



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103140532 A

(43) 申请公布日 2013.06.05

(21) 申请号 201180047256.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.09.08

C08G 59/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 59/18 (2006.01)

61/388,067 2010.09.30 US

C08G 59/24 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.03.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/050742 2011.09.08

(87) PCT申请的公布数据

W02012/050688 EN 2012.04.19

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 R. E. 赫弗纳

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

权利要求书2页 说明书26页

(54) 发明名称

环氧树脂加合物及其热固性材料

(57) 摘要

环氧树脂加合物,包括(A)至少一种多官能脂肪族或脂环族环氧树脂和(B)至少一种反应性化合物的反应产物;其中多官能脂肪族或脂环族环氧树脂是从由使用(ii)表卤代醇、(iii)碱性作用物质、(iv)非路易斯酸催化剂和(v)非必要的一种或多种溶剂对(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料进行环氧化生成的环氧树脂中分离出的;以及其中反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的一种或多种化合物,该反应性氢原子可与环氧基团反应。可固化的环氧树脂组合物包括上述加合物。固化的环氧树脂是由包含上述加合物的可固化的环氧树脂组合物的固化方法制备的。

1. 环氧树脂加合物,包括(A)至少一种多官能脂肪族或脂环族环氧树脂和(B)至少一种反应性化合物的反应产物;其中所述多官能脂肪族或脂环族环氧树脂是从使用(ii)表卤代醇、(iii)碱性作用物质、(iv)非路易斯酸催化剂和(v)非必要的一种或多种溶剂对(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料进行环氧化生成的环氧树脂中分离出的;其中反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的一种或多种化合物,且该反应性氢原子可与环氧基团反应。

2. 权利要求1的加合物,其中所述多官能脂肪族或脂环族环氧树脂包括从由(i)顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇、顺,反-1,4-环己烷二甲醇、顺,反-1,3-环己烷二甲醇或1,1-环己烷二甲醇的环氧化生成的环氧树脂中分离出的多官能脂肪族/脂环族环氧树脂。

3. 权利要求1的加合物,其中所述反应性化合物包括亚烷基胺或聚亚烷基多胺、二元或多元胺或一元伯胺。

4. 权利要求1的加合物,包括(C)与所述多官能脂肪族或脂环族环氧树脂(A)不同的环氧树脂化合物。

5. 权利要求4的加合物,其中所述环氧树脂化合物(C)包括脂肪族或脂环族环氧树脂。

6. 权利要求1的加合物,其中所述多官能脂肪族或脂环族环氧树脂包括多官能脂肪族或脂环族环氧树脂的再次环氧化产物。

7. 环氧树脂加合物的制备方法,包括使以下(A)和(B)进行反应:

(A)至少一种多官能脂肪族或脂环族环氧树脂,其中低聚物多官能脂肪族或脂环族环氧树脂是从由以下物质的环氧化生成的环氧树脂中分离出的:

(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料;

(ii)表卤代醇;

(iii)碱性作用物质和

(iv)非路易斯酸催化剂;和

(B)至少一种反应性化合物;以及其中所述反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的一种或多种化合物,且该反应性氢原子可与环氧基团反应。

8. 可固化的环氧树脂组合物,包括(I)权利要求1的加合物和(II)至少一种环氧树脂化合物。

9. 权利要求8的组合物,其中所述至少一种环氧树脂化合物(II)包括:(i)低聚的多官能脂肪族或脂环族环氧树脂;(ii)与低聚的多官能脂肪族或脂环族环氧树脂(i)不同的环氧树脂化合物;或(iii)环氧树脂(i)和环氧树脂(ii)的混合物。

10. 权利要求8的组合物,其中所述至少一种环氧树脂化合物(II)包括顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚。

11. 可固化的环氧树脂组合物的制备方法,包括将(I)权利要求1的加合物和(II)至少一种环氧树脂化合物共混。

12. 权利要求10的方法,包括将该共混物加热到约0°C-约300°C的温度的步骤。

13. 一种部分(B阶段)固化的热固性产品,包括部分固化的权利要求8的环氧树脂组合物。

14. 部分固化(B阶段固化)环氧树脂组合物的方法,包括部分固化权利要求8的环氧

树脂组合物。

15. 一种固化的热固性产品,包括完全固化的权利要求 8 的环氧树脂组合物。
16. 固化环氧树脂组合物方法,包括完全固化权利要求 8 的环氧树脂组合物。
17. 由权利要求 1 或 8 的组合物制成的制品。

环氧树脂加合物及其热固性材料

[0001] 本申请是非临时申请,要求享有 2010 年 9 月 30 日申请的名称为“EPOXY RESIN ADDUCTS AND THERMOSETS THEREFORM”的美国临时专利申请号 61/388,067 的优先权权益,其教导通过参考引入此处,如同在下文中全文复制。

[0002] 发明背景

发明领域

[0003] 本发明涉及环氧树脂加合物和使用该加合物制备的热固性基质(thermoset matrices)。

[0004] 发明背景和相关现有技术的描述

[0005] 在很多参考文献中已经描述了常规的环氧树脂加合物及其制备。例如, Henry Lee 和 Kris Neville 在 McGraw Hill, Inc., New York, (1967) 出版的 Handbook of Epoxy Resins 中在第 7-15 到 7-19 页描述了二亚乙基三胺和双酚 A 的二缩水甘油醚的加合物。D. E. H. TM52 (The Dow Chemical Company 制备和销售) 是二亚乙基三胺和双酚 A 的二缩水甘油醚的加合物商品。

[0006] Daniel A. Scola 在 Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England 出版的 Developments in Reinforced Plastics⁴ 中第 196-206 (1984) 页描述了环氧树脂的胺加合物。环氧树脂选自双酚 A 的二缩水甘油醚、四缩水甘油基 4, 4'-二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、环氧苯酚或甲酚 novalacs、双酚 A 的氢化二缩水甘油醚或其任意组合。胺可以为脂肪族、脂环族、芳香族或烷芳族二胺。

[0007] J. Klee 等在 Walter de Gruyter and Co., Berlin 出版的 Crosslinked Epoxies 的第 47-54 (1987) 描述了双酚 A 的二缩水甘油醚与包括苯胺、p-氯苯胺、苯甲胺和环己胺的一元伯胺的加合物的合成和分析表征。

[0008] W02009142898A1 中公开了环氧树脂 UNOXOLTM Diol(顺、反 -1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇)的加合物及其可固化的共混物和热固性材料。然而,迄今为止的现有技术并未公开由包括多官能脂肪族或脂环族低聚产物的环氧树脂与每个分子包括两个或更多个反应性氢原子的反应性化合物反应生成的加合物。现有技术中也没有公开包括该加合物的可固化环氧树脂组合物的制备或将该可固化的环氧树脂组合物固化以生成固化的环氧树脂加合物。

发明内容

[0009] 本发明涉及包括残余低聚物产物和每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的反应产物的环氧树脂加合物,使得所得到的加合物可以与其他热固性树脂(例如环氧树脂化合物)用作固化剂。

[0010] “残余低聚产物”在本文中表示在制备脂肪族或脂环族环氧树脂加合物的环氧化方法过程中共同生成的低聚部分;其中在环氧化方法之后,该共同生成的低聚部分和脂肪族或脂环族环氧树脂产物的所得混合物经过后续的分选方法以将该共同生成的低聚部分从脂肪族或脂环族环氧树脂产物中充分分离出来。该分选方法能够通过已知方式(例如蒸

馏单元操作)进行。一旦将共同生成的低聚部分从脂肪族或脂环族环氧树脂产物中分离出来(例如通过蒸馏),那么所得到的分离出的低聚部分(通常是蒸馏方法的塔底残余物料)就包括可用于本发明中的残余低聚产物。

[0011] 本发明的一种实施方案涉及加合物,其包括(A)上述残余低聚产物和(B)化合物的反应产物,(B)化合物每个分子包括两个或更多个反应性氢原子以制备本发明的加合物。残余低聚产物进一步包括从作为环氧化方法的结果生成的环氧树脂产物中分离出的多官能脂肪族或脂环族环氧(PACE)树脂。该环氧化方法包括(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料、(ii)表卤代醇、(iii)碱性作用物质在(iv)非路易斯酸催化剂和(v)非必要的一种或多种溶剂的存在下的反应。

[0012] 在另一实施方案中,能够将本发明所得到的加合物与一种或多种环氧树脂以及非必要的环氧树脂固化剂和/或催化剂共混以形成可固化的环氧树脂组合物。通过可固化的环氧树脂组合物的固化,能够得到固化的环氧树脂热固性材料。

[0013] 如前所述,本发明的一种实施方案包括加合物,其包括(A)至少一种 PACE 树脂和(B)至少一种反应性化合物的反应产物;其中反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的一种或多种化合物,该反应性氢原子可与环氧基团反应。

[0014] 另一实施方案包括本发明的加合物,其包括(A)至少一种 PACE 树脂、(B)至少一种反应性化合物和(C)至少一种环氧树脂化合物的反应产物;其中反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的一种或多种化合物,该反应性氢原子可与环氧基团反应;以及其中环氧树脂化合物(C)包括除 PACE 树脂组分(A)之外的一种或多种环氧树脂。

[0015] 本发明的另一实施方案涉及上述加合物的制备方法。

[0016] 本发明的另一实施方案涉及可固化的环氧树脂组合物,其包括(I)至少一种本发明的上述加合物和(II)至少一种热固性树脂,例如至少一种环氧树脂化合物,例如其中环氧树脂化合物(II)可以包括例如包括 PACE 树脂组分(A)的一种或多种环氧树脂。

[0017] 本发明的另一实施方案涉及上述可固化的环氧树脂组合物的部分固化(B级固化)或完全固化方法。

[0018] 本发明的另一实施方案涉及通过上述可固化的环氧树脂组合物的固化方法制备的固化的环氧树脂热固性材料以及由其制备的制品。

具体实施方式

[0019] 本发明的一种宽范围的实施方案是加合物,其包括(A)至少一种低聚的多官能脂肪族或脂环族环氧树脂和(B)每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的至少一种反应性化合物,该反应性氢原子可与环氧基团反应。

[0020] 术语“多官能脂肪族或脂环族环氧树脂(PACE 树脂)”在本文中也可互换地称作“低聚产物或共同产物”或“第二低聚环氧树脂产物或共同产物”或简称做“低聚物”,在本文中用于表示从第一环氧树脂产物中分离出的产物;其中该第一环氧树脂产物和第二低聚环氧树脂产物或共同产物都是作为(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料、(ii)表卤代醇、(iii)碱性作用物质、(iv)非路易斯酸催化剂和非必要的(v)一种或多种溶剂的环氧化反应的结果生成的。

[0021] 分离出的低聚产物包括在充分除去以下组分后剩余的产物：(1) “轻”组分，例如环氧化反应中使用的溶剂(如果存在)、未反应的表卤代醇和副产物(例如二(环氧基丙基)醚)；(2) 未反应的脂肪族或脂环族含羟基的材料(如果存在)；(3) 部分环氧化的脂肪族或脂环族含羟基的材料(例如单缩水甘油醚)和(4)完全环氧化的脂肪族或脂环族含羟基的材料(例如二缩水甘油醚)，使得剩下的 PACE 树脂产物包含不超过 20wt% 的该完全环氧化的脂肪族或脂环族含羟基的材料(4)。

[0022] 本文中所述的术语“加合物”表示两种或更多种不同分子直接加成得到单一反应产物的产物。所得到的反应产物或加合物被认为具有来自用于形成加合物的反应物的不同分子种类。

[0023] 通常，用作本发明的反应物的 PACE 树脂组分(A)是由包括以下的方法(例如环氧化反应)制备的：将(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料与(ii)表卤代醇和(iii)碱性作用物质在(iv)非路易斯酸催化剂存在下反应。该方法可以非必要地包括(v)一种或多种溶剂，其对与所用反应物、生成的中间产物和制备的环氧树脂产物的反应是基本上惰性的。该方法通常包括以下步骤：(1)表卤代醇与脂肪族或脂环族含羟基的材料的偶联；和(2)由此生成的中间产物卤代醇的脱氢卤化。该方法例如可以是相转移催化环氧化方法、淤浆环氧化方法或无水环氧化方法。

[0024] 在 Robert Hefner, Jr, 在与本申请相同的申请日申请的名称为“THERMOSETTABLE COMPOSITIONS AND THERMOSETS THEREFROM”的共同未决的美国专利申请号 61/388, 059 (代理机构案卷号 69907) 和 Robert Hefner, Jr, 在与本申请相同的申请日申请的名称为“EPOXY RESIN COMPOSITIONS”的共同未决的美国专利申请号 61/388, 064 (代理机构案卷号 70043) 中提供了本发明中所用的 PACE 树脂(A)以及该树脂的制备方法的详细描述。两者都通过参考引入本文。

