



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101160359 B

(45) 授权公告日 2012.01.04

(21) 申请号 200680012530.1

(22) 申请日 2006.02.14

(30) 优先权数据

0501528 2005.02.15 FR

60/663,988 2005.03.22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.10.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2006/000355 2006.02.14

(87) PCT申请的公布数据

W02006/087475 FR 2006.08.24

(73) 专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国皮托

(72) 发明人 F·托尔尼尔哈克 L·莱不勒

P·科迪尔 C·索利-兹阿科维克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C08L 101/02(2006.01)

C08F 8/30(2006.01)

(56) 对比文件

同上.

(54) 发明名称

弹性材料

(57) 摘要

本发明涉及具有橡胶状弹性和包括分子质量在9和9000g/mol之间的分子的材料,这些分子中的全部或一些具有至少三个基团(也称为“缔合基团”),该缔合基团通过非共价相互作用来缔合。包括非聚合和非化学交联的小分子的本发明材料具有橡胶弹性性能。在本发明的一个实施方案中,该材料在环境温度下具有橡胶弹性。高于某一温度,该材料象简单液体一样流动。该材料是热致可逆的,即具有橡胶状弹性的材料能够再一次通过冷却来获得。另外,本发明包括潜在地可再利用的可自愈合材料,这与化学交联的弹性体完全不同。

WO 97/49686 A1,1997.12.31,摘要.

WO 2004/016598 A1,2004.02.26,说明书第3页第1段至第22页最后1段.

US 6320018 B1,2001.11.20,说明书第1栏最后一段至第21栏第1段.

WO 03/059964 A2,2003.07.24,说明书第1页第1段,第7页第2段至第8页第1段,第4页第3段至第最后一段.

CN 1479759 A,2004.03.03,说明书第1页第2段至第9页第6段.

brigitte J.B.Folmer et al.Supramolecular Polymer Materials:Chain Extensionof Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthon.Advanced materials12 12.2000,12(12),874-878.

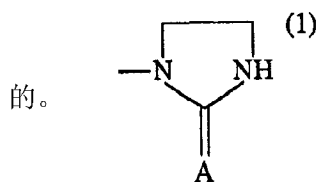
L. Brunsveld et al.Supramolecular Polymers.Chem.Rev.101 12.2001,101(12),4071-4097.

RONALD F. M. LANGE et al.Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymer Networks.Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry37 19.1999,37(19),3657-3670.

审查员 严艳

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 11 页

根据本发明的一个实施方案,构成本发明材料的分子含有式(1)的缔合基团,其中A表示氧,硫或NH,凭此在式(1)上的碳原子能够被取代。A优选地表示氧。有利地,该材料包括(i)具有至少3个缔合基团的分子,和(ii)具有单个缔合基团的分子。另外,该分子优选地是从脂肪酸衍生物获得



1. 包括分子质量为 9-9000g/mol 的至少一种分子的弹性材料,该分子包括至少三个缔合性官能团,各缔合性官能团包括能够形成物理键的至少一种官能团,该材料具有在使用温度下测量的橡胶弹性,该橡胶弹性是由以下事实来定义,即在该材料在单轴向应力下从初长度 L_0 变形到长度 L_d 达到 15 分钟使得 $(L_d-L_0)/L_0$ 大于或等于 0.2,该材料在单轴向应力的松弛之后恢复到长度 L_f 使得 $(L_f-L_0)/L_0$ 小于或等于 0.05,其中 L_0 是材料的初长度, L_d 是在单轴向应力下变形材料的长度,和 L_f 是在单轴向应力的松弛后该材料的最终长度,

其中,在属于具有至少三个缔合基团 / 每分子的分子的缔合基团的数量与包含至少三个缔合基团的分子的总数翻倍之间的差异是大于包括单个缔合基团的分子的数量的 80%,其中“缔合或缔合性”指能够利用物理键来缔合。

2. 根据权利要求 1 的弹性材料,它包括分子质量为 9-9000g/mol 的至少一种分子,该分子包括至少三个缔合性官能团,各缔合性官能团包括能够形成两个物理键的至少一种官能团。

3. 根据权利要求 1 的弹性材料,它包括分子质量为 9-9000g/mol 的至少一种分子,该分子包括至少三个缔合性官能团,各缔合性官能团包括能够形成三个物理键的至少一种官能团。

4. 根据权利要求 1 的弹性材料,它包括分子质量为 9-9000g/mol 的至少一种分子,该分子包括至少三个缔合性官能团,各缔合性官能团包括能够形成四个物理键的至少一种官能团。

5. 根据前述权利要求中的一项的弹性材料,特征在于 $(L_d-L_0)/L_0$ 大于或等于 0.8。

6. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于 $(L_d-L_0)/L_0$ 大于或等于 1。

7. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于能够形成物理键的分子是从三元酸形成的或从包括二元酸和三元酸的混合物形成的,这些二元酸或三元酸含有至少 5 个碳原子。

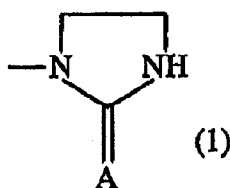
8. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于能够形成物理键的分子是植物来源的。

9. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于能够形成物理键的分子是含有 12-100 个碳原子的分子。

10. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于能够形成物理键的分子是含有 24-90 个碳原子的分子。

11. 根据权利要求 1-4 中的一项的弹性材料,特征在于能够形成物理键的分子是二聚物或三聚物。

12. 根据权利要求 1 的弹性材料,其中利用非共价键连接的分子单元含有以下通式 (1) 的缔合基团:



其中 A 表示氧,硫或 NH,和在通式 (1) 上的碳原子能够被取代。

13. 根据权利要求 12 的弹性材料,其中 A 表示氧。

14. 根据权利要求 1-4 中任何一项的弹性材料,它包括 (i) 具有至少 3 个缔合基团的分子,和 (ii) 具有单个缔合基团的分子。

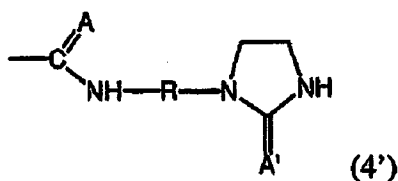
15. 根据权利要求 1 的弹性材料,其中这一差异是大于 100%。

16. 根据权利要求 15 的弹性材料,其中该差异是大于 150%。

17. 根据权利要求 1-4 中的任一项的弹性材料,其中构成该材料的分子的分子质量是在 17 和 5000g/mol 之间。

18. 根据权利要求 1-4 中的任一项的弹性材料,其中构成该材料的分子的分子质量是在 500 和 1500g/mol 之间。

19. 根据权利要求 1-4 中的任一项的弹性材料,其中在具有能够通过非共价相互作用来缔合的至少 3 个缔合基团的每一个分子上,至少一种的基团具有以下通式:

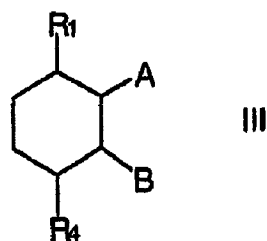
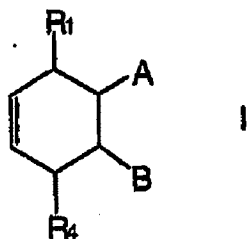


其中 A 和 A' 表示氧,硫或 NH, R 为质量在 14 和 300g/mol 之间的有机单元。

20. 根据权利要求 19 的弹性材料,其中 R 选自基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

21. 根据权利要求 19 的弹性材料,其中具有至少 3 个缔合基团的分子的全部缔合基团为通式 (4')。

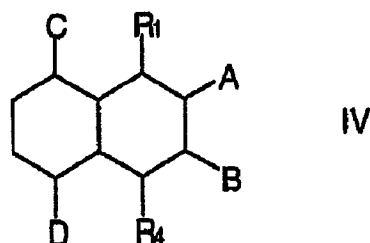
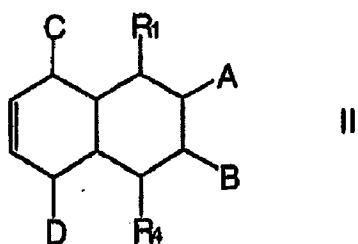
22. 根据权利要求 1-4 中的任一项的弹性材料,其中通过非共价键连接的分子单元选自:



其中 (A, B) = (R₂, R₃) 或 (R₃, R₂)

其中 R₁ 和 R₂ 是以 2-咪唑烷酮端基的仲胺基团为末端的饱和或不饱和烃链,以及 R₃ 和 R₄ 是饱和或不饱和烃链。

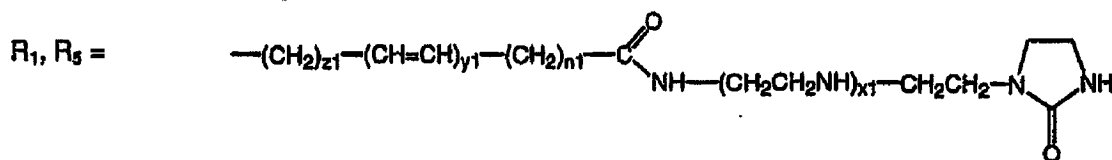
23. 根据权利要求 1-4 中任何一项的弹性材料,其中通过非共价键连接的分子单元选自:



其中 (A, B) = (R₂, R₃) 或 (R₃, R₂), (C, D) = (R₆, R₅) 或 (R₅, R₆)

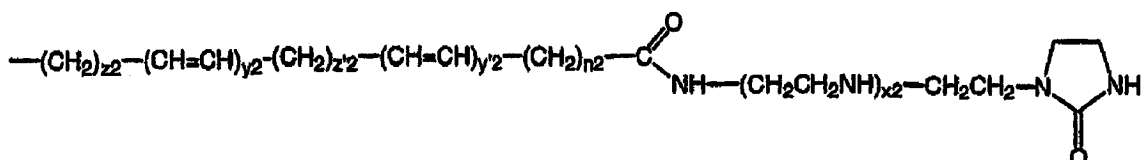
其中 R₁, R₂ 和 R₅ 是以带有 2-咪唑烷酮端基的仲酰胺基团为末端的饱和或不饱和烃链, 以及 R₃, R₄ 和 R₆ 是饱和或不饱和烃链。

24. 根据权利要求 23 的弹性材料, 其中:



其中 n₁ = 5-8, x₁ = 0 或 1, y₁ = 0 或 1, z₁ = 0 或 1

R₂ =



其中:

n₂ = 5-8, x₂ = 0 或 1, y₂ = 0 或 1, z₂ = 0 或 1, y'₂ = 0 或 1, z'₂ = 0 或 1,

R₃, R₄, R₆ = $\text{---}(\text{CH}_2)_{z_3}\text{---}(\text{CH}=\text{CH})_{x_3}\text{---}(\text{CH}_2)_{n_3}\text{---CH}_3$

其中 n₃ = 1-5, x₃ = 0 或 1, z₃ = 0 或 1。

25. 部分地或完全地由根据前面权利要求中任何一项的弹性材料组成的物体。

26. 根据权利要求 1 的弹性材料, 特征在于该缔合官能团是脲基嘧啶酮。

27. 根据权利要求 1 到 24 中的一项的弹性材料的用途, 用于制造密封性接头, 绝热材料, 隔音材料, 轮胎, 电缆, 外壳, 鞋底, 包装材料, 涂料, 弹性夹圈, 真空管, 运输管, 流变添加剂, 流体, 粘合剂。

28. 根据权利要求 27 的弹性材料的用途, 其中所述粘合剂是热熔性胶水。

弹性材料

[0001] [本发明的领域]

