



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113710723 B

(45) 授权公告日 2024.06.18

(21) 申请号 202080029128.4
 (22) 申请日 2020.04.02
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113710723 A
 (43) 申请公布日 2021.11.26
 (30) 优先权数据
 19169509.7 2019.04.16 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.10.15
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2020/059347 2020.04.02
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/212149 EN 2020.10.22
 (73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司
 地址 德国杜塞尔多夫
 (72) 发明人 伊藤贤治 A·塔登
 (74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 72002
 专利代理师 王世娜

(51) Int.Cl.
 C08G 59/66 (2006.01)
 C08G 59/62 (2006.01)
 C08G 59/56 (2006.01)
 C08G 59/50 (2006.01)
 C08G 75/02 (2016.01)
 C08G 12/06 (2006.01)
 C08G 16/02 (2006.01)
 C08G 73/02 (2006.01)

(56) 对比文件
 Joseph J. Bozell,等.Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited.《Green Chem.》.2010,第12卷(第4期),第539-554页.
 Morio Asaoka,等.NEW SYNTHETIC METHOD OF 5- AND 2,5-SUBSTITUTED 3-FUROATES,AND 1,4-DICARBONYL COMPOUNDS FROM UNSATURATED LACTONES.《CHEMISTRY LETTERS》.1977,第171-174页.

审查员 邓洁

权利要求书2页 说明书26页 附图1页

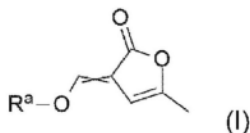
(54) 发明名称

官能化 α -当归内酯的用途

(57) 摘要

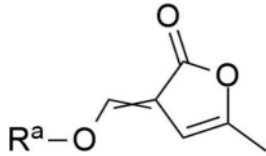
本发明涉及具有通式(I)的官能化 α -当归内酯(XOMAL)用于基于环氧树脂的组合物的固化

中作为反应性组分的用途:



其中: R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基。

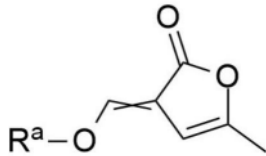
1. 具有以下通式的官能化 α -当归内酯XOMAL用于基于环氧树脂的组合物的固化中作为反应性组分的用途:



其中: R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基,并且 >C=C< 表示所有立体异构体都落入该通式XOMAL的范围内。

2. 反应性组合物,其包含:

a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯XOMAL



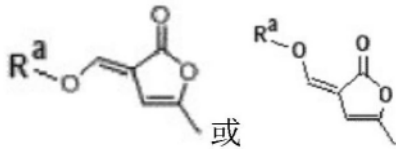
其中 R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基,并且 >C=C< 表示所有立体异构体都落入该通式XOMAL的范围内;和

b) 以下中的一种或二者均有:

i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和

ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述官能化 α -当归内酯XOMAL具有通式:



其中: R^a 是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{10} 烯基。

4. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其中所述官能化 α -当归内酯XOMAL的取代基 R^a 是 C_1 - C_{12} 烷基或 C_2 - C_8 烯基。

5. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其中所述官能化 α -当归内酯XOMAL的取代基 R^a 是 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烯基。

6. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其中所述至少一种多胺b) i) 包含伯胺和/或仲胺基团并且具有每个伯胺或仲胺基团不超过150的当量。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述至少一种多胺b) i) 具有每个伯胺或仲胺基团不超过125的当量。

8. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其包含至少一种具有至少两个脂肪族伯胺基团的多胺,所述多胺选自:异佛尔酮二胺IPDA;六亚甲基二胺HMDA;1,3-双(氨基-甲基)环己烷;1,4-双(氨基甲基)环己烷;双(4-氨基-环己基)甲烷;双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷;2,5(2,6)-双(氨基甲基)-双环[2.2.1]庚烷NBDA;以及平均分子量不大于2000g/mol的含醚基的多胺。

9. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其中所述至少一种巯基化合物b) ii) 选自硫代羧酸的聚酯。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述至少一种巯基化合物b) ii) 选自季戊四醇四巯基乙酸酯PETMP、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯TMPMP和二巯基乙酸乙二醇酯。

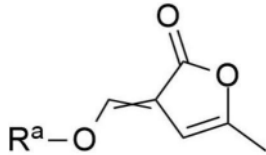
11. 可固化组合物,其包含根据权利要求2至10中任一项所限定的反应性组合物和至少一种环氧化物化合物。


12. 根据权利要求11所述的可固化组合物,其中所述至少一种环氧化物化合物是选自以下的聚环氧化物:多元醇和多元酚的缩水甘油醚;多元羧酸的缩水甘油酯;以及环氧化的多烯键式不饱和酯、醚和酰胺。

13. 根据权利要求11所述的可固化组合物,其特征在于,环氧-反应性基团与环氧基团的摩尔比为0.95:1至1.5:1。

14. 根据权利要求13所述的可固化组合物,其中环氧-反应性基团与环氧基团的摩尔比为0.95:1至1.1:1。

15. 可固化组合物,基于所述组合物的重量,所述可固化组合物包含:
1至70重量%的a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯XOMAL



其中 R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基,并且表示所有立体异构体都落入该通式XOMAL的范围内;

30至70重量%的b) 固化剂组分,所述组分包含:

i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和/或

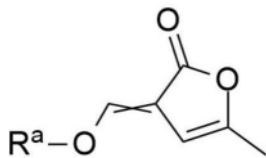
ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基;和

10至80重量%的c) 至少一种环氧化物化合物,

其中所述组合物中所有组分的重量百分比之和为100%。

16. 可固化组合物,基于所述组合物的重量,所述可固化组合物包含:

10至40重量%的a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯XOMAL



其中 R^a 是 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烯基,并且表示所有立体异构体都落入该通式XOMAL的范围内;

20至50重量%的b) 固化剂组分,所述组分包含:

i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢,其中所述至少一种多胺含有伯胺和/或仲胺基团并且具有每个伯胺或仲胺基团不超过150的当量;和/或

ii) 硫代羧酸的聚酯,其选自季戊四醇四巯基乙酸酯PETMP、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯TMPMP、二巯基乙酸乙二醇酯及它们的混合物;和

10至50重量%的c) 至少一种选自以下的聚环氧化物化合物:多元醇的缩水甘油醚;多元酚的缩水甘油醚;和多元羧酸的缩水甘油酯。

17. 由根据权利要求11至16中任一项所限定的组合物获得的固化产物。

官能化 α -当归内酯的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及可以通过使用可再生原料获得的可固化组合物。更具体地,本发明涉及基于环氧树脂的可固化组合物,并且其包含至少一种可衍生自可再生原料的反应物,将所述一种或多种反应物纳入经固化的组合物中使得那个产物可生物再生。

背景技术

[0002] 环氧树脂是用以生产通用类热固性聚合物的反应性中间体:这些树脂是涂料、粘合剂和密封剂组合物中、复合材料中和结构应用中普遍存在的组分,原因是:它们的机械特性,例如韧性;它们的化学特性,包括它们的粘附性和耐化学(腐蚀)性;以及它们的电阻和耐热性。

[0003] 环氧树脂的特征在于存在三元环醚基团,其通常被称为环氧基团、1,2-环氧化物或环氧乙烷。这些树脂传统上来源于石油,对所述石油资源的加工具有许多相关的有害环境影响。此外,已经研究了与聚合物中的残留的单体环氧化物化合物和与衍生自双酚A的环氧树脂自身相关的许多负面健康影响:在后者方面,指导性文献包括Vandenberg等人, Human exposure to bisphenol A (BPA) Reproductive Toxicology, 第24 (2) 期:139-77 (2007), 和Gupta等人, Genetic Mouse Models for Female Reproductive Toxicology Studies Comprehensive Toxicology (第2版), 第11卷 (2010), 第561-575页。

[0004] 由于这些缺点,本领域中的一些人已经注意研究用可持续材料对传统环氧树脂组分的改性。

[0005] Czub Application of Modified Natural Oils as Reactive Diluents for Epoxy Resins 第242卷,第1期,第14届Annual Polychar World Forum on Advanced Materials (2006) 的特刊描述了已经用环氧化大豆油改性的双酚A基低分子量环氧树脂。类似地, Jin等人, Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer Polymer International 2008a, 57 (4), 577-583 描述了由双酚A的二缩水甘油醚 (DGEBA) 和环氧化大豆油 (ESO) 用热潜在性引发剂制备的生物基环氧材料。并且同样, Miyagawa等人, Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy Polym. Eng. Sci. 2005, 45 (4), 487-495 描述了含有官能化植物油 (FVO) 的生物基纯环氧材料, 例如已用酸酐固化剂处理的环氧化亚麻籽油 (ELO) 和环氧化大豆油 (ESO)。值得注意的是, 这些引证文献的含植物油的环氧树脂表现出高断裂韧性和冲击强度, 但由于交联密度降低和链柔韧性增加, 玻璃化转变温度 (T_g) 随之降低。

[0006] 其它原材料来源也被考虑用于开发环氧树脂。在Busto等人 Controlling Water Uptake of Sugar Based Epoxy Resins IEEE, 纽约 (2011) 中, 将异山梨醇——一种葡萄糖衍生的分子——纳入环氧树脂中: 异山梨醇具有刚性结构, 并具有羟基, 该羟基可被改进 (amendable) 为根据聚合物生长的需要转化为环氧基团。van Beilen和Poirier, Plant Journal 2008, 54 (4), 684-701 描述了用羧酸对呋喃——其可衍生自植物糖和多糖——的官能化以及随后将所述官能化的化合物转化为环氧化物或胺。更进一步地, 从诸如松树和

其它针叶树等来源获得的松香(Liu等人,Express Polymer Letters 2012,6(4),第293-298页)、木质素(Simionescu等人,Composites Science and Technology 1993,48,第317-323页)和纤维素(Varma和Chavan,Cellulose 1994,1,215-219.)各自已被用以合成环氧树脂组分。

[0007] 令人遗憾的是,这些引证文献的所得树脂并未显示出具有此类材料与传统环氧树脂竞争所需的所有物理特性。此外,常常需要复杂的多步合成来生产树脂前体。例如,对于木质素,制备木质素衍生物以充当与环氧化物化合物的共聚单体或充当用于所述环氧化物化合物的固化剂的复杂性尤其记载于US20120148740A1、CN 101348558 B1和JP2006/028528A1中。

[0008] 除了确认需要将可持续来源的化合物纳入环氧树脂材料中之外,开发能够被循环利用的此类材料也是有利的。令人遗憾的是,固化的环氧树脂的降解受到那种树脂的机械特性和耐化学性的阻碍。并且这存在“连锁”效应(“knock-on” effect)。例如,复合材料如碳纤维增强的塑料已通常通过使用环氧树脂来制备,并被广泛用以减轻结构组件的重量:然而,这些组件中的大多数在其使用后必须被进行处理,虽然碳纤维是相对昂贵的材料。

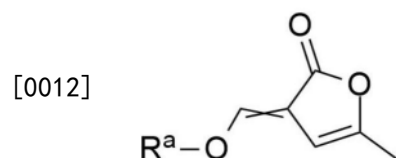
[0009] 基于上述,认为在本领域中明显需要开发这样的树脂,其基于环氧化物化合物和其它可持续来源的化合物但其机械和化学特性没有因包含后一种化合物而受到损害。此外,还需要开发这样的固化的环氧树脂,其能够在足够温和的条件下被降解以使其能够被容易循环利用。

附图说明

[0010] 这里所附的图1示例说明了根据本发明的实施方案的组合物的差示扫描量热法(DSC)分析的结果。

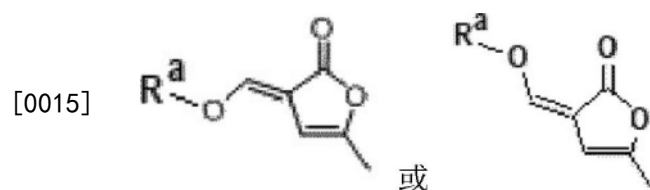
发明内容

[0011] 根据本发明的第一方面,提供了具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL)用于基于环氧树脂的组合物的固化中作为反应性组分的用途:



[0013] 其中: R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基。

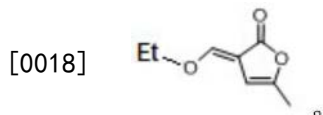
[0014] 本文中使用的 $\langle \rangle$ 符号以表示所有立体异构体都落入这个通式(XOMAL)的范围内。所述官能化的 α -当归内酯(XOMAL)——其作为反应性组分使用——因此可以具有以下结构:



[0016] 其中,例如,两种所述立体异构体的取代基 R^a 可以是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基、 C_6 -

C₁₈芳基或C₂-C₁₀烯基。

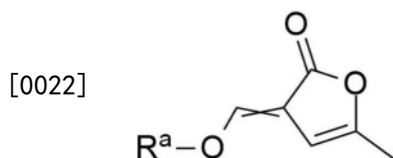
[0017] 在官能化 α -当归内酯(XOMAL)的一个重要实施方案中,R^a是C₁-C₁₂烷基或C₂-C₈烯基,特别是C₁-C₆烷基或C₂-C₄烯基。在不意欲与以上描述的那个实施方案相互排斥的另一个实施方案中,所述官能化 α -当归内酯(XOMAL)的特征在于R^a是C₁-C₄烷基或C₂-C₄烯基。可注意到特别优选的是以下化合物用作反应性组分的用途:



[0019] 用于官能化 α -当归内酯(XOMAL)的常规 α -当归内酯来源材料本身是乙酰丙酸(LA)的衍生物,后一种化合物可从Bozell等人Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrides-the US Department of Energy's "Top10" revisited, Green Chem. 2010, 12, 539-554中所认可的可再生资源中获得。此外,在Lima等人Angelica Lactones: from Biomass-Derived Platform Chemicals to Value-Added Products, ChemSusChem 2018, 11, 25-47中讨论了 α -当归内酯的可再生来源。

[0020] 根据本发明的第二方面,提供了一种反应性组合物,其包含:

[0021] a) 具有以下通式的如本文中以上所描述的官能化 α -当归内酯(XOMAL)



[0023] 其中R^a是C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀环烷基、C₆-C₁₈芳基或C₂-C₁₂烯基;和

[0024] b) 以下中的一种或二者均有:

[0025] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和

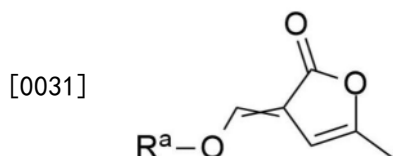
[0026] ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基。

[0027] 本发明的这一个方面提供了基于XOMAL化合物——其有利地可源自可再生资源——和两种常见的用于环氧树脂的固化中的硬化剂的反性组合物的制备。

[0028] 在所述反应性组合物基于b) ii) 至少一种巯基化合物的情况下,应包含催化量的合适化合物以引发部分a) 和b) 之间的实际反应。特别地,本发明提供了所述组合物中叔胺催化剂的存在,该催化剂通过将存在的硫醇(-SH) 基团的去质子化为反应性的硫醇根(-S⁻) 部分而起作用。

[0029] 根据本发明的第三方面,提供了一种可固化组合物,其包含:

[0030] a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL)



[0032] 其中R^a是C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀环烷基、C₆-C₁₈芳基或C₂-C₁₂烯基;

[0033] b) 以下中的一种或二者均有:

[0034] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和

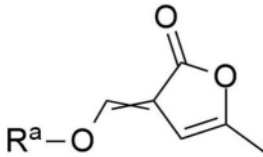
[0035] ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基;和

[0036] c) 至少一种环氧化物化合物。

[0037] 在本发明的这个方面的实施方案中,基于组合物的重量,该可固化组合物应包含:

[0038] 1至70重量%的a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL)

[0039]



[0040] 其中R^a是C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀环烷基、C₆-C₁₈芳基或C₂-C₁₂烯基;

[0041] 30至70重量%的b) 固化剂组分,所述组分包含:

[0042] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和/或

[0043] ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基;和

[0044] 10至80重量%的c) 至少一种环氧化物化合物。

[0045] 可固化组合物的特征应该想要地在于,环氧-反应性基团与环氧基团的摩尔比为0.95:1至1.5:1,更优选0.95:1至1.1:1。可固化组合物的特征应该想要地在于,所述至少一种环氧化物化合物是选自以下的聚环氧化物:多元醇和多元酚的缩水甘油醚;多元羧酸的缩水甘油酯;以及环氧化的多烯键式(polyethylenically)不饱和酯、醚和酰胺。

[0046] 本发明的这个第三方面提供一种基于可生物再生的XOMAL、环氧树脂和用于所述环氧树脂的固化剂化合物的可固化组合物。可固化组合物可以作为单组分(1K)或双组分(2K)组合物而制备并且可用于涂料、粘合剂和密封剂应用。包含在可固化组合物中的XOMAL的重量百分比显然决定了那种组合物的可再生含量,该含量在某些情况下可以通过选择可再生的固化剂化合物例如可再生来源的多胺而进一步提高。

[0047] 根据本发明的最后一个方面,提供了一种由如本文中以上限定的可固化组合物获得的固化产物。有利地,固化的树脂可通过酸催化的水解而降解,从而使基于热固性树脂的粘合剂、密封剂、涂料和其它结构能够脱粘或分解以用于循环利用目的。

[0048] 不希望受理论束缚,固化的反应产物将包含构成可降解部分的氨基缩醛(缩醛胺)或硫缩醛基团。如Chao等人Investigation of Secondary Amine-Derived Aminal Bond Exchange toward the Development of Covalent Adaptable Networks,Macromolecules 2019 52(2),第495-503页所讨论的,这种固化的反应产物可以通过氨基缩醛或硫缩醛的酸催化的水解而降解。

[0049] 虽然对完全固化的树脂在酸性条件下的降解的定量光谱分析是困难的,但本发明的发明人在此基于固化的树脂在室温下浸入酸性水溶液(其由体积比为1:1的水和乙酸构成)之前和浸入所述酸性水溶液2天(48小时)之后的尺寸评价了这种降解。所选的酸与降解没有密切关系,并且无机酸(例如HCl)也具有催化作用:然而,本方案使用了乙酸。

[0050] 定义

[0051] 如本文中所使用的,单数形式“一个”、“一种”、“所述”和“该”包括复数指代对象,除非上下文另外明确指出。

[0052] 本文中所用的术语“包含”、“含”和“含有”与“包括”同义,是包含性的或开放式的,并且不排除另外的未列举的成员、元素或方法步骤。如果使用短语“由……组成”,则其是封

闭式的并且排除所有另外的元素。进一步地,短语“基本上由……组成”排除了另外的实质元素,但允许包含基本上不会改变本发明的性质的非实质元素。

[0053] 当量、浓度、尺寸和其它参数以范围、优选范围、上限值、下限值或优选的上下限值的形式表示时,应理解不论是否在上下文中明确提及所获得的范围,还具体公开了可通过将任何上限或优选值与任何下限或优选值组合而获得的任何范围。

[0054] 本文中常常使用词语“优选的”、“优选地”、“想要地”和“特别地”以指在某些情况下可以提供特别益处的本公开的实施方案。然而,对一个或多个优选的、想要的或特别的实施方案的列举并不意味着其它实施方案不可用,并且不意欲将那些其它实施方案排除在本公开的范围之外。

[0055] 如本申请中各处使用的,词语“可以”是在允许的意义上使用的——即意味着有潜力——而不是在强制性意义上使用。

[0056] 如本文所用,“环境条件”是指包括所讨论元素的周围环境的温度、压力和相对湿度的一组参数。这里的环境条件是:30%至100%的相对湿度;20至40°C范围内的温度;以及0.9至1.1巴的压力。

[0057] 如本文所用,“室温”是 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

[0058] 如本文所用,“可降解”是指聚合物或大分子化合物分解成较小的环境无害分子的能力,所述较小的环境无害分子例如为可溶于或可分散于水中的较低分子量物质。此类降解可通过各种化学机理(包括特别是通过水解而进行的降解)实现。术语降解意欲包括生物降解,其中大分子通过微生物和/或自然环境因素的作用被分解成较低分子量的物质。因此,术语“可生物降解聚合物”是指这样的含有化学键的聚合物,所述化学键可以尤其是通过水解、酶和/或微生物而分解以形成较低分子量的物质。

[0059] 本文中单独地或在“反应性组合物”的上下文中使用的术语“反应性”是指可以在接触时发生反应、或者可以通过热、辐射、压力、催化或者与空气或水接触中的一种或多种引起反应的物质。

[0060] 如本文所用,术语“单体”和“共聚单体”是指能够通过与其自身或者其它类似分子或化合物结合而转化为聚合物、合成树脂或弹性体的分子。该术语不限于小分子,而是包括低聚物、聚合物和其它能够与其自身或者其它类似分子或化合物结合的大分子。

[0061] 如本文所用,“大分子单体”是指具有至少一个通过其可以进行聚合反应的官能团的聚合物。因此,大分子单体是可以转化为确定结构的均聚物或共聚物的大分子单体。不排除本文所用的大分子单体包含多于一个连接到一个官能团的聚合链。

[0062] 如本文所用,“聚合条件”是引起至少一种单体形成聚合物的那些条件,例如温度、压力、气氛、聚合混合物中使用的起始组分的比率、反应时间或聚合混合物的外部刺激。聚合过程可以以本体、溶液或其它常规聚合方式进行。该过程在适合聚合机理的任何反应条件下进行。

[0063] 如本文所用,“逐步增长聚合”是指这样一种聚合机理,其中双或多官能单体首先反应形成二聚体,然后形成三聚体,然后最后形成长链聚合物。在多官能单体的情况下,产生交联的聚合物。

[0064] 如本文所用,术语“开环聚合”表示其中环状化合物(单体)在合适的催化剂的存在下开环以形成线性聚合物的聚合。反应体系趋向于在所需的所得高分子化合物、环状化合

物和/或线性低聚物的混合物之间达到平衡,该平衡的实现在很大程度上取决于环状单体、所用的催化剂的种类和量以及反应温度。不推荐在聚合中使用溶剂和/或乳液,因为一旦反应完成,它们的去除可能很复杂。除此之外,开环聚合的指导性公开尤其可见于Nuyken等人,Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review Polymers 2013,5,361-403中。

[0065] 本文所用的术语“原酸酯”涉及包含连接至三个烷氧基的碳原子的化合物。

[0066] 名称 α -当归内酯(CAS 591-12-8)与5-甲基-3H-咪喃-2-酮同义使用。

[0067] 术语“exo”根据其在本领域的标准定义使用。

[0068] 如本文所用,术语“环氧化物”表示特征在于存在至少一个环醚基团的化合物,即其中醚氧原子连接到两个相邻碳原子从而形成环状结构的化合物。该术语意欲包括单环氧化物化合物、聚环氧化物化合物(其具有两个或多个环氧基团)和环氧化物封端的预聚物。术语“单环氧化物化合物”意在表示具有一个环氧基团的环氧化物化合物。术语“聚环氧化物化合物”意在表示具有至少两个环氧基团的环氧化物化合物。术语“二环氧化物化合物”意在表示具有两个环氧基团的环氧化物化合物。

[0069] 环氧化物可以是未取代的,但也可以是惰性取代的。示例性的惰性取代基包括氯、溴、氟和苯基。

[0070] 如本文所用,“ C_1-C_n 烷基”基团是指含有1至n个碳原子的一价基团,其是烷烃的基团并且包括直链和支化的有机基团。因此,“ C_1-C_{30} 烷基”基团是指含有1至30个碳原子的一价基团,其是烷烃的基团并且包括直链和支化的有机基团。烷基的实例包括但不限于:甲基;乙基;丙基;异丙基;正丁基;异丁基;仲丁基;叔丁基;正戊基;正己基;正庚基;和2-乙基己基。在本发明中,所述烷基可以是未取代的或者可以被一个或多个取代基取代,所述取代基例如为卤素、硝基、氰基、酰氨基、氨基、磺酰基、亚磺酰基、硫烷基(sulfanyl)、磺酸氧基(sulfoxy)、脲、硫脲、氨基磺酰基、磺酰胺和羟基。上面列出的示例性烷基的卤化衍生物尤其可以作为合适的取代烷基的实例提及。然而,通常应注意优选含有1-18个碳原子的未取代烷基(C_1-C_{18} 烷基),例如含有1-12个碳原子的未取代烷基(C_1-C_{12} 烷基)。

[0071] 术语“ C_3-C_{30} 环烷基”应理解为表示具有3至30个碳原子的饱和的、单-、双-或三环烷基。通常,应注意优选含有3-18个碳原子的环烷基(C_3-C_{18} 环烷基)。环烷基的实例包括:环丙基;环丁基;环戊基;环己基;环庚基;环辛基;金刚烷;和降莰烷。

