

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780050800.2

[51] Int. Cl.

C08G 59/12 (2006.01)

C08G 59/22 (2006.01)

C08C 19/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月9日

[11] 公开号 CN 101600751A

[22] 申请日 2007.12.21

[21] 申请号 200780050800.2

[30] 优先权

[32] 2006.12.22 [33] EP [31] 06127082.3

[86] 国际申请 PCT/EP2007/064436 2007.12.21

[87] 国际公布 WO2008/077935 德 2008.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.31

[71] 申请人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

[72] 发明人 A·克拉默 J·O·舒伦堡

J·芬特尔 N·布兰克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 邓毅

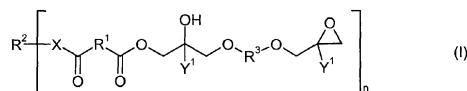
权利要求书 8 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

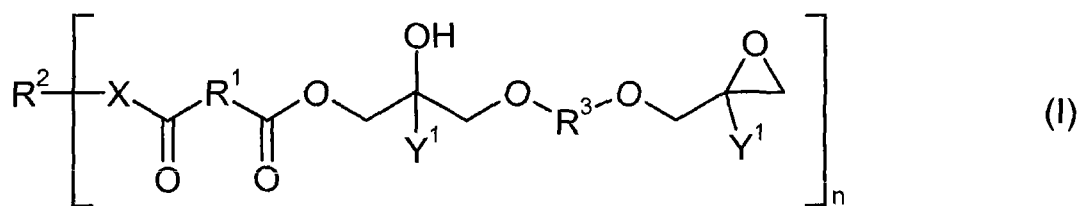
酰胺或硫酯预增长的环氧基封端的韧性改进剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及韧性改进剂。推荐了具有官能端基的封端聚合物，其通过多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇或(多)氨基硫醇而预增长并且通过另一反应变为具有其他官能团的聚合物而进行封端。所述韧性改进剂的特征是，使得组合物的特性劣化的反应物或反应物副产物的含量极低，且大大降低甚至排除了较高分子量的加合产物的形成，从而产生非常低的粘性且具有良好的储存稳定性。特别优选式(I)的环氧基封端的聚合物。



## 1、式 (I) 的环氧基封端的聚合物



其中  $R^1$  代表羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 在除去末端羧基后的二价残基；

$R^2$  代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有  $n$  个 XH 基团的化合物 XAV 在除去  $n$  个 XH 基团后的残基；

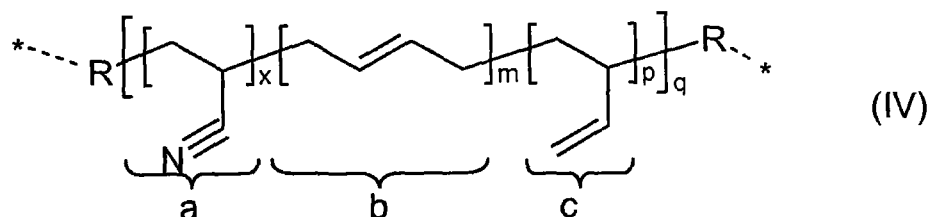
$R^3$  代表除去两个缩水甘油醚基团后的二缩水甘油醚 DGE；

$Y^1$  代表 H 或甲基；

X 互相独立地代表 S、NH 或  $NR^0$  或 O，前提是分子中只有一个 X 代表 O，其中  $R^0$  代表具有 1 至 8 个 C 原子的烷基、环烷基或芳基残基或者代表与  $R^2$  连接的特别是亚烷基残基的二价残基；

且  $n$  代表 2 至 4 的值，优选 2。

2、根据权利要求 1 的环氧基封端的聚合物，其特征在于， $R^1$  具有式 (IV)

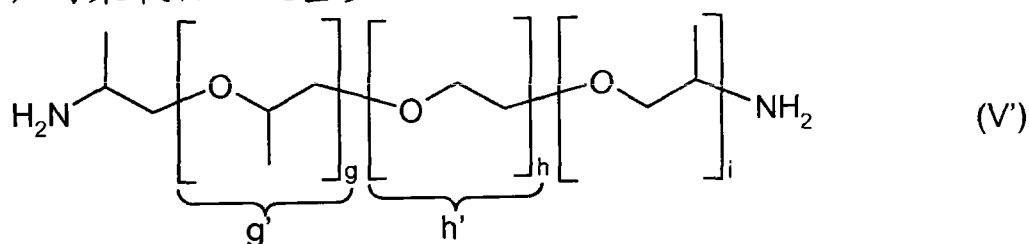


其中虚线表示两个羧基的连接位置； $b$  和  $c$  表示来源于丁二烯的结构单元，且  $a$  表示来源于丙烯腈的结构单元； $R$  代表具有 1 至 6 个 C 原子，特别是具有 4 个 C 原子的线型或分支的亚烷基残基，且其任选地被不饱和基团取代； $q$  表示 40 至 100 的值，特别是 50 至 90； $x=0.05$  至 0.3， $m=0.5$  至 0.8， $p=0.1$  至 0.2；前提是  $x+m+p=1$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 的环氧基封端的聚合物，其特征在于， $R^2$

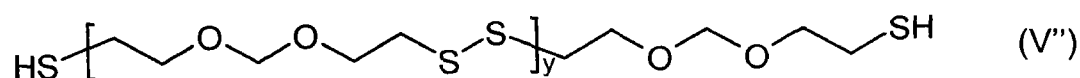
是二价脂肪族、脂环族或芳香族有机残基，且其任选地包含 O、N 或 S 原子。

4、根据权利要求 1 或 2 或 3 的环氧基封端的聚合物，其特征在于，所述具有 XH 基团的化合物 XAV 是具有两个或三个氨基的，特别是式 (V') 的聚氧化亚烷基多胺，



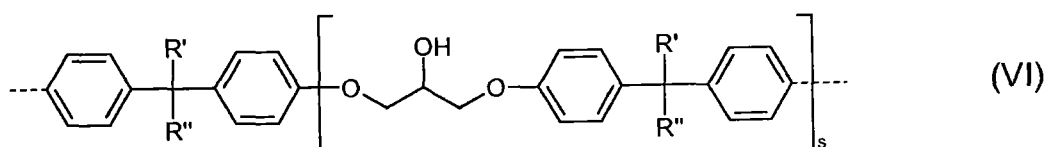
其中  $g'$  代表来源于环氧丙烷的结构单元，且  $h'$  代表来源于环氧乙烷的结构单元；且  $g$ 、 $h$  和  $i$  分别代表 0 至 40 的值，前提是  $g$ 、 $h$  和  $i$  的总和  $\geq 1$ 。

5、根据权利要求 1 或 2 或 3 的环氧基封端的聚合物，其特征在于，所述具有 XH 基团的化合物 XAV 是特别是具有式 (V'') 的多硫醇，



其中  $y$  代表 1 至 45 的值，特别是 5 至 23 的值。

6、根据权利要求 1-5 中任一项的环氧基封端的聚合物，其特征在于， $R^3$  具有式 (VI) 或 (VI')

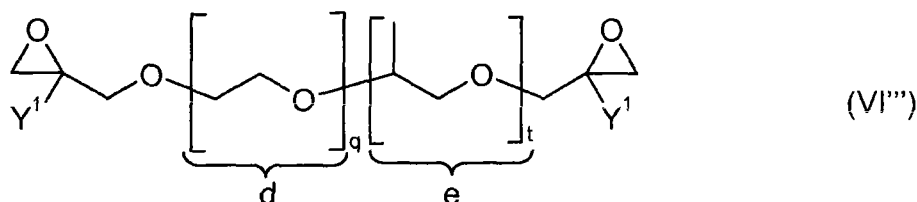
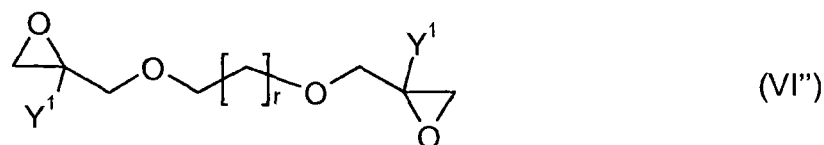


其中  $R'$ 、 $R''$  和  $R'''$  互相独立地代表 H、甲基或乙基， $z$  代表 0 或 1 且  $s$  代表 0 或者 0.1 至 12 的值。

7、根据前述权利要求中任一项的环氧基封端的聚合物，其特征在于，所述二缩水甘油醚 DGE 是双酚 F-二缩水甘油醚。

8、根据权利要求 1 至 5 中任一项的环氧基封端的聚合物，其特征

在于，所述二缩水甘油醚 DGE 是脂肪族或脂环族的二缩水甘油醚，特别是式 (VI'') 或 (VI''') 的二缩水甘油醚



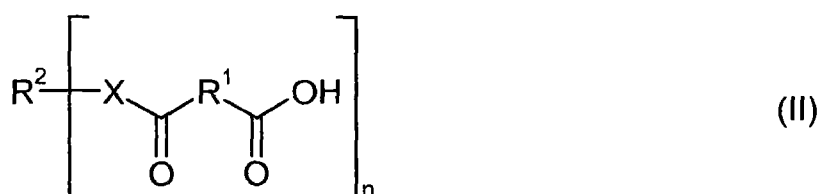
其中 r 代表 1 至 9 的值且

d 表示来源于环氧乙烷的结构单元，且 e 表示来源于环氧丙烷的结构单元；

q 代表 0 至 10 的值且 t 代表 0 至 10 的值，前提是 q 和 t 的总和  $\geq 1$ 。

9、根据权利要求 8 的环氧基封端的聚合物，其特征在于，所述二缩水甘油醚 DGE 是乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚或己二醇二缩水甘油醚。

10、式 (II) 的羧基封端的聚合物



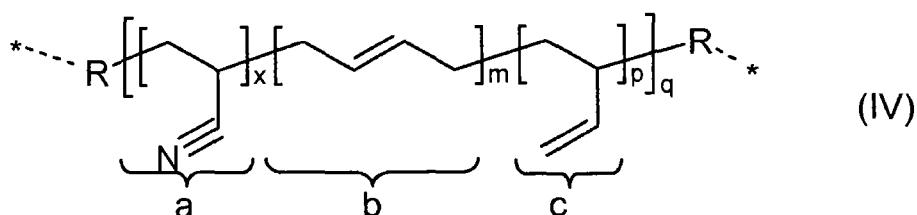
其中 R<sup>1</sup> 代表羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 在除去末端羧基后的二价残基；和

