

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 78100563.2

51 Int. Cl.²: C 07 D 303/36

22 Anmeldetag: 01.06.78

30 Priorität: 09.06.77 DE 2735765

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Strickler, Rainer, Dr.
Schroederstrasse 14
D-6900 Heidelberg(DE)

72 Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Merkel, Karl, Dr.
Sperlinggasse 15
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Penzel, Erich, Dr.
Carl-Bosch-Strasse 86
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Fischer, Robert, Dr.
Curt-Schumann-Ring 18
D-6701 Maxdorf 2(DE)

64 Glycidylätheramine und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycidylätheraminen der allgemeinen Formel (I)

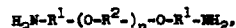
$$X_2N-R^1-(O-R^2)_n-O-R^1-NX_2$$
 in der
 X für H und/oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ mit mindestens 2

R^1 für 2 bis 3 C-Atome enthaltende Alkylengruppen, R^2 für 2 bis 6 C-Atome enthaltende Alkylengruppen und n für 0 bis 15 stehen, die besonders wirksame Vernetzer für coreaktive Gruppen aufweisende Polymerisate sind.

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ je Mol,

R^1 für 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkylengruppen,
 R^2 für 1 bis 20 C-Atome enthaltende Alkylengruppen und
 n für 0 bis 50

stehen durch Umsetzen von Ätherdiaminen der allgemeinen Formel (II)



in der R^1 , R^2 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Epichlorhydrin bei erhöhter Temperatur, wobei zunächst (II) mit überschüssigem Epichlorhydrin bei Temperaturen von 25 bis 40°C in Gegenwart von mindestens 0,5 Gew.% Wasser umgesetzt und das Reaktionsgemisch dann mit Alkali bei Temperaturen unter 50°C versetzt wird.

Die Erfindung betrifft zudem Glycidylätheramine der allgemeinen Formel (I), in der X ausschließlich für $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$

EP 0 000 763 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032741

Glycidylätheramine und Verfahren zu ihrer Herstellung

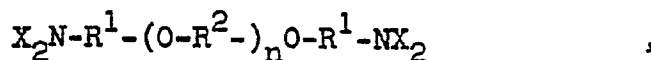
Aus der DE-PS 11 32 146, der US-PS 3 278 561 und
J. Org. Chem. 28, 2283 (1963) ist es schon bekannt, daß
5 man primäre und sekundäre Diamine mit Epichlorhydrin
umsetzen kann, wobei man zunächst die 3-Chlor-2-oxypropyl-
amine und daraus unter der Einwirkung wäßriger Alkali-
laugen Glycidylamine erhält. Nach dem Verfahren der
US-PS 2 963 482 können durch Umsetzung von sekundären
10 Diaminen, wie Piperazin, durch Umsetzung mit Epichlor-
hydrin und Alkalilaugen N,N'-Bis-2,3-epoxypropyldiamine
erhalten werden.

Außerdem ist aus der britischen Patentschrift 745 499 be-
15 kannt, daß man Polyamine mit Epichlorhydrin oder Dichlor-
hydrin in Gegenwart von Alkali bei erhöhter Temperatur
umsetzen kann. Dabei kann auch γ , γ' -Diaminopropyläther
anstelle von Diaminen bei einer Reaktionstemperatur von
50°C in Abwesenheit von Alkali eingesetzt werden, wobei
20 man Polyadditionsprodukte erhält, die zur Naßverfestigung
von Papier eingesetzt werden können. Schließlich ist es
aus der US-PS 3 312 664 bekannt, Diaminomethyl-diphenyl-
oxide mit Epichlorhydrin bei etwa 70°C umzusetzen und
dann Alkalilauge zuzusetzen, wobei N,N'-Tetraäthoxypropyl-
25 diaminomethyl-diphenyloxide erhalten werden. Aus diesen

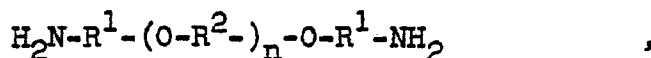
Wd/Fs

Tetraglycidylverbindungen können unter Verwendung der üblichen Härter Epoxyharze mit verhältnismäßig guter Temperaturbeständigkeit hergestellt werden.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß man Glycidylätheramine der allgemeinen Formel (I)



- 10 in der X für H und/oder $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ mit mindestens zwei $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ je Molekül, R^1 für 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkylengruppen, R^2 für 1 bis 20 C-Atome enthaltende Alkylengruppen und n für 0 bis 50 stehen, durch Umsetzen von Ätherdiaminen der allgemeinen Formel (II)



