



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516961 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200780034933. 0

(22) 申请日 2007. 09. 13

(30) 优先权数据

06019841. 3 2006. 09. 21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/059623 2007. 09. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/034753 EN 2008. 03. 27

(73) 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 须藤淳 工藤良一 有马一也

中山博志 远藤健

安德烈亚斯·塔登 托马斯·胡佛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

C08G 59/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1383436 A, 2002. 12. 04, 说明书第 2 页第 25-26 行, 第 3 页第 5-8 行, 第 3 页第 31 行至第 4 页第 3 行, 第 4 页第 4-5, 9-16 行.

CN 1383436 A, 2002. 12. 04, 说明书第 2 页第 25-26 行, 第 3 页第 5-8 行, 第 3 页第 31 行至第 4 页第 3 行, 第 4 页第 4-5, 9-16 行.

EP 0602559 A2, 1994. 06. 22, 说明书第 3 页第 46-48 行, 第 5 页第 44-56 行, 第 6 页第 27-34 行, 实施例 1.

US 6376080 B1, 2002. 04. 23, 说明书第 1 栏第 4-6, 24-32, 54-61 行, 权利要求 1、2、15 和 17.

CN 1774462 A, 2006. 05. 17, 权利要求 1-3, 7.

审查员 张成龙

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

催化低温聚合

(57) 摘要

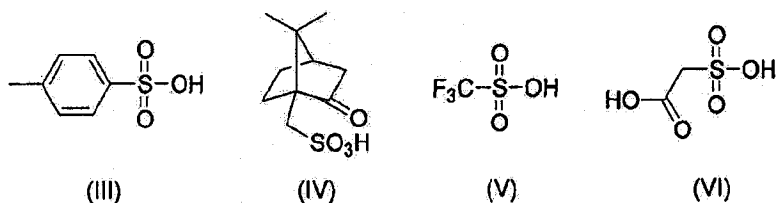
本发明涉及聚合催化剂, 其包含至少两种组分, 其中所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含氮杂环化合物和 / 或它们的衍生物, 和所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含硫有机酸和 / 或含硫有机酸的衍生物。

1. 固化性组合物,其包含:

- 至少一种聚合催化剂,其包含至少两种组分,其中所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含氮杂环化合物,和所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含硫有机酸;和
- 至少一种能聚合的苯并噁嗪组分,

其中所述含氮杂环化合物选自咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑或1-氨基乙基-2-甲基咪唑,

其中所述含硫有机酸选自式 III、IV、V 和 VI 的磺酸:



2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述含氮杂环化合物与所述含硫有机酸的摩尔比例为 10 : 1 至 1 : 10。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其中在所述至少一种能聚合的苯并噁嗪组分和所述的至少一种聚合催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1。

4. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其中所述组合物能够在 100°C 至 250°C 的温度下固化。

5. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其包含相对于总的组合物计 20 至 99.9wt% 的所述至少一种能聚合的苯并噁嗪组分。

6. 通过固化根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物而能够获得的聚合产物。

7. 根据权利要求 6 所述的聚合产物,其包含至少一种权利要求 1 至 2 任一项中所述的聚合催化剂。

8. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物或该固化性组合物的聚合产物用于制备密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途和 / 或作为密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途。

9. 根据权利要求 1 中所述的固化性组合物或该固化性组合物的聚合产物用于电子芯片粘合的用途和作为电子芯片底部填充物的用途。

10. 涂覆器件的方法,其通过如下方式完成:将根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物加热至足以固化所述组合物的温度,从而形成涂覆了所述器件表面的聚合物。

11. 用根据权利要求 6 或 7 所述的聚合产物涂覆的器件。

催化低温聚合

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合催化剂,其包含至少两种组分,其中这些组分中的至少一种选自含氮杂环化合物和/或它们的衍生物,和这些组分中的至少一种选自有机磺酸和/或有机磺酸衍生物,以及涉及包含所述催化剂的组合物和所述催化剂的用途。

背景技术

[0002] 电子器件,例如电路板、半导体、晶体管和二极管,经常用例如环氧树脂的材料进行涂覆以进行保护。这样的涂覆材料经常在电子器件的表面上通过加热而被固化。但电子器件经常对加热敏感,并且过度加热可能对器件的性能产生不利影响。在实践中另外的问题是,需要大量的能量以进行加热和/或进行聚合和固化反应所需要的时间过长。

[0003] 另外,如果所述涂覆材料由于加热而显著收缩或膨胀,其所涂覆的器件可能翘曲。因此需要开发用于在相对低温下在短时间内将涂覆材料固化的方法,并希望开发的涂覆材料在热处理时具有接近于零的体积变化以使损坏所涂覆的器件的可能性最小。

