

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197823 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 493/04 (2006.01) **C08G 59/42** (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085503

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路
8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 袁莉 (YUAN, Li); 中国江苏省苏州市
相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 张
雅洁 (ZHANG, Yajie); 中国江苏省苏州市相城
区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 顾媛娟

(GU, Aijuan); 中国江苏省苏州市相城区济学
路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

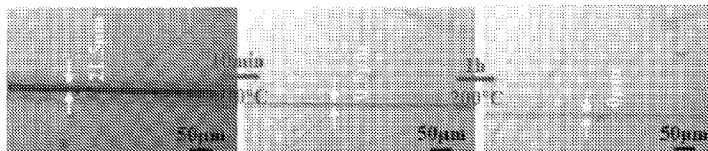
(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司
(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK
AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将
西路93号502室, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** BIO-BASED EPOXY MONOMER, MEDIUM-TEMPERATURE CURABLE EPOXY RESIN SYSTEM, AND
PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种生物基环氧单体及中温固化环氧树脂体系与制备方法

[图3]



(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a bio-based epoxy monomer, a medium-temperature cured epoxy resin system, and a preparation method. The preparation method specifically comprises: preparing a tetrahydroxy monomer by taking protocatechuic aldehyde and erythritol as raw materials; then, preparing the bio-based epoxy monomer by taking the tetrahydroxy monomer and epoxy chloropropane as raw materials; uniformly melting and mixing the bio-based epoxy monomer and a catalyst, then adding an anhydride compound at 60-80 ° C, and pre-polymerizing the mixture to obtain a medium-temperature curable epoxy resin system; and then carrying out medium-temperature curing to obtain a high-performance degradable multifunctional epoxy resin. Compared with an existing biomass epoxy monomer or even a traditional commercial bisphenol A epoxy resin, the resin system of the present invention has the advantages of a low curing temperature and a short curing time, and can effectively save on energy consumption; and the comprehensive mechanical properties and thermal properties of the cured system are obviously superior to those of an existing reported biomass epoxy system which contains a dynamic reversible bond and has mild degradation characteristics, and are better than those of a commercial bisphenol A epoxy resin system cured with the same curing agent.

(57) 摘要: 本发明公开了一种生物基环氧单体及中温固化环氧树脂体系与制备方法, 具体以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料制备四羟基单体; 然后以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料制备所述生物基环氧单体; 将生物基环氧单体与催化剂熔融混合均匀, 然后于 60 ~ 80 °C 下加入酸酐化合物, 预聚得到中温固化环氧树脂体系; 再经过中温固化得到高性能可降解多功能环氧树脂。相对于现有生物质环氧单体甚至是传统商品化的双酚A环氧树脂, 本发明树脂体系具有固化温度低及固化时间短的优势, 能有效节约能耗, 且固化体系的综合力学性和热性能明显优于现有报道的含动态可逆键的具有温和降解特性的生物质环氧体系, 较同固化剂固化的商品化双酚A型环氧树脂体系力学及热性能更优。

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

发明名称：一种生物基环氧单体及中温固化环氧树脂体系与制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型生物基环氧单体及其中温固化的高性能可降解多功能环氧树脂体系制备，属于高分子化学合成及高性能树脂制备技术领域。

背景技术

[0002] 环氧树脂是作为典型的高性能热固性树脂，在电子信息、航空航天、电气绝缘、轨道交通等尖端工业领域显示出巨大的应用价值。目前，90%以上的环氧单体都是由双酚A衍生而来的，而双酚A是不可再生的，来源于石油资源。鉴于有限的石油资源、气候变化以及二氧化碳排放等环境问题，生物质原料如植物油、木质素、异山梨醇、淀粉、丁香酚、香草醛、腰果酚等已广泛用于合成生物基热固性环氧树脂，并在涂料、胶粘剂、复合材料、电子封装等领域显示广泛的应用前景。但是，由于合成原料含有大量的柔性链段，大多数生物基环氧单体固化物的力学强度较差、玻璃化转变温度 (T_g) 较低，从而限制了它们的实际应用。研究表明，在环氧单体中引入刚性结构和使用高温固化剂可以提高环氧基体的力学性能和热性能。此外，同其他热固性树脂一样，生物基环氧树脂形成的高度交联网状结构是难以回收处理，其废弃物同样会引发严重的环境问题，尽管一些化学和物理方法（如机械研磨、热解等）已被用于处理热固性树脂，但这些方法通常需要高能耗和苛刻的条件。因此，有效延缓材料的使用寿命及制备易降解环氧树脂体系可以避免材料的过度消耗并降低废弃材料能耗处理。实践证明，在聚合物体系中创建动态可逆键可以实现裂纹修复，并延长材料使用寿命，遗憾的是，目前基于含动态可逆键的具有温和降解行为的环氧树脂体系普遍存在 T_g 较低，力学强度较差等问题，即使个别环氧树脂体系具有优异的力学及热性能，但是通常会使用高温固化剂，固化温度偏高，能耗较大。可见，积极发展低中温固化的高性能的含动态可逆键的具有温和降解行为生物基

环氧树脂体系对于促进生物基环氧树脂的应用具有重要的经济价值与社会意义。

发明概述

技术问题

[0003] 本发明的目的是提供一种新型生物基环氧单体及其中温固化的高性能可降解多功能环氧树脂体系制备。以生物质原儿茶醛、赤藓糖醇、环氧氯丙烷为原料合成了环氧单体，实现了中温固化工艺制备具有自修复、形状记忆、可降解的多功能高性能环氧树脂体系。

技术方案

[0004] 为实现上述发明目的，本发明采用如下技术方案：

[0005] 一种新型生物基环氧单体及其中温固化的高性能可降解多功能环氧树脂体系与制备，其中，生物基环氧单体以原儿茶醛、赤藓糖醇及环氧氯丙烷为原料合成，为一种四环氧基单体，称为DGEVP；所述生物基环氧单体为原料，加入酸酐固化剂及催化剂，采用中温固化程序（ $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ）获得高性能可降解多功能环氧树脂体系。

[0006] 本发明公开了所述生物基环氧单体的制备方法，以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料制备四羟基单体；然后以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料制备所述生物基环氧单体。

[0007] 本发明中，以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料，在催化剂存在下、溶剂中，反应制备四羟基单体；优选的，反应为 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 反应 $12\sim 24$ 小时；优选的，催化剂为对甲苯磺酸一水合物（p-TSA. H_2O ），溶剂为N, N-二甲基甲酰胺；进一步优选的，反应在除水剂存在下进行；原儿茶醛、赤藓糖醇、对甲苯磺酸一水合物的摩尔比为 $200:(100\sim 120):(4\sim 6)$ 。

