



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331171 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 06

(21) 申请号 200680047451. 4

(22) 申请日 2006. 12. 06

(30) 优先权数据

11/303, 707 2005. 12. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/046639 2006. 12. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/078550 EN 2007. 07. 12

(73) 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 N·V·伯杰克瓦 R·D·赫罗尔德

W·H·麦克唐纳 M·J·格雷厄姆

R·A·史密斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

C08G 75/00 (2006. 01)

C08G 18/00 (2006. 01)

G02B 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0138401 A1, 2004. 07. 15, 实施例
1-31, 权利要求 1-87.

US 2004/0143090 A1, 2004. 07. 22, 权利要求
1-22.

CN 1267312 A, 2000. 09. 20, 权利要求 1-15.

审查员 刘宏伟

权利要求书 5 页 说明书 33 页

(54) 发明名称

含硫低聚物和由其制备的高折射指数聚氨酯

(57) 摘要

本发明提供多硫醇低聚物, 该多硫醇低聚物由至少两种或更多种不同二烯和至少一种或多种二硫醇反应形成, 其中全部多硫醇总当量数相对于用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ; 以及其中所述两种或更多种不同的二烯包含 (a) 至少一种非环状二烯以及至少一种环状二烯 ; 或者 (b) 至少一种含芳族环的二烯和至少一种非芳族的环状二烯 ; 或者 (c) 至少一种非芳族的单环二烯和至少一种非芳族的多环二烯。可以通过将多异氰酸酯、多硫氰酸酯、或其混合物 ; 如上所述多硫醇低聚物 ; 以及含活性氢的材料结合来制备本发明的含硫聚氨酯。

1. 多硫醇低聚物, 该多硫醇低聚物由两种或更多种不同的二烯以及一种或多种二硫醇反应形成, 其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0, 以及其中所述两种或更多种不同的二烯包含

- (a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯 ; 或者
- (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯 ; 或者
- (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

2. 权利要求 1 的多硫醇低聚物, 其中 (a) 的所述环状二烯选自非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯、含芳族环的二烯、及其混合物。

3. 权利要求 1 的多硫醇低聚物, 其中 (b) 的所述非芳族的环状二烯选自非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯、及其混合物。

4. 权利要求 1 的多硫醇低聚物, 其中所述化学计量比为 1.1 : 1.0-1.5 : 1.0。

5. 权利要求 1 的多硫醇低聚物, 其中进一步地包含三官能或者更高官能的多硫醇。

6. 一种含硫的聚氨酯, 该含硫的聚氨酯包含
多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物 ;

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物, 其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ; 以及

含活性氢材料, 该含活性氢材料包括至少一种材料, 该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料, 或其混合物

的反应产物, 其中所述两种或更多种不同的二烯包含

- (a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯 ; 或者
- (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯 ; 或者
- (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

7. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 其中所述两种或更多种不同的二烯包含至少一种非环状的二烯和至少一种环状二烯。

8. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 其中所述两种或更多种不同的二烯包含至少一种含芳族环的二烯和至少一种非芳族的环状二烯。

9. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 其中所述两种或更多种不同的二烯包含至少一种非芳族的单环二烯和至少一种非芳族的多环二烯。

10. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 其中所述多硫醇低聚物进一步包含三官能或者更高官能的多硫醇。

11. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 其中所述含活性氢材料进一步包含至少一种材料, 该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基和 SH 基团两者的双官能材料, 或其混合物。

12. 权利要求 11 的含硫的聚氨酯, 其中所述二硫醇包括二硫醇低聚物。

13. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯, 当被聚合时, 其折射指数为至少 1.55 以及阿贝值为至少 30, 其中该折射指数和阿贝值按 ASTM D542-00 测量, 除以下外 : (i) 试验一至两个样品 / 试样而不是 7.3 节规定的最少三个样品 ; 和 (ii) 试验未调节的样品而不是在按照 8.1 节中规定试验之前调节样品 / 试样。

14. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯,通过:

(a) 使多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物;

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;

以及含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物;

进行反应以形成含硫的聚氨酯预聚物;以及

(b) 使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的多官能材料,或其混合物制备该含硫的聚氨酯。

15. 权利要求 14 的含硫的聚氨酯,其中 (a) 中所述含活性氢材料进一步包含至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的双官能材料,或其混合物。

16. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯,通过:

(a) 使多异氰酸酯、多异硫氰酸酯,或其混合物;与

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;

反应以形成含硫的聚氨酯预聚物;以及

(b) 使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物

制备该含硫的聚氨酯。

17. 权利要求 16 的含硫的聚氨酯,其中 (a) 进一步包含含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的多官能材料,或其混合物。

18. 权利要求 14 的含硫的聚氨酯,其中对所述多异氰酸酯的数量,所述多硫醇低聚物的数量,和所述含活性氢的数量选择以使 (NCO) : (SH+OH) 当量比为 2.0 : 1.0-5.5 : 1.0。

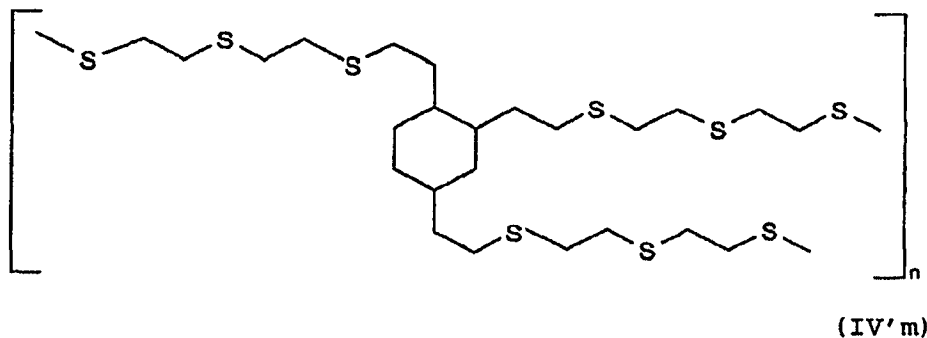
19. 权利要求 14 的含硫的聚氨酯,其中对 (b) 中形成含硫的聚氨酯的所述含硫的聚氨酯预聚物的数量和所述含活性氢的数量选择以使 (OH+SH) : (NCO) 当量比为 1.1 : 1.0-0.85 : 1.0。

20. 权利要求 16 的含硫的聚氨酯,其中对所述多异氰酸酯的数量,和所述多硫醇低聚物的数量选择以使 (NCO) : (SH) 当量比为 2.0 : 1.0-5.5 : 1.0。

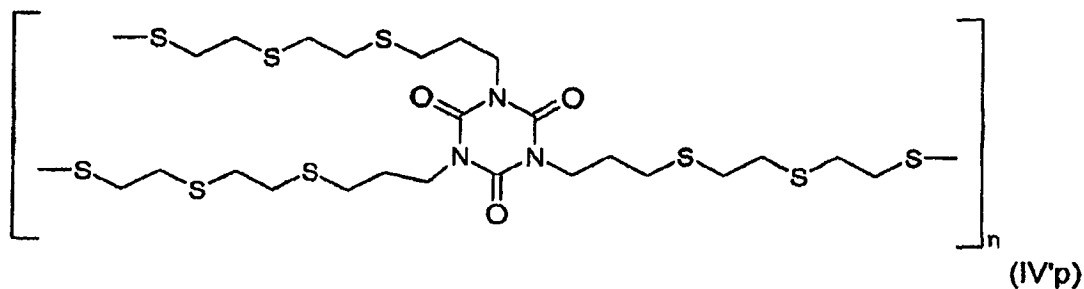
21. 权利要求 16 的含硫的聚氨酯,其中选择 (b) 中形成含硫的聚氨酯的所述含硫的聚氨酯预聚物的数量和所述含活性氢材料的数量以使 (OH+SH) : (NCO) 当量比为 1.1 : 1.0-0.85 : 1.0。

22. 权利要求 6 的含硫的聚氨酯,其中所述三官能或者更高官能的多硫醇包括至少一种材料,该材料选自季戊四醇四 (2- 巯基乙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯),和以下结

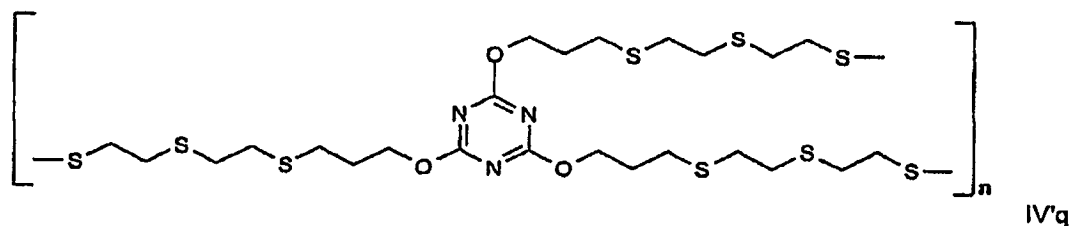
构式代表的材料：



其中 n 是 1-20 的整数



其中 n 是 1-20 的整数



其中 n 是 1-20 的整数。

23. 一种制备含硫聚氨酯的方法,该方法包括：

(a) 使多异氰酸酯、多异硫氰酸酯,或其混合物；

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0；

以及含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物,

反应以形成含硫聚氨酯预聚物；以及

(b) 使所述含硫聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 基的多官能材料,或其混合物,以形成所述含硫聚氨酯,其中所述两种或更多种不同的二烯包含

(a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯；或者

(b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯；或者

(c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

24. 权利要求 23 的方法,其中 (a) 中所述含活性氢材料进一步包含至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的双官能材料,或其混合物。

25. 权利要求 23 的方法,其中 (b) 中所述多硫醇包括二硫醇低聚物。

26. 一种制备含硫聚氨酯的方法,该方法包括:

(a) 使多异氰酸酯、多异硫氰酸酯,或其混合物;与

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;

反应以形成含硫的聚氨酯预聚物;以及

(b) 使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的含羟基以及 SH 基两者的材料、或者其混合物,以形成所述含硫聚氨酯,其中所述两种或更多种不同的二烯包含

(a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯;或者

(b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯;或者

(c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

27. 权利要求 26 的方法,其中 (a) 进一步包含含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的多官能材料,或其混合物。

28. 权利要求 26 的方法,其中 (b) 中所述含活性氢材料进一步包含至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的双官能材料,或其混合物。

29. 一种制备含硫聚氨酯的方法,该方法包括采用一釜法使如下物质反应:

(a) 多异氰酸酯、多异硫氰酸酯,或其混合物;

(b) 由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;以及

(c) 含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,其中所述两种或更多种不同的二烯包含

(a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯;或者

(b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯;或者

(c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

30. 权利要求 29 的方法,其中 (c) 进一步包含至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基和 SH 基两者的双官能材料,或其混合物。

31. 包含含硫聚氨酯的光学制品,其中所述含硫聚氨酯包含如下物质的反应产物:

多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物;

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;

以及含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两

者的材料,或其混合物,其中所述两种或更多种不同的二烯包含

- (a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯;或者
- (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯;或者
- (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

32. 权利要求 31 的光学制品,其是眼科透镜。

33. 权利要求 31 的光学制品,其中它包含一种聚合的基材,以及至少光致变色数量的光致变色物质。

34. 权利要求 33 的光学制品,其中所述光致变色的物质为所述基材吸收。

35. 权利要求 33 的光学制品,其中将所述基材涂覆涂料组合物,该涂料组合物包含至少光致变色的数量的光致变色物质。

36. 含硫聚氨酯,该含硫聚氨酯包含如下物质的反应产物:

多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物;

由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0;

以及含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物;

其中所述含硫聚氨酯包含二-硫化物键。

含硫低聚物和由其制备的高折射指数聚氨酯

技术领域

[0001] 本发明涉及含硫的聚氨酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 已经开发了许多有机聚合物材料,比如塑料在光学透镜、光纤、窗以及汽车、船舶以及航空透明物应用中作为玻璃的替代物。这些聚合物材料相对玻璃而言具有的优势包括抗破碎、用于特定用途的较轻重量、成型容易以及干燥容易。然而、许多聚合物材料的折射指数通常低于玻璃。在眼科用途中,相对高折射指数的材料而言,使用低折射指数的聚合物材料要求透镜更厚。较厚的透镜是不期望的。

[0003] 由此,本领域需要开发具有高折射指数以及优良的阿贝值、抗冲击 / 强度、以及光学透明性的聚合物材料。

[0004] 就本说明书而言,除非另有说明,在一切情况下,说明书和权利要求书中用于表示成分、反应条件等的全部数字被理解为由术语“约”修饰。因此,除非有相反指示,在以下说明书和所附权利要求书中陈述的数字参数是近似值,这些近似值可以根据寻求由本发明获得的所需性能而改变。至少且不是要限制等同原则对权利要求书范围的应用,各个数字参数应至少按所述的有效数字并且应用一般舍入取整法解释。

[0005] 尽管数值范围和参数所限定的本发明的宽范围是近似的,但是在具体实施例中所描述的数值作了尽可能精确的公开。然而,任意数值本身会包含一定误差,这种不可避免的数值误差由其各自的试验测量的标准偏差造成。

发明内容

[0006] 本发明提供多硫醇低聚物,该多硫醇低聚物由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。在非限制性实施方案中,所述两种或更多种不同的二烯可包含

[0007] (a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯,或者

[0008] (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯;或者

[0009] (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

具体实施方式

[0010] 在非限制性实施方案中,(a) 的所述环状二烯选自非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯、含芳族环的二烯、和它们的混合物。在非限制性实施方案中,(b) 的所述非芳族的环状二烯可以选自非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯、和它们的混合物。在非限制性实施方案中,所述化学计量比为从大于 1.1 : 1.0 至 3.0 : 1.0、或者从 1.01 : 1.0 到 3.0 : 1.0、或者从 1.01 : 1.0 到 2.0 : 1.0、或者从 1.05 : 1.0 到 2.0 : 1.0、或者从 1.1 : 1.0 到 1.5 : 1.0、或者从 1.25 : 1.0 到 1.5 : 1.0。

[0011] 在另一个非限制性实施方案中,本发明的多硫醇低聚物可包括的多硫醇低聚物由两种或更多种不同二烯、一种或多种二硫醇、以及任选的三官能或者更高官能的多硫醇反应形成,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。

[0012] 在非限制性实施方案中,本发明的含硫聚氨酯包含多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物;多硫醇低聚物;以及含活性氢的材料反应产物。在非限制性实施方案中,所述多硫醇低聚物可包括的多硫醇低聚物由两种或更多种不同二烯以及一种或多种二硫醇反应形成,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。在另一个非限制性实施方案中,所述含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物。在另一个非限制性实施方案中,所述含活性氢材料进一步包括至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包括羟基以及 SH 基两者的双官能材料、或者其混合物。在另一个非限制性实施方案中,所述二硫醇可包括二硫醇低聚物。在另一个非限制性实施方案中,所述化学计量比可以为 1.1 : 1.0-1.5 : 1.0。

[0013] 在另一个非限制性实施方案中,用于制备所述含硫聚氨酯的多硫醇低聚物包括的多硫醇低聚物由至少两种或更多种不同的二烯、至少一种或多种二硫醇,以及任选的三官能或者更高官能的多硫醇反应形成;其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。

[0014] 如本说明书以及在权利要求书所使用的,当提及用于这些反应的二烯时、该术语“不同的二烯”可以包括以下非限制性实施方案:

[0015] (a) 至少一种非环状的二烯以及至少一种环状二烯,或者

[0016] (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯,或者

[0017] (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

[0018] 在另一个非限制性实施方案中,(a) 中所述环状的二烯可包括非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯或者其组合或混合物、或者含芳族环的二烯、或者它们的混合物。在另一个非限制性实施方案中,(b) 中所述非芳族的环状二烯可以包括非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯,或者其组合或者混合物。

[0019] 如本说明书以及在权利要求书所使用的,该术语“异氰酸酯”和“异硫氰酸酯”表示是未封闭的以及能与诸如硫醇或者羟基官能团之类的反应基团形成共价键的材料。在可供选择的非限制性实施方案中,本发明的多异氰酸酯可以包含选自异氰酸酯 (NCO) 的至少两个官能团,以及该多异硫氰酸酯可以包含至少两个选自异硫氰酸酯 (NCS) 的官能团。在另一个非限制性实施方案中,本发明的多异硫氰酸酯可以包含选自异硫氰酸酯,以及异氰酸酯和异硫氰酸酯组合的至少两个官能团。

