



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112004851 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 27

(21) 申请号	201880092676.4	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2018.04.26	C08G 18/20	(2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日		C09D 175/04	(2006.01)
2020.10.23		C08G 18/76	(2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据		C08G 18/10	(2006.01)
PCT/EP2018/060752	2018.04.26	C08G 18/18	(2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据		C09D 175/06	(2006.01)
W02019/206416	EN 2019.10.31	C08G 18/42	(2006.01)
(71) 申请人	汉高股份有限及两合公司	C09J 175/06	(2006.01)
地址	德国杜塞尔多夫		
(72) 发明人	赵立刚 E·德里奥涅托		
	F·薇拉萨斯 C·贝尔赫斯		
(74) 专利代理机构	永新专利商标代理有限公司		
	72002		
代理人	于辉 杨仁海		
		权利要求书3页	说明书19页

(54) 发明名称

用作可固化组合物中的潜在催化剂的季氮化合物

(57) 摘要

本申请涉及包含氮杂环的季氮化合物,其中,至少一个聚合物取代基与所述杂环的环原子键合;并且,芳族的光可除去基团 (PRG) 直接与所述杂环的季氮环原子键合,在UV照射下所述芳族的光可除去基团的释放产生叔胺。本申请还涉及所述季氮化合物作为可固化组合物中的潜在催化剂的用途,可以利用叔胺催化或共催化所述可固化组合物的固化。

1. 包含氮杂环的季氮化合物, 其中:

至少一个聚合物取代基与所述杂环的环原子键合; 并且

芳族的光可除去基团 (PRG) 直接与所述杂环的季氮环原子键合, 在UV照射下所述芳族的光可除去基团的释放产生叔胺。

2. 根据权利要求1所述的化合物, 其包含化学计量的具有阴离子电荷的平衡离子, 该平衡离子选自卤离子和非配位阴离子, 所述非配位阴离子包含选自硼、磷或硅的元素。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的化合物, 其包含具有至少两个环氮原子的不饱和单环或双环的氮杂环。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物, 其中所述芳族的光可除去基团 (PRG) 由下式表示:



其中: R^1 和 R^2 彼此独立地是氢或C1-C6烷基;

Ar表示具有6-18个环碳原子的芳基, 芳基可以是未取代的, 或者可以被C1-C6烷基、C2-C4烯基、CN、OR³、SR³、CH₂OR³、C(O)R³、C(O)OR³或卤素中的一个或多个取代; 并且

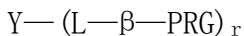
如果存在的话, 每个R³独立地选自氢、C1-C6烷基和苯基。

5. 根据权利要求4所述的化合物, 其中

R^1 和 R^2 中的至少一个是氢; 并且

Ar表示具有6-18个环碳原子的芳基, 芳基可以是未取代的, 或者可以被C1-C6烷基、C2-C4烯基、C(O)OR³或卤素中的一个或多个取代。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的化合物, 其中所述化合物由以下通式表示:



其中: Y是选自聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物及其共聚物的r价聚合物基团;

L是共价键或有机连接基团;

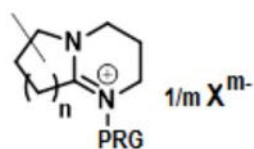
β 表示具有季氮环原子的氮杂环, 所述季氮环原子与电荷平衡阴离子相结合;

PRG是与所述杂环的季氮环原子键合的所述芳族的光可除去基团; 并且,

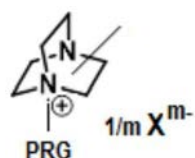
r是至少为1的整数, 优选为1至5的整数。

7. 根据权利要求6所述的化合物, 其中基团 $-\beta-PRG$ 由下式之一表示:

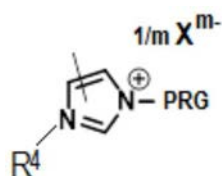
式1:



式2:



式3:



或

式4:



其中:n为1、2或3;

R^4 为氢、C1-C6烷基、苯基或由通式 $-L^*Y^*$ 表示的聚合物取代基,其中 L^* 为共价键或有机连接基团,并且 Y^* 为选自聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物以及其共聚物的聚合物基团;并且

X^{m-} 为选自卤离子和非配位阴离子的具有阴离子电荷 m 的平衡离子,所述非配位阴离子包含选自硼、磷或硅的元素。

8. 根据权利要求6或权利要求7所述的化合物,其中所述 r -价聚合物基团 Y 为选自聚环氧烷及其共聚物的聚醚。

9. 根据权利要求8所述的化合物,其中所述 r 价聚合物基团 Y 是环氧乙烷或环氧丙烷的线性均聚物,或环氧乙烷、环氧丙烷和任选存在的环氧丁烷的线性共聚物。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的化合物,其中所述 r 价聚合物基团 Y 的特征在于重均分子量为100-100000g/mol,优选为400-7500g/mol。

11. 根据权利要求1-10中任一项所定义的化合物作为可固化组合物中的潜在催化剂的用途,可以利用叔胺催化或共催化所述可固化组合物的固化。

12. 根据权利要求11所定义的用途,其特征在于用紫外光照射所述化合物,所述紫外光具有:

150-600nm的波长,优选为200-450nm的波长;和/或

5-500mJ/cm²的能量,优选为50-400mJ/cm²的能量。

13. 聚氨酯涂料、粘合剂或密封剂组合物,其包含:

a) 多异氰酸酯;

b) 多元醇;和,

c) 潜在催化剂,其包含至少一种根据权利要求1-10中任一项所定义的化合物。

14. 用作涂料、粘合剂或密封剂组合物或用作复合材料的基质的可固化的环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含:

a) 环氧树脂;

b) 潜在催化剂,其包含至少一种根据权利要求1-10中任一项所定义的化合物;和任选存在的

c) 用于所述环氧树脂的固化剂。

15. 根据权利要求13或14所述的组合物,基于所述组合物的总重量,其包含的所述潜在

催化剂的量为0.01-10重量%，优选为0.01-5重量%。

用作可固化组合物中的潜在催化剂的季氮化合物

技术领域

[0001] 本申请涉及季氮化合物,其可用作可固化组合物的潜在催化剂。具体而言,本申请涉及一种包含至少一种季氮化合物的不含金属的潜在催化剂,该催化剂可在紫外线照射下活化,并且特别适用于可固化的聚氨酯或环氧树脂组合物中。

背景技术

[0002] 近几十年来,聚合物已用于更复杂的应用中,代替或补充更传统的材料。这种日益增长的需求推动了聚合物加工技术的快速发展,这些技术尤其应用于:复合材料的制造;涂料、粘合剂和密封剂技术;反应注射成型等。所有这些技术均依赖于对聚合反应或交联或固化反应的控制,并且对于聚合物化学家而言,挑战之一是设计用于这类反应的催化剂,其可以通过施加外部刺激,诸如光、热、氧气或水分,而由非活性状态“启动”。

[0003] 这种可以根据需要活化的潜在催化体系的主要优点在于它们可以有助于将反应的开端控制到所需的确切位置和时间。相反,使用常规催化剂来加速给定的聚合反应或交联反应受限于需要平衡快速和有效的固化以及用于处理和如果需要的话施加所述反应体系的足够的适用期。

[0004] 潜在催化体系的补充优点在于它们可以提供增强的生产安全性并简化技术设置,这是因为可以避免有问题的原位添加和混合(高度)反应性化学品。此外,潜在催化剂可以与单体、固化剂化合物或交联剂一起储存,而不会发生过早反应;进而,这使得可以开发待聚合或固化的单组分配制物,这可以简单地通过施加适当的外部刺激来实现。

[0005] 虽然这些优点当然是理想的,但是它们的实现在实践中通常是困难的。例如,在实验室和工业环境中,物理化学加工条件往往高度可变,并且给定的潜在催化剂可能在所发现的整个条件范围内不能有效地起作用。此外,推动选择最合适的潜在催化剂时存在相互矛盾的要求:配方设计师希望快速且定量的催化剂活化,这意味着从完美潜伏期到高活性的转变必须是迅速的,但是相反地,可活化的催化剂必须要足够稳定以在储存条件下保持惰性,其中所述储存条件通常在含有填料、稳定剂、溶剂和其他添加剂的化学环境中。

[0006] 本发明主要涉及涂料、密封剂和粘合剂组合物,其使用通过光照射、特别是UV照射而产生的碱作为催化剂而进行固化。在该特定背景下建立最合适的潜在催化剂可能给上述的那些带来其他困难。合适的潜在催化剂必须在其特定的物理化学环境中对UV光足够敏感;然而,传统的光-碱产生剂通常在某些树脂中具有低的溶解度,导致其缺乏分布均匀性,因此固化反应的效率低。相反,当潜在催化剂在暴露于紫外光的刺激下而产生低分子量物质时,该物质在配制物中可显示出显著的流动性;对于某些应用、特别是食品或健康领域的应用,低分子量物质的迁移可能是个问题。

[0007] 可以设想,通过设计出在光可固化树脂中具有更好溶解性的潜在催化剂,可以提高UV照射下碱-释放反应的效率,和因而随后的碱-催化反应的效率。某些作者提到的获得高溶解度的策略是在叔胺或季铵盐中引入长的烷基链作为取代基。例如,美国专利6,087,070 (Turner等)描述了可用作碱可催化反应的光引发剂的有机化合物,其具有小于1000的

