

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 3 月 21 日 (21.03.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/051885 A1

(51) 国际专利分类号:

C08G 59/20 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01) *C08L 63/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/103949

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 28 日 (28.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710835482.6 2017年9月15日 (15.09.2017) CN

(71) 申请人: 万华化学集团股份有限公司(WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。

(72) 发明人: 周萌(ZHOU, Meng); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 刘赵兴(LIU, Zhaoxing); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 杜秀才(DU, Xiucan); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 孙晓丽(SUN, Xiaoli); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 初长坤(CHU, Changkun); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 张聪颖(ZHANG, Congying); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 李鑫(LI, Xin); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。 姜庆梅(JIANG, Qingmei); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路 17 号, Shandong 264000 (CN)。

(74) 代理人: 北京邦信阳专利商标代理有限公司(BOSS & YOUNG PATENT AND TRADEMARK

LAW OFFICE); 中国北京市 朝阳区光华路7号汉威大厦东区25层A3-1室, Beijing 100020 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: EPOXY RESIN MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种环氧树脂材料及其制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention provides an epoxy resin material, a preparation method therefor and an application thereof. The present method for preparing an epoxy resin material comprises: heating a mixture of an epoxy resin main agent and a curing agent that are placed at room temperature to 40-85 °C for reaction and curing. The curing agent contains adduct of an olefinic nitrile compound and an amine compound. The present method for preparing an epoxy resin material has the characteristics of low mixing viscosity, long operation time, and low amount of heat released during preparation.

(57) 摘要: 本发明提供一种环氧树脂材料及其制备方法和应用, 本发明提供的环氧树脂材料的制备方法, 将室温放置的环氧树脂主剂和固化剂的混合物升温至40-85℃反应固化, 所述固化剂中含有烯腈化合物和胺类化合物的加合物。本发明制备环氧树脂材料的方法, 在制备时具有混合粘度低、较长的操作时间和低放热等特点。



WO 2019/051885 A1

一种环氧树脂材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种环氧树脂材料及其制备方法和应用，进一步涉及一种可应用于大型复合材料例如风电叶片的制备的环氧树脂材料。

背景技术

风力发电是一种技术成熟且应用广的可再生清洁能源。而大型复合材料风电叶片作为风电机组的重要组成部分，起着将风能转化为电能的作用。风电叶片的设计和材料的选择决定了风力发电装置的性能和功率。环氧树脂由于具有优异的力学性能、耐热性能、耐化学介质和良好的耐疲劳性能，在风电叶片中的应用也得到了不断拓展。据了解，目前市场上的主流风电叶片一般都采用环氧复合材料加工而成。

近几年来，随着我国风电行业的迅速发展，陆上优质风场的日益减少，为了进一步提高风能的利用效率，很多低风速的风场和海上风场成为未来风电行业发展的重点。因此，风电企业对大功率单机装机容量的风电机组提出了新的要求。这也就意味着风电叶片的叶片长度将进一步增加。因此，制备风电叶片的材料的性能要求也提升到了新的高度。如何开发一种具有放热少、黏度低、适用期长，耐热性高、力学性能好、与纤维的相容性好等优点的环氧树脂材料已成为风电行业较为迫切的需求点之一。

目前应用于风电叶片的环氧树脂材料中，所使用的普通胺类固化剂由于活性较高，与树脂混合后的操作时间较短，在制备复合材料的过程中无法充分的在模具中流动。若使用具有低反应活性的潜伏型固化剂，由于其后熟化温度较高，固化物力学性能差，也无法用于大型风电叶片的制备。目前降低环氧树脂组合物中的固化剂活性的方法主要有环氧化合物改性、有机硅改性和微胶囊包覆。其中环氧化合物改性主要是通过低黏度的环氧稀释剂与多元胺进行反应，降低固化剂中游离胺的浓度；并且由于在多元胺上接入多个基团后空间位阻的增大从而降低反应活

性。但是环氧化合物改性后的固化剂黏度较大，活性降低程度较小，混合体系操作时间无法满足大型风电叶片成型工艺的要求。有机硅改性的固化剂则主要是通过改变固化剂上活性基团的种类和数目或调节硅氧烷链段的长度来调节固化剂活性。但是，有机硅改性的固化剂中存在的大量烷氧基链段，其耐热性以及材料弯曲模量受到限制。微胶囊包覆则是以聚砜类塑料为壁材原料，以咪唑类潜伏型固化剂为囊芯，通过乳化-溶剂蒸发法制备低活性环氧固化剂。该固化剂在常温下不易释放，使用时加热到指定温度即可达到快速固化目的。微胶囊包覆固化剂与环氧树脂的相容性差，需要较高的后熟化温度，且固化物的力学性能和耐热性较低，难以工业化应用。

