(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107428708 B
(45)授权公告日 2021.11.09

(21)申请号 201680013513.3
(22)申请日 2016.03.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107428708 A
(43)申请公布日 2017.12.01
(30)优先权数据
62/127,866 2015.03.04 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/020800 2016.03.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/141257 EN 2016.09.09

(73)专利权人 亨斯迈先进材料美国有限责任公司
地址 美国得克萨斯
(72)发明人 王东 B·雷基恰 D·S·金凯德 R·C·史密斯
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 孙爱

(51)Int.Cl.
C07D 265/14(2006.01)
C07D 265/16(2006.01)
C08G 73/06(2006.01)

审查员 王楠

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

苯并噁嗪低温可固化组合物

(57)摘要

本发明提供了一种含有苯并噁嗪、酚类化合物和含氮杂环化合物的无有机含硫酸的组合物。所述无有机含硫酸的组合物一经在低至130-140℃的温度下固化，使无空隙的固化制品具有良好均衡的耐热、化学和机械性能。所述无有机含硫酸的组合物可用于各种应用中，例如用于电子和电气组件的涂料、结构或非结构复合物以及封装体系。

CN 107428708 B

1.一种无有机含硫酸的组合物,其包含:

(a)苯并噁嗪;

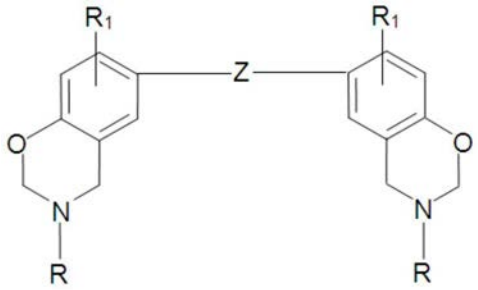
(b)酚类化合物;

(c)含氮杂环化合物;和

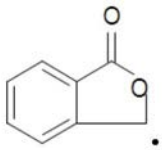
(d)溶剂;

其中所述苯并噁嗪是:

具有下式的化合物



(1a)

其中Z选自直接键、CH_2、$C(CH_3)_2$、C=O、O、S、S=O、O=S=O和每个R独立地为氢、C_1-C_{20}烷基、烯丙基、或C_6-C_{14}芳基;每个R_1独立地为氢、C_1-C_{20}烷基、C_2-C_{20}烯基或C_6-C_{20}芳基;

其中所述酚类化合物是包含酚醛清漆树脂的多官能团酚类化合物;

其中所述含氮杂环化合物是咪唑、咪唑烷、咪唑啉、噁唑、吡咯、噻唑、吡啶、吡嗪、吗啉、哒嗪、嘧啶、吡咯烷、吡唑、酞嗪、喹啉、嘌呤、吲唑、吲哚、吡咯啉、二氢吲哚、哌啶、哌嗪或它们的组合;

其中所述溶剂包括甲基乙基酮、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、戊醇、丁醇、二氧杂环戊烷、异丙醇、甲氧基丙醇、甲氧基丙醇乙酸酯、二醇、乙酸二乙酯、甲苯或二甲苯。

2.一种无有机含硫酸的组合物,其包含:

(a)10重量%至98重量%的苯并噁嗪树脂;

(b)大于3重量%至60重量%的酚类化合物;

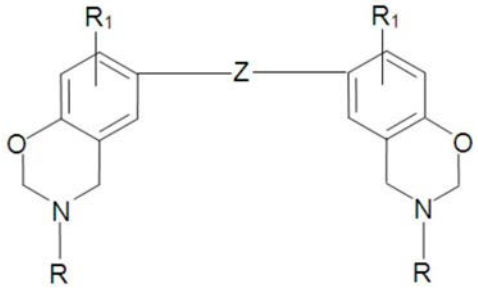
(c)0.01重量%至30重量%的含氮杂环化合物;

(d)20重量%至30重量%的溶剂;

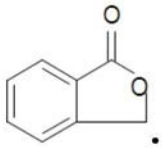
其中重量百分数是基于无有机含硫酸的组合物的总重量,

其中所述苯并噁嗪是:

具有下式的化合物



(1a)

其中Z选自直接键、CH_2、$C(CH_3)_2$、C=O、O、S、S=O、O=S=O和每个R独立地为氢、C_1-C_{20}烷基、烯丙基、或C_6-C_{14}芳基;每个R_1独立地为氢、C_1-C_{20}烷基、C_2-C_{20}烯基或C_6-C_{20}芳基;

其中所述酚类化合物是包含酚醛清漆树脂的多官能团酚类化合物;

其中所述含氮杂环化合物是咪唑、咪唑烷、咪唑啉、噁唑、吡咯、噻唑、吡啶、吡嗪、吗啉、哒嗪、嘧啶、吡咯烷、吡唑、酞嗪、喹啉、噁呤、吲唑、吲哚、吡咯啉、二氢吲哚、哌啶、哌嗪或它们的组合;

其中所述溶剂包括甲基乙基酮、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、戊醇、丁醇、二氧杂环戊烷、异丙醇、甲氧基丙醇、甲氧基丙醇乙酸酯、二醇、乙酸二乙酯、甲苯或二甲苯。

3.一种固化制品,其包含如权利要求1所述的无有机含硫酸的组合物。

4.如权利要求1所述的无有机含硫酸的组合物作为电子或电气元件的粘合剂、密封剂、涂料或封装体系的用途。

5.一种固化制品,其包含注入了如权利要求1所述的无有机含硫酸的组合物的纤维束或纤维层。

6.一种生产复合制品的方法,包括以下步骤:(i)提供增强纤维层或束;(ii)提供如权利要求1所述的无有机含硫酸的组合物;(iii)使所述增强纤维与所述无有机含硫酸的组合物接触以涂覆和/或浸渍增强纤维;和(iv)在至少80℃的温度下固化所述涂覆和/或浸渍的增强纤维。

苯并噁嗪低温可固化组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 不适用

[0003] 关于联邦政府赞助的研究或开发的声明

[0004] 不适用

技术领域

[0005] 本发明涉及一种包含苯并噁嗪、酚类化合物和含氮杂环化合物的无有机含硫酸的组合物。所述无有机含硫酸的组合物显示出低温固化特性，并且可用于各种应用中，例如用于粘合剂、密封剂、涂料、结构或非结构复合材料或用于电子和电气组件的封装系统中。

背景技术

[0006] 衍生自苯并噁嗪的开环聚合的聚合物与酚醛树脂、环氧树脂及其它热固性或热塑性树脂在各种应用中竞争，例如在预浸料、层压板、印刷线路板(PWB)、模制原料、密封剂、烧结粉、铸造制品、结构复合材料和电气组件中。已经表明，在溶剂存在或不存在的情况下，通过苯酚与胺和醛反应合成的苯并噁嗪一经固化，即显示为尺寸稳定且具有良好的电气性能和机械阻力、低收缩性、低吸水性，并具有中等玻璃化转变温度至高的玻璃化转变温度。使用苯并噁嗪树脂的一个缺点是它们通常需要较高的固化温度以构建足够的物理性能。

[0007] 已知苯并噁嗪已与各种环氧树脂组合来生产可固化组合物(参见例如美国专利第4,607,091号(Schreiber)、第5,021,484号(Schreiber)、第5,200,452号(Schreiber)和第5,443,911号(Schreiber))。由于环氧树脂降低了苯并噁嗪的熔融粘度，因此这些共混物可用于电气应用中，因为这些共混物能够处理较高的填充剂负载量，同时仍保持可加工粘度。然而使用这些共混物的一个缺点是由于加入环氧树脂，通常需要更高的固化温度。此外，虽然这些共混物在固化后表现出高的玻璃化转变温度，但通常在一定程度上牺牲了韧性和刚性。

[0008] 最近，已经尝试使用苯并噁嗪和二酐的共混物(参见C.Jubsilpa等人，“Property Enhancement of Polybenzoxazine Modified with Dianhydride”，Polymer Degradation and Stability，96，1047-1053(2011))。由于所使用的具体二酸酐3,3’,4,4’-二苯甲酮四羧酸二酐的高的熔点和差的加工性能，这些共混物是溶剂型的。由于溶剂逸出引起空隙的产生、汽化的溶剂对环境的影响以及脱气分子在固化物表面上的再沉积，因此这些共混物不是很令人满意。

[0009] 在美国专利第6,207,786中公开了苯并噁嗪、环氧树脂和酚醛树脂的三元共混物。然而，已经发现，在共混物中添加酚醛树脂常常降低固化过程中的交联密度，导致固化制品具有低于所需的玻璃化转变温度。

[0010] 最后，在美国专利公开号第20130266737号中，公开了一种用于固化苯并噁嗪的包含聚合催化剂的组合物，其包括含氮杂环和含有机硫的酸的组合。然而，已知在可固化材料的聚合中使用强酸可能对固化材料的物理性能产生不利的影响。

