



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112714775 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 201980060339.1

(22) 申请日 2019.09.18

(30) 优先权数据

62/736,273 2018.09.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/057877 2019.09.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/065456 EN 2020.04.02

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 科尔贝·L·怀特

约瑟夫·D·鲁莱

马修·J·克吕格

迈克尔·A·克罗普

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

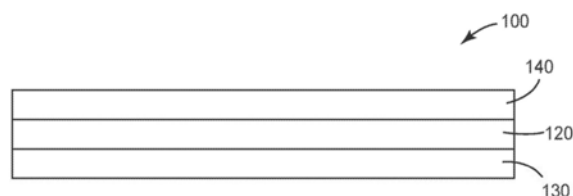
权利要求书3页 说明书29页 附图1页

(54) 发明名称

可热固化的单件型组合物

(57) 摘要

一种可热固化的单件型组合物包含至少一种聚脲二酮,可热活化的胺固化剂;任选的环氧树脂;任选的多硫醇,所述多硫醇具有至少2的平均巯基基团官能度;以及任选的酸稳定剂。所述至少一种聚脲二酮具有至少1.2的平均脲二酮环官能度,并且为如下组分的反应产物,所述组分包括:包含二异氰酸酯与其自身反应的反应产物的含脲二酮的材料;具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为多元醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的羟基当量,包含端值在内。本发明还公开了固化组合物和包含该固化组合物的组件。



1. 一种可热固化的单件型组合物,所述可热固化的单件型组合物包含:

至少一种聚脲二酮,所述至少一种聚脲二酮具有至少1.2的平均脲二酮环官能度,其中所述至少一种聚脲二酮为如下组分的反应产物,所述组分包括:

- a) 包含二异氰酸酯与其自身反应的反应产物的含脲二酮的材料;
- b) 具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及
- c) 具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为多元醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的羟基当量,包含端值在内;

可热活化的胺固化剂;

任选的环氧树脂;

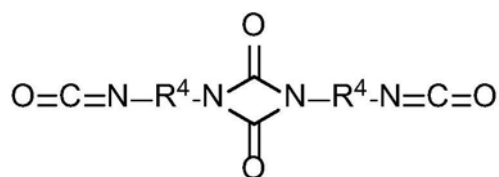
任选的多硫醇,所述多硫醇具有至少2的平均巯基基团官能度;以及

任选的酸稳定剂。

2. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述至少一种聚脲二酮具有小于0.1重量%的平均异氰酸酯含量。

3. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中:

所述含脲二酮的材料包括由以下式表示的化合物:



其中 R^4 独立地选自 C_4 至 C_{14} 烷基、芳基和烷芳基;

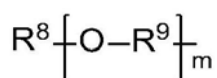
第一含羟基的化合物由以下式表示:



其中:

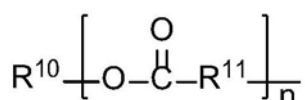
R^5 选自 R^6 、 R^7 和 C_1 至 C_{50} 烷基;

R^6 由以下式表示:



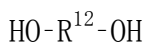
其中 $m=1$ 至 20 , R^8 为烷基,并且 R^9 为烷基;并且

R^7 由以下式表示:



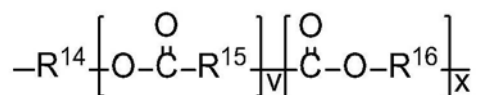
其中 $n=1$ 至 20 , R^{10} 为烷基,并且 R^{11} 为烷基;并且

其中所述第二含羟基的化合物由以下式表示:

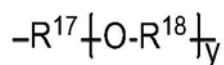


其中 R^{12} 选自 R^{13} 、烷基和被-OH基团取代的烷基,

其中 R^{13} 由以下式表示:



或者



其中 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的每一个独立地选自烷亚基,其中 v 和 y 中的每一个独立地选自1至40,并且其中 x 选自0至40。

4. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述可热固化的单件型组合物是无溶剂的。

5. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述可热固化的单件型组合物在20℃是可流动的。

6. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述环氧树脂是存在的。

7. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述酸稳定剂是存在的。

8. 根据权利要求1所述的可热固化的单件型组合物,其中所述多硫醇是存在的。

9. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述多硫醇具有至少1.8的平均巯基基团官能度。

10. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述多硫醇具有小于或等于5的平均巯基基团官能度。

11. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述至少一种聚脲二酮具有小于0.1重量%的平均异氰酸酯含量。

12. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述可热固化的单件型组合物在20℃是可流动的。

13. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述环氧树脂是存在的。

14. 根据权利要求8所述的可热固化的单件型组合物,其中所述酸稳定剂是存在的。

15. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含可热固化的单件型组合物的固化反应产物,所述可热固化的单件型组合物包含:

至少一种聚脲二酮,所述至少一种聚脲二酮具有至少1.2的平均脲二酮环官能度,其中所述至少一种聚脲二酮为如下组分的反应产物,所述组分包括:

a) 包含二异氰酸酯与其自身反应的反应产物的含脲二酮的材料;

b) 具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及

c) 具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为多元醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的羟基当量,包含端值在内;

可热活化的胺固化剂;

任选的环氧树脂;

任选的多硫醇,所述多硫醇具有至少2的平均巯基基团官能度;以及

任选的酸稳定剂。

16. 一种组件,所述组件包含夹置在第一基底和第二基底之间的根据权利要求15所述

的粘合剂组合物。

可热固化的单件型组合物

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及包括脲二酮环的组合物及其制造和使用方法。

背景技术

[0002] 双组分聚氨酯粘合剂、密封剂和涂料可从3M和其他公司商购获得。这些体系通常涉及一种组分(其为以异氰酸酯封端的低聚物)和第二组分(其为多元醇)。当组合时,异氰酸酯与多元醇反应形成氨基甲酸酯基团。虽然这是已确立的和有效的化学过程,但其受到水敏性和各种监管问题的影响。

[0003] 期望具有在组合物诸如粘合剂和/或密封剂中使用的异氰酸酯的替代品,所述替代品在一个或多个应用中表现出与当前基于异氰酸酯的制剂相当或更好的性能。再者,在本领域中期望消除混合那些可固化组合物的双组分的需要。

发明内容

[0004] 本公开提供了可用于例如涂料、密封剂和/或粘合剂中的可热固化的单件型组合物、固化组合物以及包含它们的组件,与含有异氰酸酯的类似组合物相比,这些可热固化的单件型组合物、固化组合物以及包含它们的组件可具有良好的流动性和反应性(例如,在没有添加溶剂的情况下)、可接受的短时间量内固化和/或粘附性。再者,根据本公开的至少某些实施方案的涂料、密封剂和粘合剂基本上不含异氰酸酯。这可能是有利的,因为异氰酸酯在(例如,与皮肤)第一次接触时可能成为敏化剂,使得后续的接触会引起炎症。再者,如上所述,含有异氰酸酯的涂料、密封剂和粘合剂表现出比其他化合物更高的水敏性,因此使涂料、密封剂或粘合剂中的异氰酸酯含量最小化可以提高固化期间的可靠性,以及简化聚合物材料和可聚合组合物的储存和处理。

[0005] 在一个方面,本公开提供了一种可热固化的单件型组合物,所述可热固化的单件型组合物包含:

[0006] 至少一种聚脲二酮,所述至少一种聚脲二酮具有至少1.2的平均脲二酮环官能度,其中所述至少一种聚脲二酮为如下组分的反应产物,所述组分包括:

[0007] a) 包含二异氰酸酯与其自身反应的反应产物的含脲二酮的材料;

[0008] b) 具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及

[0009] c) 具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为多元醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的羟基当量,包含端值在内;

[0010] 可热活化的胺固化剂;

[0011] 任选的环氧树脂;

[0012] 任选的多硫醇,所述多硫醇具有至少2的平均巯基基团官能度;以及

[0013] 任选的酸稳定剂。

[0014] 可热固化的单件型组合物可通过加热来固化,但在固化之前具有可用的工作寿命(例如,在室温下数小时至数天)。制备好后,可将其储存在冷藏条件下,直到准备使用。

[0015] 根据本公开的可热固化的单件型组合物可用作例如粘合剂、密封剂和封装化合物。

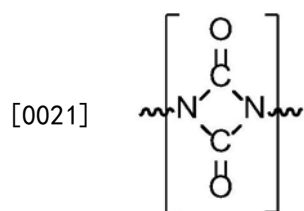
[0016] 如本文所用:

[0017] 术语有机溶剂是指有意添加的挥发性有机流体,其溶解或分散混合物的一种或多种组分并且不用于任何其他化学上显著的目的。

[0018] 术语“无溶剂”是指含有小于0.1%的游离水和有机溶剂(按合并计)。

[0019] 术语“巯基”是指-SH基团。

[0020] 术语“脲二酮环”是指具有以下结构的二价 $C_2N_2O_2$ 4元环:



[0022] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书时,将进一步理解本公开的特征和优点。

附图说明

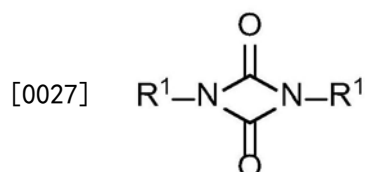
[0023] 图1为根据本发明的示例性制品100的示意性侧视图。

[0024] 在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开的相同或类似的特征结构或元件。应当理解,本领域的技术人员可以设计出许多落入本公开原理的范围内及符合本公开原理的实质的其它修改形式和实施方案。附图可不按比例绘制。

具体实施方式

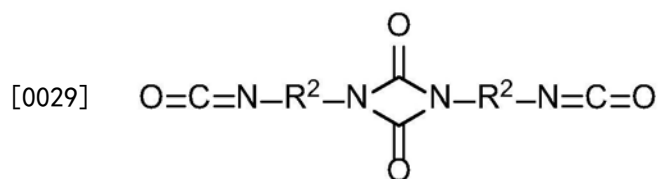
[0025] 本公开提供了可用于例如涂料、密封剂和/或粘合剂中的可热固化的单件型组合物、固化组合物以及包含它们的组件,与含有异氰酸酯的类似组合物相比,这些可热固化的单件型组合物、固化组合物以及包含它们的组件可具有良好的流动性和反应性(例如,在没有添加溶剂的情况下)、可接受的短时间量内固化和/或粘附性。再者,根据本公开的至少某些实施方案的涂料、密封剂和粘合剂基本上不含异氰酸酯。这可能是有利的,因为异氰酸酯在(例如,与皮肤)第一次接触时可能成为敏化剂,使得后续的接触会引起炎症。再者,如上所述,含有异氰酸酯的涂料、密封剂和粘合剂表现出比其他化合物更高的水敏性,因此使涂料、密封剂或粘合剂中的异氰酸酯含量最小化可以提高固化期间的可靠性。

[0026] 脲二酮可通过两个异氰酸酯基团的2+2环加成反应形成,并且具有以下通式:

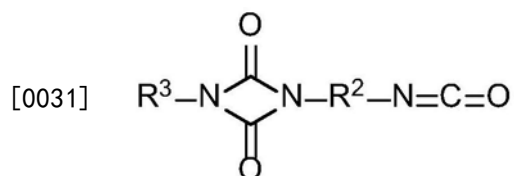


[0028] 其中每个 R^1 独立地为有机残基。如果一个或两个R基团含有异氰酸根基团,则进一

步反应以制备含脲二酮化合物是可能的；例如，如下所示：



[0030] 或者



[0032] 其中 R^2 表示具有1至18个碳原子，优选具有4至14个碳原子，并且更优选4至8个碳原子的二价有机残基（优选烷亚基、芳亚基或烷芳亚基）；并且 R^3 表示具有1至18个碳原子，优选具有4至14个碳原子，并且更优选4至8个碳原子的不含异氰酸根基团的有机残基（优选烷基、芳基、芳烷基或烷芳基）。残留异氰酸酯基团与一元醇（单羟基醇）或多元醇（多羟基醇）的反应可用来将残留异氰酸酯基团转化为氨基甲酸酯，并且在多元醇的情况下，转化为具有2或更高的脲二酮官能度的含脲二酮化合物。

[0033] 通常使用催化剂进行异氰酸酯二聚作用以形成脲二酮。二聚作用催化剂的示例为：三烷基膦、氨基膦和氨基吡啶诸如二甲基胺基吡啶、和叁（二甲基胺基）膦，以及该领域技术人员已知的任何其他二聚作用催化剂。以技术人员已知的方式，二聚反应的结果取决于所使用的催化剂、工艺条件和所采用的多异氰酸酯。特别地，有可能形成每个分子含有超过一个脲二酮基团的产物，脲二酮基团的数量受到分布的影响。

[0034] 含有脲二酮基团的多异氰酸酯为周知的，并且它们的制备在例如美国专利4,476,054（迪斯特尔多夫（Disteldorf）等人）；4,912,210（迪斯特尔多夫（Disteldorf）等人）；和4,929,724（埃格伯特（Engbert）等人）和欧洲专利EP 0 417 603（布鲁赫曼（Bruchmann））中有所描述。当已经达到所希望的转化率时，通过加入催化剂毒物来终止任选地在溶剂中执行但优选在没有溶剂的情况下执行的该反应。过量的单体异氰酸酯随后通过短程蒸发分离出去。如果催化剂的挥发性足够高，则可以在单体被分离出去的同时将反应混合物从催化剂中释放出来。在这种情况下，不需要加入催化剂毒物。

[0035] 通过包括多异氰酸酯化合物，可制备具有大于1的平均脲二酮环官能度的含脲二酮化合物。如本文所用，术语“聚异氰酸酯”意指在单个分子中具有两个或更多个反应性异氰酸酯（-NCO）基团的任何有机化合物，诸如例如二异氰酸酯、三异氰酸酯、四异氰酸酯以及它们的混合物。可用来制备含脲二酮化合物的示例性多异氰酸酯包括：1) 脂肪族二异氰酸酯诸如1,2-亚乙基二异氰酸酯；1,4-四亚甲基二异氰酸酯；1,6-六亚甲基二异氰酸酯；2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯；2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯；1,9-二异氰酸根合-5-甲基壬烷；1,8-二异氰酸根合-2,4-二甲基辛烷；1,12-十二烷二异氰酸酯； ω ， ω' -二异氰酸根合二丙基醚；环丁烯1,3-二异氰酸酯；环己烷1,3-二异氰酸酯；环己烷1,4-二异氰酸酯；3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯；1,4-二异氰酸根合甲基-2,3,5,6-四甲基环己烷；十氢-8-甲基-(1,4-羟甲基-萘)-2,5-二亚甲基二异氰酸酯；十氢-8-甲基-(1,4-羟甲基-萘)-3,5-二亚甲基二异氰酸酯；六氢-4,7-甲桥茛满-1,5-二亚甲基

二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-2,5-二亚甲基二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-1,6-二亚甲基二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-2,5-二亚甲基二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-1,5-二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-2,5-二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-1,6-二异氰酸酯;六氢-4,7-甲桥茚满-2,6-二异氰酸酯;2,4-六氢甲苯二异氰酸酯;2,6-六氢甲苯二异氰酸酯;4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯;2,2'-亚甲基二环己基二异氰酸酯;2,4'-亚甲基-二环己基二异氰酸酯;4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷;4,4'-二异氰酸根合-2,2',3,3,5,5',6,6'-八甲基二环己基甲烷; ω, ω' -二异氰酸根合-1,4-二乙基苯;1,4-二异氰酸根合甲基-2,3,5,6-四甲基苯;2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷;2-乙基-1,4-二异氰酸根合丁烷;1,10-二异氰酸根合癸烷;1,5-二异氰酸根合己烷;1,3-二异氰酸根合-甲基环己烷;1,4-二异氰酸根合甲基环己烷;2) 芳族二异氰酸酯,诸如2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;4,4'-联苯二异氰酸酯;3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯;3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯;3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;二甲苯二异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯;3-甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;1,1-双(4-异氰酸根合苯基)-环己烷;间-亚苯基二异氰酸酯或对-亚苯基二异氰酸酯;氯亚苯基-2,4-二异氰酸酯;1,5-二异氰酸根合萘;3,5'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯;二苯醚-4,4'-二异氰酸酯;以及3) 它们的组合。可使用的三异氰酸酯包括,例如,上文所列二异氰酸酯的三聚化变型(例如,1,6-六亚甲基二异氰酸酯的异脲酸酯三聚体和相关化合物,诸如来自宾夕法尼亚州匹兹堡的科思创公司(Covestro LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)的DESMODUR N 3300)。

[0036] 也可使用单官能异氰酸酯来例如改变所述含脲二酮化合物的平均脲二酮官能度。示例包括异氰酸乙烯酯;异氰酸根合甲酸甲酯;异氰酸乙酯;异氰酸根合(甲氧基)甲烷;异氰酸烯丙酯;异氰酸根合甲酸乙酯;异氰酸异丙酯;异氰酸丙酯;异氰酸三甲基硅酯;异氰酸根合乙酸乙酯;异氰酸丁酯;异氰酸环戊酯;2-异氰酸根合-2-甲基-丙酸甲酯;3-异氰酸根合丙酸乙酯;1-异氰酸根合-2,2-二甲基丙烷;1-异氰酸根合-3-甲基丁烷;3-异氰酸根合戊烷;异氰酸戊酯;1-乙氧基-3-异氰酸根合丙烷;异氰酸苯酯;异氰酸己酯;异氰酸1-金刚烷基酯;4-(异氰酸根合甲基)环己基甲酸乙酯;异氰酸癸酯;异氰酸2-乙基-6-异丙基苯酯;异氰酸4-丁基-2-甲基苯酯;异氰酸4-戊基苯酯;异氰酸十一烷基酯;异氰酸4-联苯酯;异氰酸4-苯氧基苯酯;异氰酸2-苄基苯酯;异氰酸4-苄基苯酯;异氰酸二苯基甲酯;异氰酸4-(苄氧基)苯酯;异氰酸十六烷基酯;异氰酸十八烷基酯;以及它们的组合。优选的化合物包括,例如,衍生自六亚甲基二异氰酸酯的含脲二酮化合物。

[0037] 具有单个脲二酮环的含脲二酮化合物至具有至少2个脲二酮环的含脲二酮化合物(即,聚脲二酮)的转化可通过游离NCO基团与含羟基的化合物的反应实现,所述含羟基的化合物包括单体、聚合物或它们的混合物。此类化合物的示例包括但不限于,聚酯、聚硫醚、聚醚、聚己内酰胺、聚环氧化物、聚酯酰胺、聚氨酯或低分子量的二元醇、三元醇和/或四元醇作为扩链剂,以及,若需要,一元醇作为扩链剂,举例而言,如EP 0 669 353、EP 0 669 354、DE 30 30 572、EP 0 639 598、EP 0 803 524和美国专利7,709,589中所述。可用的含脲二酮化合物除了含有脲二酮基团之外,还可任选地含有异脲酸酯、缩二脲和/或亚胺噁二酮基团。

[0038] 具有至少2个脲二酮基团,诸如2至10个脲二酮基团,并且通常含有5%至45%的脲二酮、10%至55%的聚氨酯和少于2%的异氰酸酯基团的含脲二酮化合物在美国专利9,

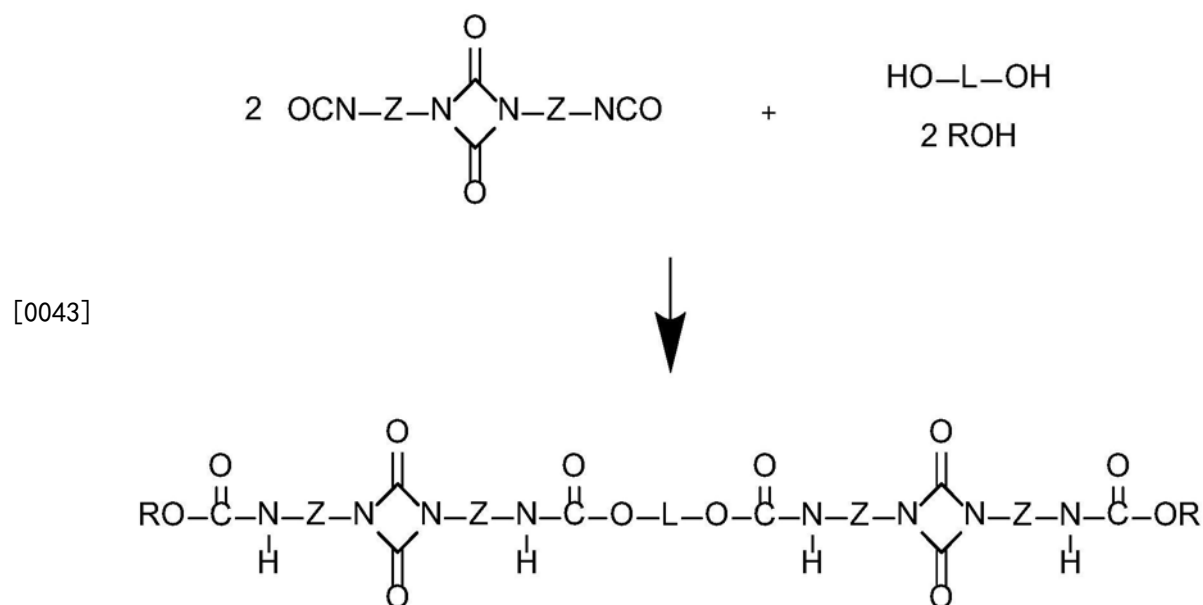
080,074 (谢弗 (Schaffer) 等人) 中公开。

[0039] 一种优选的含脲二酮化合物是包含脲二酮官能团的材料的基于六甲亚基二异氰酸酯的共混物,可作为DESMODUR N3400从宾夕法尼亚州匹兹堡的科思创公司 (Covestro, Pittsburgh, Pennsylvania) 商购获得。其他含脲二酮化合物可作为CRELAN EF 403、CRELAN LAS LP 6645和CRELAN VP LS 2386从科思创公司 (Covestro) 商购获得,以及作为METALINK U/ISOQURE TT从俄亥俄州新奥尔巴尼的IsoChem公司 (Isochem Incorporated, New Albany, Ohio) 商购获得。

