

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00808853.5

[43] 公开日 2002 年 6 月 26 日

[11] 公开号 CN 1355820A

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00808853.5 [30] 优先权 [32] 1999.6.12 [33] GB [31] 9913627.7 [86] 国际申请 PCT/EP00/05170 2000.6.6 [87] 国际公布 WO00/77066 英 2000.12.21 [85] 进入国家阶段日期 2001.12.12 [71] 申请人 范蒂科股份公司 地址 瑞士巴塞尔 [72] 发明人 K·B·哈顿 P·G·巴克 C·W·拉贝纳	[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 吴大建 杨九昌 权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页
--	---

[54] 发明名称 脂环族环氧化物与多官能羟基化合物的
反应产物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备脂环族环氧化物与单官能或多官能羟基化合物的液态反应产物的方法。该方法包括在多相表面活性催化剂的存在下,使多官能脂环族环氧树脂与单官能或多官能羟基化合物反应。本发明也涉及含有该方法得到的产物的可固化组合物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备环氧含量大于 0.1mol/kg、由脂环族环氧化物与多官能羟基化合物反应得到的液态产物的方法，其包括在选自活性氢氧化铝、水合氧化铝、无定形二氧化硅、活性炭和阳离子交换树脂的多相
5 表面活性催化剂的存在下，使多官能脂环族环氧树脂与单官能或多官能羟基化合物反应，并分离反应产物。
2. 根据权利要求 1 的方法，其包括使选自 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯的多官能脂环族环氧树脂反应。
- 10 3. 根据权利要求 1 的方法，其包括使选自季戊四醇乙氧基化物、聚乙二醇、聚四氢呋喃、聚己内酯二醇或三醇、三丙二醇、甘油丙氧基化物和树枝状多元醇的多官能羟基化合物反应。
4. 根据权利要求 1 的方法，其包括在活性的、多孔的、具有通式 $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$ 、其中 x 为约 0~0.8 的固体氢氧化铝存在下，使环氧
15 树脂与多官能羟基化合物反应。
5. 根据权利要求 1 的方法，其包括在选自结晶氢氧化铝和凝胶状结晶氢氧化铝的水合氧化铝的存在下，使环氧树脂与多官能羟基化合物反应。
6. 根据权利要求 1 的方法，其包括在选自硅溶胶或胶态二氧化
20 硅、硅胶、沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅或火成二氧化硅的无定形二氧化硅的存在下，使环氧树脂与多官能羟基化合物反应。
7. 根据权利要求 1 的方法，其包括在以粉末、颗粒或定型形式的液相活性炭的存在下，使环氧树脂与多官能羟基化合物反应。
8. 根据权利要求 1 的方法，其包括在大孔或微孔的交联磺化聚
25 苯乙烯或交联的聚丙烯酸类阳离子交换树脂的存在下，使环氧树脂与单官能或多官能羟基化合物反应。
9. 根据权利要求 1 的方法，其包括在多相表面活性催化剂的存在下，使多官能脂环族环氧树脂在升高的温度下与单官能或多官能羟基化合物反应。
- 30 10. 根据权利要求 1 的方法，其包括冷却反应混合物，除去催化剂和分离反应产物。
11. 按权利要求 1 的方法得到的产物。

12. 按权利要求 1 的方法得到的产物用于制备可固化组合物的用途。

13. 一种可固化组合物，其包括

a) 按权利要求 1 的方法得到的产物；以及

b) 一种固化剂。

14. 制备可固化组合物的方法，其包括：

a') 使用下述物质 b') 处理按权利要求 1 的方法得到的产物，

b') 一种可热固化的固化剂或可紫外 (UV) 固化的固化剂。

15. 权利要求 13 的可固化组合物用作粘合剂、粘合用底漆、层

压和铸模树脂、模制组合物、油灰和密封化合物、铸封和绝缘化合物，
和用于涂料或立体印刷型应用的用途。

说明书

脂环族环氧化物与多官能羟基化合物的反应产物的制备方法

5 本发明涉及脂环族环氧化物与多官能羟基化合物的液态反应产物的制备、该方法得到的产物用于制备可固化组合物的用途、可固化组合物及其用途。

10 在多相催化剂存在下，醇与脂环族环氧化物的反应是已知的。例如 G. H. Posner 等人在 Tetrahedron Letters, 42 期, 3597-3600, 1975 中描述了采用 W-200 氧化铝使醇与环己烯氧化物反应以良好的收率形成相应的反-2-烷氧基环己醇。该方法采用了过量的醇，其中仅使用了单官能物料。

