

# 〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89107426.0

〔51〕 Int.Cl<sup>3</sup>

B01J 31/18

〔43〕 公开日 1990年4月18日

〔22〕申请日 89.9.22

〔30〕优先权

〔32〕88.9.23 〔33〕US 〔31〕248,509

〔71〕申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

〔72〕发明人 哈·沃克·菲姆

劳恩·安赫·霍

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 张元忠

C08G 59/02

说明书页数: 19 附图页数:

〔54〕发明名称 含磷催化剂的环氧树脂

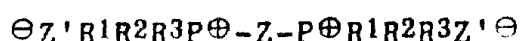
〔57〕摘要

在由式 $Z' R^1 R^2 R^3 P^{\ominus} - Z - P^+ R^1 R^2 R^3 Z' ^{\ominus}$ 表示的磷化合物存在下环氧化合物与酚式化合物反应,式中每个 $R^1, R^2$ 和 $R^3$ 各自代表芳基或被惰性取代的芳基;Z是 $-(C(R^4))_n-$ ;每个 $R^4$ 各自代表氢或含1~20个碳原子的烷基;Z' 是任何合适的阴离子和n的数值至少为4.

<7>

# 权 利 要 求 书

1. 一种预催化的组合物，其中包括每分子中至少含有一个连位环氧基团的含环氧化合物和每分子中含有两个磷基的由下式表示的催化剂：



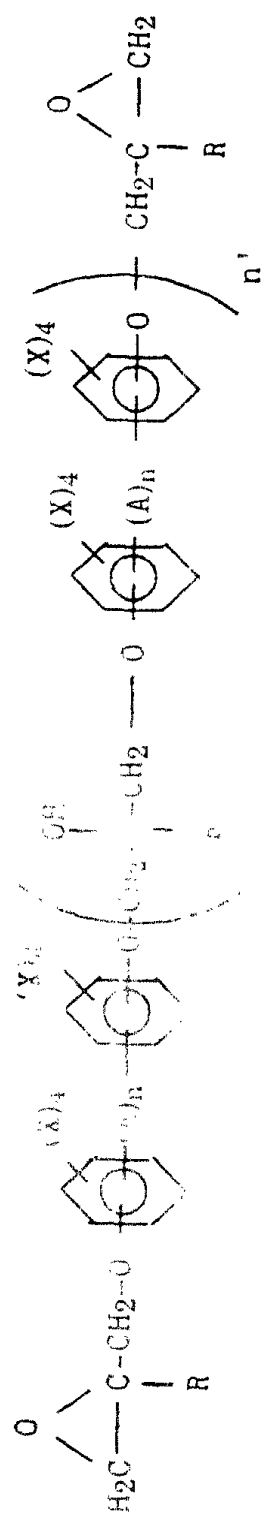
式中每个  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自代表芳香基团或用惰性取代的芳基； $Z$  是  $-(C(R^4)_2)_a-$ ，每个  $R^4$  各自为氢或含 1 ~ 20 个碳原子的烃基； $Z'$  是任何合适的阴离子； $a$  为至少为 4 的数值；其中催化剂的用量为对每环氧当量含环氧化合物 0.0005 ~ 50 毫当量。

2. 权利要求 1 的预催化组合物，其中每个  $R^4$  各自代表氢或含 1 ~ 10 个碳原子的烃基； $Z'$  为卤素离子，磷酸根，双酚根或羧酸根·羧酸配合物； $a$  的数值为 4 ~ 20；催化剂用量为对每环氧当量含环氧化合物 0.05 ~ 30 毫当量。

3. 权利要求 2 的预催化组合物，其中每个  $R^4$  为氢； $Z'$  为溴； $a$  的数值为 4 ~ 6；催化剂的用量为对每环氧当量的含环氧化合物 0.5 ~ 10 毫当量。

4. 权利要求 3 的预催化组合物，其中所说的催化剂是亚丁基双（溴化三苯基磷），亚戊基双（溴化三苯基磷）或它们的组合物。

5. 权利要求 1 的预催化组合物，其中所说的每分子中有至少一个连位环氧基团的含环氧化合物是由下式表示的环氧树脂：

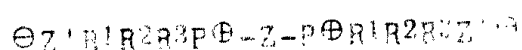


式中，A是含有1～12个碳原子的二价烃基，每个R各自代表氢或含1～4个碳原子的烷基；每个X各自代表氢或含1～12个碳原子的烃基或羟氧基，或为卤素；n的数值为0或1以及n'的数值为0～0.5。

