



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103588958 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201310506975.7

E·雅各比

(22)申请日 2009.07.17

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103588958 A

代理人 刘金辉 林柏楠

(43)申请公布日 2014.02.19

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

08160857.2 2008.07.22 EP

C08G 59/50(2006.01)

C08G 59/40(2006.01)

PCT/EP2009/058700 2009.07.08 EP

C09J 163/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

200980128523.1 2009.07.17

(56)对比文件

JP 特公平6-2807 B2,1994.01.12,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 朱黎黎

地址 德国路德维希港

(72)发明人 G·多恩 L·维滕贝克尔

M·亨尼格森 D·弗利克

J-P·盖斯勒 J·施尔加利斯

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

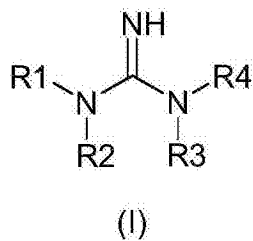
(54)发明名称

具有胍衍生物的胺混合物

(57)摘要

本发明涉及一种包含至少三种硬化剂组分a1)、a2)和b)的混合物,其中硬化剂组分a1)与a2)之比为0.1-10:1,硬化剂组分b)基于混合物以5-55重量%存在,还涉及一种制备所述混合物的方法,本发明混合物在使环氧树脂固化中的用途,具有环氧树脂的本发明混合物作为粘合剂的用途,以及用本发明混合物固化的环氧树脂。

1. 一种包含硬化剂组分a1)、硬化剂组分a2)和硬化剂组分b)的混合物,其中:
 所用硬化剂组分a1)为官能度 ≥ 2 的聚醚胺,
 所用硬化剂组分a2)为官能度 ≥ 2 的其它胺,且
 所用硬化剂组分b)为基于混合物为5-55重量%的式I化合物:



其中R1-R3、R5和R6各自独立地选自氢和具有1-20个C原子的有机基团,且R4选自具有1-20个C原子的有机基团和基团-C(NH)NR5R6,其中所述有机基团意指不带杂原子的所有饱和、不饱和、环状或无环烃基;a1)与a2)之比为0.1-10:1,其中:

所用硬化剂组分a1)选自3,6-二氧杂-1,8-辛二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,7-二氧杂-1,10-癸二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,基于三甘醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为176的二官能伯聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,和基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,

所用硬化剂组分a2)选自1,2-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1-甲基-2,4-二氨基环己烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、~~差~~烯二胺、降冰片烷二胺和4,8-二氨基三环[5.2.1.0]癸烷。

2. 根据权利要求1的混合物,其中硬化剂组分a1)的聚醚胺选自基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺。

3. 根据权利要求1的混合物,其中硬化剂组分b)选自四甲基胍、邻甲苯基双胍和五甲基双胍。

4. 根据权利要求1的混合物,其中硬化剂组分a1)选自聚醚胺D 230和聚醚胺D 400,硬化剂组分a2)选自异佛尔酮二胺和1,3-双(氨基甲基)环己烷,硬化剂组分b)为四甲基胍,且硬化剂组分a1)与硬化剂组分a2)之比为1.5-10:1。

5. 根据权利要求1的混合物,其中所用硬化剂组分a1)为基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,所用硬化剂组分a2)为异佛尔酮二胺,且所用硬化剂组分b)为四甲基胍。

6. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中所述混合物还包含纤维增强材料和/或填料。

7. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中所述有机基团具有1-10个C原子。

8. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中所述有机基团为选自苯基、苄基、二甲苯、邻甲苯基和由一个或多个C₂-C₄烷基取代的苯基的芳族烃基。

9. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中所述有机基团为具有1-4个C原子的无环脂族烃基。

10. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R1-R3、R5和R6选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、苯基和邻甲苯基。

11. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R1-R3、R5和R6为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或仲丁基的脂族烃基。

12. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R4选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、苯基和邻甲苯基。

13. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R4选自甲基、乙基、正丙基、正丁基和邻甲苯基。

14. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R1-R4相互独立地为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和仲丁基的有机脂族基团。

15. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中R1-R4相互独立地为选自甲基、乙基、正丙基和正丁基的有机脂族基团。

16. 根据权利要求1-5中任一项的混合物,其中式I化合物为四甲基胍。

17. 一种制备根据权利要求1-16中任一项的混合物的方法,其包括将硬化剂组分a1)、a2)和b)在160℃以下一起混合。

18. 根据权利要求1-16中任一项的混合物在使环氧树脂固化中的用途。

19. 根据权利要求18的用途,在预浸处理或在VARTM、长丝缠绕、拉挤成型或湿法涂覆体系中作为硬化剂。

20. 具有环氧树脂的根据权利要求1-16中任一项的混合物作为结构粘合剂的用途。

21. 一种包含根据权利要求1-16中任一项的混合物的结构粘合剂。

22. 一种可通过使环氧树脂与根据权利要求1-16中任一项的混合物反应而得到的固化环氧树脂。

具有胍衍生物的胺混合物

[0001] 本申请是申请号为200980128523.1、申请日为2009年7月17日、发明名称为“具有胍衍生物的胺混合物”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明提供一种包含至少三种硬化剂组分a1)、a2)和b)的混合物,其中硬化剂组分a1)与a2)之比为0.1-10:1,硬化剂组分b)基于该混合物以5-55重量%存在,还提供一种制备该混合物的方法,本发明混合物在使环氧树脂固化中的用途,具有环氧树脂的本发明混合物作为粘合剂的用途,以及用本发明混合物固化的环氧树脂。

[0003] 环氧树脂的胺固化用于非常广泛的领域中。例如,环氧树脂的胺固化用于粘合剂范围内,用于使特殊模具中浇铸树脂的固化,以及用于密封要保护以防环境影响的表面和组件。

[0004] 环氧树脂胺固化的一个具体的广泛应用领域为生产纤维增强塑料。纤维增强塑料用作机动车辆、飞机、船和艇,运动制品和风轮机的动叶片的结构材料。

[0005] 由于在加工阶段粘度一定不能急剧上升使得在环氧树脂变得不再可加工以前纤维不被充分地润湿或不完全装填模具,大组件的生产对硬化剂或硬化剂混合物赋予特殊要求。

[0006] 同时,应对循环时间(加工和固化)不存在任何不利影响。因此,强烈需要能精确控制并设定环氧树脂在任何体系中固化的混合物。

[0007] H.Klein在“Huntsman Amine Overview”,Huntsman,2007年6月19日,Beijing Epoxy Conference中描述了伯和仲二胺和聚醚胺通常可如何用于使环氧树脂固化。然而,未描述三种不同硬化剂组分a1)、a2)和b),且其中a1)与a2)之比为0.1-10:1的混合物。

