



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221448 B

(45) 授权公告日 2016.06.15

(21) 申请号 201080070276.7

WO 2010077485 A1, 2010.07.08,

(22) 申请日 2010.11.22

JP 2001329045 A, 2001.11.27,

JP 2005206690 A, 2005.08.04,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

EP 0878472 A1, 1998.11.18,

2013.05.21

审查员 郭杰

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/057613 2010.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2012/071028 EN 2012.05.31

(73) 专利权人 蓝立方知识产权有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·L·波蒂塞克 M·B·威尔森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

C08G 59/18(2006.01)

C08G 59/50(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2009099312 A1, 2009.04.16,

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

包含 DVBD0 的加合物作为增韧剂的环氧树脂

(57) 摘要

(a) 至少一种二乙烯基芳烃二氧化物, 和 (b) 至少一种端基官能化的聚合物的加合物。例如, 所述加合物可以有利地作为增韧剂用于增韧热固性树脂如环氧树脂。

1. 一种加合物,其包含(a)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物,和(b)至少一种端基官能化的聚合物的反应产物,其中所述至少一种端基官能化的聚合物包括羧基封端的聚丁二烯、羧基封端的聚硅氧烷、羧基封端的聚乙烯、羧基封端的聚丙烯酸酯、羧基封端的聚(苯乙烯-丁二烯)、或其混合物。

2. 权利要求1的加合物,其中所述至少一种二乙烯基芳烃二氧化物包含二乙烯基苯二氧化物。

3. 权利要求1的加合物,其中所述加合物具有通过差示扫描量热术测量的低于0°C的玻璃化转变温度。

4. 用于制备加合物的方法,其包括使(a)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物,与(b)至少一种端基官能化的聚合物进行反应;其中所述至少一种端基官能化的聚合物包括羧基封端的聚丁二烯、羧基封端的聚硅氧烷、羧基封端的聚乙烯、羧基封端的聚丙烯酸酯、羧基封端的聚(苯乙烯-丁二烯)、或其混合物。

5. 一种组合物,其包含(a)至少一种加合物,和(b)至少一种热固性树脂;其中所述加合物包括羧基封端的(丁二烯丙烯腈共聚物)-二乙烯基芳烃二氧化物加合物、胺封端的(丁二烯丙烯腈共聚物)-二乙烯基芳烃二氧化物加合物、羧基封端的聚丁二烯、羧基封端的聚硅氧烷、羧基封端的聚乙烯、羧基封端的聚丙烯酸酯、羧基封端的聚(苯乙烯-丁二烯)、或其混合物。

6. 一种底部填充的密封材料,其包含权利要求5的组合物。

7. 权利要求5的组合物,其包括(c)固化剂,以形成可固化组合物;其中所述固化剂包括胺、酞、酚、或其混合物。

8. 权利要求5的组合物,其中所述热固性树脂包括环氧树脂。

9. 权利要求6的底部填充的密封材料,其中所述热固性树脂包括环氧树脂。

10. 根据权利要求7中限定的可固化组合物,其中所述热固性树脂包括环氧树脂。

11. 根据权利要求7中限定的可固化组合物,其包括无机矿物基填料,所述无机矿物基填料的模量大于可固化组合物在固化后的模量的3倍。

12. 根据权利要求7中限定的可固化组合物,其中所述加合物在所述可固化组合物中的浓度为0.01重量%至50重量%。

13. 用于制备组合物的方法,其包括将(a)权利要求1的加合物,和(b)热固性树脂进行混合。

14. 权利要求13的方法,其包括混合(c)固化剂以形成可固化组合物。

15. 一种固化的制品,其包含通过固化权利要求10的可固化组合物制备的产物。

16. 权利要求15的固化的制品,其包括复合材料,所述固化的制品在25°C的温度下的断裂韧性为0.5MPa m^{1/2}至4.0MPa m^{1/2}、模量为0.001GPa至50GPa、玻璃化转变温度为-50°C至400°C。

包含DVBD0的加合物作为增韧剂的环氧树脂

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及包含(a)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物与(b)至少一种端基官能化的聚合物的反应产物的加合物。本发明的加合物可例如作为增韧剂用于热固性树脂例如环氧树脂。

