



(21)申請案號：108145437 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G18/10 (2006.01) C08G18/18 (2006.01)
C08G18/32 (2006.01) C08G18/38 (2006.01)
C08G18/48 (2006.01) C08G18/58 (2006.01)
C08G18/66 (2006.01) C08G18/79 (2006.01)
C08G59/66 (2006.01) C08G59/68 (2006.01)
C09K3/10 (2006.01) C09J175/04 (2006.01)
C09J163/00 (2006.01) C09J5/00 (2006.01)
C09D175/04 (2006.01) C09D163/00 (2006.01)
C09D7/40 (2018.01)

(30)優先權：2018/12/13 美國 62/779,034

(71)申請人：美商 3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：懷特 寇爾比 琳 WHITE, KOLBY LYN (US)；諾爾 喬瑟夫 道格拉斯 RULE, JOSEPH DOUGLAS (US)；庫洛普 麥克 安卓 KROPP, MICHAEL ANDREW (US)；克里格 馬修 約翰 KRYGER, MATTHEW JOHN (US)；蒂摩斯 蘇珊 伊蘭 DEMOSS, SUSAN ELAINE (US)；魯克 強納生 多爾帝 ZOOK, JONATHAN DOHERTY (US)；湯普森 札查瑞 約翰 THOMPSON, ZACHARY JOHN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 94 頁

(54)名稱
包括含脲二酮材料、環氧組分、及促進劑之聚合材料、兩部分組成物、及方法

(57)摘要

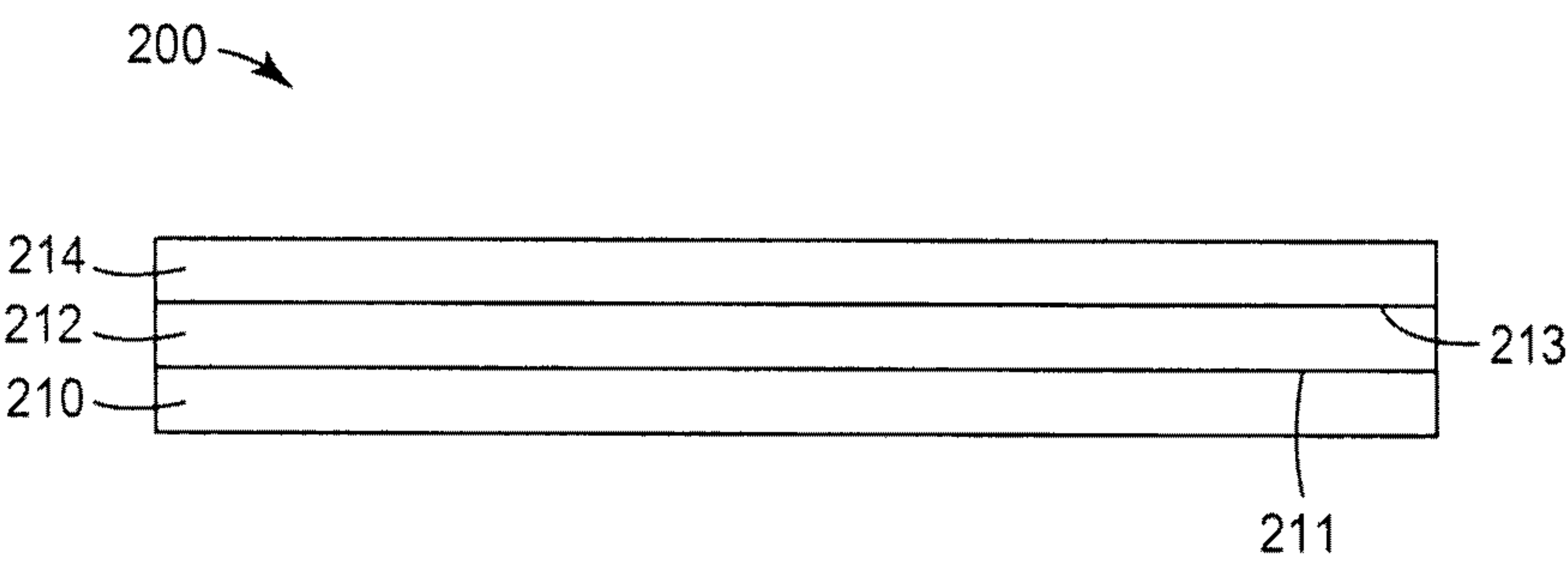
本揭露提供一種聚合材料，該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物，且具有 90%或更大之固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括含脲二酮材料，該含脲二酮材料包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；第一含羥基化合物；可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；環氧組分；及促進劑。該第一含羥基化合物具有多於一個 OH 基團，且該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。本揭露亦提供一種兩部分組成物，其中聚合材料係包括在該第一部分中且該第二部分包括至少一種含硫醇化合物。此外，提供一種黏著兩個基材的方法，其包括獲得兩部分組成物；將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；將該混合物的至少一部分設置在第一基材上；及使第二基材與設置在該第一基材上的該混合物接觸。本揭露亦提供一種聚合材料及一種製造兩部分組成物之方法。有利的是，根據本揭露的兩部分組成物可用作塗層及黏著劑系統，其處理及性能類似於現有的兩部分胺甲酸酯系統，但對水的敏感度較低。

The present disclosure provides a polymeric material including a polymerized reaction product of a polymerizable composition including components and has a solids content of 90% or greater. The components include a uretdione-containing material including a reaction product of a diisocyanate reacted with itself; a first hydroxyl-containing compound; an optional second hydroxyl-containing compound

having a single OH group; an epoxy component; and an accelerator. The first hydroxyl-containing compound has more than one OH group and the optional second hydroxyl-containing compound is a primary alcohol or a secondary alcohol. The present disclosure also provides a two-part composition, in which a polymeric material is included in the first part and the second part includes at least one thiol-containing compound. Further, a method of adhering two substrates is provided, including obtaining a two-part composition; combining at least a portion of the first part with at least a portion of the second part to form a mixture; disposing at least a portion of the mixture on a first substrate; and contacting a second substrate with the mixture disposed on the first substrate. The disclosure also provides a polymeric material and a method of making a two-part composition. Advantageously, two-part compositions according to the present disclosure can be used as coatings and adhesive systems with handling and performance similar to existing two-part urethane systems, but with less sensitivity to water.

指定代表圖：

符號簡單說明：



- 200:物品
- 210:第一基材
- 211:第一主表面
- 212:混合物
- 213:第一主表面
- 214:第二基材

圖2

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC分類：

【發明名稱】 包括含脲二酮材料、環氧組分、及促進劑之聚合材料、兩部分組成物、及方法

POLYMERIC MATERIAL INCLUDING A
URETDIONE-CONTAINING MATERIAL, AN EPOXY
COMPONENT, AND AN ACCELERATOR, TWO-
PART COMPOSITIONS, AND METHODS

【中文】

本揭露提供一種聚合材料，該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物，且具有 90%或更大之固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括含脲二酮材料，該含脲二酮材料包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；第一含羥基化合物；可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；環氧組分；及促進劑。該第一含羥基化合物具有多於一個 OH 基團，且該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。本揭露亦提供一種兩部分組成物，其中聚合材料係包括在該第一部分中且該第二部分包括至少一種含硫醇化合物。此外，提供一種黏著兩個基材的方法，其包括獲得兩部分組成物；將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；將該混合物的至少一部分設置在第一基材上；及使第二基材與設置在該第一基

材上的該混合物接觸。本揭露亦提供一種聚合材料及一種製造兩部分組成物之方法。有利的是，根據本揭露的兩部分組成物可用作塗層及黏著劑系統，其處理及性能類似於現有的兩部分胺甲酸酯系統，但對水的敏感度較低。

【英文】

The present disclosure provides a polymeric material including a polymerized reaction product of a polymerizable composition including components and has a solids content of 90% or greater. The components include a uretdione-containing material including a reaction product of a diisocyanate reacted with itself; a first hydroxyl-containing compound; an optional second hydroxyl-containing compound having a single OH group; an epoxy component; and an accelerator. The first hydroxyl-containing compound has more than one OH group and the optional second hydroxyl-containing compound is a primary alcohol or a secondary alcohol. The present disclosure also provides a two-part composition, in which a polymeric material is included in the first part and the second part includes at least one thiol-containing compound. Further, a method of adhering two substrates is provided, including obtaining a two-part composition; combining at least a portion of the first part with at least a portion of the second part to form a mixture; disposing at least a portion of the mixture on a first substrate; and contacting a second substrate with the

mixture disposed on the first substrate. The disclosure also provides a polymeric material and a method of making a two-part composition. Advantageously, two-part compositions according to the present disclosure can be used as coatings and adhesive systems with handling and performance similar to existing two-part urethane systems, but with less sensitivity to water.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 2

【本代表圖之符號簡單說明】：

200...物品

210...第一基材

211...第一主表面

212...混合物

213...第一主表面

214...第二基材

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 包括含脲二酮材料、環氧組分、及促進劑之聚合材料、兩部分組成物、及方法

POLYMERIC MATERIAL INCLUDING A
URETDIONE-CONTAINING MATERIAL, AN EPOXY
COMPONENT, AND AN ACCELERATOR, TWO-PART
COMPOSITIONS, AND METHODS

【技術領域】

【0001】 本揭露關於包括含脲二酮材料及環氧組分之聚合材料，諸如兩部分組成物。

【先前技術】

【0002】 兩部分胺甲酸酯黏著劑及密封劑可商購自多家公司。這些系統一般涉及一個組分（其係以異氰酸酯基團封端之寡聚物/聚合物）及為多元醇的第二組分。當混合時，異氰酸酯與多元醇反應以形成胺甲酸酯基團。雖然這是已建立且有效的化學，但由於當與水反應時異氰酸酯之能力會被去活化，而受到對濕氣的敏感度影響。因此，仍然需要有利地具有較低對水的敏感度的黏著劑及密封劑。

【發明內容】

【0003】 在第一實施例中，提供一種聚合材料。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個

OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；(d)環氧組分；及(e)促進劑。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。

【0004】 在第二實施例中，提供一種兩部分組成物。該兩部分組成物包括(1)第一部分，其包括聚合材料，及(2)第二部分，其包括至少一種含硫醇化合物。該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；及(d)環氧組分。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。

【0005】 在第三實施例中，提供一種聚合產物。該聚合產物係兩部分組成物之聚合產物。該兩部分組成物包括(1)第一部分，其包括聚合材料，及(2)第二部分，其包括至少一種含硫醇化合物。該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；及(d)環氧組分。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。

【0006】 在第四實施例中，提供一種將兩個基材黏著在一起之方法。該方法包括(a)獲得兩部分組成物；(b)將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；(c)將該混合物的至少一部分設置在第一基材的第一主表面上；及(d)使第二基材的第一主表面與設置在該第一基材上的該混合物接觸。該兩部分組成物包括(1)第一部分，其包括聚合材料，及(2)第二部分，其包括至少一種含硫醇化合物。該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；及(d)環氧組分。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。

【0007】 在第五實施例中，提供一種製造兩部分組成物之方法。該方法包括(a)藉由形成聚合材料來提供第一部分；及(b)提供包括至少一種含硫醇化合物之第二部分。該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；及(d)環氧組分。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。

【0008】 包括環氧組分賦予包括含脲二酮材料之聚合材料所欲的黏度減少。促進劑增加含硫醇化合物與含脲二酮材料或環氧組分之間的反應速度。

【0009】 上文的發明內容非意欲描述本發明之態樣的各個實施例或每一個實施方案。各種實施例的細節係在以下的說明中提出。其他特徵、目標、以及優點於說明以及申請專利範圍中將為顯而易見。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 係根據本揭露之將兩個基材黏著在一起之一例示性方法的流程圖。

圖 2 係可根據本揭露製備之包括兩個黏著在一起的基材之一例示性物品的示意剖面圖。

【0011】 重複使用說明書及圖式中之參考元件符號，目的是要呈現本揭露相同或類同之特徵或元件。應理解的是，所屬技術領域中具有通常知識者可擬出許多其他修改及實施例，其等仍屬於本揭露原理之範疇及精神。圖式未必按照比例繪製。

【實施方式】

【0012】 本揭露提供可用於例如塗層及/或黏著劑中的聚合材料、可聚合組成物、及兩部分組成物，其等相較於類似卻含有異氰酸酯的組成物具有良好的流動性及反應性（例如，不添加溶劑），短時間量內具有可接受的固化及/或黏著性。此外，根據本揭露之至少某些實施例的塗層及黏著劑基本上不含異氰酸酯。這是有利的，因為異氰

酸酯在首次接觸（例如接觸皮膚）時傾向為敏化劑，使得後續接觸引起發炎。如上所述，含有異氰酸酯的塗層/黏著劑比其他化合物展現出較高對水的敏感度，因此使塗層或黏著劑中的異氰酸酯含量最小化可改善固化期間的可靠性並簡化聚合材料、可聚合組成物、及兩部分組成物的儲存及處理。

【0013】 用語「一(a/an)」、「該(the)」、「至少一(at least one)」、及「一或多(one or more)」可互換使用。

【0014】 用語「及/或(and/or)」意指一或兩者，諸如在 A 及/或 B 之表示方式中，係指僅 A、僅 B、或 A 及 B 兩者。

【0015】 用語「基本上(essentially)」意指 95%或更多。

【0016】 用語「當量(equivalent)」係指官能基（例如 OH 基團、異氰酸酯基團、脲二酮基團等）在每分子聚合物鏈或每莫耳不同官能基中的莫耳數。

【0017】 用語「脒基(amidine group)」並不是指咪唑環中的脒基，儘管該脒基可含在一或多個其他環中（例如 1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯或 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯）；

【0018】 用語「烷基(alkyl)」係指烷烴之單價自由基。合適的烷基可具有至多 50 個碳原子、至多 40 個碳原子、至多 30 個碳原子、至多 20 個碳原子、至多 16 個碳原子、至多 12 個碳原子、至多 10 個碳原子、至多 8 個碳原子、至多 6 個碳原子、至多 4 個碳原子、或至多 3 個碳原子。烷基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合。直鏈烷基常具有 1 至 30 個碳原子、1 至 20 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 6 個

碳原子、或 1 至 4 個碳原子。支鏈烷基常具有 3 至 50 個碳原子、3 至 40 個碳原子、4 至 20 個碳原子、3 至 10 個碳原子、或 3 至 6 個碳原子。環狀烷基常具有 3 至 50 個碳原子、5 至 40 個碳原子、6 至 20 個碳原子、5 至 10 個碳原子、或 6 至 10 個碳原子。

【0019】 用語「伸烷基(alkylene)」係指為烷基之二價基團。伸烷基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合。伸烷基一般具有 1 至 20 個碳原子。在一些實施例中，伸烷基含有 4 至 14 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 8 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子。伸烷基之基團中心可在同一碳原子上（即，亞烷基）或在不同碳原子上。在某些實施例中，伸烷基可經 OH 基團取代。

【0020】 用語「烷三基(alkane-triyl)」係指烷烴之三價自由基。

【0021】 用語「芳基(aryl)」係指係芳烴自由基之單價基團，其係碳環芳族化合物。芳基可具有一至五個連接至或稠合至芳族環之環。其他環結構可係芳族環、非芳族環、或其組合。芳基之實例包括但不限於苯基、聯苯基、聯三苯基、蔡基、芴基(acenaphthyl)、蔥醌基(anthraquinonyl)、菲基、蔥基、芘基、芘基、及萸基。

【0022】 用語「芳烷基(aralkyl)」係指式-R-Ar 之單價基團，其中 R 係伸烷基且 Ar 係芳基。亦即，芳烷基係經芳基取代之烷基。

【0023】 用語「伸芳烷基(aralkylene)」係指式-R-Ar^a-之二價基團，其中 R 係伸烷基且 Ar^a 係伸芳基（即，伸烷基係鍵結至伸芳基）。

【0024】 用語「伸芳基(arylene)」係指係碳環且係芳族之二價基團。該基團具有一至五個連接的、稠合的、或其組合之環。其他環可為芳族環、非芳族環、或其組合。在一些實施例中，伸芳基具有至多 5 個環、至多 4 個環、至多 3 個環、至多 2 個環、或 1 個芳族環。舉例而言，伸芳基可為伸苯基。用語「伸烷芳基(alkarylene)」係指二價基團，其係經烷基或附接至伸烷基的伸芳基取代之伸芳基。除非另有指示，伸烷芳基一般具有 1 至 20 個碳原子、4 至 14 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子。除非另有指示，對於兩基團，烷基或伸烷基部分一般具有 1 至 20 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子。除非另有指示，對於兩基團，芳基或伸芳基部分一般具有 6 至 20 個碳原子、6 至 18 個碳原子、6 至 16 個碳原子、6 至 12 個碳原子、或 6 至 10 個碳原子。在某些實施例中，伸芳基或伸烷芳基具有 4 至 14 個碳原子。

【0025】 用語「非質子性(aprotic)」係指不具有鍵結至氧（如在羥基中）或氮（如在胺基中）之氫原子的組分。大致而言，任何不含有不穩定 H^+ 的組分稱為非質子性組分。此類組分的分子無法供質子 (H^+) 給其他組分。

【0026】 用語「鹼性鹽(basic salt)」係指若溶解於具有 pH 為 7 之水中時形成鹼性溶液之鹽。該鹽可與其他物質締合，例如，諸如水（即，水合物）。

【0027】 用語「胺甲酸酯(carbamate)」係指具有通式 $R-N(H)-C(O)-O-R'$ 的化合物。較佳的 R 基團包括伸烷基。

【0028】 用語「二異氰酸酯(diisocyanate)」係指具有通式 $O=C=N-R-N=C=O$ 的化合物。較佳的 R 基團包括伸烷基及伸芳基。

【0029】 用語「二醇(diol)」係指具有兩個 OH 基團的化合物。

【0030】 用語「非酸性(nonacidic)」意指不含至少與對應羧基一樣酸的酸性基團；

用語「氫硫基(sulfhydryl group)」係指-SH 基團；

用語「三胺(triamine)」係指具有三個胺基的化合物。

【0031】 用語「聚酯(polyester)」係指重複的雙官能性聚合物，其中重複單元藉由酯鍵聯連接。酯基團具有通式 $-R-C(O)-OR'$ 。用語「聚醚(polyether)」係指具有通式 $-O-R-$ 的重複雙官能性烷氧基自由基。較佳的 R 及 R' 基團具有通式 $-C_nH_{2n}-$ ，且包括例如亞甲基、伸乙基、及伸丙基（包括正伸丙基及異伸丙基）、或其組合。R 及 R' 基團的組合可例如以隨機或嵌段類型共聚物提供。

【0032】 用語「多元醇(polyol)」係指具有二或更多個羥基（即 OH）基團的化合物。

【0033】 用語「聚合材料(polymeric material)」係指任何均聚物、共聚物、三聚物、及類似者，以及任何稀釋劑。

【0034】 用語「非反應性稀釋劑(non-reactive diluent)」係指可添加以調整可聚合組成物之黏度的組分。所謂「非反應性」意指該稀釋劑不參與可聚合組成物的聚合反應（例如，與固化劑、含脲二酮材料、或具有一或多個 OH 基團的含羥基化合物反應）。在製造兩部分

組成物期間、在製造塗層或黏著劑期間、在將塗層或黏著劑施加至基材期間、或在老化時，稀釋劑不與此類組分反應。一般而言，稀釋劑實質上不含反應性基團。在一些實施例中，非反應性稀釋劑的分子量小於諸如含脲二酮材料之組分的分子量。非反應性稀釋劑不是揮發性的，且在固化後實質上保留在塗層或黏著劑中。非反應性稀釋劑的沸點可大於 200°C。

【0035】 用語「反應性稀釋劑(reactive diluent)」係指可添加以調整可聚合組成物之黏度並且不參與聚合反應（例如，與固化劑、含脲二酮材料、或具有一或多個 OH 基團的含羥基化合物反應）的組分。在下列至少一者中，稀釋劑與此類組分反應：將塗層或黏著劑施加至基材期間、或在老化時。稀釋劑包括一或多個反應性基團，諸如環氧基。在一些實施例中，反應性稀釋劑的分子量小於諸如含脲二酮材料之組分的分子量。

【0036】 用語「一級醇(primary alcohol)」係指其中 OH 基團連接至一級碳原子的醇（例如，具有通式 $\text{-CH}_2\text{OH}$ ）。用語「二級醇(secondary alcohol)」係指其中 OH 基團連接至二級碳原子的醇（例如，具有通式 -CHROH ，其中 R 為含有碳原子的基團）。

【0037】 用語「環境溫度(ambient temperature)」係指在攝氏 20 度至攝氏 25 度（含）之範圍內的溫度。

【0038】 在第一態樣中，提供一種聚合材料。該聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物且具有 90%或更大的固體含量，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括含脲二酮材料，該含脲二酮材料包括

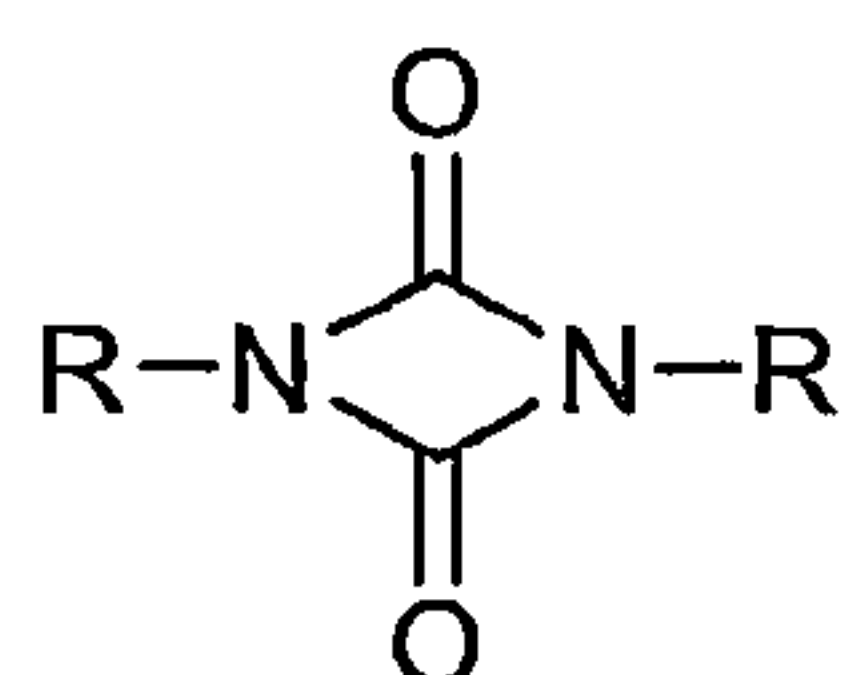
與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；及環氧組分。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。換言之，第一態樣提供：

一種聚合材料，其包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

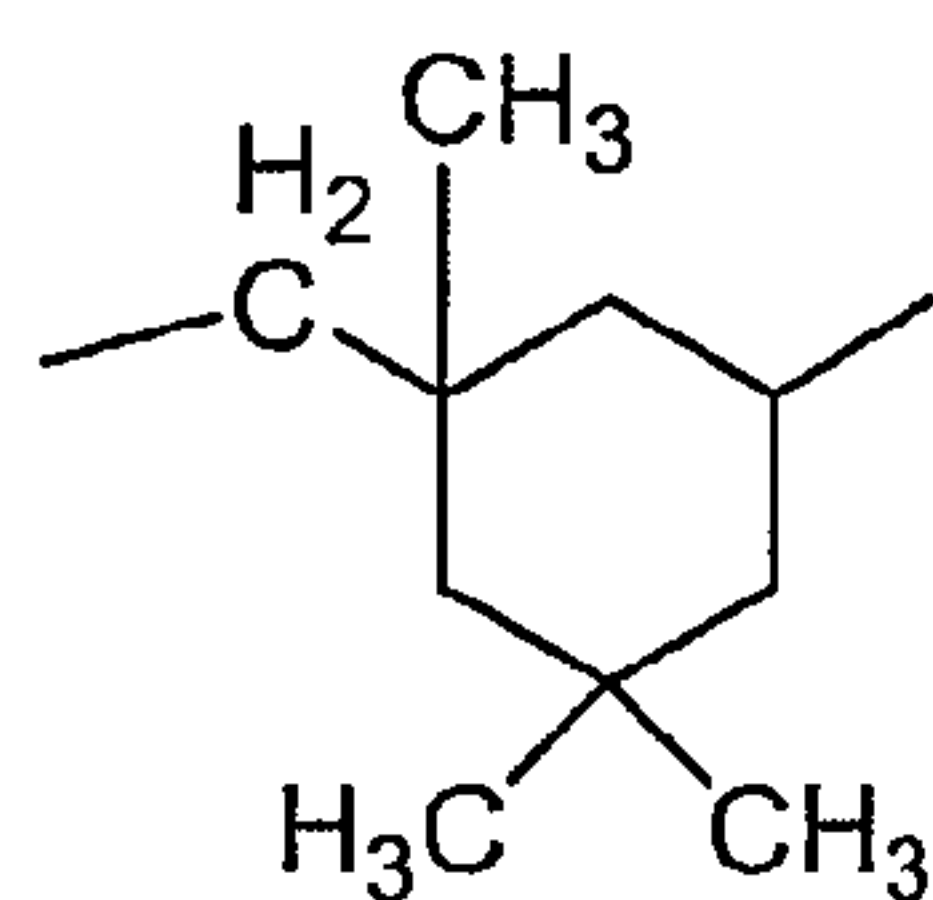
- (a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
- (b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
- (c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；
- (d) 環氧組分；及
- (e) 促進劑；

