(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104736593 A
(43)申请公布日 2015.06.24

(21)申请号 201380053655.9
(22)申请日 2013.10.13
(30)优先权数据
61/715931 2012.10.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.04.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/064744 2013.10.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/062530 EN 2014.04.24
(71)申请人 陶氏环球技术有限公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 G·古利亚斯 M·J·马克斯
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
代理人 徐舒
(51)Int.Cl.
C08G 59/42(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)

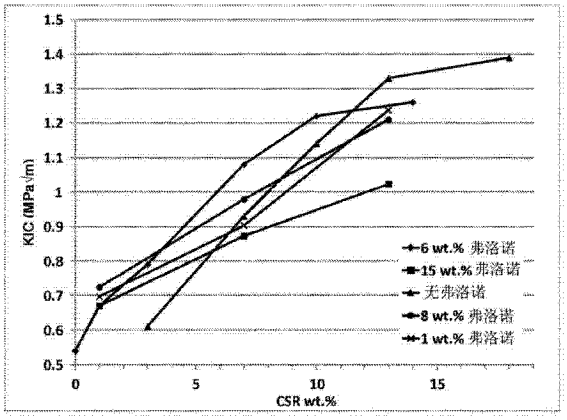
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

含有核壳橡胶和多元醇的韧化环氧树脂热固物

(57)摘要

本发明公开一种可固化树脂组合物，其包含：a)环氧树脂；b)酐硬化剂；c)多元醇；d)核壳橡胶；以及(e)催化剂。当固化时，所述树脂组合物可以用于调配复合物、涂层、层压物以及粘合剂。



CN 104736593 A

1. 一种可固化树脂组合物，其包含：

a) 环氧树脂；

b) 酐硬化剂；

c) 多元醇；

d) 核壳橡胶，以及

e) 催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物，其中所述可固化树脂组合物是通过将所述核壳橡胶分散于所述环氧树脂中以形成分散液，并且混合所述分散液与所述硬化剂、所述催化剂以及所述多元醇组分制备的。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述可固化树脂组合物是通过将所述核壳橡胶分散于所述酐硬化剂中以形成分散液，并且混合所述分散液与所述环氧树脂、所述催化剂以及所述多元醇组分制备的。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述可固化树脂组合物是通过将所述核壳橡胶分散于所述多元醇组分中以形成分散液，并且混合所述分散液与所述环氧树脂、所述催化剂以及所述硬化剂制备的。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中按所述可固化树脂组合物的总重量计，所述环氧树脂是以 10 重量百分比到 90 重量百分比范围内的量存在，所述酐硬化剂是以 10 重量百分比到 90 重量百分比范围内的量存在，所述多元醇是以 1 重量百分比到 30 重量百分比范围内的量存在，所述核壳橡胶是以 1 重量百分比到 25 重量百分比范围内的量存在，并且所述催化剂是以 0.1 重量百分比到 10 重量百分比范围内的量存在。

6. 根据权利要求 1 到 5 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述酐硬化剂选自由芳香族酐和环脂族酐以及其组合组成的群组。

7. 根据权利要求 6 所述的可固化树脂组合物，其中所述酐硬化剂是甲基纳迪克酸酐或甲基四氢邻苯二甲酸酐。

8. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述多元醇组分选自由聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇以及其组合组成的群组。

9. 根据权利要求 8 所述的可固化树脂组合物，其中所述多元醇组分选自由以下组成的群组：衍生于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃或其混合物的聚醚多元醇；衍生于丁二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其混合物与乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、二乙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或其混合物共聚合的聚酯多元醇；衍生于己内酯的聚酯多元醇；衍生于乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、二乙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或其混合物与碳酸酯前驱物共聚合的聚碳酸酯多元醇；以及其任何两种或两种以上多元醇的混合物。

10. 根据权利要求 1 到 9 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述多元醇组分包含平均分子量为 2000 到 12000 并且平均官能度为 1.5 到 5.0 的多元醇。

11. 根据权利要求 1 到 10 中任一项所述的可固化树脂组合物，其中所述催化剂选自由咪唑、经取代的咪唑、季铵盐、铬化合物以及其混合物组成的群组。

12. 一种用于制备可固化树脂组合物的方法，其包含：

(a) 用高剪切混合器，在分散区域中，在分散条件下将核壳橡胶分散到选自由多元醇组

分、硬化剂组分以及环氧树脂组分组成的群组的组分中以形成核壳橡胶分散液；以及 (b) 将所述核壳橡胶分散液混合到 i) 催化剂和 ii) 包含环氧树脂、酐硬化剂以及多元醇中的至少一种的环氧树脂配制品中，从而形成所述可固化树脂组合物。

13. 一种固化树脂组合物，其包含：

a) 环氧树脂；

b) 酐硬化剂；

c) 多元醇组分，选自由聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、羟基封端的聚丁二烯以及其混合物组成的群组；以及

d) 核壳橡胶，包含橡胶粒子核心和外壳层，其中所述核壳橡胶的粒度为 0.01 μm 到 0.5 μm。

14. 一种由根据权利要求 13 所述的固化树脂组合物制成的物品，所述物品选自由复合物、涂层、层压物以及粘合剂组成的群组。

含有核壳橡胶和多元醇的韧化环氧树脂热固物

技术领域

[0001] 本发明涉及韧化环氧树脂组合物；并且更具体来说，本发明涉及多元醇和核壳橡胶 (CSR) 韧化剂在环氧树脂组合物中的用途。

背景技术

[0002] 存在使用多种如CSR或多元醇的可用已知韧化剂韧化环氧树脂-酐热固物的各种已知方法。在环氧树脂配制品中使用CSR作为韧化剂的主要不足之处是配制品粘度显著增加。与CSR相比，多元醇使配制品粘度增加更小，但它们不提供相同程度的断裂韧度增加并且诱发更低热固物玻璃化转变温度 (T_g)。

