



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154089 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180047860.5

C08J 5/18(2006.01)

(22) 申请日 2011.08.02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/370,688 2010.08.04 US

CN 101360788 A ,2009.02.04,

US 2009240003 A1 ,2009.12.24,

US 6620905 B1 ,2003.12.16,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.04.01

杨玉昆等. 压敏胶制品技术手册. 《压敏胶制品技术手册》. 化学工业出版社, 2004, (第1版),

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/046177 2011.08.02

审查员 宋镇宇

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2012/018753 EN 2012.02.09

(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 · 戈罗迪谢尔 M · A · 约翰逊

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C08G 73/02(2006.01)

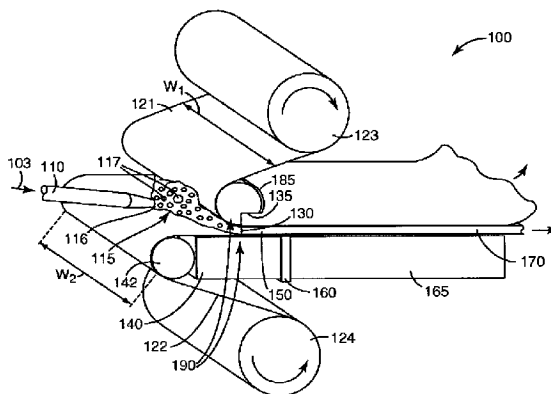
权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

制备苯并噁嗪 - 硫醇聚合物膜的方法

(57) 摘要

本发明描述了一种制备苯并噁嗪 - 硫醇聚合物膜的方法, 所述方法包括: 形成可固化组合物的滚动料堆, 所述可固化组合物包括聚苯并噁嗪和聚硫醇, 其中所述滚动料堆接触第一载体基底和第二载体基底; 使两者间有所述可固化组合物的所述第一基底和所述第二基底穿过辊隙; 以及至少部分地固化所述可固化组合物, 从而得到所述对应的聚合物层。 所述组合物可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用。



1. 一种制备苯并噁嗪-硫醇聚合物膜的方法,所述方法包括:形成可固化组合物的滚动料堆,所述可固化组合物包含聚苯并噁嗪和聚硫醇,其中所述滚动料堆接触第一载体基底和第二载体基底;使两者间有所述可固化组合物的所述第一基底和所述第二基底穿过辊隙;以及至少部分地固化所述可固化组合物,从而得到所述对应的聚合物层,

其中所述聚硫醇具有式 $R^4-(S-H)_n$, 其中 R^4 为化合价为 n 的(杂)烃基,并且 n 为 1 至 6, 且 R^4 为非聚合的脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分,其具有 1 至 30 个碳原子和任选 1 至 4 个氧、氮或硫的链中杂原子。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在足以提供所述可固化组合物层的条件下使两者间有所述可固化组合物的所述第一载体基底和所述第二载体基底穿过所述辊隙。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,包括:

提供限定两者间辊隙间隙的第一计量元件和第二计量元件;

提供具有第一宽度的第一载体基底和具有第二宽度的第二载体基底;

将所述第一载体基底和所述第二载体基底设置在所述第一计量元件和所述第二计量元件之间;

在所述第一载体基底和所述第二载体基底间形成滚动料堆,其中所述滚动料堆相对于所述第一宽度和所述第二宽度的至少一者设置在中间,所述滚动料堆包含所述可固化组合物并具有第一温度;

至少部分地邻近所述滚动料堆的所述第一计量元件和所述第二计量元件中的至少一个的至少一部分被独立地加热至第二温度;

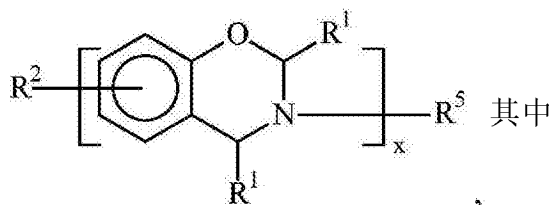
当所述滚动料堆的所述可固化组合物的至少一部分设置在所述第一载体基底和所述第二载体基底之间时,使其连续地穿过所述辊隙间隙以形成被夹在所述第一载体基底和所述第二载体基底之间的反应性薄膜;以及

至少部分地固化所述反应性薄膜以提供被夹在所述第一载体基底和所述第二载体基底之间的所述薄膜。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应性薄膜的厚度小于或等于 15 密耳。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一载体基底和所述第二载体基底中的至少一个包括其上邻近所述薄膜的防粘涂层。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述聚苯并噁嗪具有式:



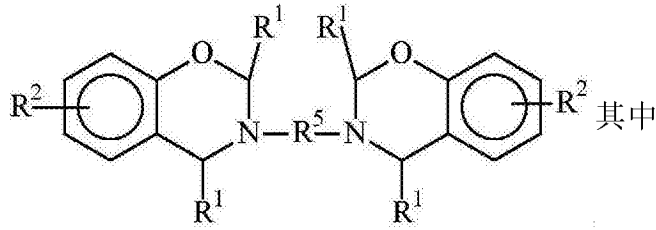
每个 R^1 为 H 或烷基基团;

R^2 为 H、共价键或多价(杂)烃基基团;

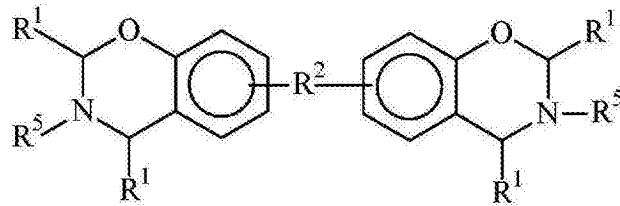
R^5 为化合价为 x 的伯氨基化合物的(杂)烃基残基;并且

x 为至少 1, 或者

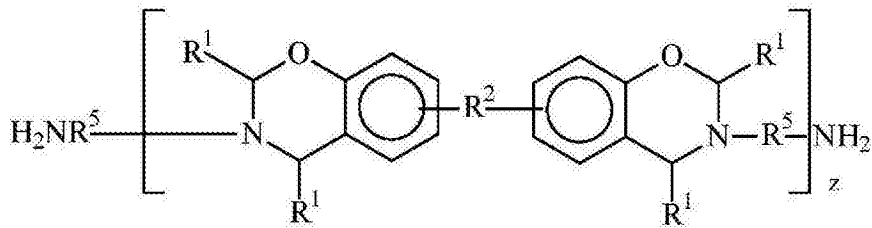
其中所述聚苯并噁嗪具有式:



每个 R¹为 H 或烷基基团；
 R²为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；
 R⁵为所述二价（杂）烃基基团；或者
 其中所述聚苯并咪唑化合物具有式：

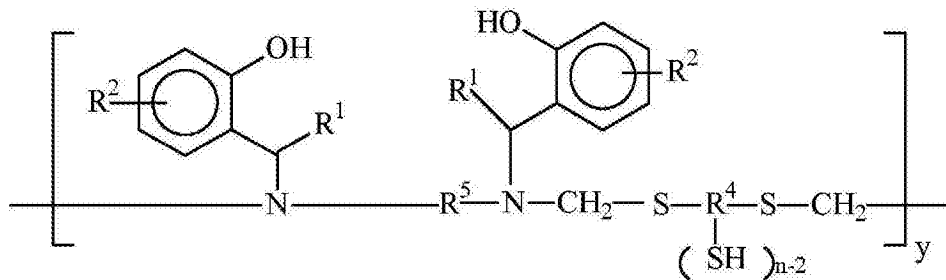


每个 R¹为 H 或烷基基团；
 R²为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；
 R⁵为所述（杂）烃基基团；或者
 其中所述聚苯并咪唑化合物具有式：



