



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201630962 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104142815

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08G59/24 (2006.01)

C08G59/56 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/19 美國

14/576,848

(71)申請人：瀚森公司(美國) HEXION INC. (US)

美國

(72)發明人：弗羅瑟 大衛 FLOSSER, DAVID (US)；葛爾夏 帕翠夏 GARCIA, PATRICIA (US)；寇里 賴瑞 史蒂芬 CORLEY, LARRY STEVEN (US)；爾丹 貝德里 ERDEM, BEDRI (TR)；法恩 露西 PHAN, LUCY (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

用於環氧樹脂塗料之固化劑

CURING AGENT FOR EPOXY COATINGS

(57)摘要

本發明提供使用固化劑的組合物、方法，以及塗料組合物。在一個實施例中，用於環氧樹脂之固化劑可使用一調配物製備，該調配物包括：(a)以下各項之加合物：(i)雙酚之二縮水甘油醚，以及(ii)第一多胺；(b)第二多胺；以及(c)水；其中該組合物具有以固體計小於或等於 105 的胺氫當量。

Compositions, methods, and coating composition using a curing agent are provided herein. In one embodiment, a curing agent for epoxy resins may be prepared using a formulation including: (a) an adduct of: (i) a diglycidyl ether of a bisphenol, and (ii) a first polyamine; (b) a second polyamine; and (c) water; wherein the composition has an amine hydrogen equivalent weight, based on solids, of less than or equal to 105.

※ 申請案號：104142815

※ 申請日：104.12.18

※IPC 分類：

C08G59/24(2006.01)

C08G59/56(2006.01)

C09D163/00(2006.01)

【發明名稱】

用於環氧樹脂塗料之固化劑

CURING AGENT FOR EPOXY COATINGS

【中文】

本發明提供使用固化劑的組合物、方法，以及塗料組合物。在一個實施例中，用於環氧樹脂之固化劑可使用一調配物製備，該調配物包括：(a)以下各項之加合物：(i)雙酚之二縮水甘油醚，以及(ii)第一多胺；(b)第二多胺；以及(c)水；其中該組合物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。

【英文】

Compositions, methods, and coating composition using a curing agent are provided herein. In one embodiment, a curing agent for epoxy resins may be prepared using a formulation including: (a) an adduct of: (i) a diglycidyl ether of a bisphenol, and (ii) a first polyamine; (b) a second polyamine; and (c) water; wherein the composition has an amine hydrogen equivalent weight, based on solids, of less than or equal to 105.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於環氧樹脂塗料之固化劑

CURING AGENT FOR EPOXY COATINGS

【技術領域】

本發明係關於環氧樹脂塗料。本發明特定言之係關於用於環氧樹脂塗料之固化劑。

【先前技術】

歷史上，環氧樹脂塗料在此項技術中眾所周知用於許多最終應用。製備環氧樹脂塗料所必需的一種組分為固化劑。固化劑為用於使前驅物樹脂變成硬化塗料的組分，通常藉由推動剩餘反應性組分的反應至完全來達成。

以固體計，基於多胺與環氧樹脂的聚合加合物的典型市售水性固化劑具有大於105的胺氫當量(AHEW)。因此需要塗料調配物中有高胺載量。典型的固化劑載量為1:1至4:1的環氧樹脂:胺載量比(按重量計)以形成該等塗料。高胺載量比為實現調配物中環氧樹脂比胺之適當當量比以使用加合物實現塗料的適當固化所必需的。

此外，當用胺研磨塗料調配物的著色側時，需要大量的固化劑，典型地至少25%的環氧樹脂組分重量，以便在研磨期間實現顏料的充分潤濕。高胺載量由於固化劑組合物中存在大量的胺氮及其他親水組分而導致固化塗料網狀結構中具有較大的親水性，從而導致降低的抗腐蝕性及較大的水滲透。在此項技術中將需要提供具有低AHEW的固化劑，其將允許可硬化的成膜組合物中的低胺載量，從而產生較低的親水性及提高的抗腐蝕性，以及較少的顏色自固化劑轉移至固化

膜。

低胺載量亦將促使澄清調配物中較少發白(blushing)，尤其對於具有第一胺氨基團的固化劑而言。在此項技術中將需要提供在研磨漆料調配物的著色側時允許以低載量水準實現充分的顏料潤濕的固化劑。由於對固化劑組分的需求量減少，所以低胺載量將進一步提供成本優勢。存在對低色度胺固化劑的需要，低色度胺固化劑在色敏性漆料調配物中提供優勢。需要縮短固化劑製備的循環時間，主要為減少製造期間的固定成本。

【發明內容】

本發明的實施例係關於固化劑，使用該等固化劑的樹脂及塗料，以及用於製造該等固化劑、樹脂及塗料的方法。

在一個態樣中，本發明為一種用於環氧樹脂塗料之固化劑，該固化劑包含以下各項之組合物：雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺的加合物；不同於第一多胺的第二多胺；以及水；其中所得產物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。雙酚之二縮水甘油醚的環氧當量可為約200至約300。第一多胺可具有約7至約35的胺氫當量。該組合物可為溶液。加合物可具有1150或小於1150的重均分子量。

在另一態樣中，本發明為一種藉由包含以下步驟的方法製備的固化劑：在足以形成樹脂的反應條件下混合雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺，其中第一多胺以每環氧當量至少約8 NH_2 當量的當量濃度存在；移除過量的第一多胺以形成樹脂；添加水及第二多胺。第二多胺可不同於第一多胺。可添加水及第二多胺至該高黏度樹脂中以降低該樹脂的黏度，以便易於處理。雙酚之二縮水甘油醚的環氧當量可為約200至約300。第一多胺可具有約7至約35的胺氫當量。雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺的加合物；第二多胺；以及水的組合物可具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。

在又一態樣中，本發明為一種塗料，該塗料包含可固化的環氧樹脂與用於環氧樹脂塗料之固化劑的反應產物，該固化劑包含以下各項的組合物：雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺的加合物；不同於第一多胺的第二多胺；以及水；其中所得產物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。雙酚之二縮水甘油醚的環氧當量可為約200至約300。第一多胺可具有約7至約35的胺氫當量。該組合物可為溶液。加合物可具有1150或小於1150的重均分子量。

在又一態樣中，本發明為一種塗料，該塗料包含可固化的環氧樹脂與藉由包含以下步驟的方法製備的固化劑的產物：在足以形成樹脂的反應條件下混合雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺，其中第一多胺是以每環氧當量至少約8 NH_2 當量的當量濃度存在；以及移除過量的第一多胺以形成樹脂；添加水及第二多胺。可添加水及第二多胺至該高黏度樹脂中以降低該樹脂的黏度，以便易於處理。雙酚之二縮水甘油醚的環氧當量可為約200至約300。第一多胺可具有約7至約35的胺氫當量。雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺的加合物；第二多胺；以及水的組合物可具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。

【圖式簡單說明】

無

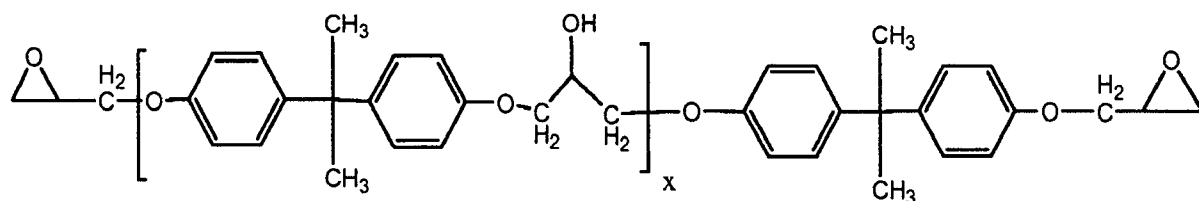
【實施方式】

本發明的實施例係關於固化劑，使用該等固化劑的樹脂及塗料，以及用於製造該等固化劑、樹脂及塗料的方法。已經觀測到如本文所描述之固化劑表現出了漆料調配物中的低胺載量、低色度、水可稀釋性、速乾時間、良好的硬度建立(hardness development)、2至3小時的適用期、良好的耐化學性(MEK)、良好的黏著力、不含VOC、低發白，以及最重要地，當施加至金屬時良好的抗腐蝕性。本文所描述的所有分子量為重均分子量。

