



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102958972 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201180031375. 9

代理人 吴亦华

(22) 申请日 2011. 06. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 59/22 (2006. 01)

61/358, 478 2010. 06. 25 US

C08L 63/00 (2006. 01)

C08G 59/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C04B 26/14 (2006. 01)

2012. 12. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041138 2011. 06. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/163154 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 R·图拉克希亚 H·A·奈克

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

聚合物混凝土组合物

(57) 摘要

用于聚合物混凝土的可固化组合物,其包含:
(A) 至少一种环氧树脂成分,其包含 (A1) 至少一种环氧树脂,和 (A2) 至少一种二乙烯基芳烃二氧化物;和 (B) 至少一种硬化剂成分;其中在所述环氧树脂成分中存在足够浓度的二乙烯基芳烃二氧化物,致使所述二乙烯基芳烃二氧化物降低所述可固化组合物的粘度并提供由所述可固化组合物制成的固化聚合物混凝土产品的必要性质。二乙烯基芳烃二氧化物降低可固化组合物的粘度,并同时提供聚合物混凝土应用必要的性质;并且二乙烯基芳烃二氧化物有助于提高聚合物混凝土的热变形温度 (HDT) 和改善大型聚合物混凝土部件的尺寸稳定性而不损害所述聚合物混凝土的任何其他性质。

1. 一种用于聚合物混凝土的可固化组合物,其包含:
 - (A) 至少一种环氧树脂成分,其包含以下物质的掺合物:
 - (A1) 至少一种环氧树脂,和
 - (A2) 至少一种二乙烯基芳烃二氧化物;
 - (B) 至少一种硬化剂成分;和
 - (C) 至少一种集料;

其中所述可固化组合物适合于提供由所述可固化组合物制成的固化聚合物混凝土产品。

2. 权利要求1的可固化组合物,其中被固化的所述组合物提供热变形温度大于约 50°C 的固化产品。

3. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种集料包括二氧化硅、砂、石英、花岗岩及其混合物。

4. 权利要求1的可固化组合物,其中所述集料的浓度在约 85 重量%至约 95 重量%的范围内。

5. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种环氧树脂(A1)包括芳族环氧化物。

6. 权利要求5的可固化组合物,其中所述芳族环氧化物包括双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、或其混合物。

7. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种环氧树脂(A1)的浓度在约 65 重量%至约 85 重量%的范围内。

8. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种二乙烯基芳烃二氧化物(A2)包括二乙烯基苯二氧化物。

9. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种二乙烯基芳烃二氧化物的浓度在约 15 重量%至约 35 重量%的范围内。

10. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种硬化剂成分包括酸酐、羧酸、胺化合物、酚化合物或其混合物。

11. 权利要求1的可固化组合物,其中所述至少一种硬化剂成分的浓度在约 20 重量%至约 40 重量%的范围内。

12. 权利要求1的可固化组合物,其中所述环氧树脂成分(A)包括环氧树脂活性稀释剂(A3)。

13. 一种用于制备可固化组合物的方法,其包括混合以下成分:

- (A) 至少一种环氧树脂成分,其包含:
 - (A1) 至少一种环氧树脂,和
 - (A2) 至少一种二乙烯基芳烃二氧化物;和
- (B) 至少一种硬化剂成分;和
- (C) 至少一种集料;

其中所述可固化组合物适合于提供由所述可固化组合物制成的固化聚合物混凝土产品。

14. 一种固化产品,其包含固化的权利要求1的所述组合物。

15. 权利要求14的固化产品,其具有大于约 50°C 的热变形温度。

16. 一种用于制备权利要求 14 的固化产品的方法,其包括以下步骤:

(I) 混合:

(A) 至少一种环氧树脂成分,其包含:

(A1) 至少一种环氧树脂,和

(A2) 至少一种二乙烯基芳烃二氧化物;和

(B) 至少一种硬化剂成分;和

(C) 至少一种集料;

其中所述可固化组合物适合于提供由所述可固化组合物制成的固化聚合物混凝土产品;和

(II) 在约 0°C 至约 300°C 的温度下热固化步骤 (I) 中制备的所述组合物。

17. 一种制品,其由权利要求 14 的所述固化产品制成。

18. 权利要求 17 的制品,其中所述产品是聚合物混凝土。

聚合物混凝土组合物

[0001] 发明背景

[0002] 发明领域

[0003] 本发明涉及具有二乙烯基芳烃二氧化物的可固化聚合物混凝土组合物和由所述可固化聚合物混凝土组合物制成的固化产品。

[0004] 背景和相关技术描述

[0005] 可用于制造聚合物混凝土的可固化组合物通常使用环氧树脂、例如单或二缩水甘油醚作为聚合物混凝土组合物的稀释剂，而聚合物混凝土进而用于制造固化产品，例如机械工具。通常，所述环氧树脂稀释剂与可商购的液体环氧树脂例如 D. E. R. TM 331 混合，并与固化剂一起形成可固化聚合物混凝土组合物。环氧树脂稀释剂的存在有助于将可固化组合物的粘度降低到所述可固化组合物可用于聚合物混凝土应用所需要的粘度水平。

