

[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 200410057623.9

[51] Int. Cl.

C08F 290/14 (2006.01)

C08G 6/02 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360574C

[22] 申请日 2004. 8. 20

[21] 申请号 200410057623.9

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 22 [33] DE [31] 10338560.6

[73] 专利权人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 P·格勒克纳 L·明达赫

P·登金格尔

[56] 参考文献

US4542194A 1985. 9. 17

CN1112138A 1995. 11. 22

审查员 闫 宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 徐雁漪

权利要求书 4 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

基于氢化的酮醛和酚醛树脂的可辐射固化的
树脂及其制法

[57] 摘要

本发明涉及基于羰基氢化的酮-醛和环氢化的
酚-醛树脂的可辐射固化的树脂, 还涉及其制备方法。

1. 用于制备可辐射固化的树脂的组合物，主要包含：
 - A) 至少一种羰基氢化的酮-醛树脂，和/或
 - B) 至少一种环氢化的酚-醛树脂，和
 - C) 至少一种化合物，它包含至少一个烯属不饱和部分，同时具有至少一个对 A) 和/或 B) 有反应活性的部分。
2. 可辐射固化的树脂，通过以下组分的类聚合物反应而获得
 - A) 至少一种羰基氢化的酮-醛树脂，和/或
 - B) 至少一种环氢化的酚-醛树脂，和
 - C) 至少一种化合物，它包含至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分。
3. 可辐射固化的树脂，通过以下组分的类聚合物反应而获得
 - A) 至少一种羰基氢化的酮-醛树脂，和/或
 - B) 至少一种环氢化的酚-醛树脂，和
 - C) 至少一种化合物，它包含至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分，
以及至少一种其它羟基官能化的聚合物。
4. 权利要求 3 的可辐射固化的树脂，其特征在于采用聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯。
5. 权利要求 3 或 4 的可辐射固化的树脂，其特征在于使其它聚合物与酮-醛树脂 A) 和/或酚-醛树脂 B) 的混合物与组分 C) 发生类聚合物反应。
6. 权利要求 3 或 4 的可辐射固化的树脂，其特征在于首先采用适宜的二-和/或三异氰酸酯制备酮-醛树脂 A) 和/或酚-醛树脂 B) 与其它聚合物的加合物，然后再使这些加合物与组分 C) 发生类聚合物反应。
7. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于组分 A) 中采用 C-H-酸性酮。
8. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于在组分 A) 的羰基氢化的酮-醛树脂中，用选自以下的酮作为起始化合物：丙酮、苯乙酮、甲基乙基酮、庚-2-酮、戊-3-酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环十二烷酮、2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基环戊酮的混合物、环庚酮、环辛酮和环己酮，单独或混合均可。

9. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于在组分 A) 的羰基氢化的酮-醛树脂中, 采用烷基取代的环己酮, 它带有一个或多个碳原子总数为 1-8 的烷基, 单独或混合均可。

10. 权利要求 9 的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用 4-叔戊基环己酮、2-仲丁基环己酮、2-叔丁基环己酮、4-叔丁基环己酮、2-甲基环己酮和 3, 3, 5-三甲基环己酮。

11. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于在组分 A) 中采用环己酮、4-叔丁基环己酮、3, 3, 5-三甲基环己酮和庚酮, 单独或混合均可。

12. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于在组分 A) 中采用以下醛作为羰基氢化的酮-醛树脂的醛组分: 甲醛、乙醛、正丁醛和/或异丁醛、戊醛和十二醛, 单独或混合均可。

13. 权利要求 12 的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用甲醛和/或低聚甲醛和/或三噁烷。

14. 权利要求 2 或 3 的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用由苯乙酮、环己酮、4-叔丁基环己酮、3, 3, 5-三甲基环己酮和庚酮, 单独或混合均可, 与甲醛形成的树脂的氢化产物作为组分 A。

15. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于在组分 B) 环氢化的酚醛树脂中采用乙醛, 甲醛、丁醛或苯甲醛。

16. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于较少比例采用未氢化的酚醛清漆树脂。

17. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于在组分 B) 中采用基于烷基取代酚类的环氢化的树脂。