其中，
 每个 R¹为 H 或烷基基团；
 R²为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；
 R⁵为伯二氨基化合物的二价（杂）烃基残基；
 z 为至少 1。

7. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述部分固化的可固化组合物包含下式的聚合物：

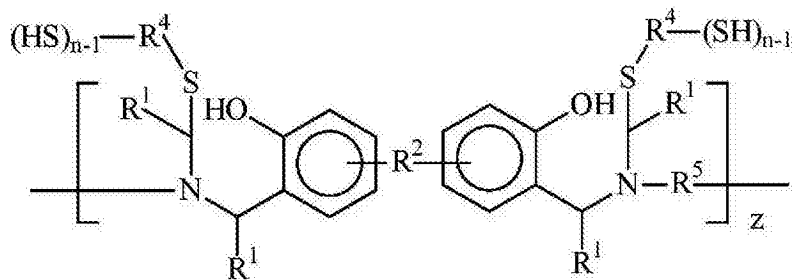


其中
 R¹为 H 或烷基基团；
 R²为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；

R^4 为化合价为 n 的（杂）烃基基团并且 n 为 2 至 6；

R^5 为（杂）烃基基团, 并且 y 为至少 2 ;或者

其中所述部分固化的可固化组合物包含下式的聚合物：



其中

每个 R^1 为 H 或烷基基团；

R^2 为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；

R^4 为化合价为 n 的（杂）烃基基团并且 n 为 2 至 6；

R^5 为所述（杂）烃基基团；并且

z 为至少 2。

8. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述聚苯并噁嗪化合物包含 N-芳族聚苯并噁嗪化合物和 N-脂族聚苯并噁嗪化合物的混合物。

制备苯并噁嗪 - 硫醇聚合物膜的方法

背景技术

[0001] 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);和 H.Kimura, et al.,“New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline”, J.App.Polym.Sci., 72, 1551-58 (1999) (H.Kimura 等人,“来自基于双酚 A 的苯并噁嗪和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)。

[0002] 美国专利 7,517,925 (Dershem 等人) 描述了苯并噁嗪化合物和由苯并噁嗪化合物制备的热固性树脂组合物。该组合物据说可用于增加微电子组件内的界面处的粘合力并且在固化时回缩小且具有低热膨胀系数 (CTE)。

[0003] 美国专利 7,053,138 (Magendie 等人) 描述了在制造预浸材料和层合材料中的包含苯并噁嗪和热塑性或热固性树脂的组合物。该组合物据说可产生具有高玻璃化转变温度的防火层合树脂。

[0004] 美国专利 6,376,080 (Gallo) 描述了制备聚苯并噁嗪的方法,该方法包括加热包含苯并噁嗪和杂环二羧酸的模制组合物至足以固化该模制组合物的温度,从而形成所述聚苯并噁嗪。该组合物据说在后固化之后体积变化接近零。

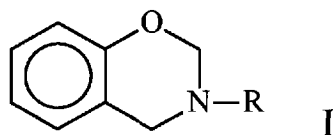
发明内容

[0005] 本发明涉及苯并噁嗪 - 硫醇聚合物膜的方法,所述方法包括:形成可固化组合物的滚动料堆,可固化组合物包含聚苯并噁嗪和聚硫醇,其中滚动料堆接触第一和第二载体基底;使两者间有可固化组合物的第一和第二基底穿过辊隙;以及至少部分地固化可固化组合物,从而得到对应的聚合物层。该组合物可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用。

[0006] 在一些实施例中,苯并噁嗪 - 硫醇聚合物膜衍生自芳族胺、脂族胺或二者的混合物。已经发现的是,分别衍生自芳族胺和脂族胺的相应苯并噁嗪,在不同温度下固化,使得可制备可分阶段粘合剂组合物。

[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 为单胺或多胺的残基。术语“聚苯并噁嗪化合物”是指具有两个或更多个苯并噁嗪环的化合物,并且不包括苯并噁嗪均聚物。

[0008]



[0009] 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基团。除非另外指明,否则所述烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。如本文所用的“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。除非另外指明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0010] 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 的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,并包括未取代的和取代的烷基基团。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”是下文所述“包含一个或多个 S、N、O、P、或 Si 原子的烃基”的子集。如本文所用的“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、4-二甲基氨基丁基等。除非另外指明,否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0011] 如本文所用,“芳基”是包含 6-18 个环原子的芳族基团并且可以包含任选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯、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。杂芳基基团的一些例子为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、**噁唑基**、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基和杂芳基可为一价或多价的。

[0012] 如本文所用,“(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团,和杂烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一个或多个链(链中)杂原子如醚或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种链(链中)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)烃基通常包含 1 至 60 个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文使用的这种杂烃基的一些例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、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。

[0013] 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,或者在所描述的化学式中的连接基团。例如,丁醛 C_4H_9-CHO 的“残基”是一价烷基 C_4H_9- 。六亚甲基二胺 $H_2N-C_6H_{12}-NH_2$ 的残基是二价烷基 $-C_6H_{12}-$ 。苯二胺 $H_2N-C_6H_4-NH_2$ 的残基是二价芳基 $-C_6H_4-$ 。二氨基-聚乙二醇 $H_2N-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-NH_2$ 的残基是二价(杂)烃基聚乙二醇 $-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-$ 。

附图说明

[0014] 图 1 示出了本说明书的过程。

具体实施方式

[0015] 图 1 示出了用于形成根据本发明的薄膜的示例性过程 100。现在参见图 1,将反应性的组分(聚苯并**噁唑**化合物和聚硫醇)103 进给到动态搅拌器 110 中。或者,110 可为静态搅拌器。将混合的组分掺混以形成进给到滚动料堆 115 中的可固化组合物 116。在足以形成熔体的温度下,将可固化组合物保持在动态搅拌器中。

[0016] 将滚动料堆 115 设置在第一载体基底 121 和第二载体基底 122 之间,第一和第二载体基底从第一进料辊 123 和第二进料辊 124 退绕。第一载体基底 121(在绕过辊 142 后)

和第二载体基底 122 向前推进并穿过辊隙 190。第一载体基底 121 和第二载体基底 122 具有相应的宽度 W_1 和 W_2 。滚动料堆 115 相对于宽度 W_1 和 W_2 设置在中间。

[0017] 当第一载体基底 121 和第二载体基底 122 连续地穿过由第一计量元件 140 (台板) 和第二计量元件 135 (切口棒) 形成的辊隙 190, 截留的气泡 117 基本上或完全被移除以得到被夹在第一载体基底 121 和第二载体基底 122 之间的可固化组合物 150 的薄膜。第一计量元件 140 和第二计量元件 135 限定辊隙间隙 130。

