(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 108431134 B
(45)授权公告日 2021.03.09

(21)申请号 201680072775.7
(22)申请日 2016.12.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108431134 A
(43)申请公布日 2018.08.21
(30)优先权数据
62/267,727 2015.12.15 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/064902 2016.12.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/105890 EN 2017.06.22
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 B·J·安德森 G·P·索伦森 I·格罗迪舍
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 李勇 黄海波
(51)Int.Cl.
C08L 79/04(2006.01)
C08G 73/06(2006.01)
(56)对比文件
CN 103739519 A,2014.04.23
CN 103339202 A,2013.10.02
CN 103694191 A,2014.04.02
US 6207786 B1,2001.03.27
US 5939508 A,1999.08.17
CN 103408755 A,2013.11.27
Brunovska zdenka等.Thermal Study on the Copolymers of Phthalonitrile and Phenylnitrile-Functional Benzoxazines.《Journal of Applied Polymer Science》.1999,第73卷
审查员 宋镇宇

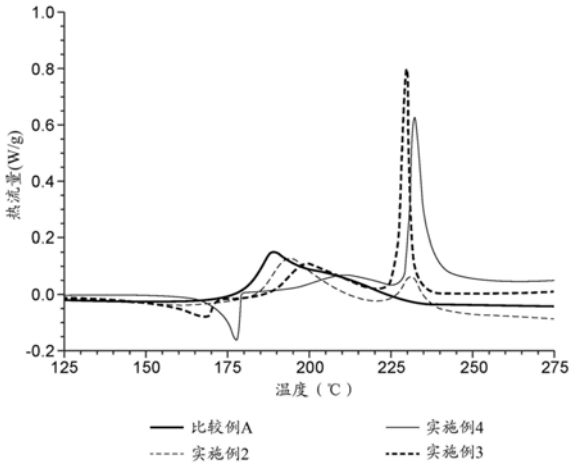
权利要求书3页 说明书28页 附图1页

(54)发明名称

苯并噁嗪和酞腈树脂共混物

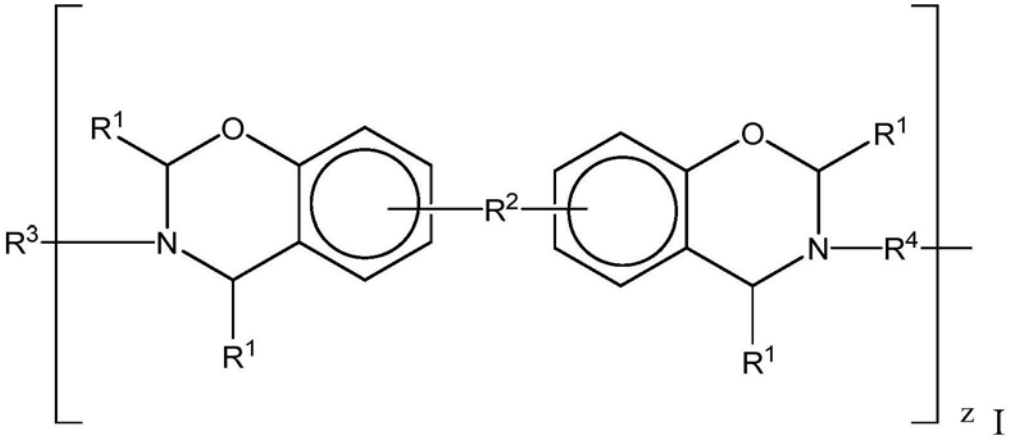
(57)摘要

本发明提供了一种树脂共混物,该树脂共混物包含苯并噁嗪树脂和酞腈树脂的共混物。与单独的酞腈树脂相比,固化前的苯并噁嗪/酞腈树脂共混物具有更有利的加工和固化性能,使得制造更容易。



CN 108431134 B

1.一种树脂共混物，所述树脂共混物包含苯并噁嗪树脂和酞腈树脂的共混物，其中所述苯并噁嗪树脂具有式I或式II：



I

其中

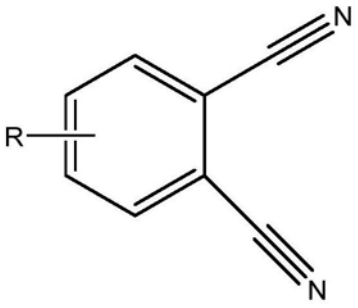
每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

R^2为共价键、多价烃基基团或多价杂烃基基团；

R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的烃基或杂烃基残基；并且

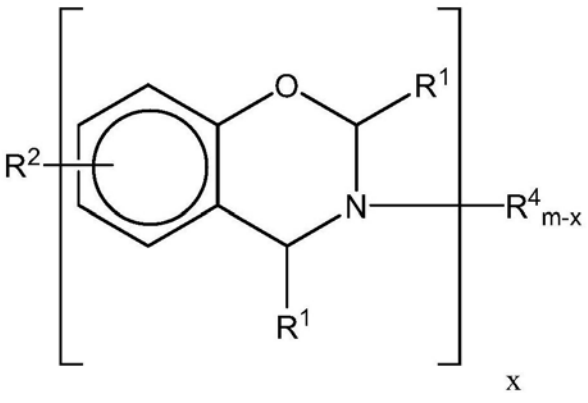
z为至少1；

前提条件是R^3和R^4都不具有式III：



III

其中R选自共价键、C4-C20烷基链、-NH、酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯、多价烃基残基或多价杂烃基残基；



II

其中

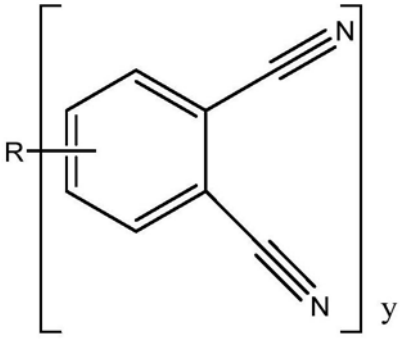
每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

R^2为H、共价键、酚、多价烃基基团或多价杂烃基基团；

R^4为伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的烃基或杂烃基残基，前提条件是R^4不具有上述式III；

其中当R^4为芳基基团时，m为1-4；并且x为至少1；以及

其中所述酞腈树脂具有式IV：

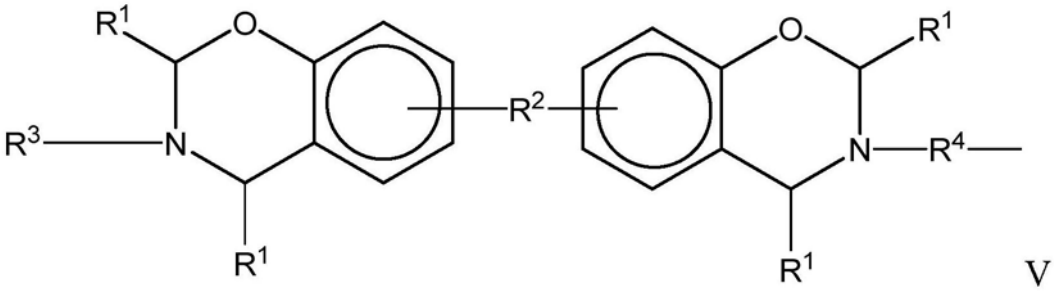


IV

其中R选自H、共价键、$-C(CH_3)_3$、C4-C20烷基链、$-NO_2$、$-NH_2$、酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯、多价烃基残基或多价杂烃基残基；

并且y为至少1；

前提条件是R不具有式V或式VI：



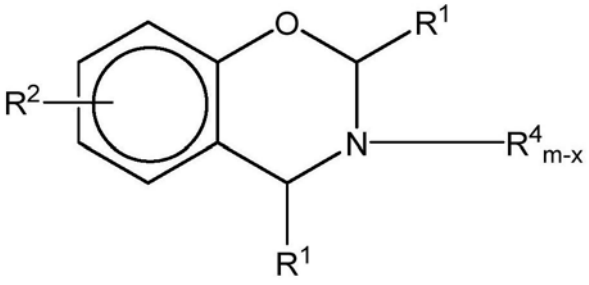
V

其中

每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

R^2为共价键、多价烃基基团或多价杂烃基基团；

R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的烃基或杂烃基残基；以及



VI

其中

每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

R^2为H、共价键、酚、多价烃基基团或多价杂烃基基团；

R^4为伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的烃基或杂烃基残基，其中当R^4为芳基基团时，m为1-4；并且x为至少1。

2.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述酞腈树脂与所述苯并噁嗪树脂的重量比在2:98至99:1的范围内，包括端值。

3.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述酞腈树脂与所述苯并噁嗪树脂的重量

比在15:85至85:15的范围内，包括端值。

4.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述苯并噁嗪树脂具有式I，以及其中R^2为共价键或二价烷基基团。

5.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述苯并噁嗪树脂具有式II，以及其中R^2为H、共价键或二价烷基基团。

6.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述酞腈树脂包含多官能酞腈树脂。

7.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中在式IV中，R为苯酚。

8.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中所述酞腈树脂具有220℃或更低的熔融温度。

9.根据权利要求1所述的树脂共混物，所述树脂共混物还包含至少一种添加剂，所述添加剂选自催化剂、固化剂、增韧剂、填料、以及它们的组合。

10.根据权利要求9所述的树脂共混物，其中所述固化剂包含硫醇或胺。

11.根据权利要求9所述的树脂共混物，其中所述固化剂包含N-氰基胍。

12.根据权利要求1所述的树脂共混物，所述树脂共混物还包含第二苯并噁嗪树脂。

13.根据权利要求1所述的树脂共混物，所述树脂共混物还包含第二酞腈树脂。

14.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中在式III中，R为联苯酚、双酚、或多元酚。

15.根据权利要求1所述的树脂共混物，其中在式IV中，R为联苯酚、双酚、或多元酚。

苯并噁嗪和酞腈树脂共混物

技术领域

[0001] 本公开涉及树脂共混物，包括改善酞腈树脂加工的树脂共混物。

背景技术

[0002] 苯并噁嗪和含有苯并噁嗪(BZN)的组合物是已知的(参见例如授予Ishida等人的美国专利5,543,516和6,207,786;S.Rimdusit和H.Ishida，“基于苯并噁嗪、环氧树脂和酚醛树脂的三元体系的新一类电子封装材料的开发”，《聚合物》，第41卷，第7941-7949页，2000年(“Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine,Epoxy,and Phenolic Resins”,Polymer,41,7941-49(2000))；和H.Kimura等人，“来自基于双酚A的苯并噁嗪和双噁唑啉的新型热固性树脂”《聚合物科技应用杂志》，第72卷，第1551-1558页，1999年(“New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline”,J.App.Polym.Sci.,72,1551-58(1999)))。苯并噁嗪树脂是提供良好的热稳定性和耐降解性的聚合物网络形成树脂。苯并噁嗪固化网络提供了与高温环氧树脂、酚醛树脂和双马来酰亚胺相媲美的良好热稳定性。苯并噁嗪树脂的益处包括例如有利的加工性能、长的工作时间、低的固化放热性、低的固化收缩性和高压釜外加工。

[0003] 酞腈(PN)树脂是一类网络形成树脂，其提供优异的热稳定性和耐降解性，但由于加工性能差、成本高以及高温高压釜固化，酞腈树脂技术和用途的商业化受到阻碍。酞腈树脂由于许多酞腈分子的刚性结构而具有高熔体温度，其中包含大量芳族结构以维持树脂和网状聚合物的热性能。酞腈部分也是刚性和平面的，并具有结晶倾向。这些分子结构属性有助于多官能PN树脂的高熔体温度。树脂的高成本由树脂合成驱动，该树脂合成使用类似于酸酐和酰亚胺树脂以及多步合成路线的较高成本的起始材料。

[0004] 一些已经尝试将苯并噁嗪化学部分插入到酞腈官能分子中，然后使树脂胶凝(Brunovska,Z.和H.Ishida，“关于酞腈和苯基腈官能苯并噁嗪的共聚物的热学研究”《聚合物科技应用杂志》，73(14)，第2937-2949页，1999年，(“Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines”,Journal of Applied Polymer Science,73(14):p.2937-2949,(1999))；和Xu,M.，等人，“用于高级玻璃纤维纳米层合材料的低温自固化酞腈基聚合物的设计“，《材料科学杂志》，48(23)，第8108-8116页，2013年(“Design of low temperature self-cured phthalonitrile-based polymers for advanced glass fiber nanonano laminates”,Journal of Materials Science,48(23):p.8108-8116,(2013)))。这种方法的缺点是与将例如苯并噁嗪部分插入酞腈官能分子的化学合成相关的时间和成本。

发明内容

[0005] 提供了树脂共混物，其提供了具有来自树脂的有利性能组合的共混网络。

[0006] 本公开涉及包含苯并噁嗪树脂和酞腈树脂的共混物的树脂共混物。在某些实施方

案中，树脂共混物还可包含催化剂、固化剂、增韧剂(例如增韧试剂)、填料、或它们的组合。

[0007] 耐温聚合物网络对于越来越多的市场应用至关重要。随着应用的环境温度升高，能够满足要求的可用材料数量迅速缩减。本发明的共混物可用于耐温聚合物有益的应用。

