



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666633 B

(45) 授权公告日 2016.02.17

(21) 申请号 201080051377.X

C08G 59/26(2006.01)

(22) 申请日 2010.10.15

C08G 59/28(2006.01)

(30) 优先权数据

61/260,667 2009.11.12 US

(56) 对比文件

US 3737406 ,1973.06.05,说明书第6栏第39行到第10栏第15行,实施例12.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.05.11

US 3737406 ,1973.06.05,说明书第6栏第39行到第10栏第15行,实施例12.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/052767 2010.10.15

US 3334110 ,1967.08.01,说明书第3栏第25行到第6栏第46行,实施例3.

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/059633 EN 2011.05.19

US 3334110 ,1967.08.01,说明书第3栏第25行到第6栏第46行,实施例3.

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

CN 1333791 A,2002.01.30,实施例1-14.

WO 2009/045835 A1,2009.04.09,实施例

1-3.

(72) 发明人 M·J·马克斯

审查员 夏兰英

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51) Int. Cl.

C08G 59/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

聚噁唑烷酮树脂

(57) 摘要

本发明涉及一种环氧噁唑烷酮,其包括(a)二乙烯基芳烃二氧化物,和(b)过量的多异氰酸酯的反应产物以提供环氧噁唑烷酮组合物,其中该组合物具有相对于羰基化合物总量的大于40%的噁唑烷酮选择性;一种制备环氧噁唑烷酮的方法;和可固化的环氧树脂组合物,其包含(i)衍生自例如二乙烯基苯二氧化物(DVBDO)的二乙烯基芳烃二氧化物和多异氰酸酯的环氧噁唑烷酮,(ii)至少一种固化剂;和/或(iii)催化剂。由上述环氧树脂组合物制备的固化产品是热稳定的且与由已知环氧树脂制备的已知固化产品相比提供改良的特性,如较低黏度及高耐热性。

1. 一种环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物和 (b) 多异氰酸酯通过使用反应催化剂的反应产物以提供环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物,其中所述反应催化剂选自路易斯酸、咪唑类、季磷盐或其混合物;和其中所述环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物具有相对于环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物中羰基基团总含量大于 40% 的噁唑烷酮选择性。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物在 150℃ 下具有从 0.1Pa·s 至 10,000Pa·s 的粘度;其中所述组合物具有相对于羰基化合物总量的大于 40% 的噁唑烷酮选择性。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述二乙烯基芳烃二氧化物选自一种或多种取代的二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基联苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物及其混合物。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述二乙烯基芳烃二氧化物是二乙烯基苯二氧化物。

5. 权利要求 1 的组合物,其中所述二乙烯基芳烃二氧化物的浓度包括 0.99-0.01 的异氰酸酯与环氧化物当量的比例 r。

6. 权利要求 1 的组合物,其中所述多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯及其混合物。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述路易斯酸包括氯化镁或氯化锆;其中所述咪唑包括 2-苯基咪唑;其中所述季磷盐包括四丁基溴化磷。

8. 一种可固化的环氧树脂组合物,其包含 (i) 权利要求 1 的环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物;和 (ii) 至少一种固化剂。

9. 权利要求 8 的可固化的组合物,其中所述环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物具有基于小于 1.5 的 $T_{500}:T_g$ 比的熔体粘度,其中 T_{500} 是树脂的熔体粘度为 500Pa·s 时的温度;其中 T_g 是树脂的玻璃化转变温度;且其中 T_{500} 和 T_g 以 °K 测定。

10. 权利要求 8 的可固化的组合物,其中所述环氧噁唑烷酮的浓度范围为从 1 重量百分比至 100 重量百分比;和其中所述固化剂浓度范围为从 0.01 重量百分比至 90 重量百分比。

11. 权利要求 8 的可固化的组合物,其中所述固化剂选自酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇及其混合物。

12. 一种用于制备环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物的方法,其包括使 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物与 (b) 多异氰酸酯通过使用反应催化剂反应以提供环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物;其中所述反应催化剂选自路易斯酸、咪唑类、季磷盐或其混合物。

13. 权利要求 12 的方法,其中所述路易斯酸包括氯化镁或氯化锆;其中所述咪唑包括 2-苯基咪唑;其中所述季磷盐包括四丁基溴化磷。

14. 一种用于制备可固化环氧树脂组合物的方法,其包括将 (i) 权利要求 1 的环氧官能的噁唑烷酮树脂组合物与 (ii) 至少一种固化剂混合。

15. 一种通过固化权利要求 8 的可固化环氧树脂组合物制备的固化热固性产品。

聚噁唑烷酮树脂

发明领域

[0001] 本发明涉及聚噁唑烷酮树脂,更具体地涉及从二乙烯基芳烃二氧化物和多异氰酸酯衍生的环氧封端的噁唑烷酮树脂;以及由该环氧封端的噁唑烷酮树脂制备的聚合物。

[0002] 背景及相关领域的描述

[0003] 环氧封端的噁唑烷酮树脂是本领域已知的且已知是用于涂料、层压材料和其他用途的有用前体。例如,5,112,932号美国专利公开了一种用于通过使传统的环氧树脂与多异氰酸酯反应来制备环氧封端的噁唑烷酮的方法。

[0004] 5,112,932号美国专利描述了由环氧树脂和多异氰酸酯制备的环氧噁唑烷酮树脂,但没有教导二乙烯基芳烃二氧化物用作环氧噁唑烷酮树脂的前体。

[0005] Braun, Dietrich; Weinert, Johann; Angewandte Makromolekulare Chemie(1979), 78, 1-19 描述了由二环氧化物和二异氰酸酯制备聚噁唑烷酮,但没有制备环氧官能的聚合物。

[0006] Braun, Dietrich; Weinert, Johann; Liebigs Annalen der Chemie(1979), (2), 200-9 描述了由单环氧化物和二环氧化物及单异氰酸酯制备单噁唑烷酮和双噁唑烷酮,但没有使用多异氰酸酯且没有制备环氧官能的聚合物。

