



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105121496 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201380074212. 8

CO8L 63/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 13

(30) 优先权数据

61/791683 2013. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/064743 2013. 10. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/149074 EN 2014. 09. 25

(71) 申请人 蓝立方知识产权有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·B·克拉默 R·谢 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.

CO8G 59/42(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10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

本发明披露一种可固化树脂组合物,包含:a) 环氧树脂;b) 酸酐硬化剂;c) 多元醇;d) 核壳橡胶以及(e) 催化剂。当固化时,所述树脂组合物可用于配制复合材料、涂层、层压板以及粘着剂。

1. 一种可固化树脂组合物,包含:

- a) 环氧树脂;
- b) 酸酐硬化剂;
- 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酸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,所述环氧树脂以 10 重量%到 90 重量%范围内的量存在,所述酸酐硬化剂以 10 重量%到 90 重量%范围内的量存在,所述多元醇以 1 重量%到 30 重量%范围内的量存在,所述核壳橡胶以 1 重量%到 25 重量%范围内的量存在,并且所述催化剂以 0.1 重量%到 10 重量%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,其中所述酸酐硬化剂是选自自由芳香族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,其中所述酸酐硬化剂是甲基纳迪克酸酐(nadic-methyl-anhydride) 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自由以下组成的群组:衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃或其混合物的聚醚多元醇;衍生自丁二酸、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的聚酯多元醇;衍生自己内酯的聚酯多元醇;衍生自乙二醇、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 6.0 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,包含:

- (a) 用高剪切混合器,在分散区域中,在形成核壳橡胶分散液的分散条件下,使核壳

橡胶分散于选自由多元醇组分、硬化剂组分以及环氧树脂组分组成的群组的组分中；以及 (b) 使所述核壳橡胶分散液混合到 i) 催化剂和 ii) 包含环氧树脂、酸酐硬化剂以及多元醇中的至少一者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，包含：

a) 环氧树脂；

b) 酸酐硬化剂；

c) 选自由聚醚多醇、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的多元醇组分；以及

d) 核壳橡胶，其包含橡胶粒子核心和外壳层，其中所述核壳橡胶的粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ 到 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求 13 所述的固化树脂组合物，其断裂伸长率大于 9%。

15. 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、层压板以及粘着剂组成的群组。

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] 存在使用多种可获得的已知韧化剂（例如 CSR 或多元醇）韧化环氧树脂-酸酐热固物的各种已知方法。在环氧树脂配制中使用 CSR 作为韧化剂的主要不足之处是配制品黏度显著提高。与 CSR 相比，多元醇提供的配制品粘度提高较小，但其不提供相同程度的断裂韧性提高，而且还对玻璃态转变温度 (T_g) 具有有限的有害作用（如果有）。

[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，所述韧化剂提高配制品的柔韧性、伸长率以及韧性并且使配制品粘度提高最小，并且不会降低由所述环氧树脂配制品制成的最终热固物的 T_g 或不会对其具有有害的影响。

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-酸酐配制品，而不损害热固物的机械和热特性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处理的低粘度，以及具有改良柔韧性和伸长率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) 至少一种酸酐固化剂；(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。

具体实施方式

[0007] 环氧树脂

[0008] 本发明可固化组合物包括至少一种环氧树脂，组分 (a)。环氧树脂可为饱和或不饱和，脂族、环脂族、芳香族或杂环的，并且可为经取代的。环氧树脂还可以是单体或聚合的。适用于本发明的许多环氧树脂见于李，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。

[0009] 在本文中所披露的实施例中用于本发明组分 (a) 的环氧树脂可以变化，并且包括习知和可商购的环氧树脂，其可以单独或以两种或两种以上组合形式使用。在选择用于本文所披露的组合物的环氧树脂中，不仅应考虑最终产物的特性，而且还应考虑可能影响树脂组合物加工的粘度和其它特性。

[0010] 熟练工作人员已知的尤其适合环氧树脂基于多官能醇、酚、环脂族羧酸、芳香族胺

或氨基苯酚与表氯醇的反应产物。一些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。熟练工作人员已知的其它适合环氧树脂包括表氯醇分别与邻甲酚以及和酚醛的反应产物。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更多种环氧树脂的混合物。

[0011] 适用于本发明的制备可固化组合物的环氧树脂（组分 (a)），可由可商购的产品中选出；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 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，例如 D.E.R. 383、环氧酚醛 DEN 438、环脂族环氧化物 Syna 21 以及二氧化二乙烯基芳烃、二氧化二乙烯基苯 (DVBD0) 以及其混合物。

