



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414543 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580026927.5

(22)申请日 2015.05.13

(30)优先权数据

61/992,949 2014.05.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/030446 2015.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/175583 EN 2015.11.19

(71)申请人 亨斯迈先进材料美国有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 L·N·派特威 D·勒

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 孙爱

(51)Int.Cl.

C08G 59/54(2006.01)

权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

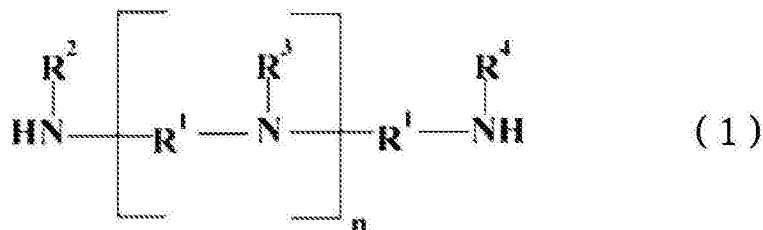
用于防护涂层的多官能聚酰胺

(57)摘要

本发明涉及用于可固化树脂的固化剂组分，其包括由多胺和多元羧酸反应获得的多官能聚酰胺。固化剂组分可以用作双组份可固化体系的一部分，该双组份固化体系可用于固化可固化树脂，可固化树脂包括环氧树脂。

1. 一种用于固化可固化组分的固化剂组分, 所述固化剂组分包括由多胺和多元羧酸的反应获得的多官能聚酰胺。

2. 如权利要求1所述的固化剂组分, 其中所述多胺是根据式(1)的化合物



其中R₁各自独立地为具有1至20个碳原子的支链或非支链的亚烷基、具有5至12个碳原子的亚环烷基或具有7至12个碳原子的亚芳烷基;

R₂, R₃和R₄彼此独立地为氢、具有1至20个碳原子的支链或非支链的烷基、具有5至12个碳原子的亚环烷基或具有7至12个碳原子的亚芳烷基, 这些基团也能够被杂原子中断, 或

R₂和R₃是具有3至8个碳原子的饱和环体系的一部分; 且

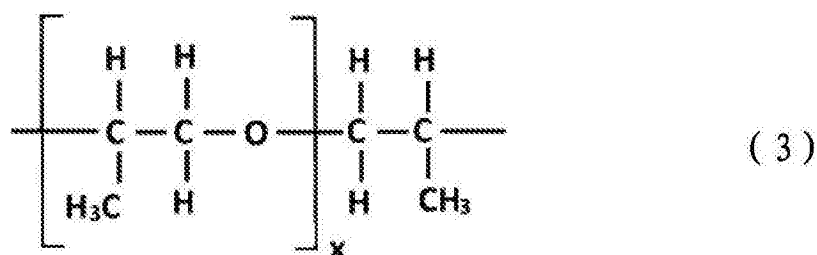
n为0或1至8的整数。

3. 如权利要求2所述的固化剂组分, 其中所述多胺选自2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、亚间二甲苯基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1,3-苯二甲胺(MXDA)、1,3-环己烷二甲胺(1,3-BAC)、1,2-二氨基环己烷(DACH)、降冰片烷二胺、5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺(IPDA)、1,3-戊二胺、1,6-己二胺(HMDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)、1,2-乙二胺(EDA)、N-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺、N-(2-氨基乙基)-N'-[(2-氨基乙基)氨基]-乙基-1,2-乙二胺(TEPA)、氨基乙基哌嗪及它们的混合物。

4. 如权利要求1所述的固化剂组分, 其中所述多胺是根据式(2)的化合物

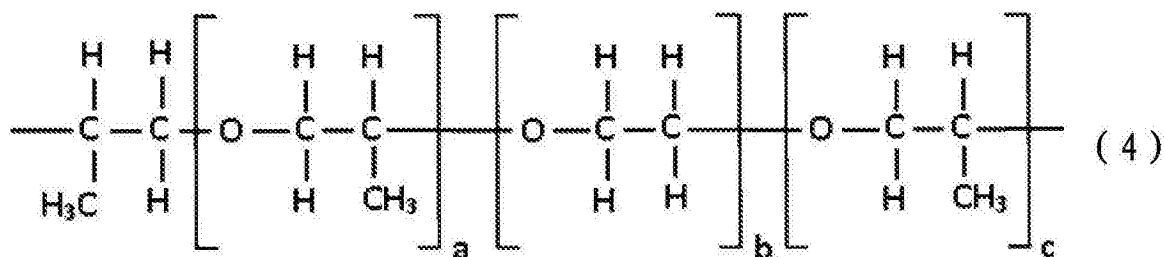


其中R选自: 下式的聚醚化合物



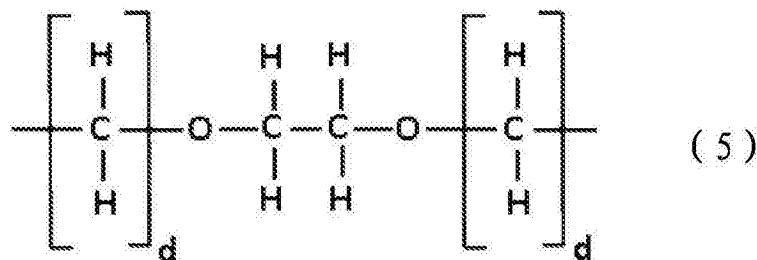
其中x为约2至约70, 并且所述聚醚化合物具有约230g/mol至约4000g/mol的分子量;

下式的聚醚化合物



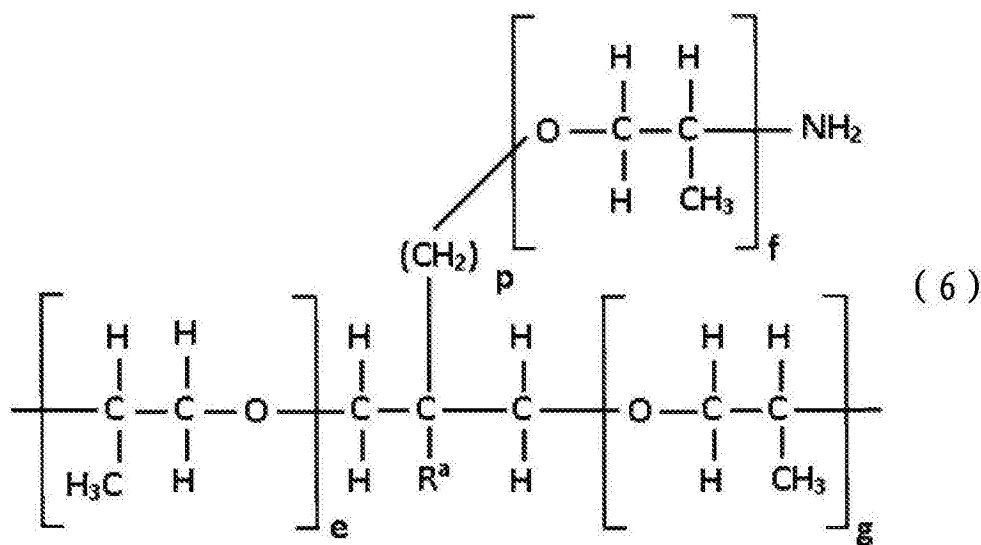
其中b为约2至约40, a+c为约1至约6, 并且所述聚醚化合物具有约220g/mol至约2000g/mol的分子量;

