



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903436 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 27

(21) 申请号 200880121547. X

(22) 申请日 2008. 12. 10

(30) 优先权数据

61/014, 823 2007. 12. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/010453 2008. 12. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080209 EN 2009. 07. 02

(73) 专利权人 考格尼斯知识产权管理有限责任

公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 佐藤节夫 谢莱什·C·沙

拉米罗·C·比诺 罗伯特·M·穆恩

阿纳尔多·费雷拉

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C08G 59/18 (2006. 01)

C08G 59/50 (2006. 01)

C08G 59/56 (2006. 01)

C08G 59/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4751278 A, 1988. 06. 14, 实施例 5, 说明书第 2 列第 57 行 - 第 3 列第 12 行.

审查员 马骅

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

酚烷基胺和成盐的胺混合物用作环氧树脂固化剂

(57) 摘要

本发明涉及环氧树脂固化剂, 其包含酚烷基胺 (phenalkamine) 与成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物混合形成的环氧树脂固化剂, 其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物中至少三分之一的伯氨基是封闭的。

1. 环氧树脂固化剂,其为:

酚烷基胺与成盐的多元胺或成盐的多元胺-环氧加成物混合形成的环氧树脂固化剂,其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺-环氧加成物中至少三分之一的伯氨基是封闭的。

2. 根据权利要求1所述的固化剂,其中二分之一的所述伯氨基是封闭的。

3. 制备环氧树脂固化剂的方法,包括下列步骤:

提供酚烷基胺;以及

将酚烷基胺与成盐的多元胺或成盐的多元胺-环氧加成物混合以形成环氧树脂固化剂,其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺-环氧加成物中至少三分之一的伯氨基是封闭的。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺-环氧加成物中二分之一的伯氨基是封闭的。

酚烷基胺和成盐的胺混合物用作环氧树脂固化剂

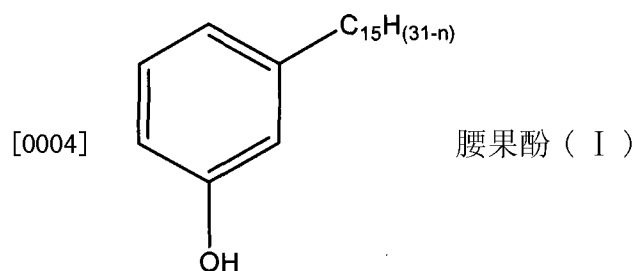
发明领域

[0001] 总体而言,本发明涉及酚烷基胺 (phenalkamine) 和成盐 (salted) 的胺混合物,更具体地,本发明涉及作为环氧树脂固化剂的酚烷基胺和成盐的胺混合物,其适合在低温固化条件下固化环氧树脂。

背景技术

[0002] 酚烷基胺,又叫酚醛胺、腰果酚,是环氧固化剂,由腰果酚 (cardanol)、甲醛和有机二元胺形成。腰果酚是从腰果壳油 (CNSL, cashew nut shell liquid) 制备的。酚烷基胺可以经曼尼希反应制备,通过缩合 1 摩尔的烷基苯酚和 2 摩尔的甲醛和 2 摩尔的多元胺 (polyamine) 得到低分子量的聚合物。多元胺可以为芳香族的或脂肪族的。工业上,乙二胺和二亚乙基三胺分别用来制备 Cardolite NC541 和 Cardolite NC 540。

[0003] 酚烷基胺是腰果酚 (I) 与脂肪族 (伯或仲) 胺和甲醛的反应产物 (缩合产物),其中腰果酚在化学上是 C_{15} 烷基苯酚,是从 CNSL 得到的油的主要成分。

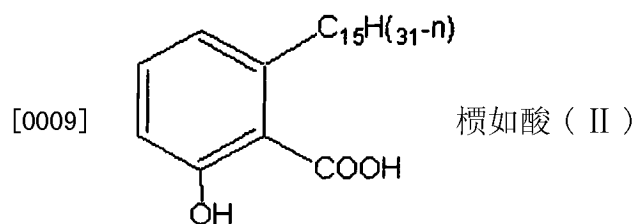


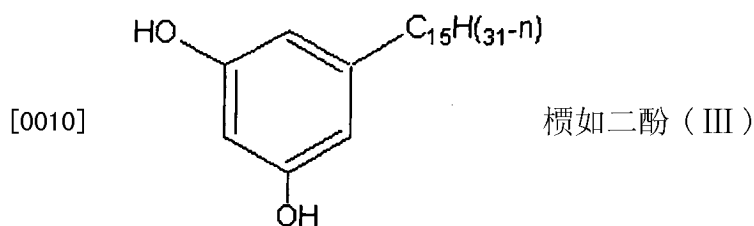
[0005] 其中 $n = 0, 2, 4, 6$ (双键数量的 2 倍)

