



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103580.2

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07D303 / 30

[45]授权公告日 1994年7月13日

[24]颁证日 94.5.1

[21]申请号 92103580.2

分案原申请号 88104252.8

[22]申请日 88.5.28

[30]优先权

[32]87.5.29 [33]JP[31]134393 / 87

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 高田敏正 中村英夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07D303 / 26

代理人 杨厚昌

C08G 59 / 06

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种制备环氧化合物的方法

[57]摘要

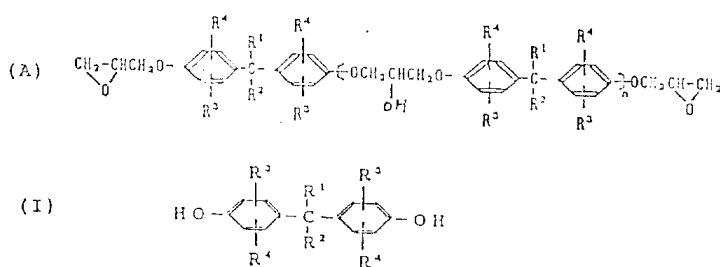
一种新型环氧化合物,其化学结构中有一个芳香环,该芳环上连接着一个缩水甘油基和一个与之成邻位或间位的叔烷基。一种环氧树脂组合物,它包含该环氧化合物、固化剂和固化促进剂,该组合物固化成的产品具有较低的介电常数。

## 权利要求书

1.一种制备式(A)的环氧化合物的方法,包括:

将双酚与表氯醇进行反应,其比例为每摩尔双酚加入3至30摩尔的表氯醇,

其中双酚可用式(I)表示:



其中n是重复单元数,其数值为0-5,

R<sup>1</sup>是氢,

R<sup>2</sup>是正丙基,

R<sup>3</sup>是甲基,和

R<sup>4</sup>是叔丁基.

本发明所涉及的是一种制备环氧化合物的方法和含有该环氧化合物的环氧树脂组合物。

由于改善了固化环氧树脂的电性能、粘合性能和耐热性能,因而它被广泛的用作电绝缘材料、粘合剂和涂料组合物。但是,由于环氧树脂在先进领域的应用,特别是在电气和电子应用中,需要达到严格的要求,因此,其耐热性能、机械性能和电性能都需要进一步加以改进。

作为已知的形成具有较高耐热性能的固化产品的环氧树脂的例子有邻甲酚型酚醛环氧树脂(EOCN)和苯酚型酚醛环氧树脂,然而这些环氧树脂的固化产品仍然存在脆性问题。

固化环氧树脂除了存在脆性和柔韧性小的问题之外,在改进其耐热性能时还常常使其柔韧性进一步降低,而缺少柔韧性将导致许多问题,例如,涂料组合物形成的涂层在冲击力的作用下容易破裂,

作粘合剂时不能达到剥离强度所要求的水平,铸型组合物制成的铸塑物在热冲击下也易破裂。

已知的改进了柔软性能的环氧树脂有聚烷撑二醇二缩水甘油醚、内酯改性环氧树脂和类似物。尽管柔软性有所改进,但这些树脂的固化制品在包括耐热性和机械强度的其它性能方面却有所下降。环氧树脂需要具有足够的耐热性和柔软性,以满足其应用于先进领域的要求。

在层压板应用领域,为提高计算机的编码速度,需要具有低的介电常数。由于目前的提高计算机编码速度的精细图案和致密技术几乎达到了物理极限,因而现在的注意力都集中在探讨另一种方法来降低板材料的介电常数上。聚乙烯和氟树脂被推荐为具有低介电常数的材料。但是这些材料树脂大部分具有低的机械强度、较差的尺寸稳定性和低的铜箔剥离强度的缺点。

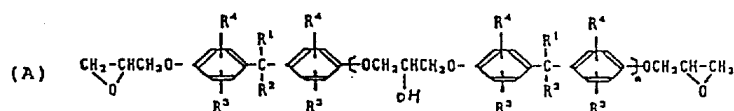
以石英代替玻璃基片也曾被考虑过,但随之而来的问题是基片穿孔用的钻头会严重地磨损。

