



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044183 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 29

(21) 申请号 200580035953. 0

(22) 申请日 2005. 10. 19

(30) 优先权数据

305017/2004 2004. 10. 20 JP

305018/2004 2004. 10. 20 JP

305019/2004 2004. 10. 20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/019240 2005. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/043608 JA 2006. 04. 27

(73) 专利权人 关西涂料株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 岩岛智明 小畑政示 今井玄儿

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08G 59/02 (2006. 01)

C08G 59/20 (2006. 01)

C07D 303/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1300301 A, 2001. 06. 20, 说明书第 7 页第 2 段.

US 6657031 B1, 2003. 12. 02, 说明书第 9 栏 1-21 行.

CN 1427831 A, 2003. 07. 02, 说明书第 18 页第 1 段.

Frank E. McDonald et al..

Endo-Oxacyclizations of polyepoxides:

biomimetic synthesis of fused polycyclic

ethers. The Journal of Organic Chemistry 67

8, 2002, 67(8), 2515-2523.

审查员 田振

权利要求书 4 页 说明书 44 页 附图 2 页

(54) 发明名称

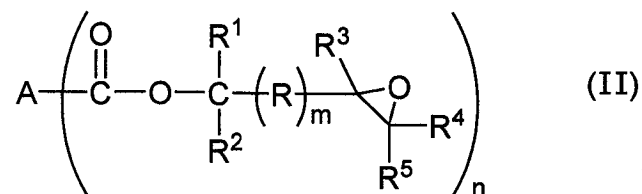
聚环氧化合物、其制造方法、含有该化合物的热固性树脂组合物、该组合物的硬化物以及除去该硬化物的方法

(57) 摘要

本发明提供每分子中具有至少两个氧化烯基和至少一个叔酯基的特定聚环氧化合物、制造该化合物的方法、含该化合物的热固性树脂组合物、该组合物的硬化物以及除去该硬化物的方法。

1. 一种聚环氧化合物,其重均分子量为 100 ~ 50,000,该聚环氧化合物由通式 (II) 所表示:

[化学式 2]



其中

n 是 2 ~ 8 的整数,

m 是 0 或 1 的整数,

R¹ 和 R² 各自独立地表示 C₁₋₂₄ 一价有机基团,

R³、R⁴ 和 R⁵ 各自独立地表示氢原子、C₁₋₆ 低级烷基、C₁₋₄ 低级烷氧基、卤原子、氰基或硝基,

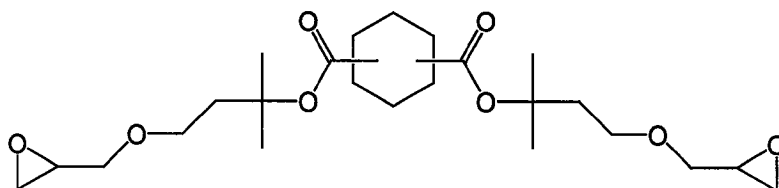
R 是含醚键的 C₁₋₂₄ 二价有机基团,以及

A 是 C₁₋₂₄ 二价~八价有机基团。

2. 如权利要求 1 所述的聚环氧化合物,其是选自下式 1 ~ 5 的聚环氧化合物中的至少一种化合物:

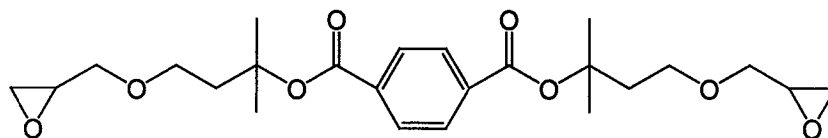
式 1

[化学式 3]



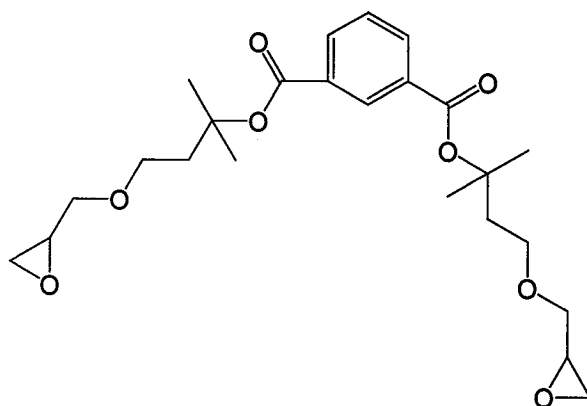
式 2

[化学式 4]



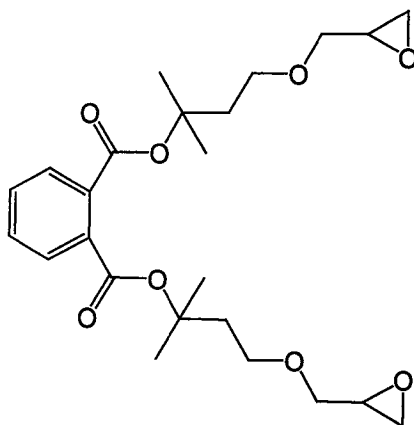
式 3

[化学式 5]



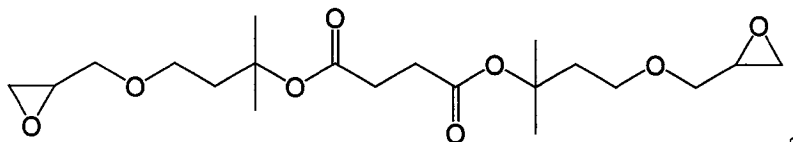
式 4

[化学式 6]



式 5

[化学式 7]

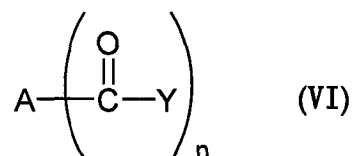


3. 一种制造权利要求 1 的聚环氧化合物的方法,所述方法包括

(i) 用含烯键的叔醇对选自以下的至少一种化合物进行酯化:

(a) 通式 (VI) 所表示的化合物:

[化学式 45]

其中 A 是 C_{1-24} 二价~八价有机基团, n 是 2~8 的整数, Y 是卤原子,

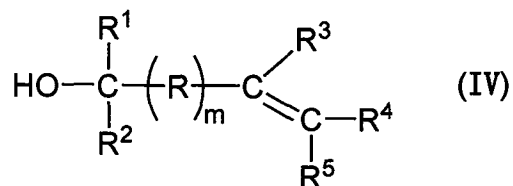
(b) 选自以下的多羧酸:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、联苯基二羧酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4-环己烷二羧酸、偏苯三酸、均苯四酸、二苯甲酮四羧酸和丁烷四羧酸,和

(c) 选自以下的酸酐:马来酸酐、十二烯基琥珀酸酐、氯菌酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、环戊烷四羧酸二酐、六氢邻苯二甲酸酐、内次甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐和二苯甲酮四羧酸二酐,

以制造具有烯键和叔酯键的中间体,

其中所述含烯键的叔醇是通式 (IV) 所表示的化合物:

[化学式 9]



其中

m 是 0 或 1 的整数，

R^1 和 R^2 各自独立地表示 C_{1-24} 一价有机基团，

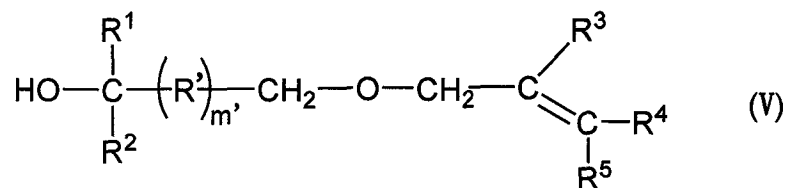
R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、 C_{1-6} 低级烷基、 C_{1-4} 低级烷氧基、卤原子、氰基或硝基，以及

R 是含醚键的 C_{1-24} 二价有机基团，

(ii) 然后对所述中间体的烯键进行氧化，以制造具有氧化烯基和叔酯基的化合物。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中含烯键的叔醇是通式 (V) 所表示的烯丙基醚化合物：

[化学式 10]



其中 m' 是 0 或 1 的整数， R' 是 C_{1-22} 二价有机基团， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 如权利要求 3 所定义。

5. 一种热固性树脂组合物，其包括：

(A) 含羧基和 / 或羟基苯基的树脂，和

(B) 权利要求 1 所述的聚环氧化合物。

6. 如权利要求 5 所述的热固性树脂组合物，其中树脂 (A) 是选自以下的至少一种树脂：

含羧基的树脂 (a)，其重均分子量为 500 ~ 100,000，玻璃态转变点为 0 ~ 200℃，以及酸值为 5 ~ 700mgKOH/g；

含羟基苯基的树脂 (b)，其重均分子量为 500 ~ 100,000，玻璃态转变点为 0 ~ 200℃，以及羟基值为 5 ~ 600mgKOH/g；以及

含羧基和羟基苯基的树脂 (c)，其重均分子量为 500 ~ 100,000，玻璃态转变点为 0 ~ 200℃，酸值为 5 ~ 700mgKOH/g，以及羟基值为 5 ~ 600mgKOH/g。

7. 如权利要求 5 所述的热固性树脂组合物，相对于 100 重量份的树脂 (A)，其包括 1 ~ 3,000 重量份的化合物 (B)。

8. 一种硬化物，其通过加热和硬化权利要求 5 的热固性树脂组合物而得到。

9. 一种除去硬化物的方法，所述方法包括在高于热硬化温度的温度下加热权利要求 8 的硬化物的全部或部分，以使来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂，以及通过使用或未使用处理剂除去所述硬化物的受热部分。

10. 如权利要求 9 所述的除去硬化物的方法，其中所述处理剂是有机溶剂。

11. 如权利要求 9 所述的除去硬化物的方法，其中所述硬化物是在废弃物上形成的硬化涂膜或硬化粘合膜。

12. 一种热固性树脂组合物，其包括 (B) 权利要求 1 的聚环氧化合物，和 (C) 硬化剂。

13. 如权利要求 12 所述的热固性树脂组合物，其中所述硬化剂 (C) 是选自以下的至少一种化合物：酸酐、多羧酸、多酚化合物、含氮化合物、阳离子聚合催化剂和含硫化合物。

14. 如权利要求 13 所述的热固性树脂组合物，其中所述酸酐是选自以下的至少一种化

合物：六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐和马来酸酐。

15. 如权利要求 13 所述的热固性树脂组合物，其中所述多羧酸是选自以下的至少一种化合物：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、和 4,4'-联苯基二羧酸。

16. 如权利要求 13 所述的热固性树脂组合物，其中所述多酚化合物是选自以下的至少一种化合物：间苯二酚和双酚。

17. 如权利要求 13 所述的热固性树脂组合物，其中所述含氮化合物是选自以下的至少一种化合物：胺化合物、酰胺化合物和咪唑化合物。

18. 如权利要求 13 所述的热固性树脂组合物，其中所述阳离子聚合催化剂是选自以下的至少一种化合物：芳族重氮鎓的路易斯酸盐、芳族硫鎓的路易斯酸盐、芳族碘鎓的路易斯酸盐、和金属茂化合物的路易斯酸盐。

19. 如权利要求 12 所述的热固性树脂组合物，相对于 100 重量份的聚环氧化合物 (B)，其包括 0.1 ~ 500 重量份的硬化剂 (C)。

20. 一种硬化物，其通过加热和硬化权利要求 12 的热固性树脂组合物而得到。

21. 一种除去硬化物的方法，所述方法包括在高于热硬化温度的温度下加热权利要求 20 的硬化物的全部或部分，以使来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂，以及通过使用或未使用处理剂除去所述硬化物的受热部分。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述处理剂是有机溶剂。

23. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述硬化物是在废弃物上形成的硬化涂膜或硬化粘合膜。

聚环氧化合物、其制造方法、含有该化合物的热固性树脂组合物、该组合物的硬化物以及除去该硬化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚环氧化合物、制造该聚环氧化合物的方法、包括该聚环氧化合物的热固性树脂组合物、该组合物的硬化物以及除去该硬化物的方法。

背景技术

[0002] 从资源循环的观点来看,期望在汽车废弃之后,汽车外部部件用的树脂材料(例如,保险杠用的聚丙烯树脂)等应再度原料化并可再利用。还期望在废弃之后,诸如汽车外部部件、个人电脑等电子设备、罐装制品、汽车车体等用的金属材料应再度原料化并可再利用。

[0003] 当再利用树脂废料、金属废料等时,需要除去其上形成的涂膜等,以防止循环制品质量低下。

[0004] 从涂布的树脂废料除去这种涂膜的常规方法包括例如熔融分离方法,其包含加热熔融粉碎的废料,然后过滤使液态基材热塑性树脂与固态热固性涂膜分离;以及喷砂方法,其包含在高速和高压下将粉末如砂或液体如水喷射到涂布的废料表面上,以对其产生冲击,从而除去涂膜。

[0005] 日本未审查专利公开 No. 1997-11237 公开了一种再循环方法,包括使涂布的树脂废料在 1,000℃或更高下进行火焰处理,仅使涂膜碳化成碳黑,从而使废料无害,然后粉碎,再熔融,使废料转化成原料,以及使原料形成制品。

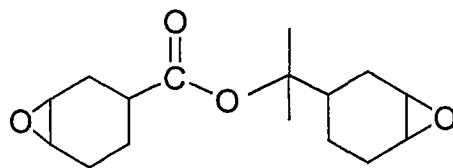
[0006] 日本未审查专利公开 No. 2003-200349 公开了一种用于从涂布的非铁金属废料除去涂膜的喷砂方法,包括在废料的涂膜上产生切口,和在高速下将喷射材料如塑料颗粒,植物颗粒等喷射到涂布的表面上,以除去涂膜。

[0007] 然而,这些从树脂废料,非铁金属废料等除去涂膜的常规方法其问题在于,这些方法包括复杂的步骤和需要特殊的设备。

[0008] WO 00/56799 公开了一种可再循环的热固性树脂组合物,包括含可热开裂键的脂环族环氧化合物,和硬化剂如酐化合物或胺化合物。通过将硬化物加热到高于组合物硬化温度的温度,组合物的硬化物可以分解并被除去。组合物中所用的环氧化合物的代表性例子包括下式表示的环氧化合物:

[0009] [化学式 1]

[0010]



[0011] 然而,上述环氧化合物的脂环族环氧基其问题在于难以开环,并且与环氧树脂用的常用硬化剂的反应性低。因此,上述热固性树脂组合物具有不充分的硬化性。

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 本发明的一个目的是提供一种通过后加热其硬化物能够分解并除去的聚环氧化合物。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种制造聚环氧化合物的方法。

[0015] 本发明的另一个目的是提供一种含聚环氧化合物的热固性树脂组合物。

[0016] 本发明的另一个目的是提供一种组合物的硬化物和除去该硬化物的方法。

[0017] 从以下详细说明中将更清楚本发明的其他目的和特征。

[0018] 解决问题的手段

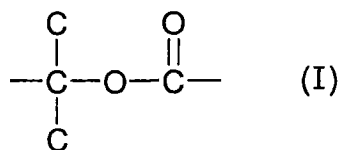
[0019] 本发明者进行了广泛研究,发现通过每个分子中含至少两个氧化烯基和至少一个叔酯基的特定聚环氧化合物可以实现上述目的。本发明者基于该发现进行了进一步研究,从而完成了本发明。

[0020] 本发明提供以下聚环氧化合物、制造该聚环氧化合物的方法、包括该聚环氧化合物的热固性树脂组合物、该组合物的硬化物以及除去该硬化物的方法。

[0021] 1. 一种聚环氧化合物,其每个分子中含至少两个氧化烯基和至少一个叔酯基,重均分子量为 100 ~ 50,000,所述叔酯基由通式 (I) 表示

[0022] [化学式 2]

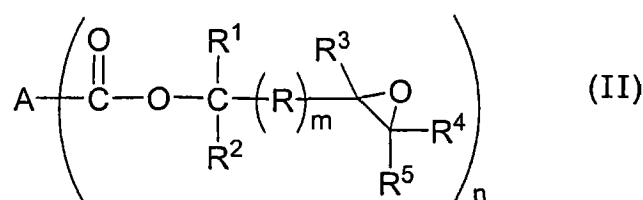
[0023]



[0024] 2. 如项 1 所述的聚环氧化合物,其由通式 (II) 表示

[0025] [化学式 3]

[0026]



[0027] 其中 n 是 2 ~ 8 的整数, m 是 0 或 1 的整数, R¹ 和 R² 各自独立地表示 C₁₋₂₄ 一价有机基团, R³、R⁴ 和 R⁵ 各自独立地表示氢原子、C₁₋₆ 低级烷基、C₁₋₄ 低级烷氧基、卤原子、氰基或硝基, R 是 C₁₋₂₄ 二价有机基团, 以及 A 是 C₁₋₂₄ 二价 ~ 八价有机基团。

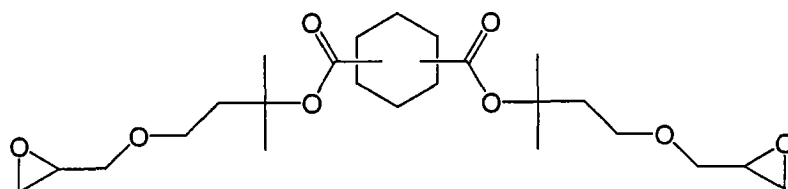
[0028] 3. 如项 2 所述的聚环氧化合物,其中 R 是含醚键的有机基团。

[0029] 4. 如项 1 所述的聚环氧化合物,其是选自下式 1 ~ 5 的聚环氧化合物的至少一种化合物:

[0030] 式 1

[0031] [化学式 4]

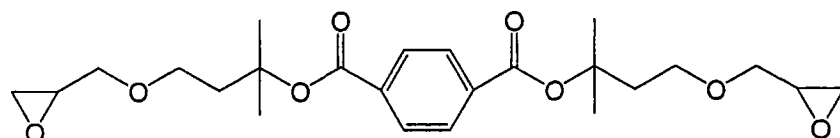
[0032]



[0033] 式 2

[0034] [化学式 5]

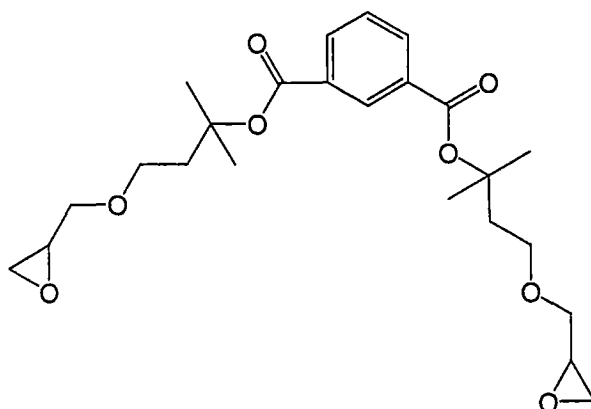
[0035]



[0036] 式 3

[0037] [化学式 6]

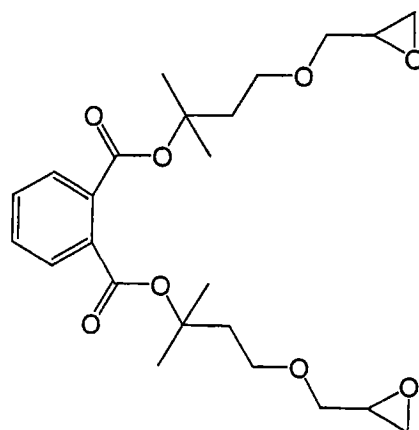
[0038]



[0039] 式 4

[0040] [化学式 7]

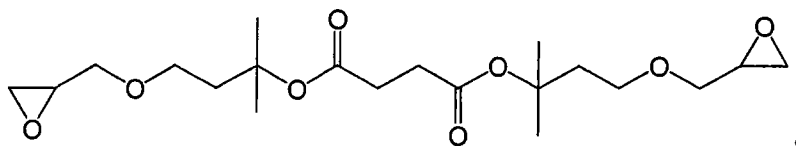
[0041]



[0042] 式 5

[0043] [化学式 8]

[0044]



