



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102958973 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180030298. 5

C08J 3/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 29

C08L 63/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/359, 474 2010. 06. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/042315 2011. 06. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/003204 EN 2012. 01. 05

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 阿德里安·T·容

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C08G 59/50(2006. 01)

(56) 对比文件

GB 960276 A , 1964. 06. 10,

US 3030329 A , 1962. 04. 17,

US 3366600 A , 1968. 01. 30,

US 4160064 A , 1979. 07. 03,

审查员 项睿

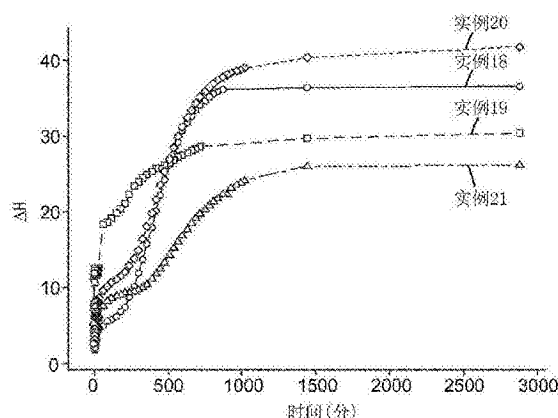
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

显色环氧树脂及其方法

(57) 摘要

本文描述一种环氧树脂组合物, 包含: 第一组分, 所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一染料, 具有第一颜色; 以及第二组分, 所述第二组分包含可固化环氧树脂和第二染料, 具有第二颜色。本文还描述一种贮藏期限指示性组合物, 包含: 基于胺的固化剂; 以及染料, 所述染料选自 (i) 阳离子型三芳基甲烷染料, 其中所述阳离子型三芳基甲烷染料与伯胺可逆地反应; (ii) 加酸显色染料, 当在水溶液中测量时, 所述染料具有介于 7 到 12 之间的颜色转变范围; 或 (iii) 其组合。



1. 一种环氧树脂组合物, 包含: 第一组分, 所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一染料, 其中所述第一组分具有第一颜色; 以及第二组分, 所述第二组分包含可固化环氧树脂和第二染料, 其中所述第二组分具有第二颜色, 其中所述第一染料和所述第二染料中的至少一者选自 (i) 加酸显色染料以及 (ii) 与伯胺组合时经历颜色改变的染料。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一颜色与所述第二颜色在视觉上不同。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一组分与所述第二组分混合形成混合物, 并且其中所述混合物具有第三颜色。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中所述第三颜色在视觉上不同于所述第一颜色和所述第二颜色。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物, 其中所述第三颜色在视觉上不是所述第一颜色与所述第二颜色的加和。

6. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中所述混合物固化并且固化的混合物具有第四颜色。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其中所述第四颜色在视觉上与所述第一颜色、所述第二颜色和所述第三颜色存在颜色差异。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中当在 L^*C^*h 色空间中计算时, 所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔH 。

9. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中当在 $L^*a^*b^*$ 色空间中计算时, 所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔE 。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一染料是三芳基甲烷化合物、偶氮化合物和其组合中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第二染料是三芳基甲烷化合物、偶氮化合物和其组合中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一染料与所述第二染料中至少一者是阳离子型三芳基甲烷化合物。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物, 其中所述阳离子型三芳基甲烷化合物与伯胺可逆地相互作用。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一染料与所述第二染料中至少一者是加酸显色染料, 其包含在水溶液中的 pH 7-9 的颜色转变范围。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一染料是专利蓝 V。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第二染料是甲酚红。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第二染料是铬黑 T。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第一染料是溴百里酚蓝。

19. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述第二染料是甲基红。

20. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述基于胺的固化剂选自下式:



其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分, R^3 表示: 具有至少 5 个碳原子的线性或分支状烷基、聚氨基烷基、聚酰胺基烷基、或聚氧烷基残基。

21. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述基于胺的固化剂为烷基胺、聚醚胺、或聚酰胺基胺。

22. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述基于胺的固化剂为聚醚二胺、或聚酰胺基二胺。

23. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述可固化环氧树脂包含双酚 A 与表氯醇的反应产物。

24. 一种两组分环氧树脂,包含:

第一组分,所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一加酸显色染料,其中所述第一加酸显色染料具有第一颜色转变范围;以及第二组分,所述第二组分包含可固化环氧树脂,所述可固化环氧树脂包含第二加酸显色染料并且具有第二颜色转变范围。

25. 根据权利要求 24 所述的两组分环氧树脂,其中当在水溶液中测量时,所述第一颜色转变范围或所述第二颜色转变范围中至少一者介于 7 到 9 之间。

26. 根据权利要求 24 所述的两组分环氧树脂,其中所述第一加酸显色染料与所述第二加酸显色染料中至少一者是甲酚红、铬黑 T、百里酚蓝、溴百里酚蓝和其组合中的至少一种。

27. 一种指示两组分环氧树脂组合物的混合和固化的方法,包括:将包含基于胺的固化剂和第一染料并且具有第一颜色的第一组分与包含可固化环氧树脂和第二染料并且具有第二颜色的第二组分混合,形成第三颜色,以及使所得的混合物固化,形成第四颜色,其中所述第一、第二、第三与第四颜色各自在视觉上存在颜色差异。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中当在 L^*C^*h 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔH 。

29. 根据权利要求 27 所述的方法,其中当在 $L^*a^*b^*$ 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔE 。

30. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述基于胺的固化剂选自下式:



其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分, R^3 表示:具有至少 5 个碳原子的线性或分支状烷基、聚氨基烷基、聚酰胺基烷基、或聚氧烷基残基。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述基于胺的固化剂为烷基胺、聚醚胺、或聚酰胺基胺。

32. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述基于胺的固化剂为聚醚二胺、或聚酰胺基二胺。

33. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述可固化环氧树脂包含双酚 A 与表氯醇的反应产物。

显色环氧树脂及其方法

技术领域

[0001] 本发明描述一种至少在环氧树脂系统的固化剂中的染料。在一个实施例中,描述了一种指示贮藏期限的环氧固化剂组分组合,所述组合包含基于胺的固化剂和染料。在另一个实施例中,描述一种两组分环氧树脂,所述环氧树脂包含:第一组分,所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一染料;以及第二组分,所述第二组分包含可固化的环氧树脂组合和第二染料。

背景技术

[0002] 商用的两组分环氧树脂系统被包装在一个双筒式系统中,这一系统将分配适量的可固化环氧树脂和环氧固化剂。所分配的可固化环氧树脂与固化剂随后经过混合而接触,并且固化剂与可固化环氧树脂反应,从而固化。

[0003] 为了获得环氧树脂系统的最大性能特征,使可固化环氧树脂与固化剂适当地混合并固化相当重要。

[0004] 由于可固化环氧树脂与固化剂的颜色和粘度通常类似,故可能很难检测混合的完全性。此外,混合后,可以对环氧树脂系统进行处理(例如,浇注和加工),直到发生胶凝。因此,知道环氧树脂系统何时充分固化也很有用。

[0005] 传统上,已经将单一染料添加到可固化环氧树脂或固化剂中来指示完全混合和/或固化。举例来说,美国专利第 3,773,706 号(Dunn)描述了将酚藏花红染料添加到可固化环氧树脂系统中来指示固化。英国专利第 927,541 号描述了将三苯甲烷或蒽醌染料添加到可固化环氧树脂中,根据颜色的均匀性来指示完全混合,而胶凝时,颜色会再次改变。美国专利第 4,160,064 号(Hodiff 等人)描述了将着色剂添加到可固化环氧树脂中以赋予潜藏地瞬变的颜色,从而有助于确定完全混合,在混合物固化时,其将变为基本上无色。

发明内容

[0006] 希望提供一种改进的两组分环氧树脂系统,这一环氧树脂系统为用户指示所述环氧树脂系统的组分何时发生多次独立改变。

[0007] 在一个方面中,描述一种环氧树脂组合,包含:第一组分,所述第一组分包含基于胺的固化剂和具有第一颜色的第一染料;以及第二组分,所述第二组分包含可固化环氧树脂和具有第二颜色的第二染料。

[0008] 在另一方面中,描述一种贮藏期限指示性组合,包含:基于胺的固化剂;以及染料,所述染料选自(i)阳离子型三芳基甲烷染料,其中所述阳离子型三芳基甲烷染料与伯胺可逆地反应;(ii)加酸显色的染料,当在水溶液中测量时,所述染料具有介于 pH 7 与 pH 12 之间的颜色转变范围;或(iii)其组合。

[0009] 在又一方面中,描述一种指示两组分环氧树脂组合物的混合和固化的方法,包含:将包含基于胺的固化剂和第一染料并且具有第一颜色的第一组分与包含可固化环氧树脂和第二染料并且具有第二颜色的第二组分混合,以形成第三颜色,以及使所述混合物固化,

以形成第四颜色,其中所述第一、第二、第三与第四颜色在视觉上各不相同。

[0010] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中阐明。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0011] 图 1 是显示实例 18 到 21 的 ΔE 随时间变化的图;