[0004] 因此,研发部门正在努力寻找降低所述温度和改进所述聚合步骤的方式。

[0005] 已知酸性催化剂可能有助于解决上述问题。酸可以是相对有效的聚合催化剂。取决于它们的量,降低所述温度和改进所述聚合步骤是可能的。

[0006] 然而,在实际应用中,这样的强酸也可能不利于最终的聚合结果及其实际性能。例如,可能出现的是所述固化材料的耐化学品性和物理性能变差。

发明内容

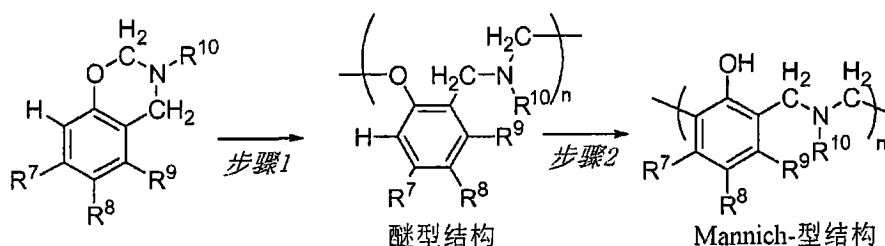
[0007] 因此,本发明的明确目的在于采用较低量的酸性催化剂获得良好的聚合结果。

[0008] 具体而言,当可能得到不同的聚合产物时,必须有一些手段将所述聚合反应引向对于实际应用有利的方向。

[0009] 例如,已知在苯并噁嗪单体通过固化反应进行聚合的过程中,可以得到两种类型的重复单元。一种是醚型重复单元和另一种是 Mannich-型重复单元。已知所述醚型是最终产物中的一种并且在所述聚合条件下不会经历任何反应。另一方面,本发明的发明人发现所述醚型不是稳定的最终产物,而是主要在第一步骤中形成的中间体结构,并且它在第二步骤中经历主链重排形成所述对应的 Mannich-型结构,如示意图 1 所示:

[0010] 示意图 1

[0011]



[0012] 对于这样的聚合物用于结构材料、密封剂和粘合剂的多种应用,所述聚合物的热

稳定性必须尽可能高。从一种结构转变为另一种结构的进一步转变步骤在许多情况下可能导致严重的问题,尤其是当已经应用于实际应用中的时候。因此,非常希望能够有效和选择性地形成一种稳定产物,例如所述 Mannich- 型聚(苯并噁嗪)。

[0013] 取决于所述单体的结构,从所述醚型到所述 Mannich- 型结构的重排所需要的温度可能非常高,通常还要高于 200°C。甚至通过使用常规聚合催化剂,例如酚、羧酸、有机磺酸、胺、咪唑和磷,聚合结果在一些具体方面也仍不令人满意。

[0014] 关于有机磺酸,它们是相对有效的催化剂。然而所述效果很大程度上取决于所用的量。如果所述有机磺酸的浓度足够高,其能够在可接受的温度下导致平稳的聚合过程。另外,聚合产物和 / 或固化材料的品质可能对最终产物有负面影响。这可能导致由所述酸催化剂引起的腐蚀增强或者其它负面作用。因此,如上所述,在实际应用中,这样的强酸的量必须尽可能降低,以防止所述固化材料的耐化学品性和物理性质变差。

[0015] 路易斯酸,例如 PCl_5 、 TiCl_4 、 AlCl_3 , 也已知为高活性催化剂并且也可用于这样的低温聚合。然而,它们对湿气高度敏感并且导致形成挥发性的、有毒的和腐蚀性的杂质,妨碍了它们的实际应用。

[0016] 因此,本发明的另一个目的是提供可用的耐湿气和耐空气的催化剂组分,通过该催化剂组分,可以实施所述聚合 / 固化反应而不用担心所述聚合组分的分解和导致形成有毒的和 / 或腐蚀性的副产物。

[0017] 因此,本发明的目的是提供可用的聚合催化剂,其能够在可接受的低温下催化聚合反应,并且同时降低由在所述体系中使用的一种或多种催化剂产生的负面影响。

[0018] 因此,本发明的一个主题是聚合催化剂,其包含至少两种组分,其中

[0019] a) 所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含氮杂环化合物和 / 或它们的衍生物,而所述杂环化合物优选选自咪唑,特别是具有熔点低于 120°C 的那些,和

[0020] b) 所述至少两种组分中的至少一种或多种选自含硫有机酸和 / 或含硫有机酸的衍生物,优选选自有机磺酸和硫酸及其衍生物和它们的混合物,特别选自有机磺酸和 / 或有机磺酸衍生物。