15 在均相催化剂存在下，低分子量缩水甘油基环氧化物物质与多羟基化合物的反应是已知的。该方法将具有高环氧含量的低分子量的缩水甘油基环氧化物物质转化为具有降低环氧含量的较高分子量物质。

20 例如，US 专利说明书 4, 543, 430 公开了一种制备环氧化物与羟基化合物的加成产物的方法，该环氧化物为烯化氧或表氯醇，且该羟基化合物为醇、亚烷基二醇单烷基醚、酚或水。羟基化合物与环氧化物的比率范围为 2 ~ 20 % 重量。反应在催化剂存在下，40℃ ~ 250℃ 的温度之间，在均匀液相中进行。该催化剂为 a) 四烷基铵三氟甲磺酸盐 (triflate) (三氟甲磺酸盐) 或 b) 选自碱金属盐、碱土金属盐、铝、钴、镍、锆和锡的金属的三氟甲磺酸 (triflic acid) (三氟甲磺酸) 盐。催化剂的用量使得反应混合物中催化剂浓度为 1 ~ 100ppm 重量。在第一栏 15 - 17 行中描述了所优选寻求的产物一般为每分子
25 含有衍生自环氧化物的单一单元的加成产物。这类产物是低分子量的。

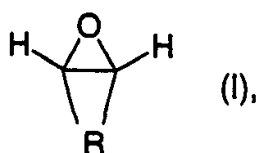
30 US 专利说明书 5, 362, 835 公开了在元素周期表元素 IIA、IIB、IIIA、IIIB 或 VIIIA 族的金属的三氟甲磺酸盐的存在下，环氧化物与二羟基化合物的加成反应。该方法的缺点在于三氟甲磺酸盐催化剂在分离反应步骤中必须失活。

现已发现使用表面活性的多相催化剂避免了均相催化剂的失活和损失。

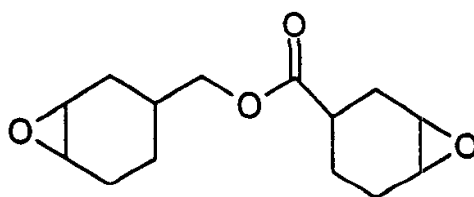
本发明涉及一种在表面活性多相催化剂的存在下和在受控的条件下，多脂环族环氧化物与多官能醇反应制备具有增加的分子量和脂环族环氧基封端的物质的改进。得到的改进的环氧化物为可测环氧含量大于 0.1mol/kg 的液体。在一优选的实施方案中，改进的环氧化物的环氧含量大于 1.5 mol/kg ，特别是大于 2.0 mol/kg 。

本发明的主题是一种制备脂环族环氧化物与单或多官能羟基化合物的反应产物的方法，其包括在选自活性氢氧化铝、水合氧化铝、无定形二氧化硅、活性炭和阳离子交换树脂的多相表面活性催化剂的存在下，使多官能脂环族环氧树脂与单或多官能羟基化合物反应，并分离反应产物。

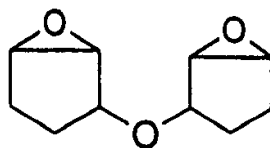
本发明的多官能环氧树脂为脂环族的并含有下式的环氧基团：



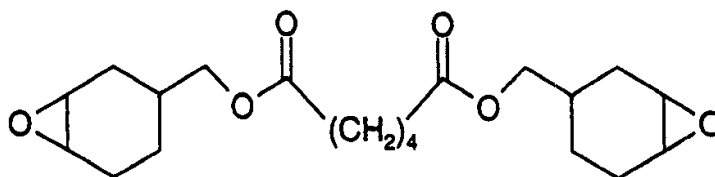
式中 R 为直链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 亚烷基，特别是 C_4 亚烷基，其可被诸如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基的另外的取代基取代。这些环氧树脂可通过过乙酸与脂环族化合物的烯烃酯的反应而形成。一些优选的脂环族树脂为二环氧化物并包括但不限于下列化合物：



3, 4-环氧环己基甲基-3, 4-环氧环己烷羧酸酯

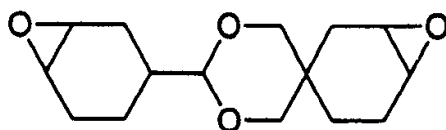


双(2,3-环氧环戊基)醚



5

双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯, 和



2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺)-(3,4-环氧)环己烷-m-二噁烷。

10

含有非端基的环氧基的二环氧化物也可使用, 如乙烯基环己烯二氧化物、苈烯二氧化物、二环戊二烯氧化物、4-氧杂四环[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]十一烷-9-基缩水甘油醚、乙二醇的双(4-氧杂四环[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]十一烷-9-基)醚、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯及其
15 6,6'-二甲基衍生物、乙二醇的双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)和 3-(3,4-环氧环己基)-8,9-环氧-2,4-二氧杂螺[5.5]十一烷。

