



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101709171 A

(43) 申请公布日 2010. 05. 19

(21) 申请号 200910217711. 3

C09F 1/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 10. 12

(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 张强

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 5/03 (2006. 01)

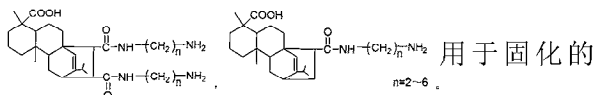
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及其制法

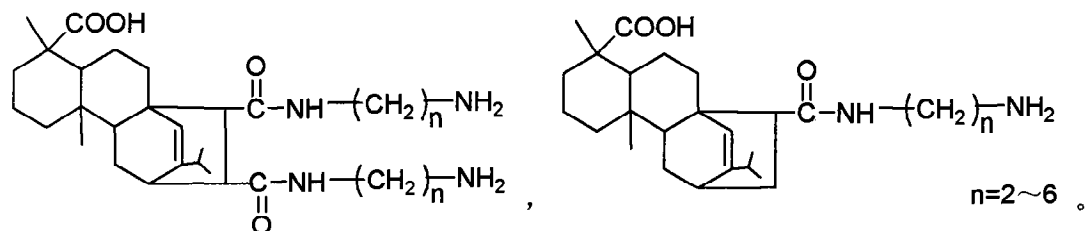
(57) 摘要

本发明涉及用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及其制法。包括松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂；它们分别具有如下结构式：



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和杂环型环氧树脂。松香酰胺基胺类环氧固化剂原料资源丰富、成本低廉、工艺简单、无毒性。涂料固化后耐热性优良，其质量损失 5% 的温度为 270 ~ 310℃；电绝缘性能优良，其介电常数为 4.3 ~ 5.1F/m；粘结强度高，室温下粘结强度为 158.1 ~ 189.2N，同时增加了涂料色泽，使涂料光亮，漆膜光滑且不易脱落。

1. 用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂,其特征在于,包括松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂;它们分别具有如下结构式:



2. 如权利要求 1 所述的用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的制法,包括松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备方法和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:

(1) 松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备

向配有加热装置、回流装置和搅拌装置的反应器中加入松香和占松香质量 1.0 ~ 3.0% 的阻聚剂, N_2 保护下升温至 140 ~ 160 $^{\circ}C$, 加入占松香质量 24.0 ~ 26.2% 的丙烯酸, 反应 2 ~ 3h, 再升温至 180 ~ 220 $^{\circ}C$ 继续反应 3 ~ 5 小时, 冷却后的产物用乙醚溶解, 去离子水萃取以除去未反应的丙烯酸, 用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚层, 然后将滤液倾入石油醚中, 过滤后得到白色沉淀, 于 110 $^{\circ}C$ 干燥 4h, 得到松香丙烯酸加成物;

将松香丙烯酸加成物溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入占松香丙烯酸加成物质量 16.0 ~ 31.0% 的二胺, 20 ~ 30 $^{\circ}C$ 下搅拌反应 1 ~ 2h, 过滤得到白色固体, 产物在 120 $^{\circ}C$ 下真空干燥后, 得到用于粉末涂料的松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂;

(2) 松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备

向配有加热装置、搅拌装置的反应器中加入松香和占松香质量 20 ~ 22% 的富马酸, N_2 保护下加热至 200 ~ 260 $^{\circ}C$ 反应 3 ~ 5h, 冷却后将产物溶解在甲苯中, 用去离子水萃取以除去未反应的富马酸, 无水 Na_2SO_4 干燥甲苯层后过滤, 蒸除甲苯干燥后得松香富马酸加成物;

将松香富马酸加成物溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入占松香富马酸加成物质量 14.3 ~ 27.8% 的二胺, 20 ~ 30 $^{\circ}C$ 下搅拌反应 1 ~ 2h, 过滤得到白色固体, 产物在 120 $^{\circ}C$ 下真空干燥, 得到用于粉末涂料的松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂;

所述的二胺是乙二胺、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配比的混合物;

所述的阻聚剂为对苯二酚或羟甲基苯甲醚。

3. 如权利要求 2 所述的用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的制法, 其特征在于, 所述的二胺纯度为 98 ~ 99%。

4. 如权利要求 2 所述的用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的制法, 其特征在于, 所述的松香, 其松香酸质量分数为 85 ~ 92%。

5. 如权利要求 2 所述的用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的制法, 其特征在于, 所述的富马酸和丙烯酸, 其质量纯度均为 99%。

