



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102348757 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200980157951. 7

(22) 申请日 2009. 03. 09

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 09. 09

(86) PCT申请的申请数据
PCT/CN2009/000251 2009. 03. 09

(87) PCT申请的公布数据
W02010/102421 EN 2010. 09. 16

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根

(72) 发明人 吉明磊 李永江
卢多维克·瓦莱特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 陈平

(51) Int. Cl.
C08L 63/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含有两亲型嵌段共聚物和多元醇的组合的可热固化组合物及其热固产品

(57) 摘要

一种可热固化组合物,所述可热固化组合物包含 (a) 至少一种两亲型嵌段共聚物, (b) 至少一种多元醇, (c) 至少一种平均每个分子含有至少 2 个环氧乙烷环的环氧树脂, (d) 至少一种平均每个分子含有至少 1 个酸酐环的酸酐硬化剂, 以及 (e) 至少一种催化剂; 以及由所述可热固化组合物制备的热固产品。

1. 一种可热固化组合物,所述可热固化组合物包含:(a)至少一种两亲型嵌段共聚物,(b)至少一种多元醇,(c)至少一种平均每个分子含有至少2个环氧乙烷环的环氧树脂,(d)至少一种平均每个分子含有至少1个酸酐环的酸酐硬化剂,以及(e)至少一种催化剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中使所述多元醇(b)与酸酐(f)部分或全部地预反应以形成半酯,所述酸酐(f)与所述酸酐硬化剂(d)不同或相同。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)含有至少一种环氧树脂可溶混嵌段链段和至少一种环氧树脂不可溶混嵌段链段。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述不可溶混嵌段链段包含至少一种聚醚结构,条件是所述不可溶混嵌段链段的所述聚醚结构含有至少一种或多种具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元。

5. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)是含有至少一种环氧树脂可溶混嵌段链段和至少一种环氧树脂不可溶混嵌段链段的两亲型聚醚嵌段共聚物;其中所述可溶混嵌段链段包含至少一种聚醚结构。

6. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型聚醚嵌段共聚物选自自由以下各项组成的组:二嵌段、线型三嵌段、线型四嵌段、更高阶多嵌段结构;支化嵌段结构;或者星形嵌段结构。

7. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述可溶混嵌段链段含有聚环氧乙烷嵌段、环氧丙烷嵌段或聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)嵌段。

8. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述不可溶混嵌段链段含有聚环氧丁烷嵌段、聚环氧己烷嵌段、聚环氧十二烷嵌段或者聚环氧十六烷嵌段。

9. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)的所述至少一种可溶混链段是聚(环氧乙烷)。

10. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)的所述至少一种不可溶混链段是聚(环氧丁烷)。

11. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)是聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧丁烷)或聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧丁烷)-嵌-聚(环氧乙烷)。

12. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)是聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧己烷)。

13. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)是两种以上嵌段共聚物的共混物。

14. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)具有约1000至约30000的分子量。

15. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物的可溶混链段与所述两亲型嵌段共聚物的不可溶混链段之比为约10:1至约1:10。

16. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物(a)以基于全部有机化合物的重量为约0.1重量%至约20重量%的量存在。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述多元醇(b)是脂族多元醇。

18. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述脂族多元醇具有2至约20个碳原子。

19. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述脂族多元醇选自直链脂族多元醇和支链

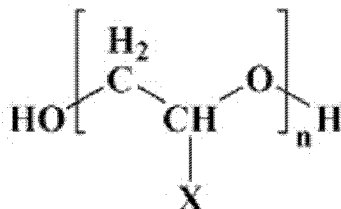
脂族多元醇的组。

20. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多元醇 (b) 是脂环族多元醇。

21. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述脂环族多元醇具有 6 至 20 个碳原子。

22. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述脂环族多元醇包括 1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇或者它们的混合物,其中 1,4-环己烷二甲醇的重量%为 0 重量%至约 100 重量%。

23. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多元醇 (b) 是式 I 的化合物:



其中 X 是氢、1 至约 10 个碳原子的支链或直链烷基或者被羟基取代的 1 至约 10 个碳原子的烷基,并且 n 是 1 至约 200 的整数。

24. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多元醇 (b) 具有低于约 4000 的分子量。

25. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多元醇 (b) 具有约 20 至约 2000 之间的平均羟基当量。

26. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述多元醇 (b) 以基于全部有机化合物的重量为约 0.1 重量%至约 40 重量%的量存在。

27. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述两亲型嵌段共聚物 (a) 与所述多元醇 (b) 的重量比选自约 50 : 1 至约 1 : 50。

28. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述环氧树脂 (c) 包括双酚 A 的二缩水甘油醚及衍生物、双酚 F 的二缩水甘油醚及衍生物。

29. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述环氧树脂 (c) 与酸酐硬化剂 (d) 的摩尔比在约 2 : 1 至约 1 : 2 之间选择。

30. 根据权利要求 1 所述的组合物,所述组合物至少包含填料。

31. 根据权利要求 30 所述的组合物,其中所述填料可以选自下列各项中:任何有机填料如二氧化硅、滑石、石英、云母,以及阻燃填料如三氢氧化铝、氢氧化镁或勃姆石。

32. 根据权利要求 30 所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量,所述填料的浓度在约 1 重量%至约 95 重量%之间选择。

33. 一种由聚合根据权利要求 1 所述的组合物获得的热固产品。

34. 根据权利要求 33 所述的热固产品,其中所述产品显示出高于约 70°C 的玻璃化转变温度。

35. 根据权利要求 33 所述的热固产品,其中当用约 50 重量%的二氧化硅填料配制所述可热固化组合物时,所述产品显示出的由 K_{1c} 值测量的韧性高于约 1.0 MPa·m^{1/2}。

36. 一种用于制备可热固化组合物的方法,所述方法包括混合:(a) 至少一种两亲型嵌段共聚物,(b) 至少一种多元醇,(c) 至少一种平均每个分子含有至少 2 个环氧乙烷环的环氧树脂,(d) 至少一种平均每个分子含有至少 1 个酸酐环的酸酐硬化剂,以及 (e) 至少一种催化剂。

37. 一种固化的热固产品,所述固化的热固产品包含固化的根据权利要求 1 所述的可热固化组合物。

含有两亲型嵌段共聚物和多元醇的组合物可热固化组合物及其热固产品

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及一种可热固化组合物,所述可热固化组合物包含两亲型嵌段共聚物、多元醇、酸酐、环氧化物和催化剂;还涉及由这种可热固化组合物制造的热固产品。由本发明的可热固化组合物制造的热固产品具有提高的机械性能,尤其是韧性和机械强度的可热固化组合物,同时保持了高耐热性。本发明的组合物可以用于各种应用,如铸塑、铸封和封装,如电学和电子应用,以及复合材料。

[0003] 背景和相关技术描述

[0004] 已知有些热固性树脂具有良好的韧性和良好的机械性能,已知有些热固性树脂具有良好的耐热性,并且已知有些热固性树脂具有良好的加工性。然而,至今,还没有制备出将以上特征的每一个表现到如下这样程度的热固性树脂:可以大规模地制备这种热固性树脂,并且可以将其用于在显著的应力和湿度暴露下的高性能应用中。

[0005] 对于带有提高的机械性能(例如更高的韧性和机械强度)同时保持了树脂良好的耐热性和和好的可加工性的热固性树脂存在需求。高韧性和高机械强度导致较少的裂纹和高机械完整性,从而减少缺陷的数量并且提高最终产品的可靠性和寿命。高耐热性使高的操作温度成为可能。低制剂粘度提高了加工性并且使更高的填料负载量成为可能。

[0006] 至今,本领域技术人员已经尝试通过将各种添加剂如增韧剂(flexibilizers)和增韧试剂(toughening agents)添加至热固性树脂来提高热固性树脂的性能。然而,常规增韧剂如线性多元醇在热固性树脂中的使用仅带来韧性上中等的提高;并且因为由此引起的低(低于100°C)玻璃化转变温度而显著地降低了热固性塑料的热稳定性。常规增韧试剂在热固性树脂中的使用由于所得到的制剂的高粘度且由于相分离过程的复杂性,导致了加工上的问题。

[0007] 例如,常规增韧试剂如液态橡胶、核-壳粒子和热塑性聚合物在热固性树脂中的使用以不利地影响热固性树脂的一些其它性能如玻璃化转变温度、机械性能、粘度等为代价提高了热固性树脂的韧性。当使用液态橡胶和热塑性聚合物提高韧性时保持玻璃化转变温度和机械强度是困难的;并且归因于核-壳粒子的性质,在不带有附加处理的情况下将这些粒子完全分散在热固性树脂如环氧树脂中是困难的。

[0008] 另外,存在已经尝试使用了增韧了的的可热固化组合物的各种现有技术。例如,EP126494A1描述了含有特定的一组硬化剂、环氧树脂和热塑性聚合物的组合物。当与结构纤维组合时,该组合物生产出具有提高的耐冲击性、提高的拉伸性能和高压缩性能的复合材料。然而,EP126494A1描述了通过将热塑性聚合物加入到热固性塑料的常规增韧方法;并且公开了将热塑性聚合物结合在环氧树脂体系中以提高其耐冲击性。EP126494A1使用热塑性聚合物增韧试剂;它没有教导两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂在环氧树脂体系中的使用。

[0009] 美国专利 4,497,945 公开了通过使聚(氧化丙烯)二醇或三醇与化学过量的用于环氧树脂的酸酐固化剂预反应形成韧性环氧聚合物。之后将所得到的二酯-二酸与表氯醇-双酚 A 环氧树脂聚合。对于该反应,合适的咪唑(imidazole)催化剂是优选的。然而,美国专利 4,497,945 没有公开增韧试剂的使用;并且没有教导两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂在环氧树脂体系中的使用。

