

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102964556 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210460198. 2

C09D 175/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 06

(30) 优先权数据

60/932, 122 2007. 05. 29 US

(62) 分案原申请数据

200880017837. X 2008. 05. 06

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 埃内斯托·奥基耶罗

法比奥·阿古爱尔

(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 陈平

(51) Int. Cl.

C08G 18/58 (2006. 01)

C08G 73/06 (2006. 01)

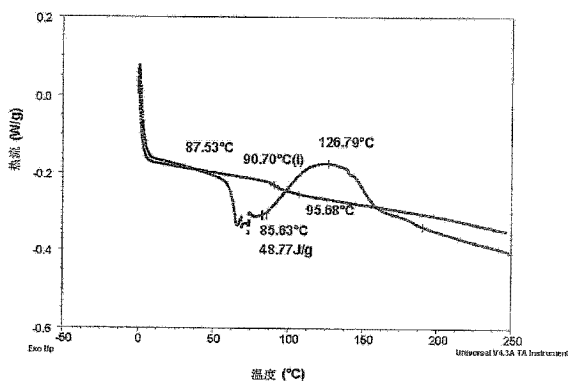
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于改进固化控制的异氰酸酯 - 环氧配方

(57) 摘要

本发明为用于改进固化控制的异氰酸酯 - 环氧配方, 是一种形成固化组合物的方法, 所述方法包括: 将封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂混合以形成混合物; 使所述反应物反应, 以形成咪唑烷酮和异氰尿酸酯环中的至少一种; 其中所述反应产物通过红外光谱法测量时, 具有在 1710 至 1760cm⁻¹ 的范围内的咪唑烷酮 - 异氰尿酸酯峰。在一些实施方案中, 反应产物通过红外光谱法测量时, 没有在约 2270cm⁻¹ 的异氰酸酯吸收峰。在其它实施方案中, 反应产物通过红外光谱法测量时, 没有在约 3500cm⁻¹ 的羟基吸收峰。



1. 一种固化组合物,所述固化组合物由包括以下步骤的方法形成:
将封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂混合以形成可固化组合物;和
使所述可固化组合物反应,以形成具有噁唑烷酮和异氰尿酸酯环的反应产物;
其中所述反应产物通过红外光谱法测量时,具有在 1710 至 1760cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰。
2. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述反应产物通过红外光谱法测量时,没有在 2270cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰。
3. 权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述反应产物通过红外光谱法测量时,没有在 3500cm^{-1} 的羟基吸收峰。

用于改进固化控制的异氰酸酯 - 环氧配方

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 5 月 6 日、国际申请号为 PCT/US2008/062723、国家申请号为 200880017837.X 且发明名称为“用于改进固化控制的异氰酸酯 - 环氧配方”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本文所公开的实施方案总体上涉及异氰酸酯 - 环氧配方。更具体地, 本文所公开的实施方案涉及具有改进固化控制的异氰酸酯 - 环氧配方。

背景技术

[0003] 环氧树脂是最广泛使用的工程树脂之一, 并且对于它们在具有高强度纤维的复合材料中的用途是熟知的。环氧树脂形成玻璃状网状物, 表现优异的耐腐蚀和耐溶剂性, 良好的粘合力、合理高的玻璃化转变温度以及适当的电性质。

[0004] 包括环氧树脂在内的热固性树脂的典型性能要求包括高的软化点 ($> 200^{\circ}\text{C}$)、低的可燃性、耐水解性、耐化学和溶剂性以及介电刚性 (dielectric rigidity)。环氧树脂可以提供这些性质, 但是可能包括由于缓慢的动力学而慢硬化周期的缺陷。硬化周期可以随使用高温而增加; 然而, 较高的温度可能引起基底的过热, 或可能由于被固化的部件的几何形状而难于使用。

[0005] 各种环氧体系的另一个缺陷是溶剂的使用和 / 或所得的反应副产物。溶剂和反应副产物可能导致不需要的化学暴露或释放, 以及在固化过程中的气泡形成。

[0006] 例如, PCT 公布 WO 1992/011304 公开了一种通过使用锌基催化剂, 由受阻异氰酸酯与二环氧化合物的反应而制备出的粘合剂, 得到线型咪唑烷酮聚合物, 并且没有可检测水平的异氰酸酯三聚物。反应导致了异丙醇的产生, 异丙醇是一种预期不与二环氧化物反应的挥发性有机化合物。

[0007] 类似地, 日本专利公布 2005054027 和 2006213793 公开了咪唑烷酮聚合物的制备, 其各自导致了异丙醇的产生。

[0008] 因此, 对于在更低的温度开始固化并且通过内部加热升高温度的热固性组合物存在需要。此外, 对于这些热固性组合物, 可以适宜的是不需要使用惰性溶剂或不导致不适宜的反应副产物。这样的热固性组合物可以用于涂布不能忍受高温的基底以及其尺寸和形状使得其难于进行均匀加热的部件。

发明内容

[0009] 在一个方面, 本发明所公开的实施方案涉及一种用于形成固化组合物的方法, 所述方法包括: 将封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂混合形成混合物; 使混合物反应以形成咪唑烷酮和异氰尿酸酯环中的至少一种; 其中所述反应产物通过红外光谱法测量时, 具有在 1710 至 1760cm^{-1} 的范围内的咪唑烷酮 - 异氰尿酸酯峰。

[0010] 在其它方面, 本发明所公开的实施方案涉及异氰酸酯 - 环氧组合物, 所述异氰酸

酯-环氧组合物包含：封端异氰酸酯和环氧树脂的反应产物；其中所述反应产物通过红外光谱法测量时，具有在 1710cm^{-1} 至 1760cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰。

[0011] 在其它方面，本发明所公开的实施方案涉及一种用于形成涂布基底的方法，所述方法包括：混合封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂形成混合物；使混合物反应以形成噁唑烷酮和异氰尿酸酯环中的至少一种；其中所述反应产物通过红外光谱法测量时，具有在 1710 至 1760cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰。

[0012] 在一些实施方案中，上述实施方案的反应产物通过红外光谱法测量时，没有在约 2270cm^{-1} 的异氰酸酯峰。在其它实施方案中，反应产物通过红外光谱法测量时，没有在约 3500cm^{-1} 的羟基吸收峰。

[0013] 其它方面和优点将从下面的描述和后附的权利要求变得明显。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 是根据本文所公开的实施方案的可固化组合物的反应的 DSC 分析。

[0016] 发明详述

[0017] 在一个方面，本发明所公开的实施方案涉及可以在更低的温度固化或开始固化的热固性组合物。在另一个方面，本发明所公开的实施方案涉及可以在固化过程中提供内部或自加热的热固性组合物。

[0018] 在更具体的方面，本发明所公开的实施方案涉及含有环氧树脂和封端或受阻异氰酸酯的热固性组合物。热固性组合物可以在催化剂的存在下反应，以形成噁唑烷酮和 / 或异氰尿酸酯环，并且任选地可以与硬化剂或固化剂反应。

[0019] 在其它方面，本发明所公开的实施方案涉及一种用于形成可固化组合物的方法。所述方法可以包括下列步骤中的一个或多个步骤：制备异氰酸酯预聚物、制备封端异氰酸酯和制备包含封端异氰酸酯和环氧树脂的热固性树脂组合物。在其它方面，本发明所公开的实施方案涉及在可以被设置在各种基底之上、之内或之间的复合材料、涂层、粘合剂或密封剂中使用热固性树脂或可固化组合物，在所述组合物固化之后、期间或之前使用。

[0020] 在一些方面，热固性组合物可以是在低至中等温度自固化的组合物。在其它方面，热固性组合物可以使用外部加热固化。在其它方面，可以控制热固性组合物的化学计量，以产生所需的固化曲线 (cure profile)。在一些实施方案中，本发明所公开的可固化组合物可以通过混合封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂而形成。在其它实施方案中，可固化组合物可以包含硬化剂。

[0021] 通过调节可固化组合物的化学计量，可以将固化后产生的组合物的性质调节至特定的应用。例如，在富含异氰酸酯的情况下，可以形成类似聚氨酯的组合物，而在可固化组合物富含环氧树脂的情况下，可以形成类似环氧的组合物。在再其它实施方案中，可固化组合物可以包含比如多元醇和反应性稀释剂之类的化合物，从而赋予固化后的组合物一定程度的挠性。