在该方法优选的实施方案中, 多官能脂环族环氧树脂选自 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧-环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯。

20

用于本发明方法的单或多官能羟基化合物可含有伯、仲或叔醇。
优选的羟基化合物是具有下式者:



式中, Q 为脂族、脂环族或芳脂族残基, 且 n 为 1 直至 128 的整数。
当 Q 为脂族残基时, 其可为直链或支链的 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基残基。

脂环族残基 Q 优选为 $C_5 - C_8$ 亚环烷基残基, 其中亚环烷基可被诸如 $C_1 - C_4$ 烷基的取代基取代, 或一些亚环烷基残基可经桥单元如亚甲基桥连结在一起。

芳脂族残基优选为任选被环取代的苄基残基或萘基亚甲基残基。

各个残基 Q 可被取代或间断, 只要取代基或间断原子不使多相催化剂失活, 或与液态环氧化物进行竞争反应。合适的取代基的例子为聚己内酯中含有的酯基和具有端羟基的聚丁二烯或聚丁二烯聚合物中所含的不饱和基团。

上述的醇可被烷氧基以及基于这类醇的高级聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇和聚己内酯基团所取代。

优选的式 (II) 脂族羟基化合物反应物 (其中 $n=1$) 的具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和这类直链或支链的醇, 直至包括 C_{12} 链烷醇。

脂环族醇的具体例子包括环戊醇、环己醇和环庚醇以及被 $C_1 - C_4$ 烷基和/或烷氧基取代的这类醇。

提及的芳脂族醇包括苄醇和苯氧基乙醇, 两者均可具有环取代基如 $C_1 - C_4$ 烷基和/或烷氧基, 卤素如 F、Cl、Br、I, 或其它基团, 只要取代基不使多相催化剂失活, 或与液态环氧化物进行竞争反应。

优选的式 (II) 脂族二羟基化合物反应物 (其中 $n=2$) 的具体例子包括乙二醇、二甘醇、三甘醇和高级聚乙二醇; 丙-1, 2-二醇; 丙-1, 3-二醇和高级丙二醇; 丁-1, 4-二醇和高级聚丁二醇; 聚己内酯二醇; 新戊二醇; 戊-1, 5-二醇; 己-1, 6-二醇和辛-1, 8-二醇。

优选的脂环族二醇的具体例子为例如对环己二醇、1, 3-环己二醇、双(4-羟基环己基)甲烷、2, 2-双(4-羟基环己基)丙烷、环己烷二甲醇和 1, 1-双(羟甲基)环己-3-烯和 4, 9-双(羟甲基)-三环 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷。

提及的芳脂族二醇反应物为 1, 4-苯二甲醇和 4, 4'-双(羟甲基)联苯。

优选的式(II)脂族三羟基化合物反应物(其中 $n=3$)的具体例子包括甘油、基于甘油的高级聚乙二醇、基于甘油的高级聚丙二醇和也基于甘油的聚己内酯三醇。

5 优选的式(II)脂族四羟基化合物反应物(其中 $n=4$)的具体例子包括季戊四醇、基于季戊四醇的高级聚乙二醇和基于季戊四醇的高级聚丙二醇。

10 优选的式(II)脂族多羟基化合物(其中 $n>4$)的具体例子包括由 Perstorp Polyols 制备, 并以商品名 Boltorn (TM) Dendritic Polymers 出售的树枝状多元醇。这些包括 BOLTORN H20、H30、H40 和 H50 (OH 官能度分别 = 16、32、64 和 128, 且分子量分别 = 1800、3600、7200 和 14400)。

在该方法的优选实施方案中, 多官能羟基化合物选自季戊四醇乙氧基化物、聚乙二醇、聚四氢呋喃、聚己内酯二醇或三醇、三丙二醇、甘油丙氧基化物和树枝状多元醇。

15 反应开始时羟基官能团的摩尔数与脂环族环氧官能团的摩尔数的比率对于得到低粘性的产物和较少聚合副产物是重要的。羟基官能团与脂环族环氧化物的摩尔比率通常为 1:2 ~ 1:10, 特别是 1:3 ~ 1:5。