[0021] 在优选的实施方案中,在本发明的聚合催化剂中,所述含氮杂环化合物和 / 或它们的衍生物与所述含硫有机酸和 / 或含硫有机酸的衍生物的摩尔比例为 10 : 1 至 1 : 10, 优选 3 : 1 至 1 : 3。

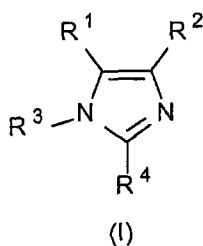
[0022] 这些范围对于获得本发明催化剂的最佳效果是优选的。特别是从醚型到 Mannich 型结构的主链重排将在这些范围内被改进,形成的聚合产物具有较少的由醚型聚苯并噁嗪导致的污染。

[0023] 本发明的含氮杂环化合物可以是饱和的、不饱和的或者是芳香族化合物。除了上述咪唑外,还优选所述含氮杂环化合物是噻唑、噁唑、咪唑、吡啶、哌啶、或嘧啶、哌嗪、吡咯、吡啶或苯并噻唑基。另外还优选在所述含氮杂环化合物中不存在酸性官能团。

[0024] 最优选地,所述含氮杂环部分是噻唑和 / 或咪唑。

[0025] 特别优选本发明的含氮杂环化合物和 / 或它们的衍生物选自式 I 的咪唑和 / 或咪唑衍生物:

[0026]

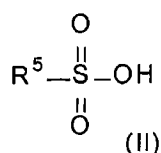


[0027] 其中

[0028] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是氢或者脂肪族或芳香族的烃，然而特别优选所述咪唑选自咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑或 1-氨基乙基-2-甲基咪唑。

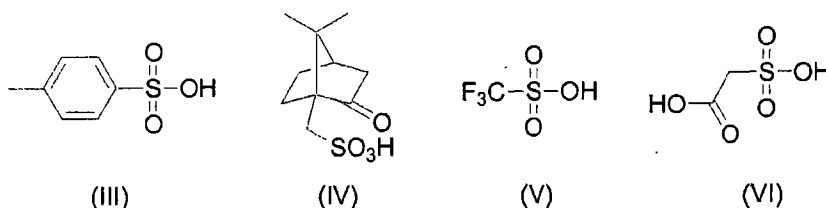
[0029] 另外还优选本发明的含硫有机酸和 / 或含硫有机酸的衍生物选自式 II 的磺酸：

[0030]



[0031] 其中 R^5 优选选自芳基、烷基和氟代烷基。特别地，本发明的有机磺酸选自式 III、IV、V 和 VI 的磺酸。

[0032]



[0033] 根据本发明还有利的是本发明聚合催化剂的至少两种组分对湿气和空气是稳定的，并且最优选在所述聚合催化剂中任何可能的其它组分对湿气和空气也是稳定的（或者耐湿气和耐空气的）。这使得可以在较低温度下进行聚合 / 固化反应，而不会在暴露于湿气和空气时分解所述催化剂组分。特别地，本发明的催化剂使得可以在比通过仅利用源自本发明的催化剂组分中的单独的催化剂组分更低的温度下获得所述聚合 / 固化反应的热力学稳定的最终产物。

[0034] 本发明的另一个主题是固化性组合物，其包含至少一种本发明的聚合催化剂与至少一种能聚合组分的组合。

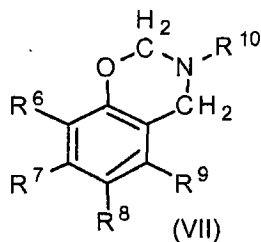
[0035] 优选所述固化性组合物可用于形成聚苯并噁嗪 (PBO) 组合物。优选的 PBO 组合物含有 PBO 和本发明的催化剂以及任选的环氧树脂和 / 或酚醛树脂。

[0036] 环氧树脂的例子是甲酚酚醛环氧树脂。该模塑组合物可以包括例如约 0.5wt% 至约 7.0wt%，优选约 1.5wt% 至约 3.5wt% 的所述环氧树脂。

[0037] 酚醛树脂的例子是线型酚醛清漆树脂。该模塑的组合物可以包括例如 0.1wt% 至 3.0wt%，优选 0.3wt% 至 1.5wt% 的所述酚醛树脂。

[0038] 特别优选至少一种本发明的能聚合的组分是苯并噁嗪组分，特别是式 VII 的组分：

[0039]



