(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103562317 A
(43)申请公布日 2014.02.05

(21)申请号 201280012964.7
(22)申请日 2012.03.06
(30)优先权数据
61/468,313 2011.03.28 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.09.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/027816 2012.03.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/134731 EN 2012.10.04
(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 I·戈罗迪舍
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 陈长会
(51)Int.Cl.
C08L 79/02(2006.01)
C08G 73/02(2006.01)
C08K 5/59(2006.01)

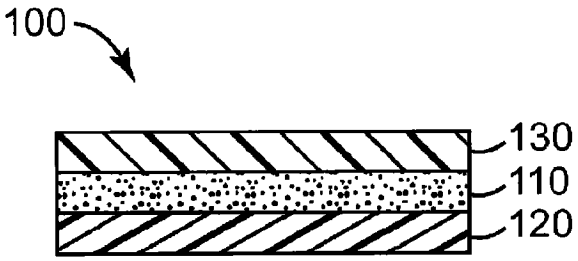
权利要求书4页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

可固化组合物、制品、固化方法和反应产物

(57)摘要

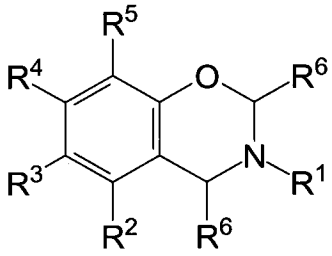
一种可固化组合物包含3-芳基苯并噁嗪、聚胺和过酸。还公开了包含所述可固化组合物的制品、固化所述可固化组合物的方法和从所述可固化组合物可制备的无粘性反应产物。



CN 103562317 A

1. 一种可固化组合物，其包含：

w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪



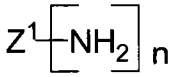
其中

R^1 表示芳基或取代的芳基；

R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

R^6 表示 H 或烃基；

x 当量的由下式表示的至少一种伯胺



其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

过酸。

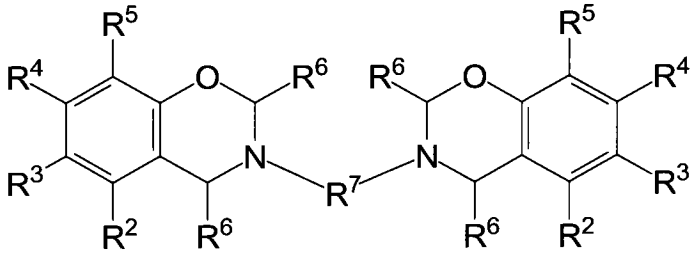
2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中 w / x 在 0.8 至 4 的范围内，包括端值。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物，其中 w / x 在 0.8 至 2 的范围内，包括端值。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化组合物，其中所述过酸包含锑。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的可固化组合物，其中 Z^1 选自具有 2 至 50 个碳原子的亚烃基，和具有 4 至 50 个碳原子的杂亚烃基。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化组合物，其中所述苯并噁嗪由下式表示：



其中

R^2、R^3、R^4、R^5 和 R^6 如先前所定义；并且

R^7 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，其中 R^7 通过芳族碳原子到氮原子的键结合至相邻的 N 原子。

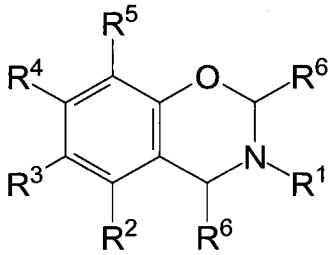
7. 根据权利要求 6 所述的可固化组合物，其中 $-R^7-$ 由下式表示 $-Ar^1-R^8-Ar^2-$，其中 Ar^1 和 Ar^2 表示具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的亚芳基，并且 R^8 表示具有 1 至 50 个碳原子的亚烷基或具有 1 至 50 个碳原子的杂亚烷基。

8. 根据权利要求 6 所述的可固化组合物，其中 $-R^7-$ 为取代或未取代的亚芳基或取代或未取代的杂亚芳基。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的可固化组合物，其中所述组合物为 B 阶段的。

10. 一种多个组分的反应产物，其包含：

w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪



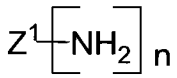
其中

R^1 表示芳基或取代的芳基；

R^2-R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

R^6 表示 H 或烃基；

x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

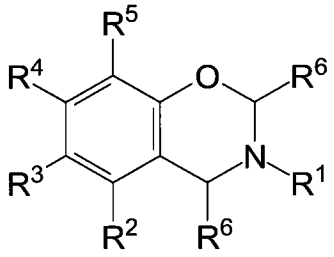


其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

过酸。

11. 一种方法，所述方法包括至少部分地固化可固化组合物，其中所述可固化组合物包含：

w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪



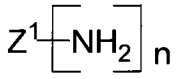
其中

R^1 表示芳基或取代的芳基；

R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

R^6 表示 H 或烃基；

x 当量的由下式表示的至少一种伯胺



其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

过酸。

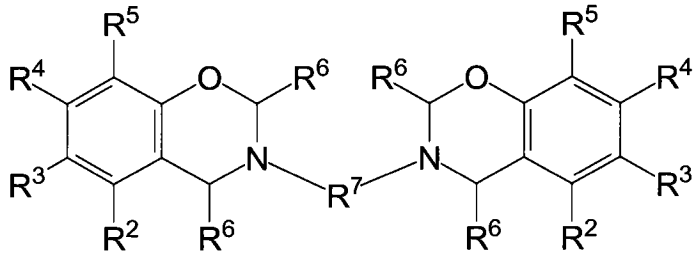
12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中 w / x 在 0.8 至 4 的范围内，包括端值。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其中 w / x 在 0.8 至 2 的范围内，包括端值。

14. 根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的方法，其中所述过酸包含锑。

15. 根据权利要求 11 至 14 中任一项所述的方法，其中 Z^1 选自具有 2 至 50 个碳原子的亚烃基，和具有 4 至 50 个碳原子的杂亚烃基。

16. 根据权利要求 11 至 15 中任一项所述的方法，其中所述苯并噁嗪由下式表示：



其中

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6 如先前所定义；并且

R^7 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，其中 R^7 通过芳族碳原子到氮原子的键结合至相邻的 N 原子。

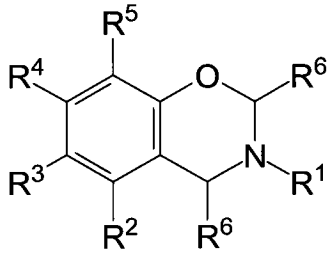
17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中 $-R^7-$ 由下式表示 $-Ar^1-R^8-Ar^2-$，其中 Ar^1 和 Ar^2 表示具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的亚芳基，并且 R^8 表示具有 1 至 50 个碳原子的亚烷基或具有 1 至 50 个碳原子的杂亚烷基。

18. 根据权利要求 16 所述的方法，其中 $-R^7-$ 为取代或未取代的亚芳基或取代或未取代的杂亚芳基。

19. 根据权利要求 11 至 18 中任一项所述的方法，其中所述组合物为 B 阶段的。

20. 一种制品，所述制品包括设置在第一可分离衬料上的可固化组合物，其中所述可固化组合物包含：

w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪



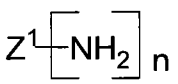
其中

R^1 表示芳基或取代的芳基；

R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

R^6 表示 H 或烃基；

x 当量的由下式表示的至少一种伯胺



其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

过酸。

21. 根据权利要求 20 所述的制品，其中所述可固化组合物被夹在所述第一可分离衬料

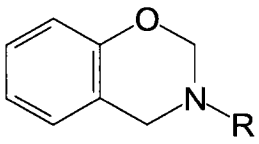
和第二可分离衬料之间。

可固化组合物、制品、固化方法和反应产物

背景技术

[0001] 就其最简单的形式而言，3- 取代的 -3,4- 二氢 -2H-1,3- 苯并噁嗪（以下简称为 3- 取代的苯并噁嗪）为含有以下结构单元的化合物：

[0002]



[0003] 其中 R 表示单价有机基团。在许多情况下，它们在一个或多个环碳上进一步取代。在其中 R 含有一个或多个芳族基团的那些情况下，3- 取代的苯并噁嗪在环境条件下可以为高度粘稠的或甚至是固体。3- 取代的苯并噁嗪通常在高温均聚。

[0004] 美国专利 No.4,501,864(Higginbottom) 报道了包含聚 (3,4- 二氢 -3- 取代的 -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。

