

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067477.0

[51] Int. Cl.  
C08G 59/50 (2006.01)  
C07D 209/56 (2006.01)  
C09D 5/03 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月3日

[11] 公开号 CN 101638474A

[22] 申请日 2009.9.2

[21] 申请号 200910067477.0

[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 5625 号

[72] 发明人 王红华 周光远 王海卫 王志鹏  
张 强

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
司

代理人 马守忠

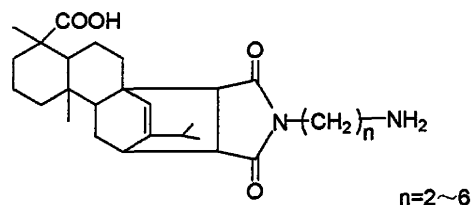
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

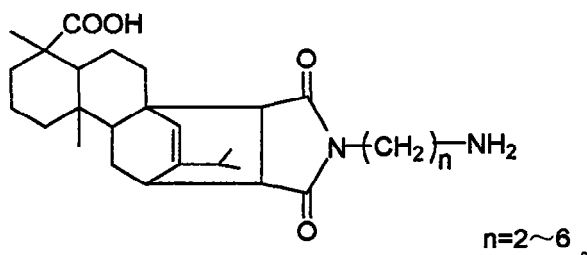
用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧  
固化剂及制法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂及制法。该固化剂具有如图结构式。通过松香与马来酸酐的 Diels - Alder 加成反应制备马来松香，再与一系列二胺反应生成马来松香酰亚胺基胺，以之为固化剂能够引发固态粉末状环氧树脂开环交联生成网状结构；用于固化的环氧树脂包括缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂、杂环型环氧树脂。马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂原料资源丰富、成本低廉、无毒。涂料固化后耐热性优良，其 5% 热失重温度为 288 ~ 325℃；电绝缘性能优良，其介电常数为 4.2 ~ 4.9F/m；粘结强度高，室温下粘结强度为 156.1 ~ 190.2N。



1、一种马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂，其特征在于结构式如下：



2、一种制备如权利要求1所述的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂的方法，其特征是步骤和条件如下：向有加热装置、回流装置和搅拌装置的三口反应器中加入松香，N<sub>2</sub>保护下加热至170~200℃保持2~3h，降温至110~130℃，开启回流冷凝器，加入是松香质量3~4倍的乙酸，待松香完全溶解后降温至70~80℃，顺次投入是松香酸质量5.0~8.0%的催化剂和是松香酸质量31.6~33.3%的马来酸酐，溶解后升温至110~130℃，搅拌下反应11~13h，降至室温，重结晶，得到马来松香；

将马来松香溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中，加入是马来松香质量15.0~29.0%的二胺，20~30℃下搅拌反应1~2h，得到用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂；

所述的二胺纯度为98~99%，是乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺和己二胺中的一种或两种以上的任意比例配比的混合物；

所述的松香，其松香酸质量含量为85~92%；

所述的马来酸酐，其纯度为95~99%；

所述的催化剂为磷酸、对苯二酚或对甲基苯磺酸。

## 用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂及制法

### 技术领域

本发明涉及一种用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂及制法。

### 背景技术

粉末涂料是当今世界范围内最具发展前景的涂料品种之一，在涂料技术领域属于一个飞速发展的分支。与传统溶剂型涂料相比，它具有节省能源和资源、减少环境污染、工艺简便、涂层坚固耐用、粉末可回收利用、应用领域广泛等特点。环氧树脂粉末涂料是一种常见的粉末涂料，其使用方法是在固化剂作用下，环氧开环交联成立体网状结构的产物。环氧树脂粉末涂料中所用的固化剂包括胺类、酸酐类、酚醛树脂等。其中胺类是一类较常用的环氧树脂粉末涂料固化剂，主要包括脂肪族胺、芳香族胺、脂环胺、杂环胺、聚酰（亚）胺等。其中含酰亚胺结构的化合物具有较高的耐热性能，将这类化合物作为固化剂引入环氧树脂体系，能够有效改善环氧树脂固化产物的耐热性。[参考资料：粉末涂料，第1~12页，化学工业出版社，2004年7月出版；固化剂，第2~8页，化学工业出版社，2004年4月出版]

