



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102627753 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201210091137.3

拉杰什.H.图拉基亚

(22)申请日 2007.11.16

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11484

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102627753 A

代理人 张永新

(43)申请公布日 2012.08.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

60/860,128 2006.11.20 US

C08G 59/50(2006.01)

60/993,288 2007.09.11 US

C08L 63/00(2006.01)

11/939,420 2007.11.13 US

C09J 5/00(2006.01)

C09J 5/04(2006.01)

(62)分案原申请数据

C09J 163/00(2006.01)

C09D 163/00(2006.01)

200780049794.9 2007.11.16

(56)对比文件

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

US 4481349 ,1984.11.06,

地址 美国密歇根州

审查员 朱黎黎

(72)发明人 约翰.N.阿吉罗普洛斯

德布库马.巴塔查吉

权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

包含脂环族二元胺固化剂的环氧树脂

(57)摘要

一种用于环氧树脂的固化剂组合物,该固化剂组合物包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物。一种用于环氧树脂的预聚物固化剂组合物,该预聚物固化剂组合物包含环氧与1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物的反应产物。

1. 一种在不存在促进剂的情况下用于环氧树脂的预聚物固化剂组合物,所述预聚物固化剂组合物是组分(A)和以下胺的混合物的反应产物,所述组分(A)选自环氧树脂、环氧氯丙烷、丙烯腈、和环氧乙烷;

所述胺的混合物由以下组成:50~100重量%的(a)和(b)的混合物,以及以下至少之一:大于0至30重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬烷,大于0至25重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-胺、和大于0至15重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-烯:

(a)1,3-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体;和

(b)1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体;

其中所述胺的混合物的重量百分数之和为100wt%;

其中所述胺的混合物包含占组分(a)和组分(b)总重量的至少5重量%的组分(b)。

2. 权利要求1的预聚物固化剂组合物,其中所述胺的混合物包含:

1~97重量%的顺式1,3-双(氨甲基)环己烷;

1~97重量%的反式1,3-双(氨甲基)环己烷;

1~97重量%的顺式1,4-双(氨甲基)环己烷;和

1~97重量%的反式1,4-双(氨甲基)环己烷;

其中以上百分比是基于顺式1,3-双(氨甲基)环己烷、反式1,3-双(氨甲基)环己烷、顺式1,4-双(氨甲基)环己烷和反式1,4-双(氨甲基)环己烷的总重量。

3. 一种可固化配制物,其包含:

权利要求1~2中任一项的预聚物固化剂组合物;和

环氧树脂;

其中在可固化配制物中不存在促进剂。

4. 一种粘合两个基底的方法,其包括:

将环氧树脂和权利要求1~2中任一项的预聚物固化剂组合物涂覆到所述基底之一或二者上;和

使所述各基底成接触关系。

5. 权利要求4的方法,其进一步包括在足以使所述环氧树脂固化的温度和时间下固化所述环氧树脂。

6. 权利要求5的方法,其中所述固化温度为-20℃~100℃。

7. 权利要求5的方法,其中所述固化时间短于24小时。

8. 一种涂布基底的方法,其包括:

将涂料组合物涂覆到基底上;

其中所述涂料组合物包含环氧树脂和权利要求1~2中任一项的预聚物固化剂组合物。

9. 一种环氧树脂分散体,其包含:

权利要求1~2中任一项的预聚物固化剂组合物;和

环氧树脂。

10. 一种制造在不存在促进剂的情况下用于环氧树脂的预聚物固化剂组合物的方法,该方法包括:

使包含(a)1,3-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体和(b)1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的胺的混合物与组分(A)反应,其中所述组分(A)选自环氧树脂、环氧

氯丙烷、丙烯腈、环氧乙烷；

其中所述胺的混合物包含占组分(a)和组分(b)总重量的至少5重量%的组分(b)；

所述胺的混合物由以下组成：50~100重量%的(a)和(b)的混合物，以及以下至少之一：大于0至30重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬烷，大于0至25重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-胺、和大于0至15重量%的3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-烯；其中所述胺的混合物的重量百分数之和为100wt%。

包含脂环族二元胺固化剂的环氧树脂

[0001] 本申请是基于申请日为2007年11月16日,优先权日为2006年11月20日,申请号为200780049794.9(PCT/US2007/084954),发明名称为:“包含脂环族二元胺固化剂的环氧树脂”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本发明要求2007年9月11日提交的美国临时申请No.60/993,288和2006年11月20日提交的美国临时申请No.60/860,128的优先权,将它们特此引入本文作为参考。

技术领域

[0004] 本文公开的实施方式总体上涉及固化剂组合物。本文公开的具体实施方式涉及用于环氧树脂体系的固化剂组合物。

背景技术

[0005] 化学开发中持续研究的一个领域是配制在低的固化温度下与常规环氧树脂相容并且与环氧树脂具有足够的反应性使得该体系将在宽范围的温度下固化的固化剂。特别期望在不存在外部促进剂的情况下在低温下在24小时内固化的固化剂。

[0006] 用至少一个伯胺基团封端的典型的胺固化剂,不论其是脂族的、芳族的还是与环氧树脂的加合物,都通常在固化产物中产生不期望的“起霜(blooming)”或“发浑(hazing)”副作用。当缩合物的量导致水溶性化合物迁移到产物的表面时发生起霜。当固化剂长期储存和在低温或高湿度环境中应用时更有可能发生起霜或发浑。

[0007] 可通过反应掉许多伯胺氢而将起霜和发浑改善至一定程度。然而,可能损害所得固化剂的反应性,因为仲胺比伯胺的反应性低。因此,通常使用促进剂以获得足够的固化时间,特别是在低的固化温度下。而且,其伯胺基团转化为仲胺基团的多种胺固化剂加合物与环氧树脂的相容性差。

[0008] 典型的脂环族二元胺固化剂包括异佛尔酮二胺(IPDA)、1,2-二氨基环己烷和双-对-氨基环己基甲烷。这些脂环族二元胺可产生具有良好涂层性能的树脂,但是存在与环氧树脂固化速率低的缺点。

[0009] 因此,需要在低温下与环氧相容、具有改善的固化速率和改善的固化能力的固化剂组合物。优选地,所述改善的固化速率不牺牲重要的涂层性能,包括颜色、雾度、耐化学性、粘着力和耐水解性等。

发明内容

[0010] 一方面,本文公开的实施方式涉及用于环氧树脂的固化剂组合物,该固化剂组合物包含:(a)1,3-双(氨甲基)环己烷;和(b)1,4-双(氨甲基)环己烷。所述固化剂组合物可包括组分(a)和组分(b)两者的顺式和反式异构体。

[0011] 另一方面,本文公开的实施方式涉及用于环氧树脂的预聚物固化剂组合物,该预聚物固化剂组合物包含环氧(epoxy)与含有(a)1,3-双(氨甲基)环己烷和(b)1,4-双(氨甲

基)环己烷的固化剂组合物的反应产物。

[0012] 又一方面,本文公开的实施方式涉及包含环氧树脂和如上所述的固化剂组合物或预聚物组合物的可固化配方。

[0013] 再一方面,本文公开的实施方式涉及粘合两个基底的方法,该方法包括:将环氧树脂和如上所述的固化剂组合物或预聚物固化剂组合物涂布到所述基底之一或二者上;并使所述各基底形成接触关系。

[0014] 本发明包括以下内容:

[0015] 实施方式1.一种用于环氧树脂的固化剂组合物,所述固化剂组合物包含:

[0016] (a)1,3-双(氨基)环己烷;和

[0017] (b)1,4-双(氨基)环己烷。

[0018] 实施方式2.实施方式1的固化剂组合物,其中所述固化剂组合物包含组分(a)和组分(b)中的至少一种的顺式和反式异构体。

[0019] 实施方式3.实施方式1或2的固化剂组合物,其中所述固化剂组合物包含组分(a)和组分(b)两者的顺式和反式异构体。

[0020] 实施方式4.实施方式1~3中任一项的固化剂组合物,其中所述固化剂组合物包含占组分(a)和组分(b)总重量的至少5重量%的组分(b)。

[0021] 实施方式5.实施方式1~4中任一项的固化剂组合物,其中所述固化剂组合物包含占组分(a)和组分(b)总重量的约50重量%的组分(b)。

[0022] 实施方式6.实施方式2的固化剂组合物,其中所述固化剂组合物包含:

[0023] 1~97重量%的顺式1,3-双(氨基)环己烷;

[0024] 1~97重量%的反式1,3-双(氨基)环己烷;

[0025] 1~97重量%的顺式1,4-双(氨基)环己烷;和

[0026] 1~97重量%的反式1,4-双(氨基)环己烷;

[0027] 其中以上百分比是基于顺式1,3-双(氨基)环己烷、反式1,3-双(氨基)环己烷、顺式1,4-双(氨基)环己烷和反式1,4-双(氨基)环己烷的总重量。

[0028] 实施方式7.实施方式1的固化剂组合物,其中所述固化剂包含50~100重量%的(a)和(b)的混合物、0~30重量%的二环胺、0~25重量%的二环二元胺和0~约15重量%的二环亚胺。

[0029] 实施方式8.实施方式1~6中任一项的固化剂组合物,其中所述固化剂包含50~100重量%的(a)和(b)的混合物、以及如下三种二环化合物中的至少一种:(i)大于0重量%至约30重量%的二环胺、(ii)大于0重量%至约25重量%的二环二元胺、和(iii)大于0重量%至约15重量%的二环亚胺。

[0030] 实施方式9.一种用于环氧树脂的预聚物固化剂组合物,所述预聚物固化剂组合物包含环氧与实施方式1~8中任一项的固化剂组合物的反应产物。

[0031] 实施方式10.一种可固化配方,其包含:

[0032] 实施方式1~8中任一项的固化剂组合物;和

[0033] 环氧树脂。

[0034] 实施方式11.一种可固化配方,其包含:

[0035] 实施方式9的预聚物固化剂组合物;和

- [0036] 环氧树脂。
- [0037] 实施方式12.一种粘合两个基底的方法,其包括:
- [0038] 将环氧树脂和实施方式1~8中任一项的固化剂组合物涂覆到所述基底之一或二者上;和
- [0039] 使所述各基底成接触关系。
- [0040] 实施方式13.实施方式12的方法,其进一步包括在足以使所述环氧树脂固化的温度和时间下固化所述环氧树脂。
- [0041] 实施方式14.实施方式13的方法,其中所述固化温度为约-20℃~100℃。
- [0042] 实施方式15.实施方式13的方法,其中所述固化时间短于24小时。
- [0043] 实施方式16.一种涂布基底的方法,其包括:
- [0044] 将涂料组合物涂覆到基底上;
- [0045] 其中所述涂料组合物包含环氧树脂和实施方式1~8中任一项的固化剂组合物。
- [0046] 实施方式17.一种涂布基底的方法,其包括:
- [0047] 将涂料组合物涂覆到基底上;
- [0048] 其中所述涂料组合物包含环氧树脂和实施方式9的预聚物固化剂组合物。
- [0049] 实施方式18.一种水性环氧树脂或环氧树脂分散体,其包含:
- [0050] 实施方式1~8中任一项的固化剂组合物;和
- [0051] 环氧树脂。
- [0052] 实施方式19.一种制造预聚物固化剂组合物的方法,该方法包括:
- [0053] 使组分(a)和(b)与环氧反应;
- [0054] 其中组分(a)和(b)如实施方式1所限定。
- [0055] 本文公开的实施方式的其它方面和优点将从以下说明和所附权利要求变得明晰。

附图说明

- [0056] 图1显示两种现有技术的配方的反应性与根据公开实施方式的组合物的反应性的比较。
- [0057] 图2显示两种现有技术的配方的断裂韧性与根据公开实施方式的组合物的断裂韧性的比较。
- [0058] 图3显示根据本文公开实施方式的环氧树脂组合物的断裂韧性与用IPDA固化的环氧树脂的断裂韧性的比较。

具体实施方式

- [0059] 一方面,本文公开的实施方式涉及在较低温度下具有改善的固化速率的环氧固化剂。另一方面,本文公开的实施方式涉及包含胺和/或胺衍生物的混合物的环氧固化剂组合物。又一方面,本文公开的实施方式涉及通过使胺与环氧反应形成的环氧预聚物固化剂组合物。
- [0060] 胺的混合物或者由胺的混合物形成的固化剂组合物可与环氧树脂组合以形成可固化组合物。以下更具体地描述本文公开的胺固化剂混合物、固化剂组合物、环氧树脂和可固化组合物。

[0061] 胺固化剂混合物

[0062] 本文公开的实施方式涉及包含1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、它们的异构体、以及其衍生物的混合物的环氧固化剂组合物。本文公开的其它实施方式涉及预聚物固化剂组合物,其可通过使1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、它们的异构体、和其组合与环氧化合物或树脂反应而获得。例如,1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷可与环氧例如D.E.R.331反应以形成预聚物固化剂或者也称为胺加合物。

[0063] 已经发现,1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物可作为环氧固化剂提供非常短的固化时间而不牺牲颜色/雾度性能和耐化学性。在其它实施方式中,该胺混合物可包括降莰烷二胺(2,5(2,6)-双(氨甲基)二环(2,2,1)庚烷)(NBDA)。

[0064] 在一些实施方式中,1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物可包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体。例如,在一些实施方式中,本文公开的胺固化剂混合物可包含1,3-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体。其它实施方式可包含1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体。且又一些实施方式可包括1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷两者的顺式和反式异构体。

[0065] 已经令人惊讶地发现,四种异构体即各自具有顺式和反式几何异构体的1,3-和1,4-位置异构体的独特结构和存在可产生改善的环氧树脂性能并同时保持由伯胺而引起的高反应性。

[0066] 本文公开的胺固化剂混合物可包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷,其中该混合物至少包含一些1,4-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的1,4-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的1,4-双(氨甲基)环己烷。

[0067] 本文公开的胺固化剂混合物可包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷,其中该混合物至少包含一些1,3-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的1,3-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的1,3-双(氨甲基)环己烷。

[0068] 在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含1,3-双(氨甲基)环己烷的异构体混合物。在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含至少一些顺式-1,3-双(氨甲基)环己烷和至少一些反式-1,3-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的顺式-1,3-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的顺式-1,3-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该

胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的反式-1,3-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的反式-1,3-双(氨甲基)环己烷。

[0069] 在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含1,4-双(氨甲基)环己烷的异构体混合物。在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含至少一些顺式-1,4-双(氨甲基)环己烷和至少一些反式-1,4-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的顺式-1,4-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的顺式-1,4-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的至少1重量%的反式-1,4-双(氨甲基)环己烷。在各种其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的最高达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、和最高达99重量%的反式-1,4-双(氨甲基)环己烷。

[0070] 在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的异构体混合物总重量的1~97重量%的顺式1,3-双(氨甲基)环己烷。在其它实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的异构体混合物总重量的1~97重量%的反式1,3-双(氨甲基)环己烷。

[0071] 在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的1~97重量%的顺式1,4-双(氨甲基)环己烷。在一些实施方式中,该胺固化剂混合物可包含占1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷总重量的1~97重量%的反式1,4-双(氨甲基)环己烷。

[0072] 本文公开的胺固化剂混合物的制备可导致杂质如二环胺、二环二元胺、和二环亚胺的形成。在一些实施方式中,双(氨甲基)环己烷的各种异构体可经由分离过程如蒸馏而纯化和回收。