6. 权利要求5的预催化组合物，其中每个R是氢，每个X各自代表含1～4个碳原子的烃基或羟氧基，氯或溴；n的数值为1和n'的数值为0.1～0.3。

7. 权利要求6的预催化组合物，其中所说的每分子中有至少一个连位环氧基团的含环氧化合物是双酚A的二环氧甘油醚。

8. 每分子中有至少一个连位环氧基团的含环氧化合物与酸性化合物在催化量的催化剂存在下的反应方法，其中催化剂每分子含有由下式表示的磷基



式中每个R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自代表芳基或被惰性取代的芳基；Z是-(C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-；每个R<sup>4</sup>各自代表氢或含1～20个碳原子的烃基；Z'为任何合适的阴离子，a的数值至少为4。

9. 权利要求8的方法，其中R<sup>4</sup>各自代表氢或含1～10个碳原子的烃基；Z'为卤素离子，磷酸根，双酚根或羧酸根·羧酸配合物；a的数值为4～20；催化剂用量为对每环氧当量的含环氧化合物0.0005～50毫当量。

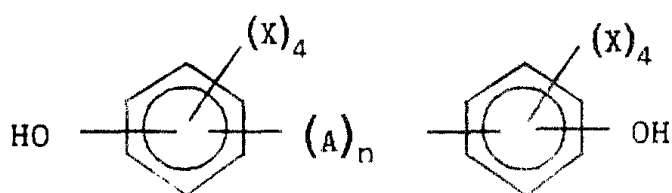
10. 权利要求9的方法, 其中每个 $R^4$ 是氢;  $Z'$ 是溴离子;  $a$ 的数值为4~6; 和催化剂的用量为对每环氧当量含环氧化合物0.5~10毫当量。

11. 权利要求10的方法, 其中所说的催化剂是亚丁基双(溴化三苯基磷), 亚戊基双(溴化三苯基磷), 或它们的组合物。

12. 权利要求10的方法, 其中所说的每分子中有至少一个连位环氧基团的含环氧化合物是由下式代表的环氧树脂。



式中A是含有1~12个碳原子的二价烃基；每个R各自代表氢或含1~4个碳原子的烷基；每个X各自代表氢或含1~12个碳原子的烃基或烃氧基，或为卤素；n的数值为0或1和n'的数值为0~0.5；所说的酸性化合物由下式代表的含酚式羟基化合物：



式中A，X和n如前所述。

13. 权利要求12的方法，其中每个R各自代表氢或甲基；每个X各自代表氢或含1~6个碳原子的烃基或烃氧基；n的数值为0或1和n'的数值为0.1~0.4。

14. 权利要求13的方法，其中每个R是氢；每个X各自代表氢或含1~4个碳原子的烃基或烃氧基、氯或溴；n的数值为1和n'的数值为0.1~0.3。

15. 权利要求14的方法，其中所说的每分子中有至少一个连位环氧基团的含环氧化合物是双酚A的二环氧甘油醚，并且所说的每分子中有至少一个酚式羟基的化合物是双酚A。

## 含磷催化剂的环氧树脂

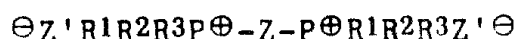
本发明涉及含磷催化剂的环氧树脂并涉及环氧树脂与酸和含酚式羟基化合物反应的方法。

环氧树脂是已知的商品并且应用广泛。高级环氧树脂是通过低分子量环氧树脂与多元酚在催化剂存在下反应进行制备的。一组特别有用的催化剂是磷催化剂，如Dante等在美国专利3,477,990号，Perry在美国专利3,948,855号，Tyler, Jr.等在美国专利4,366,295号和Marshall在美国专利4,634,757号中所公开。在预催化的环氧树脂中，理想的催化剂为高温下稳定并在高温下长时间贮存时不钝化。在高级环氧树脂的生产中，理想的催化剂应足够活泼使所得产品在分子量或环氧当量重量值方面达到所需目标值，但催化剂不应太活泼，使所得产品在分子量或环氧当量重量值方面显著超出所需目标值。换言之，理想的催化剂应在所得产品达到所需目标值时实质上已经钝化。尽管在上述专利中所披露的催化剂满足一种或多种上述所需的理想催化剂的性能，但没有一种催化剂能满足理想催化剂的所有性能。