对于一种环氧树脂来说,应该具有的一个必要条件是降低其介电常数,但要仍然保持环氧树脂类的原有性能。

本发明的目的是提供一种能够构成固化环氧树脂的新型环氧化合物,这种固化环氧树脂与常规环氧树脂比较具有较低的介电常数,而仍然保持改进了的耐热性和柔软性。

本发明的另一个目的是提供一种含有以该环氧化合物作为基本成份的环氧树脂组合物。

根据本发明的第一个方面,这里所提供的环氧化合物具有以下通式:



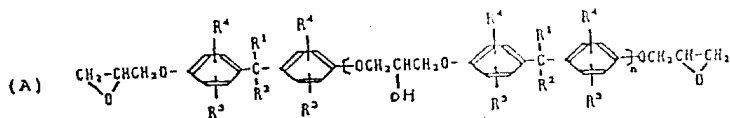
其中n是重复单元数其值为0~30,

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>任选自氢和具有1~6个碳原子的烷基,

R<sup>4</sup>是一个叔烷基。

按照本发明的第二个方面,这里所提供的一种环氧树脂组合物包含具有以下通式的环氧化合物、

一种固化剂和一种固化促进剂。



其中 n 是重复单元数其值为 0~30,

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  任选自氢和具有 1~6 个碳原子的烷基,

$R^4$  是一个叔烷基。

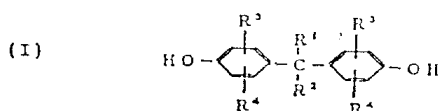
图 1 和图 2 是展示本发明的典型环氧化合物的  $^1H$  核磁共振和红外光谱图。

本发明的环氧化合物是一种新型化学结构的化合物, 其中带有缩水甘油基的芳香环上有一个叔烷基, 例如, 叔丁基, 它最好是象分子式 (A) 所示那样, 在缩水甘油基的邻位上。

在分子式 (A) 中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  任选自氢原子和具有 1~6 个碳原子的烷基,  $R^1$  最好是氢或甲基,  $R^2$  最好是甲基或乙基或丙基,  $R^3$  最好是甲基或乙基, 特别是在邻接的氧原子的间位处连接到芳香环上,  $R^4$  是一个叔烷基, 最好是叔丁基, 特别是在毗邻的氧原子的邻位处连接到芳香环上。

本发明的环氧树脂组合物包含作为基本成份的以上定义的环境化合物, 此外还包含一种固化剂和一种固化促进剂。由于环氧化合物单元中的叔烷基引起的位阻现象, 使得与现有技术中已知的固化环氧树脂相比较时, 该环氧化合物被固化成具有低介电常数的树脂, 而且该树脂在耐热性和柔软性方面也有所改进。

分子式 (A) 的环氧化合物可通过通式 (I) 中的双酚和表氯醇的反应来制备, 其配比为每一摩尔的双酚要加入 3~30 摩尔的表氯醇。



其中  $R^1$ ~ $R^4$  如分子式(A)所定义的。取代基  $R^1$ ~ $R^4$  的优选例子和连接位置如前所述。

这个反应可以通过现有技术已知的类似反应的各种方法来进行。双酚与表氯醇进行反应的一种方法是: 在水存在的情况下, 使用一种碱化合物, 例如, 氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂, 最好是使用氢氧化钠, 其用量为每当量双酚的酚羟基至少用一摩尔的碱化合物, 最好是用 1.02~1.05 摩尔的碱化合物, 反应温度大约为 60~90℃。在反应过程中, 同时还发生醚化作用和脱卤化氢作用。在反应终点, 从反应混合物中除去未反应的卤代醇、水和所形成的盐, 然后将反应产物环氧化合物干燥并回收。

