



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107099021 B

(45)授权公告日 2019.09.13

(21)申请号 201611018041.9

(22)申请日 2016.11.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107099021 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据  
62/256,262 2015.11.17 US  
15/343,632 2016.11.04 US

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司  
地址 德国埃森

(72)发明人 郑世莺 S·安安萨查尔  
S·N·法泽尔 M·I·库克  
R·M·T·拉辛 W·曹  
E·J·蒂杰斯玛

(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

代理人 宓霞

(51)Int.Cl.  
C08G 59/50(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1035823 C,1997.09.10,  
US 4533682 A,1985.08.06,  
US 4289869 A,1981.09.15,  
US 2643977 A,1953.06.30,

审查员 王欢

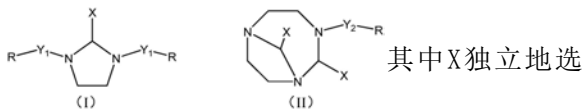
权利要求书2页 说明书33页 附图2页

(54)发明名称

含氮杂环环氧固化剂、组合物及方法

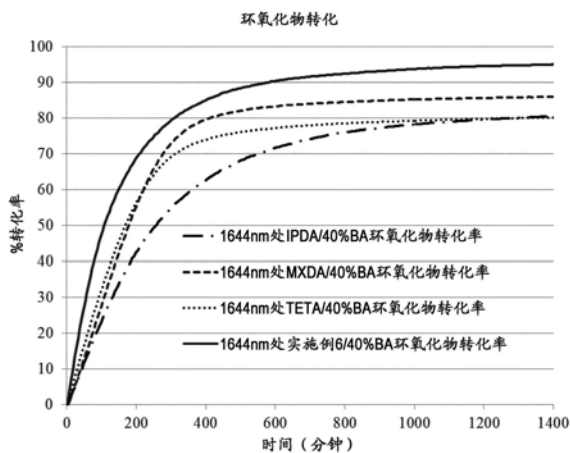
(57)摘要

本文公开的胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双杂环化合物:



自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺衍生物,Y<sub>2</sub>是直接键或具有1至7个氮原子的二价多亚乙基多胺基团,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。本文公开的胺-环氧组合物包含所述胺-环氧固化剂和至少一种多官能环氧树脂。本文公开的用于形成固化环氧树脂的方法包括使所述胺-环氧固化剂与所述至少一种多官能环氧树脂反应。

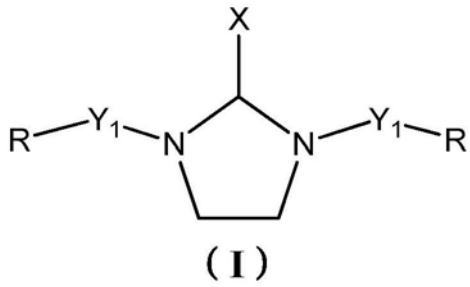
CN 107099021 B



通过近红外光谱法测定的环氧化物转化率

1. 一种胺-环氧固化剂,其包含:

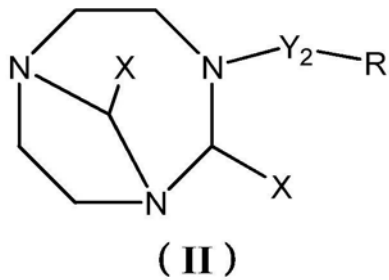
(a) 至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物:



其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团;和

(b) 每分子具有三个或更多个活性胺氢的至少一种多官能胺。

2. 权利要求1所述的胺-环氧固化剂,其中所述胺-环氧固化剂进一步包含至少一种根据式 (II) 的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物:



其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,其中Y<sub>2</sub>是直接键或具有1至7个氮原子的二价多亚乙基多胺基团,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。

3. 权利要求1所述的胺-环氧固化剂,其中X和R是H。

4. 权利要求1所述的胺-环氧固化剂,其中所述至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物是C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应产物。

5. 权利要求4所述的胺-环氧固化剂,其中所述C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛是甲醛或低聚甲醛,并且所述具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物是二亚乙基三胺。

6. 权利要求1所述的胺-环氧固化剂,其中所述至少一种多官能胺选自脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚(环氧烷)二胺或三胺;脂族胺、环脂族胺或芳族胺的曼尼希碱衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与二聚体脂肪酸或者二聚体脂肪酸和脂肪酸的混合物的聚酰胺衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与脂肪酸的酰胺胺衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与双酚A或双酚F的缩水甘油醚或者环氧酚醛清漆树脂的胺加成衍生物;及其组合。

7. 一种胺-环氧固化剂组合物,其包含C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应产物,其中所述反应产物包含权利要求1-6中任一项的胺-环氧固化剂。

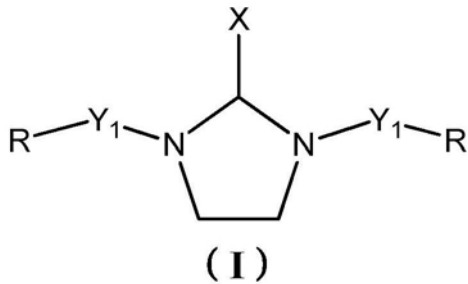
8. 胺-环氧组合物,其包含:

权利要求1-6中任一项的胺-环氧固化剂或权利要求7的胺-环氧固化剂组合物;和至少一种多官能环氧树脂。

9. 一种从权利要求8所述的组合物获得的固化环氧树脂。

10. 一种胺-环氧固化剂组合物,其包含以下二者的接触产物:

(a) 胺-环氧固化剂,所述胺-环氧固化剂具有至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物:

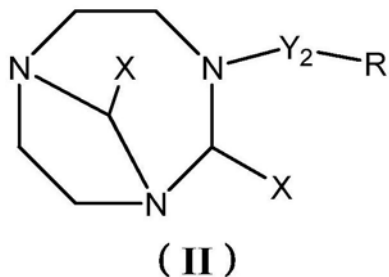


其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团;与

(b) 至少一种每分子具有三个或更多个活性胺氢的多官能胺。

11. 权利要求10所述的胺-环氧固化剂组合物,其中所述至少一种多官能胺选自脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚(环氧烷)二胺或三胺;脂族胺、环脂族胺或芳族胺的曼尼希碱衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与二聚体脂肪酸或者二聚体脂肪酸和脂肪酸的混合物的聚酰胺衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与脂肪酸的酰胺胺衍生物;脂族胺、环脂族胺或芳族胺与双酚A或双酚F的缩水甘油醚或者环氧酚醛清漆树脂的胺加成衍生物;及其组合。

12. 权利要求10所述的胺-环氧固化剂组合物,其中所述胺-环氧固化剂进一步包含至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物:



其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,其中Y<sub>2</sub>是直接键或具有1至7个氮原子的二价多亚乙基多胺基团,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。

13. 一种用于形成固化环氧树脂的方法,所述方法包括使权利要求1-6中任一项的胺-环氧固化剂与至少一种多官能环氧树脂反应。

## 含氮杂环环氧固化剂、组合物及方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年11月17日提交的具有相同标题的US序列号62/256262的优先权,其通过引用全文并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及含氮杂环环氧固化剂、组合物及方法。

### 背景技术

[0004] 环氧树脂因它们优异的粘附性、耐化学性和耐热性而闻名。此外,它们还具有良好至优秀的机械性以及良好的电绝缘性。固化环氧树脂体系见于涂料、粘合剂和复合材料市场的广泛应用中。具体实例包括使用碳纤维和玻璃纤维增强体的环氧复合材料、结构粘合剂、用于金属表面的保护性涂料,和用于混凝土基材、胶接基材或陶瓷基材的建筑产品,其通常称为土木工程应用,如用于混凝土地板的配制。

[0005] 固化环氧树脂体系由可以彼此化学反应以形成固化环氧树脂(其是坚硬的硬质塑料(duroplastic)材料)的两个组分组成。第一组分是环氧树脂,和第二组分是通常称为硬化剂的固化剂。环氧树脂是含有环氧基团的物质或混合物。固化剂包括对环氧树脂的环氧基团具有反应性的化合物,如胺、羧酸和硫醇类(H.Lee和K.Neville“Handbook of Epoxy Resins”McGraw Hill,New York,1967,第5-1至5-24页)。环氧树脂可以由固化剂交联或固化。固化过程是环氧树脂中的环氧基团和固化剂中的反应性基团的化学反应。固化通过将固化剂化学加成到环氧树脂而将具有相对低的分子量的环氧树脂转化成相对高分子量的材料。此外,固化剂可以导致固化环氧树脂的众多性质。

[0006] 如上所述,环氧树脂被交联或固化以产生某些特性。所提到的许多这些工业应用需要可以在它们在其中使用的工业特有的应用条件下提供更快的恢复使用的技术。对于涂料和土木工程,低应用温度(通常 $<10^{\circ}\text{C}$ 且更通常低于 $0^{\circ}\text{C}$ )下提高的反应性和性能是主要的市场需求,而在结构粘合剂和复合材料方面,可能需要固化剂在 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 范围内的升高温度下的高反应性。

[0007] 然而,许多环氧涂料存在低应用温度( $\leq 5^{\circ}\text{C}$ )下的缓慢固化的问题,且缓慢固化的常见副作用是涂层可以出现不良的表面缺陷和油腻的表面外观,称为雾浊(blushing)、碳酸饱和(carbamation)或水斑(water spotting)。这些问题部分是因为缓慢的胺-环氧反应速率,及胺固化剂与环氧树脂之间的部分不相容性。不相容性导致了相分离和胺迁移到涂层表面。这导致不完全的胺-环氧反应和不充分的交联,其可以产生不良的物理性质和不良的涂层性能。如果游离胺在表面上存在了太长时间,那么胺将与大气中的水和二氧化碳反应并在表面上出现白膜,其可以导致不良的涂层性能。另一个问题是固化需要更长的时间使涂料凝固和干燥,这意味着需要更长的时间来恢复使用或者覆盖涂布后续的层。传统上,业界已经使用促进剂如叔胺,以及酚和酚衍生物如曼尼希碱化合物、水杨酸,以在低温下加快胺-环氧反应。然而,这些物质的引入只可以在低水平下使用,因为它们可以导致环氧树

脂均聚并导致所得体系变得易碎。同时,它们还在导致最终环氧体系更加易于黄变方面具有明显影响。

[0008] 结构粘合剂和复合材料应用领域中还提到减少循环次数和提高生产力的需求,这也需要固化剂与环氧树脂的高反应性。然而,如今使用的众多提供高反应性的固化剂或者是具有技术性的缺陷,如不受控的反应性,其中严重的放热可以导致在生产过程中损坏组部分以及导致强烈黄变;除此之外还有健康和安全性的顾虑,其中许多材料可以表现出高蒸汽压和/或毒性标记。环境和劳动者安全两个方面持续增加的监管压力在这些市场中产生了对于具有更低风险等级评定的固化剂的需要。

[0009] 美国专利4,269,742公开了作为环氧硬化剂以在低温下产生无粘性膜的曼尼希碱化合物的制备和使用。

[0010] 美国专利6,465,601公开了作为用于可固化环氧体系的促进剂的曼尼希碱化合物。产业中存在着开发低温下快速固化且抗黄变的胺-环氧组合物的需要。

[0011] W02013003202公开了使用基于二亚乙基三胺(DETA)的胺硬化剂的混合物的快速固化环氧树脂体系。该申请的环氧树脂体系和硬化剂特别适合于期望短循环时间的工艺,如(高)压下制造汽车部件的树脂传递模塑。该应用的一个明显问题是DETA的存在,其因为健康和安全方面的问题而受到监管压力。强烈期望的是用替代性固化剂取代DETA而同时保持良好反应性的益处,如低起始粘度、良好开放时间和快速固化。如果可以获得高玻璃化转变温度而不牺牲所需固化特性,则高玻璃化转变温度会是进一步的优势。

[0012] 美国专利2,643,977公开了一种抑制金属腐蚀的方法,其使用二亚乙基三胺与醛的反应产物以形成咪唑烷中间体,并发现最终产物具有防腐蚀性。

[0013] 美国专利4,877,578公开了多胺/甲醛反应产物作为腐蚀抑制剂用于精炼厂塔顶系统的用途。该反应产物被描述为包括亚烷基-桥接的二亚乙基三胺的复杂混合物。

[0014] 中国专利公开CN103333136公开了一种制备多氨基酰胺阳离子沥青乳化剂的方法。该专利公开了多亚乙基多胺与甲醛的反应,但没有描述该反应的产物,而仅仅将该反应的产物论述为与有机酸和季铵试剂反应以产生多氨基酰胺阳离子沥青乳化剂的中间体产物。

[0015] 德国专利公开DE2321509公开了一种使有色水性废液或废水澄清的方法,其包括使用脂族氨基化合物如二亚乙基三胺与C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>脂族醛的水溶性缩合产物。