[0022] 在其它实施方案中，可固化组合物可以固化或反应以形成噁唑烷酮和异氰尿酸酯环中的至少一种，其中反应产物通过红外光谱法测量时，具有在 1710 至 1760cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰。

[0023] 在其它实施方案中，反应产物可以基本上没有异氰酸酯基。例如，在一些实施方案中，反应产物通过红外光谱法测量时，没有在约 2270cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰。

[0024] 在其它实施方案中,反应产物可以基本上没有未反应的羟基。例如,在一些实施方案中,反应产物通过红外光谱法测量时,没有在约 3500cm^{-1} 的羟基吸收峰。

[0025] 在再其它实施方案中,反应产物通过红外光谱法测量时,可以具有在 1710 至 1760cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰,同时没有显示在约 2270cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰以及在约 3500cm^{-1} 的羟基吸收峰。

[0026] 如上所述,本发明所公开的实施方案包含各种组分,比如异氰酸酯、封端异氰酸酯、环氧树脂、催化剂、硬化剂和基底。下面,将更详细地描述这些组分各自的实例。

[0027] 异氰酸酯

[0028] 可用在本发明所公开的实施方案中的异氰酸酯可以包括异氰酸酯类、多异氰酸酯类和异氰酸酯预聚物。合适的多异氰酸酯包括已知的脂族、脂环族、环状脂族、芳脂族 (araliphatic) 和芳族二-和/或多-异氰酸酯中的任何一种。这些异氰酸酯类包括各种变体,比如脲二酮类 (uretdione)、缩二脲类、脲基甲酸酯类、异氰尿酸酯类、碳二亚胺类和氨基甲酸酯类等。

[0029] 脂族多异氰酸酯可以包括 1,6-己二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等,以及,这些多异氰酸酯的缩二脲类型加合物和异氰尿酸酯环加合物。脂环族二异氰酸酯可以包括异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4-或-2,6-二异氰酸酯、1,3-或1,4-二(异氰酸甲酯基)环己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯等,以及,这些多异氰酸酯的缩二脲类型加合物和异氰尿酸酯环加合物。芳族二异氰酸酯化合物可以包括苯二亚甲基二异氰酸酯、间-苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-对甲苯胺 (toluydine) 二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、间-或对-苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、双(4-异氰酸苯酯基)-砜、亚异丙基双(4-苯基异氰酸酯)等,以及这些多异氰酸酯的缩二脲类型加合物和异氰尿酸酯环加合物。每个分子具有三个或更多个异氰酸酯基的多异氰酸酯可以包括例如:三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合-苯、2,4,6-三异氰酸根合甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等,以及这些多异氰酸酯的缩二脲类型加合物和异氰尿酸酯环加合物。另外,本发明所使用的异氰酸酯化合物可以包括:通过多元醇的羟基与多异氰酸酯化合物反应而形成的氨基甲酸酯化加合物,所述多元醇比如是乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸、聚亚烷基二醇、三羟甲基丙烷、己烷三醇等;以及这些多异氰酸酯的缩二脲类型加合物和异氰尿酸酯环加合物。

[0030] 其它异氰酸酯化合物可以包括四亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚基二异氰酸酯,以及这些异氰酸酯化合物的三聚体;通过将过量的上述异氰酸酯化合物和低分子量活性氢化合物(例如,乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、山梨糖醇、乙二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等)或高分子量活性氢化合物比如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酰胺等反应而获得的含末端异氰酸酯基的化合物,它们可以在本发明所公开的实施方案中使用的。

[0031] 其它有益的聚异氰酸酯包括但不限于 1,2-亚乙基二异氰酸酯、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、 ω, ω -二异氰酸根合二

丙基醚、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环丁烷-1,3-和1,4-二异氰酸酯、2,4-和2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷、3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(“异佛尔酮二异氰酸酯”)、2,5-和3,5-双-(异氰酸甲酯基)-8-甲基-1,4-亚甲基、decahydronaphthathalin、1,5-,2,5-,1,6-和2,6-二-(异氰酸甲酯基)-4,7-亚甲基六氢茛满、1,5-,2,5-,1,6-和2,6-二-(异氰酸根合)-4,7-亚甲基六氢茛满、二环己基-2,4'-和-4,4'-二异氰酸酯、 ω, ω -二异氰酸根合-1,4-二乙基苯、1,3-和1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联二苯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二氯联二苯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'甲氧基-联二苯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二苯基-联二苯、萘-1,5-二异氰酸酯、-(4,4'-二甲基-3,3'-二异氰酸根合二苯基)-脲二酮(uretdion)、2,4,4'-三异氰酸根合-二苯基醚、4,4',4''-三异氰酸根合三苯基甲烷(methant)和三(4-异氰酸苯酯基)-硫代磷酸酯。

[0032] 其它合适的多异氰酸酯可以包括:1,8-辛二异氰酸酯;1,11-十一碳烷-亚甲基二异氰酸酯;1,12-十二亚甲基二异氰酸酯;1-异氰酸根合-3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己烷;1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸甲酯基环己烷;1-异氰酸根合-2-异氰酸甲酯基环戊烷;(4,4'-和/或2,4'-)二异氰酸根合-二环己基甲烷;双-(4-异氰酸根合-3-甲基环己基)-甲烷;a,a,a',a'-四甲基-1,3-和/或-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯;1,3-和/或1,4-六氢苯二甲亚基-二异氰酸酯;2,4-和/或2,6-六氢甲苯-二异氰酸酯;2,4-和/或2,6-甲苯-二异氰酸酯;4,4'-和/或2,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯;正-异丙烯基-二甲基苄基-异氰酸酯基;任何含有双键的异氰酸酯;以及它们的任何具有氨基甲酸酯-、异氰尿酸酯-、脲基甲酸酯-、缩二脲-、脲二酮(uretdione)-、和/或亚氨基嘧二嗪二酮(iminooxadiazindione)基的衍生物。

[0033] 多异氰酸酯还可以包含氨基甲酸酯基团。这些改性的多异氰酸酯可以通过使多元醇与多异氰酸酯反应而获得。合适的多元醇的实例包括:乙二醇;1,2-和1,3-丙二醇;1,2-丁二醇;1,3-丁二醇;1,4-丁二醇;2,3-丁二醇;新戊二醇;1,6-己二醇;2-甲基-1,3-丙二醇-;2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇;2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇;甘油单烷酸酯(例如,甘油单硬脂酸酯);二聚体脂肪醇;二甘醇;三甘醇;四甘醇;1,4-二羟甲基环己烷;十二烷二醇;双酚-A;氢化双酚A;1,3-己二醇;1,3-辛二醇;1,3-癸二醇;3-甲基-1,5-戊二醇;3,3-二甲基-1,2-丁二醇;2-甲基-1,3-戊二醇;2-甲基-2,4-戊二醇;3-羟基甲基-4-庚醇;2-羟基甲基-2,3-二甲基-1-戊醇;甘油;三羟甲基乙烷;三羟甲基丙烷;三聚体脂肪醇;异构体己烷三醇;山梨糖醇;季戊四醇;二-和/或三-羟甲基丙烷;二-季戊四醇;双甘油;2,3-丁二醇;三羟甲基丙烷单烯丙基醚;含富马酸和/或马来酸的聚酯;4,8-二-(羟甲基)-三环[5,2,0(2,6)]-癸烷长链醇。合适的羟基官能的酯可以通过上述多元醇与 ϵ -己内酯的加成而制备或通过与芳族或脂族二元酸的缩合反应而制备。这些多元醇可以与上述任何异氰酸酯反应。

[0034] 多异氰酸酯还可以包括脂族化合物,比如三亚甲基、五亚甲基、1,2-亚丙基、1,2-亚丁基、2,3-亚丁基、1,3-亚丁基、亚乙基和亚丁基二异氰酸酯,以及取代的芳族化合物,比如二茴香胺(dianisidine)二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯和氯二亚苯基二异氰酸酯。此外,异氰酸酯可以是衍生自包括聚醚多元醇或聚酯多元醇在内的多元醇的预聚物,包括与过量多异氰酸酯反应而形成异氰酸酯-封端的预聚物的聚醚。多元醇可以是

