



(12) 发明专利申请审定说明书

(11) C N 86 1 02650 B

C N 86 1 02650 B

(44) 审定公告日 1988年5月25日

(21) 申请号 86 1 02650

(22) 申请日 86. 4. 16

(30) 优先权

[32] 35. 4. 16 [33] JP [31] 83021/85

(71) 申请人 三菱电机株式会社

地 址 日本东京都千代田区丸之内二丁目
2 番 3 号

(72) 发明人 安东敏治 安田和男 坂崎好文
土桥 勝

(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

(54) 发明名称 一种环氧树脂预混物

(57) 摘要

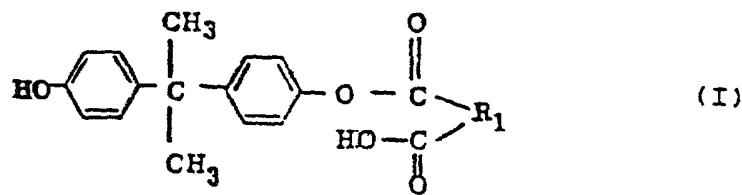
一种环氧树脂预混物，主要组分为环氧当量
200或低于200的环氧树脂，作为固化剂使用的多元
羧酸酐与芳香酯的混合物以及粉状无机填料。

881B00629/21-22

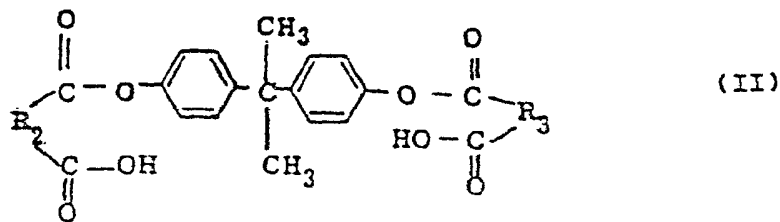
1. 一种液态环氧树脂预混物，其主要成分为：环氧当量为200 或200 以下的环氧树脂，用多元酸酐与芳香酯的混合物作为固化剂以及矾土粉作为填料。

2. 根据权利要求1 的液态环氧树脂预混物，其中所述的芳香酯是下列两种成分的混合物：

用通式(I) 表示的一种单酯：



用通式(II) 表示的一种双酯：



3. 根据权利要求2 的液态环氧树脂预混物，其中芳香酯混合物中，由通式(I) 代表的单酯含量范围为0.5 至0.95摩尔，由通式(II) 代表的双酯含量范围为0.05摩尔至0.5 摩尔。

4. 按照权利要求2 的液态环氧树脂预混物，其中通式(I) 和(II) 中的 R_1 , R_2 , R_3 为碳原子数从6 至8 的饱和或不饱和环烷基。

一种环氧树脂预混物

本发明是一种环氧树脂预混物，用以制造各种电气仪表、附件用的模压电绝缘器件。

由环氧树脂和各种酸酐固化后的产品具有十分优良的电气、机械和化学性能，因此广泛用来生产多种环氧树脂模压成型的电绝缘制品，这种电绝缘制品不仅在动力传输和配电仪表、附件中使用，也用于各种电气仪表、附件的制造业中。迄今已知道的通称为“加压凝胶法”用在生产环氧树脂模压料中，可缩短脱模时间，减少金属模具的数量，达到改进生产率的目的。这种制造环氧树脂模压料的方法包括几个步骤，先将树脂配方的混合物在低温下保持在压力罐中，然后模压时将混合物直接灌注到金属模中，模具温度要高于模压台中树脂混合物的温度，在模具加压的同时亦要保持使之加速固化，树脂很快收缩，从而制成所需产品。在这种情况下所用的环氧树脂混合物要求在压力罐中具有低粘度，长的有效工作期，同时还要求在高温金属模具内能迅速固化。

