



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884496 B

(45)授权公告日 2017.12.29

(21)申请号 201380067431.3

U·斯塔德尔曼 U·布尔克哈特

(22)申请日 2013.12.20

(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

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884496 A

代理人 宓霞

(43)申请公布日 2015.09.02

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

13150545.5 2013.01.08 EP

C08G 59/18(2006.01)

C08G 59/56(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C09D 163/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.23

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/077703 2013.12.20

US 2009005516 A1,2009.01.01,说明书

0010-0014,0019,0034,0039,0051段实施例5.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/108305 DE 2014.07.17

GB 1258454 ,1971.12.30,说明书实施例1-

26.

US 4751278 ,1988.06.14,全文.

(73)专利权人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

审查员 胡新亮

(72)发明人 E·卡瑟米 A·克拉默

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

用于低排放环氧树脂产品的固化剂

(57)摘要

本发明涉及用于环氧树脂的固化剂,所述固化剂包含至少一种由伯二胺和芳香族单环氧化物形成的加合物,至少一种伯二胺和至少一种不含伯氨基基团和羟基基团的仲二胺。所述固化剂是低粘度的,并且在湿冷的条件下也和环氧树脂一起快速固化成高硬度和极低脆性的膜,而不出现起雾效应。所述固化剂特别适用于低排放的室温下固化的涂料。

1. 固化剂,适用于环氧树脂的固化,它包含:

-至少一种由至少一种伯二胺P1和至少一种芳香族单环氧化物形成的加合物,其中所述加合物通过伯二胺P1和单环氧化物以1/0.8至1/1.5范围内的摩尔比进行反应来获得,并且伯二胺P1的分子量在100g/mol至200g/mol范围内或者伯二胺P1是聚氧亚烷基二胺;

-至少一种伯二胺P2,和

-至少一种不含伯氨基基团并且不含羟基基团的仲二胺,并且其不是1,3-双(苄基氨基甲基)苯。

2. 根据权利要求1的固化剂,其特征在于,所述单环氧化物是甲苯基缩水甘油醚。

3. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,伯二胺P1选自1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、2-和4-甲基-1,3-二氨基环己烷和它们的混合物,以及1,3-双(氨基甲基)苯。

4. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述加合物可以通过1,5-二氨基-2-甲基戊烷和甲苯基缩水甘油醚以1/0.9至1/1.2范围内的摩尔比进行反应来获得。

5. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述伯二胺P2的分子量在140g/mol至300g/mol的范围内,并且选自:异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、聚氧亚丙基二胺和由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚基团的环脂族二胺。

6. 根据权利要求5的固化剂,其特征在于,所述伯二胺P2是聚氧亚丙基二胺或由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚基团的环脂族二胺。

7. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述仲二胺是伯二胺P3的N,N'-二烷基化产物,其中伯二胺P3选自1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷和1,3-双(氨基甲基)苯。

8. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述仲二胺是1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯。

9. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述仲二胺是1,3-双(2-苯基乙基氨基甲基)苯。

10. 根据权利要求1或2的固化剂,其特征在于,所述加合物、伯二胺P2和仲二胺存在的比例使得它们的对环氧基团为反应性的胺氢的总数为:

15%至75%来源于加合物,

15%至60%来源于伯二胺P2,和

10%至40%来源于仲二胺。

11. 包含至少一种环氧树脂和至少一种根据权利要求1至10之一的固化剂的环氧树脂组合物。

12. 根据权利要求11的环氧树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂组合物是由以下物质组成的双组分组合物:

(i) 包含至少一种环氧树脂的树脂组分,和

(ii) 包含根据权利要求1至10之一的固化剂的固化剂组分。

13. 由根据权利要求11或12之一的组合物的固化获得的已固化组合物。
14. 包含根据权利要求13的已固化组合物的物品。

用于低排放环氧树脂产品的固化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及以下领域：用于环氧树脂的固化剂、环氧树脂产品及其用途，特别是作为涂料、覆盖物和漆料。

背景技术

[0002] 室温下固化性的环氧树脂产品中，通常使用基于环氧化物-胺加合物的含胺的混合物作为固化剂。不使用稀释剂的情况下，它们大多数都粘度过高，尤其是对于涂料应用。作为稀释剂特别是使用苯醇、二醇或烷基酚，相比较来说它们的气味小并且与环氧树脂很好地相容。所述稀释剂在室温下相对于环氧树脂是非反应性的并且在固化过程中不结合入到树脂基体中。但是目前对低排放产品的需要增加，它们在固化之后具有低含量的可通过蒸发或扩散过程释放的物质。对于低排放的环氧树脂产品来说，不可结合入的稀释剂因此只能以极少量使用或者根本不用。

[0003] 获得基于环氧化物-胺加合物的低粘度固化剂的另一种可能性是，通过使用过量的胺来制备所述加合物或者之后通过加入胺来稀释所述加合物，由此增加胺含量。然而，例如二亚乙基三胺、异佛尔酮二胺或苯二甲胺的伯胺的含量增加在平面应用中典型地导致固化缺陷（“起雾效应”），例如混浊、斑点、粗糙或粘性表面，其是由于胺与来自空气的二氧化碳（CO₂）成盐造成的，并且特别是在空气湿度高和/或低温下出现。使用仲胺代替伯胺又会导致固化缓慢，特别是在低温下，并且大多数情况下导致硬度低。

[0004] 由US 4,751,278和WO 99/28365已知由二胺和单环氧化物形成的特殊加合物作为环氧树脂的固化剂，它在低温下很好地固化。所述加合物与苯醇和任选地小分子伯二胺组合使用。

[0005] 在US 8,063,157和US 7,683,154中公开了基于低粘度环氧化物-胺加合物的固化剂，其可以在不加入非反应性稀释剂的条件下进行加工。由于使用过量极多的胺并随后进行蒸馏去除，因此所述加合物的制备成本高且复杂。不蒸馏掉过量的胺的情况下，则在冷却固化过程中产生有缺陷的表面。

发明内容

[0006] 本发明的目的因此在于，提供用于低排放环氧树脂产品的固化剂，该固化剂可以简单制备，并且是低粘度和可以与环氧树脂一起很好地加工的，利用所述固化剂还在湿冷条件下快速和没有起雾效应地固化，并在此特别获得高硬度和耐性的涂层。

[0007] 令人惊奇地发现，根据权利要求1的固化剂非常好地实现所述目的。包含在根据权利要求1的固化剂中的加合物可以不包括蒸馏步骤地在简单方法中制备。所述固化剂粘度非常低，以至于它可以与环氧树脂一起在不借助于稀释剂的情况下很好地进行加工，也作为自流平的环氧树脂涂料。它引起快速固化而没有起雾效应，即使在例如8°C和高空气适度的不利条件下，并且可以实现高硬度和低脆性的环氧树脂涂层。根据权利要求1的固化剂由此特别适用于涂料，特别是也用于地板的涂料。利用根据权利要求1的固化剂可以得到低排

放的环氧树脂产品,它满足用于生态品质保证例如根据Emicode (EC1 Plus)、AgBB、DIBt、Der Blaue Engel、AFSSET、RTS (M1) 和美国绿色建筑协会 (LEED) 的条件,同时满足对加工性能和使用性能的高要求。

[0008] 本发明的其他方面是其他独立权利要求的主题。本发明特别优选的实施方式是从属权利要求的主题。

[0009] 发明实施方式

[0010] 本发明的主题是固化剂,其适用于环氧树脂的固化,它包含:

[0011] -至少一种由至少一种伯二胺P1和至少一种芳香族单环氧化物形成的加合物,

[0012] -至少一种伯二胺P2,和

[0013] -至少一种不含伯氨基基团和不含羟基基团的仲二胺,并且其不是1,3-双(苄基氨基甲基)苯。

[0014] 以“多(聚)”开头的物质名如多胺、多元醇或聚环氧化物表示物质,其形式上每个分子包含两个或更多个其名称中出现的官能团。

[0015] “伯二胺”表示不含仲氨基基团的具有两个伯氨基基团的胺。

[0016] “仲二胺”表示不含伯氨基基团的具有两个仲氨基基团的胺。

[0017] “伯氨基”表示键合在有机残基上的NH₂-基团,和“仲氨基”表示键合在两个有机残基上的NH-基团,所述有机残基也可以共同是一个环的一部分。

[0018] “胺氢”表示伯氨基和仲氨基的氢原子。

[0019] “胺氢当量”表示对于固化剂或胺中存在的每个胺氢,固化剂或胺的重量份。

[0020] “不可结合入的稀释剂”表示可溶于环氧树脂并且降低其粘度的物质,它在环氧树脂固化过程中没有共价结合在树脂基体中。

[0021] “粘度”的概念在本文中表示动态粘度或剪切粘度,通过剪切应力和剪切速率(速度梯度)之间的比例来定义,如在实施例中所所述地进行确定。

[0022] 所述固化剂包含至少一种由至少一种伯二胺P1和至少一种芳香族单环氧化物形成的加合物。所述加合物与由芳香族二环氧化物形成的加合物相比粘度明显更低。与由脂肪族单环氧化物形成的加合物相比,其具有与常见的基于双酚A或双酚F的环氧树脂明显更好的相容性。与由具有超过两个氨基基团的胺,特别是如DETA或TETA的聚亚烷基胺形成的加合物相比,所述固化剂造成明显较少的起雾效应,即使所述加合物没有使用蒸馏步骤而获得。

