[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 39/02
C09D139/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98122679.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130423C

[22] 申请日 1998.11.19 [21] 申请号 98122679.5

[30] 优先权

[32] 1997.11.19 [33] US [31] 08/974284

[71] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 F·H·沃克 W·E·斯塔纳
A·K·史密斯

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 以聚乙烯胺与哌嗪衍生物的混合物为基的聚酰胺熟化剂

[57] 摘要

本发明公开一种用于环氧树脂熟化的胺终止聚酰胺树脂组成物，包括脂肪单酸、二聚酸、聚乙烯胺以及哌嗪环，该哌嗪环包括每摩尔具有 2 或 3 个 N－H 官能度的多胺，该多胺选自由哌嗪或 N－的氨基烷基哌嗪组成的类，其中烷基链是 C2－C6 烷基链，其脂肪单酸的当量与二聚酸的当量比范围可约为 0.001：1 至约 1：1，含多胺的哌嗪环与聚乙烯胺的摩尔比范围可约为 0.1：1 至约 1：1，多胺的摩尔量与酸的当量比范围为 0.6：1 至约 1.2：1。同时公开了含有上述聚酰胺树脂的涂料组成物。

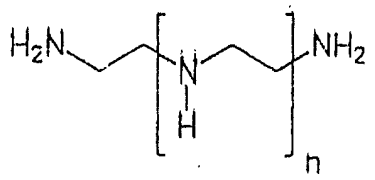
ISSN1008-4274

1. 一种含有混合物反应产物的环氧硬化剂组成物，包括：

(a) 脂肪单酸，

(b) 二聚酸，

(c) 如下结构式的聚乙烯胺



，

其中 n 为 1-6 的整数及

(d) 含哌嗪的多胺，该多胺是哌嗪或 N-氨基-（C2-C6）-烷基哌嗪，

以下列比例反应：

(1) 脂肪单酸的当量/二聚酸当量：0.001~1:1；

(2) 含哌嗪的多胺摩尔量/聚乙烯胺摩尔量：0.1~1:1；及

(3) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.6~1.2:1。

2. 如权利要求 1 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该混合物以下列比例反应：

(1) 脂肪单酸的当量/二聚酸当量：0.05~0.35:1；

(2) 含哌嗪多胺的摩尔量/聚乙烯胺摩尔量：0.3~0.8:1；和

(3) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.9~1.15:1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组合物，其特征在于该脂肪单酸为妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该二聚酸为 75 至 90 重量%的二聚酸。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该含哌嗪的多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该脂肪单酸是妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸，该二聚酸是 75 至 90 重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺，该含哌嗪多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该二聚酸是 75 至 90 重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺，和该含哌嗪多胺是胺基乙基哌嗪。

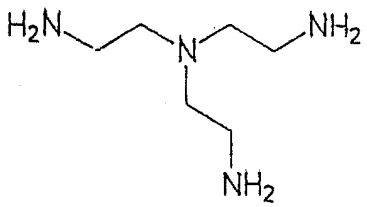
9. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于脂肪单酸当量/二聚酸当量以 0.15~0.25:1 互相反应。

10. 一种环氧硬化剂组成物包括二种或多种选自由下列组分组成的类，

(a) 脂肪单酸。

(b) 二聚酸，

(c) 如下结构式的聚乙烯胺



，

其中 n 为 1-6 整数，

(d) 含哌嗪的多胺为哌嗪或 N-胺基-(C2-C6)-烷基哌嗪，

(e) 聚乙烯胺和二聚酸的反应产物；

(f) 含哌嗪的多胺和二聚酸的反应产物，这里的多胺是哌嗪或 N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(g) 含哌嗪的多胺和脂肪单酸的反应产物，这里的多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪;

(h) 聚乙烯胺和脂肪单酸的反应产物;

(i) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺以及二聚酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪;

(j) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪;

(k) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪;

(l) 聚乙烯胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物；和

(m) 含哌嗪的多胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪;

上述组分的量足以提供以下的比例:

(1) 脂肪单酸当量/二聚酸当量：0.001~1:1;

(2) 含哌嗪的多胺的摩尔量/聚乙烯胺的摩尔量：0.1-1:1；和

(3) 多胺的总摩尔量/酸的总当量0.6-1.2:1。

11. 如权利要求10所述的环氧硬化剂，其特征在于其比例为:

(1) 脂肪单酸当量/二聚酸当量：0.05-0.35:1;

(2) 含哌嗪多胺的摩尔量/聚乙烯的摩尔量：0.3-0.8:1；及

(3) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.9-1.15:1。

12. 如权利要求10所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该脂肪单酸是妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸，该二聚酸是75~90重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺，该含哌嗪的多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

13. 一种保护或装饰用涂料组成物，包括聚环氧化合物树脂和如权利要求1、2、10或11所述的环氧硬化剂组成物。

以聚乙烯胺与哌嗪衍生物的混合物为基的聚酰胺熟化剂

本发明涉及环氧树脂的聚酰胺熟化剂，这里的环氧树脂用于制备涂料及有关产品。

以环氧树脂为基的涂料是重要的工业产品。这类产品被最大量地用于保护和装饰大型的金属和沉凝土结构物，例如桥梁、船舶、工业用容器等，即在那里涂料必须是在露天条件下进行使用的。这类环氧树脂涂料已被证明具有耐腐蚀、防水、耐磨、抗溶解和其他理想的优异综合性能，而且也相当合算。

大多数打算作露天使用的环氧树脂涂料都使用多官能胺作为熟化剂，或者单独使用，或者在某些情况下与其它熟化剂共同使用。有几种胺熟化剂现已进入市场，包括脂肪族胺、酰氧基胺、胺加合物、曼尼希碱和聚酰胺。 W.R.亚希克罗夫特(Asheroft)著的《环氧树脂熟化剂》，在 B.埃里斯(Ellis)编的《化学与环氧树脂技术》，伦敦，布莱基(Blackie)学会会员和专业人员， 1993， 37-71 页中对其有更详尽的描述。

在这类熟化剂中，聚酰胺对于涂料的配方是特别重要的一类熟化剂。聚酰胺中含有二聚脂肪酸(二聚酸)与聚乙烯胺的反应产物，经常但不是必须还有单体脂肪酸。二聚酸由一定的单体脂防酸低聚作用制得，一般为妥尔油脂肪酸(TOFA)，虽然有时用其它植物酸代替。一般商用产品大部分(>70%)含有二聚物，其余为三聚物和更高的低聚物，以及少量的(一般少于 5%)单体脂肪酸。任何一种更高级聚乙烯胺都可以用于制备聚酰胺，例如二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)或五乙基六胺(PEHA)，但是在实际的工业做法中，最常用的聚乙烯胺是 TETA 。

选用聚酰胺的原因是由于它可使涂料的配方耐腐蚀性和肪水性有一极好的结合，这大概不会是因为原材料的脂防特性而使其有了疏水性。

聚酰胺还能使涂料具有很好的挠性、适当的熟化速度(干燥时间)，并且与其它一些硬化剂相比，不易渗到表面而引起涂料表面外观问题(工业上称作渗出物、湿晕及喷霜)。此外，由于脂防酸和二聚酸的成本较低，聚酰胺是可买到的最经济的熟化剂之一。