[0003] 因此，需要提供一种具有韧化剂的可固化环氧树脂配制品，所述韧化剂将在配制品粘度最小增加和不减小由所述环氧树脂配制品制成的最终热固物的 T_g 或对 T_g 不具有害影响的情况下改良配制品的韧度。

发明内容

[0004] 本发明涉及一定总量和比率的多元醇和核壳橡胶 (CSR) 韧化剂在用于韧化环氧树脂-酐配制品，而不损害热固物的一些机械特性和热特性（如 T_g）并且提供良好可加工性方面的用途。

[0005] 有利的是，在可固化环氧树脂配制品中使用多元醇和核壳橡胶 (CSR) 韧化剂提供用于改良加工的低粘度，以及具有改良韧度的热固性产物而不牺牲所得热固物的最终 T_g。

[0006] 本发明的一个实施例涉及一种可固化树脂组合物或系统（或配制品），包含以下各者、由以下各者组成或主要由以下各者组成：(a) 至少一种环氧树脂；(b) 至少一种酐固化剂；(c) 至少一种多元醇；(d) 至少一种核壳橡胶 (CSR)；以及 (e) 至少一种固化催化剂。

附图说明

[0007] 图 1 是核壳橡胶重量百分比与断裂韧度 (K_{IC}) 的曲线。

具体实施方式

[0008] 环氧树脂

[0009] 本发明的可固化组合物包括至少一种环氧树脂，即组分 (a)。环氧树脂可以是饱和或不饱和的，脂族、环脂族、芳香族或杂环的，并且可以是经取代的。环氧树脂还可以是单体或聚合的。适用于本发明的环氧树脂的广泛列举见于李，H. (Lee，H.) 和内维尔，K. (Neville，K.) 的《环氧树脂手册》(Handbook of Epoxy Resins) 麦格劳希尔图书公司 (McGraw-Hill Book Company)，纽约 (New York)，1967，第 2 章，第 257-307 页；以引用的方式并入本文中。

[0010] 环氧树脂（用于本文中所公开的实施例中的本发明组分 (a)）可以变化，并且包括常规和商业上可获得的环氧树脂，其可以单独或以两种或两种以上组合形式使用。在选择

用于本文中所公开的组合物的环氧树脂时，不仅应考虑最终产物的特性，而且应考虑粘度和可能影响树脂组合物加工的其它特性。

[0011] 技术人员已知的尤其适合的环氧树脂是基于多官能醇、酚、环脂族羧酸、芳香族胺或氨基苯酚与表氯醇的反应产物。几个非限制性实施例包括例如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚以及对氨基苯酚的三缩水甘油醚。技术人员已知的其它适合的环氧树脂包括表氯醇分别与邻甲酚以及酚醛的反应产物。其它环氧树脂包括二乙烯基苯或二乙烯基萘的环氧化物。同样有可能使用两种或两种以上环氧树脂的混合物。

[0012] 适用于本发明的用于制备可固化组合物的环氧树脂（组分 (a)）可以选自商业上可获得的产品；例如可购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 的 D.E.R®. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 383、D.E.R. 334、D.E.R. 580、D.E.N. 431、D.E.N. 438、D.E.R. 736 或 D.E.R. 732 环氧树脂，或购自斯纳斯亚 (Synasia) 的斯纳 21(Syna 21) 环脂族环氧树脂。作为本发明的说明，环氧树脂组分 (a) 可以是液体环氧树脂的混合物，如 D.E.R. 383、环氧酚醛 DEN 438、环脂族环氧化物斯纳 21 和二乙烯基芳烃二氧化物二氧化二乙烯基苯 (DVBDO) 以及其混合物。

[0013] 在一些实施例中，环氧树脂混合物可以按在可固化组合物的约 10 重量百分比 (wt.％) 到约 90wt.％范围内的量存在于可固化组合物中，按可固化组合物（包括环氧树脂、酐固化剂、多元醇、CSR 以及催化剂）的总重量计。在其它实施例中，环氧树脂组合物可以在可固化组合物的约 20wt.％到约 80wt.％范围内；在其它实施例中，约 30wt.％到约 70wt.％。

[0014] 酐固化剂

[0015] 适用于本发明的可固化环氧树脂组合物的固化剂（也称为硬化剂或交联剂）（组分 (b)）可以包含环脂族和 / 或芳香族酐；以及其混合物。

[0016] 环脂族酐硬化剂可以尤其包括例如甲基纳迪克酸酐 (nadic methyl anhydride)、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和其衍生物；以及其混合物。芳香族酐可以包括例如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐以及其混合物。酐固化剂还可以包括苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚物以及例如美国专利第 6,613,839 号和环氧树脂化学与技术 (Epoxy Resins Chemistry and Technology)，C.A. 梅 (C.A.May)、Y. 田中 (Y.Tanaka) 编，马塞尔德克有限公司 (Marcel Dekker Inc.)1973 纽约，第 273-280 页（以引用的方式并入本文中）中描述的其它酐。

[0017] 在一些实施例中，酐硬化剂或酐硬化剂的混合物可以按在可固化组合物的约 10wt.％到约 90wt.％范围内的量存在于可固化组合物中，按环氧树脂混合物、酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。在其它实施例中，酐硬化剂一般可以在可固化组合物的约 20wt.％到约 80wt.％范围内；例如约 30wt.％到约 70wt.％。

[0018] 多元醇

[0019] 一般来说，多元醇组分（组分 C) 包含具有大于约 2,000 到约 20,000，在其它实施例中约 3,000 到约 15,000 以及在又其它实施例中约 4,000 到约 10,000 数目平均分子量的多元醇或多元醇混合物。