[0008] 据发现，仍然需要改进酞腈树脂的加工。本公开克服了加工酞腈树脂时注意到的困难，例如高熔体温度。将苯并噁嗪和酞腈树脂共混并进行固化，可获得具有就耐热降解而言的高温性能和玻璃化转变温度的共混网状聚合物。这种网状聚合物表现出超过苯并噁嗪网状聚合物并接近酞腈网状聚合物的高温耐热和抗氧化降解性。此类共混网络的玻璃化转变温度通常也非线性增加超过组成网络的总和。此外，与酞腈树脂相比，苯并噁嗪/酞腈树脂共混物在固化之前具有更有利的加工和固化性能，并且可与苯并噁嗪树脂媲美，使得制品的制造更容易。

附图说明

[0009] 图1是比较例A和实施例2、3和4的DSC扫描。

具体实施方式

[0010] 对于以下定义术语的术语表，除非在权利要求书或说明书中的别处提供不同的定义，否则整个申请应以这些定义为准。

[0011] 术语表

[0012] 在整个说明书和权利要求书中使用某些术语，虽然大部分为人们所熟知，但仍可需要作出一些解释。应当理解，如本文所用：

[0013] 术语“一个”、“一种”和“该”、“所述”可互换使用，其中“至少一个(种)”意指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0014] 术语“和/或”是指任一者或两者。例如，“A和/或B”是指仅A、仅B、或A和B两者。

[0015] 如本说明书中所用的，通过端点表述的数值范围包括该范围内所包括的所有数值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0016] 除非另外指明，否则本说明书和实施方案中所使用的表达量或成分、特性测量等的所有数值在所有情况下均应理解成由术语“约”来修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附实施方案列表中示出的数值参数可根据本领域的技术人员利用本公开的教导内容寻求获得的期望特性而变化。最低程度上说，并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的情况下，至少应根据所报告的数值的有效数位并通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。

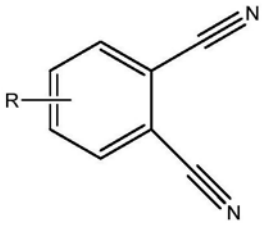
[0017] 术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求书中出现这些术语的地方不具有限制的含义。

[0018] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施方案。然而，在相同的情况或其它情况下，其它实施方案也可是优选的。此外，对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的，并且并不旨在将其它实施方案排除在本公开的范围之外。

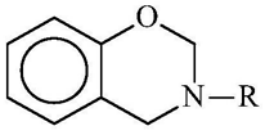
[0019] 整个本说明书中提及的“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”，无论在术语“实施方案”前是否包括术语“示例性的”都意指结合该实施

方案描述的特定特征、结构、材料或特性包括在本公开的某些示例性实施方案中的至少一个实施方案中。因此，在本说明书通篇各处出现的表述诸如“在一个或多个实施方案中”、“在一些实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”、“在许多实施方案中”或“在实施方案中”不一定是指本公开的某些示例性实施方案中的同一实施方案。此外，特定特征部、结构、材料或特征可在一个或多个实施方案中以任何合适的方式组合。

[0020] 如本文所用，术语“酞腈”包括具有含两个相邻腈基团的特征性苯衍生物的化合物和聚合物。在所示的酞腈基中，R例如但不限于醚、硫醚、芳基、烷基、卤素、胺、(杂)烃基、酯或酰胺。

[0021] 

[0022] 如本文所用，术语“苯并噁嗪”包括具有特征性苯并噁嗪环的化合物和聚合物。在所示的苯并噁嗪基团中，R是单或多芳族胺、烃基胺或(杂)烃基胺的残基。

[0023] 

[0024] 如本文所用，“聚苯并噁嗪”是指具有两个或更多个苯并噁嗪环的化合物。

[0025] 如本文所用，“聚(苯并噁嗪)”是指由苯并噁嗪或聚苯并噁嗪化合物聚合得到的聚合物。

[0026] 如本文所用，“布朗斯台德酸”是指可充当质子供体的任何分子或离子物质。

[0027] 如本文所用，“硫属化物”是指具有更正电性元素或基团的硫属元素的二元化合物。

[0028] 如本文所用，“甲苯磺酸酯”是指甲苯磺酰基化合物。

[0029] 如本文所用，“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团，并且包括未被取代和被取代的烷基基团。除非另外指明，否则烷基通常含有1至20个碳原子。如本文所用，“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另有说明，否则烷基基团可为一价或多价的。

[0030] 如本文所用，术语“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、O、Si、P和N的杂原子的直链、支链和环状烷基基团，以及未被取代和被取代的烷基基团。除非另外指明，否则杂烷基基团通常包含1至20个碳原子。“杂烷基”是下述“杂(杂)烃基”的子集。如本文所用，“杂烷基”的示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁烷基等。除非另有说明，否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0031] 如本文所用，“芳基”是含有6-18个环原子的芳族基团并且可含有稠合环，其可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1至3个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并且可包含稠环。一些杂芳基示例为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吲哚基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非

另有说明，否则芳基和杂芳基基团可为一价或多价的。

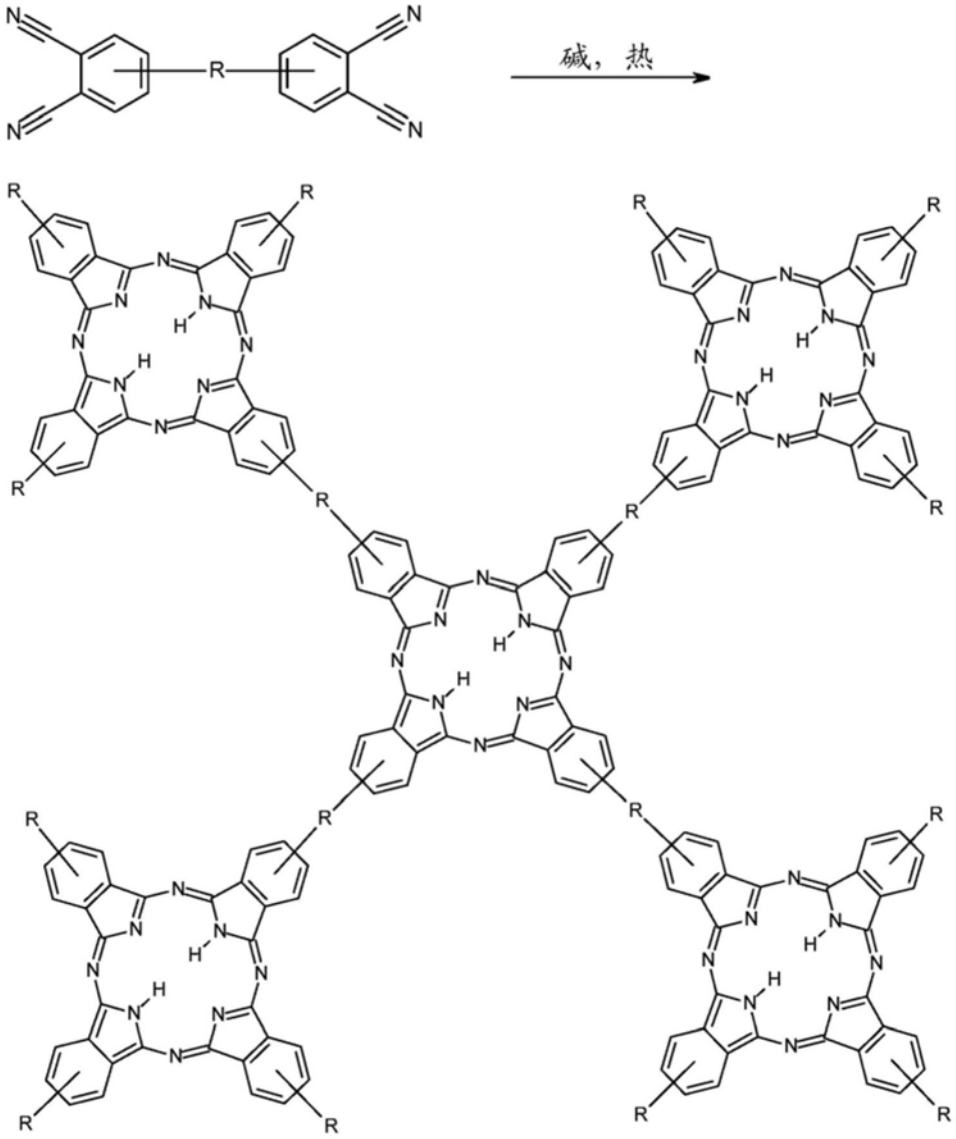
[0032] 如本文所用，“(杂)烃基”包括(杂)烃基烷基和芳基，以及杂(杂)烃基杂烷基和杂芳基，后者含有一个或多个链中氧杂原子，例如醚或氨基。杂(杂)烃基可任选地包含一个或多个链中(处于链中的)官能团，所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明，否则非聚合的(杂)烃基基团通常包含1个至60个碳原子。如本文所用的此类(杂)烃基的一些示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基(除了上文所述的那些“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”以外)。

[0033] 如本文所用，术语“残基”用来定义一个基团在移除了(或反应了)其所连接的官能团之后留下的(杂)烃基部分，或者在所示的式中移除了所连接的基团后留下的(杂)烃基部分。例如，丁醛C_4H_9-CHO的残基是一价烷基C_4H_9-。亚苯基二胺H_2N-C_6H_4-NH_2的残基是二价芳基-C_6H_4-。

[0034] 现在将描述本公开的各种示例性实施方案。在不脱离本公开实质和范围的情况下，可对本公开的示例性实施方案进行各种修改和更改。因此，应当理解，本公开的实施方案并不限于以下所述的示例性实施方案，而应受权利要求书及其任何等同物中示出的限制因素的控制。

[0035] 本公开涉及包含苯并噁嗪树脂和酞腈树脂的共混物的树脂共混物。

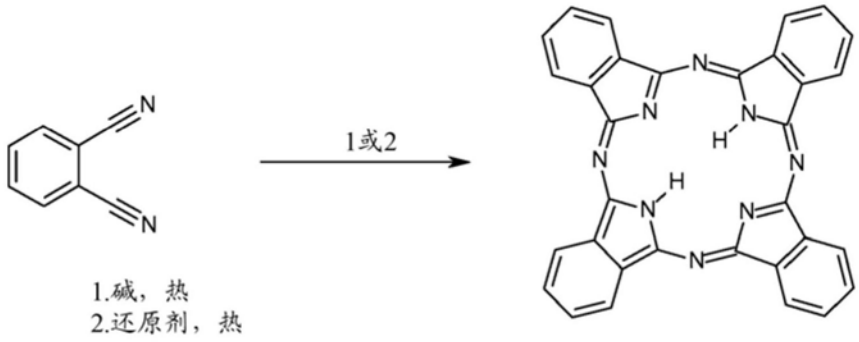
[0036] 酞腈经历加成固化反应，其中四个酞腈部分反应形成酞菁环。当使用多官能酞腈树脂时，酞腈加成反应将导致酞菁连接的网络聚合物，如以下方案1所示。酞菁环是大的四官能芳族结构，其赋予固化网络高交联密度和刚性。这赋予网络优异的温度性能和高玻璃化转变温度Tg。

[0037] 

[0038] 方案1.二酞腈加成反应形成无金属酞菁连接网络。

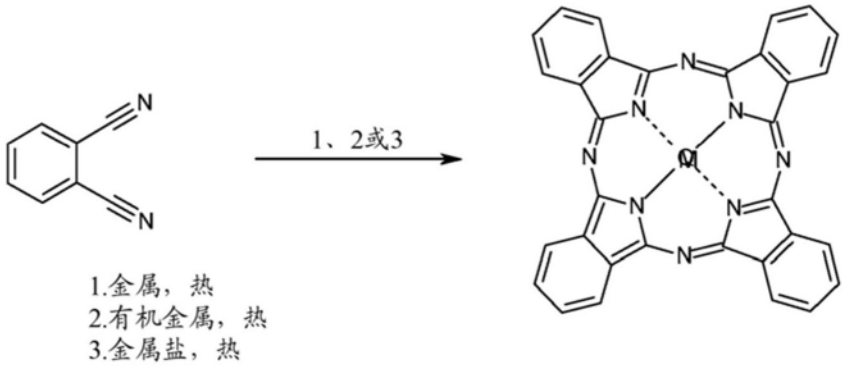
[0039] 酞腈是用于本体反应的有用的前体树脂，因为由酞腈形成酞菁环的加成性质，特别有利于形成基于酞菁的网状聚合物以避免未结合的反应副产物，该副产物可削弱网络，浸出网络并在高温下挥发。酞腈环四聚可通过几种方法催化，产生无金属(PcH_2)或含金属(PcM)的酞菁。这样的反应方案在下面的方案2中说明。可通过添加碱、质子源和热或添加合适的还原剂和热来形成PcH_2。这些条件可通过添加具有活性质子源(例如醇)的氨、伯胺、仲胺和叔胺来满足。能够供应PcH_2形成形式上所需的两个电子和两个质子的合适的还原剂(例如氢醌或1,2,3,6-四氢吡啶)也将导致环四聚化。PcM可通过添加金属、有机金属或金属盐和热来形成。金属与酞菁环的中心四个氮配位。取决于配位状态，金属可与多于一个的酞菁环相互作用，产生堆叠的酞菁结构。已显示许多金属导致环四聚化。

(A)



[0040]

(B)



[0041] 方案2.酞腈环四聚化为(A)不含金属和(B)含金属的酞菁。

[0042] 聚合物共混物的配方是尝试结合两种或更多种聚合物材料的有利性能并使其不足之处最小化。尽管思路简单，但树脂的成功相容性能够实现混溶性并选择性地结合有利特性，同时最大限度地减少缺陷并非易事。一种材料组分中的不期望的性质经常保留或最小化另一种材料组分中的期望性质。如果共混物不相容(例如导致相分离的不混溶的共混物，分开的独特的网络形成导致没有网络整合)，则材料缺陷可能反而加剧。