[0023] 如下制备所述加合物:将单环氧化物和二胺混合,利用常见的方法使单氧化物的环氧基团与伯二胺的氨基基团发生反应,特别是温度在40°C至120°C的范围内,优选在40°C至80°C的范围内。所述二胺和单环氧化物在此使用的量有利地是,使得所述加合物具有至少一个,优选至少两个胺氢。

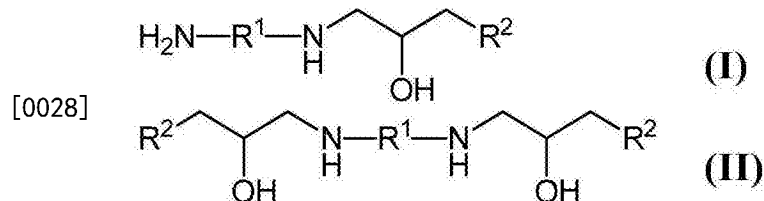
[0024] 所述加合物优选如下制备:使过量的伯二胺P1与单环氧化物反应,随后蒸馏除去过量的伯二胺P1。

[0025] 所述加合物特别优选没有蒸馏步骤来制备,特别是没有将未反应的伯二胺P1蒸馏除去的步骤。所述制备特别简单并且不需要昂贵且复杂的蒸馏装置。

[0026] 所述加合物优选可以通过伯二胺P1和单环氧化物在摩尔比为1/0.8至1/1.5范围内,特别是在1/0.9至1/1.2范围内的反应来获得。这种加合物直接在制备后不需要进行进一步

后处理,特别是不需要蒸馏除去未反应的伯二胺P1,可以用作所述固化剂的组成成分。

[0027] 所述加合物包含式(I)的单加合物作为主要组成成分,式(II)的二加合物作为次要组成成分,和未反应的伯二胺P1。“加合物”的概念在此包括所有这些组成成分。



[0029] 在式(I)和(II)中:

[0030] R^1 代表除去其两个伯氨基基团之后的伯二胺P1的双官能残基,和

[0031] R^2 代表除去其环氧基团之后的芳香族单环氧化物。

[0032] 所述芳香族单环氧化物优选酚的缩水甘油醚,特别是苯酚、甲酚、叔丁基苯酚或腰果酚的缩水甘油醚。

[0033] 所述加合物特别优选由甲苯基缩水甘油醚获得。适合的甲苯基缩水甘油醚是所有异构的甲苯基缩水甘油醚和它们的混合物,特别是可商业获得的类型,例如特别是 **Araldite**[®] DY-K (来自Huntsman)、Polyox[™] R6 (来自Dow)、Heloxy[™] KR (来自Hexion) 或 **Erisys**[®] GE-10 (来自CVC Spec.Chem.)。特别优选的是邻甲苯基缩水甘油醚。

[0034] 所述加合物与常见的环氧树脂产物具有特别好的相容性,并且可以实现高光泽和高硬度的已固化的膜。

[0035] 适合作为伯二胺P1的是:

[0036] -脂肪族、环脂族或芳脂族伯二胺,特别是2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-戊二胺(DAMP)、1,5-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺(C11-新二胺)、1,6-己二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺(TMD)、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,2-、1,3-和1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)甲烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(=异佛尔酮二胺或者IPD)、2-和4-甲基-1,3-二氨基环己烷及其混合物、1,3-双(氨基甲基)环己烷和1,4-双(氨基甲基)环己烷、2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDA)、3(4),8(9)-双(氨基甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,4-二氨基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDA)、1,8-~~萘~~烷二胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷以及1,3-和1,4-双(氨基甲基)苯;

[0037] -具有叔氨基基团的多胺,它具有两个脂肪族伯氨基基团,特别是N,N'-双(氨基丙基)哌嗪、N,N-双(3-氨基丙基)甲基胺、N,N-双(3-氨基丙基)乙基胺、N,N-双(3-氨基丙基)丙基胺、N,N-双(3-氨基丙基)环己基胺、N,N-双(3-氨基丙基)-2-乙基-己基胺,以及来自衍生自天然脂肪酸的脂肪胺的双重氰基乙基化和随后的还原的产物,例如N,N-双(3-氨基丙基)十二烷基胺和N,N-双(3-氨基丙基)牛脂烷基胺,其可以作为 **Triameen**[®] Y12D和

Triameen[®] YT获得(来自Akzo Nobel);

[0038] -含醚基团的脂肪族伯二胺,特别是双(2-氨基乙基)醚、3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,7-二氧杂癸烷-2,9-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、5,8-二氧杂十二烷-3,10-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺以及这些二胺的更高级低聚物,双(3-氨基丙基)聚四氢呋喃和其他聚四氢呋喃二胺,由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚基团的环脂族二胺,特别是可以作为 **Jeffamine**[®] RFD-270 (来自Huntsman) 获得的;以及聚氧亚烷基二胺,其典型地是由聚氧亚烷基二醇的胺化得到的产物并且例如可以商品名 **Jeffamine**[®] (来自Huntsman)、聚醚胺(来自BASF)或者 **PC Amine**[®] (来自Nitroil) 获得。特别适合的聚氧亚烷基二胺是 **Jeffamine**[®] D-230、**Jeffamine**[®] D-400、**Jeffamine**[®] D-2000、**Jeffamine**[®] EDR-104、**Jeffamine**[®] EDR-148和 **Jeffamine**[®] EDR-176,以及来自BASF或Nitroil的对应的胺。

[0039] 其中优选分子量在100g/mol至200g/mol范围内的伯二胺P1,特别地伯二胺P1选自:1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、2-和4-甲基-1,3-二氨基环己烷和它们的混合物,以及1,3-双(氨基甲基)苯。

[0040] 由所述二胺形成的加合物与环氧树脂产物特别好地相容。

[0041] 其中特别优选的是1,5-二氨基-2-甲基戊烷与2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺。所述二胺是不对称的,并且具有两个不同的反应性氨基基团。由所述二胺形成的加合物特别是低粘度的,并且未反应的伯二胺P1的含量特别低,即使其在没有蒸馏步骤的条件下制备。

[0042] 最优选的是1,5-二氨基-2-甲基戊烷。其加合物是特别低粘度的,同时价格有利。

[0043] 另外,伯二胺P1优选选自:2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-戊二胺(DAMP)、1,5-戊二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)和1,6-己二胺。所述伯二胺P1特别适用于制备加合物,其中为了制备使用胺过量,其在加合之后蒸馏除去。其中特别优选关于氨基基团为不对称的二胺,1,3-戊二胺(DAMP)和1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPMD)。

[0044] 特别优选的加合物可以通过1,5-二氨基-2-甲基戊烷和甲基缩水甘油醚,以1/0.9至1/1.2范围内的摩尔比反应来获得。所述加合物特别是低粘度的,并且由价格低廉的反应物形成。在所述摩尔比下进行的加合反应得到的加合物是混合物,其由主要是式(I)的单加合物和低比例的式(II)的二加合物以及未反应的1,5-二氨基-2-甲基戊烷构成。摩尔比为约1/1的加合反应得到特别低粘度的加合物。摩尔比为约1/1.1或1/1.2的加合反应得到稍微更高粘度的加合物,它们的游离1,5-二氨基-2-甲基戊烷的含量特别低,这由于它们的挥发性而对工作人员是有利的。

[0045] 所述固化剂另外包含至少一种伯二胺P2。适合作为伯二胺P2的是与已经提到的适合的伯二胺P1同样的伯二胺。伯二胺P2优选与加合反应所用的伯二胺P1不同。

[0046] 优选的伯二胺P2的分子量在140g/mol至300g/mol范围内。其特别是选自:异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、聚氧亚丙基二胺和由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚

基团的环脂族二胺。利用所述二胺P2获得特别低粘度的用于环氧树脂的固化剂,其与环氧树脂产物是很好相容的,并且可以实现快速固化,几乎不易于出现起雾效应。

[0047] 其中特别优选是聚氧亚丙基二胺,特别是 **Jeffamine**[®]D-230 (来自Huntsman) 和对应的来自BASF或Nitroil的二胺,以及由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚基团的环脂族二胺,特别是 **Jeffamine**[®]RFD-270 (来自Huntsman)。所述伯二胺是特别难挥发的,并由此对工作人员的负荷低。

[0048] 另外,所述固化剂包含至少一种仲二胺,它不含伯氨基基团和不含羟基基团,并且其不是1,3-双(苄基氨基甲基)苯。

[0049] 它对加合物起到良好的稀释作用,并且自身丝毫不易于出现起雾效应。

[0050] 优选作为仲二胺的是伯二胺的N,N'-二烷基化产物,其中所述伯二胺的分子量优选在28g/mol至300g/mol范围内。

[0051] 特别优选作为仲二胺的是伯二胺P3的N,N'-二烷基化产物,其中伯二胺P3选自:1,6-己二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷和1,3-双(氨基甲基)苯。