[0025] 通常，本发明的 PACE 树脂是在通过脂肪族或脂环族含羟基的材料(特别是例如 W02009/142901 (通过参考引入本文) 中描述的脂肪族或脂环族二醇)的环氧化制备第一环氧树脂产物流的过程中作为第二产物流制备的。在环氧化反应之后，将 PACE 树脂组合物(第二环氧树脂产物流)从第一环氧树脂产物流中分离出来。

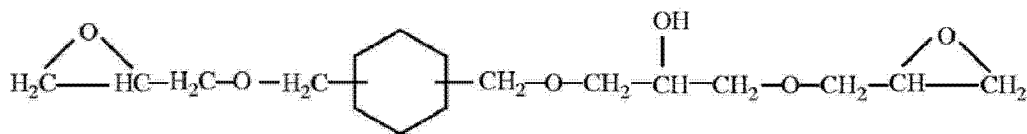
[0026] 第一和第二环氧树脂产物是通过用(ii)表卤代醇、(iii)碱性作用物质在(iv)非路易斯酸催化剂和(v)非必要的一种或多种溶剂存在下对(i)脂肪族或脂环族含羟基的材料进行环氧化而生成的。

[0027] 可用于本发明的环氧化方法中的脂肪族或脂环族含羟基的材料例如可以包括以下中的任意一种或多种：(a) 环己烷二烷醇或环己烯二烷醇，例如 UNOXOL™ Diol (顺、反 -1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇) 作为优选的环己烷二烷醇；(b) 环己醇单链烷醇和环己烯醇单链烷醇，例如反 -2-(羟基甲基)环己醇或 1- 苯基 - 顺 -2- 羟基甲基 -r-1- 环己醇；(c) 十氢化萘二烷醇、八氢化萘二烷醇和 1, 2, 3, 4- 四氢化萘二烷醇，例如 1, 2- 十氢化萘二甲醇；(d) 双环己烷二烷醇或双环己醇单链烷醇，例如双环己烷 -4, 4'- 二甲醇；(e) 桥接的环己醇，例如氢化双酚 A (4, 4'- 异丙叉二酚)；(f) 其它脂环族和多脂环族二醇、单醇单链烷醇或二烷醇，例如环戊烷 -1, 3- 二醇；或(g) 脂肪族含羟基的材料，例如烷氧化酚类反应物；如共同未决的美国专利申请序列号 61/388, 059 (代理机构案卷号 69907) 第 9-15 页中描述的那样，将这些页通过参考引入本文。

[0028] 可用于本发明中的组分(ii) 表卤代醇、组分(iii) 碱性作用物质、组分(iv) 非路易斯酸催化剂和组分(v) 非必要的溶剂可选自共同未决的美国专利申请序列号 61/388, 059 (代理机构案卷号 69907) 第 15-18 页中描述的不同组分, 将这些页通过参考引入本文。

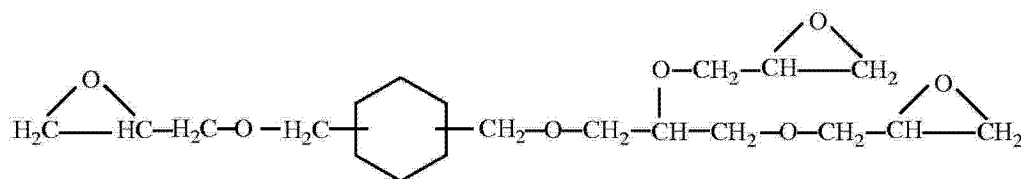
[0029] 可在本发明中用作组分(A) 的 PACE 树脂的一种实施方案可以包括从顺、反-1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的多官能低聚脂肪族 / 脂环族环氧树脂。应当理解 PACE 树脂包括多个组分。例如, 对于从顺、反-1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的 PACE 树脂, 已经辨识出以下组分, 根据用于制备该环氧树脂所用的化学方法和工艺, 在各产物中可以存在或不存在以下组分(在化学结构式中未示出几何异构体和取代基, 化学名称未给出存在的多种几何异构体, 可能存在其他未辨识出的组分):

[0030]



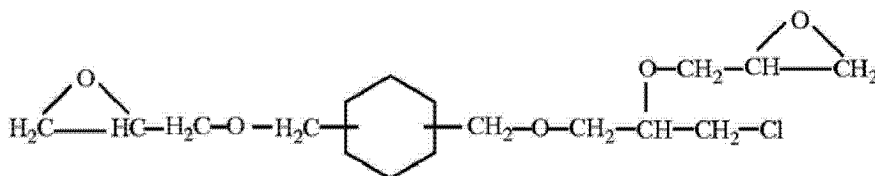
[0031] 1-(环氧乙烷基甲氧基)-3-[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇;

[0032]



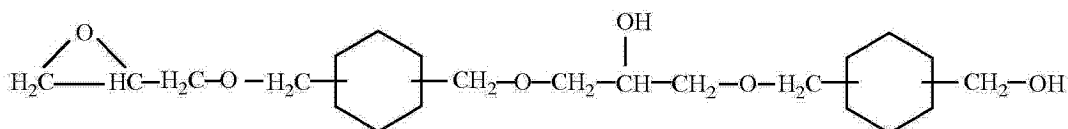
[0033] 2-[[[3(或4)-[[2, 3-二(环氧乙烷基甲氧基)丙氧基]甲基]环己基]甲氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0034]



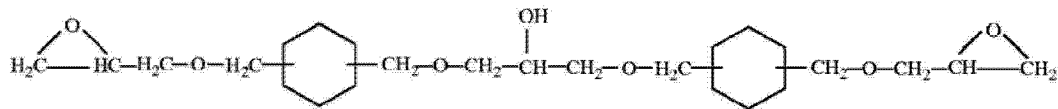
[0035] 2-[[2-氯-1-[[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0036]

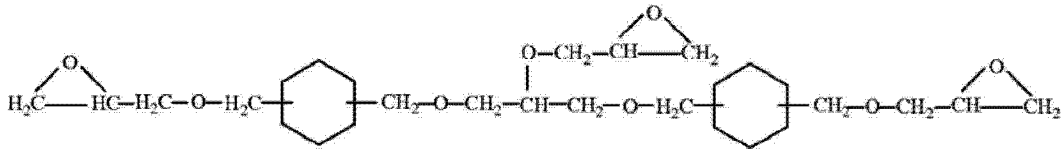


[0037] 3(或4)-[[2-羟基-3-[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]丙氧基]甲基]-环己烷甲醇;

[0038]



[0039] 1,3-二[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇;
[0040]



[0041] 2-[[2-[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-1-[[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷。

[0042] 少量3种异构的一氯化物与最后一种三缩水甘油醚共同洗提出。

[0043] 可在本发明中用作组分(A)的PACE树脂的另一实施方案可以包括再环氧化的低聚多官能脂肪族或脂环族环氧树脂。例如,再环氧化的PACE树脂组合物及用于制备该组合物的再环氧化方法描述于前述共同未决的美国专利申请序列号61/388,064(代理机构案卷号70043)中。进行再环氧化方法以改变包括该环氧树脂的组分的分布。

[0044] 在本发明中用于与PACE树脂反应生成加合物的反应性化合物(B)包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的至少一种化合物。该反应性氢原子可与环氧基团(例如PACE树脂中包含的那些环氧基团)反应。本文中所述的术语“反应性氢原子”表示该氢原子可与环氧基团反应。反应性氢原子与其他氢原子不同,其他氢原子包括在形成加合物的反应中不与环氧基团反应但在随后用一种或多种环氧树脂对加合物进行固化的方法中可能可与环氧基团反应的那些氢原子。

[0045] 氢原子能够在生成加合物的方法中不与环氧基团反应,但在随后用环氧树脂对加合物进行固化的方法中在存在其他官能团时是反应性的,该其他官能团在所用的反应条件下对生成加合物的反应中存在的环氧基团的反应性要高得多。例如,反应性化合物(B)可以具有两个不同的官能团,各自具有至少一个反应性氢原子,在所用的反应条件下,一个官能团本身与环氧基团的反应性比另一个要高。这些反应条件可以包括催化剂的使用,该催化剂相对于一个官能团的反应性氢原子与环氧基团的反应,更有利于另一个官能团的反应性氢原子与环氧基团的反应。

[0046] 其他非反应性氢原子还可以包括在制备加合物的方法中的环氧化物开环反应过程中生成的仲羟基中的氢原子。

[0047] 包括每个分子具有两个或更多个反应性氢原子的至少一种化合物的反应性化合物(B)可以进一步包括在反应性化合物(B)结构内的脂肪族、脂环族或芳香族基团。脂肪族基团可以是支化或未支化的。脂肪族或脂环族基团也可以是饱和或不饱和的,且可以包括对本发明的加合物的制备过程(包括反应物和产物)是惰性的(非反应性的)一个或多个取代基。取代基可以连接到终端碳原子上,或者也可以在两个碳原子之间,取决于取代基的化学结构。这种惰性取代基的实例包括卤素原子(优选氯或溴)、腈、硝基、烷氧基、酮、醚(-O-)、硫醚(-S-)或叔胺。如果在反应性化合物(B)内存在芳香环,其可以包括一个或多个杂原子,例如N、O、S等。

[0048] 反应性化合物(B)的实例可以包括例如以下的化合物:(a)二元和多元酚、(b)二

元和多元羧酸、(c)二元和多元硫醇、(d)二元和多元胺、(e)一元伯胺、(f)磺酰胺、(g)氨基酚、(h)氨基羧酸、(i)含酚羟基的羧酸、(j)对氨基苯磺酰胺和(k)这些化合物等中任意两种或更多种的任意组合。

[0049] 二元和多元酚(a)的实例包括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'-硫代联苯酚、4,4'-磺酰基联苯酚、2,2'-磺酰基联苯酚、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基苯甲酮、1,1'-二(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、3,3',5,5'-四氯双酚A、3,3'-二甲氧基双酚A、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基- α -甲基芪、4,4'-二羟基苯酰替苯胺、4,4'-二羟基芪、4,4'-二羟基- α -氰基芪、1,1'-二(4-羟基苯基)环己烷、1,4-二羟基-3,6-二甲基苯、1,4-二羟基-3,6-二甲氧基苯、1,4-二羟基-2-特丁基苯、1,4-二羟基-2-溴-5-甲基苯、1,3-二羟基-4-硝基酚、1,3-二羟基-4-氰基酚、三(羟基苯基)甲烷、二环戊二烯或其低聚物和苯酚和取代苯酚的缩合产物、及其任意混合物。

[0050] 二元和多元羧酸(b)的实例包括:对苯二甲酸、间苯二甲酸、二环戊二烯二羧酸、三(羧基苯基)甲烷、4,4'-二羧基二苯基甲烷、1,4-环己烷二羧酸、1,6-环己烷二羧酸、1,4-丁烷二羧酸、1,1'-二(4-羧基苯基)环己烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羧基联苯、4,4'-二羧基- α -甲基芪、1,4-二(4-羧基苯基)-反-环己烷、1,1'-二(4-羧基苯基)环己烷、1,3-二羧基-4-甲基苯、1,3-二羧基-4-甲氧基苯、1,3-二羧基-4-溴苯及其任意组合。

[0051] 二元和多元硫醇(c)的实例包括:二(2-巯基乙基)硫化物、三(巯基苯基)甲烷、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、4,4'-二巯基二苯基甲烷、4,4'-二巯基二苯醚、4,4'-二巯基- α -甲基芪、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二巯基联苯、1,4-环己烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、2,2'-二巯基二乙基醚、1,2-二巯基丙烷、1,1'-二(4-巯基苯基)环己烷及其任意组合。

[0052] 二元和多元胺(d)的实例包括:三(氨基苯基)甲烷、二(氨基甲基)降苧烷、哌嗪、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、1-(2-氨基乙基)哌嗪、二(氨基丙基)醚、二(氨基丙基)硫化物、异氟尔酮二胺、1,2-二氨基苯、1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、2,2'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基- α -甲基芪、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、4,4'-二氨基芪、1,4-二(4-氨基苯基)-反-环己烷、1,1'-二(4-氨基苯基)环己烷、1,2-环己二胺、1,4-二(氨基己基)甲烷、1,3-二(氨基甲基)环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷、1,4-环己二胺、1,6-己二胺、1,3-二甲苯二胺、2,2'-二(4-氨基环己基)丙烷、4-(2-氨基丙-2-基)-1-甲基环己-1-胺(薄荷烷二胺)及其任意组合。