其中該聚合材料包含 90% 或更大的固體含量。

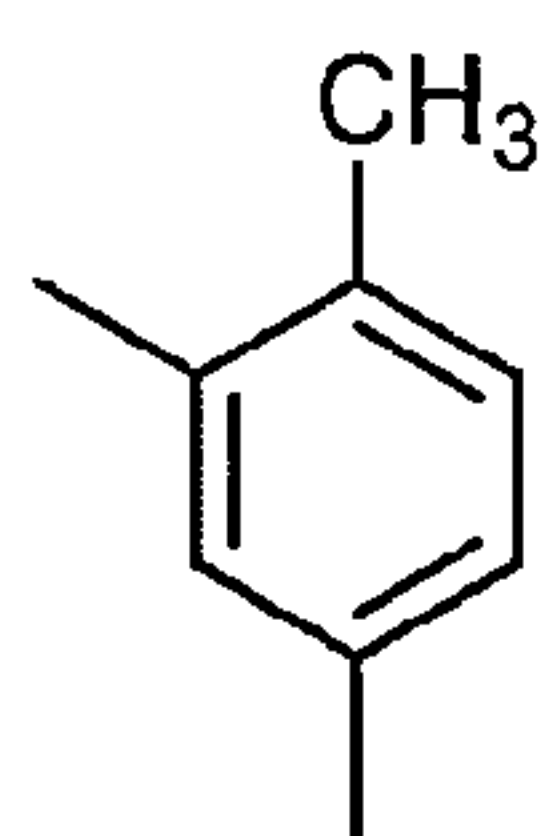
【0039】 脲二酮可藉由二異氰酸酯與自身的反應形成，且具有以下通式：



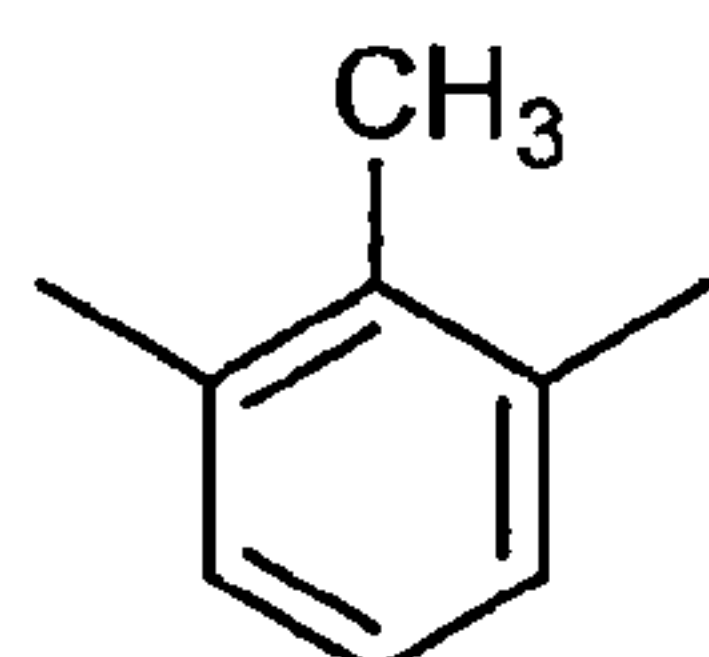
【0040】 在一些實施例中，二異氰酸酯包含選自式 X、式 XI、及式 XII 的官能基：



X ;



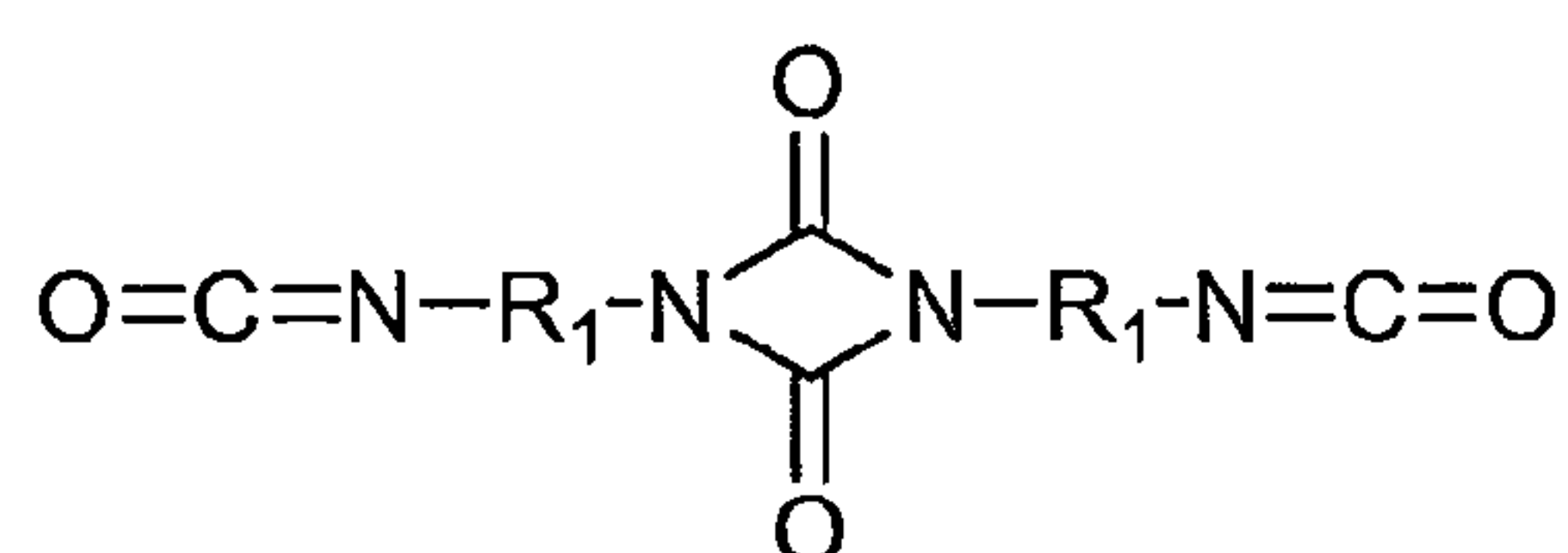
XI ;



XII 。

【0041】 二異氰酸酯與自身反應時可有多種反應產物，且一般而言二異氰酸酯與自身的反應產生二或更多種反應產物的摻合物。較佳地，二異氰酸酯與自身的反應進行到一定程度，使得聚合材料含有 25 重量%或更少、或 23 重量%或更少的異氰酸酯基團，如藉由紅外傅立葉轉換光譜法（例如 Nicolet 6700 FT-IP 光譜儀，Thermo Scientific (Madison, WI)）判定，其中材料中的異氰酸酯之重量百分比係以將異氰酸酯官能基的莫耳數乘以每莫耳 42 克(g/mol)，然後除以材料的質量來計算。

【0042】 在某些實施例中，含脲二酮材料包含式 I 的化合物：



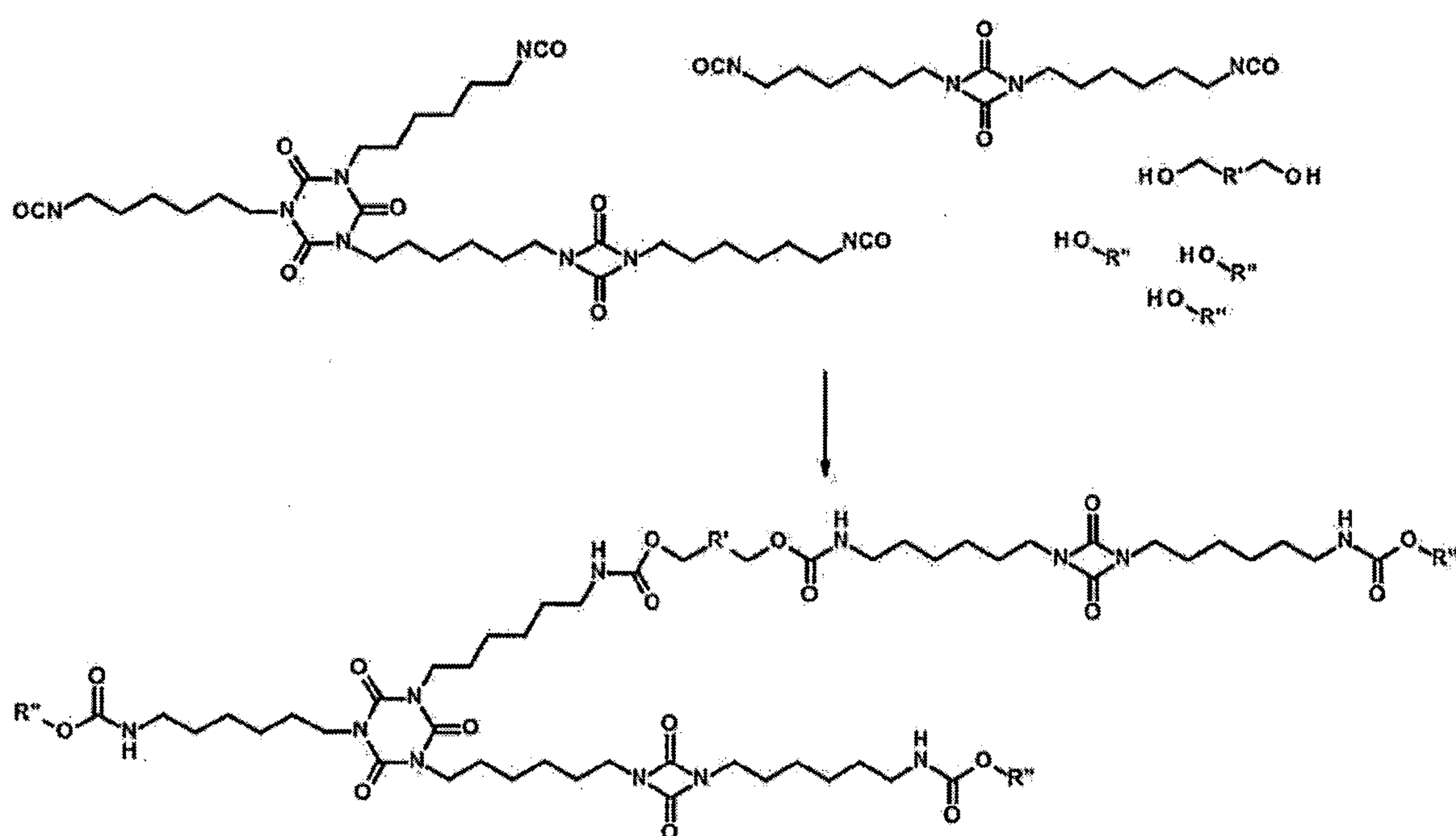
I

其中 R_1 係獨立地選自 C_4 至 C_{14} 伸烷基、伸芳基、及伸烷芳基 (alkaryl) 。在一些實施例中，二異氰酸酯包含六亞甲基二異氰酸酯。一個較佳的含脲二酮材料為包含脲二酮官能基的基於六亞甲基二異氰酸酯之材料摻合物，其可以商品名 DESMODUR N3400 商購自 Covestro (Leverkusen, Germany) 。額外的含脲二酮材料亦可以商品名 CRELAN EF 403 商購自 Covestro 、及以商品名 METALINK U/ISOQURE TT 商購自 Isochem Incorporated (New Albany, OH) 。

【0043】 一般而言，（聚合材料之）聚合反應產物包含大於一個脲二酮官能基在聚合材料之主鏈中，諸如平均 1.1 個或更多的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中、1.2 個或更多、1.3 個或更多、1.4 個或更多、1.5 個或更多、1.6 個或更多、1.8 個或更多、2.0 個或更多、2.2 個或更多、2.4 個或更多、2.6 個或更多、2.8 個或更多、3.0 個或更多、3.2 個或更多、3.4 個或更多、或 3.6 個或更多；且平均 6.0 個或更少的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中、5.8 個或更少、5.6 個或更少、5.4 個或更少、5.2 個或更少、5.0 個或更少、4.8 個或更少、4.6 個或更少、4.4 個或更少、4.2 個或更少、4.0 個或更少、3.8 個或更少、3.5 個或更少、3.3 個或更少、3.1 個或更少、2.9 個或更少、2.7 個或更少、2.5 個或更少、2.3 個或更少、2.1 個或更少、或甚至平均 1.9 個或更少的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中。換言之，聚合反應產物可包含平均 1.3 至 6.0 個（含）或 1.5 至 4.0 個（含）的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中。在選擇實施例中，

聚合反應產物包含平均 1.3 至 5.0 個（含）的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中，且可聚合組成物不含第二含羥基化合物。脲二酮官能基的量可如以下實例中所述判定。

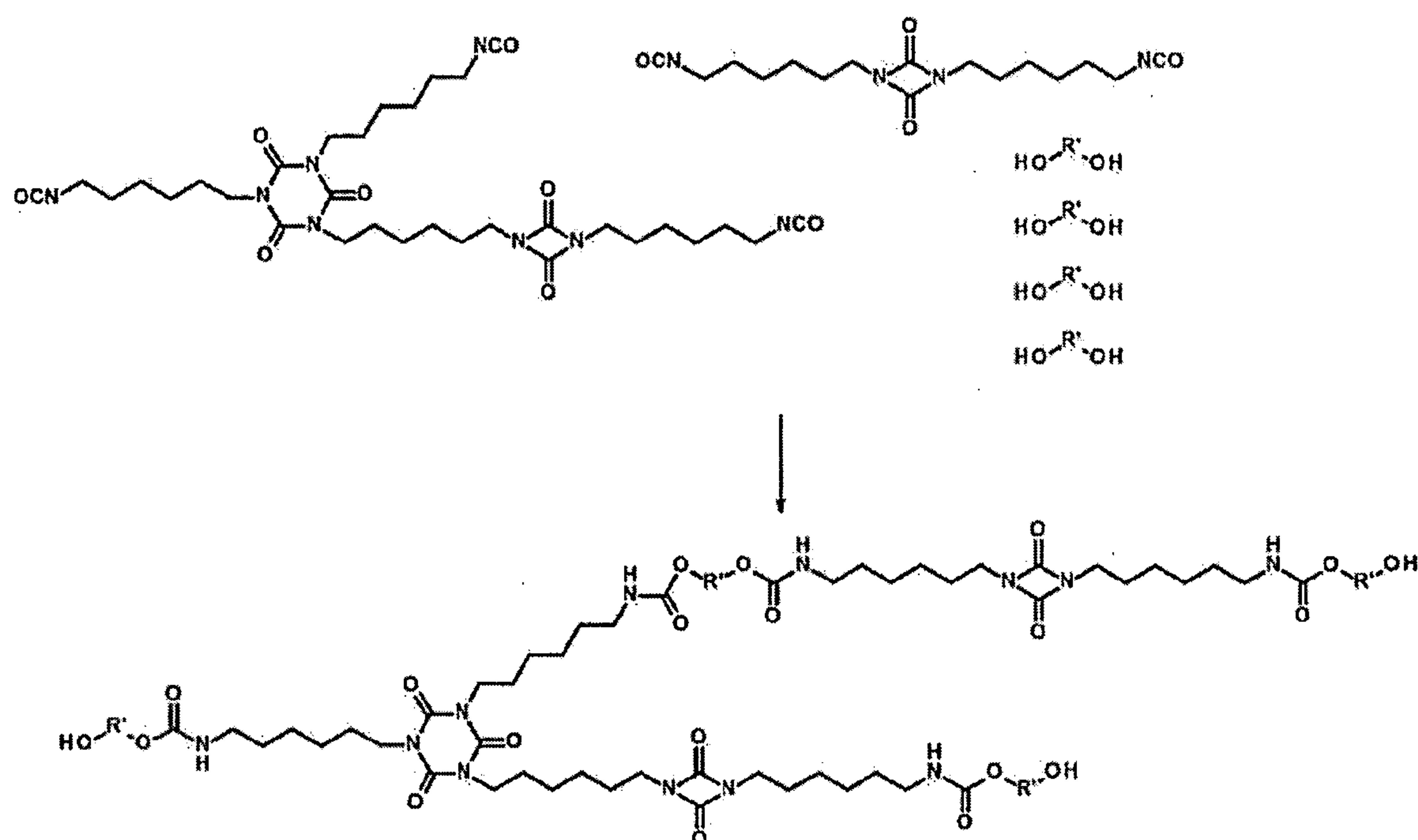
【0044】 含脲二酮材料與第一含羥基化合物及（可選的）第二含羥基化合物之例示性簡化一般反應方案係提供於以下方案 1 中：



方案 1

在方案 1 的具體反應方案中，含脲二酮材料包含兩種含有脲二酮基團的化合物，其中一種亦含有異氰脲酸酯化合物。在聚合材料的某些實施例中，（聚合材料之）聚合反應產物包含每分子聚合反應產物平均 1.3 個或更少的異氰脲酸酯(isocyanurate)單元。這可能是因為異氰脲酸酯單元可能不會向聚合材料貢獻所欲性質。

【0045】 類似地，含脲二酮材料與第一含羥基化合物、但沒有可選的第二含羥基化合物之例示性簡化一般反應方案係提供於以下方案 2 中：



方案 2

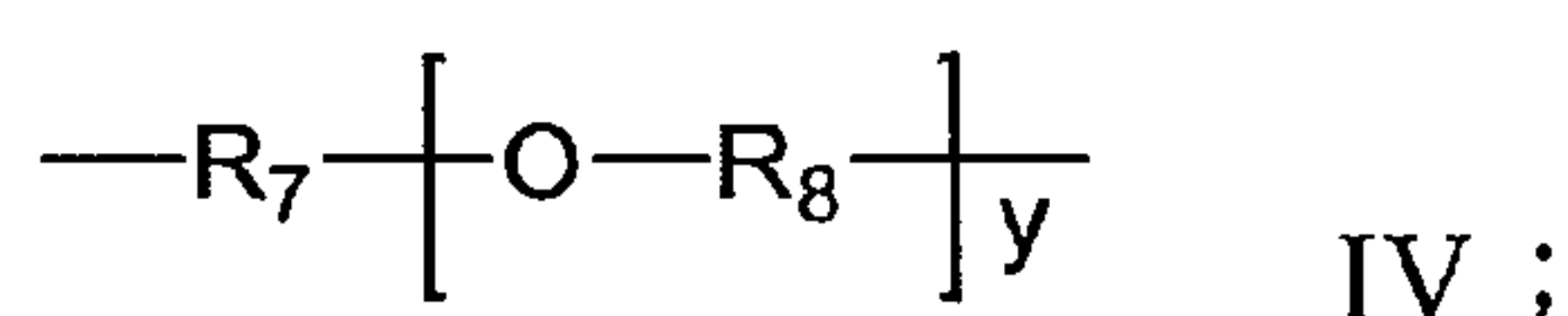
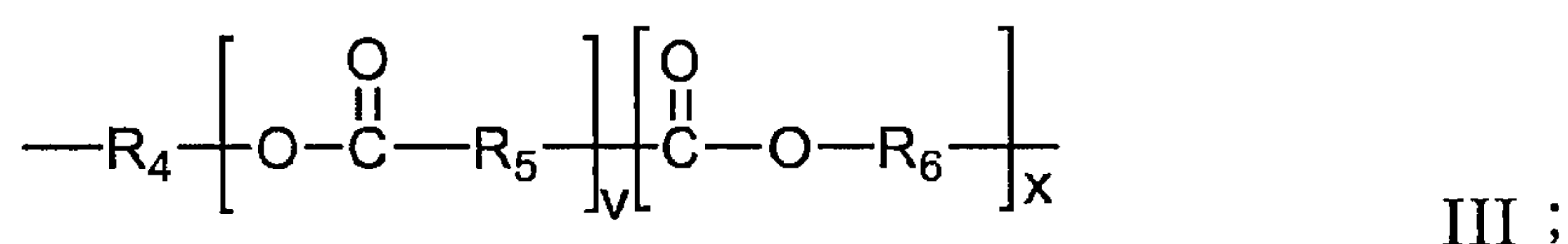
（聚合材料之）聚合反應產物一般亦包含每分子聚合反應產物一或多個胺甲酸酯官能基在聚合反應產物之主鏈中。胺甲酸酯官能基係藉由第一含羥基化合物（及可選地第二含羥基化合物）與存在於含脲二酮化合物上之異氰酸酯基團的反應所形成。例如，聚合反應產物可包含平均 0.2 個或更多的胺甲酸酯官能基在聚合反應產物之主鏈中、0.5 個或更多、1 個或更多、2 個或更多、3 個或更多、4 個或更多、5 個或更多、6 個或更多、7 個或更多、或甚至平均 8 個或更多的胺甲酸酯官能基在聚合反應產物之主鏈中；且平均 18 個或更少的胺甲酸酯官能基在

聚合反應產物之主鏈中、17 個或更少、16 個或更少、15 個或更少、14 個或更少、13 個或更少、12 個或更少、11 個或更少、10 個或更少、或平均 9 個或更少的胺甲酸酯官能基在聚合反應產物之主鏈中。換言之，聚合反應產物可包含平均 0.2 至 18 個（含）或 2 至 10 個（含）的胺甲酸酯官能基在聚合反應產物之主鏈中。聚合反應產物之平均胺甲酸酯官能基含量可如以下實例中所述來判定。

【0046】 在某些實施例中，第一含羥基化合物係伸烷基多元醇、聚酯多元醇、或聚醚多元醇。經常，第一含羥基化合物係二醇，諸如支鏈二醇。例如，在一些實施例中，第一含羥基化合物具有式 II：

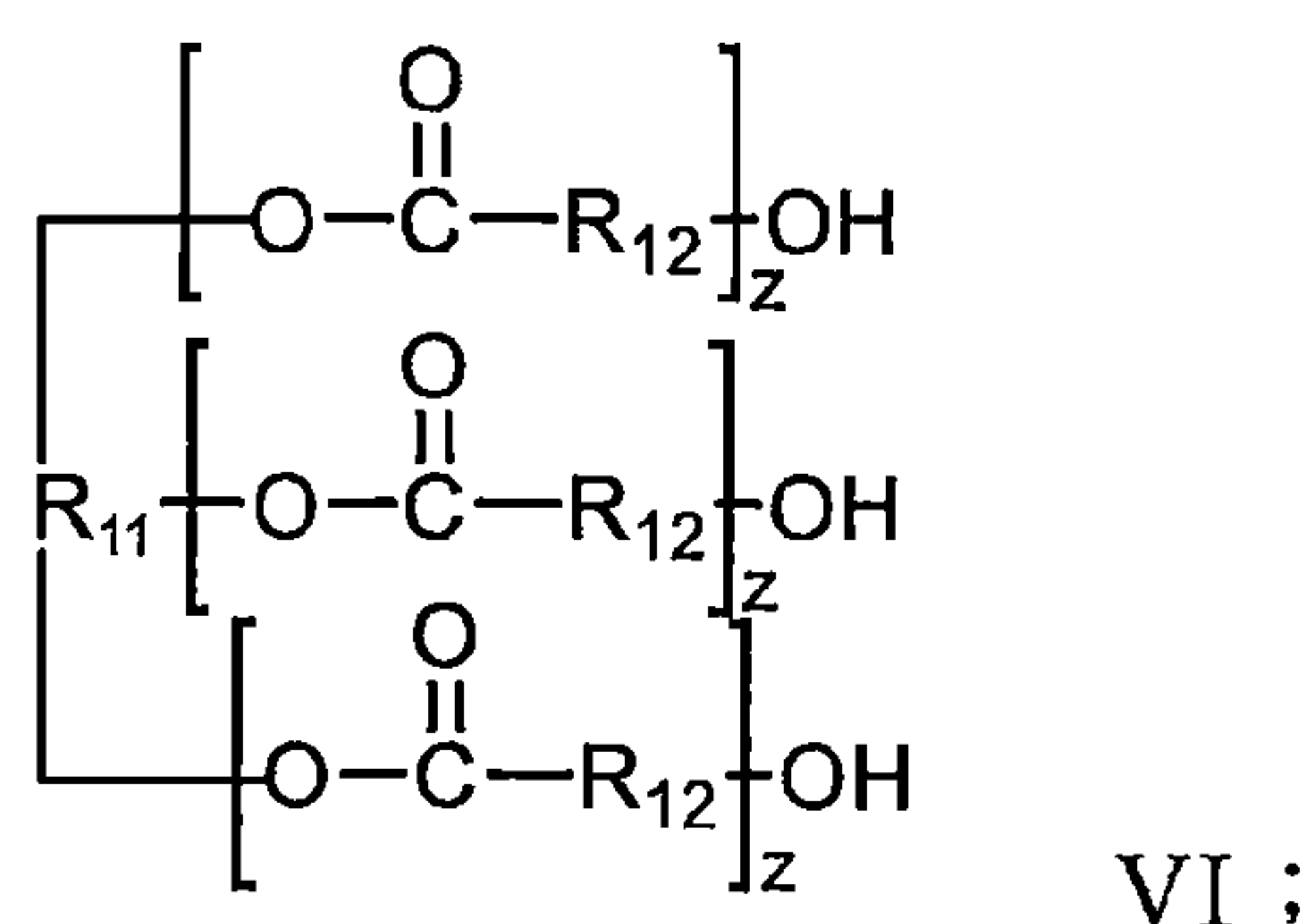
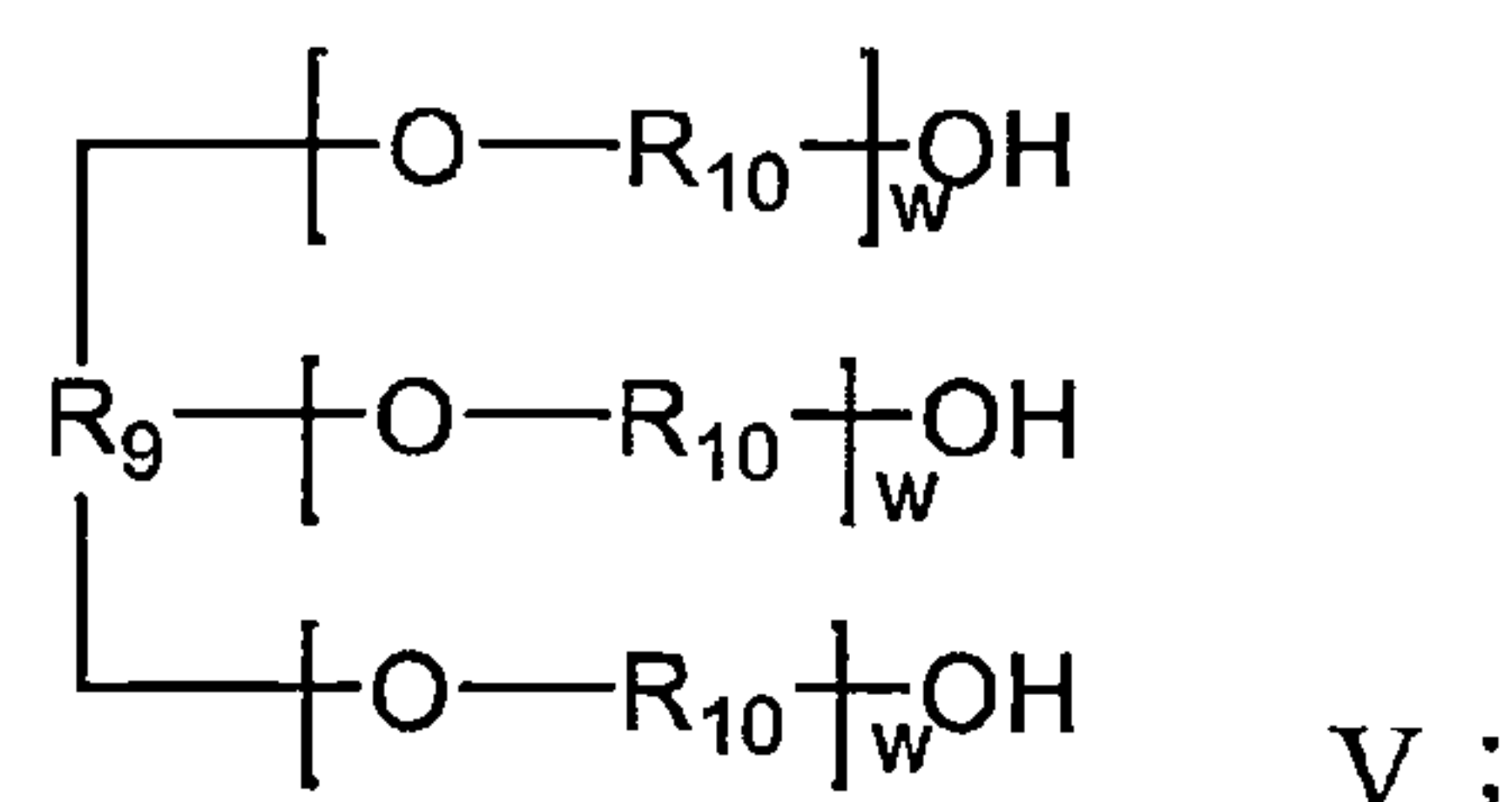