[0073] 在一些实施方式中,胺固化剂混合物可包含各种杂质,例如可在固化剂的制备期间形成的杂质。例如,本文公开的胺固化剂可包含二环胺例如3-氮杂二环[3.3.1]壬烷、二环亚胺例如3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-烯、和二环二元胺例如3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-胺。在一些实施方式中,本文公开的胺固化剂混合物可包含50~100重量%的1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的混合物、和如下三种二环化合物中的至少一种:(i)大于0重量%至约30重量%的二环胺、(ii)大于0重量%至约25重量%的二环二元胺、和(iii)大于0重量%至约15重量%的二环亚胺。已经令人惊讶地发现,二环杂质的存在没有显著地影响各种环氧树脂与这种混合物的反应速率。

[0074] 在一些实施方式中,上述胺的衍生物可用于形成固化剂组合物。在其它实施方式中,上述胺的混合物可用于形成预聚物固化剂组合物。可通过上述胺的混合物与环氧树脂、环氧氯丙烷、丙烯腈、环氧乙烷等的反应形成预聚物固化剂组合物。

[0075] 其它固化剂

[0076] 上述胺的混合物可任选地与其它常规固化剂混合。混合的其它常规固化剂的量将取决于对最终产品的要求和期望实现的效率。如果最终用途不要求具有高的最终物理性能的产品和/或具有减少的处理次数是不重要的,则可将更大量的廉价常规固化剂与本发明的固化剂组合物混合。水性固化剂组合物中该固化剂的量可为1重量%~50重量%的低端范围,但优选为50重量%~100重量%,基于所有固化剂的重量。

[0077] 常规的固化剂通常为每个分子具有至少2个氮原子且每个分子具有至少两个反应性胺氢原子的多元胺。氮原子通过二价烃基连接。其它烃基例如脂族基团、脂环族基团或芳族基团也可单独连接到所述氮原子中的一些上。这些多元胺每个分子含有至少2个碳原子。优选地,多元胺每个分子含有约2~约6个胺氮原子、每个分子含有2~约8个胺氢原子、和2~约50个碳原子。

[0078] 可用作常规的环氧树脂固化剂的多元胺的实例包括:脂族多元胺,例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、三亚丁基四胺、六亚甲基二胺、二六亚甲基三胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,2-丁二胺、1,3-丁二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二甲基-2,5-己二胺等;脂环族多元胺例如异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、甲二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、和源自“二聚酸”(二聚脂肪酸)的二胺,其通过使二聚酸与氨水缩合然后脱水 and 氢化而制备;胺与环氧树脂的加合物,例如异佛尔酮二胺与二元酚的二缩水甘油醚的加合物,或者其与乙二胺或间二甲苯二胺的相应加合物;芳代脂族多元胺,例如1,3-双(氨甲基)苯;芳族多元胺例如4,4'-二苯氨基甲烷、1,3-苯二胺和3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺;酰胺-胺(amidoamine),例如脂肪酸与二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的缩合物;和聚酰胺,例如二聚酸与二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的缩合物。多元胺的一些商业实例包括可从Shell Chemical Company得到的EPI-CURE[®]Curing Agent 3140(二聚酸-脂族多元胺加合物)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3270(改性脂族多元胺)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3274(改性脂族多元胺)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3295(脂族胺加合物)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3282(脂族胺加合物)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3055(酰氨基多元胺)、EPI-CURE[®]Curing Agent 3046(酰氨基多元胺)和EPI-CURE[®]Curing Agent 3072(改性的酰胺-胺)和EPI-CURE[®]Curing Agent 3483(芳族多元胺)。还可使用多元胺的混合物。

[0079] 可与上述胺固化剂混合物一起使用的其它固化剂可包括膦、胺、季铵盐和季磷盐,例如美国专利No.5,208,317、5,109,099和4,981,926中所述的氯化四乙铵、溴化四乙铵、碘化四乙铵、氢氧化四乙铵、氯化四(正丁基)铵、溴化四(正丁基)铵、碘化四(正丁基)铵、氢氧化四(正丁基)铵、氯化四(正辛基)铵、溴化四(正辛基)铵、碘化四(正辛基)铵、氢氧化四(正辛基)铵、氯化甲基三(正辛基)铵、氯化双(四苯基亚正膦基)铵(bis(tetraphenylphosphoranylidene)ammonium chloride)、乙基三-对甲苯基磷醋酸盐/醋酸络合物、乙基三苯基磷醋酸盐/醋酸络合物、或其组合等。

[0080] 可与上述胺固化剂混合物一起使用的其它脂族胺固化剂可包括胺例如C5-15脂族和脂环族二元胺以及多元胺例如2-甲基-1,5-戊二胺、1,2-二氨基环己烷、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、1,4-二氨基环己烷或1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨甲基)苯、二(4-氨基环己基)甲烷的异构体混合物、低聚(1,2-环氧丙烷)二胺、以及上述胺与环氧

树脂、环氧氯丙烷、丙烯腈、环氧乙烷等的加合物。

[0081] 在其它实施方式中,可与上述胺固化剂混合物一起使用的芳基酰氨基多元胺固化剂可包括具有至少两个伯胺基团的那些,其中一个伯胺基团用于与酚类化合物上的羧基反应,另一个伯胺基团可用于与单缩水甘油基化合物反应。可用于本文公开实施方式中的多元胺的实例可包括亚甲基多元胺、亚乙基多元胺、亚丁基多元胺、亚丙基多元胺、亚戊基多元胺、亚己基多元胺、亚庚基多元胺等。还包括这种胺的高级同系物和相关的氨基烷基取代的哌嗪。这种多元胺的具体实例包括乙二胺、三亚乙基四胺、三(2-氨基乙基)胺、1,2-丙二胺和1,3-丙二胺、三亚甲基二胺、1,2-丁二胺和1,4-丁二胺、六亚甲基二胺、癸二胺、辛二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二(七亚甲基)三胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、三亚甲基二胺、五亚乙基六胺、二(三亚甲基)三胺、对二甲苯二胺和间二甲苯二胺、二苯氨基甲烷、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、多亚甲基多苯基多元胺、及其混合物。还可使用通过使上述亚烷基胺的两种或更多种进行缩合而获得的高级同系物。更优选那些除了含有至少两个伯氨基之外还含有至少一个仲氨基以及多个具有2~4个碳原子的二价烃基的多元胺。

[0082] 本领域技术人员已知的其它固化剂也可与上述胺的混合物组合使用。

[0083] 在一些实施方式中,与1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷或它们的衍生物的混合物一起使用的其它固化剂在固化剂组合物中的存在量可小于50重量%,基于用在固化组合物中的1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷以及其它固化剂或衍生物的总重量。

[0084] 促进剂

[0085] 可任选地包含促进剂以提高环氧树脂-固化剂体系的固化速率。可使用各种与胺相容的促进剂,只要它们可溶于胺固化剂中。一种可用于本发明实施方式中的具体促进剂为苯甲醇。

[0086] 促进剂的实例包括:金属盐,例如周期表(CAS版)的第IA族、IIA族和过渡金属系列的磺酸盐、膦酸盐、硫酸盐、四氟硼酸盐、羧酸盐和硝酸盐,优选Mg盐、Ca盐、Zn盐和Sn盐,以及其络合物;无机酸,例如 HBF_4 、 H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ 和 H_3PO_4 ;羧酸,优选羟基取代的羧酸,例如水杨酸、乳酸、乙醇酸和二羟基苯甲酸;酚类化合物,例如苯酚、叔丁基苯酚、壬基苯酚和双酚A;羟基化合物,例如苯甲醇;咪唑;氰胺类化合物,例如双氰胺和氰胺;磺酰胺类,例如对甲苯磺酰胺、甲磺酰胺、N-甲基苯磺酰胺和硫磺酰胺;和酰亚胺,例如邻苯二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺、茱四甲酸二酰亚胺和邻磺酰苯甲酰亚胺。

[0087] 在一些实施方式中,例如当在所需温度下的固化速率未达到最佳标准时,可包含促进剂。例如,对于其中期望在低温下涂覆的粘合剂应用和土木工程应用,包含促进剂可以是有利的。作为另一实例,在固化组合物包含受阻胺基团的情况下或者胺基团的浓度低的情况下可包含促进剂。

