(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107636039 B
(45)授权公告日 2020.11.24

(21)申请号 201680028631.1
(22)申请日 2016.05.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107636039 A
(43)申请公布日 2018.01.26
(30)优先权数据
15168065.9 2015.05.19 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/060558 2016.05.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/184749 EN 2016.11.24
(73)专利权人 亨斯迈先进材料许可(瑞士)有限公司
地址 瑞士巴塞尔
(72)发明人 C·贝塞勒 S·克里亚德 C·舍恩恩博格
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 孙悦
(51)Int.Cl.
C08G 59/62(2006.01)
C08G 59/56(2006.01)
C08G 59/50(2006.01)
C08G 59/18(2006.01)
(56)对比文件
US 6147169 A,2000.11.14
JP 2013136702 A,2013.07.11
CN 103764755 A,2014.04.30
US 6147169 A,2000.11.14
US 6147169 A,2000.11.14
审查员 胡新亮

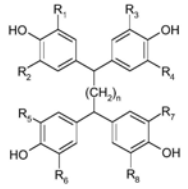
权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

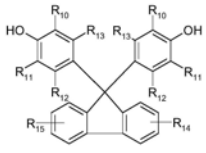
用于热固性环氧树脂的固化剂和制备用于电子工程的绝缘系统的方法

(57)摘要

用于热固性环氧树脂的固化剂，其包含(a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺，和(b)至少一种笼形化合物，该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(1)的四酚或式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的，其中，R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6，R_7，R_8，R_{10}，和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或苯基，所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或卤素取代的，R_{12}，R_{13}，R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基，和n为数字0，1，2或3，该固化剂可以有利地用于环氧树脂固化。所获得的热固性环氧树脂组合物的独特之处在于，良好的罐藏期和高反应性，并可以有利地用于制造用于电工应用的绝缘封闭的制品，其表现出良好的机械、电子和介电性能。



(1)



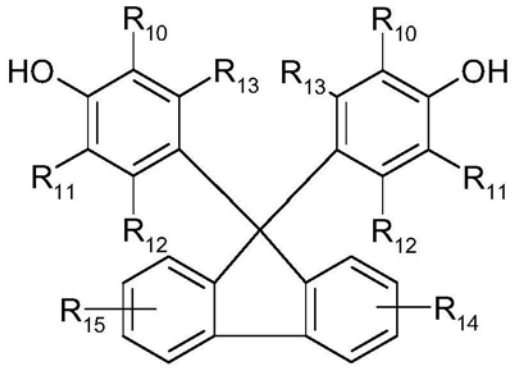
(2)

CN 107636039 B

1.用于热固性环氧树脂的固化剂,其包含

(a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,其中所述至少一种芳胺选自二乙基甲苯二胺,1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯,1-乙基-3,5-二异丙基-2,6-二氨基苯,1,3,4,6-四甲基-2,5-二氨基苯,1,4-二甲基-3,6-二乙基-2,5-二氨基苯,4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-乙基苯胺),2,4,6-三(甲硫基)-1,3-二氨基苯,3,5-二(甲硫基)-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(乙硫基)-2,4-二氨基甲苯,3-甲硫基-5-乙硫基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(甲硫基)-2,6-二氨基甲苯,4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四(甲硫基)联苯,4,4'-乙叉基双[2,6-二(甲硫基)苯胺],4,4'-亚甲基双[2,6-二(乙硫基)苯胺],和它们的混合物;和

(b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的



(2),

其中,

R_{10}和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或苯基,所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或卤素取代的,

R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基。

2.根据权利要求1所述的固化剂,其中所述至少一种芳胺为3,5-二乙基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二乙基-2,6-二氨基甲苯,或它们的混合物。

3.根据权利要求1所述的固化剂,其中所述笼形化合物(b)的客体分子选自咪唑,1-甲基咪唑,2-甲基咪唑,2-乙基咪唑,2-异丙基咪唑,2-正丙基咪唑,2-十一烷基咪唑,2-十七烷基咪唑,1,2-二甲基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,2-苯基咪唑,2-苯基-4-甲基咪唑,1-苄基-2-甲基咪唑,1-苄基-2-苯基咪唑,1-异丙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑,1-氰基乙基-2-苯基咪唑,2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑,2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑,1,2-二苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑,1-十二烷基-2-甲基咪唑或1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑,和它们的混合物。

4.根据权利要求1所述的固化剂,其中所述笼形化合物(b)的客体分子为2-乙基-4-甲基咪唑或2-甲基咪唑。

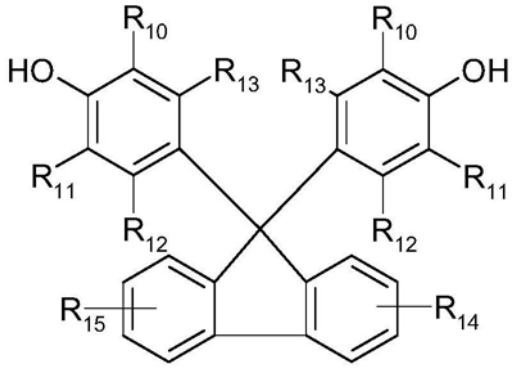
5.多组分热固性环氧树脂组合物,其包含

(A)至少一种环氧树脂,和

(B)至少一种固化剂,该固化剂包含

(a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,其中所述至少一种芳胺选自二乙基甲苯二胺,1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯,1-乙基-3,5-二异丙基-2,6-二氨基苯,1,3,4,6-四甲基-2,5-二氨基苯,1,4-二甲基-3,6-二乙基-2,5-二氨基苯,4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-乙基苯胺),2,4,6-三(甲硫基)-1,3-二氨基苯,3,5-二(甲硫基)-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(乙硫基)-2,4-二氨基甲苯,3-甲硫基-5-乙硫基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(甲硫基)-2,6-二氨基甲苯,4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四(甲硫基)联苯,4,4'-乙叉基双[2,6-二(甲硫基)苯胺],4,4'-亚甲基双[2,6-二(乙硫基)苯胺],和它们的混合物;和

(b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的



(2),

其中,

R_{10}和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或苯基,所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或卤素取代的,

R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基;

其中基于100重量份的至少一种环氧树脂(A),所述笼形化合物(b)以1-5重量份的量存在于多组分热固性环氧树脂组合物中;以及其中每当量环氧树脂(A)施用0.5-1.2当量的至少一种含有至少两个氨基的芳胺(a)的固化剂(B)。

6.根据权利要求5的多组分热固性环氧树脂组合物,进一步包含

(C)至少一种填料,其选自石英砂,石英粉,二氧化硅,氧化铝,氧化钛,氧化锆,$Mg(OH)_2$,$Al(OH)_3$,白云石,AlO(OH),氮化硅,氮化硼,氮化铝,碳化硅,碳化硼,白垩,碳酸钙,重晶石,石膏,水菱镁矿,沸石,滑石,云母,高岭土和硅灰石,其可以任选地用硅烷或硅氧烷涂覆。