18. 权利要求 17 的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用 4-叔丁基苯酚、4-戊基苯酚、壬基苯酚、叔辛基苯酚、十二烷基苯酚、甲酚、二甲苯酚、和双酚, 单独或混合均可。

19. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用马来酸作为组分 C)。

20. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂, 其特征在于采用(甲基)丙烯酸和/或其衍生物作为组分 C)。

21. 权利要求 20 的可辐射固化的树脂, 其特征在于作为组分 C), 采用(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)

丙烯酸和/或其低分子量烷基酯和/或其酸酐，单独或混合均可。

22. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于作为组分 C)，采用带有烯属不饱和部分的异氰酸酯，。

23. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于作为组分 C)，采用烷基间隔基带有 1-12 个碳原子的羟基烷基（甲基）丙烯酸酯与二异氰酸酯的反应产物。

24. 权利要求 23 的可辐射固化的树脂，其特征在于采用的二异氰酸酯选自环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、乙基环己烷二异氰酸酯、丙基环己烷二异氰酸酯、甲基二乙基环己烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、双（异氰酸根合苯基）甲烷、丙烷二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯、戊烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,5-二异氰酸根合-2-甲基戊烷、庚烷二异氰酸酯、辛烷二异氰酸酯、1,6-二异氰酸根合-2,4,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷、4-异氰酸根合甲基辛烷-1,8-二异氰酸酯，癸烷二-和三异氰酸酯、十一烷二-和三异氰酸酯、十二烷二-和三异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、双（异氰酸根合甲基环己基）甲烷、异氰酸根合甲基甲基环己基异氰酸酯、2,5(2,6)-双（异氰酸根合甲基）双环[2.2.1]庚烷、1,3-双（异氰酸根合甲基）环己烷或 1,4-双（异氰酸根合甲基）环己烷，单独或混合均可。

25. 权利要求 24 的可辐射固化的树脂，其特征在于采用简单的二异氰酸酯通过三聚化、脲基甲酸化、缩二脲化和/或氨酯化而制备的多异氰酸酯。

26. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于作为组分 C)，采用羟基乙基丙烯酸酯和/或羟基乙基甲基丙烯酸酯与异佛尔酮二异氰酸酯和/或双（异氰酸根合甲基环己基）甲烷和/或六亚甲基二异氰酸酯按摩尔比 1:1 的反应产物。

27. 权利要求 2-4 中一项的可辐射固化的树脂，其特征在于采用 1 mol 羰基氢化的酮-醛树脂和/或环氢化的酚-醛树脂，基于 M_n ，与 0.5~15 mol 不饱和化合物。

28. 通过类聚合物反应由以下组分制备可辐射固化的树脂的方法

A) 至少一种羰基氢化的酮-醛树脂，和/或

B) 至少一种环氢化的酚-醛树脂, 和

C) 至少一种化合物, 它包含至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分。

29. 通过类聚合物反应由以下组分制备可辐射固化的树脂的方法

A) 至少一种羰基氢化的酮-醛树脂, 和/或

B) 至少一种环氢化的酚-醛树脂, 和

C) 至少一种化合物, 它包含至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分,

以及至少一种其它羟基官能化的聚合物。

30. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于采用催化剂。

31. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于反应在熔体或溶剂中进行。

32. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于采用权利要求 3-27 中一项的化合物。

33. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于, 任选在适宜的催化剂的存在下, 将化合物 C) 添加到羰基氢化的酮-醛树脂 A) 和/或环氢化的酚-醛树脂 B) 的溶液或熔体中。

34. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于, 任选在适宜的催化剂的存在下, 将化合物 C) 添加到酮-醛树脂 A) 和/或酚-醛树脂 B) 和羟基官能聚合物溶液或熔体中。

35. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于将二-和/或三官能异氰酸酯添加到酮-醛树脂 A) 和/或酚-醛树脂 B) 和羟基官能聚合物的溶液或熔体中, 制备羟基官能的预加合物, 随后任选在适宜的催化剂存在下添加化合物 C)。

36. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于反应在温度 30-150 °C 下进行。

37. 权利要求 28 或 29 的方法, 其特征在于采用聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯作为羟基官能化的聚合物。