[0010] 美国专利 4,551,520 公开了可以注射模塑 95 至 40 摩尔%对苯二甲酸、5 至 60 摩尔%反式-4,4'-芪二甲酸、以及至少 60 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇的聚酯,以给出具有特别高的冲击强度和良好耐化学性的成形物品。此外,可以将美国专利 4,551,520 的聚酯挤出为具有这些性能膜,纺成具有这些性能的纤维,或者吹塑为具有这些性能的瓶子。美国专利 4,551,520 未使用增韧试剂;并且没有教导两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂在环氧树脂体系中的使用。

[0011] 美国专利 4,846,905 公开了一种可热固化的、单组分环氧粘合剂组合物,所述组合物包含:(1)具有大于 1 的环氧官能度和约 150 至 10,000 之间的分子量的缩水甘油醚环氧化物;(2)催化剂,所述催化剂包含(i)式 $H+SbF_6X-$ 的酸,其中 X 是卤素、羟基或 -OR,并且其中 -OR 是分子量小于约 10,000 的脂族或芳族醇的残基和(ii)N,N-二乙基-邻-甲苯胺;(3)具有约 2 至 18 个碳原子的脂族或非芳香环状多元醇,其至少两个羟基是伯羟基或仲羟基,并且没有吸电子取代基、胺取代基或在相对于连接至多元醇的羟甲基的碳的 α 位上产生空间位阻的大取代基;以及(4)增韧试剂,所述增韧试剂在固化过程中不与环氧化物反应并且具有环氧化物相容性组分和环氧化物不相容性组分。

[0012] 美国专利 4,846,905 公开了一种包含多元醇和增韧试剂的环氧树脂组合物。然而,美国专利 4,846,905 描述了不同的增韧试剂;并且可以将该增韧试剂分为下列三种类型:

[0013] 1. 枝接有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳族烃或其混合物的壳的聚合的二烯橡胶骨架或核。

[0014] 2. 核-壳接枝共聚物,其中核或骨架是具有低于约 0°C 的玻璃化转变温度的聚丙烯酸酯聚合物。

[0015] 3. 具有低于约 25°C 的玻璃化转变温度的弹性体粒子,并且在与组合物的其它组分混合之前将其在环氧化物中原位聚合。

[0016] 所有以上三种类型的增韧试剂(核-壳粒子和弹性体粒子)与两亲型嵌段共聚物增韧试剂不同。没有现有技术使用了与酸酐并且可能与环氧反应的活性增韧试剂。

[0017] 美国专利 5,382,628 公开了在低温下出乎意料地表现出高冲击强度的热成型塑料产品如冷冻食品盘。由含有 88 至 99 重量%的聚(对苯二甲酸乙二酯)树脂和 1 至 12 重量%的含有至少 30 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇的聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯)树脂的聚酯混合物获得该产品。

[0018] 美国专利 5,382,628 描述了热成型为塑料制品的热塑性 PET 材料。美国专利 5,382,628 没有公开包含两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂的热固性制剂在环氧树脂体系中的使用。

[0019] W01998001495A1 公开了具有良好的挠性和耐冲击性的环氧树脂体系,所述环氧树脂体系被改性以提供提高的耐溶剂性。分子量小于 500 的聚环氧烷烃链段的结合在不牺牲

机械性能的情况下提供了提高的耐化学性。为了实现这点,使具有低分子量的烷氧基化多元醇与聚羧酸酐反应以制备半酯,之后将所述半酯用于通过与聚缩水甘油醚形成加合物而合成增韧化的环氧树脂。W01998001495A1 中教导了增韧化的环氧树脂以及酸官能化的低聚氧化烯烃。

[0020] 然而, W01998001495A1 中的技术使用了多元醇改性的硬化剂以增韧网络,但是没有使用增韧试剂。W01998001495A1 没有教导两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂在环氧树脂体系中的使用,所述的使用给予了改进的增韧化并保持了 T_g 。

[0021] 美国专利 5,789,482 公开了环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物含有:(a) 至少一种环氧树脂,所述环氧树脂平均每个分子含有多于一个 1,2-环氧基团,(b) 用于环氧树脂(a)的酸酐硬化剂,(c) 增韧试剂,以及(d) 含有两个活性氢原子的化合物,所述化合物能够与环氧树脂(a)反应,所述环氧树脂组合物具有出色的韧性并且适合作为铸塑树脂、层压树脂、模塑化合物、涂覆化合物和封装体系用于电学和电子元件。

[0022] 美国专利 5,789,482 教导了将核/壳聚合物增韧试剂结合到体系中以提高韧性,这与将两亲型嵌段共聚物作为增韧试剂结合不同。而且,美国专利 5,789,482 不含有羧基羧酸、二羧酸或为单核二元酚的双苯酚、二羟基萘、二羟基联苯或另一种双核芳族化合物,所述双核芳族化合物具有亚甲基、亚异丙基、O、 SO_2 或 S 桥并且含有两个连接至芳族核的羟基,并且其中苯环还可以含有卤原子。

[0023] W02006052729A1 公开了一种可固化环氧树脂组合物,所述组合物包含(a) 可热固化环氧树脂;以及(b) 含有至少一种环氧树脂可溶混嵌段链段和至少一种环氧树脂不可溶混嵌段链段的两亲型嵌段共聚物;其中所述不可溶混嵌段链段包含至少一种聚醚结构,条件是所述不可溶混嵌段链段的聚醚结构含有至少一种或多种具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元,以使当将环氧树脂组合物固化时,所得到的固化的环氧树脂组合物的韧性增加。两亲型嵌段共聚物优选为全聚醚嵌段共聚物如 PEO-PBO 二嵌段共聚物或 PEO-PBO-PEO 三嵌段共聚物。

[0024] W02006052729A1 描述了两亲增韧试剂在环氧树脂制剂中的使用。然而, W02006052729A1 中描述的技术没有教导或建议以下方面的改进:

[0025] (i) 挠曲模量;(ii) 拉伸强度、拉伸伸长率、 K_{Ic} 以及挠曲应变;或者(iii) T_g 值。

[0026] 因此,在工业上对于这样的热固性树脂仍然存在需求;特别是在与常规增韧技术比较时,在其机械性能如拉伸强度和挠曲强度上显示出提高,同时增强韧性并且没有显著降低由玻璃化转变温度所定义的热稳定性。

[0027] 因此,需要提供对以上性能和特征的一种或多种带有相对于于常规热固性塑料的改进的热固产品。

[0028] 发明概述

[0029] 本发明提供相对于上述常规热固性塑料的显著且惊人的改进。

[0030] 本发明的一个方面涉及一种可热固化组合物,所述包含可热固化组合物:(a) 至少一种两亲型嵌段共聚物,(b) 至少一种多元醇,(c) 至少一种平均每个分子含有至少两个环氧乙烷环的环氧树脂,(d) 至少一种平均每个分子含有至少一个酸酐的酸酐硬化剂,以及(e) 至少一种催化剂。

[0031] 本发明的另一方面涉及一种用于制备以上可热固化组合物的方法。

[0032] 本发明的再另一个方面涉及一种通过将以上可热固化组合物固化制造的热固产品。

[0033] 本发明包括：使用两亲型嵌段共聚物和多元醇如聚醚多元醇或脂环族多元醇的组合，以获得所得到的可热固化组合物的韧性、机械性能和耐热性之间良好的平衡。当与不带有多元醇，如聚醚多元醇或脂环族多元醇的现有技术体系比较时，本发明的组合物显示出相对于现有技术体系显著提高的韧性。

[0034] 附图简述

[0035] 为了说明本发明，并且不由其限定，在本文中提供以下附图显示一种形式的本发明，其中：

[0036] 图 1 是显示挠曲强度作为韧性 (K_{Tc}) 的函数的图解说明。

[0037] 图 2 是显示拉伸强度作为韧性 (K_{Tc}) 的函数的图解说明。

[0038] 图 3 是显示断裂挠曲应变作为韧性 (K_{Tc}) 的函数的图解说明。

[0039] 图 4 是显示断裂拉伸伸长率作为韧性 (K_{Tc}) 的函数的图解说明。

[0040] 图 5 是显示 T_g 作为韧性 (K_{Tc}) 的函数的图解说明。

[0041] 图 1-5 证明了：当由包含与至少一种环氧树脂混合的至少一种两亲型嵌段共聚物和至少一种多元醇的可热固化组合物制备热固产品时，所得到的热固产品的机械或热学性能出乎意料的协同效果。

[0042] 发明详述

[0043] 在下面的详细描述中，本发明的特定实施方案与其优选实施方案一起描述了。但是，在达到以下描述对于本技术的特定实施方案或特定使用而言是特定的这样的程度，意在仅是示例性的，并且仅提供示例性实施方案的简要描述。因此，本发明不限于以下描述的特定实施方案，而是；本发明包括落在后附权利要求的真实范围内的所有替代、变更和等价方案。

[0044] 除非另作说明，对化合物或组分的提及包括化合物或组分自身，以及与其它化合物或组分的组合，如混合物或化合物的组合。

[0045] 如本文所使用的，除非上下文明确指出，否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”包含复数基准 (reference)。

[0046] 本发明的一个目的是提供一种可热固化树脂组合物，所述可热固化树脂组合物包含两亲型嵌段共聚物、多元醇、酸酐、环氧化物、催化剂，并且任选地包含无机填料。

[0047] 本发明的另一个目的是提高可热固化树脂组合物如环氧 / 酸酐可热固化组合物的机械性能，尤其是韧性和机械强度，同时保持高耐热性。两亲型嵌段共聚物和多元醇到可热固化树脂组合物中的结合显著地提高机械性能如更高的韧性和更高的机械强度，而对玻璃化转变温度没有显著的负面影响。

