



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106133001 B

(45)授权公告日 2018.07.24

(21)申请号 201580016386.8

(22)申请日 2015.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106133001 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(30)优先权数据
61/971,352 2014.03.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/021838 2015.03.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/148319 EN 2015.10.01

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 R·S·克洛 G·P·卡普
Z·J·汤普森 G·D·乔利

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会 黄海波

(51)Int.Cl.
C08F 4/54(2006.01)
C09D 4/00(2006.01)
C09D 167/06(2006.01)
C09D 183/08(2006.01)
C09J 4/00(2006.01)
C09J 4/06(2006.01)
C08G 75/045(2016.01)

(56)对比文件
CN 1491234 A,2004.04.21,
CN 1756821 A,2006.04.05,
US 2008085983 A1,2008.04.10,
CN 102015806 A,2011.04.13,
CN 102458691 A,2012.05.16,

审查员 项睿

权利要求书3页 说明书46页

(54)发明名称

含有机硼烷的组合物及其使用方法

(57)摘要

本发明提供了一种可聚合组合物,所述可聚合组合物包含:有机硼烷-碱络合物,其中所述碱为选自具有一个或多个下列基团的化合物的络合剂:胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合;从所述有机硼烷-碱络合物中释放所述有机硼烷的解络剂;可聚合含硫醇组分,所述可聚合含硫醇组分包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中所述硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及可聚合烯键式不饱和组分,所述可聚合烯键式不饱和组分包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物的总量总计为所述组合物中所有可聚合材料的至少50%重量。

1. 一种可聚合组合物,所述可聚合组合物包含:
有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;
解络剂,所述解络剂从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷;
可聚合含硫醇组分,所述可聚合含硫醇组分包括至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中所述硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及
可聚合烯键式不饱和组分,所述可聚合烯键式不饱和组分包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;
其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物的总量总计为所述组合物中所有可聚合材料的至少50%重量。
2. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中在反应时,形成了-C-S-C-C-键。
3. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物是单独且不同的化合物。
4. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物不包含硫醇基团。
5. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的所述有机硼烷部分具有式B(R¹)(R²)(R³),其中:
R¹表示具有1至10个碳原子的烷基基团;并且
R²和R³独立地表示:
具有1至10个碳原子的烷基基团;
具有3至10个碳原子的环烷基基团;
具有6至12个碳原子的芳基基团;或
被具有1至10个碳原子的烷基基团或具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的芳基基团;
前提条件是,R¹、R²和R³基团中的任两者可任选地为环的一部分。
6. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的所述碱部分为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。
7. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述解络剂包括羧酸、酸酐、醛、异氰酸酯、磷酸或1,3-二羰基化合物中的至少一种。
8. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述可聚合组合物为多部分可聚合组合物。
9. 根据权利要求8所述的可聚合组合物,其中所述多部分可聚合组合物包含:
部分A组合物,所述部分A组合物包含所述有机硼烷-碱络合物;以及
部分B组合物,所述部分B组合物包含所述解络剂;
其中所述含硫醇化合物在部分A、部分B或不同于部分A和B的另一部分中;并且
其中所述烯键式不饱和化合物在部分A、部分B或不同于部分A和B的另一部分中。
10. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述含硫醇组分包含至少一种可聚合含硫醇化合物,所述化合物选自由环氧化物与H₂S的开环反应而制备的那些,由H₂S在碳-碳双键上的加成而制备的那些,聚硫化物,聚二甲基硅氧烷,其中甲基基团中的一些已被巯基烷

基基团取代,以及由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的所述酯化而制备的那些。

11. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述烯键式不饱和化合物选自多官能乙烯基醚、乙烯基有机硅、乙烯基脂肪族化合物、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基醚、烯丙基酯和烯丙基酰胺。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的可聚合组合物,其中所述硫醇基团在所述含硫醇组分中的量和所述烯键式不饱和基团在所述烯键式不饱和组分中的量在0.25:1.0至4.0:1.0的摩尔比范围内。

13. 一种可聚合组合物,所述可聚合组合物包含:

部分A组合物,所述部分A组合物包含有机硼烷-碱络合物,其中所述碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及

部分B组合物,所述部分B组合物包含从所述有机硼烷-碱络合物中释放所述有机硼烷的解络剂;

其中所述可聚合组合物还包含:

可聚合含硫醇组分,所述可聚合含硫醇组分包括至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中所述硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

可聚合烯键式不饱和组分,所述可聚合烯键式不饱和组分包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物的总量总计为所述组合物中所有可聚合材料的至少50%重量。

14. 根据权利要求13所述的可聚合组合物,其中在反应时,形成了-C-S-C-C-键。

15. 根据权利要求13所述的可聚合组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的所述有机硼烷部分具有式B(R¹)(R²)(R³),其中:

R¹表示具有1至10个碳原子的烷基基团;并且

R²和R³独立地表示:

具有1至10个碳原子的烷基基团;

具有3至10个碳原子的环烷基基团;

具有6至12个碳原子的芳基基团;或

被具有1至10个碳原子的烷基基团或具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的芳基基团;

前提条件是,R¹、R²和R³基团中的任两者可任选地为环的一部分。

16. 根据权利要求13所述的可聚合组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的所述碱部分为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。

17. 一种通过合并包括下列组合物的组分而制备的组合物:

部分A组合物,所述部分A组合物包含有机硼烷-碱络合物,其中所述碱为选自具有一个或多个胺基团、一个或多个脒基团、一个或多个氢氧根基团、一个或多个醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及

部分B组合物,所述部分B组合物包含从所述有机硼烷-碱络合物中释放所述有机硼烷的解络剂;

其中所述部分A组合物和/或所述部分B组合物还包含:

可聚合含硫醇组分,所述可聚合含硫醇组分包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中所述硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

可聚合烯键式不饱和组分,所述可聚合烯键式不饱和组分包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物的总量总计为所述组合物中所有可聚合材料的至少50%重量。

18. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的所述有机硼烷部分具有式B(R¹)(R²)(R³),其中:

R¹表示具有1至10个碳原子的烷基基团;并且

R²和R³独立地表示:

具有1至10个碳原子的烷基基团;

具有3至10个碳原子的环烷基基团;

具有6至12个碳原子的芳基基团;或

被具有1至10个碳原子的烷基基团或具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的芳基基团;

前提条件是,R¹、R²和R³基团中的任两者可任选地为环的一部分。

19. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述有机硼烷-碱络合物的碱部分为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。

20. 一种制备聚合物的方法,所述方法包括:

合并包括下列组合物的组分:

部分A组合物,所述部分A组合物包含有机硼烷-碱络合物,其中所述碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及

部分B组合物,所述部分B组合物包含从所述有机硼烷-碱络合物中释放所述有机硼烷的解络剂;

其中所述部分A组合物和/或所述部分B组合物还包含:

可聚合含硫醇组分,所述可聚合含硫醇组分包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中所述硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

可聚合烯键式不饱和组分,所述可聚合烯键式不饱和组分包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

其中所述含硫醇化合物和所述烯键式不饱和化合物的总量总计为所述组合物中所有可聚合材料的至少50%重量;以及使所述部分A和所述部分B反应以形成聚合物。

含有机硼烷的组合物及其使用方法

背景技术

[0001] 需要可在环境或温和条件下,尤其是在存在氧气的情况下快速形成聚合物(尤其是交联聚合物)的材料和化学成分。

发明内容

[0002] 本公开提供了组合物,尤其是可流动的可聚合组合物,这些组合物可在环境或温和条件下,尤其是在存在氧气(例如, O_2 或过氧化物)的情况下固化(即,聚合和/或交联)以形成固体(包括粘弹性固体)。这些组合物可用于形成例如粘合剂、密封剂、封装剂和密封用树脂。此类组合物包括可在存在氧气或过氧化物的情况下用来引发固化(即,聚合和/或交联)的有机硼烷-碱络合物,尤其是含有三烷基硼烷的那些。

[0003] 在第一方面,本公开提供了可聚合组合物,该可聚合组合物包含:有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;从有机硼烷碱络合物中释放有机硼烷的解络剂;可聚合含硫醇组分,其包括至少一种具有多个硫醇基团(即,巯基基团)的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳原子(即,通过C-S键);以及可聚合烯键式不饱和组分,其包括至少一种具有多个烯键式不饱和基团的有机可聚合烯键式不饱和化合物;其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。在某些实施方案中,在反应时(即,涉及聚合和/或交联的固化),形成-C-S-C-C-键(例如,- $CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 或- $CHZ-S-CH_2-CH_2-$ 键,其中Z为有机基团)。

[0004] 在第二方面,本公开提供了可聚合组合物,该可聚合组合物包括:包含有机硼烷-碱络合物的部分A组合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及部分B组合物,其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂。该可聚合组合物还包含:可聚合含硫醇组分,其包括至少一种具有多个硫醇基团的有机可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳原子;以及可聚合烯键式不饱和组分,其包括至少一种具有多个烯键式不饱和基团的有机可聚合烯键式不饱和化合物;其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。在某些实施方案中,在反应时,形成-C-S-C-C-键(例如,- $CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 或- $CHZ-S-CH_2-CH_2-$ 键,其中Z为有机基团)。

[0005] 在第三方面,本公开提供了通过混合包括下列组合物的组分而制备的组合物:包含有机硼烷-碱络合物的部分A组合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及部分B组合物,其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂。部分A组合物和/或部分B组合物还包含:可聚合含硫醇组分,其包括至少一种具有多个硫醇基团的有机可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及可聚合烯键式不饱和组分,其包括至少一种具有多个烯键式不饱和基团的有机可聚合烯键式不饱和化合物;其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。在某些实施方案中,形成了-C-S-C-C-键(例

如, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CHZ}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 键,其中Z为有机基团)。

[0006] 在另一方面,本公开提供了制备化合物的方法,该方法包括将包括下列组合物的组分进行混合:包含有机硼烷-碱络合物的部分A组合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及部分B组合物,其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂;并且使部分A和部分B组合物发生反应(优选形成包含 $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-$ 键(例如, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CHZ}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 键,其中Z为有机基团)的聚合物)。部分A组合物和/或部分B组合物还包括:可聚合含硫醇组分,其包括至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及可聚合烯键式不饱和组分,其包括至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。

[0007] 如本文所用,术语“有机基团”意指烃基团(具有除碳和氢之外的任选元素,包括氧、氮、硫、磷、卤素和/或硅)。在一些实施方案中,有机基团不包含硅。有机基团可为一价、二价、三价或任何其它所需的化合价。示例性有机基团包括脂族基团、环状基团或脂族基团与环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基基团)。术语“脂族基团”意指饱和或不饱和的直链或支链烃基团。本术语用于涵盖一价基团,诸如烷基、烯基和炔基基团,例如以及具有较高化合价的对应基团。术语“烷基基团”意指饱和的直链或支链烃基团,包括例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。术语“烯基基团”意指具有一个或多个碳-碳双键、除芳族基团之外的不饱和直链或支链的烃基基团,诸如乙烯基基团。术语“炔基基团”意指具有一个或多个碳-碳三键的不饱和直链或支链的烃基基团,诸如乙炔基基团。术语“环状基团”意指被归类为脂环族(即脂环族)基团、芳族基团、或杂环基团(例如,含氧-、氮-或硫-)的闭环烃基团。术语“脂环族基团”意指特性类似于脂族基团特性的环状烃基团。脂环族基团包括一价基团,诸如环烷基基团(即,环状烷基基团,诸如环丙基和环丁基以及具有较高化合价的对应基团)。术语“芳族基团”或“芳基基团”意指单环或多环芳香烃基团。术语“杂环基团”意指环中的原子中的一个或多个为除碳之外的元素(例如,氮、氧、硫等)的闭环烃基。这些基团中的任一者可为取代或未取代的。如果这类基团被取代,则取代基可包括卤素、羟基、烷氧基、烷基氨基、烷基、硝基等等。可为相同或不同的基团有时被称为“独立的”基团。

[0008] 术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求中出现这些术语的地方不具有限制的含义。此类术语将理解为暗示包括所陈述的步骤或要素或者步骤或要素组,但不排除任何其它步骤或要素或者步骤或要素组。所谓“由.....组成”是指包括并且限于短语“由.....组成”随后的内容。因此,短语“由.....组成”指示列出的要素为需要的或强制的,并且不可存在其它要素。所谓“基本上由.....组成”是指包括在该短语之后所列出的任何要素,并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列要素规定的活性或作用。因此,短语“基本上由.....组成”指示所列要素是所需的或强制性的,但其它要素是任选的并且可存在或可不存在,取决于它们是否实质上影响所列要素的活性或作用。

[0009] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本公开的实施方案。然而,在相同或其它情况下,其它实施方案也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的,并且并不旨在将其它实施方案排除在本

公开的范围之外。

[0010] 在本申请中,术语诸如“一”、“一个”和“该”并不旨在仅指单一实体,而是包括可用于举例说明的具体示例的一般类别。术语“一个”、“一种”、“该”和“所述”与术语“至少一个/种”互换使用。后接列表的短语“.....中的至少一个(种)”和“包含.....中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。

[0011] 后接列表的短语“.....中的至少一个(种)”和“包含.....中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。

[0012] 如本文所用,术语“或”一般按其通常的意义使用,包括“和/或”,除非该内容清楚地指出并非如此。

[0013] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任何两个或更多个的组合。

[0014] 另外,本文所有数值假定通过术语“约”修饰,并且在某些情况中通过术语“精确地”修饰。如本文所用,关于所测量的量,术语“约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差是如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。另外,如本文所用,关于所测量的量,术语“大约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差是如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。

[0015] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0016] 当基团多于一次出现在本文所述的式中时,无论是否明确陈述,每个基团都是“独立”选择的。例如,当式中存在多于一个R基团时,每个R基团均是独立选择的。此外,这些组内包含的子组也是独立选择的。

[0017] 如本文所用,术语“室温”是指19°C至25°C的温度,或更经常的指21°C的温度。

[0018] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个公开实施方案或每种实施方式。以下具体实施方式更为具体地举例说明了示例性实施方案。在本专利申请的全文的若干处,通过实施例列表提供了指导,这些实施例可以各种组合使用。在每种情况下,所引用的列表都只用作代表性的组,并且不应理解为排它性列表。

具体实施方式

[0019] 本公开的组合物包含有机硼烷-碱络合物,尤其是含有三烷基硼烷的那些,其可在存在氧气(例如, O_2 或过氧化物)的情况下引发可流动的可聚合组合物固化以形成固体(包括粘弹性固体)。

[0020] 具体地,本公开提供了可聚合组合物,该可聚合组合物包含:有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂;至少一种具有多个硫醇基团(即,巯基基团)的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳原子;以及至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物。含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物可为例如聚二有机硅氧烷。

[0021] 固化反应涉及硫醇-烯化学反应或硫醇基团在碳-碳不饱和基团上的加成反应,其

中在碳-碳不饱和基团的单个位点上加成的硫和氢不必来自同一个硫醇基团,并且氢可来自除那些含有硫醇基团的化合物之外的其它化合物。使用有机硼烷-碱络合物,尤其是三烷基硼烷-碱络合物来引发聚合和/或交联反应。

[0022] 在存在氧气或过氧化物的情况下,使用有机硼烷,尤其是三烷基硼烷来引发聚合和/或交联反应。解络剂与碱反应以从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷。在存在氧气的情况下,三烷基硼烷与氧气反应,并随后断裂生成自由基物质,其中一些自由基引发硫醇与烯键式不饱和基团的加成反应。本发明的化合物发生反应,并得到聚合物材料,该聚合物材料通常为交联聚合物材料。所形成的聚合物可为烃基或有机硅基。在某些实施方案中,在反应时形成的聚合物包含-C-S-C-C-键(例如,-CH₂-S-CH₂-CH₂-或-CHZ-S-CH₂-CH₂-键,其中Z为有机基团)。

[0023] 在某些实施方案中,含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。在某些实施方案中,硫醇基团的量和烯键式不饱和基团的量以0.25:1.0至4.0:1.0、或0.33:1.0至3.0:1.0、或0.5:1.0至2.0:1.0、或0.75:1.0至1.33:1.0、或0.80:1.0至1.25:1.0(硫醇基团:烯键式不饱和基团)的摩尔比范围内的量存在。在某些实施方案中,例如,在需要交联含有烯键式不饱和重复单元的高分子量聚合物诸如1,2-聚丁二烯或不饱和聚酯的情况下,硫醇基团的量和烯键式不饱和基团的量可能以0.005:1.0至0.20:1.0(硫醇基团:烯键式不饱和基团)摩尔比范围内的量存在。

[0024] 本公开的组合物通常包含至少两部分(即,它们是多部分可聚合组合物),并优选包括两部分。根据本公开的至少两部分组合物包含部分A和部分B。单独地部分A和部分B具有良好的稳定性,但当其合并时丧失稳定性并引发固化。

