



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102153717 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110002568.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.01.07

C08G 8/20(2006.01)

C08G 59/62(2006.01)

(71) 申请人 长兴化学工业(中国)有限公司

地址 215314 江苏省苏州市昆山市周市镇青
阳北路 566 号

申请人 华东理工大学

(72) 发明人 李欣欣 仇伟 李晓艳 钱军

潘金城 马俊雄 张书华

(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理

有限公司 31242

代理人 罗大忱

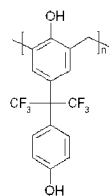
权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

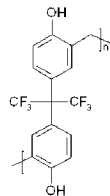
含氟线型酚醛树脂及其制备方法和其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含氟线型酚醛树脂及其制备方法和作为固化剂的应用,含氟线型酚醛树脂的方法,包括如下步骤:以有机酸为催化剂,将六氟双酚 A 与固态多聚甲醛反应,得到含氟线型酚醛树脂,此含氟酚醛可以作为固化剂与环氧树脂固化。本发明在固化剂中引入较高含量的氟元素,对环氧树脂固化物的综合性能有较大的提升。本发明在采用酸催化法,并采用多聚甲醛为原料分批次投料的方法控制生产工艺。生产过程中,无三害排放。其中的反应溶剂可以得到回收再利用,是一种环境友好型生产工艺。含氟线型酚醛树脂的结构如式(1)或(2)所示:

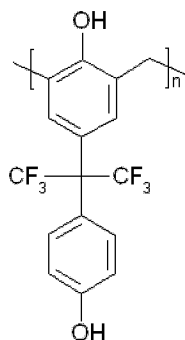


(1)

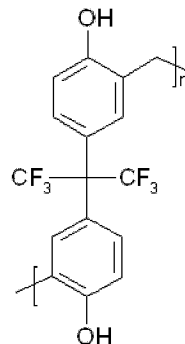


(2)

1. 一种含氟线型酚醛树脂其特征在于,具有式(1)或式(2)的结构:



(1)



(2)

其中 n 为 2 至 10 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的含氟线型酚醛树脂,其特征在于,所述的含氟线型酚醛树脂的平均分子量为 700 ~ 3500。

3. 如权利要求 1 所述的含氟线型酚醛树脂,其特征在于,所述的含氟线型酚醛树脂的软化点为 45°C ~ 120°C。

4. 如权利要求 1 所述的含氟线型酚醛树脂,其特征在于,所述的含氟线型酚醛树脂的羟基当量为 130 ~ 190g/mol。

5. 一种含氟线型酚醛树脂的制备方法,包括如下步骤:将六氟双酚 A、酸性催化剂加入有机溶剂中,温度控制在 75 ~ 85°C 下分批次加入固体多聚甲醛,加料时间控制在 0.5 ~ 1 小时,然后将反应温度提高到 85°C ~ 95°C,反应约 5 ~ 8 小时,除去溶剂及未反应的原料,得到式(1)或式(2)的含氟线型酚醛树脂。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,其所述多聚甲醛与六氟双酚 A 的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1 : 1.1。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,其所述酸性催化剂的用量为六氟双酚 A 的 0.5 ~ 3 重量%。

8. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,其所述有机溶剂的用量为六氟双酚 A 的 80 ~ 110 重量%。

9. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,其所述酸性催化剂是有机酸或路易斯酸。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,其所述有机酸选自乙酸、草酸、水杨酸、苯甲酸及其混合。

11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,其所述路易斯酸选自三氟化硼、三氯化铝及其混合。

12. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,其所述有机溶剂是低级醇或芳烃。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,其所述低级醇选自乙醇、异丙醇、正丁醇及其混合。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,其所述芳烃选自苯、甲苯、二甲苯及其混合。