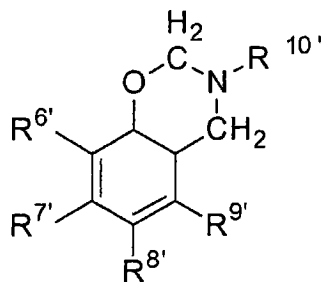
[0040] 其中

[0041] $R^6 = H$,[0042] R^7 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基, R^8, R^9, R^{10} 独立地选自氢、优选具有小于 12 个 C 原子的直链或支链的取代或非取代烷基, 和芳基, 然而 R^{10} 优选是芳基;[0043] R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 能任选形成环状结构。

[0044] 特别地, 聚苯并噁嗪 (PBO) 可用于在电子器件上提供涂层, 所述电子器件例如电路板和半导体。优选的 PBO 组合物具有高的玻璃化转变温度、良好的电性能 (例如介电常数)、低的可燃性和在脱模、后固化和冷却时具有接近于零百分比的收缩和膨胀率。

[0045] 优选地, 具有 R^7, R^8, R^9 和 R^{10} 的至少一种式 VII 的苯并噁嗪组分包含由下式表示的另一种苯并噁嗪结构:

[0046]

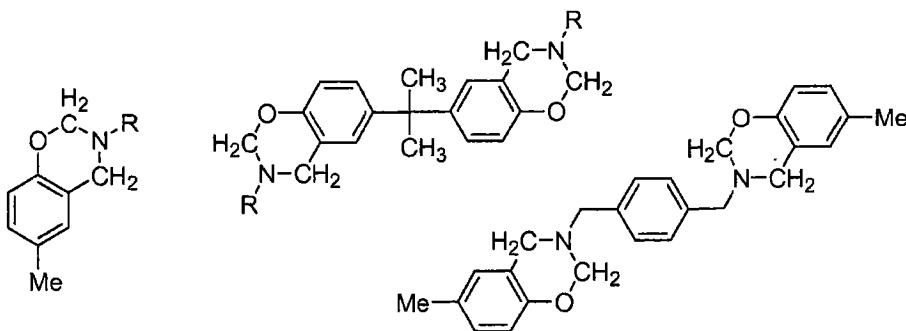


(VIII)

[0047] 其中 $R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基。

[0048] 另外优选本发明的组合物包含至少一种选自下式的苯并噁嗪组分:

[0049]



(IX)

(X)

(XI)

[0050] 其中 R 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基, 并且优选 R 是芳基。

[0051] 另外优选如下组合物: 在一种或多种本发明的能聚合的组分和一种或多种本发明的聚合催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1, 优选 95 : 5 至 99.5 : 0.5。

[0052] 所述含有苯并噁嗪的模塑组合物可以通过任何常规的方法制备。例如, 可以将所

述成分（包括树脂和其它添加剂）精细研磨、干燥掺混、在热差轧制机（hot differential roll mill）上压实，和然后进行粒化。所述模塑组合物，如上所述，可以用于涂覆电子器件，例如半导体或线路板。所制备的组合物可以通过任何合适的模塑装置进行模塑。这样的装置的例子是配备有多空腔模具的转移式压机。关于制备模塑组合物和涂覆电子器件的方法的更详细的内容参见美国专利 5,476,716。

[0053] 下面是一些可以包括在所述模塑组合物中的其它添加剂的例子和它们在所述组合物中重量百分比的优选范围：

[0054] (1) 阻燃剂，例如溴化的环氧线型酚醛阻燃剂（例如得自 NipponKayaku 的 BREN）。优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%，更优选 0.1 至 1.0wt% 的阻燃剂。

[0055] (2) 阻燃增效剂，例如 Sb_2O_5 或 WO_3 。优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%，更优选 0.25 至 1.5wt% 的阻燃增效剂。

[0056] (3) 填料，例如二氧化硅、硅酸钙和氧化铝。优选的模塑组合物可以含有 70 至 90wt%，更优选 75 至 85wt% 的填料。

[0057] (4) 着色剂，例如炭黑着色剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.1 至 1.0wt% 的着色剂。

[0058] (5) 一种蜡或多种蜡的组合，例如巴西棕榈蜡、石蜡、S-蜡和 E-蜡。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.3 至 1.5wt% 的蜡。

[0059] (6) 热解硅石，例如 Aerosil。优选的模塑组合物可以含有 0.3 至 5.0wt%，更优选 0.7 至 3.0wt% 的热解硅石。

[0060] (7) 偶联剂，例如硅烷型偶联剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.3 至 1.0wt% 的偶联剂。

