

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 261/02 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804831.8

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247533C

[22] 申请日 2002.2.5 [21] 申请号 02804831.8

[30] 优先权

[32] 2001.2.9 [33] EP [31] 01103068.1

[32] 2001.11.14 [33] US [31] 60/331,300

[86] 国际申请 PCT/EP2002/001154 2002.2.5

[87] 国际公布 WO2002/064548 德 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.11

[71] 专利权人 隆萨股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 M·格默 U·道姆

B·海尔-弗兰克 P·汉塞尔曼

A·法尔希埃托

审查员 韩平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

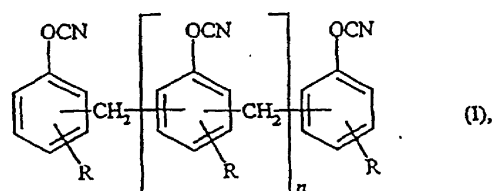
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

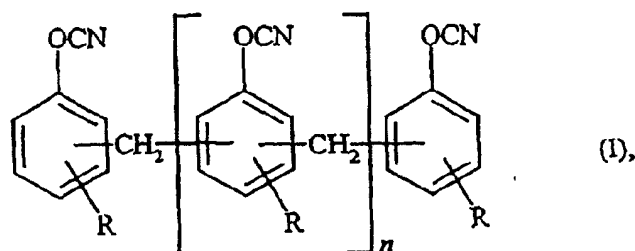
以线形酚醛树脂氰酸酯为基料的预聚物组合物

[57] 摘要

本发明涉及基于通式(I)表示的线形酚醛树脂氰酸酯的预聚物组合物, 式中 n 表示 0—20 的数字, R 基团相同或不同, 且表示氢或甲基。该组合物含有 30—90 重量份 R = 氢(Ia)的线形酚醛树脂氰酸酯(I)预聚物和 10—70 重量份 R = 甲基(Ib)的线形酚醛树脂氰酸酯(I)以及任选的高分散二氧化硅和/或颗粒状或纤维状填料。本发明的组合物储存时具有极好的稳定性且易于加工, 特别适用作印刷电路板和合成树脂粘接的研磨体的基料中的树脂组分。



1.预聚物组合物:



其特征在于该组合物含有 30-90 重量份通式(I)中 n 表示 0-20 的数字且 $R=\text{氢}$ 的
 5 线形酚醛树脂氰酸酯预聚物(Ia)以及 10-70 重量份通式(I)中 n 表示 0-20 的数字且
 $R=\text{甲基}$ 的线形酚醛树脂氰酸酯(Ib)。

2. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于该组合物含有 50-70 重量
 份线形酚醛树脂氰酸酯预聚物(Ia)以及 30-50 重量份线形酚醛树脂氰酸酯(Ib)。

3. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于预聚物(Ia)中 n 的平均值为
 10 0-5。

4. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于所用的线形酚醛树脂氰酸
 酯预聚物(Ia)的折射率 η_D^{98} 至少为 1.58。

5. 如权利要求 4 所述的预聚物组合物, 其特征在于所用的线形酚醛树脂氰酸
 酯预聚物(Ia)的折射率 η_D^{98} 至少为 1.582。

15 6. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于所述线形酚醛树脂氰酸酯
 (Ib)中 n 的平均值为 1-10。

7. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于所述的组合物还含有高达
 5 重量%高分散的二氧化硅。

8. 如权利要求 7 所述的预聚物组合物, 其特征在于所述的组合物含有热解法
 20 二氧化硅作为高分散的二氧化硅。

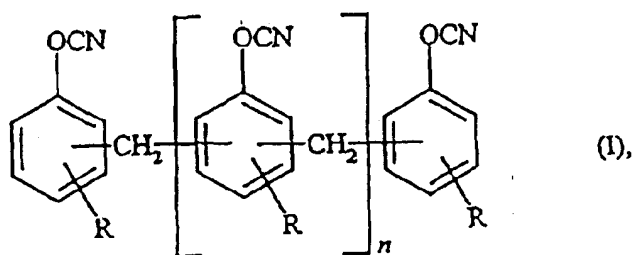
9. 如权利要求 1 所述的预聚物组合物, 其特征在于所述的组合物还至少含有
 颗粒状和/或纤维状的填料。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的预聚物组合物作为印刷电路板和合成树脂
 粘接的研磨体的基料中树脂组分的应用。