虽然如此，聚酰胺熟化剂的有些性能还有待提高。

根据环保法规，同样根据涂料制造商及其用户对降低涂料中的溶剂含量的要求，必须降低涂料中所用粘合剂的粘度，环氧基涂料也不例外。聚酰胺熟化剂有时能提供多种不同的粘度。因此，一家制造商(气体与化学产品公司)提供的酰胺熟化剂，其粘度室温下为 330,000cP ，品名为 Ancamide ®220)， 40,000cP(Ancamide 260A)以及 11,000cP(Ancamide 350A)。然而，随着这些产品中熟化剂粘度的降低，一般来说胺氢当量(AHEW)也随之降低。对于上述聚酰胺，其 AHEW 分别为 185 、 120 和 100 。

也可以得到不同粘度的环氧树脂。使用最普遍的环氧树脂是以双酚 A 的二环氧甘油醚(DGEBA)为基，和以高分子量低聚物为基，这种高分子量低聚物是由加入双酚 A 对 DGEBA 进行改进来制备。这类环氧树脂一般来说是双官能的，或稍低于双官能，并由其环氧当量(EEW)来表征。因此，当量为 180 的双酚 A 衍生环氧树脂，其粘度约为 8500cP 。稍稍将 EEW 增加至 190 ，其粘度约增加至约 12,000cP 。当量为约 300 ，或者将这种环氧树脂相当快速地部分结晶成半固态，以及当量高于 400 时，它们都为固态，因此无法测得其室温下的粘度。然而，推断提取 EEW 范围为 450 至 500 ，直至 100%固态含量的环氧树脂试样的溶剂在室温下粘度至少为几百万 cP 。

在涂料的配方中，通常有利的是使用较高分子量环氧树脂，例如其当量为 450 至 500(工业上称作 “ 1 型” 树脂)。高分子量树脂明显地缩短涂料的指触干时间。而且，较高分子量环氧树脂与有较低分子量环氧树脂相比，制备的涂料，其韧性和抗冲击性更好。不足之处是，较高分子量环氧树脂的高粘度，需要使用含量较高的溶剂，来达到适用的粘度。

在涂料配方中减少所需溶剂含量的一种方法是随着粘度的下降加入

硬化剂。然而，如上所述，较低粘度的聚酰胺熟化剂，其当量也较低。一般来说，环氧树脂与硬化剂以约 1:1 环氧基团/胺氢的理想配比相混合。以这个比例相混，涂膜的大多数性能，如抗张强度、交联点密度、抗溶解性等等，都为最佳。以 1:1 理想配比配方为例，其中有 500 份粘度为几百万 cP 在一固态基础上 EEW 为 500 的环氧树脂以及如上所述的商用聚酰胺熟化剂。具有 Ancamide 220 熟化剂的配方包含 185 份粘度为 330,000cP 的硬化剂。 Ancamide 220 熟化剂将粘度稀释到某个中等水平。在含有 Ancamide 350A 熟化剂的配方中，熟化剂的粘度只有 11,000cP，但其中只有 100 份用来稀释环氧树脂。实际上，上述这些配方的最后粘度并没有明显的不同，因此，只能适当地降低涂料中所用溶剂的量。很清楚的一点是，对于低粘度聚酰胺熟化剂，比现有技术的聚酰胺需要更高的当量。

在很多情况下，限制溶剂的使用，必须使用低分子量环氧树脂，以代替较好的较高分子量环氧树脂，而并不考虑所用熟化剂的粘度。如上所述，这样就会增加涂料的指触干时间。因此，对于熟化剂，必须要求能够减少环氧涂料的指触干时间，尤其是那些以液态环氧树脂为基的。

如上所述，熟化剂在熟化过程中容易浮起在涂料的表面。这样会在涂料表面留下一层油脂膜而有损于外观，而且当环氧为初始或中间涂层时将会使中间涂层失去粘性。在不利的应用环境中，比如高湿度，涂料表面胺的浓缩会使表面出现白色沉淀物，这可能是碳酸氢盐和/或氧基甲酸酯盐，工业上称之为湿晕问题。而聚酰胺要比某一类熟化剂好一些，尤其是酰氨基胺和未改性聚乙烯胺，在这方面，他们还远没有完善。另外，现有技术中的高粘度聚酰胺会出现的渗出物和湿晕现象都少于低粘度聚酰胺。已经发现，在将配方中的环氧和胺组分相混后，再等待一段时间，一般来说等 0.5 至 1 小时或更长时间，渗出物和湿晕现象可以减少或甚至消除。这就是所谓的诱导时间。

然而，如果在环氧涂料配方中减少溶剂含量和环氧分子量，则已经发现涂料的适用期也缩短了。适用期是指将配方中的胺和环氧成分相混后此时涂料的粘度保持足够低而能够使用的这段时间。适用期的缩短是

简单的化学动力学结果：溶剂含量和当量的减少，都会引起官能团浓度的增加，因此反应速度加快而使粘度增加．所以，对于熟化剂，必须减少渗出物和湿晕现象，这样就可以缩短或消除诱导时间．

为了很好地保护金属被涂物，必须使涂料很好地粘结在被涂物上，尤其是在潮湿条件下，例如克利弗兰得凝聚温度试验．而环氧涂料一般来说都具有较好的粘性，但仍然需要改进其粘结性能，尤其是在条件苛刻的被涂物上，例如冷轧钢(CRS)．

最后，对于熟化剂，必须要求其能够使环氧涂料具有很好的抗腐蚀性以及较长的使用寿命．

美国专利 2,450,940 和 2,705,224 都描述用于熟化环氧树脂的聚酰胺树脂的制备方法，该方法是使二聚或多聚脂肪酸与聚乙烯胺如 1,2-乙二胺(EDA)和 DETA 发生缩合作用．

美国专利 5,021,482 描述由多聚脂肪酸与胺的混合物来制备聚酰胺的方法，这里的胺混合物中含有一个聚亚烷基多胺和一个 N-氨烷基-哌嗪，最好是 N-氨乙基哌嗪(AEP)．聚酰胺用作 PVC 增塑溶胶的粘结促进剂．因为在这种粘结促进剂中，高的胺含量破坏了这种增塑溶胶的表面涂层中所用的酸催化剂，本发明目的在于制备含胺量少于约 225 的聚酰胺．为了达到这种低的含胺量，所用胺按重量计的百分比小于 30%，最好小于 25%．虽然在(上述专利)'482 中没有报导净聚酰胺的粘度，但是实例 1 的产品粘度在 25 ℃时为 8,880cP，计算固体只有 50%，假设成分中每 295 克聚合脂肪酸失去 1 摩尔水．因此，这些产品的粘度非常高，这对现在应用的涂料意义不大，因为环境法要求在最后的涂料配方中只可使用少量溶剂．

CS266519 公开的一种聚酰胺树脂范围非常宽，这种聚酰胺树脂由羧酸(平均分子量 146-650)与多胺缩合而制得，这里的多胺由 20~90%的脂肪族多胺 $H_2N(CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_{1-4}NH_2$ 和 10~80%的杂环多胺 $H_2N(CH_2CH_2NH)_{0-4}CH_2CH_2Z(CH_2CH_2N)_{0-4}H$ 组成．