[0048] 本发明的再另一个目的是提供一种固化的热固产品，所述固化的热固产品具有提高的机械性能（例如，更高的韧性和机械强度），同时保持良好的耐热性和良好的加工性。本发明产品的高韧性和高机械强度提供更少的裂纹和高机械完整性，从而减少缺陷的数量并提高最终产品的可靠性和寿命。此外，高耐热性使得能够在高操作温度下使用本发明的组合物。

[0049] 本发明的另一个目的是改进在下列中使用的可固化组合物：铸塑、铸封和封装如

电学和电子应用；例如电铸塑/涂布和封装应用和复合涂料。本发明可以用于在需要高韧性的应用中。这些应用的实例包括复合材料、层压材料或活性涂料应用。

[0050] 在其最大范围内，本发明涉及一种可固化或可热固化组合物，所述可固化或可热固化组合物包含：(a) 至少一种两亲型嵌段共聚物，(b) 至少一种多元醇，(c) 至少一种平均每个分子含有至少两个环氧乙烷环的环氧树脂，(d) 至少一种平均每个分子含有至少一个酸酐环的酸酐硬化剂，以及 (e) 至少一种催化剂。

[0051] 在本发明中，两亲型嵌段共聚物和多元醇的组的利用对可热固化组合物有益地提供了机械性能上的改进，同时增加其韧性并且没有显著地降低其热稳定性。现有技术还没有使用过本发明的组分的组合如两亲型嵌段共聚物和多元醇的组合。

[0052] 在本发明中可以使用的两亲型嵌段共聚物，即组分 (a) 可以包括各种两亲型嵌段共聚物如例如，通过援引加入本文的美国专利 6,887,574 和 WO 2006/052727 中描述的两亲型聚合物。例如，本文公开的实施方案中使用的两亲型聚醚嵌段共聚物可以包括任何含有环氧树脂可溶混嵌段链段和环氧树脂不可溶混嵌段链段的嵌段共聚物。

[0053] 在一些实施方案中，合适的嵌段共聚物包括两亲型聚醚二嵌段共聚物如例如，聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧丁烷)(PEO-PBO) 或两亲型聚醚三嵌段共聚物如，例如，聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧丁烷)-嵌-聚(环氧乙烷)(PEO-PBO-PEO)。

[0054] 其它合适的两亲型嵌段共聚物包括，例如，聚(环氧乙烷)-嵌-聚(乙烯-交替(alt)丙烯)(PEO-PEP)、聚(异戊二烯-环氧乙烷)嵌段共聚物(PI-嵌-PEO)、聚(乙烯丙烯-嵌-环氧乙烷)嵌段共聚物(PEP-嵌-PEO)、聚(丁二烯-嵌-环氧乙烷)嵌段共聚物(PB-嵌-PEO)、聚(异戊二烯-嵌-环氧乙烷-嵌-异戊二烯)嵌段共聚物(PI-嵌-PEO-PI)、聚(异戊二烯-嵌-环氧乙烷-嵌-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物(PI-嵌-PEO-嵌-PMMA)；及其混合物。

[0055] PCT 专利 申请 公 开 WO2006/052725、WO2006/052726、WO2006/052727、WO2006/052729、WO2006/052730 和 WO2005/097893，美国专利 6,887,574 和美国专利申请公开 20040247881 中公开了其它可以使用的两亲型嵌段共聚物；这些文献中的每一个都通过援引加入本文。

[0056] 以上嵌段共聚物的优选实例是聚(环氧乙烷)-嵌-聚(环氧丁烷)(PEO-嵌-PBO) 两亲型嵌段共聚物、PEO-嵌-PBO-嵌-PEO 两亲型嵌段共聚物以及 PEO-嵌-PBO 与 PEO-嵌-PBO-嵌-PEO 的混合物。本发明中可以使用的嵌段共聚物的其它实例包括嵌段共聚物如通过援引加入本文的由 Valette 等在 2007 年 7 月 13 日提交的名称为“包含硅氧烷聚醚的热固性组合物，它们的制备和使用 (Thermosetting Compositions Comprising Silicone Polyethers, Their Manufacture, and Uses)”的美国专利公开序号 61/014,560 (代理人文件号 65822) 中所描述的硅氧烷聚醚。

[0057] 两亲型共聚物具有至少两种嵌段链段，一种与环氧树脂可溶混并且另一种与环氧树脂不可溶混。通常，本发明中可用的两亲型嵌段共聚物包括含有至少一种环氧树脂可溶混嵌段链段和至少一种环氧树脂不可溶混嵌段链段的两亲型嵌段共聚物。在本发明的一个实施方案中，不可溶混嵌段链段包含至少一种聚醚结构，条件是所述不可溶混嵌段链段的聚醚结构含有至少一种或多种具有至少四个碳原子的环氧烷单体单元。因此，该组合物的两亲型嵌段共聚物 (a) 是含有至少一种环氧树脂可溶混嵌段链段和至少一种环氧树脂不

可溶混嵌段链段的两亲型聚醚嵌段共聚物；其中所述可溶混嵌段链段包含至少一种聚醚结构。

[0058] 通常，两亲型嵌段共聚物的可溶混链段与两亲型嵌段共聚物的不可溶混链段之比为约 10 : 1 至约 1 : 10。

[0059] 该组合物的两亲型嵌段共聚物优选地选自由以下各项组成的组：二嵌段、线型三嵌段、线型四嵌段、更高阶多嵌段结构；支化嵌段结构；或者星形嵌段结构。

[0060] 该组合物的一个实施方案含有两亲型嵌段共聚物，其中所述可溶混嵌段链段可以含有聚环氧乙烷嵌段、环氧丙烷嵌段或聚（环氧乙烷-共-环氧丙烷）嵌段；并且优选其中两亲型嵌段共聚物 (a) 的可溶混链段的至少一种是聚（环氧乙烷）。两亲型嵌段共聚物的不可溶混嵌段链段可以含有聚环氧丁烷嵌段、聚环氧己烷嵌段、聚环氧十二烷嵌段或聚环氧十六烷嵌段，并且优选，其中所述两亲型嵌段共聚物 (a) 的不可溶混链段的至少一种是聚（环氧丁烷）。

[0061] 本发明的组合物中可以使用的两亲型嵌段共聚物的更具体的实例可以包括聚（环氧乙烷）-嵌-聚（环氧丁烷）或聚（环氧乙烷）-嵌-聚（环氧丁烷）-嵌-聚（环氧乙烷）；并且优选为聚（环氧乙烷）-嵌-聚（环氧己烷）。

[0062] 在另一个实施方案中，本发明的组合物可以含有包含两种以上嵌段共聚物的共混物的两亲型嵌段共聚物 (a)。

[0063] 通常，该组合物中使用的两亲型嵌段共聚物 (a) 可以具有约 1000 至约 30000 的分子量；

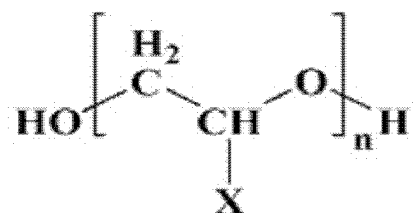
[0064] 本文描述的可热固化组合物中使用的两亲型嵌段共聚物的量可以依赖于包括以下各项的各种因素：聚合物的当量，以及由所述组合物制造的产品所需性能。通常，基于全部有机化合物的重量，两亲型嵌段共聚物 (a) 的浓度可以在约 0.1 重量%至约 20 重量%之间的范围内，优选约 0.2 重量%至约 15 重量%之间，更优选约 0.3 重量%至约 10 重量%之间，并且最优选约 0.4 重量%至约 8 重量%之间。如果两亲型嵌段共聚物的浓度高于 20 重量%，则机械性能显著地降低。如果该浓度低于 0.1 重量%，则在所得到的复合产品的韧性上没有进一步的提高。

[0065] 通常，本发明中可用的多元醇，即组分 (b) 可以是本领域已知的公知多元醇的任何一种。优选地，多元醇可以是脂族多元醇。脂族多元醇可以含有 2 至约 20 个碳原子。在一个实施方案中，脂族多元醇可以选自直链脂族多元醇和支链脂族多元醇的组。

[0066] 在优选的实施方案中，多元醇可以是脂环族多元醇，并且更优选，所述脂环族多元醇可以含有 6 至约 20 个碳原子。脂环族多元醇可以包括例如 1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇或其混合物；其中 1,4-环己烷二甲醇的重量百分比可以为 0%至约 100%。

[0067] 作为本发明的一个实施方案的示例，本发明中可用的多元醇组分 (b) 可以是下式 (I) 的化合物：

[0068]



[0069] 式 (I)

[0070] 其中 X 是氢、1 至约 10 个碳原子的支链或直链烷基或被羟基取代的 1 至约 10 个碳原子的烷基, 并且 n 是 1 至约 200 的整数。

[0071] 多元醇, 即组分 (b) 的平均羟基当量在 20 至 10000 之间, 优选 30 至 4000 之间, 更优选 40 至 2000 之间, 并且最优选 100 至 500 之间。多元醇的平均羟基官能度严格高于 1, 优选高于 1.2, 更优选高于 1.5。多元醇的平均羟基官能度低于 10, 优选低于 6, 更优选低于 4。最优选的平均羟基官能度为约 2。

[0072] 基于全部有机化合物的重量, 多元醇的浓度可以选自 0.1% 至 40% 之间, 优选 0.2% 至 20% 之间, 更优选 0.3% 至 15% 之间, 并且最优选 0.5% 至 10% 之间。如果多元醇的浓度高于 40%, 则玻璃化转变温度显著地降低。如果多元醇的浓度低于 0.1%, 则在机械性能上没有明显的提高, 并且在韧性上有损失。