[0061] 还优选如下组合物，其中所述组合物包含至少一种另外的溶剂，该溶剂优选选自醚、酮、酯、氯代烃、芳香族化合物、酰胺、醇，特别选自酯型溶剂和酮型溶剂。

[0062] 当涉及固化温度时，优选本发明的组合物能够在 100℃ 至 250℃，优选 130℃ 至 180℃，更优选 130℃ 至 160℃ 的温度下固化。

[0063] 当涉及固化压力时，优选本发明的组合物能够在 1 至 100 个大气压的压力下，优选在大气压力下固化。

[0064] 本发明所述的组合物优选包含相对于总的组合物计 20wt% 至 99.9wt%，更优选 40wt% 至 99.5wt%，最优选 50wt% 至 99wt% 的一种或多种相应包括的能聚合组分。

[0065] 本发明的另一个主题是通过固化本发明的组合物而能够获得的共聚和 / 或聚合产物。

[0066] 特别优选通过本发明的技术方案获得共聚和 / 或聚合产物，其中由一种或多种苯并噁嗪单体，与利用仅包含一种选自含氮杂环化合物和 / 或它们的衍生物或选自含硫有机酸和 / 或含硫有机酸的衍生物的催化组分的聚合催化剂的情况相比，能够获得更大部分的 Mannich- 型结构。

[0067] 优选在本发明的共聚和 / 或聚合产物中的 Mannich- 型结构的比例相对于所述共聚和 / 或聚合产物总重量计为高于 50wt%，更优选高于 70wt%，最优选高于 90wt%。

[0068] 优选本发明的共聚和 / 或聚合产物包含至少一种本发明的聚合催化剂。

[0069] 本发明的共聚和 / 或聚合产物优选可以通过利用 100℃ 至 200℃，更优选 130℃ 至

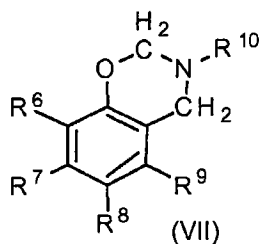
180°C, 最优选 130°C 至 160°C 的固化温度而进行生产。

[0070] 在优选的实施方案中, 本发明的组合物和 / 或共聚和 / 或聚合产物的形式为粘合剂, 在这种情况下, 可以包括粘附性促进剂、阻燃剂、填料、热塑性添加剂、反应性或非反应性稀释剂和触变剂中的一种或多种。另外, 这样的本发明的粘合剂可以设置为膜形式, 在这种情况下, 可以包括由如下物质构造的载体: 尼龙、玻璃、碳、聚酯、聚烯烃、石英、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚对亚苯基苯并二噁唑、碳化硅、苯酚甲醛 (phenolformaldehyde)、苯二甲酸酯和 naphthenoate。

[0071] 本发明的组合物和 / 或共聚和 / 或聚合产物 (以及由其制备的半固化片和粉末涂覆纤维束) 特别适用于粘合复合体和金属部件、夹心结构的芯和芯填充物以及复合体表面处理, 和用于制造和组装用于航空宇宙和工业最终应用的复合体部件, 例如用于纤维增强复合体物品的基质树脂, 作为基质树脂用于半固化片, 或者作为基质树脂用于深度加工, 所述深度加工例如树脂传递成型和树脂膜熔渗。

[0072] 本发明的另一个主题是提供至少一种本发明的聚合催化剂用于包含至少一种苯并噁嗪组分的固化性组合物的用途, 所述苯并噁嗪组分在优选的实施方案中由式 VII 代表:

[0073]



[0074] 其中

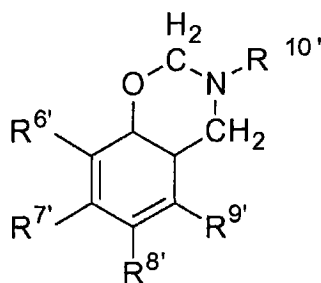
[0075] $R^6 = H$;

[0076] R^7 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基, R^8 、 R^9 、 R^{10} 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基, 然而 R^{10} 优选是芳基;

[0077] R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 能任选形成环状结构。

[0078] 在本发明用途的另一个优选的实施方案中, 至少一种具有 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 的式 VII 的苯并噁嗪组分包含另一种由下式表示的苯并噁嗪结构:

[0079]