R<sup>2</sup> 代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有 n 个 XH 基团的化合物 XAV 在除去 n 个 XH 基团后的残基；

X 互相独立地代表 S、NH 或 NR<sup>0</sup> 或 O，前提是分子中只有一个 X 代表 O，其中 R<sup>0</sup> 代表具有 1 至 8 个 C 原子的烷基、环烷基或芳基残基或者代表与 R<sup>2</sup> 连接的特别是亚烷基残基的二价残基；

n 代表 2 至 4 的值，优选 2。

11、根据权利要求 10 的羧基封端的聚合物，其特征在于， $R^1$  具有式 (IV)



其中虚线表示两个羧基的连接位置；

b 和 c 表示来源于丁二烯的结构单元，且 a 表示来源于丙烯腈的结构单元；

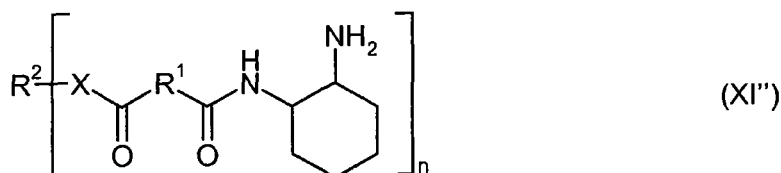
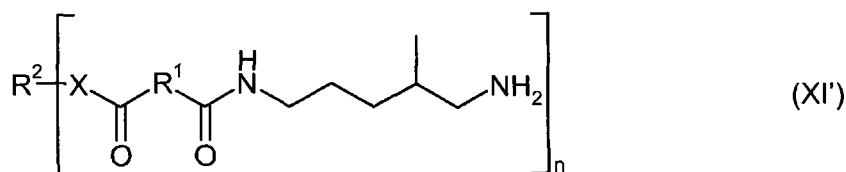
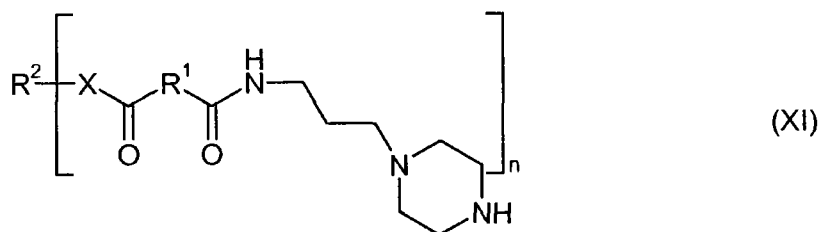
R 代表具有 1 至 6 个 C 原子，特别是具有 4 个 C 原子的线型或分支的亚烷基残基，且其任选地被不饱和基团取代；

q 表示 40 至 100 的值，特别是 50 至 90；

$x=0.05$  至  $0.3$ ， $m=0.5$  至  $0.8$ ， $p=0.1$  至  $0.2$ ；

前提是  $x+m+p=1$ 。

12、式 (XI) 或 (XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物



其中  $R^1$  代表羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 在除去末端羧基后的二价残基；

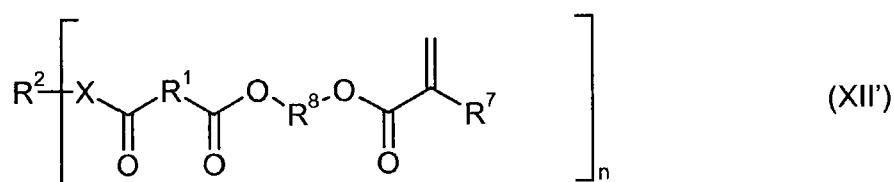
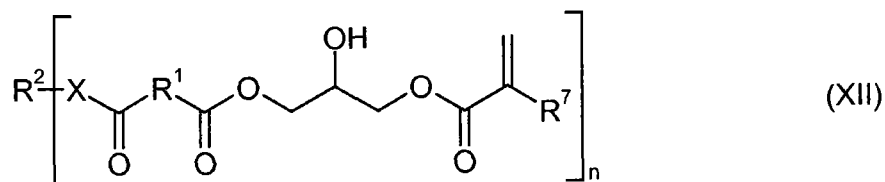
$R^2$  代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有 n 个 XH 基团的化合物 XAV 在除去 n 个 XH 基团后的残

基；

X 互相独立地代表 S、NH 或  $\text{NR}^0$  或 O，前提是分子中只有一个 X 代表 O，其中  $\text{R}^0$  代表具有 1 至 8 个 C 原子的烷基、环烷基或芳基残基或者代表与  $\text{R}^2$  连接的特别是亚烷基残基的二价残基；

且 n 代表 2 至 4 的值，优选 2。

13、式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物



其中  $\text{R}^1$  代表羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 在除去末端羧基后的二价残基；

$\text{R}^2$  代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有 n 个 XH 基团的化合物 XAV 在除去 n 个 XH 基团后的残基；

X 互相独立地代表 S、NH 或  $\text{NR}^0$  或 O，前提是分子中只有一个 X 代表 O，其中  $\text{R}^0$  代表具有 1 至 8 个 C 原子的烷基、环烷基或芳基残基或者代表与  $\text{R}^2$  连接的特别是亚烷基残基的二价残基；

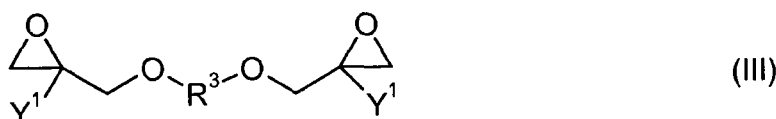
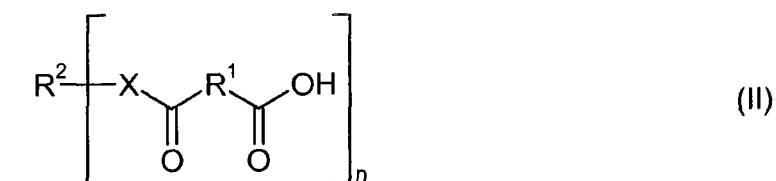
$\text{R}^7$  代表 H 或甲基；

$\text{R}^8$  代表二价残基，特别是亚烷基、亚环烷基或(聚)氧化亚烷基残基，且

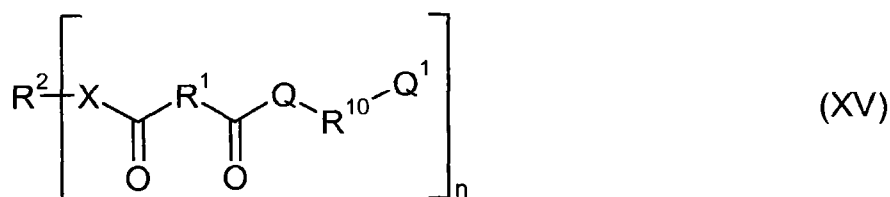
n 代表 2 至 4 的值，优选 2。

14、通过式  $\text{R}^2(\text{XH})_n$  的具有 XH 基团的化合物 XAV 与式  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 的反应而制备根据权利要求 10 或 11 的羧基封端的聚合物的方法，其特征在于，为此反应，以彼此间一定量使用  $\text{R}^2(\text{XH})_n$  和  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$ ，所述的量相应于 COOH 基团与 XH 基团的化学计量比  $[\text{COOH}]/[\text{XH}] \geq 2$ 。

15、通过根据权利要求 10 或 11 的式 (II) 羧基封端的聚合物与式 (III) 的二缩水甘油醚反应而制备根据权利要求 1 至 9 中任一项的环氧基封端的聚合物的方法，其特征在于，为此反应，以彼此间一定量使用式 (II) 的聚合物和式 (III) 的二缩水甘油醚，所述的量相应于缩水甘油醚基团与 COOH 基团的化学计量比  $[\text{环氧基}] / [\text{COOH}] \geq 2$



16、用于制备式 (XV) 的端基封端的聚合物的方法



所述方法包括下列两个步骤

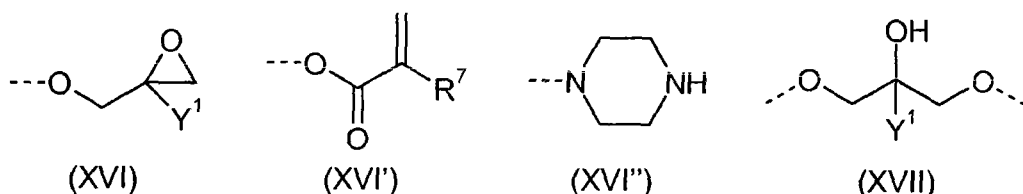
a) 预增长，亦即式  $\text{R}^2(\text{XH})_n$  的具有 XH 基团的化合物 XAV 与化学计量过量的式  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 反应生成如权利要求 10 或 11 所述的式 (II) 的羧基封端的聚合物，其方式是以彼此间一定量使用具有 XH 基团的化合物 XAV 和  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$ ，使得 COOH 基团与 XH-基团的比  $[\text{COOH}] / [\text{XH}] \geq 2$ ；

其中，选择如权利要求 1 至 9 中所述的具有 XH 基团的化合物 XAV 和式  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN；

b) 封端，亦即式 (II) 的羧基封端的聚合物与二缩水甘油醚或与二胺或与 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或与缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯反应，其方式是，以彼此间一定的量使用二缩水甘油醚或二胺或 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯与式 (II) 的羧基封端的聚合物，所述的量相应于相对于式 (II)

的羧基封端的聚合物分子的每个 COOH 基团有一分子的二缩水甘油醚或二胺或 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯;

其中, 式 (XV) 中  $R^{10}$  代表二价残基且  $Q^1$  是选自式 (XVI)、(XVI')、(XVI'') 和  $-NH_2$  的端基,



前提是:

$Q$  在  $Q^1$  代表  $-NH_2$  或式 (XVI'') 的情况下代表  $-NH-$ , 且

$Q$  在  $Q^1$  代表式 (XVI') 的情况下代表  $-O-$  或式 (XVII), 且

$Q$  在  $Q^1$  代表式 (XVI) 的情况下代表式 (XVII)。

17、根据权利要求 10 或 11 的式 (II) 的羧基封端的聚合物、根据权利要求 16 的方法制备的式 (XV) 的端基封端的聚合物, 特别是根据权利要求 1 至 9 中任一项的式 (I) 的环氧基封端的聚合物或根据权利要求 12 的式 (XI) 或 (XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物或根据权利要求 13 的式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物的用途, 用作用于提高聚合物基质的冲击韧性的试剂。