[0006] 缩合步骤如下:首先,在至少存在催化剂量的胺的条件下,向反应中加入甲醛,由此制备出烷基 C_{15} 苯酚羟甲基预聚物;接着,与多元胺缩合,释放出水。合成时的反应温度应低于 90°C ,从而将颜色的产生降到最低。

[0007] 关于酚烷基胺的更多信息可以参见出版物:Zhishen Dat 等人,“Phenalkamines: Multipurpose Epoxy Curing Agent”;Cardolite Corporation, Newark, New Jersey, USA; Reprint EPI-ERF Conference, September 1994。

[0008] 粗制 CNSL (crude CNSL) 主要含有桉如酸 (anacardic acid) (II)。在存在酸时蒸馏 CNSL 得到了如下组合物:其主要含有腰果酚,并含有作为二次产物的桉如二酚 (cardol) (III),参见,例如, U. S. 专利 6, 262, 148 和 U. S. 专利 6, 229, 054。已经发现,蒸馏粗制 CNSL 得到了如下组合物:其主要含有腰果酚,并含有作为二次产物的桉如二酚和少量的 2- 甲基桉如二酚和桉如酸。





[0011] 如此得到的二酚 / 二酚混合物在工业上具有以下三个缺点：

[0012] (1) 蒸馏粗制 CNSL 的工艺方法会因为聚合反应而损失部分腰果酚，从而腰果酚在馏出物中的最终产率仅为 50 ~ 60%；(2) 初始的浅黄色腰果酚 / 二酚混合物在储存期间发生变化，颜色快速变成棕色，这是由于二酚的存在；以及 (3) 由腰果酚 / 二酚混合物得到的产品在储存期间也会发生不期望的颜色变化。

[0013] 所得产物是有效的环氧树脂固化剂，但是其为深色的，加德纳色度 (Gardner scale) 大于 12。现存产品中的深颜色是由于杂质所造成的，杂质包括二酚 (二羟基烷基苯酚)，其导致快速聚合和氧化反应，从而导致在储存期间或酚烷基胺制备期间产生着色体的前体。目前的制造工艺没有将二酚杂质分离至令人满意的程度从而不加深颜色。此外，在低温下，即在 0 摄氏度时，固化速度缓慢。

[0014] 因此，对在低温下有效固化的环氧树脂固化剂一直都存在着需求。

发明内容

[0015] 简而言之，本发明的一个方面涉及的环氧树脂固化剂包含：酚烷基胺与成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物混合形成的环氧树脂固化剂，其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物中至少三分之一的伯氨基是封闭 (blocked) 的。

[0016] 根据本发明的另一个方面，制备环氧树脂固化剂的方法包括下列步骤：提供酚烷基胺；以及，将酚烷基胺与成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物混合以形成环氧树脂固化剂，其中所述成盐的多元胺或成盐的多元胺 - 环氧加成物中至少三分之一的伯氨基是封闭的。

[0017] 根据本发明的再一个方面，低温固化环氧树脂的方法包括如下步骤：将本文所述的固化剂添加至环氧树脂中，其中固化发生在约 -10°C ~ 约 25°C 的温度条件下。

[0018] 如本文中所使用的，术语“包含”、“含有”、“包括”、“有”、“具有”、“带有”或任何其他变化形式，均表示可能包括其他元素或组成。例如，包括一系列元素的工艺、方法、物品或设备不一定必须限定于明确列出的元素，而是可以包括该工艺、方法、物品或设备中其他固有的或者未明确列出的元素。此外，除非明确地指出相反含义，术语“或”是指包含关系的“或”而不是排斥关系的“或”。例如，下列任一种情况都满足条件 A “或” B：A 为真（包含）且 B 为假（不含）；A 为假（不含）且 B 为真（包含）；A 和 B 都为真（均包含）。

