



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104704056 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380052343.6

A·A·马林 D·E·维埃蒂

(22)申请日 2013.10.03

J·J·鲁潘科克

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104704056 A

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(43)申请公布日 2015.06.10

代理人 江磊 陈哲锋

(30)优先权数据

61/710791 2012.10.08 US

(51)Int.Cl.

C08L 79/00(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.07

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/063204 2013.10.03

C08G 18/76(2006.01)

C08L 75/08(2006.01)

C08G 18/28(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/058700 EN 2014.04.17

(56)对比文件

CN 1757655 A, 2006.04.12,

(73)专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

审查员 杨欣

(72)发明人 L·F·布林克曼 B·A·雅各布

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

芳香族碳化二亚胺的固化

(57)摘要

本发明涉及一种用于聚合芳香族多官能碳化二亚胺的方法,其通过使所述芳香族多官能碳化二亚胺与羧酸盐在15℃到90℃的温度下接触来进行。

1. 一种用于聚合芳香族多官能碳化二亚胺的方法;所述方法包含使所述芳香族多官能碳化二亚胺与羧酸盐在15℃到90℃的温度下接触;所述芳香族多官能碳化二亚胺是碳化二亚胺预聚物,所述碳化二亚胺预聚物的平均碳化二亚胺官能团为1.3到6个;所述碳化二亚胺预聚物含有:(i)二苯基甲烷二异氰酸酯和31-45重量%的脂族多元醇的聚合残基、(ii)碳化二亚胺基团和(iii)具有脂肪族取代基的氨基甲酸酯基团;所述碳化二亚胺预聚物的碳化二亚胺含量为2-5重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述芳香族多官能碳化二亚胺与羧酸盐在20℃到85℃的温度下接触。

3. 一种可固化树脂组合物,其包含碳化二亚胺预聚物和羧酸盐;其中所述碳化二亚胺预聚物具有邻接于每一碳化二亚胺基团的两个芳香族取代基,所述碳化二亚胺预聚物的平均碳化二亚胺官能团为1.3到6个;所述碳化二亚胺预聚物含有:(i)二苯基甲烷二异氰酸酯和31-45重量%的脂族多元醇的聚合残基、(ii)碳化二亚胺基团和(iii)具有脂肪族取代基的氨基甲酸酯基团;所述碳化二亚胺预聚物的碳化二亚胺含量为2-5重量%,残余异氰酸酯含量不超过1重量%;以固体计呈总可固化树脂组合物百分比形式的所述羧酸盐的量是0.03重量%到0.3重量%。

芳香族碳化二亚胺的固化

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及一种用于在低温下固化芳香族碳化二亚胺的方法。

背景技术

[0002] 用于固化芳香族碳化二亚胺的方法是众所周知的。举例来说，G.C. 罗宾逊 (G.C. Robinson)，聚合物科学杂志A部分 (J. Poly. Sci, Part A.)，第2卷，3901-3908 (1964) 公开了通过使用水分敏感有机金属催化剂或通过加热到高温来聚合碳化二亚胺。