18、根据权利要求 17 的用途, 其特征在于, 所述聚合物基质是环氧树脂基质。

19、包含根据权利要求 12 的式 (XI) 或 (XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物或根据权利要求 13 的式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物的组合物。

20、包含根据权利要求 1 至 9 中任一项的式 (I) 的环氧基封端的聚合物或根据权利要求 10 或 11 的式 (II) 的羧基封端的聚合物的组合物。

21、根据权利要求 20 的组合物, 其特征在于, 所述组合物还包含至少一种环氧树脂 A。

22、根据权利要求 21 的组合物, 其特征在于, 所述组合物还包含



通过升高的温度而活化的用于环氧树脂的固化剂 B。

23、由根据权利要求 21 的组合物和掺混用于环氧树脂的固化剂而得到的经固化的组合物。

24、由将根据权利要求 22 的组合物加热至超过可热活化的固化剂 B 的热活化过程的温度而得到的经固化的组合物。

## 酰胺或硫酯预增长的环氧基封端的韧性改进剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及韧性改进剂领域。

### 现有技术

聚合物长期以来被用作原料。然而，某些聚合物存在问题，即在突然的冲击负荷下聚合物基质会破裂，也就是说其冲击韧性极低。特别是基于环氧树脂的聚合物基质虽然非常坚固，但多数不是很有冲击韧性。因此，很久以来一直在尝试改善冲击韧性。

例如长久以来尝试应用特殊的被称为所谓液体橡胶的共聚物。通过化学反应性基团，例如羟基、羧基、乙烯基或氨基的应用可以将这类液体橡胶化学引入基质中。因此，长期以来例如都存在用羟基、羧基、乙烯基或氨基封端的反应性液体橡胶丁二烯/丙烯腈共聚物，其以商品名 Hycar® 由 B. F. Goodrich 公司或 Noveon 公司提供。为此总是使用羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物作为原始基础，通常向其中添加大大过量的二胺、二环氧化物或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。然而，这一方面导致形成高粘性或者另一方面导致非常高含量的没有反应的二胺、二环氧化物或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯，它们或者必须被费力地除去或者对机械特性有极大的不利影响。

然而，经常还存在着获得经进一步提高的冲击韧性和得到更广泛多样的韧性改进剂的愿望。在这一方向上的这种可能性在于，通过双酚或通过制备时应用较高分子量的环氧树脂来对环氧基封端的聚合物进行扩链。在此，分别根据反应进程，还产生大量没有反应的双酚或经增长的环氧树脂，这两者都可以快速地对组合物的特性产生不利的影 响。另外，这类加合物很快就不再是液态的了，由此使得这类包含韧性改进剂的组合物结果是经常不再可以工艺可靠地进行施用。此

外，双酚的应用导致储存稳定性降低。

### 发明内容

本发明的目的因此是，提供具有官能端基的韧性改进剂，其能够克服现有技术中的问题。根据权利要求 1、10、12 和 13 的聚合物即提供了这类聚合物。它们均由根据权利要求 10 的羧基封端的聚合物制备，并且该羧基封端的聚合物就其本身而言可以由容易得到的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物获得。通过由用于预增长和封端的不同分子得出的可能性，可以得到大量不同的韧性改进剂，并且它们能根据需求进行剪裁。利用官能团封端的聚合物具有很大优势，即它们具有很窄的分子量分布以及具有非常高份额的适合用作韧性改进剂的分子。

这种优势特别通过根据权利要求 10 的羧基封端聚合物的制备方法来获得，该羧基封端的聚合物作为根据权利要求 1、12 和 13 的聚合物制备的起始点并且特别是通过根据权利要求 16 的包括两个步骤的、用于制备端基封端聚合物的方法。在根据权利要求 14 的方法中保证了，在可能的情况下没有反应的反应物只是作为已经起到韧性改进剂作用的物质而存在，它们在必要时进一步产生根据权利要求 1、12 或 13 的聚合物的反应步骤中同样反应生成反应性韧性改进剂。因此，不形成或只形成次要量的对机械性能产生不利影响的化合物，从而可以提供特别有潜力的韧性改进剂。尽管由预增长和环氧化物封端得出许多可能性，但所述聚合物令人惊奇地是低粘性的。

根据权利要求 1、10、12 和 13 的聚合物能够广泛用作提高根据权利要求 16 的聚合物基质冲击韧性的试剂。特别优选用在环氧树脂基质中。

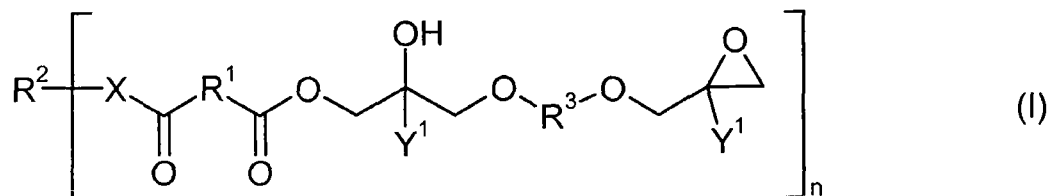
本发明的另一方面涉及包含根据权利要求 1、10、12 或 13 的聚合物的组合物以及根据权利要求 22 和 23 的经固化的组合物。

特别优选在粘合剂，特别是热固化性环氧树脂粘合剂中使用这类聚合物。它们具有特别好的冲击韧性。

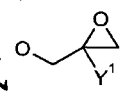
本发明的优选实施方式是从属权利要求的主题。

### 本发明的实施方式

本发明一方面涉及式 (I) 的环氧基封端聚合物。

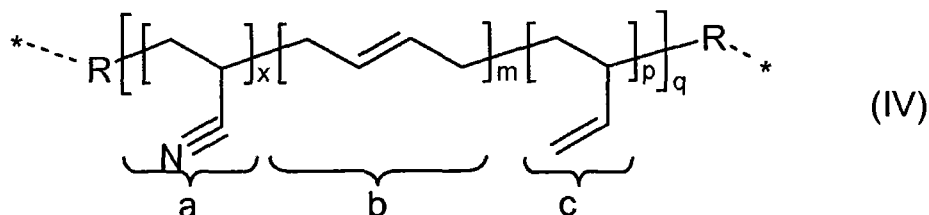


在此， $R^1$  代表羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 在除去末端羧基后的二价残基。另外， $R^2$  代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有  $n$  个 XH 基团的化合物 XAV 在除去  $n$  个 XH 基团后的残基。另外， $Y^1$  代表 H 或甲基。 $R^3$  代表除去两个缩水甘油醚基团后的二缩水甘油醚 DGE；X 互相独立地代表 S、NH 或  $\text{NR}^0$  或 O，前提是分子中只有一个 X 代表 O，其中  $R^0$  代表具有 1 至 8 个 C 原子的烷基、环烷基或芳基残基或者代表与  $R^2$  连接的特别是亚烷基残基的二价残基。最后， $n$  代表 2 至 4 的值，特别是 2。

作为“缩水甘油醚基团”在此应理解为式  的基团，亦即除了在该式中  $Y^1$  代表 H 的情况之外，在本文中出于简化的目的，其中  $Y^1$  代表甲基的那样的后一个式的基团也称作为“缩水甘油醚基团”。

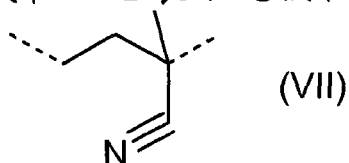
物质名称中的前缀“聚(多)”例如“多元醇”、“多胺”或“多硫醇”在本文献中表示各个物质在形式上包含相对于每个分子多于一个的在其名字中出现的官能团。

特别地， $R^1$  代表一种例如通过形式上除去以 Hycar® CTBN 的名称由 Noveon 公司商业出售的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 的羧基而得到的残基。其优选具有式 (IV) 的结构。



在此，虚线表示两个羧基的连接位置。R 代表具有 1 至 6 个 C 原子、特别是具有 4 个 C 原子的线型或分支的亚烷基残基，且其任选地

被不饱和基团取代。在一种特别提到的实施方式中，取代基 R 表示式 (VII) 的取代基，其中虚线在此也表示连接位置



另外，系数  $q$  表示 40 至 100 的值，特别是在 50 至 90 之间。另外，符号  $b$  和  $c$  表示来源于丁二烯的结构单元，且  $a$  表示来源于丙烯腈的结构单元。系数  $x$ 、 $m$  和  $p$  就它们来说表示描述结构单元  $a$ 、 $b$  和  $c$  互相的比例的值。系数  $x$  代表 0.05 至 0.3 的值，系数  $m$  代表 0.5 至 0.8 的值，系数  $p$  代表 0.1 至 0.2 的值，前提是  $x$ 、 $m$  和  $p$  的总和等于 1。

对专业技术人员显而易见的是，在式 (IV) 以及另外在式 (V')、(V''') 和 (VI''') 中所示的结构应理解为是简化的表示。因此，结构单元  $a$ 、 $b$  和  $c$ ，或者  $d$  和  $e$  或者  $d'$  和  $e'$  均是相互间随机地、交替地或嵌段地排列的。因此，式 (IV) 不强制地表示三嵌段共聚物。

残基  $R^2$  代表选自多胺、多硫醇、(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的具有  $n$  个 XH 基团的化合物 XAV 在除去  $n$  个 XH 基团后的残基。

所述化合物 XAV 指的是二胺、三胺、四胺、二硫醇、三硫醇、四硫醇以及(多)氨基醇、(多)氨基硫醇和(多)巯基醇。也就是说适合作为具有  $n$  个 XH 基团的化合物 XAV 的还有同时具有 SH 和/或 OH 和/或氨基的化合物。这类具有  $n$  个混合的 XH 基团且是作为(多)氨基醇、(多)巯基醇和(多)氨基硫醇的实例的化合物 XAV 的实例是硫代甘醇、双硫代甘油、氨基乙醇、2-氨基丙醇、3-氨基丙醇、2-氨基-2,2-二甲基乙醇、2-氨基-1-甲基-乙醇、2-氨基-丙烷-2-醇和氨基乙硫醇。

