



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073710 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202210889599.3

C07D 301/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.27

C07C 249/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 251/24 (2006.01)

申请公布号 CN 115073710 A

C08G 59/28 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.20

C09D 163/00 (2006.01)

(73) 专利权人 江南大学

(56) 对比文件

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

Xiwei Xu等.High-performance, command-degradable,antibacterial Schiffbase epoxy thermosets:synthesis and properties.《JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A》.2019, 第7卷卷(第第25期期),第15420-15431页.

(72) 发明人 陈明清 姜越 王帅 倪忠斌

施冬健 东为富

审查员 江笑丹

(74) 专利代理机构 无锡承果知识产权代理有限公司 32373

专利代理师 邱奇琦

(51) Int. Cl.

C07D 303/30 (2006.01)

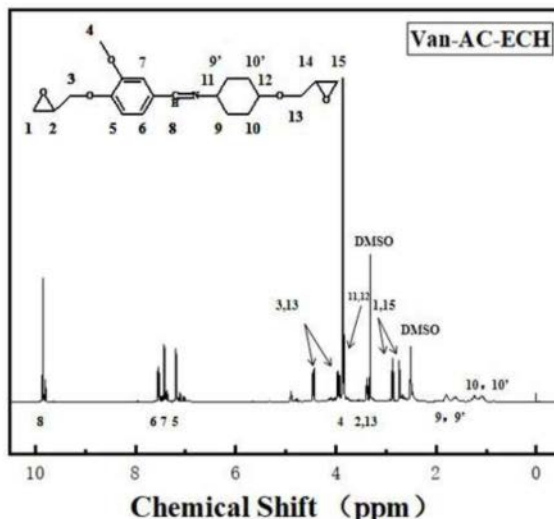
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

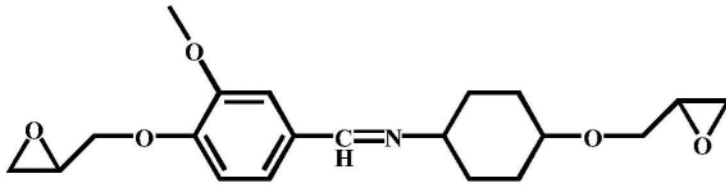
一种香草醛基环氧树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种基于香草醛的可降解、可回收的生物基环氧树脂及其制备方法,属于环氧树脂技术领域。本发明的香草醛基环氧树脂是首先用4-氨基环己醇与香草醛反应,制备得到的化合物再与环氧氯丙烷混合、搅拌,并加入相转移催化剂,滴加NaOH溶液,继续反应静置后对油相萃取,最后经后处理即可制备香草醛基环氧树脂。所制备的环氧树脂中含席夫碱结构的动态键,故兼具了可降解与可回收的优点。同时,该环氧树脂具有较高的交联密度,优异的热稳定性与机械性能。本发明所制备的香草醛基环氧树脂主要来源于生物基单体,成本低,性能优异,在工业、建筑业、日常生活等领域有潜在的应用价值。



1. 一种香草醛基环氧树脂,其特征在于:所述环氧树脂的结构如式(1)所示



式(1)。

2. 权利要求1所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于:所述方法包括如下步骤:

(1) 将香草醛、4-氨基环己醇按比例溶解于溶剂中,在搅拌下于50-80°C下反应1.5-2h,淋洗所得化合物3-5次,之后置于50-60°C干燥,得到产物1;

(2) 将产物1与环氧氯丙烷混合,加入相转移催化剂,在110-130°C下反应12-24h,再冷却至0-15°C,滴加NaOH溶液,继续反应0.5-1h,静置后使用萃取剂对油相萃取,经后处理即可制备所述香草醛基环氧树脂。

3. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中香草醛与4-氨基环己醇的摩尔比为1:1-1.5。

4. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮。

5. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中产物1与相转移催化剂的摩尔比为1:0.025-0.1。

6. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中产物1与环氧氯丙烷的摩尔比为1:8-20。

7. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于,所述步骤(2)所述的相转移催化剂选自苄基三乙基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基硫酸氢铵、三新基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵其中任意一种或多种,产物1与相转移催化剂的摩尔比为1:0.025-0.1。

8. 根据权利要求2所述的香草醛基环氧树脂制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的萃取剂为二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯中的一种或几种。