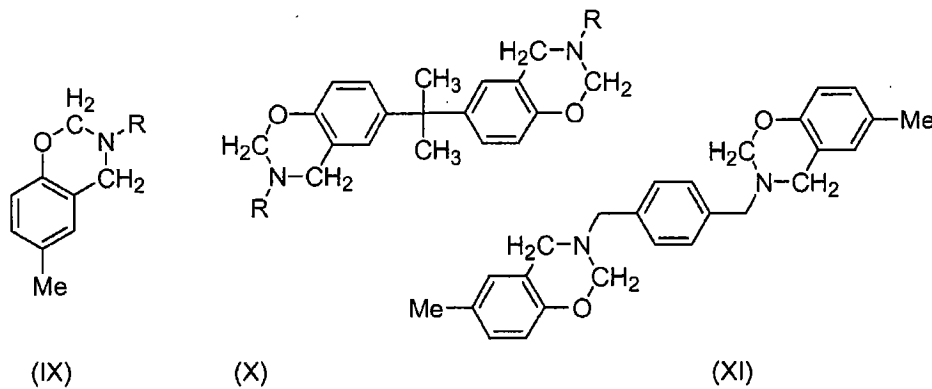


(VIII)

[0080] 其中 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基。

[0081] 具体而言, 本发明的用途采用包含至少一种选自下式的苯并噁嗪组分而实现:

[0082]



[0083] 其中 R 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基, 优选 R 是芳基。

[0084] 关于本发明的用途, 还优选在至少一种根据本发明用途的苯并噁嗪组分和根据本发明的至少一种催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1, 并优选 95 : 5 至 99.5 : 0.5。

[0085] 还优选根据本发明待使用的组合物包含至少一种另外的溶剂, 该溶剂优选选自醚、酮、酯、氯代烃、芳香族化合物、酰胺、醇, 特别选自酯型溶剂和酮型溶剂。

[0086] 在本发明用途的另一个优选的实施方案中, 所述组合物能够在 100°C 至 250°C, 更优选 130°C 至 180°C, 最优选 130°C 至 160°C 的温度下固化。

[0087] 关于本发明的用途, 还优选组合物能够在 1 至 100 个大气压的压力下, 更优选在大气压力下固化。

[0088] 在本发明的用途中待被施加的组合物中, 优选具有的一种或多种相应包括的能聚合的组分, 特别是苯并噁嗪组分的浓度相对于总的组合物计为 20wt% 至 99.9wt%, 更优选 40wt% 至 99.5wt%, 最优选 50wt% 至 99wt%。

[0089] 优选地, 用于本发明用途的最终组合物包含另外的组分, 该另外的组分选自无机填料, 优选二氧化硅粉末、粉末状金属氧化物和粉末状金属, 或者有机填料, 优选橡胶颗粒和其它聚合物颗粒。

[0090] 本发明的另一个主题是使用本发明的固化性组合物或者能够由这些本发明的组合物获得的本发明的共聚和 / 或聚合产物用于制备密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途, 和 / 或作为密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途, 优选用于电子芯片粘合和电子芯片底部填充, 其中优选所述密封剂、粘合剂和 / 或涂料被施加于基板上并在基板上或基板之间变硬, 所述基板选自金属、硅酸盐、金属氧化物、混凝土、木材、电子芯片材料、半导体材料、半导体材料和有机聚合物。

[0091] 特别地, 本发明的固化性组合物或能够由这些本发明的组合物获得的本发明的共聚和 / 或聚合产物用于多种应用领域, 所述应用领域包括粘合剂和模塑应用。优选本发明的用途涉及作为粘合剂的应用, 其中它们的低的可燃性是重要的 (例如飞机内饰等), 或者其中它们的热稳定性和易于改变的物理性质, 例如模量、抗张强度和膨胀系数是有价值的。如上所述, 它们还可以用于填充的或非填充的模塑施加, 作为基质树脂用于纤维增强复合制品, 作为基质树脂用于半固化片, 或者作为基质树脂用于深度加工, 所述深度加工例如树脂传递成型和树脂膜熔渗。

[0092] 本发明的另一个主题是通过将本发明的组合物加热至足以固化所述组合物的温度而涂覆器件的方法, 所述组合物优选包含苯并噁嗪单体, 因此形成涂覆所述器件表面的

聚合物,所述器件优选是电子器件,例如半导体或电路板。在所述组合物包含苯并噁嗪单体的情况下,还优选所述加热温度足够高以导致形成相对于所述共聚和 / 或聚合产物的总重计大于 50wt%,更优选大于 70wt%,最优选大于 90wt%的 Mannich 型结构。

[0093] 本发明的另一个主题是用本发明所述的共聚和 / 或聚合产物涂覆的器件。

[0094] 在优选的实施方案中,所述器件可以是电子器件,例如半导体或电路板。

具体实施方式

[0095] 下面将通过实施例更详细地举例说明本发明。

[0096] 实施例

[0097] 实施例 1

[0098] 将示意图 1 式 1a 的苯并噁嗪 (10g, 44mmol) 和对甲苯磺酸一水合物 [PTS] (76mg, 0.40mmol) 以及 2-乙基-4-甲基咪唑 [EMI] (44mg, 0.40mmol) 一起置于反应容器中,并在真空下在 40°C 下加热 1h,形成均匀混合物。