简单的醇,比如二醇,如乙二醇和丙二醇,以及其它二醇,比如甘油;三-羟甲基丙烷、季戊四醇等,以及单-醚,比如二甘醇、三丙二醇等以及聚醚,即,上述的烯化氧缩合物。在可以与这些多元醇缩合而形成聚醚的烯化氧中,有环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等。这些通常被称为羟基-封端的聚醚,并且可以是直链或支链的。聚醚的实例包括聚氧化乙烯二醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丁二醇、聚氧化己二醇、聚氧化壬二醇、聚氧化癸二醇、聚氧化十二碳二醇、以及它们的混合物。可以使用其它类型的聚氧化烯二醇醚。特别有用的聚醚二醇是衍生游离多元醇与氧化烯比如环氧乙烷、环氧丙烷、它们的混合物等的反应的那些,所述的多元醇比如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇以及它们的混合物;甘油,三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、聚季戊四醇、山梨糖醇、甲基葡萄糖苷、蔗糖等。

[0035] 另外,有用的多异氰酸酯包括通过上述提及的二-和三异氰酸酯与含有2-12个碳原子和2-6个羟基的多官能醇反应而获得的那些。其它合适的多异氰酸酯可以包括通过低聚获得并且含有任一个下列基团中的那些,含有异氰尿酸酯、脲二酮、脲基甲酸酯、缩二脲、脲酮亚胺(uretonimin)、脲、氨基甲酸酯和碳二亚胺的衍生物,包括上述多异氰酸酯的预聚物也是合适的。

[0036] 异氰酸酯预聚物可以通过化学计量过量的多异氰酸酯与多元醇的缩聚而形成。合适的多元醇包括在美国专利4,456,642中描述的那些,该专利的公开内容通过引用结合在此。合适的多元醇表示为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚缩醛多元醇。还可以包括含多氨基-或多巯基的化合物。合适的聚醚多元醇包括通过将烯化氧在2至8个官能引发剂化合物的存在下的聚合而制备出的那些。合适引发剂的实例包括水、醇、二醇、氨、胺和多官能羟基化的引发剂,比如甘油、山梨糖醇和蔗糖。这些聚醚多元醇的实例包括聚乙烯氧基多元醇、聚丙烯氧基多元醇、聚丁烯氧基多元醇,和,环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物。合适的示例性多元醇包括VORANOL P 400、VORANOL P 2000、VORANOL EP 1900、VORANOL CP 4755和VORANOL HF 505,每一种均可获自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)。合适的聚醚多元醇还可以包括聚丁二醇。合适的聚酯多元醇可以包括由二醇和饱和多官能二羧酸形成的聚酯,比如通过单乙二醇与己二酸的反应而制备的那些。合适的具有改进的水解稳定性的聚酯多元醇包括由二元醇和饱和的多官能二羧酸形成的聚酯,比如通过己二醇与十二碳酸反应而制备的那些。对于本发明而言,还可以使用内酯的聚酯。对于本发明而言,对应于天然产生的多元醇(例如,蓖麻油)的多羟基化合物,最终是衍生化形式,也可以是适合的。此外,由乙烯基聚合物改性的多羟基化合物,其可以通过苯乙基和丙烯腈在聚醚多元醇的存在下进行聚合而获得,可以适合于本发明所公开的实施方案。在本发明中还可以使用多羟基化合物,其中高分子量的加聚物或缩聚物以精细分散或溶解的形式包含。

[0037] 例如在美国专利6,288,176、5,559,064、4,637,956、4,870,141、4,767,829、5,108,458、4,976,833和7,157,527、美国专利申请公布20050187314、20070023288、20070009750、20060281854、20060148391、20060122357、20040236021、20020028932、20030194635和20030004282中描述了其它的异氰酸酯化合物,这些专利和专利申请中的每一个都通过引用结合到此。由聚氨基甲酸酯形成的异氰酸酯在例如美国专利5,453,536中有描述,该美国专利通过引用结合在此。碳酸酯异氰酸酯在例如美国专利4,746,754中

有描述,该美国专利通过引用结合在此。

[0038] 当然,还可以使用上述列举的异氰酸酯的任一种的混合物。

[0039] 异氰酸酯封端剂

[0040] 异氰酸酯封端剂可以包括醇、醚、酚、丙二酸酯、亚甲基类化合物 (methylenes)、乙酰乙酸酯、内酰胺、脞和脲,等。用于异氰酸酯基的其它封端剂包括化合物比如亚硫酸氢盐和酚、醇、内酰胺、脞以及活性亚甲基化合物,这些化合物每一种均包含砜基团。此外,作为封端剂,可以使用硫醇、三唑、吡唑、仲胺,并且还可以使用丙二酸酯和乙酰基乙酸酯。封端剂可以包括乙醇酸酯、酰胺、芳族胺、酰亚胺、活性亚甲基化合物、脲、二芳基化合物、咪唑类、氨基甲酸酯或亚硫酸酯。

[0041] 例如,酚封端剂可以包括苯酚、甲酚、二甲酚、氯苯酚、乙基苯酚等。内酰胺封端剂可以包括 γ -吡咯烷酮、月桂内酰胺 (laurinlactam)、 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺、 β -丙内酰胺等。亚甲基封端剂可以包括乙酰乙酸酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰基丙酮等。脞封端剂可以包括氨基甲脞、乙醛脞、丙酮脞、甲乙酮脞、二乙酰基单脞、环己酮脞 (cyclohexanoxime) 等;硫醇封端剂比如丁硫醇、己硫醇、正丁硫醇、噻吩、甲基噻吩、乙基噻吩等。酰胺封端剂可以包括乙酰胺、苯甲酰胺等。酰亚胺封端剂可以包括琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等。胺封端剂可以包括二甲苯胺、苯胺、丁胺、二丁胺、二异丙胺和苄基-叔丁胺等。咪唑封端剂可以包括咪唑、2-乙基咪唑等。亚胺封端剂可以包括吡丙啶、2-甲基吡丙啶等。三唑封端剂可以包括化合物比如 1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、1,2,3-甲苯基三唑和 4,5-二苯基-1,2,3-三唑。

[0042] 醇封端剂可以包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、丙二醇单甲醚、苄醇、乙醇酸甲酯、乙醇酸丁酯、双丙酮醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。此外,根据本发明的公开内容,可以使用任何合适的脂族、脂环族或芳族烷基单醇作为封端剂。例如,可以使用脂族醇,比如甲醇、乙醇、氯乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、3,3,5-三甲基己醇、癸醇和月桂醇等。合适的脂环族醇包括例如环戊醇、环己醇等,而芳族-烷基醇包括苯基甲醇、甲基苯基甲醇等。

[0043] 合适的二羰基甲烷封端剂的实例包括:丙二酸酯,比如丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二(异)丙酯、丙二酸二(异)丁酯、丙二酸二(异)戊酯、丙二酸二(异)己酯、丙二酸二(异)庚酯、丙二酸二(异)辛酯、丙二酸二(异)壬酯、丙二酸二(异)癸酯、丙二酸烷氧基烷基酯、丙二酸苄基甲酯、丙二酸二叔丁酯、丙二酸乙基-叔丁酯、丙二酸二苄酯;以及乙酰基乙酸酯,比如乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丙基酯、乙酰乙酸丁基酯和乙酰乙酸烷氧基烷基酯;氰基乙酸酯,比如氰基乙酸乙基酯;乙酰基丙酮;2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮;丙二酸甲基三甲基甲硅烷基酯、丙二酸乙基三甲基甲硅烷基酯和双(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

[0044] 还可以使用衍生自直链脂族、脂环族和/或芳基烷基脂肪族醇的丙二酸酯或烷基丙二酸酯。这些酯可以通过使用任一种上述醇或任何一元醇与任何商购的酯(例如,丙二酸二乙酯)的醇解而进行。例如,丙二酸二乙酯可以与2-乙基己醇反应,以获得双-(2-乙基己基)-丙二酸酯。还能够使用醇的混合物以获得相应的混合的丙二酸酯或烷基丙二酸酯。合适的烷基丙二酸酯包括:丁基丙二酸二乙基酯、丙二酸二乙基乙基酯、丙二酸二乙基丁基酯、丙二酸二乙基异丙基酯、丙二酸二乙基苯基酯、丙二酸二乙基正-丙基酯,丙二酸

