



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201306 B

(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201180054154.3
 (22)申请日 2011.11.10
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 103201306 A
 (43)申请公布日 2013.07.10
 (30)优先权数据
 10190823.4 2010.11.11 EP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2013.05.10
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2011/069838 2011.11.10
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02012/062853 DE 2012.05.18
 (73)专利权人 SIKA技术股份公司
 地址 瑞士巴尔
 (72)发明人 J·芬特尔 U·格贝尔
 E·卡塞米 A·克拉默
 (74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
 利商标事务所 11038

(51)Int.Cl.
 C08G 59/40(2006.01)
 C08G 65/26(2006.01)
 (56)对比文件
 US 2009326132 A1,2009.12.31,
 EP 0487188 A1,1992.05.27,
 US 4681965 A,1987.07.21,
 US 5098986 A,1992.03.24,
 WO 2009051699 A1,2009.04.23,
 EP 0292701 A2,1988.11.30,
 CN 1368525 A,2002.09.11,
 US 3462393 A,1969.08.19,
 Lin J J,等.Synthesis and reactivity
 of Mannich-derived polyoxyethylene amine
 as epoxy curing agents.《Journal of
 Applied Polymer Science》.1998,第66卷(第12
 期),

审查员 李娟

代理人 邓毅

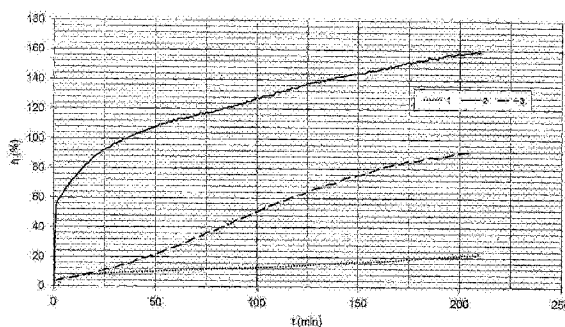
权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

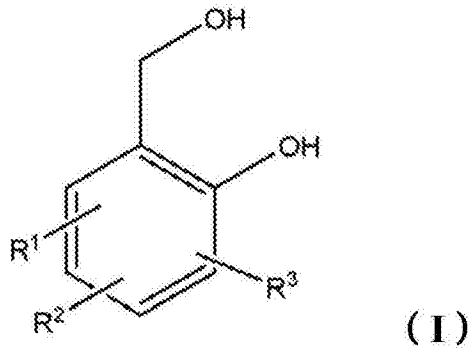
氨基官能聚合物构成的缩合产物

(57)摘要

本发明涉及一种由至少一种(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺构成的缩合产物和其制备方法以及其在环氧树脂体系固化中的用途。



1. 缩合产物,其由至少一种通式(I)的(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺形成,



其中:

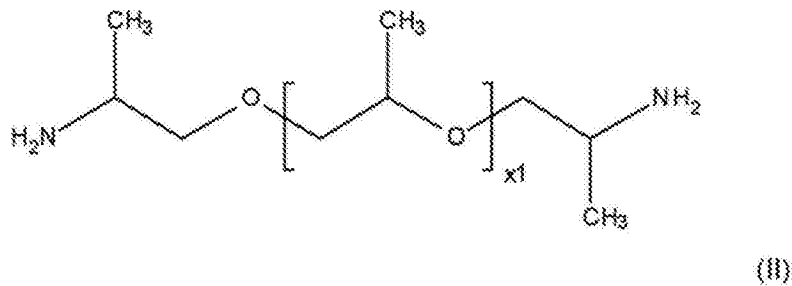
R¹为氢或-CH₃;

R²为氢;和

R³为氢或-CH₃。

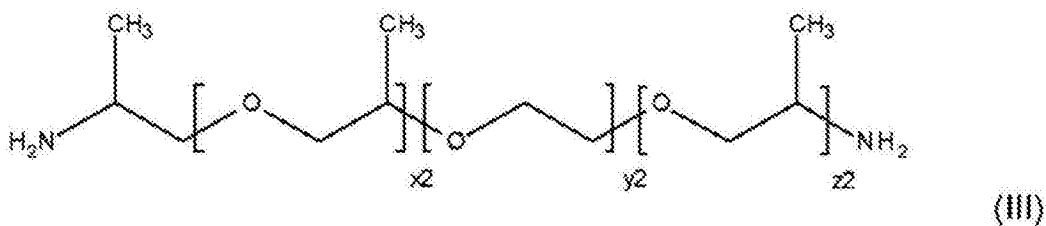
2. 根据权利要求1的缩合产物,其特征在于,所述的聚氧化亚烷基二胺包括基于氧化乙烯、氧化丙烯或氧化乙炔和氧化丙烯的单元。

3. 根据权利要求1或2的缩合产物,其特征在于,所述的聚氧化亚烷基二胺对应通式结构(II):



其中X1为2至70的值。

4. 根据权利要求1或2的缩合产物,其特征在于,所述的聚氧化亚烷基二胺对应通式结构(III):



其中指数x2、y2和z2具有以下含义:

y2为2至40,并且

x2+z2等于1至7。

5. 根据权利要求1或2缩合产物,其特征在于,所述的聚氧化亚烷基二胺具有220至10,000g/mol的分子量。

6. 用于制备缩合产物的方法,其特征在于,使至少一种(羟甲基)苯酚与至少一种聚氧

化亚烷基二胺反应;并且

其特征在于,使用根据权利要求1中定义的(羟甲基)苯酚。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于,使用根据权利要求2至5中任一项定义的聚氧化亚烷基二胺。

8. 根据权利要求6的方法,包括以下工艺步骤:

(i)将至少一种(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺在15-100°C的温度下,预先置于反应容器中;

