

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 59/62

C08G 59/50

C08G 59/18

C09D 5/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03809117.8

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646594A

[22] 申请日 2003.4.16 [21] 申请号 03809117.8

[30] 优先权

[32] 2002.4.29 [33] DE [31] 10219102.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050107 2003.4.16

[87] 国际公布 WO2003/093342 英 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.22

[71] 申请人 亨斯迈先进材料(瑞士)有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·沃勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 来自分离胺加合物的曼尼希碱

[57] 摘要

作为环氧树脂固化剂的曼尼希碱,其特征在于用来制备该曼尼希碱的是一种分离胺加合物,该加合物可获得如下:使 a) 一种含有至少三个活泼胺氢的胺与 b) 一种分子内含有平均一个或不止一个环氧基的环氧化合物反应,任选地使用一种溶剂,且相对于成分 a) 和 b) 的反应性基团而言有过量的 a), 随后使所生成的加合物与游离胺分离。包含这些曼尼希碱的可固化环氧树脂组合物,由于良好的可获得表面性能,尤其适用于涂布、粘合剂法粘结和增强金属基材和矿物质基材,作为粘合剂和密封剂,以及用于产生成形品和片状结构。

ISSN 1008-4274

1. 曼尼希碱,其特征在于,使用一种分离胺加合物来制备该曼尼希碱,该加合物由下述方法制得:使 a) 一种含有至少三个活泼胺基的胺与 b) 一种分子内含有平均一个或不止一个环氧基的环氧化合物反应,任选地使用一种溶剂,相对于成分 a) 和 b) 的反应性基团而言有过量的 a), 随后使所生成的加合物与游离胺分离。
2. 按照权利要求 1 的曼尼希碱,其特征在于,为了从胺、醛和苯酚衍生物制备该曼尼希碱,使用的胺是一种按照权利要求 1 的分离胺加物。
3. 按照权利要求 1 的曼尼希碱,其特征在于,为了制备该曼尼希碱,使一种通过胺、醛和苯酚衍生物的反应得到的曼尼希碱与一种按照权利要求 1 的分离胺加合物进行氨基交换。
4. 按照权利要求 1 的曼尼希碱,其特征在于,使用单官能环氧丙基醚作为制备分离胺加合物的环氧化合物。
5. 按照权利要求 1 的曼尼希碱,其特征在于,使用多亚烷基多胺、尤其多亚乙基多胺作为制备分离胺加合物的胺化合物。
6. 按照权利要求 3 的曼尼希碱,其特征在于,使用以苯酚、甲酚、双酚和二烷基胺为基础的曼尼希碱作为氨基交换反应的曼尼希碱。
7. 按照权利要求 6 的曼尼希碱,其特征在于,使用以苯酚和二甲胺为基础的曼尼希碱作为氨基交换反应的曼尼希碱。
8. 按照权利要求 3、6 和 7 之一的曼尼希碱,其特征在于,氨基交换度是 50%~99%、较好 60~95%。
9. 可固化组合物,包含
- a) 一种按照权利要求 1~8 之一的曼尼希碱,
- b) 一种环氧树脂,和任选地
- c) 环氧树脂技术上惯用的助剂和添加剂。
10. 按照权利要求 9 的可固化组合物的用途,用于涂布、粘合剂法粘结和增强金属基材和矿物质基材,作为粘合剂和密封剂,和用于生产成形品和片状结构物。
11. 作为环氧树脂的固化剂的按照权利要求 1~8 之一的曼尼希碱。

来自分离胺加合物的曼尼希碱

5 本发明涉及使用分离的胺加合物制备的曼尼希碱，该加合物可通过使胺与环氧化合物反应、然后使该加合物与游离胺分离得到；具体地说，在一种较好实施方案中，曼尼希碱的制备是通过使所述分离胺加合物与曼尼希碱的氨基交换进行的；还涉及这些曼尼希碱作为环氧树脂固化剂的用途。