20 本发明方法中所用的多相表面活性催化剂选自活性氢氧化铝、水合氧化铝、无定形二氧化硅、活性炭和阳离子交换树脂。在本文中, 应当理解多相催化剂是一种不溶于反应混合物的催化剂。

25 活性氢氧化铝优选为具有通式 $Al_2O_{(3-x)}(OH)_{2x}$ 的多孔的、固体氢氧化铝, 其中 x 为约 0 ~ 0.8, 通过热处理氢氧化铝前体而制备。术语“活性氧化铝”指氢氧化铝、氧化物氢氧化物和非化学计量凝胶状氢氧化物的热分解产物。术语“活化”指由于受热导致的表面性质的改变。其它名称为活化氧化铝、 γ 氧化铝、催化氧化铝和过渡氧化铝。这些产物可通过活化氢氧化铝、再水合的氧化铝或假勃姆石凝胶而制备。其它方法包括焙烧氯化铝和煅烧诸如铵铝矾($AlH_7NO_8S_2$)的前体。活性氢氧化铝可通过热处理由 Bayer 方法得到的三水铝石以及随后的再水
30 合来制备。基于凝胶的活性氧化铝可通过可溶性铝化合物的湿化学反应而形成, 如混合硫酸铝和铝酸钠溶液, 或通过烷醇铝的水解而形成。参见 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, 第四版, John

Wiley & Sons, 第 2 卷, 291 页, entry Aluminum oxide (Alumina). 水合氧化铝优选自由结晶氢氧化铝和凝胶状结晶氢氧化铝组成的氢氧化铝。合适的氢氧化铝为三氢氧化物和选自三水铝石、三羟铝石、nordstrandite、勃姆石和水铝石的氧化物-氢氧化物。术语凝胶状结晶氢氧化铝包括这样范围的产物, 其中胶态水合氧化铝为主要固相且其可区分为无定形或凝胶状勃姆石。这些产物的性质及其制备方法特别参考 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, 第四版, John Wiley & Sons, 第 2 卷, 317 页, entry Aluminum oxide (Hydrated) 所述的。

- 10 X 射线衍射测定证明无定形二氧化硅没有结晶结构。无定形二氧化硅, 其可为天然形成或合成的, 优选微无定形二氧化硅, 如硅溶胶、硅胶、二氧化硅粉末和多孔玻璃。这些组成了无机聚合物 $[(\text{SiO}_2)_n (n = \infty)]$ 的最终颗粒, 其中硅原子以四面体排列共价键合到四个氧原子上。四个氧原子的各个原子共价键合到至少一个硅原子上以形成硅氧烷 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) 或硅烷醇 ($-\text{Si}-\text{OH}$) 官能团。无定形二氧化硅优选选自表面活性二氧化硅, 包括硅溶胶或胶态二氧化硅、硅胶、沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅或火成二氧化硅。

- 20 硅溶胶或胶态二氧化硅组成了直径为约 1~100nm 的分散无定形二氧化硅颗粒的稳定水分散液或溶胶。硅溶胶为胶态二氧化硅球形颗粒的粘附性的、刚性的、连续的三维网络。硅氧烷和硅烷醇官能团均存在。硅胶分为三种类型, 规则的、两性的 (intermediate) 和低密度硅胶, 且可为干燥或粉状的。表面可分为全部羟基化的, 其中表面仅由硅烷醇、硅氧烷或改性的有机表面组成。通过在低于 150℃ 的温度下干燥硅胶或水中的沉淀来形成硅烷醇表面。这些表面被水湿化。
- 25 从 300~1000℃ 逐渐加热羟基化的表面以经脱水形成硅氧烷表面。

- 30 沉淀二氧化硅可含有最高达 10% 的水作为表面硅烷醇。其包括在制备工艺期间不是以大量凝胶网络连接的胶体大小的二氧化硅颗粒的聚集体, 且其通过从溶液中沉淀而制成, 形成沉淀二氧化硅。表面积可为 5~50nm 直径。聚集体为颗粒的三维簇, 其直径为最高达约 500nm。聚集体中的颗粒经形成的硅氧烷键而互相共价键合。聚集体颗粒也可通过氢键附聚, 从而提供直径范围最高达约 100 μm 的结构。中值聚集体粒径通常为 20~50 μm, 但可通过研磨减小尺寸至

