照射(紫外光)(用紫外线照射)时产生路易斯酸的化合物。

[0095] 一般地,当包括硫羟酸酯组分和环氧化物的混合物在期望的条件下不固化时,使用催化剂。在实施方式中,催化剂可以占所述混合物的 10 以下的重量百分数。在其它的实施方式中,催化剂占所述混合物的 1 到 10 的重量百分数。可选地,当在将硫羟酸酯组分与环氧化物组分接触前,催化剂与硫羟酸酯组分结合时,催化剂可以占硫羟酸酯组分的 20 以下的重量百分数。在其它的实施方式中,催化剂可以占硫羟酸酯组分的 1 到 20 的重量百分数。紫外线引发催化剂的量一般为 0.05 到 10.0 的重量份数,可选地,0.075 到 7.0 的重量份数,可选地,0.1 到 4.0 的重量

份数,或者可选地,1.0到2.5的重量份数。紫外线引发催化剂范围的量是基于100重量份的环氧树脂。

[0096] 在实施方式中,粘合剂聚合物组合物通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分以0.8到1.15的摩尔比接触产生。在其它实施方式中,粘合剂聚合物组合物通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分以0.9到1.10、或者可选地0.95到1.05的摩尔比接触产生。在进一步的实施方式中,粘合剂聚合物组合物通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分以大约1的摩尔比接触产生。

[0097] 在一些粘合剂聚合物组合物实施方式中,硫羟酸酯组分除了硫醇基外,能够进一步包括羟基(或者醇基)。本领域普通技术人员意识到,在这种情况下,硫醇基和羟基都能够与环氧基反应,但是一般地,意识到硫羟基比羟基的反应性更强。因此,通过将硫羟酸酯组分与环氧化物组分以基于硫醇与环氧化物的摩尔比的或者基于硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比(即SH+OH:环氧化物摩尔比或者XH:环氧化物摩尔比)的摩尔比接触,能够形成粘合剂聚合物组合物。在一些实施方式中,当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时(例如硫醇化的环氧化天然源油、硫醇化的环氧化豆油或者硫醇化的蓖麻油等),通过将硫羟酸酯组分和环氧化物组分以0.8到1.15,可选地0.9到1.10,或者可选地0.95到1.05的硫醇与环氧化物的摩尔比接触产生粘合剂聚合物组合物。在其它的实施方式中,当硫羟酸酯组分进一步包括羟基时,通过硫羟酸酯组分和环氧化物组分以0.6到1.20,可选地0.8到1.15,可选地0.9到1.10,或者可选地0.95到1.05的硫醇加羟基与环氧化物的摩尔比接触产生粘合剂聚合物组合物。

[0098] 在一方面,制备硫醇硬化的环氧聚合物的方法包括在0℃到100℃的温度范围下固化混合物。在实施方式中,混合物在5℃到80℃,可选地,10℃到60℃,或者可选地,10℃到40℃的温度范围下固化。在一些实施方式中,所述混合物可以在大约室温下固化。其它合适的固化曲线在本文的实施例部分描述。

使用粘合剂硫醇交联的环氧聚合物组合物的方法

[0099] 粘合剂能够被用于将各种基材固定或者结合在一起。例如,本发明的粘合剂组合物能够被用于将两个基材粘合在一起。为了将两个基材粘合在一起,将粘合剂组合物涂到第一基材的表面上。一旦粘合剂组合物被放在第一基材的表面上,第二基材的表面就与第一基材涂有所述组合物的表面以邻接的关系(an abutting relationship)粘贴或者接合,形成组件。此时,组件具有三层,即第一基材、粘合剂组合物,接着是第二基材。然后,在处于接合关系下的组件上施加压力并维持,持续足以允许粘合剂组合物固化的时间。一旦组合物固化后,去除压力。一旦压力去除后,组件将保持原样,直到在其上施加的力超过固化的粘合剂组合物的粘合强度(粘合的和/或内聚的)。

[0100] 在一些实施方式中,在将第一基材的组合物涂布表面与第二基材的表面接

合在一起之前，允许粘合剂组合物至少部分地固化是有利的。一旦粘合剂组合物被涂到第一基材的表面——即形成第一组合物涂布表面，直到足以允许所述组合物至少部分固化的时间过去后，才将第二基材粘贴至第一基材的表面。

[0101] 在一些方面中，将粘合剂组合物加到两个基材的表面是有利的。例如，在将第一组合物涂布表面接合到第二基材的表面之前，粘合剂组合物可被加到第二基材的表面，即形成第二组合物涂布表面。在一个方面，在将第一组合物涂布表面与第二组合物涂布表面接合在一起之前，允许组合物在两个基材的表面上至少部分地固化是有利的。在足以允许所述组合物至少部分固化的时间过去后，可如所述将两个基材接合。

[0102] 本发明的粘合剂组合物能够被用于将不同类型的基材粘合在一起。在一些实施方式中，两个基材包括相同的材料，或者可选地，两个基材是不同的材料。在一些实施方式中，粘合在一起的两个基材可以是金属。在一个实施方式中，所述金属可以是铝、碳钢等。粘合剂材料的其它合适的用途对本领域普通技术人员是明显的，并且被考虑在本发明的范围内。例如，可以相信，本文所述的粘合方法能够被用在陶瓷、玻璃和其它合适的基材上，这对本领域普通技术人员是明显的。

[0103] 尽管本文所述的例子指将两个基材粘合在一起，但是两个或者以上的基材能够被使用并粘合在一起，这将被本领域普通技术人员所理解。如另一个变化，不同类型的粘合剂和基材能够被与本文所述的粘合剂组合物和基材协力使用。其它合适的变化对本领域普通技术人员是明显的，并且被考虑在本发明的范围内。

粘合两个基材的方法

[0104] 在一个方面，本文所述的组合物能够被用于粘合两个基材。在一个实施方式中，粘合两个基材的方法包括分别将硫羟酸酯组分和环氧化物组分施用到第一基材的表面，将第二基材的表面以邻接的关系接合到第一基材的涂布表面，以形成组件。在一些实施方式中，硫羟酸酯组分和环氧化物组分在基材(多个基材)的表面上混合。在其它的实施方式中，硫羟酸酯组分和环氧化物组分恰好在施用到基材(多个基材)的表面上之前混合。一旦组件形成，组件具有三层，即第一基材、粘合剂组合物，接着是第二基材。然后，在处于接合关系下的组件上施加并维持压力，持续足以允许粘合剂组合物固化的时间。一旦组合物固化后，去除压力。一旦压力去除后，组件将保持原样，直到在其上施加的力超过固化的粘合剂组合物的粘合强度(粘合的和/或内聚的)。

[0105] 在一些实施方式中，在将第一基材的组合物涂布表面与第二基材表面接合在一起前，允许包括硫羟酸酯组分和环氧化物组分的粘合剂组合物至少部分地固化是有利的。一旦硫羟酸酯组分和环氧化物组分被施用到第一基材的表面，直到足以允许所述组合物至少部分固化的时间过去后，才将第二基材粘贴到第一基材

的表面。

[0106] 在一些方面中，将硫羧酸酯组分和环氧化物组分加到两个基材的表面是有利的。例如，在将第一基材的涂布表面接合到第二基材的涂布表面之前，硫羧酸酯组分和环氧化物组分可被加到第二基材的表面。在一些实施方式中，硫羧酸酯组分和环氧化物组分在一个或者更多个基材的表面上被混合。在其它的实施方式中，恰好在施用到一个或者更多个基材的表面上之前，混合硫羧酸酯组分和环氧化物组分。在一个方面，在将第一基材的涂布表面与第二基材的涂布表面接合在一起前，允许粘合剂组合物在一个或者两个涂布表面上至少部分地固化是有利的。在足以允许所述粘合剂组合物至少部分固化的时间过去后，可如所述将两个基材接合。

[0107] 在其它的实施方式中，粘合两个基材的方法包括将硫羧酸酯组分施用于第一基材的表面上，将环氧化物组分施用于第二基材的表面上，将第一基材的涂布表面以邻接关系接合到第二基材的涂布表面，以形成组件。硫羧酸酯组分和环氧化物组分形成粘合剂组合物。一旦组件形成，组件具有三层，即第一基材、粘合剂组合物，接着是第二基材。然后，在处于接合关系下的组件上施加并维持压力，持续足以允许粘合剂组合物固化的时间。一旦所述组合物的一种或者两种固化后，去除压力。一旦压力去除，组件将保持原样，直到在其上施加的力超过固化的粘合剂组合物的粘合强度。

[0108] 本文所述的将两个基材粘合在一起的方法能够被用于将不同类型的基材粘合在一起。在一个实施方式中，待被粘合在一起的两个基材可以是金属。例如，所述金属可以是铝、碳钢等。在一些实施方式中，两个基材是相同的材料，或者可选地，两个基材是不同的材料。可以相信，本文所述的粘合方法能够被用在除了金属的其它的基材上。例如，可以相信，所述的粘合方法能够被用在陶瓷、玻璃和其它合适的基材上，这对本领域普通技术人员是明显的。

[0109] 如前所述，两个以上的基材能够用本文所述的组合物和方法被粘合在一起。本文所述的组合物和方法也可以与其它的粘合剂体系协力使用。

[0110] 除了将基材粘合在一起，本文所述的粘合剂材料的其它合适的用途对本领域普通技术人员是明显的，并被考虑在本发明的范围内，如前所述。

[0111] 尽管本文所述的例子指将两个基材粘合在一起，但是两个或者以上的基材能够被使用并粘合在一起，这将被本领域普通技术人员所理解。如另一个变化，不同类型的粘合剂和基材能够与本文所述的粘合剂组合物和基材协力使用。其它合适的变化对本领域普通技术人员是明显的，并且被考虑在本发明的范围内。

原料

硫羧酸酯组分

[0112] 用作产生本文所述聚合物的原料的硫羧酸酯组分可以用多种不同的方法进行

行描述。从功能上, 硫羟酸酯组分可以用存在于硫羟酸酯的官能团的类型描述。在所述的功能描述中, 硫羟酸酯组分最低限度地含有具有至少一个酯基和至少一个硫羟基的分子。在其它的实施方式中, 硫羟酸酯组分能够包括含有和不含有附加基团的硫羟酸酯组分, 附加基团如羟基和/或者多硫键-S_x-, 其中 x 是大于 1 的整数。当硫羟酸酯含有羟基时, 硫羟酸酯称为羟基硫羟酸酯。当硫羟酸酯具有其中 x 是大于 1 的整数的多硫键-S_x-时, 硫羟酸酯可以被称为交联的硫羟酸酯。当硫羟酸酯具有羟基和其中 x 是大于 1 的整数的多硫键-S_x-时, 硫羟酸酯可以被称为交联的羟基硫羟酸酯。

[0113] 可选地, 硫羟酸酯可以用指明其形成方法的名称进行描述。例如, 被称为硫醇化的不饱和酯的硫羟酸酯指通过硫化氢与不饱和酯反应产生的硫羟酸酯。硫醇化的不饱和酯可以用存在于硫醇化的不饱和酯中的硫羟酸酯的功能性描述符进一步描述。例如, 在两个非限定性的例子中, 硫醇化的豆油, 除了其它硫羟酸酯方面, 可以用存在于硫醇化的豆油中的酯基和硫羟基的个数的组合进一步描述, 而硫醇化的蓖麻油, 除了其它硫羟酸酯方面, 可以通过存在于硫醇化的蓖麻油中的酯基数、硫羟基数、羟基数的组合进一步描述。

[0114] 在一个方面, 本发明的硫羟酸酯组分能够通过任何不饱和酯与硫化氢的反应产生, 如在美国专利申请序列号 11/060,675、11/060,696、11/059,792 和 11/059,647 (下文称为“675 申请”)中所述, 其公开内容通过引用被全部引入于此。当硫羟酸酯组分通过不饱和酯与硫化氢反应产生时, 产生的物质可以被称为硫醇化的不饱和酯。因为不饱和酯可含有每不饱和酯分子多个碳-碳双键, 所以碳-碳双键的反应性和统计概率决定从不饱和酯组分产生的原料硫羟酸酯组分的每个硫羟酸酯分子将不具有与所述不饱和酯相同的硫羟基数、未反应的碳-碳双键数、环状硫化物数、碳-碳双键与硫羟基的摩尔比、环状硫化物与硫羟基的摩尔比和/或本文所公开的官能团和摩尔比的其它量。另外, 不饱和酯也可包括具有不同数目的碳-碳双键和/或酯基的各种不饱和酯的混合物。因此, 许多这些性质将被描述为硫羟酸酯组分内每硫羟酸酯分子的基团平均数或者硫羟酸酯组分内每硫羟酸酯分子的平均比例。在其它的实施方式中, 期望控制硫羟酸酯中存在的硫羟基硫的含量。因为很难保证硫化氢与不饱和酯内的每个碳-碳双键反应, 所以某些硫羟酸酯分子能够具有比其它分子或多或少的硫羟基。因此, 硫羟基的重量百分数被描述为硫羟酸酯组分的所有硫羟酸酯分子的平均数。

[0115] 当硫羟酸酯是交联的, 硫羟酸酯被称为交联的硫羟酸酯或者交联的羟基硫羟酸酯, 这取决于用于产生交联的硫羟酸酯的组分。本文描述了每个这些类型的硫羟酸酯组分。羟基硫羟酸酯、交联的羟基硫羟酸酯、硫醇化的不饱和酯、硫醇化的环氧化酯、交联的硫醇化的不饱和酯和交联的硫醇化的环氧化酯都被认为是硫羟酸酯组分。用于描述硫羟酸酯组分的许多相同的属性, 如本文所述的摩尔比和其它独立的描述性要素, 同样适用于许多不同类型的本文所述的硫羟酸酯组分。

[0116] 一般地, 硫羧酸酯组分可以被描述为包括硫羧酸酯分子和/或硫羧酸酯组分的一个或者多个分开的或者分离的官能团。这些独立的官能团可包括: 每硫羧酸酯分子的酯基数(或者平均数)、每硫羧酸酯分子的硫羧基数(或者平均数)、每硫羧酸酯分子的未反应的碳-碳双键数(或者平均数)、硫羧酸酯组分的硫羧基硫的平均含量、每硫羧酸酯分子的硫键的百分数(或者平均百分数)和每个硫羧酸酯分子的环硫基的百分数(或者平均百分数)。另外, 硫羧酸酯组分能够用包括双键与硫羧基的比例、环硫基与硫醇基的比例等在内的单独的或者组合的比例进行描述。作为单独的要素, 硫羧组分的这些官能团将单独描述。

[0117] 最低限度地, 所述硫羧酸酯含有每硫羧酸酯分子具有至少一个酯基和一个硫羧基的硫羧酸酯分子。在实施方式中, 硫羧酸酯能够从不饱和酯制备。因此, 在一些实施方式中, 硫羧酸酯可以含有与制备它们的不饱和酯相同数目的酯基, 如本文所述。在实施方式中, 硫羧酸酯分子能够具有每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基。可选地, 硫羧酸酯分子能够具有每硫羧酸酯分子平均至少 2 个酯基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 2.5 个酯基; 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 3 个酯基。在其它的实施方式中, 硫羧酸酯分子能够具有每硫羧酸酯分子平均 1.5 到 8 个酯基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均 2 到 7 个酯基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均 2.5 到 5 个酯基; 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均 3 到 4 个酯基。在其它的实施方式中, 硫羧酸酯分子能够包括每硫羧酸酯分子平均大约 3 个酯基, 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均大约 4 个酯基。

[0118] 最低限度地, 所述硫羧酸酯包括每硫羧酸酯分子一个或者平均至少一个硫羧基。在一个实施方式中, 硫羧酸酯分子能够具有每硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个硫羧基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 2 个硫羧基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 2.5 个硫羧基; 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 3 个硫羧基。在其它的实施方式中, 硫羧酸酯分子能够具有每硫羧酸酯分子平均 1.5 到 9 个硫羧基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均 3 到 8 个硫羧基; 可选地, 每硫羧酸酯分子平均 2 到 4 个硫羧基; 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均 4 到 8 个硫羧基。

[0119] 在一方面, 硫羧酸酯可以用存在于硫羧酸酯中的硫羧基的个数进行描述。例如, 被称为三硫醇硫羧酸酯的硫羧酸酯可以是每硫羧酸酯分子含有平均 2.5 到 3.5 个之间的硫羧基的硫羧酸酯。可选地, 三硫醇硫羧酸酯可以含有每硫羧酸酯分子平均 2.75 到 3.25 个之间的硫羧基。另一个例子, 被称为二硫醇硫羧酸酯的硫羧酸酯可以是含有每硫羧酸酯分子平均 1.5 到 2.5 个之间的硫羧基的硫羧酸酯, 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均 1.75 到 2.25 个之间的硫羧基。

[0120] 在其它的实施方式中, 硫羧酸酯可以用存在于硫羧酸酯中的硫羧基硫的平均含量被进一步描述。在一个实施方式中, 硫羧酸酯分子具有每硫羧酸酯分子平均至少 5 个重量百分数的硫羧基硫, 可选地, 每硫羧酸酯分子平均至少 10 个重量百分数的硫羧基硫, 或者可选地, 每硫羧酸酯分子平均 15 个以上重量百分数的硫

羟基硫。在一个实施方式中，硫羟酸酯分子具有每硫羟酸酯分子平均 5 到 25 个重量百分数的硫羟基硫，可选地，每硫羟酸酯分子平均 5 到 20 个重量百分数的硫羟基硫，可选地，每硫羟酸酯分子平均 6 到 15 个重量百分数的硫羟基硫，或者可选地，每硫羟酸酯分子平均 8 到 10 个重量百分数的硫羟基硫。

[0121] 一般地，硫羟酸酯的硫羟基的位置不是特别重要，其将由用于产生硫羟酸酯的方法决定。在其中硫羟酸酯通过将不饱和酯与硫化氢接触产生(硫醇化的不饱和酯)的实施方式中，硫羟基的位置由碳-碳双键的位置决定。当碳-碳双键是内部的碳-碳双键时，产生硫羟酸酯的方法将导致仲硫羟基。当所述双键位于末端位置时，选择反应条件以产生包括伯硫羟基或者仲硫羟基的硫羟酸酯是可能的。

[0122] 一些产生硫羟酸酯组分的方法能够额外地产生除了硫羟基以外的含硫官能团。例如，在一些硫羟酸酯的产生方法中，引入的硫羟基能够与同一个不饱和酯内的碳-碳双键反应，产生硫键。当与第二个不饱和酯的双键反应时，产生单硫键。在一些情况下，第二个碳-碳双键位于同一个不饱和酯分子中。当硫羟基与同一个不饱和酯分子中的第二个碳-碳双键反应时，产生硫键。在一些情况下，碳-碳双键可以在不饱和酯分子的第二个酯基内。但是在其它情况下，碳-碳双键可以在不饱和酯分子的同一个酯基内。

[0123] 当硫羟基与同一个不饱和酯分子的第二个酯基中的碳-碳双键反应时，所述硫化物在环结构内含有至少一个酯基。在一些实施方式中，当硫羟基与同一个不饱和酯分子中的第二个酯基的碳-碳双键反应时，硫化物在环结构内含有两个酯基。在本说明书中，在环结构内含有酯基的第一类硫化物被称为单硫化物。当硫羟基与同一个酯基内的碳-碳双键反应时，所述硫化物在环结构内不含有酯基。在本说明书中，这个第二类硫化物被称为环状硫化物。在环状硫化物的情况下，硫键在硫羟酸酯的单酯基内产生环硫官能度。可被产生的环状硫化物的环包括四氢噻喃环、硫杂环丁烷(thietane)环或者四氢噻吩(thiophane)环(四氢噻吩(tetrahydrothiophene)环)。

[0124] 在一些实施方式中，控制在硫羟酸酯中作为环状硫化物存在的硫的平均含量是期望的。在一个实施方式中，在硫羟酸酯分子中作为环状硫化物存在的硫的平均含量占 30 以下的摩尔百分数。可选地，在硫羟酸酯中作为环状硫化物存在的硫的平均含量可占 20 以下的摩尔百分数，可选地，10 以下的摩尔百分数，可选地，5 以下的摩尔百分数，或者可选地，2 以下的摩尔百分数。在其它的实施方式中，控制环硫基与硫羟基的摩尔比是期望的。在一个实施方式中，每硫羟酸酯的环硫基与硫羟基的平均摩尔比可以在 1.5 以下。可选地，每硫羟酸酯的环硫基与硫羟基的平均摩尔比可以在 1 以下，可选地，0.5 以下，可选地，0.25 以下，或者可选地，0.1 以下。在一些实施方式中，每硫羟酸酯的环硫基与硫羟基的比例可以为 0 到 1，或者可选地，每硫羟酸酯的环硫基与硫羟基的平均摩尔比可以在 0.05 和 1 之间。