也可以采用另一种方法, 该方法是相继地而不是同时地进行醚化作用和脱去卤化氢作用, 该方法的优点是可以获得质量稳定的环氧树脂。

在进行醚化反应阶段, 对每当量双酚的酚羟基大约加入 0.005~5 摩尔%的醚化催化剂来进行醚化反应。醚化催化剂的一些例子包括叔胺, 例如三甲胺和三乙胺; 叔磷, 例如三苯磷和三丁磷; 季铵盐, 例如氯化四甲胺、溴化四甲胺、氯化四乙胺、溴化四乙胺和胆碱盐酸盐; 季鏷盐, 例如溴化四甲胺、碘化四甲胺和溴化三苯基丙胺; 以及叔镉盐, 例如氯化苄基二丁镉和氯化苄基二甲镉, 其中采用季铵盐较为理想。醚化反应持续地进行下去一直到至少 50%左右, 最好是至少 80%左右的双酚羟基被醚化。这个反应通常是在大约 60~110℃的温度下进行 1~12 个小时左右。虽然该反应可以在有水的情况下进行, 但最好是在无水的情况下进行。如果有水存在, 那么最好把水量控制在反应混合物的 3%左右 (按重量计)。

接下去进行的脱卤化氢反应阶段, 可以从醚化阶段本身的反应产物开始, 即不必除掉未反应的表氯醇。在有催化剂的情况下进行这个反应, 催化剂可以是一种碱化合物, 例如碱金属氢氧化物, 就象在同时进行醚化/脱卤化氢的方法中那样, 最好使用氢氧化钠, 其用量是, 对于每当量的双酚的酚羟基来说, 碱化合物的用量至少约为 0.5 摩尔, 最好约为 0.8 摩尔。为了避免出现不利的胶凝作用, 碱化合物的用量最好限定在 1 摩尔。

该反应通常大约在 60~100℃温度下大约进行

1~3 个小时, 当使用的催化剂是氢氧化钠时, 最好是在除去反应体系中副产物水的情况下进行该反应。

然后通过真空气提除去未反应的表卤醇, 通过水洗除去副产物盐, 任意地用弱酸进行中和, 例如用磷酸和磷酸二氢钠。随后将最终产物环氧化物干燥并回收。

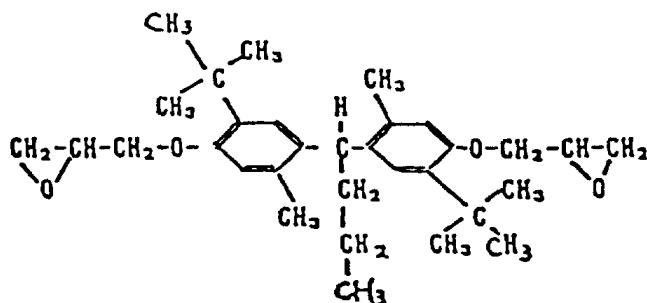
这样制备的本发明的新型环氧化合物用于层压物时, 其环氧当量重 (EEW) 为 200~2000, 最好为 230~1500, 其软化点为 45~130℃ 最好为 55~110℃。

以下所示的是本发明的新型环氧化合物中的一个典型例子及其特性。

名称:

1, 1-双 (2-甲基-4-羟基-5-叔-丁基) 丁烷

化学结构式:



核磁共振分析:

图 1 是该化合物的 <sup>1</sup>H-核磁共振波谱图。

δ (ppm)	(TMS 标准)
7.08	S2 个质子
6.53	S2 个质子
3.75~4.25	m4 个质子
3.10~3.50	m2 个质子
2.60~3.0	m4 个质子
2.20	S6 个质子
0.75~2.10	m8 个质子
1.3	S18 个质子

红外光谱分析:

图 2 是该化合物的红外光谱图。

该化合物的软化点大约为 60℃。

本发明的环氧树脂组合物包含上面所定义的一种新型环氧化合物, 一种固化剂和一种固化促进剂。该环氧树脂组合物可以被固化为有如下优点的

一种产物。(1) 由于降低了流动性, 因而改进了该固化产品的耐热性, 而流动性的降低是由于 R<sup>4</sup> 所代表的庞大的叔烷基的存在所造成的。(2) 因为通过 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 所表示的烷基使该固化产物是内增塑的, 所以它是柔软的。(3) 因为那些烷基的存在, 使该固化产物有较低的介电常数, 这些烷基带有 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> 所表示的许多甲基。

