

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99801649.7

[51] Int. Cl.

C08F 6/10 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08G 6/00 (2006.01)

C08G 8/00 (2006.01)

C08G 8/04 (2006.01)

C08G 8/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252096C

[51] Int. Cl. (续)

C08G 8/12 (2006.01)

[22] 申请日 1999.3.5 [21] 申请号 99801649.7

[30] 优先权

[32] 1998. 9.22 [33] US [31] 09/158,584

[86] 国际申请 PCT/US1999/004799 1999.3.5

[87] 国际公布 WO2000/017243 英 2000.3.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.22

[71] 专利权人 博登化学公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 阿瑟·H·格伯

审查员 王 宏

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

权利要求书 7 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有改进光学性能的可溶可熔酚醛树脂

[57] 摘要

本发明涉及一种具有高紫外光吸收的荧光多酚产物的制备方法,随后对该产物进行环氧化、以及多酚产物和环氧化衍生物及其组合物。该多酚产物是通过将乙二醛与摩尔过量的苯酚在约 80℃ - 100℃ 的温度下在酸性催化剂存在下加热反应而制得,该催化剂能够通过低于约 170℃ 的温度下蒸馏而从反应混合物中除去。添加到反应混合物中的所有乙二醛与苯酚的总摩尔比是约 0.15 至 0.22。连续地或分批地将乙二醛加入至苯酚当中以使在反应混合物中的醛单元保持在用于制备所述缩合物的乙二醛的总醛单元的约 70% 以下。将水分批地或连续地从反应混合物中除去。通过(通常在更高温度下)进一步蒸馏反应混合物而将催化剂从反应混合物中除去。除去催化剂之后,将反应混合物中在约 175℃ - 200℃ 的温度下加热 0.25 小时

-3 小时就制得具有高荧光、高紫外光吸收和在有机溶剂中具有高溶解度的多酚产物。该多酚反应产物可通过常规方法进行环氧化且将此种环氧产物用于制备层合板、涂料和胶粘剂。

1、一种由一元酚和乙二醛制备苯酚-乙二醛缩合物的方法，其包括：

(a)将苯酚添加至反应器中且相对于每摩尔被添加至反应器中的苯酚而言逐步添加 0.15 至 0.22 摩尔乙二醛而制得反应混合物，同时将该反应混合物中的乙二醛的醛单元保持在所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的 0.15 至 0.22 摩尔的总量的 70%以下，所述反应混合物在 80℃-100℃的温度下于基于所添加苯酚的重量为 1%-6%的酸性催化剂存在下进行保持，该催化剂能够通过于在低于 170℃的温度下对所述反应混合物进行加热和蒸馏而从所述反应混合物中除去，所述催化剂选自草酸、三氯乙酸和三氟乙酸；

(b)逐步从所述反应混合物中除去水；

(c)当所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛单元的至少 85%发生反应后，在低于 170℃的温度下蒸馏反应混合物以除去酸性催化剂，但当所述催化剂为三氯乙酸时，在进行所述蒸馏之前，将足够量的碱性材料添加至反应混合物中以中和盐酸；

(d) 在上述(c)步骤之后将反应混合物在 175℃-200℃的温度下加热 0.25 小时-3 小时；

(e)从反应混合物中除去未反应的苯酚以得到苯酚含量为 5 重量%以下的苯酚-乙二醛缩合物。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中将醛单元作为醛当量进行测量。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其中所述乙二醛的逐步添加为连续添加。

4、根据权利要求 2 所述的方法，其中所述酸性催化剂选自三氟乙酸和草酸，且在除去催化剂之后，将反应混合物在 180℃-195℃的温度

下加热 0.5 小时-2 小时。

5、根据权利要求 2 所述的方法，其中：

(a)苯酚是具有 6-12 碳原子的单核一元酚；

(b)催化剂是用量为 3%-5%的草酸；

(c)逐步添加乙二醛的总次数为 2-4 次；

(d)在每次添加完乙二醛并进行反应之后，将水从反应混合物中蒸馏除去；且

(e)将反应混合物中的醛当量保持在所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛当量的 60%以下。

6、根据权利要求 2 所述的方法，其中当添加至反应混合物中用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛当量的至少 90%反应后，蒸馏反应混合物以除去酸性催化剂。

7、根据权利要求 2 所述的方法，其中苯酚是苯酚本身且苯酚-乙二醛缩合物包含 1%-6%的四(4-羟基苯基)乙烷。

8、根据权利要求 2 所述的方法，其中苯酚-乙二醛缩合物含有低于 1.5%的未反应的苯酚。

9、根据权利要求 2 所述的方法，其中苯酚-乙二醛缩合物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.260 和/或在 350nm 处的紫外光吸收至少为 0.400。

10、根据权利要求 2 所述的方法，其中催化剂是含量为 3%-5%的草酸；苯酚是苯酚本身；将反应混合物的醛当量保持在所添加至反应混合物中用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛当量的 60%以下；分 2-4 次将乙二醛添加至反应混合物中；在每次添加完乙二醛并使乙二醛和苯酚反应之后，在将温度升高至高于 130℃之前，将水蒸馏以除去催化剂；苯酚-乙二醛缩合物含有低于 40%的未反应的苯酚；所述产物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.275 和/或在 350nm 处的紫外光吸收至

少为 0.400。

11、一种由一元酚和乙二醛制备苯酚-乙二醛缩合物的方法，其包括：

(a)将苯酚添加至反应器中且相对于每摩尔被添加至反应器中的苯酚而言逐步添加 0.15 至 0.22 摩尔乙二醛而制得反应混合物，同时将反应混合物中的乙二醛的醛单元保持在所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的 0.15 至 0.22 摩尔的总量的 70%以下，将所述反应混合物在 80°C-100°C 的温度下在基于所添加的苯酚重量为 1%-6%的作为催化剂的三氯乙酸存在下进行保持；

(b)逐步从反应混合物中除去水；

(c)当所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛当量的至少 85%发生反应后，则将足够量的碱性材料添加至反应混合物中以中和盐酸；

(d)所述盐酸被中和之后，在低于 170°C 的温度下蒸馏所述反应混合物以除去酸性催化剂；

(e) 在除去所述催化剂之后，将反应混合物在 175°C-200°C 的温度下加热 0.25 小时-3 小时；和

(f)从反应混合物中除去未反应的苯酚以得到苯酚含量为 5 重量%以下的苯酚-乙二醛缩合物。

12、一种由一元酚和乙二醛制备苯酚-乙二醛缩合物的方法，其包括：

(a)将一种具有最高为 12 个碳原子的单核一元酚和 0.15 至 0.22 摩尔乙二醛的 40%水溶液添加至反应器中而制得反应混合物，其中乙二醛的所述用量是基于所加苯酚的摩尔数而言，且所述反应混合物是在 3-5%的草酸存在下处于 80°C-100°C 的温度下；

(b)从苯酚与乙二醛在反应混合物中开始反应 1-5 小时后，在所述的反应温度下对反应混合物中进行第一次蒸馏而从反应混合物中排出基于所加苯酚的量为 8 重量%-12 重量%的馏出液；

(c)基于所加苯酚的摩尔数再将 0.06-0.11 摩尔乙二醛添加至反应混合物中，其中相对于所加入的每摩尔苯酚而言所述被添加至反应混合物中的乙二醛的总量是 0.15-0.22 摩尔，且使反应在第一次蒸馏开始后在所述温度下再继续 1.5-6 小时且然后在所述反应温度下第二次蒸馏反应混合物以排出基于所加苯酚的量为 4 重量%-12 重量%的馏出液；

(d) 在第二次蒸馏后在所述反应温度下继续反应，直至所加入的用于制备缩合物的乙二醛的总量的醛当量的至少 85%已反应；

(e) 将温度升高至 130°C-170°C 的范围内并蒸馏所述反应混合物以除去催化剂；

(f) 在除去催化剂之后，将所述反应混合物在 175°C-200°C 的温度下加热 0.25-3 小时；和

(g)从反应混合物中除去未反应的苯酚以得到苯酚含量为 5 重量%以下的苯酚-乙二醛缩合物。

13、根据权利要求 12 的方法，其中在除去催化剂之后，将反应混合物在 190°C-200°C 的温度下加热 0.5-3 小时。

14、根据权利要求 12 的方法，其中苯酚-乙二醛缩合物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.260 和/或在 350nm 处的紫外光吸收至少为 0.400。

15、根据权利要求 12 的方法，其中催化剂是草酸二水合物；对反应混合物进行的第一次蒸馏是在苯酚与乙二醛开始反应时起 1.5-3 小时后；第二次蒸馏是在第一次蒸馏开始后 1.5-5 小时；且在第二次蒸馏开始后使反应再继续 0.5-6 小时直至所加入的用于制备缩合物的乙二醛的总量的醛当量的至少 85%已反应。

16、根据权利要求 12 的方法，其中反应温度是 85°C—95°C。

17、根据权利要求 12 的方法，其中苯酚是苯酚本身且苯酚-乙二醛缩合物包含 1%—6%的四(4-羟基苯基)乙烷。

18、一种苯酚-乙二醛缩合物，其在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.260 和/或在 350nm 处的紫外光吸收至少为 0.400。