[0007] 使用现有技术的环氧封端的噁唑烷酮树脂遇到的问题涉及相对于其玻璃化转变温度(T_g)相对较高的熔体粘度。例如,来自 The Dow Chemical 公司的 D.E.R.TM6508 环氧噁唑烷酮树脂具有约 45°C 的 T_g (其足够高以防止固体聚结或烧结),且为其熔体粘度等于 500Pa·s(适用于许多环氧热固性应用例如涂料和复合材料的熔体粘度)所需的温度 为约 191°C。该高加工温度是能源密集的并可能导致热固性制剂的过早交联。

[0008] 使用现有技术方法制备源自二乙烯基芳烃二氧化物的环氧噁唑烷酮树脂遇到的另一个问题,即对噁唑烷酮的低选择性(如小于约 40%)。除了所希望的噁唑烷酮外,副反应还可以产生大量的异氰脲酸酯(源自异氰酸酯三聚反应)或氨基甲酸酯(源自基于环氧化物的醇与异氰酸酯的反应)或这两者。异氰脲酸酯的存在增加了粘度,并导致过早胶凝化(在其制备期间或固化期间)。氨基甲酸酯的存在降低所得的热固性物质的热稳定性。这些副反应通常使得噁唑烷酮选择性降低至小于约 40%。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供了由二乙烯基芳烃二氧化物衍生的携带末端环氧基的环氧官能的噁唑烷酮树脂,该树脂在产业中是未知的。该新型树脂的熔体粘度为约 500Pa·s(T_{500}) 时的温度与玻璃化转变温度(T_g)(两个温度都是以° K 测量)的比例小于约 1.5 且具有高噁唑烷酮选择性(例如,大于约 40%),并且其可与固化剂和/或催化剂反应以形成环氧树脂热固性物质。

[0011] 在一个实施方式中,本发明提供了一种由二乙烯基芳烃二氧化物制备的新型环氧封端的噁唑烷酮树脂;和由其衍生的环氧热固性物质。本发明的环氧封端的噁唑烷酮树脂有利地具有低于约 1.5 的 T_{500}/T_g 和高于约 40% 的噁唑烷酮的选择性。

[0012] 本发明的另一个实施方式涉及环氧噁唑烷酮树脂,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧

化物,例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO),与 (b) 多异氰酸酯,例如 4,4' - 亚甲基二 (苯基异氰酸酯) (MDI) 的反应产物,以提供环氧噁唑烷酮树脂组合物。

[0013] 而在另一个实施方式中,该组合物的 T_{500} 与 T_g 的比小于约 1.5;且其中该组合物含有与总的携带羰基的产物 (包括异氰脲酸酯和氨基甲酸酯副产物) 相比约 40% 的噁唑烷酮选择性。

[0014] 本发明的新型环氧官能的噁唑烷酮树脂携带允许其与固化剂和 / 或催化剂反应以形成热固性物质的末端环氧基团。由二乙烯基芳烃二氧化物制备的本发明的新型环氧官能的噁唑烷酮有利地提供具有较高的耐热性或良好的耐热性和较低粘度的树脂。在这些环氧官能的噁唑烷酮树脂交联时,所得的热固性物质具有高的耐热性和 / 或良好的柔韧性。

[0015] 本发明的另一个实施方式涉及一种可固化的环氧树脂组合物,其包含 (i) 上述环氧官能的噁唑烷酮树脂;和 (b) 至少一种固化剂。

[0016] 本发明再其它的实施方式涉及用于制备上述环氧官能的噁唑烷酮树脂和可固化环氧树脂组合物的方法。

[0017] 本发明的另一个实施方式涉及从上述可固化的环氧树脂组合物衍生的热固性物质,其在相似 T_g 下具有显著降低的预固化配方粘度 (formulation viscosity) 或在相似的预固化配方粘度下具有较高的 T_g 。

[0018] 在一个实施方式中,所得的可固化热固性制剂可用于各种应用中,例如,如涂料、粘合剂、复合材料、层压材料、电子器件等等。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明的最广范围包括环氧官能的噁唑烷酮树脂,其包含 (a) 二乙烯基芳烃二氧化物,例如,二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO),和 (b) 多异氰酸酯,例如 4,4' - 亚甲基二 (苯基异氰酸酯) (MDI) 的反应产物以提供环氧官能的噁唑烷酮树脂。所得环氧官能的噁唑烷酮树脂可用于形成可固化环氧树脂的组合物或制剂。所得的可固化环氧树脂的组合物或制剂可以包含一种或多种本领域熟知的任选的添加剂。

[0021] 包含二乙烯基芳烃二氧化物和多异氰酸酯的反应产物的环氧噁唑烷酮组合物有利地提供具有良好的性能平衡的新型树脂。例如,相比于现有技术的环氧噁唑烷酮树脂,该树脂可以在相似的粘度下表现出较高的耐热性或载较低粘度下表现出良好的耐热性。固化这些新的环氧噁唑烷酮树脂提供具有较高的耐热性和类似的预固化配方粘度 或具有良好的耐热性和较低的预固化配方粘度的热固性物质。本发明的环氧噁唑烷酮树脂适用于制备用于如涂料、层压材料、复合材料、粘合剂的热固性物质。

[0022] 在本发明中,如 DVBDO 的二乙烯基芳烃二氧化物可以通过使二乙烯基芳烃与过氧化氢反应来制备,以提供适用于本发明的环氧树脂组合物中的二乙烯基芳烃二氧化物。如此制备的二乙烯基芳烃二氧化物可以被用来制备本发明的环氧噁唑烷酮。

[0023] 适用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物,尤其是那些衍生自二乙烯基苯的如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO),是具有相对低的液体粘度,但赋予其所衍生的热固性物质高于常规环氧树脂的耐热性和刚性的二环氧化物类。在二乙烯基芳烃二氧化物中环氧基团的反应性明显小于用以制备现有技术的环氧噁唑烷酮树脂的常规缩水甘油醚中的环氧基团。

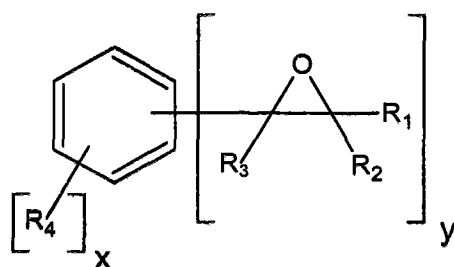
[0024] 适用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物可包含,例如,在任何环位置中具有两个乙烯基基团的任何取代的或未取代的芳烃核。二乙烯基芳烃二氧化物的芳烃部分可由苯、