将特定量范围含有多胺的哌嗪环与聚酰胺组成物相掺合，就可以制备聚酰胺熟化剂，这里的多胺每摩尔具有 2 或 3 个 N-H 官能度，选自由

哌嗪和 N-胺烷基哌嗪组成的类；这里的聚酰胺组成物中含有脂肪酸、二聚酸和聚乙烯胺；制得的熟化剂比现有技术的聚酰胺在相当粘度时有较高的胺氢当量(AHEW)．而且，将这些聚酰胺掺入到环氧涂料配方中，得到的涂料相对现有技术中聚酰胺来说，具有更低的溶剂含量、更快的干燥速度、更好的湿粘附、减少渗出物和更好的抗腐蚀性。

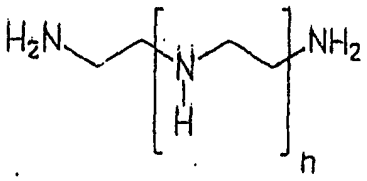
具体来说，本申请提供了如下发明：

（1）一种含有混合物反应产物的环氧硬化剂组成物，包括：

(a) 脂肪单酸，

(b) 二聚酸，

(c) 如下结构式的聚乙烯胺



其中 n 为 1-6 的整数及

(d) 含哌嗪的多胺，该多胺是哌嗪或 N-氨基-（C2-C6）-烷基哌嗪，

以下列比例反应：

(i) 脂肪单酸的当量/二聚酸当量：0.001－1:1；

(ii) 含哌嗪的多胺摩尔量/聚乙烯胺摩尔量：0.1－1:1；及

(iii) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.6－1.2:1。

（2）．如上述（1）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该混合物以下列比例反应：

(i) 脂肪单酸的当量/二聚酸当量：0.05－0.35:1；

(ii) 含哌嗪多胺的摩尔量/聚乙烯胺摩尔量：0.3－0.8:1；和

(iii) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.9－1.15:1。

（3）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组合物，其特征在于该脂肪单酸为妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸。

（4）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该二聚酸为 75 至 90 重量%的二聚酸。

（5）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺。

（6）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该含哌嗪的多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

（7）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该脂肪单酸是妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸，该二聚酸是 75 至 90 重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺，该含哌嗪多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

（8）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该二聚酸是 75 至 90 重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺，和该含哌嗪多胺是胺基乙基哌嗪。

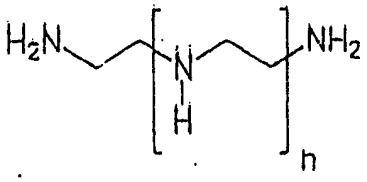
（9）．如（1）或（2）所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于脂肪单酸当量/二聚酸当量以 0.15－0.25:1 互相反应。

（10）．一种环氧硬化剂组成物包括二种或多种选自由下列组分组成的类，

(a) 脂肪单酸，

(b) 二聚酸，

(c) 如下结构式的聚乙烯胺



其中 n 为 1-6 整数，

(d) 含哌嗪的多胺为哌嗪或 N-胺基-(C2-C6)-烷基哌嗪，

(e) 聚乙烯胺和二聚酸的反应产物；

(f) 含哌嗪的多胺和二聚酸的反应产物，这里的多胺是哌嗪或 N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(g) 含哌嗪的多胺和脂肪单酸的反应产物，这里的多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(h) 聚乙烯胺和脂肪单酸的反应产物；

(i) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺以及二聚酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(j) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(k) 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

(l) 聚乙烯胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物；和

(m) 含哌嗪的多胺、二聚酸以及脂肪单酸的反应产物，上述多胺是哌嗪或N-胺基-（C2-C6）-烷基哌嗪；

上述组分的量足以提供以下的比例：

(i) 脂肪单酸当量/二聚酸当量：0.001-1:1；

(ii) 含哌嗪的多胺的摩尔量/聚乙烯胺的摩尔量：0.1-1:1；和

(iii) 多胺的总摩尔量/酸的总当量0.6-1.2:1。

(11). 如(10)所述的环氧硬化剂，其特征在于其比例为：

(i) 脂肪单酸当量/二聚酸当量：0.05-0.35:1；

(ii) 含哌嗪多胺的摩尔量/聚乙烯的摩尔量：0.3-0.8:1；及

(iii) 多胺的总摩尔量/酸的总当量：0.9-1.15:1。

(12). 如(10)所述的环氧硬化剂组成物，其特征在于该脂肪单酸是妥尔油脂肪酸和/或大豆脂肪酸，该二聚酸是 75-90 重量%二聚酸，该聚乙烯胺是三亚乙基四胺和/或四亚乙基五胺，该含哌嗪的多胺是哌嗪和/或胺基乙基哌嗪。

(13). 一种保护或装饰用涂料组成物，包括聚环氧化合物树脂和如(1)、(2)、(10)或(11)所述的环氧硬化剂组成物。

本发明中的脂肪酸主要由那些 C12~C22 一元羧酸组成，一元羧酸中含有 0 至约 4 个不饱和单元。通常情况下，这种脂肪酸是由天然产品的甘油三酸酯衍生的混合物。纯脂肪酸或纯脂肪酸的混合物、例如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等等都可以使用，也可以使用上述任意一种脂肪酸的酯，尤其是 C_1 至 C_4 酸、甘油的甘油三酸酯和脂肪酸。也可以用异硬脂酸，即所谓的单体酸。单体酸基本上是从制备二聚酸时衍生的 C18 脂肪单酸流。

优选的脂肪酸是妥尔油脂肪酸和大豆脂肪酸，最好的脂肪酸是妥尔油脂肪酸。

“二聚的”或“二酸物”或“聚合”脂肪酸一般是指由不饱和脂肪酸得到的聚合酸。有关内容在 T.E 布雷亚(Breuer)的“二聚酸”、J.I.克罗施维茨(Kroschwitz 编的《化学工艺 Kirk-Othmer 大全》第四版，维里(Wiley)，纽约 1993，第 8 卷，第 223-237 页中有更详细的描述。它们是在压力下使脂肪酸聚合制备的，然后用蒸馏除去大部分不饱和脂肪单酸。最后的二聚酸产品中通常含有一些脂肪单酸，主要是二聚酸，还有三聚酸和更高级的酸。用各种可控的脂肪单酸含量就可以制备二聚酸产品。二聚酸与三聚酸和更高级酸之间的比例是可变的，这由工艺条件和不饱和酸原料来定。二聚酸还可进一步例如通过氢化作用来加工，以降低不饱和程度和产品的着色。为本发明目的而制备的二聚酸中，其单酸含量范围从大于 0 至 26 重量%，二聚酸含量范围为约 30 至 97 重量%，三聚酸和更高级酸的含量为约 3 至 70 重量%。然而，随着三聚酸含量的增加，必须增加多胺和/或脂肪单酸的用量，以保持最终产品的粘度，因为三聚酸和更高级酸的高官能度将导致更多的分支，并增加产品的分子量，这对本领域的技术人员应该了解。本发明中还可以使用三聚酸酯，