10 以胺化合物和环氧树脂为基础的可固化组合物早就在工业上用于涂布和增强金属和矿物质表面，也用来作为粘合剂和密封剂。这样的系统的固化速率对于很多应用来说是太慢的，当涂料要在诸如冬季的低温进行时尤其如此。已经进行了许多实验，旨在通过添加外部加速剂来达到足够的低温固化。例如，已经使用了叔胺和苯胺，优先考虑的是诸如三（二甲胺基）甲基苯酚等叔胺。然而，由于这些外部加速剂不参与固化反应，因而它们随后以游离形式存在于固化的热固性塑料中，而且会在后来被洗掉。进而，尤其游离苯酚是毒理学上令人讨厌的。因此，通常使用苯酚类、醚类和胺化合物类的反应产物作为固化剂或加速剂。然而，用环氧化合物固化的热固性塑料一般不良的表面品质。因此，油脂薄膜、水合物生成和纹理发展是经常存在的，
15 这意味着这样的曼尼希碱往往会在表面部分没有得到利用。上述化合物的加合物的随后生成虽然可能有助于提高性能水平但不能完全消除这些表面缺陷。进而，游离残留胺部分导致以上所述有强烈恶臭毒害效应的化合物，而且在一些情况下是毒理学上令人讨厌的。

25 因此，本发明的一个目的是提供固化剂，该固化剂有足够的低温固化速率兼备尽可能长的适用期，同时有令人满意的表面品质，例如较低的形成纹理或油脂薄膜的自然倾向。这个目的是按照本发明通过使用以分离胺加合物为基础的专门制备曼尼希碱作为环氧树脂的固化剂实现的。这些曼尼希碱可通过使一种胺与醚和苯酚反应得到，其特征在于，首先，在该胺与该醚和该苯酚成分反应之前，在第一步中，
30 从该胺和一种较好单官能的化合物生成一种加合物，然后分离这种加合物。这种分离的加合物在第二步中惯常地进行反应以生成一种曼尼希碱，或者替而代之，用于一种曼尼希碱起始化合物的氨基交换。

令人惊讶的是，这些特制曼尼希碱作为环氧树脂固化剂的使用导致固化产物的表面性能，比较而言，比当使用加合物生成度大致相同但不是从分离的胺加合物出发而是从曼尼希碱的随后加合物制备的曼尼希碱时好得多。

- 5 该分离的胺加合物是使用环氧化合物、较好单官能环氧丙基醚例如苯基环氧丙基醚、甲苯基环氧丙基醚、以蒸馏~~如~~坚果壳油为基础的环氧丙基醚、以一元醇为基础的环氧丙基醚、氧化苯乙烯等制备的。

- 所使用的胺化合物是分子中含有至少 3 个活泼氢原子的那些胺。较好的胺是多亚烷基胺、尤其多亚乙基多胺，例如氨乙基哌嗪、乙二
10 胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和四亚乙基五胺。

 为了制备该分离的胺加合物，在搅拌下，在 60℃ ~ 80℃，向 1.5 ~ 8 摩尔、较好 2 ~ 3 摩尔过量的胺成分中添加该环氧化合物，在反应发生后，通过蒸馏、适用时在减压下分离过量的胺化合物，给出一种从游离胺中分离出来的产物。

- 15 分离的加合物，尤其与单官能环氧化合物的加合物，在室温下是液体。

- 作为用于制备该曼尼希碱的苯酚成分，可以诸如使用下列：一元苯酚，例如苯酚、甲酚、异构的二甲苯酚、对叔丁基苯酚、壬基苯酚、萘酚，以及联苯酚和多苯酚，例如间苯二酚、氢醌、双酚 A、双酚 F、
20 或可溶可熔酚醛树脂。

 作为醛成分，较好的是使用三噁烷、甲醛或低聚甲醛。

- 该曼尼希碱是从分离的胺化合物用本身已知的方法制备的：将分离的胺加合物化合物与苯酚成分一起、适当时在稀释剂和/或溶剂的存在下导入，在室温下分批添加醛成分，使其溶解，在加热到可高达 160
25 ℃之后，分离出反应水。可以使用的稀释剂和/或溶剂的实例包括下列：二甲苯、甲苯、醇类、醚类、水。所使用的稀释剂/溶剂的性质取决于反应物的溶解能力。因此，因所采用的分离加合物或苯酚而异，该溶解度可能在一种或另一种溶剂中是较好的。使用二甲苯作为溶剂基本上得到良好的结果。

