

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07C211/51
C08G 59/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02157035.3

[43] 公开日 2003 年 7 月 2 日

[11] 公开号 CN 1426995A

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02157035.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] US [31] 10/024976

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 W·E·斯塔纳 T·L·库斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

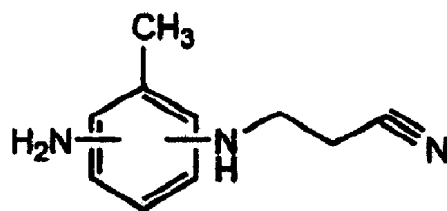
代理人 关立新 孟凡宏

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 N-氰乙基化的邻-和间-甲苯二胺
组合物及其制备方法

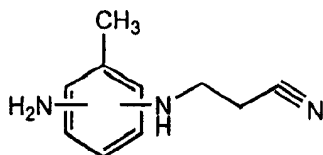
[57] 摘要

本发明提供 N-氰乙基化甲苯二胺 (CNT-DAs)、它们的合成方法及其包含它们的组合物。在优选的具体实例中,所述 CNTDAs 由右式表示:其中氮原子在芳环中彼此为邻位或间位。所述 CNTDAs 特别适用于作为潜在环氧树脂固化剂。



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

- 1、 一种 N-氰乙基化甲苯二胺。
- 2、 权利要求 1 的 N-氰乙基化甲苯二胺，由下式表示：



5

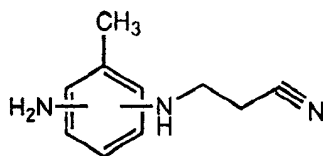
其中氮原子在芳环中彼此为邻位或间位。

- 3、一种制备权利要求 1 的 N-氰乙基化甲苯二胺的方法，所述方法包括将甲苯二胺与丙烯腈任选地在包含酸催化剂的质子溶剂中接触来提供所述 N-氰乙基化甲苯二胺。
- 4、权利要求 3 的方法，其中所述质子溶剂至少为选自水、甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇的一个成员，其中所述酸催化剂至少为选自盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸和 Nafion 催化剂的一个成员，甲苯二胺与丙烯腈的摩尔比大约为 0.95:1.0-1.0:2.0，并且所述方法可在大约 50℃-150℃ 的温度范围和大约大气压-900psi (6.21 Mpa) 的压力范围内进行。

15

5、一种用包含胺的固化剂组合物固化环氧树脂的方法，其改进是，其中所述胺为权利要求 1 的 N-氰乙基化甲苯二胺。

6、权利要求 5 的方法，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺由下式表示：



20

其中氮原子在芳环中彼此为邻位或间位。

- 7、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(2-氨基-6-甲苯基)-3-氨基丙腈。
- 8、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(2-氨基-3-甲苯基)-3-氨基丙腈。
- 9、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(2-氨基-5-甲苯基)-3-氨基丙腈。

25

N-氰乙基化的邻-和间-甲苯二胺组合物及其制备方法

发明背景

5 本发明涉及芳香胺，特别是 N-氰乙基化的邻-甲苯二胺和 N-氰乙基化的间-甲苯二胺，其制备方法及其作为环氧聚合物树脂固化剂的应用。

利用胺如脂肪胺和芳香胺来固化环氧树脂是已知的。例如参见“Handbook of Epoxy Resins” by H. Lee and K. Neville, McGraw
10 Hill Book Co., 1967。当前获得的芳香胺在粘连和复合应用中提供高的 Tg、良好的断裂韧性和优良的化学耐性，但有几点不足。典型地用作环氧树脂固化剂的芳香胺如二苯氨基甲烷(MDA)和二乙基甲苯二胺(DETDA)通常认为是非常有毒的。另外，所述芳香胺的适用期不足以将所述胺看作是潜在固化剂。例如，MDA 和 DETDA 具有非常长、高达
15 12-24 小时的适用期，但未提供潜在固化剂所需要的几天的适用期。而且，所述芳香胺不能与固体的环氧树脂一起用于粉末包衣。

