

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200480019930.6

[51] Int. Cl.

C07D 303/22 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 59/20 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100408568C

[22] 申请日 2004.7.9

[21] 申请号 200480019930.6

[30] 优先权

[32] 2003.7.11 [33] US [31] 10/617,582

[86] 国际申请 PCT/US2004/018926 2004.7.9

[87] 国际公布 WO2005/014564 英 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.11

[73] 专利权人 PRC - 迪索托国际公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 S·萨万特 C·B·劳

审查员 胡 振

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

环氧封端聚硫醚

[57] 摘要

公开了环氧封端聚硫醚和可固化的环氧封端聚硫醚组合物。

1. 作为二硫醇、聚乙烯基醚和单环氧烯烃的反应产物的环氧封端聚硫醚, 通过如下物质反应形成:

i) $n+1$ 摩尔具有式II结构的二硫醇或至少两种具有式II结构的不同化合物的混合物与 n 摩尔具有式IV结构的聚乙烯基醚反应:



其中 R^1 选自 C_{2-6} 正亚烷基、 C_{3-6} 支链亚烷基、 C_{6-8} 环亚烷基、 C_{6-10} 烷基环亚烷基、和 $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q-(\text{CHR}^3)_r-$;

其中 R^3 选自H和 $-\text{CH}_3$;

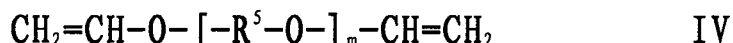
每个X独立地选自O、S、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NR}^4-$;

R^4 选自H和 $-\text{CH}_3$;

p 是2到6的整数;

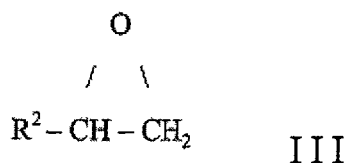
q 是1到5的整数; 和

r 是2到10的整数;



其中 R^5 包括 C_{2-6} 正亚烷基、 C_{3-6} 支链亚烷基、 C_{6-8} 环亚烷基、 C_{6-10} 烷基环亚烷基和 $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q-(\text{CHR}^3)_r-$ 基团, 其中X、 R^3 、 p 、 q 和 r 定义如上, 和 m 可以是1到10的有理数; 和如下物质反应:

ii) n 摩尔步骤i)获得的二硫醇与 $n+1$ 摩尔具有式III结构的化合物反应:



其中 R^2 是包括3到20个碳原子的亚烷基或氧化亚烷基。

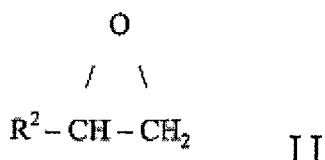
2. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其中 R^1 衍生自选自二巯基二氧杂辛烷和二巯基二乙基硫化物的化合物。

3. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其中聚乙烯基醚包括具有至少一个亚烷氧基的化合物。

4. 权利要求3的环氧封端聚硫醚, 其中聚乙烯基醚选自乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚和聚四氢呋喃二乙烯基醚。

5. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其中聚乙烯基醚是二乙烯基醚。

6. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其中



衍生自烯丙基缩水甘油醚、1, 2-环氧-5-己烯、1, 2-环氧-7-辛烯、1, 2-环氧-9-癸烯、4-乙烯基-1-环己烯1, 2-环氧化物、丁二烯单环氧化物、异戊二烯单环氧化物和苧烯单环氧化物。

7. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其不含可水解氯。

8. 权利要求1的环氧封端聚硫醚, 其具有小于300的环氧当量重量范围。

9. 制备权利要求1-8任一项的环氧封端聚硫醚的方法, 通过:

i) 将摩尔比(n+1): n的权利要求1-6任一项定义的二硫醇和聚乙烯基醚反应形成第一反应产物; 和

ii) 将摩尔比n: (n+1)的步骤i)的反应产物与权利要求1-6任一项定义的单环氧烯烃反应。

10. 权利要求9的方法, 其中该反应产物在自由基催化剂或紫外光辐射存在下形成。

11. 权利要求10的方法, 其中该催化剂不包括酸性或碱性化合物并在分解时不产生酸性或碱性化合物。

12. 权利要求10的方法, 其中该自由基催化剂选自偶氮型催化剂和烷基过氧化物。

13. 可固化组合物, 其包括:

(a) 至少一种权利要求1的环氧封端聚硫醚; 和

(b) 至少一种固化剂。

14. 权利要求13的可固化组合物, 其中至少一种固化剂选自: 多元

酸、多元胺、多元酐和多硫醇。

15. 权利要求13的可固化组合物，还包括至少一种不同于(a)和(b)的辅料树脂。

16. 权利要求13的可固化组合物，还包括至少一种填料。

17. 权利要求13的可固化组合物，还包括至少一种选自以下物质的添加剂：增塑剂、颜料、固化加速剂、粘合促进剂、触变剂、阻燃剂、掩蔽剂、抗氧化剂和表面活性剂。

18. 权利要求13的可固化组合物，其不含可水解氯。

19. 可固化组合物，其包括：

(a) 至少一种权利要求8的环氧封端聚硫醚； 和

(b) 至少一种固化剂。

20. 权利要求19的可固化组合物，其中至少一种固化剂选自：多元酸、多元胺、多元酐和多硫醇。

21. 权利要求19的可固化组合物，还包括至少一种不同于(a)和(b)的辅料树脂。

22. 权利要求19的可固化组合物，还包括至少一种填料。

23. 权利要求19的可固化组合物，还包括至少一种选自以下物质的添加剂：增塑剂、颜料、固化加速剂、粘合促进剂、触变剂、阻燃剂、掩蔽剂、抗氧化剂和表面活性剂。

24. 权利要求19的可固化组合物，其不含可水解氯。

环氧封端聚硫醚

发明领域

本发明总体上涉及环氧封端聚硫醚和可固化的环氧封端聚硫醚组合物。

发明背景

希望在航空和航天应用中所使用的密封剂、涂料和粘合剂具有柔韧性、耐燃料性和耐高温性。通常，这些性能可以通过将聚硫醚键引入到聚合物树脂主链中来实现。

已经研制了具有良好耐燃料性的柔韧、耐燃料的环氧终端聚硫化物。通常使用表氯醇作为反应物来形成这些化合物。表氯醇是极其毒性的并且使用表氯醇合成环氧终端聚硫化物会生成作为不希望的副产品的腐蚀性的可水解氯（“HYC”）。此外，使用表氯醇形成的化合物包括未反应的表氯醇，必须通过彻底的洗涤来除去它。这些环氧终端聚硫化物通常显示比较高的粘度（在25℃时为大约30泊）和宽的环氧当量重量范围。

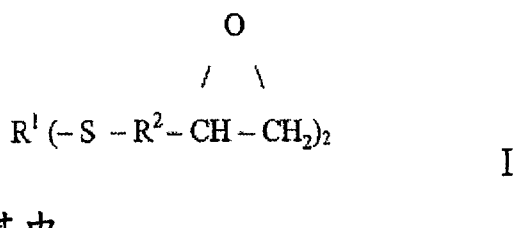
需要改进柔韧性、耐燃料性和耐高温性的环氧封端聚硫醚和环氧封端聚硫醚组合物，它们通过与环境相容并且不产生毒性副产品的的方法合成。还希望制备具有受控制的和窄的环氧当量重量范围的环氧封端聚硫醚。

通过硫醇加成到包括烯基的单环氧化物的双键而形成的本发明环氧封端聚硫醚是柔性、耐燃料的，该高转化率的合成方法不生成可水解氯并且避免使用表氯醇。本发明环氧封端聚硫醚显示受控制的和窄的环氧当量重量分布。

发明概述

为了克服航空和航天应用中已知的环氧化物的限制，提供了环氧封端聚硫醚和可固化的环氧封端聚硫醚组合物。

本发明一个方面提供具有式I结构的环氧封端聚硫醚：



其中

R^1 选自 C_{2-6} 正亚烷基、 C_{3-6} 支链亚烷基、 C_{6-8} 环亚烷基、 C_{6-10} 烷基环亚烷基、和 $[-(\text{CHR}^3)_p - \text{X}]_q - (\text{CHR}^3)_r -$ ；