(ii)将温度升高至120-190°C。

9. 根据权利要求8的方法,其特征在于,步骤(i)中将至少一种(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺在20-90°C的温度下预先置于反应容器中。

10. 根据权利要求8的方法,其特征在于,步骤(i)中将至少一种(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺在20-70°C的温度下预先置于反应容器中。

11. 根据权利要求8的方法,其特征在于,步骤(ii)中将温度升高至120-180°C。

12. 根据权利要求8的方法,其特征在于,步骤(ii)中将温度升高至120-170°C。

13. 根据权利要求8的方法,其特征在于,所述的方法在1-10个小时的时间段内进行。

14. 根据权利要求8的方法,其特征在于,所述的方法在1-8个小时的时间段内进行。

15. 根据权利要求8的方法,其特征在于,所述的方法在2-5个小时的时间段内进行。

16. 根据权利要求6至15中任一项的方法,其特征在于,所述的至少一种(羟甲基)苯酚与所述的至少一种聚氧化亚烷基二胺以1:30的化学计量比来反应。

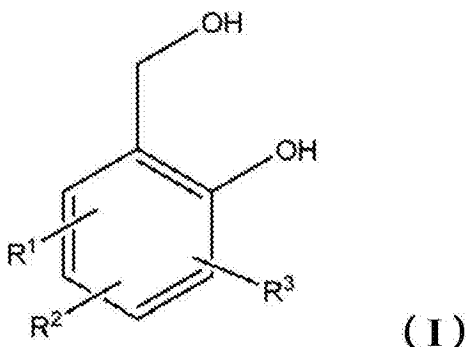
17. 根据权利要求6至15中任一项的方法,其特征在于,所述的至少一种(羟甲基)苯酚与所述的至少一种聚氧化亚烷基二胺以1:10的化学计量比来反应。

18. 根据权利要求6至15中任一项的方法,其特征在于,所述的至少一种(羟甲基)苯酚与所述的至少一种聚氧化亚烷基二胺以1:1的化学计量比来反应。

19. 根据权利要求6至18中任一项的方法获得的缩合产物。

20. 至少一种缩合产物在环氧树脂体系中的用途,其中

所述缩合物由至少一种通式(I)的(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺形成,



其中:

R¹为氢或-CH₃;

R²为氢或-CH₂OH;

R³为氢或-CH₃;

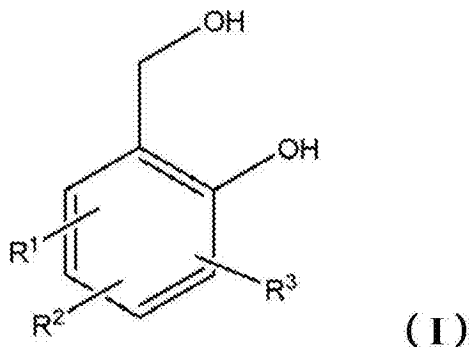
或者所述缩合物是根据权利要求19的缩合产物。

21. 根据权利要求20的用途,所述用途是在环氧树脂粘合剂和环氧树脂涂层中的用途。

22. 根据权利要求21的用途,用以促进环氧树脂粘合剂的固化、用以改善环氧树脂粘合剂的粘附性和/或环氧树脂粘合剂的剥离强度。

23. 双组分组合物,其包括:包含至少一种具有至少两个可以与胺反应的官能团的胺反应性化合物的第一组分,和包含至少一种缩合产物的第二组分;

其中所述缩合物由至少一种通式(I)的(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺形成,



其中:

R¹为氢或-CH₃;

R²为氢或-CH₂OH;

R³为氢或-CH₃;

或者所述缩合物是根据权利要求19的缩合产物。

24. 根据权利要求23的双组分组合物,其特征在于,所述至少两个可以与胺反应的官能团是缩水甘油醚基团和/或异氰酸酯基团。

氨基官能聚合物构成的缩合产物

发明领域

[0001] 本发明涉及新型的曼尼希类(Mannich-analogs)的缩合产物以及用于其制备的新型方法。本发明的其他主题是这种缩合产物作为单组分和双组分环氧树脂粘合剂固化中的促进剂的应用。

背景技术

[0002] 环氧树脂由聚醚聚合物构成,其根据不同的反应进程在添加适合的固化剂的情况下,得到具有高强度和化学耐性的热固性塑料。如果将环氧树脂和固化剂混合,那么根据不同的组成和温度通常在几分钟至几个小时内进行初始粘性混合物的固化。可商购获得各种体系作为用于环氧树脂的固化剂,例如以胺、酰胺和酸酐为基础的固化剂(例如以名称 **Epikure**®由Hexion Speciality Chemicals获得)或者基于聚醚胺的固化剂(例如以名称 **Jeffamine**®由Huntsman获得)。

[0003] 作为固化剂或促进剂还可以使用由伯胺,甲醛和苯酚构成的曼尼希碱(参见尤其是EP0253339A)。此外,W000/15687还描述了一种曼尼希碱促进剂,其通过曼尼希碱与胺的转氨基作用制备。

[0004] 相应的传统曼尼希碱的缺点在于应用苯酚作为起始原料,这样所获得的曼尼希碱往往还包括未反应的苯酚。由于游离苯酚的毒性,以苯酚为基础的曼尼希碱因此在很多应用领域不能使用。因此为了制备不含苯酚的曼尼希碱作出了很大的努力。因此开发了例如以壬基酚或对叔丁基苯酚或腰果酚为基础的曼尼希碱(参见US6,262,148)。同样相应的商购产品,如Huntsman Advanced Materials Inc.的 **Aradur**®3442是众所周知的。

[0005] 使用传统曼尼希碱时的其他缺点在于,在使用甲醛的情况下制备它们。甲醛尤其是造成过敏,皮肤刺激、呼吸道刺激和眼睛刺激的罪魁祸首。因此,需要提供曼尼希类的缩合产物,其可以在不使用甲醛的情况下制备。

