



(10) 申请公布号 CN 117043216 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 10

(21) 申请号 202280010517.1

(22) 申请日 2022.01.20

(30) 优先权数据

21153823.6 2021.01.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/051225 2022.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/161847 DE 2022.08.04

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 E·卡瑟米 A·克拉默

U·斯塔德尔曼 U·布尔克哈德特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 冯奕

(51) Int.Cl.

C08G 59/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

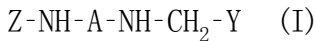
烷基化二胺与酚醛清漆环氧树脂的加合物

(57) 摘要

本发明涉及胺官能加合物,其由至少一种式(I)的胺和至少一种平均官能度在2.5至4范围内的酚醛清漆环氧树脂的反应获得。所述加合物在室温下为液体而无需稀释剂也无需很高过量的胺。其适合作为环氧树脂组合物的固化剂,能够实现良好的可加工性、迅速固化、高疏水性和交联密度。其特别适合作为涂料,能够实现美观表面、良好的层间粘合、高耐热冲击性和对于钢腐蚀的良好保护。

1. 胺官能加合物,其由如下物质的反应获得

-至少一种式(I)的胺,



其中

A表示具有2至15个碳原子的二价亚烷基、亚环烷基或亚芳烷基,

Z表示H或 $---CH_2-Y$,并且

Y表示H或具有1至11个C原子的烷基、环烷基、芳烷基或芳基,

其中基团A所连接的两个氮原子通过至少两个碳原子彼此分离,并且式(I)的胺总共含有至少8个碳原子。

-至少一种平均官能度在2.5至4范围内的酚醛清漆环氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的加合物,其特征在于,A选自1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,3-亚丁基、2-甲基-1,2-亚丙基、1,3-亚戊基、1,5-亚戊基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,6-亚己基、2-甲基-1,5-亚戊基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、2,5-二甲基-1,6-亚己基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、4(2)-甲基-1,3-亚环己基、1,3-亚环己基-双(亚甲基)和1,4-亚环己基-双(亚甲基)。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的加合物,其特征在于,Y选自H、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、庚基、庚-2-基、苯基、4-甲基苯基、1-萘基和环己基。

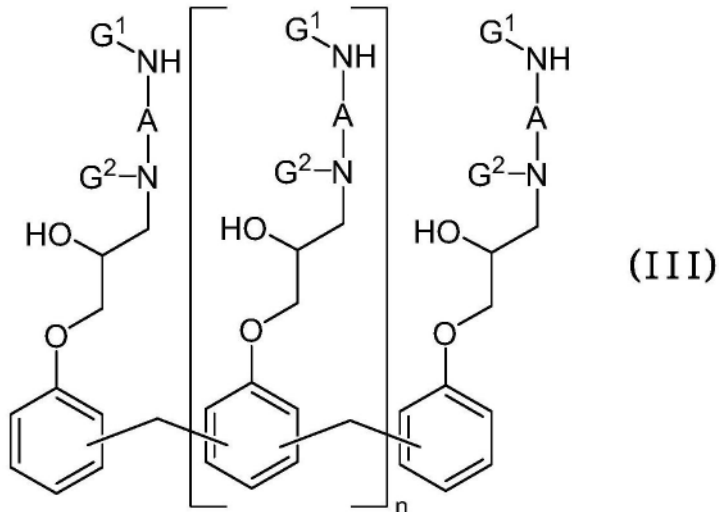
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的加合物,其特征在于,Z表示H,或者式(I)的胺是包含 $Z=H$ 的式(I)的胺和 $Z=---CH_2-Y$ 的式(I)的胺的混合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的加合物,其特征在于,A表示1,2-亚乙基,Y表示苯基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的加合物,其特征在于,所述酚醛清漆环氧树脂是苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的加合物,其特征在于,所述反应以小于3摩尔、优选小于2.6摩尔的式(I)胺与1摩尔当量的环氧基团的化学计量比进行,特别是以1.3至2.5摩尔、优选1.4至2.1摩尔的式(I)胺与1摩尔当量的环氧基团的化学计量比进行。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的加合物,其特征在于,其含有式(III)的低聚化合物,



其中

n 平均表示0.5至3,优选0.7至2.7范围内的值,并且

G^1 和 G^2 表示Z,条件是两者中至少一者表示 $-\text{CH}_2-\text{Y}$ 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的加合物,其特征在于,使用锥板式粘度计在 10s^{-1} 的剪切速率下测量的 20°C 下的粘度在 5 至 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

10. 用于环氧树脂的固化剂,其包含至少一种根据权利要求1至9中任一项所述的加合物和至少一种选自另外的胺、促进剂和稀释剂的另外的成分。

11. 根据权利要求10所述的固化剂,其特征在于,至少一种另外的胺选自N-苯甲基-1,2-乙二胺、N,N'-二苯甲基-1,2-乙二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、2,2(4),4-三甲基-1,6-己二胺、1,2-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、2(4)-甲基-1,3-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)苯、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺、二亚丙基三胺、双(六亚甲基)三胺、平均分子量 M_n 在 200 至 500g/mol 范围内的聚氧化亚丙基二胺和平均分子量 M_n 在 300 至 500g/mol 范围内的聚氧化亚丙基三胺。

12. 根据权利要求10至11中任一项所述的固化剂,其特征在于,所存在的所有胺氢的 5 至 70% ,优选 7 至 55% ,特别是 10 至 40% 源自根据权利要求1至9中任一项所述的加合物。

13. 环氧树脂组合物,包含

-树脂组分,所述树脂组分包含至少一种环氧树脂,和

-固化剂组分,所述固化剂组分包含至少一种根据权利要求1至9中任一项所述的加合物或根据权利要求10至12中任一项所述的固化剂。

14. 根据权利要求13所述的环氧树脂组合物作为涂料、底漆、粘合剂、密封剂、浇注料、灌注树脂、浸渍树脂或纤维复合材料的基质的用途。

15. 通过根据权利要求14所述的用途获得的制品。

烷基化二胺与酚醛清漆环氧树脂的加合物

技术领域

[0001] 本发明涉及单烷基化二胺和酚醛清漆环氧树脂的胺官能加合物,及其用作环氧树脂组合物的固化剂的用途,所述环氧树脂组合物特别适合用作防腐涂料。

背景技术

[0002] 用于钢构件防腐的环氧树脂基涂料或刷涂料广泛应用于工业和土木工程。它们由液态树脂组分和固化剂组分组成,在施加之前混合,并且在约5至40℃的环境温度下固化形成固体涂层。涂料应具有低粘度,固化迅速且无干扰,并且形成均匀、无粘性的表面,即使在湿冷条件下也不会形成浑浊、斑点或沉积物。此外,涂料在以多层方式施涂时应具有良好的层间粘合(这在由于雾浊效应发生表面干扰时通常无法实现)并且相对于腐蚀条件(特别是水分结合热和/或盐)特别稳定。对于视觉要求较高的应用,涂料在光的影响下还应具有尽可能低的变黄倾向。

[0003] 酚醛清漆环氧树脂是特别疏水的并且能够实现高交联密度。因此,它们特别适用于防腐涂料。在固化剂组分中,它们可以以与多胺的加合物的形式使用。然而,现有技术中已知的酚醛清漆环氧树脂的胺官能加合物具有极高粘度,为了在环境温度下加工通常必须在加合过程中用稀释剂(例如二甲苯或苯甲醇和/或大量过量的多胺)进行强烈稀释。由于在固化时不嵌入树脂基质,稀释剂可能通过蒸发过程或扩散过程释放至环境。然而目前越来越希望在固化之后具有低含量释放物质的低排放产物。因此只能少量使用或根本不使用稀释剂(例如二甲苯或苯甲醇)。加合过程中大量过量的多胺会导致雾浊增加,并且降低固化剂中酚醛清漆的浓度,从而减少疏水成分带来的效果。

[0004] US 4,348,505公开了聚亚烷基胺如二亚乙基三胺(DETA)或伯二胺如1,2-二氨基环己烷与酚醛清漆环氧树脂的加合物。所制备的加合物含有大量的二甲苯和/或苯甲醇。