[0003] 然而，需要商业上更适用的固化碳化二亚胺的替代方法。

发明内容

[0004] 本发明是针对一种用于聚合芳香族多官能碳化二亚胺的方法；所述方法包含使芳香族多官能碳化二亚胺与羧酸盐在15℃到90℃的温度下接触。

[0005] 本发明进一步针对一种可固化树脂组合物，其包含碳化二亚胺预聚物和羧酸盐；其中所述碳化二亚胺预聚物具有邻接于每一碳化二亚胺基团的两个芳香族取代基。

具体实施方式

[0006] 除非另外指明，否则所有百分比均是重量百分比 (重量%)，且所有温度均以℃为单位。除非另外指明，否则聚合物的组分的百分比是以固体计，即，排除溶剂。“多官能”意指每分子或聚合物链具有一个以上异氰酸酯或碳化二亚胺基团。“芳香族多官能碳化二亚胺”是具有平均至少1.2个碳化二亚胺官能团且具有邻接于每一碳化二亚胺基团的两个芳香族取代基的任何碳化二亚胺，即，其中每一碳化二亚胺基团是结构 $-\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}-$ 的一部分，其中Ar是双官能芳香族取代基，例如 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。芳香族取代基是具有至少一个芳香族环和六到二十个碳原子的芳香族取代基。优选的芳香族多官能碳化二亚胺和碳化二亚胺预聚物包括衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的异氰酸酯封端的预聚物的那些，优选地是衍生自MDI预聚物和多元醇的那些。TDI是指以这一名称销售的商业产品，其主要是2,4-异构体，具有少量2,6-异构体和可能的其它异构体。MDI可为4,4'和2,4'异构体的混合物。

[0007] 优选地，芳香族多官能碳化二亚胺的平均碳化二亚胺官能团为1.2到10个、优选地1.3到6个、优选地1.4到5个、优选地1.5到4个。优选地，芳香族多官能碳化二亚胺是碳化二亚胺预聚物。优选地，芳香族多官能碳化二亚胺的碳化二亚胺含量 (即，以固体计化合物或聚合物链中的碳化二亚胺基团 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 的量) 为0.5重量%到6重量%，优选地为1重量%到5重量%，优选地为2重量%到5重量%。

[0008] 优选地，本发明的碳化二亚胺预聚物含有：(i) 芳香族多官能异氰酸酯和脂肪族多元醇的聚合残基、(ii) 碳化二亚胺基团和(iii) 具有脂肪族取代基的氨基甲酸酯基团。预聚物中可存在游离芳香族多官能异氰酸酯。优选地，碳化二亚胺预聚物的平均碳化二亚胺官能团为1.2到10个，优选地为1.8到6个，优选地为2到5个。优选地，碳化二亚胺预聚物的碳化

二亚胺含量为0.5重量%到6重量%，优选地为1重量%到5重量%，优选地为2重量%到5重量%。优选地，预聚物通过以下方式制造：从芳香族多官能异氰酸酯和脂肪族多元醇形成异氰酸酯封端的预聚物，接着使用催化剂将25%到75%（优选地30%到50%，优选地35%到45%）的异氰酸酯基转化成碳化二亚胺基团，将催化剂去活化，且最后使实质上所有的剩余异氰酸酯基与脂肪醇反应以形成具有脂肪族取代基的氨基甲酸酯基团。异氰酸酯基到碳化二亚胺基团的这一部分转化将预聚物中的异氰酸酯重量%从5重量%到17重量%异氰酸酯基（优选地6重量%到15.5重量%）的初始范围降低到4重量%到10重量%异氰酸酯（优选地6重量%到9重量%异氰酸酯）的最终范围。优选地，所有这些步骤均于在25℃到110℃范围内、优选地在40℃到100℃范围内、优选地在50℃到95℃范围内的温度下进行。优选地，催化剂是环状磷化合物，例如经取代环磷烯-1-氧化物、磷杂环丁烷4-氧化物或1,3-二氮杂磷烷氧化物，优选地是1,3-二甲基二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物、1-乙基-3-甲基二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物、1-苯基-3-甲基二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物、1-苯基环磷烯-1-氧化物、1,3,2-二氮杂磷烷-2-氧化物或3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物。优选地，催化剂是3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物。优选地，催化剂通过加入三甲基硅烷基化合物或路易斯酸（Lewis acid）、优选地三（三甲基硅烷基）磷酸酯或三氟化硼来去活化。

