

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 59/18



[12] 发明专利申请公开说明书

C08G 59/62 C07C211/13
C07C215/18 C07C215/50

[21] 申请号 01806990.8

[43] 公开日 2003 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 1419573A

[22] 申请日 2001.3.15 [21] 申请号 01806990.8
[30] 优先权
[32] 2000. 3.24 [33] DE [31] 10014655.4
[86] 国际申请 PCT/EP01/02986 2001.3.15
[87] 国际公布 WO01/72869 英 2001.10.4
[85] 进入国家阶段日期 2002.9.23
[71] 申请人 范蒂科公司
地址 德国贝格卡门
[72] 发明人 W·舍尔策尔 J·沃勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 14 页

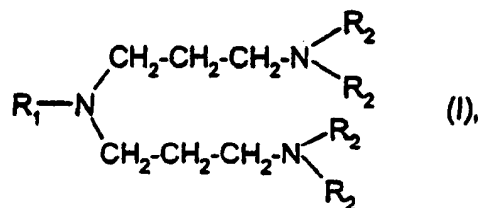
[54] 发明名称 以烷基二亚丙基三胺为基础的曼尼希碱和其它化合物

[57] 摘要

本发明涉及使用烷基二亚丙基三胺制备的曼尼希碱和烷基二亚丙基三胺与丙烯腈和环氧乙烷或环氧丙烷的加成化合物(加合物),由此通过平均具有至少一个环氧基/分子的环氧化合物的进一步加成获得的产物,和这些产物作为可固化的环氧树脂体系的硬化剂的用途。

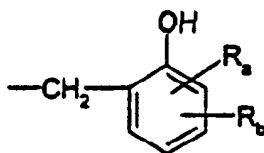
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 包括一种或多种式 (I) 的化合物的产物:



5 其中 R_1 是具有 8 - 22 个碳原子的烷基, 和 50 - 90 % 的产物的 R_2 基团表示氢原子和产物的剩余 R_2 基团表示选自以下各项的基团:

a) 下式的基团:



10 其中 R_3 和 R_4 各自独立是氢原子或具有 1 - 22 个碳原子的脂族、环脂族、芳族或芳脂族基团,

b) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_c)-\text{OH}$ 的基团, 其中 R_c 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, 和

c) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ 的基团.

15 2. 根据权利要求 1 的产物, 其中 60 - 85 %, 优选 65 - 80 % 的产物的 R_2 基团表示氢原子.

3. 式 (I) 的化合物形式的权利要求 1 的产物, 其中产物的 R_2 基团的 2 个或 3 个, 优选 3 个表示氢原子.

4. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的产物, 其中 R_1 是具有 12 - 22 个碳原子的烷基, 它任选是支化的和任选含有重键.

20 5. 通过使权利要求 1 - 4 的产物与平均含有至少一个环氧基/分子 的环氧化合物反应可获得的产物, 选择环氧化合物的量, 使得 50 - 80 % 的反应产物的 R_2 基团表示氢原子.

6. 根据权利要求 1 - 5 的一种或多种产物单独或以任意需要的组合作为环氧树脂的硬化剂的用途.

25 7. 包括以下组分的可固化的组合物:

a) 权利要求 1 - 5 的至少一种产物, 和

b) 在分子中平均具有一个以上环氧基的至少一种环氧化合物, 和
任选

c) 改性剂, 如稀释剂和其它常用助剂和添加剂。

8. 根据权利要求 7 的可固化组合物, 其中组分 b) 是以双酚 A、双
5 酚 F 或酚醛清漆为基础的缩水甘油醚。

9. 通过权利要求 7 或 8 的组合物的热固化可获得的产物。

以烷基二亚丙基三胺为基础的曼尼希碱和其它化合物

5 本发明涉及使用烷基二亚丙基三胺制备的曼尼希碱和烷基二亚丙基三胺与丙烯腈和环氧乙烷或环氧丙烷的加成化合物（加合物），由此通过平均具有至少一个环氧基/分子的环氧化合物的进一步加成获得的产物，和这些产物作为环氧树脂的硬化剂的用途和最后使用这些可固化的组合物生产固化产物的方法。

10 以胺固化剂和环氧树脂为基础的可固化组合物在工业中广泛用于涂布和处理金属和矿物基材。用作胺固化剂的尤其是脂族，环脂族或芳族胺以及可以含有或不含咪唑啉基的聚氨基酰胺。

