

(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
2022 年 4 月 28 日 (28.04.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/083024 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 59/16 (2006.01) *C07C 67/24* (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01)

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/074149

(22) 国际申请日: 2021 年 1 月 28 日 (28.01.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011137322.2 2020 年 10 月 22 日 (22.10.2020) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800
号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 刘仁(LIU, Ren); 中国江苏省无锡市
滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu
214122 (CN)。 孙凯强(SUN, Kaiqiang); 中国江
苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大
学, Jiangsu 214122 (CN)。 李小杰(LI, Xiaojie);
中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号
江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 无锡承果知识产权代理有限
公司(CHENGGUO INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY CO., LTD); 中国江苏省无锡市惠
山经济开发区堰新路 311 号 1 号楼 1503-09
室, Jiangsu 214174 (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, IT,
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,

(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)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PHOTO-THERMAL DUAL-CURING EPOXY RESIN

(54) 发明名称: 一种光热双重固化环氧树脂

(57) Abstract: According to the present invention, a photo-thermal dual-curing epoxy resin is prepared by one-step reaction of bio-based itaconic acid with an epoxy resin. Epoxy groups are arranged on both ends of the resin, double bonds are arranged on an intermediate main chain, and the resin can simultaneously participate in thermal curing and photocuring reactions. The raw materials of the synthesis reaction are environmentally friendly; a synthesis process is simple, efficient, and suitable for industrial large-scale production; a cured material has high glass transition temperature, high storage modulus, and high strength, and is applicable to the application field of photo-thermal dual-curing, such as coatings, 3D printing, and adhesives.

(57) 摘要: 本发明利用生物基衣康酸与环氧树脂一步反应制备了光热双重固化环氧树脂, 该树脂两端具有环氧基团, 中间主链上具有双键, 可同时参与热固化和光固化反应。所述合成反应原料绿色环保, 合成工艺简单高效适用于工业大规模生产, 固化后的材料玻璃化转变温度高, 储能模量高, 强度大, 适用于光-热双重固化的应用领域, 如涂料、3D 打印、胶黏剂等等。

WO 2022/083024 A1

一种光热双重固化环氧树脂

技术领域

本发明涉及一种合成技术，属于辐射固化材料技术领域。

背景技术

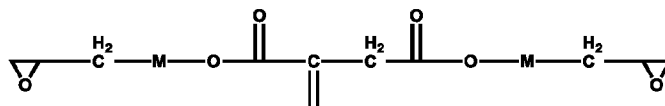
光热双重固化指的是一般先进行光固化使体系达到部分交联,使材料具备一定的性能之后,再进行热固化使材料内的热交联基团完全反应形成固化材料。光热双重固化中可以进行光固化的基团常见的有双键,环氧基团等。能进行热固化的基团如羧基、羟基、异氰酸酯基团、环氧基团等。光热双重固化具有如下几大类优点:复杂部件之间胶黏剂的固化、降低光固化体系收缩、材料预先定型以及提升材料性能等。广泛使用与 3D 打印以及胶黏剂行业。目前有很多种方法来配制光热双重固化体系,如在体系中添加可用于光固化的活性稀释剂或低聚物和用于热固化的环氧树脂或聚氨酯树脂以及相应的固化剂,但这种反应只是简单的原材料共混,材料性能不稳定,制备工艺误差较大。还有一种是用丙烯酸消耗环氧树脂中的部分环氧基团来合成即含有双键又含有环氧基团的树脂,再添加相应的引发剂和环氧基团固化剂。但这种方法使用的原材料丙烯酸是易挥发的致癌物,不满足现在的绿色生产工艺要求,且材料性能较脆,适用范围较窄。本专利利用生物基的衣康酸来引入双键,并且合成的树脂分子上既有环氧基团又有双键。制备的材料性能稳定可靠,适用于大规模的生产。

如专利 CN 110791196 A 使用环氧树脂 E51、端羟丙基聚二甲基硅氧烷合成主链带多羟基的甲组分基体树脂,采用异佛尔酮二异氰酸酯、三羟甲基丙烷、丙烯酸羟乙酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体合成乙组分固化剂然后配制成光热双重固化体系,反应过程复杂、原料较贵、材料性能不稳定。且异佛尔酮二异氰酸酯以及合成过程中应用的有机锡类催化剂均是有毒物质。

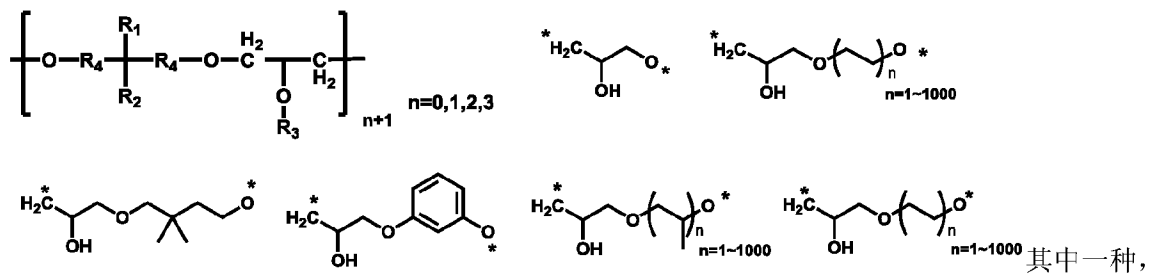
如专利 CN 110643318 A 使用几种丙烯酸酯类活性稀释剂，然后在配方中添加热引发剂以及光引发剂的方法无法控制体系中多少比例基团进行光固化和热固化，预固化后的材料性能无法精确控制，制成的材料模量低，适用范围狭窄。