15. 一种热固性树脂粗合物,其包含环氧树脂和固化剂,其特征在于,所述固化剂为如权利要求 1 所述的含氟线型酚醛树脂。

含氟线型酚醛树脂及其制备方法和其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低分子量含氟酚醛树脂及其制备方法,以及以该含氟酚醛树脂为固化剂,固化含氟环氧树脂的固化方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂作为三大通用型热固性树脂之一,一直以来受到人们的持续重视,并在各个领域得到广泛应用。环氧树脂中含有独特的环氧基、羟基、醚键等活性基团和极性基团,因而具有许多优异的性能,广泛地用作半导体封装材料、涂料、粘合剂、模塑材料、纤维增强复合材料的基体树脂等,是目前应用最多的高性能复合材料基体树脂。

[0003] 随着科学技术的发展,新的应用领域不断得到开发,为满足材料对新的使用环境的特殊要求,人们开始开发包括含氟环氧树脂在内的特种环氧树脂。

[0004] EP Patent 0293889 公开了一系列六氟异丙基含氟环氧树脂的制备方法;CN 101613461A 公开了一种用相转移法催化剂法制备含氟环氧树脂的方法;CN 1626563A 公开了一种含氟环氧树脂及衍生物的制备方法,该法将取代三氟甲基苯乙酮与苯酚缩合生成取代二酚,再与环氧氯丙烷反应得到含氟环氧树脂;亦有人将含氟醇类和表卤代醇进行开环醚化反应,得到了一种含氟环氧树脂活性稀释剂(CN 101353331A)。

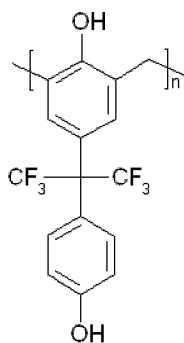
[0005] 酚醛树脂作为环氧树脂固化剂,原料易得价格低廉,固化产物具有优良的耐热、耐水性和较高的机械强度,应用较为广泛。而将氟元素引入酚醛树脂中,可以发挥氟本身的疏水疏油、耐腐蚀、耐热等,是为一种改性酚醛树脂的新方法。CN 1962713 公开了一种含氟酚醛树脂衍生物及其组合物与制备方法,该法在酚醛环氧树脂中引入含氟基团,与固化剂、填料等组分热固化形成的树脂具有本征型阻燃性能;CN 1962752A 公开了一种环氧塑封料的制备方法,改环氧塑封料中所采用的固化剂亦是具有阻燃性能的含氟酚醛树脂。在这些专利中,引入的氟元素的含量均不高,导致氟元素对环氧树脂的综合性能的提高不够明显。

发明内容

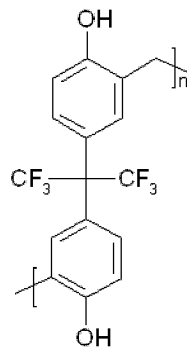
[0006] 本发明的目的是提供一种含氟线型酚醛树脂及其制备方法和作为固化剂的应用,以克服现有技术存在的上述缺陷。

[0007] 本发明所述的含氟线型酚醛树脂具有式(1)或式(2)的结构:

[0008]



(1)



(2)

[0009] 其中 n 为 2 至 10 的整数。

[0010] 本发明所述的含氟线型酚醛树脂,其平均分子量为 700 ~ 3500。

[0011] 树脂的软化点为 45 ~ 120°C,羟基当量 130 ~ 190g/mol

[0012] 本发明所述的含氟线型酚醛树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] 将六氟双酚 A 在有机溶剂中,在有机酸催化下,与固态多聚甲醛反应,得到含氟线型酚醛树脂;

[0014] 所述将六氟双酚 A 的化学名称为:

[0015] (2,2-bis(4-hydroxy-phenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane);

[0016] 优选的包括如下步骤:

[0017] 将六氟双酚 A、酸性催化剂溶解于有机溶剂中,在 70 ~ 85°C 下分批次加入固体多聚甲醛或甲醛溶液,每次加入量不超过多聚甲醛总重量的 10%,加料时间控制在 0.5 ~ 1 小时,然后将温度提高到 85°C ~ 95°C,反应约 5 ~ 8 小时,然后将温度提高至 150°C ~ 200°C,减压蒸馏除去溶剂,及未反应的原料,冷却得到含氟线型酚醛树脂,其化学结构式如式 (1) 或式 (2)。