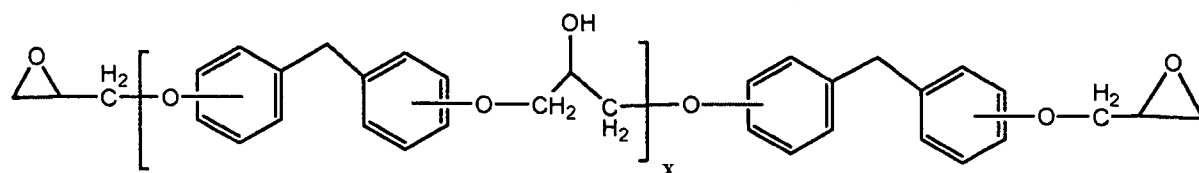
本發明的一個實施例為用於環氧樹脂塗料之固化劑，該固化劑包含以下各項之組合物：(a)雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺的加合物；(b)第二多胺；以及(c)水；其中所得產物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量(AHEW)，諸如約30至約105。在一些實施例中，胺氫當量可為小於或等於98，諸如約50至約98。在一個期望的實施例中，胺氫當量可為約87至約96。

用於製造加合物的雙酚之二縮水甘油醚的環氧當量可為約200至約300。在一些實施例中，環氧當量可為約220至約285。在一個期望的實施例中，環氧當量可為約235至約263。

合適的雙酚之二縮水甘油醚可由以下各式(I及II)表示。雙酚之二縮水甘油醚的實例可包括雙酚A二縮水甘油醚(包括其寡聚物)、雙酚F二縮水甘油醚(包括其寡聚物)，及其組合。



(I)，其中x為0至約16)



(II)，其中x為0至約16)

合適的雙酚之二縮水甘油醚的實例包括雙酚A之二縮水甘油醚，其具有以固體計230至280的環氧當量，其可作為EPON™ 834樹脂商購獲得。EPON™ 834可視情況以90%固體含量溶解於二甲苯中，以便易於處理。

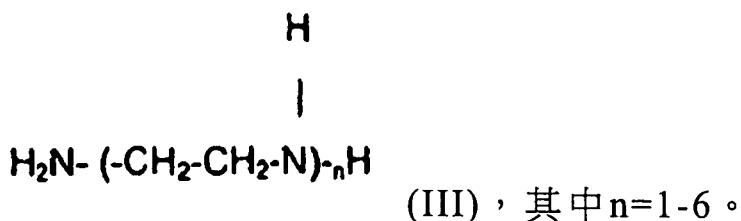
在製備加合物及後續樹脂的方法中，第一多胺以每環氧當量至少約8 NH₂當量的當量濃度存在。出於本申請案的目的，此限制係定

義為意謂用於製備加合物的每環氧樹脂中存在至少8 NH₂當量(NH₂基團)。NH₂當量亦可描述為第一氮當量(第一氮基團)。

在加合物形成過程中，雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺可以環氧當量比NH₂當量為約1:8至約1:40的當量比添加，諸如約1:8至約1:20，例如約1:8至約1:12。或者，在加合物形成過程中，雙酚之二縮水甘油醚可在形成加合物之材料中佔52重量%至16重量%，諸如52重量%至27重量%，例如52重量%至39重量%，並且第一多胺可在形成加合物之材料中佔49重量%至84重量%，諸如49重量%至73重量%，例如49重量%至61重量%，其中雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺兩者的總重量百分比為100重量%。

第一多胺可具有約7至約35的胺氫當量。在一些實施例中，第一多胺可具有約13至約27的胺氫當量。在一個期望的實施例中，第一多胺可具有為15的胺氫當量。第一多胺可具有在大氣壓力下350℃或低於350℃的沸點溫度，諸如約350℃至約80℃，例如約120℃至約110℃。較佳的第一多胺亦具有在101325帕斯卡(Pa)的壓力下小於或等於180℃的蒸餾溫度，諸如80℃至180℃，例如110℃至122℃。

合適的第一多胺可由下式(III)表示。可用於本申請案的方法的第一多胺的實例包括但不限於二伸乙基三胺、乙二胺、三伸乙基二胺、胼，及其組合。乙二胺(EDA)為較佳的第一多胺，因為已經觀測到EDA提供了更好的一般膜特性，包括硬度、直接衝擊、耐化學性，及抗腐蝕性。

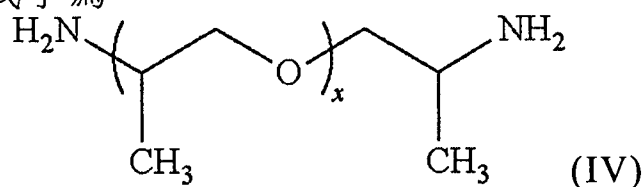


加合物可在組合物中佔20重量%至100重量%，諸如40重量%至80重量%，例如55重量%至60重量%。加合物可具有1150 (道爾頓)或者

小於1150的重均分子量，諸如約580至約1000，例如約880至約975。

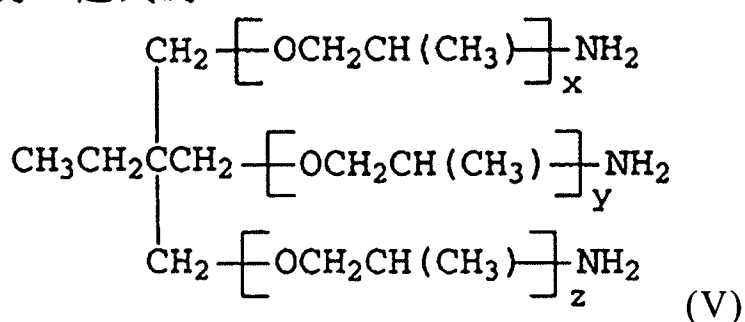
第二多胺可具有約20至約1000的胺氫當量。在一些實施例中，第二多胺可具有約40至約120的胺氫當量。在一個期望的實施例中，第二多胺可具有約55至約60的胺氫當量。在本發明的一個實施例中，第二多胺具有比第一多胺的胺氫當量大的胺氫當量。在本發明的一個實施例中，第二多胺為與第一多胺不同的多胺。

可用於本申請案的組合物的第二多胺包括但不限於聚醚胺化合物，包括以商標JEFFAMINE®出售的聚醚胺。聚醚胺化合物具有若干通式。一個此類式子為：



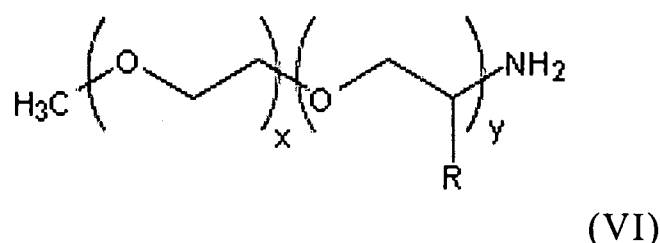
其中x為約2.5至約68。在一個實施例中，x為2.5至6.1。一個較佳實施例為JEFFAMINE® D-230，其為x為約2.5並且分子量為約230的聚丙烯醚二胺。