[0020] 多元醇组分的平均官能度在 1.5 到 5.0 范围内。在另一实施例中，多元醇组分的

平均官能度在 2 到 4 范围内。

[0021] 多元醇组分的实例包括（但不限于）聚醚多元醇，如聚氧化丙烯、聚氧化丁烯、聚氧化乙烯以及聚四亚甲基醚二醇，可作为 VORANOL® 多元醇商购自陶氏化学公司、作为 Poly G® 二醇购自阿奇化学公司 (Arch Chemical Company)、作为 TERATHANE® 购自英威达 (Invista) 以及购自拜耳公司的 ACCLAIM® 多元醇；聚酯多元醇，如聚己二酸乙二酯、聚己二酸丁二酯、聚己二酸丙二酯、聚己二酸乙二酯丙二酯、聚己二酸乙二酯丁二酯等、其混合物和共聚物，可作为 FOMREZ® 聚酯多元醇商购自科聚亚 (Chemtura) 和作为 DIOREZ® 聚酯多元醇购自陶氏化学公司；聚己内酯多元醇，如购自柏斯托 (Perstorp) 的 CAPA® 己内酯多元醇和购自大赛璐 (Daicel) 的 PLACCEL® 己内酯多元醇；聚碳酸酯多元醇，如购自柏斯托的 Oxymer M112；羟基封端的聚丁二烯，如购自沙多玛 (SARTOMER) 的 KRASOL®；以及上述产品的混合物和共聚物。

[0022] 在一些实施例中，多元醇可以按在约 1wt. %到约 30wt. %范围内的量存在于可固化组合物中。在其它实施例中，多元醇可以按在约 1wt. %到约 20wt. %范围内；在其它实施例中约 2wt. %到约 15wt. %；以及在又其它实施例中约 3wt. %到约 10wt. %的量存在，其中上述范围是按环氧树脂混合物、酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。

[0023] CSR

[0024] 用于本发明的核壳橡胶（组分 (d)）包含橡胶粒子核心和外壳层。核壳橡胶的粒度一般在 0.01 μm 到 0.8 μm 范围内。在另一实施例中，核壳橡胶的粒度在 0.05 μm 到 0.5 μm 范围内，并且在又一实施例中在 0.08 μm 到 0.30 μm 范围内。

[0025] 核壳橡胶是包含橡胶粒子核心、任选地中间层以及外壳层的聚合物，所述橡胶粒子核心由包含弹性或橡胶聚合物作为主要成分的聚合物形成，所述中间层用具有两个或两个以上双键的单体形成并且包覆在核心层上，所述外壳层由在所述核心上接枝聚合的聚合物形成。外壳层通过将单体接枝聚合到核心而部分或完全覆盖橡胶粒子核心的表面。

[0026] 一般来说，橡胶粒子核心由丙烯酸或甲基丙烯酸酯单体或二烯（共轭二烯）单体或乙烯单体或硅氧烷类单体和其组合构成。

[0027] 外壳层提供与配制品的相容性，并且具有有限的溶胀性以便 CSR 粒子在本发明的树脂或硬化剂中混合与分散。在一个实施例中，外壳不具有关于本发明的环氧树脂或硬化剂的反应性基团。在又另一实施例中，外壳可能具有关于环氧树脂或硬化剂的反应性基团，例如环氧基或羧酸基。

[0028] 适用于本发明的用于制备可固化组合物的 CSR（组分 (d)）可以选自商业上可获得的产品；例如，帕劳德 (Paraloid)EXL 2650A、EXL 2655、EXL2691A，各可购自陶氏化学公司；或钟渊株式会社 (Kaneka Corporation) 的 Kane Ace® MX 系列，如 MX 120、MX 125、MX 130、MX 136、MX 551；或购自三菱丽阳 (Mitsubishi Rayon) 的美大布伦 SX-006(METABLEN SX-006)。

[0029] 一般来说，CSR 组分（组分 (d)）可以按在约 1wt. %到约 25wt. %范围内的量存在于可固化组合物中。在其它实施例中，CSR 可以按在约 2wt. %到约 20wt. %范围内；在其它实施例中约 3wt. %到约 15wt. %的量存在；其中上述范围是按环氧树脂混合物、酐硬化剂、

多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。

[0030] 本发明使用两种不同韧化剂，即多元醇和 CSR。韧化剂的相对量和总量对于获得酐、CSR 以及多元醇组合的最小粘度，和达到最大断裂韧度以及保持使用本发明制备的固化环氧树脂热固物的 T_g 方面同样重要。一般来说，可固化组合物中 CSR 与多元醇的最小重量比可以在约 0.1 到约 2 范围内，优选在约 0.5 到约 2 范围内。可固化组合物中 CSR 与多元醇的最大重量比可以在约 2 到约 15 范围内，例如在约 2 到约 7 范围内。一般来说，可固化组合物中多元醇与 CSR 的组合最小量可以在 2wt.％到约 10wt.％范围内，例如在 3wt.％到约 5wt.％范围内。可固化组合物中多元醇与 CSR 的组合最大量可以在 8wt.％到约 30wt.％范围内，例如在 10wt.％到约 20wt.％范围内。在一些实施例中，与单独酐相比，组合酐、CSR 以及多元醇中粘度的最小百分比增加量可以在约 50 到约 500 范围内，优选在约 100 到约 500 范围内。

[0031] 催化剂

[0032] 本发明的环氧树脂组合物的催化剂组分 (e) 是用于促进配制品固化的化合物，并且可以包括例如至少一种叔胺，包括酚取代的叔胺；至少一种硼酸 - 胺络合物；至少一种三氟化硼 - 胺络合物；至少一种咪唑或经取代的咪唑；至少一种金属乙酰基丙酮酸盐（如例如 Z. 张 (Z. Zhang)、C. P. 王 (C. P. Wong) 的金属乙酰基丙酮酸盐对环氧树脂固化反应的催化行为的研究 (Study on the Catalytic Behavior of Metal Acetylacetonates for Epoxy Curing Reactions)，应用聚合物科学杂志 (Journal ofApplied Polymer Science)，第 86 卷，1572-1579(2002) 中所描述）；至少一种过渡金属（例如钴、镍、锌、铬、铁、铜）盐；至少一种季铵或鏻盐；至少一种磷化氢或经取代的磷化氢化合物；或其组合。大量催化剂或加速剂描述于例如环氧树脂化学与技术，C. A. 梅、Y. 田中编，马塞尔德克有限公司 1973 纽约，第 273-280 页（以引用的方式并入本文中）中。