当前广泛应用于风电叶片的环氧树脂材料为双酚 A 型环氧树脂通过稀释剂稀释后，采用胺类固化剂固化得到。但由于其中需加入大量的稀释剂以提高其加工性能，导致固化后产品体积收缩率大，固化后的树脂力学性能变差，玻璃化温度 T_g 降低，造成对叶片寿命的不良影响。另外，目前在制备环氧复合材料时，常用的固化程序是将固化剂和环氧树脂主剂室温简单混合固化，这样做出来的环氧树脂复合材料容易在力学性能、耐溶剂性和玻璃化温度等方面存在缺陷。

公开号为 CN 106380785A 的中国专利申请中提供了一种风电叶片用真空灌注环氧树脂系统，其以双酚 A 型环氧树脂搭配环氧稀释剂为环氧树脂主剂，以聚醚胺和异弗尔酮二胺搭配改性胺为固化剂，通过将环氧树脂主剂和固化剂混合制得一种风电叶片用环氧树脂材料；据介绍，该环氧树脂体系可改善最高放热温度和可操作时间。而其披露的检测数据来看，其制得的产品玻璃化温度 T_g 等方面的特性还不够理想。

发明内容

本发明为弥补现有技术的不足，提供一种环氧树脂材料及其制备方法和应用，本发明的环氧树脂材料在制备时具有混合粘度低、较长的操作时间和低放热等特点。

本发明为达到目的，采用的技术方案如下：

本发明第一方面提供一种环氧树脂材料的制备方法，包括如下步骤：将室温放置的含有环氧树脂主剂和固化剂的混合物升温至 40-85℃ 反应固化，所述固化剂中含有烯腈化合物和胺类化合物的加合物。

本发明中，制备环氧树脂材料时，在固化剂和环氧树脂主剂混合后，氨基中的活性氢与环氧基发生开环加成反应，形成 N-烷基腈基胍，混合物室温放置后，升温至 40-85℃，体系中氰基进一步与羟基发生加成反应，形成酰胺键结构，提高固化物的耐热性、耐溶剂性和机械性能。

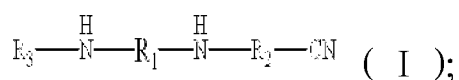
在本发明的优选方案中，将所述混合物升温至 50-80℃ 反应固化。采用该优选方案制备环氧树脂材料时，所制得的产品性能更佳，表现出更优异的耐溶剂性、机械性能和 Tg 值。

更为优选的方案中，升温后反应 3-7h，进一步优选为 4-7h。

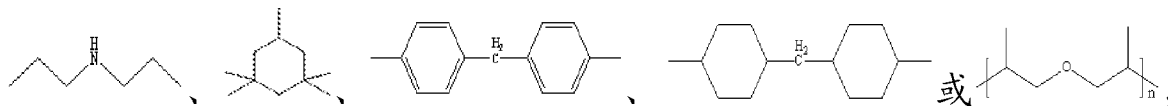
进一步优选的方案中，所述混合物升温至 50-80℃ 反应 4-7h，该优选方案制备的产品性能有更进一步的提升。

作为一种优选的具体实施方式，在将所述混合物升温进行反应固化之前，将所述混合物室温放置 24h 以上，从而利于制得性能更佳的产品，在室温放置的时长可以是 24 小时，也可以是大于 24 小时的任意时长，放置时长的延长对产品的性能几乎不产生影响，通常考虑到生产效率而不会选择更久的放置时长。

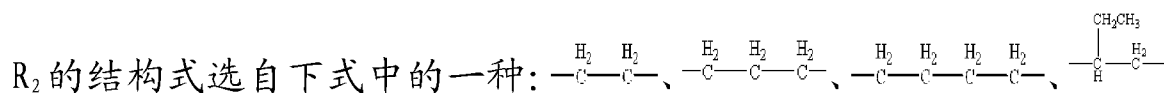
本发明优选的，所述烯腈化合物和胺类化合物的加合物包含具有如下结构式 (I) 的化合物中的一种或多种：

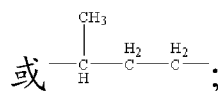


其中，式 (I) 中 R_1 的结构式选自下式中的一种：

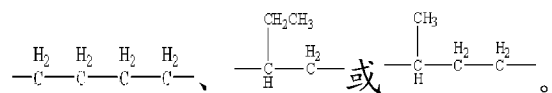


其中的 n 值为 1~6 的整数；





R_3 选自 H 或者选自如下结构式中的一种: $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-$ 、



采用优选的烯腈化合物和胺类化合物的加合物,在制备环氧树脂材料时可获得较长的操作时间,较低的混合粘度,且低放热。更有助于获得机械性能、耐热性和耐溶剂性更为优异的环氧树脂材料。

