



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112673043 B

(45) 授权公告日 2024.03.29

| | |
|---|---|
| (21) 申请号 201980059414.2 | CN 101360788 A, 2009.02.04 |
| (22) 申请日 2019.09.09 | CN 102159636 A, 2011.08.17 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112673043 A | TW 201024270 A, 2010.07.01 |
| (43) 申请公布日 2021.04.16 | US 2015031819 A1, 2015.01.29 |
| (30) 优先权数据 18195417.3 2018.09.19 EP | US 2013140738 A1, 2013.06.06 |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.03.11 | US 6207786 B1, 2001.03.27 |
| (86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2019/073939 2019.09.09 | US 2006197236 A1, 2006.09.07 |
| (87) PCT国际申请的公布数据 W02020/058016 DE 2020.03.26 | CN 107337694 A, 2017.11.10 |
| (73) 专利权人 喜利得股份公司 地址 列支敦士登沙恩 | AU 2013240174 A1, 2014.08.14 |
| (72) 发明人 N·贝伦斯 | US 5973144 A, 1999.10.26 |
| (74) 专利代理机构 北京思益华伦专利代理事务 所(普通合伙) 11418 专利代理师 赵飞 孟昆 | JP 2012136693 A, 2012.07.19 |
| (51) Int. Cl. C08G 59/50 (2006.01) C08G 59/56 (2006.01) | JP 2010194807 A, 2010.09.09 |
| (56) 对比文件 CN 105377937 A, 2016.03.02 CN 104024331 A, 2014.09.03 | US 2013012620 A1, 2013.01.10 |
| | EP 2336221 A1, 2011.06.22 |
| | US 5243014 A, 1993.09.07 |
| | EP 0838499 A1, 1998.04.29 |
| | 王成忠等. 苯并噁嗪/环氧树脂基耐高温防火复合材料的制备与性能研究.《北京化工大学学报(自然科学版)》.2015, (第03期), 胡佳楠等. 三氟甲磺酸金属盐对苯并恶嗪固化及性能影响.《热固性树脂》.2018, (第04期), Daniela Iguchi. Development of Hydrogen-Rich Benzoxazine Resins with Low Polymerization Temperature for Space Radiation Shielding.《ACS Omega》.2018, 第3卷(第9期), 11569-11581. |
| | 审查员 董志瑞 |
| | 权利要求书4页 说明书18页 |

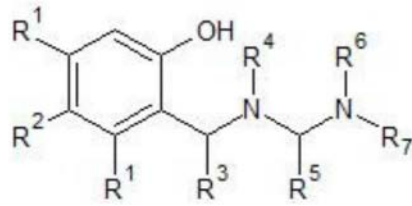
(54) 发明名称
用于环氧树脂混合物的固化剂组合物、环氧树脂混合物和多组分环氧树脂体系

合物中的促进剂的所述用途,所述环氧树脂混合物包含苯并恶嗪-胺加合物和与环氧基反应的胺。

(57) 摘要
本发明涉及用于建筑元件的化学紧固的环氧树脂混合物的固化剂组合物、环氧树脂混合物和多组分环氧树脂体系。本发明另外涉及用于在钻孔中建筑元件的所述化学紧固的方法。本发明还涉及盐(S) 作为在用于化学紧固的环氧树脂混

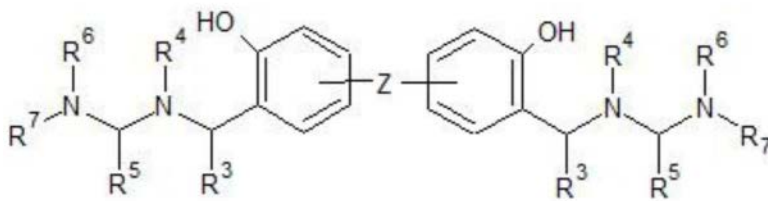
CN 112673043 B

1. 一种固化剂组合物B,其包含选自由以下组成的组的苯并恶嗪-胺加合物:根据式Ia的物质、根据式Ib的物质或其混合物,其具有以下结构:



Ia,

和



Ib,

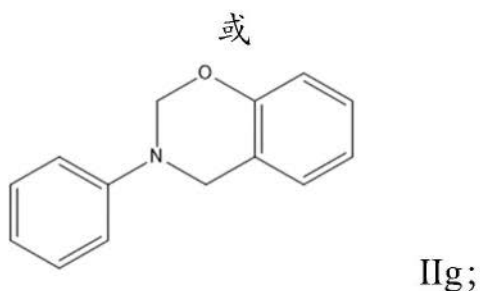
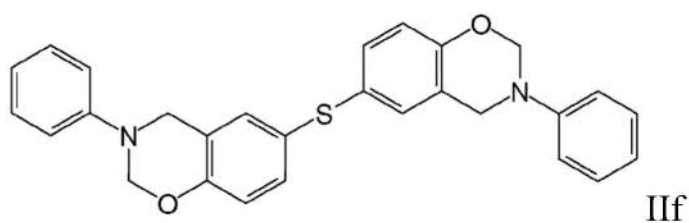
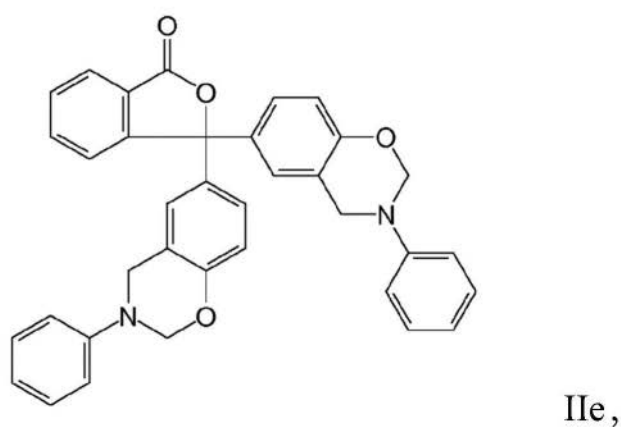
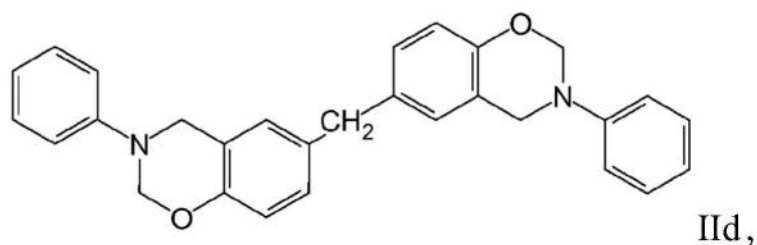
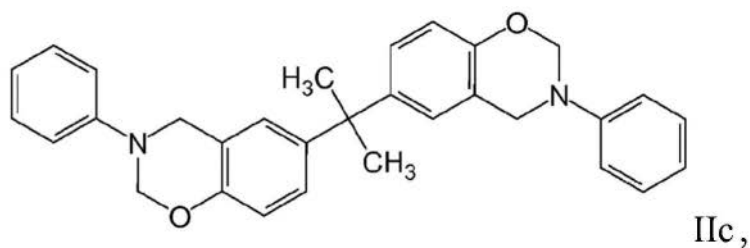
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自H、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂烷基、烷氧基、羟基、羟烷基、羧基、卤基、卤烷基、氨基、氨基烷基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基,并且还选自这些基团中的两种或更多种的组合,所述基团各自未被取代或任选地被取代;

其中 R^6 和 R^7 各自独立地表示H或选自由以下组成的组的氨基、二氨基或聚氨基:脂肪族、脂环族、芳香族或芳脂族氨基,并且还选自这些基团中的两种或更多种的组合,所述基团各自未被取代或任选地被取代;

其中Z选自直接键、-C(O)-、-S-、-O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(R⁸)(R⁹)-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-C(R⁸)(R⁹)-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-C(R⁸)(芳基)-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-C(O)-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-S-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-O-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-S(O)-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-、-[C(R⁸)(R⁹)]_m-S(O)₂-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n、二价杂环和-[C(R⁸)(R⁹)]_m-亚芳基-[C(R¹⁰)(R¹¹)]_n-,其中m和n各自独立地在0和10之间,其中R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地具有与所述基团R¹到R⁵相同的含义;以及

与环氧基反应并且选自由以下组成的组:脂肪族、脂环族、芳香族和芳脂族胺,并且平均每分子具有至少两个键合到氮原子的反应性氢原子的胺,其特征在于所述固化剂组合物B包含至少一种盐S;

其中,所述苯并恶嗪-胺加合物通过使苯并恶嗪与来自脂肪族和/或芳脂族胺的组的胺反应获得,其中所述苯并恶嗪具有以下结构:



其中,与环氧基反应的所述胺选自2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷和其混合物、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、1,3-双(氨基甲基)-环己烷(1,3-BAC)、1,4-双(氨基甲基)-环己烷(1,4-BAC)、2-甲基-1,5-戊二胺(DYTEK A)、(3(4),8(9)双(氨基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷和其异构体混合物(TCD-二胺)、氨基甲基三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷和其异构体混合物(TCD-胺)、1,6-己二胺、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四

亚乙基五胺 (TEPA)、五亚乙基六胺 (PEHA)、1,3-苯二甲胺 (mXDA)、1,4-苯二甲胺 (pXDA) 和 N,N'-二甲基-1,3-苯二甲胺和其两种或更多种的混合物;

