



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103874721 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280046567. 1

(22) 申请日 2012. 09. 20

(30) 优先权数据

61/540, 031 2011. 09. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/056235 2012. 09. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/048851 EN 2013. 04. 04

(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 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 陈文平 陈长会

(51) Int. Cl.

C08G 73/02(2006. 01)

C08L 79/04(2006. 01)

C09J 179/04(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2009-167251 A, 2009. 07. 30, 说明书第
13-15, 22-24, 89-91 段, 表 1, 实施例 9-11, 16.

JP 2009-167252 A, 2009. 07. 30, 说明书第
6-40 段, 实施例 1-4, 表 1.

WO 2010/141396 A1, 2010. 12. 09, 说明书第
2 页第 5 行至第 17 页第 28 行, 实施例 11.

WO 2010/141397 A1, 2010. 12. 09, 说明书第
3 页第 29 行至第 14 页第 19 行, 权利要求 1-18.

WO 2008/076244 A1, 2008. 06. 26, 说明书第
20-98 段.

WO 2005/000955 A1, 2005. 01. 06, 说明书第
9-48 段.

N. N. Ghosh et al.. "Polybenzoxazines-New
high performance thermosetting resins:
Synthesis and properties". 《PROGRESS IN
POLYMER SCIENCE》. 2007, 第 32 卷第 1344-1391
页.

审查员 张旭

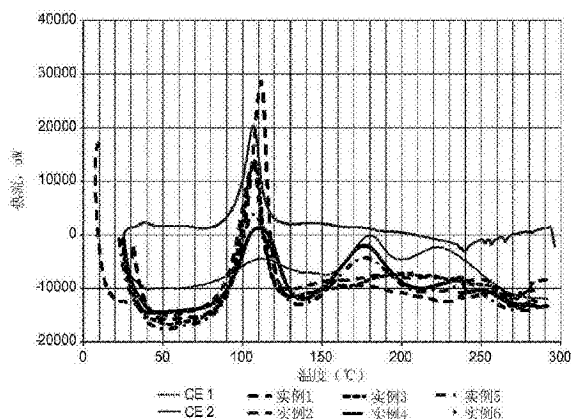
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

苯并噁嗪的胺 / 硫醇固化

(57) 摘要

本发明公开了来源于苯并噁嗪化合物与硫醇化合物和胺化合物的混合物的反应的新型低聚物及聚合物。所述组合物可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用。

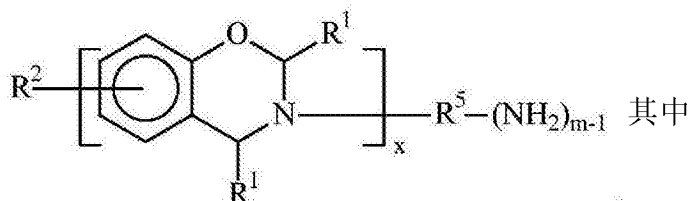


1. 一种可固化组合物, 包含苯并噁嗪、具有式 $R^4-(SH)_n$ 的硫醇化合物, 其中 n 为 1 至 6, 并且 R^4 为杂烃基基团或烃基基团; 以及具有式 $R^{10}(NHR^9)_p$ 的胺化合物, 其中 R^{10} 为杂烃基基团或烃基基团; p 为 1 至 6, 并且各 R^9 为 H 或烃基基团, 并且其中所述硫醇化合物和胺化合物中的至少一种是多官能的, 并且其中所述苯并噁嗪环经由所述硫醇化合物和所述胺化合物开环。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物, 其中所述硫醇化合物为聚硫醇和/或所述胺化合物为聚胺。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物, 其中所述苯并噁嗪为聚苯并噁嗪。

4. 根据权利要求 3 所述的可固化组合物, 其中所述聚苯并噁嗪具有下式:



R^1 中的每一个为 H 或烷基;

R^2 为 H、共价键或多价杂烃基基团或烃基基团;

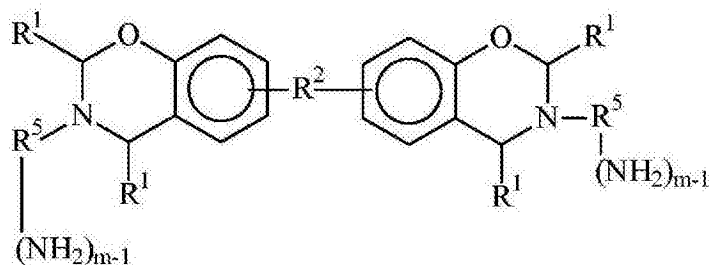
R^5 为具有化合价 x 的伯氨基化合物的杂烃基或烃基残基,

m 为 2-4; 并且

x 为至少 1。

5. 根据权利要求 4 所述的可固化组合物, 其中 R^5 为聚(亚烷氧基)基团。

6. 根据权利要求 3 所述的可固化组合物, 其中所述聚苯并噁嗪化合物具有下式:



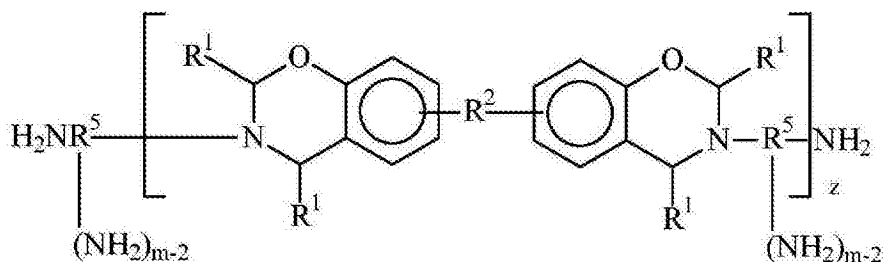
R^1 中的每一个为 H 或烷基;

R^2 为共价键或二价杂烃基基团或烃基基团;

m 为 2-4;

R^5 为所述杂烃基基团或烃基基团。

7. 根据权利要求 3 所述的可固化组合物, 其中所述聚苯并噁嗪化合物具有下式:



其中,

R^1 中的每一个为H或烷基；

R^2 为共价键或二价杂烃基基团或烃基基团；

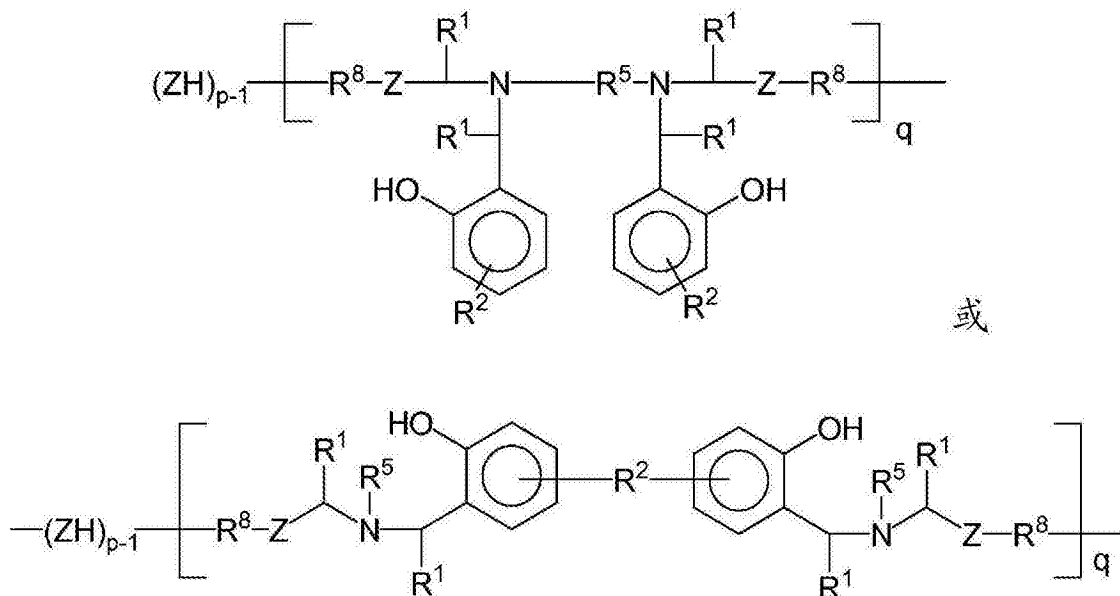
m 为2-4；

z 为至少2；

R^5 为伯二氨基化合物的二价杂烃基或烃基残基。

8. 根据权利要求1所述的可固化组合物，其中 R^4 为具有1至30个碳原子和任选地1至四个氧、氮或硫的链中杂原子的非聚合的脂族、脂环族、芳族或烷基取代的芳族部分。