环氧工业已使用很多类型的固化剂混合物来尝试将所需的应用性质最大化，但在大多数情况下损害其他性质。使用添加剂如加速剂、增韧剂、活性稀释剂和非活性稀释剂来将所需的性质最大化，但又
20 破坏其它性质。可获得许多关于该主题的良好参考，包括：以上所引用的 Lee and Neville's, “Handbook of Epoxy Resin”, 和 W.R. Ashcroft, “Curing Agents for Epoxy Resins,” in B. Ellis (ed.). “Chemistry and Technology of Epoxy Resins,” Blackie Academic and Professional, London (1993), pp. 37-73。

25 环氧工业中的其他人已经开发出新的胺来尝试将固化剂性质最佳化。例如，日本专利 2963739 (1999) 中描述了作为液体环氧固化剂的取代-N-苯基-1,3-丙二胺的应用，所述液体环氧固化剂在固化过程中没有 B-期并因此产生完全固化的环氧树脂。其中所描述的取代-N-苯基-1,3-丙二胺由下列化学式表示：

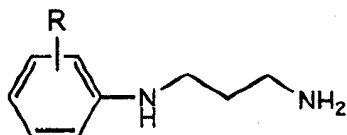
30

10、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(2-氨基-4-甲苯基)-3-氨基丙腈。

11、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(5-氨基-6-甲苯基)-3-氨基丙腈。

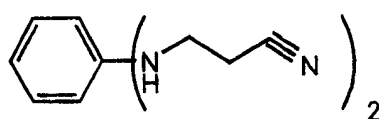
5 12、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(3-氨基-6-甲苯基)-3-氨基丙腈。

13、权利要求 1-6 的任一要求，其中所述 N-氰乙基化甲苯二胺为 N-(3-氨基-4-甲苯基)-3-氨基丙腈。



其中 R 为氢、低级烷基、低级烷氧基或卤素。尽管这些固化剂的合成方法是未公开的，但其他参考中讲授了合成芳香胺的方法。

- 5 例如，欧洲专利 0 067 593 (1982) 中描述了将对-、间-和邻-苯二胺氰乙基化得到 3,3'-(对, 间或邻-苯二亚氨基)-二丙腈：



- 10 EP 0 067 593 中讲授了利用水作为溶剂和利用浓盐酸作为催化剂来获得二氰乙基化产物。

Elderfield 等人, 68 J. Amer. Chem. Soc. 1262 (1949) 中描述了通过将 对-茴香胺和丙烯腈在乙酸中煮沸来合成 β -对-茴香氨基丙腈。

- 15 Cookson 等人, "The Cyanoethylation of Amines and Arsines," J. Chem. Soc. 1949, pp. 67-72 中描述了通过在罐式硫化机中, 在过量乙酸存在下, 将苯胺和丙烯腈的混合物加热至 150°C 来将苯胺氰乙基化, 产生 2-氰乙基化苯胺和二-2-氰乙基化苯胺。所述参考中进一步描述了二苯胺和丙烯腈在过量乙酸存在下, 通过使用催化量细铜粉进行反应产生二苯基-2-氰乙胺。

- 20 Braunholtz 等人, "The Preparation of Bis(2-cyanoethyl) Derivatives of Aromatic Primary Amines, and Their Conversion into 1:6-Diketojulolidines. J. Chem. Soc., 1952, pp. 3046-3051 中描述了苯胺、间-甲苯胺、对-甲苯胺、对-茴香胺和对-氯苯胺在过量乙酸中氰乙基化。

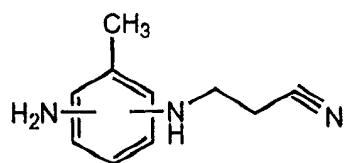
- 25 Braunholtz 等人, "The Preparation of Bis(2-cyanoethyl) Derivatives of Aromatic Primary Amines, and Their Conversion into 1:6-Diketojulolidines. Part II," J. Chem. Soc., 1953, pp. 1817-1824 中描述描述了几种不同的芳伯单胺在过量乙酸中, 通过使