- 30 因此，本发明首先提供曼尼希碱，其特征在于，用来制备该曼尼希碱的是一种分离胺加合物，该加合物可获得如下：使 a) 一种含有至少三个活泼胺氢的胺与 b) 一种分子内含有平均一个或不止一个环氧基

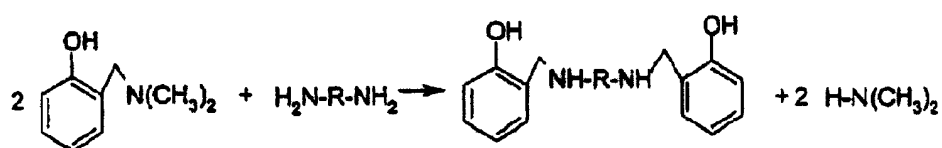
的环氧化合物反应，任选地使用一种溶剂，相对于成分 a) 和 b) 的反应性基团而言有过量的 a)，随后使所生成的加合物与游离胺分离。

5 本发明进一步提供曼尼希碱，其特征在于，为了从胺、醛和苯酚衍生物制备该曼尼希碱，所使用的胺是一种可如上所述那样得到的分离胺加合物。

为了制备该曼尼希碱，除该分离加合物外，也可以部分地使用从多胺化合物和有机酸制备的、有或无咪唑啉基的多酰胺基酰胺。

10 本发明的一种特别好的实施方案是曼尼希碱，其特征在于，为了制备该曼尼希碱，使一种通过胺、醛和苯酚衍生物的反应得到的曼尼希碱与本发明的一种分离胺加合物进行氨基交换。

在诸如 DB-A 28 05 853 和 EP-A 0 684 268 中，描述了通过氨基交换制备的曼尼希碱。这些化合物的优点是它们极低的苯酚含量，因而毒性较低。在这样的氨基交换反应中，用胺化合物来交换一种曼尼希碱、较好、一、二或三（二甲胺基）苯酚的胺化合物，是通过将 2
15 种成分加热到 110℃ 以上进行的，在此进程中，该苯酚成分上存在的仲胺化合物、一般为二甲胺被消除，并通过蒸馏从反应混合物中脱除。其中也描述的是这样交换的曼尼希碱与各种化合物、尤其环氧丙基醚的加合物。这样的化合物的缺点又是仍有相当大一部分游离、未反应的胺。这一部分游离胺的来源是按照以下方案也生成的键合产物（例如，使用二胺和二甲胺基甲基苯酚）：



25 式中二甲胺 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 在该氨基交换反应期间的惯常温度下离开该反应混合物并收集于冷阱中。用于氨基交换的通常低挥发性胺化合物的未反应残留仍在产物中。

然而，游离胺是一种强烈恶臭，因而在加工期间、尤其在密闭区域中是一种公害，而且是毒理学上令人讨厌的。本发明的目的也是要消除上述缺点，并提供能在低温（<5℃）下迅速固化而且游离胺含量低的固化剂。

这个目的是通过本发明的固化剂达到的，其特征在于，如以上已经描述的，在第一步制备一种胺化合物与一种环氧化合物的分离加合物，在第二步使这种加合物与一种曼尼希碱进行氨基交换反应，该分离的胺加合物加成到该曼尼希碱的苯酚上并与存在于该苯酚上的胺、

5 较好仲胺进行交换。

进而，这样的产物尤其当使用三（二甲胺基甲基）苯酚时有非常低的苯酚含量。除分离的胺加合物外，也可以部分地从用多胺和有机酸制备的多氨基酰胺化合物制备该曼尼希碱。

因此，本发明进一步提供可从分离的胺加合物和曼尼希碱借助于
10 氨基交换反应得到的环氧化合物固化剂。

制备本发明化合物所需要的曼尼希碱较好是苯酚、甲醚和二甲胺的曼尼希碱，它们可诸如以 DMP 商品名购自 Rohm & Haas 公司。这些产品包括 DMP 10 或（二甲胺基甲基）苯酚、DMP 20 或二（二甲胺基甲基）苯酚和 DMP 30 或三（二甲胺基甲基）苯酚。