其中 R_2 係選自 R_3 、伸烷基、及經 OH 基團取代之伸烷基，其中 R_3 具有式 III 或式 IV：



其中 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 之各者獨立地係伸烷基，其中 v 及 y 之各者獨立地係 1 至 40，且其中 x 係選自 0 至 40。可選地， R_2 係選自 C_1 至 C_{20} 伸烷基及經 OH 基團取代之 C_1 至 C_{20} 伸烷基。

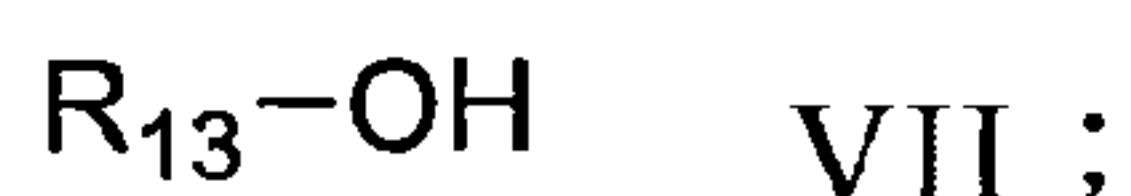
【0047】 在第一含羥基化合物的某些實施例中， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 之各者係獨立地選自 C_1 至 C_{20} 伸烷基。替代地，第一含羥基化合物可具有式 V 或式 VI：



其中 R_9 及 R_{11} 之各者獨立地係烷三基，其中 R_{10} 及 R_{12} 之各者係獨立地選自伸烷基，且其中 w 及 z 之各者係獨立地選自 1 至 20。較佳地， R_{10} 及 R_{12} 之各者係獨立地選自 C_1 至 C_{20} 伸烷基。

【0048】 合適的第一含羥基化合物包括支鏈醇、二級醇、或醚，例如且不限於 2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、聚(四亞甲基醚)二醇、2-乙基己-1,3-二醇、及 1,3-丁二醇。此類合適的第一含羥基化合物可商購自化學品供應商，包括例如 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)、JT Baker (Center Valley, PA)、TCI (Portland, OR)、及 Fisher Scientific (Waltham, MA)。

【0049】 在某些實施例中，可選的第二含羥基化合物係烷基醇、聚酯醇、或聚醚醇，諸如支鏈醇及/或二級醇。例如，在一些實施例中，存在第二含羥基化合物並具有式 VII：



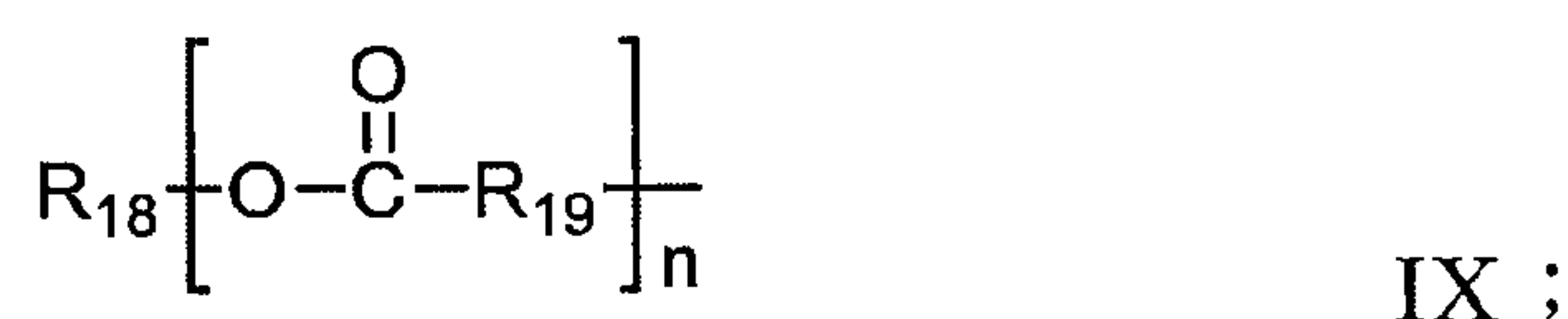
其中 R_{13} 係選自 R_{14} 、 R_{15} 、及 C_1 至 C_{50} 烷基；

其中 R_{14} 具有式 VIII：



其中 $m = 1$ 至 20 ， R_{16} 係烷基，且 R_{17} 係伸烷基；

其中 R_{15} 具有式 IX：



其中 $n = 1$ 至 20 ， R_{18} 係烷基，且 R_{19} 係伸烷基。較佳地， R_{13} 係 C_4 - C_{20} 烷基，因為低於 C_4 的烷基傾向於形成結晶聚合材料。

【0050】 合適可選的第二含羥基化合物可包括支鏈醇或二級醇，例如且不限於 2-丁醇、2-乙基-1-己醇、異丁醇、及 2-丁基辛醇，其等之各者可商購自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)。

【0051】 在一實施例中，第一含羥基化合物具有式 II，且存在可選的第二含羥基化合物並具有式 VII，其中式 II 化合物之 R_2 具有式 III，且其中式 VII 化合物之 R_{13} 係支鏈 C_4 至 C_{20} 烷基。

【0052】 在選擇實施例中，第一含羥基化合物係二醇，且相對於異氰酸酯當量，反應產物包含 0.2 至 0.65（含）或 0.25 至 0.61（含）的二醇當量。可選地，第一含羥基化合物及（可選的）第二含羥基化合物之 OH 當量的總和等於或大於聚合材料之異氰酸酯當量。

【0053】 較佳地，聚合材料基本上不含異氰酸酯。所謂「基本上不含異氰酸酯」意指聚合材料含有 5 重量%或更少、4 重量%或更少、3 重量%或更少、2 重量%或更少、或 1 重量%或更少的異氰酸酯基團，如藉由紅外傅立葉轉換光譜法（例如 Nicolet 6700 FT-IP 光譜儀，Thermo Scientific (Madison, WI)）判定，其中材料中的異氰酸酯之重量百分比係以將異氰酸酯官能基的莫耳數乘以 42 g/mol，然後除以材料的質量來計算。

【0054】 該等組分包括至少一種環氧組分。已發現引入反應性環氧樹脂稀釋劑導致聚合材料之黏度的改進，該聚合材料包括含脲二酮材料，使得已經能夠使用結晶或高黏度含脲二酮材料。

【0055】 環氧組分可任選地包括環氧樹脂，該環氧樹脂包含一或多種環氧化合物，其可係單體或聚合、以及脂族、環脂族、雜環、芳族、氫化、及/或其混合物。較佳的環氧化合物每分子含有多於 1.5 個環氧基，且較佳地每分子含有至少 2 個環氧基。

【0056】 環氧組分可包括具有末端環氧基之線性聚合環氧化物（例如，聚氧化烯二醇的二環氧丙基醚）、具有環氧基骨架的聚合環氧化物（例如，聚丁二烯聚環氧化物）、具有側接環氧基之聚合環氧化物（例如，甲基丙烯酸環氧丙酯聚合物或共聚物）、或其混合物。

【0057】 例示性環氧化合物包括例如脂族（包括環脂族）及芳族環氧化合物。（多種）環氧化合物可係單體、寡聚、或聚合環氧化物、或其組合。環氧組分可係純化合物或包含至少兩種環氧化合物的混合物。環氧組分一般具有平均每分子至少 1 個環氧基（即，環氧乙烷基），較佳地每分子至少約 1.5 個、及更佳地每分子至少約 2 個環氧基。因此，環氧組分可包含至少一種單官能性環氧樹脂、及/或可包含至少一種多官能性環氧樹脂。在一些情況下，平均可存在 3（例如，三官能性環氧樹脂）、4、5、或甚至 6 個環氧基。聚合性環氧化物包括具有末端環氧基之線性聚合物（例如，聚氧化烯二醇之二環氧丙基醚）、具有環氧乙烷單元骨架的聚合物（例如，聚丁二烯聚環氧化物）、及具有側接環氧基之聚合物（例如，甲基丙烯酸環氧丙酯聚合物或共聚物）。其他有用的環氧組分係多元酚甲醛縮合產物以及僅含有環氧基或羥基作為反應性基團的聚環氧丙基醚。在某些實施例中，環氧組分包含至少一個環氧丙基醚基團。每分子環氧基的「平均」數目可藉由將含環氧基材料中的環氧基總數除以所存在的含環氧基分子總數來判定。

【0058】 環氧組分的選擇可取決於預期的最終用途。例如，當接合線(bond line)需要更大量的延性時，具有可撓性主鏈的環氧化物可

係所欲的。諸如雙酚 A 的二環氧丙基醚及雙酚 F 的二環氧丙基醚之材料有助於固化時賦予所欲的結構黏著性質，而該等環氧樹脂的氫化形式可用於與具有油性表面之基材相容。

【0059】 市售環氧化合物包括環氧十八烷(octadecylene oxide)、環氧氯丙烷、苯環氧乙烷、乙烯基氧化環己烯(vinylcyclohexene oxide)、環氧丙醇(glycidol)、甲基丙烯酸環氧丙酯、乙烯基二氧化環己烯(vinylcyclohexene dioxide)、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烯羧酸酯、3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-6-甲基環己烯羧酸酯、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、雙(2,3-環氧基環戊基)醚、二氧化二戊烯(dipentene dioxide)、含環氧官能性之聚矽氧樹脂、阻燃性環氧樹脂（例如，DER-580，溴化雙酚型環氧樹脂，可購自 Dow Chemical Co.）、酚甲醛酚醛清漆(novolac)之 1,4-丁二醇二環氧丙基醚（例如，DEN-431 及 DEN-438，來自 Dow Chemical Co.）、及間苯二酚二環氧丙基醚（例如，Kopoxite，來自 Koppers Company, Inc.）、雙(3,4-環氧基環己基)己二酸酯、2-(3,4-環氧基環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己烯間二噁烷(metadioxane)、乙烯基環己烯一氧化物 1,2-環氧基十六烷、烷基環氧丙基醚（諸如例如，HELOXY Modifier 7，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc., Waterford, NY）、烷基 C12-C14 環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 8，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、丁基環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 61，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、甲苯酚基環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier

62，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、對三級丁基苯基環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 65，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、多官能環氧丙基醚（諸如 1,4-丁二醇之二環氧丙基醚，例如 HELOXY Modifier 67，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、新戊二醇之二環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 68，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、環己烷二甲醇之二環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 107，來自 Shell Chemical Co.）、三羥甲基乙烷三環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 44，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 48，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、脂族多元醇之聚環氧丙基醚（例如，HELOXY Modifier 84，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、聚乙二醇二環氧化物（例如，HELOXY Modifier 32，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）、雙酚 F 環氧化物、9,9-雙[4-(2,3-環氧基丙氧基)苯基]萘酮（例如，EPON 1079，來自 Momentive Specialty Chemicals, Inc.）。

【0060】 在一些實施例中，環氧組分包含環氧化(聚)烯烴樹脂、環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、環脂族環氧樹脂、及其組合。市售環氧樹脂包括例如環氧化亞麻仁油（例如，來自 Arkema Inc., King of Prussia, Pennsylvania 之 VIKOFLEX 7190）、環氧酚酚醛清漆樹脂（例如，來自 CVC Specialty Chemicals, Moorestown, New Jersey 之 EPALLOY 8250）、多官能性環氧氯丙烷/

甲酚酚醛清漆環氧樹脂（例如，來自 Hexion Specialty Chemicals GmbH, Rosbach, Germany 之 EPON 164）、及環脂族環氧樹脂（例如，來自 Daicel Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan 之 CELLOXIDE 2021）。

【0061】 在一些實施例中，環氧組分含有一或多種具有 100 g/莫耳至 1500 g/mol 之環氧當量的環氧化合物。更佳地，環氧樹脂含有一或多種具有 300 g/莫耳至 1200 g/莫耳之環氧當量的環氧化合物。甚至更佳的是，可固化組成物含有二或更多種環氧化合物，其中至少一種環氧樹脂具有 300 g/莫耳至 500 g/莫耳之環氧當量，且至少一種環氧樹脂具有 1000 g/莫耳至 1200 g/莫耳之環氧當量。

【0062】 有用的環氧化合物亦包括環氧丙基醚，例如，諸如藉由使多元醇與環氧氯丙烷反應所製備者。此類多元醇可包括丁二醇、聚乙二醇、及甘油。

【0063】 有用的環氧化合物亦包括芳族環氧丙基醚（例如，諸如藉由使多元酚與過量的環氧氯丙烷反應所製備者）、環脂族環氧丙基醚、氫化環氧丙基醚、及其混合物。此類多元酚可包括間苯二酚、兒茶酚、氫醌、及多核酚，諸如 *p,p'*-二羥基二苄基、*p,p'*-二羥基二苯基、*p,p'*-二羥基苯基砵、*p,p'*-二羥基二苯基酮、2,2'-二羥基-1,1-二萘基甲烷、及下列之 2,2'-、2,3'-、2,4'-、3,3'-、3,4'-、及 4,4'-異構物：二羥基二苯基甲烷、二羥基二苯基二甲基-甲烷、二羥基二苯基乙基甲基甲烷、二羥基二苯基甲基丙基甲烷、二羥基-二苯基乙基苯基甲烷、二羥基二苯基丙基苯基甲烷、二羥基二苯基丁基苯基-甲烷、二羥基二

苯基甲苯基乙烷、二羥基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羥基二苯基-二環己基甲烷、及二羥基二苯基環己烷。

【0064】 類似地，有用的環氧化合物亦包括多元酚之聚環氧丙基醚。多元酚之聚環氧丙基醚之實例包括雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、兒茶酚、或間苯二酚之聚環氧丙基醚。

【0065】 有用的環氧化合物亦包括環氧丙基醚酯及聚環氧丙基酯。環氧丙基醚酯可藉由使羥基羧酸與環氧氯丙烷反應而獲得。聚環氧丙基醚可藉由使多羧酸與環氧氯丙烷反應而獲得。此類多羧酸可包括二聚物酸（例如，來自 Oleon, Simpsonville, SC 之 RADIACID 0950）、及三聚物酸（例如，來自 Oleon 之 RADIACID 0983）。合適的環氧丙基酯包括新癸酸之環氧丙基酯（例如，來自 CVC Specialty Chemicals 之 ERISYS GS-110）及二聚物酸之環氧丙基酯（例如，來自 CVC Specialty Chemicals 之 DRISYS GS-120）。

【0066】 例示性環氧化合物亦包括雙酚 A、雙酚 F、及酚醛清漆樹脂之環氧丙基醚以及脂族或環脂族二醇之環氧丙基醚。市售環氧丙基醚之實例包括雙酚 A 之二環氧丙基醚，諸如該等以 EPON 828、EPON 1001、EPON 1310、及 EPON 1510 購自 Hexion Specialty Chemicals GmbH, Rosbach, Germany 者；該等可以商標名稱 D.E.R.（例如，D.E.R.331、332、及 334）購自 Dow Chemical Co., Midland, Michigan 者；該等可以商標名稱 EPICLON 購自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 者（例如，EPICLON 840 及 850）及可以商標名稱 YL-980 購自 Japan Eledrophenyl Co.,Ltd. 者；雙酚 F 之二環氧丙基醚

(例如, 該等以商標名稱 EPICLON 購自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc.者(例如, EPICLON 830)); 酚醛清漆樹脂之環氧丙基醚(例如, 酚醛清漆環氧樹脂, 諸如該等以商標名稱 D.E.N.購自 Dow Chemical Co.者(例如, D.E.N.425、431、及 438)); 及阻燃性環氧樹脂(例如, D.E.R.580, 溴化雙酚型環氧樹脂, 可購自 Dow Chemical Co.)。在一些實施例中, 芳族環氧丙基醚(諸如該等藉由使二元酚與過量的環氧氯丙烷反應所製備者)可係較佳的。在一些實施例中, 可使用腈橡膠改質之環氧樹脂(例如, KELPOXY 1341, 可購自 CVC Chemical)。

【0067】 某些環氧組分可有利地大量使用(例如以可聚合組成物之總重量計, 45 重量%或更多), 並維持塗層或黏著劑之可接受結構完整性。以 45 wt.%或更多、50 wt.%、55 wt.%、或 60 wt.%或更多的量使用之此類較佳的環氧組分包括例如多元酚之聚環氧丙基醚(較佳地係雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、兒茶酚、或間苯二酚之聚環氧丙基醚)、或環氧化(聚)烯烴樹脂、環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、或環脂族環氧樹脂中之至少一者。

【0068】 在一些實施例中, 環氧組分具有指定之 Log 辛醇水分配係數(Log P)。雖然已描述用於判定化合物之 Log P 的各種方法, 但如本文中所使用, Log P 係指藉由 Moriguchi 法(參見 Moriguchi, I; Hirono, S; Qian, L.; Nakagome, I.; and Matsushita, Y; Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 40 (1992): 127.)。該運算係採用來自

Norgwyn Montgomery Software, Inc. (North Wales, Pa.)之 Molecular Modeling Pro Plus 軟體程式來進行。

【0069】 Log P 係定義為化合物在辛醇對水的濃度分配：

$$\text{Log P} = \text{Log} \left(\frac{[\text{化合物}]_{\text{辛醇}}}{[\text{化合物}]_{\text{水}}} \right)$$

【0070】 較高值之 Log P 係較疏水的，而較低值之 Log P 係較親水的。Moriguchi 法經由採用超過 1200 種具有各式各樣結構的有機分子所發展的相關性來預測 Log P。可選地，環氧組分展現小於 27.5、小於 25、小於 23、小於 20、小於 18、小於 16、小於 14、小於 12、小於 10、小於 8、小於 6、小於 5、小於 4、小於 3、或甚至小於 2.3 之根據 Moriguchi 法的 Log 辛醇水分配係數(Log P)。

【0071】 例如，（多個）低黏度環氧化合物可包括在環氧組分中，以降低如上所述的黏度。例如，在一些實施例中，環氧組分展現 100,000 厘泊(cP)或更小、75,000 cP 或更小、50,000 cP 或更小、30,000 cP 或更小、20,000 cP 或更小、15,000 cP 或更小、10,000 cP 或更小、9,000 cP 或更小、8,000 cP 或更小、7,000 cP 或更小、6,000 cP 或更小、5,000 cP 或更小、4,000 cP 或更小、或 3,000 cP 或更小之動態黏度，如使用布氏(Brookfield)黏度計所判定。用於動態黏度測試的條件包括在攝氏 24 度下以每分鐘 0.3 或 0.6 轉數(RPM)使用 LV4 轉軸。在一些實施例中，一或多種環氧組分各自具有每莫耳 2,000 克或更小的分子量。低黏度環氧化合物之實例包括：環己烷二甲醇二環氧丙基醚、間苯二酚二環氧丙基醚、對三級丁基苯基環氧丙基醚、甲苯

酚基環氧丙基醚、新戊二醇之二環氧丙基醚、三羥甲基乙烷之三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷之三環氧丙基醚、三環氧丙基對胺苯酚、*N,N'*-二環氧丙基苯胺、*N,N,N',N'*-四環氧丙基間伸苯二甲基二胺、及植物油聚環氧丙基醚。

【0072】 在一些實施例中，以可聚合組成物之總重量計，環氧組分之量係 1 重量%或更多、5 重量%或更多、7 重量%或更多、10 重量%或更多、12 重量%或更多、15 重量%或更多、18 重量%或更多；以可聚合組成物之總重量計，21 重量%或更多、24 重量%或更多、26 重量%或更多、31 重量%或更多、36 重量%或更多、41 重量%或更多、45 重量%或更多、或 50 重量%或更多；及以可聚合組成物之總重量計，95 重量%或更少、90 重量%或更少、85 重量%或更少、80 重量%或更少、75 重量%或更少、70 重量%或更少、65 重量%或更少、60 重量%或更少、55 重量%或更少、50 重量%或更少、45 重量%或更少、40 重量%或更少、31 重量%或更少、29 重量%或更少、27 重量%或更少、25 重量%或更少、23 重量%或更少、20 重量%或更少、17 重量%或更少、14 重量%或更少、或 10 重量%或更少。在選擇實施例中，以可聚合組成物之總重量計，環氧組分之添加量係 5 至 95 重量%、10 至 75 重量%、10 至 30 重量%、或 50 至 80 重量%。

【0073】 組分包括至少一種促進劑。包括促進劑以增加聚合材料與含有含硫醇化合物之組成物反應時之反應速度，尤其是含硫醇化合物與含脲二酮材料及/或與環氧組分之反應速度。促進劑亦可催化含脲二酮材料與一或多種含羥基化合物之反應。在一些實施例中，促進劑

包含胺固化劑，例如吡啶、具有 5 至 23 個碳原子之經取代吡啶、或具有式 $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 之胺，其中：

R^{20} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{21} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{22} 表示具有 2 至 18 個碳原子之單價有機基團；或

R^{21} 及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之二價有機基團，或

R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之三價有機基團；且

其中該胺固化劑不包含經取代或未經取代之脒基。

【0074】 例如，當該至少一種促進劑包含具有式 $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 之胺時。 R^{20} 及 R^{21} 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團，並且可含有諸如 O 及 N 之雜原子（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、乙氧基乙基、戊基、己基、環己基、苯基、2,4-二甲基苯基、辛基、癸基、十六基、或十八基）； R^{22} 表示具有 2 至 18 個碳原子之單價有機基團，並且可含有諸如 O 及 N 之雜原子（例如，乙基、丙基、丁基、異丁基、乙氧基乙基、戊基、己基、環己基、苯基、2,4-二甲基苯基、辛基、癸基、十六基、或十八基）；或 R^{21} 及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之二價有機基團（例如，伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、或 2,2-二苯基丙烷-1,3-二基）；或 R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之三價有機基團（例如，壬烷-1,5,9-三基及 3-(乙基-2'-基)戊烷-1,5-二基）。