式 (5) 的聚醚化合物



其中d为2或3;和

式 (6) 的聚醚化合物,



其中R^a是氢或乙基,p是0或1,e+f+g是约5至约85,并且所述聚醚化合物具有约440g/mol至约5000g/mol的分子量。

5. 如权利要求2所述的固化剂组分,其中所述多元羧酸是三羧酸或四羧酸。

6. 如权利要求5所述的固化剂组分,其中多元羧酸是三羧酸,选自丁烷-1,2,4-三羧酸、戊烷-1,2,5-三羧酸、柠檬酸、1,3,6-己烷三羧酸、环己烷-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、均苯三酸、萘-1,2,4-三羧酸、萘-1,2,5-三羧酸、萘-1,4,5-三羧酸、萘-2,3,5-三羧酸、萘-2,3,6-三羧酸、联苯-3,4,4'-三羧酸、联苯-2,3,2'-三羧酸、二苯砜-3,4,3'-三羧酸、二苯醚-3,4,4'-三羧酸、二苯甲酮-3,4,4'-三羧酸、二苯甲酮-3,3',4-三羧酸、茱-3,4,9-三羧酸、2-(3,4-二羧基苯基)-2-(3-羧基苯基)丙烷、2-(2,3-二羧基苯基)-2-(3-羧基苯基)丙烷、1-(2,3-二羧基苯基)-1-(3-羧基苯基)乙烷、1-(3,4-二羧基苯基)-1-(4-羧基苯基)乙烷、(2,3-二羧基苯基)-(2-羧基苯基)甲烷等,杂环三羧酸如2-(3',4'-二羧基苯基)-5-(3'-羧基苯基)-1,3,4-噁二唑、2-(3',4'-二羧基苯基)-5-(4'-羧基二苯醚)-1,3,4-噁二唑、2-(3',4'-二羧基苯基)-5-羧基苯并咪唑、2-(3',4'-二羧基苯基)-5-羧基苯并噻唑、吡啶-2,3,5-三羧酸及其混合物。

7. 如权利要求1所述的固化剂组分,其中所述多官能聚酰胺具有比酸端基更多的胺端基。

8. 一种双组分可固化体系,包括:

(A) 含有包含环氧树脂的可固化组分的第一容器;和

(B) 含有包含如权利要求1所述的多官能聚酰胺的固化剂组分的第二容器。

9. 如权利要求8所述的双组分可固化体系,其中所述多胺选自2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、亚间二甲苯基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1,3-苯二甲胺(MXDA)、1,3-环己烷二甲胺(1,3-BAC)、1,2-二氨基环己烷(DACH)、降冰片烷二胺、5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺(IPDA)、1,3-戊二胺、1,6-己二胺(HMDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)、1,2-乙二胺(EDA)、N-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺、N-(2-氨基乙基)-N'-[(2-氨基乙基)氨基-乙基]-1,2-乙二胺(TEPA)、氨基乙基哌嗪及它们的混合物;所述多元羧酸是三羧酸。

10. 一种制备双组分可固化体系的方法,包括:在一个容器中提供包含环氧树脂的可固化组分;以及在第二容器中提供包含如权利要求1所述的多官能聚酰胺的固化剂组分和任选的溶剂。

11. 一种由双组分可固化体系形成涂层的方法,包括以下步骤:将包含环氧树脂的固化剂组分与包含如权利要求1所述的多官能聚酰胺以及任选的溶剂的可固化组分接触;并使混合物经历固化条件以固化所述混合物。

12. 一种在基材上形成保护性涂层的方法,包括:将包含如权利要求1所述的多官能聚酰胺和任选的溶剂的固化剂组分施涂于基材的一个或多个表面,在所述施涂之前、之后或同时施涂包括环氧树脂的可固化组分以形成涂层,并在环境条件下固化该涂层。

13. 如权利要求10所述的方法,其中所述基材是水泥、金属、混凝土、砖、水泥板、陶瓷、木材、纤维、玻璃、塑料或石板。

14. 一种将至少两个基材粘合在一起的方法,包括:

i. 提供包括含环氧树脂的可固化组分的部分(A);

ii. 提供包括包含如权利要求1所述的多官能聚酰胺的固化剂组分的部分(B);

iii. 使部分(A)与(B)接触以形成混合物;

iv. 将所述混合物施涂至一个或多个基材的至少一个表面;和

v. 成对地将待粘合在一起的基材的表面接合,容许所述混合物固化以在它们之间形成粘接。

用于防护涂层的多官能聚酰胺

- [0001] 相关申请的交叉引用
[0002] 不适用
[0003] 联邦政府资助研究或发展的声明
[0004] 不适用

发明领域

[0005] 本发明涉及可用作固化体系中的固化剂的多官能聚酰胺,以及由固化这种可固化体系所生产的制品。

背景技术

[0006] 用于表面涂层和粘合剂的常规聚酰胺固化剂通常通过二胺与单羧酸或二羧酸(例如长链不饱和脂肪酸或其衍生物)反应制备,用这样的方式制得的聚合物分子,是胺封端的并且含有部分胺,这部分胺在环境温度或升温下能够与环氧树脂反应。

[0007] 这种常规的聚酰胺固化剂的实例可从如下文献中找到:

[0008] 美国专利第5319062号,其教导了一种聚酰胺,其是具有4-20个碳原子的亚烷基多胺与包含有至少50重量%的非环状二聚酸或其烷基酯的二聚酸混合物的缩合反应产物;

[0009] 美国专利第5948881号,其公开了一种由脂肪单酸、二聚酸、聚乙烯多胺和含有多胺的哌嗪环形成的胺封端的聚酰胺;