聚醚胺的另一通式為：



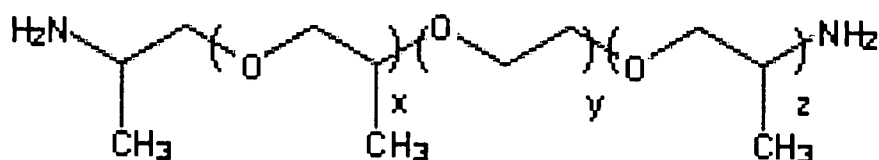
其中x+y+z為在約5至約85的範圍內的整數。

聚醚胺的其他通式包括化學式(VI)：



其中對於環氧乙烷(EO) R=氫原子(H)，並且對於環氧丙烷(PO)

$R=CH_3$ ，並且其中當 $y=9$ 時 $x=1$ ，當 $y=3$ 時 $x=19$ ，並且當 $y=29$ 至 35 時 $x=6$ 。PO/EO 比率可為約 9:1 至約 10:31，諸如 9:1、3:19、29:6，或者 10:31；以及化學式(VII)：



(VII)

其中 $x+z$ 為 1.2 至 6 並且 y 為 2 至 39。此類式(VI)的聚醚胺的平均分子量(M_w)在約 600 至約 2000 的範圍中。

可用於本申請案的方法的合適第二多胺的實例包括但不限於二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、己二胺、三甲基六亞甲基二胺、四伸乙基五胺、 N,N' -二甲基丙二胺、1,3-雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、雙(對胺基環己基)甲烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、3,5,5-三甲基-3-(胺甲基)-環己胺、 N -胺基乙基-哌嗪、間苯二胺、對苯二胺、雙(對胺基苯基)甲烷、雙(對胺基苯基)砒、間苯二甲胺、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺甲基)環己烷、1,4-雙(胺甲基)環己烷，及其組合。

在一個實施例中，第二多胺為與第一多胺不同的多胺。在第二多胺不同於第一多胺的實施例中，第二多胺為如在本文中由化學式(IV)、(V)、(VI)以及(VII)所描述的聚醚胺。合適的第二多胺的實例包括以下聚醚胺：分子量為約 230 的聚丙烯醚二胺，分子量為約 430 的聚丙烯醚二胺，及其組合。此實施例的一個實例為當第一多胺為乙二胺時，第二多胺為聚醚胺，諸如可作為 JEFFAMINE™ D-230 商購獲得的分子量為約 230 的聚丙烯醚二胺(對於化學式(IV)， x 為 2.5)，或者可作為 JEFFAMINE™ D-400 商購獲得的分子量為約 430 的聚丙烯醚二胺(對於化學式(IV)， x 為 6.1)，兩者皆可自 Huntsman Inc, Woodlands, Texas

商購獲得。

在一替代實施例中，第一多胺及第二多胺亦可為相同的多胺。

第二多胺可在組合物中佔5重量%至50重量%，諸如10重量%至40重量%，例如13重量%至18重量%。水可在組合物中佔10重量%至65重量%，諸如15重量%至40重量%，例如23重量%至27重量%。

在另一個實施例中，本發明為一種藉由包含以下步驟的方法製備的固化劑：在足以形成樹脂的反應條件下混合雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺，以及移除過量的第一多胺。在加合物形成過程中，第一多胺最初以環氧當量比 NH_2 當量為約1:8至約1:40，諸如約1:8至約1:20，例如約1:8至約1:12的當量比存在。可添加水及第二多胺至樹脂中以降低樹脂的黏度，以便易於處理。樹脂在添加水及第二多胺之前可具有約500,000 cp至約1,500,000 cp的黏度。樹脂在添加水及第二多胺之後可具有約5,000 cp至約14,000 cp的黏度。

在一個實施例中，固化劑組合物包含在該組合物中佔約10重量%至約90重量%，諸如約40重量%至約70重量%，例如約55重量%至約60重量%的加合物；在該組合物中佔約10重量%至約90重量%，諸如約10重量%至約25重量%，例如約15重量%至約20重量%的第二多胺；以及在該組合物中佔約1重量%至約50重量%，諸如約10重量%至約30重量%，例如約23重量%至約28重量%的水；其中加合物、第二多胺以及水的總重量百分比為100重量%。在一替代實施例中，組合物不含水(0重量%的水)。

在一個實施例中，固化劑組合物為溶液形式。在此類溶液實施例中，組合物不含粒子。在另一個實施例中，組合物不含界面活性劑、不含分散劑，或者不含上述兩者。

如上所述，在本申請案的方法的至少一些實施例中，可將水及第二多胺添加至該樹脂中。進行此添加的至少一個原因為降低樹脂的

黏度以允許更易於處理。本申請案的固化劑可用水理想地按重量計稀釋至至少100%(固化劑:水為1:1)。所得組合物可為實質上澄清的，即使在實質上不存在酸及/或溶劑的情況下。出於本申請案的目的，術語「實質上澄清的」意謂當用肉眼觀察時，實質上透明並且不含粒子或沈降。術語「實質上不存在酸及/或溶劑」意謂無機酸或者有機酸以及除了水以外的溶劑，僅以小於或等於100 ppm(包括0 ppm)的濃度存在。

在本申請案的方法中，使用初始過量的第一多胺來製備加合物。初始過量的第一多胺藉由使用每環氧當量大於或等於8之 NH_2 當量實現。在加合物形成之後，通常藉由蒸餾自樹脂移除過量的第一多胺。當使用蒸餾時，在大多數實施例中蒸餾為真空蒸餾。在至少一個實施例中，蒸餾第一多胺直至加合物中第一多胺的濃度按重量計小於或等於1000 ppm。第一多胺餾出物可再循環。

固化劑以至多每1 g水1 g固化劑的重量比溶於水中。

固化劑組合物亦可進一步包括一或多種添加劑，包括酸、有機溶劑、界面活性劑、填充劑、消泡劑、調平劑、助流劑、潤濕劑、固化速率加速劑，及其組合。添加劑可在產品中佔小於或等於60重量%，諸如0重量%至60重量%。若存在，則一或多種添加劑可在固化劑組合物中佔0.01重量%至60重量%，例如0.1重量%至25重量%。

在又一實施例中，本發明為可固化的環氧樹脂與固化劑之產物或者反應產物，諸如塗料調配物，該固化劑包含以下各項的組合物：(a) (i.)雙酚之二縮水甘油醚與(ii.)第一多胺的加合物；(b)第二多胺；以及(c)水；其中固化劑具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。混合可用於幫助形成反應產物。在許多實施例中，固化劑藉由包含以下步驟的方法製備：在足以形成樹脂的反應條件下混合雙酚之二縮水甘油醚與第一多胺，其中如本文所描述第一多胺以每環氧當量至少約8

NH₂當量的當量濃度存在，以及移除過量的第一多胺以形成樹脂。可將產物施加至基板並且形成塗層。此產物可為塗料調配物。

該產物包括可固化的環氧樹脂，可固化的環氧樹脂以在調配物中每NH當量約0.5至約2之環氧當量的量添加，諸如每NH當量約1至約1.7之環氧當量，例如每NH當量約1.2至約1.3之環氧當量。或者，該產物包括固化劑，該固化劑以在調配物中每環氧當量約0.3至約1.5 NH當量的量添加，諸如每環氧當量約0.7至約1 NH當量，例如每環氧當量約0.6至約0.8 NH當量。

或者在產物或者反應產物(諸如塗料調配物)形成過程中，產物可包括約1重量%至99重量%，例如約1重量%至約99重量%的可固化的環氧樹脂，以及約5重量%至50重量%，例如約5重量%至約50重量%的固化劑，其中可固化的環氧樹脂及固化劑的總量等於可固化的環氧樹脂及固化劑的組合的100重量%。