[0088] 在其它实施方式中,促进剂可包括例如烷基苯磺酸钙、硝酸钙、烷基磺酸镁、四氟硼酸、水杨酸、苯酚、二氯乙酸、三氟乙酸和巯基乙酸。在其它实施方式中,促进剂可包括三苯基膦、三丁基膦、三(对甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、三苯基膦-三苯基硼酸酯、四苯基膦-四苯基硼酸酯、或类似的磷型化合物;三乙胺、苄基二甲基胺(benzidyl dimethylamine)、 α -甲基苄基二甲基胺(α -methybenzidyl dimethylamine)、1,8-二氮杂二环{5.4.0}十一-7-烯、或类似的三元胺化合物;2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-

苯基-4-甲基咪唑、或类似的咪唑型化合物。

[0089] 在一些实施方式中,促进剂的使用量可为基于环氧树脂的约0.1重量%~约20重量%。在其它实施方式中,促进剂的使用量可为基于环氧树脂的约0.1重量%~约5重量%。

[0090] 溶剂

[0091] 本文可采用的合适的溶剂包括例如醇、脂肪烃、芳烃、二醇醚、酰胺、亚砷、砷、其组合等。特别合适的溶剂包括例如甲醇、乙醇、异丙醇、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、甲苯、二甲苯、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇正丁基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇苯基醚、二缩三丙二醇甲基醚、二甘醇甲基醚、二甘醇乙基醚、二甘醇正丁基醚、二甘醇苯基醚、丁二醇甲基醚、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砷、环丁砷、其组合等。

[0092] 在一些实施方式中,溶剂的使用量可占溶剂、环氧和胺固化剂混合物的总重量的约5重量%~约95重量%。在其它实施方式中,溶剂的使用量可为约20重量%~约60重量%;且在又一些实施方式中为约30重量%~约40重量%,其中重量百分数是基于溶剂、环氧和胺固化剂混合物的总重量。

[0093] 环氧

[0094] 本文公开的实施方式中使用的环氧树脂可不同并且包括常规市售的环氧树脂,其中包括例如线型酚醛树脂(novolac resins)、异氰酸酯改性的环氧树脂和羧酸酯加合物,这些环氧树脂可单独使用或者以两种或更多种的组合进行使用。在选择用于本文公开的组合物的环氧树脂时,不仅应该考虑最终产品的性质,还应当考虑可影响树脂组合物的加工的粘度和其它性质。

[0095] 环氧树脂组分可为可用于模塑组合物中的任意类型的环氧树脂,包括含有一个或多个反应性环氧乙烷基团(本文中称为“环氧基团”或“环氧官能团”)的任意物质。可用于本文公开实施方式的环氧树脂可包括单官能环氧树脂、多官能环氧树脂、以及其组合。单体型和聚合物型环氧树脂可为脂族、脂环族、芳族、或杂环环氧树脂。聚合物环氧包括具有末端环氧基团的线型聚合物(例如聚氧化亚烷基二醇的二缩水甘油醚)、聚合物骨架的环氧乙烷单元(例如聚丁二烯聚环氧化物)和具有侧环氧基团的聚合物(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。该环氧可为纯的化合物,但通常为每个分子含有一个、两个或更多个环氧基团的化合物的混合物。在一些实施方式中,环氧树脂还可包含反应性-OH基团,其可在较高的温度下与酸酐、有机酸、氨基树脂、酚醛树脂、或与环氧基团(当被催化时)反应以产生额外的交联。

[0096] 通常,环氧树脂可为缩水甘油化的树脂(glycidated resin)、脂环族树脂、环氧化的油等。缩水甘油化的树脂经常是缩水甘油醚(如环氧氯丙烷)与双酚化合物(如双酚A)的反应产物; $C_4 \sim C_{28}$ 烷基缩水甘油醚; $C_2 \sim C_{28}$ 烷基缩水甘油酯和烯基缩水甘油酯; $C_1 \sim C_{28}$ 烷基酚缩水甘油醚、一元酚缩水甘油醚和多元酚缩水甘油醚;多价酚(例如邻苯二酚、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'-二羟基二苯基砷、和三(4-羟基苯基)甲烷)的多缩水甘油醚;上述二元酚的氯化 and 溴化产物的多缩水甘油醚;线型酚醛树脂的多缩水甘油醚;通过将二元酚的醚酯化而获得的二元酚的多缩水甘油醚,其中二元酚的

醚是通过用二卤代烷烃或二卤代二烷基醚将芳族羟基羧酸的盐酯化而得到的;通过使酚类与含有至少两个卤原子的长链卤代链烷烃缩合而获得的多元酚的多缩水甘油醚。可用于本文公开实施方式的环氧树脂的其它实例包括双-4,4'-(1-甲基亚乙基)苯酚二缩水甘油醚和(氯甲基)环氧乙烷双酚A二缩水甘油醚。

[0097] 在一些实施方式中,环氧树脂可包括缩水甘油醚型、缩水甘油酯型、脂环族型、杂环型、和卤代环氧树脂等。合适的环氧树脂的非限制性实例可包括甲酚-可溶酚醛环氧树脂(cresol novolac epoxy resin)、线型酚醛环氧树脂(phenolic novolac epoxy resin)、联苯环氧树脂、对苯二酚环氧树脂、均二苯代乙烯环氧树脂、以及其混合物和组合。

[0098] 合适的多环氧化合物可包括间苯二酚二缩水甘油醚(1,3-二-(2,3-环氧丙氧基)苯)、双酚A的二缩水甘油醚(2,2-二(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-二(2,3-环氧丙基)苯胺)、溴代双酚A的二缩水甘油醚(2,2-二(4-(2,3-环氧丙氧基)3-溴-苯基)丙烷)、双酚F的二缩水甘油醚(2,2-二(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)甲烷)、间氨基苯酚和/或对氨基苯酚的三缩水甘油醚(3-(2,3-环氧丙氧基)N,N-二(2,3-环氧丙基)苯胺)、和四缩水甘油基二苯氨基甲烷(N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)4,4'-二氨基二苯基甲烷)、以及两者或更多种多环氧化合物的混合物。在Lee,H.和Neville,K.的Handbook of Epoxy Resins,McGraw-Hill Book Company,1982年再版中可找到对可用的环氧树脂的更详尽列举。

[0099] 其它合适的环氧树脂包括基于芳族胺和环氧氯丙烷的多环氧化合物,例如N,N'-二缩水甘油基苯胺;N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-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-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚;和N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-亚丙基二-4-氨基苯甲酸酯。环氧树脂还可包括如下的一种或多种物质的缩水甘油基衍生物:芳族二胺、芳族一元伯胺、氨基酚、多元酚、多元醇、多元羧酸。

[0100] 可用的环氧树脂包括例如多元醇(例如乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油、和2,2-二(4-羟基环己基)丙烷)的多缩水甘油醚;脂族和芳族多元羧酸(例如草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、和二聚亚油酸)的多缩水甘油醚;多元酚(例如双酚A、双酚F、1,1-二(4-羟苯基)乙烷)、1,1-二(4-羟苯基)异丁烷、和1,5-二羟基萘)的多缩水甘油醚;用丙烯酸酯或氨基甲酸酯部分进行改性的环氧树脂;缩水甘油胺环氧树脂;和线型酚醛树脂。

[0101] 环氧化合物可为脂环族环氧化物。脂环族环氧化物的实例包括二羧酸的脂环族酯的二环氧化物,例如二(3,4-环氧环己基甲基)草酸酯、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、二(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脂环族酯的二环氧化物描述于例如美国专利No.2,750,395中。

[0102] 其它脂环族环氧化物包括3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯类,例如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-环氧环己烷羧酸酯类描述于例如美国专利No.2,890,194中。