[0003] 背景和相关技术描述

[0004] 环氧树脂常用于各种应用中,并取决于应用,环氧树脂可能需要一种或多种某些属性或性质。例如,对于需要增加的韧性的应用例如当热塑性材料用于制造复合材料时,某些热固性材料的关键性质之一是韧性。本领域中已知用于环氧树脂组合物中的各种增韧剂,例如核壳橡胶、粒状填充料、热塑性塑料、聚氨酯和橡胶。

[0005] 羧酸封端的丙烯腈丁二烯共聚物(CTBN)在本领域中已知作为增韧剂用于环氧树脂。CTBN增韧剂通常作为单一组分或作为环氧-CTBN加合物被添加到环氧树脂组合物中。

[0006] 发明概述

[0007] 虽然环氧-CTBN加合物在现有技术中是已知的;到目前为止,二乙烯基芳烃二氧化物-CTBN加合物在本发明之前还没有被制造。例如二乙烯基芳烃二氧化物-CTBN加合物比以前制备的环氧-CTBN加合物具有更低的粘度。具有低粘度的增韧剂加合物是有利的,因为这种加合物更易于与热固性树脂一起加工。

[0008] 本发明的一种实施方式涉及包含(a)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物与(b)至少一种端基官能化的聚合物的反应产物的加合物。

[0009] 在一种优选实施方式中,本发明的加合物可以作为增韧剂用于增韧环氧树脂。例如,所述加合物的第一组分包括二乙烯基芳烃二氧化物,如二乙烯基苯二氧化物(DVBD0),包括其异构体例如1,4-二(环氧乙烷-2-基)苯和1,3-二(环氧乙烷-2-基)-苯。所述至少一种端基官能化聚合物,即用于形成加合物的第二反应物,可以包括例如端基官能化的弹性体如前面提及的羧酸封端的丙烯腈丁二烯共聚物(CTBN)。

[0010] 本发明的另一种实施方式涉及用于制备上述加合物的方法。

[0011] 本发明的还另一种实施方式涉及包含上述加合物的组合物或制剂。

[0012] 本发明的再另一种实施方式涉及用于制备包含上述加合物的上述组合物或制剂的方法。

[0013] 发明详述

[0014] “端基官能化聚合物”在本文中是指聚合物化合物,共聚物化合物或两种或多种这样的化合物的混合物,其中所述聚合物、共聚物或其混合物在所述聚合物或共聚物的至少一个末端具有官能团例如羧酸、胺、或巯基。

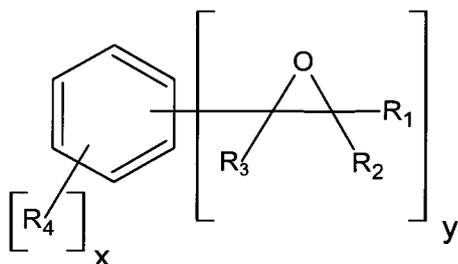
[0015] “聚合物”或“共聚物”在本文中是指通常具有500-约300,000g/mol的数均分子量和低于0°C的玻璃化转变温度(T_g)的化合物。

[0016] 在其最宽的范围内,本发明包括一种实施方式,其涉及包含(a)至少一种二乙烯基

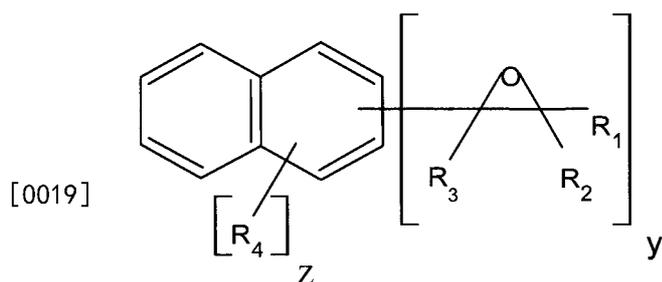
芳烃二氧化物与(b)至少一种端基官能化的聚合物的反应产物的加合物。

[0017] 在一种实施方式中,用于本发明中的二乙烯基芳烃二氧化物,即组分(a),可以包括例如,在任何环位置中带有环烷乙烷基的任何取代或未取代的芳烃核。在一个优选实施方式中,二乙烯基芳烃二氧化物的芳烃部分例如可以包括苯、取代苯、(取代的)环-环化苯或同系键合(取代)的苯、或其混合。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、或其任何混合物。其他的取代基可以包括耐H₂O₂的基团,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-环化苯可以包括萘、四氢萘等。同系键合(取代)的苯可以包括联苯、二苯醚等。