[0012] 图 2 是显示实例 18 到 21 的 ΔH 随时间变化的图;和

[0013] 图 3 是实例 22 和 23 在 630nm 下的透光率随时间变化的图。

具体实施方式

[0014] 如本文所用,术语:

[0015] “一个”和“所述”可交换使用并意指一个或多个;

[0016] “和/或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生,例如 A 和/或 B 包括(A 和 B)和(A 或 B);并且

[0017] “相应的另一组分”是指所述两组分环氧树脂系统的另一组分,例如,如果论述涉及包含环氧固化剂的第一组分,那么“相应的另一组分”是包含可固化环氧树脂的第二组分,并且反之亦然。

[0018] 本文中由端点表述的范围也包括这一范围内所包含的所有数值(例如,1 到 10 包括 1.4、1.9、2.33、5.75、9.98 等)。

[0019] 本文中“至少一个”的表述也包括一个和一个以上的所有数目(例如,至少 2 个、至少 4 个、至少 6 个、至少 8 个、至少 10 个、至少 25 个、至少 50 个、至少 100 个等)。

[0020] 本发明针对一种两组分环氧树脂系统,所述环氧树脂系统包含显色染料,所述显色染料可以充当用户的视觉指示剂。举例来说,这一视觉指示剂可以区别第一组分与第二组分,或区别固化的组合物与第二组分。视觉指示剂可以用于指示用户产品中何时发生改变。举例来说,这些改变可能涉及环氧固化剂的活力,或监测环氧树脂系统的固化进程以鉴别所述环氧树脂系统何时胶凝。

[0021] 贮藏期限指示组合物

[0022] 在一个实施例中,本发明针对一种贮藏期限指示性组合物,所述组合物包含环氧固化剂和染料。传统上,在使用基于胺的固化剂的环氧树脂系统中,环氧固化剂是澄清并且无色的,或是不透明并且无色的,或是其变化形式。由于所述固化剂是基于胺的,并且取决于胺的分子量,故这些胺在暴露于空气中的二氧化碳和/或水时可能有降解的倾向,而产生发白的外观。这一发白的外观可在视觉上观察为结皮或存在结晶固体。如果得到的降解产物可溶于老化材料中,那么可能很难见到发白现象。因此,采用在老化时会改变颜色的环氧固化剂是有利的。颜色的改变可以指示用户这一环氧固化剂可能不再有效或有活力进行固化。因此,本发明提供一种贮藏期限指示性的环氧固化剂组合物,所述组合物包含基于胺的环氧固化剂和染料。

[0023] 尽管不希望受理论限制,但相信当环氧固化剂中的伯胺暴露于二氧化碳时,它们会降解形成氨基甲酸铵,其可以改变环氧固化剂的 pH 值。因此,可用于贮藏期限指示性组

合物中的染料包括 (i) 颜色转变范围与环氧固化剂在降解时的 pH 值改变重叠的染料 ; 或 (ii) 与环氧固化剂中的伯胺可逆地反应的染料。

[0024] pH 指示性染料(在本文中又称为加酸显色染料)是质子化形式具有不同颜色的酸或碱。由于当环氧固化剂降解时 pH 值发生改变,一般其酸性变得更强,故选择的染料应当使其具有在此相同 pH 值周围的颜色转变范围。由于这些染料具有酸性或碱性,故取决于系统的 pH 值,可能观察到超过一种染料形式(例如,酸、共轭酸、碱、共轭碱)。如通过汉德森-哈斯贝奇方程式(Henderson-Hasselbach equation)可知, $\text{pH}=\text{pK}_a+\log(\text{共轭碱浓度}/\text{酸浓度})$,当酸与共轭碱的比率相等时, $\text{pH}=\text{pK}_a$ 。因此,可以由染料的 pK_a 推算出其 pH 值转变范围的估算值。染料的变色范围(例如,由 pK_a 估算)越接近降解的环氧固化剂的 pH 值改变,对于贮藏期限的指示将越准确。

[0025] 在涉及 pH 指示性染料的实施例,将选择一种染料,这一染料的显色范围在环氧固化剂 pH 值改变的范围内(例如,在环氧固化剂 pH 值的至少 0.5 个 pH 值单位、1 个 pH 值单位或甚至 2 个 pH 值单位内)。举例来说,如果环氧固化剂在暴露于空气时具有介于 10 到 12 之间的 pH 值,那么环氧固化剂中的伯胺与二氧化碳反应形成氨基甲酸铵,其发生酸化且将降解的组合物的 pH 值变为约 8 到 10。因此,将选择一种加酸显色染料,这种染料当在水溶液中测量时具有介于 pH 7 到 pH 9 之间的颜色转变范围(即,改变颜色)。如果环氧固化剂的 pH 值呈现不同程度的碱性,那么取决于所选择的胺以及固化剂的组成,所选加酸显色染料将使所述染料的指示范围在如上文所述的恰当 pH 值范围内。可以用于指示环氧固化剂的贮藏期限的加酸显色染料包括:甲酚红、百里酚蓝和铬黑 T (Erichrome Black T)。

[0026] 在涉及与固化剂中的胺相互作用的染料的实施例,所选染料应当使这种染料可以与伯胺可逆地反应。在一个实施例中,与伯胺可逆地反应的染料的选择是通过以下方式进行:将染料添加到包含伯胺的测试样品中并记录颜色。通常,观察到的颜色不是这种染料的已知颜色,并且在一个实施例中,所述染料是无色的。接着,将二氧化碳添加到样品中,并注意产生的颜色。如果初始测试样品的颜色与最终测试样品的颜色不同,就认为这种染料与伯胺可逆地反应。与伯胺可逆地反应的染料可以包括阳离子型三芳基甲烷化合物,例如专利蓝 V (Patent Blue V)。

[0027] 在一个实施例中,可以将染料的组合添加到固化剂中以指示贮藏期限。

[0028] 四色变色组合物

[0029] 在另一个实施例中,本发明针对一种“会说话的”环氧树脂系统,其中用户可以根据观察组合物的颜色来辨别他们看到哪种组合物。举例来说,用户应当优选能够将环氧固化剂、可固化环氧树脂、初始混合的组分与固化的混合物相互区别。在此实施例中,两组分环氧固化系统包含:第一组分,所述第一组分包含环氧固化剂和第一染料;以及第二组分,所述第二组分包含可固化环氧树脂和第二染料。

[0030] 在本发明中,包含可固化环氧树脂的组分优选具有不同于包含环氧固化剂的组分的颜色。当混合这两种组分时,形成第三颜色。此第三颜色可以是加和性的(例如,黄色与蓝色混合得到绿色),或可以不是相加的(例如,黄色与蓝色得到红色)。当使混合物固化时,形成第四颜色。有利的是,将不同染料添加到环氧树脂的两种组分中使得用户能凭目视鉴别为哪种组合物(例如,鉴别固化剂与可固化环氧树脂与固化的环氧树脂)和/或固化反应的程度(例如,鉴别可固化环氧树脂何时充分胶凝和/或固化)。

[0031] 尽管不希望受理论束缚,但相信存在至少三种不同的染料组合选择可以用于获得四种不同的颜色。

[0032] 在一个实施例中,两组分可固化环氧树脂系统在至少一种组分,即第一组分(即,固化剂)或第二组分(即,可固化环氧树脂)中包含阳离子型三芳基甲烷化合物。在此实施例中,阳离子型三芳基甲烷化合物与伯胺可逆反应。相对应的另一组分中的染料不作特别限制。举例来说,相对应的另一组分中的染料也可以是阳离子型三芳基甲烷染料,但其将具有不同的化学结构。在另一实例中,可以将非阳离子型三芳基甲烷染料添加到另一组分中,并且其显色范围不作特别限制。举例来说,一种组分(固化剂或可固化环氧树脂)包含专利蓝 V,并且另一组分包含甲酚红。此可以帮助用户选择选用于第一和第二组分中的染料,由此使这些组分具有不同的颜色以便能例如改进组分的视觉测定和 / 或能判别各种颜色改变。

[0033] 尽管不希望受推测的束缚,但相信三芳基甲烷化合物可以与环氧固化剂中的组分可逆地或不可逆地反应,不管 pH 值如何。

[0034] 在另一个实施例中,两组分可固化环氧树脂系统不包含三芳基甲烷化合物。在此实施例中,相信所述组分(可固化环氧树脂或固化剂)中最少一种包含加酸显色染料,当混合的组合物固化时,这种染料会改变颜色。换句话说,加酸显色染料在混合的组合物胶凝或固化时呈现的 pH 转变范围中发生颜色改变。固化期间,固化剂中的伯胺反应形成叔胺,并且复合物 pH 值的碱性减弱。在一个实施例中,加酸显色染料具有至少两个 pKa 值,表明其将具有两个颜色改变范围。在相应的另一组分中的染料的显色范围不作特别限制,但在相应的另一组分中的染料的颜色应当优选为不同颜色,以便能视觉判别各种颜色改变。这些加酸显色染料包括:甲基红、甲基橙、甲酚红、铬黑 T、百里酚蓝、溴百里酚蓝以及如本领域中已知的其它加酸显色染料。