[0033] 在一些实施例中，催化剂可以按在 0wt.％到约 10wt.％或约 0.01wt.％到约 7wt.％范围内的量存在于可固化组合物中。在其它实施例中，催化剂可以按在约 0.1wt.％到约 6wt.％；在其它实施例中约 0.5wt.％到约 5wt.％范围内的量存在；其中上述范围是按环氧树脂混合物、酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。环氧树脂与酐固化剂的反应可以是缓慢的，或可以不发生在上述催化剂浓度范围外。

[0034] 任选的组分

[0035] 本发明的可固化或可热固组合物可以任选地含有一或多种适用于其预期用途的其它添加剂。举例来说，适用于本发明组合物的任选添加剂可以包括（但不限于）非反应性稀释剂、稳定剂、表面活性剂、流动改性剂、颜料或染料、去光剂、脱气剂、阻燃剂（例如无机阻燃剂、卤化阻燃剂以及非卤化阻燃剂，如含磷材料）、固化引发剂、固化抑制剂、润湿剂、著色剂或颜料、热塑性塑料、加工助剂、UV 阻断化合物、荧光化合物、UV 稳定剂、惰性填充剂、纤维强化物、抗氧化剂、包括热塑性粒子的抗冲改性剂以及其混合物。上述清单意欲是示例性的且非限制性的。用于本发明配制品的优选添加剂可以由所属领域的技术人员优化。

[0036] 在一些实施例中，可固化组合物还可以包括 0wt.％到约 70wt.％任选添加剂；并且在其它实施例中，约 0.1wt.％到约 50wt.％任选添加剂，按可固化组合物的总重量计。在其它实施例中，可固化组合物可以包括约 0.1wt.％到约 10wt.％任选添加剂；并且在又其它实施例中，约 0.5wt.％到约 5wt.％任选添加剂。

[0037] 用于生产组合物的方法

[0038] 在本发明的一个实施例中，公开一种用于制备上文所提及的组合物的方法，包含两个步骤、由两个步骤组成或主要由两个步骤组成。第一步骤是将核壳橡胶分散到环氧组分或硬化剂组分或多元醇组分中。第二步骤是混合 CSR 分散液与适当量的环氧树脂、酐硬化剂、多元醇以及催化剂。

[0039] 在一个实施例中，第一步骤，即用高剪切混合器在分散区域中在分散条件下制备 CSR 分散液，其中所述分散区域不含溶剂，并且其中所述分散条件包含 40℃到 100℃的分散温度、大于 10 的雷诺数 (Reynolds Number) 以及 30 分钟到 300 分钟的分散时间。

[0040] 在一个实施例中，高速混合器装备有变速控制器、温度探针以及考雷司混合刀片 (cowles mixing blade) 或考雷司的变型。为了实现最佳混合结果，考雷司混合刀片 (D) 的直径一般在容器 (T) 直径的 0.2 到 0.7 之间 (D/T ＝ 0.2 ～ 0.7)，在另一实施例中在 0.25 到 0.50 之间，并且在又一实施例中在 0.3 到 0.4 之间。从容器底部的刀片间隙一般是 0.2D 到 2.0D，在另一实施例中是 0.4D 到 1.5D，并且在又一实施例中是 0.5D 到 1.0D。混合物的高度 (H) 一般在 1.0D 到 2.5D 之间，在另一实施例中在 1.25D 到 2.0D 之间，并且在又一实施例中在 1.5D 到 1.8D 之间。分散区域一般具有在 0℃到 100℃范围内的分散温度。在另一实施例中，分散区域具有在 25℃到 90℃范围内的分散温度，并且在又一实施例中具有在 60℃到 80℃范围内的分散温度。

[0041] 雷诺数是惯性力与粘性力的比率的量度。一般来说，分散区域维持雷诺数大于 10。在另一实施例中，分散区域维持雷诺数大于 100，并且在又一实施例中维持雷诺数大于 300。

[0042] 分散区域在分散条件下维持长达实现均匀的、单一 / 离散粒子分散必需的时间。在一个实施例中，分散区域在分散条件下维持在 30 分钟到 300 分钟范围内的时间。在一个实施例中，可施加真空以去除任何截留的空气。

[0043] 在一个实施例中，由这一方法形成的分散液含有 5wt. ％到 45wt. ％聚合物粒子。在另一实施例中，形成的分散液含有 10wt. ％到 40wt. ％聚合物粒子，并且在又一实施例中含有 25wt. ％到 30wt. ％聚合物粒子。

[0044] 制备本发明的可固化环氧树脂组合物的第二步骤是通过混合上述反应组分来实现。举例来说，可以将环氧树脂、固化剂、多元醇、CSR 分散液以及催化剂添加到混合容器；并且随后通过混合将组分配制成环氧树脂组合物。对混合物次序无临界条件，即，本发明的配制品或组合物的组分可以按任何次序混合以提供本发明的可固化组合物。

[0045] 在混合期间或混合之前，还可以将上文提及的任选的各种各样的配制品添加剂中的任一种（例如填充剂）添加到组合物以形成可固化组合物。

[0046] 通常使环氧树脂组合物的所有组分在能够制备具有用于所需应用的低粘度的有效环氧树脂组合物的温度下混合且分散。在混合所有组分期间的温度一般可以在约 0℃到约 100℃，并且优选在约 20℃到约 50℃。