可用於製備本發明之塗料的環氧樹脂可為飽和或者不飽和的、脂族、環脂族、芳族或者雜環的，並且可含有側位雜原子及官能基。環氧樹脂亦可為單體或者聚合的。所利用的環氧樹脂化合物可為例如由表鹵代醇及酚或酚類化合物製備的、由表鹵代醇及胺製備的、由表鹵代醇及羧酸製備的、由表鹵代醇及具有至少一個脂族或者環脂族羥基的化合物製備的，或者由不飽和化合物之氧化製備的環氧樹脂或環氧樹脂組合。

在一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇及酚或酚類化合物產生的彼等樹脂。酚類化合物包括每分子具有平均一個以上的芳族羥基的化合物。酚類化合物的實例包括二羥基酚、聯苯酚、雙酚、鹵化聯苯酚、鹵化雙酚、氫化雙酚、烷基化聯苯酚、烷基化雙苯酚、三苯酚、酚醛樹脂、酚醛清漆樹脂(亦即，酚與簡單醛(simple aldehyde)(較佳地為甲醛)的反應產物)、鹵化酚-醛酚醛清漆樹脂、經取代的酚-醛

酚醛清漆樹脂、酚-烴樹脂、經取代的酚-烴樹脂、酚-烴基苯甲醛樹脂、烷基化酚-烴基苯甲醛樹脂、烴-苯酚樹脂、烴-鹵化苯酚樹脂、烴-烷基化苯酚樹脂，及其組合。

在另一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇與雙酚、鹵化雙酚、氫化雙酚、酚醛清漆樹脂，以及聚伸烷基二醇，或者其中兩個或者兩者以上的組合產生的彼等樹脂。

在另一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇與間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、聯苯酚、雙酚A、雙酚AP (1,1-雙(4-烴基)-1-苯乙烷)、雙酚F、雙酚K、四溴雙酚A、酚-甲醛酚醛清漆樹脂、經烷基取代的酚-甲醛樹脂、酚-烴基苯甲醛樹脂、甲酚-烴基苯甲醛樹脂、二環戊二烯-酚樹脂、二環戊二烯-經取代的酚樹脂、四甲基聯苯酚、四甲基-四溴聯苯酚、四甲基三溴聯苯酚、四氯雙酚A、氫化雙酚A、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇，及其組合產生的彼等樹脂。

環氧樹脂的製備為此項技術中已知的。參見 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第9卷, 第267頁至第289頁。例如在美國專利第5,137,990號及美國專利第6,451,898號中亦描述了適用於本發明的組合物中的環氧樹脂及其前驅物的實例，該等專利以引用方式併入本文。

合適的環氧樹脂組分之實例包括但不限於EPON™樹脂825、826、828、862及1001，該等樹脂可自Momentive Specialty Chemicals Inc., Columbus, Ohio商購獲得。

在另一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇及胺產生的彼等樹脂。合適的胺包括二胺基二苯甲烷、胺基苯酚、二甲苯二胺、苯胺及其類似物，或者其中兩者或兩者以上之組合。

在另一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇及羧酸產生的彼等樹脂。合適的羧酸包括酞酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫酞酸

及/或六氫酞酸、內亞甲基四氫酞酸、甲基六氫酞酸，及其類似物，及其組合。

在另一個實施例中，環氧樹脂包括由表鹵代醇及具有至少一個脂族或環脂族羥基的化合物產生的彼等樹脂。在此實施例中，應當理解此類樹脂組合物含有平均一個以上的羥基。每分子具有至少一個脂族或環脂族羥基的化合物的實例包括脂族或者環脂族醇、二醇、多元醇、聚醚二醇、聚醚三醇、聚醚四醇，其任意組合，及其類似物。二醇或者多元醇的實例包括但不限於1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇、氫化BPA、聚乙二醇、聚丙二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷，及其組合。脂族二醇之聚縮水甘油醚的實例包括1,6-己二醇二縮水甘油醚(HDDGE)及1,4-丁二醇二縮水甘油醚(BDDGE)。市售實例包括但不限於HELOXY™改質劑32 (聚(氧伸丙基)二醇的二縮水甘油醚)、HELOXY™改質劑68 (新戊二醇的二縮水甘油醚)、HELOXY™改質劑67 (1,4-丁二醇的二縮水甘油醚)、HELOXY™ HD (1,6-己二醇的二縮水甘油醚)，以及HELOXY™改質劑107 (1,4-環己烷二甲醇的二縮水甘油醚)，及其組合，該等改質劑皆可自Momentive Specialty Chemicals Inc購得。

該產品可進一步包括一或多種添加劑，包括酸、有機溶劑、界面活性劑、填充劑、消泡劑、調平劑、助流劑、潤濕劑、固化速率加速劑，及其組合。該等添加劑可在該產品中佔小於或等於60重量%，諸如0重量%至60重量%。若存在，則該一或多種添加劑可在該產品中佔0.01重量%至60重量%，例如0.1重量%至25重量%，其中可固化環氧樹脂、固化劑及添加劑的總量等於可固化環氧樹脂、固化劑及添加劑的組合的100重量%。

在至少一個實施例中，第一多胺為乙二胺並且第二多胺為聚醚胺；並且將加合物形成之後殘留的過量第一多胺真空蒸餾至在加合物

中按重量計小於或等於1000 ppm的濃度。在加合物合成中初始過量的第一多胺係藉由使用每環氧當量大於或等於8 NH₂當量而實現，其中將未反應的過量多胺蒸餾至小於或等於1000 ppm的濃度。

使用本申請案的固化劑形成的塗料包括但不限於在建築物中採用的漆料與塗料。舉例而言，該等塗料典型地用於混凝土與水泥的設施，尤其高光澤度的混凝土設施。該等塗料的另一最終用途包括塗覆金屬。本申請案的塗料之其他最終應用包括但不限於：木材、塑膠、織物或者非織物，以及玻璃。

本申請案的固化劑相較於習知固化劑具有若干優點。舉例而言，本申請案的固化劑具有低胺氫當量。低胺氫當量(AHEW)為相較於AHEW大於105的習知固化劑加合物，以固體計，小於105公克/NH當量(g/eq)，例如94 g/eq的AHEW。低AHEW允許抗腐蝕調配物中的低胺載量(典型地，當在該調配物中使用標準SER (固體環氧樹脂)環氧樹脂時按重量計為約5:1的環氧樹脂:胺)。低胺載量為假設環氧樹脂比胺的當量比為1，當使用環氧當量(EEW)為450至500的標準固體環氧樹脂時小於或等於環氧組分重量的21%。相比之下，假設環氧樹脂比胺氫的當量比為1:1，當使用EEW為450至500的標準固體環氧樹脂時，習知固化劑典型地負載大於或等於25%的環氧組分重量。

存在較低含量的親水胺提高抗腐蝕性。較低胺含量定義為假設環氧樹脂比胺的當量比為1，當使用EEW為500的標準固體環氧樹脂時每大於或等於1600 g的環氧樹脂與固化劑組合重量小於或等於1 N單元。相比之下，假設環氧樹脂比胺的當量比為1，當使用EEW為450至500的標準固體環氧樹脂時，習知固化劑典型地具有每1400 g的環氧樹脂與固化劑組合重量大於或等於1的N單元。

低胺載量水準亦促成澄清的漆料調配物中極低的發白，此對於第一胺固化劑為罕見的。因此，可使用本申請案的固化劑來製備澄清

的漆料應用。發白定義為在環境條件下固化7至14天之後，澄清的漆料調配物中實質上不存在霧度(haze)；具有第一胺基團的習知固化劑往往由於第一胺基團的胺基甲醯化(carbamation)而在澄清調配物中展現相當大的霧度。

