(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117693565 A
(43)申请公布日 2024.03.12

(21)申请号 202280050853.9
(22)申请日 2022.05.19
(30)优先权数据
21175172.2 2021.05.21 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/054711 2022.05.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/243945 EN 2022.11.24
(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 萨沙·斯普罗特 艾哈迈德·沙班
凯·乌韦·克劳森
彼得·比辛格尔
艾米丽·M·弗里茨
阿德里安·T·容
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 李博 贺卫国
(51)Int.Cl.
C09J 4/00(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 5/3435(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C09J 143/02(2006.01)
C08F 222/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

粘合剂组合物的可固化前体

(57)摘要

本公开涉及一种粘合剂组合物的可固化前体,该可固化前体包含:(a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,该可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含(i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和(ii)烯键式不饱和酸性化合物;(b)用于该(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;和(c)硝基氧其中该C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于该(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中该烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团。本公开还涉及用于由该可固化前体制备固化组合物的方法以及该可固化前体用于粘合剂应用和/或用于汽车工业中的热管理应用的用途。

CN 117693565 A

1.一种粘合剂组合物的可固化前体,所述可固化前体包含:

(a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,所述可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含

(i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和

(ii)烯键式不饱和酸性化合物;

(b)用于所述(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,所述交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;和

(c)硝基氧;

其中所述C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于所述(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中所述烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团。

2.根据权利要求1所述的可固化前体,其中所述C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体选自:(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯以及它们的任何混合物。

3.根据权利要求1或2所述的可固化前体,其中所述烯键式不饱和酸性化合物包括具有烯键式不饱和官能团和酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的可固化前体,其中所述硝基氧选自2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、其衍生物以及它们的组合。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的可固化前体,其中所述硝基氧是4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPOL)。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的可固化前体,所述可固化前体还包含

(d)聚醚低聚物,所述聚醚低聚物具有至少2000g/mol的数均分子量并且包含至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;其中所述数均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的可固化前体,其中所述可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分(a)还包含

(iii)烯键式不饱和单体,所述烯键式不饱和单体具有官能团并且可与所述可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分(a)的所述C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(i)和所述烯键式不饱和酸性化合物(ii)共聚合。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的可固化前体,所述可固化前体还包含

(e)导热颗粒。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的可固化前体,所述可固化前体还包含

(f)碱。

10.根据权利要求9所述的可固化前体,其中所述碱是叔胺或叔胺的组合。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的可固化前体,其中所述可固化前体不包含碱。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的可固化前体,其中所述可固化前体还包含用于自由基聚合的引发剂。

13.一种用于由根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体制备固化组合物的方法,所述方法包括

提供可固化前体,其中所述可固化前体包含

(a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,所述可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含

(i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和

(ii)烯键式不饱和酸性化合物;

(b)用于所述(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,所述交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;和

(c)硝基氧;

其中所述C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于所述(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中所述烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团,

提供用于所述可固化前体的自由基聚合的引发剂,

混合所述可固化前体和所述引发剂,以及

固化所述可固化前体和所述引发剂的混合物。

14.根据权利要求13所述的方法,其中固化在低于50℃的温度、优选在室温(23℃)进行。

15.根据权利要求1至12中任一项所述的可固化前体用于粘合剂应用和/或用于汽车工业中的热管理应用的用途。

粘合剂组合物的可固化前体

技术领域

[0001] 本公开涉及粘合剂组合物的可固化前体,该可固化前体包含可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分。

背景技术

[0002] 多年来,可固化组合物已知适用于多种应用,包括通用工业应用,诸如粘合剂和涂层,以及电子工业中的高性能应用,诸如例如用于密封和粘结电子部件。随着多年来可固化组合物的用途的扩展,特别是关于固化曲线、粘附性能、贮存稳定性、可操作性和加工性能特性的性能要求已变得越来越苛刻并且符合环境和健康要求。当另外需要可固化组合物来提供导热率时,合适组合物的配制变得甚至更具挑战性。

[0003] 在丙烯酸类可固化组合物的储存期间,可发生自聚合,因此通常使用抑制剂进行预防。对于大多数抑制剂,需要氧来确保它们的功能性。具有高粘度的高度填充的粘合剂丙烯酸类组合物,如丙烯酸类热管理组合物以及其他粘合剂丙烯酸类可固化组合物,表现出有限的氧扩散。因此,可能发生核聚合,特别是在较大量高度填充的丙烯酸类组合物的储存期间,例如当将可固化组合物储存在体积为100升或200升的桶中时。在可固化组合物在桶中储存期间,氧被抑制剂消耗,并且由于氧有限地扩散到桶的核心区域中,随着时间的推移,核心区域中没有足够的氧可用于确保抑制剂的适当功能性,导致核聚合。

[0004] 在粘合剂丙烯酸类组合物中,酸可增强粘合强度。在丙烯酸类可固化组合物中存在酸(诸如丙烯酸)的情况下,甚至更难以稳定可固化组合物以供储存,因为酸是高反应性的并且倾向于使组合物不稳定,导致更高的核聚合倾向。

[0005] WO 2019/040596 A1公开了用于增加氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(urethan(meth)acrylate)组合物的储存寿命的抑制剂组合。WO 2019/040596 A1的树脂组合物包含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以及包含至少一个硝基氧自由基和至少一种碱的抑制剂包,其中碱选自叔胺碱、季铵氢氧化物、醇盐或氢氧化物。当不向硝基氧中添加碱时,或当向组合物中添加酸时,导致储存寿命显著减少。

[0006] 仍然需要具有良好储存稳定性并且在室温下可固化的粘合剂丙烯酸类组合物的可固化前体,特别是如果可固化前体包含丙烯酸单体。

[0007] 如本文所用,“一个”、“一种”、“该/所述”、“至少一个(种)”和“一个(种)或多个(种)”可互换使用。术语“包含”还应包括术语“基本上由.....组成”和“由.....组成”。

发明内容

[0008] 在第一方面,本公开涉及一种粘合剂组合物的可固化前体,该可固化前体包含:

[0009] (a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,该可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含

[0010] (i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体,和

[0011] (ii)烯键式不饱和酸性化合物;

[0012] (b)用于该(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;

[0013] 知

[0014] (c)硝基氧;

[0015] 其中该C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于该(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中该烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团。

[0016] 在另一方面,本公开还涉及用于由如本文所公开的可固化前体制备固化组合物的方法,所述方法包括

[0017] 提供可固化前体,其中该可固化前体包含

[0018] (a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,该可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含

[0019] (i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和

[0020] (ii)烯键式不饱和酸性化合物;

[0021] (b)用于该(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;和

[0022] (c)硝基氧;

[0023] 其中该C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于该(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中该烯键式不饱和酸性化合物

[0024] (a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团,

[0025] 提供用于该可固化前体的自由基聚合的引发剂,

[0026] 混合该可固化前体和该引发剂,以及

[0027] 固化该可固化前体和该引发剂的该混合物。

[0028] 在又一方面,本公开涉及如本文所公开的可固化前体用于粘合剂应用和/或用于汽车工业中的热管理应用的用途。

[0029] 本文所公开的可固化前体具有良好的储存稳定性和在储存期间核聚合的低倾向。本文所公开的可固化前体可在100升或200升桶中储存数月。在本公开的一些实施方案中,可固化前体是高度填充的导热可固化前体,并且即使对于具有低氧扩散的这些高度填充的可固化前体,可固化前体也具有良好的储存稳定性和储存期间核聚合的低趋势。

