

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 59/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610104878.5

[43] 公开日 2008年5月14日

[11] 公开号 CN 101177478A

[22] 申请日 2006.11.9

[21] 申请号 200610104878.5

[71] 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

[72] 发明人 陈立新 景晨丽 宋家乐 陈伟伟
王建宇

[74] 专利代理机构 西北工业大学专利中心
代理人 王鲜凯

权利要求书 3 页 说明书 6 页

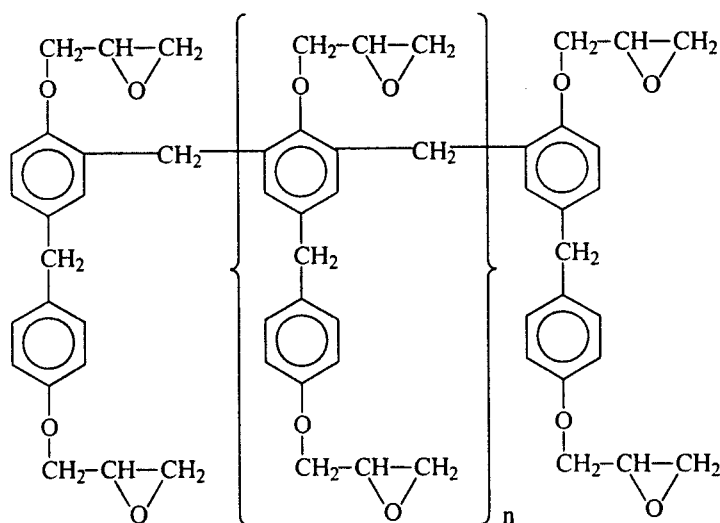
[54] 发明名称

线型双酚 F 酚醛环氧树脂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种线型双酚 F 酚醛环氧树脂及其制备方法。技术特征在于：组份为线型双酚 F 酚醛树脂、季铵盐、环氧氯丙烷、氢氧化钠、水、甲苯或丁酮；季铵盐用量为每 1mol 酚羟基用季铵盐 0.08 ~ 3g，环氧氯丙烷用量为每 1mol 酚羟基用环氧氯丙烷 3 ~ 14mol，氢氧化钠用量为每 1mol 酚羟基用氢氧化钠 1.1 ~ 1.5mol，甲苯质量为线型双酚 F 酚醛树脂质量的 1.5 ~ 3 倍。有益效果：将双酚 A 环氧树脂中的异丙基结构换成亚甲基结构，链段的旋转将不受限制，链的刚性降低，有利于耐冲击性能的提高。另外，由于它是多官能度的分子，因而提高了树脂的耐热性。通过控制聚合度 n，可以获得由液体到固体的双酚 F 酚醛环氧树脂的系列产品。

1. 一种线型双酚 F 酚醛环氧树脂，其特征在于：组份为线型双酚 F 酚醛树脂、季铵盐、环氧氯丙烷、氢氧化钠、水、甲苯或丁酮；季铵盐用量为每 1 mol 酚羟基用季铵盐 0.08~3g，环氧氯丙烷用量为每 1 mol 酚羟基用环氧氯丙烷 3~14mol，氢氧化钠用量为每 1 mol 酚羟基用氢氧化钠 1.1~1.5mol，甲苯质量为线型双酚 F 酚醛树脂质量的 1.5~3 倍；其结构为：



2. 一种制备权利要求 1 所述线型双酚 F 酚醛环氧树脂的方法，其特征在于：采用常压加碱工艺，步骤为：
- a) 溶解：将线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按权利要求 1 所述的比例加入到装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中，并搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解，然后按权利要求 1 所述的比例加入季铵盐并搅拌均匀；
 - b) 醚化：将反应温度控制在 50℃~110℃之间的任一温度，反应 2~6 小时；
 - c) 闭环：将温度控制在比醚化温度低 5℃~20℃的条件下，用恒压滴液漏斗匀速滴加氢氧化钠水溶液，浓度为 50%，用量为氢氧化钠总质量的 70%~80%，滴加时间为 2~4 小时，滴加完成后再保温 1 小时；
 - d) 脱环氧氯丙烷：用 300 目的滤布将反应生成的盐过滤掉，在 100~120℃、

