

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 75/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806881.0

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1303403A

[22] 申请日 1999.4.1 [21] 申请号 99806881.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.3 [33] FR [31] 98/04166

[86] 国际申请 PCT/FR99/00766 1999.4.1

[87] 国际公布 WO99/51663 法 1999.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.1

[71] 申请人 克雷·瓦利有限公司

地址 法国皮托

[72] 发明人 菲利普·塞波特

亨利·施特鲁布

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

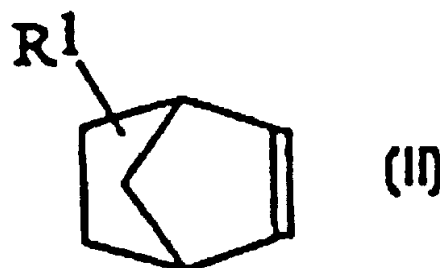
代理人 黄益芬

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 多硫醇与降冰片烯衍生物加成的含硫产物, 自由基交联产物的制备方法及应用

[57] 摘要

本发明涉及用至少一种多硫醇(I)在(A)或(B)上进行加成反应所得到的含硫产物, 其中:(A)至少一种式(II)的化合物, 其中 R¹代表一种线型或支链的含一个不饱和双键的脂族基, 该双键可使 R¹与降冰片烯的环相连接, 该环也可含选自 C₁-C₃烷基的其它取代基, 该反应按照每摩尔的化合物(II)相对于或基本相对于多硫醇(I)的一个硫羟基的比例进行, 化合物(I)的硫羟基主要加在化合物(II)的环的双键上, 并且化合物(II)的平均两个不饱和双键中有一个保留了下来; (B)至少一种如按上述(A)中所得到的可交联的产物(P), 所述产物(P)的双键全部或基本上全部耗尽, 得到的产物(P')是一种交联产物。

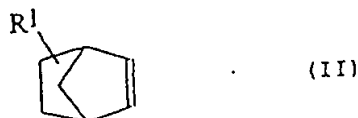


ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含硫产物, 由至少一种多硫醇(I)与以下(A)或(B)的化合物进行加成反应而得, 其中:

5 (A) 至少一种式(II)的化合物:



10 其中 R^1 代表一种线型或支链的含一个乙烯不饱和双键的脂族基, 该双键能使 R^1 与降冰片烯的环相连接, 该环也可含选自 C_1 - C_3 烷基的其它取代基, 该反应按照每摩尔的化合物(II)相对于或基本相对于多硫醇(I)的一个硫羟基的比例进行, 化合物(I)的硫羟基主要加在化合物(II)环的双键上, 并且化合物(II)的平均两个不饱和双键中有一个保留了一下来;
或

15 (B) 至少一种如按上述(A)中所得到的可交联的产物(P), 所述的产物(P)的双键全部或基本全部耗尽, 得到的产物(P')是一种交联产物。

2. 权利要求 1 的含硫产物, 其特征在于式(II)的化合物是 5-乙烯基-2-降冰片烯(5-乙烯基二环[2.2.1]庚-2-烯)或 5-亚乙基-2-降冰片烯(5-亚乙基二环[2.2.1]庚-2-烯)。

20 3. 权利要求 1 或 2 的含硫产物, 其特征在于多硫醇(I)是选自式 R^2 --[--SH] $_n$ 的化合物, 其中:

- R^2 是一种 n -价脂族、芳族或杂环的基或一种 n -价的含有这些基的组合, R^2 可以含取代基, 其主链或取代基可以被至少一个选自 -O- 或 -S- 的杂原子和/或一个选自 $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{-O-C-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{-C-O-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 的基所中断, 而

25 - n 是一个由 2 至 6 的整数。

4. 权利要求 1 的含硫产物, 其特征在于多硫醇(I)是在权利要求 3 中已定义的式 R^2 --[--SH] $_n$ 的多硫醇和在权利要求 1 中已定义的式(II)化合物在硫醇过量和避免交联的加成反应条件下加成所得的多硫醇。

30 5. 权利要求 1 的含硫产物, 其特征在于多硫醇(I)是选自二巯乙基硫化物, 4-巯甲基 3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇, 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)。

7. 权利要求 6 的方法, 其特征在于化合物(I)和(II)的反应是在至少一种
10 催化剂的存在下进行, 该催化剂选自由基引发剂如过氧化物, 过氧化酯, 过
氧化二碳酸酯和偶氮化合物, 酸和路易斯酸和胺类。

8. 权利要求 6 或 7 的方法, 其特征在于化合物(I)和(II)是在无溶剂存在下进行反应。

9. 权利要求 6 至 8 中之一的方法, 其特征在于化合物(I)和(II)是在一种
15 溶剂介质中进行反应, 在反应结束后除去溶剂。

10. 权利要求 6 至 9 中之一的方法, 其特征在于多元醇(I)和产物(P)是在无光敏引发剂或无光敏引发剂体系存在下, 或也可以在至少一种光敏引发剂或光敏引发剂体系存在下进行光化学反应, 该引发剂可以与一种光活化剂配合使用。

20 11. 权利要求 6 至 10 中之一的方法, 其特征在于多硫醇(I)和产物(P)的反应是在加热下, 在至少一种引发剂, 一种自由基生成剂存在下进行, 它可与一种促进剂的配合使用。