[0008] B.Burton,D.Alexander,H.Klein,A.Garibay Vasquez和C.Henkee在产品小册子“Epoxy formulations using Jeffamine Polyetheramines”,Huntsman,2005年4月21日中描述了聚醚胺或聚醚胺与其它二胺如异佛尔酮二胺(IPDA)的混合物化学计量用作环氧树脂胺固化的特殊形式。所述体系为双组分体系,其中将胺或胺混合物恰在固化以前以包含恰好与环氧化合物中存在的活性环氧化物官能相同的胺混合物中活性胺官能数的量加入环氧树脂中。

[0009] 在包含聚醚胺和IPDA的硬化剂配制剂中,后者的作用一方面为较高的固化速率,另一方面为在固化树脂中观测到较高的玻璃化转变温度,如某些应用如动叶片生产所要求的,导致与在可比温度下使用纯聚醚胺固化的情况下相比,就固化产品而言更高的温度稳定性。

[0010] 然而,与通过聚醚胺使环氧树脂固化相比,加入IPDA不仅带来就固化树脂而言较高的玻璃化转变温度,而且引起更快地固化,这伴随更快的粘度提高。因此,降低了环氧树脂与硬化剂/硬化剂混合物的配混物仍可加工的时间。因此,具有这种硬化剂混合物体系的缺点是由于浸渍方法鉴于粘度进展而仍不全面,生产大组件,例如动叶片可能是不成功的。

[0011] 用胺使环氧树脂化学计量固化的速率也可通过将叔胺加入配混物中而提高,所述叔胺充当促进剂。该加入同样通常导致在室温下更快的粘度增长和更短的贮存期。贮存期或胶凝时间为通常用于比较不同树脂/硬化剂组合和/或树脂/硬化剂混合物组合的反应性

的变量。贮存期/胶凝时间(T_0)的测量根据ASTM D 2471-99说明书描述且为借助温度测量表征层压体系的反应性的方法。取决于应用,已确立了这里所述参数(量、测试条件和测量方法)的偏差,产生贮存期A(T_{0A})和贮存期B(T_{0B})。

[0012] 贮存期A(T_{0A})如下测定:

[0013] 将100g包含环氧树脂和硬化剂或硬化混合物的配混物引入容器(通常为纸板箱)中。将温度传感器浸入该配混物中,并在指定时间间隔测量并储存温度。该配混物一旦固化,就结束测量并测定得到最大温度采用的时间。如果配混物的反应性太低,则该测量在升高的温度下进行。除贮存期外,总是需要报告测试温度。

[0014] 贮存期B(T_{0B})如下测定:

[0015] 在给定测试温度(不绝热)下将5g包含环氧树脂和硬化剂/硬化剂混合物的配混物引入5ml青霉素瓶中。将圆形冲模($\Phi 11.8\text{mm}$)在配混物中上下移动(1mm/s)。当达到相应阻力(约5kPa)时,关闭秒表。

[0016] 描述于US-A 4,948,700,第10列中的上述促进剂的实例为三乙醇胺、苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚和四甲基胍。四-和五烷基胍作为环氧树脂混合物的硬化剂的基本合适性描述于US 3,308,094中。四甲基胍作为具有非常低催化活性的叔胺的使用也在US-A 6,743,375第19列中被提到。然而,US-A 6,743,375教导了技术人员四甲基胍为相当慢的促进剂。没有描述四甲基胍在包含两种其它硬化剂组分a1)和a2)且其相互比例为0.1-10:1的混合物中的使用。

[0017] 其中,使用用胺使环氧化物固化的技术为浸渍技术。在这些情况下,将二环氧和多环氧树脂恰在浸渍程序以前与胺和聚醚胺混合以形成配混物,在20-50°C的温度下将配混物在抽吸下引入相应的模具中,随后在55-90°C的模塑温度下反应,配混物因此固化。全过程的速率取决于浸渍步骤本身的持续时间和固化的持续时间。配混物的粘度越低,浸渍程序进行得越快。降低给定配混物的粘度可通过在浸渍程序过程中升高温度而实现,由此原则上使它更快。然而,为降低粘度,仅用低反应性胺如聚醚胺在浸渍程序期间升高温度有意义。单独使用低反应性胺如聚醚胺的缺点是由于固化程序减缓,减缓了该组分与环氧树脂的反应。固化持续时间可通过使用特别反应性的胺如IPDA而缩短。然而,如果存在这些反应性胺,则浸渍必须在低温下进行,这是由于在>40°C的温度下聚醚胺与IPDA的混合物的粘度快速升高,使得不再可确保纤维簇完全浸渍。

[0018] 在使用浸渍技术如真空辅助树脂传递模塑(VARTM)技术生产大组件中,可需要就包含环氧树脂和胺的配混物而言在室温下几小时左右的长贮存期以确保毫无问题的浸渍程序,该长贮存期可通过使用低反应性聚醚胺实现,如WO-A 2004/020506,第14-17页所述。在浸渍技术的技术现状中,对于大组件,仅使用活性硬化剂如IPDA为未知的。在浸渍技术中仅使用低反应性聚醚胺的缺点在于在升高的温度下极长的固化时间,这阻止生产率提高,同时需要提高的能量使用。

[0019] 当浸渍程序期间混合物的粘度低时,或当就改善配混物而言由于相对长的贮存期,浸渍程序能在比在现有环氧树脂、聚醚胺和IPDA的配混物的情况下相比更高的温度和因此更低的粘度下进行,用包含环氧树脂和胺的配混物的浸渍方法中出现改善。

[0020] 生产这种模制品的改进方法的目的是在例如60°C或更高的温度下显示出相对于现有技术可比或更高的固化速率。

[0021] 具体而言,这种方法将非常适用于生产大组件,这是由于以可比或更短的固化速率,在室温下的加工时间将延长,或在较高的温度下可加工,而无配混物的过早固化,因此将能完全且均匀地固化。

[0022] WO-A 03/045801描述了一种还包含可借助硬化剂固化的环氧树脂的塑料容器。WO-A 03/045801中所述硬化剂也包含伯和仲胺,以及胍衍生物如TMG或二氰基二胺。该公开还描述了环氧化物当量与热固化当量的比例如何在0.9:1至2:1的范围内。然而,没有公开使用聚醚胺、官能度 ≥ 2 的其它胺和式I胍衍生物以硬化剂组分a1)与a2)之比为0.1-10:1且胍衍生物的比例基于混合物为5-55%的混合物。