包含在本发明环氧树脂组合物中的固化剂包括有酸酐、芳香族多胺、脂肪族多胺、咪唑和酚树脂, 而且还不仅限于这些。

酸酐的一些例子包括, 邻苯二甲酸酐, 六氢邻苯二甲酸酐, 甲基四氢邻苯二甲酸酐, 甲基六氢邻苯二甲酸酐, 甲基降冰片烯二酸酐, 1, 2, 4, 5-苯四酸酐, 1, 2, 4-苯三酸酐, 二苯 (甲) 酮四羧酸酐, 十二烷基琥珀酸酐和氯菌酸酐。

芳香族多胺的一些例子包括二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜和胺加合物。

脂肪族多胺的例子包括三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、二烯二胺、N-氨基哌嗪、异佛尔铜二胺、3, 9-双 (3-氨基) -2, 4, 8, 10-四螺 [5, 5]十一烷和胺加合物。

酚树脂的一些例子包括酚醛树脂和烷基取代酚醛树脂。

其他有用的固化剂是双氰胺和间-亚二甲苯基二胺。

咪唑的一些例子包括 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑 γ 嗪和 1-苄基-2-甲基咪唑。

在本发明的环氧树脂组合物中所包括的固化促进剂包括如下表示的咪唑和叔胺。

咪唑的一些例子包括 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑 γ 嗪和 1-苄基-2-甲基咪唑。

叔胺的一些例子包括 N, N-苄基二甲胺和 2, 4, 6-三 (二甲氨基甲基) 一酚。

其他有用的固化促进剂是 1, 8-二氮双环- (5, 4, 0) +1-碳烯-7 的辛酸盐 (它是由 Sun Abot 公司生产的, 其商标名称为 Ucat SA102 的市售品), 以及单 2 基氨与三氟化硼的络合物。

本发明的环氧树脂组合物还可以包含一些对该

组合物所要达到的目的不起相反作用的其他环氧化合物。此处使用的其他环氧化合物的例子有双酚-A 环氧化合物、双酚-F 环氧化合物、1, 1-双(缩水甘油羟苯基)乙烷、苯酚酚醛(树脂)型环氧化合物、邻-甲酚酚醛(树脂)型环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物、缩水甘油胺型环氧化合物和环脂族环氧化合物。当需要给予本发明固化的环氧树脂组合物以阻燃性时,可以在组合物中使用四溴双酚-A-二缩水甘油醚或配合使用类似的阻燃剂。

当苯酚酚醛环氧树脂,特别是邻-甲酚-酚醛环氧树脂与本发明的环氧树脂混合时,本发明的环氧树脂组合物会更为耐热,其用量为每 100 份(按重量计)本发明环氧树脂中加入 0~30 份,最好是 0~20 份(按重量计)的酚醛型环氧树脂。

本发明的环氧树脂组合物中,除含以上组份外,还可以含有适量的任意一种添加剂,例如,非反应性的稀释剂,如邻苯二甲酸酯、(乙)二醇醚类和酯类,以及酚类;反应性稀释剂,如长链烯化氧、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和对-丁基苯基缩水甘油醚;填料,如碳酸钙、粘土、石棉、硅石、云母、研磨石英、铝粉、石墨、氧化钛、铝土、氧化铁、玻璃粉和玻璃纤维;以及着色剂,如碳黑、甲苯胺红、汉撒黄、酞菁半和酞菁绿。

本发明的环氧树脂组合物所包含的组份最好是采用如下比例:即每 100 份(按重量计)的该环氧树脂中大约加入 1~150 份,最好是 3~110 份(按重量计)的固化剂和大约 0.1~3 份(按重量计)的固化促进剂。当固化剂是双氰胺时,可采用较小的用量。

通过将组份加热熔化或者在一种溶剂中溶解的方法把它们混合,以此来制备本发明的环氧树脂组合物。

可在室温下或将其加热到大约 60~250℃ 的温度下,使本发明的环氧树脂组合物进行固化。

下面给出一些实施例,以此作为对本发明的具体说明,但是本发明并不限于此。

#### 实施例 1

将 393.8 克的 1, 1-双(2-甲基-4-羟基-5-叔-丁苯基)丁烷、1221 克表氯醇和 33 克的水注入到装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中,然后将这些成份加热到 70℃。当