[0008] 本发明中，以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料，在有机铵盐存在下，碱性环境下，制备所述生物基环氧单体；优选的，四羟基单体（VP）与环氧氯丙烷（ECH）在有机铵盐存在下，于 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 反应 $1\sim 12$ 小时，然后在碱性环境下反应 $2\sim 4$ 小时，制备所述生物基环氧单体；优选的，有机铵盐为四丁基溴化铵；加入氢氧化钠溶液形成碱性环境；进一步优选的，室温下加入氢氧化钠溶液，然后反

应2~4小时,制备所述生物基环氧单体;四羟基单体、环氧氯丙烷、四丁基溴化铵的摩尔比为1:(40~250):(1~3)。

[0009] 本发明公开了一种中温固化环氧树脂体系,包括上述生物基环氧单体、酸酐固化剂及催化剂,为一种新型生物基中温固化的高性能可降解多功能环氧树脂体系;经过中温固化,得到高性能可降解多功能环氧树脂。

[0010] 本发明公开了上述中温固化环氧树脂体系的制备方法,将上述生物基环氧单体DGEVP与催化剂熔融混合均匀,然后于60~80℃下加入酸酐化合物,预聚20~40 min,得到中温固化环氧树脂体系;然后采用中温(固化温度低于125℃)固化程序固化,得到高性能可降解多功能环氧树脂。其中,生物基环氧单体的环氧基团、酸酐化合物的酸酐基团的摩尔比为1:(0.8~1.0);催化剂为DGEVP质量的0.5~5%;优选的,DGEVP与催化剂熔融混合的温度为140~210℃。

[0011] 本发明中,酸酐化合物为低熔点石油基酸酐、生物基酸酐或者其混合物,主要包括戊二酸酐、顺丁烯二酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、十二烯基琥珀酸酐、顺丁烯二酸酐、柠康酸酐、丁二酸酐或其混合物。

[0012] 本发明中,催化剂为有机金属络合物,如乙酰丙酮锌、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铝、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮镉中的一种或几种。

[0013] 本发明中,中温固化程序为阶梯升温方式,优选中温固化程序为80℃/2h+ 100℃/2h+120℃/0~4h。

[0014] 本发明新型生物基环氧单体采用中温固化的高性能可降解多功能环氧树脂体具有优异的力学性能,弯曲强度:105~156MPa、冲击强度:13.5~32kJ/cm²、拉伸强度:45~81MPa;良好的耐热性,T_g:113~158℃;并兼具多功能型如自修复、形状记忆及温和的降解性。

有益效果

[0015] 较之现有技术,本发明具有如下有益效果:

[0016] (1)本发明采用天然原料合成四环氧单体,由于环氧基的含量偏高,反应活性高。本发明中制备四环氧单体工艺同样适用于原儿茶醛和其他多元醇化合物及环氧氯丙烷反应制备多环氧官能团的环氧单体。

[0017] (2)本发明以酸酐为固化剂,采用中温固化程序(80℃/2h+100℃/2h+120℃/0-4h)可得到具多功能型如自修复、形状记忆及温和的酸降解性的高性能树脂体系,相对于现有生物质环氧单体甚至是传统商品化的双酚A环氧树脂,本发明树脂体系具有固化温度低及固化时间短的优势,能有效节约能耗,且固化体系的综合力学性和热性能明显优于现有报道的含动态可逆键的具有温和降解特性的生物质环氧体系,可与同固化剂固化的传统的商品化双酚A型环氧树脂体系力学及热性能相媲美。

附图说明

[0018] 图1为VP和DGEVP的合成示意图。

[0019] 图2为PCA、赤藓糖醇、VP和DGEVP的FTIR图(a);VP的¹H NMR图(b);VP的¹³C NMR图(c);DGEVP的¹H NMR图(d);DGEVP的¹³C NMR图(e);VP(f)和DGEVP(g)的LC-MS图。

[0020] 图3为实施例1固化物样品表面划痕在200℃愈合过程图,用手术刀在固化物表面划动,形成深度约为22 μm的划痕,然后放入烘箱。

[0021] 图4为实施例1固化物样品在130℃形状变形及恢复图,首先在130℃下将固化物弯曲,室温定型,然后将弯曲样品放入烘箱,短时间内恢复。

[0022] 图5为实施例1对比实施例1中树脂体系的DSC曲线,10℃/min。

[0023] 图6为在50℃下,实施例2固化产物在1M盐酸溶液(丙酮/水=9:1, v:v)中的降解图(a);在50℃下,实施例2固化产物在0.1 M HCl溶液(丙酮/水=9:1, v:v)中的主要降解产物的实时¹H NMR图(b)。

[0024] 图7为实施例2固化物样品表面划痕在200℃愈合过程图。

[0025] 图8为实施例2固化物样品在130℃形状变形及恢复图及三次形状记忆循环曲线图。

[0026] 图9为实施例3固化物样品表面划痕在210℃愈合过程图。

[0027] 图10为实施例3固化物样品在176℃形状变形及恢复图。

[0028] 图11为实施例3固化物样品表面划痕在200℃愈合过程图。

[0029] 图12为实施例4固化物样品在160℃形状变形及恢复图。

本发明的实施方式

[0030] 本发明以原儿茶醛、赤藓糖醇及环氧氯丙烷为主要原料合成的四环氧基单体（DGEVP），并以此环氧单体为原料，加入酸酐固化剂及催化剂，采用中温固化程序（ $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ）获得高性能可降解多功能环氧树脂体系。本发明以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料制备四羟基单体；然后以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料制备所述生物基环氧单体。具体反应示例如下：

[0031] （1）将原儿茶醛，赤藓糖醇，催化剂对甲苯磺酸一水合物（p-TSA. H₂O），溶剂N,N-二甲基甲酰胺和除水剂石油醚置于配有分水器和球形冷凝管的反应器；在氮气保护下，将混合物在70~100℃反应12~24小时，将产物冷却，然后倒入去离子水中析出沉淀，经抽滤并用水洗涤，最后在真空烘箱中干燥，得到四羟基单体产物（VP）。

[0032] （2）将得到的四羟基单体VP与环氧氯丙烷（ECH），四丁基溴化铵加入反应器中，在40~80℃反应1~12小时，然后在室温下滴加氢氧化钠溶液，滴加完成后继续反应2~4小时，再经抽滤得到粗产物，加入二氯甲烷和水，收集有机层，得到的有机层用无水硫酸镁干燥，再通过旋转蒸发仪除去溶剂及可能的ECH，最后干燥，得到目标环氧单体（DGEVP）。