9. 一种下式的开环苯并𫔇嗪低聚物：



其中

每个 R^1 为H或烷基，并且为脂族醛的残基；

R^2 为H、共价键或多价杂烃基基团或烃基基团；

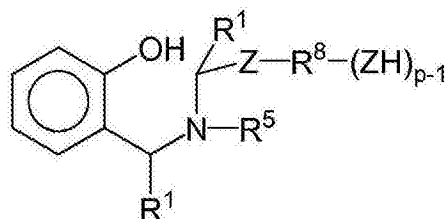
R^5 为伯氨基化合物的杂烃基或烃基残基，

R^8 为所述杂烃基基团或烃基基团，

Z 为-S-和-NR⁹的混合物，其中各 R^9 为H或烃基基团，并且

p 为1至6。

10. 一种低聚物，其具有以下结构：



其中

每个 R^1 为H或烷基，并且为脂族醛的残基；

R^5 为伯氨基化合物的杂烃基或烃基残基，其中所述伯氨基化合物为单胺或聚胺，

R^8 为所述杂烃基基团或烃基基团，

Z 为-S-与-NR⁹的混合物，其中各 R^9 为H或烃基基团，并且

p为1至6。

苯并噁嗪的胺/硫醇固化

技术领域

[0001] 本发明涉及来源于苯并噁嗪化合物与胺化合物和硫醇化合物的混合物的反应的新型低聚物及聚合物。该组合物可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用。

背景技术

[0002] 苯并噁嗪和含有苯并噁嗪的组合物是已知的(参见例如授予Ishida等人的美国专利5,543,516和6,207,786;S.Rimdusit and H.Ishida,“Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine,Epoxy, and Phenolic Resins”,Polymer,41,7941-49(2000)(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);and H.Kimura et al.,“New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline”,J.App.Polym.Sci.,72,1551-58(1999)(来自双酚A基的苯并噁嗪及双噁唑啉的新热固性树脂”,《应用聚合物科学杂志》,第72卷,第1551-1558页,1999年)。

[0003] 美国专利No.4,501,864(Higginbottom)报道了包含聚(3,4-二氢-3-取代-1,3-苯并噁嗪)和反应性聚胺的可固化组合物,其中该聚胺为至少双官能的并且其反应基团为伯胺或仲胺,并且其中该聚(二氢苯并噁嗪)为约一当量的伯胺、约一当量的苯酚和约两当量甲醛的反应产物。

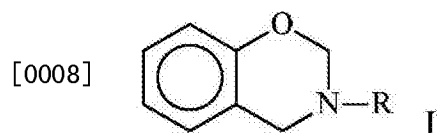
[0004] PCT公布专利申请W02010/141396A1(Gorodisher等人)描述了苯并噁嗪-硫醇加合物,其可以经固化以产生可用于涂层、密封剂、粘合剂和其他应用的组合物。相似地,PCT公布专利申请W0 2009/115586A1(Burns等人)描述了可用于提高韧性的加合物和使用此类增韧加合物的可固化组合物。

发明内容

[0005] 本发明涉及新型苯并噁嗪-硫醇/胺加合物。此外,本发明涉及一种制备该加合物的方法,其包括使苯并噁嗪化合物与硫醇化合物和伯胺或仲胺化合物反应,该反应导致噁嗪环的开环,并且获得硫烷基甲基氨基酚类化合物与氨甲基氨基酚类化合物的混合物。可将本发明的苯并噁嗪-硫醇/胺加合物固化以制备可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用的固化的组合物。本发明还提供了包含苯并噁嗪化合物、伯胺或仲胺化合物和硫醇化合物的可固化组合物,其在固化后可用于粘合剂、涂层和粘合应用。意外地,尽管硫醇和胺化合物之间存在已知的酸碱反应,但胺和硫醇化合物两者独立地有助于苯并噁嗪的开环。

[0006] 在制备苯并噁嗪-硫醇加合物的过程中,每种起始物质可为单官能度或更高的官能度。该苯并噁嗪可为单苯并噁嗪或高级苯并噁嗪,该胺化合物可为单胺或高级胺,并且该硫醇化合物可为单硫醇或高级硫醇。然而,硫醇和胺化合物中的至少一种必须为多官能化合物,即聚硫醇或聚胺。

[0007] 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。在示出的苯并噁嗪基团中,R为单胺或聚胺的残基。



[0009] 其中R表示(杂)烃基基团,包括(杂)烷基和(杂)芳基。

[0010] 如本文所用,“烷基”包括直链的、支链的和环状烷基并且包括未取代的和取代的烷基二者。除非另外指明,否则所述烷基通常包含1至20个碳原子。本文所用的“烷基”的例子包括,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等。除非另外指明,否则烷基可以为一价或多价的。

[0011] 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和N杂原子的直链的、支链的和环状烷基以及未取代的和取代的烷基二者。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”为下述“杂(杂)烃基”的子集。本文所用的“杂烷基”的例子包括,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、4-二甲氨基丁烷基等。除非另外指明,否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0012] 如本文所用,“芳基”为包含6-18个环原子的芳族基团并且可以包含稠环,其可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1-3个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的芳基并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基和杂芳基基团可为一价或多价的。

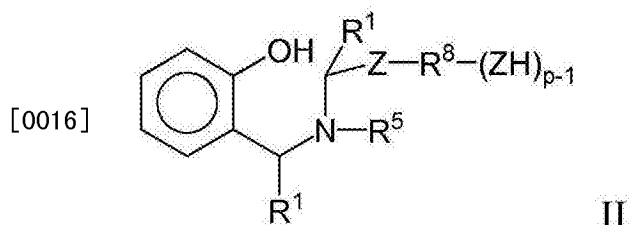
[0013] 如本文所用,“(杂)烃基”包括(杂)烃基烷基和芳基,以及杂(杂)烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一个或多个链中氧杂原子,例如醚或氨基。杂(杂)烃基可任选地包含一个或多个链中(处于链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上针对“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些之外,本文所用的此类(杂)烃基的一些例子包括,但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

附图说明

[0014] 图1为所示实例和比较例的差示扫描量热法(DSC)曲线图。

具体实施方式

[0015] 本发明涉及新型苯并噁嗪-硫醇/胺加合物,其通过苯并噁嗪与氨基化合物和硫醇化合物的混合物的反应来制备。该加合物的特点是具有由胺和硫醇基团开环噁嗪环所得的特征性基团。苯并噁嗪-胺/硫醇加合物可描述为氨基甲基氨基酚类和硫烷基甲基氨基酚类化合物的混合物,其可为低聚的或多聚的。在所示出的结构中, R^5 为单胺或聚胺的残基并且 R^4 为单硫醇或聚硫醇的残基,并且 R^1 为醛的残基。



[0017] 其中

[0018] 每个 R^1 为H或烷基,并且为脂族醛的残基;

[0019] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃基残基,其可为单胺或聚胺,

[0020] R^8 为所述(杂)烃基基团,

[0021] Z为-S-与-NR⁹的混合物,其中 R^9 为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且

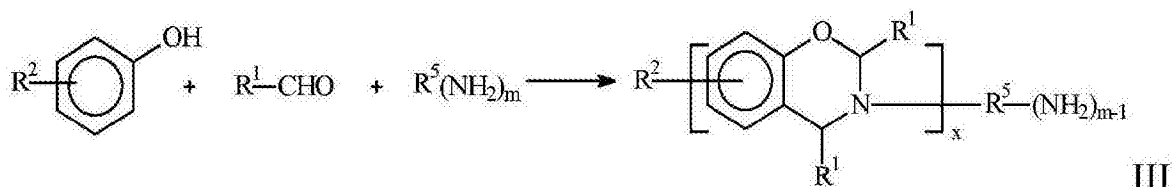
[0022] p为1至6。

[0023] 应当理解,-Z-R⁸-(ZH)_{p-1}部分表示用于开环和固化起始苯并噁嗪化合物的胺与硫醇化合物的混合物的残基。

[0024] 如本文所用,术语“残基”用来定义基团在移除(或反应了)连接官能团之后留下的(杂)烃基部分,或者在所示的化学式中的连接基团。例如,丁醛C₄H₉-CHO的“残基”是一价烷基C₄H₉-。六亚甲基二胺H₂N-C₆H₁₂-NH₂的残基是二价烷基-C₆H₁₂-。苯二胺H₂N-C₆H₄-NH₂的残基是二价芳基-C₆H₄-。二氨基聚乙二醇H₂N-(C₂H₄O)₁₋₂₀-C₂H₄-NH₂的残基是二价(杂)烃基聚乙二醇-(C₂H₄O)₁₋₂₀-C₂H₄-。