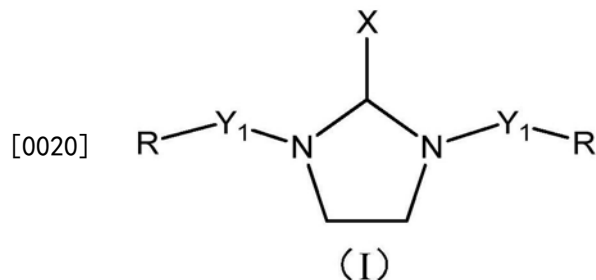
[0016] Araki等在“Site-Selective Derivatization of Oligoethylenimines Using Five-Membered-Ring Protection Method”,*Macromolecules*,第21卷,第7期,第1996-2001页(1988)中公开了一种使低聚亚乙基亚胺闭环以在有机合成和衍生化过程中保护所选位点的方案。

[0017] Khune和Ghatge在“Amine Aldehyde Condensation Products for Stabilization of Natural Rubber Latex Foam”,*Journal of Macromolecular Science:Part A-Chemistry:Pure and Applied Chemistry*,第1期,第153-168页(1981)中公开了甲醛与各种脂族胺的闭环缩合反应,但只是将单胺或二胺描述为起始材料,而没有讨论三胺或更高的种类。这些化合物就其用作天然胶乳泡沫的稳定剂而进行论述。

[0018] 包括专利和专利申请的前述公布文件的公开内容通过引用并入本文。

## 发明内容

[0019] 本发明包括一种胺-环氧固化剂。所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物：



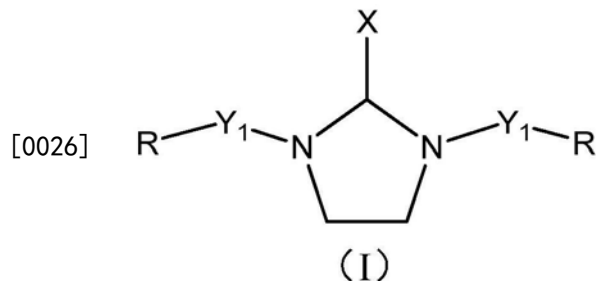
[0021] 其中X选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基，Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团，并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。

[0022] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括胺-环氧固化剂组合物，其包含以下两者的接触产物：

[0023] (i) 胺环氧固化剂，所述胺-环氧固化剂具有至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物，和

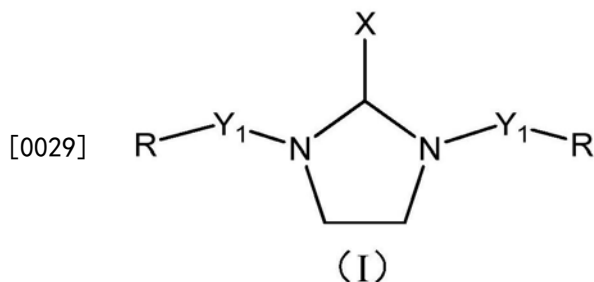
[0024] (ii) 至少一种每分子具有三个或更多个活性胺氢的多官能胺。

[0025] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括一种胺-环氧组合物。所述胺-环氧组合物包含胺-环氧固化剂和至少一种多官能环氧树脂。所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物：



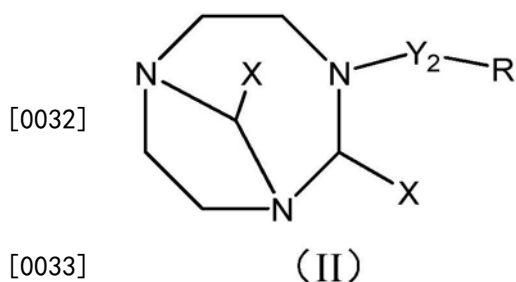
[0027] 其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基，Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团，并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。

[0028] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括一种用于形成固化环氧树脂 (cured epoxy) 的方法。所述用于形成固化环氧树脂的方法包括使胺环氧固化剂与至少一种多官能环氧树脂反应。所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式 (I) 的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物：



[0030] 其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基，Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团，并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。

[0031] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括胺-环氧固化剂，所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物：



[0033] 其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基，R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团，并且Y<sub>2</sub>是直接键或具有1至7个氮原子的二价多亚乙基多胺基团。

[0035] 在另一个示例性实施方式中，胺-环氧固化剂包含C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺的反应产物，并且所述反应产物包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物。

[0036] 在另一个示例性实施方式中，胺-环氧固化剂包含C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺的反应产物，并且所述反应产物包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物。

[0037] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括一种用于通过使具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺与C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>醛反应而制备胺-环氧固化剂的方法，所述胺-环氧固化剂具有至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物。

[0038] 在另一个示例性实施方式中，本发明包括一种用于通过使具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺与C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>醛反应而制备胺-环氧固化剂的方法，所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物。

[0039] 在本发明的一个方面，所述C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛是甲醛或低聚甲醛，并且所述具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物是二亚乙基三胺。甲醛与二亚乙基三胺的反应进行以产生含有式(I)的反应产物，其中X和R是H。

[0040] 在本发明的另一个方面，胺-环氧固化剂包含溶剂或增塑剂。一种特别适合的增塑

剂是苯醇。胺-环氧固化剂可以包括至多约20重量%，或者至多约30重量%，或者至多约40重量%，或者至多约50重量%的溶剂或增塑剂，特别是苯醇。

[0041] 包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物的胺-环氧固化剂与环氧树脂、特别是与最常见的基于双酚A或双酚F的环氧树脂以及聚环氧酚醛清漆树脂，具有较好的相容性。较好的相容性减少了固化剂与环氧树脂的特别是在低温下的分离。因此，固化剂和环氧树脂可以充分反应并产生完全固化的环氧树脂。而且，具有至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物的胺-环氧固化剂还提供了更快的胺-环氧反应速率且因而提供了更短的使膜/涂层干燥的时间。再者，用具有至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物的胺-环氧固化剂固化的环氧树脂表现出良好的黄变抗性。

[0042] 本公开的其他特征和优势从下文中更详细的优选实施方式的描述、结合举例说明本发明原理的附图将是明显的。

### 附图说明

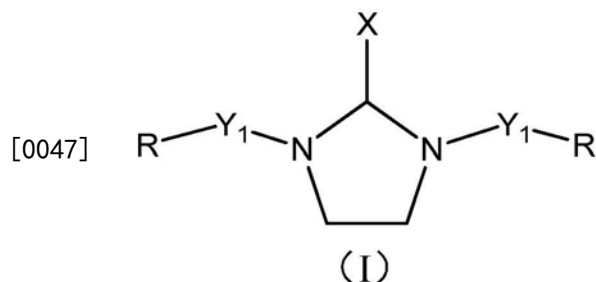
[0043] 图1是显示根据本发明的示例性实施方式 and 对比胺-环氧固化剂，通过近红外光谱法测定的环氧化物转化率(epoxy conversion)的图示。

[0044] 图2是显示根据本发明的示例性实施方式 and 对比胺-环氧固化剂，通过近红外光谱法测定的伯胺转化率的图示。

### 具体实施方式

[0045] 所提供的是胺-环氧固化剂、胺-环氧固化组合物和用于形成固化环氧树脂的方法。根据本发明的胺-环氧固化剂具有成本效益，提供了环氧树脂在环境温度、低温度和升高温度下的快速固化，并且适合作为单独快速固化剂或与其他胺-环氧固化剂一起的共固化剂。适合的应用包括但不限于粘合剂、涂料、底漆、密封剂、固化化合物、建筑产品、地板产品和复合材料产品。而且，这样的涂料、底漆、密封剂或固化化合物可以施加到金属或水泥基材。

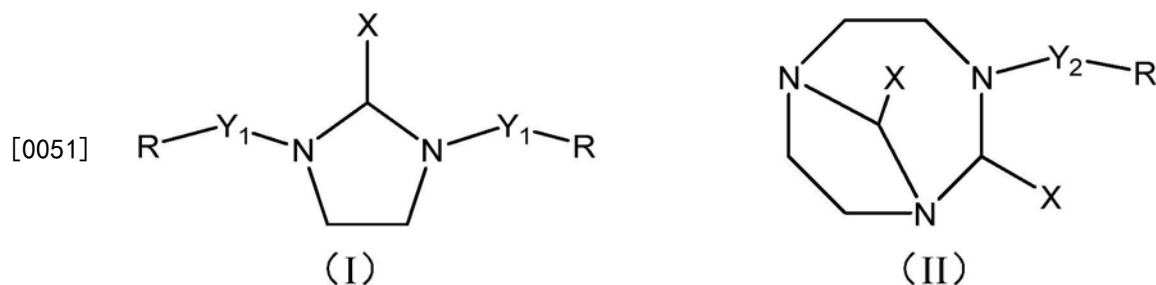
[0046] 本发明的实施方式包括胺-环氧固化剂。所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物：



[0048] 其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基，Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团，并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。所述胺-环氧固化剂可以用于固化、硬化和/或交联多官能环氧树脂。C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和具有1至8个氮原子的多亚乙基多胺基团可以是支链或无支链的。

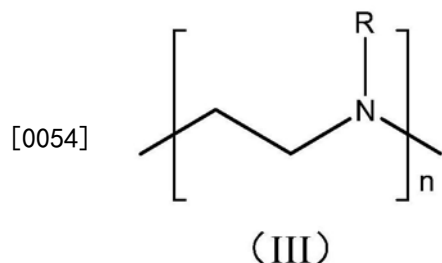
[0049] X的适合实例包括氢原子、甲基、乙基、异丙基、正丙基、苯基、异丁基和正丁基。X的适合实例包括氢原子、甲基和苯基。X的其他实例包括氢原子和苯基,且X的特别适合的实例是氢原子。R的实例包括氢原子、甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、3-甲基丁基、环己基和苄基。R的适合实例包括氢原子、甲基、乙基、异丙基、异丁基、3-甲基丁基和苄基。R的其他适合实例包括氢原子、甲基、异丙基、异丁基、3-甲基丁基和苄基,R的特别适合的实例是氢原子、甲基、异丙基和苄基。

[0050] 本发明的另一个实施方式包括胺-环氧固化剂。所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物:



[0052] 其中X独立地选自氢原子、直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和取代或未取代的苯基,Y<sub>1</sub>是直接键或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺基团或具有1至8个氮原子的二价多亚乙基多胺衍生物,并且R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团。所述胺-环氧固化剂可以用于固化、硬化和/或交联多官能环氧树脂。C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基和具有1至8个氮原子的多亚乙基多胺基团可以是支链或无支链的。

[0053] Y<sub>1</sub>和Y<sub>2</sub>是包括可以是直链或支链的重复单元的二价多亚乙基多胺基团。适合的二价多亚乙基多胺基团重复单元包括下式:



[0055] 其中R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团,并且来自两个连续重复单元的R可以与主链亚乙基单元形成5元环或6元环,并且对于Y<sub>1</sub>,n=1至8或者对于Y<sub>2</sub>,n=1至7。

[0056] 在一个实施方式中,包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物的胺-环氧固化剂具有基于固化剂总重量计,至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%、或至少15重量%、或至少20重量%、或至少25重量%、或至少30重量%、或至少35重量%、或至少40重量%、或至少50重量%、或至少60重量%的式(I)表示的化合物。

[0057] 在另一个实施方式中,包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种由式(II)表示的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物的胺-环氧固化剂具有基于固化剂总重量计,至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%、或至少15重量%、或至少20重量%、或至少25重量%、或至少30重量%、或至少35重量%、或至少

40重量%、或至少50%、或至少60%的由式(I)表示的化合物。

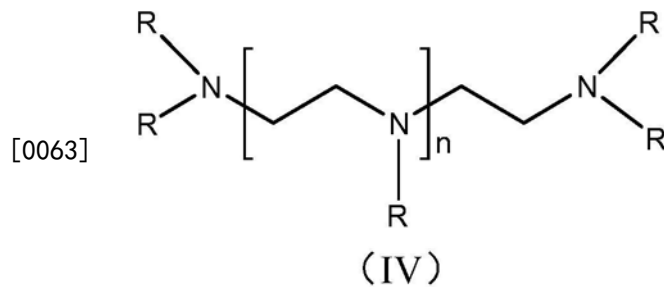
[0058] 包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物的胺-环氧固化剂在25℃下具有在如下范围内的粘度:50厘泊至200,000厘泊范围内、或100厘泊至150,000厘泊、或100至100,000厘泊、或100至80,000厘泊、或100至50,000厘泊、或100至30,000厘泊、或100至25,000厘泊、或100至15,000厘泊、或100至10,000厘泊、或100至8,000厘泊、或100至6,000厘泊、或100至5,000厘泊、或100至3,000厘泊、或500厘泊至150,000厘泊、或500至100,000厘泊、或500至80,000厘泊、或500至50,000厘泊、或500至30,000厘泊、或500至25,000厘泊、或500至15,000厘泊、或500至10,000厘泊、或500至8,000厘泊、或1,000厘泊至150,000厘泊、或1,000至100,000厘泊、或1,000至80,000厘泊、或1,000至50,000厘泊、或1,000至30,000厘泊、或1,000至25,000厘泊、或1,000至15,000厘泊、或1,000至10,000厘泊。