在一种实施方式中，化合物 XAV 是多胺。这类多胺特别是二胺或三胺，优选脂肪族或脂环族二胺或三胺。

二胺的实例是

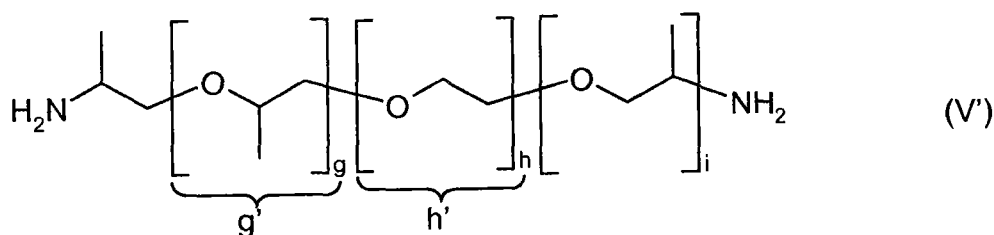
- 脂肪族二胺例如乙二胺、1,2-丙二胺和 1,3-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-丁二胺和 1,4-丁二胺、

1,3-戊二胺和1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺和它们的混合物、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、甲基-双-(3-氨基丙基)-胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、1,3-二氨基戊烷(DAMP)、2,5-二甲基-1,6-六亚甲基二胺,脂环族多胺例如1,3-二氨基环己烷和1,4-二氨基环己烷、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-乙基环己基)-甲烷、2-甲基五亚甲基二胺、双-(4-氨基-3,5-二甲基环己基)-甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(=异佛尔酮二胺或IPDA)、2-和4-甲基-1,3-二氨基环己烷和它们的混合物、1,3-和1,4-双-(氨基甲基)环己烷、1-环己基氨基-3-氨基丙烷、2,5(2,6)-双-(氨基甲基)-双环[2.2.1]庚烷(NBDA,由Mitsui Chemicals制备)、3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDA)、3,9-双-(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、哌嗪、1-(2-氨基乙基)哌嗪、1,3-和1,4-亚二甲苯基二胺;

- 含醚基的脂肪族多胺例如双-(2-氨基乙基)醚、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺和它们的高级低聚物,具有两个或三个氨基的聚氧化亚烷基-多胺,例如可以以 Jeffamine<sup>®</sup>的名称(从Huntsman Chemicals)、聚醚胺的名称(从BASF)或以PC Amine<sup>®</sup>的名称(从Nitroil)获得的,以及前述多胺的混合物。

这类三胺例如以 Jeffamine<sup>®</sup> T-系列由Huntsman Chemicals出售,例如 Jeffamine<sup>®</sup> T-3000、Jeffamine<sup>®</sup> T-5000或 Jeffamine<sup>®</sup> T-403。

优选的二胺是具有两个氨基的聚氧化亚烷基-多胺,式(V')的那些。



在此  $g'$  代表来源于环氧丙烷的结构单元, 且  $h'$  代表来源于环氧乙烷的结构单元; 且  $g$ 、 $h$  和  $i$  分别代表 0 至 40 的值, 前提是  $g$ 、 $h$  和  $i$  的总和  $\geq 1$ 。

特别优选在 200 和 5000 g/mol 之间的分子量。

特别优选例如 Huntsman Chemicals 提供的 D-系列和 ED-系列的 Jeffamine<sup>®</sup>, 例如 Jeffamine<sup>®</sup> D-230、Jeffamine<sup>®</sup> D-400、Jeffamine<sup>®</sup> D-2000、Jeffamine<sup>®</sup> D-4000、Jeffamine<sup>®</sup> ED-600、Jeffamine<sup>®</sup> ED-900、Jeffamine<sup>®</sup> ED-2003 或 Jeffamine<sup>®</sup> EDR-148。

在另一实施方式中, 所述化合物 XAV 是多硫醇。作为多硫醇特别优选二硫醇。

适合的多硫醇例如是多元醇的聚巯基乙酸酯 (Polymercaptoacetate)。在此特别指的是下列多元醇的聚巯基乙酸酯:

- 聚氧化亚烷基多元醇, 也称为聚醚多元醇, 其是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷、四氢呋喃或它们的混合物的聚合产物, 且是任选地利用具有两个或三个活泼 H 原子的起始剂分子例如水或具有两个或三个 OH 基团的化合物来聚合的。不仅可以是具有低不饱和度 (根据 ASTM D-2849-69 测量并以毫当量不饱和度每克多元醇 (mEq/g) 描述) 的聚氧化亚烷基多元醇, 其例如借助所谓的双金属氰化物络合物-催化剂 (简称 DMC-催化剂) 制备, 而且还可以使用具有较高不饱和度的聚氧化亚烷基多元醇, 其例如借助阴离子催化剂如 NaOH、KOH 或碱金属醇盐制备。特别适合的是具有低于 0.02 mEq/g 的不饱和度且具有 300 - 20,000 道尔顿范围内的分子量的聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇、聚氧化亚丁基二醇和聚氧化亚丁基三醇、具有 400 - 8,000 道尔顿分子量的聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇、以及所谓的“EO-封端的” (环氧乙烷封端的) 聚氧化亚丙基二醇或聚氧化亚丙基三醇。后者是特别的聚氧化亚丙基聚氧化乙基多元醇, 其例如经此获得, 即, 使纯的聚氧化亚丙基多元醇在与环氧乙烷的聚丙氧基化反应结束后烷氧基化并由此具有伯羟基。

- 羟基封端的聚丁二烯多元醇，如例如通过使 1,3-丁二烯和烯丙醇聚合或者通过使聚丁二烯氧化而制得的那些，以及它们的氢化产物；

- 苯乙烯-丙烯腈接枝的聚醚多元醇，如例如由 Elastogran 以商品名 Lupranol® 提供的那些；

- 聚酯多元醇，例如由二元至三元醇如 1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或前述醇的混合物与有机二羧酸或其酸酐或酯如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸或前述酸的混合物来制备，以及由内酯如  $\epsilon$ -己内酯形成的聚酯多元醇；

- 聚碳酸酯多元醇，如通过例如上述——用于构建聚酯多元醇所使用的——醇类与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或光气反应可获得的那些；

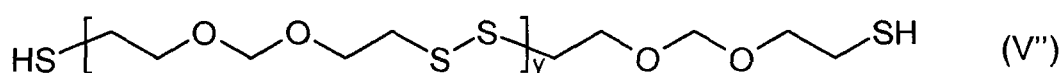
- 1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、新戊二醇、季戊四醇 (=2,2-双-羟甲基-1,3-丙二醇)、二季戊四醇 (=3-(3-羟基-2,2-双羟基甲基-丙氧基)-2,2-双-羟甲基-丙烷-1-醇)、甘油 (=1,2,3-丙三醇)、三羟甲基丙烷 (=2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇)、三羟甲基乙烷 (=2-(羟甲基)-2-甲基-1,3-丙二醇)、二(三羟甲基丙烷) (=3-(2,2-双-羟甲基-丁氧基)-2-乙基-2-羟甲基-丙烷-1-醇)、二(三羟甲基乙烷) (=3-(3-羟基-2-羟甲基-2-甲基-丙氧基)-2-羟甲基-2-甲基-丙烷-1-醇)、二甘油 (=双-(2,3-二羟丙基)-醚)；

- 多元醇，例如通过二聚脂肪酸的还原而得到的。

特别优选的是乙二醇-二巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷-三巯基乙酸酯和丁二醇-二巯基乙酸酯。

作为特别优选的多硫醇适合的是式 (V'') 的二硫醇。





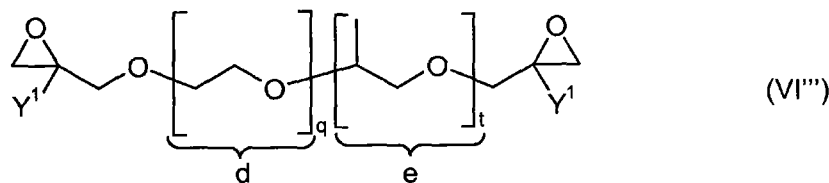
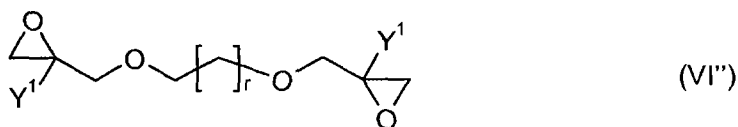
在此  $y$  代表 1 至 45 的值，特别是 5 至 23 的值。优选的分子量在 800 和 7500 g/mol 之间，特别是在 1000 和 4000 g/mol 之间。

这类多硫醇是可以从 Toray Fine Chemicals 公司以 Thiokol® LP 系列的名称商业获得的。

残基  $R^3$  代表除去两个缩水甘油醚基团后的二缩水甘油醚 DGE。

在一种实施方式中，二缩水甘油醚 DGE 是脂肪族或脂环族的二缩水甘油醚，特别是双官能饱和或不饱和的、分支或不分支的、环状或开链的  $C_2$ - $C_{30}$  醇的二缩水甘油醚，例如乙二醇-、丁二醇-、己二醇-、辛二醇-二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚。

二缩水甘油醚 DGE 一方面特别是脂肪族或脂环族的二缩水甘油醚，特别是式 (VI'') 或 (VI''') 的二缩水甘油醚。



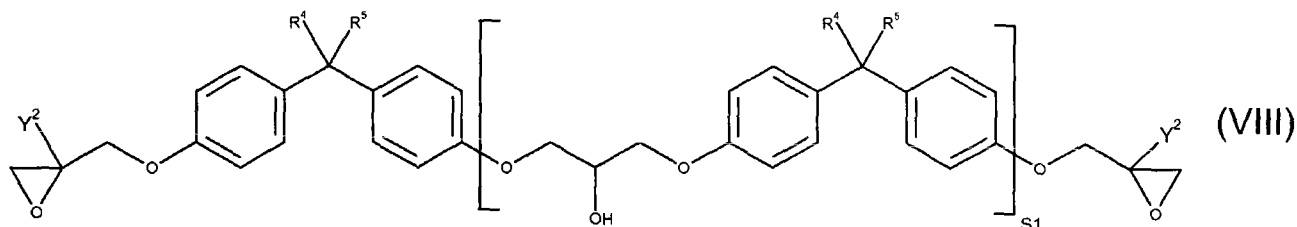
在此， $r$  代表 1 至 9，特别是 3 或 5 的值。此外， $q$  代表 0 至 10 的值且  $t$  代表 0 至 10 的值，前提是  $q$  和  $t$  的总和  $\geq 1$ 。最后， $d$  表示来源于环氧乙烷的结构单元，且  $e$  表示来源于环氧丙烷的结构单元。因此，式 (VI''') 指的是 (聚) 乙二醇二缩水甘油醚、(聚) 丙二醇二缩水甘油醚和 (聚) 乙二醇/丙二醇-二缩水甘油醚，其中结构单元  $d$  和  $e$  可以是成嵌段的、交替的或随机排列的。