[0006] 已知的传统曼尼希固化剂的另一主要缺点是高粘度,这在制备时由于低聚物和副产物的形成而造成。如此,通过酚类与甲醛在传统的曼尼希碱合成中于碱性条件下的反应,形成高分子量和相对较高粘度的甲阶酚醛树脂。当这种高分子量和相对较高粘度的甲阶酚醛树脂例如与聚合多胺(其本身同样具有更高的粘度)应当反应生成传统的曼尼希碱时,由于所获得的反应混合物的高粘度这通常是不可能成功的。因此由苯酚,甲醛和聚合多胺构成的传统曼尼希碱通常不容易获得。

[0007] 当制备传统曼尼希碱固化剂时,通常使用大量过量的胺进行操作,以维持较低的分子量和由此维持较低的粘度。因此,一般情况下传统的曼尼希碱固化剂与常用的多胺混合使用。但是,额外多胺的混入通常对经固化的环氧树脂组合物的性能产生负面影响。

[0008] 此外,用于制备已知的曼尼希碱的方法是非常昂贵且难以进行的,特别是如果要尽量避免形成高分子缩合产物的话。这样,例如在EP1475411A中公开了一种用于制备以间甲苯酚或3,5-二甲苯酚和多胺为基础的曼尼希碱的两个步骤的制备方法,其中优选使用叔

胺。同样,一种两个步骤的曼尼希碱制备方法公开于EP1475412A中,此处其由酚类,如间甲苯酚、3,5-二甲苯酚或间苯二酚与多胺(优选在使用叔胺情况下)获得。这类两个步骤的方法需要额外的耗费且使得曼尼希碱的制备成本增高。

[0009] 基于这种现有的技术,本发明的目的在于,提供可供选择的、优选不具有上述缺点的环氧树脂的促进剂或环氧树脂和聚氨酯的固化剂。

[0010] 本发明的目的特别是,提供不含有游离酚的环氧树脂的促进剂或不含有游离酚的环氧树脂和聚氨酯的固化剂。

[0011] 再者,本发明的目的还在于,提供不含有甲醛的环氧树脂的促进剂或不含有甲醛的环氧树脂和聚氨酯的固化剂。

[0012] 在制备相应的促进剂时,因此应当优选放弃使用苯酚和甲醛。

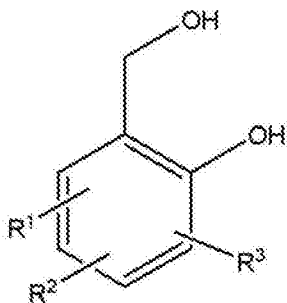
[0013] 此外,本发明的目的还特别在于,提供不具有低聚副产物的环氧树脂的促进剂或不具有低聚副产物的环氧树脂和聚氨酯的固化剂。

[0014] 因此,所述的促进剂应当以不形成不期望的高分子缩合产物的简单方式来获得。

[0015] 发明描述

[0016] 此目的通过缩合产物解决,所述缩合产物由至少一种通式(I)的(羟甲基)苯酚,

[0017]



[0018] 其中:

[0019] R¹为氢或-CH₃;

[0020] R²是氢或-CH₂OH,及

[0021] R³是氢或-CH₃,

[0022] 和至少一种聚氧化亚烷基二胺构成。

[0023] 根据本发明的缩合产物适合作为环氧树脂的促进剂以及作为环氧树脂或聚氨酯的固化剂。

[0024] 这种根据本发明的缩合产物特别适合用于促进环氧树脂粘合剂的固化,用于改善环氧树脂粘合剂的粘附和/或环氧树脂粘合剂的剥离强度,其中基于应用特定的酚和胺组分,基本避免了现有技术中已知的缺点。根据本发明的缩合产物尤其不包含游离酚和低聚副产物。

[0025] 因为与传统曼尼希碱合成相反,在本发明中放弃使用甲醛,因此根据本发明获得的缩合产物也不含甲醛。

[0026] 根据本发明的缩合产物可由容易获得且便宜的原料经简单的制备方法获得,所述的方法将在下文中描述且同样是本发明的主题。根据本发明的缩合产物特别具有环氧树脂粘合剂的固化特性优异的特点。

[0027] 下文中将进一步描述根据本发明的缩合产物的优选实施方案。

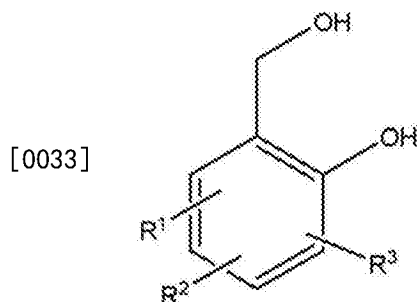
[0028] 本发明涉及一种缩合产物,其由至少一种(羟甲基)酚作为组分(A)和至少一种聚氧化亚烷基二胺作为组分(B)制备而得。

[0029] 组分(A)——(羟甲基)苯酚

[0030] 在本发明中(羟甲基)苯酚指的是一种芳香族酚,其在酚羟基的邻位、间位或对位上带有至少一个羟甲基取代基。这些酚类化合物是可商购获得的。

[0031] 在本发明中,所述的酚优选可以带有1个或2个羟甲基。优选所述的酚仅带有一个羟甲基。适合的实例为2-(羟甲基)苯酚(水杨醇)、3-(羟甲基)苯酚、4-(羟甲基)苯酚以及2,6-二(羟甲基)-4-甲基苯酚。特别优选的是2-(羟甲基)苯酚(水杨醇)、3-(羟甲基)苯酚、4-(羟甲基)苯酚。

[0032] 在根据本发明的缩合产物中所使用的(羟甲基)苯酚是一种羟甲基在邻位取代的苯酚,其任选地具有其他取代基,及对应于通式(I)