用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及其制法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及其制法。

背景技术

[0002] 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。

[0003] 环氧树脂粉末涂料是热固性粉末涂料中开发最早的品种,在热固性粉末涂料中占很大的比例,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。胺类固化剂可在较低温度下实现固化,是一种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、低分子聚酰胺等。[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;环氧树脂及其应用,第48~85页,化学工业出版社,2004年2月出版]

[0004] 目前市场上多元胺类固化剂占全部固化剂的71%,且多为改性胺固化剂,其中低分子聚酰胺固化剂常采用植物油脂肪酸二聚体如桐油酸二聚体、亚麻油酸等二聚体在300℃下与脂肪多元胺反应制得,其工艺复杂,反应温度高,能耗较大,该固化剂含有大量长的脂肪链,固化后产物的耐热性能较差,硬度不高。中国专利CN200810024943.2发明了一种由桐油甲酯与丙烯酸反应制备出C₂₁二元单甲酯,再与多元胺反应制备C₂₁二元羧酸聚酰胺环氧固化剂的方法,该固化剂的固化产物具有良好的柔韧性、较高的耐热性、防腐和粘结强度高特性,但该方法在170~200℃进行酰胺化反应,反应温度高。

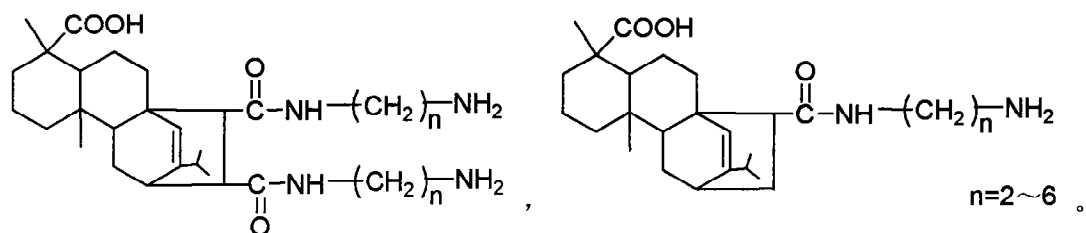
发明内容

[0005] 为了解决现有技术中存在的问题,本发明提供了用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及其制法。

[0006] 松香主要从松树的分泌物中提炼而来,是自然界一种极其丰富的天然树脂。本发明将松香引入到环氧固化剂中,由于松香分子骨架中的氢菲环结构刚性强,能更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,37~45页、273~276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。与专利CN200810024943.2相比,本发明将松香的氢菲环结构引入固化剂中,使固化产物具有更高的耐热性和电绝缘性。

[0007] 用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂,包括松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂;它们分别具有如下结构式:

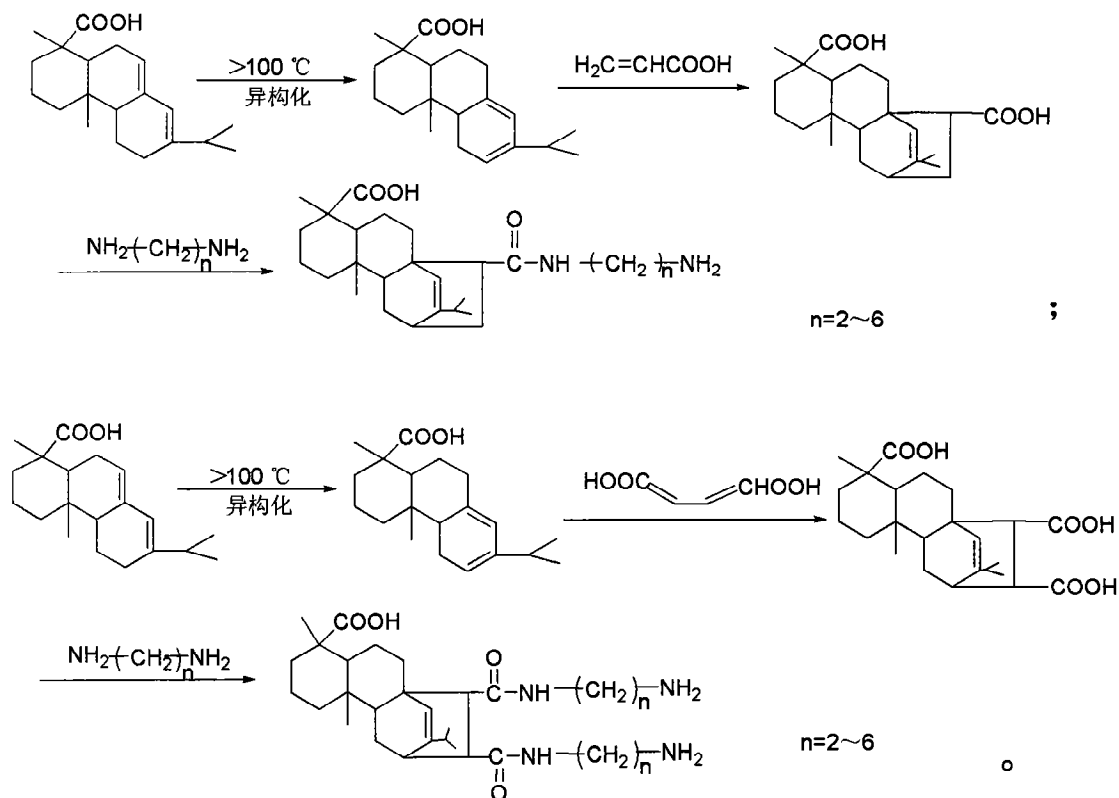
[0008]