[0045] 5. 一种制造聚环氧化合物的方法,所述方法包括用含烯键的叔醇酯化选自以下的至少一种化合物:

[0046] (a) 每个分子中含至少两个通式 (III) 所表示的卤代甲酰基的化合物

[0047] [化学式 9]

[0048]



[0049] 其中 Y 是卤原子;(b) 聚羧酸;以及 (c) 酸酐;

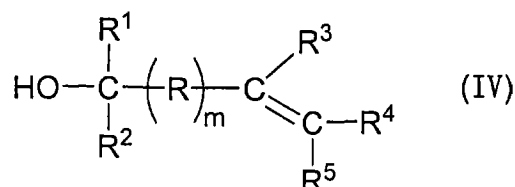
[0050] 以制造含烯键和叔酯键的中间体,

[0051] 然后对所述中间体的烯键进行氧化,以制造含氧化烯基和叔酯基的化合物。

[0052] 6. 如项 5 所述的方法,其中所述含烯键的叔醇是通式 (IV) 所表示的化合物

[0053] [化学式 10]

[0054]

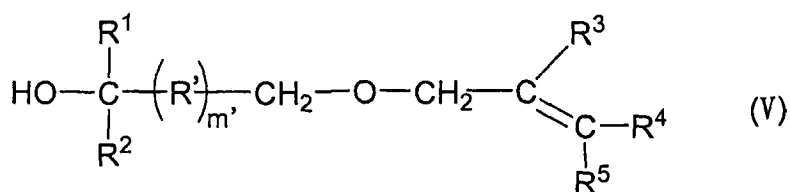


[0055] 其中 n 是 2 ~ 8 的整数, m 是 0 或 1 的整数, R^1 和 R^2 各自独立地表示 C_{1-24} 一价有机基团, R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、 C_{1-6} 低级烷基、 C_{1-4} 低级烷氧基、卤原子、氰基或硝基, R 是 C_{1-24} 二价有机基团。

[0056] 7. 如项 6 所述的方法,其中含烯键的叔醇是通式 (V) 所表示的烯丙基醚化合物

[0057] [化学式 11]

[0058]



[0059] 其中 m' 是 0 或 1 的整数, R' 是 C_{1-22} 二价有机基团, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 如上面定义。

[0060] 8. 一种热固性树脂组合物,包括 (A) 含羧基和 / 或羟基苯基的树脂,和 (B) 项 1 的聚环氧化合物。

[0061] 9. 如项 8 所述的热固性树脂组合物,其中树脂 (A) 是选自以下的至少一种树脂:

[0062] 含羧基的树脂 (a),其重均分子量为 500 ~ 100,000,玻璃态转变点为 0 ~ 200℃,以及酸值为 5 ~ 700mgKOH/g;

[0063] 含羟基苯基的树脂 (b),其重均分子量为 500 ~ 100,000,玻璃态转变点为 0 ~ 200℃,以及羟基值为 5 ~ 600mgKOH/g;以及

[0064] 含羧基和羟基苯基的树脂 (c),其重均分子量为 500 ~ 100,000,玻璃态转变点为

0 ~ 200℃, 酸值为 5 ~ 700mgKOH/g, 以及羟基值为 5 ~ 600mgKOH/g。

[0065] 10. 如项 8 所述的热固性树脂组合物, 相对于 100 重量份的树脂 (A), 其包括 1 ~ 3,000 重量份的化合物 (B)。

[0066] 11. 一种硬化物, 其通过加热和硬化项 8 的热固性树脂组合物而得到。

[0067] 12. 一种除去硬化物的方法, 所述方法包括在高于热硬化温度的温度下加热项 11 的硬化物的全部或部分, 以使来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂, 以及通过使用或未使用处理剂除去所述硬化物的受热部分。

[0068] 13. 如项 12 所述的除去硬化物的方法, 其中所述处理剂是有机溶剂。

[0069] 14. 如项 12 所述的除去硬化物的方法, 其中所述硬化物是在废弃物上形成的硬化涂膜或硬化粘合膜。

[0070] 15. 一种热固性树脂组合物, 其包括 (B) 项 1 的聚环氧化合物, 和 (C) 硬化剂。

[0071] 16. 如项 15 所述的热固性树脂组合物, 其中所述硬化剂 (C) 是选自以下的至少一种化合物: 酸酐、聚羧酸、多酚化合物、含氮化合物、阳离子聚合催化剂、和含硫化合物。

[0072] 17. 如项 16 所述的热固性树脂组合物, 其中所述酸酐是选自以下的至少一种化合物: 六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐 (methylnadic anhydride)、和马来酸酐。

[0073] 18. 如项 16 所述的热固性树脂组合物, 其中所述聚羧酸是选自以下的至少一种化合物: 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、和 4,4'-联苯基二羧酸。

[0074] 19. 如项 16 所述的热固性树脂组合物, 其中所述多酚化合物是选自以下的至少一种化合物: 间苯二酚和双酚。

[0075] 20. 如项 16 所述的热固性树脂组合物, 其中所述含氮化合物是选自以下的至少一种化合物: 胺化合物、酰胺化合物和咪唑化合物。

[0076] 21. 如项 16 所述的热固性树脂组合物, 其中所述阳离子聚合催化剂是选自以下的至少一种化合物: 芳族重氮鎓的路易斯酸盐、芳族硫鎓的路易斯酸盐、芳族碘鎓的路易斯酸盐、和金属茂化合物的路易斯酸盐。

[0077] 22. 如项 15 所述的热固性树脂组合物, 相对于 100 重量份的聚环氧化合物 (B), 其包括 0.1 ~ 500 重量份的硬化剂 (C)。

[0078] 23. 一种硬化物, 其通过加热和硬化项 15 的热固性树脂组合物而得到。

[0079] 24. 一种除去硬化物的方法, 所述方法包括在高于热硬化温度的温度下加热项 23 的硬化物的全部或部分, 以使来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂, 以及通过使用或未使用处理剂除去所述硬化物的受热部分。

[0080] 25. 如项 24 所述的方法, 其中所述处理剂是有机溶剂。

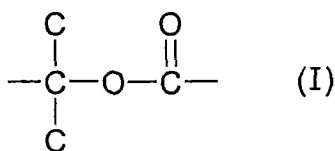
[0081] 26. 如项 24 所述的方法, 其中所述硬化物是在废弃物上形成的硬化涂膜或硬化粘合膜。

[0082] 聚环氧化合物

[0083] 本发明的聚环氧化合物每个分子中含至少两个氧化烯基和至少一个通式 (I) 所表示的叔酯基

[0084] [化学式 12]

[0085]



[0086] 重均分子量为约 100 ~ 约 50,000。所述聚环氧化合物优选含 2 ~ 8 个氧化烯基和 2 ~ 8 个叔酯基,且重均分子量为约 200 ~ 约 45,000。

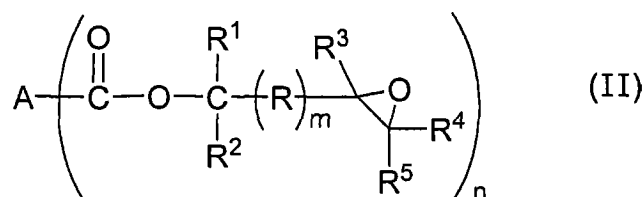
[0087] 当聚环氧化合物未含有至少 2 个氧化烯基时,含这种聚环氧化合物的组合物的硬化物强度下降。当聚环氧化合物未含有至少一个叔酯基时,含这种聚环氧化合物的组合物的硬化物通过后加热表现出低分解性,因此后加热后的硬化物在处理剂如有机溶剂中具有低溶解度,从而难于除去。当聚环氧化合物重均分子量为小于 100 时,则聚环氧化合物具有高挥发性,因此聚环氧化合物在加热时挥发,使得组合物中的聚环氧化合物浓度下降,从而难于热硬化。当聚环氧化合物重均分子量为大于 50,000 时,后加热后的硬化物在处理剂如有机溶剂中具有低溶解度,从而难于除去。

[0088] 在本发明中,术语“氧化烯基”指通过氧化烯属双键形成环氧基而得到的官能团。

[0089] 本发明的聚环氧化合物优选是以下通式 (II) 所表示的化合物

[0090] [化学式 13]

[0091]



[0092] 其中 n 是 2 ~ 8 的整数, m 是 0 或 1 的整数,

[0093] R^1 和 R^2 各自独立地表示 C_{1-24} 一价有机基团, R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地表示氢原子、 C_{1-6} 低级烷基、 C_{1-4} 低级烷氧基、卤原子、氰基或硝基, R 是 C_{1-24} 二价有机基团,以及 A 是 C_{1-24} 二价~八价有机基团。

[0094] 从氧化烯基的优异反应性观点来看,其中 R 是含醚键的有机基团的通式 (II) 化合物特别优选作为本发明的聚环氧化合物。从氧化烯基的优异反应性观点来看,甲基缩水甘油基和缩水甘油基优选作为氧化烯基。

[0095] 在通式 (II) 中, R^1 、 R^2 和 R 所表示的有机基团可以含有碳以外的原子如杂原子,以及 R^1 和 R^2 各自应该通过碳原子与 $-\text{O}-\text{C}$ 的碳原子独立地结合以形成叔酯基。

[0096] 在通式 (II) 中, C_{1-24} ,即 R^1 、 R^2 和 R 所表示的一价或二价有机基团的碳原子数指有机基团中所含的碳原子总数。例如,当有机基团包括结合到一起的脂族烃基和芳族烃基时,碳原子数指脂族烃基和芳族烃基中的碳原子总数(包括其取代基的碳原子)。当杂原子等存在于碳链中时,碳原子数指包括含杂原子的碳链中的碳原子数和与杂原子形成杂环的碳原子数的碳原子总数。

[0097] 在通式 (II) 中, R^1 和 R^2 所表示的 C_{1-24} 一价有机基团的例子包括脂族烃基、芳族烃基、脂环族烃基和其组合。

[0098] 脂族烃基的例子包括 C_{1-6} 低级烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、异己基等;以及含有 7 或更多个碳原子的烷基,如辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基等。这种基团可以是直链或支链

的。

[0099] 这种烷基可以是使用卤素取代得到的卤代烷基。卤代烷基的例子包括氟丙基、氯丙基、氟丁基、三氟丙基等。

[0100] 本发明中可用卤原子的例子包括氟、氯、溴和碘。

[0101] 芳族烃基可以是单环或多环的，芳基可以作为例子。单环芳族烃基的例子包括苯基、甲苯甲酰基、二甲苯基等。多环芳族烃基的例子包括萘基等。芳族烃基可以是其中与芳环结合的部分或所有氢原子用 C_{1-6} 低级烷基，卤原子等取代的那些。特别优选的是苯基，用甲基等取代的苯基。

[0102] 有用的脂环族烃基一般具有 3~7 个碳原子。其例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环己烯基、环庚基等，环己基是特别优选的。

[0103] 在通式 (II) 中， R^1 和 R^2 所表示的含杂原子的 C_{1-24} 一价有机基团的例子包括具有与链末端或中间的碳相结合的杂原子的脂族烃基。这种含杂原子的有机基团的例子包括具有与其结合的化合物的有机基团，所述化合物例如是呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、环醚、内酯、环亚胺、内酰胺等。

[0104] 根据本发明，从叔酯键的优异热开裂性观点来看，其中 R^1 和 R^2 是甲基的通式 (II) 化合物是特别优选的。

[0105] 在通式 (II) 中， R^3 、 R^4 和 R^5 所表示的 C_{1-6} 低级烷基的例子包括上述 C_{1-6} 低级烷基。

[0106] 在通式 (II) 中， R^3 、 R^4 和 R^5 所表示的 C_{1-4} 低级烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基等。 R^3 、 R^4 和 R^5 所表示的基团优选是氢或甲基，更优选氢，因为这种通式 (II) 的聚环氧化合物具有优异反应性。

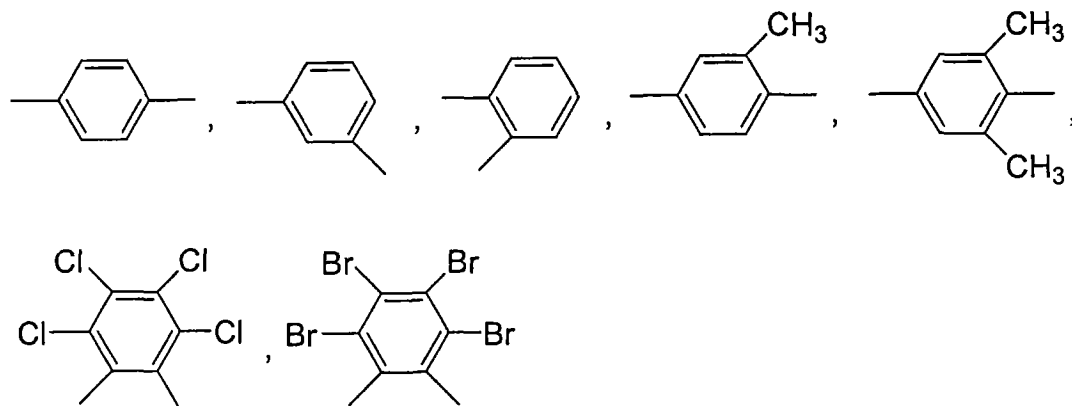
[0107] 在通式 (II) 中， R 所表示的 C_{1-24} 二价有机基团的例子包括脂族烃基、芳族烃基、脂环族烃基和其组合。与芳环结合的一些或所有氢原子可以用 C_{1-6} 低级烷基和卤原子取代。脂族烃的一些或所有氢原子可以用卤原子取代。

[0108] R 所表示的基团的具体例子包括下述基团。

[0109] 二价芳族烃基的例子包括下述：

[0110] [化学式 14]

[0111]



[0112] 等。

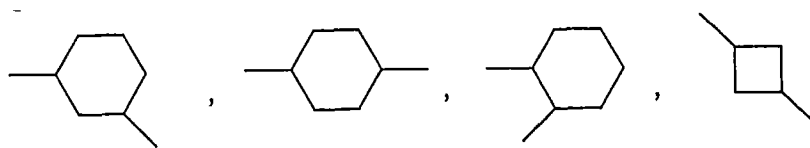
[0113] 二价脂族烃基的例子包括

[0114] $-CH_2-$ ， $-C_2H_4-$ ， $-C_3H_6-$ ， $-C_4H_8-$ ， $-C_5H_{10}-$ ， $-C_6H_{12}-$ ， $-C_{10}H_{20}-$ ， $-C_{12}H_{24}-$ ， $-C_{16}H_{32}-$ 等。

[0115] 二价脂环族烃基的例子包括下述：

[0116] [化学式 15]

[0117]

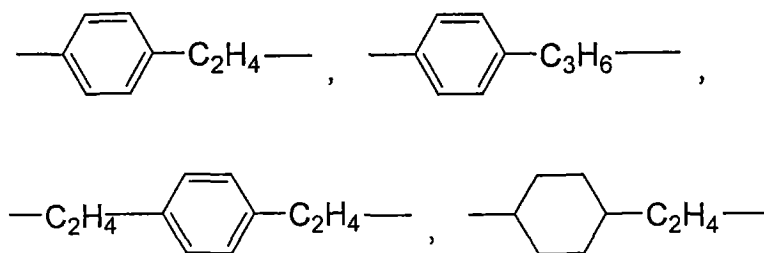


[0118] 等。

[0119] R 所表示的有机基团可以是脂族烃基和芳族烃基或脂环族烃基的组合。其例子包括下述：

[0120] [化学式 16]

[0121]



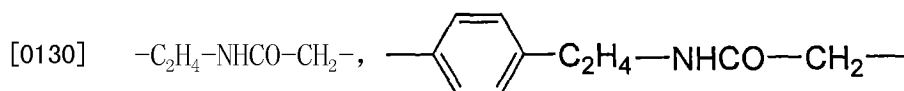
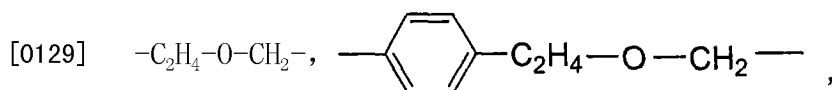
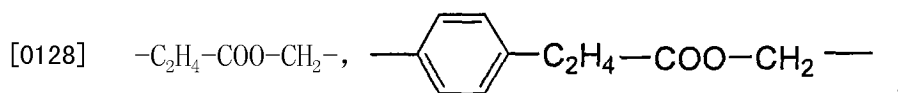
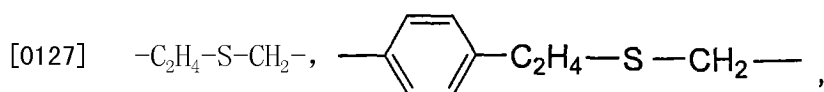
[0122] 等。

[0123] 在通式 (II) 中, R 所表示的 C_{1-24} 二价有机基团中可以含有的杂原子的例子包括碳之外的原子, 如氧、硫、氮等。这种杂原子可以包含在 C_{1-24} 二价有机基团中作为单独原子, 或作为与其他原子形成的基团, 例如直链基团如醚、酯、硫醚、酰胺等, 与碳原子形成的杂环等。这种杂环包含在有机基团中, 作为以化合物如呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、环醚、内酯、环亚胺、内酰胺等形式引入的杂环的残基。

[0124] R 所表示的含杂原子的二价有机基团的例子包括脂族烃基、芳族烃基和脂环族烃基, 其各自具有与其末端结合的杂原子; 通过杂原子相互结合的脂族烃基, 通过杂原子相互结合的脂族烃基和芳族或脂环族烃基, 或通过杂原子相互结合的芳族烃基和脂族烃基等。

[0125] 可含有醚、酯、硫醚或酰胺基团的 C_{1-20} 直链或支链二价有机基团的例子可以包括下述：

[0126] [化学式 17]



[0131] 等。

[0132] 在通式 (II) 中, A 是 C_{1-24} 二价~八价有机基团。A 的价态对应于通式 (II) 的 n 值。例如, 当 n 是 2 时, A 是二价基团。当 n 是 3 时, A 是三价基团。

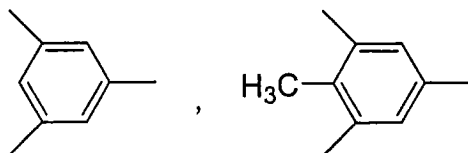
[0133] A 所表示的二价有机基团的例子包括作为 R 的例子所述的那些。

[0134] A 所表示的三价~八价有机基团的例子包括脂族烃基, 芳族烃基, 脂环族烃基, 和其组合。与芳环结合的一些或所有氢原子可以用 C_{1-6} 低级烷基或卤原子取代。脂族烃基的一些氢原子可以用卤原子取代。有机基团可以含有上面对 R 所述的杂原子。

[0135] 所述至少三价芳族烃基的例子包括以下三价芳族烃基:

[0136] [化学式 18]

[0137]

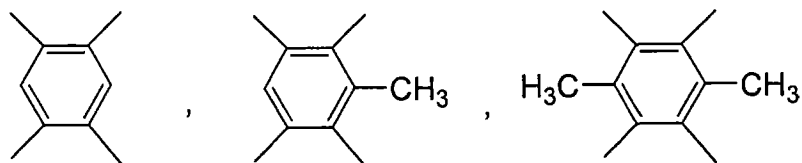


[0138] 等;

[0139] 四价芳族烃基:

[0140] [化学式 19]

[0141]

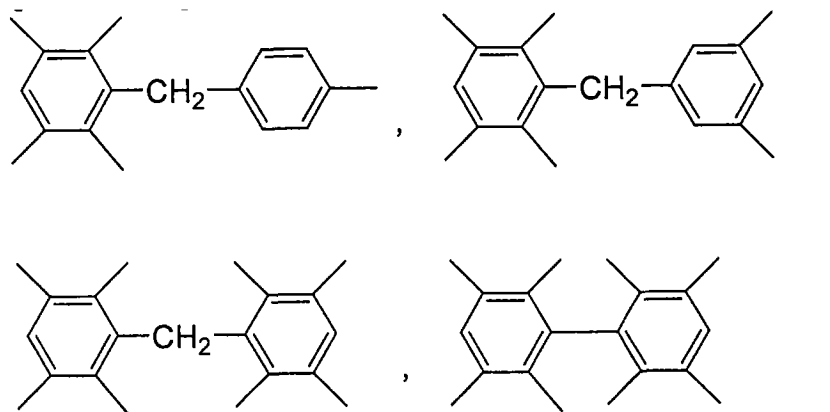


[0142] 等;以及

[0143] 五价~八价芳族烃基:

[0144] [化学式 20]

[0145]

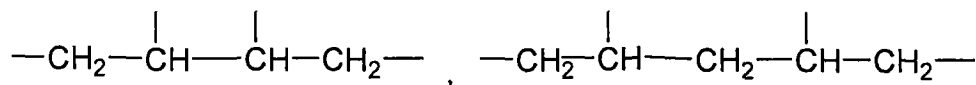
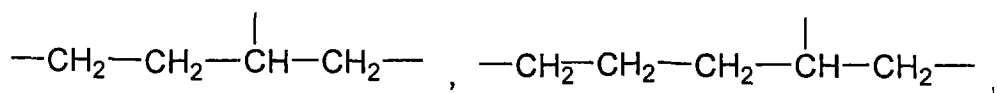


[0146] 等。

[0147] 在通式 (II) 中, A 所表示的三价~八价脂族烃基的例子包括下述:

[0148] [化学式 21]

[0149]

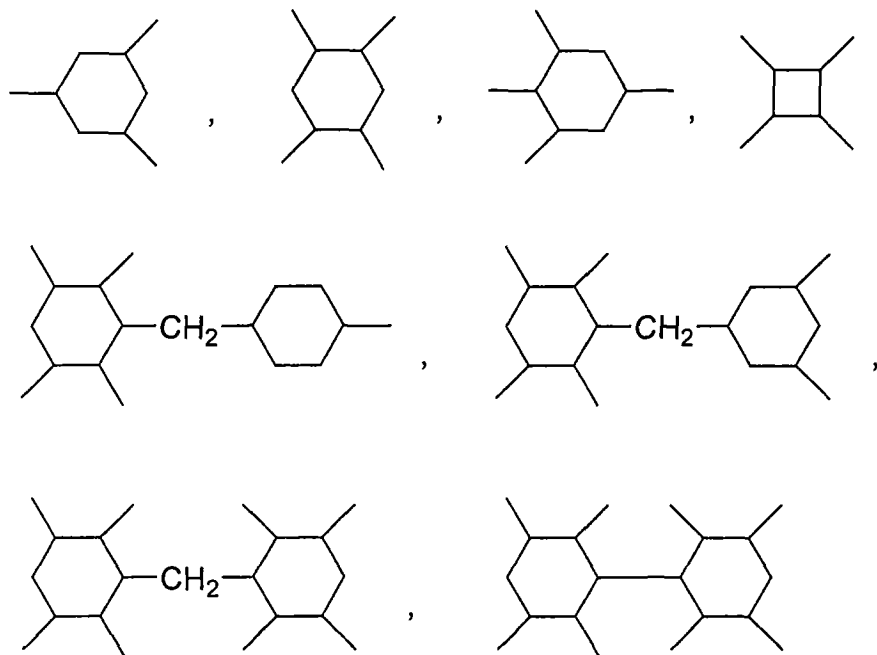


[0150] 等。

[0151] 在通式 (II) 中, A 所表示的三价~八价脂环族烃基的例子包括下述:

[0152] [化学式 22]

[0153]



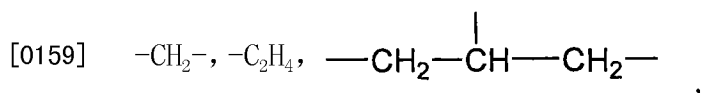
[0154] 等。

[0155] 在通式 (II) 的化合物中, 从含这种化合物的组合物的优异硬化性和在其硬化物中叔酯键的优异热开裂性的观点来看, 其中 R 和 A 是下面定义的那些是优选的。R 所表示的基团和 A 所表示的基团可以选自下述那些并可适宜组合。

[0156] 其中 m 是 1, 和 R 是二价基团如 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的化合物。二价基团的左链与叔酯键的碳结合, 右链与烯氧的碳结合。

[0157] 其中 A 是二价或三价基团的化合物, 所述 A 包括例如下述:

[0158] [化学式 23]



[0160]

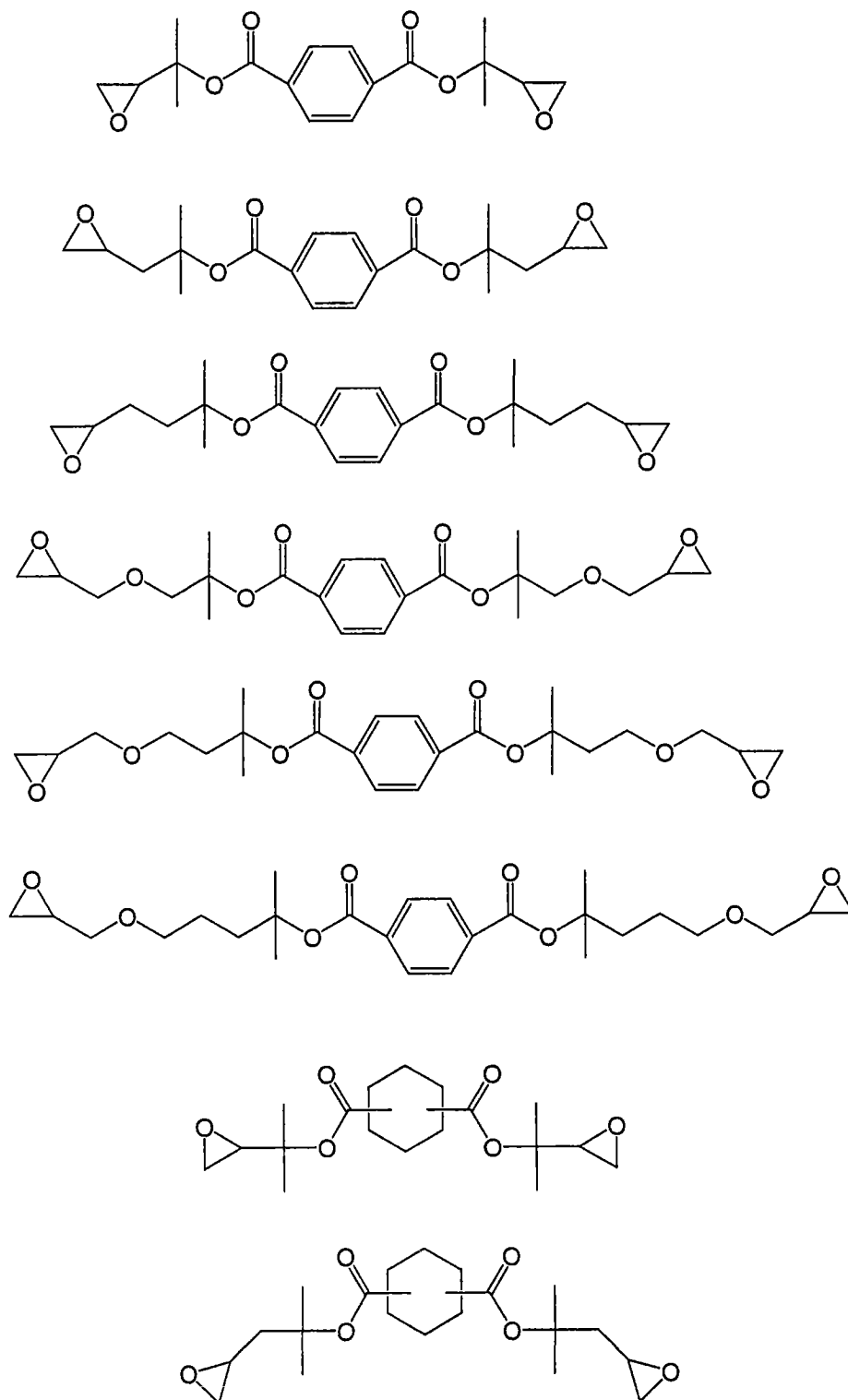


[0161] 等。

[0162] 优选的通式 (II) 的聚环氧化合物的具体例子包括下述：

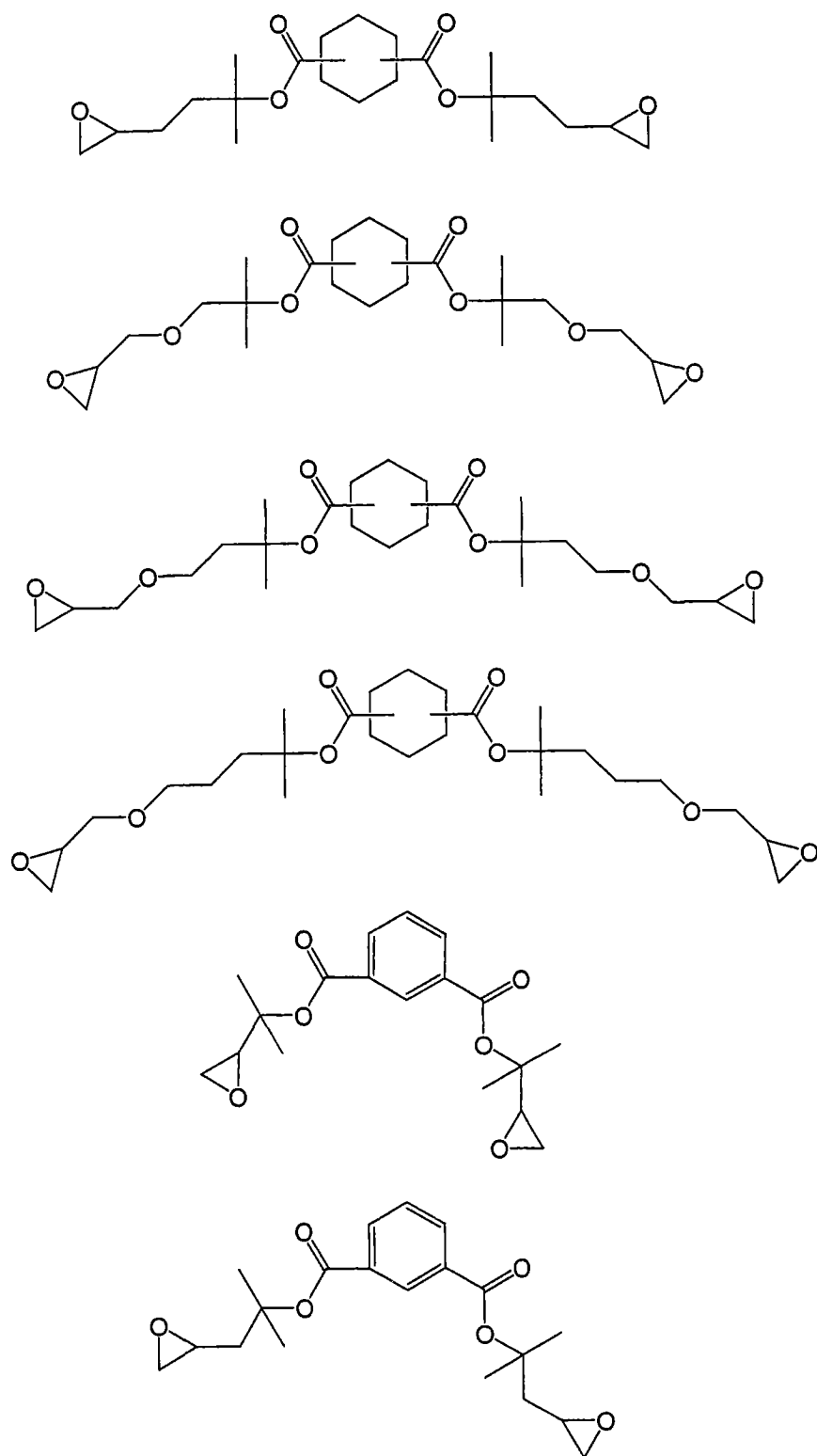
[0163] [化学式 24]

[0164]



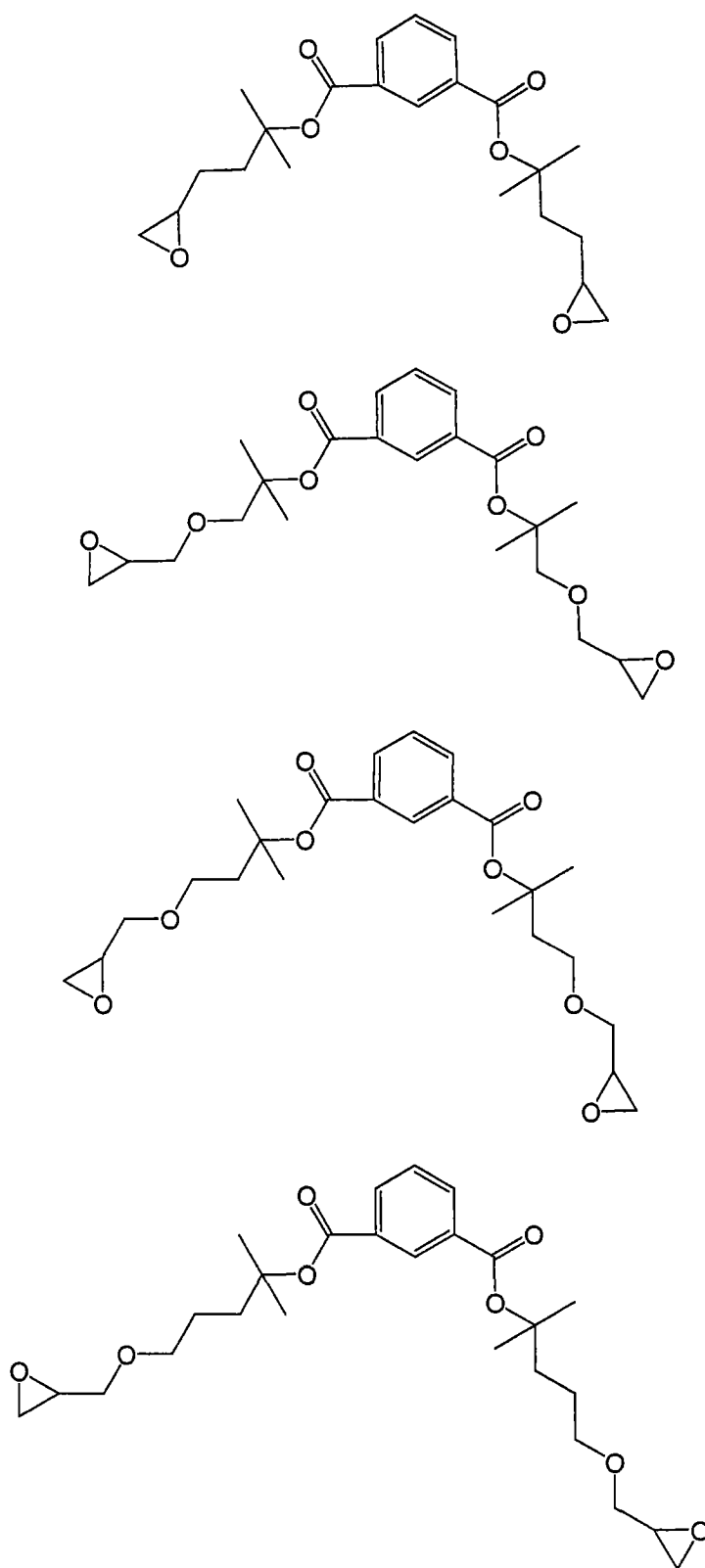
[0165] [化学式 25]

[0166]



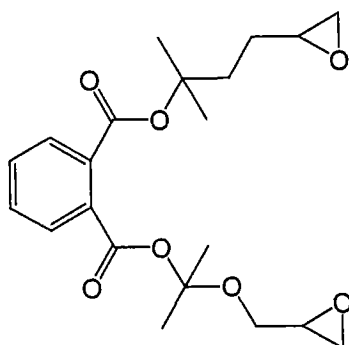
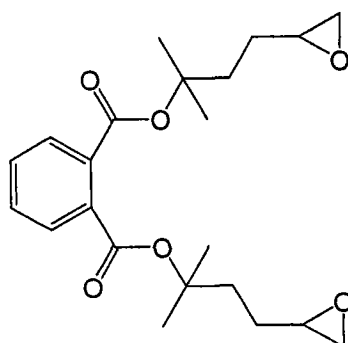
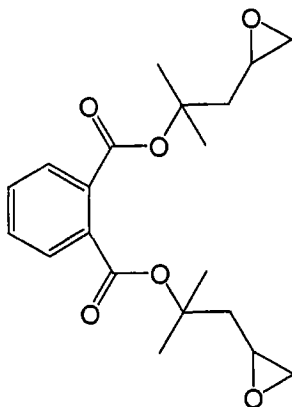
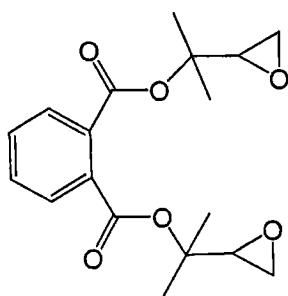
[0167] [化学式 26]

[0168]



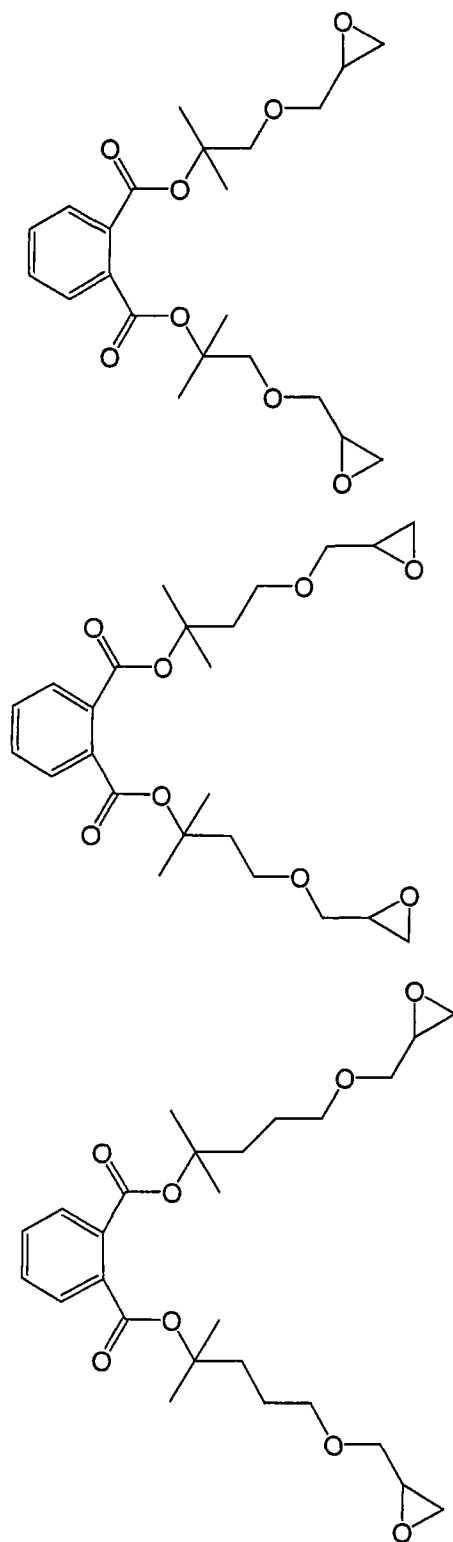
[0169] [化学式 27]

[0170]