[0035] 在一个实施例中,可以使用基于胺的固化剂和可固化环氧树脂,所述固化剂包含第一加酸显色染料并且具有第一颜色转变范围,所述可固化环氧树脂包含第二加酸显色染料并且具有第二颜色转变范围。示范性加酸显色染料可以包括颜色转变范围介于 7 与 10 之间的染料。

[0036] 在一个实例中,初始混合的组合物可以具有大于 12 的 pH 值,而固化的组合物可以具有介于 7 与 9 之间的 pH 值。因此,可固化环氧树脂可以包含甲酚红,它在 pH 值低于约 7.2 时呈黄色,而在 pH 值高于约 8.8 时呈淡红紫色,并且固化剂包含甲基红,它在 pH 值低于约 4.4 时呈红色,而在 pH 值高于约 6.2 时呈黄色。因此,包含固化剂和甲基红的第一组分呈黄色,而包含可固化环氧树脂和甲酚红的第二组分在视觉上呈不同的黄色。将这两种组分混合在一起,得到呈灰色的混合物。胶凝和 / 或固化时,混合物变为粉红色。

[0037] 在一个特定实施例中,两组分环氧树脂系统包含加酸显色染料,这种染料具有至少两个颜色转变范围,并且其中当在水溶液中测量时,第一颜色转变范围或第二颜色转变范围中至少一者是介于 pH 7 到 pH 9 之间。这些染料的具体实例包括:甲酚红、铬黑 T、百里酚蓝和溴百里酚蓝。

[0038] 可相容的染料组合的其它实例可以参见下文的实例。

[0039] 如在下文的实例中可见,染料的选择和染料添加到哪种组分(环氧固化剂或可固化环氧树脂)中可以在混合和固化时产生不同的颜色。举例来说,添加到第一组分中的染料 A 与添加到第二组分中的染料 B 在混合时可以得到灰色,并且在固化时可以得到粉红色,而

添加到第一组分中的染料 B 与添加到第二组分中的染料 A 在混合时可以得到黄色,并且在固化时在视觉上不呈现明显改变。

[0040] 染料

[0041] 本文公开的染料是通过溶解于溶液中来使材料着色的化合物。将赋予一种材料颜色的颜料悬浮于所述材料中,并且所述颜料包括例如碳黑、二氧化钛等化合物。出于本发明的目的,颜料不涵盖在术语“染料”中,但可以将其添加到环氧树脂组合物中,只要其不遮蔽染料的颜色即可。

[0042] 可用于本发明中的染料包括在可见色谱(即,400–800nm)中具有光吸收或发射的染料,并且这些染料因组合物 pH 值的改变或因在环氧树脂系统组合物内反应性化合物的形成或消耗而呈现颜色改变。

[0043] 如本领域中已知的染料都可以用于本发明中,例如偶氮化合物和三芳基甲烷化合物。示范性染料包括例如加酸显色染料以及当与环氧树脂系统组合物内的反应性化合物(例如伯胺)组合时会经历颜色改变的染料。

[0044] 加酸显色染料是当 pH 值改变时会改变颜色的一种染料。当一种物质结合于溶液中现存的氢或氢氧根离子,引起共轭键系统改变,从而使光吸收发生变化并引起可见的颜色改变时,通常出现颜色改变。加酸显色染料可以包括本领域中已知的染料,例如甲基红、甲酚红、铬黑 T、百里酚蓝和溴百里酚蓝。

[0045] 易于与环氧树脂系统内的反应性化合物反应的染料包括例如与环氧固化剂或可固化环氧树脂中的化合物反应,导致共轭键系统改变,从而使光吸收发生变化并引起可见的颜色改变的染料。这一相互作用可以是不可逆的,或是可逆的(即这种染料可以再生恢复其原始颜色)。这些染料包括例如阳离子型三芳基甲烷染料,例如专利蓝 V、紫光蓝 6B 和亮绿(Brilliant Green)。

[0046] 可以选择染料的游离碱或盐形式以优化这种染料在所关注组合物中的溶解度。在一个实施例中,染料的形式可能影响反应速率,或染料在组合物例如混合、固化和 / 或老化时指示颜色改变的能力。举例来说,在一个实施例中,染料为其钠盐形式。在另一个实施例中,染料为其钙盐形式。

[0047] 本发明针对基于胺的环氧树脂系统中可见的颜色改变。在本发明一个实施例中,可以在将适当固化的环氧固化剂与因老化或包装破裂(例如裂缝或密封损坏)而受损的环氧固化剂之间观察到可见的颜色改变。在本发明另一个实施例中,可以在第一组分(本文中称为“第一颜色”)、第二组分(本文中称为“第二颜色”)、第一与第二组分的初始混合的组合物(本文中称为“第三颜色”)与充分固化的混合的组合物(本文中称为“第四颜色”)之间观察到可见的颜色改变。如本文中所提到的,可见的颜色改变意思指,这些颜色足够不同,并且可以容易地用肉眼或者任选用分光光度计或比色计看见。

[0048] 可以用肉眼,通过将一种或一种以上有色组合物(也包括无色组合物)与接近各组分颜色和固化阶段(例如,未固化对比固化)的参考标准颜色(例如,印制板或标签等)相比较,容易地观察颜色的差异。

[0049] 指定组合物中的染料所呈现的颜色改变量只需为可以通过检测装置准确地测量或辨识的改变量。应了解,例如分光光度计等仪器可以清楚并且可再现地检测很小的颜色改变。相比之下,人眼无法注意到或“记住”较小的颜色改变,尤其是在照明变化时,不过当

直接比较两种颜色(例如,使用参考标准颜色并排比较)时,人眼可以检测极小的颜色差异。

[0050] 优选在不参考并排比较的情况下,可观察到颜色改变。也就是说,观察人员可以检测并辨识颜色之间的差异。例如新的环氧固化剂样品与老化的环氧固化剂样品之间,或混合的环氧树脂系统与固化的环氧树脂系统之间。然而,也预期可以使用参考标准品来帮助辨识颜色改变。观察人员可以将组合物的颜色与参考颜色标准相比较。这使得观察人员能更容易地检测颜色改变。提供的参考标准品可以是例如为单独的色“卡”或印制板形式。这一卡或板可以握住靠近所关注组合物以进行并排比较。

[0051] 本文公开的颜色改变是针对各组分的可见的颜色改变。颜色是由三种独立的属性构成:色调、色度和亮度。色调是感知的客观颜色,例如红色、黄色、蓝色、绿色等。色度(或饱和度)是颜色的鲜艳度,例如黯淡(或灰色)的到鲜艳(或饱和)的。亮度(或明度)是颜色的明亮程度,例如白色到黑色。如本文所提到的,颜色改变是肉眼可见的颜色改变。更优选所述颜色改变涉及色调的改变(红色到绿色、蓝色到黄色等)。尽管这些颜色改变可以并且优选肉眼视觉观察,但也可以使用仪器更准确地测定颜色的改变。颜色改变可以使用 CIELAB 或 CIELCH 色空间来定量。在 CIELAB 色空间中, L^* 定义亮度, a^* 定义红/绿,并且 b^* 定义蓝/黄。在一个实施例中,在 $L^*a^*b^*$ 色空间中观察到的颜色改变意思指 ΔE 大于 1、2、3、5、6、8、10、20、30 或甚至 40,其中 ΔE_{ab} 等于 L^* 改变的平方加 a^* 改变的平方加 b^* 改变的平方的总和的平方根。在 CIELCH 色空间中, L^* 定义亮度, C^* 定义色度,并且 h 是色调角。在一个实施例中, L^*C^*h 色空间中的颜色改变意思指 ΔH 大于 1、2、3、5、6、8、10、20、30、40 或甚至 50,其中 ΔH 等于 E^* 改变的平方减去 L^* 改变的平方加 C 改变的平方的总和的差的平方根。在一个实施例中,可以使用 CMC 容差使视觉评估与测量的颜色差异之间更好的达到一致。CMC 容差系统是一种数学计算法,其界定在标准颜色周围的一个椭球体,这种椭球体改变形状来更好地匹配人眼可见的颜色改变。举例来说,人眼对色度改变的敏感性高于对亮度改变的敏感性,这在 CMC 容差中可以加以考虑。

[0052] 第一组分与第二组分中染料的存在量应足以造成视觉上指示性的改变。所需染料量将取决于多种因素,包括组合物的天然色以及所需的颜色改变量(例如,当检测器比较灵敏时可能需要较少的颜色改变,而当颜色改变不太明显时,可能需要更多的颜色改变)。此外,所需染料量还将取决于染料的着色强度。染料应当具有足够的着色强度以有效地使组合物着色,并提供必要的颜色改变。着色强度的常用量度是染料的“消光系数”。一般说来,由于,优选消光系数较高的染料,因为其每一分子对颜色的贡献较大。消光系数较低的染料尽管不是优选的,但仍然可以使用,通常浓度略高。对于本发明,染料量优选应当是足够量,以便可以使用肉眼容易地观察到染料对组合物颜色的贡献。组合物可以包含以该组合物的总重量(例如,在贮藏期限指示性组合物的情况下,总重量为环氧固化剂的重量,而在四色变色组合物的情况下,总重量为环氧树脂系统的总重量)计介于 0.0001%、0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1% 或甚至 0.5% 到 0.75%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0%、4.0%、4.5% 或甚至 5.0% 之间。