7.制备固化的制品的方法,其中使用了根据权利要求5所述的多组分热固性环氧树脂组合物。

8.通过铸造、灌封、封装或浸渍方法制备用于电子工程的绝缘系统的方法,其中使用了多组分热固性环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含

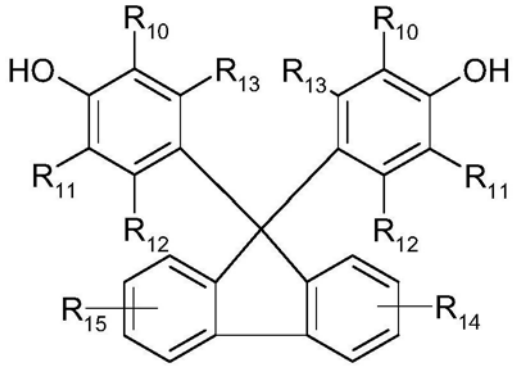
(A)至少一种环氧树脂,和

(B)至少一种固化剂,包含

(a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,其中所述至少一种芳胺选自二乙基甲苯二胺,1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯,1-乙基-3,5-二异丙基-2,6-二氨基苯,1,3,4,6-四甲基-2,5-二氨基苯,1,4-二甲基-3,6-二乙基-2,5-二氨基苯,4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯

胺),4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-乙基苯胺),2,4,6-三(甲硫基)-1,3-二氨基苯,3,5-二(甲硫基)-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(乙硫基)-2,4-二氨基甲苯,3-甲硫基-5-乙硫基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(甲硫基)-2,6-二氨基甲苯,4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四(甲硫基)联苯,4,4'-乙叉基双[2,6-二(甲硫基)苯胺],4,4'-亚甲基双[2,6-二(乙硫基)苯胺],和它们的混合物;和

(b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的



(2),

其中,

R_{10}和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或苯基,所述苯基是未取代的或被C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或卤素取代的,

R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基;

其中基于100重量份的至少一种环氧树脂(A),所述笼形化合物(b)以1-5重量份的量存在于多组分热固性环氧树脂组合物中;以及其中每当量环氧树脂(A)施用0.5-1.2当量的至少一种含有至少两个氨基的芳胺(a)的固化剂(B)。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述用于电子工程的绝缘系统是通过自动压力凝胶化制备的。

10.通过根据权利要求7所述的方法获得的固化的制品。

用于热固性环氧树脂的固化剂和制备用于电子工程的绝缘系统的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及用于热固性环氧树脂的固化剂,包含所述固化剂的多组分热固性环氧树脂组合物,制备用于电子工程的绝缘系统的方法,其中使用了所述环氧树脂组合物,和通过所述方法获得的制品。该热固性环氧树脂组合物具有良好的罐藏期和高反应性。所获得的绝缘封闭的制品适于电工应用,表现出良好的机械、电子和介电性能,并可以用作,例如,绝缘体,轴套,开关设备和仪器变压器。

[0002] 发明背景

[0003] 环氧树脂组合物常用于制备用于电子工程的绝缘系统。然而,大多数这些环氧树脂组合物采用酸酐作为固化剂。由于对化学品的法规框架越来越严,可以预期在不久的将来会对环氧树脂中的酸酐有严格限制,因为它们被标记为R42(呼吸敏感物)。一些酸酐已经被列在REACH规定的SVHC(非常高关注的物质)候选名单上。很有可能在一些年内,这些物质可能在没有特别许可的情况下就不能使用。由于所有的已知酸酐都被标记为R42,甚至还预期未知酸酐也会被毒理学家标记为R42,因此期望不含酸酐的解决方案。

[0004] 胺类作为用于环氧树脂的固化剂是众所周知的,尤其是用于制备复合材料的。然而,胺固化剂经常是反应性太强而不能在电工灌封或封装应用中处理。随着被处理的环氧树脂组合物增加,对放热的控制变得关键。来自热固性材料固化的热的不受控的释放由于其量而可导致热固性材料的机械性能变差,或甚至导致热固性材料的热分解。还可能发生与热固性材料接触的结构性部件的机械性能变差。尤其是在自动压力凝胶化方法(APG)中,提供较低的放热峰温度以控制固化形态,即模具内的凝胶化前沿,是重要的。当胺用作固化剂时,环氧树脂组合物的固化形态不合适,并且放热对于在APG中的应用来说太高。

[0005] 为了应对含有胺固化剂的环氧树脂不合适的固化形态的问题,提出了使用芳胺/多胺类。然而,几个因素限制了芳胺/多胺类与环氧树脂掺混的实用性,比如它们的毒性,罐藏期,反应性,和其赋予固化的树脂的物理性能。

[0006] 还已知芳胺/多胺固化剂的反应性可以通过添加加速剂而提高。然而,在环氧树脂/芳族二胺组合物中存在加速剂将罐藏期缩短到的程度使组合物不再适用于各种应用。

[0007] US-A-4775736中提出了用于含有空间位阻芳族二胺和三氟化硼与环脂族胺的配合物作为加速剂的环氧树脂的固化剂组合物。使用位阻芳族二胺代替没有位阻的芳族二胺,因为它们的毒性较低。然而,现有技术的组合物对于所需的性能仍然具有一些缺点,尤其是当组合物用于灌封或铸造应用制备含有填料的用于电子工程的绝缘系统时。

[0008] 因此,仍然需要热固性、不含酸酐的环氧组合物,其能够有利地用于制造电子绝缘系统的灌封或封装应用,例如开关设备或变压器应用。固化的产品的性能应与酸酐固化的热固性材料相比有竞争力,所述性能例如长期老化性能,耐电痕性或耐电弧性。

[0009] 本发明是提供用于热固性环氧树脂的不含酸酐的固化剂,以及包含所述固化剂的多组分热固性环氧树脂组合物。该环氧树脂组合物应不含被标记R42的物质,并且也不含被列入SVHC的物质,并且区别在于在升高的处理温度下的长罐藏期和高反应性。该环氧树脂

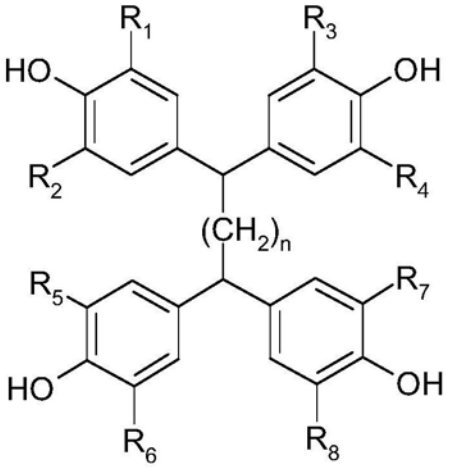
组合物应特别适于制备用于电子工程的绝缘系统，例如自动压力凝胶化(APG)。期望的是，能够以期望的方式控制固化形态。本发明的再另一目的是提供由灌封或封装方法获得的封闭的制品，其表现出良好的机械、电子和介电性能，例如，在电子工程中作为绝缘体、轴套、开关设备和仪器变压器。