[0043] 本公开的苯并噁嗪/酞腈(BZN/PN)共混物涉及任何数目的苯并噁嗪和酞腈单官能和/或多官能树脂的直接共混，然后通常随后固化以产生网状聚合物。树脂共混物的反应是热引发的，并且如果需要可包括催化剂以加快网络形成。BZN/PN共混物表现出有利的性能，诸如提高的热稳定性、升高的玻璃化转变温度、以及加工和固化性能中的一种或多种，其优于通过单独固化苯并噁嗪树脂和酞腈树脂形成的均聚物网络。这些有利的性能是这些共混物的偶然结果，其提供了赋予共混树脂和网络以单独树脂和固化均聚物网络的有利特征具有最少的不希望的性质的能力。苯并噁嗪和酞腈树脂的直接共混有利地比先前的使苯并噁嗪和酞腈网络结合的方法更简单、更直接且成本更低，所述先前方法例如使用另一种树脂的官能团改性至少一种树脂(例如，将苯并噁嗪化学部分插入到酞腈官能分子中)。

[0044] 已发现在固化的共混物网络中包含至少一些酞腈树脂非线性地影响了网络的玻璃化转变温度T_g已经超过了构成树脂的总和。这是此类公开的苯并噁嗪/酞腈共混物的令人惊讶的性质的示例。例如，取决于掺入共混物中的苯并噁嗪树脂和酞腈树脂，T_g可升高超过苯并噁嗪均聚物网络100℃或更多，在初始树脂共混物中仅有25重量%的酞腈树脂。已发

现T_g在树脂体系中的低酞腈树脂中高达25wt％酞腈迅速升高。在中间含量的酞腈树脂中，约25重量％至75重量％，增加浓度的酞腈树脂可能对T_g具有较小的显着影响(例如，T_g的升高可能更平缓)。较低分子量双官能酞腈树脂通常比较高分子量双官能酞腈树脂提高共混网络的T_g更多，这可能是由于更高的交联密度和更大数量密度的潜在酞菁环。在高含量的酞腈树脂中，大约75重量％以上，在T_g模拟酞腈的性质时可进入新的方案。例如，发现PdBZN25/RDPN75共混网络在热降解开始生效时不会表现出高达450℃的T_g转变，类似于一些酞腈固化的均聚物网络。在这种情况下，T_g可能高于具有中等含量的酞腈树脂与苯并噁嗪树脂的树脂共混物的T_g，或者T_g可能低于具有中等含量的酞腈与苯并噁嗪树脂的树脂共混物的T_g。该结果表明，具有中等含量酞腈树脂的树脂共混物的网络结构与传统的苯并噁嗪网络和酞腈网络是不同的。

[0045] BZN/PN共混物的热稳定性得到增强通过其抗热和抗氧化降解超过了苯并噁嗪固化均聚物网络的抗热和抗氧化降解，并且接近在树脂共混物中高含量的PN树脂的酞腈固化的均聚物网络得到证明。较高的耐降解性提供了共混物在需要比苯并噁嗪固化网络更高的热稳定性和耐降解性的高温应用中的实用性，但是使用酞腈树脂的缺点(例如高树脂熔体温度、树脂成本、网络形成固化温度)阻碍了其用途。

[0046] 传统的苯并噁嗪固化网络和共混网络中的酞腈固化网络之间的关联导致热性能的提高并不直接了解。一种可能的解释被认为是由于由伯胺(其由苯并噁嗪开环反应产生的)和酞腈部分的结合形成N-取代的-3-亚氨基异吲哚啉。来自苯并噁嗪形成的网络的酚也可与酞腈反应形成烷氧基-3-亚氨基异吲哚啉。当使用多官能酞腈树脂时，另外的酞腈可加入到亚氨基异吲哚啉中以形成聚合的3-亚氨基异吲哚啉链，其通过苯并噁嗪形成的网络和酞腈树脂中的酞腈部分之间的R键连接。取决于胺、酚和酞腈的浓度以及形成网络中的链段迁移率，聚合的3-亚氨基异吲哚啉可环化为酞菁结构的四聚体，其可以不同的取代形式存在。在苯并噁嗪开环网络形成反应过程中，苯并噁嗪和酞腈树脂之间也可能形成连接。

[0047] 根据本公开的至少一些实施方案的BZN/PN共混物的另外有用的特征包括低固化放热量、赋予长架藏寿命的环境条件下的固有稳定性、在BZN/PN可混溶共混物中酞腈结晶受挫、以及长工作时间。这些特征将在下面进行更详细的讨论。

[0048] 包含BZN树脂似乎导致固化网络比PN均聚物网络的固化周期时间更短，PN均聚物网络往往需要高温和较长的固化时间。如此长的固化周期时间和所需的高温后固化已阻碍酞腈树脂获得更大的商业用途。

[0049] 由于BZN/PN共混物的两阶段固化，固化放热量趋于保持较低，这是固化大量样品以防止热失控时的理想属性。固化放热量由在良好分离温度下固化引发的两种共混树脂的质量抵消。这提供了系统地研究两种固化机制的能力，并提供了一种实验手段来测试和开发更好的共混物。

[0050] 树脂共混物在环境条件下本质上是稳定的。在不存在固化催化剂的情况下，苯并噁嗪树脂具有较长的架藏寿命并且仅在高于120℃的温度下才经历缓慢热固化引发。酞腈树脂在环境条件下也是稳定的，并且即使在升高的温度下也不存在催化剂时固有地不反应。酞腈树脂的热引发需要长时间超过250℃的温度，并且酞腈的转化率较低。树脂固有的非反应性为树脂共混物提供了长的架藏寿命。

[0051] 苯并噁嗪的开环和网络形成反应导致伯胺的形成，这最近由Gordisher和Webb的

作品(Gorodisher,I.和R.Webb,“通过NMR分析聚苯并噁嗪的结构和机理”(“Structure and mechanistic insight into polybenzoxazines via NMR”),2013年:美国化学学会;和Webb,R.和I.Gorodisher的“苯并噁嗪低聚物和聚合物的NMR”(“NMR of benzoxazine oligomers and polymers”),2013:美国化学学会)显示。据报道,苯并噁嗪聚合物网络的形成是两步过程,包括开环反应和随后在开环期间形成的仲或叔苄胺的重排。如果起始苯并噁嗪单体的胺组分是芳族的,则最终的聚(苯并噁嗪)结构是由亚甲基等价物连接的酚和芳族胺的网络,其拓扑结构与熟知的苯酚-甲醛聚合物相似。网络形成反应是热活化的并且可通过加入催化剂在较低温度下催化活化。示例性催化剂包括但不限于胺、硫醇、元素硫和金属盐。该聚合机理沿着聚合物主链留下酚和伯胺官能团。

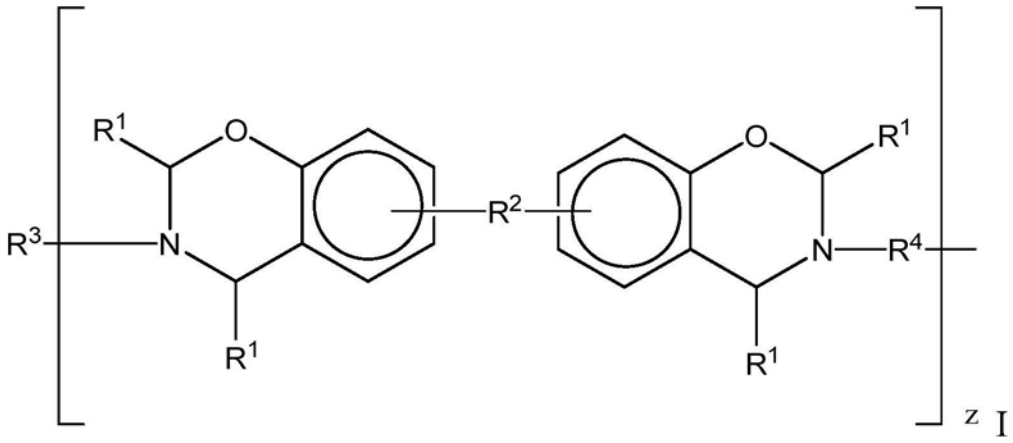
[0052] 在BZN/PN共混物中,苯并噁嗪的叔胺在不存在质子供体的情况下引发酞腈固化的催化活性是最小的。直到通过苯并噁嗪的开环形成伯胺和醇,酞腈树脂组分对酞菁形成是非反应性的。然而,在苯并噁嗪开环后,酞腈四聚反应在高于苯并噁嗪开环放热的温度下以合理的速率进行。

[0053] 酞腈的高熔体温度使得酞腈树脂的加工变得复杂。大多数树脂的酞腈熔体温度接近或超过酞菁形成反应,这限制了胶凝之前树脂的工作时间。有利的是,苯并噁嗪树脂的加入倾向于限制BZN/PN可混溶共混物中的酞腈结晶,由此促进共混树脂的液体加工。参考图1,显示随着苯并噁嗪树脂的质量分数增加,酞腈树脂的结晶减少并且消除。

[0054] 许多苯并噁嗪树脂和酞腈树脂以及由此树脂共混物的软化温度在40℃至60℃之间。这会在树脂软化温度和苯并噁嗪固化放热之间产生大的温差(>100℃),当在不存在催化剂的情况下热引发时,该温度差在大于170℃的温度下以合理的速率进行。大的温度差为BZN/PN共混物提供了一个大的加工窗口。由于酞菁四聚体与苯并噁嗪环开环相连,所以向树脂共混物赋予苯并噁嗪树脂的长工作时间。

[0055] 令人惊讶的是,即使在少量的一种树脂与大量另一种树脂共混的情况下,也发现BZN/PN共混物的有利效果。例如,在一些实施方案中,树脂共混物包含如下范围的酞腈树脂与苯并噁嗪树脂的重量比:2:98至99:1范围内,包括端值;5:95至96:4,包括端值;15:85至85:15,包括端值;或者75:25至25:75,包括端值;与酞腈均聚物相比,少至约1重量%的与酞腈树脂共混的苯并噁嗪树脂可提供至少一些上述对酞腈加工性能的改进。类似地,与苯并噁嗪均聚物相比,少至约2重量%的与苯并噁嗪树脂共混的酞腈树脂可提供至少一些上述酞腈树脂对苯并噁嗪树脂的有益特性。

[0056] 在某些实施方案中,苯并噁嗪树脂具有式I:

[0057] 

[0058] 其中

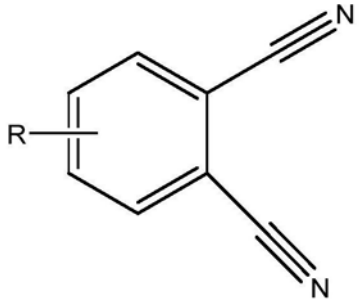
[0059] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0060] R^2是共价键或多价(杂)烃基，优选共价键或二价烷基；

[0061] R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的(杂)烃基残基；并且

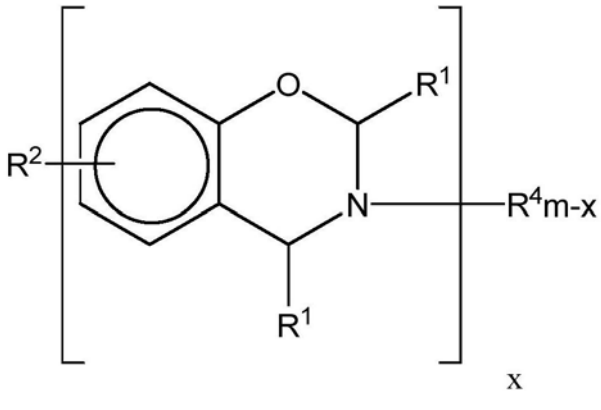
[0062] z为至少1；

[0063] 前提条件是R^3和R^4都不具有式III：

[0064] 

[0065] 其中R选自共价键、C4-C20烷基链、-NH、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯或多价(杂)烃基残基。

[0066] 在某些实施方案中，苯并噁嗪树脂具有式II：

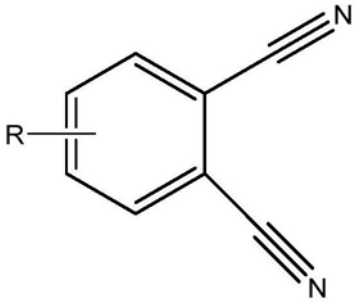
[0067] 

[0068] 其中

[0069] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0070] R^2为H、共价键、酚或多价(杂)烃基基团，优选H、共价键或二价烷基基团；

[0071] R^4是伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的(杂)烃基残基，前提条件是R^4不具有式III：

[0072] 

III

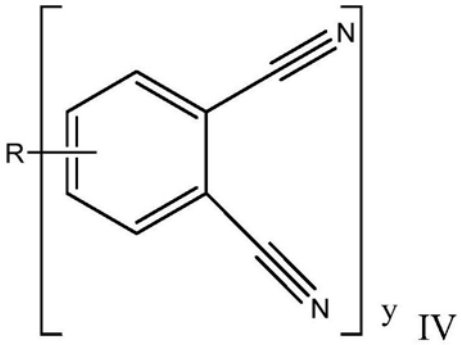
[0073] 其中R选自共价键、C4-C20烷基链、-NH、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯、多价(杂)烃基残基。

