



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102378772 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201080014967. 5

代理人 张爽 樊卫民

(22) 申请日 2010. 03. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 59/42 (2006. 01)

0905362. 0 2009. 03. 30 GB

C08G 59/50 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 09. 30

US 5597886 A, 1997. 01. 28, 权利要求 1-5, 实施例 1、2, 表 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

W0 97/19124 A1, 1997. 05. 29, 说明书第 7 页第 3 段 - 第 8 页第 1 段, 实施例 1-12, 权利要求 1-16.

PCT/US2010/028778 2010. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101124275 A, 2008. 02. 13, 权利要求 1-12.

W02010/117669 EN 2010. 10. 14

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

US 2002/0006515 A1, 2002. 01. 17, 权利要求 1-21, 表 1、2, 说明书第 13、21.

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 索海伯·尔吉米亚比

审查员 王欢

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司
11219

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

产生低放热量的环氧树脂基芯填料材料

(57) 摘要

本发明提供一种可固化组合物, 其包含 (i) 至少一种环氧树脂, 所述环氧树脂包含至少一个芳族部分或可通过氢化芳族部分而得到的部分, 且其中所述环氧树脂不含芳族胺部分, (ii) 环氧化物硬化剂体系, 该体系包含 (a) 羧酸酐, (b) 熔点为约 30℃ 至约 100℃ 并含有至少一个伯胺基团的第一胺; 和 (c) 熔点为约 50℃ 至约 180℃ 并具有至少一个伯胺基团的第二胺, 其中对所述第一胺和第二胺加以选择使得它们具有至少 10℃ 的熔点差, 且其中所述第一胺和第二胺的以重量计的含量比所述羧酸酐少; (iii) 能够降低所述可固化组合物的密度的填料, 以及任选的 (iv) 阻燃体系, 所述阻燃体系包含如下物质的混合物: (a) 至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物, 和 (b) 至少一种含磷材料, 此外, 本发明提供一种可通过固化上述可固化组合物而获得的已固化组合物, 所述可固化组合物用于填充蜂窝状结构中的空隙的用途, 以及填充蜂窝状结构中的空隙的方法。

1. 一种可固化组合物,其包含

(i) 至少一种环氧树脂,所述环氧树脂包含至少一个芳族部分或能通过氢化芳族部分而得到的环状部分,且其中所述环氧树脂不含芳族胺部分,

(ii) 环氧化物硬化剂体系,该体系包含

(a) 羧酸酐,

(b) 熔点为 30℃至 100℃并含有至少一个伯胺基团的第一胺 ;和

(c) 熔点为 50℃至 180℃并具有至少一个伯胺基团的第二胺,其中对所述第一胺和第二胺加以选择使得它们具有至少 10℃的熔点差,且其中所述第一胺和第二胺的以重量计的含量比所述羧酸酐少 ;

(iii) 能够降低所述可固化组合物的密度的填料,以及任选的

(iv) 阻燃体系,所述阻燃体系包含如下物质的混合物 :

(a) 至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物,和

(b) 至少一种含磷材料,

其中所述能够降低所述可固化组合物密度的填料包含无机空心颗粒,

所述的可固化组合物,其含有 10 至 70 重量 % 的环氧树脂、1 至 55 重量 % 的环氧化物硬化剂体系、10 至 60 重量 % 的能够降低所述组合物的重量的填料,以及,如果存在的话,5 至 50 重量 % 的阻燃体系,其中重量百分比以所述组合物的总含量计,且重量百分比的总量为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述环氧树脂含有衍生自一元、二元或三元酚的重复单元,并进一步包含缩水甘油醚部分,所述一元、二元或三元酚为未取代的或烷基取代的。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述环氧树脂为酚醛清漆树脂。

4. 一种已固化组合物,其包含

(i) 环氧树脂与环氧化物硬化剂体系的反应产物,其中所述环氧树脂包含至少一个芳族部分或能通过氢化芳族部分而得到的环状部分,其中所述环氧树脂不含芳族胺部分,且其中所述环氧化物硬化剂体系包含

(a) 羧酸酐,

(b) 熔点为 30℃至 100℃并含有至少一个伯胺基团的第一胺 ;和

(c) 熔点为 50℃至 180℃并具有至少一个伯胺基团的第二胺,其中对所述第一胺和第二胺加以选择使得它们具有至少 10℃的熔点差,且其中所述第一胺和第二胺的以重量计的含量比所述羧酸酐少 ;

且其中所述组合物还包含

(ii) 能够降低所述可固化组合物的密度的填料,以及任选的

(iii) 阻燃体系,所述阻燃体系包含如下物质的混合物 :

(a) 至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物,和

(b) 至少一种含磷材料,

其中所述能够降低所述可固化组合物密度的填料包含无机空心颗粒,

所述的可固化组合物,其含有 10 至 70 重量 % 的环氧树脂、1 至 55 重量 % 的环氧化物硬化剂体系、10 至 60 重量 % 的能够降低所述组合物的重量的填料,以及,如果存在的话,5 至

50 重量 % 的阻燃体系,其中重量百分比以所述组合物的总含量计,且重量百分比的总量为 100%。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其具有在 23℃ 下至少 60MPa、在 135℃ 下至少 35MPa 以及在 150℃ 下至少 20MPa 的压缩强度。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的组合物,其具有小于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

7. 一种填充蜂窝状结构的小室的方法,其包括

将根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化组合物施加至所述蜂窝状结构,固化所述组合物。

产生低放热量的环氧树脂基芯填料材料

技术领域

[0001] 总体上,本发明涉及单组分(one-part)环氧树脂基可固化填料组合物和已固化填料组合物。所述组合物特别适合作为蜂窝状结构的填料材料,所述蜂窝状结构特别是在飞机、船只和汽车中使用的那些。所述可固化填料组合物具有改进的耐火性,并在固化过程中仅产生极少放热量。所述已固化组合物在高温下也显示良好的压缩强度。

