



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110891999 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 19

(21) 申请号 201880046611.6

(22) 申请日 2018.05.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110891999 A

(43) 申请公布日 2020.03.17

(30) 优先权数据
17382454.1 2017.07.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/063284 2018.05.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/011510 EN 2019.01.17

(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 S·弗洛雷斯佩纳尔瓦
M·帕拉达斯-帕洛莫
J·加西亚米拉莱斯
H-G·金策尔曼
R·M·塞瓦斯蒂安佩雷斯
J·马克特科尔特斯
J·阿吉莱拉科罗查诺 F·阿廖利
T·埃默里

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 王世娜

(51) Int. Cl.
C08G 63/685 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)
C09J 167/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101338027 A, 2009.01.07
JP H0725993 A, 1995.01.27
CN 101410436 A, 2009.04.15
US 2010174046 A1, 2010.07.08
US 3169945 A, 1965.02.16
CN 105793319 A, 2016.07.20
CN 106905909 A, 2017.06.30
US 2012202966 A1, 2012.08.09
US 3284417 A, 1966.11.08
CN 101056912 A, 2007.10.17
US 2013317121 A1, 2013.11.28
CN 104053695 A, 2014.09.17
贺英, 等. 开环聚合. 《涂料树脂化学》. 化学工业出版社, 2007, (第1版), 第384页.
杜娟敏, 等. 功能化可降解脂肪族聚酯的研究进展. 《塑料》. 2014, 第43卷(第1期), 第36-40页.
Qing Cai, 等. Synthesis and Properties of Star-Shaped Polylactide Attached to Poly(Amidoamine) Dendrimer. 《Biomacromolecules》. 2003, 第4卷(第3期), 第828-834页.
Andrew P. Dove. Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization. 《ACS Macro Letters》. 2012, 第1卷(第12期),
许茸, 等. 有机小分子催化 ε-己内酯开环聚合反应. 《化学进展》. 2012, 第24卷(第8期),
审查员 肖静

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称
用于制备官能化的聚酯的方法

(57) 摘要
本申请涉及一种制备氨基官能的聚酯的方法, 所述方法包括: 提供包含至少一种内酯单体、

催化剂以及具有至少一个伯胺基团和至少一个仲胺基团的多胺的混合物; 以及使所述混合物经受开环聚合条件。

1. 用于制备氨基官能的聚酯的方法,所述方法包括:
提供包含至少一种内酯单体、催化剂以及具有至少一个伯胺基团和至少一个仲胺基团的多胺的混合物;以及
使所述混合物经受开环聚合条件,
其中使用1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和/或1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一碳烯-7(DBU)作为所述催化剂,
其中所述混合物包含至少一种选自以下的内酯单体: β -戊内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、单甲基- δ -戊内酯、单乙基- δ -戊内酯以及单己基- δ -戊内酯,且
其中内酯单体与所述多胺的摩尔比为1:1至4.4:1。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中基于单体的总重量,所述混合物包含:
80-100wt.%的所述至少一种内酯单体;以及
0-20wt.%的至少一种选自以下的共聚单体:环氧化合物、环状碳酸酯、乙交酯、以及丙交酯。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多胺是脂肪族的或脂环族的。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多胺具有至少两个伯胺基和至少一个仲胺基。
5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中内酯单体与所述多胺的摩尔比为2:1至4.4:1。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中基于单体的总重量,所述催化剂以0.1-5wt.%的量提供。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中基于单体的总重量,所述催化剂以0.1-2.0wt.%的量提供。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中经受开环聚合条件的所述混合物含少于0.1wt.%的溶剂。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中经受开环聚合条件的所述混合物不含溶剂。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述开环聚合条件包括50-200°C的温度。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述开环聚合条件包括60-150°C的温度。
12. 具有至少一个末端羟基的通过权利要求1至11中任一项所限定的方法获得的氨基官能的聚酯。
13. 根据权利要求12所述的氨基官能的聚酯,所述聚酯特征在于以下各项中的至少一项:
 - i) 300至5000g/mol的重均分子量(Mw);
 - ii) 小于2.5的多分散指数;
 - iii) 20至350mg KOH/g的胺值(NH_v);以及
 - iv) 40至500mg KOH/g的总的羟基值和胺值(OH_v+NH_v)。
14. 根据权利要求13所述的氨基官能的聚酯,其中所述聚酯具有500至4000g/mol的重均分子量(Mw)。
15. 根据权利要求13所述的氨基官能的聚酯,其中所述聚酯具有小于2.3的多分散指数。
16. 根据权利要求13所述的氨基官能的聚酯,其中所述聚酯具有25至250mg KOH/g的胺

值(NHv)。

17. 根据权利要求13所述的氨基官能的聚酯,其中所述聚酯具有50至400mg KOH/g的总的羟基值和胺值(OHv+NHv)。

18. 可固化的涂料、粘合剂或密封剂组合物,其包含:

权利要求12至17中任一项中所限定的氨基官能的聚酯;以及

至少一种具有至少两个选自以下的官能团(F)的多官能化合物(H):

环氧基团、异氰酸酯基团、以及环状碳酸酯基团。

用于制备官能化的聚酯的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种用于制备官能化的聚酯的方法。更具体地,本申请涉及用于制备氨基-和羟基-官能化的聚酯的方法,并且涉及所述聚酯用于涂料、粘合剂或密封剂组合物中的用途。

背景技术

[0002] 二胺、三胺和更高官能度的多胺是多用途的,并且是可以与多种聚合物或树脂体系反应的通常使用的固化剂:出于说明性目的,仅基于环氧树脂、多异氰酸酯和环状碳酸酯的组合物可以用多胺固化。然而,成问题的是,大多数低分子脂肪族多胺是挥发性的,具有有限的补充官能作用,并且仅向经固化的体系的机械性能提供有限的贡献。此外,如 Sullivan 等人在《Clinical Environmental Health and Toxic Exposures》(第2版,2001)以及 Tarvainen 等人在《Journal of Environmental Medicine》(1999)1.1.3中所提及的,此类低分子量多胺具有许多健康危害,例如急性毒性、刺激性以及皮肤和肺部过敏。

[0003] 本发明涉及具有聚酯骨架的聚合物氨基固化剂的开发,其中所述氨基固化剂是稳定的和非挥发性的,并且可以有助于最终可固化组合物的机械性能。在开发更高分子量的氨基固化剂的过程中,本发明试图减轻与胺在流体体系中的迁移和扩散有关的那些环境健康问题。

[0004] 美国专利No.4,379,914(Lundberg)描述了形成聚内酯聚合物的方法,其中所述聚内酯聚合物的一端被叔胺基封端,而另一端被羟基封端。在其合成中, ϵ -己内酯在辛酸亚锡的催化剂的存在下与二胺发生反应:该二胺的特征在于其一个胺基为叔胺基,而另一个胺基为伯胺基或仲胺基。这篇引文的聚内酯聚合物不具有反应性氨基。并且类似的聚内酯聚合物也在美国专利号4,463,168和4,512,776(也被授予给Lundberg)中公开。