[0002] 本发明涉及显示出橡胶弹性的性能的弹性材料。更确切地说,这些材料由利用非共价键或物理键(例如氢键)连接的分子组成。这些材料具有十分类似橡胶的那些性能的一些性能。与普通的弹性体不同,本发明的材料在高于某一温度时会变成流体,这在使用和再利用这些材料的步骤中是有利的。根据定义,弹性体应该能同时在非常长的时间中表现出尺寸稳定性,在相当大的变形(100-600%的伸长率)之后恢复其初始形状。橡胶弹性性能也通过在能引起变形的应力的松弛后引起的剩余变形来评价。这些材料用于制造密封性接头,绝热材料,隔音材料,轮胎,电缆,外壳,鞋底,包装材料,涂料(漆,化妆产品,膜),弹性夹圈,真空管,运输管和运输柔性软管,流变添加剂(例如化妆品),流体,或作为在粘合剂中和在热熔性胶水中的添加剂。

[0003] [现有技术和技术问题]

[0004] 该术语“橡胶弹性”可以理解为材料在使用温度下经受 20% 的单轴向变形达到 15 分钟的时间,以低于其初始尺寸的 5% 的剩余变形恢复到它的初始尺寸,即,保持在使用温度下,在变形之前初始长度 L_0 的材料在单轴向应力下发生变形到长度 L_d 达到 15 分钟,使得 $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 0.2,然后恢复到长度 L_f ,在应力的松弛之后该材料的最终长度,使得 $(L_f - L_0) / L_0$ 低于 0.05,有利地 $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 0.8,优选地, $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 1。橡胶弹性原则上是聚合物体系的特有性能。通常,它既不在无机材料中(玻璃,金属,氧化物,离子固体,等等)又不在分子材料中表现出来,不论它们是否是晶体或无定形的。传统的弹性体如 SBR(充油丁苯橡胶)或 NBR(腈基丁二烯橡胶)是从分子(单体)利用共价键彼此连接所形成键而产生的聚合物。这些聚合物也可以是交联的。由这些弹性体组成的物体具有明确的形状,不同于由热塑性聚合物组成的物体。因此,由聚酰胺 6(热塑性聚合物)制成的物体是通过 PA 6 的模塑或注塑而生产的,它在高于 210°C 的温度是液体,然后通过冷却获得该物体。加热该物体到 210°C 以上,它变成 PA 6 液体,并且这一 PA 6 液体能够再次模塑或注塑,等等。同样,同样存在热塑性弹性体,例如聚醚嵌段酰胺或 EPRs(乙烯丙烯橡胶的缩写)。这些聚合物按照与 PA 6(它们高于某温度时是液体和低于该温度时是固体)相同的方式转变,并且所获得的物体具有弹性性能,但它们不具有确定的形状,如由交联的弹性体组成的物体。

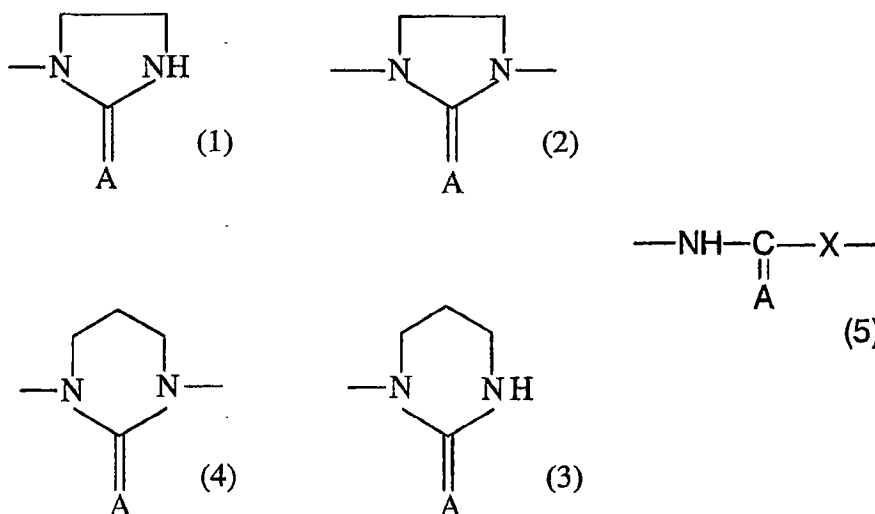
[0005] 然而,交联的或非交联的弹性体,热塑性弹性体和热塑性聚合物全部由分子(单体)通过共价键彼此连接成键所产生,它们被称作大分子;这些大分子具有至少 10000g/mol 的分子量。

[0006] 现在找到一种材料具有弹性特性而且是通过非共价键例如氢键连接的分子单元组成。与普通的弹性体相反,它在高于某温度时变成流体,这在应用和再利用这些材料的步骤中是有利的。应当理解,在本发明的说明书中使用的词“分子”在这里相对于词“大分子”;它是指分子质量低于 9000g/mol,且典型地在约 500 到 1500g/mol 的化合物。

[0007] 现有技术早已描述了超分子的聚合物。因此,专利申请 W0 03059964 描述了包括利用氢键连接的单元的超分子聚合物,这些单元是单体或是包括选自以下官能团(1)和

(3) 中的至少一种官能团和选自以下官能团 (1) 到 (5) 中的第二种官能团的前聚体:

[0008]



[0009] 其中 A 表示氧, 硫或 NH, 和 X 表示任一单元; 在超分子聚合物中的氢键是在选自官能团 (1) 至 (5) 中的相同或不同的两种官能团之间存在。

[0010] 本发明的聚合物能够单独使用, 即以基本上由这些聚合物和任选地 有稳定剂或抗氧化剂组成的组合物形式, 或以它们与其它聚合物或其它产品的混合物形式。在现有技术中, 弹性体既没有被描述, 也没有被建议。在现有技术的实施例 5 中, 从 Crayamid 115[®] 生产出 TOFA 类型的酸 (妥尔油脂肪酸的英国 - 瑞典语缩写, 或从松树获得的脂肪酸) 的二聚物和三亚乙基四胺 (TETA) 的缩合反应生产的聚酰胺基胺 ($\overline{M}_w \sim 2000-4000\text{g/mol}$)。随后, 通过与尿素反应, 获得了具有两个咪唑啉酮官能团的产物。正如在专利申请 WO 03/059964 中所说明, 在所使用的酸二聚物中痕量的酸三聚物的存在能够导致含有三个咪唑啉酮基团的分子的形成。然而, 由于有效地存在于所使用的酸二聚物中的少量三聚物和由于在所使用的 TETA 中有杂质 (它的工业级典型地具有 60% 的纯度) 存在的事实, 聚酰胺基胺如 Crayamid 115 与尿素的反应不能产生大量的富有三个咪唑啉酮基团的分子。在这一文件中描述的分子不能使材料显示出橡胶弹性。

[0011] 本发明的主题是包含分子量为 9-9000g/mol 的至少一种分子的材料, 该分子包括至少三个缔合性官能团, 各缔合性官能团包括至少一种能够形成物理键的官能团, 该材料表现出在使用温度下所测量的橡胶弹性, 该橡胶弹性是由以下事实来定义, 在该材料在单轴向应力作用下从初长度 L_0 变形到长度 L_d 15 分钟使得 $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 0.2 后, 该材料在单轴向应力的松弛之后恢复到长度 L_f 使得 $(L_f - L_0) / L_0$ 小于或等于 0.05, 其中 L_0 是材料的初长度, L_d 是在单轴向应力下变形材料的长度, 和 L_f 是在单轴向应力的松弛后该材料的最终长度。作为物理键, 举例而言, 如 π 键, 离子键, 范德华键, 金属 - 配位体配价键, 和氢键。

[0012] 根据一个实施方案, 该材料包括分子量为 9-9000g/mol 的至少一种分子, 该分子包括至少三个缔合性官能团, 各缔合性官能团包括能够形成两个物理键的至少一种官能团。

[0013] 根据一个实施方案, 该材料包括分子量为 9-9000g/mol 的至少一种分子, 该分子包括至少三个缔合性官能团, 各缔合性官能团包括能够形成三个物理键的至少一种官能

团。

[0014] 根据一个实施方案, 该材料包括分子量为 9-9000g/mol 的至少一种分子, 该分子包括至少三个缔合性官能团, 各缔合性官能团包括能够形成四个物理键的至少一种官能团。

[0015] 根据一个实施方案, 该材料特征在于 $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 0.8。

[0016] 根据一个实施方案, 该材料特征在于 $(L_d - L_0) / L_0$ 大于或等于 1。

[0017] 根据一个实施方案, 该材料特征在于能够形成物理键的分子是从三元酸形成的或从包括二元酸和三元酸的混合物形成的, 这些二元酸或三元酸含有至少 5 个碳原子。

[0018] 根据一个实施方案, 该材料特征在于能够形成物理键的分子是植物来源的。

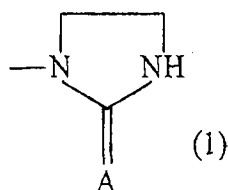
[0019] 根据一个实施方案, 该材料特征在于能够形成物理键的分子是含有 12-100 个碳原子的分子。

[0020] 根据一个实施方案, 该材料特征在于能够形成物理键的分子是含有 24-90 个碳原子的分子。

[0021] 根据一个实施方案, 该材料体现特征于能够形成物理键的分子是二聚物或三聚物。

[0022] 根据一个实施方案, 该材料特征在于这些分子单元通过非共价键来连接的含有以下通式 (1) 的缔合基团:

[0023]



[0024] 其中 A 表示氧, 硫或 NH, 和在通式 (1) 上的碳原子能够被取代。

[0025] 根据一个实施方案, A 表示氧。

[0026] 根据一个实施方案, 该材料包括 (i) 具有至少 3 个缔合基团的分子, 和 (ii) 具有单个缔合基团的分子。

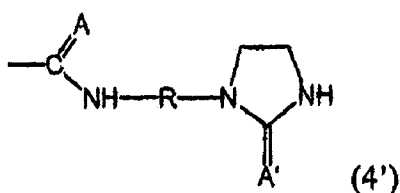
[0027] 根据一个实施方案, 在属于具有至少三个缔合基团 / 每分子的分子的缔合基团的数量与包含至少三个缔合基团的分子的总数翻倍之间的差异是大于包括单个缔合基团的分子的数量的 80%, 其中“缔合(性)”指能够利用物理键来缔合。

[0028] 根据一个实施方案, 这差异是大于 100%, 有利地大于 150%。

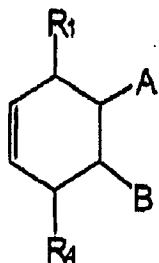
[0029] 根据一个实施方案, 构成该材料的分子的分子质量是在 17 和 5000g/mol 之间, 有利地它在 500 和 1500g/mol 之间。

[0030] 根据一个实施方案, 在具有能够利用非共价相互作用来缔合的至少 3 个缔合基团的每一个分子上, 至少一种的基团具有以下通式:

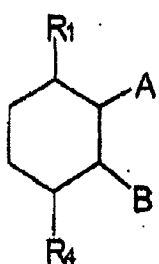
[0031]



- [0032] 其中 A 和 A' 表示氧, 硫或 NH, 和 R 表示质量在 14 和 300 之间的有机单元。
 [0033] 根据一个实施方案, R 选自基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。
 [0034] 根据一个实施方案, 具有至少 3 个缔合基团的分子的全部缔合基团为通式 (4')。
 [0035] 根据一个实施方案, 利用非共价键连接的分子选自：
 [0036]

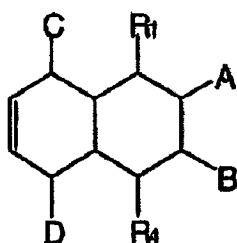


I

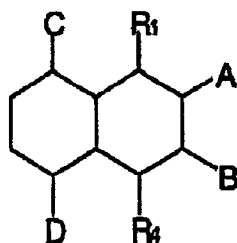


III

- [0037] 其中 $(A, B) = (R_2, R_3)$ 或 (R_3, R_2)
 [0038] 其中 R_1 和 R_2 是以含有 2-咪唑烷酮端基的仲胺基团为末端的饱和或不饱和烃链, 以及 R_3 和 R_4 是饱和或不饱和烃链,
 [0039] 根据一个实施方案, 利用非共价键连接的分子单元选自：
 [0040]

