

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C215/50

C08G 59/40

C08G 59/62



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808031.4

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207266C

[22] 申请日 1999.6.22 [21] 申请号 99808031.4

[30] 优先权

[32] 1998.7.1 [33] US [31] 60/091,467

[86] 国际申请 PCT/EP1999/004323 1999.6.22

[87] 国际公布 WO2000/001659 英 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.29

[71] 专利权人 范蒂科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 C·-W·F·程 D·贝德纳

H·T·王

审查员 杨淑媛

[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 邵红

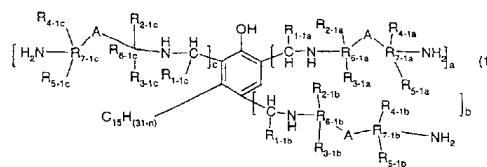
权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 苯烷基胺衍生物、其作为环氧树脂组合固化剂的用途及含有这类化合物的可固化环氧树脂组合物

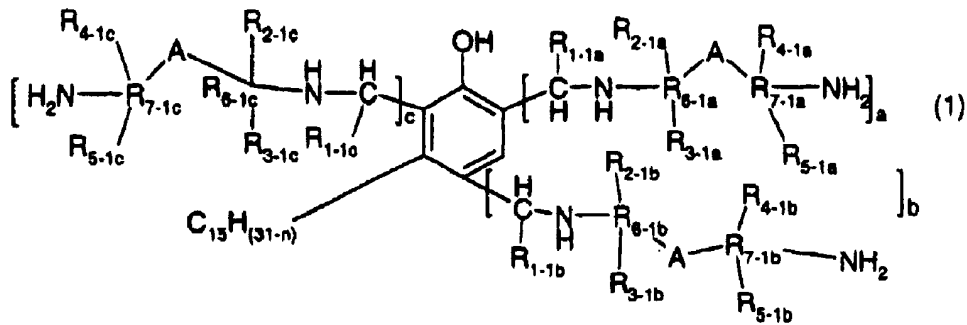
方以及使用这种组合物的方法。

[57] 摘要

本发明涉及式(1)的化合物, 式中: n 是 0、2、4 或 6; a、b 和 c 彼此独立, 是 1 或 0; R<sub>1-1a</sub>、R<sub>1-1b</sub> 和 R<sub>1-1c</sub> 彼此独立, 是氢、含 1~10 个碳原子的烃基, 该烃基是烷基、芳基、亚烷基、芳烷基或烷芳基, 或含 1~10 个碳原子和至少 1 个杂原子的烃基, 该杂原子可以是氧、硫或氮; R<sub>2-1a</sub>、R<sub>3-1a</sub>、R<sub>4-1a</sub>、R<sub>5-1a</sub>、R<sub>2-1b</sub>、R<sub>3-1b</sub>、R<sub>4-1b</sub>、R<sub>5-1b</sub>、R<sub>2-1c</sub>、R<sub>3-1c</sub>、R<sub>4-1c</sub> 和 R<sub>5-1c</sub>, 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基; R<sub>6-1a</sub>、R<sub>7-1a</sub>、R<sub>6-1b</sub>、R<sub>7-1b</sub>、R<sub>6-1c</sub> 和 R<sub>7-1c</sub>, 是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基; 以及 A 是含 5~7 个碳原子的芳族或脂环族的环。本发明进一步涉及由栲如坚果壳液提取物与至少一种芳族或脂环族多胺和至少一种醛化合物相化合而制得的一种曼尼期碱反应产物、含有该产物的环氧树脂组合物和可固化配



## 1. 式(1)的化合物



5 式中:

n 是 0、2、4 或 6;

a、b 和 c 彼此独立, 是 1 或 0;

$R_{1-1a}$ 、 $R_{1-1b}$  和  $R_{1-1c}$  彼此独立, 是氢、含 1~10 个碳原子的烷基, 该烷基是烷基、芳基、亚烷基、芳烷基或烷芳基, 或含 1~10 个碳原子和至少 1 个杂原子的烷基, 该杂原子可以是氧、硫或氮;

10  $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$ 、 $R_{5-1a}$ 、 $R_{2-1b}$ 、 $R_{3-1b}$ 、 $R_{4-1b}$ 、 $R_{5-1b}$ 、 $R_{2-1c}$ 、 $R_{3-1c}$ 、 $R_{4-1c}$  和  $R_{5-1c}$  彼此独立, 是氢或  $C_1-C_4$  烷基;

$R_{6-1a}$ 、 $R_{7-1a}$ 、 $R_{6-1b}$ 、 $R_{7-1b}$ 、 $R_{6-1c}$  和  $R_{7-1c}$  彼此独立, 是  $C_1-C_4$  亚烷基; 以及

15 A 是含 5~7 个碳原子的芳族或脂环族的环。

2. 按照权利要求 1 的化合物, 其中  $R_{1-1a}$ 、 $R_{1-1b}$  和  $R_{1-1c}$  彼此独立, 是甲基。

3. 按照权利要求 1 的化合物, 其中  $R_{1-1a}$  是氢, a 是 1, b 和 c 是 0。

4. 按照权利要求 1 的化合物, 其中  $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$ 、 $R_{5-1a}$ 、 $R_{2-1b}$ 、 $R_{3-1b}$ 、 $R_{4-1b}$ 、 $R_{5-1b}$ 、 $R_{2-1c}$ 、 $R_{3-1c}$ 、 $R_{4-1c}$  和  $R_{5-1c}$  彼此独立, 是氢、甲基或乙基。

5. 按照权利要求 4 的化合物, 其中  $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$  和  $R_{5-1a}$  各是氢, a 是 1, 而 b 和 c 是 0。

6. 按照权利要求 3 的化合物, 其中  $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$  和  $R_{5-1a}$  各是