[0025] 在制备苯并噁嗪-硫醇加合物中,可以使用任何苯并噁嗪化合物。苯并噁嗪可通过使酚化合物和脂族醛以及伯胺化合物化合来制备。美国5,543,516(Ishida)(以引用方式并入本文)描述了形成苯并噁嗪的无溶剂方法。美国7,041,772(Aizawa等人)描述了制备苯并噁嗪树脂的方法,该方法包括以下步骤:使酚化合物、醛化合物和伯胺在有机溶剂存在的情况下反应以合成苯并噁嗪树脂;以及在加热和减压条件下从体系中移除产生的冷凝水和有机溶剂。其他生成单官能、双官能和更高官能的苯并噁嗪的合适反应方案在N.N.Ghosh等人的Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties, Prog. Polym. Sci. 32(2007), pp.1344-1391(聚苯并噁嗪-新型高性能热固性树脂:合成及性质,《聚合物科学进展》,第32卷,2007年,第1344-1391页)中有所描述。一种制备起始苯并噁嗪化合物的合适的方法由以下反应方案示出:

[0026]



[0027] 其中

[0028] 每个 R^1 为H或烷基,并且为脂族醛的残基;

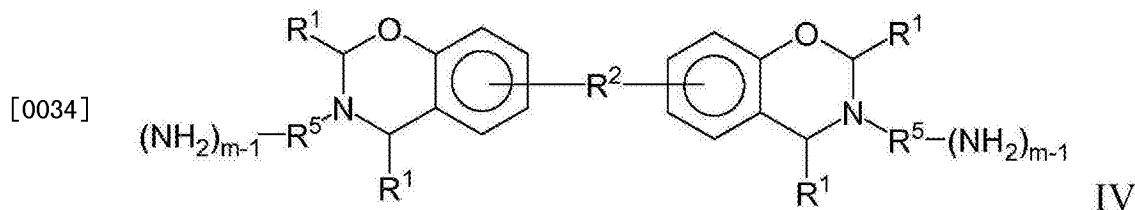
[0029] R^2 为H、共价键或多价(杂)烃基基团,优选为H、共价键或二价烷基;

[0030] R^5 为伯氨基化合物 $\text{R}^5(\text{NH}_2)_m$ 的(杂)烃基残基,其中 m 为1-6;和

[0031] x 为至少1。应当理解,示出的游离氨基可进一步反应以产生另外的苯并噁嗪基团。

[0032] 为简单起见示出单酚。可以使用单酚化合物或多酚化合物。酚化合物可进一步无限制地被取代。例如,酚化合物的3、4和5位可以为氢或被其他合适的取代基所取代,合适的取代基例如为烷基、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、卤素、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,羟基的邻位的至少一个是未取代的,以有利于苯并噁嗪环形成。

[0033] 关于式III的 R^2 基团,想到许多酚类化合物。 R^2 可为H、共价键“-”(其表示联苯型酚类化合物),或者 R^2 可为连接芳环的二价脂族基团。例如, R^2 可为衍生自双酚-A的二价异丙基基团,通常表示如下:



[0035] 其中

[0036] 每个 R^1 为H或烷基,并且为脂族醛的残基;

[0037] 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;

[0038] R^5 为伯氨基化合物 $\text{R}^5(\text{NH}_2)_m$ 的(杂)烃基残基,其中 m 为1-6。应当理解,示出的游离氨基还可反应以产生另外的苯并噁嗪基团。

[0039] 酚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。酚化合物的芳环还可包括包含1-3个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的杂芳环并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。

[0040] 单官能酚的例子包括苯酚;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)的例子包括酚酞;二酚,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A;等等。三官能的酚的例子包括1,3,5-三羟基苯等。

[0041] 用于制备苯并噁嗪起始物质的醛反应物包括甲醛;低聚甲醛;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。该 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。

[0042] 可用于制备起始苯并噁嗪的氨基化合物可为取代或未取代的,具有至少一个伯胺基团的单取代、双取代或更高取代的(杂)烃基胺。所述胺可以是脂族或芳族胺。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。已观察到如(例如)由对应反应温度所指示的,衍生自芳族胺(例如苯胺)的苯并噁嗪相比于衍生自脂族胺的苯并噁嗪对硫醇反应物的反应性较低。

[0043] 可用于制备起始苯并噁嗪化合物的胺包括由下式表示的那些:

[0044] $R^5(NH_2)_m$ V

[0045] 并且包括(杂)烃基单胺和聚胺。 R^5 可为具有化合价m的(杂)烃基基团,并且是具有至少一个伯胺基团的一元、二元或更高级的胺的残基。 R^5 可为烷基、环烷基或芳基并且m为1至4。该 R^5 优选选自一价和多价(杂)烃基(即,具有1至30个碳原子的烷基和芳基化合物,或者作为另外一种选择具有1至二十个氧杂原子的包括杂烷基和杂芳基在内的(杂)烃基)。

[0046] 在一个实施例中, R^5 包含具有1至30个碳原子的非聚合的脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分。在另一个实施例中, R^5 包括具有侧或末端反应性 $-NH_2$ 基团的多聚的聚氧化烯、聚酯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯或聚硅氧烷聚合物。可用的聚合物包括(例如)胺封端的寡聚和多聚(二芳基)硅氧烷和(二烷基)硅氧烷、氨基封端的聚乙烯或聚丙烯,以及氨基封端的聚(环氧烷)。

[0047] 可以使用任何伯胺。可用的单胺包括(例如)甲胺、乙胺、丙胺、己胺、辛胺、十二烷胺、二甲胺、甲乙胺和苯胺。术语“二胺或聚胺”是指包含至少两个伯胺基团的有机化合物。脂族胺、芳族胺、脂环族胺和低聚二胺以及聚胺均被认为可用于本发明的操作中。代表性的可用的二胺或聚胺类别是4,4'-亚甲基二苯胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷,以及聚氧乙烯二胺。可用的二胺包括N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺;2-(2-氨基乙基氨基)乙醇;五乙烯六胺;乙二胺;N-甲基乙醇胺;和1,3-丙二胺。

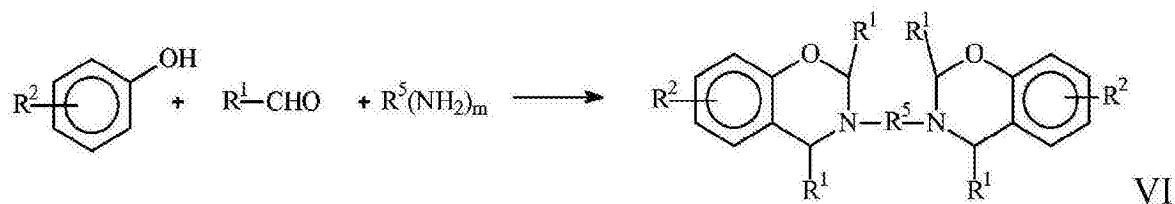
[0048] 可用的聚胺的例子包括具有至少三个氨基的聚胺,其中三个氨基中的至少一个是伯氨基,并且剩下的可为伯氨基、仲氨基、或它们的组合。例子包括 $H_2N(CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$ 、 $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH$ 、 $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $C_6H_5NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$,和 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$,和诸如直连或支链的(包括树枝状体)均聚物之类的多聚的聚胺以及乙烯亚胺的共聚物(即氮丙啶)。很多这类化合物可获自或得自一般化学品供应商,例如威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wis.)或康涅狄格州沃特伯里的法尔兹和鲍尔有限公司(Pfaltz and Bauer, Inc., Waterbury, Conn)。

[0049] 许多二胺和聚胺(例如刚提到的那些)是可商购获得的,例如,可得自德克萨斯州休斯顿的亨斯迈化学(Huntsman Chemical(Houston, Tex))的那些。最优选的二胺或聚胺包括脂族二胺和三胺或脂族二胺或聚胺,并且更具体地讲为具有两个或三个伯氨基的化合物,例如乙二胺、六亚甲基二胺、十二烷二胺等。