以那些胺为基础的可固化组合物的机械和物理性能对于许多应用来说是足够的。

15 然而，尤其在涂料的领域中，对于表面耐久，即甚至对难以涂布的基材，例如潮湿基材或未进行预处理的金属片也表现良好的粘合力，和提供基材的最佳保护，例如防腐的粘结剂体系存在着需求。对于在低温下在施涂于基材之后的粘结剂体系的固化的快速开始也存在着需求，例如为了提供快速的装载能力或使得可以涂罩面漆。

20 尤其对于外部应用，还未固化的薄膜的高度早期耐水性（例如通过高相对大气湿度下的液滴形成来测定）是重要的标准，低粘度粘结剂就是如此，使得该粘结剂还能够甚至在低温下加工。低温理解为指一般低于 15℃ 的温度。以多胺和烷基酚为基础的高粘性曼尼希碱因此不太适合于这种外部应用。而且，它们具有高色值和在许多情况下表现了对上述基材的附着力和对后续施涂的表面涂层的低劣附着力。

25 作为具有相对良好的防腐蚀和甚至对难粘基材的有效附着力的环氧树脂的硬化剂，已知有通常含有咪唑啉基的聚氨基酰胺。这些化合物通过一般不饱和的长链脂肪酸与多亚乙基多胺的缩合来制备。这些化合物的缺点是它们在低温下（低于 15℃）的高粘度及固化和完全固化的起始速度慢。这些化合物还具有相对高的色值。

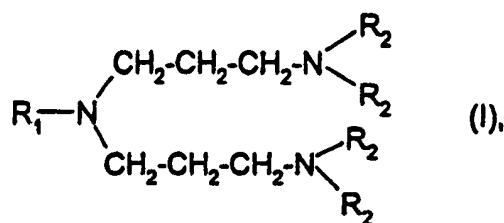
30 本发明的发明因此是克服这些缺点。

该问题通过提供本发明的烷基二亚丙基三胺型化合物和它们与平

均含有至少一个环氧基/分子的环氧化合物的加合物来解决。

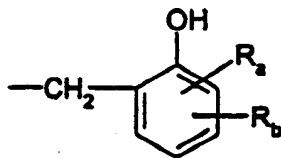
令人惊奇地是，已经发现，虽然本发明的烷基二亚丙基三胺型化合物在它们的结构上类似于含有或不含咪唑啉的聚氨基酰胺，但它们具有显著更高的固化和完全固化的起始速度，尤其在低于 15℃ 的低温下。而且，这些化合物比较而言具有明显更低的粘度和色值。

本发明涉及包括一种或多种式 (I) 的化合物的产物：



其中 R_1 是具有 8-22，优选 12-22 个碳原子的烃基，和 50-90% 的产物的 R_2 基团表示氢原子和产物的剩余 R_2 基团表示选自以下各项的基团：

a) 下式的基团：



其中 R_a 和 R_b 各自独立是氢原子或具有 1-22，优选 1-12 个碳原子的脂族、环脂族、芳族或芳脂族基团，

b) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_c)-\text{OH}$ 的基团，其中 R_c 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ，和

c) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ 的基团。

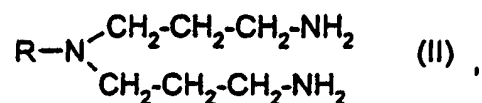
产物因此包括式 I 的单个 (discrete) 化合物的全部组成，它们理论上具有 0、1、2、3 或 4 个胺氢原子，然而，作为在总量范围内的统计平均值，这些化合物具有 50-90% 胺氢原子。

优选的是包括一种以上的式 (I) 的化合物的产物，其中 60-85%，优选 65-80% 的产物的 R_2 基团表示氢原子。

还优选的是式 (I) 化合物形式的产物，其中产物的 R_2 基团的两个或三个，优选三个表示氢原子。

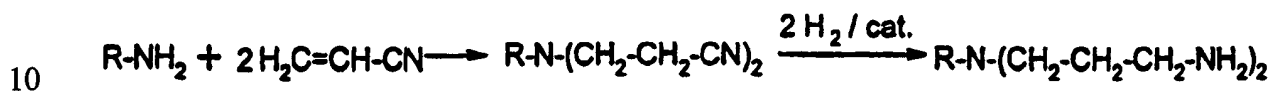
作为制备本发明的通式 (I) 的产物的起始原料，使用通式 (II)

的烷基二亚丙基三胺:



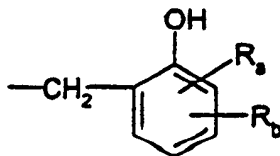
其中 R 是具有 8 - 22, 优选 12 - 22 个碳原子的烃基。

- 5 式 (II) 的化合物通常根据本身已知的方法通过胺 (脂肪胺) 的氰基乙基化和后续的氢化来制备。在那些方法中, 脂肪胺的胺与丙烯腈反应, 然后氰基在催化剂的存在下被氢化。反应顺序能够如以下按照图式来表示:



- 优选用作氰基乙基化的起始原料的所谓脂肪胺是长链伯烷基胺的混合物, 由如在植物和动物物质中存在的具有偶数碳原子的中级和高级脂肪酸的混合甘油酯获得。例如, 牛油含有几乎 100% (酯化) 的具有 14、16 和 18 个碳原子的碳链长度的脂肪酸。从牛油获得的牛油脂肪胺可以作为牛油脂肪胺, 例如 Genamin ®TA100 (Clariant) 商购。因此, 如果天然产物的脂肪胺用作制备式 (II) 的胺的起始原料, 则通式 (II) 的产物包括不同链长 R 的化合物的混合物。链 R 具有大约 8 到 20 个碳原子, 具有最多大约 22 个碳原子, 并且可以是饱和或具有重键和可以是直链或支化的。除了牛油脂肪胺以外, 能够根据本发明使用的商购脂肪胺的实例是饱和的直链脂肪胺, 如十二烷基胺和十四烷基胺, 饱和支化脂肪胺, 如异十三烷基胺, 不饱和脂肪胺和饱和脂肪胺以及脂肪胺混合物, 如椰油脂肪胺、油胺、菜油脂肪胺和硬脂胺。

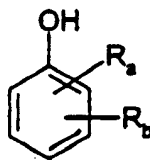
其中产物的一些 R₂ 基团的表示氢原子和产物的剩余 R₂ 基团表示下式基团的式 (I) 的产物是所谓的曼尼希碱:



其中 R_a 和 R_b 各自独立是氢原子或具有 1 - 22, 优选 1 - 12 个碳原子的

脂族、环脂族、芳族或芳脂族基团。它们以本身已知的方式，例如通过取式 (II) 的化合物，然后添加酚衍生物和将它在升高的温度下溶解来制备。在下一步中，以使得放热反应的温度不超过 100℃ 来按份添加颗粒形式的低聚甲醛。一旦添加完，经 1 小时的过程将反应混合物逐渐加热到 150℃，附带蒸馏掉所形成的反应水。反应的成功和完全能够通过参照所收集的水量来监测。其它可行的制备方法包括在添加胺之前先使酚衍生物与醛完全或部分反应的方法；还有，在添加酚衍生物之前使胺和甲醛首先反应的方法；和最后所有三种起始原料的同时控制合并和反应的方法。应该选择所使用的三胺和酚衍生物起始原料的摩尔比，使得所得产物仍然含有所用烷基二亚丙基三胺的两个伯胺的原始氢原子的 50-90%，优选 60-85%，尤其 65-80%。还能够选择所用三胺和酚衍生物起始原料的摩尔比，使得在所得产物中，50-75% 的 R_2 基团（对应于两个或三个，优选三个）表示氢原子。还可使用的是来自其中每 mol 酚组分还添加 2 或 3mol 的通式 (II) 的胺化合物的酚的曼尼希碱。在酚的情况下，例如，可以添加 1, 2 或 3mol 的胺化合物，而例如在邻或对甲酚基的情况下，可以仅添加 1 或 2mol 的胺化合物，例如在 2, 6-二甲基酚的情况下，可以仅添加 1mol 的胺化合物。胺: 醛: 酚的摩尔比因此能够在 1:1:1 到 3:3:1 之内变化。优选，醛以相对于酚的等摩尔量使用。根据本发明，醛还可以以过量使用。在该情况下，优选的是最多 0.5mol 的醛过量/mol 酚。

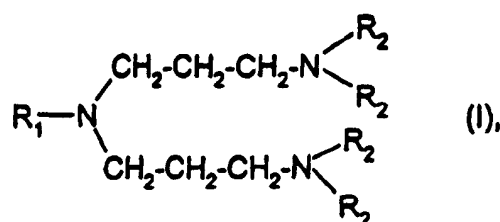
作为酚组分，可以使用具有键接于至少一个芳环的至少一个羟基的任何芳族化合物。芳环可以携带一个或多个基团，例如烷基。单核芳族基团能够用下式来说明：