25 氢, a 是 1, 而 b 和 c 是 0。

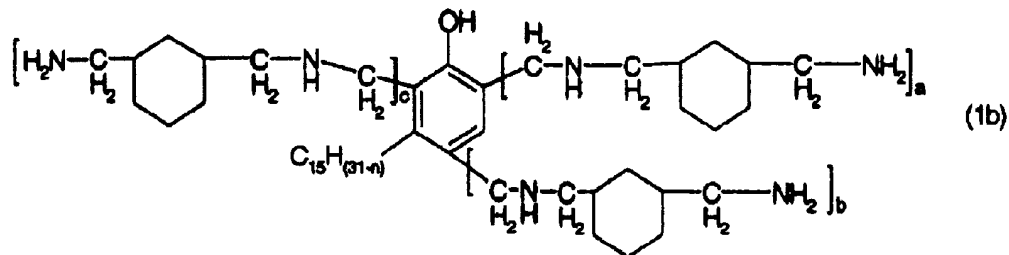
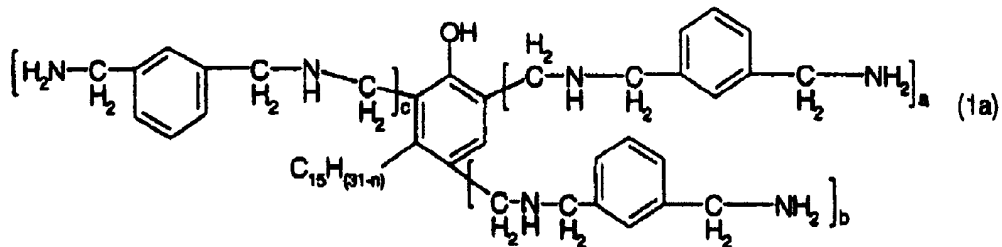
7. 按照权利要求 1 的化合物, 其中  $R_{6-1a}$ 、 $R_{7-1a}$ 、 $R_{6-1b}$ 、 $R_{7-1b}$ 、 $R_{6-1c}$  和  $R_{7-1c}$  彼此独立, 是亚甲基或亚乙基。

8. 按照权利要求 6 的化合物, 其中  $a$  是 1, 而  $b$  和  $c$  是 0。

9. 按照权利要求 1 的化合物, 其中  $A$  是含 6 个碳原子的芳族或脂环族的环。

10. 按照权利要求 8 的化合物, 其中  $A$  是含 6 个碳原子的芳族或脂环族的环。

11. 通式 (1a) 或 (1b) 代表的按照权利要求 1 的化合物,

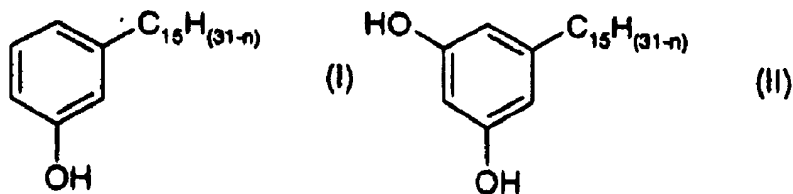


10

式中  $n$ 、 $a$ 、 $b$  和  $c$  的定义同上。

12. 按照权利要求 1 的曼尼期碱反应产物, 该产物通过檳如坚果壳液提取物与至少一种芳族或脂环族多胺和至少一种醛化合物进行化合而制得, 其中该檳如坚果壳液提取物含有腰果酚 (I) 和腰果间二酚

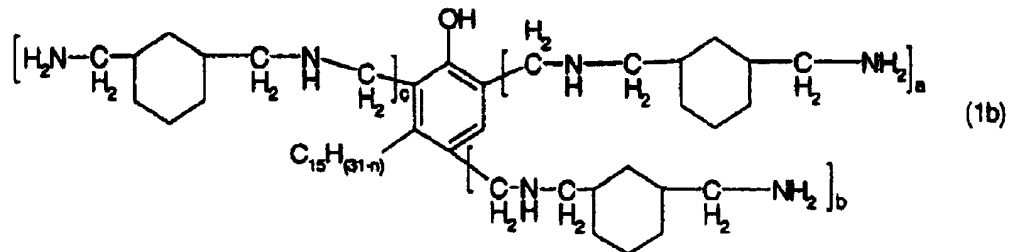
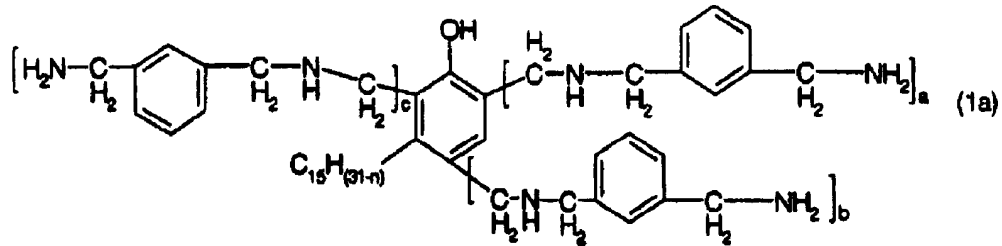
15 (II), 其重量比为约 90:10 ~ 约 98:2



式中  $n$  是 0、2、4 或 6。

13. 按照权利要求 12 的产物，其中所述多胺选自二甲苯二胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷及其混合物。

14. 按照权利要求 13 的产物，其中包含至少一种结构式 (1a) 或 (1b) 的化合物：



10 式中  $n$  按上述定义， $a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0，在所述曼尼期碱反应产物混合物中对相应于通式 (1a) 和/或 (1b) 的所有化合物而言， $(a+b+c)$  总和的平均值是约 1.2。

15. 一种环氧树脂组合物，包含：

- a) 一种按照权利要求 1~11 的化合物，和
- b) 平均每个分子中含多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂。

16. 一种环氧树脂组合物，包含：

- 15 a) 按照权利要求 14 的一种曼尼期碱反应产物，和
- b) 平均每个分子中含多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂。

17. 一种可固化配方，包含：

- a) 一种按照权利要求 15 或 16 的环氧树脂组合物，和
- b) 一种颜料。

20 18. 一种用含有苯烷基的组合物涂布低黄度指数表面的方法，该方法包括在所述表面上涂布按照权利要求 17 的可固化配方。

苯烷基胺衍生物、其作为环氧树脂  
组合固化剂的用途及含有这类化  
合物的可固化环氧树脂组合物

5

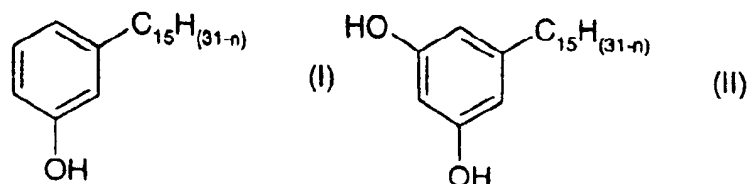
本发明涉及一类新的苯烷基胺类化合物和含有这类化合物的环氧  
树脂组合物，其中由该组合物形成的固化涂层具有降低了的加德纳色  
度指数。具体说，该新的苯烷基胺是通过曼尼期碱反应序列制备的，  
即通过使一种选定的被含羰基的化合物取代的酚类化合物与至少一种  
10 选定的芳族或脂环族多胺化合物反应而制备的。所得到的苯烷基胺可  
用作环氧树脂固化剂，用于涂料、面漆和清漆。