[0023] 此外,WO-A 03/045801没有描述这种硬化剂体系如何导致在固化操作中允许环氧树脂固化速率上升而在加工期间不增加环氧树脂粘度以使得成功装填模具不再可能。

[0024] WO-A 03/002667描述了包含环氧树脂的可固化混合物。此外,WO-A 03/002667描述了使用包含官能度 ≥ 2 的胺和式I胍衍生物的硬化剂以及这些硬化剂的混合物。然而,WO-A 03/002667没有描述使用聚醚胺、官能度 ≥ 2 的其它胺硬化剂和式I的胍衍生物,以及它们各自相互的比例。WO-A 03/002667也没有描述这种硬化剂体系如何导致在固化操作中允许环氧树脂固化速率上升而在加工期间不增加环氧树脂粘度以使得成功装填模具不再可能。

[0025] WO-A 02/070623描述了生产在膜一侧具有粘合剂的含氟聚合物膜。该粘合剂据说为包含环氧树脂的热固性粘合剂。这些环氧树脂还包含如下硬化剂组分:聚醚胺和式I的胍衍生物。然而,没有公开包含聚醚胺、官能度 ≥ 2 的其它胺和式I胍衍生物以硬化剂组分a1)与a2)之比为0.1-10:1且胍衍生物的比例基于混合物为5-55%的硬化剂混合物。

[0026] 此外,WO-A 02/070623没有描述这种硬化剂体系如何导致在固化操作中允许环氧树脂固化速率上升而在加工期间不增加环氧树脂粘度以使得成功装填模具不再可能。

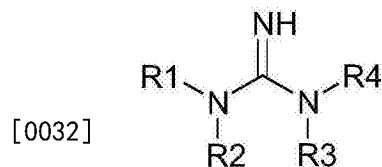
[0027] 因此,本发明的目的是提供这样一种混合物:当引入包含环氧树脂和 该混合物的配混物中时,允许固化速率上升,同时在加工期间不增加配混物粘度增长以使得完全装填模具,以及如果合适的话现有纤维材料均匀地浸渍不再可能。

[0028] 该目的通过一种包含硬化剂组分a1)、硬化剂组分a2)和硬化剂组分b)的混合物实现,其中:

[0029] 所用硬化剂组分a1)为至少一种官能度 ≥ 2 的聚醚胺,

[0030] 所用硬化剂组分a2)为至少一种官能度 ≥ 2 的其它胺,且

[0031] 所用硬化剂组分b)为基于混合物为5-55重量%的式I化合物:



(I)

[0033] 其中R1-R3、R5和R6各自独立地选自氢和具有1-20个C原子的有机基团,且R4选自具有1-20个C原子的有机基团和基团-C(NH)NR5R6,

[0034] a1)与a2)之比为0.1-10:1。

[0035] 有利的是如下本发明混合物,其中:

[0036] 所用硬化剂组分a1)为官能度 ≥ 2 的聚醚胺,其选自3,6-二氧杂-1,8-辛二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,7-二氧杂-1,10-癸二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,基于三甘醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为176的二官能伯聚醚胺,基于氧化丙烯且平均摩尔质量为4000的二官能伯聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的聚乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为2003的二官能伯聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的聚醚三胺,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,基于季戊四醇和氧化丙烯且平均摩尔质量为600的聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺,和通过将平均摩尔质量为250的聚THF胺化而制备且平均摩尔质量为400的聚醚胺,且所用硬化剂组分a2)为官能度 ≥ 2 的其它胺,其选自1,12-二氨基十二烷、1,10-二氨基癸烷、1,2-二氨基环己烷、1,2-丙二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,3-丙二胺、1-甲基-2,4-二氨基环己烷、2,2'-氧基双(乙胺)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4-乙基-4-甲基氨基-1-辛胺、二亚乙基三胺、乙二胺、六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、~~蒎~~烯二胺、亚二甲苯基二胺、N-氨基乙基哌嗪、新戊二胺、降冰片烷二胺、八亚甲基二胺、哌嗪、4,8-二氨基三环[5.2.1.0]癸烷、甲苯二胺、三亚乙基四胺和三甲基六亚甲基二胺。

[0037] 有利的是如下本发明混合物,其中硬化剂组分a1)的聚醚胺选自基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的脂族二官能伯聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的聚醚三胺,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺。

[0038] 有利的是如下本发明混合物,其中硬化剂组分b)选自四甲基胍、邻甲基胍和五甲基双胍。

[0039] 有利的是如下本发明混合物,其中硬化剂组分a1)选自聚醚胺D 230、聚醚胺D 400、聚醚胺T 403和聚醚胺T 5000,硬化剂组分a2)选自异佛尔酮二胺、氨基乙基哌嗪、1,3-双(氨基甲基)环己烷和三亚乙基四胺,硬化剂组分b)为四甲基胍,且硬化剂组分a1)与硬化剂组分a2)之比为1.5-10:1。

[0040] 有利的是如下本发明混合物,其中所用硬化剂组分a1)为基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,所用硬化剂组分a2)为异佛尔酮二胺,且所用硬化剂组分b)为四甲基胍。

[0041] 有利的是如下本发明混合物,其中该混合物还包含纤维增强材料和/或填料。

[0042] 本发明进一步提供一种制备本发明混合物的方法,其包括将硬化剂组分a1)、a2)和b)在160℃以下一起混合。

[0043] 本发明进一步提供本发明混合物在使环氧树脂固化中的用途。

[0044] 有利的是在预浸处理和VARTM、长丝缠绕、拉挤成型或湿法涂覆体系中作为硬化剂的本发明用途。

[0045] 本发明进一步提供具有环氧树脂的本发明混合物作为粘合剂的用途。

[0046] 本发明进一步提供一种包含本发明混合物的粘合剂。

[0047] 本发明进一步提供一种可通过使环氧树脂与本发明混合物反应而得到的固化环氧树脂。

[0048] 本发明配混物包含至少一种和/或两种或更多种环氧树脂和硬化剂组分a)与硬化剂组分b)的混合物。优选使用的环氧树脂和/或环氧树脂混合物包含选自如下的环氧树脂:双酚A双缩水甘油醚(DGEBA)、双酚F双缩水甘油醚、双酚S双缩水甘油醚(DGEBS)、四缩水甘油基亚甲基二苯胺(TGMDA)、环氧酚醛树脂(表氯醇与酚醛树脂(novolak)的反应产物),和脂环族环氧树脂如3,4-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧基环己基甲酯和六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