- 0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱环氧氯丙烷，得到粗制线型双酚 F 环氧树脂；
- e) 纯化与精制：向三口烧瓶中加入甲苯或丁酮，加入量为甲苯或丁酮总质量的 30%，搅拌使粗制线型双酚 F 环氧树脂溶解，并加入氢氧化钠水溶液，浓度为 50%，用量为氢氧化钠总质量的 30%~20%，将温度控制在 60℃~100℃之间的任一温度保温 1~4 小时；
- f) 洗涤：反应停止后先将少量老化树脂除去，再将剩下的 70%甲苯或丁酮加入三口烧瓶中并搅拌均匀，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可；
- g) 脱甲苯或丁酮：在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱甲苯或丁酮，得到浅黄色液体或固体线型双酚 F 酚醛环氧树脂。
3. 一种制备权利要求 1 所述线型双酚 F 酚醛环氧树脂的方法，其特征在于：采用负压加碱工艺，步骤为：
- a) 溶解：将线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按权利要求 1 所述的比例加入到装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中，并搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解，然后按权利要求 1 所述的比例加入季铵盐并搅拌均匀；
- b) 醚化：将反应温度控制在 50℃~110℃之间的任一温度，反应 2~6 小时；
- c) 闭环：将温度控制在比醚化温度低 5℃~20℃的条件下，用恒压滴液漏斗匀速滴加氢氧化钠水溶液，浓度为 50%，同时将三口烧瓶内控制为负压。压力控制以滴加碱液速度与脱出液体速度相同为准，每 0.5 小时补加一次环氧氯丙烷，补加量应与脱出量相等，滴加时间为 2~4 小时，滴加完成后再保温保压 0.5~1 小时；
- d) 脱环氧氯丙烷：用 300 目的滤布将反应生成的盐过滤掉，在 100~120℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱环氧氯丙烷，得到粗制线型双酚 F 环氧树脂；

-
- e) 纯化与精制：向三口烧瓶中按权利要求 1 所述的比例加入甲苯或丁酮，搅拌将粗制线型双酚 F 环氧树脂溶解，并加入浓度为 10%的氢氧化钠水溶液，氢氧化钠用量为线型双酚 F 酚醛树脂质量的 1%，将温度控制在 60℃~100℃之间的任一温度保温 1~4 小时；
- f) 洗涤：反应停止后先将少量老化树脂除去，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可；
- g) 脱甲苯或丁酮：在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱甲苯或丁酮，得到浅黄色液体或固体线型双酚 F 酚醛环氧树脂。

线型双酚 F 酚醛环氧树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种线型双酚 F 酚醛环氧树脂及其制备方法。

背景技术

双酚 A 环氧树脂是目前市场上应用最广泛的通用环氧树脂，广泛应用于涂料、胶粘剂、工程塑料和复合材料以及土建材料等很多方面，但是它有两个缺点：（1）由于双酚 A 分子中的异丙基结构限制了链的旋转，因而使分子链的刚性较大，导致体系的耐冲击性能降低；（2）双酚 A 环氧树脂为两官能度的分子，其固化后产物的交联密度不高，导致其耐热较低。线型酚醛环氧树脂是以线型酚醛为原料经环氧化后生成的一种多官能度的环氧树脂，它兼备了酚醛树脂的高热稳定性及环氧树脂的高反应性，在其分子中有两个以上的环氧基，因此固化物的交联密度大，具有优良的耐热性、强度、模量、电绝缘性等，广泛应用于电子封装和覆铜板等电子工业领域，但由于分子结构中以苯环刚性基团连接为主，因此其固化物的脆性较大。

发明内容

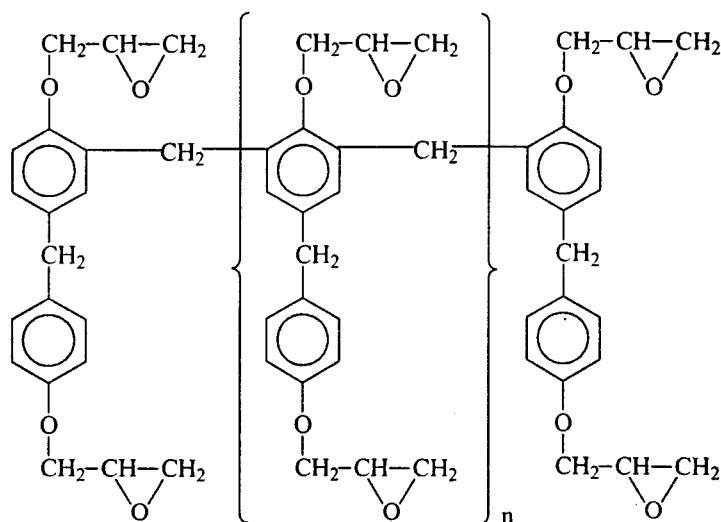
要解决的技术问题

为了避免现有技术的不足之处，本发明提出一种线型双酚 F 酚醛环氧树脂及其制备方法。是由线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷在碱性条件下反应生成的，它综合了双酚 A 环氧树脂和线型酚醛环氧树脂的优点并克服了它们的缺点。