取代的苯、(取代的)环-环化(ring-annulated)苯或同型结合的(取代的)苯或其混合物组成。二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基苯部分可以是邻位、间位或对位异构体或其任何混合物。另外的取代基可由耐 H_2O_2 基团组成,其包括饱和烷基、芳基、卤素、硝基、异氰酸酯基或 $RO-$ (其中 R 可以是饱和烷基或芳基)。环-环化苯可以由萘、四氢化萘等等组成。同型结合的(取代的)苯可以由联苯、二苯醚等等组成。

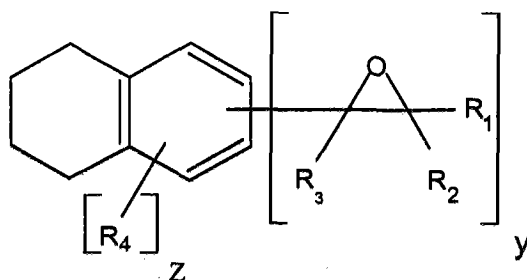
[0025] 在一个实施方式中,在本发明中使用的二乙烯基芳烃二氧化物可以通过,例如,由 Marks 等人在与本申请同时提交的 61/141,457 号美国专利申请(代理人案号第 67459 号)中所描述的方法而生产,本文通过引用而引入。

[0026] 用于制备本发明的组合物的二乙烯基芳烃二氧化物大体上可以通过下面的一般化学结构 I-IV 说明:

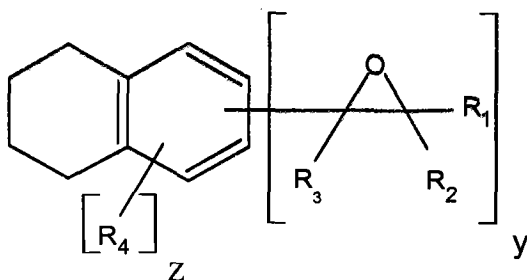
[0027]



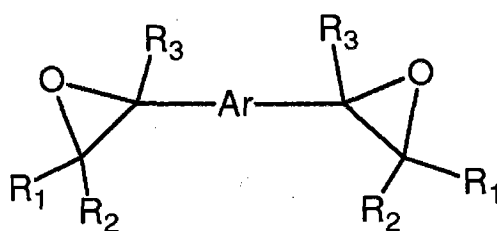
结构 I



结构 II



结构 III



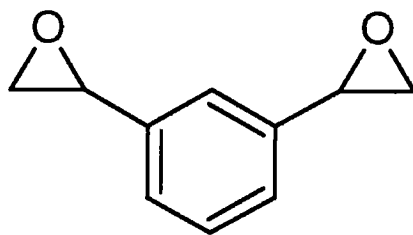
结构 IV

[0028] 在本发明的二乙烯基芳烃二氧化物共聚单体的上述结构 I、II、III 和 IV 中, 各 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地可以是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基; 或包括, 例如, 卤素、硝基、异氰酸酯基或 RO 基团 (其中 R 可以是烷基、芳基或芳烷基) 的耐 H_2O_2 基团; x 可以是 0 至 4 的整数; y 可以是大于或等于 2 的整数; $x+y$ 可以是小于或等于 6 的整数; z 可以是 0 至 6 的整数; 和 $z+y$ 可以是小于或等于 8 的整数; 和 Ar 是包括例如, 1,3-亚苯基的芳烃片段。

[0029] 适用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物成分可以包括, 例如二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基联苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物及其混合物。

[0030] 以下结构 V 说明了用于本发明中的 DVBDO 的优选的化学结构的实施方式:

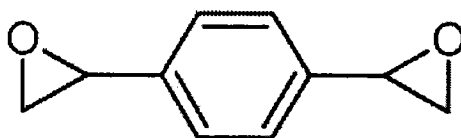
[0031]



结构 V

[0032] 以下结构 VI 说明了用于本发明中的 DVBD0 的优选化学结构的另一个实施方式：

[0033]



结构 VI

[0034] 当 DVBD0 是通过本领域已知的方法制备的,有可能获得三种可能的异构体之一:邻位、间位和对位。因此,本发明包括单独地由上述结构的任何一个说明的 DVBD0 或其混合物。上述结构 V 和 VI 分别显示了 DVBD0 的间位 (1,3-DVBD0) 和对位异构体。邻位异构体比较稀少;且通常产生的大部分 DVBD0 的间位 (结构 V) 异构体与对位 (结构 VI) 异构体比例范围一般为约 9 : 1 至约 1 : 9。作为一个实施方式,本发明优选地包括约 6 : 1 至约 1 : 6 的结构 V 与结构 VI 的比例范围,和在其它的实施方式中,结构 V 与结构 VI 的比例可以是约 4 : 1 至约 1 : 4 或约 2 : 1 至约 1 : 2。

[0035] 在本发明的另一个实施方式中,二乙烯基芳烃二氧化物可以含有大量 (例如,如小于约 20wt%) 的取代芳烃。取代芳烃的量 and 结构 取决于在将二乙烯基芳烃前体制成二乙烯基芳烃二氧化物中所使用的方法。例如,由二乙基苯 (DEB) 的脱氢反应制备的二乙烯基苯可以含有大量的乙基乙烯基苯 (EVB) 和 DEB。在与过氧化氢反应时,EVB 产生乙基乙烯基苯一氧化物 (KVBO),而 DEB 保持不变。这些化合物的存在可以使二乙烯基芳烃二氧化物的环氧化物当量增加至大于纯化化合物的当量的值。因此,本发明中的组合物的 EVBO 含量一般可以低于 40wt%、优选地低于 20wt%、更优选地低于 10wt%。

[0036] 在一个实施方式中,适用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0) 包含低粘度的液体环氧树脂 (LER) 组合物。用于制备本发明的环氧树脂组合物的方法中的二乙烯基芳烃二氧化物的粘度范围在 25℃ 下一般为约 10mPa·s 至约 100mPa·s,优选地约 10mPa·s 至约 50mPa·s,和更优选地约 10mPa·s 至约 25mPa·s。