[0010] 美国专利第6111030号,其教导了一种通过过量的多胺化合物与二羧酸反应制得的固体胺封端的聚酰胺固化剂,其中胺基与酸性基团的当量比为1.05:1至不大于1.95:1;

[0011] 美国专利第6500192号,其公开了一种从C₁₈-C₃₀二羧酸和二胺或多胺制备得到的液体胺封端的聚酰胺固化剂;

[0012] 美国专利第7655736和8293863号,其描述了一种通过多官能胺与二聚脂肪酸反应形成的固化剂组份,并且固化剂可以含有至少15摩尔%的四氢嘧啶组分;

[0013] 美国专利公开号第2012/0190799号,其教导了一种通过多官能胺与二聚酸和羧基单酸反应形成的固化剂组份,并且所述组份不包括含有四氢嘧啶的组分和含有哌嗪的化合物。

[0014] 虽然常规的聚酰胺固化剂有许多优点,包括易于使用,低毒性、低成本效率,长工作时间或有效期,良好的粘附性、防潮性、柔韧性和耐水性中的一种或多种,但它们的缺点是在某些情况下限制了它们的应用。例如,当其用于在低温(例如低于10℃)下固化环氧树脂时,经过很长的一段时间固化反应才会发生并且制得的涂料其耐化学性差、玻璃转化温度低、耐热性差且硬度低。因此,本发明的目的在于提供一种新型多官能聚酰胺固化剂,其具有常规聚酰胺固化剂所表现出的优异性能,同时降低了常规聚酰胺固化剂使用局限性。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的目的已通过提供一种由多胺和多元羧酸的反应所得到的多官能聚酰胺实现。多官能聚酰胺然后被用于双组分可固化体系,该体系包含:

[0017] (A) 包含环氧树脂的可固化组分;和

[0018] (B) 包含多官能聚酰胺的固化剂组分。

[0019] 该双组分可固化体系可用于各种应用,例如,在表面保护领域,比如用作基材的涂层,在电气中应用,比如灌封和模塑组合物,用于层压工艺,用于铸件或预浸料坯的制造中,用于粘合剂中以及用于土木工程中。

[0020] 发明详述

[0021] 如果在本文出现,术语“包含”及其派生词不意指排除存在任何附加组分、步骤或程序,无论是否与本文公开的相同。为了避免任何疑问,本文通过使用术语“包含”要求保护的全部组合物可包括任何附加的添加剂、助剂、或化合物,除非相反地指出。相反地,如果在本文出现,术语“基本上由…组成”,除了非必要的可操作之外,排除了任何随后列举的任何其它组分、步骤或程序的范围,并且如果使用的话,术语“由……组成”排除了未特别描述或列出的任何组分、步骤或程序。除非另有说明,术语“或”是指分别或以任何组合列出的成员。

[0022] 本文使用的冠词“一种”是指冠词的语法对象的一种或多于一种(即至少一种)。例如,“环氧基”是指一个环氧基或多于一个环氧基。

[0023] 短语“在一个实施方案中”、“根据一个实施方案”等通常是指短语后的特定特征、结构、或特性包括在本发明的至少一个实施方案中,并且可包括在本发明的多于一个实施方案中。重要地,这种短语不一定涉及相同的实施方案。

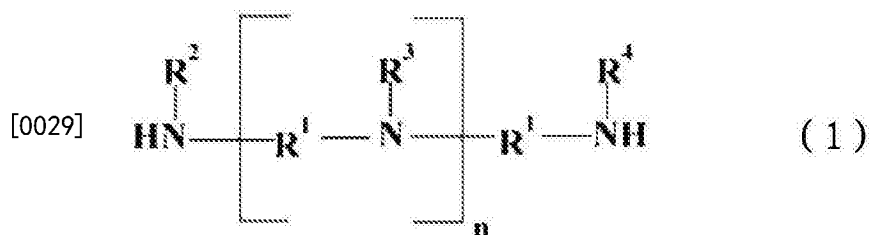
[0024] 本文中所用术语“多元羧酸”是指分子中具有三(3)到五(5)个羧基基团的化合物。多元羧酸的例子包括各种直链脂肪族多元羧酸、支链脂肪族多元羧酸、脂环族多元羧酸,芳族多元羧酸等。

[0025] 如果说明书规定组分或特征“可以”、“可能”、“也许”、或“或许”包括或具有某特性,即特定的组分或特征不必要包括在内或具有该特性。

[0026] 本发明通常涉及包含多官能聚酰胺的固化剂组分,所述多官能聚酰胺是多胺和多元羧酸的反应产物。形成的多官能聚酰胺反应产物通常具有至少九个可用于反应的反应位点,使得其与可固化组分高度反应,同时还表现出低分子内环化和低的形成咪唑啉的潜能。相比之下,由单羧酸和二羧酸形成的常规聚酰胺固化剂通常至多仅具有六个可用于反应的反应位点,并且还容易形成咪唑啉。本发明公开的具有较高官能度和较小、较少空间位阻的多官能聚酰胺因此生成一种固化组分,其可在低至环境温度下快速固化可固化组分以形成具有较高玻璃转化温度、改进的耐化学性、高温下良好机械性能的固化材料。另外,本发明公开的多官能聚酰胺的毒性可能与常规聚酰胺固化剂一样好或更好。

[0027] 根据一个实施方案,多官能聚酰胺通过多胺与多元羧酸反应获得。多胺可以是含有两个(2)或更多个胺基的任何脂族、脂环族或芳族化合物,在一些特定实施方案中可为两(2)至三(3)个胺基,而在其它实施方案中为两(2)个胺基。胺基可以是伯胺基和/或仲胺基。如本文所用,伯胺基团指 NH_2 其与一个有机基团相连,仲胺基团指 NH 基团其与两个有机基团相连。

[0028] 根据一个具体实施方案,多胺是根据式(1)的化合物,



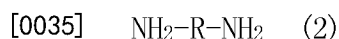
[0030] 其中 R^1 各自独立地为具有1至20个,在一些实施方案中为具有2至12个碳原子的二价烃基,优选具有1至20个碳原子、在一些实施方案中2至6个碳原子的支链或非支链亚烷基,具有5至12个、在一些实施方案中具有6至10个碳原子的亚环烷基,或具有7至12个且在一些实施方案中具有8至10个碳原子的亚芳烷基;