用各种金属催化剂进行氰乙基化选择性地产生一-和二-氰乙基化衍生物。

将本文所引用的所有参考全文引入本文供参考。

发明概述

- 5 本发明提供氰乙基化甲苯二胺、它们的合成方法、包含它们的组合物及其在固化环氧树脂中的应用。在优选的具体实例中，氰乙基化甲苯二胺由下式表示：

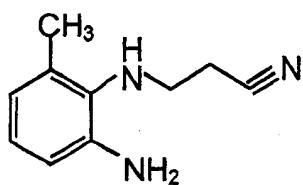


- 10 其中氮原子在芳环中彼此为邻位或间位。

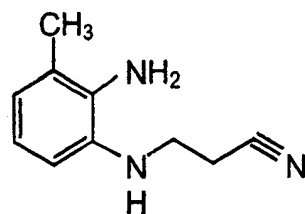
在本发明、整个说明书和权利要求中，术语“氰乙基甲苯二胺”、“氰乙基化甲苯二胺”、“N-(氰乙基)甲苯二胺”和“N-(氰乙基)甲苯二胺”可交替使用。

发明详述

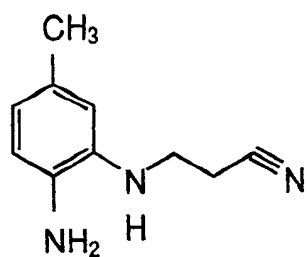
- 15 本发明最优选的氰乙基化甲苯二胺适用于作为环氧树脂固化剂。现已发现其中氮原子在芳环中彼此为邻位或间位的氰乙基化甲苯二胺特别适用于该目的。因此，本发明最优选的氰乙基化甲苯二胺是由下式 I-IV 表示的邻-甲苯二胺的氰乙基化产物：



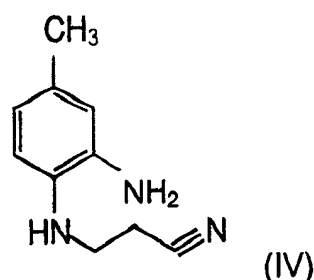
N-(2-氨基-6-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (I)



N-(2-氨基-3-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (II)

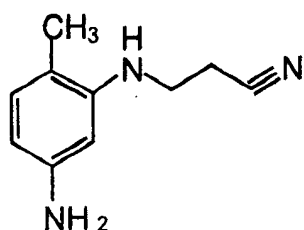


N-(2-氨基-5-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (III)

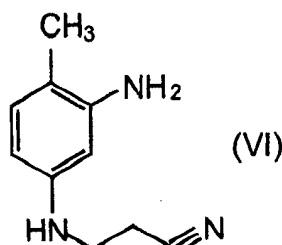


N-(2-氨基-4-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (IV)

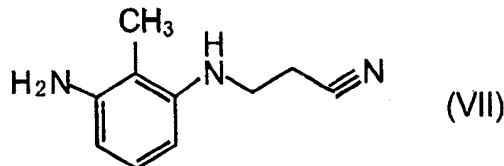
和由下式 V-VII 表示的间-甲苯二胺的氰乙基化产物:



N-(3-氨基-6-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (V)



N-(3-氨基-4-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (VI)



N-(5-氨基-6-甲苯基)-
3-氨基丙腈 (VII)

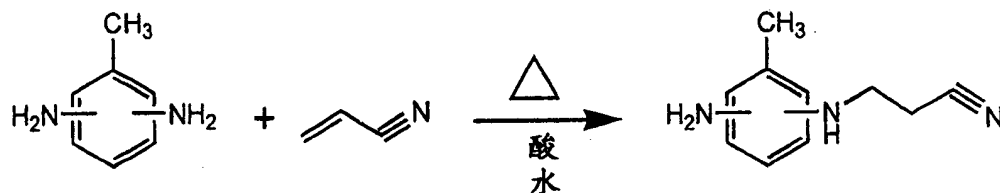
5

上述式 I-IV 是邻-甲苯二胺 (OTD) 的氰乙基化产物。式 I-II 以 2,3-甲苯二胺 (TDA) 为基础并且式 III-IV 以 3,4-TDA 为基础。OTD 的商品异构体混合物典型地为 60/40 2,3-TDA/3,4-TDA。因此,使用商品级 OTD 导致氰乙基化的异构体混合物。

10 上述式 V-VII 是间-甲苯二胺 (MTD) 的氰乙基化产物。式 V 以 2,6-TDA 为基础并且式 VI 和 VII 以 2,4-TDA 为基础。

OTD 的氰乙基化产物可通过将 OTD 与丙烯腈 (ACN) 在升高的温度下,在酸和质子溶剂(例如水)存在下反应来制备,反应时间足以达到所需要程度的氰乙基化产物转化。MTD 的氰乙基化产物可通过将 MTD
15 与 ACN 在升高的温度下,在酸和质子溶剂(例如水)存在下反应来制备,