【0075】 合適的促進劑之實例包括三乙胺；1,4-二氮雜[2.2.2]雙環辛烷(DABCO)；苯胺；*N,N*-二甲基苯胺；2,6-二甲基苯胺；1-甲基咪唑；吡啶；*N,N*-二甲基-4-胺基吡啶；苄胺；二環己胺；*N,N*-二環己基甲基胺；4-甲基咪啉；環己胺；哌啶；咪啉；1-[雙[3-(二甲胺基)丙基]胺基]-2-丙醇；1-甲基哌啶；吡啶；2,2,6,6-四甲基哌啶；1-甲基吡咯啶；*N*-苄基甲基胺；1,2,2,6,6-五甲基哌啶；2-{[2-(二甲胺基)乙基]-甲胺基}乙醇；3-二甲胺基-1-丙醇；及 2-[2-(二甲胺基)乙氧基]乙醇。

【0076】 合適的促進劑之實例包括具有 5 至 23 個碳原子的經取代吡啶。經取代吡啶包括氯吡啶、溴吡啶、氟吡啶、碘吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、三級丁基吡啶、苯基吡啶、甲氧基吡啶、乙氧基吡啶、苯氧基吡啶、硝基吡啶、二氯吡啶、二溴吡啶、二甲基吡啶、二乙基吡啶、二-三級丁基吡啶、菸鹼酸甲酯、菸鹼酸乙酯、吡啶甲酸甲酯、吡啶甲酸乙酯、異菸鹼酸甲酯、氰吡啶、及三甲基吡啶。

【0077】 市售促進劑包括可以 JEFFAMINE T-403 聚醚胺獲得之三官能性胺封端的聚醚及以 JEFFAMINE THF-100 聚醚胺獲得之二官能性胺封端的聚醚，兩者皆來自 Huntsman Corp.；1,3-苯二甲胺，與環氧氯丙烷之反應產物，以 GASKAMINE 328 獲得；及天冬胺酸、二級二胺，可以 Desmophen NH1220 購自 Covestro LLC。

【0078】 在一些較佳實施例中，至少一促進劑不含經取代或未經取代之咪唑、脒、及/或三唑基。

【0079】 在一些實施例中，可藉由併入至少一個側接-CH₂NR²³₂基團來直接將促進劑併入至含脲二酮化合物中，其中各 R²³ 獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R²³ 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。可如上所述形成此類化合物，以用於單醇(mono-ol)與具有一或多個異氰酸酯基團之含脲二酮環化化合物的反應，不同之處在於使用三級胺基醇代替。有利的是，此類反應可由於三級胺基而自我催化。例示性胺基醇包括 *N,N*-二甲基-2-胺基-1-乙醇、*N,N*-二乙基-2-胺基-1-乙醇、*N,N*-二甲基-3-胺基-1-丙醇、*N,N*-二甲基-4-胺基-1-丁醇、*N,N*-二甲基-6-胺基-1-己醇、及 *N,N*-二丁基-8-胺基-1-辛醇。

【0080】 在選擇實施例中，促進劑並非分開的組分，而是併入至含脲二酮材料中使得含脲二酮材料包含至少一個側接-CH₂NR²³₂基團，其中各 R²³ 獨立地表示具有自 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R²³ 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。類似地，在其他實施例中，促進劑係併入至環氧組分中使得環氧組分包含至少一個側接-CH₂NR²³₂基團，其中各 R²³ 獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R²³ 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。例如，可將促進劑併入環氧組分中，使得環氧組分包含環氧丙基胺、較佳地係間荏二胺之環氧化產物、亞甲基二苯胺之環氧化產物、或對胺苯酚之環氧化產物。

【0081】 在一些實施例中，促進劑包含三氟甲磺酸鈣、硝酸鈣、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、參-(二甲基胺甲基)酚、有機金屬催化劑（諸如錫化合物、鉍化合物、鋅化合物、及鉛化合物）、及/或任

何前述材料之組合。可選地，羧酸鉍可係合適促進劑，例如新癸酸鉍及/或乙基己酸鉍。在選擇實施例中，聚合材料不含含有錫之促進劑。

【0082】 在一些實施例中，環氧組分、促進劑、或兩者在可聚合組成物聚合時不存在，該可聚合組成物含有下列組分：(a)含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物、(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團、及（若存在）(c)第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團。在此類實施例中，使組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應，然後將環氧組分及/或促進劑與組分(a)、(b)、及（若存在）(c)的反應產物組合。

【0083】 在替代實施例中，環氧組分、促進劑、或兩者在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時存在。在此類實施例中，較佳的是大部分或所有環氧組分及促進劑不參與可聚合組分（包括組分(a)、(b)、及（若存在）(c)）之聚合，但仍可用於稍後的反應（例如，與固化劑）。換言之，在某些實施例中，組分(d)或組分(e)之至少一者在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時存在。

【0084】 在一些實施例中，組分(d)在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時存在，且組分(e)在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時不存在。在其他實施例中，組分(e)在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時存在，且組分(d)在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時不存在。

【0085】 聚合材料可進一步包含一或多種添加劑，例如，塑化劑、非反應性稀釋劑、韌化劑、填料、流動控制劑、著色劑（例如，

顏料及染料)、助黏劑、UV 穩定劑、增韌劑、阻燃劑、抗靜電材料、導熱及/或導電粒子、及膨脹劑，該膨脹劑包括例如化學發泡劑，諸如含有烴液體之偶氮二甲醯胺或可膨脹聚合微球體，諸如以商標名稱 EXPANCEL 由 Expancel Inc. (Duluth, GA)所販售者。

【0086】 合適的非反應性稀釋劑可包括苯甲酸酯，例如但不限於苯甲酸乙酯、苯甲酸乙基己酯、苯甲酸羥硬脂酸乙基己酯(ethylhexyl hydroxystearate benzoate)、苯甲酸 C12-C15 烷酯、及二丙二醇二苯甲酸酯。市售非反應性稀釋劑包括可以商標名稱 BENZOFLEX 131 購自 Eastman Chemical (Kingsport, TN)之材料。額外地，有機及/或無機酸可用作阻滯劑，以延遲固化或延長材料的適用期。例如，合適的酸可包括羧酸。

【0087】 常將塑化劑添加至聚合材料中以使聚合材料更具可撓性、更軟、且更具可使用性(例如更易於加工)。更具體而言，相較於單獨的聚合材料，由將塑化劑添加至聚合材料而產生的混合物一般具有較低的玻璃轉移溫度。聚合材料的玻璃轉移溫度可藉由添加一或多種塑化劑來降低例如至少攝氏 30 度、至少攝氏 40 度、至少攝氏 50 度、至少攝氏 60 度、或至少攝氏 70 度。溫度變化(即，降低)傾向於與添加至聚合材料中的塑化劑量相關。玻璃轉移溫度的降低通常造成可撓性增加、伸長率增加、及可使用性增加。一些示例塑化劑包括各種鄰苯二甲酸酯，諸如鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二異庚酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異辛酯、鄰苯二甲酸二壬酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二

甲酸二異癸酯、及鄰苯二甲酸苯基丁酯；各種己二酸酯，諸如己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二辛酯、己二酸二異壬酯、及己二酸二異癸酯；各種磷酸酯，諸如磷酸三-2-乙基己酯、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸三辛基酯、及磷酸三甲苯酯；各種偏苯三酸酯，諸如偏苯三酸三-2-乙基己酯及偏苯三酸三辛酯；各種癸二酸酯及壬二酸酯；及各種磺酸酯。其他示例塑化劑包括可藉由丙二醇或丁二醇與己二酸之縮合反應而形成的聚酯塑化劑。市售塑化劑包括該等可以商標名稱 JAYFLEX DINA 購自 ExxonMobil Chemical (Houston, TX)、及 PLASTOMOLL（例如，己二酸二異壬酯）購自 BASF (Florham Park, NJ)者。

【0088】 另一種可選的添加劑係韌化劑。可添加韌化劑以提供所欲之重疊剪切、抗剝離性、及衝擊強度。有用的韌化劑係可與環氧樹脂反應以及可經交聯的聚合材料。合適的韌化劑包括具有似橡膠相及熱塑相兩者的聚合化合物、或能夠與環氧樹脂於固化時形成似橡膠相及熱塑相兩者的化合物。可作為韌化劑的有用聚合物係較佳地經選擇以抑制經固化環氧樹脂組成物裂開。

【0089】 一些具有似橡膠相及熱塑相兩者之聚合韌化劑係丙烯酸核殼式聚合物，其中該核係具有低於 0°C 之玻璃轉移溫度的丙烯酸共聚物。這樣的核聚合物可包括聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸異辛酯、聚丁二烯-聚苯乙烯於殼中，該殼包含具有玻璃轉移溫度高於 25°C 之丙烯酸聚合物（諸如，聚甲基丙烯酸甲酯）。市售核殼式聚合物包括該等可作為乾燥粉末且以商標名稱 ACRYLOID KM 323、ACRYLOID KM

330、及 PARALOID BTA 731 購自 Dow Chemical Co.及以商標名稱 KANE ACE B-564 購自 Kaneka Corporation (Osaka, Japan)者。此等核殼式聚合物亦可以與雙酚 A 之二環氧丙基醚的預分散摻合物（例如，以 12 至 37 重量份之核殼式聚合物的比）的形式取得，且可以商標名稱 KANE ACE（例如，KANE ACE MX 157、KANE ACE MX 257、及 KANE ACE MX 125）購自 Kaneka Corporation (Japan)。

【0090】 另一類能夠與環氧組分在固化時形成似橡膠相的聚合韌化劑係羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物。市售羧基封端之丁二烯丙烯腈化合物包括該等可以商標名稱 HYCAR（例如，HYCAR 1300X8、HYCAR 1300X13、及 HYCAR 1300X17）購自 Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, Ohio)及以商標名稱 PARALOID（例如，PARALOID EXL-2650）購自 Dow Chemical (Midland, MI)者。

【0091】 其他聚合韌化劑係具有似橡膠相及熱塑相兩者的接枝聚合物，諸如揭示於美國專利第 3,496,250 號(Czerwinski)者。此等接枝聚合物具有似橡膠主鏈，該似橡膠主鏈具有接枝至其的熱塑性聚合物鏈段。此類接枝聚合物之實例包括例如(甲基)丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯、及丙烯腈/丁二烯-苯乙烯聚合物。較佳地係以構成 95 wt.%至 40 wt.%之總接枝聚合物來製備似橡膠主鏈，使得該經聚合熱塑性部分構成 5 wt.%至 60 wt.%之接枝聚合物。

【0092】 又其他聚合韌化劑係聚醚砜，諸如該等可以商標名稱 ULTRASON（例如，ULTRASON E 2020 P SR MICRO）購自 BASF (Florham Park, NJ)者。

【0093】 進一步可選的添加劑包括流動控制劑或增稠劑，以提供聚合材料所欲的流變特性。合適的流動控制劑包括發煙二氧化矽，諸如經處理的發煙二氧化矽（商標名稱 CAB-O-SIL TS 720）及未經處理的發煙二氧化矽（商標名稱 CAB-O-SIL M5），可購自 Cabot Corp. (Alpharetta, GA)。

【0094】 在一些實施例中，聚合材料最佳含有除了矽烷助黏劑以外的助黏劑，以增強對基材的接合。特定類型的助黏劑可依其將黏附的表面之組成而異。已發現多種助黏劑係特別有用於由加工期間用於促使金屬料抽拉的離子型潤滑劑所塗佈之表面，該等助黏劑包括例如二元酚化合物，諸如兒茶酚及硫二酚(thiodiphenol)。

【0095】 聚合材料可選地亦可含有一或多種填料（例如鋁粉、碳黑、玻璃泡、滑石、黏土、碳酸鈣、硫酸鋇、二氧化鈦、矽石諸如熔融矽石、矽酸鹽、玻璃珠、及雲母）。顆粒填料的形式可呈薄片、棒狀、球體、及類似者。

【0096】 所屬技術領域中具有通常知識者可根據組成物預期的最終用途來選擇此等添加劑的量及類型。

【0097】 在某些實施例中，聚合材料係用於其中其係設置在兩個基材之間的應用中，其中溶劑移除（例如蒸發）受到限制，尤其是當基材的一或多者包含不透濕性材料（例如，鋼或玻璃）時。在這種情況下，聚合材料包含 90%或更大、92%或更大、94%或更大、95%或更大、96%或更大、98%或更大、或 99%或更大的固體含量。同樣地，在其中溶劑移除被限制的此類實施例中，根據本揭露之兩部分組

成物的第一部分、第二部分、或兩部分包含 90%或更大、92%或更大、94%或更大、95%或更大、96%或更大、98%或更大、或 99%或更大的固體含量。被視為「固體」的組分包括例如且不限於聚合物、寡聚物、單體、含羥基化合物、及添加劑，諸如塑化劑、催化劑、非反應性稀釋劑、及填料。一般而言，僅溶劑不落入固體的定義內，例如水或有機溶劑。

【0098】 為了便於處理，聚合材料一般包含的動態黏度為 10 泊(P)或更大、50 P 或更大、100 P 或更大、150 P 或更大、250 P 或更大、500 P 或更大、1,000 P 或更大、1,500 P 或更大、2,000 P 或更大、2,500 P 或更大、或甚至 3,000 P 或更大，如使用布氏(Brookfield)黏度計所判定；且係 10,000 P 或更小、9,000 P 或更小、8,000 P 或更小、7000 P 或更小、6,000 P 或更小、5,000 P 或更小、或甚至 4,000 P 或更小，如使用布氏黏度計所判定。換言之，聚合材料可展現 10 泊(P)至 10,000 P（含）、10 P 至 6,000 P、或 10 P 至 4,000 P（含）之動態黏度，如使用布氏黏度計所判定。用於動態黏度測試的條件包括在攝氏 24 度下以每分鐘 0.3 或 0.6 轉數(RPM)使用 LV4 轉軸。

【0099】 可聚合組成物常呈兩部分組成物的形式。因此，在第二態樣中，提供一種兩部分組成物。兩部分組成物包括(a)第一部分，其包括聚合材料及(b)第二部分，其包括至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8.之平均氫硫基官能性。含硫醇化合物作用為固化劑。聚合材料包括可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(a)含脲二酮材料，其包括與自身反

應之二異氰酸酯的反應產物；(b)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(c)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團；(d)環氧組分；及(e)促進劑。該可選的第二含羥基化合物係一級醇或二級醇。換言之，該兩部分組成物包括：

(a) 第一部分，其包含聚合材料，該聚合材料包含：

可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (i) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
- (ii) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
- (iii) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及
- (iv) 環氧組分

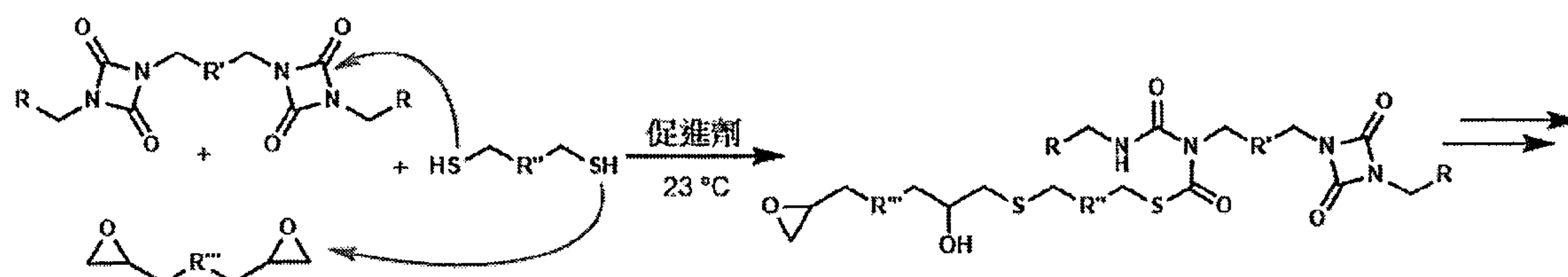
其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

(b) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

【0100】 在某些實施例中，至少一種含硫醇化合物具有至少 2.0、至少 2.1、至少 2.2、至少 2.3、至少 2.4、至少 2.5、至少 2.6、至少 2.7、或至少 2.8 之平均氫硫基官能性；且 5.0 或更小、4.8 或更小、4.6 或更小、4.4 或更小、4.2 或更小、4.0 或更小、3.8 或更小、3.6 或更小、或 3.5 或更小之平均氫硫基官能性。

【0101】 一般而言，至少一種促進劑（例如，催化劑）係存在於第一部分中、第二部分中、或第一部分及第二部分之各者中。上文關於第一部分詳細描述了合適的促進劑。這些促進劑之一或多者可用於提高反應速度或催化第一部分與第二部分之組分的反應。

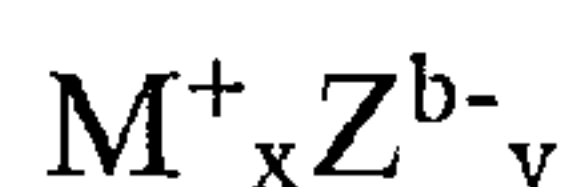
【0102】 根據本揭露之兩部分組成物使用來自以下方案 3 的基本化學反應，即包含含脲二酮材料及環氧組分在系統之一個部分中及含硫醇化合物在系統之另一個部分中的聚合材料。當含硫醇化合物與含脲二酮材料及環氧組分混合時，硫醇基將脲二酮打開以形成硫脲基甲酸酯(thioallophanate)並將環氧環打開。此根據方案 3 而產生無異氰酸酯塗層或黏著劑系統：



方案 3

【0103】 當第一部分之至少一部分與第二部分之至少一部分組合時，促進劑一般會加速至少一種含硫醇化合物至至少一種含脲二酮材料的開環加成。令人驚訝的是，硫醇與環氧及脲二酮之反應以類似的速率發生，從而形成奇異網路(singular network)。因此，系統之性質從類胺甲酸酯趨向於類環氧化物，且環氧含量增加。較佳地，含脲二酮材料具有小於 0.01 之平均異氰酸酯官能性。

【0104】 在選擇實施例中，至少一種促進劑包含具有下式之鹼式鹽



其中

M^+ 係具有單個正電荷之陽離子；

Z^{b-} 係具有負電荷 b^- 之氧根陰離子，其中 b 係 1 或 2；且

x 及 y 係正整數，其中 x 等於 y 乘以 b 。

【0105】 例示性陽離子 M^+ 包括鹼金屬（例如，鋰、鈉、鉀、或銣）陽離子、四級銨（例如，四丁基銨、四甲基銨、或三乙基苯基銨）陽離子、四級鎂（例如，四丁基鎂或四甲基苯基鎂）陽離子。如果 M^+ 包含有機鎂化合物，其較佳地含有少於或等於 48 個碳原子、更佳地少於或等於 24 個碳原子、且更佳地少於或等於 16 個碳原子。

【0106】 例示性 Z^{b-} 氧根陰離子包括氫氧根($b=1$)、烷氧根（例如甲氧根、乙氧根、異丙氧根、三級丁氧根）陰離子($b=1$)、羧酸根（例如，甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根）陰離子($b=1$)、碳酸氫根($b=1$)、碳酸根($b=2$)、草酸根($b=2$)、氧根（即， O ）陰離子($b=2$)。如本文中所使用，用語「氧根陰離子(oxide anion)」係指氧定域陰離子，其若以足夠數量添加至去離子水中會形成鹼性溶液。

【0107】 在一些較佳實施例中，至少促進劑不含經取代或未經取代之咪唑、脒、及/或三唑基。

【0108】 （聚合材料之）聚合反應產物亦需要具有足夠的每分子聚合反應產物之脲二酮基團官能性，以在與硫醇反應時允許兩部分組成物固化成有效的聚合物網路。一般而言，聚合反應產物包含平均 1.3 至 6.0 個（含）的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中。通常有利的是，第一部分（例如，聚合材料）係可流動的，（例如，以允許與第二部分混合），且易於潤濕待塗佈之基材或待黏著之兩個基材的表面。為了提供在高固體含量下具有相對低黏度的含脲二酮之聚合材料，聚合反應產物之組成物應具有最小的結晶度，其可透過包含反應性稀釋劑環氧組分來達到。在公開的報導中，用於溶劑型塗層中的多種材料已具有過高的分子量，不適合用於具有 90%或更多之固體含量而又不包括環氧組分的黏著劑系統中。進一步地，已發現，兩部分組成物之第一部分中的二醇量相對於異氰酸酯當量可在約 0.2 至 0.65 當量之範圍內以達到合適的黏度，且第一含羥基化合物及可選的第二含羥基化合物之 OH 當量的總和等於或大於聚合反應產物之異氰酸酯當量。

【0109】 有用的含硫醇化合物係具有至少 1 個、至少 2 個、至少 3 個、至少 4 個、或甚至至少 6 個硫醇基之有機化合物。具有單個-SH 基團之合適含硫醇化合物可包括例如乙硫醇、1-丙硫醇、1-丁硫醇、6-巰基-1-己醇、3-巰基-1-己醇、4-巰基-4-甲基戊-2-醇、乙酸 3-巰基丁酯、8-巰基-1-辛醇、9-巰基-1-壬醇、1-壬硫醇、1-癸硫醇、及己酸 3-巰基己酯。在一些實施例中，含硫醇化合物包括一級硫醇、二級硫醇、或兩者。

【0110】 可使用含硫醇化合物之組合。至少一種含硫醇化合物之平均硫醇官能性係至少 2。較佳地，至少一種含硫醇化合物之平均硫醇官能性係 2 至 7、更佳地 2 至 5、更佳地 2.5 至 4.5、且更佳地 3.7 至 4.3。較佳組合包括混溶性混合物，然而此並非必要。

【0111】 具有一個硫醇基團之許多含硫醇化合物可用於實施根據本揭露之方法。

【0112】 具有至少兩個硫醇基團（即，多硫醇）之許多含硫醇化合物可用於實施根據本揭露之方法。在一些實施例中，多硫醇可係具有至少兩個硫醇基團之伸烷基、伸芳基、烷基伸芳基、芳基伸烷基、或伸烷基芳基伸烷基，其中伸烷基、烷基伸芳基、芳基伸烷基、或伸烷基芳基伸烷基之任一者係可選地由一或多個氧雜（即，-O-）、硫雜（即，-S-）、或亞胺基（即，-NR²⁴-，其中 R²⁴ 係烴基或 H）間隔，及可選地經烷氧基或烴基取代。

【0113】 有用的二硫醇之實例包括 1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巰基-3-甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇(ECHDT)、二巰基二乙硫醚、經甲基取代之二巰基二乙硫醚、經二甲基取代之二巰基二乙硫醚、二巰基二氧雜辛烷、1,5-二巰基-3-氧雜辛戊烷、苯-1,2-二硫醇、苯-1,3-二硫醇、苯-1,4-二硫醇、及甲伸苯基-2,4-硫醇。具有多於兩個硫醇基團的多硫醇之實例包括丙烷-1,2,3-三硫醇；1,2-雙[(2-巰基乙基)硫基]-3-巰基丙烷；肆(7-巰基-2,5-二硫庚基)甲烷；及三聚硫氰酸。

【0114】 亦為有用的係自多元醇與含硫醇羧酸或其等之衍生物之酯化所形成的多硫醇。自多元醇與含硫醇羧酸或其等之衍生物之酯化所形成的多硫醇之實例包括該等自硫代乙醇酸或 3-巰基丙酸與數種多元醇之間的酯化反應以各別形成巰基乙酸酯或巰基丙酸酯而製造者。

【0115】 因為相對低的氣味水平而為較佳的多硫醇化合物之實例包括但不限於下列所形成之酯：硫代乙醇酸、 α -巰基丙酸、及 β -巰基丙酸，與多羥基化合物（多元醇）諸如二醇（例如，乙二醇）、三醇、四醇、五醇、及六醇反應。該等多硫醇的具體實例包括但不限於乙二醇雙(硫代乙醇酸酯)、乙二醇雙(β -巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(硫代乙醇酸酯)、三羥甲基丙烷參(β -巰基丙酸酯)及乙氧基化形式、新戊四醇肆(硫代乙醇酸酯)、新戊四醇肆(β -巰基丙酸酯)、及參(羥乙基)異氰脲酸參(β -巰基丙酸酯)。然而，在那些擔心酯可能會水解的應用中，這些多元醇一般係較非所欲的。

【0116】 合適的多硫醇亦包括那些可以下列商標名稱購自 Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG 者：THIOCURE PETMP（新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)）；TMPMP（三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)）；ETTMP（乙氧基化三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)），諸如 ETTMP 1300 及 ETTMP 700；GDMP 乙二醇二(3-巰基丙酸酯)；TMPMA（三羥甲基丙烷三(巰基乙酸酯)）；TEMPIC（參[2-(3-巰基丙醯氧基)乙基]異氰脲酸酯(tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate)）、及 PPGMP（丙二醇 3-巰基丙酸酯）。聚合多硫醇的具體實例係聚伸丙基-醚二醇雙(β -巰基丙酸酯)，其係藉由酯化聚伸丙

基-醚二醇（例如 PLURACOL P201, Wyandotte Chemical Corp.）及 β -巰基丙酸而製備。含有二級硫醇之合適多硫醇亦包括可以 KARENZMT PE1（新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)）商購自 Showa Denko, Tokyo, Japan。