[0074] 其中当R^4是芳基时，m是1-4；并且x为至少1。

[0075] 在某些实施方案中，式I的苯并噁嗪树脂是式II的苯并噁嗪树脂的子集。

[0076] 在一些实施方案中，苯并噁嗪树脂包含单官能苯并噁嗪，而在其它实施方案中，苯并噁嗪树脂包含多官能苯并噁嗪。例如，苯并噁嗪树脂可衍生自双酚A和苯胺，或者衍生自双酚F和苯胺，或者衍生自苯酚和亚甲基二苯胺，或者衍生自苯酚和苯胺。

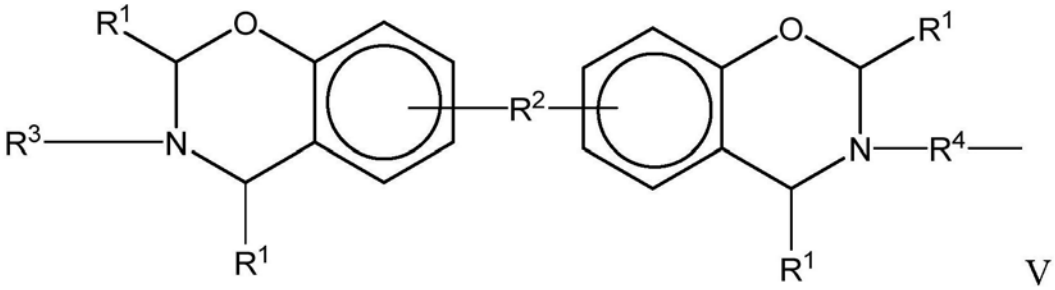
[0077] 在许多实施方案中，酞腈树脂具有式IV：

[0078] 

IV

[0079] 其中R选自H、共价键、$-C(CH_3)_3$、C4-C20烷基链、$-NO_2$、$-NH_2$、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯或多价(杂)烃基残基。并且y为至少1；

[0080] 前提条件是R不具有式V或式VI：

[0081] 

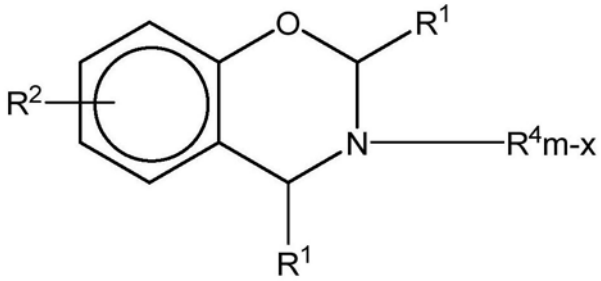
V

[0082] 其中

[0083] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0084] R^2是共价键或多价(杂)烃基，优选共价键或二价烷基；

[0085] R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的(杂)烃基残基；以及

[0086] 

VI

[0087] 其中

[0088] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0089] R^2为H、共价键、酚或多价(杂)烃基基团，优选H、共价键或二价烷基基团；

[0090] R^4为伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的(杂)烃基残基，其中当R^4是芳基时，m是1-4；并且x为至少1。

[0091] 在一些实施方案中，酞腈树脂包含单官能酞腈，而在其它实施方案中，酞腈树脂包含多官能酞腈。例如，酞腈树脂可衍生自间苯二酚和4-硝基酞腈，或者衍生自双酚M和4-硝基酞腈，或者衍生自双酚T和4-硝基酞腈，或其它多官能酚类(例如联苯酚、双酚A、双酚E、双酚F、双酚P、双酚S和双酚FL)和4-硝基酞腈。在其它实施方案中，酞腈树脂可衍生自多官能酚和3-硝基酞腈；多官能硫醇和3-或4-硝基酞腈，如在美国专利5,350,828(Keller)中公开的；或多官能酸酐和3-或4-氨基酞腈，如在美国专利5,262,514(Keller)中公开的。在某些实施方案中，酞腈树脂包含烷基官能化的1,2-二氰基苯。

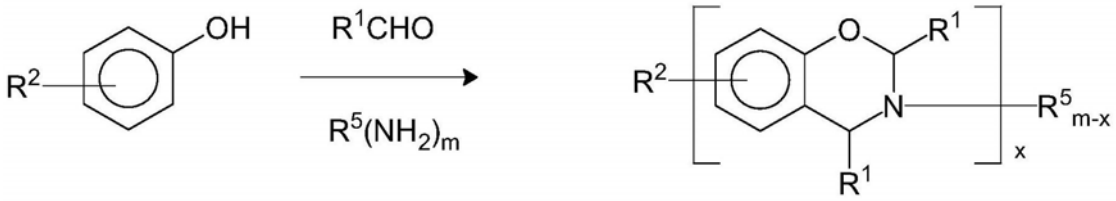
[0092] 典型地，为了与苯并噁嗪树脂相容，酞腈树脂具有220℃或更低，或者210℃或更低，或者200℃或者更低，或者180℃或者更低，或者150℃或者，或者125℃或更低，或者100℃或更低的熔融温度。

[0093] 在某些实施方案中，树脂共混物在25℃为固体，而在其它实施方案中，树脂共混物在25℃为流体。

[0094] 另外，树脂共混物可包含多于一种苯并噁嗪树脂、多于一种酞腈树脂或两者。例如，在某些实施方案中，树脂共混物还包含第二苯并噁嗪树脂、第三苯并噁嗪树脂、第四苯并噁嗪树脂等。类似地，在某些实施方案中，树脂共混物还包含第二酞腈树脂、第三酞腈树脂、第四酞腈树脂等。

[0095] 苯并噁嗪可通过使酚类化合物和脂族醛以及伯芳族胺化合物诸如苯胺混合来制备。例如，美国专利5,543,516(Ishida)和美国专利7,041,772(Aizawa等人)描述了形成苯并噁嗪的方法。制备单官能、双官能和更高官能的苯并噁嗪的其它合适反应方案在N.N.Ghosh等人的聚苯并噁嗪-新型高性能热固性树脂:合成和特性《聚合物科学进展》第32卷(2007)第1344至1391页(Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins:synthesis and properties,Prog.Polym.Sci.32(2007),pp.1344-1391)中有所描述。

[0096] 一种合适的生产苯并噁嗪树脂的方法由以下反应方案3说明：

[0097] 

[0098] 其中

[0099] 每个R^1是H或烷基，并且是脂族醛的残基；

[0100] R^2为H、共价键、酚或多价(杂)烃基基团，优选H、共价键或二价烷基基团；

[0101] R^5为伯氨基化合物$R^5(NH_2)_m$的芳基残基，其中R^5为芳基基团，m为1至4；并且x为至少1。应当理解，因为R^2基团可为多酚类化合物的一部分，故所述R^2基团可键合到另一苯并噁嗪环。相似地，因为R^5可衍生自多胺，故R^5也可键合到另一苯并噁嗪环。

[0102] 在制备苯并噁嗪树脂的过程中，可使用单酚类或多酚类化合物。该酚类化合物可进一步无限制地被取代(如果需要的话)。例如，酚类化合物的3位、4位和5位可为氢或被其它合适的取代基取代，其它合适的取代基诸如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、烷氧亚烷基、羟烷基、羟基、卤代烷基、羧基、卤离子、氨基、氨基烷基、烷基羰基氧基、烷基氧基羰基、烷基羰基、烷基羰基氨基、氨基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基。有利地，羟基基团的邻位中的至少一个位置是未取代的，以有利于苯并噁嗪环形成。

[0103] 酚类化合物的芳环可为示出的苯环，或可选自萘基、联苯基、菲基和蒽基。酚类化合物的芳环还可包括包含1-3个杂原子的杂芳环并且可包含稠环，所述杂原子为诸如氮、氧或硫。一些杂芳基示例为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吲哚基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。

[0104] 单官能酚的示例包括苯酚；甲酚；2-溴-4-甲基苯酚；2-烯丙基苯酚；4-氨基苯酚；等等。双官能的酚(多酚化合物)的示例包括酚酞；双酚；4-4'-亚甲基-二-苯酚；4-4'-二羟基二苯甲酮；双酚-A；1,8-二羟基蒽醌；1,6-二羟基萘；2,2'-二羟基偶氮苯；间苯二酚；双酚芴；等等。三官能酚的示例包括1,3,5-三羟基苯等。

[0105] 用于制备苯并噁嗪树脂的醛反应物包括甲醛；多聚甲醛；聚甲醛；以及具有通式R^1CHO的醛，其中R^1为H或烷基，包括这些醛的混合物，有利地具有1至12个碳原子。R^1基团可为直链或支链的、环状或无环的、饱和或不饱和的或它们的组合。其他可用的醛包括巴豆醛；乙醛；丙醛；丁醛；和庚醛。

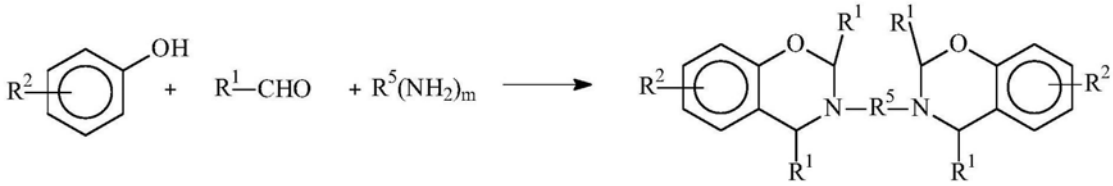
[0106] 可用于制备苯并噁嗪树脂的氨基化合物可为取代或未取代的芳族胺，该芳族胺具有至少一个伯胺基团。胺可为脂族胺或芳族胺。其可被例如诸如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基之类的基团取代。

[0107] 可用于制备苯并噁嗪树脂的胺包括式$R^5(NH_2)_m$的那些，包括芳基单胺和多胺。R^5为具有化合价m的芳基基团，并且是具有至少一个伯胺基团的一元、二元或更高级的芳族胺的残基。下标m为1至4。

[0108] 可用芳族胺的示例包括苯胺、邻甲苯胺、间甲苯胺或对甲苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺对溴苯胺、3,5-二甲基苯胺和2,4-二甲基苯胺、对硝基苯胺、二-(4-氨基苯基)砜、二-(4-氨基苯基)醚、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二

甲基(4,4'-二氨基二苯基)甲烷、间苯二胺或对苯二胺、间苯二甲胺、甲苯二胺、4,4'亚甲基二苯胺联苯胺、4,4'-硫二苯胺、4-甲氧基-1,3-苯二胺、2,6-二氨基吡啶和邻联茴香胺。

[0109] 应当理解，单胺将与醛和酚化合物环化以产生单苯并噁嗪化合物，而二胺或更高级的胺将环化以产生二苯并噁嗪和聚苯并噁嗪化合物：例如，二胺(在下面的方案4中m＝2)将产生二苯并噁嗪，如方案4中所示：

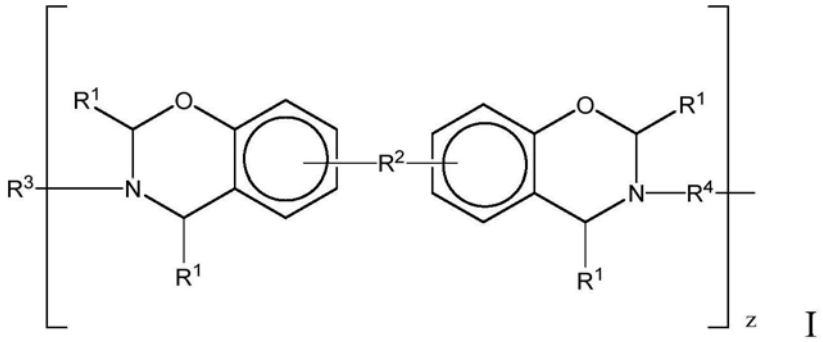
[0110] 

[0111] 其中每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基；

[0112] R^2为H、共价键或多价(杂)烃基基团，优选为H、共价键或二价烷基基团；

[0113] R^5为伯氨基化合物的芳基残基。

[0114] 另外，聚合苯并噁嗪可由多酚化合物(诸如双酚A)和二胺或多胺制备，其可进一步进行开环聚合，如式I所示。

[0115] 

[0116] 其中

[0117] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0118] R^2是共价键或多价(杂)烃基，优选共价键或二价烷基；

[0119] R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的(杂)烃基残基；

[0120] z为至少1，优选为2或更大。

[0121] 在某些实施方案中，树脂共混物还包含至少一种添加剂。合适的添加剂包括例如但不限于选自催化剂、固化剂、增韧剂、填料和它们的一种或多种组合的添加剂。

[0122] 在一些实施方案中，树脂共混物包含催化剂。该催化剂可包含甲苯磺酸酯、硫属化物元素或化合物、布朗斯台德酸、金属或金属盐。

[0123] 甲苯磺酸酯是甲苯磺酰基化合物，诸如对甲苯磺酸的酯。合适的甲苯磺酸酯包括在共同拥有的PCT申请公开号WO 2014/179100(Gorodisher等人)中描述的甲苯磺酸酯。

[0124] 布朗斯台德酸是可充当质子供体的任何分子或离子物质。布朗斯台德酸的合适示例包括例如但不限于无机酸(例如硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢溴酸及其部分中和的盐)，有机酸(例如甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、甲苯磺酸、二氯乙酸、苯基膦酸、乙基次膦酸、甲磺酸、乙磺酸、2-丙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸和对甲苯磺酸)，以及它们的组合。