[0037] 适用于本发明中的二乙烯基芳烃二氧化物的有利特性之一是其热稳定性,这使得其能够在中等温度 (例如,从约 100℃ 至约 200℃) 下用于配制或加工达最多几个小时 (例如,至少 2 小时) 而不发生低聚或均聚反应。在配制或加工期间的低聚或均聚反应由粘度或胶凝 (交联) 的显著增加而证明。适用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物具有足够的热稳定性以便二乙烯基芳烃二氧化物在中等温度下配制或加工期间不发生粘度或胶凝的显著增加。

[0038] 适用于本发明中的二乙烯基芳烃二氧化物的另一个有利特性可以是例如其刚性。

使用 Prediction of Polymer Properties, Dekker, New York, 1993 中所描述的 Biccrano 方法, 二乙烯基芳烃二氧化物的刚性性能由排除侧链的二氧化物旋转自由度的计算值来测量。在本发明中所使用的二乙烯基芳烃二氧化物的刚性范围一般可以从约 6 至约 10, 优选地从约 6 至约 9, 且更优选地从约 6 至约 8 个旋转自由度。

[0039] 用于制备本发明的环氧噁唑烷酮树脂的二乙烯基芳烃二氧化物的浓度一般可以在异氰酸酯与环氧化物当量的比率 r 小于 1.0, 优选地约 0.99 至约 0.01, 更优选地从约 0.95 至约 0.05, 和最优选地从约 0.90 至约 0.10 的范围内。在上述当量比例内, 环氧基团总是过量的且所得的反应产物是环氧官能性的。

[0040] 适用于本发明的多异氰酸酯(组分(b))可以是任何本领域已知的多异氰酸酯。例如, 多异氰酸酯可以包括任何脂肪族或芳香族多异氰酸酯, 例如甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯等等; 及其混合物。

[0041] 用于本发明的实施的多异氰酸酯化合物可例如由以下通式表示:

[0042] $(O = C = N)_m - R'$

[0043] 其中 R' 是取代的或未取代的脂肪族、芳香族或杂环多价基团和 m 具有大于约 1 至小于约 5, 优选地从约 1.5 至约 4, 最优选地从约 2 至约 3 的平均值。

[0044] 适用于本发明的合适的多异氰酸酯的实例包括 4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)(MDI) 及其异构体、MDI 的更高级官能同系物(通常称为“聚合 MDI”), 如 ISONATE® 125M 或 500, P' -(The Dow Chemical 公司的商标) 和 PAPI 20、27、94、901 或 580N(可从 The Dow Chemical 公司获得); 甲苯二异氰酸酯(TDI), 如 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和 VORANATE T80(可以从 The Dow Chemical 公司获得); 间-苯二甲撑二异氰酸酯(XDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。任何两种或更多种多异氰酸酯的混合物也可以用于本发明的实施中。适用于本发明的其它合适的多异氰酸酯化合物描述于 3,313,747、4,066,628 和 4,742,146 号美国专利中; 其全部通过引用而引入本文。

[0045] 适用于本发明的优选的多异氰酸酯化合物为 4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)(MDI) 及其异构体、聚合 MDI 和甲苯二异氰酸酯(TDI) 及其混合物。适用于本发明的最优选的多异氰酸酯化合物为 4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)、其异构体和聚合 MDI、TDI 及其混合物。

[0046] 适用于本发明的其它的多异氰酸酯化合物包括基于氢化 MDI 和液化 MDI 的多异氰酸酯(如来自 The Dow Chemical 公司的 Isonate143L)。在多异氰酸酯中可包括最高达约 50wt% 的单异氰酸酯, 如苯基异氰酸酯。

[0047] 用于制备本发明的环氧噁唑烷酮树脂的多异氰酸酯的浓度一般可以在异氰酸酯与环氧化物当量比率 r 小于 1.0, 优选地约 0.99 至约 0.01, 更优选地从约 0.95 至约 0.05, 和最优选地从约 0.90 至约 0.10 的范围内。在上述当量比例内, 环氧基团总是过量的且所得的反应产物是环氧官能性的。

[0048] 在制备本发明的环氧噁唑烷酮树脂中, 任选地至少一种反应催化剂可用于促进二乙烯基芳烃二氧化物化合物与多异氰酸酯化合物的反应。适用于本发明的催化剂可以包括, 例如, 路易斯酸如氯化镁和氯化锆; 咪唑类, 包括例如 2-苯基咪唑; 季盐, 如四丁基溴化

磷和四乙基溴化铵；有机铋卤化物，如四碘化三苯基铋和二溴化三苯基铋；及其混合物。

[0049] 在一个实施方式中，在本发明的实施中使用的合适的催化剂可以包括，例如，以下一种或多种：季磷和铵盐及咪唑化合物。

[0050] 在优选的实施方式中，反应催化剂可以是例如，季磷和铵盐、咪唑化合物及其混合物。在另一个优选的实施方式中，反应催化剂为咪唑化合物。特别地，优选的催化剂是四丁基溴化磷、2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑和4,4'-亚甲基-二(2-乙基-5-甲基咪唑)及其混合物。

[0051] 反应催化剂的一般使用量基于所使用的二乙烯基芳烃二氧化物化合物和多异氰酸酯化合物的总重量为约0.01wt%至约10wt%，优选地从约0.05wt%至约5wt%，最优选地从约0.1wt%至约2wt%。

[0052] 也为了促进二乙烯基芳烃二氧化物化合物与多异氰酸酯化合物的反应，可以使用任选的溶剂来制备本发明的环氧咪唑烷酮树脂。例如，一种或多种本领域熟知的有机溶剂可添加到环氧咪唑烷酮树脂组合物中。例如，芳族溶剂如二甲苯、酮类如甲基醚酮和醚类如二甘醇二甲醚及其混合物可用于本发明中。

[0053] 本发明中所用的溶剂的浓度范围一般可以从0wt%至约90wt%，优选地从约0.01wt%至约80wt%，更优选地从约1wt%至约70wt%，和最优选地从约10wt%至约60wt%。