[0103] 另外的特别有利的含有环氧化物的物质包括基于缩水甘油醚单体的那些。实例为通过多元酚与过量氯代醇(例如表氯醇)的反应获得的多元酚的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚。这种多元酚包括间苯二酚、二(4-羟基苯基)甲烷(称为双酚F)、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(称为双酚A)、2,2-二(4'-羟基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羟基-苯基)乙烷或者在酸性条件下获得的酚类与甲醛的缩合物(例如苯酚线型酚醛树脂和甲酚线型酚醛树脂)。在美国专利No.3,018,262中描述了这种类型的环氧树脂的实例。其它实例包括多元醇如1,4-丁二醇或聚亚烷基二醇(例如聚丙二醇)的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚、和脂环族多元醇(如2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚。其它实例为单官能的树脂例如甲酚缩水甘油醚或丁基缩水甘油醚。

[0104] 另一类的环氧化合物为多价羧酸(如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸或六氢化邻苯二甲酸)的多缩水甘油酯和聚(β-甲基缩水甘油基)酯。又一类的环氧化合物为胺、酰胺和杂环氮碱基的N-缩水甘油基衍生物例如N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基二(4-氨基苯基)甲烷、三缩水甘油基异氰脲酸酯、N,N'-二缩水甘油基乙基脲、N,N'-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、和N,N'-二缩水甘油基-5-异丙基乙内酰脲。

[0105] 其它含有环氧的物质为缩水甘油的丙烯酸酯类的共聚物,例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸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。这种共聚物的实例为1:1的苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、1:1的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯和62.5:24:13.5的基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0106] 容易得到的环氧化合物包括氧化十八烯;甲基丙烯酸缩水甘油酯;可从Dow Chemical Company, Midland, Michigan得到的D.E.R. 331(双酚A液态环氧树脂)和D.E.R. 332(双酚A的二缩水甘油醚);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;二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯;二(2,3-环氧环戊基)醚;用聚丙二醇改性的脂族环氧;二戊烯二氧化物;环氧化的聚丁二烯;含有环氧官能团的有机硅树脂;阻燃环氧树脂(例如可从Dow Chemical Company, Midland, Michigan以商品名D.E.R. 580得到的溴化的双酚型环氧树脂);苯酚-甲醛线型酚醛树脂的1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如可从Dow Chemical Company, Midland, Michigan以商品名D.E.R. 431和D.E.N. 438购得的那些);和间苯二酚二缩水甘油醚。虽然没有具体提及,但也可使用从Dow Chemical Company, Midland, Michigan以商品名标号D.E.R. 和D.E.N. 购得的其它环氧树脂。

[0107] 环氧树脂还可包括异氰酸酯改性的环氧树脂。具有异氰酸酯或多异氰酸酯官能团的多环氧化物聚合物或共聚物可包括环氧-聚氨酯共聚物。这些物质可通过使用具有一个或多个环氧乙烷环以提供1,2-环氧官能团并且还具有打开的环氧乙烷环的多环氧化物预聚物形成,其中这些环氧乙烷环可用作含二羟基化合物的羟基用于与二异氰酸酯或多异氰酸酯的反应。异氰酸酯部分打开环氧乙烷环并且反应随着异氰酸酯与伯羟基或仲羟基的反应而持续。多环氧化物树脂上存在充足的环氧化物官能团从而能够制造仍具有有效环氧乙烷环的环氧聚氨酯共聚物。可通过二环氧化物与二异氰酸酯的反应产生线型聚合物。在一

些实施方式中,二异氰酸酯或多异氰酸酯可为芳族的或脂族的。

[0108] 其它合适的环氧树脂公开在例如美国专利No.7,163,973、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719、和5,405,688和美国专利申请公开No.20060293 172和20050171237中,将其中的每一份均引入本文作为参考。

[0109] 催化剂

[0110] 催化剂可包括咪唑类化合物,包括每个分子具有一个咪唑环的化合物,例如咪唑、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-苯基-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-苯基-4-苄基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-异丙基咪唑、1-氰乙基-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-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑等;和通过如下方法获得的每个分子含有两个或更多个咪唑环的化合物(例如4,4'-亚甲基-双-(2-乙基-5-甲基咪唑)等):使上述含有羟甲基的咪唑化合物如2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑和2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑脱水,并通过脱甲醛反应(deformaldehyde reaction)使它们缩合。

[0111] 添加剂

[0112] 本发明的固化剂组合物可根据应用包含其它添加剂,例如填充剂、弹性体、稳定剂、增充剂、增塑剂、促进剂、颜料、增强剂、流动调节剂和阻燃剂。如果必要,本发明的组合物可与如下物质组合:热塑性树脂、热塑性弹性体、有机合成橡胶、有机硅类、或类似的降应力剂;巴西棕榈蜡、高级脂肪酸、合成蜡、或类似的蜡;炭黑、或类似的着色剂;卤素捕集剂等。本文公开的可固化组合物可用于涂料和某些土木工程应用例如楼板面层(floor topping)、水泥沙浆(grout)和粘合剂中。

[0113] 对于涂料应用,可固化环氧树脂组分或胺固化剂混合物还可含有常规类型的颜料,例如氧化铁、氧化铅、铬酸锶、炭黑、二氧化钛、滑石、硫酸钡、酞菁蓝和酞菁绿、镉红、铬绿、硅酸铅、二氧化硅、硅酸盐等。可将这样的颜料加入多元胺固化剂组分或环氧树脂组分中,然后将它们混合在一起。然而,对于铁蓝颜料、碳酸钙和被认为具有反应性的颜料而言,当它们的用量显著时,由于它们的碱性性质,它们可能与可固化组合物不相容。通常仅将这些颜料加入到固化剂组分中。消泡剂、着色剂(tint)、滑爽剂、触变胶等是大部分涂料的常规辅助组分并且可用于本发明的环氧树脂组合物中。基于环氧树脂和胺固化剂混合物的重量,添加剂的用量可为20重量份~100重量份。

[0114] 对于楼板面层应用,可固化环氧树脂组分或胺固化剂混合物还可含有填充剂例如沙子、其它含硅材料、铁或其它金属。如果需要,还可将少量的触变剂、着色剂、惰性增塑剂和流平剂加入到可固化组合物中。可将这些可固化的地板用组合物(flooring composition)喷射、刷涂或用泥刀涂抹到地板基底上。

[0115] 可将增强剂加入环氧化物组分或胺固化剂混合物中,并且该增强剂包括织物、毡、单丝、短纤维等形式的天然纤维和合成纤维。用于增强的其它材料包括玻璃、陶瓷、尼龙、人造丝、棉、芳族聚酰胺、石墨和其组合。合适的填充剂包括无机氧化物、无机碳酸盐、陶瓷微

球、塑料微球、玻璃微球、粘土、沙子、砂砾和其组合。填充剂的用量可合适地为环氧与胺固化剂混合物的总量的0~100重量份。

[0116] 聚合物粘合剂可包含多种其它的添加剂,例如硬化剂、染料、颜料和流动改性剂、阻燃剂、自熄灭剂、干燥剂和因其已知用途而在本文中使用的所有种类的添加剂。阻燃剂的实例包括:磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和三水合铝。这些添加剂可为液体或颗粒的形式,只要粘合剂保持固态即可,具有期望的粒度并且对粘合剂没有副作用。

[0117] 可固化组合物

[0118] 在一些实施方式中,可通过使一种或多种环氧树脂与如上所述的胺固化剂混合物混合来形成可固化组合物或可固化配方。在其它实施方式中,可通过使一种或多种环氧树脂与通过环氧与如上所述的胺固化剂混合物的反应形成的预聚物固化剂混合来形成可固化组合物或可固化配方。在其它实施方式中,可通过使一种或多种环氧树脂与胺固化剂混合物以及通过环氧与胺固化剂混合物的反应形成的预聚物固化剂混合来形成可固化配方。

[0119] 所述可固化配方中环氧树脂的用量可取决于目标分子量和环氧官能度。在一些实施方式中,基于可固化配方(环氧、胺固化剂混合物、和由该胺固化剂混合物形成的预聚物固化剂)的总重量,环氧树脂的用量可为约30重量%~约85重量%。在其它实施方式中,基于可固化配方的总重量,所述可固化配方中环氧树脂的用量可为约40重量%~约75重量%;并且在又一些实施方式中可为约45重量%~约70重量%。