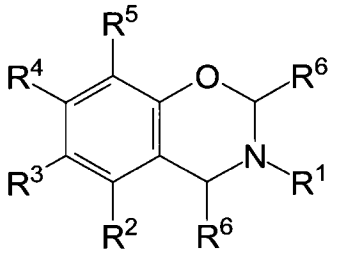
[0005] PCT 专利申请公布 No.WO2008 / 095850A1(Setiabudi) 报道了热固性组合物，其包含：(a)97.9 至 40 重量％的至少一种双（二氢苯并噁嗪），其通过相对于每个羟基具有至少一个未取代邻位的未取代或取代的双酚、甲醛和伯胺的反应制备；(b)2 至 50 重量％的至少一种有机聚胺；和 (c)0.1 至 10 重量％的至少一种固化催化剂，其选自具有至少两个酸基团且无其他反应基团的羧酸、磺酸和膦酸；其中重量百分比是指组合物中组分 (a)、(b) 和 (c) 的总量，前提条件是 (a)、(b) 和 (c) 合计为 100 重量％；和 (d) 任选的其他组分。

发明内容

[0006] 在一个方面，本发明提供了一种可固化组合物，其包含：

[0007] w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪

[0008]



[0009] 其中

[0010] R^1 表示芳基或取代的芳基；

[0011] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

[0012] R^6 表示 H 或烃基；

[0013] x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

[0014]

$$Z-[NH_2]_n$$

[0015] 其中 Z 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0016] 过酸。

[0017] 在另一方面，本发明提供一种方法，所述方法包括至少部分地固化本发明可固化组合物。

[0018] 在另一方面，本发明提供一种制品，其包括设置在可分离衬料上的本发明可固化组合物。

[0019] 有利地，包含过酸催化剂的本发明可固化组合物可以在比使用先前公开的酸催化剂可能的温度更低的温度有效地固化。

[0020] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书之后，将进一步理解本发明的特征和优点。

附图说明

[0021] 图 1 为根据本发明的一个示例性制品 100 的示意性剖视图；

[0022] 图 2 为通过在实例中报道的用于各种可固化组合物的差示扫描量热法测量的热流与温度的曲线；和

[0023] 图 3 为通过在实例中报道的用于各种可固化组合物的差示扫描量热法测量的热流与温度的曲线。

[0024] 应当理解，本领域的技术人员可以设计出大量其他修改形式和实施例，这些修改形式和实施例也在本发明原理的范围和精神内。附图可能并未按比例绘制。在所有附图中，相同参考标号可以用来表示相同部件。

具体实施方式

[0025] 如本文所用，术语“杂烷基”是指其中独立地选自 S、O 和 N 的一个或多个杂原子取代碳的烷基。实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6- 二氧杂庚基和 4- 二甲氨基丁基。

[0026] 如本文所用，术语“杂烷基”是指其中独立地选自 S、O 和 N 的一个或多个杂原子取代碳的芳基。实例包括吡啶基、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。

[0027] 如本文所用，术语“烃基”是指其中一个氢原子已被移除的烃。实例包括苯基、丁基、甲基、十二烷基、二十二烷基、乙基苯基和二苯甲基。

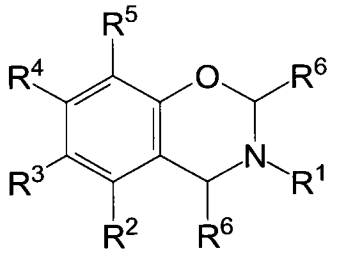
[0028] 如本文所用，术语“杂烃基”是指其中独立地选自 S、O 和 N 的一个或多个杂原子取代碳的烃基。实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、4- 二苯基氨基丁基、2-(2′ - 苯氧基乙氧基）乙基、3,6- 二氧杂庚基和 3,6- 二氧杂己基 -6- 苯基。

[0029] 本发明的可固化组合物包含至少一种 3- 芳基苯并噁嗪。3- 芳基苯并噁嗪通常通过苯酚、伯芳基胺和脂族醛（通常为甲醛）的缩合来制备；例如，根据长期形成的方法，但也可使用其他醛（例如脂环族醛或烷芳基醛）。

[0030] 3- 取代的苯并噁嗪可以具有额外的取代基。例如，在一些实施例中，3- 取代的苯

并噁嗪可以由下式表示：

[0031]



[0032] 其中

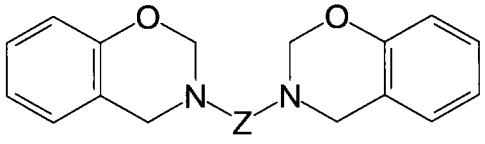
[0033] R^1 表示具有 1 至 20 个碳原子的芳基或取代的芳基。在一些实施例中，R^1 具有 1 至 20 个碳原子或甚至 1 至 8 个碳原子。实例包括苯基、甲氧苯基、甲基苯基、氯苯基、1- 萘基和 4- 甲基 -2- 吡啶基。

[0034] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地独立表示 H、卤素（如 Br、Cl、F）、具有 1 至 12 个碳原子的烃基，或具有 1 至 12 个碳原子的杂烃基。例如，R^2-R^5 可以独立地表示烷基（如甲基、乙基、丙基、己基、乙基己基或辛基）、芳基（如苯基、萘基、或菲基）、芳烷基（如苯乙基或苄基）、或烷芳基（如乙基苯基、二甲基苯基或甲基苯基）、杂烷基（如甲氧基、甲氧基乙基、硫代乙基、二甲氨基、二乙基氨基、乙氧基、丙氧基、3,6- 二氧杂庚基或 4- 二甲基氨基丁基）、杂芳基（如吡啶基、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）、杂烷芳基、杂芳烷基。

[0035] R^6 表示具有 1 至 12 个碳原子的 H 或烃基。实例包括（如甲基、乙基、丙基、己基、乙基己基、或辛基）、芳基（如苯基或萘基）、芳烷基（如苯乙基或苄基）、或烷芳基（如乙基苯基、二甲基苯基或甲基苯基）。

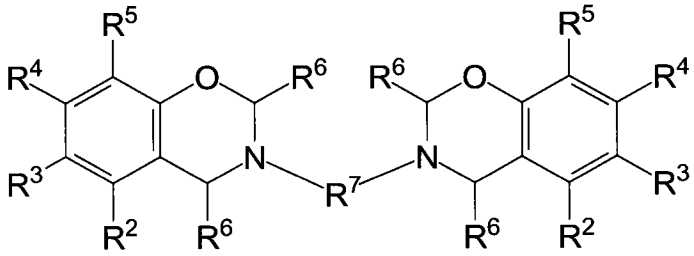
[0036] 如果使用双官能芳基胺（即具有两个氨芳基的胺），则获得具有两个苯并噁嗪部分的化合物；例如，如下所示，其中 Z 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，并且其中 Z 通过芳族碳原子到氮原子的键结合至相邻的 N 原子。

[0037]



[0038] 因此，在一些实施例中，3- 取代的苯并噁嗪可以由下式表示：

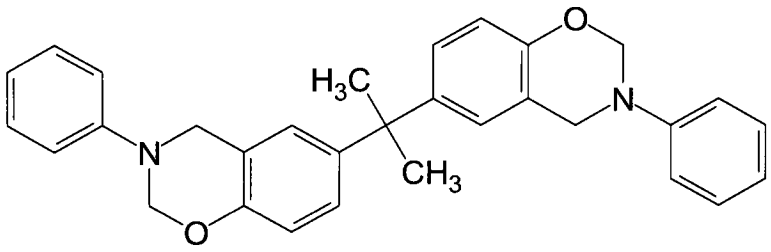
[0039]



[0040] 其中 R^2-R^6 如先前所定义，并且 R^7 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，其中端碳原子为芳族碳原子。R^7 的实例包括亚芳基（如伸苯基、亚联苯基）、$-C_4H_6CH_2C_4H_6-$、$-C_4H_6C(CH_3)_2C_4H_6-$、$-C_4H_6S(=O)_2C_4H_6-$ 和 $-C_4H_6OC_4H_6-$。

