

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 69/60 (2006.01)

C08F 122/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814533. X

[45] 授权公告日 2006年9月20日

[11] 授权公告号 CN 1275932C

[22] 申请日 2002.7.25 [21] 申请号 02814533. X

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 27 [33] JP [31] 226909/2001

[32] 2001. 8. 1 [33] US [31] 60/308,862

[32] 2001. 11. 20 [33] JP [31] 354305/2001

[32] 2002. 6. 28 [33] JP [31] 189063/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007569 2002. 7. 25

[87] 国际公布 WO2003/010124 英 2003. 2. 6

[85] 进入国家阶段日期 2004. 1. 19

[71] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 本田芳弘 太田启介 大贺一彦

甲斐和史 内田博

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

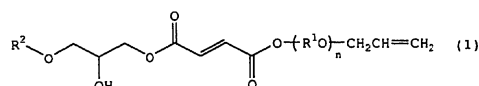
权利要求书 5 页 说明书 38 页 附图 8 页

[54] 发明名称

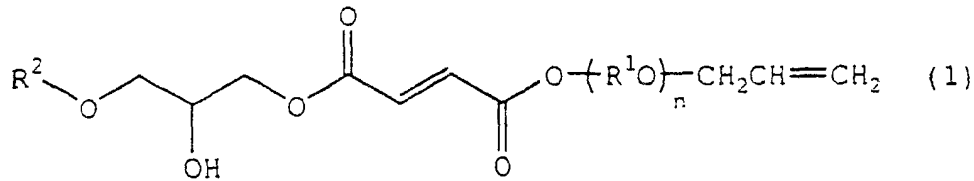
可聚合化合物、含有该化合物的可聚合组合物和固化产物

[57] 摘要

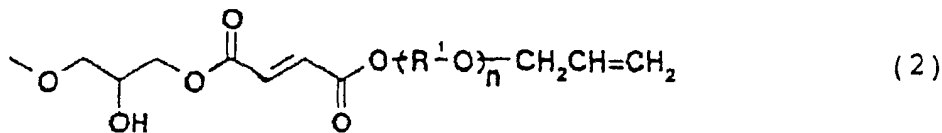
本发明涉及用式(1)表示的可聚合化合物，其中各 R^1 独立地表示选自亚烷基、支化亚烷基、亚环烷基和亚芳基中的至少一个有机残基， R^2 表示由醇化合物、酚化合物或羧酸化合物衍生的有机残基， n 表示 0 - 20 的整数；该可聚合化合物的制备方法；使用该可聚合化合物的组合物；通过固化该组合物获得的固化产物和该固化产物的生产方法。该可聚合化合物表现出对基材如玻璃的良好粘合性能并具有可自由基聚合性，从而能进行热固化和/或活性能量射线固化。



1、用下式 (1) 表示的可聚合化合物:



其中各 R^1 独立地表示选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 线性亚烷基, $\text{C}_3\text{-C}_8$ 亚环烷基、甲基亚乙基、苯基亚乙基和 1,2-二苯基亚乙基的至少一个有机残基, R^2 表示由二醇、三醇、双酚 A、双酚 A 环氧乙烷加合物、双酚 A 环氧丙烷加合物、溴化双酚 A、氯化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚—线型酚醛清漆树脂衍生的有机残基, n 表示 0、1, 且 R^2 不含或进一步含有用下式 (2) 和/或下式 (3) 表示的基团:



其中 R^1 和 n 如以上所定义;



其中 R^3 表示 H 或 CH_3 。

2、根据权利要求 1 的化合物, 其中各 R^1 独立地是选自用以下结构式 (6) - (8) 表示的有机残基中的至少一个:



3、根据权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R^2 是由选自乙二醇、丙二醇、1,3-

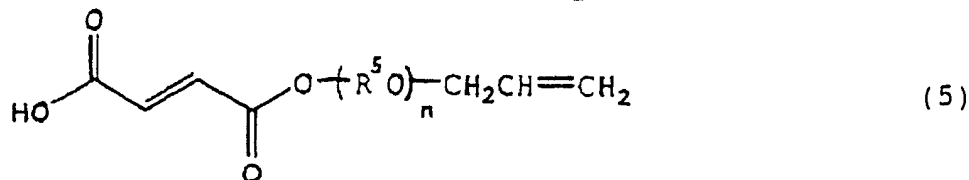
丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、双酚 A 环氧丙烷加合物、双酚 A 环氧乙烷加合物、溴化双酚 A、氢化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂中的化合物衍生的有机残基。

4、一种制备如权利要求 1-3 任一项所述的可聚合化合物的方法，包括以下步骤：

在催化剂的存在下，进行在选自用下式 (4) 表示的化合物中的至少一种化合物和选自用下式 (5) 表示的化合物中的至少一种化合物之间的加成反应以获得可聚合化合物：



其中 R^4 表示由二醇、三醇、双酚 A、双酚 A 环氧乙烷加合物、双酚 A 环氧丙烷加合物、溴化双酚 A、氢化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂衍生的有机残基， q 表示 1~20 的整数；



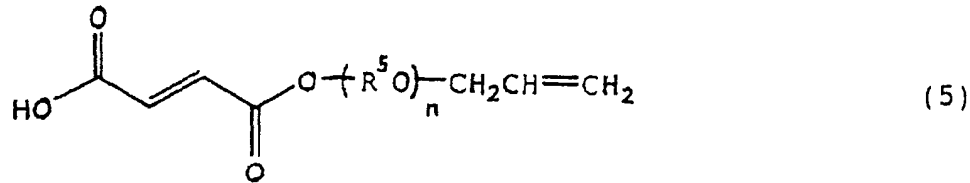
其中 R^5 表示选自 C_1 - C_{10} 线性亚烷基， C_3 - C_8 亚环烷基、甲基亚乙基、苯基亚乙基和 1,2-二苯基亚乙基的至少一个，和 n 表示 0 或 1。

5、一种制备如权利要求 1-3 任一项所述的可聚合化合物的方法，包括以下步骤：

在催化剂的存在下，进行在选自用下式(4)表示的化合物中的至少一种化合物、选自用下式(5)表示的化合物中的至少一种化合物和选自用下式(13)表示的化合物中的至少一种化合物之间的加成反应以获得可聚合化合物：



其中 R^4 表示由二醇、三醇、双酚 A、双酚 A 环氧乙烷加合物、双酚 A 环氧丙烷加合物、溴化双酚 A、氯化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚—线型酚醛清漆树脂衍生的有机残基，和 q 表示 1~20 的整数；



其中 R^5 表示选自 C_1 - C_{10} 线性亚烷基， C_3 - C_8 亚环烷基、甲基亚乙基、苯基亚乙基和 1,2-二苯基亚乙基的至少一个，和 n 表示 0 或 1；



其中 R^6 表示 H 或 CH_3 。

6、根据权利要求 4 或 5 的方法，其中 R^4 是由乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、双酚 A 环氧丙烷加合物、双酚 A 环氧乙烷加合物、溴化双酚 A、氯化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂衍生的至少一个有机残基。

7、根据权利要求 4 或 5 任一项的方法，其中各 R^5 独立地是选自用以下结构式 (6) - (8) 表示的有机残基中的至少一个：



8、根据权利要求 4 或 5 任一项的方法，其中该催化剂是选自金属卤化物、吡啶化合物、吡啶鎓盐、叔胺、季铵盐、磷化合物和磷鎓盐中的至少一种。

9、根据权利要求 8 的方法，其中该催化剂是选自氯化锡、吡啶、异喹啉、喹啉、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)-苯酚、三乙胺、三苯基磷、苄基三甲基铵盐、苄基三乙基铵盐、乙基三苯基磷鎓盐、四苯基磷鎓盐以及苄基三苯基磷鎓盐中的至少一种。

10、根据权利要求 4 或 5 任一项的方法，其中该催化剂是带有自由基聚合官能团的催化剂，其选自 2-乙烯基吡啶，3-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-丙烯酰胺，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺，三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵盐，三甲基丙烯酰氧基乙基铵盐，三甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐，三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐，二甲基二烯丙基铵盐以及乙烯基吡啶鎓盐。

11、根据权利要求 10 的方法，其中三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵盐选自氯化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰氧基乙基铵盐选自氯化三甲基丙烯酰氧基乙基铵和溴化三甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐选自氯化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵，三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐选自氯化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵，二甲基二烯丙基铵盐如氯化二甲基二烯丙基铵和溴化二甲基二烯丙基铵，乙烯基吡啶鎓盐选自氯化 2-乙烯基吡啶鎓，溴化 2-乙烯基吡啶鎓，氯化 3-乙烯基吡啶鎓，溴化 3-乙烯基吡啶鎓，氯化 4-乙烯基吡啶鎓和溴化 4-乙烯基吡啶鎓。

12、根据权利要求 10 的方法，其中该催化剂是选自 2-乙烯基吡啶，3-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-丙烯酰胺，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺，三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵盐，三甲基丙烯酰氧基乙基铵盐，三甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐，三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐和二甲基二烯丙基铵盐中的至少一种。

13、一种可聚合组合物，包含如权利要求 1-3 任一项所述的至少一种

可聚合化合物作为必要组分。

14、根据权利要求 13 的组合物，在可聚合组合物中每 100 质量份的所有固化性组分中含有 0.1 - 10 质量份的至少一种自由基聚合引发剂。

15、一种通过将如权利要求 13 或 14 所述的可聚合组合物固化获得的固化产物。

16、一种生产固化产物的方法，包括将如权利要求 13 或 14 所述的可聚合组合物固化。

17、根据权利要求 16 的方法，其中聚合组合物进行热固化或通过活性能量射线来固化。

可聚合化合物、含有该化合物的可聚合组合物和固化产物

相关申请的相互参照

本申请是根据 35 U.S.C. § 111(a)提交的申请,依据 35 U.S.C. § 119(e) (1) 要求于 2001 年 8 月 1 日依据 35 U.S.C. § 111(b)提交的临时申请 60/308,862 的申请日的的权益。

技术领域

本发明涉及新型可聚合化合物,该可聚合化合物的制备方法,含有该可聚合化合物的可聚合组合物,通过固化该可聚合组合物获得的固化产物,以及该固化产物的生产方法。

更具体地说,本发明涉及可聚合化合物,它对基材如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有良好粘合性能并具有可自由基聚合性、从而能进行热固化和/或通过活性能量射线(active energy ray)来固化,还涉及该可聚合化合物的制备方法,含有该可聚合化合物的可聚合组合物,以及通过固化该可聚合组合物获得的固化产物。

这里使用的术语“活性能量射线”指电磁波或具有能量的微粒子射线,如近红外射线、可见射线、紫外线、真空紫外线、X射线、 γ 射线和电子束。

还有,这里使用的术语“热固化”是指使用自由基聚合通过热来进行固化。

背景技术

带有羟基的代表性自由基固化性树脂例如可以包括通过让环氧树脂与丙烯酸、甲基丙烯酸或类似物反应来获得的乙烯基酯树脂(环氧丙烯酸酯)。乙烯基酯树脂携带具有可自由基聚合性的(甲基)丙烯酸酯基团,因此可以加热固化或光固化。因此,它们广泛地用作 UV 胶版印刷油墨用树脂或合成大理石用树脂。

然而，乙烯基酯树脂在聚合过程中遭受氧的聚合抑制作用。因此，当用于薄膜涂布方法如用于获取薄涂层时，它们可能固化不充分。

为了避免出现由氧带来的乙烯基酯树脂的聚合抑制，有人提出了引入烯丙基醚基团。具体地说，例如，可以提及日本未审查专利出版物 No.61-101518 (JP-A-61-101518)。然而，用 JP-A-61-101518 的技术，（甲基）丙烯酸酯基团和烯丙基醚基团的共聚能力未必是良好的，以及当在薄膜涂布方法中例如为获取薄涂层而使用该技术时，聚合速度未必是充分的，可能导致不充分的固化。

此外，作为除了乙烯基酯树脂以外的自由基固化性树脂，有商购的多元醇的酯化合物，如三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯或季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯和含有部分保留羟基的（甲基）丙烯酸。然而，这些化合物也在聚合过程中遭受了氧的聚合抑制作用，因此当用于薄膜涂布方法例如为了获取薄涂层时，会出现固化不充分。

环氧树脂是具有用于涂料、电绝缘材料、层压件结构材料、民用工程和建筑材料、粘合剂等广泛用途的优异树脂。尤其，已知的是，它们具有作为涂料的良好粘合力。然而，它们的问题在于固化需要长时间和用作固化剂的胺会大量保留，致使固化产物着色。

为了解决这些问题，已经有人提出了改性环氧树脂，但出现了以上关于 JP-A-61-101518 所述的其它问题。因此，需要具有改进可聚合性的可聚合化合物和含有这种可聚合化合物的可聚合组合物。

一般，环氧树脂被公认为是“在一个分子内具有两个或多个环氧基的化合物的通用术语”。（参阅，Engineering Plastic Jiten (工程塑料词典)的“24 Epoxy Resin”，第一版，第一次印刷，621 页，Gihodo (1998 年 12 月 5 日)）。这里所示的代表性环氧树脂是由双酚 A 和表氯醇缩合获得的双酚 A-二缩水甘油醚。除了这以外，其中将缩水甘油基加成到（聚）乙二醇端羟基上或其中将缩水甘油基加成到 1,6-己二醇的羟基上的且具有相对低分子量的那些物质作为环氧树脂的例子来描述。

另一方面，在一个分子内具有一个环氧基的化合物，如烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和甲酚缩水甘油醚（具体地说，例如

ADEKAGLYCIDOL ED-529 (由 Asahi Denka Kogyo K. K. 生产), 可以作为环氧树脂的稀释剂购买到。在 Dictionary of Engineering Plastics (上文), 635 页的“24 Epoxy resin, 1.2 Curing Reaction (2) Auxiliary Material”中阐述道: “这些反应性稀释剂的一些预先与环氧树脂混合和该混合物可作为环氧树脂的一个品级商购”。

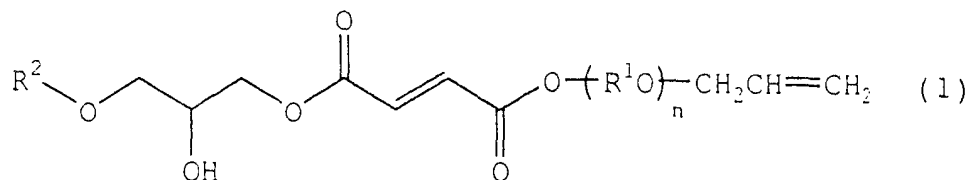
因此, 在本发明中, 环氧树脂被定义为“具有至少一个环氧基的化合物”和在分子量的大小上不受限制。