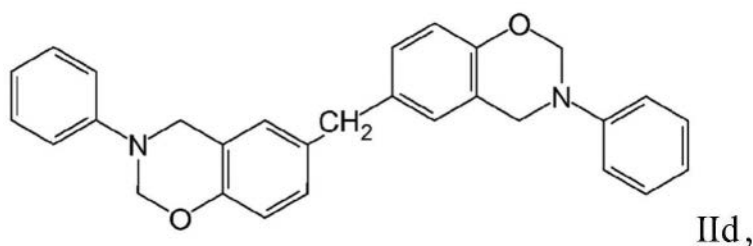
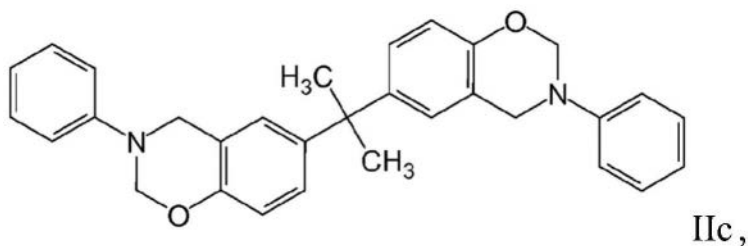
其中,所述盐S选自由以下组成的组:硝酸盐、氢碘酸盐、三氟甲磺酸盐和其混合物;

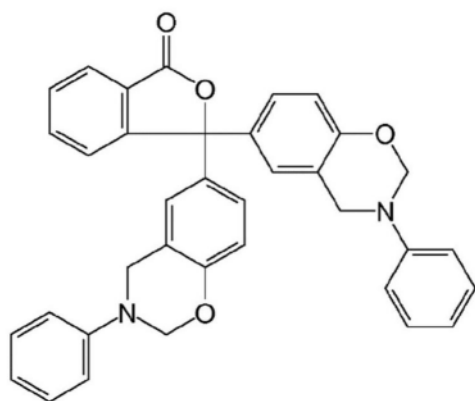
其中,所述盐S的阳离子是选自由以下组成的组的无机阳离子:碱金属、碱土金属、镧系元素、铝、铵(NH_4^+)和其混合物;

其中,以所述固化剂组合物B的总重量计,所述盐S以0.1wt%到15wt%的比例含在所述固化剂组合物B中;以及

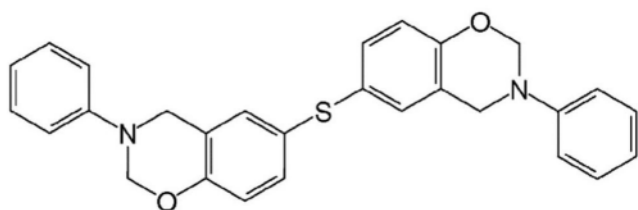
其中,以所述固化剂组合物B的总重量计,所述苯并恶嗪-胺加合物以9wt%到65wt%的比例存在于固化剂组合物B中。

2. 根据前述权利要求1所述的固化剂组合物B,其中所述苯并恶嗪-胺加合物通过使苯并恶嗪与来自二胺和/或多胺的组的胺反应获得,其中所述苯并恶嗪具有以下结构:



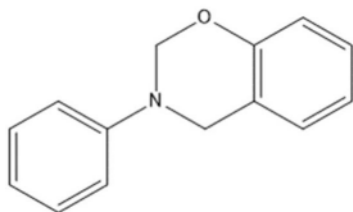


IIe,



IIf

或



IIg。

3. 根据权利要求1所述的固化剂组合物B,其特征在于与环氧基反应的所述胺选自3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、2-甲基-1,5-戊二胺(DYTEK A)、1,3-苯二甲胺(mXDA)和1,3-双(氨基甲基)-环己烷(1,3-BAC)和其混合物。

4. 一种环氧树脂混合物,其含有至少一种可固化环氧树脂和根据前述权利要求1至3中任一项所述的固化剂组合物B。

5. 根据权利要求4所述的环氧树脂混合物,其中所述盐S还包含在所述可固化环氧树脂中。

6. 一种用于在钻孔中建筑元件的化学紧固的方法,其中根据权利要求4或5所述的环氧树脂混合物用于所述化学紧固。

用于环氧树脂混合物的固化剂组合物、环氧树脂混合物和多组分环氧树脂体系

[0001] 本发明涉及用于建筑元件的化学紧固的环氧树脂混合物的固化剂组合物、环氧树脂混合物和多组分环氧树脂体系。本发明另外涉及用于在钻孔中建筑元件的化学紧固的方法。本发明还涉及盐(S)作为在用于化学紧固的环氧树脂混合物中的促进剂的用途,环氧树脂混合物包含苯并恶嗪-胺加合物和与环氧基反应的胺。

[0002] 一段时间以来,已知基于可固化环氧树脂和胺固化剂的多组分砂浆化合物,并且其被用作粘合剂、用于修补裂缝的腻子粉和用于在各种基材的钻孔中紧固建筑元件(如锚定杆、钢筋和螺钉)的化学锚。然而,已知的砂浆化合物在如阿联酋(Unted Arab Emirates)这样的高温国家中受到极大的限制,因为砂浆化合物的负载能力(破坏负载)从35°C的温度开始降低。此外,高温对建筑工地上砂浆化合物的处置性能和处理时间有负面影响。

[0003] 对于常规砂浆组合物,应提供高比例的低粘度组分、低填充剂比例和粗填充剂,以便在实现良好的处置性能,尽管这就高温下在负载下的低蠕变性能而言是不利的。此外,由于高比例的非反应性或非交联稀释剂和较少反应性组分而实现长处理时间,并且这阻止短固化时间。

[0004] 基于环氧胺的砂浆化合物大体上具有缓慢固化动力学、延长适用期或胶凝时间,以及通常低耐热性和抗蠕变性。这意味着它们可容易地处置并且仅在窄温度范围内达到良好负载值。基于环氧胺的砂浆化合物的固化时间大体上通过选择适当胺和/或通过添加催化剂(如叔胺、醇和酸)来设定。

[0005] 从现有技术已知在用于多组分环氧树脂混合物的固化剂组分中使用苯并恶嗪-胺加合物与胺的组合。举例来说,EP 014 99 89 A2描述苯并恶嗪和质子化胺的水性分散液。分散液可干燥和固化以便产生表面涂层和引物。苯并恶嗪与胺的混合物在135°C下固化。

[0006] WO 2013/063236 A1描述一种多组分体系,具体地说用于涂层,其由苯并恶嗪、胺和环氧化物组成并且在约100°C的高温下固化。苯并恶嗪-胺-环氧加合物和苯并恶嗪-胺加合物作为可能的中间产物前置。

[0007] WO 2013/048851 A1描述来自苯并恶嗪与胺和硫醇的混合物的反应的寡聚物和聚合物。公开苯并恶嗪、硫醇和胺的可固化组合物,固化温度为至少100°C。

[0008] 从其中使用苯并恶嗪-胺加合物的现有技术已知的环氧体系的缺点为其缓慢的固化时间。这使得这些体系不适合于化学紧固,具体地说,不适合于作为化学锚的钻孔中的锚定紧固构件。将温度增加到高于80°C为不切实际的,尤其对于在室外应用。具体地说,从现有技术已知的混合物,其由苯并恶嗪、胺和环氧组分组成,因此用于建筑工地固化太缓慢,并且因此不合适。

[0009] 申请号为17207545.9的尚未公开的专利申请描述了包含苯并恶嗪-胺加合物和胺的固化剂组合物,苯并恶嗪-胺加合物以至少8.5wt%的比例存在于固化剂组合物中。由于苯并恶嗪-胺加合物固有的OH和叔胺官能团,其加速环氧化物与胺的反应,因此通常可在没有聚或低聚促进剂(如酚醛清漆)的情况下使用苯并恶嗪-胺加合物以便避免如与粘度有关

的问题。尽管如此,其中苯并恶嗪-胺加合物用作固化剂的环氧树脂混合物大体上具有约10到12小时的长固化时间。如果固化剂组合物具有高比例的苯并恶嗪-胺加合物,那么这特别重要。

[0010] 然而,由于化学锚的长固化时间延迟在建筑工地上起作用,因此有利的是对已经具有足够强度的环氧-胺体系,例如在六个小时之后起作用。

[0011] 因此,本发明解决的问题是提供一种环氧树脂混合物,其含有至少一种苯并恶嗪-胺加合物并且适合于紧固目的。与常规砂浆化合物相比,在具有可比较高的拔出强度的情况下,固化时间旨在较短。具体地说,本发明解决问题是提供一种环氧树脂混合物,与常规砂浆化合物相比,其在高温下(例如在35°C到50°C的温度范围内)具有较短的固化时间和改善的拔出强度。此外,期望环氧树脂混合物与常规砂浆化合物相比在水填充的钻孔中表现出改善的拔出强度。

[0012] 本发明解决的问题通过根据权利要求1所述的固化剂组合物解决。在从属权利要求中提供根据本发明的固化剂组合物的优选的实施例,其可任选地彼此组合。

[0013] 本发明另外涉及根据权利要求10所述的环氧树脂混合物,和根据权利要求12所述的多组分环氧树脂体系。在从属权利要求中提供根据本发明的环氧树脂混合物和多组分环氧树脂体系的优选的实施例,其可任选地彼此组合。