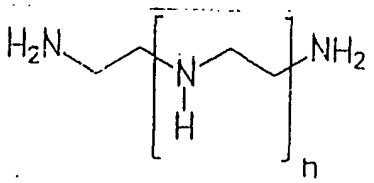
尤其是 C_1 至 C_4 烷基酯。

较好的二聚酸是用那些含有 75%至 90%范围的二聚酸制备的，这些二聚酸例如从不饱和脂肪酸油酸和亚油酸，以及其他成分从 TOFA 、大豆脂肪酸，菜籽脂肪酸等中得到，最好的二聚酸是 Empol 1018 和 Empol 1019 二聚酸(Henkel 公司)，Sylvdym T-18 二聚酸(Arizona Chem.)以及 Unidyme 18 二聚酸(Union Camp)。

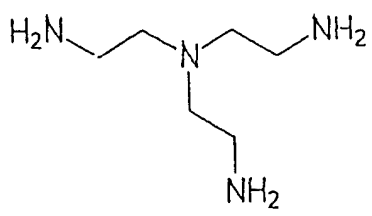
反应混合物中的脂肪单酸与二聚酸的当量比可以从约 0.001:1 变到约 1:1，较好的是从 0.05:1 至 0.35:1，最好是从 0.15:1~0.25:1 。酸的当量可以通过用醇的氢氧化物滴定方法来测得，这在本领域是十分有名的。

虽然脂肪单酸是可以分别加入到反应混合物必须有的组分中，但是所需的脂肪单酸也可能在二聚酸组分中出现，因为在制得的二聚酸中很有可能含有一些起始脂肪单酸。另外，还可以对二聚酸进行加工，以使脂肪单酸的当量满足要求，有时候，还可以另加一些脂肪单酸。

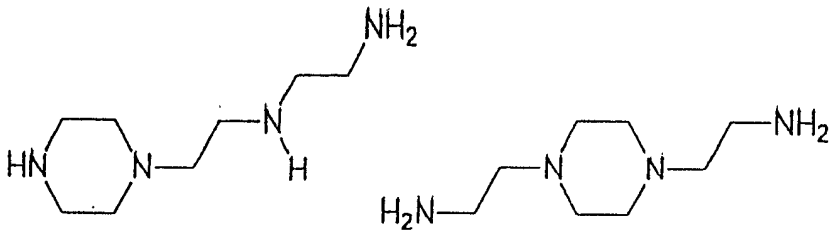
本发明中的聚乙烯胺的结构式如下:



其中 n 是 1 至 6 范围的一整数。本领域的技术人员都知道， n 大于或等于 2 的商用聚乙烯胺都不是纯产品而是混合物，还含有相当多的分支和环状同族元素，这里的同族元素是指含有相同的杂原子数，这里是指氮，因此， TETA 不仅含有如上所述的 n:2 的线形结构，还含有分支异构体:



以及下面两种环状同族元素:



也可以用聚乙烯胺混合物．可用的聚乙烯胺中包括 DETA 、TETA、 TEPA、 PEHA 以及更高级聚乙烯胺.较好的聚乙烯胺是 TETA 和 TEPA 。

含有每摩尔具有 2 或 3 个 N-H 官能度的多胺的哌嗪环，选自由哌嗪和 N-胺烷基-哌嗪组成的类，这里的烷基链是 C2 至 C6 烷基链。较好的含有多胺的哌嗪环是哌嗪和 AEP 。已经发现， AET 与羧酸的缩合作用首先出现在起始胺处，只留下一个活性氢与环氧树脂反应。如果哌嗪只在一端与羧酸反应，那末也只留有一个活性氢与环氧树脂反应。根据这种方法，当用高粘度环氧树脂按配方制作时，增加最终聚酰胺的当量将导致降低粘度的理想结果.

在本发明实践中，含有多胺的哌嗪环与聚乙烯胺的摩尔比也是关键.从上面已经看到，这个比例对最终产品的 AHEW 有很大影响.已经测定，由于所用聚酰胺中的哌嗪环内含有多胺，在冷轧钢(CRS)被涂物经受湿气冷凝的作用后，其粘结性将有所改进.含多胺的哌嗪环与聚乙烯胺之间的摩尔比范围为约 0.1:1 至约 1:1 ，较好的为 0.3:1~0.8:1 。

多胺(包括含有多胺的哌嗪环)的总摩尔量与酸的当量比也是决定最后所得聚酰胺性能的关键参数.这个参数对分子量有很大影响，因此也对所产的聚酰胺粘度有很大影响.确实，如果胺对于酸的过量不够大，那末整个组分会凝胶化.此外，这个比例也影响最终产品的 AHEW ，而且对缩合反应完成后未反应多胺的量有影响.多胺的摩尔量与酸的当量之间的比例范围，较合适的是约 0.6:1 至约 1.2:1,较好的为 0.9:1~1.15:1 。

根据需要，还可以通过加入聚乙烯胺或其它多胺来改进组成物.这方面的实例包括加入编-亚二甲苯基二胺、各种二胺基环已烷的异构体、

异佛尔酮二胺、 3,3′-二甲基-4,4′-二胺基双环已基甲烷、 4,4′-二胺基双环已基甲烷， 2,4′-二胺基双环已基甲烷、如美国专利 5,280,091 中所述的亚甲桥聚(环已基-芳族)胺(MBPCAA)的混合物、 1,2-丙烯二胺、 1,3-丙烯二胺、 1,4-丁烷二胺、 1,5-戊烷二胺、 1,3-戊烷二胺、 1,6-已烷二胺、 3,3,5-三甲基-1,6-已烷二胺、 3,5,5-三甲基-1,6-已烷二胺、 2-甲基-1,5-戊烷二胺、双-(3-氨丙基)胺、 N,N′-双-(3-氨丙基)-1,2-乙烷二胺、N-(3-氨丙基)-1,2-乙烷二胺、 1,2-二胺基环已烷、 1,3-二胺基环已烷、1,4-二胺基-环已烷、聚(烯化氧)二胺以及三胺(例如 Jeffamine D-230,Jeffamine D-400,Jeffamine D-2000,Jeffamine D-4000,Jeffamine T-403,Jeffamine EDR-148,Jeffamine EDR-192,Jeffamine C-346,Jeffamine ED-600,Jeffamine ED-900,以及 Jeffamine ED-2001 多胺)。缩合反应完成后在聚酰胺中加入上述这些多胺，有望改进组合物的性能。

本发明中的聚酰胺可以用本领域的普通技术人员熟知的任意一种工艺来制备。一般情况下，胺和酸在约室温至约 100 ℃的温度范围下结合。然后随着水从反应混合物中凝聚，用加热来提高温度。一般来说，加热要一直持续到有规定量的水排出，这样就可得到含有所需咪唑啉和胺含量的产品。有时候，也可以用真空，尤其是在工艺的最后几步，以利于水从混合物中排出。为了减少发泡，尤其是在真空情况下更是一个问题，可以在聚酰胺组分中加入少量去沫剂。可用的去抹剂包括各种含有 2-乙亚已基丙烯酸酯的丙烯酸共聚物、各种聚硅氧烷共聚物等等。

本发明中另一种制备聚酰胺组合物的方法是用上述聚酰胺组合物所需的各种成分来分别制备一种或多种产品，然后将那些分别制备的产品混合也可以用其中的某些成分，以使最后混合物中，脂肪单酸与二聚酸的当量比、含有多胺的哌嗪环与聚乙烯胺的摩尔量比以及多胺的总摩尔量与酸的当量比都落入事先指定的准则范围内。