[0010] 详细说明

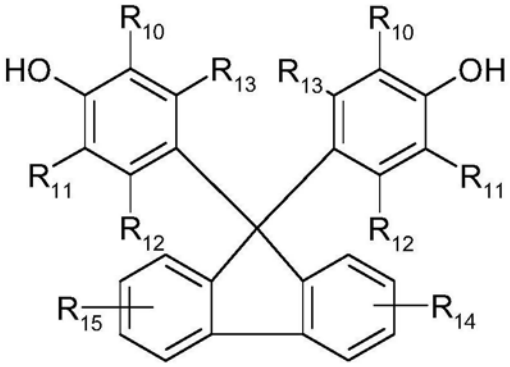
[0011] 因此，本发明涉及用于热固性环氧树脂的固化剂包含

[0012] (a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺，和

[0013] (b)至少一种笼形化合物，该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(1)的四酚或式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的

[0014] 

(1)，



(2)，

[0015] 其中，

[0016] R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6，R_7，R_8，R_{10}，和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基或苯基，所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基或卤素取代的，

[0017] R_{12}，R_{13}，R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基，和

[0018] n为数字0，1，2或3。

[0019] 作为至少一种含有至少两个氨基的芳胺(a)，所有含有每分子例如2、3或4个氨基芳胺都被考虑。用于环氧树脂的固化的合适的芳胺是本领域技术人员已知的。

[0020] 一种实施方案，所述芳胺(a)为芳族二胺，并且，例如，选自o-苯二胺，m-苯二胺，p-苯二胺，二氨基二苯基甲烷，二氨基二苯基砜，m-二甲苯二胺，3,5-二乙基-2,4-二氨基甲苯，3,5-二乙基-2,6-二氨基甲苯，1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯，1-乙基-3,5-二异丙基-2,

6-二氨基苯,1,3,4,6-四甲基-2,5-二氨基苯,1,4-二甲基-3,6-二乙基-2,5-二氨基苯,4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-乙基苯胺),2,4,6-三(甲硫基)-1,3-二氨基苯,3,5-二(甲硫基)-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(乙硫基)-2,4-二氨基甲苯,3-甲硫基-5-乙硫基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(甲硫基)-2,6-二氨基甲苯,4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四(甲硫基)联苯,4,4'-乙叉基双[2,6-二(甲硫基)苯胺],和4,4'-亚甲基双[2,6-二(乙硫基)苯胺]。

[0021] 在优选的实施方案中,所述芳胺(a)为空间位阻的芳族二胺。空间位阻芳族二胺在每个氨基取代基的至少一个邻位上带有取代基,通常为C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或C_1-C_4烷硫基基团,例如,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,异丁基,甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基或异丁氧基,甲硫基,乙硫基,正丙硫基,异丙硫基,正丁硫基或异丁硫基。

[0022] 可用于本发明的实践的位阻芳族二胺,例如,选自1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯,1-乙基-3,5-二异丙基-2,6-二氨基苯,1,3,4,6-四甲基-2,5-二氨基苯,1,4-二甲基-3,6-二乙基-2,5-二氨基苯,4,4'-亚甲基双(2,6-二异丙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺),4,4'-亚甲基双(2-甲基-6-乙基苯胺),2,4,6-三(甲硫基)-1,3-二氨基苯,3,5-二(甲硫基)-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(乙硫基)-2,4-二氨基甲苯,3-甲硫基-5-乙硫基-2,4-二氨基甲苯,3,5-二(甲硫基)-2,6-二氨基甲苯,4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四(甲硫基)联苯,4,4'-乙叉基双[2,6-二(甲硫基)苯胺],4,4'-亚甲基双[2,6-二(乙硫基)苯胺],和二乙基甲苯二胺,例如3,5-二乙基-2,4-二氨基甲苯或3,5-二乙基-2,6-二氨基甲苯。特别是优选的为二乙基甲苯二胺,例如,3,5-二乙基-2,4-二氨基甲苯和3,5-二乙基-2,6-二氨基甲苯,或它们的混合物。

[0023] 至少一种含有至少两个氨基的芳胺(a)可商购或可以根据本身已知的方法制备。

[0024] 式(1)和(2)的基团R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},R_{11},R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}的具体实施方案如下给出。

[0025] 作为C_1-C_4烷基,R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},R_{11},R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地能够考虑的有,例如,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基或异丁基。在取代的苯基的含义下,所述示例也适用于C_1-C_4烷基作为R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},和R_{11}的任选的取代基。

[0026] 作为C_1-C_4烷氧基,R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},R_{11},R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地能够考虑的有,例如,甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基或异丁氧基。在取代的苯基的含义下,所述示例也适用于C_1-C_4烷氧基作为R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},和R_{11}的任选的取代基。

[0027] 作为卤素,R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},R_{11},R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地能够考虑的有,例如,溴、氯或氟。在取代的苯基的含义下,所述示例也适用于卤素作为R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},和R_{11}的任选的取代基。

[0028] 任何式(1)的四酚都能够用作制备笼形化合物(b)的主体分子,例如,1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-氯-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-溴-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,

2-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-氟-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二氟-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-氯-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-溴-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-甲氧基-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-氯-5-溴-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四[(4-羟基-3-苯基)苯基]乙烷,1,1,3,3-四(4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-氯-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-溴-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二苯基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,3,3-四(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,1,1,4,4-四(4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3-甲基-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3-氯-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3,5-二氯-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3-甲氧基-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3-溴-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)丁烷,1,1,4,4-四(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷或1,1,4,4-四(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷等。这些四酚化合物能够以单一或两种或更多种的组合的形式使用。在某些实施方案中,四酚化合物为1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3-甲基-4-羟基苯基)乙烷,1,1,2,2-四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷或1,1,2,2-四(3-氯-4-羟基苯基)乙烷。

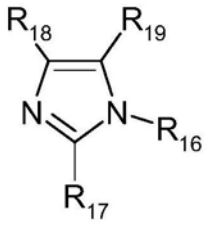
[0029] 优选地,式(1)中的n为数字0或1,特别是数字0。

[0030] 任何式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴都能够用作制备笼形化合物(b)的主体分子,例如,9,9-双(4-羟基苯基)芴或其衍生物,如具体在式(2)中那样。