其中 R_2 和 R_6 各自独立是氢原子或具有 1-22 个碳原子的基团。该基团能够是线性、支化或芳族的。单核酚的实例包括酚，邻、间或对甲酚，异构二甲酚类，烷基酚，如正或异丁基酚、辛基酚、壬基酚或十二烷基酚。

能够使用的多元酚包括在分子中具有至少两个酚单元的多核酚，其中氢原子必须存在于羟基的邻或对位。它们的实例是 4,4'-二羟基联苯，4,4'-二羟基二苯基醚，4,4'-二羟基二苯基甲烷，双酚 A 和 4,4'-二羟基二苯基砜，以及称之为酚醛清漆的酚和甲醛的缩合产物。优选的是双酚 A 和双酚 F。

包括一种或多种下式 (I) 的化合物的产物是加合反应产物（加合物）：

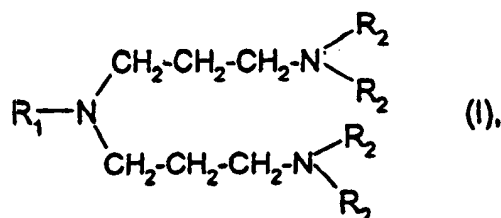


- 10 其中产物的一些 R_2 基团表示氢原子和产物的其余 R_2 基团表示式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_c)-\text{OH}$ 的基团，其中 R_c 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。加合物根据本身已知的方法，通过取式 (II) 的化合物和然后添加液体或气体形式的环氧乙烷和/或环氧丙烷来制备。

- 15 选择所使用的三胺和环氧乙烷或环氧丙烷起始原料的摩尔比，使得所得产物仍然含有所用烷基二亚丙基三胺的两个伯胺的原始氢原子的 50-90%，优选 60-85%，尤其 65-80%。还能够选择所使用的三胺和环氧乙烷或环氧丙烷起始原料的摩尔比，使得在所得产物中，50-75% 的 R_2 基团（对应于 2 或 3 个，尤其 3 个）表示氢。

包括一种或多种下式 (I) 的化合物的产物也是加成反应的产物：

20

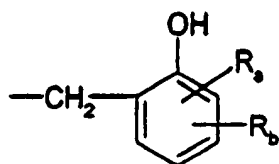


- 25 其中产物的一些 R_2 基团表示氢原子和产物的其余 R_2 基团表示式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ 的基团。这些产物通过取式 (II) 的化合物和然后在稍微升高的温度下（大约 30-45℃）在 1 小时的过程中添加丙烯腈来制备。在随后搅拌后，然后使反应混合物冷却到室温。选择所使用的三胺和丙

烯腈起始原料的摩尔比,使得所得产物仍然含有所用烷基二亚丙基三胺的两个伯胺的原始氢原子的 50-90%,优选 60-85%,尤其 65-80%。还能够选择所使用的三胺和丙烯腈起始原料的摩尔比,使得在所得产物中,50-75%的 R_2 基团(对应于 2 或 3 个,优选 3 个)表示氢原子。

本发明还涉及可通过使包括一种或多种式 (I) 的化合物的产物与平均含有至少一个环氧基/分子的环氧化合物反应获得的产物,其中 R_1 是具有 8-22,优选 12-22 个碳原子的烃基,和 50-90% 的产物的 R_2 基团表示氢原子和产物的其余 R_2 基团表示选自以下各项的基团:

10 a) 下式的基团:



其中 R_5 和 R_6 各自独立是氢原子或具有 1-22,优选 1-12 个碳原子的脂族、环脂族、芳族或芳脂族基团,

15 b) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_c)-\text{OH}$ 的基团,其中 R_c 是 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, 和

c) 式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ 的基团,

选择环氧化合物的量,使得 50-80% 的反应产物的 R_2 基团表示氢原子。

优选的是使用式 (I) 的产物,其中 R_1 是具有 12-22 个碳原子的烃基和其中 60-85%,优选 65-80%,尤其三个,的 R_2 基团表示氢原子。根据已知方法制备包括平均含有至少一个环氧基/分子的环氧化合物的本发明的加合物,其中在搅拌下,理想地在 50-100°C 下,将环氧化合物滴加到上述作为起始原料使用的通式 (I) 的烷基二亚丙基三胺衍生物中,然后在相同温度下将混合物搅拌大约 30 分钟,直到完成加成反应为止。环氧化合物的用量通过一方面考虑环氧化合物的环氧官能度和另一方面考虑所得加合物的所需 N-H 官能度来决定。所需 N-H 官能度应该是 2 或 2 以上。

