



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104557794 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410705731. 6

C07D 301/12(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 19

C08G 59/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 59/42(2006. 01)

60/816, 292 2006. 06. 23 US

(62) 分案原申请数据

200780022823. 2 2007. 06. 19

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·福利尼 M·贝尔加莫

J·W·卡特 D·琼

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C07D 303/40(2006. 01)

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

由烯烃化合物制备环氧化物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由烯烃化合物制备环氧化物的方法,该方法包含 a) 在过渡金属催化剂的存在下,在小于约 5 的 pH 下使烯烃与水性过氧化氢氧化剂反应以形成环氧化产物;以及 b) 从所得反应混合物中分离环氧化产物;其中环氧化产物的单环氧化物百分比占总产物的小于约 10 重量%;且其中环氧化产物的 OH- 封端的副产物含量小于约 8 重量%。更具体地,其是通过如环脂二烯的烯烃与作为氧化剂的过氧化氢 (H₂O₂) 在催化体系的存在下在 pH 控制,例如在小于约 5 的 pH 下反应制备如脂环族二环氧化物的环氧化物的方法。本发明有利地用于如烯烃以及脂族或芳族二烯的烯烃化合物的环氧化。

1. 由烯烃制备环氧化物的方法, 该方法包含 a) 在过渡金属催化剂的存在下, 在小于约 5 的 pH 下使烯烃与水性过氧化氢氧化剂反应以形成环氧化产物; 以及 b) 从所得反应混合物中分离环氧化产物; 其中环氧化产物的单环氧化物百分比占总产物的小于约 10 重量%; 且其中环氧化产物的 OH- 封端的副产物含量小于约 8 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述 pH 包含 3.5 至 4.5。

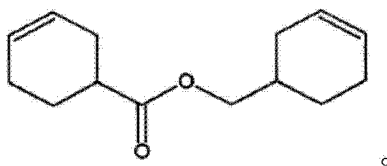
3. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中反应温度包含 10℃ 至 100℃。

4. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述烯烃包含二烯。

5. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述环氧化产物为脂环族环氧化合物。

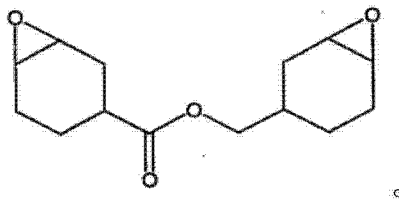
6. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述二烯包含具有下式的化合物:

式 IA



7. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述方法制得具有下式的环氧化产物:

式 IB



8. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述催化剂包含由如下化学结构所示的催化剂:



其中 R 为 C1-C24 烃链。

9. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中通过在缓冲剂存在下进行反应来控制反应的 pH, 所述缓冲剂包含如下材料的混合物: a) 协助保持催化剂活性的钨酸盐材料; b) 也协助保持催化剂活性的磷酸; 和 c) 保持反应混合物 pH 的碱金属盐。

10. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述方法在溶剂的存在下进行。

11. 根据权利要求 10 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中所述溶剂选自烷基酯、卤代烃、脂环族烃、芳族烃、醇或它们的混合物。

12. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中过氧化氢的量包含 0% 至 20% 化学计算过量于烯烃化合物双键的完全环氧化所需的理论量。

13. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法, 其中在 -10℃ 至 100℃ 的温度

下在 1 分钟至 300 分钟的时间内将过氧化氢加入反应混合物。

14. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法,其中在所得环氧化物产物中的单环氧化物百分比占总环氧化物产物重量的 3%至 10%。

15. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法,其中所得环氧化物产物含有小于约 10ppm 的乙酸含量。

16. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法,其中至少 95%的烯烃起始原料中的双键被转化为环氧化物。

17. 根据权利要求 1 所述的由烯烃制备环氧化物的方法,其中所得环氧化物产物具有在 25℃下 150cps 至 350cps 的粘度。

18. 一种制备可固化环氧树脂组合物的方法,该方法包含将如权利要求 1 所制备的环氧化合物与固化剂混合。

19. 根据权利要求 18 所述的制备可固化环氧树脂组合物的方法,其中所述固化剂选自甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MTHPA)、六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA),或甲基六氢邻苯二甲酸酐 (MHHPA)。

20. 一种包含如权利要求 1 所制备的环氧化合物和固化剂的可固化环氧树脂组合物。

21. 一种通过固化如权利要求 1 所制备的环氧化合物与固化剂得到的固化的环氧树脂。

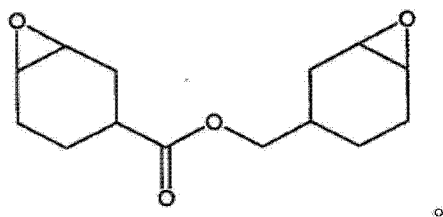
22. 一种包含二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物的组合物,其中组合物中的单环氧化物百分比占总产物的小于约 10 重量%,且其中组合物中的 OH- 封端的副产物含量小于约 8 重量%。

23. 根据权利要求 22 所述的包含二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物的组合物,其具有在 25℃下小于 350cps 的粘度。

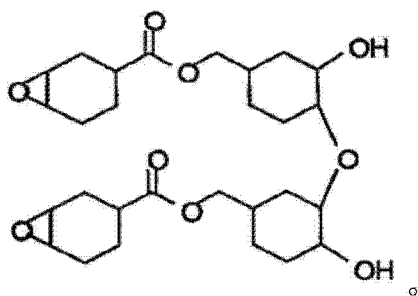
24. 根据权利要求 22 所述的包含二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物的组合物,其中所述二环氧化物包含脂环族二环氧化物。

25. 根据权利要求 24 所述的包含二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物的组合物,其中所述脂环族二环氧化物具有下式:

式 IB



26. 根据权利要求 25 所述的包含二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物的组合物,其含有小于约 8 重量%的如下低聚结构:



27. 一种具有改进韧性的涂料,该涂料源自包含 a) 二烯的二环氧化物和二烯的单环氧化物,其中单环氧化物百分比占总产物的 3 重量%至 10 重量%,和 b) 固化剂的组合物。

由烯烃化合物制备环氧化物的方法

[0001] 本申请是申请号为 200780022823.2, 申请日为 2007 年 6 月 19 日, 发明名称为“由烯烃化合物制备环氧化物的方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种在相-转移催化条件下将可环氧化的烯烃化合物环氧化的方法。更具体地, 本发明涉及一种通过烯烃化合物(包括烯烃以及脂族或芳族二烯)与作为氧化剂的过氧化氢(H_2O_2)在过渡金属催化剂的存在下反应制备环氧化物的方法。甚至更具体地, 本发明的方法有利地用于环脂二烯的环氧化以形成脂环族二环氧化物。本发明的环氧化物产物可用作制备其他产物的中间体, 例如适用于涂料、层压材料、复合材料、密封和模塑组合物领域。

背景技术

[0003] 通常已知使用各种过氧化物(如过酸类酸和过氧化氢)作为氧化剂在相转移催化剂的存在下环氧化不饱和烯烃化合物。例如, 美国专利 No. 6, 255, 500 公开了一种使用如过乙酸的过酸作为氧化剂过氧化脂族二烯酯(包括脂环族二烯酯)的方法。

[0004] 然而, 使用过酸类酸的已知方法比较复杂, 要求大量维护, 使用高腐蚀性介质, 非成本有效的而且非常能量密集。对于使用过乙酸作为氧化剂制备脂环族环氧化物的已知方法, 由于产物包括低聚物作为产物的一部分, 因此大部分产物的产率较高。通常, 低聚物在产物中的浓度为 10 重量%或更高。

