



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414546 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580031090.3

(22)申请日 2015.06.17

(30)优先权数据

14172755.2 2014.06.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/036189 2015.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/195775 EN 2015.12.23

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 苏海勃·埃尔吉姆阿维

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

C08G 59/68(2006.01)

C08G 59/50(2006.01)

C09J 163/00(2006.01)

C09J 177/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

快速固化的环氧粘合剂组合物

(57)摘要

本公开涉及一种可固化组合物,该可固化组合物包含:a)环氧树脂;b)包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;c)至少3重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;d)任选地,脂肪酸聚酰胺;以及e)任选地,填充材料。本公开的组合物尤其适用于结构组件,尤其是用于夹层结构中的灌封和填充操作。本公开还涉及一种复合组件和使用这类环氧树脂基可固化组合物的方法。

1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含:

- a) 环氧树脂;
- b) 包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;
- c) 至少3重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;
- d) 任选地,脂肪酸聚酰胺;以及
- e) 任选地,填充材料。

2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,所述可固化组合物包含至少3.5重量%、至少4.0重量%、至少4.5重量%、至少5.0重量%、至少5.5重量%、或甚至至少6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的可固化组合物,所述可固化组合物包含小于15重量%、小于12重量%、小于10重量%或甚至小于8重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,其中所述金属三氟甲磺酸盐催化剂选自以下项组成的组:三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸镧以及它们的任何组合或混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,其中所述金属三氟甲磺酸盐催化剂选自三氟甲磺酸钙和三氟甲磺酸镁组成的组。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,其中所述金属三氟甲磺酸盐催化剂包括三氟甲磺酸钙。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,其中所述脂环族胺选自以下项组成的组:1,4-二氨基环己烷;4,4'-二氨基二环己基甲烷;1,3-二氨基环戊烷;4,4'-二氨基二环己基砜;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-1,3;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-2,2;3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷;3-氨基-3,3,5-三甲基环己基胺(异佛尔酮二胺);氨基三环癸烷;以及它们的任何组合或混合物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时,所述可固化组合物提供的达到 ≥ 50 的肖氏硬度D的时间小于90min、小于80min、小于70min、小于60min、或甚至小于50min。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,当在23℃的温度和5巴压力下穿过具有4.0mm直径的圆孔持续60秒挤出时,所述可固化组合物具有至少20g/min、至少30g/min、至少40g/min、至少50g/min、或甚至至少60g/min的挤出速率。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,所述可固化组合物在23℃下具有至少30MPa、至少40MPa、或甚至至少50MPa的压缩强度。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化组合物,所述可固化组合物包含:

- a) 10至70重量%、10至60重量%、15至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的环氧树脂;
- b) 10至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;
- c) 3至8重量%、4至7重量%、或甚至4至6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;
- d) 任选地,0.1至5重量%、0.2至4重量%、0.3至4重量%、或甚至0.2至2重量%的脂肪

酸聚酰胺;以及

e) 任选地,1至50重量%、2至40重量%、3至30重量%、或甚至5至20重量%的优选包括中空颗粒的填充材料。

12.一种填充夹层结构中的空隙的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 提供根据权利要求1至11中任一项所述的可固化组合物;
- b) 使用所述可固化组合物填充被包括在所述夹层结构中的所述空隙的至少一部分;以及
- c) 使所述可固化组合物固化。

13.根据权利要求12所述的填充空隙的方法,其中所述夹层结构包括蜂窝结构。

14.根据权利要求1至11中任一项所述的可固化组合物用于工业应用的用途,具体地用于建筑、汽车、航空或航天工业中的制造和修复操作。

15.根据权利要求1至11中任一项所述的可固化组合物用于将插入件灌封在夹层结构的用途,具体地灌封在蜂窝结构中,其中硬件优选地被插入到所述插入件中。

快速固化的环氧粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本公开整体涉及环氧树脂基可固化组合物,更具体地涉及环氧树脂基可固化粘合剂组合物的领域。本公开的组合物尤其适用于结构组件,特别是用于夹层结构中的灌封和填充操作。本公开还涉及一种复合组件和多种使用这类环氧树脂基可固化组合物的方法。

背景技术

[0002] 结构粘合剂是可通过相当于机械紧固件的机械强度来粘结材料的粘合剂组合物。它们可用于取代或增强常规的连接技术,诸如焊接、硬钎焊或机械紧固件(诸如螺母和螺栓、螺丝和铆钉)。具体地,在运输和建筑工业中,结构粘合剂可对机械紧固件呈现出轻重量的支持或甚至作为机械紧固件的替代品。

[0003] 环氧树脂基组合物长期以来以其良好的粘合性能和机械性能而闻名,并被广泛地作为粘结剂用于多种应用中。这些组合物中的许多包含潜在性的固化剂(例如,双氰胺、酸酐或芳香族胺,诸如例如二氨基二苯砜),并需要高温来固化粘合剂组合物。这类粘合剂体系被称为“单组分体系”。其它具有更具反应性的固化剂的环氧粘合剂配方可在较低温度下固化。这类体系被称为“双组分体系”,因为环氧树脂的至少大部分保持与固化剂分离以避免过早交联。该两部分在施加粘合剂时结合,以引发固化反应。

[0004] 夹层结构板,尤其是所谓的“蜂窝板”经常用于隔板、储存室底板和飞机内部内的其他应用。蜂窝板的其它应用为:飞机飞行控制表面;移动式军事庇护所;各种地面支持设备;以及电子器件机柜。蜂窝板通常是优选的,因为它们具有较高的强度重量比并且因为它们可易于构造成符合飞机内部中所需的构造。与蜂窝板的使用有关的一个问题是设备对其的附接。因为蜂窝板的内芯通常由具有大量开放空间的多孔材料组成,所以穿进板中开口中的螺丝或螺栓未获得许多抗拔力。出于此原因,用于提供螺纹构件诸如螺栓对蜂窝板的附接的手段的标准技术已采用各种类型的插入件的使用。蜂窝板中使用的插入件的示例在例如US 3,271,498 (Rohe等人)和US 3,282,015 (Rohe等人)中有所描述。

[0005] 如例如US 4,941,785 (Witten)中所述,环氧粘合剂通常与插入件组合使用,以便一旦环氧粘合剂发生硬化就将插入元件牢固地安装在板内。一般来讲,在适当地施加组合物之后,结构环氧粘合剂的粘结强度继续良好地建立,有时粘合剂组合物需要数小时或甚至数天来达到其极限强度。因此,在通常的粘合剂工业中,尤其是对于飞机内部之内的结构组件应用,对于通常使生产速率提高并使粘结操作更快的快速固化产品存在强烈需要。

[0006] 在航天内部工业中,聚氨酯基组合物由于其高固化速率而通常用于内部板中的插入灌封操作。然而,由于持续发展和日益严格的规定要求,这些已知的聚氨酯基组合物已变得不适合,这归因于其差的阻燃特性并且归因于其毒理学分类。

[0007] 在不对与本领域已知的聚氨酯基粘合剂组合物相关联的技术优势提出质疑的情况下,对适用于结构组件应用并且可有利地替代已知组合物的快速固化的环氧树脂基可固化组合物仍存在强烈的需求。