背景技术

[0002] 运输工具,如汽车、船只和飞机,越来越使用低重量材料进行制备以降低燃料消耗。为了实现该目的,越来越频繁地使用蜂窝状结构代替固体结构。蜂窝状结构中的空隙单元的尺寸影响到结构的机械性质。尺寸越大,则重量减轻越多,但机械强度的损失可能越大。蜂窝状结构中的空隙单元在至少一个维度上或在全部三个维度上可通常为 5mm 直至 10cm。希望使用具有更大空隙单元的蜂窝状结构,并找到抵消机械强度的潜在损失的解决方法。一种方法是用填料材料部分或完全填充蜂窝状结构的一些或全部空隙单元。为此目的,可使用环氧树脂基组合物。

[0003] 在 Bugg 和 Hayes 的美国专利 No. 6, 635, 202 中,公开了一种可用作蜂窝状面板中的填料的热发泡粉末。所述热发泡粉末含有 Araldite GY260(一种双酚 A 环氧树脂)、双氰胺、绿麦隆、3,3'-二甲基 4,4,二胺二环己基甲烷、Expancel 551 DU(未膨胀的微球)和 Cabosil TS720。粉末前体通过在一定温度下混合起始化合物而获得,所述温度在环氧化合物的起始温度以下,并在未膨胀的热塑性微球发生膨胀时的温度以下。将所述粉末填充至蜂窝状结构中并加热,由此使所述粉末膨胀、发泡并固化。US' 202 的粉末可能不易于用于竖直粘合的几何形状中,这限制了它们的适用性。

[0004] 此外,当使用可固化环氧树脂作为芯填料时,固化反应通常是放热的。一般来讲,在可固化环氧树脂制剂的标准应用中(其中环氧树脂用于将组件粘合在一起)这不是问题。在这种应用中,可固化环氧树脂组合物通常在待结合和粘合的基材之间作为薄层施加。然而,当固化环氧树脂的厚层时,放热反应可变得显著,在使用可固化环氧树脂作为例如蜂窝状结构中的填料材料时就可能出现这种情况。由于空隙单元的尺寸相对较大,环氧树脂组合物可能不得不以大于 30,或甚至大于 50mm 的厚度进行施加。由大量环氧树脂的放热固化反应产生的热量可能会热损坏环氧树脂组合物并影响其机械性质。其也可能影响蜂窝状结构或连接至蜂窝状结构的组件。因此,需要提供在固化反应过程中产生极少放热量的可固化环氧树脂组合物。

[0005] 在国际专利申请 WO 2006/071820 中公开了一种环氧基填料组合物。WO 2006/071820 教导了避免胺基硬化剂以克服在固化环氧组合物时的放热量产生。

[0006] 除了克服热产生的问题之外,还需要这样的可固化填料组合物,该可固化填料组合物可被固化以提供不仅在室温下,而且在高温下(例如 135℃或甚至在 150℃下)具有良好压缩强度的组合物。

[0007] 此外,所述可固化填料组合物有利地为可挤出的糊剂以便容易地施加至蜂窝状结

构。

[0008] 最后,还需要这样的可固化填料组合物,其除了具有上述性质之外,还具有在室温下良好的储存寿命。

发明内容

[0009] 以下提供了一种可固化组合物,其包含:

[0010] (i) 至少一种环氧树脂,所述环氧树脂包含至少一个芳族部分或能通过氢化芳族部分而得到的环状部分,且其中所述环氧树脂不含芳族胺部分,

[0011] (ii) 环氧化物硬化剂体系,该体系包含

[0012] (a) 羧酸酐,

[0013] (b) 熔点为约 30℃至约 100℃并含有至少一个伯胺基团的第一胺;和

[0014] (c) 熔点为约 50℃至约 180℃并具有至少一个伯胺基团的第二胺,其中选择所述第一胺和第二胺使得它们具有至少 10℃的熔点差,且其中所述第一胺和第二胺的以重量计的含量比所述羧酸酐少;

[0015] (iii) 能够降低所述可固化组合物的密度的填料。

[0016] 还提供了一种已固化组合物,其包含:

[0017] (i) 环氧树脂与环氧化物硬化剂体系的反应产物,其中所述环氧树脂包含至少一个芳族部分或能通过氢化芳族部分而得到的环状部分,其中所述环氧树脂不含芳族胺部分,且其中所述环氧化物硬化剂体系包含

[0018] (a) 羧酸酐,

[0019] (b) 熔点为约 30℃至约 100℃并含有至少一个伯胺基团的第一胺;和

[0020] (c) 熔点为约 50℃至约 180℃并具有至少一个伯胺基团的第二胺,其中选择所述第一胺和第二胺使得它们具有至少 10℃的熔点差,且其中所述第一胺和第二胺的以重量计的含量比所述羧酸酐少;

[0021] 且其中所述组合物还包含

[0022] (ii) 能够降低所述可固化组合物的密度的填料,以及任选的

[0023] (iii) 阻燃体系,所述阻燃体系包含如下物质的混合物:

[0024] (a) 至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物,和

[0025] (b) 至少一种含磷材料。

[0026] 在另一方面,提供了一种填充蜂窝状结构的小室的方法,所述方法包括将如上可固化组合物施加至所述蜂窝状结构,以及固化所述组合物。

[0027] 在又一方面,提供了如上所述的可固化组合物用于填充蜂窝状结构的小室的用途。

具体实施方式

[0028] 在详细说明本发明的任何实施例前,应当理解,本申请的公开内容在其应用上并不限于下文描述中给出的构造与组分安排的细节。本发明能有其他的实施例,并且能够以多种方式进行操作或实施。另外应该理解的是,本申请中所用的用语和术语的目的是为了进行说明,不应被认为是限制性的。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”的使用意指涵盖“一个或多个”。本文列举的任何数值范围旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值。例如,从1%至50%的浓度范围意为缩写并明确地公开在1%和50%之间的值,例如,2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等等。

[0029] 术语“固体”和“液体”指环境条件(23℃,1巴)。

[0030] 本文所指的平均粒度为数均。在仅基本上为球形的颗粒的情况下,粒度是通过将颗粒的两个主(最大正交)轴的长度相加然后除以2来确定。“基本上为球形”意指一个或所有主轴(x-、y-或z-轴)可与形成完美的球体所需的长度偏离最多50%,优选最多25%。