[0053] 一元伯胺(e)的实例包括:苯胺、4-氯苯胺、4-甲基苯胺、4-甲氧基苯胺、4-氰基苯胺、4-氨基二苯醚、4-氨基二苯基甲烷、4-氨基二苯基硫化物、4-氨基苯甲酮、4-氨基-联苯、4-氨基芪、4-氨基- α -甲基芪、甲胺、4-氨基-4'-硝基芪、正己胺、环己胺、氨基降苧烷、N,N-二乙基三亚甲基二胺、2,6-二甲基苯胺及其任意组合。在使用氨作为本发明的反应性化合物(B)时,氨可以以液氨(NH₃)或氢氧化铵(NH₄OH)的形式使用。

[0054] 磺酰胺(f)的实例包括:苯磺酰胺、4-甲氧基苯磺酰胺、4-氯苯磺酰胺、4-溴苯磺酰胺、4-甲基磺酰胺、4-氰基磺酰胺、4-磺酰氨基二苯醚、4-磺酰氨基二苯基甲烷、4-磺酰氨基苯甲酮、4-磺酰氨基联苯、4-磺酰氨基-芪、4-磺酰氨基- α -甲基芪、2,6-二甲基苯磺酰胺及其任意组合。

[0055] 氨基酚(g)的实例包括:邻氨基酚、间氨基酚、对氨基酚、2-甲氧基-4-羟基苯胺、3-环己基-4-羟基苯胺、2,6-二溴-4-羟基苯胺、5-丁基-4-羟基苯胺、3-苯基-4-羟基苯胺、4-(1-(3-氨基苯基)-1-甲基乙基)苯酚、4-(1-(4-氨基苯基)乙基)苯酚、4-(4-氨基苯氧基)苯酚、4-((4-氨基苯基)硫醇)苯酚、(4-氨基苯基)(4-羟基苯基)甲酮、4-((4-氨基苯基)磺酰基)苯酚、N-甲基-对氨基苯酚、4-氨基-4'-羟基- α -甲基芪、4-羟基-4'-氨基- α -甲基芪、3,5-二甲基-4-羟基苯胺、4-(1-(4-氨基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯酚及其任意组合。

[0056] 氨基羧酸(h)的实例包括:2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、2-甲氧基-4-氨基苯甲酸、3-环己基-4-氨基苯甲酸、5-丁基-4-氨基苯甲酸、3-苯基-4-氨基苯甲酸、4-(1-(3-氨基苯基)-1-甲基乙基)苯甲酸、4-(1-(4-氨基苯基)乙基)苯甲酸、4-(4-氨基苯氧基)苯甲酸、4-((4-氨基苯基)硫醇)苯甲酸、(4-氨基苯基)(4-羧基苯基)甲酮、4-((4-氨基苯基)磺酰基)苯甲酸、N-甲基-4-氨基苯甲酸、4-氨基-4'-羧基- α -甲基芪、4-羧基-4'-氨基- α -甲基芪、氨基乙酸、N-甲基氨基乙酸、4-氨基环己烷羧酸、4-氨基己酸、4-哌啶羧酸、5-氨基酞酸、3,5-二甲基-4-氨基苯甲酸、2,6-二溴-4-氨基苯甲酸、4-(1-(4-氨基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯甲酸及其任意组合。

[0057] 羧酸(i)的实例包括:2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、2-甲氧基-4-羟基苯甲酸、3-环己基-4-羟基苯甲酸、5-丁基-4-羟基苯甲酸、3-苯基-4-羟基苯甲酸、4-(1-(3-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯甲酸、4-(1-(4-羟基苯基)乙基)苯甲酸、4-(4-羟基苯氧基)苯甲酸、4-((4-羟基苯基)硫醇)苯甲酸、(4-羟基苯基)(4-羧基苯基)甲酮、4-((4-羟基苯基)磺酰基)苯甲酸、4-羟基-4'-羧基- α -甲基芪、4-羧基-4'-羟基- α -甲基芪、2-羟基苯基乙酸、3-羟基苯基乙酸、4-羟基苯基乙酸、4-羟基苯基-2-环己烷羧酸、4-羟基苯氧基-2-丙酸、4-(1-(4-羟基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯甲酸、3,5-二甲基-4-羟基苯甲酸、2,6-二溴-4-羟基苯甲酸及其任意组合。

[0058] 对氨基苯磺酰胺(j)的实例包括:邻氨基苯磺酰胺、间氨基苯磺酰胺、对氨基苯磺酰胺、2-甲氧基-4-氨基苯甲酸、3-甲基-4-磺酰氨基-1-氨基苯、5-甲基-3-磺酰氨基-1-氨基苯、3-苯基-4-磺酰氨基-1-氨基苯、4-(1-(3-磺酰氨基苯基)-1-甲基-乙基)苯胺、4-(1-(4-磺酰氨基苯基)乙基)苯胺、4-(4-磺酰氨基苯氧基)苯胺、4-((4-磺酰氨基苯基)硫醇)苯胺、(4-磺酰氨基苯基)(4-氨基苯基)甲酮、4-((4-磺酰氨基苯基)磺酰基)苯胺、4-磺酰氨基-1-N-甲基氨基苯、4-氨基-4'-磺酰氨基- α -甲基芪、4-磺酰氨基-4'-氨基- α -甲基芪、4-(1-(4-磺酰氨基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯胺、2,6-二甲基-4-磺酰氨基-1-氨基苯及其任意组合。

[0059] 本发明的另一实施方案是加合物,其包括(A)上述PACE树脂;(B)上述反应性化合物;和(C)环氧树脂化合物的反应产物;其中环氧树脂化合物(C)包括与PACE树脂组分(A)不同的一种或多种环氧树脂。

[0060] 能够用之于与PACE不同的环氧树脂化合物(C)的环氧树脂可以是每个分子平均

具有多于 1 个环氧基团的任意含环氧基的化合物。在本文中能够用作环氧树脂化合物(C)的环氧树脂(包括高级环氧树脂)包括共同未决的美国专利申请序列号 61/388,059(代理机构案卷号 69907)第 24-26 页中描述的那些环氧树脂,将这些页通过参考引入本文。

[0061] 本发明的加合物是 PACE 树脂组分(A)、反应性化合物组分(B)和非必要的组分(C)的反应产物,组分(C)是包括与 PACE 树脂不同的一种或多种环氧树脂的环氧树脂化合物。

[0062] 依照本发明,将足量的 PACE 树脂(A)和环氧树脂化合物(C)(如果使用)和过量的反应性化合物(B)提供在反应混合物中以形成本发明的加合物。在生成本发明的加合物的反应结束时,PACE 树脂(A)中几乎所有的环氧基团都与反应性化合物(B)中的反应性氢原子发生了反应。在反应结束时除去未反应的反应性化合物(B),或者其可以保留作为加合产物的一部分。

[0063] 通常,反应性化合物(B)与 PACE 树脂(A)的比例为约 2:1-约 100:1,优选约 3:1-约 60:1,更优选约 4:1-约 40:1 反应性化合物(B)中的反应性氢原子当量 /PACE 树脂(A)和环氧树脂化合物(C)(如果使用)中的环氧基团当量。

[0064] 可以使用非必要的催化剂组分(D)制备本发明的加合物。催化剂的实例包括膦、季铵化合物、磷化合物、钨化合物、叔胺及其任意混合物。

[0065] 催化剂(D)的用量(如果存在)取决于制备加合物所用的特定的反应物和所用催化剂的类型。通常,基于加合物的总重量,催化剂的用量可以为约 0.01wt%-约 1.5wt%,优选约 0.03wt%-约 0.75wt%。

[0066] 在本发明的加合物生成反应中可以存在一种或多种非必要的溶剂。一种或多种溶剂组分(E)的存在能够促进反应物的溶解,或者如果反应物是固态,那么其将固态反应物溶剂以便容易与其他反应物相混合。溶剂的存在还可以稀释反应物的浓度以缓和加合物生成反应由此控制加合物生成反应产生的热量,或降低反应物的有效浓度,这又能够影响加合产物的结构,例如生成由加合物生成反应得到的具有较少低聚组分的加合物。

[0067] 溶剂可以是对加合物生成反应基本上惰性的任何溶剂,包括对反应物、中间产物(如果存在)和最终产物都呈惰性。适用于本发明中的溶剂的实例包括:脂肪族、脂环族和芳香族烃、卤代脂肪族和脂环族烃、脂肪族和脂环族仲醇、脂肪族醚、脂肪族腈、环醚、乙二醇醚、酯、酮、酰胺、亚砷及其任意组合。

[0068] 溶剂的优选实例包括:戊烷、己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二甲亚砷、二乙基醚、四氢呋喃、1,4-二恶烷、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烯、甲基氯仿、乙二醇二甲基醚、乙腈、异丙醇、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺及其任意组合。

[0069] 在加合反应完成时,能够使用常规方式(例如真空蒸馏)除去溶剂。可替代地,溶剂也可以保留在加合产物中以提供溶剂载加合物,其随后可用于例如制备涂层或膜。

[0070] 加合物生成反应条件可以根据多种因素变化,例如反应物的类型和用量、催化剂的类型和用量(如果存在)、溶剂的类型和用量(如果存在)以及所用反应物的添加方式。

[0071] 例如,加合物生成反应可以在大气压(例如 760mmHg)、高于大气压或低于大气压的压力和约 0°C - 约 260°C(优选约 20°C - 约 200°C,更优选约 35°C - 约 160°C)的温度进行。

[0072] 加合物生成反应完成所需的时间不仅取决于前述因素,还取决于所用的温度。较高的温度需要较短的时间,而较低的温度需要较长的时间。通常,加合反应完成需要的时间

优选为约 5 分钟 - 约 1 周,更优选约 30 分钟 - 约 72 小时,最优选约 60 分钟 -48 小时。

[0073] 该时间和温度对本发明的加合物生成中的组分分布具有显著的影响。例如,反应温度越高,反应时间越长,在反应性化合物(B)包括每个分子仅具有两个反应性氢原子的材料时,反应有利于生成由加合物生成反应得到的具有较多低聚组分的加合物。当反应性化合物(B)包括每个分子具有多于两个反应性氢原子的材料时,反应有利于生成具有较多支化或交联组分的加合物。

[0074] 在进行加合物生成反应时,PACE 树脂(A)可以直接与反应性化合物(B)混合在一起、逐步添加到反应性化合物(B)中;或连续添加到反应性化合物(B)中。此外,在混合 PACE 树脂(A)和反应性化合物(B)之前,可以将一种或多种溶剂首先添加到 PACE 树脂(A)和/或反应性化合物(B)中。

[0075] 如果使用 PACE 树脂(A)的逐步添加,那么在后一部分添加之前可以使已添加部分的全部或一部分发生反应。在过量的反应性化合物(B)内反应的 PACE 树脂(A)的逐步添加通常有利于生成由加合物生成反应得到的具有少量低聚组分或不含低聚组分的加合物。

[0076] 可以对本发明的加合物制备方法实施各种后处理以改进:(1)加合物的组分分布[例如由 PACE 树脂生成的加合物中存在的组分含量的分布];(2)加合物的反应性;和/或(3)加合物的物理性质。

[0077] 例如,对于由 PACE 树脂(A)和环己胺(B)制备的加合物,当使用化学计量过量较多的由环己胺得到的伯胺基与由 PACE 树脂得到的环氧基团反应时,反应可以导致生成具有较低含量的由加合物生成反应得到的低聚组分的加合物。所得到的加合产物还可以包括高浓度的作为未反应的反应性化合物(B)的环己胺作为加合产物的一部分。因此,可以使用加合产物的后处理(例如真空蒸馏)汽提出未反应的反应性化合物(B)。

[0078] 还可以使用其他后处理方法改进加合物组分的分布,例如重结晶、色谱分离、萃取、区域精制、晶体精制、降膜蒸馏、刮膜蒸馏、真空蒸馏、优先化学衍生和加合物中一种或多种组分的除去及其任意组合。

[0079] 依照本发明,PACE 树脂(A)和反应性化合物(B)生成本发明的加合物的反应包括开环反应。在开环反应过程中,PACE 树脂(A)中的环氧基团与反应性化合物(B)中的反应性氢原子反应得到作为在 PACE 树脂(A)的残余结构和反应性化合物(B)的残余结构之间的连接键的 2-羟基丙基特征官能团。