发明内容

基于上述问题，本发明的目的在于提供一种光热双重固化环氧树脂，所述树脂结构如下：

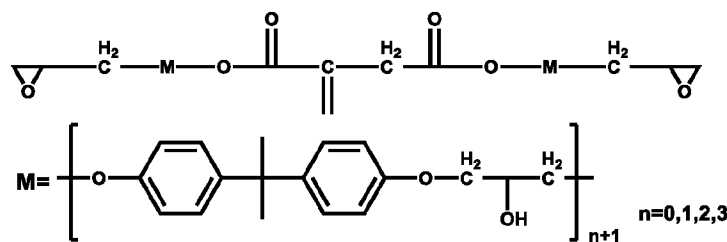


其中, M 代表



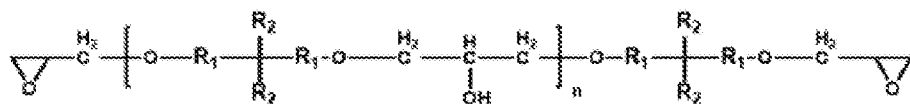
其中 R1、R2 表示氢原子或甲基，R3 表示氢原子或缩水甘油基，R4 代表苯环或环己烷结构，*号为基团连接点位置。

在一种实施方式中，所述树脂结构如下：



本发明的第二个目的在于，提供一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，所述方法为：将二官环氧低聚物或环氧树脂、衣康酸、催化剂、阻聚剂充分混合，在高温反应下得到所述光热双重固化环氧树脂；

在一种实施方式中，所述环氧树脂包括具有以下结构的物质



其中 R1 代表苯环或环己烷结构，R2 表示氢原子或甲基，n 代表 1~3 的整数。

在一种实施方式中，所述环氧树脂包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、二官酚醛环氧树脂、二官缩水甘油醚或二官环氧低聚物；所述二官环氧低聚物包括二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚（丙二醇）二缩水甘油醚、聚二缩水甘油醚。

所述二官环氧低聚物或环氧树脂的环氧基团会与衣康酸的羧基反应生成光热双重固化环氧树脂。

在一种实施方式中，

二官环氧低聚物或环氧树脂 40—99 重量份；

衣康酸 0.2—30 重量份；

催化剂 0.5—1.5 重量份；

阻聚剂 0.05—0.2 重量份。

在一种实施方式中，具体方法为：将二官环氧低聚物或环氧树脂、衣康酸、催化剂、阻聚剂充分混合，反应起始温度为 95~105℃，反应 0.5 小时后，升温至 105~120℃，间隔半个小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，得到所述光热双重固化环氧树脂。

在一种实施方式中，所述催化剂包括三苯基磷、三乙胺、四丁基溴化胺、乙酰丙酮基金属络合物、五氧化二磷、三氧化二铝、磷类以及胺类催化剂等；所述阻聚剂包括对甲氧基酚、对苯二酚、苯酚类。

本发明的第三个目的在于，提供一种光热双重固化环氧树脂的应用，所述应用为：作为光热双重固化涂料组合物，所述组合物包括：光热双重固化环氧树脂、光固化活性稀释剂、环氧树脂固化剂、热固化引发剂、光固化引发剂。

在一种实施方式中，所述光固化活性稀释剂包括三丙二醇二丙烯酸酯（TPGDA）、二丙二醇二丙烯酸酯（DPGDA）、1,6-己二醇二丙烯酸酯（HDDA）；环氧树脂固化剂包括甲基六氢苯酐（MHHPA）、聚醚胺（D230）、聚醚胺（D400）；热固化反应的催化剂包括 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯（DBU）、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯（DBN）；光固化引发剂包括 1173、819、TPO、184 等。

在一种实施方式中，将涂料组合物涂覆在钢板上，先在紫外灯下固化成部分交联反应的涂膜，然后放入 130~150℃烘箱内固化 4~6 小时得到完全固化的涂膜。

在一种实施方式中，辐照波长范围为 250nm~600nm、光强为 400~1200mJ/cm²。

有益效果：

本发明利用生物基衣康酸与环氧树脂一步反应制备了光热双重固化环氧树脂，该树脂两端具有环氧基团，中间主链上具有可光固化的双键，然后用丁二酸与环氧树脂一步反应制备的改性环氧树脂进行对比说明双键基团的引入可以提高材料的交联密度，从而提升材料的模量、玻璃化转变温度以及涂膜的硬度等。所述合成反应简单高效，原料绿色环保，合成的树脂固化后的材料玻璃化转变温度高，储能模量高，性能优异。本专利利用衣康酸合成的环氧树脂分子上既有环氧基团又有双键，避免了由于原材料简单共混导致材料性能不稳定的缺陷。本专利的双键引用使用的是生物基的衣康酸，没有毒性和挥发性，生成的树脂分子上既有双键又有环氧基团，制备的配方均一稳定，从而使得制得的材料性能均一稳定，适用于大规模工业生产。

附图说明

说明各附图所表示的含义

图 1：实施例 1-3 中 E51-Ita 的合成路线图

图 2：实施例 1-3 中 E51-Sua 的合成路线图

图 3：用衣康酸和丁二酸改性环氧树脂后合成的树脂分别为 E51-Ita-3、E51-Sua-3，对其进行红外谱图的表征，与原料 E51 进行对比来说明树脂的成功合成。

图 4：用衣康酸和丁二酸改性环氧树脂后合成的树脂分别为 E51-Ita-3、E51-Sua-3，对其进行核磁谱图的表征，与原料 E51 进行对比来说明树脂的成功合成。