[0073] 两亲嵌段聚合物 (a) 与多元醇 (b) 的重量比在 50 : 1 至 1 : 50 之间, 优选 20 : 1 至 1 : 40 之间, 更优选 15 : 1 至 1 : 30 之间, 并且最优选 10 : 1 至 1 : 20 之间选择。高于或低于这些范围, 在多元醇与嵌段共聚物之间观察到的协同作用不再可见并且其性能与用单一组分获得的性能相似。

[0074] 本发明的可热固化组合物包含至少一种环氧树脂组分 (c)。环氧树脂是含有至少一个连位环氧基的化合物。环氧树脂可以是饱和的或不饱和的、脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的并且可以被取代。环氧树脂也可以是单体的或聚合的。

[0075] 优选环氧树脂组分为多环氧化物。本文使用的多环氧化物是指含有多于一个环氧部分的化合物或化合物的混合物。本文使用的多环氧化物包括部分增长的 (advanced) 环氧树脂, 即多环氧化物与增链剂的反应, 其中反应产物平均每个分子具有多于一个未反应的环氧化物单元。可以由表卤代醇与聚乙二醇的已知反应制备脂族多环氧化物。脂族环氧化物的其它具体实例包括三甲基丙烷环氧化物, 以及二缩水甘油基-1,2-环己烷二甲酸酯。本文可以使用的优选化合物包括, 环氧树脂如例如, 多元酚的缩水甘油醚, 即平均每个分子具有多于一个芳族羟基的化合物, 例如, 二羟基苯酚、双苯酚、双酚、卤代双苯酚、卤代双酚、烷基化双苯酚、烷基化双酚、三苯酚、酚醛清漆树脂、取代的酚醛清漆树脂、苯酚-烃树脂、取代的苯酚-烃树脂及其任何组合。

[0076] 任选地, 本发明的树脂组合物中使用的环氧树脂为至少一种卤代或含卤素环氧树脂化合物。含卤素环氧树脂是含有至少一个连位环氧基和至少一个卤素的化合物。卤素可以是, 例如, 氯或溴, 并且优选为溴。本文中可用的含卤素环氧树脂的实例包括四溴双酚 A 的二缩水甘油醚及其衍生物。本发明中可用的环氧树脂包括可商购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 的可商购树脂如 D. E. R.™ 500 系列。

[0077] 含卤素环氧树脂可以单独使用, 与一种或多种其它含卤素环氧树脂组合使用, 或者与一种或多种其它不同的不含卤素的环氧树脂组合使用。优选地选择卤代环氧树脂与非卤代环氧树脂之比, 以便为固化的热固化树脂提供阻燃性。如本领域已知的, 可以存在的卤代环氧树脂的重量可以依赖于所使用的特定化学结构 (由于卤代环氧树脂中的卤素含量) 而变化。它还依赖于其它阻燃剂, 包括固化剂和任选的添加剂可能存在于组合物中的事实。优选的卤代阻燃剂为溴化化合物, 优选四溴双酚 A 的二缩水甘油醚及其衍生物。

[0078] 本发明的组合物中可用的不同于含卤素环氧树脂的环氧树脂化合物可以是例如,

由表卤代醇和酚或酚类化合物制备的、由表卤代醇和胺制备的、由表卤代醇和羧酸制备的、或者由不饱和化合物的氧化制备的环氧树脂或环氧树脂的组合。

[0079] 在一个实施方案中,本发明的组合物中使用的环氧树脂包括由表卤代醇和酚或酚类化合物制备的那些树脂。酚类化合物包括平均每个分子具有多于一个芳族羟基的化合物。酚类化合物的实例包括二羟基酚、双苯酚、双酚、卤代双苯酚、卤代双酚、氢化双酚、烷基化双苯酚、烷基化双酚、三酚、酚醛树脂、酚醛清漆树脂(即酚类与简单醛类的反应产物,所述简单醛类优选为甲醛)、卤代酚醛清漆树脂、取代的酚醛清漆树脂、苯酚-炔树脂、取代的苯酚-炔树脂、苯酚-羟基苯甲醛树脂、烷基化的苯酚-羟基苯甲醛树脂、炔-酚树脂、炔-卤代酚树脂、炔-烷基化酚树脂,或者它们的组合。

[0080] 在另一个实施方案中,本发明的组合物中使用的环氧树脂优选包括由表卤代醇与以下各项制造的那些树脂:双酚、卤代双酚、氢化双酚、酚醛清漆树脂和聚亚烷基二醇,或其组合。本发明中可用的基于双酚A的环氧树脂的实例包括可商购自陶氏化学公司的可商购的树脂如 D. E. R.™300 系列和 D. E. R.™ 600 系列。本发明中可用的环氧酚醛清漆树脂包括可商购自陶氏化学公司的可商购的树脂如 D. E. N.™ 400 系列。

[0081] 在另一个实施方案中,本发明的组合物中可用的环氧树脂化合物优选包括由表卤代醇与以下各项制备的那些树脂:间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双苯酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、四溴双酚A、苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、烷基取代的苯酚-甲醛树脂、苯酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-酚树脂、二环戊二烯-取代的酚树脂、四甲基双苯酚、四甲基-四溴双苯酚、四甲基三溴双苯酚、四氯双酚A,或它们的组合。优选,本发明的环氧树脂组合物含有四溴双酚A的二缩水甘油醚。

[0082] 这种化合物的制备在本领域中是公知的。参见 Kirk-Othmer, 化学技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology), 第3版, 第9卷, 第267-289页。例如,在通过援引加入本文的美国专利 5,137,990 和 6,451,898 中还描述了适合在本发明的组合物中使用的环氧树脂及它们的前体的实例。

[0083] 在另一个实施方案中,本发明的组合物中可以使用的环氧树脂包括由表卤代醇与胺制备的那些树脂。合适的胺包括二氨基二苯甲烷、氨基苯酚、二甲苯二胺、苯胺类等,或其组合物。

[0084] 在另一个实施方案中,本发明的组合物中可用的环氧树脂包括由表卤代醇和羧酸制备的那些树脂。合适的羧酸包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化-和/或六氢化邻苯二甲酸、内次甲基四氢邻苯二甲酸、间苯二甲酸、甲基六氢化邻苯二甲酸等,或其组合。

[0085] 在另一个实施方案中,环氧树脂是指增长的环氧树脂,其是如上所述的一种或多种环氧树脂组分与如上所述的一种或多种酚类化合物和/或一种或多种平均每个分子具有多于一个脂族羟基的化合物的反应产物。备选地,环氧树脂可以与羧基取代的炔反应,所述羧基取代的炔在本文被描述为这样的化合物,其具有炔骨架,优选 C1-C40 炔骨架,以及一个或多个羧基部分,优选多于一个,并且最优选两个。C1-C40 炔骨架可以是直链的或支链的烷炔或烯炔,任选地含有氧。脂肪酸和脂肪酸二聚体属于(are among) 可用的羧酸取代的炔。脂肪酸包括羊油酸、羊脂酸(caprylic acid)、羊蜡酸、辛酸(octanoic acid)、癸

酸 (decanoic acid)、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸、十五酸、十七酸、花生酸, 及它们的二聚体。

[0086] 本发明的环氧树脂, 即组分 (a) 可以选自, 例如, 低聚和聚合的双酚 A 的二缩水甘油醚、低聚和聚合的四溴双酚 A 的二缩水甘油醚、低聚和聚合的双酚 A 和四溴双酚 A 的二缩水甘油醚、环氧化的苯酚酚醛清漆、环氧化的双酚 A 酚醛清漆、咪唑烷酮改性的环氧树脂, 及其混合物。

[0087] 在另一个实施方案中, 环氧树脂是多环氧化物与含有多于一个异氰酸酯部分的化合物或多异氰酸酯的反应产物。优选地, 在这种反应中制备的环氧树脂是环氧封端的聚咪唑烷酮。

[0088] 酸酐硬化剂, 即组分 (d) 包括邻苯二甲酸酐及衍生物、纳迪克 (nadik) 酸酐及衍生物、偏苯三酸酐及衍生物、均苯四酸酐及衍生物、二苯甲酮四甲酸酐及衍生物、十二烯基琥珀酸酐及衍生物、聚(乙基十八烷基二酸) 酐及衍生物等, 并且这些可以单独使用或以它们的混合物的形式使用。六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、甲基四氢化邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐以及甲基纳迪克酸酐特别适合于本发明。

[0089] 环氧树脂 (c) 与酸酐硬化剂 (d) 的摩尔比在 2 : 1 至 1 : 2 之间, 优选 1.5 : 1 至 1 : 1.5 之间, 更优选 1.3 : 1 至 1 : 1.2 之间选择, 并且最优选为约 1.05 : 1。高于或低于这些范围, 活性基团的最高转化率受到限制。残留的活性基团 (如果该比例高于 2 : 1 为环氧基团并且如果该比例低于 1 : 2 为酸酐基团) 留在固化的网络中, 导致对材料性能的有害影响 (例如更低的 T_g , 降低的机械性能和化学稳定性)。

[0090] 本发明中可用的特别合适的催化剂, 即组分 (e) 是那些季磷和铵化合物如例如, 氯化乙基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷、碘化乙基三苯基磷、乙酸乙基三苯基磷、二乙酸乙基三苯基磷 (乙酸乙基三苯基磷·乙酸配合物)、四卤硼酸乙基三苯基磷、氯化四丁基磷、乙酸四丁基磷、二乙酸四丁基磷 (乙酸四丁基磷·乙酸配合物)、四卤硼酸四丁基磷、丁基三苯基磷四溴双酚盐、丁基三苯基磷双酚盐、丁基三苯基磷碳酸氢盐、氯化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三甲基铵、四溴硼酸苄基三甲基铵、氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵、四卤硼酸四丁基铵, 及其混合物, 等。