1, 1-双(2-甲基-4-羟基-5-叔-丁苯基)丁烷溶解之后,再将 1.2 克含有 53.2% (按重量计)氯化四甲胺的水溶液加入到上述的丁烷溶液中,在 70℃ 的温度下搅拌 2 小时,然后在真空下,在 70℃ 和 2 个小时的时间内加入 169.6 克含 48% 氢氧化钠的水溶液,并且在这两个小时期间,通过表氯醇的共沸蒸馏从该反应体系中除去 36.6 克的水。再将蒸馏过的表氯醇从水中分离出来,然后再将其输送回反应体系中去。该反应体系的真空度是这样来控制的,即每单位时间从该体系中除去的水量应等于所加入的氢氧化钠溶液中的水量与反应生成的水量之和。

在加入上述量的氢氧化钠溶液之后,在上述温度下,将反应混合物再搅拌 1/2 小时,这样便完成了第一闭环反应。

然后,未反应的表氯醇和水在真空下被蒸馏出来。在残余物中加入 634.6 克的甲基异丁酮和 377 克的水。将该混合物在 95℃ 的温度下进行搅拌,然后静置,分离成有机相和水相。再从有机相中取样并除去溶剂后进行分析,测得可水解的氯的浓度为 0.58% (按重量计)。

将有机相加入到反应器中并加热到 90℃ 然后加入 9.8 克含 48% (按重量计)氢氧化钠的水溶液,它是可水解氯摩尔含量的 1.5 倍。在 90℃ 的温度下将该反应混合物搅拌 2 小时,以进行第二闭环反应。在反应终了,加入 70.4 克含 30% (按重量计)磷酸二氢钠的水溶液来中和反应溶液,再从该反应溶液中分离出有机相。

把水从有机相中共沸蒸馏掉,并用玻璃过滤器过滤除去无机盐。在真空下从滤液中蒸馏掉甲基异丁酮,得到 485 克透明的缩水甘油产物。所制成的环氧化合物的软化点为 60℃,环氧当量重为 307 克/当量,可水解氯的浓度为 0.015% (按重量计),重复单元数  $n$  为 0.27。

#### 实施例 2

反应器中注入 213.8 克 1, 1-双(2-甲基-4-羟基-5-叔-丁苯基)丁烷、663 克表氯醇和 21 克水,然后加热内容物,当反应体系变得均匀后,再加入 1.2 克含 53.2% 氯化四甲胺的水溶液。在 70℃ 的温度下持续搅拌 6 小时,然后再在 80℃ 搅拌 2 小时。

除了在第二闭环反应开始之前,反应混合物中

的可水解氯浓度为 0.61% (按重量计) 之外, 接着进行的程序与实施例 1 相同。

这样便得到 247 克透明的缩水甘油产物, 即环氧化合物, 它的环氧当量重为 300 克/当量, 可水解氯浓度为 0.007% (按重量计), 重复单元 n 为 0.24。

### 实施例 3

环氧树脂组合物的制备: 将 100 份 (按重量计) 的由实施例 1 制得的环氧化合物、55 份 (按重量计) 的甲基六氢邻苯二甲酸酐固化剂 (Shin-Nihon Rika K. K. 公司制造的 Liqacid MH-700) 和 0.5 份 (按重量计) 的 1, 8-二氮双环- (5, 4, 0) 十一碳烯-7 辛酸酯固化促进剂 (Sun Abot 公司产的 UcatSA102) 相混合, 然后再将它们加热。最后将该组合物浇铸进铸塑模具中, 在 100℃ 固化 1 小时, 120℃ 固化 2 小时, 150℃ 固化 2 小时再于 170℃ 固化 4 小时, 便可得到固化的环氧树脂。

该固化环氧树脂的物理性能见表 1。

### 对比例 1 和 2

固化环氧树脂的制备是除了在对比例 1 中不用实施例 1 制得的环氧化合物而代之以环氧当量 (重) 为 189 (克) 的双酚-A 环氧树脂, 对比例 2 中也不用实施例 1 制得的环氧化合物而代之以环氧当量 (重) 为 209 (克) (EOCN103s, Nihon Kayaku K. K. 生产) 的邻-甲酚酚醛环氧树脂之外, 其他工艺过程与实施例 3 相同。另外环氧化合物按表 1 所示比例与甲基六氢邻苯二甲酸酐固化剂和 1, 8-二氮双环 (5, 4, 0) 十一碳烯-7 辛酸酯固化促进剂相混合。