反应时间足以达到所需要程度的氰乙基化产物转化。下列反应式说明本发明优选的氰乙基化反应。



氰乙基化

- 5 在氰乙基化 OTD 的制备中，可将纯化合物 2, 3-TDA 或 3, 4-TDA 或其异构体混合物，如 60/40 2, 3-TDA/3, 4-TDA 与 ACN 反应。事实上，可使用 TDA 异构体的任何掺合物或混合物。优选的反应物混合物包括商品级 OTD。

- 10 在氰乙基化 MTD 的制备中，可将纯化合物 2, 4-TDA 或 2, 6-TDA 或其异构体混合物，如 80/20 2, 4-TDA/2, 6-TDA 与 ACN 反应。事实上，可使用 TDA 异构体的任何掺合物或混合物。优选的反应物混合物包括商品级 MTD。

- 15 反应物的摩尔比，即 OTD 和/或 MTD 的摩尔数与 CAN 的摩尔数之比可在大约 10:1-1:10 内变化。所使用的摩尔比将影响反应速度和产物分布，但因为终产物要进行纯化，所以终产物的质量不受影响。为了使收率和功效最大化，所需要的摩尔比为 0.95:1.0-大约 1.0:2.0，最佳值大约为 1.0:1.2。

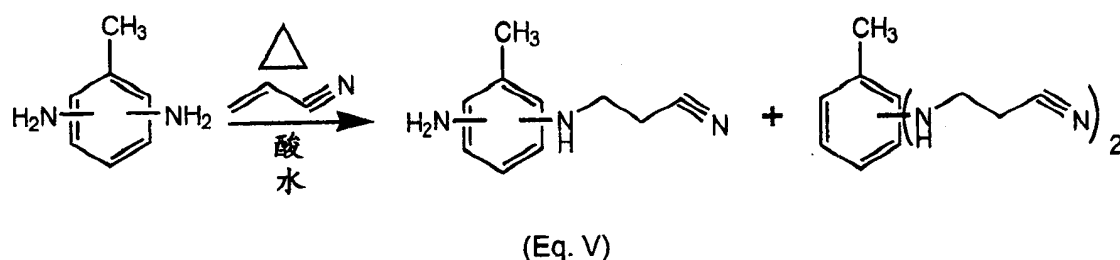
- 20 氰乙基化反应可通过使用至少一种酸催化剂进行。所述酸催化剂可以是任何无机酸、羧酸、超酸或载体上的酸，包括但不限于盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、丙酸、对-甲苯磺酸、三氟甲磺酸和 DuPont 的 Nafion[®] 超酸催化剂，它是珠粒型强酸性树脂，即转化为质子 (H⁺) 型的四氟乙烯和全氟-3, 6-二氧-4-甲基-7-辛烯磺酰氟的共聚物。优选的酸催化剂是盐酸和 Nafion 催化剂并且 Nafion 催化剂是最优选的。

- 25 在氰乙基化反应中，可使用任何质子溶剂，包括但不限于水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇等。

氰乙基化反应可在大约 50℃-150℃ 的温度范围和大约为大气压-900psi (6.21Mpa) 的压力范围内进行。如通过气相色谱 (GC) 测定所

述, 反应时间依赖于反应温度、压力和所需要的反应程度。TDA 与 ACN 的反应不仅可产生一-氰乙基化产物 (CNTDA), 而且产生二-氰乙基化产物 (DCNTDA)。因此, 例如, 在氰乙基化过程的任何时间, 都有未反应的 TDA、CNTDA 和 DCNTDA 存在, 如下列反应式 V 所述:

5



氰乙基化产物的混合物可进行氢化得到氨基丙基化 TDAs, 它也可以用作环氧树脂固化剂。所述氨基丙基化 TDAs 及其制备方法公开于本
 发明者未决的美国专利申请中, 该专利申请具有 the Attorney Docket
 10 No. 06179USA, 名为 “AMINOPROPYL-TOLUENEDIAMINES AND THEIR USE
 AS EPOXY CURING AGENTS”, 并且在与本申请相同的日期申请。