15 在此，较好的是三（二甲胺基甲基）苯酚。

三（二甲胺基甲基）苯酚也可作为固化剂 HY-960-1 CH 购自 Vantico 公司。无需特别提到如下事实：也可以使用以其它苯酚（例如双酚 A、双酚 F、甲苯酚等）、醚和胺化合物为基础的曼尼希碱。

氨基交换的程度决定于本发明化合物的所希望性能。它可以在
20 1%~100%之间。即，可以交换所使用曼尼希碱上存在的氨基、较好仲胺基的 1%~100%。这必须视为所采用曼尼希碱的取代程度的函数。例如，在一（二甲胺基甲基）苯酚的情况下，只有一个氨基可以交换，而在二（二甲胺基甲基）苯酚的情况下最多可交换 2 个氨基，在三（二甲胺基甲基）苯酚的情况下最多可交换 3 个氨基。按照本发明较好的是其中氨基尚未完全交换的化合物。以三（二甲胺基甲基）苯酚为例，
25 这些是含有未交换二甲胺基的化合物。

特别好的是以三（二甲胺基甲基）苯酚为基础的氨基交换产物，其中，交换程度是 50%~99%、较好 60%~95%。用来制备本发明化合物的分离胺加合物已描述如下。

30 通过氨基交换得到的本发明化合物还可以有从它们与能与胺化合物反应的化合物生成的加合物，以期建立特定性能或设定胺当量。为此，尤其也可以使用那些用来生成胺化合物的加合物的化合物。

本发明进一步提供可固化组合物，包含本发明的曼尼希碱、环氧树脂、以及任选地环氧树脂化学上惯用的助剂和添加剂。

本发明进一步提供该可固化组合物的下列用途：用于涂布、粘合剂法粘结和增强金属和矿物质基材，作为粘合剂和密封剂，以及用于
5 生产成形品和片状结构。

实施例

实施例 1 (分离加合物的制备)

向反应容器中加入 567g (3mol) 四亚乙基五胺 (TEPA)。加热到
10 约 60℃后，用约 60 分钟时间添加 185g (1 环氧当量) 甲基苯基·环氧丙基醚。温度升至 90℃。然后，将反应产物加热到 260℃，在减压 (<1mbar) 下分离出过量胺。馏出物：380g (2mol) TEPA。25℃粘度：1500mPa·s (Haake 旋转粘度计 VT550)。

实施例 2 (从分离加合物制备曼尼希碱)

374g (约 1mol) 实施例 1 的分离加合物连同 31.3g (0.33mol) 苯酚和 200g 二甲苯一起加入反应容器中，使初始加料匀化。然后，在加热到 60℃后，在不高于 90℃的温度分批添加 30g (1mol) 低聚甲醛，使之溶解。在加热到 150℃后，用脱水器分离出所生成的反应水(18g)。
20 当分离出水的总量时，在 50mbar 的减压下分离出二甲苯。这给出一种高粘度黄色产物。

A) 将 70g 该产物溶解于 24g 二甲苯和 6g 丁醇中。该 70%溶液的粘度为 3400mPa·s。

B) 将 70g 该产物溶解于 30g 苯醇中。该 70%溶液的粘度为
25 13100mPa·s。

该溶液的理论胺当量是大约 120。

实施例 3 (氨基交换)

561g (约 1.5mol) 实施例 1 的分离加合物与 265g DMP 30 (约 1mol) 一起匀化，在有馏出物冷却的蒸馏装置中于 145℃加热，直至消除了
30 67.5g 馏出物 (以全部取代可能性为基准，这对应于 50%的氨基交换度)。气相色谱法分析表明该馏出物是纯二甲胺。馏出物数量对应于

1.5mol 二甲胺,

冷却给出一种高粘度黄色产物。

A) 70g 该产物溶解于 24g 二甲苯和 6g 正丁醇中。该 70%溶液的粘度为 2000mPa·s。

5 B) 70g 该产物溶解于 30g 苄醇中。该 70%溶液的粘度为 8700mPa·s。
该溶液的理论胺当量是大约 145。

实施例 4 (氨基交换)

748g (约 2mol) 实施例 1 的分离加合物按照实施例 2 与 265g
10 (1mol) DMP 30 反应, 直至消除了 90g (2mol) 二甲胺。

