

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103153941 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180049696. 1

康斯坦策·米勒

(22) 申请日 2011. 10. 11

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

(30) 优先权数据

代理人 李献忠

10013629. 0 2010. 10. 14 EP

(51) Int. Cl.

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 209/74 (2006. 01)

2013. 04. 15

C07C 211/52 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C07C 233/43 (2006. 01)

PCT/EP2011/005067 2011. 10. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02012/048845 EN 2012. 04. 19

(71) 申请人 隆萨有限公司

地址 瑞士菲斯普

(72) 发明人 斯特凡·埃林格尔

加埃塔诺·拉德尔夫

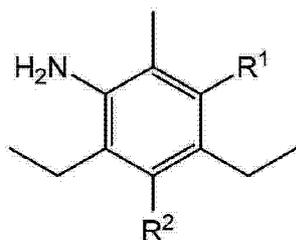
权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

卤化二乙基甲苯二胺

(57) 摘要

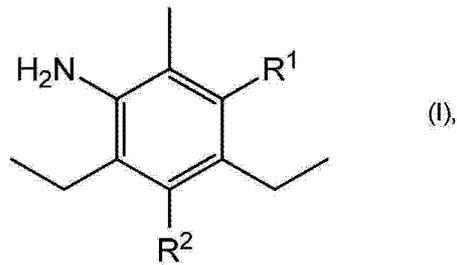
本发明公开了具有结构式 I 的卤化二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物



(I) 其中, R¹是氨基

团和 R²是氯或溴, 或 R²是氨基团和 R¹是氯或溴。
具有结构式 I 的所述卤化二乙基甲苯二胺可用作聚氨酯的扩链剂和具有相对长的凝胶时间的环氧树脂的固化剂。

1. 一种具有结构式



其中 R^1 是氨基团和 R^2 是氯或溴, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是氯或溴, 的卤化二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的卤化二乙基甲苯二胺, 其中 R^1 是氨基团和 R^2 是氯, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是氯,

或其同分异构体的混合物。

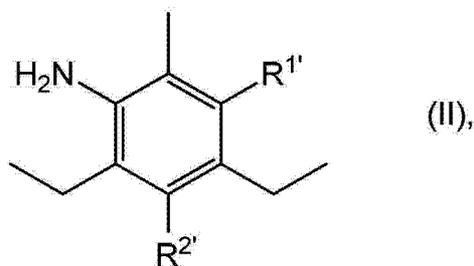
3. 根据权利要求 1 所述的卤化二乙基甲苯二胺, 其中 R^1 是氨基团和 R^2 是溴, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是溴,

或其同分异构体的混合物。

4. 在聚氨酯的生产中使用根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的卤化二乙基甲苯二胺作为增链剂或固化剂。

5. 使用根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的卤化二乙基甲苯二胺作为环氧树脂的固化剂。

6. 一种用于制备根据权利要求 2 所述的卤化二乙基甲苯二胺的方法, 其包括使具有结构式



其中 $R^{1'}$ 是氨基团和 $R^{2'}$ 是氢, 或 $R^{2'}$ 是氨基团和 $R^{1'}$ 是氢, 的二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物与硫酸中的氯的反应的步骤。

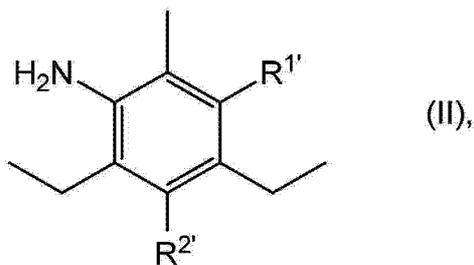
7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中, 根据二乙基甲苯二胺 (II) 的量所述硫酸以 5 至 50 摩尔当量存在。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中, 根据二乙基甲苯二胺 (II) 的量以 2 至 10 摩尔当量添加所述氯。

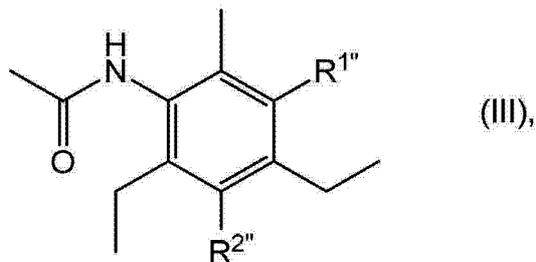
9. 根据权利要求 6 至 8 中的任一项所述的方法, 其中, 所述反应的温度介于 15°C 和 80°C 之间。

10. 一种用于制备根据权利要求 3 所述的卤化二乙基甲苯二胺的方法, 其包括步骤:

(i) 使具有结构式

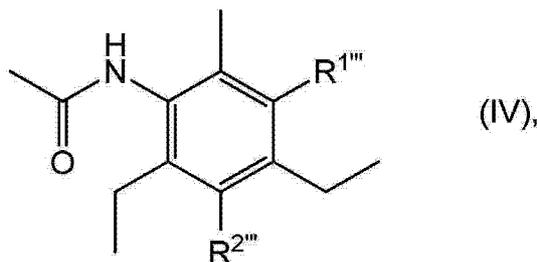


其中 $R^{1'}$ 是氨基团和 $R^{2'}$ 是氢, 或 $R^{2'}$ 是氨基团和 $R^{1'}$ 是氢, 的二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物与乙酰化剂反应得到具有结构式



其中, $R^{1''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{2''}$ 是氢, 或 $R^{2''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{1''}$ 是氢, 的二乙酰基化合物或其同分异构体的混合物,

(ii) 用氢溴酸和过氧化氢溴化所述二乙酰基化合物(III), 以得到具有结构式



其中, $R^{1'''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{2'''}$ 是溴, 或 $R^{2'''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{1'''}$ 是溴, 的相应的溴化二乙酰基化合物或其同分异构体的混合物, 以及

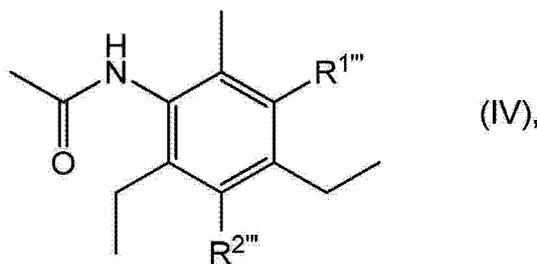
(iii) 水解所述溴化二乙酰基化合物(IV), 以得到相应的溴化二乙基甲苯二胺(I)。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中, 步骤(i)中的所述乙酰化剂是在三乙胺存在下的乙酰氯。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法, 其中, 溴化步骤(ii)在 -10°C 到 $+20^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

13. 根据权利要求 10 至 12 中的任一项所述的方法, 其中, 水解步骤(iii)用甲醇中的盐酸进行。

14. 一种具有结构式



其中R^{1''} ' 是乙酰氨基基团和R^{2''} ' 是溴,或R^{2''} ' 是乙酰氨基基团和R^{1''} ' 是溴,的溴化双乙酰化合物或其同分异构体的混合物。

卤化二乙基甲苯二胺

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的氯化 and 溴化二乙基甲苯二胺,其适合作为聚氨酯的扩链剂或固化剂,或作为环氧树脂的固化剂。本发明还涉及使用这些新颖的化合物作为聚氨酯的扩链剂和固化剂,以及用于环氧树脂的固化剂,并且涉及制备所述卤化二乙基甲苯二胺的方法,以及在所述方法中的新的中间体。

背景技术

[0002] 在本技术领域中使用扩链剂和固化剂制备聚氨酯和使用固化剂制备环氧树脂是公知的。例如,聚氨酯可以通过使具有 H- 反应基团的化合物(如聚醚多元醇或聚酯多元醇)与二异氰酸酯反应形成预聚合物,在第二步骤中该预聚合物然后与固化剂反应形成聚氨酯。另一方面,可以通过以下方式获得环氧树脂,通过使表氯醇与醇或酚反应得到缩水甘油基衍生物,缩水甘油基衍生物然后与硬化剂反应以或获得固化的环氧树脂。

[0003] 固化剂的结构和它们的官能团的反应性经常用于改变最终产物的属性或控制聚合物形成的反应速率以及控制聚合物的加工性。

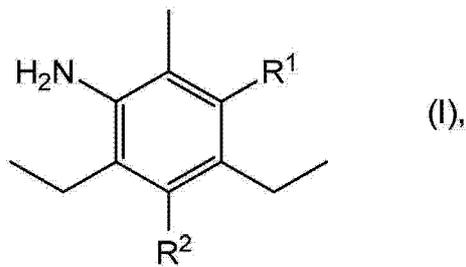
[0004] 用于制备聚氨酯甲酸乙酯(PU)和环氧树脂的常用的增链剂和固化剂是芳族二胺,如烷基取代的和 / 或氯化的苯二胺或 4,4'-亚甲基-二苯胺。在聚氨酯的制备中,这些二胺的氨基团与异氰酸酯基团反应,得到脲基团。这样的化合物对聚合物体系的性质的作用基本上取决于烷基取代基的性质和位置和 / 或芳香环上的氯原子的数量和 / 或位置。空间位阻的二胺,例如 4,4'-亚甲基双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)和 4,4'-亚甲基双-(2,6-二乙基苯胺)(M-DEA),通常用于固化剂。然而,由于其熔点比较高,这些化合物不便于处理。其它公知的化合物,如 4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MOCA),3,5-双(甲硫基)甲苯二胺(E-300)是有毒的和 / 或有臭味的。