[0125] 在一些情况中，具有存在于硫羟酸酯组分中的碳-碳双键是期望的，而在其

它的实施方式中,最小化存在于硫羧酸酯组分中的碳-碳双键的数目可以是期望的。碳-碳双键在硫羧酸酯中的存在可以被陈述为碳-碳双键与硫羟基硫的平均摩尔比。在一个实施方式中,硫羧酸酯组分中剩余的未反应的碳-碳双键与硫羟基硫的平均比可以为每硫羧酸酯分子 1.5 以下。可选地,碳-碳双键与硫羟基硫的平均比可以为每硫羧酸酯分子 1.2 以下,可选地,每硫羧酸酯分子 1.0 以下,可选地,每硫羧酸酯分子 0.75 以下,可选地,每硫羧酸酯分子 0.5 以下,可选地,每硫羧酸酯分子 0.2 以下,或者可选地,每硫羧酸酯分子 0.1 以下。

[0126] 在具体的实施方式中,硫羧酸酯从不饱和酯组分(即硫醇化的不饱和酯)产生。因为不饱和酯具有存在特定数目的酯基的具体组分,所以产物硫羧酸酯组分将具有与所述不饱和酯大致相同数目的酯基每硫羧酸酯分子。本文公开的其它独立的硫羧酸酯性质可以被用于进一步描述所述硫羧酸酯组分。

[0127] 在一个方面,硫羧酸酯可以被称为硫醇化的不饱和酯。在这些实施方式中,本文所述的不饱和酯和/或本文公开的不饱和酯的功能性描述能够被用于进一步说明和/或者进一步描述具体的硫醇化的酯。在几个非限定性的例子中,通过将天然源油与硫化氢接触产生的硫羧酸酯可以被称为硫醇化的天然源油,通过将豆油与硫化氢接触产生的硫羧酸酯可以被称为硫醇化的豆油,和通过将蓖麻油与硫化氢接触产生的硫羧酸酯可以被称为硫醇化的蓖麻油。本文公开的不饱和酯油的附加性质也可以被用于进一步描述不饱和酯油和硫醇化的酯油。

[0128] 在一些实施方式中,硫羧酸酯分子从不饱和酯产生,所述不饱和酯具有平均小于 25 重量百分数的侧链,所述侧链具有碳-碳双键中断的 3 个相邻的亚甲基,如本文所述。在一些实施方式中,大于 40%的硫羧酸酯分子总侧链可以包括硫。在一些实施方式中,大于 60%的硫羧酸酯分子总侧链可以包括硫。在其它实施方式中,大于 50%、70%或者 80%的硫羧酸酯分子总侧链可以包括硫。

[0129] 在一个实施方式中,硫羧酸酯是含硫羟基的天然源油,如本文所述。当硫羧酸酯是含硫羟基的天然源油时,存在于含硫羟基的天然源油中的官能团可以基于“每硫羧酸酯分子”或者基于“每甘油三酯”进行描述。含硫羟基的天然源油可以具有与硫羧酸酯组分基本相同的性质,诸如本文所述的摩尔比和其它独立的描述性要素。

[0130] 在含硫羟基的天然源油中,每甘油三酯的硫羟基的平均数为大约 1.5 以上。在一些实施方式中,每甘油三酯的硫羟基的平均数可以为大约 1.5 到大约 9。

[0131] 硫醇化的不饱和酯组分也可以被描述为通过包括将硫化氢和不饱和酯组分接触的方法产生的产物。换句话说,不饱和酯组分被硫醇化以形成硫醇化的不饱和酯组分。硫醇化的不饱和酯组分也可以用侧链的分子量或者平均分子量进行描述。用于描述硫羧酸酯组分的所有属性也可以用于描述硫醇化的不饱和酯组分。

羟基硫羧酸酯组分

[0132] 在一个方面，用作原料以产生本文所述的聚合物的硫羟酸酯组分可以是羟基硫羟酸酯。可以用许多方法描述羟基硫羟酸酯。功能上，羟基硫羟酸酯可以由存在于羟基硫羟酸酯中的官能团的类型进行描述。在该功能性的描述中，羟基硫羟酸酯组分最低限度地含有具有至少一个酯基、至少一个硫羟基和至少一个羟基的分子。在其它的实施方式中，羟基硫羟酸酯组分可以包括其它的官能团。例如，羟基硫羟酸酯也可包括其中 x 是大于 1 的整数的多硫键- S_x -。当硫羟酸酯具有羟基和其中 x 是大于 1 的整数的多硫键- S_x -时，硫羟酸酯可以被称为交联的羟基硫羟酸酯。

[0133] 可选地，硫羟酸酯可以用指明其形成方法的名称进行描述。例如，被称为硫醇化的环氧化酯的羟基硫羟酸酯指通过硫化氢与环氧化不饱和酯反应产生的羟基硫羟酸酯。硫醇化的环氧化酯可以用存在于硫醇化的环氧化酯中的基团的官能团描述符(一个或者多个)进一步描述。例如，通过硫化氢与硫醇化的环氧化酯反应产生的羟基硫羟酸酯将产生 α -羟基硫羟基，并且硫醇化的环氧化酯可以被称为 α -羟基硫羟酸酯或者被描述为含有 α -羟基硫羟基。适合羟基硫羟酸酯组分描述的化合物不总是适合硫醇化的环氧化酯描述或者 α -羟基硫羟酸酯描述。例如，硫醇化的蓖麻油可以利用一些借助具有至少一个酯基、至少一个硫羟基和至少一个羟基的羟基硫羟酸酯定义进行描述。然而，硫醇化的蓖麻油不是硫醇化的环氧化酯，因为它通过将含有羟基和碳-碳双键的蓖麻油与硫化氢接触产生，而不是通过将硫化氢与环氧化的蓖麻油反应产生。然而，硫醇化的环氧化蓖麻油是硫醇化的环氧化酯油，原因在于其通过将硫化氢与环氧化的蓖麻油接触形成。

[0134] 原料硫羟酸酯组分也可以含有羟基或者醇基。当硫羟酸酯组分包括羟基时，硫羟酸酯组分在本文被称为羟基硫羟酸酯组分。存在于羟基硫羟酸酯组分中的醇基的数量或者数目可以不依赖于存在于羟基硫羟酸酯组分中的其它官能团(例如，硫羟基、酯基、硫基、环硫基等)的数量。另外，硫羟基硫的重量百分数和官能团的比例(例如，环硫基与硫羟基的摩尔比、环氧基与硫羟基的摩尔比、环氧基与 α -羟基硫羟基的摩尔比以及其它公开的官能团的数量和它们与硫羟基的摩尔比)是可以用于描述羟基硫羟酸酯组分的分开的或者分离的要素。羟基硫羟酸酯组分可以用本文公开的硫羟酸酯组分单独的官能团的任意组合或者比例进行描述。

[0135] 在一个实施方式中，羟基硫羟酸酯组分能够通过硫化氢与环氧化的不饱和酯组分反应产生，如在‘675 申请中所述。当硫羟酸酯组分通过硫化氢与环氧化的不饱和酯反应产生时，产生的物质可以被称为硫醇化的环氧化酯。因为环氧化的不饱和酯可以含有多个环氧基，所以环氧基反应性和统计概率决定了并非硫羟酸酯组分的所有硫羟酸酯分子都将具有相同数目的羟基、硫羟基、 α -羟基硫羟基、硫基、环硫基、环硫基与硫羟基的摩尔比、环氧基与硫羟基的摩尔比、环氧基与 α -羟基硫羟基的摩尔比、硫羟基硫的重量百分数和/或环氧化不饱和酯组分中其它公开的官能团数量和它们的摩尔比。因此，许多这些性质将被描述为每硫羟酸酯分

子的平均数或者平均比例。在其它的实施方式中，期望控制羟基硫羧酸酯组分中的硫羟基硫的含量。因为很难保证硫化氢与环氧化不饱和酯内的每个环氧基反应，所以在羟基硫羧酸酯组分内某些羟基硫羧酸酯分子能够具有比其它分子或多或少的硫羟基。因此，硫羟基的重量百分数可以被描述为所有硫羧酸酯分子的平均重量百分数。

[0136] 作为本发明的实施方式，羟基硫羧酸酯组分包括具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1 个酯基和平均至少 1 个 α -羟基硫羟基的羟基硫羧酸酯分子。作为本发明的实施方式，羟基硫羧酸酯组分包括具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基和平均至少 1.5 个 α -羟基硫羟基的羟基硫羧酸酯分子。

[0137] 可选地，在一些实施方式中，羟基硫羧酸酯包括至少 1 个酯基、至少 1 个硫羟基和至少一个羟基。因此，在一些实施方式中，羟基硫羧酸酯组分包括具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基、平均至少 1.5 个硫羟基和平均至少 1.5 个羟基的羟基硫羧酸酯分子。

[0138] 在实施方式中，羟基硫羧酸酯能够从环氧化的不饱和酯或者不饱和酯制备。因此，羟基硫羧酸酯可以含有与环氧化的不饱和酯或者不饱和酯相同数目的酯基。在一个实施方式中，羟基硫羧酸酯分子具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基。可选地，羟基硫羧酸酯分子具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 2 个酯基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均至少 2.5 个酯基，或者可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均至少 3 个酯基。在其它的实施方式中，羟基硫羧酸酯分子具有每羟基硫羧酸酯分子平均 1.5 到 8 个酯基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均 2 到 7 个酯基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均 2.5 到 5 个酯基，或者可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均 3 到 4 个酯基。在其它的实施方式中， α -羟基硫羧酸酯分子包括每羟基硫羧酸酯分子平均 3 个酯基，或者可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均 4 个酯基。

[0139] 在一些实施方式中，羟基和硫羟基在同一个基团中结合(即当羟基硫羧酸酯从环氧化的不饱和酯产生时)，该基团可以被称为 α -羟基硫羟基。在其它的实施方式中，硫羟基和羟基或醇基不在同一个基团中(即当羟基硫羧酸酯从包括羟基的不饱和酯如蓖麻油产生时)。在这种情况下，醇基的存在不依赖于硫羟基的形成。例如，作为本发明的另一个实施方式，羟基硫羧酸酯组分包括羟基硫羧酸酯分子。羟基硫羧酸酯分子具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个酯基、平均至少 1.5 个硫羟基和平均至少 1.5 个醇基。

[0140] 最低限度地，在一些实施方式中，羟基硫羧酸酯包括每羟基硫羧酸酯分子至少一个硫羟基。在一个实施方式中，羟基硫羧酸酯分子能够具有每羟基硫羧酸酯分子平均至少 1.5 个硫羟基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均至少 2 个硫羟基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均至少 2.5 个硫羟基，或者可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均至少 3 个硫羟基。在其它的实施方式中，羟基硫羧酸酯分子能够具有每羟基硫羧酸酯分子平均 1.5 到 9 个硫羟基，可选地，每羟基硫羧酸酯分子平均 3

到 8 个硫羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 2 到 4 个硫羟基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 4 到 8 个硫羟基。

[0141] 最低限度地，在一些实施方式中，所述羟基硫羟酸酯组分包括每羟基硫羟酸酯分子平均至少 1 个羟基或者醇基。在一些实施方式中，羟基硫羟酸酯组分能够具有每羟基硫羟酸酯分子平均至少 1.5 个羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 2 个羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 2.5 个羟基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 3 个羟基。在其它的实施方式中，羟基硫羟酸酯组分能够具有每羟基硫羟酸酯分子平均 1.5 到 9 个羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 3 到 8 个羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 2 到 4 个羟基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 4 到 8 个羟基。

[0142] 在其它的实施方式中，羟基的数目可以被描述为羟基与硫羟基的平均摩尔比。最低限度地，在一些实施方式中，羟基与硫羟基的摩尔比可以是至少 0.25。在一些实施方式中，羟基与硫羟基的摩尔比可以是至少 0.5，可选地，至少 0.75，可选地，至少 1.0，可选地，至少 1.25，或者可选地，至少 1.5。在其它的实施方式中，羟基与硫羟基的摩尔比可以是 0.25 到 2.0，可选地，0.5 到 1.5，或者可选地，0.75 到 1.25。

[0143] 在其中羟基硫羟酸酯是从环氧化的不饱和酯产生的实施方式中，羟基硫羟酸酯可以被描述为含有酯基和 α -羟基硫羟基。在这种情况下，含有酯基和 α -羟基硫羟基的羟基硫羟酸酯可以被称为硫醇化的环氧化酯。酯基的数目和 α -羟基硫羟基的数目是独立的要素，并且，如此，羟基硫羟酸酯可以被描述为含有本文所述的酯基和 α -羟基硫羟基的任意组合。最低限度地，羟基硫羟酸酯可以具有每羟基硫羟酸酯分子平均至少一个 α -羟基硫羟基。在一些实施方式中，羟基硫羟酸酯组分能够具有每羟基硫羟酸酯分子平均至少 1.5 个 α -羟基硫羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 2 个 α -羟基硫羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 2.5 个 α -羟基硫羟基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 3 个 α -羟基硫羟基。在其它的实施方式中，羟基硫羟酸酯组分能够具有每羟基硫羟酸酯分子平均 1.5 到 9 个 α -羟基硫羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 3 到 8 个 α -羟基硫羟基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 2 到 4 个 α -羟基硫羟基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 4 到 8 个 α -羟基硫羟基。

[0144] 在一个方面，羟基硫羟酸酯可以用存在于羟基硫羟酸酯中的硫羟基或者 α -羟基硫羟基的个数进行描述。例如，被称为三硫醇羟基硫羟酸酯的羟基硫羟酸酯可以是每羟基硫羟酸酯分子含有平均 2.5 到 3.5 个之间的硫羟基或者 α -羟基硫羟基的羟基硫羟酸酯。可选地，三硫醇羟基硫羟酸酯可以含有每羟基硫羟酸酯分子平均 2.75 到 3.25 个之间的硫羟基或 α -羟基硫羟基。另一个例子，被称为二硫醇羟基硫羟酸酯的羟基硫羟酸酯可以是含有每羟基硫羟酸酯分子平均 1.5 到 2.5 个之间的硫羟基或者 α -羟基硫羟基的羟基硫羟酸酯，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平

均 1.75 到 2.25 个之间的硫羟基或者 α -羟基硫羟基。

[0145] 在另一个方面，羟基硫羟酸酯可以用存在于羟基硫羟酸酯中的醇基、 α -羟基硫羟基或其它官能团的个数进行描述。例如，被称为三官能羟基硫羟酸酯的羟基硫羟酸酯可以是每羟基硫羟酸酯分子含有平均 2.5 到 3.5 个之间的醇基、 α -羟基硫羟基或其它官能团的羟基硫羟酸酯。可选地，三官能羟基硫羟酸酯可以含有每羟基硫羟酸酯分子平均 2.75 到 3.25 个之间的醇基、 α -羟基硫羟基或其它官能团。另一个例子，被称为双官能羟基硫羟酸酯的羟基硫羟酸酯可以是每羟基硫羟酸酯分子含有平均 1.5 到 2.5 个之间的醇基、 α -羟基硫羟基或其它官能团的羟基硫羟酸酯，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 1.75 到 2.25 个之间的醇基、 α -羟基硫羟基或其它官能团。

[0146] 羟基硫羟酸酯可以通过将衍生自不饱和酯的环氧化酯(即，环氧化的不饱和酯)和硫化氢接触产生，如本文所述。在一些情况下，在羟基硫羟酸酯组分中存在环氧基是期望的。而在其它情况下，最小化存在于羟基硫羟酸酯组分中的环氧基的数目是期望的。因此，存在的残余环氧基可以是另一个用于描述羟基硫羟酸酯的单独的官能团。羟基硫羟酸酯可以包括每甘油三酯平均 0 以上到大约 4 个环氧基。硫羟酸酯组分也可包括每甘油三酯平均 1.5 以上到大约 9 个环氧基。

[0147] 环氧基在羟基硫羟酸酯中的存在可以独立地被描述为每羟基硫羟酸酯的环氧基的平均数、环氧基与硫羟基的摩尔比、环氧基与 α -羟基硫羟基的摩尔比或者它们的任意组合。在一些实施方式中，羟基硫羟酸酯分子可以具有每羟基硫羟酸酯分子平均 2 以下的环氧基，即羟基硫羟酸酯分子具有 2 以下的环氧基与羟基硫羟基的摩尔比。可选地，羟基硫羟酸酯分子可以具有每羟基硫羟酸酯分子平均 1.5 以下的环氧基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 1 以下的环氧基，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 0.75 以下的环氧基，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 0.5 以下的环氧基。在其它的实施方式中，环氧基与羟基硫羟基的摩尔比可以平均 1.5 以下。可选地，环氧基与羟基硫羟基的摩尔比可以平均 1 以下，可选地，平均 0.75 以下，可选地，平均 0.5 以下，可选地，平均 0.25 以下，或者可选地，平均 0.1 以下。在其它的实施方式中，环氧基与 α -羟基硫羟基的摩尔比可以平均 1.5 以下。可选地，环氧基与 α -羟基硫羟基的摩尔比可以平均 1 以下，可选地，平均 0.75 以下，可选地，平均 0.5 以下，可选地，平均 0.25 以下，或者可选地，平均 0.1 以下。在其它的实施方式中，羟基硫羟酸酯组分基本不含有环氧基。

[0148] 在其它的实施方式中，羟基硫羟酸酯可以用存在于羟基硫羟酸酯中的硫羟基硫的平均含量描述。在一个实施方式中，羟基硫羟酸酯分子可以具有每羟基硫羟酸酯分子平均至少 2.5 个重量百分数的硫羟基硫，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 5 个重量百分数的硫羟基硫，可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均至少 10 个重量百分数的硫羟基硫，或者可选地，每羟基硫羟酸酯分子平均 15 个以上重量百分数的硫羟基硫。在一个实施方式中，羟基硫羟酸酯分子可以具有每羟基硫羟

酸酯分子平均 5 到 25 个重量百分数的硫羟基硫, 可选地, 每羟基硫羟酸酯分子平均 5 到 20 个重量百分数的硫羟基硫, 可选地, 每羟基硫羟酸酯分子平均 6 到 15 个重量百分数的硫羟基硫, 或者可选地, 每羟基硫羟酸酯分子平均 8 到 10 个重量百分数的硫羟基硫。

[0149] 在一些实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 20 个百分数的总侧链包括羟基和硫羟基。在其它的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 40 个百分数的总侧链包括羟基和硫羟基。在其它的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 60 个百分数的总侧链包括羟基和硫羟基, 或者可选地, 至少 70 个百分数的总侧链包括羟基和硫羟基。而在进一步的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 80 个百分数的总侧链包括羟基和硫羟基。

[0150] 在一些实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 20 个百分数的总侧链包括 α -羟基硫羟基。在其它的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 40 个百分数的总侧链包括 α -羟基硫羟基。在其它的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 60 个百分数的总侧链包括 α -羟基硫羟基, 或者可选地, 至少 70 个百分数的总侧链包括 α -羟基硫羟基。而在进一步的实施方式中, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 至少 80 个百分数的总侧链包括 α -羟基硫羟基。

[0151] 在一些方面, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯或者多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 20 个百分数以上的羟基硫羟酸酯分子总侧链含有硫。在一些方面, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯或者多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 40 个百分数以上的羟基硫羟酸酯分子总侧链含有硫。在一些方面, 当羟基硫羟酸酯被描述为多元醇和羟基硫羟基羧酸的酯或者多元醇和 α -羟基硫羟基羧酸的酯时, 60 个百分数以上的羟基硫羟酸酯分子总侧链含有硫; 可选地, 70 个百分数以上的总侧链含有硫; 或者可选地, 80 个百分数以上的总侧链含有硫。