[0050] 其他可用的胺包括氨基酸,如甘氨酸、丙氨酸和亮氨酸以及它们的甲基酯;氨基醇,如乙醇胺、3-氨基丙醇和4-氨基丁醇;包含乙二醇和二甘醇的聚氨基醚(例如 Jeffamine™ 二胺);和烯基胺,如二烯丙基胺和甲基烯丙基胺。

[0051] 应当理解,单胺将与醛和酚类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化合物和聚苯并噁嗪化合物:例如,二胺(在以下方案 VI 中 $m=2$)将产生二苯并噁嗪。

[0052]



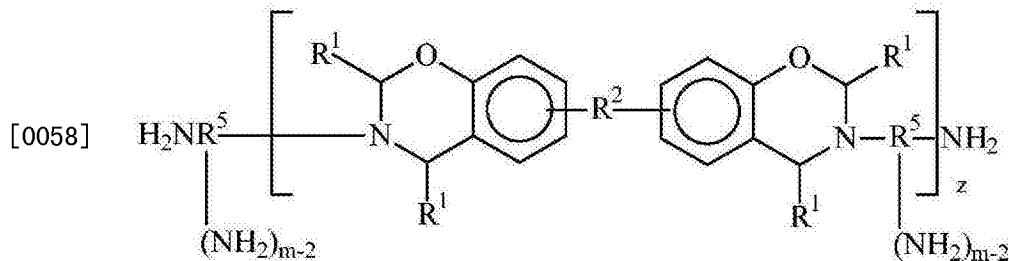
[0053] 其中每个 R^1 为 H 或烷基,并且为脂族醛的残基;

[0054] 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;

[0055] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃基残基,

[0056] 并且 m 为 2。

[0057] 如果聚胺和多酚用于制备,则将产生聚苯并噁嗪。如本文所用,术语聚苯并噁嗪将是指具有两个或更多个苯并噁嗪环的化合物。术语“聚(苯并噁嗪)”将是指由苯并噁嗪化合物的酸催化开环和均聚所得的聚合物。



[0059] 其中,

[0060] R^1 中的每一个为 H 或烷基;

[0061] R^2 为共价键或二价(杂)烃基基团;

[0062] m 为 2-4;

[0063] z 为至少 2;

[0064] R^5 为伯二氨基化合物的二价(杂)烃基残基。

[0065] 多聚和低聚的苯并噁嗪开环加合物可由以下反应方案中所示的硫醇化合物与胺化合物的混合物制备。

[0066] 苯并噁嗪环经由下式表示的硫醇打开:

[0067] $R^4-(SH)_n$, VII

[0068] 其中 n 为 1 至 6。 R^4 包括任何(杂)烃基基团,包括脂族和芳族单硫醇和聚硫醇。 R^4 可任选地还包括一个或多个官能团,所述官能团包括羟基、酸基、酯基、氰基、脲基、氨基甲酸酯

基和醚基。

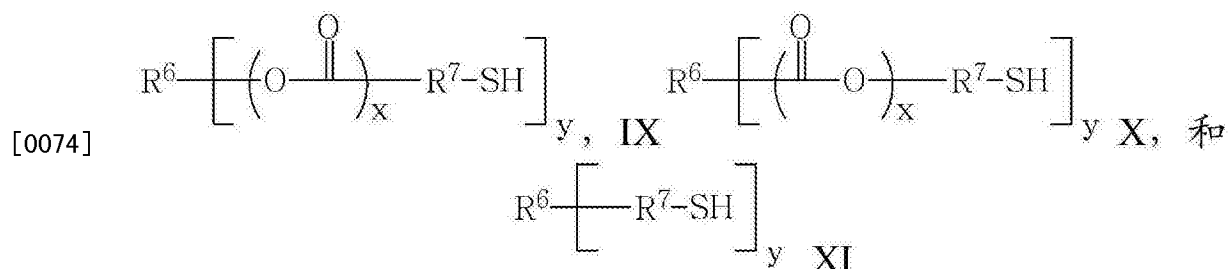
[0069] 在一些优选的实施例中,硫醇化合物由下式表示:

[0070] $R^6-[(CO_2)_x-R^7-SH]_y$, VIII

[0071] 其中 R^6 为亚烷基、芳基、氧化亚烷基或它们的组合; R^7 为二价烃基基团; x 为0或1;

[0072] y 为1至6。

[0073] 落入式VII的范围内的可用的硫醇化合物包括具有下式的硫醇:



[0075] 其中

[0076] R^6 为亚烷基、芳基、氧化亚烷基或它们的组合;

[0077] R^7 为二价烃基基团;

[0078] x 为0或1;

[0079] y 为1至6。优选地,由式IX至XI表示的化合物为其中 R^6 是亚烷基的那些。

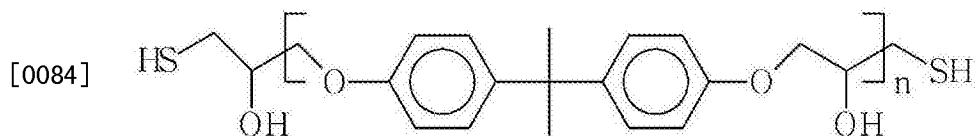
[0080] 可用的烷基硫醇包括甲基硫醇、乙基硫醇和丁基硫醇,以及2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、4-巯基丁醇、巯基十一醇、2-巯基乙胺、2,3-二巯基丙醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基链烷酸和它们的酯(包括巯基丙酸)、2-氯乙硫醇、2-氨基-3-巯基丙酸、十二硫醇、苯硫酚、2-巯基乙基醚和季戊四醇四巯基乙酸酯。可用的聚硫醇的具体例子包括二巯基二乙基硫醚、1,6-己二硫醇、1,8-二巯基-3,6-二硫代辛烷;丙烷-1,2,3-三硫醇;1,2-双[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷;四(7-巯基-2,5-二硫代庚基)甲烷;以及三聚硫氰酸。

[0081] 另一类可用的聚硫醇包括由多元醇与末端硫醇取代的羧酸(或其衍生物,如酯或酰基卤)的酯化反应所获得的那些,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。如此获得的可用化合物例子包括乙二醇双(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。优选的多聚的聚硫醇的具体例子是聚丙烯醚乙二醇双(3-巯基丙酸酯),其由聚丙烯醚乙二醇(例如Pluracol™P201,巴斯夫怀恩多特化工公司(BASF Wyandotte Chemical Corp.))和3-巯基丙酸通过酯化反应而制备。

[0082] 在一些实施例中,可用的硫醇包括衍生自环氧化合物的那些硫醇。聚硫醇可来源于 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,可以使用双官能的环氧树脂,例如双酚A环氧树脂和双酚F环氧树脂;和酚醛环氧树脂,例如酚类酚醛环氧树脂和甲酚醛环氧树脂;或胺环氧树脂。此外,可以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烃环氧树脂。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。

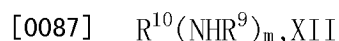
[0083] 特别可用的聚硫醇衍生自双酚-A二缩水甘油基醚,可以QX-11得自日本环氧树脂公司(Japan Epoxy Resins),具有约245的硫醇当量并且可由以下通式结构表示(其中 n 为

至少1):



[0085] 可用的可溶解的高分子量硫醇包括聚乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、由德克萨斯州休斯敦的LP北美公司(LP North America, Houston, TX.)供应的LP-3™树脂和由加州格伦代尔的产品研究和化学公司(Products Research & Chemical Corp., Glendale, Calif.)供应的Permapol P3™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。

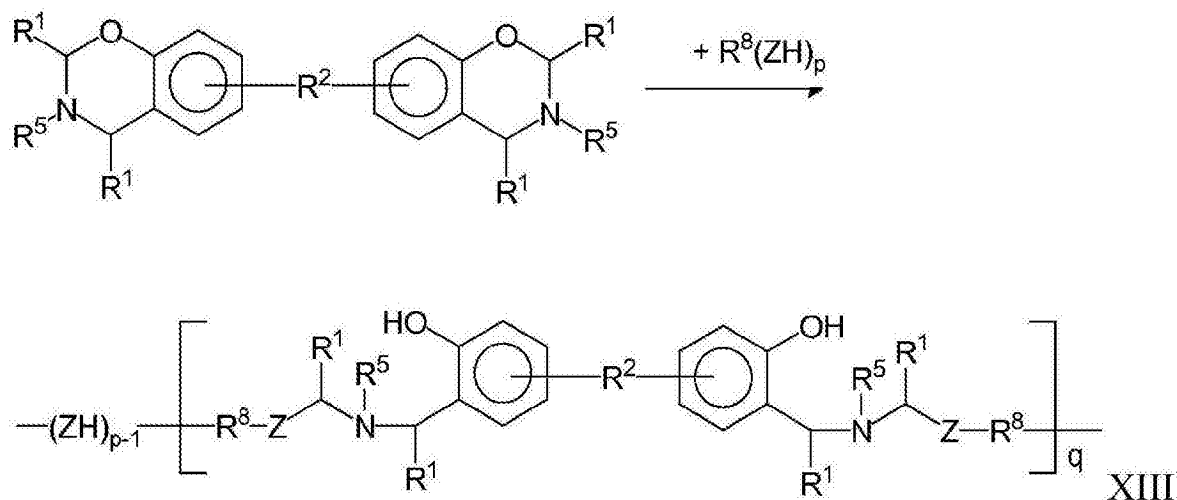
[0086] 苯并噁嗪环由胺化合物进一步开环。可用的胺化合物对应于下式的伯胺和仲胺:



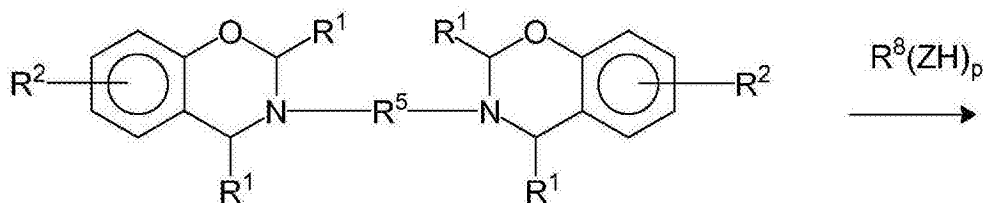
[0088] 并且包括伯和仲(杂)烃基单胺和聚胺。 R^{10} 可为具有化合价m的(杂)烃基基团,并且是具有至少一个伯胺基团的一元、二元或更高级的胺的残基。 R^{10} 可为烷基、环烷基或芳基并且m为1至4。该 R^{10} 优选地选自一价和多价(杂)烃基(即,具有1至30个碳原子的烷基和芳基化合物,或者作为另外一种选择具有1至二十个氧杂原子的包括杂烷基和杂芳基在内的(杂)烃基)。各 R^9 独立地为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且m为1至6。

[0089] 本领域技术人员将明白,在苯并噁嗪的制备(上述)中所用的相同胺也将可与硫醇化合物结合用于开环反应。

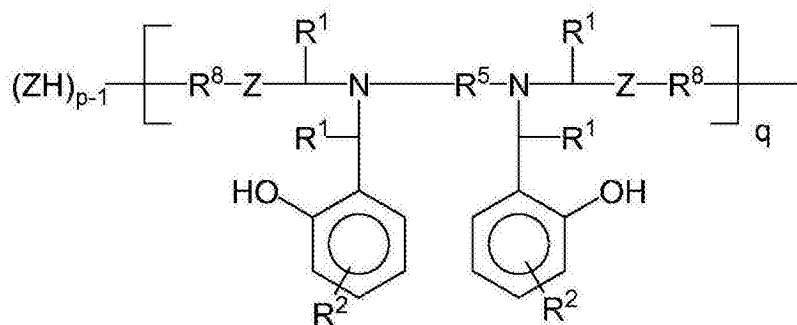
[0090]



[0091] 或



[0092]



XIV

[0093] 其中

[0094] 每个R¹为H或烷基,并且为脂族醛的残基;[0095] R²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;[0096] R⁵为伯氨基化合物的(杂)烃基残基,[0097] R⁸为所述(杂)烃基基团,[0098] Z为-S-或-NR⁹的混合物,其中各R⁹为H或烃基基团,包括芳基和烷基,

[0099] p为1至6;

[0100] q为至少1,优选地至少2。

[0101] 如根据开环反应方案将明白,胺与硫醇化合物的混合物由下式表示:

[0102] R⁸-(ZH)_p, XV

[0103] 其中

[0104] R⁸为所述(杂)烃基基团,[0105] Z为-S-或-NR⁹的混合物,其中R⁹为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且

[0106] p为1至6。

[0107] 注意到,方案XIII和XIV和本文其他方案中,产物将游离硫醇与胺基团的混合物描述为“Z”。该描述用于解释在起始物质中存在的后续反应可用的所有Z基团。因此,起始双苯并噁嗪与胺化合物(XII)和硫醇R⁴(SH)_n(VII)的混合物反应并且初始反应产物具有“n-1”个Z基团,其可以与另外的苯并噁嗪基团进一步反应。此外,起始的苯并噁嗪由聚胺制备,因此R⁵基团可连接至另外的苯并噁嗪基团。

[0108] 还注意到,当组合物包含至少一种多官能硫醇化合物或胺化合物时,产生多聚反应产物。

[0109] 式XV表示的胺与硫醇化合物的混合物以一定量使用,使得胺和硫醇基团的总和与苯并噁嗪基团的摩尔比为2:1至1:10,优选地1:1至1:2。式XV的混合物中硫醇等同物与胺等同物的比率为50:1至1:5。应当理解,伯胺具有两摩尔当量并且仲胺具有一摩尔当量。

[0110] 在一些实施例中,优选具有过量的苯并噁嗪,因为未反应的苯并噁嗪将均聚而形成苯并噁嗪-硫醇/胺加合物和聚(苯并噁嗪)的共延混合物或聚合物网络。在这种实施例中,苯并噁嗪基团与胺和硫醇基团的总和的摩尔量比率为约1.1:1至50:1。

[0111] 通过纯净地或在合适溶剂中组合苯并噁嗪化合物、胺化合物和硫醇化合物,可制备方案XIII和XIV的化合物。合适的溶剂包括反应物可溶解在其中(优选在室温下)的那些溶剂。溶剂可包括不与反应物反应并且提供后续共反应物的溶解的溶剂。合适的溶剂的例子包括乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙二醇二甲基醚等。加热通常是非必须的,因为硫醇和胺诱导的开环是放热的。

[0112] 如果需要,可以使用酸催化剂来促进苯并噁嗪开环。合适的酸催化剂包括但不限于:强无机酸,例如盐酸、硫酸、磷酸等等;和有机酸,例如乙酸、对甲苯磺酸和草酸。酸催化剂可以(相对于苯并噁嗪和硫醇反应物的量)2重量%或更小,优选地1重量%或更小,最优选地0.5重量%或更小的量使用。

[0113] 该组合物可以用作涂层,包括硬质表面涂层和图案涂层;用作粘合剂,包括压敏粘合剂和结构粘合剂;用作密封剂;以及用作用于电子器件和其他基底的涂层。当未固化或部分固化时,苯并噁嗪组合物显示具有压敏粘合剂的性质,包括粘着性。在一些实施例中,本发明提供带涂层的制品,其包括在其上具有固化的苯并噁嗪-硫醇加合物涂层的基底。

[0114] 组合物可以25-500微米或更大范围的可用厚度涂覆到基底上。涂层可通过任何常规方式(例如辊涂、浸涂、刮涂或挤压涂布)来完成。可以使用可固化组合物的溶液以方便涂覆。在使组合物交联以形成交联的组合物之前,稳定的厚度对保持所需的涂层厚度来说是必要的。

[0115] 可用的基底可为任何性质和组成,并且可为无机或有机的。可用基底的代表性实例包括陶瓷、包括玻璃在内的硅质基底、金属、天然石料和人造石料、织造制品和非织造制品、包括热塑性和热固性聚合物材料在内的聚合物材料(例如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、诸如苯乙烯丙烯腈共聚物之类的苯乙烯共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯)、硅酮、油漆(例如基于丙烯酸树脂的那些)、粉末涂层(例如聚氨酯或混合粉末涂层)和木材;以及上述材料的复合物。

[0116] 本发明还提供了压敏粘合剂,其包括合适的基底(例如粘合带背衬)上的未固化或部分固化的苯并噁嗪组合物的涂层。制备压敏粘合剂制品的优选方法包括部分固化新型组合物至可用的涂层粘度,将部分交联的组合物涂覆到基底(例如带材背衬)上以及进一步固化该组合物。可用的涂层粘度通常在500cps至10,000cps的范围内。

[0117] 实例

[0118] 缩写

[0119] 在下面的文件中使用了以下缩写:

[0120] BNZOX-Araldite® 35600苯并噁嗪,得自美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈先进材料美国公司(Huntsman Advanced Materials Americas Inc.,The Woodlands,Texas,USA)。