本发明的公开

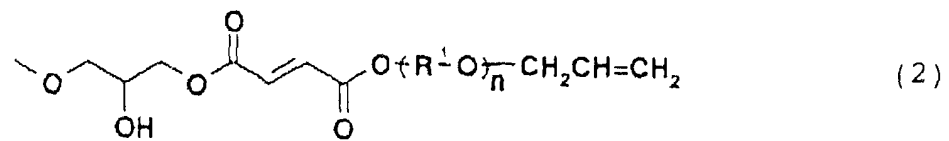
本发明的目的是解决上述问题, 提供能对基材如 PET 基材显示良好的粘合性能和能被热固化和/或通过活性能量射线固化且不受氧的聚合抑制作用影响的新型可聚合化合物。本发明的另一个目的是提供可聚合化合物的制备方法, 使用该可聚合化合物的组合物, 通过固化该组合物获得的固化产物, 以及该固化产物的生产方法。

作为为了解决上述问题而进行的大量调查研究的结果, 本发明人已经发现, 通过环氧化合物、尤其环氧树脂与带有烯丙基的富马酸单酯和任选的(甲基)丙烯酸反应所形成的可聚合化合物可以提供对基材如 PET 基材显示良好的粘合性能并能热固化和/或通过活性能量射线固化且不受氧的聚合抑制作用影响的固化产物。基于该发现, 完成了本发明。

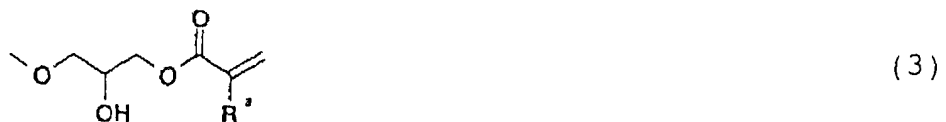
更具体地说, 本发明 (I) 提供了用下式 (1) 表示的可聚合化合物:



其中各 R^1 独立表示选自亚烷基、支化亚烷基、亚环烷基和亚芳基中的至少一个有机残基, R^2 表示由醇化合物、酚化合物或羧酸化合物衍生的有机残基, n 表示 0-20 的整数, 和 R^2 可以进一步含有用下式 (2) 和/或下式 (3) 表示的基团:



其中 R^1 和 n 如以上所定义。



其中 R^2 表示 H 或 CH_3 。

这里使用的术语“可聚合化合物”可以被称为“改性环氧树脂”，其中包括在以上定义的“环氧树脂”中的化合物用作其起始原料的一部分或全部。例如，通过进行丙烯酸在环氧树脂上的加成反应和从而赋予可自由基聚合性而获得的乙烯基酯树脂（环氧丙烯酸酯）等也包括在“改性环氧树脂”中。

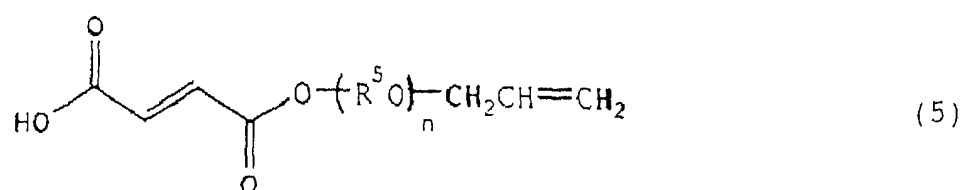
这里使用的术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸。

本发明 (II) 提供了制备本发明 (I) 的可聚合化合物的方法，包括以下步骤：

在催化剂的存在下，进行在选自用下式 (4) 表示的化合物中的至少一种化合物和选自用下式 (5) 表示的化合物中的至少一种化合物之间的加成反应，以获得可聚合化合物：



其中 R^4 表示由醇化合物、酚化合物或羧酸化合物衍生的有机残基，和 q 表示 1 或 1 以上的整数；



其中 R^5 表示选自亚烷基、支化亚烷基、亚环烷基和亚芳基中的至少一个，和 n 表示 0-20 的整数。

本发明 (III) 提供了包含本发明 (I) 的至少一种可聚合化合物作为必要组分的可聚合组合物。

本发明 (IV) 提供了本发明 (III) 的可聚合组合物，它含有 0.1-10 质量份的至少一种自由基聚合抑制剂/100 质量份的在可聚合组合物中的所有固化性组分。

本发明 (V) 提供了通过固化本发明 (III) 或本发明 (IV) 的可聚合组合物获得的固化产物，以及固化产物的生产方法。

附图简述

图 1 是在实施例 1 中获得的可聚合化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

图 2 是在实施例 1 中获得的可聚合化合物的 IR 谱图。

图 3 是在实施例 2 中获得的可聚合化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

图 4 是在实施例 2 中获得的可聚合化合物的 IR 谱图。

图 5 是在实施例 4 中获得的可聚合化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

图 6 是在实施例 4 中获得的可聚合化合物的 IR 谱图。

图 7 是在实施例 5 中获得的可聚合化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

图 8 是在实施例 5 中获得的可聚合化合物的 IR 谱图。

实施本发明的最佳方式

以下详细叙述本发明。

本发明 (I) 是用上式 (1) 表示的可聚合化合物。

在式 (1) 和 (2) 中，各 R^1 独立地表示选自亚烷基、支化亚烷基、亚环烷基和亚芳基中的至少一个有机残基。

在式 (1) 和 (2) 中的 R^1 的特定例子包括线性亚烷基，如亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，亚庚基，亚辛基，亚壬基和亚癸基；亚环烷基，如亚环丙基，亚环丁基，亚环戊基，亚环己基，亚环庚基，亚环辛基，亚二环戊基和亚三环戊基；支化亚烷基如甲基亚乙基，苯基亚乙基和 1,2-二苯基亚乙基；亚烷基如苯基亚乙基和 1,2-二苯基亚乙基；

和亚芳基如亚苯基，亚萘基和亚蒽基。

在这些当中，鉴于原料的易获得性和易合成性，优选作为式(1)和(2)中的 R^1 的是以下结构式(6) - (12)：



在式(1)和(2)中，术语“各 R^1 独立地表示”是指，在本发明(I)的可聚合化合物中的所有 R^1 可以具有彼此不同的结构或可以具有相同的结构。换句话说，所有 R^1 可以具有相同的结构，或一些 R^1 具有相同的结构和剩余 R^1 具有不同的结构。

在式(1)中， R^2 表示由醇化合物、酚化合物或羧酸化合物衍生的有机残基。 R^2 可以进一步含有用式(2)或式(3)表示的基团。

术语“ R^2 表示由醇化合物、酚化合物和羧酸化合物衍生的有机残基”不仅指其中 R^2 是仅由醇化合物、酚化合物和羧酸化合物衍生的有机残基的情况，而且也包括其中 R^2 是含有由醇化合物、酚化合物和羧酸化合物衍生的有机残基的基团的情况，因此除了由醇化合物、酚化合物和羧酸化合物衍生的有机残基以外， R^2 可以含有由硫化物或类似物衍生的有机残基。

“醇化合物”的实例包括一元醇化合物如甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，1-丁醇，2-丁醇和叔丁醇；二醇化合物如乙二醇，二甘醇，三甘醇，四甘醇，丙二醇，二丙二醇，三丙二醇，四甘醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,7-庚二醇，1,8-辛二醇，1,9-壬二醇，1,10-癸二醇，新戊二醇，1,2-环己二醇，1,3-环己二醇，1,4-环己二醇，1,1-环己烷二甲醇，1,2-环己烷二甲醇，1,3-环己烷二甲醇，1,4-环己烷二甲醇，氢化双酚 A，三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇，双酚 A 环氧乙烷加合物和双酚 A 环氧丙烷加合物；三醇化合物如甘油，三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷；和四醇化合物如季戊四醇和双甘油。然而，醇化合物当然不限于这些具体例子。

“酚化合物”的例子包括苯酚，儿茶酚，间苯二酚，氢醌，双酚 A，溴化双酚 A，双酚 F，线型酚醛清漆树脂和甲酚-线型酚醛清漆树脂。然而，酚化合物当然不限于这些具体例子。

“羧酸化合物”的例子包括乙酸，丙酸，丁酸，苯甲酸，马来酸，马来酸酐，富马酸，1,2-环己烷二羧酸，1,2-环己烷二羧酸酐，1,3-环己烷二羧酸，1,4-环己烷二羧酸，3-环己烯-1,2-二羧酸，4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸，邻苯二甲酸，邻苯二甲酸酐，间苯二甲酸，对苯二甲酸，2,6-萘二羧酸，1,2,3-苯三酸，1,2,4-苯三酸和 1,3,5-苯三酸。然而，羧酸化合物当然不限于这些具体例子。

尤其，鉴于易获得性，在 R^2 中含有的有机残基优选是由乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、双酚 A 环氧丙烷加合物、双酚 A 环氧乙烷加合物、溴化双酚 A、氢化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、1,2-环己烷二羧酸、1,3-

环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸衍生的有机残基。

在式(1)和(2)中的 R^1 与在式(1)中的 R^2 的组合优选应使得 R^1 为选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基、亚环戊基、亚环己基、亚二环戊基、甲基亚乙基、苯基亚乙基、1,2-二苯基亚乙基、亚苯基和亚萘基中的至少一个有机残基, 以及 R^2 是由选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、氯化双酚 A、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇、双酚 A 环氧乙烷加合物、双酚 A 环氧丙烷加合物、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、双甘油、儿茶酚、双酚 A、溴化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、马来酸、马来酸酐、富马酸、1,2-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸酐、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和对苯二甲酸中的至少一种化合物衍生的有机残基。

在这些当中, 鉴于原料的易获得性和易合成性, 优选的是其中 R^1 是选自上式(6) - (12)中的至少一个有机残基和 R^2 是由选自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、双酚 A 环氧丙烷加合物、双酚 A 环氧乙烷加合物、溴化双酚 A、氯化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸中的至少一种化合物衍生的有机残基的组合。

在式(1)中, n 表示 0-20 的整数。如果 n 是 21 或 21 以上, 则分子量变大和单位质量的聚合位点的数目下降, 结果, 聚合不利地倾向于进行不完全, 所得固化产物可能没有足够高的硬度。

当 $n=0$ 时, 本发明(I)的可聚合化合物含有烯丙基酯基, 但与 $n=1$

或 1 以上、即含有烯丙基醚基的情况相比，该树脂在可自由基聚合性上是稍微差的。因此， n 优选是 1 或 1 以上。

式 (1) 中的 R^2 可以进一步含有式 (2) 和/或式 (3) 的基团。

式 (2) 中的 R^1 和 n 如以上所定义。

式 (3) 中的 R^3 是 H 或 CH_3 。在 R^3 是 H 的场合下，本发明 (I) 的可聚合化合物具有丙烯酰基。在 R^3 是 CH_3 的情况下，本发明 (I) 的可聚合化合物具有甲基丙烯酰基。将丙烯酰基或甲基丙烯酰基引入到本发明 (I) 的可聚合化合物中的目的是增加所得化合物的固化速率，这是对于增加固化速率而言的高度有效的措施。然而，在该化合物属于本发明 (I) 的类别和已经具有充分高的固化速率的情况下，不总是必须引入丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

如果式 (2) 的结构以太大的程度被式 (3) 的结构所取代，所得化合物可能不利地遭受氧的聚合抑制作用。在本发明 (I) 的可聚合化合物中含有的用式 (3) 表示的基团的数目与用式 (2) 表示的基团的数目的比率优选是 0-10，更优选是 0-5，尤其 0-2。

在本发明 (I) 的可聚合化合物在一个分子中含有多个式 (3) 基团的情况下，在一个分子中含有的所有 R^3 可以是 H，在一个分子中含有的部分 R^3 可以是 H 和其余可以是 CH_3 ，或在一个分子中含有的所有 R^3 可以是 CH_3 。

如果本发明 (I) 的可聚合化合物在一个分子内含有至少一个用式 (1) 表示的基团，这是足够的。因此，在原料环氧化合物中存在的环氧基不必要全部转化为用式 (1) 表示的基团。即使环氧基部分保留也没有任何问题。

例如，当双酚 A-二缩水甘油醚用作环氧化合物时，两个环氧环可以全部转化为用式 (1) 表示的基团，或一个转化为用式 (1) 表示的基团和另一个环氧环原样保留。

尤其，在由在一个分子内具有大量羟基的化合物衍生的环氧树脂例如线型酚醛清漆树脂的情况下，全部环氧环可以转化为用式 (1) 表示的基团，或一部分转化为用式 (1) 表示的基团和其余照原样为环氧环。此外，环氧

树脂总体上可以是其中这两种情况混杂的状态。

以下详细描述本发明(II)。

本发明(II)涉及制备本发明(I)的可聚合化合物的方法,包括以下步骤:

在催化剂的存在下,进行在选自用上式(4)表示的化合物中的至少一种化合物和选自用上式(5)表示的化合物中的至少一种化合物之间的加成反应,以获得改性环氧树脂。

在本发明(II)的方法中,一般使用催化剂,从而加速反应。

用于本发明(II)的方法的催化剂是不受特别限制的,只要它是一般用于环氧基和羧酸的加成反应的催化剂即可。催化剂的特定例子可以包括金属卤化物,如氯化铝,氯化锡和氯化锌;吡啶化合物如吡啶, α -甲基吡啶,异喹啉,喹啉,2-乙烯基吡啶,3-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶;吡啶鎓盐如氯化N-甲基吡啶鎓,溴化N-甲基吡啶鎓,氯化N-乙基吡啶鎓,溴化N-乙基吡啶鎓,氯化2-乙烯基吡啶鎓,溴化2-乙烯基吡啶鎓,氯化3-乙烯基吡啶鎓,溴化3-乙烯基吡啶鎓,氯化4-乙烯基吡啶鎓和溴化4-乙烯基吡啶鎓;叔胺如N,N-苄基二甲基胺,N,N-二甲基苯基胺,N,N-二甲基环己基胺,2,4,6-三(二甲基氨基甲基)-酚,三乙胺,三正丁基胺,N-甲基吗啉,N-乙基吗啉,N,N-二甲基苯胺,甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯,丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯,N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-丙烯酰胺和N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺;季铵盐如氯化苄基三甲基铵,溴化苄基三甲基铵,氯化苄基三乙基铵,溴化苄基三乙基铵,氯化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵,溴化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵,氯化三甲基丙烯酰氧基乙基铵,溴化三甲基丙烯酰氧基乙基铵,氯化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵,溴化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵,氯化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵,溴化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵,氯化二甲基二烯丙基铵和溴化二甲基二烯丙基铵;膦化合物如三苯基膦;磷鎓盐如氯化乙基三苯基磷鎓,溴化乙基三苯基磷鎓,氯化四苯基磷鎓,溴化锡苯基磷鎓,氯化苄基三苯基磷鎓和溴化苄基三苯基磷鎓;氢氧化物如氢氧化钠,氢氧化

钾和氢氧化锂；碳酸盐如碳酸钾和碳酸钙。

在这些当中，鉴于易获得性和加成反应速度，特别优选的是氯化锡，吡啶，异喹啉，喹啉，2,4,6-三(二甲基氨基甲基)-酚，三乙胺，三苯基膦，苄基三甲基铵盐如氯化苄基三甲基铵和溴化苄基三甲基铵，苄基三乙基铵盐如氯化苄基三乙基铵和溴化苄基三乙基铵，乙基三苯基磷鎓盐如氯化乙基三苯基磷鎓和溴化乙基三苯基磷鎓，四苯基磷鎓盐如氯化四苯基磷鎓和溴化四苯基磷鎓，以及苄基三苯基磷鎓盐如氯化苄基三苯基磷鎓和溴化苄基三苯基磷鎓。