[0011] 由于目前的技术，本发明的目的是提供一种改进的基于苯并噁嗪的组合物，一经低温固化，其能够在高温下长时间地表现出耐热、机械和物理性能，从而使其在诸如航空航天、电子和汽车行业的各种行业的高温应用中是有用的。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供了一种包含苯并噁嗪、酚类化合物和含氮杂环化合物的无有机含硫酸的组合物。在一个实施方案中，无有机含硫酸的组合物一经在低于通常用于固化苯并噁嗪体系的温度下固化，例如约135℃时，就能提供具有优异物理性质的产品，所述物理性质例如但不限于，良好的玻璃化转变温度(T_g)构建和极好的燃烧、生烟和毒性(“FST”)性质。

[0014] 根据本发明的无有机含硫酸的组合物，其可用于各种应用中，例如涂料、粘合剂、密封剂及结构或非结构的复合材料，且因此可用于各种行业中，例如航空航天、汽车或电子行业。

[0015] 发明详述

[0016] 如果术语“包含”及其衍生词在本文中出现，则其不意欲排除任何其他的组分、步骤或程序的存在，无论该组分、步骤或程序是否在本文中公开。为了避免任何疑问，除非另有说明，否则所要求保护的所有组合物，通过使用术语“包含”，可包括任何另外的添加剂、佐剂或化合物。除非另有说明，术语“或”是指单独或以任何组合列出的成员。

[0017] 本文中使用冠词“a”和“an”指代该冠词语法对象中的一个或多于一个(即至少一个)。举例来说，“一个苯并噁嗪”是指一个苯并噁嗪或多于一个苯并噁嗪。短语“一个实施方案”，“根据一个实施方案”等等通常意味着该短语之后的具体特点、结构或特征包括在本发明的至少一个实施方案中，并且可以包括在本公开的多于一个实施方案中。更重要的是，此类短语未必指代同一个实施方案。如果说明书指出一种组分或一个特征“可(may、can、could、might)”被包括或具有一种特征，则该具体组分不是必须包括的或该特征不是必须具有的。

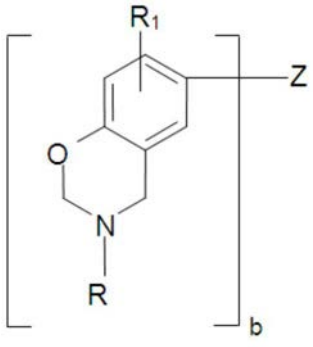
[0018] 如本文所用，“烃基”是指任何脂肪族、脂环族、芳族、芳基取代的脂肪族或脂环族，或脂肪族或脂环族取代的芳族基团。脂肪族基团可以是饱和的或不饱和的。

[0019] 如本文所用，“烃氧基”是指在其与其所连接的碳原子之间具有氧键的烃基。

[0020] 同样，如本文所用，“无有机含硫酸”意指没有含有机硫的酸和/或没有含有机硫的酸的衍生物，例如但不限于，有机磺酸及其衍生物、有机硫酸及其衍生物，以及它们的混合物存在于组合物中，除了痕量可作为杂质存在任何组成成分中。在大多数实施方案中，基于无有机含硫酸的组合物中的苯并噁嗪的总摩尔数，任何所述杂质小于1摩尔%，在其它实施方案中小于0.5摩尔%，甚至在其它实施方案中小于0.001摩尔%。

[0021] 根据一个实施方案，无有机含硫酸的组合物包含苯并噁嗪。所述影响组合物机械强度、低吸水性和热固化性的苯并噁嗪可以是任何可固化的单体、低聚物或含有至少一个苯并噁嗪部分的聚合物。

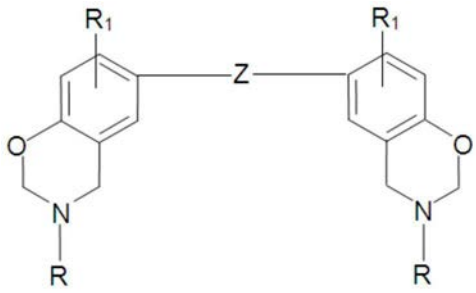
[0022] 因此，在一个实施方案中，苯并噁嗪可以由下述通式表示

[0023] 

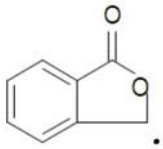
(1)

[0024] 其中b为1～4的整数;每个R独立地为氢、取代或未取代的C_1-C_{20}烷基、取代或未取代的C_2-C_{20}烯基、取代或未取代的C_6-C_{20}芳基、取代或未取代的C_2-C_{20}杂芳基,取代或未取代的C_4-C_{20}碳环基、取代或未取代的C_2-C_{20}杂环基、或C_3-C_8环烷基;每个R_1独立地是氢、C_1-C_{20}烷基、C_2-C_{20}烯基或C_6-C_{20}芳基;Z是直接键(当b=2时)、取代或未取代的C_1-C_{20}烷基、取代或未取代的C_6-C_{20}芳基、取代或未取代的C_2-C_{20}杂芳基、O、S、S=O、O=S=O或C=O。取代基包括但不限于羟基、C_1-C_{20}烷基、C_2-C_{10}烷氧基、巯基、C_3-C_8环烷基、C_6-C_{14}杂环基、C_6-C_{14}芳基、C_6-C_{14}杂芳基、卤素、氰基、硝基、硝酮、氨基、酰氨基、酰基、氧酰基、羧基、氨基甲酸酯、磺酰基、磺酰胺和磺酰基。

[0025] 在式(1)中的具体实施方案中,苯并噁嗪可以由下式表示:

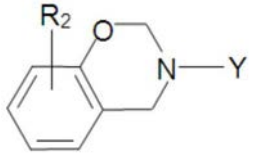
[0026] 

(1a)

[0027] 其中Z选自直接键、CH_2、$C(CH_3)_2$、C=O、O、S、S=O、O=S=O和

每个R独立地为氢、C_1-C_{20}烷基、烯丙基、或C_6-C_{14}芳基;R_1如上所定义。

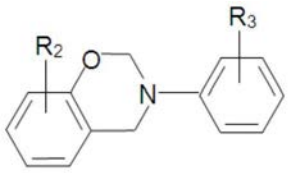
[0028] 在另一个实施方案中,苯并噁嗪可以包括下述通式

[0029] 

(2)

[0030] 其中Y是C_1-C_{20}烷基、C_2-C_{20}烯基或取代或未取代的苯基;R_2为氢、卤素、C_1-C_{20}烷基或C_2-C_{20}烯基。苯基的合适取代基如上所述。

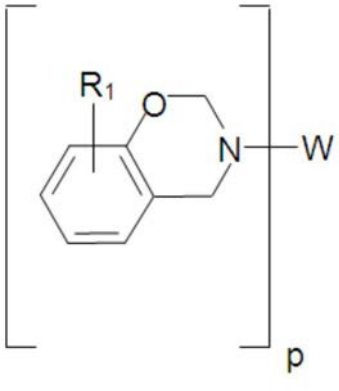
[0031] 在式(2)中的具体实施方案中,苯并噁嗪可以由下式表示

[0032] 

(2a)

[0033] 其中R_2是C_1-C_{20}烷基或C_2-C_{20}烯基，其各自任选被一个或多个O、N、S、C＝O、COO和NHC＝O取代或间隔，以及C_6-C_{20}芳基；且R_3为氢、C_1-C_{20}烷基或C_2-C_{20}烯基，其各自任选被一个或多个O、N、S、C＝O、COOH和NHC＝O取代或间隔，或C_6-C_{20}芳基。

[0034] 作为可选的，苯并噁嗪可以包括以下通式

[0035] 

(3)

[0036] 其中p为2，W选自联苯、二苯基甲烷、二苯基异丙烷、二苯硫醚、二苯亚砜、二苯砜和二苯酮，R_1如上所定义。

[0037] 在本发明内容中，可以使用多官能团的苯并噁嗪和单官能团的苯并噁嗪的组合，或一种或多种多官能团的苯并噁嗪和一种或多种单官能团的苯并噁嗪的组合。

[0038] 苯并噁嗪可以从几个来源商购，包括Huntsman Advanced Materials Americas LLC、Georgia Pacific Resins Inc.和Shikoku Chemicals Corporation。

[0039] 苯并噁嗪也可以通过在除去水的条件下使酚(例如双酚A、双酚F或酚酞)与醛(例如甲醛)和伯胺反应而获得。反应物苯酚与醛的摩尔比可以为约1:3至1:10，或者约1:4至1:7。在另一个实施方案中，反应物苯酚与醛的摩尔比可以为约1:4.5至1:5。反应物苯酚与伯胺的摩尔比可以为约1:1至1:3，或者约1:1.4至1:2.5。在另一个实施方案中，反应物苯酚与伯胺的摩尔比可以为约1:2.1至1:2.2。