[0034] 其中:

[0035] R¹为氢或-CH₃;

[0036] R²是氢或-CH₂OH,及

[0037] R³是氢或-CH₃。

[0038] 优选R²是氢。由此制备的缩合产物以环氧树脂组合物中经改善的固化促进作用为特点。当然在本发明中,还可以使用这些(羟甲基)苯酚的混合物用于制备根据本发明的缩合产物。

[0039] 所使用的(羟甲基)苯酚的选择极大地影响了所获得的缩合产物的性能,及从而极大地影响在使用这种缩合产物作为固化剂或促进剂情况下所获得的环氧体系。

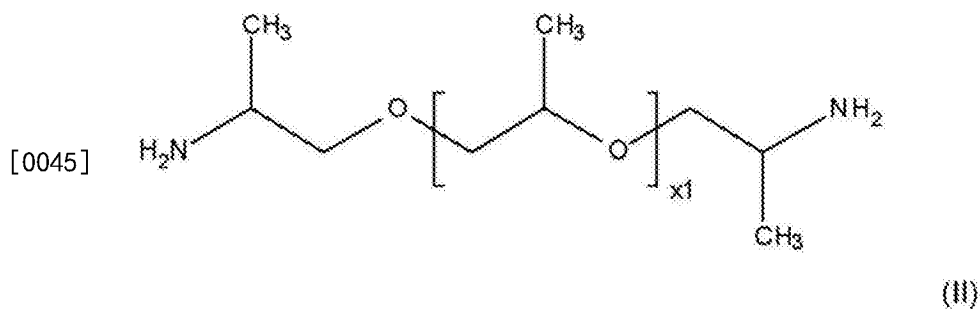
[0040] 组分(B)——聚氧化亚烷基二胺

[0041] 此外,根据本发明的缩合产物由至少一种聚氧化亚烷基二胺构成。在本发明中聚氧化亚烷基二胺指的是末端分别具有通过聚氧化亚烷基主链相互连接的两个伯胺官能的化合物。

[0042] 此处,在根据本发明的缩合产物中所使用的聚氧化亚烷基二胺优选具有基于氧化丙烯或氧化乙烯和氧化丙烯的单元。

[0043] 此外优选的是,所述的聚氧化亚烷基二胺具有介于220-10,000g/mol范围内的分子量。

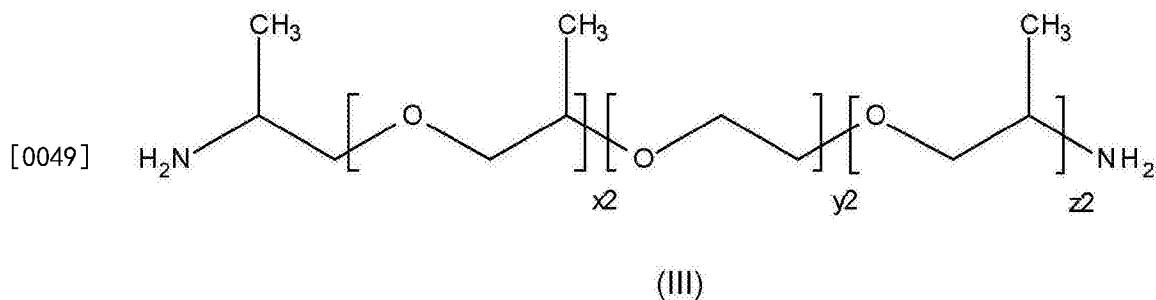
[0044] 在本发明的第一实施方案中,聚氧化亚烷基二胺具有通式结构(II)



[0046] 其中X1为2至70的值。

[0047] 相应的聚氧化亚烷基二胺可以以具有不同的丙二醇单元比例的商品名 **Jeffamine®** D-230、D-400、D-2000和D-4000由Huntsman商购获得。

[0048] 在本发明的另一个实施方案中,所述的聚氧化亚烷基二胺具有通式结构(III):



[0050] 其中指数x2、y2和z2具有以下含义:

[0051] o y2为2至40,并且

[0052] o x2+z2等于1至7。

[0053] 相应的聚氧化亚烷基二胺可以以商品名 **Jeffamine®** HK-511 (y2=2; x2+z2=~1.2); ED-600 (y2=~9; x2+z2=~3.6); ED-900 (y2=~12.5; x2+z2=~6.0) 和 ED-2003 (y2=~39; x2+z2=~6.0) 由Huntsman商购获得。

[0054] 由(羟甲基)苯酚和聚氧化亚烷基二胺构成的根据本发明的缩合产物,可以由上述的酚类化合物和聚氧化亚烷基二胺通过缩合反应来制备。这种缩合产物的制备可以通过常规的缩合方法来进行。但是,优选缩合产物通过如下所述的方法制备:

[0055] 因此本发明的另一方面是提供一种新方法用于制备根据本发明的缩合产物。这种根据本发明的制备方法,其特征在于,将至少一种(羟甲基)苯酚与至少一种聚氧化亚烷基二胺反应。

[0056] 作为(羟甲基)苯酚可使用如上所述的(羟甲基)苯酚化合物。就此参阅上述的实施方案。

[0057] 作为聚氧化亚烷基二胺可以使用如上述的聚氧化亚烷基二胺化合物。就此参阅上述的实施方案。

[0058] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的方法包括以下工艺步骤:

[0059] (i) 在15-100°C、优选20-90°C、特别优选20-70°C的温度下将至少一种(羟甲基)苯酚和至少一种聚氧化亚烷基二胺预置于反应容器中;