约 $1\ \mu\text{m}$ 。

热解法二氧化硅或火成二氧化硅从气相中得到且为无定形的白色粉末，也是由胶体大小的二氧化硅颗粒聚集体组成的，但通常比溶液中沉淀的二氧化硅密度更小，纯度更高。表面硅烷醇密度通常为约 $2\sim 4\ /\ \text{nm}^2$ 的表面积。火成二氧化硅的表面积 $<300\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径为 $100\text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$ ，且基本上是非多孔的。特别参考 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, 第四版, John Wiley & Sons, 第 21 卷, 1000 页, entry Amorphous silica; 1017 页, entry Silica Sols and Colloidal Silica; 120 页, entry Silica Gel; 1023 页, entry Precipitated Silica; 以及 1026 页, entry Pyrogenic silica.

活性炭主要是无定形固体，具有大的内表面和孔体积。可使用含有大量微孔(孔宽 $<2\text{nm}$)、中孔(孔宽 $2\sim 50\text{nm}$)和大孔(孔宽 $>50\text{nm}$)的不同类型或市售产品。活性炭的表面积为 $500\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 。优选粉末状、颗粒或定型形式的液相活性炭。粉状颗粒的平均大小为 $15\sim 25\ \mu\text{m}$ 。颗粒或定型的活性炭的粒径为约 $15\sim 25\ \mu\text{m}$ 。特别参考 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, 第四版, John Wiley & Sons, 第 4 卷, 1015 页, entry Activated carbon.

在本方法的优选实施方案中使用阳离子交换树脂。合适的阳离子交换树脂为大孔或微孔的、交联的磺化聚苯乙烯或交联的聚丙烯酸类阳离子交换树脂。它们从已被磺酰基官能化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或(甲基)丙烯酸-二乙烯基苯共聚物制得。

离子交换树脂的结构为微孔的或大孔的。微孔树脂通常指溶胶或凝胶 (gelular) 型树脂。大孔树脂也称为大网络树脂。典型的树脂的直径为 $0.3\sim 1.2\text{mm}$ 。特别参考 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, 第四版, John Wiley & Sons, 第 14 卷, 737 页, entry Ion exchange.

上述催化剂在本发明方法中的用量以反应混合物的总重量为基础计，为 $1\sim 60\%$ ，特别是 $5\sim 50\%$ ，且最优选 $15\sim 30\%$ 。

在本发明方法期间，原料醇与环氧树脂的反应形成仲醇。当反应进行时，该醇本身也可与环氧树脂反应，且将及时引起反应混合物中所有环氧官能团的完全损失。因为该方法得以简单地除去催化剂(例如通过冷却或过滤)，从而有效地停止反应，且该方法可在反应的任

一点停止。

在多相表面活性催化剂存在下，多官能脂环族环氧树脂与多官能羟基化合物的反应可在室温，优选在包括 60℃ ~ 250℃ 之间的升高的温度，特别是在 80℃ ~ 150℃ 下进行。该方法的后续步骤包括冷却反应混合物，除去催化剂以及分离具有增加的分子量、且被脂环族环氧基团封端的反应产物。

本发明也涉及上述方法得到的产物，以及该产物用于制备可固化组合物的用途。

本发明也涉及一种可固化组合物，其包括：

- a) 按权利要求 1 方法得到的产物；以及
- b) 一种固化剂。

可固化组合物也可含有合适的增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯、惰性稀释剂如焦油和沥青，以及所谓的反应性稀释剂，特别是单环氧化物如缩水甘油正丁基醚、缩水甘油异辛基醚、缩水甘油苯基醚、缩水甘油甲酚醚，混合的叔、脂族、单羧酸的缩水甘油酯，丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。它们也可含有添加剂如填料、补强材料、聚合增韧剂如聚醚砜、苯氧基树脂和丁二烯-丙烯腈橡胶、着色材料、流量控制剂、阻燃剂和模润滑剂。合适的增量剂、填料和补强材料为例如玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺的纤维、小玻璃球、云母、石英粉、碳酸钙、纤维素、高岭土、硅灰石、具有大比表面积的胶态二氧化硅、粉末状聚氯乙烯和粉末状聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯。