[0005] 《Macromolecules》(1992,25,2614-2618)中也论述了通过尤其是 ϵ -己内酯的开环聚合而进行的聚酯的形成,其中使用二乙基铝醇盐和三乙基铝-胺体系作为引发剂。聚合反应通过酸水解而终止。并且按照这种机理,衍生的聚酯不具有任何氨基,因为由该引发剂引入的胺发生反应以形成酰胺。

[0006] US 20100179282A1(Evonik Degussa)描述了已经用一种或多种具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基的多胺改性的聚酯。这篇引文报告了储存稳定的具有反应性仲氨基的聚酯的合成。具体而言,该合成是通过聚酯多元醇与多胺的氨解反应而进行的:胺基团攻击酯的羰基基团,从而形成酰胺键并释放出二醇或低聚酯。这样,在该反应过程中也会释放出不含氨基的副产物,从而形成二醇、低聚酯与具有宽分子量分布的氨基聚酯链的复杂混合物。

发明内容

[0007] 根据本发明的第一方面,提供了一种用于制备氨基-官能的聚酯的方法,所述方法包括:

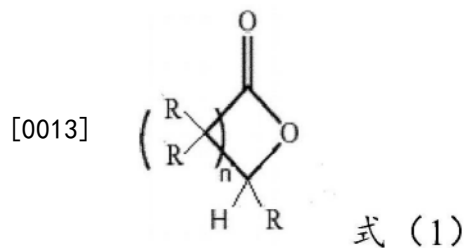
[0008] 提供包含至少一种内酯单体、催化剂以及具有至少一个伯胺基和至少一个仲胺基的多胺的混合物;以及

[0009] 使所述混合物经受开环聚合条件。

[0010] 这里的多胺充当开环聚合反应中的引发剂。通过具有反应性不同的两个胺基的多胺,将引发剂结合到聚酯结构中,其残基保留仲胺基。由于开环聚合的机理,根据本发明获得的聚酯的特征还在于具有至少一个末端羟基。

[0011] 在本发明的实施方案中,占单体的总重量,反应混合物包含:80-100wt.%的所述至少一种内酯单体;以及0-20wt.%的至少一种选自以下的共聚单体:环氧化合物、环状碳酸酯、乙交酯、以及丙交酯。

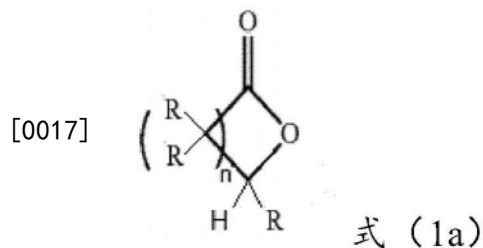
[0012] 不管此类共聚单体存在与否,优选的是,所述反应混合物包含至少一种符合式(1)的内酯单体:



[0014] 其中: $n \geq 1$;

[0015] 每个R均独立地选自氢、C1-C6烷基、C3-C8环烷基、C1-C6烷氧基和C6芳基,前提条件是至少n个R是氢。

[0016] 更具体地,该反应混合物应该包含至少一种符合式(1a)的内酯单体:



[0018] 其中:n为1至4的整数;并且

[0019] 每个R均独立地选自氢和C1-C6烷基,前提条件是至少n+2个R是氢。

[0020] 所列举的多胺引发剂可以是脂肪族的、脂环族的、芳香族的和/或杂环的。但是,可以优选提及脂肪族和/或脂环族多胺。并且还优选包含至少两个伯胺基和至少一个仲胺基的多胺。例如,高度适合的多胺引发剂的特征可在于具有至少两个伯胺基和至少一个仲胺基。

[0021] 基于单体的总重量,开环聚合催化剂典型地以0.1-5wt.%、优选地以0.1-2.0wt.%的量提供。在优选实施方案中,所提供的催化剂为不含锡(Sn)的或者甚至为不含金属的:例如,已证明使用1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和/或1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一碳烯-7(DBU)是有效的。

[0022] 根据本发明的第二方面,提供了一种通过上文中限定的方法获得的氨基-官能的聚酯,所述聚酯优选地特征在于以下各项中的至少一项:

[0023] i) 300至5000g/mol、优选地500至4000g/mol的重均分子量(Mw);

[0024] ii) 小于2.5、优选地小于2.3的多分散指数;

[0025] iii) 20至350mg KOH/g、优选地25至250mg KOH/g的胺值(NHv);以及

[0026] iv) 40至500mg KOH/g、优选地50至400mg KOH/g的总的羟基值和胺值(OHv+NHv)。

[0027] 根据本发明的第三方面,提供了一种可固化的涂料、粘合剂或密封剂组合物,其包含:如上文中限定的氨基-官能的聚酯;以及至少一种多官能化合物(H),其具有至少两个选自以下的官能团(F):环氧基团、异氰酸酯基团、和环状碳酸酯基团。

[0028] 定义

[0029] 如本文所使用的,单数形式“一”、“一个”、“一种”、“所述”和“该”包括复数指代对象,除非上下文中另外明确规定。

[0030] 如本文所使用的术语“包括”和“由……构成”与“包含”、“含有”同义,是包括性的或开放式的,并且不排除另外的未列举的成员、要素或方法步骤。

[0031] 当量、浓度、尺寸和其它参数以范围、优选范围、上限值、下限值或优选的上限值和下限值的形式表示时,应当理解,也具体公开了可通过将任何上限或优选值与任何下限或优选值组合而获得的任何范围,而不管是否在上下文中明确提及了所获得的范围。

[0032] 术语“优选的”、“优选地”、“想要地”、“特别地”和“尤其”在本文中经常用于指代在某些情况下可以提供特定益处的本公开的实施方案。然而,对一个或多个优选实施方案的列举并不意味着其它实施方案不是可用的,且并不意欲将那些其它实施方案从本公开的范围中排除。

[0033] 除非另有规定,否则本文给出的分子量是指重均分子量(Mw)。除非另有规定,否则所有分子量数据均指通过凝胶渗透色谱法(GPC)获得的值。

[0034] 如本文所使用的,“多分散指数”是指给定聚合物样品中分子量分布的量度。多分散指数通过将重均分子量(Mw)除以数均分子量(Mn)来计算。

[0035] 除非另有说明,否则本文给出的OH值是根据Deutsche (DGF) Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (Gesamtinhaltsverzeichnis 2016) C-V 17b (53)获得的。

[0036] 除非另有说明,否则胺值——根据ASTM D2572-91——通过用0.1N盐酸滴定而获得,其后将其计算回mg KOH/g。

[0037] 考虑到氨基-官能的聚酯,总的羟基值和胺值(OHv+NHv)以确立的方式测量,具体而言其中羟基和胺基与过量的乙酸酐发生反应,并且所得到的游离乙酸基团用KOH反滴定以评估1克样品中羟基和胺基的总毫摩尔量。胺值本身——根据ASTM D2572-91——通过用0.1N盐酸滴定而评估,其后将其计算回mg KOH/g。羟基值基于所确定的胺值以及所确定的总的胺值和羟基值来计算。