[0152] 在具体的实施方式中, 用于合成羟基硫羟酸酯的环氧化的不饱和酯从包括环氧化的天然源油的环氧化不饱和酯组分产生。因为天然源油具有关于存在的酯基数的特定组成, 所以羟基硫羟酸酯将具有与天然源油大致相同数目的酯基。本文描述的其它独立性质能够被用于进一步描述羟基硫羟酸酯。

[0153] 在其它的实施方式中, 用于产生羟基硫羟酸酯的环氧化的不饱和酯从合成的(或者半合成的)不饱和酯油产生。因为合成的酯油可具有关于存在的酯基数的特定组成, 所以羟基硫羟酸酯将具有与合成的酯油大致相同数目的酯基。不饱和酯的其它独立性质, 不论不饱和酯包括天然源油或者合成的油, 其能够被用于进一

步描述羟基硫羟酸酯组分。

[0154] 合适的羟基硫羟酸酯组分的例子包括，但不限于硫醇化的环氧化植物油、硫醇化的环氧化豆油、硫醇化的蓖麻油和硫醇化的环氧化蓖麻油。其它合适的硫醇化的环氧化酯在‘675 申请中被描述，并被考虑在本发明的范围内。

交联的硫羟酸酯组分

[0155] 在一个方面，原料硫羟酸酯组分包括交联的硫羟酸酯组分。一般地，交联的硫羟酸酯分子是硫羟酸酯的低聚物，其通过其中 x 是大于 1 的整数的多硫键- S_x -连接在一起。当交联的硫羟酸酯被描述为硫羟酸酯的低聚物时，硫羟酸酯可以被描述为产生交联的硫羟酸酯的单体。在实施方式中，交联的硫羟酸酯从硫醇化的不饱和酯产生，并且可以被称为交联的硫醇化的不饱和酯。在其它的实施方式中，交联的硫羟酸酯可以从羟基硫羟酸酯产生，并且可以被称为交联的羟基硫羟酸酯。在其它的实施方式中，交联的硫羟酸酯可以从硫醇化的环氧化酯产生，并且可以被称为交联的硫醇化的环氧化硫羟酸酯。

[0156] 在一个方面，交联的硫羟酸酯组分包括硫羟酸酯低聚物，其具有通过具有结构- S_Q -的多硫键连接的至少两个硫羟酸酯单体，其中 Q 是大于 1 的整数。在一个方面，多硫键可以是其中 Q 是 2、3、4 或其混合的多硫键- S_Q -。在其它的实施方式中， Q 可以是 2，可选地，3，或者可选地，4。

[0157] 在一个方面，交联的硫羟酸酯组分包括具有通过多硫键连接的至少 3 个硫羟酸酯单体的硫羟酸酯低聚物，可选地，通过多硫键连接的至少 5 个硫羟酸酯单体，可选地，通过多硫键连接的至少 7 个硫羟酸酯单体，或者可选地，通过多硫键连接的至少 10 个硫羟酸酯单体。在其它的实施方式中，交联的硫羟酸酯组分包括具有通过多硫键连接的 3 到 20 个硫羟酸酯单体的硫羟酸酯低聚物，可选地，通过多硫键连接的 5 到 15 个硫羟酸酯单体，或者可选地，通过多硫键连接的 7 到 12 个硫羟酸酯单体。

[0158] 在一个方面，交联的硫羟酸酯组分包括硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物。在一些实施方式中，交联的硫羟酸酯组分具有组合的硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物，其中硫羟酸酯低聚物的平均分子量在 2000 以上。在其它的实施方式中，交联的硫羟酸酯组分具有组合的硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物，其中硫羟酸酯低聚物的平均分子量在 5000 以上、或者可选地 10,000 以上。在其它的实施方式中，交联的硫羟酸酯组分具有组合的硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物，其中硫羟酸酯低聚物的平均分子量从 2,000 到 20,000、可选地从 3,000 到 15,000 或者可选地从 7,500 到 12,500。

[0159] 在一个方面，硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物具有 0.5 以上重量百分数的总硫羟基硫含量。在其它的实施方式中，硫羟酸酯单体和硫羟酸酯低聚物具有 1 重量百分数以上、可选地 2 重量百分数以上或者可选地 4 重量百分数以上的总硫羟

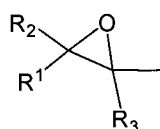
基硫含量。在其它的实施方式中，硫羧酸酯单体和硫羧酸酯低聚物具有 0.5 到 8 的重量百分数、可选地 4 到 8 的重量百分数、或者可选地 0.5 到 4 的重量百分数的总硫羧基硫含量。

[0160] 在一个方面，硫羧酸酯单体和硫羧酸酯低聚物具有 8 重量百分数以上的总硫含量。在一些实施方式中，硫羧酸酯单体和硫羧酸酯低聚物具有 10 重量百分数以上、或者可选地 12 重量百分数以上的总硫含量。在其它的实施方式中，硫羧酸酯单体和硫羧酸酯低聚物具有 8 到 15 重量百分数、可选地 9 到 14 重量百分数、或者可选地 10 到 13 重量百分数的总硫含量。

环氧化物组分

[0161] 在一个方面，本发明的硫醇硬化的环氧聚合物组合物可以通过将硫羧酸酯组分与环氧化物组分接触产生。一般地，环氧化物组分包括具有至少 2 个环氧基的环氧化物。在实施方式中，环氧化物组分可以包括具有至少 3 个环氧基的环氧化物。在一些实施方式中，环氧化物组分包括环氧化物分子的混合物。当环氧化物组分包括环氧化物分子的混合物时，环氧化物分子可以具有每环氧化物分子平均至少 1.5 个环氧基，可选地，每环氧化物分子平均至少 2 个环氧基，可选地，每环氧化物分子平均至少 2.5 个环氧基，或者可选地，每环氧化物分子平均至少 3 个环氧基。在其它的实施方式中，环氧化物分子可以具有每环氧化物分子平均 1.5 到 16 个环氧基，可选地，每环氧化物分子平均 1.5 到 12 个环氧基，可选地，每环氧化物分子平均 1.5 到 9 个环氧基，每环氧化物分子平均 2 到 7 个环氧基，可选地，每环氧化物分子平均 2 到 5 个环氧基，或者可选地，每环氧化物分子平均 2 到 4 个环氧基。

[0162] 一般地，可以用于制备硫醇硬化的环氧聚合物(硫醇交联的环氧聚合物或粘合剂)的环氧化物可以由具有含结构 E2 的多个基团的分子组成：



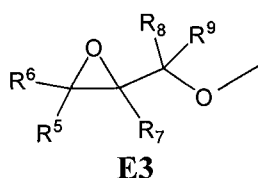
E2

其中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以是 H、有机基(organyl group)或者烃基，并且未命名的价代表环氧化物分子的剩余结构。在实施方式中，各 R^1 、 R^2 和 R^3 可以是 H 或者 C_1 到 C_{20} 的有机基，可选地，H 或者 C_1 到 C_{10} 的有机基，或者可选地 H 或者 C_1 到 C_5 有机基。在其它的实施方式中，每个 R^1 、 R^2 和 R^3 可以是 H 或者 C_1 到 C_{20} 的烃基，可选地，H 或者 C_1 到 C_{10} 烃基，或者可选地 H 或者 C_1 到 C_5 烃基。在其它的实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 是 H，或者 R^1 和 R^2 是 H 并且 R^3 是甲基，或者它们的组合。在其它的实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 是 H，或者可选地， R^1 和 R^2 是 H 并且 R^3 是甲基。当环氧化物分子包括两个或者以上的 E2 基时，另外的 E2 可以位于 R^1 、 R^2 、 R^3 内或者未命名的环氧化物价内。在一个实施方式中，当环氧化物分子包括两个

或者以上的 E2 基时, R^1 、 R^2 和 R^3 可以是本文所述的任何基团, 并且另外的 E2 基(一个或者多个)位于未命名的环氧化物价中。

[0163] 在实施方式中, 环氧化物组分包括具有至少 2 个含有结构 E2 的环氧基的环氧化物。在实施方式中, 环氧化物组分包括具有至少 3 个含有结构 E2 的环氧基的环氧化物。在一些实施方式中, 环氧化物组分包括具有结构 E2 的环氧化物分子的混合物。当环氧化物组分包括环氧化物分子的混合物时, 环氧化物分子可以具有每环氧化物分子平均至少 1.5 个具有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均至少 2 个具有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均至少 2.5 个具有结构 E2 的环氧基, 或者可选地, 每环氧化物分子平均至少 3 个具有结构 E2 的环氧基。在实施方式中, 环氧化物分子可以具有每环氧化物分子 1.5 到 16 个含有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均 1.5 到 12 个具有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均 1.5 到 9 个具有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均 2 到 7 个具有结构 E2 的环氧基, 可选地, 每环氧化物分子平均 2 到 5 个具有结构 E2 的环氧基, 或者可选地, 每环氧化物分子平均 2 到 4 个具有结构 E2 的环氧基。

[0164] 一类能够用于环氧化物组分中的环氧化物是多元醇缩水甘油醚。一般地, 能够用于制备本发明的硫醇硬化的环氧聚合物(硫醇交联的环氧聚合物或者粘合剂)的多元醇缩水甘油醚组分可以由具有含有结构 E3 的多个缩水甘油醚基的分子组成:



其中每个 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以是 H、有机基或者烃基, 并且未命名的价代表多元醇缩水甘油醚分子的剩余结构。在实施方式中, 每个 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以是 H 或者 C_1 到 C_{20} 有机基, 可选地, H 或者 C_1 到 C_{10} 有机基, 或者可选地 H 或者 C_1 到 C_5 有机基。在其它的实施方式中, 每个 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以是 H 或者 C_1 到 C_{20} 的烃基, 可选地, H 或者 C_1 到 C_{10} 烃基, 或者可选地 H 或者 C_1 到 C_5 烃基。在其它的实施方式中, R^5 、 R^6 、 R^8 和 R^9 是 H, 并且 R^7 是甲基, 或者可选地, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 是 H。在一实施方式中, 当环氧化物分子包括两个或者以上的 E3 基时, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以是本文所述的任何基团, 并且另外的 E3 基(一个或者多个)位于未命名的环氧化物价中。

[0165] 在实施方式中, 环氧化物组分包括具有至少 2 个含有结构 E3 的缩水甘油醚基的缩水甘油醚分子。在实施方式中, 缩水甘油醚组分包括具有至少 3 个含有结构 E3 的缩水甘油醚基的缩水甘油醚。在一些实施方式中, 缩水甘油醚组分包括具有结构 E3 的缩水甘油醚分子的混合物。当缩水甘油醚组分包括缩水甘油醚分子的混合物时, 缩水甘油醚分子可以具有每缩水甘油醚分子平均至少 1.5 个具有结构

E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均至少 2 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均至少 2.5 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 或者可选地, 每缩水甘油醚分子平均至少 3 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基。在实施方式中, 缩水甘油醚分子可以具有每缩水甘油醚分子 1.5 到 16 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均 1.5 到 12 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均 1.5 到 9 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均 2 到 7 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 可选地, 每缩水甘油醚分子平均 2 到 5 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基, 或者可选地, 每缩水甘油醚分子平均 2 到 4 个具有结构 E3 的缩水甘油醚基。

[0166] 在实施方式中, 多元醇缩水甘油醚可以被描述为将多元醇(polyhydric alcohol) (或者多元醇(polyol))与表氯醇接触的缩水甘油醚产物(本文被称为“多缩水甘油醚产物”)。尽管该描述似乎指多元醇缩水甘油醚是通过将多元醇与表氯醇接触进行制备, 但是这不是该描述的意图。本描述的意图是描述多元醇缩水甘油醚。多元醇缩水甘油醚产物可以用对本领域普通技术人员明显的任何方法制备。例如, 多元醇缩水甘油醚产物可以通过将多元醇与表卤代醇(氯、溴或者碘)接触或者通过将多元醇的金属盐与表卤代醇(氯、溴或者碘)接触等方法进行制备。所述多元醇组分可以是任何的脂肪族、脂环族或者芳族多元醇。

[0167] 在实施方式中, 多元醇缩水甘油醚产物的多元醇包括至少 2 个醇基(或者可选地称为羟基), 可选地, 至少 3 个醇基, 或者可选地, 至少 4 个醇基。在一些实施方式中, 多元醇可以包括醇的混合物, 所述醇的混合物具有每醇分子平均至少 1.5 个醇基, 可选地, 每醇分子平均至少 2 个醇基, 可选地, 每醇分子平均至少 2.5 个醇基, 可选地, 每醇分子平均至少 3 个醇基, 可选地, 每醇分子平均 1.5 到 16 个醇基, 可选地, 每醇分子平均 1.5 到 12 个醇基, 可选地, 每醇分子平均 1.5 到 9 个醇基, 可选地, 每醇分子平均 2 到 7 个醇基, 可选地, 每醇分子平均 2 到 5 个醇基, 或者可选地, 每醇分子平均 2 到 4 个醇基。

[0168] 在一个方面, 多元醇缩水甘油醚产物的多元醇可以是脂肪族多元醇。在实施方式中, 多元醇缩水甘油醚产物的脂肪族多元醇可以包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、三丙二醇、分子量 106 到 8500 的聚乙二醇、分子量 400 到 2000 的聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、甘油、2,2-二羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、山梨醇、1,2,4-丁三醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇或者它们的组合。在一些实施方式中, 多元醇缩水甘油醚产物的脂肪族多元醇可以包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇; 可选地, 三丙二醇; 可选地, 乙二醇; 可选地, 二甘醇; 可选地, 三甘醇; 可选地, 四甘醇; 可选地, 分子量 106 到 8500 的聚乙二醇; 可选地, 分子量 400 到 2000 的聚乙二醇; 可选地, 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇或者它们

的混合物；可选地，1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇或者它们的混合物；1,5-戊二醇、新戊二醇或者它们的混合物；可选地，1,2-己二醇或者1,6-己二醇；可选地，1,2-辛二醇或者1,8-辛二醇；可选地，1,2-癸二醇或者1,10-癸二醇；可选地，甘油；可选地，2,2-二羟甲基丙烷；可选地，三羟甲基乙烷；可选地，三羟甲基丙烷；可选地，季戊四醇；可选地，二季戊四醇；可选地，山梨醇；可选地，1,2,4-丁三醇；或者可选地，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇。在其它的实施方式中，脂肪族多元醇可以包括脂肪族多元醇的或脂肪族多元醇混合物的乙氧基化物、丙氧基化物或者混合的乙氧基化物/丙氧基化物。在其它的实施方式中，多元醇包括每摩尔多元醇含有2到400摩尔环氧乙烷的多元醇乙氧基化物产物。

[0169] 在一个方面，多元醇缩水甘油醚产物的多元醇可以是脂环族多元醇。在实施方式中，多元醇缩水甘油醚产物的脂环族多元醇可以包括1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、双(4-羟基环己基)甲烷、2,2-双(4-羟基-环己基)丙烷或者它们的任意组合。在一些实施方式中，多元醇缩水甘油醚产物的环状多元醇可以包括1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇或者它们的混合物；可选地，1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇或者它们的混合物；可选地，1,2-环戊二醇；可选地，1,3-环戊二醇；可选地，1,2-环己二醇；可选地，1,3-环己二醇；可选地，1,4-环己二醇；可选地，1,2-环己烷二甲醇；或者可选地，1,4-环己烷二甲醇；或者可选地，双(4-羟基环己基)甲烷；或者可选地，2,2-双(4-羟基-环己基)丙烷。

[0170] 在一个方面，多元醇缩水甘油醚产物的多元醇可以是芳族多元醇。在实施方式中，多元醇缩水甘油醚产物的芳族多元醇可以包括1-苯基-1,2-乙二醇、1,2-苯二酚(焦儿茶酚)、1,3-苯二酚(间苯二酚)、1,4-苯二酚、甲基儿茶酚、甲基间苯二酚、1,2,4-苯三酚、2-羟基苄醇、3-羟基苄醇、4-羟基苄醇、3,5-二羟基苄醇、1,2-苯二甲醇、1,3-苯基-二甲醇、1,4-苯基-二甲醇、2-(2-羟基苯基)乙醇、2-(3-羟基-苯基)-乙醇、2-(4-羟基苯基)-乙醇、2-苯基-1,2-丙二醇或者它们的混合物。在一些实施方式中，多元醇缩水甘油醚产物的芳族多元醇可以包括1-苯基-1,2-乙二醇；可选地，1,2-苯二酚(儿茶酚，焦儿茶酚)；可选地，1,3-苯二酚(间苯二酚)；可选地，1,4-苯二酚；可选地，甲基儿茶酚；可选地，甲基间苯二酚；可选地，1,2,4-苯三酚；可选地，2-羟基苄醇；可选地，3-羟基苄醇；可选地，4-羟基苄醇；可选地，3,5-二羟基苄醇；可选地，1,2-苯二甲醇；可选地，1,3-苯基-二甲醇；可选地，1,4-苯基-二甲醇；可选地，2-(2-羟基苯基)乙醇；可选地，2-(3-羟基-苯基)-乙醇；可选地，2-(4-羟基苯基)-乙醇；或者可选地，2-苯基-1,2-丙二醇。

[0171] 在一个方面，多元醇缩水甘油醚产物的芳族多元醇可以是双酚。在实施方式中，双酚可以是双酚A(2,2-二(4-羟基-苯基)丙烷)、双酚AP(4,4'-(1-苯基-亚乙基)双酚)、双酚F(双(4-羟基-苯基)甲烷)、双酚M(4,4'-(1,3-亚环己二烯基-二异亚丙基)双酚)、双酚P(4,4'-(1,4-亚环己二烯基-二异亚丙基)双酚)、双酚S(4,4'-二羟基二苯

酚)、双酚 Z (4,4'-亚环己基-双酚)或者它们的任意组合。在一些实施方式中,双酚可以是双酚 A,可选地,双酚 AP,可选地,双酚 F,可选地,双酚 M,可选地,双酚 P,可选地,双酚 S,或者可选地,双酚 Z。

[0172] 在一个方面,多元醇缩水甘油醚产物的芳族多元醇可以是酚醛清漆树脂。酚醛清漆树脂是通过酚类化合物与醛的缩合反应产生的一大类树脂。酚醛清漆树脂用广范围的酚类化合物和醛类组合进行生产,并且可以产生广范围的分子量。在本说明书内,术语“酚醛清漆树脂”一般指醛和酚类化合物的低聚产物或聚合产物,并不意味着对酚醛清漆树脂的低聚程度、分子量和/或物理形态(例如固体、液体等)的任何指示。

[0173] 在实施方式中,用于产生酚醛清漆树脂的醛可以是甲醛。在实施方式中,用于产生酚醛清漆树脂的酚类化合物可以是能够与醛经历缩合反应的任何酚类化合物。在一些非限定性的实施方式中,酚类化合物可以是苯酚、取代的苯酚、儿茶酚(焦儿茶酚)、取代儿茶酚、间苯二酚、取代间苯二酚、1,4-苯二酚、取代的 1,4-苯二酚、1,2,4-苯三酚、双酚 A、双酚 AP、双酚 F、双酚 M、双酚 P、双酚 S、双酚 Z、或它们的任意组合。在一些实施方式中,酚类化合物可以包括苯酚;可选地,取代苯酚;可选地,儿茶酚(焦儿茶酚);可选地,取代儿茶酚;可选地,间苯二酚;可选地,取代间苯二酚;可选地,1,4-苯二酚;可选地,取代的 1,4-苯二酚;可选地,1,2,4-苯三酚;可选地,双酚 A;可选地,双酚 AP;可选地,双酚 F;可选地,双酚 M;可选地,双酚 P;可选地,双酚 S;或可选地,双酚 Z。

[0174] 在酚醛清漆树脂的取代酚类化合物内,取代基(一个或者多个)可以是任何的有机基、烃基、卤化物原子或者它们的任意组合。在一些实施方式中,酚类化合物取代基(一个或者多个)可以是 C₁ 到 C₂₀ 的有机基、C₁ 到 C₂₀ 的烃基、卤化物原子或者它们的任意组合;可选地,C₁ 到 C₁₀ 的有机基、C₁ 到 C₁₀ 的烃基、卤化物原子或者它们的任意组合;或可选地,C₁ 到 C₅ 的有机基、C₁ 到 C₅ 的烃基、卤化物原子或者它们的任意组合。

