



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037086 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 200980118530.3

(22) 申请日 2009.05.04

(30) 优先权数据

61/055,239 2008.05.22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.11.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/042645 2009.05.04

(87) PCT申请的公布数据

W02009/142900 EN 2009.11.26

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 罗伯特·E·小赫夫纳 小赫尔

詹姆斯·W·林格

约翰·N·阿伊罗普洛斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

*C09D 163/00* (2006.01)

*C08L 63/00* (2006.01)

(56) 对比文件

US 4497764, 1985.02.05, 说明书例 1-7.

CN 1747979 A, 2006.03.15, 权利要求 1-14.

审查员 乐文清

权利要求书2页 说明书34页

(54) 发明名称

环氧树脂反应性稀释剂组合物

(57) 摘要

一种环氧树脂反应性稀释剂组合物,其包含环氧树脂稀释剂(A)和树脂化合物(B),其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分;并且其中所述树脂化合物(B)包含一种或多种不同于环氧树脂稀释剂(A)的环氧树脂。可固化环氧树脂组合物因而包含环氧树脂反应性稀释剂组合物和固化剂和/或固化催化剂。固化环氧树脂通过将可固化环氧树脂组合物固化而制备。

1. 一种环氧树脂反应性稀释剂组合物,其包含环氧树脂稀释剂(A)和树脂化合物(B),其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分,并且所述树脂化合物(B)包含一种或多种不同于所述环氧树脂稀释剂(A)的环氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量,所述组合物包含0.5重量%至99重量%的所述环氧树脂稀释剂(A)。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含:

(i) 顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,2-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;和反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;

(ii) 顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;和它们的任何低聚物;

(iii) 顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;和反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;或

(iv) 顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚;顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;和它们的任何低聚物。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中基于环氧树脂稀释剂(A)的总重量,所述环氧树脂稀释剂(A)包含控制量的所述顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;和反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;并且其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含0.1重量%至90重量%的所述顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;和反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚。

5. 一种可固化环氧树脂组合物,所述可固化环氧树脂组合物包含(a)环氧树脂反应性稀释剂组合物和(b)至少一种固化剂和/或至少一种固化催化剂的共混物;其中所述环氧树脂反应性稀释剂组合物包含环氧树脂稀释剂(A)和树脂化合物(B);并且其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分,并且所述树脂化合物(B)包含一种或多种不同于所述环氧树脂稀释剂(A)的环氧树脂。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述固化剂包含每个分子具有至少一个反应性氢原子的物质,并且所述环氧树脂反应性稀释剂组合物包含至少一个环氧基,并且所述固化剂中的所述反应性氢原子具有与所述环氧树脂反应性稀释剂组合物中的所述环氧基的反应性;并且其中所述固化剂中的反应性氢原子的当量数与所述可固化环氧树脂组合物中的环氧基的当量数的比率为0.80:1至1.50:1。

7. 根据权利要求 5 所述的组合物,所述组合物还包含至少一种添加剂;并且其中所述添加剂包括下列中的至少一种:固化促进剂,溶剂,不同于所述环氧树脂稀释剂(A)的稀释剂,填料,颜料,染料,流动改性剂,增稠剂,增强剂,脱模剂,润湿剂,稳定剂,阻燃剂,表面活性剂,和它们的任何组合。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中所述的不同于所述环氧树脂稀释剂(A)的稀释剂包括非反应性稀释剂,单环氧化物稀释剂,除包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的双官能环氧树脂稀释剂以外的标称双官能环氧树脂稀释剂,反应性非环氧化物稀释剂,和它们的任何组合中的至少一种。

9. 一种包括固化根据权利要求 5 所述的可固化环氧树脂组合物的方法。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述方法包括部分固化所述可固化环氧树脂组合物以形成乙阶段产物,随后在稍后的时间完全固化所述乙阶段产物。

11. 一种通过根据权利要求 9 所述的方法制备的固化环氧树脂。

12. 一种制品,所述制品包含根据权利要求 11 所述的固化环氧树脂;并且其中所述制品为涂料,电或结构层压体,电或结构复合体,长丝缠绕体,模塑体,铸件和封装体中的至少一种。

## 环氧树脂反应性稀释剂组合物

### [0001] 发明背景

#### 发明领域

[0002] 本发明涉及包含顺式、反式 -1,3- 和 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的环氧树脂反应性稀释剂组合物,和包含所述环氧树脂反应性稀释剂组合物的可固化环氧树脂,以及通过固化所述可固化环氧树脂组合物的方法制备的固化环氧树脂反应性稀释剂组合物。

#### [0003] 背景和相关技术描述

[0004] 常规的环氧树脂反应性稀释剂及其制备是本领域中已知的,并且已经例如由 Henry Lee 和 Kris Neville 描述于由纽约的 McGraw Hill, Inc. 出版的环氧树脂手册 (Handbook of Epoxy Resins) (1967) 第 13-9 至 13-18 页 (1967) 上。

[0005] 然而,在现有技术中没有教导包含顺式、反式 -1,3- 和 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的环氧树脂反应性稀释剂组合物的公开或暗示。在现有技术中也没有教导包含所述环氧树脂反应性稀释剂组合物的可固化环氧树脂,和通过固化所述可固化环氧树脂组合物的方法制备的固化环氧树脂反应性稀释剂组合物的公开或暗示。

#### [0006] 发明概述

[0007] 本发明使用包含顺式、反式 -1,3- 和 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的环氧树脂作为环氧树脂反应性稀释剂,与常规环氧树脂(例如,双酚 A 的二缩水甘油醚)反应以制备环氧树脂反应性稀释剂组合物。所得到的环氧树脂反应性稀释剂组合物可以与固化剂和/或催化剂共混以形成可固化环氧树脂组合物。通过将可固化环氧树脂组合物固化,可以得到固化环氧树脂。

[0008] 本发明的一个方面涉及一种包含环氧树脂稀释剂 (A) 和树脂化合物 (B) 的环氧树脂反应性稀释剂组合物,其中所述环氧树脂稀释剂 (A) 包含顺式、反式 -1,3- 和 -1,4- 环己烷二甲基醚部分,并且其中所述树脂化合物 (B) 包含一种或多种不同于环氧树脂稀释剂 (A) 的环氧树脂。

[0009] 本发明的另一个方面涉及一种包含上述环氧树脂反应性稀释剂组合物的可固化环氧树脂组合物。

[0010] 本发明的又一个方面涉及一种通过固化所述可固化环氧树脂组合物的方法制备的固化环氧树脂。

#### [0011] 发明详述

[0012] 在以下详细描述中,结合其优选实施方案描述本发明的具体实施方案。然而,就以下描述特定于本技术的具体实施方案或具体用途来说,其意欲仅为示例性的并且仅提供示例实施方案的精确描述。因此,本发明不限于以下描述的具体实施方案,而是;本发明包括落入后附权利要求的真实范围内的所有备选方案、变化和等同物。

[0013] 除非另外说明,对物质、化合物或组分的提及包括该物质、化合物或组分自身,以及与其它物质、化合物或组分的组合,例如化合物的混合物或组合。

[0014] 如本文中使用的,单数形式“一个 (a)”、“一个 (an)”和“所述 (the)”包括复数引

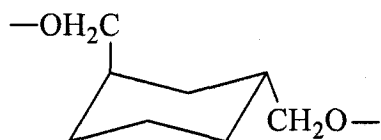
用,除非上下文清楚地另外规定。

[0015] 本发明提供一种环氧树脂反应性稀释剂组合物,其包含环氧树脂稀释剂(A)和树脂化合物(B),其中所述环氧树脂稀释剂(A)包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分;并且其中所述树脂化合物(B)包含一种或多种不同于环氧树脂稀释剂(A)的环氧树脂。

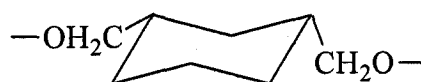
[0016] 如本文使用的术语“反应性稀释剂”是指可以加入材料或化合物(例如,环氧树脂)中,以改变所述材料或化合物的性质包括例如降低粘度的稀释剂。

[0017] 如本文使用的,术语“顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分”表示在环氧树脂中包含四种几何异构体,即顺式-1,3-环己烷二甲基醚,反式-1,3-环己烷二甲基醚,顺式-1,4-环己烷二甲基醚,和反式-1,4-环己烷二甲基醚的结构或化学结构的共混物。四种几何异构体由下列结构显示:

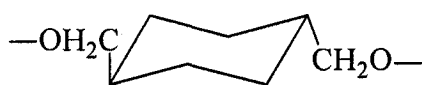
[0018]



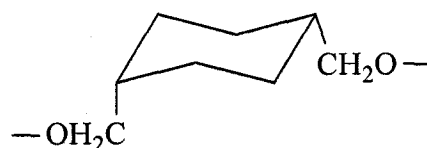
反式-1,3-环己烷二甲基醚



顺式-1,3-环己烷二甲基醚



反式-1,4-环己烷二甲基醚



顺式-1,4-环己烷二甲基醚

[0019] 通常,本发明的环氧树脂稀释剂(A)通过包括使下列物质反应的方法(例如,环氧化反应方法)制备:(a)顺式-1,3-环己烷二甲醇,反式-1,3-环己烷二甲醇,顺式-1,4-环己烷二甲醇,和反式-1,4-环己烷二甲醇的混合物(也称为顺式-1,3-和1,4-环己烷二甲醇)与(b)表卤代醇,和(c)碱性作用物质。所述方法可以任选地包括,(d)溶剂和/或(e)催化剂。所述方法可以为,例如,浆液环氧化方法,无水环氧化方法,或路易斯酸催化的偶联和环氧化方法。

[0020] 用于制备本发明的环氧树脂稀释剂(A)的顺式、反式-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的混合物可以包含控制量的顺式、反式-1,3-环己烷二甲醇,例如,基于混合物的总重量,约1重量%至约99重量%,优选约15重量%至约85重量%,更优选约40重量%至约60重量%的顺式、反式-1,3-环己烷二甲醇。

[0021] 包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的环氧树脂和用于制备其的方法的详细描述提供在共同待审的美国专利申请序号\_\_\_\_\_ (代理人案卷号64833)中,该美国专利申请通过引用结合在此。

[0022] 已经发现,如在共同待审的美国专利申请序号\_\_\_\_\_ (代理人案卷号64833)中公开的,包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的环氧树脂具有改善的性质,如在室温没有结晶和与仅包含顺式、反式1,4-环己烷二甲基醚部分的环氧树脂相比较低的

粘度。这些改善的性质提高了环氧树脂接受较高固体含量的能力。此外,如在上述共同待审的专利申请中公开的一些包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的环氧树脂具有非常低的氯化物(包括离子的,可水解的和总的氯化物)含量和高的二缩水甘油醚含量,这对环氧树脂提供提高的与常规环氧树脂固化剂的反应性,降低的潜在腐蚀性,和改善的电性质。

[0023] 本发明的环氧树脂稀释剂(A)包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分。优选地,环氧树脂稀释剂(A)包含下列环氧树脂中的一种:

[0024] (1) 环氧树脂,其包含顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,和反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚(也称为顺式、反式-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚);

[0025] (2) 环氧树脂,其包含顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,和它们的一种或多种低聚物;

[0026] (3) 环氧树脂,其包含顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,和反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚;或

[0027] (4) 环氧树脂,其包含顺式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,反式-1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚,顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,和它们的一种或多种低聚物。

[0028] 上述环氧树脂(3)和(4)可以包含控制量的顺式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,反式-1,3-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,顺式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚,和反式-1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚(也称为顺式、反式-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的单二缩水甘油醚)。例如,基于环氧树脂稀释剂(A)的总重量,单缩水甘油醚的量可以在约0.1重量%至约90重量%的范围内;优选地,在约0.1重量%至约20重量%的范围内;并且更优选地,在约0.1重量%至约10重量%的范围内。

[0029] 本发明的树脂化合物(B)包含一种或多种不同于环氧树脂稀释剂(A)的环氧树脂。可以用作树脂化合物(B)的环氧树脂可以是任何含环氧基的化合物,其每个分子具有平均多于一个环氧基。环氧基可以连接到任何氧、硫或氮原子上,或单键合的氧原子连接到-CO-O-基团上的碳原子上。氧,硫,氮原子,或-CO-O-基团的碳原子可以连接到脂族、脂环族、多环脂族或芳族烃基上。脂族、脂环族、多环脂族或芳族烃基可以被任何惰性取代基取代,所述惰性取代基包括但不限于,卤素原子,优选氟,溴或氯;硝基;或基团可以连接到含有平均多于1个 $-(O-CHR^a-CHR^a)_t-$ 基团的化合物的末端碳原子上,其中每个 $R^a$ 独立地为氢原子或含有1至2个碳原子的烷基或卤代烷基基团,条件是仅一个 $R^a$ 基团可以是卤代烷基,并且 $t$ 具有1至约100,优选1至约20,更优选1至约10,最优选1至约5的值。