[0038] 如本文所使用的,室温为23°C ± 2°C。

[0039] 如本文所使用的,术语“当量(eq.)”像化学符号法中通常的一样涉及反应中存在的反应性基团的相对数;术语“毫当量(meq)”是化学当量的千分之一(10⁻³)。

[0040] 如本文所使用的,术语“当量重量”是指分子量除以有关官能团(function)的数目。因此,“环氧当量重量”(EEW)表示包含一当量环氧基团的树脂的重量(以克为单位)。

[0041] 如本文所使用的,术语“芳香族基团”是指单核或多核芳香族烃基团。

[0042] 如本文所使用的,“烷基基团”是指这样的一价基团,其为烷烃的自由基并且包括

直链的和支化的有机基团,该基团可以是被取代的或未取代的。术语“亚烷基”是指这样的二价基团,其为烷烃的自由基并且包括线性的和支化的有机基团,该基团可以是被取代的或未取代的。

[0043] 具体地,如本文所使用的,“C₁-C₆烷基”基团是指含有1至6个碳原子的烷基。烷基的实例包括但不限于:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、以及正己基。在本发明中,此类烷基可以是未取代的或者可以被一个或多个取代基取代,所述取代基例如为卤素、硝基、氰基、酰氨基、氨基、磺酰基、亚磺酰基、硫烷基(sulfanyl)、硫氧基(sulfoxy)、脲、硫脲、氨磺酰、磺酰胺和羟基。上文列举的示例性烃基的卤代衍生物可以特别地作为合适的被取代的烷基的实例提及。但是,一般而言,应当注意优选含有1至6个碳原子的未取代的烷基(C₁-C₆烷基),例如含有1至4个碳原子的未取代的烷基(C₁-C₄烷基)或者含有1或2个碳原子的未取代的烷基(C₁-C₂烷基)。

[0044] 如本文所使用的,“C1-C6烷氧基”是指连接至氧原子的如上定义的C1-C6烷基。其实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基或己氧基。

[0045] 如本文所使用的,“C3-C8环烷基”是指具有3-8个碳原子的饱和的环状烃。其实例包括环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0046] 如本文所使用的,术语“芳基”是指包含碳原子和氢原子的单环或多环芳香族基团。在此,芳基可以是未取代的或者可以被一个或两个C1-C6烷基取代。具体地,本文中,术语“C6芳基”是指这样的单环,其中该环包含6个碳原子。

[0047] 如本文所使用的,“内酯”或“内酯环”是指名义上可被认为是同一分子中的醇基和羧酸基的缩合产物的环状酯。前缀可以表明环的大小:β-内酯(4元的)、γ-内酯(5元的)、δ-内酯(6元环)。如本领域已知的,内酯可以通过过氧乙酸与环酮的反应来制备:特别是Starcher等人在《Journal of the American Chemistry Society》(80,4079,1958)中的公开内容在这点上可以是指导性的。此外,用于本发明中单体的来源的以及用作本发明中单体的内酯的纯度应为至少98%、优选地99%:特别优选地,所述内酯单体基本不含杂质并且基本不含水。

[0048] 如本文所使用的,“丙交酯”(CAS 4511-42-6和95-96-5)是指通过两个乳酸分子的脱水-缩合获得的环状二酯。注意,这种二酯以三种光学异构体存在:由两个L-乳酸分子形成的L-丙交酯;由两个D-乳酸分子形成的D-丙交酯;以及由L-乳酸和D-乳酸形成的内消旋丙交酯。如果适用,则聚酯共聚物的乳酰单元可以衍生自所述异构体中的一种、两种或三种。

[0049] 如本文所使用的,聚合条件是导致至少一种单体形成聚合物的那些条件,例如温度、压力、气氛、聚合混合物中使用的起始组分的比例、反应时间或聚合混合物的外部刺激。聚合方法可以以本体、溶液或其它常规聚合方式进行。该方法在适合于聚合机理的任何反应条件下进行。

[0050] 如本文所使用的,术语“开环”和“开环反应”是指环状单体向其无环形式的转化。此外,如本文所使用的,术语“开环聚合”是指多个经开环的环状单体的链的形成。在本文中具体地,术语开环聚合意欲包括以下两项:i)一种内酯化合物的“开环均聚”;以及ii)两种或更多种不同内酯化合物的“开环共聚”。

[0051] 如本文所使用的,“多元醇”是指包含两个或更多个羟基的任何化合物。该术语因此涵盖二醇、三醇和含有四个或更多个-OH基团的化合物。

[0052] 术语“环氧化合物”表示单环氧化合物和聚环氧化合物(polyepoxide compound):其旨在涵盖环氧基官能的预聚物。术语“聚环氧化合物”因此意欲表示具有至少两个环氧基团的环氧化合物。此外,术语“二环氧化合物”因此意欲表示具有两个环氧基团的环氧化合物。

[0053] 如本文所使用的,“多异氰酸酯(polyisocyanate)”是指包含至少两个-N=C=O官能团——例如2至5或2至4个-N=C=O官能团——的化合物。合适的多异氰酸酯包括脂肪族、脂环族、芳香族和杂环的异氰酸酯、其二聚物和三聚物、及它们的混合物。

[0054] 脂肪族和脂环族多异氰酸酯可包含6至100个碳原子,所述碳原子以直链连接或环化,并具有至少两个异氰酸酯反应性基团。合适的脂肪族异氰酸酯的实例包括但不限于:直链异氰酸酯,例如,亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、双(异氰酸基乙基)碳酸酯和双(异氰酸基乙基)醚。示例性脂环族多异氰酸酯包括但不限于:二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(H₁₂MDI)、1-异氰酸基甲基-3-异氰酸基-1,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、环己烷1,4-二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯(H₆XDI)、1-甲基-2,4-二异氰酸基-环己烷、间-或对-四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI、p-TMXDI)和二聚脂肪酸二异氰酸酯。

[0055] 本文中使用的术语“芳香族多异氰酸酯”来描述这样的有机异氰酸酯,其中异氰酸酯基团直接连接至单核或多核芳香族烃基团的环。进而,该单核或多核芳香族烃基团是指共轭双键的基本上平面的环状烃部分,其可以是单环或者可以包含多个稠合的(稠的)或共价连接的环。术语芳香族还包括烷基芳基。通常,烃(主)链在一个环中包含5、6、7或8个主链原子。此类平面环状烃部分的实例包括但不限于:环戊二烯基、苯基、萘基-(naphthalenyl-)、[10]轮烯基-(1,3,5,7,9-环十五烯基-)([10]annulenyl-(1,3,5,7,9-cyclodecapentaenyl-))、[12]轮烯基-、[8]轮烯基-、非那烯(phenalene)(周萘)、1,9-二氢茈、蒎(1,2-苯并菲)。烷基芳基部分的实例是苄基、苯乙基、1-苯丙基、2-苯丙基、3-苯丙基、1-萘丙基、2-萘丙基、3-萘丙基和3-萘丁基。