[0009] 松香分别与富马酸和丙烯酸进行 Diels-Alder 加成反应得到松香富马酸加成物和松香丙烯酸加成物,继而与一系列二胺反应生成松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂。

[0010] 其反应路线分别如下:

[0011]



[0012] 用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的制备方法,包括松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备方法和松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备方法,其步骤和条件分别如下:

[0013] (1) 松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备

[0014] 向配有加热装置、回流装置和搅拌装置的反应器中加入松香和占松香质量 1.0 ~ 3.0% 的阻聚剂, N_2 保护下升温至 140 ~ 160°C, 加入占松香质量 24.0 ~ 26.2% 的丙烯酸, 反应 2 ~ 3h, 再升温至 180 ~ 220°C 继续反应 3 ~ 5 小时, 冷却后的产物用乙醚溶解, 去离子水萃取以除去未反应的丙烯酸, 用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚层, 然后将滤液倾入石油醚中, 过滤后得到白色沉淀, 于 110°C 干燥 4h, 得到松香丙烯酸加成物;

[0015] 将松香丙烯酸加成物溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入占松香丙烯酸加成物质量 16.0 ~ 31.0% 的二胺, 在 20 ~ 30°C 下搅拌反应 1 ~ 2h, 过滤得到白色固体, 产物在 120°C 下真空干燥后, 得到用于粉末涂料的松香丙烯酸酰胺基胺类环氧固化剂;

[0016] (2) 松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂的制备

[0017] 向配有加热装置、搅拌装置的反应器中加入松香和占松香质量 20 ~ 22% 的富马酸, N_2 保护下加热至 200 ~ 260°C 反应 3 ~ 5h, 冷却后将产物溶解在甲苯中, 用去离子水萃取以除去未反应的富马酸, 无水 Na_2SO_4 干燥甲苯层后过滤, 蒸除甲苯干燥后, 得松香富马酸加成物;

[0018] 将松香富马酸加成物溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入占松香富马酸加成物质量 14.3 ~ 27.8% 的二胺, 20 ~ 30°C 下搅拌反应 1 ~ 2h, 过滤得到白色固体, 产物在 120°C 下真空干燥, 得到用于粉末涂料的松香富马酸酰胺基胺类环氧固化剂;

[0019] 所述的二胺是乙二胺、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配比的混合物, 优选纯度为 98 ~ 99%;

[0020] 所述的阻聚剂为对苯二酚或羟甲基苯甲醚;

[0021] 所述的松香, 优选其松香酸质量分数为 85 ~ 92%;

[0022] 所述的富马酸和丙烯酸, 优选其质量纯度均为 99%。

[0023] 用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的用法如下: 将环氧树脂与松香酰胺基胺类固化剂和固化促进剂混合均匀并研成粉末后平铺在玻璃板上, 在 80°C 下固化 2 ~ 3 小时, 升温至 100 ~ 110°C 再固化 2 ~ 3 小时, 得到松香酰胺基胺类固化剂固化的产物; 所述的松香酰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%;

[0024] 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;