曼尼期碱反应是众所周知的。曼尼期碱化合物是基于醛，通常是  
甲醛、酚类化合物和胺的反应产物。已经提出了各种类型的酚类化合  
物、胺类和醛类化合物。曼尼期碱产物是已知适用于固化环氧树脂的  
15 化合物。

苯烷基胺固化剂是由含腰果酚的楝如坚果壳液提取物、醛化合物  
如甲醛和胺反应而得到的一类曼尼期碱。市售的苯烷基胺采用乙二胺  
和二乙基三胺作为胺、苯烷基胺是良好的环氧树脂固化剂，适用于室  
温或低温固化应用。然而，苯烷基胺的缺点在于固化后的环氧物品颜  
20 色很暗（加氏色指数大于 14），发白及机械性能低。由于固化涂层颜  
色暗淡，因此含有苯烷基胺固化剂的环氧树脂组合物用作底漆受到限  
制，且通常不能用作面漆材料。

楝如坚果壳液提取物主要含有腰果酚 (I)、腰果间二酚 (II) 以  
及不同饱和度的有关化合物的混合物：

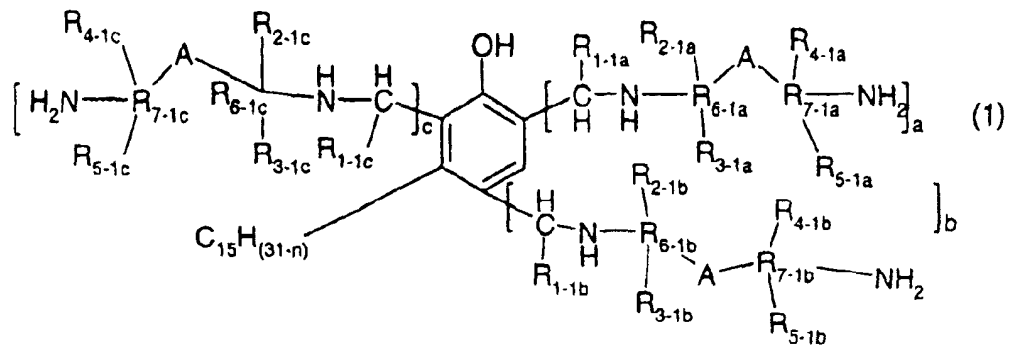
25



式中  $n$  取决于侧链是饱和的还是不饱和的（对于饱和  $n=0$ ，对于单烯  
 $n=2$ ，对于二烯  $n=4$ ，对于三烯  $n=6$ ）。为了上述要得到分离的腰果

酚溶液的目的，已经研究出许多精制楝如坚果壳液提取物的方法。通常，精制后的提取物溶液主要含有腰果酚和少量的腰果间二酚。

本发明涉及通式 (1) 的新型苯烷基胺化合物



5

式中：

$n$  是 0、2、4 或 6；

$a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0；

10  $R_{1-1a}$ 、 $R_{1-1b}$  和  $R_{1-1c}$  彼此独立，是氢、含 1~10 个碳原子的烷基，该烷基是烷基、芳基、亚烷基、芳烷基或烷芳基，或含 1~10 个碳原子和至少 1 个杂原子的烷基，该杂原子可以是氧、硫或氮；

$R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$ 、 $R_{5-1a}$ 、 $R_{2-1b}$ 、 $R_{3-1b}$ 、 $R_{4-1b}$ 、 $R_{5-1b}$ 、 $R_{2-1c}$ 、 $R_{3-1c}$ 、 $R_{4-1c}$  和  $R_{5-1c}$  彼此独立，是氢或  $C_1 - C_4$  烷基；

15  $R_{6-1a}$ 、 $R_{7-1a}$ 、 $R_{6-1b}$ 、 $R_{7-1b}$ 、 $R_{6-1c}$  和  $R_{7-1c}$  彼此独立，是  $C_1 - C_4$  烷基；以及

$A$  是含 5~7 个碳原子的芳族或脂环族的环。

优选地， $R_{1-1a}$ 、 $R_{1-1b}$  和  $R_{1-1c}$  彼此独立，是甲基，而  $a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0。更优选， $R_{1-1a}$  是氢， $a$  是 1， $b$  和  $c$  是 0。

20 优选地， $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$ 、 $R_{5-1a}$ 、 $R_{2-1b}$ 、 $R_{3-1b}$ 、 $R_{4-1b}$ 、 $R_{5-1b}$ 、 $R_{2-1c}$ 、 $R_{3-1c}$ 、 $R_{4-1c}$  和  $R_{5-1c}$  彼此独立，是氢、甲基或乙基，而  $a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0。更优选， $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$  和  $R_{5-1a}$  各是氢， $a$  是 1，而  $b$  和  $c$  是 0。最优选， $R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$  和  $R_{5-1a}$  各是氢， $a$  是 1，而  $b$  和  $c$  是 0。

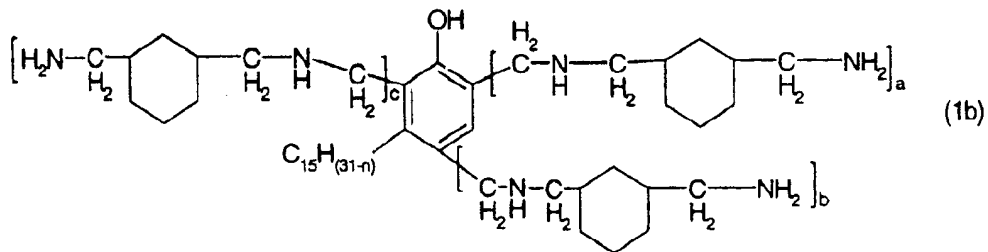
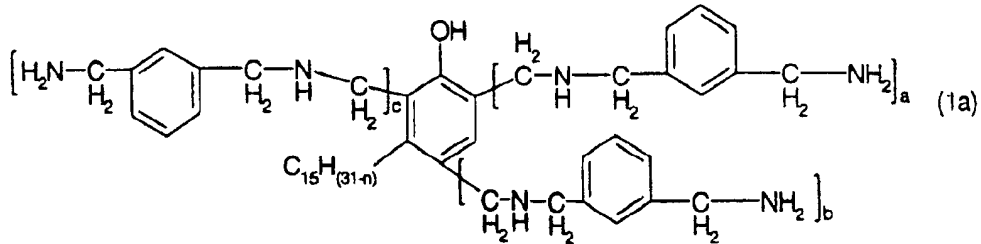
25 优选地， $R_{6-1a}$ 、 $R_{7-1a}$ 、 $R_{6-1b}$ 、 $R_{7-1b}$ 、 $R_{6-1c}$  和  $R_{7-1c}$  彼此独立，是甲基或乙基，而  $a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0。更优选， $R_{6-1a}$  和  $R_{7-1a}$  是甲