[0047] 可固化组合物

[0048] 可固化组合物可以如上文所描述，通过组合 (1) 芳香族环氧树脂或环脂族环氧树脂或环脂族环氧树脂、芳香族环氧树脂环脂族树脂、环氧酚醛树脂、环氧双酚 A 酚醛树脂、多官能环氧树脂、基于双酚 A 或双酚 F 的环氧树脂的混合物与 (2) 酐硬化剂、(3) 多元醇、

(4)CSR 以及 (5) 催化剂形成。另外，还可以如上文所描述添加其它添加剂。环氧树脂混合物与酐硬化剂的相对比例可以部分取决于待产生的可固化组合物或热固性组合物中所需的特性、所需的组合物固化反应以及所需的组合物适用期。本文中，“适用期”是指在应用温度下粘度增加到配制品初始粘度的双倍或三倍花费的时间。

[0049] 在 25℃下，通过本发明方法制备的环氧树脂组合物的粘度一般在约 0.1Pa-$_s$到约 500Pa-s 范围内。

[0050] 用于固化组合物的方法

[0051] 本发明的可固化环氧树脂配制品或组合物可以在形成热固物的常规加工条件下固化。所得热固物显示极佳热－机械特性，如良好韧度和机械强度，同时维持高热稳定性和高玻璃化转变温度 (T_g)。

[0052] 产生本发明的热固性产物的方法可以通过重力铸造、真空铸造、自动压力凝胶 (APG)、真空压力凝胶 (VPG)、注入、长丝缠绕、叠层注塑 (lay up injection)、树脂传递模塑、预浸处理、浸渍、涂布、喷涂、刷涂等执行。

[0053] 固化反应条件包括例如一般在约 0℃到约 300℃；在其它实施例中约 20℃到约 250℃；并且在又其它实施例中约 50℃到约 200℃范围内的温度下进行所述反应。

[0054] 固化反应的压力可以例如在约 0.01 巴到约 1000 巴；优选地，约 0.1 巴到约 100 巴；并且更优选地，约 0.5 巴到约 10 巴的压力下进行。

[0055] 可固化或可热固组合物的固化可以例如进行足以固化所述组合物的一段预定时间。举例来说，可以选择约 1 分钟到约 10 小时之间，优选地，约 2 分钟到约 5 小时之间，并且更优选地约 2.5 分钟到约 1 小时之间的固化时间。

[0056] 本发明的固化方法可以是分批或连续方法。用于所述方法的反应器可以是所属领域的技术人员熟知的任何反应器和辅助设备。

[0057] 基板

[0058] 在一个实施例中，上文所描述的可固化组合物可以施配于基板上并且被固化。基板不受制于特定限制。因此，基板可以包括金属，如不锈钢、铁、钢、铜、锌、锡、铝等；这类金属的合金和镀有这类金属的薄片以及这类金属的层压薄片。基板还可以包括聚合物、玻璃以及各种纤维，例如碳 / 石墨；硼；石英；氧化铝；玻璃，如 E 玻璃、S 玻璃、S-2 GLASS®或 C 玻璃；以及碳化硅或含钛的碳化硅纤维。商业上可获得的纤维可以包括：有机纤维，如来自杜邦 (DuPont) 的 KEVLAR®；含氧化铝的纤维，如来自 3M 的 NEXTEL®纤维；碳化硅纤维，如来自日本碳 (Nippon Carbon) 的 NICALON®；以及含钛的碳化硅纤维，如来自宇部 (Ube) 的 TYRRANO®。在特定实施例中，可固化组合物可用于形成碳纤维复合物、电路板或印刷电路板的至少一部分。在一些实施例中，基板可以涂布有增容剂以改良可固化或固化组合物对基板的润湿和 / 或粘着力。

[0059] 所得固化产物特性

[0060] 通过固化本发明的环氧树脂组合物制备的固化或热固性产物宜展现改良的可加工性与热－机械特性（例如，预固化配制品粘度、玻璃化转变温度、模量以及断裂韧度）的平衡。与单独使用 CSR 相比，组合使用多元醇和 CSR 提供具有更低粘度、更高 T_g以及类似断裂韧度的配制品。组合使用多元醇和 CSR 允许 CSR 的含量更低，同时维持断裂韧度。减

小配制品中 CSR 含量并且维持断裂韧度的能力显著有利于可加工性，因为配制品的粘度低了 5-20 倍。最佳多元醇和 CSR 含量增加了断裂韧度，但不牺牲所得热固物的最终 T_g。

[0061] 热固性产物的 T_g 将取决于用于可固化组合物的固化剂和环氧树脂。在一些实施例中，本发明的固化环氧树脂的 T_g 可以为约 100℃到约 300℃；并且在其它实施例中约 100℃到约 265℃。在一些实施例中，与不具有 CSR 和 / 或多元醇韧化剂的类似组合物相比，本发明的固化组合物的 T_g 的百分比减小量可以在约 0 到约 10，并且在其它实施例中在约 0 到约 6 范围内。

[0062] 类似地，热固性产物的断裂韧度将取决于用于可固化组合物的固化剂和环氧树脂。一般来说，本发明的固化环氧树脂的断裂韧度可以为约 0.4MPa/$m^{1/2}$ 到约 3MPa/$m^{1/2}$；并且更优选地约 0.6MPa/$m^{1/2}$ 到约 2MPa/$m^{1/2}$。在一些实施例中，与不具有 CSR 和 / 或多元醇韧化剂的类似组合物相比，本发明的固化组合物的断裂韧度百分比增加量可以在约 40 到约 200，并且在又其它实施例中在约 40 到约 150 范围内。

[0063] 最终用途应用

[0064] 本发明的环氧树脂组合物适用于制备呈铸件、涂层、膜、粘合剂、层压物、复合物（例如，长丝缠绕、拉挤、树脂传递模塑）、密封剂、灌注化合物等形式的环氧树脂热固物或固化产物。在一些实施例中，加工本发明的环氧树脂组合物的拉挤、长丝缠绕、铸造、树脂传递模塑或真空注入法一般是优选的。