[0014] 本发明另外涉及根据权利要求14所述的用于在钻孔中化学紧固建筑元件的方法。

[0015] 本发明还涵盖根据权利要求15所述的至少一种盐(S)作为在环氧树脂混合物中的促进剂的用途。

[0016] 在本发明的上下文中,上文和以下描述中使用的术语具有以下含义:

[0017] “脂肪族化合物”为无环或环状的饱和或不饱和的碳化合物,不包括芳香族化合物;

[0018] “环脂族化合物”为具有碳环结构的化合物,不包括苯衍生物或其它芳族体系;

[0019] “芳脂肪族化合物”为具有芳香族主链的脂肪族化合物,使得在官能化芳脂肪族化合物的情况下,存在的官能团与化合物的脂肪族而不是芳香族部分键合;

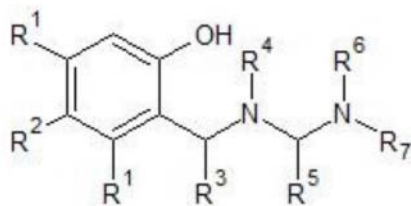
[0020] “芳香族化合物”为遵循Hückel规则($4n+2$)的化合物;

[0021] “胺”为通过用烷基替换一个、两个或三个氢原子而衍生自氨的化合物,并且具有通用结构为 RNH_2 (伯胺)、 R_2NH (仲胺)和 R_3N (叔胺)(参见:《IUPAC化学术语(IUPAC Chemical Terminology)》,第2版(“黄金书(Gold Book)”),由A.D.McNaught和A.Wilkinson编辑,布莱克威尔科学出版社(Blackwell Scientific Publications),牛津(1997)):和

[0022] “盐”为由带正电荷的离子(阳离子)和带负电荷的离子(阴离子)组成的化合物。这些离子之间存在离子键。表述“硝酸盐”描述衍生自硝酸(HNO_3)并且包含硝酸根(NO_3^-)作为阴离子的化合物。表述“亚硝酸盐”描述衍生自亚硝酸(HNO_2)并且包含亚硝酸根(NO_2^-)作为阴离子的化合物。表述“卤素盐”描述包含周期表的第7族元素作为阴离子的化合物。具体地说,表述“卤素盐”应理解意指包含氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)或碘离子(I^-)作为阴离子的化合物。表述“三氟甲磺酸盐”描述衍生自三氟甲磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)并且包含三氟甲磺酸根(CF_3SO_3^-)作为阴离子的化合物。在本发明的上下文中,术语“盐”还涵盖盐的对应的水合物。在本发明的上下文中,用作促进剂的盐(S)也被称作“盐”。

[0023] 根据本发明,固化剂组合物(B)包含苯并恶嗪-胺-加合物,所述苯并恶嗪-胺加合

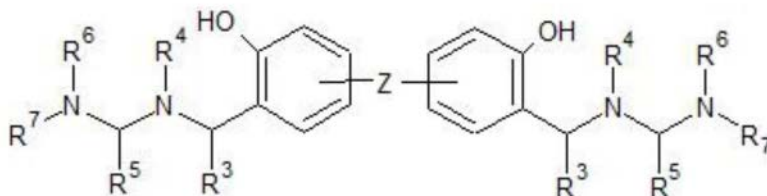
物选自自由以下组成的组：根据式Ia的物质、根据式Ib的物质和其混合物，其具有以下结构：



Ia,

[0024]

和



Ib,

[0025] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自H、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂烷基、烷氧基、羟基、羟烷基、羧基、卤基、卤烷基、氨基、氨基烷基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基，并且还选自这些基团中的两种或更多种的组合，所述基团有可能各自未被取代或任选地被取代；

[0026] 其中 R^6 和 R^7 各自独立地表示H或选自自由以下组成的组的氨基、二氨基或聚氨基：脂肪族、脂环族、芳香族或芳脂族氨基，并且还选自这些基团中的两种或更多种的组合，所述基团有可能各自未被取代或任选地被取代；

[0027] 其中Z选自直接键、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(R^8)(R^9)-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-C(R^8)(R^9)-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-C(R^8)(芳基)-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-C(O)-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-S-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-O-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-S(O)-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、 $-[C(R^8)(R^9)]_m-S(O)_2-[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ 、二价杂环和 $-[C(R^8)(R^9)]_m$ -亚芳基- $[C(R^{10})(R^{11})]_n-$ ，其中m和n各自独立地在0和10之间，优选地在0和5之间，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地具有与基团 R^1 到 R^5 相同的含义。

[0028] 此外，固化剂组合物(B)包含与环氧基反应并且选自自由以下组成的组，并且平均每分子具有至少两个键合到氮原子的反应性氢原子的胺：脂肪族、脂环族、芳香族和芳脂族胺。

[0029] 根据本发明，来自自由以下组成的组的至少一种盐(S)用作促进剂：硝酸盐、亚硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合。以固化剂组合物的总重量计，盐(S)优选地以0.1wt%到15wt%的比例含在固化剂组合物中。

[0030] 现有技术描述苯并恶嗪-胺加合物，其以与相关苯并恶嗪和胺组分平衡的溶液形式存在。这些混合物可通过加热聚合。如果将环氧组分添加到苯并恶嗪和胺的混合物中，那么由这三种组分形成大量不同的加合物，所述加合物在加热时也聚合。

[0031] 本发明使得有可能在建筑工地上在高温下使用含苯并恶嗪-胺-加合物的环氧树脂混合物作为所谓的“化学锚”。因此获得一种化学锚，其即使在高温下的短固化时间之后也具有有利负载特性。

[0032] 根据本发明的固化剂组合物在用于紧固目的的环氧树脂混合物中的使用导致固化反应的显著加速。固化的化合物表现出出色的在高温下的拔出强度,并且因此可在仅短时间段之后,在约4到6小时内,并且有时甚至早得多进行负载。因此,根据本发明的固化剂组合物和由其制备的环氧树脂混合物特别适合用于高温国家。此外,固化的混合物表现出在水填充的钻孔中优异的拔出强度。

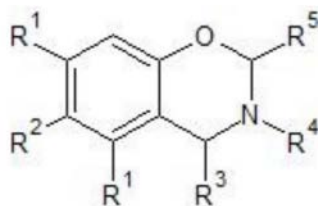
[0033] 对于根据结构Ia和Ib的苯并恶嗪-胺加合物,优选地, R^3 和 R^5 各自为H。

[0034] 此外,Z优选地选自直接键、 $-C(R^8)(R^9)-$ 、 $-C(R^8)$ (芳基)-、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二价杂环和 $-[C(R^8)(R^9)]_m-$ 亚芳基- $[C(R^{10})(R^{11})]_n-$,其中m和n各自独立地在0和5之间。Z特别优选地选自直接键或 $-C(R^8)(R^9)-$,其中 R^8 和 R^9 各自独立地选自H或 C_1-C_4 烷基,优选地H或甲基,或一起形成二价内酯基团。

[0035] 在有利的实施例中,根据结构Ia和Ib,在苯并恶嗪-胺加合物中的 R^3 和 R^5 各自为H,并且Z具有上文给出的含义。

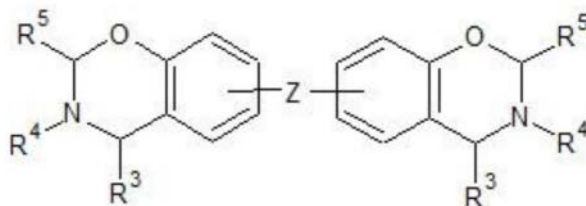
[0036] 在优选的实施例中,苯并恶嗪-胺加合物以9wt%到65wt%,优选地9.5wt%到55wt%,更优选地10wt%到45wt%,并且特别优选地10wt%到35wt%的比例存在于固化剂组合物(B)中。

[0037] 苯并恶嗪-胺加合物通过使至少一种苯并恶嗪组分与至少一种胺组分,优选地芳香族或芳脂族胺、二胺组分和/或多元胺组分反应来获得。在不限制本发明的范围的情况下,用于制备苯并恶嗪-胺加合物的适合苯并恶嗪优选地具有以下结构:



IIa,

[0038] 或

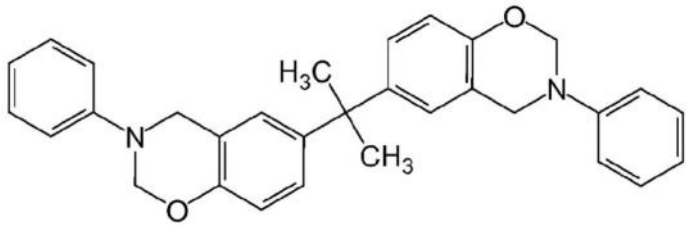


IIb,

[0039] 其中 R^1 到 R^5 和Z具有上文给出的含义。

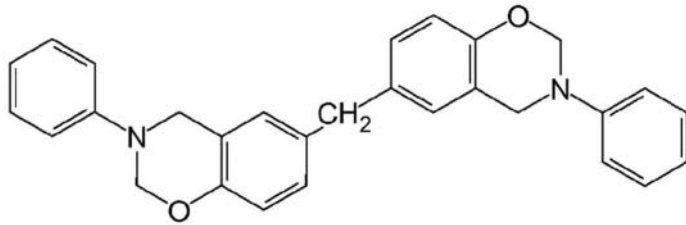
[0040] 在苯并恶嗪-胺加合物的有利的实施例中, R^3 和 R^5 各自表示H,并且Z选自直接键、 $-C(R^8)(R^9)-$ 、 $-C(R^8)$ (芳基)-、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二价杂环和 $-[C(R^8)(R^9)]_m-$ 亚芳基- $[C(R^{10})(R^{11})]_n-$,其中m和n各自独立地在0和5之间。Z特别优选地选自直接键或 $-C(R^8)(R^9)-$,其中 R^8 和 R^9 各自独立地选自H或 C_1-C_4 烷基,优选地H或甲基,或一起形成二价内酯基团。