[0020] 在可供选择的非限制性实施方案中,本发明的含硫聚氨酯聚合可以制造一种聚合产物,该聚合产物的折射指数为至少 1.55、至少 1.56、至少 1.57,或者至少 1.58、或者至少 1.59,或者至少 1.60、或者至少 1.61,或者至少 1.62、或者至少 1.65。在可供选择的非限制性实施方案中,本发明的含硫聚氨酯聚合可以制造一种聚合产物,该聚合产物的阿贝值为至少 30、或者至少 32、至少 34、或者至少 35、或者至少 36,或者至少 38、或者至少 39,或者至

少 40、或者至少 44。该折射指数和阿贝值可以由本领域已知的方法测定如美国标准试验方法 (ASTM) 序号 D 542-00。此外,可以使用各种的已知的仪器测定折射指数和阿贝值。在本发明的非限制性实施方案中,该折射指数和阿贝值可以按 ASTM D 542-00 计量,除以下外:

[0021] (i) 试验一至两个样品 / 试样而不是 7.3 节规定的最少三个样品 ;和

[0022] (ii) 试验未调节的样品而不是在按照 8.1 节中规定试验之前调节样品 / 试样。此外、在非限制性实施方案中,可用 Atago, DR-M2 型多 - 波长数字阿贝折光仪测量该样品 / 试样的折射指数和阿贝值。

[0023] 在非限制性实施方案中,可以通过 :

[0024] (a) 使多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯 ;

[0025] 由至少两种或更多种不同二烯以及至少一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;以及

[0026] 含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物 ;

[0027] 进行反应以形成含硫的聚氨酯预聚物 ;以及

[0028] (b) 使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应以形成含硫的聚氨酯,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 两者的多官能材料、或者其混合物

[0029] 制备本发明的含硫聚氨酯。

[0030] 在另一个非限制性实施方案中,(a) 中用于形成所述含硫的聚氨酯预聚物的所述含活性氢材料进一步包括至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包括羟基以及 SH 基两者的双官能材料、或者其混合物。在另一个非限制性实施方案中,(a) 中所述二硫醇包括二硫醇低聚物。在另一个非限制性实施方案中,(b) 中所述多硫醇包括二硫醇低聚物。

[0031] 在可供选择的非限制性实施方案中,可以通过 :

[0032] (a) 使多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯 ;以及

[0033] 由至少两种或更多种不同二烯以及至少一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0 ;

[0034] 进行反应以形成含硫的聚氨酯预聚物 ;以及

[0035] (b) 使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应以形成含硫的聚氨酯,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物

[0036] 制备本发明的含硫聚氨酯。

[0037] 在另一个非限制性实施方案中,(a) 还包括含活性氢材料,该含活性氢材料包括至少一种材料,该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 两者的多官能材料、或者其混合物。在一个非限制性实施方案中,所述多硫醇包括二硫醇低聚物。在另一个非限制性实施方案中,(b) 中所述含活性氢材料进一步包括至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包括羟基以及 SH 基两者的双官能材料、或者其混合物。在另一个非限制性实施方案中,所述二

硫醇包括二硫醇低聚物。

[0038] 在可供选择的非限制性实施方案中,对多异氰酸酯的数量以及用于制备异氰酸酯封端含硫聚氨酯预聚物的含活性氢材料的数量选择以使(NCO):(SH+OH)当量比大于1.0:1.0、或者为至少2.0:1.0、或者至少2.5:1、或者小于4.5:1.0、或者小于5.5:1.0。

[0039] 在可供选择的非限制性实施方案中,对多异硫氰酸酯或者多异硫氰酸酯和多异氰酸酯混合物的数量以及用于制备异硫氰酸酯或者异硫氰酸酯/异硫氰酸酯封端含硫聚氨酯预聚物的含活性氢材料的数量选择以使(NCO+NCS):(SH+OH)当量比可以大于1.0:1.0、或者为至少2.0:1.0、或者至少2.5:1、或者小于4.5:1.0、或者小于5.5:1.0。

[0040] 非限制性实施方案中,对异氰酸酯封端含硫聚氨酯预聚物以及与所述预聚物反应形成含硫聚氨酯的含活性氢材料的数量选择以使当量比(OH+SH):(NCO)为1.1:1.0-0.85:1.0、或者1.1:1.0-0.90:1.0、或者1.0:1.0-0.85:1.0、或者1.0:1.0-0.90:1.0。

[0041] 在非限制性实施方案中,对异硫氰酸酯或异氰酸酯/异硫氰酸酯封端含硫聚氨酯预聚物以及与所述预聚物反应形成含硫聚氨酯的含活性氢材料的数量选择以使当量比(OH+SH):(NCS+NCO)为1.1:1.0-0.85:1.0、或者1.1:1.0-0.90:1.0、或者1.0:1.0-0.85:1.0、或者1.0:1.0-0.90:1.0。

[0042] 制备本发明含硫聚氨酯所用多异氰酸酯以及多异硫氰酸酯数目众多并且多样化。适合本发明使用多异氰酸酯包括但不限于聚合的和C₂-C₂₀的线性、支化、环脂族和芳族的多异氰酸酯。适用于本发明的多异硫氰酸酯包括但不限于聚合的和C₂-C₂₀的线性、支化、环状和芳族的多异硫氰酸酯。非限制实例包括具有选自氨基甲酸乙酯键(-NH-C(O)-O-)、硫代氨基甲酸乙酯键(-NH-C(O)-S-)、硫代氨基甲酸酯键(-NH-C-(S)-O-)、二硫代氨基甲酸乙酯键(-NH-C-(S)-S-)及其组合的主链键的多异氰酸酯和多异硫氰酸酯。

[0043] 多异氰酸酯以及多硫氰酸酯的分子量变化广泛。在可供选择的非限制性实施方案中,各数均分子量(Mn)可以是至少100克/摩尔、或者至少150克/摩尔、或者小于15,000克/摩尔、或者小于5000克/摩尔。可以使用已知方法测定数均分子量。本文以及该权利要求书所述数均分子量值由凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯标准物测定。

[0044] 合适的多异氰酸酯以及多硫氰酸酯的非限制性实例可以包括将但不限于W02004/060951 A1段落[0014]-[0035]公开的那些,引入本文作参考。

[0045] 在另一可供选择的非限制性实施方案中,多异氰酸酯包括间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基-苯)、3-异氰酸根合-甲基-3,5,5-三甲基-环己基异氰酸酯;4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、间-亚二甲苯基二异氰酸酯、及其混合物。

[0046] 在本发明的非限制性实施方案中,含硫的聚氨酯可以通过使多异氰酸酯和/或多硫氰酸酯与多硫醇低聚物反应以形成含硫的聚氨酯预聚物,以及使所述含硫的聚氨酯预聚物与含活性氢材料反应形成所述含硫的聚氨酯来制备。

[0047] 在非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇低聚物可以由至少两种或更多种不同的二烯以及至少一种或多种二硫醇反应形成,其中全部多硫醇的总当量数相对于形成

所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。

[0048] 如本文以及在权利要求书所使用的,当提及用于制备所述多硫醇低聚物的二烯时,该术语“不同的二烯”涉及那些在许多方面中任一方面彼此不同的二烯。在非限制性实施方案中,该“不同的二烯可以由以下三方面中之一彼此区分:(a) 非环状的 vs. 环状的、(b) 芳族的 vs. 不含芳环的;或者 (b) 非芳族的单环的 vs. 非芳族的多环的。在非限制性实施方案中,所述至少两种或更多种不同的二烯可包含:

[0049] (a) 至少一种非环状二烯以及至少一种环状二烯,其中所述环状二烯的非限制性实例可包括含非芳族环的二烯,该含非芳族环的二烯包括但不限于非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯或者其组合,或者含芳族环的二烯、或者其混合物;或者

[0050] (b) 至少一种含芳族环的二烯以及至少一种非芳族的环状二烯,其中所述非芳族的环状二烯的非限制性例子可以包括非芳族的单环二烯、非芳族的多环二烯,或者其混合物;或者

[0051] (c) 至少一种非芳族的单环二烯以及至少一种非芳族的多环二烯。

[0052] 该两种或更多种不同的二烯可以各个是独立地选自非环状的二烯,其包括直链和/或支化脂肪族非环状的二烯、含非芳族环的二烯(包括其中双键可以被包含在环内或不包含在环内或者其任意组合的含非芳族环的二烯,并且所述含非芳族环的二烯可以包含非芳族单环基团或者非芳族多环基团或者其组合);含芳环的二烯;或者含杂环二烯;或者包含上述非环状的和/或环状的基团中任一组合的二烯,以及其中所述两种或更多种不同的二烯可以任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯,或者硫代氨基甲酸酯键、或者卤素的取代基,或者其组合;条件是所述二烯包含的双键能够与多硫醇的 SH 基团反应,而形成共价 C-S 键,以及至少两种或更多种的所述二烯彼此不同;而一种或多种二硫醇可以各个是独立地选自二硫醇,其包含直链和/或支化的非环状的脂基、环脂基、芳基、芳基烷基、杂环基,或其组合或混合物,并且其中所述一种或多种二硫醇可以各个任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯或酯、氨基甲酸酯,或者硫代氨基甲酸酯键、或者卤素的取代基,或者其组合;以及其中全部二硫醇的总当量数相对用于形成所述二硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。如本文和权利要求书中所使用的术语“当量数”指特定二烯或者多硫醇的摩尔数、分别乘以所述二烯或者多硫醇每分子中硫醇基或者双键的平均数。

[0053] 在非限制性实施方案中,全部多硫醇的总当量数相对用于制备本发明多硫醇低聚物的全部二烯的总当量数的化学计量比可以从大于 1.0 : 1.0 至 3.0 : 1.0、或者 1.01 : 1.0-3.0 : 1.0、或者 1.01 : 1.0-2.0 : 1.0、或者 1.05 : 1.0-2.0 : 1.0、或者 1.1 : 1.0-1.5 : 1.0、或者 1.25 : 1.0-1.5 : 1.0。

[0054] 在另一个非限制性实施方案中,其中全部多硫醇的总当量数相对用于形成所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比可以是 (n+1) : (n),其中 n 可以代表 2-30 的整数

[0055] 由至少两种或更多种不同的二烯的组和至少一种或多种二硫醇的组所组成的反应混合物,并且用于制备该多硫醇低聚物的各个二烯和二硫醇的相应当量数可以按图式 I 所示加以描述:

[0056] 图式 I.

[0057] $d_1D_1+d_2D_2+\dots+d_xD_x+t_1T_1+\dots+t_yT_y \rightarrow$ 多硫醇低聚物；

[0058] 其中 D_1-D_x 代表两种或更多种不同的二烯， x 是大于或等于 2 的整数，其代表所存在不同二烯的总数； d_1-d_x 代表各种相应二烯的当量数； T_1-T_y 代表一种或多种二硫醇；并且 t_1-t_y 代表各种相应二硫醇的当量数；并且 y 是大于或等于 1 的整数，其代表所存在二硫醇的总数。

[0059] 在非限制性实施方案中，一组至少两种或更多种不同的二烯以及各种二烯相当量数由术语 d_iD_i 描述（比如上述图式 I 所示的 $d_1D_1-d_xD_x$ ），其中 D_i 代表该地第 i 种二烯以及 d_i 代表 D_i 的当量数， i 是 $1-x$ 的整数、其中 x 是大于或等于 2 的整数，其定义所存在的不同二烯的数目。此外、所存在全部二烯的总当量数由术语 d 根据表达式 (I) 定义，

$$[0060] \quad d = \sum_{i=1}^x d_i$$

[0061] 表达式 (I)

[0062] 其中 i , x , 以及 d_i 定义如上。

[0063] 同样，一组至少一种或更多种不同的二硫醇以及各种二硫醇相当量数由术语 t_jT_j 描述（比如上述图式 I 所示的 $t_1T_1-t_yT_y$ ），其中 T_j 代表该第 j 种二硫醇以及 t_j 代表 T_j 的当量数， j 是 $1-y$ 的整数、其中 y 是大于或等于 1 的整数，其定义所存在的二硫醇的总数目。此外、所存在全部二硫醇的总当量数由术语 t 根据表达式 (II) 定义，

$$[0064] \quad t = \sum_{j=1}^y t_j$$

[0065] 表达式 (II)

[0066] 其中 j , y , 以及 t_j 定义如上。

[0067] 所存在全部二硫醇的总当量数相对所存在全部二烯的总当量数的比率以术语 $t : d$ 表征，其中 t 以及 d 是如上定义。比率 $t : d$ 数值大于 1 : 1。在非限制性实施方案中，比率 $t : d$ 数值为从大于 1.0 : 1.0 至 3.0 : 1.0、或者 1.01 : 1.0-3.0 : 1.0、或者 1.01 : 1.0-2.0 : 1.0、或者 1.05 : 1.0-2.0 : 1.0、或者 1.1 : 1.0-1.5 : 1.0、或者 1.25 : 1.0-1.5 : 1.0。

[0068] 如本领域已知的，对于给定的一组二烯以及二硫醇而言，在制备该多硫醇低聚物反应期间形成的是不同分子量的低聚物分子的统计混合物，其中可以基于该二烯以及二硫醇的分子量、以及用于制备所述多硫醇低聚物的反应混合物中存在的二烯和二硫醇的相对当量比或者摩尔比来计算以及预测所生成混合物的数均分子量。还有如本领域技术人员所已知的，可以改变上述参数以调整多硫醇低聚物的数均分子量。下面是一种假设的实例：如果上面定义的 x 数值是 2，并且 y 数值是 1；和二烯₁ 分子量 (MW) 是 100、二烯₂ 分子量是 150，二硫醇分子量是 200，并且二烯₁、二烯₂，和二硫醇按以下摩尔量存在：2 摩尔的二烯₁、4 摩尔的二烯₂，和 8 摩尔的二硫醇；然后生成的多硫醇低聚物数均分子量 (M_n) 计算如下：

$$[0069] \quad M_n = \{ (\text{摩尔}_{\text{二烯}_1} \times \text{MW}_{\text{二烯}_1}) + (\text{摩尔}_{\text{二烯}_2} \times \text{MW}_{\text{二烯}_2}) + (\text{摩尔}_{\text{二硫醇}} \times \text{MW}_{\text{二硫醇}}) \} / m ;$$

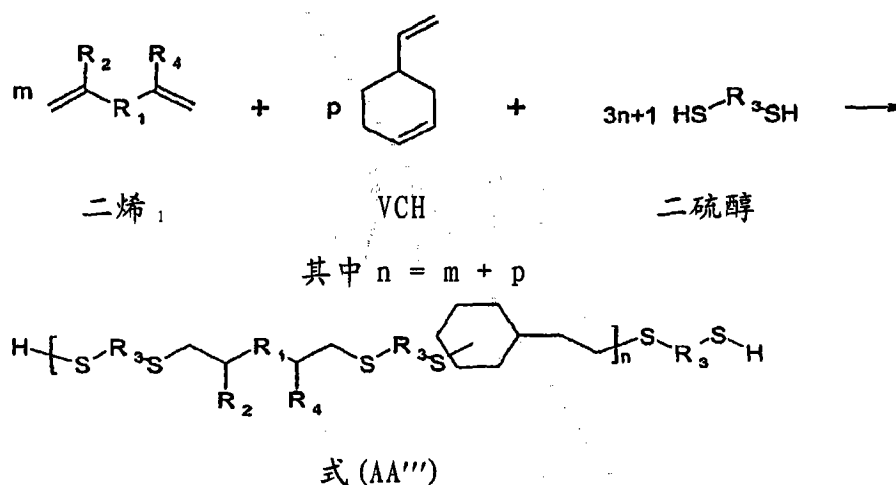
[0070] 其中 m 是所存在的最少摩尔量的材料的摩尔数。

$$[0071] \quad = \{ (2 \times 100) + (4 \times 150) + (8 \times 200) \} / 2$$

[0081] 在第三个非限制性实施方案中,该多硫醇低聚物可以如以下图式 IV 中式 (AA''') 描述,由二烯₁ 以及 4-乙炔基-1-环己烯 (VCH) 与二硫醇反应生成;其中 R₂ 以及 R₄ 可以独立地选自氢、甲基,或者乙基,并且 R₁ 可以选自直链和 / 或支化脂肪族的非环状的组成部分、含非芳族多环的组成部分;含芳族环组成部分;或者含杂环组成部分;或者包含上述非环状的和 / 或环状的基团中任一组合的组成部分;条件是二烯₁ 和 VCH 不同、以及包含的双键能够与二硫醇的 SH 基团反应,而形成共价 C-S 键,以及其中 R₃ 可以选自包含直链和 / 或支化的非环状脂肪族基团、环脂基、芳基、芳基烷基、杂环基,或其组合或混合物的二价基团,以及其中 R₁ 和 R₃ 可以任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸乙酯,或者硫代氨基甲酸乙酯键、或者卤素的取代基,或者其组合;以及 n 是 1-20 的整数。