[0005] 提供无需过酸类酸的更易于进行的新方法对工业将是有利的。需要提供一种非能量密集的、不昂贵的且不需要很多维护的新方法。提供一种无需进一步加工产物(如通过蒸馏)而制备具有较低粘度的新产物的新方法也是有益的。需要制备具有较低粘度和良好挠性的产物。

[0006] 通常也已知用过氧化氢环氧化烯烃化合物的方法。例如, 在美国专利 No. 5, 274, 140; PCT WO 98/27099A2; 和日本未审查专利公布 No. 5-213, 919、No. 62-230, 778 及 No. 62-234, 570 中公开了通过与作为氧化剂的过氧化氢的反应催化环氧化烯烃的方法。这些现有技术方法不提供对反应混合物的 pH 控制以获得高产物产率。

[0007] 需要提供一种通过如 H_2O_2 的氧化剂催化环氧化可环氧化的烯烃化合物(如环脂二烯)的方法, 其中所述方法简单且成本有效, 并提供具有极好产率和纯度的相应的环氧化产物。需要提供一种简单、直接且相对便宜的方法, 能大规模运行地进行该方法从而制备商业用量的纯的反应产物。

发明内容

[0008] 本发明的一个方面涉及制备环氧化物(如脂环族环氧化物)的新型方法, 其中所述方法使用作为氧化剂的水性 H_2O_2 加上相转移催化剂以将烯烃化合物环氧化为环氧化物, 例如将环脂二烯环氧化为脂环族环氧化物。以控制反应介质的 pH(例如通过将缓冲溶液加

入反应介质)的方式进行环氧化作用。在本发明方法的工艺条件下,有超过 50%的产率改进,例如环氧化至脂环族环氧化物并具有重副产物的低形成。

[0009] 在本发明方法中水性 H_2O_2 的使用提供了具有低含量低聚物的高纯度产物。本发明的方法也提供了接近 100%的关于二烯的总的高产率。在本发明中 pH 控制剂(例如缓冲溶液)的使用提供了以环脂二烯为起始底物的令人惊讶地高的环氧化产率。

[0010] 本发明的另一方面涉及一种包含二烯的二环氧化物的组合物,该组合物含有二烯的单环氧化物,其中在组合物中单环氧化物(百分比)占总产物的少于约 10 重量%;其中在组合物中 OH- 封端的副产物的含量少于约 8 重量%;且其中组合物具有低产物粘度和其他有益的性能,如良好的挠性。

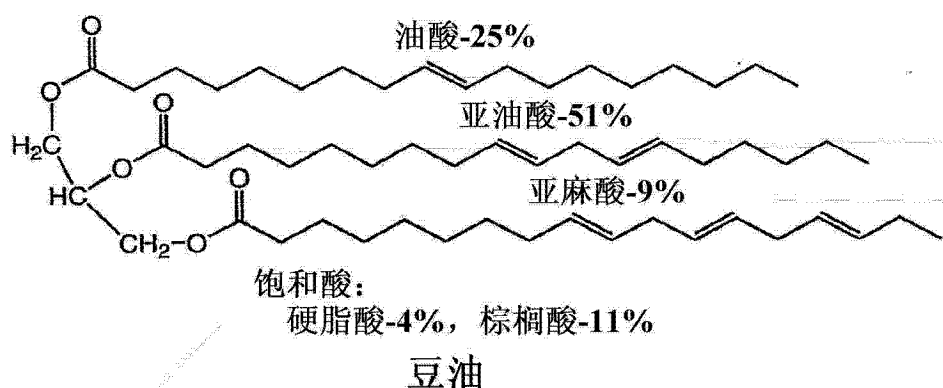
具体实施方式

[0011] 用于环氧化烯烃化合物(如二烯)的本发明的方法包括(a)在 10°C 至 100°C 的温度和催化剂的存在下,和任选地在 pH 控制缓冲溶液的存在下,使烯烃化合物与作为氧化剂的 H_2O_2 反应以将烯烃化合物的双键环氧化;以及(b)从所得反应混合物中分离环氧化的烯烃化合物。

[0012] 在本发明的反应中用作起始原料的烯烃化合物可为具有不饱和键的任何烯烃。所述烯烃含有至少一个双键,且可含有两个或两个以上双键,如二烯或具有多个双键的烯烃。所述双键可为内部的或末端的。所述烯烃可具有 C_6 至 C_{18} 碳原子,且可为脂族、环状或芳族化合物。优选地,所述烯烃为不含有氮元素的化合物。采用对 pH 敏感的烯烃起始原料可有利地使用本发明的方法,所述方法要求控制反应介质的 pH 以由此获得环氧化物产物。

[0013] 在本发明中可用的烯烃可包括例如脂肪酸甘油三酸酯(亚麻油、豆油和其他天然油)、 C_6 - C_{18} α 和内烯烃等)。豆油为大自然在大豆中提供的甘油三酸酯(脂肪酸与甘油的酯,所述甘油为三官能醇)的无规混合物。豆油具有如下的平均结构,该结构富含胆固醇意识节食者偏爱的多不饱和(许多双键)脂肪酸:

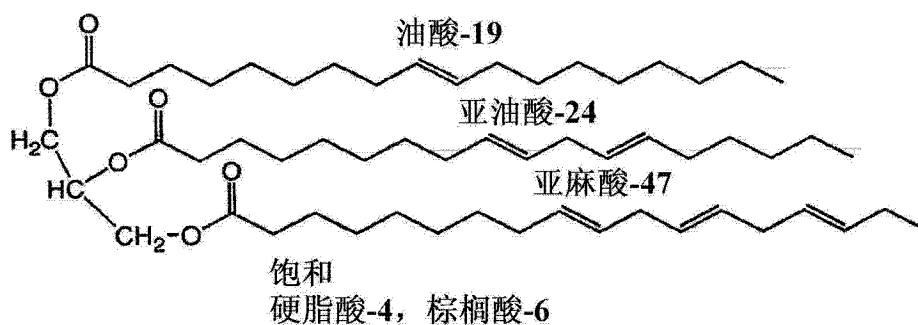
[0014]



[0015] 亚麻籽油由亚麻纺织工业的亚麻籽副产物制得。亚麻籽油为由脂肪酸甘油三酸酯的无规混合物组成的特别富含三重不饱和亚麻酸的多不饱和油,所述脂肪酸甘油三酸酯具有如下平均结构:

[0016]

豆油



亚麻籽油

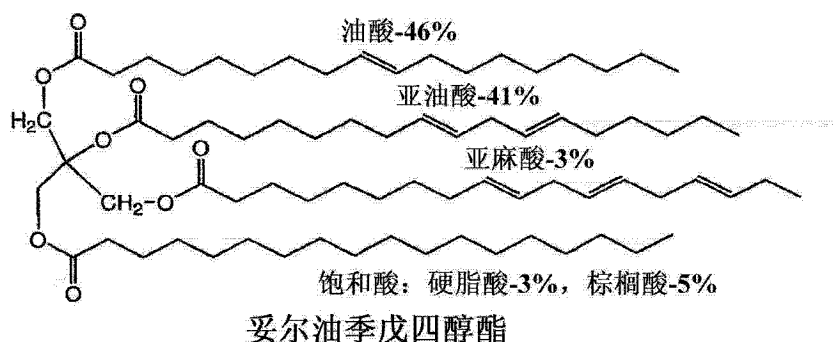
[0017] 源自妥尔油（主要为油酸和亚油酸）的妥尔油和脂肪酸为牛皮纸木浆工艺的副产物。这些副产物得自硫酸催化的脂肪的水解，所述脂肪最初存在于用于制造纸浆的木材中。

[0018]



[0019] 通过用四元醇季戊四醇酯化妥尔油脂肪酸，获得如下结构：

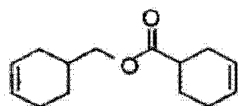
[0020]