二乙基异丙基酯、丙二酸二甲基烯丙基酯、氯丙二酸二乙基酯和氯-丙二酸二甲基酯。

[0045] 其它异氰酸酯封端剂在例如美国专利 6,288,176、5,559,064、4,637,956、4,870,141、4,767,829、5,108,458、4,976,833 和 7,157,527、美国专利申请公布 20050187314、20070023288、20070009750、20060281854、20060148391、20060122357、20040236021、20020028932、20030194635 和 20030004282 中有描述,这些专利和专利申请各自均通过引用结合在此。

[0046] 还可以使用上述列举的异氰酸酯封端剂的混合物。

[0047] 形成封端异氰酸酯

[0048] 在一些实施方案中,封端多异氰酸酯化合物可以包括例如,每个分子中具有至少两个游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯,其中所述异氰酸酯基团用上述的异氰酸酯封端剂封端。封端异氰酸酯可以通过上述异氰酸酯化合物和封端剂通过常规已知的合适方法的反应而制备。

[0049] 在其它实施方案中,用于本发明所公开的实施方案中的封端的(capped)或封端(blocked)异氰酸酯可以是任何异氰酸酯,只要异氰酸酯基已经与异氰酸酯封端化合物反应使得所得封端的异氰酸酯在室温对于活性氢是稳定但是在高温与活性氢反应即可,所述高温比如介于约 90°C 至 200°C 之间。美国专利 4,148,772,例如描述了多异氰酸酯和封端剂之间的反应,完全或部分封端的异氰酸酯,以及使用或不使用催化剂的情况下的反应,该美国专利通过引用结合在此。

[0050] 所形成的封端多异氰酸酯化合物典型地在室温是稳定的。当例如在一些实施方案中加热至 100°C 以上,或在其它实施方案中加热至 120°C、130°C、140°C 以上时,封端剂解离以再产生游离的异氰酸酯基,其可以与羟基容易地反应。

[0051] 在其它实施方案中,可以使用在 W01994015985 中公开的反应性挤出工艺进行制备所述的聚合物。该出版物通过引用将其全部内容结合到此。

[0052] 环氧树脂

[0053] 在本发明所公开的实施方案中使用的环氧树脂可以不同,并且包括常规和可商购的环氧树脂,这些环氧树脂可以单独或以两种以上组合使用,包括例如酚醛清漆树脂、异氰酸酯改性的环氧树脂和羧酸酯加合物等。在为本发明所公开的组合物选择环氧树脂时,不应当仅考虑最终产品的特性,而且应当考虑可能影响树脂组合物的加工的粘度和其它特性。

[0054] 环氧树脂组分可以是可用于模塑组合物的任何类型的环氧树脂,包括任何含一个或多个反应性环氧乙烷基团的材料,所述反应性环氧乙烷基团在本文中被称作“环氧基团”或“环氧官能度”。可用于本发明所公开的实施方案的环氧树脂可以包括单-官能的环氧树脂、多-或聚-官能环氧树脂,以及它们的组合。单体和聚合物的环氧树脂可以是脂族、脂环族、芳族或杂环的环氧树脂。聚合物环氧化物包括具有末端环氧基团的线型聚合物(例如,聚氧化烯二醇的二环氧甘油醚)、聚合物骨架的环氧乙烷单元(例如,聚丁二烯聚环氧化物)以及具有悬挂环氧基团的聚合物(比如,甲基丙烯酸缩水甘油基酯聚合物或共聚物,例如)。环氧化物可以是纯的化合物,但通常是每一个分子中含有一个、两个或更多个环氧基团的混合物或化合物。在一些实施方案中,环氧树脂还可以包含反应性的-OH基,其可以在更高的温度与酸酐、有机酸、氨基树脂、酚醛树脂或与环氧基团(当催化时)反应,从而产生

另外的交联。

[0055] 通常地,环氧树脂可以是缩水甘油基化的树脂,脂环族树脂、环氧化的油等。缩水甘油基化的树脂通常是缩水甘油醚比如表氯醇和双酚化合物比如双酚 A 的反应产物;C₄ 至 C₂₈ 烷基缩水甘油基醚;C₂ 至 C₂₈ 烷基-和链烯基-缩水甘油基酯;C₁ 至 C₂₈ 烷基-,单-和多-酚缩水甘油基醚;多元酚的多缩水甘油基醚,所述的多元酚比如焦儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚 F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砜和三(4-羟基苯基(phynyl))甲烷;上述二酚的氯化 and 溴化产物的多缩水甘油醚;酚醛清漆的多缩水甘油醚;通过将二酚的醚进行酯化而获得的二酚的多缩水甘油醚,所述二酚的醚是通过将芳族烃基羧酸(hydrocarboxylic acid)与二卤代烷烃或二卤代二烷基醚的盐酯化而获得的二酚的醚;通过将酚和含有至少两个卤素原子的长链卤代链烷烃缩合而获得的多酚的多缩水甘油醚。可用于本发明所公开的实施方案中的环氧树脂的其它实例包括双-4,4'-(1-甲基亚乙基)酚二环氧甘油醚以及(氯甲基)环氧乙烷双酚 A 二环氧甘油醚。

[0056] 在一些实施方案中,环氧树脂可以包含缩水甘油醚型;缩水甘油-酯型;脂环族型;杂环型,以及卤代环氧树脂等。合适的环氧树脂的非限制性实例可以包括甲酚酚醛清漆环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、联苯环氧树脂、对苯二酚环氧树脂、芪环氧树脂,以及它们的混合物和组合。

[0057] 合适的多环氧化合物可以包括间苯二酚二环氧甘油醚(1,3-双-(2,3-环氧丙氧基)苯)、双酚 A 的二环氧甘油醚(2,2-双(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)丙烷)、三缩水甘油基对-氨基苯酚(4-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-双(2,3-环氧丙基)苯胺)、溴代双酚 A 的二环氧甘油醚(2,2-双(4-(2,3-环氧丙氧基)3-溴-苯基)丙烷)、双酚 F 的二环氧甘油醚(2,2-双(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)甲烷)、间-和/或对-氨基苯酚的三缩水甘油醚(3-(2,3-环氧丙氧基)N,N-双(2,3-环氧丙基)苯胺)以及四缩水甘油基亚甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)4,4'-二氨基二苯基甲烷),以及两种以上的多环氧化物化合物的混合物。被发现可用的环氧树脂的更详尽的列举可以在 Lee, H. 和 Neville, K. 的环氧树脂手册(Handbook of Epoxy resins)中找到,该手册由 McGraw-Hill Book 公司在 1982 重新发行。

[0058] 其它合适的环氧树脂包括基于芳族胺和表氯醇的多环氧化合物,比如 N,N'-二环氧甘油基-苯胺;N,N'-二甲基-N,N'-二环氧甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷;N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷;N-二环氧甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚;和双-4-氨基苯甲酸 N,N,N',N'-缩水甘油基-1,3-亚丙基酯。环氧树脂还可以包括以下物质中的一种或多种的缩水甘油基衍生物:芳族二胺、芳族一伯胺,氨基苯酚类、多元酚、多元醇、多羧酸。

[0059] 可用的环氧树脂包括例如多元醇的多缩水甘油醚,所述多元醇比如是乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油和 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷;以及脂族和芳族多羧酸的多缩水甘油醚,所述脂族和芳族多羧酸比如草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和二聚亚油酸;多酚的多缩水甘油醚,所述多酚比如双-酚 A、

双-酚 F、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷和 1,5-二羟基萘；具有丙烯酸酯或氨基甲酸酯部分的改性环氧树脂；以及酚醛清漆树脂。

[0060] 环氧化合物可以是环状脂族或脂环族环氧化物。环状脂族环氧化物的实例包括二羧酸的环状脂族酯的二环氧化物，比如是双(3,4-环氧环己基甲基)草酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)庚二酸酯；乙烯基环己烯二环氧化物；柠檬烯二环氧化物；二环戊二烯二环氧化物；等。其它合适的二羧酸的环状脂族酯的二环氧化物描述于例如美国专利 2,750,395 中。

