



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94190789.9

[51]Int.Cl⁶

C08G 59/06

[43]公开日 1996年1月24日

[22]申请日 94.10.6

[30]优先权

[32]93.10.15[33]JP[31]280666/93

[86]国际申请 PCT/US94/11349 94.10.06

[87]国际公布 WO95/10556 英 95.4.20

[85]进入国家阶段日期 95.6.15

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根

[72]发明人 获原敏明

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备高分子量环氧树脂的方法

[57]摘要

本发明公开了能在短时间内制得高分子量环氧树脂的方法，它使平均每分子含有多于1个且少于3个环氧基的环氧树脂与平均每分子含有多于1个且少于3个酚羟基的二元酚化合物反应，其特征在于，该反应在无伯羟基二醇醚溶剂的存在下进行。

权 利 要 求 书

1. 制备高分子量环氧树脂的方法, 它使(1)平均每分子含有多于1个且少于3个环氧基的环氧树脂与(2)平均每分子含有多于1个且少于3个酚羟基的二元酚化合物反应, 其特征在于, 该反应在无伯羟基二醇醚溶剂的存在下进行。

2. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述二醇醚是1,2-丙二醇醚。

3. 根据权利要求2的方法, 其中, 所述二醇醚是1,2-丙二醇单丁基醚。

4. 根据权利要求1至3中任一项要求的方法, 其中, 该反应在催化剂存在下进行。

5. 根据权利要求1至3中任一项要求的方法, 其中, 该反应在含磷化合物作催化剂的存在下进行。

6. 根据权利要求1至3中任一项要求的方法, 其中, 该反应在 120°C — 200°C 的温度下进行。

7. 根据权利要求1至3中任一项要求的方法, 其中, 该反应在 120°C — 200°C 的温度下、在催化剂的存在下进行。

8. 根据权利要求1至3中任一项要求的方法, 其中, 该反应在 120° — 200° 的温度下、在含磷化合物作催化剂的存在下进行。

9. 权利要求1的方法制得的高分子量环氧树脂。

说明书

制备高分子量环氧树脂的方法

本发明涉及用于粘合剂、隔绝材料、漆及其它涂料、成型品等的高分子量环氧树脂的制备方法，特别是涉及能在较短时间内制备高分子量环氧树脂的方法。

高分子量环氧树脂通过低分子量的双官能团环氧树脂与二元酚化合物的反应制备。该方法通常被称作“扩链法 (*advancement process*)”。例如日本专利公报 28—4494 公开了一种扩链法，它是一种没有溶剂的聚合方法。但是，用该方法制得的扩链后的树脂的平均分子量只有约 11,000。

其它使用溶剂进行聚合的扩链法例如公开于日本专利申请公开 04—12124、54—52200、60—118757、60—144323 和 60—114324 中，在这些方法中，优选使用的溶剂包括甲乙酮、甲基异丁基酮、环己烷、乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚和 *N,N*-二甲基乙酰胺。

但是，使用如甲乙酮的低沸点溶剂制备高分子量环氧树脂时，因为反应温度不能太高，因此反应时间很长，并且需要大量的催化剂。使用如乙二醇乙基醚、乙二醇丁基醚或 *N,N*-二甲基乙酰胺的高沸点溶剂时，聚合反应可在高温下进行，从而可一定程度地缩短反应时间。但是，从生产率上考虑，希望能在更短的时间内得到高分子量的聚合产物。

本发明的目的是提供使用毒性很小的溶剂在短时间内制备高分

子量环氧树脂的方法。

为解决上述问题,本申请的发明人研究发现,相对于醚基团或其它羟基,含有伯羟基的二醇醚可与环氧树脂中的环氧基反应,该反应终止了环氧树脂的链增长,不能得到高分子量产物。

因此,本发明提供制备高分子量环氧树脂的方法,它使(1)平均每分子含有多于1个且少于3个环氧基的环氧树脂与(2)平均每分子含有多于1个且少于3个酚羟基的二元酚化合物反应,其特征在于,该反应在无伯羟基二醇醚溶剂的存在下进行。

下面更详细地说明本发明。

用于本发明中的环氧树脂(以下称作双官能团环氧树脂)包括平均每分子含有多于1个且少于3个环氧基的任意化合物。平均每分子的环氧基数目优选为多于1.8且少于3、更优选少于2.1、最优选约为2。双官能团环氧树脂例如包括双酚A类环氧树脂、双酚F类环氧树脂、双酚AD类环氧树脂、双酚S类环氧树脂、脂环系环氧树脂、脂肪线型环氧树脂、二元酚的二缩水甘油基醚、二元醇的二缩水甘油基醚、它们的卤化物、它们的氢化物等等。所述环氧树脂可单独使用或混合使用。在所述环氧树脂中,优选的环氧树脂包括双酚A类环氧树脂和双酚F类环氧树脂。此外,除上述双官能团环氧树脂外,只要不影响产物希望的性能,反应混合物中还可含有其它环氧化物组分,如少量的环氧酚醛清漆树脂。

在本发明中,用作原料的环氧树脂通常(但不必须)是分子量较低的环氧树脂。双官能团环氧树脂的环氧当量优选为170—400,更优选为175—250。其数均分子量优选为340—1000,更优选为350—500。在本发明中,作为已商品化的环氧树脂,例如可使用D. E.