[0025] 部分A组合物包括有机硼烷-碱络合物。部分B组合物包括用于有机硼烷-碱络合物的解络剂。该可聚合组合物(即,部分A组合物和/或部分B组合物)还包含:含硫醇组分,其包括至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳原子;以及烯键式不饱和组分,其包括至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物。即,含硫醇组分在部分A、部分B和/或不同于部分A和B的另一部分中;并且烯键式不饱和组分在部分A、部分B和/或不同于部分A和B的另一部分中。在某些实施方案中,含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物是独立的且不同的化合物。在某些实施方案中,一种化合物可同时具有硫醇官能团和烯键式不饱和基团。

[0026] 有机硼烷-碱络合物

[0027] 有机硼烷-碱络合物为有机硼烷的潜在形式,在用与碱反应的化合物(诸如酸或其等同物)使碱解络合时释放有机硼烷。游离有机硼烷为引发剂,其能够引发可聚合单体的自由基聚合以形成聚合物,该聚合物可用作例如粘合剂、密封剂、封装剂和密封用树脂。

[0028] 有机硼烷-碱络合物的有机硼烷部分由下式表示(式I):

[0029] B(R¹)(R²)(R³)

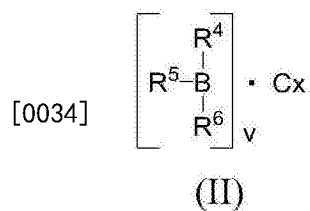
[0030] (I)

[0031] 其中R¹、R²和R³为有机基团(通常具有30个原子或更少个,或20个碳原子或更少个,或10个碳原子或更少个)。在式I的某些实施方案中,R¹表示具有1至10个碳原子,或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子的烷基基团。

[0032] 在式I的某些实施方案中,R²和R³独立地表示(即,它们可能相同或不同):具有1至

10个碳原子(或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子)的烷基基团;具有3至10个碳原子的环烷基基团;具有6至12个碳原子的芳基基团(例如,苯基);或被具有1至10个碳原子(或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子)的烷基基团或被具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的具有6至12个碳原子的芳基基团(例如,苯基)。R¹、R²和R³基团中的任两者可任选地为环(例如,两个基团可结合形成环)的一部分。

[0033] 有机硼烷引发剂与碱性络合剂(即,与有机硼烷络合的碱)络合以形成稳定的有机硼烷-碱络合物。有机硼烷-碱络合物可由下式(式II)表示:



[0035] 其中:C_x表示选自具有一个或多个胺基团、一个或多个脒基团、一个或多个氢氧根基团、一个或多个醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;并且v是正数。将v的值选择为使得有机硼烷-碱络合物在环境条件下是稳定的。例如,当有机硼烷-碱络合物在约20至22℃下和在其它环境条件下储存在封装的容器中(即,容器被封装在环境空气条件下,而不在真空或惰性气氛中)时,络合物在至少两周内仍可用作引发剂。优选地,该络合物在这些条件下可容易储存数月,并多至一年或更长时间。在某些实施方案中,v值通常为至少0.1,或至少0.3,或至少0.5,或至少0.8,或至少0.9,并且通常为最多4,或最多3,或最多2,或最多1.5,或最多1.2。在一些实施方案中,v在0.1至4的范围内,或在0.5至2的范围内,或在0.8至1.2的范围内,或在0.9至1.1的范围内,或为1。

[0036] 在式II的某些实施方案中,R⁴表示具有1至10个碳原子,或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子的烷基基团。

[0037] 在式II的某些实施方案中,R⁵和R⁶独立地表示(即,它们可能相同或不同):具有1至10个碳原子(或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子)的烷基基团;具有3至10个碳原子的环烷基基团;具有6至12个碳原子的芳基基团(例如,苯基);或被具有1至10个碳原子(或1至6个碳原子,或1至5个碳原子,或1至4个碳原子,或2至4个碳原子,或3至4个碳原子)的烷基基团或被具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的具有6至12个碳原子的芳基基团(例如,苯基)。R⁴、R⁵和R⁶基团中的任两者可任选地为环(例如,两个基团可结合形成环)的一部分。

[0038] 在本文中,式I和II中的烷基基团可为直链或支链的。

[0039] 在某些实施方案中,由R¹、R²和R³中的两个基团形成的环,或由R⁴、R⁵和R⁶中的两个基团形成的环可由式I或式II中的硼原子桥联。

[0040] 在式II的某些实施方案中,R⁴表示具有1至10个碳原子的烷基基团;R⁵和R⁶独立地表示具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至12个碳原子的芳基基团;C_x表示选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;并且v是正数,诸如在0.1至4的范围内,在0.5至2的范围内,在0.8至1.2的范围内或0.9至1.1的范围内,或为1。

[0041] 在某些实施方案中,有机硼烷-碱络合物不包含硫醇基团。

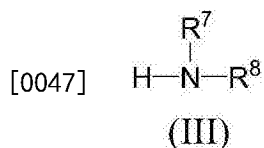
[0042] 有机硼烷-碱络合物中的优选有机硼烷为三甲基硼烷、三乙基硼烷、三正丙基硼烷、三异丙基硼烷、三正丁基硼烷、三异丁基硼烷和三仲丁基硼烷。

[0043] 可用的碱性络合剂(Cx)包括例如胺、脘、氢氧化物和/或醇化物。提供足够的络合剂以确保有机硼烷-碱络合物在环境条件下的稳定性。络合剂不足可产生游离的有机硼烷,其为易自燃的材料。在实施过程中,为了确保该络合物在环境条件下的稳定性,用作络合剂的化合物通常是过量的,即,一些化合物是游离的,或在该组合物中未络合。过量碱性络合剂的量被选择成确保该络合物在环境条件下的稳定性,同时仍实现所需的性能,诸如可聚合组合物的固化速率和经固化组合物的机械性能。例如,可存在相对有机硼烷最多100%摩尔过量,或最多50%摩尔过量,或最多30%摩尔过量的碱性络合剂。通常,存在相对有机硼烷10%至30%摩尔过量的碱性络合剂。

[0044] 可用的碱性络合剂包括例如胺化合物、脘化合物、氢氧化物、醇化物以及它们的组合。胺化合物具有伯胺基团和/或仲胺基团。脘化合物具有脘基团。氢氧化物是具有氢氧根基团的盐,诸如下式(VIII)中所示。醇化物是具有醇盐基团的盐,诸如下式(VIII)中所示。

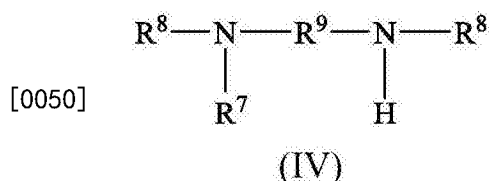
[0045] 可通过具有一个或多个伯胺基团或仲胺基团的多种材料(包括不同胺的共混物)来提供胺络合剂(Cx)。胺络合剂可为具有单个胺基团的化合物或可为聚胺(即,具有多个胺基团,诸如两个或更多个伯胺基团、仲胺基团或叔胺基团的材料)。合适的聚胺具有至少一个为伯胺基团和/或仲胺基团的胺基团。

[0046] 在一个实施方案中,胺络合剂可为由下式(式III)表示的一元伯胺或一元仲胺:



[0048] 其中: R^7 和 R^8 独立地选自由氢组成的基团和有机基团,优选具有1至10个碳原子的烷基基团、烷基环烷基基团(即,被环烷基取代的烷基或被烷基取代的环烷基)、烷基芳基(即,被芳基取代的烷基)基团(其中胺基团不直接连接到芳基结构)和聚氧化烯基团。有机基团可包括取代基,尤其是羟基或烷氧基取代基。另选地, R^7 和 R^8 连同其连接的氮原子一起可接合形成4至7元杂环环。除连接 R^7 和 R^8 的氮原子外,杂环环可包括另外的杂原子,诸如氧、硫或氮。在一些实施方案中,式(III)的络合剂为伯胺(即, R^7 或 R^8 中的一者但非两者为氢)。式(III)的胺的具体示例包括氨、乙胺、丁胺、己胺、辛胺、苄胺、哌啶、吡咯烷、3-甲氧基丙胺以及聚氧化烯单胺(例如,如由犹他州盐湖城的亨斯迈公司(Huntsman Corp., Salt Lake City, UT)以商品名JEFFAMINE出售)。具体示例包括JEFFAMINE M715和JEFFAMINE M2005聚氧化烯单胺。

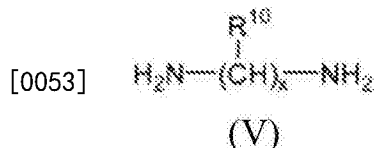
[0049] 在另一个实施方案中,胺可为聚胺,诸如由下式(式IV)表示的那些:



[0051] 其中: R^7 和 R^8 如以上所定义,并且 R^9 为二价有机基团,优选二价亚烷基、亚环烷基、

亚烷基-亚芳基-亚烷基或亚烷基-杂环-亚烷基基团。亚烷基是指烷烃的二价基团,并且通常具有1至10个碳原子。亚芳基是指芳族基团的二价基团,并且通常具有6至12个碳原子。亚芳基基团的示例包括亚苯基和二亚苯基。二价有机基团 R^9 可任选地在两个亚烷基基团之间包括式 $-NR^a-$ 的基团、氧代基团、羰基基团或它们的组合。基团 R^a 通常为氢或烷基基团。优选地,式(IV)的化合物具有至少一个伯胺基团。这些聚胺的示例为二甲基氨基丙胺和氨丙基吗啉。

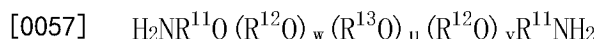
[0052] 另外其它合适的聚胺为链烷二胺,其可为支链或直链的,并具有下式(式V):



[0054] 其中: x 为大于或等于1的整数,更优选地为2至12的整数,并且每个 R^{10} 独立地为氢或烷基基团。链烷二胺的示例包括1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺以及3-甲基-1,5-戊二胺。

[0055] 另外其它的胺络合剂为具有三个或更多个胺基团的各种烷烃聚胺,诸如例如,三亚乙基四胺或二亚乙基三胺,或具有杂环基团的化合物,例如,4-(二甲氨基)吡啶。

[0056] 其它可用的聚胺还包括聚氧化亚烷基聚胺。合适的聚氧化亚烷基聚胺在例如美国专利5,621,143 (Pocius) 中有所报道。优选的聚氧化亚烷基聚胺可由下式(式VI和式VII)表示:



[0058] (VI)

[0059] (即,聚氧化烯二胺);或



[0061] (VII)

[0062] 其中: R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 表示具有1至10个碳原子的亚烷基基团(即,亚烷基是烷烃的二价基团),这些碳原子可以相同或不同。在某些实施方案中, R^{11} 为具有2至4个碳原子的亚烷基基团,诸如亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基或异亚丁基。在某些实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 为具有2或3个碳原子的亚烷基基团,诸如亚乙基、正亚丙基或异亚丙基。 R^{14} 基团为优选地具有1至18个碳原子的 z 价有机基团(例如,用于制备聚氧化亚烷基聚胺的多元醇的残基)。 R^{14} 基团可为支链的或直链的,以及取代或未取代的(但取代基优选地不应妨碍烷氧基化反应)。 w 的值通常大于或等于1,或者在某些实施方案中,为1至50或1至20。 u 和 y 的值通常均大于或等于0。 z 的值通常大于或等于2,在某些实施方案中,为3或4(以分别提供聚氧化烯三胺和聚氧化烯四胺)。优选地将 w 、 u 、 y 和 z 的值选择为使得所得络合物在室温下为液体,因为这简化了其处理和混合过程。

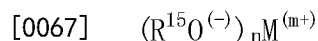
[0063] 通常,聚氧化亚烷基聚胺本身为液体。对于聚氧化亚烷基聚胺,可使用小于5000克/摩尔的分子量,但更优选1000克/摩尔或更小的分子量,并且最优选140至1000克/摩尔的分子量。聚氧化亚烷基聚胺的示例包括但不限于聚(环氧乙烷)二胺、聚(环氧丙烷)二胺、聚(环氧丙烷)三胺、二乙二醇二丙胺、三乙二醇二丙胺、聚(四亚甲基氧)二胺、聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)二胺以及聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)三胺。合适的可商购获得的聚氧化

亚烷基聚胺的示例包括由亨斯迈公司 (Huntsman Corporation) 以商品名JEFFAMINE出售的那些, 诸如D、ED和EDR系列二胺 (例如, D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001和EDR-148), 以及T系列三胺 (例如, T-403) 以及得自德克萨斯州帕萨迪纳的迪克西化工公司 (Dixie Chemical Co., Pasadena, TX) 的DCA-221。

[0064] 如美国专利5,616,796 (Pocius等人) 中所报道, 聚胺还可包括二伯胺封端材料 (即, 两个端基为伯胺基团) 与一种或多种材料的缩合反应产物, 该一种或多种材料包含可与伯胺反应的至少两个基团。

[0065] 在某些实施方案中, 胺可为氮丙啶。然而氮丙啶并不是优选的, 因为这类化合物存在稳定性问题。

[0066] 合适的氢氧化物和/或醇盐络合剂 (Cx) 在例如美国专利6,486,090 (Moren) 中有所报道。优选的氢氧化物和/或醇盐络合剂可由下式 (式VIII) 表示:



[0068] (VIII)

[0069] 其中: R^{15} 独立地选自氢或有机基团 (例如, 烷基基团); $M^{(m+)}$ 表示带有电荷 $m+$ 的抗衡阳离子 (例如, 钠离子、钾离子、四烷基铵根或它们的组合); n 为大于零诸如1至6或1至4或1至3的整数; 并且 m 为大于零诸如1至6或1至4或1至3的整数。优选地, 变量 n 和 m 是相等的。

[0070] “脒”为在其结构中具有至少一个 $N=C-N$ 单元的化合物。示例性的脒络合剂 (Cx) 在美国专利6,410,667 (Moren) 中有所报道。其它脒络合剂包括例如, N,N,N',N'-四甲基脒; 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯; 1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯; 2-甲基咪唑; 2-甲基咪唑啉。

[0071] 有机硼烷-碱络合物可易于使用已知的技术制备, 例如如在美国专利5,616,796 (Pocius等人)、5,621,143 (Pocius)、6,252,023 (Moren)、6,410,667 (Moren) 和6,486,090 (Moren) 中所描述。

[0072] 有机硼烷-胺络合物购自诸如巴斯夫公司 (BASF) 和阿克苏诺贝尔公司 (AkzoNobel) 的供应商。TEB-DAP (三乙基硼烷-1,3-丙二胺 (或1,3-丙二酰胺) 络合物)、TnBB-MOPA (三正丁基硼烷-3-甲氧基丙胺) 络合物、TEB-DETA (三乙基硼烷-二亚乙基三胺) 络合物、TnBB-DAP (三正丁基硼烷-1,3-丙二胺络合物) 和TsBB-DAP (三仲丁基硼烷-1,3-丙二胺) 均购自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF (Ludwigshafen, Germany))。TEB-HMDA (三乙基硼烷-六亚甲基二胺 (或1,6-己二胺或1,6-二己胺) 络合物) 可购自阿克苏诺贝尔公司 (荷兰阿姆斯特丹) (AkzoNobel (Amsterdam, The Netherlands))。

[0073] 有机硼烷-碱络合物通常以有效量使用, 该有效量是这样的量, 其足够大以使得反应 (即, 通过聚合和/或交联而固化) 易于发生, 从而获得对于所需最终用途而言足够高分子量的聚合物。如果制备的有机硼烷的量太少, 则反应可能是不完全的。在另一方面, 如果量太高, 则反应可进行太快而无法有效混合和使用所得组合物。可用的反应速率通常至少部分地取决于将组合物施加到基底的方法。因此, 可通过如下方式来适应较快的反应速率: 使用高速自动化的工业涂敷器而不是用手动涂敷器施加组合物或手动混合组合物。

[0074] 在这些参数内, 有机硼烷-碱络合物的有效量为这样的量, 其优选地提供至少0.003重量%的硼, 或至少0.008重量%的硼, 或至少0.01重量%的硼。有机硼烷-碱络合物的有效量为这样的量, 其优选地提供最多1.5重量%的硼, 或最多0.5重量%的硼, 或最多

0.3重量%的硼。硼在该组合物中的重量%是基于可聚合材料的总重量的。

[0075] 换句话说讲,有机硼烷-碱络合物的有效量为至少0.1重量%,或至少0.5重量%。有机硼烷-碱络合物的有效量为最多10重量%,或最多5重量%,或最多3重量%。硼在该组合物中的重量%是基于可聚合材料的总重量的。

[0076] 解络剂

[0077] 如本文所用,术语“解络剂”是指这样的化合物:能够从其络合剂中释放有机硼烷,从而使得引发(通过聚合和/或交联而固化)该组合物的可聚合材料发生反应。解络剂也可称为“活化剂”或“释放剂”并且这些术语在本文可同义地使用。解络剂的选择通常取决于所使用的具体有机硼烷-碱络合物。

