



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103391955 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280010776. 0

C08G 65/333(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 03

C09D 163/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 163/00(2006. 01)

11157025. 5 2011. 03. 04 EP

C08G 18/50(2006. 01)

C08G 73/02(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 28

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/023763 2012. 02. 03

CN 101175559 A , 2008. 05. 07, 实施例 .

US 5210195 A , 1993. 05. 11, 说明书第 5 栏,

实施例 1, 第 1 栏第 1 行至第 40 行, 第 3 栏第 16-47 行 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/121822 EN 2012. 09. 13

US 5606012 A , 1997. 02. 25, 实施例 .

US 5705602 A , 1998. 01. 06, 实施例 .

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 余晓兰

(72) 发明人 弗兰斯·A·奥德纳尔特

马丁·A·哈钦森 伊恩·鲁滨逊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C08G 59/54(2006. 01)

C08G 65/332(2006. 01)

权利要求书3页 说明书29页

(54) 发明名称

聚醚混合环氧固化剂

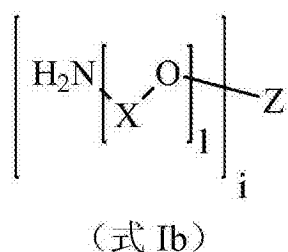
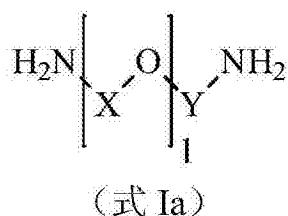
(57) 摘要

本发明涉及一种聚醚-酰氨基-胺化合物, 所述化合物可通过聚醚胺与丙烯酸烷基酯和聚亚烷基亚胺的两步反应获得, 其中所述聚醚胺和聚亚烷基亚胺具有至少一个伯胺或仲胺基团, 其中第一步包括聚醚胺与丙烯酸烷基酯的反应, 第二步包括聚亚烷基亚胺与第一步的产物的反应。本发明还涉及一种通过两步反应合成聚醚-酰氨基-胺化合物的方法。本发明的另一目的是含至少一种本发明的聚醚-酰氨基-胺化合物的可固化组合物及使用这样的可固化组合物涂布基底表面或将至少两个基底粘结到一起的方法。

1. 一种聚醚-酰氨基-胺化合物,所述化合物可通过聚醚胺与丙烯酸烷基酯和聚亚烷基亚胺的两步反应获得,其中所述聚醚胺和所述聚亚烷基亚胺具有至少一个伯胺或仲胺基团,其中第一步包括所述聚醚胺与所述丙烯酸烷基酯的反应,第二步包括所述聚亚烷基亚胺与所述第一步的产物的反应。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述第一步经由氮杂-迈克尔加成进行和/或所述第二步作为缩合反应进行。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述聚醚胺具有通式 Ia 或 Ib



其中,X、Y 独立地为取代或未取代的、支链或非支链的二价基团,选自亚烷基或亚芳基,Z 为取代或未取代的、支链或非支链的 i 价烷基、芳基残基, i 为 1 至 5 的整数,并且 1 为 2 至 200 的整数。

4. 根据权利要求3所述的化合物,其特征在于,所述 X、Y 独立地为亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基、亚苯基、亚甲基苯基或亚二甲苯基。

5. 根据权利要求3所述的化合物,其特征在于,所述 i 为 2 或 3。

6. 根据权利要求3所述的化合物,其特征在于,所述 1 为 3 至 10 的整数。

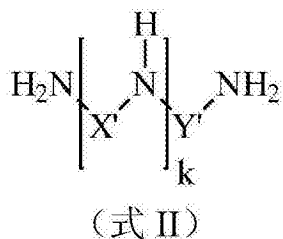
7. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述聚醚胺包含至少一个异丙胺、异丁胺或叔丁胺端基。

8. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述丙烯酸烷基酯的烷基残基具有 1 至 10 个碳原子。

9. 根据权利要求8所述的化合物,其特征在于,所述丙烯酸烷基酯的烷基残基具有 1 至 5 个碳原子。

10. 根据权利要求8所述的化合物,其特征在于,所述烷基残基为甲基或乙基残基。

11. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述聚亚烷基亚胺具有通式 II



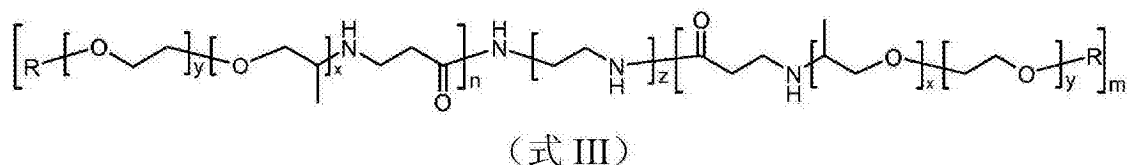
其中, X'、Y' 独立地为支链或非支链的二价基团, 选自亚烷基或亚芳基, k 为 2 至 100 的整数。

12. 根据权利要求 11 所述的化合物, 其特征在于, 所述 X'、Y' 独立地为亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、亚丁基、异亚丁基、亚苯基、亚甲苯基或亚二甲苯基。

13. 根据权利要求 11 所述的化合物, 其特征在于, 所述 k 为 3 至 10 的整数。

14. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 聚醚胺: 丙烯酸烷基酯的摩尔比在 10:1 至 1:4 范围内, 和 / 或 丙烯酸烷基酯: 聚亚烷基亚胺的摩尔比在 5:1 至 1:1 范围内。

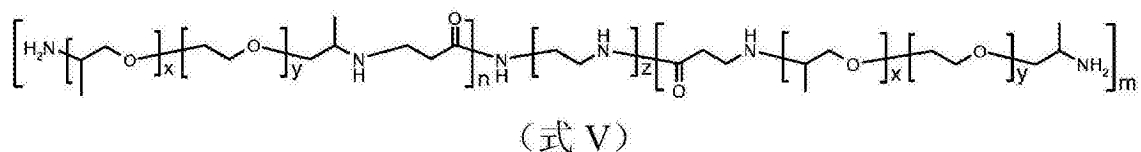
15. 通式 III 的聚醚-酰氨基-胺化合物,



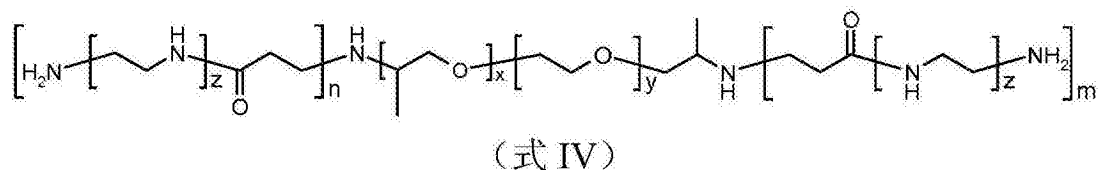
其中, x: 1-200, y: 0-200, z: 1 至 100, m、n: 0 至 2, m+n ≥ 0.1, R = 单价伯脂族或芳族残基或氨基残基。

16. 根据权利要求 15 所述的聚醚-酰氨基-胺化合物, 其特征在于, 所述 R 为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基残基, 或乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺或叔丁胺残基。

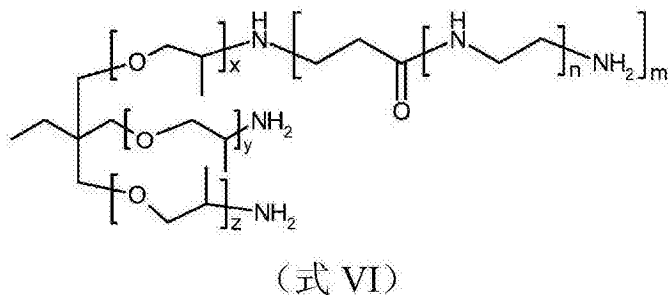
17. 根据权利要求 15 所述的聚醚-酰氨基-胺化合物, 其特征在于, 所述聚醚-酰氨基-胺化合物是通式 V 的化合物:



其中, x: 1-200, y: 0-200, z: 1 至 100, m、n: 0 至 2, m+n ≥ 0.1, 或者通式 IV 或 VI 的化合物:



其中, x: 1-200, y: 0-200, z: 1 至 100, m、n: 0 至 2, m+n ≥ 0.1,



其中, x、y、z: 1-200, n: 1 至 100, m ≥ 0.1。

18. 一种通过聚醚胺与丙烯酸烷基酯和聚亚烷基亚胺的两步反应合成聚醚-酰氨基-胺化合物的方法, 其中所述聚醚胺和所述聚亚烷基亚胺具有至少一个伯胺或仲胺基

团,其中第一步包括所述聚醚胺与所述丙烯酸烷基酯的反应,第二步包括所述聚亚烷基亚胺与所述第一步的产物的反应。

19. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的聚醚-酰氨基-胺化合物作为固化剂的用途。

20. 根据权利要求 19 所述的用途,其特征在于,所述聚醚-酰氨基-胺化合物作为固化剂用于环氧或异氰酸酯体系。

21. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含可固化化合物和至少一种根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的聚醚-酰氨基-胺化合物作为固化剂。

22. 根据权利要求 21 所述的可固化组合物,其特征在于,所述可固化组合物是涂料、树脂、密封剂、结构粘合剂或复合组合物。

23. 根据权利要求 21 所述的可固化组合物,其特征在于,所述可固化化合物为环氧或异氰酸酯树脂。

24. 根据权利要求 21 所述的可固化组合物,其特征在于,所述组合物包含第一部分和第二部分,二者在使用前才混合到一起,其中所述可固化化合物在所述第一部分中而所述固化剂在所述第二部分中。

25. 根据权利要求 21 所述的可固化组合物,其特征在于,所述可固化组合物包含选自反应性改性剂、反应性稀释剂、驱油剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、填料、增塑剂、稳定剂、分子筛、其他固化剂和促进剂的至少一种物质。

26. 一种已固化组合物,所述已固化组合物包含根据权利要求 21 所述的可固化组合物的反应产物。

27. 一种涂布基底的表面的方法,所述方法包括以下步骤:

- 提供根据权利要求 21 所述的可固化组合物,
- 用所述可固化组合物至少部分地覆盖所述基底的所述表面,
- 让所述可固化组合物固化。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述基底的所述表面是管或管道的内表面。

29. 一种将至少两个基底粘结到一起的方法,所述方法包括以下步骤:

- 提供根据权利要求 21 所述的可固化组合物,
- 用所述可固化组合物至少部分地覆盖一个或两个基底的表面,
- 使所述基底在覆盖了所述可固化组合物的表面区域相接触,和
- 让所述可固化组合物固化。

30. 根据权利要求 27 所述的方法,其特征在于,通过喷、刷、上漆、浸涂、流涂、刮刀涂布、辊涂、棒涂,向所述基底表面施加所述可固化组合物。

聚醚混合环氧固化剂

[0001] 本发明涉及一种聚醚-酰氨基-胺化合物,所述化合物尤其可用作固化剂,特别是用于环氧或异氰酸酯体系。本发明还涉及一种通过两步反应合成聚醚-酰氨基-胺化合物的方法。本发明的另一目的是含至少一种本发明的聚醚-酰氨基-胺化合物的可固化组合物及使用这样的可固化组合物涂布基底表面或粘结至少两个基底于一起的方法或是提供固化的树脂、密封剂或复合材料的方法。

[0002] 目前,许多石油和天然气管道或者未加以保护或者向管表面施加了保护性涂层以在储存、构造和运营过程中提供管道的保护。此类保护性涂层常包含薄膜环氧树脂或熔结环氧树脂。在当石油和天然气管道最初被大量安装时,因为所涉及气体和液体的非腐蚀性性质,故相信这些管的内部保护是不必要的。然而,在最近三十年,由于薄的内部涂层或衬里所提供的有益效果,故向石油和天然气管道施加内部衬里的做法已变得越来越流行。

[0003] 为此,EP0 999 245A1 中描述了一种冷固化、无溶剂的液体涂料组合物。该涂料组合物与液体固化剂或硬化剂一道包含液体环氧化物树脂,对于所述液体固化剂或硬化剂,提出了环脂族多胺加合物或液体聚酰胺与环脂族多胺加合物的共混物。然而,已发现,该文献中提出的固化剂不能满足所有方面的要求。例如,已发现,该文献中描述的组分的粘合性质在管道构造中使用的一些基底上不满足要求。此外,在任何情况下,已固化组合物的柔韧性也都不令人满意。

[0004] 在EP0 379 107A2 中,公开了一种带伯胺和/或仲胺基团的聚酰氨基胺作为含环氧基团的组合物的固化剂。该固化剂通过具有氧化烯基团的二羧酸或这些二羧酸的酯与含至少两个可缩合氨基基团的多胺的组合物的缩聚获得。虽然这种类型的固化剂可克服上述环脂族多胺固化剂的一些缺点,但这些聚酰氨基胺固化剂可能不能满足对管道涂料组合物的固化剂的全部要求。一个方面在于,这些组合物非常难以合成,尤其是对于二酸与多胺组合物的反应,通常需要高温,这可能导致反应产物不希望有的黄化。另一方面,如果使用二酯作为起始材料,则问题是,由于酯基团的高反应性,故两个端基总是均将与多胺反应。因此,该反应总是产生较高分子量的固化剂,在许多情况下,其在室温下不为液体。因为对于管道涂料组合物而言,涂层可以非常薄而光滑的层并优选使用低温固化条件来施加是必要的性质,故期望涂料组合物粘度低,如果固化剂为固体,这通常将更难实现。