[0030] 尽管本文所公开的可固化前体对于储存是稳定的,但由于防止核聚合需要少量的硝基氧抑制剂,因此在室温下快速固化仍然是可能的。固化产物的性能(即诸如硬度、搭接剪切强度、断裂伸长率和热导率等特性)没有受到不利影响。

[0031] 令人惊奇的是,已发现少量硝基氧能够有效地防止包含诸如丙烯酸的酸或其他具有酸官能团的可聚合单体的丙烯酸组合物中的核聚合。本领域技术人员将预期,当酸、特别是丙烯酸包含在可固化组合物中时,不能使用硝基氧。本领域技术人员还将预期硝基氧仅可在碱性环境中用作抑制剂,并且将需要不存在酸性组分。

具体实施方式

[0032] 本文公开了一种粘合剂组合物的可固化前体,该可固化前体包含:

[0033] (a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,该可自由基(共)聚合的(甲基)

丙烯酸酯系组分包含

[0034] (i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和

[0035] (ii)烯键式不饱和酸性化合物;

[0036] (b)用于该(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;知

[0037] (c)硝基氧;

[0038] 其中该C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于该(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中该烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团。

[0039] "可固化前体"意指可使用引发剂来固化的组合物。术语"引发剂"意在指能够开始或引发或有助于可固化前体的固化过程的物质或一组物质。

[0040] "可自由基(共)聚合的组分"意指可使用含有或能够产生自由基的引发剂来固化的组合物。可自由基(共)聚合的组分可含有仅一个、两个、三个或更多个可自由基(共)聚合的基团。可自由基(共)聚合的基团的典型示例包括不饱和碳基团,诸如存在于例如(甲基)丙烯酸酯基团中的乙烯基基团。

[0041] 如本文所用,"(甲基)丙烯酰基"是缩略术语,其是指"丙烯酰基"和/或"甲基丙烯酰基"。例如,"(甲基)丙烯酸酯系组分"是指"丙烯酸酯系组分"和/或"甲基丙烯酸酯系组分",并且"C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体"是指"C_1-C_{32}丙烯酸酯单体"和/或"C_1-C_{32}甲基丙烯酸酯单体"。

[0042] 如本文所用,"可(共)聚合的"是缩略术语,其是指"可聚合的"和/或"可共聚合的"。

[0043] "单体"为可由化学式表征的、带有可聚合成低聚物或聚合物从而增大分子量的可自由基(共)聚合的不饱和基团(包括(甲基)丙烯酸酯基团)的任何化学物质。单体的分子量可通常简单地基于给出的化学式计算。

[0044] 本文所公开的粘合剂组合物的可固化前体包含(a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,即可自由基(共)聚合的丙烯酸酯系组分或可自由基(共)聚合的甲基丙烯酸酯系组分或它们的组合。

[0045] 可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含(i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体,即C_1-C_{32}丙烯酸酯单体或C_1-C_{32}甲基丙烯酸酯单体或它们的组合。C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体可以是直链或支链C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体。优选地,可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含C_1-C_{32}丙烯酸酯单体。

[0046] 用于可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分中的C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体可选自:(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯以及它们的任何混合物。

[0047] C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体不包含不同于(甲基)丙烯酸酯基团的官能团。

[0048] 可固化前体可包含1重量%至50重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、2重量%至15重量%或3重量%至10重量%的C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0049] 可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分还包含(ii)烯键式不饱和酸性化合

物。

[0050] “烯键式不饱和酸性化合物”意在包括具有烯键式不饱和官能团和酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。

[0051] 酸性前体官能团包括例如酸酐诸如-CO-O-CO-和酰基卤。

[0052] 酸性基团优选地包含一个或多个羧酸残基,诸如-COOH,或磺酸残基,诸如-SO_3H。

[0053] “聚合物”或“聚合物材料”可互换使用,是指均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0054] 烯键式不饱和酸性化合物的具体示例包括但不限于二或三(甲基)丙烯酸酯化的柠檬酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚磺酸盐、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚硼酸等。

[0055] 发现(甲基)丙烯酸与链烷二醇(例如C_2至C_{20}或C_2至C_{12}或C_6至C_{10})的反应产物和磷氧化物也适用。

[0056] 也可使用不饱和羧酸诸如(甲基)丙烯酸、芳族(甲基)丙烯酸酯化酸(例如,甲基丙烯酸酯化偏苯三酸)和它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。在一些实施方案中,丙烯酸或甲基丙烯酸用作烯键式不饱和酸性化合物(ii)。

[0057] 烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团。

[0058] 所谓“来源于磷酸的酸官能团”意指酸官能团包含P-OH基团,即所谓“烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团”意指烯键式不饱和酸性化合物(a)(ii)不包含P-OH基团。

[0059] 可固化前体可包含0.1重量%至20重量%、0.1重量%至10重量%、0.1重量%至5重量%、0.1重量%至3重量%、0.1重量%至2重量%、0.2重量%至2重量%、或0.2重量%至1重量%的烯键式不饱和酸性化合物,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0060] 可固化前体可包含1重量%至50重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%或10重量%至15重量%的(甲基)丙烯酸酯系组分,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0061] 粘合剂组合物的可固化前体还包含(b)用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合反应性基团。

[0062] 用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂包含至少一个来源于磷酸的酸官能团。用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂可包含至少两个来源于磷酸的酸官能团。

[0063] 交联剂的至少一个来源于磷酸的酸官能团可包含至少一个P-OH基团。

[0064] 交联剂的至少一个来源于磷酸的酸官能团可选自:磷酸的单酯、磷酸的二酯、磷酸的三酯、二磷酸的酯、二磷酸的二酯以及它们的任何组合或混合物。

[0065] 交联剂的至少一个来源于磷酸的酸官能团可选自:磷酸和C_1-C_6多元醇衍生物的单酯、磷酸和C_1-C_6多元醇衍生物的二酯、磷酸和C_1-C_6多元醇衍生物的三酯、二磷酸和C_1-C_6多元醇衍生物的酯、二磷酸和C_1-C_6多元醇衍生物的二酯以及它们的任何组合或混合物。

[0066] 根据本公开的一个优选方面,交联剂的至少一个来源于磷酸的酸官能团选自:磷酸和甘油的1,3-异构体的衍生物的单酯、磷酸和甘油的1,3-异构体的衍生物的二酯、二磷酸和甘油的1,3-异构体的衍生物的二酯以及它们的任何组合或混合物。

[0067] 根据本公开的另一个优选方面,交联剂的至少一个来源于磷酸的酸官能团选自:

磷酸和甘油的1,2-异构体的衍生物的单酯、磷酸和甘油的1,2-异构体的衍生物的二酯、二磷酸和甘油的1,2-异构体的衍生物的二酯以及它们的任何组合或混合物。

[0068] 用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂包含至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团。

[0069] 用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂可包含至少两个可自由基(共)聚合的反应性基团。

[0070] 在本公开的一个优选方面,交联剂包含选自以下的至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团:烯键式不饱和基团。