[0078] 在温和温度下快速与碱或有机硼烷-碱络合物反应的化合物是特别有效的解络剂。这些解络剂可包括无机酸、路易斯酸、羧酸、酸酐、酰氯、磺酰氯、膦酸、异氰酸酯、醛、1,3-二羰基化合物、丙烯酸酯和环氧化物。

[0079] 在某些实施方案中,解络剂可连接到固体颗粒诸如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、碳酸钙和碳黑上。

[0080] 在某些实施方案中,如果有机硼烷与胺络合,则合适的解络剂为胺反应性化合物。胺反应性化合物通过如下方式释放有机硼烷:与胺反应,从而使有机硼烷脱离与胺的化学连接。多种多样的材料可用于提供胺反应性化合物,包括不同材料的组合。所需的胺反应性化合物是这样的一些材料,其可易于在室温或低于室温下与胺形成反应产物,以便提供可易于在环境条件下使用和固化的组合物,诸如粘合剂。

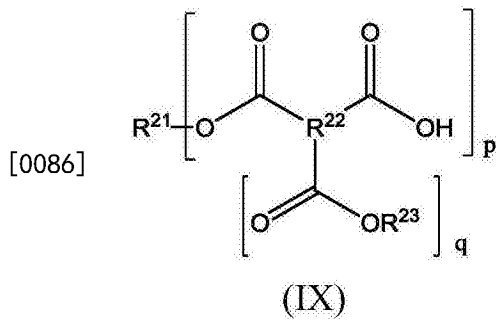
[0081] 可用的胺反应性化合物的一般类别包括无机酸(例如,盐酸、硫酸、磷酸和硅酸)、路易斯酸(例如, SnCl_4 或 TiCl_4)、羧酸、酸酐(即,具有结合到同一氧原子上的两个酰基基团的有机化合物)、酰氯、磺酰氯、膦酸、次膦酸、异氰酸酯、醛、1,3-二羰基化合物、丙烯酸酯和环氧化物。在温和温度下快速与胺反应的化合物,诸如酸、酸酐、酰氯、磺酰氯和异氰酸酯是特别有效的解络剂。因为硫醇基团也与这些化合物中的一些反应,因此应小心地将反应性组分分离为两部分组合物的不同部分。

[0082] 因为硫醇基团的浓度通常大于碱性络合剂中的伯胺或仲胺的浓度,因此需要正确选择解络剂以适当固化此组合物。此外,强酸诸如多种无机酸可在反应之前或反应之后降解可聚合组合物的组分,并且也可降解或腐蚀该组合物可接触的基底。多种路易斯酸与硫醇基团具有相当强的反应性,并且当与硫醇或水(水分)反应时,生成强酸,这可导致降解或腐蚀。由于这些事实,羧酸、酸酐、醛、异氰酸酯、膦酸和1,3-二羰基化合物诸如巴比妥酸、双甲酮和它们的衍生物是更通用和优选的解络剂。

[0083] 可用的羧酸包括具有通式 $\text{R}^{19}-\text{CO}_2\text{H}$ 的那些,其中 R^{19} 表示氢或一价有机基团。优选地, R^{19} 为具有1至20个(优选1至8个)碳原子的脂族基团,或具有6至10个(优选6至8个)碳原子的芳基基团。脂族基团可包括直链,或可为支链的,并且可为饱和或不饱和的。芳基基团可包含取代基,诸如烷基、烷氧基或卤素基团。该类型的合适酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、壬酸、苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。

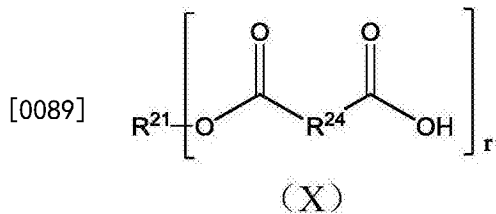
[0084] 可用的羧酸还包括具有通式 $\text{R}^{20}-\text{CO}_2\text{H}$ 的那些,其中 R^{20} 可为具有9至36个碳原子、优选11至24个碳原子、并且更优选15至24个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的脂族基团。

[0085] 而可用作胺反应性化合物的其它羧酸包括二元羧酸和羧酸酯。此类化合物可由下式(式IX)表示:



[0087] 其中: R^{21} 为氢、一价有机基团(通常具有18个原子或更少个,或8个原子或更少个)、或多价有机基团(通常具有30个原子或更少个,或10个原子或更少个)。 R^{22} 基团为多价(即,($q+2$)价的)有机基团(通常具有8个原子或更少个,或4个原子或更少个)。 R^{23} 基团为氢或一价有机基团(通常具有18个原子或更少个,或8个原子或更少个)。 q 的值为0、1或2,并且 p 的值大于或等于1,优选为1至4,更优选为1或2。

[0088] 在一些实施方案中,羧酸可由下式(式X)表示:



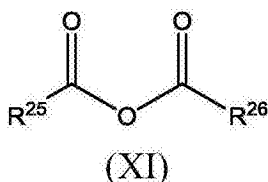
[0090] 其中: R^{21} 如以上所定义,并且 r 大于或等于1,优选为1至4,更优选为1或2。 R^{24} 基团为单键或二价有机基团(优选具有1至40个碳原子,更优选具有1至10个碳原子或1至6个碳原子)。有机基团通常为亚烷基或烯烴-二基(烯烴的二价基团)或亚芳基。若 R^{21} 为氢,并且 r 为1,则所得式(X)的化合物为二元羧酸。在一些实施方案中, R^{21} 为烷基,并且 r 等于1。在其它实施方案中, R^{21} 为亚烷基, r 等于2。可用的二元羧酸包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和二聚酸。

[0091] 其它可用的单官能或多官能羧酸是含有硫酯基团或酰胺基团的那些,以及能够发生硫醇-烯化学反应的那些,诸如巯基醋酸、3-巯基丙酸和前文提到过的(甲基)丙烯酸。

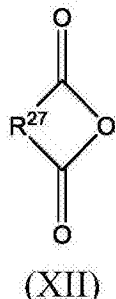
[0092] 含有羧酸基团的聚二有机硅氧烷也是可用的,诸如信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.Ltd.)的X-22-3710,其在有机硅链的一个末端处有羧酸基团;以及X-22-162C,当多官能硫醇和烯键式不饱和化合物都是聚二有机硅氧烷时,其在两个末端的任一端处均有羧酸基团。

[0093] 在与水或水分反应时易于生成羧酸(即,易于被水水解以形成羧酸)的化合物,诸如乙烯基三乙酰氧基硅烷和(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙酰氧基硅烷也是可用的。

[0094] 还优选作为可用作解络剂的胺反应性化合物的是具有至少一个酸酐基团的材料,此类材料优选地由下式(式XI和式XII)之一表示:



[0095]

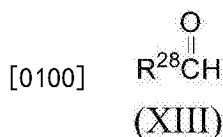


[0096] 其中： R^{25} 和 R^{26} 为有机基团，其可独立地为脂族的、脂环族的或芳族的。优选的脂族基团和脂环族基团包括1至17个碳原子，更优选2至9个碳原子。脂族基团和脂环族基团可为饱和或不饱和的。优选的芳族基团包括苯基，其任选地被1至4个碳原子的脂族基团取代。 R^{27} 基团为二价有机基团，其与酸酐基团完成环状结构，以形成例如5元环或6元环。 R^{27} 可为脂族、脂环族、芳族或其组合。脂族基团和脂环族基团可为饱和或不饱和的。优选地 R^{27} 为具有2至20个，更优选2至12个碳原子的脂族基团。 R^{27} 基团也可含有杂原子诸如氧或氮，前提条件是哪任何杂原子均不与酸酐官能团相邻。 R^{27} 基团也可作为脂环族稠环结构或芳族稠环结构的一部分，其中任一种结构可任选地被脂族基团取代。 R^{27} 可被一个或多个羧酸基团取代，其中任两个羧酸基团若位于相邻碳（即，共价键合的碳）上，可环化形成另一酸酐基团。

[0097] 合适的式 (XI) 的酸酐为丙酸酐、甲基丙烯酸酐、己酸酐、癸酸酐、月桂酸酐和苯甲酸酐。合适的式 (XII) 的酸酐为马来酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、2-(1-辛烯基)琥珀酸酐、2-(1-十二烯基)琥珀酸酐、十二烯基丁二酸酐（异构体的混合物）、环己烷二羧酸酐、顺式-5-降冰片烯-内型-2,3-二羧酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐和均苯四甲酸二酐。酸酐-官能的胺反应性化合物中烯键式不饱和基团的存在（诸如对马来酸酐而言存在这样的情况）可允许其与其它含硫醇组分或烯键式不饱和组分反应。

[0098] 其它可用的具有至少一个酸酐基团的胺反应性化合物为马来酸酐的共聚物，诸如马来酸酐和苯乙烯的共聚物、马来酸酐和乙烯或 α -烯炔的共聚物以及马来酸酐和（甲基）丙烯酸酯的共聚物。另外，其中马来酸酐已被接枝到聚合物上以形成例如琥珀酸酐官能聚合物的聚合物材料是可用的。当多官能硫醇和烯键式不饱和化合物为聚二有机硅氧烷时，包含酸酐的聚二有机硅氧烷也是可用的，诸如盖勒斯特公司 (Gelest, Inc.) 琥珀酸酐封端的聚二甲基硅氧烷DMS-Z21。

[0099] 充当解络剂的可用作胺反应性化合物的合适的醛可包括由下式（式XIII）表示的那些：



[0101] 其中： R^{28} 为一价有机基团，诸如例如，具有1至10个碳原子的烷基基团（在一些实施方案中，具有1至4个碳原子），或具有6至10个碳原子的芳基基团（在一些实施方案中，6至8个碳原子）。在该式中，烷基基团可为直链或支链的，并且可包含取代基诸如卤素、羟基和烷氧基。芳基基团可包含取代基，诸如卤素、羟基、烷氧基、烷基和硝基。一种优选的 R^{28} 基团为芳基。该类型的示例性化合物包括：苯甲醛；邻、间和对硝基苯甲醛；2,4-二氯苯甲醛；对甲苯醛；以及3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。还可使用封端的醛，诸如缩醛和二醛。

[0102] 其它合适的解络剂可包括1,3-二羰基化合物（例如， β -酮），例如如美国专利6,849,569 (Moren) 中有所报道。示例性的1,3-二羰基化合物解络剂包括乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、2-甲基丙烯酰氧基乙二醇乙酰乙酸酯、二乙二醇双(乙酰乙酸酯)、聚己内酯三(乙酰乙酸酯)、聚丙二醇双(乙酰乙酸酯)、聚(苯乙烯-共-乙酰乙酸烯丙酯)、N,N-二甲基乙酰乙酰胺、N-甲基乙酰乙酰胺、乙酰乙酰苯胺、亚乙基双(乙酰乙酰胺)、聚丙二醇双(乙酰乙酰胺)、乙酰乙酰胺以及乙酰乙腈。优选的1,3-二羰基化合物为双甲酮、巴比妥酸及其衍生物（例如，1,3-二甲基巴比妥酸、1-苄基-5-苄基巴比妥酸和1-乙基-5-环己基巴比妥酸）。

[0103] 合适的异氰酸酯解络剂的示例包括但不限于，多官能异氰酸酯，诸如异佛乐酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯及其预聚物。另外，单独的甲基丙烯酸-2-异氰基乙酯或其与例如其它(甲基)丙烯酸酯的共聚物也是合适的解络剂。

[0104] 合适的磷酸解络剂的示例包括乙烯基磷酸、苯基磷酸、甲基磷酸和十八烷基磷酸。

[0105] 能够解络有机硼烷-胺络合物的优选的化合物包括例如，羧酸、酸酐、醛、异氰酸酯、磷酸或1,3-二羰基化合物。

[0106] 在当有机硼烷络合到脒、醇盐或氢氧化物的情况下，合适的解络剂与如上所述用于胺络合剂的那些相同。当有机硼烷络合到醇盐、氢氧化物或质子型脒（即，至少一个氮原子被氢取代）时，则优选的解络剂包括例如，羧酸、酸酐、异氰酸酯、磷酸或1,3-二羰基化合物。当有机硼烷络合到非质子型脒（即，氮原子均不被氢取代）时，则优选的解络剂包括例如，羧酸、酸酐、磷酸或1,3-二羰基化合物。

[0107] 解络剂通常以有效量（即，这样的量，该量能有效地通过从其络合剂释放出引发剂而促进反应（即，通过聚合和/或交联而固化），但实质上不会不利地影响最终组合物的所需特性）使用。如本领域的普通技术人员所认识到的那样，过多的解络剂可能导致反应迅速进行。然而，如果使用过少的解络剂，则反应速率可能过慢，并且所得聚合物可能对于某些应用而言不具有足够的分子量。如果反应速率过快的话，则减少量的解络剂可有助于减慢反应速率。因此，在这些参数内，解络剂通常以一定量提供，使得解络剂中的胺、脒、氢氧化物或醇盐反应性基团与络合剂中的胺、脒、氢氧根或醇盐基团的摩尔比在0.5:1.0至10.0:1.0的范围内。为了获得更佳的性能，优选地解络剂中的胺、脒、氢氧化物或醇盐反应性基团与络合剂中的胺、脒、氢氧根或醇盐基团的比率在0.5:1.0至4.0:1.0的范围内，优选地为1.0:1.0。

[0108] 可聚合烯键式不饱和化合物

[0109] 合适的可聚合烯键式不饱和化合物是那些包括多个烯键式不饱和基团的化合物（例如，单体、低聚物、可聚合聚合物）。此类化合物通常被称为“多官能”化合物。

[0110] 许多类型的烯键式不饱和基团是可行的,这些基团包括内部和末端烯键式不饱和基团。但是,例如在苯环中与芳香性相关的不饱和基团是不合适的。烯基和炔基基团也是可用的。诸如就1,3-二烯、富马酸酯和马来酸酯而言,这些基团可与其它碳-碳、碳-氧或碳-氮不饱和基团不共轭或共轭。

[0111] 一般来讲,末端烯键式不饱和基团诸如乙烯基、烯丙基和乙炔基基团反应性更强,并且因此,在环境条件下,当期望相对较快的固化速率时是优选的(例外是具有高反应活性的降冰片烯和具有中等反应活性的马来酰亚胺,它们因此也是优选的)。优选的烯键式不饱和化合物包括乙烯基化合物、烯丙基化合物、乙炔基化合物、降冰片烯基化合物和马来酰亚胺。乙烯基化合物包括但不限于,乙烯基醚、乙烯基有机硅(即,乙烯基基团共价键合到硅上的聚二有机硅氧烷)、N-乙烯基酰胺、乙烯基脂肪族化合物(诸如1,9-癸二烯)、乙烯基芳族化合物(诸如二乙烯基苯)、乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯和甲基丙烯酰胺。烯丙基化合物包括但不限于,烯丙基醚、烯丙基酯、氨基甲酸烯丙酯、烯丙基胺、烯丙基酰胺(包括烯丙基酰亚胺、异氰尿酸烯丙酯和烯丙基脲)、氰尿酸烯丙酯和烯丙基三嗪。

[0112] 示例性多官能烯键式不饱和化合物包括乙烯基醚、乙烯基有机硅、乙烯基脂肪族化合物、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基醚、烯丙基酯和烯丙基酰胺(异氰尿酸烯丙酯)。

[0113] 合适的多官能烯丙基醚包括三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚(也称作季戊四醇烯丙基醚)、二季戊四醇六烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚和二乙二醇二烯丙基醚。

[0114] 合适的多官能烯丙基酰胺(即,N-烯丙基酰胺)包括N,N'-二烯丙基酒石酸二酰胺、1,3-二烯丙基脲和异氰脲酸三烯丙酯,以及由烯丙基胺与二羧酸或其酰氯合成的N,N'-二烯丙基酰胺和由二烯丙基胺与羧酸或其酰氯合成的N,N-二烯丙基酰胺。优选的多官能烯丙基酰胺为异氰脲酸三烯丙酯。

[0115] 合适的烯键式不饱和化合物包括多官能(甲基)丙烯酸酯单体。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸”及其复数形式意在包括指定化合物的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯物质。例如,术语“(甲基)丙烯酸乙酯”意在包括丙烯酸乙酯和/或甲基丙烯酸乙酯。合适的(甲基)丙烯酸衍生物为例如多元醇的(甲基)丙烯酸酯。

[0116] 合适的二(甲基)丙烯酸酯包括:二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、单丙烯酸单甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、烷氧基化的脂族二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸环己烷二甲醇酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸己二醇酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸环己烷二甲醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化的(10)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(3)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(30)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(4)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(4)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇(200)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷二甲醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯和二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯。