[0018] 在实施本发明的过程中,通过控制六氟双酚 A 和甲醛的摩尔比,可以控制所合成含氟酚醛树脂的分子量。醛酚比应在 1 : 0.5 ~ 1 : 1.1 之间。醛酚比过高易导致分子量过低,固化产物性能差;醛酚比过低,易导致游离酚过多。

[0019] 酸性催化剂的用量,为六氟双酚 A 的 0.5 ~ 3 重量%,优选为 1 ~ 2 重量%,酸过多易导致反应剧烈,分子量分布较宽,酸过少则反应缓慢甚至不反应;

[0020] 所述酸性催化剂选自有机酸或路易斯酸,优选的,有机酸如乙酸、草酸、水杨酸或苯甲酸中的一种以上或多种,路易斯酸如三氟化硼或三氯化铝中的一种或多种;

[0021] 溶剂的用量,为六氟双酚 A 的 80 ~ 110 重量%,优选为 90 ~ 100 重量%;溶剂过少则六氟双酚 A 溶解不充分,溶剂过多则反应缓慢且游离酚含量偏高。反应温度应控制在 85°C ~ 100°C 之内,优选为 90°C ~ 95°C,温度过高则反应剧烈,易产生支化交联,温度过低则反应缓慢。

[0022] 有机溶剂选自低级醇或芳烃,低级醇如乙醇、异丙醇或正丁醇中的一种或多种,芳烃如苯、甲苯或二甲苯等中的一种或多种;

[0023] 上述获得的含氟线型酚醛树脂,可以作为固化剂,在固化促进剂存在下,与环氧树脂通过高温固化,得到一种热固性树脂。

[0024] 固化方法,包括如下步骤:

[0025] 将式 (1) 或式 (2) 所示的含氟线型酚醛树脂和含氟环氧树脂, 分别加热至液态后混合, 搅拌分散, 加入固化促进剂, 130 ~ 150℃ 固化 1 ~ 3 小时, 得到热固性树脂。

[0026] 所述含氟环氧树脂为六氟双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量为 200 ~ 400 ;

[0027] 含氟线型酚醛树脂与含氟环氧树脂的重量比为 1 : 1.2 ~ 1 : 2.0, 含氟线型酚醛树脂过多则固化产物性脆, 韧性差, 含氟线型酚醛树脂过少则固化不充分, 综合性能差 ;

[0028] 固化促进剂的用量为含氟环氧树脂重量的 1% ~ 2% ;

[0029] 所述固化促进剂选自苄基二甲胺或三-(二甲胺基甲基)苯酚。

[0030] 所获得的含氟环氧树脂的热固性树脂, 具有耐热性高、耐腐蚀性能突出以及力学性能优异等优点, 可以用于防腐蚀涂料、高强度结构材料、疏水材料、耐高温胶黏剂等特殊的应用领域。

[0031] 本发明具有以下明显的优点 :

[0032] (1) 本发明合成了含氟线型酚醛树脂, 可以作为环氧树脂的固化剂, 通过在固化剂中引入较高含量的氟元素, 可以充分发挥含氟树脂的性能优势, 对含氟环氧树脂的综合性能有较大的提升 ;

[0033] (2) 本发明在合成含氟线型酚醛树脂的工艺中, 采用酸催化法, 并采用多聚甲醛为原料分批次投料的方法, 从而得到的酚醛树脂的游离酚残留量较低。

[0034] (3) 本发明的生产工艺中, 无三害排放, 其中溶剂可以得到回收再利用, 是一种环境友好型生产工艺。

具体实施方式

[0035] 实施例 1

[0036] 在 500ml 带有温度计、搅拌器以及回流冷凝管的反应釜中加入 350ml 正丁醇和 336g 六氟双酚 A, 在 60℃ 搅拌使六氟双酚 A 充分溶解。然后加入 5g 草酸, 并将温度升至 80℃。分批次加入多聚甲醛共 60g, 第一次投料约 10g, 以后每次投料约 8g。将投料时间控制在 45 分钟之内。投料完毕, 将温度升至 95℃, 剧烈搅拌反应约 5 小时。将温度升至 160℃, 在 -0.8MPa 的真空度下减压蒸馏, 溶剂通过冷凝管冷凝回收, 最后得到黑色粘稠状产物, 即含氟线型酚醛树脂 345g。