在本发明的优选方案中,所述烯腈化合物具体可以为丙烯腈、3-丁烯腈、2-戊烯腈、3-戊烯腈和4-戊烯腈中的一种或几种,优选为丙烯腈。

在本发明的优选方案中,所述胺类化合物具体可以为二乙烯三胺、三乙烯四胺、聚醚胺、1,3-环己基二甲胺、异弗尔酮二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、二氨基甲基环己基甲烷和二苯基甲烷二胺中的一种或多种,优选为异弗尔酮二胺。

在本发明的优选方案中,所述加合物为胺类化合物和烯腈化合物按照摩尔比为1:(1-4)加成制得。

作为本发明的一种优选实施方式,所述烯腈化合物和胺类化合物的加合物按照包括如下步骤的方法制得:胺类化合物和烯腈化合物在45-85℃进行加成反应,优选为在55-75℃进行加成反应。进一步优选的,将胺类化合物加热至45-85℃后,再将烯腈化合物以滴加的方式加入。上述优选实施方式中,烯腈化合物和胺类化合物的加合物的制备工艺简单,实用性强,制得的烯腈化合物和胺类化合物的加合物粘度低。作为一种优选的实施方式中,胺类化合物和烯腈化合物按照摩尔比为1:(1-4)进行加成反应。

在优选实施方式中,进行加成反应的时间为5-10h,优选为6-7h。

本发明的优选实施方式中,所述加成反应在碱性催化剂作用下进行,碱性催化剂的用量为胺类化合物质量的0.01%-0.3%,进一步优选为0.05%-0.2%。所述碱性催化剂优选为三乙胺、六氢吡啶、氢氧化钠、氢氧化钾、乙醇钠、三级丁醇钾、氨基钠和四级胺碱中的一种或多种,更

优选为三乙胺。

在本发明的部分优选实施方式中，所述烯腈化合物为纯度达到 50wt% 以上，优选纯度达到 50-80wt%，更优选为纯度达到 65-75wt%。达到上述纯度要求的烯腈化合物可以通过商业渠道获得。在本发明的部分优选方案中，达到上述纯度要求的烯腈化合物可通过采用包括如下步骤的方法提纯制得：将烯腈化合物在真空度为 $-0.5 \sim -0.05$ MPa，温度为 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 的条件下蒸馏；更为优选，真空度为 $-0.2 \sim -0.09$ MPa，温度为 $35 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

作为本发明的优选方案，所述环氧树脂主剂和固化剂的质量比为 $(3-8):1$ ，优选为 $(3.5-7):1$ 。

在本发明的优选实施方式中，所述环氧树脂主剂包括如下质量百分比的各组分：基于环氧树脂主剂的质量，环氧树脂 60-80wt%，稀释剂 2-20wt%，消泡剂 1-20wt%。

本发明中，所述环氧树脂优选为双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂中的一种或多种。进一步优选的，所述环氧树脂的环氧值为 0.1-0.65，室温下为液体。更为优选的，所述环氧树脂为环氧值 0.1-0.65、室温下为液体的双酚 A 型环氧树脂。作为一种示例，所述环氧树脂可以为 E-44、E-51 和 E-54 中的一种或多种。