9. 权利要求1所述的香草醛基环氧树脂或权利要求2-8中任一项所述制备方法制得的香草醛基环氧树脂的应用,其特征在于:该环氧树脂应用于胶黏剂、涂料、电子器件封装及航空航天领域。

## 一种香草醛基环氧树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及一种可降解、可回收的香草醛基环氧树脂及其制备方法,属于环氧树脂技术领域。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂作为最常见的一种热固性树脂,具有出色的热力学性能,被广泛应用于胶黏剂,涂料,电子器件封装及航空航天等领域。但大多数环氧树脂都属于石油资源,双酚A系列环氧树脂占据了百分之九十以上,由于废弃的环氧树脂不可降解,对环境造成极大的污染。同时研究表明双酚型A环氧树脂会严重干扰人体内分泌功能,多国已明令禁止将双酚型A环氧树脂用于食品包装相关的产品中。因此,开发生物来源且可降解的环氧树脂极为重要。

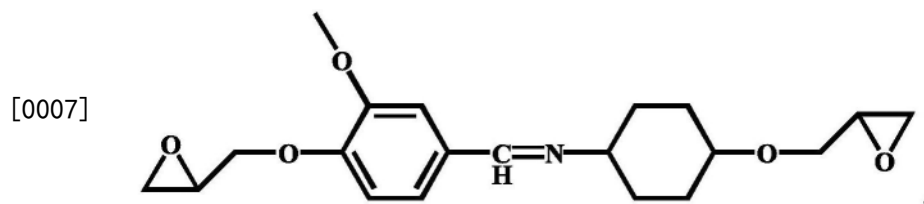
[0003] 目前所开发的生物基环氧树脂合成基体主要有:植物油,松香,木质素衍生物等。以植物油为基体的环氧树脂主要为环氧大豆油,环氧大豆油已可以大规模生产,但由于其含有较多的脂肪链,导致环氧树脂的热力学性能较差。以松香为基体制备的环氧树脂因含有氢菲环,刚性结构较多,导致树脂韧性较差。香草醛作为一种木质素衍生物,提取香草醛已经可以商业化,价格低廉,对其进行结构设计,引入动态键,可以实现生物基可降解环氧树脂的制备。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明申请人提供了一种可降解、可回收的香草醛基环氧树脂及其制备方法。

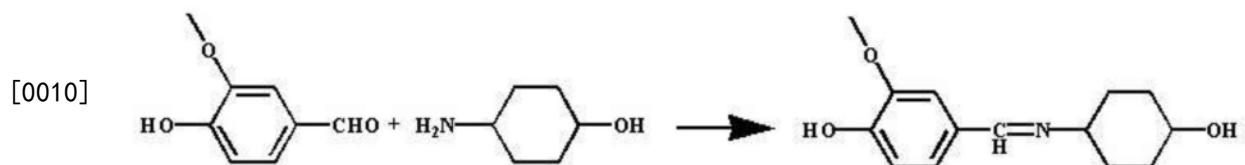
[0005] 本发明使用4-氨基环己醇对绿色来源的香草醛进行化学改性,合成了具有动态可逆键的席夫碱结构,之后与环氧氯丙烷进行反应制备生物基可降解的环氧树脂,制得的环氧树脂的力学性能优异,兼具了可降解与可回收的优点。

[0006] 一种可香草醛基环氧树脂,其结构如下:

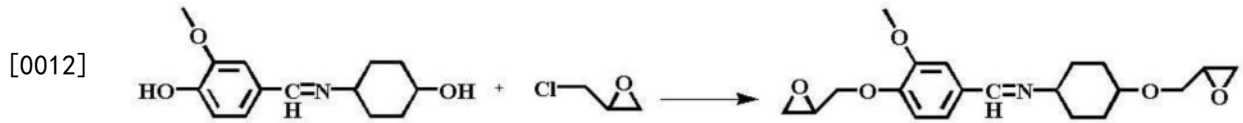


[0008] 所述香草醛基环氧树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 将香草醛、4-氨基环己醇按比例溶解于溶剂中,在搅拌下于50-80°C下反应1.5-2h,淋洗所得化合物3-5次,之后置于50-60°C干燥,得到产物1;