[0059] 在本发明的另一个方面,胺-环氧固化剂包括共固化剂。所述共固化剂可以是酰胺胺(amidoamine)固化剂、脂族固化剂、聚酰胺固化剂、环脂族固化剂、咪唑、二氰胺或曼尼希碱固化剂,所述曼尼希碱固化剂还包含酚醛胺(phenalkamine),其是腰果壳油(腰果酚)的甲醛/胺衍生物。

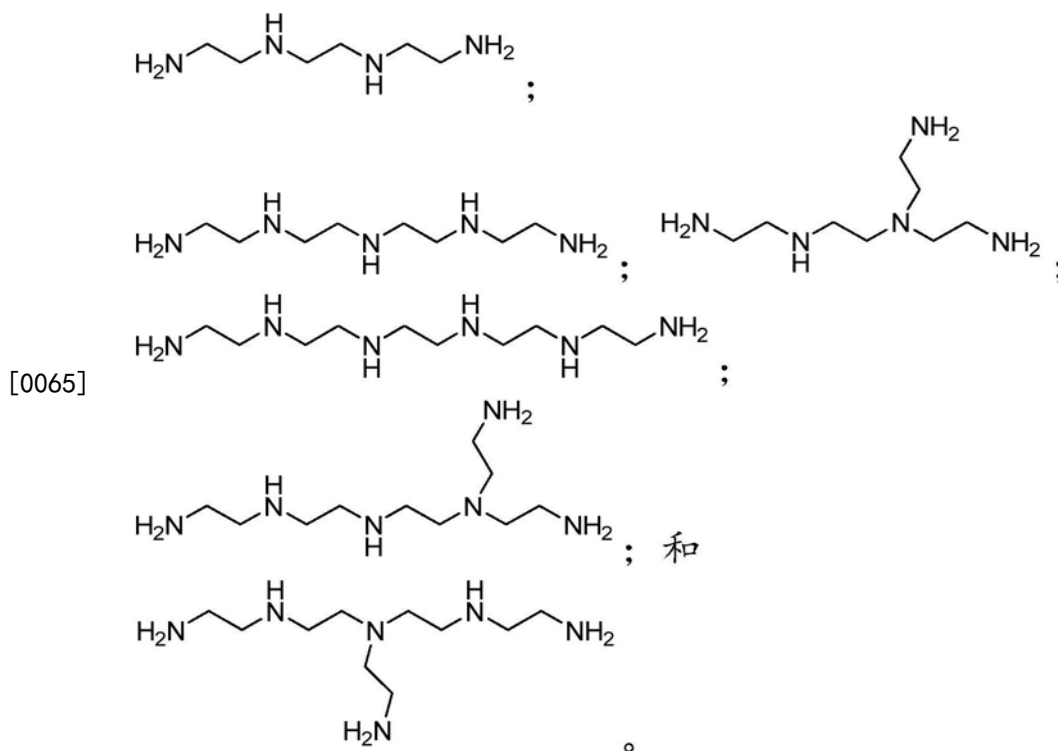
[0060] 在一个实施方式中,胺-环氧固化剂是C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺的反应产物,所述反应产物包含至少一种根据上文式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物。

[0061] 在另一个实施方式中,胺-环氧固化剂是C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺的反应产物,所述反应产物包含至少一种根据上文式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据上文式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物。

[0062] 可用于产生胺-环氧固化剂的具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物包括根据式(IV)的多亚乙基多胺:



[0064] 其中R独立地是氢原子或选自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>直链、环状和支链烷基、烯基和烷芳基的基团;n是1至8的整数。R的适合实例包括氢原子、甲基、异丙基和苄基。适合的根据本公开具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物包括但不限于二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)及其混合物。具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的特别适合的实例包括DETA、TETA和TEPA,并且特别适合的实例是TETA和DETA,并且一个实例特别是DETA。直链和支链多亚乙基多胺化合物的适合结构包括但不限于下式:



[0066] 具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物可以单独或彼此混合使用。应理解,通常可得的具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物,如TETA、TEPA和PEHA,是直链和支链异构体与其他具有环结构的同源物的混合物。一些直链和支链异构体在上文示出,这些通常可得的多亚乙基多胺化合物包括在本公开的多亚乙基多胺化合物的定义中。

[0067] 具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物可以被烷基取代。实例包括如美国专利8,518,547中公开的烷基化多亚乙基多胺和如美国专利8,147,964和8,168,296中公开的苄基化多亚乙基多胺。上述引用的专利在此通过引用并入。

[0068] 可用于产生胺-环氧固化剂的 $C_1$ 至 $C_8$ 醛化合物包括但不限于甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、三甲基乙醛、2-甲基丁醛、异戊醛、戊醛、己醛、苯乙醛、苯甲醛、香草醛(也称为香兰素)、邻甲苯甲醛、邻茴香醛、水杨醛和4-羟基苯甲醛。 $C_1$ 至 $C_8$ 醛化合物的适合实例包括甲醛、乙醛、苯甲醛、甲苯甲醛、邻茴香醛和水杨醛。 $C_1$ 至 $C_8$ 醛化合物的其他实例包括甲醛和苯甲醛,并且特别适合的实例是甲醛。当甲醛用作 $C_1$ 至 $C_8$ 醛化合物时,其通常作为与某些作为稳定剂以便于操作的甲醇的水性溶液使用。为了便于操作,甲醛的三聚体(1,3,5-三噁烷)及低聚物和聚合物形式(低聚甲醛)作为甲醛水性溶液的等价物使用,因为二者都是固体。在本发明中,低聚甲醛用作甲醛的等价物。

[0069] 形成根据本发明的胺-环氧固化剂的反应包括使 $C_1$ 至 $C_8$ 醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物接触。 $C_1$ 至 $C_8$ 醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应可以在约 $-20^{\circ}\text{C}$ 至约 $150^{\circ}\text{C}$ 、约 $0^{\circ}\text{C}$ 至约 $120^{\circ}\text{C}$ 、约 $0^{\circ}\text{C}$ 至约 $100^{\circ}\text{C}$ 、约 $0^{\circ}\text{C}$ 至约 $90^{\circ}\text{C}$ 、约 $0^{\circ}\text{C}$ 至约 $80^{\circ}\text{C}$ 、约 $20^{\circ}\text{C}$ 至约 $100^{\circ}\text{C}$ 、约 $20^{\circ}\text{C}$ 至约 $90^{\circ}\text{C}$ 、约 $20^{\circ}\text{C}$ 至约 $80^{\circ}\text{C}$ 、约 $20^{\circ}\text{C}$ 至约 $70^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下进行。 $C_1$ 至 $C_8$ 醛与多亚乙基多胺化合物的反应是放热的,因此冷却可能是使反应温度保持在期望范围内所需要的。水从 $C_1$ 至 $C_8$ 醛与多亚乙基多胺化合物的反应形成,并且通常在规定温度和压力下除去。来自反应的水可以在与 $C_1$ 至 $C_8$ 醛与多亚乙基多胺化合物的反应发生时的条件不同的温度和压力下除去。

[0070] 形成本公开的胺-环氧固化剂的C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应可以在溶剂介质中进行。适合该反应的溶剂包括但不限于水,乙腈,醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、Dowanol PM、叔丁醇、异丁醇和苄醇,和烃类如甲苯、二甲苯、己烷与庚烷。适合的反应溶剂包括水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、Dowanol PM和苄醇。溶剂可以在反应完成后除去,或者作为固化剂的部分保留。例如,苄醇可以作为固化剂的增塑剂保留。

[0071] 从C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应形成的水可以通过直接常压蒸馏或真空蒸馏除去,或者通过与溶剂形成共沸混合物而除去。与水一起的共沸溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、乙腈、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、庚烷和己烷。适合的共沸溶剂包括甲苯、二甲苯、乙腈和正丁醇。

[0072] 在一个实施方式中,形成根据本发明的胺-环氧固化剂的反应包括使C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物在半连续进料过程中接触,其中多亚乙基多胺化合物首先被装载到反应容器中,然后C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛被连续进料到反应容器中以在规定温度和压力下与多亚乙基多胺化合物接触一段时间。然后水和轻质组分在C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与多亚乙基多胺化合物的反应完成后除去。

[0073] 在另一个实施方式中,形成根据本发明的胺-环氧固化剂的反应包括使C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物在半连续进料过程中接触,其中多亚乙基多胺化合物首先装载到反应容器中,然后C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛连续进料到反应容器中以在规定温度和压力下与多亚乙基多胺化合物接触一段时间,且同时除去水和轻质组分。

[0074] 在另一个实施方式中,形成根据本发明的胺-环氧固化剂的反应包括使C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与多亚乙基多胺化合物在连续进料过程中接触。C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛和多亚乙基多胺化合物同时经过管式反应器(如静态混合器或者热交换器或者填充填料的管或柱或者空管)进料,C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与多亚乙基多胺化合物在其中接触并反应以形成粗产物和水。粗产物和水在接收容器中收集。在进料和反应完成后,水和轻质组分在规定温度和压力下除去。

[0075] 在又一个实施方式中,形成根据本发明的胺-环氧固化剂的反应包括使C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与多亚乙基多胺化合物在连续进料过程中接触。C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛和多亚乙基多胺化合物同时经过管式反应器(如静态混合器或者热交换器或者填充填料的管或柱或者空管)进料,C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与多亚乙基多胺化合物在其中接触并反应以形成粗产物,同时水和轻质组分在规定温度和压力下在接收容器中同时除去,来自反应的粗产物和水在接收容器中收集。

[0076] C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的最大摩尔比是胺氢数的一半,在数学上表示为如下:

$$[0077] \left( \frac{\text{胺氢数}}{2} \right) : 1$$

[0078] C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的摩尔比是C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的最大摩尔比的至少约90%、或约80%、或约75%、或约70%、或约65%、或约60%、或约55%、或约50%、或约45%、或约40%、或约30%、或约25%、或约20%、或约10%比1。

[0079] 本发明还包括胺-环氧固化剂组合物和制造这些组合物的方法。根据本发明的固

化剂组合物可以用于固化、硬化和/或交联环氧树脂。这样的固化剂组合物包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物。

[0080] 在另一个方面,这样的胺-环氧固化剂组合物包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物。

[0081] 通常,所述固化剂组合物基于100%固体物质具有约30至约500的胺氢当量(AHEW)。进一步地,所述固化剂组合物基于100%固体物质可以具有约60至约400、或约80至约300、或约40至约200、或约55至约450、或约40至约150、或约70至约350、或约90至约250、或约100至约200、或约30至约400、或约30至约300、或约30至约250、或约30至约200、或约35至约400、或约35至约300、或约35至约250、或约35至约200的AHEW。

[0082] 在另一个方面,本发明包括固化剂组合物,其包含以下两者的接触产物:

[0083] (i) 胺环氧固化剂,所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物,和

[0084] (ii) 至少一种具有三个或更多个活性胺氢的多官能胺。

[0085] 术语“接触产物”在本文中用于描述其中组分以任何顺序、以任何方式在一起接触任何时间长度的组合物。例如,组分可以通过共混或混合接触。进一步地,任何组分的接触可以在存在或不存在本文描述的组合物或制剂的任何其他组分的情况下发生。又进一步地,接触产物的两种或更多种组分可以反应以形成构成组合物的其他组分。组合另外的材料或组分可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行。

[0086] 在另一个方面,本发明包括固化剂组合物,其包含以下两者的接触产物:

[0087] (i) 胺环氧固化剂,所述胺-环氧固化剂包含至少一种根据式(I)的具有两个氮杂原子的饱和杂环化合物和至少一种根据式(II)的具有三个氮杂原子的饱和稠合双环杂环化合物,和

[0088] (ii) 至少一种具有三个或更多个活性胺氢的多官能胺。

[0089] 此外,本文描述的固化剂组合物可以是基于溶剂的。或者,在本发明的另一个方面,这些组合物可以进一步包含至少一种稀释剂,例如有机溶剂,或者有机或无机酸。适宜的有机溶剂是胺制剂化学领域的技术人员所熟知的。适用于本公开的示例性有机溶剂包括但不限于苯醇、丁醇、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮等等,或其组合。有机和无机酸的非限制性实例是乙酸、氨基磺酸、乳酸、水杨酸、癸二酸、硼酸、磷酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸等等,或其组合。这样的酸可以增加固化剂组合物的固化速度。

[0090] 固化剂组合物还可以用单官能环氧化物进一步改性,所述单官能环氧化物例如苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚和其他相似的缩水甘油醚或酯。此外,本文公开的固化剂组合物可以与其他可商购固化剂共混。这样的可商购固化剂包括但不限于基于溶剂的、无溶剂的或基于水的固化剂,其可以在共混物中使用以特定性质如固化速率、干燥速度、硬度产生、澄清度和光泽度为目标。