[0091] 其它合适的催化剂 (e) 包括铵化合物如例如, 氯化三乙基铵、溴化三乙基铵、碘化三乙基铵、四卤硼酸三乙基铵、氯化三丁基铵、溴化三丁基铵、碘化三丁基铵、四卤硼酸三丁基铵、N, N' - 二甲基 -1, 2- 二氨基乙烷·四卤硼酸配合物, 及其混合物, 等。

[0092] 其它合适的催化剂 (e) 包括季和叔铵、磷和钾与合适的非亲核酸如, 例如, 氟硼酸、氟硼酸、氟锑酸、氟磷酸、高氯酸、高溴酸、高碘酸的加合物或配合物, 及其混合物, 等。

[0093] 其它合适的催化剂 (e) 包括叔胺如例如, 三乙胺、三丙胺、三丁胺、2- 甲基咪唑、苄基二甲胺, 及其混合物, 等。

[0094] 基于全部有机化合物的重量, 催化剂 (e) 的浓度通常在约 0.001 重量% 至约 10 重量% 之间, 优选约 0.01% 至约 5% 之间, 更优选约 0.1% 至约 2% 之间。高于这个范围, 反应过快并且不能在常规处理条件下处理该制剂。低于这个范围, 反应过慢并且不能在常规处理条件下处理该制剂。

[0095] 本发明的可热固化组合物可以任选地还包含一种或多种填料或纤维增强剂。当该组合物含有无机填料时, 无机填料可以选自任何常规无机填料。这种无机填料的实例包括

但是不限于：二氧化硅、滑石、石英、云母，以及阻燃填料如氢氧化铝、三氢氧化铝 (aluminum trihydroxide)、氢氧化镁或勃姆石。优选，无机填料可以是二氧化硅和滑石，及其混合物。

[0096] 基于组合物的总重量，填料如无机填料的浓度优选选自约 1% 至约 95% 之间，优选约 2% 至约 90% 之间，更优选约 10% 至约 85% 之间，甚至更优选约 20% 至约 80% 之间，并且甚至更优选约 30% 至约 75% 之间。

[0097] 通常，无机填料粒子的至少一个平均尺寸低于约 1mm，优选低于约 100 微米，更优选低于约 50 微米，并且再更优选低于约 10 微米，并且高于约 2nm，优选高于约 10nm，更优选高于约 20nm，并且再更优选高于约 50nm。大于 100 微米的填料在热固性网络中造成缺陷，从而导致差的热机械性能。

[0098] 本发明的可热固化组合物可以任选地还包含与环氧树脂 (c) 不同并且与硬化剂 (d) 不同的第二活性树脂。本发明中可用的第二活性树脂可以形成交联网络的一部分。这些树脂的实例包括异氰酸酯树脂类、(甲基)丙烯酸树脂类、酚醛树脂类、三聚氰胺树脂类、乙烯树脂类、乙烯基酯树脂类、苯乙烯树脂类、硅氧烷树脂类以及聚酯树脂类。硬化剂可以选，但不限于，胺类、酚醛树脂类、羧酸类和多元醇树脂类。在其中活性树脂包含异氰酸酯的实施方案中，至少一种硬化剂优选选自多元醇。

[0099] 基于全部有机化合物的重量，另外的活性树脂的浓度通常为约 0.5 重量% 至约 50 重量% 之间，优选约 1% 至约 40% 之间，更优选约 2% 至约 30% 之间，并且最优选约 5% 至约 25% 之间。高于 50%，另外的活性树脂成为主树脂。低于 0.5%，浓度不足够大以至于不能产生性能的不同。

[0100] 本发明的可热固化组合物可以任选地还包括至少一种溶剂。本发明中可用的溶剂可以包括例如酮类、醇类、水、乙二醇醚类、芳族烃及其混合物。优选的溶剂包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基吡咯烷酮、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚、甲基戊基酮、甲醇、异丙醇、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺 (DMF) 等。可以使用单一的溶剂，但是也可以对一种或多种组分使用单独的溶剂。用于环氧树脂和固化剂的优选溶剂是酮类，包括丙酮、甲基乙基酮等，以及醚醇类如乙二醇、二甘醇、丙二醇或一缩二丙二醇的甲基、乙基、丙基或丁基醚，乙二醇单甲基醚或 1-甲氧基-2-丙醇，以及对应的乙酸酯。用于本发明的催化剂的优选溶剂包括醇类、酮类、水、二甲基甲酰胺 (DMF)、二醇醚类如丙二醇单甲基醚或乙二醇单甲基醚，及其组合。

[0101] 基于全部有机化合物的重量，溶剂的浓度通常为约 0% 至约 80% 之间，优选约 1% 至约 60% 之间，更优选约 2% 至约 50% 之间，并且最优选约 5% 至约 40% 之间。

[0102] 根据本发明的可热固化组合物任选地可以还包含一种或多种添加剂，所述添加剂选自：另外的阻燃剂，与两亲型嵌段共聚物 (a) 不同的另外的增韧试剂、与多元醇 (b) 不同的多元醇和二醇类、固化抑制剂、润湿剂、着色剂、热塑性塑料、加工助剂、染料、UV 阻挡化合物以及荧光化合物；及其混合物。该清单意为示例性的而不是限制性的。用于本发明的配方的优选添加剂可以由本领域技术人员优化。

[0103] 基于全部组合物的重量，另外的添加剂的浓度通常为约 0 重量% 至约 50 重量% 之间，优选约 0.01 重量% 至约 20 重量% 之间，更优选约 0.05 重量% 至约 15 重量% 之间，并且最优选约 0.1 重量% 至约 10 重量% 之间。低于约 0.01 重量%，添加剂通常不能对所得到的热固产品提供任何进一步的显著益处；并且高于约 20 重量%，由这些添加剂带来的特

性改进保持相对恒定。

[0104] 本发明的热固产品（即由可热固化组合物制造 of 交联产品）显示出的玻璃化转变温度高于约 70°C，优选高于约 80°C，更优选高于约 90°C，更优选高于约 100°C，并且最优选高于约 110°C。本发明的热固产品显示出的玻璃化转变温度低于 300°C，优选低于 280°C，更优选低于 250°C，并且最优选低于 230°C。在一个实施方案中，本发明的热固产品显示出的玻璃化转变温度为约 70°C 至约 300°C。低于约 70°C，本申请中描述的技术相对现有技术中描述的常规技术没有提供任何进一步的明显益处；并且高于约 300°C，本申请中描述的技术通常将导致非常易碎的网络，这不适合于本申请范围内的应用。

[0105] 当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明热固产品显示出的由 K_{Ic} 值测量的韧性高于约 1.0MPa·m^{1/2}，优选高于约 1.2MPa·m^{1/2}，更优选高于约 1.4MPa·m^{1/2}，更优选高于约 1.6MPa·m^{1/2}，并且最优选高于约 1.8MPa·m^{1/2}。低于 K_{Ic} 值范围约 1.0MPa·m^{1/2}，相对常规组合物没有获得本发明的附加益处或优势。当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的由 K_{Ic} 值测量的韧性低于 5.0MPa·m^{1/2}，优选低于 4.0MPa·m^{1/2}，更优选低于 3.5MPa·m^{1/2}，并且最优选低于 3.0MPa·m^{1/2}。在一个实施方案中，本发明的热固产品显示出的由 K_{Ic} 值测量的韧性为约 1.0MPa·m^{1/2} 至约 5.0MPa·m^{1/2}。低于约 1.0MPa·m^{1/2}，本申请中描述的技术相对于现有技术中的常规技术不能提供任何进一步的明显益处；并且高于约 5.0MPa·m^{1/2}，本申请中描述的技术通常将导致类似于热塑性塑料的网络，这不适合于本申请范围内的应用。

[0106] 当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的拉伸强度高约 40MPa，优选高于约 60MPa，更优选高于约 70MPa，并且最优选高于约 75MPa。当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的拉伸强度低于约 500MPa，优选低于 400MPa，更优选低于 300MPa，并且最优选高于 150MPa。在一个实施方案中，本发明的热固产品显示出的拉伸强度为约 40MPa 至约 500MPa。低于约 40MPa，相对常规组合物没有获得本发明的附加益处或优势；并且高于约 500MPa，本申请中描述的技术通常将导致非常易碎的网络，这不适合于本申请范围内的应用。

[0107] 当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的挠曲强度高约 120MPa，优选高于 125MPa，更优选高于 130MPa，并且最优选高于 135MPa。当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的挠曲强度低于约 500MPa，优选低于 400MPa，更优选低于 300MPa，并且最优选高于 200MPa。在一个实施方案中，本发明的热固产品显示出的挠曲强度为约 120MPa 至约 500MPa。低于约 120MPa，本申请中描述的技术相对于现有技术中的常规技术不能提供任何进一步的明显益处；并且高于约 500MPa，本申请中描述的技术通常将导致非常易碎的网络，这不适合于本申请范围内的应用。

[0108] 当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的断裂伸长率高约 1.5%，优选高于约 1.6%，更优选高于约 1.8%，并且最优选高于约 2.0%。当用 50 重量%的二氧化硅填料配制时，本发明的热固产品显示出的断裂伸长率低于约 100%，优选低于约 80%，更优选低于约 50%，并且最优选低于约 20%。低于约 1.5%，相对常规组合物没有获得本发明的附加益处或优势；并且高于约 100%，本申请中描述的技术通常将导致类似于热塑性塑料的网络，这不适合于本申请范围内的应用。

[0109] 可以将本发明的制剂或组合物的组分以任何顺序混合以提供本发明的可热固化

组合物。

[0110] 可以将含有两亲型嵌段共聚物、多元醇、酸酐、催化剂和环氧化物的本发明组合物的制剂在常规处理条件下固化以形成热固性塑料。所得到的热固性塑料显示出优异的热机械性能,如良好的韧性和机械强度,同时保持高的热稳定性。