[0006] 然而，在可固化制剂、例如用于制造大型聚合物混凝土部件的制剂中使用的环氧树脂稀释剂，也降低了所述制剂的反应性和玻璃化转变温度；并且，同时，不利地使所生成的由所述包含环氧树脂稀释剂的可固化制剂制成的固化产品在聚合物混凝土部件所需的性质方面降低。

[0007] 例如，衡量聚合物混凝土的一个重要性质是热变形温度 (HDT)，在由包含环氧树脂稀释剂的制剂制成的固化产品中，HDT 可能降低。HDT 在聚合物混凝土应用中是大型（例如，通常从 50kg 到 10,000kg）聚合物混凝土部件的尺寸稳定性的指标；其中“尺寸稳定性”是混凝土部件在经受较高温度时保持其形状的能力。

[0008] 因此，在建筑业中，如果可以在没有不利地影响聚合物混凝土的其他性质例如粘度、反应性、玻璃化转变温度和热固性材料（可固化聚合物）体系的机械性质之下提高聚合物混凝土部件的 HDT，将是有利的。

[0009] 希望改善大型聚合物混凝土部件的 HDT，这进而改善所述大型聚合物混凝土部件的尺寸稳定性，同时保持所述聚合物混凝土部件的其他性质的良好平衡。还希望用没有现有技术的环氧树脂稀释剂的问题的替代化合物来代替以前用于现有技术中的可固化组合物中所使用的环氧树脂稀释剂。

[0010] 发明概述

[0011] 在一种实施方式中，本发明涉及包含二乙烯基芳烃二氧化物例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0) 的聚合物混凝土制剂。二乙烯基芳烃二氧化物（例如 DVBD0）降低可固化组合物的粘度，并同时为所述组合物提供制造聚合物混凝土所必需的性质；没有聚合物混凝土制剂中使用的已知环氧树脂稀释剂的缺点。

[0012] 例如，在本发明聚合物混凝土组合物中使用二乙烯基芳烃二氧化物的一个优点在于二乙烯基芳烃二氧化物有助于提高由所述可固化组合物制成的固化产品的 HDT，而没有损害所述可固化组合物或由其制造的固化产品的任何其他性质。HDT 的改善提供了大型聚合物混凝土部件改善的尺寸稳定性。使用二乙烯基芳烃二氧化物还有助于使所述组合物的粘度保持得类似于例如使用现有技术的环氧树脂稀释剂的组合物的粘度。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明的一种广义实施方式包括用于聚合物混凝土的可固化组合物,其包含:(A)至少一种环氧树脂成分,其包括(A1)至少一种环氧树脂,和(A2)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物;(B)硬化剂成分;和(C)至少一种集料;其中在所述环氧树脂成分中存在足够浓度的二乙烯基芳烃二氧化物,致使所述二乙烯基芳烃二氧化物降低所述可固化组合物的粘度;并且提供HDT的改善而不损害由所述可固化组合物制成的固化聚合物混凝土产品的玻璃化转变温度(T_g)和机械性质。

[0015] 在制备本发明的可固化聚合物混凝土树脂组合物混合物中,所述混合物可以包含至少一种环氧树脂,组分(A1)。环氧树脂是含有至少一个邻位环氧基的那些化合物。环氧树脂可以是饱和的或不饱和的、脂族、环脂族、芳香族或者杂环的,并可以被取代。所述环氧树脂也可以是单体或者聚合体。可用于本发明中的环氧树脂可以选自本技术领域的任何已知环氧树脂。可用于本发明的环氧树脂的详细列举见于Lee, H. 和Neville, K., Handbook of Epoxy Resins(环氧树脂手册), McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第2章, 257-307页;其通过引用并入本文。

[0016] 在此公开的实施方式中用作本发明的组分(A1)的环氧树脂可以变化,并包括常规和可商购的环氧树脂,它们可以单独或者以两种或更多种的组合使用。在选择用于在此公开的组合物中的环氧树脂中,不应该只考虑最终产品的性质,而且还要考虑组合物的粘度及其可能影响所述树脂组合物加工的其他性质。