特别适合的脂肪族或脂环族二缩水甘油醚是乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚或己二醇二缩水甘油醚。

在另一实施方式中，二缩水甘油醚 DGE 是环氧树脂。所述环氧树脂可以是所谓的液态环氧树脂或固态环氧树脂。

“固态环氧树脂”的概念是环氧化物专业技术人员最熟知的并且相对于“液态环氧树脂”使用。固态树脂的玻璃化转变温度高于室温，也就是说其在室温下可以被粉碎成松散的粉末。

优选的固态环氧树脂具有式 (VIII)



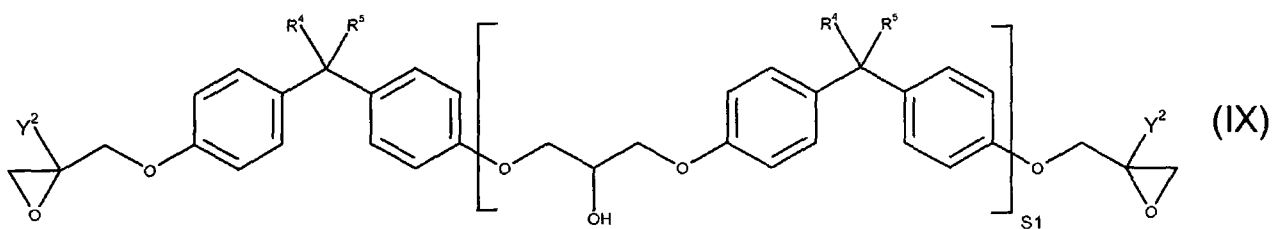
在此，取代基  $R^4$ 、 $R^5$  和  $Y^2$  互相独立地代表 H 或  $CH_3$ 。另外，系数  $S1$  代表  $> 1.5$ ，特别是 2 至 12 的值。

在本文献中，术语“互相独立地”的使用与取代基、残基或基团相关，意为在相同分子中相同命名的取代基、残基或基团可以同时具有不同意义。

这类固态环氧树脂是例如可从 Dow, Huntsman 或 Hexion 商业获得的。

具有在 1 和 1.5 之间的系数  $S1$  的式 (VIII) 的化合物被专业技术人员称为半固体 (Semisolid) - 环氧树脂。对于本发明其同样被认为是固态树脂。然而，优选的固态环氧树脂是狭义上的固态环氧树脂，也就是系数  $S1$  具有  $> 1.5$  的值。

优选的液态环氧树脂具有式 (IX)



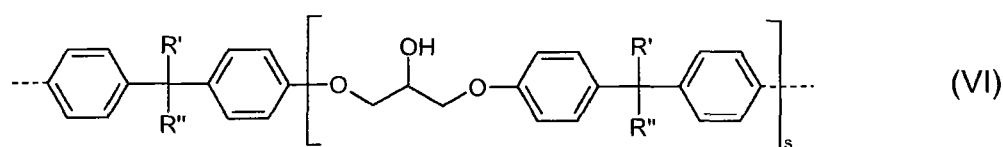
在此，取代基  $R^4$ 、 $R^5$  和  $Y^2$  互相独立地代表 H 或  $CH_3$ 。另外，系数  $S1$  代表 0 至 1 的值。 $S1$  优选代表小于 0.2 的值。

因此，优选指的是双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA)，双酚 F 以及双酚 A/F (名称“A/F”在此指的是丙酮与甲醛的混合物，该混合物载其制备中用作反应物) 的二缩水甘油醚。所述液态树脂例如可以以下

列名称获得: Araldite® GY 250、Araldite® PY 304、Araldite® GY 282 (Huntsman) 或 D. E. R.™ 331 或 D. E. R.™ 330 (Dow) 或 Epikote 828 (Hexion)。

另外, 所述二缩水甘油醚 DGE 可以是所谓的环氧化的线型酚醛树脂 (Novolak)。

在另一个特别合适的实施方式中, 二缩水甘油醚 DGE 是去除了两个缩水甘油醚基团之后对应于具有式 (VI) 或 (VI') 的残基 R<sup>3</sup> 的二缩水甘油醚

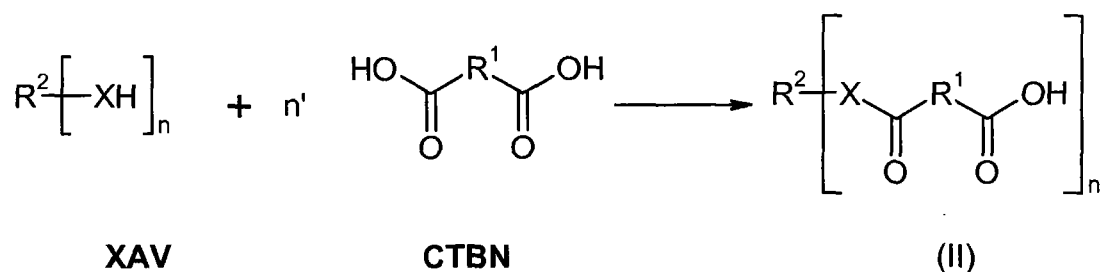


在此, R'、R'' 和 R''' 互相独立地代表 H、甲基或乙基, z 代表 0 或 1 且 s 代表 0 或 0.1 至 12 的值。

特别优选的二缩水甘油醚 DGE 是双酚 F-二缩水甘油醚。

式 (I) 的环氧基封端的聚合物可以如下制备:

在第一步骤 (“预增长”) 中, 由式 HOOC-R<sup>1</sup>-COOH 的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 与具有 XH 基团的化合物 XAV 在 HOOC-R<sup>1</sup>-COOH 化学计量过量 (n' ≥ n) 的情况下制备式 (II) 的羧基封端的聚合物:

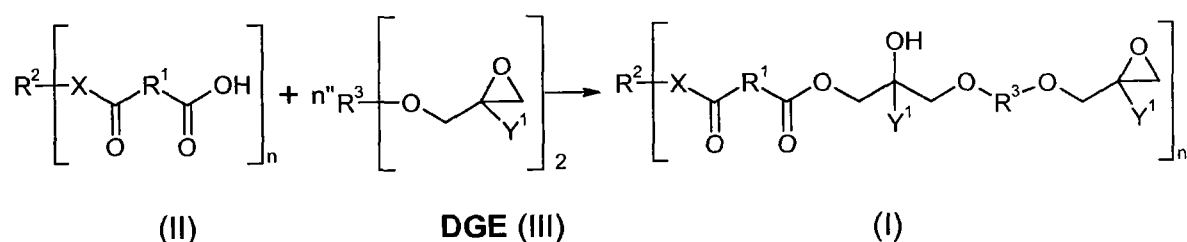


为此反应, 以一定的量使用具有 XH 基团的化合物 XAV 和 HOOC-R<sup>1</sup>-COOH, 使得 COOH-基团与 XH 基团的化学计量比 [COOH]/[XH] ≥ 2。

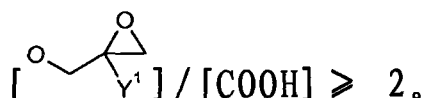
如果所述比例=2,相应地  $n' = n$ ,则较高分子量的反应种(Spezies)的份额势必增加,这可能导致式(II)的羧基封端聚合物或式(I)的环氧基封端聚合物中的粘性大大升高,这可能会产生问题。在所述比例 $<2$ 时(相应地  $n' < n$ ),特别是 $<<2$ 时,这个问题大大增加。因此,优选所述比例是 $>2$ 的值。所述比例典型地优选 $>4$ ,尤其 $>>2$ ,相应地  $n' >> n$ 。在这种情况下,反应混合物具有相对大量的未反应的  $\text{HOOC-R}^1\text{-COOH}$ 。然而,如下所述,这不再是干扰性的。

对专业技术人员显而易见的是,可以使用具有 XH 基团的化合物 XAV 和/或式  $\text{HOOC-R}^1\text{-COOH}$  的羧基封端丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 的混合物。

在第二步骤(“封端”)中,由式(II)的羧基封端聚合物与式(III)的二缩水甘油醚 DGE 在二缩水甘油醚 DGE 化学计量过量( $n'' \geq n$ )情况下制备式(I)的环氧基封端的聚合物:



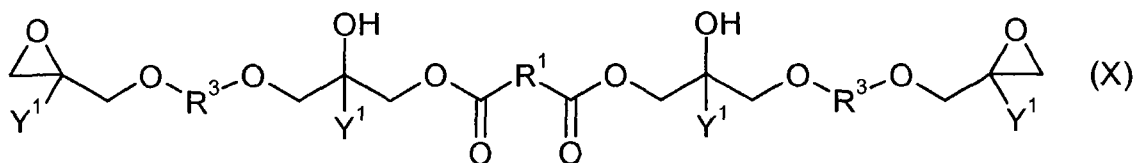
为此反应,以一定量彼此使用式(II)的聚合物和式(III)的二缩水甘油醚,使得缩水甘油醚基团与  $\text{COOH}$  基团的化学计量比



如果所述比例=2,相应地  $n'' = n$ ,则较高分子量的反应种的份额增加,这可能导致式(I)的环氧基封端聚合物中粘性大大升高,这可能产生问题。在所述比例 $<2$ 时(相应地  $n' < n$ ),特别是 $<<2$ 时,这个问题大大增加。因此,优选所述比例是 $>2$ 的值。所述比例典型地优选为 $>4$ ,尤其 $>>2$ ,相应地  $n'' >> n$ 。

如果在第二步骤开始时在所述反应物混合物中还存在来自第一步骤的未反应的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN  $\text{HOOC-R}^1\text{-COOH}$ ,则其在第二步骤中反应生成现有技术已知的式(X)的环氧基封端的聚

合物。



以这种方式和方法可以保证，在最终混合物中存在尽可能多的可以用作韧性改进剂的环氧基封端的聚合物。与现有技术中的方法不同，特别防止了导致施用性劣化、特别是导致高粘性的太分子量分布的存在。

对于专业技术人员显而易见的是，也可以使用式 (II) 的羧基封端的聚合物和/或式 (III) 的二缩水甘油醚 DGE 的混合物。在这类制备方法中，原位地产生式 (I) 的环氧基封端的聚合物的混合物。