图 5：实施例 2 所合成的树脂按照表 4 的配方固化的样条进行的 DMA 相位角的表征。

图 6：实施例 2 所合成的树脂按照表 4 的配方固化的样条进行的 DMA 储能模量的表征。

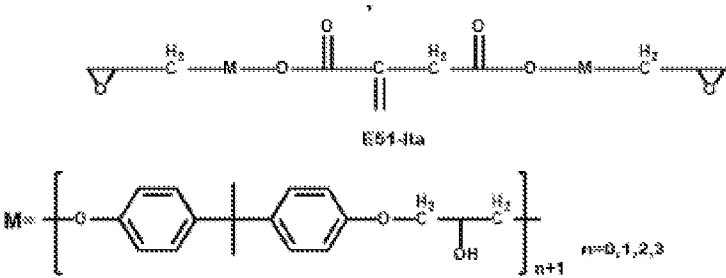
具体实施方式

根据权利要求所包含的内容举例说明

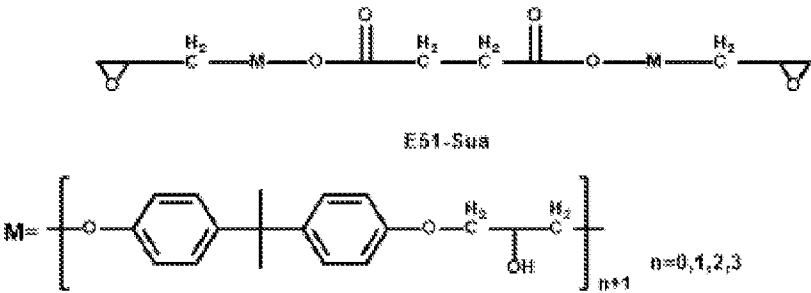
实施例 1：

称取环氧树脂 E51：26g、衣康酸（Ita）：1g、三苯基磷（TPP）：0.2g、对甲氧基酚（MEHQ）：0.03g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，

反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 E51-Ita-1，合成路线见图 1。



另外用于对比，用不含双键的丁二酸合成了不含双键的改性环氧树脂，合成过程如下：称取环氧树脂 E51：26g、丁二酸（Sua）：1g、三苯基膦（TPP）：0.2g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 E51-Sua-1，合成路线见图 2。



合成后的树脂按照下表配制配方

表 1：实施例 1 配方比例 单位：g

配方编号	E51-Sua-1	E51-Ita-1	三丙二醇二丙 烯酸酯 (TPGDA)	甲基六氢苯酐 (MHHPA)	1,8-二氮杂二 环十一碳-7-烯 (DBU)	1173 光引 发剂
E51-Sua-1-F	8.75	-	8.75	2.25	0.1	0.15
E51-Ita-1-F	-	8.75	8.75	2.25	0.1	0.15

将上述两个配方在 F300 UVA 紫外灯下固化（总光强为 1600mJ/cm²），紫外曝光机的履带速度为 4.5 m min⁻¹，固化的样品命名为 E51-Sua-1-F-UV 和 E51-Ita-1-F-UV。同样，上述配方在经过紫外曝光后再加热 4.5 小时，温度为 130℃。固化的样品命名为 E51-Sua-1-F-UV-Heat 和 E51-Ita-1-F-UV-Heat。

进行的表征：

1. 拉伸测试

表 2：实施例 1 样品的拉伸性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
E51-Sua-1-F-UV	9.5	6.9	495
E51-Ita-1-F-UV	16	17	628
E51-Sua-1-F-UV-Heat	37	36	1345
E51-Ita-1-F-UV-Heat	43	25	1756

从上述结果可以得出，用衣康酸（Ita）改性的环氧树脂相比较丁二酸（Sua）改性的环氧树脂来说，

说明书

由于提高了树脂材料的交联密度，所以拉伸强度、以及杨氏模量大幅度提升，只进行光固化的衣康酸组断裂伸长率比丁二酸组高，但进行热固化后的衣康酸组比丁二酸组低。

2. 涂膜性能

上述样品制备成涂膜后测试涂膜的基本性能，涂层厚度采用涂层厚度测量仪进行测量。涂层的附着力采用 ASTM D3359 标准通过交叉缝附着力进行测量。用 ASTM D4366 和 ASTM D3363 标准测量了摆杆硬度和铅笔硬度。耐冲击性用 ASTM D2794 标准进行了表征。

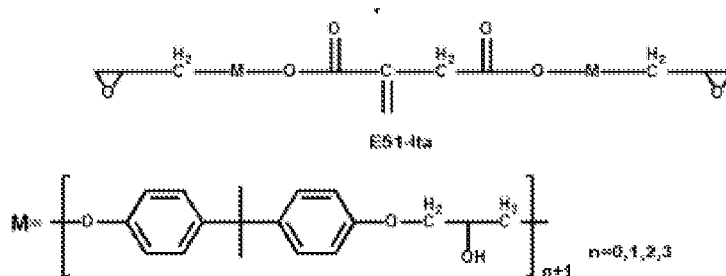
表 3: 实施例 1 样品的涂膜性能

样品	涂膜厚度	铅笔硬度/等级	摆杆硬度/s	附着力/B	抗冲击/kg.cm
E51-Sua-1-F-UV	60.2±1.5	2 B	35±0.6	2	< 5
E51-Ita-1-F-UV	65.3±1.9	1 B	43±1.3	2	< 10
E51-Sua-1-F-UV-Heat	58.6±2.1	1 H	188±2.0	3	20
E51-Ita-1-F-UV-Heat	66.2±0.5	2 H	199±1.2	5	25