[0030] 适用于树脂化合物(B)的环氧树脂的更具体实例包括:下列各项的二缩水甘油

醚:1,2-二羟基苯(邻苯二酚);1,3-二羟基苯(间苯二酚),1,4-二羟基苯(氢醌),4,4'-异亚丙基二苯酚(双酚A),4,4'-二羟基二苯基甲烷,3,3',5,5'-四溴双酚A,4,4'-硫代二苯酚;4,4'-磺酰基二苯酚;2,2'-磺酰基二苯酚;4,4'-二羟基二苯基氧化物;4,4'-二羟基二苯甲酮;1,1'-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷;3,3'-5,5'-四氯双酚A;3,3'-二甲氧基双酚A;4,4'-二羟基联苯;4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基均二苯代乙烯;4,4'-二羟基苯甲酰苯胺;4,4'-二羟基均二苯代乙烯;4,4'-二羟基- $\alpha$ -氰基均二苯代乙烯;N,N'-双(4-羟基苯基)对苯二甲酰胺;4,4'-二羟基偶氮苯;4,4'-二羟基-2,2'-二甲基氧化偶氮苯;4,4'-二羟基二苯基乙炔;4,4'-二羟基查耳酮;4-羟基苯基-4-羟基苯甲酸酯;一缩二丙二醇,1,4-丁二醇,新戊二醇,聚(丙二醇),硫二甘醇;三(羟基苯基)甲烷的三缩水甘油醚;苯酚或烷基或卤素取代的苯酚-醛酸催化缩合产物(酚醛清漆树脂)的多缩水甘油醚;下列各项的四缩水甘油胺:4,4'-二氨基二苯基甲烷;4,4'-二氨基均二苯代乙烯;N,N'-二甲基-4,4'-二氨基均二苯代乙烯;4,4'-二氨基苯甲酰苯胺;4,4'-二氨基联苯;二环戊二烯或其低聚物和苯酚或烷基或卤素取代的苯酚的缩合产物的多缩水甘油醚;和它们的任何组合。

[0031] 可以用作树脂化合物(B)的环氧树脂还可以包括先进的(advanced)环氧树脂产品。先进的环氧树脂可以是环氧树脂与芳族含二和多羟基或羧酸化合物的先进反应(advancement reaction)的产物。在先进反应中使用的环氧树脂可以包括上述适用于包含二或多缩水甘油醚的树脂化合物(B)的环氧树脂中的任何一种或多种。

[0032] 芳族含二和多羟基或羧酸的化合物的实例包括氢醌,间苯二酚,邻苯二酚,2,4-二甲基间苯二酚;4-氯间苯二酚;四甲基氢醌;双酚A;4,4'-二羟基二苯基甲烷;4,4'-硫代二苯酚;4,4'-磺酰基二苯酚;2,2'-磺酰基二苯酚;4,4'-二羟基二苯基氧化物;4,4'-二羟基二苯甲酮;1,1'-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷;4,4'-双(4(4-羟基苯氧基)-苯基砜)二苯基醚;4,4'-二羟基二苯基二硫化物;3,3',3,5'-四氯-4,4'-异亚丙基二苯酚;3,3',3,5'-四溴-4,4'-异亚丙基二苯酚;3,3'-二甲氧基-4,4'-异亚丙基二苯酚;4,4'-二羟基联苯;4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基均二苯代乙烯;4,4'-二羟基苯甲酰苯胺;双(4-羟基苯基)对苯二甲酸酯;N,N'-双(4-羟基苯基)对苯二甲酰胺;双(4'-羟基二苯基)对苯二甲酸酯;4,4'-二羟基苯基苯甲酸酯;双(4'-羟基苯基)-1,4-苯二亚胺;1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷;间苯三酚;连苯三酚;2,2',5,5'-四羟基二苯基砜;三(羟基苯基)甲烷;二环戊二烯二苯酚;三环戊二烯二苯酚;对苯二甲酸;间苯二甲酸;4,4'-苯甲酰苯胺二羧酸;4,4'-苯基苯甲酸酯二羧酸;4,4'-均二苯代乙烯二羧酸;己二酸;和它们的任何组合。

[0033] 上述先进环氧树脂产品的制备可以使用已知方法进行,例如,环氧树脂与一种或多种每个分子具有平均多于1个反应性氢原子的合适化合物的先进反应,其中反应性氢原子具有与环氧树脂中的环氧基的反应性。

[0034] 按反应性氢原子的当量数/环氧树脂中环氧基的当量数计,每个分子具有平均多于1个反应性氢原子的化合物与环氧树脂的比率通常为约0.01:1至约0.95:1,优选约0.05:1至约0.8:1,更优选约0.10:1至约0.5:1。

[0035] 每个分子具有平均多于1个反应性氢原子的化合物的实例包括二羟基芳族化合物,二硫酚,二磺酰胺或二羧酸化合物,或含有一个伯胺或酰胺基团、两个仲胺基团、一个仲

胺基团和一个酚羟基、一个仲胺基团和一个羧酸基团、或一个酚羟基和一个羧酸基团的化合物,和它们的任何组合。

[0036] 先进反应可以在存在或不存在溶剂的情况下并且应用加热和搅拌进行。先进反应可以在大气、超大气或低于大气的压力并且在约 20°C 至约 260°C, 优选地, 约 80°C 至约 240°C, 更优选约 100°C 至约 200°C 的温度进行。

[0037] 完成先进反应所需的时间取决于诸如下列因素: 采用的温度, 采用的每个分子具有多于 1 个反应性氢原子的化合物的化学结构, 和采用的环氧树脂的化学结构。较高温度可能需要较短反应时间, 而较低温度可能需要较长的反应时间。

[0038] 通常, 先进反应完成的时间可以在约 5 分钟至约 24 小时, 优选约 30 分钟至约 8 小时, 更优选约 30 分钟至约 4 小时的范围内。

[0039] 还可以将催化剂加入先进反应中。催化剂的实例可以包括膦, 季铵化合物, 磷化合物和叔胺。催化剂可以以基于环氧树脂的总重量的约 0.01 重量% 至约 3 重量%, 优选约 0.03 重量% 至约 1.5 重量%, 更优选约 0.05 重量% 至约 1.5 重量% 的量使用。

[0040] 关于可用于制备用于可在本发明中采用的树脂化合物 (B) 的先进环氧树脂产品的先进反应的其它细节提供在美国专利 5,736,620 中和 Henry Lee 和 Kris Neville 的 环氧树脂手册 (Handbook of Epoxy Resins) 中, 该美国专利和环氧树脂手册通过引用结合在此。

[0041] 本发明的环氧树脂反应性稀释剂组合物优选通过混合环氧树脂稀释剂 (A) 和树脂化合物 (B) 制备, 其中树脂化合物 (B) 包含一种或多种不同于环氧树脂稀释剂 (A) 的环氧树脂。

[0042] 可以将环氧树脂稀释剂 (A) 以官能等当量加入到环氧树脂反应性稀释剂组合物中。例如, 可以将环氧树脂稀释剂以提供具有根据对于环氧树脂反应性稀释剂组合物意欲的具体最终用途期望的粘度的范围的量加入到环氧树脂反应性稀释剂组合物中。

[0043] 期望的粘度通常通过用于固化环氧树脂反应性稀释剂组合物的温度, 最终用于固化环氧树脂反应性稀释剂组合物的具体的固化催化剂和 / 或固化剂, 和对于固化环氧树脂反应性稀释剂组合物所期望的最终机械性质来控制。

[0044] 例如, 如果要将环氧树脂反应性稀释剂组合物与显著量的填料共混, 则通常需要具有较低粘度的环氧树脂反应性稀释剂组合物并且应当将更多的环氧反应性稀释剂 (A) 加入环氧树脂反应性稀释剂组合物。然而, 如果期望固化环氧树脂反应性稀释剂组合物的最终机械性质接近固化树脂化合物 (B) 的机械性质, 则通常使用最小量的环氧反应性稀释剂 (A) 以降低环氧树脂反应性稀释剂组合物的粘度。

[0045] 通常, 基于环氧反应性稀释剂组合物的总重量, 环氧树脂稀释剂 (A) 可以以约 0.5% 至约 99%, 优选约 5% 至约 55%, 更优选约 10% 至约 40% 的量使用。

[0046] 根据本发明, 可固化环氧树脂组合物包含 (a) 本发明的环氧树脂反应性稀释剂组合物, (b) 至少一种固化剂, (c) 和 / 或至少一种固化催化剂。

[0047] 术语“可固化”(也称为“可热固化”)表示组合物能够经历将使其达到固化或热固化状态或条件的条件。

[0048] 术语“固化的”或“热固化的”由 L R. Whittington 在 惠廷顿塑料字典 (Whittington's Dictionary of Plastics) (1968) 在第 239 页上如下定义: “在其最终

状态作为完成制品的树脂或塑料化合物基本上是难溶的且不溶的。热固性树脂通常在它们制备或加工中的某些阶段是液体,其通过加热、催化或一些其它化学手段固化。在完全固化之后,热固性材料不能通过加热再软化。通常为热塑性的一些塑料可以通过与其它材料交联的手段变为热固性。”

[0049] 用于可固化环氧树脂组合物的固化剂和 / 或催化剂可以是对于固化环氧树脂已知的任何固化剂和 / 或催化剂。

[0050] 在本发明中使用的固化剂的实例包括:脂族,脂环族,多脂环族或芳族伯一元胺;脂族,脂环族,多脂环族或芳族伯和仲多胺;羧酸及其酐;芳族含羟基化合物;咪唑;胍;脲醛树脂;三聚氰胺-醛树脂;烷氧基化脲醛树脂;烷氧基化三聚氰胺-醛树脂;酰胺基胺;环氧树脂加合物;和它们的任何组合。

[0051] 特别合适的固化剂包括,例如,二苯氨基甲烷;4,4'-二氨基均二苯代乙烯;4,4'-二氨基- $\alpha$ -甲基均二苯代乙烯;4,4'-二氨基苯甲酰苯胺;双氰胺;乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;四亚乙基五胺;脲-甲醛树脂;三聚氰胺-甲醛树脂;羟甲基化脲-甲醛树脂;羟甲基化三聚氰胺-甲醛树脂;苯酚-甲醛酚醛清漆树脂,甲酚-甲醛酚醛清漆树脂,磺胺,二氨基二苯基砷,二乙基甲苯二胺;叔丁基甲苯二胺;双-4-氨基环己胺;异佛尔酮二胺;二氨基环己烷;六亚甲基二胺;哌嗪;氨基乙基哌嗪;2,5-二甲基-2,5-己二胺;1,12-十二烷二胺;三-3-氨基丙胺;和它们的任何组合。

[0052] 合适的固化催化剂的实例包括:三氟化硼,三氟化硼醚化物,氯化铝,氯化铁,氯化锌,四氯化硅,氯化锡,四氯化钛,三氯化铈,三氟化硼单乙醇胺配合物,三氟化硼三乙醇胺配合物,三氟化硼哌啶配合物,吡啶-硼烷配合物,二乙醇胺硼酸盐,氟硼酸锌,金属酰化物如辛酸亚锡或辛酸锌,和它们的任何混合物。

[0053] 固化剂可以以将有效地固化可固化环氧树脂组合物的量使用,然而,固化剂的量还将取决于在可固化环氧树脂组合物中存在的具体组分,例如,环氧树脂稀释剂(A),树脂化合物(B),和采用的固化剂和 / 或催化剂的种类。

[0054] 通常,固化剂的合适量可以是在约 0.80 : 1 至约 1.50 : 1,并且优选约 0.95 : 1 至约 1.05 : 1 的范围内的固化剂中的反应性氢原子的当量数 / 可固化环氧树脂组合物中的环氧基的当量数。反应性氢原子是可与环氧树脂中的环氧基反应的氢原子。

[0055] 类似地,固化催化剂还以将有效地固化可固化环氧树脂组合物的量使用,然而,固化催化剂的量还将取决于可固化环氧树脂组合物中存在的具体组分,例如,环氧树脂稀释剂(A),树脂化合物(B),和采用的固化剂和 / 或催化剂的种类。

[0056] 通常,基于可固化环氧树脂组合物的总重量,在本发明中可以使用的固化催化剂的合适量可以为约 0.0001 重量%至约 2 重量%,并且优选约 0.01 重量%至约 0.5 重量%。

[0057] 在固化可固化环氧树脂组合物的方法中可以使用一种或多种的固化催化剂以加速或另外改变固化过程。

[0058] 还可以将可固化环氧树脂组合物与至少一种添加剂共混,例如,固化促进剂,溶剂,不同于环氧树脂稀释剂(A)的稀释剂(包括,例如,非反应性稀释剂,单环氧化物稀释剂,不同于包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的那些的环氧树脂稀释剂,和反应性非环氧化物稀释剂),改性剂如流动改性剂或增稠剂,增强材料,填料,颜料,染料,脱模剂,润湿剂,稳定剂,阻燃剂,表面活性剂,或它们的任何组合。

[0059] 这些添加剂可以以官能当量的量加入,例如,颜料和 / 或染料可以以提供组合物所需颜色的量加入。通常,基于可固化环氧树脂组合物的总重量,添加剂的量可以为约 0 重量%至约 20 重量%,优选约 0.5 重量%至约 5 重量%,更优选约 0.5 重量%至约 3 重量%。

[0060] 可以在本发明中使用的固化促进剂包括,例如,单,二,三和四苯酚;氯化苯酚;脂族或脂环族单或二羧酸;芳族羧酸;羟基苯甲酸;卤化水杨酸;硼酸;芳族磺酸;咪唑;叔胺;氨基醇;氨基吡啶;氨基苯酚;巯基苯酚;和它们的任何混合物。