[0005] 本发明的一个目的是提供新颖的芳族二胺,其具有低毒性,没有难闻的气味并且具有温和的反应性,从而当与氨基甲酸酯预聚物或环氧树脂混合时产生合适的凝胶时间(或活化寿命)。该二胺在室温下也应是液体或半液体,或至少易溶于在生产固化的环氧树脂和聚氨酯中作为起始材料的(未固化的)环氧树脂、异氰酸酯和二醇。

发明内容

[0006] 已经发现,具有以下结构式的卤化二乙基甲苯二胺以及其同分异构体混合物在室温下是液体或半液体,并容易混溶或可溶于通常用于生产聚氨酯和环氧树脂的起始原料和预聚物,该结构式为:

[0007]

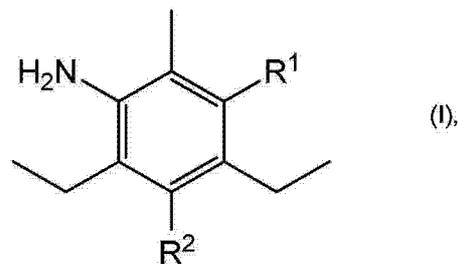


[0008] 其中, R^1 是氨基团和 R^2 是氯或溴, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是氯或溴。它们进一步表现出合适的凝胶时间和非恶臭以及与例如 MOCA 等相比较小的毒性。它们可以以良好的产率从市售的二乙基甲苯二胺容易地合成, 或者可以通过在硫酸中直接氯化或溴化相应的二乙酰基衍生物, 然后通过乙酰基的水解裂化而得到。溴化二乙酰化合物是新颖的, 也是本发明的目的。

具体实施方式

[0009] 本发明提供了具有以下结构式的卤化二乙基甲苯二胺以及其同分异构体的混合物

[0010]



[0011] 其中, R^1 是氨基团和 R^2 是氯或溴, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是氯或溴。同分异构体的混合物优选可从那些市售的二乙基甲苯二胺混合物获得, 该二乙基甲苯二胺混合物包括如约 80% 的 3, 5-二乙基甲苯-2, 4-二胺和约 20% 的 3, 5-二乙基甲苯-2, 6-二胺。

[0012] 根据一种优选的实施方式, 具有结构式 I 的卤化二乙基甲苯二胺是氯化的, 其中 R^1 是氨基团和 R^2 是氯, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是氯。

[0013] 根据另一种优选的实施方式, 具有结构式 I 的卤化二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物是溴化的, 其中 R^1 是氨基团和 R^2 是溴, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是溴。

[0014] 本发明的另一个目的是使用卤化二乙基甲苯二胺作为生产聚氨酯的扩链剂或固化剂。所述使用等同于在存在或随后添加根据本发明的卤化二乙基甲苯二胺中的至少一种的情况下通过使至少一种二官能或多官能异氰酸酯与至少一种二醇或多元醇反应生产聚氨酯的方法。

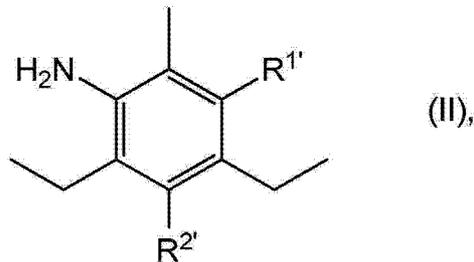
[0015] 本发明的再一个目的是使用根据本发明的卤化二乙基甲苯二胺作为环氧树脂的硬化剂(固化剂)。所述使用等同于通过使至少一种二官能或多官能环氧化合物与根据本发明的卤化二乙基甲苯二胺中的至少一种反应来生产固化的环氧树脂的方法。

[0016] 对于这两个应用, 本发明的卤化二乙基甲苯二胺的纯的同分异构体或同分异构体混合物可以单独使用, 或与其他胺或胺的混合物组合使用。

[0017] 本发明的另一目的是制备具有其中 R^1 是氨基团和 R^2 是氯, 或 R^2 是氨基团和 R^1 是

氯的结构式 I 的氯化二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物的方法,该方法包括具有以下结构式的二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物与硫酸中的元素氯的反应步骤,该结构式为:

[0018]



[0019] 其中 R^1 是氨基团和 R^2 是氢或 R^2 是氨基团和 R^1 是氢。具有结构式 II 的二乙基甲苯二胺起始原料可以用作纯的异构体或用作同分异构体的混合物,纯的异构体的制备在 US 3 275 690 中得到公开。同分异构体的混合物是市售的,例如从瑞士 Lonza 公司的名称为 Lonzacure™ DETDA80 (约 80% 2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯和约 20% 2,6-二氨基-3,5-二乙基甲苯的异构体混合物)。

[0020] 该氯化通常不添加硫酸以外的催化剂来进行。

[0021] 在制备具有结构式 I 的氯化二乙基甲苯二胺的方法的一种优选的实施方式中,根据二乙基甲苯二胺(II)的量,硫酸的量为 5 至 50 摩尔当量。

[0022] 在制备具有结构式 I 的氯化二乙基甲苯二胺的方法的另一种优选的实施方式中,根据二乙基甲苯二胺(II)的量,氯以 2 至 10 摩尔当量添加。

[0023] 在制备具有结构式 I 的氯化二乙基甲苯二胺的方法的又一种优选的实施方式中,反应温度为介于 15°C 和 80°C 之间。更优选地,反应温度介于 20°C 和 60°C 之间,例如在约 40°C。

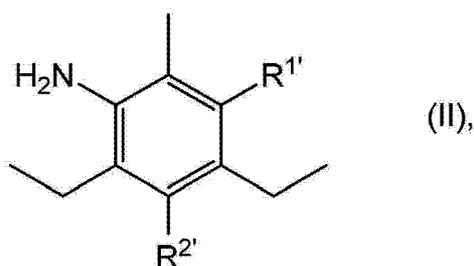
[0024] 由于用在反应温度下是气态的元素氯进行氯化反应,在密闭容器中进行该反应是有利的,如在由耐氯材料制成的高压釜中。

[0025] 在硫酸中,具有结构式 II 的二乙基甲苯二胺起始原料以及具有结构式 I 的氯化产物均以质子化的形式作为硫酸氢盐和 / 或硫酸盐存在。在反应过程中,例如,通过加入如氢氧化钠等强碱将反应混合物中和,以得到具有结构式 I 的自由氯化二胺。

[0026] 本发明的再一个目的是一种用于制备其中 R^1 是氨基团和 R^2 是溴或 R^2 是氨基团和 R^1 是溴的具有结构式 I 的卤化二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物的方法,该方法包括步骤:

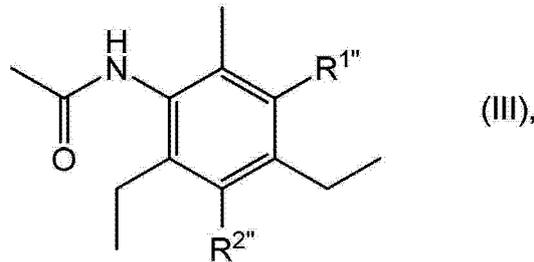
[0027] (i) 使具有结构式

[0028]



[0029] 其中 $R^{1'}$ 是氨基团和 $R^{2'}$ 是氢, 或 $R^{2'}$ 是氨基团和 $R^{1'}$ 是氢, 的二乙基甲苯二胺或其同分异构体的混合物与乙酰化剂反应得到具有结构式

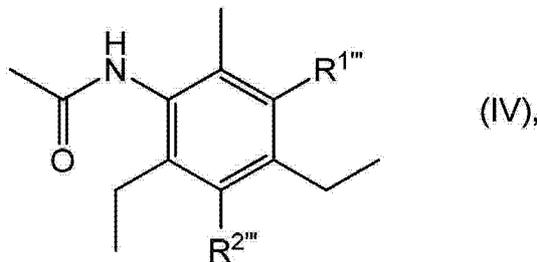
[0030]



[0031] 其中, $R^{1''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{2''}$ 是氢, 或 $R^{2''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{1''}$ 是氢, 的二乙酰基化合物或其同分异构体的混合物,

[0032] (ii) 用氢溴酸和过氧化氢溴化所述二乙酰基化合物(III), 以得到具有结构式

[0033]



[0034] 其中, $R^{1'''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{2'''}$ 是溴, 或 $R^{2'''}$ 是乙酰氨基基团和 $R^{1'''}$ 是溴, 的相应的溴化二乙酰基化合物或其同分异构体的混合物, 以及