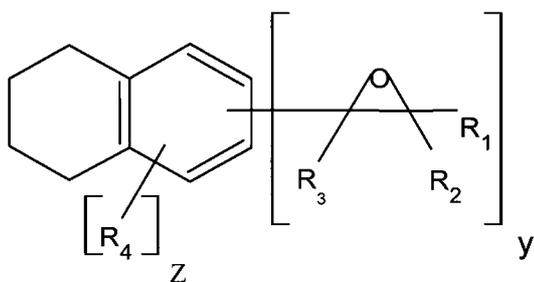
[0018] 用于制备本发明的加合物的二乙烯基芳烃二氧化物通常可以由如下的一般化学结构I-IV来说明:



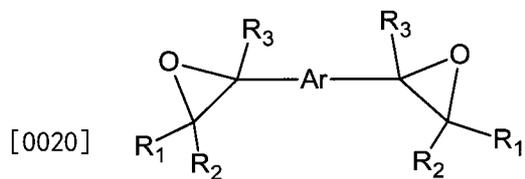
结构 I



结构 II



结构 III



结构 IV

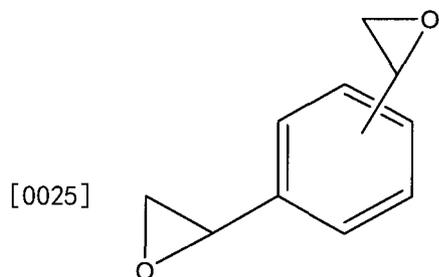
[0021] 在本发明的二乙烯基芳烃二氧化物共聚单体的以上结构I、II、III和IV中,各 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以各自是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基;或耐 H_2O_2 基团包括例如卤素、硝基、异氰酸酯或RO基团,其中R可以是烷基、芳基或芳烷基;x可以是0到4的整数;y可以是大于或等

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。此外， R_4 可以是一种或多种反应性基团包括环氧基、异氰酸酯基、或任何反应性基团， z 根据取代方式可以是0-6的整数。

[0022] 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，所述申请通过引用并入本文。可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物组合物还公开在例如U.S.专利号2,924,580中，所述专利通过引用并入本文。

[0023] 在其它实施方式中，可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可以包括例如，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、或其混合物。

[0024] 在本发明的优选实施方式中，用于制备本发明的加合物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)。最优选地，可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物组分包括，例如以下结构V的化学式所示的二乙烯基苯二氧化物：

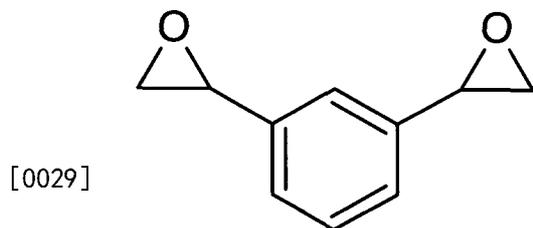


结构 V

[0026] 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。

[0027] 二乙烯基芳烃二氧化物，特别是来源于二乙烯基苯的那些，例如DVBDO，是与传统的环氧树脂相比，液体粘度相对较低但刚性和交联密度更高的双环氧化合物类。

[0028] 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实施方式：



结构 VI

[0030] 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实施方式：



[0031]

结构 VII

[0032] 当通过本领域已知的方法制备DVBD0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,本发明包括由以上结构I-VII的任何一个单独地或作为其混合物来说明的DVBD0。上面的结构VI和VII分别显示了DVBD0的间位(1,3-DVBD0)异构体和DVBD0的对位(1,4-DVBD0)异构体。邻位异构体罕见;通常大多产生的DVBD0一般在间位异构体(结构VI)比对位异构体(结构VII)为约9:1到约1:9比率范围内。作为一种实施方式,本发明优选包括结构VI比结构VII在约6:1到约1:6比率的范围内,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。