为了防止催化剂在本发明的可聚合化合物固化之后泄露出来，优选使用具有自由基聚合官能团的催化剂。具有自由基聚合官能团的催化剂的特定例子可以包括 2-乙烯基吡啶，3-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-丙烯酰胺，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺，三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵盐如氯化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰氧基乙基铵盐如氯化三甲基丙烯酰氧基乙基铵和溴化三甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐如氯化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵，三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐如氯化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵，二甲基二烯丙基铵盐如氯化二甲基二烯丙基铵和溴化二甲基二烯丙基铵，以及乙烯基吡啶鎓盐如氯化 2-乙烯基吡啶鎓，溴化 2-乙烯基吡啶鎓，氯化 3-乙烯基吡啶鎓，溴化 3-乙烯基吡啶鎓，氯化 4-乙烯基吡啶鎓和溴化 4-乙烯基吡啶鎓。然而，催化剂当然不限于这些特定例子。

鉴于抑制催化剂在本发明的可聚合化合物固化之后的泄露、易获得性和加成反应速度，特别优选的是 2-乙烯基吡啶，3-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-丙烯酰胺，N-(3-N',N'-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺，三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵盐如氯化三甲基甲基丙烯酰氧基

乙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰氧基乙基铵盐如氯化三甲基丙烯酰氧基乙基铵和溴化三甲基丙烯酰氧基乙基铵，三甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐如氯化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基丙烯酰基氨基丙基铵，三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵盐如氯化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵和溴化三甲基甲基丙烯酰基氨基丙基铵，以及二甲基二烯丙基铵盐如氯化二甲基二烯丙基铵和溴化二甲基二烯丙基铵。

在式(4)中， R^4 表示由醇化合物、酚化合物或羧酸化合物衍生的有机残基。

“醇化合物”，“酚化合物”和“羧酸化合物”的实例可以包括上文对于式(1)中的 R^2 所述的那些，包括作为优选提及的那些。

尤其，鉴于易获得性，在式(4)的 R^4 中含有的有机残基优选是由乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A、双酚A环氧丙烷加合物、双酚A环氧乙烷加合物、溴化双酚A、氯化双酚A、双酚F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸衍生的有机残基。

用式(4)表示的化合物包括环氧树脂。环氧树脂详细描述在工程塑料词典(上文)中。环氧树脂当然不限于这些。如上所述，在环氧树脂用作式(4)化合物的情况下，鉴于起始原料，本发明的可聚合化合物可以称为“改性环氧树脂”。

在用式(4)表示的化合物中，对 q 不是特别限制的，只要它是1或1以上的整数即可。 q 优选为2-20的整数。

在式(5)中，各 R^5 独立地表示选自亚烷基、支化亚烷基、亚环烷基和亚芳基中的至少一个有机残基。

式(5)中的 R^5 的特定例子可以包括以上对于式(1)和(2)中的 R^1 所提及的那些基团，包括作为优选提及的那些。

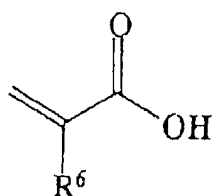
在式(5)中，术语“各 R^4 独立地表示”是指 n 数目的 R^4 可以彼此不

同。换句话说, n 数目的 R^4 可以具有相同的结构, n 数目的 R^4 的一部分可以具有相同结构而其余具有不同结构, 或者 n 数目的 R^4 具有 n 种结构。

在本发明 (II) 中, 式 (4) 的 R^4 和式 (5) 的 R^5 的组合优选使得式 (4) 中的 R^4 是由选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,2-环己烷二醇、1,3-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚 A、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇、双酚 A 环氧乙烷加合物、双酚 A 环氧丙烷加合物、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、双甘油、苯酚、儿茶酚、双酚 A、溴化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、苯甲酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、1,2-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸酐、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和对苯二甲酸中的至少一种化合物衍生的至少一个有机残基, 以及式 (5) 中的 R^5 为选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基、亚环戊基、亚环己基、亚二环戊基、甲基亚乙基、苯基亚乙基、1,2-二苯基亚乙基、亚苯基和亚萘基中的至少一个有机残基。

在这些当中, 鉴于原料的易获得性和易合成性, 优选的是其中式 (4) 中的 R^4 是由选自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚 A、双酚 A 环氧丙烷加合物、双酚 A 环氧乙烷加合物、溴化双酚 A、氢化双酚 A、双酚 F、线型酚醛清漆树脂、甲酚-线型酚醛清漆树脂、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、3-环己烯-1,2-二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸中的至少一种化合物衍生的至少一个有机残基, 和式 (5) 中的 R^5 是选自用式 (6) - (12) 表示的那些中的至少一个有机残基的组合。

在本发明 (II) 的方法中, 为了增加本发明 (I) 的可聚合化合物的固化速度, 优选结合使用用下式 (13) 表示的化合物与用式 (5) 表示的至少一种羧酸:



(13)

其中 R^6 表示 H 或 CH_3 。

即，式 (13) 的化合物是其中 R^6 是 H 的丙烯酸，以及式 (13) 的化合物是其中 R^6 是 CH_3 的甲基丙烯酸。

在本发明 (II) 的方法中，当使用用式 (13) 表示的化合物时，，仅仅丙烯酸，仅仅甲基丙烯酸，或者丙烯酸和甲基丙烯酸二者可以用作式 (13) 的化合物。

此外，除了式 (13) 的化合物以外的羧酸可以与用式 (5) 表示的至少一种羧酸结合使用，只要本发明 (I) 的可聚合化合物的固化性能不降低即可。可与用式 (5) 表示的至少一种羧酸结合使用的除了式 (13) 化合物以外的羧酸可以包括乙酸，丙酸，丁酸，苯甲酸，1-苯基苯甲酸，2-苯基苯甲酸，4-苯基苯甲酸和二苯基乙酸。然而，可用的酸性酸当然不限于这些酸。

在本发明 (II) 方法的加成反应中，反应温度不是特别限制的，但一般是 $0 - 200^\circ\text{C}$ ，优选 $20 - 150^\circ\text{C}$ ，更优选 $50 - 120^\circ\text{C}$ 。如果反应温度低于 0°C ，则反应可能进行非常缓慢，然而如果它超过 200°C ，则会不利地引起聚合或分解。

在加成反应中，可以使用溶剂。尤其，在其中所用原料是固体或具有高粘度的情况下，搅拌是困难的，因此优选使用溶剂。可以使用的溶剂不是特别限制的，只要它不抑制加成反应即可，然而，它们的实例包括甲苯，二甲苯，甲基乙基酮，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丙酯和乙酸丁酯。这些溶剂可以单独使用，或者可以它们的两种或多种的组合使用。在这些当中，甲苯和二甲苯是优选的。

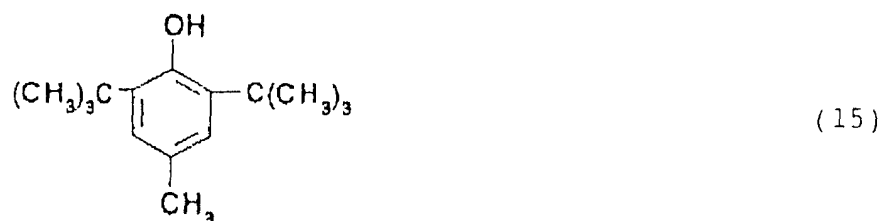
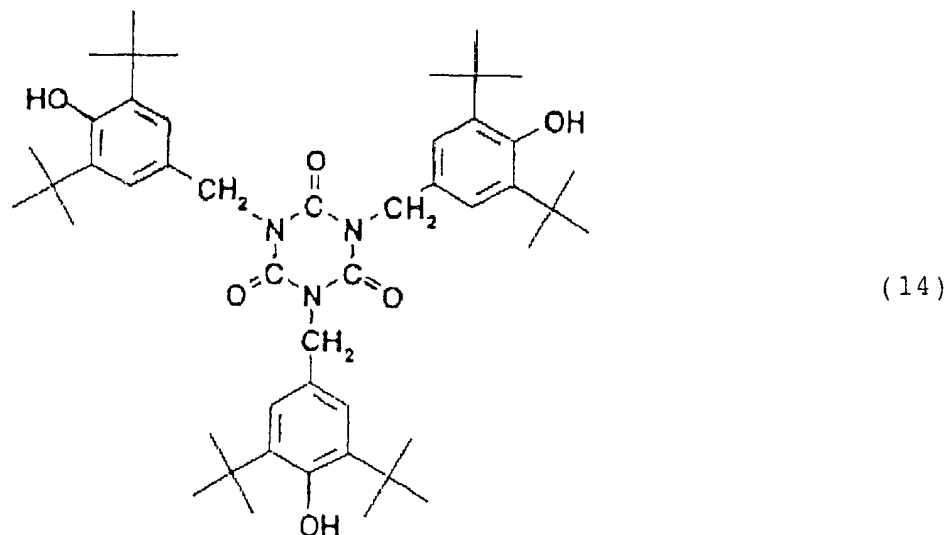
对于添加用于加成反应的原料的比率，用式 (5) 和 (13) 表示的化合物的总量可以是 $0.5 - 1.5\text{mol}$ ，优选 $0.8 - 1.2\text{mol}$ ，更优选 $0.9 - 1.1\text{mol}/1\text{mol}$

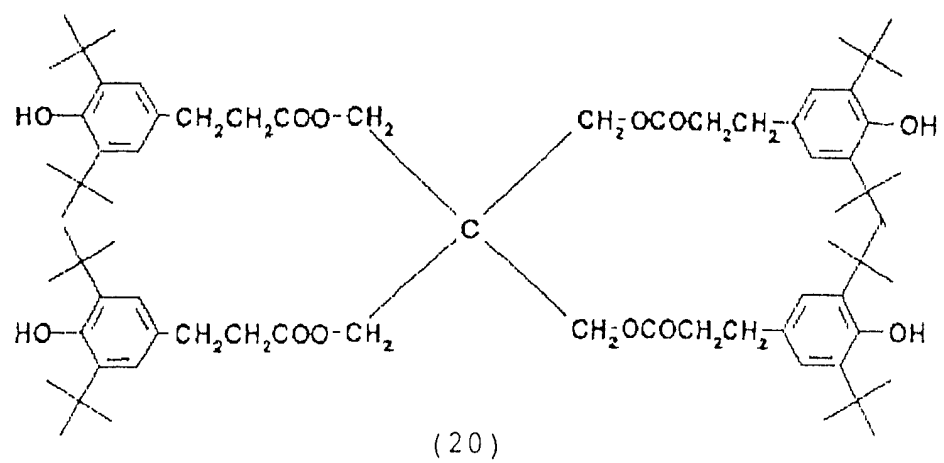
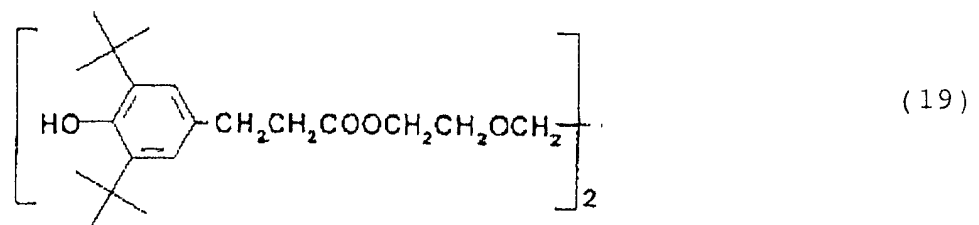
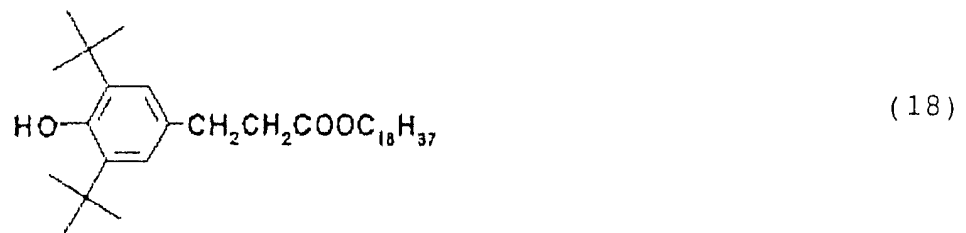
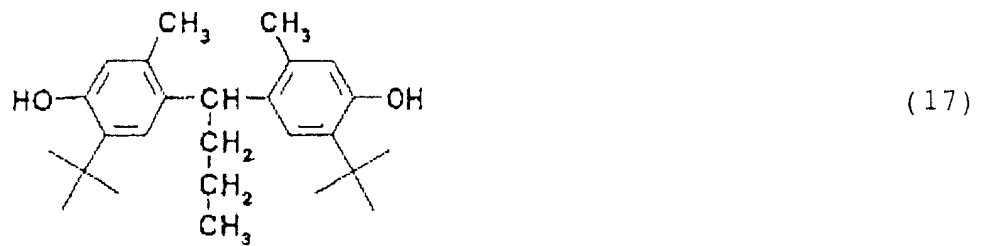
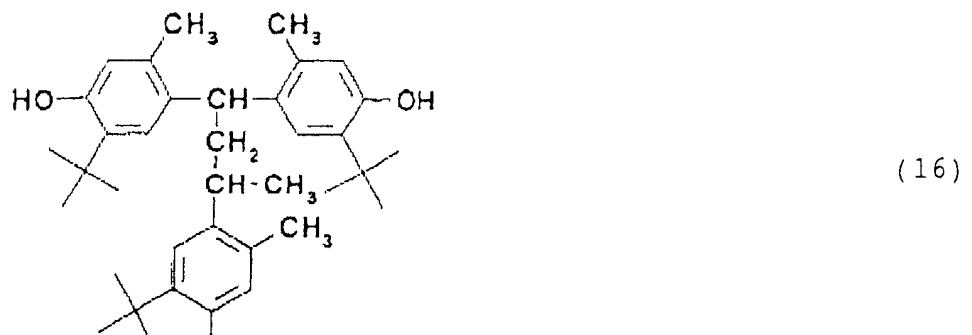
的在用式(4)表示的化合物中的环氧基。如果用式(5)和(13)表示的化合物的总量低于0.5mol/1mol的在用式(4)表示的化合物中的环氧基,目标可聚合化合物的量会降低到不能获得令人满意的固化,而如果它超过1.5mol,用式(5)表示的化合物变得过量,会不利地导致不充分固化。

