



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102648229 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201080055152. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010. 12. 01 C08G 59/18 (2006. 01)
(30) 优先权数据 C08L 63/00 (2006. 01)
61/266, 376 2009. 12. 03 US C08G 59/50 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 06. 01
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/058543 2010. 12. 01
(87) PCT申请的公布数据
W02011/068858 EN 2011. 06. 09
(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72) 发明人 M·J·马克斯
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称
基于二乙烯基芳烃氧化物的加合物

(57) 摘要
一种聚胺加合物,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物与 (b) 过量的聚胺的反应产物以提供加合的聚胺组合物;制备所述加合物的方法;一种可固化环氧树脂组合物,其包含 (i) 来源于二乙烯基苯例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 的加合物、(ii) 至少一种环氧树脂、和 (iii) 任选的共固化剂和 / 或催化剂;以及由所述可固化环氧树脂组合物制备的固化产物。由所述可固化环氧树脂组合物制备的固化产物是热稳定的,并提供了改进的性质,例如低粘度和高耐热性。

1. 一种聚胺加合物,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物与 (b) 过量的聚胺的反应产物以提供加合的聚胺组合物;其中所述组合物的胺-氢当量/环氧当量的比大于 5。
2. 一种可固化的环氧树脂组合物,其包含 (i) 权利要求 1 的聚胺加合物;和 (ii) 至少一种环氧树脂组合物。
3. 权利要求 1 或权利要求 2 的组合物,其中胺-氢当量/环氧当量的比大于或等于 6。
4. 权利要求 1 或权利要求 2 的组合物,其包含共固化剂。
5. 权利要求 1 或权利要求 2 的组合物,其包含催化剂。
6. 权利要求 1 或权利要求 2 的组合物,其中所述二乙烯基芳烃二氧化物是二乙烯基苯二氧化物。
7. 权利要求 4 的组合物,其中所述共固化剂包含聚胺。
8. 权利要求 4 的组合物,其中所述共固化剂的浓度范围为用于配制剂中的总固化剂的约 1 至约 99eq. %。
9. 权利要求 5 的组合物,其中所述催化剂包含含有胺、磷、杂环氮、铵、磷、铈、镧部分和其任何组合的催化剂化合物。
10. 权利要求 5 的组合物,其中所述催化剂的浓度范围从约 0.01 重量百分比至约 25 重量百分比。
11. 一种制备聚胺加合物的方法,其包括将 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物与 (b) 聚胺反应以提供加合的聚胺组合物;其中所述组合物的胺-氢当量/环氧当量的比大于 5。
12. 一种制备可固化环氧树脂组合物的方法,其包括混合 (a) 权利要求 1 的聚胺加合物和 (b) 至少一种环氧树脂。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述环氧树脂是二乙烯基苯二氧化物。
14. 权利要求 11 或权利要求 12 的方法,其中所述方法在约 0°C 至约 200°C 范围的温度下进行。

基于二乙烯基芳烃氧化物的加合物

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及基于二乙烯基芳烃氧化物的加合物。更具体地说,本发明涉及胺和/或羟基官能加合物,其包含二乙烯基芳烃氧化物与聚胺的反应产物以提供加合的聚胺。

背景技术

[0003] 在使用环氧树脂配制剂的各种应用中,聚胺与少量环氧树脂的加合物用来改善环氧树脂配制剂中聚胺的相容性并调节聚胺的反应性。例如美国专利 No. 2,901,461 (“’461 专利”)描述了包含聚胺和聚缩水甘油醚的加合物的组合物;和这样的加合物在环氧树脂配制剂和组合物中的应用。然而,现有技术中所述加合物的形成,与未改性的聚胺相比,引起粘度明显不需要的增加。

[0004] 例如,美国专利 No. 2,901,461 中描述的加合物在用来制备可固化组合物时具有缺点,因为所述加合物或者 (i) 在配制剂中具有有益的低粘度,但在其衍生的热固性材料中具有耐热性低的缺陷;或者 (ii) 在其衍生的热固性材料中具有有益的高耐热性,但在配制剂中具有高的粘度。

[0005] 例如,来自 Dow Chemical Company 的 D. E. H.™ 52 环氧硬化剂,是双酚 A 二缩水甘油醚与二亚乙基三胺 (DETA) 的加合物,粘度约 6.25Pa·s,它的具有化学计算量的双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE) 的热固性材料的玻璃态转化温度 (T_g) 约 145°C。比较起来,如 WO 2002022709 所述的 1 当量丁二醇二缩水甘油醚与 3 当量 DETA 的加合物的粘度约 0.82Pa·s,但是它的具有化学计算量的 BADGE 的热固性材料的 T_g 仅约 91°C。

[0006] 美国专利 No. 2,912,389 (“’389 专利”)描述了通过二乙烯基苯氧化物与聚胺反应制备的聚合物。’389 专利的所得产物是交联聚合物产物。’389 专利没有公开可用于同其他环氧树脂进一步交联的聚胺加合物,并且没有公开所具有的环氧/NH 基团的当量比使得该加合物组合物不能形成交联聚合物的加合物组合物。