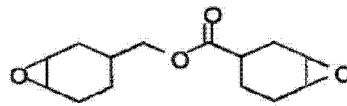
[0021] 本发明中利用的烯烃优选为脂族二烯。能在本发明的实践中使用的各种脂族二烯包括，例如 3-环己烯-1-羧酸，3-环己烯-1-基甲基酯（“二烯 221”）[式 IA]；己二酸，双（3-环己烯-1-基甲基）酯 [式 IIA]；环己烷，4,4'-(1-甲基亚乙基)双 [式 IIIA]；乙烯基环己烯 (VCH) [式 IVA]；三丙二醇，3-环己烯羧酸二酯 [式 VA]；环己基-1,4-双（甲基 3-环己烯羧酸酯 [式 VIA]；与使用混合的 1,3-和 1,4-环己烷二甲醇异构体制得的 1,3-和 1,4-异构体混合的环己基-1,4-双（甲基 3-环己烯羧酸酯 [式 VIIA]；3-环己烯-1-羧酸甲酯 [式 VIIIA]；2-乙基己酸 3-环己烯羧酸酯 [式 IXA]；和上述的混合物。优选地，本发明中利用的烯烃为二烯 221。

[0022] 用于本发明方法的用作起始原料的二烯的化学结构和该二烯的相应的环氧化物分别如下显示于式 IA-IXA 和式 IB-IXB：

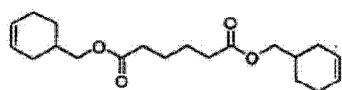
[0023]



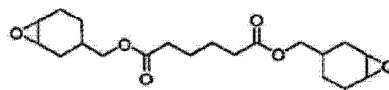
式IA



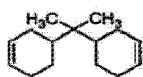
式IB



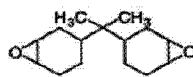
式IIA



式IIB



式IIIA



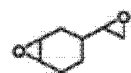
式IIIB



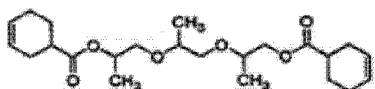
式IVA



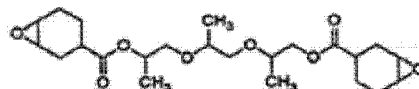
式IVB1



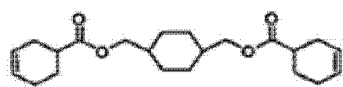
式IVB2



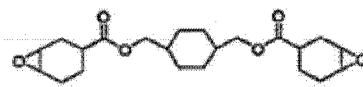
式VA



式VB



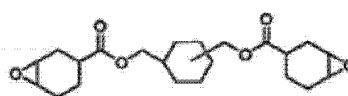
式VIA



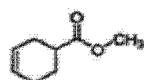
式VIB



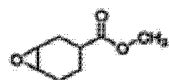
式VIIA



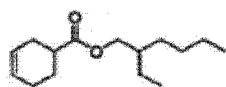
式VIIB



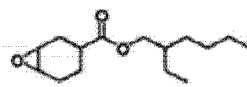
式VIII A



式VIII B



式IXA

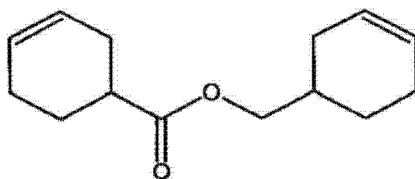


式IXB

[0024] 优选地,在本发明中用作起始原料的脂族二烯为具有下式的环脂二烯:

[0025] 式 IA

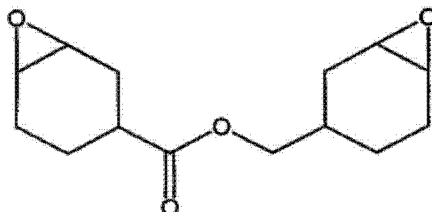
[0026]



[0027] 由具有上式 IA 的二烯的环氧化得到的相应的环氧化材料,二环氧化二烯具有下式:

[0028] 式 IB

[0029]

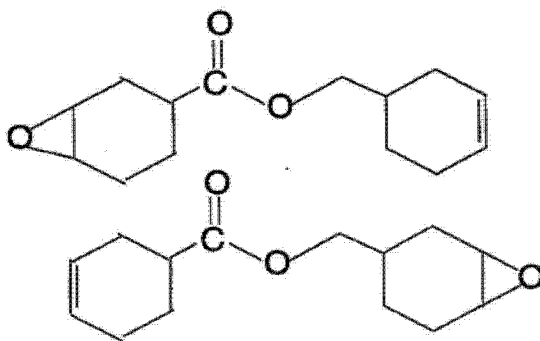


[0030] 由本发明的方法制得的特别需要的具有上式 IB 的环氧化合物包括具有以重量计少于约 10% (重量%), 优选少于约 8 重量%的单环氧化物含量的环氧化物产物。优选的具有式 IB 的化合物包括,例如具有 3 重量%至 10 重量%,且优选具有 3 重量%至 7 重量%的单环氧化物含量的环氧化物。

[0031] 如下单环氧化物及其异构体可在环氧化工艺期间形成:

[0032] 式 IC

[0033]



[0034] 单环氧化物异构体: MW 236

[0035] 通常,上述单环氧化物异构体具有约 236 的分子量。

[0036] 本发明的水性过氧化氢 (H_2O_2) 为优选的用于实现本发明的环氧化反应的过氧化合物。过氧化氢,由于其氧化作用且无环境问题、污染问题等,使得 H_2O_2 成为用于本发明环氧化方法的合适的氧化剂。可购得广泛浓度的水性 H_2O_2 , 例如 5 重量%至 70 重量%。用于本发明的过氧化氢的量包含 0%至 20%化学计算过量于完全环氧化被环氧化的烯烃化合物的双键所需的理论量。

[0037] 在本发明的环氧化反应混合物中,通常使用的过氧化氢的量(以 100%计)为 1 重量%至 20 重量%,优选为 4 重量%至 16 重量%,更优选为 8 重量%至 12 重量%。

[0038] 本发明的环氧化反应优选在相转移催化剂的存在下进行。所述催化剂优选含有过渡金属。可用于本发明环氧化反应的环氧化催化剂的化合物优选选自基于金

属（如 Ti、Re、Mo、V、W 和 Mn）的均相或多相催化剂，优选为 W/ 氧 / 过氧络合物。所述催化剂优选为两亲型季铵过氧钨磷酸盐。用于本发明的催化剂可以是在 Journal of Organic Chemistry (1988), 53, 1553 - 1557 页, 美国专利 No. 4, 562, 276, No. 4, 595, 671 和 No. 5, 274, 140, 以及欧洲专利申请 EP 1170291A1 中所描述的催化剂。

[0039] 可用于本发明的催化剂可为根据上述 Journal of Organic Chemistry 中描述的方法制得的固体形式, 或者所述催化剂可为如 EP 1170291A1 中描述的液体组合物形式。

[0040] 例如, 在本发明中使用的催化剂可为在 EP1170291A1 中描述的催化体系, 该催化体系包括含有钨化合物、季鎇盐和矿物酸的组合物。

[0041] 可用作环氧化反应的环氧化催化剂的钨化合物可选自含钨原子的无机酸及其盐。含钨原子的酸及其盐包括, 例如, 钨酸 (钨酸 (wolframic acid)) 及其盐 (例如钨酸钠、钨酸钾、钨酸锂、钨酸铵); 十二聚钨酸盐 (例如十二聚钨酸钠、十二聚钨酸钾和十二聚钨酸铵); 杂多酸及其盐 (例如磷钨酸、磷钨酸钠、硅钨酸、硅钨酸钠、磷钼钨酸); 和磷钼钨酸, 优选钨酸、钨酸钠、钨酸钾和磷钨酸。可单独使用这些钨化合物或使用两种或两种以上这些钨化合物的混合物。