[0120] 在一些实施方式中,环氧树脂可用上述1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物进行固化。在其它实施方式中,环氧树脂可用与一种或多种其它环氧固化剂(如酚醛树脂、胺、羧酸、苯酚甲醛树脂和酸酐)组合的1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的上述混合物以及通过羟基或环氧基进行固化。

[0121] 在一些实施方式中,环氧树脂可与预聚物固化剂反应,该预聚物固化剂例如为通过环氧与1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物的反应形成的预聚物固化剂。在其它实施方式中,环氧树脂可用与一种或多种其它环氧固化剂(如酚醛树脂、胺、羧酸、苯酚甲醛树脂和酸酐)组合的、通过环氧与上述1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物的反应形成的预聚物固化剂进行固化。例如,该预聚物固化剂可为胺封端的聚合物,或包含胺封端聚合物和以下物质中的一种或多种的聚合物混合物:羧基封端的聚合物,苯酚封端的聚合物,多官能的胺、羧酸或苯酚。

[0122] 固化和最终用途

[0123] 可将上述组分(包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的混合物和环氧、以及任选的其它组分例如上述其它固化剂、添加剂和促进剂)在-25℃~200℃的温度下混合和/或固化。在其它实施方式中,可进行固化反应的温度可取决于所采用的具体化合物和硬化组合物。在其它实施方式中,固化温度可为约15℃~约200℃;在其它实施方式中为约30℃~约180℃;在其它实施方式中为约40℃~约160℃;和在另外的实施方式中为约50℃~约150℃。在一些实施方式中,可固化配方可在约-40℃~约100℃范围内的温度下固化。

[0124] 可固化配方可在前述固化温度下固化一段时间,该时间可有效地使环氧树脂固化。在一些实施方式中,固化时间可短于72小时。在其它各种实施方式中,固化时间可短于48小时、短于24小时、短于16小时、短于12小时、短于10小时、短于8小时、短于6小时、短于4

小时、和短于2小时。在其它实施方式中,固化时间可短于60分钟、短于45分钟、或者短于30分钟。

[0125] 所述胺的混合物可以能有效地固化环氧树脂的量存在于所述组合物中,所述量通常为环氧树脂的约0.6~约2当量。

[0126] 在一些实施方式中,胺固化剂混合物的用量为0重量%~约1重量%。在其它实施方式中,基于环氧化物和胺固化剂混合物的总重量,胺固化剂混合物的用量可为约0.01重量%~约0.5重量%;且在另外的实施方式中可为约0.1重量%~约0.2重量%。

[0127] 上述可固化组合物可用作涂料,并且可通过刷子、喷雾器、或辊涂覆到基底上。除了涂料应用之外,本发明的固化剂组合物还可用于如下的应用:地板、铸件、裂缝或缺陷修复、成型、粘合剂、灌封(potting)、长丝缠绕、包封、结构性和电气层压板、复合材料等。

[0128] 可固化组合物可用于多种工业应用或其它环氧应用例如涂料、层压板和复合材料中。工业涂料是涂覆到基底上的表面防护涂料(涂漆),其固化或交联以形成用于装饰用途并保护基底的连续的膜。防护涂料一般包含有机聚合物粘合剂、颜料和各种涂料添加剂,其中聚合物粘合剂起到颜料的流体载体的作用并赋予流体涂漆以流变性能。在固化或交联时,聚合物粘合剂硬化并起到颜料用粘合剂的作用,且使干燥的漆膜粘合到基底上。该颜料可为有机的或无机的,并且该颜料除了可功能性地有助于耐久性和硬度之外,还可功能性地有助于不透明性和颜色。

[0129] 可获得包含本文所述的可固化组合物、合适的颜料、催化剂和添加剂的粉末涂料。这些粉末涂料及由其得到的涂层可具有令人惊讶的良好性能组合。取决于环氧、胺固化剂混合物、和其它任选组分的选择和用量,由它们得到的粉末涂料可具有良好的流动性、良好的耐化学性、高的光泽、高的抗擦伤性、良好的机械性能、良好的户外耐久性和良好的颜色稳定性。

[0130] 在其它实施方式中,本文所述的可固化组合物可形成基于水和基于油的分散体的一部分。例如,含有本文公开的可固化组合物的水分散涂料组合物可用于罐和卷材涂料组合物。

[0131] 可固化组合物可用于结构上的应用并且可含有:基于或含有二元酚的二缩水甘油醚的环氧树脂、含有如上所述胺固化剂混合物的固化剂、和脂族醇-氧化烯加合物稀释剂。用于涂料应用的可固化组合物可含有:二元酚的二缩水甘油醚、和/或二元酚的二缩水甘油醚与双酚的熔融产物、含有如上所述胺固化剂混合物的固化剂、和脂族醇-氧化烯加合物稀释剂。所述环氧树脂可与含有稀释剂的胺固化剂混合物共混或混合,或者与预聚物固化剂共混,该预聚物固化剂源自在低于固化温度的温度下(例如低于约100℃)同时存在的或以任意顺序加入的胺固化剂混合物、脂族醇-氧化烯加合物和任选的促进剂。在一些实施方式中,环氧树脂与胺固化剂混合物的比可为约10:90~约90:10;在其它实施方式中,环氧树脂与胺固化剂混合物的比可为约20:80~约80:20(重量百分比)。

[0132] 在其它实施方式中,可固化配方可用于船舶涂料、防护涂料、土木工程应用、粘合剂、和作为复合材料的一个组分。例如,使用本文公开的可固化配方形成的复合材料可用于风车叶片和其它应用。在一些实施方式中,用于所述各种应用的环氧树脂可包括双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、或环氧线型酚醛树脂。

[0133] 实施例

[0134] 实施例1

[0135] 为了评价环氧树脂与脂环族二胺的固化反应,采用差示扫描量热法(DSC)。将基于双酚A的环氧树脂(可从Shell购得的EPON[®]828)与二胺(包含1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的胺固化剂混合物,本文中称作UNOXOL[®]二胺(样品1),或者异佛尔酮二胺(IPDA)(对比样品1))以1:1的当量比混合,并且在DSC中以1℃/min的加热速率从20℃到120℃进行固化反应研究。认为反应的热流与温度的关系曲线中热流达到最大值时的温度为固化温度。UNOXOL[®]二胺与EPON[®]828的固化反应显示出在65.14℃处的峰值,因为两个胺基团具有相似的反应性,而异佛尔酮二胺(IPDA)与EPON[®]828的固化反应显示出在69.75℃和93.69℃处的两个峰值,这对应于IPDA中两个不同的胺基团的反应性的差异。结果显示,与IPDA相比,UNOXOL[®]二胺对环氧树脂的反应性显著更高。因此,与IPDA相比,UNOXOL[®]二胺可用于在较低的温度下固化环氧树脂。

[0136] 用UNOXOL[®]二胺或异佛尔酮二胺固化的环氧涂层的性能特性示于表1中。用以UNOXOL[®]二胺在65℃下固化了1小时的环氧树脂(EPON[®]828)粘合的钢对钢的搭接剪切强度(lap shear strength)明显高于相应的用IPDA固化的体系。基于三种环氧树脂的混合物的环氧底漆的耐水解性通过如下方式确定为随二胺固化剂而变化:使涂层在室温下固化2天,然后将样品浸入水中1周。用IPDA固化的涂层显示出起泡而用UNOXOL[®]二胺固化的涂层未显示任何起泡。因此,与IPDA相比,UNOXOL[®]二胺可使环氧涂层具有较好的性质。

[0137] 表1

[0138]

性质	样品 1 UNOXOL [®] 二胺固化的环氧	对比样品 1 异佛尔酮二胺固化的环氧
粘着 (搭接剪切应力, psi)	432	248
耐水解性	良好的外观	起泡