[0035] (iii) 水解所述溴化二乙酰基化合物(IV), 以得到相应的溴化二乙基甲苯二胺(I)。

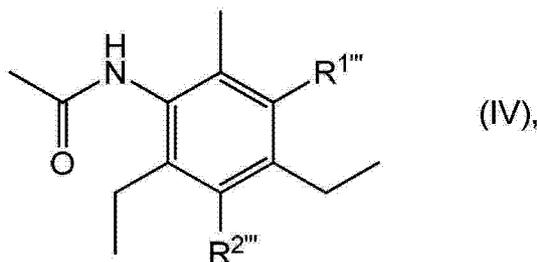
[0036] 在步骤(i)中的乙酰化剂可以是本领域中公知的任何乙酰化剂, 例如乙酸酐或乙酰卤。在用于制备具有结构式 I 的溴化二乙基甲苯二胺的方法的一种优选的实施方式中, 步骤(i)中的乙酰化剂是在三乙胺存在下的乙酰氯。

[0037] 步骤(ii)中的溴化反应可以在相对温和的条件下进行。在用于制备具有结构式 I 的溴化二乙基甲苯二胺的方法的一种优选的实施方式中, 溴化反应步骤(ii)在 -10°C 到 20°C 的温度下进行。

[0038] 水解步骤(iii)可通过加入强酸或强碱在酸性或碱性条件下进行。在用于制备具有结构式 I 的溴化二乙基甲苯二胺的方法的一种优选的实施方式中, 水解步骤(iii)用甲醇中的盐酸进行, 从而得到相应的盐酸化物, 然后通过加入碱中和以得到自由二胺。

[0039] 具有结构式

[0040]



[0041] 其中 R^{1''} 是乙酰氨基基团和 R^{2''} 是溴, 或 R^{2''} 是乙酰氨基基团和 R^{1''} 是溴, 的溴化二乙酰化合物或其同分异构体的混合物是新颖的, 同样是本发明的一个目的。

[0042] 下面的实施例将更详细说明本发明选择的实施方式和优选的实施本发明的模式, 然而下面的实施例并非旨在限制本发明的范围。

[0043] 在以下条件下通过气相色谱仪(GC)测定转化率和产品纯度:

[0044] 二甲基聚硅氧烷(0.35微米)柱, 30米×0.32毫米

[0045] 温度程序: 起始温度 130°C, 升温速率 1K/min 至 145°C, 然后 15K/min 至 190°C, 最后 30K/min 至 250°C。

[0046] 样品制备: 将 0.2 克样品溶解在 1 毫升甲苯中。

[0047] 实施例 1

[0048] 6-氯-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 4-氯-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0049] 将 Lonzacure™ DETDA80 (80% 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 20% 3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺的同分异构体混合物) (3.4 克, 18.6 毫摩尔) 和 96% (重量) 的硫酸 (28.5 克, 279 毫摩尔) 引入 Hastelloy® HC22 制成的高压釜中。将高压釜加热至 40°C, 并用氮气冲洗。排放氮气之后, 将氯气 (5.3 克, 74.4 毫摩尔) 引入到混合物中。将反应物在 40°C 下搅拌 18 小时 (反应时间), 然后倾入冰 (50 克)。悬浮液用 10% 氢氧化钠水溶液 (230 克) 中和, 并在相分离后, 用二氯甲烷 (50 毫升) 萃取水相。合并的有机相用硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发除去溶剂, 得到 4.5 克的同分异构体的混合物 I (R¹=Cl, R²=NH₂, 和 R¹=NH₂, R²=Cl)。通过 GC 分析测得 96% (面积) 4:1 比例的 6-氯-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 4-氯-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺组成的同分异构体混合物。

[0050] 产量: 3.7 克 (93%)

[0051] GC 保留时间数据:

[0052] t_R=12.0 分钟 (3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺), 13.3 分钟 (3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺), 18.3 分钟 (6-氯-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺), 18.4 分钟 (4-氯-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺)。

[0053] 实施例 2

[0054] 6-氯-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺

[0055] 使用纯的 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺 (根据美国专利 3275690 制备) 代替使用 Lonzacure™ DETDA80 重复实施例 1。

[0056] 产量: 3.5 克 (88%)

[0057] ¹H NMR (DMSO-d₆, 500MHz, 30°C): δ 4.48 (br. s, 4H), 2.57 (q, J=7.4Hz, 2H), 2.42 (q, J=7.4Hz, 2H), 2.06 (s, 3H), 0.99 (t, J=7.4Hz, 3H), 0.98 (t, J=7.4Hz, 3H).

