

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 63/00
C08G 59/18



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98802989.8

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1129648C

[22] 申请日 1998.1.20 [21] 申请号 98802989.8
[30] 优先权
[32] 1997.1.21 [33] US [31] 60/035,948
[32] 1997.1.22 [33] GB [31] 9701294.2
[86] 国际申请 PCT/US98/01041 1998.1.20
[87] 国际公布 WO98/31750 英 1998.7.23
[85] 进入国家阶段日期 1999.8.31
[71] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密执安州
[72] 发明人 J·甘 J·P·埃弗雷特
审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 4 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 用于环氧固化体系的潜伏催化剂

[57] 摘要

本发明涉及环氧树脂组合物。更具体地说，本发明涉及一种适用于固化环氧树脂的组合物，优选在溶剂中，其中加入了作为交联化合物的多羧酸酐或苯乙烯与羟基苯乙烯的共聚物。本发明还涉及一种环氧树脂组合物，其中包含能够在 150 - 170℃ 的固化温度下有效延长该组合物胶凝时间的抑制剂、和所述交联化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种环氧树脂组合物, 其中包含:

a) 聚环氧化物,

b) 催化剂和固化抑制剂的配合物, 其中固化抑制剂选自硼酸、硼的路易斯酸衍生物、烷基硼烷、亲核性值“n”大于0且小于2.5的无机酸、或pKa值为1或更高但不超过3的有机酸、或其中两种或多种的混合物, 和其中抑制剂与催化剂的摩尔比为0.1:1.0-4.0:1.0, 使得可控制地调节树脂的胶凝时间以延长树脂的胶凝时间且催化剂的数量足以导致树脂的基本完全固化, 和

c) 40-150份/100份聚环氧化物的至少一种交联剂, 其中交联剂包括烯属不饱和酸酐和乙烯基化合物的共聚物。

2. 根据权利要求1的环氧树脂组合物, 它包含d) 溶剂。

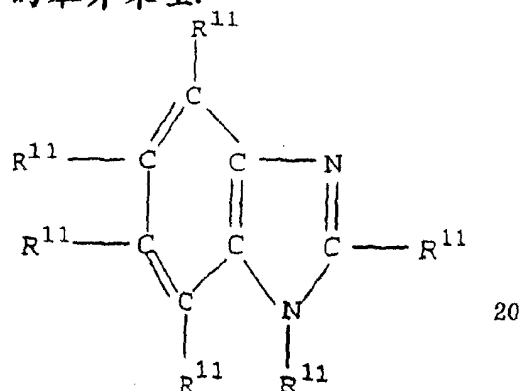
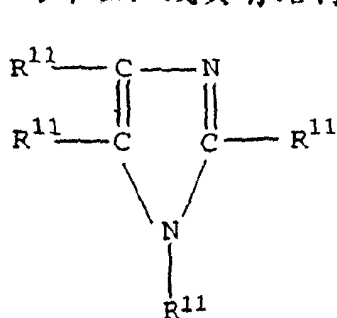
3. 根据权利要求1的环氧树脂组合物, 其中所述交联剂为苯乙烯与马来酸酐的共聚物。

4. 根据权利要求1的环氧树脂组合物, 它还包含双官能扩链剂化合物。

5. 根据权利要求4的环氧树脂组合物, 其中所述双官能扩链剂化合物为双酚A、或四溴双酚A。

6. 根据权利要求1的环氧树脂组合物, 其中所述催化剂为杂环氮化合物、胺、膦、铵化合物、磷化合物、钾化合物或铯化合物。

7. 根据权利要求6的环氧树脂组合物, 其中所述催化剂为具有结构式19的咪唑、或具有结构式20的苯并咪唑:

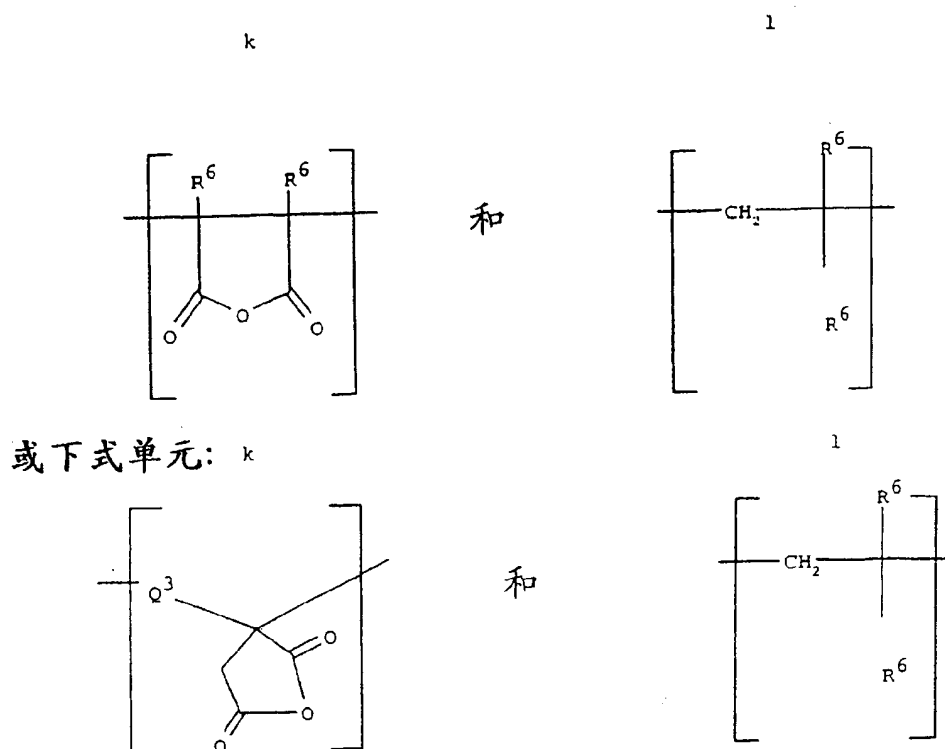


其中每个 R^{11} 独立地为氢原子、卤素、或有机基团。

8. 根据权利要求7的环氧树脂组合物，其中每个 R^{11} 独立地为烃基或取代烃基。

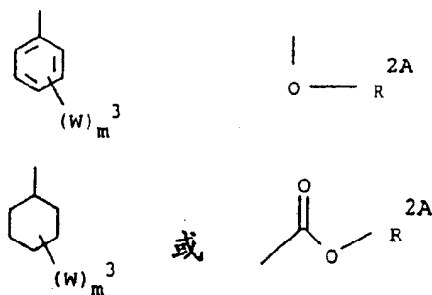
9. 根据权利要求8的环氧树脂组合物，其中每个 R^{11} 独立地为被酯、醚、酰胺、酰亚胺、氨基、卤素、或巯基基团所取代的 C_1-C_6 烃基。

10. 根据权利要求1的环氧树脂组合物，其中所述交联剂为包含下式单元：



的聚酐，其中 k 与 1 单元的比率为 1:1-50:1，单体单元 k 和 1 的总数为 3-10000， R^6 为氢原子、 C_{1-3} 烯丙基、或 R^{6A} ；

R^{6A} 为：



Q^3 为 C_{1-30} 烷基、或非必要地被一个或两个式 R^{6A} 取代基所取代的亚甲基;

W 为 $-OH$ 、或 $-COOH$;

m'' 为 0-5; 和

R^{2A} 为 C_{1-30} 烷基、卤素或氢原子。

11. 根据权利要求 1 的环氧树脂组合物, 其介电常数为 4.30 或更低。

12. 根据权利要求 1 的环氧树脂组合物, 其介电损耗因数低于 0.010。

13. 一种包括基质的纤维增强复合制品, 所述基质包含根据前述权利要求中任何一项的环氧树脂组合物。

14. 根据权利要求 13 的纤维增强复合制品, 它是用于电路的层压件或半固化片。

15. 一种电路元件, 它具有根据权利要求 1-10 中任何一项的环氧树脂组合物的绝缘涂层。

16. 一种生产涂覆制品的方法, 它包括: 使用根据权利要求 1-10 中任何一项的环氧树脂组合物涂覆该制品, 然后加热该涂覆制品以固化环氧树脂。

17. 一种用于固化聚环氧化物树脂的组合物, 其中包含:

a) 一种能够在升高的温度下固化聚环氧化物树脂的交联剂, 其中该交联剂包括烯属不饱和酸酐和乙烯基化合物的共聚物; 和

b) 催化剂和固化抑制剂的配合物, 其中固化抑制剂选自硼酸、硼的 Lewis 酸衍生物、烷基硼烷、亲核性值“ n ”大于 0 且小于 2.5 的无机酸、或 pK_a 值为 1 或更高但不超过 3 的有机酸、或其中两种或多种的混合物, 和其中抑制剂与催化剂的摩尔比为 0.1:1.0 - 4.0:1.0, 使得可控制地调节树脂的胶凝时间以延长树脂的胶凝时间且催化剂的数量足以导致树脂的基本完全固化。

18. 根据权利要求 17 的组合物, 其中所述交联剂为苯乙烯和/或羟基苯乙烯的共聚物。

19. 根据权利要求 17 的组合物, 它还包含: 能够在升高的温度下与聚环氧化物反应的双官能扩链剂化合物。

20. 根据权利要求 19 的组合物，它还包含用于加速聚环氧化物与交联剂和/或双官能扩链剂的反应的催化量的催化剂。

21. 根据权利要求 17-20 中任何一项的用于固化聚环氧化物树脂的组合物，它还包含官能度为 2.2 或更高的羟基官能交联剂。

用于环氧固化体系的潜伏催化剂

本发明涉及包含可在较低温度下抑制环氧树脂固化的化合物的环氧树脂组合物，并涉及用于固化环氧树脂的潜伏催化剂组合物。本发明还涉及可用于固化环氧树脂的组合物，其中包含用于环氧树脂的交联剂和上述抑制剂。本发明还涉及由这种受抑制树脂组合物制备的粘合剂和涂料，并涉及用这种受抑制树脂组合物涂覆或包封的材料。本发明还涉及用这种受抑制树脂组合物制成的用于电子设备，如发动机和变压器的层压件、半固化片、介电膜、绝缘和/或包封材料、以及复合材料。