[0061] 特别合适的固化促进剂包括 2,4-二甲基苯酚,2,6-二甲基苯酚,4-甲基苯酚,4-叔丁基苯酚,2-氯苯酚,4-氯苯酚,2,4-二氯苯酚,4-硝基苯酚,1,2-二羟基苯,1,3-二羟基苯,2,2'-二羟基联苯,4,4'-异亚丙基二苯酚,戊酸,草酸,苯甲酸,2,4-二氯苯甲酸,5-氯水杨酸,水杨酸,对甲苯磺酸,苯磺酸,羟基苯甲酸,4-乙基-2-甲基咪唑,1-甲基咪唑,三乙胺,三丁胺,N,N-二乙基乙醇胺,N,N-二甲基苄胺,2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚,4-二甲基氨基吡啶,4-氨基苯酚,2-氨基苯酚,4-巯基苯酚,或它们的任何组合。

[0062] 可以用于本发明中的溶剂的实例包括,例如,脂族和芳族烃,卤代脂族烃,脂族醚,脂族腈,环状醚,乙二醇醚,酯,酮,酰胺,亚砜,和它们的任何组合。

[0063] 特别合适的溶剂包括戊烷,己烷,辛烷,甲苯,二甲苯,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜,二乙基醚,四氢呋喃,1,4-二噁烷,二氯甲烷,氯仿,二氯乙烯,甲基氯仿,乙二醇二甲基醚,二甘醇甲基醚,二丙二醇甲基醚,N-甲基吡咯烷酮,N,N-二甲基乙酰胺,乙腈,环丁砜,和它们的任何组合。

[0064] 可以用于本发明中的除环氧树脂稀释剂(A)以外的稀释剂的实例包括,例如,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯,苯乙烯,低分子量聚苯乙烯,氧化苯乙烯,烯丙基缩水甘油醚,苯基缩水甘油醚,丁基缩水甘油醚,乙烯基环氧己烷,新戊二醇二缩水甘油醚,丁二醇二缩水甘油醚,己二醇二缩水甘油醚,二甘醇二缩水甘油醚,二丙二醇二缩水甘油醚,聚(丙二醇)二缩水甘油醚,硫二甘醇二缩水甘油醚,马来酸酐, $\epsilon$ -己内酰胺,丁内酯,丙烯腈,和它们的任何组合。

[0065] 不同于环氧树脂稀释剂(A)的特别合适的稀释剂包括,例如,除包含顺式、反式-1,3-和-1,4-环己烷二甲基醚部分的那些以外的标称双官能环氧树脂稀释剂,例如上述新戊二醇二缩水甘油醚,丁二醇二缩水甘油醚,己二醇二缩水甘油醚,二甘醇二缩水甘油醚,二丙二醇二缩水甘油醚,聚(丙二醇)二缩水甘油醚,硫二甘醇二缩水甘油醚,和它们的任何组合。

[0066] 基于可固化环氧树脂组合物的总重量,改性剂如增稠剂和流动改性剂可以以 0 至约 10,优选地,约 0.5 至约 6,更优选约 0.5 至约 4 重量%的量使用。

[0067] 可以用于本发明中的增强材料包括天然和合成纤维,形式为纺织物,垫,单丝,复丝,单相纤维,粗纱,无规纤维或长丝,无机填料或须,或空心球。其它合适的增强材料包括玻璃,碳,陶瓷,尼龙,人造纤维,棉,芳族聚酰胺,石墨,聚亚烷基对苯二甲酸酯,聚乙烯,聚丙烯,聚酯,和它们的任何组合。

[0068] 可以用于本发明中的填料包括,例如,无机氧化物,陶瓷微球,塑料微球,玻璃微球,无机须,碳酸钙,和它们的任何组合。

[0069] 基于可固化环氧树脂组合物的总重量,填料可以以约 0 重量%至约 95 重量%,优

选约 10 重量%至约 80 重量%，更优选约 40 重量%至约 60 重量%的量使用。

[0070] 根据本发明，通过固化可固化环氧树脂组合物的方法制备固化环氧树脂。

[0071] 固化本发明的可固化环氧树脂组合物的方法可以在大气、超大气或低于大气的压力下和约 0°C 至约 300°C，优选约 25°C 至约 250°C，更优选约 50°C 至约 200°C 的温度进行。

[0072] 完成固化可固化环氧树脂组合物的方法所需的时间取决于采用的温度。较高的温度需要较短的固化时间，而较低的温度需要较长的固化时间。通常，该方法可以在约 1 分钟至约 48 小时，优选约 15 分钟至约 24 小时，更优选约 30 分钟至约 12 小时内完成。

[0073] 还可操作的是，部分固化本发明的可固化环氧树脂组合以形成乙阶段产物，随后在稍后的时间完全固化乙阶段产物。

[0074] 已经发现，与仅包含顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇的环氧树脂反应性稀释剂相比，本发明的环氧树脂反应性稀释剂组合在不使用溶剂的情况下具有非常低的粘度并且在室温和延长的储存时间之后不表现出结晶。此外，本发明的一些包含低氯化物（离子的，可水解的和总计）形式的环氧树脂反应性稀释剂的环氧树脂反应性稀释剂组合物，对环氧树脂反应性稀释剂组合物提供提高的与常规环氧树脂固化剂的反应性，降低的潜在腐蚀性，和改善的电性质。

[0075] 还发现了，与仅基于顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的固化环氧树脂相比，本发明的固化环氧树脂具有在物理和机械性质方面的特别改善。例如，本发明的固化环氧树脂具有高玻璃化转变温度，改善的耐湿性和耐腐蚀性，和改善的涂覆性质；并且与常规环氧树脂固化剂相容。

[0076] 如在以下实施例和比较试验中所示，仅包含顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的固化环氧树脂（不含低聚物或含有一种或多种低聚物）可能具有不期望的双重玻璃化转变温度。然而，当将顺式、反式 -1,3- 和 1,4- 环己烷二甲基醚部分用于制备本发明的固化环氧树脂时，没有观察到双重玻璃化转变温度。此外，与仅包含顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的固化环氧树脂相比，本发明的固化环氧树脂可以具有在约 21.5% 至约 48.7% 范围内的提高的玻璃化转变温度。

[0077] 如还在下列实施例和比较试验中显示的，相对于使用仅包含顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲基醚部分的环氧树脂制备的相应涂料，使用本发明的环氧树脂反应性稀释剂组合物制备的涂料可以表现出更好的涂覆质量，改善的对溶剂如甲基乙基酮的抵抗性，提高的硬度，较高的抗冲击性和抗弯曲性，没有粘附性损失。

[0078] 固化环氧树脂的应用可以包括在电或结构层压体或复合体，长丝缠绕体 (filament winding)，模塑体 (molding)，铸件，封装体，涂料，等中的应用。

## 实施例

[0079] 缩写

[0080] 在实施例和比较试验中使用下列标准缩写：

[0081] GC = 气相色谱（色谱的）

[0082] GPC = 凝胶渗透色谱（色谱的）

[0083] DSC = 差示扫描量热法（量热的）

[0084] EEW = 环氧当量

[0085] RSD = 相对标准偏差

[0086] DI = 去离子的

[0087] eq = 当量

[0088] wt = 重量

[0089] min = 分钟

[0090] hr = 小时

[0091] mg = 毫克

[0092] g = 克

[0093] mL = 毫升

[0094] mm = 毫米

[0095] cp = 厘泊

[0096] CHDM = 顺式 -, 反式 -1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇

[0097] CHDM MGE = 顺式、反式 -1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇的单缩水甘油醚

[0098] CHDM DGE = 顺式、反式 -1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇的二缩水甘油醚

[0099] DGE BPA = 双酚 A 的二缩水甘油醚

[0100] 在以下实施例和比较试验中使用的 CHDM 为商品级产品, UNOXOL™ Diol (由陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 生产和出售)。CHDM 的 GC 分析揭示了 99.5 面积% (对于 4 种单独的异构体, 22.3, 32.3, 19.6, 和 25.3 面积%) 的存在, 和包含单一少量杂质的 0.5 面积% 余量。

[0101] 在以下实施例和比较试验中使用的 DGE BPA 为商品级产品, D. E. R.™331 (由陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 生产和出售)。

[0102] D. E. R. 和 UNOXOL 是陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 的商标。

[0103] 分析设备和方法

[0104] 在实施例和比较试验中使用下列标准分析设备和方法:

[0105] 气相色谱 (GC) 分析

[0106] 采用 Hewlett Packard 5890 Series II Plus 气相色谱仪, 使用 DB-1 毛细管柱 (61.4M, 0.25mm, Agilent)。将柱保持在处于 50°C 初始温度的色谱仪烘箱中。将注射器入口和火焰离子化检测器均保持在 300°C。通过柱的氦载气流保持在 1.1mL/min。温度程序采用在 50°C 的 2 分钟保持时间, 10°C /min 的加热速度至 300°C 的最终温度, 并且在 300°C 的 15min 保持时间。当样品被分析具有没有从柱中洗脱的低聚物时, 在分析下一个样品之前将色谱仪烘箱保持在 300°C 直至残余的低聚物被“烧尽”。保留时间大于 4 种异构体 CHDM DGE 的保留时间的所有组分在下列实施例和比较试验中被标示为低聚物。本文中使用的术语“不含低聚物的组分”或“基本上不含低聚物的组分”表示, 基于环氧树脂产物的总重量, 低聚物以小于 2 重量%, 优选小于 1 重量%, 更优选 0 重量% 存在。在以下实施例和比较试验中的所有 GC 分析以面积% 测量, 因而不是任何给定组分的定量测量。

[0107] 用于 GC 分析的样品通过下列方法制备: 收集来自环氧化方法的环氧树脂产物的 0.5mL 等分样品, 并且加入到含有 1mL 乙腈的小瓶中。然后将乙腈中产物的一部分装入 1mL 注射器 (Norm-Ject, 全部聚丙烯 / 聚乙烯, Henke Sass Wolf GmbH) 中, 并且通过注射器过滤器 (Acrodisc CR 13, 具有 0.2 μm PTFE 膜, Pall Corporation, Gelman Laboratories)

以移除任何无机盐或碎屑。

[0108] I. C. I. 锥板粘度

[0109] 在 I. C. I. 锥板粘度计 (型号 VR-4540) 上于 25°C 确定粘度。粘度计配置有 0-5 泊旋子 (型号 VR-4105) 并且平衡至 25°C, 校准到 0。将样品放置到粘度计上, 并且保持 2 分钟, 然后在 15 秒之后检测粘度并且进行读数。使用被测试的具体产物的新鲜等分样品完成一次或多次重复粘度测试。将各次测量平均。

[0110] 凝胶渗透色谱 (GPC) 分析

[0111] 将保持在 40°C 的 PL-凝胶混合 E 对柱 (PL-gel Mixed E pair of columns) 与差示折光计检测器 (Waters 410) 串联一起使用。在 1mL/min 的流速使用四氢呋喃作为洗脱剂。注射体积为 100 微升。将样品在四氢呋喃中稀释至 0.45-0.50% 的浓度。使用 Polymer Laboratories Polyethylene Glycol Calibrants, PEG 10, Lot 16 进行校正。对于  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ ,  $M_p$  和  $M_z$  的 RSD 小于 3%, 并且对于  $M_{z+1}$  RSD 小于 6%。视觉检查色谱图并且选择不同的峰窗 (peak window) 用于各个峰的单独积分。精度通过分析一式两份的样品确定。 $M_p$  (在峰顶点处的分子量) 和面积%的 RSD 对于大于总面积的 10% 的峰窗小于 1%, 并且对于小于总面积的 10% 的峰窗小于 10%。将如此得到的面积百分比和峰值分子量平均以提供在下列实施例和比较试验中显示的结果。

[0112] 可水解的, 离子的和总的氯化物分析

[0113] 可水解氯化物通常产生于偶联产物 (例如, 氯代醇中间体), 其在环氧化方法的过程中没有经由与氢氧化钠的脱氯化氢而环化以提供环氧化物环。

[0114] 离子氯化物包括来自环氧化方法的氯化钠副产物, 其被夹带在环氧树脂产物中。氯化钠在氯代醇与氢氧化钠的脱氯化氢中共同产生。

[0115] 总的氯化物说明以氯甲基形式结合到环氧树脂结构中的氯。氯甲基作为氯代醇中间体中的仲羟基与表卤代醇 (epi) 的偶联反应的结果而形成。

[0116] 离子和可水解氯化物使用滴定方法确定, 而总的氯化物经由 X-射线荧光分析确定。

[0117] 环氧百分比 / 环氧当量 (EEW) 分析

[0118] 使用标准滴定方法确定在各种环氧树脂中的环氧百分比。将样品称重 (在约 0.1-0.2g 的范围内) 并且溶解于二氯甲烷 (15mL) 中。将在乙酸中的溴化四乙铵溶液 (15mL) 加入样品中。将得到的溶液用 3 滴结晶紫溶液 (0.1% w/v 在乙酸中) 处理, 并且在 Metrohm 665 Dosimat 滴定仪 (Brinkmann) 上用 0.1N 在乙酸中的高氯酸滴定。空白样品的滴定提供溶剂背景校正, 所述空白样品包含二氯甲烷 (15mL) 和在乙酸中的溴化四乙铵溶液 (15mL)。用于此滴定的一般方法在科技文献中找到, 例如, Jay, R. R., “环氧化合物和氮丙啶的直接滴定 (Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines)”, 分析化学 (Analytical Chemistry), 36, 3, 667-668 (1964 年 3 月)。