[0011] (2) 将产物1与环氧氯丙烷混合,加入相转移催化剂,在110-130°C下反应12-24h,再冷却至0-15°C,滴加NaOH溶液,继续反应0.5-1h,静置后使用萃取剂对油相萃取,经后处理即可制备所述香草醛基环氧树脂。



[0013] 所述步骤(1)中香草醛与4-氨基环己醇的摩尔比为1:1-1.5。

[0014] 所述步骤(1)中的溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮;所述淋洗为本领域常规操作,比如可以用无水乙醇淋洗3-5次。

[0015] 所述步骤(2)中的相转移催化剂选自四丁基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、四丁基硫酸氢铵、三新基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵等其中任意一种或多种,产物1与相转移催化剂的摩尔比为1:0.025-0.1;产物1与环氧氯丙烷的摩尔比为1:8-20;所述步骤(2)的萃取剂为二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯中的一种或几种;所述后处理为本领域常规后处理。

[0016] 此外,本发明还包括一种香草醛基环氧树脂的应用,主要应用于胶黏剂、涂料、电子器件封装及航空航天等领域。

[0017] 本发明制备的香草醛基环氧树脂具有以下特点:(1)操作简单,条件温和,有利于工业化生产;(2)本发明得到的生物基可降解环氧树脂固化便捷,可通过浇筑的方式定型,拓宽了应用领域,提高了实用性;(3)本发明得到的生物基可降解环氧树脂引入具有可逆的动态键,使得固化后的网络结构在酸性条件下可以快速裂解;(4)本发明得到的生物基可降解环氧树脂可以通过高温高压的方式进行回收,且回收效率较高。

## 附图说明

[0018] 图1为本发明制得的环氧树脂的核磁共振氢谱图。

[0019] 图2为本发明制得的环氧树脂与市售双酚A环氧树脂力学性能对比的拉伸曲线图。

[0020] 图3为本发明制得的环氧树脂与市售双酚A环氧树脂的快速降解图。

[0021] 图4为本发明制得的环氧树脂回收后与原树脂力学性能对比的拉伸曲线图(同上)。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0023] 实施例1

[0024] 步骤(1)将45.6g(0.3mol)香草醛与34.5g(0.3mol)4-氨基环己醇200ml乙醇中。

[0025] 混合加热并保温50°C,机械搅拌200转/min,搅拌时间2h。然后将温度降低至40°C,进行固液分离,收取下层固体,并用无水乙醇淋洗3次,之后置于50°C烘箱中干燥得到产物1。

[0026] 步骤(2)在500ml三口烧瓶中加入24.9g(0.1mol)产物1,再加入92.5g(1mol)环氧氯丙烷、1.6g的四丁基溴化铵,保温130°C。机械搅拌12h,300转/min。然后降温至0°C,加入50g氢氧化钾水溶液(50wt%),继续机械搅拌1h,300转/min。再加入200ml二氯甲烷,搅拌

1min,300转/min,取下层油状液体,用去离子水洗涤3次。再加入30g无水硫酸镁,搅拌静置5min,进行固液分离,取上层液体,再减压蒸馏得到生物基可降解环氧树脂1。

#### [0027] 实施例2

[0028] 步骤(1)将45.6g(0.3mol)香草醛与37.9g(0.33mol)4-氨基环己醇溶于200ml乙醇中。混合加热并保温80℃,机械搅拌200转/min,搅拌时间1.5h。然后将温度降低至40℃,进行固液分离,收取下层固体,并用无水乙醇淋洗3次,之后置于50℃烘箱中干燥。

[0029] 步骤(2)在500ml三口烧瓶中加入24.9g(0.1mol)步骤(1)所得产物,再加入92.5g(1mol)环氧氯丙烷、3.2g的四丁基溴化铵,保温130℃。机械搅拌12h,300转/min。然后降温至0℃,加入50g氢氧化钾水溶液(50wt%),继续机械搅拌1h,300转/min。再加入200ml二氯甲烷,搅拌1min,300转/min,取下层油状液体,用去离子水洗涤3次。再加入30g无水硫酸镁,搅拌静置5min,进行固液分离,取上层液体,再减压蒸馏得到生物基可降解环氧树脂2。