[0031] 本文提供的可固化组合物优选为可挤出的糊剂。上文和下文所用的术语“可挤出的糊剂”指如下文测试部分所述测得的初始挤出速率为至少50g/min的组合物。更优选地,初始挤出速率为50g/min直至300g/min。

[0032] 所述可固化组合物和已固化组合物包含:

[0033] 至少一种有机环氧化合物,

[0034] 环氧化物硬化剂体系,该体系包含

[0035] (a) 羧酸酐,

[0036] (b) 如下所述的第一胺,

[0037] (c) 如下所述的第二胺,

[0038] 和填料。

[0039] 为了使所述组合物阻燃,所述组合物还可包含

[0040] 阻燃体系,所述阻燃体系包含如下物质的混合物:

[0041] (a) 至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物,和

[0042] (b) 至少一种含磷材料。

[0043] 有机环氧化物:

[0044] 本文所用的有机环氧化物为环氧树脂。环氧树脂为具有一个或多个可通过开环反应聚合的环氧乙烷环的聚合有机化合物。环氧官能团可使树脂进行交联反应。这样的材料(广义上称为环氧化物)可为脂环族的或芳族的,这意味着它们具有一个或多个脂环族或芳族单元。可用的材料通常每分子具有至少2个可聚合环氧基团,更优选地,每分子具有2至4个可聚合环氧基团。通常,所述环氧树脂可具有至少为1、大于1、或至少为2、或约1至4的平均环氧官能度。

[0045] 环氧树脂优选不含或基本上不含芳族胺部分。本文所用的术语“基本上不含”意指例如由于存在于原料中的杂质或因为制备过程而可能有痕量存在。这种痕量包括以所述组合物的总量计小于10,000ppm,优选小于5,000ppm。

[0046] 通常但非排他地,所述环氧树脂含有衍生自具有如上所述的环氧官能度的单体的重复单元,但环氧树脂还可包括,例如,含有环氧基团的有机硅基聚合物,或涂布有环氧基团或由环氧基团改性的有机聚合物颗粒,或者涂布有含环氧基团的聚合物、或分散在含环氧基团的聚合物中、或由含环氧基团的聚合物改性的颗粒。

[0047] 各种环氧树脂的混合物也可用于本发明的组合物中。

[0048] 环氧树脂可选自环氧烷、烯基氧化物(alkenyl oxide)、缩水甘油酯、缩水甘油醚、环氧酚醛清漆、缩水甘油的丙烯酸酯与可共聚乙烯基化合物的共聚物、聚氨酯聚环氧化物,

和它们的混合物。

[0049] 优选地,所述环氧树脂含有缩水甘油醚、二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚类型的部分。这种环氧树脂可,例如,通过羟基官能团(例如但不限于二元或多元酚,或者包括多元醇在内的脂肪醇)与环氧氯丙烷官能团的反应而获得。本发明中所指的二元酚是包含至少两个结合到酚的芳环的羟基(也称为“芳族”羟基)的酚,或者在多酚的情况下至少有两个羟基结合到芳环。这意味着羟基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”不限于含有两个“芳族”羟基的酚或多酚,还涵盖多元酚,即具有超过两个“芳族”羟基的化合物。可用的二元酚的例子包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多酚,它们包括 p, p' - 二羟基联苯、p, p' - 二羟基苯基砒、p, p' - 二羟基二苯甲酮、2, 2' - 二羟基苯基砒、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、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲基苯基乙烷、二羟基二苯基甲基苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷。

[0050] 优选的环氧树脂包括含有缩水甘油醚或者一元、二元或三元酚的多缩水甘油醚的环氧树脂,或者由缩水甘油醚或者一元、二元或三元酚的多缩水甘油醚组成的环氧树脂,所述一元酚、二元酚或三元酚例如但不限于双酚 A、双酚 F, 包括包含这些酚的重复单元的聚合物在内。优选的环氧树脂包括环氧酚醛清漆。环氧酚醛清漆为环氧基引入试剂(例如环氧氯丙烷)与一元、二元或多元酚(其可为烷基取代的(例如甲酚)或未取代的)和醛(例如甲醛)的缩合产物之反应产物。典型的环氧酚醛清漆为含有缩水甘油醚基团并进一步包含衍生自双酚 F 或衍生自酚与醛的另一反应产物的重复单元的聚合物。所述酚可为一元、二元或三元的,并可为未取代的或烷基取代的。

[0051] 也可使用上述芳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)代替上述芳族环氧树脂,或者除了可使用上述芳族环氧树脂之外,还可使用上述芳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)。

[0052] 所述环氧树脂可为液体(在室温下)或固体。通常,所述环氧树脂可具有在 20℃ 下约 400mPa. s 至在 50℃ 下约 40,000mPa. s 的粘度。优选地,所述树脂具有在 20℃ 下至少 8,000mPa. s 直至在 50℃ 下 5,000mPa. s 的粘度。

[0053] 所述环氧树脂优选不含 $-NH_2$ 或 $-NH_3^+$ 官能团。

[0054] 更优选地,所述环氧树脂优选不含芳族胺部分,例如衍生自氨基苯酚的单元。

[0055] 市售环氧树脂的例子包括双酚 A 的二缩水甘油醚(例如以商品名 EPON 828、EPON 830 或 EPON 1001 得自 Hexion Speciality Chemicals GmbH(德国 Rosbach),或以商品名 D. E. R-331 或 D. E. R-332 得自 Dow Chemical Co.);双酚 F 的二缩水甘油醚(例如得自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的 EPICLON 830 或得自 Dow Chemical Co.(德国 Schwalbach/Ts.) 的 D. E. R. -354);含有二缩水甘油基环氧基官能团的有机硅树脂;阻燃环氧树脂(例如 DER 580,一种得自 Dow Chemical Co. 的溴化双酚型环氧树脂);其他基于双酚的环氧树脂可以商品名 EPIKOTE(Hexion Speciality Chemicals(德国 Rosbach))或 EPILOX(Leuna Epilox GmbH(德国 Leuna))购得。环氧酚醛清漆可以商品名 D. E. N. 得自 Dow Chemical Co.(德国 Schwalbach/Ts.),例如 D. E. N431(一种平均环氧官能度为 2.8 且