[0061] 其它的环状脂族环氧化物包括 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯，比如 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯；3,4-环氧-1-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-1-甲基环己烷羧酸酯；6-甲基-3,4-环氧环己基甲基-6-甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯；3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯；3,4-环氧-3-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-3-甲基环己烷羧酸酯；3,4-环氧-5-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-5-甲基环己烷羧酸酯等。其它合适的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯被描述于例如美国专利 2,890,194 中。

[0062] 另外的特别有用的含有环氧的物质包括基于缩水甘油醚单体的那些。实例是通过多元酚与过量的氯代醇比如氯代醇反应获得多元酚的二-或多缩水甘油醚。这些多元酚包括间苯二酚、双(4-羟基苯基)甲烷(称作双酚 F)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(称作双酚 A)、2,2-双(4'-羟基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羟基-苯基)乙烷，或酚与甲醛在酸性条件下获得的缩合物，比如苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆。这种类型的环氧树脂的实例描述于美国专利 3,018,262 中。其它实例包括多元醇比如 1,4-丁二醇或聚亚烷基二醇比如聚丙二醇的二-或多缩水甘油醚，以及环状脂族多元醇比如 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的二-或多缩水甘油醚。其它实例是单官能树脂，比如甲基缩水甘油醚或丁基缩水甘油醚。

[0063] 另一类环氧化合物是多元羧酸的聚缩水甘油醚和聚(β-甲基缩水甘油基)酯，所述多元羧酸比如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或六氢邻苯二甲酸。再一类环氧化合物是胺、酰胺和杂环氮碱的 N-缩水甘油基衍生物，比如 N,N-二环氧甘油基苯胺、N,N-二环氧甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基双(4-氨基苯基)甲烷、异氰尿酸三缩水甘油基酯、N,N'-二环氧甘油基乙基脲、N,N'-二环氧甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲，以及 N,N'-二环氧甘油基-5-异丙基乙内酰脲。

[0064] 另外的其它含有环氧的物质是缩水甘油的丙烯酸酯比如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸酯缩水甘油酯与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这些共聚物的实例是 1:1 苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯、1:1 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油基酯和 62.5:24:13.5 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

[0065] 容易获得的环氧化合物包括氧化十八烯；甲基丙烯酸缩水甘油基酯；双酚 A 的二环氧甘油醚；可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Michigan)的 D. E. R. 331(双酚 A 液体环氧树脂)和 D. E. R. 332(双酚 A 的二环氧甘油醚)；乙烯基环己烯二氧化物；3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯；3,4-环氧-6-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯；双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯；双(2,3-环氧环戊基)醚；用聚丙二醇改性的脂族环氧化物；双戊烯二氧化物；

环氧化聚丁二烯；含有环氧官能度的有机硅树脂；阻燃性环氧树脂（比如可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司的商品名为 D. E. R. 580 的溴化双酚型环氧树脂）；苯酚甲醛酚醛清漆的 1,4-丁二醇二环氧甘油醚（比如，可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司的商品名为 D. E. N. 431 和 D. E. N. 438 的那些）；以及间苯二酚二环氧甘油醚。尽管没有特别提及，但是还可以使用可获自陶氏化学公司的商品名为 D. E. R. 和 D. E. N. 的其它环氧树脂。

[0066] 环氧树脂还可以包括异氰酸酯改性的环氧树脂。带有异氰酸酯或聚异氰酸酯官能度的多环氧聚合物或共聚物可以包括环氧-聚氨酯共聚物。这些物质可以通过使用含有一个或多个产生 1,2-环氧官能度的环氧环并且还带有开放的环氧环的聚环氧预聚物而形成，所述开放的环氧环可作用于与二异氰酸酯或聚异氰酸酯反应的含二羟基的化合物的羟基。异氰酸酯部分可以打开环氧环，并且反应继续进行，作为与伯或仲羟基的异氰酸酯反应。在多环氧树脂上具有足够的环氧官能度，以能够制备还具有有效的环氧环的环氧聚氨酯共聚物。线型聚合物可以通过二环氧化物和二异氰酸酯的反应而制备。在一些实施方案中，二-或多异氰酸酯可以是芳族或脂族的。

[0067] 其它合适的环氧树脂被公开在例如美国专利 7,163,973、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719 和 5,405,688 以及美国专利申请 20060293172 和 20050171237 中，这些美国专利或专利申请各自都通过引用结合到此。

[0068] 如下所述，固化剂可以包含环氧官能团。这些含有环氧的固化剂在本文中不应当被认为是上述环氧树脂的一部分。

[0069] 催化剂

[0070] 催化剂可以包括咪唑化合物，包括在每个分子中具有一个咪唑环的化合物，比如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-苄基-4-苄基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-异丙基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2-甲基咪唑鎓-异氰脲酸加合物、2-苯基咪唑鎓-异氰脲酸加合物、1-氨基乙基-2-甲基咪唑、2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苄基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑等；以及每个分子中含 2 个以上的咪唑环的化合物，这是通过将上面所称的含羟甲基的咪唑化合物脱水而获得的，比如 2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑和 2-苄基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑；以及通过脱甲醛反应而使它们缩合而获得的，例如 4,4'-亚甲基-双-(2-乙基-5-甲基咪唑) 等。

[0071] 在其它实施方案中，合适的催化剂可以包括胺催化剂，比如 N-烷基吗啉、N-烷基烷醇胺、N,N-二烷基环己基胺和烷基胺，其中烷基是甲基、乙基、丙基、丁基以及它们的异构体形式，以及杂环胺。

[0072] 还可以使用非-胺催化剂。可以使用铋、铅、锡、钛、铁、铈、铈、镉、钴、钽、铝、汞、锌、镍、铈、钼、钒、铜、锰和锆的有机金属化合物。示例性的实例包括硝酸铋、2-乙基-己酸铅、苯甲酸铅、氯化铁、三氯化铈、乙酸亚锡、辛酸亚锡和 2-乙基己酸亚锡。

[0073] 例如可以使用在 PCT 公布 WO 00/15690 中公开的其它催化剂，该 PCT 公布 WO

00/15690 通过引用将其全部内容结合在此。

[0074] 环氧硬化剂 / 固化剂

[0075] 可以提供硬化剂或固化剂,用于促进环氧树脂组合物交联以形成聚合物组合物。如同环氧树脂一样,硬化剂和固化剂可以单独使用或以两种以上的混合物使用。环氧硬化剂包含水、胺、羧酸和酚中的至少一种。

[0076] 固化剂可以包括伯和仲多胺和它们的加合物、酸酐和聚酰胺。例如,多官能胺可以包括脂族胺化合物,比如二亚乙基三胺 (D. E. H. 20,可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司),三亚乙基四胺 (D. E. H. 24,可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司),四亚乙基五胺 (D. E. H. 26,可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司),以及上述胺与环氧树脂、稀释剂或其它胺-反应性化合物的加合物。还可以使用芳族胺,比如间苯二胺和二胺二苯基砵;脂族多胺,比如氨基乙基哌嗪和多亚乙基多胺;以及芳族多胺,比如间苯二胺,二氨基二苯基砵和二乙基甲苯二胺。

[0077] 酸酐固化剂可以包括例如甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐 (nadix methyl anhydride)、六氢邻苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、十二烯基琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐,以及甲基四清邻苯二甲酸酐等。

[0078] 硬化剂或固化剂可以包括酚衍生或取代酚衍生的酚醛清漆或酸酐。合适硬化剂的非限制性实例包括苯酚酚醛清漆硬化剂,甲酚酚醛清漆硬化剂,二环戊二烯苯酚硬化剂,柠檬烯类硬化剂,酸酐以及它们的混合物。

[0079] 在一些实施方案中,苯酚酚醛清漆硬化剂可以包含联苯或萘基部分。酚式羟基可以连接到化合物的联苯或萘基部分。这种类型的硬化剂可以根据描述于 EP915118A1 中的方法进行制备。例如,可以通过苯酚与双甲氧基-亚甲基联苯反应制备含有联苯部分的硬化剂。