中国专利 CN89105938.5 介绍了一种桐油酸酐苯基马来酰亚胺的制法；中国专利 CN200410021987.1 介绍了一种含双马来酰亚胺的环氧树脂固化剂的制法。该类固化剂由于含有脂肪链或脂环结构因而其固化产物耐热性欠佳。

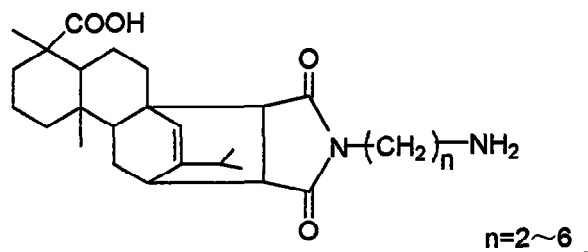
### 发明内容

为了解决已有技术存在的为题，本发明提供了一种用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂及制法。

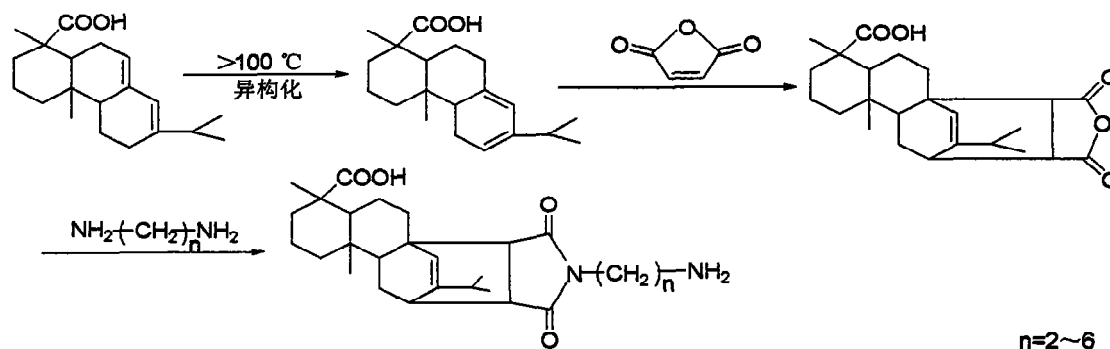
松香主要从松树的分泌物中提炼而来，是自然界极其丰富的一种天然树脂。松香分子骨架中的氢菲环结构具有一定刚性，本发明将松香引入到环氧固化剂中，具有氢菲环结构的胺类固化剂能更为有效地提高环氧树脂粉末涂料固化后涂层的耐热性能、力学性能及电绝缘性能。[参考资料：松香化学及其应用，第37~45页，化学工业出版社，

2005年9月出版]以松香这种丰富的可再生资源为原料制备的固体胺类固化剂,不仅能够降低生产成本,还能避免其它胺类固化剂在使用中对人体的毒性和刺激性。

用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂,具有如下结构式:



以松香为原料,通过与马来酸酐的 Diels-Alder 加成反应得到马来松香,继而与一系列二胺反应生成马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂。其反应路线如下:



用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂的制备方法的步骤和条件如下:向有加热装置、回流装置和搅拌装置的三口反应器中加入松香, $N_2$ 保护下加热至 $170\sim 200^\circ C$ 保持 $2\sim 3h$ ,降温至 $110\sim 130^\circ C$ ,开启回流冷凝器,加入是松香质量 $3\sim 4$ 倍的乙酸,待松香完全溶解后降温至 $70\sim 80^\circ C$ ,顺次投入是松香酸质量 $5.0\sim 8.0\%$ 的催化剂和是松香酸质量 $31.6\sim 33.3\%$ 的马来酸酐,溶解后升温至 $110\sim 130^\circ C$ ,搅拌下反应 $11\sim 13h$ ,降至室温,重结晶,得到马来松香;

将马来松香溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,加入是马来松香质量 $15.0\sim 29.0\%$ 的二胺, $20\sim 30^\circ C$ 下搅拌反应 $1\sim 2h$ ,得到用于粉末

涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂；

所述的二胺纯度为 98~99%，是乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺和己二胺中的一种或两种以上的任意比例配比的混合物；