#### [0030] 实施例3

[0031] 步骤(1)将45.6g(0.3mol)香草醛与51.7g(0.45mol)4-氨基环己醇溶于200ml乙醇中。混合加热并保温50℃,机械搅拌200转/min,搅拌时间2h。然后将温度降低至40℃,进行固液分离,收取下层固体,并用无水乙醇淋洗3次,之后置于60℃烘箱中干燥。

[0032] 步骤(2)在500ml三口烧瓶中加入24.9g(0.1mol)步骤(1)所得产物,再加入185g(2mol)环氧氯丙烷、2g的四丁基硫酸氢铵,保温110℃。机械搅拌24h,300转/min。然后降温至0℃,加入50g氢氧化钾水溶液(50wt%),继续机械搅拌1h,300转/min。再加入200ml二氯甲烷,搅拌1min,300转/min,取下层油状液体,用去离子水洗涤3次。再加入30g无水硫酸镁,搅拌静置5min,进行固液分离,取上层液体,再减压蒸馏得到生物基可降解环氧树脂3。

#### [0033] 实施例4

[0034] 步骤(1)将45.6g(0.3mol)香草醛与34.5g(0.3mol)4-氨基环己醇溶于200ml乙醇中。混合加热并保温50℃,机械搅拌200转/min,搅拌时间2h。然后将温度降低至40℃,进行固液分离,收取下层固体,并用无水乙醇淋洗3次,之后置于50℃烘箱中干燥。

[0035] 步骤(2)在500ml三口烧瓶中加入24.9g(0.1mol)步骤(1)所得产物,再加入185g(2mol)环氧氯丙烷、2.4g的苄基三乙基氯化铵,保温130℃。机械搅拌12h,300转/min。然后降温至15℃,加入50g氢氧化钾水溶液(50wt%),继续机械搅拌1h,300转/min。再加入300ml乙酸乙酯,搅拌1min,300转/min,取下层油状液体,用去离子水洗涤3次。再加入30g无水硫酸镁,搅拌静置5min,进行固液分离,取上层液体,再减压蒸馏得到生物基可降解环氧树脂4。

#### [0036] 实施例5

[0037] 步骤(1)将45.6g(0.3mol)香草醛与34.5g(0.3mol)4-氨基环己醇溶于200ml乙醇中。混合加热并保温50℃,机械搅拌200转/min,搅拌时间2h。然后将温度降低至40℃,进行固液分离,收取下层固体,并用无水乙醇淋洗3次,之后置于50℃烘箱中干燥。

[0038] 步骤(2)在500ml三口烧瓶中加入24.9g(0.1mol)步骤(1)所得产物,再加入92.5g(1mol)环氧氯丙烷、1.6g的四丁基溴化铵,保温130℃。机械搅拌12h,300转/min。然后降温至0℃,加入50g氢氧化钾水溶液(50wt%),继续机械搅拌1h,300转/min。加入500ml去离子水,收集下层油状液体,并用水继续洗涤3次,对液体进行分离,得到黄色液体。再用300ml丙酮溶解所述黄色液体,并在正己烷中沉淀,收集下层液体。然后加入50g无水硫酸镁,搅拌静

置5min,进行固液分离,取上层液体,再减压蒸馏得到黄色生物基可降解环氧树脂5。

[0039] 效果例1

[0040] 在5967X万能试验机上对本发明实施例1的环氧树脂和市售双酚A(北京伊诺凯科技有限公司)室温拉伸性能进行了测试,环氧树脂尺寸均为30mm(长度)5mm(宽度)2mm(厚度),拉伸速率为10mm/min。

[0041] 效果例2

[0042] 本发明实施例2制得的环氧树脂与市售双酚A环氧树脂的快速降解图,上数第一行为本发明的环氧树脂(溶剂为0.1mol/L的盐酸与丙酮,1比1混合溶液)。

[0043] 效果例3

[0044] 本发明实施例3制得的环氧树脂回收后与原环氧树脂力学性能对比的拉伸曲线图,环氧树脂尺寸为30mm(长度)5mm(宽度)2mm(厚度),拉伸速率为10mm/min。

[0045] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不限于此,基于本发明创造构思下任何形式的演变和改进都属于本发明保护的范围。