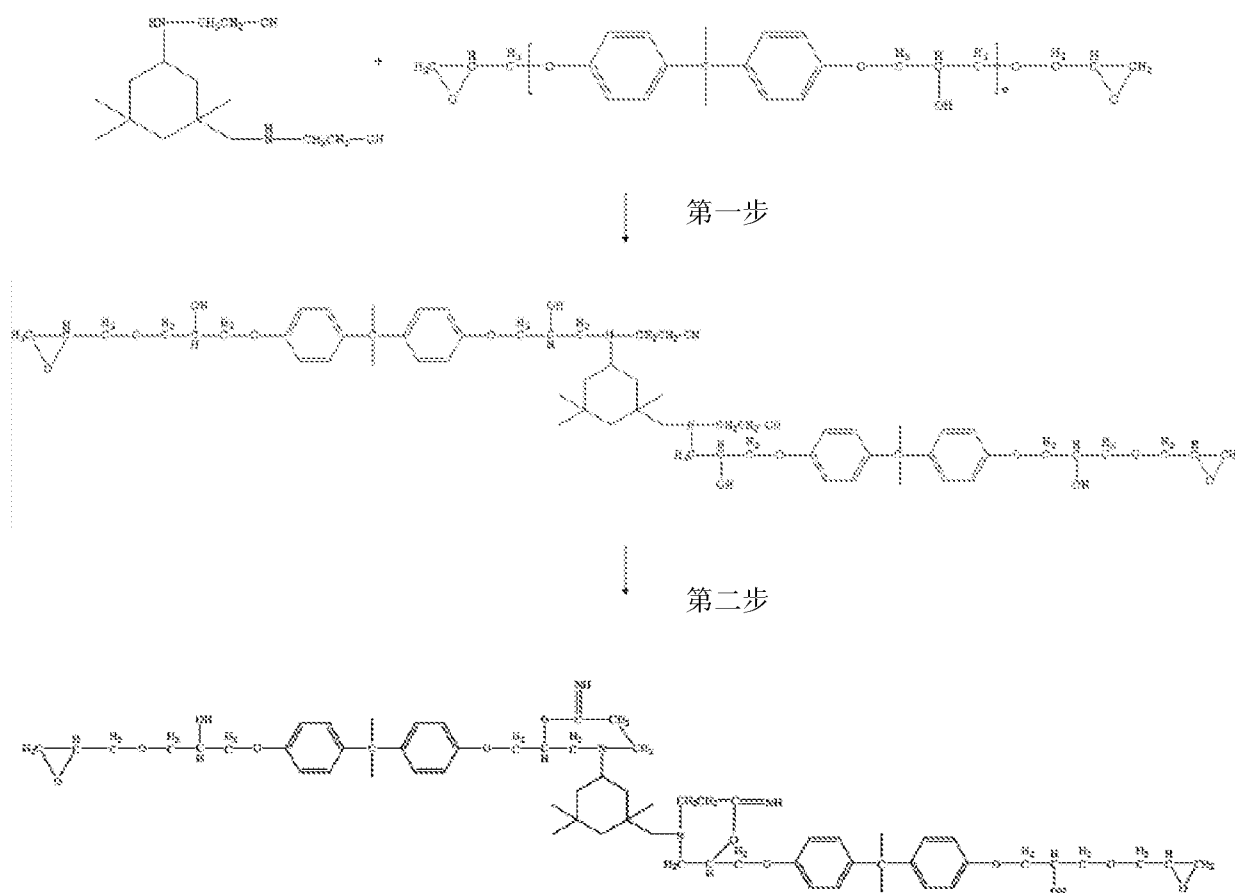
本发明中，所述稀释剂优选选自丁基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、分子主链含有 C12-C14 烷基的缩水甘油醚、苯甲醇、苯乙醇、壬基酚、碳酸丙烯酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二异丙醇甲醚、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

本发明中，所述消泡剂优选选自聚丙烯酸酯和改性有机硅中的至少一种。作为一种示例，所述消泡剂具体可以为毕克化学生产的 BYK066N、BYKA530、BYK141 和 BYK354 中的一种或多种。

在本发明的优选方案中，基于固化剂的总质量，所述固化剂中含有 55-75wt% 的烯腈化合物和胺类化合物的加合物。更优选的方案中，所述

固化剂包括如下质量百分比的各组分：基于固化剂的总质量，烯腈化合物和胺类化合物的加合物 55-75wt%，聚醚胺 25-45wt%。作为一种示例，所述聚醚胺可以为 D230、D400、D2000、T403 和 T5000 中的一种或多种，优选为 D230。

为了便于理解本发明环氧树脂材料的制备原理，下面以固化剂中含有丙烯腈、异弗尔酮二胺的加合物，环氧树脂主剂中主要为环氧树脂 E-51 的例子说明环氧树脂材料制备的主要反应过程。以下反应过程仅是一个示例，并非对本发明的限制。以下示例中第一步为环氧树脂主剂和固化剂在室温放置时的主要反应，第二步为升温至 40-85℃ 时的主要反应：



本发明第二方面提供一种环氧树脂材料，采用上文所述的制备方法制得。

本发明第三方面提供上文所述的环氧树脂材料的应用，所述环氧树脂材料应用于大型复合材料的制备，例如可应用于如下领域使用到或可能使用到的大型复合材料的制备：风电叶片、烟气脱硫塔、输变电设备、

高压气瓶、汽车车身、轨道交通车体、民航客机机翼、机头罩、游艇、渔船、房屋补强材料、隧道工程、大型仓储和体育用品等领域。更优选应用于风电叶片的制备。

大型复合材料是指在材料一次性固化成型过程中，环氧树脂组合物的使用量超过 1 吨的制件。

本发明提供的技术方案具有如下有益效果：

本发明的环氧树脂材料，在固化剂中引入-CN，由于 CN 的强吸电子效应，降低了氨基上的电子云密度，在进行固化反应时，抑制了氨基与环氧基的反应，从而增长混合体系适用期，并降低最高放热峰温度，出现放热峰的时间延长，可满足风电叶片等大型复合材料的施工工艺要求。对空气中的水分和二氧化碳的敏感度下降，可以更充分的在模具中流动。

利用本发明的方案制备环氧树脂材料时，适用期可达到 3-6h (100g, 25℃)，最高放热峰温度可低至 35-50℃，最高放热峰出现时间可延长至 430-600min。本发明制备环氧树脂材料时，在室温放置后进行升温反应，可有效改善固化物的耐热性、耐溶剂性和机械性能。本发明所制备的环氧树脂材料的 Tg 可达到 90-120℃，在优选方案中，更可达到 114℃以上；在浓度为 5%的盐酸中浸泡 60-90 天无明显变化，在优选方案中，更可达到浸泡 85 天以上无明显变化；拉伸强度可达到 60-80MPa，在优选方案中，更可达到 76 MPa 以上。

