

# (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  
2018年1月18日 (18.01.2018)



(10) 国际公布号  
WO 2018/010604 A1

(51) 国际专利分类号:  
C07D 305/06 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)  
C08G 65/18 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/092227

(22) 国际申请日: 2017年7月7日 (07.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201610548580.7 2016年7月13日 (13.07.2016) CN

(71) 申请人: 常州强力先端电子材料有限公司 (CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常州市天宁区郑陆镇武澄工业园, Jiangsu 213159 (CN)。常州强力电子新材料股份有限公司 (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) [—/CN]; 中国江苏省常州市武进区遥观镇钱家工业园, Jiangsu 213011 (CN)。

(72) 发明人: 钱晓春 (QIAN, Xiaochun); 中国江苏省常州市武进区遥观镇钱家工业园, Jiangsu 2013011 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限责任公司 (KANGXIN PARTNERS, P. C.); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座16层, Beijing 100098 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

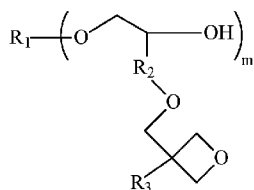
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))。

(54) Title: POLYFUNCTIONAL OXETANE COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 多官能度氧杂环丁烷类化合物及其制备方法



(57) Abstract: A group of polyfunctional oxetane compounds and a preparation method therefor. The compound is a compound in a structure as shown in general formula (I) or a product obtained by reacting the compound as shown in general formula (I) with epichlorohydrin, an ester compound or an isocyanate compound. When said polyfunctional oxetane compounds are used as cationic polymeric monomers coordinating with an epoxy compound, solidification is fast and the hardness, flexibility, adhesiveness and heat resistance are excellent.

(57) 摘要: 一组多官能度氧杂环丁烷类化合物及其制备方法。该化合物是具有如通式(I)所示结构的化合物, 或者是通式(I)化合物与环氧氯丙烷、酯化合物、或异氰酸酯化合物反应得到的产物。这些多官能度氧杂环丁烷类化合物作为阳离子聚合性单体与环氧化合物配合使用时, 固化速度快, 固化产物的硬度、柔韧性、附着性和耐热性非常优异。

WO 2018/010604 A1

## 多官能度氧杂环丁烷类化合物及其制备方法

### 技术领域

本发明属于有机化学领域，具体涉及多官能度氧杂环丁烷类化合物及其制备方法。

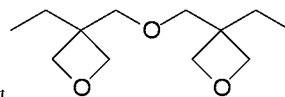
### 背景技术

在光固化领域，阳离子光固化体系具有不受氧阻聚影响、固化体积收缩小等优点，其中使用的活性稀释剂单体主要有乙烯基醚类化合物、环氧类化合物和氧杂环丁烷类化合物。

环氧类单体可以得到具有良好耐热性、粘合力 and 耐化学品性的固化物，但是单体反应活性较低。乙烯基醚类单体具有较高的聚合活性，但是其硬度、耐磨性、耐化学品性等性能较差，不能用作硬涂剂和各种基材的保护膜。相较而言，氧杂环丁烷类单体反应活性高，且其固化后产物物理性能优异，因而在固化组合物中的应用越来越广泛。特别是，氧杂环丁烷类单体和环氧类单体配合使用（以结合两者的优点）已成为阳离子光固化体系中的一种常用形式。

近年来，针对氧杂环丁烷类单体的研究不断深入，发现将其多官能化有利于进一步提高其应用性能。例如，中国专利 CN103497691A 中公开了一种用于偏振片制造的光固化粘结剂

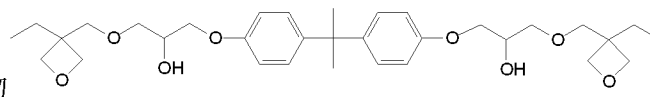
组合物，以双官能度氧杂环丁烷化合物



（化合物 a）与环氧化合物配合

使用，在粘接性和耐久性的平衡方面有明显的提高；日本专利 JP4003264B2 中公开了一种双

官能度氧杂环丁烷化合物



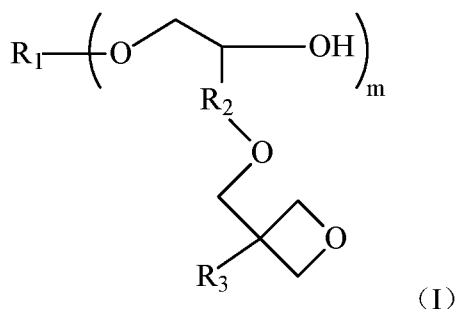
（化合物 b），可

以明显提高阳离子固化体系的固化速度。因此，将氧杂环丁烷类单体多官能化在许多应用领域都颇受关注，例如粘合剂、密封剂、封装剂等领域，特别是用于 LED 器件的部件和组件中的那些，而这也是氧杂环丁烷类阳离子聚合性单体发展的必然趋势。但是，现有文献资料中报道的多官能度氧杂环丁烷类单体仍存在不足，突出的一点便是应用后固化产物的硬度、柔韧性及附着性等性能难以得到很好的平衡，综合性能仍有待于进一步提高。

### 发明内容


针对现有氧杂环丁烷类单体的不足，本发明的目的在于提供具有更高反应活性和更优良性能的多官能度氧杂环丁烷类化合物及其制备方法。这些多官能度氧杂环丁烷类阳离子聚合性单体与环氧化合物配合使用固化速度快，固化产物的硬度、柔韧性、附着性和耐热性非常优异。

为了实现上述目的，本发明首先提供一种多官能度氧杂环丁烷类化合物，其具有通式 (I) 所示结构：



其中，

R<sub>1</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 的直链或支链的 m 价烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 的 m 价链烯基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 的 m 价芳基，

其中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地 (optionally) 被氧原子、-NH- 或者  所取代，条件是两个 -O- 不直接相连；并且任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；


R<sub>2</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链或支链亚烷基，其主链中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子取代，条件是两个 -O- 不直接相连，并且任选地，基团中的一个或多个氢原子可以各自独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；

R<sub>3</sub> 表示氢、卤素、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的链烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基，任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以各自独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；

m 表示 1-8 的整数。

优选地，上述通式 (I) 化合物中含有两个以上的氧杂环丁烷基团。为此，m 宜取 2 以上的数值；或者当 m=1 时，R<sub>1</sub> 中应含有至少 1 个氧杂环丁烷基团。

作为优选技术方案，R<sub>1</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 的直链或支链的 m 价烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的直链或支链的 m

价链烯基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 的 m 价芳基，其中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子、-NH- 或者  所取代，条件是两个 -O- 不直接相连；并且任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。



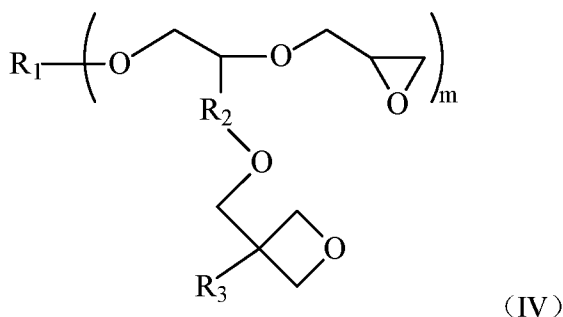
上述制备方法中，使用的催化剂可以是：碱金属氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾等；醇的碱金属盐，如甲醇钠、乙醇钾、叔丁醇钠等；碱金属碳酸盐，如碳酸钠、碳酸钾等；碱金属碳酸氢盐，如碳酸氢钠、碳酸氢钾等；烷基金属锂化合物，如丁基锂、苯基锂等；胺基锂化合物，如二异丙基氨基锂、六甲基二硅氨基锂等。催化剂的用量对本领域技术人员而言是容易确定的，优选地，催化剂用量为通式 (II) 化合物的摩尔量的 0.1-20%，更优选 1-20%。

根据原料种类，反应体系可任选地包含有机溶剂。对适用的溶剂种类没有特别限定，只要能够溶解反应原料且不影响反应即可，例如可以是：乙腈、丙腈、苯腈等腈类溶剂；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类溶剂；四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类溶剂；苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶剂。这些溶剂可以单独使用或两种以上混合使用，总用量可根据反应体系的均一性和搅拌性进行适当调节，这对本领域技术人员而言是容易确定的。