[0033] 在本发明的再另一个实施方式中,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%(wt%))的取代芳烃。取代芳烃的量 and 结构取决于制备二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基芳烃前体所用的方法。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的值,但是可以在0-99%的环氧树脂部分的水平下使用。本发明的加合物包括二乙烯基芳烃二氧化物,所述二乙烯基芳烃二氧化物包含纯度大于5重量%的组合物。

[0034] 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包含例如DVBD0,具有低粘度的液体环氧树脂。用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的粘度范围在25°C下一般为约0.001Pa s至约0.1Pa s,优选约0.01Pa s至约0.05Pa s,更优选约0.01Pa s至约0.025Pa s。

[0035] 通常,用于本发明中作为所述加合物反应产物组合物的环氧树脂部分的二乙烯基芳烃二氧化物与用于本发明的端基官能化聚合物的摩尔比率在一个实施方式中通常为约0.5-约1000;在另一个实施方式中为约1-约500;在还另一个实施方式中为约4-约300;在再另一个实施方式中为约5-约200。在一个优选的实施方式中,加合物组合物中的环氧树脂比端基官能化聚合物可以为约2至约200。

[0036] 在还另一种实施方式中,所述至少一种端基官能化的聚合物与所述至少一种二乙烯基芳烃二氧化物的摩尔比率为约0.01:1至约10,000:1;在仍另一种实施方式中为约1:1至约2,000:1。

[0037] 在本发明的最宽的方面,用作组分(b)的端基官能化聚合物的一个实施方式可以包括具有与二乙烯基芳烃二氧化物,组分(a)反应的末端官能基的任何聚合物。末端官能基可以是例如羧酸、胺、或巯基。例如,可用于本发明中的端基官能化聚合物组分(b)可以包括CTBN;胺封端的丙烯腈丁二烯共聚物(ATBN);羧基封端的聚丁二烯;羧基封端的聚硅氧烷;羧基封端的聚乙烯;羧基封端的聚丙烯酸酯;羧基封端的聚(苯乙烯-丁二烯);其混合物。所述至少一种端基官能化的聚合物还可以包括端基官能化的聚硅氧烷。端基官能化聚合物优

选为CTBN。DVBD0与端基官能化聚合物的摩尔比如下所述。

[0038] 用于制备本发明的加合物的方法包括将(a)二乙烯基芳烃二氧化物例如二乙烯基苯二氧化物与(b)端基官能化聚合物在的反应条件下混合在一起,以形成二乙烯基芳烃二氧化物-端基官能化聚合物加合物反应产物。因此,本发明的加合物通过将(a)至少一种二乙烯基芳烃二氧化物与(b)至少一种端基官能化聚合物进行反应来形成。例如,一个优选的实施方式包括通过将(a)DVBD0与(b)CTBN的反应而形成的DVBD0-CTBN加合物化合物。

[0039] 说明用于制备DVBD0-CTBN加合物的反应合成方案的反应方案的一个实例如下面的示意图I所示:

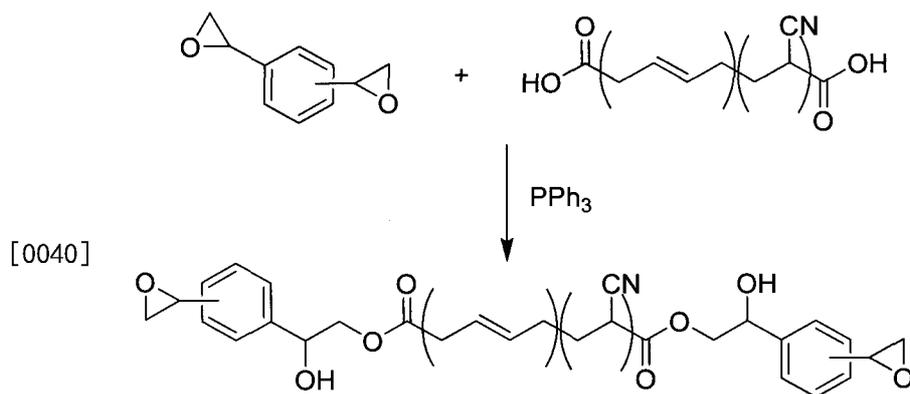


示意图 I

[0041] 可用于制备所述加合物的反应混合物中的任选组分包括例如催化剂。可用于本发明的合适的催化剂的实例可以包括一种或多种如下的化合物:三苯基磷、酸、路易斯酸、胺、磷盐及其混合物。