在 51.7℃ 下的粘度为 1100 至 1700mPas 的酚醛清漆树脂)、D. E. N. 425, 一种平均环氧官能度为 2.5 且在 25℃ 下的粘度为 9500 至 12500mPas 的酚醛清漆树脂、D. E. N. 438, 一种平均环氧官能度为 3.6 且在 51.7℃ 下的粘度为 3100 至 4000mPas 的酚醛清漆树脂。

[0056] 通常, 本文提供的组合物包含 10 至 70 重量%、优选 15 至 60 重量%、更优选 15 至 55 重量%、特别优选 15 至 50 重量% 的一种或多种环氧树脂。

[0057] 环氧-硬化剂体系 :

[0058] 所述组合物还含有环氧硬化剂体系。环氧化物硬化剂为能与环氧化物的环氧己烷环反应以引起交联的化合物。在本领域中环氧化物硬化剂也已知作为固化剂和促进剂。在本领域中, 术语“固化剂”通常表示主要用于进行交联剂的环氧化物硬化剂, 即其在硬化体系中作为主要组分 (即以主要量) 存在。术语“促进剂”在本领域中被用在了也能够交联环氧化物、以比固化剂更少的量存在的化合物上, 该更少的量使得交联网络主要含有衍生自固化剂的单元 (相比于衍生自促进剂的单元)。本领域已知的典型的促进剂包括三氟化硼或三氯化硼胺络合物、咪唑、咪唑衍生物、咪唑类化合物等。具体的例子包括, 例如, 2-(2-(2-甲基咪唑基)-乙基)-4,6-二氨基-s-三嗪。

[0059] 在本说明书中, 硬化剂与促进剂之间不作区分。

[0060] 根据本发明的可固化组合物包含如下环氧硬化剂: 一种或多种羧酸酐、第一胺和第二胺, 其中所述第一胺为熔点为约 30℃ 直至 180℃ 的胺, 且所述第二胺为熔点为约 40℃ 直至约 190℃ 的胺。优选地, 选择所述第一胺和所述第二胺使得它们的熔点差为至少 10℃。所述酸酐、第一胺和第二胺均能够通过交联反应的方式与树脂的环氧基反应。环氧硬化剂体系的各个组分在下文更详细地描述。

[0061] 酸酐 :

[0062] 羧酸酐为在环氧树脂基可固化组合物领域中已知的硬化剂。典型的羧酸酐包括但不限于邻苯二甲酸酐, 例如四羟基邻苯二甲酸酐或降冰片烯邻苯二甲酸酐。

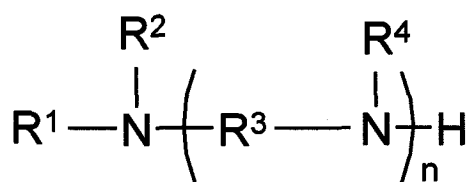
[0063] 选择酸酐比环氧树脂的量, 使得它们具有约相等的当量, 即反应性酸酐基团比反应性环氧基的摩尔量为约 1 : 1 或为 0.8 : 1 至约 1 : 0.8。

[0064] 第一胺 :

[0065] 在环氧硬化剂体系中所用的第一胺为熔点为约 30℃ 直至约 100℃、优选约 40℃ 直至约 90℃, 更优选约 60℃ 至约 80℃ 的胺。所述第一胺优选为脂族胺, 这意味着它们不含芳族残基。所述第一胺优选含有至少一个伯胺残基 (即 -NH₂ 残基)。所述第一胺可为直链或支链的, 环状或非环状的。

[0066] 所述第一胺可为具有如下通式结构的直链或支链胺 :

[0067]



[0068] 其中

[0069] 残基 R¹、R² 和 R⁴ 彼此独立地可表示氢或烃 (如烷基) 或烷氧基或聚氧烷基残基。

R^3 表示烃、烷基醚或聚醚烷基残基。更优选地, R^3 是聚醚烷基残基。优选地, 选择残基 R^1 、 R^2 和 R^4 , 使得胺含有至少一个或两个伯胺基团;

[0070] n 表示整数。

[0071] 合适的聚醚胺包括那些可衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺。

[0072] 选择残基和整数, 使得所述胺具有在如上所述范围内的熔点。如上所述的第一胺可例如在获自 Huntsman Chemicals 的 JEFFAMINE 系列中, 或在获自 Airproducts 的 ANCAMINE 系列中购得。

[0073] 第二胺:

[0074] 所述第二胺为熔点为约 50°C 直至约 180°C , 优选约 70°C 至小于约 150°C , 更优选约大于 80°C 至小于约 129°C 的胺。所述第二胺可为与所述第一胺相同或不同的化学类型。优选地, 所述第二胺为脂族的, 更优选地, 为脂环族的 (这意味着它们确实含有脂族或脂环族部分, 但不含芳族部分)。本文中所用的脂环族胺意指该胺含有一个或超过一个脂环族残基。脂环族胺优选为伯胺, 并含有至少一个伯胺基团。脂环族胺的典型例子包括含有一个或两个或超过两个环状残基 (例如, 环己基、环庚基或环戊基残基或它们的组合) 的伯胺。

[0075] 本文提供的组合物通常可包含以组合物总重量计约 10 至约 40 重量%的硬化剂。通常, 以相对于所述第一胺等量或过量使用所述第二胺。通常, 以相比于酸酐而言较少的量使用所述第一和第二胺, 例如 0.5 至 20 重量%或 1 至 12 重量%, 以用于所述硬化体系中的酸酐的总量计, 或以用于所述组合物中的硬化剂的总量计。