基或乙基，a 是 1，而 b 和 c 是 0。

A 优选是含 6 个碳原子的芳族或脂环族的环。更优选，A 是含 6 个碳原子的芳族或脂环族的环。

本发明理想地是由通式 (1a) 或 (1b) 表示的化合物：

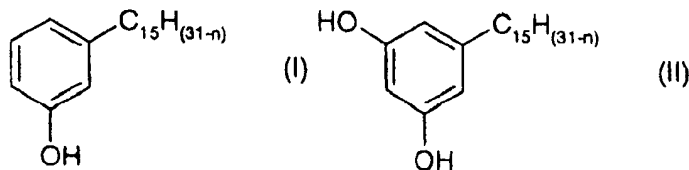
5



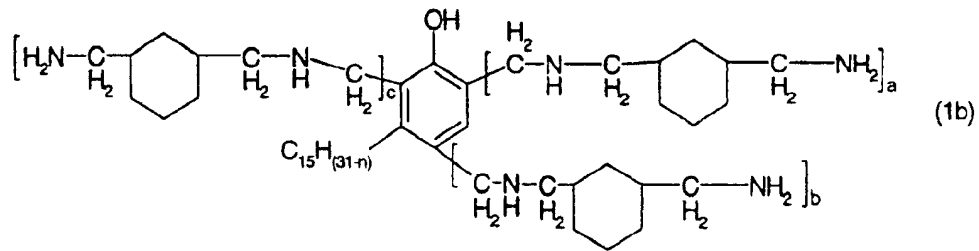
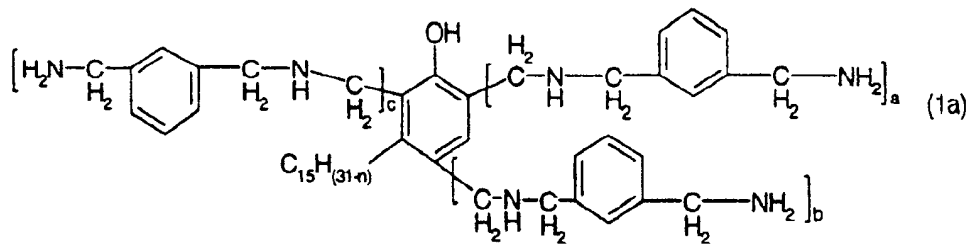
式中 n、a、b 和 c 按上述的定义。

本发明进一步涉及由楝如坚果壳液提取物与至少一种芳族或脂环族多胺和至少一种醛化合物相化合而制得的一种曼尼期碱反应产物。

10 该楝如坚果壳液提取物优选含有主要部分腰果酚 (I) 和少量的腰果间二酚 (II)：



15 式中 n 是 0、2、4 或 6。该楝如坚果壳液提取物优选含有腰果酚 (I) 和腰果间二酚 (II)，其重量比为约 90:10~约 98:2。该曼尼期碱反应产物优选由该提取物和至少 1 种醛化合物与选自二甲苯二胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷及其混合物的多胺相化合而制得。该曼尼期碱反应产物优选包含至少 1 种理想地由结构式 (1a) 或 (1b) 代表的化合物：



式中  $n$  按上述定义,  $a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立, 是 1 或 0, 在所述曼尼期碱反应产物混合物中对相应于通式 (1a) 和/或 (1b) 的所有化合物而言,

5 (a + b + c) 总和的平均值是约 1.2。

本发明进一步涉及一种环氧树脂组合物, 其中包含 a) 上述的一种新型苯烷基胺化合物和 b) 平均每个分子中含多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂。或者说, 本发明涉及一种环氧树脂组合物, 其中包含 a) 上述的一种曼尼期碱反应产物和 b) 平均每个分子中含多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂。

10 本发明进一步涉及一种可固化配方, 包含 a) 一种含有该新型苯烷基胺化合物和一种平均每个分子中含多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂的环氧树脂组合物, 和 b) 一种颜料。或者说, 本发明涉及一种可固化配方, 包含 a) 一种含有曼尼期碱反应产物和一种平均每个分子中含

15 多于 1 个缩水甘油基的环氧树脂的环氧树脂组合物, 和 b) 一种颜料。

本发明进一步涉及一种用含有苯烷基胺的组合物涂布低黄度指数表面的方法, 包括将上述可固化配方涂布在该表面上。或者说, 本发明涉及一种用含有曼尼期碱反应产物的组合物涂布低黄度指数表面的方法, 包括涂布上述的可固化配方。

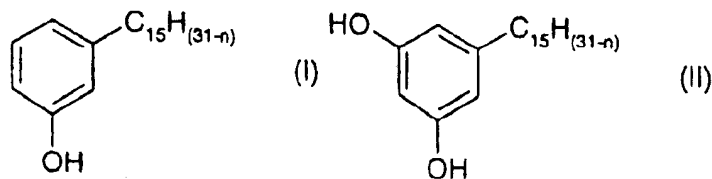
20 本发明的新型曼尼期碱固化剂可通过使含有至少一种酚类化合物的诸如坚果壳液提取物与一种醛化合物和至少一种经选择的芳族或脂环族多胺或其混合物反应来制备。多胺与酚类化合物的摩尔比在约 1:1~约 10:1, 更优选约 1:1~约 4:1 的范围内。多胺与醛化合物的摩



尔比在约 1:1~约 5:1, 优选约 1:1~约 2:1 的范围内。以当量为基准, 醛和胺的比例必须是每当量酚类化合物对大于或等于 1 摩尔的胺。

5 将多胺和含酚类化合物的提取物放入一个适当的反应容器中, 并充分混合。然后加入醛化合物, 可以在一定的时间内连续加入, 或者增量加入。该反应几乎是自发的, 且明显是放热的。需要对温度控制加以规定。加完醛化合物之后, 通过蒸馏脱除合成过程中生成的水。合成过程中的化学反应据信包括醛与酚类化合物的亲电子加成, 生成链烷醇化的苯酚中间体。进一步与胺的缩合和脱水得到曼尼期碱反应产物。