[0091] 根据本发明的固化剂组合物可以进一步包含至少一种多官能胺。如本文所用,多官能胺描述了具有胺官能团并且含有三个(3)或更多个活性胺氢的化合物。

[0092] 本公开范围内的具有三(3)个或更多个活性胺氢的多官能胺的非限制性实例包括但不限于脂族胺、环脂族胺、芳族胺、聚(环氧烷)二胺或三胺;脂族胺、环脂族胺或芳族胺的

曼尼希碱衍生物；脂族胺、环脂族胺或芳族胺与二聚体脂肪酸或者二聚体脂肪酸和脂肪酸的混合物的聚酰胺衍生物；脂族胺、环脂族胺或芳族胺与脂肪酸的酰胺胺衍生物；脂族胺、环脂族胺或芳族胺与双酚A或双酚F的二缩水甘油醚或者环氧酚醛清漆树脂或者羟基酚化合物或醇的单缩水甘油醚的胺加成衍生物；等等；及其任意组合。

[0093] 多于一种多官能胺可以用于本公开的组合物中。例如，至少一种多官能胺可以包括脂族胺及环脂族胺的曼尼希碱衍生物。同样，至少一种多官能胺可以包括一种脂族胺和一种不同的脂族胺。

[0094] 示例性脂族胺包括多亚乙基胺(EDA、DETA、TETA、TEPA、PEHA等等)、多亚丙基胺、氨丙基化乙二胺(Am3、Am4、Am5等等)、氨丙基化丙二胺、1,6-己二胺、3,3,5-三甲基-1,6-己二胺、3,5,5-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、等等，或其组合。在本发明的一个方面，至少一种多官能胺是EDA、DETA、TETA、TEPA、PEHA、丙二胺、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、N-3-氨丙基乙二胺(Am3)、N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺(Am4)、N,N,N'-三(3-氨丙基)乙二胺(Am5)、N-3-氨丙基-1,3-二氨基丙烷，N,N'-双(3-氨丙基)-1,3-二氨基丙烷，N,N,N'-双(3-氨丙基)-1,3-二氨基丙烷，或其任意组合。此外，可以从Huntsman Corporation在JEFFAMINE<sup>®</sup>商标下商购的聚(环氧烷)二胺和三胺可用于本发明。说明性实例包括但不限于JEFFAMINE<sup>®</sup> D-230、JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400、JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000、JEFFAMINE<sup>®</sup> D-4000、JEFFAMINE<sup>®</sup> T-403、JEFFAMINE<sup>®</sup> EDR-148、JEFFAMINE<sup>®</sup> EDR-192、JEFFAMINE<sup>®</sup> C-346、JEFFAMINE<sup>®</sup> ED-600、JEFFAMINE<sup>®</sup> ED-900、JEFFAMINE<sup>®</sup> ED-2001，等等，或其组合。环脂族和芳族胺包括但不限于1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、氨丙基环己胺(APCHA)、氢化邻甲苯二胺、氢化间甲苯二胺、间亚二甲苯二胺、氢化间亚二甲苯二胺(商业上称为1,3-BAC)、异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,4'-二氨基二环己基甲烷、亚甲基桥聚(环己基-芳族)胺的混合物、等等，或其组合。亚甲基桥聚(环己基-芳族)胺的混合物缩写成MBPCAA或MPCA，并且在美国专利第5,280,091号中描述，该专利通过引用全文并入本文。在本公开的一个方面，至少一种多官能胺是亚甲基桥聚(环己基-芳族)胺(MPCA)的混合物。

[0095] 曼尼希碱衍生物可以通过上述脂族胺、环脂族胺或芳族胺与酚或取代酚及甲醛的反应制得。用于制造在本公开中有用的曼尼希碱的示例性取代酚是从腰果壳液体获得的腰果酚。或者，曼尼希碱可以通过多官能胺与含有曼尼希碱的叔胺(如三-二甲基氨基甲基酚(可作为ANCAMINE<sup>®</sup>从Air Products and Chemicals, Inc.商购)或双-二甲基氨基甲基酚)的交换反应制备。聚酰胺衍生物可以通过脂族胺、环脂族胺或芳族胺与二聚体脂肪酸或二聚体脂肪酸与脂肪酸的混合物的反应制备。酰胺胺衍生物可以通过脂族胺、环脂族胺或芳族胺与脂肪酸的反应制备。胺加成物可以通过脂族胺、环脂族胺或芳族胺与环氧树脂，例如与双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、或环氧酚醛清漆树脂的反应制备。脂族、环脂族与芳族胺也可以与单官能环氧树脂，如苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、其他烷基缩水甘油醚等等加合。

[0096] 本发明的实施方式包括胺-环氧组合物。所述胺-环氧组合物包含胺-环氧固化剂

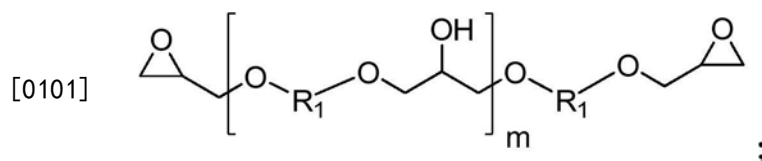
和至少一种多官能环氧树脂。例如,根据本发明的胺-环氧组合物包含A) C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>醛与具有3至10个氮原子的多亚乙基多胺化合物的反应产物;和B) 包含至少一种多官能环氧树脂的环氧组合物。任选地,取决于期望的性质,各种添加剂可以存在于用于产生制造制品的组合物或制剂中。这些添加剂可以包括但不限于溶剂(包括水)、促进剂、增塑剂、填料、纤维如玻璃或碳纤维、颜料、颜料分散剂、流变改性剂、触变剂。

[0097] 在本发明的又一个方面,用于形成固化环氧树脂的方法包括使胺环氧固化剂与至少一种多官能环氧树脂反应。

[0098] 本公开的胺-环氧树脂组合物包含固化剂组合物与包含至少一种多官能环氧树脂的环氧组合物的反应产物。如本文所用,多官能环氧树脂描述了每分子含有2个或更多个1,2-环氧基团的化合物。这种类型的环氧化合物是本领域技术人员熟知的,并且在Y.Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", in C.A.May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988) 中描述,其通过引用全文并入本文。

[0099] 环氧组合物相对于固化剂组合物或硬化剂选择的相对量可以根据例如最终用途制品、其期望性质和用于生产最终用途制品的制造方法及条件而变化。例如,在使用某些胺-环氧组合物的涂料应用中,相对于固化剂组合物的量引入更多的环氧树脂可以产生具有增加的干燥时间,但具有增加的硬度和如通过光泽度测量的改善的外观的涂料。本公开的胺-环氧组合物通常具有在约1.5:1至约0.7:1范围内的环氧组合物中的环氧基团与固化剂组合物中的胺氢的化学计量比。例如,这样的胺-环氧组合物可以具有约1.5:1、约1.4:1、约1.3:1、约1.2:1、约1.1:1、约1:1、约0.9:1、约0.8:1或约0.7:1的环氧与胺氢的化学计量比。在另一个方面,化学计量比在约1.3:1至约0.7:1的范围内。在又一个方面,化学计量比在约1.2:1至约0.8:1的范围内。在又一个方面,化学计量比在约1.1:1至约0.9:1的范围内。

[0100] 适用于本发明的一类环氧树脂包括多元酚的缩水甘油醚,其包括二元酚的缩水甘油醚。说明性实例包括但不限于间苯二酚、氢醌、双-(4-羟基-3,5-二氟苯基)-甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-乙烷、2,2-双-(4-羟基-3-甲基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(商业上称为双酚A)、双-(4-羟基苯基)-甲烷(商业上称为双酚F,且其可含有不同量的2-羟基苯基异构体)等、或其任意组合的缩水甘油醚。此外,下列结构的高级化二元酚也可用于本发明。



[0102] 其中m是整数,且R<sub>1</sub>是二元酚(如上文列举的那些二元酚)的二价烃基。根据该式的物质可以通过使二元酚与表氯醇的混合物聚合,或通过使二元酚的二缩水甘油醚的混合物高级化(advancing)而制备。虽然在任意给定分子中m值为整数,但该物质不可避免地是可以通过m的平均值(其不一定是整数)表征的混合物。m的平均值在0和约7之间的聚物质可以用于本公开的一个方面中。

[0103] 在另一个方面,环氧酚醛清漆树脂(其是酚醛清漆树脂的缩水甘油醚)可以用作根据本公开的多官能环氧树脂。在又一个方面,至少一种多官能环氧树脂是双酚A的二缩水甘

油醚 (DGEBA)、DGEBA的高级化形式或更高分子量形式、双酚F的二缩水甘油醚、环氧酚醛清漆树脂或其任意组合。DGEBA的更高分子量形式或衍生物是通过高级化工艺制备的,其中过量的DGEBA与双酚A反应以产生环氧封端的产物。这样的产物的环氧当量 (EEW) 在约450至约3000或更高的范围内。由于这些产物在室温下是固体,它们通常称为固体环氧树脂。

[0104] 由于它们的低成本与通常高性能性质的组合,DGEBA或高级化DGEBA树脂常用于涂料制剂。EEW在约174至约250,更通常在约185至约195范围的商品级DGEBA是容易获得的。在这些低分子量下,环氧树脂是液体并且通常称为液体环氧树脂。本领域技术人员理解,大部分级别的液体环氧树脂是略微聚合的,因为纯的DGEBA的EEW为174。同样通常通过高级化工艺制备的EEW在250和450之间的树脂称为半固体环氧树脂,因为它们在室温下是固体与液体的混合物。通常,基于固体的EEW为约160至约750的多官能树脂可用于本发明。在另一个方面,多官能环氧树脂的EEW在约170至约250的范围内。

[0105] 取决于最终用途应用,通过使环氧组分改性而降低本发明的组合物的粘度可能是有益的。例如,可以降低粘度以允许制剂或组合中颜料水平上升而仍然允许易于应用,或者允许使用更高分子量的环氧树脂。因此,包含至少一种多官能环氧树脂的环氧组分进一步包含单官能环氧化物是在本发明的范围内的。单环氧化物的实例包括但不限于氧化苯乙烯,环氧环己烷,环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷,以及苯酚、甲酚、叔丁基酚、其他烷基酚、丁醇、2-乙基己醇、C<sub>4</sub>至C<sub>14</sub>醇的缩水甘油醚,等等,或其组合。多官能环氧树脂也可以存在于溶液或乳液中,稀释剂是水、有机溶剂或其混合物。

[0106] 本发明的组合物可以用于生产各种各样的加工制品。取决于制品的制造过程中或最终用途应用的要求,各种各样的添加剂可以用于制剂和组合物中以调节具体性质。这些添加剂包括但不限于溶剂(包括水)、促进剂、增塑剂、填料、纤维如玻璃或碳纤维、颜料、颜料分散剂、流变改性剂、触变剂、流动助剂或整平助剂(leveling aid)、表面活性剂、消泡剂、杀生物剂或其任意组合。应理解,本领域已知的其他混合物或物质可以包括在组合物或制剂中,并且在本发明的范围内。

[0107] 本发明还涉及包含本文公开的组合物的加工制品。例如,制品可以包含胺-环氧组合物,所述胺-环氧组合物包含固化剂组合物与环氧组合物的反应产物。从本文公开的胺-环氧组合物产生的加工制品包括但不限于粘合剂、涂料、底漆、密封剂、固化化合物、建筑产品、地板产品和复合材料产品。而且,这样的涂料、底漆、密封剂或固化化合物可以施加到金属或水泥基材。如特定应用所需要的,基于这些胺-环氧组合物的涂料可以是不含溶剂的或者可以含有稀释剂,如水或有机溶剂。涂料可以含有各种类型和水平的颜料以用于油漆和底漆应用。胺-环氧涂料组合物包含厚度在40至400 $\mu\text{m}$ (微米)、优选80至300 $\mu\text{m}$ 、更优选100至250 $\mu\text{m}$ 范围内的层,以用于施加到金属基材的保护性涂层中。此外,为用于地板产品或建筑产品,取决于产品类型和所需最终性质,涂料组合物包含厚度在50至10,000 $\mu\text{m}$ 范围内的层。提供有限的耐机械性和耐化学性的涂料产品包含厚度在50至500 $\mu\text{m}$ 、优选100至300 $\mu\text{m}$ 范围内的层;而涂料产品,例如提供高的耐机械性和耐化学性的自平整地板包含厚度在1,000至10,000 $\mu\text{m}$ 、优选1,500至5,000 $\mu\text{m}$ 范围内的层。

[0108] 如本领域技术人员所熟知的,在适当的表面制备下,许多基材适合于本发明的涂料应用。这样的基材包括但不限于混凝土和各种类型的金属与合金,如钢和铝。本发明的涂料适合于涂覆或涂布大型金属物品或混凝土基材,包括船舰、桥梁、工业建筑与设备、和地