[0037] 所得含氟酚醛树脂的性能为 : 软化点 50℃ (测试标准 :GB/T1633-2000), 羟基当量 137g/mol (测试方法 :乙酰氯法滴定羟值), 平均分子量 880 (测试方法 :凝胶渗透色谱法)。

[0038] 实施例 2

[0039] 在 500ml 带有温度计、搅拌器以及回流冷凝管的反应釜中加入 300ml 甲苯和 50ml 丁酮, 同时加入 380g 六氟双酚 A 和 7.6g 苯甲酸, 于 50℃ 搅拌使充分溶解后升温至 75℃。再将 50g 多聚甲醛以 1 : 6 的比例溶解于甲醇中, 以每秒 1 滴的滴速加入六氟双酚 A 溶液中。当所有的多聚甲醛溶液滴完后, 将反应温度升至 95℃, 剧烈搅拌反应约 7 小时。最后在 180℃ 下减压蒸馏, 蒸馏出溶剂和未反应物, 得到含氟线型酚醛树脂约 403g。

[0040] 该含氟酚醛树脂的性能为 : 软化点 60℃ (测试标准 :GB/T 1633-2000), 羟基当量 145g/mol (测试方法 :乙酰氯法滴定羟值), 其平均分子量约 1100。

[0041] 实施例 3

[0042] 在 500ml 带有温度计、搅拌器以及回流冷凝管的反应釜中加入 400ml 苯, 同时加入

500g 六氟双酚 A 和 4g 水杨酸,于 60℃ 搅拌使充分溶解后升温至 75℃。再将 49g 多聚甲醛分三次加入六氟双酚 A 溶液中。投料完毕,将反应温度升至 95℃,剧烈搅拌反应约 7 小时。最后在 200℃ 下减压蒸馏,蒸馏出溶剂和未反应物,得到含氟线型酚醛树脂约 460g。

[0043] 该含氟酚醛树脂的性能为:软化点 90℃ (测试标准:GB/T 1633-2000),羟基当量 182g/mol (测试方法:乙酰氯法滴定羟值),通过 GPC 测定其平均分子量 3100。

[0044] 实施例 4

[0045] 将实例 1 所获得的酚醛树脂与含氟环氧树脂(环氧当量为 300)一同放入 70℃ 烘箱熔融,取含氟环氧树脂 112g,酚醛树脂 63g,并加入三-(二甲胺基甲基)苯酚(上海富蔗化工有限公司)约 2g,消泡剂 BG620(广州市精鑫化工有限公司)0.7g,趁热充分搅拌并于真空烘箱中消泡。然后置于 150℃ 烘箱中烘烤 40 分钟,即得热固性树脂。

[0046] 热固性树脂的指标为:外观棕黄色坚硬固体, T_g 123℃,交联率 88%,24 小时吸水率 0.18%。

[0047] 实施例 5

[0048] 取环氧当量为 380 的含氟环氧树脂约 900g,事先于 70℃ 下熔融。将实例 2 所获得的线型酚醛树脂 400g 趁热倒入环氧树脂中,充分搅拌混匀。加入 DMP-30 约 10g,消泡剂 2g,于真空烘箱中消泡,然后置于 150℃ 烘箱中烘烤 60 分钟,即得热固性树脂。热固性树脂的指标为:外观土黄色坚硬固体, T_g 115℃,交联率 82%,24 小时吸水率 0.21%。