[0019] 在本文中使用的术语“一”或“一种”用来描述指本发明的元素和组成，是为了方便读者以及提供本发明的概念而使用的。“一”或“一种”的使用应当理解为包括一个或至少一个。此外，单数形式也包括复数，除非指出相反的意思。例如，含有“一化合物”的组合物包括含有至少一个或多个化合物。

[0020] 根据本发明的一个方面，酚烷基胺是用基本上纯的腰果酚制备的。腰果酚的制备如下：通过蒸馏从粗制 CNSL 中基本上除去寡聚物（分子量为 1000 ~ 3000），蒸馏方法包括

短程蒸馏（快速完成蒸馏过程以抑制或最小化次生反应 (secondary processes)，例如聚合反应或氧化反应）。蒸馏期间，约 15 重量%至 20 重量%的 CNSL 以寡聚物的形式除去。

[0021] 短程蒸馏可以按照下述步骤进行。第一步：首先在 150℃～200℃的温度和 1～5mmHg 的压力下蒸馏除去 2 重量%～5 重量%（基于所使用的 CNSL），接着在 220℃～260℃的温度和 1～5mmHg 的压力下蒸馏除去主要馏分。该主要馏分（第一步得到的馏出物）称为粗制腰果酚。第二步：来自第一步的馏出物与硼酸 (H_3BO_3) 反应，将存在的二羟酚 (dihydric phenol) 转化为相应的硼酸酯。来自第一步的粗制腰果酚比硼酸的摩尔比可以调节为 3 : 0.07～3 : 0.1 的比例。反应温度可以调节为约 120℃～约 150℃的范围。反应时间为 30～90 分钟。反应期间形成的水可以连续地从系统中除去。根据第一步的粗制腰果酚中存在的桉如二酚，按照化学计量的比例使用硼酸。第三步：通过蒸馏除去第二步混合物中的低沸点成分，而分子量相对较高的硼酸酯仍留在残余物中。蒸馏可以在短程蒸馏条件下或在常规精馏条件下在真空进行。

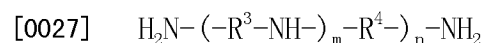
[0022] 如有需要，第三步的主要馏分可以用少量的吸附剂和 / 或还原剂进行处理。合适的还原剂的实例包括但不限于：连二亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_4$)、焦亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_5$)、硼氢化钠 ($NaBH_4$)、氢化铝锂 ($LiAlH_4$)、氯化锡 ($SnCl_2$) 或硅酸镁。合适的吸附剂的实例包括但不限于：硅酸镁或化学性质相当的化合物 (chemically-equivalent compound)。吸附剂或还原剂的用量可以为 0.1 重量%～5 重量%（基于第三步中所得的主要馏分）。

[0023] 或者，第二步中的馏出物可以与乙酸酐反应，以结合不期望的发色团 (chromophore)。基于馏出物，乙酸酐的用量可以为约 1 重量%～5 重量%，反应温度可以调节为约 50℃～70℃。形成的乙酸可以从系统连续地除去（气提除去 (stripped off)）。对所得混合物进行精馏。

[0024] 具有多于 6 个理论塔板的精馏塔可以用于精馏。在一个实施方式中，典型的具有塔顶、精馏段、进料板、提馏段 (stripping section) 和塔底的精馏塔用于连续精馏。在塔的上部（顶部）除去腰果酚，在下部（底部）除去桉如二酚。为了避免过热，在下述条件下进行蒸馏：精馏塔的塔顶温度范围为 180℃～210℃ / 0.5～1.5mmHg，精馏塔的塔底为 230℃～260℃ / 1.5～3mmHg。精馏塔底部的产物流含有的馏分富含桉如二酚，只含有少量的腰果酚和乙酸酯。

[0025] 根据本发明的一个方面使用的腰果酚具有大于 98% 的纯度，其中桉如二酚小于 0.2%。通过使用基本不含桉如二酚的高纯度腰果酚与成盐的多元胺或多元胺-环氧加成物混合，由于桉如二酚的存在量减少，所以混合物粘度更低。

[0026] 根据本发明的一个方面，多元胺可以为具有两个或更多个伯胺官能团的任意胺，所述胺除了具有两个或更多个伯氨基之外还具有仲胺官能团。合适的二元胺和多元胺由下式表示：