19、根据权利要求 18 所述的苯酚-乙二醛缩合物，其含有 0%—6% 的四(4-羟基苯基)乙烷。

20、根据权利要求 18 所述的苯酚-乙二醛缩合物，其中苯酚是苯酚本身。

21、根据权利要求 18 所述的产物，其含有：0.005%以下的钠；0.003%以下的钙；0.003%以下的铁；和 0.002%以下的钾。

22、一种由一元酚和乙二醛制备苯酚-乙二醛缩合物的方法，其包括：

(a)将苯酚和基于苯酚的重量为 1%—6% 的酸性催化剂添加至反应器中，所述催化剂能够通过低于 170°C 的温度下对所述反应混合物进行加热和蒸馏而从所述反应混合物中除去，所述催化剂选自三氯乙酸和三氟乙酸；

(b)将第一批乙二醛添加至反应器中以同苯酚和催化剂形成反应混合物，同时将所述反应混合物维持在 80°C-100°C 的温度下，所述第一批乙二醛是相对于每摩尔苯酚而最终所添加的乙二醛的 0.15 至 0.22 摩尔的总量的一部分，但在反应混合物中乙二醛的未反应的醛单元的量在所添加的总醛单元的 70% 以下；

(c)将另外的乙二醛添加至上述的反应混合物中以最终得到相对于每摩尔苯酚而言总量为 0.15 至 0.22 摩尔的乙二醛，同时将该反应混合物中的未反应的醛单元保持在所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛单元的 70% 以下；

(d)在苯酚同乙二醛反应期间从反应混合物中除去水；

(e)当所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛单元的至少 85% 发生反应后，在低于 170°C 的温度下蒸馏所述反应混合物以除去酸性催化剂，但当所述催化剂为三氯乙酸时，在进行所述蒸馏之前，将足

够量的碱性材料添加至反应混合物中以中和盐酸；

(f) 在上述(e)步骤之后，将所述反应混合物中在 175℃-200℃的温度下加热 0.25 小时-3 小时；

(g)从反应混合物中除去未反应的苯酚以得到苯酚含量为 5 重量%以下的苯酚-乙二醛缩合物。

23、根据权利要求 22 所述的方法，其中所述酸催化剂选自于三氟乙酸和草酸，且在除去催化剂之后，将反应混合物中在 180℃-195℃的温度下加热 0.5 小时-2 小时。

24、根据权利要求 22 所述的方法，其中：

(a)所述苯酚是具有 6-12 碳原子的单核一元酚；

(b)催化剂是用量为 3%-5%的草酸；

(c)逐步添加乙二醛的总次数为 2-4 次；

(d)在每次添加完乙二醛并进行反应之后，将水从反应混合物中蒸馏除去；且

(e)将反应混合物中的醛当量保持在所添加的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛单元的 60%以下。

25、根据权利要求 22 所述的方法，其中苯酚-乙二醛缩合物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.260 和/或在 350nm 处的紫外光吸收至少为 0.400。

26、根据权利要求 22 所述的方法，其中催化剂是含量为 3%-5%的草酸；苯酚是苯酚本身；将反应混合物的醛单元保持在所添加至反应混合物中的用于制备所述缩合物的乙二醛的总量的醛单元的 60%以下；分 2-4 次将乙二醛添加至反应混合物中；在每次添加完乙二醛并使乙二醛和苯酚反应之后，在将温度升高至高于 130℃之前，将水蒸馏以除去催化剂；苯酚-乙二醛缩合物含有低于 4%的未反应的苯酚；所述产物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.275 和/或在 350nm 处的紫外光吸收

至少为 0.400。

27、一种苯酚-乙二醛缩合物，其含有 6%以下的四(4-羟基苯基)乙烷；所述苯酚-乙二醛缩合物在 365nm 处的紫外光吸收至少为 0.260 和 /或在 350nm 处的紫外光吸收至少为 0.400。

具有改进光学性能的可溶可熔酚醛树脂

本发明涉及苯酚-乙二醛缩合物，它的环氧化衍生物，含有该缩合物的组合物和它的环氧化衍生物，并涉及制备上述物质的方法。

在制备本发明缩合物的方法中，摩尔过量的苯酚与乙二醛在约 80 °C-100 °C 的温度下使用酸性催化剂而制得，该催化剂能够通过低于约 170 °C 的温度下蒸馏而从反应混合物中逐步除去。

通过连续地或至少分两次将乙二醛添加至苯酚中，其中添加的所有乙二醛与苯酚的总摩尔比是约 0.15 至 0.22。在反应混合物中的水是通过在反应过程中不断地蒸馏而除去。

将待与苯酚反应的乙二醛总量的约 70%以下的量在任一时间添加至反应混合物中。而且，在反应混合物中使用并带有在反应中制得的任意酮单元的醛单元总量的约 70%以下的量可在任意时刻添加至反应混合物中。每个乙二醛分子含有两个醛单元。测量带有所形成的任意酮单元的醛单元的方法是通过测定如后面定义的醛当量而进行。在反应混合物中的醛当量保持在加入到反应混合物中用于制备所述缩合物的乙二醛的总醛当量的约 70%以下。当加入至反应混合物中用于制备所述缩合物的乙二醛的总醛当量之中的至少约 85%反应后，将催化剂从反应混合物中除去。除去催化剂的步骤也排除了反应混合物中的所有或部分的水。在所述醛当量的约 85%已反应之后且在除去催化剂之前，如果以三氯乙酸为催化剂，则将足够量的碱性材料添加至反应混合物中以中和从三氯乙酸之中释放出来的盐酸。除去催化剂之后，将反应混合物中在约 175 °C-200 °C 的温度下加热 0.25 小时-3 小时。而且，在除去催化剂之后，将任何剩余的未反应的苯酚和水在高于用于除去催化剂的温度下除去。

发明背景和现有技术

多酚，例如由乙二醛和摩尔过量的苯酚在酸性催化剂存在下缩合而制得的多酚，具有与其它多酚同样的用途且特别是用于制备适用于涂料和电子领域以及胶粘剂和生产印刷电路板的层合板的环氧化多酚。

本发明的多酚将主要包含约 1%-约 6%的乙烷基四苯酚。当所述酚是苯酚本身时，四苯酚就是也被称为 TPE 的四(对羟基苯基)乙烷。虽然苯酚-乙二醛反应的反应产物是混合物，个别多酚如 TPE 及它的其它组份可通过常规的技术从溶液中结晶出来。由此，在苯酚-乙二醛缩合物中的四苯酚乙烷例如 TPE 的含量能够通过现有技术中公知的方法大大降低至接近于零而不牺牲由本发明方法得到的改进光学性能。例如溶剂如醇类-芳香烃混合物和水混溶性酮-水混合物在这方面是有效的。

当将自动光学检查(AOI)用于层合板的质量控制时，本发明的组合物是特别有用的。由于本发明的多酚是与环氧树脂的加和物和是环氧化苯酚-乙二醛缩合物与可溶可熔酚醛树脂的加和物，所以其可单独地或与可溶可熔酚醛树脂共混、或在多酚环氧化以后，用于自动光学检查。自动光学检查通常通过如下测量而进行：即测量在约 450nm-约 650nm 的波长范围内，特别是在约 442nm 的激活波长处的荧光；和/或在约 350nm-约 365nm 的波长内的紫外光吸收。

申请人已发现了一组用于制得多酚及其环氧化衍生物的工艺条件和单体及某些催化剂，该多酚及其环氧化衍生物在通常用于自动光学检查质量控制的波长内具有远高于由其它方法制备的苯酚-乙二醛缩合物的紫外光吸收和/或荧光。将光学成像材料与这些缩合物结合使用。高紫外光吸收对于制备用于电子领域中的层合板如高密度多层印刷电路板是受欢迎的。

本发明的优点包括：(a) 不依靠催化剂过滤或中和及水洗步骤就制得了基本上不含金属离子的多酚，其中苯酚除去步骤得以简化且在催

化剂未经金属离子中和的情况下反应产率增高；(b)制得了具有改进光学性能例如在用于自动光学检查的波长处具有高荧光和/或紫外光吸收的多酚及其环氧化衍生物；和(c)制得了在有机溶剂中具有高溶解性的多酚。

现有技术公开了许多用于制备多酚及其环氧化衍生物的许多方法。但现有技术没有同时结合使用本申请人为得到本发明产物的优异性能而使用的单体、反应条件或催化剂。而且，现有技术没有公开具有优异光学性能的本发明苯酚-乙二醛缩合物。

如这里所用，下列术语具有下列的含义：

(a) “苯酚-乙二醛缩合物”是指由本发明方法制得的苯酚-乙二醛反应产物，其中此种缩合物含有 5%以下的未反应苯酚，优选 3%以下的未反应苯酚且特别是 1.5%以下的未反应苯酚。