[0139] 实施例2

[0140] 将含有UNOXOL[®]二胺的预聚物固化剂的配方(样品2)与工业标准固化剂ANCAMINE[®]1618(可从Air Products得到)(对比样品2)对比。将20%的苯甲醇加入到含有UNOXOL[®]二胺的预聚物固化剂的配方中。D.E.R.331在两个配方中均用作环氧树脂。将各配方涂覆在冷轧钢上(湿厚度约为10mm)。各配方的重量百分比示于表2中。这些配方的物理性质示于表3中,使用该表中所附注的工业标准测试。

[0141] 从表3中可以看出,含有1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的预聚物固化剂的配方(配方2)从一开始(第1天)就表现出更好的铅笔硬度和摆杆硬度,并一直保持更好的硬度(第7天)。与工业标准物ANCAMINE[®]1618相比,含有1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的预聚物固化剂的配方具有明显更好的薄膜干燥时间。

[0142] 表2:原料加料量(与ANCAMINE[®]1618相比)

[0143]

原料	对比样品 2	样品 2
----	--------	------

[0144]

D.E.R. 331	62.5 重量%	74.9 重量%
ANCAMINE [®] 1618	37.5 重量%	--
具有 20%苯甲醇的 UNOXOL 二胺预聚物硬化剂*	--	25.1 重量%

[0145] *用D.E.R.331制成的预聚物

[0146] 表3:物理性质对比

[0147]

配方	铅笔硬度 ¹			柯尼希(Konig)摆杆硬度(osc)			薄膜干燥时间	
	1 天	3 天	7 天	1 天	3 天	7 天	不粘尘干 (小时)	全干 (小时)
对比样品 2	HB	F	F	78	127	137	7	15
样品 2	H	H	H	148	153	150	3.5	5.5

[0148] ¹最软4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H最硬

[0149] 实施例3

[0150] 将含有UNOXOL[®]二胺的预聚物固化剂的配方(样品3)与IPDA的类似预聚物固化剂(对比样品3)对比。D.E.R.331在两个配方中均用作环氧树脂并且两个配方均用苯甲醇促进。各配方示于表4中。将各配方涂覆在磷酸盐表面处理板(Bonderite panel)上(湿厚度为10mm)。这些配方的物理性质示于表5和表6中。

[0151] 从表4~6中可以看出,含有1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的预聚物固化剂的配方(配方2)从第1天开始就显示出更好的铅笔硬度和摆杆硬度并一直到第7天都维持更好的硬度。7天后配方2还展现更好的光泽。与IPDA预聚物固化剂相比,含有1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的顺式和反式异构体的预聚物固化剂的配方具有明显更好的薄膜干燥时间。

[0152] 表4:原料加料量(与IPDA加合物相比)

[0153]

原料	对比样品3	样品3
D.E.R. 331	66.2重量%	69.2重量%
具有40%苯甲醇的IPDA预聚物固化剂	33.8重量%	--
具有40%苯甲醇的UNOXOL二胺预聚物硬化剂*	--	30.8重量%

[0154] *用D.E.R.331制成的预聚物

[0155] 表5:物理性质对比

[0156]

配方	铅笔硬度 ¹	柯尼希摆杆硬度(osc)	薄膜干燥时间
----	-------------------	--------------	--------

[0157]

	1天	3天	7天	1天	3天	7天	不粘尘干(小时)	全干(小时)
对比样品3	B	B	HB	81	129	136	7	13
样品3	F	F	F	131	134	137	2.5	4.5

[0158] ¹最软4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H最硬

[0159] 表6:物理性质对比

[0160]	配方	光泽			冲击(in-lb)	
		1 天	3 天	7 天	正向 (Forward)	反向 (Reverse)
	对比样品 3	74	98	97	20	<10
	样品 3	107	114	101	20	<10

[0161] ¹最软4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H最硬

[0162] 实施例4:反应性和断裂韧性

[0163] 在含有D.E.R.331的配方中比较UNOXOL[®]二胺(样品4)和IPDA(对比样品4)的反应性和断裂韧性。各配方示于下表7中。

[0164] 表7

[0165]

原料	对比样品4	样品4
D.E.R.331	81.8重量%	84.1重量%
IPDA	18.2重量%	--
UNOXOL二胺	--	15.9重量%

[0166] 使用差示扫描量热法(DSC)进行反应性(动力学)研究。测量在室温下的反应性,以转化百分率表示。反应性对比数据示于图1中。当在室温下固化时,含有UNOXOL[®]二胺的配方在短于24小时的时间内达到80%的转化率,而基于IPDA的配方达到65%的最大转化率。由于该高的反应性,认为含有UNOXOL[®]二胺的配方在室温时在短于24小时时间内呈现出更好的性质。

[0167] 测量样品的断裂韧度,其结果示于图2中。根据ASTM D5045对1/8英寸的清洁铸件(clear casting)进行断裂韧性研究。可以看出,含有UNOXOL[®]二胺的配方比含有IPDA的样品具有更大的断裂韧性。

[0168] 实施例5

[0169] 在本实施例中,测量UNOXOL[®]二胺以及UNOXOL[®]二胺与二环胺(BA)、二环二元胺(BDA)和二环亚胺(BI)杂质的各种混合物的反应性。二胺组合物(DC1、DC2等)列于表8中。

[0170] 表8

[0171]	产物	DC1	DC2	DC3	DC4
	UNOXOL [®] 二胺(重量%)	99.8	97	89.4	75.3
	3-氮杂二环[3.3.1]壬烷-BA(重量%)	--	--	3.4	0.3
	3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-烯-BI(重量%)	--	1	2	14.5
	3-氮杂二环[3.3.1]壬-2-胺-BDA(重量%)	--	2	1.8	9.1

[0172] 根据表9中列出的配方将二胺组合物与D.E.R.331混合,并同D.E.R.331与工业标准物IPDA的的反应性进行比较。使用差示扫描量热仪(DSC)通过监测固化反应期间的焓来测量D.E.R.331混合物的反应性。测量在室温下的反应性,以转化百分率表示。反应的结果在表10中进行比较。

[0173] 表9

[0174]

原料	对比样品5	样品5	样品6	样品7	样品8
D.E.R.331	81.47	84.13	84.13	82.86	81.17
IPDA	18.43	--	--	--	--
DC1	--	15.87	--	--	--
DC2	--	--	15.87	--	--
DC3	--	--	--	17.14	--
DC4	--	--	--	--	18.83

[0175] 表10

时间(小时)	转化百分率				
	对比样品 5	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
1	13.8	25.6	30.6	25.1	22.3
2	26.9	47.5	52.4	47.7	43.2
3	38.1	63	63.4	59.4	60
5	44.7	70.4	70.5	71.6	68
12	62.4	72.6	76.6	73.4	74
24	63.3	76.6	77.9	77.1	74.8
48	66.1	77.1	78.0	76.2	76.2

[0177] 如表10中的结果所示,UNOXOL[®]二胺以及UNOXOL[®]二胺与二环胺、二环二元胺和二环亚胺杂质的各种混合物与环氧树脂的反应速率没有显著差别。杂质可最高达25重量%而不显著降低反应性。另外,这些二胺组合物各自的反应速率比工业标准物IPDA的反应速率明显更快。

[0178] 如表10的结果所示,可无需纯化二胺混合物而得到合适的反应速率。在一些实施方式中,二胺组合物可包含50~100重量%的UNOXOL[®]二胺、0~30重量%的二环胺、0~25重量%的二环二元胺、和0~15重量%的二环亚胺。

[0179] 测量所得树脂的物理性质以确定二环杂质对所得树脂的影响。测得的性质在表11中给出。使用DMTA测量玻璃化转变温度。

[0180] 表11

[0181]	样品编号	Tg(°C)	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	断裂应变百分率(%)
	样品 5	141	83	2.1	7.8
	样品 6	143	82	2.0	9.2
	样品 7	139	8.3	2.2	7.5
	样品 8	132	84	2.3	6.7