[0005] US 2019/0382524公开了双(6-氨基己基)胺或三亚乙基四胺(TETA)与酚醛清漆环氧树脂的加合物,其使用大量过量的胺制得。

[0006] EP 2,151,461公开了苯甲基化DETA和TETA的混合物,并且在实施例21中公开了其具有高二甲苯含量的酚醛清漆环氧树脂的加合物。

[0007] WO 2017/046293公开了N-苯甲基-1,2-丙二胺或N-苯甲基-1,2-乙二胺与二环氧化物(例如特别是双酚A-二缩水甘油醚)的加合物。与酚醛清漆环氧树脂的加合物相比,这种加合物的高官能性和疏水性明显降低。

[0008] 发明概述

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种胺官能加合物,即使没有稀释剂(例如二甲苯或苯甲醇)并且没有大量过量的胺,所述加合物在室温下也是液体并且容易处理,能够实现特别高的交联密度,因此特别适用于防腐涂料。

[0010] 令人惊讶的是,通过一种胺官能加合物实现该目的,所述胺官能加合物由至少一种式(I)的胺与至少一种根据权利要求1所述的酚醛清漆环氧树脂的反应获得。尽管酚醛清漆环氧树脂具有高官能度,但本发明的加合物具有令人惊讶的低粘度。它的气味特别低,即

使没有大量过量的胺和稀释剂在室温下也可以以液体形式处理。由此能够实现低气味、低排放的环氧树脂产品,所述环氧树脂产品的固化剂中具有高含量的酚醛清漆环氧树脂,其中根据用途和要求,可以在后续使用时灵活地添加另外的胺和/或稀释剂。本发明的加合物能够实现的环氧树脂涂料能够在环境温度下容易加工、出人意料地迅速固化,并且形成均匀、无缺陷且具有低变黄倾向的表面。这种涂料具有高的美学品质,即使与热和/或盐结合时相对于水分也特别稳定,并且在多层构造时具有特别好的层之间的粘合(层间粘合)。此外,这种涂料具有高耐热冲击性,例如钢上250 μm 的薄层就能够承受冰水和200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的多次类似冲击的温度变化而不会形成裂纹,考虑到加合物所基于的酚醛清漆环氧树脂的高官能度,这是特别出人意料的。

[0011] 本发明的其它方面为其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案为从属权利要求的主题。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明的主题是一种胺官能加合物,其由如下物质的反应获得:

[0014] -至少一种式(I)的胺,

[0015] $Z\text{-NH-A-NH-CH}_2\text{-Y}$ (I)

[0016] 其中

[0017] A表示具有2至15个碳原子的二价亚烷基、亚环烷基或亚芳烷基,

[0018] Z表示H或 $\text{---CH}_2\text{-Y}$,并且

[0019] Y表示H或具有1至11个C原子的烷基、环烷基、芳烷基或芳基,

[0020] 其中基团A所连接的两个氮原子通过至少两个碳原子彼此分离,并且式(I)的胺总共含有至少8个碳原子。

[0021] -至少一种平均官能度在2.5至4范围内的酚醛清漆环氧树脂。

[0022] 环氧树脂的“平均官能度”表示每分子环氧基团数量的平均值。

[0023] “液体环氧树脂”表示玻璃化转变温度低于25 $^{\circ}\text{C}$ 的工业聚环氧化物。

[0024] 以“聚/多”为首的物质名称,如多胺或聚环氧化物,表示形式上每分子包含两个或更多个在其名称中出现的官能团的物质。

[0025] “伯氨基”表示结合至仅一个有机基团并且带有两个氢原子的氨基;“仲氨基”表示结合至两个有机基团(也可以共同成为环的一部分)并且带有一个氢原子的氨基;并且“叔氨基”表示结合至三个有机基团(其中两个或三个也可以成为一个或多个环的一部分)并且不带有氢原子的氨基。

[0026] “胺氢”表示伯氨基和仲氨基的氢原子。

[0027] “胺氢当量”表示包含一摩尔当量胺氢的胺或含胺组合物的质量。其用单位“g/eq”表示。

[0028] “环氧当量”表示包含一摩尔当量环氧基团的含环氧基团的化合物或组合物的质量。其用单位“g/eq”表示。

[0029] “稀释剂”表示可溶于环氧树脂并且使其粘度降低的物质,所述物质在固化时不化学结合至环氧树脂聚合物。

[0030] “分子量”表示分子的摩尔质量(单位为克/摩尔)。“平均分子量”表示低聚物分子或聚合物分子的多分散性混合物的数均 M_n ,其通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯

乙烯标样确定。

[0031] “凝胶时间”表示从环氧树脂组合物的组分混合开始到其凝胶化的时间间隔。

[0032] 式中的虚线各自表示取代基和所属分子基团之间的键。

[0033] “室温”表示23℃的温度。

[0034] 本文中提及的所有工业标准或规格涉及首次提交申请时的有效版本。

[0035] 除非另有说明,否则重量百分比(缩写为重量%)表示基于整个组合物或基于整个分子计,组合物或分子中成分的质量含量。术语“质量”和“重量”在本文中同义使用。

[0036] 在式(I)的胺中,A优选选自1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,3-亚丁基、2-甲基-1,2-亚丙基、1,3-亚戊基、1,5-亚戊基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,6-亚己基、2-甲基-1,5-亚戊基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、2,5-二甲基-1,6-亚己基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、4(2)-甲基-1,3-亚环己基、1,3-亚环己基-双(亚甲基)和1,4-亚环己基-双(亚甲基)。

[0037] 其中优选的是1,2-亚乙基或1,2-亚丙基。

[0038] 特别优选地,A表示1,2-亚乙基。这种式(I)的胺能够实现具有低粘度且特别迅速固化的加合物。

[0039] 在式(I)的胺中,Y优选选自H、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、庚基、庚-2-基、苯基、4-甲基苯基、1-萘基和环己基。

[0040] 特别优选地,Y表示苯基或环己基,特别是苯基。这种式(I)的胺能够实现具有低粘度、特别迅速且无干扰固化的加合物。

[0041] 在式(I)的胺中,Z优选表示H,或者式(I)的胺是包含Z=H的式(I)的胺和Z=---CH₂-Y的式(I)的胺的混合物。在此,两种胺中的Y优选表示相同的基团。

[0042] 优选地,基于两种胺的总和,包含Z=H的式(I)的胺和Z=---CH₂-Y的式(I)的胺的混合物包含至多35重量%、优选至多30重量%的Z=---CH₂-Y的式(I)的胺。

[0043] Z特别优选表示H。特别地,在所述式(I)的胺中,Z=---CH₂-Y的式(I)的胺的含量小于5重量%。这样的加合物能够实现特别迅速的固化。

[0044] 式(I)的胺优选选自N-苯甲基-1,2-乙二胺、N,N'-二苯甲基-1,2-乙二胺、N-(4-甲基苯甲基)-1,2-乙二胺、N,N'-双(4-甲基苯甲基)-1,2-乙二胺、N-(1-萘甲基)-1,2-乙二胺、N,N'-双(1-萘甲基)-1,2-乙二胺、N-环己基甲基-1,2-乙二胺、N,N'-二环己基甲基-1,2-乙二胺、N-苯甲基-1,2-丙二胺和N,N'-二苯甲基-1,2-丙二胺。

[0045] 非常特别优选地,A表示1,2-亚乙基,Y表示苯基。这种式(I)的胺能够实现具有特别低粘度、特别迅速且无干扰固化的加合物。

[0046] 式(I)的胺特别优选是N-苯甲基-1,2-乙二胺。

[0047] 式(I)的胺还优选为N-苯甲基-1,2-乙二胺和N,N'-二苯甲基-1,2-乙二胺的重量比为65/35至95/5、优选70/30至90/10的混合物。

[0048] 式(I)的胺优选通过至少一种式H₂N-A-NH₂的胺与至少一种烷基化剂的部分烷基化来制备。烷基化优选为还原烷基化,其中使用式Y-CH=O的醛和氢作为烷基化剂。特别优选地,用式Y-CH=O的醛将摩尔过量的式H₂N-A-NH₂的胺还原烷基化,并且从反应产物中蒸馏除去过量的式H₂N-A-NH₂的胺。对于小基团A(例如1,2-亚乙基)来说,这种制备是特别优选的。