[0008] 本发明的结构粘合剂和方法的其它优点将从以下描述中显而易见。

发明内容

[0009] 根据一个方面,本公开涉及一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

- [0010] a) 环氧树脂;
- [0011] b) 包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;
- [0012] c) 至少3重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;
- [0013] d) 任选地,脂肪酸聚酰胺;以及
- [0014] e) 任选地,填充材料。

[0015] 在另一个方面,本公开涉及一种包括设置有空隙的夹层结构的复合组件,其中所述空隙的至少一部分填充有上述可固化组合物。

[0016] 根据本公开的另一方面,提供了一种填充夹层结构中的空隙的方法,该方法包括以下步骤:

- [0017] a) 提供上述可固化组合物;
- [0018] b) 使用可固化组合物填充被包括在夹层结构中的所述空隙的至少一部分;以及
- [0019] c) 使可固化组合物固化。

[0020] 在另一方面,本公开涉及上述可固化组合物用于工业应用的用途,尤其是用于建筑、汽车、航空或航天工业中的制造和修复操作的用途。在另一方面,本公开涉及上述可固化结构粘合剂组合物用于将插入件灌封在夹层结构,具体地蜂窝结构中的用途。

具体实施方式

[0021] 在详细解释本公开的任何实施方案前,应当理解,本公开的应用并不限于下文描述提及的构造与组件布置方式的细节。本发明能具有其它实施方案,并且能够以多种方式实践或进行。另外,应当理解,本文使用的措词和术语是用于说明目的而不应视为限制性的。与“由...组成”的使用相反,“包括”、“含有”、“包含”或“具有”及其变体的使用意指涵盖其后所列举的项目及其等同物,以及另外的项目。“一个(种) (a/an)”的使用意指涵盖“一个(种)或多个(种)”。本文引述的任何数值范围都旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值。例如,1%至50%的浓度范围旨在为缩写且旨在明确公开1%和50%之间的值,比如2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等。

[0022] 根据第一方面,本公开涉及一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

- [0023] a) 环氧树脂;
- [0024] b) 包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;
- [0025] c) 至少3重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;
- [0026] d) 任选地,脂肪酸聚酰胺;以及
- [0027] e) 任选地,填充材料。

[0028] 在本公开的上下文中,已意外地发现上述可固化组合物在室温下提供了快速固化,同时保留了优异的可挤出特性,这使得该可固化组合物显著适用于结构组件应用,尤其适用于夹层结构,具体地蜂窝结构中的灌封和填充操作。

[0029] 特别是已发现包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂与按可固化组合物的重量计至少3重量%的量的金属三氟甲磺酸盐催化剂(作为固化促进剂)的特定且独特的组合允许

实现快速固化,当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时,通常使得对应于达到 ≥ 50 的肖氏硬度D的时间的固化速率达到小于90min、优选小于60min,同时保留了优异的可挤出性能,当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时,通常为至少20g/min的挤出速率。

[0030] 不希望受理论的束缚,据信由脂环族胺固化剂提供的低粘度特性允许使用大量的金属三氟甲磺酸盐固化催化剂,使得可实现所需的高固化速率,同时仍保持可固化组合物的优异可挤出特性。促进包含胺基固化剂的环氧树脂基组合物的固化的普遍已知的方法在于使用硝酸钙和叔胺的组合作为固化促进剂。已发现该已知的促进剂体系不适用于结构组件应用,尤其是不适用于夹层结构中的灌封和填充操作,其原因在于使用高水平的硝酸钙将使得达到不适当的高水平粘度,该高水平粘度不利地影响所得可固化组合物的可挤出特性以至于在某些实施方案中所得可固化组合物变为不可挤出的。

[0031] 根据本公开的结构粘合剂组合物可在结构组件应用中,尤其是对于夹层结构,具体地蜂窝结构中的灌封和填充操作存在特定用途。此外,可另外发现本公开的可固化组合物适用于其它工业应用,尤其适用于建筑、汽车、航空或航天工业中的制造和修复操作。

[0032] 根据本公开的结构粘合剂组合物是常规聚氨酯基组合物的轻重量且更安全的替代品,这些常规聚氨酯基组合物通常用于内部板中的插入灌封操作并且不适合满足可接受的阻燃性和毒理学要求。

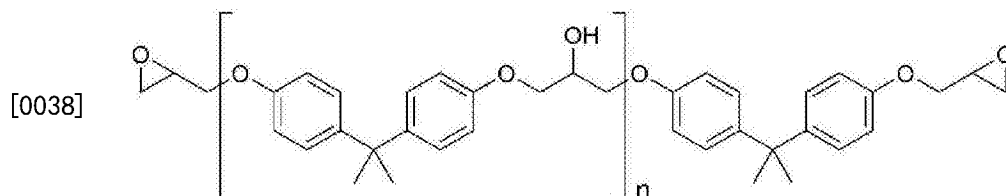
[0033] 在本公开的上下文中,术语“固体”或“液体”是指环境条件(23℃,101kPa)。

[0034] 根据本公开的可固化组合物包含环氧树脂。环氧树脂是具有一个或多个环氧官能团的聚合物。通常,但非排他地,这些聚合物包含衍生自具有环氧官能团的单体的重复单元,但环氧树脂还可包括,例如,包含环氧基团的有机硅基聚合物,或者涂覆有环氧基团或通过其改性的有机聚合物颗粒,或涂覆有含环氧基团的聚合物或分散在其中或通过其改性的颗粒。环氧官能团允许树脂进行交联反应。环氧树脂可具有至少1、大于1或至少2的平均环氧官能度。

[0035] 可在本公开的上下文中使用本领域的技术人员熟知的任何环氧树脂。环氧树脂可以是芳香族、脂肪族、脂环族或它们的混合物。在典型的方面,用于本文的环氧树脂是芳香族的。优选地,环氧树脂包含缩水甘油醚或聚缩水甘油醚型的部分。这类部分可例如通过羟基官能团(例如但不限于二元或多元酚或包括多元醇的脂肪醇)与环氧氯丙烷官能团的反应来获得。本文中所指的二元酚是包含键合到酚的芳环的至少两个羟基基团(也称为“芳香族”羟基基团)的酚或者在多酚的情况下至少两个羟基基团键合到芳环。这意味着羟基基团可以结合到多酚的同一个环或多酚的各个不同环。因此,术语“二元酚”不限于包含两个“芳香族”羟基基团的酚或多酚,还包括多元酚,即具有超过两个“芳香族”羟基基团的化合物。

[0036] 可用的二元酚的示例包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多酚,它们包括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,以及以下化合物的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'及4,4'异构体: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、二羟基二苯基丙烯基苯基甲烷、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。

[0037] 优选的环氧树脂包括含有二元或多元酚的缩水甘油醚或聚缩水甘油醚的环氧树脂或由二元或多元酚的缩水甘油醚或聚缩水甘油醚组成的环氧树脂,这些二元或多元酚为例如但不限于双酚A、双酚F以及它们的组合。它们包含衍生自双酚A和/或双酚F的一个或多个重复单元。这类醚或这类重复单元是可例如通过双酚A和/或双酚F的缩水甘油醚与环氧氯丙烷的聚合而获得的。双酚A的二缩水甘油醚型的环氧树脂可通过式(II)来表示,其中n代表重复单元(在n=0的情况下,式(II)表示双酚A的二缩水甘油醚):