[0005] 本领域中还已知以商品名Ancamide[®]出售的其他固化剂。虽然这些固化剂在一些方面表现出良好的特性,但它们非常昂贵并且在市场上的可得性有限。

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供一种可用作环氧系统的固化剂、可更容易地制备并且在室温下优选呈液体状态的组合物。此外,如果与可固化环氧系统混合,则该组合物应产生较低粘度的可固化组合物。

[0007] 此目的通过聚醚-酰氨基-胺化合物解决,该化合物可通过聚醚胺与丙烯酸烷基酯和聚亚烷基亚胺的两步反应获得,其中所述聚醚胺和聚亚烷基亚胺具有至少一个伯胺或仲胺基团,其中第一步包括聚醚胺与丙烯酸烷基酯的反应,第二步包括聚亚烷基亚胺与第一步的产物的反应。

[0008] 已发现,根据本发明的组合物可实现低粘度(在 25℃ 下)可固化液体环氧组合物的

配制,其因此可实现薄涂层的制备以用来例如涂布用于天然气或石油管道的管。

[0009] 低粘度具有含这样的固化剂的可固化组合物可通过向管的表面喷射来施加的进一步优点。这不仅可实现薄涂层的制备,而且涂层在厚度变化方面也非常均匀。除此之外,涂层的表面粗糙度相对较小,这尤其有用,因为已发现气或油管道的内部上光滑的涂层事实上确实减小待输送通过该管道的气体或流体的反压力,记住,输送通路通常为数百或数千千米长。

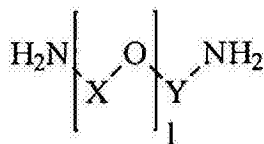
[0010] 本发明的另一目的是通过聚醚胺与丙烯酸烷基酯和聚亚烷基亚胺的两步反应合成聚醚-酰氨基-胺化合物的方法,其中所述聚醚胺和聚亚烷基亚胺具有至少一个伯胺或仲胺基团,其中第一步包括聚醚胺与丙烯酸烷基酯的反应,第二步包括聚亚烷基亚胺与第一步的产物的反应。

[0011] 已发现,该制备方法尤其实用,因为其仅通过改变反应物的比率即可实现不同结构的组合物的合成。例如,可使一摩尔具有两个伯胺端基的聚醚胺与一摩尔丙烯酸甲酯或与两摩尔丙烯酸甲酯反应。在第一种情况下,聚醚胺中仅一个胺端基因丙烯酸酯加成而改性,在第二种情况下,聚醚胺的两个胺端基均因丙烯酸酯加成而改性。由于在第二步中仅经改性的基团可与聚亚烷基亚胺反应,故聚醚胺和丙烯酸烷基酯的比率可触发最终的聚醚-酰氨基-胺结构。因此,与如 EP0 379 107A2 中描述的方法相比,本发明的方法可实现更多种固化剂的制备,这意味着固化剂可更好地适应于其以后的使用领域。

[0012] 根据本发明的化合物和制备方法的又一实施例,第一反应步骤经由氮杂-迈克尔加成进行和/或第二步作为缩合反应进行。

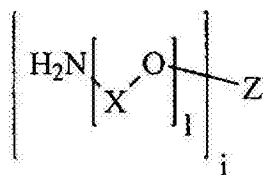
[0013] 根据本发明的优选实施例,聚醚胺具有通式 Ia 或 Ib

[0014]



[0015] (式 Ia)

[0016]



[0017] (式 Ib)

[0018] 其中, X、Y 独立地为取代或未取代的、支链或非支链的二价基团,选自亚烷基或亚芳基,特别是亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基、亚苯基、亚甲基或亚二甲苯基, Z 为取代或未取代的、支链或非支链的 i 价烷基、芳基残基, i 为 1 至 5 的整数,优选 2 或 3, 1 为 2 至 200 的整数,优选 2 至 150,更优选 3 至 10。

[0019] 看式 Ia 和 Ib 的聚醚胺,应理解, X 可代表相同分子中不同的基团。例如, X 可为乙基和异丙基,使得聚醚胺具有例如 (Et-O)_n-(iProp)_m 类型的聚醚主链。

[0020] 尤其可用的聚醚胺组合物为可以商品名 JEFFAMINE® 得自亨斯迈公司

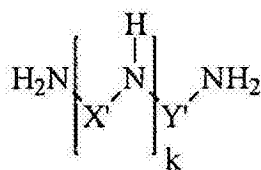
(Huntsman)的那些。这些 jeffamines 可以是直链的、支链的或者也可具有梳状结构。例子有直链 **JEFFAMINE**[®] D 系列,如 D-230、D-400、D-2000 和 D-4000,其中的数字给出相应物质的大致分子量。同样可用的有 **JEFFAMINE**[®] ED 系列,其与 **JEFFAMINE**[®] D 系列的不同在于,聚醚亚烷基链自两种不同的醚基团构成,即乙基-醚和异丙基醚基团。同样可用的有具有梳状结构的 **JEFFAMINE**[®] 化合物,如 **JEFFAMINE**[®] T-403 和 T-5000 以及 XDJ-509。

[0021] 根据本发明的高度优选的实施例,聚醚胺包含至少一个异丙胺、异丁胺或叔丁胺端基。这特别优选,因为具有这些结构时,观察到与丙烯酸烷基酯的第一反应步骤中较少的副反应,如与丙烯酸烷基酯的烷基酯侧的缩合反应。据信,胺端基将被这些取代基位屏蔽,从而减少酯缩合的可能性,而仍允许氮杂-迈克尔加成。

[0022] 本发明的又一进展特征在于,丙烯酸烷基酯的烷基残基具有至多 10 个碳原子,特别是 1 至 5 个,优选烷基残基为甲基或乙基残基。这些烷基残基,尤其是甲基或乙基残基形式,代表甲醇或乙醇形式的良好离去基团。这可允许通常为缩合反应的第二反应步骤中这些取代基更容易的移除。

[0023] 根据本发明的另一实施例,聚亚烷基亚胺具有通式 II

[0024]

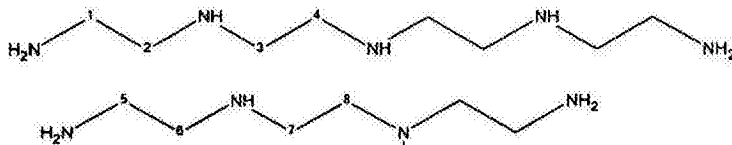


[0025] (式 II)

[0026] 其中, X'、Y' 独立地为支链或支链的二价基团,选自亚烷基或亚芳基,特别是亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、亚丁基、异亚丁基、亚苯基、亚甲苯基或亚二甲苯基, k 为 2 至 100 的整数,优选 3 至 10。

[0027] 然而,应指出,在工业实践中,聚亚烷基亚胺牌号为常常为复杂混合物。因此已知在例如 TEPA 中,存在以下化合物:

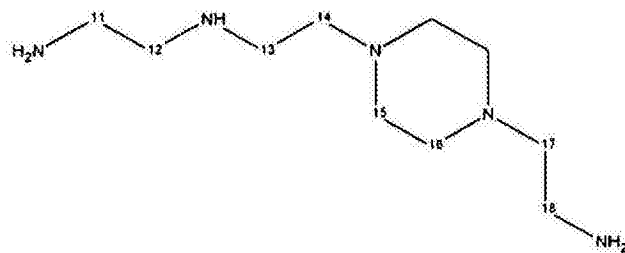
[0028] A :TEPA



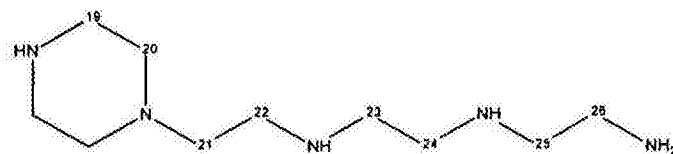
[0029] B :AETETA



[0030] C : APEEDA

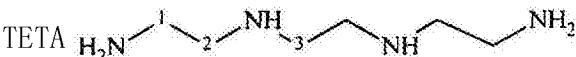


[0031] D : PEDETA

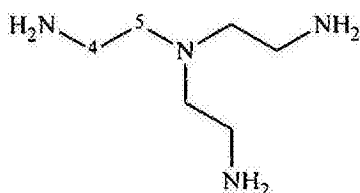


[0032] 由此,理想的 TEPA 结构 A 常常仅占整个的 30-50%。另一例子由 TETA 呈现:

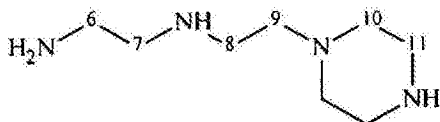
[0033] A : TETA



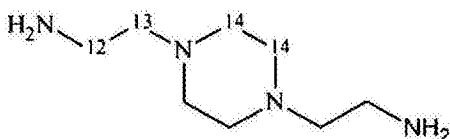
[0034] B :



[0035] C :



[0036] D :



[0037] 由此,理想的 TETA 结构 A 常常仅占整个的 50-70%。

[0038] 因此应理解,在本发明的上下文中,也可使用这样的技术混合物。

[0039] 尤其优选前面提到的聚亚烷基亚胺,因为由于其具有两个伯胺端基的事实,与聚醚胺-丙烯酸烷基酯加合物的缩合反应优选发生在这些端基处而通常不与聚亚烷基亚胺链中较低反应性的仲胺反应。

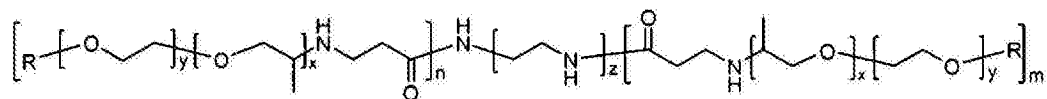
[0040] 本发明的另一优选实施例的特征在于,聚醚胺:丙烯酸烷基酯的摩尔比在 10:1 至 1:4、特别是 2:1 至 1:3 范围内和/或丙烯酸烷基酯:聚亚烷基亚胺的摩尔比在 5:1 至 1:1、特别是 3:1 至 1:1 范围内。

[0041] 这些摩尔比的另一例子为 1.5:1 至 1:1.5 或 1.2:1 至 1:1.2 的聚醚胺:丙烯酸烷基酯比率和/或 1.5:1 至 1:1 或 1.2:1 至 1:1 的丙烯酸烷基酯:聚亚烷基亚胺比率。

[0042] 如果比率选择为非整数,则反应将产生不同地取代的分子的混合物。例如 1:1.2 的聚醚胺:丙烯酸烷基酯将产生加合物混合物,不考虑可能的副反应,其中约 80% 的聚醚胺与一摩尔丙烯酸烷基酯加合,而剩余的 20% 与两摩尔丙烯酸烷基酯加合。在与聚亚烷基亚胺的缩合反应后,这将产生不同地取代的聚醚-酰氨基-胺化合物的相应混合物,使得可通过改变反应物比率而灵活地改变所得固化剂的性质。

[0043] 根据本发明,还优选所述化合物具有通式 III

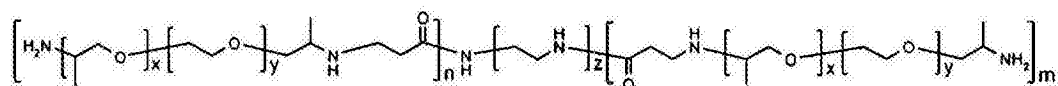
[0044]



[0045] (式 III)

[0046] 其中, $x:1-200$, $y:0-200$, $z:1$ 至 100 , $m, n:0$ 至 2 , $m+n \geq 0.1$, R = 单价伯脂族或芳族残基或氨基残基, 特别是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基残基, 或乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺或叔丁胺残基, 特别是通式 V 的化合物:

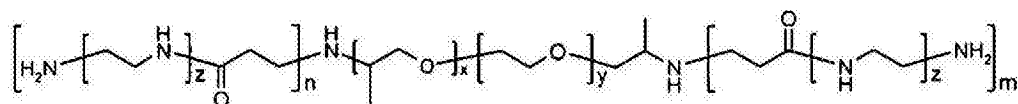
[0047]



[0048] (式 V)

[0049] 其中, $x:1-200$, $y:0-200$, $z:1$ 至 100 , $m, n:0$ 至 2 , $m+n \geq 0.1$, 或者通式 IV 或 VI 的化合物:

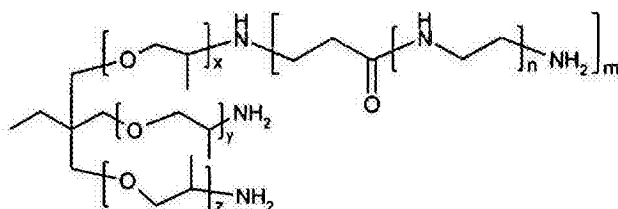
[0050]



[0051] (式 IV)

[0052] 其中, $x:1-200$, $y:0-200$, $z:1$ 至 100 , $m, n:0$ 至 2 , $m+n \geq 0.1$,

[0053]

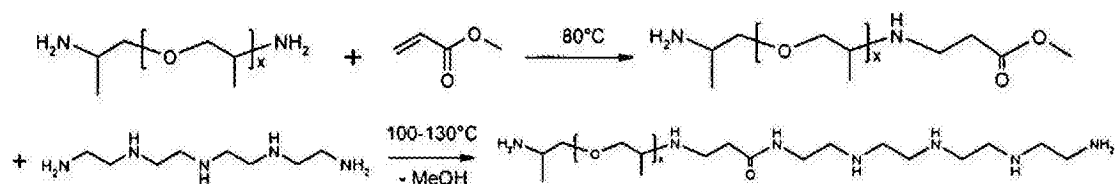


[0054] (式 VI)