使用本申請案的固化劑之彼等漆料調配物之另一個優點為固化劑設計使得顏料可在固化劑中研磨，而不管載量水準極低；令人驚訝地，該固化劑以極低的載量有效地潤濕顏料。與此同時，本申請案的固化劑為剪切穩定的，此有助於其在顏料研磨中的使用。

另外，本申請案的固化劑的低載量水準具有的另一優點為固化劑具有的加納色度(Gardner color)小於5，諸如在1至4的範圍內，例如2至3。相比之下，習知固化劑的加納色度大於5。小於5的加納色度導致較少的顏色轉移至漆料調配物，此為商業使用所期望的並且在色敏性的漆塗料中為有利的。

雖然不希望受限於任何理論，然而據信在加合物形成過程中使用沸點在大氣壓力下低於或等於120°C的第一多胺(諸如乙二胺)導致了蒸餾製程，該製程可藉由在低於或等於180°C的溫度下蒸餾過量胺達4小時或小於4小時的時間來完成並且提供小於5的加納色度，諸如2。此在塗料調配物中為有利的並且該優點藉由使用低載量固化劑的能力而進一步放大。此外，低溫蒸餾亦縮短了循環時間並且由此降低了產生固化劑的成本。本申請案的方法之又一益處為使用沸點低於或等於120°C的第一多胺允許在固化劑中存在小於1000百萬重量分率(wppm)含量的游離第一多胺，此在一些應用中為有利的。

在一個實施例中，乙二胺已經顯示為合乎需要地用作加合物中的第一多胺。在乙二胺經顯示為合乎需要的一個實施例中，其為由於使用乙二胺製備的固化劑產生了相較於使用類似調配物但其他第一多胺製得的塗料，具有卓越的抗水性及抗腐蝕性的塗料。

令人驚訝地，已觀測到若採用小於500重均分子量或者大於1150重均分子量的胺-環氧樹脂加合物，則固化劑系統之水相容性受損。已經發現，相較於本發明的加合物，具有大於1150的重均分子量(Mw)的加合物導致不良的水相容性，此意謂當講由較高分子量的加合物製成的固化劑與等重量份的水混合時無法獲得澄清溶液。類似地，藉由使乙二胺與環氧樹脂加合而製成的重均分子量低於500的加合物表現出了不良的水相容性。

如本文所描述的重均分子量(Mw)係經由尺寸排阻層析法使用自Agilent Technologies Inc, Germany商購獲得的Agilent 1100高效液相層析儀量測，該Agilent 1100高效液相層析儀裝備有多個管柱(Polymer Laboratories的PLgel Mixed-E)以確保充分的分子量解析度。用於傳送被分析物通過管柱的流動相為1.0 ml/min速率的四氫呋喃。經由折射率偵測器不斷監測隨時間溶離的粒子濃度。使用自Polymer Laboratories購得的窄重量分佈聚苯乙烯標準物來校準儀器。

雖然本申請案的固化劑可使用一般熟習此項技術者已知可用的任意方法來製備(受申請專利範圍之限制)，但在一些實施例中可能需要遵守某些反應條件。舉例而言，在加合物製造過程中，可能需要在延長的時段中進行環氧樹脂添加。例如在一個實施例中，可在2小時的時段中進行環氧樹脂添加；而在另一個實施例中可能更好在3小時的時段中進行環氧樹脂添加。在一個替代實施例中，可將環氧樹脂溶於溶劑(諸如二甲苯)中，以允許更快速地添加至第一多胺中。

在本申請案的方法的一些實施例中，可能需要在環氧樹脂與第一多胺的反應期間將反應混合物的溫度限制為低於100℃。例如在一個實施例中，需要將溫度維持為低於90℃。

第一多胺可使用一般熟習此項技術者已知進行此類蒸餾的任意方法來蒸餾。然而，在大多數實施例中需要採用真空蒸餾系統。若真

空蒸餾系統為可產生5托或小於5托的真空的真空蒸餾系統，則為特別期望的。

在本申請案的方法之實踐中，可能需要維持氮氛圍。在幾乎沒有或沒有氧及/或二氧化碳的情況下執行該等方法通常可為期望的。

類似地，在可實踐的情況下，將系統之溫度保持為處於或者至少接近環境溫度可為期望的。舉例而言在一個實施例中，該等方法可在50℃下在樹脂的添加以及樹脂與多胺及水的共混期間執行。

出於本申請案的目的，術語「組合物」具有其正常含義並且並非暗示任何專門的化學含義，諸如「溶液」、「乳液」或者「混合物」。

實例

以下實例係為了說明本發明的各態樣而提供。該等實例並非意欲限制本發明的範疇並且其不應如此解讀。除非另外指明，否則含量係以重量份或重量百分數計。

在該等實例中使用的測試方法包括但不限於：

鉛筆硬度	ASTM D3363-92a
黏著力(X截割以及劃格)	ASTM D3359-93
抗衝擊力	ASTM D2794-93
可撓性 (心軸彎曲)	ASTM D522-93a
耐鹽霧性	ASTM B117-85
黏度	ASTM D2196
抗衝擊力	ASTM D2794-93
MEK雙重擦拭	ASTM D5402
乾燥時間	ASTM D5895

實例1-固化劑的製備

固化劑的一個實施例係藉由將按重量計500 g的第一多胺、乙二

胺引入至反應器中並且用氮氣噴射來製備。當維持氮氛圍的同時，在約4小時中將以90%固體溶解在二甲苯中的516 g雙酚A之二縮水甘油醚添加至乙二胺中，該雙酚A之二縮水甘油醚具有240的環氧當量(以固體計)。使用冷卻來將反應溫度保持為低於90℃。在完成環氧樹脂之添加之後，將反應器攪拌並且保持在90℃下1小時。接著，使反應器經受真空並且蒸餾殘留的乙二胺與二甲苯直至乙二胺的濃度小於1000 ppm。

隨後，在30至60分鐘期間將243 g水引入反應器中並且將反應器的溫度維持在約50℃至75℃。在相似條件下引入162 g第二多胺Jeffamine D-230；並且使反應器在50至75℃下經受高剪切混合30分鐘。將最終產物經由5 μm聚酯過濾器過濾並且經受物理測試。所得產物具有75%之固體含量，以固體計94重量/NH當量的胺氮當量，2至3的加納色度，在25℃下量測的10,700 cp的黏度，以及1.10 g/cm³的密度。胺氮當量(AHEW)係計算所得而非分析所得。所得產物的AHEW係藉由計算在固化劑中EDA與D-230所貢獻的NH當量並且減去所使用的起始環氧樹脂的環氧當量來計算。固化劑重量除以殘留NH當量等於AHEW。

表1

固化劑	AHEW (以固體計)	固體 %	色度(加納)	溶液或者分散體	黏度(cP)
實例1	94	75	2	溶液	10,700
Anquamine 401	140	70	11-12	溶液	30,000
Anquamine 419	170	60	9	溶液	10,000
Anquamine 701	165	53-57	不適用	乳液	7,500
Anquamine 721	138	50	4	溶液	40,000
Dow Oudracure WP8002	151	50	8	溶液	3,000
Reichhold Epotuf 37-685	160	50	不適用	乳液	50
Beckopox EH 613w	116	80	碘10	溶液	23,000- 31,000
EPIKURE™ 6870-W-53	224	60	不適用	分散體	9,000

表1說明如在本發明中所描述並且由實例1所例示的固化劑呈溶液形式時相較於當前的商業固化劑具有較低的AHEW及較低的加納色度，以及高固體含量與有效黏度，諸如小於30,000 cP的黏度。

實例2-使用實例1的固化劑製備金屬底漆(1)