基于氢化的酮醛和酚醛树脂的可辐射固化的树脂及其制法

技术领域

本发明涉及基于羰基氢化的酮-醛和环氧化的酚-醛树脂的可辐射固化的树脂以及其制造方法。

背景技术

可辐射固化的涂料近年来越来越受到重视，这是由于这些体系具有低VOC（挥发性有机化合物）含量。

涂料中的成膜组分具有相对较低的分子量和因此低的粘度，因此无需高分数的有机溶剂。在施用涂料之后，通过比如由UV光引发的交联反应形成高分子量的聚合物网络，就可以获得耐久的涂层。

酮-醛树脂在涂料中比如用作添加剂树脂，以增强某些性能，比如初始干燥速度、光泽、硬度或抗划伤性。由于其分子量相对较低，常规的酮-醛树脂具有低的熔体粘度和溶液粘度，因此也在涂料中用作成膜功能性填料。

酮-醛树脂一般具有羟基，因此比如仅采用多异氰酸酯或胺树脂就可以进行交联。这些交联反应一般通过热的方式引发和/或加速。

酮-醛树脂并不适于按照阳离子和/或自由基反应机理进行的辐射引发交联反应。

因此，酮-醛树脂一般添加到可辐射固化的涂料体系中作为比如成膜组分，而不是交联组分。由于未交联树脂的分数，这类涂层在耐汽油、化学品或溶剂等方面的性能一般相对较低。

DE 23 45 624、EP 736 074、DE 28 47 796、DD 24 0318、DE 24 38 724 和 JP 09143396 公开了酮-醛树脂和酮树脂，比如环己酮-甲醛树脂在可辐射固化体系中的用途。但没有公开这些树脂的辐射诱发交联反应。

EP 0 902 065 公开了由脲（衍生物）、酮或醛形成的不可辐射固化的树脂在与可辐射固化的树脂的混合物中作为添加组分的用途。

DE 24 38 712 公开了可辐射固化的印刷油墨，它由成膜树脂、酮树脂和酮-甲醛树脂，以及可聚合组分比如多元醇的多官能丙烯酸酯构成。对本领域技术人员而言明显的是，改性酮-醛树脂和酮树脂的辐射

诱发交联反应只能通过采用不饱和脂肪酸进行。但是已知的是，油含量较高的树脂容易产生不希望的黄变现象。

US 4, 070, 500 公开了不可辐射固化的酮-甲醛树脂在可辐射固化油墨中作为成膜组分的用途。

很早以前就有人通过氧化酮-醛树脂将羰基转化成仲醇 (DE-PS 8 70 022, DE 32 41 735)。典型的已知的产品是 Degussa AG 的 Kunstharz SK [合成树脂 SK]。同样已知的是基于酚醛树脂的树脂，该树脂的芳香单元已通过氧化转化成了脂环族基团，保留了一部分羟基。使用基于含有芳香族基团的酮的羰基氧化和环氧化的酮-醛树脂也是可能的。该类树脂描述于 DE 33 34 631。所述产品的 OH 值最高为超过 200mg KOH/g，非常得高。

发明内容

本发明的目的是化学改性羰基氧化的酮-醛树脂和/或环氧化的酚-醛树脂，以获得水解稳定、耐受性好且具有高的耐黄变性的可辐射固化的树脂。

令人惊奇的是，通过以类聚合物方式提供带有烯属不饱和部分的羰基氧化的酮-醛树脂和/或环氧化的酚-醛树脂就可以实现该目的。

已经发现，这些带有烯属不饱和部分的羰基氧化的酮-醛树脂和/或环氧化的酚-醛树脂，在适宜的化合物比如光引发剂的存在下，和任选在适宜的光敏剂的存在下可以比如通过 UV 光诱发而转化成聚合物网络，取决于烯属不饱和基团的分数，该聚合物网络具有从高到非常高的耐受性和硬度。

本发明提供了可辐射固化的树脂，它主要包含：

- A) 至少一种羰基氧化的酮-醛树脂，和/或
- B) 至少一种环氧化的酚-醛树脂，和
- C) 至少一种化合物，它包含至少一个烯属不饱和部分，同时具有至少一个对 A) 和/或 B) 有反应活性的部分。