[0175] 一般地,具体的酚醛清漆树脂可以通过将用于产生酚醛清漆树脂的醛和/或酚类化合物放在酚醛清漆树脂的前面进行说明。因此,在实施方式中,多元醇缩水甘油醚产物的酚醛清漆树脂可以包括甲醛-苯酚酚醛清漆树脂、甲醛取代的苯酚酚醛清漆树脂、甲醛-儿茶酚酚醛清漆树脂、甲醛取代的儿茶酚酚醛清漆树脂、甲醛-间苯二酚酚醛清漆树脂、甲醛取代的间苯二酚酚醛清漆树脂、甲醛-1,4-苯二酚酚醛清漆树脂、甲醛取代的 1,4-苯二酚酚醛清漆树脂、甲醛-1,2,4-苯三酚酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 A 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 AP 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 F 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 M 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 P 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 S 酚醛清漆树脂、甲醛-双酚 Z 酚醛清漆树脂、或它们的任意组合。在其它的实施方式中,多元醇缩水甘油醚产物的酚醛清漆树脂可以包括甲醛-苯酚酚醛清漆树脂;可选地,甲醛取代的苯酚酚醛清漆树脂;可选地,甲醛-儿茶酚酚醛清漆树脂;可

选地，甲醛取代的儿茶酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-间苯二酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛取代的间苯二酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-1,4-苯二酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛取代的1,4-苯二酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-1,2,4-苯三酚酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 A 酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 AP 酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 F 酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 M 酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 P 酚醛清漆树脂；可选地，甲醛-双酚 S 酚醛清漆树脂；或者可选地，甲醛-双酚 Z 酚醛清漆树脂。

[0176] 在实施方式中，可以用在环氧化物组分内的脂肪族多元醇缩水甘油醚可以包括，单个的或者任意组合的乙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、三甘醇二缩水甘油醚、四甘醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、分子量 106 到 8500 的聚乙二醇的二缩水甘油醚、分子量 400 到 2000 的聚乙二醇的二缩水甘油醚、1,2-丙二醇二缩水甘油醚、1,3-丙二醇二缩水甘油醚、1,2-丁二醇二缩水甘油醚、1,3-丁二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,5-戊二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,2-己二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、1,4-环己二醇二缩水甘油醚、1,2-辛二醇二缩水甘油醚、1,8-辛二醇二缩水甘油醚、1,2-癸二醇二缩水甘油醚、1,10-癸二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、2,2-二羟甲基丙烷二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、二季戊四醇四缩水甘油醚、二季戊四醇六缩水甘油醚、山梨醇四缩水甘油醚、山梨醇六缩水甘油醚、1,2,4-丁三醇三缩水甘油醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇三缩水甘油醚或者它们的组合。在一些实施方式中，可以用在环氧化物组分内的脂肪族多元醇缩水甘油醚可以包括乙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、三甘醇二缩水甘油醚、四甘醇二缩水甘油醚；可选地，三丙二醇二缩水甘油醚；可选地，乙二醇二缩水甘油醚；可选地，二甘醇二缩水甘油醚；可选地，三甘醇二缩水甘油醚；可选地，四甘醇二缩水甘油醚；可选地，分子量 106 到 8500 的聚乙二醇的二缩水甘油醚；可选地，分子量 400 到 2000 的聚乙二醇的二缩水甘油醚；可选地，1,2-丙二醇二缩水甘油醚、1,3-丙二醇二缩水甘油醚或它们混合物；可选地，1,2-丁二醇二缩水甘油醚、1,3-丁二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚或它们混合物；可选地，1,5-戊二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚或它们的混合物；可选地，1,2-环己二醇二缩水甘油醚、1,4-环己二醇二缩水甘油醚或它们的混合物；可选地，1,2-己二醇二缩水甘油醚或 1,6-己二醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-辛二醇二缩水甘油醚或 1,8-辛二醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-癸二醇二缩水甘油醚或 1,10-癸二醇二缩水甘油醚；可选地，甘油三缩水甘油醚；可选地，2,2-二羟甲基丙烷二缩水甘油醚；可选地，三羟甲基乙烷三缩水甘油醚；可选地，三羟甲基丙烷三缩水甘油醚；可选地，季戊四醇四缩水甘油醚；可选地，二季戊四醇六缩水甘油醚；可选地，二季戊四醇四缩水甘油醚；可选地，山梨醇四缩水甘油醚；山梨醇六缩水甘油醚；可选地，

1,2,4-丁三醇三缩水甘油醚；或可选地，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇三缩水甘油醚。在其它实施方式中，可以用在环氧化物组分内的脂肪族多元醇缩水甘油醚可以包括多元醇或多元醇混合物的乙氧基化物、丙氧基化物的多缩水甘油醚、或者多元醇或多元醇混合物的混合乙氧基化物/丙氧基化物的多缩水甘油醚。在其它的实施方式中，可以用在环氧化物组分内的脂肪族多元醇缩水甘油醚可以包括每摩尔多元醇含有 2 到 400 摩尔环氧乙烷的多元醇乙氧基化物产物的多缩水甘油醚。

[0177] 在实施方式中，能够用在环氧化物组分内的环状多元醇缩水甘油醚可以包括，单个的或者任意组合的 1,2-环戊二醇二缩水甘油醚、1,3-环戊二醇二缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、1,3-环己二醇二缩水甘油醚、1,4-环己二醇二缩水甘油醚、1,2-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、双(4-羟基环己基)甲烷二缩水甘油醚、2,2-双(4-羟基-环-己基)-丙烷二缩水甘油醚、或者它们的任意组合。在一些实施方式中，能够用在环氧化物组分内的脂肪族多元醇缩水甘油醚可以包括 1,2-环戊二醇二缩水甘油醚、1,3-环戊二醇二缩水甘油醚或者它们的混合物；可选地，1,2-环己二醇二缩水甘油醚、1,3-环己二醇二缩水甘油醚、1,4-环己二醇二缩水甘油醚或它们的混合物；可选地，1,2-环戊二醇二缩水甘油醚；可选地，1,3-环戊二醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-环己二醇二缩水甘油醚；可选地，1,3-环己二醇二缩水甘油醚；可选地，1,4-环己二醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-环己烷二甲醇二缩水甘油醚；可选地，1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚；可选地，双(4-羟基环己基)甲烷二缩水甘油醚；或可选地，2,2-双(4-羟基-环己基)-丙烷二缩水甘油醚。

[0178] 在实施方式中，能够用在环氧化物组分内的芳族多元醇缩水甘油醚可以包括，单个的或者任意组合的 1-苯基-1,2-乙二醇二缩水甘油醚、1,2-苯二酚二缩水甘油醚(焦儿茶酚二缩水甘油醚)、1,3-苯二酚二缩水甘油醚(间苯二酚二缩水甘油醚)、1,4-苯二酚二缩水甘油醚、甲基儿茶酚二缩水甘油醚、甲基间苯二酚二缩水甘油醚、1,2,4-苯三酚三缩水甘油醚、2-羟基苳醇二缩水甘油醚、3-羟基苳醇二缩水甘油醚、4-羟基苳醇二缩水甘油醚、3,5-二羟基苳醇二缩水甘油醚、1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚、1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚、1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚、2-(2-羟基苯基)乙醇二缩水甘油醚、2-(3-羟基苯基)乙醇二缩水甘油醚、2-(4-羟基苯基)乙醇二缩水甘油醚或者 2-苯基-1,2-丙二醇二缩水甘油醚。在实施方式中，能够用在环氧化物组分内的芳族多元醇缩水甘油醚可以包括，1-苯基-1,2-乙二醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-苯二酚二缩水甘油醚；可选地，1,3-苯二酚二缩水甘油醚；可选地，1,4-苯二酚二缩水甘油醚；可选地，甲基儿茶酚二缩水甘油醚；可选地，甲基间苯二酚二缩水甘油醚；可选地，1,2,4-苯三酚三缩水甘油醚；可选地，2-羟基苳醇二缩水甘油醚；可选地，3-羟基苳醇二缩水甘油醚；可选地，4-羟基苳醇二缩水甘油醚；可选地，3,5-二羟基苳醇二缩水甘油醚；可选地，1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚；可选地，1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚；可选地，1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚；可选地，2-(2-

羟基苯基)乙醇二缩水甘油醚; 可选地, 2-(3-羟基苯基)乙醇二缩水甘油醚; 可选地, 2-(4-羟基苯基)-乙醇二缩水甘油醚; 或者可选地, 2-苯基-1,2-丙二醇二缩水甘油醚。

[0179] 在实施方式中, 能够用于环氧化物组分内的缩水甘油醚可以是酚醛清漆多缩水甘油醚(酚醛清漆树脂的缩水甘油醚产物)。在实施方式中, 能够用于环氧化物组分内的酚醛清漆多缩水甘油醚可以包括甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛取代的苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛取代的儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-间苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛取代的间苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-1,4-苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛取代的1,4-苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-1,2,4-苯三酚酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 A 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 AP 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 F 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 M 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 P 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 S 酚醛清漆多缩水甘油醚、甲醛-双酚 Z 酚醛清漆多缩水甘油醚、或它们的任意组合。在其它的实施方式中, 多元醇缩水甘油醚产物的酚醛清漆多缩水甘油醚可以包括甲醛-苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛取代的苯酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛取代的儿茶酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-间苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛取代的间苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-1,4-苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛取代的1,4-苯二酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-1,2,4-苯三酚酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 A 酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 AP 酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 F 酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 M 酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 P 酚醛清漆多缩水甘油醚; 可选地, 甲醛-双酚 S 酚醛清漆多缩水甘油醚; 或者可选地, 甲醛-双酚 Z 酚醛清漆多缩水甘油醚。

不饱和酯

[0180] 用作原料产生一些本文公开的硫羧酸酯组分的不饱和酯可以用许多不同的方法描述。一个描述不饱和酯原料的方法是用构成每个不饱和酯油分子的酯基的个数和碳-碳双键的个数进行。用作原料产生本文所述的硫羧酸酯组分的合适的不饱和酯最少包括至少 1 个酯基和至少 1 个碳-碳双键。然而, 除了这个要求外, 构成不饱和酯的酯基和碳-碳双键的个数是独立的要素, 可以互相独立地变化。因此, 不饱和酯可以具有本文分别描述的酯基数和碳-碳双键数的任意组合。合适的不饱和酯还可以含有附加的官能团如醇基、醛基、酮基、环氧基、醚基、芳基和它们的组合。例如, 不饱和酯也可以包括羟基。含有羟基的不饱和酯的一个例子是蓖麻油。其它合适的不饱和酯对本领域普通技术人员是明显的, 并且将被考虑在本发明的范围内。

[0181] 最低限度地, 不饱和酯包括至少一个酯基。在其它的实施方式中, 不饱和酯包括至少 2 个酯基。可选地, 不饱和酯包括 3 个酯基。可选地, 不饱和酯包括 4 个酯基。可选地, 不饱和酯包括 2 到 8 个酯基。可选地, 不饱和酯包括 2 到 7 个酯基。可选地, 不饱和酯包括 3 到 5 个酯基。作为另一个选择, 不饱和酯包括 3 到 4 个酯基。

[0182] 在其它的实施方式中, 不饱和酯包括不饱和酯的混合物。在这些情况下, 酯基的个数被最佳描述为每个组成不饱和酯组分的不饱和酯分子的酯基平均数。在一些实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个酯基, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2 个酯基, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2.5 个酯基, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均至少 3 个酯基。在其它的实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均 1.5 到 8 个酯基, 可选地, 每不饱和酯分子平均 2 到 7 个酯基, 可选地, 每不饱和酯分子平均 2.5 到 5 个酯基, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均 3 到 4 个酯基。在另一个实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均大约 3 个酯基, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均大约 4 个酯基。

[0183] 最低限度地, 不饱和酯包括每不饱和酯分子至少一个碳碳双键。在一个实施方式中, 不饱和酯包括至少 2 个碳-碳双键; 可选地, 至少 3 个碳-碳双键; 或者可选地, 至少 4 个碳-碳双键。在其它的实施方式中, 不饱和酯包括 2 到 9 个碳-碳双键; 可选地, 2 到 4 个碳-碳双键; 可选地, 3 到 8 个碳-碳双键; 或者可选地, 4 到 8 个碳-碳双键。

[0184] 在一些实施方式中, 不饱和酯包括不饱和酯的混合物。在这方面, 不饱和酯混合物中碳-碳双键的个数被最好地描述为每不饱和酯油分子的碳-碳双键平均数。在一些实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个碳-碳双键, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2 个碳-碳双键, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2.5 个碳-碳双键, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均至少 3 个碳-碳双键。在其它的实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均 1.5 到 9 个碳-碳双键, 可选地, 每不饱和酯分子平均 3 到 8 个碳-碳双键, 可选地, 每不饱和酯分子平均 2 到 4 个碳-碳双键, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均 4 到 8 个碳-碳双键。

[0185] 尽管酯基数(或者平均数)和双键数(或者平均数)是不饱和酯的独立要素, 但为了阐述的目的, 具体实施方式被提及。在一个实施方式中, 不饱和酯分子具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个酯基, 并具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个碳-碳双键。可选地, 不饱和酯分子具有每不饱和酯分子平均至少 3 个酯基, 并具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个碳-碳双键。可选地, 不饱和酯分子具有每不饱和酯分子平均至少 3 个酯基, 并具有每不饱和酯分子平均 1.5 到 9 个碳-碳双键。作为另一个选择, 不饱和酯分子具有每不饱和酯分子平均 2 到 8 个酯基, 并具有每不饱和酯油平均 1.5 到 9 个碳-碳双键。

[0186] 除了存在于不饱和酯分子中的酯基数(或平均数)和碳-碳双键数(或者平均

数), 在具有 2 个或以上碳-碳双键的不饱和酯分子中, 碳-碳双键的排列可以是考虑因素。在一些其中不饱和酯分子具有 2 个或以上碳-碳双键的实施方式中, 碳-碳双键可以是共轭的。在其它的实施方式中, 碳-碳双键可以仅仅被一个碳原子相互分开。当两个碳-碳双键被连接有两个氢原子的碳原子例如亚甲基分开时, 碳-碳双键可以被称为亚甲基中断的双键。在其它的实施方式中, 碳-碳双键是孤立的, 即碳-碳双键被 2 个或者以上的碳原子相互隔开。在进一步的实施方式中, 碳-碳双键可以与羰基共轭。

[0187] 在一些方面, 不饱和酯可以被描述为多元醇和不饱和羧酸的酯。尽管该描述似乎指不饱和酯是通过将多元醇与不饱和羧酸接触进行制备, 但是本领域普通技术人员将会知道不饱和酯可以用多种方法制备, 其包括多元醇与不饱和羧酸的反应、多元醇与不饱和羧酸酐的反应、单不饱和羧酸酯与多元醇的反应、或多元醇与不饱和羧酸卤化物的反应等方法。因此, 描述不饱和酯的方式不限制可以产生不饱和酯的方法。另外, 描述不饱和酯的方式不意味着不饱和酯是合成产生的。例如, 一些天然的甘油三酯(例如, 豆油和蓖麻油等)可以被描述为甘油(多元醇)和不饱和羧酸的酯。

[0188] 在不饱和酯是多元醇和不饱和羧酸的酯(不饱和酯)的描述内, 不饱和酯的不饱和羧酸部分可以被称为多元醇侧链(即, 侧链)。在一些实施方式中, 不饱和酯包括 30 百分数以下的含亚甲基中断的双键的侧链。在其它的实施方式中, 不饱和酯包括 30 百分数以上的含亚甲基中断的双键的侧链。在其它的实施方式中, 不饱和酯包括 25 百分数以下的侧链, 所述侧链具有 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键。在进一步的实施方式中, 不饱和酯包括 25 百分数以下的亚麻酸侧链。在进一步的实施方式中, 不饱和酯包括 25 百分数以上的侧链, 所述侧链具有 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键。在进一步的实施方式中, 不饱和酯包括 25 百分数以上的亚麻酸侧链。在附加的实施方式中, 不饱和酯包括至少 30 百分数的侧链, 所述侧链具有 2 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键, 和 25 百分数以下的侧链, 所述侧链具有 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键。

[0189] 附加的官能团也可以存在于不饱和酯中。官能团的非限定性列表包括羟基、醚基、醛基、酮基、胺基、羧酸基等和它们的组合。在一个方面, 不饱和酯可以包括羟基。在一些实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均至少 1.5 个羟基, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2 个羟基, 可选地, 每不饱和酯分子平均至少 2.5 个羟基, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均至少 3 个羟基。在其它的实施方式中, 不饱和酯具有每不饱和酯分子平均 1.5 到 9 个羟基, 可选地, 每不饱和酯分子平均 3 到 8 个羟基, 可选地, 每不饱和酯分子平均 2 到 4 个羟基, 或者可选地, 每不饱和酯分子平均 4 到 8 个羟基。在一个实施方式中, 不饱和酯包括至少 2 个羟基, 可选地, 至少 3 个羟基, 或者可选地, 至少 4 个羟基。在其它的实施方式中, 不饱和酯包括 2 到 9 个羟基, 可选地, 2 到 4 个羟基, 可选地, 3 到 8 个羟基,

或者可选地, 4 到 8 个羟基.

[0190] 用于产生硫羟酸酯组分的不饱和酯可以是本文所述的具有每不饱和酯任何数目的酯基和碳-碳双键的任何不饱和酯。不饱和酯可以来自天然来源、从天然来源的原材料合成产生、从合成的原材料合成产生、从天然的和合成的材料的混合物产生、或者它们的组合。

不饱和的天然源油

[0191] 在一个实施方式中, 不饱和酯是不饱和的天然源油。不饱和的天然源油可以来自天然发生的坚果、蔬菜、植物和动物来源。在一个实施方式中, 不饱和酯包括来自天然发生的坚果、蔬菜、植物和动物来源的甘油三酯。在一个实施方式中, 不饱和酯可来自基因改造的坚果、蔬菜、植物和动物来源。在一个实施方式中, 不饱和酯油包括来自基因改造的坚果、蔬菜、植物、动物来源和它们的组合的甘油三酯。

[0192] 在一个方面, 不饱和的天然源油可以是脂油、橄榄油、花生油、蓖麻籽油、向日葵油、芝麻油、罂粟油、种子油、棕榈油、杏仁油、榛子油、油菜籽油、低芥酸菜籽油、豆油、玉米油、红花油、低芥酸菜籽油、棉籽油、亚麻荠油(camelina oil)、亚麻籽油或者核桃油。在一些实施方式中, 不饱和的天然源油可以是豆油、玉米油、蓖麻籽油、红花油、低芥酸菜籽油、棉籽油、亚麻荠油、亚麻籽油、核桃油和它们的组合。在进一步的实施方式中, 不饱和的天然源油可以是豆油, 可选地, 玉米油, 可选地, 蓖麻籽油, 或者可选地低芥酸菜籽油。

[0193] 不饱和的天然源油由可被描述为甘油和不饱和羧酸的酯的甘油三酯组成。在该描述中, 所述甘油三酯的不饱和羧酸部分可以被称为甘油侧链(即侧链)。在一些实施方式中, 所述甘油三酯包括 30 百分数以下的含亚甲基中断的双键的侧链。在其它的实施方式中, 所述甘油三酯包括 30 百分数以上的含亚甲基中断的双键的侧链。在其它的实施方式中, 所述甘油三酯包括 25 百分数以下的、包括 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键的侧链。在进一步的实施方式中, 所述甘油三酯包括 25 百分数以下的亚麻酸侧链。在进一步的实施方式中, 所述甘油三酯包括 25 百分数以上的、具有 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键的侧链。在进一步的实施方式中, 甘油三酯包括 25 百分数以上的亚麻酸侧链。在额外的实施方式中, 甘油三酯包括至少 30 百分数的、具有 2 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键的侧链, 以及 25 百分数以下的、具有 3 个相邻的亚甲基中断的碳-碳双键的侧链。

[0194] 在另一个实施方式中, 不饱和的天然酯油包括来自不饱和的天然源油的“天然的”甘油三酯。在一个实施方式中, 不饱和酯油是合成的。在一个实施方式中, 不饱和酯油包括合成的和天然的原料。在一个实施方式中, 不饱和酯油包括合成的甘油三酯。