希望能提供一种环氧化合物与酸性化合物，包括与含芳羟基化合物反应的催化剂，其性能满足或基本满足理想催化剂的性能。

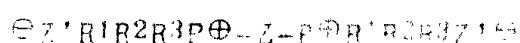
本发明涉及一种包括含环氧化合物和一种催化剂的预催化的组合物，在每个分子中，其含环氧化合物有至少一个连位环氧基，其

催化剂每个分子中有两个由下式表示的磷基：



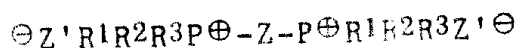
式中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自代表一个芳香基团或被惰性取代的芳基； $Z$  为  $-(C(R^4)_2)_a-$ ，每个  $R^4$  各自为氢或含 1 ~ 20 个碳原子的烃基；以及  $Z'$  为任何合适的阴离子； $a$  为至少为 4 的数值；其中，对每环氧当量（包含在含环氧化合物中），催化剂的含量为 0.0005 ~ 50 毫当量。

本发明还涉及含环氧化合物（每分子至少有一个连位环氧基）与酸性化合物在催化量的催化剂存在下反应的方法，其中催化剂在每分子中具有两个由下式表示的磷基：



式中  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自代表一个芳基或被惰性取代的芳基； $Z$  是  $-(C(R^4)_2)_a-$ ，每个  $R^4$  各自代表氢或代表含 1 ~ 20 个碳原子，较好的含 1 ~ 10 个碳原子，更好的含 1 ~ 4 个碳原子的烃基； $Z'$  为任何合适的阴离子；和  $a$  为至少为 4 的数值。

在本发明中，采用的催化剂具有两个由以下通式表示的磷基：



式中， $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自代表一个芳基或被惰性取代的芳基； $Z$  是  $-(C(R^4)_2)_a-$ ，每个  $R^4$  各自代表氢或含 1 ~ 20 个碳原子，较好含 1 ~ 10，最好含 1 ~ 4 个碳原子的烃基或被惰性取代的烃基；

Z' 是任何合适的阴离子以及 a 具有至少为 4 的数值, 4 ~ 20 较好, 4 ~ 10 更好, 4 ~ 6 最好。

术语“烃基”意指任何脂族基, 脂环族基, 芳族基, 芳基取代的脂族基或脂环族基, 或脂族基取代或脂环族基取代的芳族基。脂族基可以是饱和的或不饱和的。术语“被惰性取代的烃基”意指含有一个或多个取代基的烃基, 其中取代基不参与反应, 也不干扰环氧化合物与同其反应的化合物之间的反应。这种合适的情性基团例如包括  $-CO-Cl$ ,  $-C\equiv N$  和  $-OH$ 。

在本发明中使用的合适的阴离子例如包括在 Dante 等人的 U. S. 3, 477, 900, Perry 的 U. S. 3, 948, 855, Tyler, Jr. 等人的 U. S. 4, 366, 295 和 Marshall 的 U. S. 4, 634, 757 中所公开的任何阴离子。尤其合适的阴离子包括卤素离子例如, 氯离子、溴离子和碘离子以及羧酸根及它与羧酸的配合物, 例如甲酸根, 乙酸根, 丙酸根, 草酸根, 三氟乙酸根 甲酸根·甲酸配合物, 乙酸根·乙酸配合物, 丙酸根·丙酸配合物, 草酸根·草酸配合物和三氟乙酸根·三氟乙酸配合物。合适的阴离子还包括例如磷酸根和无机酸的共轭碱如碳酸氢根, 磷酸根, 四氟硼酸根或磷酸氢根和酚类共轭碱如酚根或从双酚 A 衍生的阴离子。

本发明使用的一些催化剂可从市场买到; 但对于那些没有市售的本发明所使用的催化剂可按上述的 Marshall 在 U. S. 4, 634, 757 中公开的方法容易地制备。Marshall 公开了亚甲基双(三苯基磷)二溴化物的制备方法。在本发明中, 在二卤化物与磷反应时使用了一种合适的替代物代替二溴甲烷。尤其合适的这些催化剂包