[0182] 与样品5和6相比,样品7和8具有稍低的玻璃化转变温度。所有样品的拉伸强度和拉伸模量相差不大,且样品8的断裂应变百分率稍低。整体来说,尽管存在二环杂质仍然获得了良好的材料性质。

[0183] 测量样品5~9和对比样品5的断裂韧性,并且其结果示于图3中。根据ASTM D5045对1/8英寸的清洁铸件进行断裂韧性研究。可以看出,与含有IPDA的对比样品5相比,含有UNOXOL[®]二胺并包含二环杂质的配方具有更大的断裂韧性。

[0184] 有利地,本文公开的实施方式可提供改善的耐水解性、优异的粘合性质、更快的固化时间、和降低的固化温度、良好的颜色/雾度、以及良好的耐化学性。而且,与标准配方相比,本文公开的实施方式可提供改善的断裂韧性。

[0185] 与其它脂族二胺和相应的预聚物固化剂(如异佛尔酮二胺或其衍生物)相比,1,3-双(氨甲基)环己烷和1,4-双(氨甲基)环己烷的异构体混合物可用于在较低的温度下固化环氧树脂并赋予涂层更好的性质。

[0186] 虽然参照有限数量的实施方式描述了本发明,但本领域技术人员得益于本公开内容应认识到可以设计不脱离本文公开的本发明范围的其它实施方式。因此,本发明的范围应该仅由所附权利要求限定。

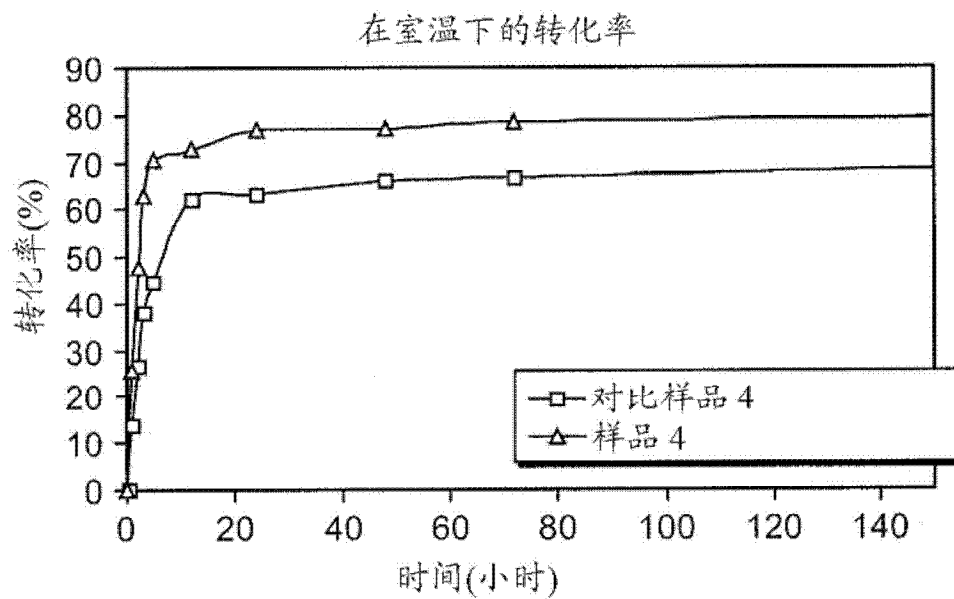


图1

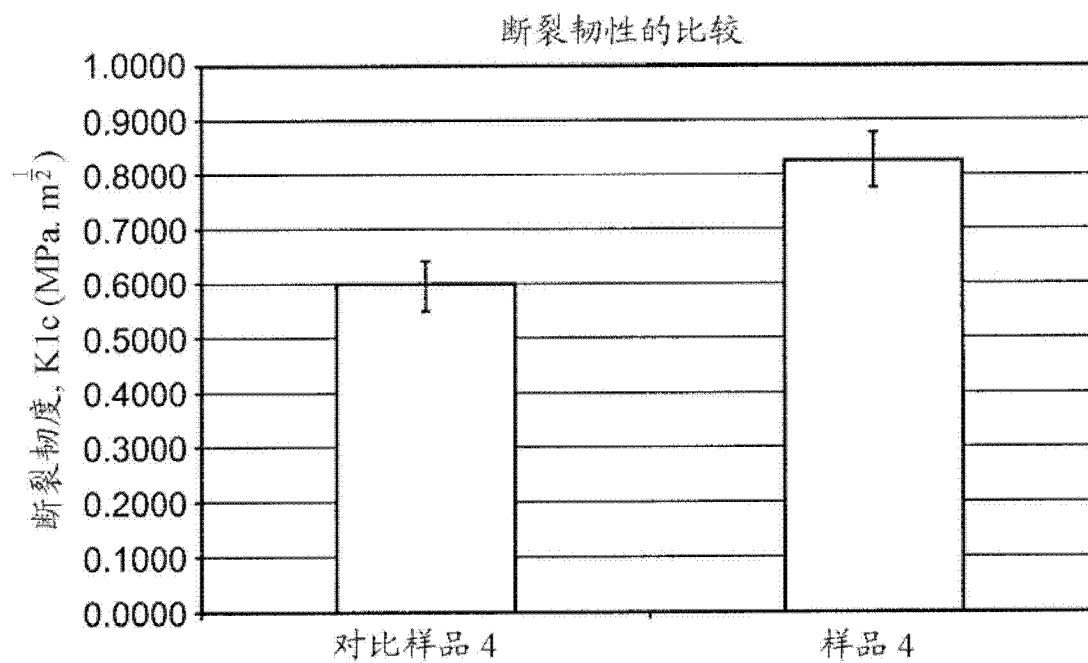


图2

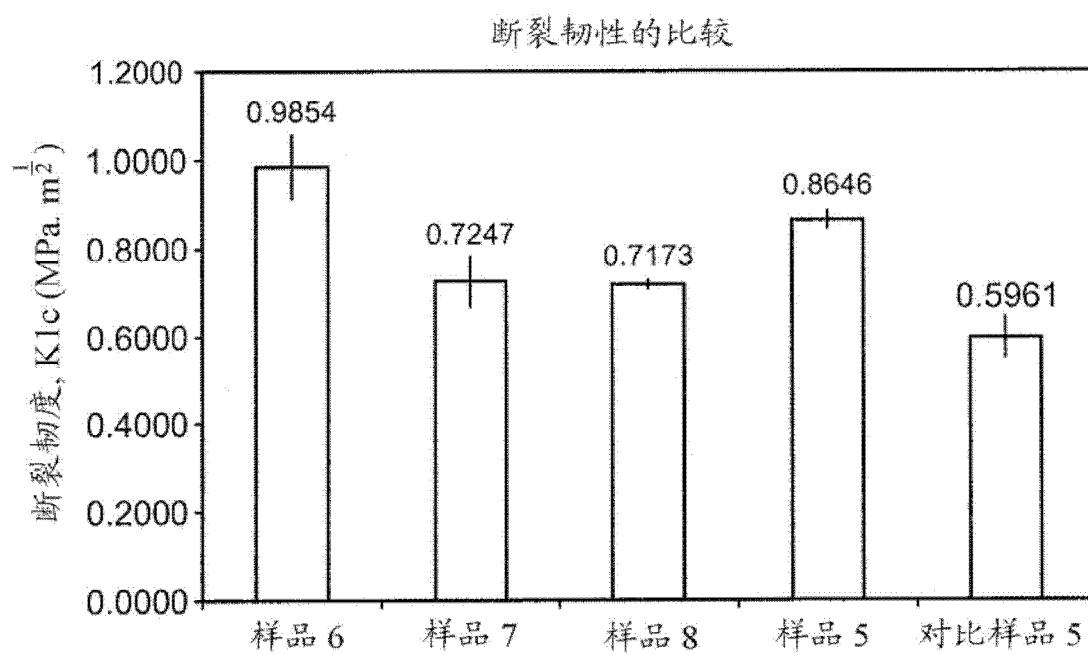


图3