[0054] 制备本发明的环氧咪唑烷酮是通过向反应器中添加以下物质：二乙烯基芳烃二氧化物、多异氰酸酯、催化剂和任选的溶剂；和然后使得所述组分在反应条件下发生反应以产生环氧咪唑烷酮而实现的。加热所述组分直到实现所需的反应程度。在分离之前或过程中使所得产物冷却且可立即将其用于热固性制剂中。

[0055] 形成环氧咪唑烷酮的反应条件包括一般在约100℃至约250℃，优选地从约125℃至约225℃，和更优选地从约150℃至约200℃的温度范围内进行反应。反应压力可以从约0.1巴至约10巴，优选地从约0.5巴至约5巴，和更优选地从约0.9巴至约1.1巴。

[0056] 制备本发明的环氧咪唑烷酮树脂的反应过程可以是分批的或连续的。在该过程中使用的反应器可以是本领域的技术人员熟知的任何反应器和辅助设备。

[0057] 在优选的实施方式中，二乙烯基芳烃二氧化物和多异氰酸酯的新型环氧咪唑烷酮组合物具有低粘度；其中粘度按以下的温度比率测量： T_{500}/T_g 。第一个温度， T_{500} ，是组合物的熔体粘度约为500Pa·s时的温度。第二个温度， T_g ，是组合物的玻璃化转变温度。这两个温度 T_{500} 和 T_g 都以°K来测定。 T_{500}/T_g 的比率一般小于约1.5，优选地小于约1.45，更优选地小于约1.40，甚至更优选地小于约1.35，和最优选地小于约1.3。在另一个实施方式中， T_{500}/T_g 可以包括从约1至约1.5。由本发明的新型环氧咪唑烷酮组合物获得的热固性物质呈现出比现有技术的类似环氧咪唑烷酮高的耐热性。

[0058] 由本发明的方法制备的环氧咪唑烷酮的粘度范围在150℃下一般为从约0.1Pa·s至约10,000Pa·s，优选地从约1Pa·s至约5000Pa·s，更优选地从约1Pa·s至约3000Pa·s。

[0059] 由本发明的方法制备的环氧咪唑烷酮的数均分子量(M_n)范围一般为从约200至约100,000，优选地从约300至约10,000，和更优选地从约500至约5,000。

[0060] 本发明的环氧咪唑烷酮适于用作可固化或可热固化的环氧树脂配方或组合物中的环氧组分。

[0061] 在本发明的另一个广泛的实施方式中,可制备包含以下的混合物的可固化环氧树脂组合物:(i) 以上所述的环氧噁唑烷酮;(ii) 固化剂;(iii) 任选的催化剂;和(iv) 任选地,另一种环氧树脂,其不同于组分(i)的环氧噁唑烷酮。

[0062] 可固化环氧树脂组合物的第一组分(i)包括如上所述的环氧噁唑烷酮。

[0063] 在本发明中使用的可固化环氧树脂混合物中的环氧噁唑烷酮的浓度范围一般可以从约 100 重量百分比(wt%)至约 10wt%,优选地从约 99wt%至约 20wt%;和更优选地从约 90wt%至约 30wt%。一般情况下,基于与固化剂的官能团相比的当量,所使用的环氧噁唑烷酮的量为化学计量平衡的或更多。

[0064] 适用于本发明的可固化环氧树脂组合物的固化剂组分(ii)可以包括用于固化环氧树脂的本领域已知的任何常规固化剂。适用于可热固化组合物中的固化剂(也称为硬化剂或交联剂)可以选自于,例如,本领域熟知的这些固化剂,包括,但不限于,酸酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇或其混合物。

[0065] 适用于本发明中的固化剂的实例可以包括,已知适用于固化基于环氧树脂的组合物的任何共反应性或催化性固化材料。这种共反应性固化剂包括,例如,多胺、聚酰胺、聚氨基酰胺、多酚、聚硫醇(polymeric thiol)、聚羧酸和酸酐及其任何组合等等。适合的催化性固化剂包括叔胺、季铵卤化物、路易斯酸如三氟化硼及其任何组合等等。共反应性固化剂的其他具体实例包括苯酚酚醛清漆、双酚 A 酚醛清漆、双环戊二烯的苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、二氨基二苯基砒、苯乙烯-马来酸酐(SMA)共聚物,及其任何组合。在常规的共反应性环氧固化剂中,含胺和胺基或酰胺基的树脂和酚醛树脂是优选的。

[0066] 双氰胺(“dicy”)可以是适用于本发明的固化剂的一个优选的实施方式。双氰胺的优势在于:提供延迟的固化,因为双氰胺需要相对较高的温度以激活其固化性能;且因此,双氰胺可以添加到环氧树脂中并存放在室温(约 25℃)下。

[0067] 用于可固化环氧树脂组合物中的固化剂的量的范围一般为从约 0wt%至约 90wt%,优选地从约 0.01wt%至约 80wt%,和更优选地从约 1wt%至约 70wt%。通常地,基于与环氧基团当量相比的当量,所用固化剂的量为化学计量平衡的或更少。

[0068] 本发明的基于环氧噁唑烷酮的热固性物质的耐热性范围一般为从约 50℃至约 300℃,优选地从约 75℃至约 275℃,和更优选地从约 100℃至约 250℃,如采用差示扫描热量法(DSC)通过玻璃化转变温度(T_g)所测定的。

[0069] 可以任选地向本发明的组合物添加各式各样的添加剂,其包括例如,催化剂、溶剂、其它树脂、稳定剂、填充剂、增塑剂、催化剂去活化剂及其混合物。

[0070] 在一个实施方式中,例如,可固化环氧树脂组合物可以包含(i)如上所述的二乙烯基芳烃二氧化物和多异氰酸酯的环氧噁唑烷酮树脂;(ii)至少一种固化剂;(iii)任选的至少一种固化催化剂及(iv)任选的至少一种不同于组分(i)的其他环氧树脂的反应混合物

[0071] 在制备本发明的可固化组合物中,也可以任选地使用至少一种固化催化剂。在本发明中所使用的催化剂可适应于至少一种环氧树脂的聚合反应,包括均聚反应。或者,在本发明中使用的催化剂可以适应于至少一种环氧树脂与至少一种固化剂(如果使用)之间的反应。