[0031] 可考虑的制备笼形化合物(b)的作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物为,例如,咪唑,1-甲基咪唑,2-甲基咪唑,2-乙基咪唑,2-异丙基咪唑,2-正丙基咪唑,2-十一烷基咪唑,2-十七烷基咪唑,1,2-二甲基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,2-苯基咪唑,2-苯基-4-甲基咪唑,1-苄基-2-甲基咪唑,1-苄基-2-苯基咪唑,1-异丙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑,1-氰基乙基-2-苯基咪唑,2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑,2-苯基咪唑,2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑,1,2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑,1-十二烷基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑,1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物,1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎓氯化物,1,3-二甲基咪唑鎓氯化物,1-苄基-2-苯基咪唑盐酸化物和1-苄基-2-苯基咪唑鎓偏苯三甲酸盐。

[0032] 可考虑的合适的咪唑衍生物的盐为,例如,盐酸盐,磺酸盐,羧酸盐,六氟锑酸盐。

[0033] 在本发明的某些实施方案中,所述笼形化合物(b)的客体分子为式(4)的咪唑衍生物

[0034] 

(4),

[0035] 其中

[0036] R_{16}为氢，C_1-C_{20}烷基，苄基，氰基乙基或苯基，所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或卤素取代的，和

[0037] R_{17}为氢，C_1-C_{20}烷基或苯基，所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或卤素取代的，

[0038] R_{18}和R_{19}彼此各种独立地为氢；卤素；苯基，所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或卤素取代的；C_1-C_4烷基，其是未被取代的或被羟基、卤素、C_1-C_4烷氧基取代的，或氰基取代的C_1-C_4烷氧基。

[0039] 以上对于R_1，R_2，R_3，R_4，R_5，R_6，R_7，R_8，R_{10}，R_{11}，R_{12}，R_{13}，R_{14}和R_{15}列出的具体实施方案，在取代的苯基的含义下，也适用于作为R_{16}，R_{17}，R_{18}和R_{19}的任选的取代基的C_1-C_4烷基，C_1-C_4烷氧基或卤素。

[0040] 作为C_1-C_{20}烷基，R_{16}和R_{17}彼此各自独立地能够考虑的有，例如，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，异丁基，正戊基，异戊基，新戊基，正己基，正庚基，正辛基，正壬基，正癸基，正十一烷基，正十二烷基，正十五烷基，正十六烷基或正十七烷基。

[0041] 作为C_1-C_4烷基，R_{18}和R_{19}彼此各自独立地能够考虑的有，例如，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基或异丁基，它们各自可为未取代的或被羟基、卤素(例如溴或氯)或C_1-C_4烷氧基取代的，C_1-C_4烷氧基又可被氰基取代。

[0042] 作为卤素，R_{18}和R_{19}彼此各自独立地能够考虑的有，例如，溴或氯。

[0043] 优选的作为制备笼形化合物(b)的客体分子为咪唑衍生物，例如，咪唑，1-甲基咪唑，2-甲基咪唑，2-乙基咪唑，2-异丙基咪唑，2-正丙基咪唑，2-十一烷基咪唑，2-十七烷基咪唑，1,2-二甲基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，2-苯基咪唑，2-苯基-4-甲基咪唑，1-苄基-2-甲基咪唑，1-苄基-2-苯基咪唑，1-异丙基-2-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑，1-氰基乙基-2-苯基咪唑，2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑，2-苯基咪唑，2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑，1,2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑，1-十二烷基-2-甲基咪唑或1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑，特别是，2-甲基咪唑，2-乙基咪唑，2-异丙基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，1-异丙基-2-甲基咪唑，2-苯基咪唑，或1-苄基-2-甲基咪唑，或它们的混合物。在本发明的特定实施方案中，使用2-乙基-4-甲基咪唑，2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑或2-甲基咪唑，特别是2-乙基-4-甲基咪唑。

[0044] 在优选的实施方案中，至少一种笼形化合物(b)是通过使作为主体分子的式(1)的四酚与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的，其中适用以上给出的定义和优选方案。

[0045] 根据本发明的固化剂能够有利地用于环氧树脂的固化，例如，在制造电子绝缘系统的灌封或封装应用中。

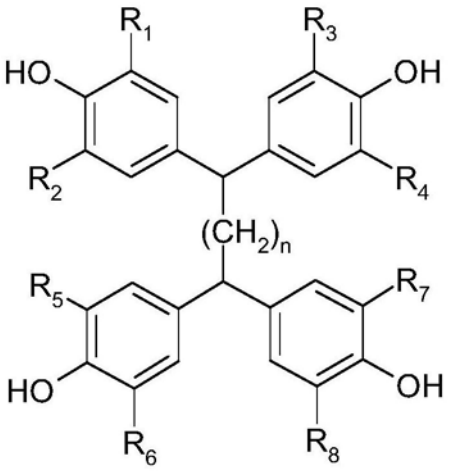
[0046] 因此,本发明还涉及多组分热固性环氧树脂组合物,其包含

[0047] (A)至少一种环氧树脂,和

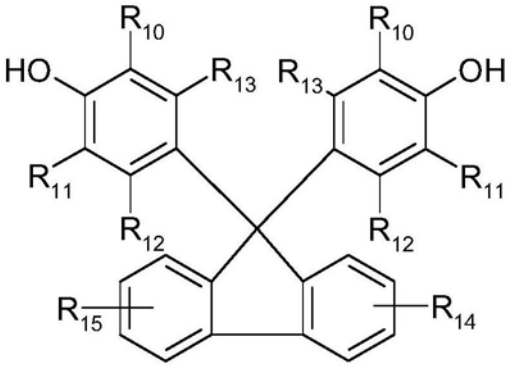
[0048] (B)至少一种固化剂,包含

[0049] (a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,和

[0050] (b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(1)的四酚或式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的

[0051] 

(1),



(2),

[0052] 其中,

[0053] R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或苯基,所述苯基是未被取代的或被C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或卤素取代的,

[0054] R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基,和

[0055] n为数字0,1,2或3,其中适用以上定义和优选方案。

[0056] 至少一种环氧树脂(A)为含有至少一个缩水甘油基醚基团,优选多于一个缩水甘油基醚基团,例如,两个或三个缩水甘油基醚基团的化合物。环氧树脂可为饱和或不饱和脂族、饱和或不饱和环脂族、芳族或杂环并且可为取代的。环氧树脂还可为单体型或聚合物型化合物。对可用于本发明的环氧树脂的研究可以参见例如Lee,H.和Neville,Handbook of Epoxy Resins,McGraw-Hill Book Company,New York(1982)。

[0057] 环氧树脂(A)可变化并且包括常规和可商购环氧树脂,可以单独使用,也可以两种以上组合使用。在选择用于根据本发明的组合物的环氧树脂时,不仅要考虑最终产品的性能,还要考虑粘度和可能影响树脂组合物的加工的其他性能。