[0007] 工业中需要的是改进的具有较低粘度的环氧加合聚胺组合物;以及一种环氧加合的聚胺组合物,其可被用于可固化环氧树脂组合物,不会削弱所衍生的热固性材料的耐热性。

[0008] 因此需要提供新的加合物,在其衍生的热固性材料中兼具低粘度和高耐热性;而且在环氧基团转化完成后不能交联。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的一种实施方式涉及一种聚胺加合物,其包含 (a) 二乙烯基芳烃氧化物、例如二乙烯基苯氧化物 (DVBDO) 与 (b) 聚胺、例如亚乙胺或烷醇胺的反应产物,以提供加合的聚胺组合物;其中所述组合物中胺-氢当量/环氧当量的比率大于 5。

[0011] 本发明的另一种实施方式涉及一种可固化的环氧树脂组合物,其包含 (a) 上述聚胺加合物;和 (b) 至少一种不同于组分 (a) 的环氧树脂,例如,双酚 A 的二缩水甘油醚。

[0012] 含有上述聚胺加合物的可固化环氧树脂组合物具有低粘度,且经固化后得到的固化化合物具有高耐热性。在此还公开了这种基于二乙烯基芳烃二氧化物的组合物所衍生的热固性材料和制备所述组合物的方法的实施方式。

[0013] 本发明的其他实施方式还涉及制备如上所述的聚胺加合物和可固化环氧树脂组合物的方法

[0014] 本发明的另一种实施方式涉及来源于上述可固化环氧树脂组合物的热固性材料,其与现有技术类似物相比,在固化之前具有明显更低的粘度和在固化后具有更高的耐热性。

[0015] 在一种实施方式中,基于加合物的可固化环氧树脂热固性配制剂可以固化形成热固性材料。由此产生的可固化热固性配制剂可以用于各种应用,例如涂料、粘合剂、复合材料、电子元件等。

发明内容

[0016] 在最宽范围内,本发明包括一种聚胺加合物,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物、例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 与 (b) 聚胺、例如亚乙胺或烷醇胺的反应产物以提供加合的聚胺组合物。所述加合物然后可以用来形成可固化环氧树脂组合物或配制剂。由此产生的可固化环氧树脂组合物可以包含本技术领域公知的一种或多种任选的添加剂。

[0017] 本发明的优点之一包括例如 DVBDO 的粘度比其他芳香族环氧树脂低得多。因此,有可能向主链中掺合最大量的聚胺以达到更高的胺氢当量 (AEW),同时保持较低的粘度。

[0018] 在本发明中,通过二乙烯基芳烃与过氧化氢反应以提供可用于本发明的环氧树脂组合物的二乙烯基芳烃二氧化物,来制备所述二乙烯基芳烃二氧化物,例如 DVBDO。产生的二乙烯基芳烃二氧化物产物然后可以用来制备本发明的加合物。

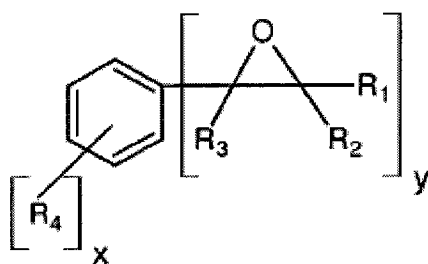
[0019] 可用于本发明、特别是来源于二乙烯基苯例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 的二乙烯基芳烃二氧化物,是双环氧化合物类,其比常规环氧树脂具有相对低的液体粘度,但是刚性更高。本发明的组分 (a) 因此可以包含 DVBDO 和它的不同异构体。

[0020] 可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可以包含,例如,在任何环位置中带有两个乙烯基的任何取代或未取代的芳烃核。二乙烯基芳烃二氧化物的芳烃部分可以由苯、取代苯、(取代的) 环-环化苯或同系键合(取代)的苯、或其混合物。二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基苯部分可以是邻位、间位或对位异构体、或其任何混合。额外的取代基可以由耐 H_2O_2 的基团组成,所述基团包括饱和烷基、芳基、卤素、硝基、异氰酸酯、或 $RO-$ (其中 R 可以是饱和烷基或芳基)。环-环化苯可以由萘、四氢萘等组成。同系键合(取代)的苯可以由联苯、二苯醚等组成。

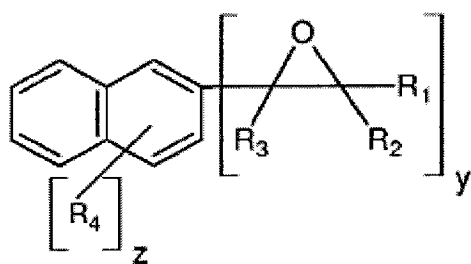
[0021] 在一种实施方式中,用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可以通过例如由 Marks 等人 2008 年 12 月 30 日提交的序列号为 61/141,457 的美国专利申请中描述的方法来生产,所述申请在此引为参考。