[0117] 合适的三(甲基)丙烯酸酯包括:三(甲基)丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的三(甲基)丙烯酸酯(例如,乙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(6)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(9)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(15)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(20)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯)、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化的三(甲基)丙烯酸酯(例如,丙氧基化的(3)三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的(5.5)三(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的(6)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,以及三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯(其也被称为三(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯)。

[0118] 合适的较高官能度的(甲基)丙烯酸化合物包括二(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(4)季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯以及己内酯改性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0119] 合适的低聚可聚合(甲基)丙烯酸化合物包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯(包括氢化聚丁二烯)(甲基)丙烯酸酯和环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0120] 合适的(甲基)丙烯酸酯包括多元醇诸如例如,乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、五丙二醇以及聚丙二醇;乙氧基化或丙氧基化的二苯酚基丙烷和羟基封端的聚氨酯的(甲基)丙烯酸酯。

[0121] 合适的烯键式不饱和化合物包括多官能(甲基)丙烯酰胺单体。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酰胺”及其复数形式意在包括指定化合物的丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺物质。

[0122] 合适的多官能(甲基)丙烯酰胺包括:1,4-双((甲基)丙烯酰)哌嗪、双-(甲基)丙烯酰胺(也被称作N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺)、N,N'-(1,2-二羟基乙烯)双(甲基)丙烯酰胺,以及可由(甲基)丙烯酸或其酰氯与伯胺和/或仲胺(诸如1,3-丙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、聚酰氨基胺和聚氧化亚烷基聚胺)反应而形成的多官能(甲基)丙烯酰胺。

[0123] 合适的多官能乙烯基醚包括:1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、聚(乙二醇)二乙烯基醚和丁二醇二乙烯基醚。

[0124] 合适的多官能乙烯基聚二有机硅氧烷(也被称为乙烯基有机硅)包括:乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷,诸如盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) DMS-V21、DMS-V22、DMS-V31、DMS-V35和DMS-V42;乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,诸如盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) PDV-0325、PDV-0331、PDV-0525、PDV-1625、PDV-1631和PDV-1635;以及包含沿聚合物链内部而非末端处键合到硅原子上的乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷,并且其被称为三甲基硅氧基封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,诸如盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) VDT-131、VDT-153、VDT-431、VDT-731和VDT-954;以及内部和末端处均包含乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷,并且其被称为乙烯基封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,诸如盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) VDV-0131。

[0125] 合适的多官能乙烯基脂肪族化合物包括1,9-癸二烯、和1,2,4-三乙烯基环己烷和聚丁二烯,其中一些1,3-丁二烯已通过1,2-加成引入。

[0126] 合适的多官能烯丙酯包括己二烯琥珀酸酯、己二酸丙烯酯、间苯二甲酸二烯丙酯、

邻苯二甲酸二烯丙酯和偏苯三酸三烯丙酯。

[0127] 合适的降冰片烯包括:2,5-降冰片二烯;5-乙烯基-2-降冰片烯;5-亚乙基-2-降冰片烯;5-亚甲基-2-降冰片烯;二环戊二烯;乙烯、丙烯和二烯单体的三元共聚物,其中二烯单体为2,5-降冰片二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯或二环戊二烯;以及(二环庚烯基)乙基封端的聚二甲基硅氧烷,诸如盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) DMS-NB25和DMS-NB32。

[0128] 合适的多官能马来酰亚胺包括双马来酰亚胺,其通过马来酸酐与脂族或芳族伯胺诸如1,4-丁二胺、1,6-己二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、苯二胺和聚酰氨基胺反应来合成。

[0129] 可使用可聚合烯键式不饱和化合物的各种组合。优选的组合包括可混溶的混合物。然而,需注意的是,乙烯基有机硅和(二环庚烯基)乙基封端的聚二甲基硅氧烷可能与本文中所列出的其它物质混溶。另外,当烯键式不饱和化合物为聚二有机硅氧烷时,通常含硫醇化合物也是聚二有机硅氧烷。

[0130] 含硫醇化合物

[0131] 合适的可聚合含硫醇化合物是包含多个硫醇基团(-SH基团也被称为巯基)的那些化合物(例如,单体、低聚物、可聚合聚合物(即,预聚物),其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳(也就是说,通过C-S键)。此类化合物通常被称为“多官能”硫醇或多硫醇。

[0132] 合适的多硫醇的示例包括脂族单体多硫醇(乙二硫醇、己二硫醇、癸二硫醇、2,4-甲苯二硫醇等等)、芳族单体多硫醇(1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇等等)和一些聚合物多硫醇诸如硫醇封端的乙基环己基二硫醇聚合物等。

[0133] 其它可用的多硫醇在美国专利6,605,687(Gross等人)中有所描述,其包括1,6-己二硫醇、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇、1,2-双[(2-巯基乙基)巯基]-3-巯基丙烷、四(7-巯基-2,5-二硫杂庚基)甲烷和三聚硫氰酸。

[0134] 可用于本公开的优选的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而形成的多硫醇。由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化反应而形成的多硫醇的示例包括由巯基醋酸或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。

[0135] 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(HS-CH₂COOH)、 α -巯基丙酸(HS-CH(CH₃)-COOH)和 β -巯基丙酸(也被称为3-巯基丙酸(HS-CH₂CH₂COOH))与多羟基化合物(多元醇)诸如二醇、三醇、四醇、五醇、六醇等的酯。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衍生物、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。

[0136] 合适的材料可以商品名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-巯基丙氧基)乙基])和PPGMP(丙二醇-3-巯基丙酸酯)从Bruno Bock Chemische Fabrik有限责任两合公司(Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&

Co.KG.) 商购获得。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。

[0137] 其它可用的多硫醇可由硫化氢(H₂S)(或其等同物)在碳-碳双键上的加成而形成。例如,已与H₂S(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可以商品名POLYMERCAPTAN 358(硫醇化大豆油)和POLYMERCAPTAN 805C(硫醇化蓖麻油)购自切弗朗菲利浦化学有限责任公司(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水平。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,可得到POLYMERCAPTAN 358和805C,其中转化率分别大于约60%和95%。

[0138] 其它可用的多硫醇可由环氧化物与H₂S(或其等同物)的开环反应来形成。优选的这种类型的多硫醇包括可以商品名POLYMERCAPTAN 407(巯基羟基大豆油)购自切弗朗菲利浦化学有限责任公司(Chevron Phillips Chemical Co.LLP),以及以商品名CAPCURE,尤其是以CAPCURE 3-800(带有结构式为R[O(C₃H₆O)_n-CH₂-CH(OH)-CH₂SH]₃的巯基端基的聚氧化烯三醇,其中R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)购自以前的巴斯夫公司(BASF, Inc.)(现在为俄亥俄州阿什塔比拉的美国特种化学品公司(Gabriel Performance Products, Ashtabula, OH))的那些。

[0139] 其它可用的这种类型的多硫醇包括来源于H₂S(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,以商品名EPOMATE购自日本环氧树脂公司(Japan Epoxy Resins(JER))。其它合适的多硫醇包括以商品名EPOMATE QX10和QX20购自JER的那些。

[0140] 其它可用的多硫醇为包含硫醇基团的聚硫化物,诸如可以商品名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。

[0141] 当烯键式不饱和化合物为聚二有机硅氧烷时,另一类型的多硫醇,含硫醇有机硅是优选的。其中一些甲基基团已被巯基烷基基团取代的聚二甲基硅氧烷是优选的。具体示例包括可以商品名SMS-022和SMS-042购自盖勒斯特公司(Gelest, Inc.),以及以KF-2001和KF-2004购自日本东京的信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.Ltd.(Tokyo, Japan))的那些,其中在聚合物链内部(也就是说不在末端处)的一些硅原子被巯基烷基基团取代。另一种优选的有机硅为信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.Ltd.)X-22-167B,其中两末端硅原子均被巯基烷基基团取代。

[0142] 可使用可聚合含硫醇化合物的各种组合。优选的组合包括可混溶的混合物。然而,需注意的是,含硫醇有机硅可能不与本文所列出的其它含硫醇化合物混溶。

[0143] 需注意的是,含硫醇有机硅(即,聚二有机硅氧烷)可能不适合与许多烯键式不饱和化合物组合(或混合),这是因为它们与这些化合物的混溶性差,并且它们的价位高。然而,在其中烯键式不饱和化合物也为有机硅(即,聚二有机硅氧烷)的情况下,含硫醇聚二有

机硅氧烷是优选的,这是归因于它们与这些烯键式不饱和聚二有机硅氧烷的混溶性,并且非有机硅多硫醇与这些包含烯键式不饱和基团的有机硅的混溶性差。

[0144] 示例性含硫醇化合物包括由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化而制备的那些、由环氧化物与 H_2S (或其等同物)的开环反应而制备的那些、由 H_2S (或其等同物)在碳-碳双键上的加成而制备的那些、聚硫化物和聚二有机硅氧烷。具体地,这些化合物包括乙二醇和三羟甲基丙烷(前者购自Evans Chemetrics公司(Evans Chemetrics),现已并入Bruno Boch公司(Bruno Boch);后者购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))的3-巯基丙酸酯(也被称为 β -巯基丙酸酯);POLYMERCAPTAN 805C(硫醇化蓖麻油);CAPCURE 3-800(带有结构式为 $R[O(C_3H_6O)_n-CH_2-CH(OH)-CH_2SH]_3$ 的巯基端基的聚氧化烯三醇,其中R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);THIOKOL LP-3聚硫化物;以及GELEST SMS-022和SMS-042(聚二甲基硅氧烷,其中一些甲基基团已被巯基烷基基团取代)。

[0145] 在某些实施方案中,含硫醇化合物的重量%为含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物总重量的至少1重量%,或至少10重量%,或至少20重量%,或至少30重量%,或至少40重量%。在某些实施方案中,含硫醇化合物的重量%为含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物总重量的最多99重量%,或最多90重量%,或最多80重量%,或最多70重量%,或最多60重量%。在某些实施方案中,烯键式不饱和化合物的重量%为含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物总重量的至少1重量%,或至少10重量%,或至少20重量%,或至少30重量%,或至少40重量%。在某些实施方案中,烯键式不饱和化合物的重量%为含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物总重量的最多99重量%,或最多90重量%,或最多80重量%,或最多70重量%,或最多60重量%。

[0146] 在某些实施方案中,含硫醇化合物中的硫醇基团的量和烯键式不饱和化合物中的烯键式不饱和基团的量以0.25:1.0至4.0:1.0、或0.33:1.0至3.0:1.0、或0.5:1.0至2.0:1.0、或0.75:1.0至1.33:1.0、或0.80:1.0至1.25:1.0(硫醇基团:烯键式不饱和基团)的摩尔比范围存在。在一些具体实施方案中,摩尔比优选地为0.5:1.0至2.0:1.0。在某些实施方案中,例如,在需要交联含有烯键式不饱和重复单元的高分子量聚合物诸如1,2-聚丁二烯或不饱和聚酯的情况下,硫醇基团的量和烯键式不饱和基团的量可能以0.005:1.0至0.20:1.0(硫醇基团:烯键式不饱和基团)摩尔比范围存在。

[0147] 任选的添加剂

[0148] 多部分组合物可包含其它任选的添加剂。这些任选的添加剂可在部分A、部分B或在任何其它部分中。过氧化物可为用于在需要相对较厚涂层的应用(例如,涂层厚度大于0.25mm或大于0.50mm,或大于1.00mm的那些)中降低固化时间的特别可用的添加剂。特别可用的过氧化物为在大约90°C或更高的温度下半衰期为10小时的过氧化物,诸如1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、过氧化(2-乙基己基)碳酸叔戊酯、过氧化醋酸叔戊酯、2,2-二(过氧化叔丁基)丁烷、叔丁基过氧异丙基甲酸酯、二枯基过氧化物、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔,以及过氧化叔丁基异丙苯。

[0149] 另一种特别可用的添加剂为增稠剂,诸如中等(例如,40,000克/摩尔)分子量聚甲基丙烯酸丁酯,其可一般以基于可聚合单体的总重量最多50重量%的量掺入。增稠剂可用于将所得的组合物的粘度增大到更易施加的粘性糖浆样稠度。

[0150] 另一种特别可用的添加剂是弹性体材料。这些材料可改善由其制备的组合物的断裂韧度,这在例如粘结刚性的高屈服强度材料(例如,不及其它材料诸如柔性聚合物基底那样容易地机械吸收能量的金属基底)时可能是有利的。此类添加剂一般可以基于组合物的总重量最多50重量%的量掺入。

[0151] 还可添加核-壳聚合物以对组合物的铺展和流动特性进行改性。这些增强的特性可表现为如下趋势下降:组合物在从注射器型涂敷器分配时留下不期望的“串珠”或在施加到竖直表面之后下垂或坍塌。因此,基于组合物的总重量大于20重量%的核-壳聚合物添加剂的使用可能是实现改善的下垂-坍塌抗性所需的。核-壳聚合物还可改善由其制备的组合物的断裂韧度,这在例如粘结刚性的高屈服强度材料(例如,不及其它材料诸如柔性聚合物基底那样容易地机械吸收能量的金属基底)时可能是有利的。

[0152] 少量的抑制剂,诸如氢醌单甲醚、2,6-二叔丁基-1,2-苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚、焦性没食子酸和三(N-亚硝基-N-苯基羟胺)铝盐可用于可聚合组合物中,例如以阻止或减少储存期间可聚合单体的降解。可以一定量加入抑制剂,该量实质上不影响固化速率或由其制备的聚合物的最终特性。因此,基于可聚合组合物中的可聚合单体的总重量,抑制剂一般可以100-30,000份/百万份(ppm)的量使用。

[0153] 其它可能的添加剂包括紫外线吸收剂和光稳定剂、阻燃剂、增塑剂、增粘剂、非反应性稀释剂、非反应性着色剂、增粘剂、填料(例如,碳黑、中空玻璃/陶瓷珠、二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙、固体玻璃/陶瓷球体、导电和/或导热颗粒,诸如金属颗粒、石墨、三水合氧化铝(也称为氢氧化铝)、氧化铝、氮化硼和碳化硅、玻璃/陶瓷纤维、碳纤维、抗静电化合物和白垩)等等。各种任选的添加剂以任何量使用,但一般以这样的量使用,该量不显著地不利影响固化工艺或由其制备的聚合物的所需特性。

[0154] 组合

[0155] 根据本公开的多部分组合物以至少部分A和部分B提供,其中在使用该组合物(例如,将该组合物施加到基底)之前将这些部分混合。这样,可延迟有机硼烷的活化,直到部分A和部分B合并。

[0156] 更具体地,本公开的组合物为多部分可聚合组合物,该组合物包括至少两部分:部分A组合物,其包含有机硼烷-碱络合物;以及部分B组合物,其包含解络剂。这两部分保持为分开的,直至需要进行反应。可聚合组分可在部分A、部分B,或不同于部分A和B的另一部分中。可聚合烯键式不饱和组分和含硫醇组分在部分A、部分B或不同于部分A和B的另一部分中可为分开的或在一起的。可设想不同的组合。

[0157] 对于其中部分A包括有机硼烷-碱络合物,并且部分B包括解络剂的两部分组合物,可以创建可聚合烯键式不饱和组分和含硫醇组分的下列组合:

[0158] (1) 可聚合含硫醇组分和烯键式不饱和组分只在部分A中;

[0159] (2) 可聚合含硫醇组分和烯键式不饱和组分只在部分B中;

[0160] (3) 所有可聚合含硫醇组分均在部分A中,并且所有可聚合烯键式不饱和组分均在部分B中;

[0161] (4) 所有可聚合烯键式不饱和组分均在部分A中,并且所有可聚合含硫醇组分均在部分B中;

[0162] (5) 部分A和部分B中的每个均包括一部分可聚合含硫醇组分和一部分可聚合烯键

式不饱和组分；

[0163] (6) 部分A包括一部分可聚合含硫醇组分和所有可聚合烯键式不饱和组分，并且部分B包括一部分可聚合含硫醇组分；

[0164] (7) 部分A包括所有可聚合含硫醇组分和一部分可聚合烯键式不饱和组分，并且部分B包括一部分可聚合烯键式不饱和组分；

[0165] (8) 部分A包括一部分可聚合含硫醇组分，并且部分B包括一部分可聚合含硫醇组分和所有可聚合烯键式不饱和组分；以及

[0166] (9) 部分A包括一部分可聚合烯键式不饱和组分，并且部分B包括一部分可聚合烯键式不饱和组分和所有可聚合含硫醇组分。

[0167] 在某些情况中，当确定不同组合时，需要考虑有机硼烷-碱络合物或解络剂与可聚合组分之间的相容性，因为它与这些组分的稳定性相关。此外，需考虑可聚合组分（即，多官能含硫醇化合物和多官能烯键式不饱和化合物）的相容性。