[0009] 优选地，碳化二亚胺预聚物的残余异氰酸酯含量不超过1重量%、优选地不超过0.5重量%、优选地不超过0.3重量%、优选地不超过0.2重量%。优选地，用于制造异氰酸酯封端的预聚物的芳香族多官能异氰酸酯的平均异氰酸酯官能团为2到2.5个，优选地是2个2.2个。优选地，芳香族多官能异氰酸酯是MDI或TDI，优选地是MDI。优选地，脂肪族多元醇是羟基封端的聚酯或聚醚多元醇，优选地是聚醚多元醇。优选地，脂肪族多元醇的平均羟基官能团是2到2.5个，优选地是2到2.2个，优选地是2到2.1个。优选地，聚醚多元醇包含环氧乙烷、环氧丙烷或其组合的聚合残基。优选地，聚醚多元醇包含至少70重量%、优选地至少80重量%、优选地至少90重量%、优选地至少95重量%的环氧丙烷的聚合残基。优选地，碳化二亚胺预聚物含有25重量%到55重量%、优选地30重量%到50重量%、优选地31重量%到45重量%的脂肪族多元醇的聚合残基。优选地，脂肪族多元醇的 M_n 为500到2500，优选地为800到2200，优选地为1000到2000。一个以上异氰酸酯和/或一个以上多元醇可用于制造碳化二亚胺预聚物。优选地，碳化二亚胺预聚物含有30重量%到60重量%、优选地40重量%到55重量%、优选地42重量%到53重量%的芳香族多官能异氰酸酯的聚合残基。优选地，脂肪醇是具有一到八个碳原子、优选地一到四个碳原子的单官能醇。优选地，脂肪醇是直链或支链伯醇或仲醇；优选地是伯醇。优选的脂肪醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇或叔丁醇；优选地是甲醇、乙醇、正丙醇或正丁醇；优选地是正丁醇。优选地，碳化二亚胺预聚物中残余脂肪醇的量不超过5%、优选地不超过3%、优选地不超过2%、优选地不超过1%、优选地不超过0.5%。

[0010] 优选地，用于催化芳香族多官能碳化二亚胺或碳化二亚胺预聚物的固化的羧酸盐是具有两到十八个、优选地两到八个、优选地两到四个碳原子的羧酸盐。优选的是单羧酸盐。优选地，羧酸盐是未经取代的或单取代的卤素或羟基，优选地是未经取代的。尤其优选的羧酸酯是乙酸酯。优选地，阳离子是碱金属；优选地是锂、钠或钾；优选地是钠或钾；优选地是钾。优选地，芳香族多官能碳化二亚胺与羧酸盐在15℃到90℃、优选地20℃到85℃、优选地25℃到60℃的温度下接触。优选地，以固体计，呈总可固化树脂组合物百分比形式的羧

酸盐的量是0.01重量%到0.5重量%，优选地是0.03重量%到0.3重量%，优选地是0.05重量%到0.2重量%。优选地，可固化树脂组合物实质上不含醇盐、钛化合物、铜化合物、有机锂化合物和卤化铝。如本文中所用，“实质上不含”意指小于0.5重量%、优选地小于0.3重量%、优选地小于0.2重量%、优选地小于0.1重量%、优选地小于0.05重量%、优选地小于0.03重量%、优选地小于0.02重量%、优选地小于0.01重量%。

[0011] 在本发明的一个优选实施例中，羧酸盐被囊封在惰性介质中，所述惰性介质允许囊封的羧酸盐（“催化剂”）在不催化固化的情况下结合到碳化二亚胺预聚物或芳香族多官能碳化二亚胺中，直到囊封剂在层压工艺中通过机械压力或加热去除。囊封的催化剂通常通过在催化剂周围沉积外壳来制造。催化剂可含于胶囊内的一个单一空腔或储集器中或可处于胶囊内的许多空腔中。外壳的厚度可显著不同，取决于所用材料、催化剂的负载水平、形成胶囊的方法和预定最终用途。催化剂的负载水平以囊封的催化剂的重量计优选地是5%到90%，优选地是10%到90%，优选地是30%到90%。某些囊封方法与其它相比提供自身更高核心体积负载。可能需要一个以上外壳来确保过早断裂或渗漏。

[0012] 囊封催化剂可通过多种微囊封技术中的任一者（包括（但不限于）凝聚、界面加成和缩合、乳液聚合、微流体聚合、反胶束聚合、空气悬浮、离心挤出、喷雾干燥、造粒、BITEM法、锅包衣）和通过M-CAPTM囊封方法制造。