纯化

氰乙基化得到的粗品是起始物质 TDA、所需要的一-氰乙基化
 15 TDA (在 OTD 情况下为氰乙基化 OTD 或 CNOTD, 并且在 MTD 情况下为氰
 乙基化 MTD 或 CNMTD)、二-氰乙基化 TDA 副产物 (DCNOTD 和/或
 DCNMTD)、水和催化剂的浆液混合物。粗品浆液产物有机部分的组成将
 依赖于反应条件、催化剂类型和反应时间。对于 OTD 为基础的反应来
 说, 典型的组成范围为 20/70/10-5/75/20wt.%OTD/CNOTD/DCNOTD。
 20 对于 MTD 为基础的反应来说, 典型的组成范围为 20/70/10-
 5/75/20wt.%OTD/CNMTD/DCNMTD。尽管是令人满意的环氧树脂固化
 剂, 但更优选使用纯化 CNOTD 和/或 CNMTD。该纯化过程可通过本领域
 技术人员已知的任何方法实现, 但优选的方法是简单地用溶剂如甲
 醇、乙醇、丙醇或异丙醇洗涤粗品氰乙基化 TDA, 这也是本领域各种的
 25 方法。非常高纯度的氰乙基化 TDA 可通过将粗品氰乙基化的 TDA 在适
 宜的溶剂, 如以上所列出的那些溶剂中重结晶, 洗涤粗品氰乙基化
 TDA (尽管洗涤和重结晶溶剂不必是相同的) 获得。依赖于洗涤和重结晶

条件, 分析纯化产物, 结果发现, 大约 90-99.9% 的主要杂质为 TDA 和二-氰乙基化 TDA 副产物, 少量为酸催化剂。而且, 这些杂质中没有一种杂质将削弱由该固化剂传递给固化环氧树脂制剂的性能属性。

5 氰乙基化芳香胺作为环氧树脂固化剂的应用

将粗品、纯化的和高纯度级的氰乙基化甲苯二胺与环氧树脂充分混合并加热至引起固化。所使用的化学量优选地为环氧树脂中每当量环氧化物部分需要 0.5N-H 当量 CNTDA - 1.5N-H 当量 CNTDA。更优选地, 所述化学量为每摩尔环氧化物需要 0.9-1.1N-H 当量, 1.0:1.0 的比例是最优选的。

可使用任何环氧树脂, 包括但不限于双酚 A 和/或双酚 F 的二缩水甘油醚。可使用溶剂如醇、酚、脂族烃或芳族烃、酯、醚等。也可以使用反应稀释剂如芳族和脂族缩水甘油醚和酯以及各种类型的填充剂和着色剂。

15 本发明氰乙基化芳香胺是优良的环氧树脂固化剂, 它提供芳香胺固化剂的潜在属性和性能属性, 特别是化学耐性和 Tg。另外, 本发明芳香胺在室温下是固体。

本发明将参考下列实施例更详细地进行说明, 但应该理解, 本发明不受其限制。

20

实施例 1

利用 Nafion 催化剂将 3,4-甲苯二胺氰乙基化

将 3000ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 500 份 3,4-甲苯二胺、436 份去离子水和 3.0 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 80-86℃ 并用在 30 分钟内滴加 322 份 ACN。将该混合物回流 11 小时, 冷却至室温并收集。根据气相色谱 (GC) 分析, 反应混合物的有机相包含 3.2% 丙烯腈、5.4% 3,4-甲苯二胺、80.1% 一-氰乙基化 3,4-甲苯二胺 (CN-3,4-OTD) 和 11.2% 二-氰乙基化 3,4-甲苯二胺 (DCN-3,4-OTD)。将粗品 CN-3,4-OTD 反应混合物过滤, 收集 CN-3,4-OTD 产物, 用乙醇洗涤并风干。得到 80% 收率的 CNOTD (573 克), 其熔点为 124.8℃。根据 GC 分析, CNOTD 包含 0.2% OTD、99.1% CNOTD 和 0.7% DCNOTD。

纯 CN-3, 4-OTD 作为环氧树脂固化剂的应用

将纯 CN-3, 4-OTD 与 Epon 828 环氧树脂混合并通过 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 评价反应热和 T_g 。因此, 将 33.0g CN-3, 4-OTD 加到 100.0g Epon 828 中并利用高剪切搅拌器充分混合 2 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为: 开始温度为 99℃, 最大热度为 145℃, ΔH 为 325 J/g 并且 T_g 为 114℃。