[0119] 差示扫描量热法 (DSC)

[0120] 采用 DSC 2910 Modulated DSC (TA Instruments), 在以 45 立方厘米 /min 流动的氮气流下使用 7°C /min 的加热速率从 25°C 至 250°C。具体样品重量提供在下列实施例和比较试验中。

[0121] 以下实施例和比较试验进一步详细示出本发明, 但是不应理解为限制本发明的范

围。

[0122] 实施例 1- 不含低聚物的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物与 DGE

[0123] BPA 的 10/90 重量%和 50/50 重量%共混物及其脂环族二胺固化产物的制备和表征

[0124] 不含低聚物的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物的 GC 分析揭示了 13.85 面积% CHDM MGE (对于 4 种单独的异构体, 4.11, 2.51, 5.08, 和 2.15 面积%), 83.29 面积% CHDM DGE (对于单独的异构体, 25.57, 29.95, 9.45, 和 8.32 面积%), 余量包含 2.86 面积%的 11 种少量杂质。滴定显示 31.66%环氧化物 (135.93EEW)。粘度 (25°C) 平均为 36cp。商品级 DGE BPA 通过滴定分析为 23.01%环氧化物 (187.04EEW)。DGE BPA 的标称粘度为 12,500cp (25°C)。使用这些组分, 制备共混物并且表征如下:

[0125]

CHDM MGE & CHDM DGE 混合物重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	%环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	24.30 (177.07)	3097a
50 (1.000)	50 (1.000)	27.48 (156.59)	269b

[0126] <sup>a</sup> 3190, 3100, 和 3000cp 的平均值, <sup>b</sup> 273, 261, 272, 和 271cp 的平均值

[0127] 将混合物中每一种的等分样品与配制的固化剂合并, 所述固化剂包含少于 36% 的异佛尔酮二胺, 少于 30% 的苯醇, 和少于 24% 的其它成分, 包括 4-叔丁基苯酚。使用的固化剂为商品级胺产品, 其活性氢当量为 120 (Ancamine™ 2423, Air Products and Chemicals, Inc.)。使用 10/90 重量%共混物的 13.4mg 部分及 50/50 重量%共混物的 10.7 和 10.4mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化, 然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 31.8mg 和 32.5mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 30.7mg 和 29.4mg 部分完成的 DSC 分析提供如在下表中显示的玻璃化转变温度:

[0128]

混合物重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 0.7508	0.509	41.3	80.3	331.9	56.3 a
50:50 / 0.9272	0.711	45.2b	80.8c	324.9d	38.5 e

[0129] <sup>a</sup> 57.9°C 和 54.6°C 的平均值, <sup>b</sup> 46.4°C 和 44.0°C 的平均值, <sup>c</sup> 80.8°C 和 81.5°C 的平均值,

[0130] <sup>d</sup> 327.62 焦耳/g 和 322.2 焦耳/g 的平均值, <sup>e</sup> 38.7°C 和 38.3°C 的平均值

[0131] 来自 10/90 和 50/50 重量%共混物的固化产物是刚性, 浅黄色, 透明的固体。

[0132] 比较试验 A- 顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇混合物的不含低聚物的单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 10/90 和 50/50 重量%共混物及其脂环族二胺固化产物的制备和表征

[0133] 顺式、反式 1,4- 环己烷二甲醇混合物的不含低聚物的单和二缩水甘油醚的 GC 分析揭示了 13.90 面积%顺式、反式 1,4- 环己烷二甲醇的单缩水甘油醚 (对于 2 种单独的异构体, 8.37 和 5.53 面积%), 85.55 面积%顺式、反式 1,4- 环己烷二甲醇的二缩水甘油醚 (对于 2 种单独的异构体, 28.46 和 57.09 面积%), 余量包含 0.55 面积%的 7 种少量杂质。滴定显示 31.45% 环氧化物 (136.83EEW)。粘度 (25°C) 平均为 36cp。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用这些组分, 制备共混物并且表征如下:

[0134]

顺式、反式 1,4-混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	24.20 (177.80)	3040a
50 (1.000)	50 (1.000)	27.01 (159.29)	271b

[0135] <sup>a</sup> 3030 和 3050cp 的平均值, <sup>b</sup> 270 和 272.5cp 的平均值

[0136] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 1 中描述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 14.3 和 11.5mg 部分及 50/50 重量%共混物的 12.3mg 和 14.4mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化, 然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 28.6mg 和 31.6mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 27.4mg 和 26.4mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0137]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 0.6111	0.412	38.3a	79.7b	323.4c	45.94 & 58.75d
50:50 / 0.6908	0.520	38.9e	82.3f	319.9g	32.28 & 40.99h

[0138] <sup>a</sup> 37.7°C 和 38.8°C 的平均值, <sup>b</sup> 79.2°C 和 80.1°C 的平均值,

[0139] <sup>c</sup> 321.7 焦耳 /g 和 325.0 焦耳 /g 的平均值,

[0140] <sup>d</sup> 观察到双重 Tg, 46.25°C 加 59.22°C 与 45.62°C 加 58.27°C 的平均值,

[0141] <sup>e</sup> 36.9°C 和 40.9°C 的平均值, <sup>f</sup> 82.3°C 和 82.3°C 的平均值,

[0142] <sup>g</sup> 325.7 焦耳 /g 和 314.1 焦耳 /g 的平均值

[0143] <sup>h</sup> 观察到双重 Tg, 31.00°C 加 41.99°C 和 33.55°C 加 39.98°C 的平均值

[0144] 来自 10/90 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性, 浅黄色, 透明固体。

[0145] 实施例 2- 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物与 DGE BPA 的 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物及其脂环族二胺固化产物的制备和表征

[0146] 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物的 GC 分析揭示了 2.8 面积% CHDM MGE (对于 4 种单独的异构体, 0.6, 0.4, 1.0, 和 0.8 面积%), 94.7 面积% CHDM DGE (对于 4

种单独的异构体, 21.9, 34.7, 11.2, 和 26.9 面积%), 1.7 面积%低聚物(4种少量组分), 余量包含 3 种少量杂质。滴定显示 28.71%环氧化物(149.89EEW)。粘度(25°C)平均为 137cp。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分, 制备共混物并且表征如下:

[0147]

CHDM MGE & CHDM DGE 混合物 重量%(g)	DGE BPA 重量%(g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	23.75 (181.17)	3750a
25 (0.500)	75 (1.500)	24.56 (175.20)	1923b
50 (1.000)	50 (1.000)	26.01 (165.41)	560c

[0148] <sup>a</sup> 3800, 3750 和 3700cp 的平均值, <sup>b</sup> 1920, 1950 和 1900cp 的平均值,

[0149] <sup>c</sup> 590 和 530cp 的平均值

[0150] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 1 中所述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 11.4mg 和 11.3mg 部分, 25/75 重量%共混物的 12.2 和 10.9mg 部分及 50/50 重量%共混物的 13.3mg 和 12.2mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化, 然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 31.4mg 和 28.9mg 部分, 来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 27.9mg 和 30.9mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 32.7mg 和 29.1mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0151]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 0.7681	0.509	38.4a	79.3b	341.7c	62.6d
25:75 / 1.0551	0.723	37.6e	80.1f	342.2g	47.6h
50:50 / 1.1372	0.825	39.7i	81.1j	354.1k	43.1l

[0152] <sup>a</sup> 37.4 和 39.5°C 的平均值, <sup>b</sup> 79.1 和 79.5°C 的平均值, <sup>c</sup> 351.4 和 331.9 焦耳/g 的平均值,

[0153] <sup>d</sup> 62.7°C 和 62.4°C 的平均值, <sup>e</sup> 38.8 和 36.3°C 的平均值, <sup>f</sup> 80.9 和 79.2°C 的平均值,

[0154] <sup>g</sup> 333.3 和 351.0 焦耳/g 的平均值, <sup>h</sup> 46.8 和 48.3°C 的平均值, <sup>i</sup> 38.9 和 40.5°C 的平均值,

[0155] <sup>j</sup> 81.2 和 81.0°C 的平均值, <sup>k</sup> 344.0 和 364.2 焦耳/g 的平均值, <sup>l</sup> 42.8 和 43.4°C 的平均值

[0156] 比较试验 B- 含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇混合物的单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物及其脂环族二胺固化产物的制备和表征

[0157] 含有低聚物组分的顺式、反式 1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚和二缩水甘油醚的混合物的 GC 分析揭示了 1.6 面积%顺式、反式 -1,4-环己烷二甲醇 (对于 2 种单独的异构体, 0.3 和 1.3 面积%), 7.8 面积%顺式、反式 -1,4-环己烷二甲醇的单缩水甘油醚 (对于 2 种单独的异构体, 4.7 和 3.1 面积%), 61.2 面积%顺式、反式 -1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚 (对于 2 种单独的异构体, 19.1 和 42.1 面积%), 29.2 面积%低聚物 (对于 9 种单独的组分, 0.63, 1.35, 1.44, 0.68, 7.20, 17.30, 0.22, 0.21, 和 0.20 面积%), 其中 0.2 面积%余量为单一杂质。滴定显示 27.05%环氧化物 (159.05EEW)。粘度 (25°C) 平均为 69cp。分析离子的和可水解的及总的氯化物得到 536ppm 可水解氯化物, 21.60ppm 离子氯化物和 2.356%总的氯化物。GPC 分析提供以下结果:  $M_n = 245$ ,  $M_w = 265$ ,  $M_w/M_n = 1.08$ ,  $M_p = 205$ ,  $M_z = 292$ ,  $M_{z+1} = 331$ 。各个峰的峰窗 (peak windows) 的积分提供以下结果:

[0158]

峰窗	Mp	面积%
A	205	56.1
B	308	33.9
C	401	8.5
D	400-1000MW 尾部	2.0

[0159] 商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分, 制备共混物并且表征如下:

顺式、反式 1,4-混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	23.73 (181.34)	3625a
25 (0.500)	75 (1.500)	24.25 (177.44)	1610b
50 (1.000)	50 (1.000)	25.33 (169.90)	414c

[0161] <sup>a</sup> 3650 和 3600cp 的平均值,

[0162] <sup>b</sup> 1600 和 1620cp 的平均值,

[0163] <sup>c</sup> 412.5 和 416.25cp 的平均值

[0164] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 1 中所述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 10.2mg 和 12.5mg 部分, 25/75 重量%共混物的 10.5mg 和 10.5mg 部分及 50/50 重量%共混物的 12.0mg 和 12.6mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化, 然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 29.9 和 32.7mg 部分, 来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 29.4mg 和 32.2mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 32.2 和 32.8mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0165]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 1.1103	0.735	37.3 a	79.3b	340.6c	51.51 & 60.01d
25:75 / 1.0515	0.711	39.1e	80.0f	343.0g	46.7h
50:50 / 0.9900	0.699	38.9i	80.2j	355.7k	41.4l

[0166] <sup>a</sup> 38.2 和 36.3°C 的平均值, <sup>b</sup> 80.0 和 79.9°C 的平均值, <sup>c</sup> 346.4 和 334.8 焦耳/g 的平均值,

[0167] <sup>d</sup> 观察到双重 Tg, 51.33°C 和 61.26°C 和 51.68°C 和 58.76°C 的平均值,

[0168] <sup>e</sup> 37.3 和 40.9°C 的平均值, <sup>f</sup> 82.3 和 82.3°C 的平均值, <sup>g</sup> 343.5 和 342.5 焦耳/g 的平均值,

[0169] <sup>h</sup> 46.5°C 和 46.8°C 的平均值, <sup>i</sup> 35.8 和 40.0°C 的平均值, <sup>j</sup> 80.0 和 80.3°C 的平均值,

[0170] <sup>k</sup> 368.8 和 342.6 焦耳/g 的平均值, <sup>l</sup> 41.09°C 和 41.67°C 的平均值

[0171] 来自 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性, 浅黄色, 透明固体。

[0172] 实施例 3- 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物与 DGE BPA 的 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物及其聚亚烷基多胺固化产物的制备和表征

[0173] 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物的 GC 分析揭示了 3.5 面积% CHDM MGE (对于 4 种单独的异构体, 0.9, 0.5, 1.5, 和 0.6 面积%), 90.2 面积% CHDM DGE (对于 4 种单独的异构体, 22.2, 33.1, 10.4, 和 24.5 面积%), 5.4 面积% 低聚物 (> 22 种少量组分), 余量为几种少量杂质。滴定显示 30.41% 环氧化物 (141.52EEW)。粘度 (25°C) 平均为 76cp。分析离子的和可水解的及总的氯化物得到 83ppm 可水解氯化物, 8.156ppm 离子氯化物和 0.2304% 总的氯化物。GPC 分析提供以下结果:  $M_n = 239$ ,  $M_w = 335$ ,  $M_w/M_n = 1.41$ ,  $M_p = 195$ ,  $M_z = 708$ ,  $M_{z+1} = 2010$ 。各个峰的峰窗的积分提供以下结果:

[0174]

峰窗	Mp	面积%
A	195	71.1
B	326	3.5
C	446	13.8
D	651	4.8
E	830	2.4
F	1000-6500MW 尾部	4.7