例如，下述反应产物可以通过使各个组分变化反应来制备:

- 聚乙烯胺和二聚酸;
- 含哌嗪的多胺和二聚酸;
- 含哌嗪的多胺和脂肪单酸;

- 聚乙烯胺和脂肪单酸;
- 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺和二聚酸;
- 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺和脂肪单酸;
- 聚乙烯胺、含哌嗪的多胺、二聚酸和脂肪单酸;
- 聚乙烯胺、二聚酸和脂肪单酸;
- 含哌嗪的多胺、二聚酸和脂肪单酸;

然后将上述这些反应产物以一定比例范围混合，可以加入也可以不加入一个或多个个别成分，以使组成的混合物落入本发明的范围。以上所述的本发明制备聚酰胺的工艺也可以用于制备被进一步混合以上所列的反应产物。

为了制备本发明的保护和/或装饰用涂料混合物，可以使聚酰胺硬化剂与环氧树脂相结合，这里的环氧树脂是聚环氧化合物，每个分子含有一个以上 1,2-环氧基团。这种环氧化物在环氧涂料技术领域是十分有名的，并在 Y.塔纳卡(Tanaka)的“环氧化合物的合成与特性”(C.A.梅(May)编的环氧树脂化学和技术(Marcel Dekker, 1988)中有描述。含有这些环氧化物的实例公开在美国专利 5,599,855 的第 5/6 至 6/20 栏、较好的聚环氧化合物是双酚 A 的二环氧甘油醚，改进的双酚 A 二环氧甘油醚、双酚-F 的二环氧甘油醚以及环氧酚醛清漆树脂。

为了用一个以上官能的环氧树脂来降低本发明中给定配方的聚酰胺的粘度，可以用一部分单官能环氧化物对环氧树脂改性。这样就可以使粘度进一步降低，这在某些情况是有用的，例如增加配方中颜料的含量而仍能易于使用，或者允许使用更高分子量的环氧树脂。适用的环氧化物实例包括苯乙烯氧化物、环己烯氧化物、乙烯氧化物、丙烯氧化物、丁烯氧化物、酚的缩水甘油醚、甲酚、叔-丁基酚的及其它烷基酚、丁醇、2-乙基己醇、 C8 至 C14 醇等等。

一般来说，本发明的聚酰胺与环氧树脂按配方来制造，环氧团与胺氢的理想配比范围为约 1.5:1 至约 1:1.5 ，较好的范围是 1.2:1 至 1:1.2 ，最好的是 1.1:1 至 1.1:1 。

也可以通过使适量胺氢与如下所述的双官能和单官能环氧树脂反应

来对本发明的聚酰胺改性．这对本领域的普通技术人员是十分有名的通常做法，一般是指氧化作用．通过与二官能和单官能环氧树脂的氧化作用，有可能改进含有环氧树脂的聚酰胺的相容性，由此而减少如上所述的湿晕、碳化和渗出的问题，并延长适用期．另一方面，这种改性可能增加粘度，尤其是用双官能环氧树脂，有时候还能缩短熟化时间．对于氧化作用最适用的环氧树脂包括双酚 A 的二环氧甘油醚、改进的双酚 A 的二环氧甘油醚、双酚 F 的二环氧甘油醚、苯乙烯氧化物、环己烯氧化物以及酚的缩水甘油醚、甲酚、叔-丁基酚和其它烷基酚、丁醇、 2-乙基己醇、以及 C8 至 C14 醇等等．

在某些情况下，在以本发明的聚酰胺为基的配方中对环氧胺熟化反应，可以加入所谓的促进剂．这种促进剂在H.李(Lee)和K.奈维尔(Neville)的环氧树脂手册(McGraw-Hill,纽约, 1997)中有描述．适用的促进剂包括各种有机酸、醇、酚、叔胺、羟胺等等．尤其适用的促进剂包括苄基醇、酚、烷基取代酚如壬基酚、苄基酚、叔丁基苯酚、甲酚等等，双酚 A 、水杨酸、二甲胺基甲基酚、双二甲胺基甲基酚以及三-二甲胺基甲基酚．一般来说，这种促进剂的加入量为小于或等于混合物总重量的 10%，较普遍的是小于 5 %．

在有些情况下，对于以本发明的聚酰胺为基配方的环氧胺网络，加入增塑剂可能会更好．尤其是在下述情况下更为有用，即如果缺少这种增塑剂，在达到满足某些需要例如溶剂、化学阻力和抗张强度所需的反应程度之前，化合物的玻璃态化温度 Tg 大大超过环境温度．这种增塑剂对于本技术领域的普通技术人员是十分出名的，并且在 D.F.卡道冈(Cadogan)和 C.J 好维克(Howick)的“增塑剂”，在 J.I.克罗许维茨(Kroschwitz)编“Kirk-Othmer化学工艺大全”第4版，维利(Wiley),纽约，1996 年，第 19 卷第 258~290 页中有更详细的描述．较为适用的增塑剂包括苄基醇、壬基酚和各种苯二甲酸酯．酯增塑剂与环氧树脂一样被整批加入进来，使其与胺熟化剂的反应减至最低程度．

由本发明的聚酰胺和环氧树脂制备的保护或装饰用涂料，还可以加入涂料配方领域中已知的多种成分，这些成分包括溶剂、填料、颜料、

颜料分散剂、流变改性剂、触变胶、助溶剂和均化剂、去沫剂等等。通常选择溶剂混合物的依据是能够在保持混合物的溶解度不变时，使系统的蒸发速率分布最佳。适用的溶剂包括芳香族化合物、脂肪族化合物、酯、酮、醚、醇、甘醇、乙二醇醚等等。配方中最适用的是一些酮，例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基丙基酮、甲基戊基酮、双丙酮醇等等，这就可以在稍稍牺牲甚至不牺牲干燥速度的情况下改进适用期。如果在配方中包含酯溶剂，则必须将其按配方制成整批含有环氧树脂的，使其与胺熟化剂的反应减至最低程度。

本发明的涂料可以用任意方法使用，例如喷涂、刷涂、滚刷、涂敷等等、本领域内都知道，对于许多适合使用本发明涂料的被涂物，最好先进行表面处理。这些被涂物包括但不限于多种金属，尤其是钢和铝，当然还有混凝土。