括例如：

- 亚丁基双 (氯化三苯基磷),
- 亚丁基双 (溴化三苯基磷),
- 亚丁基双 (碘化三苯基磷),
- 亚戊基双 (氯化三苯基磷),
- 亚戊基双 (碘化三苯基磷),
- 亚戊基双 (溴化三苯基磷),
- 亚己基双 (碘化三苯基磷),
- 亚己基双 (溴化三苯基磷),
- 亚己基双 (氯化三苯基磷),
- 亚庚基双 (氯化三苯基磷),
- 亚庚基双 (碘化三苯基磷),
- 亚庚基双 (溴化三苯基磷).
- 亚丁基双 (三苯基磷乙酸根·乙酸配合物).
- 亚戊基双 (三苯基磷乙酸根·乙酸配合物).
- 亚己基双 (三苯基磷乙酸根·乙酸配合物).
- 亚庚基双 (三苯基磷乙酸根·乙酸配合物).
- 亚丁基双 (磷酸三苯基磷),
- 亚戊基双 (磷酸三苯基磷),
- 亚己基双 (磷酸三苯基磷),
- 亚庚基双 (磷酸三苯基磷),
- 亚甲基双 (碳酸氢三苯基磷),
- 亚戊基双 (碳酸氢三苯基磷),
- 亚己基双 (碳酸氢三苯基磷),

亚庚基双 (碳酸氢三苯基磷),  
亚丁基双 (草酸三苯基磷),  
亚戊基双 (草酸三苯基磷),  
亚己基双 (草酸三苯基磷),  
亚庚基双 (草酸三苯基磷), 及其组合物。

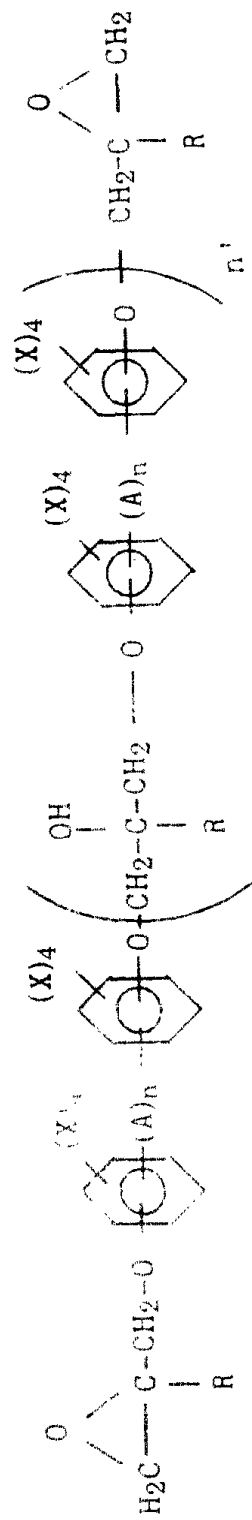
催化剂的用量取决于反应试剂和生成的产品。在任何情况下,使用的催化剂用量要足以生成所需的产品。如果单环氧化物与单酚反应,那么,对每环氧当量的环氧化合物,催化剂的用量通常为0.0005~50,较好为0.05~30,最好为0.5~10毫当量催化剂。如果二羟基酚与二环氧化物反应以制备高级环氧树脂,那么对每环氧当量的环氧化合物,催化剂用量为0.0005~50,较好为0.005~30,最好为0.5~10毫当量催化剂。在包括多环氧化物和催化剂的预催化的组合物中,对每环氧当量的环氧化合物,催化剂的用量通常为0.0005~50,较好为0.05~30,最好为0.5~10毫当量催化剂。

催化剂可以净催化剂使用或在与环氧化合物相容的溶剂中使用。特别合适的此类溶剂例如包括醇类如甲醇,乙醇,丙醇;乙二醇醚类如乙二醇甲基醚,乙二醇正丁基醚,丙二醇甲基醚以及它们的组合物。