本发明也涉及一种制备可固化组合物的方法，其包括：

- a') 使用下述物质 b') 处理上述方法得到的产物，
- b') 一种可热固化的固化剂或可紫外(UV) - 固化的固化剂。

使用可固化组合物作为粘合剂、粘合用底漆、层压和铸模树脂、模制组合物、油灰和密封化合物、铸封和绝缘化合物，作为涂料或立体印刷型应用也是本发明的主题。

以自身已知的方式进行该方法。固化剂可为可热固化的固化剂或可紫外(UV)固化的固化剂。

本方法步骤 b') 的可热固化固化剂组分 b) 可为许多已知的环氧固化剂中的一种。合适的固化剂的例子，特别是对于脂环族环氧化物，

为羧酸或酐类如邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、5-甲基二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、苯均四酸二酐、1,2,4-苯三酸酐、马来酸酐和十二碳烯基丁二酸酐、不饱和脂肪酸衍生的二聚或三聚酸，以及它们的混合物。

本领域熟练技术人员应当理解，热固化剂的量可以根据所用固化剂在一定范围内变化。当使用酐固化剂时，希望加入少量(每 100 份组分 b) 0.1 ~ 5 重量份)的促进剂如叔胺、碱金属醇盐、辛酸亚锡、硫化物或膦，以加速固化。

本发明的组合物可通过将其在合适的温度约 0℃ ~ 250℃ 下加热来固化，其随着固化剂的性质而变化。固化过程的持续时间也根据固化剂的种类而变化，但在 15 分钟 ~ 7 天。

上述添加剂可加入到可固化组合物中。本发明的可热固化组合物可用作粘合剂、粘合用底漆、层压和铸模树脂、模制组合物、油灰和密封化合物、用于电工业的铸封和绝缘化合物，特别是作为涂料。

关于用可 UV-固化的固化剂进行的本发明的固化，任何用作阳离子光引发剂和暴露在光化辐射时能产生酸的化合物可用于制备本发明的组合物。产生的酸可为所谓的路易斯酸或所谓的布朗斯台德酸。

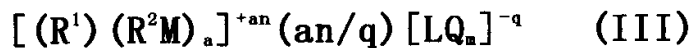
合适的产生酸的化合物包括所谓的長盐和亚碘酰盐(iodosyl salts)、芳族重氮長盐、金属茂(metallocenium)盐、邻硝基苯甲醛、US 专利说明书 3,991,033 所述的聚甲醛聚合物、US 专利说明书 3,849,137 所述的邻硝基甲醇酯、US 专利说明书 4,086,210 所述的邻硝基苯基缩醛及其聚酯、和封端衍生物、在磺酸酯基团的 α 或 β 位上含有羧基的芳族醇的磺酸酯、芳族酰胺或酰亚胺的 N-磺酰基氧基衍生物、芳族肟磺酸酯、醌二叠氮化物和在链上含有苯偶姻基团的树脂，如 US 专利说明书 4,368,253 所述的那些化合物。

合适的芳族長盐包括那些 US 专利说明书 4,058,400 和 4,058,401 所述者。所用的合适的芳族硫代長盐(sulphoxonium)包括那些美国专利 4,299,938、4,339,567、4,383,025 和 4,398,014 所述的化合物。合适的脂族和脂环族硫代長盐包括那些欧洲专利 EP-A-0 164 314 所述的化合物。芳族碘長盐包括那些英国专利说明书 1 516 351 和 1

539 192 所述的化合物。所用的芳族亚磺酰盐包括那些 US 专利说明书 4, 518, 676 所述的化合物。

当产生酸的化合物为芳族重氮鎓离子时，芳族基团可为未取代的或被一个或多个芳硫基、芳氧基、二烷基氨基、硝基、烷基或烷氧基所取代。

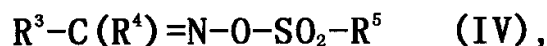
当使用金属茂盐时，引发剂可为下式



其中 a 为 1 或 2，各个 n 和 q 互相独立地为 1~3 的整数，M 为元素周期表 IVb~VIIb、VIII 或 Ib 族的一价~三价金属的阳离子，L 为二价~七价金属或非金属，Q 为卤素原子或基团 Q 之一可为羟基，m 为相应于 L+q 的价数的整数，R¹ 为 π 芳烃，以及 R² 为 π 芳烃或 π 芳烃的阴离子。

在磺酸酯基团的 α 或 β 位含有羰基的芳族醇的磺酸酯以及芳族 N-磺酰基氧基酰亚胺的例子为那些 US 专利说明书 4, 618, 564 所述的化合物，优选苯偶姻或 α-甲基苯偶姻的酯，特别是苯偶姻苯基磺酸酯、苯偶姻-对甲苯磺酸酯和 3-(对甲苯磺酰氧基)-2-羟基-2-苯基-1-苯基-1-丙酮，和 1, 8-萘酰亚胺的 N-磺酰基氧基衍生物，特别是 N-苯磺酰基氧基-和 N-(对十二烷基苯磺酰基氧基)-1, 8-萘酰亚胺。