[0071] 在本公开的更优选方面,交联剂中包含的烯键式不饱和基团选自:(甲基)丙烯酸类基团、乙烯基基团、苯乙烯基基团以及它们的任何组合或混合物。更优选地,烯键式不饱和基团选自:甲基丙烯酸类基团、丙烯酸类基团以及它们的任何组合或混合物。

[0072] 在本发明的特别优选方面,交联剂中包含的烯键式不饱和基团选自甲基丙烯酸类基团。

[0073] 有利地,用于本文的交联剂为烯键式不饱和化合物。

[0074] 根据特别优选方面,用于本公开的交联剂包含磷酸与1,3-甘油二甲基丙烯酸酯或1,2-甘油二甲基丙烯酸酯的反应的反应产物。

[0075] 根据另一个特别优选方面,用于本公开的交联剂选自:1,3-甘油二甲基丙烯酸酯磷酸单酯、1,2-甘油二甲基丙烯酸酯磷酸单酯、1,3-甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二酯、1,2-甘油二甲基丙烯酸磷酸二酯、1,3-甘油二甲基丙烯酸二磷酸二酯、1,2-甘油二甲基丙烯酸二磷酸二酯以及它们的任何混合物。

[0076] 在本公开的一个有利方面,用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂可与(甲基)丙烯酸酯系组分的单体(i)和/或(ii)(共)聚合。

[0077] 在一些实施方案中,交联剂(b)还可具有粘合促进剂的功能。

[0078] 本公开的可固化前体可包含0.01重量%至10重量%、0.01重量%至8重量%、0.05重量%至6重量%、0.05重量%至5重量%、0.05重量%至4重量%、0.1重量%至2重量%或甚至0.1重量%至1重量%的用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0079] 本文所公开的可固化前体还包含硝基氧。硝基氧是包含$R_2N-O\bullet$官能团的自由基。它们也可被称为硝酰基或氨氧基。

[0080] 硝基氧具有本文所公开的可固化前体的抑制剂的功能。令人惊讶地,硝基氧具有抑制剂的功能,并且尽管在可固化前体中存在酸性化合物,但仍可有效地防止核聚合。酸性化合物作为烯键式不饱和酸性化合物包含在可固化前体的可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分中,并且酸性化合物作为至少一个来源于磷酸的酸官能团包含在用于(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂中。本领域技术人员将预期硝基氧将不能在酸性环境中充当抑制剂,并且将需要添加碱和碱性环境以使硝基氧能够充当抑制剂。

[0081] 硝基氧可选自2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、其衍生物以及它们的组合。

[0082] 硝基氧可选自2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-羟基-TEMPO,TEMPOL)、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-氨基-TEMPO)、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-氧代-TEMPO)、乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲

基哌啶-4-基酯、2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、琥珀酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、己二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、癸二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、正丁基丙二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、邻苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、对苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、N,N'-双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二胺、N-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十二烷基琥珀酰亚胺、1-氧基-4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-氧基-4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶和1-氧基-4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0083] 优选地,硝基氧是4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-羟基-TEMPO,TEMPOL)。

[0084] 可固化前体可包含基于可固化前体的总重量计至少0.001重量%、或至少0.002重量%、或至少0.003重量%的硝基氧。

[0085] 可固化前体可包含基于可固化前体的总重量计至多0.1重量%、或至多0.05重量%、或至多0.02重量%、或至多0.01重量%、或至多0.008重量%、或至多0.006重量%、或至多0.005重量%的硝基氧。

[0086] 可固化前体可包含基于可固化前体的总重量计0.001重量%至0.1重量%、或0.001重量%至0.05重量%、或0.001重量%至0.02重量%、或0.001重量%至0.01重量%、或0.001重量%至0.008重量%、或0.002重量%至0.1重量%、或0.002重量%至0.05重量%、或0.002重量%至0.02重量%、或0.002重量%至0.01重量%、或0.002重量%至0.008重量%、或0.002重量%至0.004重量%、或0.003重量%至0.1重量%、或0.003重量%至0.05重量%、或0.003重量%至0.02重量%、或0.003重量%至0.01重量%、或0.003重量%至0.008重量%、或0.003重量%至0.006重量%、或0.003重量%至0.005重量%、或0.003重量%至小于0.005重量%的硝基氧。

[0087] 本文所公开的可固化前体还可包含(d)聚醚低聚物,该聚醚低聚物具有至少2000g/mol的数均分子量并且包含至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团。

[0088] 除非另外指明,否则用于本文的聚醚低聚物的数均分子量使用本领域技术人员熟知的适当技术通过常规凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0089] 不受理论的束缚,据信如上所述的聚醚低聚物充当可固化前体的反应性稀释剂和流变改性剂,这有助于为可固化前体提供出色的柔性特性。还据信聚醚低聚物有益地影响可固化前体的粘附特性,特别是由于尤其是由低聚聚醚部分提供的有益表面润湿特性。对于包含导热颗粒的可固化前体,还据信如上所述的聚醚低聚物提供与导热颗粒的有利的表面相互作用,这继而有助于特别是由于导热颗粒与周围的(甲基)丙烯酸酯系聚合物基体之间提供的改善的相容性而实现导热颗粒的相对高负载。此外,特别是由于可自由基(共)聚合的反应性基团所提供的光交联效应,还据信用于本文的聚醚低聚物有益地影响剪切强度,并且提供老化稳定性和水解稳定性。

[0090] 具有至少2000g/mol的数均分子量并且包含至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团的聚醚低聚物可包含(直链)聚醚主链。聚醚低聚物中包含的聚醚低聚物主链可通过四氢呋喃单元、环氧乙烷单元和任选的环氧丙烷单元的共聚获得。这些单体的摩尔比可在1:

2.5至1:5的范围内,或甚至在1:3至1:4的范围内。

[0091] 用于本文的聚醚低聚物可具有大于2000g/mol、大于2500g/mol、大于3000g/mol、大于3500g/mol或甚至大于4000g/mol的数均分子量。

[0092] 用于本文的聚醚低聚物可具有至多20.000g/mol、至多15.000g/mol、至多12.000g/mol、至多10.000g/mol、至多9500g/mol、至多9000g/mol、至多8500g/mol或甚至至多8000g/mol的数均分子量。

[0093] 用于本文的聚醚低聚物可具有在2000g/mol至20.000g/mol、2000g/mol至15.000g/mol、2000g/mol至12.000g/mol、2500g/mol至10.000g/mol、2500g/mol至9.000g/mol、3000g/mol至8500g/mol、3500g/mol至8000g/mol或甚至4000g/mol至8000g/mol范围内的数均分子量。

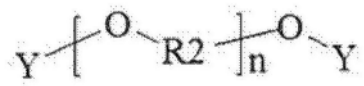
[0094] 在一个有利方面,用于本公开的聚醚低聚物包含至少两个可自由基(共)聚合的反应性基团。

[0095] 根据另一个有利方面,聚醚低聚物的至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团选自:烯键式不饱和基团。换句话讲,用于本文的聚醚低聚物可以是烯键式不饱和化合物。

[0096] 在本公开的更有利方面,聚醚低聚物中包含的烯键式不饱和基团选自:(甲基)丙烯酸类基团、乙烯基基团、苯乙烯基基团以及它们的任何组合或混合物。更优选地,烯键式不饱和基团选自:甲基丙烯酸类基团、丙烯酸类基团以及它们的任何组合或混合物。