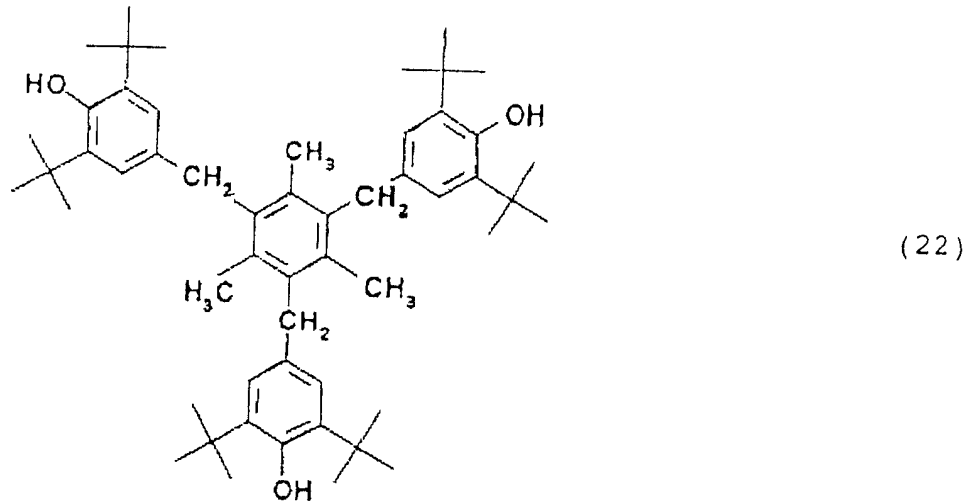
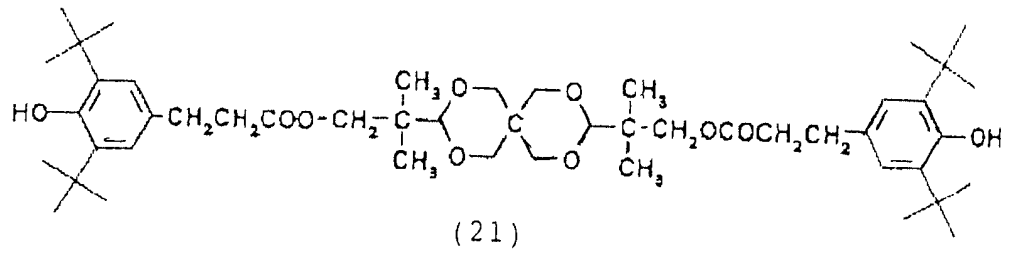
所添加的式(5)化合物与式(13)化合物的原料比率不是特别限制的,但优选为0-10,更优选为0-5。

在本发明(II)方法中使用的催化剂的量一般可以是0.01-10质量%,优选0.1-5质量%,基于用式(4)、(5)和(13)表示的化合物的总质量计。如果催化剂的量低于0.01质量%,则由于低反应速度而使加热时间变长和所生产的改性环氧树脂会发生热聚合,而如果催化剂的量超过10质量%,这可以引起着色,或就经济合理性来说是不优选的。

在该方法中,可以使用聚合抑制剂,以便抑制所生产的改性环氧树脂的热聚合。所用的聚合抑制剂不是特别限制的,但它们的实例可以包括对苯醌,2,5-二苯基-对苯醌,氢醌,氢醌单甲基醚,对叔丁基儿茶酚,2,5-二叔丁基氢醌,单叔丁基氢醌,以及用以下式(14)-(23)表示的酚类化合物。







以下详细描述本发明 (III)。

本发明 (III) 涉及包含本发明 (I) 的至少一种可聚合化合物作为必要组分的可聚合组合物。

本发明 (III) 的可聚合组合物可以通过将如果需要的各种可聚合单体、溶剂、光聚合增感剂等与本发明 (I) 的可聚合化合物混合来获得。

本发明 (III) 的可聚合组合物可以含有可聚合单体。可以使用的可聚合单体不是特别限制的，只要它具有可聚合性即可，它们的例子可以包括丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，苯乙烯，马来酸单烯丙酯，富马酸单烯丙酯，马来酸二烯丙酯，富马酸二烯丙酯，马来酸单(烯丙基氧基乙基)酯，富马酸单(烯丙基氧基乙基)酯，马来酸双(烯丙基氧基乙基)酯和富马酸双(烯丙基氧基乙基)酯。这些可聚合单体可以单独使用，或以它们的两种或多种的组合来使用。

本发明(III)的可聚合组合物可以含有溶剂,以便控制粘度。可以使用的溶剂不是特别限制的,只要它是通常使用的溶剂即可,它们的例子可以包括乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸丁酯,甲基乙基酮,甲苯和二甲苯。这些溶剂可以单独使用,或以它们的两种或多种的组合来使用。

还有,本发明(III)的可聚合组合物可以含有光聚合增感剂。可以使用的增感剂不是特别限制的,只要它是通常使用的光聚合增感剂即可,它们的例子可以包括噻喃翁盐,部花青,喹啉,芪喹啉(stilquinoline),芳基酮类,芳族酮类和苯并二氢呋喃酮类。

本发明(III)的可聚合组合物可以通过热、电子束或 γ 射线来固化,不需使用催化剂。尤其,在热固化的情况下,优选使用热聚合引发剂,以降低固化温度或增加固化速度。

以下详细描述本发明(IV)。

本发明(IV)涉及本发明(III)的可聚合组合物,它含有0.1-10质量份的至少一种自由基聚合引发剂/100质量份的在可聚合组合物中的所有固化性组分。

用于本发明(IV)的自由基聚合引发剂不是特别限制的,只要它是通常使用的自由基聚合引发剂即可。

在热聚合引发剂的情况下,它们的实例可以包括偶氮类引发剂如2,2'-偶氮二异丁腈和2,2'-偶氮二异戊腈;酮过氧化物类如过氧化甲基乙基酮,过氧化甲基异丁基酮和过氧化环己酮;二酰基过氧化物类如过氧化苯甲酰,过氧化月桂酰和过氧化癸酰;过氧酮缩醇如1,1-二叔丁基过氧环己烷和2,2-二-(叔丁基过氧)丁烷;烷基过酯如过新戊酸叔丁酯,过氧基-2-乙基己酸叔丁酯,过异丁酸叔丁酯,过六氢对苯二甲酸二叔丁酯,过壬二酸二叔丁酯,过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯,过乙酸叔丁酯,过苯甲酸叔丁酯和过氧基三甲基己二酸二叔丁酯;和过碳酸酯如过二碳酸二异丙酯,过二碳酸二仲丁酯和过氧基异丙基碳酸叔丁酯。这些热聚合引发剂可以单独使用,或以它们的两种或多种的组合使用。

当使用氧化还原聚合引发剂时,聚合可以在常温附近进行。可以使用的氧化还原聚合引发剂的例子包括酮过氧化物与金属的有机酸盐的组合,

如过氧化甲基乙基酮与环烷酸钴的组合，过氧化枯烯与环烷酸锰的组合，过氧化苯甲酰与环烷酸钴的组合，过氧化乙酰乙酸酯与环烷酸钴的组合；以及过氧化物与芳族叔胺的组合，如过氧化苯甲酰与 N,N-二甲基苯胺的组合，氢过氧化叔丁基与 N,N-二甲基-对甲苯胺的组合，和过氧化二苯甲酰与 N,N-二甲基苯胺的组合。

活性能量射线的实例可以包括近红外射线，可见射线，紫外线，真空红外射线，X 射线， γ 射线和电子束。

用于通过照射可见射线或紫外线来聚合的自由基聚合引发剂的特定例子可以包括乙酰苯及其衍生物，如乙酰苯，2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯，二乙氧基乙酰苯，1-羟基环己基苯基酮，2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮，1,2-苄基-2-甲基氨基-1-(4-吗啉基苯酚)丁酮，1,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮；二苯甲酮及其衍生物，如二苯甲酮，4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮，4-三甲基甲硅烷基二苯甲酮和 4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫；苯偶姻及其衍生物，如苯偶姻，苯偶姻乙醚，苯偶姻丙基醚，苯偶姻异丁基醚和苯偶姻异丙基醚；乙醛酸甲基苯基酯，苯偶姻二甲基酮缩醇，氧化 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-乙氧基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-联苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-2-萘基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-氯苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,4-二甲氧基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-癸基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-辛基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦，氧化双(2,6-二氯苯甲酰基)-苯基膦，氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦，氧化双(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦，氧化双(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰基)-4-乙氧基苯基膦，氧化双(2-甲基-1-萘甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦，氧化双(2-甲基-1-萘甲酰基)-2,5-苯基膦，氧化双(2-甲基-1-萘甲酰基)-4-联苯基膦，氧化双(2-甲基-1-萘甲酰基)-4-乙氧基联苯基膦，氧化双(2-甲基-1-萘甲酰基)-2-萘基膦，氧化

双(2-甲基-1-萘甲酰基)-4-丙基苯基膦, 氧化双(2-甲氧基-1-萘甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦, 氧化双(2-甲氧基-1-萘甲酰基)-4-甲氧基苯基膦, 氧化双(2-甲氧基-1-萘甲酰基)-4-联苯基膦, 氧化双(2-氯-1-萘甲酰基)-2,5-二甲基苯基膦和氧化双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,6-三甲基戊基膦。

对可见射线敏感的聚合引发剂的特定例子可以包括双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)-合钛(商品名 IIRGACURE 784, Ciba Specialty Chemicals K.K.)。

对可见射线和/或近红外射线敏感的聚合引发剂的特定例子可以包括在可见光或近红外光区具有感光性的用下式(24)表示的可见光和/或近红外光吸收性阳离子染料和用下式(25)表示的硼化合物的组合:



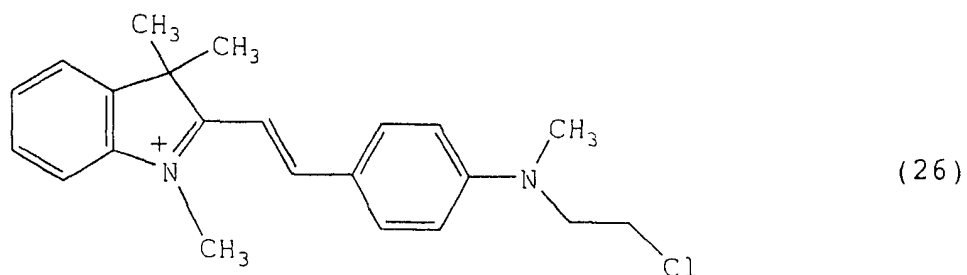
其中 D^+ 表示在近红外光区具有吸收性的阳离子染料, A^- 表示各种阴离子;

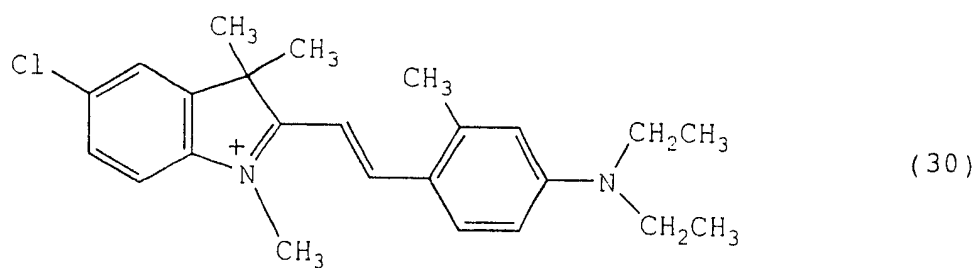
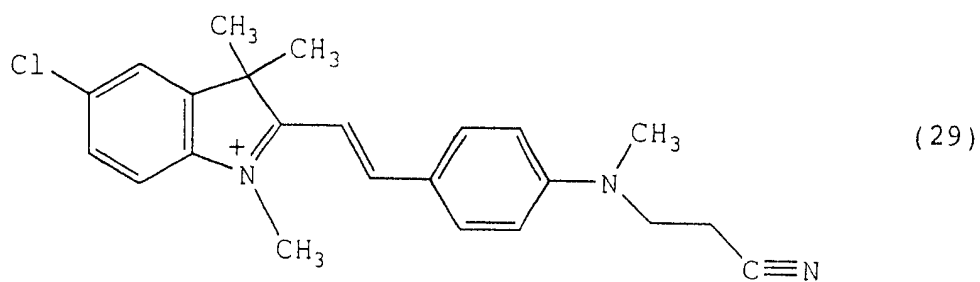
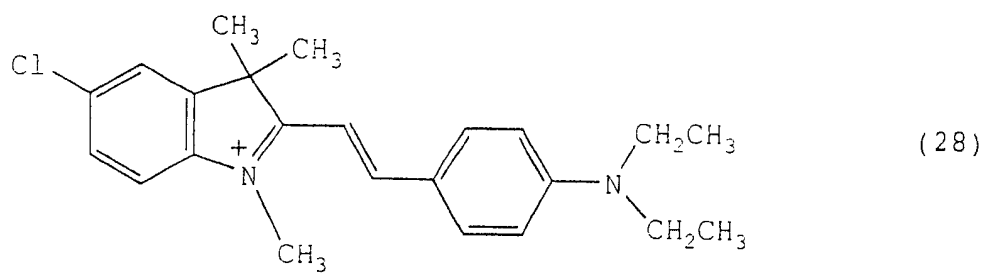
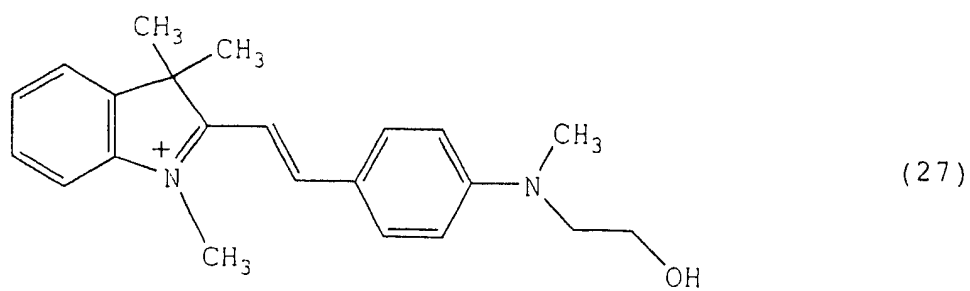


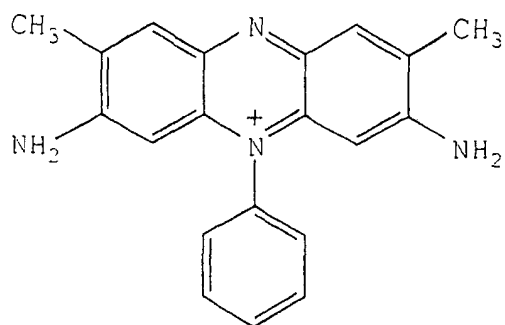
其中 Z^+ 表示任意阳离子, 以及 R^7 - R^{10} 各自独立地表示烷基, 芳基, 烯丙基, 芳烷基, 链烯基, 炔基, 甲硅烷基, 杂环基团, 卤素原子, 取代烷基, 取代芳基, 取代烯丙基, 取代芳烷基, 取代链烯基, 取代炔基或取代甲硅烷基。