其中

每个 R^3 独立地选自H和 CH_3 ；

每个X独立地选自O、S、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NR}^4-$ ；

R^4 选自H和 $-\text{CH}_3$ ；

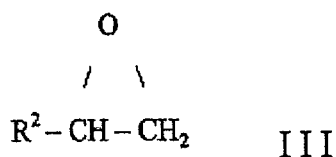
p是2到6的整数；

q是1到5的整数；和

r是2到10的整数；

和每个 R^2 是二价连接基。

本发明第二方面提供环氧封端聚硫醚，其通过使n摩尔具有式II结构的化合物（其中 R^1 具有如上所述的定义）与n+1摩尔具有式III结构的化合物（其中 R^2 形成二价连接基）反应而形成：



本发明第三方面提供本发明环氧封端聚硫醚的可固化组合物。

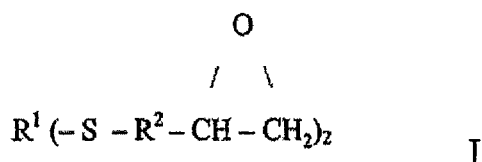
应该理解以上概述和以下详细说明仅是示例性和说明性的并不是限制所要求的本发明。

具体实施方式

除非另有说明，所有在说明书和权利要求书中用来表示成分数量、反应条件等的数值在所有情况下应理解为由术语“大约”修饰。因此，除非相反说明，在下面说明书和所附的权利要求书中提出的数值参数

都是近似值，它们可以根据由本发明设法获得的希望的性能来改变。至少，且不是企图限制等同原则在权利要求的范围上的应用，每个数值参数应该至少根据记录的有效数字的数值且通过应用普通的舍入技术来解释。

根据本发明，一个实施方案提供具有式I结构的环氧封端聚硫醚：



其中

R^1 选自 C_{2-6} 正亚烷基、 C_{3-6} 支链亚烷基、 C_{6-8} 环亚烷基、 C_{6-10} 烷基环亚烷基、和 $[-(\text{CHR}^3)_p-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r-$ ；

其中

每个 R^3 独立地选自H和 $-\text{CH}_3$ ；

每个X独立地选自O、S、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NR}^4-$ ；

R^4 选自H和 $-\text{CH}_3$ ；

p是2到6的整数；

q是1到5的整数；和

r是2到10的整数；

和每个 R^2 是二价连接基，通常是包括3到20个碳原子的亚烷基或氧化亚烷基。

R^1 通常衍生自至少具有两个硫醇基的化合物、单体或聚合物。在某些实施方案中，多硫醇包括具有式II结构的二硫醇：



其中 R^1 可以是 C_{2-6} 正亚烷基； C_{3-6} 支链亚烷基，其具有一个或多个侧基，可以是如羟基、烷基，如甲基或乙基；亚烷氧基； C_{6-8} 环亚烷基； C_{6-10} 烷基环亚烷基；或 $[-(\text{CHR}^3)_p-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r-$ ，p独立地选自2到6的整数，q独立地选自1到5的整数，r独立地选自2到10的整数，和 R^3 是氢或甲基。

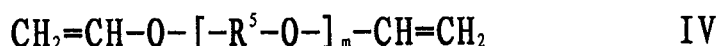
在其它实施方案中，二硫醇在碳主链中可包括一个或多个杂原子

取代基, 即二硫醇, 其中X包括杂原子, 如O、S, 或其它二价杂原子基; 仲或叔胺基, 即 $-NR^4-$, 其中 R^4 可以是氢或甲基; 或其它取代的三价杂原子。在某些实施方案中, X可以是O或S, 则 R^1 是 $-[(-CHR^3)_p-O]_q-(-CHR^3)_r-$ 或 $-[(-CHR^3)_p-S]_q-(-CHR^3)_r-$ 。在某些实施方案中, p和r是相等的。在某些实施方案中, p和r的值都为2。