[0033] 上述技术方案中，原儿茶醛、赤藓糖醇、对甲苯磺酸一水合物、N,N-二甲基甲酰胺及石油醚的摩尔比为200：（100~120）：（4~6）：300~500：2000~4000；四羟基单体VP、环氧氯丙烷（ECH）、四丁基溴化铵的摩尔比为1：（40~250）：（1~3）。

[0034] 为使本领域技术人员更好的理解本发明的技术方案，下面将通过具体实施方式来及附图对本发明的技术方案进行进一步清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。此外，除非另有说明，本发明使用的所有科学和技术术语具有与本发明所属技术领域人员通常理解的相同含义。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。本发明的原料以及具体制备操作与性能测试为常规技术。

[0035] 合成例 四环氧单体的制备

[0036] (1) 将原儿茶醛 (PCA, 0.2mol), 赤藓糖醇 (0.1mol), 催化剂对甲苯磺酸一水合物 ($p\text{-TSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.0042mmol), 溶剂N,N-二甲基甲酰胺 (0.39mol) 和除水剂石油醚 (3.3mol) 置于配有分水器和球形冷凝管的反应器。在氮气保护下, 将混合物在90℃反应24小时, 将产物冷却, 然后倒入去离子水中析出沉淀, 经抽滤并用去离子水洗涤五次, 最后在真空烘箱中干燥6h, 得到四羟基单体产物 (VP)。图1 (a) 表示VP的合成示意图。

[0037] (2) 将得到的四羟基单体VP (10g, 0.0026mol) 与环氧氯丙烷 (ECH) (51g, 0.551mol), 四丁基溴化铵 (1g, 0.0031mol) 依次加入反应器中, 在80℃反应3小时后, 然后在室温下滴加氢氧化钠水溶液 (40wt%, 11g), 5分钟滴完, 继续反应3小时, 经抽滤得到粗产物, 加入二氯甲烷和水, 收集有机层, 得到的有机层用无水硫酸镁干燥, 再通过旋转蒸发仪除去溶剂, 最后在90℃真空干燥5h, 即为目标环氧单体 (DGEVP)。图1 (b) 表示DGEVP的合成示意图。

[0038] 图2是PCA、赤藓糖醇、VP和DGEVP的红外光谱 (FTIR) 图; VP的核磁共振谱 (^1H NMR) 和碳核磁共振谱 (^{13}C NMR) 图; DGEVP的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR图; VP和DGEVP的液相色谱-质谱 (LC-MS) 图。VE是由PCA和赤藓糖醇缩合得到的, DGEVP是由VE上的羟基与ECH反应得到。如图1(a)所示, PCA的FTIR光谱显示了在羟基 (约3190-3300 cm^{-1}), 苯环中C-H (3047 cm^{-1}), 醛基 (-CHO) 中C-H (2890-2725 cm^{-1}), -CHO (1750 cm^{-1}), 和 芳香环 (1650、1600和1530 cm^{-1}) 的特征吸收峰。赤藓糖醇的FTIR谱显示 -OH (3100-3500 cm^{-1}), C-H (2965和 2908 cm^{-1} , 1406 cm^{-1}), 伯醇和仲醇 (1080和1050 cm^{-1}) C-O (972 cm^{-1}) 的特征吸收峰。与PCA和赤藓糖醇的光谱相比, VP的FTIR谱图出现了新的变化, 在1005 cm^{-1} 、1280 cm^{-1} 、1160 cm^{-1} 和1107 cm^{-1} 处有新强特征峰, 这是由于形成的-C-O-C-、-C-O-、C-O-C产生的, 此外, 在VP的FTIR谱中没有出现-CHO的特征峰。当VP与ECH反应后, 在910 cm^{-1} 处出现特征峰, 为环氧基团的特征峰, 同时在3100-3500 cm^{-1} 无出现明显的-OH峰, 这意味着生物基四功能环氧单体DGEVP成功合成。

[0039] 为进一步确定VP和DGEVP的化学结构, 采用 ^1H NMR and ^{13}C NMR表征了产物的

结构,在VP的 ^1H NMR核磁谱图中,在 $\delta=8.97\text{ ppm}$ 是苯环链接的OH中氢质子,在 $\delta=6.83, 6.76, 6.58\text{ ppm}$ 对应的是苯环中的氢质子;在 $\delta=5.58\text{ ppm}$ 对应-O-CH-O- 中的氢质子;在 $\delta=4.18\text{ ppm}$ 和 $3.90\text{--}3.67\text{ ppm}$ 处对应-CH-O 和-C-CH₂-中的氢质子,VP的 ^{13}C NMR中的化学位移和峰数与VP中的碳原子也一一对应。此外,LC-MS谱显示VP的摩尔质量为 385.0911g/mol ,与理论值 385.0900g/mol 一致。这意味着VP成功合成。在DGEVP的 ^1H NMR谱图中,在 $\delta=3.42\text{--}3.31\text{ppm}$, 2.89ppm 和 2.76ppm 处为环氧基中的氢质子,在 $\delta=3.76\text{--}3.64\text{ppm}$ 处为-O-CH-CH₂-中的氢质子,在 $\delta=3.88\text{--}3.79\text{ppm}$ 为-CH₂-O-CH₂-C-中的氢质子,在 $\delta=5.58\text{ ppm}$ 为醛基结构中的氢质子,在 $\delta=7.10, 7.00$ 和 6.94 ppm 为苯环中的氢质子。与VP的 ^1H NMR谱图相比,DGEVP的 ^1H NMR 谱图没有在 8.97 ppm 显示酚羟基中的质子峰。此外,DGEVP的 ^{13}C NMR中的化学位移和峰数与VP中的碳原子也一一对应,而LC-MS谱显示DGEVP的摩尔质量为 609.1948 g/mol , 与理论值 609.1948g/mol 一致。这意味着DGEVP成功合成。

[0040] 实施例1 中温固化环氧树脂体系及高性能可降解多功能环氧树脂

[0041] 将100gDGEVP与1.25g乙酰丙酮锌(ZAA)的混合物在 140°C 下加热并搅拌至透明液体,然后在 80°C 加入33g戊二酸酐(GA),搅拌20min后得到均匀的预聚物中温固化环氧树脂体系。随后,将预聚物倒入预热模具中,在 80°C 真空烘箱中脱除气泡,再按照温度程序 $80^\circ\text{C}/2\text{h}+100^\circ\text{C}/2\text{h}$ 固化得到固化产物。