将纯 CN-3, 4-OTD 与 DER 642 固体粉末环氧树脂混合物并通过 DSC 评价反应热和 T_g 。因此, 将 2.92g CN-3, 4-OTD 加到 26.5g DER 624U 中并利用球磨机充分混合 30 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为: 开始温度为 96℃; 最大热度为 145℃, ΔH 为 190 J/g 并且 T_g 为 146℃。

实施例 2

利用盐酸作为催化剂将 60/40 2, 3-/3, 4-OTD 氰乙基化

将 2000ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 523 份 OTD、502 份去离子水和 0.3 份浓盐酸。将该混合物加热至 80-86℃ 并用在 30 分钟内滴加 477 份 ACN。将该混合物回流 28 小时, 冷却至室温并收集。根据气相色谱 (GC) 分析, 反应混合物的有机相包含 15.4% ACN、10.4% OTD、59.8% 一-氰乙基化 2, 3-/3, 4-甲苯二胺 (CNOTD) 和 13.6% 二-氰乙基化 2, 3-/3, 4-甲苯二胺 (DCNOTD)。

实施例 3

利用 Nafion 催化剂将 60/40 2, 3-/3, 4-OTD 氰乙基化

将 2000ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 523.5 份 OTD、505 份去离子水和 1.0 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 80-86℃ 并用在 30 分钟内滴加 477 份 ACN。将该混合物回流 23 小时, 冷却至室温并收集。根据气相色谱 (GC) 分析, 反应混合物的有机相包含 8.8% ACN、19.5% OTD、61.1% CNOTD 和 9.8% DCNOTD。将粗品 CNOTD 反应混合物过滤, 收集 CNOTD 产物, 用乙醇洗涤并风干。得到 54% 收率的 CNOTD (405g), 其熔点为 111.7℃。根据 GC 分析, CNOTD 包含 0.35% OTD、99.65% CNOTD 和 0.0% DCNOTD。

纯 CNOTD 作为环氧树脂固化剂的应用

将纯 CNOTD 与 Epon 828 环氧树脂混合并通过 DSC 评价反应热和 Tg。因此，将 33.0g CNOTD 加到 100.0g Epon 828 中并利用高剪切搅拌器充分混合 2 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为：开始温度为 85.4
5 ℃，最大热度为 147℃， ΔH 为 302 j/g 并且 Tg 为 144℃。

实施例 4

利用 1-丙醇作为溶剂将 3,4-甲苯二胺氰乙基化

将 500ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上磁搅拌棒和搅拌器、温度计、冷
10 凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 104.8 份 3,4-甲苯二胺、
100 份 1-丙醇和 0.3 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 80-86℃ 并
用在 30 分钟内滴加 95 份丙烯腈。将该混合物回流 46 小时，冷却至室
温并收集。根据气相色谱 (GC) 分析，反应混合物的有机相包含 10.3%
15 丙烯腈、25.6% 3,4-甲苯二胺、50.9% 一-氰乙基化 3,4-甲苯二胺和
7.2% 二-氰乙基化 3,4-甲苯二胺。

实施例 5

利用 Nafion 催化剂将 2,4-甲苯二胺氰乙基化

将 5000ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、
20 氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 54.7 份 (0.45mol) 2,4-甲苯二
胺、49.0 份去离子水和 0.3 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 76
℃ 并用在 30 分钟内滴加 47.3 份 (0.9mol) ACN。将该混合物回流 16 小
时，冷却至室温并收集。根据气相色谱 (GC) 分析，反应混合物的有机
相包含 10.7% 丙烯腈、1.7% 2,4-甲苯二胺、71.3% 一-氰乙基化 2,4-
25 甲苯二胺 (CN-2,4-MTD) 和 14.9% 二-氰乙基化 2,4-甲苯二胺 (DCN-
2,4-MTD)。将粗品 CN-2,4-MTD 反应混合物进行相分离除去水层并在
125℃ 下减压干燥。得到 96% 收率的 CN-2,4-MTD (76g)，它是深色的
粘稠液体。粗品 CN-2,4-MTD 的胺值为 312.2meg KOH/g。