[0060] (ii) 将温度升高至120-190°C、优选120-180°C、特别优选120-170°C。

[0061] 根据本发明方法,特别是上述的工艺步骤(ii)中的反应,优选在1-10小时、更优选

1-8小时、特别优选2-5小时的时间段内进行。

[0062] 此外优选的是,根据本发明的方法是在惰性条件下,特别是在惰性气体存在下进行。

[0063] 优选的是,至少一种(羟甲基)苯酚与至少一种聚氧化亚烷基二胺以1:30、优选1:10、特别优选1:1的化学计量比例反应。

[0064] 本发明此外还涉及一种由上述方法获得的缩合产物。

[0065] 根据本发明的缩合产物特别适合作为具有至少两个胺反应性官能团的胺反应性物质的固化剂。作为这类胺反应性官能团可以特别考虑缩水甘油基醚基团和/或异氰酸酯基团。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,具有至少两个胺反应性官能团的胺反应性物质是二缩水甘油基醚。特别是双酚-A、双酚-F或双酚-A/F的二缩水甘油基醚。这些二缩水甘油基醚例如作为 **Araldite®**GY250、**Araldite®**PY304、**Araldite®**GY282(Huntsman)或D.E.R.TM331或D.E.R.TM330(Dow)或Epikote828(Hexion)获得。

[0067] 通过具有至少两个胺反应性官能团的胺反应性物质与根据本发明的缩合产物的混合使得缩合产物的胺基与胺反应性物质的胺反应性官能团发生反应,并进行固化。

[0068] 因此本发明特别涉及至少一种根据本发明的缩合产物或至少一种根据上述方法获得的缩合产物在环氧树脂体系中的用途,例如在环氧树脂粘合剂和基于环氧树脂的涂层范畴内的用途。

[0069] 根据本发明的缩合产物特别用于促进环氧树脂粘合剂的固化,用于改善环氧树脂粘合剂的粘附性和/或环氧树脂粘合剂的剥离强度。

[0070] 根据本发明的缩合产物可以原样地或在组合物中使用。

[0071] 发现根据本发明的缩合产物以及由根据本发明的方法获得的根据本发明的缩合产物特别用于双组分环氧体系的固化剂组分。根据本发明的缩合产物在此可以直接地或作为固化剂组分的组成部分使用。

[0072] 特别优选根据本发明的缩合产物作为固化剂用于双组分环氧树脂粘合剂中。

[0073] 用这种根据本发明的缩合产物固化的双组分环氧系统和由此所获得的产物具有非常有利的性能。

[0074] 当根据本发明的缩合产物用于固化胺反应性体系时,本发明还涉及一种双组分组合物,其由第一组分K1和第二组分K2构成。所述的第一组分K1包括至少一种具有至少两个官能团的胺反应性的化合物,该官能团可以与胺发生反应。所述的第二组分K2包括至少一种根据本发明的缩合产物。作为具有至少两个可以与胺发生反应的官能团的胺反应性化合物,已如前所述。

[0075] 两种组分K1和K2需要时可以包括本领域技术人员已知的其他内含物。这类其他内含物特别是填料、增塑剂、溶剂、催化剂和/或添加剂。

[0076] 作为填料特别优选炭黑、白垩(特别是涂层白垩)、砂、硅酸盐、轻质填料如陶瓷或玻璃珠(特别是陶瓷空心球或玻璃空心球)、经煅烧的二氧化硅、飞灰。

[0077] 特别优选不被划分为“挥发性有机化合物”(VOC,volatile organic Compounds)的这类溶剂作为溶剂。特别优选较高沸点的烃。

[0078] 作为增塑剂特别是邻苯二甲酸酯和己二酸酯,特别是邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)

和邻苯二甲酸二辛酯(DOA)。

[0079] 这类双组分组合物可广泛应用。特别优选其作为粘合剂或密封剂,特别是作为结构粘合剂应用。已经显示,借助根据本发明的缩合产物可达到的性质,特别在粘合剂领域是尤其期望的。

[0080] 在所描述的双组分组合物的组分K1和K2混合之后,粘合剂被施用于基材表面,并与另一种基材表面接合。经固化的组合物起到粘合层的作用,其能够在所形成的复合体的两个基材表面之间传递力。

[0081] 所述的双组分组合物由于其性质而特别适合在地上和地下工程以及在工业中作为结构粘合剂。例如,这类双组分组合物(特别是双组分的环氧树脂组合物,即其中组分K1包括二缩水甘油基醚)可以用作粘接纤维强化的复合材料的粘合剂使用。为此的说明性实例是在加固建筑物(如桥梁)时,粘合碳纤维层合板。

[0082] 此外,可以使用根据本发明的双组分组合物(特别是双组分的环氧树脂组合物)作为塑料基体用于制备纤维强化的复合材料。这样允许例如碳纤维或玻璃纤维包埋入双组分的组合物中,并且可以以固化状态作为纤维复合材料(例如以层合板的形式)使用。

[0083] 同样地,例如纤维织物或纤维铺织物(-gelege)借助于双组分组合物,特别是借助于双组分的环氧树脂组合物,施用于建筑物上,且在那里与建筑物一起形成纤维强化的复合材料。

[0084] 此处,根据本发明的缩合产物的粘度,在很大程度上分别取决于所使用的酚类化合物以及所使用的多胺。

[0085] 特别适合的根据本发明的缩合产物在25°C下具有小于10000mPas的粘度。优选根据本发明的缩合产物具有200至7000mPas范围内的粘度。

[0086] 本领域技术人员清楚,在这种反应类型时,最终产物中也还可能以很少程度存在仍未反应的成分。

[0087] 根据本发明的缩合产物不具有低聚化合物。

[0088] 通过以下实施例进一步说明本发明。

实施例

[0089] 以下所提及的实施例用于阐述本发明。

[0090] 1. 制备方法

[0091] 以下将更详细地描述用于制备根据本发明的缩合产物的方法:

[0092] 缩合产物A

[0093] 在500ml的圆底容器中加入20g(0.0473mol) **Jeffamine®** D-400和14g(0.946mol)水杨醇,并在氮气氛下旋转蒸发器上加热。在获得均匀的混合物(约50°C)后,施以真空(~20mbar)。随后将温度升高至165°C。5小时后终止反应,以获得棕色的相对粘稠的物质(“缩合产物A”)。LC-MS分析显示,该产物包括约45%的根据本发明的双环芳族缩合产物的产物,45%的单核芳族加合物和10%的未反应的 **Jeffamine®** D-400。

[0094] 缩合产物B至E以类似的方式和方法制备。

[0095] 表1,制备缩合产物A至E

[0096]

	Mw(g/mol)	A	B	C	D	E
水杨醇	124.14	2*	3*	2*		
二(羟甲基)甲酚	168.2				2*	1*
Jeffamin D-400	400	1*			1*	2*
Jeffamin T-403	438		1*	1*		

[0097] *=水杨醇或者二(羟甲基)甲酚分别对Jeffamin D-400或者Jeffamin T-403的摩尔比。

[0098] 2.应用实例

[0099] 制备表2中列出的样品

[0100] 表2.组合物和玻璃化转变温度

	样品 1	样品 2	样品 3
D.E.R.TM 331 (Dow Chemicals) [g]	50.0	50.0	50.0
缩合产物 A [g]		41.48	
[0101] Jeffamine® D-400 (Huntsman) [g]	26.6		21.0
水杨醇 (Aldrich) [g]			8.5
Tg [°C]	39.8	38.6	19.3

[0102] 在第一个应用实验中,用GELNORM-RVN在室温下测试粘度(η)随着时间(t)的进展。此处,所述的粘度以最大扭矩的百分比表示。结果示于图1,其中(1)为样品1(对比实施例),(2)为样品2(根据本发明的实施例)和(3)为样品3(对比实施例)。观察到,与单独使用**Jeffamine®**D-400或者在未结合的水杨醇存在的情况下使用**Jeffamine®**D-400的固化相比,使用由**Jeffamine®**D-400和水杨醇构成的根据本发明的缩合产物A的固化有显著促进作用。

[0103] 结果示于图1,其中(1)为样品1(对比实施例),(2)为样品2(根据本发明的实施例)和(3)为样品3(对比实施例)。

[0104] 如由图1可以得知,根据本发明的应用(2)显示出迅速的粘度增高,这归因于双酚-A-二缩水甘油醚(BADGE)的逐步固化。此粘度增加在(1)和(3)中不太明显。

[0105] 本应用实验因而显示,双酚-A-二缩水甘油醚的粘度在根据本发明的缩合产物存在的情况下,增加得比使用对比物质(**Jeffamine®**D-400单独存在或**Jeffamine®**D-400和水杨醇存在)更强烈。

[0106] 这些观察由DSC测量得到证实,其在固化后的24小时并在室温下进行。

[0107] 为此使用设备Mettler DSC822°。分别在铝锅中称量10-20mg组合物。所述的样品

在DSC中以10K/min的加热速度由25℃加热至200℃后,将样品冷却至25℃,然后以10K/min的加热速度加热至100℃。所述的玻璃化转变温度(T_g)借助DSC软件由所测得的DSC曲线确定,并列于表2。

[0108] 在应用根据本发明的缩合产物A作为固化剂的情况下(样品2),所得到的经固化的环氧树脂具有与使用**Jeffamine®**D-400固化的环氧树脂(样品1)相似的玻璃化转变温度;但是固化的速度要快得多。

[0109] 正如由根据本发明的实施例可见,根据本发明的缩合产物卓越地适用于促进环氧树脂的固化。

[0110] 此处,可放弃使用苯酚作为起始原料,由于游离苯酚的毒性,因此这是有利的。也可以在根据本发明的缩合产物的合成过程中放弃使用甲醛。因此,根据本发明的缩合产物可以作为无甲醛的促进剂用于环氧树脂的固化。

[0111] 因为在本发明中在合成缩合产物时放弃了甲醛的使用,所以也不会出现不期望的甲阶酚醛树脂的形成,其导致在传统曼尼希碱的碱性合成时粘度的增高。因此,还可以使用多胺用于制备根据本发明的缩合产物,多胺本身同样具有较高的粘度。

[0112] 也不需要根据本发明的缩合产物与常规的多胺共混物用于调节粘度。

[0113] 在另一个应用实验中,用GELNORM-RVN在室温下重新测试缩合产物B、C、D和E的粘度(η)随着时间(t)的进展。

[0114] 首先由0.1当量(H当量)的缩合产物与0.9当量原料胺制备混合物。在缩合产物B的情况下,例如将1g缩合产物B与5.37g **Jeffamine®**T-403混合。

[0115] 然后将这种混合物等摩尔地(基于反应性H基团)与双酚-A-二缩水甘油基醚(例如,在缩合产物B的情况下13.63g双酚-A-二缩水甘油基醚)混合,并在GELNORM RVN中测试。

[0116] 作为对比测试,采用仅由原料胺(**Jeffamine®**T-403或**Jeffamine®**D-400)构成且与双酚-A-二缩水甘油基醚等摩尔(基于反应性H基团)混合的样品。

[0117] 结果示于图2和图3中。图2显示了与仅由原料胺(Jeff-T403)构成的样品相比的、作为缩合产物B(KP-B)和C(KP-C)的反应时间的函数的粘度增高。图3显示了,与仅由原料胺(Jeff-D400)构成的样品相比的、作为缩合产物D(KP-D)和E(KP-E)的反应时间的函数的粘度增高。