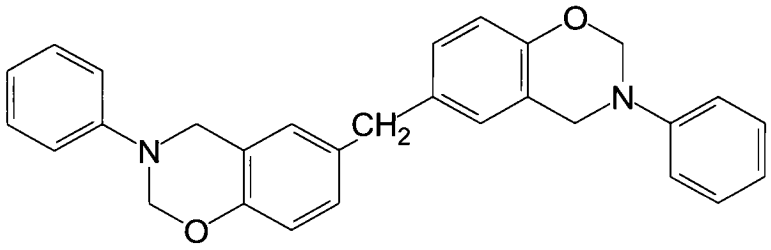
[0041] 可用的市售 3- 取代的苯并噁嗪包括以商品名 ARALDITE MT 可得自亨斯迈公司（犹他州盐湖城）(Huntsman Corp. LLC(Salt Lake City, Utah)) 的那些。实例包括：

[0042]



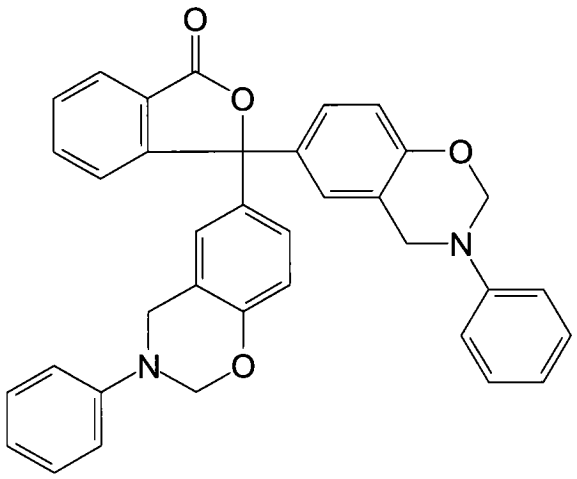
[0043] 其可作为 ARALDITE MT35600 获得；

[0044]



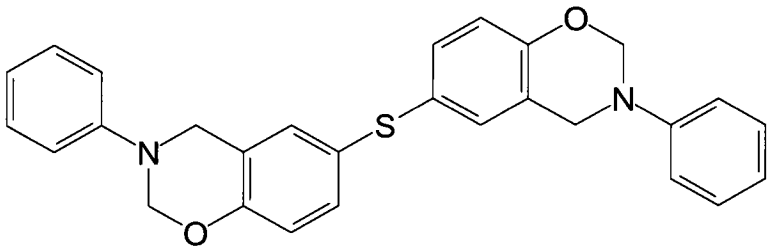
[0045] 其可作为 ARALDITE MT35700 获得；

[0046]



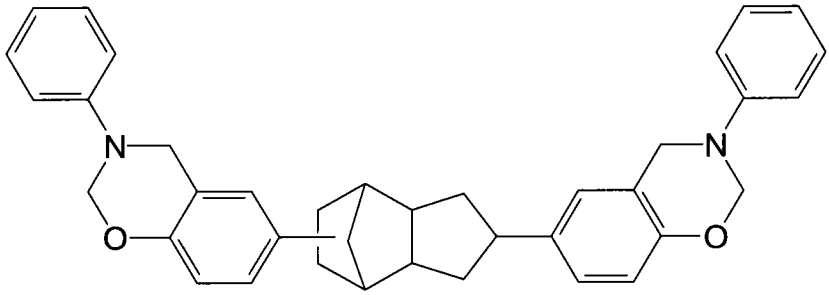
[0047] 其可作为 ARALDITE MT35800 获得；

[0048]



[0049] 其可作为 ARALDITE MT35900 获得；和

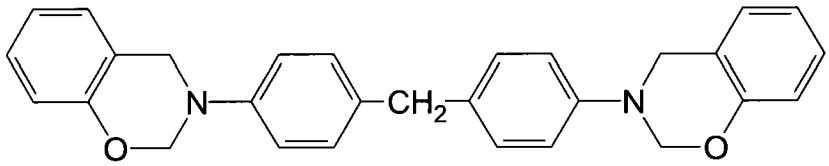
[0050]



[0051] 其可作为 ARALDITE MT36000 获得；

[0052] 额外的市售 3- 取代的苯并噁嗪包括

[0053]

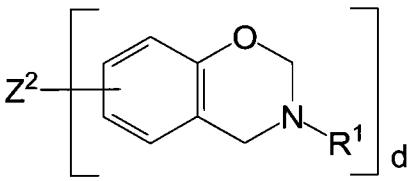


[0054] 其可作为 P-D BENZOXAZINE 得自四国化成株式会社（日本香川）(Shikoku Chemicals Corporation(Kagawa, Japan))。

[0055] 相似地，如果需要包含更多 3- 取代的苯并噁嗪部分的化合物，则可以使用聚芳基胺（即具有两个或更多个芳氨基）。或者，多酚例如双酚 A 或双酚 F 可以与单胺和甲醛组合以制备具有不止一个 3- 取代的苯并噁嗪基团的化合物。如果需要，则可以使用与聚芳基胺和甲醛结合的多酚来制备低聚和 / 或聚合的苯并噁嗪树脂。对于涉及 3- 取代的苯并噁嗪（包括树脂）的合成的更过细节，参见例如美国专利 No. 4,501,864(Higginbottom)、5,543,516(Ishida)、7,041,772(Aizawa 等人）和包含其中的参考文献。其他方法由 N. N. Ghosh 等人在“Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins : synthesis and properties（聚苯并噁嗪 - 新高性能热固性树脂 : 合成和性质）”, Prog. Polym. Sci. (2007)，第 32 卷，第 1344-1391 页中描述。

[0056] 在一些实施例中，3- 取代的苯并噁嗪由下式表示：

[0057]



[0058] 其中 d 表示正整数（例如 1、2、3 或 4）、Z^2 表示 d- 价的有机基团（例如 $-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$）并且 R^1 如先前定义。

[0059] 上文仅示出了可用 3- 取代的苯并噁嗪的有限代表，并且还可以想到 3- 取代的苯并噁嗪的其他结构；例如，如根据上文引用的方法使用各种苯酚、胺和醛由它们的合成来产生。示例性此类苯酚、胺和醛在下文讨论。

[0060] 可以使用单酚和多酚。如果需要，酚可以进一步无限制地取代。例如，酚可以用多种取代基取代，例如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、烷氧基亚烷基、羟烷基、羟基、卤代烷基、羧基、卤基、氨基、氨基烷基、烷基羰基氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基羰基氨基、氨基羰基、烷磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸基或烷磺酰基。有

利地，至少一个邻近酚羟基的环位置未被取代以有利于苯并噁嗪环形成。

[0061] 酚的芳基部分可以为苯基环，或可以选自萘基、联苯、菲基和蒽基。酚的芳环还可包括包含 1-3 个诸如氮、氧或硫的杂原子的杂芳环并且可以包含稠环。杂芳基的一些实例是吡啶基、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。

[0062] 单官能的酚的实例包括苯酚、甲酚、2- 溴代 -4- 甲基苯酚、2- 烯丙基苯酚和 4- 氨基苯酚。多酚的实例包括酚酞；双酚；双酚 F；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；氟双酚；和 1,3,5- 三羟基苯。可以使用酚的组合。

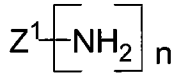
[0063] 适用于制备 3- 取代的苯并噁嗪的醛包括例如甲醛、对位甲醛、1,3,5- 三噁烷和脂族醛（例如具有 1 至 12 个碳原子的脂族醛）。脂族醛的实例包括巴豆醛、乙醛、丙醛、丁醛和庚醛。可以使用醛的组合。

[0064] 可用于制备 3- 取代的苯并噁嗪的胺为伯芳基胺。它们可以是取代或未取代的、单官能化或多官能化的（相对于芳氨基）具有至少一个结合至芳族碳原子（即芳环中的碳原子）的伯氨基（即 $-NH_2$）的（杂）烃基芳基胺。一般来讲，未结合至芳族碳原子的伯氨基是用于制备 3- 取代的苯并噁嗪的胺中的不利取代基，并且应该被排除，因为它们可能妨碍苯并噁嗪的合成和 / 或稳定性；然而，它们在一些情况下可以是可容许的（例如空间位阻的伯芳基胺）。伯芳基胺可以由诸如，例如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基的基团取代。也可以使用伯芳基胺的组合。

[0065] 可用的芳基胺包括，例如苯胺、4- 甲氧基苯胺和 4- 甲基苯胺。术语“聚（芳基胺）”是指含有直接结合至各自的芳族碳原子的至少两个伯胺基团的有机化合物。可用的聚（芳基胺）的实例包括 4,4′ - 亚甲基二苯胺、4,4′ - 二氨基二苯甲酮、双 (4- 氨基苯基）砜、1,3- 二氨基苯和 1,4- 二氨基苯。

[0066] 本发明的可固化组合物包含由下式表示的至少一种伯胺

[0067]