[0175] 商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分, 制备共混物并且表征如下:

[0176]

CHDM MGE & CHDM DGE 混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	24.12 (178.41)	3213.3a
25 (0.500)	75 (1.500)	25.01 (172.06)	1740b
50 (1.000)	50 (1.000)	26.86 (160.18)	533.3c

[0177] <sup>a</sup> 3150, 3300 和 3190cp 的平均值,

[0178] <sup>b</sup> 1700 和 1780cp 的平均值,

[0179] <sup>c</sup> 520, 510 和 570cp 的平均值

[0180] 将混合物中每一种的等分样品与作为固化剂的三亚乙基四胺合并。使用的固化剂为商品级产品,其活性氢当量为 24.4(D. E. H. <sup>TM</sup> 24,陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))。使用 10/90 重量%共混物的 11.8 和 11.8mg 部分,25/75 重量%共混物的 11.3mg 和 12.0mg 部分及 50/50 重量%共混物的 10.7mg 和 11.2mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 31.4mg, 31.7mg 和 34.6mg 部分,来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 28.9mg 和 28.0mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 33.0mg 和 31.0mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0181]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 1.3385	0.183	63.3a	96.3b	546.8c	112.2d
25:75 / 1.0164	0.144	62.8e	96.8f	530.7g	102.2h
50:50 / 1.1700	0.178	67.2i	101.0j	601.6k	83.5l

[0182] <sup>a</sup> 64.0 和 62.6°C 的平均值, <sup>b</sup> 96.6 和 95.9°C 的平均值, <sup>c</sup> 553.0 和 540.6 焦耳/g 的平均值,

[0183] <sup>d</sup> 113.9, 111.5 和 111.1°C 的平均值, <sup>e</sup> 63.5 和 62.0°C 的平均值, <sup>f</sup> 97.3 和 96.2°C 的平均值,

[0184] <sup>g</sup> 506.2 和 555.1 焦耳/g 的平均值, <sup>h</sup> 104.0 和 100.4°C 的平均值, <sup>i</sup> 65.9 和 68.5°C 的平均值,

[0185] <sup>j</sup> 100.7 和 101.3°C 的平均值, <sup>k</sup> 587.0 和 616.1 焦耳/g 的平均值, <sup>l</sup> 84.9 和 82.1°C 的平均值

[0186] 来自 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性, 浅黄色, 透明固体。

[0187] 比较试验 C- 含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇混合物的单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物及其聚亚烷基多胺固化产物的制备和表征

[0188] 含有低聚物组分的顺式、反式-1,4-环己烷二甲醇混合物的单和二缩水甘油醚描述于比较试验 B 中。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分,制备共混物并且表征如下:

[0189]

顺式、反式-1,4-混合物 重量%(g)	DGE BPA 重量%(g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	23.74 (181.28)	a
25 (0.500)	75 (1.500)	24.25 (177.48)	a
50 (1.000)	50 (1.000)	25.28 (170.23)	a

[0190] <sup>a</sup> 参见比较试验 B 中给出的粘度数据

[0191] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 3 中所述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 12.5mg 和 10.1mg 部分,25/75 重量%共混物的 10.2mg 和 12.1mg 部分及 50/50 重量%共混物的 11.2mg 和 12.4mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 30.4 和 33.2mg 部分,来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 28.9mg 和 29.9mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 33.7mg 和 31.5mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0192]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 1.2114	0.163	62.0a	95.2b	534.5c	109d
25:75 / 1.3298	0.183	64.0e	97.4f	522.1g	93.4h
50:50 / 1.1271	0.162	60.1i	96.7j	559.4k	56.14 & 72.40l

[0193] <sup>a</sup> 63.0 和 60.9°C 的平均值, <sup>b</sup> 95.5 和 94.9°C 的平均值, <sup>c</sup> 534.0 和 534.9 焦耳/g 的平均值,

[0194] <sup>d</sup> 109.1°C 和 108.9°C 的平均值, <sup>e</sup> 63.6 和 64.3°C 的平均值, <sup>f</sup> 97.3 和 97.5°C 的平均值,

[0195] <sup>g</sup> 544.8 和 499.3 焦耳/g 的平均值, <sup>h</sup> 93.0 和 93.7°C 的平均值, <sup>i</sup> 58.4 和 61.7°C 的平均值,

[0196] <sup>j</sup> 96.3 和 97.0°C 的平均值, <sup>k</sup> 540.9 和 577.9 焦耳/g 的平均值,

[0197] <sup>l</sup> 观察到双重 Tg, 55.07°C 加 73.54°C 和 57.20°C 加 71.25°C 的平均值

[0198] 来自 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性, 浅黄色, 透明固体。

[0199] 实施例 4- 不含低聚物的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物与 DGE BPA 的 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物及其聚亚烷基多胺固化产物的制备和表征

[0200] 不含低聚物的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物以及 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使

用上述组分,制备共混物并且表征如下:

[0201]

CHDM MGE & CHDM DGE 混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	24.23 (177.61)	a
25 (0.500)	75 (1.500)	25.32 (169.93)	--
50 (1.000)	50 (1.000)	27.39 (157.08)	a

[0202] <sup>a</sup> 参见实施例 1 中给出的粘度数据

[0203] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 3 中所述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 10.9mg 和 10.4mg 部分,25/75 重量%共混物的 10.0 和 9.9mg 部分及 50/50 重量%共混物的 10.0mg 和 11.8mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150℃的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 31.6mg 和 28.0mg 部分,来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 33.4mg 和 31.9mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 31.8mg 和 31.9mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0204]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 1.2607	0.173	59.9a	94.1b	553.8c	108.4d
25:75 / 1.2519	0.180	61.3e	95.3f	599.0g	103.9h
50:50 / 1.4527	0.226	61.2i	96.4j	604.5k	71.3l

[0205] <sup>a</sup> 60.1 和 59.6℃的平均值,<sup>b</sup> 94.1 和 94.1℃的平均值,<sup>c</sup> 563.2 和 544.3 焦耳/g 的平均值,

[0206] <sup>d</sup> 108.8 和 108.0℃的平均值,<sup>e</sup> 62.1 和 60.5℃的平均值,<sup>f</sup> 96.0 和 94.5℃的平均值,

[0207] <sup>g</sup> 600.7 和 597.2 焦耳/g 的平均值,<sup>h</sup> 102.3 和 105.5℃的平均值,<sup>i</sup> 60.2 和 62.1℃的平均值,

[0208] <sup>j</sup> 96.1 和 96.6℃的平均值,<sup>k</sup> 586.3 和 622.7 焦耳/g 的平均值,<sup>l</sup> 71.0 和 71.6℃的平均值

[0209] 来自 10/90,25/75 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性,浅黄色,透明固体。

[0210] 比较试验 D- 顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇混合物的不含低聚物的单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 10/90,25/75 和 50/50 重量%共混物及其聚亚烷基多胺固化产物的制备和表征

[0211] 含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇混合物的单缩水甘油和二缩水甘油醚描述于比较试验 A 中。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分,制备共

混物并且表征如下：

[0212]

顺式、反式-1,4-混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)	粘度 cp
10 (0.200)	90 (1.800)	24.33 (176.85)	a
25 (0.500)	75 (1.500)	25.20 (170.77)	--
50 (1.000)	50 (1.000)	27.38 (157.14)	a

[0213] <sup>a</sup> 参见比较试验 A 中给出的粘度数据

[0214] 将混合物中每一种的等分样品与实施例 3 中所述的固化剂合并。使用 10/90 重量%共混物的 10.7mg 和 12.8mg 部分,25/75 重量%共混物的 10.5mg 和 12.8mg 部分及 50/50 重量%共混物的 11.7mg 和 12.9mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用来自 10/90 重量%共混物的固化产物的 33.6mg 和 30.4mg 部分,来自 25/75 重量%共混物的固化产物的 29.6mg 和 32.9mg 部分及来自 50/50 重量%共混物的固化产物的 30.7 和 26.5mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度：

[0215]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
10:90 / 1.5041	0.208	60.7a	94.1b	527.2c	109.4d
25:75 / 1.5430	0.221	61.0e	94.9f	557.8g	97.4h
50:50 / 1.4880	0.231	60.1i	95.5j	604.2k	56.31 & 77.62l

[0216] <sup>a</sup> 60.5 和 60.8°C 的平均值, <sup>b</sup> 94.4 和 93.7°C 的平均值, <sup>c</sup> 506.5 和 547.8 焦耳 /g 的平均值,

[0217] <sup>d</sup> 108.9 和 109.8°C 的平均值, <sup>e</sup> 60.9 和 61.0°C 的平均值, <sup>f</sup> 94.6 和 95.2°C 的平均值,

[0218] <sup>g</sup> 536.9 和 578.6 焦耳 /g 的平均值, <sup>h</sup> 97.1 和 97.6°C 的平均值, <sup>i</sup> 58.7 和 61.4°C 的平均值,

[0219] <sup>j</sup> 94.8 和 96.1°C 的平均值, <sup>k</sup> 594.0 和 614.3 焦耳 /g 的平均值,

[0220] <sup>l</sup> 观察到双重 Tg, 55.85°C 加 75.79°C 和 56.77°C 加 79.45°C 的平均值

[0221] 来自 10/90, 25/75 和 50/50 重量%共混物的固化产物为刚性, 浅黄色, 透明固体。

[0222] 实施例 5- 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及其羧酸酐固化产物的制备和表征

[0223] 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物描述于实施例 3 中。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分, 制备共混物并且表征如下：

[0224]	CHDM MGE & CHDM DGE 混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)
	25 (0.500)	75 (1.500)	25.04 (171.85)

[0225] 将混合物的等分样品与固化剂和催化剂合并。使用的固化剂为商品级六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐产品,其分子量为 168.19。同样,使用的固化催化剂为商品级二乙基氨基乙醇产品,其分子量为 117.19。使用共混物的 11.0mg 和 12.2mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用固化产物的 30.4mg, 30.7mg 和 30.4mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0226]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 /催化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
25:75 / 1.4988	1.3055 / 0.0076	128.5 a	149.2b	318.7c	116.5d

[0227] <sup>a</sup> 128.7 和 128.3°C 的平均值, <sup>b</sup> 149.4 和 148.9°C 的平均值, <sup>c</sup> 294.1 和 343.3 焦耳/g 的平均值,

[0228] <sup>d</sup> 112.8, 119.9 和 116.7°C 的平均值

[0229] 固化产物为刚性,黄色,透明固体。

[0230] 比较试验 E- 含有低聚物组分的顺式、反式-1,4-环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及其羧酸酐固化产物的制备和表征

[0231] 含有低聚物组分的顺式、反式-1,4-环己烷二甲醇混合物的单缩水甘油和二缩水甘油醚描述于比较试验 A 中。商品级 DGE BPA 描述于实施例 1 中。使用上述组分,制备共混物并且表征如下:

[0232]	顺式、反式-1,4-混合物 重量% (g)	DGE BPA 重量% (g)	% 环氧化物 (EEW)
	25 (0.500)	75 (1.500)	24.13 (178.32)

[0233] 将混合物的等分样品与实施例 5 中所述的固化剂和催化剂合并。使用共混物的 9.5mg 和 9.5mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。允许每种共混物的剩余部分在室温固化,然后在预热至 150°C 的烘箱中后固化 1 小时。使用固化产物的 28.7mg 和 26.6mg 部分完成的 DSC 分析提供如下表中所示的玻璃化转变温度:

[0234]

混合物 重量%组成/使用的 g	固化剂 / 催化剂 g	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	Tg °C
25:75 / 1.6110	1.3523 / 0.0080	132.6 a	154.27b	283.5c	106.4d

[0235] <sup>a</sup> 132.5 和 132.6°C 的平均值, <sup>b</sup> 154.37 和 154.17°C 的平均值,

[0236] <sup>c</sup> 293.1 和 273.8 焦耳/g 的平均值, <sup>d</sup> 108.0 和 104.8°C 的平均值

[0237] 固化产物为刚性, 黄色, 透明固体。

[0238] 实施例 6- 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物和三亚乙基四胺固化剂的溶剂型涂料的制备和表征

[0239] 涂覆制剂

[0240] 60 重量%固体涂覆制剂通过下列方法制备: 混合 3.4126g (25 重量%) 的实施例 2 中所述的含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 10.2377g 实施例 1 中所述的 DGE BPA。将 13.6503g 的共混物与 10.3930g 的乙二醇单丁基醚和环己酮 (80/20 体积%) 及 2 滴的聚酯改性聚二甲基硅氧烷表面改性剂 (BYK 310 “表面改性剂 (Surface Modifier)”, BYK Chemie USA) 的溶剂溶液合并。在即将制备涂料之前, 将实施例 3 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (1.9392g) 加入上述溶液中并且彻底混合在其中。

[0241] 75 重量%固体涂覆制剂通过下列方法制备: 混合 4.9534g (25 重量%) 的来自实施例 2 的含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 14.8601g 的实施例 1 中所述 DGE BPA。将 19.8135g 的共混物与 7.5428g 的乙二醇单丁基醚和环己酮 (80/20 体积%) 及 2 滴的聚酯改性的聚二甲基硅氧烷表面改性剂的溶剂溶液合并。在即将制备涂料之前, 将实施例 3 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (2.8148g) 加入上述溶液中并且彻底混合在其中。