[0031] R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地为氢,具有1至20个、在一些实施方案中1至12个碳原子的烃基,优选具有1至20个、在一些实施方案中1至6个碳原子的支链或非支链烷基,具有5至12个、在一些实施方案中具有6至10个碳原子的亚环烷基,或具有7至12个、在一些实施方案中具有8至10个碳原子的亚芳烷基,这些基团还能够被杂原子中断,或

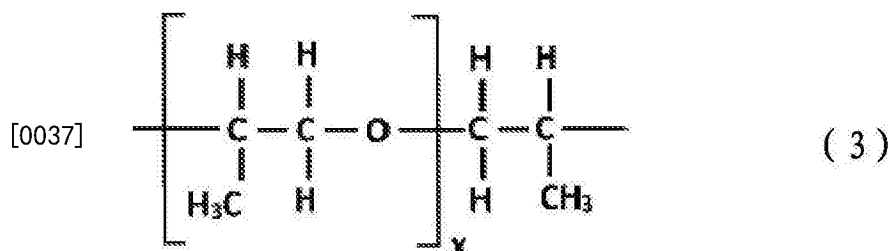
[0032] R^2 和 R^3 是具有3至8个、在一些实施方案中具有3至4个碳原子的饱和环系统的一部分;且

[0033] n 为0或1至8的整数,在一些实施方案中为0或1至4的整数。

[0034] 根据另一个实施方案,多胺是根据式(2)的化合物



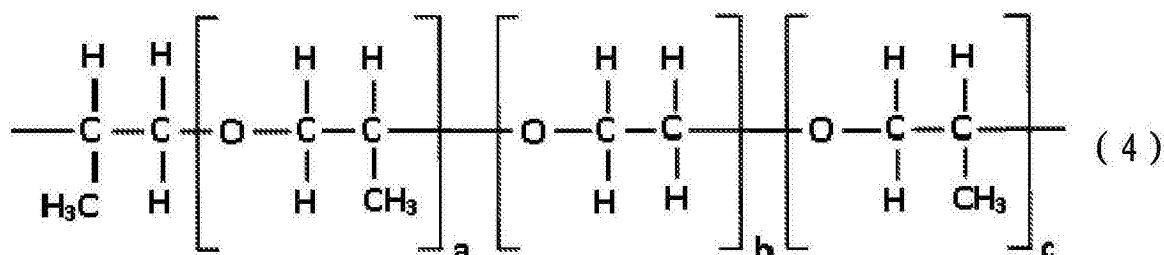
[0036] 其中 R 选自:式(3)的聚醚化合物,



[0038] 其中 x 为约2至约70,式(3)的化合物的分子量为约230g/mol至约4000g/mol;

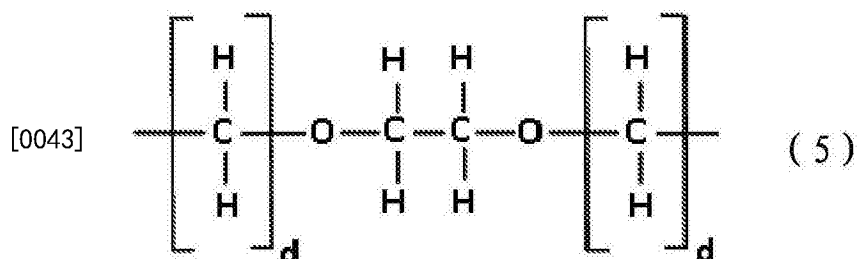
[0039] 式(4)的聚醚化合物

[0040]



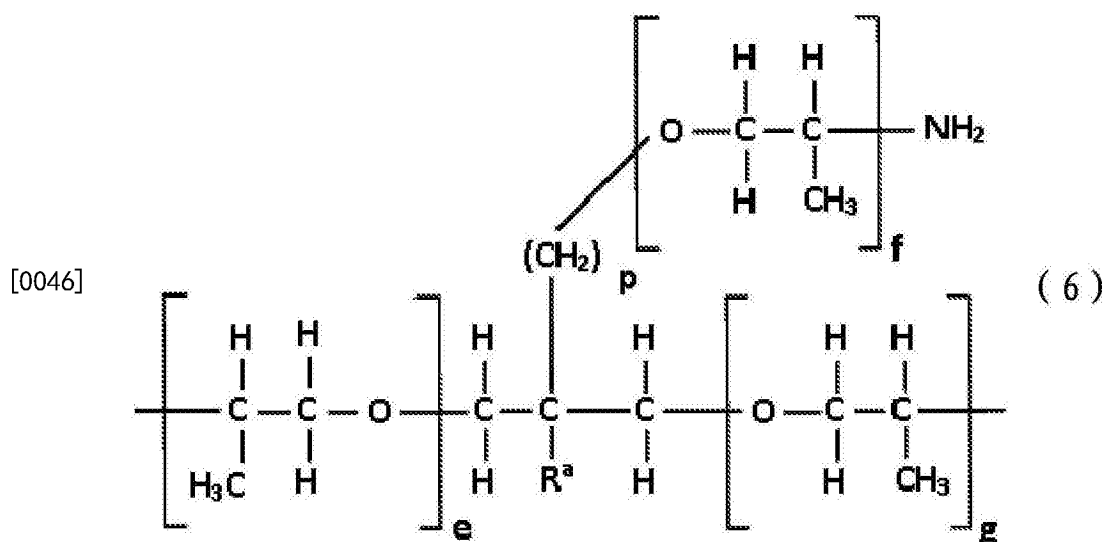
[0041] 其中 b 为约2至约40, $a+c$ 为约1至约6,式(4)化合物的分子量为约220g/mol至约2000g/mol;

[0042] 式(5)的聚醚化合物



[0044] 其中d是2或3;和

[0045] 式(6)的聚醚化合物



[0047] 其中R^a为氢或乙基,p为0或1,e+f+g为约5至约85,式(6)化合物的分子量为约440g/mol至约5000g/mol。

[0048] 在一个实施方案中,式(3)的聚醚化合物是其中x为约2.5至约68、在一些实施方案中x为约6至约33的化合物。在另一个实施方案中,聚醚化合物(3)的化合物是其中x为约6.1的化合物。在另一个实施方案中,式(3)的聚醚化合物是其中x为约33的化合物。

[0049] 在另一个实施方案中,式(4)的聚醚化合物选自其中b为约2.0且a+c为约1.2的化合物;b为约9.0且a+c为约3.6;b约为12.5,且a+c约为6.0和b约为39且a+c约为6.0。