芳族肟磺酸酯的例子是那些 EP 0 199 672 所述的化合物或在其引用的文献中所述的反应性肟磺酸酯的非反应性衍生物。特别优选的肟磺酸酯为下式：



其中 R³ 和 R⁴ 之一指单价芳基，特别是苯基或 4-甲氧基苯基，而另一个指氟基，或 R³ 和 R⁴ 一起与其所连接的碳原子形成碳环或杂环基团，特别是苊或蒽酮环系，R⁵ 指脂族、碳环、杂环或芳脂族基团，特别是 4-甲苯基、4-氯苯基或 4-十二烷基苯基。

肟磺酸酯可按上述 EP-A-0 199 672 所述制备。特别优选的材料可在叔胺的存在下，通常在惰性有机溶剂中，通过式 R³-C(R⁴)=NOH 的肟与式 R⁵SO₂Cl 的磺酰氯反应而制得。

可用作固化剂的醌二叠氮化物化合物包括化合物的、特别是分别具有羟基或氨基的芳族化合物的邻苯醌二叠氮化物磺酰基酯或邻萘醌二叠氮化物磺酰基酯或酰胺。优选邻醌二叠氮化物如酚类的邻苯醌

二叠氮化物磺酰基酯和酚的邻苯醌二叠氮化物磺酰基酯，酚包括单羟基酚，且特别是包括多羟基酚如 2,2-双(羟基苯基)丙烷、二羟基联苯类、二和三羟基取代的二苯甲酮，以及酚树脂，包括酚醛树脂和具有可聚合的不饱和取代基的酚的聚合物。

5 作为固化剂的邻硝基苯基缩醛的例子为那些从邻硝基苯甲醛和二元醇制备的化合物，缩醛与多元羧酸或其诸如酐的反应性衍生物的反应制备的此类醛的聚酯，以及缩醛与羧酸或其反应性衍生物制备的此类缩醛的封端衍生物。优选的是来自邻硝基苯甲醛和其中亚烷基具有可被至少一个氧原子或二醇或亚环烷基亚烷基二醇间断的 4~15 个
10 碳原子的线性亚烷基二醇的缩醛，以及此类缩醛的聚酯或封端衍生物。可产生缩醛的优选的线性二醇为 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、二甘醇、二丙二醇和三甘醇和三丙二醇。优选的具有脂环族环的二醇为 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、双(4-羟基环己基)甲烷、1,4-环己二醇、1,2-双(羟甲基)环己烷，且特别优
15 选 1,4-双(羟甲基)环己烷。

作为固化剂的聚酯缩醛的例子为那些从上述优选的缩醛与芳族二元羧酸或三元羧酸或其酐如邻苯二甲酸、对苯二甲酸和 1,2,4-苯三酸和其酐，以及其两种或多种的混合物反应而制备者。特别优选的聚酯缩醛是从邻硝基苯甲醛和 1,4-双(羟甲基)环己烷得到的缩醛与
20 1,2,4-苯三酸酐反应而制备的。优选的封端聚缩醛为从上述优选的缩醛与一元羧酸或其反应性衍生物如乙酸和苯甲酸及其氯化物反应而制备的那些。

如上所述，本发明的组合物可通过用根据所用的 UV 固化阳离子光引发剂的性质而改变的合适的 UV 光源辐射而固化。固化过程的持
25 续时间随着所用的光引发剂而不同，且从一秒变化到至多仅两分钟。

本领域熟练技术人员应当理解，UV 固化阳离子光引发剂的量根据所用的光引发剂而在一定范围内变化，从 0.1 变化到 10% 或特别是 0.5~4%。当采用这种阳离子光引发剂时，需要加入少量（每 100 份组分 b），0.1~10 重量份）的敏化剂如异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)
30 以加速固化。

可 UV 固化组合物也可含有大量已公开的脂环族环氧树脂和或多官能醇以及合适的增量剂、填料和补强材料，只要它们不阻塞所需的

37.2g)加热 1 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15 离子交换树脂(30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 8 小时,此时环氧值跌至 3.4mol/kg. 冷却反应混合物并过滤除去催化剂.

实施例 5

5 在 100℃ 真空下,将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(75.3g)样品和聚己内酯三醇(MW=540, 24.7g)加热 1 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15 离子交换树脂(30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 10 小时,此时环氧值跌至 3.7mol/kg. 冷却反应混合物并过滤除去催化剂.