[0053] 染料化学领域的技术人员将了解,对于具有较低摩尔消光系数的染料来说,将相应地需要较高量的染料来达到与具有较高摩尔消光系数的染料相同的颜色强度。

[0054] 此外,染料(其可以是液体或固体)应当能溶于所着色的组合物中。如本文中所用,“可溶性”染料是在所需的使用条件下与初始或未固化组合物(包括存在于组合物中的任选

的增溶剂,例如共溶剂或表面活性剂)混合时,溶解形成均质的有色组合物的染料。所述使用条件包括温度(例如,在组合物使用和固化期间所碰到的温度范围内)、时间(例如,组合物处于未固化状态的时间量)和浓度(例如组合物中指示固化的染料的浓度)。

[0055] 含染料组合物可任选包含一种或一种以上合适的共溶剂。共溶剂可以用来促进染料和/或其它佐剂溶解于组合物中、促进反应物的均匀混合或调整组合物的粘度或流量。适于与可固化环氧树脂和/或环氧固化剂一起使用的共溶剂包括芳香烃类,例如二甲苯和甲苯;脂肪烃类,例如己烷和矿油精;以及卤代烃类,例如氯苯和三氯乙烷。理想的情况是,溶剂可透过可见光。在一个实施例中,组合物含有小于约 70 重量%、40 重量%或甚至 10 重量%共溶剂。

[0056] 在一个实施例中,染料可在不存在共溶剂情况下溶于所关注组合物中。

[0057] 环氧固化剂

[0058] 适于本发明的固化剂是线性或分支状长链伯胺或仲胺,其中优选伯胺。在一个实施例中,固化剂的分子量高于约 150g/mol,例如介于 200g/mol 与 700g/mol 之间。通常,固化剂具有小于 3000g/mol 的分子量。

[0059] 合适的固化剂的实例包括根据以下通式的固化剂:



[0061] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分。

[0062] 其中残基 R^1 、 R^2 、 R^4 可以含有含约 1 到 25 个碳原子的烃或含 3 到 25 个碳原子的聚醚。残基 R^1 、 R^2 和 R^4 中优选一个、更优选两个并且最优选全部都为氢。

[0063] R^3 表示具有至少 5 个碳原子的线性或分支状烷基、烷基胺、聚氨基烷基、聚酰胺基烷基、烷基醚或聚氧烷基残基。

[0064] 优选地, R^3 是一种聚醚,并且固化剂为聚醚胺或聚醚二胺,包括可以衍生自聚氧丙烯或聚氧乙烯的聚醚胺。 R^3 也可以是聚酰胺基胺或聚酰胺基二胺,包括可通过二聚物或三聚物羧酸与聚醚胺反应而衍生化的那些。

[0065] 可以使用的合适的聚醚胺包括但不限于,对应于以下通式的聚醚胺:



[0069] 其中 n 在 1 与 34 的范围内,例如 1、2、3、4、5,或介于 1 与 2 之间(例如,1.5 或 1.7)、介于 2 与 3 之间(例如,2.5 或 2.7)、介于 3 与 4 之间(例如,3.5 或 3.7)、介于 4 与 5 之间(例如,4.5 或 4.7),或 n 为 31、32、33,或介于 31 与 33 之间。

[0070] 合适的胺可以从德国尼特罗公司(Nitroil)以商品名称“PC AMINEDA”得到或从比利时亨斯麦公司(Huntsman)以商品名称“JEFFAMINE”得到。特别优选的固化剂是 4, 7, 10-三氧杂十三烷-1, 13-二胺(TTD)。TTD 为可商购的,例如从巴斯夫公司(BASF)或尼特罗公司购得。

[0071] 固化剂的组合,例如两种或两种以上聚醚二胺的组合,也是适合的。在一个实施例中,固化剂包含至少一种根据式 (II)、式 (III) 或式 (IV) 的固化剂。

[0072] 在固化剂组合物中一种或一种以上固化剂的存在量可以为约 10wt% 到约 50wt%,

优选为约 15wt% 到约 45wt%。在一些实施例中,固化剂可以按高于其化学计量的比率存在于总组合物中,即,固化剂可以按胺活性氢比环氧官能团为 >1.0 (通常为 1.10 到 1.30) 的摩尔比存在。

[0073] 在其它实施例中,提供的组合物除包含固化剂外,还包含一种或一种以上金属盐催化剂以加速固化。合适的催化剂是本领域中已知的,并且包括第 I 族金属、第 II 族金属或镧系元素的盐,其中阴离子选自硝酸根、碘离子、硫氰酸根、三氟甲磺酸根、烷醇根、高氯酸根、磺酸根及其水合物。

[0074] 对于大多数应用,所用催化剂以环氧树脂系统的总重量计将为约 0.05wt% 到小于 15wt%。

[0075] 可固化环氧树脂

[0076] 可用于本发明的组合物中的可固化环氧树脂包括衍生自环氧基官能化的单体,例如含有一种或一种以上多官能缩水甘油醚的单体的环氧树脂。

[0077] 可固化环氧树脂中的典型单体包括:二羟基芳烃、脂肪族二醇或环脂族二醇的缩水甘油醚。脂肪族二醇的缩水甘油醚包括具有一个或一个以上末端环氧基的线性或分支状聚合环氧化物,例如聚氧烷二醇的二缩水甘油醚。

[0078] 芳香族缩水甘油醚的实例包括但不限于,可以通过二羟基芳烃与过量的表氯醇反应而制备的那些。如本文所提到的,二羟基芳烃是具有两个氢原子可供与表氯醇反应的芳烃。有用的二羟基芳烃的实例包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多核酚(包括 p, p' - 二羟基联苯、p, p' - 二羟基苯基砵、p, p' - 二羟基二苯甲酮、2, 2' - 二羟基苯基砵、p, p' - 二羟基二苯甲酮、2, 2' - 二羟基 -1, 1' - 二萘基甲烷,以及二羟基二苯基甲烷、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基乙基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基亚丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的 2, 2'、2, 3'、2, 4'、3, 3'、3, 4' 及 4, 4' 异构体。

[0079] 环氧树脂的优选实例包括具有一个或一个以上可衍生自双酚 A、双酚 F 或二者的重复单元的环氧树脂。环氧树脂的其它优选实例包括可以通过双酚 A、双酚 F 或二者与表氯醇反应而制备的环氧树脂。环氧树脂的分子量可以在约 170 到约 10,000g/mol, 优选约 200 到约 3,000g/mol 的范围内。树脂中的平均环氧基官能度通常大于 1 或 2 并且小于 4。也可以使用酚醛型树脂。

[0080] 在一些实施例中,可固化环氧树脂可以按大于其化学计量的比率存在于总组合物中,即,可固化环氧树脂可以按胺活性氢比环氧官能团为 <1.0 (通常为 1.10 到 1.30) 的摩尔比存在。

[0081] 可用于本发明中的市售芳香族和脂肪族环氧化物的实例包括双酚 A 的二缩水甘油醚(例如,从德国罗斯巴赫(Rosbach)的瀚森化工公司(Hexion Specialty Chemicals GmbH)以商品名称“EPON 828”、“EPON1001”、“EPON 1310”和“EPON 1510”得到以及从道尔化学公司(DowChemical Co)以商品名称“DER-331”、“DER-332”和“DER-334”获得);双酚 F 的二缩水甘油醚(例如 EPICLON 830)得自大日本油墨化学工业公司(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.));和阻燃剂环氧树脂(例如,“DER 580”,一种从道尔化学公司得到的溴化双酚型环氧树脂)。

[0082] 添加剂

[0083] 除染料外,固化剂组分和 / 或可固化环氧树脂组分还可以包含填充剂,例如增韧剂、反应性稀释剂、流变控制剂、助粘剂、颜料、阻燃剂、抗氧化剂和 / 或防 UV 剂。填充剂的最佳量取决于固化剂和 / 或可固化环氧树脂中或者总可固化组合中存在的其它成分的量 and 特征。最佳量可以通过常规实验,例如通过测量组合物的布洛克菲尔德粘度(Brookfield viscosity),或固化的组合物的特征来鉴别。

[0084] 示范性增韧剂包括丁二烯-(丙烯)腈橡胶(BNR)。BNR 是包含衍生自 1,2-丁二烯和 / 或 1,3-丁二烯和含有腈官能团的烯烃(例如,2-丙烯腈(丙烯腈))的重复单元的共聚物。