[0042] 用于本发明方法的环氧化反应的钨化合物的使用量对于钨原子而言为 0.0007 重量%至 5 重量%, 更优选为 0.002 重量%至 3 重量%, 以用于反应的烯烃化合物的量计。

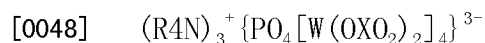
[0043] 在本发明的方法中, 可用于环氧化催化剂的季鎇盐包括季铵卤化物 (例如三辛基甲基氯化铵、三癸基甲基氯化铵、三辛基甲基溴化铵、苄基二甲基十四烷基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、二甲基双十二烷基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、苄基三丁基碘化铵和苄基三甲基氯化铵); 季铵硫酸氢盐 (例如三辛基甲基硫酸氢铵); 季铵高氯酸盐 (例如三辛基甲基高氯酸铵); 季铵磷酸二氢盐 (例如三辛基甲基磷酸二氢铵); 季铵硝酸盐 (例如三辛基甲基硝酸铵); 季铵氟硅酸氢盐 (例如三辛基甲基氟硅酸氢铵); 和季铵乙酸盐 (例如三辛基甲基乙酸铵)。在上述季鎇盐中, 优选使用季铵卤化物, 更优选使用三辛基甲基氯化铵和三癸基甲基氯化铵。

[0044] 环氧化催化剂中季鎇盐的含量以在用于反应的烯烃化合物的重量中的含量计可为 0.0003 重量%至 4 重量%, 优选为 0.003 重量%至 2.5 重量%。

[0045] 可用于环氧化催化剂的矿物酸包括, 例如, 磷酸、硫酸、盐酸、高氯酸、六氟硅酸、硝酸和四氟硅酸。优选使用磷酸和硫酸, 更优选使用磷酸作为环氧化催化剂。可单独使用上述矿物酸或使用两种或两种以上上述矿物酸的混合物。

[0046] 环氧化催化剂中矿物酸的含量以用于反应的烯烃化合物的含量 (以重量计) 计可为 0.001 重量%至 5 重量%, 优选为 0.005 重量%至 3 重量%。

[0047] 更优选地, 可用于本发明的催化剂可为 J. Org. Chem. 1988, 53, 1553-1557 中描述的催化剂, 并由如下化学结构所示:



[0049] 其中 R 为 C1-C24 烃链。上式中 R 的一些例子如下: CH_3 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{16}H_{33}$, 和 $C_{18}H_{37}$ 。

[0050] 更具体地, 在如上催化剂式中 R_4N^+ 的一些例子如下:

[0051] a: $[(C_6H_{13})_4N]^+$;

[0052] b: $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+$; 以及

[0053] c: $\{[C_{18}H_{37}(76) + C_{16}H_{33}(24)]_2N(CH_3)_2\}^+$ 。

[0054] 在本方法的环氧化反应中使用的催化剂优选为如上类型 c, 且使用该催化剂的量为 0.1 重量%至 1.5 重量%, 优选为 0.2 重量%至 1.2 重量%, 更优选为 0.4 重量%至 1 重量%。

[0055] 在本发明的方法中, 优选在缓冲剂存在下进行环氧化反应。将缓冲剂加入反应混合物以在环氧化反应期间保持反应混合物的 pH 小于 5, 这是因为对于某些烯烃 (这些烯烃的环氧化物在更大程度上对酸-催化的水解敏感), 当将水相的 pH 调节至足以防止相关环氧化物开环的合适值时, 反应最好地进行。

[0056] 缓冲剂优选包含组分的混合物, 所述混合物包括如下三种混合在一起的结合起到本发明中缓冲剂作用的材料: (a) 协助保持催化剂活性的钨酸盐材料; (b) 也协助保持催化剂活性的磷酸; 和 (c) 保持反应混合物 pH 的碱金属盐。

[0057] 缓冲剂的组分 (a) 可为任何上述有关催化剂的钨化合物。用于本发明的环氧化反应的环氧化缓冲剂的组分 (a) 优选包括 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2WO_4 、 $[(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4]$ 及它们的混合物。

[0058] 以 0:1 至 5:1 的组分 (a) / 催化剂的摩尔比使用组分 (a)。

[0059] 缓冲剂的组分 (b) 可为任何上述有关催化剂的矿物酸。用于本发明的环氧化反应的环氧化缓冲剂的组分 (b) 优选包括 H_3PO_4 。

[0060] 以 0:1 至约 30:1 的组分 (c) / 催化剂的摩尔比使用组分 (b)。

[0061] 缓冲剂的组分 (c) 可为可用于本发明方法的碱性水溶液。水溶液可为选自碱金属或碱土金属的碱性有机化合物或氨的至少一种。碱性水溶液的 pH 值为高于 7, 优选为 8 或更高, 更优选为 10 或更高, 仍然更优选为 11 或更高。碱性有机化合物包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属亚硫酸盐、碱土金属氢氧化物、碱土金属碳酸盐、碱土金属碳酸氢盐和碱土金属亚硫酸盐。优选使用碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属亚硫酸盐, 且更优选使用碱金属氢氧化物。

[0062] 碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的实践的例子为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化钡和氢氧化钙。

[0063] 碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐的实践的例子为碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁和碳酸钙。

[0064] 碱金属碳酸氢盐的实践的例子为碳酸氢钾和碳酸氢钠。碱金属亚硫酸盐的实践的例子为亚硫酸钾和亚硫酸钠。

[0065] 优选使用氢氧化钠、氢氧化钾和亚硫酸钠, 更优选使用氢氧化钠和氢氧化钾。可单独使用上述碱金属化合物和碱土金属化合物和碱土金属化合物或使用两种或两种以上上述化合物的混合物。

[0066] 用于本发明的环氧化反应的环氧化缓冲剂的组分 (c) 优选包括 NaOH 、 KOH 、 NH_4OH 及它们的混合物。

[0067] 以足以获得约 4 的水相 pH 的量使用组分 (c)。以 5:1 至 20:1 的组分 (c) / 催化剂的摩尔比使用组分 (c)。

[0068] 缓冲剂有利地使得所述方法如所需进行。加入组分 (a) 和 (b) 以保持催化剂活性。使用组分 (c) 以保持约 5 或更小的 pH。

[0069] 以足以保持反应混合物的 pH 为约 5 或更小并保持催化剂反应性的量使用本方法的环氧化反应的缓冲剂。缓冲剂提供反应混合物通常小于 5 且优选为 3.5 至 4.5 的 pH。

[0070] 任选地,本发明的环氧化反应可有利地在惰性溶剂中进行。可用于本方法的合适的惰性溶剂包括例如烷基酯、卤代烃、脂环族烃、芳族烃、醇及它们的混合物。更具体地,可用于本发明的一种或多种溶剂包括苯、甲苯和芳族溶剂、二氯甲烷、二氯甲烷和氯化溶剂、己烷、环己酮、脂族和脂环族烯烃、醇、醚、卤代和氯化溶剂及它们的混合物。

[0071] 当在本发明的反应方法中使用溶剂时,所用的量以总的反应混合物计通常为 0.0001 重量%至 90 重量%,优选为 0.5 重量%至 60 重量%,更优选 30 重量%至 50 重量%。

[0072] 在根据本发明方法的环氧化反应中,可包含有机溶剂作为反应体系中的反应介质。只要有机溶剂对环氧化反应不是有害的,则该有机溶剂的类型无限制。用于反应介质的有机溶剂包括脂族卤代烃(例如氯仿、二氯乙烷,和二氯甲烷)、脂族非卤代烃(例如环己烷和正庚烷),和芳族烃(例如苯、甲苯和二甲苯)。可单独使用上述有机溶剂或使用两种或两种以上上述有机溶剂的混合物。