[0065] 作为本发明的说明，一般来说，环氧树脂组合物可以适用于铸造、灌注、密封、模塑以及压花。本发明尤其适用于所有类型电学铸造、灌注以及密封应用；模具和塑料压花；以及制造基于环氧树脂的复合物零件，尤其生产通过铸造、灌注以及密封产生的大的基于环氧树脂的零件。所得复合材料可以适用于一些应用，如电学铸造应用或电子封装、铸件、模具、灌封、封装、注塑、树脂传递模塑、复合物、涂层等。

[0066] 实例

[0067] 以下实例和比较实例进一步详细阐明本发明，但不解释为限制其范围。

[0068] 除非另外说明，否则所有化学物质都购自西格玛 - 阿尔德里奇 (Sigma-Aldrich)。D.E.N.™ 438™环氧 - 酚醛树脂（“DEN 438”）、D.E.R. ™331 液体环氧树脂（“DER 331”）、二氧化二乙烯基苯以及 PARALOID™EXL 2650A CSR 可商购自陶氏化学公司。“NMA”表示甲基纳迪克酸酐，并且从迪西化学公司 (Dixie Chemical Company) 获得。斯纳环氧树脂 21(“S-21”) 是 3,4- 环氧 - 环已基甲基 -3,4- 环氧环已烷甲酸酯，并且从斯纳斯亚获得。弗洛诺 4000LM(Voranol 4000LM) 多元醇是数目平均分子量为 4000，可商购自陶氏的聚（氧化丙烯）多元醇。海开特 3000S(Hycat 3000S) 是来自达美技术系统 (Dimension Technology Systems) 的含 Cr(III) 催化剂。

[0069] 缩写

[0070] “DMTA”表示动态机械热分析。

[0071] “ARES”表示高级流变膨胀系统。

[0072] “T_g”表示玻璃化转变温度。

[0073] “CSR”表示核壳橡胶。

[0074] “DVBDO”表示二氧化二乙烯基苯。

[0075] “1-MI”表示 1- 甲基咪唑。

[0076] “Pa-s”表示帕斯卡秒。

[0077] 表中的“%”是指含有所有树脂、硬化剂、催化剂以及韧化剂组分的最终配制品中特定组分的 wt.%

[0078] “mm”表示毫米。

[0079] “phr”是指份 / 百树脂

[0080] 在以下实例中，使用以下分析方法。使用来自 TA 仪器的备有 50mm 板并且在 1Hz 振荡频率下操作的 ARES 流变计，在 25℃下测量硬化剂（具有 CSR 和 / 或多元醇以及催化剂的 NMA）的粘度。使用 ARES 固态分析器执行 DMTA。将大致 62mm×13mm×3mm 的矩形样品插入固态夹具中，并且使其经受振荡扭转负载。记录剪切储能模量 G′、剪切损耗模量 G” 以及 tan δ (G″ /G′)。使用 1Hz 角频率。以 3℃ / 分钟使样品经受从室温（约 28℃）到 300℃的动态温度斜变。获取 tan δ 曲线的峰值作为热固物 T_g。

[0081] 根据 ASTMD-5045，使用紧凑拉伸样品几何结构，测量固化产物的断裂韧度。

[0082] 实例

[0083] 制备 NMA 中的 CSR 分散液

[0084] 在室温下将 1500 克 NMA 添加到 4L 开顶金属容器中。随后，将容器放置在装备有 50mm 直径考雷司刀片、变速控制器以及温度监视器的高剪切分散器下。降低考雷司刀片以使其浸没在液体中。将混合器距容器底部的高度保持在 25mm 到 50mm。在混合器以 1500rpm 运作的同时，向容器逐渐添加 500 克 PARALOID™ EXL 2650A。在添加核壳橡胶粒子之后，将混合速度增加到 2000rpm。在混合 75 分钟之后，取得 25wt.% CSR 在 NMA 中的均匀、低粘度、灰白色分散液。使用装备有通用液体模块的贝克曼库尔特 LS13 320 激光衍射仪 (Beckman Coulter LS13 320 laser diffraction instrument) 测定粒度。甲基乙基酮用于稀释。获得 200nm 粒度。类似制备 30wt.% CSR 在 NMA 中的分散液。

[0085] 制备环氧树脂 A

[0086] 向圆底烧瓶中添加 56phr S-21、12phr DER 331、12phr DEN 438 以及 20phr DVBDO。混合组分直到均匀为止。

[0087] 实例和比较实例的通用制备程序

[0088] 将如表 1 中所描述的配制品添加到备有机械搅拌器并且连接到真空系统的 3 颈圆底烧瓶中。缓慢搅拌各混合物以使其均质化，并且随后将烧瓶放置在真空下以使其脱气。当起泡消退时，释放真空并且将配制品倾倒入尺寸为 200×200×3.25mm 的预加热 (160℃) 模具中。紧接着将模具放置于强制空气对流烘箱中并且在 160℃下固化 5 分钟。在 5 分钟之后，从模具移出透明浇筑块，并且冷却到环境温度。随后，在两块铝板之间在 200℃下将其后固化 20 分钟。

[0089] 表 1. 用于实例 1 到实例 14 以及比较实例 A 到比较实例 H 的配制品

[0090]

实例	CSR	多元醇	树脂 A	NMA	1MI	海开特	CSR/NMA	多元醇
	(wt.%)	(wt.%)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
1	1	1	41.01	51.99	1.00	1.00	4.00	1.00

2	7	1	38.44	30.56	1.00	1.00	28.00	1.00
3	13	1	35.88	9.12	1.00	1.00	52.00	1.00
4	1	6	39.04	49.36	1.00	1.00	4.00	5.60

[0091]