[0085] 典型的 BNR 的布洛克菲尔德粘度(在 27℃)大于 80000Pa·s (帕斯卡秒)且小于 600000Pa·s。优选 BNR 具有较低粘度(例如,在 27℃下布洛克菲尔德粘度为约 100000Pa·s 到约 300000Pa·s)。BNR 在环境条件下可以是固体或液体。丁二烯丙烯腈橡胶优选以胺封端。合适的 BNR 为市售的,例如可从埃莫拉尔德高性能材料公司(Emerald Performance Materials)以商品名称“HYCAR”得到。

[0086] 可以添加反应性稀释剂以控制粘合剂组合物的流动特征。优选这些稀释剂是固化剂的一部分。合适的稀释剂可具有至少一个反应性末端部分,并且优选为饱和或不饱和环状主链。优选的活性端醚部分包括缩水甘油醚。合适稀释剂的实例包括间苯二酚的二缩水甘油醚、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚、新戊二醇的二缩水甘油醚、1,4-丁二醇的二缩水甘油醚、1,6-己二醇的二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。市售反应性稀释剂包括例如从荷兰瀚森公司以商品名称“HELOXY MODIFIER 107”得到、从美国宾夕法尼亚州阿伦敦(Allentown, PA)的空气化工公司(AirProducts)以商品名称“EPODIL 757”得到以及从德国伦纳哈兹公司(Leuna Harze)以商品名称“EPILOX P13-26”得到的反应性稀释剂。

[0087] 稀释剂的最佳量取决于固化剂中或总组合中存在的其它成分的量 and 特征。最佳量可以通过常规实验,例如通过测量固化剂的布洛克菲尔德粘度来确定。

[0088] 流变控制剂的典型实例包括但不限于,硅胶、硅酸钙、磷酸盐、钼酸盐、煅制二氧化硅、粘土(例如膨润土或硅灰石)、有机粘土、三水合铝、空心玻璃微球;空心聚合物微球和碳酸钙。市售流变控制剂包括例如:“SHIELDEX AC5”(美国马里兰州哥伦比亚的格雷斯科公司(GraceDavison, Columbia, MD/USA)),一种合成无定形二氧化硅、氢氧化钙混合物;CAB-O-SIL TS 720 (德国哈瑙的卡伯特有限公司(Cabot GmbH, Hanau, Germany)),一种用聚二甲基硅氧烷聚合物处理过的疏水性煅制二氧化硅;IV 级玻璃珠(250-300 微米)Micro-billes de verre 180/300 (法国 CVP S. A. 公司(CVP S. A., France));玻璃泡 K37 (德国诺伊斯的 3M 德国有限公司(3M Deutschland GmbH, Neuss, Germany));MINSIL SF 20 (美国田纳西州 510 米德韦的明克有限公司(Minco Inc., 510 Midway, Tennessee, USA)),无定形二氧化硅;APYRAL 24ESF (德国施万多夫的纳博特有限公司(Nabaltec GmbH, Schwandorf, Germany)),无定形的煅制二氧化硅;AEROSIL™ R. 202 (德国德固赛公司(Degussa, Germany)),经过处理的煅制二氧化硅。

[0089] 阻燃剂的实例包括但不限于,三水合铝或氢氧化镁、红磷和聚磷酸铵。市售产品的实例包括 Portaflame SG40(荷兰的安加博特公司(Ankerpoort))、三水合铝、环氧硅烷官能化(2wt%)的三水合铝。

[0090] 颜料可以包括无机或有机颜料。典型的实例包括但不限于氧化铁、砖粉、碳黑、氧化钛等。颜料可以存在,只要颜料不会遮蔽如本文所述的本发明的颜色改变即可。

[0091] 可以包括或不包括助粘剂,例如含硅烷的化合物。市售助粘剂的实例包括 SILANE Z-6040 (γ -缩水甘油氧基丙基-三甲氧基硅烷)(比利时瑟内夫的道-康宁公司(DOW-Corning, Seneffe, Belgium))。

[0092] 应用和混合

[0093] 可以通过强烈地搅拌或研磨各组分与染料粉末,或通过混合个别组分与染料溶液,将染料掺入可固化环氧树脂和/或固化剂中。例如,将染料于一种溶剂中的溶液并入各组分中。合适的溶剂包括:酮类,例如甲基乙基酮、聚乙二醇和聚碳酸酯。这些溶液应当尽可能地浓缩,例如 2% 到 20% 浓度。

[0094] 固化剂和可固化环氧树脂组合物可以容纳在药筒中并且例如通过将两种组分同时挤出通过共用喷嘴而转化成可固化组合物。前体组合物的涂敷可以在室温下进行。

[0095] 将固化剂和可固化环氧树脂组合物或可固化组合物涂敷到所需的表面上可以使用例如手动涂敷器或空气动力涂敷器进行。手动涂敷器和空气动力涂敷器可例如从美国明尼苏达州圣保罗(St. Paul, MN)的 3M 公司以 EPX 手动涂敷器或 EPX 空气动力涂敷器得到。

[0096] 固化可以在室温下进行。可以任选加热,但加热不是必需的。

[0097] 可固化环氧树脂与固化剂的混合是按已知的方式进行。可固化环氧树脂与固化剂的比率以体积或重量计可以为 4:1 到 1:4,优选为 2:1,最优选为 1:1。混合可以通过手动或通过机械方式用搅拌器或螺旋混合器实现。用户可能想要混合可固化环氧树脂与固化剂,由此可以视觉评价混合物的混合和/或固化的完全性。

[0098] 可固化环氧树脂与固化剂的固化是通过本领域中已知的常规方式进行。举例来说,可以使化合物在室温下固化 0.5 到 10 小时的时间,或在高温(例如介于 30°C 到 170°C 之间)下固化 5 到 60 分钟的时间。

[0099] 两组分环氧树脂系统中染料的添加不应当改变常用的固化程序或反应组分。

[0100] 本发明的条款

[0101] 第 1 项。一种环氧树脂组合物,包含:第一组分,所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一染料,其中所述第一组分具有第一颜色;以及第二组分,所述第二组分包含可固化环氧树脂和第二染料,其中所述第二组分具有第二颜色。

[0102] 第 2 项。根据第 1 项所述的组合物,其中所述第一颜色与所述第二颜色在视觉上不同。

[0103] 第 3 项。根据前述各项中任一项所述的组合物,其中所述第一组分与所述第二组分混合形成混合物,并且其中所述混合物具有第三颜色。

[0104] 第 4 项。根据第 3 项所述的组合物,其中所述第三颜色在视觉上不同于所述第一颜色和所述第二颜色。

[0105] 第 5 项。根据第 4 项所述的组合物,其中所述第三颜色在视觉上不是所述第一颜色与所述第二颜色的加和。

[0106] 第 6 项。根据第 3 项至第 5 项中任一项所述的组合物,其中所述混合物固化并且固化的混合物具有第四颜色。

[0107] 第 7 项。根据第 6 项所述的组合物,其中所述第四颜色在视觉上颜色不同于所述

第一颜色、所述第二颜色和所述第三颜色。

[0108] 第 8 项。根据第 7 项所述的组合物,其中当在 L^*C^*h 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔH 。

[0109] 第 9 项。根据第 7 项至第 8 项中任一项所述的组合物,其中当在 $L^*a^*b^*$ 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔE 。

[0110] 第 10 项。根据前述项中任一项所述的组合物,其中所述第一染料是三芳基甲烷化合物、偶氮化合物和其组合中的至少一种。

[0111] 第 11 项。根据前述项中任一项所述的组合物,其中所述第二染料是三芳基甲烷化合物、偶氮化合物和其组合中的至少一种,条件是所述第一染料与所述第二染料不相同。

[0112] 第 12 项。根据前述项中任一项所述的组合物,其中所述第一染料与所述第二染料中至少一者是阳离子型三芳基甲烷化合物。

[0113] 第 13 项。根据第 12 项所述的组合物,其中所述阳离子型三芳基甲烷化合物与伯胺可逆地相互作用。

[0114] 第 14 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项所述的组合物,其中所述第一染料与所述第二染料中至少一者是加酸显色染料,其包含在水溶液中的 pH 7-9 的颜色转变范围。

[0115] 第 15 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项所述的组合物,其中所述第一染料是专利蓝 V。

[0116] 第 16 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项所述的组合物,其中所述第二染料是甲酚红。

[0117] 第 17 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项所述的组合物,其中所述第二染料是铬黑 T。

[0118] 第 18 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项所述的组合物,其中所述第一染料是溴百里酚蓝。

[0119] 第 19 项。根据第 1 项至第 11 项中任一项或第 15 项所述的组合物,其中所述第二染料是甲基红。

[0120] 第 20 项。根据前述项中任一项所述的组合物,其中所述基于胺的固化剂选自下式:



[0122] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分。

[0123] 第 21 项。根据前述项中任一项所述的组合物,其中所述可固化环氧树脂包含双酚 A 与表氯醇的反应产物。

[0124] 第 22 项。一种两组分环氧树脂,包含:

[0125] 第一组分,所述第一组分包含基于胺的固化剂和第一加酸显色染料,其中所述第一加酸显色染料具有第一颜色转变范围;以及第二组分,所述第二组分包含可固化环氧树脂,包含第二加酸显色染料并且具有第二颜色转变范围。