[0040] 所述含脲二酮化合物具有至少1.2的平均脲二酮环官能度。据此,所述含脲二酮化合物的至少一些组分含有超过一个脲二酮官能团。在一些实施方案中,含脲二酮化合物具有至少1.2、至少1.3、至少1.4、至少1.5、至少1.6或甚至至少1.7与至多且包括1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3或更大数值任意组合的平均脲二酮环官能度。例如,含脲二酮化合物的平均脲二酮官能度可以为,例如,聚合物材料主链中的脲二酮官能团 ≥ 1.2 、1.2至3(含)、或1.3至2.6(含)个。

[0041] 如上文所述,可使用多元醇创造具有大于1(例如,至少2或至少3)的平均脲二酮环官能度的含脲二酮化合物。

[0042] 含脲二酮化合物与一元醇的一种示例性简化反应通式提供在下述示例性反应式1中,其中Z和L表示二价有机链接基团,并且R表示一价有机基团:



[0044] 方案1

[0045] 通常,所述至少一种含脲二酮化合物也包含每分子一个或多个亚氨基甲酸根(-O-C(=O)NH-)基团。亚氨基甲酸根基团可通过多元醇与含脲二酮化合物上存在的异氰酸酯基团反应而形成。例如,所述至少一种含脲二酮化合物可具有至少2、至少2.5、至少3、至少4、至少5或甚至至少6个亚氨基甲酸根基团,与至多6、7、8、9、10、11、12、13、14或甚至15个亚氨基甲酸根基团任意组合。例如,所述至少一种含脲二酮化合物可具有平均2至15(含)或2至10(含)的亚氨基甲酸根基团。

[0046] 在一些优选实施方案中,所述至少一种聚脲二酮具有小于2重量%、小于1重量%、小于0.5重量%、0.1重量%、或甚至小于0.01重量%的平均异氰酸酯含量。

[0047] 例如,可用的一元醇可为伯、仲、直链、环状和/或支链的。它们可包括,例如, C_1 - C_6 烷醇(例如,甲醇、乙醇、丙醇、己醇、环己醇)、 C_3 - C_8 烷氧基烷醇(例如,甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、丙氧基丙醇或乙氧基十二醇)和聚环氧烷一元醇(例如,单甲基封端的聚环氧乙烷或单乙基封端的聚环氧丙烷)。如本领域普通技术人员所理解,也可以使用其他一元醇。一些优选的一元醇包括2-丁醇、异丁醇、甲醇、乙醇、丙醇、戊醇、己醇和2-乙基丁醇。优选的一元醇可具有帮助维持所述含脲二酮低聚物在高固体含量下的流动性的支链结构或仲羟基基团,包括,例如,2-丁醇、异丁醇、2-乙基己醇,并且更优选2-丁醇。

[0048] 例如,合适的多元醇可为伯、仲、直链、环状和/或支链的。例如,它们可以为烷亚基多元醇、聚酯多元醇或聚醚多元醇。所述多元醇一般为二醇,诸如支链二醇。示例性的合适多元醇包括支链醇、仲醇和聚醚二醇。示例包括直链或支链烷多元醇,诸如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、赤藓醇、季戊四醇和二-季戊四醇、2-乙基己-1,3-二醇;聚烷亚基二醇,诸如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇和四丙二醇;环状烷多元醇,诸如环戊二醇、环己二醇、环己三醇、环己二甲醇、羟丙基-环己醇和环己二乙醇;芳族多元醇,诸如二羟基苯、苯三酚、羟基苯甲醇和四羟基甲苯;双酚,诸如4,4'-次异丙基-二苯酚(双酚A);4,4'-氧双酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-硫代双酚、酚酞、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)、4,4'-(1,2-乙烯二基)-双酚和4,4'-磺基双酚;卤化双酚,诸如4,4'-次异丙基-双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-次异丙基双(2,6-二氯苯酚)和4,4'-次异丙基双(2,3,5,6-四氯苯酚);烷氧化双酚,诸如具有一个或多个烷氧基诸如乙氧基、丙氧基、 α -丁氧基和 β -丁氧基的烷氧化4,4'-次异丙基二苯酚;和双环己醇,其可通过氢化相对应的双酚制备,诸如4,4'-次异丙基-双环己醇、4,4'-氧双环己醇、4,4'-硫代双环己醇和双(4-羟基环己醇)甲烷;高级聚烷亚基二醇,诸如具200克/摩尔至2900克/摩尔的数均分子量(M_n)的聚四亚甲基醚二醇;带羟基的丙烯酸类,诸如由(甲基)丙烯酸酯与羟基官能(甲基)丙烯酸酯的共聚反应形成的那些,诸如甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸羟乙酯共聚物;和羟基官能聚酯,诸如由二醇诸如丁二醇与二酸或二酯诸如己二酸或己二酸二乙酯的反应形成的那些;以及它们的组合。优选的二醇可具有帮助维持所述含脲二酮低聚物在高固体含量下的流动性的支链或仲羟基基团,包括,例如,1,3-丁二醇和新戊二醇。

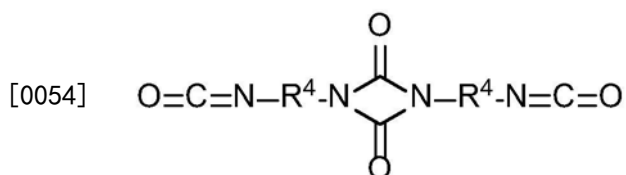
[0049] 在一些优选实施方案中,该多元醇具有2至50个碳原子,优选2至18个碳原子,并且更优选2至8个碳原子。在一些优选实施方案中,该多元醇是聚合物的并且具有10至200个碳原子。示例包括羟基封端的聚醚二醇和羟基封端的聚酯二醇。

[0050] 可用的可商购获得的多元醇包括,例如,从宾夕法尼亚州匹兹堡的科思创公司(Covestro LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)作为DESMOPHEN 1652、DESMOPHEN 800、DESMOPHEN 850、DESMOPHEN C 1100、DESMOPHEN C 1200、DESMOPHEN C 2100、DESMOPHEN C 2200和DESMOPHEN C XP 2716获得的那些。

[0051] 在一些优选实施方案中,所述至少一种聚脲二酮包括二异氰酸酯与其自身反应的反应产物;具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为二醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的二醇当量,包含端值在内。

[0052] 在一些实施方案中,所述含脲二酮的材料包括:

[0053] 含脲二酮的化合物由以下式表示



[0055] 其中 R^4 独立地选自 C_4 至 C_{14} 烷基、芳基和烷芳基;

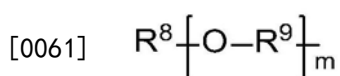
[0056] 第一含羟基的化合物由以下式表示:

[0057] R^5OH

[0058] 其中:

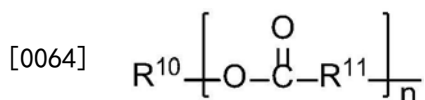
[0059] R^5 选自 R^6 、 R^7 和 C_1 至 C_{50} 烷基;

[0060] R^6 由以下式表示:



[0062] 其中 $m=1$ 至 20 , R^8 为烷基,并且 R^9 为烷基;并且

[0063] R^7 由以下式表示:

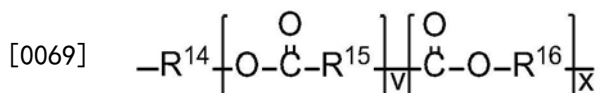


[0065] 其中 $n=1$ 至 20 , R^{10} 为烷基,并且 R^{11} 为烷基;并且

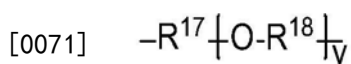
[0066] 其中所述第二含羟基的化合物由以下式表示:

[0067] $\text{HO}-\text{R}^{12}-\text{OH}$

[0068] 其中 R^{12} 选自 R^{13} 、烷基和被 $-\text{OH}$ 基团取代的烷基,其中 R^{13} 由以下式表示:



[0070] 或者



[0072] 其中 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的每一个独立地选自烷基,其中 v 和 y 中的每一个独立地选自 1 至 40 ,并且其中 x 选自 0 至 40 。

[0073] 基于可热固化的单件型组合物的总重量计,所述含脲二酮的材料可以任何量添加,优选以 5 重量%至 99 重量%、更优选 10 重量%至 98 重量%的量添加。

[0074] 示例性可热活化的胺固化剂应在室温下基本上无活性,但能够在升高的温度下活化(优选高于约 50°C 至 120°C 或更高温度,这取决于体系和应用),以实现可热固化的单件型组合物的固化。合适的可热活化的胺固化剂描述于英国专利 $1,121,196$ (西巴—盖吉公司(Ciba Geigy AG))、欧洲专利申请 138465A (味之素公司(Ajinomoto Co.))和欧洲专利申请 193068A (旭化学公司(Asahi Chemical))中。其他合适的可热活化的胺固化剂包括以下物质的反应产物:(i)多官能环氧化合物,(ii)咪唑化合物诸如2-乙基-4-甲基咪唑,以及(iii)邻苯二甲酸酐。多官能环氧化合物可为分子中具有两个或更多个环氧基团的任何化

合物,如美国专利4,546,155 (Hirose等人)中所述。其他合适的可热活化的胺固化剂为美国专利5,077,376 (Dooley)中给出的那些。另外的可热活化的胺固化剂包括2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟甲基咪唑、2,4-二氨基-8-2-甲基咪唑基-(1)-乙基-5-三嗪、以及三嗪与以下物质的加成产物:异氰脲酸、丁二酰肼、己二酰肼、间苯二甲酰肼、邻氧基苯甲酰肼和水杨酰肼。