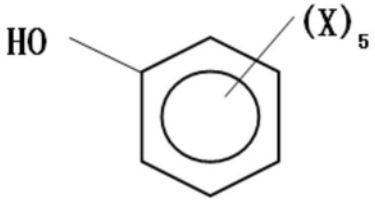
[0040] 伯胺的实例包括：芳族单胺或二胺、脂族胺、脂环族胺和杂环单胺；例如苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、联苯胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、环己胺、丁胺、甲胺、己胺、烯丙胺、糠基亚胺、乙二胺和丙二胺。胺可以在其各自的含碳部分被C_1-C_8烷基或烯丙基取代。在一个实施方案中，伯胺是具有通式R_aNH_2的化合物，其中R_a是烯丙基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的C_1-C_8烷基或未取代或取代的C_3-C_8环烷基。R_a基团上合适的取代基包括但不限于氨基、C_1-C_4烷基和烯丙基。在一些实施方案中，一至四个取代基可以存在于R_a基团上。在一个具体实施方案中，R_a是苯基。

[0041] 根据一个实施方案，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，苯并噁嗪可以以约10重量％至约98重量％的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，苯并噁嗪可以以约25重量％至约95重量％之间的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，苯

并噁嗪可以以约30重量％至约90重量％的量包含在无有机含硫酸的组合物中。

[0042] 根据一个实施方案，所述无有机含硫酸的组合物还含有酚类化合物。酚类化合物可以是单官能团酚类化合物、双官能团酚类化合物、多官能团酚类化合物或其混合物。

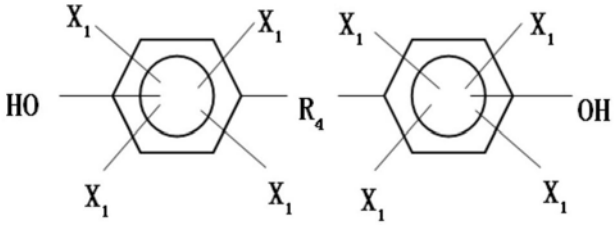
[0043] 在一个实施方案中，酚类化合物是具有式(4)的单官能团化合物，

[0044] 

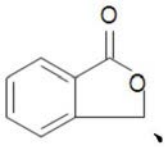
(4)

[0045] 其中每个X独立地为氢、卤素、具有1至20个碳原子的烃基或具有1至20个碳原子的烃氧基。单官能团酚类化合物的实例包括但不限于苯酚、甲酚、叔丁基苯酚、氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2-溴-4-甲基苯酚和三甲基苯酚。

[0046] 根据另一个实施方案，酚类化合物是双官能团酚类化合物。双官能团酚类化合物可以是双核二酚(“双酚”)或单核二酚(“二酚”)。在一个实施方案中，双官能团酚类化合物是具有式(5)的化合物，

[0047] 

(5)

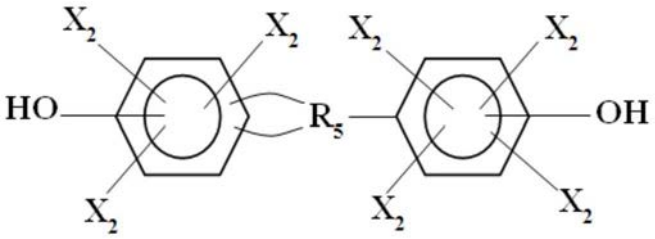
[0048] 其中每个X_1独立地是氢、C_1-C_{20}烷基、烷氧基、烯氧基或卤素；R_4是直接键、C_1-C_{20}烷基、、-O-、-S-、-S-S-、-S(=O)-、-(O=)S(=O)-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-OC(=O)-O-、-(O=)C-C(=O)-、-NHC(=O)-或-NHC(=O)-O-。

[0049] 式(5)化合物的实例包括但不限于双酚A、双酚F、双酚E、双酚Z、双酚AP、双酚S、四甲基双酚A、四甲基双酚F、四叔丁基双酚A、4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、四甲基双酚S、四溴双酚A、四溴双酚F、联苯酚、四甲基联苯酚、四叔丁基联苯酚、双酚C、4,4’-亚乙基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、二羟基二苯基醚、二羟基二苯基硫醚、二羟基二苯甲酮、四溴双酚S、2,2’-异亚丁基双(4,6-二甲基苯酚)、双酚AF、双羟基苯基芴、1,3-双(羟基异丙苯基)苯、1,4-双(羟基异丙苯基)苯、二苯基双(4-羟基苯基)甲烷、1,4-双(3,5-二甲基-4-羟基异丙苯基)苯、4,4’-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、四甲基双酚Z、4,4-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[2,6-二甲基]苯酚、4,4’-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[2-叔丁基-5-甲基]苯酚、酚酞和4,4’-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双(2-环己基-5-甲基苯酚)。

[0050] 由式(5)表示的双官能团酚类化合物的其它实例是除上述化合物以外的各种化合物，其中在通式(5)中，R_4是亚甲基、亚乙基、α-甲基亚苄基、亚环己基、亚异丙基、亚丁基、对二甲苯-α,α’-二基或芴-9-亚基、或R_4是当向二环戊二烯或环萜烯化合物(例如柠檬烯、萜

品油烯、蒎烯、萜烯烯或辛二烯)加入酚时形成的二价烃基。

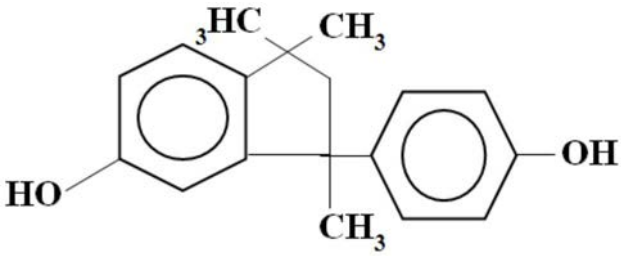
[0051] 在另一个实施方案中,双官能团酚类化合物是具有式(6)的化合物,

[0052] 

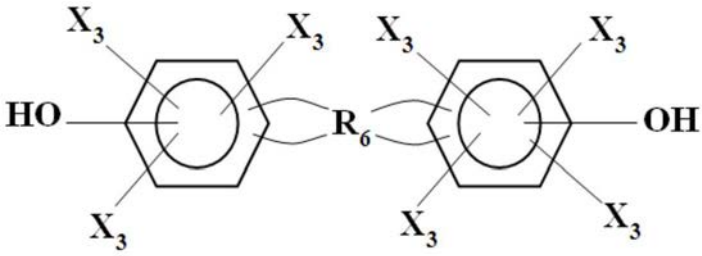
(6)

[0053] 其中每个X_2独立地表示氢、C_1-C_{20}烷基、烷氧基、烯氧基或卤素;R_5表示碳原子数为1～20的3价烃基或含有中间醚键且碳原子数为2～20的3价烃基。

[0054] 式(6)化合物的实例包括

[0055] 

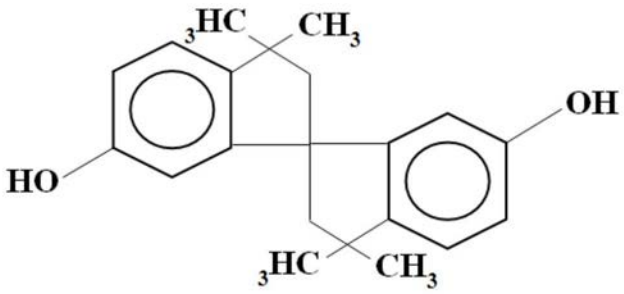
[0056] 在另一个实施方案中,双官能团酚类化合物是具有式(7)的化合物,

[0057] 

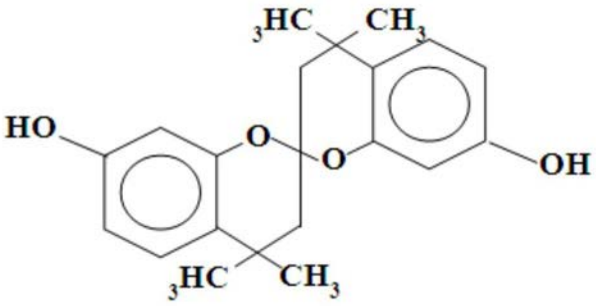
(7)

[0058] 其中每个X_3独立地是氢、C_1-C_{20}烷基、烷氧基、烯氧基或卤素,R_6表示具有1至20个碳原子的四价烃基或含有中间醚键且具有2至20个总碳原子的四价烃基。

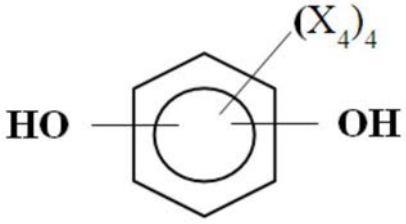
[0059] 具有式(7)的化合物的实例包括



[0060] 和



[0061] 在另一个实施方案中，双官能团酚类化合物是具有式(8)的化合物，

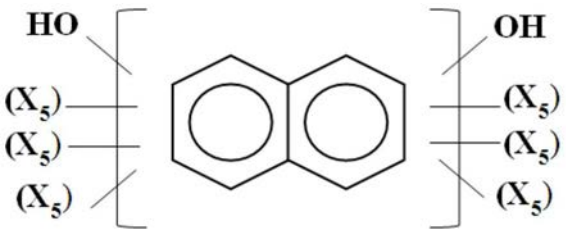
[0062] 