[0126] 第 23 项。根据第 22 项所述的两组分环氧树脂,其中当在水溶液中测量时,所述第一颜色转变范围或所述第二颜色转变范围中至少一者介于 7 到 9 之间。

[0127] 第 24 项。根据第 22 项至第 23 项中任一项所述的两组分环氧树脂,其中所述第一

加酸显色染料与所述第二加酸显色染料中至少一者是甲酚红、铬黑 T、百里酚蓝、溴百里酚蓝和其组合中的至少一种。

[0128] 第 25 项。一种贮藏期限指示性组合物,包含:

[0129] 基于胺的固化剂;以及染料,所述染料选自 (i) 阳离子型三芳基甲烷染料,其中所述阳离子型三芳基甲烷染料与伯胺可逆地反应;(ii) 加酸显色染料,当在水溶液中测量时,所述染料具有介于 7 到 12 之间的颜色转变范围;或 (iii) 其组合。

[0130] 第 26 项。根据第 25 项所述的贮藏期限指示性组合物,其中所述基于胺的固化剂选自下式:



[0132] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分。

[0133] 第 27 项。根据第 24 项至第 25 项中任一项所述的贮藏期限指示性组合物,其中所述染料是以下中的至少一种:甲酚红、百里酚蓝、专利蓝 V、铬黑 T 和其组合。

[0134] 第 28 项。根据第 25 项至第 27 项中任一项所述的贮藏期限指示性组合物,其中包含所述基于胺的固化剂和所述染料的组合物具有初始颜色,并且在所述基于胺的固化剂老化时具有第二颜色。

[0135] 第 29 项。根据第 28 项所述的贮藏期限指示性组合物,其中所述第二颜色与所述初始颜色在视觉上颜色不同。

[0136] 第 30 项。根据第 29 项所述的贮藏期限指示性组合物,其中当在 L^*C^*h 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔH 。

[0137] 第 31 项。根据第 29 项所述的贮藏期限指示性组合物,其中当在 $L^*a^*b^*$ 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔE 。

[0138] 第 32 项。一种指示两组分环氧树脂组合物的混合和固化的方法,包含:将包含基于胺的固化剂和第一染料并且具有第一颜色的第一组分与包含可固化环氧树脂和第二染料并且具有第二颜色的第二组分混合,以形成第三颜色,以及使所述混合物固化,以形成第四颜色,其中所述第一、第二、第三与第四颜色各自的颜色在视觉上不同。

[0139] 第 33 项。根据第 32 项所述的方法,其中当在 L^*C^*h 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔH 。

[0140] 第 34 项。根据第 32 项所述的方法,其中当在 $L^*a^*b^*$ 色空间中计算时,所述颜色差异具有至少为 1 的 ΔE 。

[0141] 第 35 项。根据第 32 项至第 34 项中任一项所述的方法,其中所述基于胺的固化剂选自下式:



[0143] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或分支状烷基、或者线性或分支状聚氧烷基部分。

[0144] 第 36 项。根据第 31 项至第 35 项中任一项所述的方法,其中所述可固化环氧树脂包含双酚 A 与表氯醇的反应产物。

[0145] 实例

[0146] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提到的具体材

料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非特别指出,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0147] 除非另外指明或显而易见,否则所有材料都可从例如西格玛-阿尔德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company);(威斯康星州密尔沃基(Milwaukee, WI))购得,或者是本领域技术人员已知的。

[0148] 表 1 材料

[0149]

名称	来源
可固化树脂	基于双酚 A 的二缩水甘油醚的环氧树脂, MW<700 克/摩尔, 由德国罗斯巴赫的瀚森化工公司以商品名称“EPIKOTE 828”销售
TTD	4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺, 可从德国路德维希港 (Ludwigshafen) 的巴斯夫公司获得
可固化树脂 2	聚酰胺树脂, 由德国路德维希港的巴斯夫公司以商品名称“VERSAMID 140”销售
聚醚胺	3,3'-亚乙基二氧双(丙胺), 以商品名称“JEFFAMINE ED-176”销售, 可从荷兰罗曾堡 (Rozenburg) 的亨斯麦霍兰 B.V 公司 (Huntsman Holland B.V) 获得
固化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚, 由宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工公司以商品名称“AMCAMINE K54”销售
环氧增韧剂	基于丁二烯的核/壳聚合物 (37wt%) 于环氧树脂 (双酚 A 的二缩水甘油醚) 中的分散体, 由比利时维斯特罗-奥威尔 (Westerlo-Oevel, Belgium) 的钟渊比利时株式会社 (KANEKA Belgium N.V.) 以商品名称“KANE ACE MX-257”销售。
单体	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 由宾夕法尼亚州埃克斯顿 (Exton, PA) 的沙多玛有限公司 (Startomer Co. Inc.) 以商品名称“SR351”销售
氢氧化铝	氢氧化铝, 由德国施万多夫的纳博特有限公司以商品名称“APYRAL 24 ATH”销售
丙烯酸	冰丙烯酸, 可从德国路德维希港的巴斯夫公司得到
二氧化硅	用聚二甲基硅氧烷处理过的疏水性煅制二氧化硅, 由德国哈瑙的赢创德固赛有限公司 (Evonik Degussa GmbH) 以商品名称“AEROSIL R202”销售
二氧化硅 2	煅制二氧化硅, 由德国哈瑙的赢创德固赛有限公司以商品名称“AEROSIL 200”销售
玻璃珠	玻璃珠 (200-300nm), 可从法国兰泽勒市 (Linselles Cedex) 的 CVP SAS 公司得到
染料 1	亮绿, [4-[[4-(二乙基氨基)苯基]-苯基亚甲基]环己-2,5-二烯-1-亚基]-二乙基铵; 硫酸氢盐, 可从德国达姆施塔特 (Darmstadt) 的默克集团 (Merck KGaA) 得到
染料 3	溴百里酚蓝, 2-溴-4-[3-(3-溴-4-羟基-2-甲基-5-丙-2-基苯基)-1,1-二氧代苯并[c]氧杂硫醇-3-基]-3-甲基-6-丙-2-基苯酚, 可从瑞士布克斯 (Buchs) 的弗卢卡化学公司 (Fluka Chemie AG) 得到
染料 4	铬黑 T, (4Z)-4-[(1-羟基-萘-2-基)亚肼基]-7-硝基-3-氧代萘-1-磺酸钠, 可从德国达姆施塔特的默克集团得到
染料 6	甲基紫 6B, [4-[双(4-二甲基氨基苯基)-亚甲基]环己-2,5-二烯-1-亚基]-二甲基氯化铵, 可从瑞士布克斯的弗卢卡化学公司得到
染料 7	甲基橙, 4-(4-二甲基氨基苯基)二氮烯基苯磺酸钠, 可从瑞士布克斯的

[0150]

名称	来源
	弗卢卡化学公司得到
染料 8	甲基红, 2-(4-二甲基氨基苯基)二氮烯基苯甲酸钠盐, 可从德国达姆施塔特的默克集团得到
染料 9	甲酚红, 4-[3-(4-羟基-3-甲基苯基)-1,1-二氧化-苯并[c]氧杂硫醇-3-基]-2-甲基苯酚, 可从瑞士布克斯的弗卢卡化学公司得到
染料 10	专利蓝 V (FBL5), 4-[[4-(二乙基-氨基)苯基]-(4-二乙基亚铵基环己-2,5-二烯-1-亚基)甲基]-6-羟基苯-1,3-二磺酸钙, 可从瑞士巴塞尔 (Basel) 的汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals) 得到
染料 11	钛黄 G, 6-甲基-2-[4-[2-[4-(6-甲基-7-磺酸根-1,3-苯并噻唑-2-基)苯基]亚氨基胍基]苯基]-1,3-苯并噻唑-7-磺酸二钠, 可从瑞士布克斯的弗卢卡化学公司得到
染料 12	百里酚蓝, 4-[3-(4-羟基-2-甲基-5-丙-2-基苯基)-1,1-二氧化苯并[c]氧杂硫醇-3-基]-5-甲基-2-丙-2-基苯酚, 可从瑞士布克斯的弗卢卡化学公司得到
染料 13	专利蓝 V (FBL5), 4-[[4-(二乙基-氨基)苯基]-(4-二乙基亚铵基环己-2,5-二烯-1-亚基)甲基]-6-羟基苯-1,3-二磺酸钠, 可从德国施泰因海姆 (Steinheim) 89555, 瑞德史特利兹街 2 号 (Riedstrasse 2) 的西格玛-阿尔德里奇化学公司得到

[0151] 组分 A (基于胺的固化剂)的制备使用混合器(由德国汉姆(Hamm)的豪斯查尔德工程公司(Hauschild Engineering)以商品名称“DAC 150FVSPEEDMIXER”销售)以 3500rpm 将 20g 的 TTD 与 10wt.%(2.0g)的二氧化硅混合 2 分钟。随后,分数步添加染料,每次 5mg,直到可以获得良好的颜色视觉印象。每次添加后,再次使用混合器以 3500rpm 将混合物混合 1 分钟。