[0068] 其中 Z^1 为 n- 价的有机基团。各 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0069] 可用的单胺包括例如甲胺、乙胺、丙胺、己胺、辛基胺、十二烷基胺、二甲胺、甲基乙胺和苯胺。术语“二胺”和“聚胺”分别是指含有两个或至少两个伯胺基团的有机化合物。可用的聚胺的实例包括 3,9- 双 -(3- 氨丙基）-2,4,8,10- 四氧杂螺 [5,5] 十一烷和聚氧基乙二胺、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、五亚乙基六胺、乙二胺、环己烷二胺、十二烷二胺、N- 甲基胆胺、1,3- 丙二胺盐、$H_2N(CH_2CH_2NH)_{1-10}H$、$H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$、$H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{1-10}H$、$H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH_2$、$H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$、$H_2N(CH2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$、$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)2NH(CH_2)_3NH_2$、$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$、$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 和乙烯亚胺的线型或支化（包括树枝状体）均聚物和共聚物（即氮丙啶）。

[0070] 可用的聚胺也包括聚（亚烷氧基）聚胺诸如，例如 $H_2N-R^{10}-O-(R^{11}O)_p-(R^{12}O)$

$_q$-$(R^{11}O)_r$-R^{10}-NH_2 和 $[H_2N$-$R^{10}O$-$(R^{11}O)_p$-$]_s$-R^{13}。

[0071] R^{10}、R^{11} 和 R^{12} 独立地为具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基。例如，R^{10} 可以为具有 2 至 4 个碳原子（例如乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基）的烷基，并且 R^7 和 R^8 可以为具有 2 或 3 个碳原子（例如乙基、正丙基或异丙基）的烷基。R^9 为用于制备聚（亚烷氧基）聚胺的多元醇的残基（即，移除了羟基后保留的有机结构）。R^{13} 可为支链的或直链的，以及取代或未取代的（但取代基不应妨碍烷氧基化反应）。数量 p 表示大于或等于 1 的数字，有利地为 1 至 150，或甚至 1 至 20。其中 p 为 2、3 或 4 的结构也为尤其可用的。数量 q 和 r 表示大于或等于零的数字。数量 s 大于 2，有利地为 3 或 4（以便分别提供聚氧化烯三胺和四胺）。在一些实施例中，选择 p、q、r 和 s，从而使得所得产物在室温为液体，因为这样简化其处理和混合。通常，聚（亚烷氧基）聚胺为液体。

[0072] 聚（亚烷氧基）聚胺的实例包括聚（环氧乙烷）二胺、聚（环氧丙烷）二胺、聚（环氧丙烷）三胺、二甘醇丙二胺、三甘醇丙二胺、聚（四亚甲基氧化物）二胺、聚（环氧乙烷）-共-聚（环氧丙烷）二胺和聚（环氧乙烷）-共-聚（环氧丙烷）三胺。

[0073] 合适的市售的聚（亚烷氧基）聚胺的实例包括可以商品名 JEFFAMINE 得自亨斯迈化学公司（犹他州盐湖城）的那些，例如 JEFFAMINE D，ED 和 EDR 系列二胺（如 D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001 和 EDR-148）和 JEFFAMINE T 系列三胺（如 T-403）以及可作为 H221 得自联合碳化物公司（康涅狄格州丹伯里）(Union Carbide Company(Danbury,Connecticut)) 的聚（亚烷氧基）聚胺。

[0074] 可用的聚胺还包括（例如）胺封端的低聚和多聚（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）。可用的聚胺也包括具有侧挂或末端氨基的聚二烷基硅氧烷。具有末端或侧挂氨基的示例性商用聚二烷基硅氧烷包括以下这些：PDMS DIAMINE5k、10k、或 15k，可得自 3M 公司（明尼苏达州圣保罗）(3M Company(Saint Paul,Minnesota))；TEGOMER A-Si2120 或 2130，可得自高施米特公司（德国埃森）(Th.Goldschmidt(Essen,Germany))；DMS-A11、A12、A15、A25 或 A32；AMS-132、152、162 或 232；或 ATM-1112，可得自吉乐斯特公司 (Gelest, Inc.)（宾夕法尼亚州莫瑞斯威尔 (Morrisville,Pennsylvania))；或 RHODORSIL21643 和 21644、21642 或 21637，可得自罗地亚公司（法国库贝瓦）(Rhodia SA(Courbevoie,France))。

[0075] 苯并噁嗪和聚胺按范围 0.8 至 10 的各自当量比率 (w / x) 组合。在一些实施例中，该比率可以处于 0.8 至 5、0.8 至 4，或甚至 0.8 至 2 的范围，包括端值。

[0076] 本发明可固化组合物包括过酸。按定义，过酸为比 100％硫酸更具酸性的布朗斯台德酸。实例包括取代的五氟锑酸的盐，具有下式：$H^+[SbF_5X]^-$，其中 X 为卤素、羟基或 $-OR^{14}$，其中上式为脂族醇、脂环族醇或芳香醇的残基，所述醇具有小于约 10,000 克 / 摩尔的分子量和至少 1、有利地至少 2 的伯或仲羟基官能度。这种催化剂在美国专利 No.5,280,067(Tarbutton 等人）中描述。

[0077] R^{14} 的实例包括 2- 羟基乙氧基和 2-(2′ - 羟基乙氧基）乙氧基。市售的过酸的实例包括三氟甲磺酸，和作为 NACURE SUPER XC-7231 和 NACURE SUPER XC-A230 可得的那些，这两种均来自国王工业公司（康涅狄格州诺沃克）(King Industries(Norwalk, Connecticut))。

[0078] 过酸一般以能有效影响可固化组合物的固化速率的量（即有效量）存在。通常，

基于可固化组合物的总重量计，这种有效量小于约 10 重量%，更通常小于约 5 重量%，或甚至小于约 1 重量%。

[0079] 一般可以通过用混合来简单合并各组分而制备本发明的可固化组合物。在一些情况下，可能有利的是在合并之前温热所述组分的一种或多种（如，以便熔化固体组分）。

[0080] 可固化组合物的固化通常通过使用热源加热来完成。合适的热源的实例包括烘箱、热压板和红外线辐射。

[0081] 在一些实施例中，本发明提供 B- 阶段组合物（例如，粘合性片材或带材）。加工应用，诸如印刷电路制造常常采用可阶段化的粘合剂（即粘合剂组合物，其可以部分固化为粘性或无粘性的状态，设置在基底上，并且固化 - 通常使用加热和 / 或压力进行）。部分固化、无粘性状态常常称为“B- 阶段”。

[0082] 未固化、B- 阶段和固化组合物的物理性质（如粘度、粘着性、剥离性、剪切性）可以通过在可固化组合物中使用不同量和类型的各组分来轻易改变。

[0083] 固化可固化组合物的条件取决于所用的反应物及其量，并且可以由本领域的技术人员确定。可固化组合物一般可以通过按任何顺序混合苯并噁嗪化合物、芳基胺和过酸来制备。一般来讲，可固化组合物随后加热至足够温度（例如约 50℃至 200℃之间）约 1-120 分钟的时间，但也可以使用其他条件。

[0084] 合适的热源包括，例如感应加热线圈、烘箱、热压板、热风枪、红外源（包括激光器）、微波源。

[0085] 溶剂可以用于帮助制备和 / 或涂布可固化组合物，并且用作加工助剂。例如，可能有利的是在少量溶剂中制备催化剂的浓溶液，以简化可聚合组合物的制备。示例性溶剂包括内酯，例如 γ - 丁内酯、γ - 戊内酯；和 ε - 己内酯；诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮的酮；砜，例如四亚甲基砜、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、甲基乙烯砜和 2,2′ - 磺酰基二乙醇；亚砜，例如二甲基亚砜；环状碳酸酯，例如碳酸丙二酯、碳酸乙二酯和碳酸亚乙烯酯；羧酸酯，例如乙酸乙酯、醋酸甲氧乙酯、甲酸甲酯；二氯甲烷、硝基甲烷、乙腈、二醇亚硫酸酯和 1,2- 二甲氧基乙烷（甘醇二甲醚）。

[0086] 辅剂可以任选地加入该可固化组合物。实例包括着色剂、研磨剂颗粒、抗氧化稳定剂、热降解稳定剂、光稳定剂、导电颗粒、增粘剂、填料、流平剂、增稠剂、消光剂、惰性填料、粘合剂、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中的技术人员已知的其他添加剂。