[0082] 图式 IV

[0083]



[0084] 在另一个非限制性实施方案中,本发明所用多硫醇可包含由至少两种或更多种不同的二烯与至少一种或多种二硫醇以及任选地一种或多种三官能或者更高官能的多硫醇反应形成的多硫醇低聚物;其中全部多硫醇的总当量数相对于于制备所述多硫醇低聚物的全部二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。

[0085] 在非限制性实施方案中,所述两种或更多种不同的二烯可各自独立地选自非环状的二烯、包括直链和 / 或支化脂肪族的非环状的二烯;含非芳族环的二烯、包括含非芳族环的二烯,其中双键可包含在环内或者不包含在环内或者其任意组合、以及其中所述含非芳族环的二烯可包含非芳族单环基或者非芳族多环基或者其组合;含芳环的二烯;含杂环二烯;或者包含上述非环状和 / 或环状基团的任一组合的二烯,以及其中所述两种或更多种不同的二烯可以任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸乙酯,或者硫代氨基甲酸乙酯键、或者卤素的取代基,或者其组合;条件是所述二烯包含的双键能够与多硫醇的 SH 基团反应,而形成共价 C-S 键,以及至少两种或更多种的所述二烯彼此不同。在非限制性实施方案中,所述一种或多种二硫醇可以各自独立地选自二硫醇,其包含直链和 / 或支化的非环状的脂基、环脂基、芳基、芳基烷基、杂环基,或其组合或混合物,并且其中所述一种或多种二硫醇可以各自任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸盐或酯、氨基甲酸乙酯,或者硫代氨基甲酸乙酯键合、或者卤素的取代基,或者其组合。在另一非限制性实施方案中,所述三官能或者更高官能的多

硫醇可以各自独立地选自多硫醇,该多硫醇包含非环状的脂基、环脂基、芳基、芳基烷基、杂环基,或其组合或混合物,并且其中所述三官能或更高官能的多硫醇可以各自任选地包含硫醚、二硫化物、多硫化物、砜、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸盐或酯、氨基甲酸乙酯,或者硫代氨基甲酸乙酯键、或者卤素的取代基,或者其组合。

[0086] 适用于制备该多硫醇低聚物的二硫醇可从本领域已知众多品种中选择。非限制性实例可包括在此公开的那些。适用于制备该多硫醇低聚物的二硫醇的更多非限制性实例可包括但不局限于 1,2- 乙二硫醇、1,2- 丙二硫醇、1,3- 丙二硫醇、1,3- 丁二硫醇、1,4- 丁二硫醇、2,3- 丁二硫醇、1,3- 戊二硫醇、1,5- 戊二硫醇、1,6- 己二硫醇、1,3- 二巯基 -3- 甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基环己基二硫醇 (ECHDT)、2- 巯基乙基硫醚 (DMDS)、甲基 - 取代 2- 巯基乙基硫醚、二甲基 - 取代 2- 巯基乙基硫醚、1,8- 二巯基 -3,6- 二氧杂辛烷以及 1,5- 二巯基 -3- 氧杂戊环。在可供选择的非限制性实施方案中,该二硫醇可以是 2,5- 二巯基甲基 -1,4- 二噻烷、乙二醇二 (2- 巯基乙酸酯)、乙二醇二 (3- 巯基丙酸酯)、聚 (乙二醇) 二 (2- 巯基乙酸酯)、聚 (乙二醇) 二 (3- 巯基丙酸酯)、二戊烯二硫醇 (DPDM)、及其混合物。

[0087] 适合制备该多硫醇低聚物的三官能以及更高官能的多硫醇可从本领域已知众多品种中选择。非限制性实例包括本文公开的那些。适合制备该多硫醇低聚物的三官能以及更高官能的多硫醇更多的非限制性实例可包括但是不局限于季戊四醇四 (2- 巯基乙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (2- 巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基丙酸酯)、硫代甘油双 (2- 巯基乙酸酯)、具有本文所公开的式 (IV' i)、(IV' m)、(IV' p)、(IV' q) 所述结构的三官能多硫醇、或者其混合物。

[0088] 适用于制备该多硫醇低聚物的二烯可从本领域已知众多品种中选择。二烯的合适的非限制性实例可包括但是不局限于非环状的非共轭二烯、非环状的多乙烯基醚、直链的二醇以及二硫醇的烯丙基 - 以及乙烯基 - 丙烯酸酯、烯丙基 - 以及乙烯基 - 甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯、聚 (亚烷基二醇) 二醇的二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯、单环的脂肪族二烯、多环的脂肪族二烯、含芳环的二烯、芳环二羧酸的二烯丙基以及二乙烯基酯、及其混合物。

[0089] 非环状的非共轭二烯的非限制性实例可以包括由以下通式代表的那些：

[0090]



[0091] 其中 R 可以代表 C₂-C₃₀ 线性支化二价饱和亚烷基、或者包含至少一种选自除碳以及氢原子之外的硫、氧以及硅元素的 C₂-C₃₀ 二价有机基团。

[0092] 在可供选择的非限制性实施方案中,非环状的非共轭二烯可以选自 1,5- 己二烯、1,6- 庚二烯、1,7- 辛二烯和它们的混合物。

[0093] 适合的非环状的多乙烯基醚的非限制性实例可包括但是不局限于由结构式 (V') 代表的那些：

[0094] $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{---} (- \text{R}^2 - \text{O} - \text{---})_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ (V')

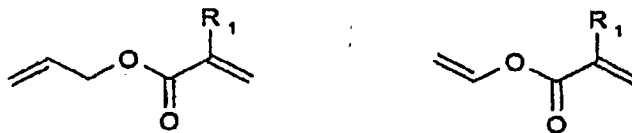
[0095] 其中 R₂ 可以是 C₂-C₆ 正亚烷基、C₂-C₆ 支化亚烷基、或者 $- [(\text{CH}_2 - \text{---})_p - \text{O} - \text{---}]_q - \text{---} (- \text{CH}_2 - \text{---})_r - \text{---}$, m 可以是 0-10 的有理数、p 可以是 2-6 的整数、q 可以是 1-5 的整数以及 r 可以是 2-10 的整数。

[0096] 在非限制性实施方案中, m 可以是二 (2)。

[0097] 适合使用的多乙烯醚单体的非限制性实例可以包括二乙烯基醚单体、比如而不局限于乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、及其混合物。

[0098] 烯丙基 - 以及乙烯基 - 丙烯酸酯、以及甲基丙烯酸酯的合适的非限制性实例可包括但不局限于由下式代表的那些：

[0099]

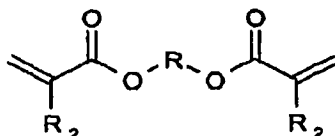


[0100] 其中 R₁ 各自独立地是氢或者甲基。

[0101] 在非限制性实施方案中, 丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯单体包括诸如而不是限于甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯和它们的混合物之类的单体。

[0102] 线性二醇的二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯的非限制性实例可包括但不局限于由以下结构式代表的那些：

[0103]

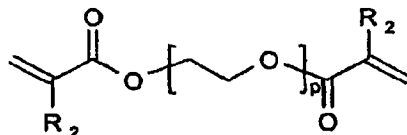


[0104] 其中 R 代表 C₁-C₃₀ 线性二价饱和亚烷基；支化二价饱和亚烷基；或者包含至少一种选自除碳以及氢之外的硫、氧以及硅元素的 C₂-C₃₀ 二价有机基团, 以及 R₂ 可代表氢或者甲基。

[0105] 在可供选择的非限制性实施方案中, 线性二醇的二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯可以包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2- 丙二醇二丙烯酸酯、1,2- 丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯、1,4- 丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3- 丁二醇二丙烯酸酯、1,3- 丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,2- 丁二醇二丙烯酸酯、1,2- 丁二醇二甲基丙烯酸酯和它们的混合物。

[0106] 聚(亚烷基二醇)二醇的二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯的非限制性实例可包括但不局限于由以下结构式代表的那些：

[0107]

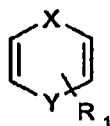


[0108] 其中 R₂ 代表氢或者甲基以及 p 代表 1-5 的整数。

[0109] 在可供选择的非限制性实施方案中, 聚(亚烷基二醇)二醇的二丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸酯包括二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸二甘醇酯和它们的混合物。

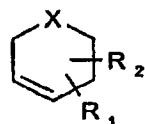
[0110] 适合的二烯的更多非限制性实例包括单环的脂肪族二烯, 比如由以下结构式代表的那些：

[0111]



[0112] 其中 X 和 Y 各自独立地代表 C_{1-10} 二价饱和亚烷基；或者 C_{1-5} 二价饱和亚烷基，其包含碳和氢原子之外的选自硫、氧和硅中的至少一种元素；和 R_1 代表氢、或者 C_1-C_{10} 烷基；和

[0113]



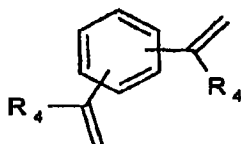
[0114] 其中 X 和 R_1 定义如上以及 R_2 代表 C_2-C_{10} 链烯基。

[0115] 在可供选择的非限制性实施方案中，该单环的脂肪族二烯包括 1,4-环己二烯、4-乙烯基-1-环己烯、二戊烯以及蒈品烯。

[0116] 多环的脂肪族二烯的非限制性实例包括但不限于 5-乙烯基-2-降冰片烯；2,5-降冰片二烯；二环戊二烯和它们的混合物。

[0117] 含芳环的二烯的非限制性实例包括但不限于由以下结构式代表的那些：

[0118]

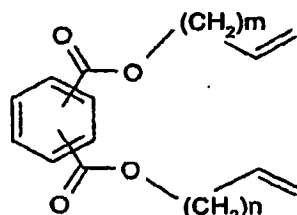


[0119] 其中 R_4 可以代表氢或者甲基。

[0120] 在可供选择的非限制性实施方案中，该含芳环的二烯可以包括单体比如 1,3-二异丙烯基苯、二乙烯基苯和它们的混合物。

[0121] 芳族环二羧酸的二烯丙基酯的非限制性实例可包括但是不局限于以下结构式代表的那些：

[0122]



[0123] 其中 m 以及 n 各自独立地可以是 0-5 的整数。

[0124] 在可供选择的非限制性实施方案中，芳族二羧酸的二烯丙基酯可以包括邻苯二甲酸邻二烯丙酯、邻苯二甲酸间二烯丙酯、邻苯二甲酸对二烯丙酯和它们的混合物。

[0125] 在非限制性实施方案中、至少一种多硫醇与两种或更多种不同的二烯的反应可以在自由基引发剂存在下进行。适用本发明的自由基引发剂品种繁多从而可以包括本领域普通技术人员所已知的那些。自由基引发剂的非限制性实例可包括但是不局限于偶氮或者过氧化物类型自由基引发剂比如偶氮二亚烷基脒。在非限制性实施方案中该自由基引发剂可以是可商购自 DuPont 的商标名 VAZO™ 的偶氮二亚烷基脒。在可供选择的非限制性实施方案中，VAZO-52、VAZO-64、VAZO-67、VAZO-88 和它们的混合物能用作自由基引发剂。

[0126] 在非限制性实施方案中，可以根据反应温度选择自由基引发剂。在非限制性实施

方案中,该反应温度可以在室温至 100℃之间改变。在可供选择的非限制性实施方案中,Vazo 52 可以在 50-60℃下使用,或者 Vazo 64 或者 Vazo 67 可以在 60℃-75℃下使用,或者 Vazo 88 可以在 75-100℃下使用。

[0127] 至少一种多硫醇以及两种或更多种不同的二烯的反应可以按各种反应条件进行。在可供选择的非限制性实施方案中,上述条件取决于该二烯的反应性程度以及多硫醇低聚物产物所要求的结构。

[0128] 在非限制性实施方案中,通过形成所述材料和自由基引发剂的混合物、以及使所述二烯与多硫醇反应,可以使所述至少两种或更多种不同的二烯以及所述多硫醇一起反应。在另一个非限制性实施方案中,材料的所述混合物用混合物的加热实施反应。在另一个非限制性实施方案中,多硫醇与自由基引发剂可以被组合在一起,并且所产生混合物可以在一时段内以相对小的数量加入两种或更多种二烯的混合物。

[0129] 在可供选择的非限制性实施方案中,两种或更多种不同的二烯可以在自由基引发下按逐步方式与多硫醇反应。在非限制性实施方案中,可以制备多硫醇、一种二烯,以及任选自由基引发剂的混合物;该多硫醇以及二烯以及任选地自由基引发剂可以一直反应到双键基本上耗尽;然后可以向该合成混合物加入第二种二烯,随后向该混合物添加自由基引发剂。然后使产生的混合物反应直到双键基本上耗尽以及获得预先计算的理论 SH 当量(例如基于化学计量和滴定测量)。根据所使用二烯的反应性以及所使用自由基引发剂的类型和数量,完成反应的时间可以在 1 小时到 5 天之间改变。

[0130] 在非限制性实施方案中,多硫醇低聚物可以包含无规-类型或者嵌段-类型结构(即所述多硫醇低聚物的重复单元的无规-类型或者嵌段-类型排序)。

[0131] 在非限制性实施方案中,多硫醇低聚物具有无规-类型结构;即随机序列的重复单元,可以通过至少两种或更多种不同的二烯、多硫醇和自由基引发剂一起反应制备。在非限制性实施方案中,可以制备所述二烯、所述多硫醇,和自由基引发剂的混合物以及允许反应。在可供选择的非限制性实施方案中,所述多硫醇以及所述自由基引发剂的混合物可以被制备以及在时段内加入所述二烯的混合物。

[0132] 在可供选择的非限制性实施方案中,多硫醇低聚物具有嵌段-类型结构;即嵌段-类型或者嵌段序列的重复单元,可以通过至少两种或更多种不同的二烯、多硫醇和自由基引发剂按照逐步方式反应制备。在非限制性实施方案中,可以制备多硫醇、二烯,以及任选自由基引发剂的混合物;多硫醇以及二烯以及任选地自由基引发剂可以一直反应到双键基本上耗尽;然后第二烯以及自由基引发剂可以被加入所生成混合物;产生的混合物反应直到双键基本上耗尽以及获得预先计算的理论 SH 当量。

[0133] 在非限制性实施方案中,多硫醇与至少两种或更多种不同的二烯的反应可在催化剂存在下进行。适用于该反应的催化剂品种众多从而可从本领域已知的那些选择。用于本发明的反应的催化剂数量变化广泛以及取决于选择的催化剂。在非限制性实施方案中,催化剂存在数量可以占反应混合物的 0.01-5%重量。

[0134] 在非限制性实施方案中,其中二烯的混合物可以包括丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体、该丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类单体可以在碱催化剂存在下与多硫醇反应。适用于这件反应的碱催化剂品种众多而可从本领域已知的那些选择。非限制性实例可包括但是不局限于叔胺碱诸如 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)和 N,N-二甲基苄胺。

碱催化剂的用量变化广泛。在非限制性实施方案中,碱催化剂存在数量可以占反应混合物的 0.01-5.0%重量。丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸单体与多硫醇反应中利用碱催化剂可以实质上使双键聚合反应减到最少或者基本上排除。