以线形酚醛树脂氰酸酯为基料的预聚物组合物

- 5 本发明涉及以线形酚醛树脂氰酸酯(novolak cyanate)为基料的预聚物组合物。

线形酚醛树脂氰酸酯是用式(I)表示的活性低聚物。



- 式中 n 表示 0-20 的数字, R 基团相同或不同, 且表示氢或甲基。将苯环连
 10 接起来的亚甲基键基本上可以处于氰酸基的邻位(o)-、间位(m)-或对位(p)-, 且
 R 基团可以位于每个剩余的位置。上述的连接优选通过邻位和对位进行。这种
 化合物通常既以低聚物混合物的形式(具有不同的 n 值)存在, 也可以异构体
 混合物的形式(具有不同的连接方式, 对于末端的苯环, 优选是邻位或对位,
 对于非末端的苯环, 优选是邻, 邻-或邻, 对-)存在, 且可以通过苯酚或甲酚和
 15 甲醛的缩合产物与氯化氰或溴化氰的反应制得。低聚物混合物通常通过说明 n
 的平均值加以表征。与单个分子的 n 值不同, 这种平均值也可以是非整数。

R =氢或 R =甲基的线形酚醛树脂氰酸酯(I)是市售的, 例如是以商品名
 Primaset®购自瑞士巴塞尔的隆萨公司。

- 线形酚醛树脂氰酸酯可以热聚合成聚三嗪, 其中每三个氰酸基环化三聚合
 20 成一个 1,3,5-三嗪环。上述的环化三聚合反应, 如有必要时, 可在催化剂的存
 在下进行, 而且是强烈放热反应。

由于聚三嗪具有杰出的热学性能、机械性能和电学性能, 所以线形酚醛树
 脂氰酸酯或其混合物越来越多地用于制造耐高温构件。

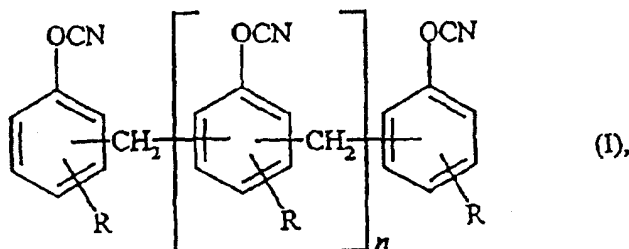
- 为了改善线形酚醛树脂氰酸酯的加工性能和降低固化时的放热量, 对于某
 25 些用途宜在成型前分批进行环化三聚合反应, 从而得到预聚物, 优选是固态预
 聚物。这种预聚物仍带有游离的氰酸基, 如在需要时, 可溶解于有机溶剂, 且

可在残余氰酸基的作用下成型后完全固化和交联。然而，现有的预聚物还有不利的性能，例如它是粘性的，不能很好地研磨，也不能流动，或者由于交联度较大而不能再成型或没有所需的反应活性。

因此，本发明的目的是提供一种在常温下是固体而在高温下可熔化，易于研磨成流动性好的粉末和具有适宜反应活性的线形酚醛树脂氰酸酯预聚物。尤其是，这种预聚物应能在常温下长期储存，200°C 时的胶凝时间至少为 6 分钟，但在形成凝胶后迅速完全固化。

上述的目的可以用权利要求 1 所述的本发明预聚物组合物加以实现。

现已发现，预聚的和未预聚的线形酚醛树脂氰酸酯的某些混合物具有所需的性能，即含有 30-90 重量份用式(I)表示



且式中 n 为 0-20 和 R 基团为氢(Ia)的线形酚醛树脂氰酸酯预聚物和 10-70 重量份用式(I)表示且式中 n 为 0-20 和 R 基团为甲基(Ib)的线形酚醛树脂氰酸酯的混合物。上述预聚物与线形酚醛树脂氰酸酯(Ib)重量份的总和为 100。

本发明的组合物优选含有 50-70 重量份的线形酚醛树脂氰酸酯预聚物(Ia)和 30-50 重量份的线形酚醛树脂氰酸酯(Ib)。

用于形成上述预聚物的线形酚醛树脂氰酸酯(Ia)中 n 的平均值为 0-5。

用折射率 η_D^{98} (98°C 时对 Na-D 线的折射率)至少为 1.58，优选至少为 1.582 的预聚物可以获得特别好的结果。

线形酚醛树脂氰酸酯(Ib)中 n 的平均值为 1-10 的预聚物组合物同样是优选的。

在一个优选的实施方式中，本发明的预聚物组合物还含有高达 5 重量%的高分散二氧化硅。热解法产品（如 Aerosil®）和沉淀二氧化硅（如 Sipernat®）都可用作上述的高分散二氧化硅。