(8)

[0063] 其中每个X_4独立地是氢、C_1-C_{20}烷基、烷氧基、烯氧基或卤素。

[0064] 式(8)化合物的实例包括但不限于氢醌、间苯二酚、儿茶酚、甲基氢醌、2,5-二甲基氢醌、2,6-二甲基氢醌、三甲基氢醌、四甲基氢醌、叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2-乙基-5-甲基氢醌、异丙基氢醌、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、4-溴间苯二酚、5-甲氧基间苯二酚、2,4,6-三甲基间苯二酚、4-异丙基间苯二酚、2,5-二丙基氢醌、2-丙基-3,5,6-三甲基氢醌、异丙苯基氢醌和2,5-二叔己基氢醌。

[0065] 在另一个实施方案中，双官能团酚类化合物是式(9)的化合物，

[0066] 

(9)

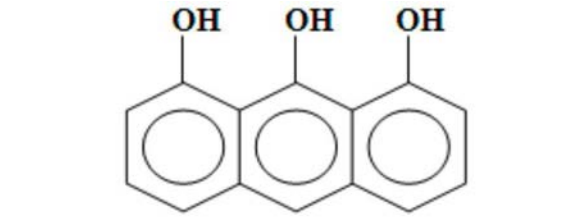
[0067] 其中每个X_5独立地是氢、C_1-C_{20}烷基、烷氧基、烯氧基或卤素。

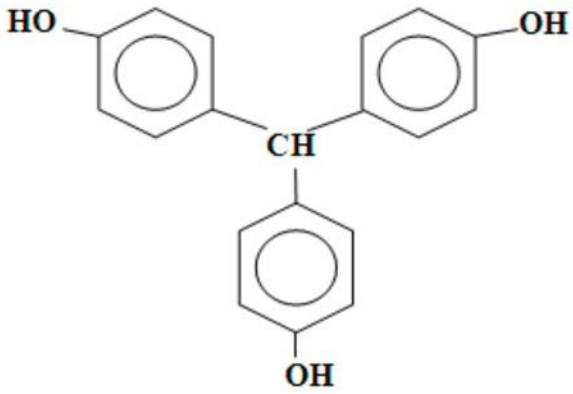
[0068] 式(9)的化合物的实例包括但不限于1,2-二羟基萘、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟

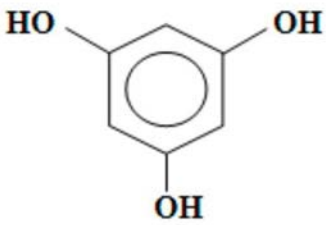
基萘、1,5-二羟基-7-甲基萘、1,6-二羟基-2-甲基萘、1,6-二羟基-8-甲基萘、1,6-二羟基-4,8-二甲基萘、2-溴-1,6-二羟基萘和8-溴-1,6-二羟基萘。

[0069] 在另一个实施方案中，酚类化合物是具有至少3个羟基的多官能团酚类化合物。这些化合物的实例包括连苯三酚(也称为1,2,3-三羟基苯)或1,2,4-三羟基苯(也称为羟基氢醌)，1,8,9-三羟基蒽(也称为二噻醇或1,8,9-蒽基三醇)或1,2,10-三羟基蒽(也称为蒽醌)，2,4,5-三羟基嘧啶，三(羟基苯基)甲烷和四苯乙烷。其他实例包括由酚类、甲酚、二甲苯酚或烷基酚和甲醛制得的酚醛树脂，例如在Lee&Neville第11-14页中描述的苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂(例如苯酚-甲醛甲阶酚醛树脂、甲酚-甲醛甲阶酚醛树脂、苯酚甲醛树脂、双酚F-甲醛甲阶酚醛树脂和双酚A-甲醛树脂)，以及3,4,5-三羟基苯甲酸(也称为五倍子酸)或其衍生物、2,4,5-三羟基嘧啶、二环戊二烯苯酚酚醛、苯乙烯和羟基苯乙烯的共聚物。这些化合物中的一些具有如下结构式

[0070]

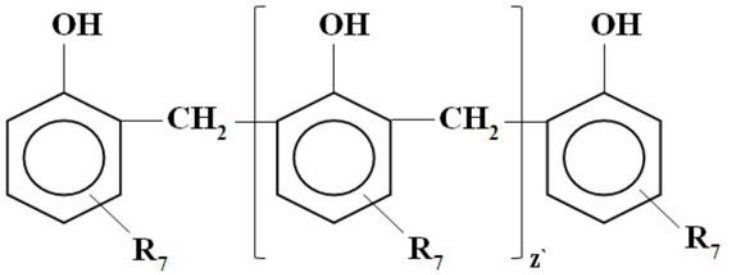






和

[0071]



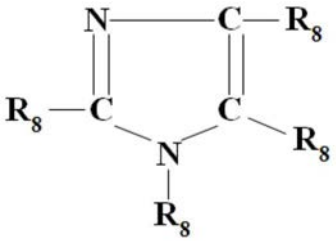
[0072] 其中R_7是氢或C_1-C_3烷基，z'是1至10的整数。

[0073] 用于本文的酚类化合物可从几个来源商购，包括但不限于：Momentive Specialty Chemicals、Georgia-Pacific和Durez Corporation。

[0074] 根据一个实施方案，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，酚类化合物可以以约2重量％至约70重量％的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，酚类化合物可以以约3重量％至约60重量％的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中，基于无有机含硫酸的组合物的总重量，酚类化合物可以以约5重量％至约40重量％的量包含在无有机含硫酸的组合物中。

[0075] 根据一个实施方案，无有机含硫酸的组合物中还包含含氮杂环化合物。含氮杂环化合物可以是咪唑、咪唑烷、咪唑啉、噁唑、吡咯、噻唑、吡啶、吡嗪、吗啉、哒嗪、嘧啶、吡咯烷、吡唑、酞嗪、喹啉、噁呤、吲唑、吲哚、中氮茚、吡咯啉、二氢吲哚、哌啶、哌嗪或其组合。

[0076] 在一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(10)的咪唑，

[0077] 

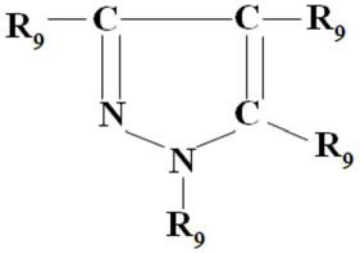
(10)

[0078] 其中每个R_8独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基、具有1至18个碳原子的烃氧基，或R_8中的两个可与来自它们所连接的咪唑环的碳原子和氮原子结合形成5或6元环，或R_8中的两个可与来自它们所连接的咪唑环的两个碳原子结合形成5或6元环。

[0079] 式(10)的咪唑的实例包括例如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-丁基咪唑、2-戊基咪唑、2-己基咪唑、2-环己基咪唑、2-苯基咪唑、2-壬基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基咪唑、1-乙基-2-甲基苯并咪唑、2-甲基-5,6-苯并咪唑、1-乙烯基咪唑、1-烯丙基-2-甲基咪唑、2-氰基咪唑、2-氯咪唑、2-溴咪唑、1-(2-羟丙基)-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑和2-羟基苯并咪唑。

[0080] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物选自2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑和2-苯基咪唑。

[0081] 根据另一个实施方案，含氮杂环化合物是式(11)的吡唑，

[0082] 

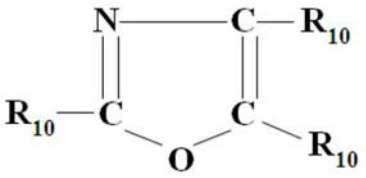
(11)

[0083] 其中每个R_9独立地是氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基、具有1至18个碳原子的烃氧基，或R_9中的两个可与它们连接的吡唑环的碳原子和氮原子结合形成5或6元环，或者R_9中的两个可与其连接的吡唑环的两个碳原子结合形成5或6元环。

[0084] 式(11)的吡唑的实例包括但不限于吡唑、1-甲基吡唑、3-甲基吡唑、4-丁基吡唑、

1-甲基-3-丙基吡唑、3-乙基-5-甲基吡唑、1-(3-羟基丙基)吡唑、5-苯基吡唑、5-苄基吡唑、1-苯基-3-甲基吡唑、1-氰基吡唑、3-氯吡唑和4-溴-1-甲基吡唑。