[0025] 所述的固化促进剂为咪唑类、酰肼类、三嗪或脲衍生类。

[0026] 有益效果: 本发明提供了用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂及制法。分别通过松香与富马酸和丙烯酸的 Diels-Alder 加成反应制备松香富马酸加成物和松香丙烯酸加成物, 再与一系列二胺反应生成用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂。该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和杂环型环氧树脂。松香酰胺基胺类环氧固化剂原料资源丰富、成本低廉、工艺简单、无毒、无刺激性; 用作固化剂时, 具有配比随意性大、固化温度低以及柔软不脆等优点。涂料固化后耐热性优良, 其质量损失 5% 的温度为 270 ~ 310°C; 电绝缘性能优良, 其介电常数为 4.3 ~ 5.1F/m; 粘结强度高, 室温下粘结强度为 158.1 ~ 189.2N, 同时增加了涂料色泽, 使涂料光亮, 漆膜光滑且不易脱落。

附图说明

[0027] 电喷雾质谱 (ESI-MS) 给出产物的测试数据: 松香丙烯酸加成物 m/z 373.4 [$M-H^+$]; 松香富马酸加成物 m/z 417.6 [$M-H^+$]; 松香丙烯酸酰胺基单乙胺 m/z 415.4 [$M-H^+$]; 松香富马酸酰胺基单乙胺 m/z 459.7 [$M-H^+$]。

[0028] 图 1 中 A 和 B 分别是松香丙烯酸加成物和松香丙烯酸酰胺基单乙胺的红外光谱 (FTIR): A 谱中 $1735cm^{-1}$ 羰基振动峰表明丙烯酸已加成到松香上; B 谱中 $3050cm^{-1}$ 、 $3260cm^{-1}$ 、 $3430cm^{-1}$ 处是胺 ($-NH_2$) 和酰胺 ($R-CO-NR_1$) 的特征振动峰。

[0029] 图 2 是松香酰胺基单乙胺的 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:酰胺基上氮的化学位移 (399.9eV) 和氨基中氮的化学位移 (400.4eV);图 2C 给出了碳的两种化学位移:脂肪族碳链上的碳 (285.0eV);与氧相连的羰基碳 (289.0eV)。图 2D 给出了氧的两种化学位移:酯键中的单键氧 (532.2eV);酯键中的双键氧 (533.5eV)。

具体实施方式

[0030] 实施例 1~6 为松香酰胺基胺类环氧固化剂的制备,实施例 7~10 为用于粉末涂料的松香酰胺基胺类环氧固化剂的用法。

[0031] 实施例 1 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 85%)置于 100ml 三口烧瓶中,加入 0.15g 对苯二酚做为阻聚剂, N_2 保护下加热至 140℃,加入 3.6g 丙烯酸,反应持续 3h 后,升温至 180℃,反应 5 小时,冷却后的产物用乙醚溶解,去离子水萃取以除去未反应的丙烯酸。用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚层,然后将滤液倾入石油醚中,过滤后得到白色沉淀,于 110℃ 干燥 4h,得到松香丙烯酸加成物。产率为 54.3%。

[0032] 取 8.00g 松香丙烯酸加成物,溶于 10ml DMF 中,加入 1.28g 纯度为 98% 的乙二胺,20℃ 下搅拌反应 2h,过滤得到白色固体,将产物在 120℃ 干燥后得到松香丙烯酸酰胺基单乙胺。产率为 93.5%。

[0033] 实施例 2 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 85%)置于 100ml 三口烧瓶中,加入 0.20g 羟甲基苯甲醚做为阻聚剂, N_2 保护下加热至 150℃,加入 3.8g 丙烯酸,反应持续 2.5h 后,升温至 200℃,反应 4 小时,冷却后的产物用乙醚溶解,去离子水萃取以除去未反应的丙烯酸。用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚层,然后将滤液倾入石油醚中,过滤后得到白色沉淀,于 110℃ 干燥 4h,得到松香丙烯酸加成物。产率为 54.8%。

[0034] 取 8.00g 松香丙烯酸加成物,溶于 10ml DMF 中,加入 1.59g 纯度为 98% 的丙二胺,25℃ 下搅拌反应 1.5h,过滤得到白色固体,将产物在 120℃ 干燥后得到松香丙烯酸酰胺基单乙胺。产率为 94.3%。

[0035] 实施例 3 取 15.00g 松香(松香酸质量含量为 85%)置于 100ml 三口烧瓶中,加入 0.30g 对苯二酚做为阻聚剂, N_2 保护下加热至 160℃,加入 3.9g 丙烯酸,反应持续 2h 后,升温至 220℃,反应 3 小时,冷却后的产物用乙醚溶解,去离子水萃取以除去未反应的丙烯酸。用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚层,然后将滤液倾入石油醚中,过滤后得到白色沉淀,于 110℃ 干燥 4h,得到松香丙烯酸加成物。产率为 55.2%。