[0242] 涂层制备

[0243] 使用 60 重量%固体制剂和 #28 刮板涂覆三块 11 英寸 × 5 英寸 × 0.0089 标准 (gauge) 无锡钢板。同样, 使用 75 重量%固体制剂和 #28 刮板涂覆三块 11 英寸 × 5 英寸 × 0.0089 标准无锡钢板。在涂布涂覆制剂之前, 将每块板用丙酮洗涤两次, 然后放置在保持于 100°C 的烘箱中 5min, 接着在使用前冷却至室温。在将涂覆的板于室温保持 16hr 后, 将它们放入保持在 50°C 的强制空气对流型烘箱 (forced air convection type oven) 中, 并且在其中保留 2hr 以提供透明, 无粘性涂层。通过下列方法完成进一步后固化: 将板在 100°C 保持 2hr, 接着将板在 150°C 保持 1hr。

[0244] 使用 75 重量%固体制剂和 #48 刮板涂覆三块 12 英寸 × 4 英寸 × 0.032 英寸的冷轧钢板。在涂布涂覆制剂之前, 将每块板用丙酮洗涤两次, 然后放置在保持于 100°C 的烘箱中 5min, 接着在使用前冷却至室温。在将涂覆的板于室温保持 16hr 后, 将它们放入保持在 50°C 的强制空气对流型烘箱中, 并且在其中保留 2hr 以提供透明, 无粘性涂层。通过下列方法完成进一步后固化: 将板在 100°C 保持 2hr, 接着将板在 150°C 保持 1hr。这样得到的涂覆板具有使用聚亚烷基多胺固化剂典型观察到的轻微泛白。

[0245] 涂层表征

[0246] 使用 Fisherscope Multi 650C T3.3/GA1.3 膜厚度测试仪检测每块板的厚度。在

使用前,使用厚度标样对仪器进行关于校正的检查并且发现符合规格。横跨每块板的面进行一系列的 10 次读数。使用 60 重量%固体制剂制备的三块各个板的平均厚度为 :1.018 密耳 +/-0.030 密耳,1.042 密耳 +/-0.031 密耳,和 1.098 密耳 +/-0.050 密耳。使用 75 重量%固体制剂制备的三块各个板的平均厚度为 :1.344 密耳 +/-0.131 密耳,1.380 密耳 +/-0.035 密耳,和 1.274 密耳 +/-0.030 密耳。每块板在全部四边修剪 1/2 英寸,然后切成 2 英寸 ×4 英寸试样块,并且将剩余物切成 1½ 英寸 ×4 英寸试样块。使用甲基乙基酮双重摩擦试验 (Methylethylketone Double Rubs Test),ASTM D 4752-87(5402) 对来自每块板的 2 英寸 ×4 英寸试样块测试 100 次双重摩擦 (double rubs)。通过笔状工具测试 (Pencil Test),ASTM D 3363-74 对来自每块测试板的 2 英寸 ×4 英寸试样块进行膜硬度测试。采用用于将笔状工具保持在合适角度的导向器 (guide)。

[0247] 使用 75 重量%固体制剂在冷轧钢板上制备的三块各个板的平均厚度为 :2.162 密耳 +/-0.061 密耳,2.135 密耳 +/-0.089 密耳,和 2.025 密耳 +/-0.081 密耳。将每块板切成两半,提供两块试样块。使用快速变形 (冲击) 效果试验 (Effect of Rapid Deformation (Impact) Test) ASTM D 2794-90 测试来自每块板的一块试样块,该试验使用具有 4lb. wt 和施加 160in-lbs 能力的 Gardner 冲击试验机。试验于在前 (在涂覆侧上施加冲击) 和相反 (在未涂覆侧上施加冲击) 方向上进行。使用改变的 1/8” 锥形心轴弯曲试验 (Conical Mandrel Bend Test) ASTM D 522-93a, 方法 A (修改) 测试来自每块板的第二块试样块。使用粘附带试验 (Adhesion Tape Test) ASTM D 3359-90- 试验方法 B- 横切带试验 (Cross-cut Tape Test) 测试来自心轴弯曲试验的每块试样块的未使用的角部。使用 11 刀片刀将板切割从而产生 3 个交叉排线部分。使用光学显微镜检查试验板。得到以下结果 :

[0248]

涂层测试方法	获得的最佳涂层测试结果
100MEK 双重摩擦	无效果 1/ 无效果 2
笔状工具硬度	5H1,2
在前 / 相反冲击	160/20in-lbs <sup>2</sup>
1/8 “锥形心轴弯曲	5mm <sup>2,3</sup>
横切粘附	5B <sup>2,4</sup>

[0249] <sup>1</sup> 使用 60 重量%固体制剂,<sup>2</sup> 使用 75 重量%固体制剂,

[0250] <sup>3</sup> 测量自心轴的小端的涂层的裂缝的距离,

[0251] <sup>4</sup> 5B 表示“无断裂”

[0252] 比较试验 F- 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物和三亚乙基四胺固化剂的溶剂型涂料的制备和表征

[0253] 涂覆制剂

[0254] 通过下列方法制备 60 重量%固体涂覆制剂 :混合 3.3895g(25 重量%) 的在比

较试验 B 中所述的含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 10.1686g 的实施例 1 中所述 DGE BPA。共混物的等分样品的滴定显示 24.41% 环氧化物 (176.26EEW)。将共混物的 13.1291g 部分与 9.9644g 的乙二醇单丁基醚和环己酮 (80/20 体积%) 及 2 滴聚酯改性的聚二甲基硅氧烷表面改性剂 (BYK 310 “表面改性剂 (Surface Modifier)”, BYK Chemie USA) 的溶剂溶液合并。在即将制备涂料之前, 将实施例 3 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (1.8175g) 加入上述溶液中并且彻底混合在其中。

[0255] 通过下列方法制备 75 重量% 固体涂覆制剂: 混合 4.9559g (25 重量%) 比较试验 B 中所述的含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 14.8677g 的实施例 1 中所述的 DGE BPA。将 19.8236g 的共混物与 7.5226g 的乙二醇单丁基醚和环己酮 (80/20 体积%) 及 2 滴聚酯改性的聚二甲基硅氧烷表面改性剂的溶剂溶液合并。在即将制备涂料之前, 将实施例 3 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (2.7442g) 加入上述溶液中并且彻底混合在其中。

#### [0256] 涂层制备

[0257] 使用 60 和 75 重量% 固体制剂如实施例 6 中所述涂覆无锡钢板。这样得到的涂覆板具有使用聚亚烷基多胺固化剂典型观察到的轻微泛白。另外, 与在板内得到的透明涂层相反, 每块板的约 0.5 英寸边界变色从而提供琥珀色。

#### [0258] 涂层表征

[0259] 如实施例 6 中所述测试涂覆板。使用 60 重量% 固体制剂制备的三块各个板的平均厚度为: 1.018 密耳 +/- 0.030 密耳, 1.042 密耳 +/- 0.031 密耳, 和 1.098 密耳 +/- 0.050 密耳。使用 75 重量% 固体制剂制备的三块各个板的平均厚度为: 1.344 密耳 +/- 0.131 密耳, 1.380 密耳 +/- 0.035 密耳, 和 1.274 密耳 +/- 0.030 密耳。使用 75 重量% 固体制剂在冷轧钢板上制备的三块各个板的平均厚度为: 2.162 密耳 +/- 0.061 密耳, 2.135 密耳 +/- 0.089 密耳, 和 2.025 密耳 +/- 0.081 密耳。得到以下结果:

#### [0260]

涂层测试方法	获得的最佳涂层测试结果
100MEK 双重摩擦	无效果 1/ 轻微损伤 2
笔状工具硬度	3H1, 2
在前 / 相反冲击	160/10in-lbs <sup>2</sup>
1/8 “锥形心轴弯曲	8mm <sup>2, 3</sup>
横切粘附	5B <sup>2, 4</sup>

[0261] <sup>1</sup> 使用 60 重量% 固体制剂, <sup>2</sup> 使用 75 重量% 固体制剂,

[0262] <sup>3</sup> 测量自心轴的小端的涂层的裂缝的距离,

[0263] <sup>4</sup> 5B 表示“无断裂”

#### [0264] 实施例 7

[0265] A. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量% 共混

物和聚酰胺固化剂的透明、无填料 (unfilled) 铸件的制备和表征

[0266] 母料通过下列方法制备:混合 50.00g(25 重量%) 来自实施例 2 的含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 150.00g 的 DGE BPA。使用的双酚 A 的二缩水甘油醚为商品级产品,通过滴定其含有 23.383%环氧化物 (184.02EEW)。共混物的等分样品的滴定显示 25.17%环氧化物 (170.97EEW)。

[0267] 在即将制备铸件之前,将上述母料共混物的一部分 (22.00g,0.1287 环氧当量) 与聚酰胺固化剂 (14.67g,0.1287 胺氢 eq) 合并,将其在其中彻底混合。使用的固化剂为商品级产品,其标称胺氢 eq wt 为 114(Ancamide™ 2353, Air Products and Chemicals, Inc.)。将均匀的混合物放在钟罩下,并且在制备铸件之前施加真空以移除所有气泡。将脱气的混合物倾倒入模具中,然后保持在室温历时接下来的 16hr,以提供环境温度固化。使用的模具由 6 英寸 ×6 英寸铝板构成。每块板的表面被 6 英寸 ×6 英寸的涂覆有环氧矽氮烷 (siloxazane) 聚合物的铝片覆盖。“U”-形 1/8 英寸间隔框架和“U”-形内部垫圈位于两块铝模脱离片之间。垫圈由包在硅橡胶套管中的铜线形成。用一系列压缩夹具将模具固定在一起。使用下列程序在模具中将环境温度固化铸件后固化:(a) 将模具放入保持在 50°C 的烘箱中并且在其中保留 30min, (b) 提高烘箱温度设定至 100°C (需要 16-20min 以达到 100°C), (c) 在 100°C 保持 60min, (d) 从 100°C 烘箱中移出并且将模具放入保持在 150°C 的烘箱中, (e) 在 150°C 保持 60min, (f) 移出模具并且允许其冷却至室温, (g) 一旦冷却至室温就将铸件脱模。

[0268] 使用湿锯 (wet saw) (Micro-matic Precision Slicing and Dicing Machine, 型号编号 WMSA. 1015, 配置 Digital Measuring Display Dynamics Research Corporation, 型号 700 12D0) 将后固化的,透明,浅黄色铸件切割以提供五块 2.5 英寸 ×0.5 英寸挠曲测试件。在测试前,将测试件保持在处于 73.4+/-3.6 °F 和 50+/-5% 相对湿度的恒定温度和湿度的室内 40hr。试验使用 Instron 4505 根据 ASTM D 790 完成,提供挠曲强度和挠曲模量。使用固化铸件的 32.1mg, 28.6mg 和 27.2mg 部分完成的 DSC 分析提供在实施例 7 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0269] B. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物和改性脂环族胺固化剂的透明,无填料铸件的制备和表征

[0270] 将与改性的脂环族胺固化剂 (14.54g,0.1287 胺氢 eq) 合并的在以上实施例 7 部分 A 中所述的母料共混物的一部分 (22.00g,0.1287 环氧当量) 用于制备铸件。使用的固化剂为商品级产品,其标称胺氢 eq wt 为 113(Ancamine™ 1618, Air Products and Chemicals, Inc.)。使用上述部分 A 的方法,制备、固化、后固化铸件,并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 32.1mg 和 32.8mg 部分完成的 DSC 分析提供在实施例 7 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0271] C. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量/重量%共混物及苯氨基醇 (phenalkamine) 固化剂的透明,无填料铸件的制备和表征

[0272] 将与苯氨基醇固化剂 (14.62g,0.1170 胺氢 eq) 合并的来自上述实施例 7 部分 A 的母料共混物的一部分 (20.00g,0.1170 环氧当量) 用于制备铸件。使用的固化剂为商品级产品,其标称胺氢 eq wt 为 125(Cardolite® NC 541LV, Cardolite Corporation)。使用上述部分 A 的方法,制备、固化、后固化铸件,并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化

铸件的 32.2mg 和 27.4mg 部分完成的 DSC 分析提供在实施例 7 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0273] D. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物和聚亚烷基多胺固化剂的透明,无填料铸件的制备和表征

[0274] 将与三亚乙基四胺固化剂 (5.00g, 0.2047 胺氢 eq) 合并的来自上述实施例 7 部分 A 的母料共混物的一部分 (35.00g, 0.2047 环氧当量) 用于制备铸件。使用的固化剂为商品级产品,其标称胺氢 eq wt 为 24.4 (D. E. H.™24)。使用上述部分 A 的方法,制备、固化、后固化铸件,并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 33.7mg 和 34.0mg 部分完成的 DSC 分析提供在下表中显示的玻璃化转变温度。

[0275]

铸件	挠曲强度 psi	挠曲模量 psi	Tg °C
实施例 7 部分 A	13,040 +/- 247	443,612 +/- 22,872	48.8a
实施例 7 部分 B	10,112 +/- 18	376,474 +/- 3593	48.91b
实施例 7 部分 C	8620 +/- 62	263,062 +/- 3262	53.24c
实施例 7 部分 D	14,269 +/- 175	423,290 +/- 6820	102.99d