[0028] 其中， R^3 和 R^4 为两价的烃基，具有 2～20 个碳原子， m 和 n 为 0～5 的整数，其中 $m+n$ 的和至少为 1。该烃基可以为支链的或直链的亚烷基、脂环族基团，或者含有芳香族基团，条件是所连接的胺为脂肪族伯胺或脂肪族仲胺。

[0029] 二元胺和多元胺的实例包括但不限于：亚乙基胺类 (ethyleneamines) 如 1,2- 乙二胺 (EDA)、N-(2- 氨基乙基)-1,2- 乙二胺 (DETA)、N,N- 双 (2- 氨基- 乙基)-1,2- 乙二胺

(TETA)、N-(2-氨基乙基)-N'-[(2-氨基-乙基)氨基-乙基]-1,2-乙二胺 (TEPA)、氨基乙基哌嗪和高级聚亚乙基多元胺、1,3-苯二甲胺 (MXDA-间苯二甲二胺)、1,3-环己烷二甲胺 (1,3-BAC)、1,2-二氨基环己烷 (DACH)、降冰片烷二胺 (norbornanediamine)、异佛尔酮二胺、5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺 (IPDA)、三甲基六亚甲基二胺 (TMD)、1,3-戊烷二胺 (DYTEK™ EP)、2-甲基-1,5-戊烷二胺 (DYTEK™ A)、1,6-己二胺 (HMDA) 和 4,4'-二氨基二环己基甲烷 (PACM)。

[0030] 适合制备多元胺-环氧加成物的环氧官能性物质包括但不限于：双酚 A 环氧树脂，包括环氧当量为 170-525 的双酚 A 的二缩水甘油醚；双酚 F 环氧树脂，包括环氧当量为 156-190 的双酚 F 的二缩水甘油醚；双酚 F 环氧酚醛清漆树脂；甲酚环氧酚醛清漆树脂；以及各种单-、二-和三-官能的反应性环氧“稀释剂”，例如丁基缩水甘油醚、C₈₋₁₀ 烷基缩水甘油醚、C₁₂₋₁₃ 烷基缩水甘油醚、C₁₂₋₁₄ 烷基缩水甘油醚、甲基苯基缩水甘油醚 (cresyl glycidylether)、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚以及间苯二酚二缩水甘油醚。环氧官能性物质与二元胺或多元胺反应形成多元胺-环氧加成物。该反应可以在 20℃~80℃ 的温度或更高的温度下进行，这取决于反应物的选择。加成物可以通过传统的方法制备。

[0031] 用作酚烷基胺环氧固化剂改性剂的成盐的胺是至少三分之一的伯氨基经由与环氧部分 (epoxy) 反应而封闭的胺，或者是通过加入酸式供氢基团而成盐的胺。已经发现这种对胺官能性环氧固化剂的改性能够有效地防止其与大气中二氧化碳和水分 (moisture) 反应而生成碳酸氢盐或氨基甲酸盐 (carbamate)，而这种反应的特征是胺的“泛白 (blush)”。这些固化剂在与环氧树脂和其他环氧官能性物质反应时还表现出快速固化响应，通过选择合适的组分，与先前所达到的水平相比，这个系统在显著低的温度下展现出优异的固化特性。如果通过二元胺和 / 或多元胺与环氧树脂或其他环氧官能性物质反应所制备的胺加成物进一步与足量的酸式供氢基团反应以封闭或“盐化”大部分或全部剩余伯氨基的至少三分之一，或者说约一半，那么如此制备的固化剂也不会与大气中的二氧化碳或水分反应，也展现出出色的低温固化特性。

[0032] 本发明的固化剂以固化环氧树脂的有效量存在。由于本发明固化剂提供了快速的固化速度，因此加速剂 (accelerator) 就不是必需的，但是也可以使用加速剂来进一步增加环氧树脂系统的固化速度。可以使用各种胺相容性加速剂，条件是这些加速剂溶于固化剂。合适的加速剂的实例包括但不限于：2,4,6-三-(二甲基氨基甲基)苯酚、N,N-二-乙基乙醇胺和 N,N-二甲基苄胺。加速剂的浓度可以为 0.1%~10%，基于固化剂的重量。