[0075] 可商购获得的可热活化的胺固化剂(有时也称为潜伏性硬化剂)包括例如具有以下商品名的那些:得自日本神奈川县的味之素精细技术公司(Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc., Kanagawa, Japan)的AMICURE MY-24、AMICURE GG-216和AMICURE ATU CARBAMATE;NOVACURE HX-372(可从日本大阪的旭化成工业株式会社(Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, Japan)商购获得);AJICURE,诸如得自味之素精细技术公司(Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.)的PN-23级(100-105°C)、PN-H级(120-125°C)、PN-31级(115-120°C)、PN-40级(105-110°C)和MY-H级(125-130°C);包封的改性咪唑,诸如可以TECHNICURE LC-100包封的改性咪唑(m.p.=90-100°C)和Technicure LC-80包封的改性咪唑(m.p.=90-100°C)从新泽西州林登的ACCI特种材料公司(ACCI Specialty Materials, Linden, New Jersey)获得的那些;以及以FUJICURE FXR-1020(m.p.=115-130°C)、FUJICURE FXR-1030(m.p.=135-145°C)、FUJICURE FXR-1081(m.p.=115-125°C)、FUJICURE FXR-1090FA(m.p.=110-120°C)、FUJICURE FXR-1121(128-138°C)、SANCURE LC-125(110-125°C)从台湾高雄市的三和合成股份有限公司(Sanho Chemical Co., Ltd., Kaohsiung City, Taiwan)获得的潜伏性胺固化剂。

[0076] 可热活化的胺固化剂的含量通常足以在充分加热时实现可热固化的单件型组合物的固化。例如,可热活化的胺固化剂可适宜地以每100份的环氧树脂和脲二酮(按合并计)约5至约45份,有利地约1至约30份,更有利地约10至约20重量份的量存在。优选地,可热活化的胺固化剂以基于可热固化的单件型组合物的总重量计0.5重量%至30重量%,更优选1重量%至15重量%的量存在。

[0077] 根据本公开的可热固化的单件型组合物还可任选地包含环氧树脂,所述环氧树脂包含一种或多种环氧化合物,所述一种或多种环氧化合物可为单体环氧化合物或聚合环氧化合物、以及脂族环氧化合物、脂环族环氧化合物、杂环环氧化合物、芳族环氧化合物、氢化环氧化合物和/或它们的混合物。优选的环氧化合物每个分子平均含有超过1.5个环氧基团,并且优选地每个分子平均含有至少2个环氧基团。

[0078] 环氧树脂可包括具有末端环氧基团的直链聚合环氧化物(例如,聚氧化烷亚基二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧基团的聚合环氧化物(例如,聚丁二烯聚环氧化物)、具有侧链环氧基团的聚合环氧化物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物或共聚物)、或它们的混合物。

[0079] 示例性环氧化合物包括例如脂族(包括脂环族)和芳族环氧化合物。环氧化合物可为单体环氧化物、低聚环氧化物、或聚合环氧化物、或它们的组合。环氧树脂可为纯化合物或包含至少两种环氧化合物的混合物。环氧树脂通常具有平均每个分子至少1个环氧基团(即环氧乙烷基),优选每个分子至少约1.5个,并且更优选至少约2个环氧基团。在一些情况下,可存在平均3、4、5或甚至6个环氧基团。聚合环氧化物包括具有末端环氧基团的直链聚合物(例如,聚氧化烷亚基二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(例如,

聚丁二烯聚环氧化物)和具有侧链环氧基团的聚合物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物或共聚物)。其他可用的环氧树脂为多元酚甲醛缩合产物以及含有仅作为反应基团的环氧基团或羟基基团的缩水甘油醚。可由含环氧的材料中环氧基团的总数除以所存在的含环氧的分子总数来确定每个分子的环氧基团的“平均”数目。

[0080] 环氧树脂的选择取决于预期的最终用途。例如,如果粘结线中需要更大量的延展性,则可能需要具有柔性骨架的环氧化物。诸如双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚的材料可帮助赋予在固化时的期望的结构粘合特性,同时这些环氧树脂的氢化型式可用于兼容具有油质表面的基底。

[0081] 可商购获得的环氧化合物包括十八烯氧化物、环氧氯丙烷、苯乙烯氧化物、乙烯基环己烯氧化物、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基环己烯二氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烯羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、双(2,3-环氧环戊基)醚、二戊烯二氧化物、含有环氧官能度的有机硅树脂、阻燃性环氧树脂(例如DER-580,可从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)获得的溴化双酚型环氧树脂)、酚-甲醛树脂的1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如得自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的DEN-431和DEN-438)和间苯二酚二缩水甘油醚(例如得自科佩斯控股公司(Koppers Company, Inc.)的Kopoxite)、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烯间二氧杂环己烷、乙烯基环己烯一氧化物1,2-环氧十六烷、烷基缩水甘油醚诸如(例如得自纽约州沃特福德的迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Waterford, New York)的HELOXY Modifier 7)、烷基C12-C14缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 8)、丁基缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 61)、甲苯基缩水甘油醚(例如,得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 62)、对叔丁基苯基缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 65)、多官能缩水甘油醚诸如1,4-丁二醇的二缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 67)、新戊二醇的二缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 68)、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚(例如得自壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)的HELOXY Modifier 107)、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 44)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 48)、脂族多元醇的聚缩水甘油醚(例如得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 84)、聚乙二醇二环氧化物(例如,得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的HELOXY Modifier 32)、双酚F环氧化物、9,9-双[4-(2,3-环氧丙氧基)-苯基]-芴酮(例如,得自迈图特种化学股份有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的Epon 1079)。

[0082] 在一些实施方案中,环氧树脂含有环氧当量为100g/mol至1500g/mol的一种或多

种环氧化合物。更优选地,环氧树脂含有环氧当量为300g/mol至1200g/mol的一种或多种环氧化合物。甚至更优选地,可固化组合物含有两种或更多种环氧化合物,其中至少一种环氧树脂具有300g/mol至500g/mol的环氧当量,并且至少一种环氧树脂具有1000g/mol至1200g/mol的环氧当量。

[0083] 可用的环氧化合物还包括芳族缩水甘油醚(例如通过使多元酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的那些)、脂环缩水甘油醚、氢化缩水甘油醚、以及它们的混合物。多元酚可以包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚和各种多核酚,诸如p,p'-二羟基二苄基、p,p'-二羟基二苯基、p,p'-二羟基苯基砒、p,p'-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-1,1-二萘甲烷,以及二羟基二苯基甲烷、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'和4,4'异构体。

[0084] 示例性环氧化合物还包括双酚A、双酚F和酚醛树脂的缩水甘油醚以及脂族或脂环族二醇的缩水甘油醚。可商购获得的缩水甘油醚的示例包括双酚A的二缩水甘油醚(诸如可以EPON 828、EPON 1001、EPON 1310和EPON 1510从德国罗斯巴赫市的瀚森特种化学制品股份有限公司(Hexion Specialty Chemicals GmbH,Rosbach,Germany)获得的那些;可以商品名D.E.R.(例如331、332和334)从美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Co.,Midland,Michigan)获得的那些;可以商品名EPICLON从大日本油墨化学工业公司(Dainippon Ink and Chemicals,Inc.)获得的那些(例如EPICLON 840和850);以及可以商品名YL-980从日本环氧树脂有限公司(Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.)获得的那些);双酚F的二缩水甘油醚(例如可以商品名EPICLON从大日本油墨化学工业公司(Dainippon Ink and Chemicals,Inc.)获得的那些(例如EPICLON 830));酚醛树脂的缩水甘油醚(例如酚醛环氧树脂,例如可以商品名D.E.N.得自陶氏化学公司的那些(例如,D.E.N.425、431和438));和阻燃的环氧树脂(例如,D.E.R.580,购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的溴化双酚型环氧树脂)。在一些实施方案中,芳族缩水甘油醚(诸如通过使二羟酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的那些)可能是优选的。在一些实施例中,可使用腈橡胶改性的环氧树脂(如可得自CVC Chemical的KELPOXY 1341)。

[0085] 环氧树脂中可包含低粘度环氧化合物,例如以降低粘度。低粘度环氧化合物的示例包括:环己烷二甲醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、新戊二醇的二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷的三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚、三缩水甘油对氨基酚、N,N'-二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油间苯二甲胺和植物油聚缩水甘油醚。

[0086] 基于可热固化的单件型组合物的总重量计,任选的环氧树脂可以任何量添加,优选以1重量%至95重量%、更优选5重量%至75重量%的量添加。

[0087] 根据本公开的可热固化的单件型组合物还可任选地包含一种或多种多硫醇。可用的多硫醇为平均-SH基团官能度为至少1个、至少2个、至少3个、至少4个、或甚至至少6个硫醇基团的有机化合物。可以使用多硫醇的组合。所述至少一种含硫醇化合物的平均硫醇官能度为至少2(这可包括一些单官能硫醇)。优选地,所述至少一种含硫醇化合物的平均硫醇官能度为2至7,更优选2至5,更优选2.0至4.5,并且更优选2.5至4.3。优选的组合包括可混

溶的混合物,尽管这不是必需的。在一些实施方案中,多硫醇具有至少1.8且/或小于或等于5的平均巯基基团官能度。

[0088] 当与足够的多硫醇组合时,许多具有一个硫醇基团的硫醇可用于根据本公开的方法的实践中。具有至少两个硫醇基团的多硫醇(即,多硫醇)可用于根据本公开的方法的实践中。在一些实施方案中,多硫醇可为具有至少两个硫醇基团的烷亚基、芳亚基、烷基芳亚基、芳基烷亚基或烷亚基芳基烷亚基,其中烷亚基、烷基芳亚基、芳基烷亚基或烷亚基芳基烷亚基中的任一者任选地插入有一个或多个氧杂(即,-O-)、硫杂(即,-S-)或亚氨基基团(即,-NR¹⁹-,其中R¹⁹为烃基基团或H),并任选地被烷氧基或羟基取代。

[0089] 可用的二硫醇的示例包括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)、二巯基二乙基硫化物、甲基取代的二巯基二乙基硫化物、二甲基取代的二巯基二乙基硫化物、二巯基二氧杂辛烷、1,5-二巯基-3-氧杂戊烷、苯-1,2-二硫酚、苯-1,3-二硫酚、苯-1,4-二硫酚和甲苯-2,4-二硫酚。具有多于两个硫醇基团的多硫醇的示例包括丙烷-1,2,3-三硫醇;1,2-双[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷;四(7-巯基-2,5-二硫代庚基)甲烷;以及三聚硫氰酸。

[0090] 还可用多硫醇包括由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化反应形成的多硫醇。由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化反应形成的多硫醇的示例包括由巯基乙酸或3-巯基丙酸与若干多元醇之间的酯化反应以分别形成巯基乙酸酯或巯基丙酸酯所制成的那些。

[0091] 由于相对较低的臭味水平而优选的多硫醇化合物的示例包括但不限于,巯基乙酸、 α -巯基丙酸和 β -巯基丙酸与多羟基化合物(多元醇),诸如二醇(例如乙二醇)、三醇、四醇、五醇和六醇的酯。此类多硫醇的具体示例包括但不限于,双(巯基乙酸)乙二醇酯、双(β -巯基丙酸)乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸)酯、三羟甲基丙烷三(β -巯基丙酸)酯以及它们的乙氧基化型式、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(β -巯基丙酸)酯以及三(羟乙基)异氰脲酸酯三(β -巯基丙酸)酯。然而,在那些对酯的可能水解存在担忧的应用中,这些多元醇通常是较不期望的。