[0013] 凝聚是一种胶囊壁形成的基本方法。凝聚方法的实例列于美国专利第2,800,457号和第2,800,458号中。M-CAPTM方法被公认为一种制造可用压力破裂的具有高核心负载体积(>75%)的30微米粒径囊封的催化剂的优选方法。M-CAPTM方法详细地描述于美国专利第5,271,881号中。造粒也被公认为一种用于囊封的优选方法，其允许使用具有极佳屏障特性的高度结晶蜡来防止催化剂的过早释放。造粒（也被称作喷雾凝结、喷雾冷却或熔融雾化）提供大小在0.5 μm 与3000 μm 之间的典型催化剂负载水平为5%到50%的胶囊。经由造粒方法囊封的优选外壳材料包括石蜡、合成蜡、微晶蜡、植物蜡、聚乙烯蜡和低分子量聚合物。用于造粒的最优选外壳材料是熔点为40 $^{\circ}\text{C}$ -120 $^{\circ}\text{C}$ 的石蜡、聚乙烯蜡、费托蜡（Fischer-Tropsch wax）。BITEM法用于碱水溶液的囊封技术的另一适合实例。其允许使用具有极佳屏障特性的高度结晶蜡来防止催化剂的过早释放。这一方法产生50-500 μm 的胶囊，其中含有催化剂水溶液的小腔室被嵌入蜡基质中。经由造粒方法囊封的优选外壳材料包括石蜡、合成蜡、微晶蜡、植物蜡、聚乙烯蜡和低分子量聚合物。用于造粒的最优选外壳材料是熔点为40 $^{\circ}\text{C}$ -120 $^{\circ}\text{C}$ 的石蜡、聚乙烯蜡、费托蜡。与囊封技术无关地，用于囊封催化剂的材料可包括合成蜡、微晶蜡、植物蜡、聚乙烯蜡、聚酰胺、聚脲（如聚甲基脲或PMU）、迈克尔加成聚合物（Michael addition polymer，即如乙酰乙酸酯或丙二酸酯的供体与如多官能丙烯酸酯的接受体的反应产物）、聚丙烯酸酯、侧链可结晶聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、使用如硼酸盐的交联聚乙烯醇、聚二甲基硅氧烷、羧甲基纤维素、聚苯乙烯、聚乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯丙烯酸酯共聚物、聚 α 烯烃、聚乙烯、经由非均质催化（例如金属茂催化）制备的聚乙烯、聚丙烯、经由非均质催化（例如金属茂催化）制备的聚丙烯。

[0014] 高度结晶的明确熔点材料（如石蜡、合成蜡和聚乙烯蜡）和高度结晶的低分子量聚合物（如侧链可结晶聚丙烯酸酯）为通过审慎选择熔点以与组合物的最终加工条件一致来热触发释放催化剂提供可能性。

[0015] 可能需要使用数个外壳和数个独立涂层来提供足够的外壳强度和完整性以防止

过早引发含有囊封催化剂的单组分调配物中的反应物的反应。所述多外壳胶囊的一个实例将为石蜡或微结晶蜡外壳(如通过造粒实现)继之以聚甲基脲(PMU)外壳。另一实例将为使用蜡外壳继之以通过碳迈克尔加成制备的外壳。胶囊的优选粒径是0.1到1000 μm ,更优选地是0.1到500 μm 且最优选地是0.1到100 μm 。胶囊的粒径可为应用定制以确保在预定条件下破裂。

[0016] 本发明系统的组分用溶剂稀释,随后涂布到衬底上。如本文中使用的术语,溶剂是在25 $^{\circ}\text{C}$ 下为液体且在不超过100 $^{\circ}\text{C}$ 的大气压下具有沸点的物质。优选地,如涂覆到衬底的所述系统的组合的组分含有45重量%到75重量%、优选地46重量%到60重量%、优选地47重量%到55重量%、优选地48重量%到53重量%固体。适合溶剂包括乙酸乙酯、乙酸甲酯和甲基乙基酮。乙酸乙酯为尤其优选的。