[0018] 在经过可选的绝缘障肋 160 之后, 薄反应性膜 150 接触受热的台板 165, 这有利于可固化组合物 116 的固化以形成被夹在第一载体基底 121 和第二载体基底 122 之间的薄膜 170。由于组合物 116 在反应时产生热, 滚动料堆的温度升高至高于环境温度。从而, 在连续过程中, 随时间推移, 滚动料堆 115 的温度升高直到达到稳态温度, 此时滚动料堆的加热和冷却达到平衡。

[0019] 在一些实施例中, 保持温度不变以对可固化组合物进行完全固化。在一些实施例中, 保持温度不变以仅进行局部固化。在一些优选的实施例 (包含 N-芳族聚苯并噁嗪和 N-脂族聚苯并噁嗪的混合物) 中, 可选择第一温度使得反应性更强的 N-脂族聚苯并噁嗪被固化或转化至少 50%, 优选至少 75%, 同时反应性更弱的 N-芳族聚苯并噁嗪被固化小于 50%, 优选小于 25%。在这些实施例中, 薄膜 170 包含可分 B 阶段 (B-stageable) 的粘合剂, 其可随后加热至更高温度以进行完全固化。

[0020] 在达到稳态之前, 间隙通常随时间动态地改变, 这导致具有变化的厚度和轮廓的薄膜。不希望受理论束缚, 据信滚动料堆的温度升高会引起计量元件间的间隙减小, 沿计量元件的中间部分 (邻近最大的一块滚动料堆) 的效果更加明显, 并使薄膜在朝向相对边缘的厚度比在中间时更大。

[0021] 根据本发明, 第一计量元件 140 和第二计量元件 135 中的至少一个的邻近滚动料堆的至少一部分可被独立地加热至有利地处于或高于滚动料堆的同期温度的温度, 但是也可使用较少的加热量。如图 1 中所示, 这可利用固定到元件 140 的加热条带 185 来实现。这种加热具有减少达到稳态操作所需的时间及其伴随的启动消耗的效果, 并且可选地实现均匀薄膜, 尤其是在薄膜的均匀厚度非常重要的应用中。

[0022] 在一些实施例中 (例如, 第一载体基底 121 和第二载体基底 122 中的一个或二者是剥离衬垫的那些实施例), 第一载体基底 121 和第二载体基底 122 中的一个或二者随后被去除以暴露薄膜的一个或两个表面。

[0023] 合适的载体基底包括具有足够的完整性和柔性以形成并支承反应性薄膜的那些膜。载体基底可具有任意厚度, 前提是其具有足够的完整性和柔性以用于根据本发明的方法。通常, 膜应当基本上连续且无孔, 但是在一些情况下, 有一些多孔性 (例如微孔性) 也是可以接受的。合适的载体基底的例子包括纸 (包括处理过的纸); 箔; 和聚合物膜, 例如聚酯膜 (例如 PET 聚酯膜或聚己内酯膜)、聚碳酸酯膜、纤维质的膜 (例如, 纤维素膜)、聚酰胺膜、聚烯烃膜 (例如聚乙烯膜或聚丙烯膜)、聚酰胺膜、聚酰亚胺膜、聚氯乙烯膜或其他聚合物膜; 以及它们的组合。

[0024] 如果载体基底中的一个或两个旨在用作剥离衬垫, 则其可用脱模剂 (例如, 硅树脂或含氟化合物) 进行处理。多种合适的剥离衬垫是本领域熟知的, 且许多是市售的。

[0025] 第一和第二计量元件可具有任何合适的形式。示例性的计量元件包括试棒、切口

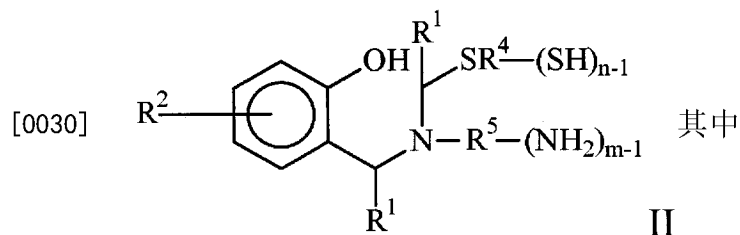
棒、辊、台板、平板和刀刃。通常，它们应当被选择并布置为使得在滚动料堆形成之前它们形成基本均匀的间隙。

[0026] 当根据本发明的方法可用于形成多种厚度（如高达 1 毫米或更大的厚度）的薄膜时，通常在采用厚度小于约 15 密耳（381 微米）的薄膜时可看到该方法对于减少达到稳态操作的时间的最大影响。因此，第一和第二计量元件可被布置为由间隙形成薄的反应性膜，其厚度小于或等于 15 密耳（381 微米）、10 密耳（254 微米）、5 密耳（127 微米），或甚至小于或等于 2 密耳（250 微米）。

[0027] 第一或第二计量元件中的至少一者可独立地加热至有利地处于或高于滚动料堆温度的温度（包括多重温度和梯度温度）。第一和 / 或第二计量元件或其一部分可通过任何合适的方法直接或间接加热，所述方法包括例如，电加热（如通过电阻加热线圈或加热条带）、蒸汽或红外线辐射、热传导。热可内部地或外部地供应到第一和 / 或第二计量元件。可沿着第一和 / 或第二计量元件的长度均匀地或不均匀地加热。例如，与计量元件的邻近滚动料堆的部分相比，可独立地将计量元件的一个或两个末端更大程度地加热。

[0028] 第一和 / 或第二计量元件的温度通常不应当高得足以使滚动料堆发生过度固化。因此，在一些实施例中，邻近滚动料堆的第一和 / 或第二计量元件的至少一部分的温度维持在超过滚动料堆的同期温度小于约 30、20、15、10、5 或甚至 1 摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）的温度。在一些实施例中，邻近滚动料堆的第一和 / 或第二计量元件的至少一部分的温度维持在超过滚动料堆在稳态工艺条件下的温度（即稳态温度）小于约 30、20、15、10、5 或甚至 1 摄氏度的温度。

[0029] 本发明涉及制备新型苯并噁嗪-硫醇聚合物膜的方法。通过具有两个或更多个苯并噁嗪环的聚苯并噁嗪化合物与聚硫醇化合物的反应制备此类化合物。聚合物的特点是具有由硫醇基使噁嗪环发生开环反应得到的特征基团并通过磺酰基甲基氨基酚键合。在所示出的苯并噁嗪基团中， R^5 为单胺或多胺的残基， R^4 为聚硫醇的残基，并且 R^1 为醛的残基。为简单起见，示出聚硫醇与单苯并噁嗪化合物的加合物。



[0031] 每个 R^1 为 H 或烷基基团，并且为脂族醛的残基；

[0032] R^2 为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0033] R^4 为硫醇化合物的（杂）烃残基；