可以使用任何含连位单一或多环氧化合物,包括芳族基或脂族基的单一和多环氧化物。这里也可以使用在上述的Dante等人,Perry, Tyler, Jr.等人和Marshall的美国专利中所公开的任何环氧化合物材料。

这里所使用的合适的单环氧化物例如包括：烯化氧如环氧乙烷，氧化丙烯，氧化丁烯，表卤代醇如表氯醇，表溴醇和表碘醇。可使用的合适的单环氧化物还有脂肪醇和芳香醇的缩水甘油醚例如丁基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚。

这里可使用的合适的多环氧化物包括二羟基酚如间苯二酚，邻苯二酚和对苯二酚的二缩水甘油醚，双酚和双酚类如双酚A，双酚F，双酚K，双酚S的二缩水甘油醚，及其烷基和卤代衍生物如C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，氯或溴代衍生物。酚醛清漆树脂的多缩水甘油醚（通过酚或烷基或卤代酚与醛如甲醛反应制备）也是合适的。链二烯或链二烯低聚物（如环戊二烯和二环戊二烯）与酚或取代酚的加成物的多缩水甘油醚也是合适的。这些多缩水甘油醚由Nelson在U. S. 4,390,586中公开。也可使用含环氧化物的化合物的混合物。较好的含环氧化物化合物是由下式表示的含二羟基化合物的二缩水甘油醚：



式中A为含有1~12, 较好含有1~8, 最好含有1~4 碳原子的二价烃基; 每个R 各自代表氢或含有1~4 个碳原子的烷基, 较好代表氢或甲基, 最好代表氢; 每个X各自代表氢或含有1~12, 几何含有1~6, 最好含有1~4 个碳原子的烃基或烃氧基, 或代表卤原子, 最好为氯或溴; n 值为0 或1 和n' 值为0~0.5, 较好为0.035~0.25, 最好为0.03~0.1。

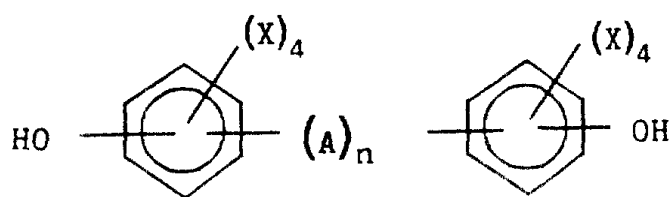
这里使用的合适的酸性化合物包括例如羧酸, 羧酸酐以及如Marshall 在上述U. S. 4, 634, 757 中所述的含芳族羟基化合物。酸和酐可以是不饱和的, 饱和的, 脂族的, 脂环族的, 芳族的和杂环的。合适的酸例如包括丁二酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 乙二酸, 枞酸, 马来酸, 乌头酸, 氯茵酸, 苯二甲酸及其它们的组合物。

合适的酐包括例如具有至少一个酸基团, 即具有至少一个  $-CO-O-CO-$  基的酐。尤其合适的酐包括例如邻苯二甲酸酐, 间苯二甲酸酐, 二-, 三-, 四- 和六氢邻苯二甲酸酐, 3, 4, 5, 6, 7, 7-六氯-3, 6-桥-亚甲基-1, 2-四氢邻苯二甲酸酐 (氯茵酸酐), 丁二酸酐, 马来酸酐, 氯代丁二酸酐, 一氯代马来酸酐, 6-乙基-4-环己烯-1, 2-二羧酸酐, 3, 6-二甲基-4-环己烯-1, 2-二羧酸酐, 6-丁基-3, 5-环己二烯-1, 2-二羧酸酐, 十八烷基丁二酸酐, 十二烷基丁二酸酐, 二辛基丁二酸酐, 十九烷二炔基丁二酸酐, 马来酸酐与多不饱和化合物如甲基环戊二烯的加成物 (Nadic甲基

酐) 3-丁氧基1, 2, 3, 6-四氢邻苯二甲酸酐, 1, 2, 4-苯三酸酐, 1, 2, 4, 5-苯四酸酐, 二-, 四- 和六氢-1, 2, 4, 5- 苯四酸酐, 聚己二酸酐, 聚癸二酸酐及其它们的组合物。也可以使用酐的衍生物如其部分酯和酰胺。这种衍生物的例子有二醇类和1, 2, 4, 5-苯四酸酐的酯和偏苯三酸酐的部分酯。