分子量并且在式 (II) 中可以任选地用多个 C1-C18 烷基 (R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^{17} 和 R^{18}) 进行改性。此外, W098/38195 (Ciba Geigy AG) 描述了其四芳基或三芳基烷基硼酸盐形式的 α -铵酮、亚胺酮或脒鎓酮 (amidinium ketones), 所述酮可以光化学地转化为胺、亚胺或脒, 并具有 18 个碳或更少的烷基作为取代基。然而, 有人提出, 长度为 18 个碳或更少的烷基链可能没有足够的长度以充分地影响最终化合物的溶解度。

[0008] 据推测, 可通过将可聚合物基团引入到光-碱产生剂结构中而控制迁移问题。Suyama 等在 *Reactive&Function Polymers*, 2013, 73, 第 518-523 页中报道了一种通过合成单体光-碱产生剂 (4-乙烯基苯乙酮 O-苯基乙酰基脒) 而降低小分子诸如酮的迁移的方法, 所述单体光-碱产生剂与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚。然而, 该策略可以使催化剂的效率最小化, 这是因为在将催化剂引入聚合物链时其迁移率下降。

[0009] 在涉及光引发剂的某些类型的聚合-自由基聚合中-通过引入较低浓度的这种光引发剂并通过包括具有提高反应性的单体而进行补偿可以降低与光引发剂迁移相关的风险。例如, W02015/148094 (Sun Chemical Corporation 等) 公开了通过含有高度烷氧基化单体的自由基聚合的可固化组合物。

发明内容

[0010] 根据本发明的第一方面, 提供了一种包含氮杂环的季氮化合物, 其中, 至少一个聚合物取代基与所述杂环的环原子键合; 并且, 芳族的光可除去基团 (PRG) 直接与所述杂环的季氮环原子键合, 在 UV 照射下所述芳族的光可除去基团的释放产生叔胺。通常, 所述季氮化合物包含具有至少两个环氮原子的不饱和单环或不饱和双环的氮杂环。

[0011] 在该化合物的一个重要实施方案中, 它包含化学计量量的具有阴离子电荷的平衡离子, 该平衡离子选自卤离子和非配位阴离子, 所述非配位阴离子包含选自硼、磷或硅的元素。

[0012] 在另一个重要的实施方案中, 所述芳族的光可除去基团 (PRG) 直接与置于环中的氮键合, 由下式表示:

[0013] $-CR^1R^2-Ar$ (PRG)

[0014] 其中: R^1 和 R^2 彼此独立地是氢或 C1-C6 烷基;

[0015] Ar 表示具有 6-18 个环碳原子的芳基, 芳基可以是未取代的, 或者可以被 C1-C6 烷基、C2-C4 烯基、CN、OR³、SR³、CH₂OR³、C(O)R³、C(O)OR³ 或卤素中的一个或多个取代; 并且

[0016] 如果存在的话, 每个 R³ 独立地选自氢、C1-C6 烷基和苯基。

[0017] 在多个重要的实施方案中, 所述季氮化合物由以下通式表示:

[0018] $Y-(L-\beta-PRG)_r$

[0019] 其中: Y 是选自聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物及其共聚物的 r 价聚合物基团;

[0020] L 是共价键或有机连接基团;

[0021] β 表示具有季氮环原子的氮杂环, 所述季氮环原子与电荷平衡阴离子相结合;

[0022] PRG 是与所述杂环的季氮环原子键合的芳族的光可除去基团; 并且, r 是至少为 1 的整数, 优选为 1 至 5 的整数。

[0023] 理想地, r 价聚合物基团 Y 是选自聚环氧烷及其共聚物的聚醚。并且在一个有利的

实施方案中,所述r价聚合物基团Y是环氧乙烷或环氧丙烷的线性均聚物,或环氧乙烷、环氧丙烷和任选存在的环氧丁烷的线性共聚物。

[0024] 通常,季铵化合物的至少一个聚合物取代基,或适用的话,r价聚合物基团Y的特征在于具有100-100,000g/mol,优选为400-7500g/mol的重均分子量(Mw)。具有该分子量的取代基显著地影响季氮化合物在可固化组合物或其他树脂体系中的溶解度。此外,在用紫外光照射季氮化合物时,所释放的叔胺仍将含有聚合物取代基:与季氮化合物相比,可固化组合物或树脂体系中的叔胺的即时迁移率(immediate mobility)可以得到改善,但是聚合物取代基的保留将抑制其显著的迁移。

[0025] 本发明还认识到,所述至少一个聚合物取代基的分子量是结果有效变量,其可以根据可固化组合物或其中可包括季氮化合物的其他树脂体系而定制,以优化化合物在其中分布的均匀性。

[0026] 根据本发明的第二方面,提供了如前文和所附权利要求中所定义的化合物作为可固化组合物中的潜在催化剂的用途,所述可固化组合物的固化可以通过叔胺催化或共催化。在所述用途中,当用紫外光照射所述季氮化合物时,可以释放催化剂的活性形式,所述紫外光具有:150-600nm,优选为200-450nm的波长;和/或5-500mJ/cm²,优选为50-400mJ/cm²的能量。

[0027] 根据本发明的第三方面,提供了一种聚氨酯涂料、粘合剂或密封剂组合物,其包含:a)多异氰酸酯;b)多元醇;和c)潜在催化剂,其包含至少一种如前文和所附权利要求中所定义的季氮化合物。

[0028] 根据本发明的第四方面,提供了一种用作涂料、粘合剂或密封剂组合物或用作复合材料的基质的可固化的环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含:a)环氧树脂;b)潜在催化剂,其包含至少一种如前文和所附权利要求中所定义的季氮化合物;和任选存在的c)所述环氧树脂的固化剂。

[0029] 根据本发明得到的季氮化合物在加工包含它们的此类可固化组合物期间表现出低的活性:因此此类配制物表现出足够长的适用期以使其易于处理和应用。此外,已经发现,在用UV照射而照射所述季氮化合物之后,所释放的活性催化剂具有足够的活性以提供高的固化速率。所述催化剂对固化的配制物的机械性能也没有不利影响。

[0030] 定义

[0031] 本文所用的单数形式“一”、“一个”和“该”包括多个指示物,除非另有明确说明。

[0032] 本文所用的术语“包含(comprising)”、“包含(comprises)”和“包含(comprised of)”与“包括(including)”、“包括(includes)”、“含有(containing)”或“含有(contains)”同义,并且是包含性的或者开放式的,并且不排除其他的、没有描述的成员、元素或方法步骤。

[0033] 在量、浓度、尺寸和其他参数以范围、优选范围、上限值、下限值或优选的上限值和极限值的形式表示时,应理解,无论是否在上下文中清楚地提及,通过组合任何上限值或具有任何下限的优选值或优选值而获得的任何范围也具体公开。

[0034] 术语“优选的(preferred)”、“优选地(preferably)”、“理想地(desirably)”、“具体(in particular)”和“特别地(particularly)”在本文中经常用于指代在某些情况下可以提供具体益处的本公开的实施方案。然而,对一个或多个优选或优选的实施方案的描述

并不意味着其他实施例是无用的,并且不旨在将那些其他实施方案排除在本公开的范围之外。

[0035] 除非另有说明,本文中给出的分子量是指重均分子量(Mw)。除非另有说明,所有分子量数据均为通过凝胶渗透色谱法(GPC)而获得的值。

[0036] 本文所用的“季氮化合物”是电中性的氮分子实体,但含有季氮(<https://www.ebi.ac.uk/chebi>)。

[0037] 本文所用的术语“助催化剂”是指一种或多种催化剂,其可以与所公开主题的主催化剂组合使用。

[0038] 本文所用的“脂族基团”是指饱和或不饱和的线性(即直链)、支化、环状(包括双环)有机基团:术语“脂族基团”因此包括“脂环族基团”,后者是具有类似于脂族基团的性质的环状烃基。

[0039] 本文所用的“C₁-C₆烷基”基团是指含有1至6个碳原子的一价基团,它是烷烃的基团,包括直链和支化的有机基团。烷基的实例包括但不限于:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和正己基。在本发明中,所述烷基可以是未取代的或者可以被一个或多个取代基取代,所述取代基例如卤素、硝基、氰基、酰氨基、氨基、磺酰基、亚磺酰基、硫烷基、sulfoxy、脲、硫脲、氨磺酰基、磺酰胺基和羟基。上面列出的示例性烃基的卤代衍生物尤其可以作为合适的取代烷基的实例而提及。然而,应指出,通常优选含有1-6个碳原子的未取代的烷基(C₁-C₆烷基)-例如含有1-4个碳原子的未取代的烷基(C₁-C₄烷基)或含有1或2个碳原子(C₁-C₂烷基)的未取代的烷基。

[0040] 术语“亚烷基”是指烷烃基团的二价基团,并且包括线性和支化的有机基团,该基团可以是取代的或未取代的。通常而言,应指出,优选含有2-6个碳原子的未取代的亚烷基(C₂-C₆亚烷基)-例如含有2-4个碳原子的未取代的亚烷基(C₂-C₄亚烷基)。