环氧树脂已用于许多场合，如粉末涂料、电子元件的包封、复合体、溶液涂料、半固化片和层压件。同样是在电子领域中，环氧树脂可作为粘合剂将铜箔粘结到经制造用于或不用于环氧树脂基质的电路板上。在许多用途中，需要以可控方式部分固化环氧树脂，这样以后在需要时可将环氧树脂完全固化。这种部分固化相应降低了树脂的胶凝时间。在许多用途中，需要在反应催化剂的存在下将交联剂与环氧树脂进行接触并使配方保持稳定，即长时间不固化。目前，很难控制环氧树脂的固化，并保持包含环氧树脂、交联剂、以及环氧树脂与交联剂的反应催化剂的组合物的稳定性。

在某些应用中，环氧树脂、交联剂、和催化剂在溶液中接触，然后作为涂料涂覆到基底，如增强纤维上。在某些情况下，为了降低配方的粘度以产生更好的涂布和浸渍性能，可使用一种或多种溶剂。通常，需要在发生显著固化之前去除溶剂，否则溶剂会被截留在固化环氧树脂中。被截留的溶剂对固化树脂的最终性能有不利影响。使用厚度约低于 5 毫米的基底有利于去除溶剂，这样溶剂在从配方中脱逸时，溶剂至配方表面的迁移路径较短。通常，将涂覆制品暴露于高温下以去除溶剂。但环氧树脂在高温下可能开始固化，造成分子量和粘

度的增大。因此，这种去除溶剂的方法会截留溶剂。

还需要一种具有较宽处理范围的树脂体系，这样溶剂可通过加热树脂来去除，而不会将溶剂截留在固化聚合物内。这种抑制剂特征可用于制备半固化片和具有一致良好品质的层压件。

在去除溶剂之后，涂覆有树脂、交联剂和催化剂的玻璃布可通过暴露于发生固化的特定温度下而部分固化。这种产品称作半固化片。然后将半固化片堆积以增加厚度，或成型；然后暴露于随后的高温条件，这时交联剂和树脂就完全固化热固性树脂。一般来说，这包括在足以使环氧树脂进一步固化的时间内，将层压件的各组件在压力下进行高温接触。在固化过程中，涂覆在玻璃布上的树脂受压流动，然后与相邻玻璃布上的涂料进行混合，这样可通过固化环氧树脂基质将玻璃层融合在一起。

需要具有可预见性质的半固化片，它对炉温和炉中停留时间的变化较不敏感。通过这些具有一致性能的半固化片，可更好地控制层压件的厚度。高浓度的多官能组分，如苯乙烯-马来酸酐共聚物、多官能酚类交联剂（如四苯酚乙烷）、多官能酚醛环氧树脂、以及高粘度的树脂体系组分会使树脂体系性能不稳定并相应造成半固化片的生产不稳定。由于溶剂被截留在高粘度树脂体系的树脂中，因此可能造成物理性能不理想、或半固化片外观不好。

另外需要该树脂具有足够的热分解温度，这样层压件的性能不会受随后的加工步骤，如在熔融焊接剂中的浸渍步骤的不利影响，因此可在（如，在汽车发动机罩下应用时出现的）高温操作环境中具有恒定的性能。据信，热分解的起始温度是一种度量性能，可表示层压件在高温环境中的性能。

在半固化片和电子层压件的生产中，需要在不进行投资的情况下提高生产率，例如通过提高现有装置的生产率。为了有助于更快加工，环氧树脂涂覆基底必须暴露于高温，环氧树脂组合物必须包含较高含量的催化剂，或两者都需要。遗憾的是，这两种提高生产率的方法都降低了对固化反应的控制。因此，需要控制树脂体系在高温下的反应、

以及催化剂含量。

层压件可用连续法制造。在连续法中，半固化片在远比常规层压件加工工艺要高的温度下接触较短时间，如在 200-230℃ 下接触 1-4 分钟。在这种条件下，很难完全固化。解决该问题的一个可能方法是，向环氧树脂中加入大量的催化剂或促进剂。遗憾的是，增加催化剂的量会限制溶剂的去除，造成环氧树脂不能充分固化。

有几篇参考文献公开了包含氟硼酸的盐(四氟硼酸盐、氟硼酸和氢氟硼酸)、和氟硼酸盐作为催化剂的可固化环氧树脂组合物。GB963058 公开了氢氟硼酸的胺盐。美国专利 4438254 公开了四氟硼酸的磷盐。美国专利 3048552 公开了季铵氟硼酸盐。James J. Harris 和 Samuel C. Temin 在应用聚合物科学杂志 (Vol. 10, pp. 523-534 (1996)) 上的“用胺-Lewis 酸配合物或盐固化环氧树脂的建议机理”中，公开了脂族和芳族胺和吡啶的氟硼酸盐。有几个专利公开四氟硼酸盐(氟硼酸)的镱盐可用作环氧树脂固化反应的促进剂：美国专利 4318766、4322456、4410596、4544732、4554342、4581436、4766196；和 CA-A-893191。

日本专利 58/138729 公开了热固性模塑组合物，其主要成分是一种由(a)环氧树脂、(b)链烯基苯酚聚合物、和(c)潜伏固化促进剂组成的树脂组分、以及(d)纤维和/或颗粒填料，其中所述链烯基苯酚聚合物以粉末形式与填料一起分散和混入环氧树脂中。该文献公开了作为潜伏固化促进剂的四取代硼酸的铵盐化合物、磷盐化合物、钾盐化合物、咪唑镱盐化合物、吡啶镱盐化合物、或吗啉镱盐化合物。据信，该专利公开的只有四苯基或四(丁基)硼酸盐。

美国专利 3 947 395 公开了一种表面涂料组合物，它基本上由(a)煤焦油和/或沥青、(b)环氧树脂和(c)至少一种四取代硼酸的镱离子盐和咪唑镱离子盐组成，它适于涂布混凝土、沥青或金属表面。该专利据信只公开了四苯基或四(取代苯基)硼酸盐。

美国专利 4631306 公开了一种由聚环氧化物和聚异氰酸酯的混合物制造绝缘部件的方法。该专利公开了潜伏催化剂的应用，它是三卤

化硼与叔胺和咪唑的加成配合物。

美国专利 3738862 公开了一种用于制备环氧树脂层压件的方法、以及可用于该方法的促进剂组合物。所公开的合适促进剂(催化剂)包括单羧酸的亚锡盐、苯甲酸锂、某些杂环化合物(如,咪唑和苯并咪唑化合物及其盐)、叔胺硼酸盐,叔胺等等。合适的叔胺硼酸盐可通过叔胺与硼酸盐,如甲基硼酸盐或三乙基硼酸盐在室温下的反应而制成。合适的叔胺硼酸盐尤其包括三甲胺硼酸盐、三乙胺硼酸盐、三乙醇胺硼酸盐、三异丙醇胺硼酸盐、苄基二甲胺硼酸盐、 α -甲基苄基二甲胺硼酸盐、二甲氨基-甲基苯酚硼酸盐、和三甲氨基乙基苯酚硼酸盐。特别优选三乙醇胺硼酸盐。

美国专利 4725652 公开了用于环氧反应的潜伏催化剂,它通过四取代锡化合物(如四丁基乙酸锡-乙酸配合物)或胺化合物与具有弱亲核阴离子的酸(如,氟硼酸)的反应而制成。这些催化剂提供了用于环氧树脂改性或固化反应的稳定潜伏催化剂。

WO-A-95/06075 涉及包括环氧树脂和烯丙基成网化合物的互穿聚合物网络。其中提出,烯丙基网络通过引发烯丙基单体,如氰脲酸三烯丙基酯的聚合反应而制成。据称,由这种常规方式所得聚合物制成的电子层压件的 T_g 为 190°C 。

美国专利 5314720 涉及包含环氧树脂、硼酸、0.5-30 份/100 份树脂(phr)的交联剂、和催化剂的配方。EP-A-0729484 涉及包含环氧树脂、交联剂、和 0.01-2phr 硼酸的配方。这些树脂体系可为电路板提供适用于半固化片和层压件的环氧树脂体系。

在电子应用中,上述有用的潜伏催化剂体系在某些有价值的性能方面没有什么优点。如果用户为了不断提高微电路的性能而提高安装在电路板上的电子设备的信号速率,那么介电常数就具有价值。此外,如果改进了介电常数,重要的是,可提高与此参数有关的性能,而不会损害其它的重要性能,如玻璃化转变温度 T_g 。

需要一种环氧树脂组合物,它可用于现有生产装置中以生产用于印刷电路板的半固化片,而不会明显改变用于生产印刷电路板的现有

生产装置，但可在不损害重要参数 T_g 的情况下降低介电常数。还需要一种没有任何苛性溶剂的树脂体系，它可使用除玻璃纤维之外的增强基质，如芳酰胺增强物（如，由 DuPont 以商标 THERMOUNT™ 供应）。

通常，对于使用环氧树脂和固化环氧树脂制成的许多产品来说，几个不同的单位可能进行生产工艺中不同的部分。例如，一个单位可制备树脂，第二个单位可制备用于浸渍增强材料的树脂配方，第三个单位可制备半固化片或待使用的其它制品，而第四个单位可制备成品，如层压件或印刷电路板。通常生产半固化片或层压件的单位没有经验或不需要制备配方。因此，配制者最好能够制备出可用于涂覆待层压的材料的组合物。问题在于，如果预配环氧树脂交联剂和催化剂，那么该配方可能明显不具有长期储存稳定性。在这种情况下，该配方可能会固化，因此不适用于半固化片或层压件制造商。还需要一种包含交联剂和固化促进剂的环氧树脂组合物，它在室温下几个星期内具有显著的稳定性。

此外，不同用户有不同的加工装置和不同的施用环氧树脂涂料的方法。这种加工差异要求，用户能够调节树脂性能以适应加工装置和用户的加工技术诀窍。用户需要影响的性能包括清漆树脂溶液的总胶凝时间、以及浸渍树脂部分交联或“B-阶段”之后剩余的胶凝时间。