[0076] 选择所述第一和第二胺, 使得它们的熔点差为至少 10°C 。

[0077] 优选选择所述固化体系, 使得前体可通过经受在 120°C 至 180°C 的温度而得以固化。

[0078] 本发明人发现, 可通过上述环氧树脂和硬化剂体系获得加工性质 (例如优选糊剂状稠度)、环境温度和高温下的机械强度 (如作为在 23°C 和 135°C 下的压缩强度测得)、固化时释放的低放热量、以及室温下的长储存寿命 (如通过 5 天之后的挤出速率测得) 之间的良好平衡。替换这些成分中的一种或多种可能会显著影响上述性质。

[0079] 为了使上述组合物更加阻燃, 所述组合物还可包含如下所述的阻燃体系。

[0080] 为了使上述组合物重量更轻, 所述组合物还可包含如下所述的填料材料。

[0081] 填料:

[0082] 所述组合物还可包含能够降低组合物的密度的填料。本文所用的“能够降低组合物的密度”意指所述填料具有比无填料的组合物更低的密度。通常, 所述组合物可包含 15 至 60 重量%的这种填料。能够降低前体的密度的填料包括低密度无机填料 (即密度在 0.1 至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的填料)、低密度有机填料 (即密度在 0.01 至 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的填料), 但低密度无机填料比有机填料更优选, 因为后者往往不利地影响压缩强度。可使用有机和无机填料的组合, 但无机低密度填料优选以多于有机填料的量使用。

[0083] 所述低密度无机填料优选选自无机颗粒、无机微球、特别是空心无机微球。所述微球可选自多种材料, 包括例如玻璃、二氧化硅、陶瓷 (包括溶胶凝胶衍生的) 或氧化锆。

[0084] 优选对所述填料加以选择, 使得它们让所述已固化组合物得到有利密度而不牺牲其压缩强度。所述空心无机微球显示小于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$, 更优选 0.12 至 $0.42\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的密度。所述填料的平均粒度通常可为小于 $500\mu\text{m}$, 或 10 至 $100\mu\text{m}$ 之间。

[0085] 优选的空心无机微球包括玻璃微球,其可例如以商品名 Glass bubbles D32 或 Scotchlite D32/4500 购自 3M Company。

[0086] 未膨胀的有机空心微球填料可例如以商品名“Expancel(R)”得自 Akzo Nobel。未膨胀的有机空心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 得自 Lehmann and Voss(德国汉堡)。预膨胀的有机空心微球可例如以商品名 Dualite 购自 Lehmann & Voss(德国汉堡)。

[0087] 优选对用于所述可固化组合物中的填料的浓度和性质加以选择,使得所述已固化组合物的密度小于 1g/cm^3 ,更优选小于 0.9g/cm^3 ,且最优选为 0.5 至 0.8g/cm^3 之间。

[0088] 阻燃体系:

[0089] 本发明的前体和已固化组合物还可包含阻燃体系,所述阻燃体系包含如下物质的混合物:(1)至少一种选自碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的化合物,和(2)至少一种含磷材料。

[0090] 所述前体和已固化组合物以全部组合物计通常包含 5 至 50 重量%,优选 10 至 50 重量%的如上(1)和(2)的阻燃体系。

[0091] 包含碱土金属氢氧化物和铝族氢氧化物的(1)组的化合物通常称为抑烟剂。特别优选的化合物包括三水合铝(=三水合氧化铝,有时也称为氢氧化铝)和氢氧化镁。

[0092] 含磷材料(2)可选自,例如,元素红磷、三聚氰胺磷酸盐、二(三聚氰胺)磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐和无机次膦酸盐(例如次膦酸铝)。优选元素红磷和无机次膦酸盐。

[0093] 所述阻燃体系还可包含任选的含硼材料,如那些选自偏硼酸钡、偏硼酸钙、偏硼酸锌和它们的混合物的含硼材料。这些材料可相对于所述前体的质量占至多 25 重量%。

[0094] 本发明的组合物可包含另外的成分、辅剂,所述成分、辅剂可用于进一步调节流变学性质或机械性质、调整所述组合物的视觉外观,或可有助于防止所述组合物的过早退化。这些另外的材料包括,例如,如上所述的那些填料之外的填料、触变剂、活性稀释剂、颜料、抗氧化剂、增粘剂等。

[0095] 可添加活性稀释剂和触变剂以控制粘合剂组合物的流动特性。

[0096] 触变剂通常是具有小于 50nm 的粒度的颗粒物质。优选的触变剂包括热解法二氧化硅。触变剂可以商品名 Cab-O-Sil 商购自 Cabot(德国 Schwalbach im Taunus),或以商品名 Aerosil 商购自 Degussa Evonik GmbH(德国法兰克福)。

[0097] 活性稀释剂通常为含环氧基的单体分子。优选地,其具有饱和或不饱和的环状主链。优选的活性端醚部分包括缩水甘油醚。合适稀释剂的例子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、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。

[0098] 另外的材料包括润湿剂,其优选选自钛酸盐、硅烷、锆酸盐、锆铝酸盐、磷酸酯和它们的混合物。所述润湿剂能提高所述组合物的可混合性和可加工性,也可提高所述组合物的操作特性。特别可用的润湿剂可作为 Coatex DO-UP6L 购自 Coatex(法国 Genay)。包含一种或多种润湿剂的润湿剂组分的浓度通常低于 6 重量%,更优选不超过 5 重量%。

[0099] 颜料可包括无机或有机颜料,包括氧化铁、砖灰、炭黑、二氧化钛等在内。

[0100] 所述组合物还可包含增韧剂。增韧剂为不同于环氧树脂的聚合物,这类聚合物相比于不包含它们(在这种比较研究中,数量的差异由环氧树脂来弥补)、但在别的方面进

行同样处理的相同组合物,能够增加已固化环氧树脂的韧性。典型的增韧剂包括,例如,芯-壳聚合物或液体丁二烯-腈橡胶。

[0101] 本发明的可固化组合物可易于通过多种技术制得。例如,可在环境条件下将各种组分加入合适的混合容器(如 Mogul 混合器)中。优选冷却所述容器以防止在制备过程中各组分的反应,并有利于去除在制造过程中产生的任何热量。优选在小于 35℃ 的温度下混合所述可固化组合物(本文也称为“前体”)。另外,通常使用缓慢混合速度以有助于防止混合器中的热量积聚。持续混合直至各组分形成均匀混合物,之后从混合器中移出所述前体。