[0052] 所述仲二胺是低粘度的,并且与环氧树脂组合物很好地相容。

[0053] 最优选作为仲二胺的是1,3-双(氨基甲基)苯的N,N'-二烷基化产物。具有所述仲二胺的固化剂可以实现快速固化成特别美观、非粘性的膜,特别即使在冷的条件下也如此的环氧树脂涂料。

[0054] N,N'-二烷基化产物中的烷基基团优选选自2-苄基乙基、苄基、异丁基、己基或2-乙基己基。

[0055] 所述仲二胺可以实现特别低粘度的固化剂,其可以实现高硬度和低脆性的、可很好加工的环氧树脂组合物。

[0056] 特别优选的仲二胺是1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯。其特别是可以由1,3-双(氨基甲基)苯和2-乙基己醛的还原性烷基化获得。

[0057] 所述仲二胺可以简单的工艺以高纯度制备。它可以实现的固化剂的粘度令人惊奇地低,其快速固化并且几乎不易于出现起雾效应。由此可获得的环氧树脂涂料快速固化,特别是即使在冷的条件下也如此,具有低的发黄倾向和非常低的脆性。

[0058] 其他特别优选的仲二胺是1,3-双(2-苄基乙基氨基甲基)苯。它可以作为 **Gaskamine**[®]240 (来自Mitsubishi Gas Chemical) 的组成部分商业获得。所述仲二胺可以实现快速固化和较不易于起雾效应的固化剂。

[0059] 特别优选的固化剂包含:

[0060] -至少一种由1,5-二氨基-2-甲基戊烷和甲苯基缩水甘油醚形成的加合物,

[0061] -至少一种伯二胺P2,和

[0062] -至少一种得自1,3-双(氨基甲基)苯的N,N'-二烷基化产物,其不是1,3-双(苄基氨基甲基)苯,特别是选自1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯和1,3-双(2-苄基乙基氨基甲基)苯。

[0063] 所述固化剂特别是低粘度的,并且与基于双酚A或双酚F的环氧树脂特别好地相容。

[0064] 所述固化剂中存在加合物、伯二胺P2和仲二胺,其的比例优选使得它们的对环氧基团为反应性的胺氢的总数中:

[0065] 15%至75%来源于加合物,

[0066] 15%至60%来源于伯二胺P2,和

[0067] 10%至40%来源于仲二胺。

[0068] 所述固化剂具有特别低的粘度,快速固化成高光泽和高硬度的已固化膜,而基本没有起雾效应。

[0069] 所述固化剂中存在的加合物、伯二胺P2和仲二胺的比例特别优选使得它们的对环氧基团为反应性的胺氢的总数中:

[0070] 15%至60%来源于加合物,

[0071] 25%至50%来源于伯二胺P2,和

[0072] 10%至35%,特别是10%至20%来源于仲二胺。

[0073] 所述固化剂具有特别低的粘度,快速固化成高光泽、高硬度和特别低脆性的已固化膜,而基本没有起雾效应。

[0074] 在一种实施方案中,所述固化剂另外包含至少一种具有伯氨基基团和仲氨基基团的不含羟基的二胺,特别是N-丁基-1,2-乙二胺、N-己基-1,2-乙二胺、N-(2-乙基己基)-1,2-乙二胺、N-环己基-1,2-乙二胺、4-氨基甲基-哌啶、N-(2-氨基乙基)哌啶、N-甲基-1,3-丙二胺、N-丁基-1,3-丙二胺、N-(2-乙基己基)-1,3-丙二胺、N-环己基-1,3-丙二胺、3-甲基氨基-1-戊胺、3-乙基氨基-1-戊胺、3-环己基氨基-1-戊胺,脂肪二胺如N-椰油烷基-1,3-丙二胺,脂肪族伯二胺与以下物质在1:1的摩尔比下进行迈克尔加成反应的产物:丙烯腈、马来酸二酯或富马酸二酯、柠康酸二酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺以及衣康酸二酯;另外,伯二胺与醛或酮的部分还原性烷基化反应的产物,以及部分苯乙烯化的多胺,特别是**Gaskamine**[®]240(来自Mitsubishi Gas Chemical)。

[0075] 优选的具有伯氨基基团和仲氨基基团的不含羟基的二胺是N-单烷基化的伯二胺P3,其特别是当二胺P3采用对伯二胺P3的伯氨基基团来说化学计量不足量的烷基化试剂进行烷基化时形成的。

[0076] 特别优选的具有伯氨基基团和仲氨基基团的不含羟基的二胺是N-2-乙基己基-1,3-双(氨基甲基)苯,其特别是与1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯一起存在。所述二胺可以实现低粘度的固化剂,它与环氧树脂特别快速地固化成高光泽、高硬度和低变黄倾向的膜,而仅具有低的出现起雾效应的倾向。

[0077] 其他特别优选的具有伯氨基基团和仲氨基基团的不含羟基的二胺是N-2-苯基乙基-1,3-双(氨基甲基)苯,其可以作为**Gaskamine**[®]240(来自Mitsubishi Gas Chemical)的组成成分商业获得。所述二胺可以实现低粘度的固化剂,它与环氧树脂特别快速地固化成高光泽和高硬度的膜,而仅具有低的出现起雾效应的倾向。

[0078] 所述固化剂中存在的加合物、伯二胺P2、仲二胺以及具有伯氨基基团和仲氨基基团的不含羟基的二胺的比例优选使得它们的对环氧基团为反应性的胺氢的总数中:

[0079] 10%至50%来源于加合物,

[0080] 15%至45%来源于伯二胺P2,和

[0081] 20%至60%,特别是20%至30%来源于仲二胺以及具有伯氨基基团和仲氨基基团

的不含羟基的二胺之和。

[0082] 所述固化剂具有低的粘度,与环氧树脂特别快速固化成高光泽和高硬度的已固化膜,而仅具有低的出现起雾效应的倾向。

[0083] 另外,所述固化剂可以包含三胺,特别是三(2-氨基乙基)胺、三(2-氨基丙基)胺或三(3-氨基丙基)胺,以及特别是聚氧亚烷基三胺,例如特别是 **Jeffamine**[®] T-403、**Jeffamine**[®] T-3000、**Jeffamine**[®] T-5000或对应的来自BASF或Nitroil的胺。

[0084] 另外,所述固化剂可以包含具有两个脂肪族伯氨基的、包含仲氨基基团的多胺,例如特别是3-(2-氨基乙基)氨基丙基胺、双(六亚甲基)三胺(BHMT)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA)和线性聚亚乙基胺的高级同系物,例如具有5至7个亚乙基胺单元的聚亚乙基多胺(所谓的“高级亚乙基多胺”,HEPA)、由具有至少两个伯氨基基团的伯二胺和伯多胺的多重氰基乙基化或氰基丁基化和随后氢化得到的产物,所述胺例如二亚丙基三胺(DPTA)、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺(N3-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺)、N,N'-双(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷、N5-(3-氨基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺、N3-(3-氨基戊基)-1,3-戊二胺、N5-(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺和N,N'-双(3-氨基-1-乙基丙基)-2-甲基-1,5-戊二胺。

[0085] 另外,所述固化剂可以包含芳香族多胺,特别是间苯二胺和对苯二胺、4,4'-、2,4'和2,2'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、2,4-和2,6-甲苯二胺、3,5-二甲基硫代-2,4-和-2,6-甲苯二胺的混合物(可作为 **Ethacure**[®] 300从Albemarle获得)、3,5-二乙基-2,4-和-2,6-甲苯二胺的混合物(DETDA)、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-DEA)、3,3',5,5'-四乙基-2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-CDEA)、3,3'-二异丙基-5,5'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-MIPA)、3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(M-DIPA)、4,4'-二氨基二苯基砷(DDS)、4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯磺酰胺、5,5'-亚甲基-二邻氨基苯甲酸、5,5'-亚甲基二邻氨基苯甲酸二甲基酯、1,3-亚丙基-双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚丁基-双(4-氨基苯甲酸酯)、聚四亚甲基氧化物-双(4-氨基苯甲酸酯)(可作为 **Versalink**[®]从Air Products获得)、1,2-双(2-氨基苯基硫)乙烷、4-氯-3,5-二氨基苯甲酸2-甲基丙基酯和4-氯-3,5-二氨基苯甲酸叔丁基酯。

[0086] 另外,所述固化剂可以包含额外的加合物,特别是所述多胺与二环氧化物以约2/1摩尔比例的加合物,与单环氧化物以至少1/1摩尔比例的加合物,以及胺和表氯醇的反应产物,特别是1,3-双(氨基甲基)苯的那些,可以商业上作为 **Gaskamine**[®] 328获得(来自Mitsubishi Gas Chemical)。

[0087] 另外,所述固化剂可以包含聚酰胺基胺,是由一元或多元羧酸或者它们的酯或酸酐,特别是二聚脂肪酸与化学计量过量使用的脂肪族、环脂族或芳香族多胺,特别是聚亚烷基胺例如DETA或TETA的反应产物,特别是可商业获得的聚酰胺基胺 **Versamid**[®] 100、125、140和150(来自Cognis)、**Aradur**[®] 223、250和848(来自Huntsman)、**Euretek**[®] 3607和530(来自Huntsman)和 **Beckopox**[®] EH 651、EH 654、EH 655、EH 661和EH 663(来自