[0072] 适用于本发明中的任选的固化催化剂(组分(iv))可以包括本领域熟知的催化

剂,如例如,含有胺、磷化氢、杂环氮、铵、磷、砷、铈基部分及其任何组合的催化剂。本发明的催化剂的一些非限制性的实例可以包括,例如,乙基三苯基磷、氯化苄基三甲铵、在 4,925,901 号美国专利(通过引用引入本文)中所描述的含有杂环氮的催化剂、咪唑类、三乙胺及其任何组合。

[0073] 适用于本发明中的固化催化剂的选择是不受限制的,且可以使用通常用于环氧体系的催化剂。催化剂的添加也是任选的,和取决于所制备的系统。当使用催化剂时,催化剂的优选实例包括叔胺、咪唑类、有机磷及酸式盐。

[0074] 最优选的固化催化剂包括叔胺和咪唑类,例如,如三乙胺、三丙胺、三丁胺、2-甲基咪唑、苄基二甲胺、2-苯基咪唑及其混合物等等。

[0075] 在本发明中所使用的任选的催化剂的浓度范围一般从 0wt% 至约 20wt%,优选地从约 0.01wt% 至约 10wt%,更优选地从约 0.1wt% 至约 5wt% 和最优选地从约 0.2wt% 至约 2wt%。

[0076] 在制备本发明的可固化环氧树脂组合物的混合物时,除了如上所述的环氧噁唑烷酮以外,该混合物也可以包括至少一种其他的环氧树脂(组分(iv)),其不同于组分(i)的环氧噁唑烷酮树脂。环氧树脂是那些含有至少一个邻位环氧基团的化合物。环氧树脂可以是饱和的或不饱和的、脂肪族、脂环族、芳香族或杂环的且可以是取代的。环氧树脂也可以是单体或聚合的。适用于本发明中的环氧树脂可选自本领域中任何已知的环氧树脂。适用于本发明中的环氧树脂的大量列举见 Lee, H. 和 Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins," McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 第 257-307 页中,其通过引用而引入本文。

[0077] 在本文中所公开的实施方式中用于本发明的组分(iv)的环氧树脂可进行变化且包括常规的和市售的环氧树脂,它可单独使用或以两种或两种以上的组合使用,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性能,而且也应该考虑可能影响树脂组合物的加工的粘度和其他特性。

[0078] 熟练的技术人员已知的特别适合的环氧树脂基于多官能醇类、酚类、脂环族羧酸、芳香胺或氨基酚与表氯醇的反应产物。一些非限制性实施方式包括,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和对氨基酚的三缩水甘油醚。熟练的技术人员已知的其他合适的环氧树脂包括表氯醇与邻甲酚和,各自地,苯酚酚醛清漆的反应产物。也可以使用两种或更多种环氧树脂的混合物。

[0079] 本发明中适用于制备可固化环氧树脂组合物的环氧树脂可以选自市售产品,如市售的液体环氧树脂(LER)和市售的固体环氧树脂(SER),例如,可以使用来自 The Dow Chemical 公司的 D. E. R. 331、D. E. R. 332、D. E. R. 334、D. E. R. 580、D. E. N. 431、D. K. N. 438、D. E. R. 736 或 D. E. R. 732。作为本发明的说明,环氧树脂组分(a)可以是液体环氧树脂, D. E. R. ® 383(DGEBPA),其环氧化物当量为 175-185,粘度为 9.5Pa·s 和密度为 1.16gms/cc。可用于环氧树脂组分(a)的其他商用环氧树脂可以是 D. E. R. 330、D. E. R. 354 或 D. E. R. 332。适用于本发明的其它环氧树脂可以包括 SER,如可购自 The Dow Chemical 公司的 DER 661-669,优选地 DER 664。适用于本发明的其他环氧树脂也可以包括 DER 542 和其他溴化环氧树脂。

[0080] 适用于本发明的其他合适的环氧树脂公开于,例如,3,018,262、7,163,973、

6, 887, 574、6, 632, 893、6, 242, 083、7, 037, 958、6, 572, 971、6, 153, 719 和 5, 405, 688 号美国专利 ;PCT 公开号 WO 2006/052727 ;和美国专利申请公开号 20060293172、20050171237 和 2007/0221890A1 中,其每个通过引用而引入本文。

[0081] 在优选的实施方式中,适用于本发明组合物中的环氧树脂包括任何芳香族或脂肪族缩水甘油醚或缩水甘油胺或者脂环族环氧树脂。

[0082] 另一个优选的实施方式中,适用于本发明组合物中的环氧树脂包括二乙烯基芳烃二氧化物,尤其是二乙烯基苯二氧化物。

[0083] 在一般情况下,在本发明中所使用的环氧树脂的选择取决于应用。然而,双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA) 及其衍生物是特别优选的。其他环氧树脂可以选自,但限于以下组:双酚 F 环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂、基于缩水甘油胺的环氧树脂、脂环族环氧树脂、线性脂肪族环氧树脂、四溴双酚 A 环氧树脂及其组合。

[0084] 该至少一种环氧树脂(组分(ii))一般可以以约 1wt% 至约 99wt%, 优选地从约 10wt% 至约 90wt%, 更优选地从约 25wt% 至约 75wt% 范围内的浓度存在于环氧树脂混合物组合物中。

[0085] 而在本发明的另一实施方式中,可以将本领域熟知的一种或多种任选的有机溶剂用于可固化环氧树脂组合物中。例如,芳族溶剂如二甲苯、酮类如甲基醚酮和醇类如 1- 甲氧基-2- 丙醇及其混合物可用于本发明中。

[0086] 在本发明中使用的任选的溶剂的浓度范围一般可以是 0wt% 至约 90wt%, 优选地从约 1wt% 至约 80wt%, 更优选地从约 10wt% 至约 65wt%, 和最优选地从约 20wt% 至约 50wt%。