[0041] 本文所用的“C₂-C₄烯基”基团是指含有2至4个碳原子和至少一个双键的脂族碳基团。与前述烷基类似,烯基可以是直链或支化的,并且可以任选地被取代。C₂-C₄烯基的实例包括但不限于:烯丙基、异戊二烯基(isoprenyl)和2-丁烯基。

[0042] 本文所用的术语“芳基”是指芳环,其中形成环的每个原子是碳原子。芳环可以由五个、六个、七个、八个、九个或多于九个碳的原子形成。芳基可任选地被取代。芳基的实例包括但不限于苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基和茇基。取决于结构,芳基可以是单价的或二价基团(即亚芳基)。

[0043] 术语“芳基脂族”是指其中一个或多个芳族部分被一个或多个脂族基团取代的烃基部分。因此,术语“芳基脂族”还包括其中两个或更多个芳基经由一个或多个任何长度的脂族链而连接的烃基部分,其中所述脂族链例如是亚甲基。

[0044] 本文所用的“多异氰酸酯”是指包含至少两个-N=C=O官能团的化合物,例如2-5个或2-4个-N=C=O官能团。合适的多异氰酸酯包括脂族、脂环族、芳族和杂环异氰酸酯,其二聚体和三聚体,以及它们的混合物。

[0045] 脂族和脂环族的多异氰酸酯可包含6-100个碳原子,其以直链或环化而连接并且具有至少两个异氰酸酯反应性基团。合适的脂族异氰酸酯的实例包括但不限于直链的异氰酸酯,例如亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、1,6,

11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、双(异氰酸酯基乙基)碳酸酯和双(异氰酸酯基乙基)醚。示例性的脂环族多异氰酸酯包括但不限于二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(H₁₂MDI)、1-异氰酸酯基甲基-3-异氰酸酯基-1,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、环己烷1,4-二异氰酸酯、氢化的苯二甲基二异氰酸酯(H₆XDI)、1-甲基-2,4-二异氰酸酯基-环己烷、间-或对-四甲基苯二甲基二异氰酸酯(m-TMXDI,p-TMXDI)和二聚物脂肪酸二异氰酸酯。

[0046] 术语“芳族多异氰酸酯”在本文中用于描述有机异氰酸酯,其中异氰酸酯基团直接连接到单核或多核芳族烃基的环上。反之,单核或多核芳烃基团是指共轭双键的基本平面的环烃部分,其可以是单环或可以包括多个缩合(稠合)或共价连接的环。术语芳族还包括烷基芳基。通常而言,烃(主)链在一个环中包含5、6、7或8个主链原子。这种平面环状烃部分的实例包括但不限于环戊二烯基、苯基、萘基-、[10]轮烯基-(1,3,5,7,9-环十五烯基-) ([10]annulenyl-(1,3,5,7,9-cyclodecapentaenyl-))、[12]轮烯基-、[8]轮烯基-、非那烯(phenalene)(周萘)、1,9-二氢芘、蒽(1,2-苯并菲)。烷芳基部分的实例是苄基、苄乙基、1-苄基丙基、2-苄基丙基、3-苄基丙基、1-萘基丙基、2-萘基丙基、3-萘基丙基和3-萘基丁基。

[0047] 示例性的芳族多异氰酸酯包括但不限于:甲苯二异氰酸酯(TDI)的所有异构体,可以呈异构纯的形式,也可以是几种异构体的混合物;萘1,5-二异氰酸酯;二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯,以及二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯与2,4'异构体的混合物,或者其与更高官能度的低聚物的混合物(所谓的粗MDI);苯二甲基二异氰酸酯(XDI);二苯基-二甲基甲烷4,4'-二异氰酸酯;二烷基-和四烷基-二苯基甲烷二异氰酸酯;二苄基4,4'-二异氰酸酯;亚苯基1,3-二异氰酸酯;以及亚苯基1,4-二异氰酸酯。

[0048] 应指出的是,术语“多异氰酸酯”旨在包括通过前述的脂族、脂环族、芳族和杂环异氰酸酯与多元醇的部分反应而形成的预聚物,以得到异氰酸酯官能的低聚物,该低聚物可单独使用或与游离异氰酸酯组合使用。

[0049] 为了完整性:a)伯胺基团为“-NH₂”(R-H)型的原子基团;b)仲胺基团为“-NHR”型的原子基团;c)叔胺基团为“-NR₂”型的原子基团;d)氨基应理解为是指“-NH₂”型的原子基团。

[0050] 在本发明的上下文中使用的术语“杂环”是指具有3-16个原子的饱和及不饱和的单环或多环体系的化合物,其中至少一个环原子是氮。任选地,氮被氧化。所述环体系可任选地被一个或多个如本文所定义的官能团取代。

[0051] 本文所用的“卤化物(卤离子)(halide)”是指氟化物(氟离子)(fluoride)、氯化物(氯离子)(chloride)、溴化物(溴离子)(bromide)或碘化物(碘离子)(iodide)。

[0052] “相容的非配位阴离子”(“NCA”)在本文中定义为阴离子,其不与阳离子配位或者仅与阳离子具有弱的配位。此外,短语“相容的非配位阴离子”具体是指当在本发明的潜在催化剂体系中用作稳定化阴离子时,其不会不可逆地将阴离子取代基或其片段转移到阳离子上,从而形成中性副产物或其他中性化合物。

[0053] 本文所用的“烃基”是指仅含有碳和氢原子的单价、线性、支化或环状基团。取代的烃基是其中至少一个氢原子被至少一个官能团取代的基团。

[0054] “卤代烃基”是其中一个或多个烃基氢原子被至少一个卤素(例如F、Cl、Br、I)或含

卤素基团(例如CF₃)取代的基团。取代的卤代烃基为(含卤素)基团,其中至少一个卤代烃的氢或卤素原子被至少一个官能团取代。

[0055] 本文所用的术语“多元醇”应包括二醇和更高官能度的羟基化合物。在本发明组合物的上下文中,优选的多元醇具有2-4个羟基部分。此外,优选的多元醇可包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚(碳酸亚烷基酯)多元醇、含羟基的聚硫醚、聚合物多元醇,及其混合物。本公开中可用的多羟基化合物的羟基数通常为20-850mg KOH/g,优选地为25-500mgKOH/g。

[0056] 本文给出的羟基(OH)值是根据日本工业标准(JIS)K-1557,6.4测量的。

[0057] 本文所用的“环氧树脂”是指含有2个或更多个反应性环氧官能团的树脂。尽管不打算受限于特定的环氧树脂结构,但是根据本发明可用的环氧树脂包括:双酚A环氧树脂;双酚F环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂(phenol novolac epoxy resin);多环环氧树脂,如二环戊二烯型环氧树脂;以及其混合物。环氧树脂可以是液体、固体或两者的混合物。可用于实施本发明的环氧树脂可以商购,或者可通过本领域熟知的技术制备。

[0058] 术语“亲核取代(S_N2)”在本文中根据其在领域中的标准含义而使用。这方面的指导性参考文献包括但不限于:March等March's Advanced Organic Chemistry,第5版(ISBN:9780471720911);<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/nucleophilic-substitution-sn1-sn2.shtm>;和<http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch08/ch8-4.html>。

[0059] 本文所用的“复合材料”是指由具有显著不同的物理和/或化学性质的两种或更多种组成材料制成的材料,当组合时,产生了具有与各个组分不同的特性的材料。各个组分在最终结构(例如在基质中的域)内保持分离并且不同。本文中,术语“复合材料”特别旨在包括树脂基质,其中设置至少一种固体颗粒材料,其例如具有小片(platelets)、削片(shavings)、薄片、带(ribbons)、棒、纤维、条(strips)、球状体(spheroids)、环状体(toroid)、颗粒和片剂(tablets)的物理形状。

[0060] 在本发明的上下文中,双组分组合物应理解为其中第一反应性组分和第二反应性组分由于其反应性而必须储存在分开的容器中的组合物。两种组分仅在施用前不久进行混合,然后在催化下反应而形成键,从而形成聚合物网络。当然,其他成分可以与第一组分和/或第二组分一起储存,或者与两种所述组分分开储存。

[0061] 除非另有说明,本文所述的粘合剂组合物和预聚物的粘度是使用Brookfield粘度计,型号RVT在20℃和50%相对湿度(RH)的标准条件下测量的。使用具有已知粘度的硅油校正粘度计,所述粘度在5,000cps至50,000cps之间变化。连接粘度计的一组RV主轴用于校准。使用第6轴以20转/分钟的速度对预聚物测量1分钟,直到粘度计平衡。然后使用校准计算对应于平衡读数的粘度。

[0062] 本文所用的“无水”是指相关组合物包括小于0.25重量%的水。例如,组合物可含有少于0.1%重量的水或完全不含水。术语“基本上不含溶剂”应类似地解释为相关组合物包含小于0.25重量%的溶剂。

[0063] 发明详述

[0064] 现在将参考一些更详细的实施方案对本发明进行描述。

[0065] 最广泛地,本发明定义了季氮化合物,其可用作可在紫外线照射下活化的潜在催化剂。更具体而言,季氮化合物包含氮杂环,其中芳族的光可除去基团(PRG)直接与所述杂

环的季氮环原子相结合,所述芳族的可光可除去基团在UV照射下的释放产生叔胺。氮杂环化合物的至少一个环原子与聚合取代基相结合,该聚合取代基的优选特征在于分子量为100-100,000g/mol,更优选地分子量为400-7500g/mol。