12. 权利要求 6 至 11 中之一的方 法, 其特征在于为了得到膜状 的交联产 物(P'), 多硫醇(I)和反应产物(P)的反应混合物是涂覆在一基质上形成一薄 层, 并且该反应是通过自由基方式进行。

13. 权利要求 6 至 11 中之一的方法,其特征在於为了得到一种交联产物(P')的模制物品,将多硫醇(I)和反应产物(P)的反应混合物加至一模具中并进行自由基反应,该模具在该模子在用光化学法时,至少能透过 180 至 400 毫微米部分波长的光照。

30 14. 能进行自由基交联的组合物, 该自由基的生成方法可以是加热和/或紫外或可见光或电子束的照射, 其特征在于该组合物含至少一种在权利要

求 1 至 5 中之一已定义的可交联产物(P)。

15. 权利要求 14 的可交联组合物，其特征在于它包括：

(a) 至少一种在权利要求 1 至 5 中之一所定义的可交联产物(P)；

(b) 至少一种在权利要求 1, 3, 4 和 5 中之一所定义的至少一种由多硫醇

5 (I)所组成的交联剂；

(c) 进行光化学交联时，如果需要，一种可以与一种光活化剂配合使用的光引发剂或光引发剂体系；

(d) 进行热交联时，一种生成自由基并可与一种促进剂配合使用的引发剂；

10 (e) 如果需要，至少一种低聚物或单体反应稀释剂；

(f) 如果需要，至少一种不反应的稀释剂或溶剂；和

(g) 如果需要，至少一种常用的添加剂，如颜料。

16. 权利要求 14 或 15 中所定义的组合物经自由基交联所得到的产物，该产物是以膜、涂复在基质上的膜、或模塑制品的形式。

15 17. 生产在权利要求 16 中所定义的成膜产物的方法，其特征在于将权利要求 14 或 15 中所定义的组合物在基质上沉积成一薄层，并且此组合物用自由基方法进行交联。

18. 生产权利要求 16 中所定义的模制品方法，其特征在于将组合物加至一模子中，并使其进行自由基交联，该模子在用光化学法的情况下至少能透

20 过 180 至 400 毫微米部分波长的光照。

5

10

15

但是，本申请人的公司在所进行的实验中发现：

- 20

25

30

这样，使生产者所处理的物品可以是无毒、无气味或气味很少的产物(P')或可交联组合物。

因此，本发明的第一个目的是通过至少一种多硫醇(I)与以下(A)或(B)的化合物进行加成反应而得到一种含硫产物，其中：

5 (A) 至少一种式(II)的化合物：



10 其中 R¹ 代表一种线型或支链的含一个乙烯不饱和双键的脂族基，该双键可把 R¹ 与降冰片烯的环相连接，该环也可含选自 C₁-C₃ 烷基的其它取代基，该反应按照每摩尔的化合物(II)相对于或基本相对于多硫醇(I)一个硫羟基的比例进行，化合物(I)的硫羟基主要加在化合物(II)环的双键上，并且化合物(II)的平均两个不饱和键中有一个保留了下来；或

15 (B) 至少一种如按上述(A)中所得到的可交联的产物(P)，所述的产物(P)的双键全部或基本全部耗尽，得到的产物(P')是一种交联产物。

生成交联产物(P')的多硫醇(I)不一定和用于生成可交联产物(P)的多硫醇是相同的。

20 当生产交联产物(P')的可交联产物(P)的乙烯不饱和的官能度至少为 3 时，则多硫醇(I)的 SH 官能度至少为 2，当该可交联产物(P)的乙烯不饱和的官能度至少为 2 时，则多硫醇(I)的 SH 官能度至少为 3。当多硫醇的混合物用于交联时，则它们的平均 SH 官能度至少为 2。

式(II)化合物具体的是 5-乙烯基-2-降冰片烯(5-乙烯基二环[2.2.1]庚-2-烯)或 5-亚乙基-2-降冰片烯(5-亚乙基二环[2.2.1]庚-2 烯)。

多硫醇(I)是特别选自式 R²--[--SH]ₙ 的化合物，其中：

25 - R² 是一种 n-价脂族、芳族或杂环的基或一种 n-价的含有这些基的组合，R² 可以含取代基，其主链或取代基可以被至少一个选自-O-或-S-的杂原子和/或一个选自

$$\begin{array}{c} \text{-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array} ; \begin{array}{c} \text{-O-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{ 和 } \begin{array}{c} \text{-C-O-} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{ 的基所中断；而}$$

- n 是一个由 2 至 6 的整数。

30 多硫醇(I)可以是式 R²--[--SH]ₙ 的多硫醇(其中 R² 和 n 已在以前定义)与已在以前定义的式(II)化合物在马科斯科-米勒关系式(大分子，1976，卷 9，

多硫醇的实例包括:

- (1) 脂族多硫醇, 如甲二硫醇, 1,2-乙二硫醇, 1,1-丙二硫醇, 1,3-丙二硫醇, 2,2-丙二硫醇, 1,6-己二硫醇, 1,2,3-丙三硫醇, 1,1-环己二硫醇, 1,2-环己二硫醇, 2,2-二甲基丙-1,3-二硫醇, 3,4-二甲氧基丁烯-1,2-二硫醇, 二环[2.2.1]-庚-外-顺-2,3-二硫醇, 1,1-双(巯甲基)环己烷, 硫代羧基丁二酸双(2-巯乙基酯), 2,3-二巯基丁二酸 2-巯乙基酯, 2,3-二巯基-1-丙醇 2-巯基乙酸酯, 2,3-二巯基-1-丙醇 2-巯基丙酸酯, 二甘醇双(2-巯基乙酸酯), 二甘醇双(3-巯基丙酸酯), 1,2-二巯丙基甲基醚, 2,3-二巯丙基甲基醚, 2,2-双(巯甲基)-1,3-丙二硫醇, 双-(2-巯乙基)醚, 二甘醇双(2-巯基乙酸酯), 二甘醇双(3-巯基丙酸酯), 三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯), 三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯), 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯), 季戊四醇四(2-巯基乙酸酯), 聚乙二醇二巯基乙酸酯和聚乙二醇二(巯基丙酸酯), 以及被卤素如氯和溴取代的相同化合物,
- (2) 芳族多硫醇, 如 1,2-二巯基苯, 4-叔-丁基-1,2-苯二硫醇, 1,3-二巯基苯, 1,4-二巯基苯, 1,2-双(巯甲基)苯, 1,3-双(巯甲基)苯, 1,4-双(巯甲基)苯, 1,2-双(巯乙基)苯, 1,3-双(巯乙基)苯, 1,4-双(巯乙基)苯, 1,2-双(巯基亚甲氧基)苯, 1,3-双(巯基亚甲氧基)苯, 1,4-双(巯基亚甲氧基)苯, 1,2-双(巯基亚乙氧基)苯, 1,3-双(巯基亚乙氧基)苯, 1,4-双(巯基亚乙氧基)苯, 1,2,3-三巯基苯, 1,2,4-三巯基苯, 1,3,5-三巯基苯, 1,2,3-三(巯甲基)苯, 1,2,4-三(巯甲基)苯, 1,3,5-三(巯甲基)苯, 1,2,3-三(巯乙基)苯, 1,2,4-三(巯乙基)苯, 1,3,5-三(巯乙基)苯, 1,2,3-三(巯基亚甲氧基)苯, 1,2,4-三(巯基亚甲氧基)苯, 1,3,5-三(巯基亚甲氧基)苯, 1,2,3-三(巯基亚乙氧基)苯, 1,2,4-三(巯基亚乙氧基)苯, 1,3,5-三(巯基亚乙氧基)苯, 1,2,3,4-四巯基苯, 1,2,3,5-四巯基苯, 1,2,4,5-四巯基苯, 1,2,3,4-四(巯甲基)苯, 1,2,3,5-四(巯甲基)苯, 1,2,4,5-四(巯甲基)苯, 1,2,3,4-四(巯乙基)苯, 1,2,3,5-四(巯乙基)苯, 1,2,4,5-四(巯乙基)苯, 1,2,3,4-四(巯基亚甲氧基)苯, 1,2,3,5-四(巯基亚甲氧基)苯, 1,2,4,5-四(巯基亚甲氧基)苯, 1,2,3,4-四(巯基亚乙氧基)苯, 1,2,3,5-四(巯基亚乙氧基)苯, 1,2,4,5-四(巯基亚乙氧基)苯, 2,2'-二巯基联苯, 4,4'-二巯基联苯, 4,4'-

二巯基联苄基，2,5-甲苯二硫醇，3,4-甲苯二硫醇，1,4-萘二硫醇，1,5-萘二硫醇，2,6-萘二硫醇，2,7-萘二硫醇，2,4-二甲基苯-1,3-二硫醇，4,5-二甲苯-1,3-二硫醇，9,10-蒽二甲基硫醇，1,3-二(对甲氧基苯基)丙烷-2,2-二硫醇，1,3-二苯基丙烷-2,2-二硫醇，苯基甲烷-1,1-二硫醇，和2,4-二(对-巯苯基)戊烷；

(3) 卤代芳族多硫醇包括氯化物和溴化芳族多硫醇，如2,5-二氯苯-1,3-二硫醇，1,3-二(对氯苯基)丙烷-2,2-二硫醇，3,4,5-三溴-1,2-二巯基苯和2,3,4,6-四氯-1,5-双(巯甲基)苯；

(4) 杂环多硫醇，如2-甲基氨基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-乙基氨基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-氨基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-吗啉-4,6-二巯基-均-三嗪，2-环己基氨基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-甲氧基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-苯氧基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-硫代苯氧基-4,6-二巯基-均-三嗪，2-硫代丁氧基-4,6-二巯基-均-三嗪，以及被卤素如氯和溴所取代的同样的化合物；

(5) 除巯基外还含至少一个硫原子的多硫醇包括：

(5a) 芳族多硫醇，如1,2-双-(巯甲基硫代)苯，1,3-双(巯甲基硫代)苯，1,4-双(巯甲基硫代)苯，1,2-双(巯乙基硫代)苯，1,3-双(巯乙基硫代)苯，1,4-双(巯乙基硫代)苯，1,2,3-三(巯甲基硫代)苯，1,2,4-三(巯甲基硫代)苯，1,3,5-三(巯甲基硫代)苯，1,2,3-三(巯乙基硫代)苯，1,2,4-三(巯乙基硫代)苯，1,3,5-三(巯乙基硫代)苯，1,2,3,4-四(巯甲基硫代)苯，1,2,3,5-四(巯甲基硫代)苯，1,2,4,5-四(巯甲基硫代)苯，1,2,3,4-四(巯乙基硫代)苯，1,2,3,5-四(巯乙基硫代)苯，1,2,4,5-四(巯乙基硫代)苯，和这些多硫醇的芳环被烷基取代的衍生物；以及4,4'-硫代苯硫醇；