用于式 (I) 的上述产物的加成反应的环氧化合物是具有至少一个环氧基/分子的已知商购产物。根据本发明,优选的是以单或多元酚,

例如苯酚，甲酚，双酚 A，双酚 F，酚醛清漆，具有 4-18 个碳原子的单或多羟基脂族醇，例如丁醇，丁二醇，己醇，己二醇，具有 8-18 碳原子的链长的脂肪醇，聚氧化亚烷基二醇，如二甘醇，二丙二醇，聚氧化丙烯二醇，聚氧化乙烯二醇，二甘醇单丁基醚，和通过直接环氧化制备的环氧化合物如氧化苯乙烯为基础的缩水甘油醚。

根据本发明，有可能使用上述产物的任何一种作为环氧化合物的硬化剂，其中 NH 官能度是 2 或 2 以上。因此，有可能使用包括通式 (I) 的一种或多种化合物的产物和由那些产物与环氧化合物衍生的加合物。还有可能使用上述烷基二亚丙基三胺衍生物的两种或多种的任何可能组合作为环氧化合物的硬化剂。

加成度能够在一定限度内变化，一方面受所使用的式 (I) 的胺化合物之一的 NH 官能度和另一方面受所使用的环氧化合物的环氧官能度的影响，此外能够根据其中可固化组合物所要应用的特定领域来选择。

当使用 0.1-1mol 环氧化合物/mol 胺化合物时，一般获得了适合的结果，使得在所得加合物中平均具有 2 个以上游离胺氢原子。

本发明因此还涉及包括以下组分的可固化组合物：

- a) 选自上述式 (I) 的产物和由此通过平均具有至少一个环氧基/分子的环氧化合物的进一步加成获得的产物，和
- b) 在分子中平均具有一个以上环氧基的至少一种环氧化合物，和任选
- c) 改性剂，如稀释剂和其它常用助剂和添加剂。

本发明还涉及可通过本发明的可固化组合物的热固化获得的产物。

对于本发明的可固化组合物来说，除了本发明的硬化剂以外，还可以使用其它已知的胺环氧树脂硬化剂。改性剂 c) 能够同等地加到硬化剂 a)，树脂 b)，或可固化组合物中，除其它固化剂以外。

优选将本发明的产物 a) 与组分 c) 一起调节到 50-100 重量份的硬化剂/100g 环氧树脂 b) 的优选混合比。根据所需成品性能的调节，混合比还可以低于 50 重量份或高于 100 重量份的硬化剂/100g 树脂 b)。

稀释剂的量应不超过 40%，基于硬化剂，因为机械性能否则会下降太大。

本发明的通式(I)的产物和/或其加合物和任选的其它胺固化剂的反应性基团与组分b)的环氧基的比率优选是相等的。然而,再次取决于所需性能的调节,在一些情况下,有可能明显偏离相等,要么在它至少,要么在它之下。

5 作为稀释剂,可以使用在完全固化后大部分保留在硬质体中的化合物,例如高沸点醇和醚,如苺醇,乙二醇,丙二醇,丁基二甘醇等,和在固化过程中从涂层中大部分蒸发的化合物,例如二甲苯,丁醇,甲氧基丙醇和水。

为了调节成品性能,作为其它胺组分,还能够使用任何常用胺,
10 例如多亚乙基多胺,如二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺等;多亚丙基多胺,如二亚丙基三胺,三亚丙基四胺,和通过多胺,尤其亚乙基二胺的氰基乙基化和后续的完全或部分氢化获得的多胺;脂族胺,如二氨基乙烷,二氨基丙烷,新戊烷二胺,二氨基丁烷,六亚甲基二胺,2,2,4(2,4,4)-三甲基六亚甲基二胺-1,6;环脂族多胺,
15 如异佛尔酮二胺,二氨基环己烷,降冰片烷二胺,3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环[5.2.1.0]癸烷,(TCD-二胺),1,3-双(氨基甲基)环己烷,双(氨基甲基环己基)甲烷;杂环多胺,如N-氨基乙基哌嗪,1,4-双(氨基丙基)哌嗪;芳脂族胺,如苯二甲胺;聚氧化亚烷基多胺;芳族胺,如二氨基二苯基甲烷;可以含有或不含咪唑啉的聚氨基酰胺,如单或二聚
20 脂肪酸与多亚乙基多胺的缩合产物。