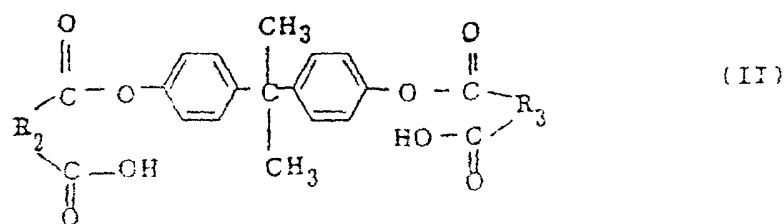
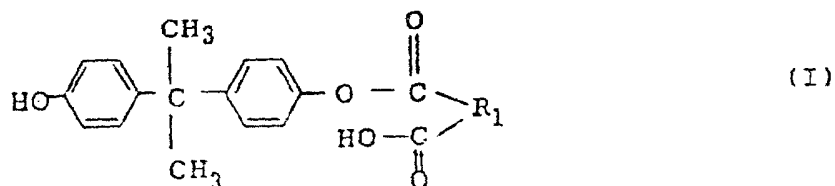
环氧树脂的通性为：凡低温下粘度低的树脂，其分子量亦低，因而固化时收缩系数极大，结果固化后产品容易产生诸如局部缺损、开裂等各种缺陷，而高温下反应活性大的树脂即便在低温下也较容易反应，因而其有效工作期较短。为了解决这些问题，曾采取过各种措施，比如为防止产品固化过程中发生局部缺损或开裂，采用加压凝胶法，同时为了延长有效工作期，则使用潜伏性促进剂。然而，低温下具有低粘度的低分子量环氧树脂，其抗热冲击性能则不如固态的或高粘度环氧树脂，这种高粘度环氧树脂不是用在加压凝胶法而是常在一般模压法中使用。

为了改进低粘度环氧树脂的抗热冲击性能,有一种众所周知的方法就是在环氧树脂里加入一种增韧剂,例如在环氧树脂中加入高分子量低聚物,它的分子量从500至5000左右,在主链上含有聚醚、聚丁二烯等。但是这种方法使环氧树脂的粘度随着高分子量低聚物加入量的增加而显著增大,随之而来的是耐热性能也大大降低。与之相反,当加入的高分子量低聚物的数量很少时,抗热冲击性能又很难改善。鉴于这点,有这样一种增韧剂,加入后树脂混合物的粘度不会增加太多(比如在主链上含有聚酰胺的增韧剂),它具有较高的反应活性,因此有效工作期变短。

因为普通的环氧树脂配制物的结构如前所述,问题可集中到一点,即在加压凝胶法中要使低温下得到高粘度和增长的有效工作期,而在高温条件下又要保证固化速度快,就势必牺牲耐热性能和低粘度环氧树脂的抗热冲击性能。

本发明的目的在于解决了上文中所阐述的这些问题,并提供一种环氧树脂预混物,它在保持优良的抗热冲击性能的同时又具有优良的耐热性能。

按照本发明制成的环氧树脂预混物的特征是:主要的组成是环氧当量为200或低于200的环氧树脂;作为固化剂的多元羧酐与芳香酯的混合物;还有粉状无机填料。其中芳香酯是由下述通式(I)代表的单酯和通式(II)代表的双酯组成的混合物。



混合物中通式(I)所代表的单酯含量为0.5~0.95摩尔,通式(II)代表的双酯含量为0.05~0.5摩尔,通式中 R_1 , R_2 和 R_3 代表6至8个碳原子组成的饱和或不饱和环状羟基。

下文将参照一些优选实例专门详述本发明的实质内容。实例中环氧树脂预混物的耐热性和抗热冲击性能都得到了改善。阐述本发明的实质内容时要与附图一起研究,图示就是一个简单图形,表示本发明实例1至3和对比实例1至3中制备的环氧树脂预混物在60℃下粘度随时间的变化关系。

本发明所用的环氧树脂的环氧当量为200或低于200,只要环氧树脂在低温(20℃~80℃)下为液态,或者假定与作为固化剂的多元羧酐和芳香酯混合时在低温下呈液态,则不论何种类型的环氧树脂都可使用。例如:双酚A型环氧树脂,双酚F型环氧树脂,线性酚醛型环氧树脂,甲酚-线性酚醛型环氧树脂,脂环基二环氧甘油酯(*cycloaliphatic diglycidyl ester*)型环氧树脂,在环上含有环氧基的脂环型环氧树脂,含螺环的环氧树脂,乙内酰脲型环氧树脂等等。这些环氧树脂可单个使用,也可两种或多种树脂合并使用。