所述的松香，其松香酸质量含量为 85~92%；

所述的马来酸酐，其纯度为 95~99%；

所述的催化剂为磷酸、对苯二酚或对甲基苯磺酸。

用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂的用法如下：

将环氧树脂与马来松香酰亚胺基胺类固化剂和固化促进剂研成粉末混合均匀后平铺在玻璃板上，80℃下固化 2~3 小时，升温至 110~120℃，再固化 2~3 小时，得到马来松香酰亚胺基胺类固化剂固化的产物；所述的马来松香酰亚胺基胺类固化剂与环氧树脂的摩尔比为 1:1~1:3，固化促进剂占环氧树脂质量的 0.5~1.0%；

所述环氧树脂为缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂或杂环型环氧树脂；

所述的固化促进剂为：咪唑类、酰肼类、三嗪或脲衍生类。

**有益效果：**本发明提供了一种用于粉末涂料的马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂及制法。通过松香与马来酸酐的 Diels-Alder 加成反应制备马来松香，再与一系列二胺反应生成马来松香酰亚胺基胺，以之为固化剂能够引发固态粉末状环氧树脂开环交联生成网状结构；用于固化的环氧树脂包括缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂、杂环型环氧树脂。马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂原料资源丰富、成本低廉、无毒、无刺激性；用作固化剂时，具有配副随意性大、固化温度低以及柔软不脆等优点。涂料固化后耐热性优良，其 5%热失重温度为 288~325℃；电绝缘性能优良，其介电常数为 4.2~4.9F/m；粘结强度高，室温下粘结强度为 156.1~190.2N。

#### 附图说明

电喷雾质谱 (ESI-MS) 给出产物的测试数据：马来松香  $m/z$  399.4[M-H<sup>+</sup>]；马来松香酰亚胺基单乙胺  $m/z$  441.4[M-H<sup>+</sup>]。

图 1 中 A 和 B 分别是马来松香和马来松香酰亚胺基单乙胺的红外光谱 (FTIR)：A 谱中 1735cm<sup>-1</sup> 羰基振动峰表明马来酸酐已接枝到

松香上；B谱中  $3050\text{cm}^{-1}$ 、 $3260\text{cm}^{-1}$  处是胺 ( $-\text{NH}_2$ ) 和酰亚胺的 ( $-\text{N}-$ ) 特征振动峰。

图 2A、图 2B、图 2C、图 2D 均是马来松香酰亚胺基单乙胺的 X 射线光电子能谱 (XPS) 图。图 2A 是全谱，说明只含有碳、氮、氧三种元素；图 2B 给出了氮的两种化学位移：酰亚胺基上氮的化学位移 ( $399.8\text{ev}$ ) 和氨基中氮的化学位移 ( $400.4\text{ev}$ )；图 2C 给出了碳的两种化学位移：脂肪族碳链上的碳 ( $285.0\text{ev}$ )；与氧相连的羰基碳 ( $289.0\text{ev}$ )。图 2D 给出了氧的两种化学位移：酯键中的单键氧 ( $532.2\text{ev}$ )；酯键中的双键氧 ( $533.5\text{ev}$ )。

### 具体实施方式

实施例 1~6 为马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂的制备，实施例 7~10 为马来松香酰亚胺基胺类环氧固化剂固化环氧。

**实施例 1** 取  $15.00\text{g}$  松香 (松香酸质量含量为  $85\%$ ) 置于  $100\text{ml}$  三口烧瓶中，通入  $\text{N}_2$  保护下加热至  $170^\circ\text{C}$  保持  $3\text{h}$ ，降温至  $110^\circ\text{C}$ ，开启回流冷凝器，加入  $45\text{ml}$  的乙酸使松香完全溶解，降温至  $70^\circ\text{C}$ ，加入质量纯度为  $95\%$  的马来酸酐  $4.35\text{g}$ ，加入  $0.63\text{g}$  对甲基苯磺酸，溶解后升温至  $110^\circ\text{C}$ ，搅拌下反应  $13\text{h}$ ，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为  $65\%$ 。

取  $8.00\text{g}$  马来松香，溶于  $10\text{ml}$  DMF 中，加入  $1.22\text{g}$  纯度为  $98\%$  的乙二胺， $20^\circ\text{C}$  下搅拌反应  $2\text{h}$ ，得到马来松香酰亚胺基单乙胺。