(5b) 脂族多硫醇，如双(巯甲基)硫化物，双(2-巯乙基)硫化物，双(2-巯基丙基)硫化物，双(巯甲基硫代甲烷)，双(2-巯乙基硫代)甲烷，双(巯丙基硫代)甲烷，四(7-巯基-2,5-二硫代庚基)甲烷，1,2-双(巯甲基硫代)乙烷，1,2-双(2-巯乙基硫代)乙烷，1,2-双(3-巯丙基硫代)乙烷，1,3-双(巯甲基硫代)丙烷，1,2-双(2-巯乙基硫代)丙烷，1,2-双(3-巯丙基硫代)丙烷，1,2,3-三(巯甲基硫代)丙烷，1,2,3-三(巯乙基硫代)丙烷，1,2,3-三(3-巯丙基硫代)丙烷，四(巯甲基硫代甲基)甲烷，四(2-巯乙基硫代甲基)甲烷，四(3-巯

- 丙基硫代甲基)甲烷, 双(2,3-二硫丙基)硫化物, 2,5-二巯基-1,4-二噻烷, 双(巯甲基)二硫化物, 双(巯乙基)二硫化物及双(巯丙基)二硫化物, 巯基乙酸和巯基丙酸与这类化合物的酯类, 羟基甲基硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基甲基硫化物双(3-巯基丙酸酯), 羟基乙基硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基乙基硫化物双(3-巯基丙酸酯), 羟基丙基硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基丙基硫化物双(3-巯基丙酸酯), 羟基甲基二硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基甲基二硫化物双(3-巯基丙酸酯), 羟基乙基二硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基乙基二硫化物双(3-巯基丙酸酯), 羟基丙基二硫化物双(2-巯基乙酸酯), 羟基丙基二硫化物双(3-巯基丙酸酯), 2-巯基乙基醚双(2-巯基乙酸酯), 2-羟基乙基醚双(3-巯基丙酸酯), 1,4-二噻烷-2,5-二醇双(3-巯基丙酸酯), 巯基乙酸双(2-巯基乙基酯), 硫代二丙酸双(2-巯基乙基酯), 4,4'-硫代二丁酸双(2-巯基乙基酯), 二巯基二乙酸双(2-巯基乙基酯), 二巯基二丙酸双(2-巯基乙基酯), 4,4'-二巯基二丁酸双(2-巯基乙基酯), 巯基二乙酸双(2,3-二巯基丙基酯), 巯基二丙酸双(2,3-二巯基丙基酯), 二巯基二乙酸双(2,3-二巯基丙基酯)和二硫二丙酸双(2,3-二巯基丙基酯)以及卤素, 如氯和溴, 取代的这类相同的化合物; 4-巯基甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇; 和
- (5c) 杂环化合物, 如 3,4-噻吩二硫醇, 2,5-双(巯甲基)四氢噻吩, 双(巯甲基)-1,3-二硫戊烷, 2,5-双硫-1,3,4-二唑, 2,5-二巯基-1,4-二噻烷和 2,5-二巯甲基-1,4-二噻烷, 以及卤素, 如氯和溴, 取代的这类相同的化合物; 和三(3-巯丙基)异氰脲酸酯和
- (6) 多硫醇与多不饱和化合物(过量的 SH/不饱和)如 5-亚乙基-2-降冰片烯或二聚环戊二烯-季戊四醇四(巯基乙酸酯)加成产物的反应产物。

本发明的另外一个目的是制备上述含硫产物的方法, 其特征在于至少一种前面已定义的多硫醇(I)与至少一种前面已定义的化合物(II)在温度 30 至 170 °C 下进行反应, 为了得到可交联的产物(P), 化合物(I)和(II)比例的选择要使每摩尔的化合物(II)有或基本上有化合物(I)的一个硫羟基, 而为了得到产物(P'), 要使所得到的产物(P)和式(I)的至少一种化合物的混合物在硫羟基和双键的化学计量或基本上化学计量的比例下进行自由基反应, 该自由基可以用

加热及/或紫外或可见光照射或电子束的方法产生。

化合物(I)和(II)的反应可以在至少一种选自特定自由基引发剂的催化剂的存在下进行。该自由基引发剂包括过氧化物，如过氧化苯甲酰，过氧化对氯苯甲酰和其它二酰基过氧化物，或二-叔-丁基过氧化物；过氧化物，如叔-丁基过氧-2-乙基己酸酯或叔丁基过氧新癸酸酯；过氧二碳酸酯，如二异丙基过氧二碳酸酯或二(2-乙基己基)过氧二碳酸酯；和偶氮化合物，如偶氮二异丁腈。这类催化剂也可以选自路易斯酸，如氢四氟硼酸盐，三氟化硼及后者与水，酯，醛，醇，酸，酮或醚的配位络合物，如 $\text{BF}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 1$ 或 2)， $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ， $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ， $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ， $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ， $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$ ；盐酸，硫酸，硫酸酯，如硫酸乙基酯，有机磺酸，如甲苯磺酸或丁烷磺酸；和胺类，如三乙胺。多硫醇(I)的每个硫羟官能团的催化剂用量在过氧化物，过氧酯类，过氧碳酸酯和偶氮化合物时为 0.0001 至 0.5 摩尔，在酸和路易斯酸时为 0.01 至 2.0 摩尔，在胺时为 0.05 至 0.1 摩尔。