Cytec)。

[0088] 另外,所述固化剂可以包含苯烷基胺,也称为曼尼希碱,其是酚特别是腰果酚,与醛特别是甲醛,和多胺的曼尼希反应的反应产物,特别是可商业获得的苯烷基胺 **Cardolite**[®] NC-541、NC-557、NC-558、NC-566、Lite 2001和Lite 2002(来自Cardolite)、**Aradur**[®] 3440、3441、3442和3460(来自Huntsman)和**Beckopox**[®] EH 614、EH 621、EH 624、EH 628和EH 629(来自Cytec)。

[0089] 所述固化剂还可以另外包含单胺如己基胺和苄基胺。

[0090] 所述固化剂可以另外包含具有巯基基团的化合物,特别是下列物质:

[0091] -液态巯基封端的聚硫化物聚合物,以商品名 **Thiokol**[®] 已知的(来自Morton Thiokol;可从例如SPI Supplies或从Toray Fine Chemicals获得),特别是型号LP-3、LP-33、LP-980、LP-23、LP-55、LP-56、LP-12、LP-31、LP-32和LP-2;以及另外以商品名 **Thioplast**[®] 已知的(来自Akzo Nobel),特别是型号G 10、G 112、G 131、G 1、G 12、G 21、G 22、G 44和G 4;

[0092] -巯基封端的聚氧亚烷基醚,可以例如通过聚氧亚烷基二醇和聚氧亚烷基三醇与表氯醇或与环氧烷烃反应,接着与硫化钠的反应获得;

[0093] -聚氧亚烷基衍生物形式的巯基封端的化合物,以商品名 **Capcure**[®] (来自Cognis)所已知,特别是类型WR-8、LOF和3-800;

[0094] -硫代羧酸的聚酯,例如季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟甲基戊烷三巯基乙酸酯、二醇二巯基乙酸酯、季戊四醇-四-(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三-(3-巯基丙酸酯)和二醇二-(3-巯基丙酸酯),以及聚氧亚烷基二醇和聚氧亚烷基三醇、乙氧基化的三羟甲基丙烷和聚酯二醇与硫代羧酸例如硫代乙醇酸和2-或3-巯基丙酸的酯化产物;和

[0095] -其他具有巯基基团的化合物,特别例如2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪、2,2'-(亚乙基二氧)-二乙硫醇(三乙二醇-二硫醇)和乙二硫醇。

[0096] 所述固化剂另外可以包含至少一种促进剂。适合作为促进剂的是促进氨基基团和环氧基团之间反应的物质,特别是酸或可以水解成酸的化合物,特别是有机羧酸例如乙酸、苯甲酸、水杨酸、2-硝基苯甲酸、乳酸;有机磺酸如甲磺酸、对甲苯磺酸或4-十二烷基苯磺酸,磺酸酯;其他有机或无机酸特别例如磷酸,或者前述酸和酸酯的混合物;还有叔胺如特别是1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、苄基二甲基胺、 α -甲基苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基氨基丙基胺;咪唑特别例如N-甲基咪唑、N-乙基咪唑或1,2-二甲基咪唑;所述叔胺的盐,季铵盐,特别例如苄基三甲基氯化铵;脒特别例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯;胍特别例如1,1,3,3-四甲基胍;酚特别是双酚、酚树脂和曼尼希碱,特别例如2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚和由苯酚、甲醛和N,N-二甲基-1,3-丙二胺形成的聚合物;亚磷酸酯特别例如二苯基亚磷酸酯和三苯基亚磷酸酯,以及具有巯基基团的化合物。

[0097] 优选的促进剂是水杨酸和/或2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚。

[0098] 另外,所述固化剂可以包含至少一种不可结合入的稀释剂,特别是二甲苯、2-甲氧

基乙醇、二甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、苄醇、乙二醇、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、乙二醇二苯基醚、二乙二醇、二乙二醇-单甲基醚、二乙二醇-单乙基醚、二乙二醇-单正丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二正丁基醚、丙二醇丁基醚、丙二醇苯基醚、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二正丁基醚、N-甲基吡咯烷酮、二苯甲烷、二异丙基萘，石油馏分例如 **Solvesso[®]-类型** (来自Exxon)、烷基酚例如叔丁基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚和8,11,14-十五碳三烯基苯酚(腰果酚,来自腰果壳油,可以例如作为Cardolite NC-700从美国CardoliteCorp.获得),苯乙烯化的苯酚、双酚、芳香族烃树脂,特别是含酚基团的类型,烷氧基化的苯酚,特别是乙氧基化或丙氧基化的苯酚,特别是2-苯氧基乙醇、己二酸酯、癸二酸酯、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、有机磷酸酯和磺酸酯和磺酰胺。优选的是苄醇、十二烷基苯酚、叔丁基苯酚、苯乙烯化的苯酚、乙氧基化的苯酚和含酚基团的芳香族烃树脂,特别是 **Novares[®]** 类型LS500、LX200、LA300和LA700(来自Rütgers)。

[0099] 所述固化剂优选不包含不可结合入的稀释剂或者只包含低含量的不可结合入的稀释剂,特别优选低于25重量%,特别是低于10重量%和最优选低于5重量%。尤其是不向所述固化剂中加入不可结合入的稀释剂。

[0100] 本发明的其他主题是环氧树脂组合物,它包含至少一种环氧树脂和前面所述的固化剂。

[0101] 常见的工业环氧树脂适合作为环氧树脂。其以已知的方式方法得到,例如得自对应的烯烃的氧化反应或者得自表氯醇与对应的多元醇、聚苯酚或胺的反应。

[0102] 特别适合作为环氧树脂的是所谓的聚环氧化物液体树脂,以下称为“液体树脂”。它的玻璃化转变温度低于25°C。

[0103] 同样可以作为环氧树脂的是所谓的固体树脂,它的玻璃化转变温度高于25°C,并且可以粉碎成在25°C可以倾倒的粉末。

[0104] 适合的环氧树脂特别是芳香族环氧树脂,特别是以下物质的缩水甘油基化产物:

[0105] -双酚A、双酚F或双酚A/F,其中A代表丙酮和F代表甲醛,它们用于制备所述双酚的反应物。在双酚F的情况下还可能存在位置异构体,特别是衍生自2,4'-和2,2'-羟苯基甲烷的位置异构体;

[0106] -二羟基苯衍生物如间苯二酚、对苯二酚和焦儿茶酚;

[0107] -其它双酚或多酚,例如双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(双酚C)、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷(双酚B)、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、3,4-双(4-羟基苯基)己烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚Z)、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC)、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,4-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚P)、1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚M)、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基二苯甲酮、双(2-羟基萘-1-基)甲烷、双(4-羟基萘-1-基)甲烷、1,5-二羟基萘、三(4-羟基苯

基) 甲烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基) 乙烷、双(4-羟基苯基) 醚和双(4-羟基苯基) 砜;

[0108] -酚与甲醛的缩合产物,其在酸性条件下获得,如苯酚-线性酚醛清漆树脂或甲酚-线性酚醛清漆树脂,也称为双酚F线性清漆酚醛树脂;

[0109] -芳香族胺,例如苯胺、甲苯胺、4-氨基苯酚、4,4'-亚甲基二苯基二胺、4,4'-亚甲基二苯基二(N-甲基)胺、4,4'-[1,4-亚苯基-双(1-甲基-乙叉基)]双苯胺(双苯胺P)、4,4'-[1,3-亚苯基-双(1-甲基-乙叉基)]双苯胺(双苯胺M)。

[0110] 其他适合的环氧树脂是脂肪族或环脂族聚环氧化物,特别是:

[0111] -饱和或不饱和、支化或未支化、环状或开链的、二官能、三官能或四官能的C₂-至C₃₀-醇的缩水甘油醚,特别是乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、聚丙二醇、二羟甲基环己烷、新戊二醇、二溴新戊二醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨糖醇或甘油,以及烷氧基化的甘油或烷氧基化的三羟甲基丙烷;

[0112] -氢化的双酚A-、双酚F-或双酚A/F液体树脂,或者氢化双酚A、双酚F或双酚A/F的缩水甘油基化产物;

[0113] -酰胺或杂环的氮基体(Stickstoffbasen)的N-缩水甘油基衍生物,例如三缩水甘油基氰脲酸酯和三缩水甘油基异氰脲酸酯,以及表氯醇和乙内酰脲的反应产物;

[0114] -由烯炔氧化形成的环氧树脂,特别是例如乙烯基环己烯、二环戊二烯、环己二烯、环十二碳二烯、环十二碳三烯、异戊二烯、1,5-己二烯、丁二烯、聚丁二烯或二乙烯基苯。

[0115] 所述环氧树脂优选是基于双酚的液体树脂,特别是双酚A、双酚F或双酚A/F的二缩水甘油醚,例如可以从Dow、Huntsman和Hexion商购获得的那些。所述液体树脂具有对环氧树脂而言低的粘度,并且在已固化状态具有作为涂层的良好性能。所述树脂可以任选地与双酚A固体树脂或双酚F-线性酚醛清漆环氧树脂结合地存在。