[0039] 通常,环氧树脂是若干种树脂的共混物。因此,式(II)中的n可表示共混物的平均值,并且可以不是整数,但是可包括像例如但不限于0.1至2.5的值。

[0040] 也可使用上述芳香族环氧树脂的完全或部分氢化的衍生物(即相应的脂环族化合物)代替上述芳香族环氧树脂,或者除了可使用上述芳香族环氧树脂之外,还可使用上述芳香族环氧树脂的完全或部分氢化的衍生物(即相应的脂环族化合物)。也可使用脂肪族,例如无环的、直链或支链的环氧树脂代替芳香族环氧树脂,或者除了可使用芳香族环氧树脂之外,还可使用脂肪族,例如无环的、直链或支链的环氧树脂。

[0041] 在本公开的可固化结构粘合剂组合物的具体方面,环氧树脂包括两种或三种不同的环氧树脂的组合或混合物。优选地,环氧树脂在室温下是液体,但还可使用或可以溶解的形式(例如以溶于或分散于溶剂或另一液体树脂的形式)使用固体环氧树脂或树脂颗粒。在典型的方面,本公开的可固化结构粘合剂组合物包含液体环氧树脂和固体环氧树脂的混合物,具体地一种液体环氧树脂和一种固体环氧树脂的混合物。

[0042] 通常,环氧树脂是液体。环氧树脂可包括固体环氧树脂,这些固体环氧树脂以溶解的形式用于或分散于例如另一液体树脂中。优选地,环氧树脂在环境条件(23℃,1巴)下是液体。通常,环氧树脂可具有如根据ASTM D445在20℃下测量的约4至约10、优选约4.5至6.0mPa.s的粘度。

[0043] 优选地,根据本公开的环氧树脂具有约170至200 (ASTM D 1652)的环氧当量。

[0044] 环氧树脂可包含卤素,优选溴原子以使得其不那么易燃。

[0045] 适合且可商购获得的环氧树脂的示例包括双酚A的二缩水甘油醚(例如,可以商品名EPON 828、EPON 830或EPON 1001购自德国罗斯巴赫市的瀚森特种化学制品股份有限公司(Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Germany),或以商品名D.E.R-331或D.E.R-332购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co));双酚F的二缩水甘油醚(例如,可购自大日本油墨化学工业株式会社(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)的EPICLON 830或可得自德国陶努斯河畔施瓦巴赫(Schwalbach/Ts., Germany)的陶氏化学公司的D.E.R.-354);双酚A和双酚F的共混物的二缩水甘油醚(例如,可购自美国哥伦布市的迈图特种化学品公司(Momentive Speciality Chemicals, Columbus, USA)的EPIKOTE 232)。

[0046] 基于双酚的其它环氧树脂可以商品名EPILOX(德国洛伊纳的洛伊纳Epilox有限公司(Leuna Epilox GmbH, Leuna, Germany))商购获得;阻燃性环氧树脂可以商品名D.E.R 580(可购自陶氏化学公司的溴化双酚型环氧树脂)购得。

[0047] 在典型的方面,基于可固化组合物的总重量计,本公开的可固化组合物包含10至70重量%、10至60重量%、15至50重量%、15至40重量%,或甚至15至30重量%的环氧树脂。

[0048] 根据本公开的可固化组合物还包含环氧固化剂,该环氧固化剂包括用于固化可固化环氧树脂的至少一种脂环族胺。固化剂包括至少一种脂环族胺。如本文所用,术语“脂环族胺”是指包含至少一个脂环族基团的胺。脂环族胺优选为伯胺,并包含至少一个伯胺基团(例如-NH₂基团)。脂环族胺的典型示例包括含有一个或两个环己基、环庚基或环戊基基团或它们的组合的伯胺。脂环族基团通常在胺基团的 α -或 β -位置(α -位置意指直接键合到胺, β -位置意指与 α -位置邻近的位置)。

[0049] 脂环族胺固化剂的具体示例包括但不限于1,4-二氨基环己烷;4,4'-二氨基二环己基甲烷;1,3-二氨基环戊烷;4,4'-二氨基二环己基砜;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-1,3;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-2,2;3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷;3-氨基-3,3,5-三甲基环己基胺(异佛尔酮二胺)或氨基三环癸烷。

[0050] 合适的脂环族胺固化剂是以商品名ANCAMINE 2264、ANCAMINE 2280、ANCAMINE 2286(来自美国宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司(Airproduct and Chemical Inc, Allentown, PA, USA))或BAXXODUR EC 331(来自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen, Germany))或VERSAMINE C31(来自德国蒙海姆的科宁公司(Cognis, Monheim, German))或EPICURE 3300(来自美国俄亥俄州哥伦布(Columbus, Ohio, USA)的迈图特种化学品公司)商购获得的。根据优选的方面,选择的用于本文的脂环族胺固化剂是VERSAMINE C31。

[0051] 在典型的方面,基于可固化组合物的总重量计,本公开的可固化组合物包含10至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂。典型地,将脂环族胺与环氧基团的比率选择为约2:1,其中偏差为约10%。这意指通常在此变化之内可固化组合物包含一个胺基团/两个环氧基团。

[0052] 基于可固化组合物的总重量计,根据本公开的可固化组合物还包含至少3重量%的量的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0053] 本领域的技术人员可容易地识别适用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂。用于本文的示例性金属三氟甲磺酸盐催化剂包括但不限于选自下组的那些:第I族金属阳离子、第II族金属阳离子和镧系元素阳离子的三氟甲磺酸盐。在一些实施方案中,第I族金属阳离子是锂。在一些实施方案中,第II族金属阳离子是钙或镁。

[0054] 在根据本公开的可固化组合物的优选方面,用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂选自由以下项组成的组:三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸镧以及它们的任何组合或混合物。在更优选的方面,金属三氟甲磺酸盐催化剂选自由三氟甲磺酸钙和三氟甲磺酸镁组成的组。在另一具体方面,金属三氟甲磺酸盐催化剂包括三氟甲磺酸钙。

[0055] 在优选的方面,基于可固化组合物的总重量计,本公开的可固化组合物包含至少3.5重量%、至少4.0重量%、至少4.5重量%、至少5.0重量%、至少5.5重量%、或甚至至少6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0056] 根据具体方面,本公开的可固化组合物包含小于15重量%、小于12重量%、小于10重量%或甚至小于8重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0057] 由本公开提供的可固化组合物可包含作为任选成分的至少一种脂肪酸聚酰胺。按照本公开,本领域的技术人员可容易地识别用于本文的脂肪酸聚酰胺。适用于本文的脂肪酸聚酰胺优选在约100℃至约155℃之间、更优选在约120℃至约140℃之间的温度下熔融。脂肪酸聚酰胺可具有在那些温度下的熔点或熔融范围。

[0058] 脂肪酸聚酰胺优选包含根据式(I)的至少两个端基:

[0059] $-NR^1-CO-R^2$

[0060] 其中 R^1 表示H或具有1至4个碳原子的烷基,优选 R^1 表示H。 R^2 表示饱和或不饱和的但优选饱和的烷基链,该烷基链包含3至27个碳原子,优选11至23个碳原子。该链可以是直链或支链或环状的。优选该链是饱和的。脂肪酸聚酰胺通常可由根据式(III)的羧酸的缩合反应获得:

[0061] $MOOC-R^2$

[0062] 其优选是脂肪酸或脂肪酸与二胺或多胺的伯胺或仲胺基团的组合。

[0063] 通常,羧酸是根据式(III)的羧酸,其中 R^2 如上所限定。优选地,羧酸是脂肪酸或脂肪酸的混合物或羧酸的混合物。羧酸可以是饱和或不饱和的并且通常包含4至28个碳原子,优选12至24个碳原子。可用羧酸的示例包括脂肪酸,例如饱和的脂肪酸。饱和的脂肪酸的示例包括但不限于己酸、壬酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸和十八烷酸以及包含它们的混合物。可用的不饱和脂肪酸的示例包括蓖麻油酸((9Z,12R)-12-羟基十八碳-9-烯酸)、油酸((9Z)-十八碳-9-烯酸)和亚油酸(顺,顺-9,12-十八碳二烯酸)。脂肪酸可以是合成来源的或者可以是来自天然存在的来源,诸如植物油,包括蓖麻油、大豆油、妥尔油和亚麻籽油。也可以使用部分或完全氢化的植物油,诸如例如氢化的蓖麻油。

[0064] 可用于制备脂肪酸聚酰胺的二胺或多胺包括脂肪族、脂环族或芳香族二胺。二胺或多胺通常具有2至40个碳原子。优选地,胺是二胺。可用的二胺的示例包括但不限于乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、对-二甲苯基二胺、1,6-六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)、2,2-二-(4-环己胺)、2,2-二(4-环己胺)丙烷、聚乙二醇二胺、异佛尔酮二胺、间-二甲苯基二胺、环己烷双(甲胺)、双-1,4-(2'-氨基乙基)苯、9-氨基甲基十八胺、10-氨基乙基十八胺、1,3-双-4-哌啶基丙烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、1,18-二氨基十八烷、哌嗪、N-氨基乙基哌嗪和双-(3-氨基丙基)哌嗪。

[0065] 在根据本发明的可固化组合物中可用作任选成分的脂肪酸聚酰胺可以商品名DISPARLON(包括DISPARLON 6100、6200、6500、6600、6650或6700)(购自日本的楠本化成株式会社(Kusumoto Chemicals Ltd.,Japan))或LUVOTIX(包括LUVOTIX HT)(购自德国的莱曼和沃斯公司(Lehmann&Voss&Co.,Germany))商购获得。也可使用脂肪酸聚酰胺的混合物。

[0066] 基于可固化组合物的总重量计,按重量计,任选地用于可固化组合物中的脂肪酸聚酰胺的重量百分比通常包括0.1至10重量%、0.1至5重量%、0.2至4重量%、0.3至4重量%,或甚至0.2至2重量%。

[0067] 脂肪酸聚酰胺可与烃油或烃固体组合,这些烃固体优选在50℃和100℃之间的温度下熔融。

[0068] 根据本公开的可固化组合物可包含作为另一任选成分的至少一种填料。任何普遍已知的填料均可用于本公开的上下文。按照本公开,本领域的技术人员可容易地识别用于

本文的填料。适用于本文的填料包括但不限于包括以下项的那些：滑石、煤焦油、炭黑、纺织纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纸浆、硼纤维、碳纤维、页硅酸盐或粘土（诸如例如，云母、膨润土、硅灰石、高岭土）、磷酸盐、二氧化硅、无机或有机微球或珠、中空颗粒，以及它们的任何组合或混合物。

[0069] 在一些方面，如果填料是颗粒而不是纤维，则可固化组合物的机械强度可在室温下得到改善。具体地，填料颗粒可有利地选自无定形二氧化硅、金属颗粒或粉末、氢氧化铝或玻璃微球。颗粒可优选为球形或基本球形的颗粒。填料颗粒通常可具有约0.5 μm 至约500 μm 、或约1 μm 至约50 μm 的粒度。有利地，大部分填料颗粒具有约0.8 μm 至约100 μm 或约5 μm 至约50 μm 的平均粒度。

[0070] 在一些有利方面，用于本文的填料颗粒包括二氧化硅颗粒，特别是无定形（非中空）二氧化硅颗粒、中空二氧化硅颗粒（中空玻璃微球）、金属颗粒或氢氧化铝颗粒。上述二氧化硅颗粒可在升高的温度下进一步改善可固化组合物的机械强度。用于本文的填充颗粒包括熔融二氧化硅。在一些方面，可固化组合物可包含无定形二氧化硅颗粒，诸如例如，熔融二氧化硅和中空玻璃微球。在一些方面，无定形二氧化硅颗粒的存在可在升高的温度下改善可固化组合物的机械强度。熔融二氧化硅可例如以商品名MINSIL购自美国中途岛的Minco公司（Minco Inc., Midway, USA）。中空玻璃微球可以商品名MICROBUBBLES购自3M公司（美国St. Paul, MN）。

[0071] 根据根据本公开的可固化组合物的优选方面，用于本文的填料可选自中空颗粒（在下文也称为“轻质填料”），优选中空玻璃颗粒的组。轻质填料通常能够降低组合物的密度。本文所用的“能够降低组合物的密度”意指该填料具有比无填料的组合物更低的密度。能够降低组合物的密度的填料包括无机材料和有机材料，如低密度无机填料（即，密度在约0.1g/cm³至约0.5g/cm³之间的填料）和低密度有机填料（即，密度在约0.05g/cm³至约0.40g/cm³之间的填料）。

[0072] 可使用有机填料和无机填料的组合，但低密度无机填料优选以多于有机填料的量使用。优选地，轻质填充材料选自中空颗粒，诸如例如中空无机或有机颗粒，优选无机颗粒，例如无机微球。颗粒的中空部分可由气体或气体混合物、液体或其混合物、或一种或多种气体和一种或多种液体的混合物填充，或者可以是真空。无机微球可选自多种材料，其以举例的方式包括玻璃或陶瓷（包括溶胶凝胶衍生的）。无机颗粒通常包含硅氧化物、铝氧化物或它们的组合。

[0073] 无机颗粒可呈自由流动粉末的形式。优选地，它们具有相对均匀的粒度。平均粒度通常小于500 μm ，优选在1 μm 和300 μm 之间、优选5 μm 至200 μm ，并且更优选在10 μm 和100 μm 之间。该平均值可表达为D50值，即50重量%的颗粒具有如上指定的粒度。D50值可通过筛分法来确定。无机微球优选表现出小于0.5g/cm³，更优选地在0.1g/cm³和0.45g/cm³之间，并且特别优选地在0.12g/cm³和0.42g/cm³之间的密度。

[0074] 优选的中空无机微球包括玻璃微球，其可例如以商品名GLASS BUBBLES D32或K42HS和SCOTCHLITE D32/4500从3M公司商购获得。

[0075] 本文提供的组合物还可包含有机微球。有机微球为聚合物微球。聚合物微球由有机聚合物，即，包含衍生自包含至少一个不饱和的碳-碳键的单体的重复单元的材料制成。合适的聚合物的典型示例包括但不限于丙烯腈聚合物或共聚物、丙烯酸酯聚合物或共聚

物、亚乙烯基聚合物或共聚物、聚乙酸酯聚合物或共聚物、聚酯聚合物或共聚物、亚乙烯基氯化物/丙烯腈共聚物、丙烯酸酯/丙烯腈共聚物或它们的组合。

[0076] 有机微球的平均直径优选地在15 μm 和200 μm 之间,并且更优选地在20 μm 和180 μm 之间。通常,有机微球的密度在0.05g/cm³和0.40g/cm³之间。