[0125] 硫属化物元素包括氧(O)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)和钋(Po)。合适的催化剂包括选自元素硫、元素硒、元素周期表第VA族元素(例如N、P、As、Sb、Bi)的硫化物(指较旧的CAS或

美国组编号系统)、VIA族元素(例如O、S、Se、Te、Po)的硫化物、VA族元素的硒化物、VIA族元素的硒化物、以及它们的组合的那些。元素硫的结晶或无定形形式可用作催化剂。元素硫名义上被描述为S_8环,但是其他聚合物和低聚物是已知的。可使用元素硒的多种同素异形体形式。名义上,硫化硒是指具有硫和硒的许多不同的化合物,但是一般由式SeS_2给出。可使用三硫化四磷、五硫化二磷和四氮化四硫。

[0126] 合适的金属包括金、银、钯、铂、铑、钌、锇、铜、铱等,以及它们的组合。合适的金属盐包括铝、铁、锆、铬、钴、钛、镁、锌、钙、铜、锰、锶、钇、镧、多铝卤化物、碱性硝酸铝、水解铝、硫酸铝、氧锆盐、钛氧盐和它们的组合的可溶性盐。

[0127] 通常,催化剂以按树脂共混物的重量计介于0%和40%之间的量存在。在某些实施方案中,添加的催化剂的熔点低于树脂共混物中包含的苯并噁嗪的热自催化温度。

[0128] 本公开的树脂共混物任选地包含一种或多种固化剂。此类固化剂选自硫醇化合物、胺化合物以及它们的组合。在某些实施方案中,硫醇化合物和胺化合物中的至少一者为多官能的。在某些实施方案中,固化剂包含N-氰基胍。此类固化剂可用作反应性稀释剂。

[0129] 可用的此类化合物具有至少一种亲核官能团,该亲核官能团使苯并噁嗪开环。这类化合物由以下的通式表示:

[0130] $R^6-(ZH)_p$ (VII)

[0131] 其中,在式(VII)中:

[0132] R^6为(杂)烃基基团;

[0133] 每个Z独立地为-S-或-NR^7,其中R^7为H或烃基,包括芳基和烷基;并且

[0134] p为1至6(在某些实施方案中,p为至少2)。

[0135] 苯并噁嗪环也可由下式的硫醇打开:

[0136] $R^6-(SH)_p$ (VIII)

[0137] 其中,在式(VIII)中,R^6和p如上针对式(VII)所定义也就是说,在式(VIII)的化合物中,p为1至6、或2至6,并且R^6包括(杂)烃基基团,包括脂族和芳族单硫醇和多硫醇。R^6还可任选地包括一个或多个官能团,该官能团包括羟基、酸基、酯基、氰基、脲基、氨基甲酸酯基和醚基。

[0138] 在一些优选的实施方案中,式(VIII)的硫醇化合物具有下式:

[0139] $R^8-[(CO_2)_x-R^9-SH]_y$ (IX)

[0140] 其中,在式(IX)中:

[0141] R^8为亚烷基、芳基、氧化亚烷基或它们的组合;R^9为二价烃基基团;

[0142] x是0或1;并且

[0143] y为1至6,优选2至6。

[0144] 在某些实施方案中,式(IX)的化合物为其中R^8为亚烷基基团的那些。

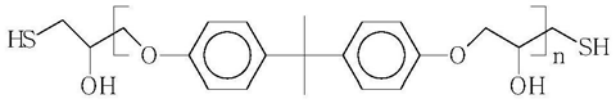
[0145] 可用的烷基硫醇包括甲基硫醇、乙基硫醇和丁基硫醇。其他可用的硫醇包括2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、4-巯基丁醇、巯基十一醇、2-巯基乙胺、2,3-二巯基丙醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基链烷酸和它们的酯(包括巯基丙酸)、2-氯乙硫醇、2-氨基-3-巯基丙酸、十二硫醇、苯硫酚、2-巯基乙基醚和季戊四醇四巯基乙酸酯。可用的聚硫醇的具体示例包括二巯基二乙基硫醚;1,6-己二硫醇、1,8-二巯基-3,6-二硫代辛烷;丙烷-1,2,3-三硫醇;1,2-双[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷;四(7-巯基-2,5-二硫代庚基)甲烷;以及三

聚硫氰酸。

[0146] 另一类可用的多硫醇包括由多元醇与末端硫醇取代的羧酸(或其衍生物,诸如酯或酰基卤)的酯化反应而获得的那些,所述羧酸或其衍生物包括诸如巯基乙酸或β-巯基丙酸之类的α或β-巯基羧酸或它们的酯。如此获得的化合物的可用示例包括乙二醇双(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),所有的这些均可商购获得。聚合多硫醇的具体示例为聚丙烯醚二醇双(3-巯基丙酸酯),它是由聚丙烯醚二醇(例如,可以商品名PLURAXOL P201从巴斯夫怀恩多特化工公司(BASF Wyandotte Chemical Corp.)购得)和3-巯基丙酸通过酯化作用制备的。

[0147] 在一些实施方案中,可用的硫醇包括衍生自环氧化合物的那些硫醇。多硫醇可衍生自H_2S(或等同物)与具有两个或更多个官能团并优选具有小于1000的分子量的环氧树脂之间的反应。例如,可使用双官能环氧树脂,诸如双酚A环氧树脂和双酚F环氧树脂;和酚醛环氧树脂,诸如苯酚醛环氧树脂和甲酚醛环氧树脂;或胺环氧树脂。此外,还可使用通常所知的多官能环氧树脂、含有杂环的环氧树脂和脂环族环氧树脂。这些环氧树脂可以单独使用或者以两种或更多种化学类型或分子量范围组合使用。

[0148] 特别可用的多硫醇是衍生自双酚-A二缩水甘油基醚的那些,可以QX-11得自日本环氧树脂公司(Japan Epoxy Resins),具有约245的硫醇当量和以下通式结构(其中n为至少1):

[0149] 

(X)

[0150] 可用的可溶高分子量硫醇包括聚乙二醇二(2-巯基乙酸酯),和可以商品名LP-3(由德克萨斯州休斯敦的LP北美公司(LP North America,Houston,TX.)供应)和PERMAPOL P3(由加州格伦代尔的产品研究和化学公司(Products Research&Chemical Corp.,Glendale,Calif.)供应)购得的那些树脂以及诸如2-巯基乙胺与己内酰胺的加合物之类的化合物。

[0151] 如果需要,可使用多种固化剂的组合。固化剂通常以按树脂共混物的重量计介于0%和40%之间的量存在。

[0152] 某些其它任选添加剂也可被包含在内,添加剂包括例如增韧剂、填料、以及它们的组合。此类添加剂提供各种功能。例如,增韧剂如有机颗粒可在固化后为组合物增加强度而不干扰固化。本领域的技术人员应该理解,一种化合物可形成两种或更多种不同的功能。例如,一种化合物既可起到增韧剂的作用,又可起到填料的作用。

[0153] 在一些实施方案中,此类添加剂不会与树脂共混物的树脂反应。在一些实施方案中,此类添加剂可包含反应性官能团,具体为端基基团。

[0154] 此类反应性官能团的示例包括但不限于胺、硫醇、醇类、环氧化物、乙烯基以及它们的组合。

[0155] 增韧剂在本公开的树脂共混物中是有用的,其为具有橡胶相和热塑性相的聚合化合物,诸如:具有聚合的二烯橡胶核和聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;具有

橡胶状聚丙烯酸酯内核与聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;以及在环氧化物与可共聚的聚合物稳定剂中原位聚合的弹性体粒子,所述环氧化物来自可自由基聚合的单体。

[0156] 第一类可用增韧剂的示例包括具有聚合二烯橡胶主链或核的接枝共聚物,在所述主链或核上接枝有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳族烃或它们的混合物的壳,诸如美国专利3,496,250(Czerwinski)中所公开。示例性橡胶主链包含聚合的丁二烯或丁二烯与苯乙烯的聚合的混合物。包含聚合的甲基丙烯酸酯的示例性壳为低级烷基(C1-C4)取代的甲基丙烯酸酯。示例性单乙烯基芳族烃为苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯和乙基氯苯乙烯。重要的是接枝共聚物不含会使催化剂中毒的官能团。

[0157] 第二类可用增韧剂的示例为丙烯酸酯核-壳接枝共聚物,其中核或主链为玻璃化转变温度低于0℃的聚丙烯酸酯聚合物,诸如聚丙烯酸丁酯或聚丙烯酸异辛酯,其上接枝有玻璃化转变温度高于25℃的聚甲基丙烯酸酯聚合物(壳),诸如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0158] 可用于本发明的第三类增韧剂包括弹性体颗粒,这些颗粒在与组合物的其它组分混合前的玻璃化转变温度(T_g)低于25℃。这些弹性体颗粒由可自由基聚合的单体和可溶于苯并噁嗪的可共聚的聚合物稳定剂聚合而成。可自由基聚合的单体为烯键式不饱和单体,或与共反应性双官能氢化合物(诸如二醇、二胺和链烷醇胺)结合的二异氰酸酯。

[0159] 可用的增韧剂包括核/壳聚合物,诸如其中核为交联的苯乙烯/丁二烯橡胶并且壳为聚甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物(例如可以商品名ACRYLOID KM653和KM680从宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司(Rohm and Haas,Philadelphia,PA)购得的那些),具有包含聚丁二烯的核和包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的壳的那些(例如可以商品名KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31和M901从德克萨斯州休斯敦的Kaneka公司(Kaneka Corporation,Houston,TX)购得,以及以商品名CLEARSTRENGTH C223从宾夕法尼亚州费城的阿托菲纳公司(ATOFINA,Philadelphia,PA)购得的那些),具有聚硅氧烷核和聚丙烯酸酯壳的那些(例如可以商品名CLEARSTRENGTH S-2001从阿托菲纳(ATOFINA)购得以及以商品名GENIOPERL P22从德国慕尼黑的瓦克化学有限公司瓦克有机硅(Wacker-Chemie GmbH,Wacker Silicones,Munich,Germany)购得的那些),具有聚丙烯酸酯核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如,可以商品名PARALOID EXL2330从罗门哈斯(Rohm and Haas)购得,以及以商品名STAPHYLOID AC3355和AC3395从日本大阪市的武田化学(Takeda Chemical Company,Osaka,Japan)购得的那些),具有MBS核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如可以商品名PARALOID EXL2691A、EXL2691和EXL2655从罗门哈斯购得的那些);等等;以及它们的混合物。

[0160] 如上所述,对于丙烯酸类核/壳材料,“核”将被理解为具有小于0℃的T_g的丙烯酸类聚合物,并且“壳”将被理解为具有大于25℃的T_g的丙烯酸类聚合物。

[0161] 其它有用的增韧剂包括:羧基化和胺封端的丙烯腈/丁二烯可硫化弹性体前体,诸如可以商品名HYCAR CTBN 1300X8、ATBN 1300X16和HYCAR1072购自B.F.Goodrich Chemical Co.的那些。丁二烯聚合物,诸如以商品名HYCAR CTB得到的那些;胺官能聚醚,诸如来自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co.,St.Paul,MN)的10,000MW的伯胺封端的化合物HCl 101(即,聚四亚甲基氧化物二胺)以及以商品名JEFFAMINE得自德克萨斯州休斯顿的亨

斯迈化学公司(Huntsman Chemical Co.,Houston,TX)的那些。可用的液体羟基封端的聚丁二烯树脂包括可以商品名LIQUIFLEX H由特拉华州威尔明顿的佩特弗莱克斯公司(Petroflex of Wilmington,DE)、以及以商品名HT 45由宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer of Exton,Pennsylvania)购得的那些。

[0162] 增韧剂可包括环氧基封端的化合物,其可并入聚合物主链中。典型的,优选的增韧剂列表包括:丙烯酸类核/壳聚合物;苯乙烯-丁二烯/甲基丙烯酸酯核/壳聚合物;聚醚聚合物;羧化丙烯腈/丁二烯;和羧化丁二烯。优势可由即使在不存在上文所述的增韧剂的情况下在具有环氧树脂的组合物中也提供链延伸剂来获得。然而,具体优势是由增韧剂或不同试剂的组合的存在来实现的,如先前所提出的。

[0163] 应当理解,一些所描述的天然和合成橡胶在链中将具有不饱和基团,这可由催化剂进行交联。因此,所述催化剂将使苯并噁嗪聚合,并且同时使橡胶硫化,以得到聚(苯并噁嗪)和硫化橡胶的共延网络。

[0164] 如果需要,可使用增韧剂的多种组合。如果使用的话,增韧剂以至少3重量%或至少5重量%的量存在于树脂共混物中。如果使用的话,增韧剂以不大于35重量%或不大于25重量%的量存在于树脂共混物中。

[0165] 按需要,可将其他任选的添加剂或辅助剂加入所述组合物。此类其它任选的添加剂的示例包括着色剂、抗氧化稳定剂、热降解稳定剂、光稳定剂、流平剂、增稠剂、消光剂、惰性填料、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀菌剂、表面活性剂、增塑剂、橡胶增韧剂和本领域的技术人员已知的其它添加剂。此类添加剂通常基本上不反应。这些辅助剂(当存在时)或其他任选的添加剂可以依其预期用途的有效量加入。