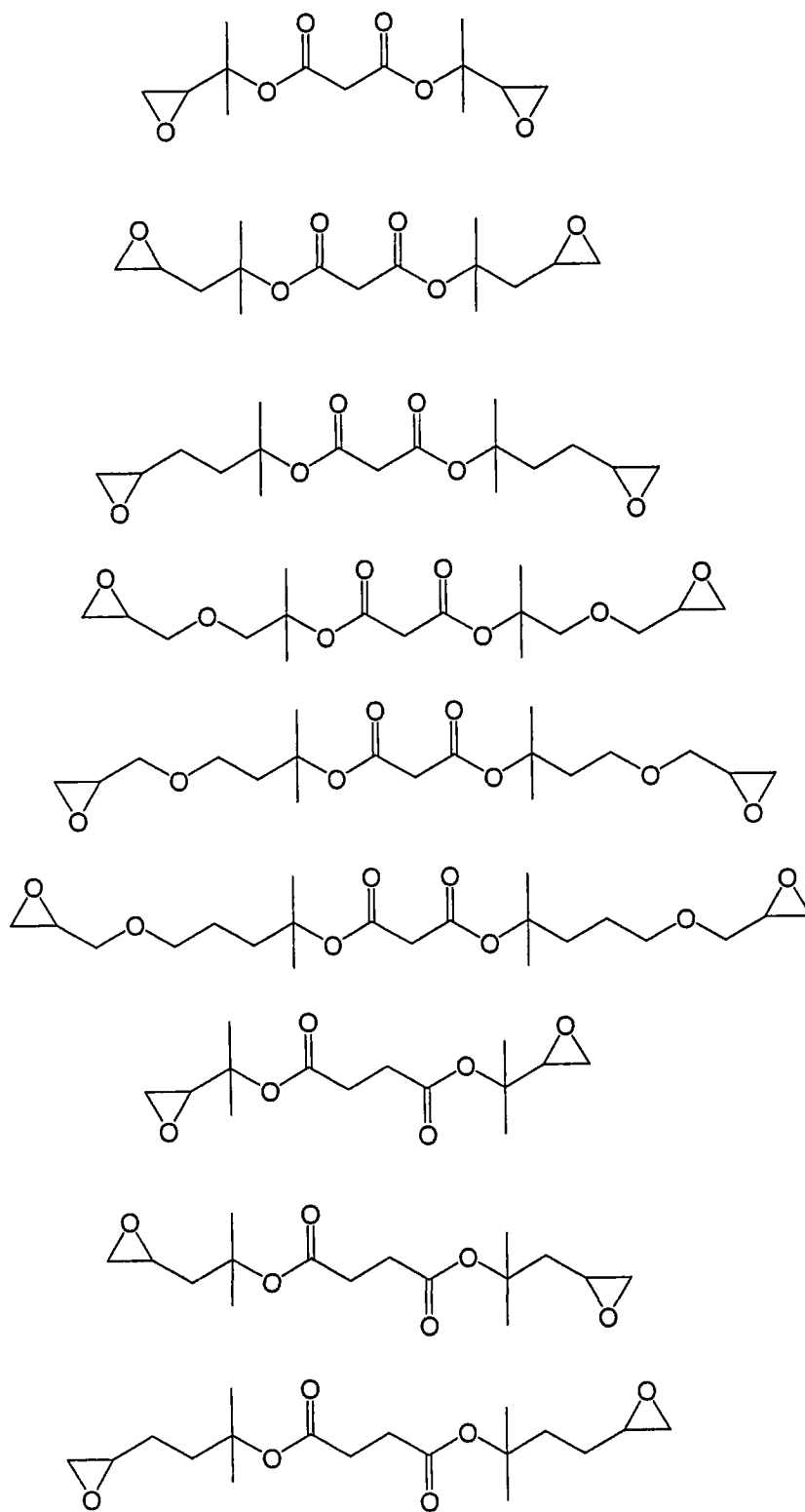
[0171] [化学式 28]

[0172]



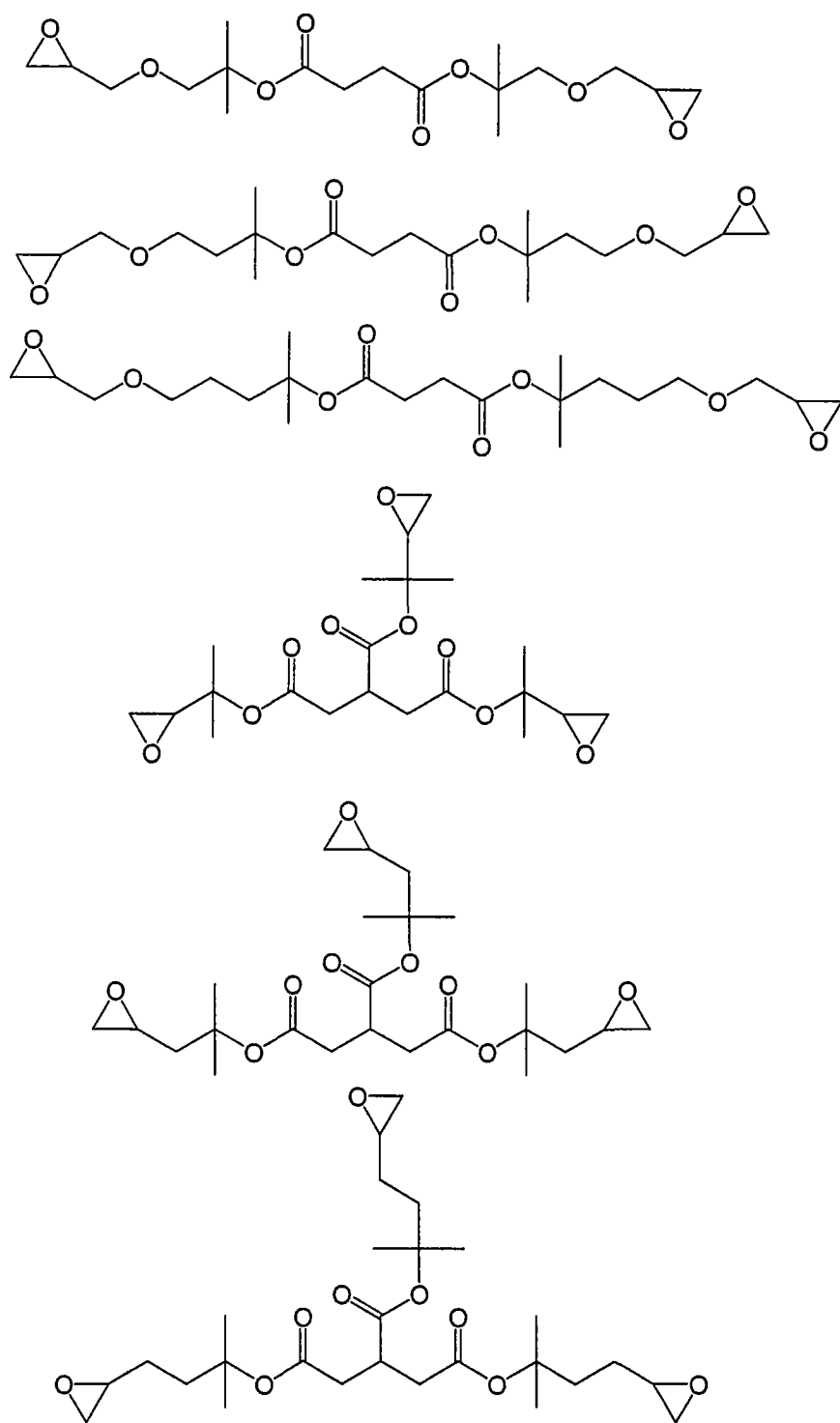
[0173] [化学式 29]

[0174]



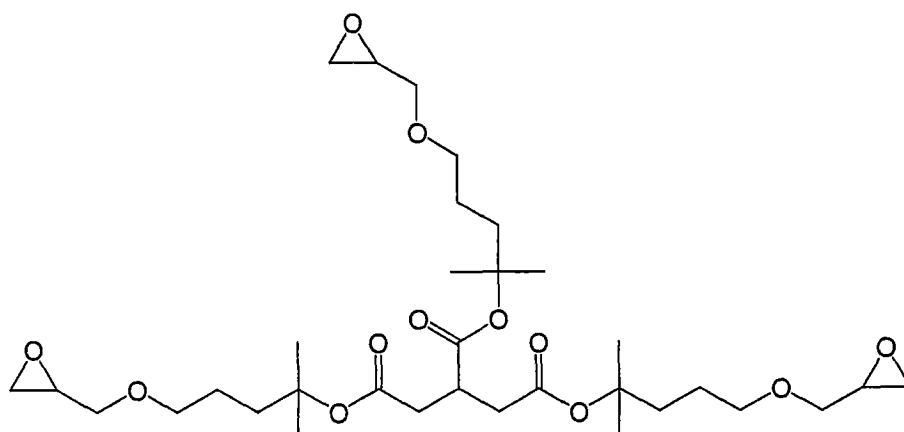
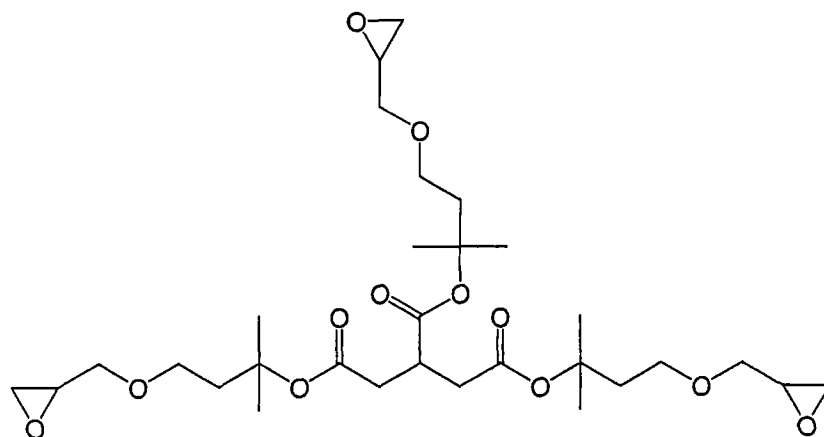
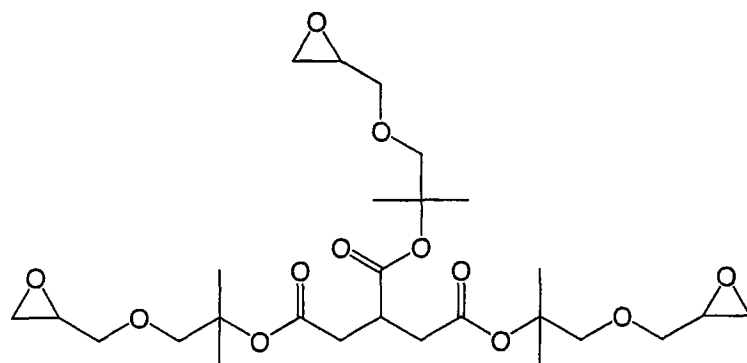
[0175] [化学式 30]

[0176]



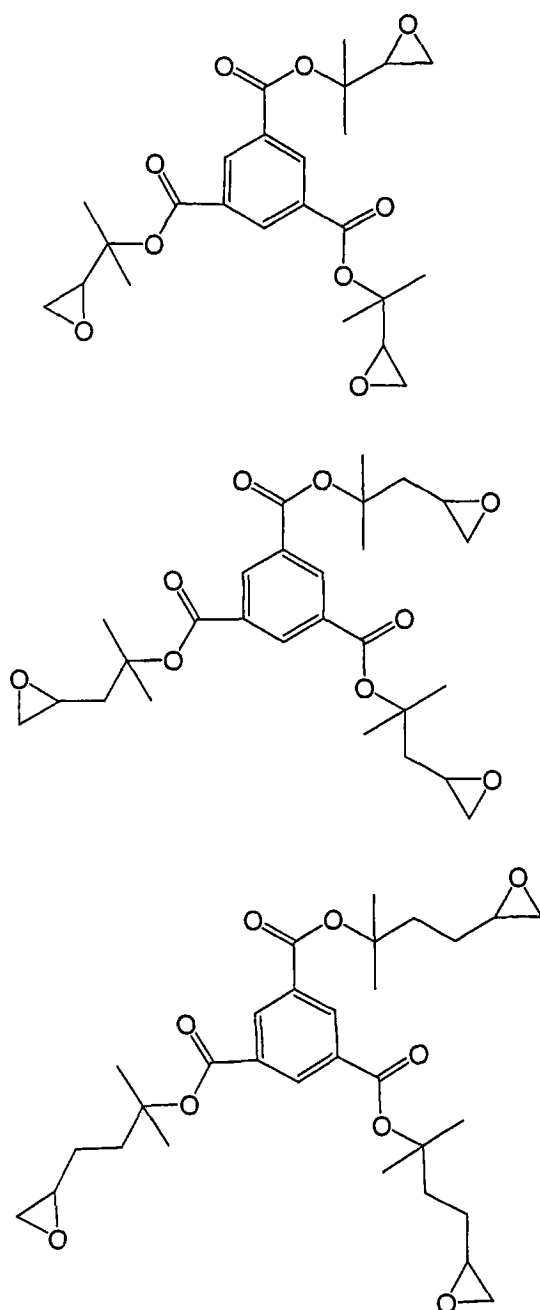
[0177] [化学式 31]

[0178]



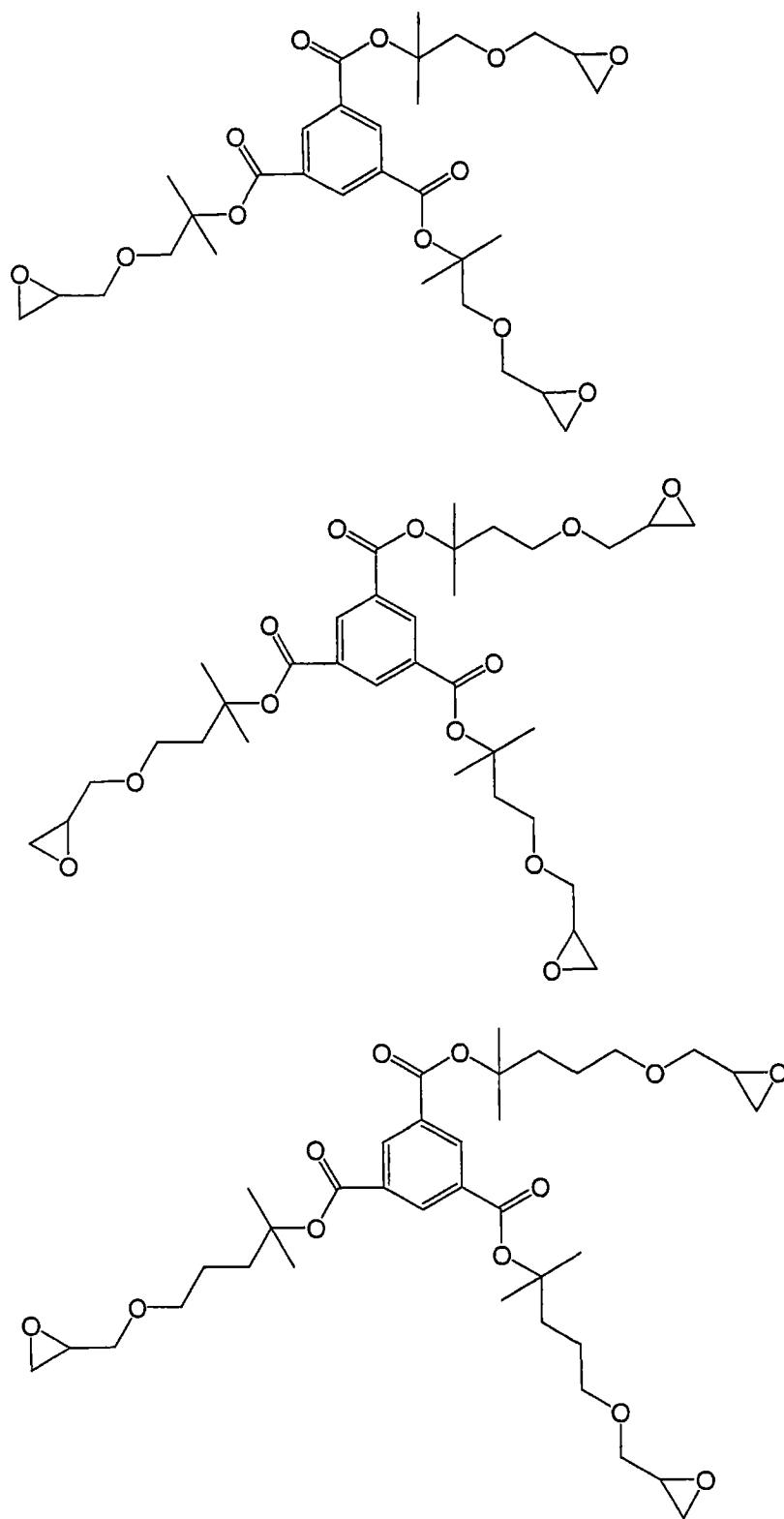
[0179] [化学式 32]

[0180]



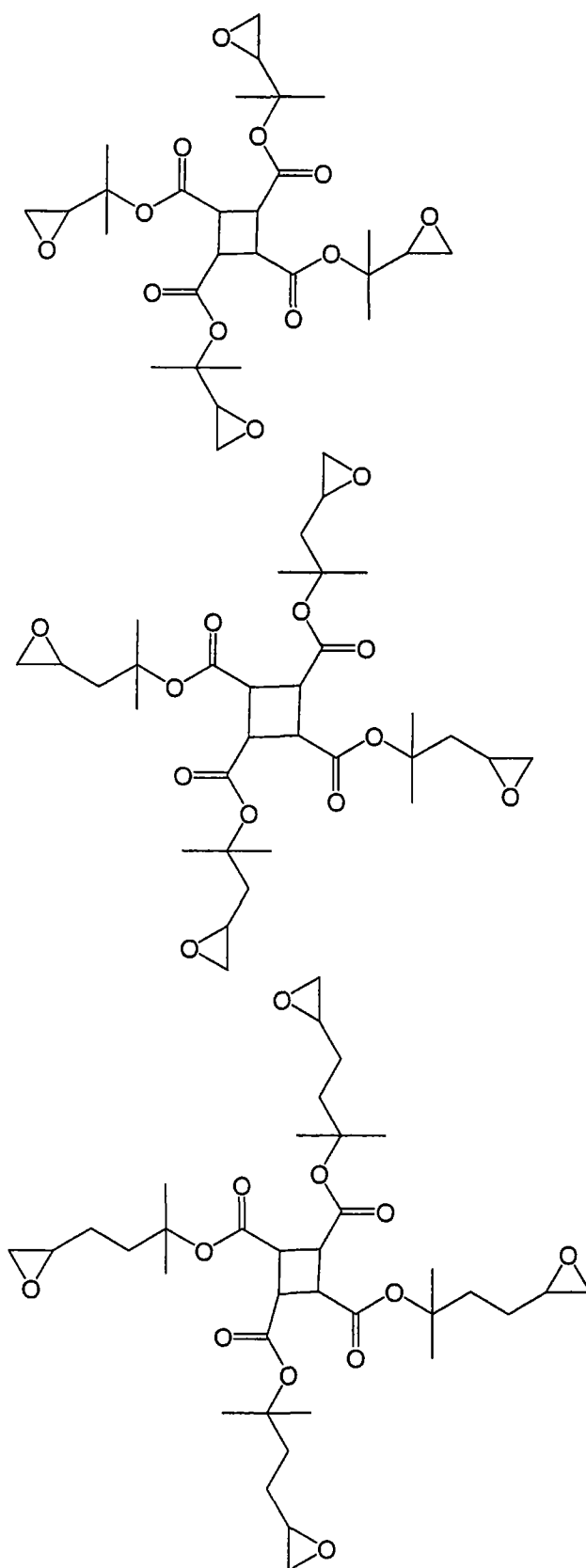
[0181] [化学式 33]

[0182]