[0042] 通常,可用于本发明的任选催化剂的浓度可以包括例如端基官能化聚合物与催化剂的摩尔比率在一个实施方式中为约0.0001至约4;在另一个实施方式中为约0.001至约2;在还另一个实施方式中为约0.005至约1;和在再另一个实施方式中为约0.005至约1。

[0043] 可用于制备所述加合物的反应混合物中的另一种任选组分可以包括例如溶剂。可用于本发明的合适的溶剂的实例可以包括一种或多种如下的溶剂:乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、苯及其混合物。

[0044] 通常,可用于本发明的任选溶剂的浓度在一个实施方式中可以为约0wt%至约90wt%;在另一个实施方式中为约0.001wt%至约80wt%;在还另一个实施方式中为约0.01wt%至约70wt%;和在再另一个实施方式中为约0.1wt%至约50wt%。

[0045] 上述组分、以及任何任选组分可以任何顺序混合。用于制备所述加合物的所有组分通常在能够制备有效加合物的温度下混合并均匀分散。组分混合期间的温度通常可以为约25℃至约150℃,优选约35℃至约140℃,并更优选约40℃至约120℃。

[0046] 上述组分、以及任何任选组分可以在上述反应温度下一起混合并反应能够制备有效加合物的时间期间。反应时间通常可以为约20分钟至约2天,优选约1小时至约24小时,并更优选为约2小时至约12小时。

[0047] 本发明加合物的有利性质之一包括足以为所述加合物提供可用作增韧剂的弹性体粒度的 T_g 。本发明的加合物的 T_g 通常低于约0℃;优选地,从约-80℃至低于约0℃;更优选

地,从约-70℃至低于约0℃;甚至更优选地,从约-60℃至低于约0℃,其通过差示扫描量热术(DSC)测量。

[0048] 在另一个优选实施方式中,本发明的加合物的粘度通常小于约400Pa-s;优选地,从约0.1Pa-s至小于约400Pa-s;更优选地,从约0.2Pa-s至小于约300Pa-s;甚至更优选地,从约0.5Pa-s至小于约275Pa-s;最优选地,从约0.6Pa-s至小于约250Pa-s,其在25℃下通过本领域已知的AR2000流变仪测量。

[0049] 本发明的加合物的另一个有利性质是所述加合物在固化期间相分离的能力。包含加合物的制剂在固化期间的这种相分离现象是重要的,因为形成软的颗粒从而提供固化制剂的增韧。例如,当所述加合物被用于包含热固性材料例如环氧树脂和固化剂的可固化组合物中时,所述加合物在可固化组合物的固化期间相分离以形成尺寸范围通常为约50μm至约0.1μm、优选约20μm至约0.2μm、更优选约10μm至约0.3μm、甚至更优选约8μm至约0.4μm、最优选约5μm至约0.5μm的粒子。在一个优选实施方式中,当所述加合物用作增韧剂时,一个优选的粒度范围可以为约5μm至约0.5μm。加合物的粒度可以通过本领域已知的扫描电镜图像的图像分析进行测量。

[0050] 由于本发明的所述加合物产物的出色性质,所述加合物可用于各种终端用途应用中。示例性地,而不是限制性地,所述加合物可以例如作为标准环氧树脂、用于底部填充的密封材料、作为增韧剂、作为阻燃剂、或作为机械改性剂以及用于各种热固性树脂例如环氧树脂的其它应用。此外,在一个实施方式中,在应用中或对于其用途的制备中使用所述加合物之前,所述加合物可以首先溶解在热固性树脂例如除二乙烯基芳烃二氧化物之外的环氧树脂中。

[0051] 作为本发明的示例性说明,当热固性树脂被固化时以及当固化的产物是例如复合材料或涂料时,所述加合物可以作为增韧剂用于增韧所述热固性树脂。例如,在从可固化的环氧树脂组合物、制剂或混合物制造复合材料中,本发明的加合物作为增韧剂被有利地添加到所述环氧树脂混合物中用于增韧所述环氧树脂。当具有增韧剂的混合物被固化时,所述加合物在固化期间相分离产生增韧的固化环氧树脂热固性材料。