[0080] 本发明的加合物的实例可以是顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的 PACE 树脂(A)和环己胺(B)的反应产物。对于此实例,仅显示了 PACE 树脂(A)的主要组分,其中化学名称未给出多种几何异构体,即:

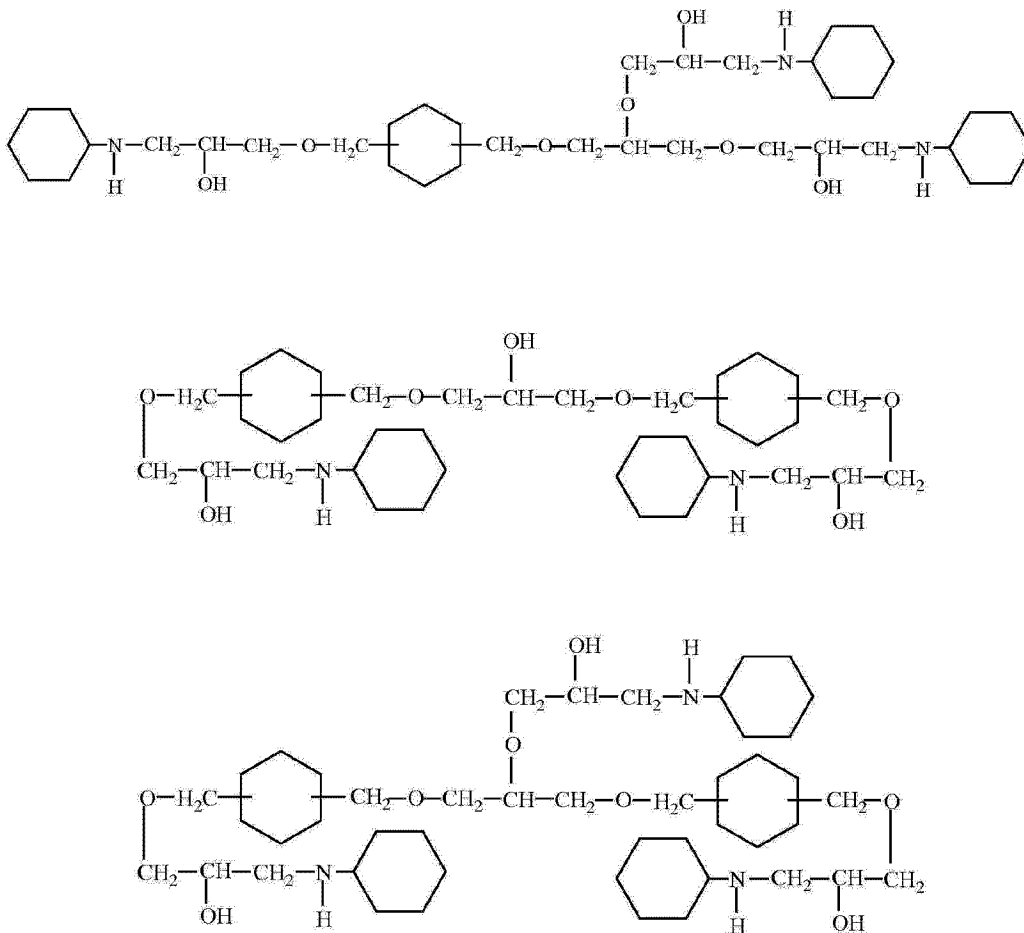
[0081] 2-[[[3(或 4)-[[2,3-二(环氧乙烷基甲氧基)丙氧基]甲基]环己基]甲氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0082] 1,3-二[[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇;和

[0083] 2-[[2-[[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-1-[[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷。

[0084] 以下加合物结构显示了作为在 PACE 树脂(A)的残余结构和反应性化合物(B)的残余结构之间的连接键的 2-羟基丙基官能团。

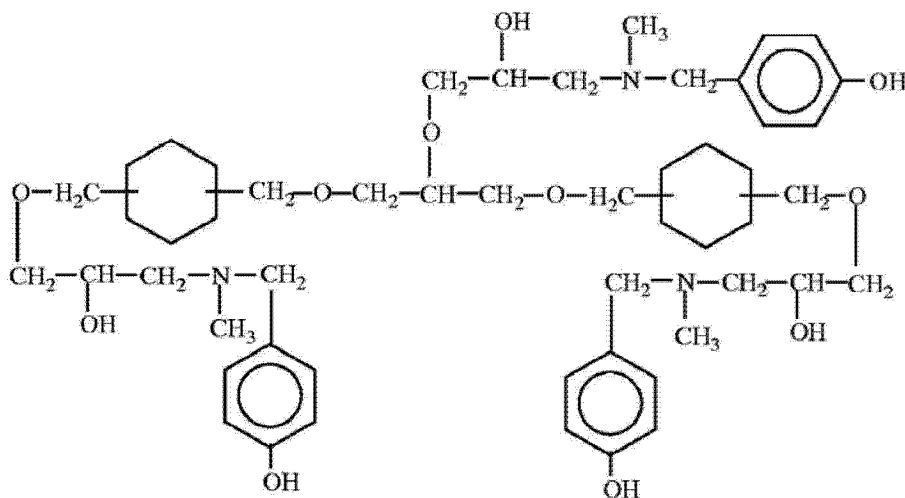
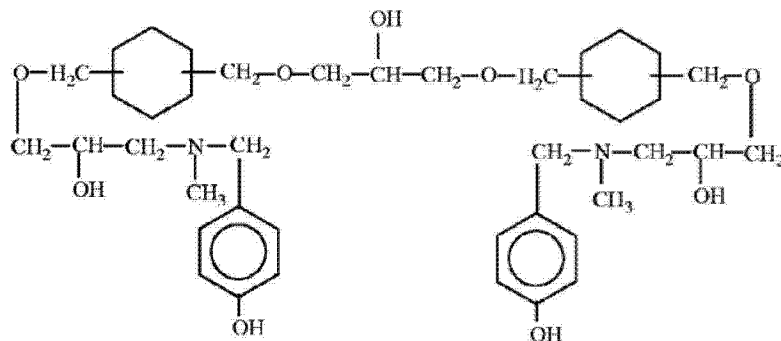
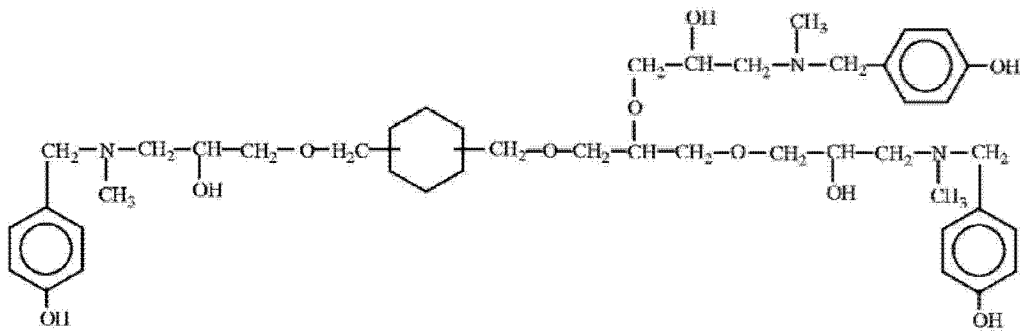
[0085]



[0086] 反应性化合物(B)可以选自具有双官能团的化合物,例如(f)磺酰胺;(g)氨基酚;(h)氨基羧酸;(i)含酚羟基的羧酸和(j)氨基苯磺酰胺(sulfanilamides)。这些化合物可用于提供对环氧树脂的固化具有不同反应性的不同官能团的加合物。这种加合物的实例是氨基酚化合物(p-N-甲基氨基甲基酚)(B)和从顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的PACE树脂(A)的反应产物。当反应在温和的条件下(例如包括(a)无催化剂、(b)低温(例如约25°C-约50°C)、(c)反应时间较长、(d)使用逐步或缓慢连续添加PACE树脂(A)到化学计量大大过量的反应性化合物(B)中;和(e)PACE树脂(A)和反应性化合物(B)都在溶剂中)进行时,该反应提供了具有酚羟基终端基团的加合物。

[0087] 以下加合物结构显示了包括酚羟基终端基团的加合物(几何异构体和取代基未示出,仅显示了PACE树脂(A)的主要组分,如下所示):

[0088]



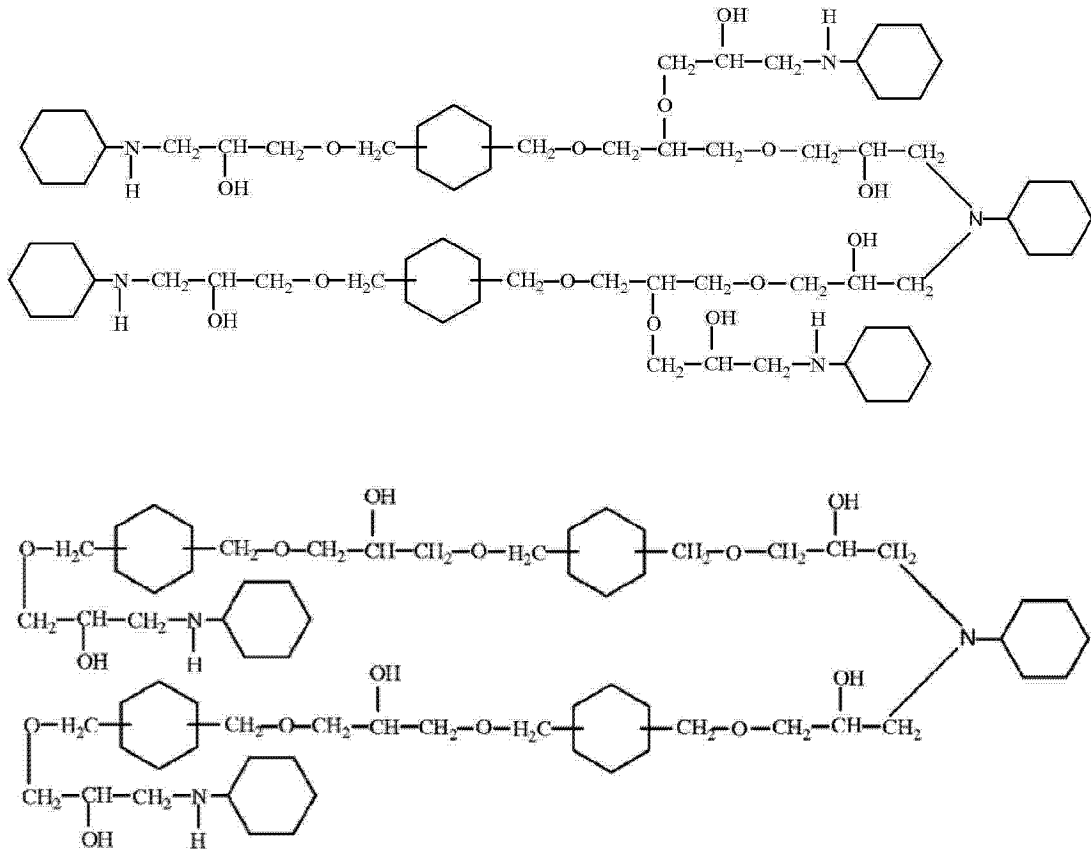
[0089] 也可以使用相比于一种官能团有利于另一官能团与环氧基团反应的使用催化的反应。例如,当包括至少两种不同官能团(各自具有至少一个反应性氢原子)的反应性化合物(B)用于生成本发明的加合物时,可以使用相对于一种类型官能团的反应性氢原子与环氧基团的反应有利于另一种类型的官能团的反应性氢原子与环氧基团的反应的催化剂。

[0090] 该加合物还可能包括通过来自至少两个分开的含环氧树脂的分子的环境基团的反应生成的至少一种低聚组分,各自的环氧树脂具有一个已经与反应性化合物(B)中的反应性氢原子发生过反应的环氧基团。