[0085] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(12)的噁唑，

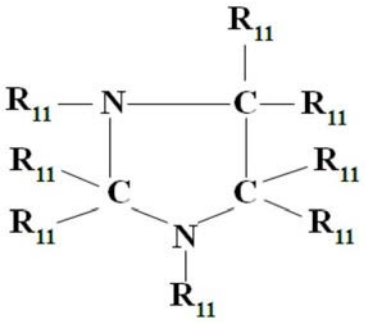
[0086] 

(12)

[0087] 其中每个R_{10}独立地为氢、卤素、氰基或具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0088] 式(12)的噁唑的实例包括噁唑、4-甲基噁唑、2-甲基噁唑、4-丁基噁唑、2-甲基-5-丙基噁唑、2-乙基-4-甲基噁唑、2-(3-羟丙基)噁唑、4-苯基噁唑、5-苄基噁唑、2-苯基-5-甲基噁唑、2-氰基噁唑、4-氯噁唑和4-溴-2-甲基噁唑。

[0089] 根据另一个实施方案，含氮杂环化合物是具有式(13)的咪唑烷，

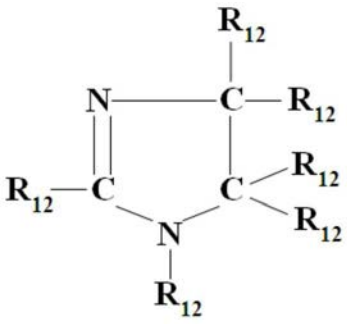
[0090] 

(13)

[0091] 其中每个R_{11}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0092] 式(13)的咪唑烷的实例包括但不限于咪唑烷、1-甲基咪唑烷、2-甲基咪唑烷、4-丁基咪唑烷、1-甲基-3-丙基咪唑烷、1-乙基-4-甲基咪唑烷、1-(3-羟丙基)咪唑烷、2-苯基咪唑烷、1-苄基咪唑烷、2-苯基-1-甲基咪唑烷、4-氰基咪唑烷、4-氯咪唑烷和4-溴-1-甲基咪唑烷。

[0093] 在另一个实施方案中，含氮化合物是具有式(14)的咪唑啉，

[0094] 

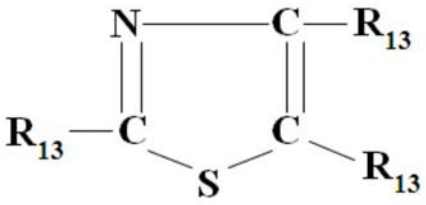
(14)

[0095] 其中每个R_{12}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个

碳原子的烃氧基。

[0096] 式(14)咪唑啉的实例包括但不限于咪唑啉、1-甲基咪唑烷、2-甲基咪唑烷、4-丁基咪唑烷、1-甲基-2-丙基咪唑烷、1-乙基-4-甲基咪唑烷、1-(3-羟丙基)咪唑烷、2-苯基咪唑烷、1-苄基咪唑烷、2-苯基-1-甲基咪唑烷、4-氰基咪唑烷、5-氯咪唑烷和5-溴-1-甲基咪唑烷。

[0097] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(15)的噻唑

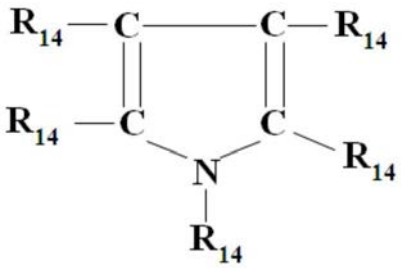
[0098] 

(15)

[0099] 其中每个R_{13}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0100] 式(15)噻唑的实例包括但不限于噻唑、2-甲基噻唑、5-甲基噻唑、4-丁基噻唑、2-甲基-4-丙基噻唑、4-乙基-5-甲基噻唑、2-(3-羟丙基)噻唑、2-苯基噻唑、2-苄基噻唑、4-苯基-5-甲基噻唑、2-氰基噻唑、5-氯噻唑和5-溴-2-甲基噻唑。

[0101] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(16)的吡咯

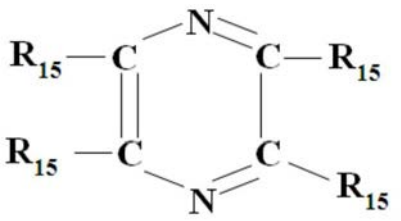
[0102] 

(16)

[0103] 其中每个R_{14}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0104] 式(16)噻唑的实例包括但不限于吡咯、1-甲基吡咯、2-甲基吡咯、3-丁基吡咯、1-甲基-2-丙基吡咯、2-乙基-3-甲基吡咯、1-(3-羟基丙基)吡咯、2-苯基吡咯、1-苄基吡咯、2-苯基-1-甲基吡咯、3-氰基吡咯、3-氯吡咯和2-溴-1-甲基吡咯。

[0105] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(17)的吡嗪，

[0106] 

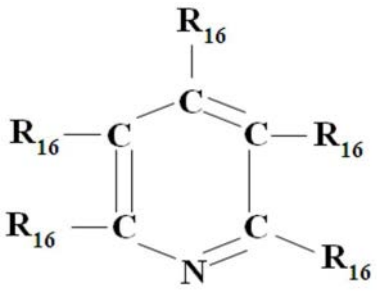
(17)

[0107] 其中每个R_{15}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0108] 式(17)的吡嗪的实例包括但不限于吡嗪、2-甲基吡嗪、3-甲基吡嗪、2-丁基吡嗪、

2-甲基-5-丙基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-(3-羟基丙基)吡嗪、2-苯基吡嗪、2-苄基吡嗪、2-苯基-3-甲基吡嗪、2-氰基吡嗪、2-氯吡嗪和2-溴-5-甲基吡嗪。

[0109] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(18)的吡啶，

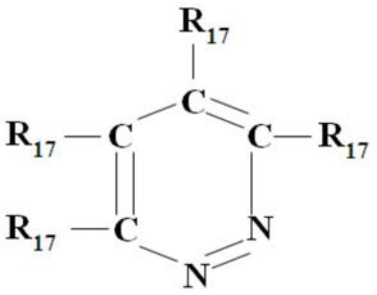
[0110] 

(18)

[0111] 其中每个R_{16}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0112] 式(18)的吡啶的实例包括但不限于吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-丁基吡啶、2-甲基-3-丙基吡啶、3-乙基-4-甲基吡啶、4-(3-羟丙基)吡啶、2-苯基吡啶、3-苄基吡啶、4-苯基-2-甲基吡啶、3-氰基吡啶、2-氯吡啶和3-溴-5-甲基吡啶。

[0113] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(19)的哒嗪

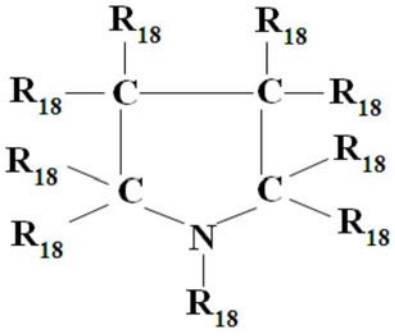
[0114] 

(19)

[0115] 其中每个R_{17}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0116] 式(19)的哒嗪的实例包括但不限于哒嗪、3-甲基哒嗪、4-甲基哒嗪、3-丁基哒嗪、3-甲基-4-丙基哒嗪、3-乙基-6-甲基哒嗪、4-(3-羟丙基)哒嗪、3-苯基哒嗪、4-苄基哒嗪、4-苯基-5-甲基哒嗪、4-氰基哒嗪、4-氯哒嗪和3-溴-5-甲基哒嗪。

[0117] 根据另一个实施方案，含氮杂环化合物是具有式(20)的吡咯烷

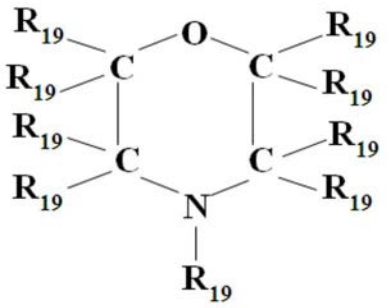
[0118] 

(20)

[0119] 其中每个R_{18}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0120] 式(20)的吡咯烷的实例包括但不限于吡咯烷、1-甲基-吡咯烷、4-苯基吡咯烷、2-甲基吡咯烷、3-甲基吡咯烷、1-丁基吡咯烷、1-甲基-2-丙基吡咯烷、3-乙基-4-甲基-吡咯烷、2-(3-羟丙基)吡咯烷、1-苯基-2-甲基吡咯烷、2-氰基吡咯烷、2-氯吡咯烷和2-溴-1-甲基吡咯烷。

[0121] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(21)的吗啉

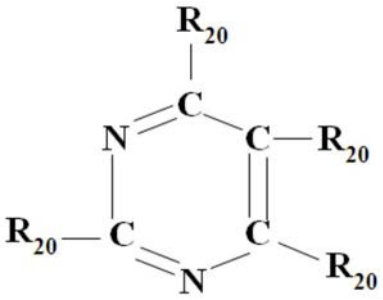
[0122] 

