



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102695744 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201080060426. 6

008J 5/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 08

(30) 优先权数据

61/258, 858 2009. 11. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/052023 2010. 10. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02011/056352 EN 2011. 05. 12

(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 R. L. 赫恩 W. E. 默瑟

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08G 65/22 (2006. 01)

C09D 163/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于电层合体的存储稳定的环氧树脂组合物

(57) 摘要

提供一种环氧树脂组合物, 其包含含有至少一种环氧树脂的环氧树脂组分和溶剂共混物, 所述溶剂共混物包含甲基乙基酮和二醇甲基醚乙酸酯。所述组合物非常适合用于制造预浸料和由其制备的复合电层合体。

1. 一种环氧树脂组合物,其包括:
 - (a) 含有至少一种环氧树脂的环氧树脂组分;和
 - (b) 溶剂共混物,所述溶剂共混物包括其量不大于 30wt% 的甲基乙基酮和其量为至少 70wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯,基于溶剂共混物的总重量;该组合物的环氧树脂含量为至少 70wt%,基于该组合物的固体含量,和该组合物的存储稳定性为在 21° C 至少 130 天。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述环氧树脂组分包括溴化的环氧树脂和官能化的环氧树脂。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述溶剂共混物包括 75 至 85wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯和 15 至 25wt% 的甲基乙基酮。
4. 权利要求 3 的组合物,其环氧树脂含量为至少 80wt%。
5. 权利要求 1 的组合物,其环氧树脂含量为至少 75wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 150 天,所述溶剂共混物包含不大于约 25wt% 的甲基醚酮和至少 75wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯。
6. 权利要求 1 的组合物,其环氧树脂含量为至少 85wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 200 天。
7. 权利要求 2 的组合物,其环氧含量为至少 85wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 200 天,所述溶剂共混物含有至少 60wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯和不大于 40wt% 的甲基乙基酮。
8. 权利要求 7 的组合物,其含有 75 至 85wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯和 15 至 25wt% 的甲基乙基酮。
9. 一种清漆,其包括:
 - (a) 固化剂;
 - (b) 固化催化剂;和
 - (c) 权利要求 1 的环氧树脂组合物。
10. 权利要求 9 的清漆,其粘度为在 25° C 不大于 4000cPs。
11. 一种形成复合材料的方法,所述方法包括用权利要求 9 的清漆浸渍多孔增强材料,和使浸渍的纤维增强材料至少部分固化。

用于电层合体的存储稳定的环氧树脂组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2009 年 11 月 6 日提交的美国专利申请 61/258,858 的优先权,将该申请的全部内容通过参考并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及含有环氧树脂和溶剂共混物的组合物,所述溶剂共混物包含低沸点溶剂和高沸点溶剂,还涉及由该组合物制备的预浸料和复合层合体。

背景技术

[0004] 溶剂和环氧树脂的低粘度混合物用于制造电层合体。遗憾的是,期望用于这些混合物中的一些较高官能的环氧化物和高度溴化的环氧化物难以溶解,并因此,不能长时间地保持溶解性。这使得难以制造,存储,和运输含有这些类型的环氧化物的树脂溶液。

发明内容

[0005] 提供一种环氧树脂组合物,其包括含有至少一种环氧树脂的环氧树脂组分和溶剂共混物,所述溶剂共混物含有其量不大于 30wt% 的甲基乙基酮和其量为至少 70wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯,基于溶剂共混物的总重量。该组合物的环氧树脂含量为至少 70wt%,基于该组合物的固体含量,和该组合物的存储稳定性为在 21° C 至少 130 天。例如,该组合物的环氧树脂含量可为至少 85wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 200 天。

[0006] 在该组合物的一种实施方式中,所述溶剂共混物包括 75 至 85wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯和 15 至 25wt% 的甲基乙基酮。该实施方式的组合物的环氧树脂含量可为至少 80wt%。

[0007] 在一种实施方式中,所述组合物的环氧树脂含量为至少 75wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 150 天,所述溶剂共混物包括不大于约 25wt% 的甲基醚酮和至少 75wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯。

[0008] 在该组合物的一种实施方式中,该环氧树脂组分包括溴化的环氧树脂和官能化的环氧树脂。在该实施方式中,组合物的环氧树脂含量可为至少 85wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 200 天,和所述溶剂共混物可含有 75 至 85wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯,和 15 至 25wt% 的甲基乙基酮。