本发明的涂料可以在从约 0 ℃至约 50 ℃范围的室温下使用和熟化，较好的是 1 ℃至 40 ℃。根据需要可以将温度升至 100 ℃或更高，以强化涂料的熟化。

实例 1~6

将如表 1 所列的反应物加进一个 1000ml 的 4 颈圆底烧瓶中，圆底烧瓶上装有机械搅拌器、温度计、迪安-斯达克蒸馏收集装置、氮净化管路以及加热外套。当反应物混合在一起时就可以观察到温升，范围从 60 至 100 ℃,这由所用反应物比例而定。然后缓慢加热反应混合物以便从冷凝反应中将水蒸馏出来。在约 160 ℃时水就开始从反应混合物中蒸馏出来。继续加热直到反应混合物温度达到 250 ℃。此时停止加热，使反应混合物冷却至室温，收集产品。所得的产品列于表 1，同时列出计算胺氢当量和产品粘度。胺氢当量(AHEW)的计算方式如下:

$$AHEW = \frac{\text{产品重量}}{[\text{胺氢起始当量}-(2x\ \text{酸当量})-\text{所得咪唑啉当量}]}$$

式中，咪唑啉当量=所得水的摩尔量－酰胺中水的理论摩尔量。

本发明中的实例 4 、 5 和 6 使含胺的低官能度(每摩尔为 2~3 当量)的哌嗪与较高官能度的聚乙烯胺相混合，低官能度的哌嗪为哌嗪或胺基乙基哌嗪(AEP)，较高官能度的聚乙烯胺为三亚乙基四胺(TETA)或四亚乙基五胺(TEPA)。这样结合所得的产品，其胺氢当量(AHEW)范围为 155.7 至 170.1，而粘度范围则为 34,000~68,800cps 。如果仅用低官能度胺如 AEP(实例 1)或较高官能度聚乙烯胺如 TETA(实例 2)来合成相同理想配比的聚酰胺，将分别得到一个相当高(406.1)或相当低的(118.8)AHEW，(如实例 1 和 2)。如果将理想配比从 0.99 调整 0.80，就可以由较高的聚乙烯胺例如 TETA 来制备具有 AHEW 为 166.0 的聚酰胺，但是其粘度就相当高，为 146,000cps(实例 3)。这些实例表明，仅仅通过使低官能度的哌嗪胺与较高官能度的聚乙烯胺相结合，就可以制备高 AHEW 和低粘度同时兼顾的聚酰胺。

表 1

实例号	1	2	3	4	5	6
摩尔比						
胺/酸(摩尔/当量)	.99	.99	.8	.99	.99	.99
胺比例(摩尔/摩尔/…)	1.0	1.0	1.0	0.6/1.0	0.6/0.5/0.5	0.3/0.3/1.0
TOFA/二聚物(当量/当量)	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
反应物						
二聚酸[a](克)	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA[b](克)	56.05	56.05	56.05	56.05	56.05	56.05
哌嗪[c](克)						18.95
AEP[d](克)	153.50			56.99	57.08	28.50
TETA[e](克)		172.00	138.99	107.50	53.84	107.50
TEPA[f](克)					69.69	
性能						
所得产品(克)	483.14	491.75	458.33	486.09	501.16	489.20
产品的 AHEW	406.1	118.8	166.0	165.4	155.7	170.1
胺值(毫克 KOH/克)	265.8	363.2	284.7	324.1	343.0	285.2
产品粘度(cps)	79,100	31,000	146,000	34,000	51,000	68,800

[a] Sylvadym T-18 二聚酸含有 2 重量%单酸和 83 重量%二聚酸，当量=295(Arizona Chemical)

[b] Acintol FA-2 脂肪单酸，当量=295(Arizona Chemical)

[c] 分子量=86

[d] 分子量=129

[e] 分子量=146

[f] 分子量=189

实例 4b

制备一大批实例 4 用于着色应用试验．用实例 1~6 中所述的合成工艺，将 1416.0 克二聚酸、269.0 克 TOFA、273.5 克 AEP 与 515.8 克 TETA 一起放入一个 3 升的容器中，所得产品(2307.2 克)其粘度为 31,500cps，胺值为 337.1 毫克 KOH/克，计算 AHEW 为 175．

实例 7~11

由表 2 所列反应物的量，用实例 1~6 所述的合成工艺制备实例 7~11 的样品．当 TOFA、AEP 和 TETA 的量变化时，二聚酸的量以及多胺的摩尔量与酸的当量之比保持不变．所得的产品，其 AHEW 为 160 至 180 范围内，其粘度范围为 20,000 至 50,000cps．这些实例说明，随着胺结合和 TOFA 含量的变化，更容易制备较低粘度和较高 AHEW 值的聚酰胺熟化剂。

表 2

实例号	7	8	9	10	11
摩尔比					
胺/酸(摩尔/当量)	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
AEP/TETA(摩尔/摩尔)	0.6	0.45	0.45	0.6	0.6
TOFA/二聚物(当量/当量)	0.19	0.20	0.28	0.20	0.28
反应物					
二聚酸(克)	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA(克)	56.05	59.00	81.13	59.00	81.13
AEP(克)	56.99	46.12	49.00	55.73	59.21
TETA(克)	107.50	115.99	123.24	105.12	111.69
性能					
所得产品(克)	486.09	484.81	516.77	483.65	514.63
产品的 AHEW	165.4	167.2	163.5	169.7	178.1
胺值(毫克 KOH/克)	324.1	315.1	318.7	328.6	328.2
产品粘度(cps)	34,000	46,000	29,250	34,800	24,870

实例 12~17

由表 3 所列的反应物的量，用实例 1~6 所述的合成工艺制备实例 12~17 的样品。当 TOFA 、 AEP 和 TETA 的量变化时，二聚酸的量以及多胺的摩尔量与酸的当量之比保持不变。所得的产品其 AHEW 在 119 至 136 范围内，其粘度范围为 6,000~15,000cps 。这些实例说明，随着胺和 TOFA 含量的变化，更容易制备较低粘度和较高 AHEW 值的酸酰胺熟化剂。

表3

实例号	12	13	14	15	16	17
摩尔比						
胺/酸(摩尔/当量)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
AEP/TETA(摩尔/摩尔)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.4	0.5
TOFA/二聚物(当量/当量)	0.225	0.350	0.225	0.350	0.288	0.255
反应物						
二聚酸(克)	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA(克)	66.38	103.25	66.38	103.26	84.81	66.38
AEP(克)	42.54	46.88	61.44	67.71	55.35	58.03
TETA(克)	160.47	176.84	139.07	153.26	153.26	131.45
性能						
所得产品(克)	532.21	586.82	530.51	584.17	555.11	520.28
产品的 AHEW	119.6	119.6	132.6	129.7	124.3	136.4
胺值(毫克 KOH/克)	401.6	401.7	385.3	388.5	398.1	365.8
产品粘度(cps)	10,400	6,725	11,250	8,125	10,100	15,300

实例 18~22

将理想配比的 Ancamide 220、 Ancamide 260A 熟化剂与由实例 4、5 和 6 制备的熟化剂以及 Epon 828 树脂(双酚 A 的二环氧甘油醚, EEW=190， Shell 化学公司)相混合(参见表 4)。通过加入足量的溶剂混合物，即 n-丁醇/二甲苯=50/50(V/V)，用布鲁克菲尔德粘度计测得环氧/熟化剂混合物的粘度降低至 300cps 。在使用之前，所有熟化剂、 Epon 828 树脂和溶剂混合物都在 25 ℃下搁置 24 小时，以使其平均。经过 1 个小时的诱导期，在多种被涂物上形成 7 密耳厚的薄膜，如以下试验所规定的:

试验	ASTM D 方法
指触干时间	1640 7.5.2
硬干时间	1640 7.6.1
冲击阻力	1794
克利弗兰德湿度	4585
划格法粘合力	3359

用 B-K 记录器(Paul N.Gardner 公司)测定薄膜的凝固时间。在 25 ℃、相对湿度为 50 ℃的条件下熟化 7 天后，测定正向、反向冲击阻力和克利弗兰德湿度前的划格法粘合力。暴露 7 天后，测定克利弗兰德湿度后的划格法粘合力。这些试验的结果列于表 4 。