[0036] 取 8.00g 松香丙烯酸加成物,溶于 10ml DMF 中,加入 1.89g 纯度为 99% 的丁二胺,30℃ 下搅拌反应 1h,过滤得到白色固体,将产物在 120℃ 干燥后得到松香丙烯酸酰胺基单乙胺。产率为 96.1%。

[0037] 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,加入 3.0g 富马酸, N_2 保护下加热至 200℃,反应 5h,冷却后将产物溶解在甲苯中,用去离子水萃取以除去未反应的富马酸,无水 Na_2SO_4 干燥甲苯层后过滤,蒸除甲苯干燥后得松香富马酸加成物。产率 55.4%。

[0038] 取 8.00g 松香富马酸加成物,溶于 10ml DMF 中,加入 1.95g 纯度为 99% 的戊二胺,20℃ 下搅拌反应 2h,过滤得到白色固体,将产物在 120℃ 干燥后得到松香富马酸酰胺基单

戊胺。产率为 95.3%。

[0039] 实施例 5 取 15.00g 松香（松香酸质量含量为 92%）置于 100ml 三口烧瓶中，加入 3.3g 富马酸，N₂ 保护下加热至 260℃，反应 3h，冷却后将产物溶解在甲苯中，用去离子水萃取以除去未反应的富马酸，无水 Na₂SO₄ 干燥甲苯层后过滤，蒸除甲苯干燥后得松香富马酸加成物。产率 56.1%。

[0040] 取 8.00g 松香富马酸加成物，溶于 10ml DMF 中，加入 2.22g 纯度为 99% 的己二胺，25℃ 下搅拌反应 2.5h，过滤得到白色固体，将产物在 120℃ 干燥后得到松香富马酸酰胺基单己胺。产率为 93.6%。

[0041] 实施例 6 取 15.00g 松香（松香酸质量含量为 92%）置于 100ml 三口烧瓶中，加入 3.2g 富马酸，N₂ 保护下加热至 220℃，反应 4h，冷却后将产物溶解在甲苯中，用去离子水萃取以除去未反应的富马酸，无水 Na₂SO₄ 干燥甲苯层后过滤，蒸除甲苯干燥后得松香富马酸加成物。产率 54.2%。

[0042] 取 8.00g 松香富马酸加成物，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，过滤得到白色固体，将产物在 120℃ 干燥后得到松香富马酸酰胺基单丁（戊）胺。产率为 94.5%。

[0043] 实施例 7 取分子量为 1075 的双酚 A 环氧树脂 4.00g，松香丙烯酸酰胺基单乙胺 1.54g，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 2 小时，再升温至 100℃ 固化 2 小时，得到松香丙烯酸酰胺基单丙胺环氧固化的产物。

[0044] 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，松香丙烯酸酰胺基单丁胺 0.92g，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 2.5 小时，再升温至 105℃ 固化 2 小时，得到松香丙烯酸酰胺基单丙胺环氧固化的产物。

[0045] 实施例 9 取分子量为 4000 的三聚氰酸环氧树脂 4.00g，松香富马酸酰胺基单丁（戊）胺 0.74g，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 110℃ 固化 2.5 小时，得到松香富马酸酰胺基单丁（戊）胺环氧固化的产物。

[0046] 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，松香酰胺基单己胺 0.34g，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 3 小时，再升温至 110℃ 固化 2 小时，得到松香富马酸酰胺基单丙胺环氧固化的产物。

[0047] 表 1 松香酰胺基胺类固化剂固化环氧树脂的产物性能

[0048]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
5% 的热失重温度 /℃	270	310	301	308
介电常数 /F/m	4.3	4.7	4.5	5.1

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
粘结强度 /N	158.1	189.2	179.1	167.1