[0072] 如本文所用,单独使用或作为较大部分的一部分——如在“芳烷基”中一样——使用的“ C_6-C_{18} 芳基”基团是指这样的任选取代的单环、双环和三环体系,其中所述单环体系是芳族的,或者所述双环或三环体系中环中的至少一个是芳族的。双环和三环体系包括苯并稠合的2-3元碳环。示例性芳基包括:苯基;茛基;萘基、四氢萘基、四氢茛基;四氢蒽基;和蒽基。并且可注意优选的是苯基。

[0073] 如本文所用,“ C_2-C_{12} 烯基”是指具有2至12个碳原子和至少一个烯键式不饱和单元的烷基。烯基可以是直链的、支化的或环状的,并且可以任选地被取代。如本领域普通技术人员所理解的,术语“烯基”还包括具有“顺式”和“反式”构型、或者“E”和“Z”构型的基团。然而,通常应注意优选含有2至10个(C_{2-10})或2至8个(C_{2-8})碳原子的未取代烯基。所述 C_2-C_{12} 烯基的实例包括但不限于:—CH=CH₂;—CH=CHCH₃;—CH₂CH=CH₂;—C(=CH₂)(CH₃);—CH=CHCH₂CH₃;—CH₂CH=CHCH₃;—CH₂CH₂CH=CH₂;—CH=C(CH₃)₂;—CH₂C(=CH₂)(CH₃);—C(=

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CHCH}_3$; $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} - \text{CH}_2$; $-\text{CH} - \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH} - \text{CHCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} - \text{CHCH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} - \text{CH}_2$; $-\text{C}(-\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CHCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} - \text{CHCH}$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH} - \text{CH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$; 1-环戊-1-烯基; 1-环戊-2-烯基; 1-环戊-3-烯基; 1-环己-1-烯基; 1-环己-2-烯基; 和1-环己基-3-烯基。

[0074] 如本文所用,“烷基芳基”是指烷基取代的芳基,并且“取代的烷基芳基”是指进一步带有一个或多个上述取代基的烷基芳基。

[0075] 本文中所述的术语“杂”是指含有一个或多个杂原子(例如N、O、Si和S)的基团或部分。因此,例如“杂环”是指具有例如N、O、Si或S作为环结构的一部分的环状基团。“杂烷基”和“杂环烷基”部分分别是包含N、O、Si或S作为其结构的一部分的如上文所定义的烷基和环烷基。

[0076] 如本文所用,术语“催化量”是指催化剂相对于反应物的亚化学计量的量,除非另有明确说明。

[0077] 本文中所述的术语“光引发剂”表示可以通过携带能量的活化束——例如电磁辐射——例如在用其照射时活化的化合物。该术语意欲包括光致产酸剂(photoacid generator)和光致产碱剂(photobase generator)。具体地,术语“光致产酸剂”是指在暴露于光化辐射时产生酸用于催化酸硬化树脂体系的化合物或聚合物。术语“光致产碱剂”是指当暴露于合适的辐射时产生一种或多种碱的任何材料。

[0078] 本文中所述的术语“路易斯酸”表示能够通过来自第二分子或离子的两个电子形成共价键而与另一分子或离子结合的任何分子或离子(其常常被称为亲电体):因此路易斯酸是电子受体。

[0079] 本说明书中提及的分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯校准标准品进行测量,例如根据ASTM 3536所进行的。

[0080] 如本文所用,“伯氨基”是指与一个有机基团相连的 NH_2 基团,“仲氨基”是指与两个有机基团相连的 NH 基团,它们也可以一起为环的一部分。在使用术语“胺氢”时,其是指伯氨基和仲氨基的氢原子。

[0081] “胺当量”是由胺值确定的计算值。该胺值是通过用稀HCl——通常是1N HCl溶液——滴定胺乙酸根离子来确定的。对于纯材料,胺值可以通过使用纯化合物和KOH(56.1g/mol)的分子量进行计算。为了示例说明,指导性指南可以见于https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/12987中。

[0082] 术语“曼尼希碱”根据其在本领域中的标准定义在本文中作为可由酮与甲醛和氨或伯胺或仲胺的缩合获得的酮胺使用(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9567537#section=Top>)。

[0083] 本文中用于限定或表征组合物的术语“组分”是指包含至少一种成分或化合物的组分,并且其也可以是不同成分或化合物的混合物。

[0084] 本发明上下文中的“双组分(2K)组合物”应理解为其中粘合剂组分(A)和硬化剂组分(B)由于它们的高反应性而必须储存在单独的容器中的组合物。两种组分仅在施用前不久混合,然后反应,其中通常无需额外活化并形成键,并且由此形成聚合物网络。然而,也可以使用催化剂或施加更高的温度以加速交联反应。

[0085] 在提到的地方,聚合物或共聚物的计算玻璃化转变温度(“ T_g ”)是可以通过使用

Fox方程计算的温度(T.G.Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第1卷, 第3期, 第123页(1956))。某些均聚物的玻璃化转变温度可以见于已出版的文献中, 例如在Interscience Publishers 的由J. Brandrup和E.H. Immergut编辑的“Polymer Handbook”中。

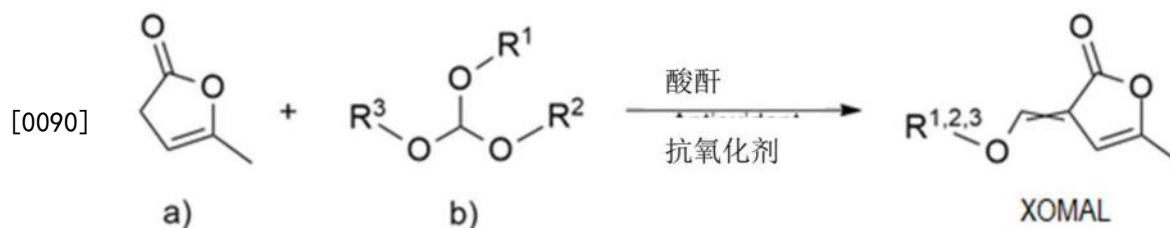
[0086] 聚合物的实际玻璃化转变温度(T_g)可以通过差示扫描量热法(DSC)确定。使用DSC来确定 T_g 在本领域中是众所周知的, 并且被B. Cassel和M.P. DiVito记载于“Use of DSC To Obtain Accurate Thermodynamic and Kinetic Data”, American Laboratory, 1994年1月, 第14-19页中和被B. Wunderlich记载于Thermal Analysis, Academic Press, Inc., 1990中。当前专利申请中具体测量的玻璃化转变温度(T_g)已根据Deutsches Institut für Normung (DIN) 11357的方法进行测量。

[0087] 术语“无水”在本文中意欲表示, 基于混合物或组分的重量, 可适用的反应混合物或组分包含少于0.25重量%的水。术语“基本上不含溶剂”应类似地被解释为表示相关组合物包含少于0.25重量%的溶剂。

具体实施方式

[0088] 官能化 α -当归内酯(XOMAL)的合成

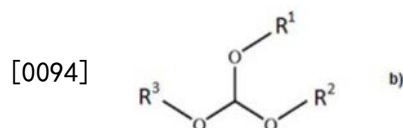
[0089] 官能化 α -当归内酯(XOMAL)的合成最广泛地以以下反应方案为特征:



[0091] 如上所述, $\langle \rangle$ 符号在本文中用以表示所有立体异构体都落入该通式(XOMAL)的范围内。

[0092] 没有特别意欲限制通过其获得反应物阿尔法(α -)当归内酯(a)的方式: 除了所述化合物可商购获得外, 它还可以通过技术人员已知的多种合成路线来合成。在这方面可以参考http://www.molbase.com/en/synthesis_591-12-8-moldata-4778.html。当基于所采用的合成路线方便时, 可以将 α -当归内酯通过使用本领域已知的方法分离和纯化。在这方面可以提及萃取、蒸发、蒸馏和色谱法作为合适的技术。

[0093] 可用于以上描述的反应方案的原酸酯反应物具有本文中以下的通式(b):



[0095] 其中: R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_2 - C_{12} 烯基。

[0096] 在式(b)的原酸酯的优选实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基和 C_2 - C_{12} 烯基; R^1 、 R^2 和 R^3 可以例如独立地选自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_2 - C_8 烯基, 或者独立地选自 C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_4 烯基。作为上述实施方案的替代或补充, 优选的是式(1)中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少两个是相同的。

[0097] 用于本发明中的合适的原酸酯(b)的实例包括但不限于: 原甲酸三乙酯($R^1=R^2=R^3=Et$); 原甲酸三甲酯($R^1=R^2=R^3=Me$); 原甲酸三丁酯($R^1=R^2=R^3=Bu$); 原甲酸三丙氧

基酯 ($R^1=R^2=R^3=nPr$) ; 二乙基乙烯基原甲酸酯 ($R^1=R^2=Et, R^3=CH_2=CH_2$) ; 原甲酸三(十八烷基) 酯 ($R^1=R^2=R^3=C_{18}H_{37}$) ; 和原甲酸三戊酯 ($R^1=R^2=R^3=C_5H_{11}$) 。

[0098] 如以上方案中所述, 反应在酸酐的存在下进行。通常, 所述酸酐是乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐或琥珀酸酐中的一种。注意, 优选乙酸酐。除此之外, 酸酐应该以催化量存在, 所述催化量在这点上可以包括所述酸酐相对于反应物 (a)、b) 的总摩尔数的亚化学计量的量, 但不排除酸酐以相对于反应物 (a)、b) 的总摩尔数摩尔过量——例如不高于20%的摩尔过量——存在。

[0099] 该反应也在合适的抗氧化剂的存在下进行; 基于反应物 (a)、b) 的总重量, 所述抗氧化剂通常占不多于10重量%或不多于5重量%。在本文中优选的是使用一种或多种空间位阻酚, 包括但不限于2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 和/或丁基化羟基茴香醚 (BHA) 。

[0100] 虽然不需要助催化剂的存在, 但也不排除助催化剂的存在。在一个实施方案中, 原酸酯和 α -当归内酯之间的反应可以在催化量的以下物质的存在下进行: 路易斯酸, 例如 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $ZnCl_2$; 或者, 选自 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 HBr 、 HI 、三氟乙酸 (TFA)、 H_3PO_4 、对甲苯磺酸 (p-TSA) 和甲磺酸 (MSA) 的强质子酸 (protic acid) 。

[0101] 上述反应应在无水条件下进行。通过为反应容器提供惰性、干燥的气体覆盖层, 可以避免暴露于大气水分。虽然可以使用干燥的氮气、氦气和氩气作为覆盖气体, 但在使用普通氮气作为覆盖层时应使用预防措施, 因为此类氮气由于其易于夹带水分而可能不够干燥; 在此处使用之前, 所述氮气可能需要额外的干燥步骤。

[0102] 以上描述的反应可以在溶剂的存在下进行。优选惰性溶剂作为溶剂; 这些溶剂不含与起始化合物反应的反应性基团。惰性、极性、非质子溶剂是特别优选的。如此提出的是例如环醚化合物, 特别是四氢呋喃 (THF) 。

[0103] 反应温度通常为至少75°C, 优选至少100°C。虽然反应温度可以为200°C或更高, 但优选所述温度不超过175°C或甚至150°C, 以便尤其: 保持能工作的反应器压力; 并且, 在适用的情况下, 保持足够的催化剂活性而不使所述催化剂失活或分解。由于反应通常是放热的, 因此在其进行时可能需要进行一些冷却。

[0104] 工艺压力并不是关键的: 因此, 反应可以在低于大气压、大气压或高于大气压的压力下进行, 但处于大气压或略高于大气压的压力是优选的。在这方面可以提及100至500MPa或100至200MPa的压力。

[0105] 上述反应的进程可以通过已知技术监测。例如, 可以将样品从反应容器中取出并通过使用带有火焰离子化检测 (FID) 的气相色谱法 (GC) 进行测试。

[0106] 可以将反应产物 (XOMAL) 通过使用本领域已知的方法而分离和纯化。虽然在这方面可以提及萃取、过滤、蒸发、蒸馏和色谱法作为合适的技术, 但最方便的是将反应的产物通过蒸馏掉溶剂和任何未反应的起始材料而分离。

[0107] 固化剂组分

[0108] 如上所述, 官能化 α -当归内酯 (XOMAL) 包含在具有以下物质的反应性组合中: b) 以下中的一种或二者均有: i) 至少一种多胺, 其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢; 和至少一种巯基化合物, 其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基。由于它们对环氧基团的反应性——通过该反应, 环氧树脂变为硬化的——组分 b) i) 和/或 b) ii) 在本文中以下可以被作为固化剂指出。组部分 b) i) 和 b) ii) 必须包含每分子具有至少两个环氧化物反