[0118] 由图2和图3的结果可见,当缩合产物由通式(I)的(羟甲基)苯酚(其中 R^2 为氢)构成时,固化进行得更加迅速。

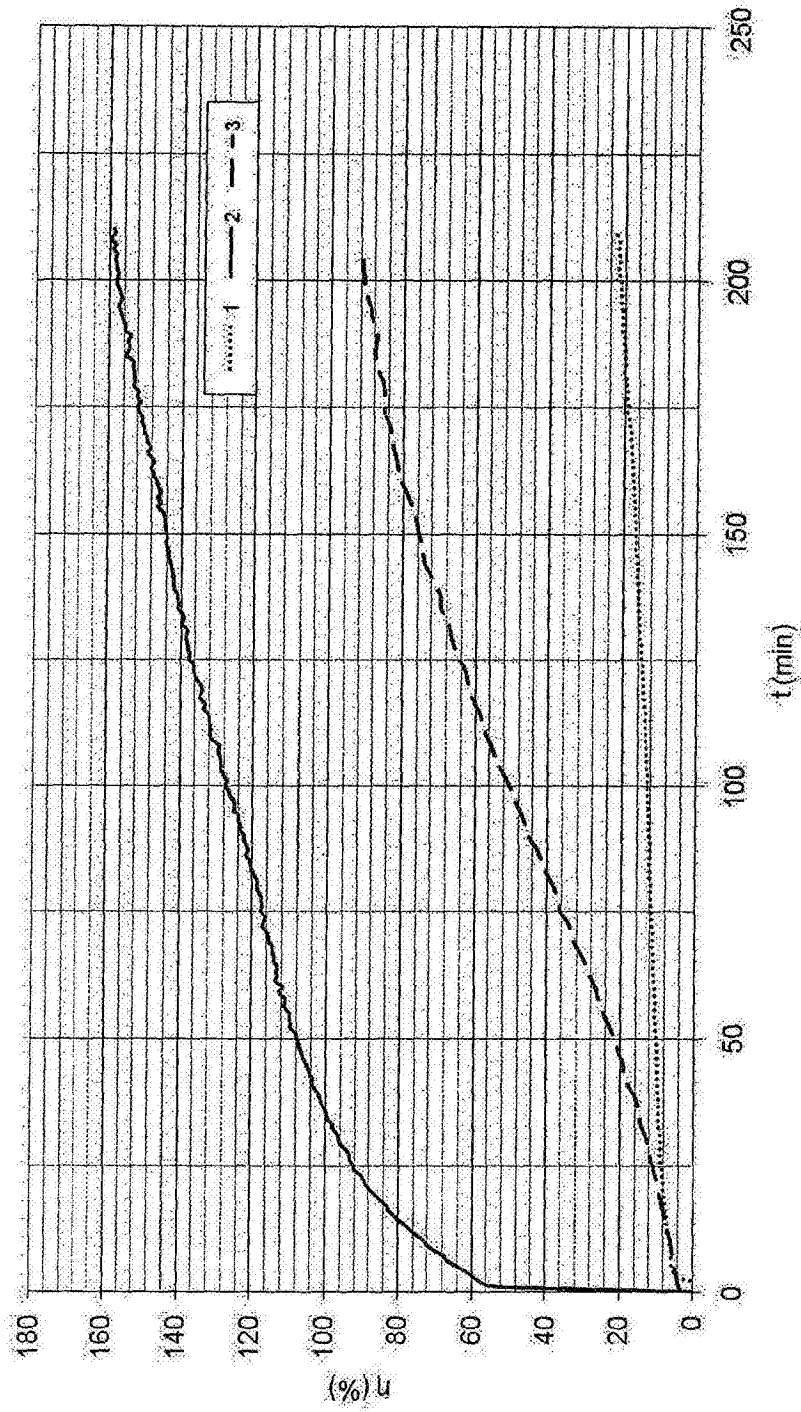