[0166] 合适的填充材料的示例包括增强级炭黑、氟塑料、粘土、以及任何比例的任何这些物质的任何组合。

[0167] 本文所用的短语“增强级炭黑”包括平均粒度小于约10微米的任何炭黑。对于增强等级的炭黑而言,一些特别合适的平均粒度的范围是约9nm至约40nm。不是增强等级的炭黑包括平均粒度大于约40nm的炭黑。碳纳米管也是有用的填料。炭黑填料也通常用作平衡组合物的延伸率、硬度、耐磨性、传导性和加工性能的方式。合适示例包括命名为N-991、N-990、N-908和N-907的MT黑(中等热裂黑);FEF N-550;和大粒度炉法炭黑。

[0168] 其它有用的填料包括硅藻土、硫酸钡、滑石和氟化钙。任选组分的选择和量取决于具体应用的需要。

[0169] 用于固化组合物的反应条件取决于所使用的反应物和量,并且可由本领域技术人员确定。如上所述,通过以任何顺序混合至少一种苯并噁嗪树脂和至少一种酞腈树脂来制备可固化组合物。通常,然后将组合物加热至约50℃至300℃,优选约130℃至250℃的温度下约1分钟至360分钟。一些含有大部分酞腈树脂的共混物可能需要在高达400℃的温度下进行后固化,以达到最佳性能。

[0170] 用来固化本发明的组合物的合适热源包括感应加热线圈、烘箱、加热板、加热枪、包括激光、微波热源的红外线热源。合适的光源和辐射源包括紫外线光源、可见光源和电子束源。

[0171] 溶剂可用作加工助剂。可用的溶剂为内酯,诸如γ-丁内酯、γ-戊内酯;和ε-己内酯;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮和环己酮;砜,诸如四亚甲基砜、3-甲

基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、丁二烯砜、甲基砜、乙基砜、丙基砜、丁基砜、甲基乙烯砜、2-(甲基磺酰基)乙醇、2,2'-磺酰基二乙醇;亚砜,例如二甲基亚砜;环状碳酸酯,例如碳酸丙二醇酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚乙烯酯;羧酸酯,例如乙酸乙酯、醋酸甲氧乙酯、甲酸甲酯;以及其它溶剂,诸如二氯甲烷、硝基甲烷、乙腈、亚硫酸乙二醇酯和1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)。

[0172] 提供了包括树脂共混物的各种实施方案。

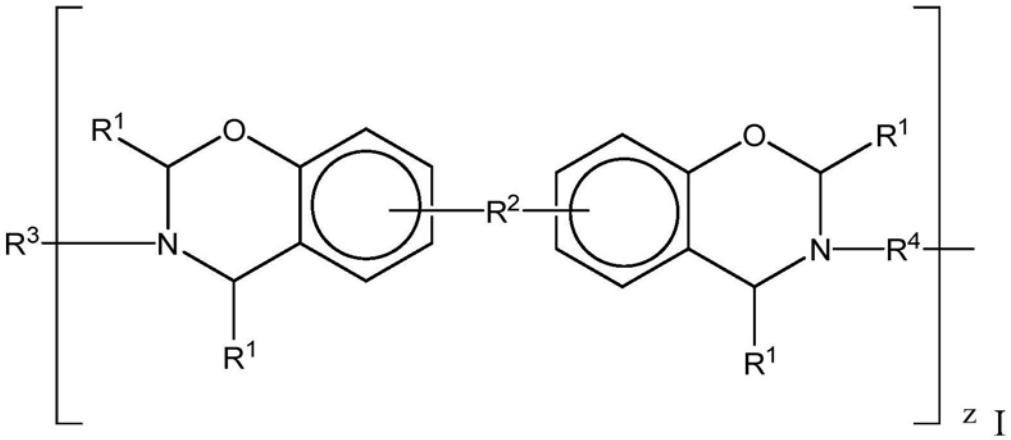
[0173] 实施方案1为一种树脂共混物,该树脂共混物包含苯并噁嗪树脂和酞腈树脂的共混物。

[0174] 实施方案2为实施方案1所述的树脂共混物,其中酞腈树脂与苯并噁嗪树脂的重量比在2:98至99:1的范围内,包括端值。

[0175] 实施方案3为实施方案1或实施方案2所述的树脂共混物,其中酞腈树脂与苯并噁嗪树脂的重量比在5:95至96:4的范围内,包括端值。

[0176] 实施方案4为实施方案1至3中任一项所述的树脂共混物,其中酞腈树脂与苯并噁嗪树脂的重量比在15:85至85:15的范围内,包括端值。

[0177] 实施方案5为实施方案1至4中任一项所述的树脂共混物,其中苯并噁嗪树脂具有式I:

[0178] 

I

[0179] 其中

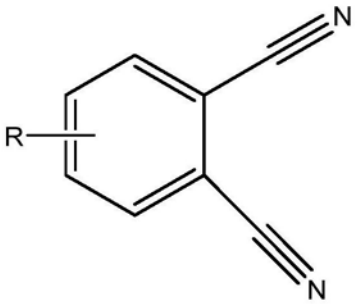
[0180] 每个R^1为H或烷基基团,并且为脂族醛的残基,

[0181] R^2为共价键或多价(杂)烃基基团,优选共价键或二价烷基基团;

[0182] R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的(杂)烃基残基;并且

[0183] z为至少1;

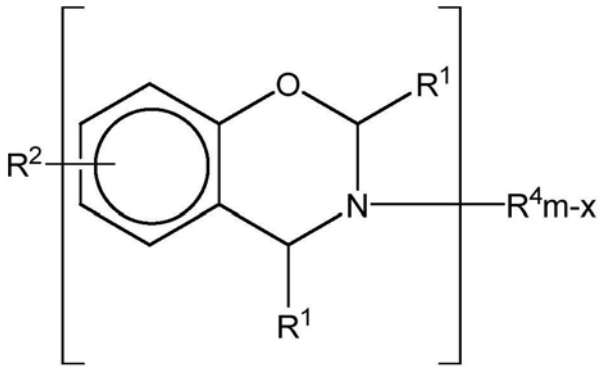
[0184] 前提条件是R^3和R^4都不具有式III:

[0185] 

III

[0186] 其中R选自共价键、C4-C20烷基链、-NH、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯或多价(杂)烃基残基。

[0187] 实施方案6为实施方案1至4中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂具有式II：

[0188] 

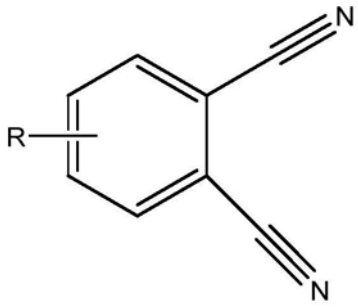
II

[0189] 其中

[0190] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0191] R^2为H、共价键、酚或多价(杂)烃基基团，优选H、共价键或二价烷基基团；

[0192] R^4为伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的(杂)烃基残基，前提条件是R^4不具有式III：

[0193] 

III

[0194] 其中R选自共价键、C4-C20烷基链、-NH、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯、多价(杂)烃基残基；

[0195] 其中当R^4为芳基基团时，m为1-4；并且x为至少1。

[0196] 实施方案7为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂包含单官能苯并噁嗪。

[0197] 实施方案8为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂包含多官能苯并噁嗪。

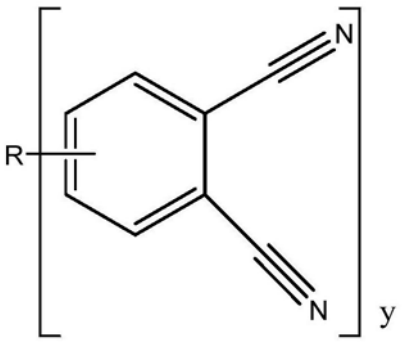
[0198] 实施方案9为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂衍生自双酚A和苯胺。

[0199] 实施方案10为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂衍生自双酚F和苯胺。

[0200] 实施方案11为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂衍生自苯酚和亚甲基二苯胺。

[0201] 实施方案12为实施方案1至6中任一项所述的树脂共混物，其中苯并噁嗪树脂衍生自苯酚和苯胺。

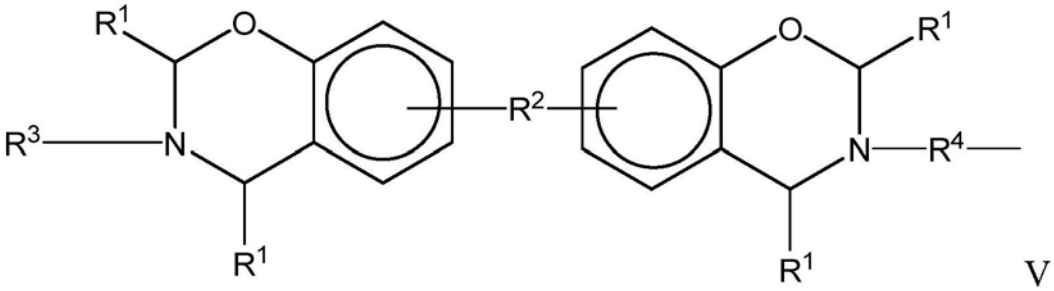
[0202] 实施方案13为实施方案1至12中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂具有式IV：

[0203] 

IV

[0204] 其中R选自H、共价键、-C(CH3)3、C4-C20烷基链、-NO2、-NH2、酚、联苯酚、双酚、多元酚、酰亚胺、醚、硫醚、酰胺、酯、多价(杂)烃基残基；并且y为至少1；

[0205] 前提条件是R不具有式V或式VI：

[0206] 

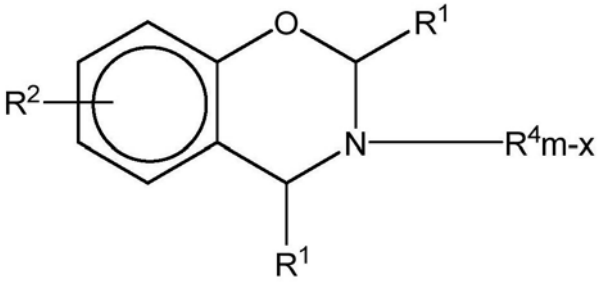
V

[0207] 其中

[0208] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0209] R^2为共价键或多价(杂)烃基基团，优选共价键或二价烷基基团；

[0210] R^3和R^4独立地选自伯氨基化合物的(杂)烃基残基；以及

[0211] 

VI

[0212] 其中

[0213] 每个R^1为H或烷基基团，并且为脂族醛的残基，

[0214] R^2为H、共价键、酚或多价(杂)烃基基团，优选H、共价键或二价烷基基团；

[0215] R^4为伯氨基化合物$R^4(NH_2)_m$的(杂)烃基残基，其中当R^4为芳基时，m为1-4；并且x为至少1。

[0216] 实施方案14为实施方案13所述的树脂共混物，其中R为苯酚。

[0217] 实施方案15为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂包含单官能酞腈。

[0218] 实施方案16为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂包含多

官能酞腈。

[0219] 实施方案17为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂衍生自间苯二酚和4-硝基酞腈。

[0220] 实施方案18为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂衍生自双酚M和4-硝基酞腈。

[0221] 实施方案19为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂衍生自双酚T和4-硝基酞腈。

[0222] 实施方案20为实施方案1至13中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂包含烷基官能化的1,2-二氰基苯。

[0223] 实施方案21为实施方案1至20中任一项所述的树脂共混物，其中酞腈树脂具有220℃或更低的熔融温度。

[0224] 实施方案22为实施方案1至21中任一项所述的树脂共混物，该树脂共混物还包含至少一种添加剂。

[0225] 实施方案23是权利要求22所述的树脂共混物，其中至少一种添加剂选自催化剂、固化剂、增韧剂、填料、以及它们的组合。

[0226] 实施方案24为实施方案22或实施方案23所述的树脂共混物，其中催化剂包含甲苯磺酸酯、硫属化物元素或化合物、布朗斯台德酸、金属或金属盐。

[0227] 实施方案25为实施方案22至24中任一项所述的树脂共混物，其中催化剂以按树脂共混物的重量计介于0％和40％之间的量存在。

[0228] 实施方案26为实施方案22至25中任一项所述的树脂共混物，其中固化剂包含硫醇或胺。

[0229] 实施方案27为实施方案22至26中任一项所述的树脂共混物，其中固化剂包含N-氰基胍。

[0230] 实施方案28为实施方案22至27中任一项所述的树脂共混物，其中固化剂以按树脂共混物的重量计介于0％和40％之间的量存在。

[0231] 实施方案29为实施方案22至28中任一项所述的树脂共混物，其中至少一种添加剂包含增韧剂。

[0232] 实施方案30为实施方案1至29中任一项所述的树脂共混物，其中树脂共混物在25℃下为固体。

[0233] 实施方案31为实施方案1至29中任一项所述的树脂共混物，其中树脂共混物在25℃下为流体。

[0234] 实施方案32为实施方案1至31中任一项所述的树脂共混物，该树脂共混物还包含第二苯并噁嗪树脂。

[0235] 实施方案33为实施方案1至32中任一项所述的树脂共混物，该树脂共混物还包含第二酞腈树脂。

[0236] 实施方案34为实施方案1至33中任一项所述的树脂共混物，该树脂共混物还包含第三苯并噁嗪树脂。

[0237] 实施方案35为实施方案1至34中任一项所述的树脂共混物，该树脂共混物还包含第三酞腈树脂。

[0238] 实施例

[0239] 下面的实施例对本发明的目的和有益效果作出更进一步的解释，但这些实施例中列举的具体材料和用量以及其它条件和细节不应解释为是对本发明不当的限制。这些实施例仅为了进行示意性的说明，并非旨在限制所附权利要求书的范围。除非另有说明，否则所有用于实施例的化学品均购自西格玛奥德里奇公司(密苏里州圣路斯)(Sigma-Aldrich Corp.(Saint Louis,MO))。除非另外指明，否则所有微生物产品供应和试剂均以标准产品购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)或威达优尔公司(VWR)。