[0077] 低密度的有机填料可选自未膨胀的和预膨胀的有机中空微球。未膨胀的有机中空微球可例如以商品名EXPANCEL购自阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)。未膨胀的有机中空微球有时也称为可膨胀的有机微气球,其也可例如以商品名MICROPEARL购自德国汉堡的莱曼和沃斯公司(Lehmann and Voss, Hamburg, Germany)。预膨胀的有机中空微球可例如以商品名DUALITE从美国康涅狄格州的汉高公司(Henkel Corporation, CT, USA)商购获得。在一个方面,本公开的可固化组合物包含上述的无机颗粒和有机颗粒的组合。

[0078] 优选对于可固化组合物中的填料的浓度和性质加以选择,使得可固化组合物的密度小于0.9g/cm³、小于0.8g/cm³,或甚至为在约0.4g/cm³和0.6g/cm³之间。

[0079] 在典型的方面,基于可固化组合物的总重量计,本公开的可固化组合物包含1至50重量%、2至50重量%、2至40重量%、3至40重量%、3至30重量%、5至30重量%、或甚至5至20重量%的填充材料。

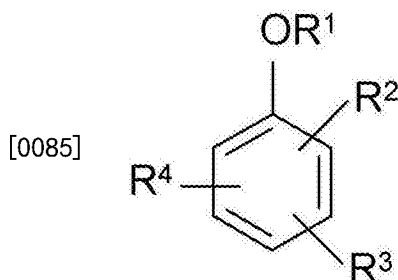
[0080] 本公开的可固化组合物还可包含各种各样的附加的、任选的成分和佐剂,其可用于实现最优化的性能或用于使组合物适于期望的应用。还可使用另外的任选成分来进一步调节流变性或调整组合物的视觉外观。

[0081] 用于本文的任选成分可选自由以下项组成的组:除上述那些之外的填料、触变剂、反应性稀释剂、二次固化剂、颜料、抗氧化剂、增粘剂、阻燃剂、润湿剂、腐蚀抑制剂和流变控制剂、增韧剂、防流挂剂(anti-sagging agent)、分散剂、除气剂、防沉剂、以及它们的任何组合或混合物。

[0082] 可以添加反应性稀释剂以控制组合物的流动特性。合适的稀释剂可具有至少一个反应性末端部分,并且优选具有饱和或不饱和的脂肪族环状主链。优选的反应性末端部分包括缩水甘油醚。合适的稀释剂的示例包括单官能的饱和或不饱和的、支链或非支链的、环状或开链的脂肪族C₄-C₃₀醇的缩水甘油醚,诸如例如丁基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、三甲氧基甲硅烷基缩水甘油醚等;双官能的饱和或不饱和的、支链或非支链的、环状或开链的脂肪族C₄-C₃₀醇的缩水甘油醚,例如乙二醇缩水甘油醚、丁二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚、辛二醇缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚等;三官能或多官能、饱和或不饱和的、支链或非支链的、环状或开链的脂肪族醇(诸如环氧化三羟甲基丙烷、环氧化季戊四醇)的缩水甘油醚,或脂肪族多元醇(山梨醇、甘油或三羟甲基丙烷)的聚缩水甘油醚。

[0083] 优选环己烷二甲醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷的二或三缩水甘油醚。可商购获得的反应性稀释剂例如以商品名“Reactive Diluent 107”得自瀚森公司或以“Epodil 757”得自美国宾夕法尼亚州阿伦敦的化工产品公司。可添加的反应性稀释剂的量为基于总可固化组合物计至多15重量%,通常为基于可固化组合物的总重量计约0.5重量%至约8重量%。

[0084] 可添加二级固化剂以提高固化速度。可用的二级固化剂包括咪唑类、咪唑盐类、咪唑啉类或芳香族叔胺类,包括具有式(IV)的结构的那些:



[0086] 其中

[0087] R¹是H或烷基,诸如例如甲基或乙基,优选为甲基;R²是CHNR⁵R⁶;

[0088] R³和R⁴可独立于彼此地存在或不存在,并且当存在时,R³和R⁴是CHNR⁵R⁶;R⁵和R⁶独立于彼此地是烷基,优选CH₃或CH₂CH₃。

[0089] 可用的二级固化剂的示例是三-2,4,6-(二甲基氨基甲基)酚,可作为ANCAMINE K54从空气化工产品欧洲公司(Air Products Chemicals Europe B.V)商购获得。

[0090] 另外的材料包括润湿剂。润湿剂改善了组合物的可混合性和可加工性,并且还可以提高组合物的操作特性。可添加润湿剂以改善成分,尤其是填料的分散性。合适的润湿剂包括长链羧酸酯、长链磺酸酯和磷酸酯。合适的润湿剂的其它示例包括钛酸酯、硅烷、锆酸酯、锆铝酸酯。优选地,润湿剂以混合物形式使用。可用的商业润湿剂的示例包括例如但不限于硅烷,其以SILANE Z-6040(道康宁公司(DOW-Corning))商购获得,和磷酸酯,其从毕克化学有限公司(BYK Chemie GmbH)商购获得。基于组合物总重量计,润湿剂的浓度通常低于6重量%,并且更优选不超过5重量%。

[0091] 颜料可包括无机颜料或有机颜料,包括氧化铁、砖灰、炭黑、二氧化钛、Chromophtal蓝等等。在2K(两组分)组合物的情况下,可向单独的反应性组分添加不同的颜料(或向一种组分而不向另一种组分添加颜料)以允许在视觉上确定组分的均匀混合物的制备。

[0092] 增韧剂是能够增加固化环氧树脂的韧性的聚合物。可通过固化组合物的剥离强度来测量韧性。典型的增韧剂包括核/壳聚合物、丁腈橡胶和丙烯酸类聚合物和共聚物。

[0093] 在一些方面,增韧剂可以是核/壳聚合物。在一些其它方面,核可以是弹性体,例如具有低于0℃的玻璃化转变温度的弹性体。根据一个具体方面,核包含丁二烯聚合物或共聚物(例如,丁二烯-苯乙烯共聚物)、丙烯腈聚合物或共聚物、丙烯酸酯聚合物或共聚物,或它们的组合。在一些方面,核的聚合物或共聚物可以是交联的。一般来讲,壳包含接枝于核上的一种或多种聚合物。在一些方面,壳聚合物具有高玻璃化转变温度,即高于26℃的玻璃化转变温度。可以通过动态力学热分析(DMTA)确定玻璃化转变温度(Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984《高分子化学》,“基本概念”, Paul C. Hiemenz, 马塞尔·德克尔公司, 1984年)。

[0094] 示例性的核/壳聚合物以及它们的制备在例如美国专利4,778,851中有所描述。可商购获得的核/壳聚合物包括(例如)来自美国费城的罗门和哈斯公司(Rohm&Haas Company, Philadelphia, USA)的PARALOID EXL 2600和来自比利时钟渊公司(Kaneka, Belgium)的KANE ACE MX120。在一些方面,核/壳聚合物具有至少10nm,例如至少150nm的平均粒度。在一些其它方面,核/壳聚合物具有不超过1,000nm,例如不超过500nm的平均粒度。