(b) “醛当量”是一种用于测量醛单元的方法，且当用下述方法测量时，是指可在反应混合物中形成的或在已加入或待加入的乙二醛中的醛和任意酮单元。相比于已加入或待加入反应混合物中的醛当量，该测量通常以反应的醛当量的百分比进行报道。由此，如果在所加乙二醛和苯酚的混合物中醛当量的测量值显示为 x 醛当量且后来在所述反应混合物中反应后的测量值显示为 $1/2x$ 的醛当量，那么在反应混合物中的醛当量是所加醛当量的 50%。在反应过程中，也可形成某些酮基团，在这里将其包括于醛当量中且当作醛当量的一部分。

用于测量醛当量的方法是通过取 1.0g 反应混合物且用 50ml 甲醇稀释它。然后用稀的氢氧化钠将 PH 值调节到 3.5。然后将 25ml 10%的盐酸羟胺在搅拌下添加至 PH 值调节后的试样中。将试样搅拌 10 分钟且然后用 0.25 当量的氢氧化钠将试样滴定至 PH 值为 3.5。将试样滴定至 PH 值为 3.5 所用的氢氧化钠标准溶液的毫升数用于计算醛当量。对于在测试中使用的盐酸羟胺和甲醇反应物，氢氧化钠标准溶液的毫升

数是通过由用氢氧化钠滴定而更正调节，且这被称作为空白毫升数。

然后试样的醛当量通过下列公式确定： $(2.9 \times 0.25N \times (\text{氢氧化钠标准液毫升数} - \text{在滴定空白时的氢氧化钠的毫升数}))$ 。为测定所反应的醛当量百分比，然后将由这个公式得到的值与由上述的方法和公式得到的醛当量进行比较，上述方法和公式是基于 1 克未加热的、不含催化剂的苯酚与乙二醛以当时所用乙二醛对苯酚的重量比的混合物。

除非另外说明，这里的荧光测量值是作为溶解在四氢呋喃中的所述材料的 0.05%溶液的每秒的最大脉冲值，其是在 442nm 的激发波长处用 CM1000 仪器在约 450-650nm 的范围内于 1 秒的取数时间内测得的。CM 1000 是指由俄亥俄州的 Maumee 的 Spectra Group Ltd., Inc.制备的 Cure Monitor 1000。取数时间是在所述波长处的照射时间。脉冲是由用于数据输出的大量光测量设备所使用的基本单位且是指对累积信号进行数字化的方法。对于由俄亥俄州，Maumee 的 Spectra Group Ltd., Inc.使用的并在此用于数据设定的 CCD 检查器，光在该检查器上产生了电荷，其随后通过一个数字转换器读出来。将所述数字转换器设定为每读大约每 10 单位电荷就记录一个脉冲。

荧光测量值对于每个表中给定的各种材料是一个相对值而不是一个绝对值。由此，在以下任一表格中给出的多酚荧光值是相对于在同一表格中的其它多酚，而不能与其它表格中的相同或其它多酚比较。

紫外光吸收值是通过以将每 100ml 四氢呋喃溶解 10mg 所述材料的浓度而制得的试样而得到的，且吸收测量在 350-365nm 处进行。

发明概述

一方面，本发明涉及一种通过逐步将乙二醛与摩尔过量的苯酚在酸性催化剂存在的情况下接触和反应而制得多酚产物的方法，所述酸性催化剂可通过在低于约 170°C 的温度下蒸馏而从反应混合物中除去。

反应所用的反应温度为约 80°C-约 100°C。通过蒸馏逐步将水从反应混合物中除去，而反应混合物中的醛当量是保持在用于制备多酚时加入至反应混合物中的总醛当量的约 70%以下。加入至反应混合物中的乙二醛的摩尔比是：对每摩尔苯酚有 0.15 至约 0.22 摩尔的乙二醛。当所加入的用于制备所述缩合物的乙二醛的总醛当量的至少 85%已反应后，通过蒸馏终止反应而除去催化剂。当三氯乙酸是催化剂时，在除去催化剂之前，将碱性材料加入到反应混合物中以中和在除去催化剂的过程中可能释放出来的任何盐酸。除去催化剂的同时也除去了反应混合物中的一部分或全部的水。在除去催化剂之后：(a)将游离或未反应的苯酚从反应混合物中蒸馏出来以使所述产物不含催化剂且含有 5%以下的苯酚；和(b)将反应混合物在约高于 175°C-约 200°C 的温度下加热 0.25-3 小时。

另一方面，本发明涉及一种制备多酚产物的方法，其包括：加入苯酚和约 0.06-0.11 摩尔乙二醛的 40%水溶液并使其在约 2-5%的草酸存在下反应，乙二醛的摩尔数根据所加苯酚量而定；在经约 1-5 小时的反应时间后，第一次蒸馏反应混合物以排出约 8%-12%的馏出液；根据所加的苯酚再加入约 0.06-0.11 摩尔的乙二醛以使对每摩尔苯酚而言所加乙二醛的总量是约 0.15-0.22 摩尔。从第一次蒸馏时开始，使反应再继续 1-5 小时且第二次蒸馏反应混合物以得到约 6%-12%的馏出液；并且继续反应，直至所加入用于制备缩合物的乙二醛的总醛当量的至少约 85%已反应。苯酚与乙二醛反应(包括蒸馏作用)的上述温度是 80°C-100°C。如上述，在至少约 85%的醛当量反应后，将温度升高且在约 130°C-170°C 的温度范围内蒸馏反应混合物以除去催化剂和水。除去催化剂后剩余的未反应的苯酚是通过在高于除催化剂所用的温度下进行蒸馏而除去，以使在多酚缩合物中游离苯酚的含量不超过约 5%且将反应混合物在真空下于约 175°C-200°C 的温度下加热 0.25-3 小时以制得

苯酚-乙二醛缩合物。

在又一方面，本发明是涉及一种通过在碱金属氢氧化物如氢氧化钠存在下用卤代醇对多酚进行环氧化而制的为上述多酚的缩水甘油醚形式的环氧树脂。

在另一方面，本发明涉及一种通过将苯酚-乙二醛缩合物与预成环氧树脂反应以制备苯酚-乙二醛缩合物的环氧树脂衍生物从而制得环氧树脂的方法。

在又一方面，本发明涉及由本发明方法制得的多酚及由其制得的环氧化产物。

在再一方面，本发明涉及含有苯酚-乙二醛缩合物或其环氧化衍生物的组合物和带有其它可溶可熔酚醛树脂和/或其环氧化衍生物的组合物。

附图的简要说明

图1是显示各种环氧化产物的荧光光谱的图形。字母“A”表示EPON 1031 (CAS: 7328-97-4)的荧光光谱曲线，EPON 1031是具有少于1%的游离苯酚并在图中所示的相同波长处用作自动光学检查荧光的市售多酚环氧树脂。EPON 1031由Shell Chemical Co.出售。字母“B”表示本发明实施例5A的环氧化产物的荧光光谱曲线，其中该环氧化产物由实施例8中所示的相同方法制得。字母“C”表示实施例8的环氧化产物的荧光光谱。

从图1中可以看出，当在450nm-650nm范围内测量时，与市售产品EPON 1031以及实施例5A的产物的聚缩水甘油醚相比较，本发明的苯酚-乙二醛缩合物的聚缩水甘油醚在激发波长442处于1秒的取数时间内得到意想不到地大的荧光。

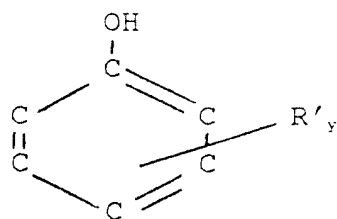
发明的详细描述

苯酚单体

苯酚单体(也简称为苯酚)可是未取代或经例如烷基、苯基或烷氧基取代的苯酚。典型的苯酚单体是单核或双核、具有至少一个可用于键联的邻或对位的单羟基苯酚。

苯酚单体将典型地包括最高为约 12 个碳原子且优选最高为约 8 个碳原子。此类化合物包括：苯酚本身； α -萘酚；苯基苯酚；甲苯酚，例如 2-甲基苯酚和 3-甲基苯酚；各种二甲苯酚，例如 2,5-二甲苯酚和 3, 5-二甲苯酚；和其它烷基苯酚；和烷氧基苯酚例如 2-甲氧基-或 3-甲氧基苯酚。可使用苯酚化合物的混合物。优选的苯酚化合物是未取代的苯酚，也就是苯酚本身。

优选的苯酚单体可由下式表示：



其中 R' 选自于苯基、具有 1-4 碳原子的烷基和 1-4 碳原子的烷氧基，且 y 是 0-3 的整数。

当 R' 是烷基或烷氧基时， y 是 1-3，且当 R' 是苯基时， y 是 1。也可使用苯酚单体的混合物。

乙二醛反应物

乙二醛反应体可是各种形式例如较纯的单体乙二醛，聚合的乙二醛或溶解在水中的乙二醛及其混合物。例如，乙二醛通常以 40% 的水溶液使用。

酸性催化剂

酸性催化剂是可在于约 80°C 以上的温度下蒸馏反应混合物而从反

应混合物中除去。例如，催化剂可以是草酸或三卤代乙酸或其混合物。

在草酸作催化剂的情况下，将反应混合物的温度升高到约 130℃ 以上如高达约 170℃ 且优选将温度升高到约 140℃ - 约 160℃ 并进行蒸馏以使草酸催化剂降解成挥发性组分。