[0240]

名称	说明
PdBZN	衍生自苯酚和亚甲基二苯胺的苯并噁嗪；以日本东京四国化学株式会社（Shikoku Chemicals Corporation, Tokyo, Japan）的 P-d 型苯并噁嗪（Lot #312014）获得
BABZN	双(3-苯基-3,4-二氢-2H,3-苯并噁嗪基)异丙烷，衍生自双酚 A 和苯胺的苯并噁嗪；以商品名“ARALDITE MT 35600”得自德克萨斯州伍德兰兹亨斯迈先进材料公司(Huntsman Advanced Materials，The Woodlands，TX)，
BFBZN	衍生自双酚 F 和苯胺的苯并噁嗪；以商品名“ARALDITE MT 35700”得自德克萨斯州伍德兰兹亨斯迈先进材料公司(Huntsman Advanced Materials，The Woodlands，TX)，
PhBZN	衍生自苯酚和苯胺的苯并噁嗪；以商品名“RD 2010-008”得自德克萨斯州伍德兰兹亨斯迈先进材料公司(Huntsman Advanced Materials，The Woodlands，TX)，
RDPN	根据制备实施例 A 合成的衍生自 4-硝基酞腈和间苯二酚的亲核取代反应的间苯二酚二酞腈（即间苯二酚的双(3,4-二氰基苯基)醚）。
BTDPN	根据制备实施例 B 合成的衍生自 4-硝基酞腈和双酚 T 的亲核取代反应的双酚 T 二酞腈（即双酚 T 的双(3,4-二氰基苯基)醚）。
BMDPN	根据制备实施例 C 合成的衍生自 4-硝基酞腈和双酚 M 的亲核取代反应的双酚 M 二酞腈（即双酚 M 的双(3,4-二氰基苯基)醚）。
DCB	1,2-二氰基苯（CAS 号 91-15-6）；得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司（Sigma Aldrich Chemical Company（St. Louis，MO））。
DICY	双氰胺(N-氰基胍)（CAS 号 461-58-5)；以商品名“AMICURE CG-1400”得自宾夕法尼亚州阿伦敦的空气产品和化学品公司（Air Products and Chemicals Inc.，Allentown，PA）

[0241] 方法：

[0242] 经由差示扫描量热计(DSC)测定固化反应放热量的方法

[0243] 使用TA Instruments Q系列DSC(得自特拉华州纽卡斯尔市TA仪器公司(TA Instruments,New Castle,DE))。将大约5mg树脂称入铝DSC盘中。将样品盘装入DSC仪器中，并且在动态DSC测量中以1℃/min或10℃/min的热升温速率测量样品的热流量。

[0244] 通过动态机械分析仪(DMA)测量刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的方法

[0245] 使用TA Instruments Q系列DMA(得自特拉华州纽卡斯尔市TA仪器公司(TA Instruments,New Castle,DE))。动态机械测量使用乙醚单悬臂梁几何形状或拉伸几何形状进行。当以1Hz的频率施加具有20μm的受控变形幅度的振荡控制力时，测量低应变同相和异相变形响应，并且计算所得储能和损耗模量以及损耗正切。在跨越玻璃-橡胶转变的温度范围内，温度以3℃/min或5℃/min升高。

[0246] 通过热重分析(TGA)测量重量损失的方法

[0247] 使用TA Instruments Q系列TGA(得自特拉华州纽卡斯尔市TA仪器公司(TA Instruments,New Castle,DE))。将约5-10mg的样品装载在铂盘上进入TGA。样品的质量损失在空气气氛和氮气氛下以1℃/min的热梯度进行测量。

[0248] 制备例A(RDPN)

[0249] 向三颈250mL反应烧瓶中加入9g(0.052mol)4-硝基酞腈、2.86g(0.26mol)间苯二酚、14.37g(0.104mol)无水K_2CO_3和90g无水DMSO并在氮气氛下在室温下搅拌48小时。将反应溶液倒入300mL搅拌的去离子水中,在反应烧瓶中留下未溶解的盐。通过抽滤在布氏漏斗上收集沉淀的产物。将沉淀物加入到100mL甲醇中并搅拌30分钟以除去杂质。通过抽滤在布氏漏斗上第二次收集固体产物,并用100ml甲醇洗涤。收集产物并在120℃的对流烘箱中干燥。产物8.5g(90.3%)具有185℃的熔体温度,并通过红外分析鉴定为所需化合物。

[0250] 制备例B(BTDPN)

[0251] 向三颈250mL反应烧瓶中加入9g(0.052mol)4-硝基酞腈、5.67g(0.26mol)双酚T、14.37g(0.104mol)无水K_2CO_3和90g无水DMSO并在氮气氛下在室温下搅拌48小时。将反应溶液倒入300mL搅拌的去离子水中,在反应烧瓶中留下未溶解的盐。通过抽滤在布氏漏斗上收集沉淀的产物。将沉淀物加入到100mL甲醇中并搅拌30分钟以除去杂质。通过抽滤在布氏漏斗上第二次收集固体产物,并用100ml甲醇洗涤。收集产物并在120℃的对流烘箱中干燥。产物10.8g(89.1%)具有178℃的熔体温度,并通过红外分析鉴定为所需化合物。

[0252] 制备例C(BMDPN)

[0253] 向三颈250mL反应烧瓶中加入9g(0.052mol)4-硝基酞腈、9.01g(0.26mol)双酚M、14.37g(0.104mol)无水K_2CO_3和90g无水DMSO并在氮气氛下在室温下搅拌48小时。将反应溶液倒入300mL搅拌的去离子水中,在反应烧瓶中留下未溶解的盐。通过抽滤在布氏漏斗上收集沉淀的产物。将沉淀物加入到100mL甲醇中并搅拌30分钟以除去杂质。通过抽滤在布氏漏斗上第二次收集固体产物,并用100ml甲醇洗涤。收集产物并在120℃的对流烘箱中干燥。产物14.21g(91.3%)具有158℃的熔体温度,并通过红外分析鉴定为所需化合物。

[0254] 比较例A(CE-A)

[0255] 对于CE-A,将8.0gPdBZN(即$PdBZN_{100}$)在190℃下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融。如上所述,将大约30mg熔融材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品的其余部分置于190℃的烘箱中并在190℃下固化2小时。固化后,将样品以5℃/min冷却至40℃并从铝盘中取出。样品是坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离并切割成条,用于DMA测量如上所述的单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰)。如上所述,在TA Instruments Q系列TGA上将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0256] 实施例1-4(EX1-EX4)

[0257] 对于EX1,将7.2g PdBZN和0.8g RDPN(即$PdBZN_{90}$/$RDPN_{10}$共混物)在190℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混。如上所述,将大约30mg共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于190℃的烘箱中。样品在190℃下固化1小时,在220℃下固化1小时,在265℃下固化1小时,以及在300℃下固化1小时,在设定点之间以3℃/min的速率升温。然后,将样品以5℃/min的速率冷却至40℃并从铝盘中取出。样品是坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成条,用于DMA测量单悬臂梁几何形状中

的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰)。在TGA上将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。以与上述EX 1相同的方式制备和表征EX2-EX4(即分别为$PdBZN_{75}/RDPN_{25}$共混物,$PdBZN_{50}/RDPN_{50}$共混物,$PdBZN_{25}/RDPN_{75}$共混物),不同之处在于改变了PdBZN和RDPN的比率。此外,EX2和EX3样品在固化后在氮气氛中于350℃下退火30分钟,而EX4样品在固化后在氮气氛中于350℃退火30分钟并于400℃退火30分钟。

[0258] CE-A和EX1-EX4的组成和表征数据汇总于下表1中。

[0259] 表1:

[0260]

实施例	树脂共混物	DSC (1℃/min 升温)		DMA (悬臂, 3℃/min 升温)		TGA (1℃/min 升温)	
		第一峰值放热, ℃	第二峰值放热, ℃	E' (25℃), MPa	Tg (tan δ峰值), ℃	5%重量损失(N_2), ℃	5%重量损失(空气), ℃
CE-A	$PdBZN_{100}/RDPN_0$	189	--	3460	209	324	372
EX1	$PdBZN_{90}/RDPN_{10}$	-	-	3378	291	351	399
EX2	$PdBZN_{75}/RDPN_{25}$	194	231	3910	379	373	408
EX3	$PdBZN_{50}/RDPN_{50}$	199	229	3580	400	401	423
EX4	$PdBZN_{25}/RDPN_{75}$	211	232	3400	> 450	409	452

[0261] 比较例B(CE-B)

[0262] 对于CE-B,将4.31g的BFBZN(即$BFBZN_{100}$)置于70mm直径的平底薄规格铝盘中并在120℃的温度下熔融以模拟共混物的热历史。如上所述,将大约30mg材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的空气循环烘箱中。样品在180℃下固化2小时,在210℃下固化1小时,以及在240℃下固化1小时,在设定点之间以5℃/分钟的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃,然后从铝盘中取出。样品呈深红色,外观透明且有光泽,并且是机械坚硬和刚性的。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×1mm的条带,以用于矩形拉伸膜几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述,将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0263] 实施例5-11(EX5-EX11)

[0264] 对于EX5,在环境温度下将47.5g BFBZN和2.50g BMDPN(即$BFBZN_{95}/BMDPN_5$共混物)与研钵和研杵一起研磨。将该固体混合物在150℃的温度下熔融并共混直至获得均匀的溶液。将该混合物冷却至环境温度,并且如上所述除去大约30mg的共混材料以进行固化反应的DSC测量。然后将约8.0g样品置于150℃的空气循环烘箱中的铝盘中。样品在150℃下固化2小时,在170℃下固化2小时,在190℃下固化2小时,在220℃下固化2小时,以及在240℃下固化1小时,在设定点之间以5℃/min的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃,然后从铝盘中取出。样品呈非常深红色,外观有光泽,并且是机械坚硬且刚性的。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×3mm的条带,以用于矩形拉伸膜几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述,将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0265] 以与如上所述EX5相同的方式制备和表征EX6-EX11(即分别$BFBZN_{90}/BMDPN_{10}$共混物、$BFBZN_{75}/BMDPN_{25}$共混物、$BFBZN_{50}/BMDPN_{50}$共混物、$BFBZN_{25}/BMDPN_{75}$共混物、$BFBZN_{10}/BMDPN_{90}$共混物、$BFBZN_4/BMDPN_{96}$),除了如下表2中所述改变PFBZN和BMDPN的比率之外。另外,EX6-EX11的熔融温度和固化周期如下变化:

[0266] 将EX6样品在170℃熔融，然后置于150℃的空气循环烘箱中。样品在150℃下固化2小时，在170℃下固化2小时，在190℃下固化2小时，在220℃下固化2小时，以及在250℃下固化2小时，在设定点之间以5℃/min的速率升温。样品呈黑色，外观有光泽，并且是机械坚硬且刚性的。

[0267] 将EX7和EX8样品在120℃下熔融，然后置于180℃的空气循环烘箱中。样品在180℃下固化2小时，在210℃下固化1小时，以及在240℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/min的速率升温。EX7和EX8样品外观呈黑色和光泽，是机械坚硬且刚性的。

[0268] 将EX9样品在170℃熔融，然后置于150℃的空气循环烘箱中。样品在150℃下固化2小时，在170℃下固化2小时，在190℃下固化2小时，在220℃下固化2小时，以及在250℃下固化2小时，在300℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/min的速率升温。样品呈黑色，外观有光泽，并且是机械坚硬且刚性的。样品的目视检查反映了一种薄的表皮材料，其在比较低的体积更低的温度下热软化。在动态机械测量之前，用松砂去除表皮。

[0269] 将EX10样品在160℃下熔融，然后置于190℃的空气循环烘箱中。样品在190℃下固化1小时，在220℃下固化1小时，以及在250℃下固化4小时，在设定点之间以3℃/min的速率升温。样品的目视检查反映了一种薄的表皮材料，其在比较低的体积更低的温度下热软化。在动态机械测量之前，用松砂去除表皮。

[0270] 将EX11样品在160℃下熔融，然后置于190℃的空气循环烘箱中。样品在190℃下固化1小时，在220℃下固化1小时，以及在265℃下固化4小时，在设定点之间以3℃/min的速率升温。

[0271] CE-B和EX5-EX11的组成和表征数据汇总于下表2中。

[0272] 表2：

[0273]

实施例	树脂共混物	DSC (10℃/min 升温)		DMA (拉伸，5℃/min 升温)		TGA (1℃/min 升温)	
		第一峰值放热，℃	第二峰值放热，℃	E' (25℃), MPa	Tg (tan δ峰值), ℃	5%重量损失 (N_2)，℃	5%重量损失(空气), ℃
CE-B	$BFBZN_{100}/BMDPN_0$	233	-	5099	180	-	321
EX5	$BFBZN_{95}/BMDPN_5$	227	-	2348	194	-	326
EX6	$BFBZN_{90}/BMDPN_{10}$	234	-	4480	196	-	342
EX7	$BFBZN_{75}/BMDPN_{25}$	238	305	2897	245	-	359
EX8	$BFBZN_{50}/BMDPN_{50}$	248	300	5299	286	-	400
EX9	$BFBZN_{25}/BMDPN_{75}$	256	305	3703	289	-	419
EX10*	$BFBZN_{10}/BMDPN_{90}$	139	270	4425	273	-	416
EX11*	$BFBZN_4/BMDPN_{96}$	260	305	3250	222		435