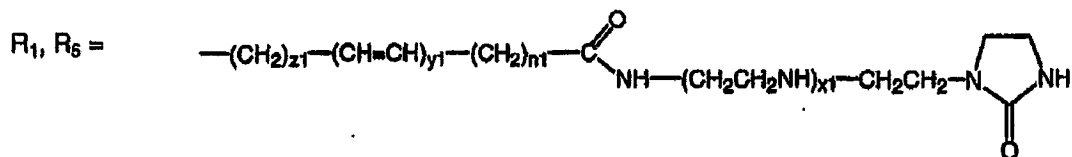


II



IV

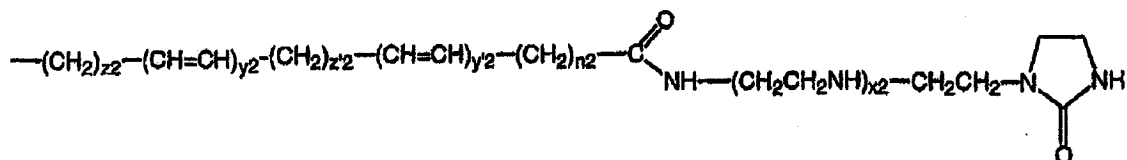
- [0041] 其中 $(A, B) = (R_2, R_3)$ 或 (R_3, R_2) , $(C, D) = (R_6, R_5)$ 或 (R_5, R_6)
 [0042] 其中 R_1, R_2 和 R_5 是以含有 2-咪唑烷酮端基的仲胺基团为末端的饱和或不饱和烃链, 以及 R_3, R_4 和 R_5 是饱和或不饱和烃型链。
 [0043] 根据一个实施方案,
 [0044]



[0045] 其中 $n_1 = 5-8$, $x_1 = 0$ 或 1 , $y_1 = 0$ 或 1 , $z_1 = 0$ 或 1

[0046]

$R_2 =$



[0047] 其中：

[0048] $n_2 = 5-8$, $x_2 = 0$ 或 1 , $y_2 = 0$ 或 1 , $z_2 = 0$ 或 1 , $y'_2 = 0$ 或 1 , $z'_2 = 0$ 或 1 ,

[0049] $R_3, R_4, R_6 = \text{---}(\text{CH}_2)_{z_3}\text{---}(\text{CH}=\text{CH})_{x_3}\text{---}(\text{CH}_2)_{n_3}\text{---CH}_3$

[0050] 其中 $n_3 = 1-5$, $x_3 = 0$ 或 1 , $z_3 = 0$ 或 1 。

[0051] 本发明还涉及部分地或完全地由根据前面权利要求中任何一项的材料组成的物体。

[0052] [发明的简要说明]

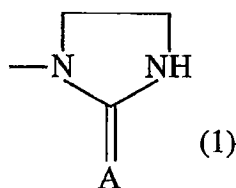
[0053] 本发明涉及显示出橡胶弹性特性的材料。该材料由分子质量在 9 和 9000g/mol 之间的分子组成,这些分子中的全部或一些具有至少三个基团,也称为“缔合基团”,该缔合基团本身由能够利用物理键来缔合的一个或多个官能团组成。

[0054] 虽然由没有化学交联的非聚合的小分子组成,但是该材料显示出属于大分子的专属性的橡胶弹性。根据本发明的实施方案,这种材料在环境温度下显示出橡胶弹性。高于某温度,该材料象简单液体一样流动。该材料是热致可逆的,即通过冷却,可以重新获得显示出橡胶弹性性能的材料。该材料是自修复和潜在地可回收的,这与化学交联的弹性体完全不同。根据构成该材料的分子的性质,可以改变某些参数,如弹性,尤其在各种温度下松弛时间,蠕变性,玻璃化转变温度 T_g , 材料变成流体时的温度 T_f , 在各种介质中的溶解度,耐化学性。

[0055] 该材料的上述性能也能够通过添加助剂如增塑剂,抗氧化剂添加剂等来调节。本发明的材料能够溶解在某些溶剂中,这与传统的交联弹性体相比是优点。

[0056] 根据本发明的一实施方式,构成本发明的材料的分子含有以下通式 (1) 的缔合基团：

[0057]



[0058] 其中 A 表示氧,硫或 NH;在通式 (1) 上的碳原子能够被取代。优选 A 表示氧。

[0059] 通过使用通式 (1) 的基团,优选咪唑啉酮,能够得到具有独特性能的弹性材料。尽管由没有化学交联的非聚合的小分子组成,但是该材料显示出属于大分子的专属性的橡

胶弹性。在高温下 ($> 180^{\circ}\text{C}$), 该材料象简单液体一样流动。

[0060] 本发明的材料能够在水存在下或在水分存在下溶胀。水的添加也是改变上述性能的方法。

[0061] 本发明还涉及部分地或完全地由这一材料组成的物体。

[0062] [本发明的详细说明]

[0063] 关于橡胶弹性, 它能够通过在伸长或压缩过程中观察该材料的行为来评价。使该材料的试件在所考虑的温度下经受 20% 的伸长率的 15 分钟, 然后, 当拉伸应力已经释放时, 通过与拉伸应力之前的试件对比来测量剩余变形。剩余变形率低于 5%。在 20% 的压缩达到 15 分钟之后也测量剩余变形, 该剩余变形率也低于 5%。对于本发明的目的, 橡胶弹性是在材料在使用温度下变形 15 分钟之后方程式 $(L_f - L_0)/L_0$ 小于或等于 0.05 来定义, 以及 $(L_d - L_0)/L_0$ 大于或等于 0.2, 有利地是 0.8, 优选 1。

[0064] L_0 : 材料的初始长度

[0065] L_d : 在单轴向应力下变形材料的长度

[0066] L_f : 在应力松弛之后材料的最终长度。

[0067] 关于构成该材料的分子, 它们中的至少一些需要具有能够利用非共价相互作用来缔合的至少三种基团。为此, 该缔合基团必须正确地选择, 但是介质也是重要的。在不太极性的介质中, 如果该缔合基团例如被烃链包围, 则静电相互作用是强劲的; 相反, 在极性介质中, 如果该缔合基团例如被聚氧化乙烯链包围, 则静电相互作用被削弱。优选地, 分子在介质中应该具有大于 1000Lmol^{-1} , 和有利地大于 10000Lmol^{-1} 的缔合常数。

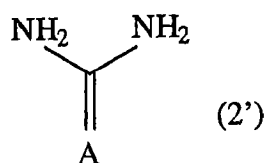
[0068] 还建议避免分子晶体的形成。为此, 本领域中的那些技术人员知道, 能够有利地使用柔性或支化的分子以及类似地但不相同的分子的混合物是有益的。

[0069] 例如该材料由 (i) 具有至少 3 个缔合基团的分子, (ii) 具有两个缔合基团的分子, 和 (iii) 具有单个缔合基团的分子组成。有利地, 在属于每分子具有至少三个缔合基团的分子的缔合基团的数量与包含至少三个缔合基团的分子的总数翻倍之间的差异是大于包括单个缔合基团的分子的数量的 80%, 其中“缔合(性)”指能够利用非共价相互作用来缔合。优选, 这一差异是大于 100%, 更好地大于 150%。

[0070] 有利地, 构成该材料的分子的分子质量是在 17 和 5000g/mol 之间, 优选在 500 和 1500g/mol 之间。

[0071] 有利地, 构成该材料的分子的缔合基团为如上所述的通式 (1)。这一基团或者存在于分子上, 或者它连接于分子上, 或另外, 它通过通式 (2') 的产物:

[0072]



[0073] 与含有以下分子链 (2'') 的分子的反应来获得:

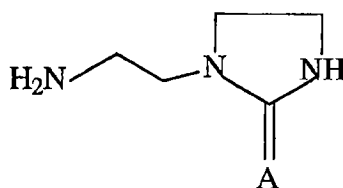
[0074]



[0075] 通式 (1) 的缔合基团也能够连接于分子上, 以便获得构成本发明的材料的分子。例如, 通过胺官能团与存在于该分子上的环氧基或酸或酸酐官能团反应来连接以下通式

(3') 的产物。

[0076]



(3')

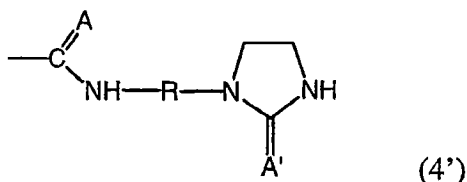
[0077] 通式 (3') 的产物能够通过通式 (2') 的产物与以下通式的二亚乙基三胺反应来获得：



[0079] 当, 在通式 (3') 中, $A = \text{O}$ 时, 得到 1- β -氨基乙基-2-咪唑啉酮, 也称作 1-(2-氨基乙基)咪唑烷-2-酮 (CAS No. 6281-42-1), 该化合物连同合成它的方法可在 US 2, 613, 212 中找到。

[0080] 优选地, 在每个具有能够利用非共价相互作用来缔合的至少 3 个缔合基团的每一个分子上, 至少一种的基团具有以下通式：

[0081]



(4')

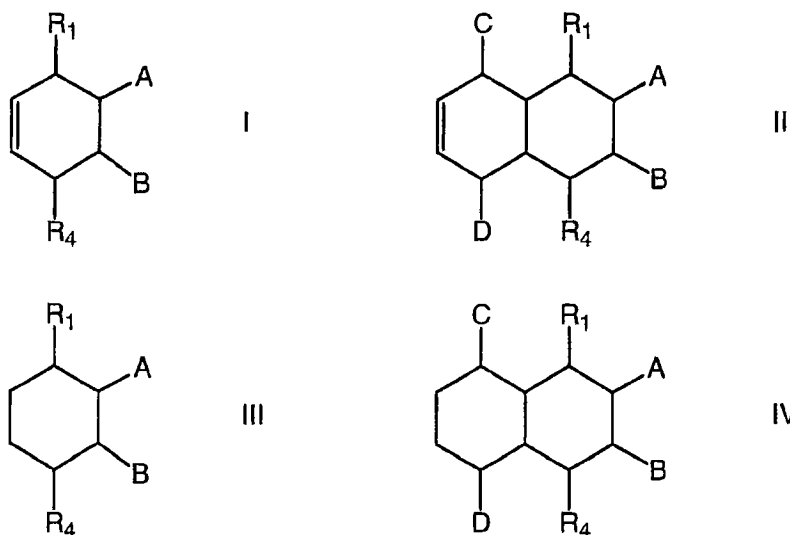
[0082] 其中 A 和 A' 表示氧, 硫或 NH, 和 R 表示质量在 14 和 300g/mol 之间的有机单元。在通式 (4') 上的碳原子能够是取代的。优选地, R 选自基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0083] 有利地, 含有至少 3 个缔合基团的分子的全部缔合基团为通式 (4')。

[0084] 从脂肪酸获得的具有通式 (4') 的缔合基团的分子能够通过由通式 (3') 的产物与多聚酸 (任选地自身氢化) 的羧酸基团反应来获得。其中 A 表示氧的具有通式 (4') 的缔合基团的分子也能够由酸与二亚乙基三胺 (DETA) 或三亚乙基四胺 (TETA) 类型的胺反应, 然后与通式 (2') 的产物如尿素反应来获得, 其中通式 (4') 中的 A 表示氧。

[0085] 对于构成该材料的分子举例来说, 可以提及以下分子：

[0086]



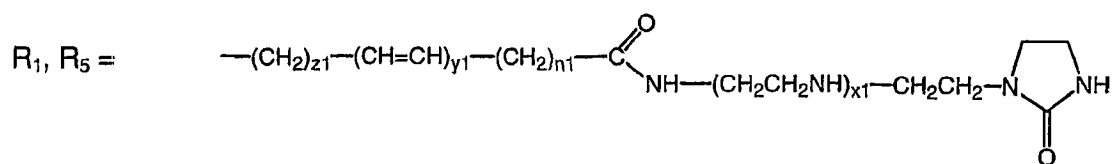
[0087] 其中 (A, B) = (R₂, R₃) 或 (R₃, R₂), (C, D) = (R₆, R₅) 或 (R₅, R₆)