应性基团的化合物。

[0109] 组分部分b) i)

[0110] 固化剂可以包含至少一种多胺或由至少一种多胺组成,该多胺具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢。特别地,所需的多胺可以包含伯胺和/或仲胺基团并且具有每个伯胺或仲胺基团不超过150、优选不超过125的当量。

[0111] 适合用于本发明中的多胺可单独或组合使用,包括但不限于以下

[0112] i) 脂肪族、脂环族或芳基脂肪族伯二胺,其中可提及以下实例:2,2-二甲基-1,3-丙二胺;1,3-戊二胺(DAMP);1,5-戊二胺;1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD);2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺(C11-新二胺(neodiamine));1,6-己二胺(六亚甲基二胺,HMDA);2,5-二甲基-1,6-己二胺;2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二胺;1,7-庚二胺;1,8-辛二胺;1,9-壬二胺;1,10-癸二胺;1,11-十一烷二胺;1,12-十二烷二胺;1,2-、1,3-和1,4-二氨基环己烷;双(4-氨基环己基)甲烷;双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷;双(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷;双(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷;双(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)甲烷;1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺,IPDA);2-和/或4-甲基-1,3-二氨基环己烷;1,3-双(氨基甲基)-环己烷;1,4-双(氨基甲基)环己烷;2,5(2,6)-双(氨基甲基)-双环[2.2.1]庚烷(降莰烷(norborane)二胺,NBDA);3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷(TCD-二胺);1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDA);1,8-薄荷烷二胺;3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺环[5.5]十一烷;和1,3-双(氨基甲基)苯(MXDA)。

[0113] ii) 具有两个或三个脂肪族伯胺基的含叔胺基团的多胺,其中可提及以下具体实例:N,N'-双(氨基丙基)-哌嗪;N,N-双(3-氨基丙基)甲胺;N,N-双(3-氨基丙基)乙胺;N,N-双(3-氨基丙基)丙胺;N,N-双(3-氨基丙基)环己胺;N,N-双(3-氨基丙基)-2-乙基-己胺;三(2-氨基乙基)胺;三(2-氨基丙基)胺;三(3-氨基丙基)胺;以及由衍生自天然脂肪酸的脂肪胺的双重氰乙基化(double cyanoethylation)和随后的还原得到的产物,例如N,N-双(3-氨基丙基)十二烷基胺和N,N-双(3-氨基丙基)牛油烷基胺,其可以作为Triameen®Y12D和Triameen®YT(从Akzo Nobel)商购获得。

[0114] iii) 含醚基的脂肪族伯多胺,其中可提及以下具体实例:双(2-氨基乙基)醚;3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺;4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺;4,7-二氧杂癸烷-2,9-二胺;4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺;5,8-二氧杂十二烷-3,10-二胺;4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺和这些二胺的较高级低聚物;双(3-氨基丙基)聚四氢呋喃和其它聚四氢呋喃二胺;由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化获得的含脂环族醚基团的二胺,例如可以Jeffamine®RFD-270(从Huntsman)商购获得的那种材料;聚氧化烯二-或-三胺,其可以聚氧化烯二-和-三醇的胺化的产物获得,并且其可以Jeffamine®的名称(从Huntsman)、聚醚胺的名称(从BASF)或PC Amines®的名称(从Nitroil)商购获得。可注意特别优选使用Jeffamine®D-230、Jeffamine®D-400、Jeffamine®D-600、Jeffamine®D-2000、Jeffamine®D-4000、Jeffamine®T-403、Jeffamine®T-3000、Jeffamine®T-5000、Jeffamine®EDR-104、Jeffamine®EDR-148和Jeffamine®EDR-176,以及来自BASF或Nitroil的相应胺。

[0115] iv) 具有仲胺基团的伯二胺,其中可提及以下实例:3-(2-氨基乙基)氨基丙胺、双(六亚甲基)三胺(BHMT);二亚乙基三胺(DETA);三亚乙基四胺(TETA);四亚乙基五胺(TEPA);五亚乙基六胺(PEHA);线性多亚乙基胺的较高级同系物,例如具有5至7个亚乙基胺

单元的多亚乙基多胺(所谓的“高级亚乙基多胺”,HEPA);来自具有至少两个伯胺基团的伯二和多胺的多重氰乙基化或氰丁基化和随后氢化的产物,所述伯二和多胺例如为二亚丙基三胺(DPTA)、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺(N3-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷、N5-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N3-(3-氨基戊基)-1,3-戊二胺、N5-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺或N,N'-双(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺。

[0116] v) 具有一个伯氨基和至少一个仲氨基的多胺,其中可提及以下实例:N-丁基-1,2-乙二胺;N-己基-1,2-乙二胺;N-(2-乙基己基)-1,2-乙二胺;N-环己基-1,2-乙二胺;4-氨基甲基-哌啶;N-(2-氨基乙基)哌嗪;N-甲基-1,3-丙二胺;N-丁基-1,3-丙二胺;N-(2-乙基己基)-1,3-丙二胺;N-环己基-1,3-丙二胺;3-甲基氨基-1-戊胺;3-乙基氨基-1-戊胺;3-环己基氨基-1-戊胺;脂肪二胺,例如N-椰油烷基-1,3-丙二胺;来自以1:1的摩尔比反应的脂肪族伯二胺与丙烯腈、马来酸或富马酸二酯、柠康酸二酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酰胺以及衣康酸二酯的迈克尔型加成反应的产物;来自伯多胺与醛或酮的部分还原烷基化的产物,尤其是前面提到的具有两个伯胺基团的多胺的N-单烷基化产物,特别是1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)苯、BHMT、DETA、TETA、TEPA、DPTA、N3-胺和N4-胺的N-单烷基化产物,其中优选的烷基是苄基、异丁基、己基和2-乙基己基;以及部分苯乙烯化的多胺,例如可以Gaskamine® 240(从Mitsubishi Gas Chemical)商购获得的那些。

[0117] vi) 仲二胺,以及特别是前面提到的具有两个伯胺基团的多胺的N,N'-二烷基化产物,尤其是1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)苯、BHMT、DETA、TETA、TEPA、DPTA、N3-胺和N4-胺的N,N'-二烷基化产物,其中优选的烷基是2-苄乙基、苄基、异丁基、己基和2-乙基己基。

[0118] vii) 芳族多胺,其中可提及的有:间苯二胺和对苯二胺;4,4'-、2,4'和2,2'-二氨基二苯基甲烷;3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA);2,4-和2,6-甲苯二胺;3,5-二甲基硫基-2,4-和-2,6-甲苯二胺的混合物(其可以Ethacure® 300从Albermarle获得);3,5-二乙基-2,4-和-2,6-甲苯二胺的混合物(DETDA);3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-DEA);3,3',5,5'-四乙基-2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-CDEA);3,3'-二异丙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-MIPA);3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-DIPA);4,4'-二氨基二苯砜(DDS);4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯磺酰胺;5,5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸;二甲基-(5,5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸酯);1,3-亚丙基-双(4-氨基苯甲酸酯);1,4-亚丁基-双(4-氨基苯甲酸酯);聚四亚甲基氧化物-双(4-氨基苯甲酸酯)(其可以Versalink®从Air Products获得);1,2-双(2-氨基苯硫基)乙烷、2-甲基丙基-(4-氯-3,5-二氨基苯甲酸酯);和叔丁基-(4-氯-3,5-二氨基苯甲酸酯)。

[0119] viii) 聚酰胺胺,其象征性成员包括一元或多元羧酸或者它们的酯或酸酐——特别是二聚脂肪酸——与脂肪族、脂环族或芳族多胺(例如,多亚烷基胺,如DETA或TETA)的反应产物。可商购获得的聚酰胺胺包括:Versamid® 100、125、140和150(获自Cognis);Aradur® 223、250和848(获自Huntsman);Euretek® 3607和530(获自Huntsman);和Beckopox® EH 651、EH 654、EH 655、EH 661和EH 663(获自Cytec)。

[0120] ix) 曼尼希碱,并且特别是可商购获得的酚醛胺(phenalkamine) Cardolite® NC-

541、NC-557、NC-558、NC-566、Lite 2001和Lite 2002 (其可从Cardolite获得)、Aradur® 3440、3441、3442和3460 (其可从Huntsman获得)、以及Beckopox® EH 614、EH 621、EH 624、EH 628和EH 629 (其可从Cytec获得)。

[0121] 上述具有至少两个脂肪族伯胺基团的多胺中优选的是:异佛尔酮二胺(IPDA);六亚甲基二胺(HMDA);1,3-双(氨基-甲基)环己烷;1,4-双(氨基甲基)环己烷;双(4-氨基-环己基)甲烷;双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷;NBDA;以及平均分子量为不大于5000g/mol、特别是不大于2000g/mol的含醚基的多胺。在所述含醚基的多胺中特别优选的是Jeffamine® D-230和D-600 (其可从Huntsman获得)。

[0122] 组分部分b) ii)

[0123] 固化剂可包含至少一种含巯基的化合物或由至少一种含巯基的化合物组成。合适的含巯基的化合物可单独或组合使用,包括但不限于以下

[0124] • 液态硫醇封端的聚硫化物聚合物,其商业实例包括:Thiokol® 聚合物(其可从Morton Thiokol获得),特别是其LP-3、LP-33、LP-980、LP-23、LP-55、LP-56、LP-12、LP-31、LP-32和LP-2类型;和Thioplast® 聚合物(来自Ako Nobel),特别是G10、G112、G131、G1、G12、G21、G22、G44和G4类型。

[0125] • 硫醇封端的聚氧化烯醚,其可通过使聚氧化烯二-和-三醇与表氯醇或与环氧烷烃反应、然后与硫氢化钠反应而获得。

[0126] • 聚氧化烯衍生物形式的硫醇封端的化合物,其以Capcure®的商品名(从Cognis)已知,特别是其WR-8、LOF和3-800类型。

[0127] • 硫代羧酸的聚酯,其具体实例包括:季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMP);三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯(TMPMP);二巯基乙酸乙二醇酯;以及聚氧化烯二醇和三醇、乙氧基化三羟甲基丙烷和聚酯二醇与硫代羧酸(例如巯基乙酸和2-或3-巯基丙酸)的酯化产物。

[0128] • 2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪、2,2'-(亚乙基二氧基)-二乙硫醇(三甘醇二硫醇)和/或乙二硫醇。

[0129] 确认了优选使用硫代羧酸的聚酯,特别是使用季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMP)、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯(TMPMP)和二巯基乙酸乙二醇酯中的至少一种。

[0130] 环氧化物化合物

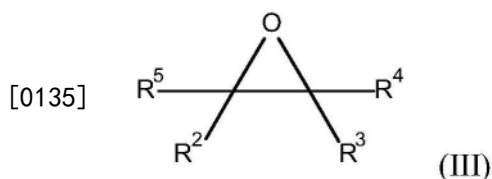
[0131] 本文中所述的环氧树脂可包括单官能环氧树脂、多官能或聚官能(polyfunctional)环氧树脂,以及它们的组合。环氧树脂可以是纯化合物,但同样可以是环氧官能化合物的混合物,包括每分子具有不同数目的环氧基团的化合物的混合物。环氧树脂可以是饱和的或不饱和的、脂肪族的、脂环族的、芳族的或杂环的并且可以被取代。此外,环氧树脂也可以是单体的或聚合物的。

[0132] 不意欲限制本发明的聚合方法,示例性单环氧化物单体包括:环氧烷烃;环氧基取代的脂环族烃,例如氧化环己烯、一氧化乙烯基环己烯、(+)-顺式-柠檬烯氧化物、(+)-顺式,反式-柠檬烯氧化物、(-)-顺式,反式-柠檬烯氧化物、氧化环辛烯、氧化环十二碳烯和氧化 α -蒎烯;环氧基取代的芳烃;一元醇或酚的单环氧基取代的烷基醚,例如脂肪族、脂环族和芳族醇的缩水甘油醚;一元羧酸的单环氧基取代烷基酯,例如脂肪族、脂环族和芳族一元羧酸的缩水甘油酯;多元羧酸的单环氧基取代烷基酯,其中一个或多个其它羧基被链烷醇

进行酯化；环氧基取代的一元羧酸的烷基酯和烯基酯；多元醇的环氧烷基醚，其中一个或多个其它OH基团被羧酸或醇进行酯化或醚化；以及多元醇和环氧一元羧酸的单酯，其中一个或多个其它OH基团被羧酸或醇进行酯化或醚化。