[0056] 示例性的芳香族多异氰酸酯包括但不限于:甲苯二异氰酸酯(TDI)的所有异构体,其为异构纯形式或为几种异构体的混合物;萘1,5-二异氰酸酯;二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯以及二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯与前述2,4'异构体的混合物或其与较高官能度的低聚物的混合物(所谓的粗MDI);苯二甲基二异氰酸酯(XDI);二苯基-二甲基甲烷4,4'-二异氰酸酯;二烷基-和四烷基-二苯基甲烷二异氰酸酯;二苄基4,4'-二异氰酸酯;亚苄基1,3-二异氰酸酯;以及亚苄基1,4-二异氰酸酯。

[0057] 注意,术语“多异氰酸酯”意欲涵盖通过前述脂肪族、脂环族、芳香族和杂环的异氰酸酯与多元醇进行部分反应以得到异氰酸酯官能的低聚物而形成的预聚物,其中所述低聚物可以单独使用或者与一种或多种游离异氰酸酯组合使用。

[0058] 为完整起见:a)伯胺基是“-NH₂”(R-H)类型的原子团;b)仲胺基是“-NHR”类型的原子团;以及c)叔胺基团是“-NR₂”类型的原子团。氨基-官能的聚合物是指具有至少一个胺基

的聚合物。

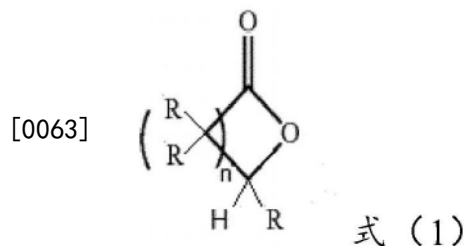
[0059] 如本文所使用的,术语“催化量”是指催化剂相对于反应物的亚化学计量的量。

[0060] 术语“基本不含”在本文中意欲指,基于所限定的组合物的重量,可适用的基团、化合物、混合物或组分占小于0.1wt.%。

具体实施方式

[0061] 如前文所述,本发明提供了一种用于制备氨基-官能的聚酯的方法,所述方法包括:提供包含至少一种内酯单体、催化剂以及具有至少一个伯胺基团和至少一个仲胺基团的多胺的混合物;以及使所述混合物经受开环聚合条件。

[0062] 并不特别意欲限制可以作为单体用于本发明中的内酯化合物,只要该化合物可以在催化剂的存在下进行开环聚合。但是,通常,合适的内酯单体符合以下通式(1):



[0064] 其中: $n \geq 1$;

[0065] 每个R独立地选自氢、C1-C6烷基、C3-C8环烷基、C1-C6烷氧基和C6芳基,前提条件是至少n个R是氢。

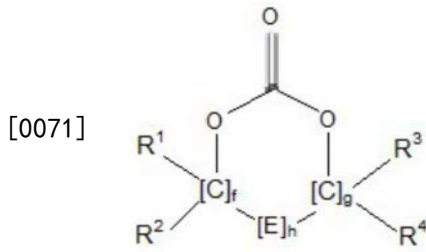
[0066] 优选的符合式(1)的内酯单体的特征在于以下限制: n 为1至4的整数;以及每个R独立地选自氢和C1-C6烷基,前提条件是至少 $n+2$ 个R是氢。

[0067] 作为可单独或组合使用的示例性内酯单体,可以提及: β -丙内酯、 β -丁内酯、 β -戊内酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、单甲基- δ -戊内酯、单乙基- δ -戊内酯、单己基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、单甲基- ϵ -己内酯、单乙基- ϵ -己内酯、单己基- ϵ -己内酯、二甲基- ϵ -己内酯、二正丙基- ϵ -己内酯、二正己基- ϵ -己内酯、三甲基- ϵ -己内酯、三乙基- ϵ -己内酯、新戊内酯、以及5-甲基氧杂环庚-2-酮(5-methyloxepan-2-one)。

[0068] 除了上述内酯以外,基于单体的总重量,该聚合混合物中还可包含不高于20wt.%的其它共聚单体。当存在时,所述共聚单体应想要地选自:环氧化合物,例如缩水甘油醚、二烯和多烯的单环氧化物、缩水甘油酯和环氧烷烃;环状碳酸酯;乙交酯;丙交酯;及它们的组合。

[0069] 可用作共聚单体的合适的环氧化合物的非限制性实例包括:环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、3,4-环氧-1-戊烯、氧化苯乙烯、乙烯基缩水甘油醚、异丙烯基缩水甘油醚、环氧丁烯(butadiene monoxide)、以及苯基缩水甘油醚。可以提及优选环氧乙烷和/或环氧丙烷。

[0070] 合适的环状碳酸酯的非限制性实例包括由下式表示的那些:



[0072] 其中： f 和 g 是1至3的整数；

[0073] 对于每个碳单元（即，对于每个 $(C)_f$ 和 $(C)_g$ 单元）， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自氢、C1-C6烷基、C6-芳基或 $-OC_6H_5$ 。

[0074] h 为0或1；并且

[0075] E 是—O—。

[0076] 作为合适的环状碳酸酯共聚单体的具体实例，可以提及：三亚甲基碳酸酯（TMC）、四亚甲基碳酸酯（TEMC）、五亚甲基碳酸酯（PMC）、以及1,2-丙二醇碳酸酯。

[0077] 本发明的开环聚合涉及使用具有以下基团的多胺作为引发剂：至少一个并且优选地至少两个伯胺基团，以及至少一个仲胺基团。原则上，所有满足具有反应性不同的此类胺基的这种条件的多胺都是合适的。多胺引发剂可以是脂肪族的、脂环族的、芳香族的和/或杂环的。然而，可以提及优选脂肪族和/或脂环族多胺。不意欲限制本发明，包含至少一个仲氨基和至少一个伯氨基的示例性多胺包括：N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N-丙基乙二胺、N-丁基乙二胺、N-苄基乙二胺、N-苯基乙二胺、N-甲基丙二胺、N-乙基丙二胺、N-丙基丙二胺、N-丁基丙二胺、N-苄基丙二胺、N-苯基丙二胺、N-羟乙基乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、双六亚甲基三胺、N-环己基丙二胺、以及N-[3-(十三烷基氧)丙基]-1,3-丙二胺(Adogen 583)。