在某些实施方案中, 该二硫醇可包括二巯基二乙基硫化物(DMDS) ($p=2, r=2, q=1, X=S$)、二巯基二氧杂辛烷(DMDO) ($p=2, q=2, r=1, X=O$)和1, 5-二巯基-3-氧杂戊烷($p=2, r=2, q=1, X=O$)。在某些实施方案中, 二硫醇可在碳主链和侧烷基(如侧甲基)中同时包括杂原子取代基。在碳主链和侧烷基中都具有杂原子取代基的二硫醇的实例包括: 甲基取代的DMDS, 如 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ 和 $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$; 和二甲基取代的DMDS, 如 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ 和 $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ 。

在具有式I结构的环氧封端聚硫醚的某些实施方案中, R^1 可以是 C_{2-6} 正亚烷基, 如1, 2-亚乙基二硫醇、1, 3-亚丙基二硫醇、1, 4-亚丁基二硫醇、1, 5-亚戊基二硫醇或1, 6-亚己基二硫醇。在其它实施方案中, R^1 可以是具有一个或多个侧基的 C_{3-6} 支链亚烷基, 如1, 2-亚丙基二硫醇、1, 3-亚丁基二硫醇、2, 3-亚丁基二硫醇、1, 3-亚戊基二硫醇和1, 3-二硫代-3-甲基丁烯。在其它实施方案中, R^1 可以是 C_{6-8} 环亚烷基或 C_{6-10} 烷基环亚烷基, 如二亚戊基二硫醇和乙基环亚己基二硫醇(ECHDT)。

例如, 具有式II结构的多硫醇可以通过使二乙烯基醚或二乙烯基醚的混合物与过量的二硫醇或二硫醇的混合物反应来制备。在某些实施方案中, $n+1$ 摩尔具有式II结构的多硫醇或至少两种具有式II结构的多硫醇的混合物与 n 摩尔具有式IV结构的聚乙烯基醚反应:



其中 R^5 包括 C_{2-6} 正亚烷基、 C_{3-6} 支链亚烷基、 C_{6-8} 环亚烷基、 C_{6-10} 烷基环亚烷基和 $-[(-CHR^3)_p-X]_q-(-CHR^3)_r-$ 其中X、 R^3 、p、q和r可以定义如上, 和m可以是1到10的有理数。

聚乙烯基醚可以包括具有至少一个亚烷氧基, 优选1到4个亚烷氧

基的化合物,如其中 m 是1到4的整数的化合物。在其它实施方案中, m 是2到4的整数。在某些实施方案中,聚乙烯基醚包括聚乙烯醚的混合物。这些混合物的特征在于每一分子中亚烷氧基的数目为非整数的平均值。因此,式IV中的 m 还可以取0和10.0间的有理数值,在其它实施方案中为1.0和10.0间的有理数值,在另外的其它实施方案中为1.0和4.0间的有理数值,在另外的其它实施方案中为2.0和4.0间的有理数值。

聚乙烯基醚单体可包括二乙烯基醚单体,如二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚(EG-DVE)、丁二醇二乙烯基醚(BD-DVE)、己二醇二乙烯基醚(HD-DVE)、二甘醇二乙烯基醚(DEG-DVE)、三甘醇二乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚和聚四氢呋喃二乙烯基醚;三乙烯基醚单体,如三羟甲基丙烷三乙烯基醚;四官能化乙烯基醚单体,如季戊四醇四乙烯基醚;和它们的混合物。在某些实施方案中,该聚乙烯基醚单体还包括一个或多个侧基,它们选自亚烷基、羟基、烯氧基和胺基。

具有式II结构的多硫醇可通过具有烯基的化合物(如乙烯基环己烯)反应来制备。

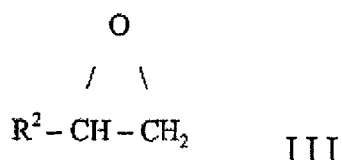
在某些实施方案中,可通过使多羟基化合物与乙炔反应来制备在其中 R^5 是 C_{2-6} 支链亚烷基的聚乙烯基醚。这一类型的示例性化合物包括其中 R^5 是烷基取代的亚甲基的化合物,如 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,例如PLURIOL®共混物,如PLURIOL®E-200二乙烯基醚(BASF Corp.),其中 R^5 =亚乙基并且 $m=3.8$;或烷基取代的亚乙基,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$,例如DPE®聚合物共混物,包括DPE®-2和DPE®-3(International Specialty Products)。