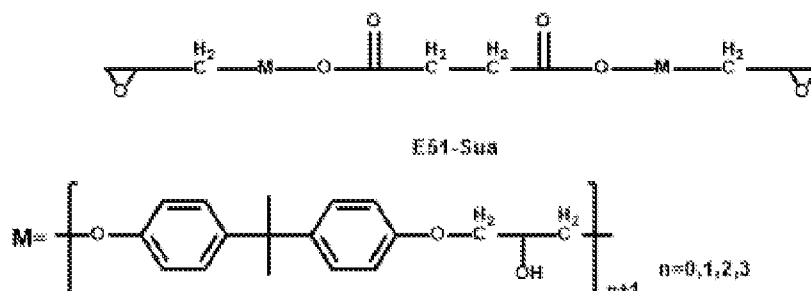
从表 3 可知，用衣康酸改性的环氧树脂相比较丁二酸改性的环氧树脂具有更优异的涂膜性能，原因是衣康酸的引入提供了更多的交联位点，从而提升交联密度。

实施例 2:

称取环氧树脂 E51: 26g、衣康酸 (Ita): 3g、三苯基磷 (TPP): 0.2g、对甲氧基酚 (MEHQ) 0.03g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 E51-Ita-3，合成路线见图 1。



另外用于对比，用丁二酸合成了不含双键的改性环氧树脂，合成过程如下：称取环氧树脂 E51: 26g、丁二酸 (Sua): 3g、三苯基磷 (TPP): 0.2g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 E51-Sua-3。



用衣康酸和丁二酸改性环氧树脂后合成的树脂分别为 E51-Ita-3、E51-Sua-3，对其进行红外谱图的表征，与原料 E51 进行对比来说明树脂的成功合成，见图 3。

用衣康酸和丁二酸改性环氧树脂后合成的树脂分别为 E51-Ita-3、E51-Sua-3，对其进行核磁谱 图的表征，与原料 E51 进行对比来说明树脂的成功合成，见图 4。

合成后的树脂按照下表配制成配方

表 4：实施例 2 配方比例 单位：g

配方编号	E51-Sua-3	E51-Ita-3	三丙二醇二丙 烯酸酯 (TPGDA)	甲基六氢苯酐 (MHHPA)	1,8-二氮杂二 环十一碳-7-烯 (DBU)	1173 光引 发剂
E51-Sua-3-F	8.75	-	8.75	2.25	0.1	0.15
E51-Ita-3-F	-	8.75	8.75	2.25	0.1	0.15

将上述两个配方在 F300 UVA 紫外灯下固化（总光强为 $1600\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），紫外曝光机的履带速度为 4.5 m min^{-1} ，固化的样品命名为 E51-Sua-3-F-UV 和 E51-Ita-3-F-UV。同样，上述配方在经过紫外曝光后再加热 4.5 小时，温度为 130°C 。固化的样品命名为 E51-Sua-3-F-UV-Heat 和 E51-Ita-3-F-UV-Heat。

进行的表征：

1.拉伸测试

表 5：实施例 2 样品的拉伸性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
E51-Sua-3-F-UV	10.5	5.03	469
E51-Ita-3-F-UV	17.0	9.36	565
E51-Sua-3-F-UV-Heat	41.3	15.37	1279
E51-Ita-3-F-UV-Heat	51.9	9.33	1645

从上述结果可以得出，用衣康酸（Ita）改性的环氧树脂相比较丁二酸（Sua）改性的环氧树脂来说，由于提高了树脂材料的交联密度，所以拉伸强度、以及杨氏模量大幅度提升，只进行光固化的衣康酸组断裂伸长率有所提升，但进行热固化后的断裂伸长率有所下降。

2.涂膜性能

上述样品制备成涂膜后测试涂膜的基本性能，涂层厚度采用涂层厚度测量仪进行测量。涂层的附着力采用 ASTM D3359 标准通过交叉缝附着力进行测量。用 ASTM D4366 和 ASTM D3363 标准测量了摆硬度和铅笔硬度。耐冲击性用 ASTM D2794 标准进行了表征。

表 6：实施例 2 样品的涂膜性能

样品	涂膜厚度	铅笔硬度/等级	摆杆硬度/s	附着力/B	抗冲击/kg.cm
E51-Sua-3-F-UV	65.2 ± 1.5	1 B	40 ± 0.6	1	< 5
E51-Ita-3-F-UV	61.3 ± 1.9	HB	41 ± 1.5	2	< 10
E51-Sua-3-F-UV-Heat	60.6 ± 2.1	1 H	168 ± 2.0	3	25
E51-Ita-3-F-UV-Heat	69.2 ± 0.5	2 H	189 ± 2.2	4	25