合成的不饱和酯

[0195] 用作本发明方面的原料的合成不饱和酯可以用本领域普通技术人员所知的产生酯基的方法产生。术语“酯基”指从羟基和羧酸或者羧酸衍生物的反应形成的部分。典型地，酯可以通过醇与羧酸反应、羧酸酯与醇的酯交换、醇与羧酸酐反应、或者醇与羧酸卤化物反应来产生。这些方法中的任何一种可够被用于产生用作本发明方面的原料的合成不饱和酯油。用于产生不饱和酯油的醇、不饱和羧酸、不饱和羧酸酯和不饱和羧酸酐原料可以来自天然来源、合成来源、基因工程来源或者天然的、基因工程的和合成来源的任何组合。

[0196] 用于产生用作本发明各个方面的原料的不饱和酯的多元醇和不饱和羧酸、单不饱和羧酸酯、或不饱和羧酸酐是独立的要素。也就是说，这些要素可以相互独立地变化，从而能够以任何组合被用于产生不饱和酯，所述不饱和酯被用作产生本申请所述的组合物的原料，或者被用作本申请所述方法的原料。

合成的不饱和酯油-多元醇成分

[0197] 用于产生不饱和酯油的多元醇可以是能够在对本领域普通技术人员明显的反应条件下与不饱和羧酸、不饱和单羧酸酯、羧酸酐或羧酸卤化物反应的任何多元醇或者多元醇的混合物。

[0198] 多元醇中的碳原子数可以是不同的。在一个方面，用于产生不饱和酯的多元醇可以包括 2 到 20 个碳原子。在其它实施方式中，多元醇包括 2 到 10 个碳原子；可选地，2 到 7 个碳原子；或者可选地，2 到 5 个碳原子。在进一步的实施方式中，多元醇可以是多元醇的混合物，所述多元醇混合物具有平均 2 到 20 个碳原子；可选地，平均 2 到 10 个碳原子；可选地，平均 2 到 7 个碳原子；或者可选地，平均 2 到 5 个碳原子。

[0199] 在另一个方面，用于产生不饱和酯的多元醇可以具有产生如本文所述的不饱和酯所需的任何数目的羟基。在一些实施方式中，多元醇具有 2 个羟基；可选地，3 个羟基；可选地，4 个羟基；可选地，5 个羟基；或者可选地，6 个羟基。在其它的实施方式中，多元醇包括至少 2 个羟基；可选地，至少 3 个羟基；可选地，至少 4 个羟基；可选地，至少 5 个羟基；或者可选地，至少 6 个羟基。在其它的实施方式中，多元醇包括 2 到 8 个羟基；可选地，2 到 4 个羟基；或者可选地，4 到 8 个羟基。

[0200] 在进一步的方面，用于产生不饱和酯的多元醇是多元醇的混合物。在一个实施方式中，多元醇混合物具有每多元醇分子平均至少 1.5 个羟基。在其它的实施方式中，多元醇混合物具有每多元醇分子平均至少 2 个羟基，可选地，每多元醇分子平均至少 2.5 个羟基，可选地，每多元醇分子平均至少 3.0 个羟基，或者可选地，每多元醇分子平均至少 4 个羟基。在其它的实施方式中，多元醇混合物具有每多元醇分子平均 1.5 到 8 个羟基，可选地，每多元醇分子平均 2 到 6 个羟基，可

选地，每多元醇分子平均 2.5 到 5 个羟基，可选地，每多元醇分子平均 3 到 4 个羟基，可选地，每多元醇分子平均 2.5 到 3.5 个羟基，或者可选地，每多元醇分子平均 2.5 到 4.5 个羟基。

[0201] 在另一个方面，用于产生不饱和羧酸酯的多元醇或多元醇混合物具有 500 以下的分子量或者平均分子量。在其它的实施方式中，多元醇或者多元醇混合物具有 300 以下的分子量或者平均分子量，可选地，200 以下，可选地，150 以下，或者可选地 100 以下。

[0202] 在一些实施方式中，合适的多元醇包括 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二羟甲基丙烷、新戊基丙烷、2-丙基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、环己烷二甲醇、1,3-二噁烷-5,5-二甲醇、1,4-亚二甲苯基二甲醇、1-苯基-1,2-乙二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷、甘油、1,2,5-己三醇、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、双甘油、二三羟甲基乙烷、1,3,5-三羟基苯、1,4-亚二甲苯基二甲醇、1-苯基-1,2-乙二醇或者它们的任意组合。在进一步的实施方式中，多元醇是甘油、季戊四醇或者它们的混合物。在其它的实施方式中，多元醇是甘油，或者可选地，季戊四醇。

合成的不饱和酯-羧酸或者羧酸等效成分

[0203] 不饱和酯油的羧酸成分可以是包括碳-碳双键的任何羧酸或者羧酸的混合物。由于羧酸成分将与包括平均 1.5 个以上羟基或者本文所述的任何其它数目的羟基的多元醇或者多元醇混合物组合，所以羧酸成分可以是包括不饱和羧酸的任何混合物，其产生满足本文所述的原料要求的不饱和酯油。在一些实施方式中，羧酸成分可以是饱和羧酸和不饱和羧酸的任何混合物，其产生满足本文所述原料要求的不饱和酯油。因此，用于产生合成不饱和酯油的羧酸或者羧酸混合物可以被描述为具有每羧酸的规定要素的平均数。

[0204] 羧酸的独立要素包括每羧酸分子的羧基团平均数、存在于羧酸中的碳原子平均数、和每羧酸的碳-碳双键平均数。另外的独立要素包括碳链中的双键位置和当具有多个双键时双键相互之间的相对位置。

[0205] 用于产生不饱和酯油的具体羧酸可以具有每羧酸分子 3 到 30 个碳原子。在一些实施方式中，羧酸是直链的。在一些实施方式中，羧酸是支链的。在一些实施方式中，羧酸是直链和支链羧酸的混合物。在一些实施方式中，羧酸也可以包括额外的官能团，所述官能团包括醇、醛、酮和环氧化物等。

[0206] 可以用作不饱和羧酸组分的成分的合适羧酸可以具有大约 3 到大约 30 个碳原子；可选地，8 到 25 个碳原子；或者可选地，12 到 20 个碳原子。在其它的实施方式中，组成不饱和羧酸组分的羧酸包括平均 3 到 30 个碳原子，可选地，平均 8 到 25 个碳原子，或者可选地，平均 12 到 20 个碳原子。

[0207] 碳-碳双键可以位于沿着碳-碳链长度的任何位置。在一个实施方式中，双键可以位于末端位置。在另一个实施方式中，碳-碳双键可以位于内部位置。在又一个实施方式中，羧酸或者羧酸的混合物可以包括末端和内部的碳-碳双键。双键也可以通过指出连接到碳-碳双键上的取代基的个数进行描述。在一些实施方式中，碳-碳双键可以是单取代的、双取代的、三取代的、四取代的，或者可以是具有单取代的、双取代的、三取代的和四取代的碳-碳双键任意组合的不饱和羧酸的混合物。

[0208] 合适的饱和羧酸包括丙烯酸、agonandoic、agonandric、alchornoic、黄葵酸 (ambrettolic)、当归酸 (angelic)、马利筋酸 (asclepic)、auricollic、燕麦油酸 (avenoleic)、axillarenic、反芥酸 (brassicic)、癸烯酸 (caprolic)、反鲸蜡烯酸 (cetelaidic)、鲸蜡烯酸 (cetoleic)、灵猫酸 (civetic)、马桑酸 (coriolic)、冠狗牙花酸 (coronaric)、还阳参油酸 (crepenynic)、densipolic、双高亚麻仁油酸 (dihomolinoleic)、双高紫杉油酸 (dihomotaxoleic)、两形花油酸 (dimorphecolic)、反油酸 (elaidic)、麻黄酸 (ephedrenic)、芥酸 (erucic)、反二十碳烯酸 (gadelaidic)、鳕油酸 (gadoleic)、鳕酸 (gaidic)、gondolo、巨头鲸鱼酸 (gondoleic)、大风子烯酸 (gorlic)、十八炔烯醇酸 (helenynolic)、氢化山梨酸 (hydrosorbic)、异蓖麻油酸 (isoricinoleic)、油杉酸 (keteleeronic)、labellic、月桂酮酸 (lauroleic)、lesquerolic、反亚麻仁油酸 (linelaidic)、天台乌药酸 (linderic)、亚麻油酸 (linoleic)、三十烯酸 (lumequic)、锦葵酸 (malvalic)、甜菜酸 (mangold's acid)、棕榈酸 (margarolic)、megatomic、mikusch's acid、结核烯酸 (mycolipenic)、反肉豆蔻酸 (myristelaidic)、神经酸 (nervoic)、钝形山胡椒酯酸 (obtusilic)、油酸 (oleic)、棕榈油酸 (palmitelaidic)、反洋芫荽子酸 (petroselaidic)、洋芫荽子酸 (petroselinic)、phlomic、抹香鲸酸 (physeteric)、植烯酸 (phytenoic)、十七烯-10-炔-8-酸 (pyrulic)、反蓖麻油酸 (ricinelaidic)、反牛痘酸 (rumenic)、鲨鱼油酸 (selacholeic)、山梨酸 (sorbic)、硬脂炔酸 (stearolic)、梧桐脂酸 (sterculic)、sterculynic、乌柏酸 (stillingic)、毒毛旋花酸 (strophanthus)、塔日酸 (tariric)、紫杉油酸 (taxoleic)、愈伤酸 (traumatic)、粗杜酸 (tsuduic)、白达木酸 (tsuzuic)、十一烯酸 (undecylenic)、牛痘酸 (vaccenic)、斑鸠菊酸 (vernolic)、西门木烯酸 (ximenic)、西门木炔酸 (ximenynic)、ximenynolic 及其组合。在进一步的实施方式中，合适的饱和羧酸包括油酸、棕榈油酸、蓖麻油酸、亚麻油酸及其组合。其它合适的饱和羧酸对本领域普通技术人员是明显的，并被考虑在本发明的范围内。

[0209] 在一些实施方式中，饱和酯可以通过本文所述的羧酸或者羧酸混合物的单酯与本文所述的多元醇组分的酯交换产生。在一些实施方式中，单酯是羧酸或者羧酸混合物的甲酯或者乙酯。在进一步的实施方式中，单羧酸酯是如本文所述的羧酸的甲酯。

环氧化的不饱和酯

[0210] 在一个方面，环氧化的不饱和酯被用作产生本文所述材料的原料和用于产生本文所述材料的方法。一般地，环氧化的不饱和酯可以通过环氧化本文所述的任何不饱和酯而得到。不饱和酯油可以来自天然来源、从天然来源的原料合成产生、从合成的原料产生、从天然的和合成的材料的混合物产生、或者它们的组合。

[0211] 最低限度地，环氧化的不饱和酯包括至少一个环氧基。在一个实施方式中，环氧化的不饱和酯包括至少 2 个环氧基，可选地，至少 3 个环氧基，或者可选地，至少 4 个环氧基。在其它的实施方式中，环氧化的不饱和酯包括 2 到 9 个环氧基，可选地，2 到 4 个环氧基，可选地，3 到 8 个环氧基，或者可选地，4 到 8 个环氧基。

[0212] 在一些实施方式中，不饱和酯包括环氧化的不饱和酯的混合物。在这个方面，环氧化的不饱和酯中的环氧基个数可以被描述为每环氧化的不饱和酯分子的环氧基平均数。在一些实施方式中，环氧化的不饱和酯具有每环氧化的不饱和酯分子平均至少 1.5 个环氧基，可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均至少 2 个环氧基，可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均至少 2.5 个环氧基，或者可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均至少 3 个环氧基。在其它的实施方式中，环氧化的不饱和酯具有每环氧化的不饱和酯分子平均 1.5 到 9 个环氧基，可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均 3 到 8 个环氧基，可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均 2 到 4 个环氧基，或者可选地，每环氧化的不饱和酯分子平均 4 到 8 个环氧基。

[0213] 在一个方面，环氧化的不饱和酯可以是环氧化的不饱和天然来源油。不饱和的天然来源油可以来自天然发生的坚果、蔬菜、植物和动物来源。在一个实施方式中，不饱和酯油得自基因改造的坚果、蔬菜、植物和动物来源。在一个实施方式中，不饱和酯油包括来自经基因改造的坚果、蔬菜、植物和动物来源的甘油三酯。

[0214] 在一个方面，用于环氧化的天然源油的原料天然源油可以是脂油、橄榄油、花生油、蓖麻籽油、向日葵油、芝麻油、罂粟油、种子油、棕榈油、杏仁油、榛子油、油菜籽油、低芥酸菜籽油、豆油、玉米油、红花油、低芥酸菜籽油、棉籽油、亚麻荠油(camelina oil)、亚麻籽油或者核桃油。在一些实施方式中，用于环氧化天然源油的原料天然源油可以是豆油、玉米油、蓖麻籽油、红花油、低芥酸菜籽油、棉籽油、亚麻荠油、亚麻籽油或核桃油。在进一步的实施方式中，用于环氧化的天然源油的原料天然源油可以是豆油，可选地，玉米油，可选地，蓖麻籽油，或者可选地，低芥酸菜籽油。结果，环氧化的天然源油可以指在具体的天然源油之前使用环氧化前缀，例如环氧化的豆油、环氧化的低芥酸菜籽油或者环氧化的蓖麻油。

实施例

实施例 1-硫醇化的豆油**硫醇硬化的环氧聚合物组合物**

表 1-硫醇硬化的环氧聚合物组合物		
R&T 原料	环氧树脂	催化剂
MSO-三官能的 每 MSO 分子 2.5 - 3.0 SH 基 8.1 - 9.8 wt. % 硫醇硫	环氧化的豆油	DABCO
MHSO-三硫醇 每 MSO 分子 2.5 - 3.0 SH 基 7.3 - 8.7 wt. % 硫醇硫	Araldite®	TEA
MHSO-二硫醇 每 MSO 分子 1.8 - 2.3 SH 基 5.2 - 6.4 wt. % 硫醇硫	Epikote® 180	Jeffol® A-480
CMSO-低交联 每 MSO 分子 1.8 - 2.3 SH 基 4.6 - 6.4 wt. % 硫醇硫	Epikote® 164	Versamine®
硫醇化的蓖麻油 每 MSO 分子 2.0 - 2.2 SH 基 6.4 - 7.1 wt. % 硫醇硫		
Capcure® - 3800		

[0215] 许多硫醇硬化的环氧聚合物组合物可以通过使用本文描述的用于制备这样的硫醇硬化的环氧聚合物组合物的方法，在催化剂存在的情况下，将硫羟酸酯组分与环氧化物反应进行制备。所述组合物可以用表 1 所示的不同种类的原料、环氧化物和催化剂产生。硫羟酸酯组分原料可以包括硫醇化的豆油(MSO)、硫醇羟基或者硫醇化的环氧化豆油(MHSO)、交联的硫醇化豆油(CMSO)、硫醇化的蓖麻油(MCaO)。Capcure® 3800 是多硫醇，其可以被用作生产对照样品的原料，并由 Cognis Co 生产。对于环氧化物，可以使用环氧化的豆油、Araldite®和 Epikote®。Araldite®是由 Huntsman Advanced Materials 生产的双酚 A 组分。Epikote®是由 Shell Chemical Corporation 生成的酚醛清漆。各种胺可以被用作催化剂。可以被用于生产硫醇硬化的环氧聚合物组合物的合适的催化剂包括二氮杂二环辛烷-二叔胺(DABCO)、三乙胺(TEA)、叔胺多元醇如 Huntsman Based Chemicals 生产的 Jeffol® A-480、和脂肪胺如 Cognis Co 生产的 Versamine®。催化剂用量可以在 0.002 wt. %到 0.05 wt. % 之间变化。

[0216] 表 1 的每种原料可以在各所列催化剂下与各环氧化物反应，以产生不同的硫醇硬化的环氧聚合物组合物。化学计量可以是 1，其是基于硫羟酸酯组分(MSO、MHSO、CMSO、MCaO)的活性硫醇氢与环氧化物等效物的比例(SH:环氧化物等效物比)。可以使用其它合适的化学计量。例如，化学计量可以在 0.85 到 1.30 之间，可选地，0.9 到 1.25，或者可选地，0.95 到 1.2。例如，蓖麻油可以与 Araldite® 506

反应,同时使用 Jeffol® A-480 为催化剂,使用的化学计量为 1.1。另一个例子,硫羟酸酯组分可以与 Araldite® GY 6010 反应,同时使用 Versamine® EH-30 作为催化剂,且使用的化学计量为 0.9。

硫醇硬化的环氧聚合物制备

[0217] 制备了 28 个聚合物组合物,如表 2 (图 1)和表 3 (图 2)所示。表 2 (图 1)含有对照样品组,同时表 3(图 2)含有根据本发明的实施方式制备的组分。为了制备样品,硫醇化的豆油(MSO)、硫醇羟基豆油 (MHSO)或者 Capcure® (下文都被称为“交联剂”)被称量放进聚乙烯烧杯。将期望的催化剂加到交联剂中。在表 2 (图 1)和表 3(图 2)所示的样品中, Versamine® H30 和 DBU 是在所述组合物中使用的催化剂。[0218] 环氧化物 Araldite® 506 被加到反应混合物中。接着将三组分混合物手动搅拌。接着将预聚物混合物注入合适的模具,用于变定 (setup)。实例性的模具包括 50 mm 直径或者 70 mm 直径的铝盘。接着让样品在室温下变定。当倾斜模具时没有观察到混合物可见流的时间被记录为表中的胶凝时间。接着将样品在室温下在可重复封口的塑料袋中贮存两周。还记录对样品其它的观察并放在表 2 和 3(图 1 和 2)中。

快干硫醇交联的环氧聚合物组合物

[0219] 第二组硫醇硬化的环氧聚合物被制备为快干环氧化物。对第二组硫醇硬化的环氧聚合物用手提式粘合测试仪进行涂层的 ASTM D4541-02 拉脱强度分析,如表 4(图 3)和表 5(图 4)所示。所有的检测在硫醇硬化的环氧聚合物于室温(~22°C)固化 24 小时后进行。显示的结果是采用的三个测量值的平均值。关于破坏类型, A=密着破坏和 C=内聚破坏。当两种破坏类型都列出时,先列出的为主要的。

[0220] 表 4(图 3)含有对照组的结果,而表 5(图 4)含有根据本发明的实施方式制备的组组合物的结果。可以看出,当与对照组比较时,使用本发明的硫醇硬化的环氧聚合物组合物可以获得相当的结果。

[0221] 对照组的许多交联剂,如 Loctite® Quickset 和 Loctite® Plastic 含有附加的成分,如取代的氨基苯酚和壬基苯酚,其被认为能潜在地提高本发明的硫醇硬化的环氧聚合物组组合物的性能,以胜过表 4(图 3)中的对照组的样品。Capcure®-3-800 和两种 Loctite®产品的环氧硬化剂部分都含有聚硫醇等取代基。同环氧硬化剂一样,Loctite®产品也含有不同的环氧树脂。

实施例 2-硫醇化的豆油膜

[0222] 制备具有大约 8.6 wt.%硫醇硫和大约 2.6 官能度的硫醇化豆油。对制备的硫醇化豆油进行其作为环氧聚合物交联剂使用的评价,其作为环氧树脂类型、催化剂类型、催化剂浓度、固化曲线和溶剂的函数,如表 6 所示。通过定性观察聚合

物质量以标度 1 到 5 评价硫醇化的豆油的效果，其中 5 = 优秀，4 = 很好，3 = 好，2 = 一般和 1 = 差。

表 6		
常数	控制变量	
	变量	水平
MSO 官能度- M.S. = 8.6 wt. % (每硫羧酸酯分子~2.6 硫羟基)	环氧树脂	D.E.R. TM 330 D.E.R. TM 331 D.E.R. TM 354
环氧化物/S _H 摩尔比- 1.02 (环氧稍过量)	溶剂	无溶剂 正丁醇 乙酸正丁酯 二甲苯
基材- CRS	催化剂类型	EH30 ² PMDT ³ 间苯二酚
湿膜厚度- 5 mil (密耳)	固化温度	室温 100 °C 3 hrs 120 °C 24 hrs
	催化剂浓度	1.0 wt. % 2.0 wt. %
¹ D.E.R. TM = Dow Epoxy Resins		
² EH30 = Versamine [®] EH 30 - 2,4,6-二甲基氨基苯酚		
³ PMDT = 五甲基二亚乙基三胺		