[0133] 例如，可以提及以下缩水甘油醚作为特别适合用于本文中的单环氧化物单体：甲基缩水甘油醚；乙基缩水甘油醚；丙基缩水甘油醚；丁基缩水甘油醚；戊基缩水甘油醚；己基缩水甘油醚；环己基缩水甘油醚；辛基缩水甘油醚；2-乙基己基缩水甘油醚；烯丙基缩水甘油醚；苄基缩水甘油醚；苯基缩水甘油醚；4-叔丁基苯基缩水甘油醚；1-萘基缩水甘油醚；2-萘基缩水甘油醚；2-氯苯基缩水甘油醚；4-氯苯基缩水甘油醚；4-溴苯基缩水甘油醚；2,4,6-三氯苯基缩水甘油醚；2,4,6-三溴苯基缩水甘油醚；五氟苯基缩水甘油醚；邻甲苯基缩水甘油醚；间甲苯基缩水甘油醚；和对甲苯基缩水甘油醚。

[0134] 在重要的实施方案中，单环氧化物单体符合本文中以下的式(III)：



[0136] 其中： R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同并且独立地选自氢、卤素原子、 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_7 - C_{18} 芳烷基，前提条件是 R^3 和 R^4 中的至少一个不是氢。

[0137] 优选的是， R^2 、 R^3 和 R^5 是氢，并且 R^4 是苯基或 C_1 - C_8 烷基，更优选 C_1 - C_4 烷基。

[0138] 考虑到这个实施方案，示例性单环氧化物包括：环氧乙烷；1,2-环氧丙烷(氧化丙烯)；1,2-环氧丁烷；顺式-2,3-环氧丁烷；反式-2,3-环氧丁烷；1,2-环氧戊烷；1,2-环氧己烷；1,2-环氧庚烷；环氧癸烷；氧化丁二烯；氧化异戊二烯；和氧化苯乙烯。

[0139] 在本发明中，优选使用至少一种选自以下的单环氧化物单体：环氧乙烷；环氧丙烷；氧化环己烯；(+)-顺式-柠檬烯氧化物；(+)-顺式，反式-柠檬烯氧化物；(-)-顺式，反式-柠檬烯氧化物；氧化环辛烯；和氧化环十二碳烯。特别优选的是将环氧丙烷用作单体：这种特别优选的陈述意欲包括所述环氧丙烷是经受聚合的环氧化物单体之一或唯一的环氧化物单体。

[0140] 再一次，不意欲限制本发明的聚合方法，合适的聚环氧化物单体可以是液体、固体或在溶剂中的溶液。此外，此类聚环氧化物化合物应具有100至700g/eq、例如120至320g/eq的环氧当量。并且通常，环氧当量小于500或甚至小于400的二环氧化物化合物是优选的：这主要是从成本的角度来看，因为在它们的生产中，较低分子量的环氧树脂需要更有限的纯化处理。

[0141] 作为可在本发明中聚合的聚环氧化物化合物的类型或组的实例，可提及：多元醇和多元酚的缩水甘油醚；多元羧酸的缩水甘油酯；以及环氧化的多烯键式不饱和烃、酯、醚和酰胺。

[0142] 合适的二缩水甘油醚化合物在种类上可以是芳族的、脂肪族的或脂环族的，并且因此可以衍生自二元酚和二元醇。此类二缩水甘油醚的可用类别是：脂肪族和脂环族二醇的二缩水甘油醚，所述二醇例如为1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、环戊烷二醇和环己二醇；基于双酚A的二缩水甘油醚；双酚F二缩水甘油醚；邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯和对苯二甲酸二缩水甘油酯；基于聚

亚烷基二醇的二缩水甘油醚,特别是聚丙二醇二缩水甘油醚;以及基于聚碳酸酯二醇的缩水甘油醚。也可提及的其它合适的二环氧化物包括:双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化物;丁二烯二环氧化物;聚丁二烯二缩水甘油醚;乙烯基环己烯二环氧化物;和柠檬烯二环氧化物。

[0143] 其它示例性聚环氧化物化合物包括但不限于:甘油聚缩水甘油醚;三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚;季戊四醇聚缩水甘油醚;双甘油聚缩水甘油醚;聚甘油聚缩水甘油醚;和山梨糖醇聚缩水甘油醚。

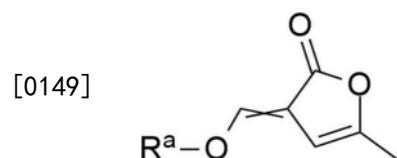
[0144] 并且高度优选的聚环氧化物化合物的实例包括:双酚A环氧树脂,例如DERTM331和DERTM383;双酚F环氧树脂,例如DERTM354;双酚A/F环氧树脂共混物,例如DERTM353;脂肪族缩水甘油醚,例如DERTM736;聚丙二醇二缩水甘油醚,例如DERTM732;固体双酚A环氧树脂,例如DERTM661和DERTM664UE;双酚A固体环氧树脂的溶液,例如DERTM671-X75;环氧酚醛清漆树脂,例如DENTM438;溴化环氧树脂,例如DERTM542;蓖麻油三缩水甘油醚,例如ERISYSTMGE-35H;聚甘油-3-聚缩水甘油醚,例如ERISYSTMGE-38;和山梨糖醇缩水甘油醚,例如ERISYSTMGE-60。

[0145] 虽然它不代表优选的实施方案,但本发明不排除进一步包含一种或多种选自以下的环状单体的可固化组合物:氧杂环丁烷;环状碳酸酯;环酐;和内酯。以下引证文献的公开内容可能有助于公开合适的环状碳酸酯官能化合物:美国专利号3,535,342;美国专利号4,835,289;美国专利号4,892,954;英国专利号GB-A-1,485,925;和EP-A-0 119 840。然而,基于环氧化物化合物的总重量,此类环状共聚单体应占小于20重量%,优选小于10重量%或小于5重量%。

[0146] 反应性组合物

[0147] 如上文所述,本发明提供了一种反应性组合物,其包含:

[0148] a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL)



[0150] 其中R^a是C₁-C₃₀烷基、C₃-C₃₀环烷基、C₆-C₁₈芳基或C₂-C₁₂烯基;和

[0151] b) 以下中的一种或二者均有:

[0152] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和

[0153] ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基。

[0154] 在一个实施方案中,反应性组合物的特征在于,部分a)中的烷氧基亚甲基(=C-OR_a)基团与部分b)中的胺基和巯基的总量的摩尔比在0.5:1至2.5:1、例如0.8:1至2:1的范围内。

[0155] 为了形成反应性组合物,应将部分a)和b)反应性化合物在足够的剪切力下混合,以产生均匀的混合物。认为这可以在没有特殊条件或特殊设备的情况下实现。也就是说,合适的混合装置可以包括:静态混合装置;磁力搅拌棒设备;搅打器装置(wire whisk device);螺旋钻;间歇式搅拌机;行星式搅拌机;C.W.Brabender或Banburry®型搅拌机;以及高剪切混合器,例如叶片式混合机和旋转叶轮(rotary impeller)。

[0156] 反应性组合物可包含溶剂;在该溶剂的存在下,部分a)和b)的反应将进行。优选情

性溶剂作为溶剂;这些溶剂不含与起始化合物反应的反应性基团。惰性、极性、非质子溶剂是特别优选的。如此提及的是例如环醚化合物,特别是四氢呋喃(THF)。

[0157] 然而,反应性组合物不应包含水:部分a)和b)的反应应理想地在无水条件下进行。通过为储存容器和任何反应容器提供惰性、干燥的气体覆盖层,可以避免暴露于大气水分。虽然可以使用干燥的氮气、氦气和氩气作为覆盖气体,但在使用普通氮气作为覆盖层时应采取预防措施,因为此类氮气由于其易于夹带水分而可能不够干燥;在此处使用之前,所述氮气可能需要额外的干燥步骤。

[0158] 不受理论的束缚,部分a)和b)可以通过逐步增长聚合而反应以产生共聚物。虽然没有特别意欲限制聚合条件,但注意所述条件可包括热诱导或光化学诱导。在前一种情况下,可将反应性组合物暴露于20°C至120°C、优选20°C至70°C、特别是20°C至60°C范围内的温度。可操作的温度取决于存在的具体化合物和所需的聚合速率,并且可以由技术人员在个别情况下确定,必要时通过使用简单的初步测试确定。当然,20°C至35°C或20°C至30°C的温度是尤其有利的,因为它们避免了将混合物从通常占优势的环境温度大幅度加热的需要。然而,在适用的情况下,通过使用包括微波诱导在内的常规手段,可以将反应性组合物的温度升高到混合温度和/或施用温度以上。

[0159] 在聚合过程被热诱导的情况下,可能合适的是,基于反应性化合物(a)、b))的重量,在反应性组合物中包含不多于5重量%、例如不多于2重量%的量的催化剂。不意欲限制所用的催化剂,可特别提及:i)叔胺,例如1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、苄基二甲胺、 α -甲基苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基丙胺、咪唑(包括N-甲基咪唑、N-乙基咪唑和1,2-二甲基咪唑)以及所述叔胺的盐;ii)季铵盐,例如苄基三甲基氯化铵;iii)脒类,例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯;iv)胍类,例如1,1,3,3-四甲基胍;和v)曼尼希碱。

[0160] 当反应或逐步增长聚合待以光化学方式诱导时,反应性组合物可进一步包含光引发剂;基于所述反应性组合物的重量,该光引发剂应以0.05至5.0重量%、例如0.05至2.0重量%的量存在于所述组合物中。对反应性组合物进行任何后续照射的目的是由引发反应的光引发剂产生活性物质。一旦产生那种物质,固化化学将遵循与任何化学反应相同的热力学规则:反应速率可能会因加热而加快。

[0161] 在特别的实施方案中,光引发剂包含光致产碱剂或由光致产碱剂组成:在暴露于紫外线辐射(通常为波长320至420nm的紫外线辐射)时,所述光致产碱剂释放胺,该胺催化反应性基团的加成。对光致产碱剂没有特别限制,只要它通过光照射直接或间接产生胺即可。然而,可以提及的合适的光致产碱剂包括:氨基甲酸苄酯;安息香氨基甲酸酯;邻氨基甲酰基羟胺;0-氨基甲酰肼;芳族磺酰胺; α -内酰胺;N-(2-烯丙基乙烯基)酰胺;芳基叠氮化物、N-芳基甲酰胺和4-(邻硝基苯基)二氢吡啶。作为示例性光致产碱剂,可以提及:1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基胍2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸酯,其可获自Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation。

[0162] 为完整起见,光致产碱剂化合物的制备是本领域已知的,并且指导性参考文献包括:J.Cameron等人,Journal of the American Chemical Society,第113卷,第11号,4303-4313(1991);J.Cameron等人,J.Polym.Mater.Sci.Eng.,64,55(1991);J.Cameron等人,J.Org.Chem.,55,5919-5922(1990);Sun等人,Journal of the American Chemical Society(2008),130(26),8130-8131;Suyama等人,Progress in Polymer Science(2009),

34(2), 194-209; Arimitsu等人, Journal of Photopolymer Science and Technology (2010), 23, 135-136; Kobayashi等人, Journal of Photopolymer Science and Technology (2018), 31, 107-112; 和U.S. 5,650,261 (Winkel)。此外,光致产碱剂进一步描述于以下文献中: M. Shirai等人 Photochemical Reactions of Quaternary Ammonium Dithiocarbamates as Photobase Generators and Their Use in The Photoinitiated Thermal Crosslinking of Poly(glycidylmethacrylate), Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 第39卷, 第1329-1341页 (2001); 和M. Shirai等人, Photoacid and photobase generators: chemistry and applications to polymeric materials, Progress in Polymer Science, 第21卷, 第1-45页, XP-002299394, 1996。

[0163] 聚合工艺压力并不是关键的: 因此, 部分a) 和b) 的反应可以在低于大气压、大气压或高于大气压的压力下进行, 但处于大气压或略高于大气压的压力是优选的。在这方面可以提及100至500MPa或100至200MPa的压力。

[0164] 部分a) 和b) 的反应进程可以通过已知技术监测。例如, 可以将样品从反应容器中取出并通过使用带有火焰离子化检测 (FID) 的气相色谱法 (GC) 进行测试。

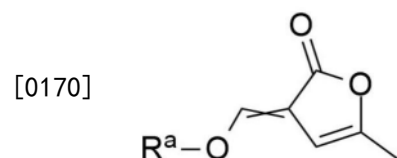
[0165] 可以将共聚物产物通过使用本领域已知的方法而分离和纯化。虽然在这方面可以提及萃取、过滤、蒸发、蒸馏和色谱法作为合适的技术, 但最方便的是将反应的共聚物产物通过蒸馏掉使用的任何溶剂和任何未反应的起始材料而分离。