[0066] 季氮化合物通常包含具有至少两个环氮原子的不饱和单环或双环氮杂环。单环氮杂环的优选特征在于包含3-9个非氢原子或更优选5-9个非氢原子:所述5-9元单环的特征还在于其中具有2或3个氮杂原子。双环氮杂环具有两个稠合环,并且优选特征在于含有总共7-12个非氢原子和2-4个氮杂原子。优选地,至少一个稠合环,更优选地两个稠合环都含有5或6个非氢原子。氮原子可以位于双环氮杂环的环连接处。

[0067] 在季氮化合物中,带正电的氮原子是与芳族的光可除去基团相结合的氮原子。由于含有化学计量的具有阴离子电荷的平衡离子,该化合物是电中性的,并且优选地,所述平衡离子选自卤离子和非配位阴离子,所述非配位阴离子包含选自硼、磷或硅的元素。在选择该类型的平衡阴离子时,季氮化合物可以不含金属。

[0068] 在本发明的一个重要方面,所述芳族的光可除去基团 (PRG) 直接与杂环的季氮环原子键合,并由下式表示:

[0069] $-CR^1R^2-Ar$ (PRG)

[0070] 其中: R^1 和 R^2 彼此独立地是氢或C1-C6烷基;

[0071] Ar表示具有6-18个环碳原子的芳基,芳基可以是未取代的,或者可以被C1-C6烷基、C2-C4烯基、CN、OR³、SR³、CH₂OR³、C(O)R³、C(O)OR³或卤素中的一个或多个取代;并且

[0072] 如果存在的话,每个R³独立地选自氢、C1-C6烷基和苯基。

[0073] 关于上述通式 (PRG), 优选地

[0074] R^1 和 R^2 中的至少一个是氢;并且

[0075] Ar表示具有6-18个环碳原子的芳基,芳基可以是未取代的,或者可以被C1-C6烷基、C2-C4烯基、C(O)R³或卤素中的一个或多个取代。

[0076] 如上所述,在多个重要的实施方案中,所述季氮化合物可以由以下通式表示:

[0077] $Y-(L-\beta-PRG)_r$

[0078] 其中:Y是选自聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物及其共聚物的r价聚合物基团;

[0079] L是共价键或有机连接基团;

[0080] β 表示具有季氮环原子的氮杂环,所述季氮环原子与电荷平衡阴离子相结合;

[0081] PRG是与所述杂环的季氮环原子键合的芳族的光可除去基团;并且,

[0082] r是至少为1的整数,优选为1至5的整数。

[0083] 整数r例如可以是1-4,或1-3。

[0084] 作为r价聚合物基团 (Y), 合适的聚烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、5-甲基-1-己烷的均聚物或共聚物及其混合物。优选的聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和乙烯与丙烯的共聚物。

[0085] 合适的聚酯包括但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。合适的聚碳酸酯包括但不限于通过二醇诸如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇或硫二甘醇,与光气或碳酸二芳基酯诸如碳酸二苯酯的反应而制备的那些。包括聚酯碳酸酯的示例性的聚碳酸酯公开于:德国公开 (German Auslegeschriften) 1,

694,080,1,915,908和2,221,751;德国公开 (German Offenlegungsschrift) 2,605,024;美国专利第4,334,053号;美国专利第6,566,428号和加拿大专利第1,173,998号。

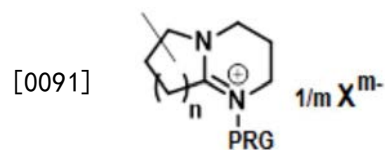
[0086] 合适的乙烯基聚合物包括但并不限于以下物质的均聚物和共聚物:乙烯基卤化物,例如氯乙烯、氟乙烯和偏二氟乙烯;乙烯基醚,例如甲基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚;式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOR}$ 的乙烯基酯,其中R为 C_1-C_{18} 烷基;氯丁二烯;异戊二烯;苯乙烯及其衍生物,特别是烷基取代的苯乙烯;富马酸、衣康酸和马来酸的单酯和二酯;丙烯酸的 C_1-C_{18} 烷基酯;甲基丙烯酸的 C_1-C_{18} 烷基酯;羟基官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;非烷基取代的丙烯酰胺,例如双丙酮丙烯酰胺;和无环的N-乙烯基酰胺,例如N-乙烯基乙酰胺和N-甲基-N-乙烯基乙酰胺。

[0087] 可以设想,乙烯基单体与烯烃的共聚物可用于本发明中,因此可提及的共聚物为:乙烯乙酸乙烯酯;乙烯丙烯酸丁酯;和乙烯丙烯酸甲酯。

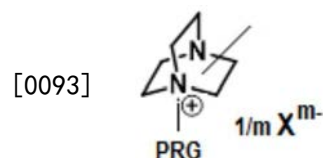
[0088] 在一个重要的实施方案中,所述r价聚合物基团(Y)是选自聚环氧烷及其共聚物的聚醚。示例性但非限制性的聚环氧烷包括环氧乙烷或环氧丙烷的线性均聚物,和环氧乙烷、环氧丙烷和任选存在的环氧丁烷的线性共聚物。

[0089] 在其中季氮化合物,季铵化合物可以由前述通式 $\text{Y}-(\text{L}-\beta-\text{PRG})_r$ 表示的某些示例性实施方案中,基团 $-\beta-\text{PRG}$ 可以更具具体地由下式之一表示:

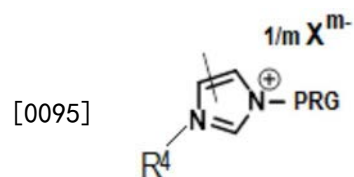
[0090] 式1:



[0092] 式2:

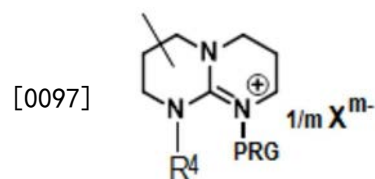


[0094] 式3:



或

[0096] 式4:



[0098] 其中:PRG如上所定义;

[0099] n为1、2或3;

[0100] R^4 为氢、C1-C6烷基、苯基或由通式 $-L^*Y^*$ 表示的聚合物取代基,其中 L^* 为共价键或有机连接基团,并且 Y^* 为选自聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、乙烯基聚合物以及其共聚物的聚合物基团;并且

[0101] X^{m-} 为选自卤离子和非配位阴离子的具有阴离子电荷 m 的平衡离子,所述非配位阴离子包含选自硼、磷或硅的元素。

[0102] 聚合物基团(Y^*)可以与多价基团(Y)相同或不同。

[0103] 所述非配位阴离子通常由所述元素(B、P或Si)的化合物组成,所述化合物具有形式价态(formal valence) m' ,其具有多于 m' 个基团,所述基团可以独立地是:氢化物基团;桥联或非桥联的二烷基酰胺基;烷氧基和芳氧基;烃基或取代的烃基;或者,卤代烃基或取代的卤代烃基。阴离子的电荷等于基团的数目减去(准金属)元素的形式价态(m')。美国专利第5,198,401号的公开内容可能对元素B、P和Si的合适的非配位阴离子具有指导意义。

[0104] 为了说明,合适的含硼的阴离子包括:四(苯基)硼酸根;四(对甲苯基)硼酸根;四(邻甲苯基)硼酸根;四(五氟苯基)硼酸根;四(邻,对-二甲基苯基)硼酸根;四(间,间-二甲基苯基)硼酸根;和四(对三氟甲基苯基)硼酸根。

[0105] 潜在催化剂的合成

[0106] 无意限制本发明,所述季氮化合物得自多阶段合成,其实例在下文中提供。合适的合成方法可描述为包括以下阶段:

[0107] i) 形成均聚物或共聚物(Y)与适当的、限定的氮杂环化合物的加合物(A);

[0108] ii) 使所述加合物(A)与卤化物-官能的芳烷基化剂反应,以使芳族的光可除去基团(PRG)与其结合;和

[0109] iii) 合适的话,用非配位阴离子(X')交换阶段ii)的产物中存在的任何卤化物阴离子。

[0110] 阶段i)

[0111] 以上定义的第一阶段通常由亲核试剂亲核加成到亲电子试剂而构成。为了在起始杂环化合物或(共)聚合物(Y)不具有适当官能团的情况下实现这种加成,这些化合物中的一种或两种可以用基团(L^a)官能化,其基团的残基将作为连接基团 L 而引入加合物中。

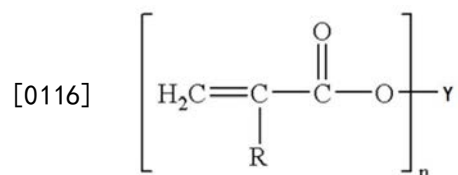
[0112] 通常而言,加合物经由使用含亲电试剂的聚合物的亲核取代(S_N2)或摩尔过量的官能化聚合物($Y-L^a$)与氮杂环化合物的迈克尔加成反应而制备,通常在氯代烃溶剂和/或芳族溶剂例如甲苯的存在下进行。示例性的氯代烃溶剂包括二氯甲烷、二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和氯仿。