美国专利No. 5,912,319描述了通过使二硫醇和聚乙烯基醚反应来制备具有式II结构的多硫醇的反应。

通过使二硫醇和聚乙烯基醚反应来制备具有式II结构的多硫醇的反应可在催化剂的存在下进行。该催化剂可以是自由基催化剂、离子催化剂或紫外辐射。优选,该催化剂不包括酸性或碱性化合物并在分解时不产生酸性或碱性化合物。自由基催化剂的实例是偶氮型催化剂,

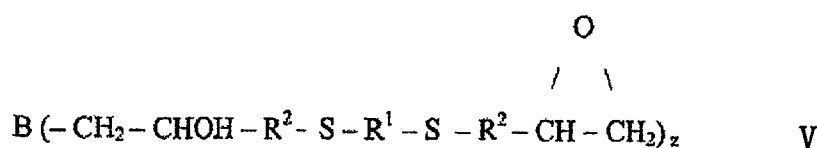
包括Vazo[®]-57 (Du Pont)、Vazo[®]-64 (Du Pont)、Vazo[®]-67 (Du Pont)、V-70[®] (Wako Specialty Chemicals) 和 V-65B[®] (Wako Specialty Chemicals)。其它自由基催化剂的实例是烷基过氧化物, 如叔丁基过氧化物。

R²是二价连接基。在某些实施方案中, R²可以是衍生自具有式III结构的单环氧化物:



其中R²包括能与硫化物反应的基团, 如烯基。该烯基可以是具有3到20个碳原子, 优选3到5个碳原子的亚烷基或氧化亚烷基。在某些实施方案中, 具有式III结构的单环氧化物包括烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-5-己烯、1,2-环氧-7-辛烯、1,2-环氧-9-癸烯、4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物、丁二烯单环氧化物、异戊二烯单环氧化物和苧烯单环氧化物。

根据本发明, 另一个实施方案提供具有式V结构的环氧封端聚硫醚:



其中R¹和R²定义如上, B是多价基, 和z是等于B的化合价的数值。

B是z-价基并衍生自化合物B', 其代表多官能化剂。多官能化剂是指具有两个以上能与环氧基反应的结构单元的化合物。在某些实施方案中, 该多官能化剂包括3到6个此类反应性结构单元。通常, B表示“z-价”多官能化剂, 其中z是反应性结构单元的数目, 因此也是包括多官能化环氧封端聚硫醚的单独分支的数目。

在具有通式V结构的环氧封端聚硫醚的某些实施方案中, 该多官能化剂是三官能化剂 (其中z=3)。在式V的材料某些实施方案中, 该多官能化剂的官能团选自酸基、胺基、酸酐基和硫醇基。也可以使用具有混合官能度的多官能化剂。多官能化剂的实例包括: 三羧酸, 如

偏苯三酸和丙三羧酸；如描述在美国专利No. 4,366,307、美国专利No. 4,609,762和美国专利No. 5,225,472中的多硫醇；和三胺，如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

具有一定官能度范围的多官能化剂的混合物也可以用于制备具有式V结构的环氧封端聚硫醚。在某些实施方案中，使用某些量的三官能化剂提供具有平均官能度为2.05到3.0的环氧封端聚硫醚。可通过使用四官能化多官能化剂或具有更高化合价的多官能化剂来实现其它平均官能度。所获得的环氧封端聚硫醚的平均官能度还将受到各种因素(如化学计量)的影响，这是本领域技术人员已知的。