**实施例 2** 取  $15.00\text{g}$  松香 (松香酸质量含量为  $85\%$ ) 置于  $100\text{ml}$  三口烧瓶中，通入  $\text{N}_2$  保护下加热至  $170^\circ\text{C}$  保持  $3\text{h}$ ，降温至  $110^\circ\text{C}$ ，开启回流冷凝器，加入  $45\text{ml}$  的乙酸使松香完全溶解，降温至  $70^\circ\text{C}$ ，加入质量纯度为  $95\%$  的马来酸酐  $4.35\text{g}$ ，加入  $0.63\text{g}$  对甲基苯磺酸，溶解后升温至  $110^\circ\text{C}$ ，搅拌下反应  $13\text{h}$ ，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为  $65\%$ 。

取  $8.00\text{g}$  马来松香，溶于  $10\text{ml}$  DMF 中，加入  $1.51\text{g}$  纯度为  $98\%$  的丙二胺， $30^\circ\text{C}$  下搅拌反应  $1\text{h}$ ，得到马来松香酰亚胺基单丙胺。

**实施例 3** 取  $15.00\text{g}$  松香 (松香酸质量含量为  $92\%$ ) 置于  $100\text{ml}$  三口烧瓶中，通入  $\text{N}_2$  保护下加热至  $200^\circ\text{C}$  保持  $2\text{h}$ ，降温至  $130^\circ\text{C}$ ，开启回流冷凝器，加入  $60\text{ml}$  的乙酸使松香完全溶解，降温至  $80^\circ\text{C}$ ，

加入质量纯度为 99%的马来酸酐 4.52g，加入 1.10g 磷酸，溶解后升温至 130℃，搅拌下反应 11h，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为 66%。

取 8.00g 马来松香，溶于 10ml DMF 中，加入 1.79g 纯度为 99%的丁二胺，25℃下搅拌反应 2.5h，得到马来松香酰亚胺基单丁胺。

**实施例 4** 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 92%)置于 100ml 三口烧瓶中，通入 N<sub>2</sub> 保护下加热至 200℃保持 2h，降温至 130℃，开启回流冷凝器，加入 60ml 的乙酸使松香完全溶解，降温至 80℃，加入质量纯度为 99%的马来酸酐 4.52g，加入 1.10g 磷酸，溶解后升温至 130℃，搅拌下反应 11h，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为 66%。

取 8.00g 马来松香，溶于 10ml DMF 中，加入 2.05g 纯度为 99%的戊二胺，30℃下搅拌反应 2h，得到马来松香酰亚胺基单戊胺。

**实施例 5** 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 90%)置于 100ml 三口烧瓶中，通入 N<sub>2</sub> 保护下加热至 180℃保持 2.5h，降温至 120℃，开启回流冷凝器，加入 50ml 的乙酸使松香完全溶解，降温至 75℃，加入质量纯度为 97%的马来酸酐 4.51g，加入 0.96g 对苯二酚，溶解后升温至 120℃，搅拌下反应 12h，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为 64%。

取 8.00g 马来松香，溶于 10ml DMF 中，加入 2.33g 纯度为 99%的己二胺，30℃下搅拌反应 1h，得到马来松香酰亚胺基单己胺。

**实施例 6** 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 90%)置于 100ml 三口烧瓶中，通入 N<sub>2</sub> 保护下加热至 180℃保持 2.5h，降温至 120℃，开启回流冷凝器，加入 50ml 的乙酸使松香完全溶解，降温至 75℃，加入质量纯度为 97%的马来酸酐 4.51g，加入 0.96g 对苯二酚，溶解后升温至 120℃，搅拌下反应 12h，降至室温，重结晶，得到马来松香。产率为 64%。

取 8.00g 马来松香，溶于 10ml DMF 中，加入 0.88g 纯度为 99%的丁二胺和 1.02g 纯度为 99%的戊二胺，30℃下搅拌反应 1h，得到马来松香酰亚胺基单丁(戊)胺。