在第一步骤中进行酯、酰胺或硫代酯的形成过程，而第二步骤中进行酯的形成。

醇、胺或硫醇与羧酸，或者缩水甘油醚与羧酸的这类反应以及反应条件对专业技术人员是已知的。所述反应特别是可以在升高的温度下，和任选地在催化剂作用下进行。

对于酰胺的形成特别优选高温和钛酸酯催化剂例如钛酸正丁基酯。从反应混合物中除去酯化时形成的水的过程可以在大气压力下，也可以在真空下进行。也可以在反应混合物上方导过气流或将气流导入通过所述反应混合物。作为气流可以例如使用空气或氮气。

利用羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 对多（氨基醇）或多（巯基醇）的酯化优选在升高的温度下和特别在酯化催化剂，特别是酸的作用下进行。所述酸优选指的是硫酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、甲磺酸、磷酸或亚磷酸。优选硫酸。从反应混合物中除去酯化中产生的水的过程可以在大气压力下也可以在真空下进行。也可以在反应混合物上方导过气流或将气流导入通过所述反应混合物。作为气流可以例如使用空气或氮气。

利用羧基封端的聚合物对二缩水甘油醚 DGE 的酯化优选在升高的温度，典型的在 100℃，优选 140℃ 左右的温度下和任选地使用催化剂

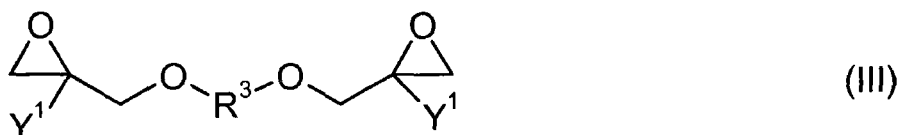
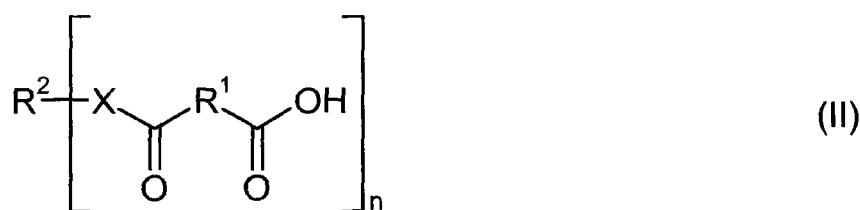
并且优选在保护气体下进行。这类催化剂的实例是三苯基膦、叔胺、季磷盐或季铵盐。

因此，式 (II) 的羧基封端的聚合物构成本发明的另一方面。在该式 (II) 中所列出的残基和系数的定义、可能性和优选实施方式对应于如在本文中前面已经对式 (I) 的环氧基封端的聚合物详细描述过的那些。

本发明的再一方面是一种通过式  $R^2(XH)_n$  的具有 XH 基团的化合物 XAV 与式  $HOOC-R^1-COOH$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 的反应而制备式 (II) 的羧基封端聚合物的方法，其特征在于，为此反应以一定量彼此使用  $R^2(XH)_n$  和  $HOOC-R^1-COOH$ ，使得 COOH 基团与 XH-基团的化学计量比满足  $[COOH]/[XH] \geq 2$ 。这种方法在本文中前面已经详细描述。

本发明的另一方面是一种通过式 (II) 的羧基封端聚合物与式 (III) 的二缩水甘油醚 DGE 的反应而制备式 (I) 的环氧基封端聚合物的方法，其特征在于，为此反应以一定量彼此使用式 (II) 的聚合物和式 (III) 的二缩水甘油醚，使得缩水甘油醚基团与 COOH 基团的

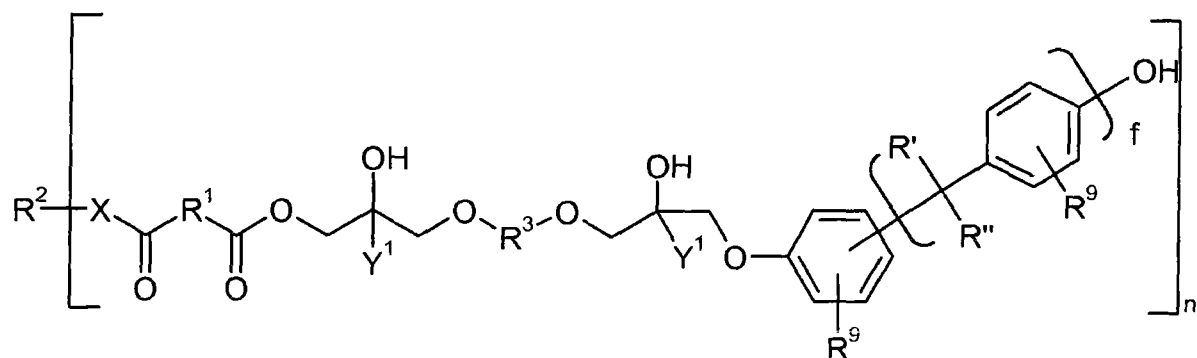
化学计量比满足  $[\text{环氧基}] / [COOH] \geq 2$ 。



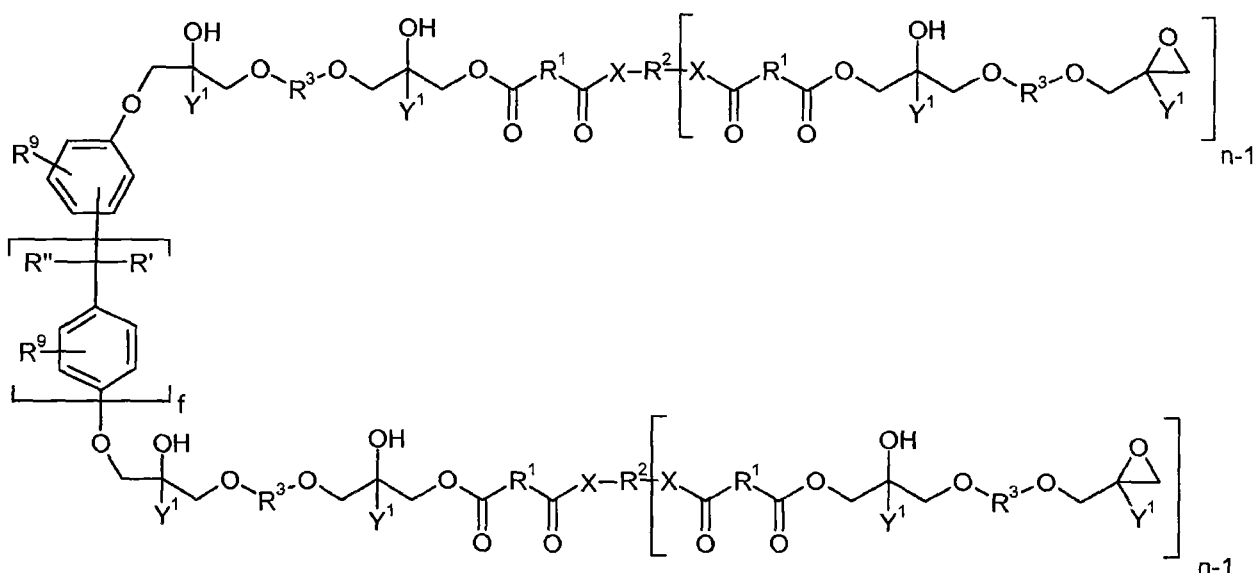
这种方法在本文中前面已经详细描述过。

对于专业技术人员显而易见的是，式 (I) 的环氧基封端的聚合物可以继续反应。因此，借助于多酚，特别是借助于双酚，例如双酚 A 的增长过程在某些情况下是非常有帮助的，从而还可以得到较高分子量的环氧基封端的聚合物或酚封端的聚合物，例如在下式 (XIII) 和

(XIV) 中所给出的那些:



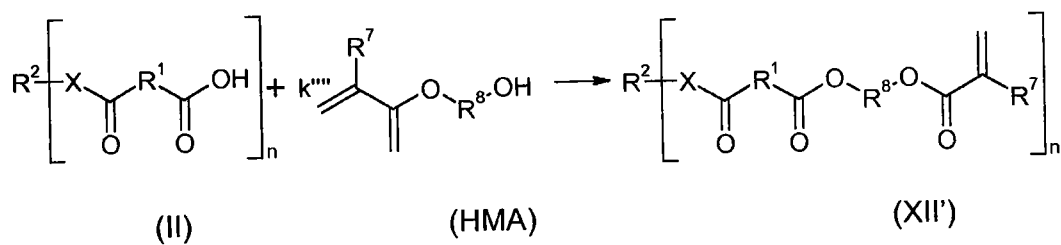
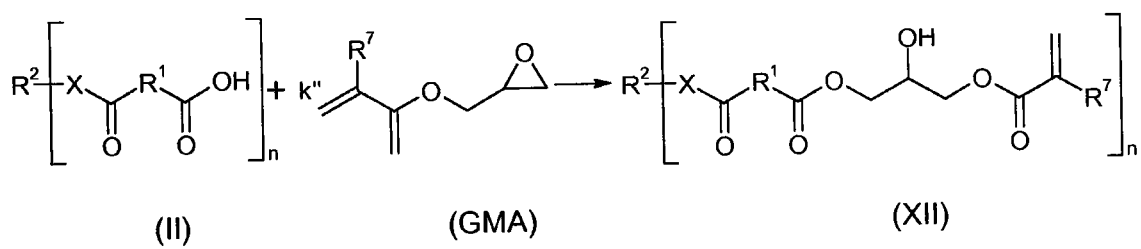
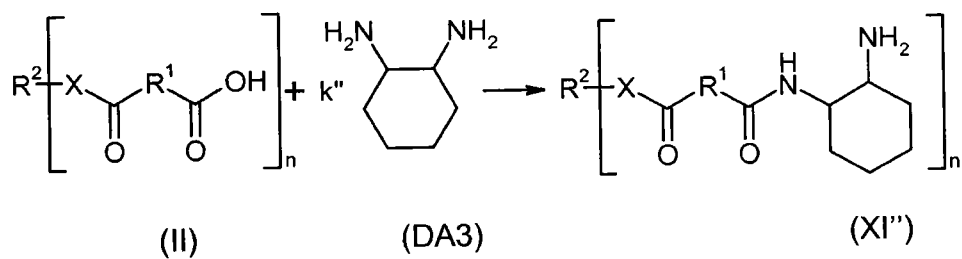
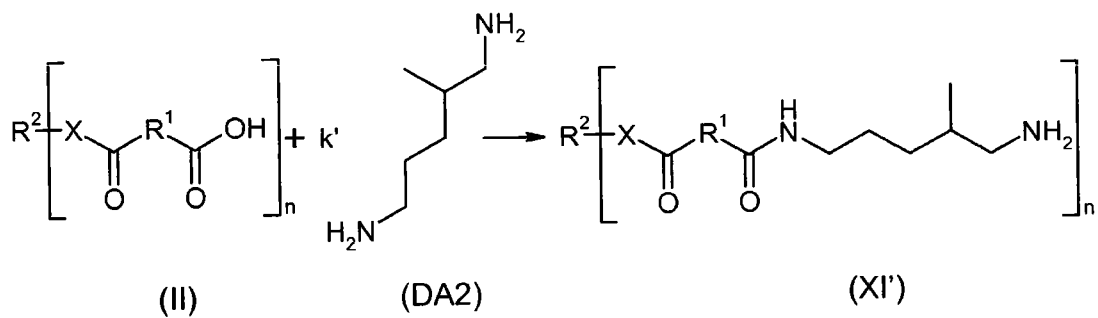
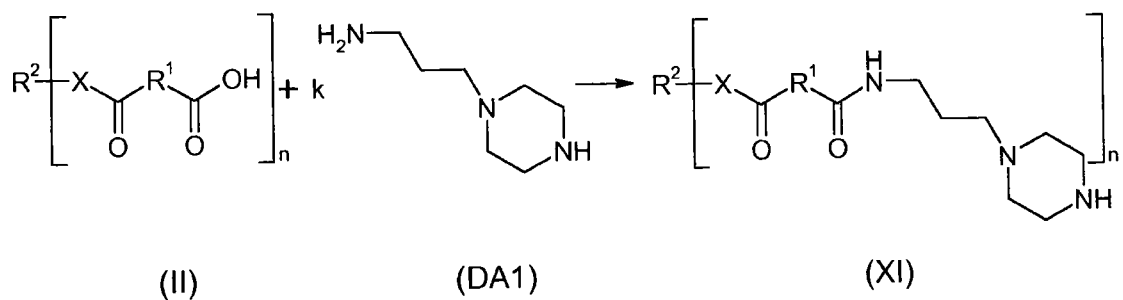
(XIII)