[0121] TH10L1-Thiocure[®] TMPMP, 得自德国马尔沙特的布鲁诺博克化工有限公司(BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH&Co., Marschacht, Germany)。

[0122] TH10L2-Thiocure[®] ETTMP1300, 得自德国马尔沙特的布鲁诺博克化工股份有限公司(BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH&Co., Marschacht, Germany)。

[0123] TH10L3-2份Thiocure[®] TMPMP(上述TH10L1)与1份来自密歇根州米德兰陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan)的Paraloid[™]EXL-2600芯壳增韧剂的混合物, 室温下配混并且混合直至半透明。

[0124] TH10L4-2份Thiocure[®] ETTMP1300与1份Paraloid[™]EXL-2600芯壳增韧剂的混合物, 室温下配混并且混合直至半透明。

[0125] AMINE1-MXDA, 得自日本东京的三菱瓦斯化学有限公司(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., Tokyo, Japan)。

[0126] 程序与测试方法

[0127] 除非有相反的规定, 否则量以当量(eq)给出。当量基于每摩尔反应物分子的反应性基团的摩尔数。因此, 2当量的双官能反应物表示一摩尔的该反应物, 并且一摩尔的三官能反应物将表示3当量的该反应物。将催化剂如同单官能催化剂一样处理。

[0128] 在差示扫描量热仪(加利福尼亚州托伦斯的美国精工仪器有限公司(Seiko Instruments USA, Inc., Torrance, California))中对置于开放式DSC铝盘中并以10°C/分钟从25°C加热至300°C的给定反应混合物的等分试样进行差示扫描量热法(DSC)。

[0129] 使用搭接剪切强度测试(OLS)测量内聚强度, 如ASTM国际测试工序ASTM D1002-05中所述, “通过拉伸载荷(金属到金属)用于单搭接粘结的金属标本的表观抗剪强度的标准测试方法(Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading(Metal-to-Metal))”。使用已根据波音飞机公司规范BAC-5749进行脱脂的4英寸×7英寸×0.063英寸(10cm×18cm×0.16cm)7075T6裸铝来制备重叠或搭接剪切试样。该脱脂工艺包括首先将铝样品浸泡在苛性碱溶液中, 然后水漂洗。接着, 用高酸性重铬酸钠/硫酸/铝溶液蚀刻该样品。然后, 根据波音飞机公司规范BAC-5555, 在磷酸溶液中阳极化该样品。阳极化电压为15伏。如ASTM测试方法D-1002-05中所述产生标本。

[0130] 如下文中各实例中所述, 改变具体的涂覆条件。一般来讲, 使用刮刀将大约0.5英寸(1.3cm)×0.15mm的粘合剂条带施加至两个粘附体中每一个的一个边缘。使用三根75微米直径的钢琴线作为用于粘合层厚度控制的间隔物。将粘合体封闭并在边缘施用胶带。将粘合体置于铝箔片和纸板片之间。两个141b(6.4kg)钢板均置于纸板的顶部上使用来施加压力以提供粘合剂扩散。在使粘合剂固化(如每个实例中所述)之后, 将大试样切成1英寸(2.5cm)宽的较小试样, 从而提供0.5英寸²(3.2cm²)粘合区域。从每个较大试样中获得六个搭接剪切试样。在室温下, 采用0.1英寸/分钟(0.254cm/分钟)的夹头位移速率将粘合体在SINTECH拉伸试验机(明尼苏达州伊甸草原的MTS系统公司(MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota))上进行失效测试。记录失效负荷。用游标卡尺测量搭接宽度。给出的搭接剪切强度计算为(2×失效负荷)/测量宽度。根据六个测试的结果, 计算平均值(均值)和标准偏差。

[0131] 粘合剂膜的浮动辊剥离(FRP)强度测试

[0132] 制备测得8英寸长3英寸宽0.063英寸厚(20.3×7.6×0.16厘米)和10英寸长3英寸宽0.025英寸厚(25.4×7.6×0.064厘米)的2024-T3裸铝的涂底漆的面板以用于测试,如下文“林产品研究所(FPL)蚀刻和磷酸阳极化铝基底(Forest Products Laboratory(FPL) Etched and Phosphoric Acid Anodized Aluminum Substrate)”中所述。涂底漆的面板使用对重叠剪切样品所采用的相同膜粘合剂和固化周期粘合到一起,随后根据具有以下修改的ASTM D-3167-76评估浮动辊剥离强度。沿着粘合铝面板的纵向切出计量为0.5英寸(12.7cm)宽的测试带。使用以6英寸/分钟(30.5cm/min)的速率操作的张力测试机来从较厚基底上剥离较薄基底,并且将结果归一化为一英寸(2.54cm)的宽度。

[0133] 林产品研究所(FPL)蚀刻和磷酸阳极化铝基底

[0134] 在粘合之前如下处理上述铝基底:

[0135] 1)在苛性碱洗涤溶液,例如可得自美国加州洛杉矶的马丁航空航天公司(Martin Aerospace, Los Angeles, CA, USA)的ISOPREP44,在 160 ± 10 °F (71°C)温度下浸泡10分钟;

[0136] 2)将片材(在支架中)浸没在自来水槽中10分钟;

[0137] 3)用自来水喷淋冲洗2-3分钟;

[0138] 4)在FPL蚀刻工艺的槽中150 °F (66°C)下浸泡10分钟(硫酸、重铬酸钠和铝的热溶液,根据最新版ASTM D-2651的第7部分,类似于美国威斯康星州麦迪逊的林产品研究所(Forest Products Laboratory of Madison, Wisconsin, USA)所述的工艺;参见“FPL(林产品研究所)工艺的电化学和其与结构粘合剂粘合体的耐久性的关系”,A.V.Pocius,《粘接杂志》,第39卷,2-3期,1992年)(The Electrochemistry of the FPL(Forest Products Laboratory)Process and its Relationship to the Durability of Structural Adhesive Bonds,A.V.Pocius,The Journal of Adhesion,Volume39,Issue2-3,1992));

[0139] 5)用自来水喷淋冲洗3-5分钟;

[0140] 6)在环境温度下滴干10分钟并随后在150 °F (71°C)下再循环空气烘箱中烘干30分钟。

[0141] 在所有情况下,面板如下进行进一步处理。通过用15伏外加电压在22°C下磷酸中浸渍20-25分钟,该蚀刻面板进行阳极化,然后用自来水冲洗。在润湿样品表面大致水平的情况下,观察水膜以检查其中该表面出现将指示表面污染的未润湿区域的任何“水膜破裂”。该步骤之后进行室温下风干10分钟,然后在66°C下鼓风烘箱中烘干10分钟。所得阳极化铝面板在处理的24小时内立即涂底漆。阳极化面板由铝用腐蚀抑制底漆(3M Scotch-Weld™结构粘合剂底漆EW-5000,可得自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minnesota, USA))根据制造商的说明涂底漆,以提供0.00010和0.00020英寸(2.6至5.2微米)之间的干燥底漆厚度。

[0142] 比较例1

[0143] 在室温下,将1.33g(0.01摩尔硫醇)的THIOL1加入2.31g(0.01摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOx中。将该成分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中差示扫描量热法(DSC)迹线标记的CE1。

[0144] 比较例2

[0145] 在室温下,将0.34g(0.01摩尔胺)的AMINE1加入2.31g(0.01摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的CE2。

[0146] 实例1

[0147] 在室温下,将0.133g(0.001摩尔硫醇)的THIOL1加入0.306g的AMINE1(0.009摩尔胺)中,并且所得溶液加入2.31g(0.01摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例1。

[0148] 实例2

[0149] 在室温下,将1.33g(0.01摩尔硫醇)的THIOL1加入1.02g的AMINE1(0.03摩尔胺)中,并且所得溶液加入9.24g(0.04摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例2。

[0150] 实例3

[0151] 在室温下,将1.33g(0.01摩尔硫醇)的THIOL1加入0.68g的AMINE1(0.02摩尔胺)中,并且所得溶液加入6.93g(0.03摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例3。

[0152] 实例4

[0153] 在室温下,将1.33g(0.01摩尔硫醇)的THIOL1加入0.34g的AMINE1(0.01摩尔胺)中,并且所得溶液加入4.62g(0.02摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例4。

[0154] 实例5

[0155] 在室温下,将2.66g(0.02摩尔硫醇)的THIOL1加入0.34g的AMINE1(0.01摩尔胺)中,并且所得溶液加入6.93g(0.03摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例5。