草酸可以各种形式使用如纯化合物、二水合物、或它们的化合物，它们所有在这里都称作草酸。

三卤代乙酸催化剂的实例可以是：三氯乙酸和三氟乙酸。三氯乙酸在反应过程中需要进一步补充，因为它的一部分随水蒸馏掉。三氟乙酸在水中形成一种共沸混合物。因此，当需要除去三氯乙酸催化剂时，优选进行一系列蒸馏并在每次蒸馏后添加水以致于基本上除去所有酸。

当三氯乙酸用作催化剂时，将温度升高至约 170℃ 以在将由三氯乙酸形成的盐酸中和之后，将催化剂除去。

催化剂的量可为基于加入至反应混合物中的苯酚重量的约 1%—约 6%。草酸的量可为基于加入至反应混合物中的苯酚重量的约 1%—约 6%，优选为 1.5%—约 5% 且特别优选为 2.5%—约 4%。当一种三卤代乙酸用作催化剂时，催化剂的量为基于加入至反应混合物中的苯酚重量的约 1%—约 4%，优选为 1%—约 3%。也可使用酸性催化剂的混合物。

反应条件

本发明的多酚（缩合物）可通过连续或分步地将乙二醛与摩尔过量的苯酚在酸性催化剂存在下接触而制得。例如，对分步反应而言，将苯酚和酸性催化剂加入至反应器中且然后在将反应混合物保持在约 80℃—约 100℃ 的温度下时将第一批乙二醛加入至反应器中。乙二醛与苯酚反应且然后将另外的乙二醛加至反应混合物中。

在制备苯酚-乙二醛缩合物时，乙二醛与苯酚的摩尔比为：对每摩尔所加苯酚为约 0.15—0.22 摩尔乙二醛且对每摩尔所加苯酚优选为约 0.16—0.20 摩尔乙二醛。当将两批乙二醛加入至反应混合物中时，基于所加苯酚的总摩尔数每批优选为约 0.06—0.11 摩尔乙二醛，且优选为约 2 倍等摩尔量的乙二醛。对每摩尔所加的苯酚而言，乙二醛低于约 0.15 摩尔的总摩尔比得到更多的四酚，例如在用于自动光学检查质量控制的上述范围内基本上无光学性能的 TPE。对每摩尔苯酚有高于约 0.22 摩尔乙二醛的比率将导致更长的反应时间且可能得到具有更高粘度的产物。

在反应混合物中的醛当量或醛单元是保持在约 70% 以下，且优选为加入至用于制备苯酚-乙二醛缩合物的总醛当量或醛单元的约 60% 以下。由此，用在反应中不超过约 70% 的醛当量在任一时刻存在于反应混合物中。

当添加至反应器中的总醛当量的至少约 85% 反应后，且优选地当约 90%—95% 的醛当量已反应后，将催化剂从反应混合物中除去。然后通常将温度升高以除去催化剂。然而，当三氯乙酸是催化剂时，在实施蒸馏除去催化剂之前，将一种碱性材料以足够中和盐酸的量添加至混合物中以形成该种酸的分解产物。

当用于中和盐酸的碱性材料是碱金属氧化物或氢氧化物或碱土金属氧化物或氢氧化物，例如氢氧化钠或氢氧化钙时，基于用作催化剂的三氯乙酸的摩尔当量添加入约 80% 摩尔当量的此种碱。当胺用作碱性材料时，将基于用作催化剂的三氯乙酸的摩尔当量的约 10%—20% 的胺摩尔当量添加至反应混合物中用于中和盐酸。碱性材料优选为胺以使在产物中不包含金属离子例如碱金属或碱土金属的离子。金属离子的存在对该产物用于更严格的电子用途中是有害的。用于中和盐酸的胺的实例可以是具有约 5—11Pka 值的胺类，例如吡啶、甲基吡啶、苄

基二甲胺、三乙胺和羟乙基二乙胺。

醛与苯酚缩合反应的总时间将通常为约 5—15 小时且优选为 8—12 小时。

苯酚和乙二醛在催化剂存在下缩合反应且包括蒸馏作用的温度将处于从约 80℃—100℃的范围内且优选为约 85℃—95℃。直至所加用于制备缩合物的总醛当量的至少约 85% 反应。

因为水在反应混合物中的积累减慢了反应，所以例如乙二醛与苯酚反应后，通过蒸馏作用连续地或间断地除去水，接着再添加乙二醛。水是通过乙二醛与苯酚缩合反应形成的和通常在添加乙二醛时引入的，例如乙二醛通常以 40% 的水溶液使用。

在反应混合物中的水含量优选保持为基于添加至反应混合物中的苯酚的约 8 重量% 以下。例如，分两次或更多次，如 2—4 次将乙二醛添加至反应混合物中并在乙二醛与过量苯酚反应后蒸馏掉水。优选地，第一次添加入乙二醛，随后进行反应，接着蒸馏掉水，且随后在用于制备缩合物的总醛当量的至少约 85% 反应前，第二次添加入乙二醛并进行单体反应。

当反应物和催化剂是相同的时，且操作条件例如摩尔比、反应温度、催化剂和其用量，及蒸馏水所用时间和馏出液的量是处于相同范围内时，除了通过测量醛当量监测反应的进程外，反应时间也可用于指示反应；例如，下列步骤和时间期限可使用，当：乙二醛与苯酚的总摩尔比是约 0.15—0.22；乙二醛的 40% 溶液与苯酚本身在 80℃—100℃ 的温度下反应；第一次添加入乙二醛并使乙二醛与苯酚反应，并在一段时间后进行蒸馏，随后再次添加入乙二醛并继续进行反应并直至醛当量降低至添加量的 15% 或更少。根据所加苯酚的量，将约 0.06—0.01 摩尔乙二醛分次加入。由此，在初始量的乙二醛加入后，将醛与苯酚反应约 1—5 小时，优选 1.5—3 小时且然后从反应混合物中蒸馏出基于

所加苯酚重量的约 8%—12%的第一批馏出液。

在第一次蒸馏（其也可在约 80°C—100°C 的温度范围内）之后，根据所加苯酚的摩尔数，再将 0.06—0.11 摩尔乙二醛缓慢加入至反应混合物中。优选地，每次添加均加入等量的乙二醛。从第一次蒸馏时开始，使对反应混合物的加热再持续 1—6 小时，优选 1.5—5 小时且然后开始第二次蒸馏以从反应混合物中蒸馏出基于所加苯酚重量的约 4%—12%的水。第二次蒸馏之后，使反应从第二次蒸馏开始时起并在温度上升至蒸馏和除去催化剂所用的温度之前持续 0.5—6 小时，优选 1—4 小时。

一直使用 80°C—100°C 的温度直至需升高温度和除去催化剂或未反应苯酚的时刻。在将温度升高以除去催化剂之前，在真空下进行蒸馏以便有助于控制温度。真空度可为约 15—25 英寸汞柱或更多。

通过蒸馏作用除去催化剂的温度是为低于约 170°C，优选为低于约 160°C。当草酸是催化剂时，将温度升至高于 135°C—约 170°C，尤其是约 155°C—160°C。

在除去催化剂的时候，将所有的或部分水除去。在草酸为催化剂的情况下，当催化剂从反应混合物中除去时，将全部或基本上全部的水除去。在催化剂除去之后，保留在反应混合物中的任何水分将通过除去苯酚的蒸馏作用而最终排出。

在除去水和所有催化剂后，将未反应（游离）的苯酚从反应混合物中除去以使反应混合物中的游离苯酚的含量低于反应混合物的约 5%、优选低于约 2%和特别优选低于约 1.5%。

通过常规方法例如通过在真空下于高温下加热反应混合物进行闪蒸以除去未反应的苯酚，例如除去可溶可熔酚醛树脂中的未反应的苯酚。由此，在约 25—30 英寸汞柱下温度可高达至约 190°C—200°C。在该温度下在真空下蒸汽喷射方法也可用于除去产物中的苯酚。

在除去苯酚的同时或作为紧随除去催化剂之后的一个单独步骤，将反应混合物在约 $175^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ ，且优选在约 $180^{\circ}\text{C} - 195^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热。此类加热步骤可全部或部分地在将苯酚于真空下除去时进行。选择性地，可将具有 5% 或更少的未反应苯酚的苯酚-乙二醛缩合物放置在惰性气体中并进行加热以在约 $175^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 内使全部或部分的加热步骤进行 0.5-3 小时。这里所述的惰性气体的实例可以是氮气和氩气。在约 $175^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ 进行加热步骤且在反应混合物中苯酚降低至 5% 以下之后，该反应混合物也可称为苯酚-乙二醛缩合物。

最后将苯酚-乙二醛缩合物冷却并通常压碎，例如成饼状。

聚环氧化物的制备

本发明的环氧化产物可通过至少两种不同的常规途径制备。一种途径是：将苯酚-乙二醛缩合物与卤代醇在碱金属存在下反应以制成多酚的缩水甘油醚。此类环氧化产物将通常具有约 190-230 且优选为 205-225 的环氧当量。其它的途径是：将摩尔过量的预成多官能环氧化物与苯酚-乙二醛缩合物反应。通过其它途径制得的此类环氧化产物通常地具有约 140-250 且优选约 160-230 的环氧当量。