[0166] 由如本文中以上限定的反应性组合物获得的共聚物在本发明的范围内。如本领域技术人员将认识到的, 当该反应性组合物的部分b) 中的胺和巯基的总量相对于部分a) 中的烷氧基亚甲基 ($=C-OR_a$) 基团是摩尔过量的时, 由该反应获得的共聚物将被胺或巯基官能化: 因此所述共聚物将对环氧化物化合物有反应性。本发明由此能够由限定的反应性组合物合成具有至少两个环氧化物反应性基团的可降解共聚物, 并且进一步能够将所述共聚物用作环氧化物化合物的硬化剂或固化剂。

[0167] 基于环氧树脂的可固化组合物

[0168] 如上所述, 本发明提供了一种可固化组合物, 其包含:

[0169] a) 具有以下通式的官能化 α -当归内酯 (XOMAL)



[0171] 其中 R^a 是 C_1-C_{30} 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_6-C_{18} 芳基或 C_2-C_{12} 烯基;

[0172] b) 以下中的一种或二者均有:

[0173] ii) 至少一种多胺, 其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢; 和

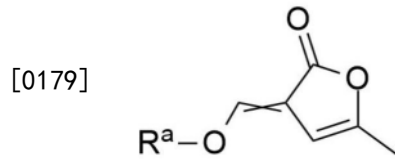
[0174] iii) 至少一种巯基化合物, 其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基; 和

[0175] c) 至少一种环氧化物化合物。

[0176] 当配制可固化组合物时, 优选的是, 所述组合物的特征完全在于环氧-反应性基团与环氧基团的摩尔比为0.95:1至1.5:1, 例如0.95:1至1.1:1。值得注意的是, 环氧-反应性基团与环氧基团的摩尔比为1:1包括在这些所述范围内, 并且其本身代表高度优选的摩尔比。

[0177] 在不意欲与上述摩尔比限定相互排斥的组合物配方的独立表述中,基于组合物的重量,可固化组合物可包含:

[0178] 1至70重量%的a)具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL):



[0180] 其中 R^a 是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{12} 烯基;

[0181] 30至70重量%的b) 固化剂组分,所述组分包含:

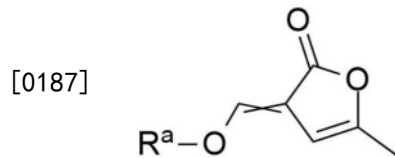
[0182] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢;和/或

[0183] ii) 至少一种巯基化合物,其具有至少两个对环氧基团有反应性的巯基;和

[0184] 10至80重量%的c) 至少一种环氧化物化合物。

[0185] 在本发明的可固化组合物的示例性但非限制性实施方案中,提供了这样一种可固化组合物,基于所述组合物的重量,所述可固化组合物包含:

[0186] 10至40重量%的a)具有以下通式的官能化 α -当归内酯(XOMAL):



[0188] 其中 R^a 是 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 烯基;

[0189] 20至50重量%的b) 固化剂组分,所述组分包含:

[0190] i) 至少一种多胺,其具有至少两个对环氧基团有反应性的胺氢,其中所述至少一种多胺含有伯胺和/或仲胺基团并且具有每个伯胺或仲胺基团不超过150的当量;和/或

[0191] iii) 硫代羧酸的聚酯,其选自季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMP)、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯(TMPMP)、二巯基乙酸乙二醇酯及它们的混合物;和

[0192] 10至50重量%的c) 至少一种选自以下的聚环氧化物化合物:多元醇的缩水甘油醚;多元酚的缩水甘油醚;和多元羧酸的缩水甘油酯。

[0193] 以上限定的可固化组合物——其可用作涂料、密封剂或粘合剂组合物,用作用于复合材料的热固性组合物——通常将进一步包含可赋予这些组合物改进性质的辅助剂和添加剂。例如,辅助剂和添加剂可以赋予以下性质中的一种或多种:改善的弹性;改善的弹性回复;更长的允许处理时间;更快的固化时间;以及较低的残余粘性。所述辅助剂和添加剂——其彼此独立地可包含在双(2K)组分组合物中的单个组分或两种组分中——中包括催化剂、增塑剂、稳定剂(包括紫外线稳定剂)、抗氧化剂、增韧剂、填料、反应性稀释剂、干燥剂、粘合促进剂、杀菌剂、阻燃剂、流变辅助剂、有色颜料或色浆,和/或任选地还有在小程度上的非反应性稀释剂。

[0194] 为完整起见,应注意通常将含有环氧化物-反应性基团的辅助添加材料和添加剂共混到双(2K)组分组合物的硬化剂或固化剂组分中。通常将含有环氧基团或者对一种或多种硬化剂有反应性的材料配制到双(2K)组分组合物的含环氧化物的组分中。可以将非反应性材料配制到两种组分中的一种或两种中。

[0195] 合适的催化剂是促进环氧基团和环氧化物-反应性基团之间的反应——例如胺基

和环氧基团之间的反应——的物质。具体的实例涉及使用胺催化剂,所述胺催化剂通过将存在的反应性硫醇(-SH)基团去质子化为硫醇根(-S⁻)而起作用,所述硫醇根通过亲核开环聚合与环氧基团反应。

[0196] 不意欲限制用于本发明中的催化剂,可提及以下合适的催化剂:i)酸或可水解为酸的化合物,特别是a)有机羧酸,例如乙酸、苯甲酸、水杨酸、2-硝基苯甲酸和乳酸;b)有机磺酸,例如甲磺酸、对甲苯磺酸和4-十二烷基苯磺酸;c)磺酸酯;d)无机酸,例如磷酸;e)路易斯酸化合物,例如BF₃胺络合物、SbF₆铈化合物、双芳烃铁络合物;f)布朗斯台德酸化合物,例如五氟锑酸络合物;g)上述酸和酸酯的混合物;ii)叔胺,例如1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、苄基二甲胺、 α -甲基苄基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基丙胺、咪唑(包括N-甲基咪唑、N-乙基咪唑和1,2-二甲基咪唑)以及所述叔胺的盐;iii)季铵盐,例如苄基三甲基氯化铵;iv)脒类,例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯;v)胍类,例如1,1,3,3-四甲基胍;vi)酚类,特别是双酚类;vii)酚醛树脂;viii)曼尼希碱;和ix)亚磷酸酯,例如二苯基亚磷酸酯和三苯基亚磷酸酯。

[0197] 在一个实施方案中,用于固化基于环氧树脂的组合物的胺催化剂可以是光致产碱剂:在暴露于紫外线辐射(通常为波长320至420nm的紫外线辐射)时,所述光致产碱剂释放胺,该胺催化环氧化物反应性基团到环氧化物上的加成。对光致产碱剂没有特别限制,只要它通过光照射直接或间接产生胺即可。然而,可以提及的合适的光致产碱剂包括:氨基甲酸苄酯;安息香氨基甲酸酯;邻氨基甲酰基羟胺;O-氨基甲酰肼;芳族磺酰胺; α -内酰胺;N-(2-烯丙基乙基)酰胺;芳基叠氮化物、N-芳基甲酰胺和4-(邻硝基苯基)二氢吡啶。作为示例性光致产碱剂,可以提及:1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基胍2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸酯,其可获自Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation。

[0198] 为完整起见,光致产碱剂化合物的制备是本领域已知的,并且指导性参考文献包括:J.Cameron等人,Journal of the American Chemical Society,第113卷,第11号,4303-4313(1991);J.Cameron等人,J.Polym.Mater.Sci.Eng.,64,55(1991);J.Cameron等人,J.Org.Chem.,55,5919-5922(1990);Sun等人,Journal of the American Chemical Society(2008),130(26),8130-8131;Suyama等人,Progress in Polymer Science(2009),34(2),194-209;Arimitsu等人,Journal of Photopolymer Science and Technology(2010),23,135-136;Kobayashi等人,Journal of Photopolymer Science and Technology(2018),31,107-112;和U.S.5,650,261(Winkel)。此外,光致产碱剂进一步描述于以下文献中:M.Shirai等人,Photochemical Reactions of Quaternary Ammonium Dithiocarbamates as Photobase Generators and Their Use in The Photoinitiated Thermal Crosslinking of Poly(glycidylmethacrylate),Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry,第39卷,第1329-1341页(2001);和M.Shirai等人,Photoacid and photobase generators:chemistry and applications to polymeric materials,Progress in Polymer Science,第21卷,第1-45页,XP-002299394,1996。

[0199] 在替代实施方案中,酸催化剂可以选自光致产酸剂(PAG):在用光能照射时,离子型光致产酸剂进行裂解反应并释放一个或多个路易斯酸或布朗斯台德酸分子,所述分子催化侧接(pendent)环氧基团的开环和加成以形成交联。可用的光致产酸剂是热稳定的,不与形成的共聚物发生热诱导反应并且容易溶解或分散在可固化组合物中。光致产酸剂是本领域

域中已知的,并且可指导性参考以下文献:K.Dietliker,Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings,Inks and Paints,第III卷,SITA Technology Ltd.,伦敦(1991);和Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第4增补版,增补卷,John Wiley and Sons,纽约,第253-255页。

[0200] 可用作本发明的离子型PAG的阳离子部分的示例性阳离子包括有机鎏阳离子,例如在美国专利号4,250,311、美国专利号3,113,708、美国专利号4,069,055、美国专利号4,216,288、美国专利号5,084,586、美国专利号5,124,417和美国专利号5,554,664中描述的那些。提及的特别包括以脂肪族或芳族IVA和VIIA族元素(CAS版本)为中心的鎏盐,注意优选以I-、S-、P-、Se-N-和C-为中心的鎏盐,例如选自氧化铊、碘鎏、铊、硒鎏、吡啶鎏、碳鎏和磷的那些。

[0201] 如本领域中已知的,离子型光致产酸剂(PAG)中抗衡阴离子的种类可影响环氧基团的阳离子加成聚合的速率和程度。为示例说明,Crivello等人,Chem.Mater.,4,692,(1992)报道了常用亲核阴离子中的反应性顺序是 $SbF_6^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^-$ 。阴离子对反应性的影响归因于技术人员在本发明中应该补偿的三个主要因素:(1)所产生的质子酸或路易斯酸的酸度;(2)正在生长的阳离子链中离子对分离的程度;(3)阴离子对氟化物提取和随之发生的链终止的敏感性(the susceptibility of the anions to fluoride abstraction and consequent chain termination)。

[0202] 不排除本发明的组合物包含替代本文中以上提及的光致产碱剂和光致产酸剂化合物的光引发剂化合物,一种或多种所述光引发剂化合物在用光化辐射照射时会引发所述组合物的聚合或硬化。注意,本发明的可光聚合组合物可以是可阳离子聚合的或可自由基聚合的:虽然环氧基团有阳离子活性,但对自由基聚合机理的选择施加了以下要求:该组合物必须包含具有自由基活性的不饱和基团的化合物,例如丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、环氧官能的丙烯酸酯、环氧官能的(甲基)丙烯酸酯或它们的组合。应用那种选择,优选的光引发剂是经历诺里什I型裂解以产生自由基的光活性化合物,所述自由基可通过加成到丙烯酸类双键中而引发。

[0203] 基于100份的反应物单体,总的光引发剂应以0.1至1.0重量份的量存在于可光聚合组合物中。

[0204] 光致产碱剂、光致产酸剂和自由基光引发剂的使用可能会由光化学反应产生残留化合物。残留物可通过常规分析技术检测,所述常规分析技术例如为:红外、紫外和NMR光谱法;气相或液相色谱法;以及质谱法。因此,本发明可以包括固化的(环氧)基质共聚物和可检测的来自光致产碱/酸剂的残留物。所述残留物以少量存在,并且通常不会干扰产物的所需物理化学(physiochemical)特性。

[0205] 不意欲限制本发明,可以将单体混合物和光引发剂用活化的UV辐射来照射以使一种或多种单体组分聚合。UV光源可以有两种类型:i)相对低光强度的源,例如通常提供在280至400纳米的波长范围内的 $10mW/cm^2$ 或更低的背光;或者ii)相对高光强度的源,例如中压汞灯,其提供通常大于 $10mW/cm^2$ 、例如 $15-750mW/cm^2$ 或更通常 $15-450mW/cm^2$ 的强度。

[0206] 照射的目的是由引发固化反应的光引发剂产生活性物质。一旦产生那种物质,固化化学将遵循与任何化学反应相同的热力学规则:反应速率可能会因加热而加快。使用热处理来增强单体的阳离子UV固化的实践是本领域中通常已知的,其中示例性的指导性参考

