

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C215/34

C08L 63/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116454.1

[43] 公开日 2002 年 10 月 16 日

[11] 公开号 CN 1374292A

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02116454.1
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
 [72] 发明人 田 禾 李荣先 赵雪飞 张庆余

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 环氧树脂固化剂——腰果胺的合成

[57] 摘要

本发明属于环氧树脂固化剂——腰果胺的合成方法。以腰果壳油、甲醛溶液和脂肪胺为原料,腰果壳油: 甲醛溶液: 脂肪胺(摩尔比) = 1.0 ~ 1.45: 0.7 ~ 1.1 : 0.7 ~ 1.1; 通过曼尼西反应(Mannich reaction)制得天然长链取代酚 醛胺即腰果胺。固化剂低温固化性能好, 固化速度快, 0℃ 时仍可以固化, 克服了低分子量聚酰胺树脂 10℃ 以下难以固化, 5℃ 以下不能固化的缺点。具有良好的柔韧性和低毒性, 克服了多元胺及其衍生物固化环氧树脂时的 固化脆性。同时具有优异的耐水性和耐化学性, 优于低分子量聚酰胺树脂 和多元胺及其衍生物。

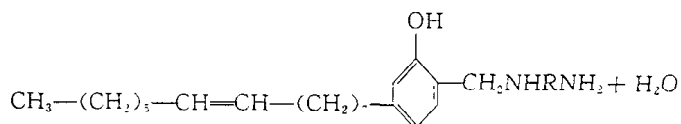
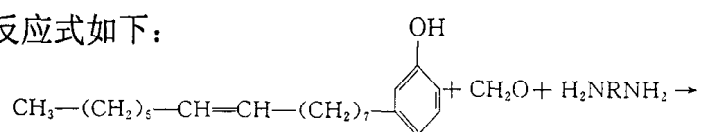
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

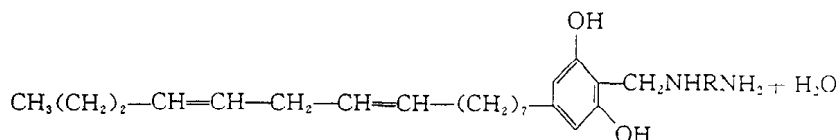
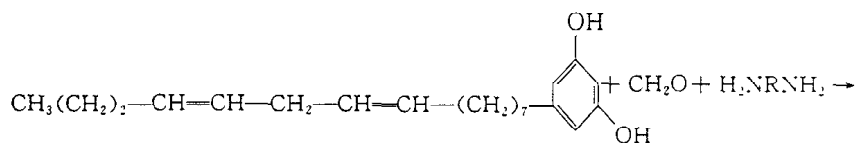
权 利 要 求 书

1. 一种环氧树脂固化剂——腰果胺的合成方法,其特征在于以腰果壳油、甲醛溶液和脂肪胺为原料,通过曼尼西反应制得的天然长链取代酚醛胺——即腰果胺,

反应式如下:



结构 1



结构 2

其中: 结构 1=90% 结构 2=10%

式中, R: — CH₂—CH₂—

— CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—

— (CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—

— (CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—

本发明中采用的腰果壳油：甲醛溶液：脂肪胺（摩尔比）=1.0~1.43：
0.7~1.1：0.7~1.1；

腰果胺的合成成分三步进行：

第一步，按摩尔比取腰果壳油，脂肪二元胺，具体是：乙二胺、己二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺；然后滴加纯度为 36-37%的甲醛溶液，氮气保护下，温度控制在 30-40℃，滴加 1-1.5 n；

第二步，升温 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ，保温 3-4h；

第三步，减压蒸馏脱水，温度控制在 $70-75 \pm 2^\circ\text{C}$ ，真空度 50-100mmHg，脱水量达理论量 97%时结束，降温出料，即得环氧树脂固化剂—腰果胺。

2.如权利要求 1 所述的环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法,其特征在于脂肪二元胺为乙二胺。

3. 如权利要求 1 所述的环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法,其特征在于脂肪二元胺为己二胺。

4. 如权利要求 1 所述的环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法,其特征在于脂肪二元胺为二乙烯三胺。

5. 如权利要求 1 所述的环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法,其特征在于脂肪二元胺为三乙烯四胺。