[0092] 适宜的多硫醇也包括可以THIOCURE PETMP(季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯)、TMPMP(三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯)、ETTMP(乙氧基化的三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯),诸如ETTMP 1300和ETTMP 700)、GDMP(二(3-巯基丙酸)乙二醇酯)、TMPMA(三羟甲基丙烷三(巯基乙酸)酯)、TEMPIC(三[2-(3-巯基丙酰基氧基)乙基]异氰尿酸酯)和PPGMP(3-巯基丙酸丙二醇酯)从Bruno Bock Chemische Fabrik有限责任公司(Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&Co.KG.)商购获得的那些。聚合物多硫醇的具体示例为聚丙烯醚二醇双(β -巯基丙酸酯),它是通过聚丙烯醚二醇(例如,PLURACOL P201,怀恩多特化学公司(Wyandotte Chemical Corp.))和 β -巯基丙酸的酯化反应制备的。

[0093] 适宜的多硫醇也包括由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化反应制备的那些、由环氧化物与H₂S(或其等同物)在碳碳双键上的开环反应制备的那些、聚硫化物、聚硫醚和聚二有机硅氧烷。具体地,这些包括乙二醇和三羟甲基丙烷的3-巯基丙酸酯(也称为 β -巯基丙酸酯)(前者来自Chemische Fabrik有限责任公司(Chemische Fabrik GmbH&Co.KG),后者来自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich));POLYMERCAPTAN 805C(硫醇化蓖麻油);

POLYMERCAPTAN 407 (巯基羟基大豆油), 来自雪佛龙菲利浦化学有限责任公司 (Chevron Phillips Chemical Co.LLP), 以及CAPCURE, 尤其是CAPCURE 3-800 (带有结构为 $R^3[O(C_3H_6O)_nCH_2CH(OH)CH_2SH]_3$ 的巯基端基的聚氧化烯三醇, 其中 R^3 表示具有1-12个碳原子的脂族烃基团, 并且 n 为1至25的整数), 来自俄亥俄州阿什塔比拉的加布里埃尔性能产品公司 (Gabriel Performance Products, Ashtabula, Ohio), 以及GPM-800 (其相当于CAPCURE 3-800, 也来自加布里埃尔性能产品公司 (Gabriel Performance Products) 的那些。

[0094] 可用于实践本公开的低聚的或聚合的聚硫醚的示例描述于例如美国专利4,366,307 (辛格 (Singh) 等人)、4,609,762 (莫里斯 (Morris) 等人)、5,225,472 (卡梅隆 (Cameron) 等人)、5,912,319 (祖克 (Zook) 等人)、5,959,071 (蒂莫斯 (DeMoss) 等人)、6,172,179 (祖克 (Zook) 等人) 和6,509,418 (祖克 (Zook) 等人) 中。

[0095] 在一些实施方案中, 根据本公开的方法中的多硫醇为低聚或聚合的。可用的低聚或聚合的多硫醇的示例包括聚硫醚和聚硫化物。聚硫醚在其主链结构中包含硫醚键 (即-S-)。多硫化物在其主链结构中包含二硫键 (即-S-S-)。

[0096] 聚硫醚可以例如通过在自由基条件下使二硫醇与二烯、二炔、二乙烯基醚、二烯丙基醚、烯炔、炔烃或这些的组合反应来制备。可用的二硫醇包括以上所列二硫醇中的任一种。适宜的二乙烯基醚的示例包括二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、聚四氢呋喃基二乙烯基醚以及这些中的任一种的组合。可使用式 $CH_2=CHO(R^{20})_mCH=CH_2$ 的二乙烯基醚, 其中 m 为0至10的数, R^{20} 为 C_2 至 C_6 支链烷亚基。此类化合物可通过多羟基化合物与乙炔的反应来制备。该类型化合物的示例包括如下化合物, 在该化合物中 R^{20} 为烷基取代的亚甲基基团, 诸如- $CH(CH_3)$ - (例如, 从新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, New Jersey) 以“PLURIOL”获得的那些, 其中 R^{20} 为亚乙基并且 m 为3.8), 或者烷基取代的亚乙基 (例如, - $CH_2CH(CH_3)$ -, 诸如从新泽西州韦恩镇的国际特种产品公司 (International Specialty Products of Wayne, New Jersey) 以“DPE” (例如, DPE-2和DPE-3) 获得的那些。其他适宜的二烯、二炔和二烯丙基醚的示例包括4-乙烯基-1-环己烯、1,5-环辛二烯、1,6-庚二炔、1,7-辛二炔和邻苯二甲酸二烯丙酯。少量三官能化合物 (例如, 三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、2,4,6-三烯丙基氧-1,3,5-三嗪) 也可用于制备低聚物。

[0097] 可用于实践本公开的低聚的或聚合的聚硫醚的示例描述于例如美国专利4,366,307 (辛格 (Singh) 等人)、4,609,762 (莫里斯 (Morris) 等人)、5,225,472 (卡梅隆 (Cameron) 等人)、5,912,319 (祖克 (Zook) 等人)、5,959,071 (蒂莫斯 (DeMoss) 等人)、6,172,179 (祖克 (Zook) 等人) 和6,509,418 (祖克 (Zook) 等人) 中。在一些实施方案中, 聚硫醚由以下式表示: $HSR^{21}[S(CH_2)_2O[R^{22}]_m(CH_2)_2SR^{21}]_nSH$, 其中每个 R^{21} 和 R^{22} 独立地为 C_{2-6} 烷亚基 (其中烷亚基可为直链或支链的)、 C_{6-8} 亚环烷基、 C_{6-10} 亚烷环烷基; $-(CH_2)_pX(CH_2)_q$, 其中至少一个- CH_2 -任选地被甲基基团取代, X 为选自自由O、S和- NR^{23} -构成的组, 其中 R^{23} 表示氢原子或甲基, m 为0至10的数, n 为1至60的数, p 为2至6的整数, q 为1至5的整数, 并且 r 为2至10的整数。也可使用具有两个以上硫醇基团的聚硫醚。

[0098] 也可制备聚硫醚, 例如通过将二硫醇和二环氧化物反应, 该反应也可通过在室温下搅拌进行, 任选地在叔胺催化剂 (例如1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (DABCO)) 存在下进

行。可用的二硫醇包括上述物质中的任一种。可用的环氧化物可为具有两个环氧化物基团的那些中的任一种。在一些实施方案中,二环氧化物为双酚二缩水甘油醚,其中双酚(即, $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$) 可为未取代的(例如,双酚F),或者苯基环或亚甲基基团中的任一者可被卤素(例如,F、Cl、Br、I)、甲基、三氟甲基或羟甲基取代。由二硫醇和二环氧化物制备的聚硫醚具有侧链羟基基团,并且可具有由式 $\text{SR}^{24}\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SR}^{24}\text{S}$ -表示的结构重复单元,其中 R^{24} 如上定义,并且双酚(即, $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$) 可为未取代的(例如,双酚F),或者苯基环或亚甲基基团中的任一者可被卤素(例如,F、Cl、Br、I)、甲基、三氟甲基或羟甲基取代。这种类型的硫醇封端的聚硫醚也可与二烯、二炔、二乙烯基醚和二烯丙基醚中的任一种反应。

[0099] 其它可用的多硫醇可由硫化氢(H_2S) (或其等同物) 在碳-碳双键上的加成而形成。例如,已与 H_2S (或其等同物) 反应的二戊烯和三甘油酯。具体示例包括二戊烯二硫醇和那些以POLYMERCAPTAN 358 (硫醇化大豆油) 和POLYMERCAPTAN 805C (硫醇化蓖麻油) 购自雪佛龙菲利普化学有限责任公司(Chevron Phillips Chemical Co.LLP) 的多硫醇。至少对一些应用来讲,优选的多硫醇为POLYMERCAPTAN 358和805C,因为它们很大程度上由可再生的材料(即三甘油酯、大豆油和蓖麻油) 制得,并且与许多硫醇相比,具有相对较低的臭味。可用的三甘油酯平均每分子具有至少2个不饱和位点即碳-碳双键,并且足够多的位点被转化,从而使平均每分子具有至少2个硫醇。就大豆油而言,这需要大约42%或更多的碳-碳双键被转化,并且就蓖麻油而言,这需要大约66%或更多的碳-碳双键被转化。通常优选较高的转化率,并且可得到POLYMERCAPTAN 358和805C,其中转化率分别大于约60%和95%。可用的这种类型的多硫醇也包括来源于 H_2S (或其等同物) 与双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂和热塑性酚醛环氧树脂的缩水甘油醚的反应的那些。优选的这种类型的多硫醇为QX11,来源于双酚A环氧树脂,以EPOMATE购自日本环氧树脂公司(JER) (Japan Epoxy Resins (JER))。其他适宜的多硫醇包括以EPOMATE QX10和EPOMATE QX20购自JER的那些。

[0100] 其他还可用的多硫醇为包含硫醇基团的聚硫化物,诸如以THIOKOL LP-2、LP-3、LP-12、LP-31、LP-32、LP-33、LP-977和LP-980购自东丽精细化工株式会社(Toray Fine Chemicals Co.,Ltd) 的那些,以及聚硫醚低聚物和聚合物,诸如描述于PCT公布W0 93/2016130673A1 (Pears等人) 的那些。

[0101] 基于可热固化的单件型组合物的总重量计,任选的多硫醇可以任何量添加,优选以0重量%至50重量%、更优选0重量%至37重量%的量添加。

[0102] 可将任选的酸性稳定剂添加到可热固化的单件型组合物中通过酸碱相互作用抑制胺固化剂,从而延长可热固化的单件型组合物的工作时间和/或储存稳定性。示例性酸性稳定剂包括羧酸(包括氟化羧酸)、磷酸(包括氟化羧酸)、磺酸(包括氟化羧酸)、全氟磺酰亚胺和路易斯酸(例如 BF_3)。在一些实施方案中,任选的酸性稳定剂选自 BF_3 、 C_1 - C_{16} 一元羧酸、 C_1 - C_{16} 二元羧酸、 C_6 - C_{14} 芳基羧酸、 C_1 - C_{16} 一磺酸、 C_1 - C_{16} 二磺酸、 C_6 - C_{14} 芳基磺酸、 C_1 - C_{16} 一磷酸、 C_1 - C_{16} 二磷酸、 C_6 - C_{14} 芳基磷酸、以及它们的组合。

[0103] 基于可热固化的单件型组合物的总重量计,任选的酸性稳定剂可以任何量添加,优选以0.005重量%至5.0重量%、更优选0.01重量%至1重量%的量添加。

[0104] 在优选实施方案中,可热固化的单件型组合物含有小于10重量%的总溶剂含量,优选小于5重量%的总溶剂含量,更优选小于1重量%的总溶剂含量。在一些实施方案中,可