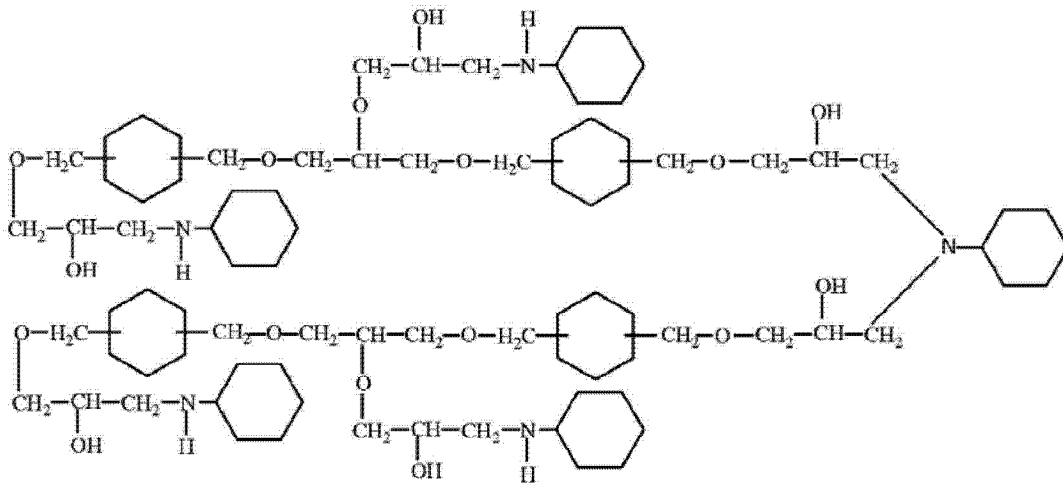
[0091] 这种类型的加合物的实例是从顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的PACE树脂(A)和环己胺(B)的反应产物。以下加合物结构显示了来自加合物生成反应的低聚组分源自来自两个单独的PACE树脂的至少两个环氧基团,两个单独的PACE树脂各自具有一个已经与环己胺反应过的环氧基团(未显示几何异构体和取代基,仅显示了

PACE 树脂(A)的主要组分,如上所述):

[0092]



[0093]



[0094] 加合物还可以包括源自以下反应的任意一种的至少一个支化或交联的加合物结构:

[0095] (1) 来自在环氧树脂的另一环氧基团处已加合的含环氧树脂的分子的环氧基团和来自本发明的加合物的 2-羟基丙基连接件的羟基之间的反应;

[0096] (2) 三个单独的含环氧树脂的分子与来自本发明的反应性化合物(B)的三个反应性氢原子的反应。

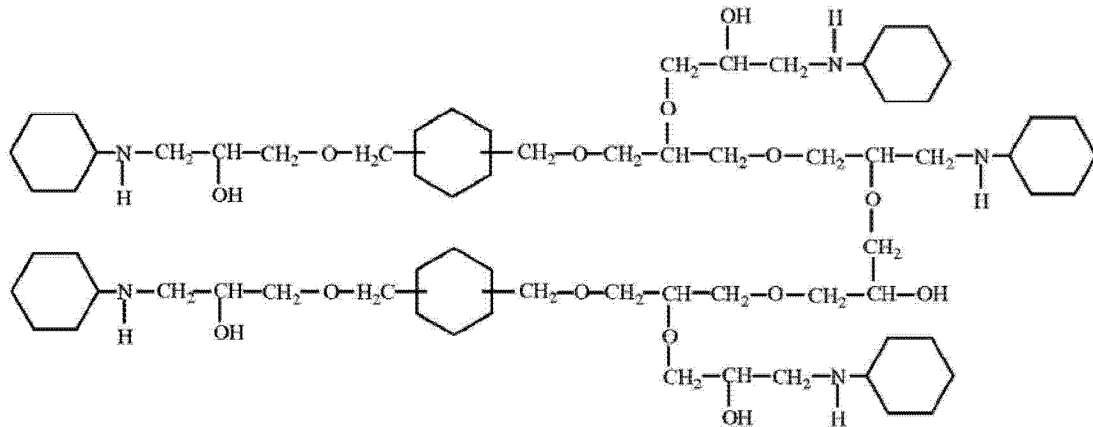
[0097] 上述反应(1)的实例是以下两种物质的反应：

[0098] 来自从顺, 反-1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的 PACE 树脂(A) 的反应产物和环己胺(B) 的加合物的羟基, 与

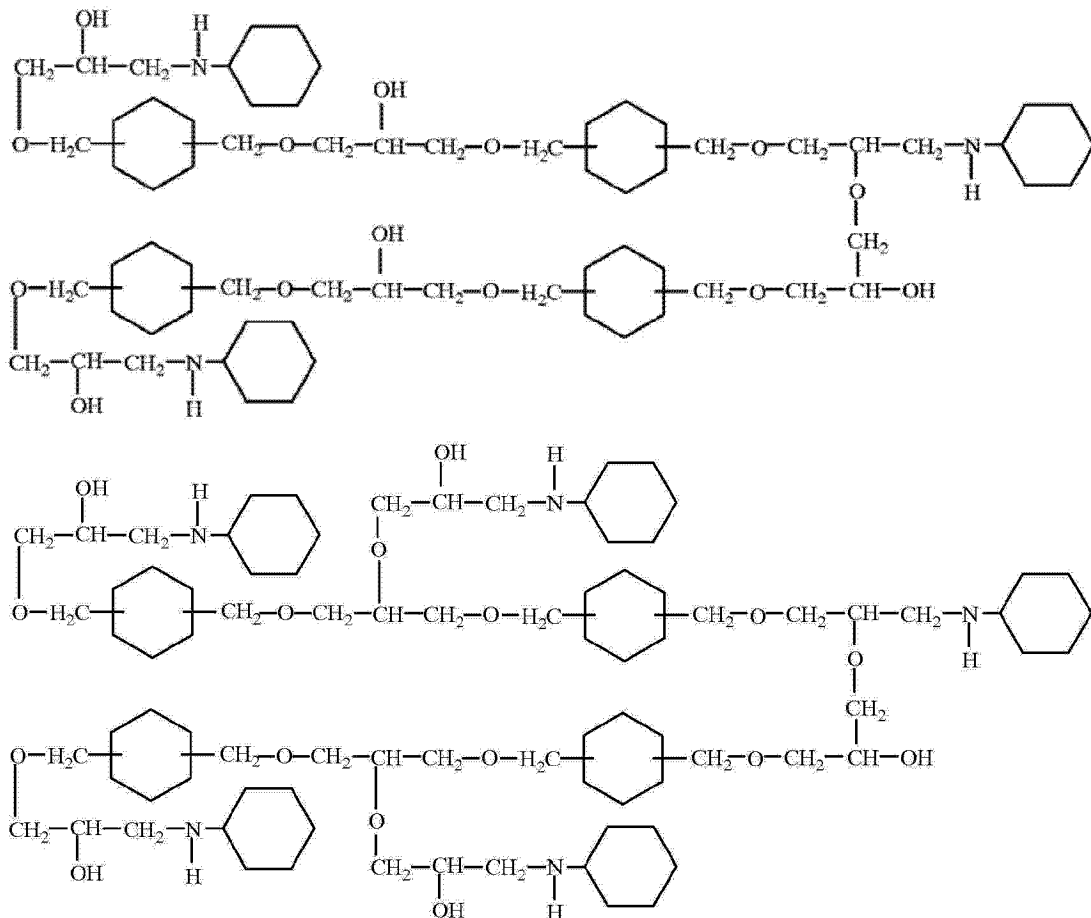
[0099] 在一个环氧基团处已经与环己胺(B) 加合的从顺, 反-1, 3- 和 1, 4- 环己烷二甲醇的环氧树脂中分离出的 PACE 树脂(A) 的反应产物。

[0100] 所得到的反应产物的化学结构如下所示(未显示几何异构体和取代基, 仅显示了 PACE 树脂(A) 的主要组分, 如上所述)：

[0101]



[0102]



[0103] 上述反应(2)的实例是二亚乙基三胺的加合氨基氢和从顺, 反-1, 3- 和 1, 4- 环己

环氧树脂组合物。

[0112] 本发明的可固化的环氧树脂组合物的另一优选实施方案包括：(I) 本发明的加合物和(II) 环氧树脂化合物，其中环氧树脂化合物包括一种或多种脂肪族或脂环族环氧树脂，且其中该加合物包括 PACE 树脂(A) 和脂肪族或脂环族反应性化合物(B) 的至少一种反应产物。反应性化合物(B) 例如包括脂肪族或脂环族二胺、脂肪族或脂环族多胺或其任意组合。作为具体实例，包括 PACE 树脂(A) 和聚亚烃基多胺(B) 的反应产物的本发明的加合物(I) 和(II) 顺，反-1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇的二缩水甘油醚构成该可固化的环氧树脂组合物。作为第二具体实例，包括 PACE 树脂(A) 和聚亚烃基多胺(B) 的反应产物的本发明的加合物(I) 和(II) PACE 树脂构成该可固化的环氧树脂组合物。可固化的环氧树脂组合物在固化时提供不含任意芳香基团的固化环氧树脂。

[0113] 本发明的可固化的环氧树脂组合物也可以包括非必要的环氧树脂固化剂和 / 或固化催化剂。

[0114] 可用于可固化的环氧树脂组合物的固化剂和 / 或催化剂的实例包括：脂肪族、脂环族、多脂环族或芳香族一元伯胺、脂肪族、脂环族、多脂环族或芳香族多元伯和仲胺、羧酸及其酸酐、芳香族含羟基化合物、咪唑、胍、脲醛树脂、三聚氰胺-醛树脂、烷氧化脲醛树脂、烷氧化三聚氰胺-醛树脂、氨基胺、环氧树脂加合物及其任意组合。

[0115] 固化剂的特别优选实例包括：二苯氨基甲烷、双氰胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、羟甲基化脲醛树脂、羟甲基化三聚氰胺-甲醛树脂、酚醛清漆树脂、甲酚甲醛清漆树脂、对氨基苯磺酰胺(sulfanilamide)、二氨基二苯基砷、二乙基甲苯二胺、特丁基甲苯二胺、双 4-氨基环己胺、双(氨基甲基)降莰烷、异佛乐酮二胺、二氨基环己烷、六亚甲基二胺、哌嗪、1-(2-氨基乙基)哌嗪、4,4'-二氨基芪、4,4'-二氨基- α -甲基芪、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、2,5-二甲基-2,5-己二胺、1,12-十二烷二胺、三-3-氨基丙基胺、1,3-二甲苯二胺、2,2'-二(4-氨基环己基)丙烷、4-(2-氨基丙-2-基)-1-甲基环己-1-胺(薄荷烷二胺)及其任意组合。

[0116] 固化催化剂的特别优选实例包括三氟化硼、三氟化硼醚合物、氯化铝、氯化亚铁、氯化锌、四氯化硅、四氯化锡、四氯化钛、三氯化锑、三氟化硼-乙醇胺络合物、三氟化硼三乙醇胺络合物、三氟化硼哌啶络合物、哌啶-硼烷络合物、二乙醇胺硼酸盐、氟硼酸锌、金属酰化物(例如辛酸亚锡或辛酸锌)及其任意组合。

[0117] 固化催化剂可以以将有效固化可固化的环氧树脂组合物的量使用。固化催化剂的量也将取决于在可固化的环氧树脂组合物中所用的特定的加合物、环氧树脂和固化剂(如果存在)。

[0118] 通常，固化催化剂可以以总可固化的环氧树脂组合物的约 0.001wt%- 约 2wt% 的量使用。此外，可以使用一种或多种固化催化剂以加速或以其他方式调节可固化的环氧树脂组合物的固化过程。

[0119] 固化剂可以与加合物一起用于固化该可固化的环氧树脂组合物。固化剂和加合物的总量为约 0.60:1- 约 1.50:1, 优选约 0.95:1- 约 1.05:1 固化剂和加合物中反应性氢原子总当量。

[0120] 可固化的环氧树脂组合物也可以与至少一种添加剂共混，添加剂例如包括：固化加速剂、溶剂或稀释剂、改性剂(例如流动改性剂和 / 或增稠剂)、增强剂、填料、颜料、染料、

脱模剂、润湿剂、稳定剂、阻燃剂、表面活性剂或其任意组合。

[0121] 在用于制备本发明的可固化的环氧树脂组合物之前,可将添加剂与加合物或与环氧树脂化合物(II)或与加合物和环氧树脂化合物(II)二者共混。

[0122] 这些添加剂可以功能性当量添加,例如颜料和/或染料可以为组合物提供所需颜色的量添加。通常,基于可固化的环氧树脂组合物的总重量,添加剂的量可以为约 0wt%-约 20wt%,优选约 0.5wt%-约 5wt%,更有选约 0.5wt%-约 3wt%。

[0123] 能够用于此处的非必要的固化加速剂例如包括:一元、二元、三元和四元酚;氯化酚;脂肪族或脂环族一元或二元羧酸;芳香族羧酸;羟基苯甲酸;卤代水杨酸;硼酸;芳香族磺酸;咪唑;叔胺;氨基醇;氨基吡啶;氨基酚;巯基酚及其任意混合物。