[0042] 对比实施例1

[0043] 将100g双酚A环氧树脂(E51)与1.25g乙酰丙酮锌(ZAA)的混合物在 140°C 下加热并搅拌透明液体,然后在 80°C 加入30g戊二酸酐(GA),搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后,将预聚物倒入预热模具中,在 80°C 真空烘箱中脱除气泡,再按照温度程序 $80^\circ\text{C}/2\text{h}+100^\circ\text{C}/2\text{h}$ 固化得到固化产物。

[0044] 对比实施例1-1

[0045] 将100g双酚A环氧树脂(E51)与1.25g乙酰丙酮锌(ZAA)的混合物在 140°C 下加热并搅拌至透明液体,然后在 80°C 加入30g戊二酸酐(GA),搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后,将预聚物倒入预热模具中,在 80°C 真空烘箱中脱除气泡,再按照温度程序 $80^\circ\text{C}/2\text{h}+100^\circ\text{C}/2\text{h}+140^\circ\text{C}/2\text{h}+180^\circ\text{C}/2\text{h}$ 固化得到固化产物

[0046] 表1是实施例1、对比实施例1-1和对比实施例1-2固化物样品的力学性能数据、树脂体系反应活化能（E_a）、固化树脂体系环氧基的转化率（α）及玻璃化转变温度（T_g）。从表1可以看出，本发明合成的生物质环氧树脂在中温下制备的树脂体系的力学性能与热性能均比中温及高温固化的传统的商品化的双酚A环氧树脂性能优异，树脂体系反应活化能 E_a 较低，即使经中温固化处理，树脂体系也具有高的环氧基转化率，而且本发明较现有双酚A环氧树脂（DGEBA）具有明显高的T_g，克服了现有生物质环氧树脂T_g较双酚A环氧树脂差的问题。尤其是，DGEVP固化物在不但具有温和的酸降解行为，其在200° C具有良好的裂纹自修复能力（图3），在温度约T_g+20° C具有良好的形状变形及恢复能力（图4）。酸酐固化的传统双酚A环氧树脂无酸性降解行为，DGEVP的固化物极易在酸性条件下降解。

[0047] 表 1 实施例 1 和对比实施例 1-1 和对比实施例 1-2 样品性能数据

体系	弯曲强度 ^a (MPa)	冲击强度 ^b (kJ.m ⁻²)	拉伸强度 ^c (MPa)	E _a ^d (kJ/mol)	α ^e (%)	T _g ^f (°C)	25°C时 1M HCl 溶液(丙酮:H ₂ O=9:1, v:v)降解时间 ^g (h)
实施例 1	107	13.5	61	67	96	113	24
对比实施例 1	36	2.6	28	87	58	52	/
对比实施例 1-1	43	3.6	32	87	73	71	/

- [0048] ^{a, b, c}: 弯曲强度、冲击强度及拉伸强度测试参照树脂浇铸体性能测试标准GB/T 2567-2008测试。
- [0049] ^d: 利用 Kissinger 极值法计算表观活化能。
- [0050] ^e: 基于样品的红外光谱，采用内标法计算环氧基团的转化率。
- [0051] ^f: 采用DMA获得T_g。
- [0052] ^g: 将50mg样品浸泡在10ml 盐酸溶液观察降解时间。
- [0053] 现有技术以原儿茶醛和4, 4-二氨基二苯醚（ODA）为原料，合成了半生物基PH-ODA，以PH-ODA、环氧氯丙烷和NaOH 为原料，采用二步法合成半生物基阻燃环氧预聚物，采用固化剂DDM固化环氧预聚物PH-ODA-EP，得环氧固化物PH-ODA-EP/DDM，与DGEBA/DDM相比，E_a高，PH-ODA-EP/DDM 固化体系的反应活性低于DGEBA/DDM 固化体系，需要190℃的固化温度，且含有一部分石油基原料ODA，并未实现完全利用生物基原料。相比于现有报道含螺旋缩醛、单环缩醛及双环缩

醛结构双环氧基单体的固化物体系相比，本发明环氧树脂/酸酐固化体系具有良好的自修复行为，且固化温度低，生产能耗小。

[0054] 本发明树脂体系固化温度低，现有含缩醛环氧/酸酐体系的固化温度存在偏高的缺陷，图5 给出了实施例1对比实施例1中树脂体系的DSC曲线，明显地，DGEVP/GA/ZAA比E51/GA/ZAA的反应温度低。

[0055] 实施例2

[0056] 将100gDGEVP与2.5g乙酰丙酮锌（ZAA）的混合物在140° C下加热并搅拌至透明液体，然后在80° C加入33g戊二酸酐（GA），搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80° C/2h+100° C/2h固化得到固化产物。

[0057] 对比实施例2

[0058] 将100gE51与2.5g乙酰丙酮锌（ZAA）的混合物在140° C下加热并搅拌至透明液体，然后在80° C加入30g戊二酸酐（GA），再搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80° C/2h+100° C/2h+140° C/2h +180° C/2h固化得到固化产物。

[0059] 表2是实施例2及对比实施例2固化物样品的力学性能数据、树脂体系的 E_a 、环氧基的转化率 α 及 T_g 。从表2可以看出，本发明合成的生物质环氧树脂在中温下制备的树脂体系的力学性能与热性能均比中温及高温固化的传统的商品化的双酚A环氧树脂性能优异，树脂体系反应活化能 E_a 较低，即使经中温固化处理，树脂体系也具有高的环氧基转化率。DGEVP固化物极易在酸性条件下降解（图6（a）），使用实时核磁共振监测了固化物样品在50° C下的0.1M HCl溶液（丙酮/水= 9:1，v:v）中的降解产物，参见图6（b）。此外，DGEVP固化物在200° C具有良好的裂纹自修复能力（图7）。DGEVP固化物在 T_g 温度以上具有良好的形状变形及恢复能力（图8）。

[0060]

表 2 实施例 2 和对比实施例 2 样品性能数据

体系	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (kJ.m ²)	拉伸强度 (MPa)	E_a (kJ/mol)	α (%)	T_g (°C)	50°C 时 1M HCl 溶液(丙酮:H ₂ O =9:1, v:v)降解时间 (h)
实施例 2	123	22	63	67	98	117	1.5
对比实施例 2	61	9	45	81	85	86	/