粗品 CN-2,4-MTD 作为环氧树脂固化剂的应用

30 将粗品 CN-2,4-MTD 与 Epon 828 环氧树脂混合并通过 DSC 评价反
应热和 Tg。因此，将 3.3g CN-2,4-MTD 加到 10.0g Epon 828 中并利
用高剪切搅拌器充分混合 2 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为：开

始温度为 140℃, 最大热度为 187℃, ΔH 为 374 j/g 并且 T_g 为 116℃。

实施例 6

5 利用 Nafion 催化剂将 80/20 2,4-/2,6-甲苯二胺氰乙基化

将 500ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 55.15 份 (0.45mol) 80/20 2,4-/2,6-甲苯二胺、54.6 份去离子水和 0.26 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 86℃ 并用在 30 分钟内滴加 47.7 份 (0.9mol) ACN。将
10 该混合物回流 24 小时, 冷却至室温、相分离、在 125℃ 下减压干燥并收集。根据气相色谱分析, 粗品氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺反应混合物是深色粘稠液体, 它包含 3.2% 2,4-/2,6-甲苯二胺、70.8% 一-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺和 24.4% 二-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺。

15 粗品 CN-2,4-/2,6-甲苯二胺作为环氧树脂固化剂的应用

将粗品氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺与 Epon 828 环氧树脂混合并通过 DSC 评价反应热和 T_g 。因此, 将 3.3g 氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺加到 10.0g Epon 828 中并利用高剪切搅拌器充分混合 2 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为: 开始温度为 148℃, 最大热度为 194℃, Δ
20 H 为 372 j/g 并且 T_g 为 127℃。

实施例 7

利用 Nafion 催化剂将 80/20 2,4-/2,6-甲苯二胺氰乙基化

将 3000ml 的 4-颈圆底烧瓶安装上机器搅拌器、温度计、冷凝器、氮放气阀和滴液漏斗。将该容器中加入 1033 份 (8.5mol) 80/20 2,4-/2,6-甲苯二胺、1047 份去离子水和 1.0 份 Nafion 催化剂。将该混合物加热至 80-86℃ 并用在 30 分钟内滴加 669 份 (12.6mol) ACN。将该混合物回流 23 小时, 冷却至室温、相分离并收集。根据气相色谱分析, 粗品氰乙基化反应混合物包含 2.1% 2,4-/2,6-甲苯二胺、71.9% 氰乙
25 基化 2,4-/2,6-甲苯二胺和 5.6% 二-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺。
30

氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺的纯化

将粗品氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺用 500ml 水洗涤, 溶解在 1

升 1-丙醇中并过滤除去 Nafion 催化剂。将滤液转移到 3 升圆底烧瓶中，该圆底烧瓶连接有磁搅拌器、温度计、氮排气阀、带有冷凝器的 18 英寸填充柱、真空连接器和收集瓶。将该容器中的内含物缓慢地加热至 125℃，在此过程中蒸馏出 1-丙醇。至 125℃后，将系统的压力缓慢地降低至 10 mm Hg。在 10 mm Hg 下，当蒸馏温度在 180-190℃时获得中心馏份。所获得的中心馏份包含 0.4% 2,4-/2,6-甲苯二胺、98.2% 一-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺和 1.4% 二-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺。半固体纯 2,4-/2,6-甲苯二胺具有 33-60℃的熔点范围。然后，将纯 2,4-/2,6-甲苯二胺在异丙醇中重结晶 2 次，得到熔点为 63℃的紫色结晶固体，根据 GC 分析，它包含 0.0% 2,4-/2,6-甲苯二胺、98.9% 氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺和 1.1% 二-氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺。

纯 CN-2,4-/2,6-甲苯二胺作为环氧树脂固化剂的应用

将纯氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺与 Epon 828 环氧树脂混合并通过 DSC 评价反应热和 Tg。因此，将 3.3g 氰乙基化 2,4-/2,6-甲苯二胺加到 10.0g Epon 828 中并利用高剪切搅拌器充分混合 2 分钟。混合后立即得到的 DSC 数据为：开始温度为 146℃，最大热度为 186℃， ΔH 为 379 J/g 并且 Tg 为 112℃。

尽管已详细地并参考特定实施例描述了本发明，但本领域技术人员显而易见，各种改变和修饰都可以进行，这并不违背本发明精神和范围。