[0017] 技术人员已知的特别适合的环氧树脂是基于多官能醇、酚、环脂族羧酸、芳香胺或氨基苯酚与表氯醇的反应产物。一些非限制性实施方式包括,例如,双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对氨基苯酚的三缩水甘油醚。技术人员已知的其他合适的环氧树脂包括表氯醇分别与邻甲酚和苯酚酚醛清漆树脂的反应产物。也可能使用两种或更多种环氧树脂的混合物。

[0018] 可用于本发明中制备可固化环氧树脂成分的环氧树脂可以选自可商购的产品。例如,可以使用得自The Dow Chemical Company的D. E. R.™ 331™、D. E. R. 332、D. E. R. 334、D. E. R. 580、D. E. N.™ 431、D. E. N. 438、D. E. R. 736、或D. E. R. 732环氧树脂。作为本发明的例证说明,环氧树脂组分(a)可以是液体环氧树脂D. E. R. 383(DGEBPA),其环氧当量为175-185,粘度为9.5Pa·s,和密度为1.16g/cc。可用于所述环氧树脂组分的其他商业环氧树脂可以是D. E. R. 330、D. E. R. 354或D. E. R. 332。

[0019] 可用于本发明的其他合适的环氧树脂公开在例如美国专利号3,018,262、7,163,973、6,887,574、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719、和5,405,688;PCT公布WO 2006/052727;和美国专利申请公布号20060293172、20050171237和2007/0221890A1;每一个在此通过引用并入本文。

[0020] 在优选实施方式中,可用于本发明组合物的环氧树脂包括任何芳族或脂族缩水甘油醚或缩水甘油胺或环脂族环氧树脂。例如,用于本发明的环氧树脂的一种实施方式可以是双酚A的二缩水甘油醚(DGEB A)及其衍生物。其他环氧树脂可以选自但不限于:双酚F环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、脂环族环氧树脂、线性脂族环氧树脂、四溴双酚A环氧树脂和其组合。

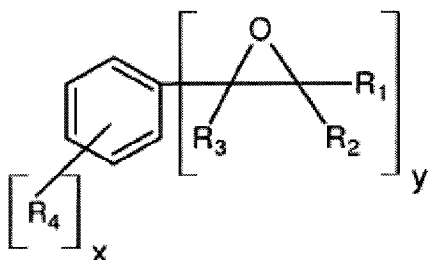
[0021] 所述至少一种环氧树脂,组分(A1),在所述环氧树脂混合物组合物中存在的浓度范围通常可以从约40重量%(wt%)至约95wt%、优选从约50wt%至约90wt%、更优选从

约 65wt% 至约 85wt%。使用超过和低于如上所述的浓度将影响粘度和反应性并因此影响物理和机械性质。

[0022] 在本发明的一种广义实施方式中,可固化聚合物混凝土组合物的组分 (A),环氧树脂制剂,包括至少一种二乙烯基芳烃二氧化物化合物,组分 (A2)。可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物化合物可以包含例如任何取代的或未取代的芳烃核,所述芳烃核在任何环位置中带有有一个、两个或更多个乙烯基。例如,二乙烯基芳烃二氧化物的芳烃部分可以由苯、取代苯、(取代的)环-环化苯或同系键合的(取代的)苯、或其混合构成。所述二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基苯部分可以是邻位、间位或对位异构体、或其任何混合物。其他的取代基可以由耐 H_2O_2 基团构成,所述基团包括饱和烷基、芳基、卤素、硝基、异氰酸酯、或 $RO-$ (其中 R 可以是饱和烷基或芳基)。环-环化苯可以由萘、四氢萘等构成。同系键合的(取代的)苯可以由联苯、二苯醚等构成。

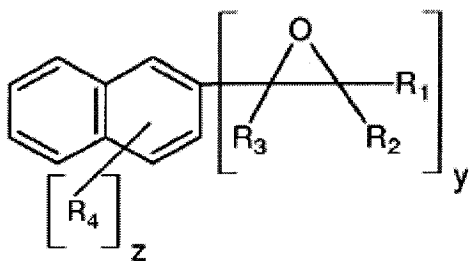
[0023] 用来制备本发明组合物的二乙烯基芳烃二氧化物化合物总的可以由如下的一般化学结构 I-IV 来说明:

[0024]



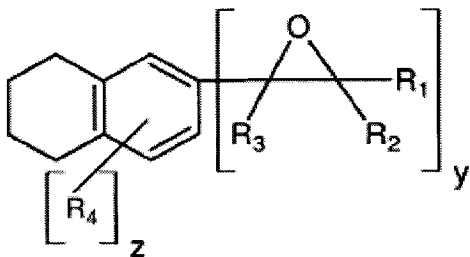
[0025] 结构 I

[0026]