反应温度根据原料种类有所不同，通常为 25-200℃，优选 50-150℃。对反应压力没有特别限制，一般情况下常压即可。

反应结束后，调节 pH 值至中性，过滤，水洗、萃取，减压蒸馏，即可得到通式 (I) 所示的多官能度氧杂环丁烷类化合物。

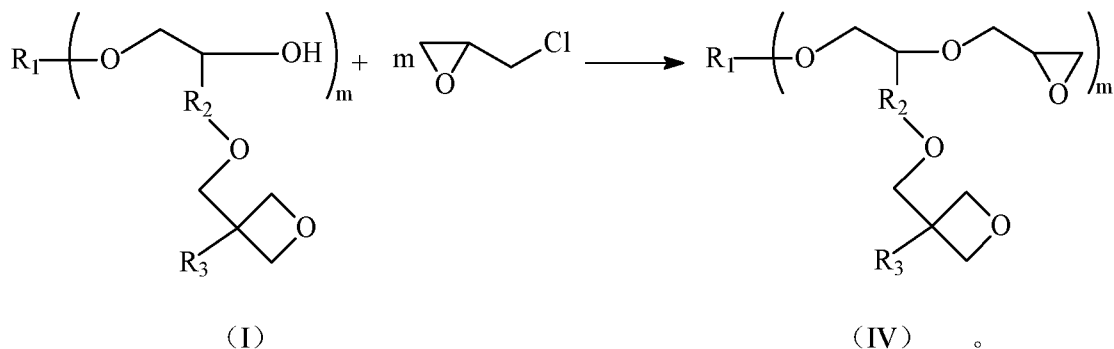
进一步地，本发明还提供由上述通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与环氧氯丙烷反应生成的阳离子聚合性单体，其具有通式 (IV) 所示结构：



其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $m$  具有如通式 (I) 中所述的相同定义。

通式 (IV) 所示阳离子聚合性单体的制备方法包括：通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与环氧氯丙烷在碱性条件下反应：

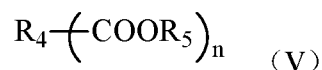
反应式如下：



通式 (IV) 所示阳离子聚合性单体的制备过程中, 碱性条件的构建对于本领域技术人员而言是容易想到的。示例性地, 可以在反应体系中添加碱性化合物, 例如: 碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠、氢氧化钾等; 碱金属碳酸盐, 如碳酸钠、碳酸钾等; 碱金属碳酸氢盐, 如碳酸氢钠、碳酸氢钾等。碱性化合物可促使反应顺利进行, 其用量对本领域技术人员而言是容易确定的, 优选地, 碱性化合物的用量为通式 (I) 化合物的摩尔量的 1-20 倍, 更优选  $m-10$  倍。

任选地, 根据原料种类可选择性地在反应体系中使用有机溶剂作为载体介质, 对适用的溶剂种类没有特别限定, 只要能够溶解反应原料且不影响反应即可, 例如可以是: 乙腈、丙腈、苄腈等腈类溶剂;  $N,N$ -二甲基甲酰胺、 $N,N$ -二甲基乙酰胺、 $N$ -甲基吡咯烷酮等酰胺类溶剂; 四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类溶剂; 苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶剂。这些溶剂可以单独使用或两种以上混合使用。反应温度根据原料种类有所不同, 通常为  $25-120^{\circ}\text{C}$ , 优选  $30-80^{\circ}\text{C}$ 。反应结束后, 可通过水洗、萃取、减压蒸馏得到产品。

进一步地, 本发明还提供一种阳离子聚合性单体, 由上述通式 (I) 所示化合物与通式 (V) 所示酯化合物反应而成,



其中,  $\text{R}_4$  表示  $n$  价连接基团,  $\text{R}_5$  表示  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  的直链或支链的烷基,  $n$  表示 1-8 的整数;

条件是, 阳离子聚合性单体具有至少两个氧杂环丁烷基团。

根据  $m$  和  $n$  取值的不同, 该阳离子聚合性单体可以是单羟基的通式 (I) 化合物 (即  $m=1$ ) 与单酯基化合物 (即  $n=1$ , 且此时通式 I 化合物中  $\text{R}_1$  含有至少 1 个氧杂环丁烷基团) 或多酯基化合物 (即  $n>1$ ) 反应得到的阳离子聚合性单体, 也可以是多羟基的通式 (I) 化合物 (即  $m>1$ ) 与单酯基化合物或多酯基化合物反应得到的阳离子聚合性单体。

作为优选技术方案, 通式 (V) 所示酯化合物中,  $\text{R}_4$  表示  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$  的  $n$  价链烯基、 $\text{C}_3-\text{C}_{20}$  的  $n$  价环烷基、 $\text{C}_4-\text{C}_{20}$  的  $n$  价环烷基烷基、 $\text{C}_4-\text{C}_{20}$  的  $n$  价烷基环烷基、或  $\text{C}_6-\text{C}_{40}$  的  $n$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-\text{CH}_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-\text{O}-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。

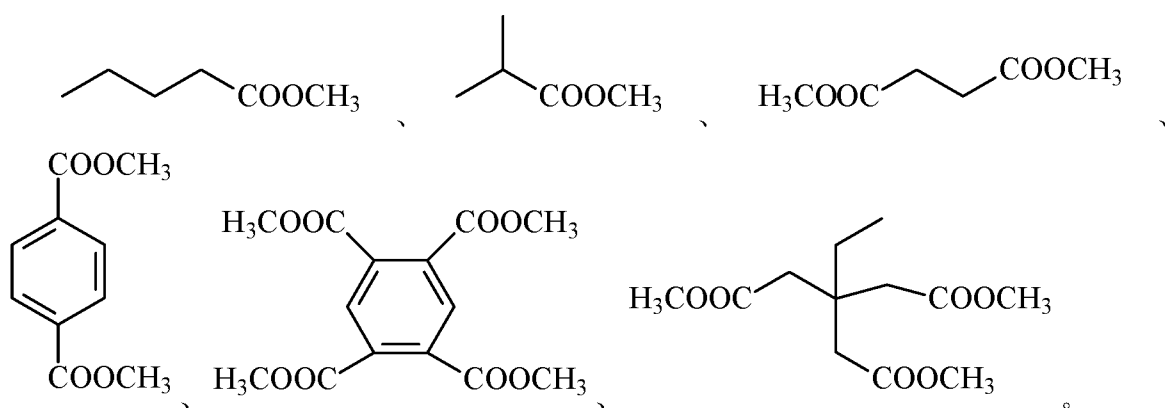
进一步优选地， $R_4$  表示  $C_1-C_{10}$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $C_2-C_{10}$  的  $n$  价链烯基、 $C_3-C_{10}$  的  $n$  价环烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $n$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $n$  价烷基环烷基、或  $C_6-C_{20}$  的  $n$  价芳基；  
任选地，这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代，条件是两个  $-O-$  不直接相连。

更优选地， $R_4$  表示  $C_1-C_8$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $C_7-C_{12}$  的  $n$  价芳基、 $n$  价苯基。

优选地，上述酯化合物中， $R_5$  选自  $C_1-C_4$  的直链或支链烷基，特别是甲基和乙基。

优选地， $n$  为 1-4 的整数。

示例性地，通式 (V) 所示酯化合物选自下列化合物，但不局限于这些化合物：



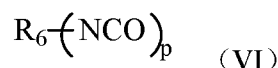
上述阳离子聚合性单体的制备方法，包括：通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与通式 (V) 所示酯化合物在催化剂存在条件下进行酯交换反应。

反应中使用的催化剂优选是钛酸酯类化合物，更优选是钛酸-2-乙基己酯、钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四异丁酯等中的一种或两种以上的组合。催化剂的用量对本领域技术人员而言是容易确定的，优选地，催化剂用量为通式 (I) 化合物的 0.05-5wt%，更优选 0.1-2wt%。

优选地，反应体系中包含有机溶剂以作为载体介质，对适用的溶剂种类没有特别限定，只要能够溶解反应原料且不影响反应即可，如苯、甲苯、二甲苯等。溶剂的使用量可根据反应体系的均一性和搅拌性进行适当调节，这对本领域技术人员而言是容易确定的。

反应温度根据原料种类有所不同，通常为 0-200℃，优选 50-150℃。反应结束后，经水洗、过滤、减压蒸馏即可得到产品。

进一步地，本发明还提供一种阳离子聚合性单体，由上述通式 (I) 所示化合物与通式 (VI) 所示的异氰酸酯化合物反应而成，



其中,  $R_6$  表示  $p$  价连接基团,  $p$  表示 1-8 的整数; 条件是, 所述阳离子聚合性单体具有至少两个氧杂环丁烷基团。

根据  $m$  和  $p$  取值的不同, 该阳离子聚合性单体可以是单羟基的通式 (I) 化合物 (即  $m=1$ ) 与单异氰酸根化合物 (即  $p=1$ , 且此时通式 I 化合物中  $R_1$  含有至少 1 个氧杂环丁烷基团) 或多异氰酸根化合物 (即  $p>1$ ) 反应得到的阳离子聚合性单体, 也可以是多羟基的通式 (I) 化合物 (即  $m>1$ ) 与单异氰酸根化合物或多异氰酸根化合物反应得到的阳离子聚合性单体。