[0087] 在某些实施例中，本发明可固化组合物设置在衬料上（例如，如果成型为热固性片材或带材）。现在参见图 1，示例性制品 100 包含根据本发明设置在第一可分离衬料 120 上的可固化组合物 110。在一些实施例中，可固化组合物 110 被夹在第一可分离衬料 120 和任选第一可分离衬料 130 之间。

[0088] 可分离衬料是本领域熟知的并且包括例如硅化纸和聚烯烃膜（如聚丙烯膜）。为了制成制品 100，可以将可固化组合物 110（例如）涂布或层合到可分离衬料中的一个或两个上。

[0089] 本发明的组合物可用作例如涂料、泡沫、成形制品、粘合剂（包括结构化和半结构化粘合剂）、磁介质、填充或强化复合材料、包覆磨料、填缝或密封混合物、浇注和模制混合

物、封装和包封混合物、浸渍和涂覆混合物、电子器件的导电粘合剂、电子器件的保护涂层和本领域的技术人员已知的其他应用。

[0090] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中所述的具体材料及其用量，以及其它条件和细节不应视为对本发明进行不当限定。

[0091] 实例

[0092] 除非另外指明，否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。

[0093] 比较例 1(CE1a、CE1b)

[0094] 间 - 二甲苯二胺 (0.68g，0.005 摩尔，作为 MXDA 得自日本三菱瓦斯 (Mitsubishi Gas，Japan)) 和 2.31g(0.005 摩尔) 的微细粉状 ARALDITE MT35600(犹他州盐湖城亨斯迈公司)(双酚 A 基苯并噁嗪) 混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放式铝差示扫描量热法 (DSC) 盘中并且在差示扫描量热仪 (加里福利亚州托兰斯的精工仪器美国公司 (Seiko Instruments USA，Inc.，Torrance，California)) 中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 2 中标记为“CE1a”。重复整个方法。重复的 DSC 迹线在图 2 中标记为“CE1b”。相比迹线 CE1a，迹线 CE1b 中的峰下面积的不同尺寸是 DSC 测试变量 (主要是未受控制的试样重量) 的函数。此处所示在于强调，在使用图 2 的迹线比较固化时，重要因素是迹线的总体形状和峰的起始温度，其对于迹线 CE1a 和 CE1b 是大致相同的。

[0095] 比较例 2(CE2)

[0096] 将牛磺酸 (0.10g) 添加至 0.68g(0.005 摩尔) 的间 - 二甲苯二胺 (1,3- 双 (氨甲基) 苯 (MXDA)。将该混合物与 2.31g(0.005 摩尔) 的微细粉 ARALDITE MT35600 双酚 -A 基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放的铝 DSC 盘中并且在差示扫描量热仪 (精工仪器美国公司) 中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 2 中标记为“CE2”。

[0097] 比较例 3(CE3)

[0098] 将己二酸 (0.10g) 添加至 0.68g(0.005m) 的间 - 二甲苯二胺 (MXDA)。将该混合物与 2.31g(0.005m) 的微细粉 ARALDITE MT35600 双酚 -A 基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放的铝 DSC 盘中并且在差示扫描量热仪 (精工仪器美国公司) 中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 2 中标记为“CE3”。

[0099] 比较例 4(CE4)

[0100] 将二月桂酸二丁基锡 (0.10g) 添加至 0.68g(0.005 摩尔) 的间 - 二甲苯二胺 (MXDA)。将该混合物与 2.31g(0.005 摩尔) 的微细粉 ARALDITE MT35600 双酚 -A 基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放的铝 DSC 盘中并且在差示扫描量热仪 (精工仪器美国公司) 中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 2 中标记为“CE4”。

[0101] 实例 1

[0102] 将二甘醇 / 五氟化锑 (DEG-SbF_5) 加合物 (0.10g，根据美国专利 No.5,280,067(Tarbutton 等人) 制备) 添加至 0.68g(0.005m) 间 - 二甲苯二胺 (MXDA)。将

该混合物与2.31g(0.005摩尔)的微细粉ARALDITE MT35600双酚-A基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟,直至获得均匀面团状混合物。随后,将混合物的等分试样置于开放的铝DSC盘中并且在差示扫描量热仪(精工仪器美国公司)中以10℃/分钟从25℃加热到300℃。记录DSC迹线并且在图2中标记为"EX1"。

[0103] 实例2

[0104] 将NACURE SUPER XC-7231六氟化铵锑催化剂(0.10g,康涅狄格州诺沃克的国王工业公司)加入0.68g(0.005m)间-二甲苯二胺(MXDA)。将该混合物与2.31g(0.005m)的微细粉ARALDITE MT35600双酚-A基苯并噁嗪混合,并且在室温搅拌若干分钟,直至获得均匀面团状混合物。随后,将混合物的等分试样置于开放的铝DSC盘中并且在差示扫描量热仪(精工仪器美国公司)中以10℃/分钟从25℃加热到300℃。记录DSC迹线并且在图2中标记为"EX2"。

[0105] 图2示出各种催化剂对双酚-A基苯并噁嗪的MXDA胺固化的加速作用。通过外推下至连接峰的任一侧上最低处的基线的峰前缘的相对线性部分,可以估算放热峰起始温度。未催化的实例(迹线CE1a和CE1b)均表现出在97-98℃附近的峰起始位。通过迹线CE2和CE3分别表示的牛磺酸(磺酸)或己二酸(羧酸)的催化量仅微弱地将峰起始位降低到93-94℃范围,所以对固化的催化作用忽略不计。通过迹线CE4表示的二月桂酸二丁基锡的催化量将峰起始位降低到约87℃,但大部分固化在超过120℃的更高温度发生。观察到宽泛放热,在约153℃和约239℃具有小峰。通过峰积分,发现在较低温度放热期间释放的能量的量为49焦耳/克,同时宽泛较高温度的峰释放超过可固化组合物的两倍半的能量,127J/g。

[0106] 然而,当添加类似催化量的过酸催化剂时,看见该峰位移至甚至更低的温度。迹线Ex.1表示的DEG-SbF_5加合物的催化量表现出向下位移至约83-84℃的峰起始位,并且较高温度放热比迹线CE4小得多。迹线Ex.2表示的NACURE SUPER XC-7231的催化量表现出显著位移到仅77-78℃的峰起始位,并且相似地抑制在更高温度的次级固化事件。

[0107] 当使用类似催化量的相同上述加速剂,用聚醚二胺JEFFAMINE D230(德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司)固化相同ARALDITE MT35600双酚-A基苯并噁嗪时,观察到类似作用。

[0108] 比较例5(CE5)

[0109] 将JEFFAMINE D230聚胺(1.15g,0.005摩尔,亨斯迈公司)与2.31g(0.005摩尔)的微细粉ARALDITE MT35600双酚-A基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟,直至获得均匀面团状混合物。随后,将混合物的等分试样置于开放的铝DSC盘中并且在差示扫描量热仪(精工仪器美国公司)中以10℃/分钟从25℃加热到300℃。记录DSC迹线并且在图3中标记为"CE5"。

[0110] 比较例6(CE6)

[0111] 将牛磺酸(0.10g)添加至1.15g(0.005摩尔)的JEFFAMINE D230聚胺。将该混合物与2.31g(0.005摩尔)的微细粉ARALDITE MT35600双酚-A基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟,直至获得均匀面团状混合物。随后,将混合物的等分试样置于开放的铝DSC盘中并且在差示扫描量热仪(精工仪器美国公司)中以10℃/分钟从25℃加热到300℃。记录DSC迹线并且在图3中标记为"CE6"。

[0112] 比较例 7(CE7)

[0113] 将己二酸 (0.10g) 添加至 1.15g(0.005m) 的 JEFFAMINE D230 聚胺。将该混合物与 2.31g(0.005 摩尔）的微细粉 ARALDITE MT35600 双酚 -A 基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放的铝 DSC 盘中并且在差示扫描量热仪（精工仪器美国公司）中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 3 中标记为“CE7”。

[0114] 实例 3

[0115] 将 NACURE SUPER XC-7231 催化剂 (0.10g) 添加至 1.15g(0.005m) 的 JEFFAMINE D230。将该混合物与 2.31g(0.005 摩尔）的微细粉 ARALDITE MT35600 双酚 -A 基苯并噁嗪混合并且在室温搅拌若干分钟，直至获得均匀面团状混合物。随后，将混合物的等分试样置于开放的铝 DSC 盘中并且在差示扫描量热仪（加里福利亚州托兰斯的精工仪器美国公司）中以 10℃ / 分钟从 25℃加热到 300℃。记录 DSC 迹线并且在图 3 中标记为“EX3”。