- 20 in der R^1 , R^2 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Epichlorhydrin bei erhöhter Temperatur mit Vorteil umsetzen kann, wenn man zunächst (II) mit 2,4 bis 7 Mol Epichlorhydrin je Mol (II) bei Temperaturen von 25 bis 40°C in Gegenwart von mindestens 0,5 Gew.%, bezogen auf die
- 25 Menge an (II) Wasser umgesetzt und das Reaktionsgemisch dann mit der zur Menge des eingesetzten Epichlorhydrins mindestens gleichen molaren Menge Alkali bei Temperaturen unter 50°C versetzt. Je nach der eingesetzten Menge des Epichlorhydrins werden 2, 3 oder alle Amin-Wasserstoff-
- 30 atome der Ätherdiamine (II) durch 2,3-Epoxypropyl-Gruppen substituiert, und die Glycidylverbindungen fallen im allgemeinen als Gemische an. Von den Glycidylätheraminen der allgemeinen Formel (I) sind die Tetraglycidylätheramine von besonderem Interesse. In ihnen bedeutet X ausschließlich den 2,3-Epoxypropylrest ($-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$) und
- 35

- ¹R¹ steht vorzugsweise für 2 bis 3 C-Atome enthaltende Alkylengruppen, insbesondere für Trimethylengruppen, ²R² vorzugsweise für 2 bis 6 C-Atome enthaltende Alkylengruppen, insbesondere für den Äthyliden-, Trimethylen-,
- 5 Tetramethylen-, Pentamethylen- und/oder Hexamethylenrest, und n für vorzugsweise 0 bis 15. Geeignete Ätherdiamine (II) zur Herstellung der Glycidylätheramine (I) sind beispielsweise 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4-Oxa-
- 10 heptan-1,7-diamin und 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, 4-Oxaheptan-1,7-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin und das Ätheramin der allgemeinen Formel $H_2NC_3H_6C(C_4H_8O)_9C_3H_6NH_2$.
- 15 Bei der Umsetzung der Ätheramine (II) mit Epichlorhydrin arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen von 25 bis 40, vorzugsweise bei 30 bis 35°C in Gegenwart von Spuren Wasser. Im allgemeinen sollen mindestens etwa 0,5, insbesondere 1 % Wasser, bezogen auf die Menge des Ätheramins
- 20 (II) zugegen sein und die Temperatur soll 50°C nicht erreichen, um die Bildung unerwünschter Polykondensationsprodukte zu verhindern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung des Epichlorhydrins in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in meist 1 bis 3 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol
- 25 oder n-Propylalkohol oder auch in Wasser oder Gemischen aus Wasser und Alkanolen der genannten Art durchzuführen, wobei die Konzentration des Epichlorhydrins in dem Lösungsmittel in weiten Grenzen variiert werden kann. Meist
- 30 liegt sie zwischen 0,1 und 25 %, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.%, bezogen auf die Lösung. Zu der Lösung des Epichlorhydrins wird bei dem bevorzugten Verfahren das Ätherdamin (II), gegebenenfalls in Form seiner Lösung, in einem Lösungsmittel der genannten Art, d.h. einem

Alkanol und/oder Wasser zufließen lassen, wobei meist ge-
kühlt wird. Die Zugabe der vorzugsweise wäßrigen Alkali-
lauge, deren Konzentration an Alkali, bezogen auf die
Lauge, meist zwischen 10 und 50, vorzugsweise zwischen
5 30 und 45 Gew.% liegt, erfolgt vorzugsweise, wenn das Epi-
chlorhydrin praktisch vollständig mit dem Ätheramin aus-
reagiert hat. Dabei wird die Reaktionstemperatur, gegebenen-
falls durch Kühlung, unter 50°C, vorzugsweise zwischen 0°
und 40°, insbesondere zwischen 20 und 30°C gehalten. Bei
10 der Umsetzung der Ätheramine (II) mit Epichlorhydrin ent-
stehen im Reaktionsgemisch die entsprechenden N-Chlorhy-
drine, die im allgemeinen nicht isoliert werden, und aus
denen dann unter der Einwirkung der Alkalilauge unter Ab-
spaltung von HCl die entsprechenden Glycidylverbindungen
15 entstehen.