[0033] 可固化的环氧树脂可以具有 1,2-环氧等价物 (1,2-epoxy equivalency)，其每个分子有一个或多个、优选平均约 1.5 个或更多环氧基团。环氧树脂可以为饱和或不饱和的、直链或支链的、脂肪族的、脂环族的、芳香族的或杂环族的，也可以具有实质上不干扰固化反应的取代基，例如溴。环氧树脂可以为单体的或聚合的、液体的或固体的，但是优选在室温下为液体。

[0034] 合适的环氧树脂包括缩水甘油醚，其由环氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 与含有至少一个、优选两个或更多个羟基的化合物在碱性反应条件下发生反应而制备。合适的环氧树脂的实例包括但不限于：多羟基酚的多缩水甘油醚、环氧酚醛清漆树脂或类似的缩水甘油酸酯化 (glycidated) 的多酚醛树脂、醇、二醇或多二醇 (polyglycol) 的多缩水甘油醚以

及多羧酸的多缩水甘油酯 (polyglycidyl ester)。

[0035] 特别合适的环氧树脂是基于多羟基酚的多缩水甘油醚。多羟基酚的多缩水甘油醚可以通过以下方式制备,例如:在碱的存在下,环氧卤丙烷与多羟基酚发生反应。合适的多羟基酚的实例包括但不限于:2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚-A)、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷;1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷、双(2-羟基-1-萘基)甲烷、1,5-二羟基萘和1,1-双(4-羟基-3-烷基苯基)乙烷。合适的多羟基酚还可以从酚与醛的反应得到,所述醛例如甲醛(此时得到双酚F)。这些多羟基酚的多缩水甘油醚与酚类化合物(如双酚A)的融合产物(fusion product)也适合作为环氧树脂,例如那些在U.S. 专利 3,477,990 和 U.S. 专利 4,734,468 中记载的产物。优选的环氧树脂的市购实例包括:从Hexion Specialty Chemicals 获得的**EPON®** Resins 862、828、826、825 和 1001,从Dow Chemical Company 市购的环氧树脂,例如DER™330、331、354、661 和 671。

[0036] 环氧树脂还可以与以下物质混合:脂肪醇或芳香醇、二醇或聚二醇的缩水甘油醚,或者一元羧酸的缩水甘油酯。其实例包括但不限于:丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚和新癸酸的缩水甘油醚。缩水甘油醚和酯可以以1%~50%的量与环氧树脂混合,从而影响润湿特性、粘性、柔性、粘附特性和其他性质。**EPON®** Resins 815、813 和 8132(从Hexion Specialty Chemicals 获得)以及DER™324(从Dow Chemical Company 获得)是含有这些改性剂的环氧树脂的实例。

[0037] 为了进一步方便在各种环境中的加工、应用和使用,固化剂或环氧树脂系统可以用少量的相容性溶剂稀释,这类溶剂包括但不限于:脂肪族或芳香族烃类、醇、二醇醚、酮和酯。

[0038] 本发明一个方面涉及的固化剂的组分,即酚烷基胺和成盐的胺,根据所需的用途可以按95:5、90:10 和 80:20 的比例存在。

[0039] 固化剂可以含有辅料和添加剂,例如流动调节助剂、消泡剂或防流淌剂。根据应用目的,其他添加剂可以包括颜料、增强剂、填料、弹性体、稳定剂、补充剂(extender)、增塑剂或阻燃剂。还可以存在实质上不影响组合物基本特性和功效的其他常规添加剂。

[0040] 环氧树脂固化组合物可以用于各种用途,这些用途包括但不限于:胶粘剂、涂料、地板材料(flooring)、铸件(casting)和密封件(encapsulants)。

[0041] 有利的方面是,环境条件下固化速度的增加使涂布有环氧系统的基底(substrate)快速回到工作状态(service)。低温固化速度的增加提供了在不利环境条件下涂布产品的能力,并帮助延长了环氧树脂的涂刷季(paint season)。如果这种快速固化系统能够避免泛白,那么也可以避免涂层间附着缺失,其中“泛白为由于游离伯胺与水分中存在的二氧化碳反应形成不溶性碳酸盐而在环氧树脂膜顶部形成的白色粉末涂层。