[0116] 图 3 示出各种催化剂对双酚 -A 基苯并噁嗪的 JEFFAMINE D230 固化的加速作用。如上文所概述，估算峰起始温度。未催化的实例（迹线 CE5) 表现出在约 111℃的峰起始位。通过迹线 CE6 和 CE7 分别表示的牛磺酸（磺酸）或己二酸（羧酸）的催化量仅分别将峰起始位轻微降低到约 109℃和约 99℃，并且迹线的总体形状是类似的，所以对固化的催化作用仅是轻微的。

[0117] 然而，当添加类似催化量的过酸催化剂的时，看见峰位移至甚至更低的温度。迹线 Ex.3 表示的 NACURE SUPER XC-7231 的催化量表现出显著位移到约 81℃的峰起始位。除表现出两峰明显重叠的低温固化峰以外，迹线的总体形状类似于其他迹线，意味着对固化的显著催化作用。

[0118] 重叠剪切强度测试 (OLS)

[0119] 使用根据波音飞机公司说明书 BAC-5555 已阳极化的 4″ ×7″ ×0.063″ (10cm×18cm×0.160cm)7075T6 裸铝制成重叠（或“搭接”）剪切试样。阳极化电压为 22.5 伏。如 ASTM 说明书 D-1002 中所描述，生产试样。

[0120] 如下文中各实例中所述，改变具体的热涂覆条件。一般来讲，使用刮刀将大约 0.5″ (1.3cm) ×0.15mm 的粘合剂的带施加至两个粘附体中的每一个的一个边缘。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。将粘合体封闭并在该边缘施用胶带。将粘合体置于铝箔片和纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以便于使粘合剂散开。在已允许粘合剂固化（如各实施例所述）之后，将大试样切割成 1″ (2.5cm) 宽的较小试样，从而提供 0.5in^2(3.2cm^2) 的粘合面积。从每个较大的试样获得六个搭接剪切试样。在室温，采用 0.1″ / 分钟 (0.25cm) 的夹头位移速率将粘合体在 SINTECH 拉伸试验机（明尼苏达州伊登普雷里的美特斯公司 (MTS,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）/（测量的宽度）。根据六个测试的结果，计算平均值（中值）和标准偏差。

[0121] FPL 蚀刻和磷酸阳极化的铝基底

[0122] 在粘合之前，将用于下述工序的铝基底如下处理：

[0123] 1) 在 OAKITE165 苛性碱洗涤溶液（新泽西新普罗维登斯的凯密特尔美洲公司 (Chemetall Americas,New Providence,New Jersey)) 中，在 85℃温度浸泡 10 分钟；

[0124] 2) 将（支架中的）片材浸没于自来水槽中 10 分钟；

[0125] 3) 用自来水喷淋冲洗 2-3 分钟；

[0126] 4) 在 66℃浸泡于 FPL 蚀刻剂（硫酸和重铬酸钠的热溶液）槽（威斯康星州麦迪逊的林产实验室 (Forest Products Laboratory,Madison,Wisconsin)）中 10 分钟；

[0127] 5) 用自来水喷淋冲洗 2-3 分钟；

[0128] 6) 在环境温度滴干 10 分钟并随后在 54℃下再循环空气烘箱中 30 分钟。

[0129] 在所有情况下，面板如下进行进一步处理。蚀刻面板通过在22℃磷酸中的浸渍，用 15 伏特的施加电压阳极化 20-25 分钟，然后用自来水冲洗（并测试断水），室温风干 10 分钟，随后在 66℃下的鼓风烘箱中烘干 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，得自 3M 公司）根据制造商说明涂底漆，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。

[0130] 粘合剂膜的浮动辊剥离强度测试 (FRP)

[0131] 制备计量为 8 英寸 ×3 英寸 ×0.063 英寸 (20.3cm×7.6cm×0.16cm)、或 10 英寸 ×3 英寸 ×0.025 英寸厚 (25.4cm×7.6×0.064cm) 的 2024-T3 裸铝的涂底漆的面板，以用于如上文所述的测试。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测试方法 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 / 分钟）的速率操作的张力测试机来从较厚基底上剥离较薄基底，并且将结果规一化为 1 英寸的宽度。

[0132] 比较例 8(CE8)

[0133] 向加热到 100℃的 23.1g(0.05 摩尔）的 ARALDITE MT35600 双酚 -A 苯并噁嗪添加 6.8g(0.05m) 的 MXDA 和 4.5g 的 PARALOID EXL-2600（密歇根州米德兰道氏化学公司 (Dow Chemical Co,Midland,Michigan)）的混合物（核 - 壳抗冲改性剂（增韧剂））。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在两个硅酮涂布 PET 衬料之间，并且通过拉引夹层构造穿过 100℃下的“热刀”制备 125 微米厚的反应性组合物的膜。随后，如上所述，将该膜用于制备重叠剪切 (OLS) 和浮动辊剥离 (FRP) 样品。在 180℃下固化样品 2 小时。随后，如上所述，进行重叠剪切和浮动辊剥离测试，以获得表 1 所示的数据。

[0134] 比较例 9(CE9)

[0135] 向溶解于几滴碳酸丙二酯的 2g 的己二酸添加 6.8g(0.05m) 的 MXDA 和 4.5g 的 PARALOID EXL-2600 核 - 壳增韧剂。搅拌该混合物直至均匀并且添加至加热到 100℃的 23.1g(0.05m) 的 ARALDITE MT35600 双酚 -A 苯并噁嗪。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在两个硅酮涂布 PET 衬料之间，并且通过在 100℃拉引夹层构造穿过“热刀”而制备 125 微米厚的反应性组合物的膜。随后，如上所述，将该膜用于制备重叠剪切 (OLS) 和浮动辊剥离 (FRP) 样品。在 180℃下固化样品 2 小时。随后，如上所述，进行重叠剪切和浮动辊剥离测试，以获得表 1 所示的数据。

[0136] 实例 4

[0137] 向溶解于几滴碳酸丙二酯中的 1g 的 NACURE SUPER XC-7231 添加 6.8g(0.05m) 的 MXDA 和 4.5g 的 PARALOID EXL-2600 核 - 壳增韧剂。将该混合物搅拌直至均匀并且添加至

加热到 100℃的 23.1g(0.05m) 的 ARALDITE MT35600 双酚 -A 苯并噁嗪。搅拌组分同时加热。反应性组合物沉积在硅酮涂布的两个 PET 衬料之间，并且通过在 100℃拉引夹层构造穿过“热刀”来制备 125 微米厚的反应性组合物的膜。随后，如上所述，将该膜用于制备重叠剪切 (OLS) 和浮动辊剥离 (FRP) 样品。样品在 180℃固化 2 小时。随后，如上所述，进行重叠剪切和浮动辊剥离测试，以获得表 1 所示的数据。

[0138] 表 1

[0139]

实例编号	催化剂	OLS, lb/in^2 (MPa)			FRP, lb/in (N/cm)		
		平均	最大	标准偏差	平均	最大	标准偏差
CE8	无	980 (6.76)	1912 (13.18)	568 (3.92)	3.0 (0.46)	3.2 (5.60)	0.3 (0.53)
CE9	己二酸	1896 (13.07)	1963 (13.53)	75 (0.52)	2.86 (5.01)	4.85 (8.49)	1.0 (1.75)
4	NACURE SUPER XC-7231	2399 (16.54)	2772 (19.11)	268 (1.85)	2.15 (3.77)	2.63 (4.61)	0.33 (0.58)

[0140] 结果表明，虽然过酸或羧酸催化均不对剥离粘合强度产生影响，但对于甲羧酸催化剂，重叠剪切强度增加几乎两倍，并且对于过酸催化固化则显著更多。过酸催化试样的性能改进与较快、较低温度固化有关，如通过先前实例所示 DSC 结果所说明。

[0141] 实例 5

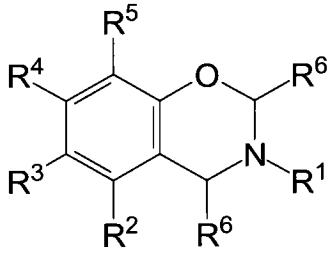
[0142] 在 80℃向 115.50g(0.25m) 的熔融 ARALDITE MT35600 双酚 -A 苯并噁嗪添加加热到 80℃的的 57.5g(0.25m) 的 JEFFAMINE D230。将溶液搅拌直至均匀，并根据 ASTM D2566 随后沉积到模具中。随后将模具置于 180℃下的烘箱中两个小时。随后使样品冷却到室温，并且移除样品并用卡尺测量以事实上示出零收缩。