[0041] 苯并恶嗪优选地选自以下结构:

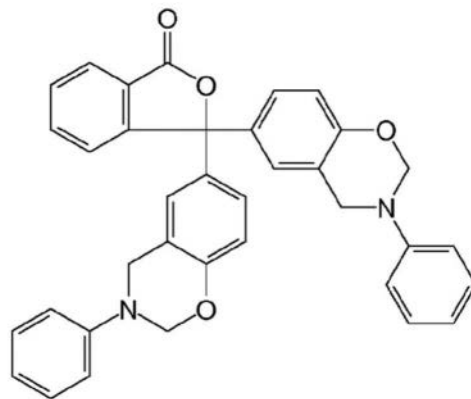


IIc,

[0042]

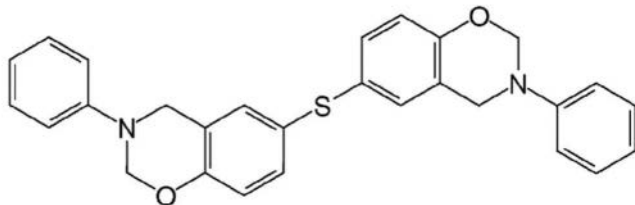


IIId,



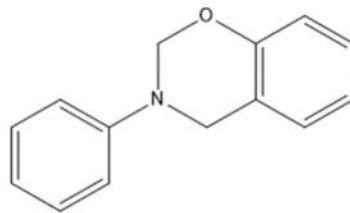
IIe,

[0043]



IIIf

和



IIg。

[0044] 在不限制本发明的范围的情况下,用于制备苯并恶嗪-胺加合物的合适的胺和/或作为与环氧基反应的胺用于固化剂组合物(B)优选地选自下组:非支链或支链 C_2 - C_{10} 烷基二胺、 C_2 - C_{10} 聚亚烷基多胺和优选地含有被取代或未被取代的苯环的芳香族和芳脂族胺。

[0045] 胺可单独地使用或以所提到的胺中的两种或更多种的混合物形式使用。已发现由两种或更多种胺构成的胺混合物是有利的。

[0046] 烷基二胺优选地选自2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷和其混合物(TMD)、

3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、1,3-双(氨基甲基)-环己烷(1,3-BAC)、1,4-双(氨基甲基)-环己烷(1,4-BAC)、2-甲基-1,5-戊二胺(DYTEK A)、(3(4)、8(9)双(氨基甲基)二环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷和其异构体混合物(TCD-二胺)、氨基甲基三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷和其异构体混合物(TCD-胺)和1,6-六亚甲基二胺。

[0047] 聚亚烷基多胺优选地选自二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)和五亚乙基六胺(PEHA)。

[0048] 芳香族胺优选地选自二乙基甲基苯二胺和4,4'-磺酰基二苯胺,并且芳脂族多胺优选地选自1,3-苯二甲胺(mXDA)和1,4-苯二甲胺(pXDA)和N,N'-二甲基-1,3-苯二甲胺。

[0049] 特别优选的胺为3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、2-甲基-1,5-戊二胺(DYTEK A)、间二甲苯二胺(mXDA)和1,3-双(氨基甲基)-环己烷(1,3-BAC)和其混合物。

[0050] 以下胺也为合适的,例如:1,2-二氨基乙烷(乙二胺)、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-二氨基丁烷、2,2-二甲基-1,3-丙二胺(新戊二胺)、二乙氨基丙胺(DEAPA)、1,3-二氨基戊烷、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,2-和1,4-二氨基环己烷(1,2-DACH和1,4-DACH)、甲基环己基二胺(mCDA)、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、4-氮庚烷-1,7-二胺、1,11-二氨基-3,6,9-三氧十一烷、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,5-二氨基-甲基-3-氮庚烷、1,10-二氨基-4,7-二氧杂癸烷、双(3-氨丙基)胺、1,13-二氨基-4,7,10-三氧十三烷、4-氨基甲基-1,8-二氨基辛烷、2-丁基-2-乙基-1,5-二氨基戊烷、N,N'-双-(3-氨丙基)甲烷、5-(氨基甲基)双环[[2.2.1]庚-2-基]甲胺(NBDA、降冰片烷二胺)、二甲基二丙二醇三胺、二甲基氨基丙基-氨基丙基胺(DMAPAPA)、二氨基二环己基甲烷(PACM)、混合多环胺(MPCA)(例如Ancamine 2168)、二甲基二氨基二环己基甲烷(Laromin C260)、N-乙基氨基哌嗪(N-EAP)、1,14-二氨基-4,11-二氧杂十四烷、二亚丙基三胺、N,N'-二环己基-1,6-己二胺、N,N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二乙基-1,3-二氨基丙烷、N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷、仲聚环氧丙烷二和三胺、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、双(氨基-甲基)三环戊二烯、1,8-二氨基-对薄荷烷、双-(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、二戊胺、N-2-(氨基乙基)哌嗪(N-AEP)、N-3-(氨丙基)哌嗪和哌嗪。

[0051] 上文提到的所有物质或其混合物可用作用于制备苯并恶嗪-胺加合物的苯并恶嗪和胺组分。用于制备苯并恶嗪-胺加合物的各种方法为所属领域的技术人员已知。

[0052] 为了制备苯并恶嗪-胺加合物,上述苯并恶嗪组分中的一种优选地溶解于溶剂中并且在高温下与胺组分反应。胺优选地过量添加。代替溶剂,苯并恶嗪也可溶解在过量的胺组分中。

[0053] 反应时间优选地为30小时或更少,更优选地26小时或更少,并且特别优选地至多约24小时。

[0054] 反应温度优选地为至少50℃并且小于80℃,优选地小于75℃,更优选地小于70℃,甚至更优选地小于65℃,并且特别优选地小于60℃。所获得的苯并恶嗪-胺加合物独立地或以胺组分中的溶液形式获得。

[0055] 根据另外的方法,苯并恶嗪组分溶解在胺组分中。其可与其它物质混合,具体地说与在固化剂组合物(B)中另外使用的物质混合。将混合物在室温(21℃)下储存至少五天,优选地至少六天,更优选地至少一周,以便获得苯并恶嗪-胺加合物的比例为至少8.5wt%的混合物。如果混合物储存时间不够长,那么苯并恶嗪-胺加合物的浓度不够高。

[0056] 固化剂组合物(B)另外包含至少一种与环氧基反应的胺。与环氧基反应的胺为选自自由以下组成的组的二胺或多胺:脂肪族、脂环族、芳香族和芳脂族胺,并且平均每分子具有至少两个键合到氮原子的反应性氢原子。胺可选自上文提到的所有胺和对于环氧-胺体系常见并且为所属领域的技术人员已知的胺。

[0057] 下文给出合适的胺的实例,但是不限制本发明的范围:1,2-二氨基乙烷(乙二胺)、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-二氨基丁烷、2,2-二甲基-1,3-丙二胺(新戊二胺)、二乙胺基丙胺(DEAPA)、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、1,3-二胺基戊烷、1,3-二胺基戊烷、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷和其混合物(TMD)、1,3-双(氨基甲基)-环己烷(1,3-BAC)、1,2-双(氨基甲基)环己烷(1,2-BAC)、己二胺(HMD)、1,2-和1,4-二氨基环己烷(1,2-DACH和1,4-DACH)、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、二亚乙基三胺(DETA)、4-氮杂庚-1,7-二胺、1,11-二氨基-3,6,9-三氧杂十一烷、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,5-二氨基-甲基-3-氮杂戊烷、1,10-二氨基-4,7-二氧杂癸烷、双(3-氨基丙基)胺、1,13-二氨基-4,7,10-三氧杂十三烷、4-氨基甲基-1,8-二氨基辛烷、2-丁基-2-乙基-1,5-二胺基戊烷、N,N-双(3-氨基丙基)甲胺、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、1,3-苯二甲胺(间二甲苯二胺,mXDA)、1,4-苯二甲胺(对二甲苯二胺,pXDA)、5-(氨基甲基)双环[[2.2.1]庚-2-基]甲胺(NBDA,降冰片烷二胺)、二甲基二丙二醇三胺、二甲基氨基丙基氨基丙胺(DMAPAPA)、2-甲基戊二胺(DYTEK A)、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺(异佛尔酮二胺(IPDA))、二氨基二环己基甲烷(PACM)、二乙基甲基苯二胺(DETDA)、4,4'-二氨基二苯砜(氨苯砜)、混合多环胺(MPCA)(例如Ancamine2168)、二甲基二氨基二环己基甲烷(Laromin C260)、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、(3(4),8(9)双(氨基甲基)二环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(异构体的混合物,三环伯胺;TCD-二胺)、甲基环己基二胺(MCDA)、N,N'-二氨基丙基-2-甲基-环己烷-1,3-二胺、N,N'-二氨基丙基-4-甲基-环己烷-1,3-二胺、N-(3-氨基丙基)环己胺,和2-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丙烷-1,3-二胺。