[0022] 用来制备本发明组合物的二乙烯基芳烃二氧化物一般可以由如下的通用化学结构 I-IV 来说明:

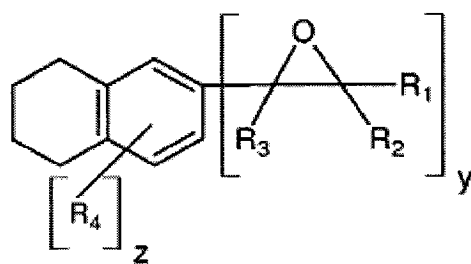
[0023]



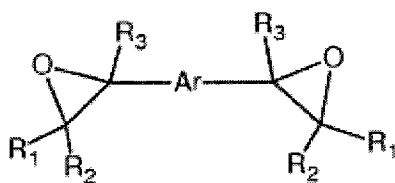
结构 I



结构 II



结构 III



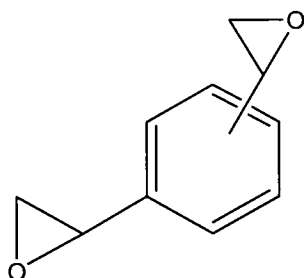
结构 IV

[0024] 在本发明的二乙烯基芳烃二氧化物共聚单体的以上结构 I-IV 中, 每个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基; 或耐 H_2O_2 基团包括例如卤素、硝基、异氰酸酯或 RO 基团, 其中 R 可以是烷基、芳基或芳烷基; x 可以是 0 到 4 的整数; y 可以是大于或等于 2 的整数; $x+y$ 可以是小于或等于 6 的整数; z 可以是 0 到 6 的整数; $z+y$ 可以是小于或等于 8 的整数; 和 Ar 是芳烃片段, 包括例如 1,3-亚苯基基团。

[0025] 在另一种实施方式中, 可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物组分可以包含, 例如, 二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基联苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物和其混合物。

[0026] 在本发明的优选实施方式中,用于环氧树脂配制剂的二乙烯基芳烃二氧化物可以是例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO)。最优选,可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物组分包括,例如,如以下结构 V 的化学式所示的二乙烯基苯二氧化物:

[0027]



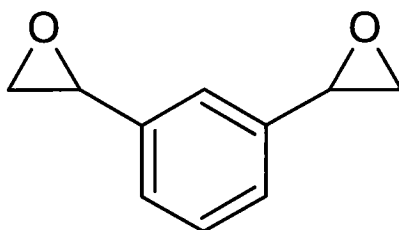
结构 V

[0028] 以上 DVBDO 化合物的化学式可以如下: $C_{10}H_{10}O_2$; DVBDO 的分子量为约 162.2; DVBDO 的元素分析为约: C, 74.06; H, 6.21; 和 O, 19.73, 环氧当量为约 81g/mol。

[0029] 二乙烯基芳烃二氧化物,特别是来源于二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 的那些,是双环氧化合物类,与传统的环氧树脂相比,具有相对低的液体粘度,但更高的刚性和交联密度。

[0030] 下面的结构 VI 图示说明了可用于本发明的 DVBDO 的优选化学结构的一种具体体现:

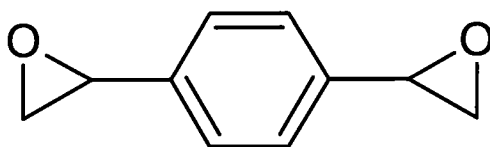
[0031]



结构 VI

[0032] 下面的结构 VII 图示说明了可用于本发明的 DVBDO 的优选化学结构的另一种具体体现:

[0033]



结构 VII

[0034] 当通过本技术领域已知的方法制备 DVBDO 时,有可能获得三种可能的异构体之一:邻位,间位,和对位。相应地,本发明包括通过任何一个以上结构独立地或作为其混合物来说明的 DVBDO。上面的结构 VI 和 VII 分别显示了 DVBDO 的间位 (1,3-DVBDO) 异构体和对位 (1,4-DVBDO) 异构体。邻位异构体是少见的;通常最多产生的 DVBDO 一般在间位异构体

(结构 VI) 比对位异构体 (结构 VII) 约 9 : 1 到约 1 : 9 比率范围内。本发明优选在一种实施方式中包括结构 VI 比结构 VII 的比率在约 6 : 1 到约 1 : 6 的范围内, 在其它的实施方式中结构 VI 比结构 VII 的比率可以在约 4 : 1 到约 1 : 4 或约 2 : 1 到约 1 : 2 的范围内。