[0135] 在非限制性实施方案中,为了实质上使双键聚合反应减到最小或者基本上排除,丙烯酸类和 / 或甲基丙烯酸类双键可以首先在碱性催化条件下与多硫醇反应,然后可以将多电子反应性双键二烯加入中间产物以及在自由基引发条件下反应。多电子反应性双键二烯的非限制性实例可以包括比如而限于乙烯基醚、脂肪族二烯以及环脂族二烯之类的材料。

[0136] 在非限制性实施方案中,通过丙烯酸类和 / 或甲基丙烯酸类二烯与多硫醇在碱催化剂存在下反应继之以与所述多电子二烯反应而形成的多硫醇低聚物,可以具有嵌段 - 类型共聚物结构 (即所述多硫醇低聚物的重复单元的嵌段 - 类型序列)。

[0137] 在可供选择的非限制性实施方案中,为了实质上使双键聚合反应减到最小或者基本上排除,非 (甲基) 丙烯酸类二烯的双键可以首先与二硫醇在自由基引发条件下反应 (例如:在自由基引发剂存在下加热) 和然后,可以将二烯具有丙烯酸类和 / 或甲基丙酸类双键的二烯加入中间产物以及在碱催化条件下反应。

[0138] 在非限制性实施方案中,通过非 (甲基) 丙烯酸类二烯与多硫醇在自由基引发条件下反应继之在碱催化条件下反应所述丙烯酸类和 / 或甲基丙烯酸类二烯而形成的多硫醇低聚物,可以具有嵌段 - 类型共聚物结构 (即所述多硫醇低聚物的重复单元的嵌段 - 类型序列)。

[0139] 不打算受任何特定理论约束,据信当加热多硫醇、二烯以及自由基引发剂的混合物时,双键至少通过与多硫醇 SH 基反应而部分地消耗。可以在充分的时间周期内加热该混合物使该双键基本上消耗以及使 SH 含量达到预先计算的理论值。在非限制性实施方案中,加热该混合物的时间可以从 1 小时 -5 天。在另一个非限制性实施方案中,加热该混合物的温度可以在 40°C -100°C。

[0140] 所生成多硫醇低聚物的数均分子量 (M_n) 变化广泛。多硫醇低聚物的数均分子量 (M_n) 可以基于反应的化学计量预测。在可供选择的非限制性实施方案中,多硫醇低聚物的 M_n 可以从 400 到 10,000 克 / 摩尔、或者从 1000 到 3000 克 / 摩尔变化。

[0141] 所生成多硫醇低聚物的粘度变化广泛。在可供选择的非限制性实施方案中,在 73°C 时该粘度可以为 40cP-4000cP, 或者在 73°C 时为 40cP-2000cP, 或者在 73°C 时为 150cP-1500cP。

[0142] 在一个非限制性实施方案中,乙烯基环己烯 (VCH) 和 1,5- 己二烯 (1,5-HD) 可以结合在一起,并且 2- 巯基乙基硫醚 (DMDS) 和自由基引发剂 (比如 Vazo 52) 可以一起混合,然后以使温度不超过 60°C 的速率逐滴地将这个混合物加入到二烯的混合物中。在添加完成之后,加热该混合物使其保持 60°C 的温度直到双键基本上耗尽并且达到 SH 含量的预算理论值。

[0143] 在可供选择的非限制性实施方案中,多硫醇低聚物可以由以下二烯和多硫醇组合制备:

[0144] (a) 5- 乙基 -2- 降冰片烯 (VNB)、二甘醇二乙基醚 (DEGDVE) 和 DMDS;

[0145] (b) VNB、丁二醇二乙基醚 (BDDVE)、DMDS;

- [0146] (c) VNB、DEGDVE、BDDVE、DMDS；
- [0147] (d) 1,3-二异丙烯基苯 (DIPEB), DEGDVE 和 DMDS；
- [0148] (e) DIPEB, VNB 和 DMDS；
- [0149] (f) DIPEB, 4-乙烯基-1-环己烯 (VCH), DMDS；
- [0150] (g) 甲基丙烯酸烯丙酯 (AM), VNB 和 DMDS；
- [0151] (h) VCH, VNB 和 DMDS；
- [0152] (i) 柠檬烯 (L), VNB 和 DMDS；
- [0153] (j) 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDM), VCH 和 DMDS；
- [0154] (k) 邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP), VNB, DMDS；
- [0155] (l) 二乙烯基苯 (DVB), VNB, DMDS；
- [0156] (m) DVB, VCH, DMDS；和
- [0157] (n) 1,5-HD, VCH, DMDS

[0158] 在可供选择的非限制性实施方案中,本发明所使用的多硫醇可以包括由至少两种或更多种不同二烯和至少一种或多种二硫醇反应形成的多硫醇低聚物,并且任选地,一种或多种三官能或者更高官能的多硫醇,其中可以选择所述二烯使得至少一种二烯的折射指数是至少 1.52 以及至少一种其它二烯的阿贝值是至少 40,其中所述二烯包含能与多硫醇的 SH 基团反应并且能形成共价 C-S 键的双键;和其中所有存在的多硫醇的总当量数相对于所有存在的二烯总当量数的化学计量比大于 1.0 : 1.0。在另一个非限制性实施方案中,折射指数至少为 1.52 的二烯可以选自包含至少一个芳环的二烯和 / 或包含至少一种含硫取代基的二烯,条件是所述二烯的折射指数至少为 1.52;以及阿贝值至少为 40 的二烯可以选自不包含芳环的环状或者非环状的二烯,条件是所述二烯的阿贝值至少为 40。在又一个非限制性实施方案中,折射指数至少为 1.52 的二烯可以选自邻苯二甲酸二烯丙酯和 1,3-二异丙烯基苯;以及阿贝值至少为 40 的二烯可以选自 5-乙烯基-2-降冰片烯、4-乙烯基-1-环己烯、柠檬烯、二甘醇二乙烯基醚和甲基丙烯酸烯丙酯。

[0159] 如本领域已知的,多硫醇 SH 基团的特性可使氧化耦合容易地发生,从而形成二硫键。各种氧化剂可以产生上述氧化耦合。也是作为本领域已知的,在空气中的氧在多硫醇的存储期间有时可以产生上述氧化耦合。作为本领域已知的,认为一个可能的硫醇基耦合的机理涉及氧硫基 (thiyl) 自由基的形成,接着是所述氧硫基 (thiyl) 自由基的耦合,以形成二硫键。作为本领域已知的,也认为二硫键的形成可以在可以导致氧硫基 (thiyl) 自由基形成的条件下发生,包括但不限于涉及自由基引发的反应条件。

[0160] 在非限制性实施方案中,本发明所使用的多硫醇低聚物可以包含存在于用于制备所述多硫醇低聚物的二硫醇和 / 或多硫醇中的二硫键。在另一个非限制性实施方案中,本发明所使用的多硫醇低聚物可以包含在所述多硫醇低聚物合成期间形成的二硫键。在另一个非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇低聚物可以包含在所述多硫醇低聚物存储期间形成的二硫键。

[0161] 在一个可供选择的非限制性实施方案中,包含多异氰酸酯和多硫醇低聚物的反应混合物可以包括至少一种附加的含活性氢材料。含活性氢材料是不同的和在本领域已知。非限制性实例可以包括诸如但不限于多元醇之类的含羟基材料,诸如但不限于羟基官能多硫化物之类的含硫材料,和诸如但不限于多硫醇之类的含 SH 材料;和兼具有羟基和

硫醇官能团的材料。

[0162] 用于本发明的适合的含羟基材料可以包括在本领域中已知的多种材料。非限制性实例可以包括但不局限于聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚乙烯醇, 包含羟基官能丙烯酸酯的聚合物、包含羟基官能甲基丙烯酸酯的聚合物、包含烯丙醇的聚合物及其混合物。

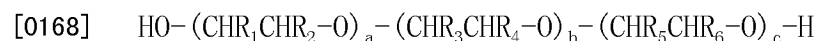
[0163] 聚醚多元醇和它们的制备方法为本领域中的技术人员所知。许多各种类型和分子量的聚醚多元醇可从不同厂商商购。聚醚多元醇的非限制性实例可以包括但不局限于 WO 2004/060951 A1 中段落 [0038]-[0040] 中所描述的那些, 引入本文作参考。

[0164] 本发明中所适用的各种聚酯多元醇和聚己内酯多元醇是本领域已知的。适合的聚酯多元醇和聚己内酯多元醇可以包括但不局限于 WO2004/060951 中段落 [0041] 和 [0042] 中描述的那些, 分别引入本文作参考。

[0165] 用于本发明的聚碳酸酯多元醇是不同的并且为本领域中的技术人员所知。适合的聚碳酸酯多元醇可以包括但不局限于在 WO2004/060951 中段落 [0043] 中描述的那些。

[0166] 另外的含活性氢材料的非限制性实例可以包括低分子量二官能和更高官能多元醇及其混合物。在非限制性实施方案中, 这些低分子量材料的数均分子量为小于 500 克 / 摩尔。在另一个非限制性实施方案中, 所选的低分子量材料的数量可避免聚氨酯中的高度交联。二官能多元醇一般包含 2-16, 或者 2-6, 或者 2-10 个碳原子。上述双官能多元醇的非限制性实例可以包括但不局限于乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-、1,3- 和 1,4- 丁二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、2- 甲基 -1,3- 戊二醇、1,3-、2,4- 和 1,5- 戊二醇、2,5- 和 1,6- 己二醇、2,4- 庚二醇、2- 乙基 -1,3- 己二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1,10- 癸二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己烷二甲醇、1,2- 双 (羟乙基) - 环己烷和它们的混合物。三官能或者四官能多元醇的非限制性实例可以包括甘油、四羟甲基甲烷、季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、诸如但不局限于乙氧基三羟甲基丙烷、丙氧基化三羟甲基丙烷、乙氧基三羟甲基乙烷之类的烷氧基化多元醇; 和它们的混合物。

[0167] 在非限制性实施方案中, 该含活性氢材料可以包含包括环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段和 / 或环氧乙烷 - 环氧丁烷嵌段的嵌段聚合物。在非限制性实施方案中, 该含活性氢材料可以包含以下化学式所示的嵌段共聚物:



[0170] 其中 R_1 到 R_6 可以各自独立地代表氢或者甲基; a 、 b 、和 c 可以各自独立地是 0-300 的整数。其中所选 a 、 b 和 c 可使由 GPC 确定的多元醇的数均分子量不超过 32,000 克 / 摩尔。在另一个非限制性实施方案中, 所选的 a 、 b 和 c 可使由 CPC 确定的多元醇的数均分子量不超过 10,000 克 / 摩尔。在一个非限制性实施方案中, a 、 b 和 c 可以各自独立地是 1-300 的整数。在一个非限制性实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_5 和 R_6 是氢, 和以 R_3 和 R_4 彼此不同为条件, R_3 和 R_4 各自独立地选自氢和甲基。在另一个非限制性实施方案中, R_3 和 R_4 是氢, 和以 R_1 和 R_2 彼此不同为条件, R_1 和 R_2 各自独立地选自氢和甲基, 和以 R_5 和 R_6 彼此不同为条件, R_5 和 R_6 各自独立地选自氢和甲基。

[0171] 在另外的可供选择的非限制性实施方案中, Pluronic R、Pluronic L62D、Tetronic

R 或者 Tetronic 可以用作本发明中的含活性氢材料,其可从 BASF 商购。

[0172] 在可供选择的非限制性实施方案中,本发明中的含活性氢材料可以选自聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚己酸内酯多元醇,其数均分子量为至少 200 克 / 摩尔,或者至少 350 克 / 摩尔,或者至少 700 克 / 摩尔,或者至少 900 克 / 摩尔;或者小于或等于 3,000 克 / 摩尔,或者小于或等于 5,000 克 / 摩尔,或者小于或等于 10,000 克 / 摩尔,或者不小于或者等于 15,000 克 / 摩尔。

[0173] 用于本发明的适合的非限制性的实例可以包括诸如但不局限于 WO 2004/060951 中段落 [0050] 第 17 页第 11 行至第 18 页第 6 行描述的那些直或者支链链烷多元醇和它们的混合物,引入本文作参考。

[0174] 在另一个非限制性实施方案中,该多元醇可以是具有两种或更多种羟基官能团的聚氨酯预聚物。上述聚氨酯预聚物可以由之前本文所描述的多元醇和多异氰酸酯中的任一种制备。在一个非限制性实施方案中,所选 OH : NCO 当量比可在聚氨酯预聚物制备中基本上不产生游离 NCO 基团。在可供选择的非限制性实施方案中,聚氨酯预聚物中 OH 与 NCO(即异氰酸酯)的当量比可以是 2.0 到小于 5.5OH/1.0NCO。

[0175] 在可供选择的非限制性实施方案中,聚氨酯预聚物的数均分子量 (Mn) 可以小于 50,000 克 / 摩尔,或者小于 20,000 克 / 摩尔,或者小于 10,000 克 / 摩尔,或者小于 5,000 克 / 摩尔,或者大于 1,000 克 / 摩尔或者大于 2,000 克 / 摩尔。

[0176] 在一个非限制性实施方案中,用于本发明中的含活性氢材料可以包括诸如含 SH 材料之类的含硫材料,比如但不局限于具有至少二硫醇基的多硫醇。适合的多硫醇的非限制性实例可以包括但不局限于脂肪族的多硫醇、环脂族的多硫醇、芳族的多硫醇、杂环的多硫醇、聚合的多硫醇、低聚的多硫醇和它们的混合物。含硫的含活性氢材料可以具有键,其包括但不局限于醚键 (-O-)、硫化物键 (-S-)、多硫化物键 (-S_x-),其中 x 至少是 2,或者 2-4) 以及上述键的组合。本文和权利要求书所使用的术语“硫醇”“硫醇基”“巯基”或者“氢硫基”表示 -SH 基团,其能与异氰酸酯基形成硫代氨基甲酸乙酯键(即 -NH-C(O)-S-) 或者与异硫氰酸酯基形成二硫代氨基甲酸乙酯(dithioruethane)键(即 -NH-C(S)-S-)。

[0177] 适合的多硫醇的非限制性实例可以包括但不局限于 2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、二巯基乙基硫化物、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基醋酸酯)、4-巯基甲基-3,6-二硫-1,8-辛烷二硫醇、4-叔丁基-1,2-苯二硫醇、4,4'-硫代二苯硫醇、乙二硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巯基醋酸酯)和聚(乙二醇)二(3-巯基丙酸酯)以及它们的混合物。

[0178] 多硫醇可以选自但不局限于 WO 2004/060951 A1 中段落 [0056]-[0060] 中公开的材料,引入本文作参考。多硫醇可以选自曾经公开的那些,比如但不局限于 2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷。在可供选择的非限制性实施方案中,硫可以是晶态、胶态、粉末或者升华硫的形式,且可以具有至少 95% 或者至少 98% 的纯度。在另一个非限制性实施方案中,多硫醇低聚物可以具有二硫键且可以包括诸如在 WO 2004/060951 A1 中段落 [0061] 中所描述的那些材料,引入本文作参考。

[0179] 作为本领域已知的,多硫醇 SH 基团的特性可使氧化偶合容易地发生,从而形成二硫键。各种氧化剂可以产生上述氧化偶合。也是作为本领域已知的,在空气中的氧在多硫

醇的存储期间有时可以产生上述氧化偶合。作为本领域已知的,认为一个可能的硫醇基耦合的机理涉及氧硫基(thiyl)自由基的形成,接着是所述氧硫基(thiyl)自由基的耦合,以形成二硫键。作为本领域已知的,也认为二硫键可以在可导致氧硫基(thiyl)自由基形成的条件下形成,包括但不限于涉及自由基引发的反应条件。