Aus dem Reaktionsgemisch können die Glycidylätheramine bei-
spielsweise unter Verwendung von flüssigen Kohlenwasser-
stoffen, wie Benzol, Pentan oder Toluol oder von Äthern,
20 wie Diäthyläther und Diisobutyläther extrahiert werden.
Aus dem Extrakt können die Glycidylätheramine nach dem
Trocknen beispielsweise durch Abdampfen des Extraktions-
mittels (Äther oder Kohlenwasserstoff) als Rückstand ge-
wonnen werden. Ihre Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte
25 Ätherdiamin (II), liegt im allgemeinen zwischen 50 und
80 % der Theorie und die Produkte können bei Temperaturen
bis 20°C, insbesondere unter Zusatz üblicher Stabilisie-
rungsmittel, praktisch unzersetzt mehrere Wochen gelagert
werden. Für die Lagerung ist es von Vorteil, die Glycidyl-
30 ätheramine als Lösung in Dioxan oder Äthylenglykoldimethyl-
äther aufzubewahren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden z.B. folgende
Tetraglycidylätheramine hergestellt:

Tetraglycidyl-4,7-dioxadecan-1,10-diamin
(Poxid-O: 15,5 %, Theorie 15,8 %)

5 Tetraglycidyl-4,9-dioxadodecan-1,12-diamin
(Epoxid-O: 14,6 %, Theorie: 14,8 %).

Alle weiteren Tetraglycidylamine (siehe Tabelle) wurden nur als Rohprodukte mit ca. 70 % Gehalt an Hauptkomponente erhalten und nicht in die Einzelkomponenten aufgetrennt.

10

Die Glycidylätheramine sind im allgemeinen niedrigviskose farblose bis hellgelbe Öle. Sie sind in vielen organischen Lösungsmitteln, z.B. in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylalkohol, Äthylalkohol, Cyclohexanon und Dimethylformamid leicht löslich. Außerdem sind die Glycidylätheramine meist wasserlöslich, insbesondere soweit ihre Kohlenstoffzahl im Rest R^2 nicht über 2 liegt. Sie reagieren mit Amino-, Alkohol-, Carbonsäure-, Anhydrid- und Phenolgruppen. Sie eignen sich beispielsweise als Vernetzer für coreaktive Gruppen aufweisende Polymerisate und übertreffen dabei die sich von primären aliphatischen Aminen ableitenden Diglycidylamine, wie n-Butyl-bis-glycidylamin. Außerdem können sie als Mittel für die Regulierung der Konsistenz von Siebdruckfarben, insbesondere auf Basis von Äthylenglykol, eingesetzt werden.

15
20
25

Die neuen aliphatischen Tetraglycidylätheramine sind im Vergleich zu den araliphatischen Tetraglycidylätheraminen der US-PS 3 312 664 wesentlich reaktionsfähiger und wesentlich weniger lichtempfindlich. Außerdem übertreffen sie die Tetraglycidylverbindungen der US-PS 3 312 664 in ihrer Wasserlöslichkeit, was bei vielen Reaktionen von Vorteil ist.

30

35

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die darin angegebenen Volumenteile verhalten sich dazu wie Liter zu Kilogramm.

5 Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß, das mit Thermometer, Zulaufgefäß und Rührer ausgestattet ist, legt man ein Gemisch von 378 Teilen Epichlorhydrin und 50 Volumenteilen Wasser vor. Man kühlt von außen mit Eiswasser und dosiert 240 Teile 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin (Reinheitsgrad 91 %) darart zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 30 und 35°C bleibt. Bei dieser Temperatur rührt man nach Zugabe des Diamins noch 4 Stunden nach, bis der Gehalt an Epoxid-Sauerstoff der Reaktionslösung unter 0,4 % gesunken ist. Man verdünnt dann mit 200 Volumenteilen Isopropanol und gibt insgesamt 400 Volumenteil 50 %ige wäßrige Natronlauge im Verlauf einer halben Stunde bei 20 bis 25°C zu. Man rührt anschließend noch 2 Stunden, saugt von ausgefallenem Natriumchlorid ab und extrahiert zweimal mit je 500 Volumenteilen Toluol. Die vereinigten Toluol-Extrakte werden über Kaliumhydroxid, dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Von den getrockneten Extrakten wird das Toluol unter vermindertem Druck bei 60°C abgedampft. Als Rückstand erhält man 322 Teile eines Gemisches aus N-Glycidyl-Verbindungen des 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamins, das, wie sich aus den Angaben über den Poxidgehalt in der folgenden Tabelle ergibt, überwiegend aus Tetraglycidyl-4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamin besteht.