- [0061] 实施例3
- [0062] 将100gDGEVP与5.0g乙酰丙酮锆（AAZ）的混合物在200° C下加热并搅拌至透明液体，然后在80° C下加入55g甲基六氢邻苯二甲酸酐（MeHHPA）下，搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80° C/2h+100° C/2h+120° C/4h得到固化产物。
- [0063] 对比实施例3
- [0064] 将100gE51与5.0g乙酰丙酮锆（AAZ）的混合物在200° C下加热并搅拌至透明液体，然后在80° C加入45g甲基六氢邻苯二甲酸酐（MeHHPA）下搅20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80°C/2h+100°C/2h+140°C/2h +180°C/2h得到固化产物。
- [0065] 表3是实施例3及对比实施例3固化物样品的力学性能数据、树脂体系的Ea、固化树脂体系环氧基的转化率α及玻璃化转变温度T_g。从表3可以看出，本发明合成的生物质环氧树脂在中温下制备的树脂体系的力学性能与热性能均比中温及高温固化的传统的商品化的双酚A环氧树脂性能优异，树脂体系反应活化能Ea较低，即使经中温固化处理，树脂体系也具有高的环氧基转化率，其固化物极易在酸性条件下降解。此外，DGEVP固化物在200° C具有良好的裂纹自修复能力（图9）。DGEVP固化物在T_g温度以上具有良好的形状变形及恢复能力（图10）。

[0066] 表 3 实施例 3 和对比实施例 3 样品性能数据

体系	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (kJ·m ⁻²)	拉伸强度 (MPa)	Ea (kJ/mol)	α (%)	T _g (°C)	25°C时 1M HCl 溶液(丙酮:H ₂ O =9:1, v/v)降解时间 (h)
实施例 3	156	30	81	77	99	158	18
对比实施例 3	115	23	84	86	89	119	/

- [0067] 实施例4
- [0068] 将60gDGEVP与0.5g乙酰丙酮锆（ZAA）的混合物在140° C下加热并搅拌至透明液体，然后在80° C下加入22g柠康酸酐，搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80° C/2h+100° C/2h+120° C/2h得到固化产物。
- [0069] 对比实施例4
- [0070] 将60gE51与0.5g乙酰丙酮锆（ZAA）的混合物在140° C下加热并搅拌至透明液

体，然后在80° C加入18g柠康酸酐，再搅拌20min后得到均匀的预聚物。随后，将预聚物倒入预热模具中，在真空烘箱中脱除气泡，再按照温度程序80℃/2h+100℃/2h+140℃/2h +180℃/2h固化得到固化产物。

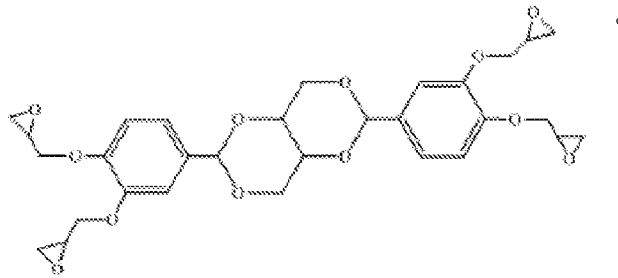
[0071] 表4是实施例4及对比实施例4固化物样品的力学性能数据、树脂体系反应活化能Ea、固化树脂体系环氧基的转化率α及玻璃化转变温度T_g。从表4以看出，本发明合成的生物质环氧树脂在中温下制备的树脂体系的力学性能与热性能均比中温及高温固化的传统的商品化的双酚A环氧树脂性能优异，树脂体系反应活化能Ea较低，即使经中温固化处理，树脂体系也具有高的环氧基转化率，其固化物极易在酸性条件下降解。此外，DGEVP固化物在200° C具有良好的裂纹自修复能力（图11）。DGEVP固化物在T_g温度以上具有良好的形状变形及恢复能力（图12）。

[0072] 表 4 实施例 4 和对比实施例 4 样品性能数据

体系	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (kJ.m ²)	拉伸强度 (MPa)	Ea (kJ/mol)	α (%)	T _g (°C)	50°C 时 1M HCl 溶 液(丙酮:H ₂ O =8:2, v:v)降解时间 (min)
实施例 4	117	32	45	71	99	144	20
对比实施例 4	69	11	30	79	89	95	/

权利要求书

[权利要求 1] 一种生物基环氧单体，其特征在于，所述生物基环氧单体的化学结构式如下：



[权利要求 2] 权利要求1所述生物基环氧单体的制备方法，其特征在于，以原儿茶醛、赤藓糖醇及环氧氯丙烷为原料合成所述生物基环氧单体。

[权利要求 3] 根据权利要求2所述生物基环氧单体的制备方法，其特征在于，以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料制备四羟基单体；然后以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料制备所述生物基环氧单体。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述生物基环氧单体的制备方法，其特征在于，以原儿茶醛、赤藓糖醇为原料，在催化剂存在下、溶剂中，反应制备四羟基单体；以四羟基单体、环氧氯丙烷为原料，在有机铵盐存在下，碱性环境下，制备所述生物基环氧单体。

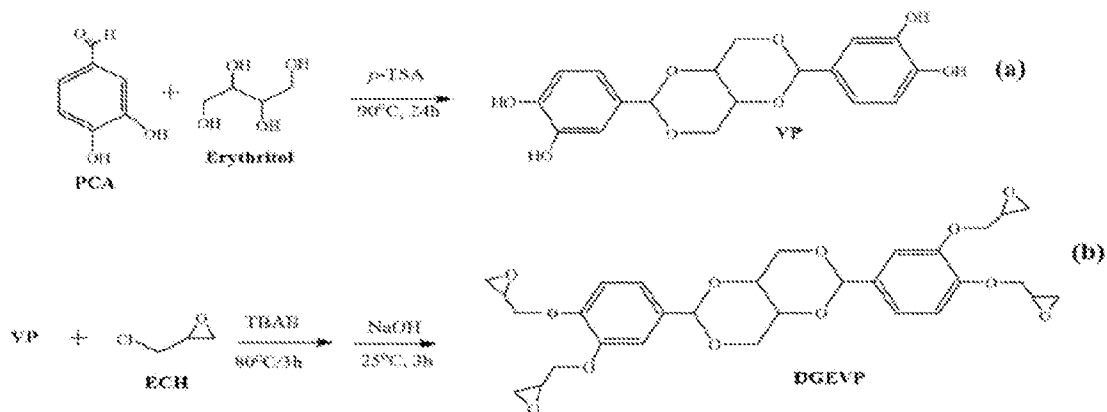
[权利要求 5] 根据权利要求4所述生物基环氧单体的制备方法，其特征在于，催化剂为对甲苯磺酸一水合物；原儿茶醛、赤藓糖醇、对甲苯磺酸一水合物的摩尔比为200：（100～120）：（4～6）；有机铵盐为四丁基溴化铵；加入氢氧化钠溶液形成碱性环境；四羟基单体、环氧氯丙烷、四丁基溴化铵的摩尔比为1：（40～250）：（1～3）。