[0102] 所述前体可通过常规施加设备,如挤出机或提供泵的设备进行施加。本发明的前体优选为单组分组合物,即与两组分组合物(其中所述硬化组分保持与所述环氧树脂分离直至使用所述组合物为止)相比,它们已包含硬化剂组分。本发明的单组分前体优选在室温下显示良好的储存寿命。单组分组合物含有活性体系,因此优选保持在低温下来储存。本文所指的在室温下良好的储存寿命,可通过测量从制备所述组合物起,或从其在被保持于 -73℃ 之后达到室温(20℃)之时起,直至组合物变稠使得其变得更难以或不可能挤出为止的时间,来进行确定。慢速的增稠是可接受的。如果在室温下储存 5 天之后组合物的挤出速率(如根据下文所述的方法测得)大于 60g/min,则认为该组合物在室温下具有良好的储存寿命。

[0103] 所述可固化组合物可被施加至各种基材,例如,金属(例如,Al、Al 合金、钛或不锈钢)或其他基材,包括例如,玻璃、硼、碳、Kevlar 纤维、环氧树脂、酚、氰酸酯和聚酯基质。

[0104] 所述可固化组合物可例如作为薄涂层进行施加,但优选用于庞大制品的制备,所述制品例如为用于构建船只或飞机中所用的复合地板或墙壁的填充蜂窝状面板。

[0105] 所述前体组合物随后优选通过热固化来进行固化。固化条件可随具体的应用的不同而大不相同。通常选择固化温度为 80 至 180℃ 之间,优选在 175℃,固化时间通常达到 15 至 180 分钟之间,优选为 2 小时。优选地,所述组合物可在 175℃ 下固化 120 分钟的固化时间。

[0106] 固化可通过测试组合物的本文所述的机械性质而确定。

[0107] 可制备出所述可固化环氧基组合物,该组合物显示良好的可加工性,且不仅显示有利的初始粘度(例如,根据初始挤出速率进行评估),还显示粘度随时间的低增长(例如,根据初始挤出速率和分别在 3 天或 5 天之后的挤出速率进行评估,如下文方法中所述)。

[0108] 可制备出所述可固化环氧基组合物,该组合物在固化时显示低放热性(例如,根据固化反应过程中的最大放热峰进行评估,按下文所述的方法)。如果组合物的放热性小于 60℃,优选小于 55℃,则认为该组合物具有低放热性。

[0109] 可制备出可通过固化相应的可固化前体组合物获得的环氧基组合物,该组合物显示出例如根据压缩强度进行评估的有利机械性质。具体而言,所述已固化组合物不仅在室温下,而且在高温下具有良好的压缩强度。

[0110] 所述前体组合物以这样的量含有上述成分,该量使得在固化时将获得所需的化学和机械性质。

[0111] 通过使用上述成分,可制备出具有一个或多个或所有如下性质的可固化组合物:

[0112] a) 如下文方法部分中所述测得的初始挤出速率为 50g/min 至约 300g/min 的可固

化组合物；

[0113] b) 如下文方法部分中所述测得的在室温下储存 3 天之后的初始挤出速率为约 50g/min 直至约 200g/min, 在室温下储存 5 天之后的初始挤出速率为约 50g/min 直至 150g/min 的可固化组合物；

[0114] c) 如下文方法部分中所述测得的放热峰小于 60℃ 的可固化组合物；

[0115] d) 当固化时在 135℃ 下压缩强度为至少 25MPa 的可固化组合物。

[0116] e) 当固化时在 150℃ 下压缩强度为至少 20MPa 的可固化组合物。

[0117] f) 当固化时在 23℃ 下压缩强度为至少 60MPa 的可固化组合物。

[0118] g) 具有性质 a) 和 b), 或 a)、b) 和 c), 或 a)、b)、c) 和 d), 或 a)、b)、c)、d) 和 e), 或 a)、b)、c)、d)、e)、f) 和 g) 的可固化组合物。

[0119] 此外, 可制备出还含有如上所述的阻燃体系的可固化组合物, 该组合物当固化时显示出小于 200mm 的燃烧长度, 小于 15 秒的余焰时间, 小于 5 秒的在 12 秒时在垂直本生灯上的余焰滴落, 如下文所述所测得。

[0120] 此外, 可制备出还含有如上所述的阻燃体系的可固化组合物, 该组合物当固化时显示出小于 150mm 的燃烧长度, 小于 15 秒的余焰时间, 小于 3 秒的在 60 秒时在垂直本生灯上的余焰滴落, 如根据下文所述的方法所测得。

[0121] 此外, 可制备出含有如上所述的阻燃体系的可固化组合物, 该组合物当固化时显示出小于 200 的光学烟密度, 如根据下文所述的方法所测得。

[0122] 本发明的可固化前体和已固化组合物特别可用作飞机中的填料或粘结材料, 因为它们是易于施加、重量轻的耐火材料, 能够承受当在受压区和非受压区的界面处使用时所遇到的力。

[0123] 由于所述可固化组合物的低放热性和机械强度, 它们特别可用作蜂窝状结构的填料。

[0124] 特别优选的前体组合物包含约 10 至 70 重量% 的有机环氧化物、约 1 至 55 重量% 的环氧化物硬化剂体系、约 5 至 50 重量% 的阻燃体系和约 10 至 60 重量% 的能够降低所述组合物重量的填料, 其中重量百分比以所述组合物的总量计, 且重量百分比的总量为 100%。

[0125] 本发明通过如下所述的实例进行进一步说明。不过, 将先描述一些用于表征前体和已固化环氧基组合物的测试方法。除非另外指出, 否则百分比为分别相对于前体质量或已固化环氧基组合物质量的重量百分比。在上文和下文中, 前体或已固化组合物的所有组分的质量百分比各自在每个情况中总计为 100 重量%。