板。

[0109] 本发明的涂料可以通过多种技术施用,包括喷雾器、刷、辊、涂覆手套等等。为了施用本公开的固体含量非常高或100%固体的涂料,可以使用多组分喷雾施用设备,其中胺与环氧组分在通向喷雾枪的管道中、在喷雾枪自身中混合,或者通过在两个组分离开喷雾枪时将它们混合在一起。使用该技术可以减少对于制剂贮存期的限制,所述制剂贮存期通常随着胺反应性和固体含量二者增大而减少。可以采用加热的多组分设备以降低组分粘度,由此改善施用的容易性。

[0110] 建筑和地板应用包括组合物,所述组合物包含与通常用于建筑业的混凝土或其他材料组合的本发明的胺-环氧组合物。本发明的组合物的应用包括但不限于组合物作为底漆、深层渗透底漆、涂料、固化化合物和/或用于新或旧混凝土的密封剂的用途,如ASTM C309-97中提到的,其通过引用并入本文。作为底漆或密封剂,本公开的胺-环氧组合物可以在施用涂料之前施加到表面以改善粘合剂粘结。由于其属于混凝土和水泥应用,所以涂料是用于施加到表面以产生保护性或装饰性层或涂层的试剂。裂纹注射和裂纹填充产品也可以从本文公开的组合物制备。本发明的胺-环氧组合物可以与胶接材料如混凝土混合物混合以形成聚合物或改性胶接剂、瓷砖填缝剂(tile grout)等等。包含本文公开的胺-环氧组合物的复合材料产品或制品的非限制性实例包括网球拍、滑雪板、自行车架、飞机翼、玻璃纤维增强复合材料,和其他模塑产品。

[0111] 在本发明的一个特别用途中,这些固化剂组合物将在制造环氧长丝缠绕槽(filament-wound tank)、熔渗复合材料如风车叶片、航空粘合剂、工业粘合剂以及其他相关应用方面具有适用性。复合材料是由不同物质构成的材料,并且在树脂技术的情况下,复合材料是指树脂浸渍体系,其中树脂通过加入增强材料如填料和纤维而增强,以改善所得产品的总体性质。这些材料共同起作用,但彼此不相溶。在本情况下,粘合剂组分包含环氧树脂和环氧固化剂。有着许多类型的复合材料应用,例如预浸料、层合、长丝缠绕、网片编结、拉挤成型、湿铺和熔渗复合材料。树脂熔渗或树脂传递是树脂藉此引入到复合材料模具中的工艺,增强材料在树脂引入之前早已置于该模具中并封闭。该工艺存在变化,如真空辅助或在(高)压下传递树脂的那些。

[0112] 用基于胺的固化剂固化、硬化和/或交联的环氧树脂的用途是熟知的。这些胺-环氧材料广泛用于涂料应用,其中它们可以用于各种应用如底漆、粘结层(tie-coat)和精整层(finish)。它们可以施加到多种基材上。它们可以用于层压材料、粘合剂、地板、无灰精整层、二级外壳(secondary containment)、内衬、增强体、修复制剂、工装(tooling)、封装(potting)和铸塑。它们可以用于多种产业,如建筑(食品制造、桥梁、污水设施)、汽车、船舶应用(船舰涂覆、浮标涂覆、船运容器)、航空(零件胶合、舱室结构的蜂房增强、卫星重进入防护物)、电子(印制电路基底、电子组件封装、电线绝缘)、运动(网球拍、高尔夫球杆、赛艇、滑雪板)和许多其它应用,如容器和槽的长丝缠绕、风能层压材料和飞机螺旋桨、复合泡沫塑料和本领域技术人员熟知的许多其他应用。

[0113] 本发明还包括包含如上所述胺-环氧组合物的加工制品。这样的制品可以包括但不限于粘合剂、涂料、底漆、密封剂、固化化合物、建筑产品、地板产品、复合材料产品、层压材料、封装化合物、填缝剂、填料、胶接填缝剂或自平整地板。另外的组分或添加剂可以与本发明的组合物一起使用以生产加工制品。而且,这样的涂料、底漆、密封剂、固化化合物或填

缝剂可以施加到金属或水泥基材。

[0114] 本发明通过以下实施例作进一步说明,所述实施例不解释为对本发明的范围加以限制。各种其他方面、实施方式、改动以及它们的等价物,在阅读本文的描述后,对于本领域技术人员是显而易见的,而不偏离本公开的精神或者随附权利要求的范围。

#### [0115] 实施例

[0116] 提供以下合成实施例以说明本发明的某些方面或实施方式,且不应限制本文所附权利要求的范围。

#### [0117] 合成实施例

[0118] 二亚乙基三胺(DETA)、甲醛水溶液购自Aldrich。反应产物通过气相色谱法(GC)分析以测定未反应的DETA的量,通过使用卡尔费歇尔滴定法的Metrohm滴定计测定残留水含量,通过布氏粘度计测定粘度,通过Metrohm滴定计测定胺值,和通过核磁共振(NMR)测定化学组成。NMR实验在环境温度下使用配有10mm BBO探头的Bruker DRX-400FT-NMR波谱仪进行。使用反门控去偶,45°脉冲和6秒弛豫延迟获取定量<sup>13</sup>C NMR数据。样品溶解在加入乙酰丙酮铬作为弛豫剂的氘代氯仿(chloroform-d)中。化学位移尺度参照溶剂峰。GC分析在配有Agilent CP-Volamine 0.32mm x 30m柱和火焰电离检测器的Agilent 7890气相色谱仪上进行。样品制备为异丙醇中的1%溶液,然后置入2mL自动进样瓶中进行GC分析。范围为异丙醇中0.005至0.51重量%DETA的标准溶液用于产生六点外标、线性校正曲线以量化样品中的残留DETA。校正曲线的相关系数平方(R<sup>2</sup>)值为0.999。

#### [0119] 实施例1. 甲醛与DETA摩尔比为1.25:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0120] DETA(250g, 2.4mol)装入配有氮气入口、冷凝器、加料漏斗和顶置式搅拌器的反应器中。甲醛水溶液(245.6g, 3.0mol)通过加料漏斗加入DETA中以使温度保持低于60°C。加入后,反应在60°C下保持30分钟。然后减压除去水。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为927meqKOH/g,粘度25°C下为347mPa.s,含水量为0.41%,并且残留DETA为5.7%。NMR分析显示,57mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的56重量%。

#### [0121] 实施例2. 甲醛与DETA摩尔比为1:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0122] 实施例2采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为960meqKOH/g,粘度25°C下为71mPa.s,并且残留DETA为13.5%。NMR分析显示,61mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的70重量%。

#### [0123] 实施例3. 甲醛与DETA摩尔比为1.35:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0124] 实施例3采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为915meqKOH/g,粘度25°C下为750mPa.s,并且含水量为0.48%。NMR分析显示,46mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的44重量%。

#### [0125] 实施例4. 甲醛与DETA摩尔比为1.55:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0126] 实施例4采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为859meqKOH/g,粘度25°C下为5024mPa.s,并且残留DETA为1.9%。NMR分析显示,45mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的43重量%。

#### [0127] 实施例5. 甲醛与DETA摩尔比为1.60:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0128] 实施例5采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获

得,胺值为857meqKOH/g,粘度25℃下为9470mPa.s,并且残留DETA为1.3%。NMR分析显示,39mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的37重量%。

[0129] 实施例6. 甲醛与DETA摩尔比为1.65:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0130] 实施例6采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为855meqKOH/g,粘度25℃下为19450mPa.s,并且残留DETA为1.2%。NMR分析显示,36mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的34重量%。

[0131] 实施例7. 甲醛与DETA摩尔比为1.70:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0132] 实施例7采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为879meqKOH/g,粘度25℃下为29000mPa.s,并且残留DETA为1.0%。NMR分析显示,36mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的34重量%。

[0133] 实施例8. 甲醛与DETA摩尔比为1.70:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0134] 实施例8采用经改进的实施例1中描述的方法。DETA装入反应器中并加热到60℃,并且加入甲醛水溶液。加入后,反应加热到90℃持续1小时。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为880meqKOH/g,粘度25℃下为33890mPa.s,并且残留DETA为0.97%。NMR分析显示,38mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的35重量%。

[0135] 实施例9. 甲醛与DETA摩尔比为1.70:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0136] 实施例9采用经改进的实施例1中描述的方法。异丙醇以等于DETA重量的一半的量装入反应器中并加热到60℃。DETA与甲醛水溶液同时加入。加入后,反应加热到80℃持续1小时。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为881meqKOH/g,粘度25℃下为36410mPa.s,并且残留DETA为0.86%。NMR分析显示,34mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的32重量%。

[0137] 实施例10. 甲醛与DETA摩尔比为1.60:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0138] DETA和甲醛水溶液在3小时过程中同时进料到Koflo制造的0.25英寸OD不锈钢静态混合器的入口。该静态混合器不是隔热的。来自该静态混合器的流出物在保持为55℃的搅拌的不锈钢反应器中积聚。然后减压除去水。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为874meqKOH/g,粘度25℃下为8050mPa.s,并且含水量为0.33%。NMR分析显示,38mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的36重量%。

[0139] 实施例11. 异丙醇中低温下甲醛与DETA摩尔比为1.70:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0140] DETA (200g, 1.9mol) 和等于DETA (200g) 重量的量的异丙醇装入反应器。溶液用冰浴冷却到0℃。甲醛水溶液 (267.1g, 3.3mol) 加入溶液以使温度保持低于25℃的室温。加入后,反应在1小时内加温到室温。然后减压除去水和溶剂。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为899meqKOH/g,粘度25℃下为16100mPa.s,含水量为0.12%,并且残留DETA为2.0%。NMR分析显示,39mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的36重量%。

[0141] 实施例12. 水和甲醇中低温下甲醛与DETA摩尔比为1.70:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0142] 实施例12采用与实施例11中描述的相同的方法,除了使用DETA重量的15%的水和

15%的甲醇代替等于DETA重量的量的异丙醇。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为839meqKOH/g,粘度25℃下为13570mPa.s,含水量为0.20%,并且残留DETA为0.7%。NMR分析显示,43mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的40重量%。

[0143] 实施例13. 甲醛与TETA摩尔比为1.50:1的TETA与甲醛的反应产物的合成

[0144] 实施例13采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为851meqKOH/g,粘度25℃下为5640mPa.s,并且含水量为1.0%。NMR分析显示,51mol%的TETA形成了连接到分子末端的咪唑烷。

[0145] 实施例14. 甲醛与DETA摩尔比为1.45:1的DETA与甲醛的反应产物的合成

[0146] 实施例14采用与实施例1中描述的相同的方法。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为914meqKOH/g,粘度25℃下为2493mPa.s。

[0147] 实施例15. 甲醛与PEHA摩尔比为2.0:1的PEHA与甲醛的反应产物的合成

[0148] 实施例15采用与实施例11中描述的相同的方法,除了使用PEHA重量的50%的乙醇。产物以定量收率作为粘性浅棕色液体获得,胺值为810meqKOH/g,粘度25℃下为153600mPa.s,含水量为1.0%。NMR分析显示,31mol%的PEHA形成了连接到分子末端的咪唑烷。

[0149] 实施例16. 甲醛与苄基化DETA/TETA摩尔比为1.0:1的苄基化DETA/TETA与甲醛的反应产物的合成

[0150] 根据美国专利8,143,331实施例10合成苄基化DETA/TETA;其公开内容在此通过引用并入。

[0151] 苄基化DETA/TETA与甲醛的反应产物的合成方法与实施例1中描述的相同。苄基化DETA/TETA (223.0g, 1.0mol) 与甲醛水溶液 (81g, 1.0mol) 反应。产物以定量收率作为澄清液体获得,胺值为507meqKOH/g,粘度25℃下为67mPa.s。NMR分析显示,18mol%的咪唑烷连接到分子末端。

[0152] 实施例17. 甲醛与DETA摩尔比为1.6:1的DETA与甲醛的反应产物的合成,使用1-丁醇作为共沸溶剂以除去水

[0153] 实施例17采用与实施例1中描述的相同的方法,除了通过与丁醇共沸蒸馏除去水。蒸馏掉预期水量的80%后,量等于预期水量的20%的1-丁醇被加入到反应器。溶剂与水除去过程持续直到收集不到更多的冷凝物。产物作为澄清液体获得,胺值为873meqKOH/g,含水量为<0.1%,并且粘度25℃下为8900mPa.s。

[0154] 实施例18. 低聚甲醛与DETA摩尔比为1.7:1的DETA与低聚甲醛的反应产物的合成

[0155] 实施例18采用与实施例1中描述的相同的方法,除了使用低聚甲醛代替甲醛水溶液。低聚甲醛作为固体按份加入DETA中。产物以定量收率作为澄清浅黄色液体获得,胺值为908meqKOH/g,粘度25℃下为10480mPa.s,并且残留DETA为1%。NMR分析显示,44mol%的DETA形成了1-(2-氨基乙基)咪唑烷,其通过计算相当于产物总重的41重量%。

[0156] 固化剂测试

[0157] 通过将实施例1-18中给出的组分与标准的基于双酚A的环氧树脂 (DGEBA, 例如 Epon 828, 来自Hexion, 环氧当量, EEW190) 合并和混合来制备配制的混合物。使用1:1的胺:环氧树脂化学计量比进行混合,除非另有规定。MXDA (间-苯二甲胺)、IPDA (异佛尔酮二胺)