[0073] 当使用有机溶剂时,以有机溶剂重量计的含量优选不超过烯烃化合物重量的 20 倍,更优选不超过烯烃化合物重量的 10 倍。

[0074] 通过包含于起始原料中的烯烃连接的环氧化制备本发明的环氧化合物。通常可在广泛反应条件下进行环氧化反应。例如,反应的温度范围通常为 10℃至 100℃,且优选为 50℃至 70℃。

[0075] 反应的持续时间取决于催化剂的本质和数量、溶剂介质和在方法中使用的烯烃。通常,反应时间可以为数分钟至数小时以完成反应。优选地,环氧化反应时间为 1 小时至 20 小时,最优选 4 小时至 6 小时。优选地,在 10℃至 100℃温度下在 1 分钟至 300 分钟的时间段内将过氧化氢加入反应混合物。

[0076] 环氧化反应的压力范围通常为真空至 30 个大气压(atm),最优选介于 1atm 至 5atm。

[0077] 起始原料的加入顺序不重要,能以任何顺序进行。优选以如下顺序进行混合:首先,将甲苯和催化剂(分别为固体、溶剂溶液或催化剂组分)加入反应器;然后将二烯加入反应器;然后将 H₂O₂/缓冲剂加入反应混合物。在剧烈混合条件下充分混合反应混合物。

[0078] 可在如氮气的惰性气体气氛下进行反应。

[0079] 优选地,在双液相体系中进行环氧化反应,所述双液相体系由包含烯烃化合物的液相和另一包含过氧化氢水溶液的液相组成,两个液相彼此相-分离。例如,环氧化反应如下进行:在可由惰性气体(例如氮气)组成的气氛下将烯烃化合物、过氧化氢水溶液和包含过渡金属化合物的催化剂彼此剧烈混合在一起,在环境大气压或高压下加热所得混合物并同时完全搅拌该混合物。对反应温度无限制。如上所述,通常,反应温度一般为 10℃至 100℃,优选为 50℃至 70℃。

[0080] 制备环氧化物的优选的方法包括混合起始原料和过氧化氢,并在 50℃至 70℃的温度下反应。在反应结束之后,可以以任何本领域技术人员已知的常规方法(例如蒸馏或萃取)回收产物。也可通过本领域公知的方法将催化剂从反应中分离。

[0081] 作为本发明方法的一个具体实施方案的说明,使用装有搅拌器、加热控制体系和回流冷却剂的反应器进行本方法。将预先确定的量和比例的反应物(溶剂中的 H₂O₂和烯烃)引入反应器。也将所需量的催化剂和缓冲剂引入反应器。在剧烈搅拌下,将多相混合物带至反应温度以所需的时间。在反应时间结束时,反应混合物分离为两相。冷却反应相

之后,可通过常规的方式和方法(如蒸馏或萃取)分离环氧化物和反应物。能通过任何本领域技术人员公知的技术进行环氧化产物从所得反应混合物中的分离,对于反应产物从反应混合物中的分离,本发明不局限于任何特定的方法。

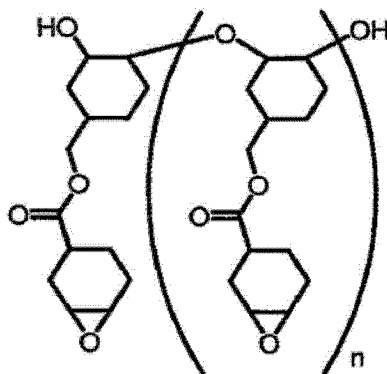
[0082] 本发明的方法提供了高产率(例如优选高于90%)和高选择性(例如优选高于90%的产物),使得所述方法对于工业应用该方法具有吸引力。

[0083] 本发明的环氧化方法为产物提供了有利的性能,特别是当将环氧化物产物用于各种最终用途时。例如,在25℃下环氧化物产物具有150厘泊(cps)至350cps,优选220cps至320cps,更优选230cps至310cps的粘度。而且,产物具有以重量计(重量)的单环氧化物百分比(%)含量基于全部产物为0重量%至15重量%,优选为2重量%至10重量%,更优选为3重量%至7重量%,且具有OH-封端的副产物含量例如为0重量%至10重量%,优选为2重量%至8重量%,更优选为3重量%至7重量%。

[0084] OH-封端的副产物为仍然具有未反应的环氧基的低聚物分子。单体组分为单环氧化物,二聚体组分为二环氧化物,三聚体为三环氧化物等,如式(X)中的通用低聚结构所示。例如,式(X)的单体结构为当 $n=0$ [式X(A)]时,二聚体结构为当 $n=1$ [式X(B)]时,如下所示:

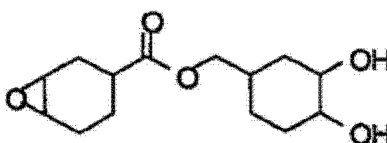
[0085] 式 X

[0086]



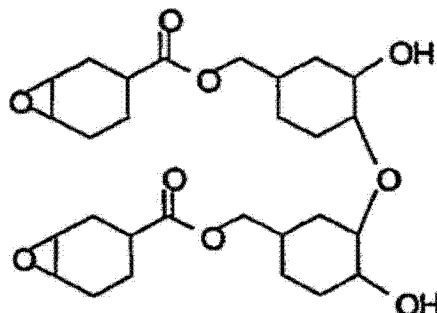
[0087] 式 X(A)

[0088]



[0089] 式 X(B)

[0090]



[0091] 在最终产物中存在的式 X 的低聚物可为多个单体单元的低聚物,其中 n 为 0 至 6。

[0092] 本发明所得产物具有良好的性能,包括极好的挠性。通过楔弯曲甗蒸 (wedge bend retort) 方法测定挠性。

[0093] 通过使用楔弯曲装置弯曲涂层金属板样品 (例如涂层钢板) 并随后将样品置于高压釜中进行曲颈甗楔弯曲方法。所述高压釜含有水,并在约 121℃ 下操作 1 小时。该温度产生蒸汽和约 14 磅每平方英寸 (psi) 的压力。所述温度和蒸汽影响了涂层和暴露锈的钢。观察涂层,沿弯曲的整个长度龟裂 / 成孔的涂层为具有沿最严重弯曲的最坏破坏,且具有沿较不严重的弯曲观察较少的孔的破坏。

[0094] 产物的良好性能使得产物可用于例如需要改进的韧性的组合物。

[0095] 作为本方法的典型产物的说明,该产物可含有,例如,如下组分:

[0096]

	7%[单环氧化物/(单环氧化物+二环氧化物)]	3%[单环氧化物/(单环氧化物+二环氧化物)]
	气相色谱 (GC) 面积	气相色谱 (GC) 面积
二环氧化物	89.6	91.8
单环氧化物	6.6	2.7
低 MW 副产物	3.1	3.1
高 MW 副产物	0.7	2.5
总副产物	3.8	5.5

[0097] 最终产物可具有,例如低分子量副产物 (如分子量 (MW) 为 270 的产物);和例如高分子量副产物 (如 MW 为 522 的产物);和其他更高 MW 副产物。

[0098] 通过本发明方法制得的环氧化物产物可用作制备适用于涂料、墨水、粘合剂、层压材料、复合材料、灌封剂、密封和模塑组合物领域的产品的中间体。

[0099] 通过本发明方法制得的环氧化产物可用作可固化环氧树脂组合物中的一个组分,其中环氧化合物和其他典型的成分一起与固化剂反应,从而固化树脂组合物以提供用于上述各种最终用途的热固性。含有环氧化合物的可固化环氧树脂组合物也能含有一种或多种另外的环氧化合物、溶剂、催化剂、增塑剂、填料、颜料和 / 或任何其他通用的添加剂以用于所使用的应用。