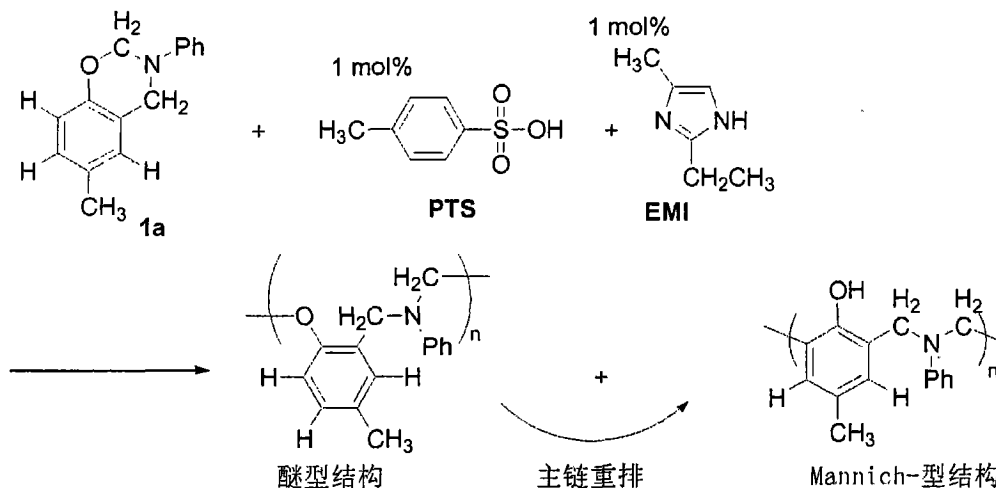
[0099] 然后将所形成的混合物在 150°C 下加热。示意图 1 的反应进程通过连续 ¹H-NMR 分析进行观察。参见附图 1-1,详细说明了所述聚合的 ¹H-NMR 监测如何进行:特征峰的大小变化和 / 或消失直接对应于混合物中不同化学成分的量。换句话说,所述监控使得可以计算单体的转化率和在 [醚型] 和 [Mannich-型] 结构之间的组成比例。

[0100] 关于实施例 1,所述 ¹H-NMR 光谱说明在 150°C 下加热 2h 后,所有的单体转变成聚合结构。

[0101] 之后,继续加热所述混合物以观察进行的主链重排。

[0102] 示意图 1

[0103]



[0104] 随后的附图 1-1 使得可以看到 ¹H-NMR 监测所述聚合如何进行的典型例子。因此这使得可以计算单体的转化率和 [醚型]: [Mannich-型] 的组成比例。

[0105] 附图 1-2 对应于 ¹H-NMR 监测过程,并说明了达到不同浓度的聚苯并噁嗪 (PBO) 所需的转化时间,以及达到不同浓度的 Mannich-型结构的 PBO 所需的转化时间。

[0106] 其它的数据也合并示意图 2 最后一行中。

[0107] 对比例 1:

[0108] 在第一个对比例中,使用如实施例 1 相同的条件,唯一不同的是,代替本发明的催

$^1\text{H-NMR}$ 光谱 (在 CDCl_3 中, 在室温下)