本发明基于这样的认识，即，某些种类的化合物可抑制在固化反应催化剂的存在下聚环氧化物与交联剂在低温下的反应。

本发明提供了一种环氧树脂组合物，其中包含：

a) 聚环氧化物，

b) 固化抑制剂，它是硼酸、硼的 Lewis 酸衍生物，如硼酸烷基酯、烷基硼烷，亲核性值“ n ”大于 0 且小于 2.5 的无机酸，如高氯酸、四氟硼酸，或 pK_a 值为 1 或更高但不超过 3 的有机酸，或其中两种或多种的混合物，和

c) 超过 30 份/100 份聚环氧化物的至少一种交联剂，其中所述至少一种交联剂包括多羧酸的酸酐、或可选取代的苯乙烯与可选取代的羟基苯乙烯的共聚物。

在一个优选实施方案中，本发明提供了这样一种环氧树脂组合物，其中还包含：

- d) 能够在高温下与聚环氧化物反应的双官能扩链剂化合物，和
- e) 可选地，用于加速聚环氧化物与交联剂和/或双官能扩链剂的反应的催化量的催化剂。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种用于固化聚环氧氧化物的组合物，其中包含：

- a) 能够在高温下固化聚环氧氧化物的交联剂，它是多羧酸的酸酐、苯乙烯或羟基苯乙烯的共聚物、或其混合物；和
- b) 固化抑制剂，包括硼酸、硼的 Lewis 酸衍生物，如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷(boroxine)，亲核性值“n”大于 0 且小于 2.5 的无机酸，如高氯酸、四氟硼酸，和 pKa 值为 1 或更高但不超过 3 的有机酸，如水杨酸、草酸、和马来酸，及其混合物；和
- c) 能够在高温下与聚环氧化物反应的可选的双官能扩链剂化合物；和
- d) 可选地，用于加速聚环氧化物与交联剂和/或双官能扩链剂的反应的催化量的催化剂；和
- e) 官能度为 2.2 或更高的可选的羟基官能交联剂。

在另一个实施方案中，本发明涉及用环氧树脂组合物涂覆制品的方法，其中包括将该制品与环氧树脂进行接触，以及步骤 g) 和 h)，所述环氧树脂包含：

- a) 聚环氧化物；
- b) 固化抑制剂，包括硼酸、硼的 Lewis 酸衍生物，如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷(boroxine)，亲核性值“n”大于 0 且小于 2.5 的无机酸，如高氯酸、四氟硼酸，和 pKa 值为 1 或更高但不超过 3 的有机酸，如水杨酸、草酸、和马来酸，及其混合物；
- c) 能够在高温下固化聚环氧氧化物的交联剂，选自多羧酸的酸酐、以及苯乙烯与羟基苯乙烯的共聚物、或两者；
- d) 可选地，用于加速聚环氧化物与交联剂和/或双官能扩链剂的反

应的催化量的催化剂;

e) 可选地, 能够在高温下与聚环氧化物反应的双官能扩链剂化合物;

f) 官能度为 2.2 或更高的可选的羟基官能交联剂;

g) 可选地, 在足以使所有溶剂挥发但低于聚环氧化物明显固化时的温度的某个温度下, 将涂覆制品通过加热区; 然后

h) 可选地, 将涂覆制品经受使得聚环氧化物至少部分固化的条件。

在另一实施方案中, 本发明包括: 一种聚环氧化物与交联剂的部分固化反应产物, 其中这种部分固化是在交联剂与聚环氧化物的反应催化剂的存在下进行的; 和一种固化抑制剂, 其中包括硼酸、或硼的 Lewis 酸衍生物, 如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷 (boroxine)、亲核性值 “n” 大于 0 且小于 2.5 的无机酸, 如高氯酸、四氟硼酸, 和 pKa 值为 1-3 的有机酸, 如水杨酸、草酸、和马来酸, 及其混合物。这种部分固化产品可随后用于环氧树脂的已知用途, 如涂料、层压件、复合体、密封剂、和粘合剂, 即, 将该部分固化产品与合适的基底或增强材料进行接触, 然后完全固化该组合物。用于得到这种部分固化产品的方法是本领域已知的。尤其是, 将这些组分在使得交联剂和聚环氧化物进行部分反应的条件接触。在某些实施方案中, 活性成分在基底表面上部分固化。

在另一实施方案中, 交联剂与包含固化抑制剂、和可选的用于通过交联剂固化聚环氧化物的催化剂的组合物进行接触, 所述固化抑制剂包括硼酸、或硼的 Lewis 酸衍生物, 如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷 (boroxine), 亲核性值 “n” 大于 0 且小于 2.5 的无机酸, 如高氯酸、四氟硼酸, 和 pKa 值为 1-3 的有机酸, 如水杨酸、草酸、和马来酸, 及其混合物。该组合物随后与聚环氧化物进行接触, 然后经受固化条件。

本文所描述和要求保护的发明在生产电子层压件上具有几个优点: 在环氧树脂不明显固化的情况下, 包含聚环氧化物、交联剂、催

化剂、多羧酸的酸酐、含羟基化合物或两者、以及抑制剂的组合物可暴露于能够蒸发去除所有溶剂的温度。由于层压制造工艺的固化速率较快、无需“后烘烤”步骤、加工范围较宽、在B-阶段中熔融粘度增加较慢(这有助于用树脂体系润湿纤维基底)、提高了耐热性、不使用苛性溶剂、且树脂体系的介电常数(D_k)和介电损耗因数(D_f)本身较小,具体为其 D_k 为 4.30 或更低和 D_f 低于 0.010, 因此还可进一步改进层压产品和改进加工工艺。此外,在抑制剂的存在下,催化剂的浓度可明显较高,而不会导致环氧树脂组合物在溶剂去除过程中进行固化。除了生产率较高,可通过使用较高浓度的催化剂来达到较高的交联密度。因此,由这些环氧树脂组合物制成的成品具有改进的热性能,这可通过一相对于没有所述交联剂的组合物,该环氧树脂基质所具有的较高玻璃化转变温度和较高热分解起始温度而看出。

树脂组合物(存在或不存在溶剂)可利用所要求环氧树脂的低 D_k 和 D_f 性能,用于在复合层压电路板中或上包封电子元件、或用于组成复合制品,如飞机沉积膜(其中低 D_k 和 D_f 较为有利)。

包含聚环氧化物、交联剂、催化剂、多羧酸的酸酐、或含羟基化合物、和抑制剂的这些树脂组合物在室温下明显具有较长的储存期。如果在加工过程中使用高浓度的促进剂,本发明组合物的加工速率可以较高。例如,在连续压制工艺中,该组合物还可进行高温加工,而不会对成品性能产生不利影响。此外,通过调节催化剂和抑制剂的用量,可控制调节树脂的胶凝时间。再有,本发明组合物具有较低的介电常数,而不会破坏材料的重要性能,如 T_g 。

本发明树脂组合物的各种成分可具有各种顺序和形式的组合方式,其中每一种都可为用户提供明显的优点。例如,1)抑制剂,多羧酸的酸酐、多羟基化合物或两者,和催化剂可分开与聚环氧化物进行接触。2)抑制剂和催化剂可混合形成配合物;然后该配合物可与聚环氧化物进行混合。该潜伏催化剂配合物可用于本文所描述的任何实施方案,其中同时存在抑制剂和催化剂。3)聚环氧化物、用于聚环氧化物的交联剂、多羧酸的酸酐、和包括硼酸的抑制剂可选地与硼的 Lewis

酸衍生物,如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷(boroxine),具有弱亲核阴离子的酸,如高氯酸、四氟硼酸,和 pKa 值为 1-3 的有机酸,如水杨酸、草酸、和马来酸进行混合。用于聚环氧化物与交联剂的反应的催化剂可加入该组合物中,然后该组合物可用于本领域已知的聚环氧化物的任何用途中。4)聚环氧化物可与交联剂、多羧酸的酸酐、抑制剂进行混合。这种组合物在室温下可稳定至 2 周。这种组合物在 5 天、更优选 10 天、最优选 15 天内,在 150℃和 170℃下没有明显的胶凝时间变化。在使用时,该混合物可与所述预配合催化剂进行混合。

本文所描述的组合物可以有各种形式。尤其是,所述各种组合物可以是粉末态、也可以是溶液或分散体的形式。在各种组合物呈溶液或分散体的实施方案中,可将组合物的各组分单独溶解在适用于该组分的溶剂中,然后将各种溶液合并和充分混合。注意,最好选择各组分的溶剂以使这些溶剂相互混溶。本文所用的“充分混合”是指,将溶液混合物搅拌成相对均匀的溶液或分散体。此外,这些组分可溶解或分散在相同的溶剂或分散剂中。在组合物部分固化或反应的实施方案中,本发明组合物可以是粉末态、溶液状、或涂覆在特定基底上。

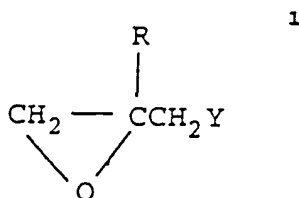
本文所用的“聚环氧化物”是指,包含一个以上环氧部分的化合物或化合物的混合物。本文所用的聚环氧化物包括部分反应的环氧树脂,即聚环氧化物与扩链剂的反应中,反应产物每个分子平均具有一个以上的未反应环氧化物单元。

脂族聚环氧化物可通过表卤醇与聚二醇的已知反应而制成。脂族聚环氧化物的其它具体例子包括三甲基丙烷环氧化物、和 1,2-环己烷二羧酸二缩水甘油基酯。可用于本发明的优选化合物包括,环氧树脂,如多元酚的缩水甘油醚,多元醇即每个分子平均具有一个以上芳族羟基的化合物,如二羟基酚、二酚、双酚、卤化二酚、烷基化二酚、烷基化双酚、三酚、酚醛清漆树脂、取代酚醛清漆树脂、酚炔树脂、取代酚炔树脂、及其混合物。

聚环氧化物(多羟基烃的多缩水甘油醚)可通过表卤醇与多羟基烃

或卤化多羟基烃的反应而制成。这种化合物的制备方法是本领域已知的。参见 Kirk-Othmer 化学技术百科全书 (第 3 版, 第 9 卷, 267-289 页)。

表卤醇对应于结构式 1:

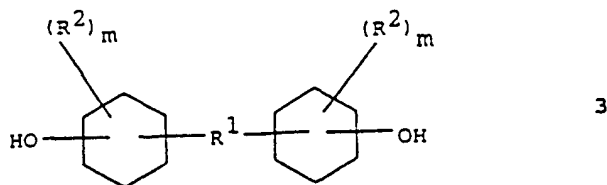
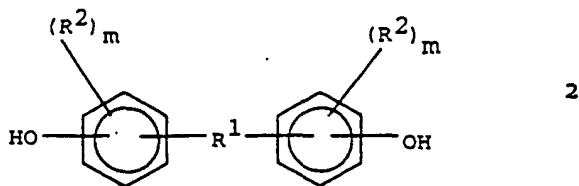