(21)

[0123] 其中每个R_{19}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0124] 式(21)吗啉的实例包括但不限于吗啉、4-甲基吗啉、3-甲基吗啉、4-丁基吗啉、4-甲基-3-丙基吗啉、2-乙基-3-甲基吗啉、4-(3-羟基丙基)吗啉、2-苯基吗啉、4-苄基吗啉、3-苯基-1-甲基吗啉、3-氰基吗啉、3-氯吗啉和3-溴-4-甲基吗啉。

[0125] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(22)的嘧啶

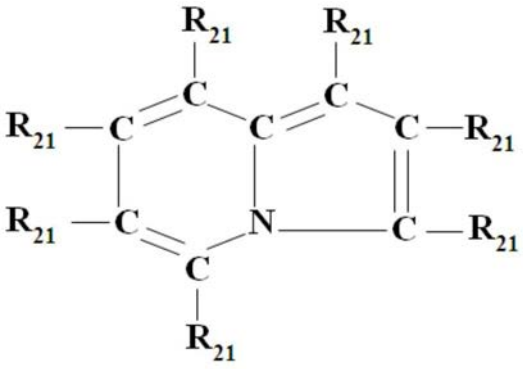
[0126] 

(22)

[0127] 其中每个R_{20}独立地是氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0128] 式(22)的嘧啶的实例包括但不限于嘧啶、2-甲基嘧啶、4-甲基嘧啶、2-丁基嘧啶、2-甲基-4-丙基嘧啶、4-乙基-5-甲基嘧啶、2-(3-羟基丙基)嘧啶、2-苯基嘧啶、2-苄基嘧啶、4-苯基-2-甲基嘧啶、4-氰基嘧啶、2-氯嘧啶和4-溴-2-甲基嘧啶。

[0129] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(23)的中氮茚,

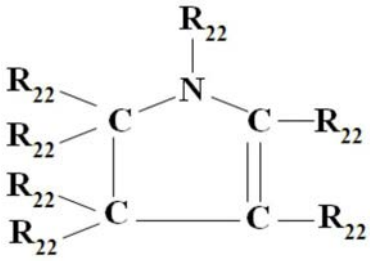
[0130] 

(23)

[0131] 其中每个R_{21}独立地是氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0132] 式(23)的中氮茚的实例包括但不限于中氮茚、1-甲基吲哚啉、2-甲基吲哚啉、3-丁基吲嗪、5-甲基-1-丙基吲哚啉、2-乙基-1-甲基吲哚啉、6-(3-羟基丙基)中氮茚、3-苯基吲哚啉、7-苯并吲哚嗪、2-苯基-3-甲基吲哚啉、5-氰基吲哚啉、7-氯吲哚啉、3-溴-5-甲基吲哚啉。

[0133] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(24)的吡咯啉,

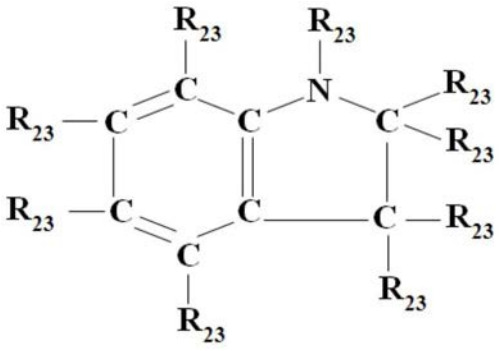
[0134] 

(24)

[0135] 其中每个R_{22}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0136] 式(24)的吡咯啉的实例包括但不限于吡咯啉、2-甲基吡咯、4-甲基吡咯啉,5-丁基吡咯啉、5-甲基-1-丙基吡咯啉、1-乙基-3-甲基吡咯啉、1-(3-羟基-丙基)吡咯啉、5-苯基吡咯啉、1-苄基吡咯啉、1-苯基-4-甲基吡咯啉、3-氰基吡咯啉、5-氯吡咯啉和2-溴-1-甲基吡咯啉。

[0137] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(25)的二氢吲哚

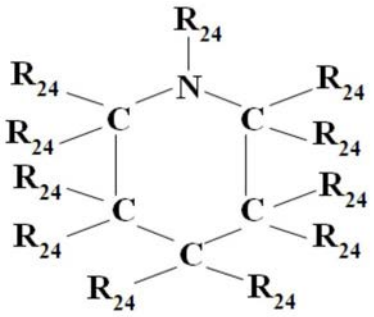
[0138] 

(25)

[0139] 其中每个R_{23}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0140] 式(25)的二氢吲哚的实例包括但不限于二氢吲哚、1-甲基二氢吲哚、2-甲基二氢吲哚、3-丁基二氢吲哚、1-甲基-2-丙基二氢吲哚、2-乙基-2-甲基二氢吲哚、1-(3-羟基-丙基)二氢吲哚、1-苯基二氢吲哚、1-苄基二氢吲哚、1-苯基-2-甲基二氢吲哚、1-苄基二氢吲哚、1-苯基-2-甲基二氢吲哚,5-氰基二氢吲哚、7-氯二氢吲哚和5-溴-1-甲基二氢吲哚。

[0141] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(26)的哌啶

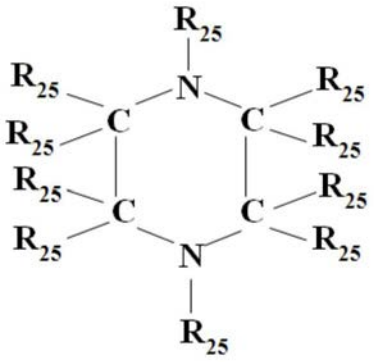
[0142] 

(26)

[0143] 其中每个R_{24}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0144] 式(26)哌啶的实例包括但不限于哌啶、1-甲基哌啶、2-甲基哌啶、3-丁基哌啶、1-甲基-2-丙基哌啶、2-乙基-4-甲基哌啶、1-(3-羟基丙基)哌啶、1-苯基哌啶、1-苄基哌啶、1-苯基-2-甲基哌啶、4-氰基哌啶、3-氯哌啶和4-溴-1-甲基哌啶。

[0145] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(27)的哌嗪

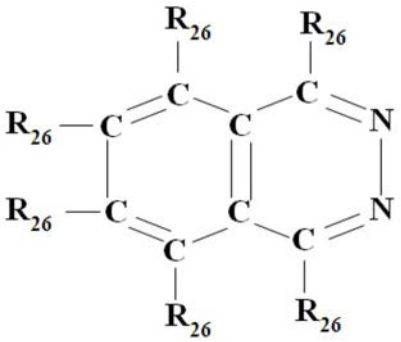
[0146] 

(27)

[0147] 其中每个R_{25}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0148] 式(27)的哌嗪的实例包括但不限于哌嗪、1-甲基哌嗪、2-甲基哌嗪、3-丁基哌嗪、1-甲基-4-丙基哌嗪、1-乙基-3-甲基哌嗪、1-(3-羟丙基)哌嗪、2-苯基哌嗪、1-苄基哌嗪、1-甲基-3-苯基哌嗪、2-氰基哌嗪、2-氯哌嗪和1,4-二甲基-2-溴哌嗪。

[0149] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(28)的酞嗪，

[0150] 

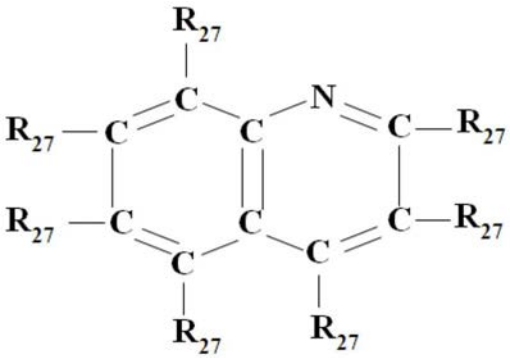
(28)

[0151] 其中每个R_{26}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0152] 式(28)的酞嗪的实例包括但不限于酞嗪、1-甲基酞嗪、6-甲基酞嗪、1-丁基酞嗪、1-甲基-4-丙基酞嗪、1-乙基-6-甲基酞嗪、1-(3-羟基丙基)酞嗪、5-苯基酞嗪、1-苄基酞嗪、

1-苯基-4-甲基酞嗪、1-氰基酞菁、1-氯酞菁和1-溴-4-甲基酞嗪。

[0153] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(29)的喹啉

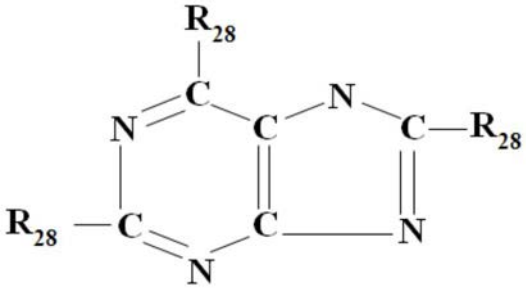
[0154] 