本发明具有式I结构的双官能化环氧封端聚硫醚可以通过使n摩尔具有式II结构的二硫醇与n+1摩尔具有通式III结构的单环氧化物反应来形成。可在大约40℃到大约100℃的温度下，典型地在大约60℃到80℃的温度下使二硫醇和单环氧化物反应。该反应时间为大约10小时到大约36小时，典型地为大约12小时到24小时。该二硫醇可以是具有至少两个硫醇基的任何化合物、聚合物或单体，并包括此前描述的任何示例性多硫醇化合物。在某些实施方案中，该具有式II结构的单环氧化物包括一个环氧基和一个烯基。该单环氧化物可以是此前描述的任何示例性单环氧化物。

任选地，反应在催化剂的存在下进行。实例包括自由基催化剂、离子催化剂和紫外光。在某些实施方案中，该催化剂不包括酸性或碱性化合物并在分解时不产生酸性或碱性化合物。优选，催化剂是自由基催化剂，如上面描述的那些。

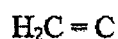
根据本发明另一个实施方案，具有式V结构的多官能化环氧封端聚硫醚可通过使至少一种多硫醇、至少一种多环氧化物和至少一种多官能化剂以合适的化学计量用量反应来形成。多硫醇、多环氧化物和多官能化剂的实例包括上面所描述的那些。任选地，反应在上面所描述的催化剂的存在下进行。

上面描述的环氧封端聚硫醚可与固化剂结合以形成可固化的组合物。上面描述的环氧封端聚硫醚也可以与其它树脂和固化剂结合以形

成可固化的组合物。在某些实施方案中，本发明可固化的组合物包括：0.2wt%到10wt%的至少一种如上所述的环氧封端聚硫醚、至少一种固化剂和至少一种树脂，其中wt%是基于可固化的组合物的总数重量。

术语“固化剂”是指能与环氧封端聚硫醚的环氧基反应形成交联的材料。固化剂的实例包括：多元酸固化剂、多元胺固化剂、多元酐固化剂和多硫醇固化剂。多元酸固化剂是指每一分子中具有两个或更多酸基的化合物，它能与该环氧封端聚硫醚反应形成交联组合物。该酸官能团是羧酸或磺酸。优选，该多元酸固化剂是每个分子中具有至少两个羧基的羧基终端的化合物。多元酸固化剂的实例包括：含羧基的聚合物，如丙烯酸聚合物、聚酯和聚氨酯；以及低聚物，如含酯基的低聚物和单体。

含羧酸的丙烯酸聚合物的实例是以下物质的共聚物：(a)含至少一个羧酸的烯属不饱和单体，和(b)另一种没有羧酸基的烯属不饱和单体。在某些实施方案中，单体(a)和单体(b)的用量要求多元酸丙烯酸聚合物的酸值为30到150，优选60到120。包括羧酸的丙烯酸单体的实例是：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和马来酸的偏酯。另一种单体组分(b)的特征在于该基团，



并可以是苯乙烯； α -取代的低级烷基苯乙烯，如 α -甲基苯乙烯；丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯；和这些物质的混合物。

在其它实施方案中，该多元酸固化剂可以是具有5到20个碳原子的单体多元羧酸，包括开链、环状、饱和、不饱和和芳族酸类。适合的单体多元羧酸的实例包括：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸六氢邻苯二甲酸、马来酸、环己烯-1,2-二羧酸和邻苯二甲酸。

多元胺固化剂包括：伯和仲二胺或多元胺，其中连接到氮原子的基团可以是饱和或不饱和的、脂族、脂环族、芳族、芳族-取代的脂族、脂族取代的芳族或杂环的。在其它实施方案中，该多元胺固化剂可包

括混合胺，其中该基团是不同的，如芳族基、脂族基及其它连接到碳原子的非反应基团，如氧、硫、卤或硝基。适合的脂族和脂环族二胺的实例包括：1,2-乙二胺、1,2-丙二胺、1,8-对-盖烷二胺、异佛尔酮二胺、丙烷-2,2-环己基胺和甲烷-双(4-环己基胺)和 $\text{H}_2\text{N}-(-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3-\text{O}))_x-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{NH}_2$ ，其中 x 为1到10。