[0009] 本发明也提供清漆,其包含固化剂,固化催化剂和环氧树脂组合物。该清漆中的环氧树脂组合物包含至少一种环氧树脂和溶剂共混物,所述溶剂共混物包含其量不大于 30wt% 的甲基乙基酮和其量为至少 70wt% 的丙二醇甲基醚乙酸酯,基于溶剂共混物的总重量。组合物的环氧树脂含量为至少 70wt%,基于组合物的固体含量,和存储稳定性为在 21° C 至少 130 天。在一种实施方式中,该清漆的粘度为在 25° C 不大于 4000cPs。

[0010] 本发明也提供用于形成复合材料的方法。所述方法包括用清漆浸渍多孔增强材料,使浸渍的纤维增强材料至少部分固化,所述清漆包括固化剂,固化催化剂和环氧树脂组

合物,如本申请所述的。

具体实施方式

[0011] 本发明一方面提供环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物包含含有至少一种环氧树脂的环氧树脂组分和溶剂共混物,所述溶剂共混物含有甲基乙基酮 (MEK) 和二醇甲基醚乙酸酯 (PMA)。该组合物非常适合用于由其制造预浸料和复合电层合体。通过以合适的比例使用这些具体的溶剂,本发明人已经发现可配制组合物,该组合物的特征在于高固体含量,低粘度和长期存储稳定性。高固体含量是有利的,因为它减少生产电层合体相关的用于废溶剂焚烧的能量需要。低粘度是理想的,因为它容许该组合物润湿和吸收到用于预浸料和电层合体中的纤维增强材料中。组合物的长期存储稳定性有利于在宽泛的条件下制造、运输和存储该组合物。

[0012] 除了使得上述性质可以获得之外,本发明的组合物的溶剂共混物也影响在预浸料加工过程中的溶剂除去工艺,导致改善的预浸料表面外观。具体地,低和高沸点溶剂的正确组合容许在 B- 阶段加工过程中逐步除去溶剂。随着低沸点溶剂的除去,预浸料开始固化,足够的高沸点溶剂保留在预浸料中来保持粘度和表面张力足够低,从而容许从预浸料中除去空气,而不留下气泡和坑 (crater),所述的气泡和坑会导致最终 B- 阶段材料上的粗糙表面。期望具有有光滑表面的预浸料,从而有利于在 C- 阶段或挤压过程中均匀地分布树脂。

[0013] 环氧树脂组分:

[0014] 组合物的环氧树脂组分包括至少一种环氧树脂,在一些实施方式中,包括两种或更多种环氧树脂的共混物。环氧树脂是含有至少一个连位环氧基团的那些化合物。该环氧树脂可以是饱和的或者不饱和的,脂肪族的,脂环族的,芳族的或者杂环,并且可以是取代的。该环氧树脂可以是单环或者多环的。

[0015] 在一些实施方式中,环氧树脂组分可包括多环氧化物 (polyepoxide)。多环氧化物是指含有多于 1 个环氧基团的化合物或化合物的混合物。多环氧化物包括部分反应的 (advanced) 环氧树脂,即,多环氧化物和增链剂的反应产物,其中该反应产物平均每个分子具有多于一个未反应的环氧单元。脂肪族多环氧化物可由表氯醇和聚二醇 (polyglycols) 的反应制备。脂肪族环氧化物的其它具体实例包括三甲基丙烷环氧化物,和二缩水甘油基 -1, 2- 环己烷二羧酸。其它的化合物包括环氧树脂例如多元酚的缩水甘油基醚 (即,平均每分子具有多于一个芳族羟基基团的化合物)。

[0016] 在一些实施方式中,用于本发明组合物中的环氧树脂组分中的环氧树脂包括至少一种卤化的或者含卤素的环氧树脂化合物。在本发明的组合物中的溶剂共混物非常适合于与高度卤化的 (例如,高度溴化的) 环氧树脂一起使用,因为它们能够使这些难以溶解的树脂溶解,并且将它们提供并保持在溶液中。因此,在一些实施方式中,本发明的组合物的卤化的环氧树脂的卤素含量可为至少 35wt%, 至少 45wt%, 或者甚至是至少 55wt%。

[0017] 含卤素的环氧树脂是含有至少一个连位环氧基团和至少一个卤素的化合物。该卤素可为例如氯或溴,并且优选为溴。在本发明中有用的含卤素的环氧树脂的实例包括四溴双酚 A 的二缩水甘油基醚及其衍生物。在本发明中有用的溴化的环氧树脂的实例包括可商购的树脂例如 D. E. R. TM500 系列 (例如, D. E. R. 560 和 D. E. R. 542), 可商购自 The Dow Chemical Company。