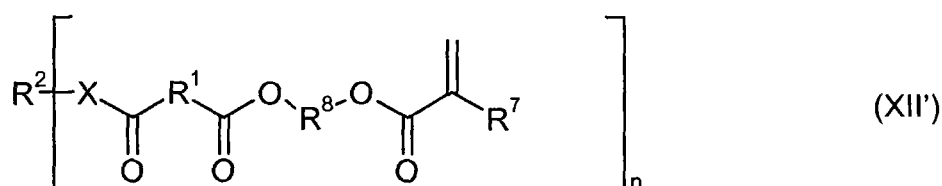
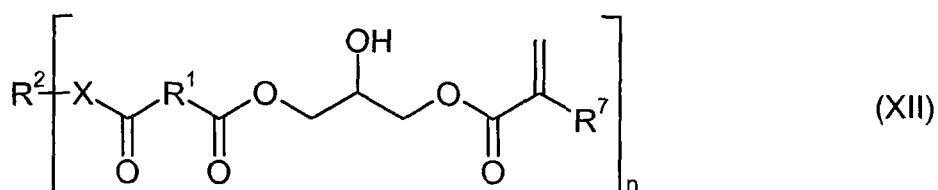
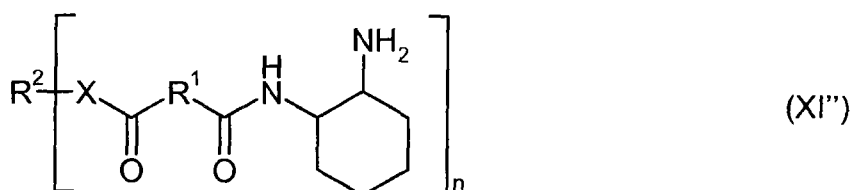
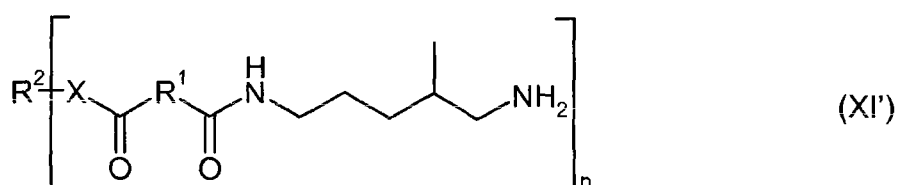
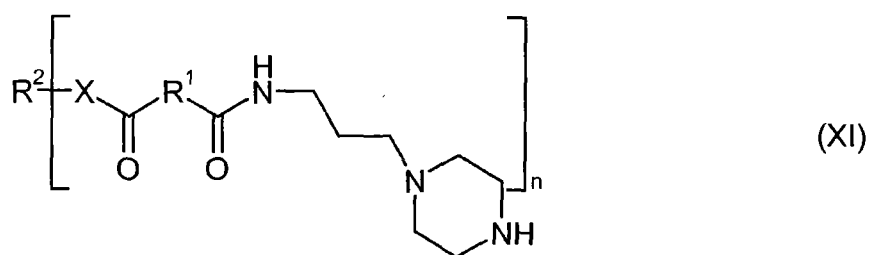
(XIV)

在此系数  $f$  代表 0 或 1。  $R^9$  代表 H 或烷基或烯基，特别是烯丙基。

其他一些方面是来自于式 (II) 的羧基封端的聚合物与二胺或 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯的反应产物，其特别是根据下面的示例性反应图产生式 (XI)、(XI') 和 (XI'') 的氨基封端的聚合物或式 (XII) 和 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物。



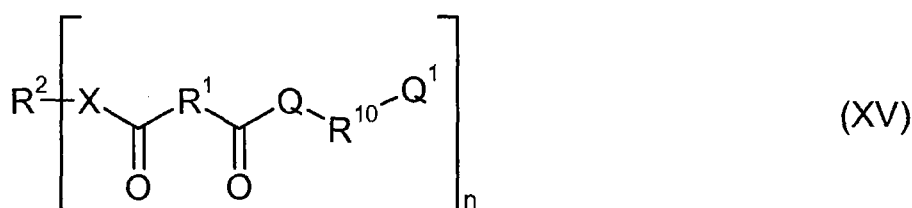




在此， $R^7$ 代表H或甲基且 $R^8$ 代表二价残基，特别是亚烷基、亚环烷基或(聚)氧化亚烷基残基。二胺1-(2-氨基乙基)哌嗪(DA1)或2-甲基五亚甲基二胺(DA2)或1,2-二氨基环己烷(DA3)，以及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和羟基官能的(甲基)丙烯酸酯(HMA)分别以化学计量过量的量使用，亦即 $k$ 、 $k'$ 、 $k''$ 、 $k'''$ 和 $k''''$ 均大于 $n$ 。

形成酰胺和酯的反应条件在文献中是已知的并且可以转用到这类反应产物的合成上，特别是式(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)和(XII')的聚合物。

因此，本发明的再一个方面是一种用于制备式(XV)的端基封端的聚合物的方法，



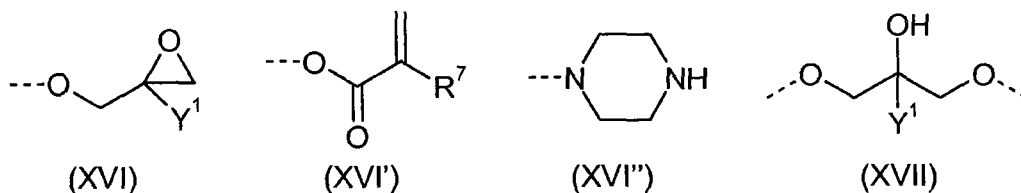
其包括下面两个步骤:

a) 预增长, 亦即式  $\text{R}^2(\text{XH})_n$  的具有 XH 基团的化合物 XAV 与化学计量过量的式  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN 反应生成如前所述的式 (II) 的羧基封端的聚合物, 其方式是以彼此间一定量使用具有 XH 基团的化合物 XAV 和  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$ , 使得 COOH 基团与 XH-基团的比  $[\text{COOH}]/[\text{XH}] \geq 2$ ;

其中, 如前所述地选择具有 XH 基团的化合物 XAV 和式  $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  的羧基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物 CTBN;

b) 封端, 亦即式 (II) 的羧基封端的聚合物与二缩水甘油醚或与二胺或与 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或与缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯反应, 其方式是, 以彼此间一定的量使用二缩水甘油醚或二胺或 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯与式 (II) 的羧基封端的聚合物, 所述的量相应于相对于式 (II) 的羧基封端的聚合物分子的每个 COOH 基团有一分子的二缩水甘油醚或二胺或 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇或缩水甘油醚官能的 (甲基) 丙烯酸酯。

在此, 式 (XV) 中  $\text{R}^{10}$  代表二价残基且  $\text{Q}^1$  是选自式 (XVI)、(XVI')、(XVI'') 和  $-\text{NH}_2$  的端基。



适用以下规定:

Q 在  $\text{Q}^1$  代表  $-\text{NH}_2$  或式 (XVI'') 的情况下代表  $-\text{NH}-$ , 且

Q 在  $\text{Q}^1$  代表式 (XVI') 的情况下代表  $-\text{O}-$  或式 (XVII), 且

Q 在  $\text{Q}^1$  代表式 (XVI) 的情况下代表式 (XVII)。

作为式 (XV) 的端基封端的聚合物, 特别适合的是前面描述的式 (I) 的端基封端的聚合物, 式 (II) 的羧基封端的聚合物, 式 (XI)、(XI') 或 (XI'') 的胺基封端聚合物和式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端聚合物。

如此制备的式 (II) 的羧基封端聚合物和所述式 (XV) 的端基封端聚合物, 特别是式 (I) 的环氧基封端聚合物, 式 (XI)、(XI') 或 (XI'') 的胺基封端聚合物和式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物可以用作提高聚合物基质冲击韧性的试剂并且可以作为所谓冲击韧性改性剂使用。

式 (II) 的羧基封端的聚合物和式 (XV) 的端基封端的聚合物, 特别是式 (I) 的环氧基封端的聚合物, 式 (XI)、(XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物和式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物, 优选在室温下是液态的或者粘稠至高粘稠的。它们优选至少在 60°C 的温度下可以利用常见的试剂加工。最优选它们至少在 60°C 下是可浇铸的或者至少是蜂蜜样 (honigartiger) 稠度。如果它们是高粘稠或固态的, 则它们还可以任选地在溶剂或树脂, 例如液态环氧树脂中溶解、乳化或分散。