[0035] 在本发明的另一种实施方式中, 二乙烯基芳烃二氧化物可以包含一定量 (例如少于约 20 重量百分比) 的取代芳烃。取代芳烃的量 and 结构取决于将二乙烯基芳烃前体制成二乙烯基芳烃二氧化物所用的方法。例如, 通过二乙基苯 (DEB) 脱氢制备的二乙烯基苯可以包含一定量的乙基乙烯基苯 (EVB) 和 DEB。在与过氧化氢反应时, EVB 产生乙基乙烯基苯一氧化物, 而 DEB 保持不变。这些化合物的存在可以将二乙烯基芳烃二氧化物的环氧当量增加到大于纯化合物的环氧当量值。

[0036] 在一种实施方式中, 可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物、例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0), 包含低粘度液体环氧树脂 (LER) 组合物。在制备本发明的环氧树脂组合物的方法中使用的二乙烯基芳烃二氧化物的粘度范围在 25°C 下一般为约 10mPa·s 至约 100mPa·s, 优选约 10mPa·s 至约 50mPa·s, 更优选约 10mPa·s 至约 25mPa·s。

[0037] 可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的另一种有利性质可以是例如刚性。二乙烯基芳烃二氧化物的刚性性质利用在 Prediction of Polymer Properties, Dekker, New York, 1993 中描述的 Bicerano 法, 通过计算出所述二氧化物除侧链以外的旋转自由度数来度量。用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的刚性一般可以在约 6 到约 10, 优选约 6 到约 9, 更优选约 6 到约 8 旋转自由度范围内。

[0038] 用来制备本发明加合物的二乙烯基芳烃二氧化物的浓度范围一般可以从 1 重量百分比 (wt%) 至约 99wt%; 优选, 从约 5wt% 至约 95wt%; 更优选, 从约 10wt% 至约 90wt%, 使得胺 - 氢当量 / 环氧当量的比率大于 5。

[0039] 可用于本发明的聚胺, 组分 (b), 可以是本技术领域已知的任何常规聚胺。为了本发明的目的, “聚胺” 在此包括本技术领域已知的常规聚胺和烷醇胺类。在一种实施方式中, 用于本发明的聚胺可以是本技术领域已知的任何常规胺化合物, 包括美国专利 No. 2, 912, 389 中描述的胺化合物, 所述美国专利在此引为参考。举例来说, 脂族胺例如二亚乙基三胺、环脂族胺例如异佛尔酮二胺、烷醇胺例如二乙醇胺、芳烷基胺例如二甲苯二胺、芳胺例如甲苯二胺、和其混合物可以用于本发明。

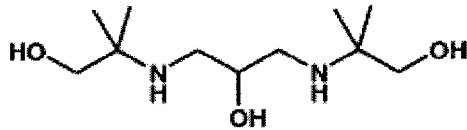
[0040] 例如, 可用于实践本发明组合物的聚胺可以是美国专利 No. 2, 901, 461 中描述的羟烷基亚烷基聚胺, 所述美国专利在此引为参考; 包括例如 N- 羟乙基二胺; N- 羟乙基戊二胺; N- 羟丙基四亚甲基二胺; N- 羟乙基二亚乙基三胺; N, N- 二羟乙基二亚乙基三胺; N, N'' - 二羟乙基二亚乙基三胺; N- 羟丙基二亚乙基三胺; N, N- 二羟丙基二亚乙基三胺; N, N'' - 二羟丙基二亚乙基三胺; N- 羟乙基丙二胺; N- 羟丙基丙二胺; N- 羟乙基二亚丙基三胺; N- 二羟乙基二亚丙基三胺; N, N' - 二羟乙基二亚丙基三胺; 三-羟乙基三亚乙基四胺; 和其混合物。

[0041] 在一种实施方式中, 用来与本发明的二乙烯基芳烃二氧化物反应以提供胺和羟基官能加合物的聚胺, 即本发明组分 (b) 可以包括例如烷醇胺, 如乙醇胺、二乙醇胺、三 (羟甲基) 甲胺; 4-(2-羟乙基)-哌嗪; 2-氨基丁醇; 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇类; 和其组合。可用于本发明的其他烷醇胺是美国专利公布 No. 2004/0147690A1 中描述的那些, 所述

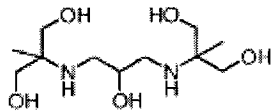
美国专利公布在此引为参考。

[0042] 作为另一种实施方式,可以使用如下化学结构所示的烷醇胺:

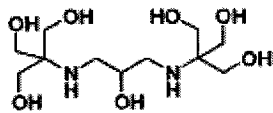
[0043]



(1) AMP 二聚体



(2) AMPD 二聚体



(3) TA 二聚体

[0044] 可以用于本发明组合物的一些任选组分的例子包括反应催化剂例如其他胺,其他环氧树脂,酚类例如双酚 A 和溶剂;和其混合物。

[0045] 如下实现本发明聚胺加合物的制备:向反应器添加:二乙烯基芳烃二氧化物、聚胺和任选的溶剂;和然后让所述组分在反应条件下反应,以产生聚胺加合物。加热所述组分直至达到想要的反应程度。得到的产物在分离之前或期间冷却,并立即可用于热固性材料配制剂中。