[0018] 该含卤素的环氧树脂可单独使用,与一种或多种其它含卤素的环氧树脂组合使用,或与一种或多种其它不同的不含卤素的环氧树脂组合使用。可选择卤化的环氧树脂与非卤化的环氧树脂的比,从而给本发明的组合物提供阻燃性。组合物中卤化的环氧树脂的重量可根据所用的具体的化学结构而变化(由于卤代环氧树脂中的卤素含量)。它也取决于这一事实:其它阻燃剂可存在于该组合物中,包括固化剂和任选的添加剂。

[0019] 在一种实施方式中,在本发明的组合物中使用的卤化的环氧树脂与非卤化的环氧树脂的比使得组合物中总的卤素含量为 2wt% 至 40wt%,基于固体(不包含填料),优选为 5% 至 30%,更优选 10% 至 25%。在另一实施方式中,在本发明的组合物中使用的卤化的环氧树脂与非卤化的环氧树脂的比为以重量计 100:0 至 2:98,优选 100:0 至 10:90,更优选 90:10 至 20:80。在另一实施方式中,在本发明的组合物中使用的卤化的环氧树脂与非卤化的环氧树脂的比使得环氧树脂中总卤素含量为以重量计 2% 至 50%,基于固体,优选 4% 至 40%,和更优选 6% 至 30%。

[0020] 除了用于该组合物中的含卤素的环氧树脂之外,该环氧树脂化合物还可为例如官能化的环氧树脂或官能化的环氧树脂的组合。例如,官能化的环氧树脂可从表卤醇和酚或者酚类型的化合物制备。

[0021] 在一种实施方式中,用于本发明的组合物中的环氧树脂包括从表卤醇和酚或者酚类型的化合物制备的那些树脂。该酚类型的化合物包括平均每分子具有多于一个芳族羟基的化合物。酚类型的化合物的实例包括二羟基酚,联苯酚(biphenols),双酚,卤化的联苯酚,卤化的双酚,氢化的双酚,烷基化的联苯酚,烷基化的双酚,三苯酚,酚醛树脂,线型酚醛清漆树脂(它是苯酚和简单的醛例如甲醛的反应产物),卤化的酚醛线型清漆树脂,取代的酚醛线型清漆树脂,酚-烃树脂(phenol-hydrocarbon resins),取代的酚-烃树脂,苯酚-羟基苯甲醛树脂,烷基化的苯酚-羟基苯甲醛树脂,烃-酚树脂(hydrocarbon-phenol resins),烃-卤化的酚树脂(hydrocarbon-halogenated phenol resins),烃-烷基化的酚树脂(hydrocarbon-alkylated phenol resins),或其组合。具体地,酚类化合物包括间苯二酚,儿茶酚,氢醌,双酚 A,双酚 AP (1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷),双酚 F,双酚 K,四溴双酚 A,酚醛线型清漆树脂,烷基取代的酚醛树脂,热固性酚-羟基苯醛树脂(cresol-hydroxybenzaldehyde resins),二环戊二烯-苯酚树脂(dicyclopentadiene-phenol resins),二环戊二烯-取代的苯酚树脂(dicyclopentadiene-substituted phenol resins),四甲基联苯酚,四甲基-四溴联苯酚,四甲基三溴联苯酚,和四氯双酚 A。

[0022] 可用于环氧树脂组分中的基于双酚 A 的环氧树脂的实例包括可商购的树脂例如 D. E. R.™ 300 系列和 D. E. R.™ 600 系列,可商购自 The Dow Chemical Company。可用于组合物中的环氧线型酚醛清漆树脂的实例包括可商购的树脂例如 D. E. N.™ 400 系列(例如, D. E. N. 438 和 D. E. N. 439),可商购自 The Dow Chemical Company。本发明的组合物中的溶剂共混物非常适合于与较高官能化的环氧树脂一起使用,因为它们能够使这些难以溶解的树脂溶解,并且将它们提供并长期保持在溶液中。因此,在一些实施方式中,本发明的组合物的官能化的环氧树脂的官能度可为至少 1.5,至少 3,或者甚至是至少 6。

[0023] 在一些实施方式中,用于该环氧组分中的环氧树脂包括由表卤醇和胺生成的那些树脂。合适的胺包括二氨基二苯基甲烷,氨基苯酚,二甲苯二胺,苯胺,或其组合。

[0024] 在一些实施方式中,用于该环氧组分中的环氧树脂包括从表卤醇和羧酸生产的那些树脂。合适的羧酸包括邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,四氢-和/或六氢邻苯二甲酸,内亚甲基四氢邻苯二甲酸,间苯二甲酸,甲基六氢邻苯二甲酸,或其组合。