[0156] 实例6

[0157] 在室温下,将3.99g(0.03摩尔硫醇)的THIOL1加入0.34g的AMINE1(0.01摩尔胺)中,并且所得溶液加入9.24g(0.04摩尔苯并噁嗪)的细磨BNZOX中。将这些组分搅拌至均匀的整体,并且取等分试样以获得图1中DSC迹线标记的实例6。

[0158] 在组合硫醇-胺共固化中,苯并噁嗪固化的事实本身十分令人意外。应通过由酸性硫醇的添加带来的酸碱相互作用完全抑制或阻止胺固化。不受理论的束缚,与游离胺情况相比,酸碱相互作用中由硫醇复合的胺应该提供固化的延缓发生,以及较高温度放热峰,因为其将需要额外能量来打破该酸碱相互作用并且补充用于开环苯并噁嗪的胺。

[0159] 在后3个实例中,(实例4至6),为了至少化学计量等价(针对伯胺+仲胺)和至多三倍摩尔过量(针对胺)而加入足够量的硫醇,并且该硫醇直接加入至胺中:必定多于足以占用这种酸碱对中的所有可用胺。

[0160] 因此,在苯并噁嗪的胺固化的分布中未观察到改变的事实不仅令人意外,而是违

背常理。事实上,根据上文图1,未在任何情况下观察到胺固化放热的峰降低。

[0161] 附着力

[0162] 比较例3

[0163] 向加热到100℃的23.1克(0.1摩尔苯并噁嗪)的BNZOX中加入6.8克(0.1摩尔胺)的AMINE1和5.2g的Paraloid™2600芯壳粒子(Paraloid™EXL-2600,可得自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan))。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在两个硅酮涂布的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬垫之间并且将125微米厚膜拖过热(100℃)刀。随后,如此前所述,将该膜用于制备重叠剪切(OLS)和固定辊剥离(FRP)样品。在180℃下将样品固化2小时。随后,如此前所述,进行重叠剪切和剥离测试,以获得下表1中所列的测定值。

[0164] 实例7

[0165] 向加热到100℃的23.1克(0.1摩尔苯并噁嗪)的BNZOX中加入2.24克(0.033摩尔胺)的AMINE1与13.2克(0.066摩尔硫醇)的THIOL3的混合物。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在两个硅酮涂布的PET衬垫之间并且将125微米厚膜拖过热(100℃)刀。随后,如此前所述,将该膜用于制备重叠剪切和FRP样品。在180℃下将样品固化2小时。随后,如此前所述,进行重叠剪切和剥离测试,以获得下表1中所列的测定值。

[0166] 实例8

[0167] 向加热到100℃的23.1克(0.1摩尔苯并噁嗪)的BNZOX中加入2.24克(0.033摩尔胺)的AMINE1、28.9克的(0.066摩尔)THIOL2与9.5g的Paraloid2600的混合物。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在两个硅酮涂布的PET衬垫之间并且将125微米厚膜拖过热(100℃)刀。随后,如此前所述,将该膜用于制备重叠剪切和FRP样品。在180℃下将样品固化2小时。随后,如此前所述,进行重叠剪切和剥离测试,以获得下表1中所列测定值。

[0168] 表1:胺/硫醇苯并噁嗪固化相对于胺苯并噁嗪固化和粘合剂性能

[0169]

实例 编号	组合物	OLS			FRP		
		平均值	最大值	标准偏差	平均值	最大值	标准偏

[0170]

							差
比较例 3	BisABZ/AMI NE1 1/1 (15%CS)	980	1912	568	3.0	3.2	0.3
实例 7	<u>BNZOX/AM</u> <u>INE1/THIOL</u> <u>3 3/1/2</u> (11%CS)	2097	2494	291	1.93	2.12	0.15
实例 8	BisABZ/AMI NE1/THIOL 2 3/1/2 (15%CS)	1793	1866	60	35.2	39.4	4.7

[0171] 在上表中,15%CS是指15重量%的Paraloid2600芯壳增韧剂。相似地,在表中实例7的条目BNZOX/AMINE1/THIOL3/312是指3份BNZOX、1份胺、2份硫醇。因为THIOL3为1份Paraloid™EXL-2600芯壳至2份Thiol1,所以算出CS(芯壳)以11重量%存在。

[0172] 数据表明适当硫醇共固化剂的选择可对苯并噁嗪组合物的剥离粘合强度有惊人效果。同时,对于ETTMP1300,搭接剪切强度显著增加至几乎双倍,对于TMPMP共固化,增加超过双倍。考虑到独立双固化剂提供的更加可处理的、B可阶化固化,硫醇-胺共固化样品性能改进甚至更惊人。

[0173] 通过下面的实施例说明本公开:

[0174] 1.一种可固化组合物,所述可固化组合物包含苯并噁嗪、硫醇化合物和胺化合物,其中所述硫醇化合物和胺化合物中的至少一种是多官能的。

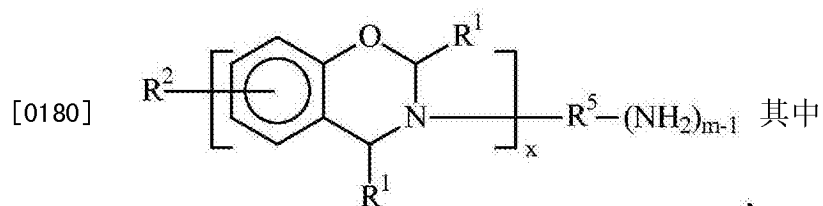
[0175] 2.根据实施例1所述的可固化组合物,其中所述硫醇化合物为聚硫醇。

[0176] 3.根据实施例1所述的可固化组合物,其中所述胺化合物为聚胺。

[0177] 4.根据实施例1所述的可固化组合物,包含聚硫醇及聚胺。

[0178] 5.根据先前任一项实施例所述的可固化组合物,其中所述苯并噁嗪为聚苯并噁嗪。

[0179] 6.根据实施例5所述的可固化组合物,其中所述聚苯并噁嗪具有下式:



[0181] R^1 中的每一个为H或烷基；

[0182] R^2 为H、共价键或多价(杂)烃基基团；

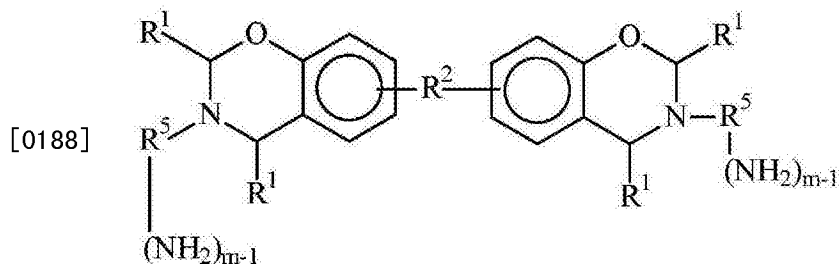
[0183] R^5 为具有化合价x的伯氨基化合物的(杂)烃基残基，

[0184] m为2-4；并且

[0185] x为至少1。

[0186] 7. 根据实施例6所述的可固化组合物，其中 R^5 为聚(亚烷氧基)基团。

[0187] 8. 根据实施例5所述的可固化组合物，其中所述聚苯并噁嗪化合物具有下式：



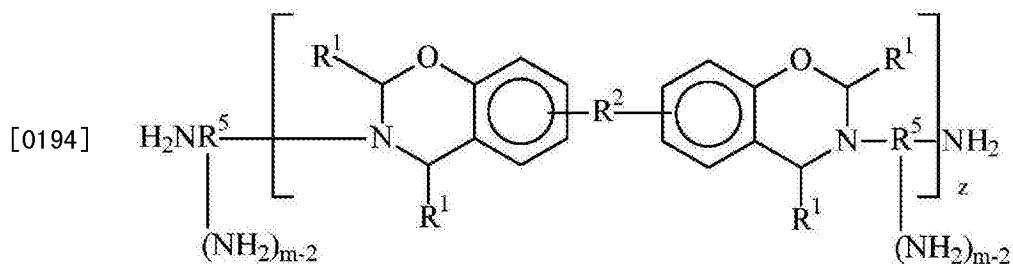
[0189] R^1 中的每一个为H或烷基；

[0190] R^2 为H、共价键或二价(杂)烃基基团；

[0191] m为2-4

[0192] R^5 为所述(杂)烃基基团。

[0193] 9. 根据实施例5所述的可固化组合物，其中所述聚苯并噁嗪化合物具有下式：



[0195] 其中，

[0196] R^1 中的每一个为H或烷基；

[0197] R^2 为共价键或二价(杂)烃基基团；

[0198] m为2-4；

[0199] z为至少2；

[0200] R^5 为伯二氨基化合物的二价(杂)烃基残基。

[0201] 10. 根据实施例2至10中任一项所述的可固化组合物，其中所述聚硫醇具有式 $R^4-(S-H)_n$ ，其中 R^4 为具有化合价n的(杂)烃基，并且n为1至6。