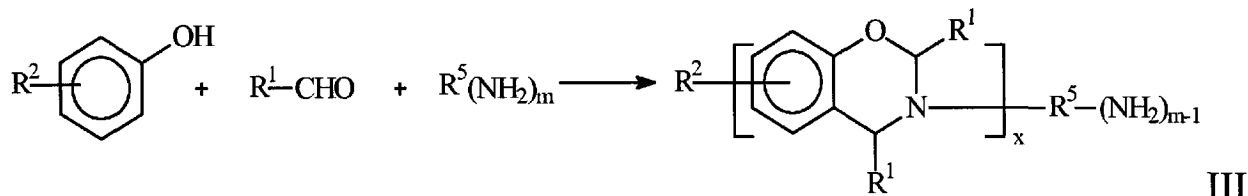
[0034] R^5 为伯氨基化合物的（杂）烃残基，其可为单胺或多胺。

[0035] 在制备苯并噁嗪-硫醇加合物中，可以使用任何聚苯并噁嗪化合物。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。美国专利 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。美国专利 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条件下反应以合成苯并噁嗪树脂；和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。其他生成单官能化、双官能化和更高官能化的苯并噁嗪的合适反应方案在 N. N. Ghosh et al., Polybenzoxazine-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties, Prog. Polym. Sci. 32(2007), pp. 1344-1391 (N. N. Ghosh 等人, 聚苯并噁嗪 - 新的高性能热固性树脂: 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。

[0036] 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:

[0037]



[0038] 其中

[0039] 每个 R¹ 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

[0040] R² 为 H、共价键或多价(杂)烃基基团, 优选为 H、共价键或二价烷基基团;

[0041] R⁵ 为伯氨基化合物 R⁵(NH₂)_m 的(杂)烃基残基, 其中 m 为 2-4; 且

[0042] x 为至少 2。

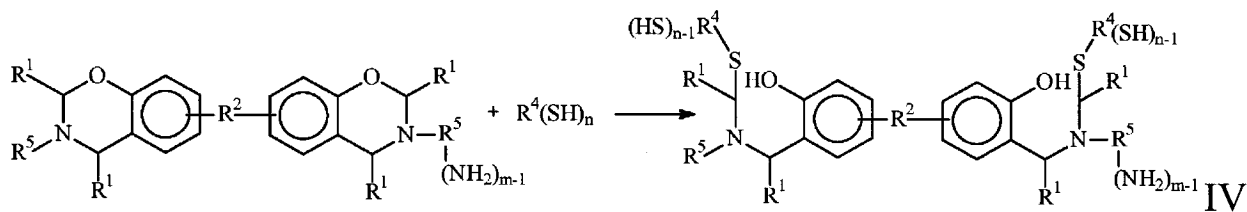
[0043] 为简单起见示出单酚。可以使用单酚化合物或多酚化合物。酚类化合物还可被取代, 前提条件是此类取代不会对与聚硫醇的后续反应有不利影响。例如, 酚化合物的 3、4 和 5 位可以为氢或被其他合适的取代基所取代, 合适的取代基例如为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、烷氧亚烷基、羟烷基、羟基、卤代烷基、羧基、卤素、氨基、氨基烷基、烷基羰基氧基、烷基氧基羰基、烷基羰基、烷基羰基氨基、氨基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基。有利地, 羟基的邻位的至少一个是未取代的, 以有利于苯并噁嗪环形成。

[0044] 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、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。

[0045] 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。双官能酚(多酚类化合物)的例子包括酚酞; 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; 双酚苄; 等等。三官能酚的例子包括 1,3,5-三羟基苯等。

[0046] 就式 II 和式 III 的 R² 基而言, 可设想许多酚类化合物。R² 可为 H、共价键“-”(其表示联苯型酚化合物), 或者 R² 可为连接芳环的二价脂族基团。例如, R² 可为衍生自双酚-A 的二价异丙基, 通常表示如下:

[0047]



[0048] 其中

[0049] 每个 R^1 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

[0050] 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;

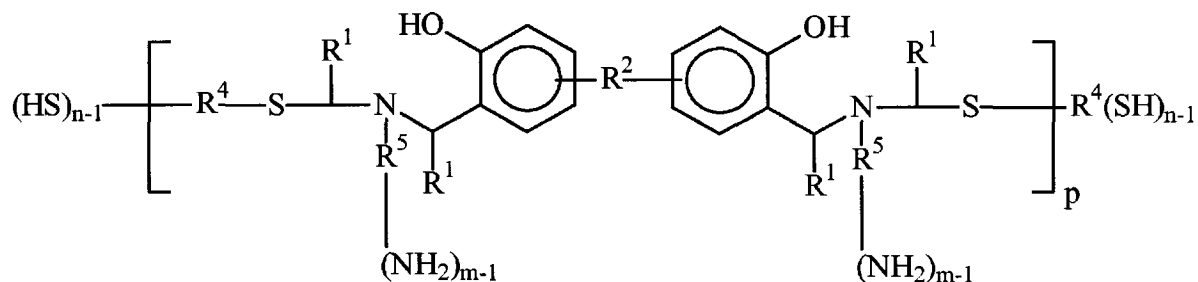
[0051] R^4 为聚硫醇化合物的(杂)烃残基, 其中 n 为至少 2;

[0052] R^5 为伯氨基化合物(包括单胺和多胺)的(杂)烃残基。

[0053] 注意到本文的方案 IV 和其他方案, 产物示出了游离的硫醇基团。示图用来说明所有存在于起始物质中的硫醇基团, 其可用于后续的反应。因此起始的双-苯并咪唑与聚硫醇 $R^4(SH)_n$ 反应, 其中 n 为至少 2, 并且初始反应产物具有“ $n-1$ ”个硫醇基团, 其可用于与另外的苯并咪唑基团进行进一步的反应。此外, 如果起始的苯并咪唑使用多胺制备, 则 R^5 基团可连接至另外的苯并咪唑基团。

[0054] 注意到在上述反应方案中, 为简便起见示出了单胺, 然而更高官能化的胺也可用于提供具有至少两个苯并咪唑基团的所需聚苯并咪唑。应当理解, 聚苯并咪唑与聚硫醇的反应可提供诸如以下的聚合物材料:

[0055]



[0056] 其中

[0057] 每个 R^1 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

[0058] R^2 为共价键或多价(杂)烃基基团, 优选为共价键或二价烷基基团;

[0059] R^4 为聚硫醇化合物的(杂)烃残基;

[0060] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃残基; 并且

[0061] p 为至少一, 优选为二或二以上。

[0062] 用于制备苯并咪唑起始物质的醛反应物包括甲醛; 低聚甲醛; 多聚甲醛; 以及由以下通式 R^1CHO 表示的醛, 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。

[0063] 可用于制备起始苯并咪唑的氨基化合物可为取代或未取代的, 具有至少一个伯胺基的单取代、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。

[0064] 可用于制备起始苯并噁嗪化合物的胺包括由式 $R^5(NH_2)_m$ 表示的那些，包括（杂）烃基单胺和多胺。 R^5 可为化合价为 m 的（杂）烃基基团，并且是具有至少一个伯胺基的一元、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，或者具有 1 至 20 个氧杂原子的包括杂烷基和杂芳基在内的（杂）烃基）。

[0065] 在一个实施例中， R^5 包含具有 1 至 30 个碳原子的非聚合脂族部分、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 $-NH_2$ 基团的聚合的聚氧化烯、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）。

[0066] 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“二胺或多胺”是指包含至少两个伯胺基的有机化合物。脂族胺、芳族胺、脂环族胺和低聚二胺以及多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多胺类别是 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。