[0078] 在此提及，一般而言以及就以上所列出的示例性多胺而言，均优选存在脂肪族和/或脂环族多胺。

[0079] 在该方法中内酯单体与引发剂的比例可以取决于聚酯或由其衍生的产物中所需的特定性能而广泛变化。显然，在聚酯要基本上具有含一系列内酯残基的产物的性质的情况下，引发剂与内酯的比例可能非常小，因为理论上一分子引发剂足以引发无数内酯分子的聚合。相反，特别是在所用的引发剂是至少三官能的情况下以及/或者在想要聚酯产物是具有或多或少的内酯残基交替分布的共轭结构的情况下，相对比例可以近似相等。

[0080] 内酯单体与所述多胺引发剂的以上确认的摩尔比通常在1:1至500:1的范围内，优选地在2:1至50:1的范围内，并且更优选地在2:1至20:1的范围内。

[0081] 如前所述，本发明的环聚合方法在合适的催化剂的存在下进行。关于用于开环聚合的合适的离子或非离子催化剂的指导性参考文献有《Ring Opening Polymerization》（第1卷，第461-521页，K.J.Ivin和T.Saegusa（1984））。可以单独或组合使用的已知催化剂包括但不限于：胺化合物或其与羧酸的盐，例如丁胺、辛胺、月桂胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油胺、环己胺、苄胺、二乙氨基丙胺、二甲苯二胺、三亚乙基二胺、胍、二苯胍、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一碳烯-7(DBU)；2-乙基己酸锡(辛酸锡)；二氯化锡($SnCl_2$)；卟啉铝配合物；($n-C_4H_9O$)

$4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Zn}$;复金属材料氧化物;含水的二乙基锌或二乙基镉;三异丙醇铝;四丁氧基钛;四丁氧基锆;甲氧化三丁基锡;四苯基锡;氧化铅;硬脂酸锌;2-乙基己酸铋;醇钾;氟化铋;以及基于钇或镧系元素稀土金属的催化剂(配位催化剂),例如如美国专利号5,028,667中所述的。

[0082] 本文中优选的是,催化剂是不含金属的。特别地,但不意欲限制本发明,在使用1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)和/或1,8-二氮杂双环-(5,4,0)-十一碳烯-7(DBU)作为聚合催化剂的情况下已经获得了良好的结果。

[0083] 尽管化合物的合适的催化量的确定对于本领域普通技术人员而言是容易的,但是优选的是,基于单体的总重量,聚合催化剂以0.1至5wt.%、例如0.1至2.0wt.%的量使用。

[0084] 开环聚合反应可以在室温下引发。反应的放热性质会自然升高反应物的温度。也就是说,反应温度应保持在50至200°C或60至150°C的范围内。如果保持的温度低于50°C,则反应速率可能会不利地较低。另一方面,如果保持的温度高于200°C,则聚合物降解速率提高,并且低分子量组分会形成并且甚至汽化。

[0085] 如本领域中已知的,在引发开环聚合反应之前,可将聚合容器干燥并用惰性气体(如氮气或氩气)吹扫。此外,为了避免形成变色的聚酯产物,可以在聚合过程中于反应容器中保持部分真空或惰性气氛:通过产生这种部分真空或者通过使氮气或氩气通过反应混合物,反应容器中氧气的存在可以被排除或最小化。

[0086] 聚合可以在溶液中或在不含溶剂的熔体中进行,但是在任何一种情况下,容器都应配备有有效的搅拌器,例如机械搅拌器:已经观察到良好的搅拌可以驱动聚合反应至完成。

[0087] 在此优选的是,聚合混合物基本不含溶剂:为完整起见,这种优选的陈述包括,聚合混合物基本不含水。但是,如果选择在溶液中进行聚合,则合适的溶剂应该是非反应性的、基本上无水的有机液体,其能够在25°C下溶解至少1wt%、优选地超过10wt%的氨基官能的聚酯产物。作为合适的有机溶剂,可以提及:芳香族烃,例如甲苯和二甲苯;脂肪族烃,例如庚烷和癸烷;脂环族烃,例如环己烷和萘烷;氯化烃,例如氯仿和三氯乙烯;酯,例如乙酸乙酯和丁酸甲酯;以及醚,例如四氢呋喃(THF)和二噁烷。

[0088] 聚合反应的进程可以通过核磁共振(NMR)波谱法进行监测,其中当与初始内酯有关的信号完全消失时认为反应完成。取决于内酯单体,认为反应进程也可以通过以下方法来监测:折射率测量,其中只要折射率变为恒定则反应可以被视作完成;以及热分析,因为内酯的反应促进放热,以致于使得所述内酯的完全消耗与混合物的冷却相对应。无论如何,聚合反应时间通常为0.1至10小时,例如0.5至5小时。如果是可适用的和需要的,真空可以在高温下(例如120°C至160°C)施加,以除去任何未反应的单体。

[0089] 尽管这对于其稍后的施用并不是决定性的,但是反应产物(以下表示为AF-PES)可以通过使用本领域已知的方法而分离和纯化:在这方面可以提及萃取、蒸发、蒸馏和色谱法。如果意欲将(任选地经纯化的)反应产物(AF-PES)在制备之后立即储存,则应将聚酯布置在具有气密密封和防潮密封的容器中。

[0090] 根据该方法获得的聚酯的特征在于具有至少一个末端羟基。将引发剂结合到该聚酯结构中,该聚酯的特征因此还在于具有仲胺基。

[0091] 根据本发明的优选实施方案,衍生的氨基-官能的聚酯(AF-PES)的特征在于以下各项中的至少一项:

[0092] i) 300至5000g/mol、优选地500至4000g/mol的重均分子量；

[0093] ii) 小于2.5、优选地小于2.3的多分散指数；

[0094] iii) 20至350mg KOH/g、优选地25至250mg KOH/g的胺值(NHv)；以及

[0095] iv) 40至500mg KOH/g、优选地50至400mg KOH/g的总的羟基值和胺值(或碱性值(alkaline value), $0Hv+NHv$)。

[0096] 为完整起见,应注意,这些限制不是相互排斥的,因此这些特征中的一个、两个、三个或四个可以适用。

[0097] 涂料、密封剂和粘合剂组合物

[0098] 使用本发明的方法获得的氨基-官能的聚酯(AF-PES)可以用作可固化的涂料、粘合剂或密封剂组合物的反应组分。此类组合物的另外的反应物通常是一种或多种多官能化合物(H),所述多官能化合物(H)具有至少两个选自以下的官能团(F): (i) 经活化的不饱和基团,例如(甲基)丙烯酰基基团; (ii) 经活化的亚甲基基团,例如乙酰乙酸酯和丙二酸酯基团; (iii) 环氧基团; (iv) 异氰酸酯基团; (v) 芳香族活化的醛基团; (vi) 环状碳酸酯基团; 以及(vii) 酸、酸酐和酯基团,包括草酸酯。还设想到这样的潜在化合物作为用于涂料、粘合剂或密封剂组合物的合适的另外的反应物,其中在所述潜在化合物中官能团(F)被封端但在特定的物理化学条件下可被活化。