[0055] 其中, $x, y, z:1-200$, $n:1$ 至 100 , $m \geq 0.1$ 。

[0056] 下面给出示例性反应方案:

[0057]



[0058] 如上所述, 取决于组分的比率, 将获得属于式 IV 或 V 的聚醚-酰氨基-胺化合物。对于式 III 和 VI, 反应分别用单官能和三官能聚醚胺开始。

[0059] 第一反应步骤可在从室温到至高 100°C 的温度下进行, 而优选 60 至 90°C , 尤其是约 80°C 。

[0060] 在第二反应步骤中, 可使用反应温度来改变反应对聚醚胺的胺基团的选择性。而在 80 至约 130°C 之间的温度下主要是伯胺基团反应, 在超过 130°C 的温度下, 仲胺基团也参

与反应。通常,如果反应应限于伯胺,则优选至高 130℃、尤其是介于 70 或 80℃至 130℃之间的反应温度。

[0061] 还可以通过对该反应使用不同聚醚胺化合物的混合物来产生前述组分的混合物。当然,也可以在单独的反应中制备上述化合物并在后面的阶段中混合它们以用作固化组合物。

[0062] 因此,本发明也涉及根据本发明的聚醚-酰氨基-胺化合物作为固化剂的用途,特别是用于环氧或异氰酸酯体系的用途。

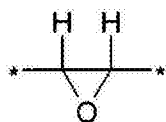
[0063] 本发明的另一实施例为可固化组合物,特别是涂料、树脂、密封剂、结构粘合剂或复合组合物,其包含可固化化合物(优选环氧或异氰酸酯树脂)和至少一种根据本发明的聚醚-酰氨基-胺化合物作为固化剂。

[0064] 根据本发明的可固化组合物可呈单部分或呈两部分或多部分的形式。为提高单部分式可固化组合物的货架寿命,可取的是通过例如涂料使聚醚-酰氨基-胺固化剂钝化。然而,优选地,本发明的可固化组合物包含第一部分和第二部分,二者在使用前才混合到一起。由于具有环氧基团的固化剂的反应性,故在可固化组合物的使用前,将环氧树脂与固化剂分开存放在第一部分和第二部分中。

[0065] 除环氧树脂外,第一部分还可包含不与环氧树脂反应或与环氧树脂的仅一部分反应的其他组分。同样,第二部分可以包含不与固化剂反应或与固化剂的仅一部分反应的其他组分。可任选地,通常向第一部分中加入目前的反应性液态改性剂以避免与固化剂的过早反应。可在第一部分中、在第二部分中或是在第一部分和第二部分二者中包含韧化剂和其他任选组分如驱油剂。当第一部分和第二部分被混合在一起时,各种组分将反应形成固化的粘合剂或涂料组合物。

[0066] 包含在第一部分中的环氧树脂每个分子包含至少一个环氧官能团(即,环氧乙烷基团)。如本文所用,术语环氧乙烷基团指以下根据式(VII)的二价基团:

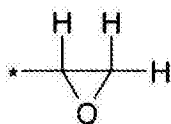
[0067]



[0068] (VII)

[0069] 星号表示环氧乙烷基团与另一基团连接的位点。如果环氧乙烷基团处在环氧树脂的末端位置,则环氧乙烷基团通常与氢原子键合。

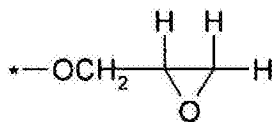
[0070]



[0071] (VIIa)

[0072] 这个末端环氧乙烷基团经常是缩水甘油基的一部分。

[0073]



[0074] (VIIb)

[0075] 环氧树脂的每个分子通常具有至少一个环氧乙烷基团,并且每个分子通常具有至少两个环氧乙烷基团。例如,环氧树脂以可具有每分子 1 至 10、2 至 10、1 至 6、2 至 6、1 至 4 或 2 至 4 个环氧乙烷基团。环氧乙烷基团通常是缩水甘油基的一部分。

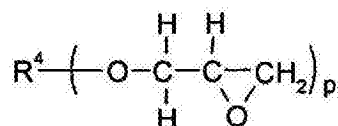
[0076] 环氧树脂可以是经选择以便在固化前提供所需粘度特性且在固化后提供所需机械性能的单一材料或材料的混合物。如果环氧树脂为材料的混合物,则该混合物中的至少一种环氧树脂通常选择为每个分子具有至少两个环氧乙烷基团。例如,混合物中的第一环氧树脂可具有二至四个环氧乙烷基团,并且混合物中的第二环氧树脂可具有一至四个环氧乙烷基团。在这些例子的一些中,第一环氧树脂是具有二至四个缩水甘油基的第一缩水甘油醚,并且第二环氧树脂是具有一至四个缩水甘油基的第二缩水甘油醚。

[0077] 环氧树脂分子中不是环氧乙烷基团的部分(即,环氧树脂分子除去环氧乙烷基团)可以是芳族、脂族或它们的组合,并且可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。环氧树脂的芳族和脂族部分可以包含不与环氧乙烷基团反应的杂原子或其他基团。即,环氧树脂可以包含卤代基团、氧代基团(如醚键基团中的氧代基团)、硫代基团(如硫醚键基团中的硫代基团)、羰基基团、羧基基团、羰基亚胺基基团、磷酰基基团、烷氧磺基基团、硝基基团、腈基基团等。环氧树脂还可以是硅氧烷基材料,例如聚二有机硅氧烷基材料。

[0078] 尽管环氧树脂可具有任何合适的分子量,但重均分子量通常为至少 100 克/摩尔、至少 150 克/摩尔、至少 175 克/摩尔、至少 200 克/摩尔、至少 250 克/摩尔或至少 300 克/摩尔。对于聚合物环氧树脂,重均分子量可以最高至 50,000 克/摩尔或甚至更高。重均分子量经常最高至 40,000 克/摩尔、最高至 20,000 克/摩尔、最高至 10,000 克/摩尔、最高至 5,000 克/摩尔、最高至 3,000 克/摩尔或最高至 1,000 克/摩尔。例如,重均分子量可以在 100 克/摩尔至 50,000 克/摩尔的范围内、在 100 克/摩尔至 20,000 克/摩尔的范围内、在 10 克/摩尔至 10,000 克/摩尔的范围内、在 100 克/摩尔至 5,000 克/摩尔的范围内、在 200 克/摩尔至 5,000 克/摩尔的范围内、在 100 克/摩尔至 2,000 克/摩尔的范围内、在 200 克/摩尔至 2,000 克/摩尔的范围内、在 100 克/摩尔至 1,000 克/摩尔的范围内或在 200 克/摩尔至 1,000 克/摩尔的范围内。

[0079] 合适的环氧树脂在室温(例如,约 20°C 至约 25°C)下通常为液体。然而,还可使用可溶于合适溶剂中的环氧树脂。在多数实施例中,环氧树脂为缩水甘油醚。示例性的缩水甘油醚可由式(VIII)表示。

[0080]



[0081] (VIII)

[0082] 在式(VIII)中,基团 R^4 为 p 价基团,所述 p 价基团为芳族、脂族或它们的组合。基团 R^4 可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。基团 R^4 可任选地包括卤代基团、氧代基

团、硫代基团、羰基基团、羧基基团、羰基亚胺基基团、磷酰基基团、烷氧磺基基团、硝基基团、腈基基团等。尽管变量 p 可为大于或等于 1 的任何合适的整数,但 p 通常为在 2 至 4 范围内的整数。

[0083] 在式(VIII)的一些示例性环氧树脂中,变量 p 等于 2 (即,环氧树脂为二缩水甘油醚),并且 R^4 包括亚烷基(即,亚烷基为烷烃的二价原子团并可称为烷烃-二基)、杂亚烷基(即,杂亚烷基为杂烷烃的二价原子团并可称为杂烷烃-二基)、亚芳基(即,芳烃化合物的二价原子团)或它们的混合物。合适的亚烷基基团经常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。合适的杂亚烷基基团通常具有 2 至 50 个碳原子、2 至 40 个碳原子、2 至 30 个碳原子、2 至 20 个碳原子、2 至 10 个碳原子或 2 至 6 个碳原子。杂亚烷基中的杂原子可以选自氧代基、硫基或 $-NH-$ 基团,但经常是氧代基团。合适的亚芳基经常具有 6 至 18 个碳原子或 6 至 12 个碳原子。例如,亚芳基可为亚苯基。基团 R^4 还可任选地包括卤代基团、氧代基团、硫代基团、羰基基团、羧基基团、羰基亚胺基基团、磷酰基基团、烷氧磺基基团、硝基基团、腈基基团等。变量 p 通常是在 2 至 4 范围内的整数。

[0084] 式(VIII)的一些环氧树脂为二缩水甘油醚,其中 R^4 包括(a)亚芳基基团或(b)与亚烷基、杂亚烷基或这两者结合的亚芳基基团。基团 R^4 还可包括任选的基团,诸如卤代基团、氧代基团、硫代基团、羰基基团、羧基基团、羰基亚胺基基团、磷酰基基团、烷氧磺基基团、硝基基团、腈基基团等。可以例如通过使具有至少两个羟基的芳族化合物与过量的环氧氯丙烷反应,制备这些环氧树脂。具有至少两个羟基基团的可用芳族化合物的例子包括但不限于间苯二酚、儿茶酚、对苯二酚、 p, p' -二羟基二苄基、 p, p' -二羟基苯基砜、 p, p' -二羟基二苯甲酮、 $2, 2'$ -二羟基苯基砜和 p, p' -二羟基二苯甲酮。另有的其他例子包括二羟基二苯基甲烷、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、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的 $2, 2'$ 、 $2, 3'$ 、 $2, 4'$ 、 $3, 3'$ 、 $3, 4'$ 和 $4, 4'$ 异构体。

[0085] 一些市售的式(VIII)的二缩水甘油醚环氧树脂衍生自双酚 A (即,双酚 A 为 $4, 4'$ -二羟基二苯基甲烷)。例子包括但不限于以商品名 EPON (如 EPON828、EPON872 和 EPON1001) 从德克萨斯州休斯敦的瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc., Houston, TX)可获得的那些、以商品名 DER (如 DER331、DER332 和 DER336) 从密歇根州米德兰陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI)可获得的那些和以商品名 EPICLON (如 EPICLON850) 从日本千叶的大日本油墨化学工业株式会社(Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Chiba, Japan)可获得的那些。其他市售的二缩水甘油醚环氧树脂衍生自双酚 F (即,双酚 F 为 $2, 2'$ -二羟基二苯基甲烷)。例子包括但不限于以商品名 DER (如 DER334) 从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)可获得的那些和以商品名 EPICLON (如 EPICLON830) 从大日本油墨化学工业株式会社(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)可获得的那些。

[0086] 其他的式(VIII)的环氧树脂有聚(氧化烯)二醇的二缩水甘油醚。这些环氧树脂可称为聚(烷撑二醇)二醇的二缩水甘油醚。变量 p 等于 2 并且 R^4 为具有氧杂原子的杂亚烷基。聚(烷撑二醇)可为共聚物或均聚物。例子包括但不限于聚(环氧乙烷)二醇的二缩水甘油酯、聚(环氧丙烷)二醇的二缩水甘油酯以及聚(氧化四亚甲基)二醇的二缩水

甘油酯。该类环氧树脂是从宾夕法尼亚州沃灵顿(Warrington, PA)的 Polysciences, Inc. 可商购获得的,例如衍生自具有约 400 克/摩尔、约 600 克/摩尔或约 1000 克/摩尔的重均分子量的聚(环氧乙烷)二醇或聚(环氧丙烷)二醇的那些。

[0087] 优选环氧树脂包含具有二至四个缩水甘油基团的聚醚多元醇,优选地具有二至四个缩水甘油基团的聚-THF 缩水甘油醚。

[0088] 再其他的式(VIII)的环氧树脂有链烷二醇的二缩水甘油醚(R^4 为亚烷基并且变量 p 等于 2)。例子包括 1,4-环己基二甲醇的二缩水甘油醚、1,4-丁二醇的二缩水甘油醚以及由氢化双酚 A 形成的脂环族二醇的二缩水甘油醚,诸如可以商品名 EPONEX1510 从美国俄亥俄州哥伦布瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc. (Columbus, OH))商购获得的那些。

[0089] 其他环氧树脂包括具有至少两个缩水甘油基的有机硅树脂和具有至少两个缩水甘油基的阻燃性环氧树脂(如具有至少两个缩水甘油基的溴化双酚型环氧树脂,例如可以商品名 DER580 从密歇根州米德兰陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI)可商购获得的溴化双酚型环氧树脂)。

[0090] 环氧树脂经常为材料的混合物。例如,环氧树脂可以选择为在固化之前提供所需粘度或流动特性的混合物。所述混合物可包含称是具有较低粘度的反应性稀释剂的至少一种第一环氧树脂和具有较高粘度的至少一种第二环氧树脂。所述反应性稀释剂往往会降低环氧树脂混合物的粘度并且通常具有饱和的支化主链或饱和或不饱和的环状主链。