在室温下混合各 MSO/环氧配方(MSO、环氧树脂、催化剂、催化剂水平和溶剂或者无溶剂)。将所得到的混合物放在冷轧钢(CRS) Q-panelTM 基材上并拉伸至 5 mil 湿膜厚度。通过用 Scotchbrite[®] 垫片刷、用异丙醇擦、接着干燥基材，制备 Q-panelTM 基材。接着，采用两种不同的固化曲线，固化涂层板。第一种固化曲线在室温条件下固化一周。所用的第二种固化曲线为通过加热涂层板到 100 °C，维持 3 hrs，接着 120 °C 维持 24 hrs 进行固化。接着对固化的板进行聚合物膜形成和粘合至冷轧钢的评价。这些评价结果提供在图 5-11 中。

[0223] 图 5 说明了：通过采用所选择的溶剂，在相同的条件下，使用 3 种环氧树脂 D.E.R.TM 330、331 和 354 获得的膜质量。所用的三种环氧树脂是来自 Dow Chemical Company 的商业可得的液体环氧树脂。D.E.R.TM 330 和 331 是表氯醇和双酚 A 的反应产物。D.E.R.TM 354 是表氯醇和双酚 F 的反应产物。所描述的样品用 1.0 wt. %的 Versamine[®] EH30 催化剂进行制备，并如前所述进行加热固化。使用 MSO 作为硬化剂和乙酸丁酯作为溶剂，D.E.R.TM 330 和 331 比 D.E.R.TM 354 形成更好的膜，但是使用 MSO 与作为溶剂的二甲苯，D.E.R.TM 354 和 331 比 D.E.R.TM 330 形成质量更好的膜。用正丁醇作为溶剂，D.E.R.TM 330 形成更好的膜，而用乙

酸丁酯或者二甲苯作为溶剂, D.E.R.TM 331 和 354 形成更好的膜。

[0224] 催化剂的作用在图 6 中进行了说明。在乙酸丁酯而不是间苯二酚中, 使用 Versamine® EH30 或者 PMDT, D.E.R.TM 330 和 331 都产生了更好的膜质量。然而, 使用任何所选择的催化剂, D.E.R.TM 354 似乎在乙酸丁酯中产生相似的聚合物膜。

[0225] 固化曲线对聚合物膜质量也发挥重要的作用, 如图 7 所示。在室温固化 1 周或热固化的情况下, D.E.R.TM 330 形成良好的相似质量的膜。然而, 相比于室温固化, 使用热固化, 从 D.E.R.TM 331 或者 354 产生的膜质量显著地增加。即使在含有溶剂的那些膜中, 几个室温固化膜也有些浑浊, 即不透明。包括溶剂的起始配方都是透明的和均匀的。在室温固化期间形成浑浊, 这可以说明当溶剂开始蒸发时, MSO 和环氧树脂有些不混溶。固化机制在室温下可以足够缓慢, 以致于在溶剂蒸发前发生不完全固化, 导致组件的分离和膜的浊化。

[0226] 总之, 用 D.E.R.TM 330 或者 331 产生的膜质量似乎没有显著的不同。当在选择来用于所述实施例的条件下交联环氧树脂 D.E.R.TM 330 或者 331 时, MSO 产生相似的膜质量。

[0227] 用于评价通过 MSO 的环氧树脂交联能力的其它量度是膜与 CRS 基材的粘合。影响与 CRS 的膜粘合的因素与影响膜质量的因素相似。通过聚合物膜粘合至 CRS 的 MSO 环氧树脂硬化剂效果被显示为环氧树脂类型、溶剂、催化剂和固化曲线的函数。聚合物膜粘合至 CRS 似乎也是二级相互作用环氧树脂-固化曲线、溶剂-催化剂、溶剂-固化曲线和催化剂-固化曲线的函数。

[0228] 环氧树脂类型和溶剂对粘合的作用可被记录在图 8 中。图 8 说明了: 用所选择的溶剂, 在相同的条件下, 使用本研究的 3 种环氧树脂得到的粘合。所描述的样品是用 1.0 wt. % 的 Versamine® EH30 催化剂制备的, 并进行热固化(100 °C 3 小时和 120 °C 24 小时)。在二甲苯中, 使用 MSO 作为硬化剂, D.E.R.TM 330 形成具有最低粘合的膜, 而 D.E.R.TM 331 在乙酸丁酯和二甲苯中形成更好的膜粘合, D.E.R.TM 354 在任何所选择的溶剂中进行地同样好。

[0229] 从图 4 也显然的是, 在无溶剂或者正丁醇的情况下, D.E.R.TM 330 比其它研究的树脂形成更好粘合的膜。另一方面, D.E.R.TM 331 在乙酸丁酯中形成与 D.E.R.TM 330 相当的粘合膜, 在二甲苯中形成比 D.E.R.TM 330 更好的粘合膜。D.E.R.TM 354 在所研究的条件下提供所有树脂的最低粘合。

[0230] 催化剂对聚合物膜的粘合的影响被记录在图 9 中。使用 Versamine® EH30 或 PMDT, 在乙酸丁酯而不是间苯二酚中, 所研究的所有环氧树脂都产生更好的膜粘合。

[0231] 如图 10 所示, 固化曲线也影响膜与冷轧钢的粘合。当使用热固化曲线时, 尤其是当与用环境空气固化相比时, 在所选择的条件下, 所使用的所有环氧树脂产生的膜粘合增加显著。使用在二甲苯中的 Versamine® EH30 催化剂(1 wt. %)进行热固化, D.E.R.TM 331 产生最大的粘合增加。

实施例 3-硫醇硬化的环氧组合物的性质

[0232] 制备了六个硫醇硬化的环氧组合物样品，如表 8(图 12)所示。所述样品的杨氏模量为大约 325 psi 到大约 11030 psi。拉伸强度在大约 180 psi 到大约 1500 psi 之间变化。样品的拉伸%在大约 45 %到大约 90 %之间变化。样品的韧度在大约 55 lb-ft/in² 到大约 590 lb-ft/in² 之间。在表 8(图 12)中，两种类型的环氧树脂被用于生产样品。

应用

[0233] 除了与本文所述的粘合剂相关的用途外，本发明的实施方式可用于其它的许多应用。例如，本发明的实施方式可用于不同的聚合物应用，其包括但不限于泡沫、密封胶、环氧硬化剂、印刷油墨粘结聚合物、醇酸树脂交联剂、硫基涂料板、辐射固化的聚合物、矿用和钻井用化学品、特种链转移剂、橡胶改性剂等。因为原材料是经济的并容易得到的，可以相信，本发明的实施方式将可用于这样的应用和其它的应用中。

[0234] 尽管本发明通过参考说明性的实施方式和实施例被描述，但是所述描述不意图被限制性解释。因此，对说明性的实施方式以及本发明的其它实施方式的各种修改，对参考本说明书后的本领域普通技术人员是明显的。因此预期，所附权利要求书将覆盖任何这样的修改或者实施方式。

[0235] 本文引用的所有出版物、专利和专利申请通过引用以其全部内容并入，达到这样的程度，如同特别地和单独地指出各个单独的出版物、专利或专利申请通过引用以其全部内容被并入。

表2-硫醇硬化的环氧聚合物组合物的制备-对照样品组

试验号	固化剂名称	固化剂 (g)	环氧化物名称	环氧化物 (g)	SH: 环氧化 物摩尔比	催化剂名称	催化剂 (g)	凝胶时间 (min)	观察
1	无 (对照)	-	Araldite® 506	1.72	-	Versamine® H30	0.15	67	很粘的固体
2	Capcure® 3-800	3.04	Araldite® 506	1.74	0.940206	Versamine® H30	0.20	15	轻微放热, 不粘
3	Capcure® 40 SEC HV	2.50	Araldite® 506	1.72	1.171875	-	-	2	大量放热, 不粘
4	Capcure® LOF	3.11	Araldite® 506	1.75	0.952041	Versamine® H30	0.20	11	轻微放热, 微粘
5	Capcure® WR-6	1.95	Araldite® 506	1.74	1.005155	-	-	15	大量放热, 微粘
6	无 (对照)	-	Araldite® 506	1.72	-	DBU	0.15	> 12 hrs	糊状固体 @ > 12 hrs
7	Capcure® 3-800	3.23	Araldite® 506	1.72	1.009375	DBU	0.16	~1	大量放热, 粘的/橡胶状
8	Capcure® 40 SEC HV	2.20	Araldite® 506	1.71	1.03125	-	-	~2	大量放热, 粘的/橡胶状
9	Capcure® LOF	3.25	Araldite® 506	1.71	1.015625	DBU	0.19	4	轻微放热, 粘的/橡胶状
10	Capcure® WR-6	1.90	Araldite® 506	1.69	1	-	-	11	大量放热, 粘的/橡胶状

图1

表3 硫醇硬化的环氧组合物的制备

试验号	固化剂名称	固化剂 (g)	环氧化物名称	环氧化物 (g)	SH:环氧化 物摩尔比	催化剂名称	催化剂 (g)	凝胶时间 (min)	观察
11	MHSO	3.83	Araldite® 506	1.76	1.0059	-	-	>2 hrs	固化时间长, 不粘
12	MHSO	3.85	Araldite® 506	1.90	0.9443	Versamine® H30	0.19	7	大量放热, 不粘
13	MHSO	5.60	Araldite® 506	1.81	0.9426	-	-	>2 hrs	固化时间长, 微粘
14	MHSO	5.80	Araldite® 506	1.76	0.9960	Versamine® H30	0.23	10	轻微放热, 不粘
15	MSO	2.96	Araldite® 506	1.72	1.0175	Versamine® H30	0.20	>12 hrs	糊状固体 @>12 hrs
16	MSO	4.13	Araldite® 506	1.71	0.9895	Versamine® H30	0.19	>12 hrs	糊状固体 @>12 hrs
17	MSO	5.60	Araldite® 506	1.71	0.9917	Versamine® H30	0.24	>12 hrs	糊状固体 @>12 hrs
18	MHSO	-	Araldite® 506	-	-	-	-	-	-
19	MHSO	3.80	Araldite® 506	1.72	1.0292	DBU	0.17	10	轻微放热, 粘的/橡胶状
20	MESO	-	Araldite® 506	-	-	-	-	-	-
21	MESO	5.60	Araldite® 506	1.69	1.0021	DBU	0.23	1	大量放热, 硬/韧
22	MSO	2.94	Araldite® 506	1.71	1.0106	DBU	0.14	25	轻微放热, 糊状固体
23	MSO	4.10	Araldite® 506	1.71	0.9823	DBU	0.19	>12 hrs	很粘的固体 @>12 hrs
24	MSO	5.64	Araldite® 506	1.74	0.9885	DBU	0.24	>12 hrs	糊状固体 @>12 hrs
25	CMSO	4.95	Araldite® 506	1.73	1.0206	DBU	0.21	13	轻微放热, 粘的固体
26	CMSO	13.9	Araldite® 506	1.72	1.0135	DBU	0.48	1	轻微放热, 韧/橡胶状
27	MHSO	2.02	Araldite® 506	3.41	0.9836	DBU	0.18	>12 hrs	粘的/橡胶状
28	MSO	6.33	Araldite® 506	1.74	0.9919	DBU	0.25	DS	仍为液体 @>12 hrs

图2

表4 用PATTTI试验(根据ASTM D4541-02), 制备和检测快干环氧组合物-对照样品组

样品 ID	交联剂	环氧化物	催化剂	交联剂量 (g)	环氧化 物量 (g)	XH: 环氧 化物的摩 尔比	催化 剂量 (g)	板材	活塞 #	调节分离压力 (psig)	破坏 类型
CPC789-1A	Capcure® 3-800	Araldite® 506	Versamine® EH-30	2.25	3.29	0.95	0.30	碳钢	F-4	862.4	C
CPC789-2A	Capcure® 3-800	Araldite® 506	Versamine® EH-30	2.25	3.29	0.95	0.31	铝	F-4	706.0	A, C
CPC789-3A	Capcure® 3-800	Araldite® GY 6010	Versamine® EH-30	2.50	3.85	0.95	0.16	碳钢	F-4/F-8	1712.0	C
CPC789-4A	Capcure® 3-800	Araldite® GY 6010	Versamine® EH-30	2.50	3.85	0.95	0.15	铝	F-4/F-8	1120.2	C, A
CPC789-5A1	Locite® Quickset	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A	碳钢	F-4/F-8	658.0	C
CPC789-5A2	Locite® Quickset	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A	铝	F-4	549.5	A
CPC789-6A1	Locite® Plastic	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A	碳钢	F-8	1493.7	C
CPC789-6A2	Locite® Plastic	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A	铝	F-4/F-8	936.3	C, A

图3

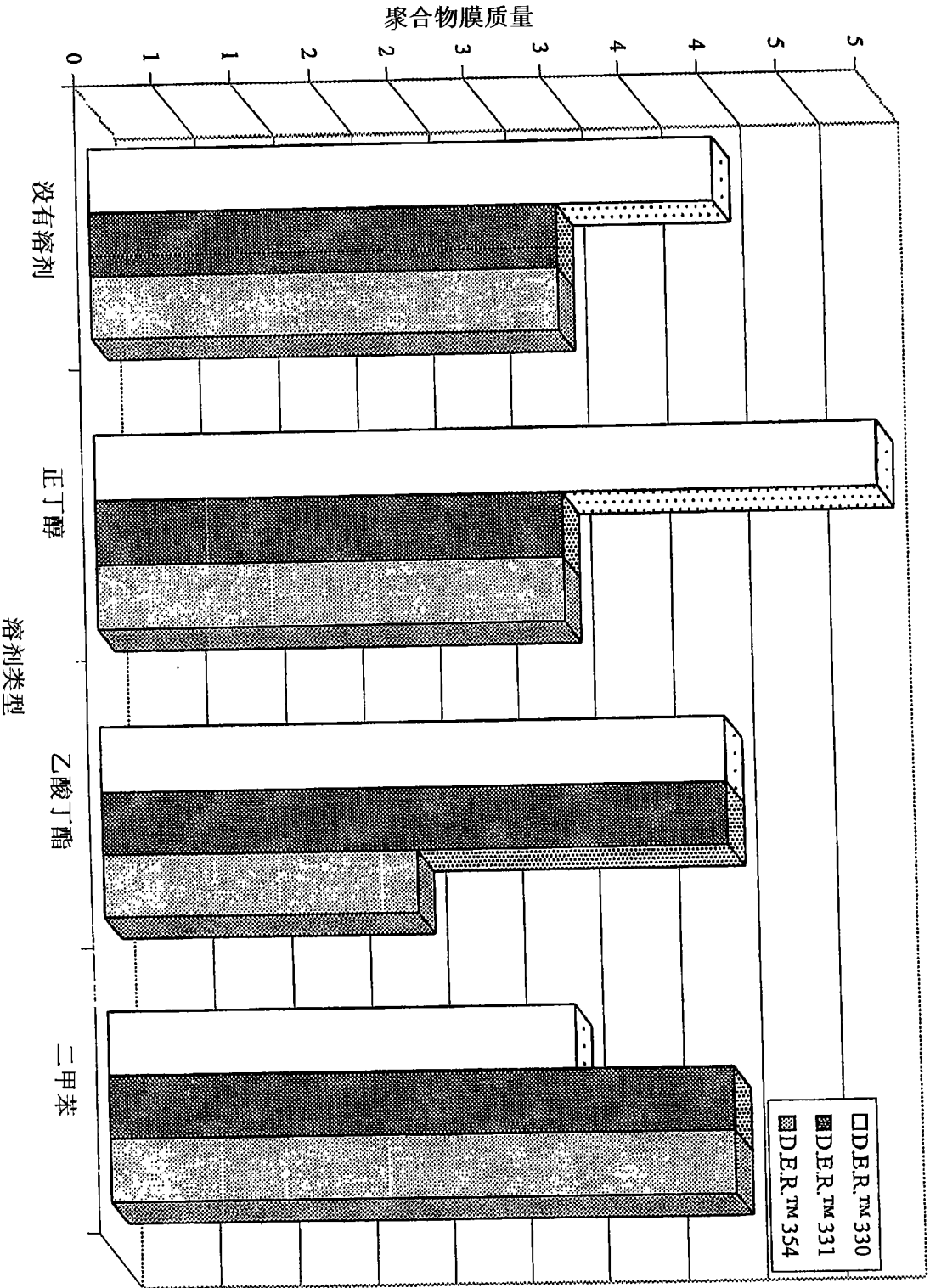
表5 用PAT11试验(根据ASTM D4541-02), 制备和检测快干环氧组合物

样品ID	交联剂	环氧化物	催化剂	交联剂量 (g)	环氧化 物量 (g)	XH:环氧 化物的摩 尔比	催化剂量 (g)	板材	活塞#	调节分离 压力 (psig)	破坏 类型
CPC789-1B	MHSO	Araldite® 506	Versamine® EH-30	2.71	2.84	0.91	0.30	碳钢	F-8	500.7	C
CPC789-2B	MHSO	Araldite® 506	Versamine® EH-30	2.71	2.83	0.92	0.30	铝	F-4	932.7	C
CPC789-3B	MHSO	Araldite® GY 6010	Versamine® EH-30	2.50	2.75	0.92	0.26	碳钢	F-4	400.0	C
CPC789-4B	MHSO	Araldite® GY 6010	Versamine® EH-30	2.51	2.77	0.91	0.27	铝	F-4/F-8	457.7	C