本发明使用的多元羧酐,只要在低温(20℃至80℃)下保持液态,则任一种多元羧酐都可以使用。例如:六氢邻苯二甲酸酐,甲基六氢邻苯二甲酸酐,四氢邻苯二甲酸酐,甲基四氢邻苯二甲酸酐等等。这些多元羧酐可以单个使用,也可两种或多种合并使用。

还有,由通式(I)和(II)代表的芳香酯用作本发明的固化剂,如果每个 R_1 , R_2 和 R_3 所代表的饱和或不饱和烃基上有6~8个碳原子,则这样结构的芳香酯完全符合固化剂的要求。例如:其结构上含有环己烷环、甲代环己烷环,苯环、环己烯环,甲代环己烯环等芳香酯。

按照本发明使用上述芳香酯制成环氧树脂预混物，其固化产品的抗热冲击性能得到了改善。但应当指出，当酯类混合物由0.5摩尔或小于0.5摩尔通式(I)代表的单酯和0.5摩尔或大于0.5摩尔通式Ⅱ代表的双酯组成时，混合物自身的粘度增加，结果在称量它的重量时，工作效率很低。这点反映在树脂混合物本身粘度的增加上，因此它的有效工作期变短。再有，当混合酯由0.95摩尔或大于0.95摩尔的通式(I)代表的单酯和0.05摩尔或小于0.05摩尔的通式(Ⅱ)代表的双酯组成时，用这种混合酯的环氧树脂配方不可能获得高的弯曲载荷下的变形温度(H、D、T)。

本发明采用无机物粉末作为填料时，任何种类的无机物粉末都可以使用，只要它不降低环氧树脂预混料制成的固化产品的电气和机械性能。比如：矾土粉、水合矾土粉、石英粉、熔融石英粉等等无机物粉末，本发明能使用的无机物粉末并不限于这些列举的品种。

按照本发明，用环氧树脂预混物制造模压产品的方法包括多步混合工序，首先在20℃至80℃温度下，将环氧当量为200或200以下的环氧树脂、多元羧酐与芳香酯混合物作为固化剂和无机粉状填料，视情况需要还可再加入促进剂，最好在真空条件下把各个组份混合在一起，然后将所得环氧树脂预混物由进料管道直接注入已预热至90℃至160℃温度范围的金属模具中，随后保持压力在表压为0.5至15.0公斤/厘米²，在1至30分钟内使之完全固化，从而可得到所需的成品。

加到环氧树脂预混物中的促进剂可选用有机的羧金属盐例如，辛酸的锌盐(octylate)，叔胺，三氟化硼-胺类络合物，咪唑及其它，促进剂的品种也不局限于这些。促进剂加入量可以调整，

在金属模具介于90℃至160℃温度范围内使混合物能在1至30分钟内完全固化，较佳加入量为0.8至8重量份。

再有，按照本发明，环氧树脂预混物中可以加入着色剂、偶联剂、内部脱模剂等，只要这些添加物不降低树脂预混物的各种性能，比如树脂混合物的粘度、长效工作期、快速固化速度以及固化产品的高热变形温度和抗热冲击性能等。

下面将根据优选实例及其对比实例对本发明的环氧树脂预混物作更详细的说明。

实例1

100重量份的GY-26° (Ciba-Geigy AG生产的一种环氧树脂商品名称)，50重量份甲基-四氢邻苯二甲酸(酸酐)，56重量份由双酚A与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的单酯0.5摩尔和双酚A与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的双酯0.5摩尔组成的混合酯，1重量份辛酸锌和480重量份粉状矾土，在60℃减压条件下搅拌制成环氧树脂预混物。这种预混物的初始粘度、有效工作期、胶凝时间以及粘度随时间的变化均按下列方法进行测试。测试结果列于下表和附图表示的简单图形中(用“0”作标记绘制的图线)。