[0091] 反应性稀释剂的例子包括但不限于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以及三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。环己烷二甲醇的二缩水甘油醚可以商品名 HELOXY MODIFIER107 从美国俄亥俄州哥伦布瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH))和以商品名 EPODIL757 从美国宾夕法尼亚州艾伦镇气体产品与化学公司(Air Products and Chemical Inc. (Allentown, PA))商购获得。

[0092] 其他反应性稀释剂仅具有一个官能团(即,环氧乙烷基团),例如各种单缩水甘油醚。一些示例性单缩水甘油醚包括(但不限于)含有具有 1 至 20 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基基团的烷基缩水甘油醚。一些示例性单缩水甘油醚可以商品名 EPODIL 从美国宾夕法尼亚州艾伦镇气体产品与化学公司(Air Products and Chemical Inc. (Allentown, PA))商购获得,诸如 EPODIL746 (2-乙基己基缩水甘油醚)、EPODIL747 (脂族缩水甘油醚)和 EPODIL748 (脂族缩水甘油醚)。

[0093] 在多数实施例中,环氧树脂包含一种或多种缩水甘油醚,但不包含环氧烷烃和环氧酯。环氧烷烃和环氧酯可以包含在可固化组合物中,然而,是作为驱油剂。

[0094] 基于第一部分和第二部分的组合重量计(即,基于可固化组合物的总重量计),可固化粘合剂或涂料组合物通常包含至少 20 重量%的环氧树脂。例如,可固化组合物可以包含至少 25 重量%、至少 30 重量%、至少 40 重量%或至少 50 重量%的环氧树脂。可固化组合物通常包含最多至 90 重量%的环氧树脂。例如,所述固化性组合物可包含高达 80 重量%、高达 75 重量%、高达 70 重量%、高达 65 重量%或高达 60 重量%的环氧树脂。一些示例性可固化组合物包含 20 重量%至 90 重量%、20 重量%至 80 重量%、20 重量%至 70 重量%、30 重量%至 90 重量%、30 重量%至 80 重量%、30 重量%至 70 重量%、30 重量%至 60 重量%、40

重量%至90重量%、40重量%至80重量%、40重量%至70重量%、50重量%至90重量%、50重量%至80重量%或50重量%至70重量%的环氧树脂。

[0095] 根据本发明的可固化组合物可包含其他成分,例如选自反应性改性剂、反应性稀释剂、驱油剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、填料、增塑剂、稳定剂、分子筛、其他固化剂和促进剂的至少一种物质。如果组合物呈两部分的形式,则这些其他物质可存在于第一和/或第二部分中。

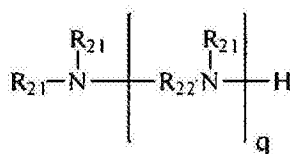
[0096] 与本发明的固化剂一样,如果应向粘合剂的第一部分中加入其他固化剂,则所述其他固化剂也需要被封锁或是存在于核壳粒子中以避免在混合粘合剂的两个部分之前不希望有的固化反应。否则所述其他固化剂存在于粘合剂组合物的第二部分中。

[0097] 所述其他固化剂具有至少两个伯氨基基团、至少两个仲氨基基团或它们的组合。即,固化剂具有至少两个式 $-NR^{21}H$ 的基团,其中 R^{21} 选自氢、烷基、芳基或烷芳基。合适的烷基经常具有1至12个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。这种烷基基团可以为环状的、支链的、直链的或它们的组合。合适的芳基基团通常具有6至12个碳原子,诸如苯基基团。合适的烷芳基基团可以是以芳基取代的烷基或以烷基取代的芳基。以上讨论的相同芳基和烷基基团可以用于烷芳基基团中。

[0098] 将可固化组合物的第一部分和第二部分混合在一起时,固化剂的伯氨基和/或仲氨基与环氧树脂的环氧乙烷基团反应。该反应使环氧乙烷基团打开并且使固化剂与环氧树脂共价结合。该反应使得式 $-C(OH)H-CH_2-NR^{21}-$ 的二价基团形成。

[0099] 不含至少两个氨基(即,固化剂中不是氨基的部分)的固化剂可以为任何合适的芳族基团、脂族基团或它们的组合。一些胺固化剂具有式(IV),但附加的限制是具有至少两个伯氨基基团(即, $-NH_2$ 基团)、至少两个仲氨基基团(即, $-NHR^{21}$ 基团,其中 R^{21} 为烷基、芳基或烷芳基)或者至少一个伯氨基基团和至少一个仲氨基基团。

[0100]



[0101] (IX)

[0102] 每个 R^{22} 独立地为亚烷基、杂亚烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团经常具有1至18个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的杂亚烷基基团具有位于两个亚烷基基团之间的至少一个氧代基、硫代基或 $-NH-$ 基团。合适的杂亚烷基基团常具有2至50个碳原子、2至40个碳原子、2至30个碳原子、2至20个碳原子或2至10个碳原子及至多20个杂原子、至多16个杂原子、至多12个杂原子或至多10个杂原子。杂原子经常是氧代基。变量 q 为等于至少一的整数并且可以是最多至10或更高、最多至5、最多至4或最多至3。每个 R^{21} 基团独立地为氢、烷基、芳基或烷芳基。用于 R^{21} 的合适烷基基团常具有1至12个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。这种烷基可以为环状的、支链的、直链的或它们的组合。用于 R^{21} 的合适芳基基团常具有6至12个碳原子,如苯基基团。用于 R^{21} 的合适烷芳基基团可以是被芳基取代的烷基或被烷基取代的芳基。以上讨论的相同芳基和烷基基团可以用于烷芳基基团中。

[0103] 一些胺固化剂可具有选自亚烷基基团的 R^{22} 基团。例子包括但不限于乙二胺、二亚

乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、四亚乙基五胺、六亚乙基庚胺、六亚甲基二胺、2-甲基-1,5-亚戊基二胺、1-氨基-3-氨基甲基-3,3,5-三甲基环己烷(也称为异佛尔酮二胺)、氨基乙基哌嗪等。其他胺固化剂可具有选自杂亚烷基基团如具有氧杂原子的杂亚烷基的 R^{22} 基团。例如,所述固化剂可以为化合物,例如氨基乙基哌嗪、可从美国俄勒冈州波特兰美国梯希爱公司(TCI America (Portland, OR))商购获得的 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺(TTD),或聚(环氧烷)二胺(也称为聚醚二胺)例如聚(环氧乙烷)二胺、聚(环氧丙烷)二胺或它们的共聚物。市售的聚醚二胺是以商品名 JEFFAMINE 从德克萨斯州伍德兰兹亨斯迈公司(Huntsman Corporation, The Woodlands, TX)可商购获得的。

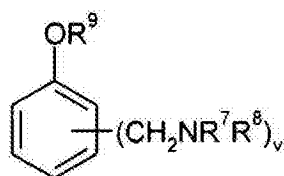
[0104] 另有其他胺固化剂可以通过使聚胺(即,聚胺是指具有选自伯氨基和仲氨基的至少两个氨基的胺)与其他反应物反应以形成具有至少两个氨基的含胺加合物来形成。例如,聚胺可以与环氧树脂反应以形成具有至少两个氨基的加合物。如果聚合物二胺与二羧酸以大于或等于 2:1 的二胺对二羧酸的摩尔比进行反应,则可以形成具有两个氨基的聚酰胺型胺。又如,如果聚合物二胺与具有两个缩水甘油基基团的环氧树脂以大于或等于 2:1 的二胺对环氧树脂的摩尔比进行反应,则可以形成具有两个氨基的含胺加合物。经常采用摩尔过量的聚合物二胺,从而这种固化剂包含含胺加合物和游离的(未反应的)聚合物二胺。例如,二胺对具有两个缩水甘油基基团的环氧树脂的摩尔比可以大于 2.5:1、大于 3:1、大于 3.5:1 或大于 4:1。甚至当环氧树脂用于在可固化组合物的第二部分中形成含胺加合物时,另外的环氧树脂存在于可固化组合物的第一部分中。

[0105] 所述固化剂可以是材料的混合物。例如,所述固化剂可包含为添加以提高固化的粘合剂组合物的柔韧性的聚合物材料的第一固化剂和添加以改变固化的粘合剂组合物的玻璃化转变温度的第二固化剂。

[0106] 可固化组合物通常含有基于可固化组合物总重量的至少 3 重量%的固化剂。例如,总的可固化组合物可包含至少 3 重量%、至少 5 重量%或至少 10 重量%的固化剂。粘合剂组合物通常包含至多 35 重量%、至多 25 重量%、至多 20 重量%或至多 15 重量%的固化剂。例如,可固化组合物可包含 3-35 重量%、3-25 重量%、3-20 重量%、3-15 重量%、3-10 重量%、5-35 重量%、5-25 重量%、5-20 重量%或 5-15 重量%的固化剂。

[0107] 所述其他固化剂可包括通常被视为辅助固化剂的其他固化剂,因为与具有至少两个式 $-NHR^{21}$ 基团的固化剂相比,其在室温下与环氧树脂的环氧乙烷环不那么具有反应性。这些辅助固化剂常为咪唑或其盐、咪唑啉或其盐或者被叔氨基基团取代的酚。合适的被叔氨基基团取代的酚可具有式(IXa)。

[0108]



[0109] (IXa)

[0110] 在式(IXa)中,每个基团 R^7 和 R^8 独立地为烷基。变量 v 为等于 2 或 3 的整数。基团 R^9 为氢或烷基。适合于 R^7 、 R^8 和 R^9 的烷基基团通常具有 1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。式(IXa)的一种示例性辅助固化剂为三-2,4,6-(二

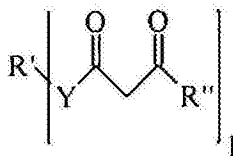
甲基氨基甲基) 酚, 其可以商品名 ANCAMINE K54 商购自宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司 (Air Products Chemicals, Inc., Allentown, PA)。

[0111] 根据本发明, 所述其他固化剂也可选自也具有其他功能如反应性稀释剂能力的物质。也用作反应性稀释剂的其他固化剂的例子有 1-(2-氨基乙基) 哌嗪 (AEP) 和 4-(3-氨基丙基) 吗啉 (APM)。

[0112] 任选的辅助固化剂可与环氧树脂和反应性液态改性剂一起存在于可固化组合物的第一部分中或是与固化剂一起存在于可固化组合物的第二部分中。辅助固化剂的量通常为基于可固化组合物总重量的最多至 6 重量%, 最多至 5 重量% 或最多至 4 重量%。如果包含于第一部分中, 则辅助固化剂的存在量基于第一部分的总重量计可在 0 重量% 至 15 重量% 的范围内、在 0.5 重量% 至 10 重量% 的范围内或在 1 重量% 至 5 重量% 的范围内。如果包含于第二部分 (固化剂侧) 中, 则辅助固化剂的存在量基于第二部分的总重量计可在 0 重量% 至 5 重量% 的范围内、在 0.5 重量% 至 5 重量% 的范围内或在 1 重量% 至 5 重量% 的范围内。

[0113] 向可固化组合物中加入反应性液态改性剂以提高该组合物在已固化状态的柔韧性、进一步提高抗冲击性、增强韧化剂的效果或它们的组合。反应性液态改性剂可具有式 (X)。

[0114]



[0115] (X)

[0116] 基团 R'' 为氢或烷基。对于式 (V) 中的 R'' 而言合适的烷基基团常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。该烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。在许多实施例中, R'' 是甲基。即, 反应性液态改性剂的端基可为乙酰乙酰氧基。基团 R' 为具有至少 8 个碳原子的脂族基团。此脂族基团具有至少一个烯烃-二基基团和至少一个二价环氧乙烷基团。Y 表示 O、S 或 NH, 1 为 1 至 10 的整数, 优选 1 至 3。

[0117] 可例如通过使烷基乙酰乙酰氧基化合物与具有至少两个羟基基团、至少一个烯烃-二基基团和至少一个二价环氧乙烷基团的聚合物材料进行反应来制备式 (X) 的反应性液态改性剂。与烷基乙酰乙酰氧基反应的该聚合物材料通常具有至少一个碳-碳双键、至少一个环氧乙烷基团和末端羟基基团。通常通过 (1) 使 1,3-链烷二烯烃聚合, 然后 (2) 使所得聚 (1,3-链烷二烯烃) 中的碳-碳双键部分环氧化来形成该聚合物材料。或者, 可通过 (1) 使包含选自 1,3-链烷二烯烃的第一单体和具有至少一个可与 1,3-链烷二烯烃反应的碳-碳双键的第二单体的可聚合组合物聚合, 然后 (2) 使所得共聚物材料 (即, 共-聚 (1,3-链烷二烯烃)) 中的碳-碳双键部分环氧化来形成聚合物材料。部分环氧化的聚合物材料通常具有末端羟基基团。一些示例性部分环氧化的聚合物材料为部分环氧化的具有末端羟基基团的聚 (丁二烯)。

[0118] 聚 (1,3-链烷二烯烃) 或共-聚 (1,3-链烷二烯烃) 可具有任何合适的分子量。一些合适的聚合物材料的数均分子量为至少 200 克/摩尔、至少 250 克/摩尔、至少 500 克

/ 摩尔、至少 750 克 / 摩尔或至少 1,000 克 / 摩尔。该数均分子量通常高达 10,000 克 / 摩尔、高达 5,000 克 / 摩尔, 高达 3,000 克 / 摩尔或高达 2,000 克 / 摩尔。例如, 该数均分子量可在 200 克 / 摩尔至 5,000 克 / 摩尔的范围内、在 500 克 / 摩尔至 3,000 克 / 摩尔的范围内、在 1000 克 / 摩尔至 3,000 克 / 摩尔的范围内。