[0126] 挤出速率

[0127] 低密度环氧基组合物的前体的可加工性是在室温下 (23℃) 通过使用以下程序将其挤出通过标准的设备来进行评估。将气动施加枪 (可得自 SEMCO, East Kilbride, 英国) 装配上 150ml 一次性筒柱 (cartridge) 和孔隙为 6.35mm 的喷嘴。用前体填充所述一次性筒柱, 通过施加 5 巴的气压而挤出低密度环氧组合物。挤出速率通过测量在 60 秒内挤出的量来确定。

[0128] 测量是在制备所述前体之后立即进行 (初始挤出速率)。对每个前体评估 3 次, 并将结果取平均值。

[0129] 另外的测量是在前体在 $23(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的温度和 50% 的相对湿度下保持 3 天 (或 5 天, 分别) 之后完成。以下提供的测试结果为三次测量的平均值。

[0130] 压缩强度

[0131] 将 200g 前体浇注至经防粘涂布的模具中, 所述模具尺寸为 12.5mm (高) $\times 12.5\text{mm}$ (宽) $\times 25\text{mm}$ (长), 并从一个主侧面打开。将所述模具置于鼓风烘箱中, 并进行包括两个固化循环的固化程序。对于第一固化循环, 使用 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将烘箱温度从 23°C 升高至 125°C 。然后温度保持在 125°C 下 1 小时, 接着在 45 分钟的时间内将温度冷却至 23°C 。

[0132] 对于第二固化循环, 使用 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将烘箱温度从 23°C 升高至 175°C 。然后温度保持在 175°C 下 1 小时, 然后在 45 分钟的时间内将温度冷却至 23°C 。

[0133] 通过使用具有加热能力的 Zwick 型 Z030 拉伸试验机 (Zwick GmbH & CO. (德国 Ulm)), 以 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 的速率沿测试试样的 25mm 轴压缩所有测试试样。

[0134] 在 23°C (室温)、 80°C 、 120°C 和 135°C 下测量压缩强度。在 80°C 、 120°C 和 135°C 下进行测试之前, 在加热设备中将所述测试试样预处理至少 30 分钟。

[0135] 每个环氧组合物测量三个样品。将结果取平均值, 并以 MPa 记录。

[0136] 光学烟密度

[0137] 通过将所述组合物注入经铝防粘处理的模具中, 并在鼓风烘箱中使用与之前对压缩强度测试所述相同的自 23°C 至 125°C 的固化循环固化所述组合物, 从而制得厚度为 3-5mm 的片材。然后从该大片材上切割出尺寸为 $3\text{mm} \times 75\text{mm} \times 75\text{mm}$ 的样品。用砂纸研磨一侧表面以确保所暴露的树脂代表全部组合物。

[0138] 用 NBS 烟密度室 (NBS = 国家标准局) 测量烟密度。该测试方法详细描述于 JAR/FAR Part 25, amdt. 25-66, Appendix F, Part V (JAR/FAR = 联合航空规则 / 联邦航空条例) 中; 另参见 Airbus Directive ABD 0031, "Fireworthiness Requirements, Pressurised Section of Fuselage" (空中客车指令 ABD 0031, "防火性要求, 机身的加压部分"), D 期, 2002 年 9 月, 第 5.4 章 "smoke-density"。将环氧基组合物的样品置于具有特定尺寸的气体火焰上。通过垂直光束穿过烘箱中的空气间隙的透光率测量在室中产生的烟。

[0139] 测试每个环氧基组合物的三个样品, 将结果取平均值。

[0140] 垂直燃烧测试

[0141] 根据 Airbus Directive ABD 0031, Issue September 2002 进行垂直燃烧测试。从在铝模具中固化的环氧组合物的 $3\text{mm} \times 400\text{mm} \times 400\text{mm}$ 面板上切割三个尺寸为 $3\text{mm} \times 75\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的测试试样。在 SEMCO 筒柱的模具中挤出所述环氧组合物。将模具在鼓风烘箱中在 125°C 下固化 60 分钟, 加热速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。然后在燃烧室中测试试样进行 12 秒和 60 秒垂直燃烧测试。燃烧长度以 mm 记录。测试每个环氧基组合物的三个样品, 将结果取平均值。

[0142] 放热性

[0143] 将 100g 所述前体组合物填充至直径为 100mm 、高度为 35mm 的不锈钢圆底杯中。将电力热电偶置于所述前体的中心。然后将所述前体置于鼓风烘箱中并运行固化循环来固化所述前体, 所述固化循环中使用 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将烘箱温度由 23°C 升高至 175°C 。然后将温度保持在 175°C 下 1 小时。通过将在所述前体组合物中的热电偶所记录的最大热

量减去烘箱热量（即由热电偶记录的最大温度减去 175℃）来计算放热峰。

[0144] 动态机械热分析 (DMTA)

[0145] 对于 DMTA 测试,使用可得自 Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ 08854, USA 的 DMTAV 流变仪。对于测试试样的制备,在 2 个有机硅隔离衬垫之间涂布所述前体至约 0.3mm 的厚度,并使用加热速率为 2-5℃ / 分钟的自 23℃ 至 175℃ 的固化循环在鼓风烘箱中进行固化。然后将温度保持在 175℃ 下 1 小时,以完全固化所述环氧基组合物。在 175℃ 下固化 1 小时完成之后,将已固化的环氧基组合物在 45 分钟的时间内冷却至 23℃。

[0146] 然后切割出尺寸为 5mm×10mm 的测试试样,进行 DMTA 测试以评估玻璃化转变温度 (T_g)。DMTA 设置如下:

[0147] 使用模式:拉伸模式(静态力跟踪动态力)

[0148] 驱动组件的取向:水平

[0149] 测量的温度范围:-50℃ /+300℃

[0150] 加热速率为:2℃ / 分钟

[0151] 测量频率为:1Hz

[0152] 应变为:0.05%

[0153] 密度

[0154] 将相应的前体浇注至模具中,并使用之前描述的在“压缩强度”测试方法中所述的温度程序在鼓风烘箱中进行固化,从而制得环氧基组合物的样品。将环氧基组合物的固化试样从模具移除,并记录它们的精确尺寸。每个试样均称重量,并且以 g/cm³ 为单位计算和记录其密度。

[0155]