[0274] *EX10和EX11的DMA数据在单悬臂几何形状中获得。

[0275] 实施例12(EX12)

[0276] 对于EX12，将6.0g PdBZN和2.0g BTDPN(即$PdBZN_{75}/BTDPN_{25}$共混物)在190℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混。将大约30mg的共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于190℃的烘箱中，然后在190℃固化1小时，在220℃固化1小时，在265℃固化1小时，以及在300℃固化1小时，在设定点之间以3℃/min的速率升温。样品在氮气氛下于350℃退火30分钟，并以5℃/min的速率冷却至40℃。样品是坚

硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成条，用于DMA测量单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰)。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0277] 实施例13(EX13)

[0278] 对于EX13，将6.0g PdBZN和2.0g BMDPN(即$PdBZN_{75}/BMDPN_{25}$共混物)在160℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混。将大约30mg的共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于190℃的烘箱中，然后在190℃固化1小时，在220℃固化1小时，在265℃固化1小时，以及在300℃固化1小时，在设定点之间以3℃/min梯度退火。将样品以5℃/min的速率冷却至40℃。样品是坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成条，用于DMA测量单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰)。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0279] 下面的表3总结了EX2、EX12和EX13的组成和表征数据。

[0280] 表3：

[0281]

实施例	树脂共混物	DSC (1℃/min 升温)		DMA (悬臂，3℃/min 升温)		TGA (1℃/min 升温)	
		第一峰值放热，℃	第二峰值放热，℃	E' (25℃), MPa	Tg (tan δ峰值), ℃	5%重量损失(N_2)，℃	5%重量损失(空气)，℃
EX2	$PdBZN_{75}/RDPN_{25}$	194	231	3910	380	373	408
EX12	$PdBZN_{75}/BTDPN_{25}$	195	234	3760	374	375	413
EX13	$PdBZN_{75}/BMDPN_{25}$	197	245	3570	305	372	410

[0282] 实施例14(EX14)

[0283] 对于EX14，在环境温度下将3.36g BABZN和1.12g BMDPN(即$BABZN_{75}/BMDPN_{25}$共混物)与研钵和研杵一起研磨并转移至70mm直径的平底薄规格铝盘。将该固体混合物在120℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混，直到获得均匀的溶液。将大约30mg的共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的烘箱中，然后在180℃下固化2小时，在210℃下固化1小时，在240℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/分钟的速率升温。将样品以20℃/min的速率冷却至40℃。样品呈黑色，外观有光泽，并且是机械坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×1mm的条带，以用于单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0284] 实施例15(EX15)

[0285] 对于EX15，将2.52g PhBZN和0.75g BMDPN(即$PhBZN_{77}/BMDPN_{23}$共混物)在160℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混。将大约30mg的共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的烘箱中，然后在180℃下固化2小时，在220℃下固化2小时，在250℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/分钟的速率升温。将样品以20℃/min的速率冷却至40℃。样品呈黑色，外观有光泽，并且是机械坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×1mm的条带，以用于单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0286] 下面的表4总结了EX7和EX13-EX15的组成和表征数据。

[0287] 表4：

[0288]

实施例	树脂共混物	DSC (1℃/min 升温)		DMA (悬臂，3℃/min 升温)		TGA (1℃/min 升温)	
		第一峰值放热，℃	第二峰值放热，℃	E' (25℃), MPa	Tg (tan δ峰值), ℃	5%重量损失(N_2)，℃	5%重量损失(空气)，℃
EX7	$BFBZN_{75}/BMDPN_{25}$	191	246	4458	245	-	359
EX13	$PdBZN_{75}/BMDPN_{25}$	197	245	3570	305	372	410
EX14	$BABZN_{75}/BMDPN_{25}$	198	250	4738	258	-	338
EX15	$PhBZN_{77}/BMDPN_{23}$	178	239	4676	206	-	343

[0289] 比较例C(CE-C)

[0290] 对于CE-C，将5.16g的BABZN(即$BABZN_{100}$)置于70mm直径的平底薄规格铝盘中并在120℃的温度下熔融以模拟共混物的热历史。如上所述，将大约30mg材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的空气循环烘箱中，然后在180℃下固化2小时，在210℃下固化1小时，以及在240℃下固化1小时，在设定点之间以3℃/分钟的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃，然后从铝盘中取出。样品呈深红色，外观透明且有光泽，并且是机械坚硬和刚性的。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×1mm的条带，以用于矩形拉伸膜几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0291] 比较例D(CE-D)

[0292] 对于CE-D，将10.2g PhBZN(即$PhBZN_{100}$)置于直径70mm的平底薄规格铝盘中。将该固体混合物在140℃的温度下熔融以模拟共混物的热历史。如上所述，将大约30mg共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的空气循环烘箱中。样品在180℃下固化2小时，在220℃下固化2小时，以及在250℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/min的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃，然后从铝盘中取出。样品呈深红色，外观透明且有光泽，并且是机械坚硬和刚性的，但具有许多大的空隙。严苛的空隙禁止样品的DMA测量。如上所述，将小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0293] 实施例16(EX16)

[0294] 对于EX16，在环境温度下将7.00g BABZN和1.01g DCB(即$BABZN_{87.5}/DCB_{12.5}$共混物)与研钵和研杵一起研磨并转移至70mm直径的平底薄规格铝盘中。将该固体混合物在140℃的温度下熔融并共混直至获得均匀的溶液。如上所述，将大约30mg共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于180℃的空气循环烘箱中。样品在180℃下固化2小时，在220℃下固化2小时，以及在250℃下固化1小时，在设定点之间以5℃/min的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃，然后从铝盘中取出。样品呈黑色，外观有光泽，并且是机械坚硬且刚性的。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×1mm的条带，以用于三点弯曲几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述，将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0295] 实施例17(EX17)

[0296] 对于EX17，在环境温度下将30.00g BFBZN、20.00g PhBZN、5.00g BMDPN和0.50g

DICY(即$BFBZN_{60}$/$PhBZN_{30}$/$BMDPN_{10}$共混物)与研钵和研杵一起研磨。将该固体混合物在150℃的温度下熔融并共混直至获得均匀的溶液。将该混合物冷却至环境温度,并且如上所述除去大约30mg的共混材料以进行固化反应放热的DSC测量。然后将约8.0g样品置于150℃的空气循环烘箱中的铝盘中。样品在150℃下固化2小时,在170℃下固化2小时,在190℃下固化2小时,在220℃下固化2小时,以及在240℃下固化1小时,在设定点之间以5℃/min的速率升温。使样品在烘箱中以20℃/min的速率冷却至40℃,然后从铝盘中取出。样品呈红黑色,外观有光泽,并且是机械坚硬和刚性的。将样品切割成近似尺寸为40mm×12mm×3mm的条带,以用于矩形拉伸膜几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰值)的DMA测量。如上所述,将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0297] 实施例18(Ex 18)

[0298] 对于EX18,将0.48g BFBZN、5.02g BMDPN和2.50g RDPN(即$BFBZN_6$/$BMDPN_{63}$/$RDPN_{31}$共混物)在190℃的温度下在平底70mm直径的薄规格铝盘中熔融并共混。如上所述,将大约30mg共混材料移出并淬火以进行固化反应放热的DSC测量。然后将样品置于190℃的烘箱中。样品在190℃下固化1小时,在220℃下固化1小时,在265℃下固化1小时,以及在300℃下固化1小时,在设定点之间以3℃/min升温。样品在氮气氛下于350℃退火30分钟并于400℃退火30分钟,并以5℃/min的速率冷却至40℃。样品是坚硬且刚性的。将铝盘从样品上剥离。将样品切割成条,用于DMA测量单悬臂梁几何形状中的刚度(E')和玻璃化转变温度(tanδ峰)。如上所述,将附加的小片段(10-20mg)的固化材料用于重量损失测量。

[0299] 下面的表5总结了CE-C、CE-D和EX15-EX18的组成和表征数据。

[0300] 表5:

[0301]

实施例	树脂共混物	DSC (1℃/min 升温)		DMA (悬臂, 3℃/min 升温)		TGA (1℃/min 升温)
		第一峰值放热, ℃	第二峰值放热, ℃	E' (25℃), MPa	Tg (tan δ峰值), ℃	空气中 5%重量损失, ℃
CE-C	$BABZN_{100}$	241	-	4982	163	300
CE-D	$PhBZN_{100}$	175	-	-	-	330
EX15	$PhBZN_{77}$/$BMDPN_{23}$	178	239	4676	206	343
EX16	$BABZN_{87.5}$/$DCB_{12.5}$	192	-	4210	194	336
EX17	$BFBZN_{60}$/$PhBZN_{30}$/$BMDPN_{10}$	175	226	3841	186	329
EX18	$BFBZN_6$/$BMDPN_{63}$/RPN_{31}	182	246	3150	274	441

[0302] 虽然本说明书已经详细地描述了某些示例性实施方案,但是应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容后,可很容易地想到这些实施方案的更改、变型和等同物。此外,本文引用的所有出版物和专利均以引用的方式全文并入本文中,如同各个单独的出版物或专利都特别地和单独地指出以引用方式并入一般。已对各个示例性实施方案进行了描述。这些实施方案以及其它实施方案均在如下权利要求书的范围内。

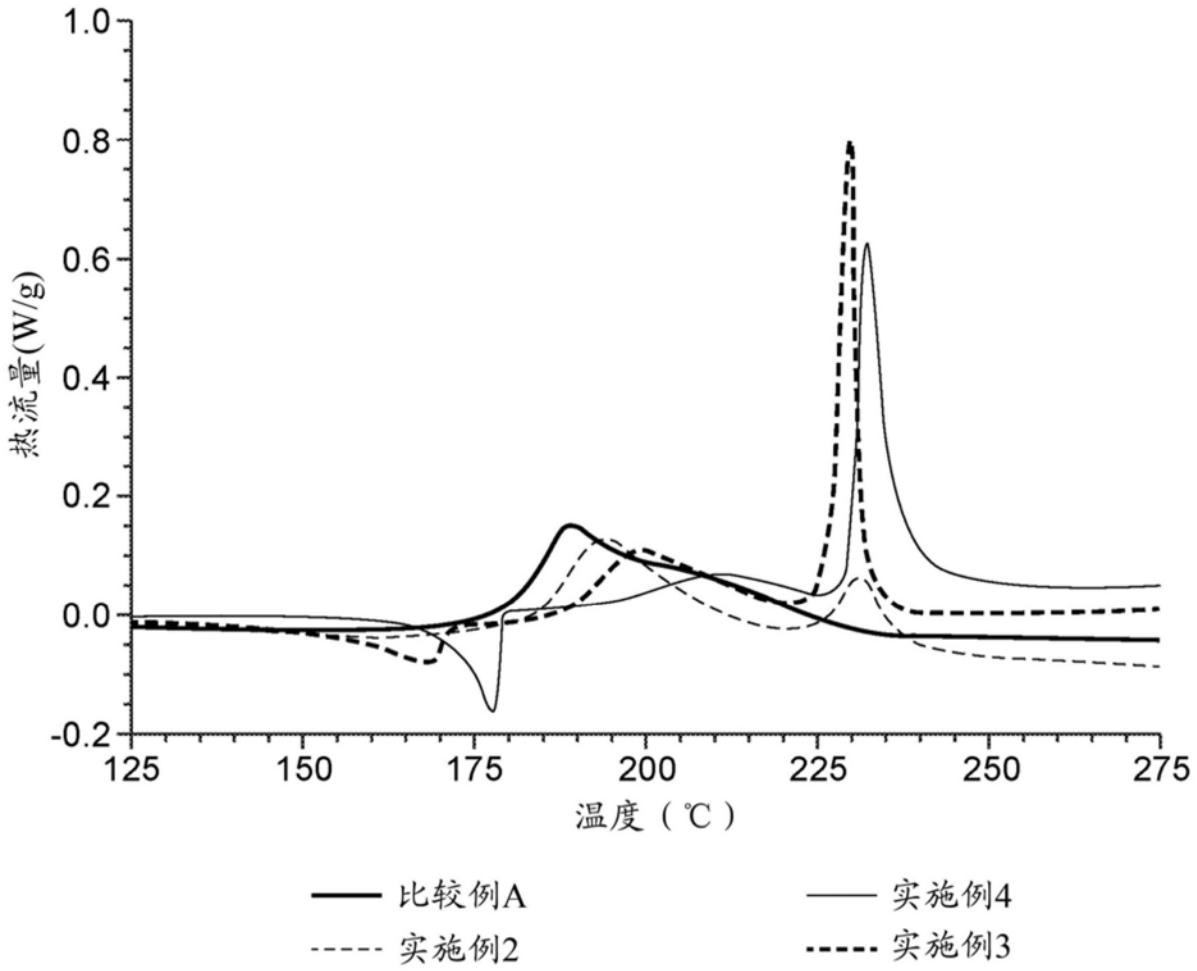

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
热流量(W/g)
125
150
175
200
225
250
275
温度（℃）
比较例A
实施例4
实施例2
实施例3

图1