[0119] 聚(1,3-链烷二烯烃)或共-聚(1,3-链烷二烯烃)的环氧当量可为任何合适的值。一些此类聚合物材料的环氧当量等于至少 150 克 / 当量、至少 200 克 / 当量、至少 250 克 / 当量或至少 300 克 / 当量。该环氧当量通常高达 1,000 克 / 当量或甚至更高, 高达 800 克 / 当量或高达 600 克 / 当量。例如, 该环氧当量可在 150 克 / 当量至 1,000 克 / 当量的范围内、在 200 克 / 当量至 800 克 / 当量的范围内或在 200 克 / 当量至 600 克 / 当量的范围内。

[0120] 一些合适的部分环氧化的聚(丁二烯)材料可以商品名 POLY BD(诸如 POLY BD600、POLY BD605、POLY BD600E 和 POLY BD605E)从 Sartomer (Exton, PA) 商购获得。

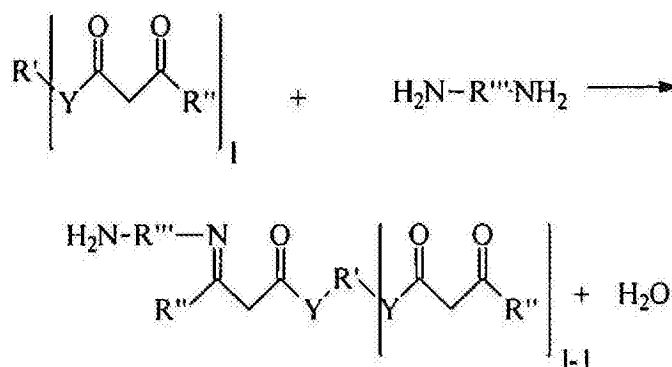
[0121] 部分环氧化的聚合物材料(如部分环氧化的聚(1,3-链烷二烯烃)或共-聚(1,3-链烯二烯烃))通常具有两个末端羟基基团。可使部分环氧化的聚合物材料与烷基乙酰乙酰氧基化合物如 J. S. Witzeman 等人在《有机化学杂志》(J. Org. Chem.), 56(5), 1713-1718, 1991 中的文章中所述反应。部分环氧化的聚合物材料的羟基基团与烷基乙酰乙酰氧基基团反应, 导致式(V)化合物的形成。合适的烷基乙酰乙酰氧基化合物通常具有带叔碳的烷基基团, 诸如在叔丁基基团中。

[0122] 作为另外一种选择, 可通过使二酮与羟基官能材料反应来制备式(V)的反应性液态改性剂, 如 R. J. Clemens 在《化学评论》(Chem. Rev.), 86, 241 (1986) 中所述。

[0123] 式(X)的反应性液态改性剂通常不与环氧树脂反应, 但与固化剂反应。通常将反应性液态改性剂加入到可固化组合物的第一部分中以最大程度降低与第二部分中固化剂的过早反应。反应性液态改性剂在室温下通常不与辅助固化剂反应并且可以与可固化组合物的第一部分中的这些材料混合。

[0124] 反应性液态改性剂可与具有伯氨基基团、仲氨基基团或伯氨基基团和仲氨基基团的混合物的固化剂反应。伯氨基或仲氨基基团可与反应性液态改性剂的末端羰基基团反应。为简单起见, 在下面的反应中示出固化剂($\text{H}_2\text{N}-\text{R}'''\text{-NH}_2$)或根据本发明的固化剂的单个伯胺基基团与反应性液态改性剂的一个端羰基基团的反应。

[0125]



[0126] 固化剂与反应性液态改性剂之间的该反应进行速率通常快于固化剂与环氧树脂之间的反应进行速率。与反应性液态改性剂的反应未消耗的任何固化剂然后可与环氧树脂

反应。

[0127] 基于可固化组合物的总重量计,可固化组合物通常包含至少 3 重量 % 的反应性液态改性剂。反应性液态改性剂通常以等于基于可固化组合物总重量的至少 4 重量 %、至少 5 重量 %、至少 7 重量 % 或至少 10 重量 % 的量存在。可固化组合物通常包含高达 20 重量 % 的反应性液态改性剂。此量可高达 18 重量 %、高达 15 重量 % 或高达 12 重量 %。例如,反应性液态改性剂通常在基于可固化组合物总重量的 3 至 20 重量 % 的范围内、4 至 20 重量 % 的范围内、4 至 15 重量 % 的范围内、4 至 12 重量 % 的范围内、4 至 10 重量 % 的范围内或 5 至 10 重量 % 的范围内。

[0128] 如果固化反应在室温下进行,则可固化组合物中的固化剂、胺氢当量与环氧当量的比率通常为至少 0.5:1、至少 0.8:1 或至少 1:1。该比率可高达 2:1 或高达 1.5:1。例如,该比率可在 0.5:1 至 2:1 的范围内、在 0.5:1 至 1.5:1 的范围内、在 0.8:1 至 2:1 的范围内、在 0.8:1 至 1.5:1 的范围内、在 0.8:1 至 1.2:1 的范围内、在 0.9:1 至 1.1:1 的范围内,或为约 1:1。通常选择该比率使得存在足够的胺固化剂与环氧树脂和反应性液态改性剂两者反应。

[0129] 然而,如果固化温度在高温下进行(例如,高于 100℃或高于 120℃或高于 150℃的温度),则常使用较低量的胺固化剂。可固化粘合剂或涂料组合物中固化剂的量常以足够的摩尔量存在以与反应性液态改性剂以及与环氧树脂的一部分反应。例如,胺氢当量重量与环氧树脂当量重量的比值通常小于 1:1,如在 0.2:1 至 0.8:1 的范围内,在 0.2:1 至 0.6:1 的范围内或者在 0.3:1 至 0.5:1 的范围内。任何不与固化剂反应的环氧树脂往往在高温下发生均聚。

[0130] 当反应性液态改性剂包含在可固化组合物中时,已固化组合物在受到冲击时不太可能断裂或破碎。即,反应性液态改性剂通常改善了已固化组合物的冲击剥离强度。如果已固化组合物为粘合剂,则这将尤其有用。该冲击剥离强度通常大于 13 牛顿/毫米(N/mm)、大于 15N/mm、大于 20N/mm、大于 25N/mm 或大于 30N/mm。

[0131] 除环氧树脂、固化剂、反应性液态改性剂和韧化剂外,可固化组合物还可任选地包含可溶于可固化组合物中的驱油剂。可将驱油剂加到可固化组合物的含有环氧树脂和反应性液态改性剂的第一部分中,加到可固化组合物的含有固化剂的第二部分中,或加到第一部分和第二部分二者中。可添加驱油剂以促进已固化组合物与被含烃材料污染的基底表面之间的粘附。

[0132] 如本文所用,术语“含烃材料”是指在加工、处理、储存或其组合期间可污染基底表面的多种物质。含烃材料的例子包括但不限于矿物油、脂肪、干润滑剂、深拉制用油、防腐剂、润滑剂、蜡等。基底的表面可以包含除含烃材料之外的其他污染物。不受理论的束缚,驱油剂可有利于含烃物质转移离开基底表面并且进入可固化组合物的本体中。这种从基底表面的转移离开可导致改善的粘合剂粘合强度。通常无需加热固化步骤便可获得足够的粘合剂粘合强度。

[0133] 可任选地存在的驱油剂在室温下通常为液体。这些试剂通常能够破坏或驱赶基底表面处的含烃物质并同时保持在涂覆期间与可固化组合物可混溶以及与所得的已固化组合物可混溶。合适的驱油剂经常具有低于含烃材料表面张力的表面张力和与含烃材料的溶解度参数类似的溶解度参数。

[0134] 驱油剂通常具有最高至 35 达因每厘米(达因 / 厘米)的表面张力。例如,该表面张力可以是最高至 35 达因 / 厘米、最高至 32 达因 / 厘米、最高至 30 达因 / 厘米或最高至 25 达因 / 厘米。表面张力经常为至少 15 达因 / 厘米、至少 18 达因 / 厘米或至少 20 达因 / 厘米。例如,表面张力可以在 15 达因 / 厘米至 35 达因 / 厘米的范围内、在 15 达因 / 厘米至 32 达因 / 厘米的范围内、在 15 达因 / 厘米至 30 达因 / 厘米的范围内、在 20 达因 / 厘米至 35 达因 / 厘米的范围内、在 20 达因 / 厘米至 30 达因 / 厘米的范围内、在 25 达因 / 厘米至 35 达因 / 厘米的范围内或在 25 达因 / 厘米至 30 达因 / 厘米的范围内。可以使用(例如) F. K. Hansen 等人在 J. Coll. and Inter. Sci., 141, 1-12 (1991) 中的文章中详细说明了所谓的悬滴测试(也称为悬滴形状分析法)来测量表面张力。

[0135] 如果基底表面上的含烃材料是已知的,则可以选择驱油剂具有小于含烃材料表面张力的表面张力。更具体地讲,可以选择具有比含烃材料的表面张力小至少 2.5 达因 / 厘米的表面张力的驱油剂。例如,驱油剂的表面张力可以比含烃材料的表面张力小至少 4.0 达因 / 厘米、小至少 8.0 达因 / 厘米、或小至少 12.0 达因 / 厘米。

[0136] 在许多实施例中,驱油剂的溶解度参数在 6 至 $12\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内。例如,该溶解度参数可在 7 至 $12\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内、在 8 至 $12\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内、在 7 至 $10.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内、在 7 至 $9\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内或在 7.5 至 $9\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 的范围内。溶解度参数可用可以商品名 MOLECULAR MODELING PRO 商购自加利福尼亚州费尔菲尔德的 ChemSW 公司(ChemSW, Inc., Fairfield, CA)的软件使用 D. W. van Krevelen 在书籍《聚合物的性质:与化学结构的相关性:来自加和性基团贡献法的数值估计与预测》(Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction Form Additive Group Contributions)第 4 版第 200-225 页(1990 年,荷兰阿姆斯特丹 Elsevier 出版)中描述的方法来计算。

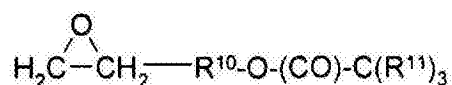
[0137] 经验方法可用于辨识适于特定应用的驱油剂。例如,可以将大约 20 微升至 100 微升的候选驱油剂轻轻沉积在被含烃材料膜覆盖的基底表面上。合适的候选驱油剂通常会扩展并且引起含烃物质膜破裂。不受理论的束缚,据信合适的驱油剂至少部分溶解含烃物质和 / 或至少部分扩散到含烃物质中。合适驱油剂的小滴往往将含烃材料从冲击区域向外推压。

[0138] 尽管经验方法可能有利于相对快速地鉴定潜在驱油剂,但基于其他考虑因素,并非通过这种测试的所有化合物均可以成功地用作驱油剂。例如,一些化合物可引起膜破裂,但在可固化组合物中过度挥发或不能适当地与可固化组合物混溶以有效作为驱油剂。

[0139] 许多不同类别的化合物适用于驱油剂。合适种类的化合物包括(但不限于)缩水甘油酯、环状萜烯、环状萜烯氧化物、单酯、二酯、三酯、磷酸三烷基酯、环氧烷烃、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯基烷基酯、烷烃和醇。驱油剂通常不是缩水甘油醚。

[0140] 一些驱油剂为式(XI)的缩水甘油酯。

[0141]



[0142] (XI)

[0143] 在式(XI)中,基团 R^{10} 为具有 1 至 18 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 10 个碳原

子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的亚烷基。在一些示例性的式(XI)化合物中,基团 R^{10} 为亚甲基。各基团 R^{11} 独立地为具有 1 至 12 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基。一种示例性的式(XI)化合物可以商品名 CARDURA N10 商购自俄亥俄州哥伦布的瀚森特种化工公司(Hexion Specialty Chemicals, Columbus, OH)。此驱油剂是具有 10 个碳原子的高度支化的叔羧酸(新癸酸)的缩水甘油酯。

[0144] 一些驱油剂为酯。合适的单酯可具有式(XIa)。

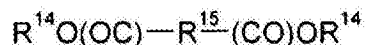
[0145] $R^{13}-O-(OC)-R^{12}$

[0146] (XIa)

[0147] 在式(XIa)中,基团 R^{13} 通常为具有 1 至 20 个碳原子、1 至 18 个碳原子、1 至 12 个碳原子或 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基。基团 R^{12} 为烷基、烯烴-基(即,烯烴-基为烯烴的一价基)、芳基或芳烷基。适于 R^{12} 的烷基和烯烴-基基团通常具有 6 至 20 个碳原子、8 至 20 个碳原子、8 至 18 个碳原子或 8 至 12 个碳原子。烷基和烯烴-基可以是未取代的或以羟基基团、氨基基团、芳基基团或烷芳基基团取代。合适的氨基基团取代基具有式 $-N(R^1)_2$, 其中每个 R^1 独立地是氢、烷基、芳基或烷芳基。适于 R^1 、 R^{12} 的芳基基团和取代基通常具有 6 至 12 个碳原子。芳基基团通常为苯基。适于 R^1 的烷基基团经常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。适于 R^1 、 R^{12} 的芳烷基基团和取代基通常具有包含 1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基部分和包含 6 至 12 个碳原子的芳基部分,诸如苯基。示例性的式(XIa)的驱油剂包括但不限于油酸烷基酯如油酸甲酯和苯甲酸烷基酯如苯甲酸异癸酯。