[0046] 形成所述加合物的反应条件包括在通常从约 0°C 至约 200°C;优选从约 20°C 至约 180°C;和更优选从约 40°C 至约 160°C 的温度范围下进行反应。反应压力可以从约 0.1bar 至约 10bar;优选从约 0.2bar 至约 5bar;和更优选从约 0.5bar 至约 2bar。

[0047] 本发明的反应方法可以是分批或连续的。方法中使用的反应器可以是本领域技术人员公知的任何反应器和辅助设备。

[0048] 二乙烯基芳烃二氧化物与聚胺的新的加合物与现有技术的加合物相比,是粘度较低的胺官能组合物,而衍生的热固性材料具有高耐热性。

[0049] 通过本发明方法的过程制备的加合物在 25°C 下其粘度范围通常从约 0.1Pa-s 至约 900Pa-s;优选从约 1Pa-s 至约 500Pa-s;和更优选从约 2Pa-s 至约 100Pa-s。

[0050] 通过本发明方法的过程制备的加合物的胺当量重量(AEW)范围通常从约 16 至约 46;优选从约 18 至约 45;和更优选从约 20 至约 45。

[0051] 本发明的加合物可用作,例如,可固化的或可热固的配制剂或组合物中的固化剂(硬化剂或交联剂)组分。例如,本发明的加合物可用作环氧树脂热固性配制剂中的硬化剂组分。本发明的胺与羟基官能加合物可以用作,例如,环氧树脂的固化剂。本发明的胺与羟基官能加合物可以用作催化剂来催化环氧树脂与酸酐的固化配制剂。本发明的胺与羟基官能加合物可以用作多元醇与异氰酸酯配制剂的催化剂。本发明的胺与羟基官能加合物还可以用作环氧固化催化剂。

[0052] 因此,为了说明本发明的实施方式,依照本发明可以制备两种类型的胺官能加合物:

[0053] 1. 低粘度树脂,以使所述树脂在室温下保持液态。例如,所述低粘度树脂可以被加到酚醛硬化剂中作为增粘剂。

[0054] 2. 固体胺官能树脂,其中更多的环氧 DVBD0 用来促进其他胺达到更高的 AEW,以致树脂在室温下保持固态。例如,所述固体胺官能树脂可以用作非烧结性硬化剂,用于粉末涂料应用。

[0055] 在本发明的另一个大方面,可以制备可固化环氧树脂组合物,所述组合物包含下列物质的混合物:(i) 上述加合物;(ii) 至少一种环氧树脂;(iii) 任选的固化剂;以及(iv) 任选的固化催化剂。

[0056] 所述可固化环氧树脂组合物的第一组分 (i) 包含如上所述的聚胺加合物。

[0057] 第一组分 (i) 可以任选包含其他的胺、聚胺或加合胺。这些任选的化合物的例子在上面列出。任选的胺可以存在的浓度范围从约 1wt. % 至约 99wt. %, 优选从约 5wt. % 至约 95wt. %, 最优选从约 10wt. % 至约 90wt. %。

[0058] 用于本发明的可固化混合物的组分 (i) 聚胺加合物的浓度范围通常以胺当量与环氧当量的比率 r_a 的值从约 0.01 至约 1; 优选从约 0.05 至约 1 和更优选从约 0.10 至约 1。 r_a 的值小于 0.01, 所述聚胺加合物浓度在配制剂中无意义, 而值大于 1 可以使用, 但是固化后在固化组合物中留下未反应的加合物。

[0059] 在制备本发明的环氧树脂组合物混合物中,除了上面描述的加合物之外,所述混合物还可以包含至少一种环氧树脂,组分 (ii)。环氧树脂是含有至少一个邻位环氧基的那些化合物。环氧树脂可以是饱和的或不饱和的脂族、环脂族、芳香族或者杂环,并可以被取代。所述环氧树脂也可以是单体或者聚合的。可用于本发明中的环氧树脂可以选自本技术领域的任何已知环氧树脂。用于本发明的环氧树脂的详细列举见于 Lee, H. 和 Neville, K., " Handbook of Epoxy Resins, " McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 257-307 页; 在此引为参考。

[0060] 在此公开的实施方式中用作本发明的组分 (ii) 的环氧树脂可以变化,包括常规和可商购的环氧树脂,它们可以单独使用或者以两种或更多的组合使用。在选择用于在此公开的组合物中的环氧树脂中,不应该只考虑最终产品的性质,而且还要考虑粘度和可能影响所述树脂组合物加工的其他性质。

[0061] 技术人员已知的特别适合的环氧树脂是基于多官能醇、酚、环脂族羧酸、芳香胺或氨基酚与表氯醇的反应产物。一些非限制性实施方式包括,例如,双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对位氨基酚的三缩水甘油醚。技术人员已知的其他适合的环氧树脂包括表氯醇分别与邻甲酚和苯酚酚醛清漆的反应产物。也可能使用两种或以上环氧树脂的混合物。