[0116] 所述环氧树脂可以包含反应性稀释剂,特别是具有至少一个环氧基团的反应性稀释剂。适合作为反应性稀释剂的例如是一元或多元酚和脂肪族或环脂族醇的缩水甘油醚和,特别例如已经提到的二元醇或多元醇的聚缩水甘油醚,另外还特别是苯基缩水甘油醚、甲基苯基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、对正丁基-苯基缩水甘油醚、对叔丁基-苯基缩水甘油醚、壬基苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚,以及天然醇的缩水甘油醚如C₈-至C₁₀-烷基缩水甘油醚或C₁₂-或C₁₄-烷基缩水甘油醚。向环氧树脂中添加反应性稀释剂起到降低粘度,并且降低玻璃化转变温度和机械值的作用。

[0117] 所述环氧树脂组合物任选地包含其他组成成分,特别是环氧树脂组合物中常用的助剂和添加剂,例如以下物质:

[0118] -溶剂、稀释剂、成膜助剂或增量剂,例如特别是已经提到的不可结合入的稀释剂;

[0119] -反应性稀释剂,特别是具有环氧基团的反应性稀释剂,例如前面提到的那些,环氧化大豆油或亚麻籽油,具有乙酰乙酸酯基团的化合物,特别是乙酰乙酰化的多元醇、丁内酯、碳酸酯、醛,以及其他异氰酸酯和具有反应性基团的硅树脂;

[0120] -聚合物,特别是聚酰胺、聚硫化物、聚乙烯醇缩甲醛(PVF)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚氨酯(PUR),具有羧基基团的聚合物、聚酰胺、丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物、不饱和单体的均聚物或共聚物,特别是选自包含乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的组,特别是氯磺化聚乙烯

和含氟聚合物,磺酰胺改性的三聚氰胺和纯化的褐煤蜡;

[0121] -无机和有机填料,例如任选地涂布有脂肪酸,特别是硬脂酸酯的经研磨或经沉淀的碳酸钙,重土(重晶石)、滑石、石英粉、石英砂、铁云母、白云石、硅灰石、高岭土,云母(硅酸钙铝)、分子筛、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化硅、水泥、石膏、飞灰、炭黑、石墨、金属粉末如铝、铜、铁、锌、银或钢,PVC粉末或空心球;

[0122] -纤维,特别是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维或合成材料纤维例如聚酰胺纤维或聚乙烯纤维;

[0123] -颜料,特别是二氧化钛和氧化铁;

[0124] -前面所述促进剂;

[0125] -流变改性剂,特别是增稠剂或抗沉降剂;

[0126] -粘附改进剂,特别是有机烷氧基硅烷;

[0127] -对抗氧化、热、光和UV射线的稳定剂;

[0128] -阻燃物质,特别是氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MDH)、三氧化锑、五氧化锑、硼酸($B(OH)_3$)、硼酸锌、磷酸锌、硼酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、多磷酸铵、磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、多溴化二苯基氧化物或二苯醚,磷酸酯特别是例如二苯基甲苯基磷酸酯、间苯二酚-双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚-二磷酸酯-低聚物、四苯基-间苯二酚-二亚磷酸酯、亚乙基二胺二磷酸酯和双酚A-双(二苯基磷酸酯)、磷酸三-(氯乙基)酯、磷酸三-(氯丙基)酯和磷酸三-(二氯异丙基)酯、磷酸三-[3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基]酯、四溴双酚A、双酚A的双-(2,3-二溴丙基醚)、溴化环氧树脂、亚乙基-双(四溴-邻苯二甲酰亚胺)、亚乙基-双(二溴-降冰片烷二甲酰亚胺)、1,2-双-(三溴-苯氧基)乙烷、三-(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、三溴苯酚、六溴环十二烷、双-(六氯环戊二烯基)环辛烷和氯化石蜡;

[0129] -表面活性物质,特别是润湿剂、流平剂、脱气剂和消泡剂;

[0130] -杀生物剂,例如杀藻剂、杀真菌剂或抑制真菌生长的物质。

[0131] 所述环氧树脂组合物优选包含其他助剂和添加剂,特别是润湿剂、流平剂、消泡剂、稳定剂、颜料和催化剂,特别是水杨酸或2,4,6-三-(二甲基氨基甲基)-苯酚。

[0132] 所述环氧树脂组合物优选不含或只含有少量的不可结合入的稀释剂,特别优选小于10重量%,尤其小于5重量%,最优选小于2重量%。

[0133] 所述环氧树脂组合物中,对环氧基团为反应性的基团数目与环氧基团数目的比例优选在0.5至1.5范围内,特别是在0.7至1.2范围内。

[0134] 存在于环氧树脂组合物中的胺氢和任选存在的其他对环氧基团为反应性的基团与环氧基团在开环条件下反应(加成反应)。这种反应的结果是,组合物聚合和最后固化。本领域技术人员已知的是,伯氨基基团对环氧基团是双官能的,因此一个伯氨基基团算作两个对环氧基团为反应性的基团。

[0135] 所述环氧树脂组合物尤其是双组分组合物,它由以下物质组成:

[0136] (i) 包含至少一种环氧树脂的树脂组分,和

[0137] (ii) 包含所述固化剂的固化剂组分。

[0138] 所述双组分组合物的组分分别存放在适当的容器中。双组分环氧树脂组合物的其他组成成分可以作为树脂组分或固化剂组分的组成成分存在,其中对环氧基团为反应性的其他组成成分优选是固化剂组分的组成成分。适合存放树脂组分或固化剂组分的容器特别

是圆桶、小提桶 (Hobbock)、囊袋、筒 (Eimer)、罐、料盒或管。所述组分能存放, 即其可以在其使用前保存几个月到一年和更长时间, 而其不会在对其应用相关的程度上改变其相应的性能。为应用所述双组分环氧树脂组合物, 在施用前不久或在施用期间将所述树脂组分和固化剂组分互相混合。优选选择所述两种组分之间的混合比例而使得固化剂组分中对环氧基团为反应性的基团与树脂组分中的环氧基团如前所述处在适当的比例。树脂组分和固化剂组分之间的混合比例以重量份计通常在1:10至10:1的范围内。

[0139] 所述两种组分借助合适的方法混合, 它可以连续地或间歇地实施。如果在施用之前进行混合, 必须小心确保在所述组分的混合与施用之间不消耗太多的时间, 因为它可能由此造成困扰, 例如减慢的或者不完全的对基材的粘附的构建。所述混合尤其是在环境温度下进行的, 所述环境温度典型地在约5°C至50°C的范围内, 优选在约10°C至30°C下。

[0140] 随着所述两种组分的混合, 通过化学反应的固化如前所述开始。所述固化特别是在环境温度下进行。其通常持续几天到几周的时间, 直至其在给定条件下基本上结束。持续时间尤其取决于温度、组成成分的反应性和它们的化学计量以及促进剂的存在。

[0141] 因此, 本发明的另外的主题还有已固化的组合物, 它由如本文所述的环氧树脂组合物的固化获得。

[0142] 所述环氧树脂组合物在至少一种基材上进行施用, 其中下面的基材特别适合:

[0143] -玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、灰浆、砖、瓦、石膏和天然石材如花岗岩或大理石;

[0144] -金属和合金, 如铝、铁、钢和有色金属, 包括表面改良的金属和合金, 如镀锌和镀铬的金属;

[0145] -皮革、纺织品、纸张、木材、与树脂例如酚醛树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂结合的木材材料, 树脂-纺织品复合材料和其它所谓的聚合物复合材料;

[0146] -塑料, 特别是硬质和软质PVC、ABS、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚酯、PMMA、环氧树脂、PUR、POM、PO、PE、PP、EPM和EPDM, 其中所述塑料任选地借助于等离子体、电晕或火焰进行表面处理;

[0147] -纤维增强的塑料, 如碳纤维增强的塑料(CFK)、玻璃纤维增强的塑料(GFK)和片状模塑配混物(SMC);

[0148] -经涂布的基材, 如粉末涂布的金属或合金;

[0149] -色漆和清漆。

[0150] 如果需要的话, 可以在施加环氧树脂组合物之前对基材进行预处理。这种预处理特别地包括物理和/或化学清洁方法, 例如打磨、喷砂、喷丸处理、刷洗和/或吹洗, 以及另外采用清洁剂或溶剂或者施用粘附促进剂、粘附促进剂溶液或底漆而进行处理。

[0151] 所述环氧树脂组合物有利地可以用作纤维复合材料(复合材料)、浇注材料、密封材料、粘合剂、覆层、涂料、漆料、清漆、密封剂、底涂漆或底漆。

[0152] 特别是它可以用作浇注材料、密封材料和粘合剂, 例如作为电浇注材料、密封材料、车身粘合剂、夹芯元件粘合剂、半壳粘合剂, 例如用于风力发电机的旋转叶片、桥元件粘合剂或锚固粘合剂; 另外还有作为建筑和工业应用的覆层、涂料、漆料、清漆、密封剂、底涂漆和底漆, 特别例如用于室内例如办公室、工业厂房、体育馆或冷藏室的地面覆层和地面涂料, 或者用在用于阳台、平台、停车场楼层、桥梁或屋顶的外部区域中, 作为用于混凝土、水泥、金属、塑料或木材的保护涂层, 例如用于木质结构、车辆、装载面、罐、料仓、井、管线、管