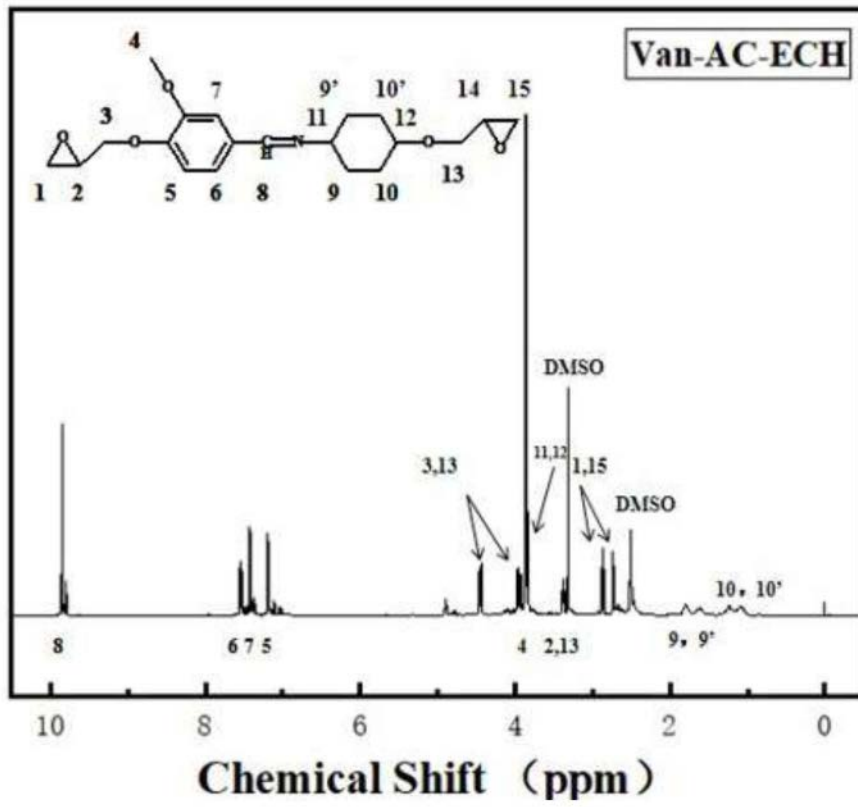


图1

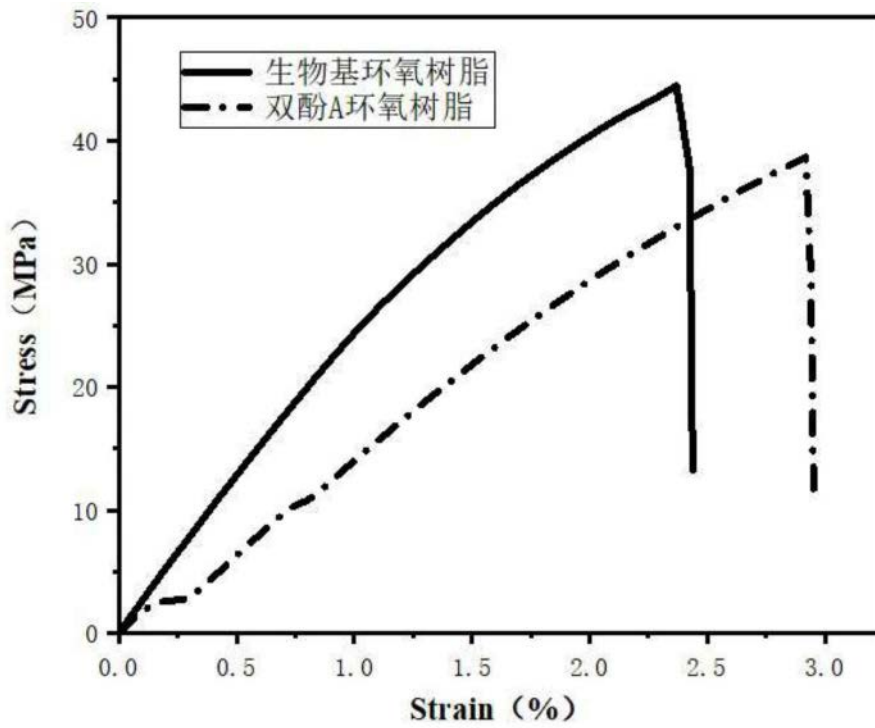


图2