[0025] 在一些实施方式中,环氧树脂是反应的环氧树脂,其是如上所述的一种或多种环氧树脂与一种或多种酚类化合物和/或一种或多种平均每分子具有多于一个脂肪族羟基的化合物的反应产物。或者,该环氧树脂可以与羧基取代的烃反应,该羧基取代的烃是具有烃主链,优选 C_1 - C_{40} 烃主链,和一个或多个羧基部分(优选多于一个,最优选两个)的化合物。 C_1 - C_{40} 烃主链可为直链或支化的链烷烃或者烯烃,任选地含有氧。脂肪酸和脂肪酸二聚物属于该有用的羧酸取代的烃。包含在该脂肪酸中的有己酸,辛酸,癸酸,辛酸,癸酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,棕榈油酸,油酸,亚油酸,亚麻酸,芥酸,十五酸,十七酸,花生酸,及其二聚物。

[0026] 在一些实施方式中,所述环氧树脂是多环氧化物和含有多于一个异氰酸酯部分的化合物或多异氰酸酯的反应产物。例如,在这种反应中产生的环氧树脂可为环氧封端的聚噁唑烷酮 (polyoxazolidone)。

[0027] 在一种具体的实施方式中,该环氧树脂组分是溴化的环氧树脂和线型酚醛环氧树脂 (phenolic novolac epoxy resin) 的共混物。

[0028] 本发明的组合物是理想的高固体含量组合物。因此,在一些实施方式中,该组合物的环氧树脂固体含量为至少 70wt%,基于组合物的总重量。这包括环氧树脂固体含量为至少 75wt%,至少 80wt% 和至少 85wt% 的组合物,基于组合物的总重量。例如,一些本发明的组合物的环氧树脂含量为 70 至 85wt%。这包括环氧树脂含量为 75 至 85wt% 的组合物,还包括环氧树脂含量为 80 至 85wt% 的组合物。

[0029] 环氧树脂固体含量可通过如下步骤测量:在保持在 171°C 的热板上加热铝盘中的环氧树脂样品 1 小时,从而除去可能存在于样品中的任何溶剂,然后使该样品冷却至室温。%(wt/wt) 挥发物从加热过程中的重量损失而计算。为了确保精度,测量多个样品(例如,三个)。

[0030] 溶剂共混物:

[0031] 该组合物的存储稳定性和粘度是溶剂共混物中 MEK 与 PMA 的比和固体含量的函数。一般来说,为了保持给定水平的存储稳定性,对于较高固体含量组合物,MEK 与 PMA 的最优比例增加。因此,在各种实施方式中,该溶剂共混物的 MEK 与 PMA 的重量比为 1:1.5 至 1:9。这包括其中溶剂共混物的 MEK 与 PMA 的重量比为 1:3 至 1:9 的实施方式,还包括其中溶剂共混物的 MEK 与 PMA 的重量比为 1:4 至 1:9 的实施方式。

[0032] 在一些具体的实施方式中,该组合物的环氧固体含量为至少 80wt%,和所述溶剂共混物包括不大于 40wt% 的 MEK 和至少 60wt% 的 PMA,所述组合物的存储稳定性(如下所述)为在 21°C 至少 60 天。这包括其中组合物的环氧固体含量为至少 80wt% 和溶剂共混物包括不大于 20wt% 的 MEK 和至少 80wt% 的 PMA 的实施方式,所述组合物的存储稳定性为在 21°C 至少 200 天。也包括的是其中组合物的环氧固体含量为至少 85wt% 和溶剂共混物包括不大于 40wt% 的 MEK 和至少 60wt% 的 PMA 的实施方式,所述组合物的存储稳定性为在 21°C 至少 200 天。

[0033] 在其它的具体实施方式中,该组合物的环氧固体含量为至少 70wt%,并且所述溶剂

共混物包括不大于 20wt% 的 MEK 和至少 80wt% 的 PMA, 所述组合物的存储稳定性为在 21° C 至少 130 天。这包括其中组合物的环氧固体含量为至少 75wt% 和溶剂共混物包括不大于 20wt% 的 MEK 和至少 80wt% 的 PMA 的实施方式, 所述组合物的存储稳定性为在 21° C 至少 150 天。

[0034] 该溶剂共混物将通常占组合物的 5 至 30wt% (例如, 10 至 30 或者 15 至 30wt%)。

[0035] 存储稳定性:

[0036] 对于本公开的目的, 存储稳定性定义为溶液在规定的温度或者温度范围内在最小规定时间内保持均一性的能力。存储稳定性可通过精确地测量树脂和溶剂的合适组合制备 60 克组合物样品而测量。在将树脂的所有固体组分溶于溶液中之后, 将三个 ~15 克等份部分分到 20 克透明的玻璃小瓶中并密封。标记每个等份部分, 然后将其暴露于指定温度 (例如, 37° C, 21° C, 或者 3.3° C)。周期性地, 将样品从它们的温度控制的环境中取出, 并视觉地检测溶液的沉淀和透明性。小的玻璃瓶使得易于检测失效。失效定义为与仅含溶剂的小瓶相比, 溶液中任何可见的沉淀或者雾度。该样品小瓶在研究过程中不打开, 从而保持恒定的溶剂水平。

[0037] 对于许多情况而言, 重要的是最大化长期存储稳定性, 而在其它的情况下, 稍微较短的存储稳定性可能是可以接受的。如下面的实施例所说明的, 可将本发明的组合物设计为提供用于各种长度的时间的存储稳定性。例如, 该组合物的一些实施方式在 21° C 的存储稳定性为至少 60 天。这包括在 21° C 的存储稳定性为至少 80, 至少 100, 至少 120, 至少 140, 至少 160, 至少 180 和至少 200 天的组合物。这些存储稳定性水平可在不添加稳定剂的情况下获得。

[0038] 清漆:

[0039] 在预浸料的制备过程中用来浸渍多孔增强材料的可固化树脂组合物, 称为清漆, 可为本申请所述类型的环氧树脂组合物, 还包括一种或多种固化剂和, 任选的, 一种或多种固化催化剂。

[0040] 该固化剂 (也称为交联剂或者硬化剂) 是一种化合物, 其具有至少一个能够与环氧树脂组分中的环氧树脂的环氧基团反应的基团。合适的固化剂包括例如胺 - 固化剂例如双氰胺, 二氨基二苯基甲烷和二氨基二苯基砒; 酐例如六羟基邻苯二甲酸酐 (hexahydroxyphthalic anhydride) 和苯乙烯 - 马来酸酐共聚物; 咪唑类化合物; 和酚类固化剂例如苯酚线型酚醛清漆树脂; 及其混合物。可在即将固化之前将这些固化剂添加到清漆中, 或者可将其在开始时就包含在清漆中 (如果他们是潜伏性的)。固化剂与环氧树脂的比应该适合于提供完全固化的树脂。可存在的固化剂的量可根据所用的具体的固化剂而变化 (因为固化化学和固化剂当量)。所用的固化剂的量可为, 例如, 约 0.3 至约 1.5 当量每环氧树脂组分的环氧当量。

[0041] 固化催化剂 (也称为固化促进剂或者固化活化剂) 催化环氧树脂的环氧基团与固化剂的反应。这些催化剂包括含氮化合物。含氮化合物可以与固化剂作用在制造的最终制品 (例如结构复合材料或层合体) 中在固化剂和环氧树脂之间形成难熔性的 (infusible) 反应产物。难熔性的反应产物是指该环氧树脂已经基本上完全固化, 其例如可以是在当两次连续的 T_g 测量 (ΔT_g) 之间有很小的或者没有变化时。

[0042] 在一种实施方式中, 该含氮化合物是杂环氮化合物, 胺或者铵化合物。含氮的催

化剂化合物可为咪唑,咪唑的衍生物,或其混合物。合适的咪唑的实例包括 2- 甲基咪唑 (2-MI), 2- 苯基咪唑 (2-PI), 2- 乙基 -4- 甲基咪唑, 及其组合。合适的催化剂化合物的实例也包括列于欧洲专利说明书 EP 0 954 553 B1 中的那些化合物。

[0043] 其它已知种类的固化催化剂化合物包括但不限于磷化合物, 磷盐, 咪唑鎓盐, 铵盐, 和二氮杂双环化合物, 以及它们的四苯基硼酸盐, 酚盐和酚醛清漆盐 (phenol novolac salts)。

[0044] 环氧树脂组合物中所用的固化催化剂的量是有效地催化环氧树脂与固化剂的反应的量。要用的催化剂的量取决于组合物中所用的组分, 加工需要, 和要制造的制品的性能目标。在一种实施方式中, 固化催化剂的量为环氧树脂的 0.001wt% 至小于 10wt% (基于固体)。这包括具有 0.01wt% 至 5wt% 固化催化剂 (基于固体) 的清漆, 并且还包括具有 0.02wt% 至 2wt% 固化催化剂 (基于固体) 的清漆。