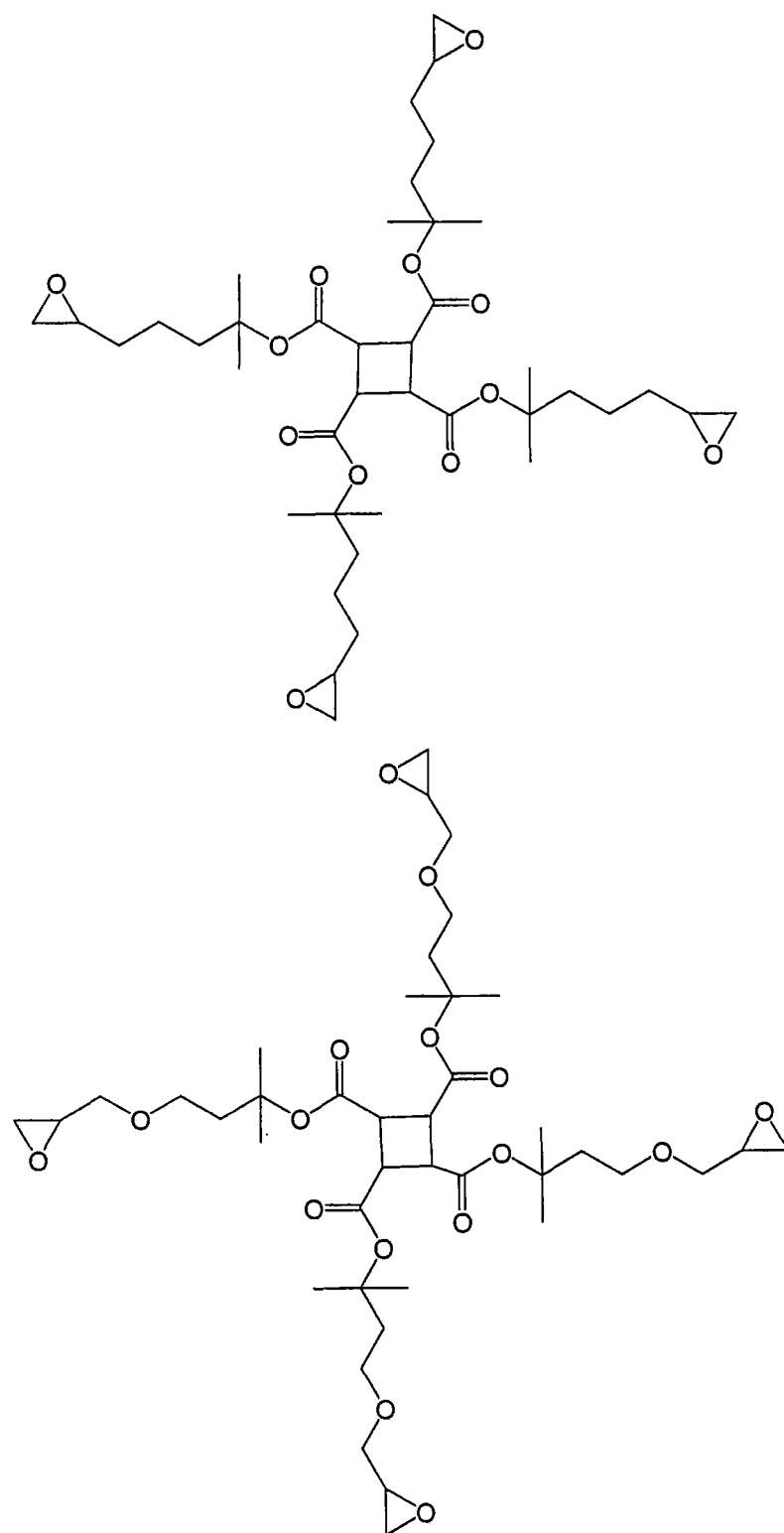
[0183] [化学式 34]

[0184]



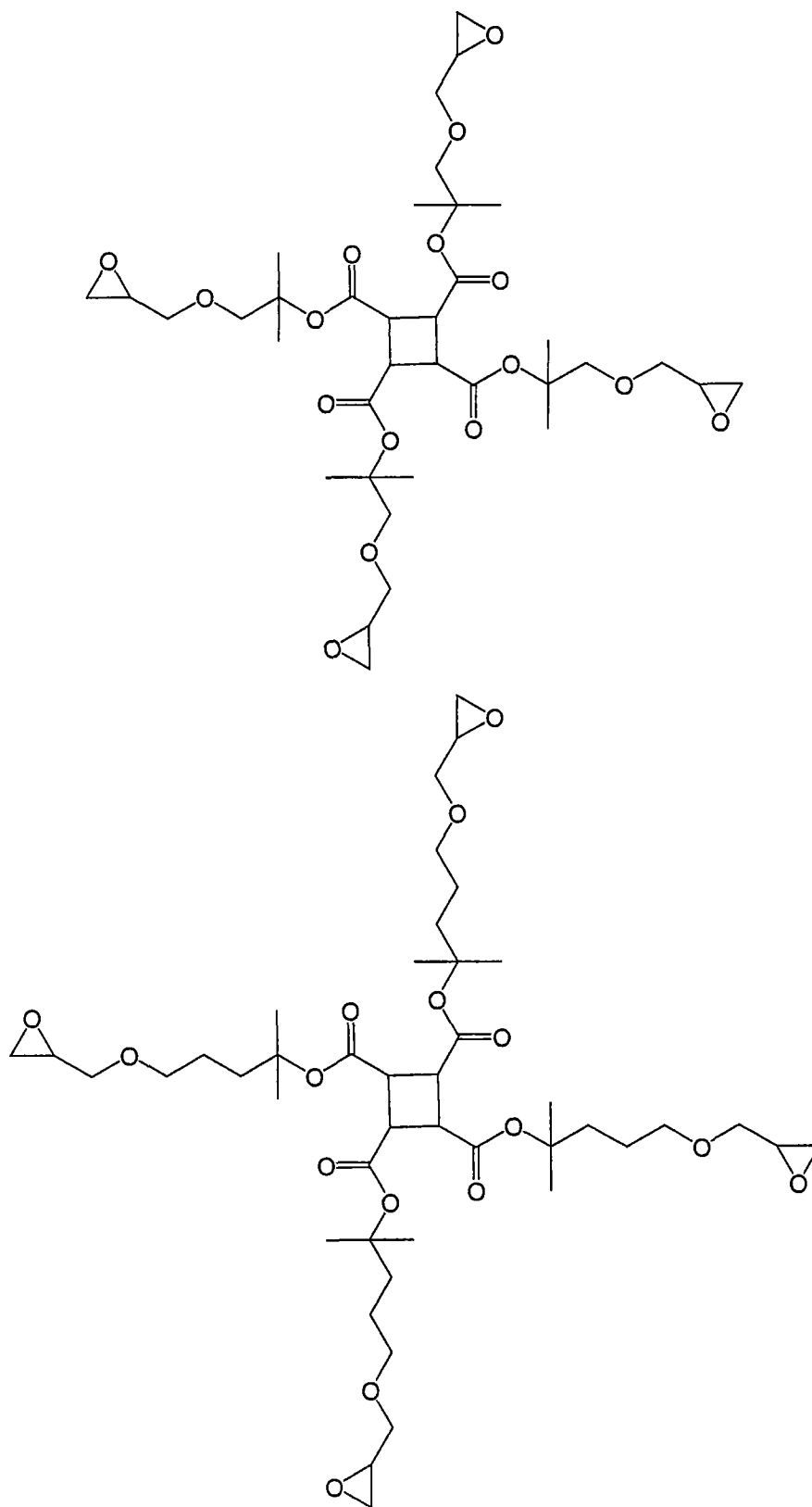
[0185] [化学式 35]

[0186]



[0187] [化学式 36]

[0188]

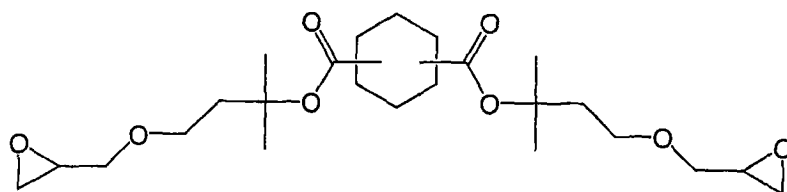


[0189] 特别优选的通式 (II) 的聚环氧化合物的具体例子包括下式 1 ~ 5 表示的化合物：

[0190] 式 1

[0191] [化学式 37]

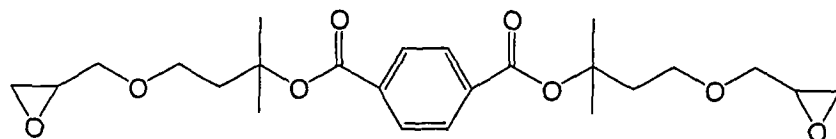
[0192]



[0193] 式 2

[0194] [化学式 38]

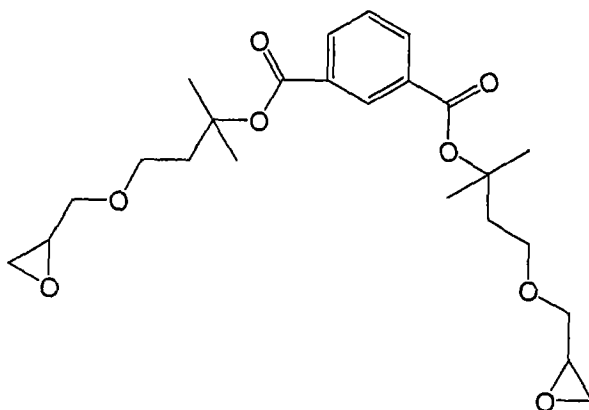
[0195]



[0196] 式 3

[0197] [化学式 39]

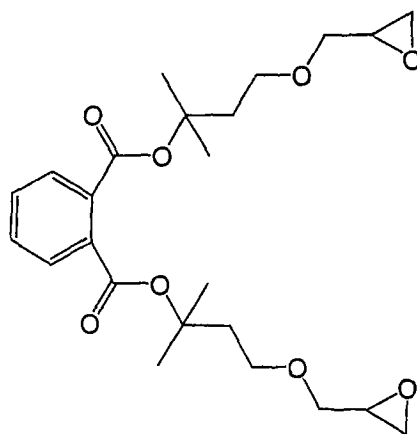
[0198]



[0199] 式 4

[0200] [化学式 40]

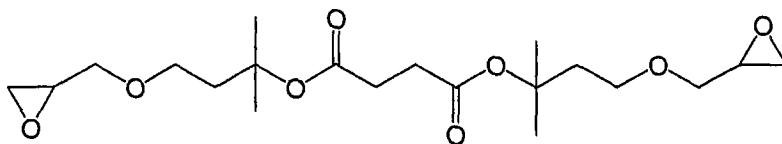
[0201]



[0202] 式 5

[0203] [化学式 41]

[0204]



[0205] 制造聚环氧化合物的方法

[0206] 制造本发明的聚环氧化合物的优选方法包括用含烯键的叔醇酯化选自以下的至少一种化合物：

[0207] (a) 每个分子中含有至少两个式 (III) 所表示的卤代甲酰基的化合物

[0208] [化学式 42]

[0209]



[0210] 其中 Y 是卤原子；(b) 聚羧酸；以及 (c) 酸酐；

[0211] 以制造含烯键和叔酯键的中间体，

[0212] 然后对所述中间体的烯键进行氧化，以制造含氧化烯基和叔酯基的化合物。

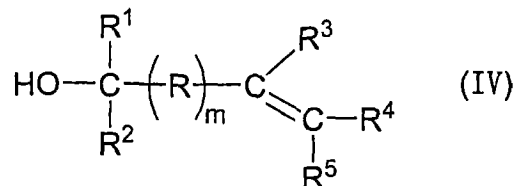
[0213] 含烯键的叔醇

[0214] 含烯键的有用叔醇没有特别限制，只要它们在每个分子中具有烯键和叔羟基。可以使用已知的醇。

[0215] 含烯键的叔醇优选是通式 (IV) 所表示的化合物

[0216] [化学式 43]

[0217]



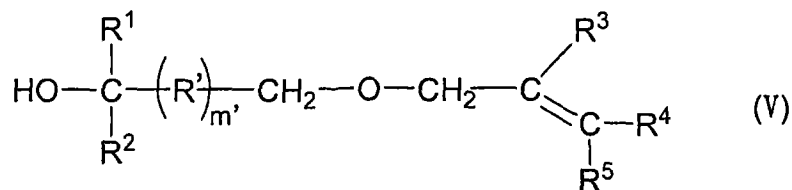
[0218] 其中 R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 m 如上文定义。

[0219] 含烯键的叔醇的具体例子包括 2- 甲基 -3- 丁烯 -2- 醇、3- 甲基 -1- 戊烯 -3- 醇、3- 甲基 -5- 己烯 -3- 醇、3- 烯丙基氧 -2- 甲基丙 -2- 醇、4- 烯丙基氧 -2- 甲基丁 -2- 醇、5- 烯丙基氧 -2- 甲基庚 -2- 醇等。

[0220] 其中 R 是含醚基团的有机基团的通式 (IV) 的含烯键的叔醇的例子包括通式 (V) 所表示的烯丙基醚化合物

[0221] [化学式 44]

[0222]



[0223] 其中 m' 是 0 或 1 的整数，R' 是 C₁₋₂₂ 二价有机基团，R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 如上文定义。

[0224] 这种烯丙基醚化合物可以通过在碱性条件下使含有伯羟基和叔羟基的化合物与卤代甲基烯丙基或卤代烯丙基化合物反应而进行制造。反应后，使用水系溶剂和非水系溶

剂通过液-液萃取法萃取反应产物,以萃取水系溶剂相中的未反应原料和萃取非水系溶剂相中的所需烯丙基醚化合物,从而高纯度、高产率地得到所需化合物。

[0225] R'所表示的 C_{1-22} 二价有机基团指含有 1 ~ 22 个碳原子的 R 所表示的 C_{1-24} 二价有机基团类别的有机基团。

[0226] 为制造这种烯丙基醚化合物,含有伯羟基和叔羟基的化合物与卤代甲基烯丙基或卤代烯丙基化合物的反应比优选使得相对于每当量前者化合物的伯羟基,使用 0.5 ~ 5 当量的后者化合物。

[0227] 为确立碱性条件,可以使用金属氢氧化物、金属氢化物等。金属氢氧化物的例子包括碱金属如钠、钾、锂等的氢氧化物;以及碱土金属如钙、镁等的氢氧化物。金属氢化物的例子包括碱金属如钠、钾、锂等的氢化物;以及碱土金属如钙、镁等的氢化物;氢化锑、氢化硅等。

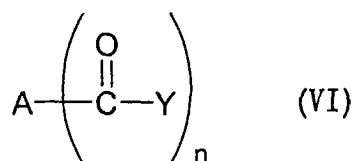
[0228] 含有烯键和叔酯的中间体

[0229] 可以通过酯化所述含烯键的叔醇和选自以下的至少一种化合物来制造含烯键和叔酯的中间体:(a) 含至少 2 个通式 (III) 的卤代甲酰基的化合物,(b) 聚羧酸,和 (c) 酸酐。

[0230] 含卤代甲酰基的化合物的例子包括通式 (VI) 所表示的那些:

[0231] [化学式 45]

[0232]



[0233] 其中 A, n 和 Y 如上文定义。

[0234] 在通式 (VI) 所表示的含卤代甲酰基的化合物中,芳族化合物的具体例子包括对苯二甲酸二氯化物、间苯二甲酸二氯化物、邻苯二甲酸二氯化物、联苯基二羧酸二氯化物、萘二羧酸二氯化物、均苯三酸三氯化物等。

[0235] 在通式 (VI) 所表示的含卤代甲酰基的化合物中,脂族化合物的具体例子包括丙烷三羧酸三氯化物、丁烷三羧酸三氯化物、戊烷三羧酸三氯化物、丙二酸二氯化物、琥珀酸二氯化物、戊二酸二氯化物、己二酸二氯化物、二甲基丙二酸二氯化物等。

[0236] 在通式 (VI) 所表示的含卤代甲酰基的化合物中,脂环族化合物的具体例子包括环丙烷三羧酸三氯化物、环丁烷四羧酸四氯化物、环戊烷三羧酸三氯化物、环戊烷四羧酸四氯化物、环己烷三羧酸三氯化物、环己烷四羧酸四氯化物、四氢呋喃四羧酸四氯化物、环戊烷二羧酸二氯化物、环丁烷二羧酸二氯化物、环己烷二羧酸二氯化物、四氢呋喃二羧酸二氯化物等。

[0237] 尽管上面仅提及氯化物作为通式 (VI) 的含卤代甲酰基的化合物的例子,但也可以使用溴化物、碘化物和氟化物。

[0238] 可以使用酯化催化剂进行酯化反应。酯化催化剂的例子包括有机碱和无机碱。具体例子包括有机碱如吡啶、二甲基氨基吡啶、三乙胺、三丙胺、N, N-二异丙基乙基胺、三丁基胺、三辛基胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N, N-二甲基苯胺、N, N-二乙基苯胺;以及无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾

等。

[0239] 可以使用有机溶剂进行酯化反应。其具体例子包括直链烷烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷等；通过用烷基如甲基、二甲基、三甲基、乙基、二乙基、三乙基、丙基、二丙基、三丙基、丁基等取代该直链烷烃得到的支链烷烃；该直链或支链烷烃的单烯烃、二烯烃和三烯烃的烯烃；环烷烃如环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、二环丙基甲烷、二环戊基、二环己基、降冰片烯等；通过用烷基如甲基、二甲基、三甲基、乙基、二乙基、三乙基、丙基、二丙基、三丙基、丁基等取代该环烷烃得到的支链环烷烃；该环烷烃或支链环烷烃的单烯烃、二烯烃和三烯烃的烯烃；芳族烃如苯、甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯、戊基苯、苯基己烷、苯基庚烷、苯基辛烷、苯基壬烷、苯基癸烷、苯基十一烷、苯基十二烷、环丙基苯基甲烷、环己基苯、二苯基甲烷、二甲苯、乙基甲苯、二乙基苯、二丙基苯、二丁基苯、甲苯基甲烷、甲苯基乙烷、三甲基苯、四甲基苯、三乙基苯、三丙基苯等；以及卤代溶剂如氯仿、二氯甲烷等。此类有机溶剂可以单独使用，或者两种或多种组合使用。有用溶剂的其他例子包括市售工业溶剂如石油醚、石油汽油、汽油等。

[0240] 可以通过在有机溶剂中溶解含烯键的叔醇和含卤代甲酰基的化合物，然后滴加上述酯化催化剂的有机溶剂溶液，并进行反应，从而制造含烯键和叔酯的中间体。

[0241] 含烯键的叔醇与含卤代甲酰基的化合物的反应比优选使得相对于 每摩尔的后者化合物，使用约 2 ~ 约 20 摩尔，更优选约 2 ~ 约 10 摩尔的前者叔醇。有机溶剂的量优选使得含烯键的叔醇和含卤代甲酰基的化合物的总浓度为约 5 ~ 约 80wt. %，更优选约 10 ~ 约 50wt. %。当含烯键的叔醇化合物的量小于 2 摩尔，或者叔醇化合物和含卤代甲酰基的化合物的总浓度不在 5 ~ 80wt. % 范围时，产率和反应效率下降。

[0242] 相对于每摩尔含卤代甲酰基的化合物，酯化催化剂的量优选约 0.005 ~ 约 5 摩尔，更优选约 0.01 ~ 约 3 摩尔。酯化催化剂的有机溶剂溶液优选具有的酯化催化剂浓度约 1 ~ 约 95wt. %，更优选约 2 ~ 约 50wt. %。当酯化催化剂的量小于 0.005 摩尔或酯化催化剂浓度小于 1wt. % 时，产率和反应效率下降。

[0243] 反应温度优选约 -78°C ~ 约 150°C，更优选约 0°C ~ 约 100°C。优选在搅拌下经约 0.1 ~ 约 3 小时，更优选经约 0.2 ~ 约 1.5 小时滴加酯化催化剂的有机溶剂溶液。当反应温度小于 -78°C 时，反应需要更多时间，反应效率下降。当反应温度大于 150°C 时，含烯键的叔醇化合物开始聚合，倾向于导致低产率。当经过小于 0.1 小时加入酯化催化剂溶液时，反应过于剧烈，难于控制温度，从而导致低产率。当历经大于 3 小时的时间滴加酯化催化剂溶液时，产率不会增加。滴加后，进一步搅拌混合物，以使其成熟。通常优选成熟时间为 1 个月或更少，更优选不大于 3 周。