[0152] 组分 B (可固化环氧树脂)的制备:使用混合器(由德国汉姆的豪斯查尔德工程公司以商品名称“DAC 150FV SPEEDMIXER”销售)以 3500rpm 将 20g 的可固化树脂与 10wt.%(2.0g)的二氧化硅混合 2 分钟。随后,分数步添加染料,每次 5mg,直到可以获得良好的颜色视觉印象。每次添加后,再次使用混合器以 3500rpm 混合混合物 1 分钟。

[0153] 组分 C 的制备:将以下各物:约 51wt%的可固化树脂 2、约 10wt%的聚醚胺、约 3.4wt%的固化剂、约 5wt%的二氧化硅 2、约 30wt%的氢氧化铝和约 1wt%的玻璃珠,使用搅拌器(由德国汉姆的豪斯查尔德工程公司以商品名称“DAC 150FV SPEEDMIXER”销售)以 3500rpm 混合在一起,持续 2 分钟。随后,分数步添加染料,每次 5mg,直到可以获得良好的颜色视觉印象。每次添加后,再次使用混合器以 3500rpm 将混合物混合 1 分钟(min)。

[0154] 组分 D 的制备:将以下各物:约 31wt%的可固化树脂、约 10.5wt%的环氧增韧剂、约 26wt%的单体、约 6wt%的二氧化硅、约 0.2wt%的丙烯酸、约 25wt%的氢氧化铝和约 1%的玻璃珠,使用混合器(由德国汉姆的豪斯查尔德工程公司以商品名称“DAC 150FV SPEEDMIXER”销售)以 3500rpm 混合在一起,持续 2 分钟。随后,分数步添加染料,每次 5mg,直到可以获得良好的颜色视觉印象。每次添加后,再次使用混合器以 3500rpm 将混合物混合 1 分钟。

[0155] 实验 1-4 (Ex. 1-4) 和比较实例 A-F (CE A-F):将 0.25 克组分 A 放到刚清洁(用异丙醇清洁)的玻璃衬底上,随后将其储存于含有富集二氧化碳的氛围的密封玻璃容器中,以模拟湿润的环境空气。为了建立这种环境,将 2 滴浓盐酸添加到 20 克固体碳酸钙中。每

小时,再将 2 滴酸添加到所述碳酸盐中。5 小时后,停止添加,并使样品静置过夜。初始时以及在整个试验中定期进行样品的视觉评估。结果如表 2 所示。实例 1 颜色迅速改变,而实验 2-4,颜色改变是随时间逐渐发生。

[0156] 表 2

[0157]

	所用染料	初始颜色	24 小时后的颜色
CE A	1	澄清,无色	澄清,无色
CE B	6	澄清,无色	澄清,无色
CE C	7	澄清,亮黄色	澄清,亮黄色
实例 1	9	澄清,橙色	澄清,深紫色
实例 2	12	澄清,浅黄色	澄清,浅蓝色
CE D	3	澄清,蓝色	澄清,蓝色
实例 3	4	澄清,深蓝色	澄清,浅黄色
CE E	11	澄清,黄色	澄清,黄色
CE F	8	澄清,黄色	澄清,黄色
实例 4	10	澄清,无色	澄清,蓝色

[0158] 实验 5-17 (Ex. 5-17) 和比较实例 G-AD (CE G-AD):将组分 A 和组分 B 以 1 份组分 A 对 3 份组分 B 的重量比放到白色、未印刷的扑克牌上。使用刮刀将两部分混合并使得在环境条件下静置至少 24 小时初始时以及约 24 小时后对混合的样品进行视觉评估。表 3 中显示了含有各染料的组分 A 和组分 B 的颜色。表 4 中显示了两组分环氧树脂的混合和固化的结果。

[0159] 表 3

[0160]

染料	组分 A 的颜色 (所有样品都澄清)	组分 B 的颜色 (所有样品都不透明)
1	未试验	蓝绿色
3	亮蓝	亮黄色
4	钢灰色	玫瑰红色
7	未试验	黄色

8	淡黄色	亮橙色
9	橙色	浅黄色
10	无色	亮蓝
11	淡黄橙色	浅黄色

[0161] 表 4

[0162]

	组分 A 染料	组分 B 染料	混合的初始颜色 (不透明)	混合的 24 小时后颜色 (不透明)
实例 5	10	8	黄色	绿色
实例 6	10	1	无色	亮蓝
CE G	10	7	黄色	深绿色
实例 7	10	9	灰色	亮蓝
CE H	10	4	蓝紫色—载片看起来不同	
CE I	11	7	黄色	
CE J	11	4	蓝紫色	
CE K	11	8	黄色	
实例 8	11	10	无色	亮蓝
实例 9	9	1	灰白色	粉红色
CE L	9	7	黄橙色	
CE M	9	3	蓝紫色	
CE N	9	4	蓝紫色	
CE O	9	11	黄橙色	
CE P	9	8	黄色	
实例 10	9	10	灰白色	深青色
CE Q	3	1	褪色的蓝色	
CE R	3	7	黄绿色	
实例 11	3	9	灰色	粉红色
CE S	3	4	蓝紫色	
CE T	3	11	绿色	

[0163]

实例 12	3	8	黄绿色	黄色
实例 13	3	10	褪色的蓝色	亮蓝
CE U	8	1	黄色	
CE V	8	7	黄色	
实例 14	8	9	灰色	粉红色
CE W	8	3	蓝色	
CE X	8	4	蓝紫色	
CE W	8	11	黄色	
实例 15	8	10	无色	深青色
CE Z	4	1	褪色的紫色	
CE AA	4	7	绿色	
实例 16	4	9	灰色	粉红色
CE AB	4	3	蓝色	
CE AC	4	11	绿色	
CE AD	4	8	绿色	
实例 17	4	10	褪色的蓝色	亮蓝

[0164] 实例 18 :以上所列的组分 C 的制备是使用 0.25wt% 的量的染料 10 制备。以上所列的组分 D 的制备是使用 0.18wt% 的染料 8 制备。

[0165] 实例 19 :以上所列的组分 C 的制备是使用 0.25wt% 的量的染料 13 制备。以上所列的组分 D 的制备是使用 0.18wt% 的染料 8 制备。

[0166] 实例 20 :以上所列的组分 C 的制备是使用 0.25wt% 的量的染料 10 制备。以上所列的组分 D 的制备是使用 0.14wt% 的染料 8 制备。

[0167] 实例 21 :以上所列的组分 C 的制备是使用 0.25wt% 的量的染料 13 制备。以上所列的组分 D 的制备是使用 0.14wt% 的染料 8 制备。

[0168] 对于实例 18 到 20 中每一实例,称取 5g 组分 C 放入铝皿中,并称取 5.5g 组分 D 放入第二皿中。将组分 D 随后添加到组分 C 中,并混合在一起,持续约 2 分钟。接着将样品立即展布到透明的有机玻璃(Perspex)片上,将有机玻璃片迅速安装到样品固定器中,在背面安装一个白色的 Spectralon 标准片,接着用 UV-Vis 分光光度计(由加利福尼亚州帕罗奥图(Palo Alto, CA)的瓦里安公司(Varian Inc.)以商品名称“VARIANCARY 500”销售)进行测量。以 10nm 的间隔扫描波长 360nm 到 780nm 区间。获取初始样品之后,约每分钟获取样品,持续 30 分钟,随后每半小时获取样品,持续最少 15 小时。最后,获取从初始读数起到 24 小时和 48 小时的光谱。使用 ASTM 法 E308 来计算颜色差异 ΔE 和 ΔH 随时间的变化。 ΔE (E^*_{ab}) 的结果显示于图 1 中,并且 ΔH 的结果显示于图 2 中

[0169] 也检查实例 20 的四色变色情况。首先,将组分 C 展布到透明的有机玻璃片上,将有机玻璃片迅速安装到样品固定器中,在背面安装一个白色的 Spectralon 标准片,并用 UV-Vis 分光光度计进行测量,以测定 $L^*a^*b^*$ 和 $L^*c^*h^*$ 值。对于组分 D 也按照相同的程序处理。随后混合组分 C 与组分 D,并如刚刚描述的立即用 UV-Vis 进行测试。在混合的样品固化后(约 48 小时),接着对其进行再测试。结果显示于下面的表 5 中。

[0170] 表 5

[0171]

	组分 D	组分 C	混合后	固化后
L*	74.20	48.62	59.62	40.65
a*	0.75	54.54	-4.67	-17.46
B*	23.00	32.22	54.90	20.77
C*ab	23.01	63.35	55.10	27.13
H*ab	1.54	0.53	-1.49	-0.87

[0172] 实例 22 :使用漆刷将包含聚醚胺以及 10wt% 的二氧化硅和 0.25wt% 的染料 10 的样品涂布到透明的有机玻璃载片上。为了确保相似的样品厚度,使用玻璃载片的边缘将涂层“弄平”。随后立即使用瓦里安 Cary 500UV/Vis 光谱仪以透射模式测试样品。按 10nm 的间隔扫描波长 360nm 到 780nm。每 10 分钟收集光谱,直到到达终点。由于透射率的最大改变出现在 630nm 处,故将 630nm 处的透射率百分比对每次收集的时间作图。结果显示于图 3 中。