[0017] 本发明的可固化树脂组合物涵盖使用两种组分,其优选地在涂覆于衬底以形成键结试剂之前或期间使用适合的混合器(例如电动、气动或以其它方式发动的机械混合器或静态混合器)混合。因此,碳化二亚胺预聚物组分通常将与羧酸盐组分分别封装。混合可在层压工艺之前在任何适合的时间进行。所有本发明步骤均可在环境室温或高于环境条件下进行。举例来说,两种组分可在临混合之前加热且在高温下在涂布和层压工艺期间涂覆。优选地,温度不超出50 $^{\circ}\text{C}$ 。按需要,加热或冷却可应用于所得层压物。优选地,使用凹印滚筒将混合的粘着剂组合物转移到膜上,所述膜接着被层压到第二膜上。

[0018] 本发明的粘结试剂适用于将两到五个衬底粘结在一起。所述衬底可为相似材料或不相似材料。在一个优选实施例中,将粘结试剂层涂覆到第一衬底层,且所得粘结试剂层用第二衬底层覆盖以形成层压物品,其中两个衬底通过干燥的粘结试剂层粘结在一起。第三和第四层膜可加入层压物以形成三或四层层压物。在一个优选实施例中,提供呈衬底材料卷形式的衬底层。片材的厚度可为约0.5到10密耳。较大厚度也是可能的,较小厚度也是可能的(例如约5微米或更大)。

[0019] 本发明的组合物可使用常规涂覆技术涂覆到所需衬底,如轮转凹版印刷、弹性凸版印刷、常规或无空气喷雾、滚涂、刷涂、绕线棒涂、刮刀涂布或如幕涂、溢流涂、钟涂、盘涂和浸涂法的涂布方法。用粘结试剂涂布可在整个表面或仅其一部分(如沿着边缘或在间断位置处)上进行。粘结试剂对于层压塑料膜、金属膜或金属化塑料膜的封装和密封应用来说尤其有吸引力。尤其优选的膜包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯(流延、吹塑定向、双轴拉伸)、尼龙(nylon)、聚苯乙烯、共挤出膜、聚酯膜、陶瓷(SiO_x 、 AlO_x)涂布的膜(聚酯、尼龙等)、聚丙烯酸涂布的膜(聚酯、尼龙等)、聚偏二氯乙烯涂布的膜、金属化膜(聚酯、聚丙烯等)。

[0020] 实例

[0021] 溶液粘度使用在约25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下操作且具有适合于所测量的粘度范围的配件的布洛克菲尔德粘度计(Brookfield viscometer)测量。无溶剂树脂粘度使用恒温小样品适配器 and 具有转子#27的样品腔室在所指示的温度下在布洛克菲尔德粘度计上测量。如以下程序中所述制备树脂。

[0022] 实例1:碳化二亚胺预聚物制备

[0023]

项目	单体/中间物	进料
----	--------	----

1	4,4'-MDI-Isonate 125M	301.53
2	Voranol 220-110N	604.54
3	Isonate 50 OP	451.38
4	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.3197
5	三(三甲基硅烷基)磷酸酯	0.4197
6	正丁醇	103.86
7	正丁醇	118.79

- [0024] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。
- [0025] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。
- [0026] 3.经0.50小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。
- [0027] 4.检查NCO%。当NCO%≤6.0%时继续进行到步骤5。
- [0028] 5.经0.25小时的时间开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。
- [0029] 6.加入项目4;维持在75-85℃下持续1小时;针对NCO%取样树脂。
- [0030] 7.当NCO%<9.0%时,加入项目5和6;维持在75-85℃下。
- [0031] 8.加入项目7以将NCO%降低到≤0.10%,监测NCO%。
- [0032] 9.当NCO%≤0.10%时,在氮气下封装。
- [0033] 树脂特性:5.99%碳化二亚胺,当量重量667.78。粘度:在45℃下323,000cps,在45℃下175,750cps。

[0034] 实例2:碳化二亚胺预聚物制备

[0035]