【0117】 合適的多硫醇亦包括該等自多元醇與含硫醇羧酸或其等之衍生物之酯化所製備者、該等自環氧化物與 H_2S （或其等效者）之開環反應所製備者、該等自 H_2S （或其等效者）在碳-碳雙鍵上之加成所製備者、多硫化物、聚硫醚、及聚二有機矽氧烷。具體而言，此等包括乙二醇與三羥甲基丙烷之 3-巰基丙酸酯（亦稱為 β -巰基丙酸酯）（前者係購自 Chemische Fabrik GmbH & Co. KG，後者係購自 Sigma-Aldrich）；POLYMERCAPTAN 805C（硫醇化蓖麻油）；POLYMERCAPTAN 407（巰基羥基大豆油）（購自 Chevron Phillips Chemical Co. LLP）、及 CAPCURE，具體係 CAPCURE 3-800（結構為 $R^{25}[O(C_3H_6O)_nCH_2CH(OH)CH_2SH]_3$ 之具有巰基端基之聚氧伸烷基三醇，其中 R^{25} 表示具有 1 至 12 個碳原子之脂族羥基，且 n 係 1 至 25 之整數，其係購自 Gabriel Performance Products, Ashtabula, Ohio）、及 GPM-800（與 CAPCURE 3-800 等效，亦購自 Gabriel Performance Products）。

【0118】 可用於實施本揭露之寡聚或聚合聚硫醚之實例係描述於例如美國專利第 4,366,307 號（Singh 等人）、第 4,609,762 號（Morris 等人）、第 5,225,472 號（Cameron 等人）、第 5,912,319 號

(Zook 等人)、第 5,959,071 號 (DeMoss 等人)、第 6,172,179 號 (Zook 等人)、及第 6,509,418 號 (Zook 等人)。

【0119】 在一些實施例中，根據本揭露之方法中的多硫醇係寡聚或聚合的。有用的寡聚或聚合多硫醇之實例包括聚硫醚及多硫化物。聚硫醚在其等之主鏈結構中包括硫醚鍵聯（即，-S-）。聚硫化物在其等之主鏈結構中包括二硫鍵聯（即，-S-S-）。

【0120】 聚硫醚可例如在自由基條件下藉由使二硫醇與二烯、二炔、二乙烯醚、二烯丙醚、烯-炔、炔、或彼等之組合反應而製備。有用的二硫醇包括上述二硫醇中之任一者。合適的二乙烯基醚之實例包括二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚、聚四氫呋喃基二乙烯基醚、及其等之任何者之組合。有用的式 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{R}^{26}\text{O})_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 之二乙烯基醚，在其中 m 係 0 至 10 之數目， R^{26} 係 C_2 至 C_6 支鏈伸烷基。此類化合物可藉由使多羟基化合物與乙炔反應而製備。此類型化合物之實例包括其中 R^{26} 係經烷基取代之亞甲基，諸如 -CH(CH₃)-（例如，以「PLURIOL」得自 BASF, Florham Park, New Jersey 者，其中 R^{26} 係伸乙基且 m 係 3.8 者）、或經烷基取代之伸乙基（例如，-CH₂CH(CH₃)-，諸如以「DPE」（例如，DPE-2 及 DPE-3）得自 International Specialty Products of Wayne, New Jersey 者）之化合物。其他合適的二烯、二炔、及二烯丙基醚之實例包括 4-乙基-1-環己烯、1,5-環辛二烯、1,6-庚二炔、1,7-辛二炔、及鄰苯二甲酸二烯丙

酯。少量的三官能性化合物（例如，三烯丙基-1,3,5-三吡-2,4,6-三酮、2,4,6-三烯丙基氧基-1,3,5-三吡）亦可用於製備寡聚物。

【0121】 可用於實施本揭露之寡聚或聚合聚硫醚之實例係描述於例如美國專利第 4,366,307 號（Singh 等人）、第 4,609,762 號（Morris 等人）、第 5,225,472 號（Cameron 等人）、第 5,912,319 號（Zook 等人）、第 5,959,071 號（DeMoss 等人）、第 6,172,179 號（Zook 等人）、及第 6,509,418 號（Zook 等人）。在一些實施例中，聚硫醚係由式 $\text{HSR}^{27}[\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{R}^{28}\text{O}]_m(\text{CH}_2)_2\text{SR}^{27}]_n\text{SH}$ 表示，其中各 R^{27} 及 R^{28} 獨立地係 C_{2-6} 伸烷基（其中伸烷基可係直鏈或支鏈）、 C_{6-8} 伸環烷基、 C_{6-10} 烷基伸環烷基、 $-(\text{CH}_2)_p\text{X}]_q(\text{CH}_2)_r$ （其中至少一個 CH_2 -可選地經甲基取代，X 係選自由 O、S 及 $-\text{NR}^{29}-$ 之一者，其中 R^{29} 表示氫或甲基），m 係 0 至 10 之數目，n 係 1 至 60 之數目，p 係 2 至 6 之整數，q 係 1 至 5 之整數，且 r 係 2 至 10 之整數。具有多於兩個硫醇基團之聚硫醚亦可係有用的。

【0122】 聚硫醚亦可例如藉由使二硫醇與二環氧化物反應而製備，該反應可在室溫下攪拌、可選地在三級胺催化劑（例如，1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)）存在下進行。有用的二硫醇包括上述之任一者。有用的環氧化物可係任何具有兩個環氧基團者。在一些實施例中，二環氧化物係雙酚二環氧丙基醚，其中該雙酚（即， $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$ ）可係未經取代（例如，雙酚 F），或者苯基環或亞甲基之任一者可經鹵素（例如，氟基、氯基、溴基、碘基）、甲基、三氟甲基、或羥甲基取代。由二硫醇及二環氧化物製備之聚硫醚

具有側接羥基，且可具有由式 -SR²⁷SCH₂CH(OH)CH₂OC₆H₅CH₂C₆H₅OCH₂CH(OH)CH₂SR²⁷S- 表示之結構重複單元，其中 R²⁷ 係如上所定義，且雙酚（即，-OC₆H₅CH₂C₆H₅O-）可係未經取代（例如，雙酚 F），或苯基環或亞甲基之任一者可經鹵素（例如，氟、氯、溴、碘）、甲基、三氟甲基、或羥甲基取代。此類型之硫醇封端聚硫醚亦可與二烯、二炔、二乙烯基醚、及二烯丙基醚中之任一者反應。

【0123】 其他有用之多硫醇可自硫化氫(H₂S)（或其等效者）在碳-碳雙鍵上之加成而形成。例如，已與 H₂S（或其等效者）發生反應的二戊烯及三酸甘油酯。具體實例包括二戊烯二硫醇及該等以 POLYMERCAPTAN 358（硫醇化大豆油）及 POLYMERCAPTAN 805C（硫醇化蓖麻油）購自 Chevron Phillips Chemical Co. LLP 的多硫醇。至少就一些應用而言，較佳的多硫醇係 POLYMERCAPTAN 358 及 805C，因為彼等係由大量可再生材料（即三酸甘油酯、大豆油、及蓖麻油）產生，且相較於許多硫醇而言具有相對低的氣味。有用之三酸甘油酯平均每分子具有至少 2 個不飽和位置，即碳-碳雙鍵，且有足夠多的位置經轉化以產生平均每分子至少 2 個硫醇。在使用大豆油的情況下，此需要大約 42 百分比或更多的碳-碳雙鍵進行轉化，而在使用蓖麻油的情況下，此需要大約 66 百分比或更多的碳-碳雙鍵進行轉化。一般而言，較高的轉化率係較佳的，而 POLYMERCAPTAN 358 及 805C 可各別獲得大於大約 60 百分比及 95 百分比之轉化率。此類型之有用的多硫醇亦包括該等衍生自 H₂S（或

其等效者)與雙酚 A 型環氧丙基醚環氧樹脂、雙酚 F 環氧樹脂、及酚醛清漆環氧樹脂反應者。此類型之較佳多硫醇係 QX11, 其衍生自雙酚 A 型環氧樹脂(以 EPOMATE 購自 Japan Epoxy Resins (JER))。其他合適的多硫醇包括該等以 EPOMATE QX10 及 EPOMATE QX20 購自 JER 者。

【0124】 又其他有用的多硫醇係含有硫醇基團的聚硫化物, 諸如該等以 THIOKOL LP-2、LP-3、LP-12、LP-31、LP-32、LP-33、LP-977、及 LP-980 購自 Toray Fine Chemicals Co., Ltd.者; 及聚硫醚寡聚物及聚合物, 諸如該等在 PCT 公開號第 WO 2016130673 A1 號 (DeMoss 等人) 中所述者。

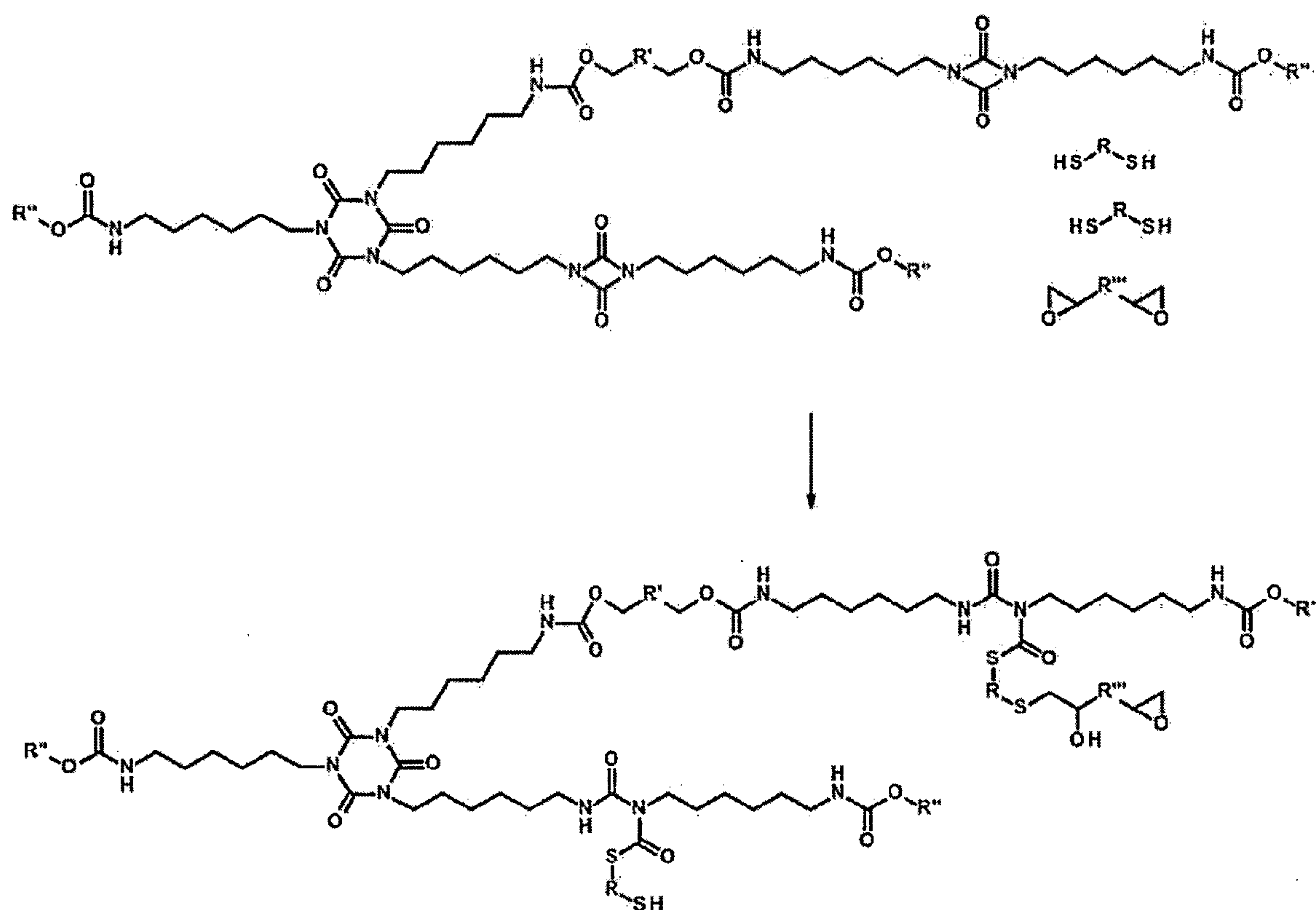
【0125】 含脲二酮材料、環氧組分、及含硫醇化合物之相對量可相對於材料中所含之脲二酮、環氧、及硫醇官能基的當量來描述。在一些實施例中, 脲二酮及環氧之當量數小於硫醇當量數之 250%、硫醇當量數之 230%或更小、220%或更小、210%或更小、200%或更小、180%或更小、160%或更小、150%或更小、或 125%或更小; 且脲二酮及環氧之當量數大於硫醇當量數之 35%、大於 40%、大於 45%、大於 50%、大於 60%、或脲二酮及環氧之當量數大於硫醇當量數之 75%。脲二酮在在聚合反應產物中之當量數可使用以下實例中所詳細描述之方法來計算。

【0126】 已發現有可能提供兩種部件組成物(根據本揭露的至少某些實施例), 其為 90%或更大的固體, 且展現出下列之各者: 1)良好的流動性; 2)可接受的固化程度; 及 3)在相對短的時間量內固化。

黏著劑兩部分組成物可在固化後進一步展現出 4) 可接受的黏著強度。

在某些實施例中，第一部分及第二部分在 20°C 各係可流動的。

【0127】 在使用可聚合組成物之前，一般將含脲二酮材料與固化劑保持分離。即，含脲二酮材料一般在可聚合組成物的第一部分中，且硫醇固化劑一般在第二部分中。第一部分可包括不與含脲二酮材料反應（或僅與含脲二酮材料之一部分反應）的其他組分。同樣地，第二部分可包括不與硫醇固化劑反應或僅與硫醇固化劑之一部分反應的其他組分。當將第一部分與第二部分混合在一起時，各種組分反應以形成反應產物，例如如在以下一般反應方案 4（其中可選的第二羥基存在）中所示：



方案 4

【0128】 在第三態樣中，提供一種聚合產物。聚合產物為根據上述第二態樣之任何兩部分組成物的聚合產物。聚合產物一般塗佈基材的至少一部分，且取決於應用至多塗佈基材的整個表面。當聚合產物作用為黏著劑時，聚合產物常係設置在兩個基材之間（例如，將兩個基材黏著在一起）。有利的是，當至少一個基材包含不透濕性材料時，由於可聚合組成物的高固體含量，本揭露之至少一些實施例的聚合產物係適用的。因此，在某些實施例中，至少一個基材係由金屬（例如鋼）、玻璃、木材、陶瓷、或聚合材料製成。聚合產物亦可與具有透濕性的一或多種基材一起採用，例如但不限於織造材料、非織造材料、紙、發泡體、薄膜、及聚合膜。

【0129】 在第四態樣中，提供一種黏著兩個基材的方法。參照圖 1，該方法包括獲得兩部分組成物 110；將第一部分的至少一部分與第二部分的至少一部分組合以形成混合物 120；將混合物的至少一部分設置在第一基材的第一主表面上 130；及使第二基材的第一主表面與設置在第一基材上的混合物接觸 140。該兩部分組成物包括(i)第一部分，其包括聚合材料，及(ii)第二部分，其包括至少一種含硫醇化合物。該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。聚合材料包括可聚合組成物之反應產物，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(1)含脲二酮材料，該含脲二酮材料包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(2)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(3)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二

含羥基化合物係一級醇或二級醇；(4)環氧組分；及(5)促進劑。聚合材料具有 90%或更大的固體含量。

【0130】 再次參照圖 1，該方法可選地進一步包含將第一基材固定至第二基材（例如，用一或多個機械夾具、在重物下等），並使混合物固化以形成將第一基材及第二基材黏著在一起的黏著劑 150。該方法可選地進一步包含使混合物在環境溫度下固化至少 4 小時，以形成將第一基材與第二基材黏著在一起之黏著劑 160。與建議讓其固化至少 6 小時、8 小時、10 小時、或 12 小時（或至少 1 天、至少 2 天、至少 4 天、或至少 1 週）之一些其他可用的兩部分組成物相比，本揭露所提供的兩部分組成物係允許固化 3 小時或更久、4 小時或更久、6 小時或更久、8 小時或更久、或 10 小時或更久；且至多 24 小時、至多 20 小時、至多 18 小時、至多 16 小時、至多 14 小時、或至多 12 小時。在一些實施例中，使第一部分與第二部分的混合物固化 3 至 24 小時、或 4 至 20 小時。

【0131】 換言之，一種將兩個基材黏著在一起的方法包含：

(a) 獲得兩部分組成物，該兩部分組成物包含：

(i) 第一部分，其包含：

聚合材料，其包含可聚合組成物之反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

(1) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；

(2) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；

- (3) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，
其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及
- (4) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

- (ii) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性；
- (b) 將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；
- (c) 將該混合物的至少一部分設置在第一基材的第一主表面上；及
- (d) 使第二基材的第一主表面與設置在該第一基材上的混合物接觸。

【0132】 一般而言，至少一種促進劑（例如，催化劑）係存在於第一部分中、第二部分中、或第一部分及第二部分之各者中。上文關於第一部分詳細描述了合適的促進劑。這些促進劑之一或多者可用於提高反應速度或催化第一部分與第二部分之組分的反應。

【0133】 取決於具體應用，所獲得之第一部分及第二部分之各者的量將不同；在某些實施例中，獲得過量的第一部分及第二部分中的一或兩者，因此僅分別將第一部分及第二部分中的一或兩者之一部分組合以形成混合物。然而，在其他實施例中，獲得合適量的第一部分及第二部分之各者，以用於將第一基材及第二基材黏著在一起，且組合基本上全部的第一部分及第二部分以形成混合物。在某些實施例中，將一（例如，預定）量的第一部分與一（例如，預定）量的第二

部分組合是與第一基材及第二基材分開執行，而在其他實施例中，組合係在一基材的第一主表面上（例如，直接）執行。

【0134】 一般使用習知技術（諸如例如分配、棒式塗佈、輥塗、簾塗佈、輪轉凹版塗佈(rotogravure coating)、刮刀塗佈、噴塗、旋轉塗佈、或浸塗技術）將混合物施加至（例如，設置在）基材的表面上。諸如棒式塗佈、輥塗、及刮刀塗佈之塗佈技術係常用於控制混合物層的厚度。在某些實施例中，設置包含將混合物鋪展在第一基材的第一主表面上，例如當將混合物分配（例如，用噴嘴等）在基材表面上時，使得混合物並未覆蓋整個所欲區域。

【0135】 參照圖 2，其繪示物品 200 之示意剖面。物品 200 包含設置在第一基材 210 之第一主表面 211 上的混合物 212（例如，黏著劑）。物品 200 進一步包含與設置在第一基材 210 上的混合物 212 接觸（例如，黏著至其）的第二基材 214 之第一主表面 213。

【0136】 有利的是，根據本揭露之至少某些實施例的兩部分組成物能夠至少提供兩個基材一起的最小黏著性。在固化之後，黏著劑較佳地在鋁上展現出 0.3 百萬帕斯卡(MPa)、1 MPa、5 MPa、10 MPa、25 MPa、或 50 MPa 的最小重疊剪切。在以下實例中描述用於判定最小重疊剪切的合適測試。

【0137】 在第五態樣中，提供一種製造兩部分組成物之方法。該方法包括：藉由形成聚合材料來提供第一部分，該聚合材料包括可聚合組成物的反應產物；及提供包括至少一種含硫醇化合物之第二部分。具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性的含硫醇化合物。聚合材料包

括可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包括組分。該等組分包括(i)含脲二酮材料，該含脲二酮材料包括與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；(ii)第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；(iii)可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及(iv)環氧組分。聚合材料具有 90%或更大的固體含量。

【0138】 換言之，一種製造兩部分組成物之方法包含：

(a) 提供兩部分組成物，該兩部分組成物包含：

(i) 第一部分，其包含：

聚合材料，其包含可聚合組成物之反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (1) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
- (2) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
- (3) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及
- (4) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

(b) 提供包含至少一種含硫醇化合物之第二部分，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

【0139】 第一部分之組分係如以上關於第一態樣所描述，且第二部分之含硫醇化合物係如以上關於第四態樣所描述。一般而言，至少

一種促進劑（例如，催化劑）係存在於第一部分中、第二部分中、或第一部分及第二部分之各者中。上文關於第一部分詳細描述了合適的促進劑。

本揭露之選擇實施例

【0140】 實施例 1 係一種聚合材料，其包含：

可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
- (b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
- (c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；
- (d) 環氧組分；及
- (e) 促進劑；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量。

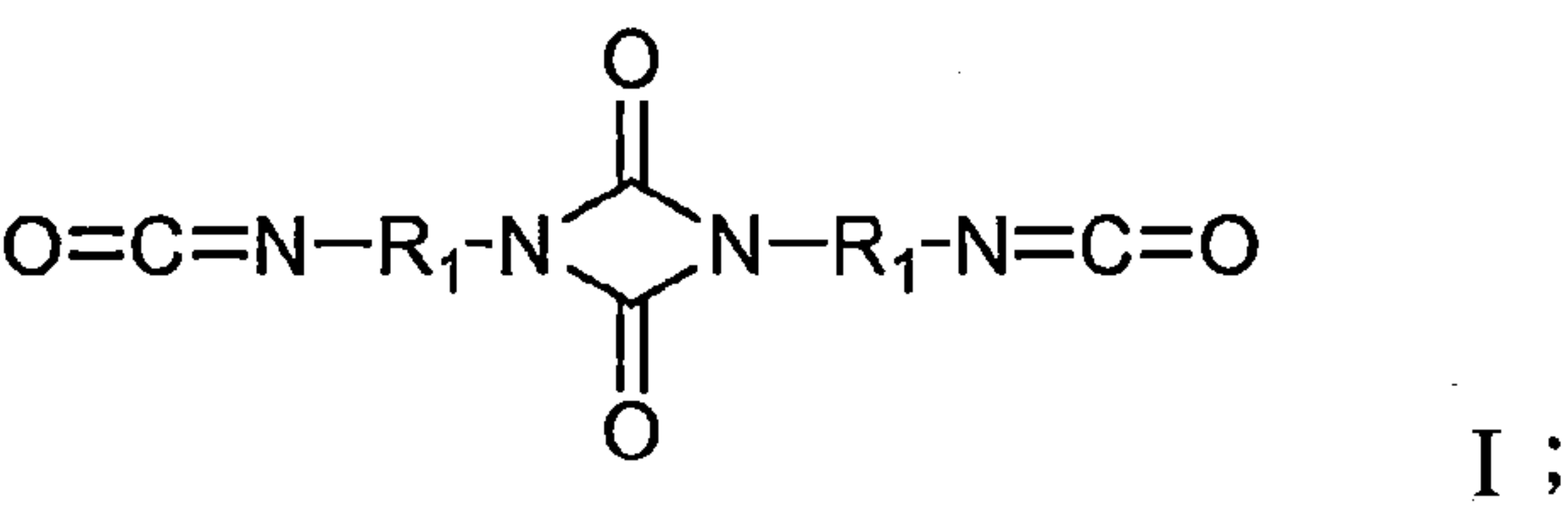
【0141】 實施例 2 係如實施例 1 之聚合材料，其中使組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應，然後使組分(d)或組分(e)之至少一者與組分(a)、(b)、及（若存在）(c)的反應產物組合。

【0142】 實施例 3 係如實施例 1 之聚合材料，其中組分(d)或組分(e)之至少一者在組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應時存在。

【0143】 實施例 4 係如實施例 1 至 3 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且係烷基醇、聚酯醇、或聚醚醇。

【0144】 實施例 5 係如實施例 1 至 4 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物係伸烷基多元醇、聚酯多元醇、或聚醚多元醇。

【0145】 實施例 6 係如實施例 1 至 5 中任一項之聚合材料，其中該含脲二酮材料包含式 I 之化合物：



其中 R₁ 獨立地係 C₄ 至 C₁₄ 伸烷基、伸芳基、及伸烷芳基。

【0146】 實施例 7 係如實施例 1 至 6 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且具有式 VII：