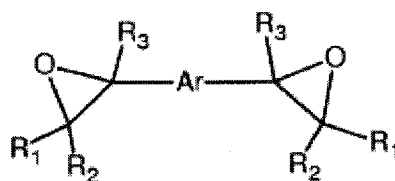
[0027] 结构 II

[0028]



[0029] 结构 III

[0030]



[0031] 结构 IV

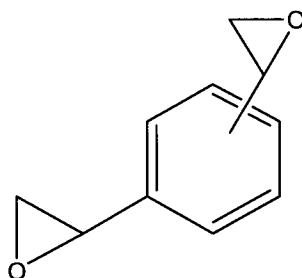
[0032] 在本发明的二乙烯基芳烃二氧化物共聚单体的以上结构 I、II、III 和 IV 中,各 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基;或耐 H_2O_2 基团,包括例如卤素、硝基、异氰酸酯或 RO 基团,其中 R 可以是烷基、芳基或芳烷基; x 可以是 0 到 4 的整数; y 可以是大于或等于 2 的整数; $x+y$ 可以是小于或等于 6 的整数; z 可以是 0 到 6 的整数; $z+y$ 可以是小于或等于 8 的整数;和 Ar 是芳烃片段,包括例如 1,3-亚苯基。此外, R_4 可以是反应性基团,包括环氧化物、异氰酸酯、或任何的反应性基团,并且 Z 根据取代方式可以是 0 到 6 的整数。

[0033] 在一种实施方式中,用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可以通过例如由 Marks 等于 2008 年 12 月 30 日提交的美国专利临时申请序号 61/141457 中描述的方法来生产,所述申请通过引用并入本文。可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物成分还公开在例如美国专利 No. 2,924,580 中,所述专利通过引用并入本文。

[0034] 在另一种实施方式中,可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可以包含,例如,二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基联苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物、及其混合物。

[0035] 在本发明的优选实施方式中,环氧树脂制剂中使用的二乙烯基芳烃二氧化物化合物可以是例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO)。最优选地,可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物化合物包括,例如,如下面结构 V 的化学式所示的二乙烯基苯二氧化物:

[0036]



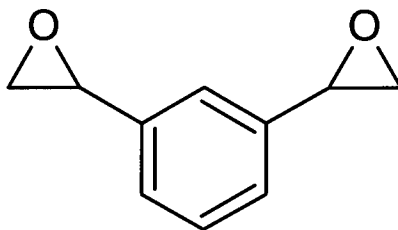
[0037] 结构 V

[0038] 以上 DVBDO 化合物的化学式可以如下: $C_{10}H_{10}O_2$;所述 DVBDO 的分子量为约 162.2;所述 DVBDO 的元素分析约为: C, 74.06; H, 6.21; 和 O, 19.73, 环氧当量约 81g/mol。

[0039] 二乙烯基芳烃二氧化物,特别是来源于二乙烯基苯的那些,例如 DVBDO,是液体粘度相对低但刚性和交联密度比常规环氧树脂高的二环氧化物类别。

[0040] 下面的结构 VI 示出了可用于本发明的 DVBDO 的优选化学结构的一种实施方式:

[0041]



[0042] 结构 VI

[0043] 下面的结构 VII 示出了可用于本发明的 DVBD0 的优选化学结构的另一种实施方式：

[0044]



[0045] 结构 VII

[0046] 当通过本技术领域已知的方法制备 DVBD0 时,可能获得三种可能的异构体之一:邻位,间位,和对位。因此,本发明包括由以上结构的任何一个单独地或作为其混合来说明的 DVBD0。上面的结构 VI 和 VII 分别显示了 DVBD0 的间位(1,3-DVBD0)和对位异构体。邻位异构体罕见;并且通常地,大多产生的 DVBD0 是间位(结构 VI)与对位(结构 VII)异构体的比率为约 9:1 到约 1:9 的范围。作为一种实施方式,本发明优选包括结构 VI 比结构 VII 的比率在约 6:1 到约 1:6 的范围内,在其它的实施方式中,结构 VI 与结构 VII 的比率可以在约 4:1 到约 1:4 或约 2:1 到约 1:2 的范围内。