[0012] 在一些实施例中，环氧树脂混合物按可固化组合物总重量（包括环氧树脂、酸酐固化剂、多元醇、CSR 以及催化剂）计，可以按可固化组合物约 10 重量%到约 90 重量%范围内的量存在于可固化组合物中。在其它实施例中，环氧树脂组合物可以在可固化组合物约 20 重量%到约 80 重量%范围内；在其它实施例中；约 30 重量%到约 70 重量%范围内。

[0013] 酸酐固化剂

[0014] 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。

[0015] 环脂族酐硬化剂可以尤其包括例如甲基纳迪克酸酐 (nadix 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以及其衍生物；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。酸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）中描述的其它酸酐。

[0016] 在一些实施例中，酸酐硬化剂或酸酐硬化剂的混合物按环氧树脂混合物、酸酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计，可以按可固化组合物约 10 重量%到约 90 重量%范围内的量存在于可固化组合物中。在其它实施例中，酸酐硬化剂一般可以在可固化组合物约 20 重量%到约 80 重量%范围内；约 30 重量%到约 70 重量%范围内；约 30 重量%到约 50 重量%范围内。

[0017] 多元醇

[0018] 一般来说，多元醇组分（组分 (c)）包含数目平均分子量大于约 2,000 到约 20,000，在另一实施例中约 3,000 到约 15,000 并且在另一实施例中约 4,000 到约 10,000 的多元醇或多元醇的混合物。

[0019] 多元醇组分的平均官能度在 1.5 到 6.0 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。

[0020] 多元醇组分的实例包括（但不限于）聚醚多元醇，例如聚氧化丙烯、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 (Bayer Corporation) 的 ACCLAIM® 多元醇; 聚酯多元醇, 例如聚己二酸乙二酯、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, 例如购自柏斯托 (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, 例如购自柏斯托的 Oxymer M112; 羟基封端的聚丁二烯, 例如购自沙多玛 (SARTOMER) 的 KRASOL®; 以及上述产品的混合物和共聚物。

[0021] 在一些实施例中, 多元醇可以按在约 1 重量%到约 30 重量%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 1 重量%到约 20 重量%范围内; 约 5 重量%到约 25 重量%范围内; 在其它实施例中约 2 重量%到约 15 重量%范围内; 以及在其它实施例中约 3 重量%到约 10 重量%范围内的量存在, 其中上述范围是按环氧树脂混合物、酸酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。

[0022] CSR

[0023] 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。核壳橡胶一般具有在 0.01 μm 到 0.8 μm 范围内的粒径。在另一个实施例中, 核壳橡胶的粒径在 0.05 μm 到 0.5 μm 范围内, 并且在另一实施例中, 在 0.08 μm 到 0.30 μm 范围内。

[0024] 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, 所述中间层由具有两个或更多个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。

[0025] 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型单体以及其组合构成。

[0026] 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。

[0027] 适用于本发明的用于制备可固化组合物的 CSR (组分 (d)) 可以选自可商购产品; 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, 例如 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)。

[0028] 一般来说, CSR 组分 (组分 (d)) 可以按在约 1 重量%到约 25 重量%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 2 重量%到约 20 重量%范围内; 在其它实施例中约 3 重量%到约 15 重量%的量存在; 其中上述范围按环氧树脂混合物、酸酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。

[0029] 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酸酐、CSR 以及多元醇的组合的最小粘度, 和达到最大灵活性和伸长率但对使用本发明制备的固化环氧树脂热固物的 T_g 不具有有害的作用也至关重要。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,例如约 0.5 到约 2 范围内。可固化组合中 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,可固化组合中多元醇与 CSR 的组合最小量可以在 2 重量%到约 10 重量%范围内,例如在 3 重量%到约 5 重量%范围内。可固化组合中多元醇与 CSR 的组合最大量可以在 8 重量%到约 30 重量%范围内,例如在 10 重量%到约 20 重量%范围内。在一些实施例中,与单独酸酐相比,组合的酸酐、CSR 以及多元醇中粘度的最小百分比提高可以在约 50 到约 500 范围内,例如约 100 到约 500 范围内。

[0030] 催化剂

[0031] 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(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 of Applied 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;至少一种季铵或磷盐;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。