[0080] 在其它实施方案中,固化剂可以包括双氰胺、三氟化硼单乙胺和二氨基环己烷。固化剂还可以包含咪唑类,它们的盐和加合物。这些环氧硬化剂典型地在室温为固体。合适的咪唑固化剂的实例在 EP906927A1 中有公开。其它固化剂包括芳族胺、脂族胺,酸酐,和酚。

[0081] 在一些实施方案中,固化剂可以是按每一个氨基计的分子量至多为 500 的氨基化合物,比如芳族胺或胍衍生物。氨基固化剂的实例包括 4-氯苯基-N,N-二甲基-脲以及 3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-脲。

[0082] 可在本发明所公开的实施方案中使用的固化剂的其它实例包括:3,3'-和 4,4'-二氨基二苯基砵;亚甲基二苯胺;双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二异丙基苯,其可从 Shell Chemical Co. 以 EPON 1062 获得;以及双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯,其可从 Shell Chemical Co. 以 EPON 1061 获得。

[0083] 还可以使用用于环氧化合物的硫醇固化剂,并且所述硫醇固化剂被描述于例如美国专利 5,374,668 中。如此处描述的,“硫醇”还包括多硫醇或聚硫醇固化剂。示例性硫醇包括脂族硫醇,比如甲烷二硫醇、丙烷二硫醇、环己烷二硫醇、2-巯基乙基-2,3-二巯基琥珀酸酯、2,3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)、二甘醇双(2-巯基乙酸酯)、1,2-二巯基丙基甲基醚、双(2-巯基乙基)醚、三羟甲基丙烷三(巯基乙醇酸酯)、季戊四醇四(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙醇酸酯)、乙二醇二巯基乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三(β-硫代丙酸酯)、丙氧基化烷烃的三-缩水甘油醚的三-硫醇衍生物,以及二季戊四醇聚(β-硫代

丙酸酯) ;脂肪族硫醇的卤素 - 取代衍生物 ;芳族硫醇, 比如二 -、三 - 或四 - 巯基苯、二 -、三 - 或四 - (巯基烷基) 苯、二巯基联苯、甲苯二硫酚以及萘二硫酚 ;芳族硫醇的卤素取代衍生物 ;含有杂环的硫醇, 比如氨基 -4,6- 二硫醇 - 均 - 三嗪、烷氧基 -4,6- 二硫醇 - 均 - 三嗪、芳氧基 -4,6- 二硫醇 - 均 - 三嗪和 1,3,5- 三 (3- 巯基丙基) 异氰尿酸酯 ;含杂环的硫醇的卤素取代衍生物 ;含有至少两个巯基并且除含所述巯基之外还含有硫原子的硫醇化合物, 比如二 -、三 - 或四 (巯基烷硫基) 苯、二 -、三 - 或四 (巯基烷硫基) 烷烃、双 (巯基烷基) 二硫醚, 羟基烷基硫醚双 (巯基丙酸酯)、羟基烷基硫醚双 (巯基乙酸酯)、巯基乙基醚双 (巯基丙酸酯)、1,4- 二噻烷 -2,5- 二醇双 (巯基乙酸酯)、硫代二乙醇酸双 (巯基烷基酯)、硫代二丙酸双 (2- 巯基烷基酯)、4,4- 硫代丁酸双 (2- 巯基烷基酯)、3,4- 噻吩二硫醇、铋硫醇 (bismuththiol) 和 2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑。

[0084] 固化剂还可以是亲核性物质, 比如胺、叔膦、具有亲核性阴离子的季铵盐、具有亲核性阴离子的季磷盐、咪唑类、具有亲核性阴离子的叔𬝷盐, 以及具有亲核性阴离子的叔铊盐。

[0085] 通过与环氧树脂、丙烯腈或甲基丙烯酸酯加成而改性的脂肪族多胺也可以被用作固化剂。此外, 可以使用各种曼尼希碱。还可以使用氨基被直接连接到芳族环上的芳族胺。

[0086] 有利于用作在本发明所公开的实施方案中的固化剂的具有亲核性阴离子的季铵盐可以包括四乙基氯化铵、四丙基乙酸铵、己基三甲基溴化铵、苄基三甲基氰化铵、十六烷基三乙基叠氮化铵、N,N- 二甲基吡咯烷𬝷氰酸盐、N- 甲基吡啶𬝷苯酚盐、N- 甲基 - 邻 - 氯吡啶𬝷氯化物、二氯甲基紫精 (viologen)、等。

[0087] 本发明所使用的固化剂的适宜性可以通过参考制造商说明书或日常试验而确定。可以利用制造商说明书来确定固化剂在与液体或固体环氧树脂混合时的温度下是无定形固体或结晶固体。备选地, 固体固化剂可以使用简单结晶学来测试, 以确定固体固化剂的无定形或结晶性质以及用于与液体或固体形式的环氧树脂混合的固化剂的适合性。

[0088] 任选的添加剂

[0089] 组合物还可以包含任选的常规在环氧体系中发现的添加剂和填料。添加剂和填料可以包括二氧化硅、玻璃、滑石、金属粉、二氧化钛、润湿剂、颜料、着色剂、脱模剂、偶联剂、阻燃剂、离子清除剂、UV 稳定剂、增韧剂和增粘剂。添加剂和填料还可以包括热解法二氧化硅、聚集体比如玻璃珠、聚四氟乙烯、多元醇树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、石墨、二硫化钼、磨料颜料、粘度降低剂、氮化硼、云母、成核剂以及稳定剂等。填料和改性剂可以被预加热以在添加到环氧树脂组合物中之前驱逐水分。另外, 固化之前和 / 或之后, 这些任选添加剂可以对组合物的性质有影响, 并且应当在配制组合物以及所需的反应产物时考虑。

[0090] 在一些实施方案中, 必要时, 可以使用少量的甚至更高分子量的相对非 - 挥发性的一元醇、多元醇和其它环氧 - 或异氰酸根合 - 反应性的稀释剂, 以在本发明所公开的涂层中用作增塑剂。

[0091] 可固化组合物

[0092] 封端聚异氰酸酯和环氧树脂的比例可以部分地取决于在所制备的可固化组合物或涂层中的所需性质、组合物的所需固化响应以及组合物的所需储存稳定性 (所需的贮藏寿命)。可以常规地在本文中描述的可固化组合物和复合材料, 以说明异氰酸酯和环氧树脂组合物在它们固化之前的交替。

[0093] 例如,在一些实施方案中,可固化组合物可以通过混合封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂形成混合物而形成。如上所述,封端异氰酸酯、环氧树脂和催化剂的相对量可以取决于固化组合物的所需性质。在其它实施方案中,形成可固化组合物的方法包括下列步骤中的一个或多个:形成异氰酸酯预聚物、形成封端异氰酸酯,混合固化剂,以及混合添加剂。

[0094] 在一些实施方案中,环氧树脂可以以可固化组合物的 0.1 至 99 重量%的范围内的量存在。在其它实施方案中,环氧树脂可以在可固化组合物的 0.1 至 50 重量%的范围内;在其它实施方案中为 15 至 45 重量%;在再其它实施方案为 25 至 40 重量%。在其它实施方案中,环氧树脂可以在可固化组合物的 50 至 99 重量%的范围内;在再其它实施方案为 60 至 95 重量%;在再其它实施方案中为 70 至 90 重量%。

[0095] 在一些实施方案中,封端异氰酸酯可以以在可固化组合物的 0.1 至 99 重量%的范围内的量存在。在其它实施方案中,封端异氰酸酯可以在可固化组合物的 0.1 至 50 重量%的范围内;在其它实施方案为 15 至 45 重量%;在再其它实施方案中为 25 至 40 重量%。在其它实施方案中,封端异氰酸酯可以在可固化组合物的 50 至 99 重量%的范围内;在再其它实施方案中为 60 至 95 重量%;以及在再其它实施方案中为 70 至 90 重量%。

[0096] 在一些实施方案中,催化剂可以以在 0.01 重量%至 10 重量%的范围内的量存在。在其它实施方案中,催化剂可以以在 0.1 重量%至 8 重量%的范围内的量存在;在其它实施方案为 0.5 重量%至 6 重量%;并且在再其它实施方案为 1 至 4 重量%。