[0058] 环氧树脂(A)可具有约160-约400的环氧当量重量，优选约170-约250。如果环氧树脂是卤化的，则当量重量可稍高一些。

[0059] 如果需要，环氧树脂(A)含有环氧稀释剂组分。环氧稀释剂组分为例如缩水甘油基封端的化合物。特别是优选的是含有与氧、氮或硫原子直接相连的缩水甘油基或β-甲基缩水甘油基基团的化合物。这类树脂包括聚缩水甘油基酯和聚(β-甲基缩水甘油基)酯，它们能通过每分子含有两个或更多个羧酸基团的物质与表氯醇、甘油二氯醇或甲基表氯醇在碱存在下反应获得。聚缩水甘油基酯可衍生自脂族羧酸，例如草酸，琥珀酸，己二酸，癸二酸，或二聚或三聚亚油酸，衍生自环脂族羧酸例如六氢邻苯二甲酸，4-甲基六氢邻苯二甲酸，四氢邻苯二甲酸，和4-甲基四氢邻苯二甲酸，或衍生自芳族羧酸，例如邻苯二甲酸，间苯二甲酸，和对苯二甲酸。

[0060] 本领域技术人员已知的特别合适的环氧树脂(A)是基于多官能醇，苯酚，环脂族羧酸，芳胺或氨基苯酚与表氯醇的反应产物。

[0061] 考虑到的与表氯醇反应形成合适的多缩水甘油酯的脂肪醇是，例如，乙二醇和聚(氧乙烯)二醇如二乙二醇和三乙二醇，丙二醇和聚(氧丙烯)二醇，丙烷-1,3-二醇，丁烷-1,4-二醇，戊烷-1,5-二醇，己烷-1,6-二醇，己烷-2,4,6-三醇，甘油，1,1,1-三羟甲基丙烷，和季戊四醇。

[0062] 考虑到的与表氯醇反应形成合适的多缩水甘油酯的环脂族醇是，例如，1,4-环己烷二醇(环己二醇)，1,1-双(羟基甲基)环己-3-烯，双(4-羟基环己基)甲烷，和2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷。

[0063] 考虑到的与表氯醇反应形成合适的多缩水甘油酯的含有芳族核的醇是，例如，N,N-双(2-羟基乙基)苯胺和4,4'-双(2-羟基乙基氨基)二苯基甲烷。

[0064] 优选地，多缩水甘油基醚衍生自含有每分子两个或更多个酚羟基基团的物质，例如，间苯二酚，儿茶酚，对苯二酚，双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)，1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷，4,4'-二羟基二苯基，双(4-羟基苯基)砜(双酚S)，1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷(双酚AP)，1,1-双(4-羟基苯基)亚乙基(双酚AD)，苯酚-甲醛或甲酚-甲醛酚醛清漆树脂，2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)，和2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷，特别是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0065] 在特定实施方案中，至少一种环氧树脂(A)为环氧当量重量为约180-约190的双酚A的二缩水甘油基醚。

[0066] 另外几种非限制性实施方案包括，例如，对氨基苯酚的三缩水甘油基醚。还可使用两种或更多种环氧树脂的混合物。

[0067] 至少一种环氧树脂组分(A)可商购或可以根据本身已知的方法制备。市售产品为，例如，D.E.R.330，D.E.R.331，D.E.R.332，D.E.R.334，D.E.R.354，D.E.R.580，D.E.N.431，D.E.N.438，D.E.R.736，或D.E.R.732，可获自The Dow Chemical Company，或ARALDITE® MY 740或ARALDITE®CY 228，来自Huntsman Corporation。

[0068] 最终组合物中环氧树脂(A)的量能够宽范围变化并且取决于组合物的用途。在组合物用于制备用于电子工程的绝缘系统的情况下，环氧树脂(A)的量，例如，为40重量百分比(wt%)-98wt%，基于组合物中组分(A)和(B)的总重量。在另一实施方案中，环氧树脂(A)的量，例如，为50wt%-90wt%，基于组分(A)和(B)的总重量。

[0069] 在某些实施方案中，每当量环氧树脂(A)施用0.5-1.2当量的固化剂(B)的至少一种含有至少两个氨基的芳胺(a)。在这样的特定实施方案中，每100重量份的环氧树脂(A)，施用0.1-10重量份，优选1-5重量份的固化剂(B)的至少一种笼形化合物(b)。

[0070] 固化剂(B)可单独施用，或者，与本领域已知用于环氧树脂的固化的一种或多种其它合适的固化剂组合使用，所述已知固化剂例如，伯或仲胺，聚醚胺类，酸，路易斯酸，路易斯碱和苯酚。这些固化剂的许多种类及其固化机理的讨论见于Lee and Neville，Handbook of Epoxy Resins，McGraw-Hill(1982)。优选地，固化剂(B)单独施用。

[0071] 最终组合物中固化剂(B)的量能够宽范围变化并且取决于组合物的用途。在组合物用于制备用于电子工程的绝缘系统的情况下，最终组合物中固化剂(B)的总量为，例如，2重量百分比(wt％)-60wt％，基于组合物中组分(A)和(B)的总重量。在另一实施方案中，固化剂(B)的总量为，例如，10wt％-50wt％，基于组分(A)和(B)的总重量。

[0072] 在一种实施方案中，本发明涉及多组分热固性环氧树脂组合物，其包含

[0073] (A)90-110重量份，优选100重量份的环氧当量重量为约180-约190的双酚A的二缩水甘油基醚，和

[0074] (B)由以下组成的固化剂

[0075] (a)18-26重量份，优选20-24重量份的二乙基甲苯二胺，和

[0076] (b)1-5重量份，优选2-4重量份的笼形化合物，其通过使作为主体分子的1,1,2,2-四(4羟基苯基)乙烷与作为客体分子的2-乙基-4-甲基咪唑反应获得。

[0077] 根据本发明的多组分热固性环氧树脂组合物可含有至少一种常用于绝缘系统的填料(C)，其选自金属粉末，木粉，玻璃粉，玻璃珠，半金属氧化物，金属氧化物，金属氢氧化物，半金属和金属氮化物，半金属和金属碳化物，金属碳酸盐，金属硫酸盐和天然或合成矿物。

[0078] 优选的填料(C)选自石英砂，石英砂，石英粉，二氧化硅，氧化铝，氧化钛，氧化锆，$Mg(OH)_2$，$Al(OH)_3$，白云石[$CaMg(CO_3)_2$]，$Al(OH)_3$，AlO(OH)，氮化硅，氮化硼，氮化铝，碳化硅，碳化硼，白云石，白垩，碳酸钙，重晶石，石膏，水菱镁矿，沸石，滑石，云母，高岭土和硅灰石，其可以任选地用硅烷或硅氧烷涂覆。特别是优选的为石英，二氧化硅，硅灰石或碳酸钙。