式 (I)、(II)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII) 和 (XII') 的聚合物优选用于交联性组合物中, 特别是在这些聚合物可以反应进入 (einreagieren) 的体系中。因此, 这些聚合物用在何种组合物中的问题, 特别取决于聚合物基质。因此, 优选特别是在经由自由基或 UV - 光引发的聚合反应交联生成聚合物基质的 (甲基) 丙烯酸酯树脂或不饱和聚酯树脂中, 使用式 (XII) 或 (XII') 的 (甲基) 丙烯酸酯基封端的聚合物。

式 (I) 的环氧基封端的聚合物以及式 (II) 的羧基封端的聚合物和式 (XI)、(XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物优选用在环氧树脂组合物中。

对于式 (I) 的环氧基封端的聚合物的情况, 其优选用在其中存在环氧树脂 A 的组分中。环氧树脂 A 可以是式 (IX) 的液态环氧树脂或

式 (VIII) 的固态环氧树脂。在一种实施方式中, 所述组合物除了具有环氧树脂 A 之外还具有通过升高的温度而活化的用于环氧树脂的固化剂 B。这类组合物特别被用作热固化性的环氧树脂粘合剂并且在加热至超过可热活化的固化剂 B 的热活化过程的温度下固化, 从而形成经固化的组合物。

对于式 (II) 的羧基封端的聚合物的情况, 其同样可以用在其中存在环氧树脂 A 的组分中。

然而, 对于式 (II) 的羧基封端的聚合物和式 (XI)、(XI') 或 (XI'') 的胺基封端的聚合物的情况, 其也可以用在固化剂组分中。这类固化剂组分包含用于环氧树脂的固化剂, 例如多胺或多硫醇。通过两种组分的混合, 它们特别也会在室温下相互反应并产生经固化的组合物。

这类组合物可以广泛应用。例如粘合剂、密封剂、涂料、发泡材料、结构泡沫体、漆料、注射树脂或镀层。它们可以例如用在地上建筑或地下建筑中, 用在工业产品或消费品的制造或维修中。特别优选将它们用作粘合剂, 特别是用于车身制造和窗户、家用机械或运输工具的制造, 所述运输工具例如水陆交通工具, 优选汽车、大客车、载重车辆、火车或船舶; 或者用作工业制造或维修中用于密封接头、接缝或空腔的密封剂。

这类组合物特别优选用作特别是用于运输工具构造, 优选是在运输工具构造的 OEM 区域中的抗碰撞 (crashfest) 粘合剂。

这类组合物还优选用作地上建筑和地下建筑的高结构性 (hochstrukturelle) 粘合剂或者用作可高负荷的工业涂层。

## 实施例

### 所用原料

Hycar® CTBN 1300X13: 酸值=32 mg/g KOH=570 meq/kg

Mw=约 3150 g/mol

D. E. R. 331 (双酚 A-二缩水甘油醚=“BADGE”): 5.40 eq/kg

Mw=约 185 g/eq

Epilox F-17-00 (双酚 F-二缩水甘油醚=“BFDGE”): 5.88 eq/kg

Mw=约 170 g/eq

1,6-己二硫醇:

Mw=150.31 g/mol

1,6-癸二胺:

Mw=116.2 g/mol

双酚 A: Mw=228.3 g/mol

### 羧基封端的聚合物的制备

#### 利用己二硫醇预增长 (“CTBN-HDT-CTBN”)

将 300.0 g (171 meq COOH) 羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物 (Hycar® CTBN 1300X13)、3.22 g 1,6-己二硫醇 (42.8 meq SH) 和 1.0 g 对甲苯磺酸一水合物 (5.3 meq) 称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶 (Planschliffkolben) 中。将混合物在略微真空的情况下在 150℃ 下搅拌 4 小时直至重量恒定。由此, 可以得到酸值为约 24.6mg/g KOH (约 439 meq/kg) 的粘性物质。不中和催化剂。这样得到的产品被称为 CTBN1。

#### 利用己二胺预增长 (“CTBN-HDA-CTBN”)

将 300.0 g (171 meq COOH) 羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物 (Hycar CTBN 1300X13)、1.76 g 1,6-己二胺 (28.5 meq NH<sub>2</sub>) 和 3.0 g 钛酸正丁基酯称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶中。将混合物在略微真空的情况下在 180℃ 下搅拌 4 小时直至重量恒定。由此, 可以得到酸值为约 26.2mg/g KOH (约 468 meq/kg) 的粘性物质。这样得到的产品被称为 CTBN2。

### 环氧基封端的聚合物的制备

#### 利用 BFDGE 封端 (“BFDGE-CTBN-HDT-CTBN-BFDGE”)

将 100.0 g (约 42.2 meq COOH) CTBN1 和 150.0 g (882 meq 环氧基) Epilox F-17-00 称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶中。将混合物在略微真空的情况下在 180℃ 下搅拌 3 小时直至得到环氧含量为约 3.35 eq/kg 的粘性环氧树脂。这样得到的产品被称为 ETBN1。

### 利用 BADGE 封端 ( “BADGE-CTBN-HDA-CTBN-BADGE” )

将 100.0 g (约 46.8 meq COOH) CTBN2 和 150.0 g (810 meq EP) D. E. R. 331 称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶中。将混合物在略微真空的情况下在 180°C 下搅拌 3 小时直至得到环氧含量为约 3.05 eq/kg 的粘性环氧树脂。这样得到的产品被称为 ETBN2。

### 利用双酚 A 后增长的 ETBN1

( “ BFDGE-CTBN-HDT-CTBN-BFDGE-BPA-BFDGE-CTBN-HDT-CTBN-BFDGE” )

将 150.0 g (约 503 meq 环氧基) ETBN1 和 7.5 g (约 66 meq OH) 双酚 A 称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶中。将混合物在略微真空的情况下在 180°C 下搅拌 3 小时直至得到环氧含量为约 2.77 eq/kg 的粘性环氧树脂。这样得到的产品被称为 ETBN3。

### 利用 BADGE 封端的 CTBN (对比) ( “BADGE-CTBN-BADGE” )

将 100.0 g (约 57 meq COOH) 羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物 (Hycar® CTBN 1300X13) 和 150.0 g (810 meq EP) D. E. R. 331 称量加入具有搅拌器、氮气导入管和真空接头的表面磨砂烧瓶中。将混合物在略微真空的情况下在 180°C 下搅拌 3 小时直至得到环氧含量为约 2.99 eq/kg 的粘性环氧树脂。这样得到的产品被称为 Ref. ETBN。

### 作为冲击韧性改性剂的作用

所述环氧基封端的聚合物 ETBN1、ETBN2 和 ETBN3 在热固化性的环氧树脂粘合剂中显示出相对于对比聚合物 Ref. ETBN 明显升高的冲击韧性。

### 示例性组合物

根据表 1 如下制备粘合剂组合物 Z1、Z2、Z3 和对比组合物 ZRef1。

在行星式混合器中预置入除了双氰胺之外的所有组分，并且在 90 至 100°C 下真空搅拌 1 小时，随后添加双氰胺并且再搅拌 10 分钟之后填充到料盒 (Kartusch) 中。

### PU-预聚物 PUPrep 的制备

将 150 g 聚-THF 2000 (BASF, OH-值为 57 mg/g KOH) 和 150 Liquiflex H (Krahn, 羟基封端的聚丁二烯, OH-值为 46 mg/g KOH) 在 105°C 下真空干燥 30 分钟。将温度降至 90°C 之后, 添加 61.5 g 异佛尔酮二异氰酸酯和 0.14 g 二月桂酸二丁基锡。反应在 90°C 下真空中进行 2.0 小时之后直至 NCO 含量恒定在 3.10% (经计算的 NCO 含量: 3.15%)。随后添加 96.1 g 腰果酚 (Cardolite NC-700, Cardolite) 作为封闭剂。在 105°C 下真空中继续搅拌, 直至 3.5 小时之后 NCO 含量降至低于 0.1%。所述产品被用作 PUPrep。

### 测试方法:

#### 抗拉强度 (ZF) (DIN EN ISO 527)

将组合物试样在两张特氟龙纸之间压至层厚度为 2 mm。随后在 180°C 硬化所述组合物 30 分钟。除去特氟龙纸并且根据 DIN-标准将测试体在热状态下冲压。将测试体在标准气候下储存 1 天之后利用 2 mm/分钟的拉伸速度进行测量。

抗拉强度 (“ZF”) 根据 DIN EN ISO 527 来测定。

#### 抗冲击剥离强度 (Schlagschälarbeit) (ISO 11343)

规格为 90 × 20 × 0.8mm 的试样体由所述组合物和电解镀锌的 DC04 钢 (e10Zn) 制得, 其中在层厚度为 0.3 mm 的情况下粘合面为 20 × 30 mm。在 180°C 下固化 30 分钟。抗冲击剥离强度的测量分别在室温和零下 30°C 进行。冲击速度为 2 m/s。焦耳表示的断裂能 (BE) 以测试曲线下的面积 (从 25% 至 90%, 根据 ISO 11343) 给出。

表 1. 包含冲击韧性改性剂的组合物以及测量结果。

|                                      | ZRef1 | Z1  | Z2  | Z3  |
|--------------------------------------|-------|-----|-----|-----|
| Araldite®GT 7071 [GT*]               | 9     | 9   | 9   | 9   |
| BADGE [GT*]                          | 26    | 26  | 26  | 26  |
| Polypox R7 (叔丁基苯基-缩水甘油醚, UPPC) [GT*] | 3.0   | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| Ref. ETBN [GT*]                      | 15.0  |     |     |     |

|                               |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| ETBN1 [GT']                   |      | 15.0 |      |      |
| ETBN2 [GT']                   |      |      | 15.0 |      |
| ETBN3 [GT']                   |      |      |      | 15.0 |
| PUPrep [GT']                  | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 双氰胺 [GT']                     | 3.2  | 3.2  | 3.2  | 3.2  |
| Aerosil®R 202 (Degussa) [GT'] | 7.0  | 7.0  | 7.0  | 7.0  |
| 填料混合物 [GT']                   | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| ZF [MPa]                      | 31.9 | 35.1 | 32.5 | 35.8 |
| 23℃下的 BE [J]                  | 17.2 | 19.1 | 18.7 | 18.4 |
| -30℃下的 BE [J]                 | 4.4  | 7.1  | 7.3  | 5.5  |

\* GT=重量份