[权利要求 6] 一种中温固化环氧树脂体系，其特征在于，包括权利要求1所述生物基环氧单体、酸酐固化剂及催化剂。

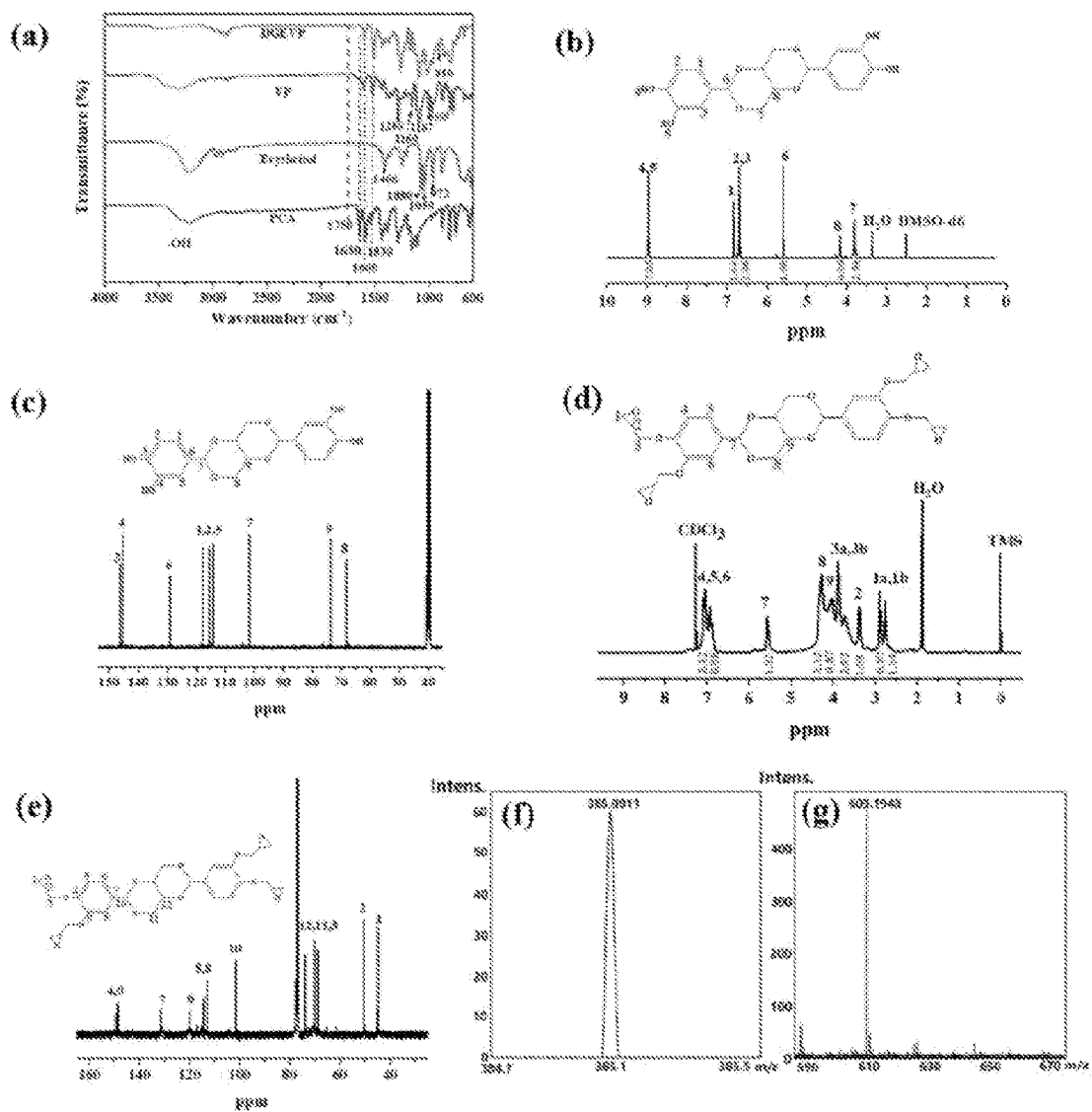
[权利要求 7] 权利要求6所述中温固化环氧树脂体系的制备方法，其特征在于，将权利要求1所述生物基环氧单体与催化剂熔融混合均匀，然后于60～80℃下加入酸酐化合物，预聚得到中温固化环氧树脂体系。

- [权利要求 8] 根据权利要求7所述中温固化环氧树脂体系的制备方法，其特征在于，酸酐化合物为低熔点石油基酸酐、生物基酸酐或者其混合物；催化剂为有机金属络合物。
- [权利要求 9] 一种高性能可降解多功能环氧树脂，由权利要求6所述中温固化环氧树脂体系经过中温固化得到。
- [权利要求 10] 权利要求1所述生物基环氧单体、权利要求6所述中温固化环氧树脂体系或者权利要求9所述高性能可降解多功能环氧树脂在制备高性能可降解多功能环氧材料中的应用。
- [权利要求 11]

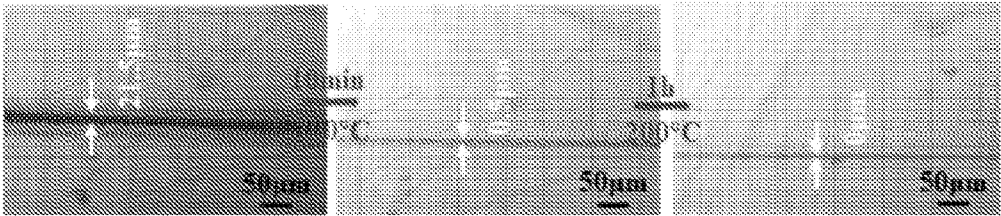
[图1]



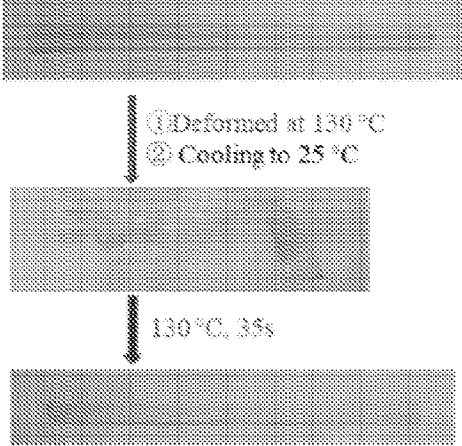
[图2]