技术方案

本发明的技术特征在于：组份为线型双酚 F 酚醛树脂、季铵盐、环氧氯丙烷、氢氧化钠、水、甲苯或丁酮；季铵盐用量为每 1 mol 酚羟基用季铵盐 0.08~3g，环氧氯丙烷用量为每 1mol 酚羟基用环氧氯丙烷 3~14mol，氢氧化钠用量为每 1mol 酚羟基用氢

氧化钠 1.1~1.5mol, 甲苯质量为线型双酚 F 酚醛树脂质量的 1.5~3 倍; 其结构为:



一种制备权利要求 1 所述线型双酚 F 酚醛环氧树脂的方法, 其特征在于: 采用常压加碱工艺, 步骤为:

- a) 溶解: 将线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按权利要求 1 所述的比例加入到装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中, 并搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解, 然后按权利要求 1 所述的比例加入季铵盐并搅拌均匀;
- b) 醚化: 将反应温度控制在 50°C ~ 110°C 之间的任一温度, 反应 2~6 小时;
- c) 闭环: 将温度控制在比醚化温度低 5°C ~ 20°C 的条件下, 用恒压滴液漏斗匀速滴加氢氧化钠水溶液, 浓度为 50%, 用量为氢氧化钠总质量的 70%~80%, 滴加时间为 2~4 小时, 滴加完成后再保温 1 小时;
- d) 脱环氧氯丙烷: 用 300 目的滤布将反应生成的盐过滤掉, 在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.06\text{MPa}\sim -0.09\text{MPa}$ 下减压脱环氧氯丙烷, 得到粗制线型双酚 F 环氧树脂;
- e) 纯化与精制: 向三口烧瓶中加入甲苯或丁酮, 加入量为甲苯或丁酮总质量的 30%, 搅拌使粗制线型双酚 F 环氧树脂溶解, 并加入氢氧化钠水溶液, 浓度为 50%, 用量为氢氧化钠总质量的 30%~20%, 将温度控制在 60°C ~ 100°C 之间的

任一温度保温 1~4 小时；

- f) 洗涤：反应停止后先将少量老化树脂除去，再将剩下的 70%甲苯或丁酮加入三口烧瓶中并搅拌均匀，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可；
- g) 脱甲苯或丁酮：在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱甲苯或丁酮，得到浅黄色液体或固体线型双酚 F 酚醛环氧树脂。

一种制备权利要求 1 所述线型双酚 F 酚醛环氧树脂的方法，其特征在于：采用负压加碱工艺，步骤为：

- a) 溶解：将线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按权利要求 1 所述的比例加入到装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中，并搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解，然后按权利要求 1 所述的比例加入季铵盐并搅拌均匀；
- b) 醚化：将反应温度控制在 50℃~110℃之间的任一温度，反应 2~6 小时；
- c) 闭环：将温度控制在比醚化温度低 5℃~20℃的条件下，用恒压滴液漏斗匀速滴加氢氧化钠水溶液，浓度为 50%，同时将三口烧瓶内控制为负压。压力控制以滴加碱液速度与脱出液体速度相同为准，每 0.5 小时补加一次环氧氯丙烷，补加量应与脱出量相等，滴加时间为 2~4 小时，滴加完成后再保温保压 0.5~1 小时；
- d) 脱环氧氯丙烷：用 300 目的滤布将反应生成的盐过滤掉，在 100~120℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱环氧氯丙烷，得到粗制线型双酚 F 环氧树脂；
- e) 纯化与精制：向三口烧瓶中按权利要求 1 所述的比例加入甲苯或丁酮，搅拌将粗制线型双酚 F 环氧树脂溶解，并加入浓度为 10%的氢氧化钠水溶液，氢氧化钠用量为线型双酚 F 酚醛树脂质量的 1%，将温度控制在 60℃~100℃之间的任一温度保温 1~4 小时；

- f) 洗涤：反应停止后先将少量老化树脂除去，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可；
- g) 脱甲苯或丁酮：在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下减压脱甲苯或丁酮，得到浅黄色液体或固体线型双酚 F 酚醛环氧树脂。