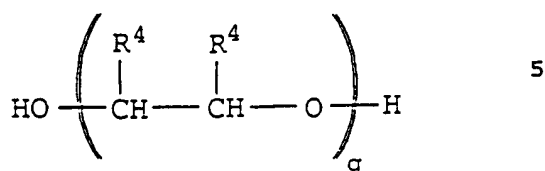
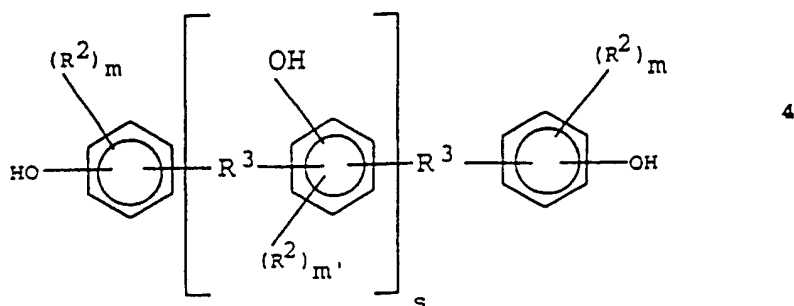
其中 Y 为卤素, 优选氯或溴, 最优选氯; R 为氢原子、或 C_{1-4} 烷基, 优选甲基。

多羟基烃是指具有烃主链和平均一个以上 (优选两个或多个) 伯或仲羟基部分的化合物。卤化多羟基烃是指具有被一个或多个卤素取代的烃主链、和一个以上, 优选两个或多个伯或仲羟基部分的化合物。羟基部分可以是芳族的、脂族的或脂环族的。

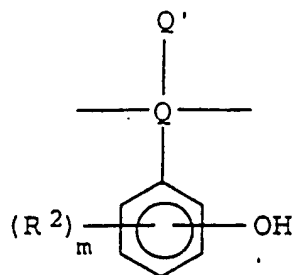
更加优选的多羟基烃和卤化多羟基烃为二羟基酚、二酚、双酚、卤化二酚、烷基化双酚、三酚、卤化双酚、酚醛清漆树脂即苯酚 (包括卤化和烷基化苯酚) 与简单醛优选甲醛和羟基苯甲醛的反应产物、和聚亚烷基二醇。

优选的多羟基烃和卤化多羟基烃包括, 由结构式 2-5 表示的那些:





其中 R^1 分别表示 C_{1-10} 亚烷基、 C_{1-10} 卤代亚烷基、 C_{4-10} 亚环烷基、羰基、磺酰基、亚磺酰基、氧、硫、直接键、或对应于以下结构式的部分：



R^2 分别独立地表示 C_{1-3} 烷基或卤素；

R^3 分别独立地表示 C_{1-10} 亚烷基或 C_{5-50} 亚环烷基；

R^4 分别独立地表示氢原子、甲基、卤代甲基、或乙基，前提是，亚乙基单元上只有一个 R^4 为甲基、卤代甲基、或乙基；

Q 分别独立地为 C_{1-10} 烃基部分；

Q' 分别独立地为氢原子、氟基、或 C_{1-14} 烷基；

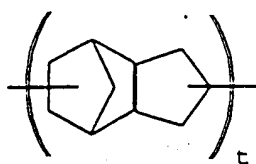
m 分别独立地为 0-4；

m' 分别独立地为 0-3;

q 为 1-80; 且

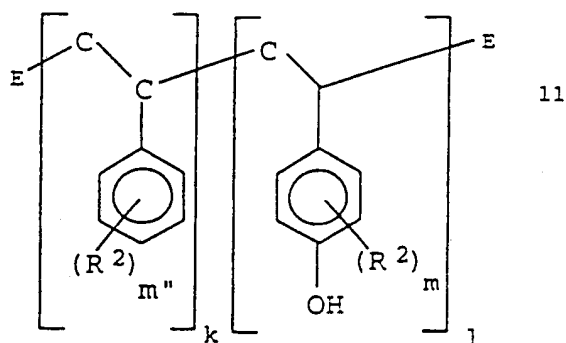
s 为 0-10.

R^1 优选 C_{1-3} 亚烷基、 C_{1-3} 卤代亚烷基、羰基、硫、或直接键。 R^1 更优选直接键、 C_{1-3} 亚烷基、或氟化亚丙基 ($=C(CF_3)_2$)。 R^1 最优选亚丙基。 R^2 优选甲基、溴或氯; 最优选甲基或溴。 R^3 优选 C_{1-3} 亚烷基、或对应于以下结构式的多环部分:



其中 t 为 1-6, 优选 1-3, 最优选 1。 m' 优选 0-2。 m 优选 0-2。 q 优选 2-40, 更优选 2-20, 最优选 5-15。本文所用的亚环烷基是指单环和多环烃部分。

可有利地用于电子层压件的另一种含羟基化合物为苯乙烯与羟基苯乙烯的共聚物, 由式 11 来表示(其中, 该通式并不意味着任何具体的单体单元顺序)。



E 为合适的链终止基团, $k+1$ 的总和为 3-10000, k 与 1 的比率为 1:1-50:1, m'' 为 0-5, 且 R^2 和 m 定义如上。

最优选的多羟基烃为二羟基酚, 其中包括, 其取代基不与酚基团反应的那些二羟基酚。这种酚的例子为 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷; 1,1'-

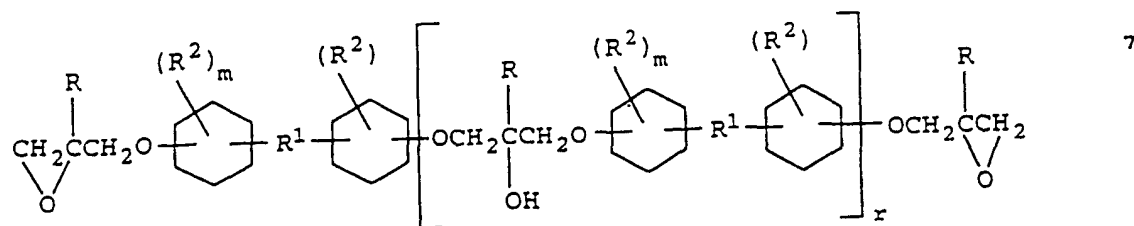
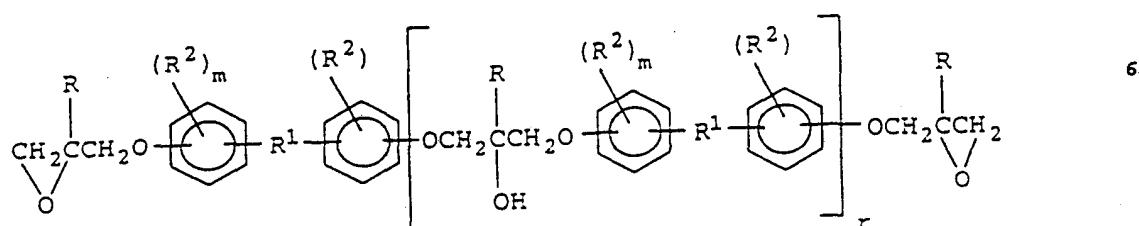
双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)硫酸酯、间苯二酚和对苯二酚。优选的二羟基酚化合物为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)、三羟基甲基丙烷、1,3,5-三(2-羟基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(trion)、和2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷。

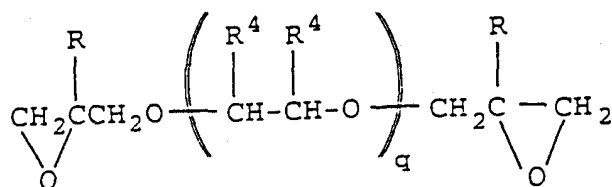
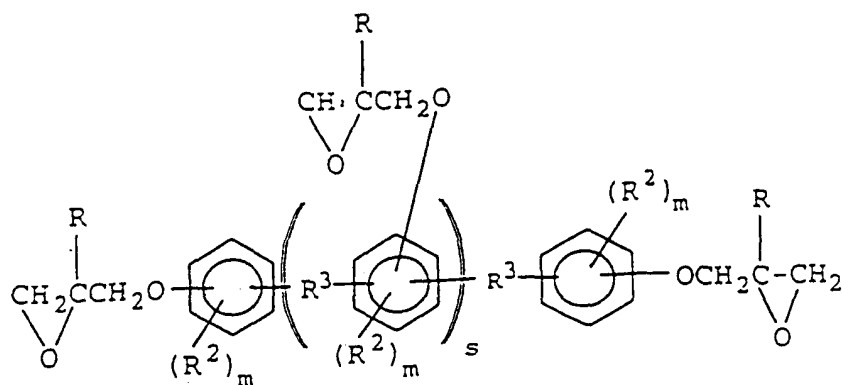
由于每个分子的二羟基酚可产生两个当量的羟基部分,因此这些物质与具有聚环氧化物官能度的过量分子的反应会导致分子链的“扩大”,且由于树脂的平均分子量的提高而导致树脂性能的变化。按照权利要求,二羟基酚可用作双官能扩链剂。如果存在,该双官能扩链剂的量最好为树脂中起始存在的环氧官能度的最高0.5当量,该扩链剂优选相对于每当量的树脂中起始存在的环氧官能度,0-0.4当量。

本文所用的卤代烷基是指,具有碳链、并且一个或多个氢原子被卤素取代的化合物。卤代烷基还指,其中所有的氢原子都被卤素原子取代的化合物。本文所用的亚烷基是指二价烷基部分。

本文所用的术语烃基是指,任何脂族、脂环族、芳族、芳基取代的脂族或脂环族、或脂族或脂环族-取代的芳族基团。这些脂族基团可以是饱和的或不饱和的。此外,术语烃氧基是指,在烃基与烃基所连接的碳原子之间存在氧键的烃基。