R[®]331L、D. E. R[®]383J、D. E. R[®]661 (Dow Chemical Company 的商品)。

在本发明中，用作环氧树脂的聚合扩链剂的二元酚可以是平均含有多于1个且少于3个、优选1.8—2.1个、最优选约2个酚羟基的任意酚类化合物。二元酚例如包括：单环二元酚，如对苯二酚、间苯二酚和邻苯二酚；多环二元酚，如双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S；它们的卤化衍生物；它们的烷基取代衍生物；等等。上述化合物可单独使用或混合使用。在上述二元酚化合物中，本发明中优选使用的酚为双酚A和双酚F。此外，除上述二元酚以外，只要不影响产物希望的性能，反应混合物中还可含有其它酚组分，如酚醛清漆树脂或三元酚。

环氧基与酚羟基的当量比通常为0.7—1.4:1，优选为0.9—1.1:1。如果该当量比小于0.7或大于1.4，这种化学计量上的不平衡将导致产物的分子量降低。

在本发明中，溶剂含有分子中没有伯羟基、即连于一级碳原子上的羟基的二醇醚。二醇醚包括 β 位上具有羟基的1,2-丙二醇醚。该丙二醇醚可溶解如环氧树脂和酚的原料，它们例如包括1,2-丙二醇甲基醚、1,2-丙二醇甲基醚的乙酸酯、1,2-丙二醇丙基醚、1,2-丙二醇单丁基醚等。优选1,2-丙二醇单丁基醚。

二醇醚溶剂的沸点优选高于140°C，更优选高于165°C。对沸点的上限没有限制，但优选不高于300°C。为了溶解扩链后的树脂，在扩链完成后可加入另一种溶剂，如酮、酰胺、醚或芳烃。

溶剂的用量优选占反应混合物量的10%—50%，更优选20%—40%。如果溶剂用量低于10%，树脂的粘度很快升高至难于搅拌

的程度。另一方面,如果溶剂用量高于50%,反应速度将太低。

本发明的聚合反应优选在使用催化剂的条件下进行。催化剂例如包括:咪唑类,如2-甲基咪唑;叔胺,如三乙胺、三丙胺和三丁胺;磷盐,如乙基三苯基磷氯化物、乙基三苯基磷溴化物和乙基三苯基磷乙酸盐;铵盐,如苯甲基三甲基铵氯化物和苯甲基三甲基铵氢氧化物。本发明使用的适宜催化剂是能在高温下使用的高活性催化剂,优选含磷催化剂,特别是磷盐,如乙基三苯基磷乙酸盐。基于反应试剂固体重量,催化剂的用量优选为0.001%—10%,更优选0.01%—5%。如果扩链后的环氧树脂意欲用于食品盒的涂层,催化剂的用量最好低于0.25%重量。

在本发明中,聚合反应在较高的温度下进行,该温度低于聚合反应溶剂的沸点,并且低于聚合催化剂的分解温度。反应温度优选为100°C—250°C,更优选为120°C—200°C。反应时间优选为1—12小时,更优选为3—7小时。聚合反应可在常压、高压或减压下、以连续或间歇方式进行。

本发明方法制得的扩链环氧树脂的平均分子量为20,000—200,000、更优选50,000—150,000。扩链后的树脂的分子量分布(M_w/M_n)优选为2—15,优选4—11。此外,在优选的条件下、使用优选的试剂,采用本发明方法在3—7小时内可制得重均分子量大于50,000(更优选大于70,000)的环氧树脂。

本发明方法制得的高分子量环氧树脂可用作粘合剂、隔绝材料、模塑溶液和粉末涂料等,优选用作漆,更优选用作涂布金属盒的漆。

实施例

下列实施例用于更详细地说明本发明,在实施例中,“份”为

“重量份”。

实施例 1—2 和对比例 A—D

配制含有下列组分的一系列反应混合物：

- (1) 表 1 所示量的液体环氧树脂，其环氧当量为约 180，
- (2) 表 1 所示量的双酚 A，
- (3) 约 0.18% (基于树脂固体重量) 的乙基三苯基磷的磷酸盐催化剂，和
- (4) 表 1 所示的溶剂。

在约 170°C，使每一反应混合物反应 4—7 小时。取出扩链后的树脂样品，用凝胶渗透色谱 (以聚苯乙烯为参比) 测定重均分子量，表 1 示出了结果。对比例不是本发明的实施方案。

表 1

	实施例 1	对比例 A	对比例 B	对比例 C	实施例 2	对比例 D
LER (份)	431	431	431	433	433	309
B15-A (份)	269	269	269	267	267	191
PnB (份)	300	300			300	
EB (份)						
DE (份)			300			
DMAc (份)				300		500
ETPPA (%)	0.18	0.18	0.18	0.18		
ETPPF (%)					0.18	0.18
反应温度 (°C)	170	170	170	150	170	150
分子量 (4小时)	129,000	56,000	56,000	45,000	50,000	17,000
分子量 (7小时)	—	—	67,000	—	72,000	24,000

表中的缩写表示下列化合物

LER: 双酚 A 类环氧树脂

BIS-A: 双酚 A

PnB: 1,2-丙二醇单丁基醚

ETPPA: 乙基三苯基磷乙酸盐

ETPPP: 乙基三苯基磷磷酸盐

评价结果

比较实施例 1 和对比例 A-D 可以看出, 根据本发明, 聚合 4 小时即可得到分子量高达 129,000 的产品。但是, 在其它条件相同、只有溶剂不同的条件下, 对比例 A-C 只能得到分子量为 45,000-56,000 的产品。因此可以看出, 在与已知方法相同的反应条件下, 本发明方法可以制得分子量大大提高的产品。

比较实施例 2 和对比例 D 可以看出, 在相同的反应条件下, 即使使用活性较低的乙基三苯基磷磷酸盐催化剂, 实施例 2 得到的产品的重均分子量仍约为对比例 D 的 3 倍。因此证明, 在与已知方法相同的反应条件下, 本发明方法可以制得分子量大大提高的产品。

如上所述, 与使用常用聚合溶剂的先有技术方法相比, 本发明方法可在短时间内制得更高分子量的环氧树脂。