[0045] 可将清漆的组分以任何顺序混合到一起。例如, 可将在溶剂共混物中包含环氧树脂的第一组合物与包含固化剂和 / 或固化催化剂的第二组合物混合。所有的其它组分 (包括添加剂) 都可以存在于相同的组合物中, 或者一些可存在于第一组合物中, 而一些存在于第二组合物中。

[0046] 其它的添加剂和溶剂:

[0047] 任选地, 本发明的环氧树脂组合物还可含有通常用于环氧树脂组合物 (尤其是用于制备预浸料和层合体的环氧树脂组合物) 中的其它的组分; 并且其不有害地影响组合物的性能或性质, 或者由其制备的最终固化产物。例如, 可用于该组合物中的其它的任选组分包括增韧剂; 固化抑制剂; 填料; 润湿剂; 着色剂; 阻燃剂; 溶剂; 热塑性物质; 加工助剂; 荧光化合物; 例如四苯酚乙烷 (tetraphenolethane, TPE) 或其衍生物; UV 阻断化合物; 和其它添加剂。本发明的组合物也可包括其它任选的成分例如无机填料和它的这种成分, 包括但不限于染料, 颜料, 表面活性剂, 流动性控制剂, 和增塑剂。

[0048] 在一些实施方式中, 组合物包含足够量的溴化的环氧树脂和 / 或其它阻燃剂, 从而使得由该组合物制成的层合体具有按照 UL-94V-0, V-1, 或 V-2 试验的阻燃性。“UL-94”是用于设备和器具中部件的塑料的燃烧性的 Underwriters' Laboratory (UL) Bulletin 94 试验。如果符合下列条件, 那么该试验的材料为 UL 94V-0 等级:

- [0049] • 在任何时候当移开燃烧器的火焰时, 五个试验样品没有一个燃烧超过 10 秒。
- [0050] • 10 次点燃试验的总燃烧时间不超过 50 秒。
- [0051] • 没有试验样品具有火焰地燃烧或者余辉燃烧至夹子。
- [0052] • 没有燃烧的滴落物从任何试验样品滴落, 该滴落物是会导致下面的棉花燃烧的滴落物。
- [0053] • 没有试验样品的余辉燃烧超过 30 秒。
- [0054] 如果符合下列条件, 那么该试验的材料为 UL 94V-1 等级:
- [0055] • 在任何时候当移开燃烧器的火焰时, 五个试验样品没有一个燃烧超过 30 秒。
- [0056] • 10 次点燃试验的总燃烧时间不超过 250 秒。
- [0057] • 没有试验样品具有火焰地燃烧或者余辉燃烧至夹子。
- [0058] • 没有燃烧的滴落物从任何试验样品滴落, 该滴落物是会导致下面的棉花燃烧的滴落物。

- [0059] • 没有试验样品的余辉燃烧超过 60 秒。
- [0060] 如果符合下列条件,那么该试验的材料为 UL 94V-2 等级:
- [0061] • 在任何时候当移开燃烧器的火焰时,五个试验样品没有一个燃烧超过 30 秒。
- [0062] • 10 次点燃试验的总燃烧时间不超过 250 秒。
- [0063] • 没有试验样品具有火焰地燃烧或者余辉燃烧至夹子。
- [0064] • 仅这些燃烧片可以从试验样品上落下,其仅是暂时燃烧,并且其中一些点燃下方的棉花。
- [0065] • 没有试验样品的余辉燃烧超过 60 秒。

[0066] 粘度:

[0067] 环氧树脂组合物,包括用于形成预浸料和电层合体的清漆(如下所述),的粘度理想地足够低从而容许泵送组合物,并且容许组合物润湿纤维增强材料。因此,在一些实施方式中,该组合物在 25° C 的温度的粘度不大于 4000cPs。这包括在 25° C 的温度的粘度不大于 3000cPs 的组合物,还包括在 25° C 的温度的粘度不大于 2000cPs 的组合物,仍然还包括在 25° C 的温度的粘度不大于 1000cPs 的组合物。

[0068] 对于本发明的目的,粘度通过 ASTM D445 中所述的标准试验方法测量。该方法测量指定体积的液体在重力下在指定的温度流动通过校准的玻璃毛细管粘度计的时间。得到的值称为运动粘度,当乘以液体的密度时得到动态粘度。

[0069] 预浸料和层合体:

[0070] 本发明的另一方面提供由本发明的环氧树脂组合物制成的预浸料和复合材料。

[0071] 术语“预浸料”是指一种浸渍有可固化树脂组合物的多孔增强材料的复合材料,所述可固化树脂组合物例如本申请所述的环氧树脂组合物。多孔增强材料的浸渍可通过各种方法进行,包括,将该多孔增强材料浸入可固化树脂组合物中,用可固化树脂组合物喷雾该多孔增强材料,将该多孔增强材料暴露于可固化树脂组合物的流体,和用可固化树脂组合物真空浸润所述多孔增强材料。在浸渍之后,容许排掉该多孔增强材料上的任何过量的树脂组合物,或者通过其它方式移除,从而提供所述“预浸料”。可制造预浸料的多孔增强材料的实例包括纤维材料例如纤维,机织布,纤维丝网,纤维垫,和无纺芳族聚酰胺增强材料例如以商标 THERMOUNT 出售的那些,可得自 DuPont, Wilmington, Del。这些材料可例如由以下物质制备:玻璃,玻璃纤维,石英,纸,其可为纤维素的或者合成的,热塑性树脂基板例如芳族聚酰胺增强材料、聚乙烯、聚(对亚苯基对苯二甲酰亚胺)、聚酯、聚四氟乙烯和聚(对亚苯基苯并二噻唑)、间同聚苯乙烯、碳、石墨、陶瓷或金属。

[0072] 术语“B-阶段预浸料”是指已经在升高的温度进行加工的预浸料,使得预浸料进行部分固化。

[0073] 术语“环氧预浸料”是指从用环氧树脂组合物浸渍的多孔增强材料的复合材料制备的预浸料。

[0074] 术语“层合体”是指在升高的温度和压力下,通过将多层多层结构挤压,从而使得预浸料的层完全或者基本上完全固化而制备的制品,所述多层结构包括至少一层预浸料。“电层合体”是指一种层合体,其中的一层含有导电材料例如金属箔。

[0075] 层合体可通过使多孔增强材料与环氧树脂组合物在各种条件下接触,使得增强材料涂覆有所述树脂组合物来制备。然后,可将涂覆的增强物质加热至足以使溶剂蒸发的温

度,但是低于在该热暴露过程中树脂组合物发生显著固化的温度,但是在热暴露过程中可发生环氧树脂组分的部分固化(B-阶段)。

[0076] 可将预浸料的一个或多个片材加工成层合体,任选地具有导电材料例如铜的一个或多个片材。在这个进一步的加工中,使涂覆的增强物质的一个或多个片段或部件彼此和/或与所述的导电材料接触。然后,将接触的部件暴露于足以使该环氧树脂固化的升高的压力和温度,其中相邻部件上的树脂反应形成环氧树脂基体。在被固化之前,可将该部件切割和堆叠,或者折叠和堆叠成所期望的形状和厚度的部件。在一些实施方式中,期望使层合体或最终产品经受压机之外的后固化。设计这个步骤来使固化反应完全。这个后固化步骤可在真空中进行从而除去任何不期望的挥发性组分。

[0077] 实施例

[0078] 材料:

[0079] 用于环氧树脂组分中的环氧树脂是 D. E. R. 560 和 D. E. N. 438,都可购自 The Dow Chemical Company。D. E. R. 是高度溴化的环氧树脂,其是与四溴双酚 A 反应至环氧当量 (EEW) 为 440 至 470 和溴含量为 47 至 51wt% 的四溴双酚 A 的二缩水甘油基醚。D. E. N. 438 是酚醛环氧清漆,其 EEW 为 176 至 181,和官能度为 3.6。

[0080] 用于该溶剂共混物中的溶剂是 MEK 和 Dowanol PMA,可得自 The Dow Chemical Company。

[0081] 方法:

[0082] 将量为 51.7kg 的 D. E. R. 560 环氧树脂和 51.7kg 的 D. E. N. 438 环氧树脂在混合的压力容器中在 120° C 加热,该温度高于两种树脂的熔点,但是低于 DOWANOL PMA 的沸点 (146° C)。一旦熔融和混合,就添加足够的 Dowanol PMA,从而使 PMA 含量达到 17.0kg。然后将温度降低至低于 MEK 的沸点 (80° C)。然后添加足够的 MEK,从而使 MEK 含量达到 5.7kg。使得到的溶液冷却至室温,并且继续混合 0.5 至 1 小时。然后取样,从而视觉观察树脂已经溶解。如果样品显示出溶解,然后就分析以确认所有的环氧树脂固体都已经溶解。为了测量固体含量,将环氧树脂的样品在保持在 171° C 的热板的铝盘中加热 1 小时,从而除去可能存在于样品中的任何溶剂,然后使该样品冷却。%(wt/wt) 挥发物从加热过程中的重量损失而计算。为了确保精度,测量多个样品。然后将产物经 25 微米过滤器过滤进入 55 加仑的鼓 (drum)