(29)

[0155] 其中每个R_{27}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0156] 式(29)喹啉的实例包括但不限于喹啉、2-甲基喹啉、3-甲基喹啉、4-丁基喹啉、5-甲基-2-丙基喹啉、2-乙基-3-甲基喹啉、3-(3-羟基丙基)喹啉、3-苯基喹啉、4-苄基喹啉、3-苯基-2-甲基喹啉、3-氰基喹啉、4-氯喹啉和2-溴-3-甲基喹啉。

[0157] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(30)的嘌呤

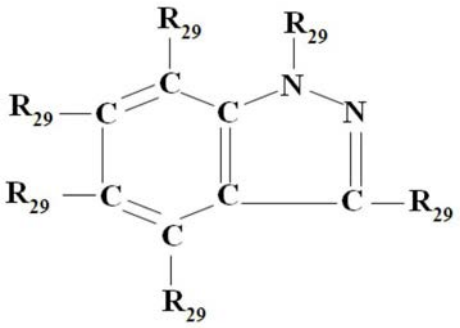
[0158] 

(30)

[0159] 其中每个R_{28}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0160] 式(30)的嘌呤的实例包括但不限于嘌呤、2-甲基嘌呤、8-甲基嘌呤、6-丁基嘌呤、2-甲基-8-丙基嘌呤、6-乙基-8-甲基嘌呤、8-(3-羟基丙基)嘌呤、2-苯基嘌呤、2-苄基嘌呤、6-苯基-2-甲基嘌呤、8-氰基嘌呤、2-氯嘌呤和8-溴-2-甲基嘌呤。

[0161] 在另一个实施方案中，含氮杂环化合物是具有式(31)的吲唑，

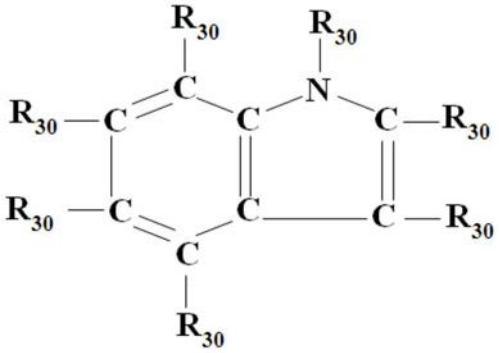
[0162] 

(31)

[0163] 其中每个R_{29}独立地为氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0164] 式(31)的吲唑的实例包括但不限于吲唑、1-甲基吲唑、3-甲基吲唑、1-丁基吲唑、1-甲基-3-丙基吲唑、1-乙基-5-甲基吲唑、3-(3-羟基丙基吲唑)、3-苯基吲唑、6-苄基吲唑、6-苯基-1-甲基吲唑、3-氰基吲唑、5-氯吲唑和3-溴-1-甲基吲唑。

[0165] 在另一个实施方案中,含氮杂环化合物是具有式(32)的吲哚,

[0166] 

(32)

[0167] 其中每个R_{30}独立地是氢、卤素、氰基、具有1至约18个碳原子的烃基或具有1至18个碳原子的烃氧基。

[0168] 式(32)的吲哚的实例包括但不限于吲哚、1-甲基吲哚、2-甲基吲哚、3-丁基吲哚、1-甲基-2-丙基吲哚、2-乙基-3-甲基吲哚、1-(3-羟基丙基)吲哚、2-苯基吲哚、1-苄基吲哚、2-苯基-1-甲基吲哚、2-氰基吲哚、5-氯吲哚和3-溴-1-甲基吲哚。

[0169] 根据一个实施方案,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,含氮杂环化合物可以以约0.01重量%至约30重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,含氮杂环化合物可以以约0.05重量%至约22.5重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另一个实施方案中,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,含氮杂环化合物可以以约0.1重量%至约15重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中,然而在另一个实施方案中,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,含氮杂环化合物可以以约0.5重量%至约3重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中。

[0170] 在一些实施方案中,无有机含硫酸的组合物可任选地含有溶剂。溶剂的实例包括甲基乙基酮、丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、戊醇、丁醇、二氧杂环戊烷、异丙醇、甲氧基丙醇、甲氧基丙醇乙酸酯、二甲基甲酰胺、二醇、乙酸二乙酯和甲苯、二甲苯。特别优选酮和二醇。通常,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,无有机含硫酸的组合物可以含有约20重量%至约30重量%的溶剂。

[0171] 无有机含硫酸的组合物还可以任选地包括一种或多种添加剂。这些添加剂的实例包括但不限于阻燃剂、增韧剂、催化剂、增强剂、填料及其混合物。

[0172] 阻燃剂的实例包括但不限于磷阻燃剂,例如DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-磷杂菲-10-氧化物)、fyroflex PMP(Akzo;在其链端用羟基改性的反应活性有机磷添加剂且能够与环氧树脂反应)、CN2645A(Great Lakes;基于氧化膦化学的材料并含有能够与环氧树脂反应的酚官能团)和OP 930(Clariant)、溴化聚苯氧化物和二茂铁。

[0173] 可以使用的增韧剂的实例包括共聚物,共聚物可基于丁二烯/丙烯腈、丁二烯/(甲基)丙烯酸酯、丁二烯/丙烯腈/苯乙烯接枝共聚物(“ABS”)、丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯接枝共聚物(“MBS”)、聚(丙烯)氧化物、胺封端的丁二烯/丙烯腈共聚物(“ATBN”)和羟基封端的聚醚砜(例如可从Sumitomo化学公司商购的PES 5003P或从Solvay Advanced

Polymers,LLC购买的RADEL®聚合物)、核壳橡胶和聚合物(例如从Union Carbide Corporation商购的PS 1700)、在环氧树脂基质中具有核-壳结构的橡胶颗粒(例如从Kaneka Corporation购买的MX-120树脂、来自WackerChemie GmbH的Genioperal M23A树脂)、橡胶改性的环氧树脂树脂(例如环氧树脂和二烯橡胶或共轭二烯/丁腈橡胶的环氧封端加合物)。

[0174] 可以使用的催化剂的实例包括胺和聚氨基酰胺。

[0175] 可以使用的填料和增强剂的实例包括二氧化硅、预分散在环氧树脂中的二氧化硅纳米颗粒、煤焦油、沥青、纺织纤维、玻璃纤维、石棉纤维、硼纤维、碳纤维、无机硅酸盐、云母、粉状石英、水合氧化铝、膨润土、硅灰石、高岭土、气凝胶或金属粉末(例如铝粉末或铁粉),还有颜料和染料,如炭黑、氧化物颜料和二氧化钛,轻质微球,如空心微球、玻璃微球、碳和聚合物微球,触变剂,流动控制剂,例如硅氧烷、蜡和硬脂酸盐,其在某种程度上也可以用作脱模剂、增粘合剂、抗氧化剂和光稳定剂,可以控制其中多数颗粒的尺寸和分布以改变本发明的组合物的物理性质和性能。

[0176] 如果存在,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,添加剂可以以约0.1重量%至约30重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中。在另外的实施方案中,基于无有机含硫酸的组合物的总重量,添加剂可以以约2重量%至约20重量%、或约5重量%至约15重量%的量包含在无有机含硫酸的组合物中。

[0177] 依照本发明的无有机含硫酸的组合物其可以通过已知的方法制备,例如通过使用已知的混合单元如捏和机、搅拌器、滚筒、磨机或干式搅拌机,将苯并噁嗪、酚类化合物、含氮杂环化合物和任选的溶剂和添加剂混合。

[0178] 已经令人惊奇地发现当将本发明公开的苯并噁嗪、酚类化合物和含氮杂环化合物混合以形成无有机含硫酸的组合物,其通常在低于使用的温度下固化,例如温度低到130℃-140℃的范围内,生成无空隙固化制品(“无空隙”,表示固化制品中没有气泡),其显示出热、机械和物理性的优良的平衡,例如高玻璃化转变温度(T_g)、低热膨胀系数、低粘度、高韧性、高机械强度、低吸水性和阻燃性。

[0179] 如上所述,无有机含硫酸的组合物特别适合用作涂料、粘合剂、密封剂、以及用于制备增强复合材料的基质,例如预浸料和束状预浸料,也可用于注塑或挤出流程。

[0180] 因此,在另一个实施方案中,本发明公开的内容提供用于电子或电气组件的包含本发明的无有机含硫酸的组合物的粘合剂、密封剂、涂层或封装体系。包含无有机含硫酸的组合物的涂料、密封剂,粘合剂或封装体系可以适用的合适的基材包括金属,如钢、铝、钛、镁、黄铜、不锈钢、镀锌钢;硅酸盐如玻璃和石英;金属氧化物;混凝土;木材;电子芯片材料,如半导体芯片材料;或聚合物,例如聚酰亚胺膜和聚碳酸酯。包含无有机含硫酸的组合物的粘合剂、密封剂或涂层可以用于各种应用中,例如在工业或电子应用中。