将由实例 4 、 5 和 6 制得的实验性熟化剂所得的实例 20 、 21 和 22 的性能结果与商用 Ancamide 220(实例 18)和 Ancamide 260A(实例 19)熟化剂相比较说明，用实验性熟化剂所得的性能更好一些。实例 20 、 21 和 22 的 AHEW 与实例 18(Ancamide 220)相同，粘度与实例 19(Ancamide 260A)相同。这些组合物表现出较低的理论 VOC'S ，较短的薄膜凝固时间、指触干时间和硬干时间，而且正向和反向冲击阻力也相等甚至更好，克利弗兰德湿度后的划格法粘合力也更好。

表 4

实例号	18	19	20	21	22
熟化剂	Ancamide 220	Ancamide 260A	实例 4	实例 5	实例 6
熟化剂 AHEW	185.0	120.00	165.4	155.7	170.1
熟化剂粘度(cps)	330,000	40,000	34,000	51,000	68,800
熟化剂(克)	49.6	38.96	46.80	45.04	47.24
Epon 828(克)	50.40	61.04	53.20	54.96	52.76
溶剂(克)	48.20	32.48	33.60	35.00	37.40
理论 VOC(lb/gal)	2.64	2.23	2.08	2.15	2.24
薄膜凝固时间(小时)	5.00	5.75	4.50	4.30	6.00
指触干时间(小时)	5.5	6.7	4.7	4.5	5.5
硬干时间(小时)	>8.0	>8.0	8.0	7.5	8.0
正向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	144	160	160	160	160
反向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	160	108	160	160	160
划格法粘合力 GBS 上，湿度前	4B	5B	5B	5B	5B
划格法粘合力 GBS 上，湿度后	3B	4B	5B	5B	5B

实例 23~29

将理想配比的 Ancamide 220 和 Ancamide 260A 熟化剂和由实例 7~11 制备的熟化剂以及 Epon 828 树脂相混合(参见表 5)．通过加入足量的溶剂混合物，即 n-丁醇/二甲苯=50/50(V/V)，树脂/熟化剂混合物的粘度降低至 300cps．在使用之前，所有熟化剂、Epon 828 树脂和溶剂混合物都在 25 ℃下搁置 24 小时均化．经过 1 小时诱导期，在多种被涂物上形成 7 密耳的薄膜，如实例 18~22 所列的那样。

对用实例 7~11 制备的实验性熟化剂制得的实例 25~29 的性能结果与商用 Ancamide 220(实例 23)和 Ancamide 260A(实例 24)熟化剂相比较说明用实验性熟化剂所得的性能更好一些．实例 25~29 的 AHEW 与实

例 23(Ancamide 220)相同．这些组合物表现出较低的理论 VOC'S，较短的薄膜凝固时间、指触干时间和硬干时间，而且正向和反向冲击阻力也相等甚至更好，克利弗兰德湿度后的划格法粘合力也更好．

表 5

实例号	23	24	25	26	27	28	29
熟化剂	A 220	A 260A	实例 7	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11
熟化剂 AHEW	185.0	120.00	165.4	167.2	163.5	169.7	178.1
熟化剂粘度(cps)	330,000	40,000	34,000	46,000	29,250	34,800	24,870
熟化剂(克)	49.60	38.96	46.80	47.07	46.52	47.44	48.65
Epon 828(克)	50.40	61.04	53.20	52.93	53.49	52.56	51.35
溶剂(克)	48.20	32.48	33.60	33.52	31.76	33.84	32.00
理论 VOC(lb/gal)	2.64	2.23	2.08	2.05	2.00	2.09	2.01
薄膜凝固时间(小时)	5.00	5.75	4.50	4.00	4.50	3.63	4.75
指触干时间(小时)	5.5	6.7	4.7	3.6	5.5	4.5	5.0
硬干时间(小时)	>8.0	>8.0	8.0	6.5	6.5	7.0	8.0
正向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	144	160	145	160	160	160	160
反向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	160	.108	160	149	160	160	160
划格法粘合力 GBS 上，湿度前	4B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
划格法粘合力 GBS 上，湿度后	3B	4B	5B	5B	5B	5B	5B

实例 30~37

将理想配比的 Ancamide 260A 和 Aucamide 350A 熟化剂和由实例 12~17 制备的熟化剂与 Epon 828 树脂相混合．(见表 6)通过加入足量的溶剂混合物，即 n-丁醇/二甲苯=50/50(V/V)，使环氧/熟化剂混合物的粘度降低至 300cps．在使用之前，所有熟化剂、Epon 828 树脂和溶剂混合物都在 25 ℃下搁置 24 小时均化．1 小时诱导期后，在多种被涂物上形成 7 密耳厚的薄膜，如实例 18-22 描述的那样．

对用实例 12-17 制得的实验性熟化剂所得的实例 32-37 的性能结果

与商用 Ancamide 260A(实例 30)和 Ancamide 350A(实例 31)熟化剂相比较说明，用实验性熟化剂所得的性能更好一些。实例 32-37 的 AHEW 与实例 30(Ancamide 260A)相同，粘度与实例 31(Ancamide 350A)相同。这些组合物表现出较低的理论 VOC'S，较短的薄膜凝固时间、指触干时间和硬干时间，同时正向和反向冲击阻力也相等甚至更高，克利弗兰德湿度后的划格法粘合力也更好。

表 6

实例号	30	31	32	33	34	35	36	37
熟化剂	A 260A	A 350A	实例 12	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16	实例 17
熟化剂 AHEW	120.0	100.0	119.6	119.6	132.6	129.7	124.3	136.4
熟化剂粘度(cps)	40,000	11,000	10,400	6,725	11,250	8,125	10,100	15,300
熟化剂(克)	38.96	34.77	38.88	38.88	41.36	40.83	39.80	42.05
Epon 828(克)	61.04	65.28	61.12	61.12	58.64	59.18	60.20	57.95
溶剂(克)	32.48	26.00	26.00	24.80	27.00	26.00	27.20	26.00
理论 VOC(lb/gal)	2.23	1.89	1.75	1.69	1.79	1.74	1.80	1.74
薄膜凝固时间(小时)	5.75	6.75	3.88	4.25	4.13	4.5	3.88	3.13
指触干时间(小时)	6.7	6.2	5.8	5.5	5.5	5.5	5.5	4.6
硬干时间(小时)	>8.0	>8.0	7.3	6.8	6.5	6.4	6.8	7.9
正向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	160	156	160	160	160	160	160	160
反向冲击阻力 7 天在 CRS 上(磅)	108	136	160	160	160	160	160	160
划格法粘合力 GBS 上，湿度前	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
划格法粘合力 GBS 上，湿度后	4B	3B	5B	5B	5B	5B	5B	5B

实例 38

在一个不锈钢容器中放入 191.4 克 DER-671 PM75 环氧树脂(在 PM 溶剂中，75 %固体环氧树脂，EEW=617．Dow 化学公司)、174.0 克 Epon 828、60 克 PM(Eastman 化学公司)和 61.1 克 Aromatic 100(Exxon 化学公司)．然后用一个装有考尔斯(Cowles)叶片的分散器使这些成分慢慢地彻底混合．再加入 144.3 克 Phosguard J-0813(Mineral 颜料公司)、