10 该液体槽如坚果壳提取物溶液经热处理后含有腰果酚 (I)、腰果间二酚 (II) 及有关的低分子量化合物, 其中该混合物包含主要部分的腰果酚 (I) 和少量的腰果间二酚 (II) :



15 式中  $n$  取决于侧链是饱和的还是不饱和的 (对于饱和  $n=0$ , 对于单烯  $n=2$ , 对于二烯  $n=4$ , 对于三烯  $n=6$ ), 以及不同饱和度的有关化合物。优选地, 腰果酚 (I) 与腰果间二酚 (II) 的比例为约 90:10。该提取物溶液可通过槽如坚果壳液或油的热处理而得到。为了上述要得到分离的腰果酚溶液的目的, 已经研究出许多精制槽如坚果壳液提取物的方法。

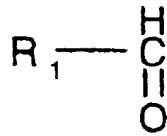
20

该提取物溶液可通过真空蒸馏进一步降低提取物溶液中腰果间二酚的含量来进行精制。粗槽如坚果壳液可从例如巴西和印度等国家得到。在宾夕法尼亚 Worcester 市的 Palmer 国际公司是粗槽如坚果壳液的主要进口商。粗槽如坚果壳液可采用工业蒸馏设备进行真空蒸馏, 以便得到上述精制的提取物溶液。Palmer 公司能生产这样的一种精制提取物溶液。其中含有至少 85% 重量的含主要部分的腰果酚和少量腰果间二酚的混合物。

25

醛化合物可以是含有醛中存在的基团 ( $C=O$ ) 的任何化合物。这

类化合物可用下面结构式表征：

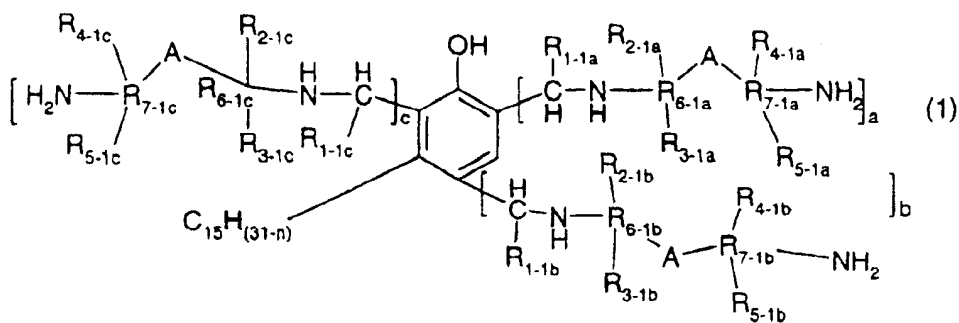


5 式中  $\text{R}_1$  是氢或含 1~10 个碳原子的烃基，该烃基可以是烷基、芳基、亚烷基、芳烷基或烷芳基。该烃基也可以含 1~10 个碳原子和至少 1 个选自氧、硫或氮的杂原子。典型的醛化合物是甲醛、丁醛、庚醛、己醛、乙醛、丙醛、仲甲醛、苯甲醛、水杨醛和 2-乙基己醛。甲醛（在溶液中或仲甲醛形式）是特别优选的。这类化合物是本技术中公知的，容易从商业来源得到或容易用已知方法制备。

10 这里用来生产本发明化合物的多胺选自芳族或脂环族多胺或其混合物。多胺优选是间二甲苯二胺或其与对二甲苯二胺的液体混合物，和/或 1,3-或 1,4-二(氮烷基)环己烷或其混合物。氮烷基优选是氮甲基、氮乙基、氮丙基或氮丁基，其中烷基是直链或支化的。更优选的是，该氮烷基是氮甲基或氮乙基。

15 多胺特别优选单独的间二甲苯二胺，或其与对二甲苯二胺的组合，或 1,3-二(氮甲基)环己烷，可从日本东京的 Mitsubishi 气体和化学品公司购得。

所生成的新型曼尼期碱反应产物相当于下面通式 (1) 的化合物：



20 式中：

$n$  是 0、2、4 或 6；

$a$ 、 $b$  和  $c$  彼此独立，是 1 或 0；

$\text{R}_{1-1a}$ 、 $\text{R}_{1-1b}$  和  $\text{R}_{1-1c}$  彼此独立，是氢、含 1~10 个碳原子的烃基，

该烃基是烷基、芳基、亚烷基、芳烷基或烷芳基，或含 1~10 个碳原子和至少 1 个杂原子的烃基，该杂原子可以是氧、硫或氮；

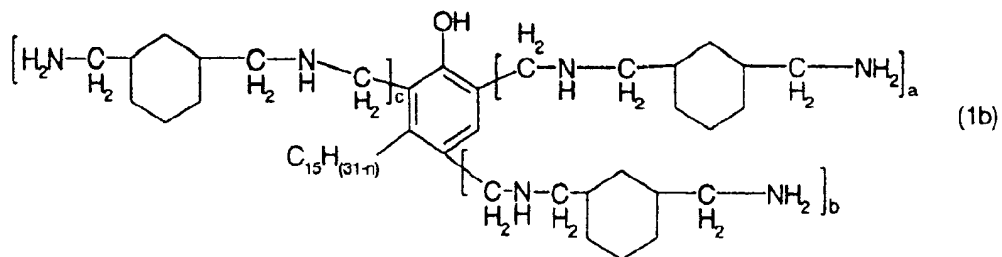
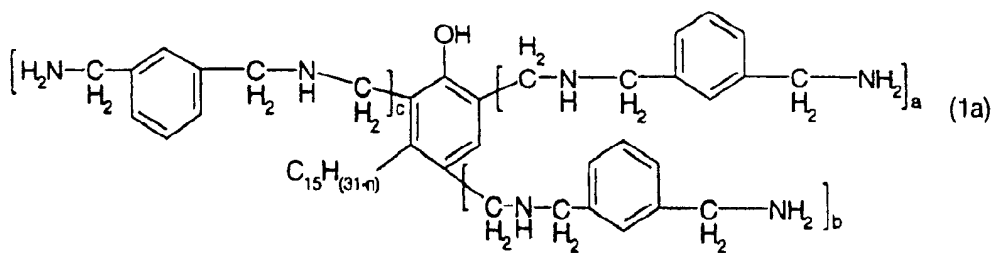
$R_{2-1a}$ 、 $R_{3-1a}$ 、 $R_{4-1a}$ 、 $R_{5-1a}$ 、 $R_{2-1b}$ 、 $R_{3-1b}$ 、 $R_{4-1b}$ 、 $R_{5-1b}$ 、 $R_{2-1c}$ 、 $R_{3-1c}$ 、 $R_{4-1c}$  和  $R_{5-1c}$  彼此独立，是氢或  $C_1 - C_4$  烷基；