[0083] 得到的环氧树脂组合物的环氧固体含量为 82.5wt%,室温粘度为 3506cPs,和 EEW 为 263。

[0084] 具有不同的环氧树脂固体含量和不同的 MEK:PMA 比的其它环氧树脂组合物使用相同的方法生产。

[0085] 结果:

[0086] 测量每种组合物在一段时间内的存储稳定性,直到组合物失效或者直到经过了 219 天。在以下 3 个温度测量存储稳定性:37° C,21° C 和 3.3° C。存储稳定性的测量结果示于表 1 中。某些组合物在 25° C 的粘度测量值示于表 2 中。F 表示失效,意味着在该玻璃样品瓶中明显有可见沉淀。nv 标记表示没有观察到可见沉淀。

[0087]

表 1.

总环氧树脂固 体 (wt. %)	溶剂共混物 (共混物中的 wt. %)		35 天		56 天		63 天		84 天		105 天		114		133		161		219	
			Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)	Temp. (°C)
85%	MEK	DPMA	37	21	3.3	37	21	3.3	37	21	3.3	37	21	3.3	37	21	3.3	37	21	3.3
85%	80%	20%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
85%	60%	40%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
85%	40%	60%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
85%	20%	80%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
80%	80%	20%	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
80%	60%	40%	nv	F	F	F	nv	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
80%	40%	60%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
80%	20%	80%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
75%	80%	20%	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
75%	60%	40%	nv	F	F	F	nv	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
75%	40%	60%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
75%	20%	80%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
75%	0%	100%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
70%	100%	0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70%	80%	20%	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
70%	60%	40%	nv	F	F	F	nv	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
70%	40%	60%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
70%	20%	80%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv
70%	0%	100%	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv	nv

[0088] 表 2.

[0089]

wt. % 环氧树脂固体	MEK/PMA	粘度
	比	cPs, 在 25° C
80	40/60	819
82	40/60	1664
82	25/75	3300
85	50/50	3480
85	40/60	4143

[0090] 从表 1 和表 2 的结果,可看出以合适的比例使用 MEK 和 PMA 可提供具有长期存储稳定性,高固体含量和低粘度的环氧树脂组合物。

[0091] 定义:

[0092] “聚合物”是指通过使无论是相同的还是不同类型的单体聚合制备的聚合的化合物。因此一般性术语聚合物涵盖术语均聚物(常常用来指代由仅一种单体制备的聚合物),并且也涵盖术语互聚物。“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。这个一般性术语包括共聚物(通常用来指由两种不同类型的单体制备的聚合物),和由多于 2 种不同类型的单体制备的聚合物,例如,三元聚合物,四元聚合物,等。

[0093] “组合物”,“制剂”等术语是指两种或者更多种组分的混合物或者共混物。在制备预浸料或者其它制品的混合物或者共混物的上下文中,该组合物包括该混合物的所有组分。

[0094] 术语“包括”和它的衍生词不意图排除存在任何另外的组分,步骤或者过程,无论它是否明确地公开于本申请中。为了避免疑问,通过使用术语“包括”要求的任何方法或者组合物包括任何另外的步骤、设备、添加剂、辅剂,或者化合物(不管是聚合的或不是聚合的),否则会相反地指出。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由...组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由...组成”不包括未特别描述或列出的任何组分、步骤或过程。除非说明,否则术语“或”指所列出的单独成员以及其任何组合。

[0095] 本申请提及的所有元素周期表是指由 CRC Press, Inc. 于 2003 出版并享有版权的元素周期表。同样,任何提及的族应该为在使用编号族的 IUPAC 系统的这个元素周期表中所反映的族。除非相反地指出,否则,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量,而且所有的试验方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何参考的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 实施方式也引入作为参考),特别是关于本领域中的合成技术、产品和加工设计、聚合物、催化剂、定义(达到不与本申请具体提供的任何定义不一致的程度)和本领域常识的披露。

[0096] 所有的数值范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它

性质,如粘度、存储稳定性等是 100 至 1,000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如 100、101、102 等,以及所有的子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,适当时将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10(例如 1 至 5)的个位数的范围,典型地将 1 个单位看作 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围提供了环氧树脂,溶剂,固化剂和添加剂在组合物中的量等,和限定这些组分各种特性和性质等。

[0097] 在关于化学化合物使用时,除非明确说明,否则单数包括所有的异构形式,反之亦然。

[0098] 虽然已经通过前述说明书和实施例非常详细地描述了本发明,但是这些详细信息是为了说明的目的。本领域技术人员能够做出许多改变和改进,而不偏离所附权利要求中本发明的精神和范围。