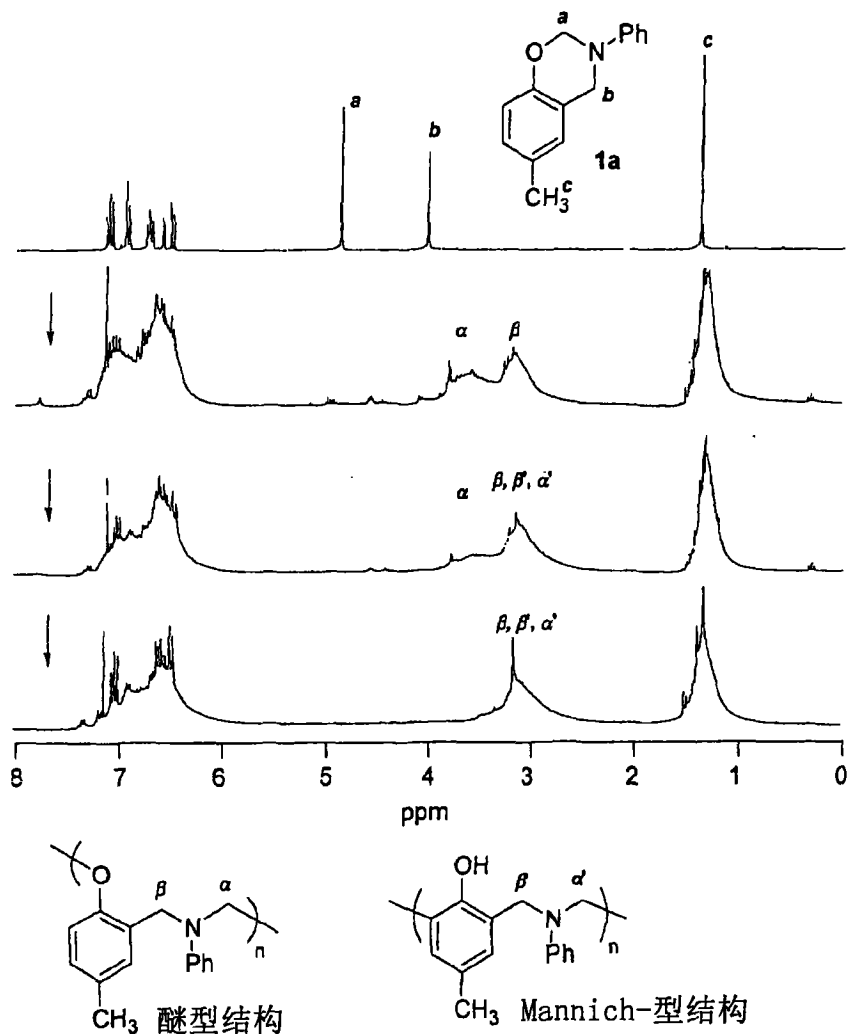


图 1-1

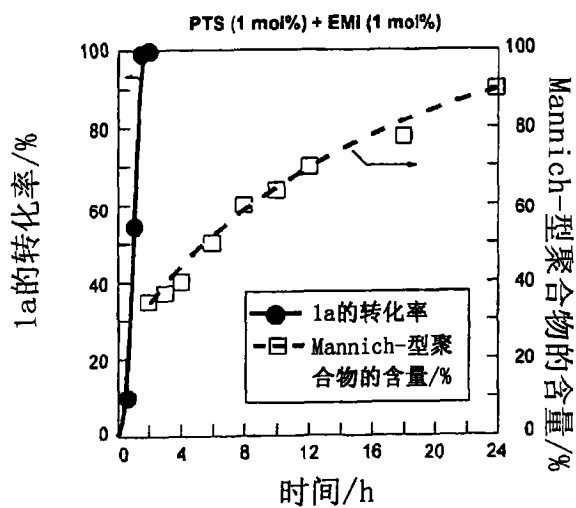


图 1-2

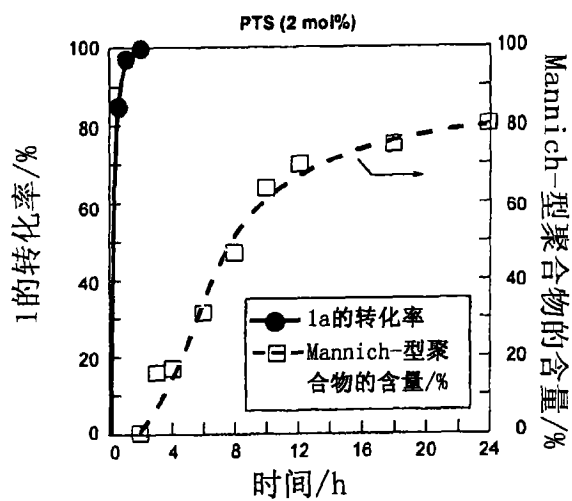


图 2

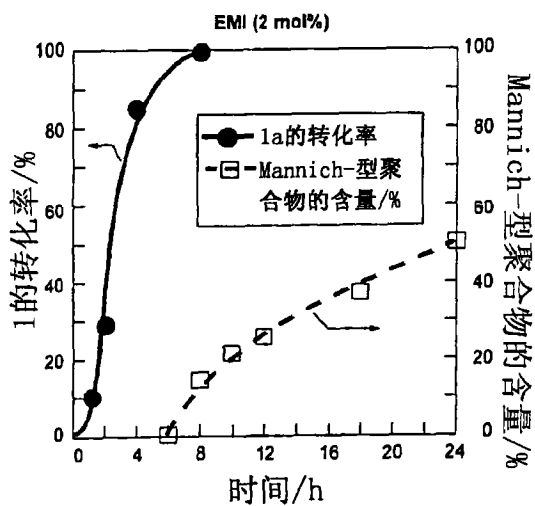


图 3