[0067] 可用的多胺的例子包括具有至少三个氨基的多胺，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 $H_2N(CH_2CH_2NH)_{10}H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{10}H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_{10}H$ 、 $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $C_6H_5NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ ，和 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ ，以及诸如乙烯亚胺（即氮丙啶）的直连或支链的（包括树枝状体）均聚物和共聚物之类的聚合的多胺。很多这类化合物可获得或得自一般化学品供应商，例如威斯康辛州密尔沃基市奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wis.)) 或康涅狄格州沃特伯里市普法尔茨堡和鲍尔公司 (Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, Conn))。

[0068] 许多二胺和多胺（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市亨斯迈化学 (Huntsman Chemical (Houston, Tex)) 的那些。最优选的二胺或多胺包括脂族二胺和三胺或脂族二胺或多胺，

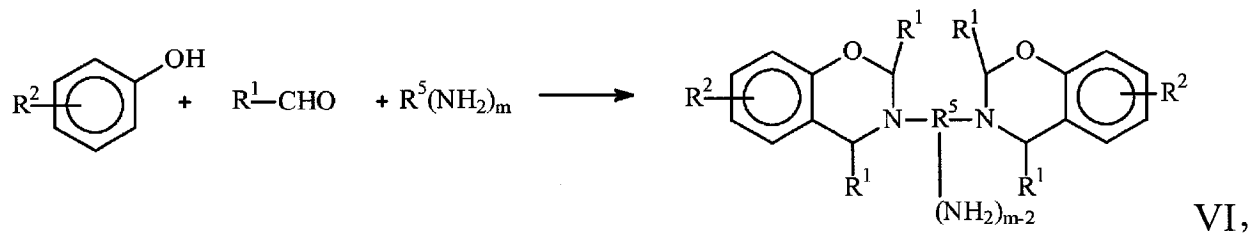
[0069] 并且更具体地讲为具有两个或三个伯氨基的化合物，例如乙二胺、六亚甲基二胺、十二烷二胺等。

[0070] 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，如胆胺、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。

[0071] 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

中 $m = 2$) 将产生二苯并噁嗪。

[0072]



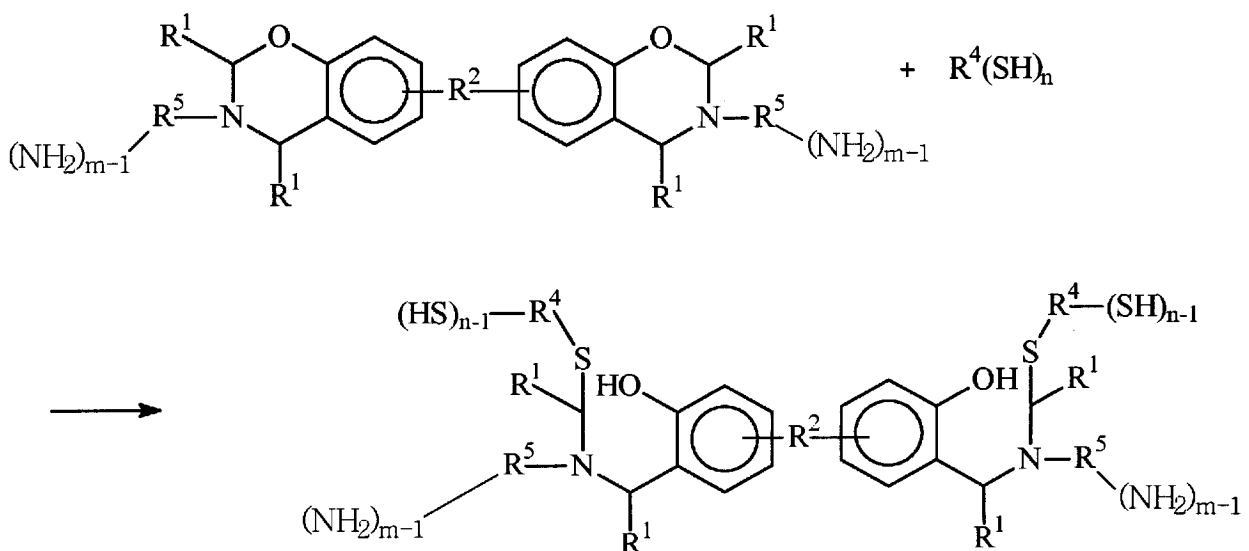
[0073] 其中每个 R^1 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

[0074] 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;

[0075] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃残基。

[0076] 聚苯并噁嗪化合物可由多酚化合物(如双酚-A)和单胺或多胺制备。这些聚苯并噁嗪可由聚硫醇化合物开环, 如前所述

[0077]



[0078] 其中

[0079] 每个 R^1 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

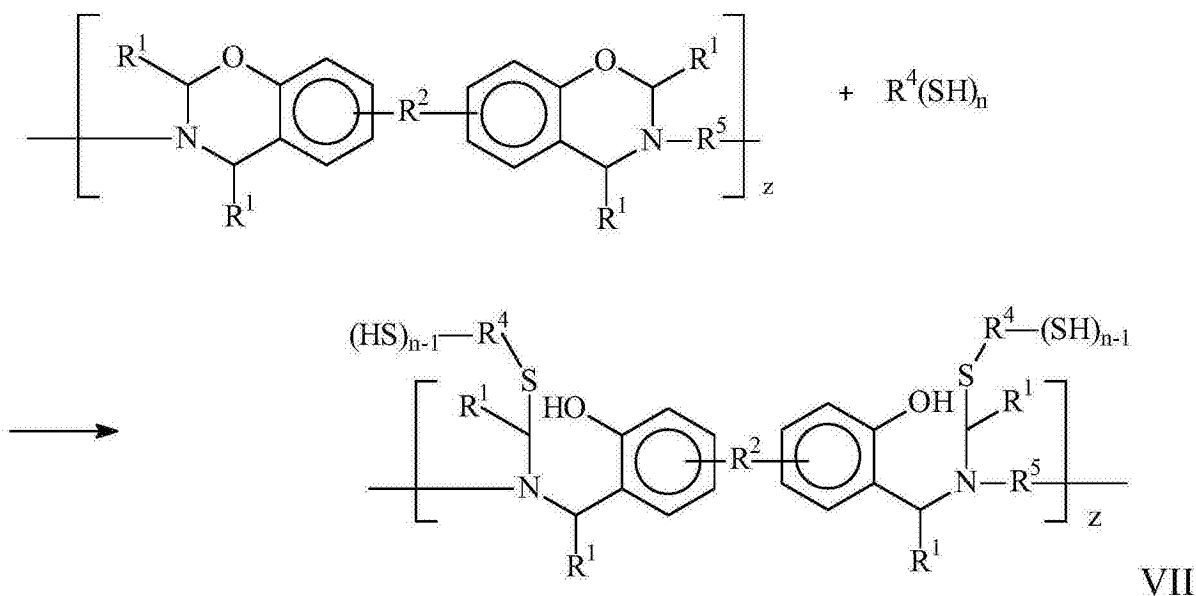
[0080] R^2 为 H、共价键或多价(杂)烃基基团, 优选为 H、共价键或二价烷基;

[0081] R^4 为硫醇化合物的(杂)烃残基, 其中 n 为至少 2;

[0082] R^5 为伯氨基化合物(包括单胺和多胺)的(杂)烃残基。

[0083] 聚合物型苯并噁嗪可由多酚化合物(如双酚-A)和二胺或多胺制备。这些聚苯并噁嗪可由聚硫醇化合物开环, 如前所述

[0084]