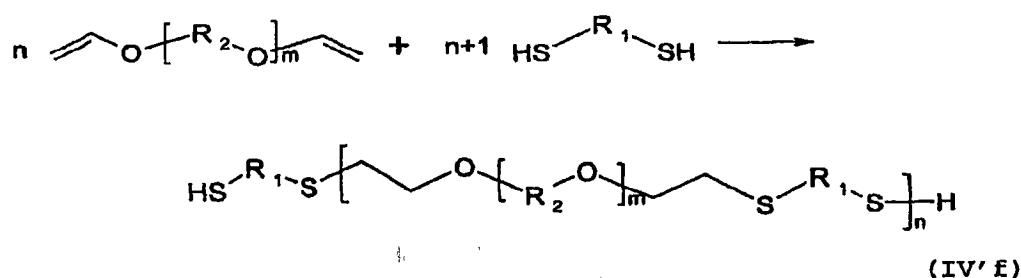
[0180] 在一个非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括在存储期间形成包含二硫键的物质。

[0181] 在另一个非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括在所述多硫醇合成期间所形成的包含二硫键的物质。在一个非限制性实施方案中,本发明所用的多硫醇可以包括在 WO 2004/060951 A1 中段落 [0062] 至 30 页段落 [0093] 第 31 行描述的那些,引入本文作参考。

[0182] 在一个非限制性实施方案中,本发明所用的多硫醇可以包括二硫醇与二烯反应形成的多硫醇低聚物,此反应借助于所述二硫醇 SH 基团与所述二烯的双键基团的硫醇-烯类型反应。

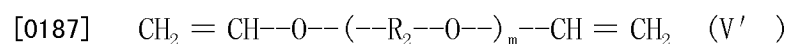
[0183] 在一个非限制性实施方案中,本发明所用的多硫醇可以包括至少一种如下所示的低聚多硫醇:

[0184]



[0185] 其中 R_1 可以选自 C_2 - C_6 正亚烷基;未取代的或者取代的 C_3 - C_6 亚烷基,其中取代基可以是羟基、甲基、乙基、甲氧基或者乙氧基;或者 C_6 - C_8 环亚烷基; R_2 可以选自 C_2 - C_6 正亚烷基、 C_2 - C_6 支化亚烷基、 C_6 - C_8 环亚烷基、 C_6 - C_{10} 烷基环亚烷基或者 $-\left[(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\right]_q-\left(-\text{CH}_2-\right)_r-$; m 是 0-10 的有理数, n 是 1-20 的整数, p 是 2-6 的整数, q 是 1-5 的整数,以及 r 可以是 2-10 的整数。

[0186] 式 (IV' f) 多硫醇的不同制备方法详细描述在美国专利 6,509,418B1 第 4 栏第 52 行到第 8 栏第 25 行中,其所公开的内容引入本文作参考。通常,这种多硫醇可以通过使包含一种或多种多乙烯基醚单体的反应物和一种或多种多硫醇化合来制备。有用的多乙烯基醚单体可以包括但不限于结构式 (V') 所示的二乙烯基醚:



[0188] 其中 R_2 可以选自 C_2 - C_6 正亚烷基、 C_2 - C_6 支化亚烷基、 C_6 - C_8 环亚烷基、 C_6 - C_{10} 烷基环亚烷基或者 $-\left[(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\right]_q-\left(-\text{CH}_2-\right)_r-$; m 可以是 0-10 的有理数, p 可以是 2-6 的整数, q 可以是 1-5 的整数和 r 是 2-10 的整数。

[0189] 在一个非限制性实施方案中, m 可以是两个 (2)。

[0190] 所用的适合的多乙烯基醚单体的非限制性实例可以包括诸如但不限于乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、丁烷二醇二乙烯基醚之类的二乙烯基醚单体和它们的混合物。

[0191] 在可供选择的非限制性实施方案中,聚乙烯醚单体可以占用于制备多硫醇的反应物的 10 至小于 50 摩尔百分比,或者 30 至小于 50 摩尔百分比。

[0192] 式 (V') 的二乙烯基醚可以与诸如但不限于式 (VI') 代表的二硫醇之类的多硫醇起反应:

[0193] $\text{HS}-\text{R}_1-\text{SH}$ (VI')

[0194] 其中 R_1 可以选自 C_2-C_6 正亚烷基; C_3-C_6 支化亚烷基,其具有一种或多种包括但不限于羟基、诸如甲基或者乙基之类的烷基的侧基;烷氧基,或者 C_6-C_8 环亚烷基。

[0195] 另外的用于与公式 (V') 反应的适合的多硫醇的非限制性实例可以包括本文中 式 2 所代表的那些多硫醇。

[0196] 用于与公式 (V') 反应的适合的多硫醇的非限制性实例可以包括但不限于诸如 1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巯基-3-甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基环己基二硫醇 (ECHDT)、二巯基二乙基硫醚 (DMDS)、甲基取代的二巯基二乙基硫醚、二甲基取代的二巯基二乙基硫醚、二巯基二氧杂辛烷、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷之类的二硫醇和它们的混合物。

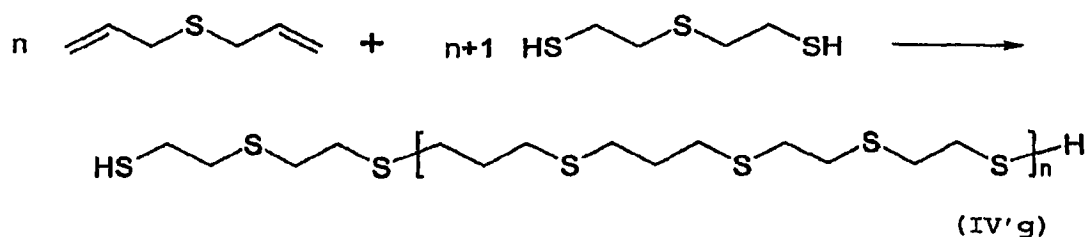
[0197] 在非限制性实施方案中,用于与式 (V') 反应的多硫醇的数均分子量可以是 90-1000 克/摩尔,或者是 90-500 克/摩尔。在另一个非限制性实施方案中,多硫醇与二乙烯基醚的化学计量比可以是小于 1 个当量的聚乙烯醚与 1 个当量的多硫醇的比。

[0198] 在非限制性实施方案中,多硫醇和二乙烯基醚的混合物可以进一步包括一种或多种自由基引发剂。适合的自由基引发剂的非限制性实例可以包括诸如偶氮二腈化合物之类的偶氮化合物,该偶氮二腈比如但不限于偶氮(二)异丁腈 (AIBN);诸如但不限于过氧化苯甲酰和叔丁基过氧化物之类的有机过氧化物;无机过氧化物和类似的自由基产生剂。

[0199] 在可供选择的非限制性实施方案中,制备式 (IV' f) 所代表材料的反应可以包括在光引发剂或者存在或者不存在的情况下用紫外线照射。

[0200] 在非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括由下面结构式所代表的和由下面的反应所制备的材料:

[0201]



[0202] 其中 n 可以是 1-20 的整数。

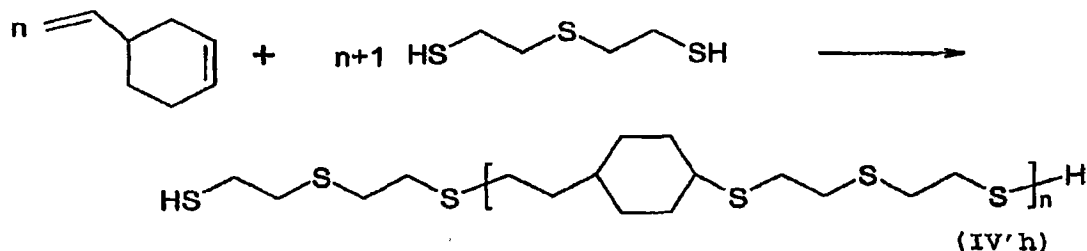
[0203] 式 (IV' g) 的多硫醇的不同制备方法详细描述在 WO 03/042270 中第 2 页第 16 行至第 10 页第 7 行,其所公开的内容引入本文作参考。通常,多硫醇的数均分子量是 100-3000 克/摩尔。多硫醇可以在适合的光引发剂存在的条件下借助于紫外线 (UV) 引发的自由基聚合来制备。为本领域技术人员所知的通常数量的适合的光引发剂可以用于本方法。在一个非限制性实施方案中,以该混合物中可聚合单体的总重量为基础所用的 1-羟基环己基

苯酮 (Irgacure 184) 数量为 0.05 重量% - 0.10 重量%。

[0204] 在一个非限制性实施方案中,式 (IV' g) 所代表的多硫醇可以通过反应如上所示的 "n" 摩尔烯丙基硫化物和 "n+1" 摩尔二巯基二乙基硫醚来制备。

[0205] 在非限制性实施方案中,本发明所用的多硫醇可以包括由下面结构式所代表的和由下面的反应所制备的材料:

[0206]



[0207] 其中 n 可以是 1-20 的整数。

[0208] 式 (IV' h) 的多硫醇的不同制备方法详细描述在 WO/01/66623A1 中第 3 页第 19 行至第 6 页第 11 行,其所公开的内容引入本文作参考。通常,多硫醇可以在自由基引发剂存在的情况下通过诸如二硫醇之类的硫醇和脂肪族的、含环的非共轭二烯的反应来制备。适合的硫醇的非限制性实例可以包括但不局限于诸如乙二硫醇、乙烯基环己基二硫醇、二环戊二烯二硫醇、二戊烯二硫醇和己二硫醇之类的低级亚烷基硫醇;硫代乙醇酸和硫代丙酸的多元醇酯;和它们的混合物。

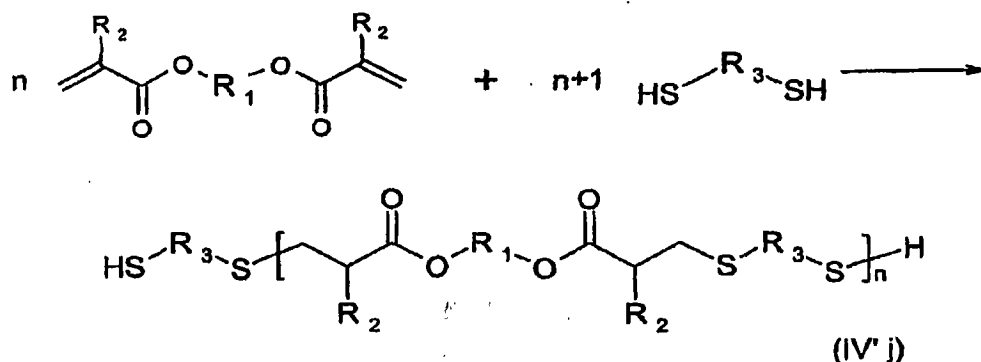
[0209] 适合的环二烯的非限制性实例可以包括但不局限于乙烯基环己烯、二戊烯、二环戊二烯、环十二碳二烯、环辛二烯、2-环戊烯-1-基-醚、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。

[0210] 用于该反应的适合的自由基引发剂的非限制性实例可以包括诸如含氮的双亚烷基胍之类的含氮或者过氧化物自由基引发剂,其可以按商品名 VAZO™ 从 DuPont 商购。

[0211] 在另一个非限制性实施方案中,如上所示在 VAZO-52 自由基引发剂存在的情况下 "n+1" 摩尔的二巯基二乙硫可以与 "n" 摩尔的 4-乙烯基-1-环己烯反应。

[0212] 在一个非限制性实施方案中,本发明所用的多硫醇可以包括由下面结构式和反应图解所代表的材料:

[0213]



[0214] 其中 R_1 和 R_3 可以各自独立地选自 C_1 - C_6 正亚烷基、 C_2 - C_6 支化亚烷基、 C_6 - C_8 环亚烷基、 C_6 - C_{10} 烷基环亚烷基、 C_6 - C_8 芳基、 C_6 - C_{10} 烷基芳基、包含醚键或者硫醚键或者酯键或者硫酯键及其组合的 C_1 - C_{10} 烷基, $-\text{[(CH}_2\text{--)}_p\text{--X--]}_q\text{--[--CH}_2\text{--)}_r\text{--]}$, 其中 X 可以是 O 或者 S, p

可以是 2-6 的整数, q 可以是 1-5 的整数, r 可以是 0-10 的整数; R_2 可以选自氢或者甲基; 以及 n 可以是 1-20 的整数。

[0215] 通常, 式 (IV' j) 的多硫醇可以通过二(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种多硫醇反应来制备。适合的二(甲基)丙烯酸酯单体的非限制性实例变化广泛且可以包括在本领域已知的那些, 比如但不局限于乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,3-二甲基丙烷 1,3-二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、硫代二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甲撑二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯。

[0216] 在制备式 (IV' j) 的多硫醇中的用作反应物的适合的多硫醇的非限制性实例变化广泛且可以包括在本领域已知的那些, 比如但不局限于 1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巯基-3-甲基丁烷、二戊烯二巯基、乙基环己基二硫醇 (ECHDT)、二巯基二乙基硫醚 (DMDS)、甲基取代的二巯基二乙基硫醚、二甲基取代的二巯基二乙基硫醚、二巯基二氧杂辛烷、3,6-二氧杂, 1,8-辛烷二硫醇、2-巯基乙基醚、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷 (DMMD)、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯) 和它们的混合物。

[0217] 在非限制性实施方案中, 用于制备式 (IV' j) 的多硫醇的二(甲基)丙烯酸酯可以是乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0218] 在另一个非限制性实施方案中, 用于制备式 (IV' j) 的多硫醇的多硫醇可以是二巯基二乙基硫醚 (DMDS)。

[0219] 在一个非限制性实施方案中, 制造式 (IV' j) 的多硫醇的反应可以在碱催化剂存在的情况下进行。用于这个反应的适合的碱催化剂变化广泛且可以选自本领域已知的那些。非限制性实例可以包括但不局限于诸如 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 和 N,N-二甲基苄胺之类的叔胺碱。所用碱催化剂的数量变化广泛。在一个非限制性实施方案中, 碱催化剂存在的量占该反应混合物的 0.001-5.0 重量%。

[0220] 不打算被任何独特的理论限定, 认为当多硫醇、二(甲基)丙烯酸酯单体和碱催化剂的混合物反应时, 通过与多硫醇的 SH 基团反应双键可以至少部分地消耗。

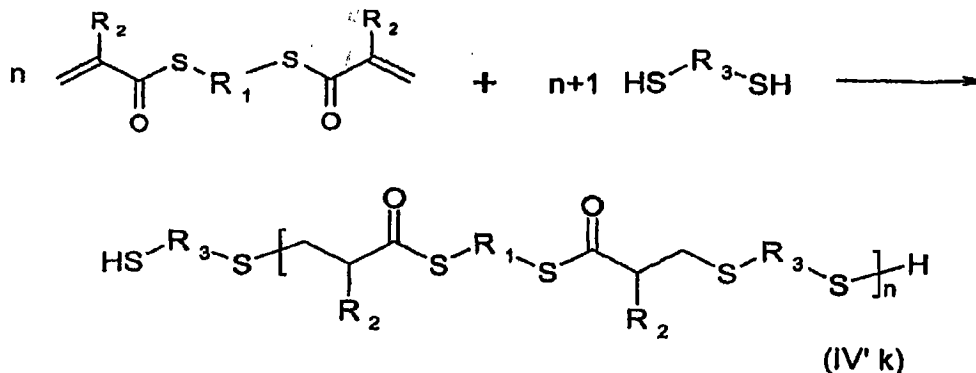
[0221] 在非限制性实施方案中, 混合物可以反应一段时间以使双键基本上消耗并且实现 SH 含量的预算理论值。在一个非限制性实施方案中, 混合物可以反应的时间周期为 1 小时到 5 天。在另一个非限制性实施方案中, 混合物可以在 20°C -100°C 的温度下反应。在另一个非限制性实施方案中, 混合物可以反应直到达到 0.5% -20% 的 SH 含量理论值。

[0222] 所生成的多硫醇的数均分子量 (M_n) 变化范围广。在一个非限制性实施方案中, 多硫醇的数均分子量 (M_n) 可以通过反应的化学计量法来测定。在可供选择的非限制性实

实施方案中,多硫醇的 M_n 可以至少为 400 克 / 摩尔,或者小于或等于 5000 克 / 摩尔或者为 1000-3000 克 / 摩尔。

[0223] 在非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括由以下结构式以及反应图解代表的材料:

[0224]