[0097] 在本公开的特别优选方面,聚醚低聚物中包含的烯键式不饱和基团是甲基丙烯酸类基团。

[0098] 根据本公开的可固化前体的一个有利方面,用于本文的聚醚低聚物具有以下式:

[0099] 

[0100] 其中:

[0101] Y为可自由基(共)聚合的反应性基团,特别是烯键式不饱和基团;

[0102] 每个R2独立地选自:特别是具有2至6个碳的亚烷基基团;

[0103] 并且n为被选择成使得聚醚低聚物的数均分子量为至少2000g/mol的整数。

[0104] 在一个特定方面,n被选择成使得数均分子量为至少2000g/mol、至少3000g/mol或甚至至少4000g/mol。在另一个特定方面,n被选择成使得数均分子量为至多20.000g/mol、至多15.000g/mol或甚至至多10.000g/mol。在又-个具体方面,n被选择成使得数均分子量介于2000g/mol和20.000g/mol之间、介于3000g/mol和15.000g/mol之间、或甚至介于3000g/mol和10.000g/mol之间,其中所有范围均包括端点。

[0105] 本公开的可固化前体可包含1重量%至50重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、2重量%至15重量%或3重量%至10重量%的聚醚低聚物,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0106] 聚醚低聚物可与(甲基)丙烯酸酯系组分(a)的C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(i)和烯键式不饱和酸性化合物(ii)(共)聚合。

[0107] 本文所公开的可固化前体的可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分(a)还可包含

[0108] (iii)烯键式不饱和单体,该烯键式不饱和单体具有官能团并且可与可自由基

(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分(a)的C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(i)和烯键式不饱和酸性化合物(ii)共聚合。

[0109] 不受理论的束缚,据信在(甲基)丙烯酸酯系组分中具有官能团的烯键式不饱和单体的存在有益地影响其剪切强度和粘附特性。还据信具有官能团的烯键式不饱和单体提供与导热颗粒的有利的表面相互作用,这继而有助于为本公开的可固化前体提供有利的流变学特征。

[0110] 具有官能团并且用于本文的烯键式不饱和单体可具有选自的官能团:胺、羟基、酰胺、异氰酸酯、环氧化物、腈以及它们的任何组合。

[0111] 具有官能团的烯键式不饱和单体可选自:(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基乙酰胺、4-丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、丙烯腈以及它们的任何混合物。

[0112] 本文所公开的可固化前体的可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分可包含1重量%至15重量%、2重量%至12重量%、3重量%至10重量%、4重量%至10重量%或甚至5重量%至10重量%的具有官能团的烯键式不饱和单体,其中重量百分比基于(甲基)丙烯酸酯系组分的总重量计。

[0113] 本文所公开的可固化前体还可包含导热颗粒(e)。导热颗粒用作可固化前体的填料,以改善固化组合物的导热率。

[0114] 用于本文的导热颗粒可选自:金属氧化物、金属氮化物、金属氢氧化物、金属颗粒、涂覆金属颗粒、陶瓷颗粒、涂覆陶瓷颗粒以及它们的任何组合或混合物。

[0115] 优选地,导热颗粒选自:氧化铝、氢氧化铝、氮化硼、氮化铝、氮化硅、氮化镓、氧化硅、氧化镁、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铜、氧化铬、氧化钛、碳化硅、石墨、氢氧化镁、氢氧化钙、碳纳米管、炭黑、碳纤维、金刚石、粘土、硅铝酸盐、碳酸钙、钛酸钡、钛酸钾、铜、银、金、镍、铝、铂以及它们的任何组合或混合物。

[0116] 更优选地,导热颗粒选自:氧化铝、氢氧化铝、氮化硼以及它们的任何组合或混合物。

[0117] 甚至更优选地,导热颗粒选自:氧化铝、氢氧化铝以及它们的任何组合或混合物。

[0118] 导热颗粒可包括初级颗粒、初级颗粒的附聚物或它们的组合。

[0119] 导热初级颗粒和初级颗粒的附聚物可具有各向同性形状、各向异性形状或它们的组合。

[0120] 导热初级颗粒和初级颗粒的附聚物可具有球形形状、片状形状或它们的组合。

[0121] 用于本文的示例性导热初级颗粒和初级颗粒的附聚物描述于例如EP 3 127 973 A1(Wieneke等人)中。

[0122] 导热初级颗粒和初级颗粒的附聚物的平均粒度(d_{50})可为0.2μm至500μm或0.2μm至100μm。导热初级颗粒和初级颗粒的附聚物的平均粒度(d_{50})可通过激光衍射法测量。

[0123] 贯通面热导率在一些应用诸如导热填料应用中可能变得最关键。对于这些应用,可优选各向同性的导热颗粒(例如,球形颗粒),因为非对称纤维、薄片或板可趋于在平面内

方向上对准。

[0124] 导热颗粒可包括提供有表面官能化的导热颗粒。导热颗粒的表面官能化可具有极性,该极性选自:酸性官能化、碱性官能化、疏水性、亲水性以及它们的任何组合或混合物。

[0125] 在本公开的一个有利方面,导热颗粒的表面官能化包括疏水性表面官能化。

[0126] 在本公开的上下文中,表述"疏水性表面官能化"意在表述导热颗粒的表面在合适的表面改性之后对极性物质(特别是水)具有极小的亲和力或不具有亲和力。表述"亲水性表面官能化"意在表述导热颗粒的表面在合适的表面改性之后对极性物质(特别是水)具有相对高的亲和力。

[0127] 导热颗粒还可具有阻燃特性或/和电绝缘特性。

[0128] 本文所公开的可固化前体可包含20重量%至95重量%、30重量%至90重量%、30重量%至80重量%、40重量%至90重量%、40重量%至80重量%、50重量%至90重量%、50重量%至80重量%、60重量%至90重量%或65重量%至85重量%的导热颗粒,其中重量百分比基于可固化前体的总重量计。

[0129] 本文所公开的可固化前体还可包含碱(f)。

[0130] 如本文所用,所谓"碱"意指阿伦尼乌斯(Arrhenius)碱。此外,所谓"碱"意指当溶解在水溶液中时,增加溶液中氢氧根(OH-)离子的浓度的物质。

[0131] 碱可以是叔胺或叔胺的组合。

[0132] 叔胺具有式$R^1R^2R^3$-N,其中R^1、R^2和R^3独立地为烷基基团或芳基基团。合适的叔胺碱包括但不限于对-甲苯胺乙氧基化物(与N,N-双(2-羟乙基)对甲苯胺同义)、N,N-二甲基-对-甲苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺和二异丙基对-甲苯胺。

[0133] 碱可具有用于聚合可固化前体的促进剂的功能。

[0134] 可固化前体可包含例如基于可固化前体的总重量计0.1重量%至5重量%或0.1重量%至3重量%的碱。

[0135] 在本文所公开的可固化前体的一些实施方案中,可固化前体不包含碱。

[0136] 本文所公开的可固化前体可具有小于7的pH值。优选地,可固化前体可具有小于6的pH值。可固化前体可具有3至6或4至5的pH值。

[0137] 为了测量可固化前体的pH值,可用水润湿pH指示剂纸或条,并且可将可固化前体施加到pH指示剂纸或条。

[0138] 为了测量可固化前体的pH值,还可将可固化前体的组分溶解在水中,并且可使用pH计测量pH值。为了用pH计测量可固化前体的pH值,可将可固化前体的每种水溶性组分的以克计的百分比溶解在对应于这些百分比的总和与以克计的100%的差值的量的水中,并且测量所得水溶液的pH值。不添加不溶于水的可固化前体的组分用于测量,因为它们将不溶于水并且不能有助于测量。"不溶于水"应理解为在23℃处在水中的溶解度为0.2g/L或更小,并且"水溶性组分"应理解为在23℃处在水中的溶解度大于0.2g/L的组分。此外,对于用pH计测量pH值,不添加微粒填料材料,诸如导热颗粒。