[0244] 含卤代甲酰基的化合物和含烯键的叔醇化合物可以在酯化催化剂存在下反应，例如通过以下方法：

[0245] (i) 如上提及的方法，包括将酯化催化剂的有机溶剂溶液滴加到含卤代甲酰基的化合物和含烯键的叔醇化合物的有机溶剂溶液中，并进行反应。

[0246] (ii) 一种方法，包括将含烯键的叔醇和酯化催化剂的有机溶剂溶液滴加到含卤代甲酰基的化合物的溶液中，并进行反应。

[0247] (iii) 一种方法，包括将含卤代甲酰基的化合物和含烯键的叔醇的 有机溶剂溶液

滴加到酯化催化剂的有机溶剂溶液中,并进行反应。

[0248] (iv) 一种方法,包括将含卤代甲酰基的化合物的有机溶剂溶液加到酯化催化剂和含烯键的叔醇的有机溶剂溶液中,并进行反应。

[0249] 可将每个分子中含至少 2 个羧基的化合物用作聚羧酸 (b)。具体例子包括芳族二羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸、联苯基二羧酸等;脂族二羧酸如琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸、1,4- 环己烷二羧酸等;至少三官能的(或者三或多官能的)芳族聚羧酸如偏苯三酸、均苯四酸,二苯甲酮四羧酸等;以及至少三官能的(或者三或多官能的)脂族聚羧酸如丁烷四羧酸等。

[0250] 可将每个分子中含至少 1 个酸酐的化合物用作酸酐 (c)。具体例子包括马来酸酐、十二烯基琥珀酸酐、氯菌酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、环戊烷四羧酸二酐、六氢邻苯二甲酸酐、内次甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐等。

[0251] 可以通过用含烯键的叔醇的叔羟基酯化聚羧酸 (b) 的羧基,来制造含烯键和叔酯键的中间体。可以通过酸酐 (c) 的酸酐基团与含烯键的叔醇的叔羟基的加成反应,来制造含烯键和叔酯键的中间体。

[0252] 含烯键的叔醇化合物与聚羧酸或酸酐的反应可以按已知酯化反应进行。在需要时,上述酯化催化剂可用于进行反应。含烯键的叔醇与聚羧酸或酸酐的反应比为,相对于每摩尔聚羧酸或酸酐,优选使用约 2 ~ 约 20 摩尔,更优选约 2 ~ 约 10 摩尔的含烯键的叔醇。

[0253] 在含烯键的叔醇与选自以下的至少一种化合物反应之后:含卤代甲酰基的化合物 (a),聚羧酸 (b),和酸酐 (c),可以通过已知方法进行纯化,如水洗、蒸馏、硅胶柱色谱等。纯化方法的具体例子包括:包含水洗除去盐酸盐,然后蒸馏纯化所需产物的方法;包含直接蒸馏而未进行水洗的方法;由水洗和蒸馏掉溶剂组成的方法;等等。由于得到的化合物含有易于受热开裂的叔酯键,使用薄膜蒸馏装置进行纯化是有效的,其能够在降低累积热并由此抑制热开裂的同时进行蒸馏。

[0254] 可以使用已知的装置和方法进行薄膜蒸馏。优选在以下条件下进行薄膜蒸馏:温度约 100℃ ~ 约 200℃,压力约 0.01torr ~ 约 10torr。在需要时,可以进行一次以上的薄膜蒸馏。

[0255] 含烯键和叔酯的中间体的氧化

[0256] 通过对中间体的烯键进行氧化(环氧化),形成氧化烯基如缩水甘油基、甲基缩水甘油基等,可以得到本发明的终产物聚环氧化合物。

[0257] 通过在有机溶剂中溶解中间体,然后在约 0℃ ~ 约 40℃ 的温度下加入过氧化物氧化剂,在约室温下进行反应约 8 ~ 约 24 小时,从而可进行氧化(环氧化)。

[0258] 有用的过氧化物氧化剂的例子包括间氯过苯甲酸、过乙酸、过氧化氢等。当氧化剂提供 1 个氧原子时,相对于每摩尔中间体,氧化剂的用量优选约 1.5 ~ 约 20 摩尔,更优选约 2 ~ 5 摩尔。

[0259] 此类有机溶剂的优选例子包括卤代溶剂如二氯甲烷等;以及芳族烃溶剂如己烷、甲苯等。二氯甲烷是特别优选的。

[0260] 还可以使用二甲基二氧硅烷作为氧化剂环氧化烯键(参见 Chem. Mater. 1998, 10, 3724)。

[0261] 本发明的聚环氧化合物可以例如用作涂料组合物、油墨组合物、粘合剂组合物、成型体、复合材料等的环氧树脂成分。成型体的例子包括汽车外部部件、电子部件等。

[0262] 当本发明的环氧化合物例如用于上述目的作为环氧树脂成分、并且通过加热对得到的组合物进行硬化时,通过在高于硬化温度的温度下后加热硬化物,使来自硬化物中的环氧化合物的叔酯键受热开裂,从而交联结构开裂,这样能够除去硬化物。

[0263] 本发明的聚环氧化合物用作硬化组合物的成分,该组合物还含有具有能够与环氧基反应的官能团的树脂,能够与环氧基反应的硬化剂等。本发明的环氧化合物特别优选用作下面(1)和(2)所示的热固性树脂组合物的环氧树脂成分:

[0264] (1) 热固性树脂组合物 I,包括含羧基和/或羟基苯基的树脂和本发明的环氧化合物;以及

[0265] (2) 热固性树脂组合物 II,含有本发明的聚环氧化合物和环氧硬化剂。

[0266] 下面说明这些热固性树脂组合物。

[0267] 热固性树脂组合物 I

[0268] 本发明的热固性树脂组合物 I 含有含羧基和/或羟基苯基的树脂(A)和本发明的上述聚环氧化合物(B)。

[0269] 含羧基和/或羟基苯基的树脂(A)

[0270] 含羧基和/或羟基苯基的树脂(A)的优选例子包括含羧基的树脂(a),其重均分子量为约500~约100,000,玻璃态转变点为约0℃~约200℃,以及酸值为约5~约700mgKOH/g;含羟基苯基的树脂(b),其重均分子量为约500~约100,000,玻璃态转变点为约0℃~约200℃,以及羟基值为约5~约600mgKOH/g;以及含羧基和羟基苯基的树脂(c),其重均分子量为约500~约100,000,酸值为约5~约700mgKOH/g,玻璃态转变点为约0℃~约200℃,以及羟基值为约5~约600mgKOH/g。

[0271] 含羧基的树脂(a)

[0272] 树脂(a)含有羧基并能够形成涂膜。用作树脂(a)的化合物的例子包括含羧基的聚合性不饱和单体的均聚物;含羧基的聚合性不饱和单体与其他可共聚性不饱和单体的共聚物;含羧基的聚酯树脂,含羧基的聚氨酯树脂等。

[0273] 含羧基的聚合性不饱和单体的均聚物以及含羧基的聚合性不饱和单体与其他可共聚性不饱和单体的共聚物,可以通过使各指定单体进行已知的自由基聚合反应来制备。

[0274] 含羧基的聚合性不饱和单体的例子包括丙烯酸,甲基丙烯酸,巴豆酸,衣康酸等。可与此类含羧基的聚合性不饱和单体共聚的其他单体的例子包括(甲基)丙烯酸的C₁₋₁₂烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯等;(甲基)丙烯酸的C₂₋₆羟基烷基酯,如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等;乙烯基芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等;乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等。这些单体可以单独使用,或者两种或多种组合使用。

[0275] 含羧基的聚酯树脂在分子链中或在分子末端含有羧基,可以使用例如多元酸和多元醇作为主要材料进行已知的酯化反应而制备得到。

[0276] 有用的多元酸的例子包括二羧酸和其酸酐,如 对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、1,4-萘酚酸、联苯甲酸、4,4'-氧基苯甲酸、二甘醇酸、2,5-萘二羧酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、2,5-降冰片烯二羧酸、草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、草酸、己二酸、十二烷二羧酸、壬二酸、癸二酸、1,3-环己基二羧酸等;含有约 1~约 4 个碳原子的此类二羧酸的烷基酯;等等。这些酸可以单独使用,或者两种或多种组合使用。其他例子包括三或多官能羧酸,如偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯四酸、均苯四酸酐、丁烷四羧酸等。此外,还可以少量使用不饱和二羧酸如马来酸酐、马来酸、衣康酸酐、富马酸、和其酯。

[0277] 多元醇的例子包括二醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚丁二醇、双酚 A、氢化的双酚 A 等。这种多元醇可以单独使用,或者两种或多种组合使用。有用的多元醇的其他例子包括三或多官能醇如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇等。有用的多元醇的其他例子包括羟甲基丁酸、二羟甲基丙酸、三环癸烷二甲醇等。

[0278] 除了这些多元酸和多元醇之外,一元酸如叔丁基苯甲酸、苯甲酸等可以用作分子量调节剂。

[0279] 含羧基的聚氨酯树脂在分子链中或在分子末端含有羧基,可以例如通过使多异氰酸酯化合物、含羧基的多元醇、和此类含羧基的多元醇之外的多元醇进行已知的氨基甲酸酯化反应而制备得到。

[0280] 这种多异氰酸酯化合物的例子包括二异氰酸酯化合物,例如脂族二异氰酸酯化合物,如六亚甲基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯等;脂环族二异氰酸酯化合物,如异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4-二异氰酸酯、甲基环己烷-2,6-二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯等;以及芳族二异氰酸酯化合物,如亚二甲苯基二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合苯基)砜、异亚丙基双(4-苯基异氰酸酯)等;以及含三个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物,例如三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合苯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。这些化合物可以单独使用,或者两种或多种组合使用。

[0281] 此类含羧基的多元醇的例子包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基戊酸、酒石酸、1,2-羟基硬脂酸、对羟基苯甲酸、水杨酸、苹果酸、乳酸、羟基乙酸、2,2-二甲基-3-羟

基丙酸等。这些多元醇可以单独使用,或者两种或多种组合使用。

[0282] 含羧基的多元醇之外的多元醇的例子包括二醇类,如乙二醇、丙二醇、分子量 6,000 或更小的聚乙二醇、分子量 6,000 或更小的聚丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、2,3-二甲基丙二醇、丁二醇、3-甲基-4,3-戊二醇、3-甲基-4,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、羟基新戊酸新戊二醇酯、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、聚己内酯、氢化的双酚 A、氢化的双酚 F、氢化的双酚 A 的环氧烷加成物、氢化的双酚 F 的环氧烷加成物;二元醇,例如聚酯二醇如双(羟基乙基)对苯二甲酸酯等,至少三元醇如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、二甘油、三甘油、1,2,6-己烷三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇等。这些多元醇可以单独使用,或者两种或多种组合使用。

[0283] 含羧基的树脂 (a) 优选重均分子量为约 500 ~ 约 100,000,更优选约 1,000 ~ 约 90,000。按树脂的酸值计算,树脂 (a) 的羧基含量优选约 5 ~ 约 700mgKOH/g。当羧基含量小于 5mg KOH/g 时,硬化涂膜交联度不足。当羧基含量大于 700mgKOH/g 时,涂料组合物倾向于具有低贮存稳定性。因此,树脂 (a) 优选其酸值为约 10 ~ 约 600mgKOH/g。

[0284] 树脂 (a) 优选其玻璃态转变温度 (T_g) 约 0 ~ 约 200°C。当 T_g 小于 0°C 时,涂膜变得有粘性,异物、灰尘等易于粘附,从而难于处理。当 T_g 大于 200°C 时,硬化涂膜变脆。因此, T_g 优选为约 5°C ~ 约 200°C。

[0285] 含羟基苯基的树脂 (b)

[0286] 树脂 (b) 含有羟基苯基并能够形成涂膜。用作树脂 (b) 的化合物的例子包括酚化合物和羰基化合物的缩合物;含羟基的乙烯基芳族化合物的均聚物;含羟基的乙烯基芳族化合物和可与其共聚的其他不饱和单体的共聚物;等等。

[0287] 通过已知的缩合反应可以制备酚化合物/羰基化合物缩合物。当使用碱催化剂使酚化合物和羰基化合物进行缩合反应时,经常得到甲阶酚醛树脂。当使用酸催化剂进行缩合时,经常得到酚醛清漆树脂。随缩合进行酚醛树脂其分子量增大。缩合经常进行约 1 ~ 约 24 小时,以提供重均分子量为约 500 ~ 约 100,000 的酚醛树脂。

[0288] 此类酚化合物的例子包括单官能或多官能的酚化合物、烷基酚化合物等。羰基化合物的例子包括甲醛、丙酮等。

[0289] 单官能或多官能的酚化合物的例子包括在苯环上含有 1 ~ 3 个羟基的化合物,如苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、3,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、儿茶酚、间苯二酚、联苯三酚、双酚 A 等。烷基酚化合物的例子包括烷基部分含有 1 ~ 10 个碳原子,优选 1 ~ 4 个碳原子的烷基酚化合物,如对异丙基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚、对叔辛基苯酚等。

[0290] 此类含羟基的乙烯基芳族化合物的均聚物、以及此类含羟基的乙烯基芳族化合物和可与其共聚的其他单体的共聚物,可以通过使各指定单体进行已知的自由基聚合反应来制备。

[0291] 含羟基的乙烯基芳族化合物的例子包括对羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、邻羟基苯乙烯、3-甲氧基-4-羟基苯乙烯、3,5-二溴-4-羟基苯乙烯等。可与此类含羟基的乙烯基芳族化合物共聚的其他单体的例子包括(甲基)丙烯酸的 C_{1-12} 烷基酯,如(甲基)丙烯酸

甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯等；(甲基)丙烯酸的 C_{2-6} 羟基烷基酯，如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等；乙烯基芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等；乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等。这些单体可以单独使用，或者两种或多种组合使用。

[0292] 含羟基的乙烯基芳族化合物的均聚物、以及含羟基的乙烯基芳族化合物和可与其共聚的其他单体的共聚物，优选重均分子量为约 500 ~ 约 100,000，更优选约 1,000 ~ 约 80,000。

[0293] 按树脂的羟基值计算，树脂 (b) 的羟基苯基含量约 5 ~ 约 600mgKOH/g。当羟基苯基含量小于 5mgKOH/g 时，涂膜交联度不足。当羟基苯基含量大于 600mgKOH/g 时，交联膜变脆。因此，树脂 (b) 优选其羟基值为约 10 ~ 约 550mgKOH/g。

[0294] 树脂 (b) 优选其玻璃态转变温度 (T_g) 约 0℃ ~ 约 200℃。当 T_g 小于 0℃ 时，涂膜变得有粘性，异物、灰尘等易于粘附，从而难于处理。当 T_g 大于 200℃ 时，硬化涂膜变脆。因此， T_g 优选为约 5 ~ 约 200℃。

[0295] 含羧基和羟基苯基的树脂 (c)

[0296] 树脂 (c) 含有羧基和羟基苯基并能够形成涂膜。

[0297] 可用作树脂 (c) 的化合物的例子包括含羟基的乙烯基芳族化合物和含羧基的聚合性不饱和单体的共聚物；含羟基的乙烯基芳族化合物，含羧基的聚合性不饱和单体，和可与其共聚的其他单体的共聚物；以及通过使酚羧酸或酚羧酸和酚的混合物与甲醛缩合而得到的聚合物。

[0298] 此类含羟基的乙烯基芳族化合物和含羧基的聚合性不饱和单体的共聚物，以及此类含羟基的乙烯基芳族化合物、含羧基的聚合性不饱和单体、和可与其共聚的其他单体的共聚物，可以通过使各指定单体进行已知的自由基聚合反应来制备。

[0299] 此类含羟基的乙烯基芳族化合物的例子包括对羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、邻羟基苯乙烯、3-甲氧基-4-羟基苯乙烯、3,5-二溴-4-羟基苯乙烯等。含羧基的聚合性不饱和单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸等。可与其共聚的其他单体的例子包括(甲基)丙烯酸的 C_{1-12} 烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯等；(甲基)丙烯酸的 C_{2-6} 羟基烷基酯，如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等；乙烯基芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等；乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等。这些单体可以单独使用，或者两种或多种组合使用。

[0300] 通过使酚羧酸或酚羧酸和酚的混合物与甲醛缩合而得到的聚合物可以通过已知的缩合反应进行制备。酚羧酸的例子包括羟基苯甲酸、没食子酸、间苯二酚酸等。酚的例子包括苯酚、单-或二- C_{1-18} 烷基苯酚、单-或二- C_{1-18} 烷基苯酚、间苯二酚、儿茶酚等。

[0301] 树脂 (c) 优选重均分子量为约 500 ~ 约 100,000。按树脂的酸值计算，树脂 (c) 的羧基含量优选约 5 ~ 约 700mg KOH/g。按树脂的羟基值计算，树脂 (c) 的羟基苯基含量优选

约 5 ~ 约 600mg KOH/g。当羧基含量小于 5mg KOH/g 时,涂膜交联度不足。当羧基含量大于 700mgKOH 时,涂料组合物倾向于贮存稳定性下降。当羟基苯基含量小于 5mg KOH/g 时,涂膜交联度不足。当羟基含量大于 600mgKOH 时,涂料组合物倾向于贮存稳定性下降。因此,树脂 (c) 优选其酸值为约 10 ~ 约 600mgKOH/g,羟基值为约 10 ~ 约 550mgKOH/g。

[0302] 树脂 (c) 优选其玻璃态转变温度 (T_g) 约 0℃ ~ 约 200℃。当 T_g 小于 0℃ 时,涂膜变得有粘性,异物、灰尘等易于粘附,从而难于处理。当 T_g 大于 200℃ 时,硬化涂膜变脆。因此, T_g 优选为约 5℃ ~ 约 200℃。

[0303] 制备热固性树脂组合物 I

[0304] 在热固性树脂组合物 I 中,本发明的聚环氧化合物 (B) 与含羧基和 / 或羟基苯基的树脂 (A) 的混合比优选使得相对于 100 重量份的树脂 (A) 固体含量,混合约 1 ~ 约 3,000 重量份,更优选约 1.1 ~ 约 2,500 重量份的化合物 (B)。当化合物 (B) 的量小于 1 重量份时,组合物硬化性不足。当化合物 (B) 的量大于 3,000 重量份时,在硬化涂膜中残留有未反应的环氧基,从而出现未反应的环氧化合物析出和溶出,而这是不希望。

[0305] 本发明的热固性树脂组合物 I 可以含有硬化促进剂。此类硬化促进剂的例子包括阳离子部分变化的各种季铵盐。例如四烷基铵盐、三烷基芳烷基铵盐等易于得到并用作季铵盐。还可以使用吡啶、哌啶、哌嗪、吗啉等含氮杂环化合物的季铵盐。具体例子包括四丁基铵、四甲基铵、四乙基铵、三甲基苄基铵、四丙基铵、四己基铵、四辛基铵、十四烷基铵、四 - 十六烷基铵、三乙基己基铵、2- 羟基乙基三甲基铵 (胆碱)、甲基三辛基铵、十六烷基三甲基铵、2- 氯乙基三甲基铵、甲基吡啶鎓等。

[0306] 这种季铵盐的相反阴离子可以是选自能够与所述阳离子部分形成稳定盐的那些。相反阴离子的例子包括卤离子、羧酸根离子、磺酸根离子、硫酸根离子、磷酸根离子等。其具体例子包括乙酸根、月桂酸根、羟乙酸根、苯甲酸根、水杨酸根、马来酸根、邻苯二甲酸根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、十二烷基苯磺酸根、三氟甲基磺酸根、硝酸根、硫酸根、甲基硫酸根、磷酸根、二 - 叔丁基磷酸根等。