道、机械或钢结构的表面密封,例如船舶、码头栈桥、海上平台、闸门、水电站、河道工程、游泳池、风力发电机、桥梁、烟囱、起重机或板桩墙的表面密封;以及另外作为前涂料、附着性涂料、防腐底漆或用于表面的疏水化。在其用作涂层、覆层或漆层时,在完全固化或部分固化的环氧树脂组合物上特别地可以施加其他的涂层、其他的覆层或其他的漆层,其中所述其他的层同样可以是环氧树脂组合物,但也可以是其它材料,特别是聚氨酯涂料或聚脲涂料。

[0153] 所述环氧树脂组合物可以特别有利地用作涂料。涂料在此应理解为所有类型的平面施用的覆层,特别还有如之前所描述的漆料、清漆、密封剂、底涂漆和底漆。所述环氧树脂组合物可以特别有利地用在具有生态品质保证的低排放产品中,所述生态品质保证例如根据Emicode (EC1Plus)、AgBB、DIBt、Der Blaue Engel、AFSSET、RTS (M1) 和美国绿色建筑协会 (LEED)。

[0154] 所述环氧树脂组合物作为涂料有利地以涂布方法使用,其中所述环氧树脂组合物显示具有低粘度和良好流平性的液体稠度,特别是可以作为自流平涂料施加到主要是平坦的面上或作为漆料施加。优选,将环氧树脂组合物在其施加时在树脂组分和固化剂组分混合之后立即显示在20°C时测量的粘度在300mPa·s至2000mPa·s的范围内,优选在300mPa·s至1500mPa·s的范围内,特别优选在300mPa·s至1200mPa·s的范围内。混合的组合物通常在环境温度下,在加工时间内作为薄膜以平面地施加到基材上,其中层厚度通常为约50μm至约5mm。特别是通过浇注到待涂布的基材上,并随后借助于例如刮刀或齿型抹子 (Zahntraufel) 均匀地分布来完成所述施加。但是所述施加还可以利用刷子或辊或者以喷涂完成,例如作为钢上的防腐涂层。

[0155] 在固化时通常产生基本上澄清、有光泽和非粘性的高硬度和低脆性的膜,所述膜对各种不同的基材具有良好附着。

[0156] 高硬度和低脆性的膜的**König**硬度(根据DIN EN ISO 1522测量的根据**König**的摆杆硬度)优选在100至200s,特别是120至180s的范围内。更高的**König**硬度通常也具有增高的脆性,较低的**König**硬度对于很多涂料应用来说过软。

[0157] 本发明的另外的主题是包含通过固化所述环氧树脂组合物获得的已固化组合物的物品。所述已固化组合物在此特别是涂层形式的。

[0158] 所述环氧树脂组合物具有有利的性能。它是低粘度的并且即使在湿冷条件下也快速固化而基本不出现起雾效应,其中产生高硬度和低脆性的非粘性澄清的膜,甚至使用低比例的或完全不使用不可结合入的稀释剂,和特别是也只使用低比例的或完全不使用挥发性的伯二胺。利用所述环氧树脂组合物可以获得特别是低排放的环氧树脂产品,它满足对于很多生态品质保证的条件,同时在工作安全、加工性能和使用性能方面满足高要求。通过灵活使用加合物形式和/或N,N'-二烷基化形式的挥发性伯二胺,与较低挥发的伯二胺结合,特别价格有利的是,可以使用环氧树脂工业中公知的和提到的伯二胺,例如特别是MPMD或MXDA,其在游离形式下由于日益严格的法规而在越来越少量下被容忍。

具体实施方式

[0159] 实施例

- [0160] 以下列出意于进一步说明所述本发明的实施例。当然本发明并不局限于所述的实施例。
- [0161] ”AHEW“代表胺氢当量。
- [0162] ”EEW“代表环氧化物当量。
- [0163] ”MGC“代表“Mitsubishi Gas Chemical”。
- [0164] ”sek.Diamin“代表“仲二胺”。
- [0165] 1. 测量方法的描述
- [0166] 粘度在恒温处理的锥板式粘度计Rheotec RC30 (锥直径50mm, 锥角1°, 锥尖-板间距0.05mm, 剪切速率 10s^{-1}) 上测量。
- [0167] 胺含量, 即所制备的化合物中氨基基团的总含量, 是滴定法确定的 (利用在冰醋酸中0.1N HClO_4 , 以结晶紫作指示剂), 并且总是以mmol N/g给出。
- [0168] 2. 所用的商业物质:
- [0169] **Araldite**[®] DY-K: (来自Huntsman), 甲苯基缩水甘油醚,
- [0170] EEW约182g/Eq
- [0171] **Araldite**[®] DY-P: (来自Huntsman), 对叔丁基苯基缩水甘油醚,
- [0172] EEW约233g/Eq
- [0173] **Araldite**[®] GY 250: (来自Huntsman), 双酚A-二缩水甘油醚,
- [0174] EEW约187.5g/Eq
- [0175] **Araldite**[®] DY-E: (来自Huntsman), C_{12} -至 C_{14} -醇的单缩水甘油醚,
- [0176] EEW约290g/Eq
- [0177] **Ancamine**[®] K 54: (来自Air Products), 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚
- [0178] 基甲基)苯酚
- [0179] **Dytek**[®] A: (来自Invista), 1,5-二氨基-2-甲基戊烷
- [0180] **Dytek**[®] EP: (来自Invista), 1,3-戊二胺
- [0181] **Vestamin**[®] TMD: (来自Evonik), 2,2,4-和2,4,4-三甲基六
- [0182] 亚甲基二胺, AHEW约39.6g/Eq, 缩写为“TMD”
- [0183] 写为“TMD”
- [0184] 1,3-BAC: (来自MGC), 1,3-双(氨基甲基)环己烷,
- [0185] AHEW约35.5g/Eq, 缩写为“3BAC”
- [0186] MXDA: (来自MGC), 1,3-双(氨基甲基)苯, 缩写为“MXDA”
- [0187] 写为“MXDA”
- [0188] DETA: (来自Huntsman), 二亚乙基三胺
- [0189] **Gaskamine**[®] 240. (来自MGC), 苯乙烯化的1,3-双(氨基甲基)苯, AHEW约103g/Eq, 缩写为
- [0190] 甲基)苯, AHEW约103g/Eq, 缩写为
- [0191] “240”

- [0192] **Jeffamine**[®]RFD-270: (来自Huntsman), 由1,4-二羟甲基环己烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含醚基团的环脂族二胺, 平均分子量为约270g/mol, AHEW约67g/Eq, 缩写为“RFD”
- [0193] 烷的丙氧基化和随后的胺化形成的含
- [0194] 醚基团的环脂族二胺, 平均分子量为约
- [0195] 270g/mol, AHEW约67g/Eq, 缩写为
- [0196] “RFD”
- [0197] **Jeffamine**[®]EDR-176: (来自Huntsman), 4,7-二氧杂-1,10-癸二胺, AHEW约44g/Eq, 缩写为“EDR”
- [0198] 胺, AHEW约44g/Eq, 缩写为“EDR”
- [0199] **Jeffamine**[®]D-230: (来自Huntsman), 平均分子量为约240g/mol的聚氧亚丙基二胺, AHEW约60g/Eq, 缩写为“D230”
- [0200] g/mol的聚氧亚丙基二胺, AHEW约60
- [0201] g/Eq, 缩写为“D230”
- [0202] **Jeffamine**[®]XTA-801: (来自Huntsman), 1,4-双(氨基甲基)环己烷, AHEW约39.5g/Eq, 缩写为“4BAC”
- [0203] 己烷, AHEW约39.5g/Eq, 缩写为
- [0204] “4BAC”
- [0205] **Vestamin**[®]IPD: (来自Evonik), 异佛尔酮二胺, AHEW约42.6g/Eq, 缩写为“IPD”
- [0206] 约42.6g/Eq, 缩写为“IPD”
- [0207] **Amicure**[®]PACM: (来自Air Products), 4,4'-二氨基二环己基甲烷, AHEW约52.5g/Eq, 缩写为“PACM”
- [0208] 基甲烷, AHEW约52.5g/Eq, 缩写为
- [0209] “PACM”
- [0210] Baxxodur[™]EC 331: (来自BASF), 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷, AHEW约61g/Eq, 缩写为“EC331”
- [0211] 二环己基甲烷, AHEW约61g/Eq, 缩
- [0212] 写为“EC331”
- [0213] 3. 加合物的制备:
- [0214] 加合物A-1:
- [0215] 将182.0g (1mol) **Araldite**[®]DY-K与116.0g (1mol) **Dytek**[®]A很好地混合, 在密闭的容器中在2小时期间加热至60°C, 随后冷却至室温并密闭保存。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为5.8Pa·s, 胺值为377mg KOH/g, 理论AHEW为约99.4g/Eq。
- [0216] 加合物A-2:
- [0217] 如加合物A-1所述的方式, 200.2g (1.1mol) **Araldite**[®]DY-K与116.0g (1mol) **Dytek**[®]A反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为13.1Pa·s, 胺值为355mg KOH/g, 理论AHEW为约109.1g/Eq。
- [0218] 加合物A-3:
- [0219] 如加合物A-1所述的方式, 182.0g (1mol) **Araldite**[®]DY-K与158.3g (1mol) **Vestamin**[®]TMD反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为6.4Pa·s, 胺值为332mg KOH/g, 理论AHEW为约113.4g/Eq。