图1

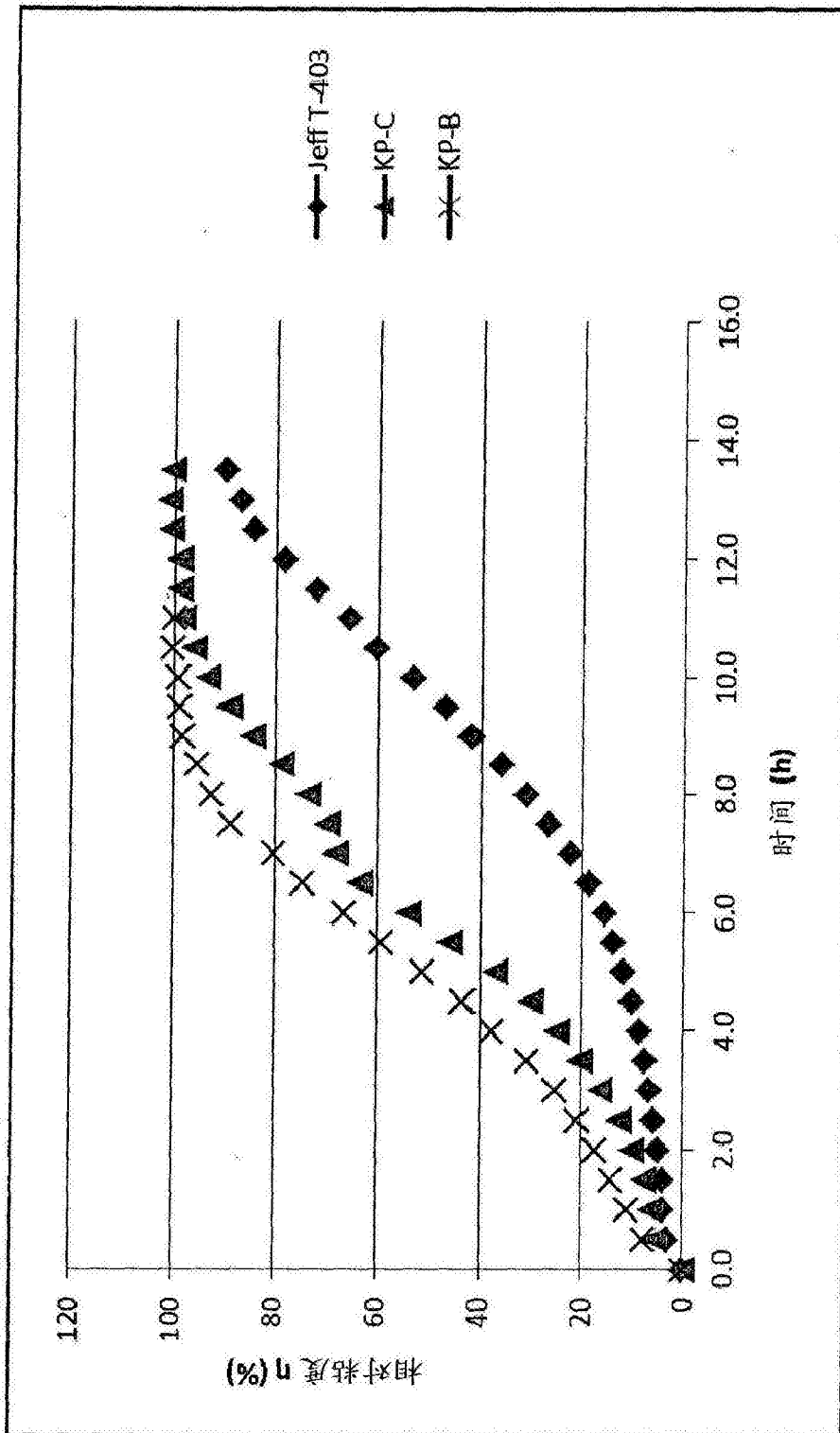


图2

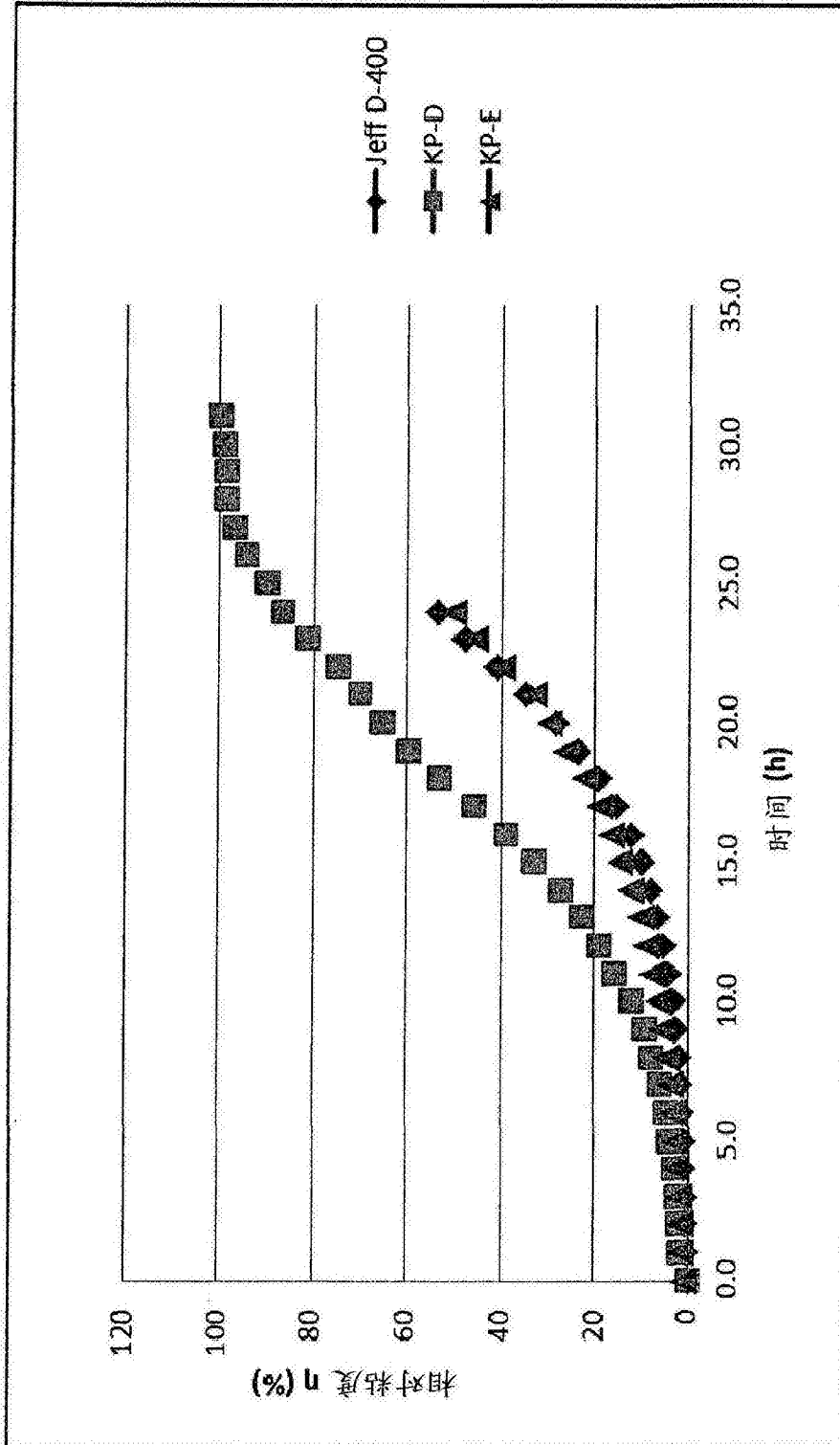


图3