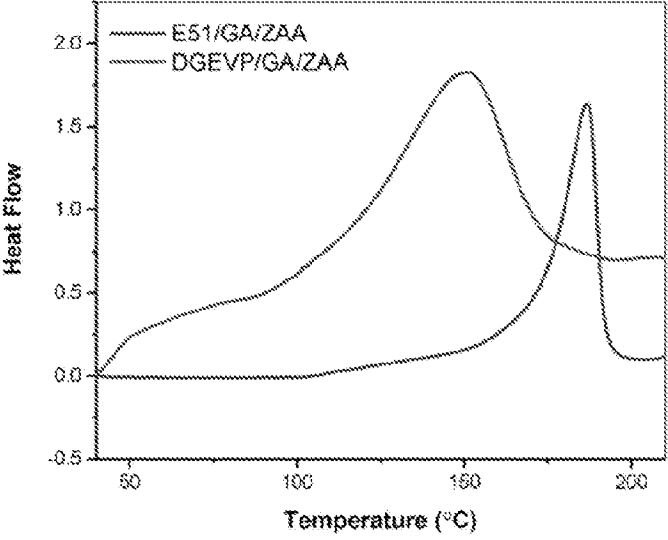
[图3]



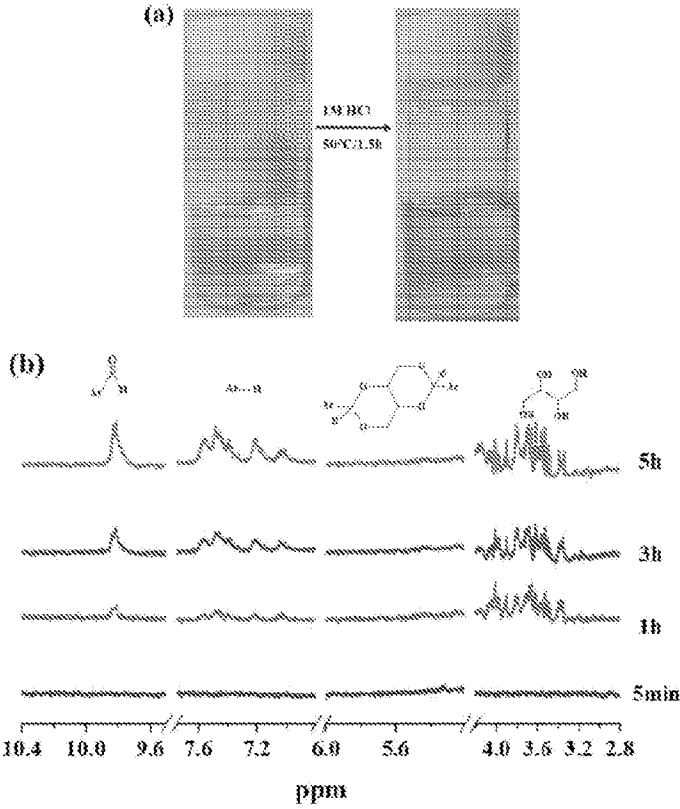
[图4]



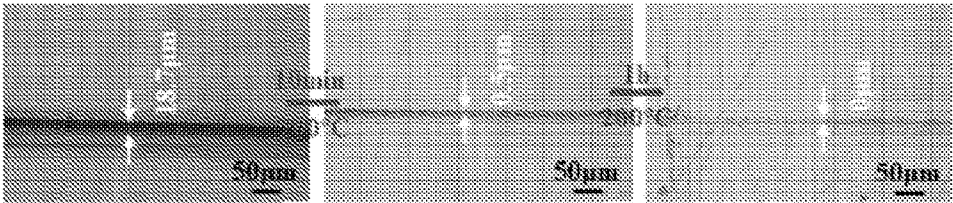
[图5]



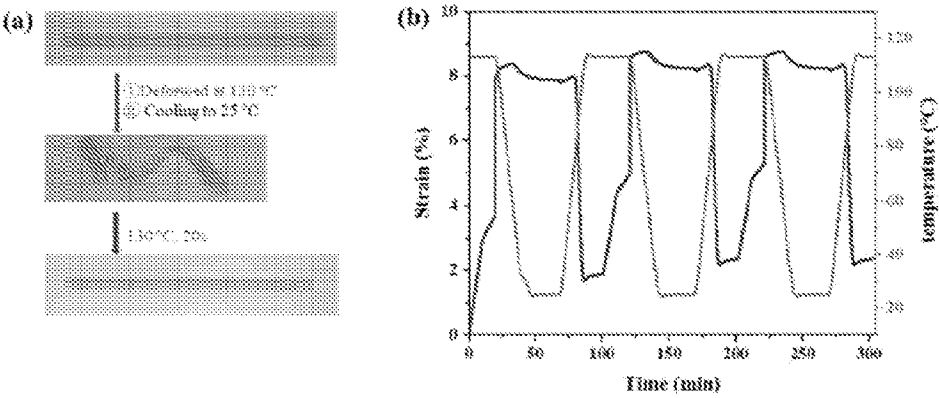
[图6]



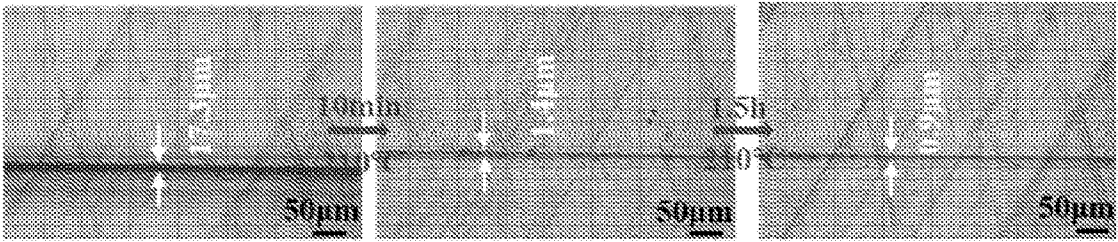
[图7]