[0085] 其中

[0086] 每个 R^1 为 H 或烷基基团, 并且为脂族醛的残基;

[0087] 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;

[0088] R^4 为聚硫醇化合物的(杂)烃残基, 其中 n 为至少 2;

[0089] R^5 为伯氨基化合物的(杂)烃残基;

[0090] z 为至少 1, 优选为 2 或 2 以上。

[0091] 可添加微量的单苯并咪唑化合物以控制所得苯并咪唑-硫醇聚合物的分子量, 或提供末端带有官能团的聚合物。此类单苯并咪唑化合物的用量可为聚苯并咪唑化合物中苯并咪唑基的最多 20% 摩尔当量; 即全部苯并咪唑官能团中最多 20% 可衍生自单硫醇。在一些实施例中, 小于 10% 摩尔当量的苯并咪唑基衍生自单苯并咪唑化合物。在一些实施例中, 小于 1% 摩尔当量的苯并咪唑基衍生自单苯并咪唑化合物。

[0092] 苯并咪唑环由式 $R^4-(SH)_n$ 表示的聚硫醇打开, 其中 n 为 2 至 6。 R^4 包括任何(杂)烃基基团, 其包括脂族和芳族聚硫醇。 R^4 可任选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团。具有硫醇基和另外的官能团的此类“官能化硫醇”的使用使得能够制备苯并咪唑-硫醇聚合物, 该聚合物具有可用于进一步反应的官能化端基。

[0093] 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。

[0094] 另一类可用的聚硫醇包括由多元醇与末端硫醇被取代的羧酸(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

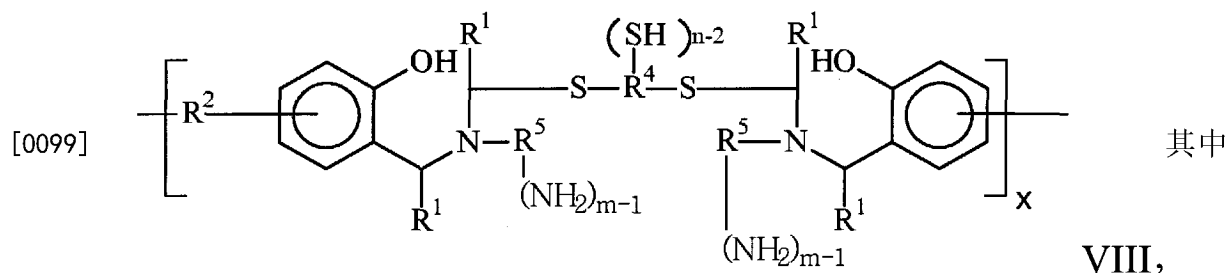
三(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),所有的这些均可商购获得。优选的聚合物型聚硫醇的具体例子是聚丙烯酸醚乙二醇二(3-巯基丙酸酯),其由聚丙烯-醚乙二醇(例如Pluracol™ P201,巴斯夫怀恩多特化学公司(BASF Wyandotte Chemical Corp.))和3-巯基丙酸通过酯化反应而制备。

[0095] 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™树脂和由加利福尼亚州格伦代尔的产品研究与化学公司(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。

[0096] 可添加微量的单硫醇以控制所得苯并噁嗪-硫醇聚合物的分子量,使其塑化,或提供末端带有不同官能团的聚合物。不受理论的束缚,在苯并噁嗪浓度按化学计量超过硫醇浓度的组合物中,一旦硫醇基在与苯并噁嗪的反应中被消耗完,过量的苯并噁嗪便在酚(硫醇-苯并噁嗪反应期间形成)或任选的酸催化的苯并噁嗪均聚中反应。此类单硫醇的用量可为聚硫醇化合物中硫醇基的最多20%摩尔当量;即全部硫醇官能团中最多20%可衍生自单硫醇。在一些实施例中,小于10%摩尔当量的硫醇基衍生自单硫醇化合物。在一些实施例中,小于1%摩尔当量的硫醇基衍生自单硫醇化合物。应当理解,许多市售的聚硫醇中含有微量的单硫醇。

[0097] 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、苯硫酚和2-巯基乙基醚。

[0098] 如对于本领域的技术人员将显而易见的,可使用聚硫醇制备低聚或多聚苯并噁嗪-硫醇聚合物。相对于式VIII,应当理解,额外的聚合物分支可能得自游离的硫醇基



[0100] 每个R¹为H或烷基基团,并且为脂族醛的残基;

[0101] R²为H、共价键或多价(杂)烃基基团,优选为H、共价键或二价烷基基团;

[0102] R⁴为聚硫醇化合物的(杂)烃残基,其中n为至少2;

[0103] x为至少2,以及

[0104] R⁵为伯氨基化合物的(杂)烃残基。

[0105] 可通过使聚苯并噁嗪化合物与聚硫醇化合物纯混合或溶于合适的溶剂中混合(根据本文所述如下方法优选纯混合)制备式II-VIII的苯并噁嗪-硫醇聚合物。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。

[0106] 反应物的化学计量不是关键的。一般来说,可使用聚苯并噁嗪与聚硫醇的任何摩尔比。通常苯并噁嗪基团与硫醇基团的摩尔数量比为约 1.1 : 1 至 1 : 1.1。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-硫醇加合物和苯并噁嗪聚合物的共延混合物或聚合物网络。在这样的实施例中,苯并噁嗪基团与硫醇基团的摩尔数量比为约 1.1 : 1 至 50 : 1。

[0107] 如果需要,可使用酸催化剂促进聚硫醇使聚苯并噁嗪发生开环。布朗斯台德和路易斯酸性材料是低聚反应的有效催化剂。布朗斯台德酸是经典的质子给体材料,而可用的催化剂具有相对高的酸性,其 pKa 小于约 1.2。可用的布朗斯台德酸催化剂包括硫酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、三氟乙酸、三氯乙酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、高氯酸和乙磺酸。可用的路易斯酸(其在布朗斯台德酸用作电子对受体时广义地涵盖布朗斯台德酸)包括氯化铝、氯化锌、三氟化硼、五氯化锑、四氯化钛和碘。通常,低聚反应的速率与催化剂的酸强度直接相关。酸催化剂的使用量可为相对于苯并噁嗪和硫醇反应物的量的 2 重量%或更小,优选为 1 重量%或更小,最优选为 0.5 重量%或更小。

[0108] 在一些实施例中,本发明提供“可分 B 阶段”粘合剂膜。诸如印刷电路制造之类的加工应用中通常采用“可分阶段”粘合剂,即可被部分固化成发粘或不粘的涂层,紧固至粘附体,然后使用热、压力或两者来固化的粘合剂组合物(参见美国专利 4,118,377)。不粘的状态有时被称为“B 阶段”(“B-Stage”)。

[0109] 本发明提供可分阶段粘合剂组合物,其含有聚硫醇化合物、衍生自芳族胺的苯并噁嗪化合物和衍生自脂族胺的苯并噁嗪化合物的共混物或混合物。该可分阶段粘合剂组合物可涂覆至粘附体或基底上,然后再用热完全固化成结构化或半结构化的粘合剂。