[0049] 此外,环氧树脂还可包含其它活性稀释剂。这些稀释剂选自1,4-丁二醇双缩水甘油醚、1,6-己二醇双缩水甘油醚、新癸酸缩水甘油酯、叔碳酸缩水甘油酯、2-乙基己基缩水甘油醚、C₈-C₁₀烷基缩水甘油醚、C₁₂-C₁₄烷基缩水甘油醚、对叔丁基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、壬基苯基缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、聚氧丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMP)、甘油三缩水甘油醚和三缩水甘油基-对氨基苯酚(TGPAP)。

[0050] 根据现有技术,基本化学计量量用于使环氧树脂固化(取决于环氧树脂,0.9-1.1当量硬化剂/当量环氧树脂)。然而,如果本发明混合物用于使环氧树脂固化,优选将比活性环氧基团在混合物的胺官能下反应所需小10-60摩尔%,更优选20-40摩尔%的本发明混合物加入环氧树脂中。特别优选如果将每环氧化物当量所用环氧树脂总计0.3-0.9胺当量,优选0.4-0.7胺当量硬化剂组分a1)和a2)加入混合物中以得到与现有技术混合物相比贮存期增加和可比或改善的环氧树脂固化。

[0051] 就本发明配混物而言,每环氧化物当量所用环氧树脂,硬化剂组分a)份数为0.3-0.9,优选0.4-0.7胺当量。

[0052] 就制备本发明配混物和本发明方法而言,将混合物在硬化剂组分a)的初始固化温度以下的温度下与环氧树脂混合。初始固化温度为在两种或多种官能度 ≥ 2 的硬化剂组分

的混合物中第一种硬化剂组分与环氧树脂反应的温度。该温度可作为 T_{ROE} 根据DIN 53765通过DSC测定。

[0053] 本发明配混物中以及对于本发明方法的硬化剂组分a)包含一种或多种官能度 ≥ 2 的胺,当在100g批料中与环氧树脂化学计量混合时,至少一种胺在室温下导致小于24小时的固化时间。

[0054] 硬化剂组分a)的官能度 ≥ 2 的胺为技术人员已知且官能度 ≥ 2 的所有胺。优选它们选自3,6-二氧杂-1,8-辛二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,7-二氧杂-1,10-癸二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,基于三甘醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为176的二官能伯聚醚胺,基于氧化丙烯且平均摩尔质量为4000的二官能伯聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的聚乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为2003的二官能伯聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的聚醚三胺,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,基于季戊四醇和氧化丙烯且平均摩尔质量为600的聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺,和通过将平均摩尔质量为250的聚THF胺化而制备且平均摩尔质量为400的聚醚胺,1,12-二氨基十二烷,1,10-二氨基癸烷,1,2-二氨基环己烷,1,2-丙二胺,1,3-双(氨基甲基)环己烷,1,3-丙二胺,1-甲基-2,4-二氨基环己烷,2,2'-氧基双(乙胺),3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷,4-乙基-4-甲基氨基-1-辛胺,二亚乙基三胺,乙二胺,六亚甲基二胺,异佛尔酮二胺,烯二胺,亚二甲苯基二胺,N-氨基乙基哌嗪,新戊二胺,降冰片烷二胺,八亚甲基二胺,哌嗪,4,8-二氨基三环[5.2.1.0]癸烷,甲苯二胺,三亚乙基四胺和三甲基六亚甲基二胺。

[0055] 特别优选硬化剂组分a)包含至少两种硬化剂组分a1)和a2),二者都包含官能度 ≥ 2 的胺。非常特别优选硬化剂组分a1)包含聚醚胺且硬化剂组分a2)包含官能度 ≥ 2 的其它胺。

[0056] 链中具有氧的聚胺称作聚醚胺。官能度 ≥ 2 的聚醚胺可在本发明配混物中和本发明方法中用作硬化剂组分a)和在本发明混合物中作为硬化剂组分a1)。它们尤其基于氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或氧化戊烯、聚THF或1,4-丁二醇和每种情况下氨制备,并具有分子量分布。每分子所用氧化烯可为相同或不同的。D、ED和EDR型聚醚胺为二胺(D型),其中ED表示基于聚乙二醇(PEG)的二胺,EDR表示基于PEG的反应性二胺;T型为用氧化烯接枝且三端各自带有氨基的三醇。XTJ用于仍意欲用于试验的产品。除XTJ产品外,在聚醚胺名称中字母代码后的数给出聚醚胺的平均摩尔质量。

[0057] 在本发明配混物和本发明方法中,用于本发明混合物中的聚醚胺的官能度 ≥ 2 。

[0058] 硬化剂组分a1)的聚醚胺的典型实例选自基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的脂族二官能伯聚醚胺,基于氧化丙烯且平均摩尔质量为4000的二官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺。这些化合物也为BASF(聚醚胺)和Huntsman(Jeffamines)公司的销售产品并在以下商品名下可得:

[0059] 聚醚胺D 230/**Jeffamine**[®]D 230:

[0060] 包含基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的聚醚胺。

[0061] 聚醚胺D 400/**Jeffamine**[®]XTJ 582:

[0062] 包含基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺。

[0063] 聚醚胺D 2000/**Jeffamine**[®]D2000/**Jeffamine**[®]XTJ 578:

[0064] 包含基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的脂族二官能伯聚醚胺。

[0065] 聚醚胺D 4000:

[0066] 包含基于聚丙二醇且平均摩尔质量为4000的聚醚胺。

[0067] 聚醚胺T 403/**Jeffamine**[®]T 403:

[0068] 包含通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备,且平均摩尔质量为403的聚醚胺。

[0069] 聚醚胺T 5000/**Jeffamine**[®]T 5000:

[0070] 包含通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备,且平均摩尔质量为5000的聚醚胺。

[0071] **Jeffamine**[®]ED-600/**Jeffamine**[®]XTJ 501:

[0072] 包含由用氧化丙烯接枝的聚乙二醇构成且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺。

[0073] **Jeffamine**[®]ED-900:

[0074] 包含由用氧化丙烯接枝的聚乙二醇构成且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺。

[0075] **Jeffamine**[®]ED-2003:

[0076] 包含由用氧化丙烯接枝的聚乙二醇构成且平均摩尔质量为2000的脂族聚醚胺。

[0077] **Jeffamine**[®]HK-511:

[0078] 包含通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺。

[0079] **Jeffamine**[®]XTJ-542:

[0080] 包含基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺。

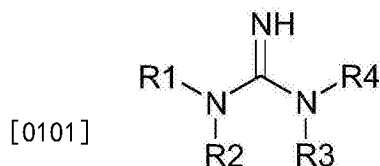
[0081] **Jeffamine**[®]XTJ-548:

[0082] 包含基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺。

- [0083] **Jeffamine**[®]XTJ-559:
- [0084] 包含聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400。
- [0085] **Jeffamine**[®]XTJ-566:
- [0086] 包含基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的聚醚三胺。
- [0087] **Jeffamine**[®]XTJ-568:
- [0088] 包含通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺。
- [0089] **Jeffamine**[®]XTJ-616:
- [0090] 包含基于季戊四醇和氧化丙烯且平均摩尔质量为600的聚醚胺。
- [0091] **Jeffamine**[®]EDR-148:
- [0092] 包含基于三甘醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺。
- [0093] **Jeffamine**[®]EDR-176:
- [0094] 包含通过将用氧化丙烯接枝的乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为176的二官能伯聚醚胺。
- [0095] 聚THF-胺350:
- [0096] 包含通过将平均摩尔质量为250的聚THF胺化而制备的聚醚胺。所得聚THF-胺的平均分子量为400。
- [0097] 硬化剂组分a1)的聚醚胺优选选自通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的聚醚三胺,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,和基于氧化丙烯与甘油且平均摩尔质量为5000的聚醚胺。非常特别优选的聚醚胺为基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的聚醚胺,例如聚醚胺D 230或**Jeffamine**[®]D230。
- [0098] 所用硬化剂组分a2)为官能度 ≥ 2 的其它胺,其选自1,12-二氨基十二烷、1,10-二氨基癸烷、1,2-二氨基环己烷、1,2-丙二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,3-丙二胺、1-甲基-2,4-二氨基环己烷、2,2'-氧基双(乙胺)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4-乙基-4-甲基氨基-1-辛胺、二亚乙基三胺、乙二胺、六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、~~基~~烯二胺、亚二甲苯基二胺、N-氨基乙基哌嗪、新戊二胺、降冰片烷二胺、八亚甲基二胺、哌嗪、4,8-二氨基三环[5.2.1.0]癸烷、甲苯二胺、三亚乙基四胺和三甲基六亚甲基二胺。
- [0099] 在本发明混合物、本发明配混物以及在本发明方法中,还存在促进剂。这些选自取

代的咪唑,例如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基咪唑,咪唑啉如2-苯基咪唑啉,叔胺如N,N-二甲基苄基胺,2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(DMP 30),双酚A,双酚F,壬酚,对叔丁酚,线性酚醛树脂,水杨酸,对甲苯磺酸,1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO),1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),S-三嗪(Lupragen N 600),双(2-二甲基氨基乙基)醚(Lupragen N206),五甲基二亚乙基三胺(Lupragen N 301),三甲基氨基乙基乙醇胺(Lupragen N 400),四甲基-1,6-己二胺(Lupragen N 500),氨基乙基吗啉,氨基丙基吗啉,氨基乙基亚乙基脲,酮亚胺如Epi-Kure 3502(乙二胺与甲基异丁基酮的反应产物),脲类如3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲(Monuron)、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(Diuron)、3-苯基-1,1-二甲基脲(Fenuron)和3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲(Chlorotoluron)、甲苯基-2,4-双-N,N-二甲基脲(Amicure UR2T)、双氰胺(DICY),曼尼期碱或仲胺如二烷基胺,例如二(2-乙基己基)胺、二丁胺、二丙胺、二(十三烷基)胺、N,N'-二异丙基异佛尔酮二胺(**Jefflink**[®]XTJ-584)、N,N'-二异丁基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(Clearlink 1000)、N-(羟乙基)苯胺和二(2-甲氧基乙基)胺。

[0100] 除硬化剂组分a)或a1)和a2)外,本发明混合物、本发明配混物和本发明方法还包含式I的硬化剂组分b):



(I)

[0102] 在本发明混合物、本发明配混物以及本发明方法的硬化剂组分b)中,式I的R1-R3、R5和R6各自独立地选自具有1-20个C原子的有机基团和氢。有机基团意指不带杂原子的所有饱和、不饱和、环状或无环烃基。特别优选有机基团具有1-10个C原子。

[0103] 不饱和环状有机基团包括芳族基团。优选的芳族烃基选自苯基、苄基、二甲苯、邻甲苯基、由一个或多个C₂-C₄烷基取代的苯基,和苄基。特别优选的芳族烃基为苯基。

[0104] 脂族烃基选自环状和无环烃基。无环脂族烃基为优选的。在这种情况下,可优选使用具有C₁-C₁₀原子,更优选C₁-C₄原子的那些作为烃基。

[0105] 非常特别优选R1-R3、R5和R6的基团选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、苯基和邻甲苯基。更特别地非常特别优选对R1-R3、R5和R6所选择的基团为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或仲丁基的脂族烃基。更特别地非常特别优选甲基、乙基、正丙基和正丁基。

[0106] 就本发明混合物、本发明配混物和本发明方法而言,R4独立于R1-R3、R5和R6选自具有1-20个C原子的有机基团和基团-C(NH)NR₅R₆。特别优选R4选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、苯基和邻甲苯基。更特别地非常特别优选甲基、乙基、正丙基、正丁基或邻甲苯基。

[0107] 在一个特别优选的实施方案中,R1-R4相互独立地为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和仲丁基的有机脂族基团。更特别地非常特别优选甲基、乙基、正丙基和正丁基。

[0108] 更特别地非常特别优选式I化合物为四甲基胍。

[0109] 本发明配混物和本发明方法中式I化合物的含量基于所用环氧树脂的量为0.5-25重量%。

[0110] 本发明混合物中式I的含量基于混合物的量为5-55重量%，优选5-30重量%，更优选10-25重量%。

[0111] 优选的本发明混合物以及本发明配混物为除四甲基胍外还另外包含选自如下的聚醚胺的那些：3,6-二氧杂-1,8-辛二胺,4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,4,7-二氧杂-1,10-癸二胺,4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]D-2000、**Jeffamine**[®]XTJ-578和聚醚胺D 2000,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]D-230和聚醚胺D 230,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]D-400、**Jeffamine**[®]XTJ-582和聚醚胺D 400,基于丙二醇且平均摩尔质量为4000的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]D-4000,通过将用氧化丙烯接枝的聚乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为2003的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]ED-2003,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]ED-900,基于用氧化丙烯接枝的聚丙二醇且平均摩尔质量为2000的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]ED-2003,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为600的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]ED-600和**Jeffamine**[®]XTJ 501,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]HK-511,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]T-403 和聚醚胺T 403,通过使氧化丙烯与甘油反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为5000的三官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]T-5000和聚醚胺T 5000,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-542,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-548,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-559,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的脂族聚醚三胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-566,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-568,基于季戊四醇和氧化丙烯且平均摩尔质量为600的聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]XTJ-616,基于三甘醇且平均摩尔质量为148的聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]EDR 148,通过将用氧化丙烯接枝的乙二醇胺化而制备且平均摩尔质量为176的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®]EDR 176,和通过将平均摩尔质量为250的聚THF胺化而制备且平均摩尔质量为400的聚醚胺,例如polyTHF Amine 350。