[0049] 然后可以从Z=---CH₂-Y的式(I)的相应二烷基化胺中蒸馏除去Z=H的式(I)的

胺。

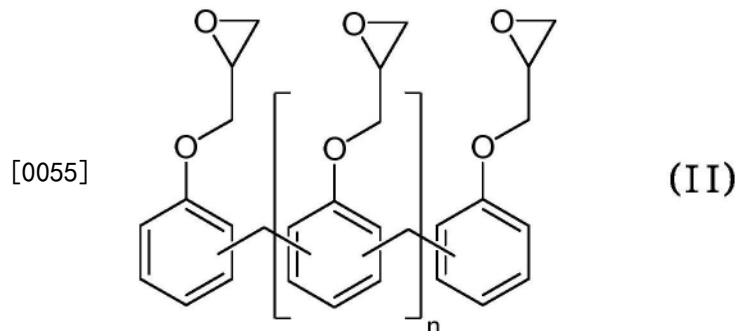
[0050] 优选地,式(I)的胺仅包含低含量的 $Z=---CH_2-Y$ 的式(I)的二烷基化胺,基于两种胺的总和,特别是至多35重量%、优选至多30重量%。

[0051] 特别优选地, $Z=H$ 的式(I)的胺包含小于5重量%的 $Z=---CH_2-Y$ 的式(I)的相应二烷基化胺。这样的加合物能够实现特别迅速的固化。

[0052] 优选地,酚醛清漆环氧树脂在室温下为液体。

[0053] 优选地,酚醛清漆环氧树脂的平均官能度在2.7至3.7的范围内。

[0054] 优选地,酚醛清漆环氧树脂为苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚。特别地,其具有式(II)



[0056] 其中, n 平均表示0.5至2、优选0.7至1.7范围内的值。

[0057] 优选地,酚醛清漆环氧树脂的平均环氧当量在165至210g/eq、特别是170至185g/eq的范围内。

[0058] 特别适合作为酚醛清漆环氧树脂的是市售可得的工业级苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚,例如特别是**Epilox**[®]N 18-10(来自Leuna Harze)、D.E.N.431、D.E.N.438或D.E.N.439(均来自Olin)、**Araldite**[®]EPN 1179或**Araldite**[®]EPN 1180(均来自Huntsman)、**Epalloy**[®]8250、**Epalloys**[®]8330或**Epalloy**[®]8350(均来自Huntsman),或**Epon**[®]Resin 154或**Epon**[®]Resin 160(来自Momentive)。

[0059] 优选地,式(I)的胺和酚醛清漆环氧树脂之间的反应以小于3摩尔、优选小于2.6摩尔的式(I)胺与1摩尔当量的环氧基团的化学计量比进行,特别是以1.3至2.5摩尔、优选1.4至2.1摩尔的式(I)胺与1摩尔当量的环氧基团的化学计量比进行。

[0060] 这种加合物含有特别少未反应的式(I)的胺和高含量的加合物分子。其具有特别低的气味和令人惊讶的低粘度。其与另外的胺结合时能够实现特别迅速的固化和特别大的柔韧性。

[0061] 在具有3至4范围内的高官能度的酚醛清漆环氧树脂的情况下,反应中的化学计量比优选为1.6至2.5摩尔,特别是1.8至2.1摩尔的式(I)胺与1摩尔当量的环氧基团。

[0062] 反应温度优选在40至120℃,特别是60至100℃的范围内。

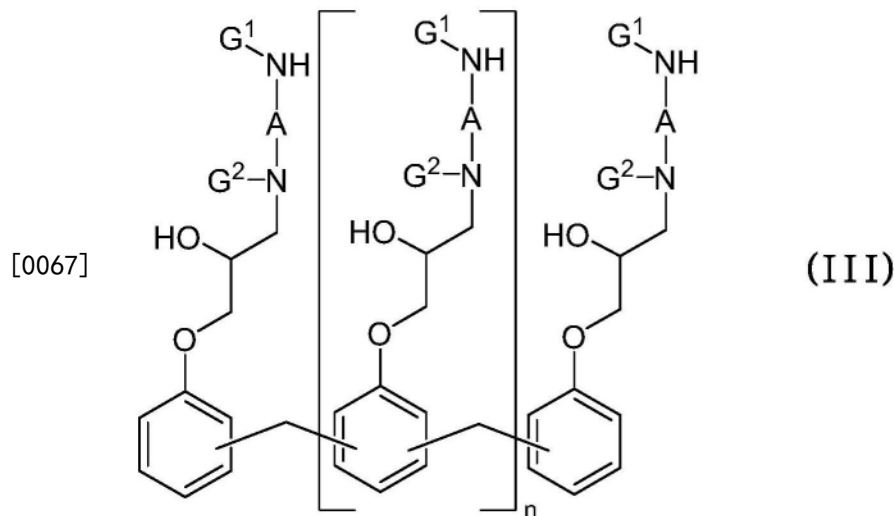
[0063] 优选地,在计量加入并混合酚醛清漆环氧树脂之前预置入式(I)的胺并且特别加热至40至100℃的温度。酚醛清漆环氧树脂优选在20至100℃,特别是50至100℃的温度下计量加入。优选地,添加的速率使反应混合物的温度不超过120℃,优选100℃。

[0064] 反应之后优选不从加合物中除去式(I)的未反应的胺,而是将其留在其中并且作

为加合物的成分。

[0065] 所获得的加合物在排除水分的情况下储存。它的气味很低,在室温下为液体,粘度出乎意料的低,因此非常容易处理。

[0066] 特别地,加合物包含式(III)的低聚化合物,



[0068] 其中

[0069] n 平均表示0.5至2、优选0.7至1.7范围内的值,

[0070] G^1 和 G^2 表示Z,条件是两者中至少一者表示 $---CH_2-Y$,

[0071] 并且Y和A具有上述含义。

[0072] 此外,加合物包含更高级的加合部分,其中一种或多种式(I)的胺的多于一个的胺氢已经反应。

[0073] 优选地,加合物包含少于10重量%,优选少于5重量%,特别是少于1重量%的稀释剂。

[0074] 优选地,加合物包含小于1重量%的水。

[0075] 优选地,加合物使用锥板式粘度计在 $10s^{-1}$ 的剪切速率下测量的 $20^{\circ}C$ 下的粘度在5至 $500Pa \cdot s$ 、优选10至 $350Pa \cdot s$ 的范围内。

[0076] 本发明的加合物特别适合于固化环氧树脂。

[0077] 本发明的另一个主题是用于环氧树脂的固化剂,其包含本发明的加合物和至少一种选自另外的胺、促进剂和稀释剂的另外的成分。

[0078] 固化剂优选包含10至80重量%,优选15至70重量%,特别是20至60重量%的本发明的加合物。

[0079] 用于环氧树脂的固化剂优选不基于水。其特别包含少于15重量%,优选少于10重量%的水。这种固化剂适用于非水性环氧树脂产品。

[0080] 优选地,固化剂包含至少一种另外的胺,所述胺具有脂族氨基和至少三个胺氢,并且其在加合物的制备过程中不存在。所述另外的胺可以是与用于制备加合物的胺相同的式(I)的胺,或者可以是不同的胺。

[0081] 特别适合作为另外的胺的是N-苯甲基-1,2-乙二胺、N-苯甲基-1,2-丙二胺、N-苯甲基-1,3-双(氨基甲基)苯、N-(2-乙基己基)-1,3-双(氨基甲基)苯、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-戊二胺(DAMP)、1,5-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、2-丁基-2-乙基-1,5-

戊二胺(C11-新二胺)、1,6-己二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,2(4),4-三甲基-1,6-己二胺(TMD)、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己基(IPDA)、2(4)-甲基-1,3-二氨基环己烷、2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDA)、3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDA)、1,8-薄荷烷二胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-双(氨基甲基)苯(MXDA)、1,4-双(氨基甲基)苯、双(2-氨基乙基)醚、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,7-二氧杂癸烷-2,9-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、5,8-二氧杂十二烷-3,10-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺或这些二胺的更高级低聚物、双(3-氨基丙基)聚四氢呋喃或其他聚四氢呋喃二胺、聚氧化亚烷基二胺或三胺,特别是聚氧化亚丙基二胺或聚氧化亚丙基三胺,例如 **Jeffamine[®]D-230**、**Jeffamine[®]D-400**或**Jeffamine[®]T-403**(均来自Huntsman)、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)、二亚丙基三胺(DPTA)、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺(N3-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷、N5-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N3-(3-氨基戊基)-1,3-戊二胺、N5-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N,N'-双(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、3-(2-氨基乙基)氨基丙胺、双(六亚甲基)三胺(BHMT)、N-氨基乙基哌嗪、3-二甲基氨基丙胺(DMAPA)、3-(3-(二甲基氨基)丙基氨基)丙胺(DMAPAPA)、上述胺与环氧化物的胺官能加合物或这些胺中的两种或多种的混合物。