从表 7 可知，用衣康酸改性的环氧树脂相比较丁二酸改性的环氧树脂具有更优异的涂膜性能，原因是因为衣康酸的引入提供了更多的交联位点，从而提升交联密度。

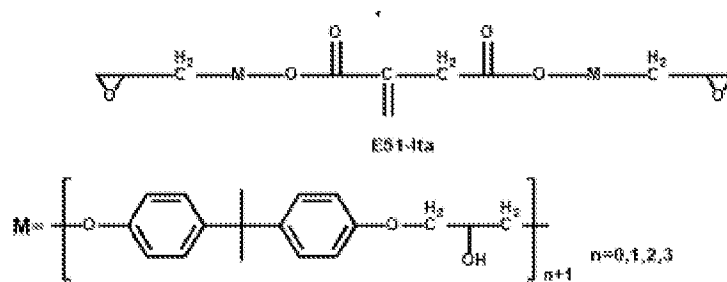
3. DMA 表征

将上述样品进行 DMA 表征测试玻璃化转变温度以及储能模量。结果见附图 5 和附图 6

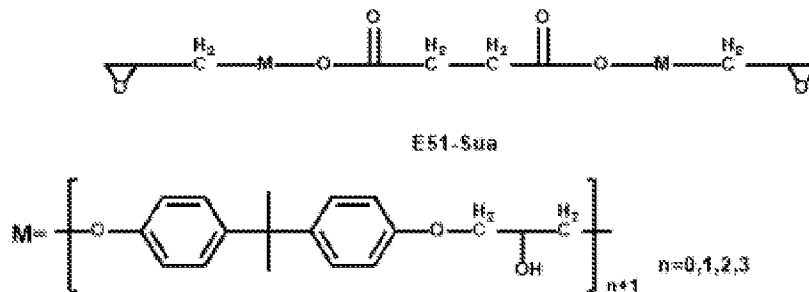
结果表明，只进行光固化时，衣康酸改性的环氧树脂 E51-Ita-3-F-UV 的玻璃化转变温度以及储能模量均高于丁二酸改性的环氧树脂 E51-Sua-3-F-UV。光固化然后热固化后 E51-Ita-3-F-UV-Heat 的玻璃化转变温度以及储能模量均高于 E51-Sua-3-F-UV-Heat，结果也说明衣康酸能够提高交联密度。

实施例 3:

称取环氧树脂 E51: 26g、衣康酸 (Ita): 5g、三苯基磷 (TPP): 0.2g、对甲氧基酚 (MEHQ) 0.03g 加入到三口烧瓶中, 另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞, 将三口烧瓶固定于油浴锅内, 起始温度为 95℃, 反应半小时后升温至 105℃, 间隔半小时滴定酸值, 直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应, 合成的树脂为 E51-Ita-5, 合成路线见图 1。



另外用于对比, 用丁二酸合成了不含双键的改性环氧树脂, 合成过程如下: 称取环氧树脂 E51: 26g、丁二酸 (Sua): 5g、三苯基磷 (TPP): 0.2g 加入到三口烧瓶中, 另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞, 将三口烧瓶固定于油浴锅内, 起始温度为 95℃, 反应半小时后升温至 105℃, 间隔半小时滴定酸值, 直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应, 合成的树脂为 E51-Sua-5。



合成后的树脂按照下表配制成配方

表 7: 实施例 3 配方比例 单位: g

配方编号	E51-Sua-5	E51-Ita-5	三丙二丙 烯酸酯 (TPGDA)	甲基六氢苯酐 (MHHPA)	1,8-二氮杂二环 十一碳-7-烯 (DBU)	1173 光引发 剂
E51-Sua-5-F	8.75	-	8.75	2.25	0.1	0.15
E51-Ita-5-F	-	8.75	8.75	2.25	0.1	0.15

进行的表征:

1. 拉伸测试

表 8: 实施例 3 样品的拉伸性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
E51-Sua-5-F-UV	9.3	6.2	498
E51-Ita-5-F-UV	12.5	15.2	648
E51-Sua-5-F-UV-Heat	33	37	1445
E51-Ita-5-F-UV-Heat	52	29	1856

从上述结果可以得出, 用衣康酸 (Ita) 改性的环氧树脂相比较丁二酸 (Sua) 改性的环氧树脂来说, 由于提高了树脂材料的交联密度, 所以拉伸强度、以及杨氏模量大幅度提升, 只进行光固化的衣康酸组断裂伸长率高于丁二酸组, 但进行热固化后的断裂伸长率低于丁二酸组。

2. 涂膜性能

上述样品制备成涂膜后测试涂膜的基本性能，涂层厚度采用涂层厚度测量仪进行测量。涂层的附着力采用 ASTM D3359 标准通过交叉缝附着力进行测量。用 ASTM D4366 和 ASTM D3363 标准测量了摆硬度和铅笔硬度。耐冲击性用 ASTM D2794 标准进行了表征。

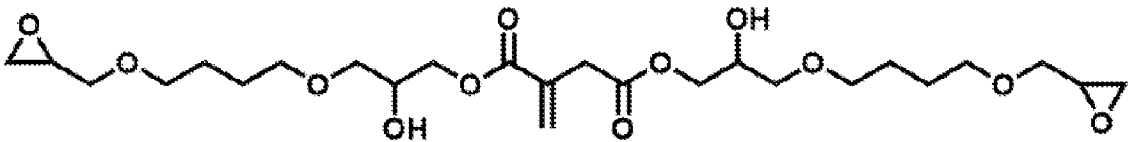
表 9：实施例 3 样品的涂膜性能

样品	涂膜厚度	铅笔硬度/等级	摆杆硬度/s	附着力/B	抗冲击/kg.cm
E51-Sua-5-F-UV	65.2±1.5	1 B	25±0.6	1	< 5
E51-Ita-5-F-UV	63.3±1.9	1 B	33±1.3	1	< 10
E51-Sua-5-F-UV-Heat	57.6±2.1	2 H	195±2.0	3	25
E51-Ita-5-F-UV-Heat	62.2±0.5	3 H	212±1.2	4	25