用式(24)表示的阳离子染料特别是在通常 400-2000nm、优选 500-1500nm 范围内的任意波长区域具有吸收性的染料。

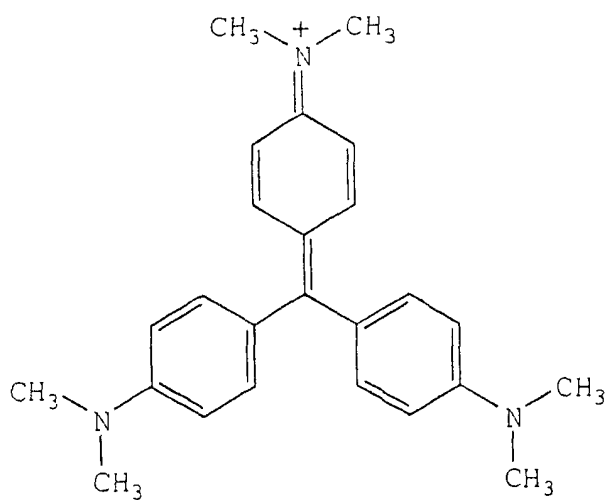
用于本发明的阳离子(D^+)的优选例子可以包括次甲基、多次甲基、二氢吲哚、花青、咕吨, 噁嗪、噻嗪, 二芳基甲烷, 三芳基甲烷和吡喃鎓系列阳离子染料的阳离子。阳离子染料的代表性实例可以包括用以下结构式(26)-(39)表示的阳离子。



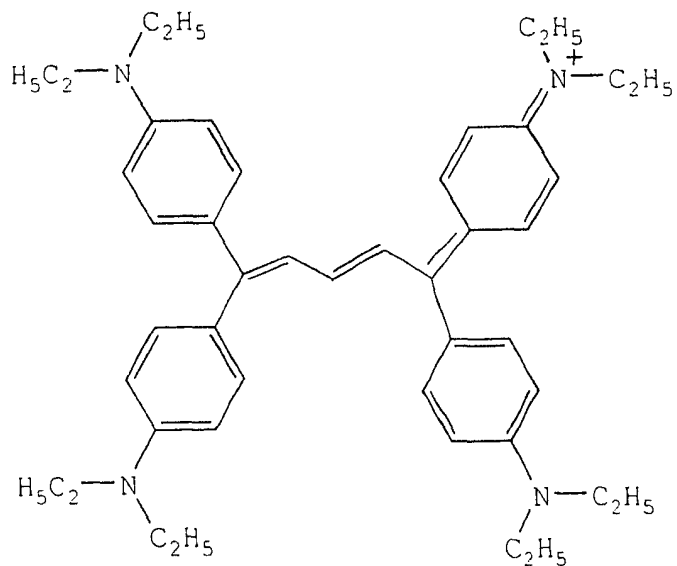




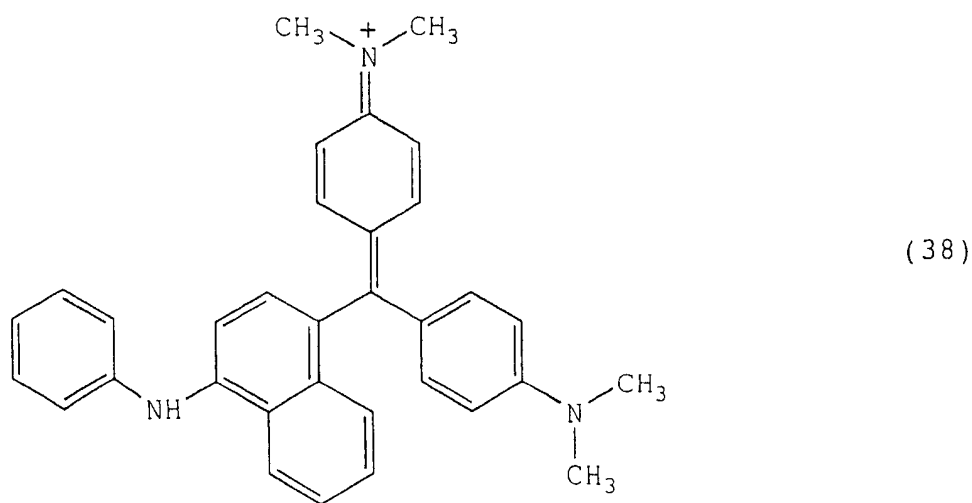
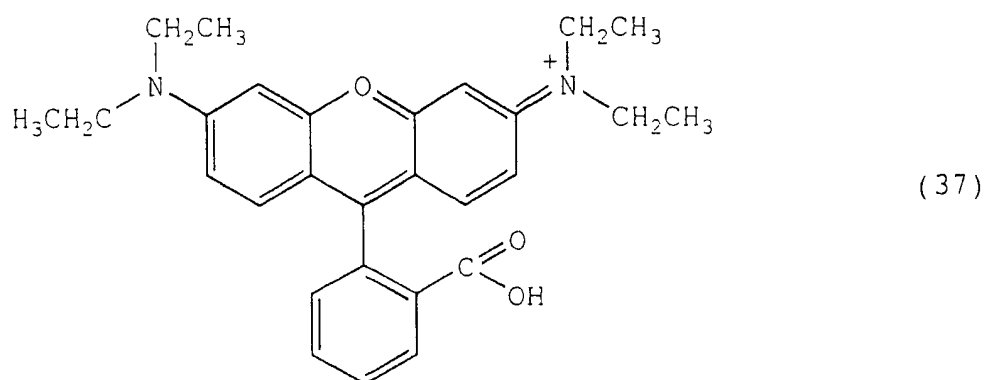
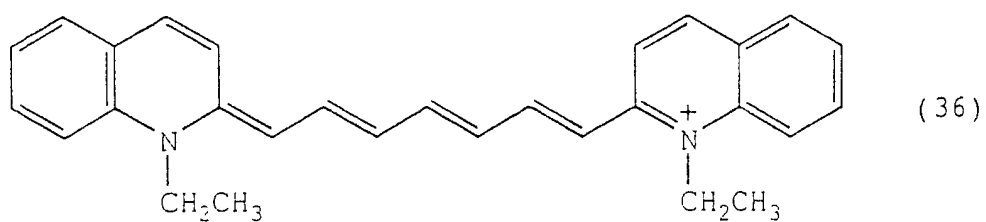
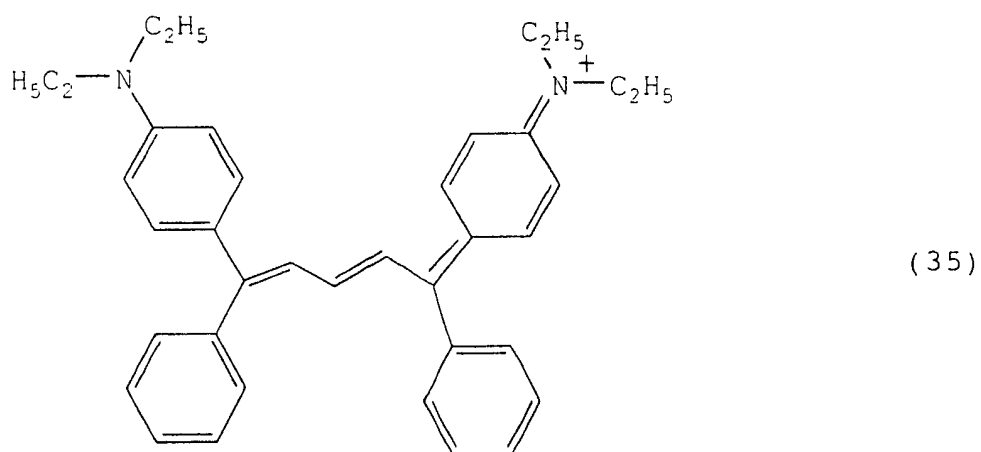
(32)

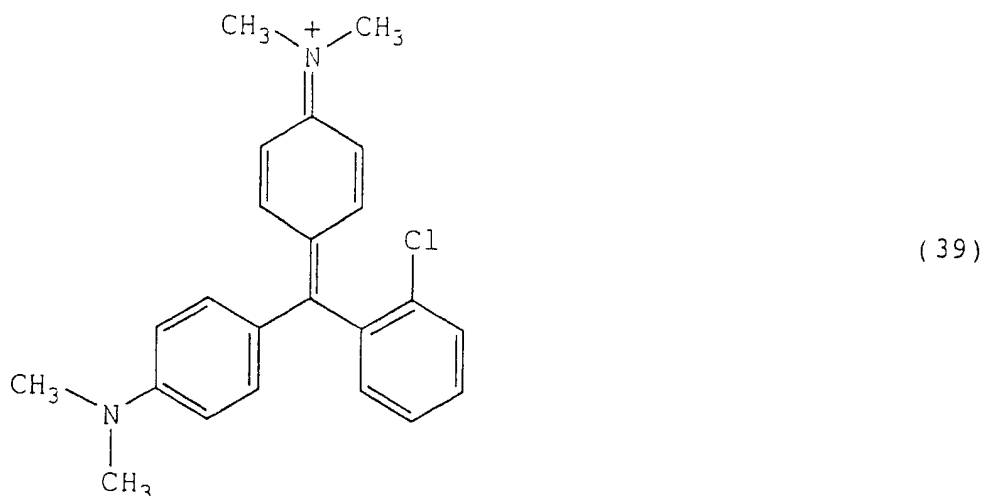


(33)



(34)





抗衡阴离子 A^- 是任意阴离子，但优选是用下式 (40) 表示的 4-配位硼酸根阴离子：



其中 $R^{11} - R^{14}$ 各自独立地表示烷基，芳基，烯丙基，芳烷基，链烯基，炔基，甲硅烷基，杂环基团，卤素原子，取代烷基，取代芳基，取代烯丙基，取代芳烷基，取代链烯基，取代炔基或取代甲硅烷基。

它们的特定例子可以包括正丁基三苯基硼酸根离子，正辛基三苯基硼酸根离子，三苯基甲硅烷基三苯基硼酸根离子，二正十二烷基二苯基硼酸根离子，四苯基硼酸根离子和三正丁基（二甲基苯基甲硅烷基）硼酸根离子。它们的更特定的例子包括在日本未审查专利出版物 No. 6-75374 (JP-A-6-75374) 中所述的阴离子。

在用式 (25) 表示的含硼催化剂中，作为阴离子的 4-配位硼酸根离子的特定例子可以包括正丁基三苯基硼酸根离子，正辛基三苯基硼酸根离子，三苯基甲硅烷基三苯基硼酸根离子，正丁基三茴香基硼酸根离子，正丁基三(对氟苯基)硼酸根离子，正丁基三(对三氟甲基苯基)硼酸根离子，二正十二烷基二苯基硼酸根离子，四苯基硼酸根离子，三苯基萘基硼酸根离子，四丁基硼酸根离子和三正丁基(二甲基苯基甲硅烷基)硼酸根离子。

在该式中的阳离子 (Z^+) 的实例可以包括用下式 (41) 表示的季铵阳离

子，季吡啶鎓阳离子，季喹啉鎓阳离子，重氮阳离子，四唑鎓阳离子，磷鎓阳离子，（氧）铕阳离子，金属阳离子如钠，钾，锂，镁和钙，有机酸阳离子如黄羊盐和吡喃鎓盐，碳阳离子如卓鎓和环丙基阳离子，卤鎓阳离子如碘鎓，以及金属化合物如砷、钴、铬、钡、钛、锡和锑的阳离子。它们更详细描述在 JP-A-6-75374 中。这些阳离子染料和含硼催化剂可以单独使用，或者以它们的两种或多种的组合来使用。



其中 $R^{15} - R^{18}$ 各自独立地表示氢原子，烷基，芳基，烯丙基，芳烷基，链烯基，炔基，杂环基团，取代烷基，取代芳基，取代烯丙基，取代芳烷基，取代链烯基或取代炔基。

用于通过近红外射线、可见射线或紫外线来聚合的这些自由基聚合引发剂可以单独使用，或者以它们的两种或多种的组合来使用。

还有，对紫外线、可见射线或近红外射线敏感的热聚合引发剂、氧化还原聚合引发剂和自由基聚合引发剂可以作为混合物使用。

自由基聚合引发剂可以优选以 0.1 - 10 质量份、更优选 0.3 - 7 质量份、尤其优选 0.5 - 5 质量份/100 质量份的在可聚合组合物中的所有固化性组分的量引入。如果该量少于 0.1 质量份，则组合物的固化可能是不充分的。以超过 10 质量份的量添加在经济上是不利的。

本发明 (V) 涉及通过将本发明 (III) 或 (IV) 的可聚合组合物固化获得的固化产物，以及该固化产物的生产方法。

即，本发明 (V) 的固化产物可以通过本发明 (III) 或 (IV) 的可聚合组合物的自由基聚合或类似聚合来获得。

在本发明 (V) 中的固化包括热固化和/或用活性能量射线的固化。尤其，热固化和/或用近红外射线、可见射线、紫外线或电子束的固化是优选的，以及热固化和/或用可见射线或紫外线的固化是更优选的。固化产物还可以通过结合使用两种或多种不同固化方法来获得。

在热固化不含自由基聚合引发剂的组合物中，反应温度通常可以是 50 - 300°C，优选 100 - 250°C。如果反应温度低于 50°C，固化可能很难进行，而如果温度超过 300°C，聚合组合物和固化产物会分解。

在用热聚合引发剂或氧化还原聚合引发剂的固化中，固化的最佳温度通过其中产生自由基的温度来控制。

在活性能量射线当中，可以用于通过可见射线或紫外线固化的光源的实例可以包括低压汞灯，高压汞灯，超高压汞灯，氙灯，金属卤化物灯，卤素灯，氙灯，钨灯，镓灯，炭弧灯，白炽灯，荧光灯，受激准分子灯和激光器。在这些光源当中，高压汞灯和金属卤化物灯是优选的。

用于通过可见射线或紫外线固化的光源的波长通常可以是 200 - 750nm，优选 200 - 450nm，以及照射量通常是 10 - 1,000mJ/cm²，优选 100 - 700mJ/cm²。

在使用电子束的固化中，照射系统的实例可以包括扫描系统，宽射束系统，幕射束系统和离子等离子体系统。照射量通常是 0.1Gy 至 200kGy，优选 1Gy 至 100kGy。

以下参照实施例来进一步举例说明本发明，然而，本发明不限于这些实施例。

如下所示测量各种物理性能。

1、折光指数(n_D)

折光指数 (n_D) 使用由 Atago K.K.制造的“Abbe Refractometer 1T”在室温下测量。

2、酸值

酸值通过在 JIS K0070 中所述的酸值测试方法来测量。

反应的转化率、收率和纯度通过使用高效液相色谱仪根据绝对校准方法定量测定各组分来由预先制备的校准曲线来决定。所用柱子是 Showdex (注册商标) F-411A (由 Showa Denko K.K.生产)，溶剂是 1wt%磷酸水溶液/甲醇(7/3)，流速是 1.0ml/分钟，检测器是 SPD-10 AVvP (由 Shimadzu Corporation 制造)，以及在 210nm 检测各组分的峰。