[0082] 特别优选地,固化剂包含至少一种选自如下的另外的胺:N-苯甲基-1,2-乙二胺、N,N'-二苯甲基-1,2-乙二胺、MPMD、TMD、1,2-二氨基环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷,双(4-氨基环己基)甲烷、IPDA、2(4)-甲基-1,3-二氨基环己烷、MXDA、DETA、TETA、TEPA、N3-胺、N4-胺、DPTA、BHMT、平均分子量 M_n 在200至500g/mol范围内的聚氧化亚丙基二胺和平均分子量 M_n 在300至500g/mol范围内的聚氧化亚丙基三胺。

[0083] 其中优选的是1,3-双(氨基甲基)环己烷或1,4-双(氨基甲基)环己烷,特别是1,3-双(氨基甲基)环己烷。由此能够实现特别快速的固化。

[0084] 其中还优选的是IPDA。由此实现特别高的玻璃化转变温度,这能够实现相对于高使用温度的特别好的稳固性。

[0085] 其中还优选的是MXDA。由此实现高固化速度和特别高的强度,尤其是特别高的耐热冲击性。

[0086] 其中还优选的是N-苯甲基-1,2-乙二胺。由此获得具有特别美观表面的特别低粘度的环氧树脂产品。

[0087] 优选地,固化剂包含一定量的另外的胺,使得所存在的所有胺氢的5至70%,优选7至55%,特别是10至40%源自本发明的加合物。

[0088] 适合的促进剂特别是酸或可水解成酸的化合物,特别是有机羧酸例如乙酸、苯甲酸、水杨酸、2-硝基苯甲酸、乳酸、有机磺酸例如甲磺酸、对甲苯磺酸或4-十二烷基苯磺酸、磺酸酯、其它有机或无机酸例如特别是磷酸,或上述酸和酸酯的混合物;硝酸盐例如特别是

硝酸钙；叔胺例如特别是1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、苯甲基二甲胺、 α -甲基苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲基氨基丙基胺，咪唑例如特别是N-甲基咪唑、N-乙基咪唑或1,2-二甲基咪唑，所述叔胺的盐，季铵盐，例如特别是苯甲基三甲基氯化铵，脒例如特别是1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯，胍例如特别是1,1,3,3-四甲基胍，酚特别是双酚、酚树脂，或曼尼希碱例如特别是2-(二甲基氨基甲基)酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚或由酚、甲醛和N,N-二甲基-1,3-丙二胺形成的聚合物，亚磷酸酯例如特别是二或三苯基亚磷酸酯，或具有巯基的化合物。

[0089] 优选的是酸、硝酸盐、叔胺或曼尼希碱，特别是水杨酸、硝酸钙或2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，或这些促进剂的组合。

[0090] 合适的稀释剂特别是n-丙醇、异丙醇、n-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、正己醇、2-乙基己醇、二甲苯、2-甲氧基乙醇、二甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、苯甲醇、乙二醇、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇二苯醚、二乙二醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丁醚、丙二醇丁醚、丙二醇苯醚、二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二正丁醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、二苯基甲烷、二异丙基萘、石油馏分例如**Solvesso**[®]-类型(来自Exxon)、烷基酚例如叔丁基酚、壬基酚、十二烷基酚、腰果酚、苯乙烯化酚、双酚、芳烃树脂，特别是含酚基的类型、烷氧基化酚，特别是乙氧基化或丙氧基化酚，特别是2-苯氧基乙醇、己二酸酯、癸二酸酯、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、有机磷酸酯或磺酸酯或磺酰胺。

[0091] 其中优选的是沸点大于200℃的稀释剂，特别是苯甲醇、苯乙烯化酚、乙氧基化酚、含有酚基的芳烃树脂，例如特别是**Novares**[®]型LS 500、LX 200、LA 300或LA 700(来自Rütgers)、二异丙基萘或腰果酚，特别是苯甲醇。

[0092] 含酚基的稀释剂也表现出促进剂作用。

[0093] 其中还优选沸点在90至150℃范围内的低毒性、低气味稀释剂，特别是正丁醇、1-戊醇、3-戊醇、3-甲基-1-丁醇或3-甲基-2-丁醇。这种稀释剂能够实现低气味、容易加工的防腐涂料，其中稀释剂在相对较短的时间内蒸发，并且几乎不会渗透和损坏防腐涂料上可能施涂的绝缘层。

[0094] 其中还优选具有特别高稀释效果的芳族稀释剂，特别是二甲苯。

[0095] 固化剂还可以包含另外的成分，特别是如下物质：

[0096] -另外的加合物，特别是MPMD或1,2-乙二胺或1,2-丙二胺与甲酚缩水甘油醚的加合物，其中在反应之后蒸馏除去未反应的MPMD、1,2-乙二胺或1,2-丙二胺；

[0097] -一元胺，例如特别是苯甲胺或糠胺；

[0098] -聚酰胺基胺，特别是一元羧酸或多元羧酸或其酯或酸酐(特别是二聚脂肪酸)与化学计量过量使用的多胺(特别是DETA或TETA)的反应产物；

[0099] -曼尼希碱，特别是非那明，即酚(特别是腰果酚)与醛(特别是甲醛)和多胺的反应产物；

[0100] -芳族多胺，例如特别是4,4'-、2,4'-和/或2,2'-二氨基二苯基甲烷、2,4(6)-甲苯二胺、3,5-二甲基硫代-2,4(6)-甲苯二胺或3,5-二乙基-2,4(6)-甲苯二胺；

[0101] -具有巯基的化合物,特别是液体形式的硫醇封端的聚硫化物聚合物,硫醇封端的聚氧化亚烷基醚,硫醇封端的聚氧化亚烷基衍生物,硫代羧酸的聚酯,2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪,三乙二醇二硫醇或乙二醇二硫醇。

[0102] 本发明的另一个主题是环氧树脂组合物,其包含:

[0103] -树脂组分,所述树脂组分包含至少一种环氧树脂,和

[0104] -固化剂组分,所述固化剂组分包含至少一种本发明的加合物或上述固化剂。

[0105] 优选地,固化剂组分包含上述固化剂。

[0106] 合适的环氧树脂以已知的方式获得,特别是通过表氯醇与多元醇、多酚或胺的反应获得。

[0107] 合适的环氧树脂特别是芳族环氧树脂,特别是如下物质的缩水甘油醚:

[0108] -双酚A、双酚F或双酚A/F,其中A表示丙酮并且F表示甲醛,其充当用于制备所述双酚的反应物。在双酚F的情况下也可以存在特别是源自2,4'-或2,2'-羟基苯基甲烷的位置异构体。

[0109] -二羟基苯衍生物例如间苯二酚、对苯二酚或邻苯二酚;

[0110] -其它双酚或多酚例如双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(双酚-C)、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷(双酚-B)、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、3,4-双(4-羟基苯基)己烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚-Z)、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚-TMC)、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,4-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚-P)、1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚-M)、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基苯甲酮、双(2-羟基萘-1-基)甲烷、双(4-羟基萘-1-基)甲烷、1,5-二羟基萘、三(4-羟基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、双(4-羟基苯基)醚或双(4-羟基苯基)砜;

[0111] -酚醛清漆,其特别是苯酚或甲酚与甲醛或多聚甲醛或乙醛或巴豆醛或异丁醛或2-乙基己醛或苯甲醛或糠醛的缩合产物;

[0112] -芳族胺,例如苯胺、对甲苯胺、4-氨基苯酚、4,4'-亚甲基二苯基二胺、4,4'-亚甲基二苯基二-(N-甲基)胺、4,4'-[1,4-亚苯基-双(1-甲基亚乙基)]二苯胺(二苯胺-P)或4,4'-[1,3-亚苯基-双(1-甲基亚乙基)]二苯胺(二苯胺-M)。