[0032] 在一些实施例中,催化剂可以按在 0 重量%到约 10 重量%或约 0.01 重量%到约 7 重量%范围内的量存在于可固化组合中。在其它实施例中,催化剂可以按在约 0.1 重量%到约 6 重量%范围内,在其它实施例中;约 0.5 重量%到约 5 重量%范围内的量存在;其中上述范围按环氧树脂混合物、酸酐硬化剂、多元醇、CSR 以及催化剂的总重量计。环氧树脂与酸酐固化剂的反应可以是缓慢的,或在上述催化剂浓度范围外可以不发生。

[0033] 任选的组分

[0034] 本发明的可固化或可热固组合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,例如含磷材料)、固化引发剂、固化抑制剂、润湿剂、着色剂或颜料、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击改性剂,以及其混合物。上述清单打算是示范性的且非限制性的。用于本发明配制品的优选添加剂可以由熟练技术人员优化。

[0035] 在一些实施例中,可固化组合按可固化组合总重量计,还可以包括 0 重量%到约 70 重量%任选添加剂;并且在其它实施例中,约 0.1 重量%到约 50 重量%任选添加剂。在其它实施例中,可固化组合可以包括约 0.1 重量%到约 10 重量%任选添加剂;并且在其它实施例中,约 0.5 重量%到约 5 重量%任选添加剂。

[0036] 用于制造组合物的方法

[0037] 在本发明的一个实施例中,披露一种用于制备上文所提及的组物的方法,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、酸酐

硬化剂、多元醇以及催化剂。

[0038] 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°C 到 100°C 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。

[0039] 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 ($D/T = 0.2 \sim 0.7$), 在另一实施例中在 0.25 到 0.50 之间, 并且在另一实施例中在 0.3 到 0.4 之间。刀片与容器底部的间隙一般是 0.2D 到 2.0D, 在另一实施例中是 0.4D 到 1.5D, 并且在另一实施例中是 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, 并且在另一实施例中在 1.5D 到 1.8D 之间。分散液区域一般具有在 0°C 到 100°C 范围内的分散温度。在另一实施例中, 分散区域具有在 25°C 到 90°C 范围内的分散温度, 并且在另一实施例中具有在 60°C 到 80°C 范围内的分散温度。

[0040] 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, 并且在另一实施例中维持雷诺数大于 300。

[0041] 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。

[0042] 在一个实施例中, 由这一方法形成的分散液含有 5 重量%到 45 重量%聚合物粒子。在另一实施例中, 形成的分散液含有 10 重量%到 40 重量%聚合物粒子, 并且在另一实施例中含有 25 重量%到 30 重量%聚合物粒子。

[0043] 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中; 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。

[0044] 在混合期间或混合之前, 还可以将上文提及的任意的各种各样的配制品添加剂中的任一种 (例如填充剂) 添加到组合物中以形成可固化组合物。

[0045] 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。在其它实施例中, 在混合所有组分期间的温度一般可以在约 0°C 到约 100°C, 并且优选在约 20°C 到约 50°C。

[0046] 可固化组合物

[0047] 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) 酸酐硬化剂、(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。环氧树脂混合物与酸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。

[0048] 在 25°C 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。

[0049] 用于固化组合物的方法

[0050] 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。制造本发明的热固性产品的方法可以通过重力铸造、真空铸造、自动压力胶凝 (APG)、真空压力胶凝 (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。

[0051] 固化反应条件包括例如一般在约 0°C 到约 300°C 范围内;在其它实施例中约 20°C 到约 250°C;并且在其它实施例中约 50°C 到约 200°C 范围内的温度下进行所述反应。

[0052] 固化反应的压力可以例如在约 0.01 巴到约 1000 巴;在其它实施例中约 0.1 巴到约 100 巴;并且在其它实施例中约 0.5 巴到约 10 巴的压力下进行。

[0053] 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,在其它实施例中,约 2 分钟到约 5 小时之间,并且在其它实施例中,约 2.5 分钟到约 1 小时之间的固化时间。

[0054] 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。

[0055] 衬底

[0056] 在一个实施例中,上文所描述的可固化组合物可以施配于衬底上并且被固化。衬底不受制于特定限制。因此,衬底可以包括金属,例如不锈钢、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。衬底还可以包括聚合物、玻璃以及各种纤维,例如碳/石墨;硼;石英;氧化铝;玻璃,例如 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。可商购的纤维可以包括:有机纤维,例如来自杜邦 (DuPont) 的 KEVLAR[®];含氧化铝的纤维,例如来自 3M 的 NEXTEL[®] 纤维;碳化硅纤维,例如来自日本碳 (Nippon Carbon) 的 NICALON[®];以及含钛的碳化硅纤维,例如来自宇部 (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,衬底可以涂布有增容剂以改良可固化或固化组合物对衬底的润湿和/或粘着力。