购自Aldrich, Ancamine<sup>®</sup> AEP (N-氨基乙基哌嗪)、Ancamine<sup>®</sup> TETA、Ancamine<sup>®</sup> 1638 (A1638)、Ancamine<sup>®</sup> 1618 (A1618)、Ancamine<sup>®</sup> 2143 (A2143)、Ancamine<sup>®</sup> 1856、Ancamine<sup>®</sup> 2609W、Sunmide CX-1151、Ancamide<sup>®</sup> 350A (A350A)、Ancamide 2050 (A2050)、Amicure<sup>®</sup> PACM、和 Ancamine<sup>®</sup> 2432 (A2432) 获自Air Products and Chemicals, Inc.。本发明实施例以及比较实施例的MXDA、IPDA、AEP和TETA在40%苯醇中制备,除非另有规定。Ancamine<sup>®</sup>和Ancamide<sup>®</sup>固化剂原样使用。测试方法在表1中概述。

[0158] 表1.一般测试方法

[0159]

性质	测量	ASTM 方法
胶凝时间	150 克样品	D2471
干燥时间	BK 记录器, 薄膜凝固时间	D5895
	阶段 1: 触碰凝固	
	阶段 2: 无粘性	
	阶段 3: 干硬	
	阶段 4: 彻底干燥	
膜外观	光泽度 (20°) / 光泽度 (60°)	D523
耐溶剂性	MEK 双擦拭	D7835/D7835M
硬度	帕萨兹 (Persoz) 钟摆硬度 (s)	D4366
	肖氏 D	D2240
黄度	黄度指数, Δ 黄度指数	E313-96
机械性能	拉伸强度	D638 I 型
粘附	交叉影线粘附试验	D3359
固化峰温度	动态 DSC 第一次扫描	
固化度	固化后动态 DSC 第一次扫描	
初始混合粘度	升高温度下的旋转流变法	
初始粘度积累	升高温度下的旋转流变法(到 200 mPa.s 的时间)	
最终粘度积累	升高温度下的振荡流变法 (到胶凝点 $G'=G''$ 的时间)	
耐热性 (T <sub>g</sub> )	动态 DSC 第二次扫描	

[0160] 测试实施例1:固化剂的胶凝时间

[0161] 表2示出了与已知固化剂相比的本发明实施例的胶凝时间。Ancamine<sup>®</sup> 1638是基于DETA-环氧加成物的改性脂族胺的快速固化剂,而Ancamine<sup>®</sup> 2432是具有快速固化

速度的基于MXDA曼尼希碱的改性胺固化剂。

[0162] 胶凝时间表征组合物从液体转变成凝胶的时间。使用ASTM D2471,用TECHNE胶凝计时器FGT6型测量胺-环氧组合物的胶凝时间。金属杆的一端连接到TECHNE胶凝计时器,另一端连接到22mm直径不锈钢柱塞。将总计150克的包含液体胺固化剂组合物的混合物化学计量地且与环氧树脂Epon 828在25°C下8oz塑料罐中混合2-3分钟。当开始混合时,将胶凝计时器转动到“开始/保持”以启动计时器。混合后,将不锈钢柱塞浸入环氧-液体固化剂混合物中,并将胶凝计时器转动到“开始/运行”。在25°C下以分钟记录胶凝时间。

[0163] 表2中的胶凝时间数据清楚地表明,与已知脂族、环脂族和曼尼希碱的固化剂相比,本公开含有多亚乙基多胺与醛的反应产物的固化剂组合物快速固化。

[0164] 表2. 环氧胺固化剂组合物的胶凝时间

[0165]

本发明实施例										
新型固化剂	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 11	实施例 13	实施例 14	实施例 15
PHR	34	41	46	56	60	63	68	48	50	57
胶凝时间 (min.)	18.9	19.2	17.2	16.6	16.4	15.8	10.9	16.8	18.8	20.6

[0166] 表2(续)

[0167]

比较实施例								
固化剂	实施例 11	DETA	AEP	IPDA	TETA	MXDA	A1638	A2432
PHR	68	18	38	37	21	30	16	46
胶凝时间 (min.)	10.9	20.4	8.2	32.4	18.6	29.8	15	27

[0168] 测试实施例2:澄清涂料的薄膜凝固时间

[0169] 根据ASTM D5895,使用Beck-Koller记录器测定干燥时间或薄膜凝固时间(TFST)。使用Bird施加器以约75微米WFT(湿膜厚度)的湿膜厚度在标准玻璃板上制备胺-环氧涂层,产生60至70微米的干膜厚度。涂料在23°C和10°C及50%相对湿度(RH)下固化。数据总结于表3中。在23°C和10°C下,与脂族、环脂族和曼尼希碱的已知对比固化剂的比较性涂层相比,含有本公开的固化剂的涂层具有相似或更短的干燥时间。使用DETA和TETA的脂族固化剂和杂环脂族胺AEP的涂层显示出非常差的涂层外观,并且是湿的、粘的和不平坦的。

[0170] 表3. 环氧胺固化剂组合物的薄膜凝固时间

[0171]

本发明实施例								
固化剂	实施 例 3	实施 例 10	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 11	实施 例 13	实施 例 14
PHR	46	60	56	60	63	68	48	50
薄膜凝固时间 (h) (在 10°C 下固化)								
阶段 1	3.3	2.5	1.5	1.8	1.8	1.7	4.3	2.3
阶段 2	6.5	3.5	4.0	3.0	3.0	2.6	8.0	5.9
阶段 3	17.5	6.6	9.0	5.0	4.8	5.0	9.3	11.1
薄膜凝固时间 (h) (在 23°C 下固化)								
阶段 1	1.2	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9	2.0	1.1
阶段 2	1.9	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	2.6	1.6
阶段 3	3.9	2.2	2.2	1.8	1.8	1.6	3.5	2.1

[0172] 表3(续)

[0173]

比较实施例							
固化剂	TETA*	DETA*	AEP*	MXDA	IPDA	A1638	A2432
PHR	21	18	38	30	37	16	46
薄膜凝固时间 (h) (在 10°C 下固化)							
阶段 1	6.5	10.5	4.3	5.0	2.5	5.3	3.2
阶段 2	>24	>24	8.5	8.0	11.3	10.4	4.8
阶段 3	>24	>24	10.8	9.0	13.8	>24	8.6
薄膜凝固时间 (h) (在 23°C 下固化)							
阶段 1	2.4	7.0	2.5	2.4	2.6	1.4	1.5

[0174]

阶段 2	>12	>12	4.6	3.4	6.5	2.2	2.0
阶段 3	>12	>12	5.6	4.4	7.0	2.4	2.8

[0175] \*湿的、粘的且不平坦的涂层

[0176] 测试实施例3. 环氧-胺组合物的帕萨兹硬度和肖氏D硬度

[0177] 在23°C和10°C及50%RH下固化1天、2天和7天后获得帕萨兹和肖氏D硬度试验结果。使用Bird施加器将帕萨兹硬度试验涂层以75微米WFT(湿膜厚度)施加到玻璃板,获得60至70微米的干膜厚度,并根据ASTM D4366测试。根据ASTM D523,使用Gardner光泽度计以20度(20°)和60度(60°)角测量涂层镜面光泽度。用置于黑色卡纸板背景上的玻璃板进行测量。根据ASTM D2240进行肖氏D试验。如表4所示,在23°C和10°C下与脂族、环脂族和曼尼希碱的已知固化剂相似,使用本公开的固化剂的环氧胺固化剂组合物具有快速产生的肖氏D硬度。与脂族、环脂族和曼尼希碱的已知固化剂相似,使用本公开的固化剂的涂层在23°C下

显示快速产生帕萨兹硬度,并且在23°C和10°C下显示出更好的光泽度。

[0178] 表4. 环氧胺固化剂组合物的帕萨兹硬度、光泽度和肖氏D硬度

[0179]

本发明实施例					
固化剂	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 11	实施例 13
肖氏 D (23°C)					
8 小时	86	86	87	83	81
1 天	88	87	88	84	85
2 天	87	88	88	82	85
7 天	89	88	88	84	86
肖氏 D (10°C)					
1 天	86	85	85	85	83
2 天	87	86	86	85	85
7 天	86	87	86	86	86
帕萨兹					

[0180]

(23°C)					
1 天	315	311	306	259	232
2 天	332	326	312	281	257
7 天	337	331	326	278	259
帕萨兹 (10°C)					
2 天	29	38	64	177	143
7 天	93	141	142	258	152
光泽度					
7 天 (23°C)	117/125	115/123	102/149	151/151	52/80
7 天 (10°C)	37/69	48/79	44/72	73/83	26/59

[0181] 表4(续)

[0182]

比较实施例							
固化剂	TETA	DETA	AEP	MXDA	IPDA	A1638	A2432
肖氏 D (23°C)							
8 小时	84	83	80	84	68	85	
1 天	86	85	82	86	85	83	
2 天	86	86	82	86	86	86	
7 天	86	86	83	87	87	83	
肖氏 D (10°C)							
1 天	84	85	84	75	70	71	
2 天	86	85	86	78	80	75	
7 天	86	85	85	76	82	81	
帕萨兹 (23°C)							
1 天	nd*	nd*	198	314	270	313	298
2 天	nd*	nd*	220	324	313	295	295
7 天	nd*	nd*	218	334	336	300	311
帕萨兹 (10°C)							
2 天	nd*	nd*	nd*	290	183	241	266
7 天	nd*	nd*	nd*	314	306	281	321

[0183]

光泽度							
7 天 (23°C)	42/71	9/26	32/62	28/59	166/149	52/82	96/101
7 天 (10°C)	nd*	nd*	nd*	12/36	57/78	7/24	42/66

[0184] nd\*:湿的、油腻的、未测定

[0185] 测试实施例4:使用稀释的环氧树脂的环氧-胺涂料组合物的涂层性质

[0186] 使用稀释的环氧树脂Ancarez RZ4305 (双酚A/F树脂,C12-14缩水甘油醚稀释的(Epodil 748),EEW 195,粘度1000mPa.s,获自Air Products and Chemicals,Inc.)制备涂料。表5总结了涂层性质。如表5所示,与脂族和曼尼希碱的已知对比快速固化剂相比,从本公开的固化剂制备的涂层表现出更快的薄膜凝固时间,相似或更好的帕萨兹硬度发生以及更好的光泽度。

[0187] 表5.Ancarez RZ4305稀释树脂的涂层性质

[0188]

	单位	本发明实施例		比较实施例	
		30% 苺醇中的实施例 11	40% 苺醇中的实施例 11	A1638	A2432
薄膜凝固时间 (23°C)					
阶段 1	小时	0.9	0.9	3.1	1.8
阶段 2	小时	1.4	1.3	5.2	2.3
阶段 3	小时	1.7	1.6	9	3.1
帕萨兹 (23°C)					
4 小时	秒	39	30	0	24
8 小时	秒	94	41	13	76
16 小时	秒	163	82	13	149
24 小时	秒	198	96	16	173
48 小时	秒	221	102	17	191
7 天	秒	240	123	29	220
光泽度 (23°C)	20°/60°	100/101	85/101	15/50	41/81
薄膜凝固时间 (10°C)					

[0189]

阶段 1	小时	2.4	2	8	6.5
阶段 2	小时	3.8	2.8	15	8
阶段 3	小时	5.6	5.2	>24	16
帕萨兹 (10°C)					
8 小时	秒	15	15	湿	湿
16 小时	秒	38	29	湿	15
24 小时	秒	56	42	湿	33
48 小时	秒	81	51	湿	38
7 天	秒	145	95	湿	47
光泽度 (10°C)	20°/60°	20/58	43/80	31/68	28/69

[0190] 测试实施例5:使用作为共固化剂的本公开胺固化剂与环脂族固化剂的环氧-胺涂料组合物的薄膜凝固时间

[0191] 本公开的胺固化剂作为共固化剂与配制的环脂族固化剂 **Ancamine**<sup>®</sup> 2143 一起使用。该固化剂是基于 **Amicure**<sup>®</sup> PACM—液体环氧树脂加成物。Amicure PACM 含有二(氨基环己基)甲烷,并且包括两种主要异构体,2,4-(二氨基环己基)甲烷(5%)和4,4'-(二氨基环己基)甲烷,

基环己基) 甲烷 (95%)。表6列出了基于组分重量百分比的配方和所得涂层性质。表6结果显示, 本公开的胺固化剂可以用作有效的共固化剂以提高环脂族固化剂在环境温度 (23°C) 和低温 (10°C) 二者下的固化速度。

[0192] 表6. 使用共固化剂与环脂族胺的配方和薄膜凝固时间

[0193]

固化剂配方	本发明实施例			比较实施例 A2143
	实施例 4	实施例 5	实施例 6	
纯本发明固化剂 (实施例 4、5 或 6)	50%	50%	50%	
Ancamine 2143	28%	28%	28%	100%
PACM	5%	5%	5%	
苜醇	17%	17%	17%	
固化剂粘度 (mPa.s)	584	734	1,074	650

