



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102875777 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201210369166.1

树脂应用原理与技术》. 2002,

(22) 申请日 2012.09.28

审查员 项睿

(73) 专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路

(72) 发明人 邓伟 肖乐武

(74) 专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所

(普通合伙) 34119

代理人 程笃庆

(51) Int. Cl.

C08G 59/44(2006.01)

C07D 233/02(2006.01)

C07D 245/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101372477 A, 2009.02.25,

CN 101602681 A, 2009.12.16,

US 2007282110 A1, 2007.12.06,

孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 《环氧

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种新型环氧固化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开的新型环氧固化剂及其制备方法中,所述新型环氧固化剂由所述  $\beta$ -二羰基化合物和所述多元胺为原料制备而成,且采由本发明提供的新型环氧固化剂制备方法:(1)、向容器中加入多元胺和有机溶剂,(2)、将  $\beta$ -二羰基化合物加入到上述(1)的容器中,在  $50^{\circ}\text{C}$ 至  $60^{\circ}\text{C}$ 下进行加成反应,(3)、加热步骤(2)的加成反应产物发生分子内脱水反应;所述  $\beta$ -二羰基化合物转化率高,因而,相应的新型环氧固化剂生产成本低,且在制备方法上较为简便。

1. 一种环氧固化剂制备方法,其特征在于,由以下步骤组成:

(1)、向容器中加入多元胺和有机溶剂;所述多元胺为二乙烯三胺、或者二乙烯三胺和聚醚胺的混合物;

(2)、将  $\beta$ -二羰基化合物加入到上述(1)的容器中,在 50°C 至 60°C 下进行加成反应;所述  $\beta$ -二羰基化合物为乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸乙二酯;

(3)、加热步骤(2)的加成反应产物发生分子内脱水反应,反应温度在 80°C 至 120°C 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的环氧固化剂制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为苯甲醇、聚乙二醇、及乙二醇单丁醚中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的环氧固化剂制备方法,其特征在于,于上述任一步骤中,向所述容器中添加带  $\alpha$   $\beta$  不饱和双键的化合物作为改性剂。

4. 根据权利要求 3 所述的环氧固化剂制备方法,其特征在于,所述带  $\alpha$   $\beta$  不饱和双键的化合物为丙烯酸丁酯及丙烯酸乙酯中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的环氧固化剂制备方法,其特征在于,于步骤(3)中,所述加成反应产物具体发生分子内氨解缩合反应而生成含酰氨键产物,反应温度在 120°C 至 180°C,且向所述容器中添加阳离子聚合树脂作为催化剂。

## 一种新型环氧固化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型环氧固化剂,以及涉及该新型环氧固化剂的制备方法。

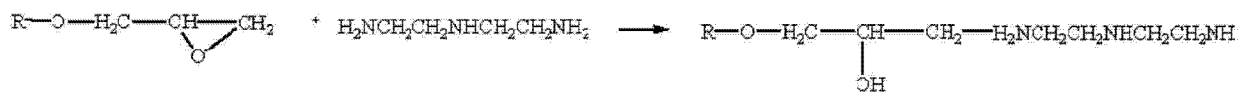
### 背景技术

[0002] 环氧树脂是一种应用十分广泛的高分子材料,大量用作粘合剂、浇铸料、玻璃钢和涂料等领域,而凭借着其优良的性能如粘合性、电绝缘性、耐化学腐蚀性、高强度以及高耐热能力等,使之在机械、宇航、电气、化工等领域应用也十分广泛。为了进一步提高环氧树脂固化物的性能,人们不仅从树脂结构入手来改性树脂基体或合成新型树脂,同时也在不断研究新型添加剂,其中研究新型固化技术就是重要的研究方向之一(王伟. 环氧树脂固化技术及其固化剂研究进展 [J] 热固性树脂, 2001, 16 (3) :29-33)。从工业应用角度来说,开发一种新型固化剂产品,除了要求其性能达标外,还必须要考虑到环保、价格、原料来源等因素。

[0003] 脂肪胺是环氧固化剂中用量最大的一种,它具有常温固化、反应活性高、来源广泛的特点。但同时脂肪胺也有挥发性强、气味大、操作期短、固化产物脆性大等不足,且目前对脂肪胺(如乙烯三胺)的改性方法最普遍的有方法有下面三种:

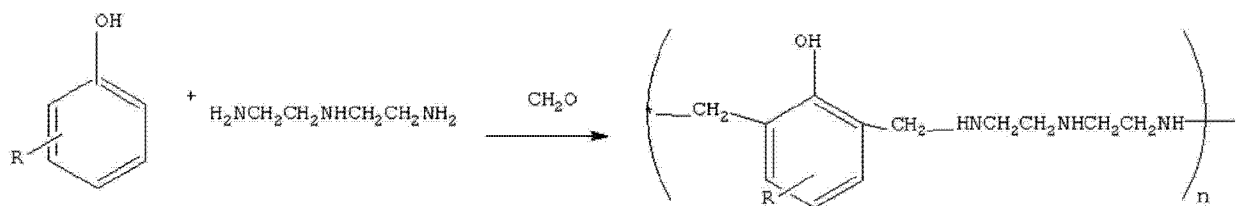
[0004] 方法一:采用单环氧化合物加成反应:

[0005]



[0006] 方法二:用酚类(如苯酚或其衍生物)进行曼尼期缩合反应:

[0007]



[0008] 方法三:迈克尔加成(腈氨反应),用丙烯腈加成反应:

[0009]



[0010] 以上这些改性手段的目的是为了增大分子量减少毒性和延长操作期,但是这些方法存在着工艺复杂或成本高等缺陷。

### 发明内容

[0011] 针对现有技术存在的问题,本发明旨在提供生产成本低且工艺简单的新型环氧固化剂及其制备方法。

[0012] 本发明提供的一种新型环氧固化剂采由  $\beta$ -二羰基化合物和多元胺为原料制备

而成。

[0013] 进一步地,所述  $\beta$ -二羰基化合物可为乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸乙二酯中的至少一种,且所述多元胺为二乙烯三胺,聚醚胺、三乙烯四胺中的至少一种。

[0014] 本发明提供的一种如上述的新型环氧固化剂制备方法包括以下步骤:

[0015] (1)、向容器中加入多元胺和有机溶剂;

[0016] (2)、将  $\beta$ -二羰基化合物加入到上述 (1) 的容器中,在  $50^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  下进行加成反应;

[0017] (3)、加热步骤 (2) 的加成反应产物发生分子内脱水反应。

[0018] 进一步地,所述有机溶剂可为苯甲醇、聚乙二醇、及乙二醇单丁醚中的至少一种。

[0019] 进一步地,于上述任一步骤中,向所述容器中添加带  $\alpha\beta$  不饱和双键的化合物作为改性剂。

[0020] 进一步地,所述带  $\alpha\beta$  不饱和双键的化合物可为丙烯酸丁酯及丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0021] 进一步地,步骤 (3) 中反应温度在  $80^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$  之间。

[0022] 进一步地,于步骤 (3) 中,所述加成反应产物具体发生分子内氨解缩合反应而生成含酰氨键产物,反应温度在  $120^{\circ}\text{C}$  至  $180^{\circ}\text{C}$ ,且向所述容器中添加阳离子聚合树脂作为催化剂。

[0023] 于本发明提供的新型环氧固化剂及其制备方法中,所述新型环氧固化剂由所述  $\beta$ -二羰基化合物和所述多元胺为原料制备而成,且采由本发明提供的新型环氧固化剂制备方法,所述  $\beta$ -二羰基化合物转化率高,因而,相应的新型环氧固化剂生产成本低,且在制备方法上较为简便。

## 具体实施方式

[0024] 针对现有技术存在的问题,本发明旨在提供的新型环氧固化剂的生产成本低且其制备方法简单。

[0025] 本发明提供的一种新型环氧固化剂采由  $\beta$ -二羰基化合物和多元胺为原料制备而成,其中,所述  $\beta$ -二羰基化合物可为乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸乙二酯中的至少一种,所述多元胺可为二乙烯三胺,聚醚胺、三乙烯四胺中的至少一种。