[0099] (经活化的)化合物(H)所具有的官能团(F)的数量不受特别的限制:例如,可以使用具有2、3、4、5、6、7、8、9或10个官能团的化合物。此外,反应物化合物(H)可以是低分子量物质(即,其分子量小于500g/mol),或者数均分子量(M_n)大于500g/mol的低聚或聚物质。而且,当然,可以使用化合物(H)的混合物。

[0100] 在涂料、粘合剂或密封剂组合物的一个实施方案中,具有至少两个官能团的反应物化合物(H)选自:聚环氧化合物;环状碳酸酯;以及多异氰酸酯。更特别地,具有至少两个官能团的反应物化合物(H)选自:聚环氧化合物;以及环状碳酸酯。

[0101] 合适的聚环氧化合物可以是液体、固体或在溶剂中的溶液中。此外,此类聚环氧化合物的环氧当量重量应为100至700g/eq,例如为120至320g/eq。而且,通常,环氧当量重量小于500或甚至小于400的二环氧化合物是优选的。

[0102] 合适的二缩水甘油醚化合物本质上可以是芳香族的、脂肪族的或脂环族的,并且同样可以衍生自二元酚和二元醇。此类二缩水甘油醚的可用类别为:脂肪族和脂环族二醇的二缩水甘油醚,其中所述二醇例如为1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、环戊烷二醇和环己烷二醇;基于双酚A的二缩水甘油醚;双酚F二缩水甘油醚;邻苯二甲酸二缩水甘油醚、间苯二甲酸二缩水甘油醚和对苯二甲酸二缩水甘油醚;基于聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚,特别是聚丙二醇二缩水甘油基醚;以及基于聚碳酸酯二醇的缩水甘油醚。还可以提及的其它合适的二环氧化合物包括:双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化合物;二丁烯二环氧化物(butadiene diepoxide);聚丁二烯二缩水甘油醚;乙烯基环己烯二环氧化物;以及柠檬烯二环氧化物。

[0103] 示例性的聚环氧化合物包括但不限于:丙三醇聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、以及山梨糖醇聚缩水甘油醚。

[0104] 在不意欲限制本发明的情况下,用作化合物(H)的高度优选的聚环氧化合物的实

例包括：双酚-A环氧树脂，例如DERTM 331和DERTM 383；双酚-F环氧树脂，例如DERTM 354；双酚-A/F环氧树脂共混物，例如DERTM 353；脂肪族缩水甘油醚，例如DERTM 736；聚丙二醇二缩水甘油醚，例如DERTM 732；固体双酚-A环氧树脂，例如DERTM 661和DERTM 664 UE；双酚-A固体环氧树脂的溶液，例如DERTM 671-X75；环氧酚醛清漆树脂，例如DENTM 438；溴化环氧树脂，例如DERTM 542；蓖麻油三缩水甘油醚，例如ERISYSTM GE-35H；聚甘油-3-聚缩水甘油醚，例如ERISYSTM GE-38；以及山梨糖醇缩水甘油醚，例如ERISYSTM GE-60。

[0105] 作为合适的含环状碳酸酯基团的单体和低聚化合物的实例，可提及：通过使羟基官能的环状碳酸酯与多异氰酸酯反应而制备的化合物；以及通过将CO₂加成至含环氧基团的单体或低聚物中而制备的化合物。以下引文的公开内容在公开合适的环状碳酸酯官能的化合物方面可以是指导性的：美国专利No.3,535,342、美国专利No.4,835,289、美国专利No.4,892,954、英国专利No.GB-A-1,485,925、以及EP-A-0 119 840。

[0106] 对存在于可固化的组合物中的化合物(H)的总量进行优选的选择，以使得所述官能的聚酯(AF-PES)的胺基与官能团(F)的摩尔比为1:10至10:1，例如5:1至1:5，并且优选地在1:2至2:1的范围内。例如，所述官能的聚酯(AF-PES)的胺基与硬化化合物(H)中的环氧基或环状碳酸酯基团的摩尔比可以为1:2至3:2或2:3至4:3。

[0107] 在该组合物的一种替代性表达方式中，基于氨基-官能的聚酯(AF-PES)和化合物(H)的相加的总量，该化合物(H)的总量合适地为0.1-50wt.%、优选地0.5-40wt.%且更优选地1-30wt.%。

[0108] 如本领域中的标准，可固化的组合物可包含添加剂和辅助成分。合适的添加剂和辅助成分包括：催化剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂/光稳定剂、金属钝化剂、抗静电剂、补强剂、填充剂、防雾剂、推进剂、杀生物剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、染料、颜料、流变剂、冲击改性剂、粘附力调节剂、荧光增白剂、阻燃剂、防滴剂(anti-drip agent)、成核剂、润湿剂、增稠剂、保护胶体、消泡剂、增粘剂、溶剂、反应性稀释剂、及它们的混合物。对用于所述组合物的合适的常规添加剂的选择取决于其特定的预期用途，并且可以在个别情况下由技术人员确定。

[0109] 在本发明的某些实施方案中，不需要催化剂来催化环状胺基团与化合物(H)的官能团(F)的反应：这通常是存在环状碳酸酯基团或环氧基团作为官能团(F)的情况。然而，在其它情况下，并且优选地在化合物(H)具有不同于所述环状碳酸酯或环氧基基团的反应性基团F的情况下，可能需要催化剂：用于硬化的合适催化剂然后以取决于反应性官能团(F)类型的已知方式确定。当需要时，基于可固化的组合物的总重量，催化剂以0.01-10wt.%、优选地0.01-5wt.%的量使用。

[0110] 基于所述组合物的重量，可固化的涂料、粘合剂或密封剂组合物应包含少于5wt.%的水，并且最优选地是基本不含水的无水组合物。这些实施方案不排除所述组合物包含有机溶剂或基本不含有机溶剂。

[0111] 广泛地，本领域技术人员已知的所有有机溶剂都可以用作溶剂，但是优选的是，所述有机溶剂选自：酯、酮、卤代烃、烷烃、烯烃、以及芳香族烃。示例性溶剂是二氯甲烷、三氯乙烯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸异丁酯、甲基异丁基酮、乙酸甲氧基丁酯、环己烷、环己酮、二氯苯、二乙基酮、二异丁基酮、二噁烷、乙酸乙酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙基乙酸酯、乙酸2-乙基己酯、乙二醇二乙酸酯、庚烷、己烷、乙酸异丁酯、异辛烷、乙

酸异丙酯、甲基乙基酮、四氢呋喃或四氯乙烯、或者上述溶剂中的两种或更多种的混合物。

[0112] 方法和应用

[0113] 为了形成涂料、密封剂或粘合剂组合物，将反应性化合物放在一起，并以引起粘合剂硬化的方式进行混合。更特别地，可以将氨基-官能的聚酯(AF-PES)和化合物(H)以预先确定的量用手、用机器、通过(共)挤出或通过任何其它能够确保其精细且高度均匀的混合的方式进行混合。