[0110] 在混合组分时,聚硫醇化合物将优先与衍生自脂族胺的苯并噁嗪反应以形成部分固化的混合物。该部分固化的混合物在室温下可为发粘或不粘的。在加热时,衍生自芳族胺的苯并噁嗪将与剩余的硫醇基反应以产生完全固化的粘合剂。

[0111] 未固化、B 阶段和固化的组合物的物理特性(如粘度、粘性、剥离、剪切力)通过使用不同量的如下各组分:硫醇、衍生自芳族胺的苯并噁嗪化合物和衍生自脂族胺的苯并噁嗪化合物,或通过使用这三种组分的不同种类而易于改变。

[0112] 在一些实施例中,通过本发明的方法制备的部分固化、可分阶段的粘合剂膜可以设置在两个基底(或粘附体)之间,接下来加热以完全固化粘合剂并实现基底之间的结构化或半结构化的粘结。在其他实施例中,可将可分阶段粘合剂组合物加热至可流动的粘度以对基底进行涂覆,然后在仍然熔融的状态下将其接合至第二基底并进行完全固化。

[0113] 因此本发明提供了可分阶段的、结构化和半结构化的粘合剂。“半结构化的粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 0.5MPa,更优选至少约 1.0MPa,并且最优选至少约 1.5MPa 的那些固化粘合剂。然而,那些具有特别高搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构化的粘合剂。“结构化的粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 3.5MPa,更优选至少约 5MPa,并且最优选至少约 7MPa 的那些固化粘合剂。

[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）来实现。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，稳定的厚度是保持所需的涂层厚度所必需的。在一些实施例中，可提供厚度小于 25 微米，或小于 10 微米的薄膜。

[0115] 实例

[0116] 除非另外指明，否则这些实例中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明，否则所使用的溶剂和其他试剂均得自威斯康辛州密尔沃基市西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company ;(Milwaukee, WI))。

[0117] 材料

[0118] 苯并噁嗪 A :双酚衍生的苯并噁嗪，商品名也称为 ARALDITE™ MT35600 或 XU3560 的双 (3- 苯基 -3,4- 二氢 -2H,3- 苯并噁嗪基) 异丙烷得自德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司 (Huntsman Corporation(The Woodlands, TX))。

[0119] JEFFAMINES™ D400 和 D2000 是二胺封端的聚 (氧化烯)，分子量分别为约 400 和 2000。所有的 JEFFAMINES 均得自亨斯迈公司 (Huntsman Corporation)。

[0120] 苯并噁嗪 B 是使用苯并噁嗪 B* (下述基于 JEFFAMINE™ D400 的苯并噁嗪) 制备并与 25 重量%的硅树脂基核 - 壳颗粒配混，得自德克萨斯州帕萨迪纳市钟渊德克萨斯州公司 (Kaneka Texas Corporation(Pasadena, TX))。

[0121] 苯并噁嗪 A 是使用苯并噁嗪 A* (60 重量%)、MEK (20 重量%) 和核 - 壳颗粒 (20 重量%) 制备，其以 EPX™ MX 93X 得自钟渊德克萨斯州公司 (Kaneka Texas Corp)。

[0122] Paraloid™ 2600 核 - 壳颗粒得自密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical(Midland, MI))。

[0123] TMMP, 三甲基丙烷三 - (3- 巯基丙酸酯) 可购自马萨诸塞州列克星敦市的埃文斯化学公司 (Evans Chemetics Corporation(Lexington, MA 02173))

[0124] TEMPIC™三官能硫醇可购自三井化学公司 /SC 有机 (Sakai Chemical Corporation/SC Organics), 可通过纽约州科马克市 CBC 美国公司 (CBC America Corp. (Commack, NY 11725)) 获得。

[0125] QX-11™可通过纽约州科马克市 CBC 美国公司 (CBC America Corp. (Commack, NY 11725)) 购自日本环氧树脂有限公司 (Japan Epoxy Resin)。

[0126] Shikoku P-d 型苯并噁嗪可购自日本德岛市的四国化成工业 (Shikoku Chemicals(Tokushima, Japan))。

[0127] 测试方法

[0128] 内聚强度方法 (搭接剪切强度测试)

[0129] 使用根据波音飞机公司 (Boeing Aircraft Company) 说明书 BAC-5555 阳极化的 4 英寸 × 7 英寸 × 0.063 英寸 (约 102 × 178 × 1.6mm) 7075 T6 裸铝制备搭接剪切试样。阳极化电压为 22.5 伏。如 ASTM 说明书 D-1002-05 中所描述的那样来制成试样。

[0130] 用刮刀将约 1/2 英寸 × 10 密耳 (约 1.2 × 0.25mm) 的苯并噁嗪加合物的条带施加至两个阳极化了的铝粘附体各自的一个边缘上。使用三根直径 5 密耳的钢琴线作为隔垫以控制粘合层厚度。粘合体被封闭并在该边缘施用胶带。将粘合体置于铝箔片之间，并且也在纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以便于使粘合剂散开。将组件置于加热至 130℃

的烘箱中并保持 1 小时,然后将样品冷却至室温或指定的热度下进行测试。

[0131] 如果必须将材料热涂覆(如针对具体实例所规定),将阳极化 7075 T6 铝基底和剪切样品刮刀(10 密耳间隙,约 .025mm)以及剥离样品刮刀(10 密耳间隙)均保持在 100°C 烘箱中,并且从烘箱中移出后立即用于涂布粘合剂(采用以上详细描述剪切工序及 T-剥离法)。进而,将样品用粘合剂涂覆,同时将粘附体置于保持在 100°C 的加热板表面之上。

[0132] 在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的试样切成 1 英寸宽的样品,以提供 1/2 平方英寸的粘合区域。从每个较大的试样获得六个搭接剪切样品。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,十字头(crosshead)位移速率为 0.1 英寸/分钟。记录失效负荷。用游标卡尺测量搭接宽度。搭接剪切强度以(2×失效负荷)/测量宽度算出。根据六个测试的结果,计算平均值和标准偏差。所述搭接剪切强度为 2174 磅/英寸²(约 15MPa)。

[0133] T-剥离测试方法

[0134] 使用如上所述的阳极化的 4 英寸 × 8 英寸 × 0.025 英寸的 7075T6 裸铝测量了 T-剥离值。测试如 ASTM D-1876 中所述;粘合剂耐剥离性的标准测试方法(T-剥离测试, Annual Book of ASTM Standards, vol. 15.06, pp. 115-117(1995)(《美国试验与材料协会标准年鉴》,第 15.06 卷,第 115-117 页,1995 年))。

[0135] 将所制备的大约 2 英寸 × 5 英寸 × 10 密耳的粘合剂的条带施加至两个阳极化了的铝粘附体上。将由黄铜垫片制成的 10 密耳厚的隔垫施加至粘合区域的边缘以控制粘合层厚度。封闭粘附体,在固化期间施加粘合带将粘附体保持在一起。将粘合剂粘附体置于铝箔片之间,并且也置于纸板片之间。用四块 14 磅钢板加压来使粘合剂散开。将组件置于加热至 130°C 的烘箱中并保持 1 小时,然后将样品在冷却至室温下或规定的热度下进行测试。