[0111] 用来制备本发明的热固产品的方法可以通过重力铸塑、真空铸塑、自动压力凝胶化 (APG)、真空压力凝胶化 (VPG)、灌注、长丝缠绕、叠铺注射、转移模塑等进行。

[0112] 固化可热固化组合物的温度通常可以选自约 20°C 至约 300°C 之间,优选约 25°C 至约 250°C 之间,并且更优选约 30°C 至约 220°C 之间。低于约 20°C,温度可能太低而不能确保在常规处理条件下足够快的反应;并且高于约 300°C,温度太高并且可热固化材料可能降解。

[0113] 可以在通常高于约 40°C,优选高于约 50°C,更优选高于约 60°C,再更优选高于约 70°C,并且最优选高于约 80°C 的温度,进行可热固化组合物的凝胶化。可以在通常低于约 300°C,优选低于约 280°C,更优选低于约 250°C,再更优选低于约 220°C,并且最优选低于约 180°C 的温度,进行可热固化组合物的凝胶化。在一个实施方案中,通常在约 40°C 至约 300°C 的温度,进行可热固化组合物的凝胶化。低于约 40°C,温度可能太低而不能确保在常规处理条件下足够快的反应。高于约 300°C,温度太高并且热固性物质可能降解,可能蒸发,或者凝胶化可能太快并且可能产生内应力和缺陷。

[0114] 可以在通常高于约 100°C,优选高于约 110°C,更优选高于约 120°C,再更优选高于约 130°C,并且最优选高于约 140°C 的温度,进行可热固化组合物的后固化。可以在通常低于约 300°C,优选低于约 280°C,更优选低于约 260°C,再更优选低于约 250°C,并且最优选低于约 240°C 的温度,进行可热固化组合物的后固化。在一个实施方案中,通常可以在约 100°C 至约 300°C 的温度,进行可热固化组合物的后固化。低于约 100°C,温度可能太低而不能保证足够的交联密度(不完全反应)。高于约 300°C,温度太高并且热固性物质可能降解,并且可能产生内应力和缺陷。

[0115] 可以在足够固化组合物的预定时间期间内,进行可热固化组合物的固化。例如,固化时间可以选自约 1 分钟至约 96 小时之间,优选约 5 分钟至约 48 小时之间,并且更优选约 10 分钟至约 24 小时之间。少于 1 分钟的时间期间,时间可能太短而不能确保在常规处理条件下的充分反应;并且多于 96 小时,时间太长而不实用或不经济。

[0116] 本发明的制剂非常适合于铸塑、铸封、封装和浸渍方法。

[0117] 可以在各种应用中使用本发明的热固产品,所述应用包括:例如在铸塑、铸封和封装中,如电学或电子应用;例如电铸塑/涂布和封装应用和复合涂料。

[0118] 最终的热固性塑料显示出优良的机械和热学性能。两亲型嵌段共聚物和多元醇的混合物到含有酸酐硬化剂和催化剂的环氧树脂体系中的结合在没有对玻璃化转变温度的显著负面影响的情况下,显著地提高机械性能如更高的韧性和机械强度。这种制剂非常适合于铸塑、铸封、封装和浸渍方法。最终的热固性塑料显示出优良的机械和热学性能。

实施例

[0119] 以下实施例和比较例进一步详细说明本发明但是不应被解释为限定本发明的范围。

[0120] 本文在下面解释以下实施例中使用的各种术语、名称和原材料：

[0121] DYD 128(来自大连齐化(Dalian Qihua))是环氧当量为185的双酚A的二缩水甘油醚(DGEBA)液体环氧树脂。该环氧树脂的粘度在25°C为约12000cP。

[0122] 使用纯度为99%的甲基四氢化邻苯二甲酸酐(MTHPA)作为酸酐硬化剂(可得自Orient Chemical Company)。

[0123] 聚(环氧乙烷)-嵌--聚(环氧丁烷)-嵌--聚(环氧乙烷)(PEO-PBO-PEO)是两亲型嵌段共聚物。该嵌段共聚物的聚(环氧乙烷)嵌段链段是环氧可溶混嵌段,并且该嵌段共聚物的聚(环氧丁烷)嵌段链段是环氧不可溶混嵌段。该两亲型嵌段共聚物具有约3000的分子量并且可得自陶氏化学公司。

[0124] 第一多元醇是1,3-环己烷二甲醇与1,4-环己烷二甲醇的50/50混合物(CHDM),并且可得自陶氏化学公司。

[0125] 第二多元醇是分子量为400的聚(乙二醇)(PEG),并且可得自Sino Chemicals。

[0126] 无机填料是二氧化硅填料,其具有2 μ m的下粒度($d_{10\%}$)、13 μ m的中粒度($d_{50\%}$)和52 μ m的上粒度($d_{90\%}$)。二氧化硅填料的平均直径为20 μ m,可得自JiuLi Hua。

[0127] BYKA530被用作消泡剂,并且可得自BYK。

[0128] 实施例中使用了下列标准分析装置、方法和测试规程：

[0129] 在Research Equipment(London)LTD锥板式粘度计上分别在25°C和50°C测量未固化的制剂的粘度。

[0130] 根据ISO 11357-2中的规程测量玻璃化转变温度(Tg)。

[0131] 根据ISO 527中的规程测量拉伸性能。

[0132] 根据ISO 178中的规程测量挠曲性能。

[0133] 按照ASTM D 5045-99中的规程用临界应力强度因子K1c来表征环氧树脂的断裂韧性。

[0134] 实施例1-4和比较例A-D

[0135] 表I中描述了实施例中使用的几种树脂体系的制剂。

[0136] 表I. 树脂体系的制剂

[0137]

环氧/硬化剂(摩尔比)	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95	1 : 0.95
制剂	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D	
DGEBA (g)	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
MTHPA (g)	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4
BYK A530 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PEO-PBO-PEO (g)	3.8	1.9	3.8	3.8	3.8				
CHDM (g)	9.4	9.4	4.7			9.4			
PEG (g)				9.4			9.4		
二氧化硅填料 (g)	197.6	195.7	192.9	197.6	188.2	193.8	193.8	185.4	
合计	395.2	391.4	385.8	395.2	393.2	387.6	387.6	370.8	

[0138] 在表 I 中的以上制剂中,对于所有制剂将二氧化硅填料的含量固定为 50 重量%的浓度。在所有制剂中将制剂的环氧组分与硬化剂组分之间的摩尔比固定在约 1.05 : 1 的

摩尔比。

[0139] 在表 I 中的以上制剂中,首先将所有的有机组分共混在一起并且之后使用高速混合机 (2000rpm,环境温度,30 分钟) 将无机组分共混到每种制剂中。使用 BYK DISPERSMAT WDB-1611 分散机将无机填料分散至树脂制剂中。之后将该制剂脱气。在环境温度,在真空中进行脱气直至没有气泡可见。在与硅隔离片夹在一起的用脱模剂保护的玻璃板 (glass plated) 之间制备模具。将该制剂加热至 80°C,然后倾倒入模具中,并且特别小心以避免空气气泡的包埋。通过固化含有制剂的模具,制备铸塑件。将该铸塑件在烘箱中在 100°C 固化 2 小时 (h),在 120°C 固化 2h 并且在 160°C 固化 2h。为了避免内应力,将铸塑件在烘箱中缓慢地冷却 2h。

[0140] 根据之前在上面描述的一般规程测量用两亲型嵌段共聚物和脂环族二醇增韧的环氧树脂的固化铸塑件的热机械性能;并且结果显示在表 II 中。

[0141] 表 II. 性能

样品名	粘度@25°C (cP)	Tg (°C)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	挠曲强度 (MPa)	断裂挠曲应变 (%)	K _{1c} (MPa/m ²)
实施例 1	11680	107	78	2.4	140	2.9	2.2
实施例 2	9028	119	76	2.0	141	2.7	1.8
实施例 3	3976	111	77	2.0	139	2.7	1.8
实施例 4	3212	106	76	2.0	136	2.8	1.9
[0142] 比较例 A(来自 WO2006/52729 的现有技术)	4376	120	73	1.9	133	2.3	1.8
比较例 B	15500	109	78	1.6	140	2.2	1.6
比较例 C	3110	107	75	1.7	135	2.2	1.5
比较例 D	3840	123	72	1.4	130	2.0	1.4

[0143] 实施例 1 与比较例的比较

[0144] 当与比较例 A 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度所证实的,实施例 1 带来更高的机械强度。实施例 1 的韧性以及断裂伸长率和挠曲应变显著地提高。相对于比较例 A,玻璃化转变温度 (T_g) 被降低。T_g 被降低,但是该降低对应用是可以接受的。

[0145] 当与比较例 B 比较时,如通过更高的 K_{1c} 和更低的粘度所证实的,实施例 1 带来更好的韧性和加工性。断裂伸长率和挠曲应变显著地提高。T_g 和机械强度与比较例 B 的那些相似。

[0146] 当与比较例 C 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度所证实的,实施例 1 带来更高的机械强度。实施例 1 的断裂伸长率和挠曲应变以及韧性显著地提高。

[0147] 当与比较例 D 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度所证实的,实施例 1 带来更高的机械强度。实施例 1 的韧性以及断裂伸长率和挠曲应变显著地提高。T_g 被降低,但是该降低对应用是可以接受的。

[0148] 实施例 2 与比较例的比较

[0149] 当与比较例 A 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度所证实的,实施例 2 带来更高的机械强度。实施例 1 的断裂伸长率和挠曲应变提高。实施例 1 的韧性和 T_g 与比较例 A 的那些相似。