[0194]

薄膜凝固时间 (23°C)				
阶段 1 (小时)	1.3	1.3	1.1	2.5
阶段 2 (小时)	2.0	2.0	1.8	5.3
阶段 3 (小时)	2.9	2.6	2.6	7.0
薄膜凝固时间 (10°C)				
阶段 1 (小时)	2.8	3.0	2.8	4.8
阶段 2 (小时)	4.8	5.3	4.3	12.5
阶段 3 (小时)	6.0	7.2	6.3	17.0

[0195] 测试实施例6: 使用本公开的固化剂与聚酰胺共固化剂的环氧-胺涂料组合物的薄膜凝固时间

[0196] 本公开的胺固化剂作为共固化剂与聚酰胺 Ancamide<sup>®</sup> 350A (A350A) (基于TOFA、二聚酸和TEPA的聚酰胺) 一起使用。表7列出了与通过 Ancamine<sup>®</sup> K54和可商购的酚醛酰胺 (phenalkamide) 加速的A350比较的配方和薄膜凝固时间。表7中的结果清楚地显示, 本公开的胺固化剂可以用作有效的共固化剂以提高聚酰胺在低温下的固化速度, 以及极大改善涂层外观。比较实施例表现出更慢的固化速度和更差的涂层外观, 因为它们在5°C下固化24小时后仍然具有油腻的和略微发粘的表面。通常Ancamine K54用于促进聚酰胺。然而, 高水平的Ancamine K54会诱导环氧化物的均聚并且导致涂层的不良物理性质, 因此, 其不能以太高的水平加入, 否则可能观察到涂层性能 (耐水性、耐腐蚀性) 的下降。基于活性聚酰胺, K54的典型使用水平为<10%, 优选≤5%。

[0197] 表7. 使用聚酰胺共固化剂的配方和薄膜凝固时间

[0198]

固化剂配方	本发明实施例 实施例 11		比较实施例		
Ancamide 350A	50	50	100	100	
纯本发明固化剂[实施例 11]	35	35			
苯醇	15				

[0199]

腰果酚		15			
Ancamine K54				4	
酚醛酰胺					100
薄膜凝固时间 (h) (5°C)					
BK 阶段 2	6	6	25	18	19
BK 阶段 3	16	12	48	30	30

[0200] 在单独的配方中,新的共固化剂(实施例5)与改性聚酰胺加成物Ancamide 2050组合使用。该聚酰胺加成物用于针对高固体保护性涂层的涂料工业,并且在较低施加温度下与Ancamide 350A相比提供适度改善的性能。表8列出了其中A2050用该新型共固化剂改性的组合物。表8中的结果还显示,本公开的胺固化剂是有效的共固化剂以提高环氧-聚酰胺涂层在环境温度和低温二者下的干燥速度,同时保证在1天后获得高光泽度、无粘性涂层。比较实施例表现出更慢的固化速度,并且原始A2050在5°C下固化后表现出发粘的表面外观。在上述配方中,Ancamine K54的存在提供了对A2050的少量改善,K54与该新型胺共固化剂二者的存在导致无粘性时间的明显快速发生。

[0201] 表8.新共固化剂与高固体聚酰胺的配方和促进效果

[0202]

固化剂配方	本发明实施例 实施例 11			比较实施例	
	A	B	C	D	E
配方					
Ancamide 2050	85	80	80	100	97.5
纯本发明固化剂[实施例 5]	15	12.5	10	-	-
苯醇	7.2	5.8	4.4	-	-
Ancamine K54	3.7	3.1	2.5	-	2.5

[0203]

固化剂装载 (PHR)	65	65	65	70	65
薄膜凝固时间 (h) (23°C)					
BK 阶段 2	2:15	2:45	3:00	6:00	4:45
BK 阶段 3	3:30	3:30	4:15	12:00	8:30
表面外观	光泽、无粘性				
薄膜凝固时间 (h) (5°C)					
BK 阶段 2	8:30	10:00	11:45	25:30	17:30
BK 阶段 3	15:00	19:30	24:00	>48	37:00
表面外观, 1 天	澄清、光泽、无粘性			澄清、发粘	澄清、略微发粘

[0204] 测试实施例7:耐黄变性测试

[0205] 澄清涂料以150微米湿膜厚度施加到冷轧钢基材并在23°C和50%RH下固化7天。涂料然后暴露于UV A光,并在UV A光暴露1天、3天和7天时,在D65光源下根据ASTM E313-96测量 $\Delta$ 黄度指数。Ancamine<sup>®</sup> 1856是MXDA曼尼希碱固化剂,且Ancamine<sup>®</sup> 1618是IPDA加成物基固化剂并且是已知的耐黄变性环脂族固化剂。表9中的数据显示,从本公开的固化剂制备的涂层表现出比曼尼希碱固化剂低得多的、和比标准环脂族固化剂更好的 $\Delta$ 黄度指数。

[0206] 表9. 环氧-胺组合物的 $\Delta$ 黄度指数

[0207]

		本发明实施例	比较实施例	
固化剂		40% 苺醇中的实施例 11	A1856	A1618
PHR		68	40	60
$\Delta$ 黄度指数	1 天	5.82	55.08	2.95
	3 天	11.38	60.62	9.47
	7 天	18.72	62.49	23.9

[0208] 测试实施例8:环氧-胺组合物的固化度

[0209] 表10列出了环氧-胺组合物的固化度和T<sub>g</sub>。测试Ancamine<sup>®</sup> 1638、Ancamine<sup>®</sup> 2432、DETA、TETA和MXDA进行比较。固化度和T<sub>g</sub>通过动态扫描量热法(DSC)测定。使用Hauschild的FlackTeK DAC 250SP SpeedMixer<sup>™</sup>将约5克的胺-环氧组合物混合3个循环。将约5-10mg样品置于Tzero密闭DSC盘中,并在空气中密封。使用在10°C/min加热速率下的T4P模式中校正的TA Instruments Q2000DSC用钢分析样品。样品以10°C/min从-80°C加热到280°C。样品然后冷却回到-90°C,并重复该试验。固化度通过从初始总固化热减去7天后的残留固化热、然后除以初始总固化热而测定。表10表明本公开的固化剂在23°C和10

℃二者下具有高固化度,并且Tg与已知的快速脂族和曼尼希碱固化剂类似。

[0210] 表10. 环氧-胺组合物的固化度和Tg

[0211]

	本发明实施例		比较实施例	
	30% BzOH 中 的实施例 11	40% BzOH 中 的实施例 11	A1638	A2432
固化度 (%) (23°C 下固化)	93	100	81	94
Tg (°C)	51.6	42.8	54.4	52.4
固化度 (%) (10°C)	84	97	70	84
Tg (10°C 下固化)	33.2	24.1	35.1	29.4

[0212] 测试实施例9:耐化学性测试

[0213] 澄清涂料以150微米湿膜厚度施加到冷轧钢基材并在23°C和50%RH下固化7天。快速固化脂族固化剂 **Ancamine<sup>®</sup> 1638** 用作比较。涂层然后通过斑贴试验暴露于表11中列出的化学品。1英寸乘1英寸大小的无脱毛棉贴片 (lint free cotton batch) 被置于测试板上。棉贴片离板边缘至少12mm。该贴片用表10中列出的化学品弄湿,并用适合的盖(例如,重量较重的表面皿)覆盖。让板不受扰动1天、2天、7天和14天的规定时间。然后移除棉贴片,并用布或纸巾干燥涂层。检查涂层并在1-5等级中评级,其中1为最差,5为最好。表10中的数据显示,本公开的固化剂表现出对碱和有机溶剂的良好耐化学性。

[0214] 表11. 耐化学性试验结果

[0215]

	去离子水	50% NaOH	乙醇	甲基乙基酮	二甲苯	松香水 (Mineral Spirits)
实施例 11	5	5	4	3	5	5
A1638	2	1	1	1	3	4

[0216] 1-5的评级

[0217]

1	2	3	4	5
涂层降解/破坏	微小气泡/失去光泽	减少/失去光泽	软化的边缘痕迹	无变化

[0218] 测试实施例10:环氧-胺组合物的机械性质

[0219] 表12列出了具有稀释的树脂的环氧-胺组合物的制剂。根据ASTM D638I型进行拉伸强度试验。结果显示,环氧-胺组合物表现出在10°C低温下的快速固化,以及良好的肖氏D

硬度发生。同时,组合物显示出高柔性,具有30-40%的断裂应变和高模量。这种坚韧且柔韧的组合物特别可用于要求强度和柔性的应用,如用于混凝土桥面铺装和道路路面的覆盖涂层。

[0220] 表12. 环氧-胺组合物的性质

[0221]

固化剂配方	固化剂 1	固化剂 2
纯本发明固化剂[实施例 11]	10.03	10.03
苾醇		2.61
腰果酚	10.03	7.42
树脂: 90% Epon 828/10%	23.1	23.1

[0222]

Epodil 748 (EEW 195)		
化学计量比 (胺/环氧树脂 (amine/epoxy))	1.1	1.1
固化剂粘度 (mPa.s)	2,470	1,241
混合物粘度 (mPa.s)	1,767	1,367
到 12,000 mPa.s 的时间 (min)	26.5	30.5
10°C/50% RH 下的薄膜凝固时间		
阶段 1 (小时)	2.0	2.2
阶段 2 (小时)	3.0	3.1
阶段 3 (小时)	3.7	4.7
肖氏 D(23°C/50% RH 下 5 天)	75	70
拉伸强度试验 (23°C/50% RH 下 7 天)		
最大负荷下的负载 (lbf)	328.1	197.5
最大负荷下的应力 (psi)	2,530	1,476
断裂应力 (psi)	2,529	1,473
断裂应变% (%)	32.6	45.9
模量 (自动杨氏) (psi)	110,463	14,827

[0223] 测试实施例11:有色配方的涂层性质

[0224] 使用本公开的固化剂与曼尼希共固化剂的环氧-胺涂料组合物的薄膜凝固时间

[0225] 表13列出了使用本公开的固化剂的有色涂料的配方,与已知的快速固化剂

**Ancamine**<sup>®</sup> 2609W和Sunmide CX-1151相比。**Ancamine**<sup>®</sup> 2609W是MXDA曼尼希碱,且Sunmide CX-1151是MXDA酚醛胺。用于交叉影线粘附和抗发白性 (blush resistance) 的涂层被施加到冷轧钢基材上。在规定温度下固化7天后在涂层上进行粘附试验。通过在固化1天和2天后将一滴酚萘 (phenaphthalene) 的1%水溶液加到涂层而进行抗发白性试验。表14中的结果清楚地显示,本公开的胺固化剂是低黄度指数和低温快速固化剂,固化速度与已知的快速固化曼尼希碱和酚醛胺相似。

[0226] 表13. 有色涂料配方

[0227]

配方	本发明实施例			
	配方 1, 包括实施例 11		配方 2, 包括实施例 11	
A 部分	重量	体积	重量	体积
Epon 828	54.48	5.62	54.48	5.62
Nuosperse 657	1.8	0.23	1.8	0.23
Epodil LV-5	7.12	0.85	7.12	0.85
BYK D410	0.5	0.05	0.5	0.05
滑石	18.7	0.82	18.7	0.82
TiO <sub>2</sub>	17.4	0.52	17.4	0.52
总 A 部分	100	8.09	100	8.09
B 部分				
二甲苯	17.43	2	17.43	2
苜醇	0	0	0	0
Bentone SD	1.57	0.13	1.57	0.13
Nuosperse 657	1.5	0.19	1.5	0.19
cimbhar BF	22.85	0.56	22.85	0.56
滑石	20.15	0.87	20.15	0.87
40%苜醇中的实施例 11	36.5	4.35		
40%腰果酚中的实施例 11			36.5	4.35
Sunmide CX-1151				
Ancamine 2609W				
总 B 部分	100	8.1	100	8.1

[0228] 表13(续)

[0229]

	比较实施例			
	CX1151		A2609W	
	重量	体积	重量	体积
<b>A 部分</b>				
Epon 828	54.48	5.62	54.48	5.62

[0230]

Nuosperse 657	1.8	0.23	1.8	0.23
Epodil LV-5	7.12	0.85	7.12	0.85
BYK D410	0.5	0.05	0.5	0.05
滑石	18.7	0.82	18.7	0.82
TiO <sub>2</sub>	17.4	0.52	17.4	0.52
总 A 部分	100	8.09	100	8.09
<b>B 部分</b>				
二甲苯	0	0	17.43	2
苯醇	0	0	15	1.73
Bentone SD	1.57	0.13	1.57	0.13
Nuosperse 657	1.5	0.19	1.5	0.19
cimbhar BF	22.85	0.56	22.85	0.56
滑石	20.15	0.87	20.15	0.87
40%苯醇中的实施例 11				
40%腰果酚中的实施例 11				
Sunmide CX-1151	70	8.24		
Ancamine 2609W			21.6	2.56
总 B 部分	116.07	9.99	100.1	8.04