[0148] 用作驱油剂的合适的二酯可具有式(XIb)。

[0149]

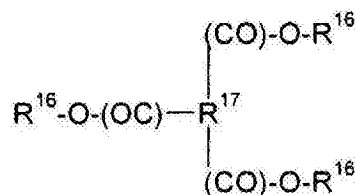


[0150] (XIb)

[0151] 在式(XIb)中,每个基团 R^{14} 独立地为具有至少 3 个碳原子如 3 至 20 个碳原子、3 至 18 个碳原子、3 至 12 个碳原子或 3 至 8 个碳原子的直链或支链烷基。基团 R^{15} 为烷烴-二基(即,烷烴-二基为烷烴的二价基并且可称为亚烷基)、杂烷烴-二基(即,杂烷烴-二基为杂烷烴的二价基并且可称为杂链烯基)或烯烴-二基(即,烯烴-二基为烯烴的二价基)。烷烴-二基、杂烷烴-二基和烯烴-二基具有至少 2 个碳原子,并且经常具有 2 至 20 个碳原子、2 至 16 个碳原子、2 至 12 个碳原子或 2 至 8 个碳原子。杂亚烷基-二基中的杂原子可为氧代基、硫代基或 $-NH-$ 。烷烴-二基、杂烷烴-二基和烯烴-二基可为未取代的或被羟基基团、氨基基团、芳基基团或烷芳基基团取代。合适的氨基基团取代基具有式 $-N(R^1)_2$, 其中 R^1 为氢、烷基、芳基或烷芳基。适于 R^1 的芳基基团和取代基通常具有 6 至 12 个碳原子,诸如苯基基团。用于 R^1 的取代基的合适烷芳基经常具有包含 1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基部分和包含 6 至 12 个碳原子的芳基部分(例如苯基)。适于 R^1 的烷基基团经常具有 1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。示例性的式(VII)二酯包括(但不限于)马来酸二烷基酯(如马来酸二乙基己酯)、己二酸二烷基酯(如己二酸二异丁酯)、琥珀酸二烷基酯(如琥珀酸二异丁酯)、戊二酸二烷基酯(如戊二酸二异丁酯)、延胡索酸二烷基酯(如延胡索酸二丁酯)和谷氨酸二烷基酯(如谷氨酸二丁酯)。

[0152] 用作驱油剂的合适的三酯可具有式(XIc)。

[0153]

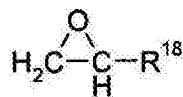


[0154] (XIc)

[0155] 在式(XIc)中,每个 R^{16} 基团独立地为具有至少3个碳原子如3至20个碳原子、3至18个碳原子、3至12个碳原子或3至8个碳原子的直链或支链烷基。基团 R^{17} 为烷烃-三基(即,烷烃-三基为烷烃的三价基)、杂烷烃-三基(即,杂烷烃-三基为杂烷烃的三价基)或烯烃-三基(即,烯烃-三基为烯烃的三价基)。烷烃-三基、杂烷烃-三基和烯烃-三基具有至少2个碳原子,并且通常具有2至20个碳原子、2至16个碳原子、2至12个碳原子或2至8个碳原子。杂亚烷基-二基中的杂原子可为氧代基、硫代基或 $-\text{NH}-$ 。烷烃-三基、杂烷烃-三基和烯烃-三基可为未取代的或被羟基基团、氨基基团、芳基基团或烷芳基基团取代。合适的氨基基团取代基具有式 $-\text{N}(\text{R}^1)_2$,其中 R^1 为氢、烷基、芳基或烷芳基。适于 R^1 的芳基基团和取代基通常具有6至12个碳原子,诸如苯基基团。用于 R^1 的取代基的合适烷芳基经常具有包含1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子的烷基部分和包含6至12个碳原子的芳基部分(例如苯基)。适于 R^1 的烷基基团经常具有1至12个碳原子、1至8个碳原子或1至4个碳原子。示例性的式(XIc)的化合物包括但不限于柠檬酸三烷基酯,如柠檬酸三丁酯。

[0156] 驱油剂可选自式(XId)的环氧烷烃。

[0157]



[0158] (XId)

[0159] 在式(XId)中,基团 R^{18} 为烷基或全氟烷基。烷基或全氟烷基基团可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。烷基或全氟烷基基团通常具有至少3个碳原子,例如3至20个碳原子、4至20个碳原子、4至18个碳原子、4至12个碳原子或4至8个碳原子。示例性的式(IX)化合物包括(但不限于)1H, 1H, 2H-全氟(1,2-环氧)己烷、3,3-二甲基-1,2-环氧丁烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧癸烷和1,2-环氧环戊烷。

[0160] 适于用作驱油剂的环状萜烯包括(但不限于)柠檬烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、1,8-桉树脑等。合适的环状萜烯氧化物包括(但不限于)氧化柠檬烯和 α -氧化蒎烯。

[0161] 适于用作驱油剂的磷酸三烷基酯经常具有包含2至10个碳原子的烷基基团。一些示例性磷酸三烷基酯包括但不限于磷酸三丙酯、磷酸三乙酯和磷酸三丁酯。

[0162] 可用作驱油剂的甲基丙烯酸烷基酯常包含具有至少4个碳原子、至少6个碳原子或至少8个碳原子的烷基基团。例如,该烷基基团可以具有6至20个碳原子、6至18个碳原子、6至12个碳原子或6至10个碳原子。甲基丙烯酸烷基酯中的烷基可以是环状的、直链

的、支链的或它们的组合。例子包括(但不限于)甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸-3, 3, 5-三甲基环己酯。

[0163] 适于用作驱油剂的乙烯基烷基酯通常具有包含至少 2 个碳原子、至少 4 个碳原子或至少 6 个碳原子的烷基基团。例如,该烷基基团可具有 2 至 20 个碳原子、4 至 20 个碳原子、4 至 18 个碳原子、4 至 12 个碳原子或 4 至 8 个碳原子。乙烯基烷基酯中的烷基可为环状的、直链的、支链的或它们的组合。例子包括(但不限于)VEOVA10 (具有 10 个碳原子的高度支化羧酸的乙烯基酯)。VEOVA10 为美国俄亥俄州哥伦布瀚森特种化学公司(Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH))的商品名。

[0164] 可以用作驱油剂的烷基三烷氧基硅烷化合物经常包含具有 1 至 10 个碳原子、2 至 10 个碳原子或 2 至 6 个碳原子的烷基基团。该烷基基团可为未取代的或被诸如伯氨基基团的氨基基团取代。烷氧基基团经常具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。例子包括(但不限于)3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0165] 可用作驱油剂的烷烃通常包含至少 6 个碳原子。例如,烷烃可具有至少 8 个碳原子,至少 10 个碳原子或至少 12 个碳原子。例子包括(但不限于)正庚烷、正癸烷、正十一烷和正十二烷。

[0166] 可用作驱油剂的醇通常包含至少 6 个碳原子、至少 8 个碳原子或至少 12 个碳原子。例子包括(但不限于)1-辛醇、2-辛醇和 1-癸醇。

[0167] 表 1 包括示例性驱油剂的表面张力值和溶解度参数值。

[0168] 表 1:各种驱油剂的特性

[0169]

驱油剂	表面张力 (达因/厘米)	溶解度参数 (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
1H,1H,2H-全氟(1,2-环氧)己烷	15.6	9.43
3-[2-(全氟己基)乙氧基]1,2-环氧丙烷	18.3	9.17
3,3-二甲基-1,2-环氧丁烷	21.4	8.11
1,2-环氧辛烷	23.2	8.12
1,2-环氧己烷	23.9	8.31
1,2-环氧丁烷	24.3	8.31
1,2-环氧十二烷	25.1	8.08
1,2,7,8-二环氧辛烷	26.6	9.07
1,2-环氧癸烷	27.8	8.10
1,2-环氧环戊烷	30.4	9.13
氧化环己烯	31.6	8.93
正癸烷	22.7	7.41
正庚烷	20.3	7.19
1-辛醇	25.2	9.66
2-辛醇	26.5	9.57
3-氨基丙基三乙氧基硅烷	23.5	9.37
VEOVA 10	23.8	8.42
a-蒎烯	26.3	8.06
b-蒎烯	27.8	8.33
柠檬烯	26.9	8.02
1,8-桉树脑	29.3	8.65
b-氧化蒎烯	30.2	9.00
氧化柠檬烯	31.4	8.80
a-氧化蒎烯	31.4	8.89
油酸甲酯	29.0	8.19
苯甲酸异癸酯	29.6	9.19
己二酸二甲酯	31.2	9.58
马来酸二丁酯	27.6	9.08
延胡索酸二丁酯	28.7	9.08
马来酸二乙基己酯	25.6	8.60
柠檬酸三乙酯	32.1	11.10
柠檬酸三丁酯	26.9	10.24

[0170]

驱油剂	表面张力 (达因/厘米)	溶解度参数 (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
磷酸三丁酯	26.9	9.17
CARDURA N-10	28.9	8.84
甲基丙烯酸-3,3,5-三甲基环己酯	26.7	8.10
1,3-双(缩水甘油氧基丙基)-四甲基二硅氧烷	30.4	8.63
2,(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷	31.2	8.70

[0171] 基于可固化组合物的总重量计,可固化组合物常含有至少 0.01 重量%的驱油剂。该量通常为至少 0.05 重量%、至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、至少 0.5 重量%或至少 1 重量%。可固化组合物可包含高达 25 重量%、高达 20 重量%、高达 15 重量%或高达 10 重量%的驱油剂。在许多实施例中,驱油剂的存在量在 0.1 重量%至 25 重量%的范围内、在 0.5 重量%至 20 重量%的范围内、在 1 重量%至 20 重量%的范围内、在 1 重量%至 10 重量%的范围内或在 2 重量%至 10 重量%的范围内。

[0172] 基于可固化组合物的总重量计,一些可固化组合物含有至少 20 重量%的环氧树脂、至少 3 重量%的固化剂、至少 5 重量%的反应性液态改性剂、至少 5 重量%的韧化剂和至少 0.1 重量%的驱油剂。基于可固化组合物的总重量计,一些示例性的可固化组合物含有 20-90 重量%的环氧树脂、3-30 重量%的固化剂、3-20 重量%的反应性液态改性剂、5-55 重量%的韧化剂和 0.1-25 重量%的驱油剂。其他的示例性可固化组合物含有 20-70 重量%的环氧树脂、3-20 重量%的固化剂、4-15 重量%的反应性液态改性剂、5-40 重量%的韧化剂和 0.5-20 重量%的驱油剂。再其他的示例性可固化组合物含有 30-60 重量%的环氧树脂、5-20 重量%的固化剂、4-10 重量%的反应性液态改性剂、5-30 重量%的韧化剂和 1-10 重量%的驱油剂。所述量基于可固化组合物的总重量。

[0173] 可将其他任选组分(例如填料)添加到可固化组合物中。可以将填料加入到可固化组合物的第一部分中、加入到可固化组合物的第二部分中或者加入到可固化组合物的第一部分和第二部分两者中。通常添加填料以促进粘附、提高耐腐蚀性、控制组合物的流变性、减少固化期间的回缩、加速固化、吸收污染物、改善耐热性或达到这些效果的组合。填料可为无机材料、有机材料或包含无机和有机材料的复合材料。填料可具有任何合适的尺寸和形状。一些填料可呈具有球形、椭圆形或小板块形状的粒子的形式。其他填料呈纤维的形式。

[0174] 一些填料为无机纤维,诸如玻璃纤维(如玻璃棉和玻璃细丝)、矿物棉(如石棉和渣棉)和耐火陶瓷纤维。一些示例性无机纤维包括 SiO₂、Al₂O₃的混合物或它们的组合。无机纤维还可以包含 CaO、MgO、Na₂O、K₂O、Fe₂O₃、TiO₂、其他氧化物或它们的混合物。示例性无机纤维可以商品名 COATFORCE (如 COATFORCE CF50 和 COATFORCE CF10) 从荷兰鲁尔蒙德 Lapinus 纤维有限公司(Lapinus Fibres BV (Roermond, The Netherlands) 商购获得。其他示例性无机纤维可由硅灰石(即,硅酸钙)制备。

[0175] 其他填料为诸如聚芳酰胺纤维的有机纤维和诸如聚乙烯纤维的聚烯烃纤维。这些有机纤维可为未经处理的或经处理以改变其疏水性或亲水性。例如,一些有机纤维经过特殊处理以使它们疏水或提高它们的疏水性。纤维可经原纤化。示例性聚烯烃纤维包括高密度聚乙烯纤维,诸如以商品名 SYLOTHIX (如 SYLOTHIX52 和 SYLOTHIX53) 得自美国内华达州

里诺的 EP Minerals 公司(EP Minerals(Reno, NV)的那些、以商品名 ABROTHIX(如 ARBOTHIX PE100)得自 EP Minerals 公司的那些、以商品名 SHORT STUFF (如 SHORT STUFF ESS2F 和 SHORT STUFF ESS5F)得自美国田纳西州约翰逊城的 MiniFIBERS 公司(MiniFIBERS, Inc. (Johnson City, TN))的那些以及以商品名 INHANCE (如 INHANCE PEF)得自美国德克萨斯州休斯敦的 Inhance/Fluoro-Seal 有限公司(Inhance/Fluoro-Seal, Limited (Houston, TX)的那些。示例性聚芳酰胺纤维可以商品名 INHANCE (如 INHANCE KF)从德克萨斯州休斯敦的 Inhance/Fluoro-Seal 有限公司(Inhance/Fluoro-Seal, Ltd. (Houston, TX))商购获得。