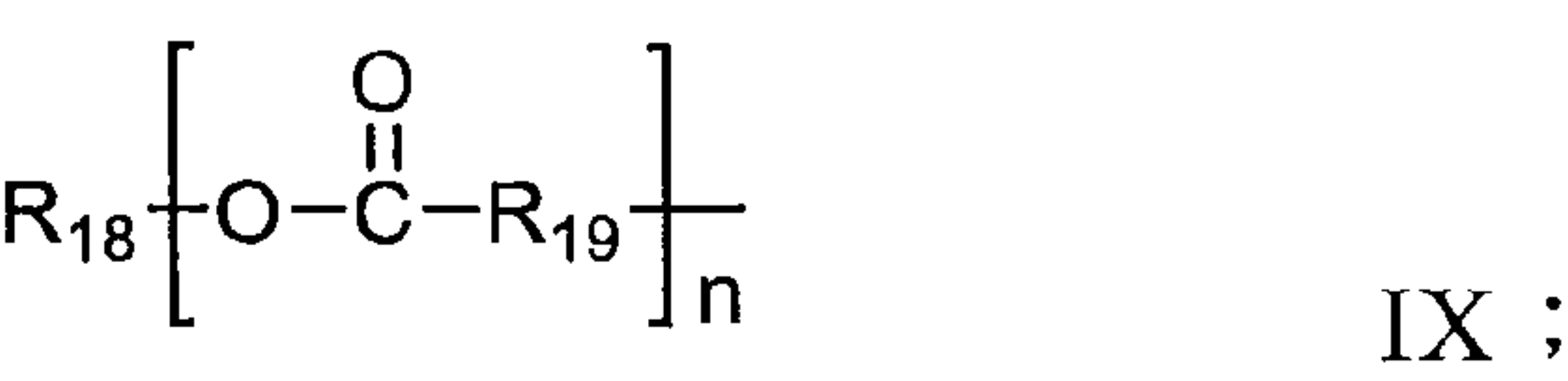
其中 R₁₃ 係選自 R₁₄、R₁₅、及 C₁ 至 C₅₀ 烷基；

其中 R₁₄ 具有式 VIII：



其中 m = 1 至 20，R₁₆ 係烷基，且 R₁₇ 係伸烷基；

其中 R₁₅ 具有式 IX：

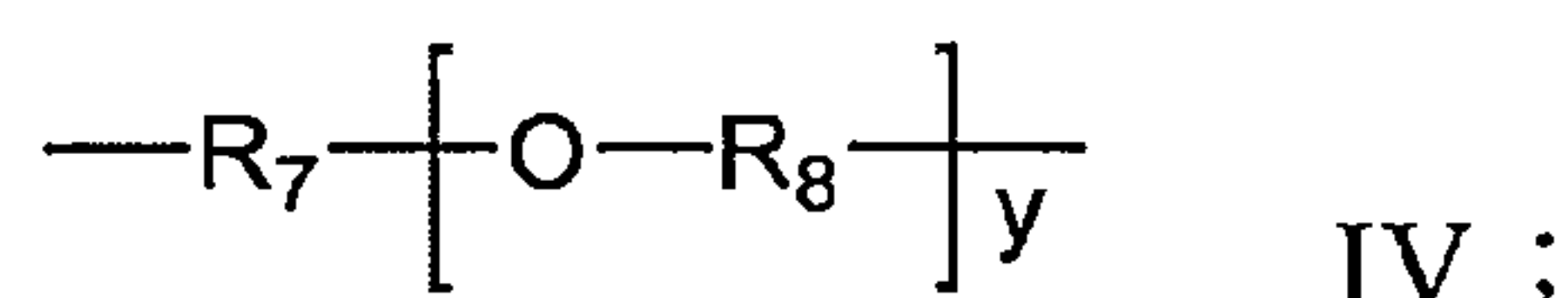
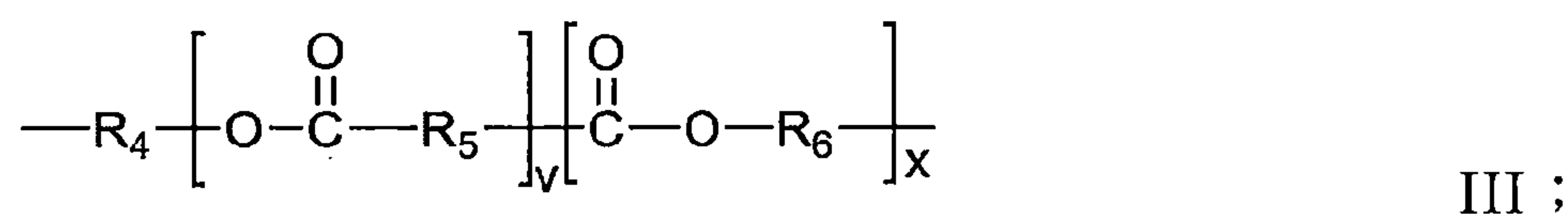


其中 $n = 1$ 至 20 ， R_{18} 係烷基，且 R_{19} 係伸烷基。

【0147】 實施例 8 係如實施例 1 至 7 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物具有式 II：



其中 R_2 係選自 R_3 、伸烷基、及經 OH 基團取代之伸烷基，其中 R_3 具有式 III 或式 IV：

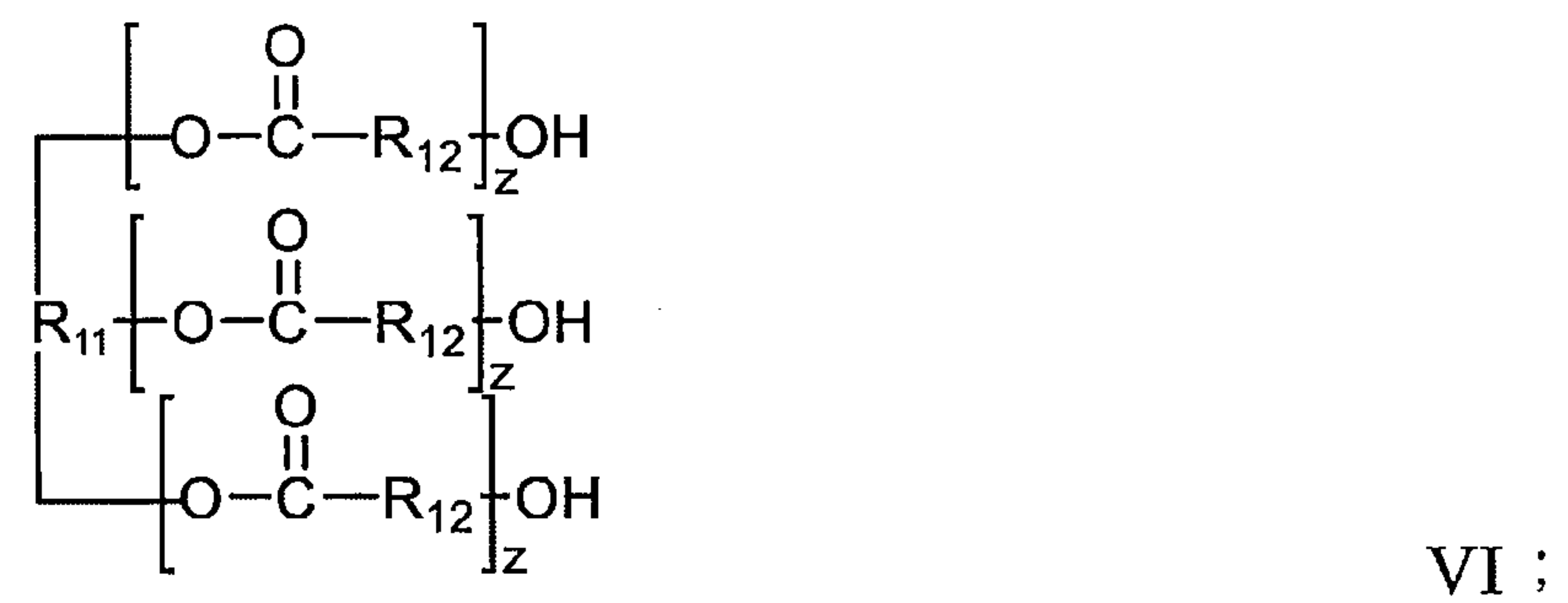
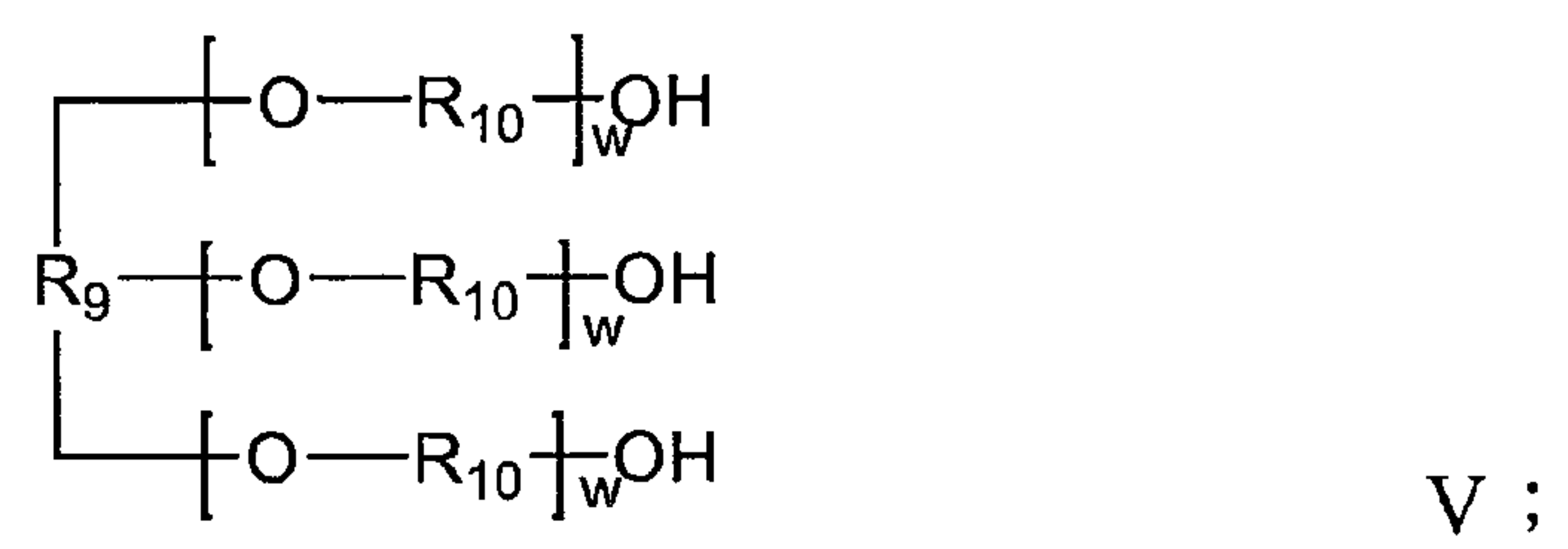


其中 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 之各者獨立地係伸烷基，其中 v 及 y 之各者獨立地係 1 至 40，且其中 x 係選自 0 至 40。

【0148】 實施例 9 係如實施例 8 之聚合材料，其中 R_2 係選自 C_1 至 C_{20} 伸烷基及經 OH 基團取代之 C_1 至 C_{20} 伸烷基。

【0149】 實施例 10 係如實施例 8 或實施例 9 之聚合材料，其中 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 之各者獨立地係 C_1 至 C_{20} 伸烷基。

【0150】 實施例 11 係如實施例 1 至 7 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物具有式 V 或式 VI：



其中 R₉ 及 R₁₁ 之各者獨立地係烷三基，其中 R₁₀ 及 R₁₂ 之各者獨立地係伸烷基，且其中 w 及 z 之各者獨立地係 1 至 20。

【0151】 實施例 12 係如實施例 11 之聚合材料，其中 R₁₀ 及 R₁₂ 之各者獨立地係 C₁ 至 C₂₀ 伸烷基。

【0152】 實施例 13 係如實施例 1 至 12 中任一項之聚合材料，其包含大於一個脲二酮官能基在該聚合反應產物之主鏈中。

【0153】 實施例 14 係如實施例 1 至 13 中任一項之聚合材料，其包含平均 1.3 至 6.0 個（含）的脲二酮官能基在該聚合反應產物之主鏈中。

【0154】 實施例 15 係如實施例 1 至 14 中任一項之聚合材料，其包含平均 1.5 至 4.0 個（含）的脲二酮官能基在該聚合反應產物之主鏈中。

【0155】 實施例 16 係如實施例 1 至 15 中任一項之聚合材料，其包含 94%或更大之固體含量。

【0156】 實施例 17 係如實施例 1 至 16 中任一項之聚合材料，其包含 98%或更大之固體含量。

【0157】 實施例 18 係如實施例 1 至 17 中任一項之聚合材料，其包含平均 0.2 至 18 個（含）的胺甲酸酯官能基在該聚合反應產物之主鏈中。

【0158】 實施例 19 係如實施例 1 至 18 中任一項之聚合材料，其中該聚合材料基本上不含異氰酸酯。

【0159】 實施例 20 係如實施例 1 至 19 中任一項之聚合材料，其中該二異氰酸酯包含六亞甲基二異氰酸酯。

【0160】 實施例 21 係如實施例 1 至 20 中任一項之聚合材料，其中該促進劑包含催化劑，該催化劑用於使該含脲二酮材料與該第一含羥基化合物、及（若存在）與該第二含羥基化合物反應。

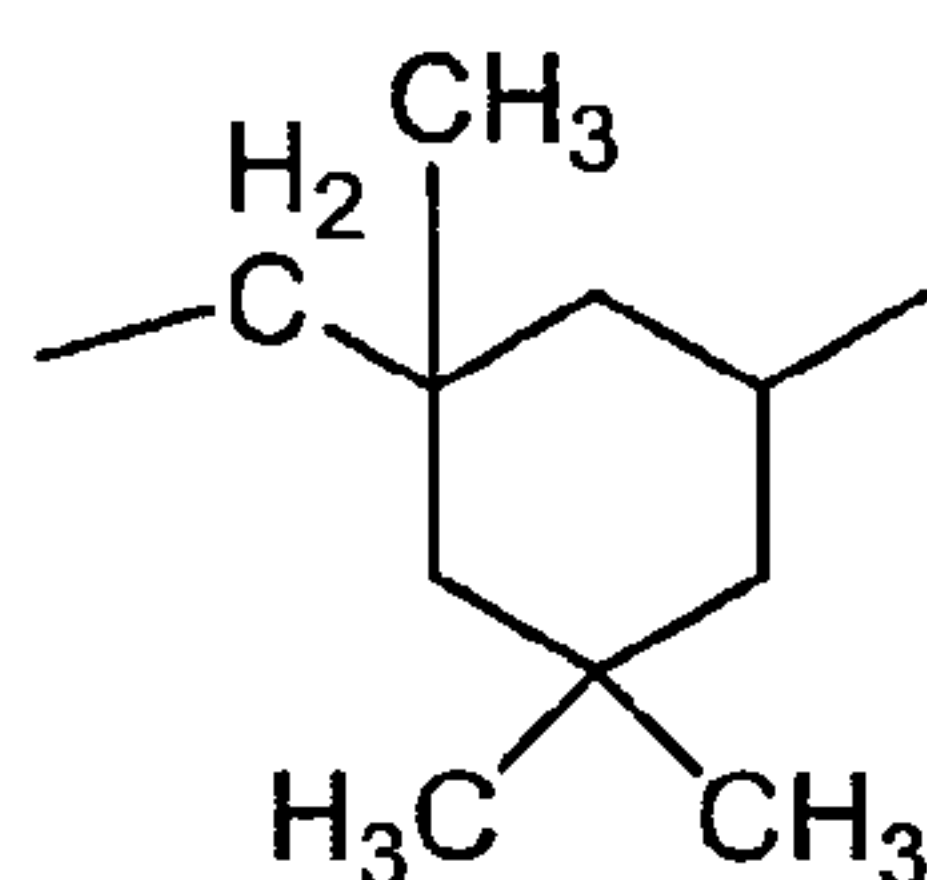
【0161】 實施例 22 係如實施例 19 之聚合材料，其中該催化劑包含羧酸鋇。

【0162】 實施例 23 係如實施例 22 之聚合材料，其中該羧酸鋇係新癸酸鋇。

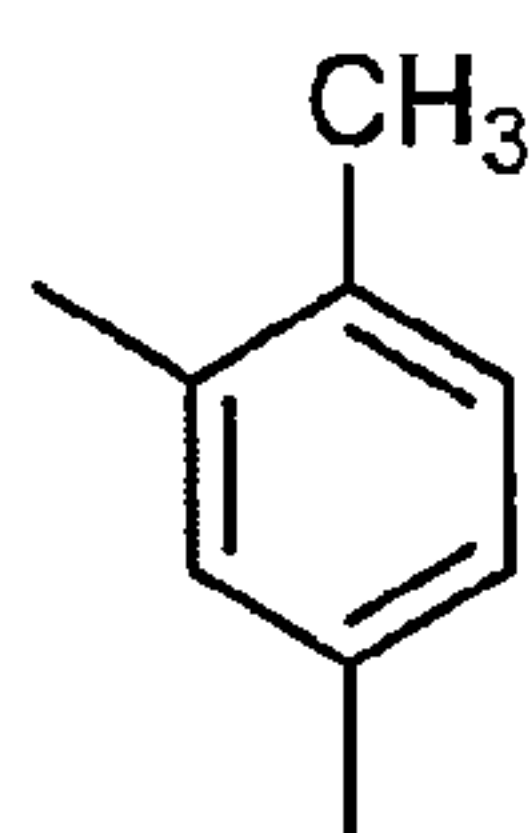
【0163】 實施例 24 係如實施例 22 之聚合材料，其中該羧酸鋇係乙基己酸鋇。

【0164】 實施例 25 係如實施例 1 至 24 中任一項之聚合材料，其中該聚合材料包含平均每分子的該聚合材料 1.3 個或更少的異氰脲酸酯單元。

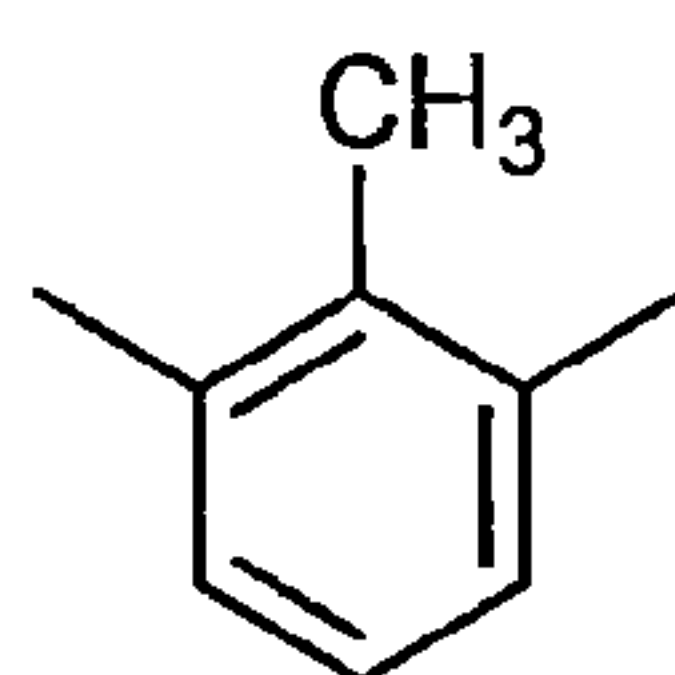
【0165】 實施例 26 係如實施例 1 至 19 或 21 至 25 中任一項之聚合材料，其中該二異氰酸酯包含選自式 X、式 XI、及式 XII 之官能基：



X；



XI；



XII。

【0166】 實施例 27 係如實施例 1 至 26 中任一項之聚合材料，其包含 10 泊(P)至 10,000 P（含）之動態黏度，如使用布氏黏度計所判定。

【0167】 實施例 28 係如實施例 1 至 27 中任一項之聚合材料，其包含 10 P 至 6,000 P（含）、或 10 P 至 4,000 P（含）之動態黏度，如使用布氏黏度計所判定。

【0168】 實施例 29 係如實施例 1 至 28 中任一項之聚合材料，其進一步包含塑化劑、非反應性稀釋劑、或其組合。

【0169】 實施例 30 係如實施例 1 至 29 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分展現小於 27.5、小於 18、小於 10、小於 5、或小於 2.3 之根據 Moriguchi 法的 Log 辛醇水分配係數。

【0170】 實施例 31 係如實施例 1 至 30 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含至少一種單官能性環氧化物。

【0171】 實施例 32 係如實施例 1 至 31 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含至少一種多官能性環氧化物。

【0172】 實施例 33 係如實施例 1 至 32 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含至少一種三官能性環氧化物。

【0173】 實施例 34 係如實施例 1 至 33 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含至少一個環氧丙基醚基團。

【0174】 實施例 35 係如實施例 1 至 34 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分具有每莫耳 2,000 克或更小之分子量。

【0175】 實施例 36 係如實施例 1 至 35 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分展現 100,000 厘泊(cP)或更小、50,000 cP 或更小、或 20,000 cp 或更小之動態黏度，如使用布氏黏度計所判定。

【0176】 實施例 37 係如實施例 1 至 36 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含多元醇與環氧氯丙烷之反應產物。

【0177】 實施例 38 係如實施例 37 之聚合材料，其中該多元醇包含丁二醇、聚乙二醇、或甘油。

【0178】 實施例 39 係如實施例 1 至 37 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含環氧丙基醚酯或聚環氧丙基酯。

【0179】 實施例 40 係如實施例 39 之聚合材料，其中該環氧丙基醚酯係藉由使羧基羧酸與環氧氯丙烷反應來獲得，或其中該聚環氧丙基酯係藉由使多羧酸與環氧氯丙烷反應來獲得。

【0180】 實施例 41 係如實施例 1 至 40 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含多元酚之聚環氧丙基醚。

【0181】 實施例 42 係如實施例 41 之聚合材料，其中該多元酚之聚環氧丙基醚係雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、鄰苯二酚、或間苯二酚之聚環氧丙基醚。

【0182】 實施例 43 係如實施例 1 至 42 中任一項之聚合材料，其中該環氧組分包含環氧化(聚)烯烴樹脂、環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、環脂族環氧樹脂、或其組合。

【0183】 實施例 44 係如實施例 1 至 38 中任一項之聚合材料，其中以該可聚合組成物之總重量計，該環氧組分之存在量係 5 重量%至 95 重量%、10 重量%至 75 重量%、10 重量%至 30 重量%、或 50 重量%至 80 重量%。

【0184】 實施例 45 係如實施例 1 至 44 中任一項之聚合材料，其中以該可聚合組成物之總重量計，該環氧組分之存在量係 45 重量%或更多，且該環氧組分包含多元酚之聚環氧丙基醚，較佳的是雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、鄰苯二酚、或間苯二酚之聚環氧丙基醚，或環氧化(聚)烯烴樹脂、環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、或環脂族環氧樹脂之至少一者。

【0185】 實施例 46 係如實施例 1 至 45 中任一項之聚合材料，其進一步包含至少一種選自下列之添加劑：韌化劑、填料、流動控制劑、助黏劑、著色劑、UV 穩定劑、增韌劑、阻燃劑、抗靜電材料、導熱及/或導電粒子、或膨脹劑。

【0186】 實施例 47 係如實施例 1 至 46 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且係選自 2-丁醇、2-乙基-1-己醇、異丁醇、及 2-丁基-辛醇。

【0187】 實施例 48 係如實施例 1 至 47 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物係選自 2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、聚(四亞甲基醚)二醇、2-乙基己-1,3-二醇、及 1,3-丁二醇。

【0188】 實施例 49 係如實施例 1 至 10 或 13 至 48 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且具有式 VII，且該第一含羥基化合物具有式 II，其中式 II 化合物之 R_2 具有式 III，且其中式 VII 化合物之 R_{13} 係支鏈 C_4 至 C_{20} 烷基。

【0189】 實施例 50 係如實施例 1 至 49 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物及該第二含羥基化合物之 OH 當量的總和等於或大於該聚合材料之異氰酸酯當量。

【0190】 實施例 51 係如實施例 1 至 50 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物係二醇，且相對於異氰酸酯當量，該反應產物包含 0.2 至 0.65（含）的二醇當量。

【0191】 實施例 52 係如實施例 1 至 51 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物係二醇，且相對於異氰酸酯當量，該反應產物包含 0.25 至 0.61（含）的二醇當量。

【0192】 實施例 53 係如實施例 1 至 52 中任一項之聚合材料，其中該第一含羥基化合物包含支鏈二醇。

【0193】 實施例 54 係如實施例 1 至 52 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且包含支鏈醇。

【0194】 實施例 55 係如實施例 1 至 54 中任一項之聚合材料，其中該第二含羥基化合物存在且包含二級醇。

【0195】 實施例 56 係如實施例 1 至 3、5、6、8 至 46、48、或 50 至 53 中任一項之聚合材料，其中該聚合反應產物包含平均 1.3 至 5.0 個（含）的脲二酮官能基在聚合反應產物之主鏈中，且其中該可聚合組成物不含第二含羥基化合物。

【0196】 實施例 57 係如實施例 1 至 56 中任一項之聚合材料，其中該促進劑包含胺固化劑。

【0197】 實施例 58 係如實施例 1 至 57 中任一項之聚合材料，其中該促進劑包含非酸性胺固化劑，該非酸性胺固化劑包含吡啶、具有 5 至 23 個碳原子之經取代吡啶、或具有式 $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 之胺，其中：

R^{20} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{21} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{22} 表示具有 2 至 18 個碳原子之單價有機基團；或

R^{21} 及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之二價有機基團，或

R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之三價有機基團；且

其中該胺固化劑不包含經取代或未經取代之脒基。

【0198】 實施例 59 係如實施例 1 至 57 中任一項之聚合材料，其中該促進劑係併入至該含脲二酮材料中使得該含脲二酮材料包含至少一個側接- $CH_2NR^{23}_2$ 基團，其中各 R^{23} 獨立地表示具有自 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R^{23} 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。

【0199】 實施例 60 係如實施例 1 至 57 中任一項之聚合材料，其中該促進劑係併入至該環氧組分中使得該環氧組分包含至少一個側接- $CH_2NR^{23}_2$ 基團，其中各 R^{23} 獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R^{23} 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。

【0200】 實施例 61 係如實施例 1 至 57 中任一項之聚合材料，其中該促進劑係併入至該環氧組分中使得該環氧組分包含環氧丙基胺，較佳地間萘二胺之環氧化產物、亞甲基二苯胺之環氧化產物、或對胺酚之環氧化產物。

【0201】 實施例 62 係一種兩部分組成物，其包含：

- (1) 第一部分，其包含聚合材料，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：
 - (a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
 - (b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；