10 实施例 6

在 100℃ 真空下,将环氧含量为 4.9mol/kg 的双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯(78.3g)样品和季戊四醇乙氧基化物(MW=770, 21.7g)加热 1 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15 离子交换树脂(30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 4 小时,此时环氧
15 值跌至 2.6mol/kg. 冷却反应混合物并过滤除去催化剂.

实施例 7

在 100℃ 真空下,将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(85.2g)样品和三丙二醇(14.8g)加热 1 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15 离子交换树脂
20 (30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 12 小时,此时环氧值跌至 4.7mol/kg. 冷却反应混合物并过滤除去催化剂.

实施例 8

在 100℃ 真空下,将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(84.5g)样品和季戊四醇乙氧基化物加热 1
25 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15 离子交换树脂(30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 9 小时,此时环氧值跌至 4.4mol/kg. 冷却反应混合物并过滤除去催化剂.

实施例 9

在 100℃ 真空下,将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(79.8g)样品和甘油丙氧基化物(MW=420, 20.3g)加热 1 小时.使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM)15
30 离子交换树脂(30g).该混合物在真空下 150℃ 加热 16 小时,此时环

氧值跌至 4.2mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 10

在 100℃ 真空下，将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 (64.8 g) 样品和聚乙二醇 (MW=400, 34.2g) 加热 1/2 小时。使混合物冷却到 80℃ 然后加入活性炭 (Darco, 20-40 目, 20g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 8 小时，此时环氧含量跌至 2.8mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 11

在 100℃ 真空下，将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 (66.6g) 样品和聚己内酯二醇 (MW=550, 33.4g) 一起加热 1 小时。使混合物冷却到 80℃ 然后加入 Amberlyst(TM) 15 离子交换树脂 (30g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 10 小时，此时环氧值跌至 3.4mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

15 实施例 12

在 100℃ 真空下，将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 (88.0g) 样品和 Boltorn(TM) H20 (12.0g) 一起加热 1/2 小时。使混合物冷却到 70℃ 然后加入 Amberlyst(TM) 15 离子交换树脂 (30g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 10 小时，此时环氧值跌至 5.4mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 13

在 100℃ 真空下，将环氧含量为 7.3mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 (88.0g) 样品和 Boltorn(TM) H30 (12.0g) 一起加热 1/2 小时。使混合物冷却到 60℃ 然后加入 Amberlyst(TM) 15 离子交换树脂 (30g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 6 小时，此时环氧值跌至 5.4mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 13a (使用具有高分子量官能度的树枝状多元醇)

在 100℃ 真空下，将环氧含量为 7.7mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 (87.4g) 样品和 Boltorn H40 (12.6g) 一起加热 1/2 小时。使混合物冷却到 60℃ 然后加入 Amberlyst(TM) 15 离子交换树脂 (31.5g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 4 小时，此时环氧值跌至 5.3mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 13b (再次使用前一反应中所用的催化剂)

在 100℃ 真空下, 将环氧含量为 7.7mol/kg 的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(87.4g)样品和 Boltorn H40(12.6g)一起加热 1/2 小时。使混合物冷却到 60℃, 然后加入上述实施例 13a 中经过过滤但未洗涤的催化剂(70% Amberlyst(TM)15 离子交换树脂)(44.7g)。该混合物在真空下 150℃ 加热 7 小时, 此时环氧值跌至 5.6mol/kg。冷却反应混合物并过滤除去催化剂。

实施例 14

在 100℃ 将按实施例 11 的方法制备的产物(78%)与顺-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐(23%)混合以得到澄清溶液。用 K-棒(8号, 100 μm)将其涂布在脱脂的铬酸蚀刻的铝测试样品上, 并制成 12.5mm 重叠的搭接(lap-shear)接头。其在 150℃ 烘箱中固化 30 分钟以得到坚固连接的接头。

实施例 15

在室温下将按实施例 13 的方法制备的产物(96%)与 Cyracure(TM)UVI 6990 混合以得到澄清溶液。用 K-棒(8号, 100 μm)将其涂布在脱脂的铬酸蚀刻的铝测试样品上, 放置于传送带上并在装有 D-灯的 Fusion(TM)UV 灯下, 以 5m/min 运行通过两次, 以得到没有粘着性, 且耐刮擦的涂层(CYRACURE UVI 6990 是三芳基鎓(sulphonium)六氟磷酸盐, 由 Union Carbide 提供的, 为在碳酸异丙烯酯中的 50% 的溶液)。