[0124] 特别适合的固化加速剂包括 2,4-二甲基苯酚;2,6-二甲基苯酚;4-甲基苯酚;4-特丁基苯酚;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'-亚异丙基联苯酚;戊酸;草酸;苯甲酸;2,4-二氯苯甲酸;5-氯水杨酸;水杨酸;p-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;三乙基胺;三丁基胺;N,N-二乙基乙醇胺;N,N-二甲基苯甲基胺;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-巯基苯酚及其任意组合。

[0125] 能够用于此处的非必要的溶剂的实例包括例如:脂肪族和芳香族烃、卤代脂肪族烃、脂肪族醚、脂肪族腈、环醚、二醇醚、酯、酮、酰胺、亚砷及其任意组合。

[0126] 特别适合的溶剂包括戊烷、己烷、辛烷、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二甲亚砷、乙腈、环丁砷、二乙基醚、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烯、甲基氯仿、乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、1,4-二恶烷及其任意组合。

[0127] 基于可固化的环氧树脂共混组合物的总重量,非必要的改性剂(例如增稠剂和流动改性剂)的用量可以为 0wt%-约 10wt%,优选约 0.5wt%-约 6wt%,更优选约 0.5wt%-约 4wt%。

[0128] 可用于此处的非必要的增强材料包括:天然和合成纤维,其形式为纺织织物、垫、单丝、多丝、单向纤维、粗纱、无序纤维或细丝、无机填料或须状物或中空球。其他适合的增强材料包括玻璃、碳、陶瓷、尼龙、人造丝、棉、芳族聚酰胺、石墨、聚亚烷基对苯二甲酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯及其任意组合。

[0129] 可用于此处的非必要的填料包括例如:无机氧化物、陶瓷微球、塑料微球、玻璃微球、无机须状物、碳酸钙及其任意组合。

[0130] 基于可固化的环氧树脂组合物的总重量,填料的用量可以为约 0wt%-约 95wt%,优选约 10wt%-约 80wt%,更优选约 40wt%-约 60wt%。

[0131] 本发明的可固化的环氧树脂组合物的固化方法可以在大气压(例如约 760mmHg)、高于大气压或低于大气压的压力和约 0°C-300°C(优选约 25°C-约 250°C,更优选约 50°C-约 200°C)的温度进行。

[0132] 完成固化所需的时间可以取决于所用的温度。温度越高通常需要的时间越短,而温度越低通常需要越长的时间。通常,完成固化所需的时间为约 1 分钟-约 48 小时,优选约 15 分钟-约 24 小时,更优选约 30 分钟-约 12 小时。

[0133] 将本发明的可固化的环氧树脂组合物部分固化形成 B 阶段产品并随后将该 B 阶段

产品完全固化也是可操作的。

[0134] 本发明的加合物可用于作用于制备固化环氧树脂的脂肪族或脂环族固化剂,包括制备完全脂肪族/脂环族固化的环氧树脂(没有芳香环)。

[0135] 该加合物也可用于例如涂料,尤其是具有优良的抗溶剂性、抗湿性、抗磨损性和抗气候性(抗紫外线、不粉化)的保护性涂料。本发明的加合物的其他应用可以包括例如:用作热固性材料(包括基于环氧树脂的热固性材料)的反应性增韧剂、罐和带卷涂料、维护涂料(包括用于石头、混凝土和地板的涂料)、船用涂料(包括防结垢涂料)、粉末涂料(包括装饰性和功能性类型的)、汽车涂料、抗腐蚀涂料、电或结构层压件和复合制品、电子设备、航空器、胶囊、通用铸件、用于其他塑料和金属的涂料、密封剂、长丝缠绕件、模具、聚合物改性混凝土、粘结剂、粘合剂(包括窗户玻璃粘合剂)、油漆、真漆和清漆。

[0136] 实施例

[0137] 实施例、对照例和对比例中使用以下标准缩略语:“GC”表示气相色谱(色谱分析);“MS”表示质谱(光谱分析);“DSC”表示差示扫描量热法;“T_g”表示玻璃态转变温度;“EEW”表示环氧化物当量;“AHEW”表示胺氢当量;“DI”表示去离子;“meq”表示毫当量;“eq”表示当量;“wt”表示重量;“min”表示分钟;“hr”表示小时;“g”表示克;“mL”表示毫升;“L”表示升;“LPM”表示升/分钟;“μm”表示微米;“mm”表示毫米;“m”表示米;“cp”表示厘泊;“DETA”表示二亚乙基三胺。

[0138] 在以下实施例、对照例和对比例中,使用例如如下的标准分析设备和方法:

[0139] 气相色谱分析:面积%

[0140] 在通用方法中,使用Hewlett Packard5890series II Plus气相色谱仪,使用DB-1毛细管柱(61.4m*0.25mm,膜厚为0.25μm,Agilent)。将该柱在50℃初始温度保持在色谱炉中。将注射器入口和火焰离子化检测器都保持300℃。将通过柱的氦气载气流保持1.1mL/min。为了分析合成过程中或来自旋转蒸发的环氧树脂,将初始50℃炉温以12℃/min的速率加热到300℃最终温度,呈现出基本上所有的轻沸点组分(包括残余的表氯醇、环己烷二甲醇和环己烷二甲醇的单缩水甘油醚)都已通过旋转蒸发除去。为了分析PACE树脂和再次环氧化的PACE树脂,将初始250℃炉温使用13.3℃/min的速率加热到300℃最终温度,以在分析的50min总时间内完全洗提出所有的低聚组分。面积百分比(%)的GC分析不是任意给定组分的定量方法。

[0141] 通过以下制备GC分析样品:从环氧化中收集浆液产物的0.5mL等分样并添加到包含1mL乙腈的试样管中。在摇晃混合之后,将乙腈中的一部分浆液加入1mL注射器(Norm-Ject,都是聚丙烯/聚乙烯的, Henke Sass Wolf GmbH)中,并通过注射器过滤器(Acrodisc CR13,具有0.2μm PTFE膜, Pall Corporation, Gelman Laboratories)以除去任何不溶的碎片。

[0142] 多官能脂环族低聚产物中残余的顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚重量百分比的内标气相色谱(GC)分析

[0143] 开发了单点内标法,用于对PACE树脂(蒸馏釜)产品和再次环氧化的PACE树脂中剩余的残余顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚进行GC分析。选择环己酮作为内标样,因为其具有与UNOXOL™ Dio1环氧化产品分析中观察到的任意其他组分不同的保留时间。对于UNOXOL™ Dio1的二缩水甘油醚标准样,使用蒸馏馏分。该蒸馏馏分包含

0.71wt% 单缩水甘油醚和 99.29wt% 二缩水甘油醚。将该二缩水甘油醚的标准样的 0.2500g 样品和 0.7500g 乙腈和 5 μ L 环己酮(称重为 0.0047g)加入玻璃试样管中。在 GC 中进行三次单独注射,将所得到的环己酮和二缩水甘油醚的面积计数取平均值。使用该数据如下计算内响应因子:

[0144] 内响应因子 = $\frac{\text{内标样面积}}{\text{二缩水甘油醚量}}$

[0145] $\frac{\text{内标样量}}{\text{二缩水甘油醚面积}}$

[0146] 将 PACE 树脂的等分样(0.2500g)、乙腈(0.7500g)和环己酮(5 μ L, 0.0042g)添加到玻璃试样管中,用 GC 分析。使用 GC 分析得到的数据加上内响应因子,进行以下计算:

[0147] 二缩水甘油醚量 = $\frac{\text{内标样量}}{\text{二缩水甘油醚面积}} \times \text{内响应因子}$

[0148] $\frac{\text{内标样面积}}$

[0149] 以类似的方式,将再次环氧化的 PACE 树脂的等分样(0.2500g)、乙腈(0.7502g)和环己酮(5 μ L, 0.0043g)添加到玻璃试样管中,用 GC 分析。

[0150] 环氧化物百分比 / 环氧化物当量分析

[0151] 使用标准滴定方法测定各种环氧树脂中的环氧化物百分比。滴定的通用方法见于科学文献中,例如 Jay.R.R., "Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines", Analytical Chemical, 36, 3, 667-668(1964 年 3 月)。简要而言,在这些方法的本发明改编中,将小心称量的样品(使用 4 小数位精度的天平称量样品重量在 0.17-0.18g 范围内)溶解在二氯甲烷(15mL)中,然后添加四乙基溴化铵在乙酸中的溶液(15mL)。用 3 滴结晶紫溶液(0.1%v/v 在乙酸中)处理所得到的溶液,并用 0.1N 高氯酸在乙酸中的溶液在 Metrohm665Dosimat 滴定仪(Brinkmann)上滴定。对包括二氯甲烷(15mL)和四乙基溴化铵在乙酸中的溶液(15mL)的空白样的滴定提供了溶剂背景的校正。使用以下方程计算环氧化物百分比和 EEW:

[0152] 环氧化物 % = $\frac{[(\text{滴定样品 mL}) - (\text{滴定空白样 mL})] \times 0.4303}{\text{滴定样品 g}}$

[0153] $\frac{\text{滴定样品 g}}$

[0154] EEW=4303

[0155] 环氧化物 %

[0156] 差示扫描量热法(DSC)

[0157] 为了分析 PACE 树脂或再次环氧化的 PACE 树脂与本发明的 DETA 加合物的可热固化的共混物的固化,使用 DSC2910Modulated DSC(TA Instruments),使用 7°C/min 的加热速率在以 35 立方厘米/min 流动的氮气流下从 0°C 加热到 300°C。各样品容纳在铝盘中,松散地盖上铝盖(未密封)。与得到的结果一起给出各样品的试验重量。

[0158] 为了分析用 DETA 热固化的 PACE 树脂或再次环氧化的 PACE 树脂的 Tg,再次使用前述参数。各样品容纳在敞开的铝盘中。从各自固化的铸件上切下重量在 20.8mg-26.0mg 范围内的样品。

[0159] 为了分析用本发明的 DETA 加合物固化的 UNOXOL™ Diol(顺,反 -1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇)的二缩水甘油醚的可固化的共混物的固化及其热固性材料的 Tg,使用前述条件,但最终温度为 250°C。

[0160] I. C. I. 锥板式粘度

[0161] 在 I. C. I. 锥板式粘度计粘度(型号 VR-4540)上在 25°C 测定粘度。粘度计装配有

0-40 泊轴(型号 VR-4140),并平衡到 25°C,将其校正到零点。将样品施加到粘度计上保持 2 分钟,然后检测粘度,并在 15 秒之后读数。使用特定的试验产品的新鲜等分样完成 5 次重复粘度试验。将各测量值取平均值。

[0162] 以下实施例、对照例和对比例进一步详细示例了本发明,但并不应当解释为限制其范围。本领域技术人员将显见在不脱离本发明的范围的情况下可以在下属方法中进行某些改变。因此此处公开的所有事件都仅解释为示例性的而不解释为限制要求保护的的范围。而且,本发明的方法并不限于上面所列特别实施例。而是这些实施例仅是本发明的方法的示例。

[0163] 对照例 1 - 用保持在 40°C 的后反应温度三阶段合成 UNOXOL™ Diol 的环氧树脂

[0164] 使用三阶段氢氧化钠水溶液添加进行 UNOXOL™ Diol 的环氧化,后反应温度为 40°C,随后真空分馏分离环氧树脂的组分:

[0165] A. 环氧化反应

[0166] 在 5L 的 4 颈玻璃圆底反应器中按所示顺序添加 UNOXOL™ Diol (432.63g, 3.0 摩尔, 6.0 羟基 eq)、表氯醇(1110.24g, 12.0 摩尔, 2:1 表氯醇 : UNOXOL™ Diol 羟基 eq 比)、甲苯(2.5L) 和苯甲基三乙基氯化铵(43.62g, 0.1915 摩尔)。[UNOXOL™ 环状二醇是 Union Carbide Corporation 的注册商标。] 反应器另外配备有冷凝器(保持在 0°C)、温度计、Claisen 转接器、顶部氮气入口(使用 1LPM N₂) 和搅拌器组件(Teflon™ 桨, 玻璃轴, 变速电机)。[Teflon™ 氟碳树脂是 E. I. duPont de Nemours 的商标。] 控制器监控反应器中温度计上记录的温度,并通过位于反应器下部的加热套提供加热以及通过位于反应器外部上的一对风扇提供冷却。对于首次添加,将溶解在 DI 水(360g) 中的氢氧化钠(360.0g, 9.0 摩尔) 添加到侧臂通风的加料漏斗中,用磨砂玻璃塞密封,然后连接到反应器上。开始搅拌以得到 22.5°C 的混合物,然后开始逐滴添加氢氧化钠水溶液。在氢氧化钠水溶液添加时间过程中使反应混合物自加热到 40°C,然后根据需要由风扇提供的冷却保持在该温度。由此,在反应温度首次达到 40°C 的 196min 后,随后在温度保持在 39-40°C 的情况下添加剩余的氢氧化钠水溶液。氢氧化钠水溶液的添加需要总计 233 分钟。在氢氧化钠水溶液添加完成 14 分钟后,开始加热以将反应保持在 40°C。在 40°C 后反应 16.2hr 后,停止搅拌,使反应器内容物沉降。将有机层从反应器中倾出,然后在盐中添加 1.5L DI 水,残余的甲苯留在反应器中。在添加到 2L 分液漏斗中并沉降之后,将从盐的水溶液中分离出的甲苯层回收并再次混合到倾出的有机层中。将水层作为废物丢弃。在标准化以除去溶剂(乙腈和甲苯)和未反应的表氯醇之后进行的 GC 分析显示存在 2.21 面积% 的轻组分、1.27 面积% 的未反应的顺,反-1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇、43.13 面积% 单缩水甘油醚、0.25 面积% 与二缩水甘油醚峰有关的一对组分、50.20 面积% 二缩水甘油醚、和 2.94 面积% 在 GC 分析条件下具有挥发性的低聚物。

[0167] 将有机层与新鲜的苯甲基三乙基氯化铵(21.81g, 0.0958 摩尔)一起重新装入反应器中。将溶解在 DI 水(180g) 中的氢氧化钠(180g, 4.5 摩尔) 添加到侧臂通风的加料漏斗中,用磨砂玻璃塞密封,然后连接到反应器上。开始搅拌以得到 23.5°C 的混合物,然后开始逐滴添加氢氧化钠水溶液。在氢氧化钠水溶液添加时间过程中使反应混合物自加热。由此,在 119min 之后,添加了 100% 的氢氧化钠水溶液,使反应温度达到 30.5°C 的最大值。在完全添加氢氧化钠水溶液 3min 之后,开始加热以在加热 11min 之后使反应达到 40°C。在 40°C 后

反应 15.8hr 后,停止搅拌,使反应器内容物沉降。将有机层从反应器中倾出,然后在盐中添加 1.0L DI 水,残余的甲苯留在反应器中。在添加到 2L 分液漏斗中并沉降之后,将从盐的水溶液中分离出的甲苯层回收并再次混合到倾出的有机层中。将水层作为废物丢弃。在标准化以除去溶剂(乙腈和甲苯)和未反应的表氯醇之后进行的 GC 分析显示存在 5.62 面积%的轻组分、未检测到未反应的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇、12.63 面积%单缩水甘油醚、0.64 面积%与二缩水甘油醚峰有关的一对组分、76.30 面积%二缩水甘油醚、和 4.81 面积%在 GC 分析条件下具有挥发性的低聚物。

[0168] 将有机层与新鲜的苯甲基三乙基氯化铵(10.91g,0.0479 摩尔)一起重新装入反应器中。将溶解在 DI 水(90g)中的氢氧化钠(90g,2.25 摩尔)添加到侧臂通风的加料漏斗中,用磨砂玻璃塞密封,然后连接到反应器上。开始搅拌以得到 23°C 的混合物,然后开始逐滴添加氢氧化钠水溶液。在氢氧化钠水溶液添加时间过程中使反应混合物自加热。由此,在 50min 之后,添加了 66.67% 的氢氧化钠水溶液,使反应温度达到 24.5°C 的最大值。保持该温度添加剩余的氢氧化钠水溶液。氢氧化钠水溶液的添加需要总计 61min。在完全添加氢氧化钠水溶液之后立即开始加热以在加热 22min 之后使反应达到 40°C。在 40°C 后反应 16.7hr 后,停止搅拌,使反应器内容物沉降。将有机层从反应器中倾出,然后在盐中添加 1.0L DI 水,残余的甲苯留在反应器中。在添加到 2L 分液漏斗中并沉降之后,将从盐的水溶液中分离出的甲苯层回收并再次混合到倾出的有机层中。将水层作为废物丢弃。在标准化以除去溶剂(乙腈和甲苯)和未反应的表氯醇之后进行的 GC 分析显示存在 8.62 面积%的轻组分、未检测到未反应的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇、9.91 面积%单缩水甘油醚、0.46 面积%与二缩水甘油醚峰有关的一对组分、75.29 面积%二缩水甘油醚、和 5.72 面积%在 GC 分析条件下具有挥发性的低聚物。

[0169] B. 环氧树脂产物分离

[0170] 在从添加了第三次氢氧化钠水溶液的反应中除去水层之后,将有机层在一对分液漏斗之间等分,然后用 DI 水(400mL)通过剧烈晃动洗涤各分液漏斗中的内容物。经洗涤的产品沉降 2 小时,然后将水层除去并作为废物丢弃。使用前述方法完成第二次洗涤,需要沉降整晚(20hr)以将有机层和水层完全分开。将合并的浑浊的有机溶液过滤通过在 500mL 烧结玻璃漏斗中的无水硫酸钠颗粒床,提供透明滤液。

[0171] 使用 100°C 的最高油浴温度将滤液旋转蒸发到 2.4mmHg 的最终真空度,除去大部分挥发物。在完成旋转蒸发之后回收到总计 712.20g 淡黄色透明液体。在标准化以除去溶剂(乙腈)之后进行的 GC 分析显示存在 9.76 面积%单缩水甘油醚、0.38 面积%与二缩水甘油醚峰有关的一对组分、82.39 面积%二缩水甘油醚、和 7.47 面积%在 GC 分析条件下具有挥发性的低聚物。因此,GC 分析显示已经除去了所有轻沸腾组分,包括残余的表氯醇。

[0172] C. 真空分馏

[0173] 将来自旋转蒸发的产品的一部分(699.19g)添加到 1L 的 3 颈玻璃圆底反应器中,反应器装配有磁搅拌器和用于监控釜温度的温度计。使用具有蒸馏头的单片整体真空夹套 Vigreux 蒸馏塔。根据操作方式,蒸馏塔标准提供 9-18 个理论塔板。在该具有蒸馏头的单片整体真空夹套 Vigreux 蒸馏塔与反应器之间添加第二部分夹套 Vigreux 塔以再提供 9-18 个理论塔板。蒸馏头装配有顶部温度计、空气冷却冷凝器、接收器和真空出口。将真空泵与液氮阱和管路中的数字导热真空计一起使用。开始搅拌,然后施加真空,然后使用恒温控制

加热套逐渐加热升温。使用清洁的接收器接收各馏分。在蒸馏过程中,取出初始馏分以随后除去在环己烷二甲醇的沸点以下的所有组分、所有未反应的环己烷二甲醇以及大部分单缩水甘油醚。最终馏分要求选择性除去二缩水甘油醚,将低聚物产品(279.39g)保留在蒸馏釜中。使用环己酮内标样进行的 GC 分析显示低聚物包含 13.91wt% 的残余二缩水甘油醚,余量为低聚物。在标准化以除去与乙腈溶剂和二缩水甘油醚相关的峰之后,GC 分析证实了包含多种异构体的以下低聚物组分:

[0174] 2.54 面积%的 1-(环氧乙烷基甲氧基)-3-[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇和 2-[[2-氯-1-[[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0175] 27.80 面积%的 2-[[[3(或4)-[[2,3-二(环氧乙烷基甲氧基)丙氧基]甲基]环己基]甲氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0176] 15.91 面积%的 1,3-二[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇;

[0177] 53.74 面积%的 2-[[2-[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-1-[[[3(或4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷。

[0178] 滴定表明 EEW 为 193.62。I. C. I. 锥板式粘度为 3268cp。

[0179] 对照例 2 - 多官能脂环族低聚物产品的再次环氧化

[0180] 使用两阶段氢氧化钠添加进行 PACE 树脂(对照例 1)的再次环氧化

[0181] A. 再次环氧化反应

[0182] 在 5L 的 4 颈玻璃圆底反应器中添加多官能脂环族低聚物产品(250.0g)、表氯醇(277.7g, 3.0 摩尔)、甲苯(1.0L)和苯甲基三乙基氯化铵(10.91g, 0.0479 摩尔)。反应器另外如上所述装配(对照例 1)。所用的多官能脂环族低聚物产品来自对照例 1 的真空分馏。对于首次添加,将溶解在 DI 水(90g)中的氢氧化钠(90.0g, 2.25 摩尔)添加到侧臂通风的加料漏斗中,用磨砂玻璃塞密封,然后连接到反应器上。开始搅拌以得到 23°C 的混合物,然后开始逐滴添加氢氧化钠水溶液。在氢氧化钠水溶液添加过程中使反应混合物自加热到 25°C。由此,在 67min 后反应温度首次达到 25°C,随后保持在 25°C 添加剩余的氢氧化钠水溶液。氢氧化钠水溶液的添加需要总计 75min。在氢氧化钠水溶液添加完 1 分钟后,开始加热以在加热 22min 之后将反应带到 40°C。在 40°C 后反应 21.0hr 后,停止搅拌,使反应器内容物沉降。将有机层从反应器中倾出,并如上所述处理(对照例 1)。

[0183] 将有机层与新鲜的苯甲基三乙基氯化铵(10.91g, 0.0479 摩尔)一起重新装入反应器中。将溶解在 DI 水(90g)中的氢氧化钠(90.0g, 2.25 摩尔)添加到侧臂通风的加料漏斗中,用磨砂玻璃塞密封,然后连接到反应器上。开始搅拌以得到 24°C 的混合物,然后开始逐滴添加氢氧化钠水溶液。在氢氧化钠水溶液添加时间过程中使反应混合物自加热。由此,在 43min 之后,反应温度首次首次达到 25°C,然后保持在 25°C 添加剩余的氢氧化钠水溶液。氢氧化钠水溶液的添加需要总计 62min。在完全添加氢氧化钠水溶液之后立即开始加热以在加热 28min 之后使反应达到 40°C。在 40°C 后反应 16.7hr 后,停止搅拌,使反应器内容物沉降。将有机层从反应器中倾出,并如上所述处理(对照例 1)。

[0184] B. 环氧树脂产物分离

[0185] 将来自反应的有机层如上所述处理(对照例 1)。使用 100°C 的最高油浴温度将滤液旋转蒸发到 2.7mmHg 的最终真空度,除去大部分挥发物。在完成旋转蒸发之后回收到总计 251.14g 淡琥珀色透明液体。使用环己酮内标样的 GC 分析显示低聚物包含 10.34wt% 残余的二缩水甘油醚,余量为低聚物。在标准化以除去与乙腈溶剂和二缩水甘油醚相关的峰之后,GC 分析证实了包含多种异构体的以下低聚物组分:

[0186] 0.95 面积%的 1-(环氧乙烷基甲氧基)-3-[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-2-丙醇和 2-[[2-氯-1-[[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0187] 28.56 面积%的 2-[[[3(或 4)-[[2,3-二(环氧乙烷基甲氧基)丙氧基]甲基]环己基]甲氧基]甲基]-环氧乙烷;

[0188] 70.49 面积%的 2-[[2-[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]-1-[[[3(或 4)-[(环氧乙烷基甲氧基)甲基]环己基]甲氧基]甲基]乙氧基]甲基]-环氧乙烷。

[0189] 滴定表明 EEW 为 181.6。I. C. I. 锥板式粘度为 2972cp。

[0190] 实施例 1 - DETA 和再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的加合物的制备和表征

[0191] 在氮气下将 DETA (412.7g, 4.0 摩尔, 20 胺氢 eq) 加入 1L 的 3 颈玻璃圆底反应器中。所用的 DETA 是获自 Sigma-Aldrich Chemical Company 的商品级产品,纯度规格为 99%。反应器另外装配有冷凝器(保持在 24°C)、温度计、Claisen 转接器、顶部氮气入口(使用 1LPM N₂)和磁搅拌器。将来自上述对照例 2 的再次环氧化的 PACE 树脂的一部分(36.3g, 0.20 环氧化物 eq) 添加到侧臂通风的加料漏斗中,然后连接到反应器上。开始搅拌并开始使用恒温控制加热套进行加热以得到 40°C 的溶液。在保持 40-41°C 的反应温度的同时开始逐滴添加再次环氧化的 PACE 树脂。在 3.75hr 之后,完成逐滴添加。将所得到的浅黄色溶液搅拌并在 40°C 再保持 43.3hr,然后在 75°C 旋转蒸发以除去大部分过量的 DETA。使用 140°C 的最高油浴温度到 4.3mmHg 的真空度再完成旋转蒸发。从旋转蒸发回收到透明的浅黄色液体加合产物(56.14g)。加合产物的等分样的 GC 分析显示所有再次环氧化的 PACE 树脂都发生了完全反应。对加合物的一部分的滴定表明 AHEW 为 80.79。