本发明的环氧树脂组合物制备的环氧树脂材料特别适用于 70-90 米大型风电叶片的制备。

具体实施方式

为了更好的理解本发明的技术方案，下面结合实施例进一步阐述本发明的内容，但本发明的内容并不仅仅局限于以下实施例。

以下实施例中所用的原料及来源详见表 1。

表 1 原料及来源

化学名称	厂家
异弗尔酮二胺（IPDA）	万华化学集团股份有限公司

二乙烯三胺 (DETA)	日本东曹株式会社
二苯基甲烷二胺 (MDA)	万华化学集团股份有限公司
聚醚胺 (D-230)	Huntsman 化工
丙烯腈	国药化学试剂有限公司
3-丁烯腈	国药化学试剂有限公司
3-戊烯腈	国药化学试剂有限公司
4-戊烯腈	国药化学试剂有限公司
DER 331	美国陶氏化学
XY622	安徽新远化工有限公司

以下实施例中可能涉及到的黏度均为如下测试条件测得：博勒飞黏度计，温度 25℃，18#转子；

对比例 1

(1) 烯腈化合物和胺类化合物的加合物（以下简称加合物）的制备

①丙烯腈采用旋转蒸发仪提纯，水泵抽真空，真空度为-0.2MPa，温度为 45℃，收集丙烯腈含量约 65wt%的馏分；

②将170g IPDA加入到反应釜中，氮气置换，升温55℃，在0.085g三乙胺的作用下，将106g①中所得馏分逐滴加入到反应釜中，滴加完成后反应6h，降温至室温，得所述烯腈化合物和胺类化合物的加合物。

(2) 环氧树脂材料的制备

环氧树脂主剂的制备：将 70g DER 331 加入到混合设备中，升温至 55℃并保持恒温；加入 15g XY622 和 15g BYKA530（毕克化学生产），70℃持续搅拌 2.5 小时，混合均匀，静置；

固化剂的制备：将 45g D-230 和 55g (1) 中制备的加合物加入反应釜中，使反应釜的温度保持在 35℃，充分搅拌 1.5 小时，混合均匀，静置 1 小时，将混合好地固化剂装入产品容器中，密封室温保存；

将所得的环氧树脂主剂和固化剂按照质量比为 4:1 混合均匀，脱泡后倒入模具中，在室温下放置 24h，得到环氧树脂材料。

100g 对比例 1 制备的环氧树脂材料在 25℃的适用期为 3h，最高放热

峰温度为 50℃，最高放热峰出现时间为 430min，固化物 Tg 为 90℃，在 5%HC1 中浸泡 60d 无明显变化，拉伸强度为 60MPa。

实施例 1

(1) 烯腈化合物和胺类化合物的加合物的制备（以下简称加合物）

①丙烯腈采用旋转蒸发仪提纯，水泵抽真空，真空度为-0.2MPa，温度为 45℃，收集丙烯腈含量约 65wt%的馏分；

②将170gIPDA加入到反应釜中，氮气置换，升温55℃，在0.085g三乙胺的作用下，将106g①中所得馏分逐滴加入到反应釜中，滴加完成后反应6h，降温至室温，得所述加合物。

(2) 环氧树脂材料的制备

环氧树脂主剂的制备: 将 70gDER 331 加入到混合设备中, 升温至 55℃并保持恒温; 加入 15gXY622 和 15gBYKA530, 70℃持续搅拌 2.5 小时, 混合均匀, 静置;

固化剂的制备: 将 45g D-230 和 55g (1) 中制备的加合物加入反应釜中, 使反应釜的温度保持在 35℃, 充分搅拌 1.5 小时, 混合均匀, 静置 1 小时, 将混合好地固化剂装入产品容器中, 密封室温保存;

将所得的环氧树脂主剂和固化剂按照质量比为 4:1 混合均匀, 脱泡后倒入模具中, 在室温下放置 24h, 然后升温至 40℃, 反应 3h, 得到环氧树脂材料。

100g 实施例 1 制备的环氧树脂材料在 25℃的适用期为 3h, 最高放热峰温度为 50℃, 最高放热峰出现时间为 430min, 固化物 Tg 为 102℃, 在 5%HC1 中浸泡 70d 无明显变化, 拉伸强度为 71MPa。