5  $R_{6-1a}$ 、 $R_{7-1a}$ 、 $R_{6-1b}$ 、 $R_{7-1b}$ 、 $R_{6-1c}$  和  $R_{7-1c}$  彼此独立，是  $C_1 - C_4$  烷基；  
以及

A 是含 5~7 个碳原子的芳族或脂环族的环。

按照本发明特别优选的化合物是从含有作为醛化合物的甲醛和作为多胺的二甲苯二胺或 1,3-二(氨基乙基)环己烷的反应混合物得到的。

10 因此，特别优选的化合物可用下面理想化的结构通式 (1a) 和 (1b) 表示：

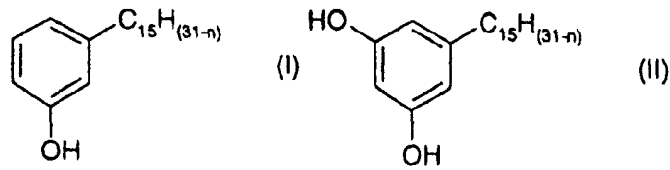


式中  $n$ 、 $a$ 、 $b$  和  $c$  按上述定义。

15 这里所用的术语“烃基”涵盖任何烃基，无论是饱和、不饱和、直链还是环状的，受本文中出现的任何其它限制。

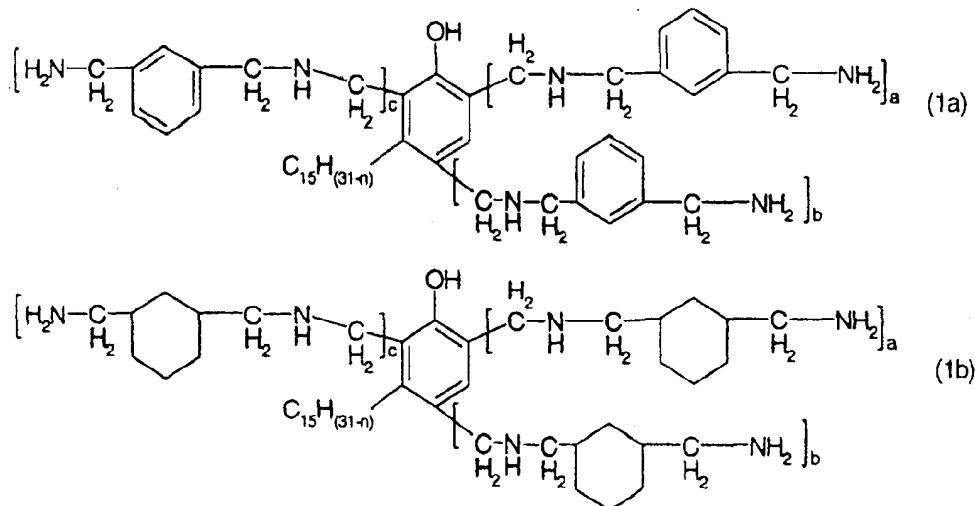
上述新型化合物是由楝如坚果壳液或油提取物经过曼尼期反序列得到的。这种楝如坚果壳液可以以不同纯度得到。因此，该新型化合物优选是从包含含有主要部分腰果酚 (I) 和少量腰果间二酚 (II) 的提取物的反应混合物制备。

20



式中  $n$  是 0、2、4 或 6。

- 特别优选的反应混合物应包含所述提取物和至少 1 个醛化合物，  
 5 优选甲醛，与选自二甲苯二胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷及其混合物的多胺。所述反应混合物的产物混合物至少含有理想地由下面结构式 (1a) 和 (1b) 表示的化合物：



- 10 式中  $n$  已在上面定义，基于在所述形成的产物混合物中相应于式 (1a) 和/或 (1b) 的所有化合物的平均值  $(a+b+c)$  总和的平均值是约 1.2。  
 $(a+b+c)$  总和的平均值是由烷基化苯酚对醛对胺的摩尔比确定的，该值最优选是 1:1.5:1.5。

- 15 所得到曼尼期碱反应产物可用作环氧树脂组合物的固化剂。环氧树脂可以是可用曼尼期碱固化剂固化的任何环氧树脂。通常，环氧树脂可以是每分子中含至少 1 个缩水甘油基的任何可固化的环氧树脂。该环氧树脂可以是饱和或不饱和的，直链或支化的脂族、环脂族、芳

族或杂环化合物，而且可以带有实质上不会干扰固化反应的取代基。这种取代基可以包括溴。环氧树脂可以是单体的或聚合的，液体或固体，但优选在室温下是液体。适用的环氧树脂包括由表氯醇与含至少1个，优选2个或更多个羟基的化合物在碱性反应条件下进行反应制备的缩水甘油醚。适用于本发明的环氧树脂的例子包括多羟基酚的多缩水甘油醚、环氧线型酚醛清漆或类似的缩水甘油基化酚醛树脂，醇类、二醇或聚二醇的多缩水甘油醚，以及多羧酸的多缩水甘油酯，以及混合物。

优选的环氧树脂是基于多羟基酚的多缩水甘油醚的树脂。多羟基酚的多缩水甘油醚可通过例如使表氯醇与多羟基酚在碱的存在下进行反应来制备。适用的多羟基酚的例子包括：2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、2,2-二(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)异丁烷、二(2-羟基-1-萘基)甲烷、1,5-二羟基萘、1,1-二(4-羟基苯基)异丁烷、1,1-二(4-羟基-3-烷基苯基)乙烷等。适用的多羟基酚可以由苯酚与醛，如甲醛(双酚F)反应制得。优选的环氧树脂可以是上述树脂的混合物。特别优选的环氧树脂是基于双酚A的树脂，如GY 6010，得自纽约，Brewster的汽巴特种化学品公司。

优选的环氧树脂也可以与脂族或芳族醇、二醇或聚二醇的缩水甘油醚或一元羧酸的缩水甘油酯共混。其例子包括丁基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、间甲酚基缩水甘油基醚、1,4-丁二醇、二缩水甘油基醚、新癸酸的缩水甘油酯等。这种缩水甘油醚和酯可以与含量为约1%~约50%重量的优选的环氧树脂共混，以影响其性能，如湿润性、粘度、柔性和粘着性。

优选的环氧树脂可以是上述树脂的混合物，它可以与含有上述新型曼尼期碱反应产物的固化体系组合。该固化体系可以在低于固化温度的温度下与该环氧树脂组合。优选的环氧树脂或固化体系可用少量脂族或芳族烃类、醇类或二醇醚类稀释，以利于处理和混合的要求。