[0139] 在一些实施方案中,即使当添加碱(f)时,可固化前体的pH值也小于7。例如,如果可固化前体包含基于可固化前体的总重量计0.1重量%至5重量%的量的碱,则可固化前体可具有小于7的pH值。

[0140] 令人惊讶地,硝基氧具有抑制剂的功能,并且不仅尽管在可固化前体中存在酸性

化合物,而且在可固化前体为酸性时,即当可固化前体的pH值小于7时,也可有效地防止核聚合。

[0141] 可固化前体还可包含添加剂,诸如分散剂、抗氧化剂、阻燃剂或染料。

[0142] 在一些实施方案中,本文所公开的可固化前体不含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0143] 根据本公开的一个有利方面,可固化前体(基本上)不含增塑剂、触变剂、硅基化合物、卤素基化合物、异氰酸酯基化合物、以及它们的任何组合或混合物中的任一种。

[0144] 根据本公开的另一个有利方面,可固化前体(基本上)不含一种或多种溶剂,特别是一种或多种有机溶剂。

[0145] 根据本公开的又一个典型方面,可固化前体还包含用于自由基聚合的引发剂。

[0146] 术语"引发剂"意指能够开始或引发或有助于可固化前体的固化过程(即开始或引发或有助于(甲基)丙烯酸酯系组分的自由基(共)聚合)的物质或物质组。

[0147] 本文所用的引发剂包含或能够产生自由基。用于本文的示例性引发剂包括但不限于有机过氧化物。有机过氧化物包括氢过氧化物、酮过氧化物和二酰基过氧化物。氢过氧化物的示例是氢过氧化枯烯、氢过氧化叔戊基、氢过氧化二异丙基苯和氢过氧化1,1,3,3-四甲基丁基。酮过氧化物的示例是甲基乙基酮过氧化物。二酰基过氧化物的示例是过氧化二苯甲酰。其他有机过氧化物的示例是过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二枯基、1,3-二-(2-叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化叔丁基枯基和过氧化二叔丁基。

[0148] 优选地,将过氧化二苯甲酰用作引发剂。

[0149] 可固化前体可包含例如基于可固化前体的总重量计0.1重量%至2重量%或0.1重量%至1重量%的引发剂。

[0150] 在一个典型的实施方式中,本公开的可固化前体为具有第一部分和第二部分的两部分组合物的形式,其中第一部分和第二部分在组合这两部分并形成固化组合物之前保持分离。

[0151] 第一部分包含可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分、交联剂和硝基氧,该(甲基)丙烯酸酯系组分包含C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体和烯键式不饱和酸性化合物。第二部分包含用于自由基聚合的引发剂。对于第一部分,可固化前体的核聚合被硝基氧抑制剂有效地阻止,并且第一部分可在例如1001-2001桶中储存数周或数月。可通过组合第一部分和第二部分来开始固化,并且即使在室温下,快速固化也是可能的,尽管第一部分稳定。

[0152] 在本公开的一个有利方面,可固化前体的两部分可以在10:1至1:1或5:1至3:1范围内的第一部分与第二部分的混合比混合。优选地,可固化前体的两部分可以4:1的第一部分与第二部分的混合比混合。

[0153] 本文还公开了用于由本文所公开的可固化前体制备固化组合物的方法,该方法包括

[0154] 提供可固化前体,其中该可固化前体包含

[0155] (a)可自由基(共)聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分,所述可自由基(共)

[0156] 聚合的(甲基)丙烯酸酯系组分包含

[0157] (i)C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体;和

[0158] (ii)烯键式不饱和酸性化合物;

[0159] (b)用于该(甲基)丙烯酸酯系组分的交联剂,该交联剂包含至少一个来源于磷酸

的酸官能团和至少一个可自由基(共)聚合的反应性基团;和

[0160] (c)硝基氧;

[0161] 其中该C_1-C_{32}(甲基)丙烯酸酯单体(a)(i)不包含不同于该(甲基)丙烯酸酯基团的官能团,并且其中该烯键式不饱和酸性化合物

[0162] (a)(ii)不包含来源于磷酸的酸官能团,

[0163] 提供用于该可固化前体的自由基聚合的引发剂,

[0164] 混合该可固化前体和该引发剂,以及

[0165] 固化该可固化前体和该引发剂的该混合物。

[0166] 上文在可固化前体的上下文中所描述的特别地与(甲基)丙烯酸酯系组分、交联剂、硝基氧和引发剂相关的所有具体的和优选的方面完全适用于如上所述的方法。

[0167] 可使用静态或动态混合器从2K料筒或2K体系中挤出可固化前体的第一部分和第二部分。

[0168] 如本文所用,“硬化”或“固化”组合物或混合物可互换使用,并且是指(共)聚合和/或交联反应,包括涉及包含在组合物中的一种或多种材料的化学(共)聚合技术(例如,形成有效地(共)聚合可自由基(共)聚合的化合物诸如烯键式不饱和化合物的自由基的化学反应)。

[0169] 本文所公开的可固化前体可在不使用任何光化辐射(特别是UV光)的情况下固化。

[0170] 本文所公开的可固化前体可在不使用任何额外热能的情况下固化。

[0171] 本文所公开的可固化前体可在不需要昂贵的催化剂诸如铂的情况下固化。

[0172] 尽管通过硝基氧抑制剂稳定了可固化前体的反应性化合物,诸如(甲基)丙烯酸酯系组分和交联剂,但固化可在室温下非常快速地进行,而不需要UV光或升高的温度。在仅30分钟的固化时间之后,可实现至少1MPa的粘合强度(搭接剪切强度)。

[0173] 通过本文所公开的方法制备的固化组合物可呈粘合剂间隙填料的形式。

[0174] 在本公开的上下文中,表述“粘合剂间隙填料”意指用于至少部分地填充第一表面和第二表面之间的空间间隙的粘合剂组合物。在混合可固化前体的第一部分和第二部分之后,可固化前体可流入第一表面和第二表面之间的空间间隙中并填充该空间间隙,并且在可固化前体固化之后,固化组合物在第一表面和第二表面之间提供具有良好机械特性和良好粘合强度的粘合剂粘结。第一表面可以是电动车辆的电池单元,并且第二表面可以是冷却板。通过添加导热颗粒,粘合剂间隙填料可以是导热粘合剂间隙填料。

[0175] 固化可在低于50℃的温度处、或在至多40℃、或至多30℃的温度、或在室温(23℃)进行。优选地,固化在室温(23℃)进行。

[0176] 通常,固化进行至多1小时。固化可进行至多45分钟、或至多30分钟。通常,在室温(23℃)下30分钟的固化时间之后,获得具有至少0.7MPa的粘合强度的固化组合物。在室温(23℃)下30分钟的固化时间之后,固化组合物的粘合强度可以是至少1MPa、或至少2MPa、或至少3MPa,取决于已经使用的引发剂的量。