[0168] 出于成本方面的考虑，由于其储存寿命长，两部分组合物是优选的。

[0169] 当使用两部分组合物时，除将有机硼烷-碱络合物与解络剂分开之外，也应该考虑其与其它组分组合的稳定性。例如，优选的稳定组合包括：有机硼烷-碱络合物与乙烯基醚、乙烯基脂肪族化合物、烯丙基醚或烯丙基酰胺的组合；以及多硫醇与选自羧酸、酸酐、1,3-二羰基、异氰酸酯、醛或磷酸的解络剂的组合。更优选的组合包括：有机硼烷-碱络合物与乙烯基醚、乙烯基脂肪族化合物、烯丙基醚或烯丙基酰胺的组合；以及多硫醇与选自羧酸、酸酐、1,3-二羰基或磷酸的解络剂的组合。为了使储存寿命更长，有机硼烷-碱络合物优选地与丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或烯丙酯不在同一部分中。

[0170] 方法

[0171] 为了多部分组合物诸如本公开中所述的那些最易于用在商业和工业环境，这些不同部分合并的比率应为方便的整数。这有利于用常规的可商购获得的分配器施加组合物。此类分配器示于美国专利4,538,920 (Drake) 和5,082,147 (Jacobs) 中，并且可以商品名MIXPAC购自新罕布什尔州塞勒姆的ConProTec公司 (ConProTec, Inc. (Salem, New Hampshire))，并且有时被描述为双注射器型涂敷器。

[0172] 通常，对于两部分组合物而言，这类分配器使用一对并排布置的管状接收器，其中每个管旨在用来接收组合物的两部分中的一者。将两个活塞（每个管一个活塞）同时推进（例如，手动地或通过手致动离的棘轮机构），以将管中的内容物排出至共用的中空细长混合室中，该混合室还可含有静态混合器以有利于两部分的共混。将共混的组合物从混合室挤出（通常）到基底上。一旦管被排空，可用新管代替它们，并继续施加过程。

[0173] 该组合物的各部分合并的比率由管的直径来控制。每个柱塞的尺寸被设定为能容纳在固定直径的管内，并且活塞以相同的速度推进到管中。单个分配器通常旨在用于与多种不同的组合物一起使用，并且柱塞的尺寸被设定为以方便的混合比率递送该组合物的各部分。对于两部分组合物，一些常见混合比率为1:1、1:2、1:4和1:10体积:体积。

[0174] 如果该组合物的各部分以奇数混合比（例如，3.5:100）合并，则最终用户可能需手动称取组合物的各部分。因此，为了获得最佳商业和工业实用性以及为了易于与当前可用的分配设备一起使用，该组合物的各部分（尤其是两部分）应能够以常见整数混合比例例如1:1、1:2、1:4和1:10合并。

[0175] 一旦各部分已合并,就应优选地在小于或等于该组合物的使用寿命的时间段内使用该组合物。一旦各部分例如,部分A和部分B被合并,反应便在温和条件下,并且优选在环境条件下发生。在本语境中,“温和条件”包括0℃至50℃、10℃至50℃、19℃至50℃、或19℃至40℃、或19℃至30℃、或19℃至25℃。环境条件包括室温。如果需要,可施加热量以加速反应。

[0176] 一旦各部分例如,部分A和部分B被合并,反应便在若干小时内发生。例如,在环境条件下,固化该组合物的时间通常可在数秒至12小时的范围内。如果需要,也可使用在升高的温度下的后固化。尽管相对较快的反应(聚合和/或交联)可在12小时之内发生,但某些实施方案不固化那么快。因此这类组合物在不需要这么快固化速率的情况下是可用的。

[0177] 本公开的例示性实施方案

[0178] 实施方案1为一种可聚合组合物,其包含:

[0179] 有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;

[0180] 解络剂,其从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷;

[0181] 可聚合含硫醇组分,其包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

[0182] 可聚合烯键式不饱和组分,其包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

[0183] 其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。

[0184] 实施方案2为实施方案1的可聚合组合物,其中在反应时,形成了-C-S-C-C-键。

[0185] 实施方案3为实施方案1或2的可聚合组合物,其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物是单独且不同的化合物。

[0186] 实施方案4为实施方案1至3中任一项的可聚合组合物,其中有机硼烷-碱络合物不包含硫醇基团。

[0187] 实施方案5为实施方案1至4中任一项的可聚合组合物,其中有机硼烷-碱络合物的有机硼烷部分具有式B(R¹)(R²)(R³),其中:

[0188] R¹表示具有1至10个碳原子的烷基基团;并且

[0189] R²和R³独立地表示:

[0190] 具有1至10个碳原子的烷基基团;

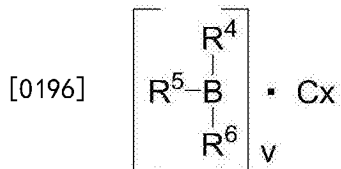
[0191] 具有3至10个碳原子的环烷基基团;

[0192] 具有6至12个碳原子的芳基基团;或

[0193] 被具有1至10个碳原子的烷基基团或具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的芳基基团;

[0194] 前提条件是,R¹、R²和R³基团中的任两者可任选地为环的一部分。

[0195] 实施方案6为实施方案5的可聚合组合物,其中有机硼烷-碱络合物由下式II表示:



[0197] 其中：

[0198] R^4 表示具有1至10个碳原子的烷基基团；并且

[0199] R^5 和 R^6 独立地表示：

[0200] 具有1至10个碳原子的烷基基团；

[0201] 具有3至10个碳原子的环烷基基团；

[0202] 具有6至12个碳原子的芳基基团；或

[0203] 被具有1至10个碳原子的烷基基团或具有3至10个碳原子的环烷基基团取代的芳基基团；

[0204] 前提条件是， R^4 、 R^5 和 R^6 基团中的任两者可任选地为环的一部分。

[0205] C_x 表示选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂；并且

[0206] v 为正数。

[0207] 实施例7为实施例6的组合物，其中：

[0208] R^4 表示具有1至10个碳原子的烷基基团；

[0209] R^5 和 R^6 独立地表示具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至12个碳原子的芳基基团；

[0210] C_x 表示选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂；并且

[0211] v 在0.1至4的范围内。

[0212] 实施方案8为实施方案6或7的可聚合组合物，其中 C_x 为包含伯胺或仲胺基团的胺。

[0213] 实施方案9为实施方案6或7的可聚合组合物，其中 C_x 为包含至少一个伯胺或仲胺基团的聚胺。

[0214] 实施方案10为实施方案1至9中任一项的可聚合组合物，其中解络剂包括羧酸、酸酐、醛、异氰酸酯、磷酸或1,3-二羰基化合物中的至少一种。

[0215] 实施方案11为实施方案1至10中任一项的可聚合组合物，其为多部分可聚合组合物。

[0216] 实施方案12为实施方案11的可聚合组合物，其中多部分可聚合组合物包含：

[0217] 部分A组合物，其包含有机硼烷-碱络合物；以及

[0218] 部分B组合物，其包含解络剂；

[0219] 其中可聚合含硫醇组分在部分A、部分B或不同于部分A和B的另一部分中；并且

[0220] 其中可聚合烯键式不饱和组分在部分A、部分B或不同于部分A和B的另一部分中。

[0221] 实施方案13为实施方案12的可聚合组合物，其中部分B不含有有机硼烷-碱络合物，并且其中部分A不含解络剂。

[0222] 实施方案14为实施方案12或13的可聚合组合物，其中多部分可聚合组合物为两部分组合物。

[0223] 实施方案15为实施方案14的可聚合组合物,其中可聚合含硫醇组分和烯键式不饱和组分只在部分A中。

[0224] 实施方案16为实施方案14的可聚合组合物,其中可聚合含硫醇组分和烯键式不饱和组分只在部分B中。

[0225] 实施方案17为实施方案14的可聚合组合物,其中所有可聚合含硫醇组分均在部分A中,并且所有可聚合烯键式不饱和组分均在部分B中。

[0226] 实施方案18为实施方案14的可聚合组合物,其中所有可聚合烯键式不饱和组分均在部分A中,并且所有可聚合含硫醇组分均在部分B中。

[0227] 实施方案19为实施方案14的可聚合组合物,其中部分A和部分B中的每个均包括一部分可聚合含硫醇组分和一部分可聚合烯键式不饱和组分。

[0228] 实施方案20为实施方案14的可聚合组合物,其中部分A包括一部分可聚合含硫醇组分和所有可聚合烯键式不饱和组分,部分B包括一部分可聚合含硫醇组分。

[0229] 实施方案21为实施方案14的可聚合组合物,其中部分A包括所有可聚合含硫醇组分和一部分可聚合烯键式不饱和组分,部分B包括一部分可聚合烯键式不饱和组分。

[0230] 实施方案22为实施方案14的可聚合组合物,其中部分A包括一部分可聚合含硫醇组分,部分B包括一部分可聚合含硫醇组分和所有可聚合烯键式不饱和组分。

[0231] 实施方案23为实施方案14的可聚合组合物,其中部分A包括一部分可聚合烯键式不饱和组分,并且部分B包括一部分可聚合烯键式不饱和组分和所有可聚合含硫醇组分。

[0232] 实施方案24实施方案1至23中任一项的可聚合组合物,其中含硫醇组分包含至少一种可聚合含硫醇化合物,所述化合物选自由环氧化物与 H_2S (或其等同物)的开环反应而制备的那些;由 H_2S (或其等同物)在碳-碳双键上的加成反应而制备的那些;聚硫化物;聚二甲基硅氧烷,其中一些甲基基团已被巯基烷基基团取代;以及由多元醇与含硫醇羧酸或其衍生物的酯化而制备的那些。

[0233] 实施方案25为实施方案1至24中任一项的可聚合组合物,其中烯键式不饱和化合物选自多官能乙烯基醚、乙烯基有机硅、乙烯基脂肪族化合物、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基醚、烯丙基酯和烯丙基酰胺。

[0234] 实施方案26为实施方案1至25中任一项的可聚合组合物,其中硫醇基团在可聚合含硫醇组分中的量和烯键式不饱和基团在可聚合烯键式不饱和组分中的量在0.25:1.0至4.0:1.0的摩尔比范围内。

[0235] 实施方案27为实施方案12或18的可聚合组合物,其中有机硼烷-碱络合物与乙烯基醚、乙烯基脂肪族化合物、烯丙基醚或烯丙基酰胺在部分A中合并;并且含硫醇化合物与选自羧酸、酸酐、1,3-二羰基化合物、异氰酸酯、醛和膦酸的解络剂在部分B中合并。

[0236] 实施方案28为一种可聚合组合物,其包含:

[0237] 部分A组合物,其包含有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;

[0238] 部分B组合物,其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂;

[0239] 其中可聚合组合物还包含:

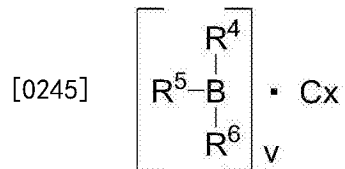
[0240] 可聚合含硫醇组分,其包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

[0241] 可聚合烯键式不饱和组分,其包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

[0242] 其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。

[0243] 实施方案29为实施方案28的可聚合组合物,其中在反应时,形成了-C-S-C-C-键。

[0244] 实施方案30为实施方案28或29的可聚合组合物,其中有机硼烷-碱络合物由下式表示:



[0246] 其中:

[0247] R^4 表示具有1至10个碳原子的烷基基团;

[0248] R^5 和 R^6 独立地表示具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至12个碳原子的芳基基团;

[0249] Cx 表示选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;并且

[0250] v 在0.1至4的范围内。

[0251] 实施方案31为实施方案30的可聚合组合物,其中 Cx 为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。

[0252] 实施方案32为实施方案28至31中任一项的可聚合组合物,其中硫醇基团在可聚合含硫醇组分中的量和烯键式不饱和基团在可聚合烯键式不饱和组分中的量在0.25:1.0至4.0:1.0的摩尔比范围内。

[0253] 实施方案33为通过合并包括下列组合物的组分而制备的组合物:

[0254] 部分A组合物,其包含有机硼烷-碱络合物,其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;以及

[0255] 部分B组合物,其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂;

[0256] 其中部分A组合物和/或部分B组合物还包含:

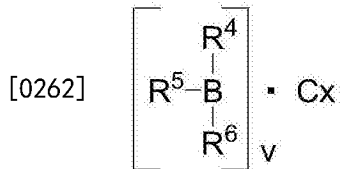
[0257] 可聚合含硫醇组分,其包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物,其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳;以及

[0258] 可聚合烯键式不饱和组分,其包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物;

[0259] 其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%。

[0260] 实施方案34为实施方案33的组合物,其中在反应时,形成了-C-S-C-C-键。

[0261] 实施方案35为实施方案33或34的组合物,其中有机硼烷-碱络合物由下式表示:



[0263] 其中：

[0264] R^4 表示具有1至10个碳原子的烷基基团；

[0265] R^5 和 R^6 独立地表示具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至12个碳原子的芳基基团；

[0266] Cx 表示选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂；并且

[0267] v 在0.1至4的范围内。

[0268] 实施方案36为实施方案35的组合物，其中 Cx 为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。

[0269] 实施方案37为实施方案30至33中任一项的组合物，其中硫醇基团在可聚合含硫醇组分中的量和烯键式不饱和基团在可聚合烯键式不饱和组分中的量在0.25:1.0至4.0:1.0的摩尔比范围内。

[0270] 实施方案38为制备组合物的方法，该方法包括：

[0271] 合并包括下列组合物的组分：

[0272] 部分A组合物，其包含有机硼烷-碱络合物，其中碱为选自具有一个或多个胺基团、脒基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂；以及

[0273] 部分B组合物，其包含从有机硼烷-碱络合物中释放有机硼烷的解络剂；

[0274] 其中部分A组合物和/或部分B组合物还包含：

[0275] 可聚合含硫醇组分，其包含至少一种具有多个硫醇基团的可聚合含硫醇化合物，其中硫醇基团的硫原子共价键合到碳；以及

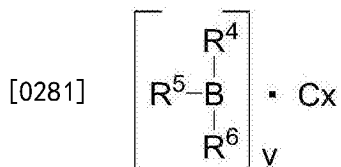
[0276] 可聚合烯键式不饱和组分，其包含至少一种具有多个烯键式不饱和基团的可聚合烯键式不饱和化合物；

[0277] 其中含硫醇化合物和烯键式不饱和化合物的总量总计为该组合物中所有可聚合材料的至少50重量%；以及

[0278] 使部分A和部分B反应以形成聚合物。

[0279] 实施方案39为实施方案38的方法，其中聚合物包含-C-S-C-C-键。

[0280] 实施方案40为实施方案38或39的方法，其中有机硼烷-碱络合物由下式表示：



[0282] 其中：

[0283] R^4 表示具有1至10个碳原子的烷基基团；

[0284] R^5 和 R^6 独立地表示具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至12个碳原子的芳基基团；

[0285] C_x表示选自具有一个或多个胺基团、脞基团、氢氧根基团、醇盐基团或它们的组合的化合物的络合剂;并且

[0286] v在0.1至4的范围内。

[0287] 实施方案41为实施方案40的方法,其中C_x为包含至少一个伯胺或仲胺基团的胺。

[0288] 实施方案42为实施方案38至41中任一项的方法,其中硫醇基团的量和烯键式不饱和基团的量在0.25:1.0至4.0:1.0的摩尔比范围内。

[0289] 实施方案43为实施方案38至41中任一项的方法,其中在室温下使部分A和部分B发生反应。

[0290] 实施方案44是根据实施方案1至32中任一项的聚合产物。

[0291] 本发明的目的和优点将通过下面的非限制性实施例进一步说明,但是这些实施例中提到的具体材料及其量,以及其它条件和细节,均不应视为对本发明的不当限制。

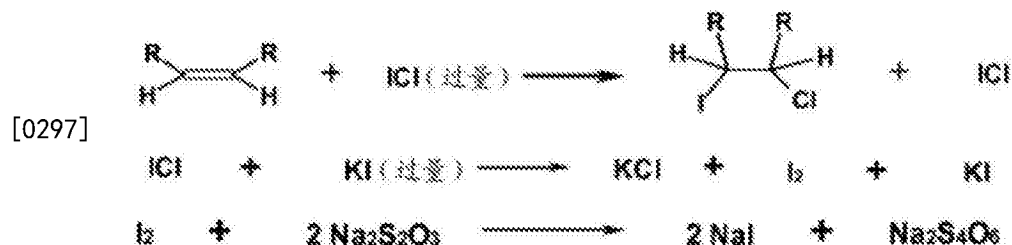
[0292] 实施例

[0293] 除非另外指明,否则在实施例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0294] 测试方法

[0295] 通过滴定法测定乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的乙烯基当量重量

[0296] 采用Wijs方法测定乙烯基含量(参见Snell和Biffen,Snell and Biffen, *Commercial Methods of Analysis*,McGraw-Hill,1944,p.345《分析的商业方法》,麦格劳-希尔出版社,1944年,第345页)。碳碳双键与一氯化碘(过量)反应,随后过量的一氯化碘与碘化钾反应形成碘(I₂),最后用硫代硫酸钠滴定所生成的碘。一般反应顺序被认为如下所示:



[0298] 其中在上述反应顺序中一个R表示氢,并且另一个R表示乙烯基官能的聚二甲基硅氧烷的聚二甲基硅氧烷链。将乙烯基官能聚二甲基硅氧烷称量到125毫升(mL)碘量瓶中,该样品包含最多但不超过1.6毫摩尔(mmol)不饱和基团。初始使用供应商提供的有关乙烯基含量的信息来确定合适的样品重量。如果滴定结果指示样品重量不在规格范围(即,不饱和基团不超过1.6mmol)之内,则调整样品重量,重新滴定。将氯仿(25mL)加入该烧瓶中,并使样品溶解。用移液管将Wijs溶液(15mL,0.1当量浓度(N)一氯化碘的冰醋酸溶液)加入烧瓶中,然后用塞子塞住烧瓶,并剧烈搅拌。在偶尔搅拌下(大约每10min一次),使样品在黑暗中静置30分钟(min)。30min反应时间结束时,将大约1克(g)固体KI(颗粒状)加入烧瓶的顶部漏斗中,轻轻释放塞子,并用大约15mL蒸馏的去离子水将KI冲洗到烧瓶中,并搅拌1-2min。然后将50mL蒸馏去离子水加入烧瓶中,并且使用配有铂/pH组合电极的METROHM 751TITRINO自动滴定仪,用0.1N Na₂S₂O₃水溶液缓慢电位滴定烧瓶内容物。以相同方式同时也滴定一组三个空白样(即,不将乙烯基官能的聚二甲基硅氧烷样品放在碘量瓶中,但其余步骤同上)。

[0299] 利用下述公式来计算乙烯基当量重量:

[0300] $\text{乙烯基当量重量} = \frac{(\text{SW}_{\text{克}}) * (1000) * (2)}$

[0301] $(V_b - V_s) * (N)$

[0302] 其中: V_s 为以 mL 计的用于滴定样品的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液的体积。

[0303] V_b 为以 mL 计的用于滴定空白样的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液的体积。

[0304] N 为以摩尔/升计的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液滴定剂的当量浓度

[0305] $\text{SW}_{\text{克}}$ = 以克计的样品重量

[0306] 按照这种方式滴定相同乙烯基官能聚二甲基硅氧烷的两个样品, 并且取如由两次滴定而确定的两个乙烯基当量值的平均值, 得到“乙烯基当量重量”。

[0307] 通过滴定测定(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硫醇当量重量:

[0308] 使用基于通过硫醇(硫醇类)配位/沉淀银离子的方法来测定硫醇含量。本方法改编自如在 S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, Wiley & Sons, 1963, pp. 582-586 (S. Siggia, “通过官能团进行定量有机分析”, 约翰威立出版社, 1963年, 第582-586页) 中所引用的 J. H. Karchmer 的方法。

[0309] 将(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(0.5毫当量(meq)至1.5meq)称量到滴定烧瓶中, 然后加入60mL四氢呋喃, 并使样品溶解。初始使用供应商提供的有关硫醇含量的信息来确定合适的样品重量。如果滴定结果指示样品重量不在规格范围(即, 0.5meq至1.5meq)内, 则调整样品重量, 并重新滴定。接下来, 通过先用去离子(18M Ω)水冲洗, 然后用待转移的冰醋酸冲洗的容量移液管将2mL冰醋酸加入烧瓶中。利用银-玻璃pH组合电极(METROHM 6.0430.100“SILVER TITRODE”), 用大约0.005N乙酸银的四氢呋喃溶液滴定烧瓶的内容物。以相同方式同时也滴定一组三个空白样(即, 将60mL四氢呋喃加入滴定烧瓶中, 而不添加任何样品, 之后加入2mL冰醋酸, 并且然后用大约0.005N乙酸银的四氢呋喃溶液滴定烧瓶内容物)。空白样滴定所用的滴定剂规定在0.01mL之内。

[0310] 利用下述公式来计算硫醇当量重量:

$\text{硫醇当量重量} = \frac{(\text{SW}_{\text{克}}) * (1000)}$

[0311]

$(V_s - V_b) * N$

[0312] 其中: $\text{SW}_{\text{克}}$ = 以克计的样品重量

[0313] V_s 为以 mL 计的用于滴定样品的滴定剂体积

[0314] V_b 为以 mL 计的用于滴定空白样的滴定剂体积

[0315] N 为以摩尔/升计的滴定剂的当量浓度。

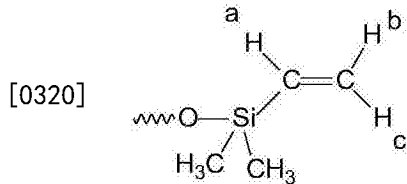
[0316] 按照这种方式滴定相同(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的三个样品, 并且取如由三次滴定而确定的三个硫醇当量值的平均值, 得到“硫醇当量重量”。

[0317] 通过NMR光谱测定乙烯基官能的聚二甲基硅氧烷的乙烯基当量重量:

[0318] 将三滴乙烯基官能的聚二甲基硅氧烷(PDMS)聚合物与大约500微升(μL)氘代四氢呋喃($d\text{-THF}$) 在2dram样品小瓶中混合。当PDMS完全溶于 $d\text{-THF}$ 中时, 将所得溶液转移到Wilmad经济型5mm硼硅酸盐玻璃NMR管中。将NMR管置于旋转器中, 并将该管气动插入配备有低温冷却的宽带NMR探头的Bruker 500MHz AVANCE NMR光谱仪中。在使用 $d\text{-THF}$ 的氘完成锁定和匀场操作之后, 使用15度(15°)脉冲宽度采集一维(1D)质子NMR数据。使用大约4秒采集

时间,并在无循环延迟的情况下,采集32k个点的一百二十八(128)个瞬态。数据在未切趾、线性预测或填零的情况下,经傅立叶变换(FT)。

[0319] 忽略残余质子溶剂共振,所得谱图示出了可归属于乙烯基部分的三个双峰(^1H NMR (500MHz, THF) δ_{ppm} 5.77 (dd, $J=20.54, 4.16\text{Hz}$, 1H, 乙烯基a), 5.94 (dd, $J=14.79, 4.03\text{Hz}$, 1H, b), 6.15 (dd, $J=20.30, 14.92\text{Hz}$, 1H, c)),即,与下列结构一致:

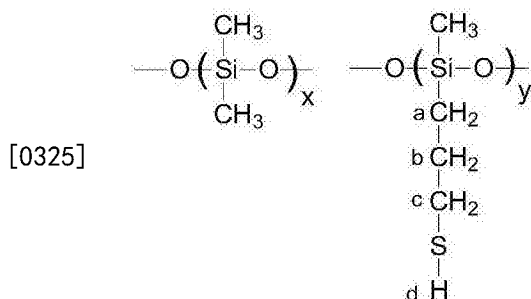


[0321] 并且,在0.12百万分之一(ppm)处的大多重峰可归属于PDMS甲基共振。将这些数据进行电子积分,将积分尺度选择为使每个乙烯基质子的积分为大约2单位。尺度设定好之后,通过减去对应于四个甲基基团的12个质子的12单位调整中心位于0.12ppm的PDMS共振的积分值,其中所述四个甲基基团键合到与两个末端乙烯基端基连接的两个硅原子上。然后,通过将调整后的PDMS共振积分值除以6,得到与两个末端乙烯基端基相关的硅氧烷重复单元 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 的数目。通过将此值乘以硅氧烷重复单元的分子量(74.15),然后加上两个乙烯基端基的分子量,即,对于 $\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2-$ 为85.20,并且对于 $\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 为101.20,然后将总量除以2,确定乙烯基当量重量。

[0322] 通过NMR光谱测定(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硫醇当量:

[0323] 将三滴(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷与大约500微升氘代四氢呋喃(d -THF)在2dram样品小瓶中混合。当PDMS共聚物完全溶于 d -THF中时,将所得溶液转移到Wilmad经济型5毫米(mm)硼硅酸盐玻璃NMR管中。将NMR管置于旋转器中,并将该管气动插入配备有反向NMR探头的Varian 600MHz Inova NMR光谱仪中。在使用 d -THF的氘完成锁定和匀场操作之后,使用 15° 脉冲宽度采集一维(1D)质子NMR数据。使用3秒采集时间,并在无循环延迟的情况下,采集32k个点的一百二十八(128)个瞬态。数据在未切趾、线性预测或填零的情况下,经傅立叶变换(FT)。

[0324] 忽略残余质子溶剂共振,所得谱图示出了可归属于3-巯基丙基部分的七个多重峰(^1H NMR (600MHz, THF) δ_{ppm} 2.49 (四重峰, 2H, c), 1.67 (多重峰, 2H, b), 1.51 (三重峰, 1H, d), 0.66 (多重峰, 2H, a)),即,与下列结构一致:

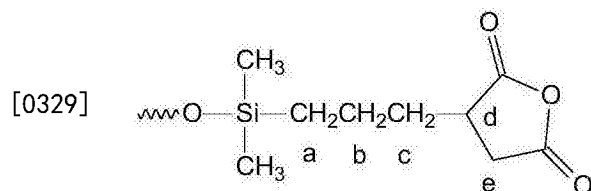


[0326] 并且在0.10ppm处的大多重峰可归属于硅氧烷共聚物的甲基共振。对这些数据进行电子积分,并将积分尺度选择为使每个3-巯基丙基质子共振的积分为大约2单位,并且使硫醇质子的积分为大约1单位。此尺度设定好之后,通过减去对应于甲基基团的3个质子的3单位调整中心位于0.10ppm的甲基共振的积分值,其中所述甲基基团键合到与3-巯基丙基

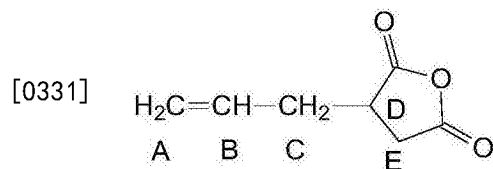
部分连接的硅原子上。然后,通过将调整后的甲基共振积分值除以6,得到二甲基硅氧烷重复单元 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 的数目。通过将此值乘以二甲基硅氧烷重复单元(74.15)的分子量,然后加上(3-巯基丙基)甲基硅氧烷部分(134.27)的分子量,确定硫醇当量重量。

[0327] 通过NMR光谱测定盖勒斯特公司(Gelest, Inc.) DMS-Z21:琥珀酸酐封端的聚二甲基硅氧烷的琥珀酸酐当量重量:

[0328] 将大约20mg Gelest DMS-Z21部分与约500微升氘代四氢呋喃(d-THF)在2dram小瓶中混合。当DMS-Z21完全溶于d-THF中时,将所得溶液转移到Wilmad经济型5mm硼硅酸盐NMR管中。将NMR管置于旋转器中,并将该管气动插入配备有反向NMR探头的VARIAN 600MHZ INOVA NMR光谱仪中。在使用d-THF的氘完成锁定和匀场操作之后,使用 15° 脉冲宽度采集一维(1D)质子NMR数据。使用3秒采集时间,并在无循环延迟的情况下,采集32k个点的一百二十八(128)个瞬态。数据在未切趾、线性预测或填零的情况下,经傅立叶变换(FT)。忽略残余质子溶剂共振,所得谱图示出了两组七个叠加多重峰,一组峰可归属于3-(丙-2-烯-1-基)二氢呋喃-2,5-二酮(很可能是未反应的原料),并且另一组峰可归属于PDMS的末端琥珀酸酐部分,并且在0.10ppm处的大多重峰可归属于PDMS甲基共振。对于聚合物端基,NMR归属如下: ^1H NMR(600MHz, THF) δ_{ppm} 3.13(多重峰,1H,d), 3.02和2.65(磁不等价多重峰,2H,e), 1.90和1.64(磁不等价多重峰,2H,c), 1.49(多重峰,2H,b), 0.62(多重峰,2H,a), 即:



[0330] 对于3-(丙-2-烯-1-基)二氢呋喃-2,5-二酮,其表现出类似的NMR归属: ^1H NMR(600MHz, THF) δ_{ppm} 5.79(多重峰,1H,B), 5.12(多重峰,2H,A), 3.25(多重峰,1H,D), 3.00和2.66(磁不等价多重峰,2H,E), 2.59和2.40(磁不等价多重峰,2H,C), 即:



[0332] 为确定酸酐当量重量,对这些数据进行电子积分,并将积分尺度选择为使次甲基质子在3.13和3.25ppm处共振的组合积分为一单位。此尺度设定好之后,使用中心位于0.10ppm的PDMS甲基共振的积分值(将PDMS甲基共振积分值除以6)来确定硅氧烷重复单元 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 的数目。通过将此值乘以硅氧烷重复单元(74.15)的分子量,并加上3-(丙-2-烯-1-基)二氢呋喃-2,5-二酮的分子量,确定 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ 的酸酐当量重量,其为140.14。

[0333] 通过NMR光谱评估烯烃或硫醇与有机硼烷-碱络合物的混合物的稳定性:

[0334] 将烯烃与有机硼烷-碱络合物以2:1重量比的混合物或硫醇与有机硼烷-碱络合物以2:1重量比的混合物置于标准玻璃NMR管中,塞上标准塑料盖,并置于 120°F (49°C)烘箱中。获得了初始(刚刚形成混合物不久并放入烘箱之前)、3、7和14天时的 ^1H 和 ^{11}B NMR测量值。注意对NMR谱中的峰的增加或峰的加宽进行观察,观察结果表明在存在烯烃或硫醇时有有机硼烷-碱络合物的不稳定性和/或反应性。

[0335] 使用填充到与NMR管中样品同一浓度的氘代丙酮外标对光谱仪进行均场和基准调

整。将NMR管置于旋转器中,并将该管气动插入配备有Varian或Narolac NMR探头的VARIAN 600MHZ UNITY INVOA NMR光谱仪中。运行未添加氘代溶剂的NMR纯样品。采用15°脉冲宽度采集一维¹H谱。使用约4秒采集时间,并在无循环延迟的情况下,采集26988个点的六十四(64)个瞬态。将数据填零至32k个点,并在未切趾或线性预测的情况下,经傅立叶(FT)变换。使用1微秒脉冲采集¹¹B谱图。使用0.8秒采集时间和5秒循环延迟,采集40000个点的三十二(32)个瞬态。将数据填零至65k个点,使用9.5Hz指数级切趾,然后数据在未线性预测的情况下经傅立叶变换。

[0336] 反应的确是基于对质子谱图中新峰的观察。当在与脂族、不饱和碳主链相关的质子共振相关的区域中(期望在2和3ppm之间)观察到新宽峰时,可注意到烯烃基团的反应。在¹¹B谱图中,归属于三烷基基硼烷水解的新共振谱表明它不稳定。B(R)₃与胺的加合物在-5ppm处共振。游离的B(R)₃在大约90ppm处共振。一水解硼烷(B(R)₂OR)在大约55ppm处共振,并且B(OR)₂R在大约30ppm处共振,其中R是指烷基基团,诸如乙基或丁基基团。对烯烃与有机硼烷-碱络合物的混合物以及硫醇与有机硼烷-碱混合物的稳定性进行定量评估。

[0337] 制备例和实施例中所用的材料:

[0338] 制备例和实施例中所用的材料在下表1中给出。除非另外指明,否则表1中的说明性信息是由各自供应商提供的。

[0339] 表1:材料列表

[0340]

产品名称或化学名称或缩写	说明和/或供应商
8966A	数均分子量为 3600 道尔顿的聚氨酯丙烯酸酯, 购自日本东京的日本优比可株式会社(Japan U-PiCA Company, Ltd. (Tokyo, Japan))
N-烯丙基苯胺	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA))
丁酸烯丙酯	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
1-烯丙基-咪唑	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
烯丙基苯基醚	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
N-烯丙基-2-吡咯烷酮	购自美国宾夕法尼亚州布里斯托尔的爱斯特公司(Astatech, Inc. (Bristol, PA, USA))
APE	季戊四醇烯丙基醚(即, 季戊四醇四烯丙基醚), 购自瑞典斯科讷的柏斯托精细化学品公司(Perstorp Specialty Chemicals AB (Skane, Sweden))
氮丙啶	CX-100 交联剂多官能氮丙啶: 三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-氮丙啶丙酸酯), 购自荷兰兹沃勒的帝斯曼利康树脂公司(DSM Neoresins (Zwolle, The Netherlands))
BPBA	1-苄基-5-苯基巴比妥酸, 购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
过氧-3,5,5-三甲基己酸	过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯, 购自比利时安特卫普的

[0341]