该环氧树脂组合物可任选地进一步包含其它添加剂，如流动控制添加剂、消泡剂、防流挂剂、颜料、增强剂、填料、弹性体、稳定剂、增量剂、增塑剂或阻燃剂。

所得到的可固化组合物可以在约  $-40^{\circ}\text{C}$ ，优选约  $-10^{\circ}\text{C}$ ~约  $150^{\circ}\text{C}$  的温度范围内固化一段足够的时间，以使该环氧树脂完全固化。对于标准的环境固化反应来说，该组合物优选在约  $-5^{\circ}\text{C}$ ~约  $40^{\circ}\text{C}$  的温度下固化。

- 5 这里所述的环氧树脂组合物可用作粘合剂、涂料、地板漆、浇铸或包封物等，可列举出许多用途。该环氧树脂组合物作为面漆具有特别好的涂布性，尤其当与颜料组合时。采用上述新型曼尼期碱反应产物的环氧树脂组合物可有利地与颜料组合制成加氏色指数比目前可得到的含苯烷基胺的油漆配方低的油漆配方。所制成的配方可采用传统的方法，如喷涂、辊涂或刷涂进行涂布。

10 在下面的非限制实施例中更详细地说明上述新型曼尼期碱反应产物、特别优选的制备方法以及所述产物的用途。

#### 实施例 1 - 用间二甲苯二胺合成苯烷基胺

- 15 在一个装配有温度计、机械搅拌器和连接到冷凝器上的迪安-斯达克分水器的一个 2 升 3 口圆底烧瓶中加入下列物料：600g (2.0mole) 腰果酚（真空蒸馏的檳如坚果壳液，腰果酚和腰果间二酚的最低纯度为 85%，二者之比为 92:8），得自 Palmer 国际公司，和 396g (2.9mole) 间二甲苯二胺，得自 Mitsubishi 气体和化学品公司。然后用 20 分钟时间加入 96g (3.20mole 甲醛) 92-94% 仲甲醛 (6-8% 重量水) (分子量 30)，得自 Aldrich 化学品公司，加入速率应能使温度维持在  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$  的范围内。可采用水浴来维持所要求的反应容器中的温度，尤其不能超过  $100^{\circ}\text{C}$ 。大约 4 小时后将温度从  $100^{\circ}\text{C}$  升至  $120^{\circ}\text{C}$ ，以除去并在分水器中回收 52g 水。可用胺值滴定法来监控反应终点，其值为  $300\sim 330\text{mg KOH/g}$ 。反应完毕后使反应器温度降至  $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，放出 1040g 透明红色液体，其胺值为  $315\text{mg KOH/g}$ ，加氏色指数为 16， $25^{\circ}\text{C}$  时粘度为  $3,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  (厘泊)。

#### 实施例 2 - 用 1,3-二(氨甲基)环己烷合成苯烷基胺

- 30 在一个装配有温度计、机械搅拌器和连接到冷凝器上的迪安-斯达克分水器的一个 2 升 3 口圆底烧瓶中加入下列物料：600g (2.0mole) 上述腰果酚(真空蒸馏的檳如坚果壳液)和 406g(2.9mole)得自 Mitubishi 气体和化学品公司的 1,3-二(氨甲基)环己烷。然后用 20 分钟时间加入 105g (3.50mole 甲醛) 92-94% 仲甲醛 (6-8% 重量水) (分子

量 30)，得自 Aldrich 化学品公司，加入速率应能使温度维持在 80~100℃ 的范围内。可采用水浴来维持所要求的反应容器中的温度，尤其不能超过 100℃。大约 4 小时后将温度从 100℃ 升至 120℃，以除去并在分水器中回收 56g 水。可用胺值滴定法来监控反应终点，其值为 290~5  
5 320mg KOH/g。反应完毕后，使反应器温度降至 80~100℃，放出 1055g 透明红色液体，其胺值为 295mg KOH/g，加氏色指数为 16，25℃ 时粘度为 14,000（厘泊）。

#### 实施例 3 - 发白试验

将树脂和硬化剂组分混合约 2 分钟制成均匀的糊状物，由此制得  
10 下列配方（其量以重量份表示，但另有说明除外）。

组 分	加氏色 指数	配方 # 3 - 1	配方 # 3 - 2	配方 # 3 - 3	配方 # 3 - 4
GY 6010	<1	100	100	100	100
HY 3440	16	43.3			
HY 3441	16		69.6		
实施例 1 产物	16			69.6	
实施例 2 产物	16				68

GY 6010 是一种基于双酚 A 和表氯醇的未改性液体环氧树脂，其 25℃ 粘度为 11,000~14,000 厘泊，环氧当量约 182 - 192g/每当量。GY 6010 可从纽约，Brewster 的汽巴特种化学品公司购得。

15 HY 3440 是一种基于楝如坚果壳液提取物（纯度 85%，腰果酚与腰果间二酚的比例为 92 : 8）和甲醛的苯烷基胺，其中多胺是二乙基三胺。

HY 3441 是一种基于楝如坚果壳液提取物（纯度 85%，腰果酚与腰果间二酚的比例为 92 : 8）和甲醛的苯烷基胺，其中多胺是乙二胺。

20 然后将所制得的配方涂布在玻璃板上，其湿膜厚度为 6 密耳。将涂布后的玻璃板置于 5℃ 的冰箱中固化 4~8 小时。然后从冰箱中取出玻璃板，并将其置于 25℃ 的可控环境中过夜，得到如下结果：

组分	配方 # 3 - 1	配方 # 3 - 2	配方 # 3 - 3	配方 # 3 - 4
结果	5	4	1	0

这里在 0~5 标尺上，0 表示不发白，5 表示发白最厉害。

#### 实施例 4

将树脂和硬化剂组分混合约 2 分钟制成均匀的糊状物，由此制得下列配方（其量以重量份表示，但另有说明除外）。

组 分	加氏色 指数	配方 # 3 - 1	配方 # 3 - 2	配方 # 3 - 3	配方 # 3 - 4
GZ 9625 W90	<1	100	100	100	100
HY 3440	16	31			
HY 3441	16		49.8		
实施例 1 产物	16			49.8	
实施例 2 产物	16				48.6

GZ 9625 W90 是一种未改性双酚 A “1/2 型” 环氧树脂的正丁醇溶液，其固含量为 90%，环氧当量为约 500g/每当量。GZ 9625 W90 可从纽约，Brewster 的汽巴特种化学品公司购得。