[0058] 在根据本发明的固化剂组合物中的优选的胺为多胺,如2-甲基戊二胺(DYTEK A)、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDA)、1,3-苯二甲胺(间二甲苯二胺,mXDA)、1,4-苯二甲胺(对二甲苯二胺,pXDA)、1,6-二氨基-2,2,4-三甲基己烷(TMD)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)、N-乙基氨基哌啶(N-EAP)、(3(4),8(9)双(氨基甲基)二环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(异构体的混合物,三环伯胺;TCD-二胺)、1,14-二氨基-4,11-二氧杂十四烷、二亚丙基三胺、2-甲基-1,5-戊二胺、N,N'到二环己基-1,6-己二胺、N,N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷、N,N'-二乙基-1,3-二氨基丙烷、N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷、仲聚氧化丙烯二和三胺、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、双(氨基-甲基)三环戊二烯、1,8-二氨基-对薄荷烷、双(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC)、二戊胺、N-2-(氨基乙基)哌啶(N-AEP)、N-3-(氨基丙基)哌啶、哌啶和甲基环己基二胺(mCDA)。

[0059] 与环氧基反应的胺和用于制备苯并恶嗪-胺加合物的胺可相同或不同。相同的胺优选地既用于与环氧基反应的胺和又用于制备苯并恶嗪-胺加合物。

[0060] 硫醇、二硫醇和/或聚硫醇,优选地选自自由以下组成的组:脂肪族、脂环族、芳香族和芳脂族硫醇和其混合物,也可用作胺的替代物和/或作为用于固化剂组合物(B)的另外的

添加剂。

[0061] 根据本发明,固化剂组合物含有至少一种盐(S)作为促进剂。根据本发明,盐(S)为选自由以下组成的组的至少一种盐:硝酸盐、亚硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合。盐(S)优选地为至少一种选自由以下组成的组的盐:硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合。已发现特别优选的盐(S)选自由以下组成的组:硝酸根(NO_3^-)、碘离子(I^-)、三氟甲磺酸根(CF_3SO_3^-)和其组合。

[0062] 碱金属硝酸盐、碱土金属硝酸盐、镧系元素硝酸盐、硝酸铝、硝酸铵和其混合物为特别合适的硝酸盐。对应的硝酸盐为可商购的。碱金属硝酸盐和/或碱土金属硝酸盐,如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 NaNO_3 优选地用作硝酸盐。也可使用盐在硝酸中的溶液作为盐(S),例如含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ 的溶液。为了制备此溶液,将 CaCO_3 溶解在 HNO_3 中。

[0063] 碱金属亚硝酸盐、碱土金属亚硝酸盐、镧系元素亚硝酸盐、亚硝酸铝、亚硝酸铵和其混合物为特别合适的亚硝酸盐。对应亚硝酸盐为可商购的。碱金属亚硝酸盐和/或碱土金属亚硝酸盐,如 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 优选地用作亚硝酸盐。

[0064] 碱金属卤化物、碱土金属卤化物、镧系元素卤化物、卤化铝、卤化铵和其混合物为特别合适的卤素盐。对应卤素盐为可商购的。卤素优选地选自由以下组成的组:氯离子、溴离子、碘离子和其混合物,其中特别优选地使用碘离子。

[0065] 碱金属三氟甲磺酸盐、碱土金属三氟甲磺酸盐、镧系元素三氟甲磺酸盐、三氟甲磺酸铝、三氟甲磺酸铵和其混合物为特别合适的三氟甲磺酸盐。对应三氟甲磺酸盐为可商购的。碱金属硝酸盐和/或碱土金属硝酸盐,如 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 优选地用作三氟甲磺酸盐。

[0066] 原则上,盐(S)的阳离子可为有机、无机或其混合物。盐(S)的阳离子优选地为无机阳离子。

[0067] 合适的有机阳离子为例如被有机基团,如 C_1 - C_6 -烷基取代的铵阳离子,如四乙基铵阳离子。

[0068] 盐(S)的合适的无机阳离子优选地为选自由以下组成的组的阳离子:碱金属、碱土金属、镧系元素、铝、铵(NH_4^+)和其混合物,更优选地,选自由以下组成的组:碱金属、碱土金属、铝、铵和其混合物,并且甚至更优选地选自由以下组成的组:碱金属、碱土金属、铝和其混合物。盐(S)的特别优选的阳离子选自由以下组成的组:钠、钙、铝、铵和其混合物。

[0069] 因此以下化合物或组分特别适用作盐(S): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸钙,通常用作 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 四水合物)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ 的混合物、 KNO_3 (硝酸钾)、 NaNO_3 (硝酸钠)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (硝酸镁,通常用作 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 六水合物)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸铝,通常用作 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 九水合物)、 NH_4NO_3 (硝酸铵)、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (亚硝酸钙)、 NaCl (氯化钠)、 NaBr (溴化钠)、 NaI (碘化钠)、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (三氟甲磺酸钙)、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (三氟甲磺酸镁)和 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (三氟甲磺酸锂)。

[0070] 根据本发明的固化剂组合物可包含一种或多种盐(S)。盐既可单独使用,也可以特定盐中的两种或多种的混合物使用。

[0071] 为了改善盐(S)在固化剂组合物中的溶解度特性,可将盐(S)溶解在合适的溶剂中并相应地作为溶液使用。为此目的,例如有机溶剂,如甲醇、乙醇和丙三醇为合适的。然而,水也可用作溶剂,也可将其与上文提到的有机溶剂的混合物使用。为了制备对应的盐溶液,将盐(S)添加到溶剂并搅拌,优选地直到它完全溶解。

[0072] 以固化剂组合物的总重量计,盐(S)优选地以0.1wt%到15wt%的比例含在固化剂

组合物中。以固化剂组合物的总重量计,盐(S)以0.5wt%到12wt%的比例,更优选地,以1.0wt%到10wt%的比例,甚至更优选地以1.5wt%到8.0wt%的比例含在所述固化剂组合物中。

[0073] 在另一有利实施例中,固化剂组合物(B)包含至少一种选自以下的组的另外的添加剂:促进剂、粘合促进剂、增稠剂和填充剂。

[0074] 以固化剂组合物的总重量计,非反应性稀释剂(溶剂)可优选地含有量为至多30wt%,例如1wt%到20wt%。合适的溶剂的实例为醇,如甲醇、乙醇或二元醇、低级烷基酮如丙酮、二低级烷基低级烷酰基酰胺如二甲基乙酰胺、低级烷基苯如二甲苯或甲苯、邻苯二甲酸酯或石蜡。以固化剂组合物的总重量计,溶剂的量优选地 $\leq 5\text{wt}\%$ 。

[0075] 以固化剂组合物(B)的总重量计,促进剂以0.001wt%到20wt%,优选地0.001wt%到5wt%的重量比例含在固化剂组合物(B)中。合适的促进剂的实例具体地说为三-2,4,6-二甲基氨基甲基苯酚、2,4,6-三(二甲氨基)苯酚和双[(二甲氨基)甲基]苯酚。合适的促进剂混合物含有2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚和双(二甲氨基甲基)苯酚。这种混合物为可商购的,例如作为Ancamine® K54(赢创(Evonik))。

[0076] 通过使用粘合促进剂,钻孔壁与砂浆化合物的交联得到改进,使得在已固化状态下粘附力增加。合适的粘合促进剂选自以下的组:具有至少一个Si键合的可水解基团的硅烷,如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基-二乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基-三乙氧基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷。具体地说,3-氨基丙基-三甲氧基硅烷(AMMO)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMEO)、2-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷(DAMO)和三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基四胺(TRIAMO)作为粘合促进剂为优选的。另外的硅烷例如在EP3000792A1中描述,其内容在此并入本申请。

[0077] 以固化剂组合物的总重量计,粘合促进剂的含有量可为至多10wt%,优选地0.1wt%到5wt%,更优选地1.0wt%到2.5wt%。

[0078] 硅酸优选地用作增稠剂。以固化剂组合物(B)的总重量计,增稠剂的含有量可为至多10wt%,优选地0.1wt%到5wt%。

[0079] 无机填充剂,具体地说水泥如波特兰水泥或铝酸盐水泥,以及其它水力固化无机物质、石英、玻璃、刚玉、瓷制品、陶器、重晶石、轻晶石、石膏、滑石和/或白垩以及其混合物用作填充剂。此外,增稠剂如烟雾状二氧化硅也可用作无机填充剂。特别合适的填充剂为未表面处理的石英粉末、细石英粉末和超细石英粉末,如Millisil W3、Millisil W6、Millisil W8和Millisil W12,优选地Millisil W12。还可使用硅烷化石英粉末、细石英粉末和超细石英粉末。这些为可商购的,例如来自昆兹沃克(Quarzwirke)的Silbond产品系列。产品系列Silbond EST(用环氧硅烷改性)和Silbond AST(用氨基硅烷处理)为特别优选的。此外,可使用基于氧化铝的填充剂,如来自日本电气化学公司(Denka, Japan)的ASFP型的氧化铝超细填充剂($d_{50}=0.3\mu\text{m}$)或如DAW或DAM的等级,其中类型名称为45($d_{50}<0.44\mu\text{m}$)、07($d_{50}>8.4\mu\text{m}$)、05($d_{50}<5.5\mu\text{m}$)和03($d_{50}<4.1\mu\text{m}$)。此外,可使用来自霍夫曼矿物公司(Hoffman Mineral)的Aktisil AM型细(用氨基硅烷处理, $d_{50}=2.2\mu\text{m}$)和Aktisil EM(用环