[0088] 其中 R₁, R₂ 和 R₅ 是以含有 2-咪唑啉酮端基的仲胺基团为末端的饱和或不饱和烃链, 和

[0089] R₃, R₄ 和 R₆ 是饱和或不饱和烃链;

[0090] 其中, 优选地, 在以上通式 I 到 IV 中:

[0091]

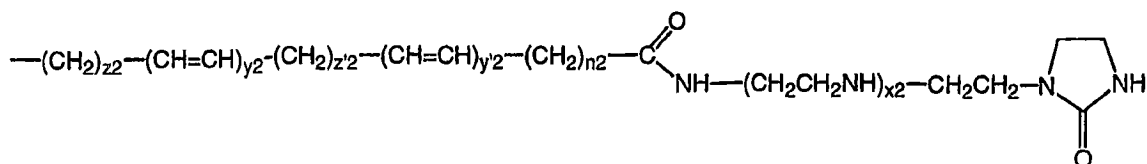


[0092] 其中 $n_1 = 5-8$, $x_1 = 0$ 或 1 , $y_1 = 0$ 或 1 , $z_1 = 0$ 或 1

[0093]

$R_2 =$

[0094]



[0095] 其中:

[0096] $n_2 = 5-8$, $x_2 = 0$ 或 1 , $y_2 = 0$ 或 1 , $z_2 = 0$ 或 1 , $y'_2 = 0$ 或 1 , $z'_2 = 0$ 或 1 。

[0097] $R_3, R_4, R_6 = \text{---}(\text{CH}_2)_{z_3}\text{---}(\text{CH}=\text{CH})_{x_3}\text{---}(\text{CH}_2)_{n_3}\text{---}\text{CH}_3$

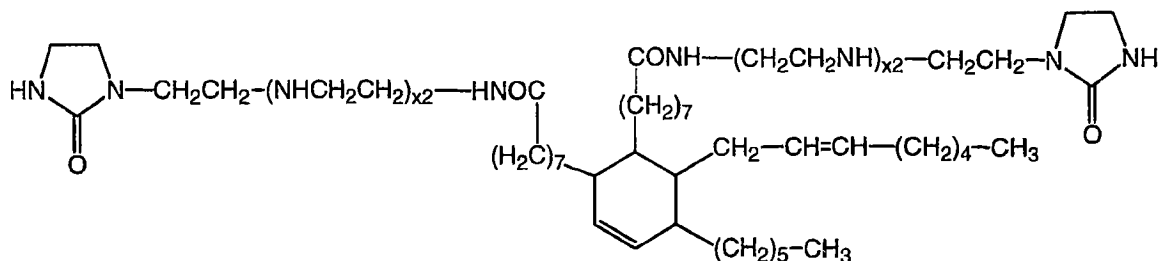
[0098] 其中 $n_3 = 1-5$, $x_3 = 0$ 或 1 , $z_3 = 0$ 或 1 。

[0099] 基团 R₁-R₆ 可以位于轴向位置或在平展位置。

[0100] 根据特别的实施方式, 当从非氢化脂肪酸的二聚物获得的产物富含亚麻酸时, 根据通式 I 和 II 的主要产物可具有以下结构 (VI, VII)。

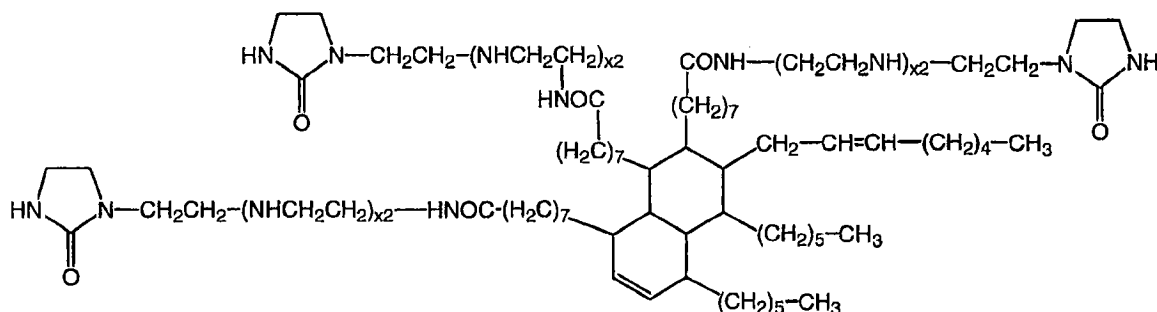
[0101]

(VI)



[0102]

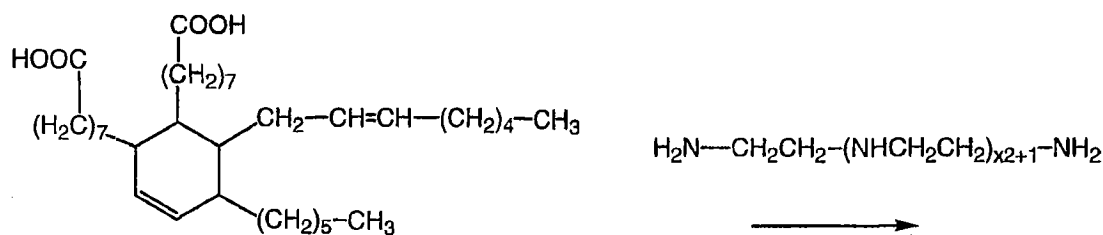
(VII)

[0103] 其中 $x_2 = 0$ 或 1。

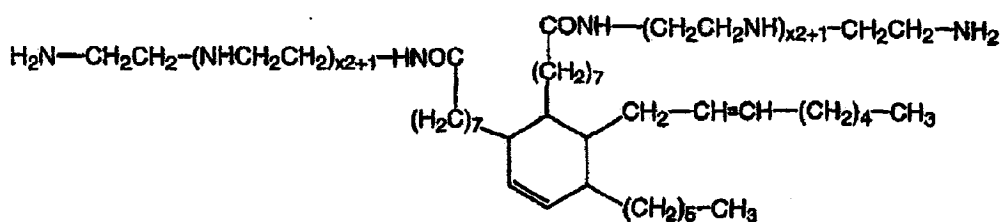
[0104] 能够形成物理键的分子能够从脂肪酸得到,即含有至少 5 个碳原子的饱和或不饱和羧酸类,如线性二元酸,例如戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸或癸二酸,或如支化二元酸,例如 3,3-二甲基戊二酸,和植物来源的脂肪酸的二聚物和三聚物,如月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,油酸,亚油酸,硬脂酸或亚油酸,它们尤其在松油,菜子油,玉米油,向日葵油,大豆油或葡萄子油中找到。该术语“脂肪酸的二聚物或三聚物”可以理解为 1,2 或 3 种单体的低聚物,这些单体可以相同或不同。有利地,这些饱和或不饱和羧酸类含有 12-100 个碳原子,和甚至更有利地 24-90 个碳原子。

[0105] 该合成能够在两个步骤中进行,首先通过酸二聚物与胺(它可以是二亚乙基三胺(DETA) ($x_2 = 0$) 或三亚乙基四胺(TETA) ($x_2 = 1$)) 的反应生产二酰胺(V),然后在第二个步骤中二酰胺(V)用尿素处理以获得二咪唑啉酮(VI)。根据本发明,所使用的酸二聚物含有一定比例的酸三聚物;由这一合成方法获得的材料也包括一定比例的分子 VII,其特征存在于存在两个以上的咪唑啉酮基团。类似地,当所使用的酸二聚物含有一定比例的四聚物,五聚物或携带两个以上酸官能团的其它分子时,由这种合成方法获得的材料将包括具有特征存在于存在两个以上 2-咪唑啉酮基团的分子。

[0106]

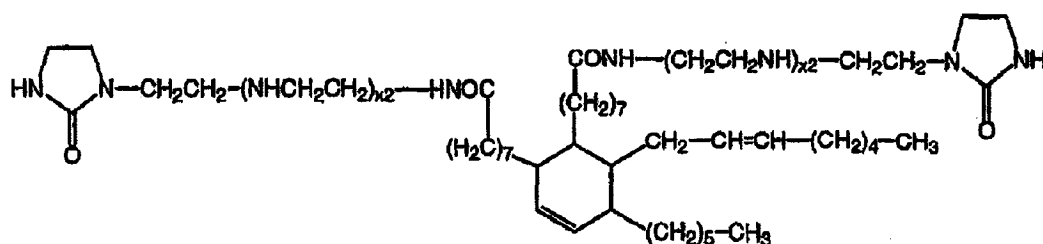


[0107]



(V)

尿素



(VI)

[0108] 当从天然来源的脂肪酸的二聚物获得产物时,它们是非氢化的或部分地或完全地氢化的,则一般得到根据分子式 I 到 IV 的各种分子的混合物。这一特性可使得通过在合成中所用的二聚酸和胺的合理选择来随意改变最终材料的性能。

[0109] 除了以上给出的缔合基团的例子,还可以引用在文献 US6, 320, 018 中描述的脲基嘧啶酮作为缔合基团作为例子。

[0110] 关于温度,指当高于该温度时材料变成流体的温度,该温度取决于分子的性质。它通常是在 180°C 和 270°C 之间。它随 x_1 而升高,并且当介质的极性下降时会升高。

[0111] 关于断裂伸长率,存在一个温度范围,在该范围中它在 50 和 700% 之间。该断裂伸长率通过使用拉伸试样根据 ISO 527 标准测量。

[0112] 关于材料的性能,它在 60°C 下可溶于苯醇中。

[0113] 在环境温度下在水中浸渍 5 天之后,吸水率是 17 质量%。

[0114] 该材料在饱和或不饱和烃如十二烷存在下溶胀,这可以降低玻璃化转变温度。优选地,将选择非挥发性的溶胀剂。

[0115] 它是可自修复,例如在伸长至到断裂之后,发生断裂的材料的两面 在环境温度下接触,观察到有融合。则可以重新对其进行拉伸。

[0116] 与传统的热塑性弹性体相比,本发明的材料在高温下象分子液体一样流动。这在注塑和模塑使用中是有利的:一方面,流动性首先能加速在这一类型的过程中的节奏,另一方面更忠实地复制模具的细节。根据本发明的材料可溶于苯醇中,但是对大部分的溶剂耐溶的。本发明的材料可以含有添加剂,尤其水,增塑剂。

[0117] 至于使用,可以引用具有可自修复性的物体。该材料的 T_g 和 T_f 能够借助于组成来调节,松弛时间也能够借助于增塑剂来调节。

[0118] 实施例

[0119] 实施例 1 :UT 1008 (DA+TETA+ 尿素) 的合成

[0120] 将 15.00g (0.103mol) 的 TETA 和 57.00g 的 Empol 1008 ((脂肪酸混合物, 它含有 3.5% 的分子质量 $280 \pm 70 \text{g/mol}$ 的一元酸, 89.5% 的二酸 (分子式 I, III) 和 7% 的三元酸 (分子式 II, IV) 和从一元酸得到的多聚酸) 添加到配有锚式搅拌和氮气吹扫功能的 250mL 温度调节的夹套反应器中。反应在 160°C 下进行 24 小时。混合物然后被冷却到 130°C 。

[0121] 再添加 6.60g (0.11mol) 的尿素。在大约 5min 后, 观察到气态氨的放出 (用 pH 试纸验证), 伴随反应介质的起泡沫。

[0122] 当放出的氨减少时, 温度以 5°C 增量逐步提高到 150°C 。反应混合物变得难以搅拌。停止加热, 通过将产物从搅拌器锚杆上剥离来回收 UT 1008 产物。然后在真空干燥箱中在 70°C 下放置 1 周 (5mmHg 的真空), 以便抽空该氨。所获得的材料在 130°C 下以 1-3mm 厚度的板形式加压处理。该板然后在去离子水中浸泡 2 星期来进行洗涤。

[0123] 实施例 2 :合成 UD 1018 (DA+DETA+ 脲)