有益效果

本发明所提供的线型双酚 F 酚醛环氧树脂，是针对双酚 A 环氧树脂和线型酚醛环氧树脂的不足设计的。由它的结构可以看出：(1) 将双酚 A 环氧树脂中的异丙基结构换成亚甲基结构，链段的旋转将不受限制，链的刚性降低，有利于耐冲击性能的提高；(2) 由于它是多官能度的分子，固化产物的交联密度高，因而提高了树脂的耐热性；(3) 通过控制聚合度 n，可以获得由液体到固体的双酚 F 酚醛环氧树脂的系列产品。

本线型双酚 F 酚醛环氧树脂的制备方法可靠易行。

由本发明方法制备的线型双酚 F 酚醛环氧树脂，根据所用线型双酚 F 酚醛树脂软化点的不同，可得到由液态到固态的线型双酚 F 酚醛环氧树脂，其产率可达线型双酚 F 酚醛树脂质量的 130%~145%，环氧值为：0.48~0.52mol/100g，有机氯为：0.0002~0.006eq/100g，无机氯为 0.00012~0.0009eq/100g。

具体实施方式

现结合附图对本发明作进一步描述：

实施例一：

组份：线型双酚 F 酚醛树脂（软化点 58℃）：200g，环氧氯丙烷：900g，苄基三甲基氯化铵：3g，NaOH 溶液（50%）：164g，甲苯：470g。

制备方法：将原料线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按配比加入 2000ml 三口烧瓶中，开动搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解，再加入苄基三甲基氯化铵并搅拌均匀，然后将温度升至 100℃反应 2 小时，随后将反应温度控制在 80℃，匀速滴加

123gNaOH 溶液 2 小时，滴加完成后再保温 1 小时，接着用滤布将反应生成的盐过滤掉，减压脱环氧氯丙烷，得到粗制线型双酚 F 酚醛环氧树脂，再向三口烧瓶中加入 150g 甲苯，搅拌将粗制线型双酚 F 酚醛环氧树脂溶解，并加入 41g NaOH 溶液搅拌均匀，将温度控制在 100℃保温 1 小时，反应停止后先将少量老化树脂除去，再将 320g 甲苯加入三口烧瓶中并搅拌均匀，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可，最后，在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下进行真空脱甲苯，得到 270g 线型双酚 F 酚醛环氧树脂。

产品性能：

产率=135%（以线型双酚 F 酚醛树脂计），环氧值=0.48mol/100g

有机氯=0.00028 eq/100g

无机氯=0.00017 eq/100g

软化点=25.5℃。

实施例二：

组份：线型双酚 F 酚醛树脂（软化点 106℃）：200g，环氧氯丙烷：1100g，四甲基氯化铵：1.6g，NaOH 溶液（50%）：188g，NaOH 溶液（10%）：20g，丁酮：400g。

制备方法：将原料线型双酚 F 酚醛树脂和环氧氯丙烷按配比加入 2000ml 三口烧瓶中，开动搅拌使线型双酚 F 酚醛树脂完全溶解，再加入四甲基氯化铵并搅拌均匀，然后将温度升至 65℃反应 3 小时，接着，用恒压滴液漏斗匀速滴加 188gNaOH 溶液（浓度为 50%），同时将三口烧瓶内控制为负压（压力控制以滴加碱液速度与脱出液体速度相同为准），每 0.5 小时补加一次环氧氯丙烷（补加量应与脱出量相等），滴加时间为 2.5 小时，滴加完成后再保温保压 0.5 小时，随后用滤布将反应生成的盐过滤掉，减压脱环氧氯丙烷，得到粗制线型双酚 F 酚醛环氧树脂，再向三口烧瓶中加入 400g 丁酮，搅拌将粗制线型双酚 F 酚醛环氧树脂溶解，并加入 20g NaOH 溶液（浓度为 10%），将

温度控制在 80℃保温 2 小时，反应停止后先将少量老化树脂除去，然后用蒸馏水洗涤至 pH 为 7 即可，最后，在 100~150℃、-0.06MPa~-0.09MPa 下进行真空脱丁酮，得到 280g 线型双酚 F 酚醛环氧树脂。

产品性能：

产率=140%（以线型双酚 F 酚醛树脂计）

环氧值=0.51mol/100g

有机氯=0.0005eq/100g

无机氯=0.00036 eq/100g

软化点= 75℃。

<http://www.epoxy-c.com> 13915284081