[0050] 在另一个实施方案中,式(6)的聚醚化合物是其中R^a为乙基、p为1且e+f+g为约5至6的化合物。在另一个实施方案中,式(6)的聚醚化合物是其中R^a是氢、p是0且e+f+g是50的化合物。在另一个实施方案中,式(6)的聚醚化合物是其中R^a是氢,p是0并且e+f+g是85的化合物。

[0051] 式(1)和(2)的多胺的实例包括但不限于:乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、1-氨基-3-甲基氨基丙烷、2-甲基五亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、新戊二胺、八亚甲基二胺、脂环族二胺如1,2-、1,3-或1,4-环己二胺;4,4'-亚甲基双环己胺、异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、3-氨基甲基-1-(3-氨基丙基-1-甲基)-4-甲基环己烷、N-甲基乙二胺、N-氨基乙基哌嗪、苯二甲胺、三环十二烷基二胺、N-环己基丙二胺、甲基双(3-氨基丙基)胺、乙基-双(3-氨基丙基)胺、N-(3-氨基丙基)四亚甲基二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)四亚甲基二胺、聚亚烷基多胺如1,2-二亚丙基三胺、双(3-氨基丙基)胺、1,2-三亚丙基四胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和四亚乙基五胺,市售的脂族聚氧丙烯二胺或三胺,和

醚胺如1,7-二氨基-4-氧杂庚烷、1,7-二氨基-3,5-二氧杂庚烷、1,10-二氨基-4,7-二氧杂癸烷、1,10-二氨基-4,7-二氧杂-5-甲基癸烷、1,11-二氨基-4,8-二氧杂十一烷、1,11-二氨基-4,8-二氧杂-5-甲基十一烷、1,12-二氨基-4,9-二氧杂十二烷、1,13-二氨基-4,10-二氧杂十三烷、1,13-二氨基-4,7,10-三氧杂-5,8-二甲基十三烷、1,14-二氨基-4,7,10-三氧杂十四烷、1,16-二氨基-4,7,10,13-四氧杂十六烷、1,20-二氨基-4,17-二氧杂二十烷以及如商标**Jeffamine®**胺下的聚醚胺,例如**Jeffamine®**D-4000、D-2000、D-400、D230、HK-511、ED-600 ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、T-403、T-3000和T-5000聚醚胺(可得自亨斯迈公司)。也可以使用上述多胺的混合物。

[0052] 在一个具体实施方案中,多胺选自2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、亚间二甲苯基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1,3-苯二甲胺(MXDA)、1,3-环己烷二甲胺(1,3-BAC)、1,2-二氨基环己烷(DACH)、降冰片烷二胺、5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺(IPDA)、1,3-戊二胺(DYTEK™ EP)、1,6-己二胺(HMDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)、1,2-乙二胺(EDA)、N-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺、N-(2-氨基乙基)-N'-[(2-氨基乙基)氨基-乙基]-1,2-乙二胺(TEPA)、氨基乙基哌嗪及它们的混合物。在另一个实施方案中,多胺选自2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、间苯二甲胺、三甲基六亚甲基二胺及其混合物。

[0053] 根据一个实施方案,多元羧酸可以是三元羧酸或四元羧酸,包括但不限于不饱和脂肪族三元羧酸和四元羧酸、饱和脂肪族三元羧酸和四元羧酸、芳族三元羧酸和四元羧酸、不饱和环状三元羧酸和四元羧酸、饱和环状三元羧酸和四元羧酸。应当理解的是,任何所述多元羧酸可以任选地被取代,例如被羟基、卤素、烷氧基等取代。

[0054] 所述三羧酸的例子包括丁烷-1,2,4-三羧酸、戊烷-1,2,5-三羧酸、柠檬酸、1,3,6-己烷三羧酸、环己烷-1,2,3-三羧酸、苯-1,2,4-三羧酸、苯-1,2,3-三羧酸、均苯三酸、萘-1,2,4-三羧酸、萘-1,2,5-三羧酸、萘-1,4,5-三羧酸、萘-2,3,5-三羧酸、萘-2,3,6-三羧酸、联苯-3,4,4'-三羧酸、联苯-2,3,2'-三羧酸、二苯砒-3,4,3'-三羧酸、二苯醚-3,4,4'-三羧酸、二苯甲酮-3,4,4'-三羧酸、二苯甲酮-3,3',4-三羧酸、茛-3,4,9-三羧酸、2-(3,4-二羧基苯基)-2-(3-羧基苯基)丙烷、2-(2,3-二羧基苯基)-2-(3-羧基苯基)丙烷、1-(2,3-二羧基苯基)-1-(3-羧基苯基)乙烷、1-(3,4-二羧基苯基)-1-(4-羧基苯基)乙烷、(2,3-二羧基苯基)-(2-羧基苯基)甲烷等,杂环三羧酸如2-(3',4'-二羧基苯基)-5-(3'-羧基苯基)-1,3,4-噁二唑、2-(3',4'-二羧基二苯醚)-5-(4'-羧基二苯醚)-1,3,4-噁二唑、2-(3',4'-二羧基苯基)-5-羧基苯并咪唑、2-(3',4'-二羧基苯基)-5-羧基苯并噻唑、吡啶-2,3,5-三羧酸及其混合物。

[0055] 所述四羧酸的例子包括丁烷-1,2,3,4-四羧酸、戊烷-1,2,4,5-四羧酸、环丁烷-1,2,3,4-四羧酸、环戊烷-1,2,3,4-四羧酸、环己烷-1,2,3,4-四羧酸、苯偏四甲酸、1,2,3,4-苯四羧酸、苯-1,2,4,5-四羧酸、萘-1,4,5,8-四羧酸、萘-2,3,6,7-四羧酸、萘-1,2,4,5-四羧酸、联苯-3,3',4,4'-四羧酸、联苯-2,3,5,6-四羧酸、联苯-2,2',3,3'-四羧酸、联苯-2,2',6,6'-四羧酸、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸、二苯甲酮-2,2',3,3'-四羧酸、二苯甲酮-2,3,3',4'-四羧酸、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸、二苯砒-3,3',4,4'-四羧酸、茛-3,4,9,10-四羧酸、菲-1,8,9,10-四羧酸、蒽-2,3,6,7-四羧酸、对苯醌-2,3,5,6-四羧酸、偶氮苯-3,3',4,4'-四羧酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷、1,1-双

(2,3-二羧基苯基)乙烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷、双(2,3-二羧基苯基)甲烷、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、噻吩-2,3,4,5-四羧酸、呋喃-2,3,4,5-四羧酸、吡啶-2,3,5,6-四羧酸及其混合物。