说明书

环氧树脂固化剂—腰果胺的合成

技术领域:本发明属于环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法。

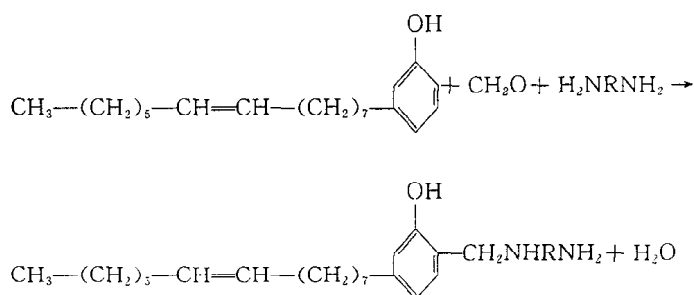
背景技术:由于环氧树脂原料易得,价格便宜,交联固化物具有优异的力学性能、电性能、耐化学腐蚀性和突出的粘附性能等诸多的优点,使得它有着极其广泛的应用,尤其在胶粘剂、涂料等方面的应用更为普遍。在环氧树脂的应用中,须要使用固化剂与其进行固化反应,形成三维网状立体结构后,才能显示出优异的性能。除催化类固化剂之外的大多数固化剂,其固化过程是由固化剂与环氧基进行加成聚合后,留在环氧体系中成为环氧固化物中的一个重要组成部分。它对于交联网络中的分子量、形态和交联密度,有着重要的影响,从而使环氧固化物的力学性能、热稳定性和化学稳定性,都会因固化剂的不同而改变。因此各种固化剂的研究,是环氧树脂应用研究中的重要部分。

本发明的目的是提供一种环氧树脂固化剂—腰果胺的合成方法。

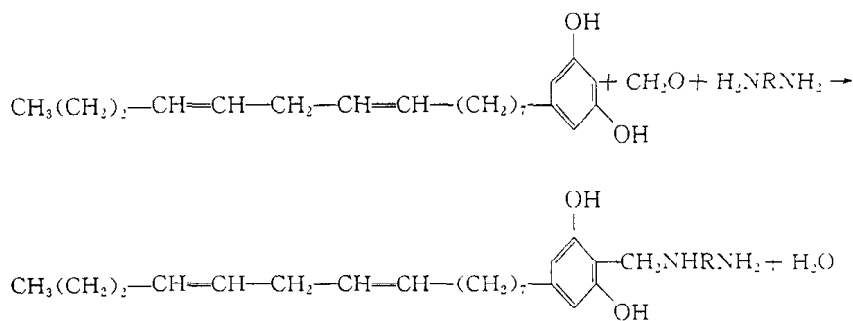
本发明选择的固化剂分子结构中,含有脂肪胺、苯基、羟基和长链取代基。脂肪胺赋予了常温下较快的固化速度;羟基对于胺基上的活泼氢与环氧基的开环固化反应有催化作用,这种催化活性在低温时也无明显改变;苯基有利于提高强度;苯环上的 C_{13} 的直链取代基,有极好的增水性,使得固化后的环氧体系,比其它固化剂固化的环氧体系,有更强的耐水性和耐化学品性同时起到了增韧作用。

该方法是以腰果壳油、甲醛溶液和脂肪胺为原料，通过曼尼西反应 (Mannich reaction) 而制得的天然长链取代酚醛胺——即腰果胺。

反应式如下：



结构 1



结构 2

其中：结构 1=90% 结构 2=10%

式中，R：—CH₂—CH₂—

—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—

—(CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—

—(CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—NH—(CH₂)₂—

本发明中采用的腰果壳油：甲醛溶液：脂肪胺（摩尔比）=1.0~1.43：
0.7~1.1：0.7~1.1；

腰果胺的合成分三步进行：

第一步，按摩尔比取腰果壳油，脂肪二元胺，具体是：乙二胺、己二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺；然后滴加纯度为 36-37%的甲醛溶液，氮气保护下，温度控制在 30-40℃，滴加 1-1.5 h；

第二步，升温 80±2℃，保温 3-4h；

第三步，减压蒸馏脱水，温度控制在 70-75±2℃，真空度 50-100mmHg，脱水量达理论量 97%时结束，降温出料，即得环氧树脂固化剂—腰果胺。

本发明制得的固化剂低温固化性能好，固化速度快，0℃时仍可以固化，克服了低分子量聚酰胺树脂 10℃以下难以固化，5℃以下不能固化的缺点。具有良好的柔韧性和低毒性，克服了多元胺及其衍生物固化环氧树脂时的固化脆性。同时具有优异的耐水性和耐化学性，优于低分子量聚酰胺树脂和多元胺及其衍生物。