[0047] 在本发明的又一个实施方式中,二乙烯基芳烃二氧化物可以含有一定量(例如小于约 20wt%)的取代芳烃。取代芳烃的量 and 结构取决于将二乙烯基芳烃前体制备成二乙烯基芳烃二氧化物所用的方法。例如,通过二乙基苯(DEB)脱氢制备的二乙烯基苯可以包含一定量的乙基乙烯基苯(EVB)和 DEB。在与过氧化氢反应时,EVB 产生乙基乙烯基苯一氧化物,而 DEB 保持不变。这些化合物的存在可以将二乙烯基芳烃二氧化物的环氧当量(按 ASTM D-1652 测量)增加到大于纯化合物的环氧当量值,但是在环氧树脂部分为 0 至 99% 的水平下可以使用。

[0048] 在一种实施方式中,可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物包含,例如,一种低粘度液体环氧树脂,DVBD0。在本发明方法中使用的二乙烯基芳烃二氧化物的粘度范围在 25℃ 下通常从约 0.001Pas 至约 0.1Pas,优选从约 0.01Pas 至约 0.05Pas,并更优选从约 0.01Pas 至约 0.025Pas。

[0049] 本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的使用要求热稳定性以允许在适度温度(例如从约 100℃ 至约 200℃ 的温度)下配制或加工所述二乙烯基芳烃二氧化物长达几小时(例如至少 2 小时)而不会低聚或均聚。配制或加工期间的低聚或均聚通过粘度或胶凝(交联)的显著增加(例如大于 50 倍)而显现。本发明的二乙烯基芳烃二氧化物具有充分的热稳定性,使得所述二乙烯基芳烃二氧化物不会在前述适度温度下在配制或加工期间经历粘度或胶凝的显著增加。

[0050] 可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的另一种有利性质是它的刚性。二乙烯基芳烃二氧化物的刚性性质利用在《聚合物性质预测》(Prediction of Polymer

Properties), Dekker, New York, 1993 中描述的 Bicerano 法, 通过计算出的所述二氧化物除侧链以外的旋转自由度数来度量。用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的刚性通常可以在约 6 到约 10、优选约 6 到约 9、更优选约 6 到约 8 旋转自由度的范围内。

[0051] 所述二乙烯基苯二氧化物在本发明聚合物混凝土制剂中的浓度将取决于在所述制剂中所使用的其他制剂成分并将取决于其他制剂成分的浓度。一般说来, 作为制剂的组分 (A2) 的二乙烯基芳烃氧化物用于本发明中的浓度, 基于总组合物的重量, 在一种实施方式中范围通常可以从约 5wt% 至约 60wt%; 在另一种实施方式中从约 10wt% 至约 50wt%; 在又一种实施方式中从约 12wt% 至约 40wt%; 在再一种实施方式中从约 15wt% 至约 35wt%。使用超过和低于如上所述的浓度将影响粘度和反应性并因此影响物理和机械性质。

[0052] 硬化剂成分, 组分 (B), 可用于本发明的可固化聚合物混凝土树脂组合物, 可包括本技术领域用于固化环氧树脂的任何已知传统硬化剂。可固化的聚合物混凝土组合物中可用的硬化剂 (也称为固化剂或交联剂) 可以选自例如本技术领域公知的那些固化剂, 包括但不限于酸酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇、或其混合物。

[0053] 可用于本发明的硬化剂成分的例子可以包括已知可用于固化环氧树脂基组合物的任何共反应性或催化固化材料。这样的共反应性固化剂包括, 例如, 多胺、聚醚胺、聚酰胺、聚氨基酰胺、双氰胺、多酚、聚合硫醇、多羧酸和酸酐、及其任何组合等。适合的催化固化剂包括叔胺、季铵卤化物、路易斯酸例如三氟化硼、和其任何组合等。共反应性固化剂的其他具体例子包括苯酚酚醛清漆树脂、双酚 A 酚醛清漆树脂、二环戊二烯的苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、二氨基二苯砜、苯乙烯-马来酸酐 (SMA) 共聚物; 及其任何组合。在常规共反应性环氧固化剂中, 胺以及含氨基或酰胺基的树脂和酚醛树脂是优选的。

[0054] 双氰胺 (“dicy”) 可以是可用于本发明的固化剂的一种优选实施方式。因为 dicy 需要相对高的温度来激活它的固化性质, 所以 dicy 具有提供延迟固化的优点; 因此, dicy 可以添加于环氧树脂中并在室温下 (约 25°C) 储存。

[0055] 用于可固化的聚合物混凝土树脂组合物中的硬化剂量一般在约 5wt% 至约 60wt%、优选约 10wt% 至约 50wt%, 并更优选约 20wt% 至约 40wt% 的范围。通常, 使用的固化剂量基于与环氧基团相比的当量处于化学计量平衡或以下。使用超过和低于如上所述的浓度将影响粘度和反应性并因此影响物理和机械性质。