[0095] 在一些其它方面,基于总组合物的重量计,核/壳聚合物(如果存在)可以至少5重

量%，例如至少7重量%的量存在。在具体的方面，基于总组合物的重量计，核/壳聚合物可以不超过50重量%，例如不超过30重量%，例如不超过15重量%的量存在。

[0096] 在本公开的上下文中，已意外地发现如本文所述的可固化组合物在固化后有利地产生下述的经固化组合物：该经固化组合物在宽温度范围内具有优异的压缩强度，例如具有在23℃下至少50MPa且在80℃下至少10MPa的压缩强度。

[0097] 该优异的压缩强度可在不添加聚合物增韧剂的情况下获得。聚合物增韧剂的添加通常可将可固化组合物的粘度增加至使得它们可在室温下在低压下（即在23℃下在介于约4巴至10巴之间的压力下）变得不再是可挤出的。聚合物增韧剂在本领域中已知为可添加至可固化环氧组合物来增加所得经固化组合物的韧性的有机（即烃基）聚合物。通常，当以基于环氧树脂的重量计从0.1开始的重量比，优选以0.5重量%添加时，聚合物增韧剂可将经固化组合物的拉伸强度增加5%以上。聚合物增韧剂可以是固体或液体。通常，固体聚合物增韧剂是嵌段共聚物或核-壳聚合物，诸如具有烯属双键的单体的共聚物，该烯属双键通常是其中双键与杂原子或与至少一个其它双键直接共轭的。这类单体通常选自包括苯乙烯、丁二烯、丙烯腈和乙酸乙烯酯的组。液体聚合物增韧剂通常基于聚氨酯聚合物、丁腈聚合物或聚丙烯酸酯橡胶。

[0098] 因此，在典型的具体方面，根据本公开的可固化组合物不含聚合物增韧剂。

[0099] 在具体的方面，根据本公开的可固化组合物包含：

[0100] a) 10至70重量%、10至60重量%、15至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的环氧树脂；

[0101] b) 10至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂；

[0102] c) 3至8重量%、4至7重量%、或甚至4至6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂；

[0103] d) 任选地，0.1至5重量%、0.2至4重量%、0.3至4重量%、或甚至0.2至2重量%的脂肪酸聚酰胺；以及

[0104] e) 任选地，1至50重量%、2至40重量%、3至30重量%、或甚至5至20重量%的优选包括中空颗粒的填充材料。

[0105] 根据本公开的优选方面，可固化组合物是两部分组合物，该两部分组合物包括彼此分开的包含环氧树脂的第一组分和包含环氧固化剂和金属三氟甲磺酸盐催化剂的第二组分。

[0106] 根据具体方面，当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时，根据本公开的可固化组合物提供的达到 ≥ 50 的肖氏硬度D的时间小于90min、小于80min、小于70min、小于60min、或甚至小于50min。

[0107] 在优选的方面，当在23℃的温度和5巴压力下穿过具有4.0mm直径的圆孔持续60秒挤出时，根据本公开的可固化组合物具有至少20g/min、至少30g/min、至少40g/min、至少50g/min、或甚至至少60g/min的挤出速率。

[0108] 根据另一方面，当根据实验部分中所述的测试方法测量时，根据本公开的可固化组合物在23℃下具有至少30MPa、至少40MPa、或甚至至少50MPa的压缩强度。

[0109] 根据本公开的另一方面，提供了一种填充夹层结构中的空隙的方法，该方法包括以下步骤：

[0110] a) 提供上述可固化组合物;

[0111] b) 使用可固化组合物填充被包括在夹层结构中的所述空隙的至少一部分;以及

[0112] c) 使可固化组合物固化。

[0113] 任何普遍已知的夹层结构均可用于本公开的上下文。按照本公开,本领域的技术人员可容易地识别用于本文的夹层结构。

[0114] 适用于本文的夹层结构包括但不限于包括选自由以下项组成的组的芯材的那些:蜂窝结构(诸如例如金属-铝、钢;Nomex-浸渍在树脂(环氧树脂、酚醛树脂或聚酰胺)蜂窝结构中的芳香族聚酰胺纤维)、开孔和闭孔结构的泡沫(诸如例如聚氯乙稀、聚氨酯、聚乙烯、聚苯乙烯或金属泡沫)、膨胀型或挤出型泡沫(诸如例如聚合物-聚氨酯、环氧树脂,金属-铝泡沫)、复合型泡沫、固体芯(诸如例如木材-轻木;聚合物-环氧树脂芯),以及它们的任何组合。

[0115] 适用于本文的夹层结构包括但不限于包括由以下项组成的组的外壳材料的那些:FRP(纤维增强聚合物-热塑性和热固性)、聚合物、木材、芳族聚酰胺片材、金属(诸如例如铝、钛、钢)、陶瓷、玻璃或碳纤维增强的热塑性或热固性聚合物的层合物(诸如例如不饱和的聚酯或环氧树脂),以及它们的任何组合。

[0116] 特别适用于本文的夹层结构包括但不限于包括蜂窝结构的那些。

[0117] 根据本公开的优选方面,用于本文的夹层结构包括蜂窝结构,并且优选呈如常常用于飞机内部中的结构板的形式。

[0118] 在另一方面,本公开涉及一种将插入件灌封在夹层结构中的方法,该方法包括以下步骤:

[0119] a) 将插入件提供在夹层结构中;

[0120] b) 任选地,将硬件插入到插入件中;

[0121] c) 使用上述可固化组合物至少部分地填充插入件;以及

[0122] d) 使得可固化组合物固化到插入件中。

[0123] 根据根据本公开的灌封插入件的方法的优选方面,夹层结构是蜂窝结构。

[0124] 本领域普遍已知的任何硬件可用于本公开中。按照本公开,本领域的技术人员可容易地识别用于本文的合适硬件。用于本文的示例性硬件包括但不限于机械紧固件,诸如例如螺栓、螺丝以及它们的任何组合。

[0125] 在具体方面,用于本文的硬件选自机械紧固件,尤其是金属机械紧固件的组。

[0126] 根据另一个方面,本公开涉及一种包括设置有空隙的夹层结构的复合组件,其中所述空隙的至少一部分填充有上述可固化组合物。优选地,夹层结构是蜂窝结构。

[0127] 根据本公开的复合组件的具体方面,夹层结构设置有插入件。根据另一具体方面,硬件被插入到插入件中。在优选的方面,硬件选自机械紧固件,尤其是金属机械紧固件的组。

[0128] 根据另一方面,本公开涉及上述的可固化组合物或复合组件用于工业应用的用途。上述的可固化组合物或复合组件可尤其适用于建筑、汽车、航空或航天工业中的制造和修复操作。

[0129] 根据另一方面,本公开涉及上述可固化组合物用于填充夹层结构,具体地蜂窝结构中的空隙的用途。

[0130] 根据另一方面,本公开涉及上述可固化组合物用于将插入件灌封在夹层结构,具体地蜂窝结构中的用途,其中硬件优选插入到插入件中。

[0131] 项目1是一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0132] a) 环氧树脂;

[0133] b) 包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;

[0134] c) 至少3重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0135] d) 任选地,脂肪酸聚酰胺;以及

[0136] e) 任选地,填充材料。

[0137] 项目2是根据项目1所述的可固化组合物,该可固化组合物包含至少3.5重量%、至少4.0重量%、至少4.5重量%、至少5.0重量%、至少5.5重量%、或甚至至少6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0138] 项目3是根据项目1或2所述的可固化组合物,该可固化组合物包含小于15重量%、小于12重量%、小于10重量%或甚至小于8重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0139] 项目4是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中金属三氟甲磺酸盐催化剂选自自由以下项组成的组:三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸镧以及它们的任何组合或混合物。