聚环氧化物优选对应于结构式6-9之一。





其中 R、R¹、R²、R³、R⁴、m、m'、s 和 q 定义如上；r 为 0-40，优选 0-10，更优选 1-5。s 优选 0-8，最优选 1-4。

有用的环氧化物为，每个分子平均具有一个以上脂族羟基的化合物，如脂族二醇、聚醚二醇、聚醚三醇、聚醚四醇的缩水甘油醚、及其任意混合物。每个分子平均具有一个以上芳族羟基的化合物的氧化烯加成物也是有用的，例如二羟基酚、双酚、卤化双酚、烷基化双酚、三酚、酚醛清漆树脂、卤化酚醛清漆树脂、烷基化酚醛清漆树脂、烃酚树脂、烃-卤化酚树脂、或烃-烷基化酚树脂的氧化乙烯、氧化丙烯、或氧化丁烯加成物、及其任意混合物。

优选的环氧树脂包括，例如，间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、二酚、双酚 A、双酚 AP (1, 1-双 (4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷)、双酚 F、双酚 K、四溴双酚 A、酚醛清漆树脂、烷基取代苯酚-甲醛树脂、苯酚-羟基苯甲醛树脂、间苯二酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-苯酚树脂、二环戊二烯-取代苯酚树脂、四甲基二酚、四甲基-四溴二酚、四甲基-三溴二酚、四氯双酚 A 的缩水甘油基醚及其任意混合物。

在一个实施方案中，聚环氧化物是指一种改性的环氧树脂，它是前述一种或多种聚环氧化物与一种或多种多羟基烃或其卤化衍生物的反应产物。这种多羟基烃已在以上进行描述。此外，聚环氧化物可以与羧基取代的烃反应。羧基取代的烃是一种具有烃主链和一个或多个（优选一个以上，更优选两个）羧基部分的化合物。这种化合物优选对应于结构式 10：



其中 R^5 为可选沿主链包含氧原子的 C_{1-40} 烃基部分，且 u 为 1 或更高。 R^5 优选 C_{1-40} 直链或支链烷烃或烯烃，可选包含氧原子。 u 优选 1-4，最优选 2。有用的羧酸取代的烃包括脂肪酸和脂肪酸二聚体。脂肪酸包括己酸、辛酸、癸酸、辛酸、versatic 酸（一种有支链的烷烃羧酸）、癸酸、月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸、十五烷酸、十七烷酸、花生酸、及其二聚体。

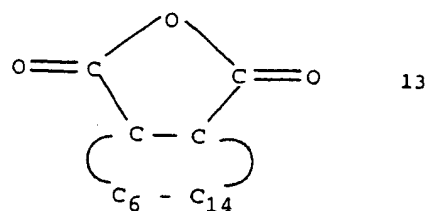
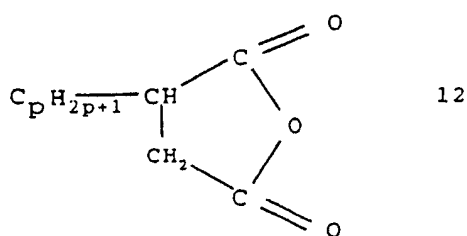
在一个优选实施方案中，一种或多种多羟基烃或其卤化衍生物和一种或多种羧基取代的烃与多羟基化合物或其卤化衍生物的多缩水甘油醚进行反应。进行该反应的方法是本领域已知的。参见，H. Lee 和 K. Neville 的“环氧树脂手册”（1967）McGraw Hill, New York、以及美国专利 2633458、3477990、3821243、3907719、3975397 和 4071477。该反应混合物可选包含少量的单羟基取代烃。

如果结合使用，用于本发明的交联剂为具有 2.2 个羟基官能度的羟基官能化合物、二羧酸酐、以及苯乙烯和/或羟基苯乙烯的共聚物。在不受特定机理局限的情况下，可以理解，多羟基交联剂可按照 Lee 和 Neville 在上述文献 5-13 页等中所描述的传统方式与环氧化物进行反应。平均官能度大于 2，即 2.2 或更高会促使多羟基交联剂在环氧分子的链之间进行交联。二羧酸酐一方面可与通过打开聚环氧化物的环氧乙烷环而形成的仲氢氧化物进行反应，形成位于仲氢氧化物的酯键，并形成具有其它酸酐部分的羧酸官能度。然后，羧酸官能度可按照常规方式与单独的环氧化物的环氧乙烷环进行反应（Lee 和

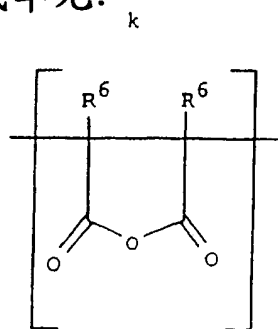
Neville, 12-2 页)。因此, 酸酐可在通过打开环氧乙烷环而形成的链的某些部位上, 形成两个分子链之间的交联官能度。

所述扩链剂包括二羟基酚。扩链剂的双官能度不同于所述多羟基官能交联剂大于 2 的官能度。

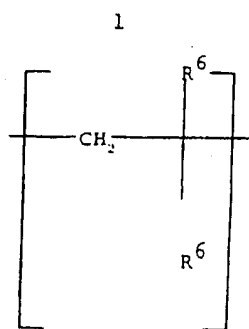
除了上述含多羟基的芳族化合物, 优选交联剂的例子还包括多元酸及其酸酐, 如二-、三-和更高的羧酸, 如草酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、烷基和链烯基取代的琥珀酸、酒石酸, 尤其是聚合的不饱和酸, 如包含至少 10 个碳原子、优选 14 个以上碳原子的那些, 如十二碳烯双酸、10, 12-二十碳二烯二酸, 和酸酐, 如邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、NA 酸酐(双环-[2.2.1]-5 庚-5-烯-2, 3-二羧酸酐及其异构体)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、NA 甲基酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、三羧酸酐、马来酸酐的亚油酸加成物、二苯酮四羧酸二酐、均苯四酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、对应于结构式 12 和 13 的多羧酸酐。



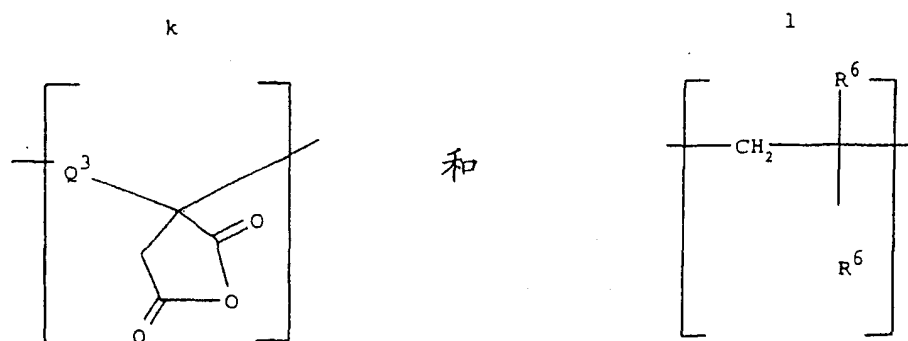
以及烯属不饱和酸酐与乙烯基化合物的共聚物, 如: 苯乙烯-马来酸酐共聚物、以及如 WO 95/06075 中所描述的其它共聚物, 它们为包含下式单元:



和

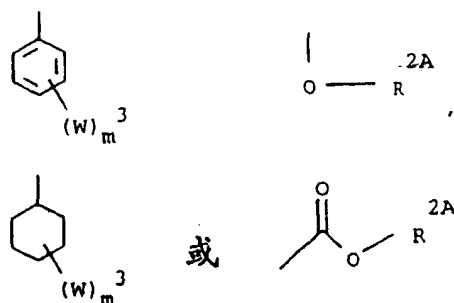


或下式单元:



的聚酐，其中 k 与 1 单元的比率为 $1:1-50:1$ ，单体单元 k 和 1 的总数为 $3-10000$ ， R^6 为氢原子、 C_{1-3} 烯丙基、或 R^{6A} ；

R^{6A} 为：



Q^3 为 C_{1-30} 烷基、或非必要地被一个或两个式 R^{6A} 取代基所取代的亚甲基；

W 为 $-OH$ 、或 $-COOH$ ；

m 为 $0-5$ ；和

R^{2A} 为 C_{1-30} 烷基、卤素或氢原子。

在特别优选的苯乙烯与马来酸酐的共聚物中，分子量 (M_n) 为 $1500-50000$ ，且酸酐含量超过 15% 。这些物质的商品例子包括苯乙烯-马来酸酐比率分别为 $1:1$ 、 $2:1$ 和 $3:1$ 的 SMA1000、SMA2000、和 SMA3000，它们的分子量为 $6000-15000$ ，购自 ELF Atochem S.A..

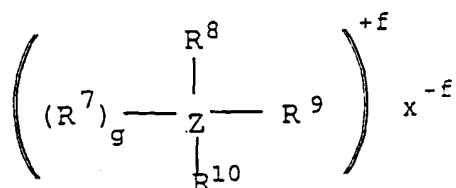
用于本发明的催化剂是这样一些催化剂，它们可催化聚环氧化物与交联剂的反应，并在抑制剂的存在下可在低温下潜伏。该催化剂优选在 140°C 或更低，更优选 150°C 或更低的温度下潜伏。潜伏性可通过胶凝时间增加至少 10% 来说明，这是在 $150^\circ\text{C}-170^\circ\text{C}$ 下通过抚熟 (stroke cure) 试验测得的。优选催化剂的例子为包含胺、膦、杂环氮、铵、磷、钾或铯部分的化合物。更优选的催化剂为含有杂环氮和

胺的化合物, 更加优选的化合物为含杂环氮的化合物。

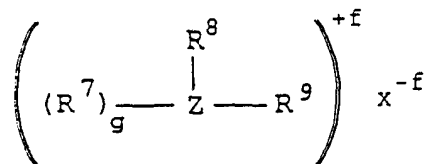
由于扩链剂化合物和交联剂化合物的活性部分往往相同, 因此所述催化剂可用于催化扩链和链交联反应。

优选的催化剂包括由以下结构式 17 或 18 表示的那些:

结构式 17



结构式 18



其中 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 分别表示具有 1-18、优选 1-9 个碳原子的烃基; 或其中还含有一个或多个氧、硫、卤素、或氮原子的具有 1-18、优选 1-9 个碳原子的烃基; 或 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的两个可结合形成包含一个或多个非碳原子的杂环; 每个 X 为较强亲核性酸的阴离子部分; Z 为磷、氮、硫或砷; f 的数值为阴离子 X 的化合价, 且 g 的数值为 0 或 1, 这取决于 Z 的化合价。