制备实施例 1

富马酸单烯丙酯的合成（下文称之为“H-DAF”）

在 2L 烧瓶中加入 474.25g(4.837 mol)的马来酸酐，260.69g(4.833mol)的烯丙醇和 500ml 的甲苯。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应溶液在油浴中加热到 60℃。在 14 小时之后，停止加热，再冷却烧瓶。向所得反应剂添加 500ml 的甲苯和 1L 的水，以使液体分离，用蒸发器浓缩甲苯层，获得了 279.01g 的目标马来酸单烯丙酯(下文称之为“H-DAM”)。收率是 37.0%。

向装有回流装置的 300ml 烧瓶添加 100.04g(0.64mol)的以上合成的 H-DAM，50.00g 的甲苯，1.01g(1 质量%，基于 H-DAM)的浓盐酸和 0.01g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时将反应溶液在油浴中加热到 140℃，以使甲苯回流。在 4 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。向所得反应剂添加 200ml 的甲苯，过滤出晶体，再用 100ml 甲苯将晶体洗涤 2 次。将晶体溶解在 150ml 的乙酸乙酯中，再通过过滤除去不溶物质。用蒸发器浓缩滤液，获得了 38.39g 的目标 H-DAF。收率是 38.4%。

制备实施例 2

富马酸单烯丙氧基乙酯的合成（下文称之为“H-BAF”）

在 2L 烧瓶中加入 500g(5.10 mol)的马来酸酐，573g(5.61mol)的乙二醇单烯丙基醚和 0.05g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应溶液在油浴中加热到 50℃。在 24 小时之后，停止加热，再冷却烧瓶。所得反应剂通过高效液相色谱仪来分析。结果，马来酸酐的转化率是 95%。

向装有回流装置的 2L 烧瓶添加 499.54g 的以上制备的反应溶液，215.07g 的甲苯，4.99g(1 质量%，基于原料)的浓盐酸和 0.25g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时将反应溶液在油浴中加热到 140℃，以使甲苯回流。在 3 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。向所得反应剂添加 500ml 的甲苯，过滤所得溶液，以除去不溶性物质。向该滤液添加 500ml 的水，以脱除盐酸，用分离漏斗进行液体分离。用蒸发器浓缩

甲苯层，获得了 428g 的目标 H-BAF。收率是 90%，基于马来酸酐计。

实施例 1

在 1L 烧瓶中加入 4004.4g(2.0mol) 的 H-BAF，374.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4100G (双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量: 185, 由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，5.73g 的 TPP-Zc (氯化苄基三苯基磷鎓，由 Hokko Kagaku Kogyo K.K.生产)和 0.4g 的 IRGANOX (注册商标) 1010 (四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产)。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。所得反应产物被命名为“样品 A”。样品 A 具有 1.544 的折光指数和 1.7 的酸值。

样品 A 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 IR 谱图分别表示在图 1 和 2 中。

实施例 2

在 1L 烧瓶中加入 4004.4g(2.0mol) 的 H-BAF，307.6g 的 ADECAGLYCILOL (注册商标) ED-505 (三羟基丙烷三缩水甘油醚，环氧当量: 153, 由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，4.25g 的 TPP-Zc (氯化苄基三苯基磷鎓，由 Hokko Kagaku Kogyo K.K.生产)和 0.42g 的 IRGANOX (注册商标) 1010 (四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产)。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。所得反应产物被命名为“样品 B”。样品 B 具有 1.500 的折光指数和 17.4 的酸值。

样品 B 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 IR 谱图分别表示在图 3 和 4 中。

实施例 3

在 1L 烧瓶中加入 4004.4g(2.0mol) 的 H-BAF，446.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4080E (氢化双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量: 214, 由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，6.26g 的 TPP-Zc (氯化苄基三苯基磷鎓，由 Hokko Kagaku Kogyo K.K.生产)和 0.4g 的 IRGANOX (注册商标) 1010 (四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产)。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅

拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。所得反应产物被命名为“样品 C”。样品 C 具有 1.507 的折光指数和 0.7 的酸值。

实施例 4

在 1L 烧瓶中加入 4004.4g(2.0mol) 的 H-BAF，446.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4088S (三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇二缩水甘油醚，环氧当量: 178, 由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，6.26g 的 TPP-Zc (氯化苄基三苯基磷鎓，由 Hokko Kagaku Kogyo K.K.生产) 和 0.4g 的 IRGANOX (注册商标) 1010 (四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产)。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。所得反应产物被命名为“样品 D”。样品 D 具有 1.511 的折光指数和 12.3 的酸值。

样品 D 的 ¹H-NMR 谱图和 IR 谱图分别表示在图 5 和 6 中。

实施例 5

在 1L 烧瓶中加入 4004.4g(2.0mol) 的 H-BAF，292.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4085S (1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚，环氧当量: 146, 由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，5.12g 的 TPP-Zc (氯化苄基三苯基磷鎓，由 Hokko Kagaku Kogyo K.K.生产) 和 0.4g 的 IRGANOX (注册商标) 1010 (四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产)。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。所得反应产物被命名为“样品 E”。样品 E 具有 1.511 的折光指数和 12.3 的酸值。

样品 E 的 ¹H-NMR 谱图和 IR 谱图分别表示在图 7 和 8 中。

实施例 6

在 300ml 烧瓶中加入 48.39g(0.242mol) 的 H-BAF，51.70g 的 ARALDITE ECN (注册商标) 1273 (甲酚-线型酚醛环氧树脂，环氧当量: 214, 由 Asahi Chiba K.K.生产)，43.42g 的甲苯，0.50g 的 DMP-30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.02g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应

混合物在油浴中加热到 100℃。在 22 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析，结果，0.92g 的原料 H-BAF 保留，H-BAF 的转化率是 98.1%。该产物被命名为“样品 F”。

实施例 7

在 300ml 烧瓶中加入 12.90g(0.064mol)的 H-BAF，4.62g(0.064mol)的丙烯酸，22.91g 的 ARALDITE EPN (注册商标) 1180 (线型酚醛环氧树脂，环氧当量: 179，由 Asahi Chiba K.K.生产)，48.24g 的甲苯，0.49g 的 DMP-30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)和 0.02g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 13 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析，结果，0.06g 的原料 H-BAF 和 1.21g 的丙烯酸保留，H-BAF 的转化率是 99.5%，丙烯酸的转化率是 76.0%。该产物被命名为“样品 G”。

实施例 8

在 300ml 烧瓶中加入 12.90g(0.064mol)的 H-BAF，4.63g(0.064mol)的丙烯酸，30.75g 的 ARALDITE ECN (注册商标) 1273 (甲酚-线型酚醛环氧树脂，环氧当量: 214，由 Asahi Chiba K.K.生产)，48.24g 的甲苯，0.49g 的 DMP-30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)和 0.02g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 13 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析，结果，0.06g 的原料 H-BAF 和 1.21g 的丙烯酸保留，H-BAF 的转化率是 99.5%，丙烯酸的转化率是 76.0%。该产物被命名为“样品 H”。

实施例 9

在 300ml 烧瓶中加入 58.10g(0.290mol)的 H-BAF，42.02g 的 ADECAGLYCILOL ED-507(甘油三缩水甘油醚，环氧当量: 145，由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产)，0.50g 的 DMP-30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)和 0.02g 的氢醌单甲

基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 20 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得产物被命名为“样品 I”。样品 I 具有 1.497 的折光指数和 2.14 的酸值。

实施例 10

在 300ml 烧瓶中加入 31.28g(0.156mol)的 H-BAF，11.28g(0.156mol)的丙烯酸，57.68g 的 ARALDITE AER（注册商标）2502（二缩水甘油基双酚 A，环氧当量：185，由 Asahi Chiba K.K.生产），0.50g 的 DMP-30（2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）和 0.02g 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 11 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析，结果，原料 H-BAF 没有保留，但 1.21g 的丙烯酸保留下来，H-BAF 的转化率是 100%，丙烯酸的转化率是 89.3%。该产物被命名为“样品 J”。“样品 J”具有 1.546 的折光指数和 1.72 的酸值。

实施例 11

在 1L 烧瓶中加入 400.4g(2.0mol)的 H-BAF，374.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4100G（双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量：185，由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产），8.00g 的甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯（由 Kyoisha Kagaku K. K.生产）和 0.4g 的 IRGANOX（注册商标）1010（四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产）。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 110℃。在 6 小时之后，停止加热和冷却烧瓶。所得反应产物被命名为“样品 K”。样品 K 具有 1.544 的折光指数和 6.5 的酸值。

实施例 12

在 1L 烧瓶中加入 400.4g(2.0mol)的 H-BAF，374.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4100G（双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量：185，由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产），8.00g 的氯化三甲基甲基丙烯酸酯

氧基乙基铵（由 Kyoeshia Kagaku K. K.生产）和 0.4g 的 IRGANOX（注册商标）1010（四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产）。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 110℃。在 7 小时之后，停止加热和冷却烧瓶。所得反应产物被命名为“样品 L”。样品 L 具有 1.544 的折光指数和 6.5 的酸值。

实施例 13

在 1L 烧瓶中加入 400.4g(2.0mol) 的 H-BAF，374.0g 的 ADECARESIN(注册商标) EP-4100G（双酚 A 二缩水甘油醚，环氧当量：185，由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产），0.50g 的 CMP-30（2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）和 0.4g 的 IRGANOX（注册商标）1010（四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇基酯，由 Ciba Specialty Chemicals K.K.生产）。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 110℃。在 6 小时之后，停止加热和冷却烧瓶。所得反应产物被命名为“样品 M”。样品 M 具有 1.544 的折光指数和 1.7 的酸值。

对比实施例 1

在 200ml 烧瓶中加入 7.24g(0.100mol)的丙烯酸，18.53g 的 ARALDITE AER（注册商标）2502（二缩水甘油基双酚 A，环氧当量：185，由 Asahi Chiba K.K.生产），0.14g 的 DMP-30（2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚，由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）和 5mg 的氢醌单甲基醚。在氮气流下，在用磁力搅拌器搅拌的同时，将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 6 小时之后，停止加热，冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析，结果，0.15g 的原料丙烯酸保留下来，丙烯酸的转化率是 98.0%。该反应产物被命名为“样品 P”。

对比实施例 2

在 200ml 烧瓶中加入 8.60g (0.100mol)的甲基丙烯酸，18.54g 的

ARALDITE AER (注册商标) 2502 (二缩水甘油基双酚 A, 环氧当量: 185, 由 Asahi Chiba K.K.生产), 0.14g 的 DMP-30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 5mg 的氢醌单甲基醚。在氮气流下, 在用磁力搅拌器搅拌的同时, 将反应混合物在油浴中加热到 100℃。在 10 小时之后, 停止加热, 冷却烧瓶。所得反应混合物通过高效液相色谱仪来分析, 结果, 0.43g 的原料丙烯酸保留下来, 甲基丙烯酸的转化率是 95.0%。该反应产物被命名为“样品 Q”。

固化试验 1 (无催化剂热固化)

用注射器在玻璃板上滴下各几滴的样品 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、P 和 Q, 并在齿轮烘箱 (gear oven) (Perfect Oven PV-110, 由 TABAI ESPEC K.K.制造) 中加热 1 小时, 试图进行无催化剂热固化。结果表示在表 1 中。

表 1

	固化试验 1
样品 A	O
样品 B	O
样品 C	O
样品 D	O
样品 E	O
样品 F	O
样品 G	O
样品 H	O
样品 I	O
样品 J	O
样品 K	O
样品 L	O
样品 M	O
样品 P	×
样品 Q	×

O: 固化, ×: 未固化

使用在 PET 上的涂层的试验

称量各 1g 的样品 A、B、E、F、G 和 H，季戊四醇三丙烯酸酯（下文称之为“PETA”）和季戊四醇四丙烯酸酯（下文称之为“PETEA”），再用甲苯稀释至具有 50 质量%的甲苯含量。向该混合物添加和溶解 Irgacure（注册商标）184（1-羟基环己基苯基酮，由 Ciba Specialty Chemicals 生产）至 5 质量%，基于各样品计。用注射器在玻璃板上滴下各几滴的每一种甲苯溶液，再使用紫外线照射装置 TOSCURE 401（由 Toshiba K.K. 制造）固化。该 UV 照射持续到样品不能通过用手指刮除剥离为止，以获得固化产物样品。固化产物样品进行如在以下表 2 中列举的各种试验。

结果在表 2 中给出。

表 2

	试验方法	抗挠曲性 mmφ	泰伯磨耗刮量 (mg) 0.5kg-500转	埃氏值 破裂长度 mm	膜破裂应力		粘合试验		UV 固化时间	
					拉伸应力 MPa	伸长率 %	划格法 附着 力 试验	划格法 胶带 剥离 试验	在氮气 下(s)	在氧气 下(s)
样品 A	JIS K 5400	2>	7(0.6)	9.2	135	33	10	8	60	90
样品 B	JIS K 5400	2>	29(7.7)	6.5	110	17	10	0	65	-
样品 E	JIS K 5400	2>	11(1.0)	7.6	129	26	10	8	45	90
样品 F	JIS K 5400	2>	13(1.2)	9.1	146	47	10	4	60	35
样品 G	JIS K 5400	3	18(2.1)	9.9	128	25	10	8	90	120
样品 H	JIS K 5400	2>	12(0.8)	14.2	176	75	10	10	15	10
PETA	JIS K 5400	6	24	3.2	8.9	3.7	4	0	15	-
PETEA	JIS K 5400	4	12	3.3	8.2	2.2	2	0	15	-

表 2 的结果可以证明, 根据本发明的化合物表现了对 PET 薄膜的良好粘合力和形成了具有良好拉伸强度和伸长率的薄膜。

浇铸产品的试验

以基于各树脂计的 2 质量% 的量将过氧化二枯基溶解在样品 A、B、C 和 D 以及质量比为 70: 30 的乙烯基酯 (VE) 树脂 (商品名: Ripoxy VR-77, 由 Showa Highpolymer K.K. 生产) 和苯乙烯的混合物的每一种中, 再将混合物各自浇铸到由 PET 制成和具有 4mm 厚度的模具内。然后, 将含有样品 A-D 的混合物在 100°C/0.5 小时 + 130°C/1 小时 + 160°C/1 小时的条件下固化。含有 VE 树脂和苯乙烯的混合物的液体在 130°C/1 小时 + 160°C/1 小时的条件下固化。

此外, 以基于树脂计的 2 质量% 的量将过氧化二枯基溶解在不饱和聚酯 (UP) 树脂 (商品名: Upika 6424, 由 Nippon Upika K. K. 生产) 中, 再将混合物浇铸到具有 4mm 厚度的由玻璃制成的模具内。然后, 将混合物在 60°C/1 小时 + 160°C/1 小时的条件下固化。