实施例 2

(1) 烯腈化合物和胺类化合物的加合物的制备（以下简称加合物）

①丙烯腈采用旋转蒸发仪提纯，水泵抽真空，真空度为-0.2MPa，温度为 45℃，收集中间含量约 65wt%的馏分；

②将170gIPDA加入到反应釜中，氮气置换，升温55℃，在0.085g三

乙胺的作用下,将106g①中所得馏分逐滴加入到反应釜中,滴加完成后反应6h,降温至室温,得所述加合物。

(2) 环氧树脂材料的制备

环氧树脂主剂的制备:将70gDER 331加入到混合设备中,升温至55℃并保持恒温;加入15gXY622和15gBYKA530,70℃持续搅拌2.5小时,混合均匀,静置;

固化剂的制备:将45g D-230和55g(1)中制备的加合物加入反应釜中,使反应釜的温度保持在35℃,充分搅拌1.5小时,混合均匀,静置1小时,将混合好地固化剂部分装入产品容器中,密封室温保存;

将所得的环氧树脂主剂和固化剂按照质量比为4:1混合均匀,脱泡后倒入模具中,在室温下放置24h,然后升温至85℃,反应7h,得到环氧树脂材料。

100g实施例2制备的环氧树脂材料在25℃的适用期为3h,最高放热峰温度为50℃,最高放热峰出现时间为430min,固化物T_g为93℃,在5%HC1中浸泡62d无明显变化,拉伸强度为65MPa。

实施例3

(1) 烯腈化合物和胺类化合物的加合物的制备(以下简称加合物)

①3-丁烯腈采用旋转蒸发仪提纯,水泵抽真空,真空度为-0.2MPa,温度为45℃,收集3-丁烯腈含量约65wt%的馏分;

②将103gDETA(二乙烯三胺)加入到反应釜中,氮气置换,升温55℃,在0.26gKOH的催化下,将201g①中所得馏分逐滴加入到反应釜中,滴加完成后反应6h,降温至室温,得所述加合物。

(2) 环氧树脂材料的制备

环氧树脂主剂的制备:将70gDER 331加入到混合设备中,升温至55℃并保持恒温;加入15gXY622和15gBYKA530,70℃持续搅拌2.5小时,混合均匀,静置;

固化剂的制备:将25g D-230和75g(1)中制备的加合物加入反应釜中,使反应釜的温度保持在35℃,充分搅拌1.5小时,混合均匀,静

置 1 小时，将混合好的固化剂装入产品容器中，密封室温保存；

将所得的环氧树脂主剂和固化剂按照质量比为 7:1 混合均匀，脱泡后倒入模具中，在室温下放置 24h，升温至 50℃，反应 4h 得到环氧树脂材料。

100g 实施例 3 制备的环氧树脂材料在 25℃的适用期为 6h，最高放热峰温度为 35℃，最高放热峰出现时间为 600min，固化物 Tg 为 120℃，在 5%HC1 中浸泡 90d 无明显变化，拉伸强度为 80MPa。

实施例 4

(1) 烯腈化合物和胺类化合物的加合物的制备（以下简称加合物）

① 4-戊烯腈采用旋转蒸发仪提纯，水泵抽真空，真空度为 -0.2MPa，温度为 45℃，收集 4-戊烯腈含量约 65wt% 的馏分；

② 将 230g D-230（聚醚胺）加入到反应釜中，氮气置换，升温 55℃，在 0.23g 六氢吡啶的催化下，将 243g ① 中所得馏分逐滴加入到反应釜中，滴加完成后反应 6h，降温至室温，得所述加合物。

(2) 环氧树脂材料的制备

环氧树脂主剂的制备：将 70g DER 331 加入到混合设备中，升温至 55℃ 并保持恒温；加入 15g XY622 和 15g BYKA530，70℃ 持续搅拌 2.5 小时，混合均匀，静置；

固化剂的制备：将 25g D-230 和 75g (1) 中制备的加合物加入反应釜中，使反应釜的温度保持在 35℃，充分搅拌 1.5 小时，混合均匀，静置 1 小时，将混合好的固化剂装入产品容器中，密封室温保存；

将所得的环氧树脂主剂和固化剂按照质量比为 5:1 混合均匀，脱泡后倒入模具中，在室温下放置 24h，升温至 80℃，反应 7h，得到环氧树脂材料。

100g 实施例 4 制备的环氧树脂材料在 25℃的适用期为 4.7h，最高放热峰温度为 43℃，最高放热峰出现时间为 520min，固化物 Tg 为 114℃，在 5%HC1 中浸泡 85d 无明显变化，拉伸强度为 76MPa。