然后将所制得的配方涂布在玻璃板上，其湿膜厚度为 6 密耳。将涂布后的玻璃板置于 5℃ 的冰箱中固化 4~8 小时。然后从冰箱中取出玻璃板，并将其置于 25℃ 或 5℃ 的可控环境中过夜，以测定其外观。

用加氏干燥时间自动记录仪测定指压干时间和实干时间。指压干时间是指加氏记录仪的球形划线器穿透该膜及槽口暴露出下面的金属基质时的时间点。实干时间是指该球形划线器不能再在膜上划出槽口的时间点，可从槽的端部看出。铅笔硬度是按 ASTM 方法 No. D3363 - 92a 测定的。划格法粘着力是按 ASTM 方法 No. D3359 - 95 测定的。抗冲性能按 ASTM 方法 No. D2794 测定。Mendrel 抗弯性能按 ASTM 方法 No. D 522 - 93a 测定。上述各个 ASTM 试验方法并入本文作为参考。

20

25



组 分	配方 # 4-1	配方 # 4-2	配方 # 4-3	配方 # 4-4
5℃时外观	发白	轻度发白	有光泽	有光泽
25℃时外观	轻度发白	有光泽	有光泽	有光泽
指压干, 25℃, hr.	2	2.5	2	2
实干, 25℃, hr.	3.5	3.5	3.5	4
指压干, 5℃, hr.	5	3	2	2.5
实干, 5℃, hr	19	19	7	11
铅笔硬度	4H	2H	2H	2H
划格法粘着力(5为最好)	5	5	5	5
冲击(通过), 直接, lb.	24	24	20	20
冲击(通过), 反向, lb	6	2	0	0
Mandrel 抗弯	通过	失败	失败	失败

#### 实施例 5

将树脂和硬化剂组分混合约 2 分钟制成均匀的糊状物, 由此制得下列配方(其量以重量份表示, 但另有说明除外)。

组 分	加氏色 指数	配方 # 5-1	配方 # 5-2	配方 # 5-3	配方 # 5-4
GY 6010	<1	100	100	100	100
HY 3440	16	43.3			
HY 3441	16		69.6		
实施例 1 产物	16			69.6	
实施例 2 产物	16				68

5

10

组 分	配方 # 5-1	配方 # 5-2	配方 # 5-3	配方 # 5-4
5℃时外观	发白	轻度发白	有光泽	有光泽
25℃时外观	轻度发白	轻度发白	有光泽	有光泽
指压干, 25℃, hr.	3.5	3	3	3.5
实干, 25℃, hr.	9.5	8.5	5.5	5
指压干, 5℃, hr.	5	4	4	5
实干, 5℃, hr	23	19	14	13
铅笔硬度	3H	B	3H	2H
划格法粘着力(5为最好)	5	5	5	5
冲击(通过), 直接, lb.	20	26	20	10
冲击(通过), 反向, lb	0	0	0	0
Mandrel 抗弯	失败	通过	失败	失败

#### 实施例 6

将树脂、硬化剂和颜料组分混合约 2 分钟制成均匀的糊状物，由此制得下列配方（其量以重量份表示，但另有说明除外）。

组 分	加氏色 指数	配方 # 6-1	配方 # 6-2	配方 # 6-3	配方 # 6-4
R28P-40		100	100	100	100
GZ 9625 W90	<1	15.5			
HY 3440	16	35.8			
HY 3441	16		49.8		
实施例 1 产物	16			49.8	
实施例 2 产物	16				48.6
颜料/粘合剂	40/60	40/60	40/60	40/60	

RP28P-40 是一种白色油漆配方，包含 100 重量份 GZ9625 W90 和 93.2 重量份二氧化钛，TI-Pure, R706，得自特拉华州，Wilmington 市的杜邦公司。然后将制得的配方涂布在冷轧钢板上，湿膜厚度为 10 密耳。将“在灯光下”的板放在实验台上，使其暴露于荧光灯下。将“在黑暗中”的板贮存在橱柜里，避免任何光线。涂布后的钢板在 22℃ 固化一夜，并监控其黄度，得到如下结果：

在灯光下	配方 #6-2	配方 #6-3	配方 #6-4
1 天	23.28	13.16	15.12
2 天	23.47	13.99	16.58
3 天	24.64	15.49	17.32
6 天	25.94	16.43	19.66
17 天	26.99	18.56	22.85
24 天	26.75	19.93	23.59
31 天	26.82	20.53	24.3

在黑暗中	配方 #6-2	配方 #6-3	配方 #6-4
1 天	25.43	12.13	12.26
2 天	25.31	11.98	12.39
3 天	26.68	12.99	13.9
6 天	27.11	13.17	14.73
17 天	26.61	13.12	16.31
24 天	27.44	14.07	17.32
31 天	26.14	14.47	18.53

#### 实施例 7

将树脂、硬化剂和颜料组分混合约 2 分钟制成均匀的糊状物，由此制得下列配方（其量以重量份表示，但另有说明除外）。

组分	配方#7-1	配方#7-2
R28P-20A	100	100
HY3441	49.8	
实施例 2 的产物		28.3
颜料/粘合剂	40/60	40/60

- 5 RP28P-20A 是一种白色油漆配方，包含 363.6g GY6010、400g 二氧化钛（R-706），得自杜邦公司，和 72.7g 正丁醇。然后将制得的配方涂布在冷轧钢板上，湿膜厚度为 10 密耳。涂布后的钢板在 22℃ 固化一夜，并监控其黄度，得到如下结果：

在灯光下	配方#7-1	配方#7-2
1天	26.07	18.71
2天	29.06	21.57
4天	31.03	23.08
8天	32.17	23.88
16天	33.48	25.35
31天	35.31	27.70
65天	36.75	29.10
110天	38.81	31.06
209天	46.54	35.74

在黑暗中	配方#7-1	配方#7-2
1天	26.07	18.71
2天	26.52	19.64
4天	26.77	19.89
8天	26.95	19.99
16天	27.88	20.49
31天	28.98	21.03
65天	30.72	21.63
110天	31.88	22.18
209天	34.53	23.45

上面已经描述了关于新型苯烷基胺及其组合物和使用方法的本发明的优选具体实施方案。本领域的技术人员在研读了上面的公开内容后将会知道各种各样的改进方案和其它一些具体实施方案。因此，应当理解的是，本发明并不局限于这里所公开的一些特定的具体实施方案，各种各样的改进和其它一些具体实施方案均应属于所附权利要求书的范围之内。