[0113] 取决于反应单体中存在的官能团以及固有的空间效应,可以通过与烯属不饱和共聚合单体的共聚而将侧链亲电子基团(L^a)、特别是(甲基)丙烯酸酯基团引入聚合物(Y)中:合适的共聚方法包括离子聚合、常规自由基聚合、缩聚和受控自由基聚合(CRP)。可选地,可通过制备聚合物而将侧链亲电子基团引入(共)聚合物(Y)中,然后经由后续的反应对其进行后官能化。

[0114] 据认为,本领域技术人员可以以容易的方式进行聚合方法和后官能化。在这方面,以下公开内容也是有指导性的:H.Mark等,Ed.,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,第二版,第12卷,John Wiley&Sons,New York,1988;H.Mark等,Ed.,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,第二版,补充卷,John Wiley&

Sons, New York, 1989。

[0115] 为了说明,并且无意限制本发明,迈克尔加成的反应物聚合物(阶段i)可具有下式:



[0117] 其中:R是氢或甲基;

[0118] $n \geq 2$; 并且

[0119] Y为上述均聚物或共聚物,需要注意的是,所述(共)聚合物Y不应干扰迈克尔加成。

[0120] 在该示例性实施方案中,优选地,Y选自聚环氧烷及其共聚物。

[0121] 碱可任选地用于催化迈克尔加成反应。此外,迈克尔加成反应可以在室温下进行,但反应速率可以在升高的温度下,例如高达100°C下得以提高。然而,合成方法并不限于此,并且反应可以在这些范围之外的温度下进行。反应时间不可避免地可以变化,但是认为1小时至1周的时间范围是典型的:如果需要,加成反应的进程可以通过色谱法来跟踪。

[0122] 在用于进一步合成阶段之前,希望对由加成反应得到的粗产物进行后处理。作为加合物(A)的分离与隔离方法,可以提及萃取、蒸发、再沉淀、蒸馏和色谱法。

[0123] 阶段ii)

[0124] 示例性合成方法的这一阶段包括加合物(A)与含卤化物的芳烷基化剂的反应,所述芳烷基化剂因此使光可除去基团(PRG)键接到杂环中的氮原子上。

[0125] 取代或未取代的氯代烷基化合物,尤其是芳族或部分氢化的芳族化合物的氯甲基化合物特别适合作为本发明的芳烷基化试剂。如本领域所知,这种芳族和部分氢化芳烃的氯甲基衍生物可以通过在加热至60-70°C时将氯化氢气体引入烃、浓缩甲醛、浓盐酸水溶液和任选存在的氯化锌的混合物中而制备。示例性的氯甲基衍生物包括但并不限于:氯甲基甲苯;氯甲基二甲苯;氯甲基异丙苯;2-氯甲基伞花烃;1-氯甲基萘;氯甲基环己基-苯,其可例如通过在60-70°C下用甲醛、盐酸水溶液和氯化氢气体处理苯和环己烯的加成产物而得到;氯甲基蒽;氯甲基八氢蒽;和氯甲基八氢菲。

[0126] 可用于本发明的其他已知的芳烷基化剂包括:烷基苄基卤化物,诸如辛基苄基氯;以及卤代酮类,诸如氯苯乙酮和溴苯乙酮。

[0127] 胺与芳烷基化剂的反应通常在非质子溶剂和任选的酸-结合剂诸如碳酸钠或碳酸钙的存在下进行。所述非质子溶剂应对芳烷基化剂和任何存在的这样的碱的作用是稳定的,在这方面可以提及的合适溶剂包括:简单的线性醚,诸如二乙醚和甲基叔丁基醚;环醚,诸如四氢呋喃和1,4-二噁烷;甘醇二甲醚(glyme ethers);酰胺,诸如二甲基甲酰胺;及其混合物。

[0128] 在无水条件下进行该芳烷基化阶段,已经获得了良好的结果。如果需要,可以通过向反应容器提供惰性干燥的气态覆盖层(gaseous blanket)来避免暴露于大气湿气。虽然干燥的氮气、氦气和氩气可以用作覆盖气体,但是当常规氮气用作覆盖层时应该采取预防措施,因为这种氮气由于易夹带水分而可能不够干燥;在使用之前,氮气可能需要额外的干燥步骤。

[0129] 芳烷基化反应通常在20℃-100℃的温度下进行。可以通过色谱法监测反应的进程:虽然芳烷基化剂的反应性决定了反应的持续时间,但是2-48小时的持续时间是标准的。

[0130] 在反应完成后,粗反应产物本身可以用于合成的下一个任选阶段。然而,不排除产物的后处理,并且说明性程序将需要在低于大气压的压力下从反应混合物中蒸发掉溶剂并且在合适的溶剂(例如二乙醚)中反复的(再)沉淀出产物。如果需要,可以使用本领域已知的方法进一步纯化产物,例如萃取、蒸发、蒸馏和色谱法。

[0131] 阶段iii)

[0132] 在最后的合成阶段,在芳烷基化阶段之后存在的卤离子平衡离子可以与上述非配位阴离子(下文称为X')交换。

[0133] 将阶段ii)的粗制或分离和纯化的芳烷基化产物与极性溶剂接触。这种溶剂优选地包含至少一种选自以下的化合物:醇类,诸如甲醇或甲氧基乙醇;酰胺溶剂,诸如N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲基吡咯烷酮(NMP);二甲基亚砜(DMSO);卤代烃,诸如二氯甲烷(DCM)和氯仿;酯类,诸如乙酸乙酯(AcOEt)和乙酸异丙酯(AcOiPr);醚类,诸如二乙醚、二异丙醚、二噁烷、四氢呋喃(THF)和MTBE;吡啶;和乙腈。当溶剂选自以下物质时获得了良好的结果:甲醇;甲氧基乙醇;N,N-二甲基乙酰胺(DMA);N-甲基吡咯烷酮(NMP);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)及其混合物。

[0134] 将由此获得的溶液与盐(CatX')混合,其中Cat表示选自以下离子的阳离子:质子(H⁺);碱土金属阳离子(alkali earth metal cations);和碱土金属阳离子(alkaline earth metal cations)。Cat优选为碱金属阳离子,更特别地是Na⁺或K⁺。

[0135] 在该合成阶段,每摩尔芳烷基化产物应使用至少1摩尔,例如1-5摩尔的盐(CatX')。对于本领域技术人员显而易见的是,可以使用较少量的盐(CatX'),但这可能仅导致芳烷基化产物的部分反应。在任何情况下,可以将所需量的盐(CatX')引入溶液中,其中盐优选溶解在最小量的用于芳烷基化产物的溶剂中。

[0136] 对加入盐(CatX')后所得到的溶液进行搅拌直至反应完全,在室温下或在略微升高的温度下,不超过80℃,并包括80℃。例如,可以通过色谱法监测反应的进程,但应注意的是,1-24小时的反应持续时间是标准的。

[0137] 然后可以对所得到的粗产物进行后处理,为此,说明性的步骤需要在低于大气压的压力下从反应混合物中蒸发出溶剂,将所得混合物溶解于合适的溶剂,例如四氢呋喃中,然后将所得到的溶液过滤以除去卤化物盐;然后可以收集滤液并在减压下从中蒸发溶剂。如果需要,可以使用本领域已知的方法对由此获得的产物进行进一步纯化,例如萃取、蒸发、重结晶、蒸馏和色谱法。

[0138] 方法和应用

[0139] 本发明的一个重要方面是提供包含至少一种如上定义的季节氮化合物的潜在催化剂。这种潜在催化剂可用于任何聚合方法、可固化体系或反应体系,其可由叔胺催化或共催化。并不意图限制本发明,可以提及:含有环氧树脂的可固化体系;包含异氰酸酯和活性氢化合物的可固化体系,例如醇、多元醇、硫醇或伯胺或仲胺;诸如美国专利2,559,855(Coover等)中所述的烯属不饱和单体的聚合;Bayliss-Hillman偶联反应;和醛醇缩合反应。

[0140] 在一个具体实施方案中,本发明定义了聚氨酯涂料、粘合剂或密封剂组合物,其包

含:a)多异氰酸酯;b)多元醇;c)包含至少一种如前所述的季氮化合物的潜在催化剂。如本领域技术人员所认识到的,所述多异氰酸酯和多元醇应以预定量存在于该组合物中,选择所述量以获得所需的异氰酸酯(NCO)基团与羟基(OH)的摩尔比:NCO:OH摩尔比通常应在0.8:1至2.5:1的范围内,优选地在1.3:1至1.8:1的范围内。基于组合物的总重量,潜在催化剂的用量理想地为0.01至10重量%,优选地为0.01至5重量%。

[0141] 这种聚氨酯组合物理想地是双组分(2K)组合物:本发明的潜在催化剂可以置于多异氰酸酯(第一组分)和多元醇(第二组分)组分中的一种或两种之中。但是,在2K组合物中,优选地,所述潜在催化剂仅置于组合物的多元醇组分(第二组分)中。

[0142] 另一个令人感兴趣的实施方案中,本发明定义了可固化的环氧树脂组合物,其用作涂料、粘合剂或密封剂组合物或用作复合材料的基质,所述环氧树脂组合物包含:a)环氧树脂;b)包含至少一种如前所述的季氮化合物的潜在催化剂;和任选地,c)所述环氧树脂的固化剂。基于环氧树脂组合物的总重量,潜在催化剂的用量理想地为0.01-10重量%,优选地为0.01-5重量%。