本发明也提供了可辐射固化的树脂，它可通过类聚合物地反应由以下组分获得

- A) 至少一种羰基氧化的酮-醛树脂，和/或
- B) 至少一种环氧化的酚-醛树脂，和
- C) 至少一种化合物，它包含至少一个烯属不饱和部分和同时至

少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分。

适合用于制备羰基氢化的酮-醛树脂(组分 A)的酮包括所有的酮,特别是丙酮、苯乙酮、甲基乙基酮、庚-2-酮、戊-3-酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环十二烷酮、2,2,4-和 2,4,4-三甲基环戊酮的混合物、环庚酮和环辛酮、环己酮以及所有的烷基取代的环己酮,它所带的一个或多个烷基总共含有 1-8 个碳原子,单独或混合均可。可以提及烷基取代的环己酮的实例是 4-叔戊基环己酮、2-仲丁基环己酮、2-叔丁基环己酮、4-叔丁基环己酮、2-甲基环己酮和 3,3,5-三甲基环己酮。

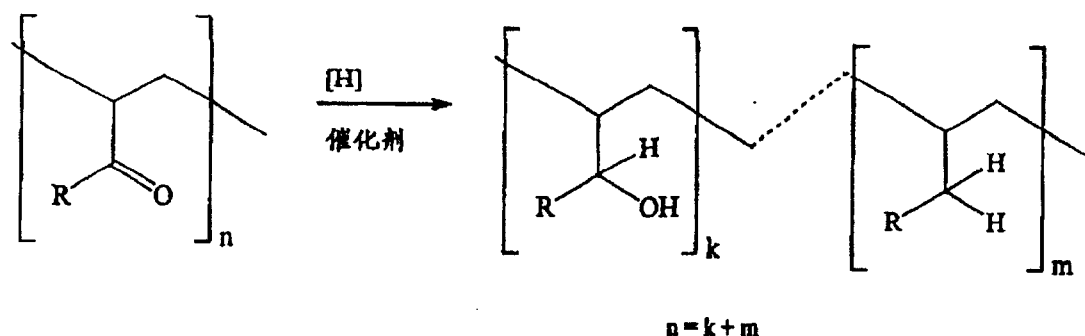
但是,一般可以采用文献中所述适合合成酮树脂的任何酮,通常可以采用所有的 C-H-酸性酮。优选基于以下酮的羰基氢化的酮-醛树脂:苯乙酮、环己酮、4-叔丁基环己酮、3,3,5-三甲基环己酮和庚酮,单独或混合均可。

适合用于羰基氢化的酮-醛树脂(组分 A)的醛组分主要包括线性或支化的醛,比如甲醛、乙醛、正丁醛和/或异丁醛、戊醛和十二醛。一般可以采用文献中所述适合合成酮树脂的任何醛。但是优选采用甲醛,单独或混合均可。

所需的甲醛一般以水或醇(比如甲醇或丁醇)溶液的形式采用,其浓度约 20-40 重量%。其它形式的甲醛,比如低聚甲醛或三噁烷,同样也是可能的。芳香族醛,比如苯甲醛,也可以存在于与甲醛的混合物中。

对于组分 A) 特别优选采用的起始组分是由苯乙酮、环己酮、4-叔丁基环己酮、3,3,5-三甲基环己酮和庚酮,单独或混合均可,和甲醛得到的羰基氢化的树脂。

酮和醛的树脂在催化剂存在下在最高 300bar 的压力下用氢进行氢化。在氢化过程中,酮-醛树脂的羰基被转化成仲羟基。取决于反应条件,一部分羟基可能会消除,生成亚甲基。如以下反应路线所示:



作为组分 B), 可以采用酚醛清漆树脂型的环氢化的酚醛树脂, 它采用的醛比如是甲醛、丁醛或苯甲醛, 优选甲醛。尽量少采用未氢化的酚醛清漆树脂, 因为其耐光性较差。