固化环氧树脂的物理性能见表 1。

表 1 见文后

### 实施例 4

均相溶液的制备: 混合 29 份 (按重量计) 实施例 1 的树脂和 20 份 (按重量计) 软化点为 116℃、OH 当量 214 克/当量的对-叔-辛基酚醛树脂, 在-150℃ 温度下去掉混合物气泡。在此温度下将 0.14 份 (按重量计) 2-甲基咪唑加入到该溶液中。混合物进一步搅拌并去掉气泡, 然后浇铸进铸塑模具中。

混合物在 150℃ 温度下固化四小时, 再于 170℃ 固化四小时。

固化了的树脂显示以下物理性能。

玻璃化温度 150℃  
1MHz 时的介电常数 2.7  
1MHz 时的介电损耗因子 0.011

### 实施例 5

均相溶液的制备: 混合 38 份 (按重量计) 实施例的树脂和 30 份 (按重量计) 的软化点为 72℃、OH 当量 250 克/当量的对-壬基酚醛树脂, 在 120℃ 温度下去掉混合物的气泡。在此温度下将 0.18 份 (按重量计) 2-甲基咪唑加入到该溶液中。混合物进一步被搅拌并去掉气泡, 然后浇铸进铸塑模具中。

混合物在 120℃ 固化 3 小时, 150℃ 固化 2 小时, 170℃ 固化 4 小时。

固化了的树脂显示以下物理性能;

玻璃化温度 120℃  
1MHz 时的介电常数 2.8  
1MHz 时的介电损耗因子 0.008

### 实施例 6

油漆组合物的制备: 均匀地混合 1070 份 (按重量计) 实施例 1 的树脂、713 份 (按重量计) 的软化点为 116℃、OH 当量 214 克/当量的对-叔-辛基酚醛树脂、10 份 (按重量计) 2-乙基-4-甲基咪唑和 560 份 (按重量计) 甲苯。

预浸料的制备: 将玻璃纤维 (Asahi Shuebell K. K. 公司生产的 6232 / 1050 / AS450) 用油漆组合物浸渍, 然后干燥便得到预浸料。

层压板的制做方法如下: 将 15 个用上述方法制成的预浸料一个挨一个地叠放在一起, 在 10kg-f/cm<sup>2</sup> 的压力和 180℃ 的温度下模压 60 分钟。

所制得的层压板显示出以下性能:

树脂含量 (重量%) 41.1  
玻璃化温度(℃) 150℃  
抗弯强度(kg-f/mm<sup>2</sup>) 51  
弯曲模量(kg-f/mm<sup>2</sup>) 1940  
1MHz 时的介电常数 3.4  
1MHz 时的介电损耗因子 0.0065

以上数据明显地显示出, 通过将本发明环氧树脂组合物固化而获得的固化环氧树脂, 由于流动性的降低而使其具有耐热性, 而流动性的降低是由于连接在苯环上的 R<sup>4</sup> 所代表的庞大的叔烷基所造成

的。除耐热性之外，固化树脂由于  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  所代表的烷基的内增塑作用而使其具有低的（弯曲）模量，并且是柔软的，又由于  $R^1 \sim R^4$  代表的烷基大部分是甲基而使该固化树脂具有低的介电常数。

本发明的新型环氧化合物对配制一种环氧树脂组合物是有用处的，这种环氧树脂组合物固化后较之常规的双酚-A 型环氧树脂和邻-甲酚酚醛环氧树脂具有令人满意的耐热性能、柔软性能和低的介电常数。