氧硅烷处理, $d_{50}=2.2\mu\text{m}$) 表面处理的超细填充剂。

[0080] 无机填充剂可以砂、粉末或模制体的形式添加, 优选地以纤维或球的形式添加。填充剂可存在于下文描述的多组分环氧树脂体系的一个或所有组分中。关于类型和粒度分布/(纤维) 长度的填充剂的合适选择可用于控制与施用相关的特性, 如流变性为、压出力、内部强度、拉伸强度、拔出力 and 冲击强度。

[0081] 在有利的实施例中, 固化剂组合物 (B) 的AHEW (胺氢当量重量) 为20到1000g/EQ, 优选地30到500g/EQ, 更优选地40到350g/EQ, 甚至更优选地50到225g/EQ, 并且特别优选地50到150g/EQ。AHEW值由胺的分子量 (M_w) 除以每分子的反应性氢原子的数目确定 (H 当量 = M_w /官能度)。

[0082] 在实验上, AHEW值可通过测定来自环氧树脂 (具有已知EEW) 与胺组分的混合物的玻璃化转变温度 (T_g) 来获得。在此情况下, 以不同比率测定环氧树脂/胺混合物的玻璃化转变温度。以 $-20\text{K}/\text{min}$ 的加热速率将样品从 21°C 冷却到 -70°C , 在第一加热循环中加热到 250°C (加热速率 $10\text{K}/\text{min}$), 然后再冷却到 -70°C (加热速率 $-20\text{K}/\text{min}$), 并且在最后一个步骤中加热到 200°C ($20\text{K}/\text{min}$)。在第二加热循环中具有最高玻璃化转变温度 (“ T_g2 ”) 的混合物具有环氧树脂和胺的最优比率。AHEW值可由已知EEW和最优环氧树脂/胺比率计算。

[0083] 实例: $\text{EEW}=158\text{g}/\text{mol}$

[0084] 具有最大 T_g2 的胺/环氧树脂混合物: 1g 胺与 4.65g 环氧树脂

[0085] $\text{AHEW (胺)} = \frac{158}{4.65} = 34$

[0086] 本发明另外涉及包含至少一种可固化环氧树脂和如上文所描述的固化剂组合物的环氧树脂混合物。环氧树脂混合物优选地为多组分环氧树脂混合物, 更优选地双组分环氧树脂混合物。

[0087] 所属领域的技术人员已知并且为此目的可商购的大量化合物, 其平均每分子含有多于一个环氧基, 优选地两个环氧基, 可用作在环氧树脂组分 (A) 中的可固化环氧化物。这些环氧树脂可为饱和和不饱和的以及脂肪族、脂环族、芳香族或杂环的, 并且还可具有羟基。其还可含有在混合或反应条件下不引起破坏性二次反应的取代基, 例如烷基或芳基取代基、醚基等。三聚和四聚物环氧化物在本发明的上下文中也是合适的。

[0088] 环氧树脂优选地为衍生自多元醇的缩水甘油醚, 具体地说衍生自如双酚和酚醛清漆的多羟基苯酚的缩水甘油醚, 具体地说, 平均缩水甘油基官能度为1.5或更大, 具体地说2或更大, 例如2到10的那些缩水甘油醚。

[0089] 用于制备环氧树脂的多羟基苯酚的实例为间苯二酚、对苯二酚、2,2-双-(4-羟苯基) 丙烷 (双酚A)、二羟基苯基甲烷 (双酚F)、四溴双酚A、酚醛清漆、4,4'-二羟基苯基环己烷和4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷的异构体混合物。

[0090] 环氧树脂优选为双酚A或双酚F的二缩水甘油醚或其混合物。特别优选地使用具有150到300g/EQ的环氧当量 (EEW) 的基于双酚A和/或F的液体二缩水甘油醚。

[0091] 另外的实例为乙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、双酚A表氯醇树脂和/或双酚F-表氯醇树脂, 例如平均分子量 $M_n \leq 2000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0092] 本发明另外涉及多组分环氧树脂体系, 其包含环氧树脂组分 (A) 和固化剂组分, 所述环氧树脂组分 (A) 含有可固化环氧树脂和固化剂组分, 所述固化剂组分为选自由以下组

成的组的苯并恶嗪-胺加合物:根据式Ia的物质、根据式Ib的物质或其混合物,和与环氧基反应的胺。多组分环氧树脂体系还包含选自以下的盐(S):硝酸盐、亚硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合,所述盐(S)含在环氧树脂组分(A)和/或固化剂组分中。多组分环氧树脂体系优选地为双组分环氧树脂体系。

[0093] 上文陈述适用于可固化环氧树脂、根据式Ia和式Ib的物质和盐(S)。

[0094] 用作促进剂的盐(S)可含在环氧树脂组分(A)或固化剂组分中或环氧树脂组分(A)和固化剂组分中。优选地,盐(S)至少含在固化剂组分中,优选地仅含在固化剂组分中。在此情况下,上文所描述的固化剂组合物用于多组分环氧树脂体系。

[0095] 以树脂组分(A)的总重量计,在环氧组分(A)中的环氧树脂的比例>0wt%到100wt%,优选地10wt%到70wt%,并且特别优选地30wt%到60wt%。

[0096] 除环氧树脂以外,环氧树脂组分(A)可任选地含有至少一种反应性稀释剂。脂肪族、脂环族或芳香族单醇或具体地说比含有芳香族基团的环氧化物粘度低的多元醇的缩水甘油醚用作反应性稀释剂。反应性稀释剂的实例为单缩水甘油醚,例如邻甲苯基缩水甘油醚,和环氧化物官能度为至少2的缩水甘油醚,如1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)、环己烷二甲醇二缩水甘油醚和己二醇二缩水甘油醚,以及三或更高缩水甘油醚,如丙三醇三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPTGE)或三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(TMETGE),其中三羟甲基乙烷三缩水甘油醚为优选的。还可以使用这些反应性稀释剂中的两种或更多种的混合物,优选地含有三缩水甘油醚的混合物,特别优选地作为1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPTGE)或1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDGE)和三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(TMETGE)的混合物。

[0097] 以环氧树脂组分(A)的总重量计,反应性稀释剂优选地存在量为0wt%到60wt%,更优选地1wt%到20wt%。

[0098] 合适的环氧树脂和反应性稀释剂还可发现于来自Michael Dornbusch,Ulrich Christ和Rob Rasing“Epoxidharze,”Vincentz Network GmbH&Co.KG(2015),ISBN 13:9783866308770的标准参考文献中。此处以引用的方式包括这些化合物。

[0099] 在另一实施例中,环氧树脂组分(A)可含有助促进剂,其条件是其与环氧树脂相容。举例来说,叔胺、咪唑或叔氨基苯酚、有机磷、路易斯碱或酸(如磷酸酯)或其中两种或更多种的混合物可用作助促进剂。如上文提到,这些助促进剂还可存在于固化剂组合物(B)中。

[0100] 相对于多组分环氧树脂体系的总重量,环氧树脂组分(A)的比例优选地为5wt%到90wt%,更优选地20wt%到80wt%,甚至更优选地30wt%到70wt%,或最优选地40wt%到60wt%。

[0101] 环氧树脂的EEW可为120到2000g/Eq,优选地140到400g/Eq,具体地说150到300g/Eq。还可使用多种环氧树脂的混合物。

[0102] 相对于多组分环氧树脂体系的总重量,固化剂组合物(B)的比例优选地为10wt%到95wt%,更优选地15wt%到80wt%,甚至更优选地15wt%到60wt%,或特别优选地20wt%到40wt%。

[0103] 此外,环氧树脂组分(A)可含有常规添加剂,具体地说,粘合促进剂和填充剂,如已经针对固化剂组合物描述。

[0104] 以环氧树脂组分(A)的总重量计,粘合促进剂的含有量可为至多10wt%,优选地0.1wt%到5wt%,特别优选地1.0wt%到5.0wt%。

[0105] 上文所描述的无机填充剂优选地用作填充剂。填充剂还可存在于多组分砂浆化合物的一种或所有组分中。以砂浆化合物的总重量计,填充剂的比例优选地为0wt%到90wt%,例如10wt%到90wt%,优选地15wt%到75wt%,更优选地20wt%到50wt%,并且甚至更优选地25wt%到40wt%。