Beispiele 2 bis 6

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, wobei man gleichfalls jeweils je Mol der in der Tabelle angegebenen Ätherdiamine 4,1 Mol Epichlorhydrin einsetzt. Die Ergebnisse

„sind gleichfalls in der folgenden Tabelle 1 angegeben.“

5

10

15

20

25

30

35

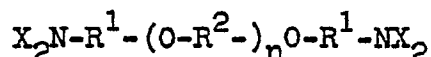
Tabelle 1

Bsp. Nr.	eingesetztes Amin	Polyepoxypropylamin $X = CH_2CH_2CH_2$ bzw. H	Ausbeute an reinem Tetraepoxy- α -propylamin %	Epoxid O. theor. % für alle $X = CH_2CH_2CH_2$	Reinheit % für alle $X = CH_2CH_2CH_2$	Ausbeute % für alle $X = CH_2CH_2CH_2$
1	4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin (91 Proz.) $H_2NC_3H_6O(CH_2CH_2O)_2C_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6O(CH_2CH_2O)_2C_3H_6NX_2$	12,8	14,4	89	64
2	4,7-Dioxadecan-1,10-diamin (96 Proz.) $H_2NC_3H_6O(CH_2CH_2O)_2C_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6OCH_2CH_2OC_3H_6NX_2$	18	15,9	89	62
3	4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin (95 Proz.) $H_2NC_3H_6O(CH_2CH_2O)_2C_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6OC_4H_8OC_3H_6NX_2$	60	11,5	14,8	78
4	4-Oxahexan-1,7-diamin $H_2NC_3H_6OC_4H_8OC_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6OC_3H_6NX_2$	14,1	18,0	79	72
5	4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin $H_2NC_3H_6OC_6H_{12}OC_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6OC_6H_{12}OC_3H_6NX_2$	10,2	13,9	74	57
6	Ditheteramin aus Poly-THP 650 $H_2NC_3H_6OC_4H_8OC_3H_6NH_2$	$X_2NC_3H_6OC_4H_8OC_3H_6NX_2$	4,3	6,3	68	57

- 5 Aus den Reaktionsprodukten der Beispiel 2 und 3 wurden über Flüssigkeitschromatographie (Gelpermeation) auf einer Merkgel OR-PVA-2000-Säule mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und einem Differentialrefraktometer als Detektor die entsprechenden Tetraglycidylätheramine isoliert. Im Reaktionsgemisch des Beispiels 2 wurden 68 % Tetraglycidyl-4,6-dioxadecan-1,10-diamin vom Epoxid-O-Gehalt 15,5 % (Theorie 15,8) und Stickstoffgehalt 6,7 % (Theorie 6,9 %) gefunden; 30 % des Produkts bestanden aus höhermolekularen Komponenten, die ebenfalls Epoxid enthielten. Zur Epoxid- und Stickstoffbestimmung wurde die Hauptkomponente über präparative Flüssigkeitschromatographie isoliert.
- 10
- 15 Nach dem gleichen Verfahren wurden aus dem Produkt von Beispiel 3
- 71 % Tetraglycidyl-4,9-dioxadodecan-1,12-diamin mit 14,6 % Epoxid-O (Theorie 14,8 %) und 6,3 % Stickstoff (Theorie 6,5 %) isoliert.
- 20
- 25
- 30
- 35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glycidylätheraminen
der allgemeinen Formel (I)



in der

X für H und/oder $-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{CH}}-CH_2$ mit mindestens

$-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{CH}}-CH_2$ je Mol,

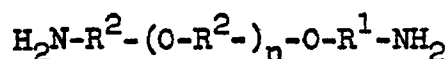
R^1 für 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkylengruppen,

R^2 für 1 bis 20 C-Atome enthaltende Alkylengruppen

und

n für 0 bis 50

stehen, durch Umsetzen von Ätherdiaminen der allgemeinen Formel (II)



in der R^1 , R^2 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Epichlorhydrin bei erhöhter Temperatur,

dadurch gekennzeichnet, daß zunächst (II) mit 2,4 bis 7,0 Mol Epichlorhydrin je Mol (II) bei Temperaturen von 25 bis 40°C in Gegenwart von mindestens 0,5 Gew.%, bezogen auf die Menge an (II), Wasser umgesetzt und das Reaktionsgemisch dann mit der zur Menge des eingesetzten Epichlorhydrins mindestens gleichen molaren Menge Alkali bei Temperaturen unter 50°C versetzt wird.

2. Glycidylätheramine der allgemeinen Formel (I), in der
X ausschließlich für $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$,

R^1 für 2 bis 3 C-Atome enthaltende Alkylengruppen,

5 R^2 für 2 bis 6 C-Atome enthaltende Alkylengruppen
und

n für 0 bis 15
stehen.

10

15

20

25

30

35

Lm



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0563

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	CH - A - 396 034 (UNION CARBIDE) * Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 37-45; Seiten 5,6; Patentansprüche *	1	C 07 D 303/36

D	GB - A - 745 499 (BAYER) * Gesamte Patentschrift *	1,2	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 D 303/36
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	14-11-1978	ALLARD	