[0181] 在另一个实施方案中,本发明提供了通过在约130℃-140℃的温度下固化无有机含硫酸的组合物而制备的固化制品。在另外一个实施方案中,本发明提供了包含注入无有机含硫酸的组合物的纤维束或纤维层的固化制品。

[0182] 无有机含硫酸的组合物(以及由其制备的预浸料和束状预浸料)特别适用于制造和组装用于航空航天和汽车应用的复合材料部件、粘结复合材料和金属部件、夹心结构的芯和填充物以及复合材料表面。

[0183] 本发明的另一方面是在制备铸件、预浸料或层压板和输注系统的过程中使用无有机含硫酸的组合物。

[0184] 因此，在另一方面，提供了一种复合制品的制造方法，包括以下步骤：(i)提供一层或多根增强纤维；(ii)提供本发明的无有机含硫酸的组合物；(iii)使所述增强纤维与所述无有机含硫酸的组合物接触以涂覆和/或浸渍增强纤维；和(iv)在至少约80℃的温度下固化所述涂覆和/或浸渍的增强纤维。

[0185] 涂覆和/或浸渍可能受湿法或热熔法的影响。在湿法中，首先将无有机含硫酸的组合物溶解在溶剂中以降低粘度，然后进行增强纤维的涂覆和/或浸渍，并使用烘箱等蒸发掉溶剂。在热熔融方法中，涂层和/或浸渍可通过用无有机含硫酸的组合物直接涂覆和/或浸渍增强纤维来实现，所述无有机含硫酸的组合物已加热以降低其粘度，或者可选地，有机的涂覆膜可以首先在剥离纸等上制造无有机含硫酸的组合物，并且将膜放置在增强纤维的一侧或两侧，并施加加热和压力以实现无有机含硫酸的组合物的涂覆和/或浸渍。

[0186] 根据另一方面，提供了一种在RTM系统中制造阻燃复合制品的方法。该方法包括以下步骤：a)将包含增强纤维的纤维预制件引入模具中；b)将无有机含硫酸的组合物注入模具中，c)使所述无有机含硫酸的组合物浸渍所述纤维预制件；和d)在至少约80℃的温度下，在一些实施方案中在至少约100℃至约180℃下将树脂浸渍的预成型件加热持续一段时间以产生至少部分固化的固体制品；和e)可选地使部分固化的固体制品经受后固化操作以产生阻燃复合制品。

[0187] 在可选择的实施方案中，本发明提供了一种在VaRTM系统中形成阻燃复合制品的方法。该方法包括以下步骤：a)将包含增强纤维的纤维预制件引入模具中；b)将无有机含硫酸的组合物注入所述模具中；c)降低所述模具内的压力；d)将模所述具保持在降低的压力下；e)允许将有机无硫酸组合物浸渍纤维预制件；以及f)在至少约80℃，在一些实施方案中至少约90℃至约180℃的温度下加热树脂浸渍的预成型件一段时间以产生至少部分固化的固体制品；和g)任选地对所述至少部分固化的固体制品进行后固化操作以产生所述阻燃复合制品。

实施例

[0188] 除非另有说明，以下实施例中的所有份数均为重量份。

[0189] 比较例#1

[0190] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂和1份DY 070(1-甲基咪唑)在约90℃下熔融共混5分钟，得到良好均匀的混合物。通过DSC以10℃/min的加热速率测量所述共混物的反应活性。

[0191] 比较例#2

[0192] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂和2份DY 070在约90℃熔融共混5分钟，得到良好均匀的混合物。通过DSC以10℃/min的加热速率测量所述共混物的反应活性。

[0193] 比较例#3

[0194] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂和20份DuriteSD-1702酚醛清漆溶于丙酮中。然后真空除去溶剂，同时从室温缓慢加热至110℃。通过DSC以10℃/min的加热速率测量最终混合物的反应活性。

[0195] 实施例#1

[0196] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂、20份Durite SD-1702酚醛清漆和1份DY 070溶解在丙酮中。然后真空除去溶剂，同时从室温缓慢加热至110℃。通过DSC以10℃/min的加热速率测量最终混合物的反应活性。

[0197] 实施例#2

[0198] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂、20份DuriteSD-1702酚醛清漆和2份DY 070溶于丙酮中。然后真空除去溶剂，同时从室温缓慢加热至110℃。通过DSC以10℃/min的加热速率测量最终混合物的反应活性。

[0199] 实施例#3

[0200] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂、20份Durite SD-1702酚醛清漆和2份咪唑溶解在丙酮中。然后真空除去溶剂，同时从室温缓慢加热至110℃。通过DSC以10℃/min的加热速率测量最终混合物的反应活性。

[0201] 如下表1所示，实施例#1、#2和#3与比较例#1、#2和#3以及纯苯并噁嗪树脂相比起始反应温度低很多。

[0202] 表1:组合物的反应活性

[0203]

例子#	XU 35710 (纯的)	比较例#1	比较例#2	比较例#3	实施例#1	实施例#2	实施例#3
初始DSC,℃	212	176	173	162	136	125	126
DSC峰值,℃	228	205	196	195	188	188	188

[0204] 比较例#4

[0205] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂和30份DuriteSD-1702酚醛清漆与51份丙酮混合，直到所有组分都充分溶解。使用该组合物和7781玻璃布制备溶剂基预浸料。材料在130℃下B段化(B-staged)3分钟。然后在不同条件下将2至8层压固。预浸料和最终层压板的性能列于表2中。

[0206] 比较例#5

[0207] 通过RTM用玻璃7781制备玻璃层压板XU35710苯并噁嗪树脂。在约100℃下注入苯并噁嗪树脂。然后将模具预热至约100℃并保持在真空下。在95℃左右的压力下注入苯并噁嗪树脂。填充模具后，将出口关闭，将层压板在150℃加热固化1小时，然后在177℃加热2小时，然后冷却和脱模。基于DMA的E'的层压板的最终T_g为137℃。

[0208] 实施例#4

[0209] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂、30份Durite SD-1702酚醛清漆和2份咪唑与51份丙酮混合，直到所有组分都充分溶解。用7781玻璃布制成溶剂型预浸料。材料在130℃下B-段化3分钟。然后在不同条件下将2至8层压固。预浸料和最终层压板的性能列于表2中。基于DMA的E'的层压板的最终T_g为137℃。

[0210] 实施例#5

[0211] 将100份XU 35710苯并噁嗪树脂，30份DuriteSD-357B酚醛清漆和2份咪唑与51份丙酮混合，直到所有组分都充分溶解。用7781玻璃布制成溶剂型预浸料。材料在130℃下B-段化3分钟。然后将两至八层在不同条件下进行压固。预浸料和最终层压板的性能列于表2中。

[0212] 表2：不同固化条件下的预浸料坯T_g的构建

[0213]

例子#	比较例#4	实施例#4	实施例#5
预浸处理条件：130℃/3min			
预浸料DSC 初始/峰值	167/196	139/199	139/198
压固固化条件：在130℃(265°F)/90min于20 psi下			
T_g通过DSC，℃	102	109	117
T_g通过DMA (E')，℃	115	123	129
压固固化条件：在145℃(293°F)/60min于20 psi下			
T_g通过DSC，℃	121	134	127
T_g通过DMA (E')，℃	129	134	139
后固化在160℃/1h下			
T_g通过DSC，℃	137	147	138
T_g通过DMA (E')，℃	138	138	144

[0214] 如表2所示，实施例#4和#5具有比比较例#4更快的T_g构建和更低的固化温度。与比较例#4和#5相比，实施例#4或#5没有发现最终T_g的牺牲。如表3所示，所有实施例的FST性能符合FAR 25.853要求。

[0215] 表3：2层玻璃层压板的FST性能

[0216]

配方	测试方法	规格	比较例#4	实施例#4	实施例#5
纤维体积含量，%			55	52	50
可燃性- 60秒垂直燃烧 熄灭时间- 燃烧长度- 滴水灭火时间-	FAR 25.853(a)	<15秒 <6英寸 <3秒	0.0 4.3 0.0	0.0 5.5 0.0	0.0 5.2 0.0
烟气密度光密度规格-	FAR 25.853(d)	<200(Ds)	9.2	8.3	14.5
热量释放 总热量释放 峰值热量释放-	FAR 25.853(d)	<65千瓦·分钟每平方米 <65千瓦每平方米	22 46	38 51	30 41
毒性	BSS 7239	HCN-<150. CO-参考 NO_x-<100. SO_2-<100. HF-<200. HCL-<500.	<5 45 8 <5 <5 <5	<5 101 11 <5 <5 <5	<5 56 7 <5 <5 <5

[0217] 虽然已经详细描述了本发明的各种实施方案的制造和使用，但是应当理解，本发明提供了许多适用的发明概念，其可以在各种特定的上下文中体现。本文中讨论的具体实施方案仅仅是制造和使用本发明的具体方式的说明，并不限定本发明的范围。