从表 9 可知，用衣康酸性的环氧树脂相比较丁二酸改性的环氧树脂具有更优异的涂膜性能，原因是因为衣康酸的引入提供了更多的交联位点，从而提升交联密度。

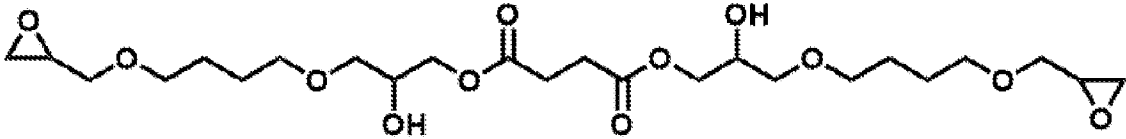
实施例 4:

称取 1,4-丁二醇二缩水甘油醚（DDE）：26g、衣康酸（Ita）：5g、三苯基膦（TPP）：0.2g、对甲氧基酚（MEHQ）0.03g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 DDE-Ita-7。



DDE-Ita-7

另外用于对比，用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚（DDE）合成了改性环氧树脂，合成过程如下：称取二缩水甘油醚（DDE）：12g、丁儿酸（Sua）：5g、三苯基膦（TPP）：0.2g 加入到三口烧瓶中，另安装上机械搅拌桨以及空心玻璃塞，将三口烧瓶固定于油浴锅内，起始温度为 95℃，反应半小时后升温至 105℃，间隔半小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，合成的树脂为 DDE-Sua-7。



DDE-Sua-7

合成后的树脂按照下表配制成配方

表 10：实施例 4 配方比例 单位：g

配方编号	DDE-Sua-7	DDE-Ita-7	三丙二醇二丙 烯酸酯 (TPGDA)	甲基六氢苯酐 (MHHPA)	1,8-二氮杂二环 十一碳-7-烯 (DBU)	1173 光引发 剂
DDE-Sua-7-F	8.75	-	8.75	2.25	0.1	0.15

DDE-Ita-7-F	-	8.75	8.75	2.25	0.1	0.15
-------------	---	------	------	------	-----	------

进行的表征:

1. 拉伸测试

表 11: 实施例 3 样品的拉伸性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
DDE-Sua-7-F-UV	3.5	22	278
DDE-Ita-7-F-UV	5.2	28	468
DDE-Sua-7-F-UV-Heat	15	48	845
DDE-Ita-7-F-UV-Heat	17	55	1056

从上述结果可以得出, 用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 (DDE) 与衣康酸改性的环氧树脂相比较二缩水甘油醚 (DDE) 与丁二酸改性的环氧树脂来说, 由于提高了材料的交联密度, 所以材料的拉伸断裂伸长率大, 具有优异的柔韧性。

2. 涂膜性能

上述样品制备成涂膜后测试涂膜的基本性能, 涂层厚度采用涂层厚度测量仪进行测量。涂层的附着力采用 ASTM D3359 标准通过交叉缝附着力进行测量。用 ASTM D4366 和 ASTM D3363 标准测量了摆硬度和铅笔硬度。耐冲击性用 ASTM D2794 标准进行了表征。

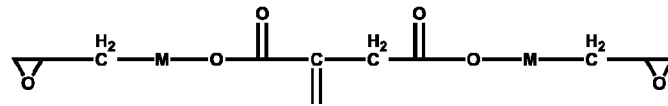
表 12: 实施例 3 样品的涂膜性能

样品	涂膜厚度	铅笔硬度/等级	摆杆硬度/s	附着力/B	抗冲击/kg.cm
DDE-Sua-7-F-UV	65.2±1.5	3 B	27±0.9	4	25
DDE-Ita-7-F-UV	63.3±1.9	2 B	29±1.5	3	30
DDE-Sua-7-F-UV-Heat	57.6±2.1	1 H	55±2.5	5	50
DDE-Ita-7-F-UV-Heat	62.2±0.5	1 H	59±1.7	5	50

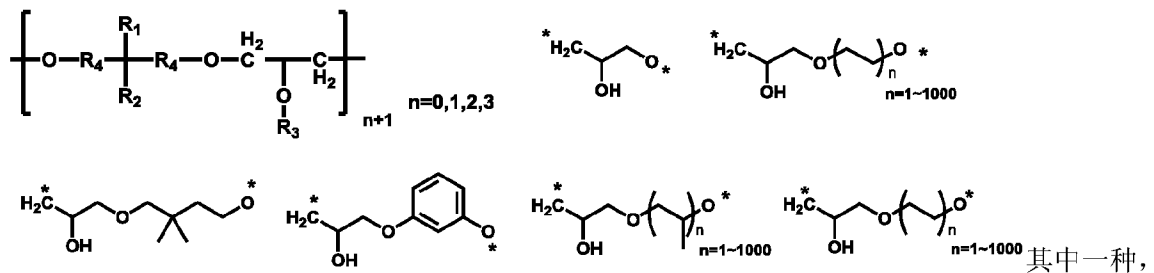
从表 12 可知, 用衣康酸与 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 (DDE) 改性的环氧树脂相比较用丁二酸与二缩水甘油醚 (DDE) 改性的环氧树脂来说材料的柔韧性优异, 涂膜的附着力达到 5B, 抗冲击性能佳。