叔丁酯	ACROS Organics 公司(ACROS Organics (Antwerp, Belgium))
CAPCURE 3-800	多官能硫醇, 每分子平均具有约 3 个硫醇基团, 硫醇当量重量(eq. wt.)等于大约 277, 购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF (Florham Park, NJ, USA))
DAM-05	平均粒度为大约 5 微米的球形氧化铝, 购自电气化学工业株式会社(Denka) (官方名称(日本东京的电气化学工业株式会社(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha))
DAM-45	平均粒度为大约 45 微米的球形氧化铝, 购自日本东京的电气化学工业株式会社(Denka (Tokyo, Japan))
DAS	己二烯琥珀酸酯, 购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
1,9-癸二烯	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
DEGDVE	二(乙二醇)二乙烯醚, 购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
间苯二甲酸二烯丙酯	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
邻苯二甲酸二烯丙酯	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
DINA	己二酸二异壬酯, 购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
二乙烯基苯	购自德国卡尔斯鲁厄的阿法埃莎公司(Alfa Aesar GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Germany))
DMS-V21	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 也称为 α, ω -乙烯基-聚二甲基硅氧烷, 具有 100 厘沱(cSt)的动力粘度, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA))
DMS-V31	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 也称为 α, ω -乙烯基-聚二甲基硅氧烷, 具有 1000cSt 的动力粘度, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
DMS-V42	乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 也称为 α, ω -乙烯基-聚二甲基硅氧烷, 具有 20000cSt 的动力粘度, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
DMS-T25	动力粘度为 500cSt 的聚二甲基硅氧烷 (非官能的), 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
DMS-T35	动力粘度为 5000cSt 的聚二甲基硅氧烷 (非官能的), 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
DMS-Z21	琥珀酸酐封端的聚二甲基硅氧烷, 也称为-3-(2-琥珀酸酐)丙基-聚二甲基硅氧烷, 具有 75-100cSt 的动力粘度, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
十二烯基-琥珀酸酐(DDSA)	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
EGBMP	双(3-巯基丙酸)乙二醇, 也称为乙二醇二(3-巯基丙酸酯), 购自美国新泽西州蒂内克市的埃文斯化学有限合伙公司(Evans Chemetics LP (Teaneck, NJ, USA))
IPDI	异佛乐酮二异氰酸酯, 购自美国威斯康星州密尔沃基的西格

[0342]

	玛-奥德里奇公司
LP-3	THIOKOL LP-3, 购自日本千叶市的东丽精细化工株式会社 (Toray Fine Chemicals Co., Ltd. (Chiba, Japan))
壬酸	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
壬醛	购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
POLYMERCAPTAN 805C	硫醇当量重量为约 352 的硫醇化蓖麻油 (试商用产品), 购自美国德克萨斯州伍德兰兹的雪佛龙菲利普斯化工有限公司 (Chevron-Phillips (The Woodlands, TX, USA))
PGA	焦性没食子酸, 购自美国密苏里州圣路易斯的 Mallinkrodt Chemical Works 公司 (Mallinkrodt Chemical Works (St. Louis, MO, USA))
SMS-022	(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物, 具有 2-3 摩尔%(巯基丙基)甲基硅氧烷, 并且动力粘度为 120-180cSt, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
SMS-042	(巯基丙基)甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物, 具有 4-6 摩尔%(巯基丙基)甲基硅氧烷, 并且动力粘度为 120-170cSt, 购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司
SR350	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司 (Sartomer USA, LLC (Exton, PA, USA))
SR533	异氰尿酸三烯丙酯, 购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司
TEB-DAP	三乙基硼烷-1,3-丙二胺络合物 (具有介于 4 至 10 重量% (wt-%) 之间的游离 1,3-丙二胺), 购自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF (Ludwigshafen, Germany))
TEB-DETA	三乙基硼烷-二亚乙基三胺络合物 (具有游离的二亚乙基三胺), 购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
TMPDE	2,2-双(烯丙氧基甲基)-丁-1-醇, 购自瑞典斯科讷的柏斯托精细化学品公司
TMPTMP	三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸), 购自美国威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司
TnBB-MOPA	三正丁基硼烷-3-甲氧基丙基胺络合物 (每 BASF 具有 6 至 9 重量% 游离 3-甲氧基丙基胺; 通过 NMR 内部测定表明存在大约 12 重量% 游离的 3-甲氧基丙胺), 购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
偏苯三酸三烯丙基酯	1,2,4-苯三甲酸三烯丙酯, 购自美国马萨诸塞州黑弗里尔的兰卡斯特合成公司 (Lancaster Synthesis Inc. (Haverhill, MA, USA)),
Veova 10	新癸酸乙烯基酯, 购自美国俄亥俄州哥伦布的迈图特殊化学品公司 (Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, OH, USA)),
VPA	乙烯基膦酸, 购自威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇公司

[0343] 制备例1

[0344] 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和巯基官能化的聚二甲基硅氧烷中乙烯基和硫醇的含量分别通过如测试方法部分中所述的¹H NMR和滴定来测定。DMS-Z21的酸酐含量通过如测试方法部分中所述的¹H NMR测定。测试结果列于表2中。

[0345] 表2:官能化的聚二甲基硅氧烷的乙烯基或硫醇当量重量

[0346]

材料	官能团当量重量	
	通过 ¹ H NMR 测定	通过滴定测定
DMS-V21	2324	2256
DMS-V31	8938	8505
DMS-V42	26198	23518
SMS-022	3682	3900
SMS-042	1916	1903
DMS-Z21	440*	---

[0347] *DMS-Z21中琥珀酸酐封端的聚二甲基硅氧烷的酸酐当量重量为大约465,然而

[0348] DMS-Z21也包含少量的酸酐封端剂3-(丙-2-烯-1-基)二氢呋喃-2,5-二酮,该封端剂将

[0349] DMS-Z21的总体酸酐当量重量降低至440。

[0350] 制备例2-20(制备例2至制备例23)

[0351] 通过将2克烯烃和1克有机硼烷-碱络合物加入2dram (7mL) 小瓶中并进行搅拌来制备若干种组合物。并非所有烯烃相对于烯键式不饱和基团都是多官能的。也就是说,若干组合物是单官能的。本文包括这些单官能组合物,以便评估在更广泛的属于特定化学类别的化合物的存在下有机硼烷-碱络合物的稳定性。通过将2克多官能硫醇和1克有机硼烷-碱络合物加入2dram (7mL) 小瓶中并进行搅拌来制备两种组合物。将一定量的每种组合物加入单独的NMR管中,并置于120°F (49°C) 的烘箱中。在暴露于120°F (49°C) 0、3、7和14天时,如测试方法部分所述那样得到¹H和¹¹B NMR谱图。对组合物的颜色和NMR谱中的峰的增加或峰的加宽进行观察,观察结果表明在存在多官能烯烃时烷基硼烷-碱络合物的不稳定性和/或反应性。结果记录在表3中,其中“S”表示如由指定的NMR技术(¹H或¹¹B)所测定,组合物在120°F (49°C) 下14天之后是稳定的;“NS”表示如由指定的NMR技术(¹H或¹¹B)所测定,在120°F (49°C) 下14天之后组合物不是稳定的。

[0352] 表3:各种混合物的稳定性

[0353]

样品	有机硼烷-碱络合物	烯烃或硫醇	NMR 稳定性		
			¹ H	¹¹ B	注释
制备例 2	TEB-DAP	SR533	S	S	澄清-黄色；无附加峰
制备例 3	TEB-DAP	氮丙啶（为进行比较而包括在内）	NS	S	澄清；1H，随时间推移而加宽，表明粘度增大
制备例 4	TEB-DAP	APE	S	S	澄清；无附加峰
制备例 5	TEB-DAP	N-烯丙基-2-吡咯烷酮	S	S	澄清；无附加峰
制备例 6	TEB-DAP	1-烯丙基-咪唑	NS	S	黄色；多重硼烷峰可能是交换并与稀释剂形成加合物或相分离的结果
制备例 7	TEB-DAP	N-烯丙基苯胺	S	S	红色；无附加峰
制备例 8	TEB-DAP	烯丙基苯基醚	S	S	红色；无附加峰
制备例 9	TEB-DAP	偏苯三酸三烯丙基酯	NS	S	黄色；1H，峰在 3.5–4.0ppm 处发生变化
制备例 10	TEB-DAP	Veova 10	NS	S	澄清；硼峰加宽，峰在 3.0–4.0ppm 处增长
制备例 11	TEB-DAP	TMPDE 90	S	S	澄清；无附加峰
制备例 12	TEB-DAP	丁酸烯丙酯	NS	S	澄清；1H，峰随时间推移而增长，2.5 至 4.5ppm；11B，峰加宽
制备例 13	TEB-DAP	间苯二甲酸二烯丙酯	NS	S	澄清，形成沉淀；1H，峰随时间推移而增长，4.0 至 4.5ppm、5.7ppm
制备例 14	TEB-DAP	邻苯二甲酸二烯丙酯	NS	S	澄清，形成沉淀；1H，峰增长，8.6、9.6 和 11.7ppm
制备例 15	TnBB-MOPA	SR533	S	S	澄清；无附加峰
制备例 16	TnBB-MOPA	N-烯丙基-2-吡咯烷酮	S	S	红色-黄色；无附加峰
制备例 17	TEB-DETA	SR533	S	S	澄清；无附加峰

[0354]

制备例 18	TEB-DETA	N-烯丙基-2-吡咯 烷酮	S	S	黄色；无附加峰
制备例 19	TEB-DAP	二乙烯基苯	NS	NS	形成固体；1H，峰增长，硼 峰增长
制备例 20	TEB-DAP	1,9-癸二烯	S	S	澄清；1H，无附加峰； 11B，在约 30ppm 处开始存 在小峰，但不随时间推移而 增长
制备例 21	TEB-DAP	DEGDVE	S	S	澄清；无附加峰
制备例 22	TEB-DAP	TMPTMP	NS	NS	1H，出现酸质子，酯质子减 少；11B，在约 3ppm 处有小 峰，随时间推移而增长
制备例 23	TEB-DAP	POLYMERCAPTA N 805C	NS	NS	1H，所有峰随时间推移而显 著加宽；11B，在约 10ppm 处有小峰，随时间推移而增 长

[0355] 从表3中明显看出，三烷基硼烷-胺络合物与烯丙基醚、烯丙基酰胺(包括异氰脲酸三烯丙酯(SR533))、乙烯醚以及乙烯基烷基(例如，制备例2、制备例4、制备例5、制备例8、制备例11、制备例15、制备例16、制备例17、制备例18、制备例20和制备例21)的组合物相对于表3中的其它组合物通常更稳定，并且因此特别适用于部分A。

[0356] 制备例24 (PE-24)

[0357] 制备了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、SR351和TEB-DAP的组合物。将0.0384克TEB-DAP称量到8mL玻璃小瓶中，并且然后将1.7511克SR351称量到同一玻璃小瓶中。在将组分称量到玻璃小瓶之后，立即用直径为大约2.5mm的木制施涂棒手动混合这些组分。在混合时，组合物立即开始反应，并且在顶部表面上形成厚度为大约1mm的硬质聚合物层。将小瓶盖上盖子，保持在室温(大约21℃)下，并定期观察。在2小时之后，初始存在于硬质聚合物层下方的液体已形成胶体。在46小时之后，整个组合物为硬质聚合物材料。

[0358] 制备例25 (PE-25)

[0359] 制备了三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯、SR350和TEB-DAP的组合物。将0.0373克TEB-DAP称量到8mL玻璃小瓶中，并且然后将1.8747克SR350称量到同一玻璃小瓶中。在将组分称量到玻璃小瓶之后，立即用直径为大约2.5mm的木制施涂棒手动混合这些组分。混合之后，将玻璃小瓶盖上盖子，放在室温(大约21℃)下，并定期观察。21天之后，组合物的颜色已从初始无色(也许带点极淡的黄色)变化到更明显的金色调。该组合物未发生任何明显的稠度变化，即，它保持为低粘度液体。44天之后，在玻璃小瓶中形成了聚合物胶体。该胶体为大约组合物体积的一半，并且它存在于玻璃小瓶的底部，其中液体层在上面。

[0360] 如以下实施例和比较例中所用，术语“聚合物胶体”、“橡胶状固体”和“固体”(或等同语言)用于描述经固化的材料，并且是对特定时间之后经固化材料的性质的定量评估，并且总体上反映从聚合物胶体到橡胶状固体(或橡胶)到固体不断增大的硬度。

[0361] 实施例1

[0362] 制备了包含下列物质的两部分组合物:乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)(其为DMS-V31)、巯基官能的PDMS(其为SMS-042)、非官能的PDMS(其为DMS-T35)、三烷基硼烷-胺络合物(其为TnBB-MOPA)以及解络剂(其为DMS-Z21)。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表4中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0363] 表4:实施例1的组合物

[0364]

组分	重量(克)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1012
SMS-042	0.6006
DMS-T35	0.3045
部分B	
DMS-Z21	0.1936
DMS-V31	4.0655

[0365] 然后在室温(大约21℃)下将1.7114克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.2952克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约1.5重量%的TnBB-MOPA的混合物。立即用直径为大约2.5mm的木制施涂棒手动搅拌该混合物。该混合物在大约10秒内开始胶化,并在大约30秒内固化成聚合物胶体。

[0366] 比较例1

[0367] 比较例1与实施例1类似,不同之处在于未加入巯基官能的PDMS(其为SMS-042)。实施例1中部分A中的SMS-042的量由非官能的PDMS(其为DMS-T35)替代。部分B与实施例1中的相同。部分A和部分B的内容物列于表5中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0368] 表5:比较例1的组合物

[0369]

组分	重量(g)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1020
DMS-T35	0.8963
部分B	
DMS-Z21	0.1936
DMS-V31	4.0655

[0370] 然后在室温(大约21℃)下将1.7018克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.2922克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约1.5重量%的TnBB-MOPA的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物3-5分钟,并且材料的物理性质或稠度未发生任何明显变化。将该混合物静置1小时15分钟,偶尔搅拌,未观察到变化。混合物保持为液体。

[0371] 实施例2

[0372] 制备了包含下列物质的两部分组合物：二乙烯基化合物（其为1,9-癸二烯）、多官能硫醇化合物（其为POLYMERCAPTAN 805C）、三烷基硼烷-胺络合物（其为TEB-DAP）和解络剂（其为DDSA）。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合。将部分B的组分直接称量到直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中，并用木制施涂棒混均。部分A和部分B的内容物列于表6中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0373] 表6: 实施例2的组合物

[0374]

组分	重量 (g)
部分A	
TEB-DAP	0.0209
POLYMERCAPTAN 805C	1.9791
部分B	
DDSA	0.0294
1,9-癸二烯	0.5090

[0375] 然后在室温（大约21℃）下将1.4157克部分A加入装有部分B的圆形铝罐或盘中，以得到具有基于混合物的总重量约0.76重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物，并且该混合物在大约1分钟40秒内固化成非常牢固的橡胶（橡胶状固体）。

[0376] 比较例2

[0377] 比较例2与实施例2类似，不同之处在于未使用多官能硫醇（其为POLYMERCAPTAN 805C），并且1,9-癸二烯同时存在于部分A和部分B中。将部分A和B的组分称量到单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表7中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0378] 表7: 比较例2的组合物

[0379]

组分	重量 (克)
部分A	
TEB-DAP	0.0304
1,9-癸二烯	0.3761
部分B	
DDSA	0.0440
1,9-癸二烯	0.3747

[0380] 然后将0.2829克部分B称量到另一玻璃小瓶中，之后在室温下加入0.2771克部分A，并用木制施涂棒手动搅拌内容物5分钟。内容物未发生任何明显的稠度变化，即，其保持为低粘度液体。将样品放在一边，不搅拌，并在48小时内偶尔观察，并且未观察到明显的稠度变化。样品保持为液体。

[0381] 实施例3

[0382] 制备了包含可通过硫醇-烯反应固化的有机硅树脂和导热填料球形氧化铝的两部分组合物。向塑料混合杯(杯1)中加入表8中的组分,并且然后在离心式混合器(SPEEDMIXER DAC 150,购自美国南卡罗来纳州兰德勒姆的Flack Tek公司(Flack Tek Inc., Landrum, SC USA))中以3000转数/分钟(rpm)搅拌1分钟。

[0383] 表8:实施例3的杯1中的组合物

[0384]

组分	重量(克)
DMS-V21	4.3357
SMS-022	2.2175
SMS-042	2.2137

[0385] 向另一塑料混合杯(杯2)中加入表9中的组分,并且然后用木制施涂棒手动搅拌大约1分钟。

[0386] 表9:实施例3的杯2中的组合物

[0387]

组分	重量(克)
TnBB-MOPA	0.4055
DMS-V21	4.3333

[0388] 向另一塑料混合杯(杯3)中加入31.5014克DAM-45、19.5020克DAM-05和5.9314克杯1的内容物,并且然后在离心式混合器(SPEEDMIXER DAC 150)中以3000rpm搅拌1min。将内容物冷却回至室温(与填料混合产生一些热量)。然后将3.0660克杯2的内容物加入杯3中,用木制施涂棒手动搅拌内容物大约1min,并且然后在离心式混合器中以1000rpm搅拌30秒。杯3中的最终组合物(即部分A)示于表10中。