[0058] ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125MHz, 30°C): δ 142.38, 141.63, 131.20, 113.92, 110.46, 107.77, 21.42, 17.96, 14.43, 12.98, 11.90.

[0059] 实施例 3

[0060] 4-氯-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0061] 使用纯的 3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺 (根据美国专利 3 275 690 制备) 替代 Lonzacure™ DETDA80 重复实施例 1。

[0062] 产量: 3.6 克 (90%)

[0063] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 4.48 (br. s, 4H), 2.56 (q, J=7.4Hz, 4H), 1.87 (s, 3H), 0.99 (t, J=7.4Hz, 6H).

[0064] ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 142.25, 130.80, 113.88, 104.50, 21.33, 12.98, 11.33.

[0065] 实施例 4

[0066] N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-1,4-二胺和 N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0067] 将 Lonzacure™ DETDA80 (120 克, 0.67 摩尔)、三乙胺 (179 克, 1.77 摩尔) 和二氯甲烷 (550 毫升) 加入 2 升三颈圆底烧瓶中。将混合物溶液冷却至 0°C, 然后逐滴加入乙酰氯 (127 克, 1.62 摩尔)。将该混合物在室温下搅拌 3.5 小时后将其过滤, 滤出的固体用水 (3×100 毫升) 洗涤。固体在真空下干燥后, 得到 107 克 (61%) 同分异构体的混合物 III ($R^{1''}$ =乙酰基氨基, $R^{2''}$ =H, 和 $R^{1''}$ =H, $R^{2''}$ =乙酰基氨基)。

[0068] 实施例 5

[0069] N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0070] 使用纯的 3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺 (根据美国专利 3 275 690 制备) 替代 Lonzacure™ DETDA80, 重复实施例 4。

[0071] 产量: 105 克 (60%)

[0072] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 9.17 (br. s, 2H), 6.92 (s, 1H), 2.46 (q, J=7.4Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.95 (s, 3H), 1.08 (t, J=7.4Hz, 6H)。

[0073] ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 168.21, 139.40, 133.65, 132.73, 125.12, 24.38, 22.40, 14.48, 13.49。

[0074] 实施例 6

[0075] N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺

[0076] 使用纯的 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺 (根据美国专利 3 275 690 制备) 替代 Lonzacure™ DETDA80, 重复实施例 4。

[0077] 产量: 111 克 (62%)

[0078] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 9.17 (br. s, 2H), 6.93 (s, 1H), 2.42 (m, 4H), 2.07 (s, 3H), 2.01 (s, 6H), 1.09 (t, J=7.4Hz, 3H), 0.93 (t, J=7.4Hz, 3H)。

[0079] ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 168.67, 168.31, 139.93, 139.27, 134.52, 132.96, 132.29, 126.98, 24.18, 22.40, 20.84, 17.91, 14.40, 13.87。

[0080] 实施例 7

[0081] N,N'-二乙酰基-6-溴-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 N,N'-二乙酰基-4-溴-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0082] 滴加氢溴酸水溶液 (40% (重量) 的 HBr, 493 克, 2.44 摩尔) 到在 0°C 的甲醇 (650 毫升) 中的同分异构体的混合物 III (根据实施例 4 制备) (40 克, 0.15 摩尔) 的溶液。然后在 0°C 加入过氧化氢水溶液 (30% (重量) H_2O_2 , 259 克, 2.29 摩尔), 将反应混合物温热至室温过夜。将黄色反应混合物用 NaHSO_3 饱和水溶液淬灭, 过滤, 并用水洗涤。该固体在真空下干燥, 得到 41 克 (79%) 的同分异构体的混合物 IV ($R^{1''}$ = 乙酰基氨基, $R^{2''}$ = Br, 以及 $R^{1''}$ = Br, $R^{2''}$ = 乙酰基氨基)。

[0083] 实施例 8

[0084] N,N'-二乙酰基-6-溴-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺

[0085] 使用 N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺(根据实施例 6 制备)替代同分异构体的混合物 III, 重复实施例 7。

[0086] 产量:46 克(62%)

[0087] ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500MHz, 80° C): δ 9.17(br. s, 2H), 2.70(br. m, 2H), 2.42(br. m, 2H), 2.22(s, 3H), 2.03(s, 6H), 1.07(t, J=7.5Hz, 3H), 0.95(t, J=7.5Hz, 3H)。

[0088] ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 169.03, 140.30, 139.68, 135.37, 134.02, 133.39, 123.88, 26.20, 22.36, 21.18, 19.55, 13.52, 13.02。