[0143] 本发明的精选实施例

[0144] 在第一实施例中，本发明提供一种可固化组合物，其包含：

[0145] w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪

[0146]



[0147] 其中

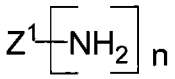
[0148] R^1 表示芳基或取代的芳基；

[0149] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

[0150] R^6 表示 H 或烃基；

[0151] x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

[0152]



[0153] 其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0154] 过酸。

[0155] 在第二实施例中，本发明提供根据第一实施例的可固化组合物，其中 w / x 处于 0.8 到 4 的范围内，包括端值。

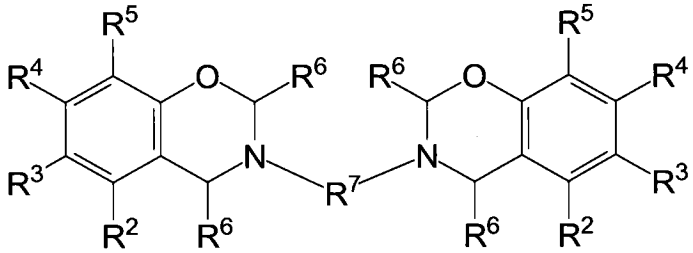
[0156] 在第三实施例中，本发明提供根据第一实施例的可固化组合物，其中 w / x 处于 0.8 到 2 的范围内，包括端值。

[0157] 在第四实施例中，本发明提供根据第一至第三实施例中任一项的可固化组合物，其中该过酸包含锑。

[0158] 在第五实施例中，本发明提供根据第一至第四实施例中任一项的可固化组合物，其中 Z^1 选自具有 2 到 50 个碳原子的亚烃基，和具有 4 到 50 个碳原子的杂亚烃基。

[0159] 在第六实施例中，本发明提供根据第一至第五实施例中任一项的可固化组合物，其中苯并噁嗪由下式表示：

[0160]



[0161] 其中

[0162] R^2、R^3、R^4、R^5 和 R^6 如先前所定义；并且

[0163] R^7 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，其中 R^7 通过芳族碳原子到氮原子的键结合至相邻的 N 原子。

[0164] 在第七实施例中，本发明提供根据第六实施例的可固化组合物，其中 $-R^7-$ 由下式表示 $-Ar^1-R^8-Ar^2-$，其中 Ar^1 和 Ar^2 表示具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的亚芳基，并

且 R^8 表示具有 1 至 50 个碳原子的亚烷基或具有 1 至 50 个碳原子的杂亚烷基。

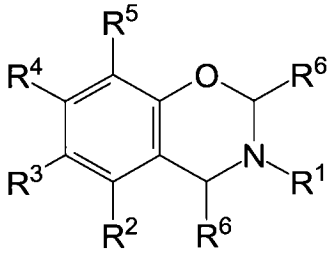
[0165] 在第八实施例中，本发明提供根据第六实施例的可固化组合物，其中 $-R^7-$ 为取代或未取代的亚芳基或取代或未取代的杂亚芳基。

[0166] 在第九实施例中，本发明提供根据第一至第八实施例任一项的可固化组合物，其中该组合物是 B- 阶段的。

[0167] 在第十实施例中，本发明提供多个组分的反应产物，其包含：

[0168] w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪

[0169]



[0170] 其中

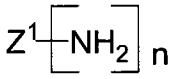
[0171] R^1 表示芳基或取代的芳基；

[0172] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

[0173] R^6 表示 H 或烃基；

[0174] x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

[0175]



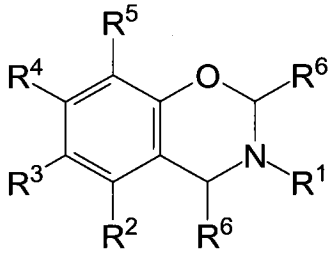
[0176] 其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0177] 过酸。

[0178] 在第十一实施例中，本发明提供一种方法，该方法包括至少部分地固化可固化组合物，其中该可固化组合物包含：

[0179] w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪

[0180]



[0181] 其中

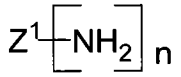
[0182] R^1 表示芳基或取代的芳基；

[0183] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

[0184] R^6 表示 H 或烃基；

[0185] x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

[0186]



[0187] 其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0188] 过酸。

[0189] 在第十二实施例中，本发明提供根据第十一实施例的方法，其中 w / x 处于 0.8 到 4 的范围内，包括端值。

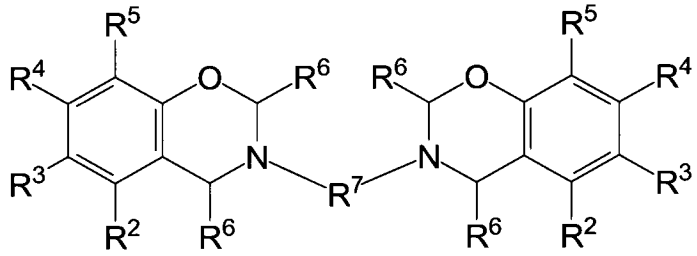
[0190] 在第十三实施例中，本发明提供根据第十一实施例的方法，其中 w / x 处于 0.8 到 2 的范围内，包括端值。

[0191] 在第十四实施例中，本发明提供根据第十一至第十三实施例中任一项的方法，其中该过酸包含锑。

[0192] 在第十五实施例中，本发明提供根据第十一至第十四实施例中任一项的方法，其中 Z^1 选自具有 2 到 50 个碳原子的亚烃基，和具有 4 到 50 个碳原子的杂亚烃基。

[0193] 在第十六实施例中，本发明提供根据第十一至第十五实施例中任一项的方法，其中该苯并噁嗪由下式表示：

[0194]



[0195] 其中

[0196] R^2、R^3、R^4、R^5 和 R^6 如先前所定义；并且

[0197] R^7 表示具有 1 至 50 个碳原子的二价有机基团，其中 R^7 通过芳族碳原子到氮原子的键结合至相邻的 N 原子。

[0198] 在第十七实施例中，本发明提供根据第十六实施例的方法，其中 $-R^7-$ 由下式表示 $-Ar^1-R^8-Ar^2-$，其中 Ar^1 和 Ar^2 表示具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的亚芳基，并且 R^8 表示具有 1 至 50 个碳原子的亚烷基或具有 1 至 50 个碳原子的杂亚烷基。

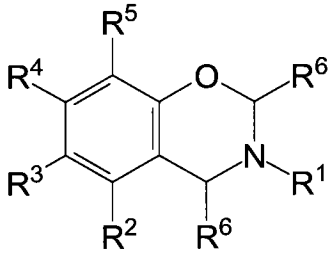
[0199] 在第十八实施例中，本发明提供根据第十六实施例的方法，其中 $-R^7-$ 为取代或未取代的亚芳基或取代或未取代的杂亚芳基。

[0200] 在第十九实施例中，本发明提供根据第十一至第十八实施例中任一项的方法，其中该组合物是 B- 阶段的。

[0201] 在第二十实施例中，本发明提供一种制品，其包含设置在第一可分离衬料上的可固化组合物，其中该可固化组合物包含：

[0202] w 当量的由下式表示的至少一种苯并噁嗪

[0203]



[0204] 其中

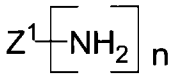
[0205] R^1 表示芳基或取代的芳基；

[0206] R^2、R^3、R^4 和 R^5 单独地或组合地表示 H、卤素、烃基或杂烃基；

[0207] R^6 表示 H 或烃基；

[0208] x 当量的由下式表示的至少一种伯胺

[0209]



[0210] 其中 Z^1 为 n- 价的有机基，其中每个所述 $-NH_2$ 基团结合至四配位碳原子，其中 n 为大于或等于 1 的整数，并且其中 w / x 在 0.8 至 10 的范围内；和

[0211] 过酸。

[0212] 在第二十一实施例中，本发明提供根据第二十实施例的制品，其中该可固化组合物被夹在第一可分离衬料和第二可分离衬料之间。

[0213] 在不脱离本发明的范围和精神的情况下，本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和更改，并且应当理解，本发明不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