210.5 克 Sparmite F(Harcross 颜料公司)、 90.2 克氧化铬 G-409(Harcross 颜料公司)和 156.4 克 Wollastocoat 10AS (NYCO Mincerals 公司)的混合物，慢慢搅均。然后尽量加快分散速度，只要不出现湍流。 10 分钟后，得到 6.5Hegman 磨料。减慢搅动速度，不致使混合物的旋涡到达考尔斯叶片的顶部，再加入 24.8 克 Disparlon 6900-20x(King 工业公司)，搅拌 30 分钟。最后，将 37.3 克 Nevoxy EPx-L5(Neville 化学公司)、 33.8 克 PM 、 32.7 克 Aromatic 100 和 46.9 克异丙醇的混合物加入上述混合物，并慢慢搅拌，得到的涂料用细网眼涂料过滤器过滤。

实例 39-40

将表 7 所列的各成分相混合，以制备涂料。二个实例的计算理想配比都为 1 当量环氧/1 当量胺氢。将各成分彻底混合，然后用湿膜厚度(WFT)专用棒(bird bar)将混合物压延在冷轧钢(CRS)板上。混合后，每小时将涂料压延一次。冷轧钢面板在 25 ℃的恒温、 50%相对湿度下熟化 24 小时。用光泽计以 20°和 60°的入射角测定其光泽，用肘关节背面贴着涂料摩擦，以定性地评定涂料渗出程度。结果表明，由本发明的聚酰胺树脂制备的涂料，与 Ancamide 260A ，即普通技术中的聚酰胺相比，粘度相等，但渗出物少，光泽更好。

表 7

实例	39	40
实例 38 的颜料用环氧树脂	84.23 克	84.23 克
实例 4 的聚酰胺	13.53 克	
Ancamide 260A		9.82 克
Aromatic 100	1.12 克	1.12 克
PM	1.12 克	1.12 克
异丙醇	0.56 克	0.56 克
Beetle 216-8(Cytec)	1.00 克	1.00 克
性能参数		
初始		
20°光泽	24	9.4
60°光泽	70	47
渗出物	轻度	中等
1 小时		
20°光泽	49	28
60°光泽	86	73
渗出物	未测出	轻度
2 小时		
20°光泽	52	35
60°光泽	89	78
渗出物	无	无

实例 41-46

由表 8 所列的成分，用下列普通工艺制备颜料用环氧树脂磨料('A 面')。在一个 800 毫升的不锈钢容器中加入所有的 Epon 828, 2/3 的 DER-671 PM75(颜料体积浓度(PVC)为 25%)或所有的 DER-671 PM75(PVC 配方的 35%)。用装有考尔斯叶片的分散器使原料彻底混合。加入 Neuospers 65(Huls 美国公司)混均，再加入 Benton SD-2(Rheox 公司)混匀 5 分钟。再将颜料加入上述混合物中，慢慢搅拌，如果混合物的粘性太稠而不能搅拌，可加入一部分 Aromatic 100, 直到能得到一个适合于颜料磨料的高剪切粘度。研磨上述混合物，以使 Hegman 磨料为 6

或更高．然后，使上述混合物与剩余成分和最后加入的助流剂(Beetle 216-10,Cytec 工业公司)适度混合一起流出，并通过一个涂料细滤装置过滤．将熟化剂与溶剂相混，并使这些成分能均化 16 小时以上来制备'B面'．将表 9 所列的 A 面量和 B 面量结合并用手彻底混合，来制备以 300 克分批的理想配比 1:1 的最终涂料．将该涂料涂在一些 3″ × 6″经喷砂处理的热轧钢板上，形成 2 密耳厚的断画．在室温下熟化 2 星期后，其中三块钢板在每个涂层上划出一条 2 英寸的重直痕，并根据 ASTM B117 的规定，将其置于盐喷室内进行试验．经过 1000 小时后，将钢板从实验室中取出，沿着划痕有结实的划屑，根据 ASTM D1654，从划痕处评定蠕变．结果表明，由本发明的聚酰胺树脂制备的涂料，与由现有技术的同等粘度的聚酰胺制备的涂料相比，其粘度更底．当颜料的体积浓度(PVC)为 25 % 时，与已有技术的同等粘度的聚酰胺树脂相比，其抗腐蚀性更好．当 PVC 为 35 % 时，与已有技术粘度相等甚至更高的聚酰胺相比，其工作性能更好．

表 8

实例	41	42	43	44	45	46
A 面						
DER 671 PM75	198.23	224.37	193.51	153.87	174.16	150.11
Epon 828	66.08	74.79	64.5	51.29	58.05	50.04
Nevoxy EPX-L5	24.89	25.05	24.78	19.32	19.44	19.23
Nuosperse 657	2.91	2.91	2.91	3.66	3.69	3.68
Aromatic 100	52.03	32.2	50.8	23.70	8.23	26.27
异丙醇	31.22	35.34	30.48	24.24	27.43	23.64
甲基丙基酮	87.07	73.42	90.08	98.29	88.08	100.87
Heucophos ZPA (Heucotech 公司)	77.52	77.34	77.68	98.06	97.83	98.19
Sparmite F	135.66	135.34	135.94	171.6	171.21	171.84
Bentone SD-2	1.94	1.93	1.94	2.45	2.45	2.45
氧化铬 G-409	58.14	58.00	58.26	73.54	73.37	73.64
Wollastocoat 10ES	114.34	114.07	114.58	144.64	144.30	144.83
Beetle 216-10	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
B 面						
实例 4b 聚酰胺	117.08			90.89		
Ancamide 260A		90.87			70.54	
Ancamide 220			120.83			93.73
Aromatic 100		26.7		16.7	37.49	13.13
甲基丙基酮	22.90	17.67	23.71	17.77	13.71	18.39

表 9

实例	41	42	43	44	45	46
克 A 面	257.8	259.2	257.3	262.2	263.1	262.2
克 B 面	42.2	41.8	42.7	37.8	36.9	37.8
计算配方性能						
VOC(lb/gal)	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
% 体积固体	59.9	60.1	59.9	59.7	59.8	59.7
% PVC	24.6	24.6	24.6	34.3	34.3	34.3
总颜料中抗蚀颜料的百分数(V/V)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
测定性能						
初始粘度(CP)	476	698	702	376	761	814
板 1						
DFT(密耳)	2.70+/-.19	3.28+/-.25	3.05+/-.25	3.87+/-.24	3.92+/-.36	3.54+/--.18
平均蠕变(mm)	.49	.88	.26	.10	.26	.53
板 2						
DFT	2.74+/-.14	3.15+/-.30	2.77+/-.19	3.62+/-.23	3.35+/-.30	3.49+/--.37
平均蠕变(mm)	.42	.31	.27	.14	.90	.45
板 3						
DFT	2.87+/-.26	3.09+/-.20	2.71+/-.22	3.18+/-.14	3.50+/-.35	3.58+/--.20
平均蠕变(mm)	.58	.63	.35	.24	.91	.56
总体平均蠕变	.50	.61	.29	.16	.69	.51

工业应用说明

本发明提供环氧树脂涂料组成物的聚酰胺熟化剂。