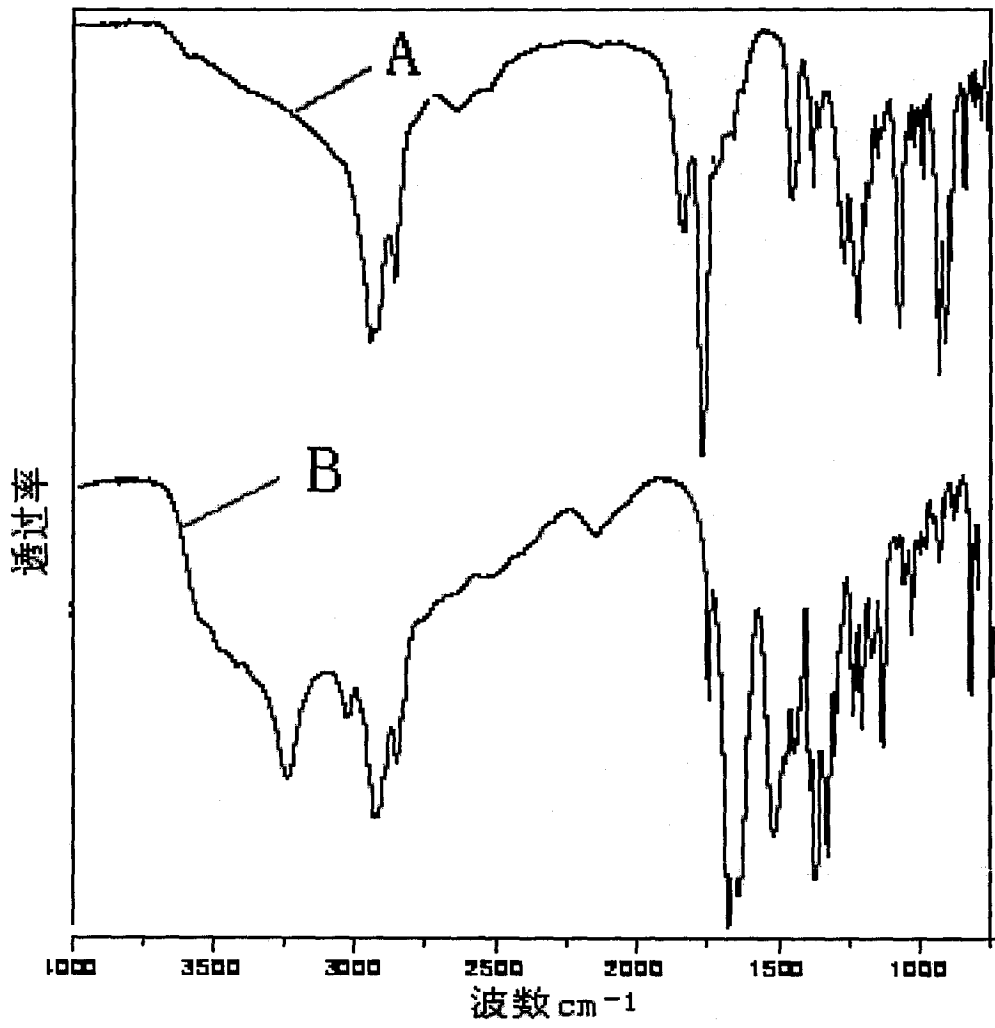


图 1

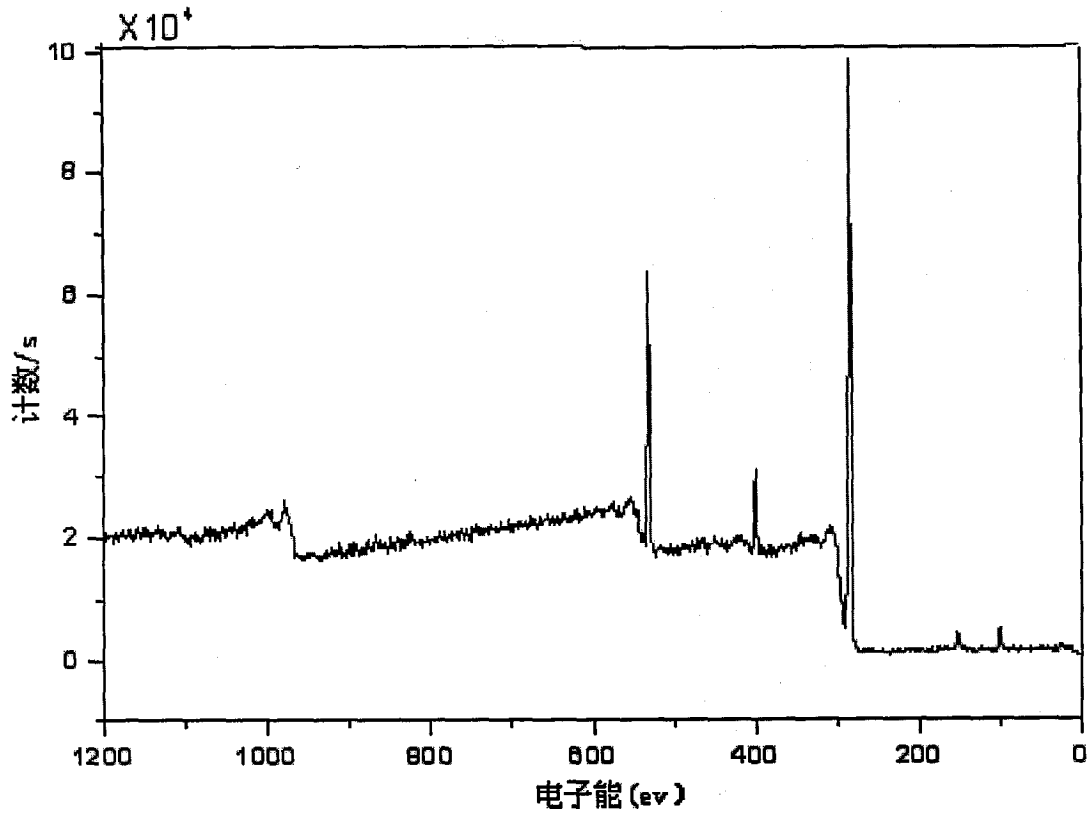