(c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及

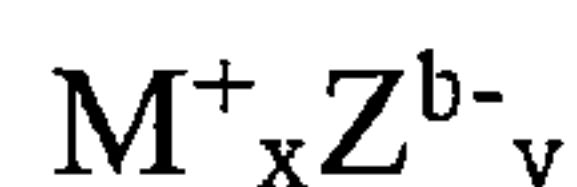
(d) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

(2) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

【0202】 實施例 63 係如實施例 62 之兩部分組成物，其中該第一部分、該第二部分、或兩者進一步包含促進劑，其中當該第一部分之至少一部分與該第二部分之至少一部分組合時，該促進劑加速該至少一種含硫醇化合物至該至少一種含脲二酮材料的開環加成。

【0203】 實施例 64 係如實施例 63 之兩部分組成物，其中該至少一種促進劑包含具有下式之鹼式鹽



其中

M^{+} 係具有單個正電荷之陽離子；

Z^{b-} 係具有負電荷 b^{-} 之氧根陰離子，其中 b 係 1 或 2；且

x 及 y 係正整數，其中 x 等於 y 乘以 b 。

【0204】 實施例 65 係如實施例 63 或實施例 64 之兩部分組成物，其中該促進劑存在於該第一部分中，且其中該第一部分係如實施例 1 至 61 中任一項之聚合材料。

【0205】 實施例 66 係如實施例 62 至 65 中任一項之兩部分組成物，其中該至少一種含脲二酮材料具有小於 0.01 之平均異氰酸酯官能性。

【0206】 實施例 67 係如實施例 62 至 66 中任一項之兩部分組成物，其中該至少一種含硫醇化合物具有至少 2.0 或至少 2.5 之平均氫硫基官能性。

【0207】 實施例 68 係如實施例 62 至 67 中任一項之兩部分組成物，其中該至少一種含硫醇化合物具有小於或等於 5 之平均氫硫基官能性。

【0208】 實施例 69 係如實施例 62 至 68 中任一項之兩部分組成物，其中脲二酮及環氧化物之當量數小於硫醇當量數之 250%。

【0209】 實施例 70 係如實施例 62 至 69 中任一項之兩部分組成物，其中脲二酮及環氧化物之當量數係硫醇當量數之 200%或更小。

【0210】 實施例 71 係如實施例 62 至 70 中任一項之兩部分組成物，其中脲二酮及環氧化物之當量數大於硫醇當量數之 35%、大於 45%、或大於 50%。

【0211】 實施例 72 係如實施例 62 至 71 中任一項之兩部分組成物，其中該含硫醇化合物包含一級硫醇。

【0212】 實施例 73 係如實施例 62 至 72 中任一項之兩部分組成物，其中該含硫醇化合物包含二級硫醇。

【0213】 實施例 74 係如實施例 62 至 73 中任一項之兩部分組成物，其中該第一部分及該第二部分在 20°C 下各自係可流動的。

【0214】 實施例 75 係一種實施例 62 至 74 中任一項之兩部分組成物的聚合產物。

【0215】 實施例 76 係如實施例 75 之聚合產物，其中該聚合產物塗佈基材之至少一部分。

【0216】 實施例 77 係如實施例 75 或實施例 76 之聚合產物，其中該聚合產物係設置在兩個基材之間。

【0217】 實施例 78 係如實施例 76 或實施例 77 之聚合產物，其中至少一個基材包含不透濕性材料。

【0218】 實施例 79 係如實施例 76 至 78 中任一項之聚合產物，其中至少一個基材係由金屬製成。

【0219】 實施例 80 係一種將兩個基材黏著在一起之方法，該方法包含：

(a) 獲得兩部分組成物，該兩部分組成物包含：

(1) 第一部分，其包含聚合材料，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

(a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；

(b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；

(c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及

(d) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

- (2) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性；
- (b) 將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；
- (c) 將該混合物的至少一部分設置在第一基材的第一主表面上；及
- (d) 使第二基材的第一主表面與設置在該第一基材上的混合物接觸。

【0220】 實施例 81 係如實施例 80 之方法，其中該第一部分、該第二部分、或兩者進一步包含促進劑。

【0221】 實施例 82 係如實施例 81 之方法，其中該促進劑存在於該第一部分中，且其中該第一部分係如實施例 1 至 61 中任一項之聚合材料。

【0222】 實施例 83 係如實施例 80 至 82 中任一項之方法，其進一步包含將該第一基材固定至該第二基材，並使該混合物固化以形成將該第一基材及該第二基材黏著在一起的黏著劑。

【0223】 實施例 84 係如實施例 80 至 83 中任一項之方法，其進一步包含使該混合物在環境溫度下固化至少 4 小時，以形成將該第一基材及該第二基材黏著在一起的黏著劑。

【0224】 實施例 85 係如實施例 83 或實施例 84 之方法，其中該黏著劑在鋁上展現出 0.3 百萬帕斯卡(MPa)之最小重疊剪切。

【0225】 實施例 86 係如實施例 80 至 85 中任一項之方法，其中該組合係在該第一基材之該第一主表面上執行。

【0226】 實施例 87 係如實施例 80 至 86 中任一項之方法，其中該設置包含將該混合物鋪展在該第一基材之該第一主表面上。

【0227】 實施例 88 係一種製造兩部分組成物之方法，該方法包含：

(a) 藉由形成聚合材料來提供第一部分，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

(i) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；

(ii) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；

(iii) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及

(iv) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

(b) 提供包含至少一種含硫醇化合物之第二部分，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

實例

【0228】 除非另有說明或從上下文中顯而易見，否則本說明書中之實例及其餘部分中的份數、百分率、比率等皆依重量計。表 1（下表）列出在實例中所使用的材料及其來源。

表 1.材料列表

名稱	說明	來源
DN3400	具有脲二酮官能基之基於 HDI 之寡聚物，以 DESMODUR N3400 獲得	Covestro, Leverkusen, Germany
2-乙基己醇	2-乙基己醇	Alfa Aesar, Haverhill, Massachusetts
2-丁醇	2-丁醇	Alfa Aesar
1,3-BD	1,3-丁二醇	Alfa Aesar
NPG	2,2-二甲基-1,3-丙二醇	Alfa Aesar
BiND	新癸酸鉍	Gelest, Morrisville, Pennsylvania
T650	分子量為 650 g/mol 的聚(四亞甲基醚)二醇，以商標名稱 TERATHANE 650 獲得	Invista
DBU	1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯	Alfa Aesar
AK54	2,4,6-參-(二甲基胺甲基)酚	TCI America, Portland, Oregon
H107	環己烷二甲醇二環氧丙基醚，以商標名稱 HELOXY 107 獲得	Hexion Inc., Columbus, Ohio
EGS110	新癸酸之環氧丙基酯，以商標名稱 ERISYS GS-110 獲得	Emerald Performance Materials, Vancouver, Washington
EGE6	2-乙基己基環氧丙基醚，以商標名稱 ERISYS GE-6 獲得	Emerald Performance Materials
EGE21	1,4-丁二醇二環氧丙基醚，以商標名稱 ERISYS GE-21 獲得	Emerald Performance Materials
EGE20	新戊二醇二環氧丙基醚，以商標名稱 ERISYS GE-20 獲得	Emerald Performance Materials
H48	三羥甲基丙烷三環氧丙基醚，以商標名稱 HELOXY 48 獲得	Hexion Inc.
H505	蓖麻油聚環氧丙基醚，以商標名稱 HELOXY 505 獲得	Hexion Inc.
EGE31	三羥甲基乙烷之三環氧丙基醚，以商標名稱 ERISYS GE-31 獲得	Emerald Performance Materials

名稱	說明	來源
EGE35H	特殊等級的蓖麻油之三環氧丙基醚，以商標名稱 ERISYS GE-35H 獲得	Emerald Performance Materials
EGA240	基於間荏二胺之四官能性環氧樹脂，以商標名稱 ERISYS GA-240 獲得	Emerald Performance Materials
ELV5	化學惰性、低黏度液體脛樹脂，以商標名稱 EPODIL LV5 獲得	Evonik Industries, Essen, Germany
JT403	三官能性胺封端的聚醚，以商標名稱 JEFFAMINE T-403 聚醚胺獲得	Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas
JD400	雙官能性胺封端之聚醚，以商標名稱 JEFFAMINE D400 獲得	Huntsman Corporation
JTHF100	雙官能性胺封端的聚醚，以商標名稱 JEFFAMINE THF-100 聚醚胺獲得	Huntsman Corporation
JD230	雙官能性胺封端的聚醚，以商標名稱 JEFFAMINE D230 獲得	Huntsman Corporation
IPDA	異佛爾酮二胺	Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri
G328	1,3-苯二甲胺；與環氧氯丙烷之反應產物，以商標名稱 GASKAMINE 328 獲得	Mitsubishi Gas Chemical Company, New York, New York
G240	MXDA 與苯乙烯之間的反應產物；以商標名稱 GASKAMINE 240 獲得	Mitsubishi Gas Chemical Company
C5607	無溶劑酚烷胺，以商標名稱 CARDOLITE 5607 獲得	Cardolite Corporation, New Jersey
TTD	4,7,10-三氧雜十三烷-1,13-二胺	Sigma-Aldrich
B9-88	非反應性稀釋劑，高溶劑化苯甲酸酯塑化劑，以商標名稱 BENZOFLEX 9-88 獲得	Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee
A350a	Ancamide 350A，標準反應性液體聚脛胺。具有低黏度及高咪唑啉含量。	Evonik Industries, Essen, Germany
EPON 828	BPA 環氧樹脂溶液，以商標名稱 EPON 828 獲得	Hexion Inc.
Epoxy-Mix	等重量百分比之 EGE31、EGE6、EGE21、EGS110、EPON 828、及 H505 的環氧混合物	

名稱	說明	來源
V150	多官能性胺封端之聚醯胺，以商標名稱 VERSAMID 150 獲得	Gabriel Performance Products, Ashtabula, Ohio
PETMP	新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯) (四官能性硫醇固化劑)	TCI America
DMDO	3,6-二氧雜-1,8-辛烷-二硫醇 (雙官能性硫醇固化劑)	TCI America
TMPMP	三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯) (三官能性硫醇固化劑)	TCI America
ETTMP 700	乙氧化三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)係一種三官能性多硫醇	Bruno Bock
ETTMP 1300	乙氧化三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)係一種三官能性多硫醇	Bruno Bock
TTG	新戊四醇肆(巰基乙酸酯)	TCI America
Et ₃ N	三乙胺	EMD Millipore, Billerica, MA, USA
DABCO	1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷	Alfa Aesar
N-甲基二乙醇胺	N-甲基二乙醇胺	Alfa Aesar
1-{雙[3-(二甲胺基)丙基]胺基}-2-丙醇	1-{雙[3-(二甲胺基)丙基]胺基}-2-丙醇	Sigma-Aldrich
2-[[2-(二甲胺基)乙基]甲胺基]乙醇	2-[[2-(二甲胺基)乙基]甲胺基]乙醇	Alfa Aesar
3-二甲胺基-1-丙醇	3-二甲胺基-1-丙醇	Alfa Aesar
2-[2-(二甲胺基)-乙氧基]乙醇	2-[2-(二甲胺基)-乙氧基]乙醇	TCI America
7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環(4.4.0)癸-5 烯	7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5 烯	TCI America
DBN	1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯	Alfa Aesar
2,6-二甲苯胺	2,6-二甲苯胺	Alfa Aesar
1-甲基咪唑	1-甲基咪唑	Alfa Aesar
吡啶	吡啶	Alfa Aesar
苄胺	苄胺	Alfa Aesar
TMA OH (25% aq)	25%氫氧化四甲銨溶液於 H ₂ O 中	Alfa Aesar
NH1220	天冬胺酸，二級二胺，以 DESMOPHEN NH1220 獲得	Covestro
CL 1000	脂族二級二胺固化劑，以商標名稱 CLEARLINK 1000 獲得	Dorf Ketal Chemicals LLC Houston, Texas
Karenz	新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)固化劑，以商標名稱 KARENZMT PE1 獲得	Showa Denko, Tokyo, Japan

測試方法

重疊剪切測試方法

【0229】 使用重疊剪切測試來判定衍生自含脲二酮聚合材料之黏著劑的性能。用 220 粒度的砂紙將鋁試樣（25 毫米(mm) × 102 mm × 1.6 mm）砂磨並用異丙醇擦拭並乾燥。將含脲二酮聚合材料及硫醇固化劑各自添加至塑膠杯中，並使用高速混合器（DAC 150 FV SpeedMixer，來自 FlackTek, Landrum, South Carolina）以每分鐘 2700 至 3500 轉(RPM)混合 45 秒至 90 秒。然後添加催化劑，並使用以木棒手動混合與高速混合器之組合方式，將混合物以 2700 至 3500 RPM 混合 15 至 30 秒。

【0230】 然後將混合物施加到鋁試樣一端上之 25 mm × 13 mm 的區域，並將兩條不鏽鋼線材（直徑 0.25 mm）置於樹脂中以作用為接合線間隔物。然後將第二鋁試樣的一端按壓到混合物中以產生大約 13 mm 的重疊。將長尾夾置於樣本上，並使其固化至少 18 小時。使用具有自繃緊夾持器(MTS Systems, Eden Prairie,)的拉伸負載支架，以 2.54 mm/分鐘的速率測試樣本直到在剪切模式下失效。失效後，測量重疊區域的長度。然後藉由將峰值負載除以重疊面積來計算重疊剪切值，得到以磅每平方吋(psi)或百萬帕(MPa)為單位之結果。

衝擊強度測試方法

【0231】 材料之衝擊強度係藉由測量經接合鋁試件在擺錘 (Instron, CEAST 9050 Impact Pendulum, 21.6J 錘) 一次擺動之衝擊下斷裂所具有的阻力來判定。測試樣本之製備與重疊剪切測試方法相同。結果以每單位樣品寬度所吸收之能量 (單位為焦耳) 來記述。

凝膠點判定測試方法

【0232】 藉由監測達到凝膠所需的時間來判定脲二酮聚合材料的適用期。將脲二酮聚合材料及硫醇固化劑各自添加至塑膠杯中，並使用 DAC 150 FV SpeedMixer 以 3000 RPM 混合 30 秒。將混合物手動混合 10 秒，然後使用高速混合器以 3000 RPM 再次混合 30 秒。接著添加催化劑，並使用高速混合器以 3000 RPM 將混合物混合 30 秒。將混合物手動混合直到材料無法牽引而無斷裂，將其判定為凝膠點。計算從催化劑添加到發生凝膠時之時間，以小時、分鐘、及秒鐘 (例如，hh:mm:ss) 表示。

FTIR 特徵

【0233】 使用配備有 Smart iTR 鑽石衰減全反射(ATR)配件的紅外傅立葉轉換光譜儀(NICOLET 6700 FT-IR Spectrometer, Thermo Scientific, Madison, Wisconsin)，獲得聚合材料樣本及經固化黏著劑的紅外(IR)光譜。對於所有聚合材料，在紅外光譜中不存在 2260 cm^{-1} 處的異氰酸酯峰，表示在製備聚合材料期間異氰酸酯已與醇完全反應。對於所有聚合材料，在 1760 cm^{-1} 處觀察到強烈的脲二酮信號。

對於所有經固化黏著劑，在 1760 cm^{-1} 處的脲二酮信號已幾乎消失，表示在黏著劑固化期間脲二酮基團的反應。

DN3400 之 NMR 分析

【0234】 將 DN3400 溶於氘代二甲基亞砜(DMSO)溶劑中。用 500 MHz NMR (AVANCE III 500 MHz 光譜儀，配備有來自 Bruker, Billerica, Massachusetts 的寬帶低溫探針(broadband cryoprobe)) 取得 ^1H 質子光譜。所得光譜具有 5 個主要信號。1.31 百萬分點(ppm)及 1.55 ppm 處的信號分別歸因於 HDI 衍生物之 3 位和 4 位及 2 位和 5 位的亞甲基基團。3.17 ppm 處的信號係歸因於相鄰於脲二酮基團的亞甲基質子。3.34 ppm 處的信號係歸因於相鄰於異氰酸酯基團的亞甲基質子。3.74 ppm 處的信號係歸因於相鄰於異氰脲酸酯基團的亞甲基質子。這三個亞甲基信號的積分分別為 1.35、1.79、及 0.49。DN3400 的發布值係 193 g/當量的異氰酸酯當量及 22 重量百分比的異氰酸酯。3.17 ppm 處的信號積分對 3.34 ppm 處的信號積分之比率為 0.75，其對應於 16 wt%脲二酮。3.74 ppm 處的信號積分對 3.34 ppm 處的信號積分之比率為 0.27，其對應於 3 wt%異氰脲酸酯。DN3400 的官能度發布為 2.5 (在「Raw Materials for Automotive Refinish Systems」中，來自 Bayer Materials Science, 2005)，所以 DN3400 中分子的平均分子量係 $193\text{ 克/當量} \times 2.5\text{ 當量/莫耳} = 482\text{ 克/mol}$ 。對於每 2.5 個異氰酸酯亞甲基，有 $0.75 \times 2.5 = 1.875$ 個脲二酮亞甲基。每個脲二酮基團有兩個亞甲基，所以每 DN3400 分子有約 0.94 個脲二酮基團。

聚合材料中脲二酮官能性之計算

【0235】 修改的卡諾瑟方程式(Carothers equation)在逐步增長聚合反應中讓將聚合度(DP)與平均官能度(fav)及轉化率(p)相關 [Carothers, Wallace (1936). "Polymers and Polyfunctionality". Transactions of the Faraday Society. 32: 39–49]:

$$DP = 2/(2-(p*fav))$$

此方程式可用來計算各聚合反應產物之平均聚合度。基於聚合度，聚合反應產物中之平均脲二酮基團數目(fUD)可藉由下列計算：

$$fUD = DP * (DN3400 \text{ 分子數}) * (\text{每 DN3400 分子的脲二酮基團數}) / (\text{總分子數})$$

其中「DN3400 分子數」及「總分子數」的值對應於用來製作聚合反應產物之分子的各別莫耳數，且「每 DN3400 分子的脲二酮基團數」的值係 0.94，此係如基於 NMR 資料（以上）所計算。以下顯示，平均脲二酮官能度在 $0.94 < (fUD) < 5$ 之間的聚合材料與稀釋劑組合會在固化時產生合理的良好性質。

一般聚合反應產物製備

【0236】 根據表 2、3、4、及 5，將新癸酸鉍、DN3400、鏈延長劑、封端基團、及環氧樹脂（當適用時）添加至玻璃罐中。所添加之醇的量對應表 2、3、4、及 5 中之當量值（相對於異氰酸酯之當

量)。將混合物以 700 RPM 磁力攪拌。起初，混合物係混濁的，而在約一分鐘後，混合物變為清透且略微溫熱。然後混合物繼續明顯地放熱。持續攪拌共 5 分鐘，然後讓聚合反應產物冷卻至室溫。

【0237】 將各配方之組成物及所計算之脲二酮官能性記述於表 2、3、4、5、及 6 中。

【0238】 接著根據上述重疊剪切測試方法來測試混合物之重疊剪切(OLS)。所測試的各種配方之重疊剪切測試結果係記述於表 8、9、及 10 中。各種實例之凝膠點係根據上述凝膠點判定測試方法來測試並記述於表 7 中。衝擊強度係根據上述衝擊強度測試方法在各種實例上進行測量並記述於表 11 中。

表 2.聚合反應產物配方

樣本	封端基團			鏈延長劑			DN3400	BiND	計算的脲二酮官能度，fUD
	類型	g	相對當量	類型	g	相對當量	g	g	
EX-1A	2-丁醇	0.90	0.63	NPG	0.37	0.37	3.72	0.01	1.74
EX-1B	2-丁醇	21.3	0.75	NPG	4.98	0.25	73.9	0.20	1.37
EX-1C	2-乙基己醇	4.02	1.00	N/A	N/A	0	5.95	0.02	0.94
EX-1D	2-丁醇	9.59	0.45	NPG	8.21	0.55	55.4	0.15	3.0
EX-1E	2-丁醇	14.17	0.49	NPG	10.35	0.50	75.3	0.20	2.59
EX-1F	2-丁醇	7.54	0.42	NPG	45.61	0.58	46.7	0.13	3.41
EX-1G	2-丁醇	4.52	0.39	NPG	5.02	0.61	30.4	0.082	4.0
EX-1H	2-丁醇	4.10	0.35	NPG	5.35	0.65	30.5	0.15	5.0

N/A=不適用。

表 3.聚合反應產物配方

樣本	封端基團		相對當量	鏈延長劑 1		相對當量	鏈延長劑 2		相對當量	DN3400	BiND	計算的脲二酮官能度，fUD
	類型	g		類型	g		類型	g		g	g	
EX-2A	2-丁醇	12.3	0.58	NPG	5.01	0.34	T650	8.00	0.09	55.4	0.150	1.99

表 4.聚合反應產物配方

樣本	封端基團 1			封端基團 2			鏈延長劑			DN3400	BiND	計算的脲二酮官能度，fUD
	類型	g	相對當量	類型	g	相對當量	類型	g	相對當量	g	g	
EX-3A	2-丁醇	5.32	0.19	2-乙基己醇	28.03	0.56	NPG	4.98	0.25	73.9	0.2	1.37

表 5.聚合反應產物配方

樣本	醇		相對當量	二醇		相對當量	DN3400	BiND 催化劑	NCO/OH	計算的脲二酮官能度，fUD
	類型	g		類型	g		g	g		
EX-4A	1-[雙[3-(二甲胺基)丙基]胺基]-2-丙醇	12.69	0.64	NPG	1.54	0.36	15.72	0.043	1.00	1.730
EX-4B	3-二甲胺基-1-丙醇	5.91	0.64	NPG	1.69	0.36	17.3	0.047	1.00	1.717
EX-4C	2-[2-(二甲胺基)乙氧基]乙醇	7.15	0.64	NPG	1.58	0.36	16.2	0.044	1.00	1.716
EX-4D	2-[2-(二甲胺基)-乙氧基]乙醇	7.15	0.64	NPG	1.58	0.36	16.2	0.044	1.00	1.72
EX-4E	3-二甲胺基-1-丙醇 /2-丁醇	0.86/4.7	0.64	NPG	2.1	0.36	21.9	0.059	1.00	1.72
EX-4F	2-丁醇	4.48	0.64	N-甲基二乙醇胺	2.07	0.36	18.4	0.050	1.00	1.73

表 6.聚合反應產物配方

樣本	封端基團			鏈延長劑			環氧化物		DN3400,	BiND,	計算的脲二酮官能度，fUD
	類型	g	相對當量	類型	g	相對當量	類型	g	g	g	
EX-5A	2-丁醇	4.52	0.63	NPG	1.84	0.37	EGE31	2.78	18.59	0.05	1.74
EX-5B	2-丁醇	3.27	0.45	NPG	2.80	0.55	EGE20	2.78	18.88	0.05	3.00
EX-5C	2-丁醇	2.83	0.39	NPG	3.14	0.61	EGE20	2.78	18.99	0.05	4.00

表 7. 聚合反應產物-環氧化物混合物之黏度

樣本	聚合反應產物		環氧化物		在第 3 天時的黏度，泊	在第 5 週時的黏度，泊	在第 8 週時的黏度，泊
	類型	Amt (g)	類型	Amt (g)			
EX-6	EX-1A	10	H107	1.11	3120	3410	-
EX-7	EX-1A	10	EGS110	1.11	3100	8100	-
EX-8	EX-1A	10	EGE6	1.11	1510	2550	-
EX-9	EX-1A	10	EGE21	1.11	2330	2700	-
EX-10	EX-1A	10	EGE20	1.11	3550	2810	-
EX-11	EX-1A	10	H48	1.11	5260	6500	-
EX-12	EX-1A	10	H505	1.11	5860	>110000	-
CE-13	EX-1A	10	無稀釋劑	N/A	>110000	>110000	-
EX-14	EX-1A	10	H107	2.22	-	-	1350

表 8. 硫醇固化環氧化物-聚合反應產物摻合物之黏著劑性能

樣本	聚合反應產物		環氧化物			硫醇		催化劑		在鋁上之平均重疊剪切，psi (MPa)	標準偏差，psi (MPa)
	類型	g	類型	g	環氧化物之重量 %**	類型	g	類型	g		
CE-15	EX-1A	5.00	N/A	N/A	0	PETMP	0.97	AK 54	0.11	189.1 (1.30)	23.6 (0.16)
EX-16	EX-1A	3.00	H107	0.33	10	PETMP	0.78	AK 54	0.14	343.0 (2.37)	77.4 (0.53)
EX-17	EX-1A	3.00	EGS110	0.33	10	PETMP	0.69	AK 54	0.12	247.2 (1.70)	64.8 (0.45)
EX-18	EX-1A	3.00	EGE6	0.33	10	PETMP	0.72	AK 54	0.12	182.7 (1.26)	18.7 (0.13)
EX-19	EX-1A	3.00	EGE21	0.33	10	PETMP	0.85	AK 54	0.15	347.3 (2.39)	57.5 (0.40)
EX-20	EX-1A	3.00	EGE20	0.33	10	PETMP	0.83	AK 54	0.14	45.1 (0.31)	14.5 (0.10)
EX-21	EX-1A	3.00	H48	0.33	10	PETMP	0.80	AK 54	0.14	61.9 (0.43)	9.9 (0.07)
EX-22	EX-1A	3.00	H505	0.33	10	PETMP	0.60	AK 54	0.10	39.4 (0.27)	20.8 (0.14)
EX-23	EX-1A	3.00	EGE31	0.33	10	PETMP	0.87	AK 54	0.15	522.0 (3.60)	242.6 (1.67)
EX-24	EX-1A	3.00	EGE35H	0.33	10	PETMP	0.67	AK 54	0.12	22.0 (0.15)	16.1 (0.11)
EX-25	EX-1A	3.00	EGA240	0.33	10	PETMP	1.02	AK 54	0.18	428.3 (2.95)	50.0 (0.34)
EX-26	EX-1B	3.00	EGA240	0.16	5	PETMP	0.79	AK 54	0.14	1254.2 (8.65)*	275.2 (1.90)