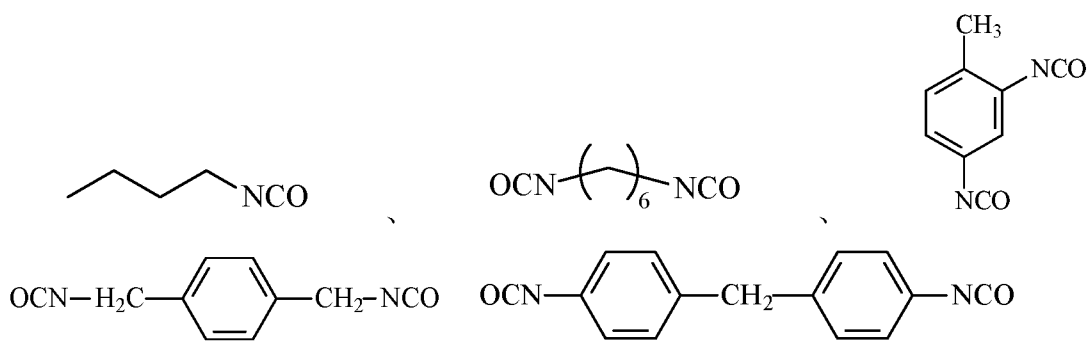
作为优选技术方案, 通式 (VI) 所示的异氰酸酯化合物中,  $R_6$  表示  $C_1-C_{20}$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_2-C_{20}$  的  $p$  价链烯基、 $C_3-C_{20}$  的  $p$  价环烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $p$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $p$  价烷基环烷基、或  $C_6-C_{40}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。

进一步优选地,  $R_6$  表示  $C_1-C_{10}$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_2-C_{10}$  的  $p$  价链烯基、 $C_3-C_{10}$  的  $p$  价环烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $p$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $p$  价烷基环烷基、 $C_6-C_{20}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被烷基所取代。

更优选地,  $R_6$  表示  $C_1-C_8$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_6-C_{12}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被  $C_1-C_4$  的烷基所取代。

优选地,  $p$  为 1-4 的整数。

示例性地, 通式 (VI) 所示的异氰酸酯化合物选自下列化合物, 但不局限于这些化合物:



上述阳离子聚合性单体的制备方法, 包括: 通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与通式 (VI) 所示异氰酸酯化合物在催化剂存在条件下反应。

反应中使用的催化剂及用量对本领域的技术人员而言是容易确定的。优选地, 催化剂为月桂酸二丁基锡, 用量为通式 (I) 化合物的 0.05-5wt%, 更优选 0.1-2wt%。

任选地，根据原料种类可选择性地在反应体系中使用有机溶剂作为载体介质，对适用的溶剂种类没有特别限定，只要能够溶解反应原料且不影响反应即可，例如可以是：乙腈、丙腈、苄腈等腈类溶剂；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类溶剂；四氢呋喃、二氧杂环己烷等醚类溶剂；苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶剂。这些溶剂可以单独使用或两种以上混合使用。溶剂的使用量可根据反应体系的均一性和搅拌性进行适当调节，这对本领域技术人员而言是容易确定的。

反应温度根据原料种类有所不同，通常为 0-100℃，优选 20-80℃。

通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与环氧氯丙烷、通式 (V) 所示酯化合物、或通式 (VI) 所示异氰酸酯化合物反应得到的均为多官能度氧杂环丁烷类化合物，能够表现出与通式 (I) 化合物类似或更优的性能。通过反应可在通式 (I) 中引入新的官能基团，从而获得更佳的性能可调性，以满足不同的体系应用需求。

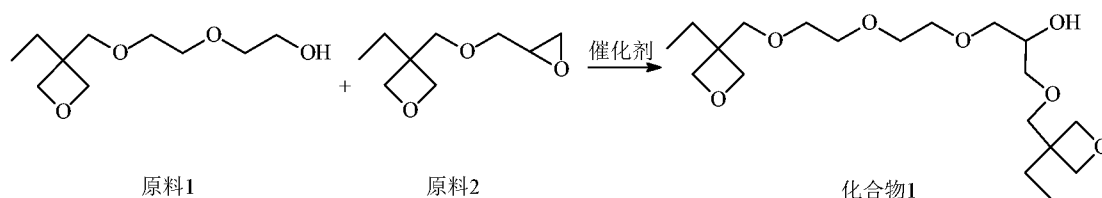
## 具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述，这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

### 制备实施例

#### 实施例 1



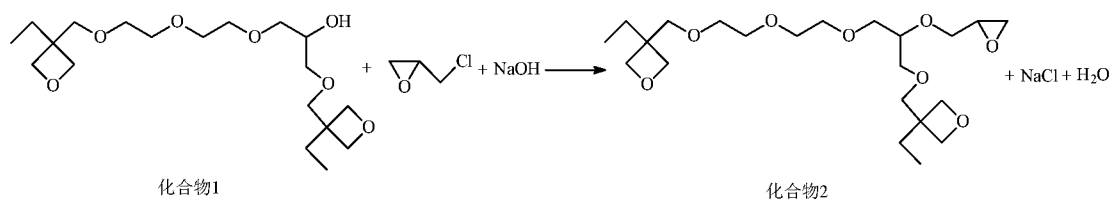
向装有搅拌装置、温度计、回流冷凝管的 250ml 四口烧瓶中依次加入 102g (0.5mol) 原料 1、4g (0.1mol) 氢氧化钠及 100g 甲苯，搅拌升温至 80℃，滴加 86g (0.5 mol) 原料 2，1.5h 滴加完，继续搅拌反应，气相跟踪至原料 1 含量不再变化，停止加热，调节 pH 至中性，过滤，水洗、萃取，减压蒸馏得到 174g 淡黄色粘稠液体。

产物即化合物 1 的结构通过 GC-MS 和  $^1\text{H-NMR}$  得到确认。

MS (m/e): 376 (M);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 0.96 (6H, m),  $\delta$ 1.25 (4H, s),  $\delta$ 2.01 (1H, d),  $\delta$ 3.29 (4H, s),  $\delta$ 3.52-3.54 (12H, m),  $\delta$ 3.87 (1H, m),  $\delta$ 4.65 (8H, s)。

## 实施例 2



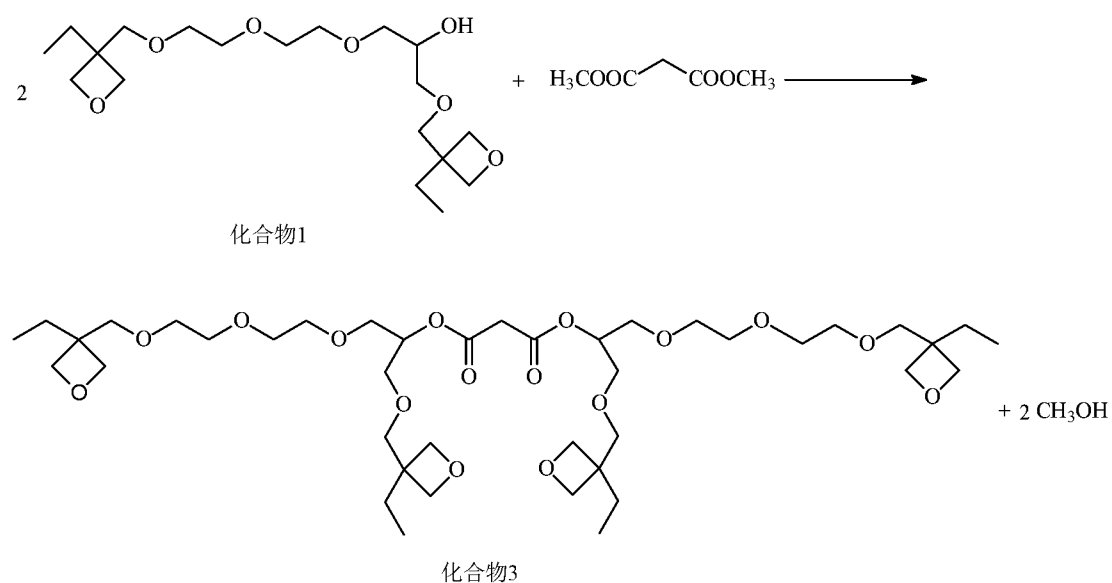
向装有搅拌装置、温度计、回流冷凝管的 250ml 四口烧瓶中依次加入 188g (0.5mol) 化合物 1、46g (0.5mol) 环氧氯丙烷及 20g (0.5mol) 氢氧化钠, 40℃ 反应 12h, 气相跟踪至化合物 1 完全消失, 反应结束后, 水洗、萃取, 减压蒸馏, 最终得到无色粘稠液体 198.7g。

产物即化合物 2 的结构通过 GC-MS 和  $^1\text{H-NMR}$  得到确认。

MS (m/e): 432 (M);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 0.96 (6H, m),  $\delta$ 1.25 (4H, s),  $\delta$ 2.50 (2H, d),  $\delta$ 2.86 (1H, m),  $\delta$ 3.29 (4H, s),  $\delta$ 3.49-3.54 (15H, m),  $\delta$ 4.65 (8H, s)。