[0089] 实施例 9

[0090] N,N'-二乙酰基-4-溴-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0091] 使用 N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺(根据实施例 5 制备)替代同分异构体的混合物 III, 重复实施例 7。

[0092] 产量:43 克(60%)

[0093] ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500MHz, 80° C): δ 9.17(br. s, 2H), 2.70(br. m, 4H), 2.01(s, 6H), 1.91(s, 3H), 1.06(t, J=7.4Hz, 3H)。

[0094] ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 168.55, 139.98, 134.71, 134.02, 122.72, 26.15, 22.32, 13.65, 13.09。

[0095] 实施例 10

[0096] 6-溴-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 4-溴-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0097] 将同分异构体混合物 IV(其根据实施例 7 制备)(30 克, 0.09 摩尔)、甲醇(250 毫升)和浓盐酸(360 毫升)装入烧瓶中, 将混合物加热回流 120 小时。冷却至室温后, 将混合物在真空下浓缩。加入水以溶解固体, 用氢氧化钠水溶液将 pH 值调节到 \sim 9, 并用二氯甲烷萃取产物。将有机层浓缩, 粗产物用快速柱色谱法纯化, 得到 15 克(65%)的同分异构体的混合物 I ($\text{R}^1=\text{NH}_2$, $\text{R}^2=\text{Br}$, 和 $\text{R}^1=\text{Br}$, $\text{R}^2=\text{NH}_2$)。

[0098] ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 4.39(br. s, 4H), 2.67-2.62(m, \sim 2.4H),

[0099] 2.44-2.40(m, \sim 1.6H), 2.13(s, \sim 2.4H), 1.85(s, \sim 0.6H), 1.00-0.97(m, 6H)。

[0100] 实施例 11

[0101] 6-溴-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺

[0102] 使用 N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺(根据实施例 8 制备)替代同分异构体的混合物 IV, 重复实施例 10。

[0103] 产量:14 克(61%)

[0104] ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 4.38(br. s, 4H), 2.65(q, J=7.4Hz, 2H), 2.44(q, J=7.4Hz, 2H), 2.13(s, 3H), 0.99(t, J=7.4Hz, 3H), 0.98(t, J=7.4Hz, 3H)。

[0105] ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 142.60, 141.84, 125.38, 115.38, 110.94, 109.42, 24.60, 18.03, 17.92, 12.88, 11.77。

[0106] 实施例 12

[0107] 4-溴-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺

[0108] 使用 N,N'-二乙酰基-3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺(根据实施例 9 制备)替代同分异构体的混合物 IV,重复实施例 10。

[0109] 产量:12.5 克(54%)

[0110] ^1H NMR(DMSO- d_6 , 500MHz, 30° C): δ 4.48(br. s, 4H), 2.64(q, J=7.4Hz, 4H), 1.86(s, 3H), 0.99(t, J=7.4Hz, 6H)。

[0111] ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125MHz, 30° C): δ 142.50, 124.82, 115.28, 104.96, 24.50, 12.88, 11.36。

[0112] 使用卤化二乙基甲苯二胺作为聚氨酯的扩链剂和固化剂以及作为环氧树脂的固化剂:

[0113] 缩写:

[0114] DETDA=3,5-二乙基甲苯二胺(80% 2,4-和 20% 2,6-二胺的混合物)

[0115] DETDA-Cl=氯-3,5-二乙基甲苯二胺(根据实施例 1 制备)

[0116] DETDA-Br=溴-3,5-二乙基甲苯二胺(根据实施例 10 制备)

[0117] M-DEA=4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)

[0118] M-CDEA=4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)

[0119] MOCA=4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)

[0120] E-300=3,5-双(甲硫基)甲苯二胺(2,4-和 2,6-二胺的同分异构体混合物)

[0121] 与 DETDA 相比,用于聚氨酯和环氧树脂的新的扩链剂和固化剂显示出增加的凝胶时间。由于在室温下这些胺为液体/半结晶,与其它芳族胺(M-DEA, M-CDEA, MOCA)相比它们可以在低得多的温度下进行处理。

[0122] 如果 I 与二醇 Voranol[®] EP1900 (购自 DOW, 为一种基于聚丙二醇的聚醚二醇, OH 数为 26-29, M_w 为 3800 克/摩尔)以介于 25%和 75%之间的比例混合,并与异氰酸酯 Suprasec[®] 2008(从 Huntsman Polyurethanes 获得的预聚二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),其异氰酸酯值为 10.2%,平均官能度为 2.0,在 25°C 下的粘度为 1800 毫帕·s)反应,与 DETDA 相比检测到增加的凝胶时间。在胺市场上,E-300、MOCA 和 M-CDEA 是具有长凝胶时间的胺,因此,将这些结果与本发明的卤化二乙基甲苯二胺进行比较。