[0220] 加合物A-4:

[0221] 如加合物A-1所述的方式,182.0g (1mol) **Araldite**[®] DY-K与142.0g (1mol) 1,3-BAC反应。得到澄清的淡黄色液体,20℃时粘度为74.8Pa·s,胺值为347mg KOH/g,理论AHEW为约108.0g/Eq。

[0222] 加合物A-5:

[0223] 如加合物A-1所述的方式,182.0g (1mol) **Araldite**[®] DY-K与136.2g (1mol) MXDA反应。得到澄清的淡黄色液体,20℃时粘度为28.1Pa·s,胺值为344mg KOH/g,理论AHEW为约106.1g/Eq。

[0224] 加合物A-6:

[0225] 如加合物A-1所述的方式,182.0g (1mol) **Araldite**[®] DY-K与103.1g (1mol) DETA反应。得到澄清的淡黄色液体,20℃时粘度为10.3Pa·s,胺值为578mg KOH/g,理论AHEW为约71.3g/Eq。

[0226] 加合物A-7:

[0227] 预先放入和加热30.7g (0.3mol) **Dytek**[®] EP。在氮气气氛和良好搅拌条件下,在80℃的温度下在40分钟内将18.2g (1.0mol) **Araldite**[®] DY-K缓慢加入,其中应注意,反应混合物的温度不应升高超过85℃。将反应混合物在3小时期间保留在80℃。随后在旋转蒸发器上在90℃和1毫巴下除去挥发性的组成成分。5小时之后除去94重量%的过量的胺。将反应混合物冷却和密闭保存。得到澄清的淡黄色液体,粘度为3.6Pa·s,胺值为417.5mg KOH/g,理论AHEW为约94.7g/Eq。

[0228] 加合物A-8:

[0229] 如加合物A-7所述的方式,34.9g (0.3mol) **Dytek**[®] A与18.2g (1.0mol) **Araldite**[®] DY-K反应。在旋转蒸发器上在90℃下6小时和60℃下24小时之后,除去92重量%的过量的胺。将反应混合物冷却和密闭保存。得到澄清的淡黄色液体,粘度为10.9Pa·s,胺值为356.7mgKOH/g,理论AHEW为约99.4g/Eq。

[0230] 4. 仲二胺的制备:

[0231] 仲二胺S-1:1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯

[0232] 在圆底烧瓶中将25.6g (0.20mol) 2-乙基己醛和13.6g (0.10mol) MXDA于氮气气氛中溶于足够的异丙醇中。在室温下搅拌溶液30分钟,随后在氢气压力80巴,温度80℃和流速3ml/min的条件下,在具有Pd/C-固定床催化剂的连续运转氢化装置上进行氢化。出于反应控制目的,利用IR光谱检验在约1665cm⁻¹处亚胺谱带是否消失。随后,在80℃下真空浓缩所述溶液。得到澄清的淡黄色液体,20℃时粘度为140mPa·s,胺含量为5.50mmol N/g,和理论AHEW为约180.3g/Eq。

[0233] 仲二胺S-2:包含1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯和N-2-乙基己基-1,3-双(氨基甲基)苯的反应混合物

[0234] 以与仲二胺-S-1所述相同方式,20.5g (0.16mol) 2-乙基己醛和13.6g (0.10mol) MXDA反应。得到澄清的淡黄色液体,1,3-双(2-乙基己基氨基甲基)苯的含量为66.4重量%

和N-2-乙基己基-1,3-双(氨基甲基)苯的含量为30.1重量% (借助气相色谱测量), 20°C时粘度为100mPa·s, 胺含量为6.39mmol N/g, 和理论AHEW为约130.2g/Eq。

[0235] 仲二胺S-3:1,3-双(2-甲基丙基氨基甲基)苯

[0236] 以与仲二胺-S-1所述相同方式, 14.4g (0.20mol) 异丁醛和13.6g (0.10mol) 1,3-双(氨基甲基)苯反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为100mPa·s, 胺含量为6.37mmol N/g, 和理论AHEW为约124.0g/Eq。

[0237] 仲二胺S-4:N,N'-双(2-乙基己基)-1,5-二氨基-2-甲基戊烷

[0238] 以与仲二胺-S-1所述相同方式, 25.6g (0.20mol) 2-乙基己醛和11.6g (0.10mol)

Dytek[®] A反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为140mPa·s, 胺含量为5.80mmol N/g, 和理论AHEW为约170.3g/Eq。

[0239] 仲二胺S-5:N,N'-双(2-乙基己基)-1,6-己二胺

[0240] 以与仲二胺-S-1所述相同方式, 25.6g (0.20mol) 2-乙基己醛和16.6g (0.10mol) 1,6-己二胺(在水中70重量%)反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为130mPa·s, 胺含量为6.24mmol N/g, 和理论AHEW为约170.3g/Eq。

[0241] 仲二胺S-6:包含N,N'-二苄基-1,5-二氨基-2-甲基戊烷和N-苄基-1,5-二氨基-2-甲基戊烷的反应混合物

[0242] 以与仲二胺-S-1所述相同方式, 17.0g (0.16mol) 苯甲醛和11.6g (0.10mol)

Dytek[®] A反应。得到澄清的淡黄色液体, 20°C时粘度为约0.1mPa·s, 胺含量为9.18mmol N/g, 和理论AHEW为约107.2g/Eq。

[0243] 5. 固化剂和环氧树脂组合物的制备

[0244] 对于每个实施例, 将表1至6中给出的固化剂组分的给定量(以重量份计)成分借助离心混合机(SpeedMixer[™] DAC 150, FlackTek Inc.)混合, 并在排除水分的情况下存放。

[0245] 同样加工和保存在表1至6中给出的树脂组分的成分。

[0246] 随后, 借助离心混合机将每种组合物的两种组分加工成均匀的液体, 并对其立即进行如下检验:

[0247] 混合后10分钟确定20°C时的粘度(“粘度(10’)”)。

[0248] 在玻璃板上以层厚度为500μm涂覆第一膜, 将其存放在23±1°C和50±5%相对湿度下(=标准气候, 以下缩写为“NK”), 和/或固化。对所述膜确定**König**硬度(根据DIN EN ISO 1522测量的根据**König**的摆杆硬度), 2天后(“**König**硬度(2d NK)”)、或4天后(“**König**硬度(4d NK)”)、或7天后(“**König**硬度(7d NK)”), 以及4周后(“**König**硬度(NK)

(4w)”)。4周后评估膜的外观(表中以“外观(NK)”表示)。“美观”在此表示膜是澄清的, 并且具有有光泽和非粘性而没有结构的表面。“结构”在此表示表面上任何形式的图形或图案。

[0249] 在玻璃板上以层厚度为500μm涂覆第二膜, 将其在施用后直接在7天期间存放在8°C和80%相对湿度下, 并且随后在3周期间存放在NK下, 和/或固化。施用后24小时, 在膜上放置聚丙烯瓶盖, 瓶盖下放置湿的小海绵。另外24小时之后移除小海绵和盖, 放置在膜的新的位置上, 在那里在24小时之后再将其移除并放置到新的位置, 共计4次。随后评估膜的外观(表中以“外观(8°/80%)”表示), 与外观(NK)所述方式相同。在此还分别给出标记数目,

其在膜中通过湿的小海绵和/或其上放置的盖子而是可见的。如果在标记上出现白的变色或者混浊,则其也同样给出。对这样固化的膜再次确定**König**硬度,分别在8°C和80%相对湿度下7天后确定(“**König**硬度(7d8°/80%)”),随后在NK下另外2天之后确定(“**König**硬度(+2dNK)”),或者在NK下7天后确定(“**König**硬度(+7d NK)”),或者在NK下3周后确定(“**König**硬度(+3w NK)”)。

[0250] 在表1至6中给出结果。

[0251] 环氧树脂组合物EZ-1至EZ-31是根据本发明的实施例。环氧树脂组合物Ref-1至Ref-6是比较实施例。

[0252]

实施例	EZ-1	EZ-2	EZ-3	EZ-4	EZ-5	EZ-6	EZ-7
树脂组分							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分							
加合物 A-1	49.7	59.6	49.7	49.7	59.6	59.6	49.7
伯二胺	RFD 22.3	3BAC 9.5	TMD 13.2	IPD 14.2	EDR 13.2	D230 18.0	PACM 17.5
仲二胺 S-1	30.1	23.9	30.1	30.1	18.0	18.0	30.1
Ancamine® K 54	6.0	5.8	5.8	5.9	5.8	5.9	5.9
A	50	60	50	50	60	60	50
%-份额 NH-Eq ¹ P	33	27	33	33	30	30	33
S	17	13	17	17	10	10	17
粘度(10') [Pa·s]	0.91	1.31	0.88	0.50	1.21	1.03	1.13
König 硬度 (2d NK)	120	125	101	129	102	137	150
[s] (4d NK)	141	144	109	155	118	154	169
(7d NK)	151	158	115	168	129	164	157
(4w NK)	170	166	115	190	137	168	192
外观 (NK)	美观	1.无光泽	美观	可以	1.无光泽	美观	美观
König 硬度(7d 8°/80%)	52	53	60	60	35	46	59
[s] (+2d NK)	91	115	101	110	93	123	137
(+7d NK)	126	143	120	139	120	165	135
(+3w NK)	155	145	133	160	142	168	175
外观 (8°/80%)	美观	无光泽	美观	无光泽	1.结构	1.无光泽	1.无光泽
标记数目	1 (schw.)	1 (白)	1 (白)	1 (白)	无	1 (schw.)	1 (schw.)