## 实施例 3



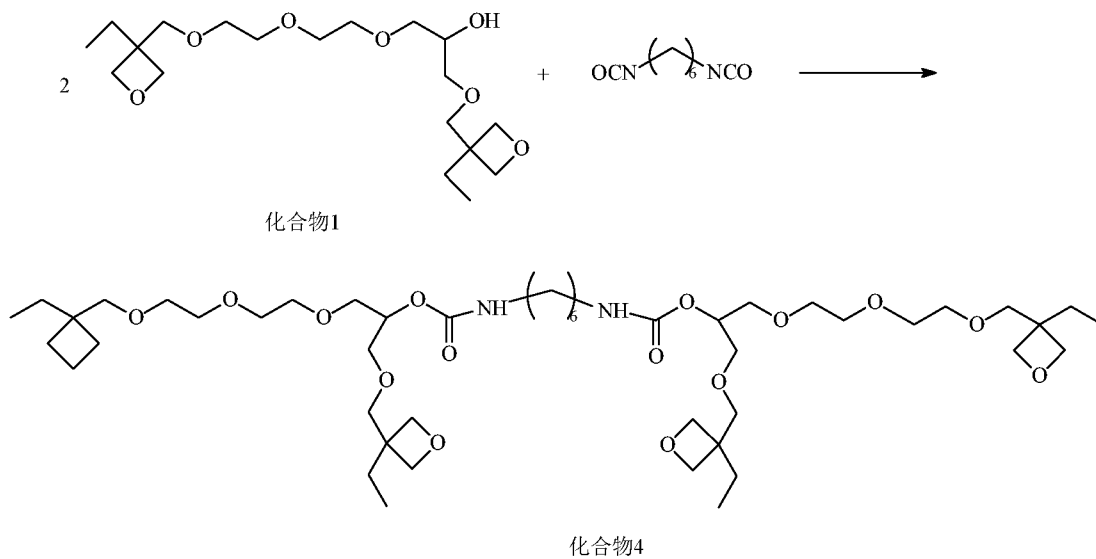
向装有搅拌装置、温度计、精馏塔及分水装置的四口烧瓶中加入 188g (0.5mol) 化合物 1、33g (0.25mol) 丙二酸二甲酯及 200g 甲苯, 加热回流除去体系中的水分, 降温至 60℃ 左右后加入 2.5g 钛酸四乙酯, 加热回流反应, 调节回流比将反应生成的甲醇带出, 当精馏塔塔顶温度升至 110℃ 停止反应, 降温至 70℃, 加入 10g 水搅拌 1h, 趁热过滤, 滤液减压蒸馏得淡黄色粘稠液体 197g。

产物即化合物 3 的结构通过 GC-MS 和  $^1\text{H-NMR}$  得到确认。

MS (m/e): 821 (M);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 0.96 (12H, m),  $\delta$ 1.25 (8H, m),  $\delta$ 3.21 (2H, s),  $\delta$ 3.29 (8H, s),  $\delta$ 3.54-3.61 (24H, m),  $\delta$ 4.61-4.65 (18H, m)。

#### 实施例 4



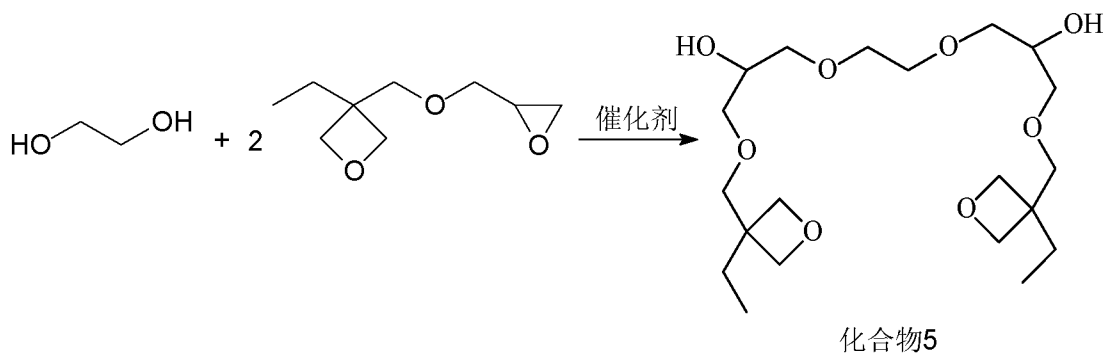
向装有搅拌装置、温度计的四口烧瓶中加入 188g (0.5mol) 化合物 1 及 0.1g 月桂酸二丁基锡，温度控制在 40°C 左右，滴加 42g (0.25mol) 六亚甲基二异氰酸酯，滴加完保温反应至 NCO 值降至 0.05% 以下，结束反应。

产物即化合物 4 的结构通过 GC-MS 和  $^1\text{H-NMR}$  得到确认。

MS (m/e): 920 (M);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 0.96 (12H, m),  $\delta$ 1.25-1.55 (16H, m),  $\delta$ 3.29 (8H, s),  $\delta$ 3.54-3.61 (24H, m),  $\delta$ 4.61-4.65 (18H, m),  $\delta$ 8.0 (2H, m)。

#### 实施例 5

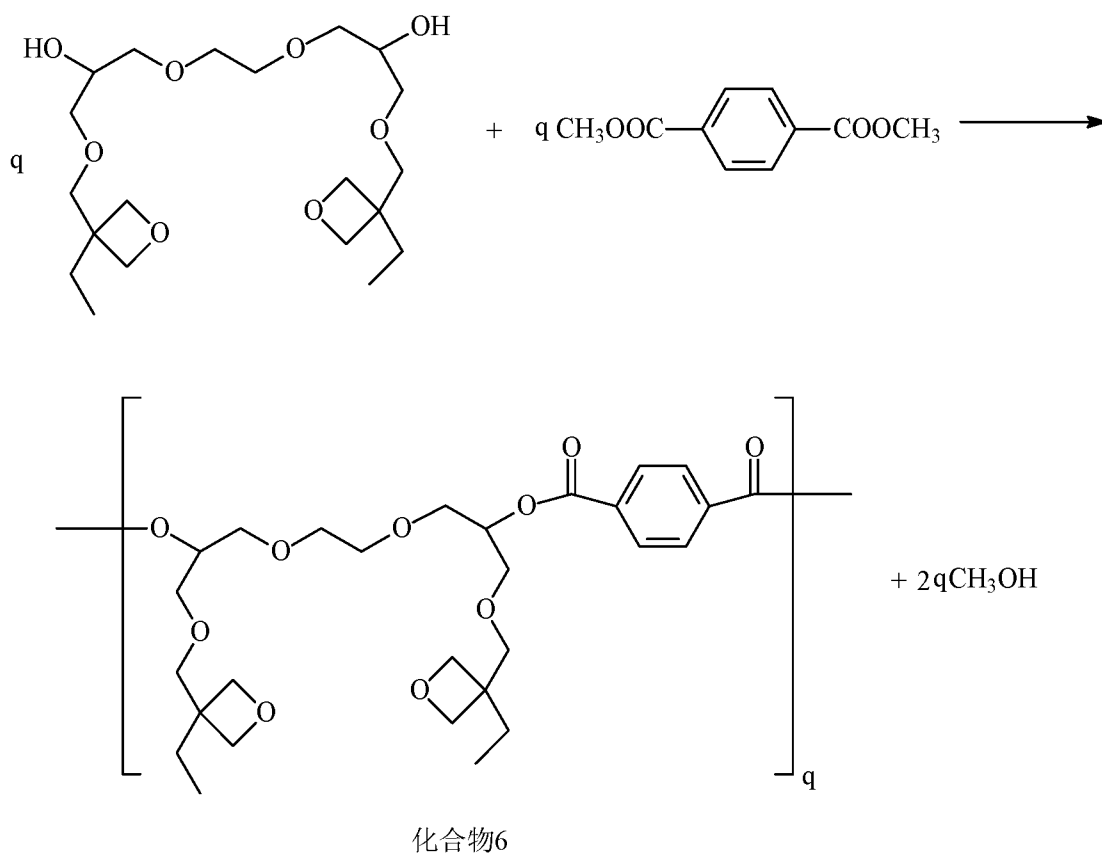


参照实施例 1 的过程，制备化合物 5，其结构通过 GC-MS 和  $^1\text{H-NMR}$  得到确认。

MS (m/e): 406 (M);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 0.96 (6H, m),  $\delta$ 1.25 (4H, s),  $\delta$ 2.01 (2H, d),  $\delta$ 3.29 (4H, s),  $\delta$ 3.52-3.54 (12H, m),  $\delta$ 3.87 (2H, m),  $\delta$ 4.65 (8H, s)。

实施例 6



参照实施例 3 的过程，由化合物 5 制得化合物 6。

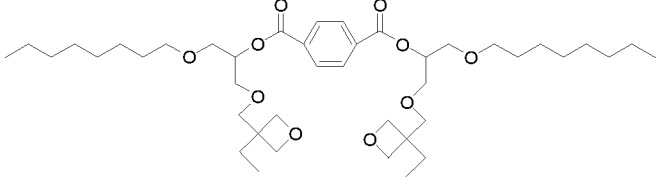
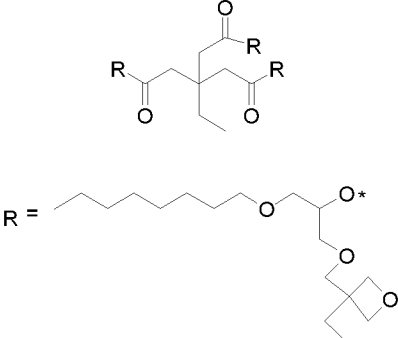
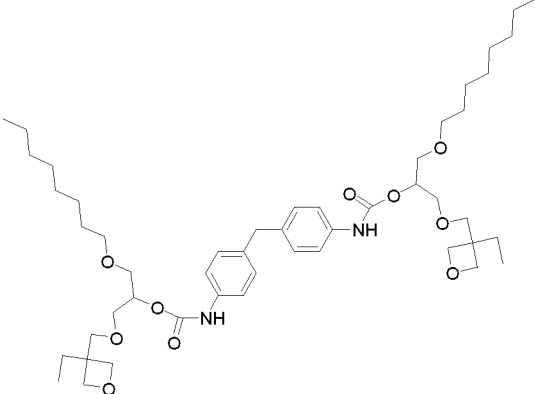
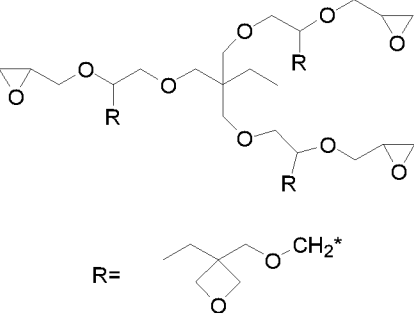
化合物 6 的结构通过 IR 得到确认。