图4

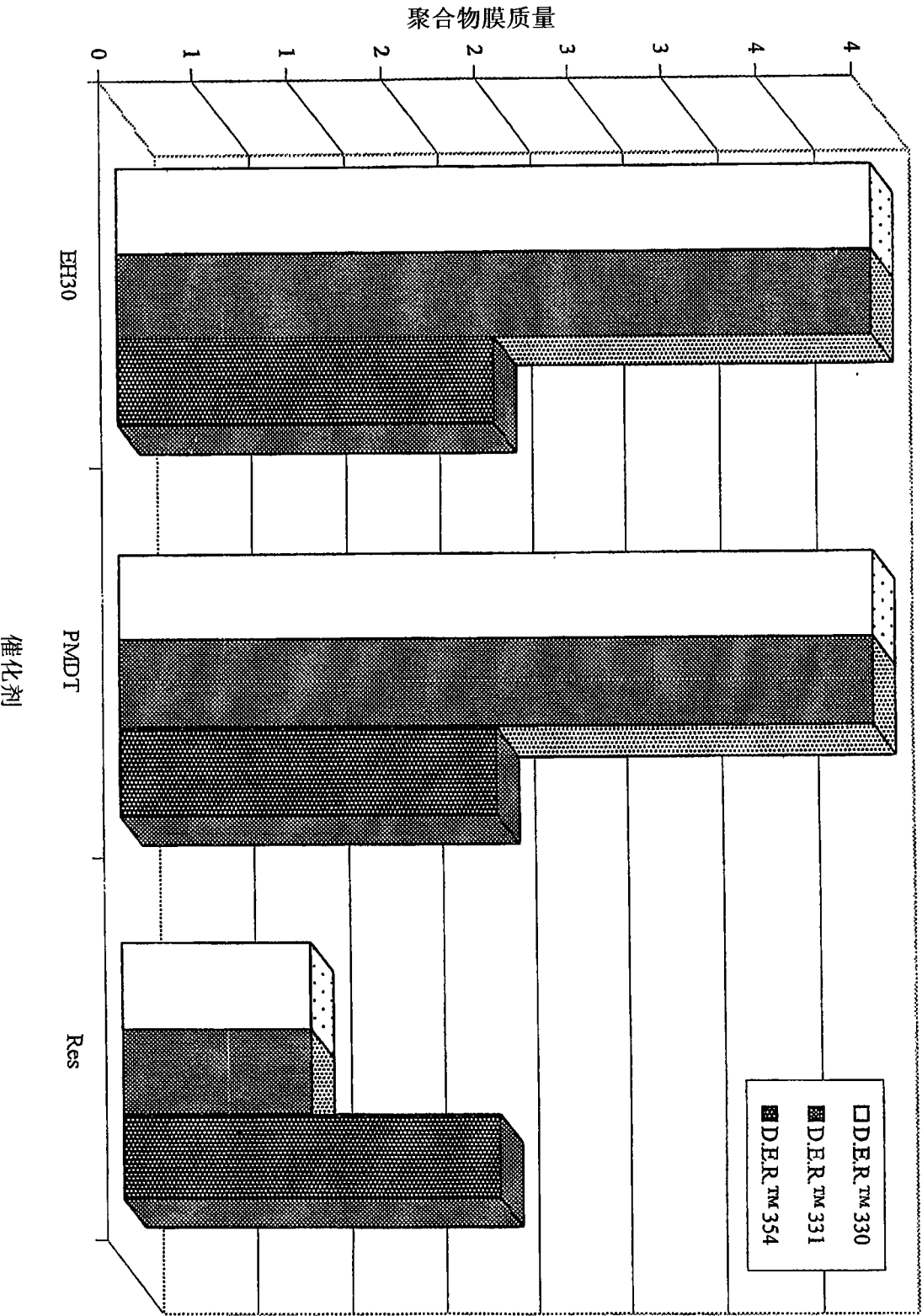
图5

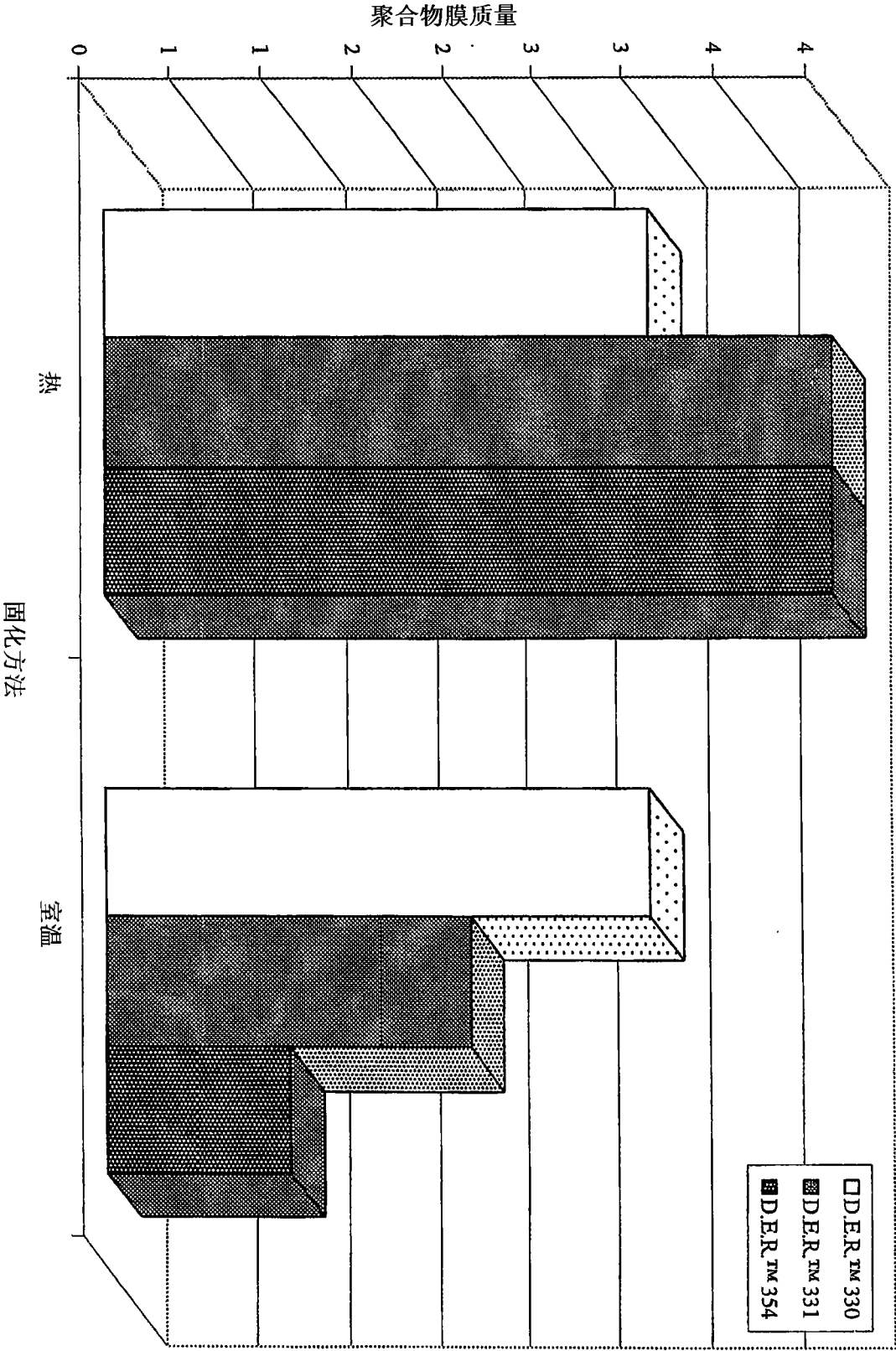
使用EH30催化剂(1 wt%)和热固化, 用不同溶剂和环氧树脂得到的聚合物膜质量



在乙酸丁酯中，使用1.0wt%催化剂和热固化，用不同催化剂和环氧树脂得到的聚合物膜质量

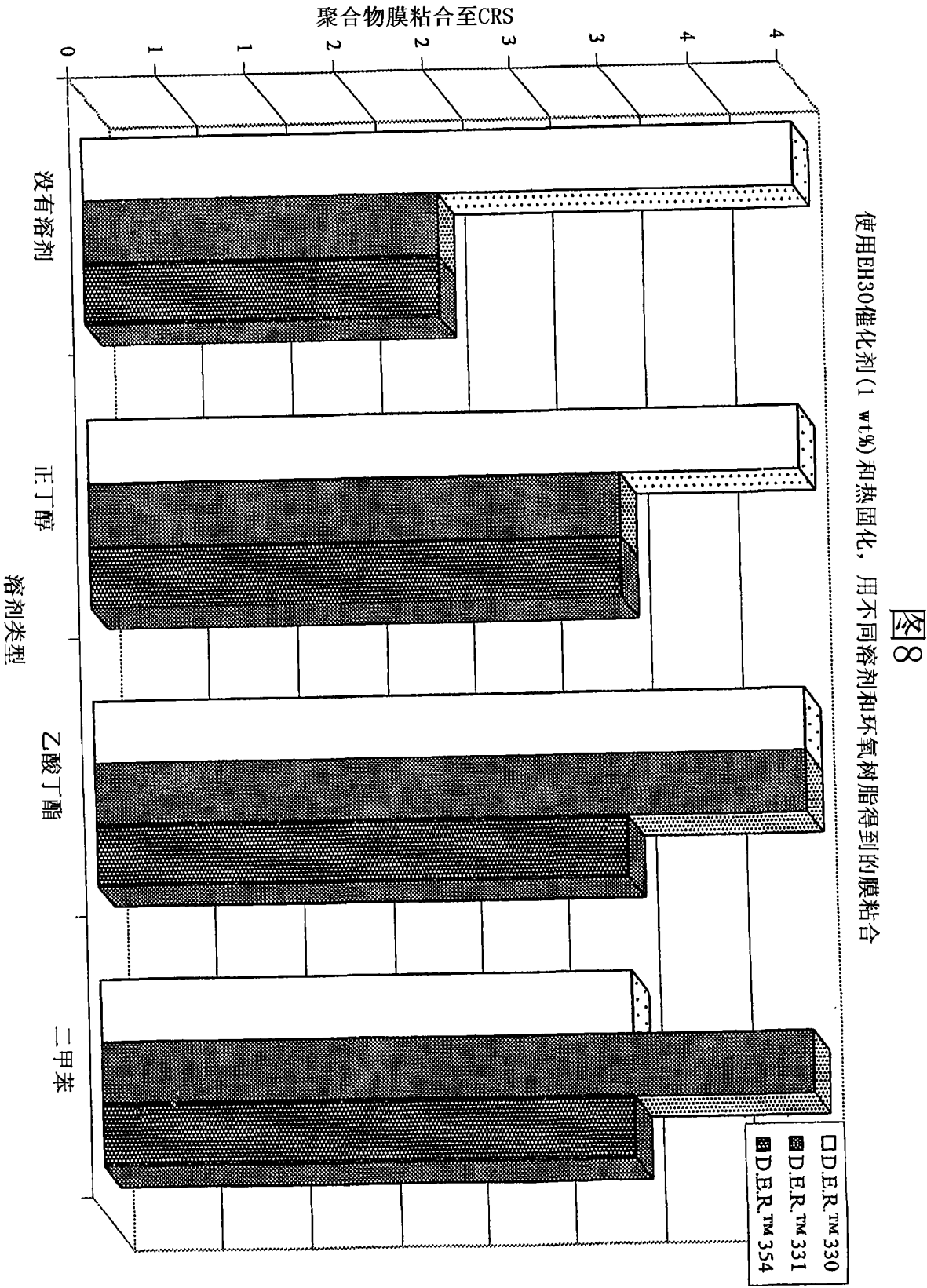
图6

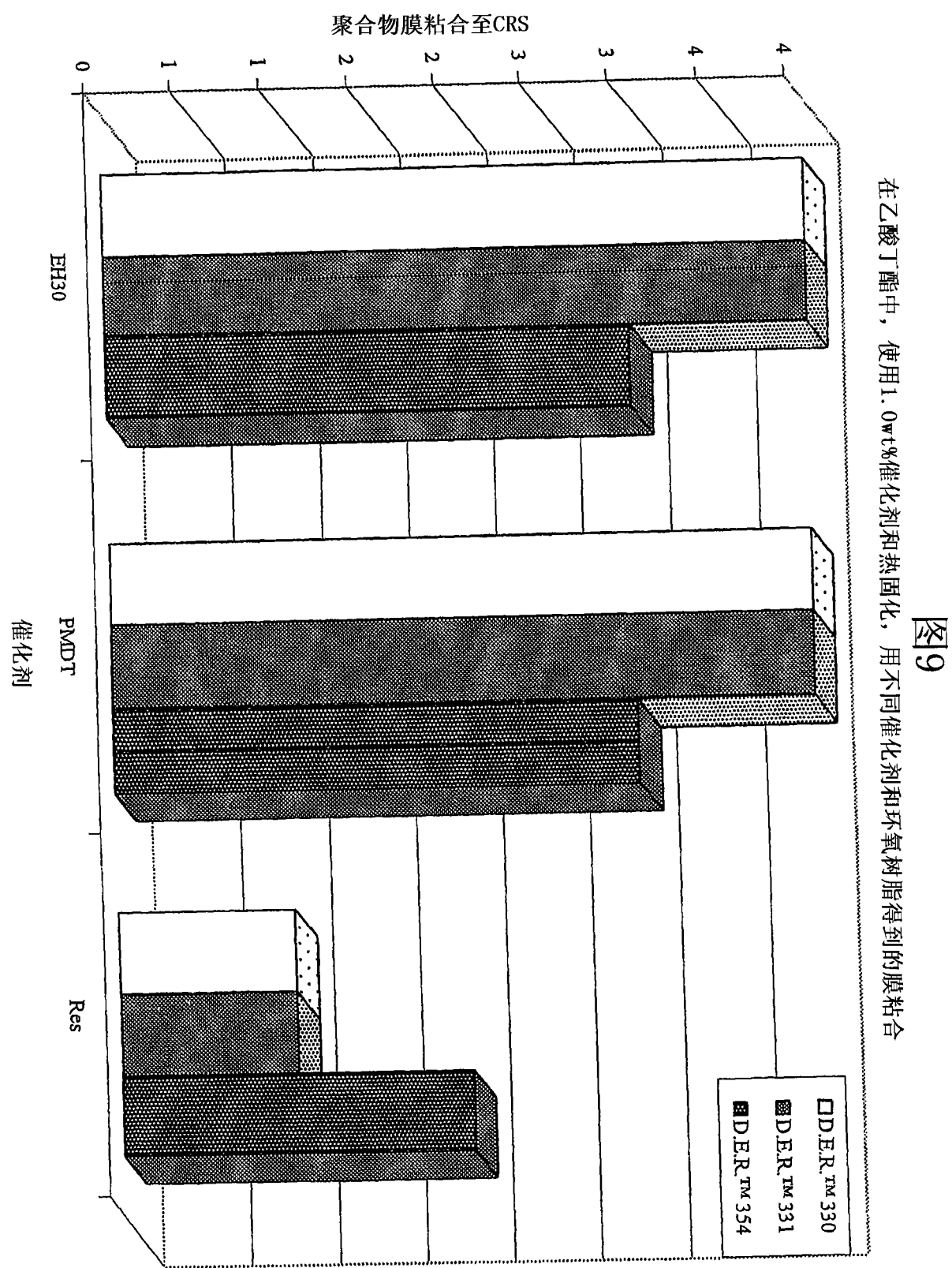




使用EH30催化剂(1 wt%)和二甲苯溶剂, 用不同环氧树脂和固化曲线得到的聚合物膜质量

图7





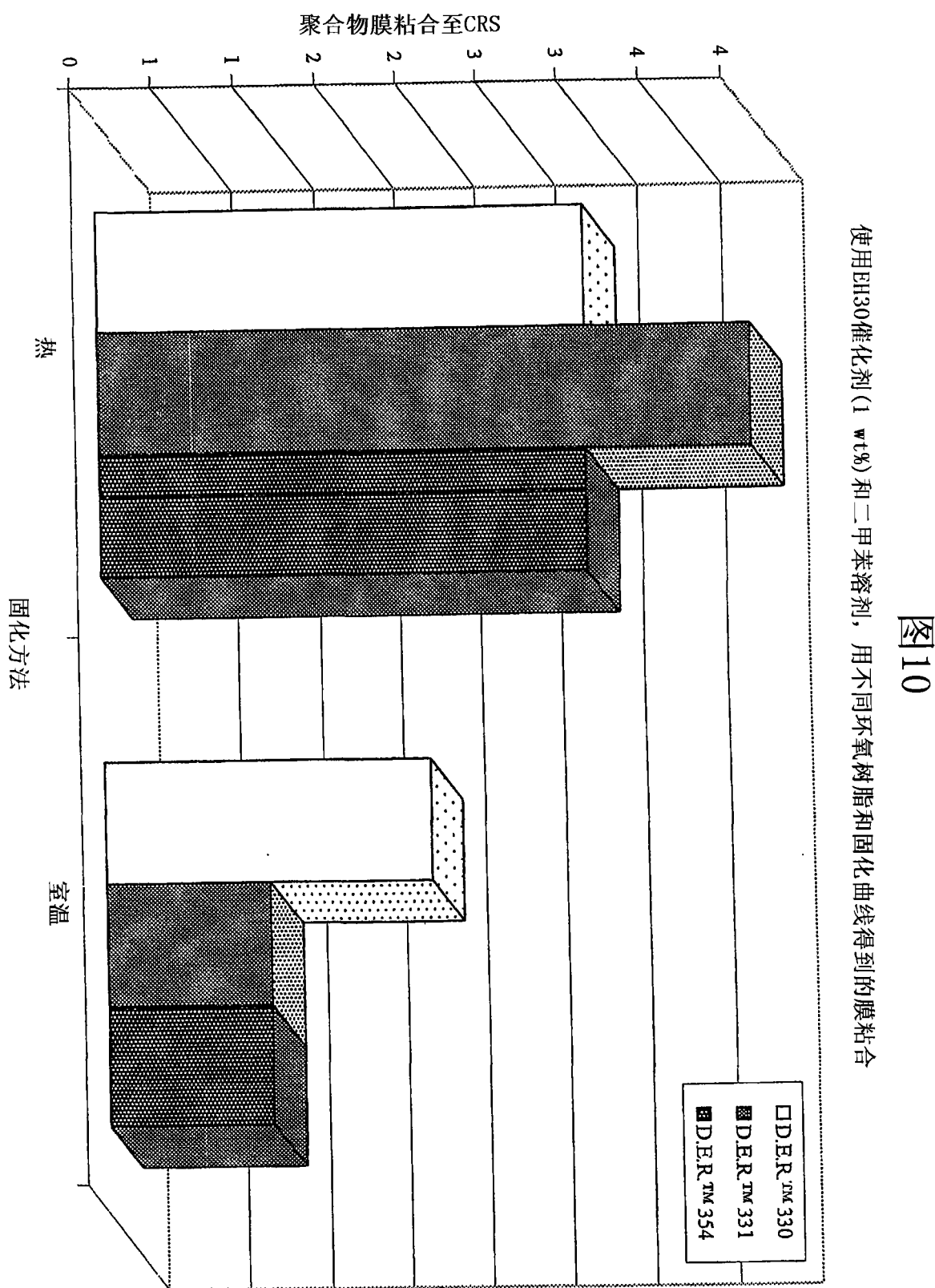


表7

试验	MISO (g)	MISO wt. %	溶剂	溶剂 wt. %	溶剂重 量 (g)	环氧树脂 量 (g)	环氧树脂/ SH摩尔比	催化 剂	催化剂 重量(g)	催化剂水平 (wt. %)	固化 曲线	膜	粘合
1	4.014	66.0%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 2.006	1.04	EH30	0.060	1.0%	热	4	4
2	3.999	66.1%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.994	1.04	EH30	0.061	1.0%	室温	2	1
3	3.924	65.4%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.942	1.03	EH30	0.134	2.2%	热	4	4
4	3.897	65.9%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.896	1.01	EH30	0.121	2.0%	室温	2	1
5	3.997	65.0%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 2.080	1.08	PMDT	0.069	1.1%	热	2	3
6	3.997	66.0%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.997	1.04	PMDT	0.062	1.0%	室温	4	3
7	3.902	65.9%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.889	1.01	PMDT	0.129	2.2%	热	2	3
8	3.901	66.0%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.894	1.01	PMDT	0.117	2.0%	室温	4	3
9	4.002	64.3%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 2.070	1.08	Res	0.154	2.5%	热	1	1
10	4.000	64.8%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 2.037	1.06	Res	0.132	2.1%	室温	1	1
11	3.892	64.4%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.891	1.01	Res	0.260	4.3%	热	4	3
12	3.908	64.3%	没有溶剂	0.0%	0.0	D.E.R.™ 330 1.915	1.02	Res	0.253	4.2%	室温	1	1
13	3.214	52.4%	正丁醇	19.8%	1.216	D.E.R.™ 330 1.647	1.07	EH30	0.060	1.0%	热	5	4
14	3.200	52.6%	正丁醇	19.6%	1.192	D.E.R.™ 330 1.617	1.05	EH30	0.070	1.2%	室温	3	2
15	3.210	52.6%	正丁醇	20.0%	1.221	D.E.R.™ 330 1.553	1.01	EH30	0.120	2.0%	热	5	4
16	3.209	52.8%	正丁醇	20.0%	1.217	D.E.R.™ 330 1.522	0.99	EH30	0.126	2.1%	室温	3	2
17	3.186	52.3%	正丁醇	19.7%	1.202	D.E.R.™ 330 1.640	1.07	PMDT	0.064	1.1%	热	3	4
18	3.192	51.9%	正丁醇	19.8%	1.219	D.E.R.™ 330 1.671	1.09	PMDT	0.072	1.2%	室温	4	3
19	3.216	53.0%	正丁醇	20.3%	1.231	D.E.R.™ 330 1.493	0.97	PMDT	0.129	2.1%	热	5	4
20	3.224	53.0%	正丁醇	19.9%	1.209	D.E.R.™ 330 1.511	0.98	PMDT	0.141	2.3%	室温	4	3
21	3.236	51.8%	正丁醇	20.2%	1.258	D.E.R.™ 330 1.610	1.04	Res	0.138	2.2%	热	1	1
22	3.209	51.8%	正丁醇	19.5%	1.208	D.E.R.™ 330 1.645	1.07	Res	0.138	2.2%	室温	1	1
23	3.217	51.9%	正丁醇	19.4%	1.201	D.E.R.™ 330 1.526	0.99	Res	0.251	4.1%	热	3	3
24	3.209	51.9%	正丁醇	19.6%	1.211	D.E.R.™ 330 1.517	0.98	Res	0.244	3.9%	室温	1	1
25	3.199	52.4%	乙酸丁酯	19.9%	1.213	D.E.R.™ 330 1.613	1.05	EH30	0.082	1.3%	热	4	4