权利要求书

1. 一种光热双重固化环氧树脂，其特征在于，所述树脂结构如下：

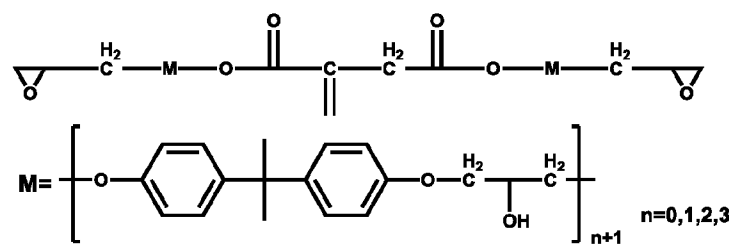


其中，M 代表



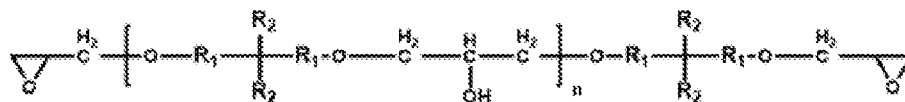
其中 R1、R2 表示氢原子或甲基，R3 表示氢原子或缩水甘油基，R4 代表苯环或环己烷结构，*号为基团连接点位置。

2. 如权利要求 1 所述的一种光热双重固化环氧树脂，其特征在于，所述树脂结构如下：



3. 如权利要求 1 所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，将二官环氧低聚物或环氧树脂与衣康酸、催化剂、阻聚剂充分混合，在高温反应下得到所述光热双重固化环氧树脂。

4. 如权利要求 3 所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，所述环氧树脂包括具有以下结构的物质



其中 R1 代表苯环或环己烷结构，R2 表示氢原子或甲基，n 表示 0~3 的整数。

5. 如权利要求 3 所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，所述环氧树脂包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、二官酚醛环氧树脂、二官缩水甘油醚或二官环氧低聚物；所述二官环氧低聚物包括二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚（丙二醇）二缩水甘油醚、聚二缩水甘油醚。

6. 根据权利要求 3 所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，

二官环氧低聚物或环氧树脂 40—99 重量份；

衣康酸 0.2—30 重量份；

催化剂 0.5—1.5 重量份；

阻聚剂 0.05—0.2 重量份。

7. 根据权利要求 3 所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，具体方法为：将二官环氧低聚物或环氧树脂、衣康酸、催化剂、阻聚剂充分混合，反应起始温度为 95~105℃，反应 0.5 小时后，升温至 105~120℃，间隔半个小时滴定酸值，直到酸值小于 1mgKOH/g 后终止反应，得到所述光热双重固化环氧树脂。

8. 根据权利要求 3-7 任一所述的一种光热双重固化环氧树脂的制备方法，其特征在于，所述催化剂包括三苯基膦、三乙胺、四丁基溴化胺、乙酰丙酮基金属络合物、五氧化二磷、三氧化二铝、膦类以及胺类催化剂等；所述阻聚剂包括对甲氧基酚、对苯二酚、苯酚类。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的或权利要求 3-7 任一所述方法制备的光热双重固化环氧树脂的应用，其特征在于，作为光热双重固化涂料组合物，所述组合物包括：光热双重固化环氧树脂、光固化活性稀释剂、环氧树脂固化剂、热固化引发剂、光固化引发剂。

10. 根据权利要求 9 所述的光热双重固化环氧树脂的应用，其特征在于，将涂料组合物涂覆在钢板上，先在紫外灯下固化成部分交联反应的涂膜，然后放入 130~150℃烘箱内固化 4~6 小时得到完全固化的涂膜。