[0143] 在某些实施方案中,环氧树脂组合物包含环氧树脂和预定量的固化剂;通常而言,相对于环氧树脂组分,所述固化剂可以±50%的化学计量量存在于组合物中,优选80-100%的化学计量量。例如,当固化剂含有活性氢原子时,活性氢原子相对于树脂中的环氧基的当量比应该优选地在1:0.5至1:1.5的范围内,更优选地在1:0.8至1:1.2的范围内。

[0144] 虽然并不排除该类型的单组分环氧树脂组合物,但该组合物理想地是双组分组合物,其中第一组分含有环氧树脂,第二组分含有固化剂和潜在催化剂。

[0145] 对合适的固化剂并没有特别限制,但可以具体提及:脂族多胺,诸如链脂族多胺、脂环族多胺和脂族芳族多胺;芳族多胺,诸如间苯二胺(MPDA)、二氨基二苯基甲烷(DDM)和二氨基二苯砜(DDS);酰胺胺;酚醛树脂;硫醇;以及多元羧酸和酸酐。并且,在这方面, Lee等人的公开可能具有指导意义:Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, 36-140页, New York (1967)。

[0146] 作为本领域的标准,可固化组合物,特别是上面定义的聚氨酯和环氧树脂组合物可以包含添加剂和辅助成分,条件是这些不会对组合物的所需性能具有不利影响。合适的添加剂和辅助成分包括:助催化剂;抗氧化剂;UV吸收剂/光稳定剂;金属钝化剂;抗静电剂;增强剂;填料;防雾剂;推进剂;杀菌剂;增塑剂;润滑油;乳化剂;染料;颜料;流变剂;抗冲改性剂;粘附调节剂;增亮剂;阻燃剂;防滴剂;成核剂;润湿剂;增稠剂;保护胶体;消泡剂;增粘剂;溶剂;反应性稀释剂及其混合物。用于本发明组合物的合适的常规添加剂的选择取决于其具体预期用途,并且可由本领域技术人员在个别情况下确定。

[0147] 在使用时,光稳定剂/UV吸收剂、抗氧化剂和金属钝化剂应优选地具有高度迁移稳定性和耐温性。它们可以合适地选自例如以下a)至t)组,其中a)至g)和i)组的化合物代表光稳定剂/UV吸收剂,并且化合物j)至t)用作稳定剂:a)4,4-二芳基丁二烯;b)肉桂酸酯;c)苯并三唑;d)羟基二苯甲酮;e)氰基丙烯酸二苯酯;f)草酰胺;g)2-苯基-1,3,5-三嗪;h)抗氧化剂;i)镍化合物;j)空间位阻胺;k)金属钝化剂;l)亚磷酸酯(phosphites)和亚膦酸酯(phosphonites);m)羟胺;n)硝酮;o)氧化胺(amine oxides);p)苯并呋喃酮和吲哚酮;q)硫代增效剂;r)过氧化物破坏化合物;s)聚酰胺稳定剂;和t)碱性共稳定剂。

[0148] 基于组合物的重量,上述定义的聚氨酯和环氧树脂组合物应包含小于5重量%的

水,并且最优选为无水组合物。这些实施方案并不排除所述组合物包含有机溶剂或基本上不含有机溶剂。在一个令人感兴趣的实施方案中,每种所述组合物的特征在于,基于组合物的重量,包含小于20重量%,优选小于10重量%的有机溶剂。

[0149] 广义上说,本领域技术人员已知的所有有机溶剂均可用作溶剂,但优选地,所述有机溶剂选自:酯类;酮类;卤代烃;烷烃;烯烃和芳烃。示例性的溶剂为二氯甲烷、三氯乙烯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸异丁酯、甲基异丁基酮、乙酸甲氧基丁酯、环己烷、环己酮、二氯苯、二乙基酮、二异丁基酮、二噁烷、乙酸乙酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙酸乙酯、乙酸2-乙基己酯、乙二醇二乙酸酯、庚烷、己烷、乙酸异丁酯、异辛烷、乙酸异丙酯、甲乙酮、四氢呋喃或四氯乙烯或两种或更多种所述溶剂的混合物。

[0150] 为了形成组合物-例如涂料、粘合剂或密封剂组合物-将组合物的组分放在一起并在抑制或防止潜在催化剂活化的条件下进行混合。因此,优选地,环氧树脂或多异氰酸酯组分和固化剂或具有活性氢的组分并不是手工混合,而是通过机器以预定量在无水条件下进行混合,而无需有意的UV照射。例如,对于通常使用小于1升体积的小规模应用,可以通过从多个并排的双轴或同轴盒通过紧密安装的静态或动态混合器共挤出组合物组分而形成组合物。对于较大的应用,组合物的组分可以经由管道提供给混合设备,该混合设备可以在没有水分和在有限照射的情况下,确保潜在催化剂和反应性组分之间的精细和高度均匀的混合。

[0151] 本发明的可固化组合物应具有100-3000mPa.s,优选100-1500mPa.s的混合形式的粘度,粘度在20℃的温度下测量并在混合后立即进行测定,例如,混合后至多两分钟。

[0152] 本发明的组合物可以通过常规施用方法施用于给定的底材,例如:刷涂;辊涂,例如,对于不含溶剂的组合物,使用4-施涂辊设备,或对于含有溶剂的组合物,使用双施涂辊设备;刮刀施用;印刷方法;和喷涂方法,包括但并不限于空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无气喷涂和大容量低压喷涂。对于涂料和粘合剂应用,建议将组合物施加至湿膜厚度为10-500μm。在该范围内施加较薄的层更加经济,并且厚的固化区域的可能性降低,对于涂料应用,厚的固化区域可能需要打磨。但是,在施加较薄的涂层或层时必须进行很好的控制,以避免形成不连续的固化膜。

[0153] 在其施用之后,当使用商购UV固化设备进行照射时,本发明的组合物通常可在不到一分钟内活化,通常在1-20秒之间,例如在3-12秒之间。在UV活化之前,它们还表现出长的适用期,通常为至少60分钟,通常为至少90或120分钟。在此,适用期应理解为在20℃下混合物的粘度升至超过50,000mPas的时间。

[0154] 照射紫外光-作为潜在催化剂的外部刺激-通常应具有150-600nm的波长,优选为200-450nm的波长。可用的UV光源例如包括超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低强度荧光灯、金属卤化物灯、微波供电灯、氙灯、UV-LED灯和激光束源,诸如准分子激光和氩离子激光。

[0155] 固化单个组合物所需的照射量取决于多种因素,包括暴露于照射的角度、涂层的厚度和模具的体积,例如,将组合物用作复合材料的基质。然而,广泛而言,固化剂量为5-5000mJ/cm²被认为是典型的:固化剂量为50-500mJ/cm²,例如50-400mJ/cm²被认为是高效的。

[0156] 本发明的环氧树脂或聚氨酯组合物的固化或硬化通常在-10℃至150℃,优选0℃

至100℃,特别是10℃至70℃的温度范围内进行。合适的温度取决于具体的固化剂和所需的硬化速率,并且可以由技术人员在个别情况下确定,必要时使用简单的初步测试。当然,在5℃-35℃或20℃-30℃的温度下进行固化是特别有利的,这是因为它消除了从通常占优势的环境温度充分加热或冷却组合物的需求。然而,若适用的话,可以在使用常规方法进行施用之前、期间或之后升高组合物的温度。

[0157] 本发明的环氧树脂或聚氨酯组合物尤其可用于:清漆;油墨;弹性体;泡沫;用于颗粒和/或纤维的粘合剂,诸如碳纤维;玻璃涂层;陶瓷涂层;矿物建筑材料的涂层,所述矿物建筑材料诸如砂浆、砖、瓦、天然石、石灰-和/或水泥-粘合膏、含石膏表面、纤维水泥建筑材料和混凝土;木材和木质材料的涂层和密封,诸如刨花板、纤维板和纸张;金属表面的涂层;含有沥青(asphalt)和沥青(bitumen)的路面的涂层;各种塑料表面的涂层和密封;以及皮革和纺织品的涂层。

[0158] 还认为本发明的组合物适合作为电气建筑组件的可倾倒的密封化合物,所述电气建筑组件例如电缆、光纤、覆盖条或插头。所述密封剂可用于保护这些组件免受水和其他污染物的侵入、防止热暴露、温度波动和热冲击,以及防止机械损坏。

[0159] 所述组合物同样适合于通过相同或不同材料彼此的表面-表面粘合而形成复合结构。可以提及木材和木质材料粘合在一起以及金属材料粘合在一起作为本发明组合物的示例性粘合剂应用。

[0160] 在本发明特别优选的实施方案中,环氧树脂或聚氨酯组合物用作无溶剂或含溶剂的层合粘合剂。因此,本发明还提供形成柔性膜层合体的方法,所述方法包括以下步骤:a)提供第一和第二柔性膜;b)提供如上文定义的可固化组合物;c)将所述可固化组合物置于第一柔性膜的一个表面的至少一部分上;d)连接第一柔性膜和第二柔性膜,使得可固化粘合剂混合物介于第一柔性膜和第二柔性膜之间;e)在所述连接步骤的同时或之后,用紫外光照射所述粘合剂混合物以使所述混合物固化。