所得固化产物进行机械性能、热性能、电性能、光学性能等的评价。结果在以下表 3 中给出。

表 3

	试验方法	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	UP 树脂	VE 树脂+苯乙烯
机械性能							
挠曲强度(MPa) 23℃	JIS K 7203	79	54	69	75	112	133
挠曲模量(MPa) 23℃	JIS K 7203	3370	2550	2850	2990	3800	3380
拉伸强度(MPa)	JIS K 7203	36	34	38	51	73	80
却贝冲击值(kJ/m ²)	JIS K 7111	1.4	1.6	1.4	1.8	0.9	1.1
拉伸剪切粘附强度(kg/cm ²) 23℃	JIS K 6850	48	27	62	14	28	35
热性能							
HDT(°C) 187.5kg/cm	JIS K 7207	178	133	110	85	119	97
Tg(°C)	JIS K 7197	103	45	62	48[80]	113	88
电性能							
体积电阻($\Omega \cdot \text{cm}$) 23℃	JIS K 6911	7×10^{14}	3×10^{13}	4×10^{14}	2×10^{14}	6×10^{15}	4×10^{14}
介电常数 1MHz	JIS K 6760	3.8	4.1	3.6	3.9	2.9	3.6
介电损耗因子 1MHz	JIS K 6760	0.038	0.051	0.038	0.041	0.012	0.029
光学性能							
折光指数	ASTM D542	1.559	1.522	1.523	1.530	1.562	1.577
阿贝值		39	53	45	49	33	33
其它性能							
巴氏硬度(934-1 型)	JIS K 6911	50	46	43	43	49	49
铅笔硬度	JIS K 5400	5H	6H	4H-5H	5H	-	-
比重	JIS K 7112	1.27	1.31	1.23	1.27	1.19	1.19
体积收缩率(%)		5.4	8.3	5.8	6.8	7.7	7.9

表 3 中的结果证明, 根据本发明的固化产物具有优异的机械性能, 尤其优异的抗冲击性。

浇铸产品的试验

将过氧化二枯基以基于各树脂计 2 质量% 的量溶解在样品 K、L 和 M 的每一种中, 再将混合物各自浇铸到由玻璃制成和具有 4mm 厚度的模具内。然后, 将混合物在 120°C/5 小时 + 130°C/5 小时 + 140°C/5 小时 + 150°C/5 小时 + 160°C/2 小时的条件下固化。

将所得样品 K、L 和 M 的固化产物切割成 10mm × 10mm × 4mm 的试件, 将每一种产物的 5 件样品各自引入到装有回流冷凝器的 300ml 茄形烧瓶内。然后将 150ml 的氯仿引入到烧瓶内, 再加热和回流 3 小时。然后, 冷却混合物, 通过凝胶渗透色谱法分析是否存在萃取到氯仿中的催化剂(柱子: F801, 由 Showa Denko K. K. 制造, 洗脱剂: 氯仿, 检测器: RI 检测器)。在用于萃取样品 K 和 L 的固化产物的各试件的氯仿中没有检测到催化剂, 但在用于萃取样品 M 的固化产物的试件的氯仿中检测到了催化剂 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚。

以上结果证实, 通过使用带有自由基聚合官能团的催化剂生产可聚合组合物, 催化剂没有从通过固化可聚合组合物获得的固化产物中泄露出来。

工业应用性

根据本发明, 可以提供对基材如 PET 基材表现良好粘合性能和具有可自由基聚合性、从而能进行热固化和/或活性能量射线固化的可聚合化合物, 以及可以提供该可聚合化合物的制备方法, 使用该可聚合化合物的组合物, 通过固化该组合物获得的固化产物和固化产物的生产方法。