[0087] 本发明的可固化或可热固化的组合物可任选地包含一种或多种有利于其预期用途的其它添加剂。例如,适用于本发明组合物中的任选的添加剂可以包括,但不限于,稳定剂、表面活性剂、流动改性剂、颜料或染料、消光剂、脱气剂、阻燃剂(如,无机阻燃剂、卤化阻燃剂和非-卤化阻燃剂,如含磷材料)、增韧剂、固化引发剂、固化抑制剂、润湿剂、着色剂或色素、热塑性塑料、加工助剂、UV 阻断化合物、荧光化合物、UV 稳定剂、惰性填料、纤维增强料、抗氧化剂、抗冲击改性剂包括热塑性微粒,及其混合物。上述列举是为了例示,而不是限制。用于本发明的制剂的优选添加剂可以由熟练的技术人员优化。

[0088] 额外的添加剂的浓度一般是基于总组合物重量的约 0wt% 至约 90wt%, 优选地约 0.01wt% 至约 80wt%, 更优选地约 1wt% 至约 65wt%, 最优选地约 10wt% 至约 50wt% 之间。

[0089] 本发明的可固化环氧树脂组合物的制备是通过在容器中混合以下组分:环氧噁唑烷酮树脂、固化剂、任选的催化剂、任选的另一环氧树脂和任选的惰性有机溶剂;和然后将该组分配制为环氧树脂组合物而实现的。混合的顺序不是关键的,即本发明的制剂或组合物的成分可以按任何顺序混合以提供本发明的可热固化的组合物。任何上述任选的各种配方添加剂,例如填料,也可以在混合过程中或在混合之前添加到组合物中以形成组合物。

[0090] 可固化环氧树脂组合物的所有组分通常是在使得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和分散。在所有组分的混合过程中,温度一般可从 0℃ 至约 100℃, 和优选地是从约 20℃ 至约 50℃。

[0091] 由上述二乙烯基芳烃二氧化物制备的本发明的可固化环氧树脂组合物,相比于本领域中已知的组合物,在相同的粘度下具有改善的耐热性或在相同的耐热性下具有较低

的粘度。

[0092] 本发明的基于环氧噁唑烷酮的热固性物质的耐热性范围一般为从约 50℃ 至约 300℃, 优选地从约 75℃ 至约 275℃, 和更优选地从约 100℃ 至约 250℃, 如采用差示扫描热量法 (DSC) 通过玻璃化转变温度 (T_g) 所测定的。

[0093] 本发明的可固化环氧树脂制剂或组合物可以在常规的加工条件下固化以形成热固性物质。所得的热固性物质显示优良的热-机械性能, 如良好的韧性和机械强度, 而同时保持高的热稳定性。

[0094] 产生本发明的热固性产品的方法可以通过重力浇注、真空浇注、自动压力凝胶 (APG)、真空压力凝胶 (VPG)、灌注、长丝缠绕、积层注塑 (lay up injection)、传递模塑、预浸、浸渍、涂覆、喷涂、刷涂等进行。

[0095] 固化反应条件包括, 例如, 一般在从约 0℃ 至约 300℃, 优选地从约 20℃ 至约 250℃, 更优选地从约 50℃ 至约 200℃ 范围的温度下进行反应。

[0096] 固化反应的压力可以是例如, 在从约 0.01 巴至约 1000 巴, 优选地从约 0.1 巴至约 100 巴, 更优选地从约 0.5 巴至约 10 巴的压力下进行。

[0097] 可固化或可热固化组合物的固化可以在, 例如, 足以固化该组合物的预定时间段中进行。例如, 固化时间可以在约 1 分钟至约 24 小时, 优选地约 10 分钟至约 12 小时, 更优选地约 100 分钟至约 8 小时之间选择。

[0098] 本发明的固化方法可以是分批的或连续的方法。在该方法中使用的反应器可以是本领域的技术人员熟知的任何反应器及辅助设备。

[0099] 由固化本发明的环氧树脂组合物制备的固化的或热固性产品有利地呈现改善的可加工性和热-机械性能 (如预固化制剂粘度、玻璃化转变温度、模量和韧性) 的平衡。固化的产品目视可为透明或乳白色的。与只使用传统的环氧树脂制备的类似热固性物质相比, 使用本发明的环氧噁唑烷酮树脂制备的热固性物质具有较高的 T_g (5-100%) 和较高的拉伸模量 (5-100%)。

[0100] T_g 将取决于所使用的固化剂和环氧树脂。作为举例, 本发明的固化环氧噁唑烷酮树脂的 T_g 可以高于相应的常规固化噁唑烷酮环氧树脂约 10% 至约 100%。通常, 本发明的固化环氧噁唑烷酮树脂的 T_g 可以是约 100℃ 至约 300℃, 和更优选地从约 140℃ 至约 250℃。

[0101] 同样, 拉伸模量取决于所使用的固化剂和环氧树脂。作为举例, 本发明的固化环氧噁唑烷酮树脂的拉伸模量可以高于其相应的常规固化噁唑烷酮环氧树脂约 10% 至约 100%。通常, 本发明的固化环氧噁唑烷酮树脂的拉伸模量可以是约 500MPa 至约 5000MPa, 优选地从约 1000MPa 至约 4000MPa。

[0102] 本发明的环氧树脂组合物适用于制备涂料、薄膜、粘合剂、层压材料、复合材料、电子器件等等形式的环氧热固性物质或固化产物。

[0103] 作为本发明的说明, 通常地, 环氧树脂组合物可以用于浇注、灌封、封装、模制和加工。本发明尤其适用于所有类型的电子浇注、灌封和封装应用; 适用于模制和塑性加工; 和适用于制造基于环氧树脂的复合材料部件, 特别是适用于制备由浇注、灌封和封装产生的基于环氧树脂的大部件。所得的复合材料可用于某些应用中, 如电子浇注应用或电子封装、铸件、模制、灌封、封装、注塑、树脂传递模塑、复合材料、涂料等等。

实施例

[0104] 下面的实施例和比较实施例进一步详细说明本发明,但不应解释为限制其范围。

[0105] 在下面的实施例中,使用标准的分析设备和方法,例如,如由差示扫描热量法(DSC),使用 10°C / 分钟的温度扫描速率测量玻璃化转变温度 (T_g);吸光度模式的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 用于测量异氰酸酯 (2260cm^{-1})、噁唑烷酮 (1750cm^{-1})、氨基甲酸酯 (1725cm^{-1}) 和异氰尿酸酯 (1710cm^{-1}) 的峰高度;和使用安装有平行板夹具的,在指定的温度下以 10s^{-1} 的频率操作的 ARES 流变仪测量粘度。