(氨基交换度 66%)。

A) 70g 该产物溶解于 24g 二甲苯和 6g 正丁醇中。该 70%溶液的粘度为 3200mPa·s。

B) 70g 该产物溶解于 30g 苄醇中。该 70%溶液的粘度为
15 14400mPa·s。

该溶液的理论胺当量是大约 132。

实施例 5 (随后加合物生成)

将 100g 实施例 4 的溶液加热到 70℃, 随后与 5g 甲基苯基环氧丙基
20 醚(环氧当量 182)一起形成一种加合物。该产物的粘度为 18800mPa·s。
理论胺当量是大约 145。

实施例 6 (实施例 4 的比较例, 随后从交换的曼尼希碱生成的加合物, 采用相同数量)

25 378g (2mol) 四亚乙基五胺按照实施例 2 与 265g (1mol) DMP 30
(三(二甲胺基甲基)苯酚)反应, 直至消除了 90g (2mol) 二甲胺
(氨基交换度 66%)。随后从该产物用 370g 甲基苯基·环氧丙基醚在 80
℃~100℃生成一种加合物。

A) 70g 该产物溶解于 24g 二甲苯和 6g 正丁醇中。该 70%溶液的粘度为 3800mPa·s。
30

B) 70g 该产物溶解于 30g 苄醇中。该 70%溶液的粘度为 16500mPa·s。

该溶液的理论胺当量是大约 132。

实施例 7 (使用实施例, 表面比较)

- 5 实施例 2~6 的本发明化合物的溶液 A) 与双酚 A 二环氧丙基醚(环氧当量 185) Araldite GY 250 (Vantico AG) 一起匀化, 一份该混合物用一种 100 μ m 螺旋涂布器施用到一种玻璃板上, 在一台受控气候室中于 5℃ 贮存 24 小时。进行表面品质评价。数量和结果列于表 1 中。

表 1

- 10 各表面按照 1~10 的尺度评价, 其中 1 表示最佳评估、10 表示最坏评估。通过将水施用到该涂层上进行水斑测试。1 小时后进行薄膜泛白的目视评估。用戴橡胶保护手套的手进行表面触摸试验, 确定油脂薄膜和粘性。水合物生成同样用目视法评价。

A) 溶液的 实施例号	g 固化剂 100g Araldite GY 250	a) 水斑, 1h	b) 油脂 薄膜	c) 水合物 生成	d) 粘性	a) - d) 之和
2	65	4	3	4	5	16
3	78	3	3	3	4	13
4	71	3	3	3	4	13
5	78	2	2	2	3	9
6	71	6	3	6	4	19

实施例 8 (使用实施例, 固化速率)

- 15 实施例 2~6 的本发明化合物的溶液 B) 与双酚 A/F 二环氧丙基醚与环氧丙基化脂肪醚的混合物(环氧当量 194g) Araldite GY 793 (Vantico) 一起匀化。将 1 份这种混合物倾入一个 6mm 厚的样品容器中, 在一个受控气候室中于 5℃ 贮存。进行 Shore D 的固化速率测定。结果列于表 2 中。

表 2

B) 溶液的 实施例号	g 固化剂 /100g Araldite GY 793	1 天	2 天	3 天	7 天
2	62	25	48	67	75
3	75	34	56	74	76
4	68	30	52	69	74
5	75	37	60	76	78
6	68	29	52	70	77

结果讨论

- 5 这些产物的固化速率是可相匹敌的。当与氨基交换产物的较好实施方案（实施例 3~5）比较时，用直接制备的曼尼希碱（实施例 6）浇铸的样品有稍微偏低的初始硬度。

- 10 本发明产物（实施例 2~5）的表面令人惊讶地显示出比比较例 6 低的水合物生成水平和水斑水平。这一点从实施例 4 和 6 的直接比较也是显而易见的。这个结果是没有预见到的，因为这两种产物中的反应物是以等量存在的，其差别仅在于，在按照本发明的实施例中使用分离的加合物来制备曼尼希碱，而在比较例中是随后与相同数量的环氧丙基醚加合的。一个引人注目的发现是本发明实施例 5 的更加显著改善的表面质量和稍好的固化速率。也令人惊讶的是本发明实施例 4 的粘度在与比较例 6 的直接比较中低约 15%。

15