[0140] 项目5是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中金属三氟甲磺酸盐催化剂选自自由三氟甲磺酸钙和三氟甲磺酸镁组成的组。

[0141] 项目6是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中金属三氟甲磺酸盐催化剂包括三氟甲磺酸钙。

[0142] 项目7是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,该可固化组合物包含芳香族环氧树脂。

[0143] 项目8是根据项目7所述的可固化组合物,其中芳香族环氧树脂包含可通过二元酚与环氧氯丙烷的聚合而获得的重复单元。

[0144] 项目9是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中脂肪酸聚酰胺具有被包括在100℃和145℃之间的熔点,并且其中脂肪酸聚酰胺优选包含根据式(I)的至少两个端基:

[0145] $-NR^a-CO-R^b$

[0146] 其中 R^a 表示H或具有1至4个碳原子的烷基,并且 R^b 表示包含3至27个碳原子的饱和或不饱和的烷基链。

[0147] 项目10是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中填充材料包括中空颗粒,优选中空玻璃颗粒。

[0148] 项目11是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中脂环族胺选自自由以下项组成的组:1,4-二氨基环己烷;4,4'-二氨基二环己基甲烷;1,3-二氨基环戊烷;4,4'-二氨基二环己基砜;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-1,3;4,4'-二氨基-二环己基-丙烷-2,2;3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷;3-氨基甲基-3,3,5-三甲基环己基胺(异佛尔酮二胺);氨基甲基三环癸烷;以及它们的任何组合或混合物。

[0149] 项目12是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,该可固化组合物不含聚合物增韧剂。

[0150] 项目13是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时,该可固化组合物提供的达到 ≥ 50 的肖氏硬度D的时间小于90min、小于80min、小于70min、小于60min、或甚至小于50min。

[0151] 项目14是根据所述项目中任一项所述的可固化组合物,当在23℃的温度和5巴压力下穿过具有4.0mm直径的圆孔持续60秒挤出时,该可固化组合物具有至少20g/min、至少30g/min、至少40g/min、至少50g/min、或甚至至少60g/min的挤出速率。

[0152] 项目15是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,当根据实验部分中所述的测试方法测量时,该可固化组合物在23℃下具有至少30MPa、至少40MPa、或甚至至少50MPa的压缩强度。

[0153] 项目16是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,该可固化组合物是两部分组合物,该两部分组合物包括彼此分开的包含环氧树脂的第一组分和包含环氧固化剂和金属三氟甲磺酸盐催化剂的第二组分。

[0154] 项目17是根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0155] a) 10至70重量%、10至60重量%、15至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的环氧树脂;

[0156] b) 10至50重量%、15至40重量%、或甚至15至30重量%的包括至少一种脂环族胺的环氧固化剂;

[0157] c) 3至8重量%、4至7重量%、或甚至4至6重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0158] d) 任选地,0.1至5重量%、0.2至4重量%、0.3至4重量%、或甚至0.2至2重量%的脂肪酸聚酰胺;以及

[0159] e) 任选地,1至50重量%、2至40重量%、3至30重量%、或甚至5至20重量%的优选包括中空颗粒的填充材料。

[0160] 项目18是一种包括设置有空隙的夹层结构的复合组件,其中所述空隙的至少一部分填充有根据前述项目中任一项所述的可固化组合物。

[0161] 项目19是根据项目18所述的复合组件,其中夹层结构包括蜂窝结构。

[0162] 项目20是根据项目18或19中任一项所述的复合组件,其中夹层结构设置有插入件。

[0163] 项目21是根据项目20所述的复合组件,其中硬件被插入到插入件中。

[0164] 项目22是根据项目21所述的复合组件,其中硬件选自机械紧固件,尤其是金属机械紧固件的组。

[0165] 项目23是一种填充夹层结构中的空隙的方法,该方法包括以下步骤:

[0166] a) 提供根据项目1至17中任一项所述的可固化组合物;

[0167] b) 使用可固化组合物填充被包括在夹层结构中的所述空隙的至少一部分;以及

[0168] c) 使可固化组合物固化。

[0169] 项目24是根据项目23所述的填充空隙的方法,其中夹层结构是蜂窝结构。

[0170] 项目25是一种将插入件灌封在夹层结构中的方法,该方法包括以下步骤:

[0171] a) 将插入件提供在夹层结构中;

[0172] b) 任选地,将硬件插入到插入件中;

[0173] c) 使用根据项目1至17中任一项所述的可固化组合物至少部分地填充插入件;以

及

[0174] d) 使得可固化组合物固化到插入件中。

[0175] 项目26是根据项目25所述的灌封插入件的方法,其中夹层结构是蜂窝结构。

[0176] 项目27是根据项目25或26中任一项所述的将插入件灌封在夹层结构中的方法,其中硬件选自机械紧固件,尤其是金属机械紧固件的组。

[0177] 项目28是根据项目1至17中任一项所述的可固化组合物用于工业应用,尤其是用于建筑、汽车、航空或航天工业中的制造和修复操作的用途。

[0178] 项目29是根据项目1至17中任一项所述的可固化组合物用于填充夹层结构,具体地包括蜂窝结构的夹层结构中的空隙的用途。

[0179] 项目30是根据项目1至17中任一项所述的可固化组合物用于将插入件灌封在夹层结构,具体地蜂窝结构中的用途,其中硬件优选被插入到插入件中。

[0180] 实施例

[0181] 本发明通过下列实施例进一步说明。这些实施例仅仅是为了进行示意性的说明,并非旨在限制所附权利要求书的范围。

[0182] 所用测试方法:

[0183] 压缩强度

[0184] 在固化后,将经固化的试样从模具中移除并且根据ISO 604程序使其经受压缩测试。通过使用配备有加热室的Zwick型Z030拉伸试验机(德国乌尔木的茨威格有限公司(Zwick GmbH&Co KG,Ulm,German)),以0.5mm/min的速率沿测试试样的25mm轴压缩这些测试试样,直到失效。

[0185] 在室温(23℃)下和在80℃下均测量压缩强度。在80℃下测试之前,将测试试样在加热的设备中预调理至少30分钟。对于每种环氧树脂组合物测量了至少三个样品并且对结果取平均值且以MPa为单位来记录。

[0186] 密度

[0187] 在固化后,将经固化的试样从模具中移除,并记录它们的精确尺寸。每个样品均被称重,并且以g/cm³为单位计算并记录密度。

[0188] 挤出速率

[0189] 使用部分B和部分A以2:1体积比将用于2K组合物的200ml料筒(瑞士哈格的苏尔寿米帕公司(Sulzer Mixpac AG,Haag,Switzerland))手动地填充至200ml。将MC 13-18型(来自瑞士哈格的苏尔寿米帕公司的静态式2K混合器)的混合喷嘴安装至料筒。混合喷嘴具有圆形出口喷嘴,该出口喷嘴具有4.0mm的直径。通过使用气动式分配枪将产品从料筒中挤出。挤出速率通过测量施加60秒的5巴压力所挤出的量来测定。在室温下进行测量。将每种组合物测试3次并且结果以g/min为单位来表达并且表示来自三次测量的平均值。

[0190] 达到≥50的肖氏硬度D的时间(min,在23℃下)