热固化的单件型组合物是无溶剂的。

[0105] 在优选实施方案中,根据本公开的可热固化的单件型组合物在20℃是可流动的。

[0106] 根据本公开的可热固化的单件型组合物和固化组合物还可包含一种或多种添加剂诸如增塑剂、非反应性稀释剂、填料、阻燃剂和着色剂。

[0107] 通常将增塑剂添加到可固化组合物中以制备更柔、更软且更可使用(例如,更易于处理)的聚合物材料。更具体地,通过向聚合物材料中添加增塑剂所得的混合物通常具有与单独的聚合物材料相比更低的玻璃化转变温度。通过添加一种或多种增塑剂,可固化组合物的玻璃化转变温度可能降低了例如至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃。温度改变(即降低)往往与聚合物材料中添加的增塑剂的量有关。玻璃化转变温度的降低通常导致柔性增大、伸长率增大以及可使用性增大。一些示例性增塑剂包括各种邻苯二甲酸酯类,诸如邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯,以及邻苯二甲酸苄丁酯;各种己二酸酯类,诸如己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯和己二酸二异癸酯;各种磷酸酯类,诸如磷酸三-2-乙基己酯、磷酸2-乙基己基二苯酯、磷酸三辛酯和磷酸三甲苯酯;各种偏苯三酸酯类,诸如偏苯三酸三-2-乙基己酯和偏苯三酸三辛酯;各种癸二酸酯和壬二酸酯;以及各种磺酸酯。一些示例性增塑剂包括聚酯增塑剂,其可由丙二醇或丁二醇与己二酸的缩合反应来形成。

[0108] 在某些实施方案中,可热固化的单件型组合物用于其中该可热固化的单件型组合物设置在两个基底之间的应用中,其中溶剂去除(例如,蒸发)受到限制,尤其是当一个或多个基底包含湿气不可透材料(例如,钢或玻璃)时。在此类情况下,聚合物材料具有的固体含量为90%或更大、92%或更大、94%或更大、95%或更大、96%或更大、98%或更大、或99%或更大。同样,在其中溶剂移除受到限制的此类实施方案中,根据本公开的可固化的双组分组合物的第一部分(部分A)、第二部分(部分B)或两个部分优选包含至少90%、至少92%、至少94%、至少95%、至少96%、至少98%、或甚至至少99%的固体含量。被认为是“固体”的组分包括例如但不限于聚合物、低聚物、单体、含羟基的化合物、以及添加剂诸如增塑剂、催化剂、非反应性稀释剂和填料。通常,仅溶剂(例如,水、有机溶剂、以及它们的组合)并不落在固体的定义之内。

[0109] 为了方便的可操纵性,使用布氏粘度计测定,可固化组合物通常包括的动态粘度为10泊(P)或更大、50P或更大、100P或更大、150P或更大、250P或更大、500P或更大、1,000P或更大、1,500P或更大、2,000P或更大、2,500P或更大,或者甚至3,000P或更大;以及,使用布氏粘度计测定,10,000P或更低、9,000P或更低、8,000P或更低、7,000P或更低、6,000P或更低、5,000P或更低,或甚至4,000P或更低。换句话说,使用布氏粘度计测定,聚合物材料可以表现出10泊(P)至10,000P或10P至4,000P的动态粘度,包含端值在内。动态粘度测试的条件包括在24℃下以0.3转/分钟(RPM)或0.6转/分钟(RPM)的速度使用LV4锭子。

[0110] 例如,当用作粘合剂、间隙填料或密封剂时,可热固化的单件型组合物可设置在基底上(例如,作为封装化合物或密封剂)或设置(例如,夹置)在第一基底和第二基底之间。如果用作粘合剂,则将可热固化的单件型组合物施加到一个或两个基底,并且在固化之后按压在一起以形成粘合剂粘结。如果作为密封剂使用,则可不进行按压。固化之后得到粘结的组件。示例性基底包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、木材和电路板。

[0111] 通常使用诸如分配、棒涂、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、刮刀涂布、喷涂、旋涂或浸涂技术等常规技术将该可热固化的单件型组合物施加到一个或两个基底的表面(例如,设置在基底的表面上)。通常使用诸如棒涂、辊涂和刮刀涂布等涂布技术来控制具有该可热固化的单件型组合物的层的厚度。在某些实施方案中,该设置包括例如当可热固化的单件型组合物被分配(例如,用喷嘴分配)在第一基底的第一主表面上使得该混合物不覆盖整个所需区域时,将该可热固化的单件型组合物铺展在该基底的该表面上。

[0112] 参见图1,组件100包含设置在第一基底130上的至少部分固化的组合物120(例如粘合剂)。任选的第二基底140接触至少部分固化的组合物120,从而将其夹置在第一基底130和第二基底140之间。

[0113] 本公开的选择实施方案

[0114] 在第一实施方案中,本公开提供了一种可热固化的单件型组合物,所述可热固化的单件型组合物包含:

[0115] 至少一种聚脲二酮,所述至少一种聚脲二酮具有至少1.2的平均脲二酮环官能度,其中所述至少一种聚脲二酮为如下组分的反应产物,所述组分包括:

[0116] a) 包含二异氰酸酯与其自身反应的反应产物的含脲二酮的材料;

[0117] b) 具有单个OH基团的第一含羟基的化合物,其中所述第一含羟基的化合物为伯醇或仲醇;以及

[0118] c) 具有超过一个OH基团的第二含羟基的化合物,其中所述第二含羟基的化合物为多元醇,并且所述反应产物包含相对于异氰酸酯当量而言为0.2至0.5的羟基当量,包含端值在内;

[0119] 可热活化的胺固化剂;

[0120] 任选的环氧树脂;

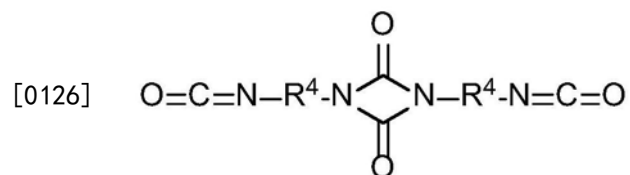
[0121] 任选的多硫醇,所述多硫醇具有至少2的平均巯基基团官能度;以及

[0122] 任选的酸稳定剂。

[0123] 在第二实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案所述的可热固化的单件型组合物,其中所述至少一种聚脲二酮具有小于0.1重量%的平均异氰酸酯含量。

[0124] 在第三实施方案中,本公开提供了根据第一或第二实施方案所述的可热固化的单件型组合物,其中:

[0125] 所述含脲二酮的材料包括由以下式表示的化合物:



[0127] 其中R⁴独立地选自C₄至C₁₄烷亚基、芳亚基和烷芳亚基;

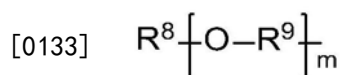
[0128] 第一含羟基的化合物由以下式表示:

[0129] R⁵OH

[0130] 其中:

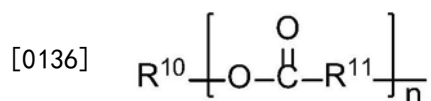
[0131] R⁵选自R⁶、R⁷和C₁至C₅₀烷基;

[0132] R⁶由以下式表示:



[0134] 其中 $m=1$ 至 20 , R^8 为烷基, 并且 R^9 为烷亚基; 并且

[0135] R^7 由以下式表示:

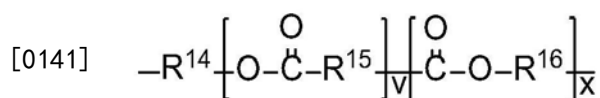


[0137] 其中 $n=1$ 至 20 , R^{10} 为烷基, 并且 R^{11} 为烷亚基; 并且

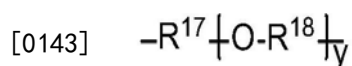
[0138] 其中所述第二含羟基的化合物由以下式表示:



[0140] 其中 R^{12} 选自 R^{13} 、烷亚基和被 $-OH$ 基团取代的烷亚基, 其中 R^{13} 由以下式表示:



[0142] 或者



[0144] 其中 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的每一个独立地选自烷亚基, 其中 v 和 y 中的每一个独立地选自 1 至 40 , 并且其中 x 选自 0 至 40 。

[0145] 在第四实施方案中, 本公开提供了根据第一至第三实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述可热固化的单件型组合物是无溶剂的。

[0146] 在第五实施方案中, 本公开提供了根据第一至第四实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述可热固化的单件型组合物在 20°C 是可流动的。

[0147] 在第六实施方案中, 本公开提供了根据第一至第五实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述环氧树脂是存在的。

[0148] 在第七实施方案中, 本公开提供了根据第一至第六实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述酸稳定剂是存在的。

[0149] 在第八实施方案中, 本公开提供了根据第一至第七实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述多硫醇是存在的。

[0150] 在第九实施方案中, 本公开提供了根据第八实施方案所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述多硫醇具有至少 1.8 的平均巯基基团官能度。

[0151] 在第十实施方案中, 本公开提供了根据第八实施方案所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述多硫醇具有小于或等于 5 的平均巯基基团官能度。

[0152] 在第十一实施方案中, 本公开提供了根据第八至第十实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述至少一种聚脲二酮具有小于 0.1 重量%的平均异氰酸酯含量。

[0153] 在第十二实施方案中, 本公开提供了根据第八至第十一实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述可热固化的单件型组合物在 20°C 是可流动的。

[0154] 在第十三实施方案中, 本公开提供了根据第八至第十二实施方案中任一个所述的可热固化的单件型组合物, 其中所述环氧树脂是存在的。

[0155] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第八至第十三实施方案中任一所述的可热固化的单件型组合物,其中所述酸稳定剂是存在的。

[0156] 在第十五实施方案中,本公开提供了一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含根据任意前述实施方案所述的可热固化的单件型组合物的固化反应产物。

[0157] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第十四实施方案所述的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物设置在基底上。

[0158] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第十四实施方案所述的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物设置(例如,夹置)在第一基底和第二基底之间。

[0159] 通过以下非限制性实施例,进一步示出了本公开的目的和优点,但在这些实施例中引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应视为对本公开的不当限制。

[0160] 实施例

[0161] 除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。

[0162] 下表1列出了实施例中使用的各种材料。

[0163] 表1

[0164]

名称	描述	来源
	苯甲酸	美国马萨诸塞州黑弗里尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Haverhill, Massachusetts)
	柠檬酸	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
	草酸	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
	丙二酸亚异丙酯	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
1,3-BD	1,3-丁二醇	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
2-BuOH	2-丁醇	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
2-EtHexOH	2-乙基己醇	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
APN-23-J	可热活化的胺固化剂, 以 AJICURE PN-23-J 获得	日本神奈川县的味之素公司 (Ajinomoto Co., Inc., Kanagawa, Japan)
APN-40-J	可热活化的胺固化剂, 以 AJICURE PN-40-J 获得	味之素公司 (Ajinomoto Co., Inc.)
BARM	1-苄基-5-苯基巴比妥酸	德国比特菲尔德-沃尔芬的 Chemische Fabrik Berg GmbH 公司 (Chemische Fabrik Berg GmbH, Bitterfeld-Wolfen, Germany)
BiND	新癸酸铋	宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Morrisville, Pennsylvania)
DICY	可热活化的胺固化剂, 以 CG-1200G 获得	德国埃森的赢创工业公司 (Evonik Industries AG, Essen, Germany)
DMDO	3,6-二氧杂-1,8-辛-二硫醇, 双官能硫醇固化剂	俄勒冈州波特兰的 TCI 美国公司 (TCI America, Portland, Oregon)