化合物(I)和(II)的反应可在无溶剂或有溶剂，特别是芳族，脂族或脂环族的溶剂下进行，所述的溶剂在反应结束后除去。

多硫醇(I)和产物(P)的反应也可以用光化学的方法进行，可以在没有光敏引发剂或光敏引发剂体系的存在下进行，或在至少一光敏引发剂或光敏引发剂体系的存在下进行，这类光敏引发剂或光敏引发剂体系也可以和一种光活化剂结合使用。也可以不用光敏引发剂而用紫外照射的方法进行反应。

本发明所用的光敏引发剂可以是任何能在紫外照射作用下生成自由基的化合物。

举例叙述如下：

- α -二酮类，如偶苯酰和联乙酰化合物；
- 偶姻类，如苯偶姻；
- 偶姻醚类，如苯偶姻甲基醚，苯偶姻乙基醚，苯偶姻异丙基醚和苯偶姻异丁基醚；
- 噻吨酮类，如噻吨酮，2,4-二乙基噻吨酮，噻吨酮-1-磺酸，异丙基噻吨酮-4-磺酸酯，异丙基噻吨酮和 2-氯噻吨酮；
- 二苯酮类，如二苯酮，4,4'-双(二甲基氨基)二苯酮，4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮，4,4'-二乙基氨基二苯酮或米什勒酮(mischler's ketone)；

- 苯基乙基(甲)酮类, 如 2-羟基-2-甲基苯基乙基(甲)酮或 4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯基乙基(甲)酮;
- 苯乙酮类, 如苯乙酮, 对-二甲基氨基苯乙酮, α, α' -二甲氧基乙酰氧基苯乙酮, 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, 对甲氧基苯乙酮, 2-甲基-1-[4-(甲基硫代)-苯基]-2-吗啉-1-丙酮, 2,2-二乙氧基苯乙酮, 4'-苯氧基-2,2-二氯苯乙酮, 2-苄基-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮, 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮;
- 醌类, 如蒽醌, 2-乙基蒽醌, 2-氯蒽醌或 1-4-萘醌;
- α -羟基芳基酮, 如 1-羟基环己基苯基酮;
- 卤代化合物, 如苯甲酰甲基氯化物, 三溴甲基苯基砷或三(三氯甲基)-均-三嗪;
- 单酰基膦氧化物, 如 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰乙氧基苯基膦氧化物;
- 二酰基膦氧化物, 如双(2,6-二氯苯甲酰)(4-丙基苯基)膦氧化物, 双(2,6-二甲氧基苯甲酰)(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物, 双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基膦氧化物和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物;
- α 砷酮类; 和
- 其它化合物, 如偶苯酰二甲基酮缩醇, 异戊基 N,N-二甲基氨基苯甲酸酯, N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯, 苯偶姻苯甲酸酯, 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮或 α -酰基肟酯。

应用光敏引发剂时，上述化合物可以单独做为光敏引发剂或至少两种的混合物做为光敏引发剂体系。此外，至少一种光敏活化剂可以与另一种光敏引发剂或光敏引发剂体系结合使用。

25 本发明的光敏引发剂或光敏引发剂体系的用量比例是,如相当于产物(P)和多硫醇制剂量的约 0.5 至 10 % 重量,优选约 1 至 5 % 重量。

多硫醇(I)和产物(P)的反应也可以在加热下进行,在这种情况下,反应在至少一种引发剂,一种自由基生成剂的存在下进行,引发剂还可以与一种促进剂联合使用。

30 引发剂特别是由至少一种有机过氧化物所组成，如过氧化苯甲酰，2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己基过氧化)-己烷，甲基乙基酮过氧化物或2,4-戊二酮

过氧化物；一种过氧化二碳酸酯，或一种过氧化酯，如叔-丁基过氧化苯甲酸酯，叔-丁基过氧化辛酸酯，叔戊基过氧化辛酸酯或 2,5-二过氧化辛酸酯。这种引发剂的用量相当于产物(P)和多硫醇制剂重量的 0.5 至 3 % 重量。

5 可以特别指出，做为热交联促进剂的用量比例是相当于产物(P)和多硫醇制剂量的 0.1 至 1 % 重量，该促进剂是过渡金属如钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼和铅的无机或有机盐，或叔胺如二甲基苯胺或 N,N-二甲基-对-甲苯胺在邻苯二甲酸二辛酯的有机溶剂中而形成溶液。

10 当引发过氧化物是过氧化苯甲酰时，优选采用一种叔胺为促进剂。当引发过氧化物是过氧化甲基乙基酮时，优选采用一种盐如环烷酸钴或辛酸钴做为促进剂。

如果需要，也可以同时采用一种光敏引发剂或光敏引发剂体系，和一种光敏活化剂，并且如果需要，还可以用一种热交联引发剂和一种促进剂。

15 为了得到薄膜状的交联产物(P')，可以把多硫醇(I)和反应产物(P)的反应混合物在一种基质上沉积成一层薄膜并进行自由基反应。也可以把多硫醇(I)和反应产物(P)加至一模具中进行自由基反应以得到模塑的交联产物(P')。该模具在用光化学方法时，至少能透过波长为 180 至 400 毫微米之间的辐射。