该多元胺固化剂包括：苯二胺和甲苯二胺，如邻苯二胺和对甲苯二胺和它们的 N -烷基和 N -芳基衍生物，如 N,N' -二甲基邻苯二胺、 N,N' -二对甲苯基-间苯二胺和对-氨基-二苯胺。

该多元胺固化剂可以是多环芳族二胺，其中该芳环通过价键连接，如4,4'-联苯二胺、亚甲基双苯胺和单氯亚甲基双苯胺。

本发明环氧封端聚硫醚可用于可固化的组合物，如密封剂、涂料和粘合剂，或者单独使用或者与其它树脂结合使用。在某些实施方案中，本发明可固化的组合物可包括适合于专门应用的填料和添加剂。

填料可添加到本发明可固化组合物中以赋予希望的物理性能，如增加抗冲击强度、控制粘度、改进电性能或减少比重。适用于本发明的用于航空和航天应用的可固化组合物的填料包括本领域通常使用的那些，如炭黑、碳酸钙、氧化硅和聚合物粉末。示例性填料包括：Sipernate®D-13憎水沉淀氧化硅(Degussa)、Winnofil®SPM沉淀碳酸钙(Solvay Chemicals)、TS-270(Cabot Corporation)、二氧化钛(DuPont)、氢氧化铝和Orgasol®1002D Nat 1特细聚酰胺粉(Atofina Chemicals)。在某些实施方案中，该填料占可固化组合物非挥发性组分的5wt%到60wt%。

本发明可固化组合物通常包括至少一种选自以下物质的添加剂：增塑剂、颜料、固化加速剂、粘合促进剂、触变剂、阻燃剂、掩蔽剂、抗氧化剂和表面活性剂。该添加剂以0.1到40wt%的量存在于可固化组合物中，基于可固化组合物的总重量。

该增塑剂包括以下物质至少之一：苯二甲酸酯、氯化石蜡和氢化三联苯。适用的增塑剂的实例包括HB-40°改性的聚苯(Solutia, Inc.)和桐油(Campbell&Co.)。在某些实施方案中，该增塑剂占可固化组

合物总重量的1wt%到40wt%，更典型地占可固化组合物总重量的1wt%到8wt%。

本发明可固化组合物包括至少一种颜料。颜料的实例包括以下物质至少之一：炭黑、金属氧化物和碳酸钙。颜料级炭黑通常特低，较低的结构和颗粒尺寸，如Regal[®]660R (Cabot Corporation) Brilliant 1500为颜料级碳酸钙 (99.995+%) 的实例 (Aldrich Chemical)。在某些实施方案中，该颜料占可固化组合物总重量的0.1wt%到10wt%。在其它实施方案中，该颜料占可固化组合物总重量的0.1wt%到5wt%。

本发明可固化组合物可根据建议的工序固化，在某些实施方案中，在环境温度下固化。“可固化”是指能经受一个或多个化学反应以在构成组分中形成稳定的、共价的键。该可固化组合物通常可在50℃到100℃，更典型地在60℃到75℃的最低温度下固化。

实施例

现将详细参考本发明具体实施方案。尽管将本发明某些实施方案连同优选实施方案描述，但应当理解，并不打算限制本发明实施方案到那些优选实施方案。相反，应覆盖包括在由所附权利要求书限定的本发明实施方案的精神和范围之内的替代方式、修改方式和等同方式。

以下测试用于表征本发明某些可固化组合物：

根据ASTM D 1308，24小时现场测试测定耐化学性。

根据MMS332 4.4.18和AMS 3277 4.5.5测定硬度。

根据MMS332 4.4.4和AMS 3277 4.5.8测定粘度。

根据经验测定气味。

根据Gardner方法测定颜色。

根据ASTM 1652测定环氧当量重量。

根据ASTM D412测定拉伸强度。

根据ASTM D412测定伸长率。

实施例1

在氮气气氛下，将253.4克(1.39摩尔)二巯基二氧杂辛烷(DMDO)