在第一种途径中，聚环氧化物是通过将苯酚-乙二醛缩合物与过量的表氯醇在碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾存在下在约 $50^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内接触而制得。可选择性地使用催化剂如季铵盐。该反应可在惰性溶剂包括醇类如乙醇、异丙醇、甲基异丁基酮 (MIBK)、甲苯、醚类及其混合物存在下实施。

通过第一种途径制备聚环氧化物的另一方法已在 Ciba Geigy Corp. 于 1985 年 5 月 21 日申请的专利 US4518762 中给出。该专利在此全文

引入作为参考。简言之，在该方法中，将多酚（优选为苯酚—乙二醛纯净产物）在无用于制备氯醇醚中间体的任何催化剂存在下且有基于反应混合物的约 2—25 重量%的低级链烷醇或低级烷氧基链烷醇共溶剂存在的情况下，在约 40℃—100℃的温度下与基于酚羟基值过量的表氯醇，在基于反应混合物的 0.5—8 重量%的水存在的情况下，并与每个酚羟基对 0.9—1.15 当量的固体碱金属氢氧化物（以约 1mm 直径的珠状形式使用固体碱金属氢氧化物，将该氢氧化物在逐步增量的添加步骤中分批或连续地添加至反应混合物中）反应以得到多酚的环氧化衍生物，且其中在反应期间在反应混合物中有 0.5%—8 重量%的水，且然后分离出环氧化可溶可熔酚醛树脂。

在制备含有本发明的苯酚—乙二醛缩合物的环氧树脂的第二种途径中，将 1 重量份的这种缩合物与 4—8 份聚环氧化物在约 100℃—约 150℃的温度下使用一种催化剂例如氢氧化钾、苄基二甲胺、苄基三甲基氢氧化铵、2-甲基咪唑和 2,4,6-三（二甲基氨基甲基）苯酚而进行反应。通常的催化剂含量是基于反应体系的约 0.1%—约 0.6%。用于与苯酚—乙二醛缩合物反应的聚环氧化物通常是二缩水甘油醚树脂例如是下列物质的缩水甘油醚树脂：双酚 A；双酚 F；间苯二酚；新戊二醇；环己二醇；和它们的混合物；

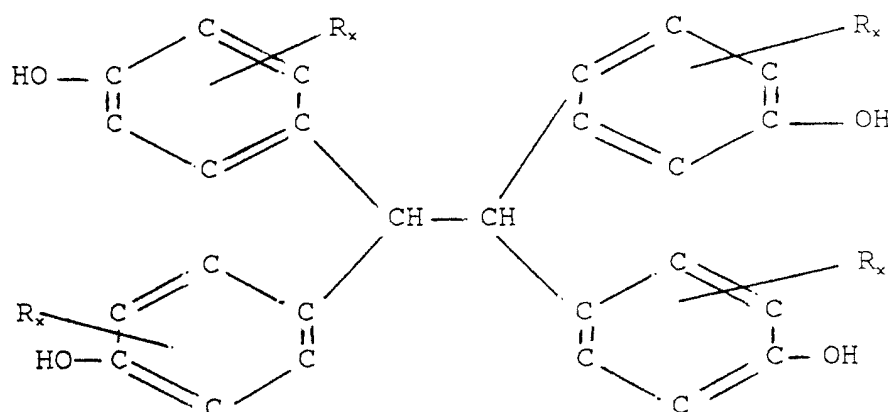
本发明的苯酚-乙二醛缩合物也可通过降低与表氯醇反应的碱的用量而部分地被环氧化而不牺牲其改进光学性能。例如，将碱降低至上述第一种途径的方法中的约 40%-70%能够得到部分环氧化衍生物。

苯酚—乙二醛缩合物

苯酚—乙二醛缩合物的性能如下：

性质	最大范围	优选范围
Mw/Mn	400-600/300-390	440-540/320-370
粘度(在 175℃, cps)	300-2500	450-1500
游离苯酚 (%)	0-5	0.03-1.5
四酚乙烷如 TPE (%)	0-6	1-4
在 350nm 处的紫外光吸收	至少 0.400	至少 0.450, 优选>0.5
在 350nm 处的紫外光吸收	至少 0.260	至少 0.275, 优选>0.30

苯酚-乙二醛缩合物包含多种化合物, 包括多酚如二-、三-和四酚。这类四酚可直观地由下式表示:



其中 x 是 0-3 的整数。当 R 是烷基和或烷氧基, x 是 1-3, 且烷基和烷氧基具有 1-4 碳原子。当反应物是苯酚本身和乙二醛时, 上述多酚是四(4-羟基苯基)乙烷(TPE), 其也可称为 1, 1, 2, 2-四(4-羟基苯基)乙烷。四(4-羟基苯基)乙烷的环氧化得到四(4-羟基苯基)乙烷的四缩水甘油醚。

除非三氯乙酸作为催化剂及与用作中和盐酸的金属离子氧化物或氢氧化物一同使用外, 本发明的苯酚-乙二醛将通常具有一定重量百分浓度的金属离子, 如约 0.005%以下的钠; 约 0.003%以下的钙; 约 0.003%以下的铁; 和约 0.002%以下的钾。

当用于电子领域中例如用于制备印刷电路板的层合板时, 本发明

的聚环氧化物将通常包含基于 100 份常规环氧树脂，例如双酚 A 的二缩水甘油醚的下列组合物：(a)约 18—25 份的苯酚-甲醛可溶可熔酚醛树脂；(b)约 3—10 份的一种下列物质：环氧化苯酚—乙二醛缩合物，环氧树脂与苯酚—乙二醛缩合物的反应产物，苯酚—乙二醛缩合物和它们的混合物；和(c)选择性地，环氧化固化促进剂。

构成 100 份所述组合物的常规环氧树脂优选为一种阻燃的环氧树脂例如卤化环氧树脂例如氯化或溴化环氧树脂。此类溴化环氧树脂的例子可以是双酚 A 例如为 Shell Chemical Co.的 EPON 1124 (CAS: 26265-08-07)。这个溴化环氧树脂可用在含有环氧树脂例如可溶可熔酚醛树脂的缩水甘油醚、邻甲酚/甲醛可溶可熔酚醛树脂的缩水甘油醚、双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚、间苯二酚的二缩水甘油醚、新戊二醇的二缩水甘油醚或环己二甲醇的二缩水甘油醚、和它们的混合物。环氧化固化促进剂是以足够促进环氧树脂固化的量使用。通常，其量基于 100 份基体环氧树脂为约 0.05-0.5 份且优选为约 0.1-0.2 份。这类促进剂包括 2—甲基咪唑、2—乙基—4—甲基咪唑、胺类例如 2,4,6—三(二甲基氨基甲基)苯酚和苄基二甲胺，和有机磷化合物例如三丁基磷和三苯基磷。

本发明的苯酚—乙二醛缩合物与其它在 365nm 处具有低于 0.260 的紫外光吸收的可溶可熔酚醛树脂的混合物，可以用作环氧树脂的固化剂。其它此类的可溶可熔酚醛树脂可包含从约 50%—90%的此类固化组合物，且苯酚—乙二醛缩合物可包含 10—50%此类固化组合物。大约 15—30 份这类固化组合物可用于固化 100 份的环氧树脂。其它此类可溶可熔酚醛树脂的实例可以是：由甲醛和苯酚或取代苯酚以及它们的混合物制得的产物；由双酚 A 和萘酚及经取代的此种多环的苯酚制成的产物。单体的取代物包括羟基，具有 1—4 碳原子的烷基，具有 1—4 碳原子的烷氧基以及苯基。其它可溶可熔酚醛树脂的优选树脂为

苯酚—甲醛可溶可熔酚醛树脂、和分子量为 1000—5000 的邻二甲苯酚—甲醛线型树脂。

这里的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)是使用凝胶渗透色谱进行测量，和以苯酚化合物和聚苯乙烯标准液。待测量的试样分子量是按如下制备：将试样溶解在四氢呋喃中并使该溶液通过凝胶渗透色谱。在试样中任何游离苯酚均从分子量的计算中排出。

在各种反应混合物中的 TPE 的量通过下列方法测定。

(a)这里所用的试剂是对乙基苯酚、TPE 和硅烷化试剂。

(b)测定 TPE 的步骤如下：按如下制备硅烷化试剂：通过注射器将 10 立方厘米吡啶、3 立方厘米三甲基氯硅烷和 10 立方厘米的六甲基二硅氮烷添加至 25ml 的反应烧瓶中。将其放置 5—10 分钟。

(c)TPE 标准溶液按如下制备：称重 TPE 和对乙基苯酚各约 30mg 加入至管瓶（适于硅烷化）中。加入 1 立方厘米硅烷化剂。晃动直到其溶解（约 10 分钟）。在低温炉上加热一夜。注入 1 毫升至气相色谱中。使用甲乙酮作为淋洗液。用于该分析的色谱柱是由宾西法尼亚州、Belfonate 的 Supelco 公司提供的 Dexsil 300。