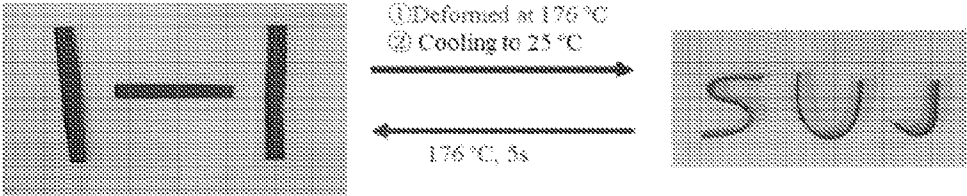
[图8]



[图9]



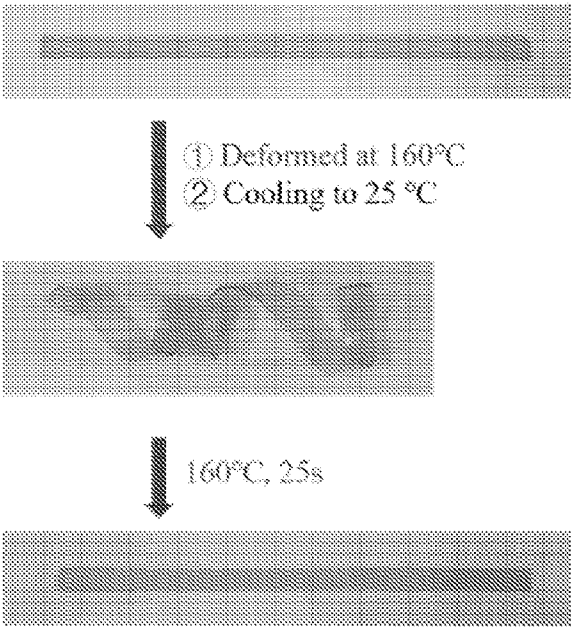
[图10]



[图11]



[图12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 493/04(2006.01)i; C08G 59/32(2006.01)i; C08G 59/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C07D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNABS, ENTXT, ENTXTC, DWPI, VCN, CNKI, ISI-Web of Science, STN: 苏州大学, 环氧, 原儿茶醛, 赤藓糖醇, 环氧氯丙烷, structural formula search, 固化剂, 酸酐, protocatechualdehyde, epichlorohydrin, ECH, epoxy, protocatechuic, erythritol, curing, anhydride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109320521 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 12 February 2019 (2019-02-12) description, paragraphs [0005]-[0022]	1-10
Y	XIE, Weiqi et al. "Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature" <i>Chemical Engineering Journal</i> , Vol. 394, 02 December 2019 (2019-12-02), pages 1-10 ISSN: 1385-8947, section 3.1	1-10
A	CN 113620968 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2021 (2021-11-09) entire document	1-10
A	CN 110945049 A (DIC CORP.) 31 March 2020 (2020-03-31) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2023

Date of mailing of the international search report

05 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085503

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115466372 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 December 2022 (2022-12-13) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085503

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109320521	A	12 February 2019	CN	109320521	B	17 November 2020
CN	113620968	A	09 November 2021	None			
CN	110945049	A	31 March 2020	US	2020231741	A1	23 July 2020
				US	10982040	B2	20 April 2021
				WO	2019017013	A1	24 January 2019
				EP	3656799	A1	27 May 2020
				EP	3656799	A4	16 December 2020
				EP	3656799	B1	17 November 2021
				JP	6590126	B2	16 October 2019
				TW	201908360	A	01 March 2019
				KR	20200033842	A	30 March 2020
				KR	102425937	B1	28 July 2022
				CN	110945049	B	17 June 2022
				TW	776920	B1	11 September 2022
CN	115466372	A	13 December 2022	None			

A. 主题的分类 C07D 493/04(2006.01)i; C08G 59/32(2006.01)i; C08G 59/42(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:C07D C08G 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT,CNABS,ENTXT,ENTXTC,DWPI,VCN,CNKI,ISI-Web of Science,STN:苏州大学, 环氧, 原儿茶醛, 赤藓糖醇, 环氧氯丙烷, 结构式检索, 固化剂, 酸酐, protocatechualdehyde, epichlorohydrin, ECH, epoxy, protocatechuic, erythritol, curing, anhydride																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109320521 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第[0005]-[0022]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Xie Weiqi等. "Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature" Chemical Engineering Journal, 第394卷, 2019年12月2日 (2019 - 12 - 02), 第1-10页 ISSN: 1385-8947, 第3.1节</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113620968 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110945049 A (DIC株式会社) 2020年3月31日 (2020 - 03 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115466372 A (华南理工大学) 2022年12月13日 (2022 - 12 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 109320521 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第[0005]-[0022]段	1-10	Y	Xie Weiqi等. "Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature" Chemical Engineering Journal, 第394卷, 2019年12月2日 (2019 - 12 - 02), 第1-10页 ISSN: 1385-8947, 第3.1节	1-10	A	CN 113620968 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 全文	1-10	A	CN 110945049 A (DIC株式会社) 2020年3月31日 (2020 - 03 - 31) 全文	1-10	A	CN 115466372 A (华南理工大学) 2022年12月13日 (2022 - 12 - 13) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 109320521 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2019年2月12日 (2019 - 02 - 12) 说明书第[0005]-[0022]段	1-10																		
Y	Xie Weiqi等. "Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature" Chemical Engineering Journal, 第394卷, 2019年12月2日 (2019 - 12 - 02), 第1-10页 ISSN: 1385-8947, 第3.1节	1-10																		
A	CN 113620968 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 全文	1-10																		
A	CN 110945049 A (DIC株式会社) 2020年3月31日 (2020 - 03 - 31) 全文	1-10																		
A	CN 115466372 A (华南理工大学) 2022年12月13日 (2022 - 12 - 13) 全文	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "D" 申请人在国际申请中引证的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2023年10月27日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月5日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 张春祥 电话号码 (+86) 0512-88996841																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/085503

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109320521	A	2019年2月12日	CN	109320521	B	2020年11月17日
CN	113620968	A	2021年11月9日	无			
CN	110945049	A	2020年3月31日	US	2020231741	A1	2020年7月23日
				US	10982040	B2	2021年4月20日
				WO	2019017013	A1	2019年1月24日
				EP	3656799	A1	2020年5月27日
				EP	3656799	A4	2020年12月16日
				EP	3656799	B1	2021年11月17日
				JP	6590126	B2	2019年10月16日
				TW	201908360	A	2019年3月1日
				KR	20200033842	A	2020年3月30日
				KR	102425937	B1	2022年7月28日
				CN	110945049	B	2022年6月17日
				TW	776920	B1	2022年9月11日
CN	115466372	A	2022年12月13日	无			