[0062] 可在本发明中用于制备所述环氧树脂组合物的环氧树脂,组分 (ii),可以选自可商购的产品。例如,可以使用可得自 Dow Chemical Company 的 D. E. R. 331、D. E. R. 332、D. E. R. 334、D. E. R. 580、D. E. N. 431、D. E. N. 438、D. E. R. 736、或 D. E. R. 732。作为本发明的示例说明,环氧树脂组分 (a) 可以是液体环氧树脂, D. E. R. ® 383 (DGEbPA), 其具有 175-185 的环氧当量、粘度为 9.5Pa·s 和密度为 1.16gms/cc。可以用于所述环氧树脂组分的其他商

业环氧树脂可以是 D. E. R. 330、D. E. R. 354 或 D. E. R. 332。

[0063] 可用于本发明中的其他适合的任选环氧树脂公开在, 例如, 美国专利 Nos. 3, 018, 262、7, 163, 973、6, 887, 574、6, 632, 893、6, 242, 083、7, 037, 958、6, 572, 971、6, 153, 719、和 5, 405, 688 ;PCT 公布 WO2006/052727 ;美国专利申请公布 Nos. 20060293172、20050171237、2007/0221890A1 ;各在此引入作为参考。

[0064] 在优选实施方式中, 可用于本发明组合物的环氧树脂包括任何芳香族或脂族缩水甘油醚或缩水甘油胺或环脂族环氧树脂。在另一种优选实施方式中, 可用于本发明组合物的环氧树脂包含二乙烯基芳烃二氧化物。优选二乙烯基苯二氧化物。

[0065] 通常, 用于本发明的环氧树脂的选择取决于应用。然而, 双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA) 和其衍生物是特别优选的。其他环氧树脂可以选自但不限于: 双酚 F 环氧树脂、酚醛环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、脂环族环氧树脂、线性脂族环氧树脂、四溴双酚 A 环氧树脂, 和其组合。

[0066] 组分 (ii) 环氧树脂可以存在于可固化的混合物组合物中, 其浓度范围以环氧当量与胺当量的比率 r_e 的值通常从约 10 至约 1 ; 优选从约 5 至约 1 和更优选从约 2 至约 1。 r_e 的值大于 10, 所述聚胺加合物浓度在配制剂中无意义, 而值小于 1 可以使用, 但是固化后在固化组合物中留下未反应的加合物。

[0067] 各种添加剂可以任选被添加到本发明的组合物中, 包括例如固化剂、催化剂、溶剂、其他树脂、稳定剂、填充剂、增塑剂、催化剂失活剂和其混合物。

[0068] 例如, 在一种实施方式中, 包含反应性可热固环氧树脂组合物可固化组合物包含以下物质的反应混合物: (i) 如上所述的二乙烯基芳烃二氧化物与聚胺的加合物, (ii) 至少一种环氧树脂, (iii) 任选, 至少一种共固化剂, 和 (iv) 任选, 至少一种催化剂。

[0069] 可用于本发明的可固化环氧树脂组合物任选的共固化剂, 组分 (iii), 可以包括本技术领域已知用于环氧树脂固化的任何常规固化剂。可用于可热固组合物中的共固化剂 (也称为共硬化剂或共交联剂), 可以选自例如本技术领域熟知的那些固化剂, 包括但不限于酸酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇、或其混合物。

[0070] 可用于本发明的任选的共固化剂的例子可以包括已知可用于固化环氧树脂型组合物任何固化性材料。这样的材料包括, 例如, 聚胺、聚酰胺、聚氨基酰胺、双氰胺、多酚、高分子硫醇、多元羧酸和酸酐、多元醇、叔胺、季铵卤化物、和其任何组合等。固化剂的其他具体例子包括苯酚酚醛清漆、双酚 A 酚醛清漆、二环戊二烯的苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、二苯砜、苯乙烯 - 马来酸酐 (SMA) 共聚物 ; 和其任何组合。通常不推荐对组合物中存在的水 / 乙醇敏感的共固化剂 (例如酸酐)。在常规的环氧树脂固化剂当中, 优选的是胺和含有氨基或酰胺基的树脂和酸酐。

[0071] 双氰胺 (“dicy”) 可以是可用于本发明的共固化剂的一种优选实施方式。因为 Dicy 需要相对高的温度来激活它的固化性质, 所以 Dicy 具有提供延迟固化的优点 ; 因此, Dicy 可以添加于环氧树脂中并在室温下 (约 25°C) 储存。

[0072] 用于环氧树脂组合物中的共固化剂的量的范围通常为用于配制剂中的总固化剂的从 0 至约 99, 优选从约 1 至约 90, 更优选从约 5 至约 95eq. %。使用更高 eq. % 的共固化剂仅使得配制剂中聚胺加合物的量不明显。