为了使本领域熟练人员能够更充分地理解本发明，给出了下列实施例。除非另有说明，在实施例中以及在本申请的其它地方用到的所有份数和百分比均为重量值。

下列实施例是本发明的例示。一些实施例是作为显示实施例间的差别的“对比例”，其是本发明的一部分且不必当作与现有技术的比较。

实施例 1

分两次添加乙二醛而在 90℃下制备苯酚—乙二醛缩合物

将 227g 40%的乙二醛水溶液（1.57 摩尔）在 90℃下于 30 分钟内加

入至 1728g (18.36 摩尔) 苯酚和 69.1g 草酸二水合物中。将温度在 90℃下再保持 1.5 小时, 且然后从反应混合物中在 90℃约 40 分钟内真空蒸馏出 185g 馏出液 (为所加的苯酚重量的 10.7%)。在经此加热后, 这时所加醛当量的约 79% 已反应且在反应混合物中的水的含量是约 4%。再将 227g 40% 的乙二醛水溶液 (1.57 摩尔) 在 25 分钟内加入至反应混合物中而温度在 90℃保持 1.5 小时, 且然后在 90℃于约 30 分钟内真空蒸馏出 195g 馏出液 (基于所加的苯酚重量为 11.3%)。在经此加热后, 这时所加醛当量的约 70% 已反应且在反应混合物中的水含量是约 3.5%。对两次添加的乙二醛总量而言, 乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。将 90℃的温度再保持 1.5 小时。在经此加热后, 这时添加至反应混合物中的醛当量的约 90% 已反应且在反应混合物中的水的含量是约 4.5%。然后将反应混合物在常压下蒸馏至 160℃且在 160℃下保持 1 小时。然后对反应混合物进行真空蒸馏以在 155—160℃除去未反应的大部分苯酚。真空蒸馏作用持续到 190℃的温度且在该温度下保持 1 小时直至反应混合物中的苯酚含量低于 1%。将所得的苯酚—乙二醛缩合物例如压碎例如成片状。在反应过程中反应混合物中的醛当量保持在用于制备苯酚—乙二醛缩合物的总醛当量的约 70% 以下。苯酚—乙二醛缩合物的性能列在下列表中。在下述表中, 该实施例也称作为 EX1。

实施例 2 (对比例)

一次性加入乙二醛而在 90℃下制备苯酚—乙二醛缩合物

将 151.4g 40% 的乙二醛水溶液 (1.04 摩尔) 在 85℃下于约 1 小时内添加至 576g (6.12 摩尔) 苯酚和 23g 草酸二水合物中, 其间将温度缓慢地升高至 90℃。乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。稍后, 抽真空以在 90—95℃下于 60 分钟内排出 120g 馏出液。将 90—92℃的温度保持

2.25 小时，其后所加醛当量的约 82% 已反应。然后抽真空在 15 分钟内以排出 13.3g 馏出液。在 90—91℃ 持续加热 1.25 小时。在 1.25 小时后，所加醛当量的约 88% 已反应。然后抽真空以在 6 分钟内排出 6.68g 馏出液。在 90℃ 继续加热 5 小时并在 100℃ 加热 1 小时。经此加热后，加入至反应混合物中醛当量的约 94% 已反应。将反应混合物在常压下蒸馏到 160℃。在 160℃ 保持 1 小时。然后对反应混合物在 155—160℃ 进行真空蒸馏以除去未反应的大部分苯酚。真空蒸馏作用持续到 190℃ 的温度直至反应混合物中的苯酚含量低于 1%。在真空蒸馏过程中将反应混合物在约 175℃—192℃ 的温度下加热约 0.25 小时。将反应混合物从反应器中排出且然后压碎例如成片状。本实施例的多酚产物的性能列在下列表中且该实施例也称之为 EX2。

实施例 3（对比例）

一次性加入乙二醛并回流(103—104℃)而在 102℃ 下制备苯酚—乙二醛缩合物

将 151.4g 40% 的乙二醛水溶液（1.04 摩尔）在 90℃ 下于约 1 小时内添加至 576g（6.12 摩尔）苯酚和 23g 草酸二水合物中，其间将温度缓慢地升高至回流(103—104℃)。乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。将反应混合物保持在回流状态 10 小时。回流之后，所加醛当量的约 89% 已反应。然后将温度升高至 110℃ 且在 22 分钟内排出 55.5g 馏出液。将 110℃ 的温度保持 1 小时且然后将反应混合物在常压蒸馏到 160℃。将反应混合物然后在 160℃ 保持 1 小时。然后对反应混合物在 155—160℃ 进行真空蒸馏以除去未反应的大部分苯酚而且该真空蒸馏作用在 176℃ 持续进行直至反应混合物中的苯酚低于约 3%。在反应过程中反应混合物中的醛当量保持在用于制备苯酚—乙二醛缩合物的总醛当量的约 70% 以下。将反应混合物从反应器中排出且然后压碎例如成片状。本实施例的多酚产物的性能列在下列表中且该实施例也称之为 EX3。

实施例 4（对比例）

一次性加入乙二醛并回流(103—104℃)而在 102℃下制备苯酚—乙二醛缩合物

将 151.4g 乙二醛的 40%水溶液（1.04 摩尔）在 90℃下于约 1 小时内添加至 576g（6.12 摩尔）苯酚和 6.23g 18.5% HCl(为苯酚的 0.2%)中，其间将温度缓慢地升高至回流(103—104℃)。乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。回流 2 小时之后，所加醛当量的约 93%已反应。然后将温度升高至 110℃且进行真空蒸馏出 116.4g HCl 含水馏出液。然后将 100g 热水添加至反应混合物中且然后将蒸馏在常压下持续到 150℃。将盐酸催化剂与反应混合物中的水共蒸馏。然后真空蒸馏至 180℃，除去未反应的苯酚使低于 4%的苯酚留在反应混合物中。将反应混合物从反应器中排出且然后压碎例如成片状。本实施例的多酚产物的性能列在下列表中且该实施例也称作为 EX4。

实施例 5（对比例）

一次性加入乙二醛和苯酚磺酸催化剂并回流(103—104℃)

而在 102℃下制备苯酚—乙二醛缩合物

将 151.4g 40%的乙二醛水溶液（1.04 摩尔）在 90℃下于约 1 小时内添加至 576g（6.12 摩尔）苯酚和作为催化剂的 5.76g 65% 苯酚磺酸(为苯酚的 1.5%)中。乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。使反应混合物的温度缓慢地升高至回流(103—104℃)并保持数小时且所加醛当量的约 96%已反应。随后中和催化剂，冷却至 65℃并用蒸馏水洗涤以除去盐类。然后在常压蒸馏至 160℃且然后在约 176℃进行真空蒸馏以将反应混合物中的未反应的苯酚含量降低至约 1%。最后将反应混合物压碎例如成片状。

实施例 5A (对比例)

按照上述实施例 5 的步骤，但由 1.25g（为苯酚的 0.22%）无水甲

磺酸替换苯酚磺酸。在对催化剂进行中和作用之前所加醛当量的约 97 %已反应。基本上得到了当量性能、分子量、粘度和 TPE 的百分含量。本实施例的多酚产物的性能列在下列表中且该实施例也称之为 EX5A。

实施例 6

按实施例 1 中的方法大规模地制备苯酚-乙二醛缩合物

按与实施例 1 基本相同的方法制备实施例 6 中的苯酚-乙二醛缩合物，不同之处是在能够生产几百磅产物的大型设备中进行制备且在 190℃下进行真空蒸汽喷射以将苯酚降低至 0.1%以下。对本实施例的苯酚-乙二醛缩合物而言不溶物百分比为 0.04%，而其它性能列在下表中且该实施例也称之为 EX6。不溶物的测试按如下步骤进行：将 15g 缩合物基本上溶解在 285 毫升异丙醇中，通过 42 号 Whatman 滤纸和在 75-100℃下在炉上将滤纸干燥 30 分钟。

实施例 7

按实施例 1 中的方法大规模地制备苯酚-乙二醛缩合物

按与实施例 6 相同的方法制备实施例 7 中的苯酚-乙二醛缩合物，不同之处是在不同时间制得。不溶物百分比为 0.04%，而其它性能列在下表中且该实施例也称之为 EX7。不溶物的测试按上述实施例 6 的相同步骤进行。

实施例 8

聚缩水甘油醚树脂(环氧树脂)的制备

将下列物质加入至一个 1 升烧瓶中制成反应混合物：75g 实施例 6 中的片状反应产物；200g 异丙醇；和 52.5g 水。将反应混合物加热至 55℃。10 分钟后，加入 388.5g 表氯醇。将反应混合物再加热至 55℃且然