图11A

表7

试验	MISO (g)	MISO wt. %	溶剂	溶剂 wt%	溶剂重量 (g)	环氧树脂	树脂重量 (g)	环氧化物/SH摩尔比	催化	催化剂重量 (g)	催化剂水平 (wt. %)	固化曲线	膜	粘合
26	3.203	52.6%	乙酸丁酯	19.9%	1.211	D.E.R.™ 330	1.619	1.05	EH30	0.059	1.0%	室温	3	3
27	3.214	52.5%	乙酸丁酯	19.8%	1.210	D.E.R.™ 330	1.522	0.99	EH30	0.174	2.8%	热	4	4
28	3.211	53.0%	乙酸丁酯	20.0%	1.211	D.E.R.™ 330	1.500	0.97	EH30	0.131	2.2%	室温	3	3
29	3.202	52.4%	乙酸丁酯	19.7%	1.203	D.E.R.™ 330	1.638	1.07	PMdT	0.067	1.1%	热	4	4
30	3.191	52.6%	乙酸丁酯	19.8%	1.202	D.E.R.™ 330	1.602	1.05	PMdT	0.073	1.2%	室温	3	3
31	3.207	52.9%	乙酸丁酯	20.1%	1.221	D.E.R.™ 330	1.508	0.98	PMdT	0.125	2.1%	热	4	4
32	3.217	52.3%	乙酸丁酯	19.9%	1.222	D.E.R.™ 330	1.570	1.02	PMdT	0.145	2.4%	室温	3	3
33	3.223	52.4%	乙酸丁酯	19.4%	1.194	D.E.R.™ 330	1.605	1.04	Res	0.128	2.1%	热	1	1
34	3.217	51.6%	乙酸丁酯	19.4%	1.208	D.E.R.™ 330	1.670	1.08	Res	0.134	2.2%	室温	1	1
35	3.189	51.3%	乙酸丁酯	19.8%	1.228	D.E.R.™ 330	1.549	1.01	Res	0.250	4.0%	热	3	3
36	3.239	52.4%	乙酸丁酯	19.2%	1.188	D.E.R.™ 330	1.507	0.97	Res	0.246	4.0%	室温	1	1
37	2.402	38.7%	二甲苯	40.8%	2.530	D.E.R.™ 330	1.206	1.05	EH30	0.067	1.1%	热	3	3
38	2.424	39.2%	二甲苯	39.1%	2.415	D.E.R.™ 330	1.278	1.10	EH30	0.059	1.0%	室温	3	2
39	2.416	38.6%	二甲苯	39.2%	2.456	D.E.R.™ 330	1.257	1.08	EH30	0.138	2.2%	热	3	3
40	2.392	38.9%	二甲苯	38.8%	2.389	D.E.R.™ 330	1.254	1.09	EH30	0.118	1.9%	室温	3	2
41	2.423	39.5%	二甲苯	39.3%	2.416	D.E.R.™ 330	1.238	1.06	PMdT	0.064	1.0%	热	3	3
42	2.427	39.5%	二甲苯	39.8%	2.448	D.E.R.™ 330	1.214	1.04	PMdT	0.057	0.9%	室温	3	2
43	2.397	38.4%	二甲苯	39.5%	2.468	D.E.R.™ 330	1.261	1.10	PMdT	0.122	2.0%	热	4	3
44	2.402	38.5%	二甲苯	38.9%	2.426	D.E.R.™ 330	1.287	1.12	PMdT	0.126	2.0%	室温	3	2
45	2.400	39.1%	二甲苯	39.1%	2.400	D.E.R.™ 330	1.195	1.04	Res	0.140	2.3%	热	1	1
46	2.409	38.6%	二甲苯	38.8%	2.422	D.E.R.™ 330	1.265	1.09	Res	0.147	2.4%	室温	1	1
47	2.418	38.3%	二甲苯	37.9%	2.390	D.E.R.™ 330	1.256	1.08	Res	0.242	3.8%	热	4	4
48	2.416	38.4%	二甲苯	38.7%	2.434	D.E.R.™ 330	1.195	1.03	Res	0.248	3.9%	室温	1	1
49	3.904	65.0%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331	2.048	1.09	EH30	0.054	0.9%	热	3	2
50	3.882	64.1%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331	2.082	1.12	EH30	0.092	1.5%	室温	3	3
51	3.894	64.4%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331	2.018	1.08	EH30	0.130	2.2%	热	1	1
52	3.910	64.2%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331	2.017	1.07	EH30	0.165	2.7%	室温	3	3

图11B

表7

试验	MISO (g)	MISO wt %	溶剂	溶剂 wt %	溶剂重 量 (g)	环氧树脂 量 (g)	环氧化物/ SH摩尔比	催化 剂	催化剂 重量 (g)	催化剂水平 (wt %)	固化 曲线	膜	粘合
53	3.901	64.8%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.056	1.10	PMDDT	0.067	1.1%	热	3	3
54	3.912	65.5%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.001	1.07	PMDDT	0.057	1.0%	室温	4	2
55	3.897	63.7%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.089	1.12	PMDDT	0.128	2.1%	热	3	3
56	3.930	64.8%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.017	1.07	PMDDT	0.117	1.9%	室温	4	3
57	3.908	64.1%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.029	1.08	Res	0.157	2.6%	热	1	1
58	3.888	63.8%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.008	1.08	Res	0.194	3.2%	室温	1	1
59	3.896	63.5%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 1.993	1.07	Res	0.243	4.0%	热	2	2
60	3.926	62.4%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 331 2.064	1.09	Res	0.298	4.7%	室温	1	1
61	3.097	51.8%	正丁醇	20.3%	1.210	D.E.R.™ 331 1.608	1.08	EH30	0.060	1.0%	热	3	3
62	3.126	51.9%	正丁醇	20.0%	1.207	D.E.R.™ 331 1.630	1.09	EH30	0.065	1.1%	室温	3	3
63	3.108	51.0%	正丁醇	19.5%	1.191	D.E.R.™ 331 1.653	1.11	EH30	0.148	2.4%	热	3	3
64	3.129	51.1%	正丁醇	19.9%	1.221	D.E.R.™ 331 1.655	1.10	EH30	0.122	2.0%	室温	3	3
65	3.117	51.4%	正丁醇	20.2%	1.227	D.E.R.™ 331 1.629	1.09	PMDDT	0.090	1.5%	热	4	3
66	3.125	52.0%	正丁醇	20.0%	1.199	D.E.R.™ 331 1.605	1.07	PMDDT	0.075	1.2%	室温	4	3
67	3.116	50.8%	正丁醇	20.0%	1.229	D.E.R.™ 331 1.628	1.09	PMDDT	0.157	2.6%	热	3	3
68	3.103	50.3%	正丁醇	20.7%	1.275	D.E.R.™ 331 1.627	1.09	PMDDT	0.162	2.6%	室温	4	3
69	3.117	51.3%	正丁醇	19.9%	1.208	D.E.R.™ 331 1.631	1.09	Res	0.122	2.0%	热	1	1
70	3.120	51.0%	正丁醇	19.5%	1.195	D.E.R.™ 331 1.673	1.12	Res	0.129	2.1%	室温	1	1
71	3.102	49.5%	正丁醇	19.2%	1.202	D.E.R.™ 331 1.710	1.15	Res	0.253	4.0%	热	2	3
72	3.105	49.7%	正丁醇	19.5%	1.222	D.E.R.™ 331 1.680	1.13	Res	0.244	3.9%	室温	1	1
73	3.098	51.4%	乙酸丁酯	19.9%	1.203	D.E.R.™ 331 1.655	1.11	EH30	0.076	1.3%	热	4	4
74	3.112	51.6%	乙酸丁酯	19.8%	1.195	D.E.R.™ 331 1.670	1.12	EH30	0.059	1.0%	室温	3	2
75	3.100	51.3%	乙酸丁酯	19.9%	1.204	D.E.R.™ 331 1.615	1.09	EH30	0.120	2.0%	热	3	4
76	3.114	51.5%	乙酸丁酯	19.8%	1.197	D.E.R.™ 331 1.622	1.08	EH30	0.119	2.0%	室温	3	2
77	3.116	52.0%	乙酸丁酯	19.9%	1.196	D.E.R.™ 331 1.616	1.08	PMDDT	0.067	1.1%	热	4	4
78	3.095	51.7%	乙酸丁酯	20.1%	1.202	D.E.R.™ 331 1.631	1.10	PMDDT	0.060	1.0%	室温	4	2
79	3.091	51.0%	乙酸丁酯	19.9%	1.203	D.E.R.™ 331 1.629	1.10	PMDDT	0.137	2.3%	热	4	4

图11C

表7

试验	MISO (g)	MISO wt. %	溶剂	溶剂 wt. %	溶剂重 量 (g)	环氧树脂	树脂重 量 (g)	环氧化物/ SH摩尔比	催化 剂	催化剂 重量 (g)	催化剂水平 (wt. %)	固化 曲线	膜	粘合
80	3.134	51.0%	乙酸丁酯	19.7%	1.214	D.E.R.™ 331	1.671	1.11	PMDF	0.132	2.1%	室温	4	2
81	3.103	50.8%	乙酸丁酯	19.6%	1.197	D.E.R.™ 331	1.683	1.13	Res	0.122	2.0%	热	1	1
82	3.095	51.2%	乙酸丁酯	19.7%	1.191	D.E.R.™ 331	1.626	1.09	Res	0.132	2.2%	室温	1	1
83	3.101	50.0%	乙酸丁酯	19.5%	1.213	D.E.R.™ 331	1.643	1.10	Res	0.248	4.0%	热	4	3
84	3.109	49.9%	乙酸丁酯	19.2%	1.198	D.E.R.™ 331	1.681	1.13	Res	0.242	3.9%	室温	1	1
85	2.408	39.5%	二甲苯	39.4%	2.400	D.E.R.™ 331	1.238	1.07	EH30	0.053	0.9%	热	4	4
86	2.432	39.7%	二甲苯	39.6%	2.425	D.E.R.™ 331	1.210	1.04	EH30	0.058	0.9%	室温	2	1
87	2.307	37.7%	二甲苯	39.1%	2.390	D.E.R.™ 331	1.300	1.17	EH30	0.116	1.9%	热	3	4
88	2.473	39.6%	二甲苯	38.4%	2.401	D.E.R.™ 331	1.252	1.05	EH30	0.122	2.0%	室温	3	3
89	2.415	39.3%	二甲苯	39.4%	2.418	D.E.R.™ 331	1.233	1.06	PMDF	0.075	1.2%	热	3	3
90	2.393	39.5%	二甲苯	39.8%	2.407	D.E.R.™ 331	1.189	1.03	PMDF	0.062	1.0%	室温	3	3
91	2.323	37.9%	二甲苯	40.0%	2.453	D.E.R.™ 331	1.217	1.09	PMDF	0.138	2.3%	热	3	3
92	2.316	37.9%	二甲苯	39.4%	2.406	D.E.R.™ 331	1.222	1.10	PMDF	0.170	2.8%	室温	3	2
93	2.402	38.6%	二甲苯	38.4%	2.393	D.E.R.™ 331	1.308	1.13	Res	0.122	2.0%	热	1	1
94	2.414	38.9%	二甲苯	39.2%	2.430	D.E.R.™ 331	1.218	1.05	Res	0.138	2.2%	室温	1	1
95	2.308	37.1%	二甲苯	38.6%	2.397	D.E.R.™ 331	1.255	1.13	Res	0.256	4.1%	热	4	3
96	2.304	37.0%	二甲苯	39.6%	2.462	D.E.R.™ 331	1.191	1.08	Res	0.264	4.2%	室温	1	1
97	4.091	67.4%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.910	0.97	EH30	0.068	1.1%	热	3	2
98	4.111	67.6%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.885	0.95	EH30	0.082	1.3%	室温	2	2
99	4.010	65.9%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.946	1.01	EH30	0.131	2.2%	热	2	2
100	4.036	66.2%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.940	1.00	EH30	0.121	2.0%	室温	2	2
101	4.096	66.7%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.980	1.01	PMDF	0.069	1.1%	热	2	3
102	4.099	67.4%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.915	0.97	PMDF	0.071	1.2%	室温	3	3
103	4.014	66.2%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.902	0.99	PMDF	0.151	2.5%	热	2	3
104	4.009	66.1%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.936	1.01	PMDF	0.120	2.0%	室温	3	3
105	4.091	65.3%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	2.036	1.04	Res	0.137	2.2%	热	1	1
106	4.091	66.7%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R.™ 354	1.905	0.97	Res	0.141	2.3%	室温	1	1

图11D

表7

试验	MISO (g)	MISO wt %	溶剂	溶剂 wt %	溶剂重 量(g)	环氧树脂 量(g)	环氧树脂/SH摩尔比	催化 剂	催化 剂重量(g)	催化 剂水平 (wt %)	固化 曲线	膜	粘合
107	3.986	64.8%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R. TM 354 1.922	1.00	Res	0.239	3.9%	热	1	1
108	4.016	65.1%	没有溶剂	0.0%	0.000	D.E.R. TM 354 1.898	0.98	Res	0.259	4.2%	室温	1	1
109	3.311	54.1%	正丁醇	19.6%	1.199	D.E.R. TM 354 1.533	0.96	EH30	0.074	1.2%	热	3	3
110	3.330	54.2%	正丁醇	19.9%	1.221	D.E.R. TM 354 1.511	0.95	EH30	0.081	1.3%	室温	2	2
111	3.203	51.5%	正丁醇	21.1%	1.314	D.E.R. TM 354 1.542	1.00	EH30	0.155	2.5%	热	4	4
112	3.200	52.8%	正丁醇	19.8%	1.203	D.E.R. TM 354 1.542	1.00	EH30	0.118	1.9%	室温	2	2
113	3.304	54.3%	正丁醇	19.9%	1.209	D.E.R. TM 354 1.500	0.95	PMDT	0.073	1.2%	热	3	4
114	3.320	54.2%	正丁醇	19.6%	1.201	D.E.R. TM 354 1.542	0.97	PMDT	0.061	1.0%	室温	3	3
115	3.190	52.7%	正丁醇	19.8%	1.200	D.E.R. TM 354 1.552	1.01	PMDT	0.116	1.9%	热	3	4
116	3.198	52.9%	正丁醇	19.8%	1.196	D.E.R. TM 354 1.515	0.99	PMDT	0.137	2.3%	室温	1	1
117	3.309	54.0%	正丁醇	19.6%	1.204	D.E.R. TM 354 1.495	0.94	Res	0.120	2.0%	热	1	1
118	3.331	53.8%	正丁醇	19.5%	1.208	D.E.R. TM 354 1.503	0.94	Res	0.148	2.4%	室温	1	1
119	3.218	51.8%	正丁醇	19.5%	1.214	D.E.R. TM 354 1.507	0.98	Res	0.278	4.5%	热	1	3
120	3.227	51.6%	正丁醇	19.7%	1.231	D.E.R. TM 354 1.541	0.99	Res	0.253	4.0%	室温	1	1
121	3.302	54.7%	乙酸丁酯	19.7%	1.192	D.E.R. TM 354 1.492	0.94	EH30	0.054	0.9%	热	2	3
122	3.326	54.3%	乙酸丁酯	19.5%	1.194	D.E.R. TM 354 1.528	0.96	EH30	0.073	1.2%	室温	3	3
123	3.210	52.0%	乙酸丁酯	20.0%	1.235	D.E.R. TM 354 1.608	1.04	EH30	0.124	2.0%	热	2	3
124	3.215	52.6%	乙酸丁酯	19.6%	1.198	D.E.R. TM 354 1.584	1.03	EH30	0.120	2.0%	室温	2	3
125	3.303	54.2%	乙酸丁酯	19.6%	1.198	D.E.R. TM 354 1.527	0.96	PMDT	0.069	1.1%	热	2	3
126	3.324	54.2%	乙酸丁酯	19.7%	1.206	D.E.R. TM 354 1.541	0.97	PMDT	0.146	1.1%	室温	3	3
127	3.192	52.7%	乙酸丁酯	19.8%	1.200	D.E.R. TM 354 1.518	0.99	PMDT	0.133	2.4%	热	2	3
128	3.227	52.6%	乙酸丁酯	19.7%	1.206	D.E.R. TM 354 1.564	1.01	PMDT	0.133	2.2%	室温	3	3
129	3.302	53.8%	乙酸丁酯	19.5%	1.193	D.E.R. TM 354 1.534	0.96	Res	0.137	2.2%	热	2	2
130	3.317	53.5%	乙酸丁酯	19.5%	1.210	D.E.R. TM 354 1.502	0.98	Res	0.250	4.1%	室温	1	1
131	3.205	52.0%	乙酸丁酯	19.6%	1.205	D.E.R. TM 354 1.573	1.02	Res	0.264	4.2%	热	1	2
132	3.219	51.3%	二甲苯	19.5%	1.223	D.E.R. TM 354 1.573	1.02	Res	0.264	4.2%	室温	1	1
133	2.398	39.9%	二甲苯	40.2%	2.417	D.E.R. TM 354 1.122	0.97	EH30	0.080	1.3%	热	4	3

图11E

表7

试验	MISO (g)	MISO wt. %	溶剂	溶剂 wt. %	溶剂重量 (g)	环氧树脂	树脂重量 (g)	环氧化物/SH摩尔比	催化剂	催化剂重量 (g)	催化剂水平 (wt. %)	固化曲线	膜	粘合
134	2.419	40.1%	二甲苯	39.8%	2.402	D.E.R.™ 354	1.148	0.99	EH30	0.060	1.0%	室温	1	1
135	2.407	39.9%	二甲苯	39.6%	2.389	D.E.R.™ 354	1.105	0.96	EH30	0.137	2.3%	热	4	3
136	2.415	39.7%	二甲苯	39.5%	2.407	D.E.R.™ 354	1.149	0.99	EH30	0.118	1.9%	室温	1	1
137	2.414	40.0%	二甲苯	40.9%	2.466	D.E.R.™ 354	1.090	0.94	PMdT	0.059	1.0%	热	3	3
138	2.422	40.1%	二甲苯	39.8%	2.403	D.E.R.™ 354	1.138	0.98	PMdT	0.071	1.2%	室温	1	2
139	2.412	38.6%	二甲苯	39.0%	2.431	D.E.R.™ 354	1.240	1.07	PMdT	0.158	2.5%	热	3	3
140	2.393	39.4%	二甲苯	39.4%	2.393	D.E.R.™ 354	1.149	1.00	PMdT	0.132	2.2%	室温	1	2
141	2.417	40.2%	二甲苯	39.8%	2.392	D.E.R.™ 354	1.086	0.94	Res	0.116	1.9%	热	2	2
142	2.397	39.0%	二甲苯	40.1%	2.470	D.E.R.™ 354	1.151	1.00	Res	0.135	2.2%	室温	1	1
143	2.403	38.1%	二甲苯	39.6%	2.500	D.E.R.™ 354	1.161	1.01	Res	0.247	3.9%	热	2	3
144	2.406	38.5%	二甲苯	39.0%	2.440	D.E.R.™ 354	1.160	1.00	Res	0.246	3.9%	室温	1	1

图11F

表8. MISO环氧树脂性质

试验	MHSO (g)	环氧树脂	环氧化物 重量(g)	环氧化物/ SH摩尔比	催化 剂	催化剂重 量 (g)	催化剂 wt%	杨氏模量 (psi)	拉伸强度 (psi)	% 伸长	韧度 (lb-ft/in ²)
1	48.82	GY285	26.54	1.34	EH30	0.30	0.40	458.3	182.3	48.9	57.5
2	41.56	GY285	33.46	1.98	N-AEP	2.27	2.93	1203.4	675.9	56.1	232.3
3	48.82	GY285	26.31	1.33	N-AEP	2.27	2.93	329.2	247.6	75.2	108.5
4	41.56	GY285	33.44	1.98	N-AEP	2.99	3.84	1701.2	845.8	51.1	267.3
5	48.82	GY285	26.18	1.32	N-AEP	3.09	3.96	379.6	274.8	87.8	135.9
6	39.59	D.E.R. 331	36.19	2.03	BDMA	0.24	0.32	11024.5	1498.9	69.9	587.7

图12