[0113] 其它合适的环氧树脂为脂族或脂环族的聚环氧化物,特别是

[0114] -饱和或不饱和、支化或非支化、环状或开链的二官能、三官能或四官能的C₂-至C₃₀-醇的缩水甘油醚,特别是乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、聚丙二醇、二羟甲基环己烷、新戊二醇、二溴新戊二醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨醇或甘油,或烷氧基化甘油或烷氧基化三羟甲基丙烷;

[0115] -氢化的双酚-A、-F或-A/F-液体树脂,或氢化的双酚-A、-F或-A/F的缩水甘油基化产物;

[0116] -酰胺或杂环含氮碱的N-缩水甘油基衍生物,例如三缩水甘油基氰脲酸酯或三缩水甘油基异氰脲酸酯,或表氯醇和乙内酰脲的反应产物。

[0117] 环氧树脂优选为液体树脂或包含两种或更多种液体环氧树脂的混合物。

[0118] “液体环氧树脂”表示玻璃化转变温度低于25℃的工业聚环氧化物。

[0119] 树脂组分任选还包含一定含量的固体环氧树脂。

[0120] 环氧树脂特别是基于双酚或酚醛清漆的液体树脂,特别是平均环氧当量在156至210g/eq范围内的液体树脂。

[0121] 特别合适的是双酚A-二缩水甘油醚和/或双酚F-二缩水甘油醚,例如从Olin、Huntsman或Momentive市售获得的那些。这些液体树脂具有对于环氧树脂来说较低的粘度并且能够实现快速固化和高硬度。其可以包含一定含量的双酚A-固体树脂或酚醛清漆环氧树脂。

[0122] 还特别合适的是酚醛清漆环氧树脂,特别是苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚,特别是平均官能度在2.3至4,优选2.5至3范围内的。因此获得具有特别好的防腐性能的涂料。它们可以包含一定含量的其它环氧树脂,特别是双酚A二缩水甘油醚或双酚F二缩水甘油醚。

[0123] 树脂组分可以包含反应性稀释剂。

[0124] 优选作为反应性稀释剂的是含环氧基团的反应性稀释剂,特别是丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二或三缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲酚缩水甘油醚、愈创木酚缩水甘油醚、4-甲氧基苯基缩水甘油醚、对正丁基苯基缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、4-壬基苯基缩水甘油醚、4-十二烷基苯基缩水甘油醚、腰果酚缩水甘油醚、苯甲基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚或天然醇的缩水甘油醚,例如特别是C₈-至C₁₀-或C₁₂-至C₁₄-或C₁₃-至C₁₅-烷基缩水甘油醚。

[0125] 环氧树脂组合物优选包含至少一种选自稀释剂、促进剂、颜料和填料的其它成分。

[0126] 适合作为促进剂的特别是上述那些。

[0127] 适合作为稀释剂的特别是上述那些。

[0128] 特别适合作为颜料的是防腐颜料、二氧化钛、氧化铁、氧化铬(III)、有机颜料或炭黑,特别是防腐颜料和/或二氧化钛。

[0129] 合适的防腐颜料特别是含磷防腐颜料,特别是尤其包含铬、锌、铝、钙、锶或这些金属的组合作为抗衡离子的磷酸盐、正磷酸盐或多磷酸盐。特别合适的是正磷酸锌、正磷酸铝、磷酸钙、多磷酸锌、多磷酸铝或多磷酸锶,特别是有机改性的碱性正磷酸锌水合物。

[0130] 合适的填料特别是任选涂布有脂肪酸(特别是硬脂酸酯)的研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙,重晶石(沉晶石),滑石,石英粉,石英砂,碳化硅,云母铁矿,白云石,硅灰石,高岭土,云母(钾-铝-硅酸盐),分子筛,氧化铝,氧化锌,铝掺杂的氧化锌,氢氧化铝,氢氧化镁,二氧化硅,水泥,石膏,飞灰,炭黑,石墨,金属粉末例如铝、铜、铁、锌、银或钢,PVC-粉末或空心球。其中优选的是碳酸钙、重晶石、石英粉、滑石、铝粉或其组合。

[0131] 所述环氧树脂组合物任选包含其它助剂和添加剂,特别是以下物质:

[0132] -反应性稀释剂,特别是上文已经提到的那些,或环氧化豆油或亚麻子油,具有乙酰乙酸酯基的化合物,特别是乙酰乙酸酯化的多元醇,丁内酯,碳酸盐,醛,异氰酸酯或具有反应性基团的硅酮;

[0133] -聚合物,特别是聚酰胺、聚硫化物、聚乙烯醇缩甲醛(PVF)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚氨酯(PUR)、具有羧基的聚合物、聚酰胺、丁二烯-丙烯腈-共聚物、苯乙烯-丙烯腈-

共聚物、丁二烯-苯乙烯-共聚物、不饱和单体(特别选自乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯)的均聚物或共聚物,特别是氯磺化的聚乙烯或含氟聚合物或磺酰胺改性的三聚氰胺;

[0134] -纤维,特别是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维或塑料纤维,例如聚酰胺纤维或聚乙烯纤维;

[0135] -纳米填料,特别是碳纳米管;

[0136] -流变改性剂,特别是增稠剂或抗沉降剂;

[0137] -助粘剂,特别是有机烷氧基硅烷;

[0138] -阻燃物质,特别是已经提及的填料氢氧化铝或氢氧化镁、三氧化锑、五氧化锑、硼酸($B(OH)_3$)、硼酸锌、磷酸锌、硼酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、多磷酸铵、磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、多溴化二苯基氧或二苯醚、磷酸酯例如特别是二苯基甲基磷酸酯、间苯二酚-双(磷酸二苯酯)、间苯二酚二磷酸酯低聚物、四苯基间苯二酚二亚磷酸酯、乙二胺二磷酸酯、双酚-A-双(磷酸二苯酯)、三(氯乙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、三(二氯异丙基)磷酸酯,三[3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基]磷酸酯、四溴-双酚-A、双酚A的双(2,3-二溴丙基醚)、溴化环氧树脂、亚乙基-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、亚乙基-双(二溴降苈烷二甲酰亚胺)、1,2-双-(三溴苯氧基)乙烷、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、三溴酚、六溴环十二烷、双(六氯环戊二烯基)环辛烷或氯化石蜡;或

[0139] -添加剂,特别是消泡剂、脱气剂、润湿剂、分散剂、流平剂、分散石蜡、抵抗氧化、热、光或紫外辐射的稳定剂或杀生物剂。

[0140] 所述环氧树脂组合物优选包含其它助剂和添加剂,特别是颜料、润湿剂、流平剂和/或消泡剂。

[0141] 所述环氧树脂组合物优选仅包含较低含量的稀释剂。其优选包含少于35重量%,特别优选少于20重量%,特别是少于15重量%的稀释剂。

[0142] 环氧树脂组合物优选仅含有少量的水,优选少于5重量%,特别是少于1重量%的水。

[0143] 所述环氧树脂组合物的树脂组分和固化剂组分储存在彼此分离的容器中。双组分环氧树脂组合物的其它成分可以作为树脂组分或固化剂组分的成分存在,其中对环氧基团有反应性的其它成分优选为固化剂组分的成分。同样有可能存在其它成分作为另一个单独的组分。

[0144] 用于储存树脂组分或固化剂组分的合适的容器特别是桶、瓶、袋、斗、罐、料盒或管。组分是可储存的,亦即其在使用之前可以保存数月至一年和更久,而不会在与其使用相关的程度上改变其各自性质。

[0145] 树脂组分和固化剂组分在紧接着施加之前或期间混合。优选选择混合比,使得对环氧基团有反应性的基团相对于环氧基团的摩尔比在0.5至1.5,特别是0.7至1.2的范围内。以重量份计,树脂组分和固化剂组分之间的混合比例通常在1:2至20:1,优选1:1至20:1的范围内。通过合适的方法连续或分批混合组分,其中确保组分混合和施加之间不会经过太多时间,并且施加在适用期内进行。混合和施加特别在环境温度下进行,所述环境温度通常在约5至40°C,优选约10至35°C的范围内。