本发明还涉及一种经自由基反应而进行交联的组合物，该自由基可以用加热和/或紫外或可见光照射和电子束的方法生成，该组合物的特征在于它包含至少一种前面已定义的可交联产物(P)。

20 特别是，所述的组合物包含：

(a) 至少一种前面已定义的可交联产物(P)；

(b) 至少一种由至少一种前面已定义过的多硫醇所组成的交联剂，此多硫醇和用于制备所述的产物(P)的多硫醇可以是不同的；

25 (c) 当采用光化学法进行交联时，如果需要，一种光敏引发剂或光敏引发剂体系和一种光活化剂可以配合使用；

(d) 当采用加热的方法进行交联时，一种生成自由基的引发剂可以和一种促进剂配合使用；

(e) 如果需要，至少一种低聚物或单体反应稀释剂；

(f) 如果需要，至少一种不反应的稀释剂或溶剂；和

30 (g) 如果需要，至少一种常用的添加剂，如颜料。

光敏引发剂或光敏引发剂体系是特别选自上述的化合物，并且使用的比

例通常为相对于产物(P)和多硫醇制剂量的 1 至 5 % 重量。

配合用的热引发剂和促进剂也是选自上述的化合物，其用量通常为对产物(P)和多硫醇制剂量分别是 0.5 至 3 % 重量和 0.1 至 1 % 重量。

5 本发明的组合物中还包含至少一种低聚物或单体反应稀释剂，一种不反应的稀释剂或溶剂和一种常用的添加剂，如颜料。

可以指出，用做低聚物或单体反应稀释剂的有：乙烯基单体如醋酸乙烯酯，苯乙烯，乙烯基甲苯或二乙烯苯；丙烯酸和甲基丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸异丙酯，(甲基)丙烯酸正丁酯，(甲基)丙烯酸异丁酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，二甘醇二(甲基)丙烯酸酯，四甘醇二(甲基)丙烯酸酯，甘油二(甲基)丙烯酸酯，甘油三甲基丙烯酸酯，1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，酯 1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯，1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,4-苯二醇二(甲基)丙烯酸酯，季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯，1,5 戊二醇二(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯，2,2-二甲基-3-羟基丙基 2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯，(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸四氢糠酯；由芳族缩水甘油醚如双酚 A 二缩水甘油醚制得的(甲基)丙烯酸酯，由脂族缩水甘油醚，如丁二醇缩水甘油醚，特殊的实例包括
20 1,4-丁二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯，双酚 A-二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯和新戊基乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯制得的(甲基)丙烯酸酯；和丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，如(甲基)丙烯酰胺，乙酰丙酮(甲基)丙烯酰胺，N-(β -羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺，N,N-双(β -羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺，亚甲基双(甲基)丙烯酰胺，1,6-六亚甲基双(甲基)丙烯酰胺，二亚乙基三
25 胺三(甲基)丙烯酰胺，双(γ -(甲基)丙烯酰胺丙氧基)乙烷和丙烯酸 β -(甲基)丙烯酰氨基乙酯。

不反应的稀释剂或溶剂可以提出的是乙酸乙酯，乙酸丁酯，甲氧基丙醇，异丙醇，甲基乙基酮或丙酮。

颜料特别是酞青兰和二氧化钛。

30 本发明的组合物也可以制成水乳液或水分散液。

如果需要，可以将本发明的组合物稳定化。可以用一种或多种常用量的

自由基聚合的阻聚剂稳定该制剂。这类阻聚剂，特别是选自酚型，醌类，吩噻嗪及其衍生物。带硝酰基的化合物，位阻胺，芳族硝基化合物，含亚硝基或N-亚硝基官能团的化合物，亚磷酸酯或硫醚类。可以指出的酚型抑制剂的实例有，尤其是氢醌，氢醌单甲基醚，邻-叔-丁基酚，2,6-二-叔-丁基酚，2,6-二叔-丁基-对亚硝基酚，对甲酚，2,6-二-叔-丁基-对-甲酚和2,6-二-叔-丁基-对甲氧基酚。

本发明还涉及前面已定义的组合物经自由基交联所得的产物，所述的产物可以制成膜，涂复在基质上的膜或模塑制品。

为了得到膜，组合物在一基质上沉积成薄膜并进行自由基方法交联。本发明的涂层组合物可以涂敷到大多数不同种类的基质上：木材，纸，粗纸板，涂敷粉粒板，金属，涂了防锈底漆的金属，玻璃，塑料或镀金属塑料。可以用浸渍，喷雾，用滚涂或幕涂设备等等涂敷在基质上将该组合物涂成膜。

为了得到模制品，组合物加至一模子中并进行自由基交联，当采用光化学法进行交联时，该模子至少要透过波长为180至400毫微米之间部分的照射。

当准备采用紫外光固化本发明的组合物时，可以采用任何适宜的能发射波长为180-400毫微米紫外光的光源，如汞弧光灯，碳弧光灯，低压、中压或高压汞灯，旋流等离子体弧光灯和发射紫外光的二极管。这类长管灯的功率约为每厘米管长80-240瓦。通常用组合物薄膜的涂布基质是在上述一个或多个的灯下以每分钟1和300米之间的速度向前移动。

下面的实施例用于说明本发明，但并不是限制本发明的范围。在这些实施例中，除非另外说明，百分率均以重量表示。

合成例 1

将12.6克5-乙烯基-2-降冰片烯(纯度：95%)加入一装有冷凝器，磁性搅拌器和可以在惰性气体下操作的氮气入口的反应器中。加热至70℃，在30分钟内用滴液漏斗加入8.5克双(2-巯乙基)硫化物。