[0202] 11. 根据实施例10所述的可固化组合物，其中 R^4 为具有1至30个碳原子和任选地1至四个氧、氮或硫的链中杂原子的非聚合的脂族、脂环族、芳族或烷基取代的芳族部分。

[0203] 12. 根据先前任一项实施例所述的可固化组合物，其中所述胺与硫醇化合物的混合物由下式表示：

[0204] $R^8-(ZH)_p$ ，其中

[0205] R^8 为所述(杂)烃基基团，

[0206] Z为-S-或-NR⁹的混合物,其中各R⁹为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且

[0207] p为1至6。

[0208] 13. 根据先前任一项实施例所述的可固化组合物, 其包含具有下式的硫醇化合物:

[0209] $R^4-(SH)_n$,

[0210] 其中n为1至6并且R⁴为(杂)烷基基团。

[0211] 14. 根据先前任一项实施例所述的可固化组合物, 其中所述胺具有下式:

[0212] $R^{10}(NHR^9)_p$, 其中

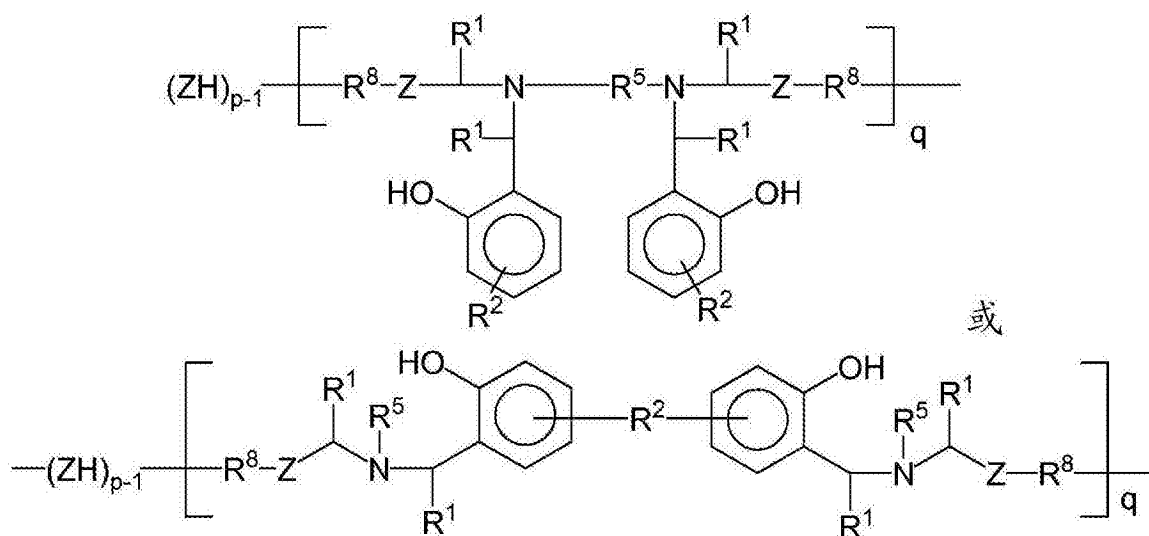
[0213] R¹⁰为(杂)烃基基团:

[0214] p为1至6,并且

[0215] 各R⁹为H或烃基基团。

[0216] 15. 一种开环苯并咪唑低聚物, 由下式表示:

[0217]



[0218] 其中

[0219] 每个R¹为H或烷基,并且为脂族醛的残基;

[0220] R²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;

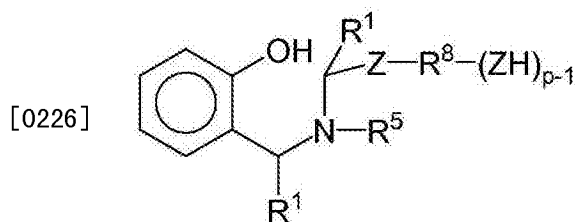
[0221] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烷基残基,

[0222] R^8 为所述(杂)烃基基团,

[0223] Z为-S-或-NR⁹的混合物,其中各R⁹为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且

[0224] p为1至6。

[0225] 16. 一种低聚物, 其具有以下结构:



[0227] 其中

[0228] 每个R¹为H或烷基,并且为脂族醛的残基;

- [0229] 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;
- [0230] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃基残基,其可为单胺或聚胺,
- [0231] R^8 为所述(杂)烃基基团,
- [0232] Z为-S-与-NR⁹的混合物,其中各个R⁹为H或烃基基团,包括芳基和烷基,并且
- [0233] p为1至6。

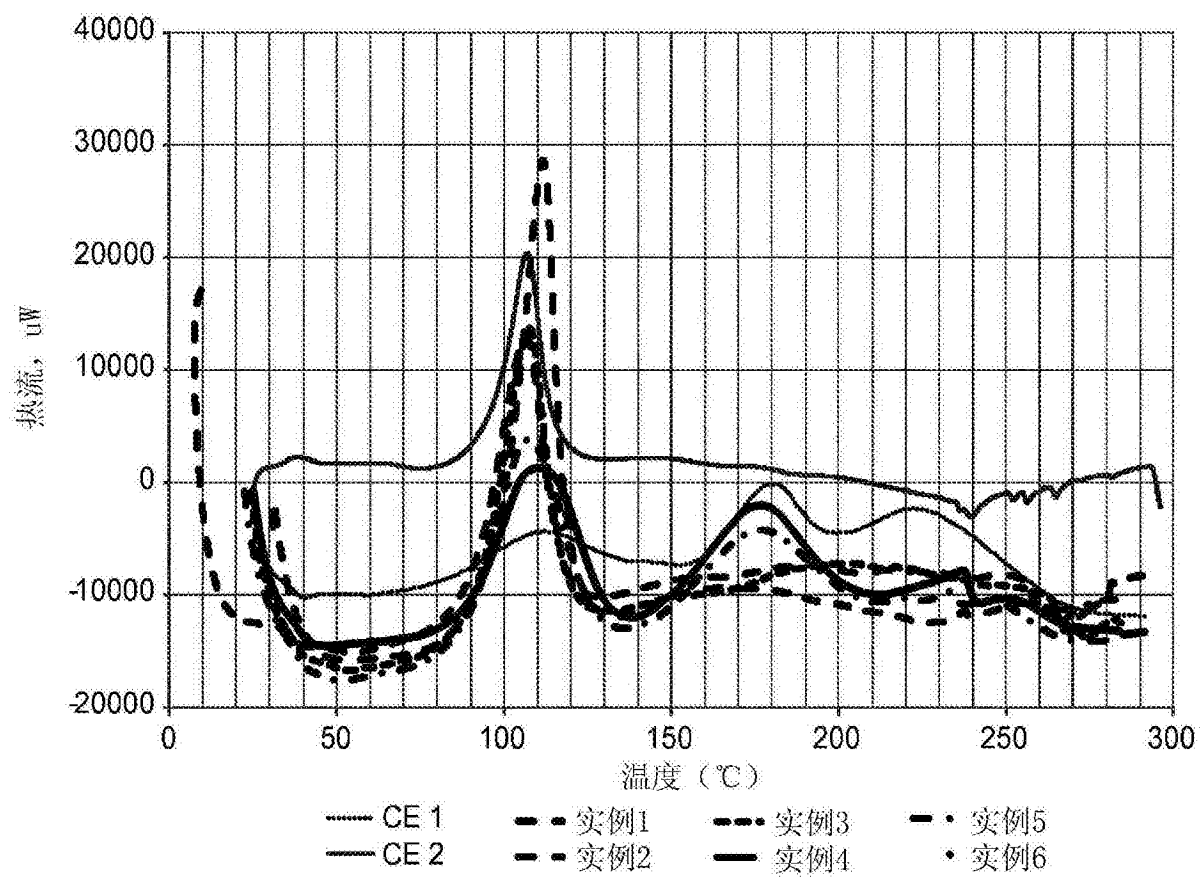


图1