这里使用的尤其合适的含芳族羟基化合物包括单酚类或多酚类或其烷基或卤素取代的衍生物。合适的单酚例如包括苯酚, 邻-, 间-, 对- 甲苯酚, 氯代苯酚, 溴代苯酚和硝基苯酚。每分子中含有两个芳族羟基的合适化合物包括例如邻苯二酚, 间苯二酚, 对苯二酚, 二酚, 双酚A, 双酚F, 双酚K, 和双酚S。每分子中含有多于一个芳族羟基的合适化合物包括例如酚醛清漆树脂(苯酚或烷基取代或卤代苯酚与醛尤其是甲醛在酸催化下的反应产物)。这些酚醛清漆树脂在每分子中, 平均有1.01~8, 较好有1.01~6, 最好有1.01~4个芳族羟基。这些酚醛清漆树脂的烷基取代的卤代, 尤其是氯代和溴代衍生物也是合适的。链二烯或链二烯低聚物(如环戊二烯和二环戊二烯)与酚或取代酚的加成物也是合适的。这些加成物已由Nelson 在U. S. 4, 390, 680 中所公开。

在上述的Dante等, Perry, Tyler, Jr. 和Marshall 的专利中公开的任何含芳族羟基化合物, 在这里均可采用。优选的含芳族羟基化合物是由下式表示的化合物:



式中，A为含有1~12，较好含有1~8，最好含有1~4个碳原子的二价烃基；每个X各自代表氢，卤原子，特别是氯或溴，或代表含有1~6，较好含有1~4个碳原子的烷基；n值为0或1。

在含酚式羟基化合物与含环氧化合物的反应中，可在一个宽的用量范围使用反应试剂，从化学计量到酚化合物过量到环氧化合物过量。特定的用量取决于反应水解本身和所需产品类型。如果需要从二环氧化物和二酚制备大分子量产品，那么可以采用化学计量，即一份环氧基一份酚式羟基。如果制备的产品需要以环氧基结尾，那么可以使用过量的含环氧化合物。在由二环氧化合物和二酚制备高级环氧树脂的最佳实施例中，反应试剂的用量为酚式羟基与环氧基的比例为0.2 : 1 ~ 2 : 1，较好为0.4 : 1 ~ 1.5 : 1，最好为0.6 : 1 ~ 1 : 1。

含酚式羟基化合物和含环氧化合物之间的反应可以在溶剂或稀释剂存在下进行，或在缺乏溶剂或稀释剂下进行。若需使用溶剂或稀释剂，则合适的溶剂或稀释剂包括例如芳香烃和脂肪烃如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷，苯，甲苯和二甲苯；醇类如甲醇，乙醇，异丙醇和丁醇；乙二醇醚类如丁二醇甲基醚，二甘醇正

丁基醚，二甘醇乙基醚，二甘醇甲基醚，二丙二醇甲基醚，乙二醇正丁基醚，乙二醇乙基醚，乙二醇甲基醚，乙二醇苯基醚，丙二醇苯基醚，丙二醇甲基醚和三丙二醇甲基醚；酰胺类如二甲基甲酰胺；亚砷类如二甲亚砷。如需要也可使用任意组合的溶剂混合物。

含酚式羟基化合物和含环氧化合物间的反应在 $40^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ ，较好在 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ ，最好在 $130^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。反应可在任何实际压力下进行，可低于大气压或高于大气压。通常情况下，反应在 $1\text{psig} \sim 150\text{psig}$ ，较好在 $5\text{psig} \sim 80\text{psig}$ ，最好在 $10\text{psig} \sim 20\text{psig}$ 压力下进行。