在加料过程中，可以观察到放热，使反应混合物的温度达到165℃。该反应用红外监控，直至2571厘米⁻¹的-S-H谱带完全消失为止。

所得产物在25℃的折光指数为1.571。

合成例 2

反应进行的方法和合成例 1 中的相同。采用了 11.2 克 4-巯甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇(纯度: 93 %)和 15.2 克 5-乙烯基-2-降冰片烯。

加入硫醇时的温度最高达到 79 °C。所得产物在 25 °C 的折光指数为 1.579。

5 合成例 3

反应进行的方法与合成例 1 中的相同。采用了 12.2 克季戊四醇四(3-巯丙酸酯)和 12.6 克 5-2 烯基-2-降冰片烯。

加入硫醇时的最高温度达到 134 °C。所得产物在 25 °C 的粘度为 0.48 帕·秒, 在 25 °C 的折光指数为 1.531。

10 合成例 4

反应进行的方法与合成例 1 中的相同。采用了 12.2 克季戊四醇四(三巯丙酸酯)和 12 克 5-亚乙基-2-降冰片烯(纯度: 99 %)。

加入硫醇时的最高温度达到 95 °C。所得产物在 25 °C 的粘度为 7.66 帕·秒, 在 25 °C 时折光指数为 1.5445。

15 合成例 5

向合成例 1 所述的设备中加入 24 克 5-亚乙基-2-降冰片烯, 升温至 116 °C。在 116 °C 和 35 分钟(41.83 克/时)内, 连续地加入 24.4 克季戊四醇四(3-巯丙酸酯)。在加料的初始 5 分钟内, 温度维持在 116 °C, 然后温度在 30 分钟内降至 84 °C(温度梯度: -1.07 °C/分)。加料结束后, 混合物的温度降至室温。在 2571 厘米⁻¹ 无-S-H 谱带表明二硫醇已全部消耗掉。所得产物在 25 °C 的粘度为 1.16 帕·秒, 在 26 °C 的折光指数为 1.5370。

合成例 6

向合成例 1 所描述的设备中加入 50.1 克 5-乙烯基-2-降冰片烯, 升温至 118 °C。在 118 °C 和 2 小时(15.55 克/时)内, 连续加入 31.1 克 2-巯乙基硫化物。在加料的初始 10 分钟内, 温度维持在 118 °C, 然后在 1 小时内温度降至 82 °C(温度梯度-0.6 °C/分)。在二硫醇加料结束前温度保持在 82 °C, 然后混合物的温度降至室温。在 2571 厘米⁻¹ 无-S-H 谱带表明二硫醇已全部消耗掉。所得产物在 24 °C 的折光指数为 1.5610, 在 25 °C 的粘度为 0.06 帕·秒。

合成例 7

反应进行的方法与合成例 6 中的相同。采用了 50.9 克 5-乙烯基-2-降冰片烯和 37.5 克 4-巯甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇(加料流速为 18.75 克/时)。

所得产物在 23 °C 的折光指数为 1.5725，在 25 °C 的粘度为 0.2 帕·秒。

合成例 8

反应进行的方法与合成例 6 中的相同。采用了 38.9 克 5-乙烯基-2-降冰片烯和 37.5 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)(加料速度为 18.75 克/时)。所得产物在 26 °C 的折光指数为 1.5275，在 25 °C 的粘度为 0.27 帕·秒。

在以下所有的应用例中，除非另外指出，制剂是用一个 K 手工涂料棒涂在玻璃上，得到一厚度为 12 微米的膜。当用紫外光进行固化时，所用的灯是一种功率为 120 瓦/厘米，FUSION 公司生产的 F450(H-灯泡)。所用的光敏引发剂是 Darocure® 1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮)和 Irgacure® 184(1-羟基环己基苯基酮)。室温下 24 小时后测定硬度。

应用例 1

38.25 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)加至 61.75 克合成例 1 得到的产品中。该制剂在 25 °C 的折光指数为 1.564。在灯下以 5 米/分的速度 2 次经过后得到了 2H 铅笔硬度的膜。当加入 1 克 Darocure® 1173 和 1 克 Irgacure® 184 后，以 54 米/分的速度经过灯下 2 次，得到了 4H 铅笔硬度的干膜。

应用例 2

上述包含 1 克 Darocure® 1173 和 1 克 Irgacure® 184 的制剂沉积在一个表玻璃中(最大厚度 3 毫米)。在灯下以 5 米/分的速度经过 5 次，得到了一透明，柔软交联材料。

应用例 3

向应用例 2 所述的制剂中加入 0.5 克辛酸钴和 1.5 克过氧化甲基乙基酮。该制剂在表玻璃中浇注。在灯下和 130 °C 下，以 5 米/分的速度经过 5 次，得到了一种柔软交联材料。

应用例 4

向合成实例 1 得到的 37.05 克产物中加入 22.95 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)，40 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(萨托默公司出售，商品名称为 SR351)，Darocure® 1173 和 1 克 Irgacure® 184。