[0177] 根据一个有利方面,本公开的可固化前体可在不大于72小时、不大于48小时或甚至不大于24小时的固化时间之后,在23℃处以大于90%、大于95%、大于98%或甚至大于99%的固化百分比固化,取决于已经使用的引发剂的量。

[0178] 固化时间可根据目标应用和制造要求根据需要来调节。

[0179] 当根据实验部分中所述的测试方法测量时,通过本文所公开的方法制备的固化组合物可具有至少0.1W/mK、至少0.3W/mK、至少0.5W/mK、至少0.7W/mK、至少1.0W/mK、至少1.2W/mK或至少1.5W/mK的热导率。

[0180] 当根据实验部分中所述的测试方法测量时,通过本文所公开的方法制备的固化组合物可具有至少0.5MPa、至少2.0MPa、至少2.5MPa、至少3.0MPa、至少3.5MPa、至少4.0MPa或至少4.5MPa的搭接剪切强度(OLS)。

[0181] 当根据实验部分中所述的测试方法测量时,通过本文所公开的方法制备的固化组合物可具有在0.5MPa至30.0MPa、2.0MPa至8.0MPa、2.5MPa至8.0MPa、2.5MPa至7.0MPa、3.0MPa至7.0MPa、3.5MPa至6.5MPa或4.0MPa至6.0MPa范围内的搭接剪切强度(OLS)。

[0182] 当根据实验部分中所述的测试方法测量时,固化组合物可具有至少5%、至少8%或至少10%的断裂伸长率。

[0183] 本文所公开的可固化前体和由可固化前体制备的固化组合物可用于粘合剂应用和/或用于汽车工业中的热管理应用。

[0184] 如上所述的可固化前体和固化组合物可用于制造包括多个电池单元的电池模块,特别是用于汽车工业中。

[0185] 对于包含导热颗粒的可固化前体的实施方案,可固化前体和固化组合物可用作电池应用的导热粘合剂。

[0186] 实施例

[0187] 测试方法

[0188] 用于测试的制剂的制备:

[0189] 使用静态混合器(用于50mL料筒的标准3M gold Quadro喷嘴或用于200mL料筒的SULZER MF 10-18喷嘴),由从2K料筒挤出的两种组分(部分A:部分B)的4:1(体积比)混合物制备用于测试机械和热行为的样品。两个部分的制备在下文描述。在开放时间内,将所获得的糊剂作为膜施加到测试面板的表面。用于搭接剪切强度测试(铝,等级EN AW2024T3)的测试样品(25mm*100mm*4mm)的表面在粘结之前使用粒度为约135微米的纯金刚砂进行喷砂处理。将测试样品在环境室温(23℃+/-2℃,50%相对湿度+/-5%)处放置7天。如下所述测量各种性能测试。

[0190] 1.热导率测试

[0191] 在23℃处根据ASTM E1461使用可从德国耐驰股份有限公司(Netzsch GmbH,Germany)商购获得的光闪光装置LFA 467 HyperFlash®利用激光闪光分析(LFA)对厚度为2mm的样品测量固化组合物的热导率。

[0192] 2.根据DINEN 1465的搭接剪切强度(OLS)

[0193] 根据DIN EN 1465,使用以10mm/min的夹头速度运行的Zwick Z050张力检验器(可从德国乌尔姆的茨维克公司(Zwick GmbH&Co.KG,Ulm,Germany)商购获得)测定搭接剪切强度。为了制备搭接剪切强度测试组件,将由部分A和部分B的混合产生的糊剂撒到测试面板的一个表面上。在粘结之前将铝EN AW2024T3测试面板喷砂。此后,样品被形成13mm的搭接接合部的第二铝条覆盖。因此,具有所选直径分布的玻璃珠的使用确保形成具有约300微米厚度的粘结线。然后使用两个长尾夹将搭接接合部夹在一起,并且在粘结之后将测试组件

在室温下进一步储存7天,并且然后置于80℃处的空气循环烘箱中30分钟。将样品在室温下直接测试或使其经历老化然后进行测试。对于实施例中的每一者,测量五个样品,并且将结果取平均值并以MPa为单位报告。

[0194] 3.根据DIN EN ISO 527-2-5A的断裂伸长率

[0195] 根据DIN ISO 527-2-5A,使用以10mm/min的夹头速度运行的Zwick Z050张力检验器(可从德国乌尔姆的茨维克公司商购获得)进行断裂伸长率测量。根据上述工序制备厚度为约2mm的膜。根据DIN ISO 527-2-5A的几何形状冲压五个具有狗骨形状的样品(尺寸25mm×4mm×2mm),并用于进一步的机械测试。对样品中的每一者进行测量,并且将断裂伸长率的结果取平均值并以百分比为单位报告。

[0196] 4.根据DIN EN ISO 868的肖氏(Shore)硬度A

[0197] 根据DIN EN ISO 868,使用ZwickRoell 3115(可从德国乌尔姆的茨维克公司商购获得)进行肖氏硬度A测量。根据上述工序制备厚度为约1mm的膜。使用三个样品进行肖氏硬度A测试。对样品中的每一者进行测量,并且将结果取平均值并报告。

[0198] 5.粘度测量

[0199] 使用来自Anton Paar的RheoCompass软件,用Anton Paar流变仪MCR 302在20℃处测量测试样品的粘度。使用频率扫描在0.1s^{-1}至5s^{-1}的剪切速率下进行测量。在0.1s^{-1}每2s取90个测量点,在0.5s^{-1}每2s取20个测量点,在1.0s^{-1}每1s取20个测量点,在5s^{-1}每0.5s取40个测量点。

[0200] 原料

[0201] 在实施例中,使用以下原料。

[0202] 丙烯酸-2-乙基己基酯(2-EHA)是得自德国巴斯夫集团(BASF AG,Germany)的丙烯酸酯单体。

[0203] 丙烯酸(AA)是得自德国巴斯夫集团的单体。

[0204] Diol-6000-DMA为二甲基丙烯酸酯聚醚低聚物,其具有约6000g/mol的数均分子量,并且其得自德国3M Espe股份有限公司(3M Espe GmbH,Germany)。

[0205] GLP为来源于磷酸的二甲基丙烯酸酯交联剂,其得自德国3M Espe股份有限公司(3M Espe GmbH,Germany)。

[0206] 甲基丙烯酸环己酯(CHMA)是得自德国巴斯夫集团的甲基丙烯酸酯单体。

[0207] 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-OH-TEMPO,TEMPOL)是得自德国赢创工业集团(Evonik Industries AG,Germany)的硝基氧。

[0208] Martoxid TM 2320为氧化铝基导热填料,其得自德国马丁维克公司(Martinswerk,Germany)。

[0209] BF083是氢氧化铝基导热和阻燃填料,其得自日本轻金属株式会社(Nikkeikin,Japan)。

[0210] B53是氢氧化铝基阻燃和导热填料,其得自日本轻金属株式会社。

[0211] SpaceRite S-11是氢氧化铝基阻燃和导热填料,其得自美国新泽西州的J.M.邱博公司(J.M.Huber Corporation,New Jersey,USA)。