[0056] 本发明包括可用于制备可固化聚合物混凝土树脂组合物的一种或多种集料。“集料”是用于建筑业的材料, 可以包括例如二氧化硅、砂、砾石、陶瓷、碎石、石英、花岗岩及其混合物, 它们可以用作本发明中的集料。可用于本发明的集料颗粒具有足够的尺寸, 例如颗粒的直径通常例如在一种实施方式中从约 0.01mm 至约 30mm、在另一种实施方式中从约 0.04mm 至约 15mm。可用于本发明的集料描述于例如美国混凝土研究所 (American Concrete Institute) 2007 年 8 月的 ACI 教育公报 (ACI Education Bulletin) El-07 中, “Aggregates for Concrete (混凝土集料)”。

[0057] 用于本发明的集料的浓度, 范围通常可以从 50wt% 至约 95wt%, 优选从约 60wt% 至约 95wt%; 更优选从约 70wt% 至约 95wt%; 并最优选从约 85wt% 至约 95wt%。比上面提到的水平低的集料将导致机械性质差。

[0058] 在制备本发明的可固化组合物中, 在例如一种实施方式中, 本发明的可固化聚合

物混凝土树脂组合物可以任选包含至少一种固化催化剂。用于本发明的催化剂可以适合于所述至少一种环氧树脂的聚合,包括均聚。或者,如果使用催化剂的话,用于本发明的催化剂可以适合于所述至少一种环氧树脂与所述至少一种固化剂之间的反应。

[0059] 可用于本发明的任选的固化催化剂可以包括本技术领域公知的催化剂,例如含有胺、膦、杂环氮、铵、磷、铈、铈部分的催化剂化合物,和其任何组合。本发明催化剂的一些非限制性例子可以包括,例如,乙基三苯基磷、苄基三甲基氯化铵;美国专利 No. 4, 925, 901 中描述的杂环含氮催化剂,所述专利通过引用并入本文;咪唑;三乙胺;和其任何组合。

[0060] 可用于本发明的固化催化剂的选择不受限制,可以使用环氧树脂体系的常用催化剂。当使用催化剂时,催化剂的优选例子包括叔胺、咪唑、有机膦、酸式盐,及其混合物。

[0061] 最优选的固化催化剂包括叔胺和咪唑,例如三乙胺、三丙胺、三丁胺、2- 甲基咪唑、苄基二甲胺、2- 苯基咪唑、及其混合物等。

[0062] 用于本发明的任选催化剂的浓度范围通常可以从 0wt% 至约 5wt%, 优选从约 0.01wt% 至约 7wt%, 更优选从约 1wt% 至约 8wt%, 并最优选从约 2wt% 至约 10wt%。

[0063] 本发明的可固化组合物可以任选包含可用于它们的目的应用的一种或多种其他附加添加剂,例如已知可用于制备、储存、和固化聚合物混凝土树脂组合物的添加剂。例如,可用于本发明组合物的任选的添加剂可以包括,但不限于,反应催化剂、树脂稳定剂、加工助剂、溶剂、其他树脂、填充剂、纤维、增塑剂、催化剂失活剂、表面活性剂、流动改性剂、着色剂、颜料、染料、消光剂、脱气剂、阻燃剂(例如无机阻燃剂,卤化阻燃剂和非卤化阻燃剂如含磷材料)、增韧剂、固化引发剂、固化抑制剂、润湿剂、消泡剂、热塑性塑料、加工助剂、紫外阻断化合物、荧光化合物、紫外稳定剂、纤维补强剂、抗氧化剂、冲击改性剂包括热塑性粒子,及其混合物。以上列举旨在示例性而非限制性。本发明制剂的优选添加剂可以由本领域技术人员优化。

[0064] 用于本发明的任选添加剂的浓度,范围通常可以从 0wt% 至约 5wt%, 优选从约 0.01wt% 至约 7wt%, 更优选从约 1wt% 至约 8wt%, 并最优选从约 2wt% 至约 10wt%。

[0065] 通过在容器中混合如下组分完成本发明的可固化聚合物混凝土树脂组合物的制备:作为部分 A 的环氧树脂制剂;作为部分 B 的硬化剂成分,以及任选的催化剂,和添加到部分 A 或部分 B 的其他添加剂;然后让所述组分配制成聚合物混凝土树脂热固性组合物。本发明的制剂或组合物的组分可以用任何次序混合,来提供本发明的可热固组合物。任何上面提到的任选的各种各样制剂添加剂,例如填充剂,也可以在混合期间或在混合之前添加到组合物中,以形成该组合物。