[0146] 随着组分的混合,通过化学反应开始环氧树脂组合物的固化。伯氨基和仲氨基和

任选存在的其它对环氧基团有反应性的基团通过其开环与环氧基团反应。所述反应的主要结果是所述组合物聚合并且最终固化。

[0147] 固化通常持续数小时至数天。持续时间主要取决于温度、成分的反应性、其化学计量比以及促进剂的存在或量。

[0148] 环氧树脂组合物在新鲜混合的状态下具有低粘度。优选地，树脂组分和固化剂组分混合5分钟后，使用锥板式粘度计在 10s^{-1} 的剪切速率下测量的 20°C 下的粘度在 0.3 至 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、优选 0.3 至 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、特别优选 0.3 至 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、特别是 0.3 至 $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

[0149] 环氧树脂组合物的施用至少在一种基材上进行，其中如下物质是特别合适的：

[0150] -玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、砂浆、水泥地坪 (Zementestrich)、纤维水泥、砖、瓦、石膏或天然石材例如花岗石或大理石；

[0151] -基于PCC (聚合物改性的水泥砂浆) 或ECC (环氧树脂改性的水泥砂浆) 的修复料或找平料；

[0152] -金属或合金，例如铝、铁、钢、铜、其它有色金属，包括经表面处理的金属或合金，例如镀锌或镀铬的金属；

[0153] -柏油或沥青；

[0154] -皮革、织物、纸、木材、与树脂 (例如酚树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂) 结合的木质材料、树脂-织物-复合材料或其它所谓的聚合物-复合物；

[0155] -塑料，例如硬质和软质PVC、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、PMMA、ABS、SAN、环氧树脂、酚醛树脂、PUR、POM、TPO、PE、PP、EPM或EPDM，各自可未处理或例如经由等离子体、电晕或火焰进行表面处理；

[0156] -纤维增强的塑料，例如碳纤维增强的塑料 (CFK)、玻璃纤维增强的塑料 (GFK) 和片状模塑复合物 (SMC)；

[0157] -特别是由EPS、XPS、PUR、PIR、石棉、玻璃棉或发泡玻璃 (泡沫玻璃) 制成的绝缘泡沫；

[0158] -经涂布或经涂漆的基材，特别是经涂漆的瓷砖、经涂覆混凝土、经粉末涂布的金属或合金或经涂漆板材；

[0159] -涂料、颜料或漆，特别是被其它地面覆盖层覆盖的经涂布地板。

[0160] 在需要的情况下，基材可以在施加之前进行预处理，特别是通过物理和/或化学清洗方法或者通过施涂活化剂或底漆。

[0161] 特别优选作为基材的是金属或合金，特别是钢。通过环氧树脂组合物中的加合物特别好地保护所述基材防止腐蚀。

[0162] 所述环氧树脂组合物固化之后获得经固化的组合物。

[0163] 所述环氧树脂组合物有利地可用作涂料，底漆，粘合剂，密封剂，浇注料，灌注树脂，浸渍树脂，或用作纤维复合材料 (复合物) 例如特别是CFK或GFK的基质。

[0164] 特别优选地，所述环氧树脂组合物用作涂料。涂料在此被理解为所有类型的平面施涂的覆层，特别是地面覆层、刷抹料、漆、密封料、底涂剂、底漆或保护涂料，特别是用于防止轻度或重度腐蚀的防腐涂料。

[0165] 所述环氧树脂组合物特别适合用作室内 (例如办公室、工业车间、健身房或冷藏室) 或室外 (用于阳台、露台、屋顶停车场、桥梁或屋顶) 的地面覆层或地板涂料，用作混凝

土、水泥、金属、塑料或木材的保护涂料,例如用于木材结构、车辆、装料区、水槽、筒仓、竖井、管道、管线、机器、容器或钢制结构,例如船舶、码头、海上平台、水闸、水力发电机、水利工程、游泳池、风力发电站、桥梁、烟囱、起吊设备或板桩墙的表面密封,或者作为预涂剂、粘附刷涂剂、防腐蚀底漆或用于使表面疏水化。

[0166] 环氧树脂组合物非常特别适合作为防腐涂料,还特别适合作为钢制绝缘管或容器的防腐涂料,其中其特别适合作为防止绝缘层下腐蚀的保护涂层(绝缘层下腐蚀,缩写为CUI)。已经发现,本发明的环氧树脂组合物具有根据DIN EN ISO 19277的高耐热冲击性。钢上层厚度为250 μm 时能够承受冰水和200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的多次类似冲击的温度变化而不会形成裂纹。

[0167] 为了用作涂料,所述环氧树脂组合物优选具有特别低的粘度和良好的流平性能。通常在环境温度下,在适用期内将经混合组合物以层厚度为约50 μm 至约5mm的薄膜形式平面地施加至基材上。特别通过浇注至待涂布的基材上然后例如借助于刮刀或抹刀或经由刷子或辊子或喷射法均匀分布从而进行施用。在固化中通常形成具有高硬度的基本均匀有光泽且无粘性的膜,所述膜对于不同基材具有良好粘附性。

[0168] 在此,环氧树脂组合物特别用于一种涂覆方法,该方法包括以下步骤:

[0169] (i)在适用期内将经混合的环氧树脂组合物施加至基材上,然后使组合物固化,

[0170] (ii)任选在适用期内将另一层经混合的环氧树脂组合物施加至经固化的层上,

[0171] (iii)任选重复步骤(ii),和

[0172] (iv)任选将另外的组合物施加至经固化的层上,其中另外的组合物可以是另外的环氧树脂组合物,也可以是其它材料,特别是聚氨酯涂料或聚脲涂料。

[0173] 当环氧树脂组合物以多层涂料的形式使用时,其具有特别好的层间粘合。

[0174] 所述环氧树脂组合物还特别优选用作粘合剂。当用作粘合剂时,组分混合之后环氧树脂组合物通常具有糊状稠度和结构粘性。在施加时,在适用期内将经混合粘合剂施涂在至少一个待粘合的基材上,并且在粘合剂的开放时间内将两个基材粘合接合。

[0175] 特别通过刷子、辊子、刮刀、刮板、抹刀或从管、料盒或计量加料装置中施用或施涂经混合的粘合剂。

[0176] 所述粘合剂特别适用于建筑业,特别是用于通过钢板或由碳纤维增强复合塑料(CFK)制成的板材对建筑物进行加固,用于包含粘结混凝土预制件的建筑物(特别是桥梁或混凝土塔),例如用于风力发电站、竖井、管道或隧道的,或用于包含粘结天然石材,陶瓷元件或由纤维水泥、钢、铸铁、铝、木材或聚酯制成的部件的建筑物,用于将楔子或钢筋锚固在钻孔中,用于固定例如扶手,栏杆或门框,用于修复例如特别是在混凝土修缮过程中填充边缘、孔洞或接缝,或者用于将聚氯乙烯(PVC)膜、柔性聚烯烃膜(**Combiflex[®]**)或粘合改性的氯磺化聚乙烯膜(**Hypalon[®]**)粘结在混凝土或钢材上。

[0177] 其它应用领域涉及建筑业或制造业中的结构粘合,特别是作为砂浆粘合剂,安装粘合剂,加固粘合剂(例如特别是用于将CFK板或钢板粘合至混凝土、墙体或木材上),作为例如桥接元件的元件粘合剂,夹心元件粘合剂,立面元件粘合剂,增强粘合剂,车身粘合剂或风力涡轮机转子叶片的轴瓦粘合剂。

[0178] 在此,环氧树脂组合物特别用于一种粘合方法,该方法包括以下步骤:

- [0179] (i)混合环氧树脂组合物的组分，
- [0180] (ii)在适用期内将经混合的组合物，
- [0181] -要么在开放时间内施加到至少一个待粘合的基材上并且接合基材形成粘合，
- [0182] -或者在开放时间内施加到多个基材之间的空腔或间隙中并且任选在所述空腔或间隙中插入锚固件，
- [0183] 然后使经混合的组合物固化。
- [0184] “锚固件”在此特别表示铁质增强件，螺纹钢或螺栓。锚固件特别结合或锚固在墙体、墙壁、屋顶或地基中，使其一部分力锁合式粘合并且一部分露出并且可以结构负载。
- [0185] 可以粘合相同或不同的基材。
- [0186] 通过施加和固化环氧树脂组合物获得制品。
- [0187] 因此本发明的另一个主题是通过使用所述环氧树脂组合物获得的制品。
- [0188] 所述制品优选是建筑物或其一部分，特别是地上建筑或地下建筑的建筑物，办公室，工业车间，健身房，冷藏室，筒仓，桥梁，屋顶，楼梯间，地板，阳台，露台或屋顶停车场，或者工业用品或消耗用品，特别是码头，海上平台，水闸，起吊设备，舱壁，管道，隔离容器或风力涡轮机的转子叶片，或者运输工具例如特别是汽车，卡车，轨道车辆，船舶，飞机或直升机或其部件。
- [0189] 本发明的环氧树脂组合物在环境温度下容易加工，出人意料地迅速固化，并且形成均匀、无缺陷且具有低变黄倾向的表面。其特别适合作为一种具有高美学品质的防腐涂料，即使还有热和/或盐时相对于水分也稳定，并且具有特别好的耐热冲击性和层间粘合。