[0112] 特别优选的本发明混合物以及本发明配混物首先为除四甲基胍和选自如下的聚醚胺外,还另外包含选自异佛尔酮二胺、1,2-二氨基环己烷、1-甲基-2,4-二氨基环己烷和1,3-双(氨基甲基)环己烷的二胺的那些:基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯

聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] D-230和聚醚胺D 230,基于聚丙二醇且平均摩尔质量为400的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] D-400、**Jeffamine**[®] XTJ-582和聚醚胺D 400,通过将用氧化丙烯接枝的二甘醇胺化而制备且平均摩尔质量为220的二官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] HK-511,通过使氧化丙烯与三羟甲基丙烷反应并随后将末端OH基团胺化而制备且平均摩尔质量为403的三官能伯聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] T-403和聚醚胺T 403,基于用氧化丙烯接枝的聚乙二醇且平均摩尔质量为900的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] ED-900,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1000的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] XTJ-542,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1900的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] XTJ-548,基于聚(四亚甲基醚二醇)与聚丙二醇的共聚物且平均摩尔质量为1400的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] XTJ-559,基于用氧化丁烯接枝的至少三元醇且平均摩尔质量为400的脂族聚醚三胺,例如**Jeffamine**[®] XTJ-566,通过将用氧化丁烯接枝的醇胺化而制备且平均摩尔质量为219的脂族聚醚胺,例如**Jeffamine**[®] XTJ-568。非常特别优选的本发明混合物为包含四甲基胍、基于聚丙二醇且平均摩尔质量为230的二官能伯聚醚胺如**Jeffamine**[®] D-230和聚醚胺D 230和异佛尔酮二胺的混合物。

[0113] 在其中除式I化合物外,还使用官能度 ≥ 2 的聚醚胺和其它胺的本发明混合物和优选本发明配混物的情况下,聚醚胺以相对于其它胺0.1-10:1,优选1.5-10:1,更优选2.0-5.0:1的比例存在。在包含四甲基胍、聚醚胺D230/**Jeffamine**[®] D230和异佛尔酮二胺的尤其优选的本发明混合物和更特别地尤其优选的配混物中,聚醚胺D230/**Jeffamine**[®] D230与异佛尔酮二胺的优选混合比为2.2-2.6:1,更优选2.3-2.5:1。

[0114] 本发明混合物通过本领域技术人员已知的机械方法在160℃以下,优选5-30℃的温度下由各个组分混合。

[0115] 当本发明混合物用于使环氧树脂固化时,固化速率相对于现有技术固化体系可比较或更好。

[0116] 除本发明混合物在浸渍技术如描述于US 3,379,591中的树脂浸渍、树脂传递模塑(RTM)、真空辅助树脂传递模塑(VARTM)中的使用外,本发明混合物和本发明配混物还可用于要求在15-45℃下足够的加工寿命与在较高温度下快速固化结合的其它环氧树脂固化技术。这些技术选自长丝缠绕、拉挤成型、手工涂覆和浸渍处理,如US 3,379,591和US 5,470,517所述。在手工涂覆方法中,将纤维材料用环氧树脂手动或机械润湿,然后将这些簇插入模具中,如果使用两个或更多层,则用辊或类似设备固定。固化通常在真空袋中进行,这是由于这固定材料并使得设定精确的环氧树脂含量。

[0117] 本发明进一步提供可通过使本发明配混物固化或通过将环氧树脂或环氧树脂混合物用本发明混合物固化而得到的固化环氧树脂。为此,将本发明配混物引入专用模具中

或施用在表面上并通过温度的提高而诱发固化。用于施用在表面上的配混物还可包含配混物中的其它填料。这些填料选自触变剂(亲水和疏水性火成二氧化硅)、UV稳定剂(纳米规模的氧化物,例如二氧化钛和氧化锌)、阻燃剂(聚磷酸盐和磷)、硅酸盐和用于改善机械性能的碳酸盐。使用并将本发明配混物引入其中的模具可包含纤维增强材料或可包含要保护以防环境影响如湿气、氧气、尘粒或其它侵蚀材料或影响的元件。

[0118] 优选的固化环氧树脂为在模具中固化的那些。这些模具选自用于机动车辆、飞机、船、艇、体育用品和风轮机叶片的模制品。用于风轮机动叶片的模制品为特别优选的。

[0119] 模制品可排有或没有纤维增强材料,和/或还可将纤维增强材料加入本发明配混物和/或本发明混合物中。因此,纤维增强材料可为机织织物、单轴和多轴无纬织物、无纺布和如下纤维材料的短纤维:玻璃纤维、碳纤维、芳纶、PE纤维(Dyneema)和玄武岩纤维。优选机织织物以及单轴和多轴捻的玻璃纤维和碳纤维。单轴和多轴捻的玻璃纤维为特别优选的。风轮机的转片壳优选排有无纬玻璃纤维织物。

[0120] 模制品优选通过本发明方法生产,其中提供相应的模具,将本发明配混物引入该模具中,仅当完全填充模具时配混物完全固化。在本发明方法的情况下,将可包含本发明混合物的本发明配混物优选通过浸渍技术引入相应的模具中。在这种情况下,应用真空模塑。这种真空将包含环氧树脂和本发明混合物的配混物在初始固化温度以下的温度下抽吸引入模具中,因此装填操作期间的粘度保持基本不变,且在粘度达到使完全装填不可能的值以前所有模塑区域装填有配混物。为完全固化,可从外部施加其它热源。

[0121] 在环氧树脂的存在下,本发明混合物也可用作复合元件相互以及与其它结构材料如金属和混凝土的结构粘合剂。在上下文中,本发明混合物或本发明配混物可与纤维填料如短玻璃纤维和与矿物助剂如石英粉,和硅酸盐和白垩结合。关于现有技术,结构粘合剂在上述固化条件下将长加工时间与短固化时间结合。