[0176] 其他合适的填料包括硅胶、硅酸钙、硝酸钙、磷酸钙、钼酸钙、碳酸钙、氢氧化钙、热解法二氧化硅、粘土(如膨润土、有机粘土)、铝的三水合物、镁的二水合物、玻璃微球、中空玻璃微球、聚合物微球和中空聚合物微球。填料还可以是颜料,例如氧化铁、砖灰、炭黑、二氧化钛等等。可以对任何这些填料进行表面改性以使它们与可固化组合物或已固化组合物更相容。

[0177] 示例性的填料包括:合成无定形二氧化硅和氢氧化钙的混合物,其可以商品名 SHIELDEX (例如, SHIELDEX AC5)商购自马里兰州哥伦比亚的格雷斯公司(W. R. Grace, Columbia, MD);经用聚二甲基硅氧烷处理以制备疏水性表面的热解法二氧化硅,其可以商品名 CAB-O-SIL (例如, CAB-O-SIL TS720)商购自德国哈瑙的卡博特公司(Cabot GmbH, Hanau, Germany);疏水性热解法二氧化硅,其可以商品名 AEROSIL (例如, AEROSIL VP-R-2935)得自德国杜塞尔多夫的德固赛公司(Degussa, Düsseldorf, Germany);IV 级玻璃珠(250 至 300 微米),其得自法国的 CVP 公司;以及环氧硅烷官能化(2 重量%)的三水合铝,其可以商品名 APYRAL24ESF 得自德国施万多夫的纳博特公司(Nabaltec GmbH, Schwandorf, Germany)。

[0178] 在一些实施例中,在可固化组合物中包含具有亲油性表面的填料。不希望受理论束缚,据信这些填料可吸收基底表面处的至少一些含烃材料,从而增强与基底的粘结。

[0179] 可固化组合物可含有任何合适的量的填料。在许多实施例中,基于可固化组合物的总重量计,可固化组合物含有 0.01-50 重量%的填料。例如,该量可以在 0.5 重量%至 50 重量%的范围内、在 1 重量%至 40 重量%的范围内、在 1 重量%至 30 重量%的范围内、在 1 重量%至 20 重量%的范围内、在 1 重量%至 10 重量%的范围内、在 5 重量%至 30 重量%的范围内或在 5 重量%至 20 重量%的范围内。

[0180] 可固化组合物可以包含任何数目的其他任选组分。例如,可添加任选的增粘剂。示例性增粘剂包括(但不限于)各种硅烷化合物。适合于增粘剂的一些硅烷化合物具有可以与可固化组合物中的一种或多种组分反应的氨基基团或缩水甘油基基团。其他示例性增粘剂包括各种螯合剂(如美国专利 No. 6,632,872(Pellerite 等人)描述的那些)和各种螯合物改性的环氧树脂(如以商品名 EP-49-10N 和 EP-49-20 得自 Adeka Corporation(Tokyo, Japan)的那些)。

[0181] 溶剂可包含在可固化组合物中。溶剂通常被选择为可与可固化组合物混溶。可以加入溶剂以降低可固化组合物的第一部分或第二部分的粘度,或者可以与可固化组合物中所包含的多种组分中的一种一起加入。溶剂的量通常最小化并且基于可固化组合物的总重量计通常小于 10 重量%。基于可固化组合物的总重量计,溶剂通常小于 8%重量、小于 6%重量、小于 4%重量、小于 2%重量、小于 1%重量或小于 0.5%重量。合适的有机溶剂包括在可

固化组合物中可溶并且在固化形成已固化的组合物期间或之后可以除去的那些。示例性有机溶剂包括(但不限于) 甲苯、丙酮、各种醇和二甲苯。

[0182] 可固化组合物通常为第一部分和第二部分的形式。第一部分通常包含环氧树脂、反应性液态改性剂以及不与环氧树脂或反应性液态改性剂反应的其他组分。第二部分通常包含固化剂以及通常不与固化剂反应的其他组分。可将韧化剂和驱油剂各自独立地添加到第一部分或第二部分中。通常将每部分中的组分选择为使每部分内的反应性降到最低。

[0183] 或者,所述可固化组合物可包含附加部分,例如第三部分,所述第三部分可包含附加组分或可进一步分离可固化组合物的组分。例如,环氧树脂可在第一部分中,固化剂可在第二部分中,并且反应性液态改性剂可在第三部分中。韧化剂和驱油剂可各自独立地在第一、第二或第三部分的任一者中。

[0184] 将可固化组合物的多个部分混合在一起以形成固化的组合物。通常在马上要使用可固化组合物之前,将这些部分混合在一起。包含在混合物中的每部分的量可选择为提供所需的环氧乙烷基团与胺氢原子摩尔比以及所需的反应性液态改性剂与胺氢原子摩尔比。

[0185] 可固化组合物可在室温下固化,可在室温下并然后在高温(例如,大于 100℃、大于 120℃或大于 150℃)下固化,或者可在高温下固化。在一些实施例中,粘合剂可在室温下固化至少 3 小时、至少 6 小时、至少 12 小时、至少 18 小时、至少 24 小时、至少 48 小时或至少 72 小时。在其他实施例中,组合物可在室温下固化任何合适的时长并然后在高温(例如, 180℃)下进一步固化至多 10 分钟、至多 20 分钟、至多 30 分钟、至多 60 分钟、至多 120 分钟或甚至长于 120 分钟的时间。

[0186] 组合物可在短的加热固化期后达到所需的内聚强度。由于内聚强度可通常在相同或不同条件下进一步固化后增加,因此此类固化在本文中称为部分固化。原则上,可使用任何类型的加热来进行部分固化。在一些实施例中,可使用感应固化(例如,点式感应固化或环式感应固化)进行部分固化。感应固化是非接触式加热方法,通过在接近已固化组合物处设置感应线圈,使交流电通过该感应线圈,利用电力在传导材料中产生热量。工作线圈中的交流电建立起电磁场,该电磁场在工件中产生循环电流。工件中的这种循环电流抵抗材料的电阻流动并产生热量。感应固化设备可商购获得,例如购自德国 Ismaning 的国际香料香精公司 (IFF-GmbH (Ismaning, Germany)) 的 EWS。感应固化可在例如 80℃至 180℃范围内的温度下进行,暴露时间至多 120 秒、至多 90 秒、至多 60 秒、至多 45 秒或至多 30 秒。在又一个实施例中,组合物可经历感应固化,然后在室温、高温或二者下进一步固化。

[0187] 固化的粘合剂组合物通常与一种或多种基底形成稳固的粘合体。如果粘合体在搭接剪切测试中于高剪切值下内聚性裂开并且如果在 T 剥离测试中获得高 T 剥离强度值,则粘合体通常被视为稳固。粘合体可以以三种不同的方式裂开:(1) 在内聚失效模式中,粘合剂分裂开,留下粘附至两个金属表面的粘合剂部分;(2) 在粘合失效模式下,粘合剂从任一金属表面拉脱;或(3) 粘合失效与内聚失效的组合(即混合模式失效)。

[0188] 固化的粘合剂组合物可通常粘附至清洁金属表面以及粘附至被诸如各种油和润滑剂的含烃物质污染的金属表面。固化的粘合剂组合物通常具有至少 2500psi (17.2MPa) 的内聚强度,如通过搭接剪切强度测量。例如,搭接剪切强度可为至少 3000psi (20.7MPa)、至少 3200psi (22.1MPa) 或至少 3500psi (24.1MPa)。

[0189] 通过在两个待接合的部分之间(即,两个基底的两个表面之间)施加固化性粘合剂

组合物并固化粘合剂以形成粘合接头，固化的粘合剂组合物可用来补充焊接或机械紧固件或者完全不用焊接或机械紧固件。可向其上施加本发明的粘合剂的合适的基底包括金属（例如，钢、铁、铜、铝或它们的合金）、碳纤维、玻璃纤维、玻璃、环氧纤维复合材料、木材以及它们的混合物。在一些实施例中，基底中至少一者是金属。在其他实施例中，两基底均为金属。

[0190] 可在施加可固化粘合剂或涂料组合物之前清洁基底表面。然而，组合物还可用于施加到表面上具有含烃材料的基底的应用中。具体地讲，可固化组合物可施加到被各种油和润滑剂（例如，研磨油、切削油和拉伸油）污染的钢表面上。

[0191] 在粘合剂粘合区域中，固化性粘合剂组合物可作为液体、糊剂、喷雾或可在加热时液化的固体施加。施加可呈连续小珠或以点、条、对角或可呈将导致形成有用粘合的任何其他几何形式。在一些实施例中，固化性粘合剂组合物为液体或糊剂形式。

[0192] 固化的粘合剂组合物可通过焊接或机械紧固增强。焊接可采取点焊、连续缝焊或可与粘合剂组合物配合形成机械性能良好的接头的任何其它焊接技术。

[0193] 固化的粘合剂组合物可用作结构粘合剂。具体地讲，它们可以作为结构粘合剂用于装配交通工具，如装配船舶、飞机或机动车组件（如汽车和机动自行车）。具体地讲，粘合剂组合物可用作包边法兰粘合剂或用于主体框架构造中。粘合剂组合物还可用作建筑应用中的结构粘合剂或用作各种家用或工业器具中的结构粘合剂。

[0194] 本发明还涉及一种涂布基底表面、特别是管或管道的内表面的方法，其包括以下步骤：

[0195] ●提供根据本发明的可固化组合物，

[0196] ●用所述可固化组合物至少部分地覆盖基底表面，

[0197] ●让所述可固化组合物固化。

[0198] 本发明的另一实施例涉及一种将至少两个基底粘结到一起的方法，其包括以下步骤：

[0199] ●提供根据本发明的可固化组合物，

[0200] ●用所述可固化组合物至少部分地覆盖一个或两个基底表面，

[0201] ●使基底在覆盖了所述可固化组合物的表面区域相接触，和

[0202] ●让所述可固化组合物固化。

[0203] 对于本发明的涂布方法或粘结方法，可通过喷、刷、上漆、浸涂、流涂、刮刀涂布、辊涂、棒涂向基底表面施加可固化组合物。

[0204] 如果可固化组合物作为两部分式组合物使用，则提供可固化组合物的步骤包括以适宜的比率混合可固化组合物的第一和第二部分的步骤。

[0205] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点，但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。这些实例仅仅出于示意的目的而非意在限制附随的权利要求书的范围。

[0206] 使用了以下材料：

[0207] AEP：1-(2-氨基乙基)哌嗪

[0208] APM：(4-(3-氨基丙基)吗啉

[0209] BHT：2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚，可得自奥德里奇公司(Aldrich)

[0210] DBTDL :二月桂酸二丁基锡

[0211] DBU :1, 8- 二氮杂双环 [5. 4. 0] 十一碳 -7- 烯, 可得自奥德里奇公司 (Aldrich)

[0212] EP2306SF :环氧树脂基料, 可得自 3M 诺萨勒顿 (3M Northallerton)

[0213] Jeffamine :聚醚胺, 可得自亨斯迈 (Huntsman)

[0214] MA :丙烯酸甲酯

[0215] PEI :聚亚乙基亚胺

[0216] PAI :聚亚烷基亚胺

[0217] TEPA :四亚乙基五胺, 可得自陶氏化学公司 (Dow Chemical Company)

[0218] 测试方法说明:

[0219] 粘度测量:

[0220] 粘度用 LVF 型 Brookfield 同步电动粘度计测量。如附表中所示选择主轴和旋转速度。试验溶液在水浴中于 23℃ 下预调适。附接主轴到粘度计并浸没到溶液中直至溶液的表面达到主轴上的记号。在设置旋转速度于选定水平后, 开始测量。1 分钟后读取刻度上的粘度值。通过用粘度刻度上读取的值乘设备上的校准因子以及探测卡上与所用主轴、速度和粘度计型号相关的校正因子来计算实际粘度值。

[0221] 肖氏 D:

[0222] 通过用抹刀混合 10g EP2306SF 环氧树脂 (可得自 3M) 与 2.7g 环氧固化剂一分钟并将该混合物倒入直径 45mm、高 15mm 的圆形塑料盖中来制备试样。将试样于室温下保持约三小时, 然后在通风烘箱中于 50℃ 下加热十六小时。将试样冷却至室温, 然后使用肖氏 D 硬度计 (可商购自希尔布兰德公司 (Hildebrand), DIN50505ASTM D2240Iso868) 手动测试肖氏 D 硬度。对于肖氏 D 值, 取在同一试样上的六次测量的平均值。

[0223] 光泽度:

[0224] 通过用抹刀混合 5g EP2306SF 环氧树脂 (可得自 3M) 与 1.35g 环氧固化剂一分钟并使用 500 μ 刮棒涂布机 (K 棒, 可得自 RK 印刷涂布仪器公司 (RK Print Coat Instruments Ltd.)) 将该混合物涂布在 80 μ m PES 膜的 5cm $\times$ 10cm 片上。将试样于室温下保持约三小时, 然后在通风烘箱中于 50℃ 下加热十六小时。冷却到室温后, 用 “Super3” 光泽计 (得自 Braive 仪器公司 (Braive Instruments)) 测量光泽度, 使用 60° 照明角度。对于光泽度值, 取在同一试样上的三次测量的平均值。

[0225] 柔韧性:

[0226] 使用 Elcometer1510 锥型心轴弯曲测试仪根据 ASTM D522 - 93a (2008 重新批准) “Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings (用锥形心轴仪测定涂覆有机涂层延伸率的标准试验方法)” 测量涂层柔韧性。该测试还被称为 “锥形心轴弯曲测试”。

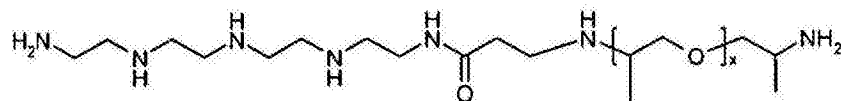
[0227] 如具体实例中说明的那样制备试验涂料组合物并涂布在宽 100mm (4 英寸)、长 150mm (6 英寸)、厚 0.8mm 的冷轧钢带上。涂层具有 100 μ m (4.0 密耳) 的均匀厚度。涂层于 50℃ 下固化 16 小时, 然后于 23 $\pm$ 2℃ (73.5 $\pm$ 3.5 °F) 和 50 $\pm$ 5% 的相对湿度下调适 24h。使用来自新英公司 (Sheen) 的 801 号锥形心轴测试装置在相同的环境中进行测试, 光滑钢金属锥长 8 英寸 (200mm)、一端处直径 3mm (1/8 英寸)、另一端处直径 38mm (1-1/2 英寸), 如 ASTM D522 中详细描述。

[0228] 下面给出根据本发明的若干聚醚-酰胺基-胺化合物实例：

[0229] 实例 CA-1:Jeffamine D400/MA/TEPA,摩尔比 1/1/1

[0230] 胺(NH)当量重量:~82

[0231]



[0232] 其中, x :5-6

[0233] 基本配方 :155105-21-1

[0234] 步骤 1

[0235] 向 500ml 聚合反应瓶中依次加入 170.2g Jeffamine D-400 (0.43mol)、36.6g 丙烯酸甲酯(0.43mol)、62mg 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT ;300ppm)和 0.292g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯炔(DBU)。密封聚合反应瓶并使其在经预热的耐洗牢度试验仪中于 85℃下反应 16 小时。核磁共振(NMR)-光谱确认氮杂-迈克尔加成反应步骤的完成。

[0236] 步骤 2

[0237] 针对酰胺化步骤,向反应混合物中加入 85.1g 四亚乙基五胺(TEPA ;0.43 摩尔)。用氮气吹扫瓶、密封并在经预热的耐洗牢度试验仪中于 80℃下反应 48 小时。

[0238] NMR 指示反应的完成(99% 甲酯转化)。使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的甲醇。得到澄清的淡黄色半粘稠液体。

[0239] 产物用 AMP 或其他反应性稀释剂进一步稀释以进一步降低粘度：

[0240] CA-130%AMP :具有 30%AMP 的制剂

[0241] CA-150%AMP :具有 50%AMP 的制剂

[0242] 不同反应温度的评价(步骤 2):

[0243] 步骤 1 :155105-101

[0244] 向 500ml 聚合反应瓶中依次加入 320g Jeffamine D-400 (0.80mol)、68.8g 丙烯酸甲酯(0.80mol)、0.117g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT ;300ppm)和 0.523g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯炔(DBU)。密封聚合反应瓶并使其在经预热的耐洗牢度试验仪中于 80℃下反应 6 小时。NMR-光谱确认氮杂-迈克尔加成反应的完成。

[0245] 步骤 2 :155105-103

[0246] 在 80℃下反应

[0247] 向 500ml 聚合反应瓶中加入 243.4g 来自步骤 1 的产物(0.50 摩尔)和 100g 四亚乙基五胺(TEPA ;0.50 摩尔)。用氮气吹扫瓶、密封并在经预热的耐洗牢度试验仪中于 80℃下反应。

[0248] NMR 跟踪显示反应在约 70 小时后完成(98% 甲酯转化)。然后使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的甲醇。得到澄清的黄色半粘稠液体。

[0249] C13NMR 表明该反应产物由 100% 的仲酰胺(伯胺与甲酯的反应)组成。

[0250] 在 105℃下反应

[0251] 向装配了加热套、机械搅拌器、温度计和 Dean-Stark 冷凝器的 500ml 三颈烧瓶中加入 243.4g 来自步骤 1 的产物(0.50 摩尔)和 100g 四亚乙基五胺(TEPA ;0.50 摩尔)。在

氮气流下将反应混合物加热至 105℃。所产生的甲醇收集在 Dean-Stark 冷凝器中。

[0252] 反应的 NMR 跟踪显示在 105℃ 下需要约 18 小时的反应时间来获得基本上定量的转化 (99% 甲酯转化)。

[0253] 使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的剩余甲醇。得到澄清的黄色半粘稠液体。

[0254] ¹³C NMR 表明该反应产物由 92% 的仲酰胺 (伯胺与甲酯的反应) 和 8% 的叔酰胺 (仲胺与甲酯的反应) 组成。

[0255] 在 130℃ 下反应

[0256] 向 500ml 聚合反应瓶中加入 243.4g 来自步骤 1 的产物 (0.50 摩尔) 和 100g 四亚乙基五胺 (TEPA ; 0.50 摩尔)。在氮气流下将反应混合物加热至 130℃。所产生的甲醇收集在 Dean-Stark 冷凝器中。

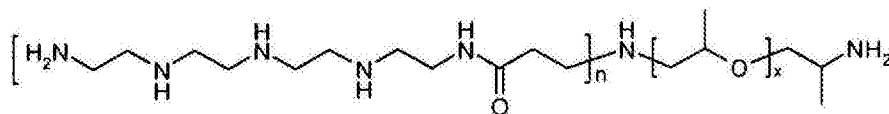
[0257] 反应的 NMR 跟踪显示在 130℃ 下需要 6 小时的反应时间来获得基本上定量的转化 (98% 甲酯转化)。使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的剩余甲醇。得到澄清的黄色半粘稠液体。

[0258] ¹³C NMR 表明该反应产物由 82% 的仲酰胺 (伯胺与甲酯的反应) 和 18% 的叔酰胺 (仲胺与甲酯的反应) 组成。

[0259] 实例 CA-2 : 155105-113-3 ; Jeffamine D400/MA/TEPA, 摩尔比 1/1.2/1.2

[0260] 胺 (NH) 当量重量 : ~ 80

[0261]



[0262] 其中, n : 1.2

[0263] 步骤 1 : 155105-109

[0264] 向 500ml 聚合反应瓶中依次加入 307.7g Jeffamine D-400 (0.77mol)、79.4g 丙烯酸甲酯 (0.92mol)、0.116g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT ; 300ppm) 和 0.542g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯炔 (DBU)。密封聚合反应瓶并使其在经预热的耐洗牢度试验仪中于 80℃ 下反应 6 小时。NMR- 光谱确认氮杂-迈克尔加成反应的完成。

[0265] 步骤 2 : 155105-113-3

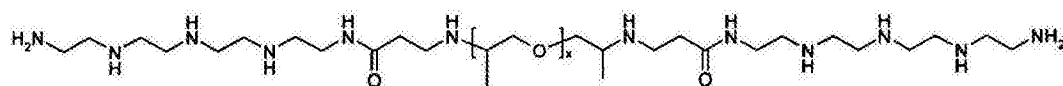
[0266] 向装配了加热套、机械搅拌器、温度计和 Dean-Stark 冷凝器的 500ml 三颈烧瓶中加入 200g 来自步骤 1 的产物和 120g 四亚乙基五胺 (TEPA ; 0.60 摩尔)。在氮气流下将反应混合物加热至 130℃。所产生的甲醇收集在 Dean-Stark 冷凝器中。

[0267] NMR 光谱显示反应在 6 小时后完成 (98.5% 甲酯转化)。使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的剩余甲醇。得到澄清的黄色半粘稠液体。

[0268] 实例 CA-3 : 155105-90 ; Jeffamine D400/MA/TEPA, 摩尔比 1/2/2

[0269] 胺 (NH) 当量重量 ~ 76

[0270]



[0271] 步骤 1:

[0272] 向装配了加热套、机械搅拌器、温度计、Dean-Stark 冷凝器和氯化钙管的 1L 三颈烧瓶中依次加入 347.8g Jeffamine D-400 (0.87mol)、149.6g 丙烯酸甲酯(1.74mol)、0.149g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT ;300ppm) 和 0.845g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯炔(DBU)。让这些成分于 80℃ 下反应 8 小时。

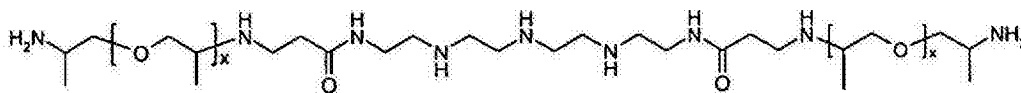
[0273] 步骤 2:

[0274] 冷却后加入 347.8g 四亚乙基五胺(TEPA ;1.74 摩尔)并在氮气流下将反应混合物加热至 135℃。所产生的甲醇收集在 Dean-Stark 冷凝器中。如 NMR 光谱所指示,6 小时后反应完成(99% 甲酯转化)。使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的剩余甲醇。得到澄清的淡黄色粘稠液体。

[0275] 实例 CA-4 :155105-69 :Jeffamine D400/MA/TEPA, 摩尔比 2/2/1

[0276] 胺(NH) 当量重量: ~ 123

[0277]



[0278] 步骤 1:

[0279] 向装配了加热套、机械搅拌器、温度计、Dean-Stark 冷凝器和氯化钙管的 1L 三颈烧瓶中依次加入 571.4g Jeffamine D-400 (1.43mol)、122.9g 丙烯酸甲酯(1.43mol)、0.208g 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT ;300ppm) 和 0.837g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯炔(DBU)。让这些成分于 80℃ 下反应 6 小时。

[0280] 步骤 2:

[0281] 冷却后加入 142.9g 四亚乙基五胺(TEPA ;0.714 摩尔)并在氮气流下将反应混合物加热至 135℃。所产生的甲醇收集在 Dean-Stark 冷凝器中。如 NMR 光谱所指示,12 小时后反应完成(99% 甲酯转化)。使用 Büchi 旋转蒸发器蒸除反应过程中产生的剩余甲醇。得到澄清的淡黄色粘稠液体。

[0282] 测试结果:

[0283] 下表 2 中给出了聚醚-酰氨基-胺化合物 CA-1 至 CA-4 的粘度。

[0284] (表 2)

[0285]

固化剂	Nbk 编号	Jeff. D400/MA/ TEPA 比率	% AMP	粘度 (mPa.s)	主轴	RPM
CA-1	155105-101 (Rx @ 130℃)	1/1/1	无	597	2	12

[0286]

CA-1	155105-101 (Rx @ 130°C)	1/1/1	25%	113	1	12
CA-2	155105-113-3	1/1.2/1.2	无	1277	2	12
CA-3	155105-90	1/2/2	无	3441	2	6
CA-3	155105-90	1/2/2	25%	319	2	6
CA-4	155105-69	2/2/1	无	1568	2	12
CA-4	155105-69	2/2/1	25%	167	2	12

[0287] 这些数据表明,大多数本发明的固化剂具有低到相当低的粘度,这使得它们特别可用于低 VOC 环氧涂料和树脂的环境温度固化。可任选地,可加入反应性稀释剂如氨基丙基吗啉(AMP)或哌嗪以进一步降低粘度。

[0288] 用于天然气管道的“零 VOC 含量流效涂料”的使用:

[0289] 工序:

[0290] 通过混合 100g 环氧树脂 EP2306SF (可得自 3M) 与 27g 固化剂来制备零 VOC 含量流效天然气管道涂料制剂。使用 500 μ 涂布棒将该树脂混合物涂布在 PES 膜上。将该膜在强制通风烘箱中于 50°C 固化 16 小时。

[0291] 结果:

[0292] 使用 nbk 编号为 155105-21-1 的固化剂 CA-1 进行测试

[0293]

测试#	固化剂类型	辅助固化剂	在 50°C 下固化 16 小时后的涂层性质		
			60°光泽度	肖氏 D	柔韧性 (锥形心轴测试)
# 1	82.5% Ancamide 2443	17.5% Ancamine 2422	97	76	在 13mm Ø 下通过弯曲测试
# 2	70% CA-1 + 30% AMP	无	89	85	在 13mm Ø 下通过弯曲测试
# 3	50% CA-1 + 50% AMP	无	97	82	在 13mm Ø 下通过弯曲测试

[0294] 使用 nbk 编号为 155105-113-3 的固化剂 CA-2 进行测试。对于 #5, 组合 CA-2 与 15% 的反应性稀释剂 AMP。对于 #6 和 #7, 组合 CA-2 与反应性稀释剂 AMP 和 Jeffamine 辅助固化剂。

[0295]

测试#	固化剂类型	辅助固化剂	在 50°C 下固化 16 小时后的涂层性质	
			肖氏 D	60°光泽度
# 4	82.5% Ancamide 2443	17.5% Ancamine 2422	82	95

[0296]

# 5	85% CA-2 + 15% AMP	无	82	87
# 6	65% CA-2 + 15% AMP	20% Jeffamine D400	79	91
# 7	65% CA-2 + 15% AMP	20% Jeffamine D230	72	97

[0297] 上面的结果表明,本发明的新型聚醚-酰氨基-胺化合物固化剂与环氧化合物反

应产生具有与用 Ancamide2443/Ancamine2422 固化剂获得的现有技术涂层相当的良好硬度和优异柔韧性的有光泽涂层。