[0100] 根据本发明制得的环氧化合物能单独使用或与其他环氧化合物结合使用以通过将环氧化合物与公知的环氧固化剂反应制造固化环氧树脂。这种固化剂包括,例如,胺固化剂 (如双氰胺、二氨基二苯甲烷和二氨基二苯砜)、酸酐 (如六羟基邻苯二甲酸酐和苯乙烯 - 马来酸酐共聚物)、咪唑,和苯酚固化剂 (如酚醛树脂),以及它们的混合物。能在固化之前将这种固化剂迅速加入树脂组合物,或者若所述固化剂为潜固化剂,则能从一开始就将所述固化剂包括于组合物中。所用的固化剂的含量通常为每环氧组分的环氧当量 0.3 至 1.5 当量,且优选为每环氧组分的环氧当量 0.5 至 1.1 当量。

[0101] 优选地,固化剂可包括例如四氢邻苯二甲酸酐 (THPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐

(MTHPA)、六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA)、甲基六氢邻苯二甲酸酐 (MHHPA)、甲基纳迪克酸酐 (NMA)、聚壬二酸聚酸酐 (polyazelaic polyanhydride)、琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐,和酸酐的混合物。

[0102] 更优选地,用于本发明的固化剂可为甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MTHPA)、六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA),和甲基六氢邻苯二甲酸酐 (MHHPA)。

[0103] 通过本发明的方法制得的含有环氧化合物的典型的环氧树脂组合物也可包含用于催化环氧化合物反应的催化剂和固化剂作为任选的组分。合适的催化剂的例子为咪唑 (如 2- 甲基咪唑、2- 苯基咪唑和 2- 乙基 -4- 甲基咪唑)、叔胺 (如三乙胺、三丙胺和三丁胺)、磷盐 (如乙基三苯基氯化磷、乙基三苯基溴化磷和乙基三苯基乙酸磷),和铵盐 (如苄基三甲基氯化铵和苄基三甲基氢氧化铵),以及它们的混合物。

[0104] 当暴露于紫外线 (UV) 或电子束辐射时释放酸的阳离子光引发剂也可用作催化剂,以用于催化环氧化合物的反应,包括例如环氧化合物与其他环氧化合物 (例如氧杂环丁烷,和羟基) 的均聚和反应。合适的阳离子光引发剂的例子包括含有非亲核性阴离子的芳基硫鎓盐和芳基碘鎓盐,当将所述鎓盐暴露于 UV 或电子束辐射时,所述鎓盐能够固化环氧树脂。在本发明中使用的催化剂的量以反应混合物的总重量计通常为 0.001 重量%至 2 重量%,优选为 0.01 重量%至 0.5 重量%。阳离子光引发剂的量可为 0.001 重量%至 20 重量%,优选为 0.1 重量%至 10 重量%。

[0105] 优选地,催化剂可包括苄基二甲基胺 (BDMA)、1,4- 二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、叔胺、咪唑和咪唑的衍生物、1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU)、氯、苄基三乙基氯化铵、乙基三苯基碘化磷、苄基三苯基溴化磷、四乙基溴化铵、得自 Witco 的 Mark DBVIII、辛酸亚锡、辛酸锌以及包括这些催化剂的混合物。

[0106] 更优选地,用于本发明的催化剂包括苄基二甲基胺、二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO),和咪唑及咪唑的衍生物。

[0107] 优选地,阳离子光引发剂包括混合的三芳基六氟磷酸硫鎓盐 (例如 CYRACURE UVI-6992),和混合的三芳基六氟锑酸硫鎓盐 (例如 The Dow Chemical Company 的产品 CYRACURE UVI-6976),和混合的二芳基六氟磷酸碘鎓盐 (例如 Ciba Specialty Chemical Company 的产品 Irgacure 250)。

[0108] 热固化组合物 (其中以显著浓度使用本发明的环氧化产物作为树脂组合物中的一个组分) 的例子包括互感器、开关设备,和套管的绝缘体;中压电线绝缘体;发光二极管 (LED) 密封剂;用于制造电机的电线的涂料;电容器的灌封化合物;高压电避雷器;加压火箭燃料箱和航空复合材料的纤维缠绕 (filament winding);和汽车面漆的交联剂。

[0109] UV 固化的组合物 (其中本发明的环氧化产物用作主要成分) 的例子包括塑料管 (例如用于个人护理产品的管) 的涂料;钢罐封边 (例如蔬菜罐头) 的涂料;钢容器 (例如饼干盒和气溶胶罐) 的涂料;用于层压钢饮料罐的白色底涂;用于包装的膜和箔上的 UV 墨水;快速定型;和电涂料。

[0110] 本发明的环氧化产物也可用作酸清除剂组合物,例如其中所述产物用作添加剂 (以少于总组合物的 5% 存在),包括例如有机磷酸液压油的酸清除剂;房屋的聚氯乙烯 (PVC) 墙板的酸清除剂;溴化阻燃剂组合物的酸清除剂;和用在化学制造工艺中的酸清除剂。

[0111] 可固化环氧树脂组合物和固化化合物的优选应用包括涂料、墨水、灌封剂和密封组合物。

[0112] 本发明将进一步通过下述与如下对比实施例相对照的非限定的实施例进行说明。

[0113] 实施例 1

[0114] 将甲苯、催化剂和 3- 环己烯 -1- 羧酸, 3- 环己烯 -1- 基甲基酯 (“二烯 221”) 以如下表 I 所描述的量装入 1 升 (L) 配备了机械搅拌器、热电偶和回流冷凝器的连续搅拌管式反应器 (CSTR) 夹套的玻璃反应器中。

[0115] 表 I

[0116]

组分	克
催化剂	6.621
二烯 221 $C_{14}H_{20}O_2$	264.0
作为 100 重量% H_2O_2 的 H_2O_2	89.77
H_2O_2 占 30.43 重量% 的 H_2O_2 溶液	295
甲苯	357.0
总量	922.62

[0117] 通过设定连续泵取至反应器夹套的加热油的温度, 调节反应温度为 $60^{\circ}C$ (最初 2.5 小时) 至约 $65^{\circ}C$ (最终 2.5 小时, 包括冷却时间) 的温度。考虑到二烯 221 与 H_2O_2 之间反应的放热性, 在反应器内部装入水盘管从而控制反应温度并保持温度固定在所需值。该反应在大气压 (约 1bar) 下进行, 设定磁搅拌器速度为 600rpm 以保证有机相和水相间的充分接触。

[0118] 将如下表 II 所描述的过氧化氢溶液 (30 重量% 浓度) 和缓冲剂的混合物加入到安装在 HPLC 泵吸入侧的校准玻璃量筒中。所述玻璃量筒与天平连接以控制流速和将溶液进料至反应器所需的时间 (60 分钟)。

[0119] 表 II

[0120]

组分	单元
缓冲溶液 + H_2O_2 溶液	320 克
H_2O_2 30.4 重量%	295 克
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	2.3751 克
H_3PO_4 85 重量%	4.10 克

NaOH 10 重量%	12.6 毫升
----------------------	---------

[0121] 用 HPLC 泵以 4.9 立方厘米 / 分钟的进料速率进料过氧化氢 / 缓冲混合物溶液 1 小时,当停止进料 (60 分钟后) 且加入相当于 2.2/1 摩尔比的量的二烯 221 (超过化学计量比 10% 的 H_2O_2) 时,反应继续 4 小时。本文将该 4 小时时间段称为“消化”时间。