[0056] 在制备本发明公开的多官能聚酰胺时,胺与酸基团(例如 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 基团,其中 x 为1或2)的比例可以大于约0.75:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 。在其它实施方案中,该比例以大于约0.9:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$,而在其它实施方案中,该比例可以大于约1:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 。在进一步的实施方案中,该比例可以小于约4:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$,而在其他实施方案中,该比例可以小于约3:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$,而在其它实施方案中,该比例可以小于约2:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 。在另外的实施方案中,该比例可以在约0.75:1至约2:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 之间,而在另外的实施方案中,该比例可以在约1.05:1至约1.95:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 之间,而在更进一步的实施方案中,该比例可以在约1.1:1至约1.8:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 的范围内。

[0057] 根据另一个实施方案,使用过量的多胺来确保所得多官能聚酰胺具有比酸端基更多的胺端基。据此,胺与酸基团的比例大于1:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$,在一些实施方案中,该比例大于1.03:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$,在另一些实施方案中,该比例大于1.05:1当量的 $\text{NH}_x:\text{COOH}$ 。换句话说,多胺的用量,除了等量添加之外,要多加3重量%,在其它实施方案中多加5重量%,而在其它实施方案中多加10重量%,基于多胺+聚羧酸混合物中多胺的总重量。

[0058] 可以任选地使用催化剂以加速和提高反应的效率。实例包括酸化合物,比如磷酸;碱性氧化物或碳酸盐,比如氧化镁或氧化钙;以及多价金属和酸的卤素盐。催化剂可以以约0重量%至约3重量%的量存在,基于多胺+多元羧酸的总重量。

[0059] 多胺和多元羧酸之间的反应可以通过本领域技术人员已知的任何种的方法进行。例如,多胺和多元羧酸可以在室温至约100℃的温度下混合。当水从反应混合物中冷凝时,然后加热以升高温度。通常要持续加热,直到除去指定量的水,这将产生所需的多官能聚酰胺。任选地,可以应用真空,特别是在反应的后期,以帮助从混合物中除去水和未反应的多胺(如果存在)。为了减少起泡,可以加入少量消泡剂,比如含有丙烯酸-2-乙基己酯的丙烯酸共聚物,聚硅氧烷共聚物等。然后可将冷却的固体多官能聚酰胺产物研磨成细粉末,例如,和/或用溶剂或增塑剂稀释。

[0060] 在使用过量多胺的另一个实施方案中,在使用真空之前,多官能聚酰胺-多胺混合物可以与一定量的二环氧化物或其它环氧官能化合物如双酚A液体环氧树脂、双酚F液体环氧树脂、环氧甲酚酚醛清漆或腰果壳油的单缩水甘油醚(ARALDITE®DY-CNO)共同反应,其用量小于所用游离多胺的摩尔数,以至于在二环氧化物完全反应前,反应产物不会变成不溶性固体(凝胶)。然后可以使用真空以除去任何游离的多胺(在大多数情况下,基于混合物的总重量,剩余少于1重量%的多胺)。所得产品混合物将含有所述多官能聚酰胺以及由二环氧化物或环氧官能化合物与多胺的胺封端的加合物。该产品混合物可以任选地通过与另一种可反应的化合物反应和/或与溶剂物理混合进一步改性。溶剂的实例包括五甲基苯、间三联苯、二甲苯、甲酚、甲苯、苯、乙苯、1,3,5-三异丙基苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯、环己烷、环戊烷、苯酚、萘、1,2,3,4-四氢萘(四氢化萘)、苯乙酮、二苯甲酮、二苯基砷、N-甲基吡咯烷酮(N-甲基吡咯烷酮)、N-丁基吡咯烷酮(N-丁基吡咯烷酮)、N-乙基吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、硝基甲烷、乙腈、吡啶、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、γ-丁内酯及其混合物。

[0061] 在另一个实施方案中,在使用过量多胺的情况下,在使用真空之前,多官能聚酰胺-多胺混合物可以与官能性表面活性剂共同反应,比如在美国专利第7300963和5565505号所述的,其内容通过引用并入本文。官能性表面活性剂的例子包括:选自环氧化聚环氧乙烷、环氧化聚环氧丙烷、环氧化聚环氧乙烷聚环氧丙烷及其混合物中至少一种环氧化聚环氧乙烷。在本发明公开的内容中,环氧化聚环氧乙烷可被理解为可以通过将聚环氧乙烷的两个末端OH基团转化为环氧乙烷基团而获得的化合物,例如通过与环氧氯丙烷反应。所使用的聚环氧乙烷可以具有80-3000的平均分子量,并且如本领域技术人员已知可以通过在环氧乙烷开始聚合时使用C₂₋₁₈亚烷基二醇来制备。在本发明公开的内容中,环氧化聚环氧丙烷被理解为可以通过将聚环氧丙烷的两个末端OH基团转化为环氧乙烷基团而获得的化合物,例如通过与环氧氯丙烷反应。所使用的聚环氧丙烷可以具有110至3000的平均分子量,并且如本领域技术人员已知的可以通过在环氧丙烷开始聚合时使用C₂₋₁₈亚烷基二醇来制备。在本发明公开的内容中,聚环氧乙烷环氧化丙烷可理解为可以通过将聚环氧乙烷环氧化丙烷的两个末端OH基团转化为环氧乙烷基团而获得的化合物,例如通过与环氧氯丙烷反应。所用的聚环氧乙烷环氧化丙烷可以具有80-3000的平均分子量。聚环氧乙烷环氧化丙烷是通过环氧乙烷和环氧丙烷的共聚所得的化合物,两种反应物的聚合是同时进行或嵌段进行的,其通过在环氧丙烷和/或环氧乙烷开始聚合时使用C₂₋₁₈亚烷基二醇来制备,如本领域技术人员所知。这些化合物可以单独使用或与其他混合使用。

[0062] 然后,还可任选地将含有多官能聚酰胺以及由官能表面活性剂和多胺的胺封端化合物的所得产物混合物进一步与水或溶剂物理混合。

[0063] 本发明的多官能聚酰胺可用于固化可固化组分。根据一个实施方案,可固化组分含有环氧树脂。通常,任何含环氧基的化合物均适合用作本发明公开中的环氧树脂,例如在美国专利第5476748号中公开的含环氧基的化合物,其通过引用并入本文。在一个实施方案中,环氧树脂选自这组:聚缩水甘油基环氧化合物;非缩水甘油基环氧化合物;环氧甲酚酚醛清漆化合物;和环氧苯酚酚醛清漆化合物。