图 1

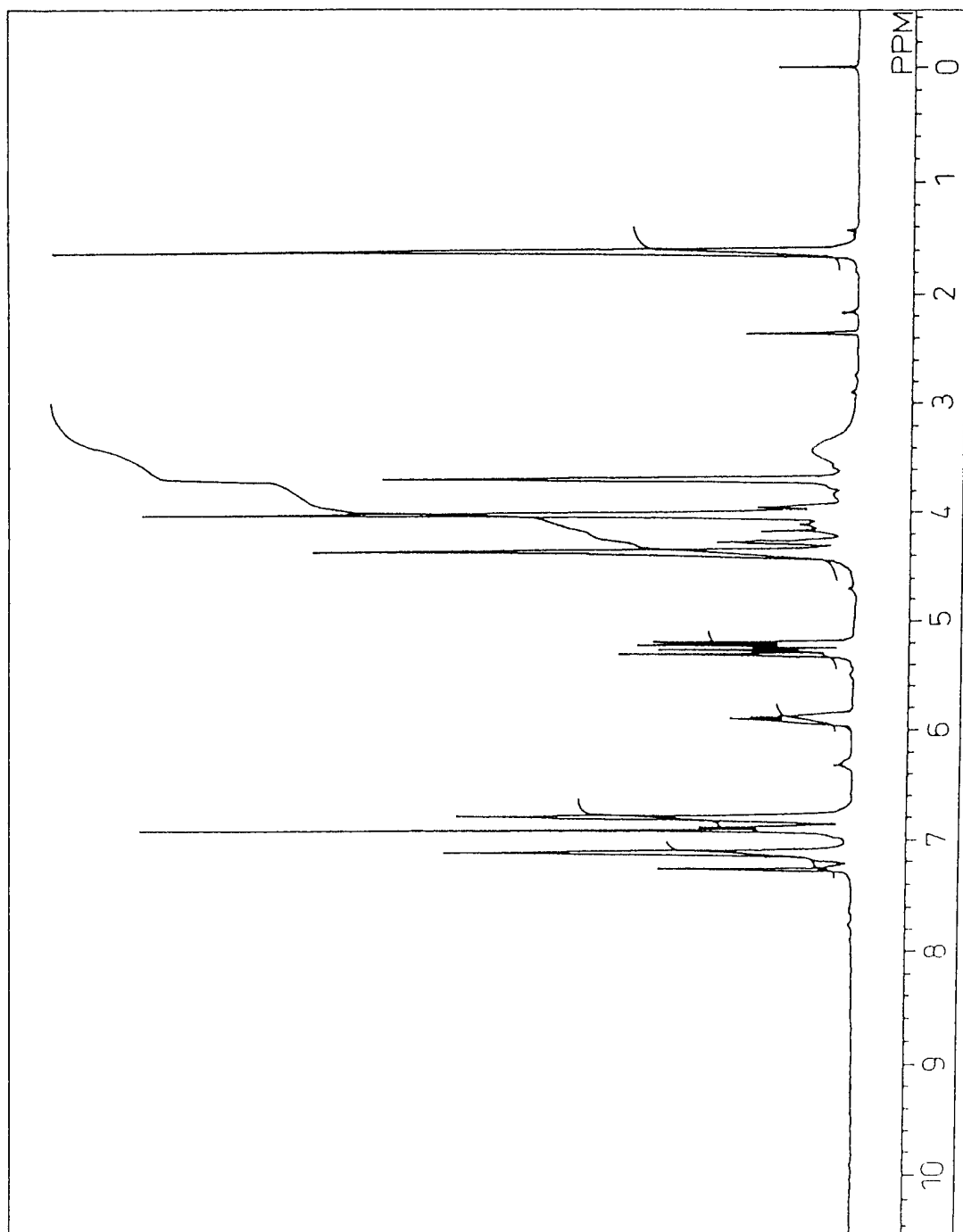


图 2

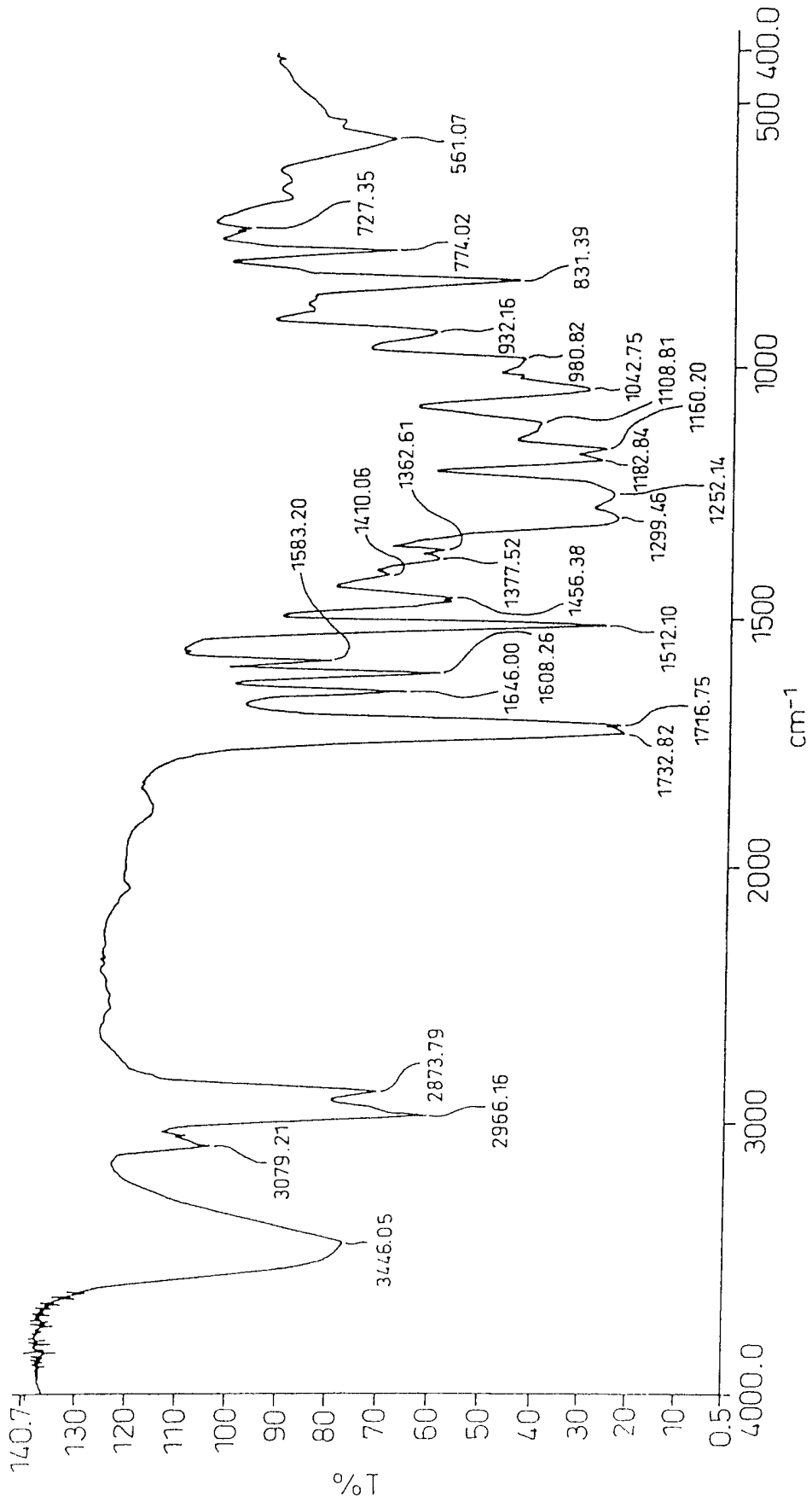


图 3

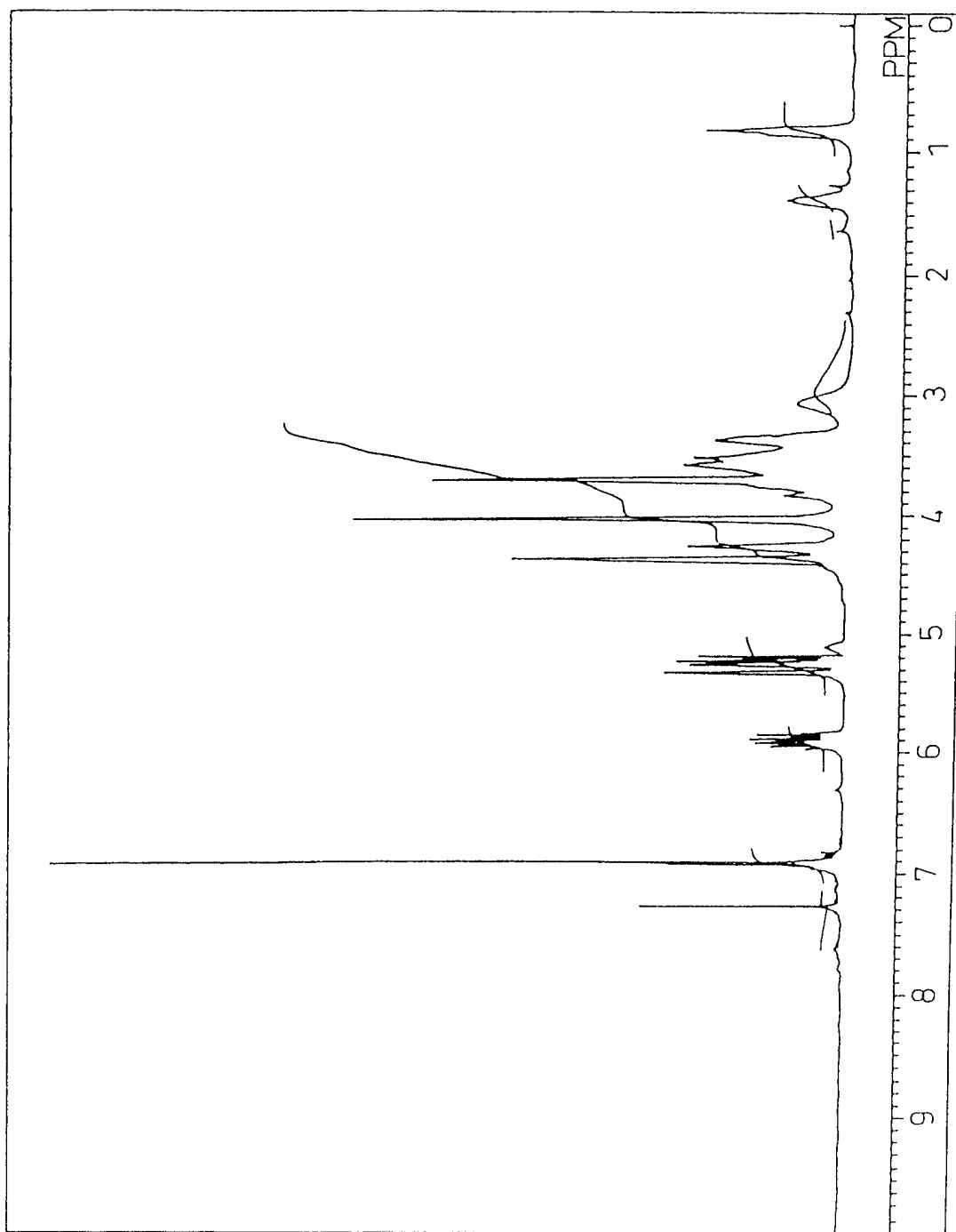


图 4

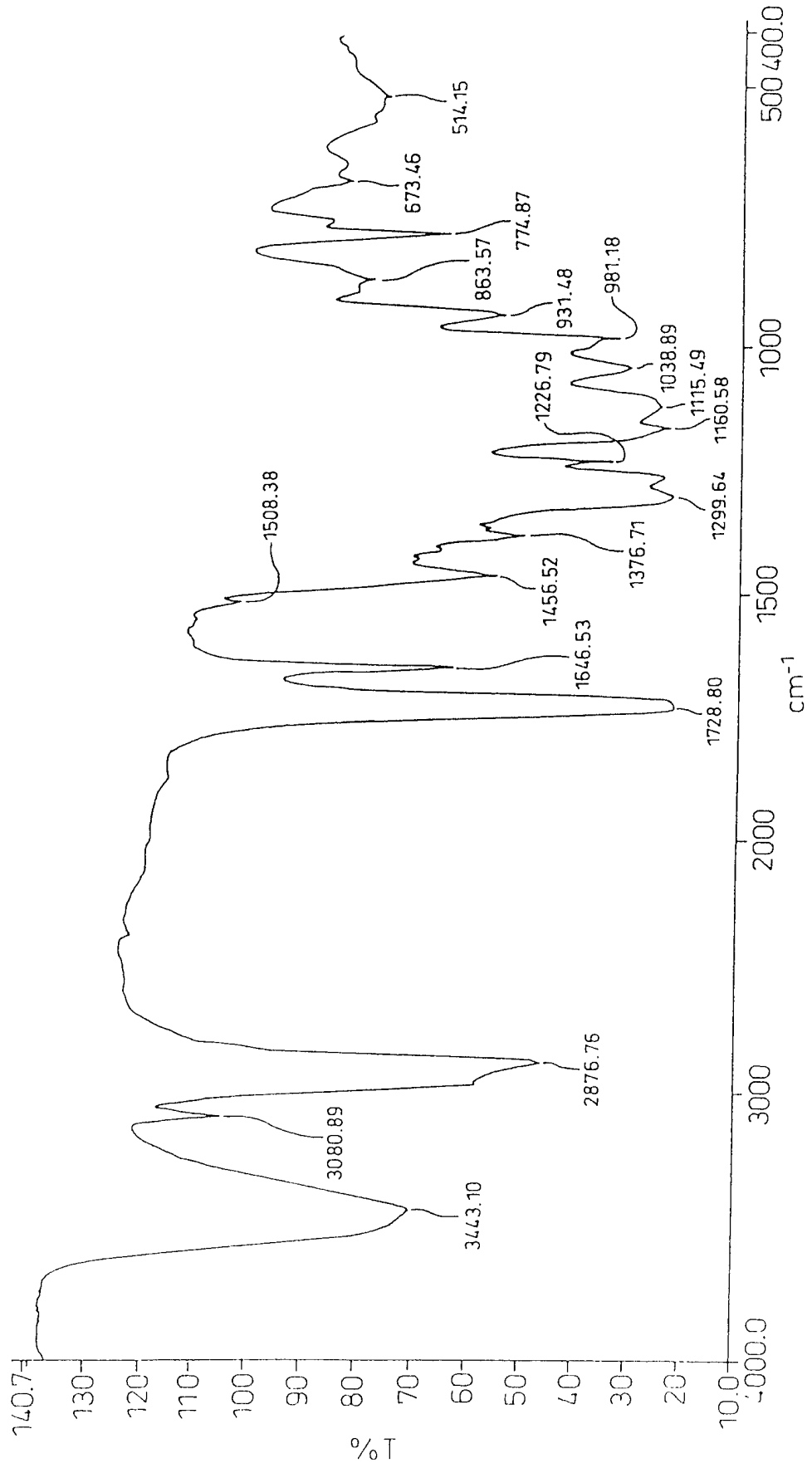


图 5

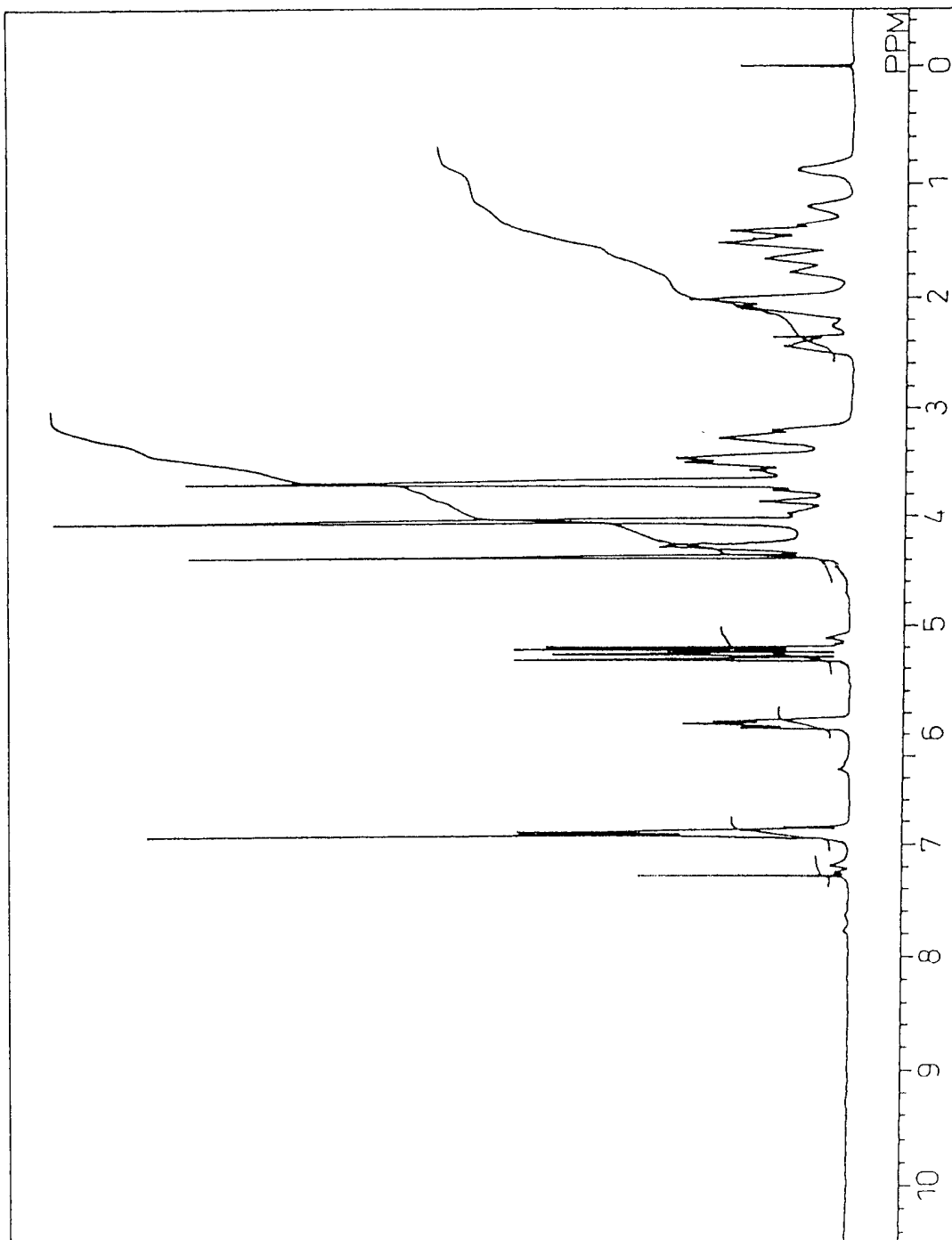


图 6

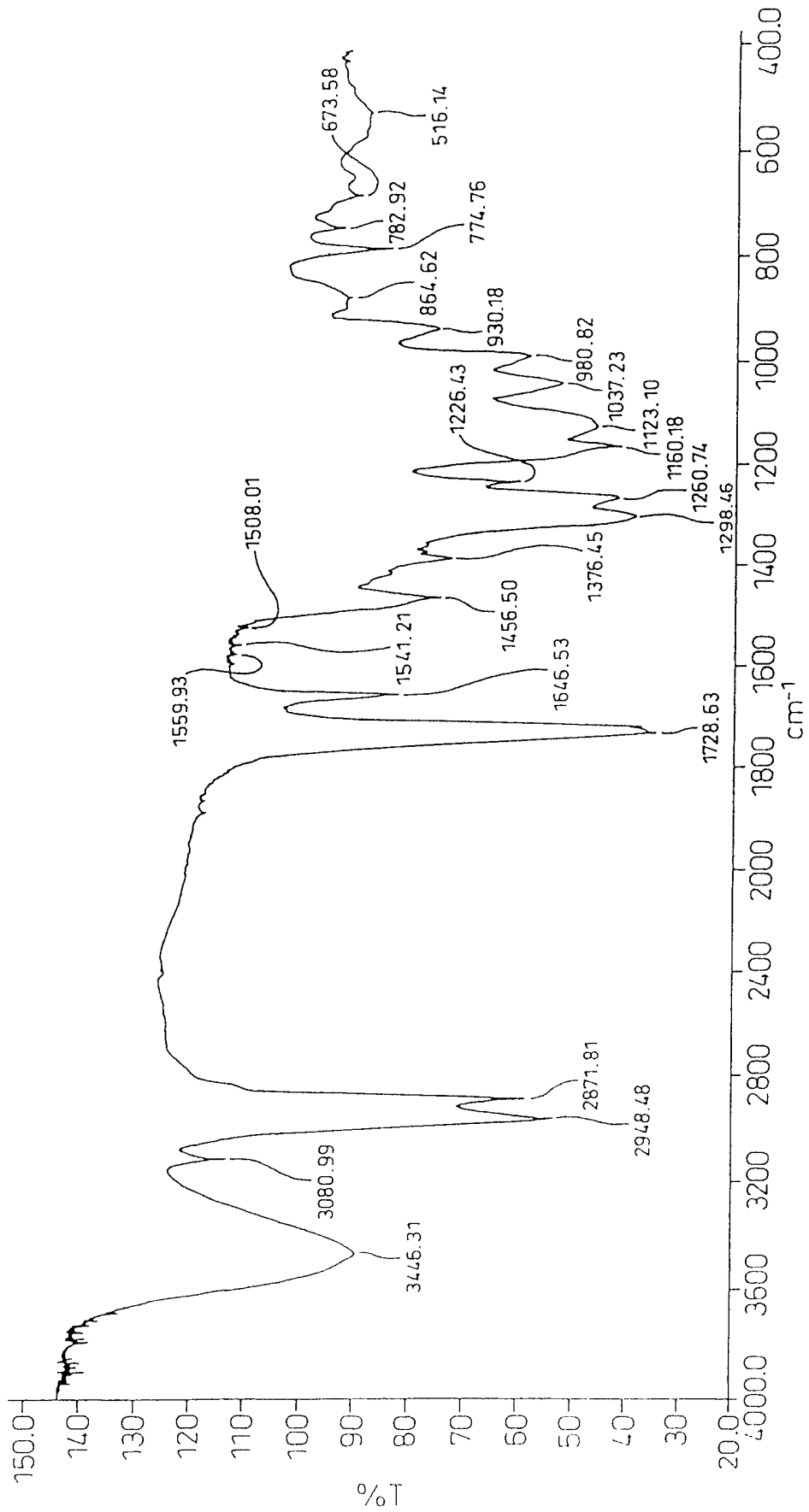


图7

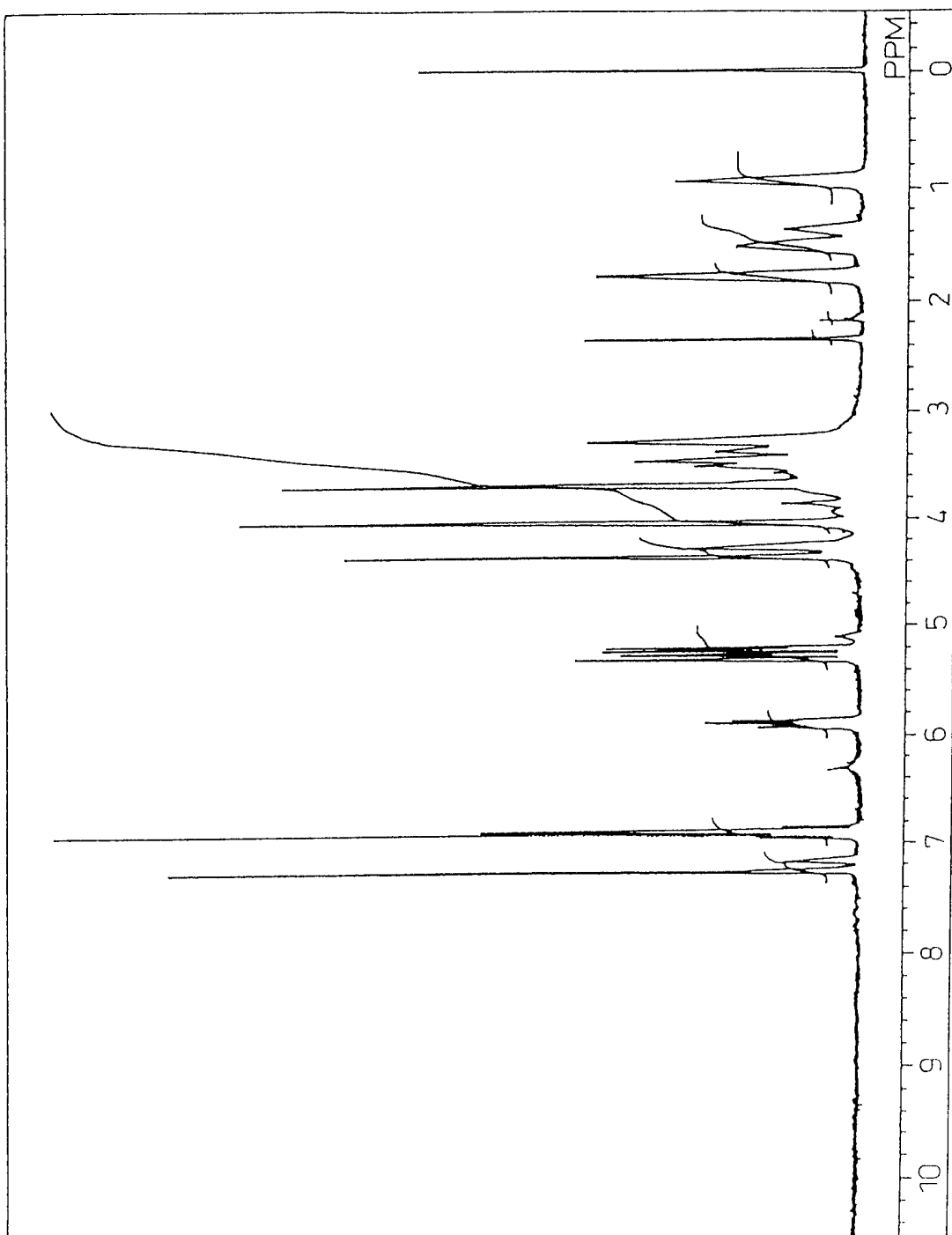


图 8