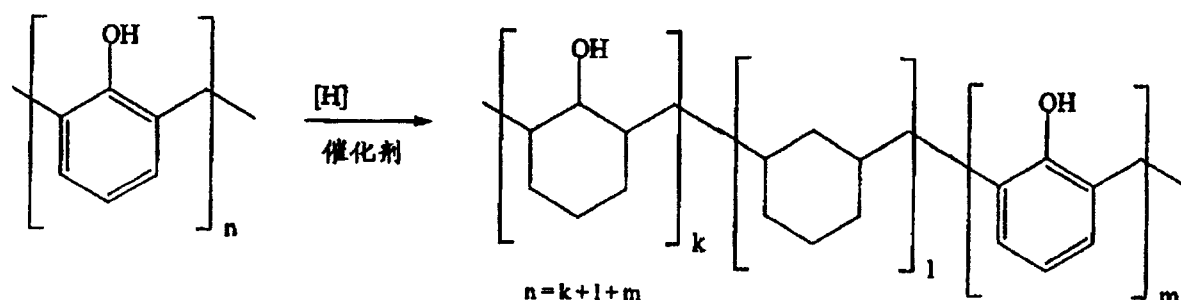
特别适宜的是基于烷基取代的酚类的环氢化的树脂。一般地, 可以采用文献中所述适合用于酚醛树脂合成的任何酚类。

可以提及的适宜的酚类的实例包括苯酚、2-和 4-叔丁基苯酚、4-戊基苯酚、壬基苯酚、2-和 4-叔辛基苯酚、十二烷基苯酚、甲酚、二甲苯酚、和双酚。它们可以单独或混合使用。

十分特别优选采用酚醛清漆型的环氢化的、烷基取代的苯酚-甲醛树脂。优选的酚醛树脂是甲醛与 2-和 4-叔丁基苯酚、4-戊基苯酚、壬基苯酚、2-和 4-叔辛基苯酚和十二烷基苯酚的反应产物。

酚醛清漆可在适宜的催化剂的存在下用氢氢化。通过选择催化剂, 将芳香族环转化成脂环族环。通过适当选择参数, 可保留羟基。

这如以下反应路线所示:



通过选择氢化条件, 也可以将羟基氢化, 由此生成脂环族环。环氢化的树脂的 OH 值为 50-450mg KOH/g, 优选 100-350mg KOH/g, 更优选 150-300mg KOH/g。芳香族基团的分数低于 50 重量%, 优选低于 30 重量%, 更优选低于 10 重量%。

本发明所基于的可辐射固化的树脂可通过羰基氢化的酮-醛树脂

和/或环氧化的酚-醛树脂在熔体或适宜溶剂的溶液中与组分C)发生类聚合物反应而获得。适宜的是马来酸酐、(甲基)丙烯酸衍生物,比如(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸和/或其低分子量烷基酯和/或其酸酐,单独或混合均可。也可以通过羧基氧化的酮-醛树脂和环氧化的酚-醛树脂与带有烯属不饱和部分的异氰酸酯发生反应来获得可辐射固化的树脂,该异氰酸酯比如是(甲基)丙烯酰异氰酸酯, α, α -二甲基-3-异丙烯基苄基异氰酸酯, (甲基)丙烯酰基烷基异氰酸酯, 其烷基间隔基带有1-12个、优选2-8个、更优选2-6个碳原子, 比如甲基丙烯酰基乙基异氰酸酯和甲基丙烯酰基丁基异氰酸酯。其它适宜的反应产物是烷基间隔基带有1-12个、优选2-8个、更优选2-6个碳原子的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯和二异氰酸酯的反应产物, 所述二异氰酸酯比如是环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、乙基环己烷二异氰酸酯、丙基环己烷二异氰酸酯、甲基二乙基环己烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、双(异氰酸根合苯基)甲烷、丙烷二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯、戊烷二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯, 比如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或1,5-二异氰酸根合-2-甲基戊烷(MPDI), 庚烷二异氰酸酯、辛烷二异氰酸酯、壬烷二异氰酸酯, 比如1,6-二异氰酸根合-2,4,4-三甲基己烷或1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷(TMDI), 壬烷三异氰酸酯, 比如4-异氰酸根合甲基辛烷-1,8-二异氰酸酯(TIN), 癸烷二-和三异氰酸酯、十一烷二-和三异氰酸酯、十二烷二-和三异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、双(异氰酸根合甲基环己基)甲烷(H₁₂MDI)、异氰酸根合甲基甲基环己基异氰酸酯、2,5(2,6)-双(异氰酸根合甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(1,3-H₆-XDI)或1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷(1,4-H₆-XDI), 单独或混合均可。可以提及的实例包括羟基乙基丙烯酸酯和/或羟基乙基甲基丙烯酸酯与异佛尔酮二异氰酸酯和/或H₁₂MDI和/或HDI按1:1摩尔比的反应产物。