实施例:

[0122] 所选择的技术现状为重量比为70/30的聚醚胺D230与异佛尔酮二胺的混合物。

[0123] 其中使用聚醚胺D230与异佛尔酮二胺和四甲基胍的本发明混合物的配混物包含82重量%商业双酚A双缩水甘油醚(Epilox A19-03)和18重量%丁二醇双缩水甘油醚(Epilox P13-21)。

[0124] 用于使环氧树脂体系固化的本发明混合物由70/30恒定重量比的聚醚胺D230与异佛尔酮二胺(IPDA)的混合物组成,向其中混入改变量的四甲基胍(TMG)。测试组合的概述见表1中。

[0125] 表1:研究组合的组成

[0126]

试验编号	初始质量			
行/列	环氧树脂体系	聚酰胺 D 230	IPDA	TMG
1/1	38.71g	7.90g	3.39g	0.00g
1/2	38.26g	7.81g	3.35g	0.59g
1/3	37.77g	7.71g	3.30g	1.22g
1/4	37.23g	7.60g	3.26g	1.92g
1/5	36.65g	7.48g	3.20g	2.67g
1/6	35.30g	7.20g	3.09g	4.41g
2/2	39.18g	7.20g	3.08g	0.54g
2/3	38.71g	7.11g	3.05g	1.13g
2/4	38.21g	7.02g	3.01g	1.77g
2/5	37.65g	6.91g	2.96g	2.47g
2/6	36.37g	6.68g	2.86g	4.09g
3/2	40.15g	6.55g	2.81g	0.49g
3/3	39.71g	6.48g	2.78g	1.03g
3/4	39.24g	6.41g	2.75g	1.61g
3/5	38.71g	6.32g	2.71g	2.26g
3/6	37.50g	6.12g	2.62g	3.75g
4/2	41.16g	5.88g	2.52g	0.44g
4/3	40.76g	5.82g	2.50g	0.92g
4/4	40.32g	5.76g	2.47g	1.45g
4/5	39.84g	5.69g	2.44g	2.03g
4/6	38.71g	5.53g	2.37g	3.39g
5/2	42.23g	5.17g	2.22g	0.39g
5/3	41.86g	5.13g	2.20g	0.81g
5/4	41.47g	5.08g	2.18g	1.28g
5/5	41.03g	5.02g	2.15g	1.79g
5/6	40.00g	4.90g	2.10g	3.00g
6/2	43.35g	4.42g	1.90g	0.33g
6/3	43.03g	4.39g	1.88g	0.70g
6/4	42.68g	4.35g	1.87g	1.10g
6/5	42.29g	4.32g	1.85g	1.54g
6/6	41.38g	4.22g	1.81g	2.59g
7/2	44.53g	3.64g	1.56g	0.27g
7/3	44.26g	3.61g	1.55g	0.57g

[0127]

试验编号	初始质量			
行/列	环氧树脂体系	聚酰胺 D 230	IPDA	TMG
7/4	43.97g	3.59g	1.54g	0.90g
7/5	43.64g	3.56g	1.53g	1.27g
7/6	42.86g	3.50g	1.50g	2.14g
8/2	45.79g	2.80g	1.20g	0.21g
8/3	45.57g	2.79g	1.20g	0.44g
8/4	45.34g	2.78g	1.19g	0.70g
8/5	45.07g	2.76g	1.18g	0.99g
8/6	44.45g	2.72g	1.17g	1.67g
9/2	47.11g	1.92g	0.82g	0.14g
9/3	46.96g	1.92g	0.82g	0.30g
9/4	46.79g	1.91g	0.82g	0.48g
9/5	46.60g	1.90g	0.82g	0.68g
9/6	46.16g	1.88g	0.81g	1.15g
10/2	48.51g	0.99g	0.42g	0.07g
10/3	48.43g	0.99g	0.42g	0.16g
10/4	48.34g	0.99g	0.42g	0.25g
10/5	48.24g	0.98g	0.42g	0.35g
10/6	48.00g	0.98g	0.42g	0.60g

[0128] 下表显示在60℃下通过方法B测定的贮存期结果。

[0129] 表2:在60℃下通过方法B测定的贮存期

[0130]

在 60℃下通过方法 B 测定的贮存期								
		混合物中 TMG 的重量份						行
		0	5	10	15	20	30	
%固化	100	75min	80min	85min	100min	120min	125min	1
	90		90min	90min	100min	115min	130min	2
	80		110min	110min	145min	135min	130min	3
	70		150min	135min	140min	140min	155min	4
	60		170min	160min	140min	140min	135min	5
	50		195min	185min	165min	160min	155min	6
	40		270min	220min	190min	175min	160min	7
	30		---	285min	220min	200min	180min	8
	20		---	---	290min	270min	250min	9
	10		---	---	---	---	330min	10
列		1	2	3	4	5	6	

[0131] 对于现有技术,发现75min的贮存期(ToB)。

[0132] 试验显示(第一行)将TMG加入聚酰胺D230与IPDA的混合物中和使用该本发明混合物使聚环氧化物固化导致贮存期提高。本发明混合物中30重量%的TMG含量可提高贮存期

66%左右。

[0133] 此外,试验(第3列)显示聚醚胺D230和IPDA比例(%胺固化)降低0.3-0.9胺当量/环氧化物当量产生比在将TMG加入聚醚胺D230与IPDA的化学当量混合物中的情况下更显著的贮存期提高。因此,对于本发明混合物中30%聚醚胺D230和IPDA(胺固化)与10重量%TMG组合,实现贮存期提高380%。

[0134] 另外,实验显示本发明实施例与比较例之间的固化速率可比或更好。

[0135] 该效果通过测定一些选择体系(1/1;2/4;3/2;4/2;5/3;6/3;6/4;7/4;8/4;9/6)的玻璃化时间验证(图3)。玻璃化时间通过MDSC作为比热容分段转移半高的时间测定。该方法描述于文章“使用动态扫描量热法和流变技术理解环氧树脂固化期间的玻璃化”(Polymer, 41(2000)5949及随后各页)中。

[0136] 与现有技术相比,对于70℃的固化温度,本发明混合物将玻璃化时间由>6小时降至≤3小时。

[0137] 由于混合物的组成不仅影响反应性,而且对于其它参数如玻璃化转变温度和机械特征具有影响,对于表1所述体系进行相应的研究。

[0138] 玻璃化转变温度(图1)描述为组成的函数。X轴显示聚醚胺D230与IPDA(胺固化)之和的含量(对应于行),y轴显示TMG(固化组分b))的重量含量(对应于列)。得到作为玻璃化转变温度的函数的变色。白色表示高玻璃化转变温度,黑色表示低玻璃化转变温度。