后将 30g 20%的氢氧化钠水溶液加入，而保持 55℃的温度。将 55℃温度再保持 30 分钟。且然后添加 90g 20%的氢氧化钠水溶液。将反应混合物在 55℃再保持 1 小时、加热至 65℃并保持 30 分钟并转移至一分液漏斗中。用 150g 水和 50g 干冰搅拌上层棕色有机层(145.6g)。除去水层并第二次洗涤有机层且然后真空蒸馏以回收过量的表氯醇和 105g 为实施例 6 的环氧化产物的黑色树脂。该环氧树脂每环氧当量的重量为 203.1 和 225.8。这相比于 EPON 1031 每环氧当量的重量为 210。该实施例 8 的环氧树脂的每环氧当量的粘度和重量以及与从多酚制得的其它环氧树脂的比较列于下表中，其中本实施例可称为 EX8。

实施例 9（对比例）

使用酸式（磺酸）离子交换树脂制备苯酚—乙二醛多酚

将 93g 40%的乙二醛水溶液（0.64 摩尔）在 90℃下于约 30 分钟内添加至 709.3g（7.54 摩尔）苯酚和 35.5g Amberlyst 15(其是由 Rohm & Haas Co.出售的干的磺酸离子交换树脂)。之所以选择这类树脂是因为用在美国专利 5012016;5146006;和 5191128（均为 S. Li 所有）中的催化剂是不可利用的且该树脂显然是最接近于此类树脂。将温度在 90℃下再保持 1.5 小时。此后，所加醛当量的约 88%已反应。然后真空蒸馏出 42g 馏出液。加入至反应混合物中醛当量的约 95%已反应。在 30 分钟内在 90℃下再加入 93g 40%的乙二醛水溶液并在 90℃下再保持 30 分钟。在此后，加入至反应混合物中醛当量的约 91%已反应。两次添加的乙二醛总量中乙二醛与苯酚的摩尔比是 0.17。使催化剂沉淀且将较清液(687g)除去并用 2.6g 50%氢氧化钠将 PH 值中和至 6。将 650g 上述中性溶液添加至一烧瓶中在 160℃常压蒸馏。将反应混合物真空蒸馏至 175℃以除去苯酚。在反应过程中反应混合物中的醛当量保持在用

于制备苯酚-乙二醛缩合物的总醛当量的约 70% 以下。产物的产率是 263g。然后将所得的多酚压碎例如成片状。本实施例的多酚产物的性能列在下表中且该实施例也称作为 EX9。

实施例 10

分两步添加乙二醛、草酸催化剂而制备苯酚-乙二醛缩合物且第一半产物中乙二醛/苯酚的总摩尔比是 0.22 及第二半中添加苯酚以将苯酚/乙二醛的摩尔比降低至 0.17

将 240g 40% 的乙二醛水溶液 (1.655 摩尔) 在 90°C 下于约 30 分钟内添加至 1419g (15 摩尔) 苯酚和 56.5g 草酸二水合物中。将温度在 90°C 下再保持 1.5 小时且然后在 90°C 下于约 50 分钟内从反应混合物中真空蒸馏出 148.3g 馏出液。经此 50 分钟后, 添加至反应混合物中的醛当量的约 62% 已反应。在 22 分钟内再加入 240g 40% 的乙二醛水溶液 (1.655 摩尔) 并在 90°C 下保持 1.5 小时。在该 1.5 小时后, 加入至反应混合物中醛当量的约 58% 已反应。然后对其在 90°C 进行真空蒸馏以在约 45 分钟内排出 212.2g 馏出液。将 90°C 的温度再保持 5 小时, 其后加入至反应混合物中醛当量的约 87% 已反应。将反应混合物分成两半。将 214g 苯酚加入至一半(794g)中以调整乙二醛/苯酚摩尔比至 0.17。将添加有苯酚的反应混合物在 90°C 下加热 2.5 小时, 于是所加至反应混合物中的醛当量的约 89% 已反应。在该反应混合物中水的百分比是 4.9%。然后在 25 分钟内将反应混合物加热至 160°C 且在 160°C 保持 1 小时, 其后通过真空蒸馏至 175°C 将大部分苯酚除去。将产物然后从烧瓶中排出。将另一半反应混合物如上述加热至 160°C 和通过真空蒸馏至 175°C 将苯酚除去。乙二醛/对苯酚的摩尔比为 0.22 的该苯酚-乙二醛缩合物在表中称作 EX10.22 而乙二醛/对苯酚的摩尔比为 0.17 的缩合物在表中称作 EX10.17。对于 EX10.17 和 EX10.22 两者而言, 在反应过程

中将反应混合物中的醛当量保持在用于制备苯酚-乙二醛缩合物的总醛当量的约 70% 以下。多酚产物的性能列在下表中。在完全真空下将 EX10.17 和 EX10.12 的多酚在 190°C 进一步加热 1 小时。这些产物的性能列于下表中，其中将加热后的 EX10.17 试样称作为 EX10.17H 且将加热后的 EX10.22 试样称作为 EX10.22H。从表中可以看出，加热后的试样显示出改进的光学性能。

实施例 11

分两步添加乙二醛、乙二醛/苯酚的摩尔比是 0.17 及以三氯乙酸为催化剂壁并使用碱性材料除去 HCl 而制备苯酚-乙二醛缩合物

将 92.9g 40% 的乙二醛水溶液 (0.64 摩尔) 在 90°C 下于约 27 分钟内添加至 709.3g (7.54 摩尔) 苯酚和 17.7g 三氯乙酸 (为所加苯酚的 2.5%) 中。将所述温度保持 1.5 小时。经此 1.5 小时后，添加至反应混合物中的醛当量的约 58% 已反应。然后对其在 90°C 进行真空蒸馏以在约 26 分钟内排出 62.2g 馏出液。在该实施例中的乙二醛/苯酚的总摩尔比为 0.17。经此加热后，加入至反应混合物中醛当量的约 62% 已反应。接着在 90°C 下于 25 分钟内真空蒸馏出 81.6g 馏出液。蒸馏之后，加至反应混合物中的醛当量的约 72% 已反应且在反应混合物中剩余水的百分比是 3.5%。将温度在 90°C 保持 1.5 小时且在该 1.5 小时后加入至反应混合物中醛当量的约 88% 已反应。半小时后添加入 1.0g 吡啶。这时添加至反应混合物中的醛当量的约 88% 已反应。在半小时内将温度升高至 125°C 且在该温度保持 70 分钟并进一步在 1.5 小时内升至 160°C 并在该温度保持 23 分钟以完成酸的降解。将苯酚-乙二醛缩合物进一步在 190°C 下于完全真空下加热 1 小时以除去未反应的苯酚且制得苯酚-乙二醛缩合物，该产物在下表中称作为 EX11。

在反应过程中，将反应混合物中的醛当量保持在用于制备苯酚-乙二醛缩合物的总醛当量的约 70% 以下。

实施例 12

分两步添加乙二醛、乙二醛/苯酚的摩尔比是 0.17 及以三氯乙酸为催化剂并在除去 HCl 时不使用碱性材料而制备苯酚-乙二醛缩合物

按照实施例 11 的步骤，不同之处是：在将温度升高至 125℃之前，不将碱性材料例如吡啶添加至反应混合物中且除去催化剂；且除去苯酚后的最终温度是 175℃。加热至 175℃后，该实施例的步骤停止，因为其粘度是太高了。在表中本实施例也称作为 EX12。

表 1 一些苯酚-乙二醛多酚的表征

EX	分子量 Mw/Mn	苯酚， %	TPE， %	粘度 cps (175℃)
1	451/331	0.15	4.15	480
2	464/347, (465/362) ^(a)	0.29	5.10	510
3	468/351	2.05	8.53	300*
4	572/387	3.46	13.21	900*
5A	538/376	1.13	10.1	891
6	494/353	0.04	1.73	530
7	508/358	0.04	2.74	670
9	475/356	0.19	10.42	2400
10.17	485/348	3.80	5.5	350*
10.17H	496/357	<0.05	5.79	1088
10.22	518/364	3.88	5.60	400*
10.22H	528/366	<0.05	4.83	1700
11	518/363	0.3	4.85	2040
12	552/357	0.30	1.02	>9000

(a)在催化剂除去前的值。

*这个实施例具有高苯酚含量，其降低了粘度。

从上表 1 可以看出，实施例 1、6 和 7 具有最低的 TPE 百分比，

虽然实施例 1-3 使用相同的催化剂和相同摩尔比的反应物。常规的催化剂例如 HCl(EX4), 磺酸(EX5A 和 9)得到极高的 TPE 含量, 且草酸甚至在不分次添加乙二醛和排出馏出液的情况下也可得到高的 TPE 值(EX3)。在实施例 10.17H 和 10.22H 在 190℃的后加热步骤没有表现出对分子量或游离 TPE 的明显影响, 但游离苯酚含量降低且粘度增高。

表 2 由多酚或环氧化多酚的 0.05%四氢呋喃溶液在 1 秒的取数时间和在 442nm 的激发波长处得到的荧光数据

实施例或产物	最大强度脉冲	最大波长, nm
1	11232	526
5A	6516	532
6	11502	538
7	10535	532
EPON 1031*	6403	528

*EPON 1031(CAS:7328-97-4)是含有四(羟基苯基)乙烷的四缩水甘油醚的多酚且由 Shell Oil Co.(在加利福尼亚州的 Emeryville)出售。