[0212] Martinal TM 2550为氢氧化铝基导热和阻燃填料,其得自德国马丁维克公司。

[0213] Martinal TM 2590为氢氧化铝基导热和阻燃填料,其得自德国马丁维克公司。

[0214] Martinal ON908为氢氧化铝基导热和阻燃填料,其得自德国马丁维克公司。

[0215] Apyral 200SM是氢氧化铝基导热和阻燃填料,其得自德国纳博特公司(Nabaltec,Germany)。

[0216] Pergaquick A150PM为对-甲苯胺乙氧基化物,一种碱,其得自德国Pergan股份有限公司(Pergan GmbH,Germany)。

[0217] BYK-W 9010为分散剂,其得自德国毕克化学股份有限公司(BYK-Chemie GmbH,Germany)。

[0218] DISPERBYK-145为分散剂,其得自德国毕克化学股份有限公司。

[0219] Irganox 1076为抗氧化剂,其得自德国巴斯夫(BASF,Germany)。

[0220] Irgafos 168为抗氧化剂,其得自德国巴斯夫。

[0221] 4-甲氧基苯酚(MEHQ)为抑制剂,其得自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany)。

[0222] α甲基苯乙烯基聚脲树脂(AMSPU)是具有脲键的α-甲基苯乙烯官能聚醚低聚物,该低聚物用于稀释可固化前体的第二部分中的引发剂。具有脲键的α-甲基苯乙烯官能低聚物如以下制备:将120g(0.6摩尔)3-异丙烯基-α,α-二甲基苄基异氰酸酯(可以TMI从美国新泽西州帕特森西部的氰特工业公司(Cytec Industries,West Peterson,NJ)商购获得)和600g(0.6胺当量)胺封端的聚醚(D2000,双官能胺封端的聚醚,可以JeffamineTM D2000从美国得克萨斯州休斯顿的亨斯迈化学公司(Huntsman Chemical Co.,Houston,TX,USA))商购获得,标称报告的MW 2000)在室温下在玻璃容器中搅拌混合,并在室温下静置过夜。红外光谱(IR)通过2265cm-1异氰酸酯谱带的消失表明反应完全。α-甲基苯乙烯官能低聚物的计算分子量为2460g/mol。

[0223] Irgazin Red L 3670HD为红色颜料,其得自德国巴斯夫集团。

[0224] Peroxan BP-Paste 50PF-1是过氧化二苯甲酰,一种用于聚合的引发剂,其得自德国Pergan股份有限公司(Pergan GmbH,Germany)。

[0225] 实施例1至5(EX1至EX5)以及比较例1和2(CEX1和CEX2)

[0226] 对于实施例1至5和比较例1,制备具有如表1中所示的制剂的可固化前体。表1中的制剂代表可固化前体的两部分制剂的第一部分(“部分A”)。

[0227] 通过以下方式制备可固化前体:将来自表1的材料列表的成分在高速混合器(DAC 600.2VAC-P,得自德国豪舍尔德工程公司(Hauschild Engineering,Germany))中组合,以2000rpm搅拌90秒直至获得均匀的混合物。然后将材料轻微脱气以避免夹带空气。首先添加丙烯酸酯单体、烯键式不饱和酸性化合物、交联剂和硝基氧,然后在连续步骤中添加聚醚低聚物、各种导热颗粒和其他添加剂。比较例1不包含任何硝基氧。对于表1中列出的可固化前体的每种组合物,制备100g(部分A)。

[0228] 表1:

[0229]

原料	CEX1 部分 A [重量%]	CEX2 部分 A [重量%]	EX1 部分 A [重量%]	EX2 部分 A [重量%]	EX3 部分 A [重量%]	EX4 部分 A [重量%]	EX5 部分 A [重量%]	EX6 部分 A [重量%]
2-EHA	8.53	8.50	8.53	8.53	8.53	8.53	8.53	8.70
GLP	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
丙烯酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5
Diol-6000-DMA	8.85	8.85	8.85	8.85	8.85	8.85	8.85	8.80
Martoxid TM2320	38.11	38.07	38.11	38.11	38.11	38.11	38.11	38.00
BF083	23.37	23.35	23.37	23.37	23.37	23.37	23.37	23.30
B53	12.54	12.52	12.54	12.54	12.54	12.54	12.54	12.50

[0230]

原料	CEX1 部分 A [重量%]	CEX2 部分 A [重量%]	EX1 部分 A [重量%]	EX2 部分 A [重量%]	EX3 部分 A [重量%]	EX4 部分 A [重量%]	EX5 部分 A [重量%]	EX6 部分 A [重量%]
SpaceRite S-11	7.02	7.01	7.02	7.02	7.02	7.02	7.02	7.00
Pergaquick A150 PM	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Irganox 1076	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
BYK-W 9010	---	---	---	---	---	---	---	0.10
DISPERBYK-145	---	0.10	---	---	---	---	---	---
MEHQ	---	0.005	---	---	---	---	---	0.001
Irgafos 168	---	---	---	---	---	---	---	0.05
4-OH-TEMPO	---	---	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.003

[0231] 使用玻璃容器测试可固化前体(部分A)的关于核聚合的稳定性,因为玻璃容器具有有限的氧扩散。在填充玻璃容器之前,将可固化前体材料在真空(-900毫巴)下在Speedmixer中脱气1:30分钟。用材料(在25ml玻璃容器中的52.5g材料)完全填充玻璃容器,并且注意在材料中没有气泡以确保低氧气氛。该实验装置是在体积为100升-200升且完全填充有材料的桶的中间的情况的模拟。对于每种制剂,填充三个玻璃容器。

[0232] 将填充的玻璃容器储存在不同的温度(50℃、65℃和80℃)处,以加速测试样品的老化。

[0233] 表2:

[0234]

实施例	4-OH-TEMPO的含量[重量%]	在65℃处的核聚合稳定性测试，3天	在65℃处的核聚合稳定性测试，5天
CEX1	---	完全固化	完全固化
EX1	0.001	粘度增加，没有核聚合	粘度增加，没有核聚合
EX2	0.002	稳定的	稳定的
EX3	0.003	稳定的	稳定的
EX4	0.004	稳定的	稳定的
EX5	0.005	稳定的	稳定的

[0235] 从表2可以看出,不添加4-OH-TEMPO的比较例(CEX1)在65℃处3天后已完全固化。少量的4-OH-TEMPO(实施例1)防止核聚合,但在65℃处储存3天后表现出粘度增加。使用0.002重量%或更多的4-OH-TEMPO使制剂在65℃处稳定至少5天(实施例2至5)。

[0236] 对于实施例1至5,通过将可固化前体的水溶性组分(即在23℃处具有大于0.2g/L的水溶解度的组分)溶解在水中并测量水溶液的pH值来测量可固化前体的pH值。为了测量,将0.5g丙烯酸、0.65g GLP和0.42g Pergaquick A150 PM溶解在98.43g水中,并使用pH计测量水溶液的pH值。pH值＜3。

[0237] 实施例6(EX6)和比较例2(CEX2)

[0238] 对于实施例6和比较例2,如上文针对实施例1至5所述制备具有如表1中所示的制剂的可固化前体的两部分制剂的第一部分。如上文针对实施例1至5所述制备用于核聚合稳定性测试的样品。