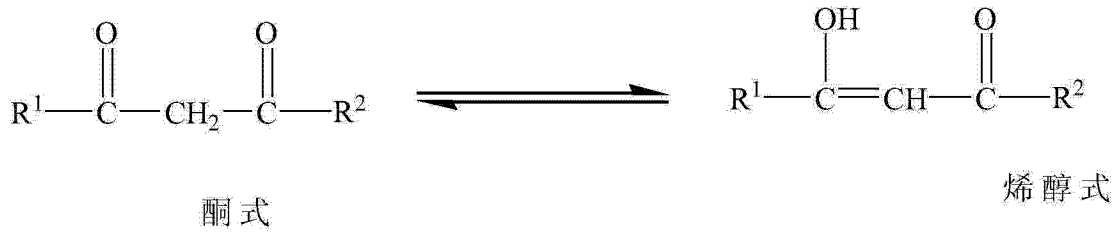
[0026] 本发明提供的一种新型环氧固化剂制备方法包括以下步骤:

[0027] (1)、向容器中加入多元胺和有机溶剂;其中,所述有机溶剂可为苯甲醇、聚乙二醇、及乙二醇单丁醚中的至少一种,所述多元胺可为二乙烯三胺,聚醚胺、三乙烯四胺中的至少一种。

[0028] (2)、将  $\beta$ -二羰基化合物加入到上述 (1) 的容器中,在  $50^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  下进行加成反应:

[0029] 其中,所述  $\beta$ -二羰基化合物首先发生酮-烯醇互变异构而产生含有  $\alpha\beta$  不饱和双键的化合物,所述酮-烯醇互变异构反应为可逆反应,且平衡状态时,所述  $\beta$ -二羰基化合物较所述含有  $\alpha\beta$  不饱和双键的化合物的比重大得多,即所述  $\beta$ -二羰基化合物向所述含有  $\alpha\beta$  不饱和双键的化合物的转化率不高,如下,可为该酮-烯醇互变异构反应式:

[0030]

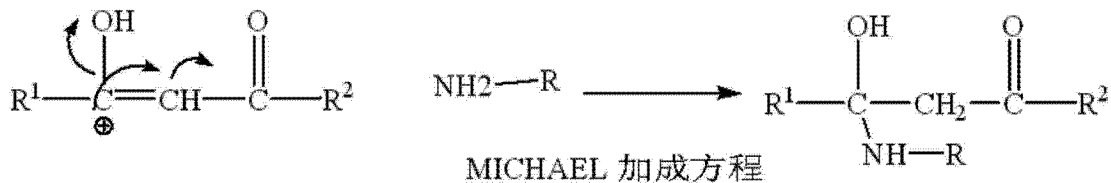


酮---烯醇互变异构

[0031] 其中, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 可为烷基, 烷氧基等, 烷基通式为: -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, n 为 0-5, 烷氧基通式为: -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, n 为 0-10。

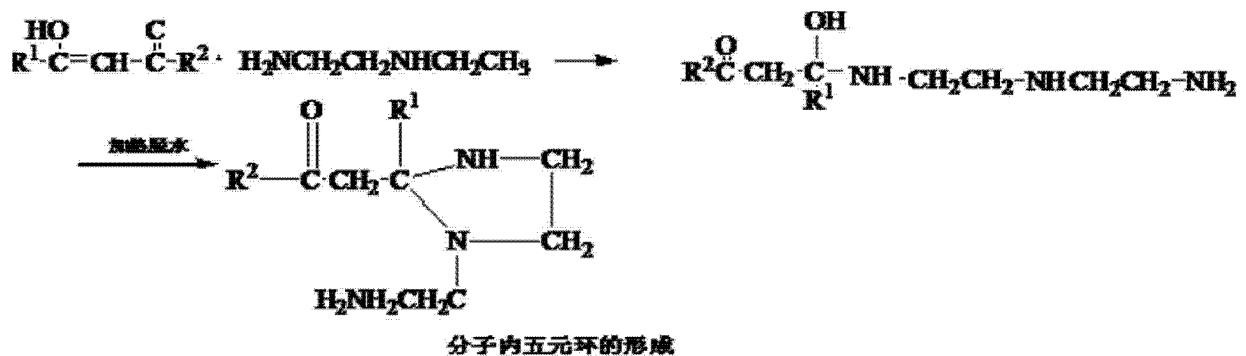
[0032] 所述含有 α β 不饱和双键的化合物中的 α β 不饱和双键与步骤 (1) 中的所述多元胺的活泼氢原子结合而进行加成反应 (具体为迈克尔加成反应)。因而, 于本步骤中, 所述多元胺与所述含有 α β 不饱和双键的化合物反应, 将所述容器的溶液中的所述含有 α β 不饱和双键的化合物不断消耗掉, 从而不断地打破所述 β-二羰基化合物的所述酮-烯醇互变异构反应的平衡状态, 而有利于所述 β-二羰基化合物向所述含有 α β 不饱和双键的化合物的转化方向反应, 从而, 使所述 β-二羰基化合物向所述含有 α β 不饱和双键的化合物的转化率高, 该加成反应式可为如下:

[0033]



[0034] (3)、加热步骤 (2) 的加成反应产物发生分子内脱水反应, 得到具有五元环或六元环结构等稳定的化合物, 即所述新型环氧固化剂, 为将本步骤中产生的水分子蒸发掉, 反应温度最好在 80℃ 至 120℃ 之间, 本步骤中所述分子内脱水反应可为分子内氨解缩合反应, 即所述加成反应产物具体可发生分子内氨解缩合反应而生成含酰氨键产物, 则此时的反应温度应控制在 120℃ 至 180℃ 之间, 且向所述容器中添加阳离子聚合树脂作为催化剂, 以下为其中一反应式:

[0035]



[0036] 于本发明提供的新型环氧固化剂制备方法中, 进一步地, 为了增加所述新型环氧固化剂性能, 于上述任一步骤中, 向所述容器中添加带 α β 不饱和双键的化合物作为改性剂, 所述带 α β 不饱和双键的化合物可为丙烯酸丁酯及丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0037] 于本发明提供的新型环氧固化剂及其制备方法中, 所述新型环氧固化剂由所述

$\beta$ -二羰基化合物和所述多元胺为原料制备而成,且采由本发明提供的新型环氧固化剂制备方法,所述 $\beta$ -二羰基化合物转化率高,因而,相应的新型环氧固化剂生产成本低,且在制备方法上较为简便。

[0038] 如下具体介绍本发明提供的新型环氧固化剂的制备方法和应用,但显然,本发明的权利要求范围和应用范围均不以此为限,且特别说明:色级采用加纳法测得,硬度采用绍氏硬度计测得,固化时间测量采用24轨固化仪,粘度采用BROOKFLIED旋转粘度计测得,胺值测定应用高氯酸滴定法:

[0039] 实施例1

[0040] 准确称量好二乙烯三胺(1.00摩尔),乙酰乙酸乙酯(0.46摩尔),苯甲醇(0.93摩尔),把二乙烯三胺加入反应烧瓶中,加入苯甲醇,搅拌10分钟,然后用恒压漏斗向反应瓶中滴入乙酰乙酸乙酯,反应会有放热,通过控制滴加速度,使反应温度不超过50℃,如果超过50℃,停止滴加,并有装有冷却水的盆子放到烧瓶底部,冷却到50℃以下,继续重复以上步骤,滴加完后,环境温度下继续搅拌10~20分钟,反应完成,得到的产物是一种低粘,无色,几乎无味的透明液体。测试结果如下:

[0041] 粘度:20~40cps

[0042] 色数: $\leq 3$

[0043] 胺值:690~720

[0044] 取环氧树脂E51,与产物按E51/产物:30克/10克,在25℃下30分钟固化,72小时后测硬度为75D。

[0045] 用以上产物按如下配比(质量比)配成环氧胶

[0046] E51/产物/碳酸钙(600目):30/10/80

[0047] 用此胶来粘合磨具百页轮,转速达20000转/分

[0048] 实施例2

[0049] 准确称量二乙烯三胺(1.0摩尔),乙酰乙酸乙酯(1.02摩尔),将二乙烯三胺加入反应烧瓶中,滴入乙酰乙酸乙酯,反应有放热,通过控制滴加速度,使得反应温度不超过50℃,滴完后,环境温度下搅拌15分钟,反应完成,产物是无色透明液体,取样测试结果如下:

[0050] 粘度:100~120cps

[0051] 色数: $\leq 3$

[0052] 胺值:640~670

[0053] 取环氧树脂E51,与产物按E51/产物:30克/10克,在25℃下45分钟固化。

[0054] 72小时后硬度为75D

[0055] 用以上产物按如下配比(质量比)配成环氧胶

[0056] E51/产物/碳酸钙(600目):30/10/72

[0057] 用此胶来粘合磨具百页轮,转速达18000转/分

[0058] 实施例3

[0059] 准确称量1,6-己二胺(1.0摩尔),乙酰乙酸乙酯(0.82摩尔),把1,6-己二胺在60℃中烘热熔解后,加入反应烧瓶中,搅拌下滴入乙酰乙酸乙酯,反应有放热现象,通过控制滴加速度,使得反应温度不超过65℃;滴完后,继续搅拌20分钟,反应完成,产物是无色

透明液体,取样测试结果如下:

[0060] 粘度:60 ~ 80cps

[0061] 色数: $\leq 3$

[0062] 胺值:600 ~ 640

[0063] 取环氧树脂 E51,与产物按 E51/产物:30克/10克,在 25℃下 50 分钟固化。

[0064] 72 小时后硬度 60D

[0065] E51/产物/碳酸钙(400目):30/10/80

[0066] 用此胶来粘合磨具百页轮,转速达 19000 转/分

[0067] 实施例 4

[0068] 准确称量二乙烯三胺(1.0 摩尔),丙烯酸丁酯(0.13 摩尔),乙酰乙酸乙酯(0.55 摩尔),把二乙烯三胺加入反应烧瓶,搅拌下滴入丙烯酸丁酯与乙酰乙酸乙酯的混合物,反应为放热反应,通过控制滴加速度,使得反应温度不超过 70℃。滴完后搅拌 40 分钟,反应完成,产物是无色透明液体,取样测试结果如下:

[0069] 粘度:120cps

[0070] 色数: $\leq 2$

[0071] 胺值:680 ~ 740

[0072] 取环氧树脂 E51,与产物按 E51/产物:30克/10克,在 60℃下 50 分钟固化。

[0073] 72 小时后硬度 70D

[0074] E51/产物/碳酸钙(400目):30/10/90

[0075] 用此胶来粘合磨具百页轮,转速达 22000 转/分。

[0076] 实施例 5

[0077] 准确称量二乙烯三胺(0.8 摩尔),聚醚胺 D230(0.2 摩尔),乙酰乙酸乙酯(0.2 摩尔),丙二酸乙二酯(0.2 摩尔),苯甲醇(0.83 摩尔),把二乙烯三胺和 D230 加入烧瓶中,搅拌下滴加余下物料,反应为放热反应,通过控制滴加速度使得反应温度不超过 60℃,滴加完后,在 60℃保温反应 30 分钟,反应完成,产物是无色透明液体,取样测试结果如下:

[0078] 粘度:65 ~ 75cps

[0079] 色数: $\leq 3$

[0080] 胺值:590 ~ 640

[0081] 取环氧树脂 E51,与产物按 E51/产物:30克/10克,在 90℃下 50 分钟固化。

[0082] 72 小时后硬度 70D

[0083] E51/产物/碳酸钙(400目):30/10/80

[0084] 用此胶来粘合磨具百页轮,转速达 21000 转/分

[0085] 实施例 6

[0086] 准确称量实施例 2 的产物 200 克,加入到反应烧瓶中,升温到 80℃,在此温度下回流反应 2 小时;然后升温到 120℃,在此温度下回流反应 2 小时;然后把回流冷凝管设置成蒸馏装置,在 120℃下用水泵在 0.1MP 真空度下把小分子抽出,得到的产物是粘稠液体。

[0087] 色数: $\leq 8$

[0088] 胺值:350 ~ 380

[0089] 粘度:40000 ~ 100000cps

[0090] 与环氧树脂 E51 按树脂 / 固化剂 :100/50 配胶,凝胶时间 3 小时,24 小时固化,72 小时后硬度 75D。

[0091] 实施例 7

[0092] 准确称量实施例 2 的产物 200 克,加入适量催化剂,在 160℃下,反应 2 ~ 5 小时,得到棕黄色半固体产物。

[0093] 此产物的胺值 250 ~ 320,用作中温固化剂,确定硬度达 80D。

[0094] 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受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。