[0066] 所述聚合物混凝土树脂组合物的所有组分通常在能够制备对于期望的聚合物混凝土应用具有低粘度的有效环氧树脂成分的温度下混合和分散。所有组分混合期间的温度一般可以从约 0°C 至约 100°C, 并优选从约 20°C 至约 50°C。

[0067] 从如上所述的二乙烯基芳烃二氧化物制备的本发明的聚合物混凝土树脂组合物,具有改善的 HDT,而且没有损害最终固化产品的机械性质。例如,本发明的基于聚合物混凝土树脂的热固性材料的 HDT 范围一般从约 50°C 至约 300°C, 优选从约 45°C 至约 275°C, 更优选从约 40°C 至约 150°C。

[0068] 由本发明的方法制备的聚合物混凝土树脂组合物的粘度范围在 25°C 下一般从约 100mPa-s 至约 200,000mPa-s, 优选从约 150mPa-s 至约 100,000mPa-s, 更优选从约

200mPa-s 至约 50,000mPa-s。

[0069] 本发明的可固化聚合物混凝土树脂制剂或组合物可以在常规加工条件下固化形成热固性材料。所生成的热固性材料或固化产品表现出优秀的热-机械性质,例如良好的韧性和机械强度,同时保持高度热稳定性。

[0070] 可以通过如下执行产生本发明的热固性产品的方法:重力浇注,真空浇铸,浸渍,喷洒;用振动凝固;以及由本领域技术人员制订的此类方法。

[0071] 固化反应条件包括,例如,在通常从约 0°C 至约 300°C、优选从约 5°C 至约 250°C、并更优选从约 10°C 至约 120°C 的温度范围下执行反应。

[0072] 可固化或可热固组合物的固化可以进行例如足以固化所述组合物的一段预定时间。例如,固化时间可以选择在约 1 分钟至约 24 小时之间、优选在约 10 分钟至约 12 小时之间、更优选在约 100 分钟至约 8 小时之间。

[0073] 本发明的固化过程可以是分批或连续的过程。过程中使用的反应器可以是本领域技术人员公知的任何反应器和辅助设备。

[0074] 通过固化本发明的聚合物混凝土树脂组合物制备的固化产品有利地表现出改善的 HDT 并具有平衡的热和机械性质。同时,HDT 通常取决于所用的固化剂、集料和环氧树脂,作为一种例证,本发明的聚合物混凝土树脂的 HDT 可以比它相应的传统聚合物混凝土树脂高约 50 百分比(%)至约 100%。通常,本发明的聚合物混凝土树脂的 HDT 可以从约 40°C 至约 200°C,更优选从约 50°C 至约 130°C。

[0075] 作为本发明的一个例证,可以用本发明的可固化聚合物混凝土树脂组合物并用掺入到所述树脂组合物中的补强材料制成固化的聚合物混凝土复合材料产品。例如,所述补强材料可以选自金属嵌片、玻璃、碳、或聚合物纤维包括例如连续丝、织物和无纺毡片、和短切丝及其混合物。

[0076] 作为本发明的例证说明,通常本发明的固化聚合物混凝土产品可用于精密机械工具等。由这种固化聚合物混凝土制成的机械工具的一个优点是与金属制成的可比部件比较,提高了振动阻尼。

[0077] 实施例

[0078] 以下实施例和比较例进一步详细说明本发明,但是不应被解释成限制其范围。

[0079] 在下面的实施例中,使用了各种术语和名称,例如:

[0080] "HDT" 表示热变形温度。

[0081] "NPGDGE" 表示新戊基二缩水甘油醚并可从 Polystar LLC 商购。

[0082] "DSC" 表示差示扫描热量计。

[0083] D. E. R. 331 环氧树脂是 EEW 为 188 的环氧树脂并可从 The Dow Chemical Company 商购。

[0084] D. E. H. 58 固化剂是可从 The Dow Chemical Company 商购的胺固化剂。

[0085] Chemcure 190 是胺固化剂并可从 Polystar LLC 商购。

[0086] 在下面实施例中,使用标准分析设备和方法,例如:

[0087] HDT 按照 ASTM D648 测量。

[0088] 拉伸强度、拉伸模量和伸长率按照 ASTM D638 测量。

[0089] Tg 测量

[0090] 固化制剂的玻璃化转变温度 (T_g) 使用 T. A. Instruments Q200 差示扫描量热仪 (DSC) 测量。将固化板的小样品 ($\sim 10\text{mg}$) 放在具有盖的 DSC 铝盘中,并在氮气吹扫下以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 30°C 加热到 150°C ,冷却,然后第二次重新加热。第二次加热扫描使用半外推的切线法进行分析,来报告所述体系的固化 T_g 。