[0124] 将 22.00g (0.194mol) 的 TETA 和 54.40g 的 Empol 1018 ((脂肪酸混合物, 它含有 4% 的分子质量 $280 \pm 70 \text{g/mol}$ 的一元酸, 79% 的二酸 (分子式 I, III) 和 17% 的三元酸 (分子式 II, IV) 和从一元酸得到的多聚酸) 添加到配有锚式搅拌和氮气吹扫功能的 250mL 温度调节的夹套反应器中。反应在 160°C 下进行 24 小时。混合物然后被冷却到环境温度。

[0125] 将大约 70mL 的氯仿添加到这一产物中, 以便溶化该产物, 然后添加去离子水 (150ml) 填充该反应器。混合物进行搅拌, 从有机相中萃取过量 DETA。在两相分离之后, 除去水相, 该操作重复第二次。然后在氮的强气流中在 70°C 下蒸发氯仿。

[0126] 一旦该氯仿被蒸发, 混合物被加热至 130°C 。然后再添加 11.65g (0.194mol) 的尿素。在大约 5min 后, 观察到气态氨的放出 (用 pH 试纸验证), 伴随反应介质的起泡沫。

[0127] 当放出的氨减少时, 温度以 5°C 增量逐步升高到 150°C 。反应混合物变得难以搅拌。停止加热, 通过将产物从搅拌器锚杆上剥离来回收 UD1018 产物。然后在真空干燥箱中在 70°C 下放置 1 周 (5mmHg 的真空), 以便抽空该氨。

[0128] 在各步骤后, 在苯醇中在 130°C 下进行凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析, 以便验证没有聚合化和化合物的分子量保持低的水平 ($M_n < 1500 \text{g. mol}^{-1}$)。

[0129] 在 150°C , 将 2.5g 的 UD 1018 引入到的 DACA 微型挤出机中。注意到负荷随温度而变化。在图 1 中报道了加热或冷却的结果。

[0130] 图 2 是化合物 UD 1018 的红外光谱, 显示了在冷却过程中游离 N-H 键 (3452cm^{-1}) 和键接的 N-H 键 ($3310-3340$ 和 3077cm^{-1}) 的吸收区域。实线 $T = 246^\circ\text{C}$, 不连续的线 $T = 148^\circ\text{C}$, 虚线 $T = 65^\circ\text{C}$ 。

[0131] 图 3a 和 b 表示化合物 UT 1008 随激发频率而变化的贮能模量 $G'(\nu)$ (图 3a) 和损耗模量 $G''(\nu)$ (图 3b) 的等温线。

[0132] 图 4a 和 b 表示化合物 UD 1018 随激发频率而变化的贮能模量 $G'(\nu)$ (图 4a) 和损耗因数 $\tan(\delta) = G''(\nu)/G'(\nu)$ (图 4b) 的等温线。图 4a 曲线标准化到 0.1Hz, 以便考虑样品的不同几何结构。

[0133] 图 5a 和 b 表示了蠕变 (图 5a) 和恢复率 (图 5b) 试验, 增大强度的应力 (σ) 被施加于样品达到 1000s, 然后松弛。力学导纳 (适应性) $J = \text{变形} / \text{应力}$ 作为时间函数来表示。变形率分别是 1.47%, 7.43%, 15.1%, 30.7% 和 36.5%。

[0134] 图 6 表示化合物 UT1008 在 90°C 下的单轴向拉伸至到断裂为止的的实验。该应力 (σ) 表示为变形 ε 的函数, 其中 $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ 。伸长速率是 $100\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。最终的变形率是 240%。化合物 UD 1018 得到类似结果。

[0135] 图 7a 和 b 表示了化合物 UT 1008 于 90°C 在拉伸周期 (伸长和恢复, 没有断裂) 中的应力 σ 。最高变形率是 100%。伸长的变形速率为 $100\% \cdot \text{min}^{-1}$ 的拉伸速率和 $-40\% \cdot \text{min}^{-1}$ 的恢复速率。在第一个周期之后发现 5% 的不可逆的变形 (图 7a); 在第二个周期时没有观察到不可逆的变形 (图 7b)。

[0136] 图 8 表示 UT1008 的蠕变实验。变形率是 100% 并维持 24 小时。变形速率是 $50\% \cdot \text{min}^{-1}$ 和温度是 70°C。

[0137] 图 9 表示 UT1008B 在水和在环境温度下的溶胀实验。

[0138] 溶胀

[0139] 应用两个哑铃形的拉伸 - 应力试验件 (哑铃间距离 25mm) 在有十二烷存在下在环境温度下放置 96 小时以使用大约 10% 的十二烷 (试件 1) 和大约 15% 的十二烷 (试件 2) 溶胀样品。

[0140] 在 96 小时后, 样品用纸干燥其表面, 然后称重来测量溶胀度。称量测量的有效溶胀是;

[0141] - 试件 1 : 8.6%

[0142] - 试件 2 : 12.8%

[0143] 在进行机械试验之前, 样品在密闭容器中在 60°C 下保持 12 小时。

[0144] 拉伸 - 应力试验

[0145] 试件 1 : 8.6% 的十二烷

[0146] 周期 1. 伸长到 100% (速率 $100\% / \text{min}$) 然后恢复到 0% (速率 $40\% / \text{min}$)。在 200min 之后恢复率损失是 5.9%。

[0147] 周期 2. 伸长到 100% (速率 $100\% / \text{min}$) 然后恢复到 0% (速率 $40\% / \text{min}$)。在 70min 之后恢复率损失是 0.3%。

[0148] 周期 3. 伸长到 400% (速率 $40\% / \text{min}$)。在 60min 之后恢复率损失是 7.6%。

[0149] 周期 4. 伸长到断裂 (速率 $40\% / \text{min}$)。在 570% 断裂。在断裂之后, 试件的两个末端相互接触。它保持垂直。在 24 小时后恢复率损失是 1.1%。

[0150] 周期 5. 伸长到断裂 (速率 $40\% / \text{min}$)。在 300% 断裂。在断裂之后, 试件的两个末端相互接触。它垂直保存。在 36 小时后恢复率损失是 0.1%。

[0151] 周期 6. 伸长到断裂 (速率 $40\% / \text{min}$)。在 220% 断裂。

[0152] 图 10a 和 b 表示了已经添加 8.6% 十二烷的化合物 UD1018 在 25°C 下单轴向拉伸应力的上述试验, a) 在断裂 (周期 1-3) 之前, b) 一直到断裂 (周期 4), c) 在相继的断裂和再附着 (周期 5,6) 之后。应力以上所定义的变形的函数来表示。伸长速率是 $+100\% \cdot \text{min}^{-1}$ (周期 1,2), $+40\% \cdot \text{min}^{-1}$ (周期 3-6)。断裂变形率是 570%。

[0153] 试件 2 : 12.8% 的十二烷

[0154] 周期 1. 伸长到 100% (速率 $100\% / \text{min}$) 然后恢复到 0% (速率 $20\% / \text{min}$)。在 60min 之后恢复率损失是 3%。

[0155] 周期 2. 伸长到 100% (速率 $40\% / \text{min}$) 然后恢复到 0% (速率 $20\% / \text{min}$)。在

60min 之后恢复率损失是 0.3%。

[0156] 周期 3. 伸长到 100% (速率 40% /min) 然后恢复到 0% (速率 20% /min)。在 60min 之后恢复率损失是 0.3%。

[0157] 周期 4. 伸长到断裂 (速率 40% /min)。在 635% 断裂。

[0158] 周期 5. 在断裂之后, 试件的两个末端相互接触。它垂直保存。在 36 小时后恢复率损失是 10%。

[0159] 周期 6. 伸长到断裂 (速率 40% /min)。在 240% 断裂。

[0160] 图 11 表示了已经添加 12.8% 十二烷的化合物 UD 1018 在 25°C 下单轴向拉伸应力的上述试验, a) 在断裂 (周期 1-3) 之前, b) 一直到断裂 (周期 4), c) 在相继的断裂和再附着 (周期 5) 之后。应力以上所定义的变形的函数来表示。该伸长速率是 $+40\% \text{ min}^{-1}$ 。断裂变形率是 635%。

[0161] 图 12 表示在单轴向拉伸 - 应力试验中, 在试件的表面上针尖扎的尺寸 $L_0 \times e_0$ 的矩形区域的尺寸变化。 L/L_0 是沿着拉伸应力的轴的变形, e/e_0 是在垂直于拉伸应力的轴的方向上的变形。利用标准 $(L_0/L)/(e/e_0)^2 = 1$, 经过验证所涉及的变形是恒定体积变形。