添加到1升的4颈烧瓶中。伴随搅拌，加热该烧瓶内容物到50℃，并于1小时内添加146.6克（0.93摩尔）二甘醇二乙烯基醚（DEG-DVE）。将反应混合物的温度增加到70℃并添加0.05克自由基引发剂Vazo[®]67（2, 2'-偶氮双（2-甲基丁腈），Du Pont）。在70℃再维持反应混合物的温度一小时。硫醇当量值为420时表明DEG-DVE与DMDO的反应完成。在70℃下于1小时内添加烯丙基缩水甘油醚（AGE）（110.87克，0.97摩尔，2%的化学计量过量）并在70℃再加热反应混合物一小时。然后，在70℃下，以3小时的间隔添加十份Vazo[®]67（每份0.165克）。完成添加Vazo[®]67后，在70℃加热反应混合物5小时。然后，在70℃/4-5mmHg下对反应混合物脱气3小时得到液体环氧封端聚硫醚，其具有淡黄色、5.0泊的粘度和563的环氧当量重量值。反应产量是508.7克（100%）。

实施例2

在氮气气氛下，将62.17克（摩尔）DMDO添加到250ml的3-颈烧瓶中。伴随搅拌，加热DMDO到60℃并在50分钟的期间内将44.88克（摩尔）DEG-DVE添加到反应混合物中，同时维持反应温度在60℃-70℃。在70℃再加热反应混合物4小时。以1.5小时的间隔将两份Vazo[®]67（每份0.036克）添加到反应混合物中并在70℃加热1.5小时。反应混合物的硫醇当量值为890。再添加一份Vazo[®]67（0.036克）并另外再加热反应混合物1.5小时。硫醇当量值为893时表明DEG-DVE与DMDO的反应完成。在70℃添加一份AGE（13.21克，0.116摩尔，2%的化学计量过量）并加热反应混合物2小时。在70℃，以3小时的间隔添加八份Vazo[®]67（每份0.035克），并另外再继续加热4小时。在这一阶段，反应混合物具有28,642的硫醇当量值。为了完成反应，另外再添加4.8克（0.042摩尔，38%的化学计量过量）AGE，并在70℃加热反应混合物1小时。以3小时的间隔添加两份Vazo[®]67（每份0.036克）。完成添加Vazo[®]67后，在70℃加热反应混合物5小时。然后，在70℃/4-5mmHg下对反应混合物脱气2小时得到微混的液体环氧封端聚硫醚，其具有淡黄色、26泊的粘度和1,217的环氧当量重量值。反应产量是120.0g（100%）。

通过混合12.5重量份实施例1的环氧封端聚硫醚、37.5重量份Epon

828、28到29重量份Epi-Cure 3155和0.5重量份DMP30制备可固化组合物1。在68°F的温度下固化该可固化组合物1一个星期。已固化的组合物1的性能归纳在表1中。

表1: 已固化的组合物1的性能。

性能	组合物 1
物理状态	透明的琥珀色液体
气味	无
颜色	最大3
在25°C的粘度 (泊)	5
比重	1.13
环氧当量值	530-650
Tg, DSC (°C)	-42.0 ± 1.0
胶凝时间 (分钟)	196
与环氧/ECA的相容性	良好
HYC	无
耐化学性: (24小时的斑点测试)	
10%的H ₂ SO ₄	极好
10%的乙酸	极好
10%的HCl	极好
2%的HNO ₃	少许变黄
10%的NaOH	极好
Skydrol	极好
二甲苯	极好
硬度, 铅笔	2H
拉伸强度	1125 pli
伸长率	2.07%

当固化时，可固化组合物1显示极好的耐化学性，包括极好的耐航空和航天燃料性。

可固化组合物1的粘度（25℃的温度时为5泊）比使用表氯醇制备的环氧终端的聚硫化物小六倍。与使用表氯醇制备的环氧终端聚硫化物而制备的类似组合物相比，本发明环氧封端聚硫醚的低粘度在制备配制料方面提供了更大的范围。其它希望的特性包括：较低的比重（1.13）、较低的环氧当量重量（530到650）；以及该环氧封端聚硫醚能与胺类及其它环氧化合物相容。