由本发明方法制备的环氧树脂可用于已知环氧树脂的所有用途，例如浇铸，涂料，层合板，复合材料和包封材料。

### 实施例1 ~ 2 和对比实验A - G

#### (高级环氧树脂的制备)

按下述方法采用不同的催化剂制备一系列高级环氧树脂。

向配有机械搅拌器、与温度控制器相接的温度计和加热罩的1升5颈玻璃反应器中加入395.9gm (2.075当量) 双酚A液体环氧树脂(环氧当量(EEW)为190.8)的二环氧甘油醚。反应器用氮气吹扫并将树脂加热至 $80^{\circ}\text{C}$ 。然后加入204.1g (1.790当量) 双酚A并在 $80^{\circ}\text{C}$ 下混合15分钟。将表1所示的催化剂和催化剂量加到树脂/双酚A浆液中，并历时45分钟逐渐将温度提高至 $150^{\circ}\text{C}$ 。在 $150^{\circ}\text{C}$ 时停止加热，而因释放化学能引起的温升可至 $190^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。利用空气冷却控制温升温度小于 $200^{\circ}\text{C}$ 。加热温度维持在 $190^{\circ}\text{C} \sim$

200 °C 之间，持续4 个小时，并取样品进行产品分析。反应4 小时后，倒出树脂并在铝箔上形成薄片。

表 I 和表 II 给出催化剂、催化剂用量和结果。表 I 给出对比实验分析结果，表 II 给出催化剂活性数据。

表 1  
对比产品性能

实施例 或对比 实验	催化剂	催化剂用量 (毫当量)	EEW	目标 EEW 的 %	粘 度 c p s ( p a . s )	重均分子量	M w / M n
1	亚丁基双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	2,161	102.9	18,000	16,226	3.56
2	亚戊基双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	2,139	101.9	16,500 ( 16.5 )	15,043	3.30
A*	亚甲基双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	2,302	109.6	30,000 ( 30 )	19,154	3.80
B*	亚乙基双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	1,896	90.3	7,000 ( 7 )	11,039	2.92
C*	亚丙基双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	2,063	98.2	11,000 ( 11 )	13,066	3.12
D*	1, 4-丁烯双 (TPhPBr <sup>c</sup> )	0.57	1,933	92.0	7,500 ( 7.5 )	11,162	2.88
E*	1, 2-亚乙烯双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	1,977	94.1	8,500 ( 8.5 )	11,987	3.01
F*	对-二甲苯双 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	1,853	88.2	5,000 ( 5 )	10,125	2.82
G*	乙基 (TPhPBr <sup>b</sup> )	0.57	2,058	98.0	13,000 ( 13 )	13,218	3.17

\* 不是本发明实施例

b TPhPBr 为溴化三苯基磷

a 目标 EEW 为 2, 100

c TPhPBr 为氯化三苯基磷

表 2

## 催化剂活性

实施例 或对比 实验	催化剂	升温后在指定分钟时的活性催化剂%					
		5	30	60	120	180	240
1	亚丁基双 (TPhPBr <sup>a</sup> )	77	65	48	30	21	16
2	亚戊基双 (TPhPBr <sup>a</sup> )	70	61	48	34	20	NDc
A*	亚甲基双 (TPhPB <sup>b</sup> )	69	67	64	64	56	53
B*	亚乙基双 (TPhPBr <sup>a</sup> )	43	25	16	NDc	NDc	NDc
C*	亚丙基双 (TPhPB <sup>a</sup> )	53	35	23	NDc	NDc	NDc
D*	3, 4 - 丁烯双 (TPhPBr <sup>a</sup> )	46	30	16	NDc	NDc	NDc
E*	1, 2 - 亚乙烯双 (TPhPCL <sup>b</sup> )	51	33	27	18	NDc	NDc
F*	对-二异苯双 (TPhPB <sup>b</sup> )	36	25	NDc	NDc	NDc	NDc
G	乙基 (TPhPBr <sup>a</sup> )	78	30	13	NDc	NDc	NDc

\* 不是本发明实施例

a TPhPBr 为溴化三苯基磷

b TPhPCL 为氯化三苯基磷

c ND 未测到。

数据表明，与普通的催化剂如溴化乙基三苯基磷比较，亚丁基双（溴化三苯基磷）和亚戊基双（溴化三苯基磷）是高级催化剂。亚丁基双（溴化三苯基磷）和亚戊基双（溴化三苯基磷）在反应过程中始终是活泼的，并且反应刚结束就钝化，而溴化乙基三苯基磷在1小时后开始钝化，导致反应不完全。亚甲基双三苯基磷催化剂不钝化，并继续产生高粘度和高分子量因此不适于树脂高级化。其它被评定的双磷催化剂具有非常差的反应活性并产生非常低的粘度，生成低分子量产品。