从上表 2 中可以看出, 实施例 1、6 和 7(其是本发明的苯酚-乙二醛缩合物)的荧光值高于由磺酸催化剂制备的实施例 5A 的约 70%。类似的结果显示在下表 3 和表 4 中。

表 3 环氧化多酚的 0.05%四氢呋喃溶液在 442nm 的激发波长处和在 1 秒的取数时间得到的荧光数据

材料	最大强度脉冲	最大波长, nm
EPON 1031	9640	527
EX8	14600	535

从上表 3 可见, 实施例 8 的产物, 也就是实施例 6 的环氧化产物显

示出比市售产物 EPON 1031 高出约 50%的荧光。

表 4 环氧化多酚的 0.05%四氢呋喃溶液在 1 秒的取数时间和在 442nm 的激发波长处得到的荧光数据,本表的数据是按照不同于表 2 和表 3 的数据而得到

实施例	多酚的浓度 wt. %	最大强度脉冲	最大波长, nm
1	0.0500	16640	530
1	0.0500	16300	531
2	0.0503	13550	530
2	0.0503	13510	529
3	0.0500	12860	536
3	0.0500	12640	532
4	0.0500	13960	523
4	0.0490	13850	525
5A	0.050	9920	535
5A	0.050	9620	530
2*	0.0498	6940	540
3*	0.0501	5130	530
3*	0.0501	5280	527
5A*	0.0503	5010	530

*这些值是在除去催化剂之前反应混合物的值。

从上表 4 可见, 实施例 1 具有实质上高于其它实施例的荧光, 包括以相同摩尔比的反应物中使用相同催化剂的实施例 2 和 3。

表 5 在稀四氢呋喃溶液(10 MG/100 ML)中的紫外光吸收数据

材料	在 350 nm	在 365 nm
实施例 1	0.544	0.300
实施例 2	0.470	0.258
实施例 3	0.500	0.270
实施例 5A	0.367	0.220
实施例 5A 的 EP*	0.290	0.168
实施例 6	0.515	0.288
实施例 8	0.400	0.223
实施例 9	0.266	0.134
EX10.17	0.385	0.216
Ex10.17H	0.416	0.224
EX10.22	0.418	0.239
EX10.22H	0.470	0.258
EX11	0.728, 0.739	0.395, 0.404
EX12	0.465	0.317
Epon 1031	0.273	0.161
纯 TPE	0.000	0.000

*环氧化物

从上表 5 可见, 实施例 1 和实施例 11 在 350 和 365nm 两处具有最高的吸收。草酸催化的所有产物相比于实施例 5A 和 9 中磺酸催化的产物具有更高的吸收。所有其它的情况是相同的, 越高浓度的 TPE 提供越低的光学性能。而且, 应注意的是, 在测试条件下, TPE 未表现出吸收。也可见, 实施例 10 和实施例 11 的经在 190℃加热 1 小时的苯酚-乙二醛缩合物, 也就是 EX10.17H, EX10.22H 和 EX11 相比于加热前

的产物即 EX10.17 和 EX10.22 具有更好的光学性能, 另外可见实施例 6 的环氧化产物, 也就是实施例 8 比市售产品 EPON 1031 有明显更高的吸收。虽然实施例 12 的产物表现出高的吸收值, 它的粘度是相当高的, 也就是如上表 1 中所示在 175℃超过 9000cps, 且因此是不可接受的。

表 6 粘度和每个环氧当量的重量

材料	Mw/Mn	粘度,cps	每个环氧当量的重量
EPON 1031	895/395	14880(100℃) 997 (125℃) 172 (150℃)	216
实施例 6 的环 氧化物	576/348	12210 (100℃) 1580 (125℃) 440 (150℃)	214
实施例 5A 的环 氧化物	767/374	11580 (100℃) 821 (125℃) 142 (150℃)	233

表 7 产物的 0.05%四氢呋喃溶液在 442nm 的激发波长处但取数时间为 0.5 秒而得到的荧光

产物来源	最大强度脉冲	最大波长, nm
EX6	19960	531
Ex11	17390	532
EX10.22	19040	530
EX10.22H	19940	530
EX10.17H	20120	530

表 8 缩合物的溶解性

用各种苯酚-乙二醛缩合物试验在 50%丙酮的溶解性。分别将 10g 丙

酮和固体装入内径为 7/8 英寸的大管形瓶中，剧烈搅拌下加热且然后使其在室温下沉淀 10 天。混合物的总高度是 1.75 英寸。以毫升为单位对上层清液进行测量并报道于下。值越低表示溶解度越低。

材料	清液, mm
Ex1	32
EX2	30EX48
Ex5A	23
EX10.17	17
EX10.22	22
Ex6	41
EX9	7
EX11	24

测量几种材料在甲乙酮中的 50%溶解度。实施例 1-3 和 11 的产物在室温下放置 10 天后仍保持完全地可溶。实施例 5A 的产物在放置 3 天后，沉淀出一些产物。

表 9 多酚 & EPON 1031 的金属离子含量

金属离子	EX1	EX6	EX7	EX5A	EPON 1031
Na	0.003	0.001	0.002	0.017	0.028 Ca
0.002	0.001	0.001	<0.001		0.001
Fe	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
K	0.008	<0.001	<0.001	<0.001	0.001

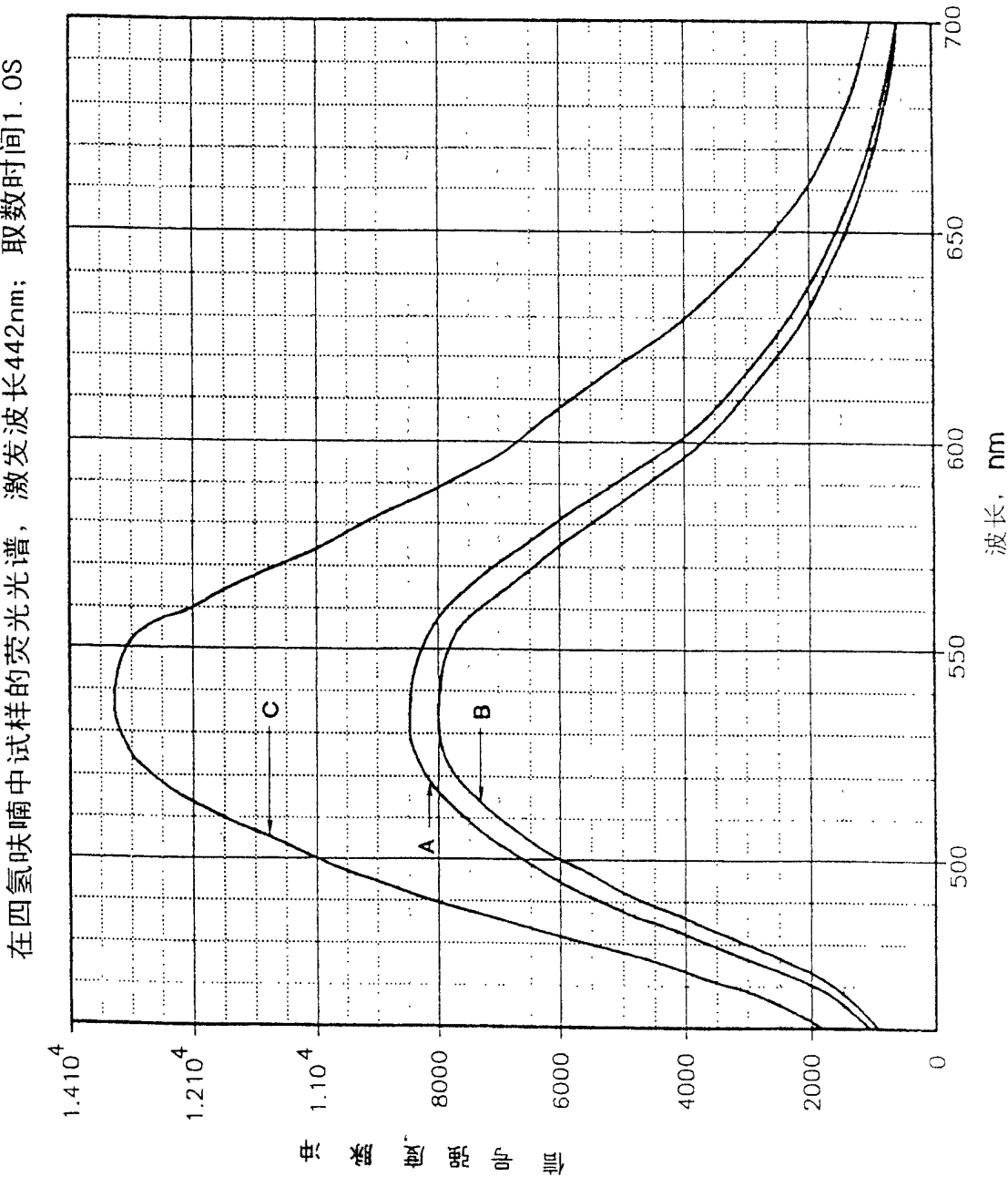


图1