[0052] 在一个实施方式中,例如,二乙烯基芳烃二氧化物和CTBN形成环氧-官能化的聚合物或共聚物加合物,其可用作例如增韧剂用于增韧环氧热固性树脂,其进而可被用于制造各种增韧的制品例如复合材料。具有本发明加合物的可固化环氧树脂混合物在被固化时,适于制造例如具有与由没有本发明加合物的可固化环氧树脂混合物制造的复合材料相比的增加的韧性的复合材料,其例如根据ASTM D5528通过双悬臂梁断裂韧性试验进行测量。

[0053] 从包含本发明的加合物的可固化组合物制造的复合材料可用于制造例如风车叶片、航空应用、底部填充的(underfill)密封材料、电层压制件和在已知领域使用复合材料的其它应用。

[0054] 如前所述,在一个实施方式中,本发明的加合物可被用作增韧剂用于增韧热固性树脂如环氧树脂。在该实施方式中,包含增韧剂加合物作为组合物的一种组分的可固化热固性树脂组合物被制备并被固化。例如,可固化组合物可以包含(i)除本发明的加合物以外的环氧树脂;(ii)固化剂;(iii)如上所述的本发明的加合物;(iv)任选的固化反应催化剂;(v)任选的填料;和(v)任选的其它常用于可固化环氧树脂组合物的已知添加剂。被本发明的加合物增韧的增韧环氧树脂制剂可用于使用常规环氧树脂的热固性体系中。

[0055] 在一个优选的实施方式中,用于制备可固化环氧树脂组合物或制剂的环氧树脂化合物可以包括例如任何环氧树脂如DVBD0;本领域已知的商用的双酚A型树脂例如D.E.R.331、D.E.R.332、D.E.R.354和D.E.R.383(D.E.R.是The Dow Chemical Company的商标);本领域已知的其它商用常规环氧树脂。

[0056] 在本发明的最宽的方面,硬化剂(固化剂或交联剂)或固化剂掺合物被用于本发明的可固化组合物。通常,可以使用本领域已知的适合用于固化热固性树脂例如环氧树脂的任何硬化剂。可用于本发明的硬化剂可以包括例如但不限于双氰胺、取代脒、酚、氨基、苯并噁嗪、酞、酰胺基胺、聚酰胺、聚胺、芳胺、聚酯、多异氰酸酯、聚硫醇、脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、及其混合物。

[0057] 用于可固化组合物中的硬化剂的浓度将取决于化学计量因素(摩尔比率)。一般地,环氧与硬化剂的摩尔比可以为约0.25至约4;更优选约0.25至约2;且最优选约0.9至约1.1。

[0058] 用于热固性树脂如环氧树脂组合物中的本发明的加合物如上所述。一般地,用于可固化组合物中的加合物的浓度在一个实施方式中通常可以为约0.01wt%至约40wt%;在另一个实施方式中为约0.02wt%至约20wt%;在还另一个实施方式中为约0.05wt%至约15wt%;且在再另一个实施方式中为约1wt%至约10wt%。

[0059] 各种任选的化合物可以被添加到本发明的可固化组合物中。例如,在一个实施方式中,任选的催化剂可以被用于本发明的环氧树脂组合物中。通常,可以使用本领域已知的适合促进热固性材料如环氧树脂与硬化剂之间的反应的任何均相或多相催化剂。催化剂可以包括例如但不限于咪唑、叔胺、磷络合物、路易斯酸、或路易斯碱、过渡金属催化剂、及其混合物。

[0060] 用于本发明的催化剂可以包括例如路易斯酸例如三氟化硼络合物;路易斯碱例如叔胺例如二氮杂双环十一烯和2-苯基咪唑;季盐例如四丁基溴化磷和四乙基溴化铵;和有机卤化锑例如三苯基四碘化锑和三苯基二溴化锑;及其混合物。

[0061] 用于组合物中的催化剂的浓度基于树脂组合物的重量通常为约0.05wt%至约100wt%;优选在约0.1wt%至约5wt%之间;并更优选在约0.15wt%至约1wt%之间。催化剂水平可以被调节以允许在最终应用中的充分加工。