5	3	6	38.19	42.21	1.00	1.00	12.00	5.60
6	7	6	36.48	27.92	1.00	1.00	28.00	5.60
7	10	6	35.20	17.20	1.00	1.00	40.00	5.60
8	14	6	33.49	2.91	1.00	1.00	56.00	5.60
9	1	8	38.02	47.98	1.00	1.00	4.00	8.00
10	7	8	35.45	26.55	1.00	1.00	28.00	8.00
11	13	8	32.89	5.11	1.00	1.00	52.00	8.00
12	1	15	35.03	43.97	1.00	1.00	4.00	15.00
13	7	15	32.46	22.54	1.00	1.00	28.00	15.00
14	13	15	29.90	1.10	1.00	1.00	52.00	15.00
A	0	0	41.86	56.14	1.00	1.00	0.00	0.00
B	3	0	40.58	45.42	1.00	1.00	12.00	0.00
C	7	0	38.87	31.13	1.00	1.00	28.00	0.00
D	10	0	37.59	20.41	1.00	1.00	40.00	0.00
E	13	0	36.31	9.69	1.00	1.00	52.00	0.00
F	18	0	34.17	3.83	1.00	1.00	60.00	0.00
G	0	6	39.47	52.93	1.00	1.00	0.00	5.60
H	0	13	36.31	48.69	1.00	1.00	0.00	13.00

[0092] CSR/NMA 是除比较实例 F 以外用于所有实例和比较实例的在 NMA 中的 25wt. % CSR。CSR/NMA 是用于比较实例 F 的在 NMA 中的 30wt. % CSR。

[0093] 表 2 展示实例和比较实例的结果，其中 R 是 CSR 与多元醇的重量比，T 是 CSR 和多元醇的总重量%，ΔV 是与单独硬化剂 (NMA) 相比含有韧化剂的硬化剂 (具有 CSR 和 / 或

多元醇以及催化剂的 NMA）的粘度百分比变化量，ΔT 是与单独硬化剂（NMA）相比使用含有韧化剂的硬化剂（具有 CSR 和 / 或多元醇的 NMA）制造的热固物的 T_g 百分比变化量，并且 ΔK 是与单独硬化剂（NMA）相比使用含有韧化剂的硬化剂（具有 CSR 和 / 或多元醇以及催化剂的 NMA）制造的热固物的断裂韧度百分比变化量。使用聚合物特性预测（Prediction of Polymer Properties），德克（Dekker），纽约，1993 中描述的柏森诺方法（method of Bicerano）预测比较实例 A 的 T_g 和 K_{1C}。

[0094] 表 2. 实例 1 到实例 14 以及比较实例 A 到比较实例 H 的结果

[0095]

实例	CSR	多元醇	硬化剂粘度	热固物 T_g	K_{1C}	R	T	ΔV	ΔT	ΔK
	(wt. %)	(wt. %)	(Pa-s)	(℃)	($MPa-m^{0.5}$)			(%)	(%)	(%)
1	1	1	0.490	233	0.7	1.0	2	76	1	40
2	7	1	1.210	231	0.9	7.0	8	335	0	80
3	13	1	3.214	230	1.2	13.0	14	1056	0	140
4	1	6	0.472	216	0.7	0.2	7	70	-6	40
5	3	6	0.859	221	0.8	0.5	9	209	-4	60
6	7	6	1.604	222	1.1	1.2	13	477	-3	120
7	10	6	2.398	222	1.2	1.7	16	763	-3	140
8	14	6	3.901	220	1.3	2.3	20	1303	-4	160

[0096]

9	1	8	0.434	222	0.7	0.1	9	56	-3	40
10	7	8	1.271	221	1	0.9	15	357	-4	100
11	13	8	3.510	221	1.2	1.6	21	1163	-4	140
12	1	15	0.581	213	0.7	0.1	16	109	-7	40
13	7	15	1.372	215	0.9	0.5	22	394	-7	80
14	13	15	4.392	209	1	0.9	28	1480	-9	100
A	0	0	0.278	230	0.5	n/a	0	0	0	0
B	3	0	0.664	223	0.6	n/a	3	139	-3	20
C	7	0	1.289	224	0.9	n/a	7	364	-3	80
D	10	0	1.727	218	1.1	n/a	10	521	-5	120
E	13	0	2.944	222	1.3	n/a	13	959	-3	160
F	18	0	8.608	222	1.4	n/a	18	2996	-3	180
G	0	6	0.200	218	0.5	0.0	6	-28	-5	0
H	0	13	0.300	208	0.7	0.0	13	8	-10	40

[0097] 图 1 展示断裂韧度与 NMA 固化的 DER331-DEN438- 斯纳 21 环氧树脂系统中多元醇和 CSR 含量相关性的图形概述。正如预期的，CSR 浓度增加导致断裂韧度增加。三角形符号标绘的资料展示当无多元醇存在于配制品中时，断裂韧度如何随 CSR 浓度增加而变化。图 1 的其它曲线描绘当不同含量多元醇与 CSR 一起存在时，断裂韧度如何变化。清晰可见断裂韧度与存在的多元醇含量的较强相关性。没有预期到的是，当断裂韧度高于只具有 CSR 的配制品时，存在不同多元醇、CSR 浓度组合。然而，多元醇浓度具有最佳范围。举例来说，与当只使用 CSR 时的情况相比，只使用 1％多元醇（由“x”符号展示）并不改良断裂韧度，当 CSR 浓度低于约 6％时除外。相比来说，6％多元醇含量（菱形符号）导致广泛 CSR 浓度区域（高达 11％ CSR 浓度）的断裂韧度改良。进一步增加 CSR 浓度并不导致断裂韧度进一步改良。使用更高含量多元醇，改良降低，并且在一定 CSR 浓度范围内，存在多元醇比不存在