[0231] 表14. 有色涂料制剂的性质

[0232]

	本发明实施例			
	涂料 1 (基于配方 1/表 13)		涂料 2 (基于配方 2/表 13)	
	25°C	2°C	25°C	2°C
薄膜凝固时间 (h)				
阶段 1	2.5	5.0	2.5	5.0
阶段 2	4.0	6.0	4.0	6.0
阶段 3	6.0	8.0	6.0	8.0
镜面光泽度 (60°)	50		45	
X-影线粘附 (固化 7 天)	通过		通过	
抗发白性 (酚荼指标试验)	略微/略微		无/无	
帕萨兹硬度 (1 天) 25°C	127		127	
帕萨兹硬度 (1 天) 2°C	58		40	
黄度指数	2.02		2.05	

[0233] 表14(续)

[0234]

	比较实施例			
	CX1151		A2609W	
	25°C	2°C	25°C	2°C
薄膜凝固时间 (h)				
阶段 1	4.0	5.0	2.0	4.0
阶段 2	5.0	6.0	4.0	6.5
阶段 3	6.5	8.0	5.0	7.0
镜面光泽度 (60°)	60		52	
X-影线粘附 (固化 7 天)	通过		通过	
抗发白性 (酚荼指标试验)	略微/略微		无/无	
帕萨兹硬度 (1 天) 25°C	129		128	
帕萨兹硬度 (1 天) 2°C	29		32	
黄度指数	5.9		1.65	

[0235] 测试实施例12:使用共固化剂的涂料组合物的超低温固化性质

[0236] 使用作为共固化剂的本公开固化剂与酚醛胺Sunmide CX-1151的澄清环氧-胺涂料组合物在表15中列出。快速固化剂Sunmide CX-1151与本公开的固化剂以50/50重量比共混,并测试热性质和MEK双擦拭 (MEK double rub)。MEK双擦拭测试是膜已经发展出多好的

固化完成 (through cure) 性质的指标。MEK双擦拭的数字越大,膜的完整性越好。快速曼尼希碱固化剂 **Ancamine**<sup>®</sup> 2609W和 **Ancamine**<sup>®</sup> 1856也与Sunmide CX-1151以50/50重量比共混,并测试以进行比较。涂料施加到冷轧钢基材上进行MEK双擦拭试验,并以75微米的湿膜厚度施加到玻璃上测试薄膜凝固时间。涂料然后在-6°C下固化。在-6°C下固化7天后进行MEK双擦拭测试。表15中的数据显示,本公开的固化剂作为共固化剂在-6°C下相对于曼尼希碱固化剂明显改善MEK双擦拭,具有高的固化度和T<sub>g</sub>。

[0237] 表15. 使用共固化剂的涂料性质

[0238]

	本发明实施例	比较实施例		
固化剂	EX-11 (50%) CX-1151 (50%)	A2609W (50%) CX-1151 (50%)	A1856(50%) CX-1151 (50%)	CX-1151
PHR	62	61	60	134
薄膜凝固时间 (h) (-6°C 下固化)				
阶段 2	9	9	7	7.5
阶段 3	14	12	9	13.5
MEK 双擦拭				
-6°C	200	38	42	113
25°C	200	190	200	200
通过 DSC 测量的固化%				
-6°C	79%	84%	78%	56%
25°C	83%	87%	90%	98%
T <sub>g</sub> (-6°C 下/7 天固化)				
第一次扫描	34	40	48	16
第二次扫描	64	64	51	64

[0239] 测试实施例13:使用共固化剂的涂料组合物

[0240] 分析使用了40% 苺醇 (BA) 中实施例6的固化剂与Epon 828的胺-环氧组合物。分析TETA、MXDA和IPDA作为比较。通过近红外光谱法 (NIR) 进行胺-环氧组合物的半定量分析。分别通过环氧环 (oxiran ring) 在1646cm<sup>-1</sup>处的C-H伸缩和伯胺在2026cm<sup>-1</sup>处的N-H伸缩,监测固化过程中环氧 (epoxy) 和伯胺的转化。使用Hauschild的FlackTeK DAC 250SP SpeedMixer<sup>™</sup>混合约5克的胺-环氧组合物。混合后,将样品置于0.8mm路径长度的一次性样品室中,并置于25°C炉中。用于该分析的NIR光谱仪是Foss NIR Systems, Inc.的配有相互作用探头 (Interactance probe) 的6500型近红外光谱仪。收集约24小时内的IR光谱,并使用GRAMS软件分析光谱。图1显示使用本公开的固化剂的胺-环氧组合物中环氧化物的转化率,且图2显示伯胺的转化率。分析TETA、MXDA和IPDA作为比较。图1和图2清楚地表明,使用

本公开的固化剂的胺-环氧组合物具有比已知的脂族和环脂族固化剂更高的环氧基团和伯胺基团转化程度。

[0241] 测试实施例14:用于树脂传递模塑的固化剂配方

[0242] 配制了使用实施例5的固化剂的若干种胺固化剂制剂以用于评估它们用于树脂传递模塑工艺中的潜力。固化剂混合物通过合并和混合实施例中给出的组分而制备。它们然后与标准的基于双酚A的Epon 828,EEW 190环氧树脂的环氧组分化学计量地且彻底地混合(胺/环氧树脂比为1:1),除非另有规定。胺获自Air Products and Chemicals,Inc.。表16显示出本发明实施例与对比固化剂相比的性质。结果指出,本发明实施例相比于比较实施例具有相似或改善的性质,同时本发明实施例不使用带来不良的健康和安全特性的DETA。

[0243] 表16.用于树脂传递模塑的固化剂组合物及其性质

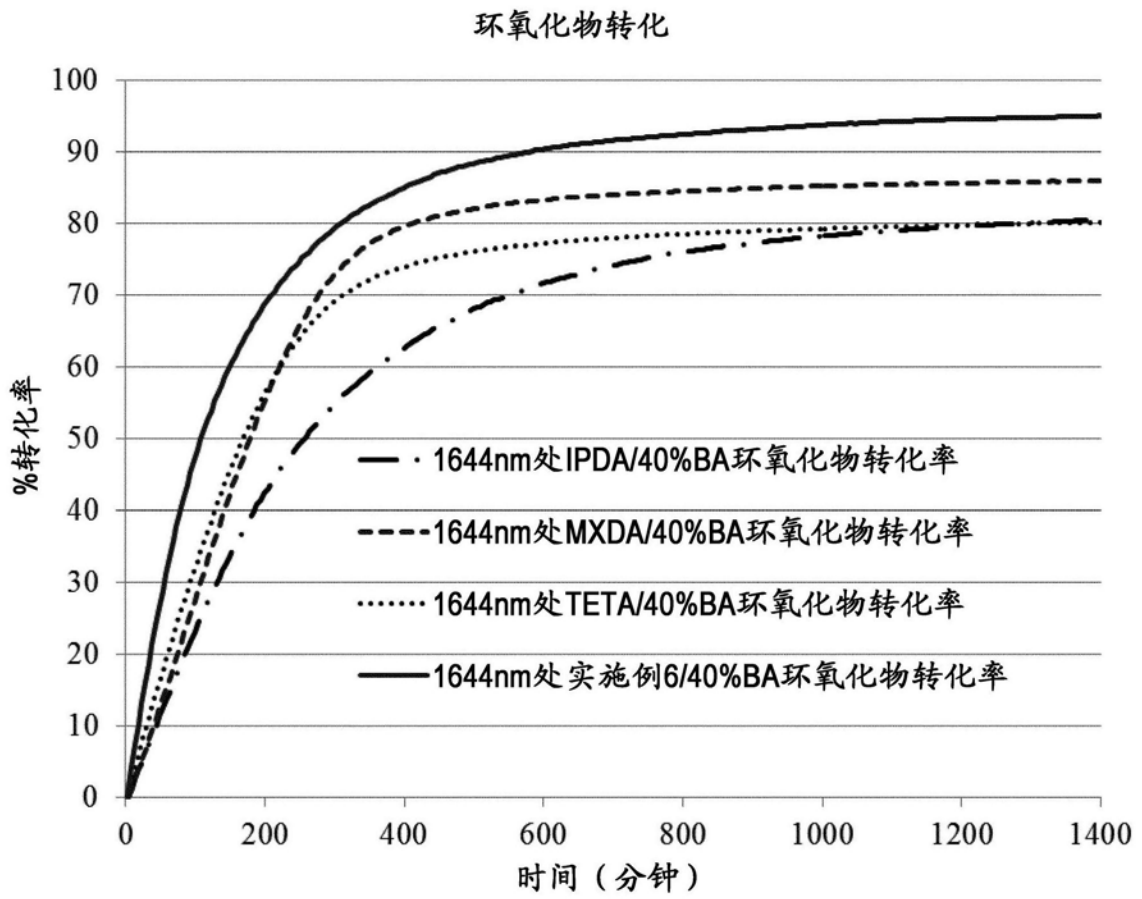
[0244]

配方	本发明实施例			比较实施例	
	50	62	70	50	62
Amicure PACM					
二亚乙基三胺 (DETA)				40	10
纯本发明固化剂[实 施例 5]	40	10	20		
3-氨基丙基环己胺		18			18
叔胺促进剂	10	10	10	10	10
<b>性质</b>					
T 峰 DCS, 第一次运行	110	113	112	104	110
120°C 下的混合物粘 度 (mPa.s)	30	50	25	20	20
120°C 下到 200mPa.s 的时间 (s)	40	52	54	<20	68
120°C 下到胶凝点的 时间 (min)	2.1	3.2	2.5	1.4	2.7

[0245]

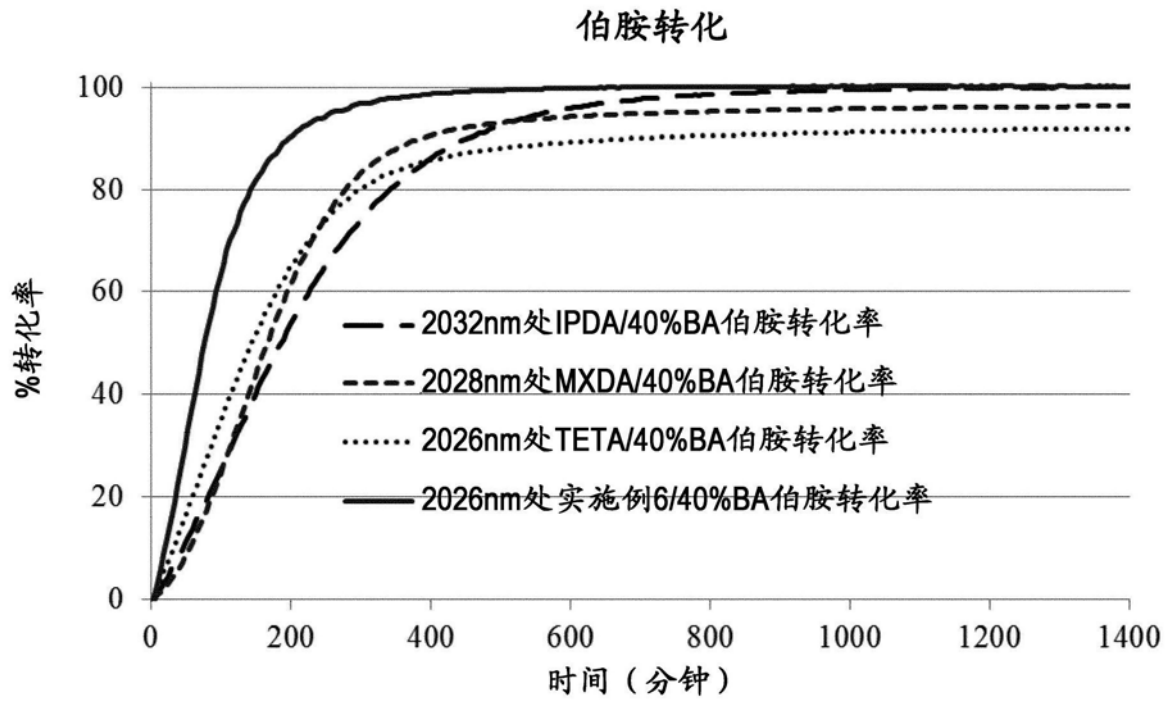
Tg DSC, 再运行 (°C)	86	100	100	112	100
---------------------	----	-----	-----	-----	-----

[0246] 虽然本发明已参考某些方面或实施方式进行了描述,但本领域技术人员将理解可以作出各种变化和用等价物替换其要素而不偏离本发明的范围。此外,可以作出许多改变以适应本发明的教导而不偏离其本质范围。因此,想要的是本发明不限于作为用于实施本发明而设想的最佳方式公开的特定实施方式,而是本发明将包括落入随附权利要求范围内的全部实施方式。



通过近红外光谱法测定的环氧树脂转化率

图1



通过近红外光谱法测定的伯胺转化率

图2