其它优选类别的多异氰酸酯是每个分子具有超过两个异氰酸酯基团的化合物, 它可通过简单的二异氰酸酯的三聚化、脲基甲酸化、缩二脲化和/或氨基甲酸酯化而制备, 实例是这些简单的二异氰酸酯比如IPDI、HDI和/或HMDI与多元醇(比如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四

醇)和/或多官能聚胺的反应产物,或者三异氰尿酸酯,它可通过简单的二异氰酸酯如IPDI、HDI和HMDI的三聚化而获得。

为了制备本发明的树脂,根据需要,可以采用适宜的催化剂。适宜的是文献中已知所有可加速OH-NCO反应的化合物,比如二氮杂双环辛烷(DABCO)或二月桂酸二丁基锡(DBTL)。

根据反应物彼此之间比例的不同,所获得的树脂的官能度从低到高。通过选择反应物,也可以设定随后的交联膜的硬度。比如,如果使硬质树脂比如氢化的苯乙酮-甲醛树脂与 α,α -二甲基-3-异丙烯基苄基异氰酸酯发生反应,则所获得的产物比通过采用(甲基)丙烯酸乙基异氰酸酯和/或羟基乙基丙烯酸酯-异佛尔酮二异氰酸酯加合物所获得的产物更硬;但是柔韧性较低。已经发现,几乎没有空间位阻的烯属不饱和化合物,比如羟基乙基丙烯酸酯的反应活性,比有空间位阻的情况高,比如比 α,α -二甲基-3-异丙烯基苄基异氰酸酯高。

也可以采用其它羟基官能化的聚合物比如羟基官能的聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯替代一部分羰基氢化的酮-醛树脂A)和/或环氧化的酚-醛树脂B)。此时,这些聚合物与组分A)和/或B)的混合物可以与组分C)直接发生类聚合物反应。已经发现,也可以采用前述的二异氰酸酯和/或三异氰酸酯首先制备A)和/或B)与比如羟基官能的聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯的加合物,然后再使这些加合物与组分C)发生类聚合物反应。与“纯”的羰基氢化的酮-醛树脂A)和/或环氧化的酚-醛树脂B)相反,通过该方式可以更好地设定性能,比如柔韧性和硬度。其它羟基官能的聚合物的分子量Mn一般为200-10000g/mol,优选300-5000g/mol。

本发明也提供了通过下述原料的类聚合物反应制备可辐射固化的树脂的方法

- A) 羰基氢化的酮-醛树脂,和/或
- B) 环氧化的酚-醛树脂,与
- C) 化合物,它含有至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对A)和B)有反应活性的部分,

根据需要采用其它羟基官能化的聚合物。

本发明所基于的这些树脂是在羰基氢化的酮-醛树脂和/或环氧化的酚-醛树脂的熔体或适宜的有机溶剂的溶液中制备的。

为此, 在一个优选的实施方案 I 中, 将一方面含有至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 有反应活性的部分的化合物, 任选在适宜催化剂的存在下, 添加到羰基氢化的酮-醛树脂 A) 和/或环氧化的酚-醛树脂 B) 的溶液或熔体中。

根据组分 C) 的反应活性选择反应温度。当采用异氰酸酯作为组分 C) 时, 已经发现适宜的温度为 30-150℃, 优选 50-140℃。

任选存在的溶剂可根据需要在反应结束之后分离掉, 此时一般获得的是本发明的粉末产物。

适宜的是, 使 1 mol 羰基氢化的酮-醛树脂和/或环氧化的酚-醛树脂 (基于 M_n) 与 0.5 ~ 15 mol, 优选 1 ~ 10 mol, 特别是 2 ~ 8 mol 不饱和化合物 (组分 C) 发生反应。

在优选的实施方案 II 中, 使首先含有至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 和其它聚合物有反应活性的部分的化合物, 任选在适宜催化剂的存在下, 添加到羰基氢化的酮-醛树脂 A) 和/或环氧化的酚-醛树脂 B) 和羟基官能聚合物比如聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯的溶液或熔体中。