[0042] 除非另有定义,本文使用的所有科技术语与本领域普通技术人员通常所理解的含义相同。尽管与本发明所披露的方法或物质相似或等价的方法或物质可以用于实践和测试本发明,但是合适的方法和物质如下文所述。这些物质、方法和实施例仅是示意性的,并不意在加以限制。

实施例

[0043] 实施例 1

[0044] 使用二亚乙基三胺 (DETA) 合成酚烷基胺

[0045] 向合适的反应器中装入 5.60mol 的腰果酚和 0.58mol 的 DETA。

[0046] 在搅动和氮气流条件下,升温至 45℃。然后,经约 1 小时加入 12.83mol 的甲醛,温度不超过 70℃。再维持反应 90 分钟。之后,缓慢加入 10.70mol 的 DETA,同时维持温度在 70℃。当 DETA 添加完成后,反应再持续 1 小时。接着,将反应混合物加热至 85℃,在最多为 50mm/hg 的真空度下除去水和其他低沸点物质。反应保持在减压的反应器中直到除去水。冷却反应器,然后取出酚烷基胺。

[0047] 分析结果:

[0048] 外观:澄清粘稠液体

[0049] 加德纳色度:6

[0050] 胺值:502mgKOH/g

[0051] 25℃粘度:910cps

[0052] 实施例 2

[0053] 合成成盐的胺

[0054] 向合适的反应器中装入 5.5g 的水杨酸 (0.08 酸当量)、27g 的双酚 A (0.24 酸当量)、10g 的苯甲醇和 51g 的甲基二甲苯二胺 (methylylene diamine) (0.75 伯胺当量)。在氮气流中,将反应器中的混合物加热至 60℃ 的温度并保持 15 分钟。缓慢加入 6.5g 的 DER 331 (0.03 环氧当量 - 封闭伯胺),并保持温度为 100℃。添加 DER 331 完成后,将温度升高到 160℃,并保持 1 小时。冷却反应器,取出环氧树脂固化剂。

[0055] 计算:

[0056] 封闭或“成盐”的伯胺分数 = $(0.08 + 0.24 + 0.03) / 0.75 = 0.47$

[0057] 分析结果:

[0058] 外观:澄清液体

[0059] 加德纳色度:1

[0060] 胺值:420mgKOH/g

[0061] 25℃粘度:3600cps

[0062] 实施例 3

[0063] 将 950g 实施例 1 得到的酚烷基胺与 50g 实施例 2 得到的成盐的胺相混合。

[0064] 实施例 4

[0065] 将 900g 实施例 1 得到的酚烷基胺与 100g 实施例 2 得到的成盐的胺相混合。

[0066] 实施例 5

[0067] 将 800g 实施例 1 得到的酚烷基胺与 200g 实施例 2 得到的成盐的胺相混合。

[0068] 表 1

[0069]

干燥时间 (小时)	对照 (实施例 1)	实施例 3	实施例 4	实施例 5
-----------	------------	-------	-------	-------

[0070]

25℃表面干燥	2.10	2.00	1.10	1.10
---------	------	------	------	------

[0071]

25℃指触干燥	4.00	3.45	1.60	2.20
---------	------	------	------	------

[0072]

25℃干透	5.80	5.80	4.00	2.60
-------	------	------	------	------

[0073]

0℃表面干燥	5.70	4.40	3.60	3.50
--------	------	------	------	------

[0074]	0℃指触干燥	14.00	11.75	8.90	9.50
[0075]	0℃干透	18.00	13.80	13.20	12.90
[0076]	凝胶时间（分钟）				
[0077]	0℃	28.0	25.50	23.00	18.00

[0078] 表 1 中的对照为实施例 1 的酚烷基胺, 并且不含有实施例 2 的成盐的胺。如上述数据所示, 可以看出以不同的比例即 95 : 5、90 : 10 和 85 : 5 将成盐的胺添加至酚烷基胺中, 有利地得到了在 25℃干燥时间以及 0℃干燥时间上有所减少的固化剂。干燥时间性能体现出在 25℃完全固化时间上减少 55% 这一显著的改善, 这是决定涂布部分能多快回到工作状态的主要因素。这种改善在 0℃时也可观察到, 表明在寒冷气候中的桥、池、管道和船只上进行户外涂布应用时也可以使性能得到改善。