[0062] 还可以使用可用于包含本发明的加合物的可固化组合物中的其它任选添加剂,其包括本领域技术人员已知的常用于树脂制剂中的组分的任何添加剂。例如,任选组分可以包括可以被添加到可固化组合物中以提高应用性质(例如表面张力改性剂或流动助剂)、可靠性性质(例如助粘剂)、反应速率、反应选择性和/或催化剂寿命的化合物。可用于本发明的任选添加剂可以包括例如其它树脂例如不同于二乙烯基芳烃二氧化物(组分(a))的环氧树脂;助粘剂、润湿剂;分散剂、表明改性剂、空气释放添加剂、脱模剂、颜料;流动添加剂;稀释剂;稳定剂;填料;增塑剂;催化剂钝化剂;阻燃剂、溶剂等;及其混合物。

[0063] 任选的添加剂当用于本发明的可固化树脂组合物时的浓度基于树脂组合物的重量通常可以为约0wt%至约99wt%;优选地,约0.001wt%至约95wt%;更优选地,约0.01wt%至约10wt%;并最优选地,约0.05wt%至约5wt%。

[0064] 用于制备上面的可固化环氧树脂组合物、制剂、或混合物的方法包括将增韧加合物与包含硬化剂、环氧树脂和上述其它任选的添加剂掺合在一起的工艺步骤。所述可固化

组合物然后通过本领域公知的用于固化热固性树脂例如环氧树脂的工艺条件下进行固化。例如,固化的制品可以通过热固化来制备,例如通过在约-50℃至约350℃的足以固化所述可固化组合物的温度下加热所述可固化组合物来固化本发明的可固化组合物。

[0065] 在一个优选的实施方式中,加合物在可固化环氧树脂组合物的固化期间相分离。使用加合物作为增韧剂增加了所得到的固化环氧树脂的韧性。通过紧凑拉伸试验(ASTM D 5045-93)测量的固化的环氧树脂的韧性在25℃的温度下在一个实施方式中一般地为0.5MPa m^{1/2}至约4.0MPa m^{1/2};在另一个实施方式中为约0.7MPa m^{1/2}至约3.5MPa m^{1/2};并在还另一个实施方式中为约1.2MPa m^{1/2}至约3.0MPa m^{1/2}。本发明的固化的制品还表现出约0.001GPa至约50GPa的模量;以及约-50℃至约400℃的玻璃化转变温度。

[0066] 实施例

[0067] 下面的实施例和比较例进一步详细说明了本发明,单不应解释为限制其范围。

[0068] 在下面的实施例中,使用各种术语和名称例如:“DVBDO”表示二乙烯基苯二氧化物;“CTBN”表示羧基封端的丙烯腈丁二烯共聚物;“LER”表示液体环氧树脂;“MTHPA”表示甲基四氢邻苯二甲酸酐;“IMI”表示1甲基咪唑;“VARTM”表示真空辅助树脂转移成型;DER™383是具有176-183的EEW并可从The Dow Chemical Company商购的环氧树脂。

[0069] 在下面的实施例中,使用标准分析设备和方法例如如上所述的紧凑拉伸试验。

[0070] 紧凑拉伸断裂韧性试验

[0071] 通过紧凑拉伸试验获得固化组合物的模式I临界应力强度(K_{Ic})值。报告的K_{Ic}值是如下所述的几个样本的平均并被用作材料的韧性的量度。

[0072] 根据ASTM D 5045-93使用紧凑拉伸样本几何结构测试固化样品的模式I断裂韧性。样品被水喷射切割(water jet cut)成合适的尺寸。使用水喷射切割以避免开裂和留下几乎没有剩余应力的测试样本。通过轻触干冰冷却的刀刃将起始开裂非常小心地引入样品中的人字形刻痕。样本通过夹子和合缝销的方式被负载在电-机械Instron 5566测试框上,并以恒定位移速率负载。在测试期间使用计算机控制数据获取系统来记录负荷和冲程。每个样品测试约5个样本。