图 2A

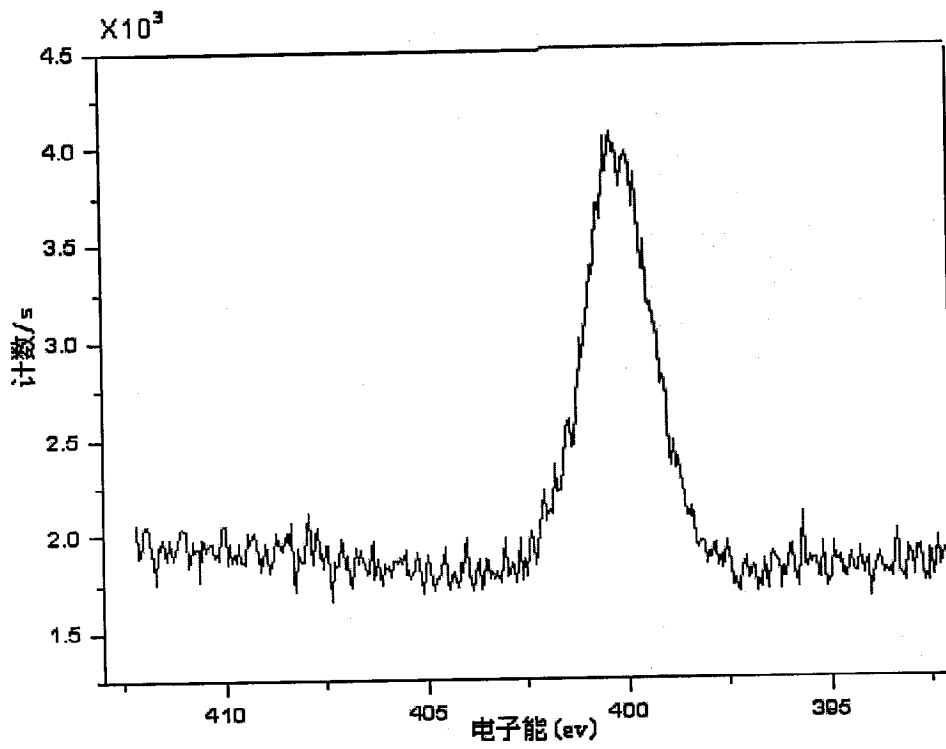


图 2B