EX-27	EX-1B	3.00	EGA240	0.33	10	PETMP	1.02	AK 54	0.18	1422.4 (9.81)*	161.6 (1.11)
EX-28	EX-1B	3.00	EGA240	0.53	15	PETMP	1.28	AK 54	0.17	2023.5 (13.95)*	103.0 (0.71)
EX-29	EX-1B	3.00	EGA240	0.75	20	PETMP	1.57	AK 54	0.17	2265.0 (15.62)*	93.6 (0.65)
EX-30	EX-1B	3.00	EGA240	1.29	30	PETMP	2.28	AK 54	0.24	1377.9 (9.50)*	54.7 (0.38)
EX-31	EX-1B	1.00	EGA240	1.00	50	PETMP	1.52	AK 54	0.13	1599.5 (11.03)*	200.5 (1.38)
EX-32	EX-1B	1.00	EGA240	3.00	75	PETMP	4.17	AK 54	0.29	1060.6 (7.31)*	54.3 (0.37)
EX-33	EX-1B	0.10	EGA240	0.90	90	PETMP	1.21	AK 54	0.08	790.5 (5.45)*	119.9 (0.83)
EX-34	EX-1A	3.00	EPON 828	0.16	5	TMPMP	0.76	AK 54	0.12	1159.9 (8.00)*	N/A
EX-35	EX-1A	3.00	EPON 828	0.33	10	TMPMP	0.90	AK 54	0.14	1396.3 (9.63)*	N/A
EX-36	EX-1A	3.00	EPON 828	0.53	15	TMPMP	1.05	AK 54	0.17	1154.7 (7.96)*	29.9 (0.21)
EX-37	EX-1A	3.00	EPON 828	0.75	20	TMPMP	1.22	AK 54	0.20	1258.9 (8.68)*	533.6 (3.68)
EX-38	EX-1A	3.00	EPON 828	1.29	30	TMPMP	1.64	AK 54	0.26	1662.5 (11.46)*	373.0 (2.57)
EX-39	EX-1A	1.00	EPON 828	1.00	50	TMPMP	1.00	AK 54	0.16	1906.0 (13.14)*	226.7 (1.56)
EX-40	EX-1A	1.00	EPON 828	3.00	75	TMPMP	2.57	AK 54	0.41	2425.8 (16.72)*	339.5 (2.34)
EX-41	EX-1A	0.10	EPON 828	0.90	90	TMPMP	0.73	AK 54	0.12	2166.3 (14.94)*	82.7 (0.57)
EX-42	EX-2A	2.78	H48	0.309	10	PETMP	0.783	AK 54	0.13	462.5 (3.19)	74.2 (0.51)
EX-43	EX-2A	2.11	H48	0.702	25	PETMP	1.028	AK 54	0.17	350.0 (2.41)	35.2 (0.24)
EX-44	EX-2A	1.22	H48	1.218	50	PETMP	1.348	AK 54	0.22	433.6 (2.99)	75.1 (0.52)
EX-45	EX-2A	0.538	H48	1.613	75	PETMP	1.593	AK 54	0.26	496.2 (3.42)	32.7 (0.23)
EX-46	EX-1E	3.00	EGE31	0.75	20	PETMP	1.23	AK 54	0.21	363.57 (2.51)	90.02 (0.62)
EX-47	EX-1F	3.00	EGE31	0.75	20	PETMP	1.00	AK 54	0.17	94.33 (0.65)	22.19 (0.15)
EX-48	EX-1E	3.00	EGA240	0.75	20	PETMP	1.58	AK 54	0.27	959.00 (6.61)	31.51 (0.22)
EX-49	EX-2A	2.33	EGE31	0.259	10	ETTMP 700	1.304	AK 54	0.10	115.28 (0.79)	22.9 (0.16)
EX-50	EX-2A	1.851	EGE31	0.206	10	ETTMP 1300	1.862	AK 54	0.081	46.993 (0.32)	2.36 (0.02)
EX-51	EX-2A	2.82	EGE31	0.313	10	TTG	0.749	AK 54	0.12	378.47 (2.61)	27.8 (0.19)
EX-52	EX-2A	2.95	EGE31	0.327	10	DMDO	0.599	AK 54	0.13	77.3 (0.53)	14.54 (0.10)
EX-53	EX-3A	3.00	EGE31	3.00	50	PETMP	3.07	AK 54	0.18	228.6 (1.58)	66.7 (0.46)
EX-54	EX-1C	1.0	EGE31	1.0	50	PETMP	1.0	AK 54	0.08	200.6 (1.38)	32.1 (0.22)
EX-55	EX-1D	3.00	EGE31	0.33	10	TMPMP	0.945	AK 54	0.085	949.07 (6.54)	174.2 (1.20)
EX-56	EX-1G	3.00	EGE31	0.33	10	TMPMP	0.948	AK 54	0.085	697.07 (4.81)	52.4 (0.36)
EX-	EX-	3.00	EGE31	0.33	10	TMPMP	0.950	AK 54	0.085	混合物不混溶	

57	1H										
EX-58	EX-2A	3.00	Epoxy-Mix	0.171	5.4	PETMP	0.560	AK54	0.09	124.4 (0.86)	22.1 (0.15)
EX-59	EX-5A	3.00	***	N/A	10	PETMP	0.778	AK 54	0.10	549.4	278.9 (1.92)
EX-60	EX-5B	3.00	***	N/A	10	PETMP	0.842	AK 54	0.10	344.4 (2.37)	68.3 (0.47)
EX-61	EX-5C	3.00	***	N/A	10	PETMP	0.845	AK54	0.10	496.3 (3.42)	N/A
EX-62	EX-5A	2.00	EGA240	0.095	17	PETMP	0.610	AK 54	0.10	729.7 (5.03)	143.9 (0.99)
EX-63	EX-5B	2.00	EGA240	0.095	17	PETMP	0.650	AK54	0.10	1260.1 (8.69)	192.3 (1.33)
EX-64	EX-1B	3.00	GE 20	0.158	5	Karenz	0.737	AK54	0.14	73.1 (0.5)	4.95 (0.03)

*以 0.5 吋/分鐘拉動，而不是 0.1 吋/分鐘；**相對於脲二酮含量，***環氧化物存在於聚合反應產物中，N/A=不適用。

表 9.對於不同聚合反應產物及環氧組分之催化劑評估

樣本	聚合反應產物		環氧化物		硫醇		催化劑		在鋁上之平均重疊 剪切，psi (MPa)	標準偏差，psi (MPa)	凝膠點 (hh:mm:ss)
	類型	g	類型	g	類型	g	類型	g			
EX-65	EX-2A	3.00	EPON 828	0.333	TMPM P	0.953	EX-4B	0.300	621.2 (4.28)	67.9 (0.47)	00:33:30
EX-66	EX-2A	3.00	EGE3 1	0.333	PETM P	0.920	EX-4C	0.300	384.8 (2.65)	0.5 (0.0)	00:05:00
EX-67	EX-2A	3.00	H107	0.333	PETM P	0.910	EX-4A	0.300	378.4 (2.61)	23.5 (0.16)	-
EX-68	EX-2A	3.00	EGE3 1	0.333	PETM P	0.950	EX-4F	0.300	344.8 (2.38)	33.3 (0.23)	-
EX-69	EX-4D	3.00	EGE3 1	0.333	PETM P	0.869	-	-	712.9 (4.92)	10.3 (0.07)	00:20:37
EX-70	EX-4E	3.00	EGE3 1	0.333	TMPM P	0.894	-	-	279.7 (1.93)	57.8 (0.40)	00:00:50
EX-71	EX-2A	1.71	EGE2 0	0.426	TMPM P	0.792	JT403	0.077	87.74 (0.60)	16.43 (0.11)	00:05:30
EX-72	EX-2A	1.71	EGE2 0	0.427	TMPM P	0.794	G328	0.073	30.51 (0.21)	1.69 (0.01)	00:11:15
EX-73	EX-2A	1.71	EGE2 0	0.427	TMPM P	0.793	CL 1000	0.074	124.16 (0.86)	9.89 (0.07)	00:13:00
EX-74	EX-2A	1.72	EGE2 0	0.430	TMPM P	0.800	A350a	0.048	115.82 (0.80)	17.93 (0.12)	00:06:30
EX-75	EX-2A	1.68	EGE2 0	0.420	TMPM P	0.782	NH1220	0.116	N/A	N/A	未凝膠
EX-76	EX-2A	1.69	EGE2 0	0.421	TMPM P	0.784	JD400	0.109	N/A	N/A	00:11:00
EX-77	EX-2A	1.68	EGE2 0	0.420	TMPM P	0.782	V150	0.158	固化太快而無法接合	N/A	00:00:30
EX-78	EX-2A	0.635	EGE3 1	1.91	DMD O	1.29	DBU	0.172	固化太快而無法接合	N/A	<20 秒
EX-79	EX-2A	0.572	EGE3 1	1.72	PETM P	1.56	DBU	0.155	固化太快而無法接合	N/A	<20 秒

EX-80	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	苄胺	0.060	1445.5 (9.97)	37.2 (0.26)	12-24 h
EX-81	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	2,6-二甲苯胺	0.068	548.9 (3.78)	3.8 (0.50)	>24 h
EX-82	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	1-甲基咪唑	0.046	1929.5 (177.5)	13.3 (1.22)	12-24 h
EX-83	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	TMA OH (25% aq)	0.206	固化太快 而無法接 合	N/A	<20 秒
EX-84	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	吡啶	0.044	1289.3 (8.89)	153.2 (1.06)	12-24 h
EX-85	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	PETM P	0.85 7	DBN	0.070	固化太快 而無法接 合	N/A	<20 秒
EX-86	EX-2A	0.57 1	EGA2 40	0.57 1	DMD O	0.64 0	7-甲基-1,5,7- 三氮雜雙環 (4.4.0)癸-5 烯	0.086	固化太快 而無法接 合	N/A	<20 秒

表 10.非反應性稀釋劑對黏著劑性能之影響

樣本	聚合反應 產物		塑化劑			硫醇		催化劑		在鋁上 之平均 重疊剪 切，psi (MPa)	標準偏 差，psi (MPa)
	類型	g	類型	g	塑化劑 Wt%*	類型	g	類型	g		
CE-87	EX-1A	3.00	ELV5	0.08	5	PETMP	0.58	AK 54	0.10	327.0 (2.25)	153.58 (1.05)
CE-88	EX-1A	3.00	ELV5	0.16	10	PETMP	0.58	AK 54	0.10	380.33 (2.62)	167.05 (1.15)
CE-89	EX-1A	3.00	B9-88	0.16	10	PETMP	0.58	AK 54	0.10	163.00 (1.12)	70.45 (0.49)
CE-90	EX-1A	3.00	B9-88	0.16	10	TMPMP	0.63	AK 54	0.10	165.33 (1.14)	14.29 (0.099)
CE-91	EX-1A	3.00	ELV5	0.16	10	TMPMP	0.63	AK 54	0.10	142.33 (0.98)	29.02 (0.20)
CE-92	EX-1A	3.00	-	-	0	PETMP	0.58	AK 54	0.10	221.50 (1.53)	84.15 (0.58)

*相對於含脲二酮之聚合反應產物

表 11.衝擊測試

樣本	聚合反應產 物		環氧化物		硫醇		催化劑		衝擊強度平 均，J
	類型	g	類型	g	類型	g	類型	g	
EX-93	EX-2A	2.78	H48	0.31	PETMP	0.78	AK 54	0.13	3.81
EX-94	EX-2A	2.11	H48	0.70	PETMP	1.03	AK 54	0.17	3.59

EX-95	EX-2A	1.22	H48	1.22	PETMP	1.35	AK54	0.22	3.08
EX-96	EX-2A	0.54	H48	1.61	PETMP	1.59	AK54	0.26	3.01

【0239】 所屬技術領域中具有通常知識者可對本揭露實行其他修改及變化，而不脫離本揭露之精神及範疇，其係在隨附申請專利範圍中更具體地闡述。應當理解的是，各種實施例的態樣可以整體或部分互換，或與各種實施例的其他態樣組合。以上專利申請書中所引用的文獻、專利、或專利申請案，全都以一致的方式將其全文以引用方式併入本文中。若併入的文獻與本申請書之間存在不一致性或衝突之部分，應以前述說明中之資訊為準。前述為了讓該項技術領域中具有通常知識者能夠實行本揭露的實施方式，不應解讀為限制本發明之範疇，本發明之範疇係由申請專利範圍及其均等論述所界定。

【符號說明】

【0240】

110...步驟

120...步驟

130...步驟

140...步驟

150...步驟

160...步驟

200...物品

210...第一基材

- 211...第一主表面
- 212...混合物
- 213...第一主表面
- 214...第二基材

申請專利範圍

1. 一種聚合材料，其包含：

可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
- (b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
- (c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；
- (d) 環氧組分；及
- (e) 促進劑；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量。

2. 如請求項 1 之聚合材料，其中使組分(a)、(b)、及（若存在）(c)反應，然後使組分(d)或組分(e)之至少一者與組分(a)、(b)、及（若存在）(c)的反應產物組合。

3. 如請求項 1 或請求項 2 之聚合材料，其中該環氧組分包含多元醇、羥基羧酸、或多羧酸與環氧氯丙烷之反應產物。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚合材料，其中以該可聚合組成物之總重量計，該環氧組分之存在量係 45 重量%或更多，且該環氧組分包含多元酚之聚環氧丙基醚，或環氧化(聚)烯烴樹脂、環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、或環脂族環氧樹脂之至少一者。

5. 如請求項 1 至 4 中任一項之聚合材料，其中該促進劑包含非酸性胺固化劑，該非酸性胺固化劑包含吡啶、具有 5 至 23 個碳原子之經取代吡啶、或具有式 $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 之胺，其中：

R^{20} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{21} 表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之單價有機基團；

R^{22} 表示具有 2 至 18 個碳原子之單價有機基團；或

R^{21} 及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之二價有機基團，或

R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 一起表示具有 2 至 18 個碳原子之三價有機基團；且

其中該胺固化劑不包含經取代或未經取代之脒基。

6. 如請求項 1 至 5 中任一項之聚合材料，其中該促進劑係併入至該含脲二酮材料、該環氧組分、或兩者中，使得該含脲二酮材料、該環氧組分、或兩者包含至少一個側接- $CH_2NR^{23}_2$ 基團，其中各 R^{23} 獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基，或兩個 R^{23} 基團一起形成具有 2 至 8 個碳原子之伸烷基。

7. 一種兩部分組成物，其包含：

- (1) 第一部分，其包含聚合材料，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (a) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；

- (b) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；

- (c) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及

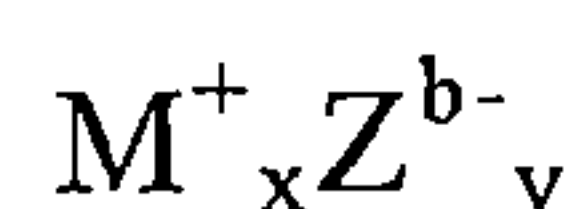
- (d) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

- (2) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

8. 如請求項 7 之兩部分組成物，其中該第一部分、該第二部分、或兩者進一步包含促進劑。

9. 如請求項 8 之兩部分組成物，其中該促進劑存在於該第一部分中，且其中該第一部分係如請求項 1 至 6 中任一項之聚合材料。
10. 如請求項 8 或請求項 9 之兩部分組成物，其中該至少一種促進劑包含具有下式之鹼式鹽



其中

M^{+} 係具有單個正電荷之陽離子；

Z^{b-} 係具有負電荷 b^{-} 之氧根陰離子，其中 b 係 1 或 2；且

x 及 y 係正整數，其中 x 等於 y 乘以 b 。

11. 如請求項 7 至 10 中任一項之兩部分組成物，其中該至少一種含脲二酮材料具有小於 0.01 之平均異氰酸酯官能性。
12. 如請求項 7 至 11 中任一項之兩部分組成物，其中該至少一種含硫醇化合物具有至少 2.0 且小於或等於 5 之平均氫硫基官能性。
13. 如請求項 7 至 12 中任一項之兩部分組成物，其中脲二酮及環氧化物之當量數小於硫醇當量數之 250%，且大於硫醇當量數之 35%、大於 45%、或大於 50%。
14. 一種如請求項 7 至 13 中任一項之兩部分組成物的聚合產物。
15. 如請求項 14 之聚合產物，其中該聚合產物塗佈基材之至少一部分。
16. 一種將兩個基材黏著在一起的方法，該方法包含：
 - (a) 獲得兩部分組成物，該兩部分組成物包含：
 - (1) 第一部分，其包含聚合材料，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：

- (i) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
 - (ii) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
 - (iii) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及
 - (iv) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及
 - (2) 第二部分，其包含至少一種含硫醇化合物，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性；
 - (b) 將該第一部分的至少一部分與該第二部分的至少一部分組合以形成混合物；
 - (c) 將該混合物的至少一部分設置在第一基材的第一主表面上；及
 - (d) 使第二基材的第一主表面與設置在該第一基材上的混合物接觸。
17. 如請求項 16 之方法，其進一步包含將該第一基材固定至該第二基材，並使該混合物固化以形成將該第一基材及該第二基材黏著在一起的黏著劑。
18. 一種製造兩部分組成物之方法，該方法包含：
- (a) 藉由形成聚合材料來提供第一部分，該聚合材料包含可聚合組成物之聚合反應產物，該可聚合組成物包含組分，該等組分包含：
 - (i) 含脲二酮材料，其包含與自身反應之二異氰酸酯的反應產物；
 - (ii) 第一含羥基化合物，其具有多於一個 OH 基團；
 - (iii) 可選的第二含羥基化合物，其具有單個 OH 基團，其中

該第二含羥基化合物係一級醇或二級醇；及

(iv) 環氧組分；

其中該聚合材料包含 90%或更大的固體含量；及

(b) 提供包含至少一種含硫醇化合物之第二部分，該至少一種含硫醇化合物具有至少 1.8 之平均氫硫基官能性。

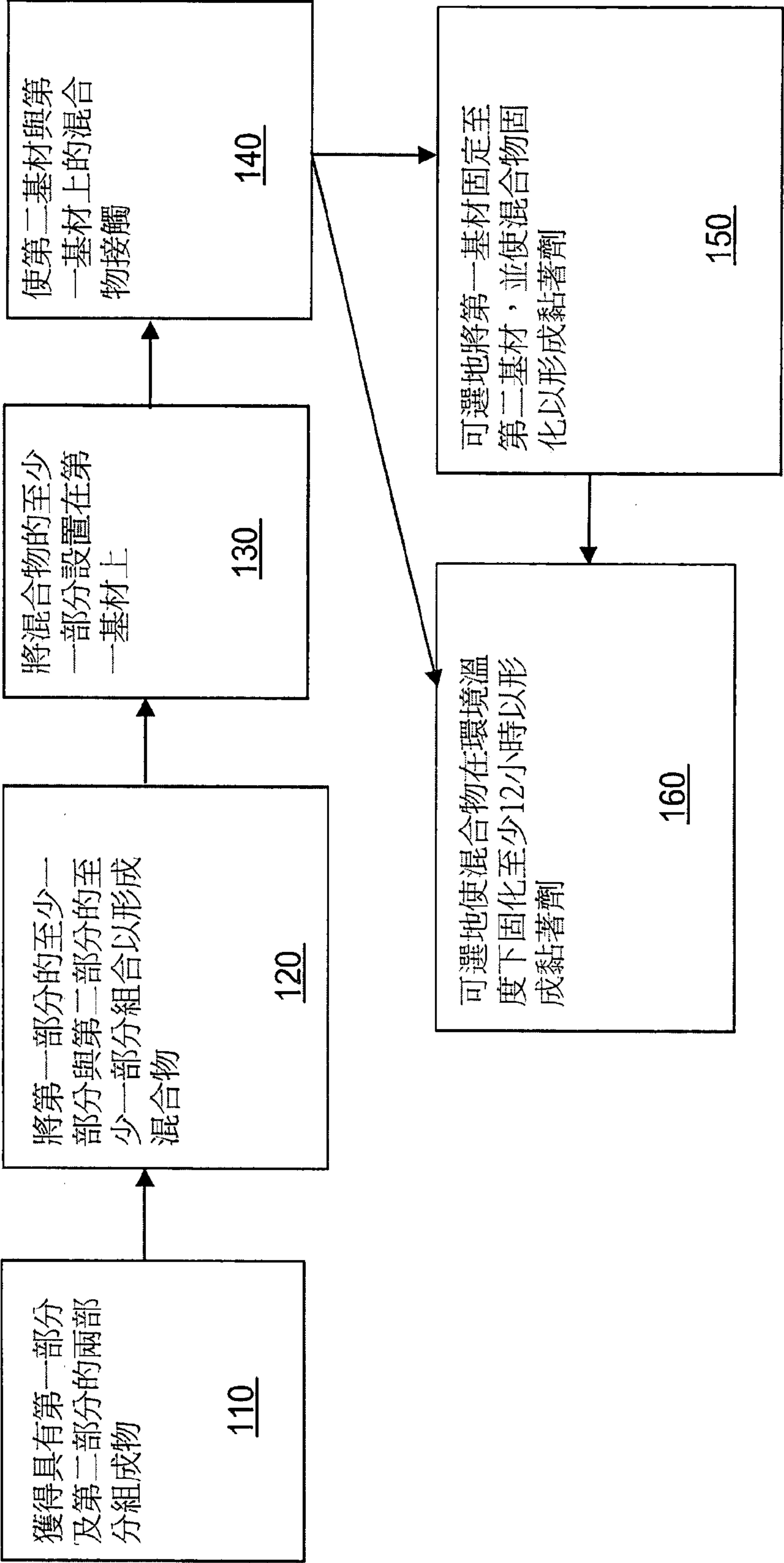


圖1

圖1

31 4A

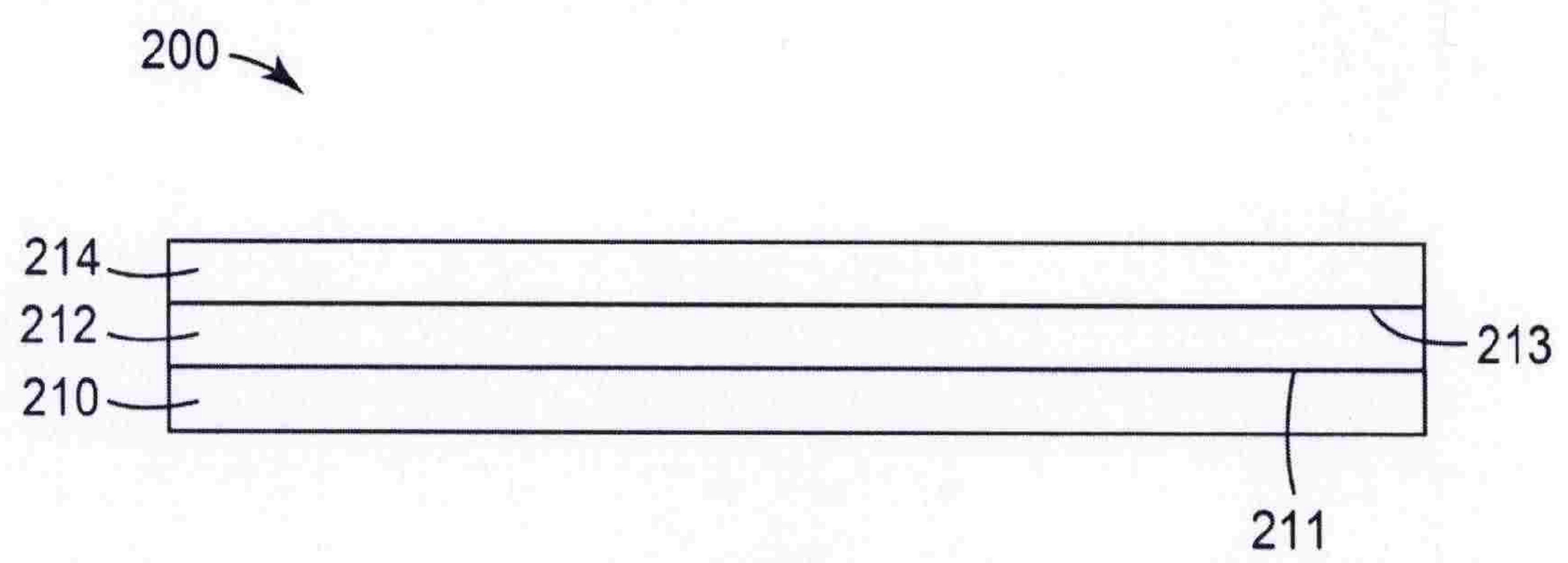


圖2