[0389] 表10:实施例3的杯3中(部分A)的组合物

组分	重量(克)
DAM-45	31.5014
DAM-05	19.5020
杯1组合物	5.9314
杯2组合物	3.0660

[0392] 向另一塑料混合杯(杯4)中加入表11中所列的组分,然后在离心式混合器中以3000rpm搅拌30秒。杯4的内容物为部分B。

[0393] 表11:实施例3的杯4中(部分B)的组合物

[0394]

组分	重量(g)
DMS-Z21	1.0472
DMS-T25	1.1414

[0395] 然后将部分A和B加入模制塑料料筒(用于10:1体积:体积混合比的3M SCOTCH-WELD ADHESIVE DUO-PAK CARTRIDGE)不同的室或孔中,该料筒可用于固定和分配两部分粘合剂或树脂。该料筒具有相同高度但不同直径的2个室或孔,使得一个室的体积为大约35mL,并且另一室的体积为大约3.5mL。将部分A(45.7343克)加入较大的室中,并将部分B

(1.7882克)加入较小的室中。这导致两个室被填充到大约相同的高度,并且这两个室基本上半满。然后将密封件放在室中,并随着密封件直接放在混合物上的过程中将过量的空气从室中抽出。随后将料筒附接到手动施涂枪(以商品名“3M EPX PLUS II APPLICATOR”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN))上,并取下料筒尖端(室的内容物在此被分配)的塞,并替换为静态混合式注嘴(约103mm长,以商品名“3M SCOTCH-WELD EPX 10T0 1MIXING NOZZLE”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN))。然后,在室温下将室的内容物分散通过混合式注嘴,并去掉最初几克内容物。在材料分散时,立即开始用秒表计时。将接下来20.3577克内容物分散到直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中。将20.3577克内容物分散到铝罐中需要大约15-20秒。铝罐中材料的顶部表面在秒表计时开始的一两分钟内固化,以在剩余材料上方形成表层。铝罐中的材料整个厚度上的固化需要大约4小时30分钟,并得到高度填充的聚合的有机硅胶体(聚合物胶体)。铝罐中的材料为大约5mm厚。

[0396] 实施例4

[0397] 尽管实施例3中两部分组合物的固化是有效的,但可以期望在样品整个厚度上更快的固化。在实施例3中,材料的顶部表面(即,在空气界面处的材料)固化非常快,但是顶部表面之下以及不在空气界面处的其余材料固化更慢。这表明,氧气扩散到这种高度填充的样品(约85重量%球形氧化铝)中的能力可能限制顶部表面以下的固化速率。为了提高这些高度填充的样品在整个厚度上的固化速率,将过氧化物、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯加入两部分组合物中。

[0398] 向塑料混合杯(杯5)中加入表12中的组分,并且然后在离心式混合器(SPEEDMIXER DAC 150)中以3000rpm搅拌1min。

[0399] 表12:实施例4的杯5中的组合物

[0400]

组分	重量(克)
DMS-V21	4.3349
SMS-022	2.2205
SMS-042	2.2145

[0401] 向另一塑料混合杯(杯6)中加入表13中的组分,并且然后用木制施涂棒手动搅拌大约1分钟。

[0402] 表13:实施例4的杯6中的组合物

[0403]

组分	重量(克)
TnBB-MOPA	0.4068
DMS-V21	4.3386

[0404] 向另一塑料混合杯(杯7)中加入31.5019克DAM-45、19.5025克DAM-05和5.9289克杯5的内容物,并且然后在离心式混合器(SPEEDMIXER DAC 150)中以3000rpm搅拌1分钟。将内容物冷却回至室温(与填料混合时产生一些热量)。然后将3.0736克杯6的内容物加入杯7中,用木制施涂棒手动搅拌内容物大约1分钟,并且然后在离心式混合器以1000rpm搅拌30秒。杯7中的最终组合物(即部分A)示于表14中。

[0405] 表14:实施例4的杯7中(部分A)的组成

[0406]

组分	重量(克)
DAM-45	31.5019
DAM-05	19.5025
杯5组合物	5.9289
杯6组合物	3.0736

[0407] 向另一塑料混合杯(杯8)中加入表15中的组分,并且然后在离心式混合器中以3000rpm搅拌30秒。杯8的内容物为部分B。

[0408] 表15:实施例4的杯8中(部分B)的组合物

[0409]

组分	重量(克)
DMS-Z21	1.0473
DMS-T25	0.9278
过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯	0.2131

[0410] 然后将部分A和B加入模制塑料料筒(用于10:1体积:体积混合比的3M SCOTCH-WELD ADHESIVE DUO-PAK CARTRIDGE)不同的室或孔中,该料筒可用于固定和分配两部分粘合剂或树脂。该料筒具有相同高度但不同直径的2个室或孔,使得一个室的体积为大约35mL,并且另一室的体积为大约3.5mL。将部分A(45.1873克)加入较大的室中,并将部分B(1.9497克)加入较小的室中。这导致两个室被填充到大约相同的高度,并且这两个室基本上半满。然后将密封件放在室中,并随着密封件直接放在混合物上的过程中将过量的空气从室中抽出。随后将料筒附接到手动施涂枪(以商品名“3M EPX PLUS II APPLICATOR”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN))上,取下料筒尖端(室的内容物在此被分配)的塞,替换为静态混合式注嘴(约103mm长,以商品名“3M SCOTCH-WELD EPX 10T0 1MIXING NOZZLE”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN))。然后,在室温下将两个室的内容物分散通过混合式注嘴,并去掉最初几克内容物。在材料分散时,立即开始用秒表计时。将接下来20.5992克内容物分散到直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中。将20.5992克内容物分散到铝罐中需要大约15-20秒。铝罐中材料的顶部表面在秒表计时开始的一两分钟内固化,以在剩余材料上方形成表层。铝罐中的材料整个厚度上的固化需要大约2小时30分钟,并得到高度填充的聚合的有机硅胶体。铝罐中的材料为大约5mm厚。过氧化合物、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯的加入减少了在高度填充并相对较厚的样品的整个厚度上固化所需的时间。

[0411] 实施例5

[0412] 制备了包含下列物质的两部分组合物:烯丙基醚(即APE)、多官能硫醇(即TMPTMP)、三烷基硼烷-胺络合物(即TEB-DAP)和解络剂(即DDSA)。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合。将部分B的组分直接称量到直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,并用木制施涂棒混均。部分A和部分B的内容物列于表16中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0413] 表16:实施例5的组合物

[0414]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0372
APE	1.4528
部分B	
DDSA	0.0490
TMPTMP	1.4661

[0415] 然后在室温(大约21℃)下将0.9973克部分A加入装有部分B的圆形铝罐或盘中,以得到具有基于混合物的总重量约0.99重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物,并且该混合物在大约2分钟内固化成固体。

[0416] 比较例3

[0417] 比较例3类似于实施例5,不同之处在于未使用TMPTMP。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,并将0.0501克单一组分的部分B DDSA称量到直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中。部分A和部分B的内容物列于表17中。

[0418] 表17:比较例3的组合物

[0419]

组分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0388
APE	1.4620
部分B	
DDSA	0.0501

[0420] 然后在室温(大约21℃)下将0.9993克部分A加入装有部分B的圆形铝罐或盘中,以得到具有基于混合物的总重量约2.5重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟。该混合物未发生任何明显的稠度变化(即,其保持为液体)。将样品放在一边,不搅拌,并在48小时内偶尔观察,并且未观察到明显的稠度变化。样品保持为液体。

[0421] 实施例6

[0422] 制备了包含下列物质的两部分组合物:烯丙基醚(即APE)、多官能硫醇(即CAPCURE 3-800)、三烷基硼烷-胺络合物(即TEB-DAP)和解络剂(即壬酸)。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表18中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0423] 表18:实施例6的组合物

[0424]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0377

APE	0.7745
部分B	
壬酸	0.0444
CAPCURE 3-800	2.9005

[0425] 然后在室温(大约21℃)下将1.9551克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.5488克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约1.0重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟,并且材料的稠度未发生任何明显变化。将样品放在一边,不搅拌,并偶尔进行观察。在将部分A和B合并45分钟之后,样品仍然为液体。在将部分A和B合并2小时之后,弹性表层(即,聚合物膜)已经在样品的顶部在空气界面处形成。使用木制施涂棒冲破此表层并将其混入下面的流体中。手动搅拌6分钟之后,整个内容物形成胶体。停止搅拌,并且在22分钟之后,样品已固化成橡胶状固体。

[0426] 实施例7

[0427] 制备了包含下列物质的两部分组合物:烯丙基醚(其为APE)、烯丙基酯(DAS)、多官能硫醇(其为CAPCURE 3-800)、三烷基硼烷-胺络合物(其为TEB-DAP)和解络剂(其为DDSA)。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表19中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0428] 表19:实施例7的组合物

[0429]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0374
APE	0.3502
部分B	
DDSA	0.0739
DAS	0.4734
CAPCURE 3-800	2.9304

[0430] 然后在室温(大约21℃)下将2.3181克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.2589克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约0.97重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟,并且材料的稠度未发生任何明显变化。将样品放在一边,不搅拌,并偶尔进行观察。在将部分A和B合并30分钟之后,样品仍然为液体。在将部分A和B合并1小时45分钟之后,弹性表层已经在样品的顶部在空气界面处形成。使用木制施涂棒冲破此表层并将其混入下面的流体中。手动搅拌大约1分钟之后,整个内容物形成胶体。停止搅拌,并且在19分钟之后,样品已固化成橡胶状固体。

[0431] 实施例8

[0432] 制备了包含APE、SR533、TMPTMP、TEB-DAP和壬酸的两部分组合物。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分

A和部分B的内容物列于表20中。

[0433] 表20:实施例8的组合物

[0434]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0371
APE	0.1742
SR533	1.2208
部分B	
壬酸	0.0652
TMPTMP	2.2557

[0435] 然后在室温(大约21℃)下将1.5472克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.9537克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约0.99重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物,并且该混合物在大约20秒内固化成橡胶状固体,之后不再搅拌该材料。在开始搅拌大约4分钟之后,材料已变为硬固体。

[0436] 实施例9

[0437] 制备了包含8966A、EGBMP、TMPTMP、TnBB-MOPA、DDSA和增塑剂(即,DINA)的两部分组合物。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表21中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0438] 表21:实施例9的组合物

组分	重量(克)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1863
EGBMP	0.1697
TMPTMP	0.0846
DINA	0.9982
部分B	
DDSA	0.1828
8966A	3.1289
DINA	1.5126

[0441] 然后在室温(大约21℃)下将1.9317克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.5698克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约2.9重量%的TnBB-MOPA的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物,并且该混合物在大约1分钟45秒内固化成弹性橡胶。

[0442] 实施例10

[0443] 制备了包含下列物质的两部分组合物:DEGDVE、POLYMERCAPTAN 805C、TEB-DAP和

DDSA。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表22中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0444] 表22: 实施例10的组合物

组分	重量 (克)
部分 A	
TEB-DAP	0.0367
DEGDVE	1.0305
部分 B	
DDSA	0.0730
POLYMERCAPTAN 805C	2.6030

[0445] 然后在室温(大约21°C)下将1.7827克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.7042克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约0.97重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟,并且材料的稠度未发生任何明显变化。将样品放在一边,不搅拌,在开始搅拌11分钟30秒之后,样品的粘度已增大。继续搅拌,并且在开始初始搅拌大约15分钟30秒之后,材料变成发粘聚合物胶体。

[0447] 实施例11

[0448] 制备了包含下列物质的两部分组合物: 烯丙基醚(即APE)、多官能硫醇(即TMPTMP)、三烷基硼烷-胺络合物(即TEB-DAP)和解络剂(即壬醛)。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表23中。所有单独组分和部分A和B在室温下均为液体。

[0449] 表23: 实施例11的组合物

[0450]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0369
APE	1.3130
部分B	
壬醛	0.0388
TMPTMP	2.3606

[0451] 然后在室温(大约21°C)下将1.6034克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.8930克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约0.98重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟,并且材料的稠度稍微增大,但仍为液体。将样品放在一边,不搅拌,并在将部分A和B合并30分钟之后进行观察。一个表层已经在样品的顶部在空气界面处形成。使用木制施涂棒冲破此表层并将其混入下面的流体中。然后手动搅拌3分钟,在将部分A和B合并33分钟之后,全部内容物形成软橡胶状材料的胶体。停止搅拌,并且在将各部分合并45分钟之后,样品变得更硬,但仍为橡胶状固体。

[0452] 实施例12

[0453] 制备了包含下列物质的两部分组合物：烯丙基醚（其为APE）、多官能硫醇（其为TMPTMP）、三烷基硼烷-胺络合物（其为TEB-DAP）和1,3-二羰基解络剂（其为BPBA）。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合，同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。在室温下为固体的BPBA不快速在TMPTMP中溶解。将两个玻璃小瓶盖上盖子，并保持过夜。在第二天，用木制施涂棒偶尔搅拌部分B，之后所有或大部分BPDA溶解在TMPTMP中。部分A和部分B的内容物列于表24中。

[0454] 表24:实施例12的组合物

[0455]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0389
APE	1.2985
部分B	
BPBA	0.0818
TMPTMP	2.3347

[0456] 然后在室温（大约21℃）下将1.6122克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中，之后加入0.8920克部分A，以得到具有基于混合物的总重量约1.0重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物，该混合物在大约5至10秒内固化成橡胶状固体，之后不再搅拌该材料。在开始搅拌大约1分钟之后，材料已变为更硬的固体。

[0457] 实施例13

[0458] 制备了包含下列物质的两部分组合物：APE、SR350、TMPTMP、TEB-DAP、解络剂（即VPA）和自由基抑制剂或稳定剂（其为PGA）。将部分A的组分称量到8mL玻璃小瓶中并混合，同时将部分B的组分称量到单独的8mL玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表25中。

[0459] 表25:实施例13的组合物

[0460]

组分	重量(克)
部分A	
TEB-DAP	0.0379
APE	0.7264
部分B	
VPA	0.0304
SR350	1.1966
TMPTMP	4.7689
PGA	0.0034

[0461] 然后在室温（大约21℃）下将1.9963克部分B加入25mL玻璃小瓶中，之后加入

0.5123克部分A,以得到具有基于混合物的总重量大约1.0重量%的TEB-DAP的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物,并且该混合物在大约3分钟30秒内固化成固体。

[0462] 实施例14

[0463] 制备了包含APE、LP-3、TnBB-MOPA和DDSA的两部分组合物。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表26中。

[0464] 表26:实施例14的组合物

[0465]

组分	重量(克)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1147
APE	0.4612
部分B	
DDSA	0.1085
LP-3	3.0747

[0466] 然后在室温(大约21℃)下将2.1167克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.3823克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约3.0重量%的TnBB-MOPA的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物5分钟,并且材料的稠度未发生任何明显变化。将样品放在一边,不搅拌,并偶尔进行观察。在将部分A和B合并50分钟之后,表层已经在样品的顶部在空气界面处形成。使用木制施涂棒冲破此表层并将其混入下面的流体中,并将内容物搅拌5分钟,然后放在一边。在将部分A和B合并115分钟之后,表层再次在样品的顶部在空气界面处形成。使用木制施涂棒冲破此表层并将其混入下面的流体中,并将内容物搅拌5分钟,然后放在一边。在将部分A和B合并155分钟之后,不存在表层,并将样品再搅拌5分钟,然后放在一边。此时样品已变得更加粘稠。在将部分A和B合并230分钟之后,样品已变成聚合物胶体。

[0467] 实施例15

[0468] 制备了包含APE、TMPTMP、TnBB-MOPA和IPDI的两部分组合物。将部分A的组分称量到玻璃小瓶中并混合,同时将部分B的组分称量到另一单独的玻璃小瓶中并混合。部分A和部分B的内容物列于表27中。

[0469] 表27:实施例15的组合物

[0470]

组分	重量(克)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1137
APE	1.2199
部分B	
IPDI	0.2238

TMPTMP	2.1960
--------	--------

[0471] 然后在室温(大约21℃)下将1.6192克部分B加入直径为大约50mm的圆形铝罐或盘中,之后加入0.9002克部分A,以得到具有基于混合物的总重量约3.0重量%的TnBB-MOPA的混合物。立即用木制施涂棒手动搅拌该混合物,并且该混合物在大约10秒内形成胶体,并在大约30秒内固化成固体。

[0472] 以上获得专利证书的专利申请中所有引证的参考文献、专利或专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献的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。为了使本领域的技术人员能够实现受权利要求书保护的本公开而给定的前述说明,不应理解为对本公开的范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。