[0307] 季铵盐之外的硬化促进剂的例子包括咪唑化合物如 2- 甲基咪唑、2,4- 二甲基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、2- 苯基咪唑、2- 苯基 -4- 甲基咪唑、2- 十七烷基咪唑等;叔胺化合物如三乙胺、苄基二甲基胺、 α - 甲基苄基二甲基胺、2- (二甲基氨基甲基) 苯酚、2,4,6- 三 (二甲基氨基甲基) 苯酚、1,8- 二氮杂双环 (5,4,0) 十一烯 -7 等;有机金属化合物如四甲醇锆、四丙醇锆、四 (乙酰丙酮合) 锆、三 (乙酰丙酮合) 铝等;有机磷化合物如三苯基膦、三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三 (对甲基苯基) 膦、三 (壬基苯基) 膦等。

[0308] 这些硬化促进剂可以单独使用,或者两种或多种组合使用。相对于含羧基和 / 或羟基苯基的树脂 (A) 和聚环氧化合物 (B) 的总固体含量,硬化促进剂的量优选约 0.1 ~ 约 10wt. %。

[0309] 在需要时,本发明的热固性树脂组合物 I 可以含有颜料如着色颜料,光泽颜料,体质颜料等;无机填料;等等。

[0310] 着色颜料的例子包括无机颜料如二氧化钛、氧化铁、碳黑等;以及有机颜料如酞菁蓝、喹吖啶酮红、二萘嵌苯红、酞菁绿等。发光颜料的例子包括铝片、云母片、着色云母片等。体质颜料的例子包括硫酸钡、碳酸钙、滑石、粘土等。

[0311] 无机填料的例子包括增强二氧化硅、氧化铝、氮化硅、氮化铝、二氧化硅涂布的氮

化铝、氮化硼等。

[0312] 可以根据已知的方法通过混合上述成分来制备本发明的热固性树脂组合物 I。当所用的树脂成分是有溶剂溶液、乳液等形式时,这些成分可以按原样混合。当使用颜料时,可以使用糊状物形式的颜料,所述糊状物通过将颜料与分散树脂混合而形成。在需要时,在混合各成分时可以加入有机溶剂、水或其混合物。

[0313] 本发明的热固性树脂组合物 I 中使用的有机溶剂的例子包括芳族溶剂如甲苯、二甲苯等;酯溶剂如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲基溶纤剂、乙酸溶纤剂、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等;醚溶剂如二噁烷、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚等;以及酮溶剂如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等。这些有机溶剂可以单独使用,或者两种或多种混合使用。

[0314] 本发明的热固性树脂组合物 I 可以是有机溶剂基树脂组合物或水性树脂组合物。通常优选树脂组合物的固体含量约 20 ~ 约 80wt. %。

[0315] 热固性树脂组合物 II

[0316] 热固性树脂组合物 II 包括聚环氧化合物 (B) 作为环氧树脂成分并进一步含有硬化剂 (C)。

[0317] 硬化剂 (C)

[0318] 硬化剂 (C) 用于硬化聚环氧化合物 (B)。优选用作硬化剂 (C) 的化合物的例子包括酸酐、聚羧酸、多酚化合物、含氮化合物、阳离子聚合催化剂、含硫化合物等。这些硬化剂可以单独使用,或者两种或多种混合使用。下面说明优选的硬化剂的具体例子。

[0319] (1) 酸酐

[0320] 有用的酸酐的例子包括四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、氢化的甲基降冰片烯二酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基环己烷四羧酸二酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、十二烯基琥珀酸酐、乙二醇偏苯三酸酐、氯菌酸酐等。

[0321] (2) 聚羧酸化合物

[0322] 有用的聚羧酸化合物的例子包括芳族多元酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-联苯基二羧酸、2,6-萘二羧酸、四氯邻苯二甲酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸等;饱和或不饱和脂族多元酸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、辛二酸、庚二酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴西基酸、柠康酸等;以及脂环族多元酸如六氢邻苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、六氢偏苯三酸、甲基六氢邻苯二甲酸、甲基六氢对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢间苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、内次甲基四氢邻苯二甲酸、甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸、六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸等。用作多元酸成分的化合物的其他例子包括此类多元酸的成酯反应性衍生物,例如 C₁₋₆ 低级烷基酯如多元酸的二甲基酯。

[0323] 组合物 I 的含羧基和羟基苯基的树脂以及含羧基的树脂不包括在热固性树脂组合物 II 中用作硬化剂的聚羧酸的例子中;然而,上述树脂之外任何含羧基的树脂都可以用作硬化剂。

[0324] (3) 多酚化合物

[0325] 多酚化合物的例子包括使羰基化合物与单取代的酚衍生物如间苯二酚、双酚、苯

酚、甲酚等缩合的产物。双酚的例子包括双酚 A、双酚 B、双酚 F 等。

[0326] 组合物 I 的含羧基和羟基苯基的树脂以及含羟基苯基的树脂不包括在热固性树脂组合物 II 中用作硬化剂的多酚化合物的例子中；然而，上述树脂之外任何多酚树脂都可以用作硬化剂。

[0327] (4) 含氮化合物

[0328] 含氮化合物的例子包括胺化合物、酰胺化合物、咪唑化合物等。

[0329] (i) 胺化合物

[0330] 胺化合物的例子包括芳族胺化合物、脂族胺化合物、脂环族胺化合物、改性的胺化合物等。

[0331] 芳族胺化合物的例子包括间二甲苯二胺，二氨基二苯基甲烷，二氨基二苯基砵，间苯二胺，苄二胺，间苯二胺，p, p' - 氨基二苯基甲烷，二氨基二苯基砵，苄基二甲基胺等。

[0332] 脂族胺化合物的例子包括乙二胺、二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺、二乙基氨基丙基胺、戊烷二胺、氨基乙基哌嗪等。

[0333] 脂环族胺化合物的例子包括异佛尔酮二胺、N- 二甲基环己基胺、1,3- 双(氨基甲基) 环己烷、4,4' - 二氨基二环己基甲烷等。

[0334] 改性的胺化合物的例子包括单环氧化合物如丁基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚等与脂族多胺如乙二胺等的加成物；脂族多胺如乙二胺等与环氧乙烷的加成物；通过用丙烯腈对脂族多胺如乙二胺进行氰基乙基化形成的加成物；通过使二环氧化合物与极大过量的多胺反应，从而对每分子的环氧化合物加成 2 个多胺分子得到的胺加成物；脂肪酸二聚体与二胺的反应产物；酮亚胺、聚酰胺树脂、BF₃- 胺复合物等。

[0335] (ii) 酰胺化合物

[0336] 酰胺化合物的例子包括双氰胺、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼等。

[0337] (iii) 咪唑化合物

[0338] 咪唑化合物的例子包括咪唑、2- 乙基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑等。

[0339] (5) 阳离子聚合催化剂

[0340] 用作催化剂 (C) 的化合物的例子包括阳离子聚合催化剂。这种催化剂的例子包括芳族重氮鎓、芳族硫鎓、芳族碘鎓和金属茂化合物的路易斯酸盐。路易斯酸成分的例子包括 BF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、B(C₆H₅)₄ 等。

[0341] (6) 含硫化合物

[0342] 用作硬化剂 (C) 的含硫化合物的例子包括乙硫橡胶(多硫化物)、聚硫醇等。

[0343] 优选用作本发明硬化剂 (C) 的化合物的例子包括酸酐如六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、马来酸酐等；聚羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4' - 联苯基二羧酸等；多酚化合物如间苯二酚、双酚等；含氮化合物如胺化合物、酰胺化合物、咪唑化合物等；以及阳离子聚合催化剂如芳族重氮鎓的路易斯酸盐、芳族硫鎓的路易斯酸盐、芳族碘鎓的路易斯酸盐、金属茂化合物的路易斯酸盐等。此外，优选使用选自这些酸酐、聚羧酸和含氮化合物的两种或多种化合物的组合。

[0344] 制备热固性树脂组合物 II

[0345] 在本发明的热固性树脂组合物 II 中，相对于 100 重量份的聚环氧化合物 (B)，硬

化剂 (C) 的量优选约 0.1 ~ 约 500 重量份,更优选约 0.5 ~ 400 重量份。当硬化剂 (C) 的量小于 0.1 重量份时,在硬化物中残留有未反应的环氧基,从而可出现未反应的环氧化合物的析出和溶出。当硬化剂 (C) 的量大于 500 重量份时,组合物硬化性不足,而这是不希望的。

[0346] 在需要时,本发明的热固性树脂组合物 II 可以含有硬化促进剂。硬化促进剂的例子包括咪唑化合物、叔胺化合物、有机金属化合物、有机磷化合物等。这些化合物的具体例子包括在热固性树脂组合物 I 的硬化促进剂的例子中所述的那些。

[0347] 当热固性树脂组合物 II 含有酸酐或聚羧酸作为硬化剂 (C) 时,可以加入季铵盐作为硬化促进剂。季铵盐和其相反阴离子的例子包括在热固性树脂组合物 I 的硬化促进剂的例子中所述的那些。

[0348] 当使用这种硬化促进剂时,相对于 100 重量份的聚环氧化合物 (B),硬化促进剂的量约 0.01 ~ 约 15 重量份,更优选约 0.1 ~ 约 10 重量份。

[0349] 在需要时,本发明的热固性树脂组合物 II 可以含有颜料如着色颜料,光泽颜料,体质颜料等;无机填料;等等。这些颜料和无机填料的具体例子包括在热固性树脂组合物 I 中的各成分的例子中所述的那些。

[0350] 可以根据已知的方法通过混合上述成分来制备本发明的热固性树脂组合物 II。当所用的树脂成分是有溶剂溶液、乳液等形式时,这些成分可以按原样混合。当使用颜料时,可以使用糊状物形式的颜料,所述糊状物通过将颜料与分散树脂混合而形成。在需要时,在混合各成分时可以加入有机溶剂、水或其混合物。

[0351] 本发明的热固性树脂组合物 II 中使用的有机溶剂的具体例子包括在制备热固性树脂组合物 I 中所述的那些。

[0352] 本发明的热固性树脂组合物 II 可以是有机溶剂基树脂组合物或水性树脂组合物。通常优选树脂组合物的固体含量约 20 ~ 约 80wt. %。

[0353] 热固性树脂组合物的应用,其硬化物和除去硬化物的方法

[0354] 热固性树脂组合物 I 和 II 可以用作涂料、粘合剂、印刷油墨、成型体等的原料。

[0355] 由于热固性树脂组合物 I 和 II (下面有时简称为“热固性树脂组合物”) 可以通过在高于硬化温度的温度下后加热其硬化物来除去,所以有利的是,通过将组合物涂布到需要再循环或再利用的基材上可以用作涂布、粘合、印刷用的材料。可以使用热固性树脂组合物通过已知的方法形成涂膜、粘合膜或印刷膜。

[0356] 使用树脂组合物作为涂料组合物形成的涂膜的例子包括汽车部件等的底涂膜、中涂膜和上涂膜。使用树脂组合物作为粘合剂形成的粘合膜包括例如通过覆盖和粘合诸如汽车用品、办公设备、家电制品、建筑材料、电子产品等被粘物形成的粘合层。

[0357] 对使用本发明的热固性树脂组合物作为涂料组合物、粘合剂等涂布或粘合的基材没有特别限制,其例子包括树脂成型体、纤维、金属材料、无机材料等。

[0358] 树脂成型体的例子包括汽车外部部件,如汽车保险杠、轮帽、车体侧模等;汽车内部部件,如仪器面板、控制杆、衬垫等;电气产品,如扫除机、洗衣机、冰箱、照明器具、音频设备、空调、微波炉、扫除机、电视机、个人电脑等;各种日用品,如固定架单元、收容箱等。

[0359] 金属材料制品的例子包括汽车外部部件;电子设备,如个人电脑等;办公设备,如打印机、复印机、电话等;住宅用品,如家具、建筑材料、密封材料等;电子产品,如液晶面

板、等离子体显示器、半导体、印刷电路板、集成电路等；电池组，如可充电电池等；罐装制品；汽车车体；等等。

[0360] 被涂布或被粘合的基材材料的例子包括烯烃树脂，如聚乙烯、聚丙烯等；热塑性聚酯树脂，如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等；工程塑料，如聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚甲醛等；苯乙烯树脂，如丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物等；聚醚树脂；环氧树脂；聚氨酯树脂；ABS树脂；橡胶；合成纤维，如尼龙、聚酯纤维、丙烯酸系纤维、聚氨酯纤维、维尼纶等；天然纤维，如棉花、大麻、丝绸等；半合成纤维，如粘胶人造丝、乙酸纤维素等；天然材料，如木材、纸、皮革等；金属，如铁、钢、金、银、铜、铝、钛、锌、镁、锡等；无机材料，如玻璃、石膏、陶瓷、陶瓷等。在这些材料中，树脂和金属是优选的。

[0361] 当本发明的热固性涂料组合物用作涂料、粘合剂、油墨等组合物时，涂布基材的方法没有特别限制。有用的方法的例子包括已知的涂布方法和印刷方法，如空气喷涂、无气喷涂、旋转雾化涂布、静电涂布、帘涂、棒涂、旋涂、辊涂、帘式流动涂布、凹版印刷、凸版印刷、丝印、刷涂、浸涂、电沉积涂布等。用作涂料、粘合剂、油墨等组合物的本发明的涂料组合物优选涂布至硬化膜厚约 5 ~ 约 100 μm 。

[0362] 本发明的热固性树脂组合物优选在约 25 ~ 约 180 $^{\circ}\text{C}$ 下热硬化约 5 ~ 180 分钟。从而，本发明组合物的硬化物可以在基材上形成硬化涂膜、硬化粘合膜或硬化的印刷层。

[0363] 除去本发明硬化物的方法包括在高于热硬化温度的温度下加热通过热硬化热固性树脂组合物形成的硬化物的全部或部分，以使来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂，然后通过使用或未使用处理剂除去所述硬化物的受热部分。有机溶剂等可以用作处理剂。

[0364] 根据上述去除方法通过从被涂布的或被粘合的基材等上除去硬化物，可以使基材等容易地再循环。

[0365] 下面说明使用本发明的热固性树脂组合物作为涂料组合物在基材上形成的硬化涂膜的除去方法。

[0366] 为在再循环基材时除去硬化涂膜，可在高于硬化涂膜的热硬化温度的温度下，例如在约 180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 约 300 $^{\circ}\text{C}$ 下，进行后加热约 0.5 ~ 约 60 分钟，从而使硬化涂膜中来自聚环氧化合物 (B) 的叔酯键受热开裂并破坏交联结构，然后在用作处理剂的有机溶剂中浸渍，从而容易地除去硬化涂膜。按此方法可以容易地除去在废弃物上形成的硬化涂膜、硬化粘合膜等。

[0367] 用作处理剂的有机溶剂的例子包括常用有机溶剂。具体例子包括脂族烃，如己烷、庚烷、石油汽油、环己烷等；芳族烃如苯、二甲苯、乙基苯等；卤代烃，如二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烷、氯仿等；醇，如甲醇、乙醇、正丙醇等；醚，如乙醚、四氢呋喃等；酮，如丙酮、甲基乙基酮、环己酮等；酯，如甲酸甲酯、乙酸正丙酯等；多元醇衍生物，如乙二醇单乙基醚等；脂肪酸，如乙酸等；酚溶剂，如苯酚、甲酚、二甲苯酚等；含氮溶剂，如 N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二乙基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二乙基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-甲基己内酰胺等；含硫溶剂，如二甲基亚砷、二乙基亚砷、二甲基砷、二乙基砷等。这些有机溶剂可以单独使用，或者两种或多种组合使用。

[0368] 发明效果

[0369] 本发明实现了以下显著效果：

[0370] (1) 由于本发明的聚环氧化合物具有高反应性的氧化烯基，如甲基缩水甘油基、缩水甘油基等，因此含这种化合物的热固性树脂组合物具有优异的硬化性。特别地，含有式 (II) 聚环氧化合物的热固性树脂组合物具有优异的硬化性，因为这种化合物每个分子中含有 2 ~ 8 个氧化烯基如甲基缩水甘油基、缩水甘油基等。

[0371] (2) 由于本发明的聚环氧化合物含有具有优异热开裂性的式 (I) 叔酯基，因此硬化涂膜、即含有这种聚环氧化合物的热固性树脂组合物的硬化物，具有优异的热开裂性，并易于通过后加热除去。特别地，含有式 (II) 聚环氧化合物的热固性树脂组合物的硬化涂膜具有优异的热开裂性，因为这种化合物每个分子中含有 2 ~ 8 个叔酯基。

[0372] (3) 因此，由于本发明的热固性树脂组合物，从而在再循环基材时，通过将组合物涂布到被涂布或被粘合的基材上并加热形成的硬化涂膜等可以通过在高于硬化温度的温度下后加热而分解，并易于通过例如使用有机溶剂等除去。由于这种组合物能够从涂布的树脂废弃物、金属废弃物等通过简单方法而无需使用任何特别设备容易地除去硬化涂膜等，从而对汽车、电子设备、罐装制品等的再循环起到大贡献。

附图说明

[0373] [图 1] 图 1 是在实施例 1 中得到的聚环氧化合物的 NMR 谱。

[0374] [图 2] 图 2 是在实施例 1 中得到的聚环氧化合物的 IR 谱。

具体实施方式

[0375] 下面的制造例、实施例和比较例更详细地阐明了本发明；然而，本发明的范围不限于这些实施例。本文中所用的所有“份”和“%”均按重量计，除非另有所指。

[0376] 制造例 1

[0377] 制造 4-烯丙基氧-2-甲基-丁-2-醇

[0378] 用氮气冲洗 5 升玻璃容器，向其中放入 67.2g 氢化钠，加入 2,000ml 脱水的四氢呋喃。然后逐渐滴加 192.5g 3-甲基-1,3-丁二醇，同时观察氢的生成。滴加完后，反应混合物在室温下搅拌过夜。随后，加入 235.7g 烯丙基氯，混合物搅拌 3 天。反应完成后，使用旋转蒸发器除去用作反应溶剂的四氢呋喃。然后将 800ml 水加到反应溶液中，使残存的氢化钠失活，反应产物用 1,200ml 己烷萃取。用己烷共进行萃取三次。

[0379] 随后，有机层用无水硫酸镁干燥，并浓缩。减压 (1torr, 60℃) 蒸馏浓缩产物，得到 200g 4-烯丙基氧-2-甲基-丁-2-醇。

[0380] 制造例 2

[0381] 制造含羧基的树脂 (A-1)

[0382] 根据常规方法，使 7.8 份丙烯酸、50 份甲基丙烯酸甲酯、12.2 份丙烯酸乙酯、30 份苯氧基乙二醇丙烯酸酯（商品名“Aronix M-101”，Toagosei Co., Ltd. 产品），和作为聚合引发剂的 1 份叔丁基过氧化 2-乙基己酸酯（商品名“PERBUTYL 0”，NOF 产品）的混合物进行共聚，得到含羧基的丙烯酸树脂 (A-1)。树脂重均分子量为 60,000，酸值为 60mgKOH/g，玻璃态转变点为 44℃，固体含量为 60%。

[0383] 制造例 3

[0384] 制造含羧基和羟基苯基的树脂 (A-2)

[0385] 将 600 份邻羟基苯甲酸、900 份邻甲酚、1,145 份 30% 福尔马林、130 份去离子水和 6.5 份草酸置于烧瓶中并回流 60 分钟。加入 13.5 份 15% 盐酸并回流 40 分钟后,加入 400 份约 15℃ 的去离子水,烧瓶内容物的温度保持在约 50℃,从而析出树脂。此外,加入 400 份去离子水,在 50℃ 下洗涤树脂,然后除去水层。洗涤过程重复三次,约 120℃ 下减压干燥树脂,得到含羧基和羟基苯基的树脂 (A-2)。树脂重均分子量为约 650,酸值为 157mgKOH/g,羟基值为 303mgKOH/g,玻璃态转变点为 130℃。

[0386] 实施例 1

[0387] 制造聚环氧化合物和硬化性评价

[0388] (1) 制造含烯键和叔酯的化合物

[0389] 将 40 克对苯二甲酰氯和 400ml 二氯甲烷 (溶剂) 装入配备有搅拌器、回流冷凝管、温度计和一个滴液漏斗的 2-升烧瓶中。将 200g 4-烯丙基氧-2-甲基-丁-2-醇、40ml 吡啶、4.8g 二甲基氨基吡啶和 100ml 二氯甲烷的溶液装入滴液漏斗中。