材料列表		
(1)	DEN 431	酚醛清漆环氧树脂, 苯酚甲醛酚醛清漆与环氧氯丙烷的反应产物, 得自 Dow Chemical Company Ltd (英国 West Drayton)
(2)	ERISYS GA-240	四缩水甘油基间二甲苯二胺(Tetraglycidyl meta-xylenediamine), 得自 CVC Speciality Chemicals Inc. (美国纽约州 Moorestown)
(3)	METH/E	甲基纳迪克酸酐(Methyl nadic anhydride), 甲基降冰片烯邻苯二甲酸酯的酸酐, 来自 Lonza S.P.A, (意大利 Scanzorosciate)
(4)	ECA 100N	甲基四氢邻苯二甲酸酐, 来自 Dixie chemicals (美国得克萨斯州)
(5)	Curezole 2MA-OK	咪唑衍生物, G.Grolman GmbH (德国 Neuss)
(6)	ANCAMINE 2441	脂环族胺, 得自 Air Products (美国宾夕法尼亚州 Allentown)
(7)	Omnisure BC 120	三氯化硼胺络合物, 得自 CVC Speciality Chemicals Inc. (美国纽约州 Moorestown)
(8)	Ancamine 2337S	脂族胺, 得自 Air Products (美国宾夕法尼亚州 Allentown)
(9)	Exolit RP 6500	封装的红磷, 得自 Clariant (德国法兰克福)。
(10)	Space Rite S 11	三水合铝, 得自 Alantis GmbH (德国法兰克福)
(11)	硼酸锌 467	抑烟剂, 得自 Great Lakes (英国曼彻斯特)
(12)	SCOTCHLITE D32/4500	空心玻璃微球, 有效最大尺寸为 85 微米, 得自 3M Company (美国明尼苏达州 St. Paul)
(13)	双氰胺 CG 1200	1-氰基胍, 环氧硬化剂, 得自 Air Products (美国宾夕法尼亚州 Allentown)

[0156] 实例

[0157] 实例 1 和比较例 1-6

[0158] 在每个情况中通过在 2.0 升机械大型混合机 (可购自德国 Linden GmbH) 中将下表 1 中所列的化合物进行组合, 来制备环氧基组合物。

[0159] 在表 1 中, 所有浓度均以重量百分比给出。

[0160] 使用水冷却, 在混合过程中维持低于 35℃ 的温度。在第一步中, 在 20 至 40rpm 下将环氧树脂与封装的红磷、三水合铝和硼酸锌混合约 20 分钟, 直至获得均匀共混物。然后加入硬化剂体系, 之后再混合 15 分钟。然后搅拌加入空心玻璃微球, 之后再混合 20 分钟。

[0161] 作为最终步骤, 通过施加 100 毫巴真空 5 分钟而将所述均匀共混物脱气。将前体制品储存在 -18℃ 下。

[0162] 通过使所述前体经受如上测试方法部分“压缩强度”小节中所述的自 23℃ 至 125℃ 的固化循环而固化所述前体。

[0163] 除了比较例 C6 的制品之外,所有的前体制品均为具有光滑且均匀稠度的糊剂。比较例 C6 的制品是不可挤出的,仅测量放热性。

[0164] 未固化前体的挤出速率以及已固化环氧基组合物的压缩强度、光学烟密度、垂直燃烧测试和 DMTA 测量,如之前在测试方法部分中所描述的那样进行。这些测量的结果总结于表 2 和 3 中。

[0165] 表 1:前体组合物的成分

[0166]

组分(wt%)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	实例 1
DEN 431 (酚醛清漆环氧树脂)		22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8
ERISYS GA-240 (四缩水甘油基间二甲苯二胺)	22.8						
METH/E (甲基降冰片烯邻苯二甲酸酯的酸酐)			26				26
ECA 100NC (甲基四氢邻苯二甲酸酐)	26	26		26	26		
Curezol 2MA-OK (2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪 异氰脲酸加合物二水合物, 熔点= 260℃)					0.5		
ANCAMINE 2441 (脂环族胺, 熔点 121℃)	0.5	0.5	0.5			0.4	0.3
Omnicure BC 120 (三氯化硼胺络合物)				0.5			
Ancamine 2337S (脂族胺, 熔点 63-78℃)							0.2
双氰胺 CG 1200 (熔点 209-212℃)						0.1	
SCOTCHLITE D32/4500 (玻璃微球)	22	22	22	22	22	22	22
Exolit RP 6500 (封装的红磷)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
Space Rite S 11, (三水合铝)	20	20	20	20	20	20	20
硼酸锌	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

[0167] 表 2: 前体组合物和已固化组合物各自的性质

[0168]

测试	C1	C2	C3	C4	C5	C6	实例 1
DMTA (T _g)	—	151	128	143	151	—	150
DMTA (起始)	—	137	105	129	137	—	135
放热性 (°C)	—	70	70	50	71	85	50
初始挤出速率 (g/min)	100	100	88	180	90	—	110
3 天之后的挤出速率 (g/min)	5	72	45	85	15	—	80
5 天之后的挤出速率 (g/min)	—	60	—	70	—	—	65
在 20°C 下的压缩强度 (MPa)	—	75	—	—	—	—	77
在 80°C 下的压缩强度 (MPa)	—	60	—	—	—	—	55
在 120°C 下的压缩强度 (MPa)	—	53	24	45	54	—	44
在 135°C 下的压缩强度 (MPa)	—	45	19	23	38	—	40
在 150°C 下的压缩强度 (MPa)	—	25	—	—	—	—	25
在 12 秒之后的垂直燃烧测试 - 燃烧长度 (mm)	—	—	—	—	—	—	25
在 60 秒之后的垂直燃烧测试 - 燃烧长度 (mm)	—	—	—	—	—	—	111
光学烟密度	—	—	—	—	—	—	125
密度 (g/cm ³)							0.7

[0169] 表 3 : 在进行排放试验之后实例 1 制品的有毒气体排放

[0170]

在燃烧之后的气体排放 [ppm]	HCN	CO	NO _x	SO ₂	HF	HCl
	15	55	< 2	< 10	< 1	< 1