[0192] 实施例 2 - 用 DETA 和再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的加合物固化再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂

[0193] 将来自对照例 2 的再次环氧化的 PACE 树脂(8.358g, 0.046 环氧化物 eq) 和来自实施例 1 的再次环氧化的 PACE 树脂的 DETA 加合物的一部分(3.718g, 0.046 胺氢 eq) 的混合物称量到玻璃试管中,然后剧烈搅拌在一起以得到浑浊液体。使用浑浊液体的 14.6mg 部分完成 DSC 分析。在 52.1°C 的开始温度观察到归因于加合物中反应性氢原子与环氧基团的反应的放热转变,在 112.9°C 达到最大值,焓为 178.8J/g,最终温度为 195.5°C。

[0194] 实施例 3 - 用 DETA 和再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的加合物 B 阶段固化再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂和用于分析玻璃态转变温度的透明的未填充铸件的制备

[0195] 将来自实施例 2 的可固化混合物的剩余部分缓慢加热到 100°C,使浑浊的液体变成透明的浅黄色溶液。随着停止加热这种透明液态得到保持且液体开始冷却。将该溶液添

加到铝盘(2.5英寸直径*0.5英寸深),然后放入预加热到100°C的炉中。在100°C保持1hr后,将样品取出并放入预加热到150°C的炉中。在150°C保持1hr后,将样品取出并放入预加热到200°C的炉中。停止对炉的加热,使样品缓慢冷却整晚。固化的产品是刚性的浅琥珀色透明固体。使用之前给出的方法通过DSC分析测定固化产品的一部分(24.2mg),得到69.7°C的T_g。使用前述方法对固化产物的第二次扫描得到T_g为70.0°C。

[0196] 实施例4-用DETA和再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的加合物固化高纯度的顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚

[0197] 将来自三阶段合成的UNOXOL™ Diol的环氧树脂的真空分馏得到的UNOXOL™ Diol(顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇)的二缩水甘油醚的一部分(5.3056g,0.0412环氧化物eq)添加到玻璃试样管中。对二缩水甘油醚的G.C.分析表明存在99.49wt%二缩水甘油醚、0.16wt%单缩水甘油醚、0.35wt%与二缩水甘油醚峰相关的一对小峰,未检测到低聚物。将来自实施例1的再次环氧化的PACE树脂的DETA加合物的一部分(3.328g,0.0412胺氢eq)添加到该玻璃试样管中,然后将内容物剧烈搅拌在一起以得到浑浊液体,其一旦静置就会快速分层。使用经搅拌的浑浊液体的10.6mg部分完成DSC分析。在83.2°C的开始温度观察到归因于加合物中反应性氢原子与环氧基团的反应的放热转变,在142.0°C达到最大值,焓为169.1J/g,最终温度为224.8°C。

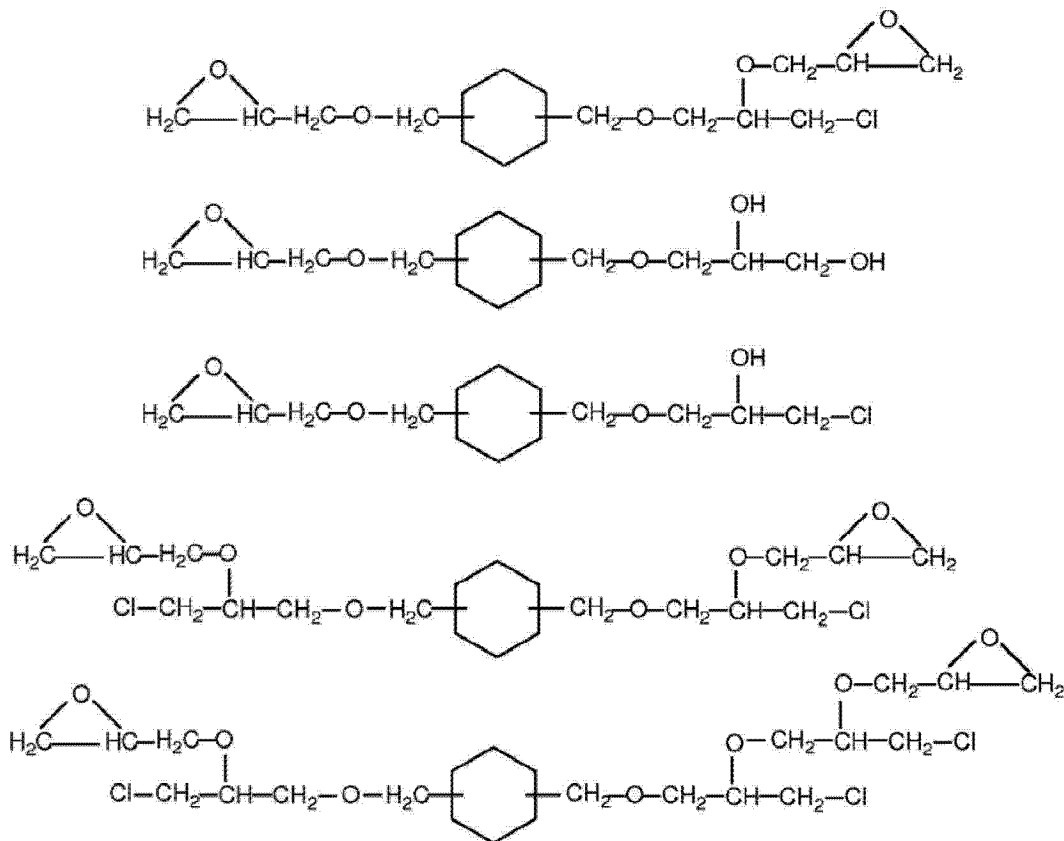
[0198] 实施例5-用DETA和再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的加合物B阶段固化高纯度的顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚和用于分析玻璃态转变温度的透明的未填充铸件的制备

[0199] 将来自实施例4的可固化混合物的剩余部分缓慢加热到100°C,使浑浊的液体变成透明的浅黄色溶液。随着停止加热且液体开始冷却,保持液态。使用实施例3的方法将该溶液添加到铝盘中并进行固化。固化的产品是刚性的浅琥珀色透明固体。使用之前给出的方法通过DSC分析测定固化产品的一部分(26.5mg),得到64.8°C的T_g。使用前述方法对固化产物的第二次扫描得到T_g为62.0°C。使用前述方法对固化产物的第三次扫描得到T_g为64.7°C。

[0200] 对比例A-使用路易斯酸催化偶联由顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的环氧化制备的低聚物结构的分析

[0201] 如下给出通过使用路易斯酸催化偶联进行环氧化制备的商品等级的顺,反-1,3-和1,4-环己烷二甲醇的环氧树脂的样品(Erisys™ GE-22S,CVC Thermoset Specialties)的GC-MS分析提出的结构(未显示几何异构体和取代基):

[0202]



[0203] 如第一结构所示的二缩水甘油醚是主要产品, 占总低聚物产品的 >80 面积%。没有与来自季铵盐卤化物催化途径(对照例 1C 和 2B) 的 PACE 树脂的那些相同的组分。与来自季铵盐卤化物催化途径制备的产品不同, 来自路易斯酸催化途径的产品不能被认为是“多官能的”, 因为官能度最高的组分仅是二缩水甘油醚。由此断定来自路易斯酸催化途径的产品不能用于制备包括多官能脂肪族或脂环族环氧树脂的加合物, 因为不存在多官能环氧树脂前体组分。显示的第三结构是单缩水甘油醚单氯代醇, 表示需要用氢氧化钠水溶液进一步处理以完成环氧化中的脱氯化氢步骤。显然, 有四种低聚物组分具有以氯甲基形式连接的氯。这种结合氯的存在将非常可能阻碍这种低聚物产品用于很多应用(例如电子设备和与食品接触使用的涂层)。

[0204] 对比例 B - 用 DETA 固化再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂

[0205] 将来自参照例 2 的再次环氧化的 PACE 树脂(11.3141g, 0.0623 环氧化物 eq) 和 DETA (1.29g, 0.06252 胺氢 eq) 的混合物称量到玻璃试样管中, 然后剧烈搅拌在一起以得到均质混合物。使用该溶液的 11.2mg 部分完成 DSC 分析。在 49.4°C 的开始温度观察到归因于 DETA 中反应性氢原子与环氧基团的反应的放热转变, 在 119.6°C 达到最大值, 焓为 466.9J/g, 最终温度为 202.9°C。

[0206] 对比例 C - 制备用 DETA 固化的再次环氧化的多官能脂环族低聚物环氧树脂的透明的未填充的铸件并分析玻璃态转变温度

[0207] 将来自对比例 B 的可固化混合物的剩余部分添加到铝盘(2.5 英寸直径 * 0.5 英寸深度) 中并放入预加热到 70°C 的炉中。在 70°C 保持 1hr 后, 将样品取出并放入预加热到 100°C 的炉中。在 100°C 保持 1hr 后, 将样品取出并放入预加热到 125°C 的炉中。最后, 在 125°C 保持 1hr 后, 将样品取出并放入预加热到 150°C 的炉中, 并在该温度保持 1hr。停止对

该炉的加热,使样品缓慢冷却整晚。固化的产品是刚性的浅琥珀色透明固体。使用之前给出的方法(最终温度为 250°C)通过 DSC 分析测定固化产品的一部分(20.8mg),得到 67.2°C 的 Tg。使用前述方法对固化产物的第二次扫描得到 Tg 为 67.0°C。

[0208] 对比例 D-用 DETA 固化高纯度的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚

[0209] 将来自三阶段合成的 UNOXOL™ Diol 的环氧树脂的真空分馏得到的 UNOXOL™ Diol (顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇)的二缩水甘油醚的一部分(5.0226g,0.03900 环氧化物 eq)添加到玻璃试样管中。上面实施例 4 中给出了 G.C. 分析结果。将 DETA (0.81g, 0.03926 胺氢 eq)添加到玻璃试样管中,然后将内容物剧烈搅拌在一起以得到均质混合物。使用该溶液的 11.4mg 部分完成 DSC 分析。在 44.9°C 的开始温度观察到归因于加合物中反应性氢原子与环氧基团的反应的放热转变,在 116.8°C 达到最大值,焓为 719.7J/g,最终温度为 203.8°C。

[0210] 对比例 E-用 DETA 固化的高纯度的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚的透明的未填充铸件的制备和玻璃态转变温度的分析

[0211] 将来自对比例 D 的可固化混合物的剩余部分添加到铝盘中然后放入炉中并使用对比例 C 的方法固化。固化的产品是刚性的浅琥珀色透明固体。使用之前给出的方法(最终温度为 250°C)通过 DSC 分析测定固化产品的一部分(28.5 和 32.4mg)。通过用 DETA 固化顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚得到的铸件具有深槽或裂缝区域,在 70°C 最初固化时就首次观察到了。固化时非常高的焓(对比例 D)可能归因于通过铸件传播的槽。两个铸件的单独样品随机取样用于 DSC 分析(表 I 和 II)。在两个样品 1 和 2 的 DSC 分析中,在第一扫描中存在残余的放热性,并标明未完全固化。一旦二次扫描,样品 2 中不再检测到残余的放热性,而在样品 1 中仍存在,但放热量降低了。与这种可固化混合物相关的较大的焓值(对比例 D)可能归因于固化的不完全,而固化有力地发生使得热固性基质中的胺基和环氧基的可移动性受到限制。

[0212] 表 I

[0213] 用二亚乙基三胺固化的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚的玻璃态转变温度:样品 1

	Tg (°C)	残余放热开始 温度 (°C)	最高放热温 度 (°C)	残余放热结束 温度 (°C)	焓 (J/g)
[0214]					
	64.9	151.9	175.9	239.0	5.6
	65.5 (第二次 扫描)	157.0	179.3	224.8	4.7

[0215] 表 II

[0216] 用二亚乙基三胺固化的顺,反-1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油醚的玻璃态转变温度:样品 2

[0217]

Tg (°C)	残余放热开始 温度 (°C)	最高放热温 度 (°C)	残余放热结束 温度 (°C)	焓 (J/g)
62.9	155.8	180.6	241.4	3.6
62.4 (第二次 扫描)	未检测到			