[0079] 填料材料可任选地被涂覆，例如，在填料被添加到环氧树脂组合物之前，用本领域已知的用于填料的涂覆的硅烷或硅氧烷涂覆，或者通过将填料和涂覆材料添加到环氧树脂组合物上，从而在组合物中形成涂覆的填料。

[0080] 最终组合物中填料(C)的量能够宽范围变化并且取决于组合物的用途。在组合物用于制备用于电子工程的绝缘系统的情况下，填料(C)的量为，例如，30重量百分比(wt％)-75wt％，基于热固性环氧树脂组合物的总重量。在一种实施方案中，填料(C)的量，例如，为40wt％-75wt％，基于热固性环氧树脂组合物的总重量。在另一实施方案中，填料(C)的量，例如，为50wt％-70wt％，基于热固性环氧树脂组合物的总重量。

[0081] 进一步的添加剂可选自以下：加工助剂，其用于改进液体混合树脂的流变性能，包括有机硅的疏水化合物，润湿/分散剂，增塑剂，活性或无活性稀释剂，增韧剂，加速剂，抗氧化剂，光吸收剂，颜料，阻燃剂，纤维及在电工应用中常用的其它添加剂。这些添加剂是本领域技术人员已知的。

[0082] 在组合物用于制备用于电子工程的绝缘系统以外的固化的制品，例如，制备用于

空心电抗器(air core reactor)的复合材料制品或涂料的情况下,填料(C)可省去。

[0083] 根据本发明的环氧树脂组合物不含标记为R42的物质并且也不含列入SVHC的物质,并且区别在于在升高的处理温度下的高反应性和长罐藏期。

[0084] 根据本发明的环氧树脂组合物能够有利地用于制造用于电子工程的绝缘系统,例如,获自以下的包装制品:铸造,灌封,封装,和浸渍工艺,例如重力铸造,真空铸造,自动压力凝胶化(APG),真空压力凝胶化(VPG),纤维缠绕,拉挤和灌注,所述制品表现出良好的机械、电子和介电性能,例如,绝缘体,轴套,开关设备和仪器变压器,或干式配电变压器,空芯绝缘体,或复合绝缘体。

[0085] 本发明的组合物还能够用作粘合剂,或用于制造其它固化的制品,例如,复合制品,例如水管和水容器,或通过涓流浸渍或真空压浸渍(VPI)而用于空心电抗器的涂料。

[0086] 因此,本发明更进一步地涉及制备固化的制品的方法,其中使用了多组分热固性环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含

[0087] (A)至少一种环氧树脂,和

[0088] (B)至少一种固化剂,包含

[0089] (a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,和

[0090] (b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的上述式(1)的四酚或上述式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的,其中适用以上定义和优选方案。

[0091] 在一种实施方案中,所述固化的制品为,例如,用于电子工程的绝缘系统,例如,其通过如下方式制备:铸造,灌封,封装,和浸渍工艺,例如重力铸造,真空铸造,自动压力凝胶化(APG),真空压力凝胶化(VPG),灌注等。

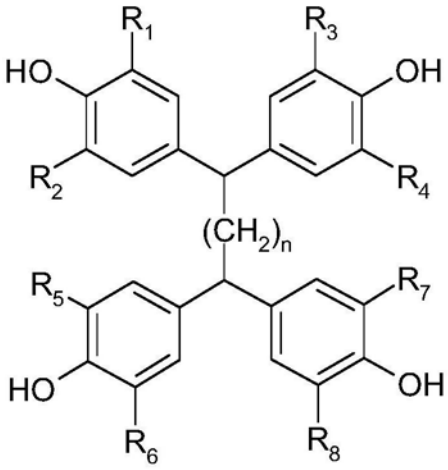
[0092] 因此,本发明还涉及通过铸造、灌封,封装或浸渍方法制备用于电子工程的绝缘系统的方法,其中使用了多组分热固性环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含

[0093] (A)至少一种环氧树脂,和

[0094] (B)至少一种固化剂,包含

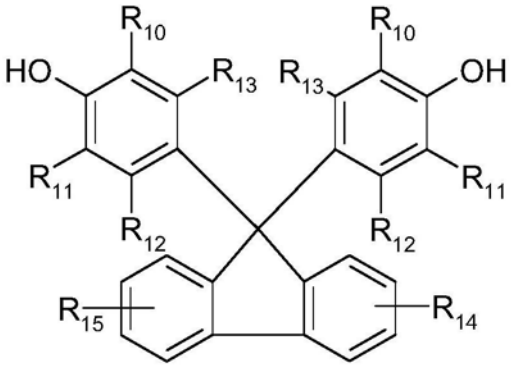
[0095] (a)至少一种含有至少两个氨基的芳胺,和

[0096] (b)至少一种笼形化合物,该笼形化合物是通过使作为主体分子的式(1)的四酚,式(2)的9,9-双(4-羟基苯基)芴,或式(3)的间苯二甲酸

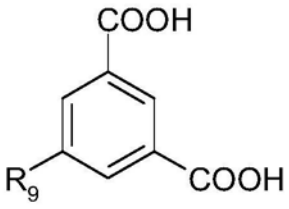


(1),

[0097]



(2),



(3),

[0098] 与作为客体分子的咪唑或咪唑鎓衍生物反应获得的,其中,

[0099] R_1,R_2,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7,R_8,R_{10},和R_{11}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或苯基,其是未取代的或被取代的C_1-C_4烷基,C_1-C_4烷氧基或卤素,

[0100] R_9为C_1-C_6烷基,C_1-C_6烷氧基,硝基或羟基,

[0101] R_{12},R_{13},R_{14}和R_{15}彼此各自独立地为氢、卤素、C_1-C_4烷基或C_1-C_4烷氧基,和

[0102] n为数字0,1,2或3,其中适用以上定义和优选方案。

[0103] 作为C_1-C_6烷基能够考虑的有R_9,例如,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,异丁基,正戊基,异-戊基或正己基。

[0104] 作为C_1-C_6烷氧基能够考虑的有R_9,例如,甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,异丁氧基,正戊氧基,异-戊氧基或正己氧基。

[0105] 任何式(3)的间苯二甲酸都能够用作制备笼形化合物(b)的主体分子,例如,5-叔丁基异邻苯二甲酸,5-羟基异邻苯二甲酸,5-甲氧基异邻苯二甲酸或5-硝基异邻苯二甲酸,优选5-叔丁基异邻苯二甲酸,5-羟基异邻苯二甲酸或5-硝基异邻苯二甲酸,和特别是5-羟