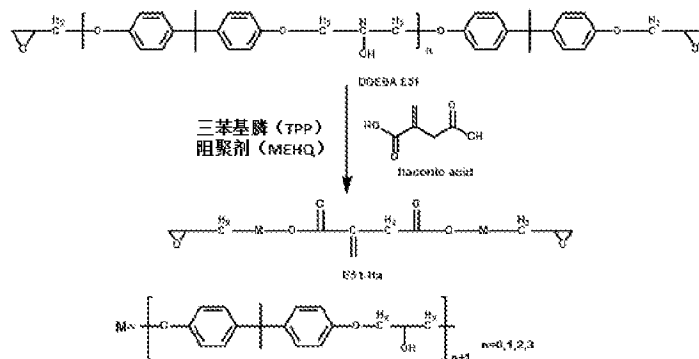


图 1

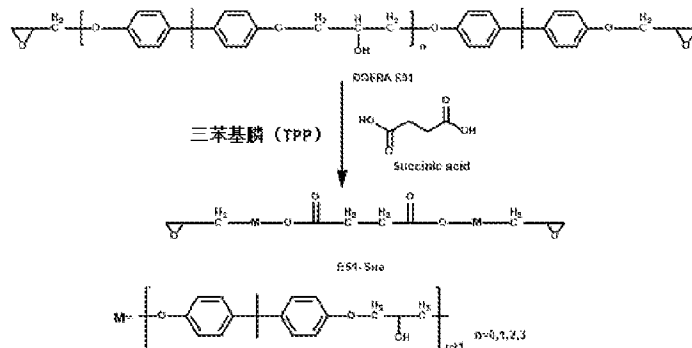


图 2

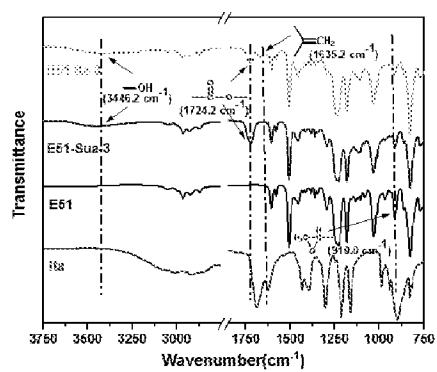


图 3

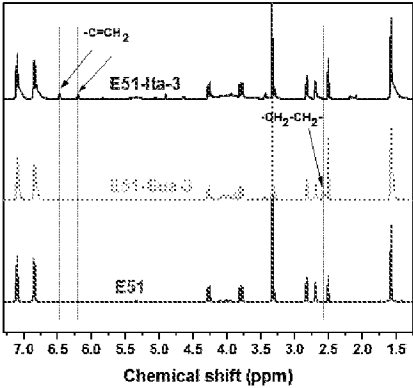


图 4

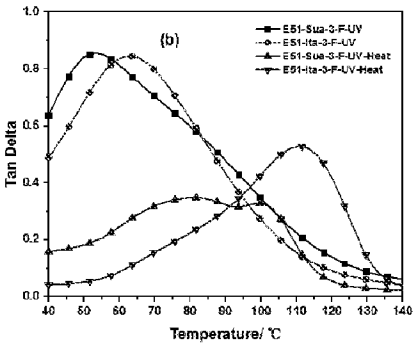


图 5

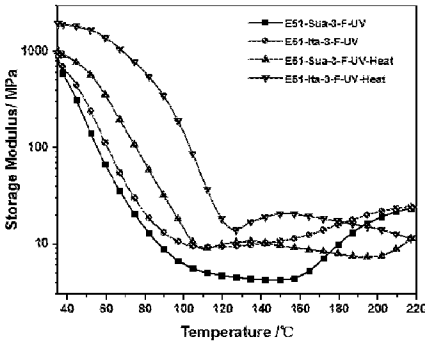


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/074149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/16(2006.01)i; C08F 220/32(2006.01)i; C07C 67/24(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)

C08G59; C08F220; C07C67

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CNABS, CNTXT: 环氧, 缩水甘油醚, 衣康酸, 甲叉琥珀酸, 亚甲基琥珀酸, 甲叉丁二酸, 亚甲基丁二酸, 催化剂, 固化, unsaturated +carboxylic, +itaconic, acid, epoxy, +glycidyl ether, catalyst?, cur+, harden+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1425642 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 June 2003 (2003-06-25) embodiment 8	1-8
Y	CN 1425642 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 June 2003 (2003-06-25) embodiment 8	9-10
Y	CN 102964968 A (GUANGDONG TYEN CHEMICAL CO., LTD.) 13 March 2013 (2013-03-13) description, paragraph 0012	9-10
Y	CN 102977335 A (SHENZHEN POLYTECHNIC) 20 March 2013 (2013-03-20) description, paragraph [0005]	9-10
A	CN 105061727 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1-10
A	JP 2007153853 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 21 June 2007 (2007-06-21) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 July 2021

Date of mailing of the international search report

12 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/074149**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102382079 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 March 2012 (2012-03-21) entire document	1-10
A	CN 102718945 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 October 2012 (2012-10-10) entire document	1-10
A	JP S63179919 A (DAICEL CHEM) 23 July 1988 (1988-07-23)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/074149

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1425642	A	25 June 2003	CN	1181038	C	22 December 2004
CN	102964968	A	13 March 2013	None			
CN	102977335	A	20 March 2013	CN	102977335	B	22 April 2015
CN	105061727	A	18 November 2015	CN	105061727	B	21 November 2017
JP	2007153853	A	21 June 2007	None			
CN	102382079	A	21 March 2012	CN	102382079	B	25 September 2013
CN	102718945	A	10 October 2012	CN	102718945	B	17 September 2014
JP	S63179919	A	23 July 1988	JP	2514017	B2	10 July 1996

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/074149

A. 主题的分类

C08G 59/16(2006.01)i; C08F 220/32(2006.01)i; C07C 67/24(2006.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G59; C08F220; C07C67

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI, CNABS, CNTXT: 环氧, 缩水甘油醚, 衣康酸, 甲叉琥珀酸, 亚甲基琥珀酸, 甲叉丁二酸, 亚甲基丁二酸, 催化剂, 固化, unsaturated +carboxylic, +itaconic, acid, epoxy, +glycidyl ether, catalyst?, cur+, harden+

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	CN 1425642 A (中国科学院广州化学研究所) 2003年 6月 25日 (2003 - 06 - 25) 实施例8	1-8
Y	CN 1425642 A (中国科学院广州化学研究所) 2003年 6月 25日 (2003 - 06 - 25) 实施例8	9-10
Y	CN 102964968 A (广东大盈化工有限公司) 2013年 3月 13日 (2013 - 03 - 13) 说明书第0012段	9-10
Y	CN 102977335 A (深圳职业技术学院) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 说明书第0005段	9-10
A	CN 105061727 A (广州大学) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1-10
A	JP 2007153853 A (TOAGOSEI CO LTD) 2007年 6月 21日 (2007 - 06 - 21) 全文	1-10
A	CN 102382079 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2012年 3月 21日 (2012 - 03 - 21) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 7月 1日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

贺勇

电话号码 01062084424

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
A	CN 102718945 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 全文	1-10
A	JP S63179919 A (DAICEL CHEM) 1988年 7月 23日 (1988 - 07 - 23)	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/074149

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	1425642	A	2003年 6月 25日	CN 1181038 C	2004年 12月 22日
CN	102964968	A	2013年 3月 13日	无	
CN	102977335	A	2013年 3月 20日	CN 102977335 B	2015年 4月 22日
CN	105061727	A	2015年 11月 18日	CN 105061727 B	2017年 11月 21日
JP	2007153853	A	2007年 6月 21日	无	
CN	102382079	A	2012年 3月 21日	CN 102382079 B	2013年 9月 25日
CN	102718945	A	2012年 10月 10日	CN 102718945 B	2014年 9月 17日
JP	S63179919	A	1988年 7月 23日	JP 2514017 B2	1996年 7月 10日