实施例

- [0190] 下文描述实施例，所述实施例更详细地解释本发明。本发明当然不限于所描述的实施例。
- [0191] “AHEW”表示胺氢当量。
- [0192] “EEW”表示环氧当量。
- [0193] “标准气候” (“NK”)表示 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 的相对空气湿度。
- [0194] 如果没有另外说明，所使用的化学试剂来自Sigma-Aldrich Chemie GmbH。
- [0195] 测量方法说明：
- [0196] 粘度在恒温锥板式粘度计Rheotec RC30 (锥直径50mm, 锥角 1° , 锥尖至板的距离0.05mm, 剪切速度 10s^{-1})上进行测量。
- [0197] 通过滴定确定胺值(使用乙酸中的 0.1N HClO_4 , 以结晶紫为指示剂)。
- [0198] 使用的物质和缩写
- [0199] D.E.N.® 431: 苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚, EEW约175g/eq, 平均官能度约2.8 (来自Olin)
- [0200] D.E.N.® 438: 苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚, EEW约180g/eq, 平均官能度约3.6 (来自Olin)
- [0201] **Epilox**® N 18-10 苯酚-甲醛酚醛清漆缩水甘油醚, EEW约175g/eq, 平均官能度约2.6 (来自Leuna Harze)
- [0202] **Araldite**® GY双酚A-二缩水甘油醚, EEW约187g/eq (来自Huntsman) 250:

[0203] **Araldite**[®] DY-E: C₁₂至C₁₄醇的单缩水甘油醚, EEW约290g/eq (来自Huntsman)

[0204] B-EDA N-苯甲基-1,2-乙二胺, 如下所述制备, 150.2g/mol, AHEW 50.1g/eq

[0205] IPDA 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺, AHEW 42.6g/eq (**Vestamin**[®] IPD, 来自Evonik)

[0206] N-苯甲基-1,2-乙二胺 (B-EDA):

[0207] 在室温下预置180.3g (3mol) 1,2-乙二胺, 与106.0g (1mol) 苯甲醛在1200ml 异丙醇中的溶液混合并搅拌2小时, 然后在具有Pd/C-固定床催化剂的连续工作的氢化装置中在80℃、80bar氢气压力和5ml/min流速下氢化, 并将氢化溶液在65℃的旋转蒸发器上浓缩, 除去未反应的1,2-乙二胺、水和异丙醇。在80℃下真空蒸馏纯化所得反应混合物。得到无色液体, 其通过GC确定的N-苯甲基-1,2-乙二胺含量>97%。

[0208] 加合物的制备:

[0209] 加合物A1:

[0210] 将55.0g N-苯甲基-1,2-乙二胺 (B-EDA, 0.366mol) 加热至80℃, 伴随充分搅拌缓慢加入加热至60℃温度的33.0g D.E.N.®438 (0.183mol EP-基团), 其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小时, 然后冷却。获得澄清的浅黄色液体, 所述液体具有20℃下24.1Pa·s的粘度, 460mg KOH/g的胺值和96.2g/eq的计算AHEW。

[0211] 加合物A2:

[0212] 将55.0g N-苯甲基-1,2-乙二胺 (B-EDA, 0.366mol) 加热至80℃, 伴随充分搅拌缓慢加入加热至60℃温度的32.0g D.E.N.®431 (0.183mol EP-基团), 其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小时, 然后冷却。获得澄清的浅黄色液体, 所述液体具有20℃下8.4Pa·s的粘度, 464mg KOH/g的胺值和95.1g/eq的计算AHEW。

[0213] 加合物A3:

[0214] 将55.0g N-苯甲基-1,2-乙二胺 (B-EDA, 0.366mol) 加热至80℃, 伴随充分搅拌缓慢加入加热至60℃温度的42.7g D.E.N.®431 (0.244mol EP-基团), 其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小时, 然后冷却。获得澄清的浅黄色液体, 所述液体具有20℃下256Pa·s的粘度, 404mg KOH/g的胺值和114.4g/eq的计算AHEW。

[0215] 加合物A4(对比):

[0216] 将55.0g N-苯甲基-1,2-乙二胺 (B-EDA, 0.366mol) 加热至80℃, 伴随充分搅拌缓慢加入45.0g **Araldite**[®] GY 250 (0.241mol EP-基团), 其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小时, 然后冷却。获得澄清的浅黄色液体, 所述液体具有20℃下262Pa·s的粘度, 408mg KOH/g的胺值和116.3g/eq的计算AHEW。

[0217] 加合物A5(对比):

[0218] 预置47.7g 1,2-二氨基环己烷 (**Dytek**[®] DCH-99, 来自Invista, 0.42mol) 并且加热至60℃。伴随充分搅拌缓慢加入预热至60℃的37.6g D.E.N.®438 (0.21mol EP-基团), 其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小

时,然后冷却。获得澄清的浅黄色高粘度液体,所述液体具有50℃下98Pa·s的粘度,532mg KOH/g的胺值和58.3g/eq的计算AHEW。

[0219] 加合物A6(对比):

[0220] 预置90.0g双(6-氨基己基)胺(Dytek® BHMT-HP,来自Invista,0.42mol)并且加热至60℃。伴随充分搅拌缓慢加入预热至60℃的37.6g D.E.N.® 438(0.21mol EP-基团),其中将反应混合物的温度保持在70和90℃之间。将反应混合物在该温度范围内静置一小时,然后冷却。获得澄清的浅黄色液体,所述液体具有20℃下22.5Pa·s的粘度,529mg KOH/g的胺值和67.9g/eq的计算AHEW。

[0221] 环氧树脂涂料的制备:

[0222] 实施例1至11:

[0223] 对于每个实施例,通过离心混合器(SpeedMixer™ DAC 150,FlackTek Inc.)以指定的量(重量份)混合表1和2中指定的树脂组分的成分,并且在排除水分的情况下保存。

[0224] 同样地,加工表1和2中给出的固化剂组分的成分并且保存。

[0225] 然后通过离心混合器将每种组合物的两个组分加工成均匀液体并且立即以如下方式检测:

[0226] 在混合树脂组分和固化剂组分5分钟后,以所述方式在20℃的温度下测量粘度。

[0227] 通过在标准气候下用抹刀以规则间隔移动约3g新鲜混合的量直至物料凝胶化,从而确定凝胶时间。

[0228] 根据DIN 53505在两个圆柱形试样(直径20mm,厚度5mm)上确定肖氏D硬度,其中一个圆柱形试样在标准气候下储存,一个圆柱形试样在8℃和80%相对湿度下储存,并且分别在1天后和2天后测量硬度。

[0229] 在膜上确定外观(NK),所述膜以500μm的层厚度施加在玻璃板上并在标准气候条件下储存14天。“美观”表示具有光泽、非粘性且无结构的表面的膜。“结构”在此表示表面上任何种类的标记或图案。

[0230] 确定膜的外观(8°/80%),所述膜以500μm的层厚度施加在玻璃板上并在8℃和80%空气湿度下储存7天,然后在标准气候下储存7天。施用24小时之后在膜上放置聚丙烯瓶盖,在所述瓶盖下方放置潮湿海绵。再过24小时之后除去海绵和盖并且将其放置在膜的新位置处,在该新位置处24小时之后再度除去并且重新放置,总共4次。然后以与外观(NK)所述相同的方式评估膜的外观。“雾浊”是指由于海绵潮湿而形成的白色斑点的数量。“(1)”表示一个微弱的浅白色斑点。