文献是Crivello等人,“Dual Photo-and thermally initiated cationic polymerization of epoxy monomers”,*Journal of Polymer Science A, Polymer Chemistry.*,第44卷,第23期,第6750-6764页,(2006年12月1日)。

[0207] 如技术人员所认识到的,可以将光敏剂掺入组合物中以提高光引发剂使用所传递的能量的效率。基于光引发剂的重量,光敏剂通常以5至25重量%的量使用。

[0208] 用于本发明目的的“增塑剂”是降低组合物粘度并因此促进其可加工性的物质。在本文中,基于组合物的总重量,增塑剂可以占不多于40重量%或不多于20重量%;并且所述增塑剂优选地选自:聚二甲基硅氧烷(PDMS);二氨基甲酸酯(diurethane);单官能的、线性的或支化的C4-C16醇的醚,例如Cetiol 0E(其可从Cognis Deutschland GmbH,Düsseldorf获得);松香酸酯、丁酸酯、硫丁酸酯、乙酸酯、丙酸酯和柠檬酸酯;基于硝化纤维素和聚乙酸乙烯酯的酯;脂肪酸酯;二羧酸酯;带OH基团的或环氧化的脂肪酸的酯;乙醇酸酯;苯甲酸酯;磷酸酯;磺酸酯;偏苯三酸酯;环氧化的增塑剂;聚醚增塑剂,例如封端的聚乙二醇或聚丙二醇;聚苯乙烯;烃类增塑剂;氯化石蜡;以及它们的混合物。注意,原则上,可使用邻苯二甲酸酯作为增塑剂,但由于它们的毒理学可能性,这些物质不是优选的。优选的是,增塑剂包含一种或多种聚二甲基硅氧烷(PDMS),或者由一种或多种聚二甲基硅氧烷(PDMS)组成。

[0209] 用于本发明目的的“稳定剂”应理解为抗氧化剂、UV稳定剂或水解稳定剂。在本文中,基于组合物的总重量,稳定剂可以总计占不多于10重量%或不多于5重量%。适合用于本文中的稳定剂的标准商业实例包括:空间位阻酚;硫醚;苯并三唑;二苯甲酮;苯甲酸酯;氰基丙烯酸酯;丙烯酸酯;受阻胺光稳定剂(HALS)型的胺;磷;硫;以及它们的混合物。

[0210] 本发明的那些组合物可任选地包含增韧橡胶,其想要地以橡胶改性的环氧树脂的形式、核-壳颗粒的形式或它们的组合存在。增韧橡胶应具有不高于-25°C的玻璃化转变温度(T_g):优选地,至少一部分增韧橡胶应具有-40°C或更低、更优选-50°C或更低、并且甚至更优选-70°C或更低的玻璃化转变温度(T_g)。

[0211] 如所述的,根据本发明的组合物可以另外包含填料。此处合适的是例如白垩、石灰粉、沉淀的和/或热解的硅酸、沸石、膨润土、碳酸镁、硅藻土、氧化铝、粘土、滑石、氧化钛、氧化铁、氧化锌、沙子、石英、燧石、云母、玻璃粉和其它磨碎的矿物质。也可以使用有机填料,特别是炭黑、石墨、木纤维、木粉、锯末、纤维素、棉花、纸浆、棉花、木屑、切碎的稻草、谷壳、磨碎的胡桃壳和其它短切纤维。也可以加入短纤维,例如玻璃纤维、玻璃丝、聚丙烯腈、碳纤维、Kevlar纤维或聚乙烯纤维。铝粉同样适合作为填料。

[0212] 热解的和/或沉淀的硅酸有利地具有10至90m²/g的BET表面积。当使用它们时,它们不会引起根据本发明的组合物的粘度的任何额外增加,但确实有助于增强经固化的组合物。

[0213] 同样可以想到使用具有较高BET表面积、有利地100至250m²/g、特别是110至170m²/g的BET表面积的热解的和/或沉淀的硅酸作为填料:因为较大的BET表面积,用较小重量比例的硅酸实现了强化经固化的组合物的效果。

[0214] 也适合作为填料的是具有矿物壳或塑料壳的中空球。这些中空球可以例如是中空玻璃球,其可以商品名Glass Bubbles®商购获得。可以使用基于塑料的中空球,例如Expancel®或Dualite®;并且所述中空球描述于EP 0 520 426 B1中:它们由无机或有机物质组成,并且各自具有1mm或更小、优选500μm或更小的直径。

[0215] 赋予组合物触变性的填料对于许多应用而言可能是优选的:此类填料也被描述为流变辅助剂,例如氢化的蓖麻油、脂肪酸酰胺或可溶胀的塑料(例如PVC)。

[0216] 基于组合物的总重量,存在于本发明组合物中的填料的总量优选为1至80重量%,更优选为5至60重量%。可固化组合物的所需粘度通常由添加的填料的总量决定;并且认为为了可容易地从合适的分配设备(例如管)中挤出,可固化组合物应具有3000至150,000mPas、优选40,000至80,000mPas、或甚至50,000至60,000mPas的粘度。

[0217] 合适的颜料的实例是二氧化钛、铁氧化物或炭黑。

[0218] 为了甚至进一步延长储存期限,常常建议通过使用干燥剂使本发明的组合物针对水分渗透而言进一步稳定。有时还需要通过使用一种或多种反应性稀释剂来降低用于特定应用的根据本发明的粘合剂或密封剂组合物的粘度。基于组合物的总重量,存在的反应性稀释剂的总量通常为不多于15重量%,优选为1至5重量%。

[0219] 也不排除本发明组合物中非反应性稀释剂的存在,其中这可以有益地降低其粘度。例如,但仅用于示例说明,组合物可包含以下物质中的一种或多种:二甲苯;2-甲氧基乙醇;二甲氧基乙醇;2-乙氧基乙醇;2-丙氧基乙醇;2-异丙氧基乙醇;2-丁氧基乙醇;2-苯氧基乙醇;2-苄氧基乙醇;苯甲醇;乙二醇;乙二醇二甲醚;乙二醇二乙醚;乙二醇二丁醚;乙二醇二苯醚;二甘醇;二甘醇单甲醚;二甘醇单乙醚;二甘醇单正丁醚;二甘醇二甲醚;二甘醇二乙醚;二甘醇二正丁基醚;丙二醇丁醚;丙二醇苯基醚;二丙二醇;二丙二醇单甲醚;二丙二醇二甲醚;二丙二醇二正丁基醚;N-甲基吡咯烷酮;二苯甲烷;二异丙基萘;石油馏分,例如Solvesso®产品(其可从Exxon获得);烷基苯酚,例如叔丁基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚和8,11,14-十五碳三烯基苯酚;苯乙烯化苯酚;双酚;芳烃树脂,尤其是含有酚基的那些,例如乙氧基化的或丙氧基化的酚类;己二酸酯;癸二酸酯;邻苯二甲酸酯;苯甲酸酯;有机磷酸酯或磺酸酯;以及磺酰胺。

[0220] 除上述之外,优选的是,基于组合物的总重量,所述非反应性稀释剂占少于10重量%,特别是少于5重量%或少于2重量%。

[0221] 为完整起见,本发明的组合物可包含一种或多种单胺,例如己胺和苄胺。

[0222] 方法和应用

[0223] 为了形成限定的可固化组合物——例如涂料、密封剂或粘合剂组合物——将反应性化合物放在一起并混合。如本领域已知的,为了形成单组分(1K)可固化组合物,将组合物的元素放在一起并在抑制或防止反应性组分反应的条件均匀混合:如本领域技术人员容易理解的,这可能包括限制或防止暴露于水分或辐射、或者限制或防止成分潜在在催化剂活化的混合条件。因此,常常优选的是将固化剂元素不用手混合,而是通过机器——例如静态或动态混合器——在无水条件下以预定量混合,而无需有意的光照射。

[0224] 对于双组分(2K)可固化组合物,将反应性组分放在一起并以诱导其硬化的方式混合。对于单(1K)和双(2K)组分组合物,应将反应性化合物在足够的剪切力下混合以产生均匀的混合物。认为这可以在没有特殊条件或特殊设备的情况下实现。也就是说,合适的混合装置可以包括:静态混合装置;磁力搅拌棒设备;搅打器装置;螺旋钻;间歇式搅拌机;行星式搅拌机;C.W.Brabender或Banbury®型搅拌机;以及高剪切混合器,例如叶片式混合机和旋转叶轮。

[0225] 对于其中通常使用小于2升体积的小规模衬垫应用,双组分(2K)组合物的优选包

装是并排双料筒或同轴料筒,其中两个管状腔室彼此并排布置或布置成一个放在另一个内部并用活塞密封:这些活塞的驱动使得组分能够从料筒中挤出,有利地通过紧密安装的静态或动态混合器。对于较大体积的应用,可以将组合物的两种组分有利地储存在鼓或桶中:在这种情况下,将两种组分通过液压机挤出(特别是通过仿形圆盘挤出),并通过管道供应到混合设备,该混合设备可以确保硬化剂和粘合剂组分的精细且高度均匀的混合。在任何情况下,对于任何包装,重要的是将粘合剂组分以气密和防潮密封进行处理,从而使得可以将两种组分都储存很长时间,理想地储存12个月或更长时间。

[0226] 可适合于本发明的两种组分分配设备和方法的非限制性实例包括美国专利号6,129,244和美国专利号8,313,006中描述的那些。

[0227] 在适用的情况下,应将双(2K)组分可固化组合物广泛地配制以表现出在25°C下小于200000mPa·s、例如小于100000mPa的初始粘度,所述初始粘度为在混合后立即测定的,例如在混合后不长于两分钟测定的。独立于所述粘度特性或除所述粘度特性外,应将双(2K)组分组合物配制为在混合和随后的固化时无气泡(泡沫)的。此外,应将双组分(2K)组合物进一步配制以表现出以下特性中的至少一种、想要地至少两种且最想要地所有:i)长适用期,典型地至少30分钟、通常地至少60或120分钟的适用期,所述适用期在本文中应理解为混合物在20°C下的粘度将升至50,000mPas以上之后的时间;ii)不超过120°C、优选不超过100°C、更优选不超过80°C的最高放热温度;和iii)至少50、优选至少60、更优选至少70的在室温和50%相对湿度下固化并储存7天后的肖氏A硬度。

[0228] 本发明组合物的固化通常在-10°C至120°C、优选0°C至70°C、特别是20°C至60°C范围内的温度发生。合适的温度取决于存在的具体化合物和所需的固化速率,并且可以由技术人员在个别情况下确定,必要时通过使用简单的初步测试确定。当然,在10°C至35°C或20°C至30°C的温度下固化是特别有利的,因为它避免了从通常占优势的环境温度大幅度加热或冷却混合物的需要。然而,在适用的情况下,可以将由双(2K)组分组合物的各个组分形成的混合物的温度通过使用包括微波诱导在内的常规手段升高到混合温度和/或施用温度以上。

[0229] 根据本发明的可固化组合物尤其可用于以下中:清漆;油墨;弹性体;泡沫;用于纤维和/或颗粒的粘合剂;玻璃的涂层;矿物建筑材料的涂层,例如石灰和/或水泥粘结的灰泥、含石膏的表面、纤维水泥建筑材料和混凝土;木材和木质材料(例如刨花板、纤维板和纸)的涂层和密封;金属表面的涂层;含沥青和柏油的路面的涂层;各种塑料表面的涂层和密封;以及皮革和纺织品的涂层。

[0230] 还认为本发明的组合物适合作为电气建筑部件(例如电缆、光纤、覆盖条或插头)的可倾倒密封化合物。密封剂可用于保护这些部件免受水和其它污染物的进入,免受热暴露、温度波动和热冲击,以及免受机械损坏。

[0231] 由于本发明的组合物能够——常常在室温下——在短时间内产生高粘合强度,该组合物最佳地用于通过相同或不同材料彼此的表面对表面粘合来形成复合结构。可以将木材和木质材料的粘合在一起以及金属材料的粘合在一起作为本发明组合物的示例性粘合剂应用提及。

[0232] 在上述应用中的每一种中,可以将组合物通过常规的施用方法来施用,所述施用方法例如为:刷涂;辊涂,例如在组合物不含溶剂的情况下使用4施料辊设备(4-

application roll equipment) 或使用用于含溶剂的组合物的2施料辊设备进行的辊涂;刮刀法施用;印刷方法;以及喷涂方法,包括但不限于空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无空气喷涂和大容量低压喷涂。对于涂料和粘合剂应用,推荐将组合物施用至10至500 μm 的湿膜厚度。施用在此范围内的较薄的层更经济,并且降低了厚固化区域的可能性,所述厚固化区域——对于涂料应用而言——可能需要打磨。然而,在施用更薄的涂层或层时必须进行严格的控制,以避免形成不连续的固化膜。