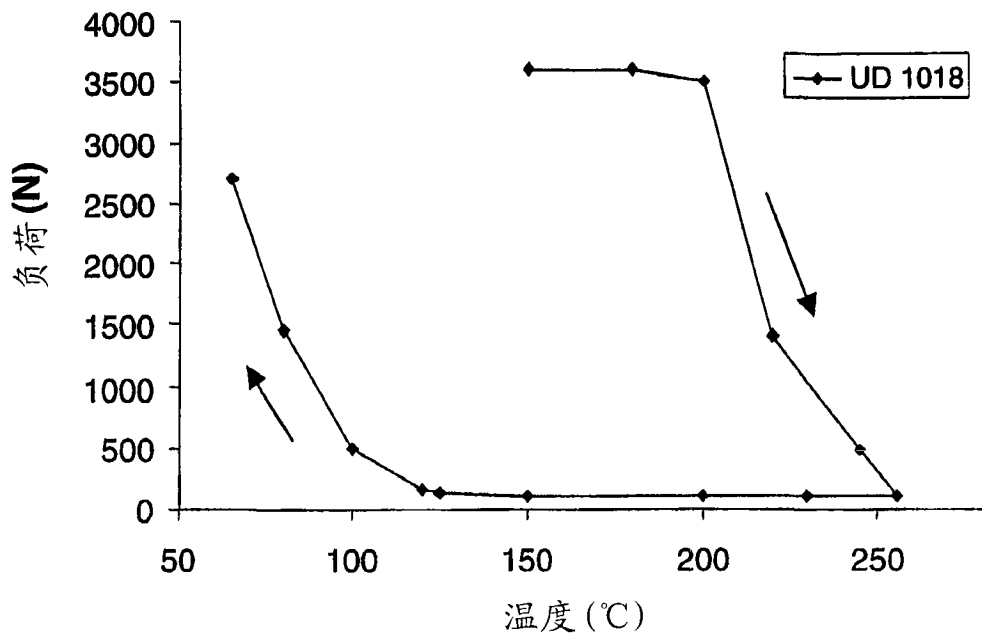


图 1

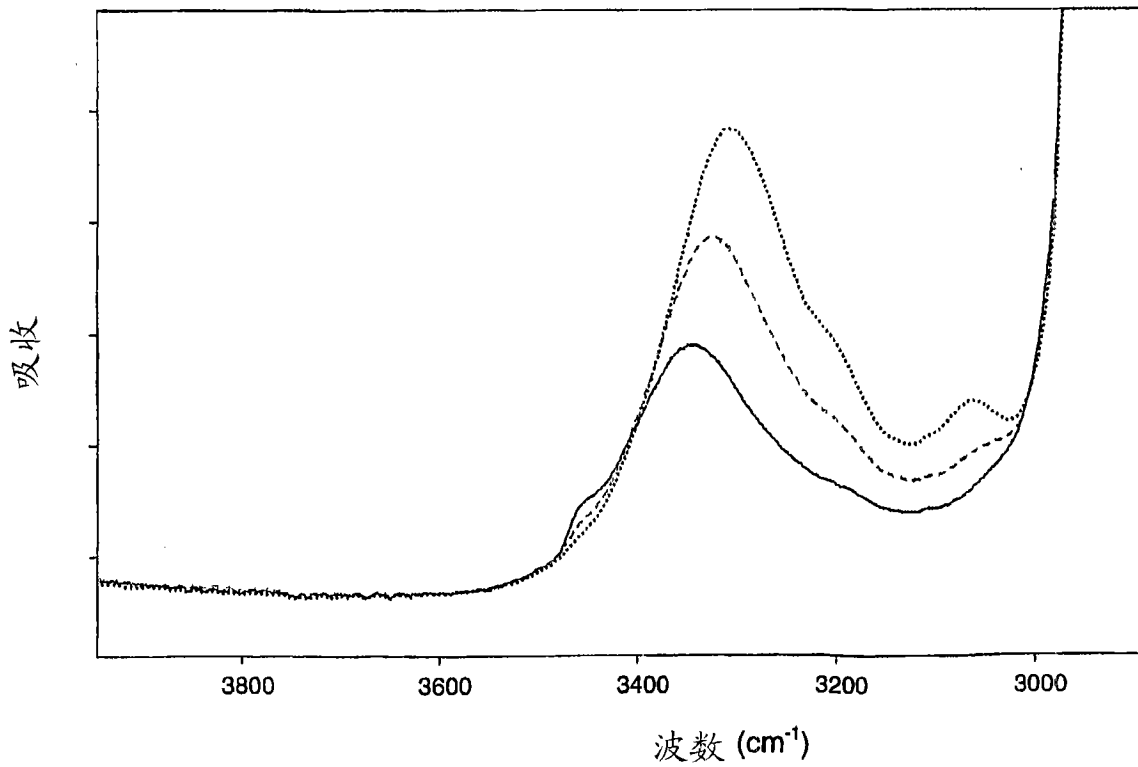


图 2

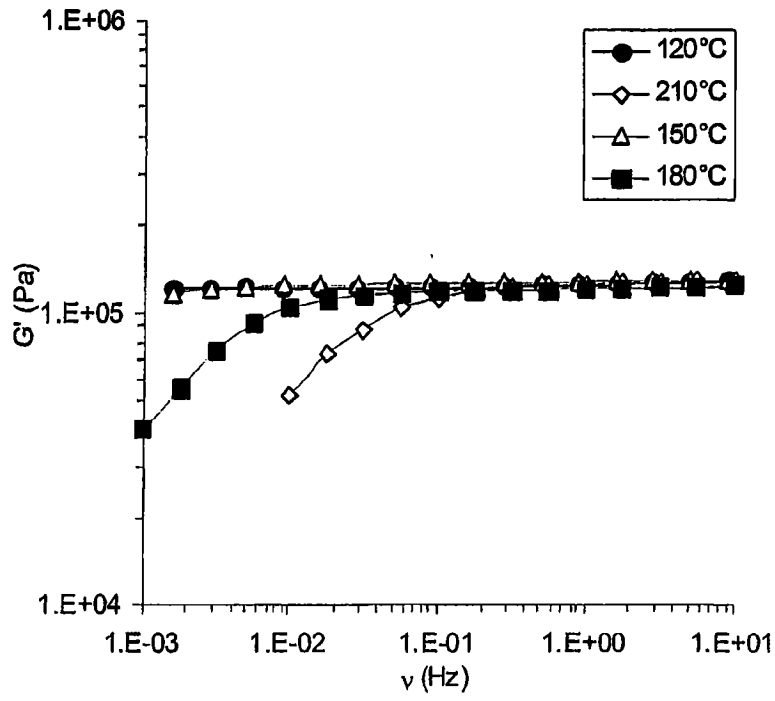


图 3a

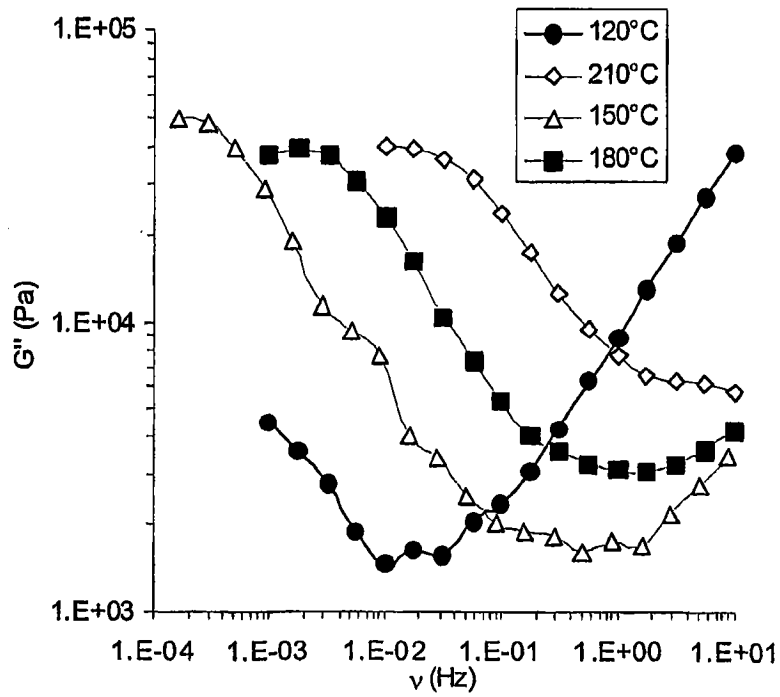


图 3b

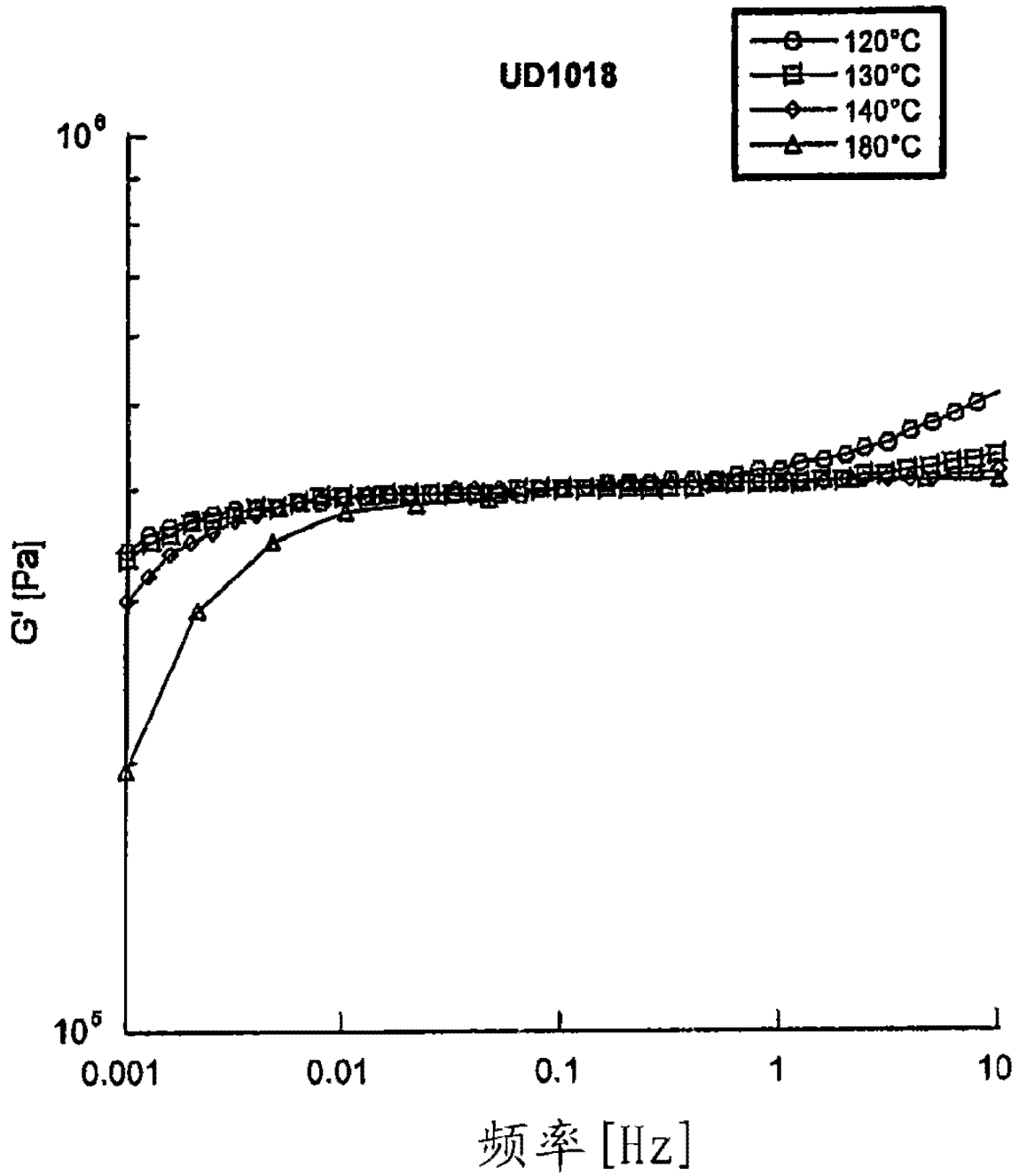


图 4a

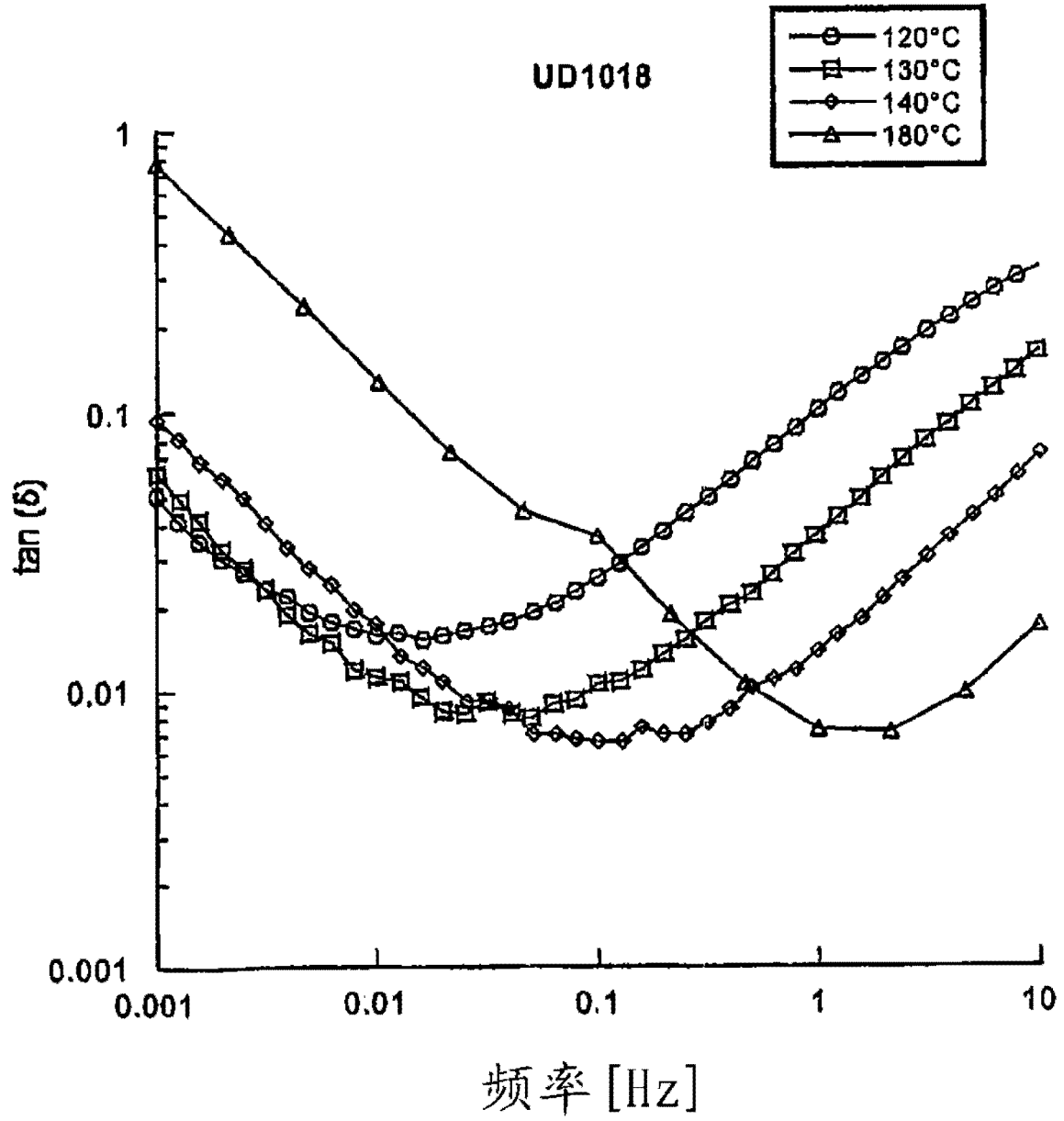