以上实施例 1-4 中，所用的烯腈化合物和胺类化合物的加合物也可不采用实施例中的方法制备，而直接采用现有的符合同等要求的原料，也可通过商业渠道购买。

对比例 1 在制备环氧树脂材料时，仅是室温放置，而没有升温反应的步骤，相比于后续将温度升至 40-85℃进行反应的实施例，对比例 1 制得的环氧树脂材料的 Tg 值较低，且耐溶剂性、拉升强度均不如其他实施例。实施例 1-2，其升温反应温度分别为 40℃、85℃，相比于升温反应温度 50-80℃的实施例 3-4，其制备的产品耐溶剂性、Tg 值、拉升强度均逊色于实施例 4-5。此外，实施例 3-4 具有更长的适用期，放热温度也更高，最高放热峰出现时间也得到较大幅度的延长。

本领域技术人员可以理解，在本说明书的教导之下，可对本发明做出一些修改或调整。这些修改或调整也应当在本发明权利要求所限定的范围之内。

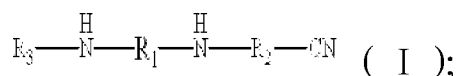
权 利 要 求

1、一种环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：将经室温放置的含有环氧树脂主剂和固化剂的混合物升温至 40-85℃ 反应固化，优选的，将所述混合物升温至 50-80℃ 反应固化；所述固化剂中含有烯腈化合物和胺类化合物的加合物。

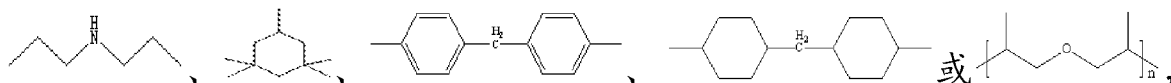
2、根据权利要求 1 所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，升温后反应 3-7h，优选为 4-7h。

3、根据权利要求 1-2 任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，在将所述混合物升温进行反应固化之前，将所述混合物室温放置 24h 以上。

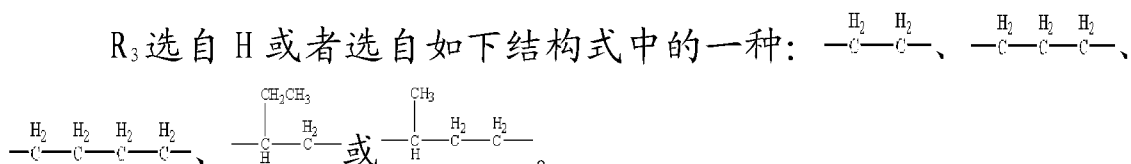
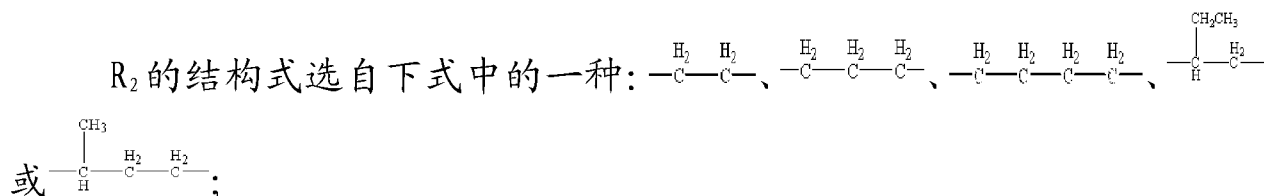
4、根据权利要求 1-3 任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述烯腈化合物和胺类化合物的加合物包含具有如下结构式 (I) 的化合物中的一种或多种：



其中，式 (I) 中 R_1 的结构式选自下式中的一种：



其中的 n 值为 1-6 的整数；



5、根据权利要求 1-3 任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述烯腈化合物为丙烯腈、3-丁烯腈、2-戊烯腈、3-戊烯腈和 4-戊烯腈中的一种或几种，优选为丙烯腈；

所述胺类化合物为二乙烯三胺、三乙烯四胺、聚醚胺、1,3-环己基二甲胺、异弗尔酮二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、二氨甲基环己基甲烷和二苯基甲烷二胺中的一种或多种，优选为异弗尔酮二胺。

6、根据权利要求1-5任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述加合物为胺类化合物和烯腈化合物按照摩尔比为1:(1-4)加成制得。

7、根据权利要求1-6任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述烯腈化合物和胺类化合物的加合物按照包括如下步骤的方法制得：胺类化合物和烯腈化合物在45-85℃进行加成反应，优选为在55-75℃进行加成反应；

优选的，将胺类化合物加热至45-85℃后，更优选为加热至55-75℃后，再将烯腈化合物以滴加的方式加入。

8、根据权利要求7所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，加成反应的时间为5-10h，优选为6-7h。

9、根据权利要求7-8任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，在碱性催化剂作用下进行所述加成反应，碱性催化剂的用量为胺类化合物质量的0.01%-0.3%。

10、根据权利要求7-9任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述烯腈化合物的纯度为50wt%以上；

优选的，所述烯腈化合物采用包括如下步骤的方法提纯制得：将烯腈化合物在真空度为-0.5~-0.05MPa，温度为20~60℃的条件下蒸馏。

11、根据权利要求1-10任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述环氧树脂主剂和固化剂的质量比为(3-8):1，优选为(3.5-7):1。