[0064] 聚缩水甘油基环氧化合物可以是聚缩水甘油醚、聚(β-甲基缩水甘油基)醚、聚缩水甘油酯或聚(β-甲基缩水甘油基)酯。聚缩水甘油醚、聚(β-甲基缩水甘油基)醚、聚缩水甘油酯和聚(β-甲基缩水甘油基)酯的合成和实例在美国专利第5972563号中公开,其通过引用并入本文。例如,醚可以通过使具有至少一个游离醇羟基和/或酚羟基的化合物与合适的被取代的环氧氯丙烷在碱性条件下或在随后进行碱处理的酸性催化剂的条件下反应而获得。醇可以是,例如,非环醇,比如乙二醇、二甘醇和高级聚(氧乙烯)二醇、丙烷-1,2-二醇或聚(氧丙烯)二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、聚(氧四亚甲基)二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨醇。然而,合适的缩水甘油醚也可以由脂环族醇获得,比如1,3-或1,4-二羟基环己烷、双(4-羟基环己基)甲烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或1,1-双(羟甲基)环己-3-烯或它们可以具有芳环,比如N,N-双(2-羟乙基)苯胺或p,p'-双(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。

[0065] 聚缩水甘油醚或聚(β-甲基缩水甘油基)醚中特别重要的代表是基于单环酚的,例如,基于间苯二酚或对苯二酚;基于多环酚的,例如,基于双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F),2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A),双(4-羟基苯基)S(双酚S),烷氧基化的双酚A、F或S,三醇衍生的双酚A、F或S,溴化双酚A、F或S,氢化双酚A、F或S,酚和具有侧基或侧链的酚的缩水甘

油醚;基于在酸性条件下由酚或甲酚与甲醛的得到的缩合产物,比如苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆;或基于硅氧烷二缩水甘油基的。

[0066] 聚缩水甘油酯和聚(P-甲基缩水甘油基)酯可以通过环氧氯丙烷或甘油二氯丙醇或β-甲基环氧氯丙烷与多元羧酸化合物反应制备。在碱的存在的情况下有利于该反应进行。多元羧酸化合物可以是,例如,戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或二聚亚油酸或三聚亚油酸。然而,同样地,也可以使用脂环族多元羧酸,例如,四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或4-甲基六氢邻苯二甲酸。也可以使用芳族多元羧酸,比如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸或均苯四酸、或者羧基封端的加合物,例如偏苯三酸和多元醇,多元醇比如甘油或2,2-二双(4-羟基环己基)丙烷。

[0067] 在另一个实施方案中,环氧树脂是非缩水甘油基环氧化合物。非缩水甘油基环氧化合物在结构上可以是直链,支链或环状的。例如,可以包括一种或多种环氧化物化合物,其中环氧基团形成脂环族或杂环系统的一部分。其它包括具有至少一个环氧环己基的含环氧基化合物,其直接或间接键接到含有至少一个硅原子的基团上。实例公开于美国专利第5639413号,其通过引用并入本文。其它的还包括含有一个或多个环氧环己烷基团的环氧化物和含有一个或多个环氧环戊烷基团的环氧化物。

[0068] 特别合适的非缩水甘油基环氧化合物包括以下双官能非缩水甘油基环氧化物化合物,其中环氧基团形成脂环族或杂环体系的一部分:双(2,3-环氧环戊基)醚、1,2-双(2,3-环氧环戊氧基)乙烷、3,4-环氧环己基-甲基3,4-环氧环己基羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基-环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、乙二醇二(3,4-环氧环己基甲基)。

[0069] 高度优选的双官能非缩水甘油基环氧化物包括脂环族双官能非缩水甘油基环氧化物,比如3,4-环氧环己基-甲基3',4'-环氧环己烷羧酸酯和2,2'-双-(3,4-环氧-环己基)-丙烷,其中前者是最优选的。

[0070] 在另一个实施方案中,环氧树脂是聚(N-缩水甘油基)化合物或聚(S-缩水甘油基)化合物。聚(N-缩水甘油基)化合物,例如,可通过环氧氯丙烷与含有至少两个胺氢原子的胺的反应产物经脱氯化氢所得。这些胺可以是,例如,正丁胺、苯胺、甲苯胺、间苯二甲胺、双(4-氨基苯基)甲烷或双(4-甲基氨基苯基)甲烷。聚(N-缩水甘油基)化合物的其它实例包括环亚烷基脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物,亚烷基脲比如是亚乙基脲或1,3-亚丙基脲,和乙内酰脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物,乙内酰脲比如是5,5-二甲基乙内酰脲。聚(S-缩水甘油基)化合物的实例是衍生自二硫醇的二-S-缩水甘油基衍生物,例如乙烷-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚。

[0071] 还可以使用其中1,2-环氧基团连接到不同的杂原子或官能团的环氧树脂。实例包括4-氨基苯酚的N,N,O-三缩水甘油基衍生物、水杨酸的缩水甘油醚/缩水甘油酯、N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油醚基丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲或2-缩水甘油醚基-1,3-双(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0072] 也可以使用其它环氧化物衍生物,比如乙烯基环己烯二氧化物、二氧化柠檬烯、一氧化柠檬烯、乙烯基环己烯一氧化物、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基9,10-环氧硬脂酸酯、和1,2-双(2,3-环氧-2-甲基丙氧基)乙烷。

[0073] 另外,环氧树脂可以是,比如上述提到的,环氧树脂与已知的用于环氧树脂固化剂的预反应加合物。

[0074] 如上所述,含有多官能聚酰胺的固化剂组分可以用或不用溶剂配制。然后可将固化组分与可固化组分分开储存以形成双组分可固化体系,并用于涂料或粘合剂应用中。因此,提供了一种双组分可固化体系,其包括第一容器和第二容器,所述第一容器包括含有多官能聚酰胺的固化剂组分和任选的溶剂,其中多官能聚酰胺由多胺和多元羧酸反应所得,所述第二容器包括含有环氧树脂的可固化组分。

[0075] 在另一个实施方案中,提供了一种制备双组分可固化体系的方法,包括(1)在一个容器中提供包含环氧树脂的可固化组分,和(2)在第二容器中提供含有多官能聚酰胺的固化剂组分和任选的溶剂,其中多官能聚酰胺由多胺和多元羧酸反应所得。在双组分体系中固化剂组分的用量需要足以固化可固化组分并形成连续涂层。在一个实施方案中,在可固化体系中使用的固化剂组分和可固化组分的量为使得可固化组分中环氧当量与固化剂组分中的胺当量的比例为0.5:1至2:1;在一些情况下为0.6:1.4至1.4:0.6;在更多的情况下为0.8:1.2至1.2:0.8,甚至更多的情况为0.9:1.1至1.1:0.9。