IR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 981(s, ) , 1200(m, C-O-C), 1720 (s, C=O), 960.7 (m, Ar-H)。

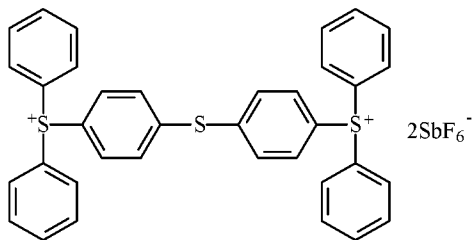
实施例 7

参照实施例 1-6 的方法，由相应试剂合成具有表 1 中所示结构的产物 7-13。

表 1

| 化合物 | 结构  | 1H-NMR/IR   |
|-----|---|---|
| 7   |   | <p><math>\delta</math>0.96(12H,m)<br/> <math>\delta</math>1.25-1.46(28H,m)<br/> <math>\delta</math>3.29-3.79(16H,m)<br/> <math>\delta</math>4.61-4.65(10H,m)<br/> <math>\delta</math>8.1(4H,d)</p>  |
| 8   |   | <p><math>\delta</math>0.96(15H,m)<br/> <math>\delta</math>1.25-1.46(44H,m)<br/> <math>\delta</math>2.17(6H,m)<br/> <math>\delta</math>3.37-3.61(36H,m)<br/> <math>\delta</math>4.61-4.65(15H,m)</p>                                       |
| 9   |  | <p><math>\delta</math>0.96(12H,m)<br/> <math>\delta</math>1.25-1.46(28H,m)<br/> <math>\delta</math>3.37-3.81(18,m)<br/> <math>\delta</math>4.61-4.65(10H,m)<br/> <math>\delta</math>7.04-7.52(8H,m)<br/> <math>\delta</math>8.0(2H,s)</p> |
| 10  |  | <p><math>\delta</math>0.96-1.25(20H,m)<br/> <math>\delta</math>2.50-2.86(9H,m)<br/> <math>\delta</math>3.29-3.50(33,m)<br/> <math>\delta</math>4.65(12H,s)</p>  |





PAG-202

## 1、固化速度测试

按照表 2 中所示质量份配置原料，暗室中混合均匀后，称取约 1mg 样品平铺于铝坩埚。使用配有汞弧灯紫外光源（OmniCure-S2000）的 Perkin Elmer 差示扫描量热仪（DSC8000）对样品进行扫描，使其固化。

记录 UV 引发到最大固化放热的时间，以及达到 90%UV 固化放热量所需要的时间，更短的时间达到峰顶点和更短的时间达到 90%转化是良好固化性能的表现。

测试结果汇总在表 2 中。

表 2

|                  | 1#   | 2#   | 3#   | 4#   | 5#   | 6#   | 7#   | 8#   | 9#   | 10#  |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PAG202           | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| TTA21            | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   | -    | -    | -    | -    | -    |
| E-51             | -    | -    | -    | -    | -    | 49   | 49   | 49   | 49   | 49   |
| 化合物 2            | 49   | -    | -    | -    | -    | 49   | -    | -    | -    | -    |
| 化合物 3            | -    | 49   | -    | -    | -    | -    | 49   | -    | -    | -    |
| 化合物 8            | -    | -    | 49   | -    | -    | -    | -    | 49   | -    | -    |
| 化合物 10           | -    | -    | -    | 49   | -    | -    | -    | -    | 49   | -    |
| 化合物 b            | -    | -    | -    | -    | 49   | -    | -    | -    | -    | 49   |
| 达到峰值<br>时间/min   | 0.12 | 0.08 | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.38 | 0.20 | 0.33 | 0.25 | 0.68 |
| 达到 90%<br>时间/min | 1.15 | 0.96 | 1.05 | 1.04 | 1.32 | 3.25 | 2.42 | 3.06 | 2.90 | 4.58 |

从表 2 中可以看到, 本发明的多官能度氧杂环丁烷类单体与环氧单体配合使用于阳离子光固化体系后, 固化速度快, 优于现有的同类结构化合物即化合物 b。

## 2、固化成膜后性能测试

将本发明的多官能度氧杂环丁烷单体或者化合物 a 和 b 分别与环氧单体 TTA21 以 1:1 质量比混合, 再加入 2% 的引发剂 PAG-202, 在暗室中搅拌混合均匀后, 用 25# 线棒将配方涂布于经砂纸打磨的马口铁片基材上, 获得厚度约为 25  $\mu\text{m}$  的涂层, 然后置于履带式曝光机 (RW-UV.70201) 中充分曝光 10 次, 单次曝光为 80mj/cm<sup>2</sup>, 然后放置 24h 后进行测试。

### (1) 硬度测试

在温度 23℃、相对湿度 50% 的条件下对固化膜进行测试, 以 GB/T 6739-2006 中规定的铅笔硬度评价方法为标准, 将铅笔插入试验仪器中并用夹子将其固定, 保持水平, 铅笔的尖端放在漆膜表面上, 以 1mm/s 的速度朝离开自己的方向推动至少 7mm 距离, 如果出现划痕, 在未测试区域重复实验, 更换较高硬度的铅笔直至出现至少 3mm 长的划痕为止, 以没有使涂层出现划痕的最硬的铅笔的硬度表示涂层的硬度。

### (2) 柔韧性测试

在温度 23℃, 相对湿度 70% 的条件下对固化膜进行测试, 以 GB/T1731-93 漆膜柔韧性测试方法为依据, 将涂有固化涂层的马口铁板的外侧沿长度方向依次卷绕在 10、5、4、3、2、1 毫米的棒轴上, 弯曲 2-3s, 用放大镜观察, 以涂料层破坏的最小的棒轴的直径来表示紫外光固化涂层的柔韧性。

### (3) 附着性测试

在温度 23℃, 相对湿度 50% 的条件下对固化膜进行测试。以 GB/T 9286-1998 中规定的漆膜划格评价方法为标准, 将涂膜切割为百格, 刀尖在切割时要划及底材, 并且刀尖要锋利, 刀尖与涂膜成 45 度角。用软毛刷刷去漆屑, 将 3M 透明胶带粘在划好的百格上, 并施力使胶带牢固的粘在涂膜面及划格部位。在 2min 内, 拿住 3M 胶带的一端, 并呈 60 度角度, 在 1 秒内平稳地撕离胶带, 并按下述标准进行评价。

0 级: 切割边缘完全平滑无一脱落;

1 级: 在切口交叉处有少许涂层脱落, 但交叉切割面积受影响不能明显大于 5%;

2 级: 在切口交叉处和/或沿切口边缘有涂层脱落, 受影响明显大于 5%, 但不能明显大于 15%;

3 级: 涂层沿切割边缘部分或全部以大碎片脱落, 和/或在格子不同部位上部分或全部剥落, 受影响的交叉切割面积明显大于 15%, 但不能明显大于 35%;

4 级：涂层沿切割边缘大碎片剥落，和/或一些方格部分或全部脱落，受影响的交叉切割面积明显大于 35%，但不能明显大于 65%；

5 级：剥落的程度超过 4 级。

#### (4) 玻璃化转变温度测试

对固化膜利用差示扫描量热仪 (PE DSC8000) 进行测试，测试条件：氮气氛围，以 10℃/min 的速率从 -20℃ 加热至 200℃，在 200℃ 保持 1min，然后以 10℃/min 的速率从 200℃ 冷却至 -20℃，在 -20℃ 保持 1min，接着在以 10℃/min 的速率从 -20℃ 加热至 200℃，从而测得玻璃化转变温度  $T_g$  (°C)。

#### (5) 热分解温度测试

对固化膜利用热失重分析仪 (PE STA6000) 进行热重分析。将初期无重量减少或渐渐减少部分的切线与重量发生急剧减少处的拐点的切线相交的部位的温度作为热分解温度  $T$  (°C)，并按照下述标准进行评价。