[0276] <sup>a</sup> 49.60, 48.17 和 48.63°C 的平均值,没有观察到残余固化能

[0277] <sup>b</sup> 48.73 和 49.08°C 的平均值,没有观察到残余固化能

[0278] <sup>c</sup> 53.59 和 52.88°C 的平均值,没有观察到残余固化能

[0279] <sup>d</sup> 102.87 和 103.10°C 的平均值,没有观察到残余固化能

[0280] 比较试验 G

[0281] A. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚酰胺固化剂的透明,无填料铸件的制备和表征

[0282] 通过下列方法制备母料:混合 50.00g (25 重量%) 来自比较试验 B 的含有低聚物组分的顺式、反式 1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 150.00g 的 DGE BPA。DGE BPA 描述于实施例 7 部分 A 中。共混物的等分样品的滴定显示 24.323% 环氧化物 (176.91EEW)。

[0283] 将与在实施例 7 部分 A 中所述聚酰胺固化剂 (14.62g, 0.1170 胺氢 eq) 合并的上述母料共混物的一部分 (25.00g, 0.1413 环氧当量) 用于制备铸件。使用实施例 7 部分 A 的方法,制备、固化、后固化铸件,并且制备测试件和测试其挠曲性质。此制剂不能在没有分散气泡的情况下铸造。这是由于制剂的相对高初始粘度使得不能在倾倒铸件之前完全脱气。使用固化铸件的 31.3mg 和 32.5mg 部分完成的 DSC 分析提供在比较试验 G 结束处的表中所示的玻璃化转变温度。

[0284] 在制备无气泡铸件的进一步尝试中,将母料共混物的一部分和固化剂在合并到一起之前分别加热至 50°C。这提供显著降低的粘度,然而,制剂似乎在真空脱气过程中产生气泡。制剂在持续脱气过程中粘度增加并且最终变得对于铸造过粘,而仍继续产生气泡。

[0285] B. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及改性脂环族胺固化剂的透明,无填料铸件的制备和表征

[0286] 将来自以上部分 A 的母料共混物的一部分 (25.00g, 0.1413 环氧当量) 与在实施

例 7 部分 B 中描述的改性的脂环族胺固化剂 (15.97g, 0.1413 胺氢 eq) 合并的。使用实施例 7 部分 A 的方法, 制备、固化、后固化铸件, 并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 32.8mg 和 31.5mg 部分完成的 DSC 分析提供在比较试验 G 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0287] C. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量 % 共混物及苯氨基醇固化剂的透明, 无填料铸件的制备和表征

[0288] 将来自上述比较试验 G 部分 A 的母料共混物的一部分 (25.00g, 0.1413 环氧当量) 与实施例 7 部分 C 中所述苯氨基醇固化剂 (17.66g, 0.1413 胺氢 eq) 合并。使用实施例 7 部分 A 的方法, 制备、固化、后固化铸件, 并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 33.8mg 和 28.9mg 部分完成的 DSC 提供在比较试验 G 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0289] D. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量 % 共混物及聚亚烷基多胺固化剂的透明, 无填料铸件的制备和表征

[0290] 将来自上述比较试验 G 部分 A 的母料共混物的一部分 (35.00g, 0.1978 环氧当量) 与实施例 7 部分 D 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (4.83g, 0.19795 胺氢 eq) 合并。使用实施例 7 部分 A 的方法, 制备、固化、后固化铸件, 并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 32.7mg 和 31.5mg 部分完成的 DSC 提供在比较试验 G 结束处的表中显示的玻璃化转变温度。

[0291] E. 使用 DGE BPA 和聚亚烷基多胺固化剂的透明, 无填料铸件的制备和表征

[0292] 将在实施例 7 部分 A 中所述的 DGE BPA 的一部分 (35.00g, 0.1902 环氧当量) 与在实施例 7 部分 D 中所述的三亚乙基四胺固化剂 (4.64g, 0.1902 胺氢 eq) 合并。使用实施例 7 部分 A 的方法, 制备、固化、后固化铸件, 并且制备测试件和测试其挠曲性质。使用固化铸件的 32.3mg 和 33.7mg 部分完成的 DSC 提供在下表中所示的玻璃化转变温度。

[0293]

铸件	挠曲强度 psi	挠曲模量 psi	Tg °C
比较试验 G 部分 A	12,710 +/- 131	396,334 +/- 7639	47.72a
比较试验 G 部分 B	9857 +/- 50	364,996 +/- 2891	47.35b
比较试验 G 部分 C	8625 +/- 131	271,425 +/- 6278	50.77c
比较试验 G 部分 D	14,943 +/- 118	436,271 +/- 4965	97.11d
比较试验 G 部分 E	14,911 +/- 95	440,840 +/- 3145	124.48e

[0294] <sup>a</sup> 47.19 和 48.24°C 的平均值, 没有观察到残余固化能

[0295] <sup>b</sup> 47.82 和 46.87°C 的平均值, 没有观察到残余固化能

[0296] <sup>c</sup> 51.27 和 50.26°C 的平均值, 没有观察到残余固化能

[0297] <sup>d</sup> 98.35 和 95.87°C 的平均值, 没有观察到残余固化能

[0298] <sup>e</sup> 124.92 和 124°C 的平均值, 没有观察到残余固化能

[0299] 实施例 8

[0300] A. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚酰胺固化剂的抚熟时间 (Stroke Cure Time) 的确定

[0301] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (1.0121g, 0.00592 环氧当量) 与实施例 7 部分 A 中所述的聚酰胺固化剂 (0.6749g, 0.00592 胺氢 eq) 合并。在彻底混合之后, 立即将制剂的 0.15-0.20g 等分样品涂覆于已经预热至 100°C 的抚熟热板 (Tetrahedron, San Diego, CA) 上。使用秒表计时根据 ASTM D 4640-86 (经更改) 进行的每次测试, 提供将流体制剂变成热固的, 刚性, 不可移动的固体所需的时间。进行最少 3 次单独测试, 对于每个测试系列计算的平均值和样品标准偏差提供平均抚熟时间。

[0302] B. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及改性脂环族胺固化剂的抚熟时间的确定

[0303] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (0.8936g, 0.00523 环氧当量) 与实施例 7 部分 B 中所述的改性脂环族胺固化剂 (0.5906g, 0.00523 胺氢 eq) 合并。使用上述实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。

[0304] C. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及苯氨基醇固化剂的抚熟时间的确定

[0305] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (1.3347g, 0.00781 环氧当量) 与在实施例 7 部分 C 中所述苯氨基醇固化剂 (0.9758g, 0.00781 胺氢 eq) 合并。使用上述实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。

[0306] D. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂的抚熟时间确定和 DSC

[0307] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (1.3939g, 0.00815 环氧当量) 与实施例 7 部分 D 中所述三亚乙基四胺固化剂 (0.1989g, 0.00815 胺氢 eq) 合并。使用上述实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。使用制剂的 11.1mg 和 10.3mg 部分完成的 DSC 分析给出可归于固化的放热转变, 其最大值在 94.63°C 和 93.63°C (平均 94.13°C), 伴随有分别为 508.0 焦耳/g 和 555.9 焦耳/g 的焓 (平均 532.0 焦耳/g)。此放热转变的开始温度分别为 59.24°C 和 57.61°C (平均 58.43°C)。

[0308]

标示	平均抚熟时间 (min)
实施例 8 部分 A	3.468+/-0.0045
实施例 8 部分 B	6.433+/-0.165
实施例 8 部分 C	6.024+/-0.0508
实施例 8 部分 D	3.162+/-0.0344

[0309] 实施例 9

[0310] A. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚酰胺固化剂制备的透明, 无填料铸件的耐溶剂性, 抗湿性和耐腐蚀性测试

[0311] 从在实施例 7 部分 A 中使用所述实施例中提供的方法制备的透明, 无填料铸件切

割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。将所有测试件擦干净,然后称重,之后放入 4 盎司玻璃瓶或塑料(高密度聚乙烯)瓶中,如以下具体说明的。将容纳试样的各个玻璃瓶分别装入 50mL 的二氯甲烷,甲苯,丙酮,或在 DI 水中的 5 重量%乙酸,然后密封。将容纳试样的各个塑料瓶分别装入 50mL 的 DI 水或在 DI 水中的 5 重量%氢氧化钠(97%),然后密封。将所有瓶保持在 23.5°C,但是将容纳 DI 水的瓶保持在处于 50°C 的烘箱中。在 24hr, 48hr, 144hr, 504hr 之后,和仅对于 5% 乙酸, 5% NaOH 和 50°C DI 水另外 52 天之后,将每个试样移出,吸干,观察任何变化,称重,然后重新放回瓶中,继续测试。得到以下结果:

[0312]

测试介质	重量变化(%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--	a	--	--	--	--
二氯甲烷	a	--	--	--	--
甲苯	+0.378	+0.850	+2.980	+9.712	--
丙酮	+5.187	+7.689b	+13.791b	+16.537c	--
5 % 乙酸	+7.105	+10.428	+18.750b	+38.328d	+42.32e
5 % NaOH	+0.184	+0.280	+0.525	+1.076	+1.72
DI 水(50°C)	+1.071	+1.506	+2.490	+2.890	+2.73

[0313] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂,终止测试,<sup>b</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃(windowpane)”,

[0314] <sup>c</sup> 溶剂“窗玻璃”在 216hr 后消失,橡胶状,

[0315] <sup>d</sup> 现在没有溶剂“窗玻璃”,橡胶状,<sup>e</sup> 橡胶状,内部裂缝

[0316] B. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量%共混物及改性脂环族胺固化剂制备的透明,无填料铸件的耐溶剂性,抗湿性和耐腐蚀性测试

[0317] 从在实施例 7 部分 B 中使用所述实施例中给出的方法制备的透明,无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在上述实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0318]

测试介质	重量变化(%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--	a	--	--	--	--
二氯甲烷	a	--	--	--	--
甲苯	-0.075	-0.075	+0.083	+0.456	--
丙酮	+9.379b	+12.948c	--	--	--
5 % 乙酸	+0.563	+0.840	+1.567	+2.909	+4.095
5 % NaOH	+0.246	+0.374	+0.663	+1.215	+1.56
DI 水(50°C)	+1.135	+1.450	+1.740	+0.944	+0.207d

[0319] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂,终止测试,<sup>b</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”,

[0320] <sup>c</sup> 在溶剂“窗玻璃”中的破裂,终止测试,<sup>d</sup> 在试样中的小“气泡”

[0321] C. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混

物及苯氨基醇固化剂制备的透明,无填料铸件的耐溶剂性,抗湿性和耐腐蚀性测试

[0322] 从在实施例 7 部分 C 中使用所述实施例中给出的方法制备的透明,无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在上述实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

测试介质	重量变化 (%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--	--	--	--	--	--
二氯甲烷	a	--	--	--	--
[0323] 甲苯	+17.500b	+26.115b	+38.506c	--	--
丙酮	+12.434b	+17.592b	+25.296d	--	--
5 % 乙酸	+0.412	+0.600	+1.097	+2.099	+3.21
5 % NaOH	+0.188	+0.278	+0.532	+1.015	+1.42
DI 水(50°C)	+0.649	+0.903	+1.364	+1.599	+1.59

[0324] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂,终止测试, <sup>b</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”

[0325] <sup>c</sup> 裂成两半,存在溶剂“窗玻璃”,终止测试

[0326] <sup>d</sup> 在一个角上的短裂缝,存在溶剂“窗玻璃”,终止测试

[0327] D. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂制备的透明,无填料铸件的耐溶剂性,抗湿性和耐腐蚀性测试

[0328] 从在实施例 7 部分 D 中使用所述实施例中给出的方法制备的透明,无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在上述实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0329]

测试介质	重量变化 (%) / 观察					
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	36 天	52 天
二氯甲烷	+13.878	a	--	--	--	--
甲苯	-0.072	-0.072	+0.080	-0.024	+0.064	+0.144b
丙酮	+0.072	+0.129	+0.402	+1.358	+2.121	+2.87c
5 % 乙酸	+0.607	+0.920	+1.657	+3.286	+4.307b	+5.27b
5 % NaOH	+0.112	+0.185	+0.361	+0.754	+0.995	+1.22
DI 水(50°C)	+0.543	+0.777	+1.416	+2.936	+3.567	+3.92

[0330] <sup>a</sup> 边缘碎裂,碎裂,终止测试, <sup>b</sup> 边缘碎片, <sup>c</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”

[0331] 比较试验 H

[0332] A. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量%共混物及聚酰胺固化剂制备的透明,无填料铸件的耐溶剂性,抗湿性和耐腐蚀性测试

[0333] 从在比较试验 G 部分 A 中使用所述比较试验中给出的方法制备的透明,无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0334]

测试介质	重量变化 (%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--					
二氯甲烷	a	--	--	--	--
甲苯	+0.076b	+0.236b	+0.867b	+4.400	--
丙酮	+5.210	+7.710c	+13.820c,d	--	--
5 % 乙酸	+7.439	+10.658	+19.005c	+37.539e	+40.83 g
5 % NaOH	+0.227	+0.345	+0.640	+1.280f	+2.03f
DI 水(50°C)	+1.261	+1.796	+2.890	+3.440	+3.31h

[0335] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂, 终止测试, <sup>b</sup> 细裂片脱离一个边缘,

[0336] <sup>c</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”, <sup>d</sup> 全部 4 个角破裂, 终止测试,