[0150] 当与比较例 B 比较时,如通过更高的 K_{Ic} 和 T_g 所证实的,实施例 2 带来更好的韧性和耐热性。断裂伸长率和挠曲应变以及加工性提高。实施例 2 的机械强度与比较例 B 的机械强度相似。

[0151] 当与比较例 C 比较时,实施例 2 带来更高的机械强度,更高的韧性,更高的 T_g 和更高的断裂伸长率和挠曲应变。

[0152] 当与比较例 D 比较时,实施例 2 带来高得多的机械强度和韧性。实施例 2 的断裂伸长率和挠曲应变显著地提高。 T_g 得到保持。实施例 3 与比较例的比较

[0153] 当与比较例 A 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度所证实的,实施例 3 带来更高的机械强度。实施例 1 的断裂伸长率和挠曲应变以及粘度提高。实施例 3 的韧性与比较例 A 的韧性相似。

[0154] 当与比较例 B 比较时,如通过更高的 K_{Ic} 和更低的粘度所证实的,实施例 3 带来更好的韧性和加工性。断裂伸长率和挠曲应变提高。实施例 3 的机械强度和 T_g 与比较例 B 的那些相似。

[0155] 当与比较例 C 比较时,实施例 3 带来所有性能上提高的表现。

[0156] 当与比较例 D 比较时,实施例 3 带来高得多的机械强度和韧性。实施例 3 的断裂伸长率和挠曲应变显著地提高。

[0157] 实施例 4 与比较例的比较

[0158] 当与比较例 A 比较时,如通过更高的断裂拉伸和挠曲强度以及更高的 K_{Ic} 所证实的,实施例 4 带来更高的机械强度和韧性。实施例 4 的断裂伸长率和挠曲应变提高。

[0159] 当与比较例 B 比较时,如通过更高的 K_{Ic} 和更低的粘度所证实的,实施例 4 带来更好的韧性和加工性。断裂伸长率和挠曲应变提高。实施例 4 的机械强度和 T_g 与比较例 B 的那些相似。

[0160] 当与比较例 C 比较时,实施例 4 带来更好的韧性和断裂伸长率和挠曲应变。实施例 4 的机械强度、加工性和玻璃化转变温度与比较例 C 的那些相似。

[0161] 当与比较例 D 比较时,实施例 4 带来在除 T_g 以外的所有性能上提高的表现。 T_g 被降低,但是该降低对应用是可以接受的。

[0162] 也可以基于图 1-5 中描述的数据比较实施例。参考图 1-5,显示了本发明的数个实施方案。这些图证明了当将两亲型嵌段共聚物如例如 PE0-PB0-PE0 与多元醇例如 CHDM 或 PEG 共混在一起并加入到环氧树脂中时的出于意料的协同效应。当与由常规混合律(加和性质)获得的预测比较时,所得到的机械或热学性能是优良的。

[0163] 图 1 显示了挠曲强度作为韧性 (K_{Ic}) 的函数。在图 1 中,对于 K_{Ic} ,实验误差为 $\pm 0.025\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 并且对于挠曲强度,实验误差为 $\pm 1.5\text{MPa}$ 。实线表示比较例 A(纯 PE0-PB0-PE0)与比较例 B(纯 CHDM)之间的混合律(加和性)。虚线表示比较例 A(纯 PE0-PB0-PE0)与比较例 C(纯 PEG)之间的混合律(加和性)。

[0164] 当与由常规混合律(加和性质)获得的预测比较时,含有 PE0-PB0-PE0 和多元醇(CHDM 或 PEG)的混合物的体系的韧性 (K_{Ic}) 在至少保持了相似的挠曲应力时明显更好,或者在显著地提高挠曲应力时至少相似。

[0165] 图 2 显示了挠曲强度作为韧性 (K_{Ic}) 的函数。对于 K_{Ic} ,实验误差为 $\pm 0.025\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 并且对于拉伸强度,实验误差为 $\pm 0.5\text{MPa}$ 。实线表示比较例 A(纯 PE0-PB0-PE0)与比

较例 B (纯 CHDM) 之间的混合律 (加和性)。虚线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 C (纯 PEG) 之间的混合律 (加和性)。

[0166] 当与由常规混合律 (加和性质) 获得的预测比较时, 含有 PEO-PBO-PEO 和多元醇 (CHDM 或 PEG) 的混合物的体系的韧性 (K_{Tc}) 在至少保持相似的拉伸应力时明显更好, 或者在显著增加拉伸应力时至少相似。

[0167] 图 3 显示了断裂挠曲应变作为韧性 (K_{Tc}) 的函数。对于 K_{Tc} 实验, 误差为 $\pm 0.025 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 并且对于挠曲应变, 实验误差为 $\pm 0.05\%$ 。实线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 B (纯 CHDM) 之间的混合律 (加和性)。虚线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 C (纯 PEG) 之间的混合律 (加和性)。

[0168] 当与由常规混合律 (加和性质) 获得的预测比较时, 含有 PEO-PBO-PEO 和多元醇 (CHDM 或 PEG) 的混合物的体系的韧性 (K_{Tc}) 在至少保持相似的挠曲应变时明显更好, 或者在显著增加挠曲应变时至少相似。

[0169] 图 4 显示了断裂拉伸伸长率作为韧性 (K_{Tc}) 的函数。对于 K_{Tc} , 实验误差为 $\pm 0.025 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 并且对于拉伸伸长率, 实验误差为 $\pm 0.05\%$ 。实线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 B (纯 CHDM) 之间的混合律 (加和性)。虚线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 C (纯 PEG) 之间的混合律 (加和性)。

[0170] 当与由常规混合律 (加和性质) 获得的预测比较时, 含有 PEO-PBO-PEO 和多元醇 (CHDM 或 PEG) 的混合物的体系的韧性 (K_{Tc}) 在至少保持相似的拉伸伸长率时明显更好, 或者在显著增加拉伸伸长率时至少相似。

[0171] 图 5 显示了 T_g 作为韧性 (K_{Tc}) 的函数。对于 K_{Tc} , 实验误差为 $\pm 0.025 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 并且对于 T_g , 实验误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。实线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 B (纯 CHDM) 之间的混合律 (加和性)。虚线表示比较例 A (纯 PEO-PBO-PEO) 与比较例 C (纯 PEG) 之间的混合律 (加和性)。

[0172] 当与由常规混合律 (加和性质) 获得的预测比较时, 含有 PEO-PBO-PEO 和多元醇 (CHDM 或 PEG) 的混合物的体系的韧性 (K_{Tc}) 在至少保持相似的 T_g 时明显更好, 或者当显著增加 T_g 时至少相似。

[0173] 对于本领域技术人员显而易见的是可以对上述方法作出某些变更而不脱离本发明的范围。因此想要的是本文公开的所有内容应被解释为仅是示例性的并且不限定所要求保护的范。此外, 本发明不受上面陈述的特定实施例, 包括它们所提及的表格的限定。更确切地, 这些实施例和它们所提及的表格是本发明的示例。