12、根据权利要求1-11任一项所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述环氧树脂主剂包括如下质量百分比的各组分：基于环氧树脂主剂的质量，环氧树脂60-80wt%，稀释剂2-20wt%，消泡剂1-20wt%。

13、根据权利要求12所述的环氧树脂材料的制备方法，其特征在于，所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂中的一种或多种；

优选的,所述环氧树脂的环氧值为 0.1-0.65,室温下为液体;更优选环氧值为 0.1-0.65、室温下为液体的双酚 A 型环氧树脂。

14、根据权利要求 12 所述的环氧树脂材料的制备方法,其特征在于,所述稀释剂选自丁基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、分子主链含有 C12-C14 烷基的缩水甘油醚、苯甲醇、苯乙醇、壬基酚、碳酸丙烯酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二异丙醇甲醚、甲苯和二甲苯中的一种或多种;

所述消泡剂选自聚丙烯酸酯和改性有机硅中的至少一种;

15、根据权利要求 1-14 任一项所述的环氧树脂材料的制备方法,其特征在于,基于固化剂的总质量,所述固化剂中含有 55-75wt%的烯腈化合物和胺类化合物的加合物;

优选的,基于固化剂的总质量,所述固化剂中还含有 25-45wt%的聚醚胺。

16、一种环氧树脂材料,其特征在于,采用权利要求 1-15 任一项所述的制备方法制得。

17、权利要求 16 所述的环氧树脂材料的应用,其特征在于,所述环氧树脂材料应用于大型复合材料的制备,优选用于风电叶片的制备。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/103949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/20 (2006.01) i; C08G 59/50 (2006.01) i; C08G 59/56 (2006.01) i; C08G 59/40 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i; C08L 63/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 59/-; C08L 63/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CPRS, CNKI, CNTXT: 环氧, 固化, 交联, 脲, 胺, 加合, 加成, 风电, epoxy, harden, crosslink, cross link, nitrile, amine, adduct, adduction, addition, wind power

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101418070 A (BEIJING COMPOSITE MATERIAL CO., LTD., BEIJING FRP RESEARCH & DESIGN INSTITUTE) 29 April 2009 (29.04.2009), description, page 2, lines 5-24, page 3, line 11 to page 4, line 27 and page 6, lines 3-5	1-17
Y	CN 105566854 A (CHANGZHOU BAMSTONE COMPOSITE MATERIAL CO., LTD.) 11 May 2016 (11.05.2016), description, paragraphs [0012]-[0027]	1-17
A	CN 102924693 A (SHANGHAI NET CHEMICAL NEW MOULD MATERIALS CO., LTD.) 13 February 2013 (13.02.2013), entire document	1-17
A	CN 105567144 A (SHANGHAI HUITIAN NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 11 May 2016 (11.05.2016), entire document	1-17
A	CN 103524717 A (DONGFANG TURBINE CO., LTD.; DONGFANG ELECTRIC CORPORATION) 22 January 2014 (22.01.2014), entire document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 June 2018	Date of mailing of the international search report 20 June 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Na Telephone No. (86-10) 62084469

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/103949

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101418070 A	29 April 2009	CN 101418070 B	12 January 2011
CN 105566854 A	11 May 2016	None	
CN 102924693 A	13 February 2013	None	
CN 105567144 A	11 May 2016	None	
CN 103524717 A	22 January 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/103949

A. 主题的分类 C08G 59/20(2006.01)i; C08G 59/50(2006.01)i; C08G 59/56(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 63/02(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08G 59/-; C08L 63/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPODOC, CPRS, CNKI, CNTXT:环氧, 固化, 交联, 脰, 胺, 加合, 加成, 风电, epoxy, harden, crosslink, cross link, nitrile, amine, adduct, adduction, addition, wind power		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101418070 A (北京玻璃钢院复合材料有限公司) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29) 说明书第2页第5-24行、第3页第11行-第4页第27行, 第6页第3-5行	1-17
Y	CN 105566854 A (常州百思通复合材料有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 说明书第[0012]-[0027]段	1-17
A	CN 102924693 A (上海立汰新模具材料有限公司) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 全文	1-17
A	CN 105567144 A (上海回天新材料有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-17
A	CN 103524717 A (东方电气集团东方汽轮机有限公司) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-17
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 6月 12日		国际检索报告邮寄日期 2018年 6月 20日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张娜 电话号码 (86-10) 62084469

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/103949

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	101418070	A	2009年 4月 29日	CN 101418070 B	2011年 1月 12日
CN	105566854	A	2016年 5月 11日	无	
CN	102924693	A	2013年 2月 13日	无	
CN	105567144	A	2016年 5月 11日	无	
CN	103524717	A	2014年 1月 22日	无	