特别适用作催化剂的镨或胺化合物包括, 例如, 乙基三苯基乙酸镨、乙基三苯基乙酸镨-乙酸配合物、四丁基乙酸镨、四丁基乙酸镨-乙酸配合物、乙基三苯基氯化镨、乙基三苯基碘化镨、四丁基氯化镨、四丁基碘化镨、四丁基氢氧化镨、四丁基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、N-甲基吗啉、2-甲基吗啉、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、乙基三(2-羟乙基)氢氧化铵、乙基三(2-乙氧基乙基)氢氧化铵、三乙基(2-乙硫基乙基)氢氧化铵、N-甲基-N-亚甲基甲烷乙酸铵、N-甲基-N-亚甲基甲烷乙酸铵-乙酸配合物、N-甲基-N-亚甲基甲烷氯化铵、N-甲基-N-亚甲基甲烷碘化铵、N-甲基乙酸吡啶镨、N-甲基乙酸吡啶镨-乙酸配合物、N-甲基氯化吡啶镨、N-甲基碘化吡啶镨、1-乙基-2,3-二甲基乙酸咪唑镨、1-乙基-2,3-二甲基乙酸咪唑镨-乙酸配合物、1-乙基-2,3-二甲基氯化咪唑镨、1-乙基-2,3-二甲基碘化咪唑镨、N-甲基乙酸喹啉镨、N-甲基乙酸喹啉镨-乙酸配合物、N-

甲基氯化喹啉鎓、N-甲基碘化喹啉鎓、N-甲基-乙酸 1,3,5-三嗪鎓、N-甲基-乙酸 1,3,5-三嗪鎓-乙酸配合物、N-甲基-氯化 1,3,5-三嗪鎓、N-甲基-碘化 1,3,5-三嗪鎓、及其任意混合物。

可作为催化剂而适用于本发明的胺化合物包括，例如，伯、仲、叔、脂族、脂环族、芳族或杂环胺。

可用于本发明的优选的非杂环胺包括，优选包含 1-60、更优选 2-27、最优选 2-18 个碳原子的那些。特别优选的胺包括，例如乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、甲基二丁胺、及其混合物。

可在胺催化剂中观察到不同之处。实施例 6、12、14、和 16 说明变化较宽的 Tg 和胶凝时间。

可用作催化剂的优选叔胺是具有开链或环状结构的一元胺或多元胺，其所有的胺氢原子都被合适的取代基所取代，取代基如烃基，优选脂族、脂环族或芳族基团。这些胺的例子还包括甲基二乙醇胺、三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、三苯基胺、三环己基胺、吡啶和喹啉。优选的胺为三烷基、三环烷基和三芳基胺，如三乙胺、三苯基胺、三(2,3-二甲基环己基)胺，和烷基二乙醇胺，如甲基二乙醇胺，以及三乙醇胺，如三乙醇胺。1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(1,5-5)也是有用的。

特别优选用于催化聚环氧化物和含羟基交联剂之间反应的是胺促进剂，如苯基二甲基胺、三-(二甲氨基甲基)苯酚和咪唑化合物。

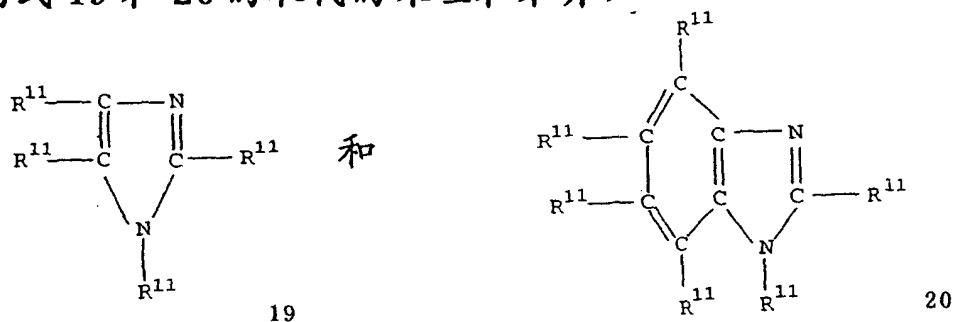
优选的是任何脂族、脂环族、芳族或杂环族仲胺化合物与每个分子平均具有一个以上邻位环氧基团的环氧树脂的加成物，如 2-甲基咪唑与双酚 A 二缩水甘油醚的加成物。这些加成物易于通过仲胺化合物与环氧树脂在 25-50℃、优选 60-125℃、更优选 80-100℃ 的温度下进行反应而制成。仲胺化合物和环氧树脂的用量应使得仲胺化合物与环氧基团的摩尔比为 1:1-5:1，优选 1:1-3:1，更优选 1:1-1.5:1。这些加成物可在任何合适的溶剂，如醇、醚、二醇醚和酮的存在下制

成。

可用于本发明的杂环氮化合物的例子包括，如美国专利 4925901 中所描述的那些。

优选用于本发明的杂环仲和叔胺或含氮化合物包括，例如咪唑、咪唑烷、咪唑啉、噁唑、吡咯、噻唑、吡啶、哌嗪、吗啉、哒嗪、嘧啶、吡咯烷、吡唑、喹喔啉、喹唑啉、酞嗪、喹啉、嘌呤、引唑、引哧、引哧啉、吩嗪、吩吡嗪、吩噻嗪、吡咯啉、二氢引哧、哌啶、哌嗪及其混合物。

更优选用作催化剂的含杂环氮的化合物为，在杂环中具有(1)取代的 C=N-C 基团、和(2)仲氨基的那些化合物，其中包括咪唑，如分别具有结构式 19 和 20 的取代的咪唑和苯并咪唑。



其中 R^{11} 分别独立地选自氢原子、卤素原子、或有机基团，如烷基或取代烷基，如酯、醚、酰亚胺、亚酰胺、氨基、卤素、或巯基-取代的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基。此外，两个相邻的 R^{11} 可结合形成 5-或 6-元环。在特别优选的咪唑中， R^{11} 为氢原子或烷基，优选烷基、链烯基、环烷基、环链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基，尤其是包含不超过 15 个碳原子的那些。

对咪唑和苯并咪唑的化学性质，如其性能和结构式的更详细描述参见 Interscience Publishers, Inc., New York (1953) 出版的 Klaus Hofmann 的“咪唑及其衍生物”。咪唑的例子还包括咪唑、苯并咪唑和取代的例子。优选的取代咪唑包括：1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-丁基咪唑、2-戊基咪唑、2-己基咪唑、2-环己基咪唑、2-苯基咪唑、2-壬基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基咪唑、1-乙基-2-甲基苯并咪唑、2-甲基-5,6-苯并咪唑、1-乙烯基咪唑、1-烯丙基-2-甲基咪唑、

2-氯基咪唑、2-氯咪唑、2-溴咪唑、1-(2-羟丙基)-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、2-氯甲基苯并咪唑、2-羟基苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-环己基-4-甲基咪唑、4-丁基-5-乙基咪唑、2-丁氧基-4-烯丙基咪唑、2-乙氧羰基丁基咪唑、4-甲基咪唑、2-辛基-4-己基咪唑、2-己基-5-乙基咪唑、2-乙基-4-(2-乙基氨基)咪唑、2-甲基-4-巯基乙基咪唑、2,5-氯-4-乙基咪唑、及其混合物。特别优选的是烷基取代的咪唑、2,5-氯-4-乙基咪唑、和苯基取代的咪唑、及其混合物。更加优选的是 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑、和 1-甲基咪唑。

反应抑制剂为硼酸、含硼的 Lewis 酸，如硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷(boroxine)，具有弱亲核性阴离子的酸，如高氯酸、四氟硼酸，和 pKa 值为 1-3 的有机酸，如水杨酸、草酸、和马来酸。本文所用的硼酸是指硼酸及其衍生物，其中包括偏硼酸和硼酸酐、Lewis 酸与硼盐的结合形式，如：硼酸烷基酯、或三甲氧基环硼氧烷。硼酸比马来酸和水杨酸优选。在恒定的催化剂量下，提高抑制剂的量可相应增加胶凝时间。

抑制剂和催化剂可单独加入本发明组合物中，或可作为一种配合物的形式加入。该配合物可通过将抑制剂溶液与催化剂溶液进行接触并充分混合而形成。可选地，其中存在具有弱亲核性阴离子的酸。形成配合物所需的接触时间取决于所选溶剂和温度。这种接触通常是在室温下进行的，尽管也可采用其它温度，如 0-100℃，更优选 20-60℃。温度与所选溶剂的组合方式通常应使得，该配合物在 1-120 分钟，优选 10-60 分钟内形成。用于每种组分的溶剂优选是可混溶的。更优选使用相同的溶剂。优选用于催化剂和抑制剂的溶剂为极性溶剂。在形成半固化片时，具有 1-20 个碳原子的低级醇具有良好的溶解性和从树脂基质中被去除所需的挥发性，其中甲醇是最优选的。此外，该配合物的各组分可在无溶剂的情况下，以纯净态进行接触，然后如上进行反应。

极性溶剂特别优选用于溶解抑制剂(硼酸或衍生自硼的 Lewis

酸)。如果极性溶剂含羟基,那么对于所得的羧酸酐来说,溶剂的羟基部分和通过打开环氧乙烷环而形成的仲羟基之间可能存在竞争反应。因此,不含羟基部分的极性溶剂是有用的,如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、和四氢呋喃。可选包含醚部分或二醇醚的二羟基和三羟基烃、或具有两个或多个羟基的二醇醚也是有用的。优选的是 C_{2-4} 二-或三羟基化合物,如: 1,2-丙二醇、乙二醇和甘油。根据前述有关交联剂的可能机理,溶剂的多羟基官能度有助于溶剂作为扩链剂或交联剂。

通过在组合物中调节抑制剂相对催化剂的量,可以调节环氧树脂组合物的胶凝时间。在所需的催化剂含量下,可降低抑制剂的相对量来缩短胶凝时间。为了增加胶凝时间,可在不改变催化剂含量的情况下提高抑制剂的量。