[0139] 抗弯强度(图2)描述为组成的函数。X轴上显示聚醚胺D230与IPDA(胺固化)之和的含量(对应于行),y轴显示TMG(硬化组分b))的重量含量(对应于列)。得到作为抗弯强度的函数的变色。白色表示高,黑色表示低抗弯强度。

[0140] 考虑所有这些结果,很明显本发明混合物代表所有参数:加工、固化时间和机械和热性能的最佳组合。

[0141] 图1是描述玻璃化转变温度的图。

[0142] 图2是描述抗弯强度的图。

[0143] 图3是描述玻璃化时间的图。

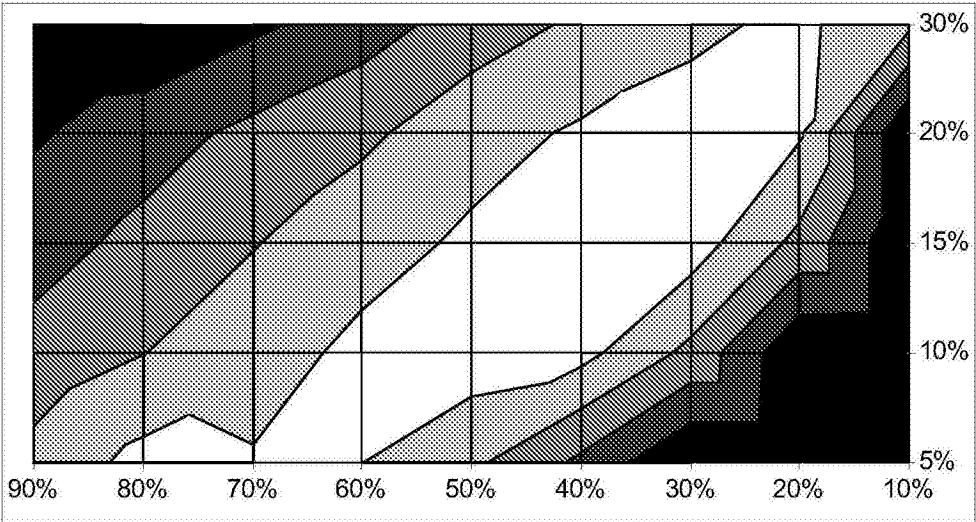


图1

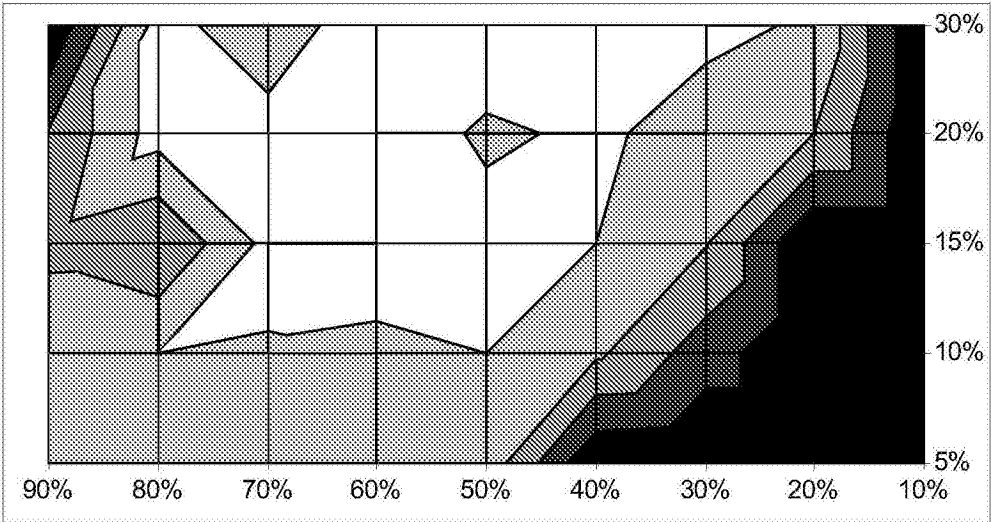


图2

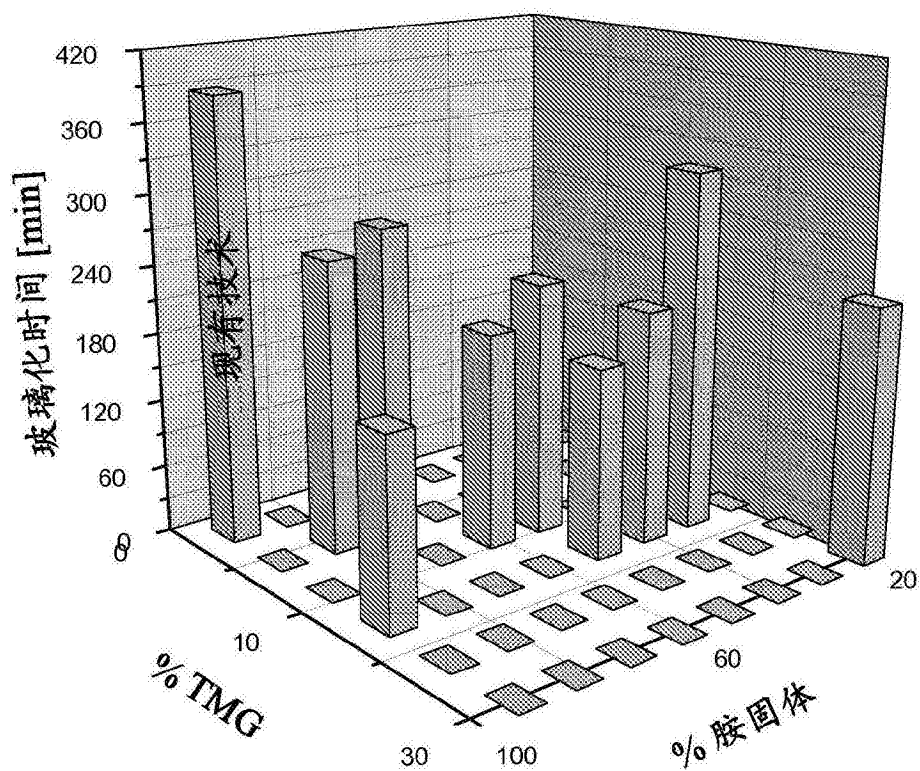


图3