基异邻苯二甲酸。

[0106] 至少一种笼形化合物(b)可商购和/或能够根据本身已知的方法制备。这样的方法描述于,例如,US-A-5364977,US-A-6727325,JP-A-2012232994,JP-A-2007039449和CN-A-102875470。市售产品为,例如,Nippon Soda的TEP-2E4MHZ,一种由1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷和2-乙基-4-甲基咪唑制备的笼形化合物;Nippon Soda的HIPA-2P4MHZ,一种由5-羟基异邻苯二甲酸和2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑制备的笼形化合物;Nippon Soda的HIPA-2E4MHZ,一种由5-羟基异邻苯二甲酸和2-乙基-4-甲基咪唑制备的笼形化合物;和Nippon Soda的AN-110,一种由9,9-双(4-羟基苯基)芴和2-乙基-4-甲基咪唑制备的笼形化合物。

[0107] APG允许由环氧树脂制造在短时间内通过硬化和成型环氧树脂来制备铸造产品。通过,执行APG工艺的APG装置包括一对模具(下文称为模具),通过管道与该模具相连的树脂混合和脱气罐,以及用于打开和关闭该模具的开闭系统。

[0108] 在典型的APG方法中,将预热和干燥的金属导体或插入物放入位于真空室中的模具中。在通过开闭系统关闭模具之后,将环氧树脂组合物通过向树脂混合罐施加压力从位于模具底部的入口注入模具。在注射前,树脂组合物通常保持在40-60℃的中等温度以保证适当的罐藏期(环氧树脂的可用时间),同时模具的温度保持在120℃左右或以上,在合理的短时间内获得铸造产品。将环氧树脂组合物注入热模具中后,在树脂混合罐中的环氧树脂所受的压力保持在约0.1-0.5MPa时,树脂组合物固化。

[0109] APG方法可以在短时间,例如20-60分钟内方便地生产超过10公斤树脂的大型铸造产品。一般来说,从模具中释放的铸造产品是在单独的固化炉中后固化以完成环氧树脂的反应。

[0110] 在本发明的方法的一种实施方案中,固化的制品用于电子工程的绝缘系统,其通过如下方式制备:铸造,灌封,封装,和浸渍工艺,例如重力铸造,真空铸造,自动压力凝胶化(APG),真空压力凝胶化(VPG),纤维缠绕,拉挤和灌注。

[0111] 在本发明的方法的另一实施方案中,固化的制品为复合制品,例如水管和水容器,或用于空心电抗器的涂料。

[0112] 在优选的实施方案中,用于电子工程的绝缘系统通过自动压力凝胶化(APG),或真空铸造,特别是通过自动压力凝胶化(APG)制备。

[0113] 根据本发明的环氧树脂组合物尤其是区别在于在升高的处理温度下的高反应性和罐藏期。这些性能与基于呼吸敏感的酸酐固化的已知环氧组合物的性能相似,已知环氧组合物主要用于制备用于电子工程的绝缘系统。本发明的一些组合物在这些应用中适于替代现有技术的组合物。此外,在铸造应用中,较低的放热峰温度允许控制模具内的固化形态,即凝胶化前沿,如对于基于酸酐固化的环氧树脂组合物已知的。

[0114] 本发明最后涉及通过根据本发明的方法获得的固化的制品。固化的产品的玻璃化转变温度与已知高温度固化酸酐基热固性环氧树脂组合物的范围相同,例如,范围在70℃-150℃。固化的制品的拉伸强度为70MPa或更高。

[0115] 尤其是根据本发明的方法制备的产品用于中高压开关设备应用,作为中高压仪器变压器,作为柱绝缘体,和作为轴套和变压器。

[0116] 以下实施例用于说明本发明。除非明确指出,温度以摄氏度给出,份数是重量份,

百分比与重量百分比有关。重量份数与以千克对升的比例计的体积份数相关。

[0117] 成分说明：

[0118] ARALDITE®MY 740：双酚-A二缩水甘油基醚环氧树脂，其环氧当量180-190g/eq.供应商：Huntsman。

[0119] DETDA：二乙基甲苯二胺。供应商：Lonza。

[0120] 加速剂DY 9577：三氯化硼辛基二甲基胺配合物。供应商：Huntsman。

[0121] ARADUR®HZ 5933：三氟化硼异佛尔酮二胺配合物在甲醇中的溶液。供应商：Huntsman。使用前，通过在真空下在50℃蒸发甲醇而从溶液获得干燥结晶的三氟化硼异佛尔酮二胺配合物。

[0122] 2,4-EMI：2-乙基-4-甲基咪唑。供应商：BASF。

[0123] ARALDITE®CY 228：改性双酚A二缩水甘油基醚环氧树脂，其环氧当量188-200g/eq。供应商：Huntsman。

[0124] ARADUR®HY 918-1：酸酐硬化剂，其由甲基四氢邻苯二甲酸酐。供应商的各种异构体组成：Huntsman。

[0125] 加速剂DY 062：叔胺，催化剂。供应商：Huntsman。

[0126] W12(filler)：二氧化硅粉，平均粒度为16微米。供应商：Quarzwerke。

[0127] TEP-2E4MHZ：笼形化合物，其由作为主体分子的1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷与作为客体分子的2-乙基-4-甲基咪唑获得。供应商：Nippon Soda Japan。

[0128] 实施例1a：

[0129] 在室温通过分散器搅拌器在5分钟内将3.0g的TEP-2E4MHZ分散在100.0g的ARALDITE®MY 740中。在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将23.8g的DETDA加入所获得的分散体。

[0130] 实施例1b：

[0131] 在室温通过分散器搅拌器在5分钟内将3.0g的TEP-2E4MHZ分散在100.0g的ARALDITE®MY 740中。在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将23.8g的DETDA加入所获得的分散体。在将190.2g的W12加入组合物后，继续混合5分钟。将混合物略微加热至60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0132] 实施例2b：

[0133] 在室温通过分散器搅拌器在5分钟内将3.0g的TEP-2E4MHZ分散在100.0g的ARALDITE®MY 740中。在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将20g的DETDA加入所获得的分散体。在将184.5g的W12加入组合物后，继续混合5分钟。将混合物略微加热至60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0134] 比较1a：

[0135] 在室温在用叶片搅拌器搅拌下在5分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740和23.8g的DETDA混合。

[0136] 比较2a：

[0137] 在室温在用叶片搅拌器搅拌下在5分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740、

23.8g的DETDA和1.0g的2,4-EMI混合。

[0138] 比较3a：

[0139] 在室温通过分散器搅拌器在5分钟内将从ARADUR® HZ 5933分离的1.0g的分离的三氟化硼异佛尔酮二胺配合物分散在100.0g的ARALDITE®MY 740中。在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将23.8g的DETDA加入所获得的分散体。

[0140] 比较4a：

[0141] 加速剂DY 9577在40℃的炉中加热30分钟。之后，在室温在用叶片搅拌器搅拌下在5分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740、23.8g的DETDA和1.0g的加热的加速剂DY 9577混合。