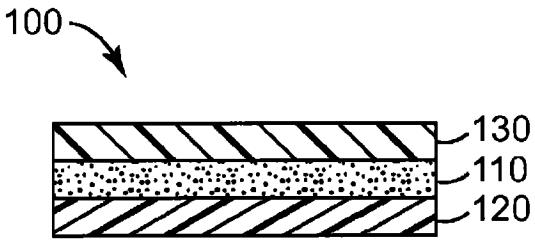


图 1

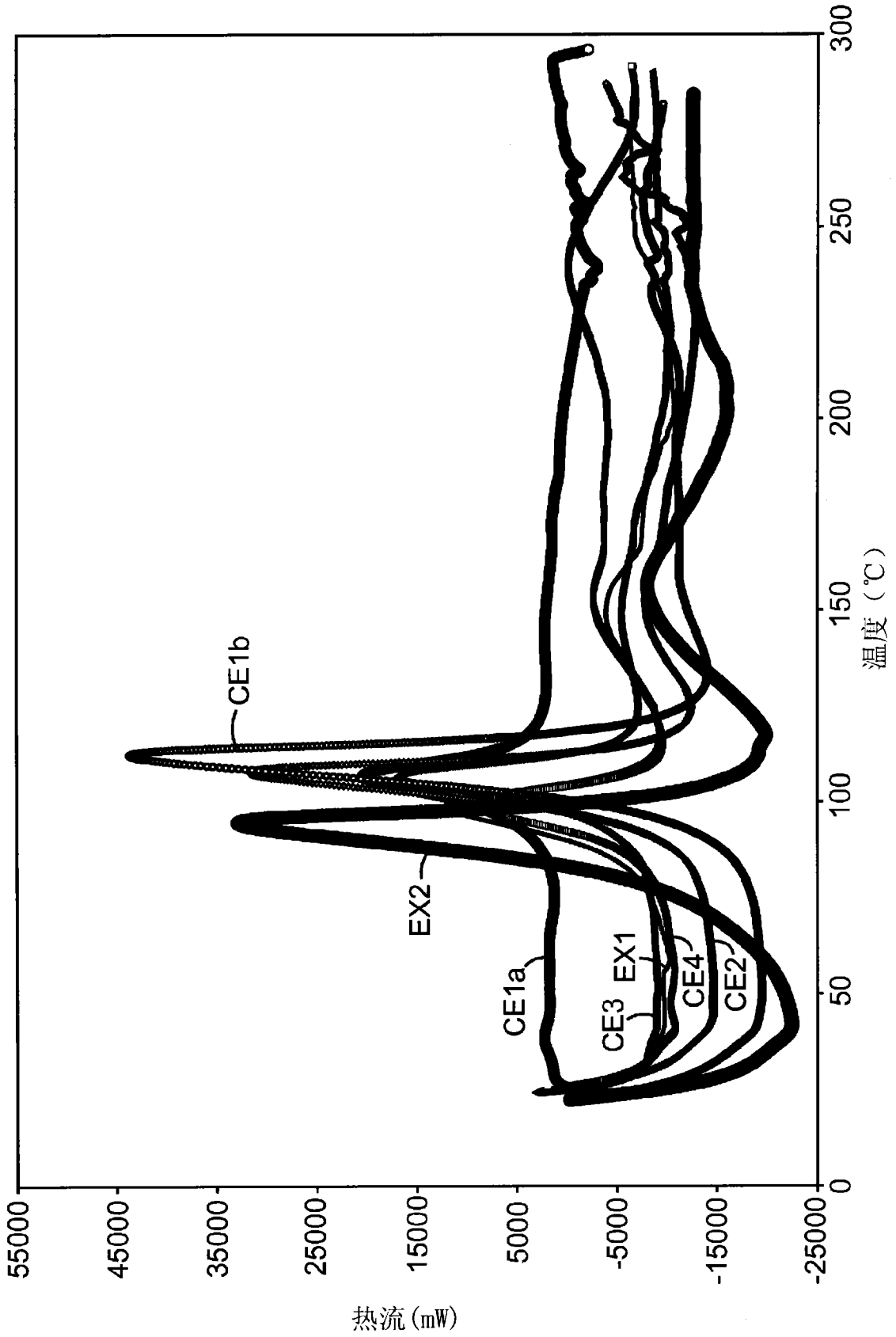

CE1b
EX2
CE1a
CE3
EX1
CE4
CE2
55000
45000
35000
25000
15000
5000
-5000
-15000
-25000
0
50
100
150
200
250
300
热流(mW)
温度（℃）

图 2

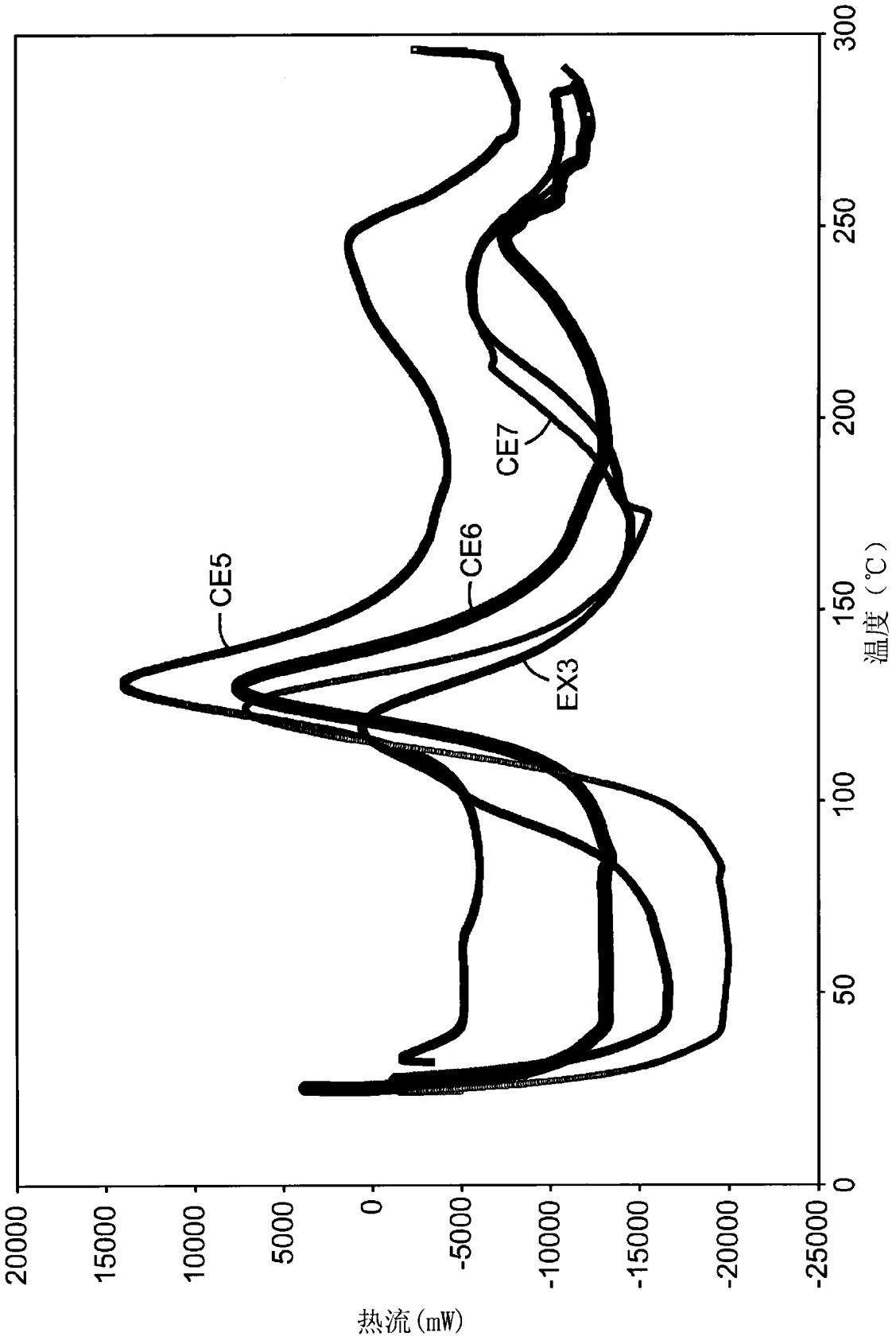

CE5
CE6
CE7
EX3
20000
15000
10000
5000
0
-5000
-10000
-15000
-20000
-25000
0
50
100
150
200
250
300
热流(mW)
温度(℃)

图 3