[0057] 所得固化产物特性

[0058] 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、玻璃态转变温度、模量以及断裂韧性)的平衡。以最佳水平组合使用多元醇和 CSR 提供具有较低粘度、提高的柔韧性以及伸长率并且所得热固物的 T_g 无有害降低的配制品。最佳多元醇和 CSR 含量具有提高的柔韧性和伸长率。

[0059] 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°C 到约 300°C;并且更例如约 100°C 到约 265°C。在一些实施例中,与不具有 CSR 和/或多元醇初化剂的类似组合物相比,本发明的固化组合物的 T_g 的降低小于 40°C。

[0060] 类似地,热固性产物的断裂韧性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性可以为约 0.4MPa/m^{1/2} 到约 3MPa/m^{1/2};并

且在其它实施例中,约 $0.6\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ 到约 $2\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ 。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人性百分比增加量可以在约 40 到约 200 范围内,并且在其它实施例中在约 40 到约 150 范围内。在一个实施例中,断裂伸长率大于 9%。

[0061] 最终用途应用

[0062] 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、层压板、复合物(例如长丝缠绕的棒形管和可螺旋化管、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。

[0063] 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,例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。

[0064] 实例

[0065] 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。

[0066] 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. R.™ 383("DER 383")、PARALOID™ EXL 2300G 和 PARALOID™ EXL 2314CSR 可商购自陶氏化学公司。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。Voranol™ 4701 是可获自陶氏的聚醚多元醇。Poly-G® 55-56 为获自阿奇化学公司的多元醇。Acclaim® 6320 为获自拜耳材料科学(Bayer Material Science)的多元醇。

[0067] 在以下实例中,使用以下分析方法:根据 ASTM D5045 测量断裂韧性,通过动态力学分析(DMA)测量玻璃态转变温度并且通过 ASTM D638 和 D790 测量机械特性。

[0068] 实例 1

[0069] 通过高剪切机械分散将 15g PARALOID EXL 2300G 分散到 35.1g Poly G 55-56 中。接着通过豪席尔德(Hauschild)的 Speedmixer™ 使核壳橡胶分散液与 133.6g D. E. R 383、116.3g 甲基四氢邻苯二甲酸酐和 3.0g 1 甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0070] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 11.4% 拉伸断裂伸长率和 $1.66\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,其暗示热固物为延性的并且适于柔软管应用。

[0071] 比较实例 A

[0072] 通过豪席尔德的 Speedmixer™ 使 160.3g D. E. R 383 和 139.7g 甲基四氢邻苯二甲酸酐和 3.0g 1 甲基咪唑以 2200rpm 混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,

随后将其缓慢冷却到室温。

[0073] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 6% 拉伸断裂伸长率和 $0.54\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 其暗示热固物为脆性的并且不适于柔软管应用。

[0074] 比较实例 B

[0075] 通过豪席尔德的 Speedmixer™使 141.6g D.E.R 383、123.3g 甲基四氢邻苯二甲酸酐、35.1g Poly G 55-56 以及 3.0g 1 甲基咪唑以 2200rpm 混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0076] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 8.5% 拉伸断裂伸长率和 $0.90\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。尽管观测到伸长率和断裂韧性稍微提高,但组合物未能满足 8.0% 断裂伸长率的最低要求。

[0077] 比较实例 C

[0078] 将 25.9g PARALOID EXL 2300G 机械分散于 146.6g DER 383 中形成均匀分散液。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使混合物与 127.6g 甲基四氢邻苯二甲酸酐和 3.0g 1 甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0079] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 5.4% 拉伸断裂伸长率和 $1.89\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。尽管观测到伸长率和断裂韧性显著提高,但组合物未能满足 8.0% 断裂伸长率的最低要求。

[0080] 实例 2

[0081] 通过高剪切机械分散将 22.5g PARALOID EXL 2314 分散到 67.5g Voranol 4701 中。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使核壳橡胶分散液与 112.2g D.E.R 383 和 97.8g 甲基四氢邻苯二甲酸酐和 3.0g 1 甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0082] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 21.8% 拉伸断裂伸长率和 $1.14\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 其暗示热固物为延性的并且适于柔软管应用。