此外,本发明的催化产物可在环氧树脂的存在下,在如上所述的相同条件下,通过任意顺序将每种组分加入环氧树脂中而现场制成。

抑制剂(或不同抑制剂的混合物)与催化剂的摩尔比应足以充分抑制聚环氧化物或改性环氧树脂的反应,这可通过相对没有抑制剂的类似组合物的胶凝时间的增加来表示。简单实验可确定出抑制剂或混合物的具体含量,在该含量下可增加胶凝时间但仍可在高温下完全固化。抑制剂和具有弱亲核性阴离子的可选酸或其它的 Lewis 酸催化剂之间的优选摩尔比范围为 0.1:1.0-4.0:1.0,更优选 0.4:1.0-3.0:1.0,更加优选 0.7:1.0-1.5:1.0,其中最多使用 5.0phr 硼酸。

最优选的比率取决于将何种磷或胺化合物与硼酸,或硼酸的特定混合物、具有弱亲核性阴离子的酸、和 Lewis 酸进行混合,例如,硼酸,或者硼酸的混合物或其类似物、具有弱亲核性阴离子的 Lewis 酸、酸(如,硼酸烷基酯、烷基硼烷、三甲氧基环硼氧烷)、具有弱亲核性阴离子的酸(如,高氯酸、四氟硼酸)、和其它酸(如水杨酸、草酸和马来酸)相对每摩尔咪唑化合物的优选摩尔比为 0.6:1-1.5:1,其中最优选 0.75:1-1.4:1。对于磷化合物,硼酸或类似化合物或 Lewis 酸相对每摩尔磷化合物的优选比率为 0.8:1-1.35:1,更优选 1.1:1-

1.25:1。对于其它催化剂，常规反应活性实验就可确定出硼酸与镕或胺化合物的最佳比率，即，按照各种比率将各组分混合在一起，然后进行简单的常规实验。

如果使用硼酸、可选 Lewis 酸、和具有弱亲核性阴离子的酸的混合物，它们的量应使得，硼酸与具有弱亲核性阴离子的酸的摩尔比为 0.1:1-0.9:1，优选 0.2:1-0.8:1，更优选 0.3:1-0.7:1。

本发明的催化产物可单独使用或与其它催化剂结合使用。合适的催化产物通过镕或胺化合物或其混合物与包含弱亲核试剂的无机酸的反应而得到。术语“弱亲核试剂”或“弱亲核性”是指，该物质的亲核性值“n”大于 0 且小于 2.5，这是通过 C.G. Swain 和 C.B. Scott 在美国化学学会杂志 (第 75 卷, 141 页, 1953) 中所描述的方法测得的。

pKa 值为 1-3 的有机酸在与催化产物结合使用时也可产生良好效果。其典型例子包括水杨酸、草酸、或马来酸、或其混合物。

具有弱亲核性阴离子或弱亲核试剂的优选无机酸包括，例如，氟硼酸、氟砷酸、氟锑酸、氟磷盐、氯硼酸、氯砷酸、氯锑酸、氯磷盐、高氯酸、氯酸、溴酸、碘酸、及其任意混合物。最优选氟硼酸。

在一个实施方案中，二环氧化物、二羟基烃或卤化二羟基烃和抑制剂可在加入交联剂和催化剂之前进行接触。这些有用的多官能二羟基烃或卤化二羟基烃是本领域已知的，例如参见 Lee 和 Neville 的上述文献；和美国专利 4594291 第 8 栏第 24-36 行。

在本发明中，除非另有所指，用于描述各组分的浓度表示为每 100 重量份树脂的组分重量份数(phr)。所述 100 份树脂具体指该组合物中的聚环氧化物。交联剂的量可根据所用的具体交联剂而变化。在烯属不饱和酸酐与乙烯基化合物的共聚物型聚环氧化物树脂交联剂，例如苯乙烯-马来酸酐共聚物的情况下，交联剂的量为每 100 份树脂 30-150 份，更优选 35-130，最优选 40-110 份。含芳族羟基的化合物交联剂的用量应使得，芳族羟基与环氧基的比率优选 0.05:1-20:1，更优选 0.1:1-10:1，最优选 0.2:1-5:1。如果同时使用含羟基化合物和酸酐，那么就采用环氧基与酸酐基团和羟基总和的摩尔比。

催化剂的用量应足以使环氧树脂完全固化并有一定程度的交联。催化剂的用量优选 0.01-5 份/100 份树脂，更优选 0.05-2.0 份/100 份树脂，最优选 0.1-1.5 份/100 份树脂。此外，以每环氧基当量的毫摩尔数来表示，催化剂的用量优选 0.05-100，更优选 0.1-50，更加优选 0.5-20，最优选 1-10 毫摩尔/1 环氧当量。

本发明组合物可用于涂覆需要涂层的任何制品。这种制品可用该组合物进行涂覆，且该涂层可部分固化或完全固化。在涂层部分固化的实施方案中，该制品可进一步处理以完全固化该部分固化的树脂。这种涂覆制品可以是任何基底，如金属、水泥和增强材料。在一个优选实施方案中，该制品为用于复合体或层压件的纤维增强材料。

可用本发明组合物涂覆的增强材料包括，本领域熟练技术人员用于制成复合体、半固化片和层压件的任何材料。该材料的形式例子为布、网丝、网、或纤维。这种材料优选由玻璃纤维、纸、塑料如芳族聚酰胺和石墨制成。优选的材料包括玻璃或纤维玻璃，可以是布或网的形式。也可存在其它添加剂，其中包括填料、染料、颜料、表面活性剂和流动控制剂。

包含聚环氧化物、交联剂、催化剂和抑制剂的组合物可通过本领域熟练技术人员已知的方法与制品接触。这种接触方法的例子包括粉末涂布、喷涂、以及将制品与包含该组合物的溶液接触。在一个优选实施方案中，将制品与组合物在溶液中进行接触。该溶液优选包含 40-90% 的固体物质。在该溶液中，环氧树脂组合物的各组分都溶解或悬浮在溶液中。该溶液可以使用单个溶剂或溶剂混合物，但在许多情况下，加入混合物中的每种组分都使用单独的溶剂。所用各种溶剂优选相互混溶。这些溶剂或稀释剂包括，能够在固化前脱逸出组合物的挥发性物质。环氧树脂的优选溶剂为酮，其中包括丙酮和甲乙酮。交联剂的优选溶剂为弱极性溶剂、酰胺（如二甲基甲酰胺）、醚醇（如乙二醇的甲基、乙基、丙基或丁基醚）、甲基、乙基、丙基或丁基酮、一缩二丙二醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、甲苯、二甲苯、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、以及溶剂的混合物。催化剂和

抑制剂优选溶解在极性溶剂中，尤其是醇，优选低级烷醇，最优选甲醇。如果该抑制剂为液体或在非极性溶剂中具有高溶解度，那么就可使用酮类溶剂。

在一个实施方案中，本发明涉及一种由树脂组合物和增强材料制备半固化片的方法。该方法包括将增强材料与充分混合后的溶液进行接触，所述溶液包含：溶剂中的聚环氧化物；溶剂中的聚环氧氧化物的交联剂；极性溶剂中的抑制剂，如硼酸；和在极性溶剂中的能够催化聚环氧化物与交联剂的固化反应的化合物。涂覆条件应使得，用环氧树脂、交联剂、抑制剂和催化剂来涂覆增强材料。之后，在足以使溶剂挥发但低于聚环氧化物明显固化时的温度的某个温度下，在受热区停留时间内，将涂覆增强材料通过受热区。增强材料在溶液中的停留时间优选 0.1-10 分钟，更优选 0.3-8 分钟，最优选 0.5-3 分钟。该溶液的温度优选 0-100℃，更优选 10-40℃，最优选 15-30℃。涂覆增强材料在受热区的停留时间为 0.5-15 分钟，更优选 1-10 分钟，最优选 1.5-5 分钟。受热区的温度应足以使残余的任何溶剂都挥发掉，但不能太高而导致组分的完全固化。受热区的温度优选 80-230℃，更优选 100-200℃，最优选 140-170℃。可在受热区优选采取某些方法来去除挥发性溶剂，即，将惰性气体通过炉，或在炉中施加强真空。在许多实施方案中，将涂覆材料暴露于高温区。第一区域设计使溶剂挥发以去除。后一区域设计使聚环氧化物部分固化，即，进行所谓的 B-阶段。纯净或低溶剂的环氧树脂配方必然具有较高的粘度，但环氧树脂、交联剂、催化剂、和抑制剂的这些配方可通过各种步骤(包括热熔和注射)制成制品。

在某些实施方案中，涂覆制品的生产可在该 B-阶段中断以进一步进行处理，或在去除溶剂之后立即进一步处理该材料。在该进一步处理过程中，无论是立即还是中断之后，将几个部分的涂覆增强材料相互接触。然后，将接触的部分暴露于足以使环氧树脂固化的高温高压下，其中相邻部分上的树脂反应形成位于纤维状增强材料之间和周围的连续环氧树脂基质。在固化之前，将这些部分进行切割并堆叠或折

叠,然后堆叠成具有所需形状和厚度的部件。所用压力可以是 10-2000 牛顿/厘米²,优选 100-1000 牛顿/厘米²。用于固化各部分或层压件中的树脂的温度取决于特定的停留时间、所用压力、和所用树脂。可以使用的优选温度为 100-240℃,更优选 120-200℃,最优选 160-180℃。停留时间可以是 30-300 分钟,更优选 45-200 分钟,最优选 60-180 分钟。该方法的一个实施方案称作连续法。在该方法中,将增强材料从炉中取出,然后适当放置成所需的形状和厚度,并在很高温下进行短时间压制,尤其是在 180-250℃,更优选 190-210℃的高温下压制 1-10 分钟。

在某些实施方案中,除了压制,还需要将层压件或成品进行后固化。该步骤设计用于使固化反应完全。后固化通常是在 130-220℃的温度下进行 20-200 分钟。该后固化步骤可在真空中进行以去除所有的挥发性组分。

如果固化,由本发明组合物制成的最终的涂覆增强部件具有比使用非本发明范围内组合物时要高的 T_g 值。在某些实施方案中,比起使用具有类似胶凝时间(因此具有类似的反应性)的常规树脂配方类似制成的部件来说,T_g 至少要高 5℃。使用本发明组合物制成的层压件具有较高的耐溶剂性,如,在试验方法条件下,吸收 1.0% 以下的 N-甲基吡咯烷酮。