[0225] 其中 R_1 以及 R_3 各自可以独立地选自 C_1 - C_6 正亚烷基、 C_2 - C_6 支化亚烷基、 C_6 - C_8 环状亚烃基、 C_6 - C_{10} 烷基环状亚烃基、 C_6 - C_8 芳基、 C_6 - C_{10} 烷基芳基、包含醚键或者硫醚键或者酯键或者硫酯键或者其组合的 C_1 - C_{10} 烷基、 $-\left[(\text{CH}_2)_p-\text{X}-\right]_q-\left(-\text{CH}_2-\right)_r-$ 、其中 X 可以是 O 或者 S, p 可以是 2-6 的整数, q 可以是 1-5 的整数以及 r 可以是 0-10 的整数; 其中 R_2 选自氢或者甲基以及 n 选自 1-20 的整数。

[0226] 通常,式 (IV' k) 的多硫醇可以由多硫醇(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种多硫醇反应制备。适合的多硫醇(甲基)丙烯酸酯单体的非限制性实例种类繁多以及包括那些本领域已知的,比如而不局限于 1,2-乙二硫醇的二(甲基)丙烯酸酯(包括其低聚物)、二巯基二乙基硫醚的二(甲基)丙烯酸酯(即 2,2'-硫代乙烷二硫醇的二(甲基)丙烯酸酯)包括其低聚物、3,6-二氧杂-1,8-辛二硫醇的二(甲基)丙烯酸酯包括其低聚物、2-巯基乙基醚的二(甲基)丙烯酸酯(包括其低聚物)、4,4'-硫代二苯基硫醇的二(甲基)丙烯酸酯、和它们的混合物。

[0227] 可以使用本领域技术人员的方法从多硫醇制备多硫醇(甲基)丙烯酸酯单体,包括但不限于 US4810812, 6342571 和 W003/011925 中公开的那些方法。制备多硫醇中适合用作反应物的多硫醇的非限制性实例可以包括各种本领域已知的多硫醇,比如而不限于 1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巯基-3-甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基环己基二硫醇(ECHDT)、二巯基二乙基硫醚、甲基取代二巯基二乙基硫醚、二甲基取代二巯基二乙基硫醚、二巯基二氧杂辛烷、3,6-二氧杂,1,8-辛二硫醇、2-巯基乙基醚、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷(DMMD)、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、及其混合物。

[0228] 在非限制性实施方案中,用于制备式 (IV' k) 的多硫醇的多硫醇(甲基)丙烯酸酯可以是二巯基二乙基硫醚的二(甲基)丙烯酸酯,即 2,2'-硫代二乙硫醇的二甲基丙烯酸酯。在另一个非限制性实施方案中,可以用多硫醇:二巯基二乙基硫醚(DMDS)制备式 (IV' k) 的多硫醇。

[0229] 在非限制性实施方案中,这个反应可以在碱催化剂存在下进行。适用于该反应的

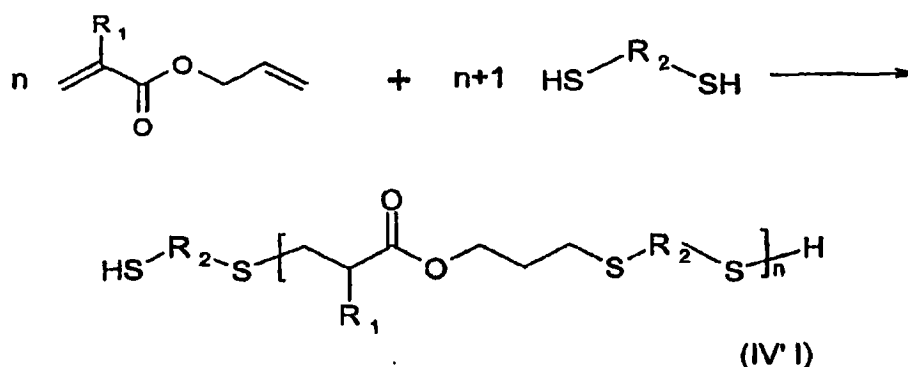
碱催化剂品种众多以及可从本领域已知的那些选择。非限制性实例可包括但是不局限于叔胺碱如 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU) 和 N,N-二甲基苄胺。

[0230] 碱催化剂的用量变化广泛。在非限制性实施方案中,催化剂存在数量可以占反应混合物的 0.001-5.0% 重量。在非限制性实施方案中,该混合物可以反应 1 小时 -5 天的时间。在另一个非限制性实施方案中,该混合物可以在从 20°C -100°C 下反应。在另一个非限制性实施方案中,该混合物可以一直受热直到实现预先计算好的 SH 含量理论值: 0.5% -20%。

[0231] 生成多硫醇低聚物的数均分子量 (M_n) 变化广泛。在非限制性实施方案中,多硫醇低聚物的数均分子量 (M_n) 可以基于反应的化学计量预测。在可供选择的非限制性实施方案中,多硫醇的 M_n 至少为 400 克 / 摩尔、或者小于或等于 5000 克 / 摩尔、或者为 1000-3000 克 / 摩尔。

[0232] 在非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括由以下结构式以及反应代表的材料:

[0233]



[0234] 其中 R_1 选自氢或者甲基,以及 R_2 可以选自 C_1 - C_6 正亚烷基、 C_2 - C_6 支化亚烷基、 C_6 - C_8 环状亚烃基、 C_6 - C_{10} 烷基环状亚烃基、 C_6 - C_8 芳基、 C_6 - C_{10} 烷基芳基、包含醚键或者硫醚键或者酯键或者硫酯键或者其组合的 C_1 - C_{10} 烷基、 $-\left[(\text{CH}_2)_p - \text{X} \right]_q - (\text{CH}_2)_r -$, 其中 X 可以是 O 或者 S, p 可以是 2-6 的整数, q 可以是 1-5 的整数以及 r 可以是 0-10 的整数; 以及 n 是 1-20 的整数。

[0235] 通常,式 (IV' 1) 的多硫醇可以由 (甲基) 丙烯酸烯丙酯和一种或多种多硫醇反应制备。

[0236] 制备式 (IV' 1) 多硫醇中适合用作反应物的多硫醇的非限制性实例可以包括各种本领域已知的多硫醇,比如而但不限于 1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巯基 -3- 甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基环己基二硫醇 (ECHDT)、二巯基二乙基硫醚、甲基取代二巯基二乙基硫醚、二甲基取代二巯基二乙基硫醚、二巯基二氧杂辛烷、3,6-二氧杂,1,8-辛二硫醇、2-巯基乙基醚、1,5-二巯基 -3- 氧杂戊环、2,5-二巯基甲基 -1,4-二噻烷、乙二醇二 (2-巯基乙酸酯)、乙二醇二 (3-巯基丙酸酯)、及其混合物。

[0237] 在非限制性实施方案中,用于制备式 (IV' 1) 多硫醇的多硫醇可以是二巯基二乙基硫醚 (DMDS)。

[0238] 在非限制性实施方案中,(甲基) 丙烯酸烯丙酯的 (甲基) 丙烯酸类双键可以首

先在碱催化剂存在下与多硫醇反应。合适的碱催化剂的非限制性实例品种众多以及可从本领域已知的那些选择。非限制性实例可包括但不限于叔胺碱如 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 和 N,N-二甲基苄胺。碱催化剂的用量变化广泛。在非限制性实施方案中,催化剂存在数量可以占反应混合物的 0.001-5.0% 重量。在非限制性实施方案中,该混合物可以反应 1 小时-5 天的时间。在另一个非限制性实施方案中,该混合物可以在从 20°C -100°C 下反应。在另一个非限制性实施方案中,随着多硫醇的 SH 基与实质上 (甲基) 丙烯酸烯丙酯的所有可用的 (甲基) 丙烯酸酯双键的反应,然后该烯丙基双键可以与剩余 SH 基在自由基引发剂存在下反应。

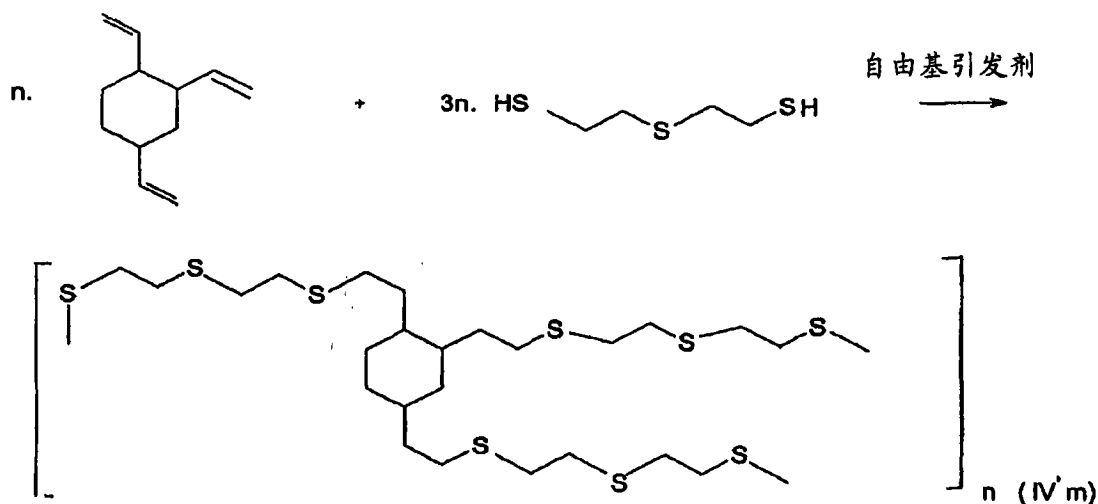
[0239] 不打算受任何特定理论约束,据信当混合物受热时,烯丙基双键可以通过与剩余 SH 基团反应而至少部分地消耗。合适的自由基引发剂的非限制性实例可包括但是不局限于偶氮或者过氧化物类型自由基引发剂比如偶氮二亚烷基腈。在非限制性实施方案中,该自由基引发剂可以是偶氮二亚烷基腈,其按商品名 VAZO™ 可商购自 DuPont。在可供选择的非限制性实施方案中,VAZO-52、VAZO-64、VAZO-67,或者 VAZO-88 可以用作自由基引发剂。

[0240] 在非限制性实施方案中,该混合物可以受热一段时间以致该双键实质上消耗以及达到所要求的预先计算的理论 SH 含量值。在非限制性实施方案中,该混合物可以一直受热 1 小时-5 天的时间。在另一个非限制性实施方案中,可以在 40°C -100°C 下加热该混合物。在另一个非限制性实施方案中,该混合物可以一直受热直到实现预先计算好的 SH 含量理论值:0.5% -20%。

[0241] 所生成的多硫醇的数均分子量 (M_n) 变化范围广。在一个非限制性实施方案中,多硫醇的数均分子量 (M_n) 可以通过反应的化学计量法来测定。在可供选择的非限制性实施方案中,多硫醇的 M_n 可以至少为 400 克/摩尔,或者小于或等于 5000 克/摩尔或者为 1000-3000 克/摩尔。

[0242] 在非限制性实施方案中,用于本发明的二官能多硫醇可以包括由以下结构式以及反应图解代表的材料:

[0243]

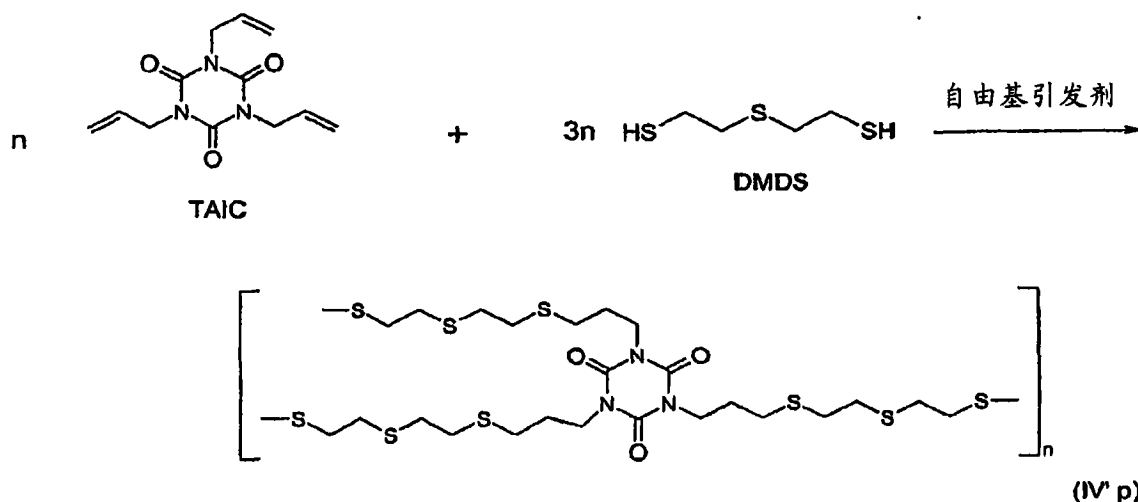


[0244] 其中 n 是 1-20 的整数。

[0245] 在非限制性实施方案中,可以通过 "n" 摩尔的 1,2,4-三乙烯基环己烷 (TVCH) 与 "3n" 摩尔的二巯基二乙基硫醚 (DMDS) 反应以及在适合的自由基引发剂比如而限于 VAZO 64 存在下加热该混合物制备该式 (IV' m) 的多硫醇。

[0246] 在另一个非限制性实施方案中,用于本发明的三官能多硫醇可以包括由以下结构式以及反应图解代表的材料:

[0247]

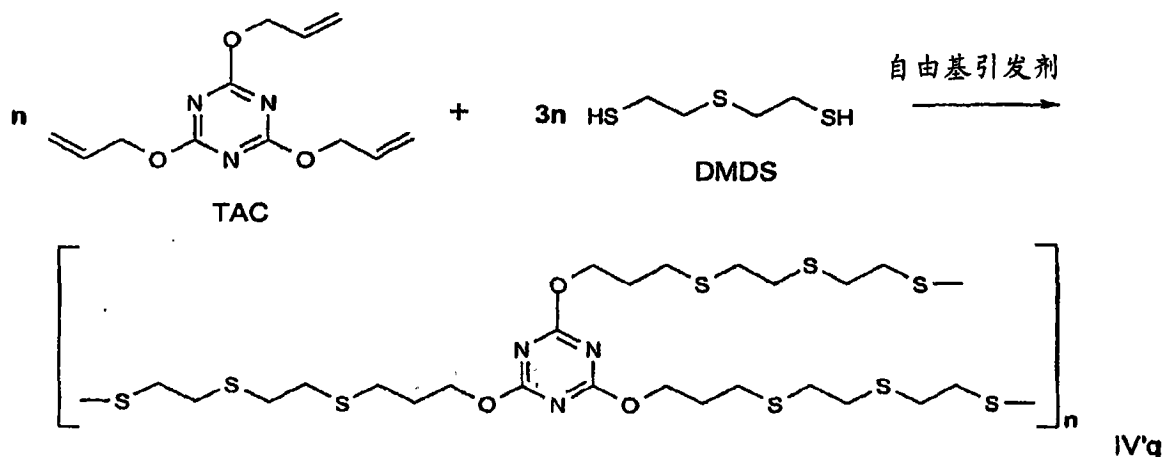


[0248] 其中 n 是 1-20 的整数。

[0249] 在非限制性实施方案中,可以通过 " n " 摩尔的三烯丙基异氰尿酸酯 (TAIC) 与 " 3n " 摩尔的二巯基二乙基硫醚 (DMDS) 反应以及在适合的自由基引发剂比如而限于 VAZO 52 存在下加热该混合物而制备式 (IV' p) 的该多硫醇。

[0250] 在另一个非限制性实施方案中,用于本发明的三官能多硫醇可以包括由以下结构式以及反应图解代表的材料:

[0251]