[0122] 在消化时间段结束时,在 5-10 分钟内将所得混合物冷却至室温 (约 25°C) 并排放至 1.5 升分液漏斗,得到两个分离相 - 有机相和水相。

[0123] 然后使用如下所述的分析方法分析和表征所述两相:

[0124] 表 III- 分析方法和样品

[0125]

相	分析	方法
反应混合物/有机相	有机相组成	气相色谱 (GC)
反应混合物/水相	剩余 H_2O_2 含量	碘滴定
	pH 确定	电分析 (Potenziometric)

[0126] 在甲苯溶液中获得产物为下述的混合物: 3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己烷羧酸酯 (“ERL4221”) 和 3-环己烯-1-羧酸, 3-环己烯-1-基甲基酯的单环氧化物 (“单环氧化物”)。

[0127] 反应的结果描述于如下表 IV 中,并总结于表 VI 中。

[0128] 表 IV

[0129]

组分	浓度 (重量%)
二烯 221	0.00
单环氧化物	2.61
ERL-4221	43.25
甲苯	54.39
	(摩尔%)
二烯 221 转化	100.00
(单环氧化物 + ERL4221) 产率	97.50

[0130]

[0131] 单环氧化物产物与单环氧化物产物加上 ERL4221 产物之间的比例为如下表 V 所描述:

[0132] 表 V

[0133]

组分	%单环氧化物/ (单环氧化物+ERL4221)
单环氧化物	6
ERL-4221	94

[0134] 对比实施例 A

[0135] 使用与实施例 1 所述的相同步骤进行对比实施例 A,除了不向反应混合物中加入缓冲剂。本实施例的结果示于表 VI。

[0136] 实施例 2

[0137] 使用与实施例 1 所述的相同步骤进行实施例 2,除了反应时间为 2 小时且水性 H_2O_2 浓度为 15 重量%,但使用相同的 100%基础 H_2O_2 量。本实施例的结果示于表 VI。

[0138] 对比实施例 B

[0139] 使用与实施例 2 所述的相同步骤进行对比实施例 B,除了不向反应混合物中加入缓冲剂。本实施例的结果示于表 VI。

[0140] 实施例 3

[0141] 使用与实施例 1 所述的相同步骤进行实施例 3,除了使用超过化学计量比 15 重量%的 H_2O_2 ;在 90 分钟内加入缓冲 H_2O_2 溶液;且反应时间温度的轮廓如下:最初在 $60^{\circ}C$ 2 小时,在 $65^{\circ}C$ 3 小时(包括冷却时间)。本实施例的结果示于表 VI。

[0142] 对比实施例 C

[0143] 使用与实施例 3 所述的相同步骤进行对比实施例 C,除了使用化学计量比的 H_2O_2 。本实施例的结果示于表 VI。

[0144] 实施例 4

[0145] 使用与实施例 3 所述的相同步骤进行实施例 4,除了反应时间温度的轮廓如下:最初在 $60^{\circ}C$ 2 小时,在 $65^{\circ}C$ 4 小时(包括冷却时间)。本实施例的结果示于表 VI。

[0146]

表VI

实施例	温度 (°C)	反应时间 (小时)	H ₂ O ₂ (重量%)	H ₂ O ₂ 过量 (重量%)	是否用 缓冲剂	二烯转化 (%)	(单环氧化物 + ERL4221) 产率 (摩尔%)	%单环氧化物/ (单环氧化物 + ERL4221)
实施例1	60/65	5	30	10	是	100.0	97.5	6
对比实施例A	60/65	5	30	10	否	100.0	2.0	10
实施例2	60	2	15	10	是	97.7	80.0	22
对比实施例B	60	2	15	10	否	99.3	20.3	5
实施例3	60/65	5	30	15	是	99.6	98.8	7
对比实施例C	60/65	5	30	0	是	99.5	99.0	13
实施例4	60/65	6	30	15	是	99.6	92.5	3

[0147] 在表 VI 中实施例 1 和 2 以及对比实施例 A 和 B 的结果显示缓冲溶液和水性 H₂O₂ 浓度的影响。

[0148] 在表 VI 中实施例 3 和 4 以及对比实施例 C 的结果显示反应温度轮廓和反应时间对产物产率和单环氧化物-ERL4221 比例的影响。

[0149] 实施例 5

[0150] 在此实施例 5 中,由在实施例 4 中制得的脂环族环氧化物产物制备紫外线 (UV) 固化涂料。

[0151] 使用得自 Cannon Instrument Company 的 Cannon-Fenske 毛细管测定每个脂环族环氧化物样品的粘度。用于计算每个脂环族环氧化物样品的粘度的密度为 1.17 克 / 毫升。实施例 4 的脂环族环氧化物在 25°C 的粘度为 304 厘泊。

[0152] 使用环氧树脂的标准滴定方法测定每个脂环族环氧化物样品的环氧化物当量。实施例 4 的脂环族环氧化物的环氧化物当量为 132.4 克 / 当量。

[0153] 在使用 UV 固化的罐封边制造操作中,通常最先将 UV 可固化涂料施用于无锡钢片 (TFS),并将该涂层片通过传送带化的 UV 固化单元以固化所述涂料。接着,将热固化卫生涂料 (例如溶剂基涂料) 施用于该片的反面。然后将该片通过热烘箱以固化卫生涂料。卫生涂料的典型固化轮廓为在 204°C 下 10 分钟。因此在罐封边制造期间 UV 涂料被暴露于用于固化卫生涂料的热加工。当期望 UV 涂料被暴露于制造工艺 (如罐封边制造) 期间的热加工时,在 UV 固化并将 UV 涂料暴露于热加工之后测试 UV 涂料是审慎的。

[0154] 通过冲压涂层钢片的空白边并将空白形成在封边中来制造罐封边。在将食品装入罐中之后的包装过程期间将罐封边附着于罐体。使用称作双锁边的方法将封边附着于罐体。双锁边迅速并剧烈地将封边和罐体的边缘折叠和弯曲在一起。涂层钢的快速和剧烈的弯曲要求涂料具有高程度的挠性和粘合性,以经受双锁边工艺而无龟裂。在封边被双锁边在罐体上之后,烹煮含有包装食品的罐并通过称为甑蒸的方法进行杀菌。需要杀菌以杀死细菌。甑蒸包括将食品罐放入压力锅中与水或蒸汽或水和蒸汽两者接触,并将水加热至其沸点以上从而产生压力。用于罐装食品的锅的条件可为在 121°C 下 30 分钟至 90 分钟,且压力可为 14psi。在甑蒸期间暴露于热水或蒸汽或热水和蒸汽两者给罐封边上的涂料施加了另外的压力。

[0155] 脂环族环氧化物可用在 UV 涂料中,所述 UV 涂料用于涂布和保护罐封边和其他钢包装产品。用于制造食品罐封边的无锡钢片得自 Weirton Steel 并被切成板条 (panels)。使用 4 号线绕条将 UV 涂料样品施用至平行于钢表面条纹的厚度为 0.17 密尔至 0.22 密尔的 TFS 板条。使用由 Fusion UV Systems, Inc. 提供的传送带化的 UV 单元固化 UV 涂料。使用的 UV 灯泡为标准 (Fusion “H”) 600 瓦 / 英寸汞蒸气灯泡。使用约 290mJ/cm² 的能量密度对用于测试挠性的涂料进行 UV 固化,所述能量密度通过以约 100 英尺 / 分钟 (fpm) 的速度操作 UV 固化单元上的传送带得到。在 UV 固化之后且在测试挠性之前,将实施例 5 和 6 以及对比实施例 D 的涂料在 204°C 的烘箱中加热 10 分钟。使用甑蒸楔弯曲测试方法测定在实施例 5 和 6 以及对比实施例 D 中的 UV 涂料的挠性。