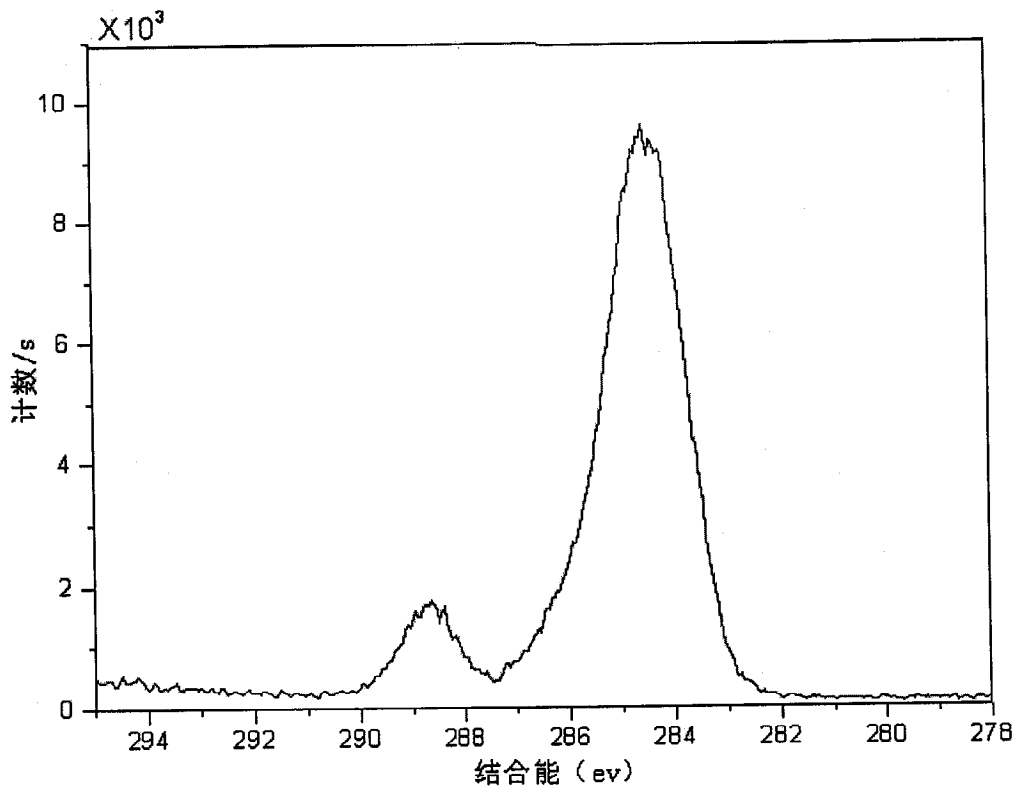


图 2C

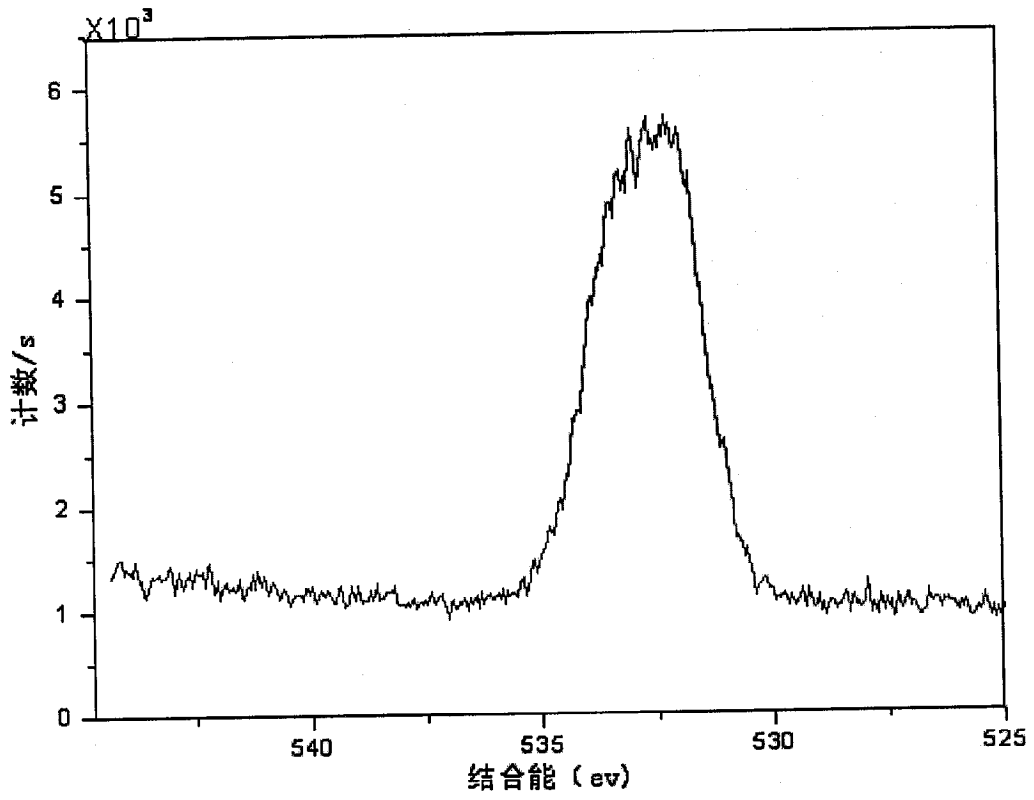


图 2D