[0106] 另外可设想的多组分环氧树脂混合物的添加剂还可为触变剂,如任选地有机处理后的烟雾状二氧化硅、膨润土、烷基和甲基纤维素和蓖麻油衍生物、塑化剂,如邻苯二甲酸酯或癸二酸酯、稳定剂、抗静电剂、增稠剂、增韧剂、固化催化剂、流变助剂、润湿剂、着色添加剂,如染料或颜料,例如用于不同的组分的染色,用于改善其混合控制,以及润湿剂、脱敏剂、分散剂和用于反应速率的其它控制剂,或其两种或更多种的混合物。

[0107] 以相关组分(环氧树脂组分和/或固化剂组分)的总重量计,非反应性稀释剂(溶剂)可优选地也含有量为至多30wt%,例如1wt%到20wt%。合适的溶剂的实例为醇,如甲醇或乙醇、低级烷基酮如丙酮、二低级烷基低级烷酰基酰胺如二甲基乙酰胺、低级烷基苯如二甲苯或甲苯、邻苯二甲酸酯或石蜡。

[0108] 以环氧树脂组分的总重量计,这种另外的添加剂可优选地以总共0wt%到40wt%的重量比例添加。

[0109] 多组分环氧树脂体系优选地存在于筒或膜袋中,其特征在于它们包含两个或更多个单独的室,其中砂浆化合物的环氧树脂组分(A)和固化剂组合物(B)分开布置以防止反应。

[0110] 对于多组分环氧树脂体系的预期用途,将环氧树脂组分(A)和固化剂组分从单独的室中排出,并且在合适的装置(例如静态混合器或溶解器)中混合。然后借助于已知注射装置将环氧树脂组分(A)和固化剂组分的混合物引入到先前清洁的钻孔中。然后将待紧固的部件插入到环氧树脂混合物中并且对齐。固化剂组分的反应成分通过加成聚合与树脂组分(A)的环氧树脂反应,使得环氧树脂混合物在期望时间段内,优选地在数小时内环境条件下固化。

[0111] 组分A和B优选地以根据EEW和AHEW值产生平衡化学计量的比率混合。

[0112] 优选地出于建筑目的使用根据本发明的环氧树脂混合物或根据本发明的多组分环氧树脂体系。表述“出于建筑目的”是指混凝土/混凝土、钢/混凝土或钢/钢或所述材料中的一种与其它矿物材料的结构粘合,以由混凝土、砖砌和其它矿物材料制成的组分来加固结构,用建筑物品的纤维增强聚合物来加固应用,以由混凝土、钢或其它矿物材料制成的表面来化学紧固,具体地说由建筑元件和锚定构件(如锚定杆、锚定螺栓、(螺纹)杆、(螺纹)套筒、钢筋,螺钉等)在各种基材(如(加固)混凝土、砖砌、其它矿物材料、金属(例如钢)、陶瓷、塑料、玻璃和木材)中的钻孔中来化学紧固。最特别优选地,根据本发明的环氧树脂混合物和根据本发明的多组分环氧树脂体系用于化学紧固锚定构件。

[0113] 本发明还涉及用于在钻孔中建筑元件的化学紧固的方法、根据本发明的环氧树脂混合物或根据本发明的多组分环氧树脂体系如上文所描述用于建筑元件的化学紧固。根据本发明的方法特别适合于混凝土/混凝土、钢/混凝土或钢/钢或所述材料中的一种与其它矿物材料的结构粘合,用于由混凝土、砖砌和其它矿物材料制成的组分的加固结构,用于用

建筑物品的纤维增强聚合物来加固应用,用于由混凝土、钢或其它矿物材料制成的表面来化学紧固,具体地说由建筑元件和锚定构件(如锚定杆、锚定螺栓、(螺纹)杆、(螺纹)套筒、钢筋,螺钉等)在各种基材(如(加固)混凝土、砖砌、其它矿物材料、金属(例如钢)、陶瓷、塑料、玻璃和木材)中的钻孔中来化学紧固。根据本发明的方法非常特别优选地用于锚定构件的化学紧固。

[0114] 本发明还涉及至少一种盐(S)作为在用于建筑元件的化学紧固,具体地说用于在钻孔中锚定紧固元件的环氧树脂混合物中的促进剂的用途,所述盐(S)选自由以下组成的组:硝酸盐、亚硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合。环氧树脂混合物包含至少一种如上文所描述的根据式Ia和/或式Ib的苯并恶嗪-胺加合物和与环氧基反应的胺。优选地,环氧树脂混合物以包含上文所描述的环氧树脂组分(A)和固化剂组分的多组分环氧树脂体系的形式。优选地,盐(S)含在固化剂组分中,并且由此优选地使用如上文所描述的固化剂组合物(B)。

[0115] 在本发明的含义内至少一种盐(S)作为促进剂在环氧树脂混合物中,具体地说在多组分环氧树脂体系中使用,使得有可能显著缩短环氧树脂混合物的固化时间,并且此外确保在仅四到六小时之后足够的拔出强度。此外,固化的环氧树脂混合物在高温下和在水填充的钻孔中具有优异的拔出强度。

[0116] 本发明还涉及至少一种盐(S)在环氧树脂混合物中,具体地说在多组分环氧树脂体系中作为促进剂的用途,所述盐(S)选自由以下组成的组:硝酸盐、亚硝酸盐、卤素盐、三氟甲磺酸盐和其组合。环氧树脂混合物包含至少一种如上文所描述的根据式Ia和/或式Ib的苯并恶嗪-胺加合物和与环氧基反应的胺。优选地,环氧树脂混合物以包含环氧树脂组分(A)和上文所描述的固化剂组分的多组分环氧树脂体系的形式。优选地,盐(S)含在固化剂组分中,并且由此优选地使用固化剂组合物(B)。在本发明的含义内至少一种盐(S)作为促进剂在环氧树脂混合物中,具体地说在多组分环氧树脂混合物中,并且更优选地在多组分环氧树脂混合物的固化剂组分中使用,使得有可能具体地说提高在高温下,例如在35°C到50°C的温度范围内环氧树脂混合物的拔出强度。

[0117] 此外,在本发明的含义内至少一种盐(S)作为促进剂在环氧树脂混合物中,具体地说在多组分环氧树脂混合物中,并且更优选地在多组分环氧树脂混合物的固化剂组分中使用,使得有可能提高在水填充的钻孔中环氧树脂混合物的拔出强度。

[0118] 可在优选实施例的以下描述中发现本发明的其它优点,然而所述优选实施例不理解为以任何方式限制。本发明的所有实施例可在本发明的范围内彼此组合。

[0119] 实例

[0120] 环氧树脂组分(A)

[0121] 起始材料

[0122] 在实例中,分别以名称Araldite GY 240和Araldite GY 282(亨茨曼(Huntsman))商购的基于双酚A和基于双酚F的环氧树脂用作环氧树脂。

[0123] 以名称Dynalsylan GLYMO™(赢创工业(Evonik Industries))可获得的3-缩水甘油基氧基丙基-三甲氧基硅烷用作粘合促进剂。

[0124] 分别以名称Araldite DY-026和Araldite™ DY-T(亨茨曼)可商购的1,4-丁二醇-二缩水甘油醚和三羟甲基丙烷-三缩水甘油醚用作反应性稀释剂。

[0125] 将液体组分手动预混合。随后,添加石英(来自昆兹沃克弗雷兴(Quarzwerke Frechen)的Millisil™ W12)作为填充剂,并且添加烟雾状二氧化硅(来自Cabot Rheinfelden的Cab-0-Sil™ TS-720)作为增稠剂,并且在3500rpm下在80毫巴负压下在溶解器(PC实验室系统(PC laboratory system),体积1L)中搅拌混合物10分钟。

[0126] 在实例中使用的环氧树脂组分(A)的组成在下表1中给出。

[0127] 表1:环氧树脂组分(A)的组成

| 物质 | 功能 | 重量百分比[wt%] |
|--------------------|--------|------------|
| 3-缩水甘油基氧基丙基-三甲氧基硅烷 | 粘合促进剂 | 2.6 |
| 基于双酚A的环氧树脂 | 环氧树脂 | 31.3 |
| 基于双酚F的环氧树脂 | 环氧树脂 | 16.7 |
| 1,4-丁二醇-二缩水甘油醚 | 反应性稀释剂 | 6.0 |
| 三羟甲基丙烷-三缩水甘油醚 | 反应性稀释剂 | 6.0 |
| 石英 | 填充剂 | 34.7 |
| 硅酸 | 增稠剂 | 2.7 |
| | | |
| EEW[g/Eq] | | 256 |

[0129] 固化剂组合物(B)

[0130] 起始材料

[0131] 用于制备固化剂组合物(B)的苯并恶嗪可以商品名称Araldite MT 35600CH(苯并恶嗪A;CAS号:154505-70-1)、Araldite MT 35700CH(苯并恶嗪F;CAS号:214476-06-9)和Araldite MT 35710FST(苯并恶嗪FST:苯并恶嗪F和3-苯基-3,4-二氢-2H-苯并[e][1,3]噁嗪)购自瑞士巴塞尔的亨斯迈先进材料(Huntsman Advanced Materials,Basel, Switzerland)。

[0132] 1,3-环己烷二甲胺(1,3-BAC)、来自日本MGC的间二甲苯二胺(mXDA)、来自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich Germany)的2-哌嗪基-乙胺(N-AEP)、来自德国赢创德固赛的异佛尔酮二胺(IPDA)和来自荷兰英威达(Invista,the Netherlands)的2-甲基五亚甲基二胺(Dytek A)用作制备固化剂组合物(B)的胺。