多元醇导致更低断裂韧度。举例来说，使用8％多元醇（圆形符号）提供断裂韧度改良直到约8％ CSR含量，超过所述CSR含量，断裂韧度低于不存在多元醇时的断裂韧度。在更高多元醇浓度下，例如15％多元醇含量（正方形符号），仍然可以看见断裂韧度改良的CSR浓度更低，即约5％。如资料所示，多元醇和CSR的组合存在对断裂韧度具有有益作用，但有益作用展示于狭窄的浓度区域中，其更可能取决于系统的组分，即树脂、硬化剂和韧化剂、多元醇以及CSR。本发明提供一种由多元醇和CSR组成的韧化系统，其中与单独使用组分相比，组合使用两种组分提供改良的断裂韧度。然而，两种组分的相对量是关键。多元醇的有益作用不随多元醇浓度单调增加，但在一定浓度区域中具有最大值，并且其在超出这一区域范围时降低。对机械特性的有益作用伴随着T_g的保持。

[0098] 结果展示不存在多元醇的配制品的T_g在218℃ -230℃范围内。实例1到实例11的T_g也在相同216℃ -230℃范围内，表明组合使用1％到8％多元醇与CSR并不导致T_g显著降低。换句话说，使用适当含量CSR和多元醇导致断裂韧度增加，同时保持T_g。另一方面，更高多元醇含量（13％ -15％）与CSR的存在显示在208℃ -215℃范围内的更低T_g值。

[0099] 考虑到本发明的产业可利用性，组合使用CSR和多元醇显现更低配制品粘度，因为当与多元醇一起使用时，可以减小更高粘度组分（如CSR）的浓度，并且热特性和机械特性将不受负面影响。举例来说，实例6是含有6％多元醇和7％ CSR，并且T_g为222℃且K_{IC}为1.08MPa √m的配制品。这些特性类似于比较实例D，一种含有10％ CSR、T_g为218℃且K_{IC}为1.14MPa √m的配制品，其使得配制品中最粘稠的组分CSR量减少，因此改良可加工性。此外，如果应用需要一定粘度范围（始终需要一定粘度范围），那么CSR和多元醇韧化系统可以展示比CSR韧化系统更有利的特性。举例来说，从CSR和多元醇（如实例6）和CSR（如比较实例C）韧化配制品选择类似粘度的配制品，可以使用CSR和多元醇的组合韧化获得更好机械特性。实例6展示断裂韧度为1.1，同时比较实例C展示断裂韧度为0.9MPa √m。

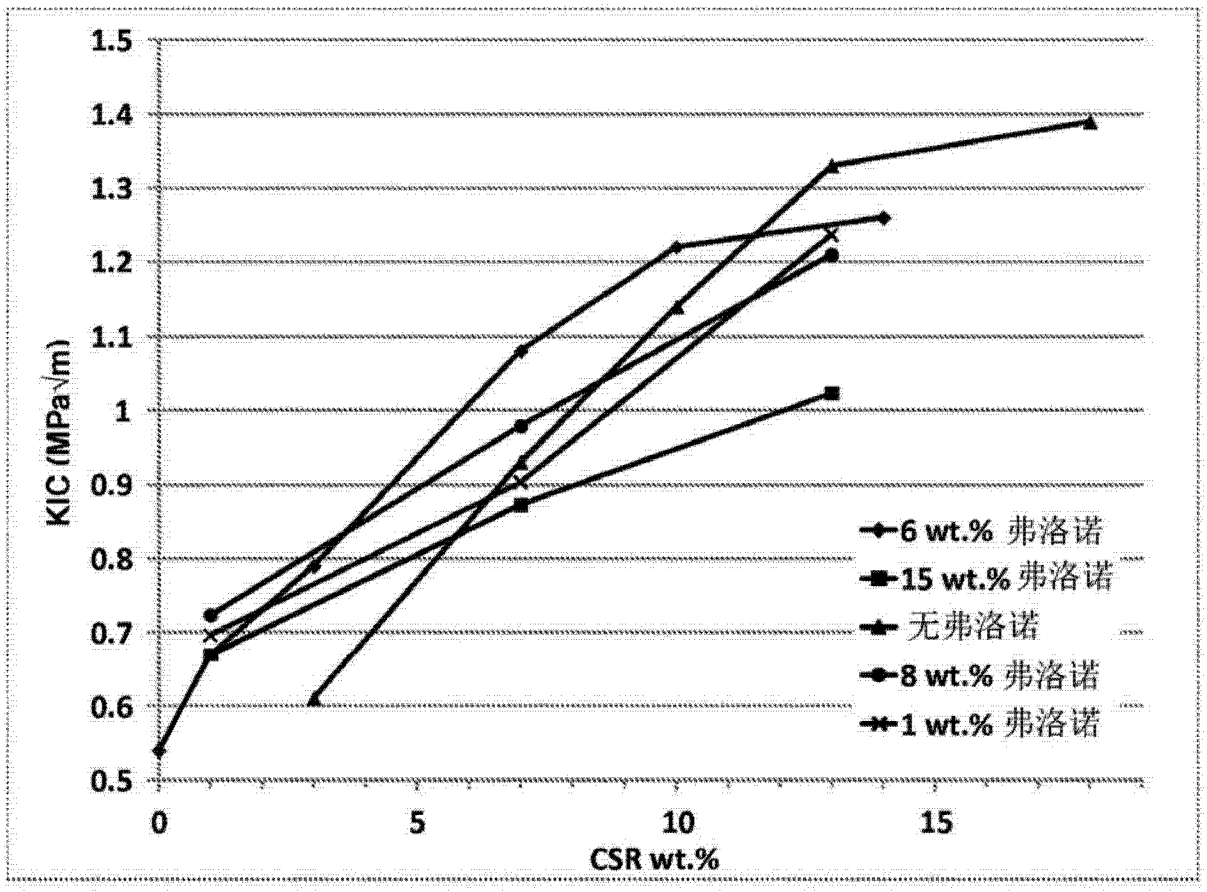

1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
KIC (MPa√m)
0
5
10
15
CSR wt.%
6 wt.% 弗洛诺
15 wt.% 弗洛诺
无弗洛诺
8 wt.% 弗洛诺
1 wt.% 弗洛诺

图 1