根据本发明共同使用的环氧化合物是平均具有一个以上环氧基/分子的商购产物,它们由单和/多元和/或多核酚,尤其双酚和酚醛清漆衍生而来,如双酚A的二缩水甘油醚和双酚F的二缩水甘油醚。这些环氧化合物的综合名单能够在手册“Epoxid-verbindungen und
25 Epoxidharze”,A.M. Paquin, Springer Verlag Berlin, 1958, Chapter IV中和在Lee & Neville, “Handbook of Epoxy Resin”, 1967, Chapter 2中找到。还可能使用两种或多种环氧化合物的混合物。根据本发明,优选的是以双酚A,双酚F或酚醛清漆为基础的缩水甘油醚与所谓的反应性稀释剂,如酚的单缩水甘油醚或以一或多元脂族或环脂族醇为基础的缩水甘油醚的混合物。这些反应性稀释剂的实例例如包括苯基缩水甘油醚,甲酚基缩水甘油醚,对叔丁基苯基缩水甘油醚,丁基缩水甘油醚,C₁₂₋₁₄醇缩水甘油醚,丁二醇二缩水甘油醚,
30

己二醇二缩水甘油醚，环己烷二甲醇二缩水甘油醚，和以聚乙二醇或聚丙二醇为基础的缩水甘油醚。如果必要，环氧树脂的粘度能够通过添加这些反应性稀释剂来进一步降低。

还可以将常用助剂和添加剂加到本发明的可固化组合物中，例如
5 填料，如在该领域中通常的粒度分布内的黄铁矿，砂，硅酸盐，石墨，二氧化硅，滑石，云母等，以及颜料，染料，稳定剂，流动改进剂/增塑剂，非反应性增量树脂和软化剂。助剂和添加剂相对于树脂/硬化剂混合物的用量将取决于所希望的预期用途，和使用的主要条件和所要获取的材料性能，并且对本领域中的熟练人员来说是已知的。

10 以多胺和烷基酚为基础的曼尼希碱是高粘性的和具有高色值。相反，称为曼尼希碱的本发明的式(I)的产物，以及它们与环氧化合物的加合物令人惊奇地具有非常低的粘度并且是浅色的。它们还令人惊奇地表现了低温下的快速固化与长存放期的结合。本发明的曼尼希碱还具有高度的早期耐水性。作为上述性能结合的结果，本发明的曼尼
15 希碱特别适于在困难气候条件下的低温固化。例如，由四亚乙基四胺和脂肪酸胺衍生的聚氨基酰胺具有高粘度。脂肪胺在它们的结构上非常类似于那些产物。相反，式(I)的产物(称之为脂肪胺烷氧基化物)和它们与环氧化合物的加合物令人惊奇地具有非常低的粘度并且是浅色的。与聚氨基酰胺/咪唑啉相比，本发明的脂肪胺烷氧基化物还具有
20 显著改进的固化速度。最后，这些化合物具有长存放期，良好的早期耐水性和对金属和矿物基材良好的附着力。作为上述性能的结合的结果，根据本发明的脂肪胺烷氧基化物例如适合在保护表面涂层和结构中作为环氧树脂的硬化剂，即使在困难的外部条件下。

另一方面，本发明的式(I)的脲，因此其中产物的一些 R_2 基团表示
25 氢原子和产物的其余 R_2 基团表示式 $-CH_2-CH_2-CN$ 的基团的式(I)的产物，以及它们与环氧化合物的加合物，与结构类似的聚氨基酰胺/咪唑加合物相比令人惊奇地具有非常低的粘度和良好的固化速度。本发明的脲还具有长存放期，并且在低至大约 $15^{\circ}C$ 的温度下，具有与对各种基材的优异附着力相关的良好表面性能。它们因此适合用于需要表面
30 面耐久的环氧树脂/硬化剂体系的任何地方。

由于它们的性能，本发明的产物的共同特征是：它们尤其适合作为因为困难的气候条件而要求特殊性能的粘结剂体系的硬化剂。

分析方法

粘度

使用 Haake RV20 旋转粘度计根据生产商的说明书来测量。

色值

- 5 根据 DIN 53 995, 使用 Lovibond 颜色测定装置 (Gardner 色值, APHA 色值) 来测量。

胺值

根据 DIN 16 945 测量。

Tecam 值

- 10 在 23℃ 和 50 % 相对大气湿度下使用 Tecam 胶凝计时器 GT3 (Techne, Cambridge, GB) 测量胶凝时间值。树脂和硬化剂和促进剂的样品混合物 = 250g。