[0114] 本发明的粘合剂组合物的硬化通常在-10°C至150°C、优选地0°C至100°C、且特别是10°C至70°C的温度范围内发生。合适的温度取决于具体的化合物(H)和所需的硬化速率，并且可以在个别情况下由技术人员根据需要使用简单的初步测试来确定。当然，在5°C至35°C或20°C至30°C的温度下进行硬化是特别有利的，因为它避免了由通常占优势的环境温度相当大幅度地加热或冷却混合物的要求。然而，在适用的情况下，可以将氨基-官能的聚酯(AF-PES)和化合物(H)的混合物的温度通过使用常规手段(包括微波感应)而提高至高于混合温度。

[0115] 根据本发明的组合物可以尤其用于以下各项中：清漆；油墨；弹性体；泡沫；用于纤维和/或颗粒的粘合剂；玻璃的涂料；矿物建筑材料的涂料，所述矿物建筑材料例如为石灰-和/或水泥-粘结的灰泥、含石膏的表面、纤维水泥建筑材料和混凝土；木材和木质材料(例如刨花板、纤维板和纸)的涂料和密封；金属表面的涂料；含柏油的和含沥青的路面的涂料；各种塑料表面的涂料和密封；以及皮革和纺织品的涂料。

[0116] 还认为本发明的组合物适合作为用于电气建筑部件——例如电缆、光纤、覆压条(cover strip)或插头——的可倾倒的密封化合物。密封剂可用于保护那些部件免受水和其它污染物的进入，免受热暴露、温度波动和热冲击，以及免受机械损坏。

[0117] 由于本发明的组合物常常在室温下能够在短时间内产生高的粘合强度(特别是在使用环氧或环状碳酸酯硬化剂(H)的情况下)，所以该组合物最佳地用于通过将相同或不同的材料彼此表面对表面粘合而形成复合结构。作为本发明组合物的示例性粘合剂应用，可以提及木材和木制材料的粘合在一起以及金属材料(例如低碳钢)的粘合在一起。

[0118] 在本发明的特别优选的实施方案中，可固化的组合物用作不含溶剂的或含溶剂的层合粘合剂，用于粘合塑料和聚合物膜，例如聚烯烃膜、聚(甲基丙烯酸甲酯)膜、聚碳酸酯膜和丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)膜。

[0119] 在上述的每种应用中，该组合物可以通过常规的施用方法施加，所述常规施用方法例如为：刷涂；辊涂，例如使用其中组合物为不含溶剂的4-涂布辊设备或用于含溶剂的组合物2-涂布辊设备进行的辊涂；刮刀涂布；印刷方法；以及喷涂方法，包括但不限于空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无空气喷涂和高容量低压喷涂。对于涂料和粘合剂的施用，建议将组合物以10至500 μm 的湿膜厚度进行施用。施用在此范围内的较薄的层更经济，并且减小了(对于涂料施用而言)可能需要打磨的厚固化区域的可能性。然而，在施加较薄的涂料或层时必须进行严格的控制，以避免形成不连续的固化膜。

[0120] 在以下实施例中描述了本公开的各种特征和实施方案，其中所述实施例意欲为代表性的而非限制性的。

[0121] 实施例

[0122] 实施例中使用以下材料和缩写：

[0123] TBD:三氮杂双环癸烯

[0124] Bax:N-环己基-1,3-丙二胺,其可从TCI America获得。

[0125] CL: ϵ -己内酯

[0126] VL: δ -戊内酯

[0127] TEPA:四亚乙基五胺,其可从Sigma-Aldrich获得。

[0128] DETA:二亚乙基三胺

[0129] BADGE:双酚A二缩水甘油醚,其可从Tocris Bioscience获得。

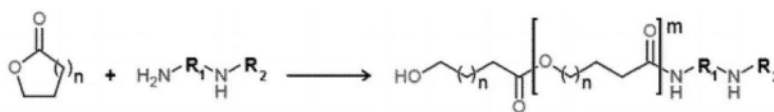
[0130] CC-BADGE:充二氧化碳的(CO₂)双酚A二缩水甘油醚

[0131] Erisys GE60:山梨糖醇缩水甘油醚,其可从CVC Thermoset Specialties获得。

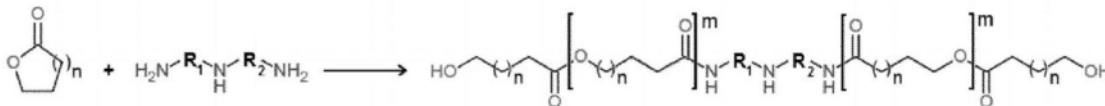
[0132] PEI:重均分子量(Mw)为800g/mol的聚乙烯亚胺,其可从Sigma-Aldrich获得。

[0133] ARMS:按来样的(as-received)低碳钢

[0134] 实施例1:氨基-官能化的聚酯(NH-PES)的合成



[0135]



[0136] 氨基-官能化的聚酯利用以下一般性步骤形成:

[0137] i) 将胺与TBD(基于内酯单体的总量,1wt.%)在敞口烧杯中混合,并机械搅拌5分钟。将内酯称重并在不同的容器中混合,然后再将其添加到胺-TBD的混合物中。

[0138] ii) 对于反应的化学计量,将二胺的官能度视为 $f=1$,而将多胺的官能度视为 $f=2$ 。

[0139] iii) 内酯的添加会促进放热,从而使反应混合物升温(约60°C);在良好搅拌下,使反应完成,从而得到所需的氨基-聚酯。通过NMR监测该反应,直到大约2小时后与初始内酯相关的信号完全消失,这与混合物的冷却相对应。

[0140] 实施例1A:使用二胺的NH-PES 2A:

[0141] 在机械搅拌下,将N-环己基-1,3-丙二胺(1.56g)和TBD(114mg)在50mL烧瓶中混合5分钟。将 ϵ -己内酯(11.4g)加入到该胺-TBD混合物中,并进一步搅拌2小时——通过¹H-NMR进行相伴的监测——以获得氨基值为39mg KOH/g的NH-PES。

[0142] 实施例1B:使用多胺的NH-PES 2F:

[0143] 在机械搅拌下,将TEPA(18g)和TBD(823mg;基于内酯单体的总量,1wt.%)在250mL烧瓶中混合5分钟。将 ϵ -己内酯(43.8g)和 δ -戊内酯(38.5g)的混合物添加到该氨基-TBD混合物中,并在¹H-NMR的监测下搅拌2小时,以获得氨基值为130mg KOH/g的NH-PES。