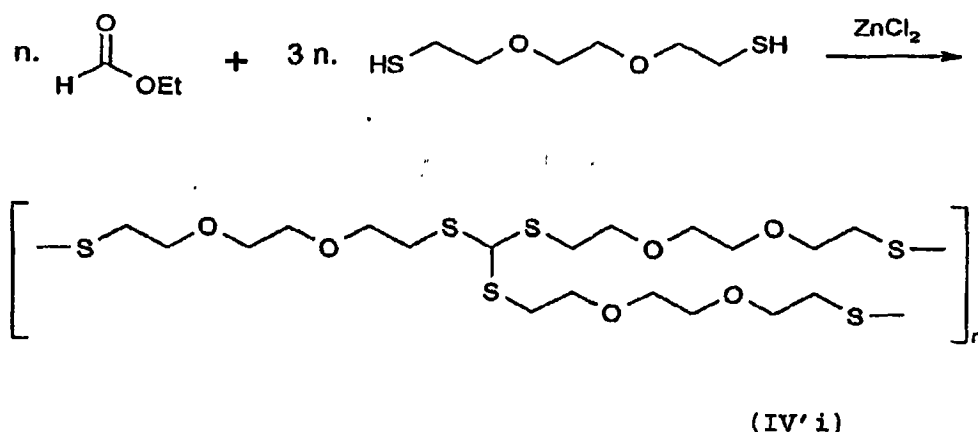


[0252] 其中 n 是 1-20 的整数。

[0253] 在非限制性实施方案中,可以通过 " n " 摩尔的三烯丙基氰尿酸酯 (TAC) 与 " 3n " 摩尔的二巯基二乙基硫醚 (DMDS) 反应以及在适合的自由基引发剂比如而限于 VAZO 52 存在下加热该混合物而制备式 (IV' q) 的该多硫醇。

[0254] 在另一个非限制性实施方案中,用于本发明的多硫醇可以包括由以下结构式代表的材料:

[0255]



[0256] 其中 n 是 1-20 的整数。

[0257] 制备式 (IV' i) 的各种方法详细公开在美国专利 5, 225, 472 第 2 栏第 8 行 - 第 5 栏第 8 行。

[0258] 在非限制性实施方案中, " $3n$ " 摩尔的 1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷 (DMDO) 可以与 " n " 摩尔甲酸乙酯在无水氯化锌存在下反应, 如上所示。

[0259] 合适的双官能或者三官能的兼具有羟基以及硫醇基的含活性氢材料的非限制性实例可包括但不限于 2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、甘油双(2-巯基乙酸酯)、甘油双(3-巯基丙酸酯)、1-羟基-4-巯基环己烷、1,3-二巯基-2-丙醇、2,3-二巯基-1-丙醇、1,2-二巯基-1,3-丁二醇、三羟甲基丙烷双(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇单(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇双(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇三(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇单(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巯基丙酸酯)、羟甲基三(巯基乙基硫代甲基)甲烷、二羟基乙基硫醚单(3-巯基丙酸酯)、及其混合物。

[0260] 在可供选择的非限制性实施方案中, 该含活性氢材料的数均分子量可以至少为 200 克 / 摩尔、或者至少 400 克 / 摩尔、或者至少 700 克 / 摩尔、或者至少 900 克 / 摩尔、或者小于或等于 15,000 克 / 摩尔、或者小于或等于 10,000 克 / 摩尔、或者小于或等于 5,000 克 / 摩尔、或者小于或等于 2,500 克 / 摩尔。

[0261] 本发明的含硫聚氨酯可以本领域各种已知的方法制备。

[0262] 在本发明的非限制性实施方案中, 多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物; 多硫醇低聚物; 任选含活性氢的材料; 以及任选氨基甲酸酯化催化剂可以反应形成含硫的聚氨酯预聚物。在非限制性实施方案中, 所述含活性氢材料可以包括至少一种材料, 该材料选自多元醇、多硫醇、包含羟基以及 SH 基两者的多官能材料、或者其混合物。在非限制性实施方案中, 所述多硫醇包括二硫醇低聚物。在另一个非限制性实施方案中, 所述含活性氢的材料可以包括至少一种材料, 该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能的包含羟基和 SH 基两者的材料, 或其混合物。合适的氨基甲酸酯化催化剂的非限制性实例可以包括本文公开的那些。在另一个非限制性实施方案中, 所述含硫的聚氨酯预聚物可以用含活性氢材料扩链(即反应), 该含活性氢材料包括材料, 该材料选自多元醇、多硫醇、多硫醇低聚物、包含羟基以及 SH 基两者的多官能材料、或者其混合物、这些之前已经在本文公开; 以及任选在氨基甲酸酯化催化剂存在下; 以形成含硫的聚氨酯聚合物。在非限制性实施方案中, 所述多硫醇包括二硫醇低聚物。在另一个

非限制性实施方案中,与含硫的聚氨酯预聚物反应以形成含硫的聚氨酯预聚物的所述含活性氢的材料可以包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物。

[0263] 在非限制性实施方案中,由于用于制备该聚氨酯预聚物的多硫醇和 / 或多硫醇低聚物中包含二硫键,所述含硫的聚氨酯预聚物可以包含二硫键。

[0264] 在另一个非限制性实施方案中,多异氰酸酯、多异硫氰酸酯、或其混合物;多硫醇低聚物、所述含活性氢的材料、以及任选氨基甲酸酯化催化剂可以按照“一釜”法一起反应。在另一个非限制性实施方案中,所述含活性氢的材料可以包括至少一种材料,该材料选自三官能或者更高官能的多元醇、三官能或者更高官能的多硫醇、三官能或者更高官能包含羟基和 SH 基两者的材料,或其混合物。在另一个非限制性实施方案中,所述含活性氢的材料可以进一步地包含至少一种材料,该材料选自二醇、二硫醇、包含羟基和 SH 基团两者的双官能材料。在非限制性实施方案中,所述二硫醇包括二硫醇低聚物。

[0265] 在非限制性实施方案中,可以通过结合多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯、多硫醇低聚物、任选含活性氢的材料、以及任选氨基甲酸酯化催化剂、以形成含硫的聚氨酯预聚物,然后向该含硫聚氨酯预聚物中加入所述含活性氢的材料、以及任选的氨基甲酸酯化催化剂,以及将所得到的混合物聚合来制备本发明的含硫聚氨酯。在另一个非限制性实施方案中,在混合所述预聚物以及所述含活性氢的材料然后进行该聚合反应之前,它们可以在真空下脱气。可以使用各种方法以及设备将所述含活性氢的材料与该预聚物混合,比如而不仅限于叶轮或者挤出机。

[0266] 在另一个非限制性实施方案中,其中可以通过一釜法制备该含硫的聚氨酯,该多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯、多硫醇低聚物、所述含活性氢的材料、以及任选的催化剂可以分别脱气然后合并和掺混,然后使所得到的混合物聚合。在另一个非限制性实施方案中,可以将所述多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯混合然后脱气;以及将所述多硫醇低聚物、所述含活性氢的材料、以及任选的催化剂混合然后脱气,然后将所述混合物一起混合并且聚合。

[0267] 在另一个非限制性实施方案中,其中形成透镜,聚氨酯的材料混合物包括含硫的聚氨酯预聚物、含活性氢的材料、以及任选氨基甲酸酯化催化剂;或者多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯、多硫醇低聚物,以及任选氨基甲酸酯化催化剂的混合物可以任选地脱气,可以被注入模具并且该模具可使用本领域已知的各种常规方法加热(即应用一个热固化循环)。该热固化循环可以根据反应物的反应性和摩尔比率以及催化剂的存在而改变。在非限制性实施方案中,该热固化循环可以包括将所述聚氨酯材料的混合物在 0.5 小时至 120 小时期间内从室温加热至 200°C;或者在 5 小时至 72 小时期间内从 80°C 加热至 150°C。

[0268] 在非限制性实施方案中,氨基甲酸酯化催化剂可以用于本发明以促进形成聚氨酯的材料的反应。合适的氨基甲酸酯化催化剂多种多样以及包括本领域已知的那些。例如,合适的氨基甲酸酯化催化剂可以包括对通过含 NCO 和 OH 材料的反应和 / 或含 NCO 和 SH 材料的反应来形成氨基甲酸酯有用的那些催化剂。合适的氨基甲酸酯化催化剂的非限制性实例可以是选自路易斯碱、路易斯酸和插入催化剂,如 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry、第 5 版、1992、第 A21 卷、第 673-674 页所公开。非限制性实例可包括但不局限于锡化合物、叔胺催化剂、或其混合物。在非限制性实施方案中,适合用作氨基

甲酸酯化催化剂的锡化合物可以包括有机酸的二价锡盐,比如而但不限于辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡、二丁基锡硫醇盐、二马来酸二丁基锡、二醋酸二甲基锡、二月桂酸二甲基锡、及其混合物。适合用作氨基甲酸酯化催化剂的叔胺的非限制性实例可以包括三乙胺、三异丙基胺、二甲基环己胺、N, N- 二甲基苄胺、1,4- 二氮杂二环 [2. 2. 2] 辛烷、及其混合物;以及公开在美国专利 5,693,738 第 10 栏、第 6-38 行的叔胺,这部分公开内容引入本文作为参考。可供选择的合适的氨基甲酸酯化催化剂的非限制性实例可以包括叔铵盐、磷化氢、辛酸锌、乙酰丙酮化铁、或者合适的铋化合物。

[0269] 在可供选择的非限制性实施方案中,各种的已知的添加剂可以加入本发明的含硫聚氨酯。上述的添加剂可包括但不限于光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、脱模剂、静态(非光致变色)染料、颜料以及增韧添加剂、比如而但不限于烷氧基化酚苯甲酸酯以及聚(烷撑二醇)二苯甲酸酯。防泛黄添加剂的非限制性实例可以包括 3- 甲基 -2- 丁烯醇、有机焦碳酸酯、亚磷酸三苯酯(CAS 登记号码 101-02-0)、以及受阻酚抗氧化剂。上述添加剂存在数量可以是使该添加剂组成小于 10 重量百分数、或者小于 5 重量百分数、或者小于 3 重量百分数、以该预聚物的总量重为基准。在可供选择的非限制性实施方案中,该上述的可选添加剂可以与多异氰酸酯和 / 或多异硫氰酸酯混合。在另一个非限制性实施方案中,该可选添加剂可以与含活性氢的材料混合。

[0270] 在非限制性实施方案中,本发明得到的含硫聚氨酯当至少部分地固化时可以是固体以及基本上透明以致它适合于光学的或者眼科的用途。在可供选择的非限制性实施方案中,该含硫的聚氨酯的折射指数至少为 1.55、或者至少为 1.56、或者至少为 1.57、或者至少为 1.58、或者至少为 1.59、或者至少为 1.60、或者至少为 1.62、或者至少 1.65。在可供选择的非限制性实施方案中,该含硫的聚氨酯所具有的阿贝值至少为 30、或者至少为 32、或者至少为 35、或者至少为 38、或者至少为 39、或者至少为 40、或者至少 44。

[0271] 在非限制性实施方案中,含硫的聚氨酯如果聚合以及至少部分固化则可以显示优良的抗冲击性 / 强度。可以使用本领域技术人员已知的各种常规方法测量抗冲击性。在非限制性实施方案中,使用冲击能量试验测量抗冲击性,其由测试聚合产物的扁平片材样品组成,该扁平片材样品厚 3mm, 并且切割成约 4cm×4cm 的四方片。所述聚合产物的扁平片材样品支撑在扁平 O 型环上,其固定在钢制台架的台座顶部,如下所定义。所述 O 型环由氯丁橡胶构成具有 40±5 的肖氏 A 硬度计硬度,最小 8.3MPa 的拉伸强度、以及 400% 的最小极限伸长率、以及内径为 25 毫米、外径为 31 毫米、以及 2.3 毫米厚。所述钢制台架由质量大约 12 公斤的钢底盘以及固定在钢底盘的钢台组成。所述钢台的形状接近实体形状,该实体形状的生成是通过将底部直径 75 毫米、顶部直径 25 毫米以及高度 8 毫米的直立圆锥平截头体结合在外径 75 毫米以及高度 10 毫米的圆柱顶部,其中所述平截头体中心与所述圆柱中心重合。所述钢台的底部固定于所述钢底盘以及该氯丁橡胶 O 型环固定在钢台的顶部,所述 O 型环中心与钢台中心重合。聚合产物的扁平片材样品放置于 O 型环之上使所述扁平片材样品中心与所述 O 型环中心重合。冲击能量试验通过使在扁平片材样品中心之上 50 英寸(1.27 米)处重量增加的钢球落下而实施。如果该片材不破裂,则该片材测定试验合格。如果该片材破裂,则该片材测定试验失败。如本文所用,该术语“破裂”指裂缝贯穿片材的全部厚度成为两个或更多分开的片,或者一个或多个材料碎片从片材的后部分离(即该片材冲击面的背面)。片材的冲击强度按该片材试验合格的最高指标(即最大球)所对应的

冲击能量来报告,以及按照下式计算:

$$[0272] \quad E = mgd$$

[0273] 其中 E 代表冲击能量,用焦耳 (J) 表示, m 代表球质量,用公斤 (kg) 表示, g 代表重力加速度 (即 $9.80665\text{m}/\text{sec}^2$) 以及 d 代表用米表示的落球距离 (即 1.27 米)。在可供选择的非限制性实施方案中,使用如本文所述冲击能量试验,冲击强度可以为至少 1.0 焦耳,或者至少 2.0 焦耳、或者至少 4.95 焦耳。

[0274] 在另一个非限制性实施方案中,本发明的含硫聚氨酯当至少部分地固化时可以具有低密度。在可供选择的非限制性实施方案中,该密度可以是至少 1.0、或者至少 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者小于 1.45、或者小于 1.4、或者小于 1.3、或者小于 1.25、或者小于 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者从 1.0 到 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者从 1.0 到 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者从 1.0 到 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者从 1.0 到 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、或者从 1.0 到小于 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0275] 在非限制性实施方案中,使用 Tech Pro, Incorporated 制造的 DensiTECH 仪器参照 ASTM D297 测量该密度。

[0276] 可以使用本发明的含硫聚氨酯制备的固体制品包括但不限于光学透镜、比如平透镜以及眼科透镜、太阳镜、窗、汽车透明物、比如挡风玻璃、侧灯以及尾灯,以及飞机透明物。

[0277] 在非限制性实施方案中,本发明的含硫聚氨酯聚合产物可用于制备光致变色的制品、比如透镜。在另一个非限制性实施方案中,该聚合产物对于电磁波谱部分以及可见光谱部分可以是透明的,该电磁波谱部分使该光致变色物质活化、即那些紫外线 (UV) 波长光,这些光使光致变色物质产生颜色或者开放形式,该可见光谱部分包括该光致变色的物质呈紫外活化形式,即开放形式中的吸收最大波长。

[0278] 各种光致变色的物质可以用于本发明。适合的光致变色的物质、其适合的数量、以及加入入聚合产物的方法公开于 WO 2004/060951 A1 的 [00151]-[00161],引入本文作为参考。

[0279] 在另一个实施方案中,该光致变色的物质可以在聚合和 / 或铸塑固化该材料之前加入该含硫聚氨酯。在此实施方案中,可以选择所使用光致变色的物质以致它抗与例如所存在的异氰酸酯、异硫氰酸酯基的潜在地不利相互作用。上述的不利相互作用可以导致该光致变色物质惰化,例如,通过在开放或者封闭形式将它们捕集。

[0280] 适用本发明的光致变色的物质的更多非限制性实例可以包括光致变色的颜料和包封在金属氧化物里的有机光致变色的物质诸如公开在美国专利 4,166,043 以及 4,367,170 中的那些,包封在有机聚合产物里的有机的光致变色的物质如公开在美国专利 4,931,220 中的那些。

[0281] 实施例

[0282] 在下面的实施例中,除非另作说明,用 Mattson Sirius 100 FT-IR 装置测量红外光谱;用 ATAGO Co., Ltd. 制造的多波长 AbbeRefractometer Model DR-M2 测量折射指数和阿贝值;液体的折射指数和阿贝值根据 ASTM-D1218 测量;固体的折射指数和阿贝值根据 ASTM-D542 测量,在温度为 20°C 时测量折射指数 (e- 线);以及用 BrookfieldCAP 2000+Viscometer 测量粘度。