肖氏 D 硬度

- 15 在 1 天后和在 2 天后, 以及在 70℃ 下储存 2 天和 24 小时后, 使用 38009 型装置 (Karl Frank GmbH) 对 30mm 直径和 6mm 厚度的试样进行测量。

早期耐水性/薄膜接触水时的变白

样品制备:

- 20 将计算量的环氧树脂和胺硬化剂称量到混合容器中, 再用刮勺充分混合大约 2 分钟, 在其中没有引入过量的空气。局部不均匀以条纹的形式表现出来, 并且应该被避免。

将 500µm 薄膜拉伸框架 (Erichsen) 放置于已用丙酮清洗和然后干燥的玻璃板上, 引入大约 15g 的反应性混合物, 再在游离表面上平衡地拉伸。新涂布的玻璃板立即放入适当气候控制的室中, 一般在 23℃ 下的大约 95 % 和在 10℃ 下的大约 80 % 的相对大气湿度 (A)。

- 25 为了评价早期耐水性, 在 24 小时固化后, 将玻璃板放回到试验实验室中。

对该试验给予评价值 (按照 DIN 53230 的模式):

0 = 没有缺陷; 最高达 5 = 最严重的缺陷。

对于微细区别, 例如在对比样品的情况下, 0.5 的分级也是可能的。

- 30 用移液管将 0.5ml 的完全去离子水施于各板上的位置, 和在 60 分钟后使用纤维素软填絮轻擦干燥。

在施与水的位置进行薄膜的着色/变白程度的评价。

实施例

实施例 1 (曼尼希碱)

将 392g (大约 1mol) 的通过使牛油脂肪胺 (具有 14-20 个碳原子的饱和和不饱和烷基胺的混合物) 与丙烯腈反应和氰基的后续氢化反应制备的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺投入反应容器中。加入 94g (1mol) 的固体形式的苯酚和在大约 50℃ 下溶解。然后按份加入 30g (1mol) 的粒状低聚甲醛, 使得反应温度不超过 100℃。在添加完后, 经大约 1 小时的过程, 将反应混合物加热到高达 150℃, 在这期间, 蒸馏掉反应水。馏出物重 18g。

10 实施例 2 (曼尼希碱)

与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

392g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺, 108g 的邻甲酚 (1mol) 和 30g (1mol) 的低聚甲醛。

实施例 3 (曼尼希碱)

15 与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

392g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺, 114g 的双酚 F (0.5mol) 和 30g (1mol) 的低聚甲醛。

实施例 4 (曼尼希碱)

与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

20 392g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺, 94g 的苯酚 (1mol) 和 35g (1.17mol) 的低聚甲醛。

实施例 5 (曼尼希碱)

与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

25 392g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺, 113g 的苯酚 (1.2mol) 和 39g (1.3mol) 的低聚甲醛。

实施例 6 (曼尼希碱)

与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

299g 的 N,N-双氨基丙基十二烷基胺 (大约 1mol), 94g 的苯酚和 30g (1mol) 的低聚甲醛。

30 实施例 7 (曼尼希碱加合物)

与实施例 1 类似, 使以下物质反应:

取 90g (大约 0.18mol) 的实施例 1 的曼尼希碱, 再加热到 80℃。

在持续搅拌下加入 10g 的甲酚基缩水甘油醚 (0.06mol)。当添加完后，保持搅拌另外 1 小时。

实施例 8 (曼尼希碱 + 增塑剂)

将 90g 的实施例 1 的曼尼希碱和 10g 的苺醇在大约 40℃ 下匀化。

5 **实施例 9 (ACN 加合物 + 增塑剂)**

将 392g (大约 1mol) 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺投入反应容器中。在加热到大约 30℃ 后，在 1 小时的过程中连续添加 53g 的丙烯腈 (ACN, 1mol)。然后将加合物冷却到室温，然后将 111g 的苺醇搅拌到其中。

10 **实施例 10 (ACN 加合物 + 增塑剂)**

与实施例 9 类似，使以下物质反应：

299g 的 N,N-双氨基丙基十二烷基胺 (大约 1mol)，53g 的丙烯腈 (1mol) 和 100g 的苺醇。

实施例 11 (ACN 加合物 + 增塑剂)