[0239] 对于实施例6和比较例2,通过以下方式单独制备可固化前体的两部分组合物的第一部分(部分A)和第二部分(部分B):将来自表1(部分A)和表3(部分B)的材料列表的成分在高速混合器(DAC 600.2VAC-P,得自德国豪舍尔德工程公司)中组合,以2000rpm搅拌90秒直至获得均匀混合物。然后将材料轻微脱气以避免夹带空气。对于部分A,首先添加丙烯酸酯单体、烯键式不饱和酸性化合物、交联剂和硝基氧,然后在连续步骤中添加聚醚低聚物、各种导热颗粒和其他添加剂。用于自由基聚合的引发剂仅存在于部分B中。对于部分B,首先添加α甲基苯乙烯基聚脲树脂,然后添加各种导热颗粒,最后添加过氧化物引发剂。在混合期间,混合温度不应超过40℃。对于表1(部分A)和表3(部分B)中列出的可固化前体的每种组合物,制备100g第一部分和100g第二部分。

[0240] 此后,将两个部分以A部分:B部分＝4:1的体积比填充到2K料筒中,并且如上所述将混合物施加到测试面板的表面。在表1和表3中,所有浓度均以重量%给出。比较例CE2不包含任何硝基氧。

[0241] 将搭接剪切样品、用于断裂伸长率的狗骨形样品以及用于热导率测量和硬度测量的样品在室温处固化7天。如上在测试方法部分中所述进行测量。

[0242] 测试结果示于表4中。

[0243] 表3:

[0244]

原料	EX6和CEX2的部分B[重量%]
Peroxan BP-Paste 50PF-1	1.68
AMSPU	17.97

Martoxid TM2320	40.06
B53	40.06
Irgazin_red_L_3670HD	0.01
Irganox_1076	0.02
蒸馏水	0.20

[0245] 表4：

[0246]

	CEX2	EX6
	部分 A:部分 B=4:1 固化（23℃，7d）	部分 A:部分 B=4:1 固化（23℃，7d）
热导率[W/mK]	1.5	1.5
肖氏硬度 A	94	92
搭接剪切强度[MPa]	4.8	4.5
断裂伸长率[%]	11.6	10.0
	部分 A	部分 A
在 50℃处的核聚合	<24h（完全聚合）	21d 后未观察到
在 80℃处的核聚合	<9h（完全聚合）	3d 后未观察到

[0247] 从表4中可以看出,实施例6(添加0.003重量%4-OH-TEMPO)表现出与比较例2(不添加4-OH-TEMPO)类似的性能,但是关于核聚合的稳定性高度增加。而在对比例2中,在50℃处小于24h以及在80℃处小于9h后观察到核聚合(在两种情况下组合物都完全聚合),对于实施例6,在50℃处21d和在80℃处3d后没有观察到核聚合。

[0248] 对于实施例6,测量振荡流变学以确定固化动力学。胶凝点(即储能模量和损耗模量变得相等的点)处于在两部分制剂的两部分合并后约9分钟。这表明,即使使用0.003重量%的4-OH-TEMPO,在室温下的固化时间也是快速的。

[0249] 实施例7和8(EX7和EX8)以及比较例3(CEX3)

[0250] 对于实施例7和8以及比较例3,通过以下方式单独制备可固化前体的两部分制剂的第一部分(部分A)和第二部分(部分B):将来自表5(部分A)和表6(部分B)的材料列表的成分在行星式混合器中组合并混合,直至获得均匀混合物。然后将材料轻微脱气以避免夹带空气。对于部分A,首先添加丙烯酸酯单体和聚醚低聚物以及硝基氧,然后在连续步骤中添加各种导热颗粒和其他添加剂。最后,添加烯键式不饱和酸性化合物和交联剂,然后在混合后添加碱。用于自由基聚合的引发剂仅存在于部分B中。对于部分B,首先添加α甲基苯乙烯基聚脲树脂,然后添加各种导热颗粒,最后添加过氧化物引发剂。在混合期间,混合温度不应超过40℃。对于表5(部分A)和表6(部分B)中列出的可固化前体的每种组合物,制备500L(1050kg)第一部分和300L(630kg)第二部分。

[0251] 对于实施例8和比较例3,如上文针对实施例1至5所述由可固化前体的第一部分(部分A)制备用于在50℃和80℃处测试核聚合稳定性的样品。

[0252] 测试结果示于表7中。

[0253] 表5：

[0254]

原料	CEX3 部分 A [重量%]	EX7 部分 A [重量%]	EX8 部分 A [重量%]
2-EHA	8.50	8.70	9.61
GLP	0.65	0.65	0.87
丙烯酸	0.50	0.50	0.74
Diol-6000-DMA	8.85	8.80	9.61
Martoxid TM2320	38.07	38.00	---
BF083	23.35	23.30	---
B53	12.52	12.50	11.95
SpaceRite S-11	7.01	7.00	---
Pergaquick A150 PM	0.42	0.42	0.47
Irganox 1076	0.02	0.01	0.01
BYK-W 9010	---	0.10	---
DISPERBYK-145	0.10	---	---
MEHQ	0.01	0.001	---
Irgafos 168	---	0.05	---
4-OH-TEMPO	---	0.003	0.005
甲基丙烯酸环己酯	---	---	1.49
Martinal TM 2550	---	---	15.87
Martinal TM 2590	---	---	12.62

[0255]

原料	CEX3 部分 A [重量%]	EX7 部分 A [重量%]	EX8 部分 A [重量%]
Martinal ON908	---	---	31.79
Apyral 200SM	---	---	4.96

[0256] 表6：

[0257]

原料	CEX3、EX7 和 EX8 的部分 B [重量%]
Peroxan BP-Paste 50 PF-1	1.68
AMSPU	17.97
Martoxid TM2320	40.06
B53	40.06
Irgazin red L 3670 HD	0.01
Irganox 1076	0.02
蒸馏水	0.2

[0258] 表7：

[0259]

	CEX3	EX8
	部分 A:部分 B=4:1 固化 (23℃，7d)	部分 A:部分 B=4:1 固化（23℃，7d）
热导率[W/mK]	1.5	1.5
肖氏硬度 A	94	94
搭接剪切强度[MPa]	4.8	4.5
断裂伸长率[%]	11.6	11.3
	部分 A	部分 A
在 50℃处的核聚合	<24h（完全聚合）	21d 后未观察到
在 80℃处的核聚合	<9h（完全聚合）	3d 后未观察到
初始粘度[Pa*s]	298	245
在 150L 桶（23℃）中储存 6 个月后的粘度[Pa*s]	在小于 2 周后由于核聚合而不可测量	425

[0260] 从表7中可以看出,实施例8(添加0.003重量%4-OH-TEMPO)表现出与比较例3(不添加4-OH-TEMPO)类似的性能,但是关于核聚合的稳定性高度增加。而对于比较例3,在50℃处小于24h以及在80℃处小于9h后观察到核聚合(在两种情况下组合物都完全聚合),对于实施例8,在50℃处21天以及在80℃处3天后没有观察到核聚合。

[0261] 对于比较例3,在填充有150L组合物的桶中在室温(23℃)下在小于2周后观察到核聚合(在桶的中间的核聚合),而对于实施例8,在填充有150L组合物的桶中在室温下储存6个月后没有观察到核聚合。