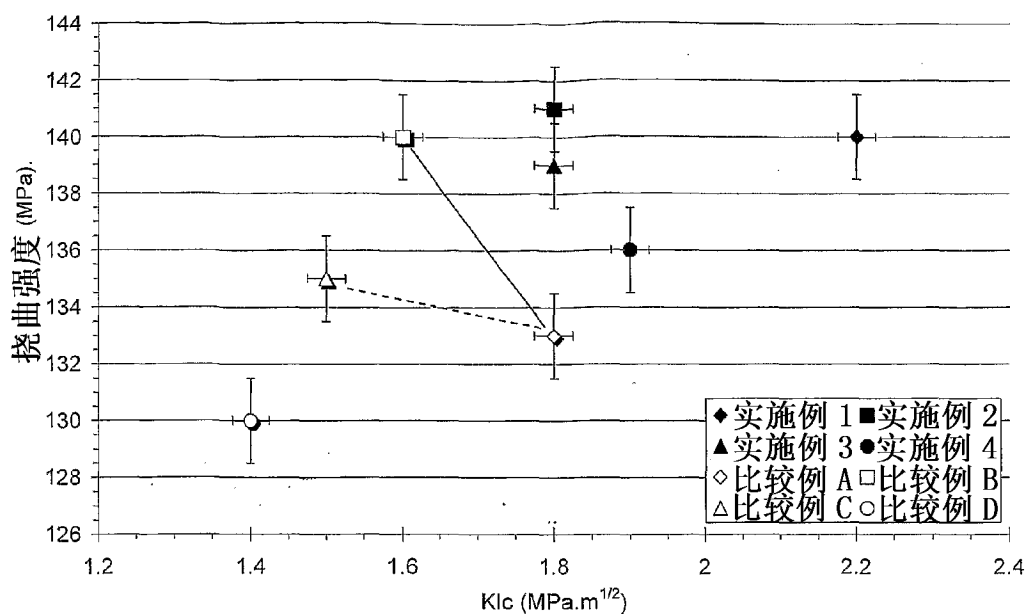


图 1

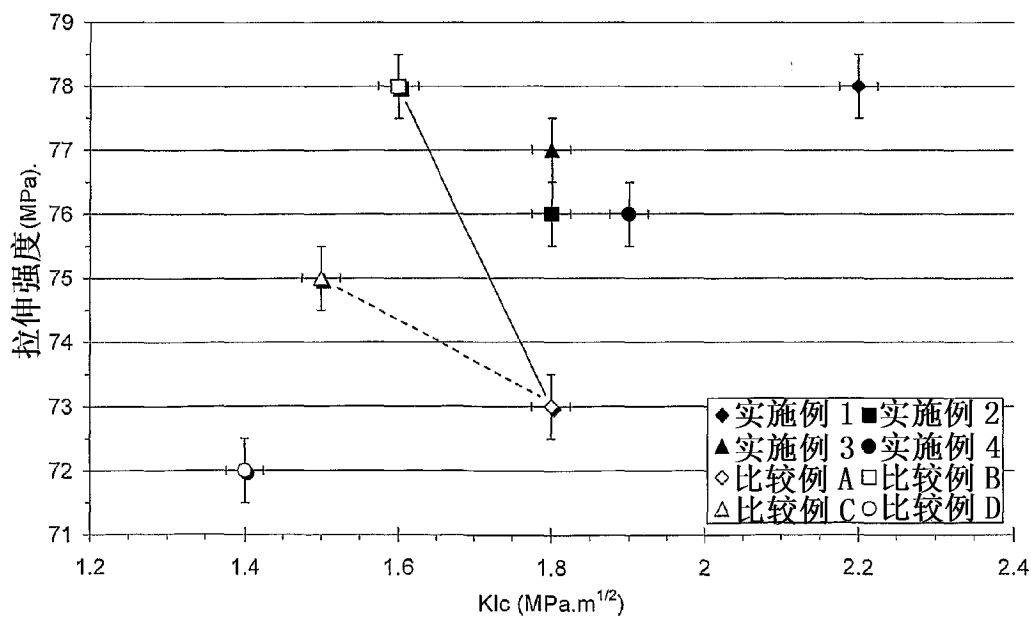


图 2

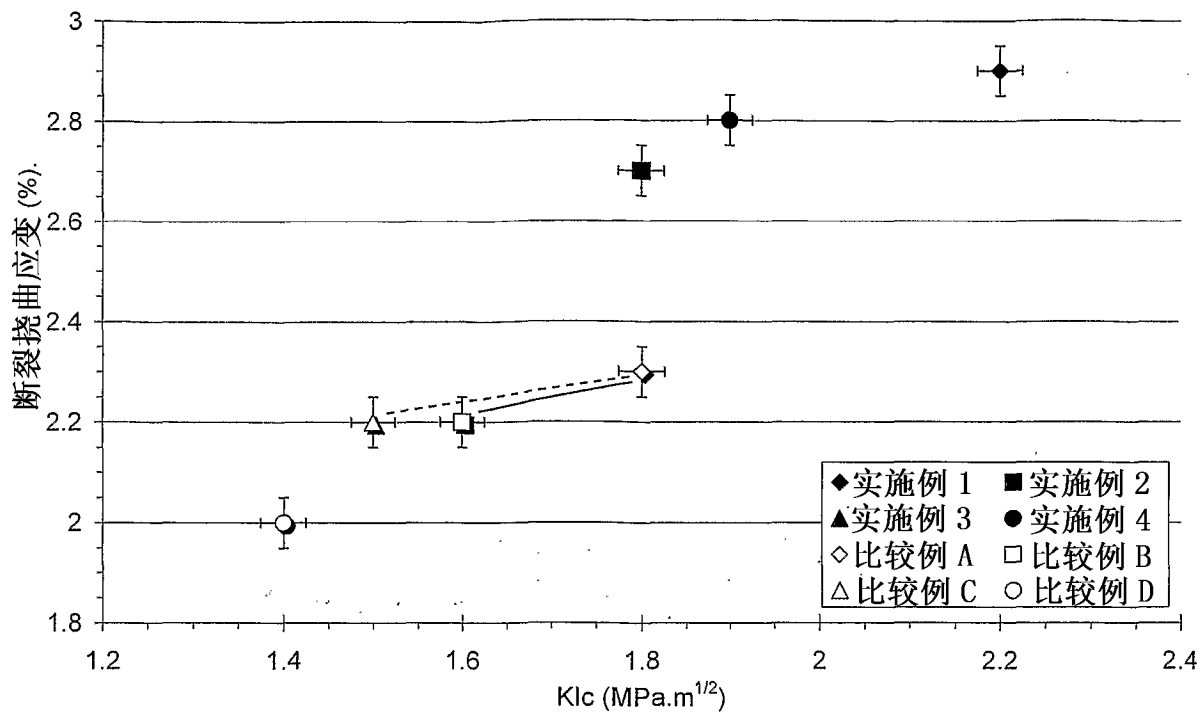


图 3

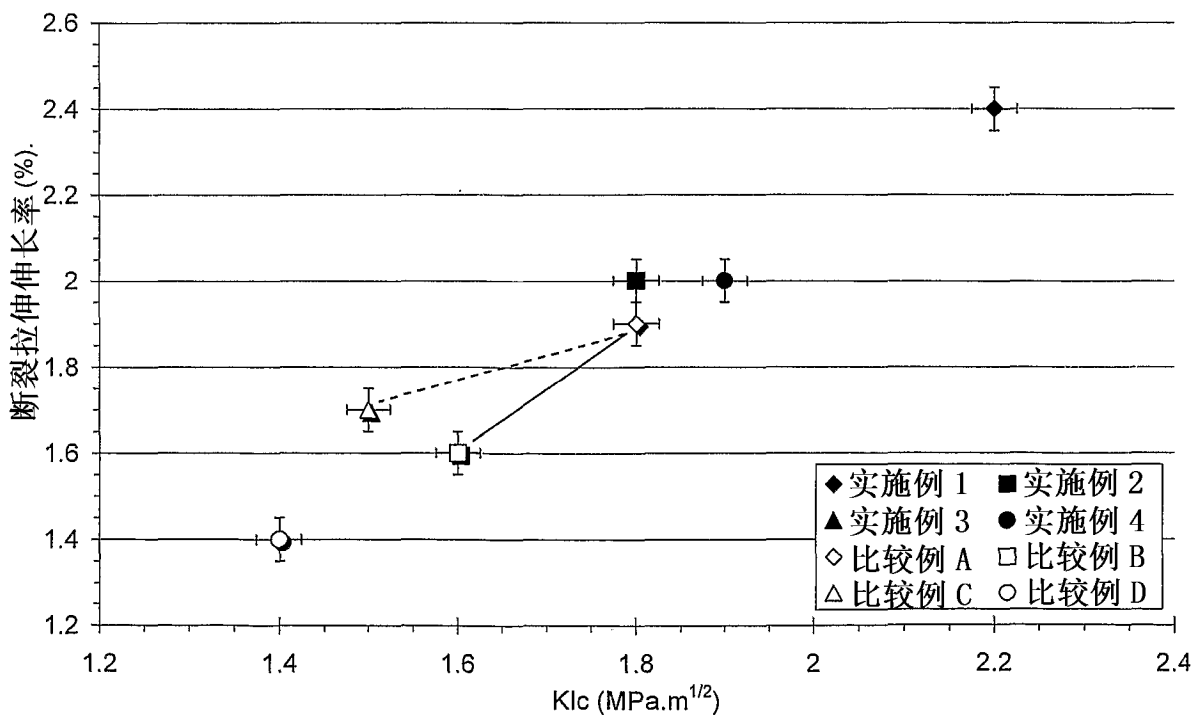


图 4

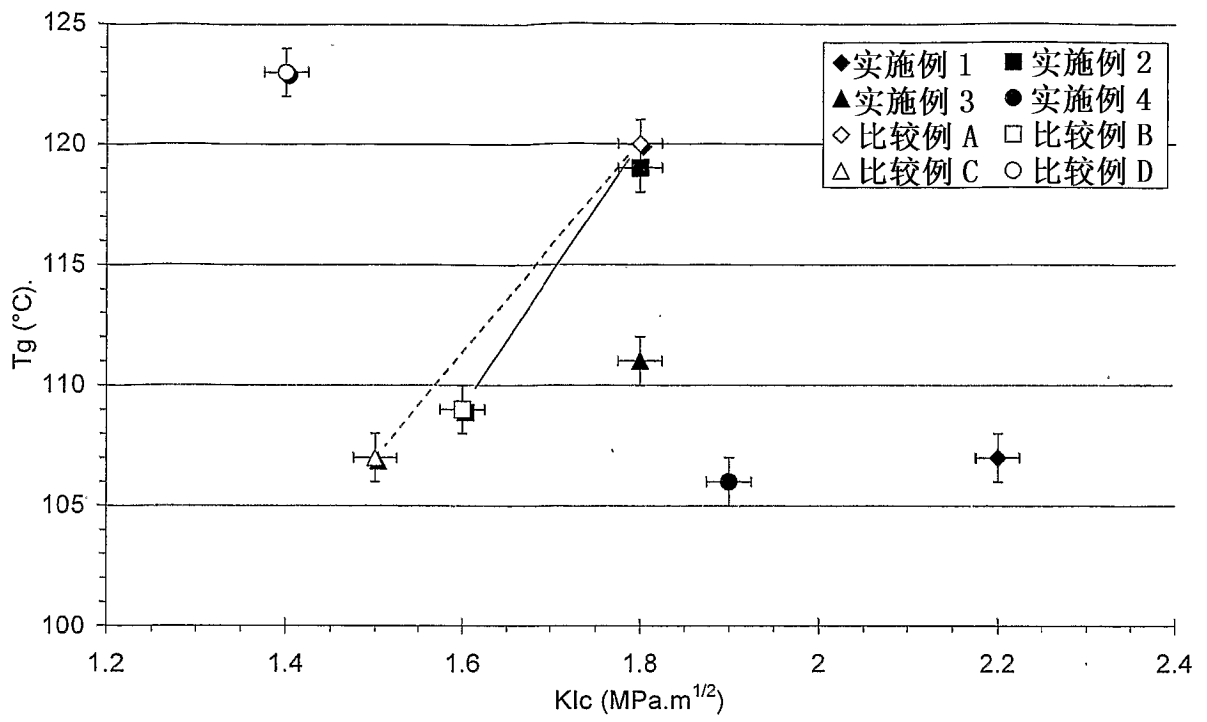


图 5