[0123] 实施例 13

[0124] 聚氨酯凝胶时间测量

[0125] 将根据本发明的卤化二乙基甲苯二胺用作聚氨酯配方中的增链剂和固化剂。在 20°C 至 50°C 的温度将它们溶解和预混于 Voranol[®] EP-1900 中,随后快速混合。然后将溶液冷却至室温。然后加入异氰酸酯 Suprasec[®] 2008。在所有的试验中,异氰酸酯基团与氨基和羟基的总和的摩尔比为 95:100。根据 DIN16945 在 25° C 使用 Gelnorm[®] 凝胶定时器(瑞士,塔尔维尔,Ge1 Instrumente AG)测定凝胶时间。出于比较的目的,也确定了使用公知的固化剂 DETDA、E-300、M-CDEA 和 MOCA 的类似配方的凝胶时间。结果列于下面的表 1 中。(测试编号 C1-C13 是对比试验。)

[0126] 与非卤化 DETDA 相比,结果显示相当可观的凝胶时间的增加。得到的凝胶时间的范围明显宽于使用 M-CDEA 的凝胶时间的范围,这在处理聚氨酯配方中提供了更灵活地使用。

[0127] 表 1

[0128]

测试编号	胺类型/量 [克]	二醇 [克]	异氰酸酯 [克]	胺/二元醇比 (NH ₂ :OH 摩尔当量)	凝胶时间@ 25 °C [秒]
C1	DETDA/0.43	3.26	2.50	75/25	10
C2	DETDA/0.19	4.35	1.67	50/50	*
C3	DETDA/0.08	5.45	1.39	25/75	*
C4	E-300/0.51	3.26	2.50	75/25	780
C5	E-300/0.23	4.35	1.67	50/50	2280
C6	E-300/0.09	5.45	1.39	25/75	10300
C7	M-CDEA/0.91	3.26	2.50	75/25	110
C8	M-CDEA/0.40	4.35	1.67	50/50	250
C9	M-CDEA/0.15	4.91	1.25	25/75	358
C10	MOCA/0.64	3.26	2.50	75/25	1860
C11	MOCA/0.32	4.90	1.88	50/50	27480
C12	MOCA/0.11	4.91	1.25	25/75	108000

[0129]

1	DETDA-Br/0.51	2.72	2.08	75/25	70
2	DETDA-Br/0.27	4.35	1.67	50/50	240
3	DETDA-Br/0.10	4.91	1.25	25/75	940
4	DETDA-Cl/0.43	2.72	2.08	75/25	89
5	DETDA-Cl/0.23	4.35	1.67	50/50	184
6	DETDA-Cl/0.09	4.91	1.25	25/75	1210
C13	无	5.49	1.39	0/100	108000

[0130] * 反应太强烈,无法确定。

[0131] 实施例 14

[0132] 环氧树脂凝胶时间测量

[0133] 环氧树脂的凝胶时间的测定如下:

[0134] 在 40 ° C 将双酚 A 二缩水甘油醚(由双酚 A 和环氧氯丙烷生产,由如 Hexion Specialty Chemicals (美国, 哥伦布 OH) 以 Epikote™828EL 销售) 与具有结构式 I

(DETDA-Br 和 DETDA-C1) 的粘稠的卤化二乙基甲苯二胺混合。选择环氧树脂和固化剂的量以获得环氧基团与氨基基团的摩尔比为 1:1。将混合物搅拌,得到均匀的粘稠溶液,然后冷却至 25°C。根据 DIN16945 在 130°C、150°C 和 180°C 使用 **Gelnorm®** 凝胶定时器(瑞士,塔尔维尔, Gel Instrumente AG)测定粘性制剂的凝胶时间。为了比较的目的,用 E-300、M-CDEA、MOCA 和 DETDA (试验编号 C14-C17) 重复测试。结果列于下面的表 2 中。

[0135] 表 2

[0136]

测试 编号	胺类型/量 [克]	Epikote™ 828 EL [克]	凝胶时间 [分钟]		
			@ 130 °C	@ 150 °C	@ 180 °C
7	DETDA-Br/6.43	18.6	179	89	32
8	DETDA-C1/5.32	18.6	156	78	28
C14	E-300/3.76	18.6	264	116	34
C15	M-CDEA/9.48	18.6	265	128	48
C16	MOCA/6.68	18.6	129	60	19
C17	DETDA/4.46	18.6	32	14	5