此外,这些部件具有较高的热性能,因为没有或很少有用于聚环氧化物、催化剂、交联剂、或抑制剂的溶剂。比起已有技术的聚环氧化物组合物,本发明配方优选具有较长的胶凝时间。

本领域熟练技术人员可以理解,在制备所述化合物的过程中,也就得到了这些化合物的混合物。因此,所述化合物的重复单元的变数值,如 g、m、m'、s、t、m''、k、l、r、u 和 p 都是平均值。

以下实施例用于说明本发明,而非用于限定本发明的范围。除非另有所指,所有份数和百分数都是以重量计的。

对比例 1

由按照表 I 的各组分,制备出清漆组合物。所用溴化环氧树脂是

双酚 A 的二缩水甘油醚与四溴双酚 A 的反应产物, 其 EEW 为 420-450 且溴含量为 19-21%。商业上, 这种溴化环氧树脂可作为 D.E.R.TM 537EK80 得自 Dow Chemical。将这种溴化环氧树脂溶解在甲乙酮 (MEK) 溶剂中, 然后在室温下在 30 分钟内, 将其与双氰胺和 2-甲基咪唑溶液进行混合。再加入 MEK 以使清漆的溶液粘度为 100-250mPA·sec (使用 Brookfield 粘度计测定)。

表 1			
组分 (pbw)	对比例 1	对比例 2	实施例 3
树脂组分			
溴化环氧树脂 (EEW420-450)	100.00pbw	40pbw	
四溴双酚 A		5pbw	17.5pbw
双酚 A 的二缩水甘油醚			23.5pbw
四溴双酚 A 的二缩水甘油醚 (EEW 为 430-470, 溴含量为 46-52%)		13pbw	18.0pbw
甲乙酮 (MEK)	25.00pbw	14.5pbw	2.4pbw
乙酸甲氧基丙酯			7pbw
硬化剂			
苯乙烯-马来酸酐共聚物 分子量 3000		32pbw	41pbw
MEK		32pbw	41pbw
双氰胺 (8%的甲基乙二醇溶液)	3.2pbw		
催化剂			
2-甲基咪唑 (10%的甲醇溶液)	0.08pbw 咪唑	0.02pbw 咪唑	
2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MI)	-	-	0.05pbw
硼酸	-	-	0.04pbw
Triganox-CTM	-	0.20pbw	-
甲醇	-	-	1.0pbw
形成树脂清漆的其它组分			
甲乙酮	5pbw	-	-
氰脲酸三烯丙基酯的预聚物 (70%, 溶解在甲乙酮中)	-	14.3pbw 溶液	-
乙酸甲氧基丙酯	-	-	2pbw

对比例 2

按照表 I 的组成, 制备出清漆组合物。首先, 将溴化环氧树脂溶解在 MEK 中, 然后加入四溴双酚 A 的二缩水甘油醚(EEW 为 430-470 且溴含量为 46-52%, 得自 Dow Chemical, Quatrex™ 6410)和四溴双酚 A, 在 23℃ 下搅拌该溶液 60 分钟。第二, 将苯乙烯-马来酸酐共聚物与给定量 MEK 的预溶液与氰脲酸三烯丙基酯的预聚物(数均分子量为 10000, 且 Mw 为 150000, 得自 Akzo Chemicals B.V.)、2-甲基咪唑和 Triganox-CTM 组分混合在一起。然后将该预溶液加入环氧树脂溶液中。

苯乙烯-马来酸酐共聚物的分子量为约 10000, 以 SMA3000 得自 Elf Atochem S.A.。

Triganox-CTM 为过氧化物催化剂(过苯甲酸叔丁基酯), 购自 Akzo Chemicals。

实施例 3

按照表 I 的组分并按照对比例 2 的方式制备出清漆组合物, 采用双组分法。首先, 使用常规反应容器, 在氮气下在 130℃ 下加热双酚 A 的二缩水甘油醚、四溴双酚 A 的二缩水甘油醚、和四溴双酚 A 60 分钟, 直到得到均匀的混合物, 这样可制备出环氧树脂溶液。将该混合物冷却至 120℃, 然后加入乙酸甲氧基丙酯并进一步冷却至 85℃ 以加入 MEK, 再冷却至 23℃。第二, 在氮气气氛下, 在反应容器中加热给定量的 MEK 至 70℃, 然后在至少 1 小时内慢慢加入苯乙烯-马来酸酐共聚物, 直到完全溶解, 这样可制备出苯乙烯-马来酸酐共聚物的溶液。将两种单独的溶液同时加入催化剂组分(硼酸和 2-乙基-4-甲基咪唑)在甲醇溶剂中的预溶液中。在 23℃ 下, 轻轻搅拌整个清漆溶液 30 分钟, 然后用于制备电路板层压件。评估结果在表 II 中给出。

表 II			
	对比例 1	对比例 2	实施例 3
清漆反应性(170℃)	220 秒	200 秒	165 秒
IPC 试验方法 TM-650 No. 5.1.410			
树脂清漆用于浸渍 7628 款织制品形式的由 E-玻璃组成的玻璃纤维网(得自 Poroher S. A., 69008Lyon, FRANCE)			
炉温	175℃	165℃	165℃
炉中时间(分钟)	2.73/2.4/2.15	4.29/3.75/3.33	2.73/2.5/2.31
浸渍玻璃纤维的性能			
外观	光滑, 有光泽	不平	光滑, 有光泽
树脂含量	42.5±0.5%	42.5±0.5%	42.5±0.5%
树脂胶凝时间-秒(170℃)	60/90/120	5/30/60	11/27/45
FLOW, IPC 方法 TM-650 No. 2.3.17	12/18/22	0/17/24	13/16/21
8 层清漆浸渍玻璃纤维的层压(半固化片)			
层压压力 13.8 巴(200psi)恒定, 温度周期	90 分钟(175℃)	90 分钟(175℃)	90 分钟(175℃)
D _k	4.7	4.30	4.25
D _f	0.025	0.011	0.009
铜粘附性	20N/cm	13N/cm	13N/cm
T _{da} (℃)	319	355	360
NMP 吸收百分数%	0.45	0.09	0.09
	对比例 1	对比例 2	实施例 3
T _g (℃)	130	157	175
进一步后层压, 加压加热			
施加 13.8 巴恒定压力	-	120 分钟 (200℃)	120 分钟 (200℃)
T _g (℃)	-	175	184

T_{0A} 在空气中的起始热分解温度

D_k 在 1MHz 和 23℃ 下测得的介电常数

D_f 在 1MHz 和 23℃ 下测得的消耗因数

铜粘附性-电路箔, NTTWS, 35 μ 级 (IPC 方法 TM-650№2.4.8C)

D_k & D_f 通过 IPC 方法 TM-650№2.5.5.1B 测定

NMP 吸收-通过 IPC 方法 TM-650№2.3.4.2 测定的在 N-甲基吡咯烷酮中的吸收

IPC The Institute for Interconnection and Packing
Electronic Circuits, 3451 Church Street, Evanston, Illinois
60206 UNITED STATES.

实施例 4 和 5

按照表 III 的组成和份数, 按照实施例 3 的方式, 将环氧树脂、硬化剂、和催化剂合并。

表 III		
组分-重量份	实施例 4	实施例 5
环氧树脂组分		
双酚 A 的二缩水甘油醚	20.6	—
双酚 F 的二缩水甘油醚	—	20.6
四溴双酚 A 的二缩水甘油醚	20.6	20.6
硬化剂组分		
四溴双酚 A	14.7	14.7
乙酸甲氧基丙酯	6.6	6.6
甲乙酮	3.3	3.3
苯乙烯-马来酸酐共聚物, 分子量 10000	44	44
乙酸甲氧基丙酯	22	22
甲乙酮	22	22
催化剂组分		
硼酸	0.04	0.04
2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MI)	0.05	0.05
甲醇	1	1
观察到的性能		
玻璃化转变温度 (T _g)	177℃	173℃
固化周期: 90 分钟, 175℃ 之后		
T _g -固化周期: 90 分钟, 200℃	186℃	179℃
D _f (1MHz, 23℃)	0.010	0.010
铜箔粘附性-电路箔 NTTW (23℃) (N/cm)	11.3	12.7
铜箔粘附性-电路箔 NTTWS (23℃) (N/cm)	13.9	13.7
IPC 砂眼试验 (IPC TM650, 2.6.16)	通过 3 小时	通过 3 小时
可燃性等级 (UL-94 试验)	V-0	V-0

实施例 6-17

按照以下组成和份数, 按照实施例 3 的方式, 将环氧树脂、硬化

剂、和催化剂合并:

树脂组分:

双酚 F 的二缩水甘油醚, EEW165-175, 20.6 重量份 (pbw);

四溴双酚 A 的二缩水甘油醚, EEW430-470 且溴含量为 46-52%,
20.6pbw;

四溴双酚 A, 14.7pbw;

乙酸甲氧基丙酯, 6.6pbw; 和

甲乙酮, 3.3pbw.

硬化剂组分:

苯乙烯-马来酸酐共聚物, 分子量 10000, 44pbw;

甲乙酮, 22pbw; 和

乙酸甲氧基丙酯, 22pbw.

催化剂和抑制剂的组成如下:

表 IV				
实施 例号	催化剂 类型/份数 (pbw 固体物质)	抑制剂 类型/份数 (pbw 固体物质)	胶凝时间, 秒 (170℃)	Tg, 固化之后: 10 分钟 (150℃) 和 90 分钟 (175℃)
6*	2E4MI/0.05	-/-	158	170
7	2E4MI/0.05	草酸/0.04	182	178
8	2E4MI/0.05	马来酸/0.04	169	165
9	2E4MI/0.05	HBF4/0.02 硼酸 /0.02	224	166
10	2E4MI/0.08	HBF4/0.04	200	170
1	2E4MI/0.10	高氯酸/0.04	171	162
12*	吗啉/1.2	-/-	202	150
13	吗啉/1.2	硼酸/0.04	213	148
14*	DMP-30/0.08	-/-	219	111
15	DMP-30/0.08	硼酸/0.04	249	116
16*	BDMA/0.1	-/-	213	112
18	BDMA 0.1	硼酸/0.04	267	116

*不是本发明的实施例

2E4MI = 2-乙基-4-甲基咪唑

BDMA = 苄基二甲基胺

DMP-30 = 三(二甲氨基甲基)苯酚

催化剂和抑制剂对 Tg 和胶凝时间的影响是明显的。