根据组分 C) 的反应活性选择反应温度。当采用异氰酸酯作为组分 C) 时, 已经发现适宜的温度为 30-150℃, 优选 50-140℃。

任选存在的溶剂可根据需要在反应结束之后分离掉, 此时一般获得的是本发明的粉末产物。

适宜的是, 使 1 mol 组分 A) 和/或组分 B) 和/或其它聚合物 (基于 M_n) 与 0.5 ~ 15 mol, 优选 1 ~ 10 mol, 特别是 2 ~ 8 mol 不饱和化合物 (组分 C) 发生反应。

在优选的实施方案 III 中, 将二-和三官能的异氰酸酯添加到羰基氢化的酮-醛树脂 A) 和/或环氧化的酚-醛树脂 B) 和羟基官能聚合物比如聚醚、聚酯和/或聚丙烯酸酯的溶液或熔体中, 并制备羟基官能的预加合物。然后任选在适宜的催化剂的存在下, 再添加含有至少一个烯属不饱和部分和同时至少一个对 A) 和 B) 和其它聚合物有反应活性的部分的化合物。

根据组分 C) 的反应活性选择反应温度。当采用异氰酸酯作为组分 C) 时, 已经发现适宜的温度为 30-150℃, 优选 50-140℃。

任选存在的溶剂可根据需要在反应结束之后分离掉, 此时一般获

得的是本发明的粉末产物。

适宜的是，使 1 mol 组分 A) 和/或组分 B) 和/或其它聚合物（基于 M_n ）与 0.5 ~ 15 mol，优选 1 ~ 10 mol，特别是 2 ~ 8 mol 不饱和化合物（组分 C）发生反应。

在适宜的光引发剂的存在下，任选在适宜的光敏剂的存在下，这些树脂可以通过辐照而转化成聚合的不溶性网络，取决于存在的烯属不饱和基团的含量，生成的是从弹性体至热固性体。

具体实施方式

以下实施例旨在举例说明本发明而不是限制其应用范围。

实施例 1

在 80℃、氮气下，在带有搅拌器、回流冷凝器和温度传感器的三口烧瓶中，使 1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; 氢化的苯乙酮-甲醛树脂, OHZ=240mg KOH/g (乙酸酐方法), $M_n \sim 1000$ g/mol) 与 1.5 mol IPDI 和羟基乙基丙烯酸酯的 1:1 反应产物在 0.2% (基于树脂) 的 2,6-双(叔丁基)-4-甲基苯酚 (Ralox BHT, Degussa AG) 和 0.1% (基于树脂) 的二月桂酸二丁基锡 (乙酸甲氧基丙酯中的 65% 溶液) 的存在下发生反应，以进行合成，直到 NCO 值小于 0.1 为止。获得了浅色透明溶液，其动态粘度为 51.56Pa·s。

实施例 2

在 80℃、氮气下，在带有搅拌器、回流冷凝器和温度传感器的三口烧瓶中，使 1 mol Kunstharz SK (Degussa AG; OHZ=240mg KOH/g (乙酸酐方法), $M_n \sim 1000$ g/mol) 与 4 mol IPDI 和羟基乙基丙烯酸酯的 1:1 反应产物在 0.2% (基于树脂) 的 2,6-双(叔丁基)-4-甲基苯酚 (Degussa AG) 和 0.1% (基于树脂) 的二月桂酸二丁基锡 (乙酸甲氧基丙酯中的 65% 溶液) 的存在下发生反应，直到 NCO 值小于 0.1 为止。获得了浅色透明溶液，其动态粘度为 26.2Pa·s。

使实施例 1 和 2 的树脂溶液与 Darocur 1173 (Ciba Specialty Chemicals, 1.5%, 基于固体树脂) 混合，然后施涂到玻璃板上，并且在高温下 (30min, 80℃) 蒸发溶剂。然后通过 UV 光 (中压汞灯, 70W/滤光片 350nm) 固化该膜约 12 秒钟。该膜之前可溶解于甲基乙基酮中，之后在甲基乙基酮中不再可溶。