以本发明环氧树脂组合物制成的固化产品在电气和电子领域用作密封材料或绝缘涂层时具有非常好的抗热性，并且以具有最小脆性和低介电常数的固化环氧树脂应用于多种用途。

根据以上所述，可明显地看到，对本发明进行若干修改和变更是可能的，因此需要说明的一点是，在附加的权利要求范围内，本发明可以采用不同于此处限定的方法来实施。

表 1

组合物份数(按重量计)	E3	CE1	CE2
<u>环氧化合物</u>			
实施例 1	100	—	—
对比例 1	—	100	—
对比例 2	—	—	100
固化剂	55	86	75
固化促进剂	0.5	0.5	0.5
<u>固化物理性能</u>			
玻璃化温度* <sup>1</sup> (℃)	178	156	186
抗弯强度* <sup>2</sup> (kg-f/mm <sup>2</sup> )	12.8	13.0	12.8
弯曲模量* <sup>2</sup> (kg-f/mm <sup>2</sup> )	260	290	340
介电常数* <sup>2</sup> 1KHZ 时	2.9	3.3	3.4
介电损耗因子 1KHZ 时	0.0104	0.007	—
* <sup>1</sup> 差扫描量热计			

\*<sup>2</sup> 日本工业标准(JIS)K6911.