[0390] 在室温下经 1 小时从漏斗将溶液滴加到烧瓶中。滴加完后,混合物在室温下搅拌 1 周。搅拌后,过滤除去沉淀,用 500ml 冷却的 2N 盐酸中和残余的吡啶和二甲基氨基吡啶,并通过液相分离除去。用 10wt. % 碳酸氢钠水溶液洗涤两次后,用无水硫酸镁干燥,蒸馏掉溶剂。通过在 2Pa 下使用高真空薄膜蒸馏装置 (紧凑型高真空排气系统“VPC-050”和气冷式油扩散泵“DPF-050”,ULVAC KIKO, Inc. 产品) 和 2-乙基-1-己醇作为加热的溶剂进行蒸馏,由此对蒸馏掉溶剂得到的粗产物进行纯化,从而得到 57.7g 所需的双 (3-烯丙基氧-1,1-二甲基丙基) 对苯二甲酸酯。

[0391] (2) 制造含叔酯的缩水甘油基醚化合物

[0392] 将 20 克双 (3-烯丙基氧-1,1-二甲基丙基) 对苯二甲酸酯和 50ml 二氯甲烷 (溶剂) 装入配备有搅拌器、回流冷凝管、温度计和一个滴液漏斗的 1-升烧瓶,并冷却到 5℃ 或更低。将 39g 3-氯过苯甲酸的 300ml 二氯甲烷溶液装入滴液漏斗中,并经 2 小时滴加到烧瓶中。混合物在室温下搅拌 12 小时,以完成反应。反应后,使用冰浴将反应混合物冷却到 10℃,加入硫代硫酸钠水溶液 (1N)。混合物返回到室温,再搅拌 1 小时。

[0393] 然后,加入 200ml 二氯甲烷,混合物进行液相分离。有机层 (二氯甲烷层) 用氢氧化钠水溶液 (0.5N) 洗涤,随后用氯化钠水溶液洗涤,直到有机层变成中性。用硫酸镁干燥洗涤的有机层,蒸馏除去二氯甲烷,得到 23g 双 (3-缩水甘油基丙氧基-1,1-二甲基丙基) 对苯二甲酸酯。根据液相色谱测量,这种聚环氧化合物产率为 98%,纯度为 98% 或更高。这种聚环氧化合物是无色的液体,环氧当量为 230。

[0394] (3) 使用 NMR 谱 (核磁共振谱) 和 IR 谱 (红外吸收谱) 分析上述 (2) 中得到的聚环氧化合物。所用的分析方法如下。

[0395] 1. NMR 谱

[0396] 使用 JEOL Ltd. 制造的“EX400FT-IR” (400MHz) 光谱仪得到反应产物 NMR 谱的 ^1H NMR 谱数据,其使用四甲基硅烷作为基准物质和二甲基亚砜- d_6 作为溶剂。

[0397] 2. IR 谱

[0398] 通过将反应产物涂布在溴化钾片上,并使用 JASCO Corporation 制造的傅立叶变换红外分光光度计“FT/IR-610”进行测量得到 IR 谱。

[0399] 图 1 示出了反应产物的 ^1H NMR 谱结果。在图 1 中, ^1H NMR 谱的信号如下:

[0400] δ (ppm): 8.02 (s 2H),

[0401] δ (ppm): 3.63 ~ 3.74 (m 3H),

[0402] δ (ppm): 3.33 ~ 3.78 (m 1H),

[0403] δ (ppm): 3.11 (m 1H),

[0404] δ (ppm): 2.76 (m 1H),

[0405] δ (ppm): 2.57 至 2.59 (m 1H),

[0406] δ (ppm): 2.25 (t 2H $J = 6.8$),

[0407] δ (ppm): 1.64 (s 6H)。

[0408] 图 2 示出了反应产物的 IR 谱结果。在图 2 中, 峰吸收波长如下:

[0409] 2977cm^{-1} : C-H 吸收,

[0410] 2929cm^{-1} : C-H 吸收,

[0411] 1714cm^{-1} : C=O 吸收,

[0412] 1283cm^{-1} : C-O-C 吸收,

[0413] 1119cm^{-1} : C-O-C 吸收,

[0414] 1017cm^{-1} : C-O-C 吸收

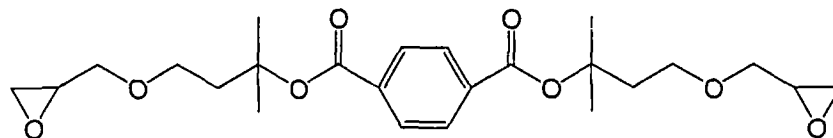
[0415] 911cm^{-1} : 环氧 C-O-C 吸收,

[0416] 843cm^{-1} : 环氧 C-O-C 吸收。

[0417] 上述分析结果证实, 通过上述反应得到的反应产物是式 2 所表示的本发明聚环氧化合物。

[0418] [化学式 46]

[0419]



[0420] (4) 硬化性评价

[0421] 将 9.4g 甲基六氢邻苯二甲酸酐和 0.1g 2-乙基-4-咪唑与 14g 得到的双(3-缩水甘油基丙氧基-1,1-二甲基丙基)对苯二甲酸酯进行混合, 得到本发明的热固性树脂组合物。将该组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 $100\mu\text{m}$ 间隙中, 并在热风干燥炉中在 160°C 下加热 30 分钟, 得到硬化涂膜。

[0422] 通过将从锡板和四氟乙烯板之间分离出的硬化涂膜在丙酮回流下溶剂萃取 2 小时, 然后基于溶剂萃取后剩余涂膜的重量变化(残膜率%)进行评价, 从而评价硬化性。残膜率%是原始的 96.5%。

[0423] 按上述相同方式制备硬化涂膜, 并在热风干燥炉中在 220°C 下后加热 10 分钟, 按上述相同方式进行溶剂萃取。残膜率%是 6%; 此结果证实, 涂膜在约 220°C 的相对低的温度下分解。

[0424] 比较例 1

[0425] 通过将 17.8g 甲基六氢邻苯二甲酸酐和 0.2g 2-乙基-4-咪唑与 20g 双酚 A 二缩水甘油基醚混合, 来制备比较用的热固性组合物。将该组合物注入锡板和四氟乙烯板之间

的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃ 下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0426] 通过将锡板和四氟乙烯板之间分离出的硬化涂膜在丙酮回流下溶剂萃取 2 小时,然后基于溶剂萃取后剩余涂膜的重量变化(残膜率%)进行评价,从而按上述相同方式评价硬化性。结果,残膜率%是 98.6%。

[0427] 按上述相同方式制备硬化涂膜,并在热风干燥炉中在 220℃ 下后加热 10 分钟,按上述相同方式进行溶剂萃取。残膜率%是 98.5%;此结果证实,经加热到约 220℃ 涂膜没有分解。

[0428] 制备热固性树脂组合物 I

[0429] 实施例 2

[0430] 将 100 份含羧基的丙烯酸树脂(A-1)、24 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、和 0.7 份四丁基溴化铵溶解在 223 份环己酮中,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0431] 使用棒涂布器将该组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在 140℃ 下加热 30 分钟,以硬化涂膜。使用浸渍在丙酮中的脱脂棉对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0432] 随后,这种硬化膜涂布的锡板在 220℃ 下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0433] 实施例 3

[0434] 将 100 份含羟基苯基的树脂(重均分子量:1,200,羟基值:519mgKOH/g)、187 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、和 2 份 2-乙基-4-咪唑溶解在 223 份环己酮中,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0435] 使用棒涂布器将该树脂组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在 140℃ 下加热 30 分钟,以硬化涂膜。对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0436] 随后,这种硬化膜涂布的锡板在 220℃ 下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0437] 实施例 4

[0438] 将 100 份含羧基和羟基苯基的树脂(A-2)、192 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、和 0.7 份四丁基溴化铵溶解在 223 份环己酮中,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0439] 使用棒涂布器将该树脂组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在 140℃ 下加热 30 分钟,以硬化涂膜。对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0440] 随后,这种硬化膜涂布的锡板在 220℃ 下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0441] 比较例 2

[0442] 将 100 份含羧基的丙烯酸树脂(A-1)、18 份双酚 A 二缩水甘油基醚、和 0.7 份四丁基溴化铵溶解在 223 份环己酮中,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0443] 使用棒涂布器将该树脂组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在 140℃ 下加热 30 分钟,以硬化涂膜。对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0444] 随后,这种硬化膜涂布的锡板在 220℃ 下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0445] 比较例 3

[0446] 将 100 份含羟基苯基的树脂(重均分子量:1,200,羟基值:519 mgKOH/g)、142 份双酚 A 二缩水甘油基醚、和 2 份 2-乙基-4-咪唑溶解在 223 份环己酮中,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0447] 使用棒涂布器将该树脂组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在

140℃下加热 30 分钟,以硬化涂膜。对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0448] 随后,这种膜涂布的锡板在 220℃下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0449] 比较例 4

[0450] 将 100 份含羧基和羟基苯基的树脂 (A-2)、102 份双酚 A 二缩水甘油基醚、和 0.7 份四丁基溴化铵溶解在 223 份环己酮中,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0451] 使用棒涂布器将该树脂组合物涂布到锡板上,涂至膜厚为 10 μm (硬化时),并在 140℃下加热 30 分钟,以硬化涂膜。对得到的硬化涂膜进行摩擦试验。

[0452] 随后,这种硬化膜涂布的锡板在 220℃下后加热 10 分钟,并进行摩擦试验。

[0453] 在实施例 2 ~ 4 和比较例 2 ~ 4 中,根据以下方法进行摩擦试验:

[0454] 摩擦试验:用丙酮浸渍的脱脂棉摩擦硬化涂膜表面,前后往复最多 30 次(即,30 次循环)。基于在涂布的表面上没有出现擦痕的最大摩擦循环次数进行评价。

[0455] 表 1 示出了摩擦试验结果。

[0456] [表 1]

[0457] 表 1

[0458]

		实施例			比较例		
		2	3	4	2	3	4
摩擦循环次数	在 140℃ 下加热 30 min 后	30	30	30	30	30	30
	在 220℃ 下后加 热 10 min 后	1	1	1	30	30	30

[0459] 制备热固性树脂组合物 II

[0460] 实施例 5

[0461] 将 100 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、67 份甲基六氢邻苯二甲酸酐、和 1 份 2-乙基-4-咪唑混合,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0462] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。通过将从锡板和四氟乙烯板之间分离出的硬化涂膜在丙酮回流下溶剂萃取 2 小时,然后基于溶剂萃取后剩余涂膜的重量变化(残膜率%)进行评价,从而评价组合物的硬化性。

[0463] 按上述相同方式制备硬化涂膜,并在热风干燥炉中在 220℃下后加热 10 分钟,然后按上述相同方式进行溶剂萃取,并基于溶剂萃取后剩余涂膜的重量变化(残膜率%)进行评价,从而评价硬化涂膜的热分解性。

[0464] 实施例 6

[0465] 将 100 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物和 30 份间二甲苯二胺混合,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0466] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0467] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0468] 实施例 7

[0469] 将 100 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、37 份对苯二甲酸、和 1 份四丁基溴化铵混合,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0470] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0471] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0472] 实施例 8

[0473] 将 100 份实施例 1 中得到的式 2 聚环氧化合物、51 份双酚 A、1 份 2-乙基-4-咪唑混合,得到本发明的热固性树脂组合物。

[0474] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0475] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0476] 比较例 5

[0477] 将 100 份双酚 A 二缩水甘油基醚、89 份甲基六氢邻苯二甲酸酐、和 1 份 2-乙基-4-咪唑混合,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0478] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0479] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0480] 比较例 6

[0481] 将 100 份双酚 A 二缩水甘油基醚和 40 份间二甲苯二胺混合,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0482] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 120℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0483] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0484] 比较例 7

[0485] 将 100 份双酚 A 二缩水甘油基醚、49 份对苯二甲酸、和 2 份四丁基溴化铵混合,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0486] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0487] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

[0488] 比较例 8

[0489] 将 100 份双酚 A 二缩水甘油基醚、67 份双酚 A、和 1 份 2-乙基-4-咪唑混合,得到比较用的热固性树脂组合物。

[0490] 将该树脂组合物注入锡板和四氟乙烯板之间的 100 μm 间隙中,并在热风干燥炉中在 160℃下加热 30 分钟,得到硬化涂膜。

[0491] 按与实施例 5 相同的方式评价组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性。

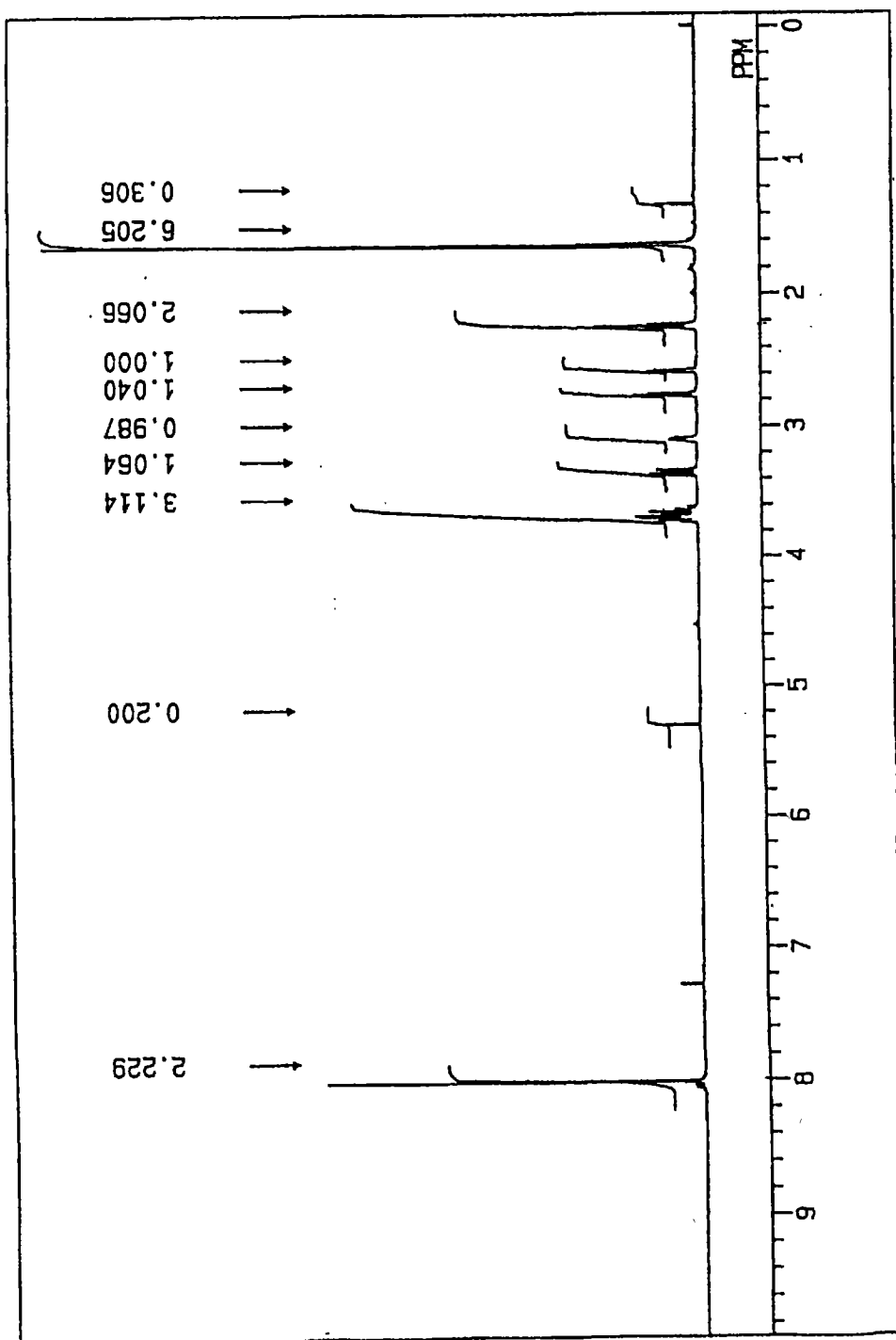
[0492] 表 2 示出了实施例 5 ~ 8 和比较例 5 ~ 8 中得到的树脂组合物的配方,以及组合物的硬化性和硬化涂膜的热分解性的评价结果。

[0493] [表 2]

[0494] 表 2

[0495]

	实施例				比较例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
式 2 的聚环氧化合物	100	100	100	100				
双酚 A 二缩水甘油基醚					100	100	100	100
甲基六氢邻苯二甲酸酐	67				89			
间二甲苯二胺		30				40		
对苯二甲酸			37				49	
双酚 A				51				67
2-乙基-4-咪唑	1			1	1			1
四丁基溴化铵			1				2	
组合物的硬化性 (残膜率%)	96	93	97	97	99	99	98	98
硬化涂膜的热分解性 (残膜率%)	6	6	5	7	98	97	98	98



1

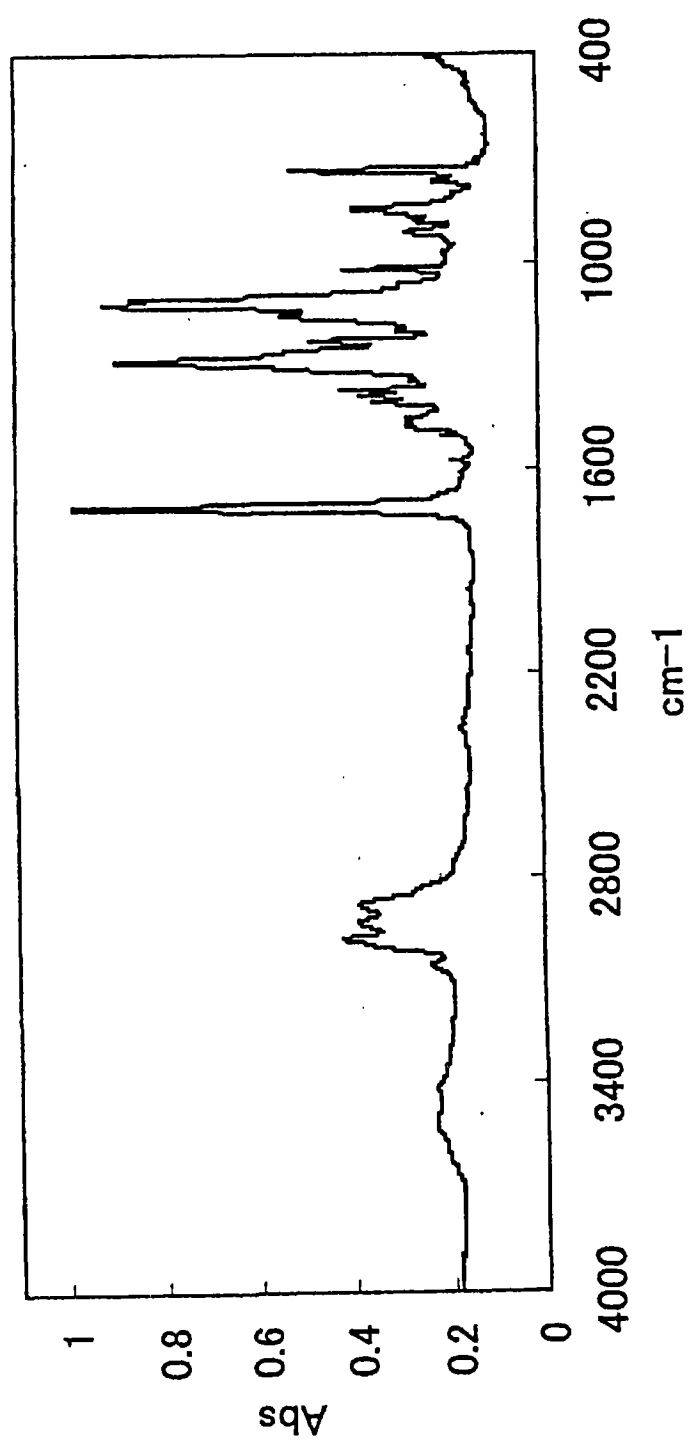


图2