[0233] 为完整起见,应注意本发明不排除以“膜粘合剂”形式制备环氧粘合剂。将环氧树脂、XOMAL、硬化剂和其它所需成分的预聚物混合物作为涂料施用到聚合物膜基材上,卷起并储存在足够低的温度下以抑制组分之间的化学反应。需要时,将膜粘合剂从低温环境中取出并施用在金属或复合材料部件上,剥离背衬,组装完成并在烘箱或高压釜中固化。

[0234] 以下实施例说明了本发明,并不意欲以任何方式限制本发明的范围。

[0235] 实施例

[0236] 实施例中使用了以下材料:

[0237] D.E.R.TM331TM液体环氧树脂:可从Dow Chemical Company获得的表氯醇和双酚A的液体反应产物

[0238] HMDA:可从Sigma Aldrich获得的六亚甲基二胺

[0239] IPDA:可从Sigma Aldrich获得的异佛尔酮二胺

[0240] PETMP:可从Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&Co.KG获得的季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)

[0241] TMPMP:可从Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&Co.KG获得的三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)

[0242] JEFFAMINE ED-600:可从Huntsman Corporation获得的衍生自环氧丙烷封端的聚乙二醇的脂肪族聚醚二胺

[0243] PRIAMINE®1074:可从Croda Coatings&Polymers获得的二聚二胺

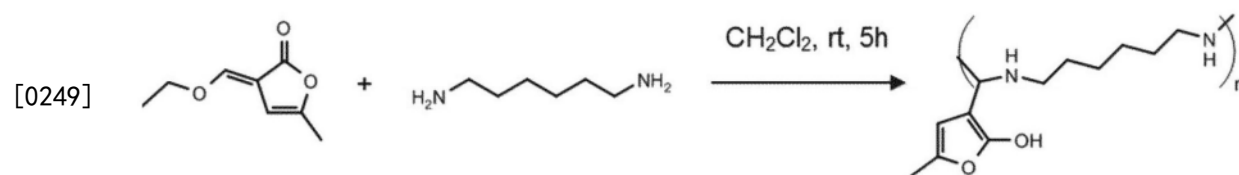
[0244] DBU:可从Acros Organics获得的1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯

[0245] WPBG-266:可从Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation获得的1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基]胍2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸酯

[0246] 实施例1

[0247] 将EtOMAL ($R^a = \text{Et}$, 0.50g, 3.2mmol) 溶解在二氯甲烷(5.0ml)中。向溶液中加入HMDA(0.38g, 3.2mmol), 然后将反应混合物在室温下搅拌5小时。溶剂蒸发后获得深棕色聚合物。将所得聚合物通过差示扫描量热法(DSC)从-50到200 $^{\circ}\text{C}$ 以10K/min的加热速率进行分析:如本文中以下表1所示,聚合物的玻璃化转变温度(T_g)被确定为43.4 $^{\circ}\text{C}$ (表1, 条目1)。¹H NMR光谱和凝胶渗透色谱(GPC)分析显示EtOMA与胺进行两次亲核加成以形成在其主链中具有缩醛胺键的聚合物,如下面的方案1所示例说明的。

[0248] 方案1. EtOMAL与HMDA的反应



[0250] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ 7.12 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 3.31-3.24 (m, 4H), 1.99 (s, 3H), 1.58-1.42 (br, 4H), 1.41-1.19 (br, 6H)。GPC (THF) $M_w = 75,000$, $M_w/M_n = 2.4$ 。

[0251] 实施例2

[0252] 将EtOMAL ($R^a = \text{Et}$, 0.01g) 和Jeffamine ED-600 (0.03g) 分别放置在铝样品盘 (直径: 4mm) 上。将样品盘立即冷却至 -50°C , 然后通过使用差示扫描量热法 (DSC) 以 $10\text{K}/\text{min}$ 的速率加热以跟踪反应。

[0253] 如所附图1所示例说明的, EtOMAL的融化被检测为 34.3°C 处的吸热峰。观察到 47.0°C 处的放热峰, 这被合理化为熔化的EtOMAL与待固化的Jeffamine ED-600反应。如图1进一步所示, 由于其无定形性质, 所得树脂在DSC上于 -50 至 200°C 的范围内没有显示任何清晰的玻璃化转变和结晶。

[0254] 实施例3: 用多官能胺来固化XOMAL

[0255] 以下代表本实施例中使用的用于用多官能胺来固化XOMAL的工序。

[0256] 将EtOMAL ($R^a = \text{Et}$) 和IPDA (多官能胺) 以 1:1 的EtOMAL:IPDA的摩尔比混合。将混合物在室温下保持24小时。将所得深棕色聚合物通过差示扫描量热法 (DSC) 在从 -50 到 200°C 的温度范围内以 $10\text{K}/\text{min}$ 的加热速率进行分析: 测定的玻璃化转变温度 (T_g) 为 70.0°C (表1, 条目2)。

[0257] 对下表1中标识的反应物重复该工序, 其中括号中指明了每种反应物的摩尔量。表1中给出的组合物的理论可生物再生碳含量是基于应用于以下成分的值计算的: EtOMAL (63% 可生物再生); Priamine 1074 (100% 可生物再生); 以及所有其它组分 (0% 可生物再生)。

[0258] 表1

条目	XOMAL	环氧树脂	硬化剂	催化剂	理论可生物再生含量(%)	T _g (°C)
1	EtOMAL (1.0)		HMDA (0.75)		36.3	43.4
2	EtOMAL (1.0)		IPDA (1.1)		30.2	70.0
3	EtOMAL (1.0)		Jeffamine ED-600 (3.9)		13.0	< -50
4	EtOMAL (1.0)		Priamine 1074 (3.5)		91.9	-22.7
5	EtOMAL (1.0)		IPDA (0.55), Priamine 1074 (1.7)		72.2	-7.2
6	EtOMAL (1.0)	DER 331 (2.4)	HMDA (1.5)		12.9	46.0
7	EtOMAL (1.0)	DER 331 (2.4)	IPDA (2.2)		11.3	75.6
8	EtOMAL (1.0)	DER 331 (1.2)	IPDA (1.7)		16.4	73.8
9		DER 331 (5.0)	IPDA (2.3)		0.0	80.6
10	EtOMAL (1.0)		PETMP (1.6)	DBU (0.26)	22.4	46.9
11	EtOMAL (1.0)		TMPMP (1.7)	DBU (0.27)	21.2	7.7
12		DER 331 (5.0)	PETMP (3.3)	DBU (0.83)	0.0	38.7
13		DER 331 (5.0)	TMPMP (3.6)	DBU (0.86))	0.0	34.9
14	EtOMAL (1.0)		PETMP (1.6)	WPBG-266 (0.13)	23.4	22.6
15	EtOMAL (1.0)		TMPMP (1.7)	WPBG-266 (0.14)	22.3	-2.8

[0260] 如表1的条目1至5中所证实的,所得聚合物的玻璃化转变温度(T_g)可通过选择和/或混合胺硬化剂进行调节。与石油基环氧DER331相比,通过使用EtOMAL提高了理论可生物再生含量,并且所述理论可生物再生含量可以通过选择可生物再生的二胺Priamine 1074达到高达92%(表1,条目4)。

[0261] 表1中的条目6至8进一步证实了EtOMAL可与常用的环氧DER331共聚。这些事实证明,可以用多官能胺提供XOMAL的可固化组合物,并且还可以使用XOMAL作为环氧基粘合剂/热固性材料中的反应性组分以改善其碳足迹。

[0262] 实施例4:用多官能硫醇来固化XOMAL

[0263] 4.1热固化

[0264] 将多官能硫醇PETMP(0.16g,0.32mmol)与碱催化剂DBU(0.026g,0.17mmol)混合。在室温下向混合物中加入EtOMAL(R^a=Et,0.1g,0.65mmol)后,同时发生固化以形成浅黄色树脂。将所得树脂用差示扫描量热法(DSC)从-50到200°C以10K/min的加热速率进行分析:玻璃化转变温度(T_g)被检测为46.9°C。将所检测的T_g与理论可生物再生碳含量一起列于表1

中。

[0265] 4.2光固化

[0266] 将EtOMAL ($R^a = Et$, 0.15g, 0.97mmol)、多官能硫醇PETMP (0.24g, 0.49mmol) 和光致产碱剂WPBG-266 (0.019g, 0.038mmol) 混合并置于Teflon板上。将混合物暴露于紫外光照射5分钟,然后在室温下放置以获得浅黄色树脂。将所得树脂用差示扫描量热法(DSC)从-50到200°C以10K/min的加热速率进行分析以检测22.6°C下的 T_g 。将所检测的 T_g 与理论的可生物再生碳含量一起列于表1中。

[0267] 目前的结果清楚地证明,与石油基环氧DER331相比,XOMAL可在碱催化剂的存在下用常用的硫醇硬化剂固化,并改善碳足迹。通过选择碱催化,可以以热和光化学的方式引发固化。

[0268] 实施例5:用XOMAL制备固化的环氧树脂及其降解

[0269] 遵循通用的程序以用XOMAL制备固化的环氧树脂并监测其降解。

[0270] 将EtOMAL ($R^a = Et$, 0.3g) 与常规环氧单体DER331 (3.0g) 混合,然后加入IPDA (0.85g) 作为硬化剂。将制备的混合物在80°C下加热4小时,随后在150°C下加热2小时以获得硬的树脂 ($T_g = 139^\circ C$)。

[0271] 作为比较,在不存在EtOMAL的情况下,将DER331 (3.0g) 用IPDA (0.70g) 在相同条件下固化,以获得硬的树脂 ($T_g = 151^\circ C$)。

[0272] 将固化的树脂(约1cm x 2cm x 2mm)在室温下浸入酸性溶液($H_2O:CH_3COOH = 1:1$ (v/v)) 48小时。在当前条件下浸泡2天后,没用EtOMAL的固化的环氧树脂完好无损。与此形成鲜明对比的是,在相同条件下,采用EtOMAL的固化的环氧树脂被降解为小块(约1mm x 1mm x 1mm)。

[0273] 结果证明,EtOMAL通过胺硬化剂而与环氧树脂共固化以形成缩醛胺键,并且固化的树脂通过酸催化的缩醛胺水解而降解。因此,XOMAL可用作环氧基粘合剂/热固性材料中的组分以改善其碳足迹,并且还可提供可降解组合物以使那些粘合剂/热固性材料脱粘/分解以用于循环利用目的。

[0274] 鉴于前述描述和实施例,对于本领域技术人员而言明显的是,可以在不脱离权利要求的范围的情况下对其进行等同修改。

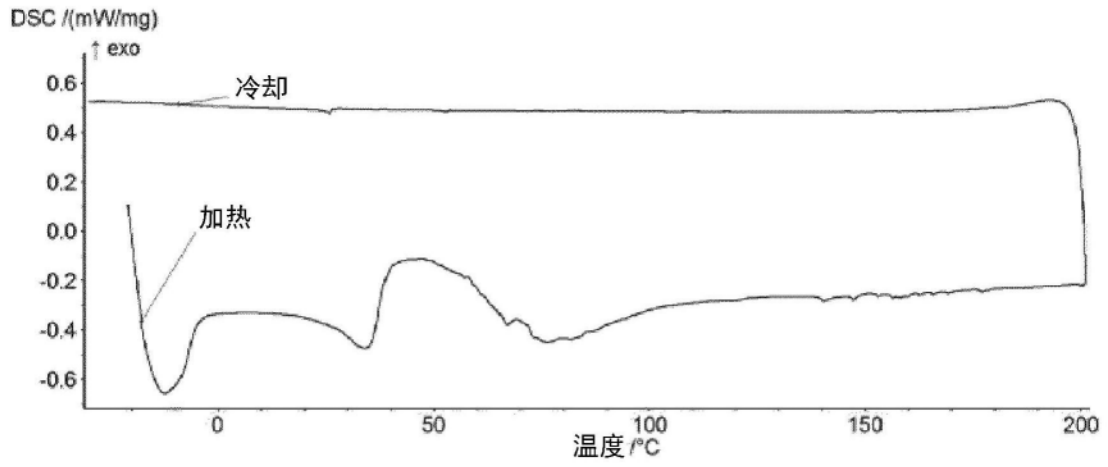


图1