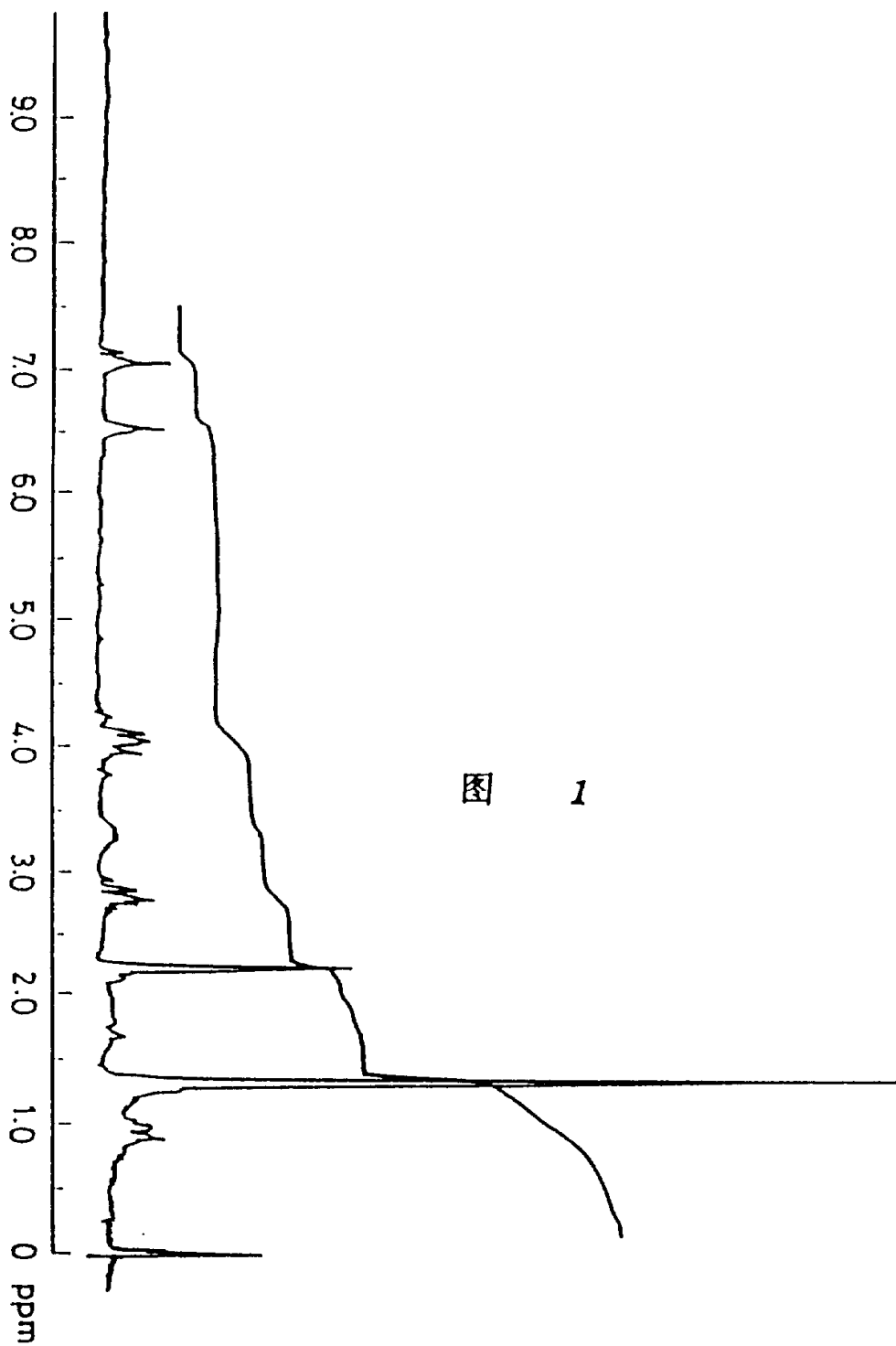


图 1

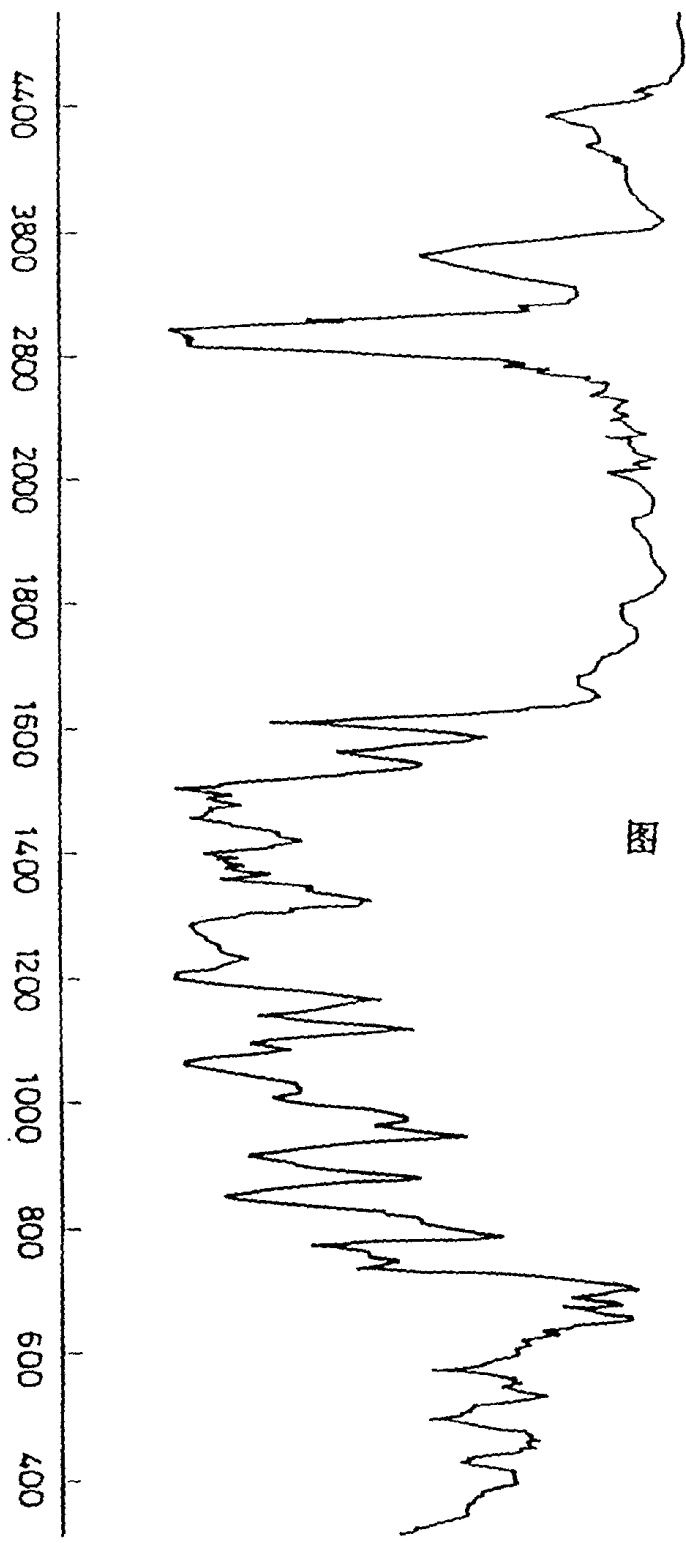


图 2