热分解温度  $T$  (°C) 在 300 以上的记为：△；

热分解温度  $T$  (°C) 在 250-300 以上记为：○；

热分解温度  $T$  (°C) 在 250 以下记为：×。

评价结果汇总于表 3 中。

表 3

|     | 化合物    | 硬度 | 柔韧性 | 附着性 | $T_g$ (°C) | 耐热性 |
|-----|--------|----|-----|-----|------------|-----|
| 本发明 | 化合物 3  | 4H | 1   | 0 级 | 96         | ○   |
|     | 化合物 6  | 4H | 1   | 0 级 | 128        | △   |
|     | 化合物 8  | 4H | 2   | 0 级 | 115        | △   |
|     | 化合物 10 | 4H | 2   | 0 级 | 109        | △   |
|     | 化合物 12 | 4H | 1   | 0 级 | 132        | △   |
|     | 化合物 13 | 4H | 3   | 0 级 | 105        | △   |
| 对比例 | 化合物 a  | 2H | 3   | 1 级 | 75         | ×   |

|  |       |    |   |     |    |   |
|--|-------|----|---|-----|----|---|
|  | 化合物 b | 4H | 5 | 1 级 | 84 | ○ |
|--|-------|----|---|-----|----|---|

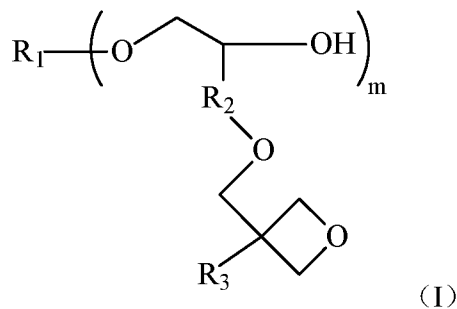
从表 3 可以看到，相比于化合物 a，本发明的多官能度氧杂环丁烷类化合物应用于阳离子光固化体系后，在硬度、柔韧性、附着性、耐热性优势非常明显；而相比于结构更为接近的化合物 b，本发明在柔韧性、附着性、耐热性方面也表现出了更好的性能，综合性能更为优异。

综上所述，本发明的多官能度氧杂环丁烷类化合物在阳离子光固化体系中应用性能优异，具有良好的结构和性能可调性，可满足不同的体系应用需求。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。


# 权利要求书

1. 一种多官能度氧杂环丁烷类化合物，其特征在于，所述化合物具有通式 (I) 所示结构：



其中，

R<sub>1</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 的直链或支链的 m 价烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 的 m 价链烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 的 m 价芳


基，其中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子、-NH- 或者  所取代，条件是两个 -O- 不直接相连；并且任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；

R<sub>2</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链或支链亚烷基，其主链中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子取代，条件是两个 -O- 不直接相连，并且任选地，基团中的一个或多个氢原子可以各自独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；

R<sub>3</sub> 表示氢、卤素、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的链烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基，任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以各自独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代；

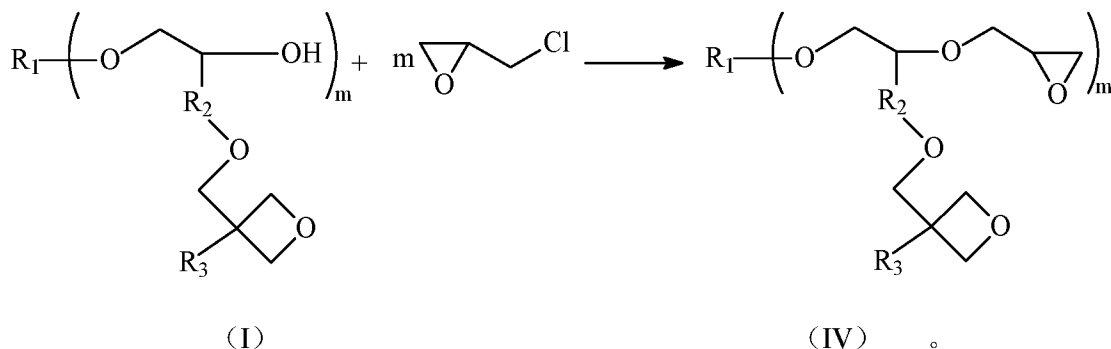
m 表示 1-8 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的多官能度氧杂环丁烷类化合物，其特征在于，m 取 2 以上的数值；或者当 m=1 时，R<sub>1</sub> 中含有至少 1 个氧杂环丁烷基团。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多官能度氧杂环丁烷类化合物，其特征在于，R<sub>1</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 的直链或支链的 m 价烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的直链或支链的 m 价链烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 的 m 价芳基，其

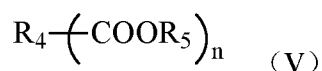
中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子、-NH- 或者  所取代，条件是两个 -O- 不直接相连；并且任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的多官能度氧杂环丁烷类化合物，其特征在于，R<sub>2</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链或支链亚烷基，其主链中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子取代，条件是两个 -O- 不直接相连；优选地，R<sub>2</sub> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 的直链或支链亚烷基，其主链中的 -CH<sub>2</sub>- 可任选地被氧原子取代，条件是两个 -O- 不直接相连。





10. 一种阳离子聚合性单体，其特征在于，由权利要求 1 至 6 中任一项所述的通式 (I) 所示化合物与通式 (V) 所示酯化合物反应而成，

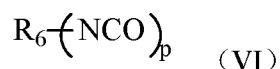


其中， $R_4$  表示  $n$  价连接基团， $R_5$  表示  $C_1-C_{10}$  的直链或支链的烷基， $n$  表示 1-8 的整数；

条件是，所述阳离子聚合性单体具有至少两个氧杂环丁烷基团。

11. 根据权利要求 10 所述的阳离子聚合性单体，其特征在于，通式 (V) 所示酯化合物中， $R_4$  表示  $C_1-C_{20}$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $C_2-C_{20}$  的  $n$  价链烯基、 $C_3-C_{20}$  的  $n$  价环烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $n$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $n$  价烷基环烷基、 $C_6-C_{40}$  的  $n$  价芳基；任选地，这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代，条件是两个  $-O-$  不直接相连；任选地，这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。
12. 根据权利要求 10 或 11 所述的阳离子聚合性单体，其特征在于， $R_4$  表示  $C_1-C_{10}$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $C_2-C_{10}$  的  $n$  价链烯基、 $C_3-C_{10}$  的  $n$  价环烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $n$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $n$  价烷基环烷基、 $C_6-C_{20}$  的  $n$  价芳基；任选地，这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代，条件是两个  $-O-$  不直接相连。
13. 根据权利要求 10 或 11 所述的阳离子聚合性单体，其特征在于， $R_4$  表示  $C_1-C_8$  的直链或支链的  $n$  价烷基、 $C_7-C_{12}$  的  $n$  价芳基、 $n$  价苯基。
14. 根据权利要求 10 所述的阳离子聚合性单体，其特征在于， $R_5$  选自  $C_1-C_4$  的直链或支链烷基，优选  $R_5$  选自甲基或乙基。
15. 根据权利要求 10 所述的阳离子聚合性单体，其特征在于， $n$  为 1-4 的整数。
16. 权利要求 10 至 15 中任一项所述的阳离子聚合性单体的制备方法，包括：通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与通式 (V) 所示酯化合物在催化剂存在条件下进行酯交换反应。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法, 其特征在于, 所述酯交换反应中使用的催化剂是钛酸酯类化合物, 优选地, 所述催化剂为钛酸-2-乙基己酯、钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四异丁酯中的一种或两种以上的组合。
18. 一种阳离子聚合性单体, 其特征在于, 由权利要求 1 至 6 中任一项所述的通式 (I) 所示化合物与通式 (VI) 所示的异氰酸酯化合物反应而成,



其中,  $R_6$  表示  $p$  价连接基团,  $p$  表示 1-8 的整数; 条件是, 所述阳离子聚合性单体具有至少两个氧杂环丁烷基团。

19. 根据权利要求 18 所述的阳离子聚合性单体, 其特征在于,  $R_6$  表示  $C_1-C_{20}$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_2-C_{20}$  的  $p$  价链烯基、 $C_3-C_{20}$  的  $p$  价环烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $p$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{20}$  的  $p$  价烷基环烷基、 $C_6-C_{40}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被选自烷基、卤素、硝基的基团所取代。
20. 根据权利要求 18 或 19 所述的阳离子聚合性单体, 其特征在于,  $R_6$  表示  $C_1-C_{10}$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_2-C_{10}$  的  $p$  价链烯基、 $C_3-C_{10}$  的  $p$  价环烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $p$  价环烷基烷基、 $C_4-C_{10}$  的  $p$  价烷基环烷基、 $C_6-C_{20}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被烷基所取代。
21. 根据权利要求 18 或 19 所述的阳离子聚合性单体, 其特征在于,  $R_6$  表示  $C_1-C_8$  的直链或支链的  $p$  价烷基、 $C_6-C_{12}$  的  $p$  价芳基; 任选地, 这些基团中的  $-CH_2-$  可被氧原子或者 1,4-亚苯基所取代, 条件是两个  $-O-$  不直接相连; 任选地, 这些基团中的一个或多个氢原子可以独立地被  $C_1-C_4$  的烷基所取代。
22. 根据权利要求 18 所述的阳离子聚合性单体, 其特征在于,  $p$  为 1-4 的整数。
23. 权利要求 18 至 22 中任一项所述的阳离子聚合性单体的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括: 通式 (I) 所示多官能度氧杂环丁烷类化合物与通式 (VI) 所示异氰酸酯化合物在催化剂存在条件下反应, 得到所述阳离子聚合性单体。
24. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为月桂酸二丁基锡。
25. 权利要求 1 至 6 中任一项所述的多官能度氧杂环丁烷类化合物、或者权利要求 8、10 至 15 和 18 至 22 中任一项所述的阳离子聚合性单体在阳离子光固化组合物中的应用。
26. 根据权利要求 25 所述的应用, 其特征在于, 所述光固化组合物中含有环氧类单体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/092227