金屬底漆係藉由混合983.2 g的組分A與86.6 g的組分B製備的。將所得組合物與足量的水混合以實現約 65 kU的噴射黏度。

組分A及組分B的配方如下表2中所示。乾膜特性及耐鹽霧效能經測試並且顯示於以下表2A、2B及表4中。

以下化學名稱描述如下：

EFKA 2526消泡劑可自BASF (Company), Florham Park, NJ商購獲得。

Anti-Terra U 100為不飽和多胺醯胺與酸性聚酯的鹽，並且可自Byk Additives and Instruments, Austin, TX商購獲得。

Ti-Pure R-960為金紅石二氧化鈦，一種顏料，並且可自Dupont, Wilmington, DE商購獲得。

Sparmite A重晶石為硫酸鋇，一種填充性顏料並且可自Ribelin, Garland, TX商購獲得。

10ES Wollastocoat為偏矽酸鈣 CaSiO_3 並且可自Nycos Minerals, Inc., Willsboro, NY商購獲得。

Disparlon L-1982N為聚丙烯酸酯並且可自King Industries, Inc., Norwalk, CT商購獲得。

HALOX SW-111為磷矽酸鋁，一種腐蝕抑制劑，並且可自ICL/Advanced Additives, Hammond, Indiana商購獲得。

Coat-o-sil 11770矽烷為 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷並且可自Momentive Performance Materials, Columbus, OH商購獲得。

Byk 348為聚醚改質的矽氧烷，用於改良基板潤濕，並且可自

Byk Additives and Instruments, Austin, TX商購獲得。

表 2

組分A：研磨	重量(g)
EPI-REZ™ 6520-WH-53；53%固體，EEW為515的固體雙酚A之二縮水甘油醚的非離子水性分散體	314.7
丙二醇丙醚(PnP)	7.3
二丙二醇正丁醚(DPnB)	12.8
EFKA 2526消泡劑	3.1
Anti-Terra U 100	10.5
Ti-Pure R-960	125.9
Sparmite A重晶石	70.3
10ES Wollastocoat	104.9
Disparlon L-1982N	4.2
HALOX SW-111	99.3
水磨雲母，325目	3.1
高速分散至5至6赫格曼(Hegman)，降低速度同時繼續混合	
EPI-REZ™ 6520-WH-53；53%固體，EEW為515的固體雙酚A之二縮水甘油醚的非離子水性分散體	129
Coat-o-sil 11770矽烷	4.5
Byk 348	4.5
水	89.1
總部分A	983.2
組分B	
實例1 (對照：EPIKURE™ 6870-W-53)	43.3 (113.5)
水 (對照：水)	43.3 (60.8)
總部分B (對照：總部分B)	86.6 (174.3)

表3A與3B顯示，相較於市售對照固化劑(基於分散體的對照，EPIKURE™ 6870固化劑，可自Momentive Specialty Chemicals Inc., Columbus, Ohio商購獲得)，當施加至金屬時，在漆料調配物中之低胺載量下，使用本文所描述的固化劑的漆料調配物具有速乾時間，良好的硬度形成，對甲乙酮(MEK)的良好耐化學性，以及良好黏著力。

金屬底漆實例1的乾膜特性

表3A

樣品	AHEW (BoS)	14天風乾		
		不黏棉花 (小時)	完全乾燥 (小時)	鉛筆 硬度
對照： EPIKURE™ 6870-W-53固化 劑：53%固體，改質多胺加合 物的非離子水性分散體	223	0.5	12.75	H
實例1	94	1	6	H

表3B

樣品	AHEW	14天風乾		
		黏著力 劃格法	直接衝擊 (in-lb)	MEK 雙重擦拭
對照： EPIKURE™ 6870-W-53固化 劑：53%固體，改質多胺加合 物的非離子水性分散體	223	5B	12	23
實例1	94	5B	24	68

表4顯示相較於自Momentive Specialty Chemicals Inc., Columbus, Ohio商購獲得的基於分散體的對照EPIKURE™ 6870-W-53固化劑，吾人在漆料調配物中使用溶液固化劑而獲得了卓越的抗腐蝕性。關於先前的ASTM測試編號，測試更充分地描述如下。「不黏棉花」乾燥時間為材料變得無膠黏性所花費的時間(術語不黏棉花係由以下事實產生的：此特性往往用棉纖維測試來檢驗膠黏性或者黏著性)；「完全乾燥」意謂材料澈底乾燥並且實質上不含揮發性組分；「黏著力劃格法」為塗料與基板之黏合，其中0B為最差的等級並且5B為最好的等級或者最好的塗料與基板的黏著力；直接衝擊測量塗料對由直接衝擊造成的損傷的抗性，其中數目愈大指示對由直接衝擊造成的損傷的抗性愈好；「MEK雙重擦拭」測試塗料對甲基乙基酮的耐化學性並且為耐化學性標準測試，其中數目指示在曝露基板之前塗料所能夠承受的用浸潤有MEK的棉布進行雙重擦拭的次數並且其中數目愈大指示對

MEK的耐化學性愈好。

對於表4、8、9及13，根據ASTM測試中，關於發泡，10指示沒有發泡，而小於10的數目指示發泡，其中愈小的數目對應於愈大的發泡。特別地，10表示沒有發泡，8表示用肉眼輕易看到的最小尺寸的發泡，並且發泡標準6、4及2表示逐漸增大的發泡尺寸。D代表密集，M代表中等，F代表少，VF代表極少。關於腐蝕，10指示沒有腐蝕，而小於10的數目指示各種腐蝕程度，其中愈小的數目指示愈嚴重的腐蝕。對於洩漏，數目對應於在塗料上的x截割處的腐蝕擴展程度，其中愈小的數目指示x截割處的洩漏愈嚴重或者腐蝕擴展程度愈大(較大的數目為較佳的)。

ASTM D3359-93黏著力測試涉及藉由以下步驟來測試塗料的黏著力：將一片壓敏型黏著性膠帶放置在x截割上方(A代表x截割方法)，剝離該膠帶，以及以0至5的標度評定膠帶移除塗料的程度，由此以0A至5A標度針對x截割方法。劃格法黏著力使用相同的標度，區別為與用A指示x截割不同，用B指示劃格法。5A指示未移除任何塗料，4A指示在x截割的交叉處或者沿著x截割的線僅移除了痕量的塗料，3A指示沿著缺口的鋸齒狀移除在兩側上至多1.6 mm，2A指示沿著大部分缺口的鋸齒狀移除在兩側上至多3.2 mm，1A指示移除了膠帶下的x的大部分區域，並且0A指示移除超出X的區域。

表4：金屬底漆調配物1對比EPIKURE™ 6870-W-53(53%固體，改質多胺加合物之非離子水性分散體)的1000小時耐鹽霧效能。

樣品	1000小時鹽霧				濕黏著力 (1小時)	乾黏著力(24小時，無鹽霧)
	場發泡 (Field Blister)	腐蝕	X截割發泡	洩漏		
對照： EPIKURE™ 6870-W-53 固化劑：53%固體，改質多胺加合物的非離子	8VF	10	2M	6	4A	5A

水性分散體 (AHEW=223)						
實例1 (AHEW=94)	8VF	10	6M	7	5A	4A

表5顯示當在源自表2的漆料調配物中使用固化劑時，吾人獲得了2至3小時的適用期。測試表2之金屬底漆的適用期黏度增長。底漆藉由混合表2中揭示的調配物而製備。觀測黏度增長4小時並且記錄如下，亦見於表5中。

表5

適用期-黏度	
表5的調配物中之部分A	200公克
實例1	9公克
去離子水	36公克
黏度，克雷布斯單位(KU)	65 KU
塗料施加	
時間	混合物的黏度(KU)
初始	65
30分鐘	64
60分鐘	63
90分鐘	63
2小時	63
2½小時	63
3小時	69
3½小時	126
4小時	136