图 4b

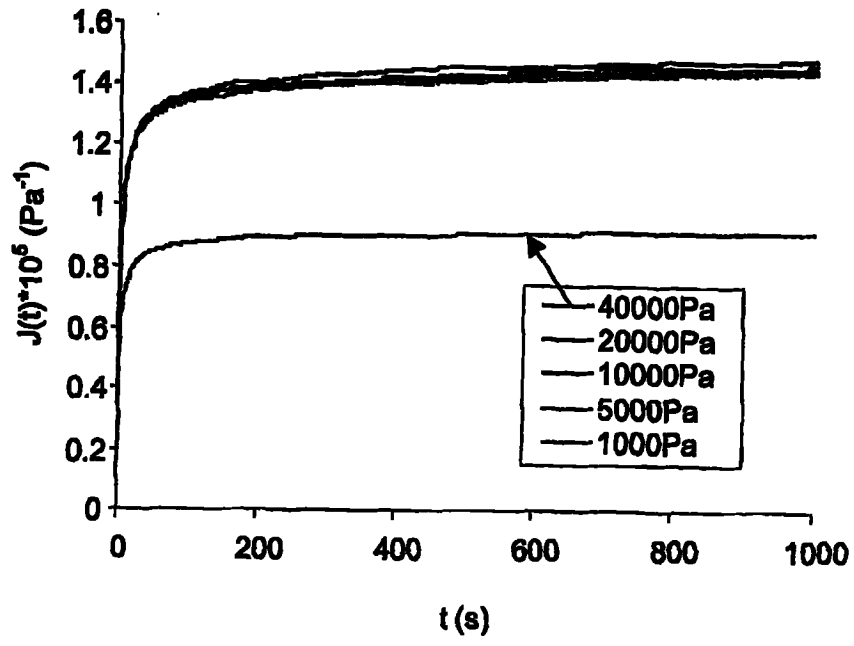


图 5a

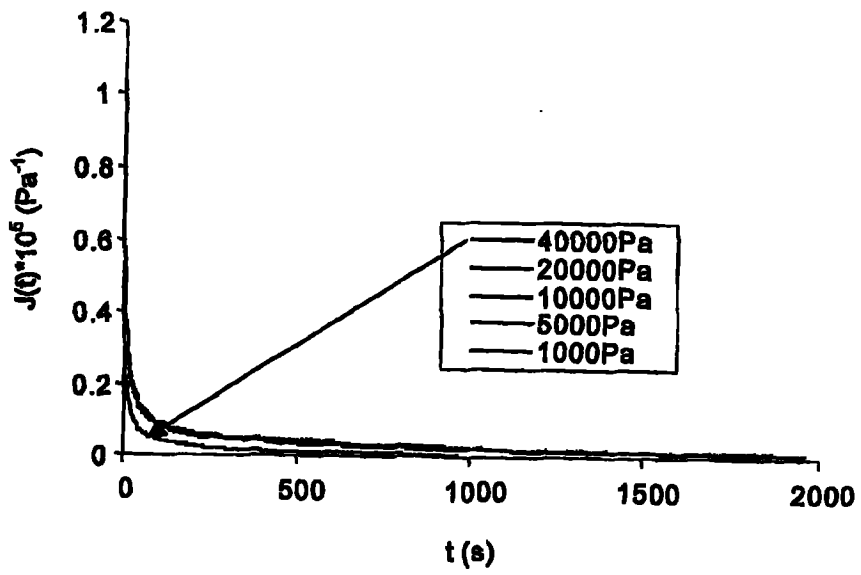


图 5b

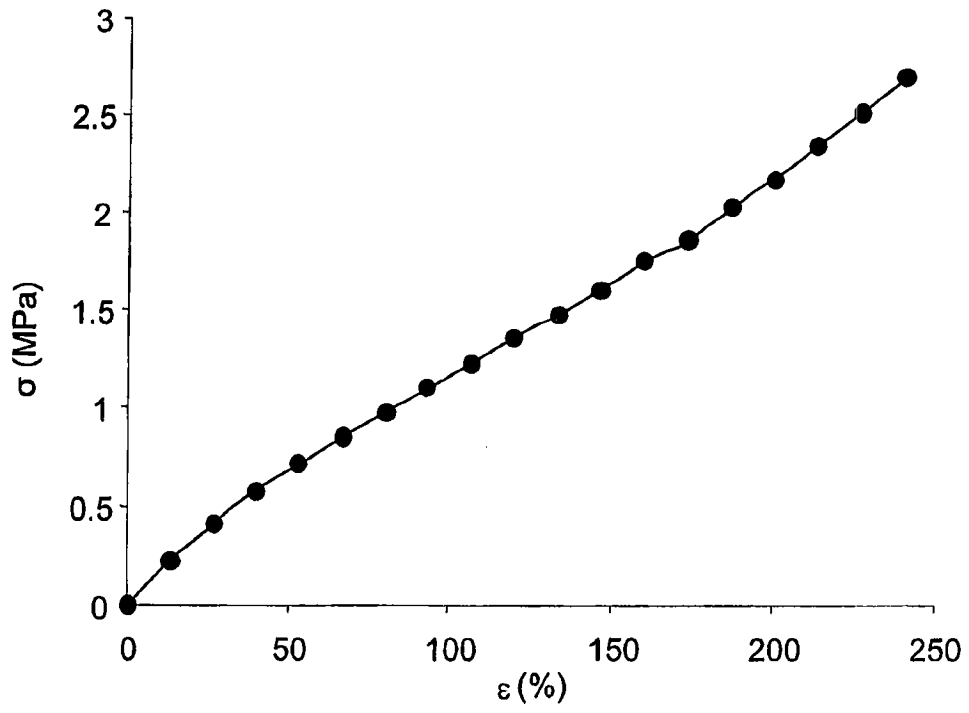


图 6

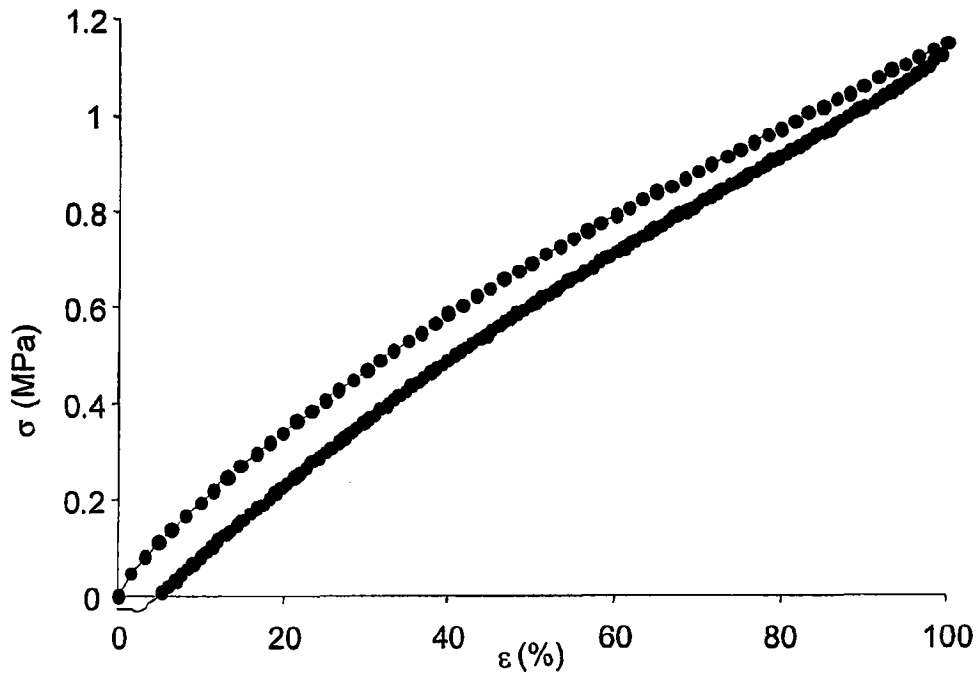


图 7a

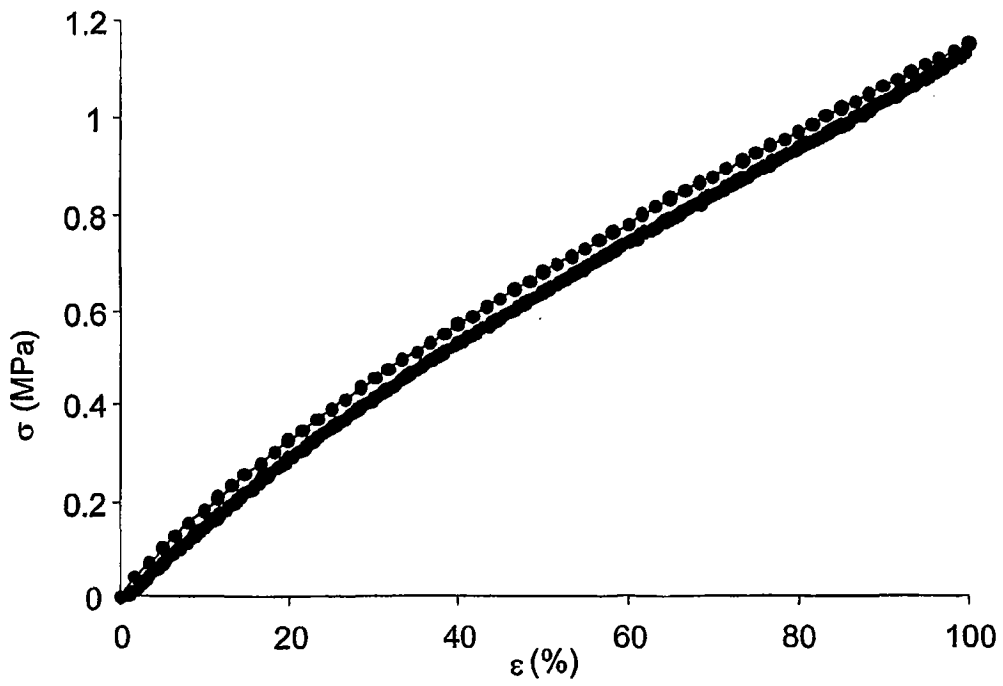


图 7b

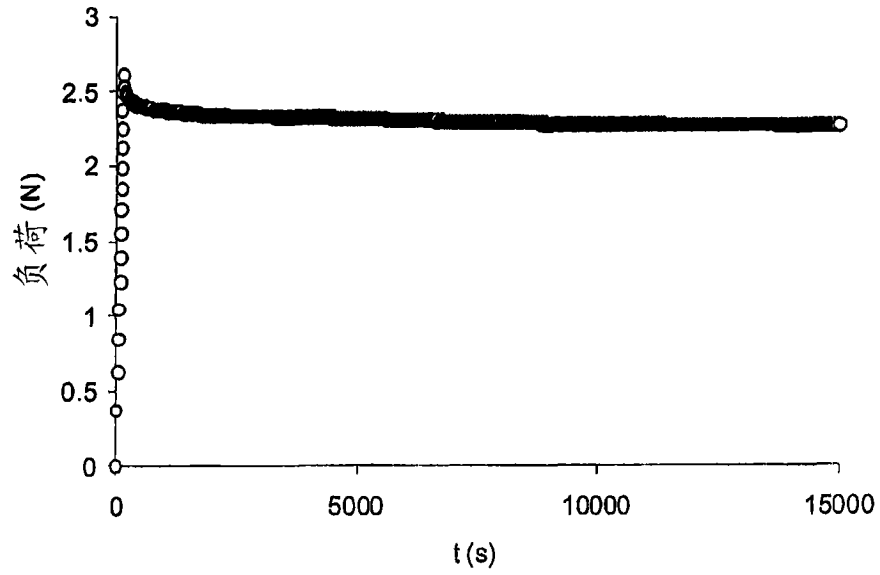