[0283] 预聚物 (组分 A) 的 NCO 浓度通过与过量的 n- 二丁胺 (DBA) 反应形成相应的脲,

继而根据 ASTM-2572-97 用 HCl 滴定未反应的 DBA 来测定。

[0284] 试剂

[0285] 1. 四氢呋喃 (THF), 试剂级。

[0286] 2. 80/20THF/ 丙二醇 (PG) 混合物。在试验室中将 0.8L PG 与 3.2 升的 THF 在 4 升的瓶子里混合制备这种溶液。

[0287] 3. DBA 检定的 ACS。

[0288] 4. DBA/THF 溶液。150 毫升的二丁胺 (DBA) 与 750 毫升四氢呋喃 (THF) 复合; 将其充分混合, 然后转入一个淡黄色的瓶子。

[0289] 5. 盐酸, 浓缩。ACS 检定。

[0290] 6. 异丙醇, 工业级。

[0291] 7. 醇盐酸, 0.2N。慢慢地将 75 毫升浓盐酸加入装有工业级异丙醇的 4 升瓶中, 同时用磁力搅拌器搅动。其被混合至少 30 分钟。用三羟基甲基氨基甲烷 (THAM) 标定这种溶液, 如下所示: 倒进一个 100 毫升的玻璃烧杯, 称量约 0.6 克 THAM 基准物准确至 0.1 毫克并且记录该重量。加入 100 毫升 DI 水并混合其至溶解, 然后用已制备的醇 HCl 滴定。此过程最少被重复一次并且用下面的计算作数值平均。

[0292]

$$\text{规定浓度 HCL} = \frac{\text{(基准物重量, 克)}}{\text{(毫升数 HCL)} (0.12114)}$$

[0293] 设备

[0294] 1. 聚乙烯烧杯, 200 毫升, Falcon 样品烧杯, No. 354020。

[0295] 2. 上述所用的聚乙烯盖子, Falcon No. 354017。

[0296] 3. 磁力搅拌器和搅拌棒。

[0297] 4. 用于配制的 Brinkmann 剂量计或者 10 毫升吸量管。

[0298] 5. 配备 pH 电极的自动滴定器。

[0299] 6. 用于溶剂的 25 毫升、50 毫升分配器或者 25 毫升和 50 毫升吸量管。

[0300] 程序 -

[0301] 1. 空白测定: 向 220 毫升聚乙烯烧杯中加入 50 毫升 THF, 继之加入 10.0 毫升 DBA/THF 溶液。封盖该溶液且使其以磁力搅拌混合 5 分钟。加入 50 毫升 80/20THF/PG 混合物并且使用标准化的醇 HCl 溶液滴定, 然后记录这个容积。重复这个过程并且将这些平均后的计算结果用作空白试验值。

[0302] 2. 在聚乙烯烧杯中称量 1.0 克预聚物样品并且记录这个重量准确至 0.1 毫克。加入 50 毫升 THF, 封盖该样品并且用磁力搅拌使其溶解。

[0303] 3. 加入 10.0 毫升 DBA/THF 溶液, 封盖该样品并且搅拌使其反应 15 分钟。

[0304] 4. 加入 50 毫升 80/20THF/PG 溶液。

[0305] 5. 将烧杯置于滴定器上, 然后开始滴定。重复此过程。

[0306]

计算 -

$$\% \text{NCO} = \frac{\text{(毫升数 空白 - 毫升数 样品)} \times \text{(规定浓度 HCl)} \times (4.2018)}{\text{样品重量, 克}}$$

[0307]

$$IEW = \frac{(\text{样品重量, 克}) \times (1000)}{(\text{毫升数空白} - \text{毫升数样品}) \times (\text{规定浓度 HCl})}$$

[0308] IEW = 异氰酸酯当量重量

[0309] 产品中的 SH 基团用以下过程测定。试样量 (0.1 克) 产品与 50 毫升四氢呋喃 (THF) / 丙二醇 (80/20) 溶液复合, 然后在室温下搅拌直到该样品基本上溶解。在搅拌同时, 向该混合物中加入 25.0 毫升 0.1N 碘溶液 (商购自 Aldrich 31,8898-1) 并且使其反应 5-10 分钟。向此混合物中加入 2.0 毫升浓缩 HCl。以毫伏 (mV) 模式用 0.1N 硫代硫酸钠电位滴定该混合物。在下面的等式中用“毫升数样品”代表滴定剂的最终量。通过用硫代硫酸钠滴定 25.0 毫升碘 (包括 1 毫升浓盐酸) 先获得空白试验值, 所采用方式与处理该产品样品相同。在下面的等式中用“毫升数空白”代表滴定剂的最终量。

[0310]

$$SH\% = \frac{(\text{毫升数空白} - \text{毫升数样品}) \times (\text{规定浓度 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (3.307)}{\text{样品重量, 克}} = 13.4$$

[0311] 实施例 1- 由 DMDS/VCH, 2 : 1 摩尔比合成二硫醇低聚物 (PT-1)

[0312] 向配备机械搅拌器、温度计和双气体通过调节器 (一路用于进口以及一路用于出口) 的 1 升的 4- 颈烧瓶中注入二巯基二乙基硫醚 (DMDS) (888.53 克, 5.758 摩尔)。该烧瓶用干燥氮气冲洗和在 2 小时 15 分钟时段内伴随搅拌加入 4- 乙烯基 -1- 环己烯 (VCH) (311.47 克, 2.879 摩尔)。加料 1 小时后反应温度由室温升高到 62°C。在加入 VCH 之后, 温度为 37°C。然后将该反应混合物加热至 60°C, 以及加入 5 份每份为 0.25 克的自由基引发剂 Vazo-52 (2,2' - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈) 得自 DuPont)。每份间隔 1 小时后加入。该反应混合物在 60°C / 4-5mmHg 抽真空 1 小时以产出 1.2kg (产率: 100%) 具有以下性能无色液体: 25°C 下粘度 300cps, 折射指数 1.597, 阿贝值 39 以及 SH 基含量 15.9%, SHEW 为 208 克 / 当量。

[0313] 实施例 2: 由 PT-1 和 DIPEB, 2 : 1 摩尔比合成嵌段 - 型二硫醇低聚物 (PT-2)

[0314] 向配备机械搅拌器、温度计的 0.5 升的 3- 颈烧瓶中注入 131.4 克 (0.317 摩尔) PT-1。然后向该混合物一次加入 25.1 克 (0.159 摩尔) 1,3- 异丙烯基苯 (DIPEB) 并且将温度升高至 65°C。加入 2 份每份为 0.03 克的自由基引发剂 AIBN (2,2' - 偶氮二 (2- 甲基 - 丙腈))。2 份中的每份间隔 2 小时后加入。将温度于 65°C 再保持 2 小时然后进行双键的分析 (红外光谱) 和 SH 分析。结果显示反应完成。反应产物 (156.5 克, 100% 产率) 是透明粘稠液体: 73°C 下粘度 596cp, 折射指数 1.613, 阿贝值 37 以及 SHEW 539 克 / 当量。

[0315] 实施例 3: 由 DMDS、DIPEB 和 DEGDVE 合成嵌段 - 型二硫醇低聚物 (PT-3)

[0316] 向配备机械搅拌器、温度计的 1 升的 3- 颈烧瓶中注入 2- 巯基乙基硫醚 (DMDS) 617.20 克 (4.00 摩尔)。以使混合物温度保持小于 65°C 的速率向 DMDS 滴加 316.50 克 (2.00 摩尔) 1,3- 异丙烯基苯 (DIPEB)。加入所有 1,3- 异丙烯基苯后, 将温度于 65°C 再保持 30 分钟。加入 5 份每份为 0.25 克的自由基引发剂 Vazo 52。5 份中每份间隔 1 小时后加入。反应完成后, 进行所存在双键的分析并且显示无双键存在。然后向该混合物加入 158.0 克 (1.0 摩尔) 二乙二醇二乙基醚 (DEGDVE), 然后加入 2 份每份为 0.25 克的自由基引发剂 AIBN。2 份 AIBN 中的每份间隔 2 小时后加入。将温度于 65°C 再保持 2 小时, 然后

进行双键的分析和 SH 分析。结果显示反应完成。反应产物 (1088 克, 100% 产率) 是透明粘稠液体 :73℃ 下粘度 300cp, 折射指数 1.603, 阿贝值 37 以及 SHEW 540 克 / 当量。

[0317] 实施例 4 : 由 3 当量 DMDS 和 1 当量三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) 合成多硫醇低聚物 (PT-4)

[0318] 向配备机械搅拌器、温度计的 1 升的 3- 颈烧瓶中注入 462.90 克 2- 巯基乙基硫醚 (DMDS) (3.0 摩尔) 和 249.27 克三烯丙基异氰酸酯 (TAIC) (1.00 摩尔)。加热该混合物至 60℃ 然后 3 份每份为 0.17 克的自由基引发剂 Vazo-52 按 2 小时间隔加入。搅拌该混合物并且于 60℃ 保温总共 8 小时。双键分析显示无烯丙基双键存在。反应产物 (712.17 克, 100% 产率) 是透明液体 :73℃ 下粘度 445cp, 折射指数 1.609, 阿贝值 38 以及 SHEW 248 克 / 当量。

[0319] 实施例 5 : 由 DMDS/VNB, 2 : 1 摩尔比合成二硫醇低聚物 (PT-5)

[0320] 将 308 克 DMDS (2 摩尔) 注入玻璃罐并且将内容物加热至 60℃ 温度。向该罐缓慢伴随搅拌加入 120 克 VNB (1 摩尔)。调整加入速率以使混合温度不超过 70℃。一旦 VNB 加入完成, 于 60℃ 再持续搅拌该混合物 1 小时。之后向该混合物加入 5 份每份为 0.04 克的自由基引发剂 VAZO52 (每小时一次加入一份)。然后该混合物在 60℃ 下再搅拌 3 小时, 之后滴定该产物并且确定 SH 当量为 214g/ 当量。进行双键存在的分析并且未显示双键存在。73℃ 粘度为 56cps, 折射指数为 1.609, 阿贝值为 41。

[0321] 实施例 6 : 由 PT-5 和乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDM), 2 : 1 摩尔比合成嵌段 - 型二硫醇低聚物 (PT-6)

[0322] 在环境温度下, 134.0 克实施例 5 公开的二硫醇低聚物 (PT-5) (0.313 摩尔) 和 30.8 克 EGDM (0.156 摩尔) 注入玻璃罐并且混合。向该混合物加入 0.015 克 1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU)。观察到该混合物温度略微升高, 起初直至 36℃, 然后温度回至室温。该混合物于室温下搅拌 16 小时, 之后滴定该产物并且确定 SH 当量为 516g/ 当量。73℃ 时粘度为 284cps, 折射指数为 1.594, 阿贝值为 42。

[0323] 实施例 7 : 由 DMDS/DIPEB, 2 : 1 摩尔比合成二硫醇低聚物 (PT-7)

[0324] 将 524.6 克 DMDS (3.4 摩尔) 注入玻璃罐并且将内容物加热至 60℃。向该罐缓慢加入 269 克 DIPEB (1.7 摩尔) 所伴随搅拌的速率使温度低于 60℃。一旦 DIPEB 加入完成, 该罐在加热至 60℃ 的恒温箱内放置 2 小时。然后从恒温箱中取出该罐 ; 将 0.1 克 VAZO 52 溶入罐内容物中 ; 然后该罐回到 60℃ 的恒温箱中放置 20 小时。滴定所生成混合物的样品用于 SH 当量进而确定其当量为 145 克 / 当量。将 0.1 克 VAZO 52 溶于反应混合物中, 然后将其放回 60℃ 恒温箱中。反应混合物在 60℃ 恒温箱中保留 8 小时, 并且另外 2 次加入 0.2 克的 VAZO 52。17 小时后, 滴定所生成样品并且确定 SH 当量为 238g/ 当量。25℃ 时材料粘度为 490cps。折射指数为 1.615, 阿贝值为 34。

[0325] 实施例 8 : 由 PT-7 和 VNB, 2 : 1 摩尔比合成嵌段 - 型二硫醇低聚物 (PT-8)

[0326] 在环境温度下, 285.6 克实施例 7 公开的二硫醇低聚物 (PT-7), (0.6 摩尔) 和 36.1 克 VNB (0.3 摩尔) 注入玻璃罐并且混合。该混合物在 62℃ 恒温箱中放置 1 小时。然后 3 份每份为 0.1 克的自由基引发剂 VAZO 52 每隔 3 小时加入该混合物并且随后将该罐放置于加热至 62℃ 的恒温箱中。在自由基引发剂最后一次加入后, 再将该混合物在 62℃ 恒温箱中保温 10.0 个小时。从恒温箱中取出该混合物, 并且滴定所生成样品用于 SH 当量且当量为 454

克/当量。然后向该混合物加入另外 0.1 克 VAZO 52, 且该混合物回至恒温箱保留 24 小时。之后从恒温箱中取出该混合物并且滴定所生成材料当量进而显示 SH 当量为 543 克/当量。IR 分析显示无双键存在。73°C 时粘度为 459cps, 折射指数为 1.617, 阿贝值为 36。

[0327] 实施例 9 :PT-2 和 Desmodur W 的聚氨酯预聚物 (PUP-1)

[0328] 在氮气枕下向玻璃罐注入 48.30 克 (0.0484 摩尔) PT-2 和 53.75 克 (0.2051 摩尔) 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯), 其得自 BayerCorp. 商品名为 Desmodur W。该混合物加热至 70°C 并且均化。加入 0.050 克 (500ppm) N,N-二甲基环己基胺催化剂 (Polycat 8, 得自 AirProducts and Chemicals, Inc.) 且该混合物于 70°C 下搅拌 2 小时。进行 SH 分析并且显示 SH 基消耗和反应完成。聚硫代异氰酸酯预聚物 (102 克, 100% 产率) 是透明粘稠液体并且其 NCO 含量为 11.00%, 73°C 时粘度为 2838cp, 折射指数为 1.571 以及阿贝值为 43。

[0329] 实施例 10 :PUP-1 的聚氨酯聚合物 (PU-1)

[0330] 将 40 克 (0.105 克 NCO 当量) PUP-1 和 1 滴二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 催化剂一起混合。该混合物在 80°C 真空下抽气 4 小时。22.62 克 (0.0912SH 当量) PT-4 和 1 滴 Polycat 8 一起混合。该混合物在 80°C 真空下抽气 2 小时。然后将两种混合物在 80°C 时合并并且混合然后将所生成的混合物注入扁平玻璃板模具。将温度升高至 130°C 且将模具中的混合物加热 16 小时。固化后的聚合物产物是透明、无色的并且折射指数为 1.608, 阿贝值为 40, 和冲击强度为 2.5J。

[0331] 以下提供所用球大小和相应的冲击能量。

[0332]	球重量, kg	冲击能量, J
[0333]	0.016	0.20
[0334]	0.022	0.27
[0335]	0.032	0.40
[0336]	0.045	0.56
[0337]	0.054	0.68
[0338]	0.067	0.83
[0339]	0.080	1.00
[0340]	0.094	1.17
[0341]	0.110	1.37
[0342]	0.129	1.60
[0343]	0.149	1.85
[0344]	0.171	2.13
[0345]	0.198	2.47
[0346]	0.223	2.77
[0347]	0.255	3.17
[0348]	0.286	3.56
[0349]	0.321	3.99
[0350]	0.358	4.46
[0351]	0.398	4.95

[0352] 1. 066 13. 30

[0353] 实施例 11 :PT-6 和 Desmodur W 的聚氨酯预聚物 (PUP-2)

[0354] 在氮气枕下向玻璃罐注入 103.2 克 (0.1 摩尔)PT-6 和 104.8 克 (0.4 摩尔) Desmodur W。该混合物均化后加热至 65℃并且在此温度下搅拌 16 小时。进行 SH 分析并且显示 SH 基消耗和反应完成。聚硫代异氰酸酯预聚物 (208 克,100%产率) 是透明粘稠液体且其 NCO 含量为 12.20%,73℃时粘度为 1774cps,折射指数为 1.557 和阿贝值为 43。

[0355] 已经参照非限制性实施方案公开本发明。一旦阅读和理解说明书细节会产生其它显而易见的改进和变换。本发明应解释为包括所有这样的改进和变换,只要其属于所附权利要求或者其等效的范围内。