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 305/06 (2006.01) i; C08G 65/18 (2006.01) i; C08G 59/18 (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)

C07D 305/-; C08G 65/-; C08G 59/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, STN (REGISTRY, MARPAT): changzhou tronly xianduan electronic material co., ltd, changzhou tronly new electronic materials co., ltd., qian xiaochun or hu chungqing, photocuring, positive ion, isocyanate, carbamyl, methyl amino, structural formula, oxetane, curing, ultraviolet, light, epoxy, cation, carbamate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.     |
|-----------|--|---------------------------|
| X         | JP 2011168561 A (DIC CO., LTD.) 01 September 2011 (01.09.2011) paragraphs [0002]-[0013], [0024]-[0082], [0169]-[0173], compound embodiment 1, embodiment 4   | 1-7, 10-12, 14-17, 25, 26 |
| Y         | JP 2011168561 A (DIC CO., LTD.) 01 September 2011 (01.09.2011) compound embodiment 1   | 9                         |
| X         | TW 251123 B (HITACHI CHEMICAL COMPANY INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 March 2006 (11.03.2006) page 4, the last paragraph, page 9, paragraph 2, page 19, product HM-20 and page 27, the last line to page 28, line 7   | 1-6, 25, 26               |
| Y         | TW 251123 B (HITACHI CHEMICAL COMPANY INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 March 2006 (11.03.2006) page 4, the last paragraph, page 9, paragraphs 2 and 3, page 19, product HM-20, page 13, the second line from the bottom to page 19, the third line from the bottom, page 23, paragraph 2 and page 27, the last line to page 28, line 7 | 8-24                      |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|   |   |
|---|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search  
14 September 2017

Date of mailing of the international search report  
10 October 2017

Name and mailing address of the ISA  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer  
  
CHEN, Xi  
  
Telephone No. (86-10) 82246724

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/CN2017/092227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | EP 2206745 A1 (DIC CORPORATION) 14 July 2010 (14.07.2010) paragraphs [0009], [0010], [0018], [0035] and [0036]   | 1-6, 25, 26           |
| X         | US 6166101 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 26 December 2000 (26.12.2000) embodiment 3   | 1, 3-6, 25, 26        |
| X         | US 6015914 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 18 January 2000 (18.01.2000) column 2, lines 34-52, column 5, lines 19-67, embodiments 1 and 3   | 1, 3-7, 25, 26        |
| X         | JP 2002161134 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 2002 (04.06.2002) paragraphs [0018]-[0026] and [0041], compound embodiment 2  | 1-6, 25, 26           |
| X         | JP 2001310937 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 November 2001 (06.11.2001) paragraphs [0012]-[0014], [0017]-[0028], [0053], [0054], [0086] and [0087], compound embodiment 1 | 1-6, 25, 26           |
| Y         | CN 101155853 A (NATION STARCH AND CHEMISTRY HOLDINGS LIMITED COMPANY) 02 April 2008 (02.04.2008) claims 1, 3, 6, 8, 9 and 17   | 8-24                  |
| Y         | LI, Shaoxiong et al. polyurethane resin, 31 March 1992 (31.03.1992), pages 6, 7, 40 and 41   | 23, 24                |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/092227

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date  | Patent Family      | Publication Date  |
|---|-------------------|--------------------|-------------------|
| JP 2011168561 A                         | 01 September 2011 | JP 5531668 B2      | 25 June 2014      |
| TW 251123 B                             | 11 March 2006     | TW I251123 B       | 11 March 2006     |
|   |                   | WO 0122165 A1      | 29 March 2001     |
|   |                   | JP 3765272 B2      | 12 April 2006     |
|   |                   | AU 7315000 A       | 24 April 2001     |
| EP 2206745 A1                           | 14 July 2010      | KR 20100071944 A   | 29 June 2010      |
|   |                   | EP 2206745 B1      | 16 May 2012       |
|   |                   | TW I428389 B       | 01 March 2014     |
|   |                   | WO 2009057737 A1   | 07 May 2009       |
|   |                   | JP WO2009057737 A1 | 10 March 2011     |
|   |                   | KR 101495125 B1    | 24 February 2015  |
|   |                   | TW 200934823 A     | 16 August 2009    |
|   |                   | US 7923481 B2      | 12 April 2011     |
|   |                   | US 2010210751 A1   | 19 August 2010    |
|   |                   | EP 2206745 A4      | 26 January 2011   |
|   |                   | JP 4329879 B2      | 09 September 2009 |
| US 6166101 A                            | 26 December 2000  | JP H11152441 A     | 08 June 1999      |
| US 6015914 A                            | 18 January 2000   | FR 2758557 B1      | 12 November 1999  |
|   |                   | FR 2758557 A1      | 24 July 1998      |
| JP 2002161134 A                         | 04 June 2002      | JP 4873203 B2      | 08 February 2012  |
| JP 2001310937 A                         | 06 November 2001  | None               |                   |
| CN 101155853 A                          | 02 April 2008     | WO 2006107803 A2   | 12 October 2006   |
|   |                   | US 2008272328 A1   | 06 November 2008  |
|   |                   | EP 1866360 A2      | 19 December 2007  |
|   |                   | TW I393731 B       | 21 April 2013     |
|   |                   | WO 2006107803 A3   | 07 December 2006  |
|   |                   | EP 1992654 A1      | 19 November 2008  |
|   |                   | JP 2008535975 A    | 04 September 2008 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/092227

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family    | Publication Date  |
|---|------------------|------------------|-------------------|
|   |                  | KR 20130054393 A | 24 May 2013       |
|   |                  | US 2008296159 A1 | 04 December 2008  |
|   |                  | US 7887716 B2    | 15 February 2011  |
|   |                  | AT 510872 T      | 15 June 2011      |
|   |                  | US 2007034515 A1 | 15 February 2007  |
|   |                  | EP 1866360 B1    | 25 May 2011       |
|   |                  | US 7902305 B2    | 08 March 2011     |
|   |                  | KR 20070122526 A | 31 December 2007  |
|   |                  | TW 200702354 A   | 16 January 2007   |
|   |                  | KR 101470473 B1  | 08 December 2014  |
|   |                  | CN 101891945 B   | 24 October 2012   |
|   |                  | EP 1992654 B1    | 12 September 2012 |
|   |                  | CN 101891945 A   | 24 November 2010  |
|   |                  | KR 101306213 B1  | 09 September 2013 |
|   |                  | PT 1992654 E     | 08 November 2012  |
|   |                  | PT 1866360 E     | 12 July 2011      |
|   |                  | US 2006223978 A1 | 05 October 2006   |
|   |                  | JP 5297185 B2    | 25 September 2013 |