比較實例3：使用實例1的固化劑製備澄清的漆料調配物

澄清漆料調配物藉由混合651.6 g組分A與 66 g組分B而製備。將所得組合物與足量的水混合以獲得小於或等於100 kU的噴塗黏度。

組分A及組分B的配方如下表6中所示。發白測試並且報導於下表7中。表7顯示當在漆料調配物中使用溶液固化劑時吾人之組合物沒有發白；事實上，溶液固化劑表現出與更昂貴的基於分散體的固化劑相同的效能。

以下化學名稱，若上文尚未描述，則描述如下：

Dowanol PnB為丙二醇正丁醚，並且可自The Dow Chemical

Company, Midland, MI商購獲得。

Dowanol PPh為丙二醇苯基醚、丙烯苯氧基醇、1-苯氧基-2-丙醇，或者苯氧基異丙醇，並且可自The Dow Chemical Company, Midland, MI商購獲得。

Cardura™ E10-P為Versatic™酸10之縮水甘油酯，並且可自Momentive Specialty Chemicals Inc., Columbus, OH商購獲得。

Byk 307為聚醚改質的聚-(聚二甲基矽氧烷)，並且可自Byk Additives and Instruments, Austin, TX商購獲得。

表格6 使用實例1的澄清調配物

組分A：研磨	重量
EPI-REZ™ 6520-WH-53：53%固體，EEW為515的固體雙酚A之二縮水甘油醚的非離子水性分散體	541.3
Dowanol PnB	37.8
Dowanol PPh	37.8
Cardura E10-P	14
Byk 307	5.8
水	14.9
總部分A	651.6
組分B	
實例1(EPIKURE™ 6870-W-53)	66 (240)
總部分B	66 (240)

表7 使用實例1的澄清調配物在玻璃上的特性

實例	發白
使用實例1的澄清漆料調配物	未發白
使用EPIKURE™ 6870-W-53固化劑的實例1的漆料調配物：53%固體，改質多胺加合物的非離子水性分散體	未發白

在卡羅室(Caron chamber)中於55°F/60%的濕度下執行發白測試2週。對照固化劑是EPIKURE™ 6870-W-53固化劑，其為在透明膜中具有極低的發白特徵的市售固化劑。

比較實例4：相較於實例1更高胺氫當量固化劑的效能

在比較實例4中，環氧樹脂-胺加合物以與實例1相同的方式製

備，區別在於使用環氧當量為310(以固體計)、以80%固體溶解於二甲苯中的雙酚A之二縮水甘油醚來替代環氧當量為240、以90%固體溶解於二甲苯中的雙酚A之二縮水甘油醚(在加合物形成過程中使用每環氧當量9倍過量的NH₂當量)，並且用Huntsman Jeffamine D-400替代Huntsman Jeffamine D-230來測試更高胺氫當量與更高胺載量在膜特性與抗腐蝕性方面的效應。此加合物的胺氫當量為121公克/當量(BoS)，從而導致超過30%的固化劑載量進入表2的漆料調配物中。此外，亦使用表2的漆料調配物來比較胺氫當量=140 (BoS)的市售水性胺類固化劑。該等更高胺氫當量固化劑與實例1的固化劑皆未進行顯著的鹽霧測試，分別因為膜發泡以及不良的黏著力。此證明實例1的低胺氫當量與低胺載量為良好的鹽霧效能所必需的。物理測試的結果顯示於下表8與9中。

表8與9揭示使用以下所列出的相應固化劑的表2之漆料調配物中的低AHEW與低胺載量促成提高的抗腐蝕性。

表8

樣品	AHEW	濕黏著力 (1小時)	乾黏著力(24小 時，無鹽霧)
使用比較實例4的固化劑(乙二胺與環氧當量為310的雙酚A之二縮水甘油醚的加合物，溶於JEFFAMINE™ D-400與水中)的塗料	121	4A	5A
使用實例1的固化劑的產物	94	5A	4A
使用商業水性固化劑的塗料	140	0A	0A

表9

樣品編號	AHEW	1000小時鹽霧		
		場發泡	X截割發泡	洩漏
使用比較實例4的固化劑(乙二胺與環氧當量為310的雙酚A之二縮水甘油醚的加合物，溶於JEFFAMINE™ D-400與水中)的產物	121	4M	4M	7
對照： EPIKURE™ 6870-W-53固化劑：53%固體，改質多胺加合物的非離子水性分散體	223	8VF	2M	6
使用實例1的固化劑的產物	94	10	8F	7

4A, 5A=可接受的黏著力

0A=極差的黏著力

4M=顯著密集度的較大發泡

8F= 僅少數極小的發泡

10=未發泡

比較實例5-10：製備具有增大分子量的胺-環氧樹脂加合物以及對水吸收的負面影響

在比較實例5至7中，以與實例1中相同的方法，使用變化水準的乙二胺(EDA) 過量作為改變加合物的分子量之方法來製備環氧樹脂-胺加合物。已觀測到當製備實例1的加合物時，使用相對於環氧當量在EDA中8倍過量的 NH_2 當量導致GPC重均分子量過高而難以提供最夠的水分供固化劑吸收。因此，加合物限於小於1150的重均分子量(M_w)(如使用聚苯乙烯標準所確定)來提供足夠的水分吸收。需要相對於環氧樹脂8倍或更多倍莫耳過量的 NH_2 當量來實現所需的水分吸收。

特別地，比較實例5藉由將172 g的第一多胺乙二胺引入反應器中並且用氮氣噴射而製備。在維持充氮保護的同時，在約4小時中將524公克以90%固體溶解於二甲苯中，環氧當量為240(以固體計)的雙酚A之二縮水甘油醚添加至乙二胺中。藉由冷卻將反應溫度維持為低於 90°C 。在完成環氧樹脂添加之後，將反應器攪拌並且保持在 90°C 達1小時。接著，使反應器經受真空並且蒸餾殘留的乙二胺與二甲苯直至乙二胺的濃度小於1000 ppm。表10中的 M_w 係對此加合物量測的。與實例1類似地以Jeffamine D-230與水稀釋加合物以量測表10中的黏度與水分吸收。

比較實例6、7與8以與實例1相同的方式製備，其中所使用的每環氧當量之 NH_2 當量比分別為6:1、7:1與8:1，而非如實例1中所提及

的9:1。如同比較實例5一般，加合物的Mw為表10中報導的Mw。與實例1類似地用Jeffamine D-230與水稀釋加合物，以便量測表10中的黏度與水分吸收。

在比較實例9中，環氧樹脂-胺加合物以與實例1相同的方式製備，區別為使用EEW為470的雙酚A之二縮水甘油醚替代EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚來作為增大加合物的分子量的手段。此加合物與水不相容(極差的水分吸收)，從而進一步證明增大分子量損害水相容性與環氧樹脂-胺類固化劑加合物的可用性。

在比較實例10中，以與實例1相同的方式，在加合物形成過程中使用每環氧當量9 NH₂當量來製備環氧樹脂-胺加合物，區別為使用EEW為170的雙酚F之二縮水甘油醚替代EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚以作為降低加合物分子量的手段。此加合物與水不相容(極差的水分吸收)，從而證明對降低分子量損害水相容性與環氧樹脂-胺類固化劑的可用性。

表 10

樣品	過量EDA (用於製備加合物的每環氧當量的NH ₂ 當量比)	加合物中環氧樹脂的EEW	GPC PS-RI重均Mw	布氏黏度 (cP, 25 C, 27@10)	水分吸收(1:1)	合格/不合格
比較實例5	3:1	240	1619	35000	不良(不相容)	不合格
比較實例6	6:1	240	1158	16300	不良(不相容)	不合格
比較實例7	7:1	240	1024	14025	中等(霧濁，乳白色)	中等
比較實例8	8:1	240	959	11088	澄清	合格
實例1	9:1	240	883	10700	澄清	合格
比較實例9	9:1	470	--	--	不良(不相容)	不合格
比較實例10	9:1	170	--	--	不良(不相容)	不合格