具体实施方式如下：

实施例 1：

在一个 500 ml 的反应瓶上，装有搅拌器、冷凝器、温度计、加料口及通气管。投入腰果壳油 241.6g，搅拌，通 N₂ 气，给冷凝水。滴加乙二胺 48 g，温度控制在 30℃，然后滴加甲醛溶液，纯度为 37%，65 g，温度控制在 30℃，滴加时间为 1.5 h。再升温到 80±2℃保温 4h。降温到 70±2℃，进行减压脱水，真空度为 50 mmHg，理论脱水量为 55 g，实际出水量达 53 g 时结束。降温出料即得产品。

胺值=300，胺基上的活泼氢当量=125

实施例 2：

在同例 1 的装置中，投入腰果壳油 216 g，搅拌，通 N₂ 气，开冷凝水。

滴加三乙稀四胺 75 g，温度控制在 40℃，然后滴加甲醛溶液纯度为 37%，40.5 g，温度控制在 40℃，滴加时间为 1 h。再升温到 80±2℃，保温 3.5 h。降温到 70+2℃，进行减压脱水，真空度 50 mmHg，理论脱水量为 34.5 g，实际出水达 33.5 g 时结束。降温出料即得产品。

胺值=378，胺基上活泼氢当量=118，收率 97%

实施例 3:

在同例 1 的装置中，投入腰果壳油 207 g，搅拌，通 N₂ 气，开冷凝水。滴加乙二胺 33 g，温度控制在 30℃。然后滴加甲醛溶液，纯度为 36%，45.8 g，温度控制在 30℃，滴加时间为 1 h。再升温到 80±2℃，保温 3.5 h。降温到 75±2℃，进行减压脱水，真空度为 100 mmHg，理论脱水量为 38.3 g，实际脱水方达 36.8 g 时结束。降温出料即得产品。

胺值=250，胺基上活泼氢当量=150，收率=96%

实施例 4:

在同例 1 的装置中，投入腰果壳油 302 g，搅拌，通 N₂ 气，开冷凝水。滴加乙二胺 45 g，温度控制在 40℃。然后滴加甲醛溶液，纯度为 37%，61 g，温度控制在 40℃，滴加时间为 1.5 h。再升温到 80±2℃，保温 3.5 h。降温到 75±2℃，进行减压脱水，真空度为 100 mmHg，理论脱水量为 56 g，实际脱水量达 54.3 g 时结束。降温出料即得产品。

胺值=235，胺基上活泼氢当量=159，收率=95%

实施例 5:

在同例 1 的装置中，投入腰果油 271.8 g，搅拌，通 N₂ 气，开冷凝水。滴加己二胺 73.1 g，温度控制在 35℃。然后滴加甲醛溶液，纯度为 37%，

51 g, 温度控制在 35°C, 滴加时间为 70 分钟。再升温到 80±2°C, 保温 4 h。降温到 75±2°C, 进行减压脱水, 真空度为 100 mmHg, 理论脱水为 48 g, 实际脱水量达 46.5 g 时结束, 降温出料即得产品。

胺值=200, 胺基上活泼氢当量=187, 收率=95%。

实施例 6:

在同例 1 的装置中, 投入腰果油 189 g, 搅拌, 通 N₂ 气, 开冷凝水。滴加二乙稀三胺 51.5 g, 温度控制在 35°C。然后滴加甲醛溶液, 纯度为 37%, 40.5 g, 温度控制在 35°C, 滴加时间为 1 h。再升温到 80±2°C, 保温 4 h。降温到 75±2°C, 进行减压脱水, 真空度为 100 mmHg, 理论脱水为 34.5 g, 实际脱水量达 33.5 g 时结束, 降温出料即得产品。

胺值=340, 胺基上活泼氢当量=124, 收率=96%。

实施例 7:

在同例 1 的装置中, 投入腰果油 151 g, 搅拌, 通 N₂ 气, 开冷凝水。滴加二乙稀三胺 51.5 g, 温度控制在 40°C。然后滴加甲醛溶液, 纯度为 36%, 41.7 g, 温度控制在 40°C, 滴加时间为 1 h。再升温到 80±2°C, 保温 4 h。降温到 75±2°C, 进行减压脱水, 真空度为 50 mmHg, 理论脱水为 35.7 g, 实际脱水量达 34.5 g 时结束, 降温出料即得产品。

胺值=400, 胺基上活泼氢当量=105