[0097] 在一些实施方案中,硬化剂还可以与环氧树脂、封端异氰酸酯和催化剂混合。在选择固化剂和固化剂的量方面要考虑的变量可以包括例如环氧树脂组合物(如果是混合物),固化组合物的所需性质(挠性、电学性质等)、所需的固化速率以及每个催化剂分子中的反应性基团的数量,比如活性氢在胺中的数量。在一些实施方案中,所使用的固化剂的量可以按每 100 重量份的环氧树脂计为 0.1 至 150 重量份的范围内。在其它实施方案中,固化剂可以以按每 100 重量份的环氧树脂计的 5 至 95 重量份范围内的量使用;并且在再其它实施方案中,固化剂可以以按每 100 重量份的环氧树脂计的 10 至 90 重量份范围内的量使用。

[0098] 如下面所述的,上述的可固化组合物可以设置在基底上,并且进行固化。在一些实施方案中,可固化组合物可以固化或反应以形成噁唑烷酮和异氰尿酸酯环中的至少一种,其中所述反应产物通过红外光谱法测量时,具有在 1710 至 1760 cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰。

[0099] 在其它实施方案中,反应产物可以基本上没有异氰酸酯基。例如,在一些实施方案中,反应产物通过红外光谱法测量时,没有在约 2270 cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰。

[0100] 在其它实施方案中,反应产物可以基本上没有未反应的羟基。例如,在一些实施方案中,反应产物通过红外光谱法测量时,没有在约 3500 cm^{-1} 的羟基吸收峰。未反应的羟基可以导致例如,酚或醇封端剂与环氧树脂的反应不完全的情况,或存在挥发性或稳定的反应副产物比如异丙醇的情况。

[0101] 在再其它实施方案中,反应产物通过红外光谱法测量时,可以具有在 1710 至 1760 cm^{-1} 的范围内的噁唑烷酮-异氰尿酸酯峰,而没有表现出在约 2270 cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰以及在约 3500 cm^{-1} 的羟基吸收峰。

[0102] 基底

[0103] 基底或物体没有进行特别限制。同样地,基底可以包括金属,比如不锈钢、铁、钢、铜、锌、锡、铝、耐酸铝等;这些金属的合金,以及镀敷有这些金属的板以及这些金属的层压板。基底还可以包括聚合物、玻璃和各种纤维,比如例如碳/石墨;硼;石英;氧化铝;玻璃如 E 玻璃、S 玻璃、S-2 GLASS®或 C 玻璃;以及碳化硅或含有钛的碳化硅纤维。可商购的纤维可以包括:有机纤维,比如 KEVLAR;含氧化铝的纤维,比如来自 3M 的 NEXTEL 纤维;碳化硅纤维,比如来自 Nippon Carbon 的 NICALON;以及含钛的碳化硅纤维,比如来自 Ube 的 TYRRANO。在一些实施方案中,基底可以被涂布有增溶剂以改进可固化的或已固化的组合物与基底的粘合性。

[0104] 在所选择的实施方案中,在本发明中描述的可固化组合物可以被用作不能够忍受高温的基底的涂层。在其它实施方案中,例如,可固化组合物可以与其大小和形状使其难于施加均匀加热的基底比如风车叶片一起使用。

[0105] 复合材料和涂布结构体

[0106] 在一些实施方案中,可以通过将本发明所公开的可固化组合物固化来形成复合材料。在其它实施方案中,可以通过将可固化环氧树脂组合物涂敷到基底或增强材料上,比如通过浸渍或涂布基底或增强材料以及固化所述可固化组合物,由此而形成复合材料。

[0107] 上述的可固化组合物可以处于粉末、浆液或液体的形式。在可固化组合物按如上所述制备出之后,在固化该可固化组合物之前,过程中或之后,可以将它设置在上述基底上、在上述基底中或在上述基底之间。

[0108] 例如,可以通过用可固化组合物涂布所述基底来形成复合材料。可以通过各种方法,包括喷涂、幕流涂、使用辊涂布机或照相凹版涂布机的涂布、刷涂以及浸入或浸渍涂布,进行涂布。

[0109] 在不同的实施方案中,基底可以是单层或多层。例如,基底可以是例如两种合金的复合材料,多层的聚合物制品,以及金属涂布的聚合物等。在其它不同的实施方案中,可以将可固化组合物的一层或多层设置在基底上。例如,涂布有如本文所描述的富含聚氨酯的可固化组合物的基底可以另外地用富含环氧树脂的可固化组合物涂布。通过各种基底层和可固化组合物层的各种组合所形成的其它多层复合材料也在本发明的预料之中。

[0110] 在一些实施方案中,可固化组合物的加热可以局部化,以避免例如温度敏感性基底的过热。在其它实施方案中,加热可以包括加热基底和可固化组合物。

[0111] 在一个实施方案中,上述的可固化组合物、复合材料和涂布结构体都可以通过将可固化组合物加热到足以形成噁唑烷酮的温度而被固化。即使在较低温度至中等温度下,噁唑烷酮的形成也可以由于内部加热而升高可固化组合物的温度,因为噁唑烷酮-形成反应的焓高。

[0112] 固化可以通过外部或内部加热可固化组合物至足以对封端异氰酸酯解封端的温度而完成。例如,用含有酚 OH 的化合物端的异氰酸酯可以在约 120°C 解封端,从而允许酚化合物和异氰酸酯均与环氧树脂反应,以分别形成聚醚和聚噁唑烷酮。在反应的过程中,还可以形成聚异氰尿酸酯和聚氨酯。如上所述,可以通过外部加热或内部放热,实现使温度升高至使异氰酸酯解封端。

[0113] 本发明所公开的可固化组合物的固化可能需要在至少约 30°C,至多约 250°C 的温度达数分钟到数小时的时间,这取决于所述环氧树脂、固化剂和如果使用的催化剂。在其它

实施方案中,可能在至少 100°C 的温度进行固化达数分钟至数小时。也可以使用后处理,这样的后处理通常在约 100°C -200°C 的温度进行。

[0114] 在一些实施方案中,可以分阶段地固化以防止放热。分阶段,例如包括:在某一温度固化一定时间之后,在更高的温度固化一定时间。分阶段固化可以包括两个或更多个固化阶段,并且在一些实施方案中可以在低于约 180°C 的温度进行,而在其它实施方案中,可以在低于约 150°C 的温度进行。

[0115] 在一些实施方案中,固化温度可以从下限 30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C,或 180°C 至上限 250°C、240°C、230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C 的范围内变化,其中所述范围可以从任何一个下限至任何一个上限。

[0116] 在一些实施方案中,解封端的温度可以在下限 30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C 或 180°C 至上限 250°C、240°C、230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C 的范围内,其中所述范围可以由任意下限至任意上限而形成。

[0117] 本发明中公开的可固化组合物可在含有高强度长丝或纤维比如碳(石墨)、玻璃、硼等的复合材料中使用。基于所述复合材料的总体积计,复合材料可以在一些实施方案中包含约 30% 至约 70% 的这些纤维,而在其它实施方案中包含 40% 至 70% 的这些纤维。

[0118] 例如,可以通过热熔预浸处理,形成纤维增强的复合材料。预浸处理方法的特征在于:通过用熔体形式的本发明中描述的热固性环氧树脂组合物浸渍连续纤维的带或织物以产生预浸坯料,将其放置并且固化,从而提供一种纤维和热固性树脂的复合材料。

[0119] 可以使用其它加工技术以形成含有本发明所公开的环氧基组合物的复合材料。例如,长丝缠绕、溶剂预浸渍以及拉挤(pultrusion)都是其中可以使用未固化环氧树脂的典型加工技术。而且,如通过长丝缠绕,束形式的纤维可以用未固化环氧树脂组合物涂布,放置,并且固化,从而形成复合材料。

[0120] 本文描述的可固化组合物和复合材料可以用作粘合剂、结构和电层压体、涂层、铸件(casting)、航空航天工业用的结构体、作为电子工业用的电路板等,风车叶片,以及用于形成滑雪撬、滑雪杖、钓杆和其它户外运动设备。本发明所公开的环氧组合物还可以在电清漆、胶囊密封材料、半导体、通用模塑粉、长丝缠绕管、储存罐、用于泵的衬里以及耐腐蚀性的涂层等。