[0253] 表1: EZ-1至EZ-7的组成和性能。

[0254] ”1.“代表”轻微的“;”schw.“代表”弱“

[0255] ¹来自加合物(“A”)、伯二胺(“P”)和仲二胺(“S”)的胺氢数目的%份额

[0256]

实施例	EZ-8	EZ-9	EZ-10	EZ-11	EZ-12	EZ-13	EZ-14
树脂组分:							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:							
加合物 A-1	49.7	49.7	49.7	49.7	49.7	49.7	49.7
伯二胺	EC331 20.3	4BAC 13.2	MXDA 11.3	RFD 22.3	RFD 22.3	RFD 22.3	RFD 22.3
仲二胺	S-1 30.1	S-1 30.1	S-1 30.1	S-2 21.7	S-3 20.7	S-4 28.4	S-5 28.4
Ancamine® K 54	6.0	5.8	5.8	5.8	5.9	6.0	6.0
粘度(10') [Pa·s]	0.77	0.57	0.45	1.19	1.26	1.01	0.98
König 硬度 (2d NK)	140	119	113	135	123	105	91
[s] (4d NK)	162	139	127	148	137	123	110
(7d NK)	167	139	130	160	147	140	125
(4w NK)	190	169	144	199	186	142	132
外观 (NK)	美观	美观	美观	美观	混浊	美观	美观
König 硬度 (7d 8°/80%)	59	50	69	64	57	38	38
[s] (+2d NK)	119	109	78	148	126	83	84
(+7d NK)	148	77	79	171	145	118	109
(+3w NK)	167	116	90	175	167	130	125
外观 (8°/80%)	美观	混浊	无光泽	1.无光泽	混浊, 1.无光泽	1.无光泽	美观
标记数目	1(白)	1(白)	2(schw.)	1(schw.)	1(白)	无	1(schw.)

[0257] 表2: EZ-8至EZ-14的组成和性能。

[0258] ”1.“代表”轻微的“;” schw.“代表”弱“

[0259]

实施例	EZ-15	EZ-16	EZ-17	EZ-18	EZ-19	EZ-20	EZ-21
树脂组分:							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:							
加合物	A-1 49.7	A-2 54.6	A-2 54.6	A-2 43.6	A-3 56.7	A-4 54.0	A-5 53.1
伯二胺	RFD 22.3	RFD 16.8	RFD 20.1	D230 18.0	RFD 22.3	RFD 22.3	RFD 22.3
仲二胺	240 17.2	S-1 27.0	S-2 26.0	240 30.9	S-1 30.1	S-1 30.1	S-1 30.1
Ancamine® K 54	5.8	6.0	6.0	5.8	6.2	6.1	6.1
粘度(10') [Pa·s]	1.46	1.31	1.07	1.05	1.12	1.45	1.32
König 硬度 (2d NK)	143	102	121	136	109	141	125
[s] (4d NK)	176	139	147	144	144	169	155
(7d NK)	193	150	161	183	165	185	165
(4w NK)	209	179	180	198	176	186	176
外观 (NK)	美观	美观	美观	美观	美观	1.图形	美观
König 硬度 (7d 8°/80%)	91	35	63	45	53	64	67
[s] (+2d NK)	162	101	128	134	119	136	119
(+7d NK)	193	119	154	172	153	160	137
(+3w NK)	202	151	167	192	154	164	151
外观 (8°/80%)	美观	美观	美观	美观	1.无光泽	1.结构	美观
标记数目	1 (schw.)	1 (schw.)	无	无	无	2(白)	1 (schw.)

[0260] 表3: EZ-15至EZ-21的组成和性能。

[0261] ”1.“代表”轻微的“;”schw.“代表”弱“

[0262]

实施例	EZ-22	EZ-23	EZ-24	EZ-25	EZ-26	EZ-27	EZ-28
树脂组分:							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:							
加合物 A-1	39.8	49.7	49.7	59.6	59.6	59.6	74.6
伯二胺	RFD	RFD	RFD	RFD	RFD	RFD	RFD
28.8	20.1	26.8	18.1	20.1	15.4	10.1	
仲二胺 S-1	30.1	36.1	18.0	23.4	18.0	30.1	18.0
Ancamine® K 54	6.0	6.1	5.9	6.0	5.9	6.1	6.0
%-份额 NH-eq ¹							
A	40	50	50	60	60	60	75
P	43	30	40	27	30	23	15
S	17	20	10	13	10	17	10
粘度(10') [Pa·s]	0.91	1.04	1.12	1.19	1.35	1.06	1.57
König 硬度 (2d NK)	123	104	143	130	147	113	141
[s] (4d NK)	128	122	178	161	177	141	159
(7d NK)	160	146	190	170	185	154	184
(4w NK)	186	168	194	173	190	180	185
外观 (NK)	美观	美观	美观	美观	美观	美观	美观
König 硬度(7d 8°/80%)	55	40	62	62	67	59	84
[s] (+2d NK)	109	106	144	127	147	127	153
(+7d NK)	135	130	161	155	165	135	172
(+4w NK)	160	137	164	168	171	147	175
外观 (8°/80%)	I.无光泽	I.无光泽	I.无光泽	I.无光泽	I.无光泽	I.无光泽	I.无光泽
标记数目	1 (schw .)	1 (schw .)	1(白)	无	1 (schw .)	1 (schw .)	1 (schw .)

[0263] 表4: EZ-22至EZ-28的组成和性能。

[0264] ”1.“代表”轻微的“;”schw.“代表”弱“

[0265] ¹来自加合物(“A”)、伯二胺(“P”)和仲二胺(“S”)的胺氢数目的%份额

[0266]

实施例	Ref-1	Ref-2	Ref-3	Ref-4	Ref-5	Ref-6
树脂组分:						
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:						
加合物	A-1 59.6	A-1 59.6	A-1 59.6	A-1 74.6	A-1 79.5	A-6 35.6
伯二胺	RFD 26.8	TMD 13.2	-	-	-	RFD 22.3
仲二胺	-	-	S-1 72.1	S-1 45.1	S-1 36.1	S-1 30.1
Ancamine® K 54	5.7	5.54	6.61	6.4	6.3	5.7
比例 NH-eq ¹	A 60	A 60	A 60	S 75	S 80	S 50
	P 40	P 40	P 0	P 0	P 0	P 33
	S 0	S 0	S 40	S 25	S 20	S 17
粘度(10') [Pa·s]	1.74	1.61	0.73	1.11	1.20	0.96
König 硬度 (2d NK)	160	179	46	77	91	111
[s] (4d NK)	181	200	64	88	124	132
(7d NK)	207	205	70	88	125	149
(4w NK)	211	213	70	106	125	152
外观 (NK)	美观	美观	1.混浊	美观	美观	混浊, 结构
König 硬度						
(7d 8°/80%)	113	123	18	39	31	39
[s] (+2d NK)	178	166	32	75	78	97
(+7d NK)	192	196	40	97	85	123
(+4w NK)	216	200	49	105	102	144
外观(8°/80%)	美观	1.混浊	粘性	美观	1.无光泽	混浊, 结构
标记数目	1 (schw.)	1 (schw.)	无	无	1 (schw.)	2(白)

[0267] 表5:Ref-1至Ref-6的组成和性能。

[0268] ”1.“代表”轻微的“;”schw.“代表”弱“

[0269] ¹来自加合物(“A”)、伯二胺(“P”)和仲二胺(“S”)的胺氢数目的%份额

[0270]

实施例	EZ-29	EZ-30	EZ-31
树脂组分:			
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8
固化剂组分:			
加合物	A-7 47.4	A-8 49.7	A-2 54.6
伯二胺	RFD 22.3	RFD 22.3	RFD 20.1
仲二胺	S-1 30.1	S-1 30.1	S-6 21.4
Ancamine® K 54	5.9	6.0	5.5
粘度(10') [Pa·s]	0.75	1.15	1.29
König 硬度 (2d NK)	84	105	178
[s] (4d NK)	129	133	179
(7d NK)	154	153	181
(4w NK)	176	179	206
外观 (NK)	美观	美观	美观
König 硬度. (7d 8°/80%)	29	35	71
[s] (+2d NK)	88	90	167
(+7d NK)	129	115	190
(+4w NK)	161	136	197
外观(8°/80%)	美观	美观	美观
标记数目	无	I (schw.)	无

[0271] 表6: EZ-29至EZ-31的组成和性能。