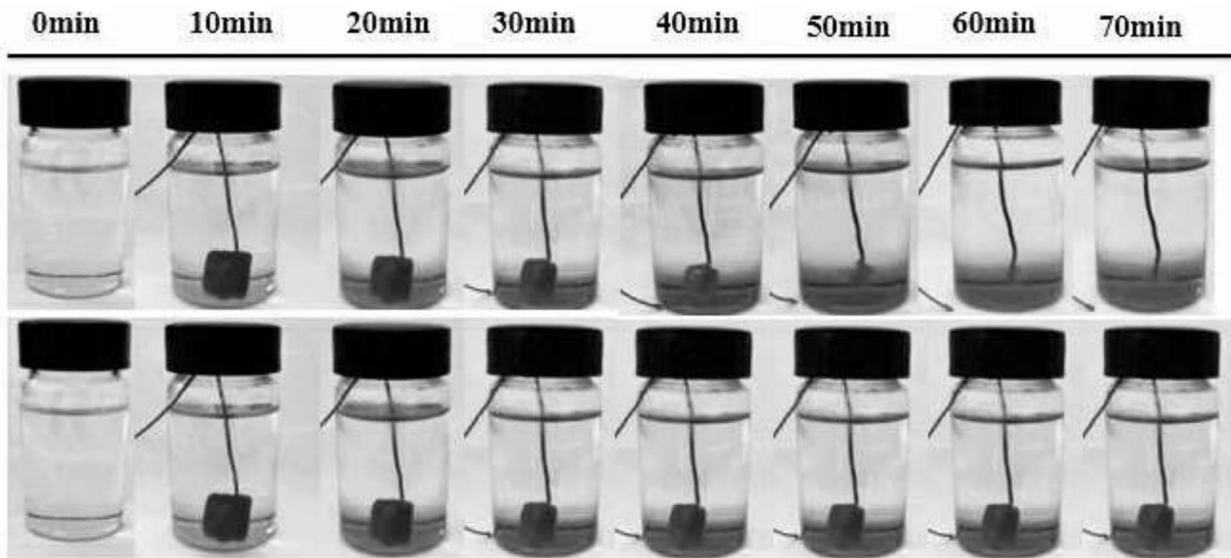


图3

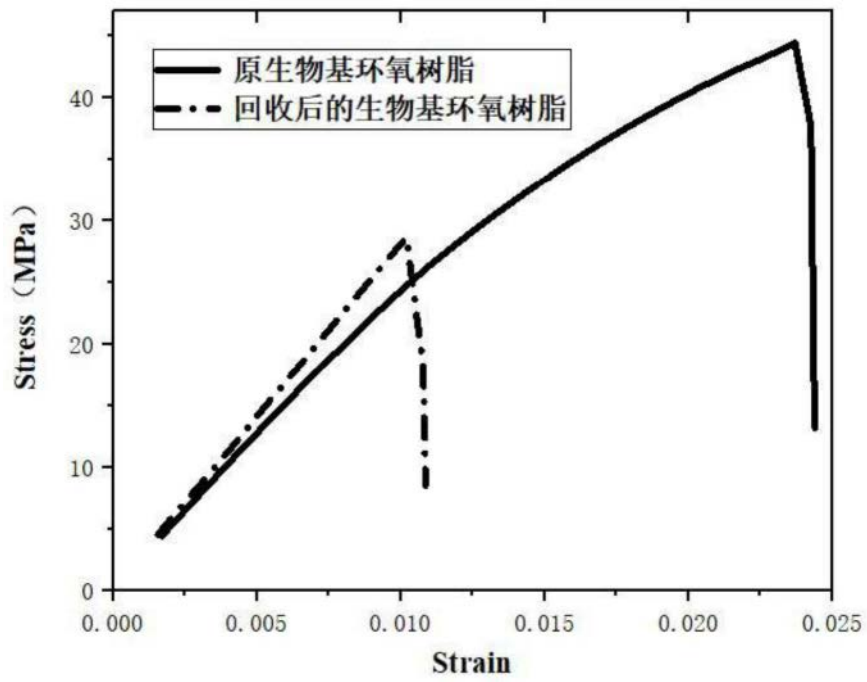


图4