项目	单体/中间物	进料
1	4,4'-MDI-Isonate 125M	301.20
2	Voranol 220-110N	601.62
3	Isonate OP50	302.42
4	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.3171
5	三(三甲基硅烷基)磷酸酯	0.39
6	正丁醇	105.29
7	正丁醇	85.55

- [0036] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。
- [0037] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。
- [0038] 3.经0.50小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。
- [0039] 4.检查NCO%。当NCO%≤6.0%时继续进行到步骤5。
- [0040] 5.经0.25小时的时间开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。
- [0041] 6.加入项目4;维持在75-85℃下持续1小时;针对NCO%取样树脂。
- [0042] 7.当NCO%<9.0%时,加入项目5和6;维持在75-85℃下。
- [0043] 8.加入项目7以将NCO%降低到≤0.10%,监测NCO%。
- [0044] 9.当NCO%≤0.10%时,在氮气下封装。
- [0045] 树脂特性:3.71%碳化二亚胺,当量重量1078.2。粘度:在40℃下132,000cps,在45℃下175,750cps。

℃下71,750cps,在50℃下41,700cps。

[0046] 实例3:碳化二亚胺预聚物制备

[0047]

项目	单体/中间物	进料
1	Isonate 50 OP	501.40
2	Voranol 220-056N	731.93
3	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.1829
4	醚合三氟化硼	0.6127
5	正丁醇	55.98
6	正丁醇	28.57
7	正丁醇	80.23

[0048] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。

[0049] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。

[0050] 3.经1.00小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。

[0051] 4.检查NCO%。当NCO%≤10.5%时继续进行到步骤5。

[0052] 5.开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。

[0053] 6.在80-85℃下维持2小时;针对NCO%取样树脂。

[0054] 7.当NCO%<9.0%时,加入项目4和5;维持在75-85℃下。

[0055] 8.加入项目6以将NCO%降低到≤2.00%,监测NCO%。

[0056] 9.加入项目7以将NCO%降低到≤0.10%。

[0057] 10.当NCO%≤0.10%时,在氮气下封装。

[0058] 树脂特性:1.12%碳化二亚胺,当量重量3571.43。粘度:在40℃下42,150cps,在45℃下25,600cps,在50℃下16,100cps。

[0059] 实例4:碳化二亚胺预聚物制备

[0060]

项目	单体/中间物	进料
1	Isonate 50 OP	600.40
2	Voranol 220-056N	702.17
3	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.2722
4	醚合三氟化硼	0.4690
5	正丁醇	50.02
6	正丁醇	75.86
7	正丁醇	49.86

[0061] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。

[0062] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。

[0063] 3.经1.25小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。

[0064] 4.检查NCO%。当NCO%≤13.3%时继续进行到步骤5。

- [0065] 5.开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。
- [0066] 6.在80-85℃下维持2小时;针对NCO%取样树脂。
- [0067] 7.当NCO%<7.7%时,加入项目4和5;维持在75-85℃下。
- [0068] 8.加入项目6以将NCO%降低到≤2.00%,监测NCO%。
- [0069] 9.加入项目7以将NCO%降低到≤0.25%。
- [0070] 10.当NCO%≤0.25%时,在氮气下封装。
- [0071] 树脂特性:2.12%碳化二亚胺,当量重量1886.79。粘度:在40℃下91,000cps,在45℃下53,188cps,在50℃下31,900cps。
- [0072] 实例5:碳化二亚胺预聚物制备
- [0073]

项目	单体/中间物	进料
1	Isonate 50 OP	701.89
2	Voranol 220-056N	701.66
3	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.2987
4	醚合三氟化硼	0.2767
5	正丁醇	50.40
6	正丁醇	79.93
7	正丁醇	20.37
8	正丁醇	34.73