[0076] 根据本公开的可固化体系可以是水基的或溶剂基的,因此可以包含水或溶剂。如果需要,在储存或使用前,可固化组分和固化剂组分中的一种或两种也可以与一种或多种常规添加剂混合,添加剂例如稳定剂、增量剂、填料、增强剂、颜料、染料、增塑剂、增粘剂、橡胶、促进剂或它们任意的混合物。

[0077] 可以使用的稳定剂包括:吩噻嗪本身或具有1至3个取代基的C-取代的吩噻嗪或具有一个取代基的N-取代的吩噻嗪,例如3-甲基-吩噻嗪、3-乙基-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪;3-苯基-吩噻嗪、3,7-二苯基-吩噻嗪;3-氯吩噻嗪、2-氯吩噻嗪、3-溴吩噻嗪;3-硝基吩噻嗪、3-氨基吩噻嗪、3,7-二氨基吩噻嗪;3-磺酰基-吩噻嗪、3,7-二磺酰基-吩噻嗪、3,7-二硫氰基苯并噻嗪;取代的奎宁和儿茶酚、环烷酸铜、二甲基二硫代碳酸锌和磷钨酸水合物。可以使用的增量剂,增强剂,填料加速剂和颜料包括,例如:煤焦油,沥青,玻璃纤维,硼纤维,碳纤维,纤维素,聚乙烯粉末,聚丙烯粉末,云母,石棉,石英粉,石膏,三氧化铋,膨润土,二氧化硅气凝胶(“aerosol”),锌钡白,重晶石,二氧化钛,丁子香酚,过氧化二异丙苯,异丁子香酚,炭黑,石墨和铁粉。还可以加入其它添加剂,例如防火剂,流动控制剂如硅氧烷,乙酸丁酸纤维素,聚丁酸乙烯酯,蜡,硬脂酸酯等(其部分也用作脱模剂)。

[0078] 根据另一个实施方案,固化剂组分可以与金属锌(粉尘)组合而不产生氢气。这在这些实施方案中是有用的,其中固化剂组分将用于制备可固化体系,所述可固化体系用作水基的、双组分富锌用于金属防护的底漆。

[0079] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种由双组分可固化体系形成涂层的方法。该方法包括使固化剂组分与可固化组分接触,并使混合物经历固化条件以固化所述混合物,所述固化条件是在环境条件下和/或在加热条件下。

[0080] 因此,可允许混合物在环境条件下固化足以使它硬化的任意时间段,例如1分钟至约10天。在一个实施方案中,混合物在低温下固化,例如在低于约10℃的温度下固化一时间段,例如约1分钟至约3天。在另一个实施方案中,为了实现更快速和/或更完全的固化,将根据本发明的双组分体系所得的混合物在50℃至120℃加热任何一时间段,例如约1分钟至约24小时。该混合物可以应用并固化在任何基材或制品上。因此,在另一个实施方案中,提供

涂覆有本发明的双组分体系的制品或基材。

[0081] 根据一个具体实施方案,将双组分体系用作基材的保护涂层。在可固化组分之前、随后或与其同时,可将固化剂组分以所需的厚度通过本领域技术人员已知的方法施涂至基材的一个或多个表面,所述已知的方法例如喷涂、浸渍、刷涂、染涂、辊涂等。在施涂后,涂层在低温(例如小于10℃)或高于20℃的温度下,或在低温(例如低于10℃)下固化一段时间,例如约1分钟至约24小时,然后加热。该基材可为,但不限于水泥、金属、混凝土、砖、水泥板、陶瓷、木材、纤维、玻璃、塑料或石膏纤维板。可将两份可固化组合物用作底漆、中间涂层或面漆涂层或表面保护剂。

[0082] 在另一个实施方案中,提供了由本发明的固化双组分可固化体系的方法所获得的固化涂层。在一个具体实施方案中,固化涂层通过在环境温度条件下固化双组分可固化体系获得,例如在约20℃,或在低温如10℃或低于10℃。

[0083] 根据另一个实施方案,双组分可固化体系用作将至少两种基材粘合在一起的粘合剂。该方法包括:

[0084] i. 提供包括含环氧树脂的可固化组分的部分(A);

[0085] ii. 提供包括由多胺和多元羧酸反应获得的多官能聚酰胺的固化剂组分的部分(B);

[0086] iii. 使部分(A)与(B)接触以形成混合物;

[0087] iv. 将混合物施涂至一个或多个基材的至少一个表面;和

[0088] v. 成对地将待粘合在一起的基材的表面接合,容许混合物固化以在它们之间形成粘接。

[0089] 通常预期双组分以约1:1的体积比混合,但是比例将取决于各部分所包含的组分并且因此可能变化。因此,在某些实施方案中,部分(A)部分和(B)部分可以约5:1-1:5的体积比混合,而在其它实施方案中,(A)部分和(B)部分可以约10:1-1:10的体积比混合。

[0090] 在一个实施方案中,(A)部分和(B)部分在混合后,将其施涂至至少一个基材的表面,通过刷涂、辊涂、喷涂、点涂、或刀涂至至少一个基材的表面。表面可为未经处理的、油性的等。可将待粘合的基材在固化期间在那些装置中夹牢,期望基材在那些装置中可相对移动。例如,为了粘合两个基材表面,将粘合量的混合物施涂至至少一个表面,优选两个表面,并且所述表面与其中的混合物接触。表面的平滑性和它们的透明性将决定用于最佳粘接所需的薄膜厚度。随后将表面和置入的混合物保持在衔接处直到混合物已经充分固化而将表面粘合。固化可以在环境温度条件(例如,约20℃或更低)下或在加热下进行。可被施涂可固化组合物的基材的实例包括,但不限于钢、镀锌钢、铝、铜、黄铜、木材、玻璃、纸、复合材料、陶瓷、塑料和聚合材料例如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、ABS塑料、和有机玻璃。

[0091] 上述公开的主题被认为是说明性,而不是限制性的,并且所附的权利要求是意欲覆盖落在本发明的准确范围内所有这种改进、提高、和其它实施方案。因此,在法律允许的最大程度上,本发明的范围将取决于以下权利要求和它们的同等物允许的最宽解释,并且不被上述详细说明所限制或限定。