[0083] 比较实例 D

[0084] 通过豪席尔德的 Speedmixer™使 124.3g D.E.R 383、108.2g 甲基四氢邻苯二甲酸酐、67.5g Voranol 4701 以及 3.0g 1-甲基咪唑以 2200rpm 混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0085] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 6.6% 拉伸断裂伸长率和 $0.80\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。尽管观测到伸长率和断裂韧性稍微提高,但组合物未能满足 9.0% 断裂伸长率的最低要求。

[0086] 实例 3

[0087] 通过高剪切机械分散将 22.5g PARALOID EXL 2314 分散到 67.5g Acclaim 6320 中。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使核壳橡胶分散液与 112.2g D.E.R 383 和 97.8g 甲基四氢邻苯二甲酸酐和 3.0g 1-甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 90°C 下固化 2 小时,接着在 150°C 下固化 4 小时,随后将其缓慢冷却到室温。

[0088] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 20.2% 拉伸断裂伸长率和 $1.12\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,其暗示热固物为延性的并且适于柔软管应用。

[0089] 实例 4

[0090] 将 22.8g PARALOID EXL 2300G 机械分散于 129.0g DER 383 中形成均匀分散液。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使混合物与 112.3g 甲基四氢邻苯二甲酸酐、36g Poly G 55-56 和 3.0g 1-甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 93°C 下固化 7 分钟,在 107°C 下固化 7 分钟,在 118°C 下固化 7 分钟,在 127°C 下固化 9 分钟,并且在 135°C 下固化 9 分钟,随后将其缓慢冷却到室温。

[0091] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 16.1% 拉伸断裂伸长率和 $2.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。

[0092] 实例 5

[0093] 将 22.8g PARALOID EXL 2300G 机械分散于 129.0g DER 383 中形成均匀分散液。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使混合物与 112.3g 甲基四氢邻苯二甲酸酐、36g Voranol 4701 和 3.0g 1-甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 93°C 下固化 7 分钟,在 107°C 下固化 7 分钟,在 118°C 下固化 7 分钟,在 127°C 下固化 9 分钟,并且在 135°C 下固化 9 分钟,随后将其缓慢冷却到室温。

[0094] 在室温下适应约 2 周之后,接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 14.6% 拉伸断裂伸长率和 $1.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。

[0095] 实例 6

[0096] 将 22.8g PARALOID EXL 2300G 机械分散于 129.0g DER 383 中形成均匀分散液。接着通过豪席尔德的 Speedmixer™使混合物与 112.3g 甲基四氢邻苯二甲酸酐、36g Voranol P4000 和 3.0g 1-甲基咪唑在 2200rpm 下混合 2 分钟。接着将混合物放置于真空腔室中以去除任何截留的空气。一旦混合物完全脱气,将其倾入模具中以形成 3.25mm 厚的薄片。将模具立即放置于强制空气对流烘箱中,并且在 93°C 下固化 7 分钟,在 107°C 下固化 7 分钟,

在 118°C 下固化 7 分钟, 在 127°C 下固化 9 分钟, 并且在 135°C 下固化 9 分钟, 随后将其缓慢冷却到室温。

[0097] 在室温下适应约 2 周之后, 接着将薄片切削成适当的测试样本以用于测量断裂韧性和热机械特性。结果报告于表 1 中。样本仅具有 10.5% 拉伸断裂伸长率和 $1.7 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 。

[0098] 表 1

[0099]

	实例 1	比较实例 A	比较实例 B	比较实例 C	实例 2	比较实例 D	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6
DER 383	133.6	160.3	141.6	146.6	112.2	124.3	112.23	129.0	129.0	129.0
MTHPA	116.3	139.7	123.3	127.6	97.8	108.2	97.77	112.2	112.2	112.2
PARALOID EXL 2300G	15.0			25.8				22.8	22.8	22.8
PARALOID EXL 2314					22.5		22.5			
Poly G 55-56	35.1		35.1					36		
Voranol 470I					67.5	67.5			36	
Acclaim 6320							67.5			
Voranol P 4000										36
1 甲基咪唑	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Tg, °C	106	140	104	142	117	116	125	110	124	128
拉伸模量, MPa	2780	3267	2843	2748	1055	1424	936	2300	2110	1980
拉伸断裂伸长率, %	11.4	6.1	6.6	5.4	21.8	8.5	20.2	16.1	14.6	10.5
弯曲模量, MPa	2613	3151	3073	3041	1153	1637	1347	2010	1920	1810

[0100]

弯曲应力, %	61	9.4	89	6.6	未断裂	15.2	14.6	>6%	>6%	>6%
断裂韧性, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$	1.66	0.54	0.80	1.89	1.14	0.90	1.12	2.20	1.6	1.7