**实施例 7** 取分子量为 1075 的双酚 A 环氧树脂 4.00g，马来松香酰

亚胺基单乙胺 1.64g, 2-乙基-4-甲基-咪唑 0.02g 进行充分研磨, 将混合均匀的粉末平铺在玻璃板上, 在 80℃ 下固化 3 小时, 再升温至 110℃ 固化 2 小时, 得到马来松香酰亚胺基单丙胺环氧固化的产物。

**实施例 8** 取分子量为 2000 的对苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂 4.00g, 马来松香酰亚胺基单己胺 0.99g, 1,3,5-三嗪 0.04g 进行充分研磨, 将混合均匀的粉末平铺在玻璃板上, 在 80℃ 下固化 2 小时, 再升温至 120℃ 固化 2 小时, 得到马来松香酰亚胺基单丙胺环氧固化的产物。

**实施例 9** 取分子量为 4000 的三聚氰酸环氧树脂 4.00g, 马来松香酰亚胺基单丁(戊)胺 0.72g, 亚乙基硫脲 0.04g 进行充分研磨, 将混合均匀的粉末平铺在玻璃板上, 在 80℃ 下固化 3 小时, 再升温至 120℃ 固化 2 小时, 得到马来松香酰亚胺基单丁(戊)胺环氧固化的产物。

**实施例 10** 取分子量为 6000 的二甲基海因二缩水甘油胺环氧树脂 4.00g, 马来松香酰亚胺基单丙胺 0.31g, 己二酰肼 0.03g 进行充分研磨, 将混合均匀的粉末平铺在玻璃板上, 在 80℃ 下固化 2 小时, 再升温至 110℃ 固化 2 小时, 得到马来松香酰亚胺基单丙胺环氧固化的产物。

表 1 马来松香酰亚胺基胺类固化剂固化环氧树脂的产物性能

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
5%的热失重温度/℃	288	325	316	308
介电常数/F/m	4.3	4.2	4.5	4.9
粘结强度/N	156.1	190.2	179.1	167.1