[0165]

DN3400	具有脲二酮官能团的基于HDI的低聚物，以商品名 DESMODUR N3400 获得	德国勒沃库森的科思创公司 (Covestro, Leverkusen, Germany)
E828	以商品名 EPON 828 获得的双酚 A 环氧溶液	瀚森有限公司 (Hexion Inc.)
EGE21	以 ERISYS GE-21 获得的 1,4-丁二醇二缩水甘油醚	百图高新材料科技有限公司 (Emerald Performance Materials)
EGE31	以 ERISYS GE-31 获得的三羟甲基乙烷的三缩水甘油醚	百图高新材料科技有限公司 (Emerald Performance Materials)
EGE6	以 ERISYS GE-6 获得的 2-乙基己基缩水甘油醚	百图高新材料科技有限公司 (Emerald Performance Materials)
EGS110	以 ERISYS GS-110 获得的新癸酸的缩水甘油酯	百图高新材料科技有限公司 (Emerald Performance Materials)
EP-101	以 EPIKURE P-101 获得的潜伏性硬化剂	俄亥俄州哥伦布市的瀚森有限公司 (Hexion Inc., Columbus, Ohio)
环氧树脂混合物	86.5%重量百分比的 EPON 828 和 2.7%重量百分比的 EGE31、EGE6、EGE21、EGS110 和 H505 中每一种的环氧树脂混合物	
Et3B	三乙基硼烷	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
FXR 1081	可热活化的胺固化剂，以 FUJICURE FXR-1081 获得	三和合成股份有限公司 (Sanho Chemical Co., Ltd.)
H505	以 HELOXY 505 获得的蓖麻油聚缩水甘油醚	瀚森有限公司 (Hexion Inc.)
KARENZ	以 KARENZ MT PE1 获得的多官能硫醇	纽约州纽约市的昭和电工美国公司 (Showa Denko America, Inc., New York, New York)
NPG	2,2-二甲基-1,3-丙二醇	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
PETMP	季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)，四官能硫醇固化剂	TCI 美国公司 (TCI America)
TsOH	对甲苯磺酸	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
T1000	分子量为 1000g/mol 的聚(四亚甲基醚)二醇，以 TERATHANE 1000 获得	堪萨斯州威奇托的英威达公司 (Invista, Wichita, Kansas)
T650	分子量为 650g/mol 的聚(四亚甲基醚)二醇，以 TERATHANE 650 获得	英威达公司 (Invista)
TLC-100	以 TECHNICURE LC-100 获得的可热活化的胺固化剂	密苏里州堪萨斯市的 ACCI 特种材料公司 (ACCI Specialty Materials, Kansas City, Missouri)
TLC-80	以 TECHNICURE LC-80 获得的可热活化的胺固化剂	ACCI 特种材料公司 (ACCI Specialty Materials)
TMPTMP	三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)，三官能硫醇固化剂	TCI 美国公司 (TCI America)

[0166] 试验方法

[0167] 一般低聚物的制备

[0168] 将新癸酸铋、Desmodur N3400、扩链剂和封端基团加入到玻璃广口瓶中，如表2-4中所记录。加入的醇的量对应于表2-4中所记录的当量值(相对于异氰酸酯的当量)。将混合物以700转/分钟(RPM)磁力搅拌。最初混合物浑浊，并且在约一分钟后，该混合物变得澄清并且略微温暖。然后混合物继续明显地放热。继续搅拌共5分钟，然后使所得低聚物冷却至室温。

[0169] 低聚物的FTIR特征

[0170] 使用配备有智能iTR金刚石衰减全反射(ATR)附件的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700FT-IR光谱仪,威斯康星州麦迪逊的赛默科技公司(Thermo Scientific, Madison, Wisconsin))获得低聚物样本和固化粘合剂的红外(IR)光谱。对于所有低聚物,红外光谱中不存在 2260cm^{-1} 处的异氰酸酯峰,表明异氰酸酯已经在低聚物制备期间与醇完全反应。对于所有低聚物,观察到了 1760cm^{-1} 处的强脲二酮信号。对于所有固化粘合剂, 1760cm^{-1} 处的脲二酮信号几乎消失,表明脲二酮基团在粘合剂的固化过程中发生反应。

[0171] 一般未固化树脂的制备

[0172] 含脲二酮的聚合树脂组合物描述于表5和表6中。将如表5-6中所记录的聚合物材料(包含脲二酮官能团)和任选组分(酸、硫醇和/或环氧树脂)各自加入塑料杯中并且使用高速混合器(DAC 150FV,得自南卡罗来纳州兰德拉姆的Flack-tek公司(Flack-tek, Landrum, South Carolina))混合45秒至90秒。然后将可热活化的胺固化剂/催化剂加入塑料杯中,使用木质敷料棒手动混合与高速混合器的组合将混合物混合15秒至30秒。脲二酮低聚物的胶凝时间通过监测达到胶凝所需的时间来测定。周期性地手动混合该混合物,直到无法在不断裂的情况下拉伸该材料为止,这被确定为胶凝点。计算从添加胺固化剂直到发生胶凝化时刻的时间。

[0173] 未固化和固化的树脂组合物的热特性测量

[0174] 使用型号Q2000 DSC(可从特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, Delaware)获得)进行差示扫描量热法(DSC),并使用TA通用分析软件包(TA Universal Analysis software package)进行评估。将重量介于4毫克和20毫克之间的未固化树脂样本放入铝盘中,称重并密封。然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将样本从 30°C 加热至 150°C (除非在表中另外指明)。在还测定玻璃化转变温度(T_g)的情况下,该加热斜坡之后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 -50°C ,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率重新加热回到 150°C (除非在表中另外指明)。以这种方式,在第一热循环期间测定未固化树脂的固化起始温度、固化峰值温度以及固化能量的热量;并且在第二循环期间测定固化树脂的玻璃化转变温度(T_g)并记录于表7中。 T_g 被视为热转变的拐点。

[0175] 通过如下评估未固化树脂组合物的固化时间:使用与针对上述热特性测量所述相同的DSC设备、软件和样本尺寸,将样本快速加热到特定温度并且在该温度下保持1小时至3小时。将固化时间记录为由于放热而引起的热流返回至 <0.05 瓦/克所花费的时间并记录于表8中。

[0176] 未固化组合物的粘度

[0177] 借助粘度测量来测定未固化组合物的流动性。使用Ares G2流变仪(可从TA仪器公司(TA Instruments)商购获得)在圆锥和平板操作模式下通过剪切速率扫描来测量可固化的脲二酮组合物的粘度。在 25°C (77°F)下使用锥角为 0.099 弧度的 25 毫米(mm)直径不锈钢圆锥和 50 毫米平板进行测量。将两至三克的可固化树脂组合物置于圆锥和平板之间。然后闭合圆锥和平板以提供填充有树脂的 0.465 毫米间隙(在顶端处)。用刮铲从边缘刮除过量的树脂。使用 20 赫兹至 0.1 赫兹的剪切速率扫描以及 4.1 赫兹下粘度来测量粘度并记录于表9中。

[0178] 搭接剪切粘附性测试方法

[0179] 使用搭接剪切测试来测定衍生自含脲二酮的聚合物材料的粘合剂的性能。将铝试

样块 (25mm×102mm×1.6mm) 用220粗砂纸砂磨,用异丙醇擦拭并干燥。然后将未固化树脂施加到铝试样块的一个端部上的25mm×13mm区域,并且将两片不锈钢丝(直径0.25mm)放置在树脂中以充当粘结层间隔件。然后将第二铝试样块的一个端部压入混合物中以产生约13mm的搭接。将粘结剂夹放在样本上,并使其根据表9中的时间和温度固化。使用具有自紧夹持件的拉伸载荷框架(来自明尼苏达州伊登普雷里的MTS系统公司(MTS Systems, Eden Prairie, Minnesota),或来自马萨诸塞州诺伍德的英斯特朗公司(Instron Corporation, Norwood, Massachusetts)),以2.54mm/分钟的速率在剪切模式下测试样本的失效。在失效之后,测量搭接区域的长度。然后将峰值载荷除以搭接面积来计算搭接剪切值。对于测试的各种制剂,搭接剪切测试结果汇总于表9中。

[0180]

表 2

实施例	封端基团			扩链剂			DN3400, g	BiND, g	计算出的脲二酮官能度 fUD
	类型	g	相对当量	类型	g	相对当量			
1A	2-BuOH	0.90	0.63	NPG	0.37	0.37	3.72	0.01	1.74
1B	2-BuOH	4.52	0.39	NPG	5.02	0.61	30.38	0.08	4.00
1C	2-BuOH	22.35	0.64	T1000	85.97	0.36	91.39	1.00	1.74

[0181]

表 3

实施例	封端基团			扩链剂 1			扩链剂 2			DN3400, g	BiND, g	rUD
	类型	g	相对当量	类型	g	相对当量	类型	g	相对当量			
2A	2-BuOH	0.64	0.74	NPG	0.075	0.14	1,3-BD	0.07	0.12	2.22	0.006	1.37
2B	2-BuOH	0.64	0.73	NPG	0.11	0.21	1,3-BD	0.03	0.06	2.21	0.006	1.37
2C	2-BuOH	12.3	0.58	NPG	5.01	0.34	T650	8.00	0.09	55.4	0.15	1.99

[0182]

表 4

实施例	封端基团 1			封端基团 2			扩链剂			DN3400, g	BiND, g	fUD
	类型	g	相对当量	类型	g	相对当量	类型	g	相对当量			
3A	2-BuOH	5.32	0.19	2-EtHexOH	28.03	0.56	NPG	4.98	0.25	73.9	0.2	1.37
3B	2-BuOH	15.96	0.56	2-EtHexOH	9.34	0.19	NPG	4.98	0.25	73.9	0.2	1.37

[0183]

表5

[0184]