| <p><b>A. 主题的分类</b><br/>                 C07D 305/06(2006.01)i; C08G 65/18(2006.01)i; C08G 59/18(2006.01)i<br/>                 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</p>  |  |  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
|---|--|--|-----|-------------------|---------|---|---|--------------------------|---|--|---|---|--|------------|---|--|------|---|---|------------|---|--|---------------|---|--|---------------|
| <p><b>B. 检索领域</b><br/>                 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br/>                 C07D 305/-; C08G 65/-; C08G 59/-<br/>                 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br/>                 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))<br/>                 CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, STN(REGISTRY, MARPAT):常州强力先端电子材料有限公司, 常州强力电子新材料股份有限公司, 钱晓春 or 胡春青, 氧杂环丁烷, 光固化, 阳离子, 环氧, 异氰酸酯, 氨基甲酰氧, 氨基甲酸酯, 结构式oxetane, curing, ultraviolet, light, epoxy, cation, isocyanate, carbamate</p>   |  |  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| <p><b>C. 相关文件</b></p> <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>X</td> <td>JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br/>第[0002]-[0013]、[0024]-[0082]、[0169]-[0173]段, 合成例1, 实施例4</td> <td>1-7, 10-12, 14-17, 25-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br/>合成例1</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br/>第4页最后1段, 第9页第2段, 第19页产品HM-20, 第27页最后一行至第28页第7行</td> <td>1-6, 25-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br/>第4页最后1段, 第9页第2-3段, 第19页产品HM-20, 第13页倒数第2行至第19页倒数第3行, 第23页第2段, 第27页最后一行至第28页第7行</td> <td>8-24</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 2206745 A1 (DIC CORPORATION) 2010年 7月 14日 (2010 - 07 - 14)<br/>第[0009]-[0010]、[0018]、[0035]-[0036]段</td> <td>1-6, 25-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6166101 A (KANSAI PAINT CO.LTD.) 2000年 12月 26日 (2000 - 12 - 26)<br/>实施例3</td> <td>1, 3-6, 25-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6015914 A (TOAGOSEI CO.LTD.) 2000年 1月 18日 (2000 - 01 - 18)<br/>第2栏第34-52行, 第5栏第19-67行, 实施例1, 3</td> <td>1, 3-7, 25-26</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 | X | JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br>第[0002]-[0013]、[0024]-[0082]、[0169]-[0173]段, 合成例1, 实施例4 | 1-7, 10-12, 14-17, 25-26 | Y | JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br>合成例1 | 9 | X | TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br>第4页最后1段, 第9页第2段, 第19页产品HM-20, 第27页最后一行至第28页第7行 | 1-6, 25-26 | Y | TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br>第4页最后1段, 第9页第2-3段, 第19页产品HM-20, 第13页倒数第2行至第19页倒数第3行, 第23页第2段, 第27页最后一行至第28页第7行 | 8-24 | X | EP 2206745 A1 (DIC CORPORATION) 2010年 7月 14日 (2010 - 07 - 14)<br>第[0009]-[0010]、[0018]、[0035]-[0036]段 | 1-6, 25-26 | X | US 6166101 A (KANSAI PAINT CO.LTD.) 2000年 12月 26日 (2000 - 12 - 26)<br>实施例3 | 1, 3-6, 25-26 | X | US 6015914 A (TOAGOSEI CO.LTD.) 2000年 1月 18日 (2000 - 01 - 18)<br>第2栏第34-52行, 第5栏第19-67行, 实施例1, 3 | 1, 3-7, 25-26 |
| 类型*   | 引用文件, 必要时, 指明相关段落  | 相关的权利要求  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| X   | JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br>第[0002]-[0013]、[0024]-[0082]、[0169]-[0173]段, 合成例1, 实施例4                          | 1-7, 10-12, 14-17, 25-26   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| Y   | JP 2011168561 A (DIC株式会社) 2011年 9月 1日 (2011 - 09 - 01)<br>合成例1   | 9  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| X   | TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br>第4页最后1段, 第9页第2段, 第19页产品HM-20, 第27页最后一行至第28页第7行                                 | 1-6, 25-26   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| Y   | TW 251123 B (日立化成工业股份有限公司) 2006年 3月 11日 (2006 - 03 - 11)<br>第4页最后1段, 第9页第2-3段, 第19页产品HM-20, 第13页倒数第2行至第19页倒数第3行, 第23页第2段, 第27页最后一行至第28页第7行 | 8-24   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| X   | EP 2206745 A1 (DIC CORPORATION) 2010年 7月 14日 (2010 - 07 - 14)<br>第[0009]-[0010]、[0018]、[0035]-[0036]段                                      | 1-6, 25-26   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| X   | US 6166101 A (KANSAI PAINT CO.LTD.) 2000年 12月 26日 (2000 - 12 - 26)<br>实施例3   | 1, 3-6, 25-26  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| X   | US 6015914 A (TOAGOSEI CO.LTD.) 2000年 1月 18日 (2000 - 01 - 18)<br>第2栏第34-52行, 第5栏第19-67行, 实施例1, 3   | 1, 3-7, 25-26  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。  |  | <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| <p>* 引用文件的具体类型:<br/>                 “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br/>                 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br/>                 “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)<br/>                 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br/>                 “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</p>  |  | <p>“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<br/>                 “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<br/>                 “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<br/>                 “&amp;” 同族专利的文件</p> |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| 国际检索实际完成的日期<br>2017年 9月 14日   |  | 国际检索报告邮寄日期<br>2017年 10月 10日  |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451   |  | 受权官员<br>陈曦<br>电话号码 (86-10)82246724   |     |                   |         |   |   |                          |   |  |   |   |  |            |   |  |      |   |   |            |   |  |               |   |  |               |

| C. 相关文件 |   |            |
|---------|---|------------|
| 类型*     | 引用文件, 必要时, 指明相关段落   | 相关的权利要求    |
| X       | JP 2002161134 A (日立化成工业株式会社) 2002年 6月 4日 (2002 - 06 - 04)<br>第[0018]-[0026]、[0041]段, 合成例2                                     | 1-6, 25-26 |
| X       | JP 2001310937 A (日立化成工业株式会社) 2001年 11月 6日 (2001 - 11 - 06)<br>第[0012]-[0014]、[0017]-[0028]、[0053]-[0054]、[0086]-[0087]段, 合成例1 | 1-6, 25-26 |
| Y       | CN 101155853 A (国家淀粉及化学投资控股公司) 2008年 4月 2日 (2008 - 04 - 02)<br>权利要求1, 3, 6, 8-9, 17   | 8-24       |
| Y       | 李绍雄 等.<br>聚氨酯树脂, 1992年 3月 31日 (1992 - 03 - 31),<br>第6-7, 40-41页   | 23-24      |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/092227

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| JP          | 2011168561 | A  | 2011年 9月 1日    | JP   | 5531668      | B2 | 2014年 6月 25日   |
| TW          | 251123     | B  | 2006年 3月 11日   | TW   | 1251123      | B  | 2006年 3月 11日   |
|             |            |    |                | WO   | 0122165      | A1 | 2001年 3月 29日   |
|             |            |    |                | JP   | 3765272      | B2 | 2006年 4月 12日   |
|             |            |    |                | AU   | 7315000      | A  | 2001年 4月 24日   |
| EP          | 2206745    | A1 | 2010年 7月 14日   | KR   | 20100071944  | A  | 2010年 6月 29日   |
|             |            |    |                | EP   | 2206745      | B1 | 2012年 5月 16日   |
|             |            |    |                | TW   | 1428389      | B  | 2014年 3月 1日    |
|             |            |    |                | WO   | 2009057737   | A1 | 2009年 5月 7日    |
|             |            |    |                | JP   | WO2009057737 | A1 | 2011年 3月 10日   |
|             |            |    |                | KR   | 101495125    | B1 | 2015年 2月 24日   |
|             |            |    |                | TW   | 200934823    | A  | 2009年 8月 16日   |
|             |            |    |                | US   | 7923481      | B2 | 2011年 4月 12日   |
|             |            |    |                | US   | 2010210751   | A1 | 2010年 8月 19日   |
|             |            |    |                | EP   | 2206745      | A4 | 2011年 1月 26日   |
|             |            |    |                | JP   | 4329879      | B2 | 2009年 9月 9日    |
| US          | 6166101    | A  | 2000年 12月 26日  | JP   | H11152441    | A  | 1999年 6月 8日    |
| US          | 6015914    | A  | 2000年 1月 18日   | FR   | 2758557      | B1 | 1999年 11月 12日  |
|             |            |    |                | FR   | 2758557      | A1 | 1998年 7月 24日   |
| JP          | 2002161134 | A  | 2002年 6月 4日    | JP   | 4873203      | B2 | 2012年 2月 8日    |
| JP          | 2001310937 | A  | 2001年 11月 6日   |      | 无            |    |                |
| CN          | 101155853  | A  | 2008年 4月 2日    | WO   | 2006107803   | A2 | 2006年 10月 12日  |
|             |            |    |                | US   | 2008272328   | A1 | 2008年 11月 6日   |
|             |            |    |                | EP   | 1866360      | A2 | 2007年 12月 19日  |
|             |            |    |                | TW   | 1393731      | B  | 2013年 4月 21日   |
|             |            |    |                | WO   | 2006107803   | A3 | 2006年 12月 7日   |
|             |            |    |                | EP   | 1992654      | A1 | 2008年 11月 19日  |
|             |            |    |                | JP   | 2008535975   | A  | 2008年 9月 4日    |
|             |            |    |                | KR   | 20130054393  | A  | 2013年 5月 24日   |
|             |            |    |                | US   | 2008296159   | A1 | 2008年 12月 4日   |
|             |            |    |                | US   | 7887716      | B2 | 2011年 2月 15日   |
|             |            |    |                | AT   | 510872       | T  | 2011年 6月 15日   |
|             |            |    |                | US   | 2007034515   | A1 | 2007年 2月 15日   |
|             |            |    |                | EP   | 1866360      | B1 | 2011年 5月 25日   |
|             |            |    |                | US   | 7902305      | B2 | 2011年 3月 8日    |
|             |            |    |                | KR   | 20070122526  | A  | 2007年 12月 31日  |
|             |            |    |                | TW   | 200702354    | A  | 2007年 1月 16日   |
|             |            |    |                | KR   | 101470473    | B1 | 2014年 12月 8日   |
|             |            |    |                | CN   | 101891945    | B  | 2012年 10月 24日  |
|             |            |    |                | EP   | 1992654      | B1 | 2012年 9月 12日   |
|             |            |    |                | CN   | 101891945    | A  | 2010年 11月 24日  |
|             |            |    |                | KR   | 101306213    | B1 | 2013年 9月 9日    |
|             |            |    |                | PT   | 1992654      | E  | 2012年 11月 8日   |
|             |            |    |                | PT   | 1866360      | E  | 2011年 7月 12日   |
|             |            |    |                | US   | 2006223978   | A1 | 2006年 10月 5日   |
|             |            |    |                | JP   | 5297185      | B2 | 2013年 9月 25日   |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)