[0073] 在制备本发明的可固化组合物中, 还可以任选使用至少一种催化剂。用于本发明

的催化剂可以适合于至少一种环氧树脂的聚合,包括均聚。可选地,用于本发明的催化剂可以适合于至少一种环氧树脂与如果使用的话,至少一种固化剂之间的反应。

[0074] 可用于本发明的任选的催化剂,组分(iv),可以包括本技术领域公知的催化剂,例如含有胺、膦、杂环氮、铵、磷、铈部分和其任何组合的催化剂化合物。本发明催化剂的一些非限制性例子可以包括,例如,乙基三苯基磷、苄基三甲基氯化铵;美国专利 No. 4, 925, 901 中描述的杂环含氮催化剂,所述专利在此引为参考;咪唑;三乙胺;和其任何组合。

[0075] 可用于本发明的催化剂的选择不受限制,可以使用常用于环氧树脂体系的催化剂。此外,催化剂的添加是任选的,并取决于所制备的体系。当使用催化剂时,催化剂的优选例子包括叔胺、咪唑、有机膦和酸式盐。

[0076] 最优选的催化剂包括叔胺,例如三乙胺、三丙胺、三丁胺、2-甲基咪唑、苄基二甲胺、其混合物等。

[0077] 用于本发明的任选催化剂的浓度范围通常可以从 0wt% 至约 25wt%, 优选从约 0.01wt% 至约 20wt%, 更优选从约 0.01wt% 至约 15wt%, 最优选从约 0.01wt% 至约 10wt%。使用更高浓度的任选催化剂可以对固化组合物的性质产生不利影响。

[0078] 在本发明的另一种实施方式中,本技术领域公知的一种或多种任选的有机溶剂可以用于可固化环氧树脂组合物中。例如,芳香烃例如二甲苯、酮例如甲醚酮、和醇例如 1-甲氧基-2-丙醇及其混合物,可以用于本发明。

[0079] 用于本发明的任选溶剂的浓度范围通常可以从 0wt% 至约 90wt, 优选从约 0.01wt% 至约 80wt, 更优选从约 1wt% 至约 70wt%, 最优选从约 5wt% 至约 50wt%。

[0080] 本发明的可固化或可热固的组合物可以任选包含一种或多种对它们的预定用途有用的其他添加剂。例如,可用于本发明组合物的任选的添加剂可以包括,但不限于,稳定剂、表面活性剂、流动改性剂、颜料或染料、消光剂、脱气剂、阻燃剂(例如无机阻燃剂,卤化阻燃剂和非卤化阻燃剂诸如含磷材料)、增韧剂、固化引发剂、固化抑制剂、润湿剂、色料或颜料、热塑性塑料、加工助剂、紫外阻断化合物、荧光化合物、紫外稳定剂、惰性填料、纤维增强料、抗氧化剂、冲击改性剂包括热塑性塑料颗粒,和其混合物。以上列举旨在示例性而非限制性。用于本发明的配制剂的优选添加剂可以由技术人员优化。

[0081] 以组合物的总重量为基准,所述添加的添加剂的浓度通常在约 0wt% 至约 90wt% 之间;优选约 0.01wt% 至约 80wt% 之间;更优选约 1wt% 至约 70wt% 之间;和最优选约 1wt% 至约 50wt% 之间。在浓度超过这些范围时,可固化组合物的性质受到不利影响。

[0082] 如下实现本发明的环氧树脂组合物的制备:在容器中混合以下组分:加合物、环氧树脂、任选的共固化剂、任选的催化剂和任选的惰性有机溶剂;然后使所述组分配制成环氧树脂组合物。混合物的次序并不关键,即本发明的配制剂或组合物的组分可以用任何次序混合,来提供本发明的可热固组合物。任何上面提到的任选的各种配制剂添加剂,例如填充剂,也可以在混合期间或在混合之前添加于组合物,以形成该组合物。

[0083] 所述环氧树脂组合物的所有组分通常在一定温度下混合和分散,在所述温度下能够根据所需应用制备具有低粘度的有效环氧树脂组合物。所有组分混合期间的温度通常可以从约 0°C 至约 100°C, 并优选从约 0°C 至约 50°C。温度低于上述范围时,配制剂的粘度变得过高,而在温度超过所述范围时,配制剂会过早反应。

[0084] 从如上所述的二乙烯基芳烃二氧化物制备的本发明环氧树脂组合物,与本技术领域已知的组合物相比,在相同分子量下具有改进的耐热性或在相同的耐热性下粘度更低。

[0085] 本发明的可固化的配制剂或组合物能够在常规加工条件下被固化,形成热固性材料。由此产生的热固性材料表现出优良的热-机械性能,例如良好的韧性和机械强度,同时保持高的热稳定性。

[0086] 可以通过重力浇注,真空浇铸,自动压力胶凝 (APG),真空压力胶凝 (VPG),灌注,长丝缠绕,铺叠注射,转移模塑,预浸渍,浸渍,涂层,喷洒,刷涂等,实施产生本发明的热固性产物的方法。

[0087] 固化反应条件包括,例如,在通常从约 0°C 至约 300°C;优选从约 0°C 至约 250°C;和更优选从约 0°C 至约 200°C 的温度范围下,进行反应。温度低于上述范围时,组合物的固化速率通常太慢,而在温度超过这些范围时,配制剂会过早反应。