[0144] 使用相同步骤制备的另外的实施例在下表1中详细示出。

[0145] 表1:NH-PES

NH-PES	内酯 (g)		胺 (g)			TBD (mg)	比率 内酯:胺	NH-PES 的状态	胺值 (NHv, mg OH/g)
	CL	VL	Bax	TEPA	DETA				
2A	11.4		1.56			114	10:1	固体	39
2B	24.0			10.0		240	4:1	流体	210
2C		20.0		12.6		200	3:1	流体	228
2D		20.0		9.47		200	4:1	流体	206
2E	18.3	15.9		15.0		341	2.2:1	流体	274
2F	43.8	38.5		18.0		823	4.4:1	流体	130
2G	43.8	38.5		9.0		823	8.8:1	流体	72
2H	100.0				22.6	1000	4:1	粘性膏	136

[0147] 实施例2

[0148] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 对上述四种氨基官能化的聚酯 (表1: 2B、2D、2F、2G) 的分子量进行分析。将每种聚酯的等分试样溶解在四氢呋喃 (THF) 中, 并通过使用 THF 作为溶剂且使用聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 作为用于校准的分析标准而进行 GPC 分析。这项分析的结果如表2所示。

[0149] 表2: GPC 分析

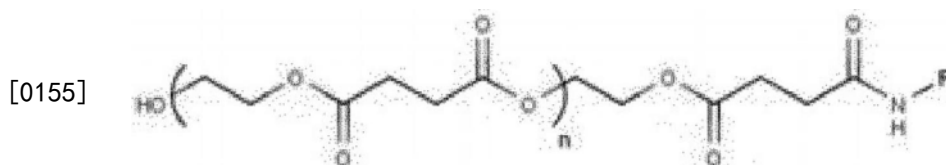
NH-PES	重均分子量 (Mw, g/mol)	多分散指数
2B	627	1.77
2D	336	1.04

2F	1709	1.80
2G	3125	2.16

[0152] 这些列表和对在本实施例中所获得的对氨基-官能的聚酯中的三个 (2B、2F、2G) 进行色谱分析的结果表明, 本发明的开环聚合提供了一种用于制备具有均一分子量分布的氨基-聚酯的选择性的受控方法: 没有大量的低分子量物质 (species) 作为反应机理的副产物生成。

[0153] 比较例1

[0154] 聚酯通过将一种或多种二元羧酸与一种或多种多元醇缩聚而获得: 这些酸和多元醇在下表3中确认。相应的缩合在惰性气氛中在 130°C 至 220°C 之间的温度下进行。然后将所得的聚酯与确认的多胺——在不存在溶剂的情况下以及在氮气气氛下——在 90°C 至 130°C 的温度下反应并持续 1 至 8 小时。氨解反应的产物可如下描绘:



[0156] 表3:比较聚酯的组成

比较例	酸1	酸2	多元醇	胺
C1	癸二酸	间苯二甲酸	一缩二丙二醇	TEPA
C2	己二酸	间苯二甲酸	二缩三丙二醇	TEPA
C3	己二酸		新戊二醇	TEPA
C4	己二酸		一缩二丙二醇	TEPA

[0158] 由这些氨解产物的凝胶渗透色谱 (GPC) 分析的结果可以看出,通过氨解获得的所有产物均示出不均匀的分子量分布,以及分离的具有不同分子量的分子的群。更特别地,在所有比较例中均检测到一个大的且明显区分的峰(其面积约为10%),并且该峰对应于作为反应副产物而释放的单体二醇和/或低聚酯。

[0159] 据认为,这些结果表明聚酯的氨解是一种用于制备氨基-聚酯的非选择性的不受控制的方法,该方法导致产物的不均匀分子量分布,而且所述产物具有大量低分子量物质作为反应机理的副产物。这些观察结果表明了此类氨基-官能的聚酯在需要严格控制未反应的低分子量物质和非有意添加的物质(NIAS)的迁移极限的那些应用中的使用的缺点。

[0160] 实施例3:粘合剂配制物的粘合性能

[0161] 如下表4a所示,四种(4)粘合剂配制物(AF1-AF4)通过将上述定义的氨基官能化的聚酯中的两种(表1:NH2B、NH2F)与40mol.%的聚乙烯亚胺(MW 800)独立混合然后与环氧树脂固化参与物(partner)(BADGE;Erisys GE60)混合而制备。混合物以1:1的[环氧基]:[伯氨基和仲氨基]比例制备,并将其在100°C或80°C下固化2小时。

[0162] 表4a:粘合剂配制物

粘合剂配制物	NH-PES 的识别码 (identity)	具有 PEI 的 NH-PES (g)	BADGE (g)	Erisys GE 60 (g)
AF-1	2B	1.245	1.255	
AF-2	2B	1.285		1.215
AF-3	2F	1.603	0.897	
AF-4	2F	1.639		0.861

[0164] 通过使用这些粘合剂配制物,根据DIN EN 1465使用以下基材进行搭接剪切测试:ARMS-ARMS;聚碳酸酯,PC-PC;ABS-ABS;以及山毛榉木-山毛榉木。在室温下进行的测试的结果示于下面的表4b中,其中:SF表示基材破坏;AF表示粘合失效;并且CF表示内聚破坏。

[0165] 表4b:搭接剪切强度

粘合剂配制物	固化条件	ARMS (MPa)	聚碳酸酯 (MPa)	ABS (MPa)	山毛榉木 (MPa)
AF-1	对于 ARMS、聚碳酸酯和山毛榉木基材, 100°C、2 小时 对于 ABS, 80°C、2 小时	14.49	1.42	1.42	13.85
AF-2		AF	CF	AF	SF
		3.87	4.67	1.05	6.22
AF-3		AF	SF	AF	CF
		7.12	3.36	0.90	4.46
AF-4		AF	AF	AF	CF
		3.40	1.69	0.85	1.92
			AF	CF	AF

[0167] 实施例4:粘合剂配制物的粘合性能

[0168] 如下表5a所示,两种(2)粘合剂配制物(AF5-AF6)通过将上述定义的氨基官能化的聚酯中的两种(表1:NH2B、NH2F)与40mol.%的聚乙烯亚胺(MW 800)独立地混合然后与环状碳酸酯官能的固化参与物(CC-BADGE)混合而制备:所述固化参与物通过将CO₂加成至环氧化合物而获得。混合物以1:1的[环状碳酸酯基团]:[伯氨基和仲氨基基团]比例制备,并在130°C下固化20小时。

[0169] 表5a:粘合剂配制物

粘合剂配制物	NH-PES的识别码	具有PEI的NH-PES (g)	CC-BADGE (g)
AF-5	2B	1.114	1.386
AF-6	2F	1.478	1.022

[0171] 通过使用这些粘合剂配制物,按照DIN EN 1465使用以下基材进行搭接剪切测试:ARMS-ARMS;以及山毛榉木-山毛榉木。在室温下进行的测试的结果示于下面的表5b中,其中:SF表示基材破坏;AF表示粘合失效;CF表示内聚破坏;并且NM表示未测量。

[0172] 表5b:搭接剪切强度

粘合剂配制物	固化条件	ARMS (MPa)	山毛榉木 (MPa)
AF-5	130°C、20 小时	1.36	2.56
		AF	CF
AF-6		2.75	NM
		AF	