[0173] 实例 23 :如实例 22 中所述,对包含聚醚胺以及 10wt% 的二氧化硅和 0.25wt% 的染料 13 的样品进行取样和测试。结果显示于图 3 中。

[0174] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本领域的技术人员将显而易见本发明的可预知的修改和更改。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。

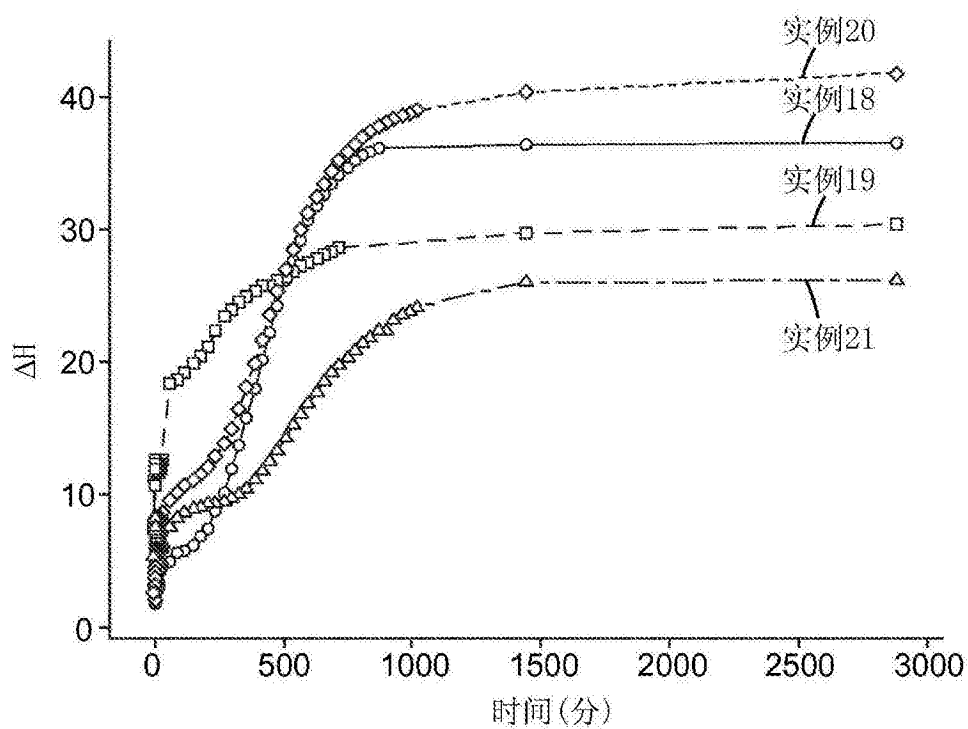


图 1

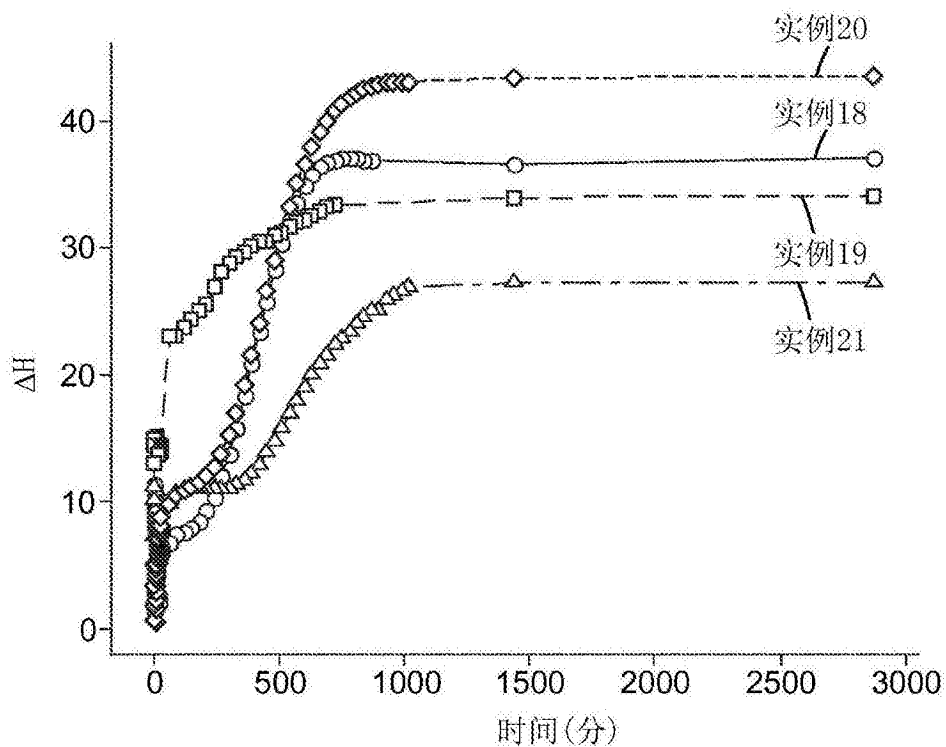


图 2

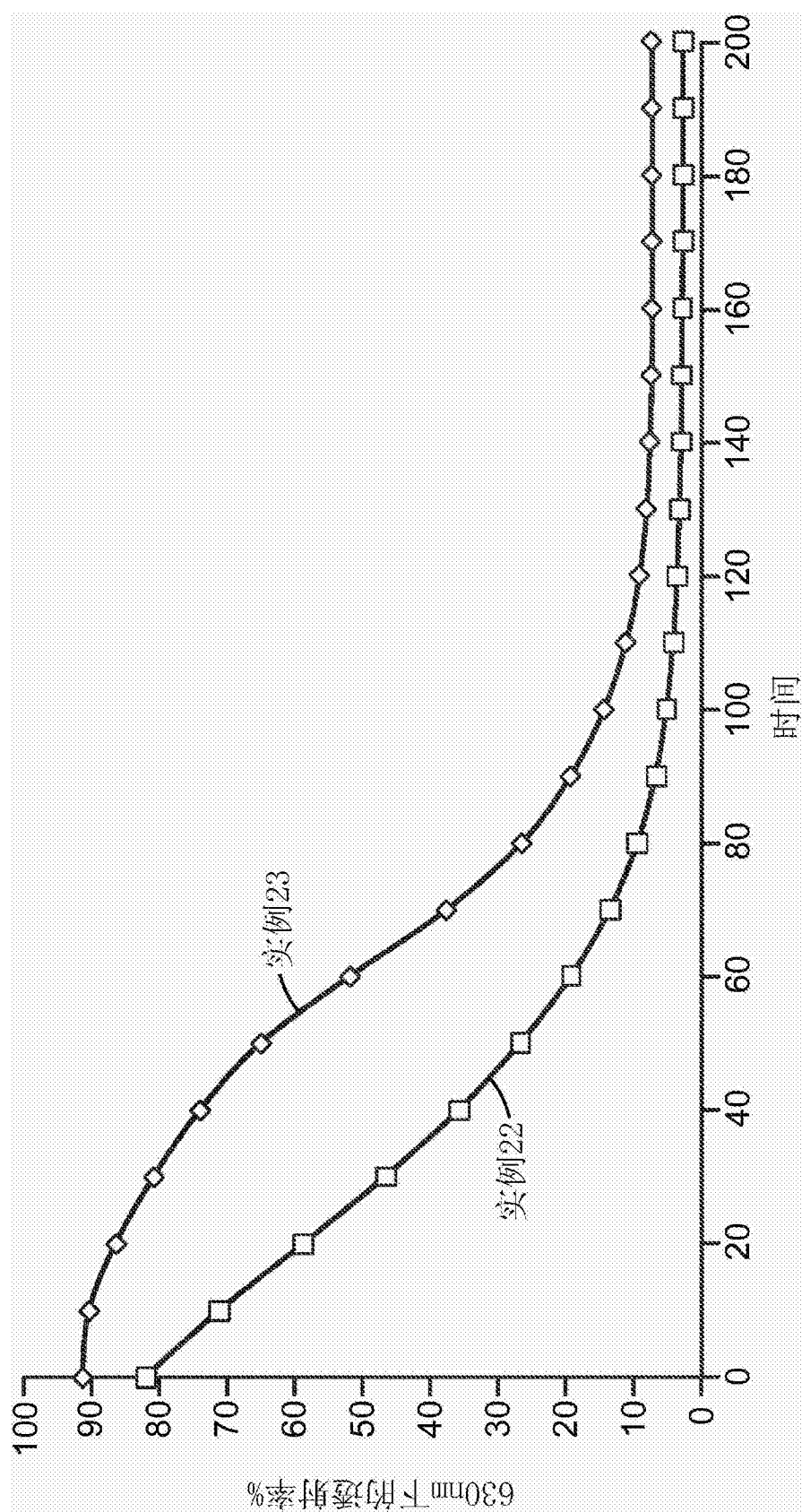


图 3