[0337] <sup>e</sup> 现在没有溶剂“窗玻璃”, 橡胶状, <sup>f</sup> 边缘碎片,

[0338] <sup>g</sup> 橡胶状, 内部裂缝, <sup>h</sup> 在试样中的“气泡”

[0339] B. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量% 共混物及改性脂环族胺固化剂制备的透明, 无填料铸件的耐溶剂性, 抗湿性和耐腐蚀性测试

[0340] 从在比较试验 G 部分 B 中使用所述比较试验中给出的方法制备的透明, 无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

测试介质	重量变化 (%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--					
二氯甲烷	a	--	--	--	--
甲苯	-0.077	-0.034	+0.145	+1.242	--
丙酮	+11.396b	+13.733c	--	--	--
5 % 乙酸	+0.612	+0.901	+1.614	+2.957	+4.104
5 % NaOH	+0.256	+0.401	+0.725	+1.270	+1.57
DI 水(50°C)	+1.189	+1.511	+1.650	+0.764	-0.059d

[0342] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂, 终止测试, <sup>b</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”,

[0343] <sup>c</sup> 在溶剂“窗玻璃”中破裂, 碎裂, 终止测试,

[0344] <sup>d</sup> “气泡”, 在试样中的微裂缝

[0345] C. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量% 共混物及苯氨基醇固化剂制备的透明, 无填料铸件的耐溶剂性, 抗湿性和耐腐蚀性测试

[0346] 从在比较试验 G 部分 C 中使用所述比较试验中给出的方法制备的透明, 无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0347]

测试介质	重量变化 (%) / 观察				
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	52 天
--					
二氯甲烷	a	--	--	--	--
甲苯	+20.080b	+31.192b,c	+40.728d	--	--
丙酮	+14.692b	+21.497b,e	--	--	--
5 % 乙酸	+0.529	+0.668	+1.223	+2.317	+3.49
5 % NaOH	+0.139	+0.234	+0.408	+0.816	+1.14
DI 水(50°C)	+0.708	+0.987	+1.389	+1.529	+1.54

[0348] <sup>a</sup> 在 7.2hr 后碎裂, 终止测试, <sup>b</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”,

[0349] <sup>c</sup> 溶剂“窗玻璃”, 围绕溶剂“窗玻璃”内部破碎,

[0350] <sup>d</sup> 碎成两半, 存在溶剂“窗玻璃”, 终止测试,

[0351] <sup>e</sup> 溶剂“窗玻璃, 全部 4 个角破裂, 终止测试

[0352] D. 使用含有低聚物组分的顺式、反式 -1,4- 环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与 DGE BPA 的 25/75 重量 / 重量% 共混物及聚亚烷基多胺固化剂制备的透明, 无填料铸件的耐溶剂性, 抗湿性和耐腐蚀性测试

[0353] 从在比较试验 G 部分 D 中使用所述比较试验中给出的方法制备的透明, 无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0354]

测试介质	重量变化 (%) / 观察					
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	36 天	52 天
--						
二氯甲烷	+17.622a	b	--	--	--	--
甲苯	-0.058	-0.050	-0.050	-0.008	+0.083	+0.182a
丙酮	+0.199	+0.340	+0.870	+2.668	+4.05c	+5.37c
5 % 乙酸	+1.059	+1.138	+1.986	+3.880	+5.068a	+6.17a
5 % NaOH	+0.133	+0.215	+0.406	+0.844	+1.101	+1.35a
DI 水(50°C)	+0.670	+0.942	+1.670	+3.389	+4.051	+4.40

[0355] <sup>a</sup> 边缘碎片, <sup>b</sup> 边缘碎片, 溶剂“窗玻璃”, 碎裂, 终止测试,

[0356] <sup>c</sup> 边缘碎片, 溶剂“窗玻璃”

[0357] E. 使用 DGE BPA 和聚亚烷基多胺固化剂制备的透明, 无填料铸件的耐溶剂性, 抗湿性和耐腐蚀性测试

[0358] 从在比较试验 G 部分 E 中使用所述比较试验中给出的方法制备的透明, 无填料铸件切割一组六块 1 英寸 × 0.5 英寸试件。使用在实施例 9 部分 A 中给出的方法测试所有测试件。得到以下结果:

[0359]

测试介质	重量变化 (%) / 观察					
	24 hr	48 hr	144 hr	504 hr	36 天	52 天
二氯甲烷	+5.572	+9.908a	+23.506	b	--	--
甲苯	-0.073	-0.073	-0.081	-0.056	0.000	+0.056
丙酮	+0.024	+0.024	+0.112	+0.487	+0.837	+1.16
5 % 乙酸	+0.209	+0.321	+0.571	+1.157	+1.543	+1.88
5 % NaOH	+0.133	+0.187	+0.327	+0.685	+0.903	+1.10
DI 水(50°C)	+0.392	+0.600	+1.087	+2.398	+2.782	+2.95

[0360] <sup>a</sup> 在试样中的溶剂“窗玻璃”，其在暴露 72hr 后首次观察到，

[0361] <sup>b</sup> 溶剂“窗玻璃”，在 312hr 小时后破碎，终止测试，

[0362] 实施例 10

[0363] A. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂与 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚促进剂的抚熟时间的确定和 DSC

[0364] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (1.9869g, 0.01162 环氧当量) 与 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚 (0.1135g, 5phr) 合并并且彻底混合以提供均匀溶液。将三亚乙基四胺固化剂 (0.2836g, 0.01162 胺氢 eq) 加入并且彻底混合成制剂。三亚乙基四胺固化剂描述于实施例 3 部分 B 中。使用实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。使用制剂的 10.3mg 和 11.1mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。结果给出在实施例 10 结束处的表中。

[0365] B. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂与 2,4-二甲基苯酚促进剂的抚熟时间确定和 DSC

[0366] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (2.2345g, 0.0131 环氧当量) 与 2,4-二甲基苯酚 (0.1277g, 5phr) 合并并且彻底混合以提供均匀溶液。将三亚乙基四胺固化剂 (0.3189g, 0.0131 胺氢 eq) 加入并且彻底混合成制剂。三亚乙基四胺固化剂描述于实施例 3 部分 B 中。使用实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。使用制剂的 10.3mg 和 10.7mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。结果给出在实施例 10 结束处的表中。

[0367] C. 使用含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 与 DGE BPA 的 25/75 重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂与对甲苯磺酸单水合物促进剂的抚熟时间确定和 DSC

[0368] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (2.0315g, 0.0119 环氧当量) 与对甲苯磺酸单水合物 (0.1161g, 5phr) 合并并且彻底混合以提供悬浮液。将三亚乙基四胺固化剂 (0.2899g, 0.0119 胺氢 eq) 加入并且彻底混合成制剂。三亚乙基四胺固化剂描述于实施例 3 部分 B 中。使用实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。使用制剂的 9.9mg 和 14.6mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。结果给出在实施例 10 结束处的表中。

[0369] D. 使用含有低聚物组分的顺式、反式-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇单和二缩水甘油醚与双酚 A 的二缩水甘油醚的 25/75 重量/重量%共混物及聚亚烷基多胺固化剂和戊酸促进剂的抚熟时间确定和 DSC

[0370] 将来自实施例 7 部分 A 的母料的一部分 (2.3130g, 0.0135 环氧当量) 与戊酸

(0.1322g, 5phr) 合并并且彻底混合以提供均匀溶液。将三亚乙基四胺固化剂 (0.3301g, 0.0135 胺氢 eq) 加入并且彻底混合成制剂。所述固化剂描述于实施例 3 部分 B 中。使用实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。使用制剂的 9.6mg 和 12.4mg 部分完成的 DSC 分析表征放热固化。结果给出在下表中。

[0371]

标示	开始 °C	最大 °C	焓 焦耳/g	平均抚熟时间 min
实施例 10 A.	66.34a	97.15b	573.0c	2.711 +/- 0.0190
实施例 10 B.	50.21d	87.29e	541.4f	1.703 +/- 0.0167
实施例 10 C.	53.11g	89.58h	595.2i	1.523 +/- 0.0116
实施例 10 D.	50.30j	89.50k	522.11	2.354 +/- 0.019

[0372] <sup>a</sup> 66.19 和 66.49°C 的平均值, <sup>b</sup> 96.72 和 97.58°C 的平均值, <sup>c</sup> 573.0 和 573.0 焦耳/g 的平均值,

[0373] <sup>d</sup> 49.29 和 51.12°C 的平均值, <sup>e</sup> 87.11 和 87.47°C 的平均值, <sup>f</sup> 530.8 和 551.9 焦耳/g 的平均值,

[0374] <sup>g</sup> 54.09 和 52.12°C 的平均值, <sup>h</sup> 89.54 和 89.62°C 的平均值, <sup>i</sup> 707.5 和 482.9 焦耳/g 的平均值,

[0375] <sup>j</sup> 49.37 和 51.22°C 的平均值, <sup>k</sup> 88.99 和 90.00°C 的平均值, <sup>l</sup> 517.6 和 526.6 焦耳/g 的平均值

[0376] 比较试验 I- 使用双酚 A 的二缩水甘油醚和聚亚烷基多胺固化剂的抚熟时间确定

[0377] 将在实施例 7 部分 A 中描述的 DGE BPA 的一部分 (1.9579g, 0.01064 环氧当量) 与三亚乙基四胺固化剂 (0.2596g, 0.01064 胺氢 eq) 合并。使用的固化剂描述于实施例 3 中。使用实施例 8 部分 A 的方法确定抚熟时间。得到 2.592min +/- 0.0216min 的抚熟时间。

[0378] 实施例 11- 含有低聚物组分的 CHDM DGE 与 DGE BPA 的共混物的制备和粘度表征

[0379] 通过混合含有低聚物组分的 CHDM DGE 与实施例 1 部分 B 中所述 DGE BPA 制备一系列共混物。含有低聚物组分的 CHDM DGE 的 GC 分析揭示了 95.8 面积% CHDM DGE (对于 4 种单独的异构体, 24.39, 32.61, 12.42, 和 26.38 面积%), 3.7 面积% 低聚物 (> 46 种少量组分), 余量为几种少量杂质。滴定显示 27.74% 环氧化物 (155.13EEW)。粘度 (25°C) 平均为 86cp。通过下列方法制备共混物: 分别混合 0.200g (10 重量%), 0.500g (25 重量%), 或 1.000g (50 重量%) 的含有低聚物组分的 CHDM DGE 与 1.800g, 1.500g 或 1.000g 的 DGE BPA。对于共混物测量以下粘度 (25°C):

[0380]

共混物中的 CHDM DGE (重量%)	粘度 cp
10	3550
25	1617.5
50	496.7

[0381] 实施例 12- 含有低聚物组分的 CHDM MGE 和 CHDM DGE 混合物 ( 通过路易斯酸催化的偶联和环氧化反应制备 ) 与 DGE BPA 的共混物的制备和表征

[0382] 通过下列方法制备环氧树脂 : 路易斯酸催化的表卤代醇 (epi) 和 CHDM 的偶联, 在偶联反应中使用氯化锡 (IV), 接着是环氧化反应。GC 分析揭示了存在 0.06 面积% 未反应的 CHDM, 4.19 面积% CHDM MGE, 58.73 面积% CHDM DGE, 36.79 面积% 低聚物, 余量为几种少量组分。分析离子的和可水解的及总的氯化物, 给出没有可检测的可水解氯化物, 没有可检测的离子氯化物和 3.52% 总的氯化物。产物的等分样品的滴定显示 27.42% 环氧化物 (156.93EEW)。在 I. C. I. 锥板粘度计上确定产物的 2 份独立等分样品在 25°C 的粘度, 其分别提供 65cp 和 66cp 的平均值。通过滴定分析商品级 DGE BPA 为 23.097% 环氧化物 (186.30EEW)。DGE BPA 的运动粘度为 9659cSt (25°C)。使用用于透明和不透明液体的运动粘度的 ASTM D445-06 标准测试方法 ( 及动态粘度的计算 )。使用这些组分, 制备共混物并且测量运动粘度, 如下 :

CHDM MGE & CHDM DGE 混合物 重量% (g)	运动粘度 cSt (25°C)	密度 g / mL (25°C)	计算粘 度 cp (25°C)
无	9659	1.157 a	11176
1.00 (0.40)	9151	1.15642 b	10582
3.00 (1.24)	7050	1.15526 b	8145
5.00 (2.11)	6293	1.1541 b	7263
7.00 (3.01)	5059	1.1529 b	5833
10.00 (4.44)	3987	1.1512 b	4590
15.00 (7.06)	2711	1.1483 b	3113
20.00 (10.00)	1962	1.1454 b	2247
30.00 (17.14)	1085	1.1396 b	1236
100.00	63.38	1.099 a	65, 66c

[0383] <sup>a</sup> 测量值, <sup>b</sup> 外推值, <sup>c</sup> 测量的 I. C. I. 锥板粘度

[0385] 对于本领域技术人员明显的是, 在不偏离本发明的范围的情况下, 可以在上述组合和方法中进行某些变化。因此意欲将本文中公开的所有事件理解为仅是示例性的而不限制请求保护的范围。此外, 本发明的组合和方法不受以上阐述的具体实施例包括它们提及的表格所限。而是, 这些实施例和它们提及的表格是对本发明的组合和方法的示例。