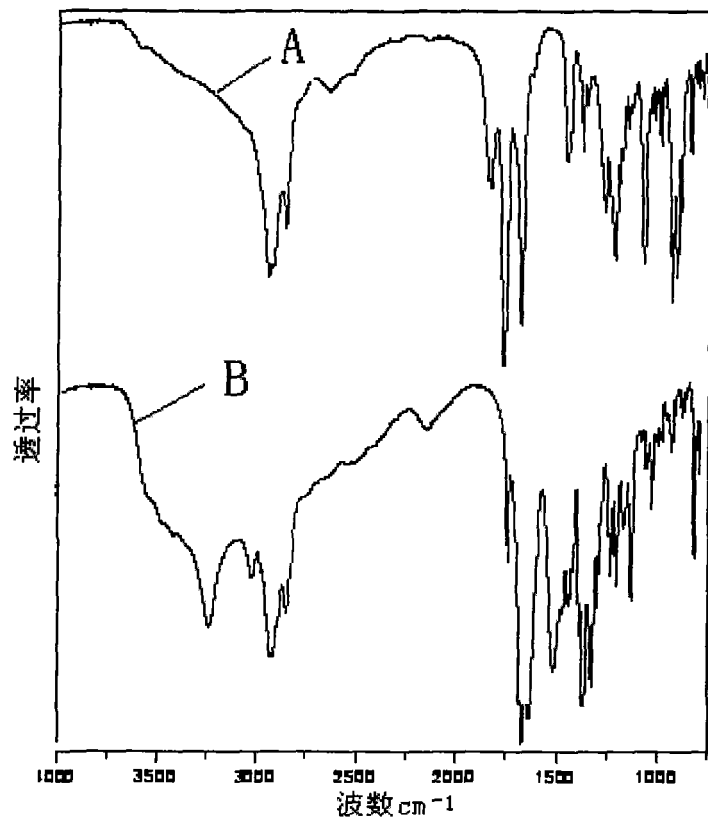


图1

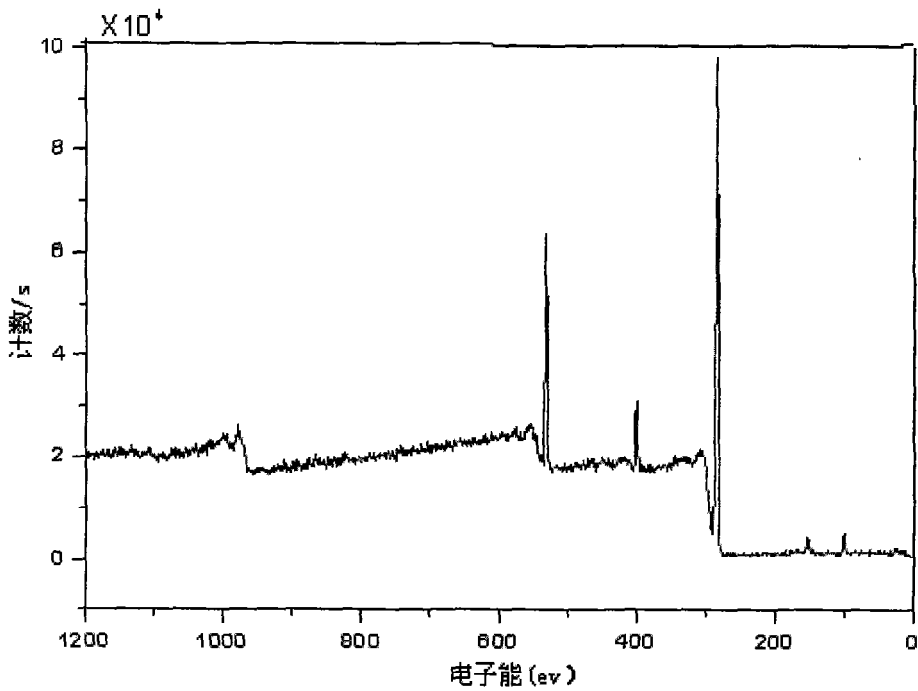


图2A

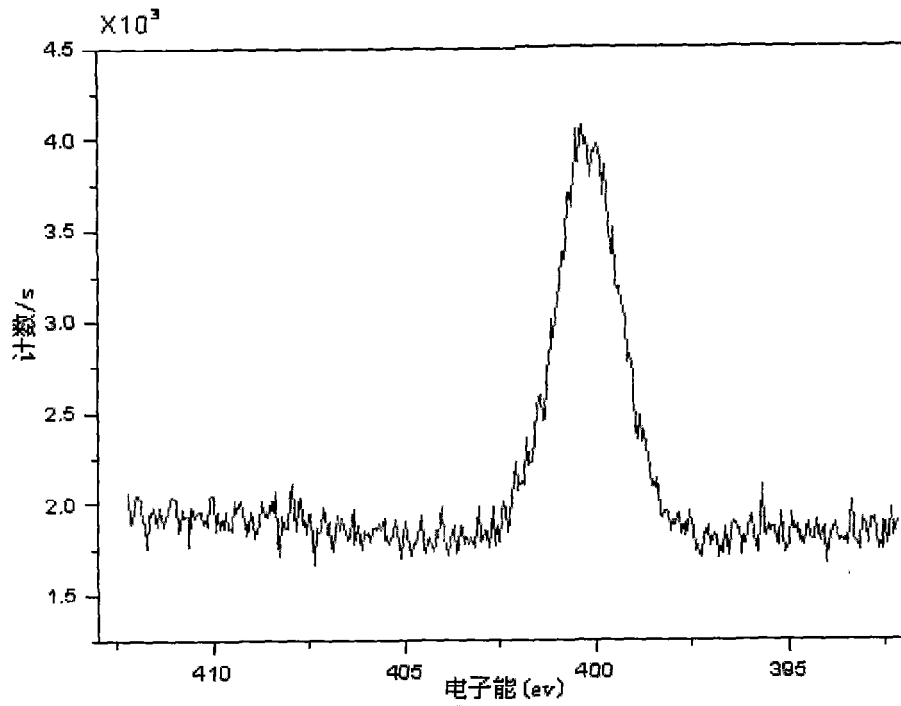