[0088] 本发明的固化方法可以是分批或连续的过程。方法中使用的反应器可以是本领域技术人员公知的任何反应器和辅助设备。

[0089] 通过固化本发明的环氧树脂组合物制备的固化或热固性产物有利地展现出热-机械性能(例如转变温度、模量和韧性)的平衡改善。所述固化产物可以是视觉上透明的或乳白色的。

[0090] 本发明涉及在涂层、薄膜、粘合剂、封装、浇铸、复合材料、层压材料、电子器件、电层压材料、绝缘材料、土木工程和建筑等领域中用于环氧树脂固化的胺和羟基官能加合物的制备。本发明的胺与羟基官能加合物可以在低温下用环氧树脂固化,所述固化具有增加的反应性和更好的表面粘附性。通过用有或者没有组合其他胺的环氧树脂来固化本发明的胺和羟基官能加合物的胺基,本发明的组合物可以用于上述领域。

[0091] 作为本发明的示例说明,一般说来,所述环氧树脂组合物可用于铸造、灌封、封装、模铸和压型。本发明特别适合于所有类型的电熔铸、灌封和封装应用;模铸和塑性压型;和制造环氧树脂型复合材料部件,特别是生产通过铸造、灌封和封装产生的环氧树脂型大部件。由此产生的复合材料可用于一些应用,例如电熔铸应用或电子封装、浇铸、模铸、灌封、封装、注射、树脂转移模塑、复合材料、涂层等。

实施例

[0092] 以下实施例和比较例进一步详细说明本发明,但是不应被解释成限制其范围。

[0093] 以下实施例使用了各种术语和名称,其中"EEW"表示环氧当量;"AEW"表示胺当量重量;"DVBDO"表示二乙烯基苯二氧化物;D. E. H. 20 环氧硬化剂是一种可从 Dow Chemical Company 商购的技术级二亚乙基三胺;D. E. H. 52 环氧硬化剂是一种可从 Dow Chemical Company 商购的加合胺;和"BADGE"表示双酚 A 二缩水甘油醚。

[0094] 实施例中使用了各种标准分析设备和方法,例如,粘度通过 ARESRheomechanical 分析器测量。

[0095] 实施例 1-4 和比较例 A-B

[0096] 让 DVBDO 和 D. E. H. 20 级二亚乙基三胺按照表 1 指示的比例在 90°C 反应 1 小时以实现环氧基的完全转化。表 I 显示了胺/环氧化物摩尔比和当量比以及加合物 AEW 值和粘度。

[0097] 表 I- 加合物流变特性

实施例	$m^{(1)}$	$e^{(2)}$	AEW ⁽³⁾	$\eta^{(4)}$ (Pa-s)
比较例A [DEH 20 + DVBDO]	2.0	5.0	47	925.91
实施例 1 [DEH 20 + DVBDO]	2.4	6.0	41	65.70
实施例2 [DEH 20 + DVBDO]	2.6	6.5	40	26.69
实施例3 [DEH 20 + DVBDO]	2.8	7.0	38	13.85
实施例4 [DEH 20 + DVBDO]	3.0	7.5	37	7.55
比较例 B [DEH-52]	4.0	10.0	45	6.25

[0099] 表 1 注释：

[0100] ⁽¹⁾ m = DEH 20 的摩尔数 / DVBDO 的摩尔数；[0101] ⁽²⁾ e = 胺氢当量 / 环氧当量；[0102] ⁽³⁾ AEW = 胺氢当量重量（计算值）；[0103] ⁽⁴⁾ 25°C 下的粘度，频率 = 10 s⁻¹。[0104] 比较例 C[0105] DEH 52, 粘度约 6.25 Pa-s, 用化学计量的 BADGE 固化, 产生 T_g 约 45°C 的热固性材料。[0106] 比较例 D[0107] 如 WO 2002022709 所述的 1 当量丁二醇二缩水甘油醚与 3 当量 DETA 的加合物粘度为 0.82 Pa-s, 将其用化学计量的 BADGE 固化, 产生 T_g 约 91°C 的热固性材料。[0108] 实施例 5-8 和比较例 E[0109] 表 I 中显示的实施例用化学计量的 BADGE 固化, 产生具有所指出的 T_g 的热固性材料。

[0110] 表 II- 加合物热固性材料

[0111]

实施例	加合物	T_g (°C)
比较例 E	比较例 A [DEH 20+DVBDO]	151
5	实施例 1 [DEH 20+DVBDO]	150
6	实施例 2 [DEH 20+DVBDO]	149
7	实施例 3 [DEH 20+DVBDO]	149
8	实施例 4 [DEH 20+DVBDO]	149

[0112] 本发明的加合物比现有技术的二乙烯基芳烃二氧化物加合物的粘度低, 但没有明

显降低所衍生的热固性材料的 T_g 。