实施 例	低聚物		胺催化剂/固化剂		酸		硫醇	
	类型	g	类型	g	类型	g	类型	g
4	实施 例 1A	8.37	FX 1081	0.5	BARM	0.03	PETMP	1.63
5	实施 例 1A	8.27	TLC-80	0.5	BARM	0.03	TMPMP	1.73
6	实施 例 1A	8.85	TLC-100	0.5	BARM	0.03	DMDO	1.15
7	实施 例 1A	8.37	APN-23-J	0.5	BARM	0.03	PETMP	1.63
8	实施 例 1A	8.27	APN-40-J	0.50	BARM	0.03	TMPMP	1.73
9	实施 例 1A	8.85	EP-101	0.50	BARM	0.03	DMDO	1.15
10	实施 例 1A	1.66	APN-23-J	0.10	BARM	0.006	Karenz	0.34
11	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.03	BARM	0.009	PETMP	0.42
12	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.09	BARM	0.009	PETMP	0.42
13	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.15	BARM	0.009	PETMP	0.42
14	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.27	BARM	0.011	PETMP	0.42
15	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.15	BARM	0.003	PETMP	0.42
16	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.15	BARM	0.03	PETMP	0.42
17	实施 例 2C	2.58	APN-23-J	0.15	BARM	0.06	PETMP	0.42
18	实施 例 2C	7.19	FX1081	0.40	TsOH	0.024	PETMP	0.81
19	实施 例 2C	7.19	FX1081	0.40	草酸	0.024	PETMP	0.81
20	实施 例 1A	1.68	APN-23-J	0.10	Et3B	0.006	PETMP	0.16
21	实施 例 1A	1.66	APN-23-J	0.10			Karenz	0.34
22	实施 例 1A	0.84	TLC-80	0.05			PETMP	0.16
23	实施 例 1A	0.83	TLC-100	0.05			TMPMP	0.17
24	实施 例 1A	0.89	APN-23-J	0.05			DMDO	0.12
25	实施 例 2C	1.00	APN-23-J	0.06				
26	实施 例 2C	1.00	APN-23-J	0.12				

[0185]

27	实施例 2C	1.00	APN-40-J	0.12				
28	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	BARM	0.003		
29	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.25				
30	实施例 2C	1.00	FX 1081	0.11	BARM	0.003		
31	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	BARM	0.010		
32	实施例 2C	1.00	APN-40-J	0.12	BARM	0.010		
33	实施例 2C	1.00	TLC-80	0.05				
34	实施例 2C	1.00	TLC-100	0.05	BARM	0.003		
35	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	BiND	0.006		
36	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	TsOH	0.006		
37	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	柠檬酸	0.006		
38	实施例 2C	1.00	APN-23-J	0.12	苯甲酸	0.006		
比较例 A	实施例 2C	1.00	APN-23-J/DICY	0.001/0.025	BARM	0.003		
比较例 B	实施例 2C	1.00	APN-40-J/DICY	0.001/0.025	BARM	0.003		
比较例 C	实施例 2C	1.00	EP-101/DICY	0.001/0.025	BARM	0.003		
比较例 D	实施例 2C	1.00	TLC-80/DICY	0.001/0.025	BARM	0.003		
比较例 E	实施例 2C	1.00	TLC-100/DICY	0.001/0.025	BARM	0.003		
39	实施例 1C	1.00	APN-23-J	0.16	BARM	0.003		
40	实施例 1C	1.00	APN-23-J	0.11	BARM	0.003		
41	实施例 1C	1.00	APN-23-J	0.08	BARM	0.003		
42	实施例 1C	1.00	APN-23-J	0.05	BARM	0.003		
43	实施例 1C	1.00	APN-23-J	0.03	BARM	0.003		
44	实施例 1C	1.00	TLC-80	0.26	BARM	0.003		
45	实施例 1C	1.00	TLC-80	0.16	BARM	0.003		
46	实施例 1C	1.00	TLC-80	0.11	BARM	0.003		

[0186]

47	实施例 1C	1.00	TLC-80	0.08	BARM	0.003		
48	实施例 1C	1.00	TLC-80	0.05	BARM	0.003		
比较例 F	实施例 2C	1.00						
比较例 G	实施例 1C	1.00			BiND	0.006		
比较例 H	实施例 1C	1.00			BiND	0.003		
比较例 I	实施例 1A	1.66			BARM	0.006	KARENZ	0.34
比较例 J	实施例 1A	8.37			BARM	0.03	PETMP	1.63
比较例 K	实施例 1A	8.27			BARM	0.03	TMPMP	1.73
比较例 L	实施例 1A	8.85			BARM	0.03	DMDO	1.15
比较例 M	实施例 1A	1.66					KARENZ	0.34
比较例 N	实施例 1A	8.37					PETMP	1.63
比较例 O	实施例 2C	1.00	DICY	0.025				
比较例 P	实施例 2C	1.00	DICY	0.025	BARM	0.003		

[0187]

表 6

实施例	低聚物		环氧树脂		环氧树脂重量%*	硫醇		酸		胺催化剂/固化剂	
	类型	g	类型	g		类型	g	类型	g	类型	g
49	实施例 2A	1.00	EGE31	0.05	5%	TMPMP	0.22	BARM	0.004	TLC-80	0.06
50	实施例 2B	1.00	E828	1.00	50%	TMPMP	0.89	BARM	0.009	TLC-80	0.14
51	实施例 3A	1.00	E828	3.00	75%	TMPMP	2.27	BARM	0.020	TLC-80	0.31
52	实施例 3B	1.00	E828	0.11	10%	TMPMP	0.26	BARM	0.004	TLC-80	0.07
53	实施例 1B	1.04	E828	1.04	50%	TMPMP	0.93	BARM	0.012	APN-23-J	0.15
54	实施例 2C	0.93	环氧树脂混合物	1.07	54%	PETMP	0.80	BARM	0.008	APN-23-J	0.14

* 相对于脲二酮低聚物的量计算的环氧树脂重量%。

[0188]

表 7

[0189]

实施例	胶凝时间	固化起始温度, °C	固化峰值温度, °C	固化热 J/g	T _g , °C
4	>33 天	75.4	98.1	未完全固化	13.5
5	<18 天	73.3	90	115.6	12
6	<4 天	59.6	93.9	96.55	7.4
7	>= 33 天	74.6	89.9	115.3	12.8
8	<=18 天	61	71.4	108.4	7.6
9	<4 天	78.6	111.9	未完全固化	
10	>13 天	94.9	107.7	98.6	7.7
11	>13 天	73	未达到峰值	未完全固化	
12	>13 天	79.4	96.2	107	
13	>13 天	66.5	83.1	112	
14	>13 天	70.9	87.7	89.2	
15	<13 天	57.8	73.7	104.6	
16	<14 天	94.3	113.3	未完全固化	
17	>13 天		未达到峰值	未完全固化	
18	>18 天	58.2	未达到峰值	未完全固化	
19	>18 天	87.8	未达到峰值	未完全固化	
20	<13 天	82.4	91.1	100.7	-7.7
21	<13 天	63	82.7	101	8.6
22	<4h	44.7	65.5	23.1	12.9
23	<4h	38.5	51.9	54.9	-9.3
24	<4h	111.8	133.2	18.0	
25		71.8	105.8	83.1	-1.8
26		67.9	101.8	103.3	4.91
27		66.5	191.1	107.7	-2
28		79.2	89.6	93.3	
29		58	145.6	270.2	
30		91.2	125.3	64.3	
31		80.7	95.8	81.9	
32		81.9	101.2	61.8	
33		88.2	103.1	17.14	
34		76.3	66.5	172.8	
35		89	未达到峰值	未完全固化	
36		68.2	58.5	68.5	
37		99.7	72.5	40.1	
38		78.9	100.1	65.5	
比较例 A		未显示固化迹象			
比较例 B		176	未达到峰值	未完全固化	
比较例 C		未显示固化迹象			
比较例 D		151	未达到峰值	未完全固化	
比较例 E		未显示固化迹象			
39		89	97.6	67.2	
40		86.7	94.8	62.1	
41		89.2	98.4	27.3	
42		97.6	106.5	15.9	
43		101	110	5.9	
44		78.9	89.4	75.8	
45		85.1	94.8	65.7	
46		91.2	99.6	49.3	
47		92.3	99.9	21.5	

[0190]

48		97.4	106.4	14.4	
比较例 F		未显示固化迹象			
比较例 G		145	未达到峰值	未完全固化	
比较例 H		136	未达到峰值	未完全固化	
比较例 I	>13 天	未显示固化迹象			
比较例 J	>33 天	未显示固化迹象			
比较例 K	≤32 天	未显示固化迹象			
比较例 L	<7 天	105.5	未达到峰值	未完全固化	
比较例 M	>13 天	>140C	未达到峰值	未完全固化	
比较例 N	<7 天	66.5	未达到峰值	未完全固化	
比较例 O		179	未达到峰值	未完全固化	
比较例 P		190	未达到峰值	未完全固化	
49	<18 天	61.6	84.4	149.7	4.1
50	>22 天	82.7	92.9	296.8	21.34
51	>22 天	79.3	87.5	319.7	29.5
52	≤6 天	67.8 C	86.7	161.6	5.45
53		66.9	83.2	295.7	
54	>19 天	63.4	82.2	316.4	

[0191] 表8

[0192]

实施例	固化温度, °C	固化时间, 分钟
4	75	26.28
8	60	28.92
39	80	50.03
45	80	33.50
49	75	41.82
50	75	19.33
51	75	8.71
52	75	39.86

[0193] 表9

[0194]

实施例	搭接剪切粘附性, psi (MPa)	标准偏差, psi (MPa)	粘度, Pa · s
21	544 (3.74)	221 (1.52)	495
39	114 (0.79)	13 (0.09)	457
50	1648 (11.4)	190 (1.31)	11.5

[0195] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

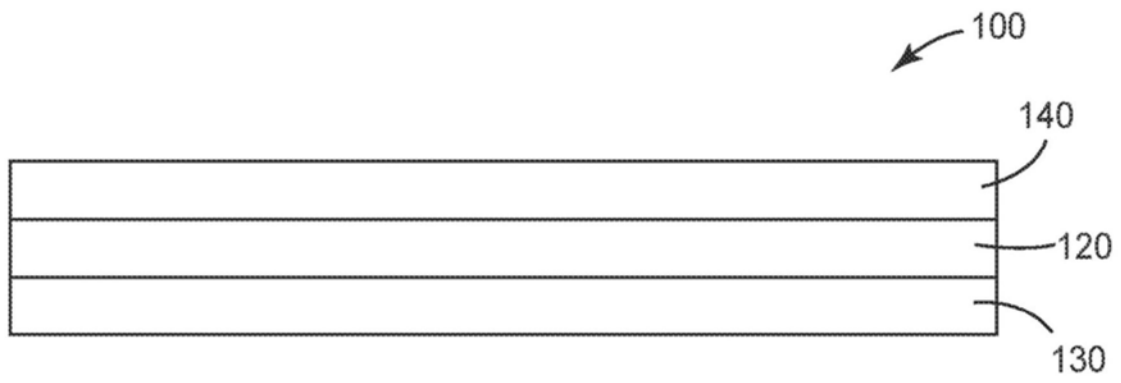


图1