[0156] 根据 ATSM D3281-84 使用楔弯曲装置弯曲并垂直于钢表面条纹冲击涂层的 TFS 板条。将楔弯曲板条置于含有去离子水的高压釜的蒸汽相中并在 121°C 和 14psi 下加工约 1 小时。在加工后测量沿弯曲的龟裂的长度并作为龟裂长度报告。涂料挠性反比于龟裂长度,即更挠性的涂料将具有更短的龟裂长度。

[0157] 使用不粘手棉球方法测量 UV 涂料表面固化速率。用于表面固化速率实验的基材大小为由 Leneta 提供的 3 英寸 × 5 英寸的铝箔层压纸板。通过使用 4 号线绕条以约 0.2 密尔将 UV 涂料施用于基材来制备用于测量表面固化速率的样品。涂料表面固化速率如下确定:使涂层卡通过以给定传送带速度操作的 UV 单元,然后在样品退出 UV 固化室下方之后将

棉球与涂料表面接触放置 2 秒。若棉纤维不粘附涂料表面,则判断涂料表面被固化的。若棉纤维粘附表面,则判断涂料为粘的或未被固化的。调节传送带速度为 10fpm 增量,并重复实验直至确定最大传送带速度(此时涂料样品为不粘手的或固化的)。将最大传送带速度报告为表面固化速率。

[0158] 可将多元醇加入含有脂环族环氧化物的 UV 涂料以改进涂料挠性。羟基在强酸的存在下能与脂环族环氧基反应,所述强酸由阳离子光引发剂在 UV 固化期间产生。在环氧化物的阳离子开环聚合期间羟基能作为链终止剂。在 UV 涂料中脂环族环氧化物对羟基当量的比例可以是涂料的这些反应性官能团的化学计量的有用的度量。降低涂料的脂环族环氧化物对羟基当量比例的值(所述比例的值正比于增加多元醇浓度),通常增加涂料的挠性。所述比例对表面固化速率的影响取决于环境相对湿度。在约 50% 相对湿度时,降低脂环族环氧化物对羟基当量比例的值通常降低表面固化速率。源自多元醇的羟基与源自空气的湿气能结合从而有助于降低阳离子 UV 涂料的表面固化速率。当对比不同的脂环族环氧化物样品对涂料挠性和表面固化速率的影响时,使用一致的脂环族环氧化物对羟基当量的比例是审慎的。

[0159] 将 UNOXOL™ 3,4 二元醇用作 UV 涂料制剂中的多元醇以改进涂料挠性。UNOXOL 3,4 二元醇的羟基当量在产物技术数据表上被报告为 72 克 / 当量。

[0160] 在该实施例 5 中使用的测量挠性和 UV 固化速率的 UV 涂料制剂含有如下成分:

[0161]

成分	重量%	当量
实施例 4 的环氧化物	52.5	0.396
UNOXOL™ 3,4 二元醇脂环族二元醇	9.5	0.132
D. E. R.™ 331 芳族环氧树脂	30	
Cardolite NC-513 反应性稀释剂	5	
CYRACURE*UVI-6992 阳离子光引发剂	2	
Silwet L-7604 聚硅氧烷表面活性剂	1	
总脂环族环氧化物 / 羟基当量比例	100	3.0

[0162] ™ The Dow Chemical Company (“Dow”) 或 Dow 附属公司的商标

[0163] 对于实施例 5 中的涂料,脂环族环氧化物对羟基的比例为 3.0。当测定实施例 5 的表面固化速率以及固化涂料以测定挠性时,实验室环境温度和相对湿度分别为 73° F 和 51%。

[0164] 实施例 5 中涂料的甃蒸楔弯曲龟裂长度为 43 毫米,该龟裂长度得自 5 个楔弯曲样品的平均值且标准偏差为 2.608 毫米。实施例 5 中涂料的表面固化速率为 120fpm。

[0165] 实施例 6

[0166] 在此实施例 6 中,UV 固化涂料由实施例 3 中制备的脂环族环氧化物产物制得。

[0167] 实施例 3 的脂环族环氧化物在 25℃ 下的粘度为 250 厘泊。实施例 3 的脂环族环氧化物的环氧化物当量为 135.5 克 / 当量。

[0168] 在该实施例 6 中使用的测量挠性和 UV 固化速率的 UV 涂料制剂含有如下成分：

[0169]

成分	重量%	当量
实施例 3 的环氧化物	52.7	0.39
UNOXOL™ 3,4 二元醇脂环族二元醇	9.3	0.13
D. E. R.™ 331 芳族环氧树脂	30	
Cardolite NC-513 反应性稀释剂	5	
CYRACURE™ UVI-6992 阳离子光引发剂	2	
Silwet L-7604 聚硅氧烷表面活性剂	1	
总脂环族环氧化物 / 羟基当量比例	100	3.0

[0170] ™ The Dow Chemical Company (“Dow”) 或 Dow 附属公司的商标

[0171] 实施例 6 中的脂环族环氧化物对羟基当量的比例为 3.0, 其与实施例 5 相同。当测定实施例 6 的表面固化速率以及固化涂料以测定挠性时, 实验室环境温度和相对湿度分别为 73° F 和 51%, 其与实施例 5 相同。

[0172] 实施例 6 中涂料的氘蒸楔弯曲龟裂长度为 39 毫米, 该龟裂长度得自 5 个楔弯曲样品的平均值且标准偏差为 2.168 毫米。实施例 6 中涂料的表面固化速率为 110fpm。

[0173] 实施例 5 和 6 的挠性结果彼此非常相似, 且报告的两个样品之间的挠性差异 (3.4 毫米) 可能不显著。该结果证实了实施例 5 和 6 中描述的涂料制剂的良好挠性。实施例 5 和 6 的表面固化速率非常相似, 且报告的差异 (10fpm) 可能不显著。该结果证实了涂料制剂 5 和 6 的良好固化速率。对于由可购自 The Dow Chemical Company 的商购树脂“UVR-6107”制得的涂料 (描述于对比实施例 D), 实施例 5 和 6 的涂料在挠性方面表现非常相似。

[0174] 对比实施例 D

[0175] 对比实施例 D 的脂环族环氧化物的环氧化物当量为 136.1 克 / 当量。

[0176] 在该对比实施例 D 中使用的测量挠性和 UV 固化速率的 UV 涂料制剂含有如下成分：

[0177]

成分	重量%	当量
CYRACURE™ UVR-6107 脂环族环氧树脂	52.7	0.39
UNOXOL™ 3,4 二元醇脂环族二元醇	9.3	0.13

D. E. R.™ 331 芳族环氧树脂	30	
Cardolite NC-513 反应性稀释剂	5	
CYRACURE™ UVI-6992 阳离子光引发剂	2	
Silwet L-7604 聚硅氧烷表面活性剂	1	
总脂环族环氧化物 / 羟基当量比例	100	3.0

[0178] ™ The Dow Chemical Company (“Dow”) 或 Dow 附属公司的商标

[0179] 对比实施例 D 中的脂环族环氧化物对羟基当量的比例为 3.0, 其与实施例 5 和实施例 6 相同。当测定对比实施例 D 的表面固化速率以及固化涂料以测定挠性时, 实验室环境温度和相对湿度分别为 73° F 和 51%, 其与实施例 5 和实施例 6 相同。

[0180] 对比实施例 D 中涂料的甞蒸楔弯曲龟裂长度为 38 毫米, 该龟裂长度得自 5 个楔弯曲样品的平均值且标准偏差为 2.191 毫米。对比实施例 D 中涂料的表面固化速率为 120fpm。