[0161] 连接第一柔性膜和第二柔性膜,以使可固化粘合剂组合物介于第一柔性膜和第二柔性膜之间。取决于层合体中使用的膜,使粘合剂混合物固化所需的UV照射可以穿过一个或两个膜,或者相反地,当在连接步骤中可接触时,可能需要照射粘合剂混合物,即在膜表面配合之前和期间。

[0162] 在设想本发明特别合适的包装应用中,第一和第二柔性膜通常由聚乙烯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、定向聚丙烯、乙烯醋酸乙烯酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、共挤出膜、金属箔等构成。显而易见的是,如果在所述连接步骤之后进行照射步骤e),则这将限制所用的膜为UV透明的膜。在这方面,已经证明定向聚丙烯是一种优异的膜,这是因为它吸收 $\leq 10\%$ 的UV照射。相反,基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜吸收来自H-灯泡的大约40%的UV照射,不是通过膜对粘合剂进行UV照射而固化本发明的粘合剂的实用候选物。

[0163] 以下实施例对本发明是说明性的,而不是意图以任何方式对本发明的范围进行限制。

实施例

[0164] 如下材料用于实施例中:

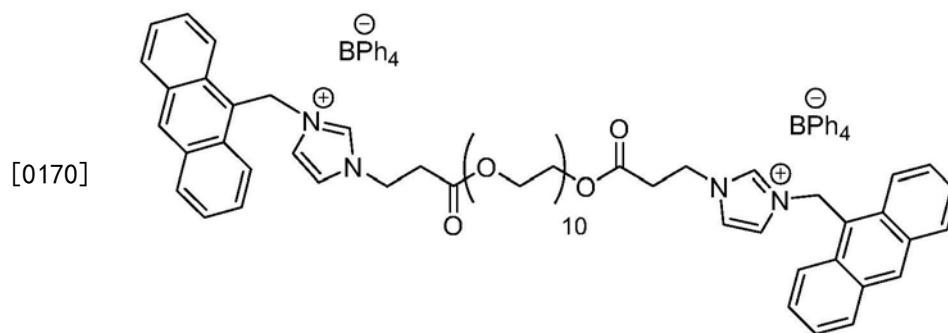
[0165] LIOFOLLA6707:购自Henkel AG&Co.KGaA的聚酯多元醇,OH值约为135mgKOH/g,Mw约2600g/mol。

[0166] LIOFOLLA7707:购自Henkel AG&Co.KGaA的基于MDI的NCO-预聚物(多异氰酸酯)、聚醚多元醇和蓖麻油。

[0167] D.E.R.331TM购自The Dow Chemical Company的液体环氧树脂,环氧氯丙烷和双酚A的反应产物。

[0168] 实施例1:PEG-diIm-Ant-BPh₄的合成

[0169] 本实施例涉及如下季氮化合物(以上定义为PEG-diIm-Ant-BPh₄)的多阶段合成。



[0171] 阶段1.1:PEG-diIm的合成

[0172] 在配备有磁棒的单颈100mL烧瓶中,加入8.6g聚(乙二醇)二丙烯酸酯(12.3mmol)、50mL氯仿和1.8g咪唑(27.0mmol)。将混合物加热至80℃并在搅拌下放置48小时。然后在减压下蒸发溶剂。将获得的粗产物溶解于最少量的二氯甲烷(~10mL)中,并在0℃下在100mL二乙醚中沉淀三次。将得到的浅橙色油状物进行分离并在减压下进行干燥。

[0173] 阶段1.2:PEG-diIm-Ant-Cl的合成

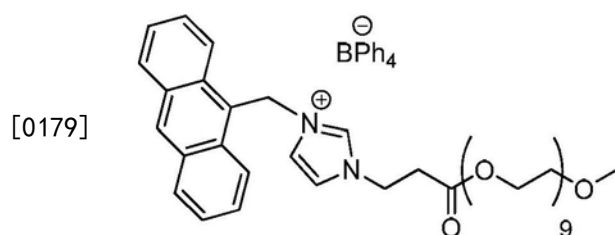
[0174] 在配备有磁棒的2颈50mL烧瓶中,在氩气流下加入0.70g 9-氯甲基蒽(3.10mmol)、10mL二氯甲烷和1.0g来自阶段1.1的PEG-diIm(1.41mmol)。在搅拌下将混合物在室温下放置48小时。然后在减压下蒸发溶剂。将得到的粗产物溶于最少量的二氯甲烷(~1mL)中,并在0℃下在20mL二乙醚中沉淀三次。分离出棕色油状物并在减压下干燥。

[0175] 阶段1.3:PEG-diIm-Ant-BPh₄的合成

[0176] 在配备有磁棒的单颈50mL烧瓶中,将0.40g来自阶段1.2的PEG-diIm-Ant-Cl(0.32mmol)溶解于10mL甲醇中。然后,将预先溶解于最少量甲醇(~1mL)中的0.22g四苯基硼酸钠(0.64mmol)滴加到烧瓶中。立即形成沉淀,将混合物在室温下搅拌放置过夜。通过过滤分离出固体,并用甲醇洗涤数次。将得到的橙色浅色粉末在减压下进行干燥。该粉末的总收率为56%。

[0177] 实施例2:PEG-Im-Ant-BPh₄的合成

[0178] 该实施例涉及如下化合物(以上定义为PEG-Im-Ant-BPh₄)的多阶段合成。



[0180] 阶段2.1:PEG-Im的合成

[0181] 在配备有磁棒的3颈250mL烧瓶中,引入36g聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯(75.0mmol)、90mL氯仿和5.1g咪唑(75.0mmol)。将混合物加热至80℃并在搅拌下放置48小时。然后在减压下蒸发溶剂。将获得的粗产物溶于最少量的二氯甲烷(~40mL)中,并在0℃下在400mL二乙醚中沉淀三次。分离所获得的浅橙色的油状物并在减压下进行干燥。

[0182] 阶段2.2:PEG-Im-Ant-Cl的合成

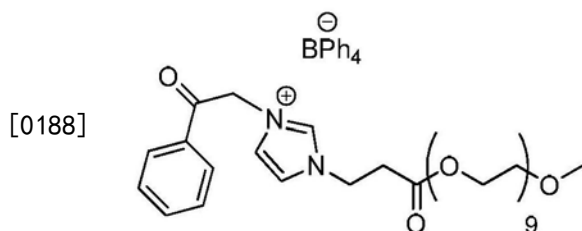
[0183] 在配备有磁棒的3颈250mL烧瓶中,在氩气流下加入9.1g的9-氯甲基蒽(40.1mmol)、30mL二甲基甲酰胺和22g的来自阶段2.1的PEG-Im(40.1mmol)。随后将混合物加热至70℃并在搅拌下过夜。在下一阶段(2.3)中使用该混合物而无需进一步纯化:可选地,可以在0℃下在400mL二乙醚中将其沉淀三次。

[0184] 阶段2.3:PEG-Im-Ant-BPh₄的合成

[0185] 将阶段2.2的反应混合物(PEG-Im-Ant-Cl)冷却至室温并加入30mL甲醇。然后,将预先溶解在最小量甲醇(~15mL)中的13.7g四苯基硼酸钠(40.1mmol)滴加到烧瓶中。将反应混合物加热至70℃并保持4个小时,然后在冷却后,在室温下搅拌放置过夜。然后在减压下蒸发溶剂,将粗产物溶于四氢呋喃中。通过硅藻土过滤而除去沉淀出的盐,得到透明溶液。在除去部分溶剂以使产物溶于最少量的四氢呋喃以后,产物沉淀于400mL二乙醚中,将得到的棕色油状物在减压下进行干燥。该油的总收率为80%。

[0186] 实施例3:PEG-Im-kBn-BPh₄的合成

[0187] 该实施例涉及如下化合物(以上定义为PEG-Im-kBn-BPh₄)的多阶段合成。



[0189] 阶段3.1:PEG-Im-kBn-Br的合成

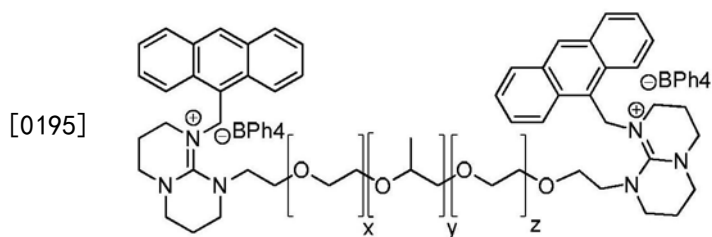
[0190] 在配备有磁棒的3颈100mL烧瓶中,在氩气流下,引入7g 2-溴苯乙酮(35.0mmol)、20mL的二甲基甲酰胺和19.2g阶段2.1中获得的PEG-Im(35.0mmol)。随后将混合物加热至70℃并在搅拌下过夜。可以在下一个阶段(3.2)中使用该混合物而无需进一步纯化:可选地,该产物可以首先在0℃下在400mL二乙醚中沉淀三次。

[0191] 阶段3.2:PEG-Im-kBn-BPh₄的合成

[0192] 将反应混合物3.2(PEG-Im-kBn-Br)冷却至室温并加入30mL甲醇。然后,将预先溶解于最小量甲醇(~10mL)中的12.0g四苯基硼酸钠(35mmol)滴加到烧瓶中。将反应混合物加热至70℃并保持4小时,然后在冷却后,在室温下搅拌过夜。在减压下蒸发溶剂,将粗产物溶于四氢呋喃中。通过硅藻土过滤而除去沉淀出的盐,得到透明溶液。除去部分溶剂以使产物溶解于最少量的四氢呋喃后,产物沉淀在400mL二乙醚中,并将所得到的棕色油状物在减压下进行干燥。该油的总收率为85%。