用这种预混物按下列方法制成抗裂纹试件和热变形温度试件(预混物在150℃下胶凝，然后在130℃固化24小时)。试件按下列方法进行评定，测试结果示如下表。

初始粘度

配好的环氧树脂预混料在60℃减压条件下搅拌30分钟，然后测量粘度。

有效工作期

配好的环氧树脂预混料，每隔30分钟测量60℃下的粘度，并测定粘度达到100,000厘泊的时间。

胶凝时间

将环氧树脂预混料放在150℃的热空气干燥箱中加热，测定预混料的胶凝时间。

粘度随时间的变化

环氧树脂预混料放置在60℃的容器中，整套装置放在60℃的油浴里，每隔30分钟测量粘度一次，并观察粘度随时间的变化。

裂纹指数

按照IEC推荐方法（出版物455—2），用环氧树脂预混物制成抗裂纹试件，并进行评定。

HDT（弯曲载荷下的变形温度）

按照ASTM-D—648制备试件，然后进行评定。

实例2

100重量份GY-260，50重量份甲基-四氢邻苯二甲酸，52重量份由双酚A与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的单酯0.7摩尔和双酚A与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的双酯0.3摩尔组成的混合酯，1重量份辛酸锌以及470重量份粉状矾土，在60℃减压条件下搅拌即制得环氧树脂预混物。这样制得的预混物及其固化产品都按上述实例1相同方式测定各项性能，结果列在上表和附图表示的简单图形中（用“·”作标记的图线）。

实例3

100重量份“GY-260”，50重量份甲基-四氢邻苯二甲酸，48重量份由双酚A与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的单酯0.9

表

实 例	预 混 物 性 能			固 化 产 品 性 能	
	初始粘度 (厘泊)	有效工作期 (分)	胶凝时间 (分)	HDT °C	裂纹指数
1	28000	360 以上	1 5	113	7.0
2	23000		2 0	105	7.4
3	18000	"	2 3	110	8.3
对比实例					
1	7000	360 以上	1 2	119	1.2
2	57000	2 4 0	1 8	107	5.1
3	12500	360 以上	2 1	100	6.9

摩尔和双酚 A 与甲基-四氢邻苯二甲酸形成的双酯 0.1 摩尔组成的混合酯，1 重量份辛酸锌以及 460 重量份粉状矾土，在 60℃ 减压条件下搅拌即制得环氧树脂预混物。这样得到的预混物及其固化产品都按上述实例 1 相同方式测定各项性能，结果列在上表和附图表示的简单图形中（用“Δ”标记的图线）。

对比实例 1

100 重量份环氧树脂“GY-260”，70 重量份甲基四氢邻苯二甲酸，1 重量份辛酸锌，与 400 重量份粉状矾土，在 60℃ 减压条件下搅拌即制得环氧树脂预混物。制得的预混物及其固化产品按上述实例 1 相同方式测定各项性能，结果列在上表和附图表示的简单图形中（用“□”标记的图线）。

对比实例 2

100 重量份环氧树脂“GY-260”，50 重量份甲基-四氢邻苯二甲酸，63 重量份由双酚 A 甲基-四氢邻苯二甲酸单酯 0.1 摩尔和双酚 A 甲基-四氢邻苯二甲酸双酯 0.9 摩尔组成的混合酯，1 重量份辛酸锌盐和 500 重量份粉状矾土，在 60℃ 减压条件下搅拌即制得环氧树脂预混物，这种预混物及其固化产品按上述实例 1 相同方式测定各项性能，结果列在上表和附图表示的简单图形中（用“■”标记的图线）。

对比实例 3

100 重量份环氧树脂“GY-260”，50 重量份甲基-四氢邻苯二甲酸，46 重量份由双酚 A 甲基-四氢邻苯二甲酸单酯 0.99 摩尔与双酚 A 甲基-四氢邻苯二甲酸双酯 0.01 摩尔组成的混合酯，1 重量份辛酸锌盐以及 460 重量份粉状矾土，在 60℃ 减压条件下搅拌即制

得环氧树脂混物。这种预混物及其固化产物按上述实例 1 相同的方式测定各项性能，结果列在上表和附图表示的简单图形中（用“×”标记的图线）。

在前述实例和对比实例中，填料在环氧树脂预混物中所占浓度约 70%（重量），固化剂相对于环氧树脂的用量调整至当量比为 1.0。

本发明的环氧树脂预混物不仅可以生产出在热变形温度（HDT）和抗热冲击两方面性能都优良的模压电绝缘制品，而且生产率高，质量稳定。还有，生产的各个步骤可减少树脂损失，将有利于节约原料。

审定号 86 1 02650
Int. Cl.⁴ C08G 59/42
审定公告日 1988年5月25日

- ...实例 1
- ...实例 2
- △ ...实例 3
- ...对比实例 1
- ...对比实例 2
- × ...对比实例 3