[0231] 还确定一些膜的**König**硬度(根据DIN EN ISO 1522测量的**König**摆撞硬度)。为此,将第一层膜以500μm的层厚度施加在玻璃板上,在标准气候下储存,并在1天后(“**König**硬度(1d NK)”)、2天后(“**König**硬度(2d NK)”)、7天后(“**König**硬度(7d NK)”)和14天后(“**König**硬度(14d NK)”)确定**König**硬度。此外,将第二层膜以500μm的层厚度施加在玻璃板上,施加后立即在8℃和80%相对湿度下储存7天,然后在标准气候下储存2周,其中在8℃和80%相对湿度下7天后(“**König**硬度(7d 8°/80%)”),然后在NK下再2天后(“**König**硬度(+2d NK)”)或在NK下7天后(“**König**硬度(+7d NK)”)或在NK下14天后(“

König硬度(+14d NK”)测量**König**硬度。

[0232] 作为变黄的量度,还在风化测试仪中确定加载之后的颜色变化(Q-Sun (72h))。为此,将另一层膜以500 μ m的层厚度施加在玻璃板上,并且在标准气候下储存14天,然后在Q-Sun Xenon Xe-1型风化测试仪中在340nm下在65 $^{\circ}$ C的温度下加载72小时,所述风化测试仪具有滤光器Q-SUN Daylight-Q和光强度为0.51W/m²的疝气灯。然后借助于来自Shenzen 3NH Technology Co.LTD的色度计NH310确定经如此加载的膜相比于相应的未加载的膜的色差 ΔE ,所述色度计NH310设置有硅光电二极管检测器,光源A,色空间测量界面CIE L*a*b*C*H*。

[0233] 结果列于表1和2。

[0234] 用“(Ref.)”表示的实施例为对比实施例。

实施例	1	2	3	4 (Ref.)	5 (Ref.)	6 (Ref.)
树脂组分:						
Araldite [®] GY 250:	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite [®] DY-E:	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:						
加合物 A1	96.2	-	-	-	-	-
加合物 A2	-	95.1	-	-	-	-
加合物 A3	-	-	114.4	-	-	-
加合物 A4	-	-	-	116.3	-	-
加合物 A5	-	-	-	-	58.3	-
加合物 A6	-	-	-	-	-	67.9
粘度(5') [Pa·s]	5.9	4.2	19.4	15.0	n. b. ¹	2.0

[0235]

[0236]

凝胶时间 (h: min)	2: 30	2: 40	2: 20	2: 40	n. b. ¹	3: 30
Shore D (1d NK)	82	81	82	78	n. m. ²	67
(2d NK)	82	82	82	78	45	72
Shore D (1d 8 $^{\circ}$ /80%)	74	74	74	74	n. m. ²	16
(2d 8 $^{\circ}$ /80%)	78	78	78	75	n. m. ²	44
外观 (NK)	美观	美观	美观	美观	结构	浑浊
外观 (8 $^{\circ}$ /80%)	美观	美观	美观	美观	粘性, 液体	浑浊, 不平坦
雾浊	0	(1)	(1)	(1)	n. m. ³	n. m. ³
Q-Sun (72h) ΔE	2.5	3.0	3.5	2.1	n. b.	n. b.

[0237] 表1: 实施例1至6的组成和性质。

[0238] ¹未确定(极高粘度)

[0239] ²不可测量(太软)

[0240] ³不可测量(表面太不均匀无法评估) “n. b.”表示“未确定”

实施例	7	8	9 (Ref.)	10 (Ref.)	11 (Ref.)
树脂组分:					
Araldite® GY 250:	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E:	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:					
加合物 A1	38.5	-	-	-	-
加合物 A3	-	38.0	-	-	-
加合物 A4	-	-	46.5	-	-
加合物 A5	-	-	-	23.3	-
加合物 A6	-	-	-	-	27.2
IPDA	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
苯甲醇	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
粘度 (5') [Pa·s]	1.12	1.45	1.46	1.07	0.91
凝胶时间 (h: min)	3: 25	3: 20	3: 30	4: 15	3: 20
Shore D (1d NK)	66	67	65	68	68
Shore D (2d NK)	78	78	78	78	76
Shore D (1d 8°/80%)	16	18	15	n. m. ²	22
Shore D (2d 8°/80%)	65	67	63	39	65
König 硬度 (1d NK)	52	51	45	36	36
[s] (2d NK)	99	93	95	115	99
(7d NK)	153	151	155	164	148
(14d NK)	161	158	160	176	151
König 硬度 (7d 8°/80%)	31	38	22	28	18
[s] (+2d NK)	115	122	115	87	52
(+7d NK)	152	153	151	105	97
(+14d NK)	163	164	161	110	123
外观 (NK)	美观	美观	美观	美观	(结构)
外观 (8°/80%)	美观	美观	美观	结构	结构
雾浊	(1)	(1)	(1)	4	4
Q-Sun (72h) ΔE	2.1	1.7	2.5	n. b.	n. b.

[0243] 表2: 实施例7至11的组成和性质。

[0244] ²不可测量(太软); “n. b.”表示“未确定”

[0245] 实施例12至13:

[0246] 对于每个实施例, 通过离心混合器 (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) 以指定的量(重量份)混合表3中指定的树脂组分的成分, 并且在排除水分的情况下保存。

[0247] 同样地, 加工表3中给出的固化剂组分的成分并且保存。

[0248] 然后通过离心混合器将每种组合物的两种组分加工成均匀液体并且立即以如下

方式检测:

[0249] 为了评估外观和层间粘合,通过重力喷枪将180 μm 的湿膜层喷涂到150x100x3mm的钢板上,在标准气候下储存24小时,然后使用重力喷枪施涂180 μm 的第二湿膜层,从而由每种涂料制备试样。在标准气候下储存14天后,评估涂料的表面(=外观)。均匀、无粘性、光滑而无结构、污垢或其它缺陷的表面被评为“美观”。作为层间粘合的量度,然后以1MPa/s的测试速度进行根据ISO 4624的粘合拉伸测试,其中垂直向上地拉掉粘合在涂料上的箔片。如果粘合拉伸的值小于5MPa并且试样的两层之间出现粘合断裂情况,则层间粘合被评为“差”。否则,层间粘合被评为“良好”。

[0250] 作为耐热冲击性的量度,通过重力喷枪两次喷涂220 μm 湿膜(=2次约150 μm 干膜,干膜总共约300 μm),对150x100x3mm的钢板(喷砂钢SA 21/2,粗糙度60-80 μm)进行涂覆,两层之间保持24小时的等待时间。将由此制备的试样在标准气候下储存7天,然后根据DIN EN ISO 19277在204 $^{\circ}\text{C}$ 的循环空气炉和冰水之间进行20次循环,其中将试样储存在204 $^{\circ}\text{C}$ 的循环空气炉中,每24小时从炉中取出一次且在1分钟内立即浸入一桶冰水中,然后立即在循环空气炉中再次保存(=1个循环)。周末将试样储存在循环空气炉中。20次循环之后将试样冷却至室温,借助于放大镜目视评估涂料是否完整或损坏,以及涂料是否出现裂纹或剥落或钢板上是否发生腐蚀。

[0251] 作为耐腐蚀性的量度,以与层间粘合测试相同的方式制备的试样用冷凝水根据ISO 6270-1加载720小时,然后以1MPa/s的测试速度进行根据ISO 4624的粘合拉伸测试。如果试样没有显示出腐蚀迹象并且粘合拉伸的值大于6MPa,该测试被评为“极好”。根据ISO 9227用中性盐雾将另一个同样制备的试样加载1440小时,然后根据ISO 4624以1MPa/s的测试速度进行粘合拉伸测试,其中如用冷凝水加载所述的方式进行评估。

[0252] 结果列于表3中。

[0253]

实施例	12	13
树脂组分:		
Epilox® N 18-10	21.0	21.0
二甲苯	10.0	10.0
锌颜料	10.0	10.0
滑石	39.0	39.0
颜料膏	10.0	10.0
正丁醇	10.0	10.0
固化剂组分:		
加合物 A1	11.5	-
加合物 A2	-	11.5
外观	美观	美观
层间粘合	良好	良好
耐热冲击性:	通过	通过
耐腐蚀性:		
冷凝水:	极好	极好
盐雾:	极好	极好

[0254] 表3: 实施例12至13的组成和性质。