特别优选的是热解法二氧化硅。

本发明的预聚物组合物特别适用作印刷电路板和合成树脂粘接的研磨体的

基料中的树脂组分。

如下的实施例用于解释本发明的实施方式，但不能看作对本发明的限制。

胶凝时间是通过把 12 克左右的试样放在常规的试管(16x160 毫米)中用 Gelnorm® 仪器（凝胶仪器公司，CH-8800 Thalwil)在 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 按照德国工业标准(DIN)16945 进行测量。往复周期为 10 秒钟。折射率用恒温在 98°C 的阿贝折射仪进行测量。

研磨试验在一个装有陶瓷研磨球或研磨筒的振动磨中进行。

所用的原料是 Primaset® PT-30(Ia, $n \approx 3$) (一种 $\eta_{\text{sp}}^0 = 1.5667$ ，胶凝时间为 2.5 小时的黄色高粘性树脂)和 Primaset® CT-90(Ib, $n = 1-10$) (一种胶凝时间为 0.5 小时的黄色无定形粉末)。两种产品都购自瑞士巴塞尔的隆萨公司。

对比例 1

Primaset® PT-30 的预聚物

为了进行液化，将 Primaset® PT-30 在 30-40 分钟内加热到 120°C ，然后按每次 10-20 克分批倒入单向铝盘 ($\varnothing = 60$ 毫米)中。预聚反应在 165°C 进行 1-9 小时。所得试样的主要性质列于如下表 1 中。

现已表明，仅用 Primaset® PT-30 不能获得所需的性能：所得的预聚物要么不能研磨或相互粘合，要么已广泛交联，从而不能进一步加工。

表 1

t[h]	η^{98}_{D}	胶凝时间 [分钟]	外观 (室温)	外观 (165° C)	研磨性	流动性	3'/50°C 后的流 动性
1	1.5695	-	桔黄色蜜 状物	稀液	-	-	-
2	1.5714	-	桔黄色蜜 状物	稀液	-	-	-
3	1.5738	-	桔黄色蜜 状物	稀液	-	-	-
4	1.5744	-	橙棕色, 流体 (fliesst)	稀液	-	-	-
5	1.5780	-	橙棕色, 流体	稀液	-	-	-
5 1/2	1.5809	24	橙棕色, 可塑固体	稀液	-	-	-
6	1.5810	19	橙棕色, 可塑固体	液体	-	-	-
6 1/2	1.5846	14	橙棕色, 可塑固体	液体	差(用干 冰研磨)	无	全熔
7	1.588*	7	橙棕色, 固体	稠液	可研磨	敲碎	粘合
7 1/2	不能测量 (不能液化)		橙棕色, 固体	稠液	研磨性 好	好	粘合
8			橙棕色, 固体	固体	研磨性 好	好	敲碎后 良好
8 1/2			橙棕色, 固体	固体	研磨性 好	好	敲碎后 良好
9			橙棕色, 固体	固体	不能确 定	不能确 定	不能确 定

*几乎不可测量

对比例 2

Primaset® PT-30 和 Primaset® CT-90 混合物的预聚物（一起预聚）

按对比例 1 所述的方法，所不同的是用比例为 90:10、70:30、50:50、30:70、20:80 和 10:90 的 Primaset® PT-30 和 Primaset® CT-90 混合物代替纯的 Primaset® PT-30。所得的预聚物也是既不能研磨或流动，或者已严重交联。

实施例（按照本发明）

先按对比例 1 所述的方法，将 165°C 预聚后的试样冷却至 120°C，并在该温度下与 Primaset® CT-90 混合，分别形成均匀的液体混合物。测量该混合物的折射率和冷却至室温后的研磨性。另外还测量其胶凝时间。预聚时间为 6 1/4 和 6 1/2 小时时获得良好的结果。主要性质列于表 2 中。

表 2

Ib(重量份)	t[小时]	胶凝时间 (分钟)	外观（室温 /165°C)	室温可研 磨性	室温可流 动性
0 ^{*)}	6 1/4	14	固体/粘液	-	-
10	6 1/4	12	固体/粘液	好	好
20	6 1/4	14	固体/粘液	好	好
30	6 1/4	16	固体/粘液	好	好
50	6 1/4	14	固体/粘液	好	好
0 ^{*)}	6 1/2	15	固体/粘液	-	-
10	6 1/2	16	固体/粘液	有限	差，敲碎
20	6 1/2	18	固体/粘液	好	差，敲碎
30	6 1/2	17	固体/粘液	好	好
50	6 1/2	15	固体/粘液	好	好

^{*)}不按照本发明

这些试样具有所需的温度性能（室温下固体，165°C 时粘液）和有利的胶凝时间。与不按照发明的试样(0 重量份 Primaset® CT-90)相反，所有的试样都是可研磨的，且研磨后是能流动的。加入 1% 高分散的硅酸(Aero® R972, Degussa-Huels)，还可明显地改善可流动性。