[0191] 在从双组料筒挤出之后,将混合的组合物放置在平面基底上并且时间设定为T₀。根据ISO 868R测试方法每隔15分钟测量硬度(以肖氏硬度D单位表达)。使用普通秒表记录达到至少50肖氏硬度D时的时间。将每种组合物测试3次并且结果以min为单位来表达并且表示来自三次测量的平均值。

[0192] 易燃性测试F1

[0193] 通过根据FAR 25.853 (a) 附录F的第1部分和AITM 2.002A在3mm厚的经固化环氧树脂上进行的60min垂直火焰试验来测量易燃性。

[0194] 使用的材料:

[0195] ANCAMINE K54:三-2,4,6-二甲基氨基甲基酚(美国宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司)。

[0196] EPODIL 757:1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(美国宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司)。

[0197] GLASS BUBBLES D32:中空玻璃颗粒,密度0.32g/cc(美国3M公司);

[0198] Z-6040:环氧硅烷(德国道康宁公司)。

[0199] EPIKOTE 232:由双酚A和双酚F树脂的共混物组成的中低粘度的环氧树脂(锐意卓越先进材料(Resolution advanced materials))。

[0200] DISPERLON 6500:非反应性聚酰胺(康涅狄格州诺瓦克的国王工业公司(King Industries Norwalk CT))。

[0201] JEFFAMINE D-230:聚醚二胺固化剂(亨斯曼公司(Huntsman))。

[0202] VERSAMINE C31:脂环族胺固化剂(科宁公司)。

[0203] TTD:三氧杂十三烷二胺(巴斯夫)。

[0204] ANCAMID 910:聚酰胺型胺(空气产品公司)。

[0205] INTUMAX AC-2:磷酸酯基无卤素的膨胀型阻燃剂(Broadview技术公司(Broadview Technologies Inc.))。

[0206] EXOLIT EP 935D:阻燃剂(科莱恩公司(Clariant))。

[0207] BYK W9010:磷酸酯(毕克化学有限公司)。

[0208] 三氟甲磺酸钙:可购自西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)。

[0209] 两部分环氧树脂组合物的制备:

[0210] 实施例1和2以及比较例C-1至C-6的两部分环氧树脂组合物根据如对于实施例1所概述的一般程序来制备:

[0211] 部分A1(固化剂)的制备

[0212] 部分A1通过首先使用高速混合器(DAC 150FVZ Speed mixer,德国的豪斯查尔德工程公司(Hauschild Engineering))在3000rpm下将三氟甲磺酸钙与VERSAMINE C31共混来配制。添加一些玻璃泡以有利于三氟甲磺酸钙的分散。将混合重复进行,直到没有三氟甲磺酸钙的晶体可见。接着,添加ANCAMINE K54并且将混合物在3000rpm下混合1min。作为最终步骤,玻璃泡的剩余部分分2次掺入以确保均匀的浆料。在所有原材料添加之后,对混合物进行脱气并且将其填充到双组料筒的第一单元中。实施例2的部分A2和比较例C-1至C-6的部分A3至A8分别使用表1中所列出的成分以相同方式制备。

[0213] 部分B的制备:

[0214] 使用高速混合器(DAC 150FVZ Speedmixer,豪斯查尔德工程公司)将EPIKOTE 232和DISPARLON 6500在3000rpm下混合1min。然后将混合物在90℃下在空气循环箱中保持60min。将混合物冷却至室温。添加BYK W9010并且将其混合1min。这之后是添加EXOLIT OP 935D和INTUMAX AC并且将其在3000rpm下混合1min。接着添加EPODIL 757和环氧硅烷,然后进行混合和匀化。接着分2批添加玻璃泡并且进行混合,直到达到均质性。将均匀浆料填充

在上述双组料筒的第二单元中。

[0215] 部分A和部分B的混合和挤出：

[0216] 使用部分B和部分A以2:1体积比将双组料筒(瑞士哈格的苏尔寿米帕公司)手动地填充至200ml。

[0217] 将MC 13-18型(4.0mm孔,瑞士哈格的苏尔寿米帕公司)的混合喷嘴安装至料筒。通过使用气动式分配枪以5巴压力将产品从料筒中直接挤进硅模具中,该硅模具具有12.5mm(高度)×12.5mm(宽度)×25mm(长度)的直径并且在一个主侧面上是开放的。然后使填充的单元在室温(23℃和50%的相对湿度)下固化7天。

[0218] 实施例：

[0219] 实施例1和2以及比较例C-1至C-6

[0220] 在实施例1和2中,可固化组合物由部分A1和A2和部分B制备,该部分A1和A2包含脂环族胺和不同量的三氟甲磺酸钙,该部分B包含环氧树脂。比较例C-1由部分A3和部分B制备,该部分A3包含脂环族胺和低量的三氟甲磺酸钙,该部分B包含环氧树脂。比较例C-2和C-3用部分A4和A5制备,该部分A4和A5包含聚醚二胺而不是脂环族胺,和三氟甲磺酸钙。比较例C-4用部分A6制备,该部分A6包含聚酰胺型胺而不是脂环族胺,和三氟甲磺酸钙。比较例C-5和C-6用部分A7和A8制备,该部分A7和A8包含脂环族胺和硝酸钙,而不是三氟甲磺酸钙。A部分和B部分中的成分以及这些成分的量在表1和2中指出。可固化组合物通过将相应的A部分和B部分混合在200ml双组料筒中来制备。根据以上给出的一般程序完成样品的挤出、固化和检验。测试结果示于表3中。

[0221] 表1:A部分的组成。

[0222]

成分(重量%)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
VERSAMINE C31	51	51	51	0	0	0	51	51
JEFFAMINE D230	0	0	0	51	0	0	0	0
TTD	0	0	0	0	51	0	0	0
ANCAMID 910	0	0	0	0	0	51	0	0
三氟甲磺酸钙	11	8	5	11	11	11	0	0
硝酸钙	0	0	0	0	0	0	11	13
ANCAMINE K54	15	15	15	15	15	15	15	15
玻璃泡D32	23	26	29	23	23	23	23	21
总计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0223] 表2:B部分的组成。

成分(重量%)	B
EPIKOTE 232	39
EPODIL 757	8
玻璃泡(BUBBLES)D32	20

[0224]

[0225]

Z-6040	2.5
DISPARLON 6500	1
BYK W9010	1.5
INTUMAX AC	8
EXOLIT OP 935D	20
总计	100

[0226] 表3:经固化环氧树脂的性能。

[0227]

测试	Ex 1(B/A 1)	Ex 2(B/A 2)	C- 1(B/A 3)	C- 2(B/A 4)	C- 3(B/A 5)	C- 4(B/A 6)	C- 5(B/A 7)	C- 6(B/A 8)
固化后密度 (g/cc)	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
来自双组料筒的 挤出速率(g/min)	60	ND	ND	65	35	NE	35	NE
达到 ≥ 50 的肖氏 硬度 D 的时间 (min, 在 23°C 下)	45	60	90	240	120	ND	140	120(*)
在 23°C(MPa)下 的压缩强度	55	ND	ND	22	14	ND	51	ND
在 80°C(MPa)下 的压缩强度	10	ND	ND	ND	ND	ND	8	ND
易燃性测试 F1	合格	ND	ND	ND	ND	ND	合格	ND

[0228] 注释:ND:未测定

[0229] NE:不可挤出的

[0230] (*)手动共混的。