图 8

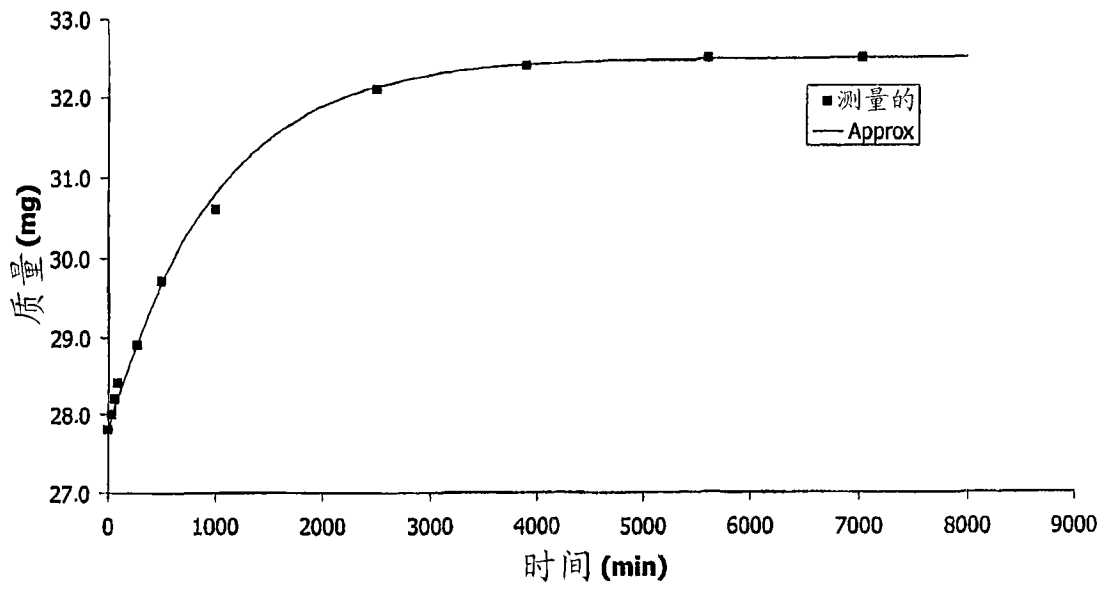


图 9

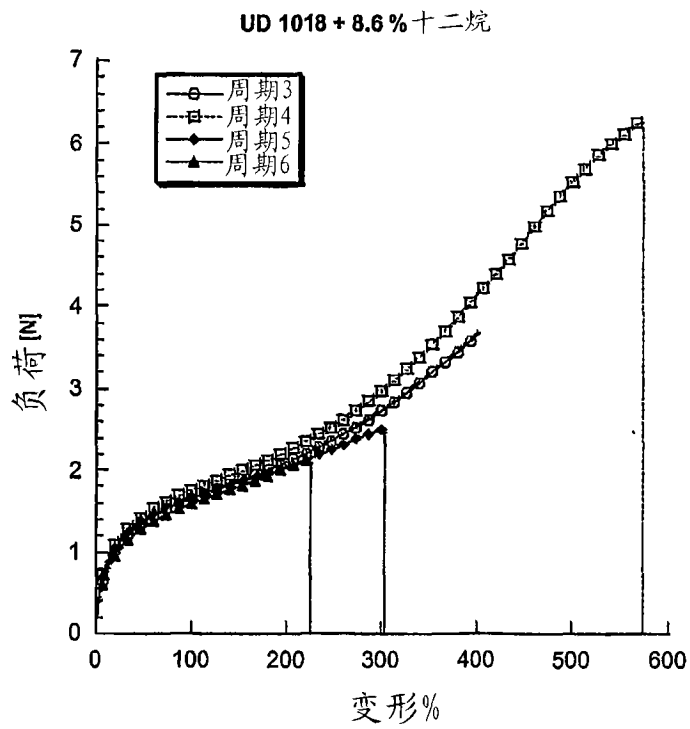
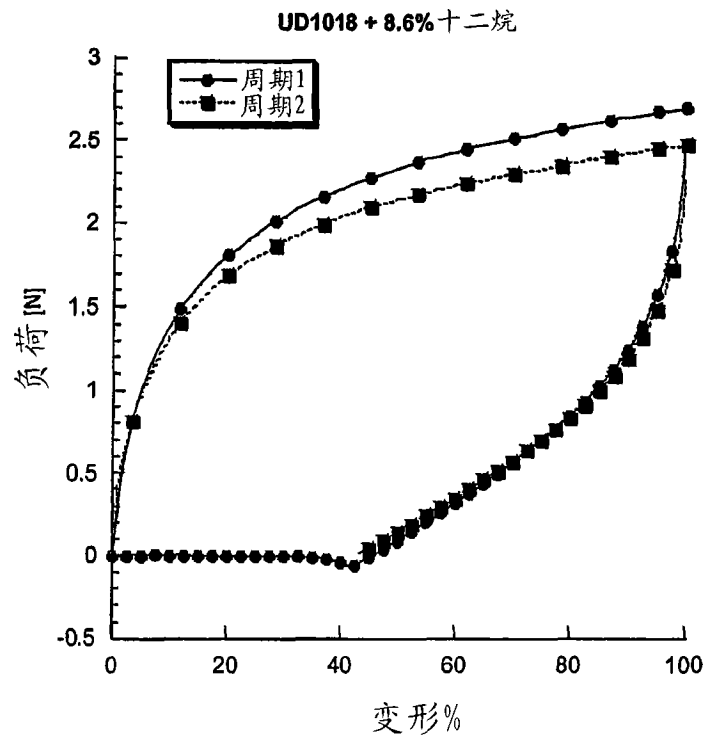


图 10

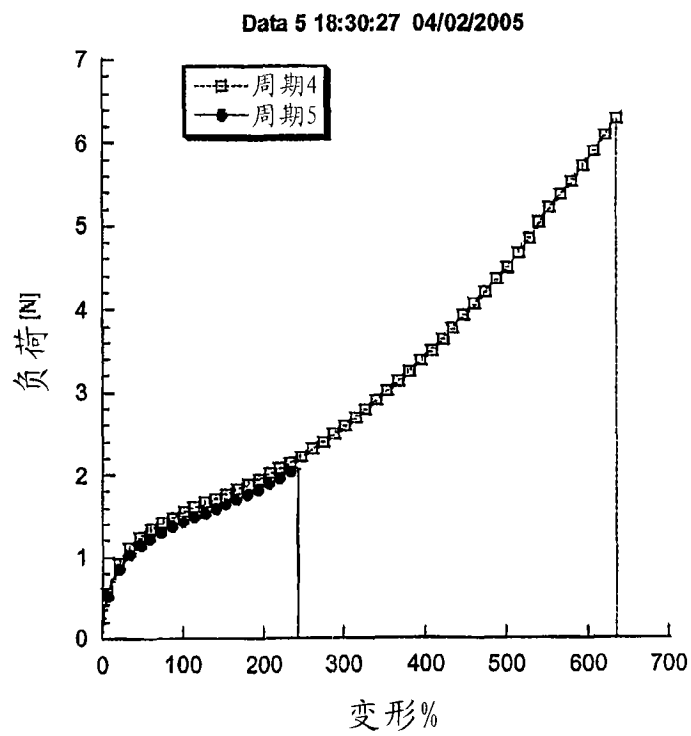
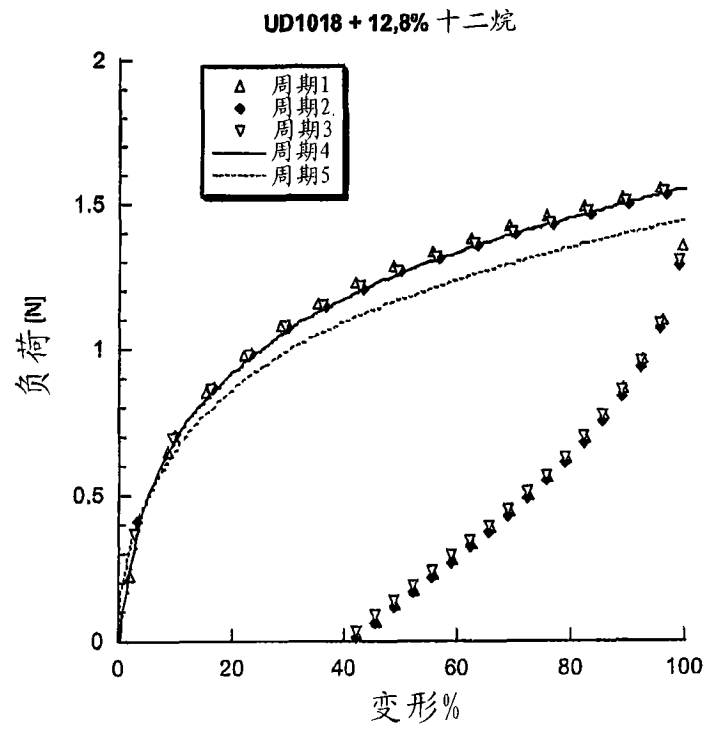


图 11

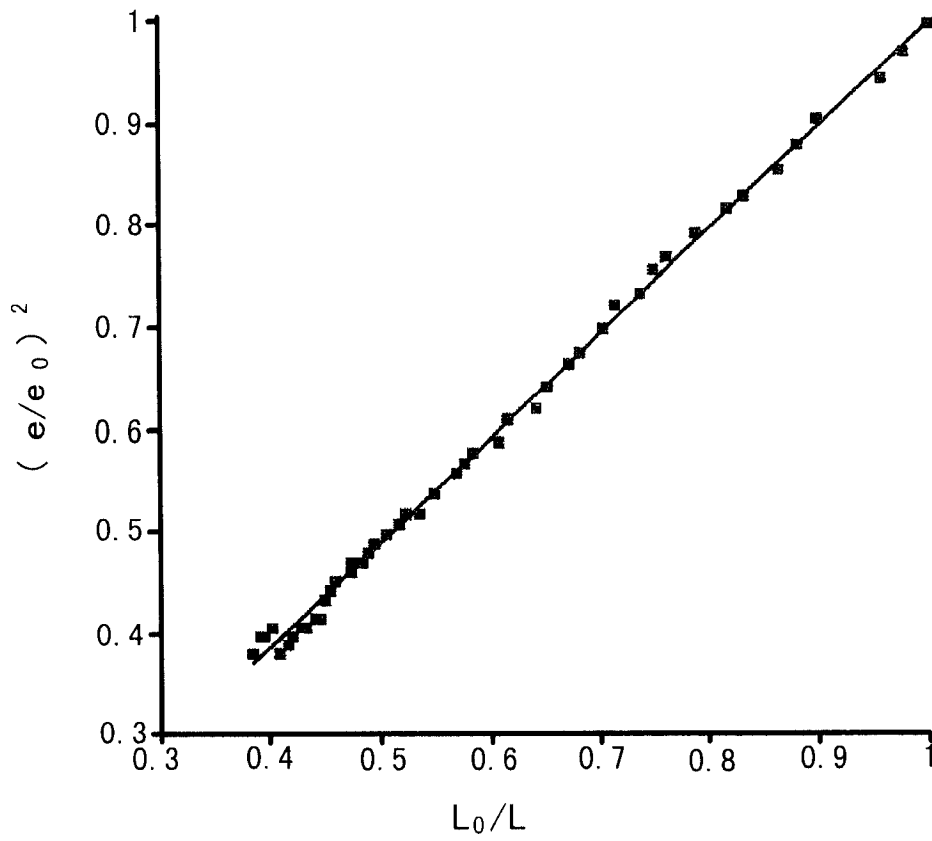


图 12