在表10中，已證明加合物的分子量對於固化劑與水的相容性為決定性的。當在加合物合成中EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚比乙二胺(EDA)的比率為1:8或者1:9時，加合物具有小於1000的重均分子量並且所得固化劑組合物可以按重量計固化劑比水為1:1的比率溶

於水中。當在加合物合成中EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚比EDA的比率為1:7時，加合物的分子量增大至1024並且所得固化劑組合物不完全溶於水中(霧濁，中等溶解性)。當EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚比EDA之比率為1:6時，分子量進一步增大至1158並且固化劑組合物與水完全不相容。類似地，當EEW為240的雙酚A之二縮水甘油醚比EDA之比率為1:3時，分子量更進一步增大至1619並且固化劑組合物仍然與水不相容。在單獨實驗中，藉由使用EEW為470而非240的更重固體環氧樹脂來增大加合物的分子量；此加合物與水完全不互溶，從而進一步證明增大加合物分子量損害水相容性。令人驚訝地，當藉由使用EEW為170而非240的環氧樹脂來降低加合物的分子量時，加合物又與水不相容。此系列實驗表明因為過高或過低的分子量使水相容性變差，水相容性對於固化劑效能為必需的，所以加合物的分子量對於固化劑的水相容性為重要的。在加合物合成中使用EEW為230至280的環氧樹脂並且環氧樹脂:EDA比率為至少1:8而製備的加合物提供了卓越的效能。使用EEW為230至280的環氧樹脂並且環氧樹脂:EDA比率為至少1:7而製備的加合物提供了臨界效能並且比使用1:6或者1:3的環氧樹脂:EDA比率製備的加合物更好。

比較實例11：製備具有增大胺氫當量與氮含量的胺-環氧樹脂加合物

在比較實例11中，以與實例1相同的方式，在加合物形成中使用每環氧當量9 NH₂當量來製備環氧樹脂-胺加合物，區別為使用三伸乙基四胺(TETA)替代EDA來作為增大固化劑加合物的氮含量的手段。此加合物的色度為加納6，而非加納2（實例1），此據信係由於蒸餾高沸點胺需要增多的熱量(相較於EDA蒸餾的最高溫度為180℃，完全真空蒸餾TETA需要高至240℃的溫度)。此加合物相較於實例1的塗佈效能提供於下表11與12中。除了對色度的負面影響之外，TETA的使用導致膜效能的一定程度的下降：塗料在14天固化後顯著更軟(對於實例

1，2B對比H)，抗直接衝擊性顯著降低(12對比24)，並且耐MEK性顯著變差(對於實例1，23次雙重擦拭對比68次雙重擦拭)。在鹽霧測試中，使用TETA-加合物的場發泡及x截割發泡亦略有惡化。此資料表明在製造成本降低方面，在固化劑色度(在色敏性應用中顏色可轉移至塗料)方面，在一般膜特性(特別為鉛筆硬度、直接衝擊與耐MEK性)方面以及在抗腐蝕性方面，EDA-環氧樹脂加合物優於TETA加合物。表11顯示低沸點胺的使用導致固化劑加合物的色度變淺；表12顯示相較於使用TETA作為第一多胺，在加合物中使用EDA作為第一多胺提供了良好的鉛筆硬度、直接衝擊與MEK耐化學性；表13顯示在加合物中使用EDA作為第一多胺的固化劑的抗腐蝕性比使用TETA時的加合物更好。

表11：TETA-環氧樹脂加合物對比實例1的色度

加合物樣品	色度(加納)
實例1	2
TETA與雙酚A之二縮水甘油醚(EEW 240)在Jeffamine™ D-230/水中的加合物	6

表12：TETA-環氧樹脂加合物對比實例1的乾膜特性

樣品	14天風乾		
	鉛筆硬度	直接衝擊	MEK雙重擦拭
實例1	H	24	68
TETA與雙酚A之二縮水甘油醚(EEW 240)在Jeffamine™ D-230/水中的加合物	2B	12	23

表13. TETA-環氧樹脂加合物對比實例1與EPIKURE™ 6870-W-53固化劑對照的500小時鹽霧比較

樣品	500小時鹽霧	
	場發泡	劃格處的發泡
實例1	10	8VF
TETA與雙酚A之二縮水甘油醚(EEW 240)在Jeffamine™ D-230/水中的加合物	8VF	8M

雖然已經參照特定實施例描述與說明了本發明，但一般熟習此

項技術者將理解本發明可發生未必在本文中說明的變化。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於環氧樹脂塗料之固化劑，其包含以下各項之組合物：
以下各項之加合物：

雙酚之二縮水甘油醚，其具有約200至約300的環氧當量，
以及

第一多胺；

第二多胺，該第二多胺不同於該第一多胺；以及
水；

其中該組合物為溶液，其中該組合物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。

2. 如請求項1之固化劑，其中該雙酚之該二縮水甘油醚具有約220至約285的環氧當量。
3. 如請求項1之固化劑，其中該雙酚之該二縮水甘油醚具有約235至約263的環氧當量。
4. 如請求項1之固化劑，其中該第一多胺具有約7至約35的胺氫當量。
5. 如請求項4之固化劑，其中該第一多胺具有約13至約27的胺氫當量。
6. 如請求項1之固化劑，其中該加合物具有小於或等於1150的重均分子量。
7. 如請求項6之固化劑，其中該加合物具有約580至約1000的分子量。
8. 如請求項1之固化劑，其中該組合物具有以固體計約50至約105的胺氫當量。
9. 如請求項8之固化劑，其中該組合物具有以固體計約87至約96的

胺氫當量。

10. 如請求項1之固化劑，其中該第一多胺為乙二胺且該第二多胺為聚醚胺。
11. 如請求項1之固化劑，其中該加合物係使用相較於環氧樹脂過量的第一多胺以約1:8至約1:40的環氧當量比 NH_2 當量的比率形成。
12. 如請求項1之固化劑，其中該組合物包含：
約10重量%至約90重量%的該加合物；
約10重量%至約90重量%的該第二多胺；以及
0重量%至約50重量%的水，其中總重量%為100重量%。
13. 如請求項12之固化劑，其中該組合物進一步視情況包含選自由以下各項組成的群組的一或多種組分：酸、有機溶劑、界面活性劑、填充劑、消泡劑、調平劑、助流劑、潤濕劑、固化速率加速劑，及其組合。
14. 如請求項1之固化劑，其中該第二多胺具有約40至約120的胺氫當量。
15. 一種塗料調配物，其包含以下各項之反應產物：
可固化的環氧樹脂；以及
固化劑，其包含以下各項之組合物：
以下各項之加合物：
雙酚之二縮水甘油醚，其具有約200至約300的環氧當量，以及
第一多胺；
第二多胺，該第二多胺不同於該第一多胺；以及
水；
其中該組合物為溶液，並且其中該組合物具有以固體計小於或等於105的胺氫當量。

16. 如請求項15之塗料調配物，其中該可固化的環氧樹脂係以在該組合物中每NH當量約0.5至約2環氧當量的量添加。
17. 如請求項15之塗料調配物，其中該固化劑包含1重量%至99重量%的該塗料調配物。
18. 如請求項15之塗料調配物，其中該反應產物進一步包含選自由以下各項組成的群組的一或多種組分：酸、有機溶劑、界面活性劑、填充劑、消泡劑、調平劑、助流劑、潤濕劑、固化速率加速劑，及其組合。
19. 如請求項17之塗料調配物，其中該一或多種添加劑在該塗料調配物的重量百分比中佔小於或等於60重量%。