[0091] 粘度测量

[0092] 使用来自 T. A. Instruments 的 ARES 流变仪 (Advanced Rheometric Expansion System, SN 50001481),其配有 Orchestrator V7.0.8.23 软件并有 40mm 锥体,进行粘度测量。粘度测量在 25°C 执行。

[0093] 胶凝时间测量

[0094] 用 Shyodu 胶凝定时器进行胶凝时间测量。将 100g 样品放在杯中。低扭矩、同步马达旋转样品中专门形状的搅拌器。当胶凝发生时,停止马达,并从连接到 Shyodu 胶凝定上的时钟测量胶凝时间。

[0095] 环氧树脂成分

[0096] 环氧树脂成分显示在表 I 中。比较例 A 含有标准环氧树脂和标准环氧树脂稀释剂 (NPGDGE)。本发明的两个实施例 (实施例 1 和 2) 含有 DVBD0 (二乙烯基芳烃二氧化物)。

[0097] 表 I- 环氧树脂成分

组分	重量 %		
	比较例 A	实施例 1	实施例 2
D.E.R. 331	75	75	75
NPGDGE	25	12.5	0
DVBDO	0	12.5	25

[0099] 环氧树脂成分的粘度

[0100] 环氧树脂成分的粘度显示在表 II 中。聚合物混凝土组合物的关键是环氧树脂成分的粘度较低。比较例 A 含有标准环氧树脂和标准环氧树脂稀释剂 (NPGDGE)。本专利发明的两个实施例含有 DVBD0 (二乙烯基芳烃二氧化物)。DVBD0 与环氧树脂稀释剂相似地降低环氧树脂成分的粘度。含有 DVBD0 的环氧树脂成分的粘度没有明显增加。

[0101] 表 II- 环氧树脂成分的粘度

组分	比较例 A	实施例 1	实施例 2
粘度, 25°C (mPa.s)	735	793	821

[0103] 硬化剂成分

[0104] 用于比较例 A 与实施例 1 和 2 的硬化剂成分是 D. E. H. 58 和 Chemcure 190 的掺合物。所述成分的详细情况显示在表 III 中。

[0105] 表 III- 硬化剂成分

样品 ID	重量%
	硬化剂成分

[0107]

D.E.H. 58	40
Chemcure 190	60

[0108] 比较例 A、实施例 1 和实施例 2 的可固化组合物显示在表 IV 中。

[0109] 表 IV- 可固化组合物

[0110]

	重量%		
组分	比较例A	实施例1	实施例 2
环氧树脂成分	75	75	75
硬化剂成分	25	25	25

[0111] 胶凝时间测量

[0112] 可固化组合物的凝胶时间显示在表 V 中。聚合物混凝土组合物的关键是具有良好的反应性（胶凝时间较短）。比较例 A 含有标准环氧树脂和标准环氧树脂稀释剂（NPGDGE）。本发明的两个实施例含有 DVBD0（二乙烯基芳烃二氧化物）。结果明确表明含有 DVBD0 的环氧树脂成分的胶凝时间没有明显的增加。DVBD0 可固化组合物的反应性与含有环氧树脂稀释剂的可固化组合物相同。

[0113] 表 V- 胶凝时间测量

[0114]

测试	单位	比较例A	实施例1	实施例 2
胶凝时间	分钟	33.1	35.6	38.5

[0115] 可固化组合物结果

[0116] 可固化组合物结果显示表 VI 中。进行的测试包括 Tg 和 HDT 测量以及机械性质。测试在由可固化组合物制成的透明铸件上进行。

[0117] 表 VI- 可固化组合物结果

[0118]

测试	单位	比较例	实施例1	实施例 2
Tg	°C	71.2	93.3	112.6
HDT	°C	81.6	86.1	100
拉伸强度	MPa	69	74	82
拉伸模量	GPa	3406	3298	3529
伸长率	%	7.4±0.2	8.1 ±1.7	6.8±0.7

[0119] 在本发明中,与对照制剂(比较例 A)相比较,获得明显的 HDT 改善。比较例 A 使用传统的环氧树脂稀释剂新戊二醇二缩水甘油醚;实施例 1 和 2 使用本发明的二乙烯基芳烃二氧化物。HDT 从比较例 A 的 82℃增加到实施例 3 的 100℃。实施例 1 和 2 还显示了玻璃化转变温度(T_g)的明显提高,与比较例 A 的 80℃相比较,分别为 93℃和 112℃。以上实例的机械性质(拉伸强度,拉伸模量和伸长率)没有显著差异。因此,实现了提高 HDT 而没有损害树脂组分的粘度、可固化组合物的反应性(胶凝时间)和可固化组合物的最终机械性质。