在灯下以 54 米/分的速度经过 1 次，得到了一种 2H 铅笔硬度的干膜。

应用例 5

上述制剂在表玻璃中浇注。在灯下以 5 米/分的速度经过 5 次，得到了一种透明并且硬的交联材料。

应用例 6

将 37.15 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)， 1 克 Darocure[®] 1173 和 1 克 Irgacure[®] 184 加至 62.85 克在合成例 2 得到的产物中。该制剂在 25 °C 的折光指数是 1.565 。以 54 米/分的速度经过 3 次，得到了 H 铅笔硬度的干膜。

5 应用例 7

应用例 6 的制剂在表玻璃中浇注。以 5 米/分的速度经过 5 次，得到一种不透明柔软的发联材料。

应用例 8

10 将 29.55 克 4-硫甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇， 1 克 Darocure[®] 1173 和 1 克 Irgacure[®] 184 加至 70.45 克合成例 2 得到的产物中。将 25 °C 的折光指数为 25 °C 的制剂在表玻璃中浇注。以 5 米/分的速度经过 5 次，得到一种透明柔软的发联材料。

应用例 9

15 将 13.9 克 4-硫甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇， 19.6 克季戊四醇四(三硫丙酸酯)， 1 克 Darocure[®] 1173 和 1 克 Irgacure[®] 184 加至 66.5 克在合成例 2 得到的产物中。所得制剂 25 °C 的折光指数为 1.579 。在灯下以 54 米/分的速度经过 1 次，得到了 H 铅笔硬度的干膜。

应用例 10

20 应用例 9 的制剂在一表玻璃中浇注。以 5 米/分的速度经过 8 次，得到一种透明柔软的发联材料。

应用例 11

将 33.5 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)加至 66.5 克在合成例 3 得到的产物中。该制剂在 25 °C 的折光指数为 1.531 。在灯下以 54 米/分的速度经过 1 次，得到了 H 铅笔硬度的膜。

25 应用例 12

将 1 克 Darocure[®] 1173 和 1 克 Irgacure[®] 184 加至应用例 11 的制剂中。该制剂在表玻璃中浇注。在灯光下以 5 米/分的速度经过 5 次，得到一透明的硬发联材料。

应用例 13

30 将 26.35 克 4-硫甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇， 1 克 Darocure[®] 1173 和 1 克 Irgacure[®] 184 加至 73.65 克合成例 3 得到的产物中。25 °C 折光指数为

1.555 的制剂在表玻璃中浇注。在灯下以 5 米/分的速度经过 8 次，得到一种透明柔软의 交联。

应用例 14

将 33.5 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)，1.5 克过氧化甲基乙基酮和 0.5 克辛酸钴加至 66.5 克合成例 3 得到的产物中。该制剂在表玻璃中浇注。在 60 ℃，1 小时后得到了一柔软의 交联材料。

应用例 15

将 33.5 克季戊四醇四(3-硫丙酸酯)加至 66.5 克合成例 4 得到的产物中。所得制剂 25 ℃ 的折光指数为 1.5393。在灯下以 54 米/分的速度经过 3 次，得到一种 H 铅笔硬度的膜。

应用例 16

将 1 克 Darocure[®] 1173 和 4 克 Irgacure[®] 184 加至应用例 15 的制剂中。所得的制剂在表玻璃中浇注。在灯下以 5 米/分的速度经过 5 次，得到一透明的硬交联材料。

15 检测例 1 至 6：交联膜的机械性能检测

厚度为 200 微米的交联膜是由以下配方制成的：

树脂 + 交联剂	98 %
Darocure 1173	1 %
Irgacure 184	<u>1 %</u>
	100 %

交联是在功率为 120 瓦/厘米的 F450(H-灯泡)下，以 5 米/分的速度经过 3 次而完成的。

检测例	树脂合成 例号(用量)	交联剂* (用量)	T α (1) (°C)	tanδ 最大(1)	Er**(1) (最大帕)	HU(2) (最大帕)	拉伸强度 (最大帕)(3)	伸长(3) (%)	模量(3) (最大帕)
1(膜 1)	1(394.4 克)	三硫醇(173.3 克)	7	1.36	3.1	0.45	0.88 ± 0.7	42 ± 5	2.9 ± 0.1
2(膜 2)	1(394.4 克)	四硫醇(244.35 克)	19	1.04	5.8	0.81	1.8 ± 0.2	40 ± 5	5.8 ± 0.1
3(膜 3)	2(620.6 克)	三硫醇(260 克)	19	1.25	6.9	1	1.7 ± 0.3	28 ± 5	7.2 ± 0.1
4(膜 4)	3(969.5 克)	二硫醇(308 克)	6	1.46	4.9	0.7	1.5 ± 0.3	36 ± 6	5.3 ± 0.1
5(膜 5)	3(969.5 克)	三硫醇(346.67 克)	28	0.94	8.6-11	1.8	4 ± 0.4	53 ± 5	13 ± 0.3
6(膜 6)	3(969.5 克)	四硫醇(488.7 克)	31	1	11	7.8	10 ± 1	60 ± 11	255 ± 33

* 交联剂：

二硫醇 = 双(2-巯乙基)硫化物

三硫醇 = 4-巯甲基-3,6-二硫代-1,8-辛二硫醇

四硫醇 = 季戊四醇四(3 硫丙酸酯)

**Er = 橡胶态平稳模量

(1) 在流变性科学公司 RSAII 仪上，在频率为 1 赫兹下的测定值

(2) 在费歇尔电子仪器公司 H100 微硬度计的测定值

(3) 在英斯特朗朗设备(5 米/分， 23 °C)上 5 次测定的平均值