[0193] 实施例4:PPG-b-PEG-diGUA-Ant-BPh₄的合成

[0194] 该实施例涉及如下化合物(以上定义为PPG-b-PEG-diGUA-Ant-BPh₄)的多阶段合成。



[0196] 阶段4.1:PPG-b-PEG-diGUA的合成

[0197] 在配备有磁棒的3颈250mL烧瓶中,加入35g聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇) (17.5mmol)、80mL甲苯和5.3g无水三乙胺(52.5mmol)。然后,将7.3g对甲苯磺酰氯(38.5mmol)加入烧瓶中,将反应混合物在室温下搅拌放置30分钟,然后加热至60℃并保持48小时。一旦反应完成-反应的进程通过NMR监测-使混合物冷却至室温。将冷却的混合物经由装有滤纸的套管加入到含有4g KOH(70mmol)、5g 1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(35mmol)和40mL无水二甲基甲酰胺的3颈250mL烧瓶中。在搅拌下将反应混合物在80℃下放置过夜。

[0198] 阶段4.2:PPG-b-PEG-diGUA-Ant-Cl的合成

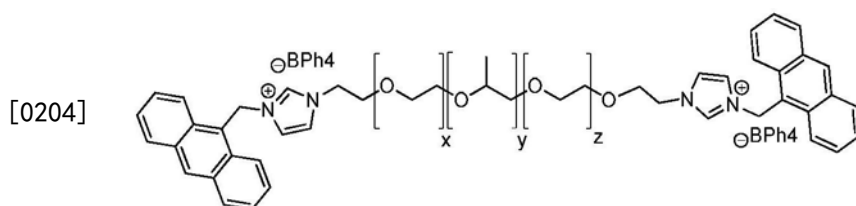
[0199] 在配备有磁棒的3颈250mL烧瓶中,加入34g来自4.1阶段的PPG-b-PEG-diGUA (30mmol)、40mL二甲基甲酰胺和7.1g 9-氯甲基蒽。将混合物在60℃下搅拌过夜,冷却至室温后,将其在下一阶段(4.3)中使用而无需进一步纯化。

[0200] 阶段4.3:PPG-b-PEG-diGUA-Ant-BPh₄的合成

[0201] 向含有阶段4.2中获得的产物(PPG-b-PEG-diGUA-Ant-Cl)的烧瓶中加入40mL甲醇。然后,将预先溶解于最少量甲醇(~10mL)中的10.3g四苯基硼酸钠(30mmol)滴加到烧瓶中。将反应混合物加热至70℃并保持4小时,冷却后,在室温下搅拌过夜。在减压下蒸发溶剂,并将粗产物溶于四氢呋喃中。通过硅藻土过滤而除去沉淀出的盐,得到透明溶液。除去溶剂后,产物沉淀于400mL二乙醚中,将得到的棕色油状物在减压下进行干燥。该油的总收率为62%。

[0202] 实施例5:PPG-b-PEG-diIm-Ant-BPh₄的合成

[0203] 该实施例涉及如下化合物(以上定义为PPG-b-PEG-diIm-Ant-BPh₄)的多阶段合成。



[0205] 阶段5.1:PPG-b-PEG-diIm的合成

[0206] 在配备有磁棒的3颈250mL烧瓶中,加入35g聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇) (17.5mmol)、100mL二氯甲烷和7.1g无水三乙胺(70mmol)。然后,将反应在冰浴中在0℃下进行冷却,并将3.80g丙烯酰氯(42mmol)缓慢加入烧瓶中。将反应混合物在0℃下搅拌30分钟,然后在室温下搅拌2小时。一旦反应完成(通过NMR监测),过滤出沉淀的铵盐,并将滤液用1M NaOH溶液(三次)、饱和NaHCO₃溶液(三次)和盐水(三次)进行洗涤。将最终溶液用MgSO₄干燥,在减压下蒸发溶剂。

[0207] 将由此获得的粗产物溶于250mL圆底烧瓶中的100mL氯仿中,并加入2.5g咪唑(36.8mmol)。将混合物在80℃下加热过夜。之后,将粗产物用于下一个阶段而无需进一步纯化。

[0208] 阶段5.2:PPG-b-PEG-diIm-Ant-Cl的合成

[0209] 向含有来自阶段5.1的反应混合物(PPG-b-PEG-diIm)的250mL圆底烧瓶中加入35mL二甲基甲酰胺和7.5g 9-氯甲基蒽(33mmol)。将混合物在60℃下搅拌过夜,冷却至室温后,将混合物在下一个阶段(5.3)中使用而无需进一步纯化。

[0210] 阶段5.3:PPG-b-PEG-diIm-Ant-BPh₄的合成

[0211] 向含有阶段5.2中得到的产物(PPG-b-PEG-diIm-Ant-Cl)的烧瓶中加入35mL甲醇。然后,将预先溶解在最小可能量的甲醇(~10mL)中的12g四苯基硼酸钠(35mmol)滴加到烧瓶中。将反应混合物加热至70℃并保持4小时,然后在冷却后,在室温下搅拌过夜。在减压下蒸发溶剂,将粗产物溶于四氢呋喃中。通过硅藻土过滤而除去沉淀出的盐,得到透明溶液。除去溶剂后,产物沉淀于400mL二乙醚中,将得到的棕色油状物在减压下进行干燥。该油的总收率为45%。

[0212] 在下面提到的实施例6中,使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)结合衰减全反射(ATR),下文称FTIR(ATR),对所述固化反应的进展进行监测。对于每个FTIR吸收光谱,在约 1700cm^{-1} 处鉴定羰基峰,同时监测在 2270cm^{-1} 附近的异氰酸酯峰的消失。[随着粘合剂混合物的多异氰酸酯含量的下降,羰基的吸收峰确实位移到略高的波数。]具体而言,对 2270cm^{-1} 处的峰与 1700cm^{-1} 附近的峰的面积比例进行量化,其量随着时间的下降与加聚反应中多异氰酸酯的消耗相关。

[0213] 实施例6:双组分(2K)聚氨酯组合物

[0214] 将1.5g多元醇(LA6707)与用2mL DCM稀释的45mgPEG-b-PPG-diIm-Ant-BPh₄(实施例5)进行混合。此外,用二氯甲烷稀释2g异氰酸酯(LA7707),然后与先前的溶液混合。将所得到的粘合剂混合物置于铝箔上并用涂布棒(No.4)涂布。使溶剂蒸发,并用热风枪将涂层在50℃下加热30秒。铝箔上的涂层平均值约为 $9\text{g}/\text{m}^2$ 。涂覆的铝箔样品称为CF1。

[0215] 为了进行比较分析,制备了另一部分上述粘合剂混合物,但没有添加潜在催化剂。类似地,将该粘合剂混合物施加到铝箔上,并将所得到的涂覆的铝箔样品称为CF2。

[0216] 然后使涂覆的铝箔样品在以下条件下固化:

[0217] CF1:以固化剂量为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行UV照射

[0218] CF2:没有照射的环境条件

[0219] 监测粘合剂混合物的固化的FTIR(ATR)的结果示于下表1中。

[0220] 表1

[0221]

CF1		CF2	
时间 (min)	峰比值(peak ratio)	时间(min)	峰比值
7	10.6	6	12.1
10	10.0	9	12.1
27	7.2	26	10.9
35	6.7	35	10.7
53	5.6	52	9.9
68	4.8	68	9.0
108	4.3	107	7.8
145	3.3	145	7.3

[0222] 实施例7:双组分(2K)环氧硫醇可固化组合物

[0223] 在玻璃小瓶中混合1.00g环氧树脂(D.E.R 331)、0.50g基于硫醇的硬化剂(1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷,DMDO)和50mg来自实施例4的潜在催化剂(PEG-b-PPG-diGUA-ANT-BPh₄)。用刮刀搅拌混合物1分钟以使其均化。

[0224] 为了研究混合物中催化剂的活性和潜伏期,按如下方式对来自混合物的五个样品进行处理:

[0225] S1:用UV光照射样品5秒

[0226] S2:用UV光照射样品20秒

[0227] S3:在照射5秒后,将样品在80℃下后固化1小时

[0228] S4:在没有照射下,将样品在80℃下后固化1小时

[0229] S5:没有对样品进行照射,也没有进行热处理

[0230] 通过差示扫描量热法(DSC)对处理过的样品的固化曲线进行研究,以确定潜在催化剂的效率。使用以下DSC循环:i)第一次加热,以10℃/min的速率从-20℃到250℃;ii)以10℃/min的速率从250℃冷却到-20℃;iii)第二次加热,以10℃/min的速率从-20℃到250℃。

[0231] 固化情况描述于下表2中,各玻璃化转变温度(T_g)由第二次加热循环确定。

[0232] 表2

[0233]

树脂体系	样品	最大峰值(°C)	ΔH(J/g)	T _g *(°C)
DER-DMDO	S1	137	460	3.4
	S2	135	466	6.7
	S3	-	-	10
	S4	179	376	10.7
	S5	187	459	10.0