- [0074] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。
- [0075] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。
- [0076] 3.经1.00小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。
- [0077] 4.检查NCO%。当NCO%≤14.5%时继续进行到步骤5。
- [0078] 5.开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。
- [0079] 6.在80-85℃下维持2小时;针对NCO%取样树脂。
- [0080] 7.当NCO%<6.2%时,加入项目4和5;维持在75-85℃下。
- [0081] 8.加入项目6以将NCO%降低到≤2.00%,监测NCO%。
- [0082] 9.加入项目7和8以将NCO%降低到≤0.0.38%。
- [0083] 10.当NCO%≤0.38%时,在氮气下封装。
- [0084] 树脂特性:3.08%碳化二亚胺,当量重量1300.81。粘度:在40℃下135,250cps,在45℃下76,125cps,在50℃下44,750cps。
- [0085] 实例6:碳化二亚胺预聚物制备
- [0086]

项目	单体/中间物	进料
1	Isonate 50 OP	1002.63
2	Voranol 220-110N	597.39
3	3-甲基-苯基-2-环磷烯-1-氧化物	0.3324

4	醚合三氟化硼	0.6630
5	正丁醇	76.16
6	正丁醇	77.07
7	正丁醇	126.28
8	正丁醇	17.36

[0087] 1.将项目1在环境温度(25-30℃)下进料到容器中。

[0088] 2.将树脂在氮气下在搅拌下加热到65-75℃。

[0089] 3.经0.30小时的时间将2号项目加入树脂混合物。维持在75-85℃下。

[0090] 4.检查NCO%。当NCO%≤15.5%时继续进行到步骤5。

[0091] 5.开始将3号项目加入树脂混合物-维持在75-85℃下。

[0092] 6.在80-85℃下维持2小时;针对NCO%取样树脂。

[0093] 7.当NCO%<10.0%时,加入项目4和5;维持在75-85℃下。

[0094] 8.加入项目6以将NCO%降低到≤2.00%,监测NCO%。

[0095] 9.加入项目7和8以将NCO%降低到≤0.15%。

[0096] 10.当NCO%≤0.15%时,在氮气下封装。

[0097] 树脂特性:2.07%碳化二亚胺,当量重量1932.37。粘度:在40℃下1,860,000cps,在45℃下933,000cps,在50℃下508,600cps。

[0098] 实例7:

[0099] 将含10.0g实例1的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含0.20g 3.37%乙酸的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0100]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	1.29 / AS	1.15 / AS	0.72 / AS
聚丙烯/聚乙烯	1.38 / AS	1.98 / AS Zip	1.62 / AS Zip
聚酯/聚乙烯	2.10 / AS	1.17 / AS Zip	1.00 / AS Zip
尼龙/聚乙烯	1.63 / AS	0.70 / AS Zip	0.67 / AS Zip
金属化聚酯/聚乙烯	1.51 / AS	0.55 / AS Zip	0.59 / AS Zip
金属化聚丙烯/聚乙烯	1.40 / AS	1.13 / AS	1.10 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	0.93 / AS	1.80 / AS	1.44 / AS
背衬箔/尼龙	0.46 / AS	0.21 / AS	0.46 / AS
背衬箔/聚酯	0.34 / AS	0.83 / AS	0.66 / AS

[0101] AS:粘着剂分离

[0102] Zip:拉链粘结

[0103] 实例8:

[0104] 将含10.0g实例2的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含2.0g 0.92%乙酸的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0105]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	2.49 / AS	1.87 / AS	1.15 / AS
聚丙烯/聚乙烯	0.70 / AS	1.94 / AS	2.08 / AS
聚酯/聚乙烯	0.55 / AS	2.99 / AS	2.93 / AS
尼龙/聚乙烯	0.33 / AS	0.21 / AS	0.15 / AS
金属化聚酯/聚乙烯	2.74 / AS	0.79 / AS	0.73 / AS
金属化聚丙烯/聚乙烯	1.39 / AS	0.86 / AS	0.81 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	0.89 / AS	0.22 / AS Zip	0.23 / AS Zip
背衬箔/尼龙	0.31 / AS	0.69 / AS	0.70 / AS
背衬箔/聚酯	0.27 / AS	1.05 / AS	1.32 / AS

[0106] AS:粘着剂分离

[0107] Zip:拉链粘结

[0108] 实例9:

[0109] 将含10.0g实例3的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含2.0g 0.92%乙酸钾的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0110]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	0.76 / AS	0.59 / AS	0.42 / AS
聚丙烯/聚乙烯	0.78 / AS	0.81 / AS	1.03 / AS
聚酯/聚乙烯	0.47 / AS	0.44 / AS	0.43 / AS
尼龙/聚乙烯	0.87 / AS	0.80 / AS	0.86 / AS
金属化聚酯/聚乙烯	1.24 / AS	0.94 / AS	0.89 / AS
金属化聚丙烯/聚乙烯	0.07 / AS	0.80 / AS	0.58 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	0.52 / AS	0.73 / AS	0.47 / AS
背衬箔/尼龙	0.47 / AS	0.59 / AS	0.56 / AS
背衬箔/聚酯	0.32 / AS	0.36 / AS	0.33 / AS

[0111] AS:粘着剂分离

[0112] 实例10:

[0113] 将含10.0g实例4的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含2.0g 0.92%乙酸钾的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0114]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	0.12 / AS	0.09 / AS	0.07 / AS
聚丙烯/聚乙烯	0.11 / AS	0.10 / AS	0.05 / AS
聚酯/聚乙烯	0.11 / AS	0.08 / AS	0.06 / AS
尼龙/聚乙烯	0.18 / AS	0.09 / AS	0.06 / AS
金属化聚酯/聚乙烯	0.11 / AS	0.08 / AS	0.09 / AS
金属化聚丙烯/聚乙烯	0.12 / AS	0.07 / AS	0.04 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	0.08 / AS	0.04 / AS	0.06 / AS
背衬箔/尼龙	0.04 / AS	0.03 / AS	0.02 / AS
背衬箔/聚酯	0.08 / AS	0.02 / AS	0.04 / AS

[0115] AS:粘着剂分离

[0116] 实例11:

[0117] 将含10.0g实例5的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含2.0g 0.92%乙酸钾的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0118]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	1.16 / AS	0.96 / AS	1.20 / AS
聚丙烯/聚乙烯	2.11 / AS	1.78 / AS	1.72 / AS
聚酯/聚乙烯	1.91 / AS	1.78 / AS	1.82 / AS
尼龙/聚乙烯	2.53 / AS	2.10 / AS	2.27 / AS
金属化聚酯/聚乙烯	1.80 / AS	2.11 / AS	2.05 / AS
金属化聚丙烯/聚乙烯	2.63 / AS	2.11 / AS	2.29 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	2.06 / AS	2.32 / AS	2.24 / AS
背衬箔/尼龙	1.25 / AS	1.23 / AS	1.41 / AS
背衬箔/聚酯	1.05 / AS	1.05 / AS	1.16 / AS

[0119] AS:粘着剂分离

[0120] 实例12:

[0121] 将含10.0g实例6的碳化二亚胺树脂的10.0g乙酸乙酯溶液与含2.0g 0.92%乙酸钾的乙醇混合且涂布,得到1.01bs/rm(1.628g/m²)的涂层重量。在环境条件下固化层压物。检查随固化时间而变的粘结强度,且报导在下文中。

[0122]

层压结构	粘结强度 (N/15 mm)		
	7 天	14 天	21 天
聚丙烯/聚丙烯	0.53 / AS	0.54 / AS	1.01 / AS
聚丙烯/聚乙烯	2.46 / AS	2.18 / AS	2.84 / AS
聚酯/聚乙烯	3.19 / AS	1.34 / AS	0.81 / AS
尼龙/聚乙烯	2.08 / AS	0.94 / AS	1.18 / AS
金属化聚酯/聚乙烯	4.16 / AS	1.20 / AS	1.19 / AS
金属化聚丙烯/聚乙烯	2.74 / AS	0.95 / AS	0.82 / AS
金属化聚丙烯/聚丙烯	2.46 / AS	0.47 / AS	0.85 / AS
背衬箔/尼龙	1.22 / AS	1.04 / AS	1.02 / AS
背衬箔/聚酯	1.19 / AS	1.35 / AS	1.72 / AS

[0123] AS: 粘着剂分离。