[0106] 实施例 1

[0107] 向具有热电偶、机械搅拌器、加热套和加热灯的 250ml 圆底烧瓶中添加 45g 的 DVBD0 和 0.5g 的 2-苯基咪唑。将混合物加热至 180°C 和经 10 分钟向混合物中添加 5.2g 的 TDI。在以上这一时间段的反应温度在 180 至 187°C 的范围内。再在 180°C 下经另外 1 分钟后完成反应。FTIR 表现 100% 的异氰酸酯转化率和 100% 的噁唑烷酮选择性。

[0108] 实施例 2 至 11 和比较实施例 A 至 E

[0109] 使用 DVBD0 中的 10wt% TDI 与 1wt% 催化剂进行催化剂筛选研究。将约 3.5g 的 TDI/DVBD0/ 催化剂混合物添加至试管中,在室温下经搅拌均匀化,和然后浸入 180°C 的油浴中。定时地移除样品进行 FTIR 分析。TDI 对副反应(三聚合和氨基甲酸酯形成)是敏感的。常规叔胺如二氮杂双环十一烯 (DBU) (一种提供良好的噁唑烷酮选择性的催化剂) 与环氧树脂如 DER 332 一起,当与 DVBD0 一起使用时产生胶凝作用。其他催化剂,包括例如第 2 族和第 4 族卤化物、三有机锑卤化物、羧酸铋、卤化铋、季铵盐 (quaternary imonium salt) 和咪唑类是有效的且描述于下表 I 中:

[0110] 表 I

[0111]

实施例	催化剂	时间 (分钟)	NCO 转 化率%	异氰尿酸 酯选择性%	氨基甲酸酯 选择性%	噁唑烷酮 选择性%
2	MgCl_2	60	100	0	0	100
3	ZrCl_4	100	100	0	0	100
4	Ph_3SbBr_2	10	100	0	0	100
5	2-苯基咪唑	40	100	14	0	86
6	Bu_4PBr	40	100	14	0	86
7	Bu_4NBr	20	100	17	0	83
8	$\text{Bi}(\text{乙酸})_3$	40	100	28	0	72
9	Ph_3SbI_2	40	100	0	38	62
10	SbBr_3	20	100	0	39	61
11	Sb_2O_3	40	100	51	0	49

[0112]

比较实施例 A	DBU	5	100	100	0	0
比较实施例 B	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	5	100	100	0	0
比较实施例 C	$\text{Sb}(\text{乙酸})_3$	5	81	0	100	0
比较实施例 D	氨基磺酸	40	76	0	100	0
比较实施例 E	CrCl_3	110	100	0	100	0

[0113] 实施例 2 至 11 中使用的方法（其中反应物在反应开始时全部混合）中提供了低于实施例 1 中使用的方法（其中异氰酸酯增量添加到反应混合物中）的噁唑烷酮选择性。例如，2-苯基咪唑在实施例 1 中提供 100% 的噁唑烷酮的选择性和在实施例 5 中提供 86% 的选择性。

[0114] 实施例 12 至 18 和比较实施例 F

[0115] 利用 Bu_4PBr 作为催化剂，使用表 II 中所示的试剂量（其中 r 是异氰酸酯基与环氧基团的当量比）重复实施例 1 中所描述的过程。比较实施例 F 是来自 The Dow Chemical 公司的 D. E. R. TM6508 环氧噁唑烷酮树脂的样品。

[0116]

表 II

实施例	RNCO 类 型	DVBDO (g)	RNCO (g)	r	催化剂 (g)	催化 剂 %(wt %)	噁 唑 烷 酮 %(FTIR)	T _g (°C)	T ₅₀₀ (°C)	T ₅₀₀ /T _g
12	TDI	25.0	16.1	0.6	0.13	0.5	98	96	186	1.2
13		25.0	13.4	0.5	0.13	0.5	100	49	117	
14		25.0	10.8	0.4	0.13	0.5	100	15	75	1.2
15		25.0	8.1	0.3	0.13	0.5	99	-18	36	1.2
16	MDI	25.0	23.2	0.6	0.25	1.0	98	98	196	1.2
17		25.0	19.3	0.5	0.25	1.0	99	57	109	1.2
18		25.0	15.5	0.4	0.25	1.0	100	20	77	1.2
比较实施例 F (DER 6508)							100	45	191	1.5

[0117] 实施例 19 至 20 和比较实施例 G 至 H

[0118] 如上所述使用所示的 $r = 0.5$ 且噁唑烷酮的选择性为 100% 的环氧树脂和二异氰

酸酯制备环氧噁唑烷酮树脂,且以 3-官能性酚系酚醛清漆固化剂进行固化以完成转化。使用如 Prediction of Polymer Properties, Dckker, New York, 1993 中所述的 Bicerano 方法预测 T_g 。

[0119] 表 III

[0120]

实施例	环氧树脂	二异氰酸酯	T_g
比较实施例 G	DER 332	MDI	178
19	DVBDO	MDI	193
比较实施例	DER 332	TDI	166
20	DVBDO	TDI	185

[0121] 实施例 21 至 22

[0122] 使用表 IV 中所示的试剂量(其中 r 是异氰酸酯基与环氧基团的当量比),利用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)重复实施例 1 中所描述的过程。由在 180℃ 下逐滴添加 IPDI 至 DVBDO 中进行反应。在实施例 21 中,催化剂和反应时间分别是 Ph_3SbBr_2 和 80 分钟,且在实施例 22 中,催化剂和反应时间分别是 ZrCl_4 和 195 分钟。

[0123] 表四

[0124]

实施 例	RNCO 类型	DVBDO(g)	RNCO(g)	r	催化剂 (g)	催化剂 % (wt %)	噁唑烷酮 % (FTIR)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{500(^{\circ}\text{C})}$
21	IPDI	15.0	2.0	0.1	0.07	0.5	97	-60	38
22		15.0	4.1	0.2	0.08	0.5	92	-26	130