### 实施例3 ~ 4 和对比实验H- I

（预催化的树脂组合物）

按下述方法采用不同的催化剂制备一系列预催化的环氧树脂。

向一个4 O Z. 玻璃瓶中加入96.0g (0.531环氧当量) 双酚A的液体二环氧甘油醚 (E E W为180.7)和4g二甲苯。环氧树脂/二甲苯混合物充分搅拌后，向混合物中加入表III所示催化剂和催化剂量。然后用机械搅拌器搅拌预催化的环氧树脂混合物并在温度为90°C的对流烘箱中加热老化。加热老化一段时间后，残存催化剂的催化活性见表III。

表 3

实施例 或对比 实验	催 化 剂	催化剂量 (毫当量)	在指定时间 (90°C) 后, 活泼催化剂 (90°C) 的 %				
			0 hr	6 hrs	24 hrs	48 hrs	72 hrs
3	亚丁基双 ( TPhPBr <sup>a</sup> )	0.45	100	86	69	61	56
4	亚丁基双 ( TPhPP <sup>b</sup> )	0.45	100	98	92	81	79
H*	EtTPhP 乙酸根·乙酸 <sup>c</sup>	0.45	100	40	10	8	7
I*	碘化 EtTPhP <sup>d</sup>	0.45	100	87	59	41	30

\* 不是本发明实施例

a TPhPBr 为溴化三苯基磷, 催化剂量为 16.5% 溶液 ( 甲醇中 ), 即 0.45 毫当量催化剂。

b TPhPP 为磷酸三苯基磷, 催化剂量为 30.5% 溶液 ( 在甲醇中 ), 即 0.45 毫当量催化剂。

c EtTPhPAC 为乙基三苯基磷·乙酸配合物。催化剂量为 70% 溶液 ( 在甲醇中 ), 即 0.45 毫当量催化剂。

d EtTPhPI 为乙基三苯基磷。催化剂量为 30% 溶液 ( 在甲醇中 ), 即 0.45 毫当量催化剂。

预催化的树脂数据表明，在预催化的环氧树脂组合物中，亚丁基双三苯基磷盐是高级催化剂。预催化的树脂存放时间显著提高了。

### 实施例5

采用实施例1 方法，不同之处是使用350g EEW为180.7 的双酚A的二环氧甘油醚；202.8g (1.779 当量) 双酚A和0.32g (0.86 毫当量) 亚丁基双 (溴化三苯基磷)。加热逐渐提高温度至150 °C，温升温度为215 °C。在215 °C下保温4 小时。产品分析如表IV所示。

### 对比实验 J

按实施例5 方法，不同之处在于使用0.30g (0.86 毫当量) 亚甲基双 (溴化三苯基磷) 作为催化剂。在温升后1.5 小时时，反应混合物变成极度粘稠并终止反应。产品分析如表IV所示。

### 对比实验K

按实施例5 方法，不同之处在于使用0.50g (0.86 毫当量) 的70% (重量) 乙基三苯基磷乙酸根·乙酸配合物溶液 (在甲醇中) 作为催化剂。产品分析如表IV所示。

表 4

实施例 或对比 实验	催化剂	目 标 M W	目 标 M W	目 标 M W 的 %	M W	多分散性
5	亚丁基双(溴化三苯基磷)	3,500	3,549	101.4	25,252	4.14
J*	亚甲基双(溴化三苯 基磷)	3,500	4,172	119.2	47,125	6.03
K*	乙基 三苯基 乙酸根·乙酸配 合物	3,500	3,233	92.37	20,761	3.69

\* 不是本发明实施例。

表 IV 数据表明，实施例 5 中的亚丁基双(溴化三苯基磷)是环氧树脂高级化的优良催化剂。使用亚丁基双(溴化三苯基磷)作为环氧树脂高级化的催化剂时，即使在高温下进行反应也能达到目标 EEW，而使用普通催化剂如乙基三苯基磷乙酸根·乙酸配合物(对比实验 K)时，普通催化剂过早钝化，导致反应不完全，即，达到的 EEW 低于目标 EEW。另一方面，亚甲基双(溴化三苯基磷)(对比实验 J)不钝化，导致非常高的 EEW，并由于持续的副反应加宽了分子量分布，使粘度无法控制。