[0142] 比较1b：

[0143] 在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740和23.8g的DETDA混合。将186.0g的W12加入所获得的混合物并继续混合5分钟。将反应性混合物略微加热到60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0144] 比较2b：

[0145] 在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740、23.8g的DETDA和1.0g的2,4-EMI混合。将187.2g的W12加入所获得的混合物并继续混合5分钟。

[0146] 比较3b：

[0147] 在室温通过分散器搅拌器在5分钟内将从ARADUR® HZ 5933分离的1.0g的分离的三氟化硼异佛尔酮二胺配合物分散在100.0g的ARALDITE®MY 740中。在室温在用叶片搅拌器搅拌下在2分钟内将23.8g的DETDA加入所获得的分散体。在将187.2g的W12加入组合物后，继续混合5分钟。将混合物略微加热至60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0148] 比较4b：

[0149] 将加速剂DY 9577在40℃的炉中加热30分钟。之后，在室温在用叶片搅拌器搅拌下在5分钟内将100.0g的ARALDITE®MY 740、23.8g的DETDA和1.0g的加热的加速剂DY 9577混合。在将187.2g的W12加入组合物后，继续混合5分钟。将反应性混合物略微加热到60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0150] 比较5b：

[0151] 在室温在用叶片搅拌器搅拌下在5分钟内将100.0g的ARALDITE®CY 228、85.0g的ARADUR®HY 918-1和0.8g加速剂DY062混合。将279.0g的W12加入所获得的混合物并继续混合5分钟。

[0152] 将反应性混合物略微加热到60℃以有助于填充的凝胶定量管。

[0153] 根据上述实施例和比较得到的反应性混合物的凝胶时间根据ISO9396用80℃和140℃的凝胶定量/凝胶定时器测定。

[0154] 表1:未填充的组合物的测试数据

[0155]

实施聊	比较例1a	比较例2a	比较例3a	比较例4a	实施例1a

在80℃的凝胶时间[1)][min]	358	90	84	353	134
在140℃的凝胶时间[1)][min]	33	10.5	4.1	28.5	6.7
Ea[9)][kJ/mol]	48.1	43.4	61.0	50.8	60.5

[0156] 1)ISO 9396;凝胶定量法

[0157] 表2:填充的组合物的测试数据

[0158]

实施聊	比较例1b	比较例2b	比较例3b	比较例4b	比较例5b	实施例1b	实施例2b
在80°C的凝胶时间[1)][min]	243	92.5	131	272	120	142	151
在140°C的凝胶时间[1)][min]	33	11.2	15	31.3	5	6.7	5.7
Ea [kJ/mol]	40.3	42.6	43.8	43.7	64.2	61.7	66.2
Tg[2)] [°C] 第一/第二轮					107/111	98/105	111/116
拉伸强度[3)] [MPa]					76	81	79
断裂伸长率[3)] [%]					0.93	1.02	1.1
K_{1C}[10)] [MPa √m]					2.06	2.13	
G_{1C}[4)] [J/m²]					374	403	
CTE5[5)] [10^{-6}/K]					40	39	40
T [°C], 5%重量损失时[6)]					370	375	
εr, 25°C[11)]					3.9	4.3	4.2
耐电痕性[7)]					CTI>600-<1mm	CTI>600-<1mm	
模拟开裂温度[8)] [°C]					4	-10	

[0159] 1)ISO 9396;凝胶定量法

[0160] 2)玻璃化转变温度;IE 1006;采用Mettler SC 822e的差示扫描量热法(范围:20-250℃,以10℃/min)

[0161] 3)ISO 527

[0162] 4)断裂能量;双扭转测试(Huntsman专有的测试方法)

[0163] 5)热膨胀烯属;ISO 11359-2

[0164] 6)TGA;重量损失达到5%时的温度;升温速率dT/dt＝20K/min

[0165] 7)比较电痕指数;IEC 60112

[0166] 8)模拟开裂温度描述与US-A-6638567的9和10栏,并根据下式计算

[0167] $RI＝-498.08 \cdot Z^{0,18480890} \cdot G^{0.194114601} \cdot (A-18)^{-0,391334273} \cdot T^{-0,158387791}+224,25$

[0168] 其中

[0169] RI表示模拟开裂温度,℃

[0170] Z表示断裂伸长率,%

[0171] G表示G_{1C},J/m^2;

[0172] A表示CTE,$10^{-6}/K$

[0173] T表示Tg,℃

[0174] 9)Ea＝(ln((在80℃的凝胶时间)/min)-ln((在140℃的凝胶时间)/min))/(1/(80℃+273℃)*K/℃-1/(140℃+273℃)*K/℃)*8.31J/(mol*K)/1000J/kJ

[0175] 10)Kritical应力强度因子模式I;双扭转测试(Huntsman专有的测试方法)

[0176] 11)IEC 60250

[0177] 如表1所示,实施例1a的本发明的组合物表现出良好的罐藏期,这能够从80℃的凝胶时间看出,并且表现出高反应性,这能够从在140℃的凝胶时间看出,而比较1a和2a的组合物的反应性和罐藏期分别不足。

[0178] 根据US-A-4775736的比较3a的组合物表现出高反应性,但罐藏期不足,这能够分别从在140℃和80℃的凝胶时间看出。比较4a的组合物不满足反应性和罐藏期的要求。

[0179] 如表2对含有填料的组合物所示,实施例1b的本发明的组合物表现出良好的罐藏期,这能够从在80℃的凝胶时间看出,并表现出高反应性,这能够从在140℃的凝胶时间看出,而比较1b和2b的组合物的反应性和罐藏期分别不足。

[0180] 根据US-A-4775736的比较3b的填充的组合物表现出差的反应性,而罐藏期逐渐进入可接收的范围,这能够分别从在140℃和80℃的凝胶时间看出。比较4b的填充的组合物不满足对反应性和罐藏期的要求。

[0181] 比较5b的组合物代表了现有技术最好的体系,其显示了高反应性足足够的罐藏期的结合,这能够从在140℃和80℃的凝胶时间看出。然而,所述组合物是基于酸酐固化的,目前不理想。

[0182] 实施例1b和2b的组合物表明,根据本发明的方式提供了热固性环氧组合物,其表现出在80℃的良好的罐藏期,与此同时,还表现出在140℃的高反应性,即使存在填料。有利地,本发明的组合物不含标记为R42的物质并且无毒。

[0183] 实施例1b和2b的本发明的组合物表现出与比较5b的组合物相似的Tg水平,和甚至略改进的机械性能(更高的拉伸强度,更好的断裂伸长率,和略更高的断裂能)。总之,如实施例1b所示,略改进的机械性能增加了显著改进的-10℃的耐热循环开裂性,而不是4℃。