图2B

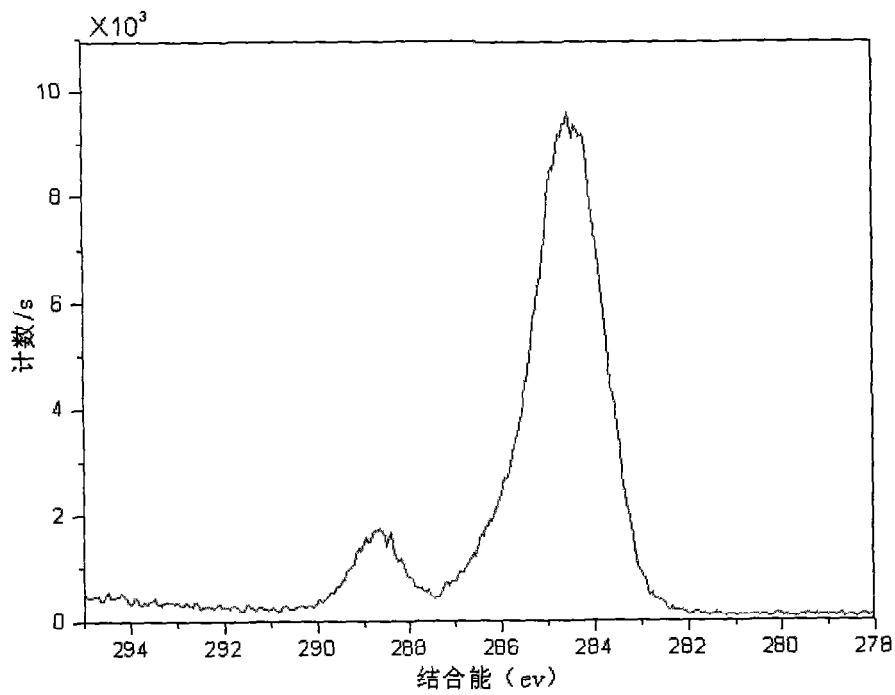


图2C

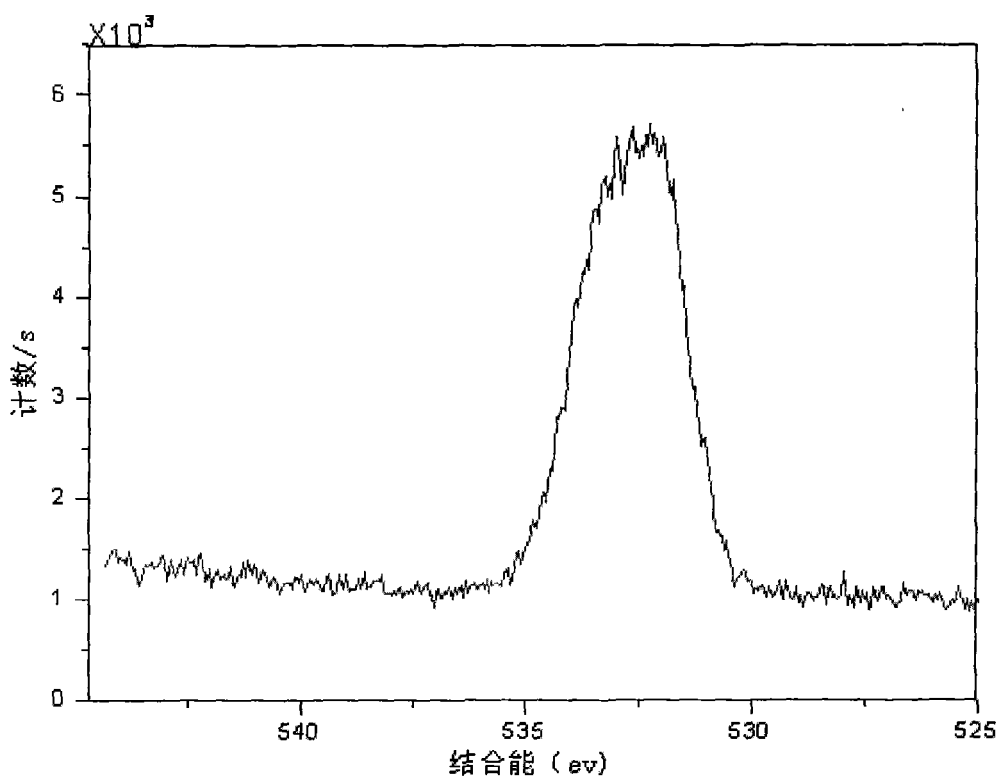


图2D