15 **与实施例 9 类似，使以下物质反应：**

392g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺 (大约 1mol)，26.5g 的丙烯腈 (0.5mol) 和 100g 的苺醇。

实施例 12 (ACN 加合物 + 增塑剂)

与实施例 9 类似，使以下物质反应：

20 **299g 的 N,N-双氨基丙基十二烷基胺 (大约 1mol)，63.6g 的丙烯腈 (1.2mol) 和 100g 的苺醇。**

实施例 13 (ACN 加合物 + 环氧化物 + 增塑剂)

将 80g 的实施例 11 的丙烯腈加合物投入反应容器中，再与 10g 苺醇匀化。在加热到大约 70℃ 之后，在 15 分钟的过程内连续添加 10g 的双酚 A 的二缩水甘油醚 (eq: 0.54)，然后将混合物冷却到室温。

25 的双酚 A 的二缩水甘油醚 (eq: 0.54)，然后将混合物冷却到室温。

实施例 14 (环氧丙烷加合物 + 增塑剂)

将 83g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺的环氧丙烷加合物 (以已知方式从 1mol 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺与 0.5mol 的环氧丙烷制备) 和 17g 的苺醇在室温下匀化。

30 **实施例 15 (环氧乙烷加合物 + 增塑剂)**

将 82g 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺的环氧乙烷加合物 (以已知方式从 1mol 的 N,N-双氨基丙基牛油脂肪胺与 0.5mol 的环氧丙烷制

备)和18g的苺醇在室温下匀化。

实施例16(混合环氧乙烷/环氧丙烷加合物)

将82g的N,N'-双氨基丙基牛油脂肪胺的混合环氧乙烷/环氧丙烷加合物(以已知方式从1mol的N,N'-双氨基丙基牛油脂肪胺与0.25mol
5 环氧乙烷和0.25mol的环氧丙烷制备)。

实施例17(对比实施例)

工业聚氨基咪唑啉,其根据本身已知的方法通过三亚乙基四胺和牛油脂肪酸的缩合来制备。

实施例18(对比实施例)

10 工业聚氨基咪唑啉,其根据本身已知的方法通过三亚乙基四胺和二聚脂肪酸的缩合来制备。

实施例1-18的性能和测量结果列举在以下表1中。

表1: 性能

实施例/测量值	1	2	3	4	5	6
粘度(mPa.s)/25℃	430	480	2000	750	1200	370
胺值mg KOH/g	335	328	330	332	330	405
色值(Gardner)	2	3	4-5	2-3	2-3	1-2
g 硬化剂/100g 树脂 ¹	88	92	90	95	100	75
Tecam 值(min)	120	130	57	65	40	47
实施例/测量值	7	8	9	10	11	12
粘度(mPa.s)/25℃	1800	240	67	50	37	45
胺值mg KOH/g	300	302	296	365	315	356
色值(Gardner)	3	2	1	<1	1	1
g 硬化剂/100g 树脂 ¹	105	98	100	80	80	90
Tecam 值(min)	105	82	136	92	65	400
实施例/测量值	13	14	15	16	17	18
粘度(mPa.s)/25℃	92	90	185	160	2100	16000
胺值mg KOH/g	320	328	332	390	390	390
色值(Gardner)	1-2	1-2	1-2	8	8	8
g 硬化剂/100g 树脂 ¹	80	77	50	50	50	50
Tecam 值(min)	78	87	180	160	180	120

在 10℃ 下的肖氏 D 硬度的发展过程:

实施例/测量值	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 天	57	48	60	41	37	75	50	60	0
2 天	75	68	76	57	60	77	71	75	30
终硬度 ²	80	78	79	77	78	81	77	78	70
实施例/测量值	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 天	5	25	0	25	27	28	5	0	18
2 天	45	51	10	45	49	50	40	37	49
终硬度 ²	74	77	72	71	72	78	77	78	75

储存 24 小时后的早期耐水性:

实施例/测量值	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10℃/80%A.	0	0	0	0	0	0	1	0	1
23℃/50%A.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
实施例/测量值	10	11	12	13	14	15	16	17	18
10℃/80%A.	1-2	1-2	2	0	0	0	0	3	3
23℃/50%A.	0	0	0	0	0	0	0	1	2

注: A. = 相对大气湿度

- 5 ¹⁾ Araldite GY 250 = 以双酚 A 为基础的工业环氧树脂, 环氧当量: 185;
- ²⁾ 在室温下固化 2 天和 70℃ 下固化 24 小时。