[0133] 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(其以商品名称Dynasylan AME0购自赢创德固赛)用作粘合促进剂。

[0134] 石英(来自昆兹沃克弗雷兴的Millisil™ W12)和铝酸钙水泥(来自Kerneos SA的Secar 80)用作填充剂,并且烟雾状二氧化硅(来自Cabot Rheinfelden的Cab-0-Sil™ TS-720)用作增稠剂。

[0135] 制备苯并恶嗪-胺加合物

[0136] 将对应的苯并恶嗪溶解在过量胺中,并且在搅拌下将溶液加热24小时到55°C(对于B2:80°C)。获得黄到黄棕色粘稠溶液(苯并恶嗪/胺加合物,约60%于胺中)。

[0137] 制备以下苯并恶嗪-胺加合物:

[0138] B1: 苯并恶嗪FST/1,3-BAC,60%于1,3-BAC中

[0139] B2: 苯并恶嗪F/IPDA,60%于IPDA中

[0140] B3: 苯并恶嗪F/mXDA,60%于mXDA中

[0141] B4: 苯并恶嗪A/N-AEP, 60% 于N-AEP中

[0142] 促进剂

[0143] 在下表2中给出的成分用于制备在固化剂组合物 (B) 中使用的盐 (S) 或促进剂。

[0144] 表2: 使用的盐 (S) 或促进剂的列表

| | 盐 (S) 或促进剂 | 商品名称 | 制造商 |
|--------|----------------------------------|-------------|---------|
| | 硝酸钙 | 硝酸钙四水合物 | 西格玛奥德里奇 |
| | 碳酸钙 | 碳酸钙 | 西格玛奥德里奇 |
| [0145] | 硝酸 70% | 硝酸 | 西格玛奥德里奇 |
| | 碘化钠 | 碘化钠 | 西格玛奥德里奇 |
| | 三氟甲磺酸钙 | 三氟甲烷磺酸钙 | 西格玛奥德里奇 |
| | 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚, 双[(二甲氨基)甲基]苯酚 | Ancamin K54 | 赢创 |

[0146] 硝酸钙和碘化钠盐作为于丙三醇 (1,2,3-丙三醇, CAS号56-81-5, 默克 (Merck), G) 中的溶液使用。为了制备硝酸钙溶液, 将400.0g硝酸钙四水合物添加到100.0g丙三醇中, 并且在50°C下搅拌直到完全溶解 (3小时)。以此方式制备含有80.0%硝酸钙四水合物的溶液。为了制备碘化钠溶液, 将36.4g碘化钠添加到63.6g丙三醇中, 并且在50°C下搅拌直到完全溶解。以此方式制备含有36.4%碘化钠的溶液。

[0147] 将呈固体状的三氟甲磺酸钙溶解在特定固化剂的胺中。

[0148] 硝酸钙/硝酸溶液也用作促进剂。为了制备此溶液, 将52.6g碳酸钙缓慢添加到135.2g硝酸中, 并且然后搅拌5分钟。

[0149] 实例1到7

[0150] 为了制备根据下文实例1到7的固化剂组合物 (B), 相关苯并恶嗪-胺加合物作为在相关胺中的溶液使用, 并且用根据下表的相关的另外的胺稀释。添加促进剂, 并且然后添加和石英粉末和硅酸, 并且在3500rpm下在真空下在溶解器 (PC实验室系统, 体积1L) 中搅拌10分钟。

[0151] 以此方式制备的固化剂组合物 (B) 的组成在下表3中给出:

[0152] 表3: 固化剂组合物 (B) 的组成, 以wt%计

[0153]

| | 实例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|-------------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 苯并恶嗪-胺加合物 | B1 | 27.3 | - | - | - | - | - | - |
| | B2 | - | 26.6 | - | - | - | - | - |
| | B3 | - | - | 28.9 | - | - | - | - |
| | B4 | - | - | - | 52.3 | 28.5 | 26.25 | 28.9 |
| 胺 | IPDA | 27.3 | 26.6 | - | - | - | - | - |
| | 1,3-BAC | - | - | 28.9 | - | - | - | - |
| | N-AEP | - | - | - | 4.75 | - | - | - |
| | DYTEK A | - | - | - | - | 28.5 | 26.25 | 28.9 |
| 盐 (S) | 硝酸钙 | 6.25 | 7.6 | - | 3.75 | 3.75 | - | - |
| | 硝酸钙/硝酸 | - | - | 3.0 | - | - | - | - |
| | 碘化钠 | - | - | - | - | - | 8.3 | - |
| | 三氟甲磺酸钙 | - | - | - | - | - | - | 3.0 |
| | 粘合促进剂 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| | 石英 | 19.4 | 19.5 | 19.5 | 19.5 | 19.55 | 19.5 | 19.5 |
| | 铝酸钙水泥 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| | 增稠剂 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 |
| | AHEW [g/Eq] | 87 | 103 | 73 | 127 | 73 | 80 | 72 |

[0154] 比较实例1到5

[0155] 为了制备根据下文的比较实例1到5的固化剂组合物(B),相关苯并恶嗪-胺加合物作为在相关胺中的溶液使用,并且用根据下表的相关的另外的胺稀释。添加促进剂,并且然后添加石英粉末和硅酸,并且在3500rpm下在80毫巴的负压下在溶解器(PC实验室系统,体积1L)中搅拌10分钟。

[0156] 表4示出来自比较实例1到5的固化剂组分(B)的组成。

[0157] 表4:固化剂组合物(B)的组成,以wt%计

| | 比较实例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| [0158] 苯并恶嗪-胺加合物 | B1 | 29.2 | - | - | - | - |
| | B2 | - | 29.2 | - | - | - |
| | B3 | - | - | 29.2 | - | - |
| | B4 | - | - | - | 53.5 | 29.2 |
| 胺 | IPDA | 29.2 | 29.2 | - | - | - |
| | 1,3-BAC | - | - | 29.2 | - | - |
| | N-AEP | - | - | - | 4.9 | - |
| | DYTEK A | - | - | - | - | 29.2 |
| 促进剂 | Ancamin K54 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| | 粘合促进剂 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| | 石英 | 19.5 | 19.5 | 19.5 | 19.5 | 19.5 |
| | 铝酸钙水泥 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| | 增稠剂 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 |
| | AHEW [g/Eq] | 81 | 93 | 72 | 124 | 72 |

[0159] 砂浆化合物和拔出测试

[0160] 环氧树脂组分 (A) 和固化剂组合物 (B) 以产生根据EEW和AHEW值的平衡化学计量的比率在速度混合器中混合。将混合物尽可能多地倾入单组分筒中而无气泡,并且立即注射到针对拔出测试而制得的钻孔中。

[0161] 使用根据ETAG 001部分5的高强度螺纹锚定杆M12确定通过混合根据以上实例的环氧树脂组分 (A) 和固化剂组合物 (B) 获得的砂浆化合物的拔出强度,所述螺纹锚定杆M12在C20/25混凝土用相关砂浆化合物用销接合成直径为14mm且钻孔深度为69mm的锤式钻孔。借助于压缩空气 (2×6巴)、钢丝刷 (2×) 并且再次用压缩空气 (2×6巴) 清洁钻孔。

[0162] 在各种情况下用待测试的砂浆化合物将钻孔从钻孔的底部向上填充三分之二。将螺纹杆手动推按。使用刮刀去除过量的砂浆。

[0163] 在测试1中的固化时间为在21℃下4小时。在试验2中,固化时间为在21℃下6小时。在测试3中,固化时间为在21℃下24小时。

[0164] 通过在紧密支撑下从中心拔出螺纹锚定杆来确定破坏负载。使用根据实例1到7和比较实例1到5的固化剂组合物 (B) 用砂浆化合物获得的负载值在下表5中示出。

[0165] 表5:确定负载值

| | | 实例 | | | | | | | 比较实例 | | | | | |
|--------|---------|----------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| [0166] | 拔出测试 | 测试 编号 | 负载值[N/mm ²] | | | | | | | | | | | |
| | 4 h 固化 | 1 | 12.7 | 4.6 | 25.5 | 19.3 | 25.0 | 21.8 | 26.7 | 0.1 | 0.0 | 1.1 | 16.3 | 2.5 |
| | 6 h 固化 | 2 | 15.1 | 13.1 | 33.0 | 24.8 | 30.0 | 27.8 | 30.7 | 5.2 | 0.3 | 23.9 | 25.5 | 23.4 |
| | 24 h 固化 | 3 | 31.6 | 33.2 | 35.9 | 28.9 | 36.2 | 34.3 | 34.1 | 31.6 | 29.5 | 36.0 | 27.8 | 33.2 |

[0167] 拔出测试示出,在仅4小时的固化时间后,根据本发明的实施例的砂浆化合物与比较例的砂浆化合物相比各自具有显著更高的负载值。比较例1、2、4和5的灰砂浆化合物在4小时的固化时间之后仍是软的。在6小时后的拔出测试示出砂浆化合物的固化的进一步进展,其中根据本发明的实施例在6小时的固化时间后与比较实例的砂浆化合物相比各自具有显著更高的负载值。