实施例

[0121] 预聚物的制备

[0122] 将 378.5 克的 1000 当量聚丙二醇(VORANOL 220-056N, 获自密歇根州米德兰陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Michigan)) 放入在广口瓶中,充入氮气,并且密封。然后,将广口瓶加热至 60°C,并且添加 0.5 克的苯甲酰氯。然后,向广口瓶中添加 121.5 克的纯 MDI (ISONATE 125M),并且将所得混合物在 80°C 加热 4 小时。所得预聚物具有 5.07 摩尔%的游离 NCO。所得混合物的红外分析显示出在 2270 cm^{-1} 的异氰酸酯吸收峰。

[0123] 封端预聚物的制备

[0124] 将等分试样的 76.7 克的预聚物与 23 克熔融的酚硬化剂(D. E. H. 85, 当量分子量为

265, 获自密歇根州米德兰陶氏化学公司) 混合。将所得混合物在 95°C 加热 1 小时。所得的粘弹性聚合物的 DSC 分析显示约 62.1°C 的玻璃化温度, 并且没有检测到反应焓。所得粘弹性聚合物的红外分析显示出分别在 2270cm⁻¹ 和 3500cm⁻¹ 的异氰酸酯和羟基吸收峰, 以及在 1710cm⁻¹ 的异氰尿酸酯小峰。在 1710cm⁻¹ 的异氰酸酯峰的存在表示可用于与环氧反应的 NCO 很少。所得粘弹性聚合物在约 120°C 解封端之后, 具有约 552 的平均当量。在解封端之后的预聚物的平均当量按如下计算: $MW_{\text{当量}} = 500 / (120/265 + 381/840)$ 。

[0125] 涂料粉末的制备

[0126] 将上述的封端预聚物放入到干冰容器中 1 小时, 然后在高速研磨机中与下面的四个种类的固体环氧树脂 (D. E. R. 664UE, 可获自密歇根州米德兰陶氏化学公司) 和催化剂干混合:

[0127]

封端预聚物	4.2 份
DER 664UE	5.7 份
2-苯基咪唑	0.015 份
硼酸: 2-甲基咪唑	0.2 份

[0128] 所使用的封端预聚物与固体环氧树脂的化学计量比为 1.20。由于酚硬化剂还含有与异氰酸酯反应以形成更稳定的氨基甲酸酯键的仲 OH 基, 因此使用过量 20 重量%的预聚物, 以与四个种类的固体环氧树脂反应。

[0129] 如图 1 所示, 所得粉末的 DSC 分析显示: 粉末具有 26 秒的胶凝时间、90.7°C 的玻璃化转变温度、127°C 的峰值放热 (peak exotherm) 以及 48.8J/g 的焓。所得材料的红外分析显示没有分别在 2270cm⁻¹ 和 3500cm⁻¹ 的异氰酸酯或羟基吸收峰, 但是显示在 1710 至 1760cm⁻¹ 的范围内的咪唑烷酮 - 异氰尿酸酯峰。在 910cm⁻¹ 检测到环氧小峰。

[0130] 如上所述, 所得的粉末可以在粉末涂料应用中使用。还可以用类似的化合物形成液体涂料。可以将所得的体系在低温固化, 比如低于 150°C 固化, 没有烧结问题。所得聚合物可以对金属和热敏感基底比如 MDF 和塑料具有优异的粘合力。另外, 取决于所使用的封端异氰酸酯和环氧树脂, 可以调节涂层的挠性和热稳定性。在一些实施方案中, 可以在比如描述于 PCT 公布 W02006029141 中的粉末涂料组合物中使用所述组合物, 该 PCT 公布 W02006029141 通过引用全文结合在此。

[0131] 如上所述, 本发明所描述的可固化组合物可以包括封端异氰酸酯、环氧树脂、催化剂和任选的硬化剂或固化剂。有利地, 本发明所公开的实施方案可以提供组合物, 所述的组合物允许在低温开始固化并且通过咪唑烷酮 - 形成反应的高焓所带来的内部加热而升高可固化组合物的温度。此外, 进一步的优点可以包括下面优点中的一种或多种: 改进耐热性、调节流动性质和控制固化曲线。

[0132] 尽管所公开的内容包括有限数量的实施方案, 但是受益于本公开的本领域技术人员将意识到可以设计出不背离本公开的范围的其它实施方案。因此, 范围应当仅由后附的权利要求所限定。

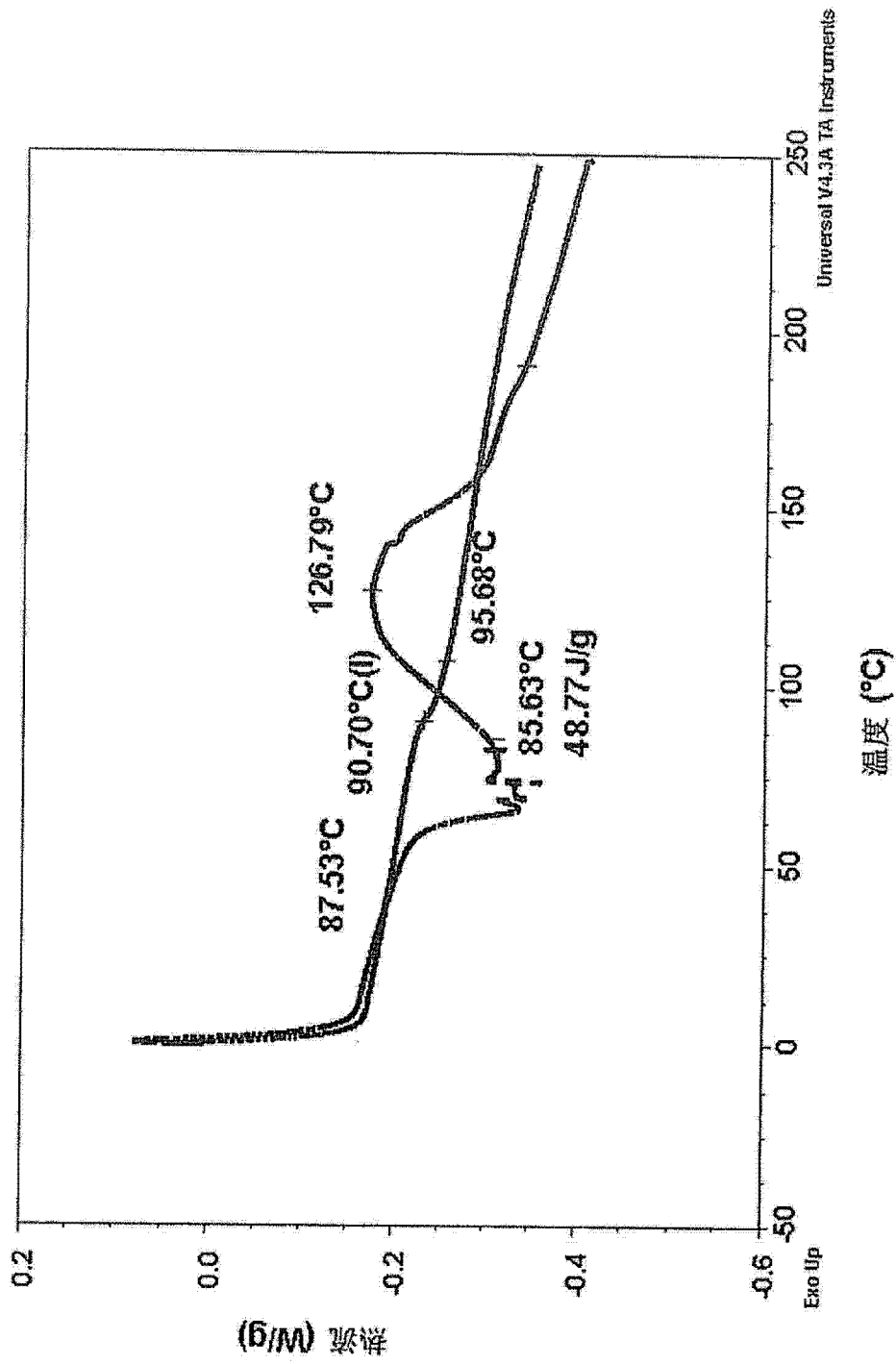


图 1