[0073] 刻痕的三点弯曲断裂韧性测试

[0074] 断裂韧性测试基于线性弹性断裂力学(LEFM)方法来进行。可以根据ASTM D5045法使用单个边缘刻痕三点弯曲(SEN-3PB)以获得纯环氧树脂和CTBN增韧的环氧树脂的模式I临界应力强度(K_{Ic})。所述测试在Instron机上以0.02英寸/分钟(0.508毫米/分钟)的测试速度进行。通过轻触干冰冷却的新的刀刃来小心地产生最初的起始开裂。使用至少5个样本来确定样品的K_{Ic}值。使用ASTM D5045中定义的方法计算临界应力强度。

[0075] 滴定检测Epoxide12-CTBN加合物合成期间的酸消耗

[0076] 环氧树脂被溶解在二氯甲烷中并用标准的高氯酸(HClO₄)在四乙基溴化铵(TEAB)存在下滴定。当乙酸中的HClO₄添加到季铵卤化物(TEAB)中时,原位产生溴化氢(HBr)。通过高氯酸化学计量产生的溴化氢与环氧1比1的反应以迅速打开环氧乙烷环并形成溴醇。因此,消耗的高氯酸的量是环氧含量的量度。在等当点之前,得到的溶液包含少量的溴化氢,因为溴化氢与环氧化物反应。一旦所有的环氧化物被消耗,少量过量的HBr的存在引起pH电极电位(mV)非常迅速的增加,从而达到滴定终点。该方法可以提供的EEW值稍微偏离实际值,因为滴定期间Epoxide12发生副反应。

[0077] 实施例1

[0078] 通过DVBD0(25.08g, 6.587mmol, 1当量), PPh₃(0.1g, 0.381mmol, 0.06当量)和CTBN(25.03g, 154.633mmol, 24当量)在80℃下反应7小时来制备DVBD0-CTBN加合物的母料。所述反应通过用高氯酸和四乙基溴化铵的滴定的酸的消失来监测。使用粘稠橙色液体而不进一步纯化, 加合物的EEW测定为189, 其通过在过量四乙基溴化铵(TEAB)存在下用高氯酸(HClO₄)滴定来测量。得到的加合物产物为50wt%的CTBN。

[0079] 在包含例如40wt%CTBN的DVBD0-CTBN加合物的母料中, 所述母料的粘度与常规液体环氧树脂(LER)-CTBN加合物的粘度(其在相同浓度下通常为约250Pa-s)相比通常是低的(例如约3Pa-s)。由于包含CTBN的母料的低粘度, 在最终制剂中的橡胶(CTBN)添加剂负荷水平可以增加。例如包含环氧树脂如DERTM383(The Dow Chemical Company的商标)和固化剂例如由1甲基咪唑(1MI)催化的甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)的制剂可以使用本发明的加合物来制备。这暗示两个方面:(1)最终制剂的粘度仍较好地保持在长丝缠绕的范围内(例如, <2Pa-s), 同时使更多的增韧剂进入制剂中; 和(2)在要求制剂粘度非常低(例如, <1Pa-s)的注入或真空辅助树脂转移成型(VARTM)的情况下, 从加工的观点来看, 在使得制剂未使用之前, 即使在≥5wt%的量下难以使用常规LER-CTBN加合物。因此在这种情况下, 本发明的DVBD0-CTBN加合物可以有利地用于注入制剂中。

[0080] 具有例如50wt%的CTBN在DVBD0中的浓度的DVBD0-CTBN加合物母料可以如上所述制备。在另一方面, 在LER-CTBN加合物的情况下, 由于其高的粘度, 难以获得50wt%的CTBN在常规LER中的浓度。然而, 由于DVBD0-CTBN加合物具有较低的粘度, 所述加合物易于使用, 且较高水平的橡胶可以被添加到最终制剂中, 能够降低最终制剂的粘度以及提高固化的制剂的韧性。

[0081] 此外, 由于制备的DVBD0-CTBN加合物的粘度低, 其它形式的弹性体和无机矿物基填料例如核-壳橡胶、纳米二氧化硅等可以被添加到制剂中以利用杂化增韧机理的能力, 同时对于复合材料制造技术如VARTM、长丝缠绕、拉挤成型和树脂转移成型(RTM)仍保持可加工性。