[0136] 如果必须将材料热涂覆(如针对具体实例所规定),则将阳极化 7075 T6 铝基底和剪切样品刮刀(10 密耳间隙)以及剥离样品刮刀(10 密耳间隙)均保持在 100°C 烘箱中,从烘箱中取出后立即用于涂布粘合剂(采用以上详细描述 T-剥离和剪切工序)。进而,将样品用粘合剂涂覆,同时将粘附体置于保持在 100°C 的加热板表面之上。

[0137] 在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的试样切成 1 英寸宽的样品,从而得到两个 1 英寸宽的试样。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,十字头位移速率为 12 英寸/分钟。忽略负荷数据的初始部分。在剥落约 1 英寸后测量平均负荷。T-剥离强度为三个剥离测量的平均值。

[0138] 制备实例 P1

[0139] 通过在配有回流冷凝器的 2L 圆底烧瓶中混合 Jeffamine™ D-400 二胺(43 克,0.1 摩尔)、低聚甲醛(13.2 克,0.44 摩尔)和酚(18.8 克,0.2 摩尔)的混合物来制备 P1。然后将混合物加热到 100°C 并保持 10 小时。使反应混合物冷却并且在减压下移除冷凝水。使用所得产物(大约 95%收率,通过 NMR 确认结构)而无需进一步纯化。

[0140] 实例 1

[0141] 通过混合 100 克的 ARALDITE MT35600 与 100 克的 P1 制备双组分涂料组合物的组分 A。将该混合物加热至 130°C 保持 30 分钟,然后用力搅拌同时使其冷却至大约 70°C。

[0142] 将 27 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒添加到 133 克 TMMP 三官能硫醇中,通过在室

温下在以部分添加的核-壳颗粒中搅动制备 17 重量%核-壳韧化溶液,从而制备涂料组合物的组分 B。

[0143] 将 200 克的组分 A 放置到双联装混合枪分配器(新罕布什尔州塞勒姆的 ConProTec 公司(ConProTec, Inc (Salem, NH))) 的第一室中,同时将 160 克的组分 B 放置到相同包装的第二室。然后将该包装加载到分配枪中,其两个活塞设定为以等摩尔量将材料分配到混合头中。因而,组分 A 的分配速率大约为组分 B 的 1.7 倍,或相对应地组分 B 的分配速率为组分 A 速率的约 0.6。

[0144] 将双联装中的内容物通过混合头直接分配到两个剥离衬垫间的刮刀前面,并且刮刀间隙设置为 5 密耳。生产线以约 10 英尺/分钟运行以生成部分发粘的膜。膜的 ¹H NMR 已证实基本上所有的 JD400BZ 材料都已反应,同时芳族 Araldite™ MT 35600 苯并噁嗪基本上保持完整。

[0145] 然后将所得薄膜在两片阳极化了的 7075T6 铝(4 英寸 × 7 英寸 × 0.063 英寸用于剪切测试,而 4 英寸 × 8 英寸 × 0.020 英寸用于剥离测试)之间层合并在 177°C 下加热 30 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0146] 实例 2

[0147] 通过加热 13.86 克 Araldite™ MT 35600 使其升至 100°C 并保持 30 分钟来制备双组分涂料组合物的组分 A。

[0148] 经过 5 小时的一段时间将 3.42 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒添加到 7.98 克 TMMP 三官能硫醇中,在室温搅动下制备 30 重量%核-壳韧化溶液,从而制备涂料组合物的组分 B。将组分 A 和 B 加热至 80°C,然后在动态剪切搅拌器中混合在一起。然后将上述混合物倾注到两个剥离衬垫之间,并拉伸穿过加热至 80°C 同时设置为 5 密耳间隙的刮刀式涂胶机。将如此获得的产物冷却至室温以生成无色的半透明膜。

[0149] 然后将所得薄膜在两片如实例 1 中所述的阳极化了的 7075 T6 铝之间层合,并在 177°C 下加热 120 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0150] 实例 3

[0151] 通过加热 13.86 克 Araldite™ MT 35600 使其升至 100°C 并保持 15 分钟来制备双组分涂料组合物的组分 A。

[0152] 通过首先将 2.51 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒添加到 12.25 克 QX-11™ 中制备 17 重量%核-壳韧化溶液,制得组分 B。向该溶液中添加 1.65 克溶于根据针对实例 1 的组分 B 所述的工序制备的 TMMP 中的 17% Paraloid™ 核-壳溶液,然后用大约 5 分钟掺和该混合物直到其在视觉上均一。

[0153] 将组分 A 和 B 加热至 80°C 并且趁热用手用力将其混合在一起 15-30 秒。然后将该混合物倾注到两个剥离衬垫(涂覆有 2 密耳 PET 的 ClearSIL™ T10 剥离衬垫,得自美国弗吉尼亚州菲尔代尔的首诺科特公司(CP Films(Fieldale, VA)))之间并拉伸穿过加热至 110°C 同时间隙设置为 0.005 英寸(大约 125 微米)的刮刀式涂胶机。将获得的产物冷却至室温以生成白色易碎的不透明膜。

[0154] 然后将薄膜在两片阳极化了的铝之间层合,并在 177°C 下加热 120 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0155] 实例 4

[0156] 通过将 10.86 克 Shikoku P-d 型苯并噁嗪加热至 100°C 制备双组分涂料组合物的组分 A。

[0157] 通过首先将 2.25 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒在搅拌下添加到 11.03 克 QX-11 中获得核-壳韧化溶液, 制得组分 B。向该溶液中添加 0.8 克根据针对实例 1 的组分 B 所述的工序制备的包含 Paraloid™ 2600 核-壳 (0.14 克) 和 TMMP (0.665 克) 的混合物, 以获得 14.1 克产物。使用如实例 3 所述相同的工序获得该膜。

[0158] 然后将该膜层合在两片阳极化了的铝之间, 并遵循如实例 2 中所建立的相同测试工序, 在 177°C 下加热 120 分钟。

[0159] 然后将所得薄膜在两片与实例 1 中所述尺寸相同的阳极化了的 7075 T6 铝之间层合, 并在 177°C 下加热 20 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0160] 实例 5

[0161] 通过加热 13.86 克 Araldite™ MT 35600 使其升至 100°C 并保持 30 分钟来制备双组分涂料组合物的组分 A。

[0162] 通过将 2.32 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒经过 3 小时添加到 11.34 克 TEMPIC 中同时在室温下搅动以制备 17 重量%核-壳韧化溶液, 制得组分 B。

[0163] 将组分 A 和 B 各自先加热到 80°C, 然后添加到一起并在动态剪切搅拌器中混合 15 秒。然后将该混合物在其仍然热时倾注到两个剥离衬垫之间, 并拉伸穿过维持在 80°C 同时时间隙设置为 0.005 英寸 (大约 125 微米) 的刮刀式涂胶机。将如此获得的产物冷却至室温以生成无色的半透明膜。

[0164] 然后将所得薄膜在两片与实例 1 中所述尺寸相同的阳极化了的 7075 T6 铝之间层合, 并在 177°C 下加热 120 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0165] 实例 6

[0166] 通过加热 13.86 克 Araldite™ MT 35600 使其升至 100°C 并保持 30 分钟来制备双组分涂料组合物的组分 A。

[0167] 通过将 1.63 克 Paraloid™ 2600 核-壳颗粒经过 3 小时添加到 7.98 克 TMMP 中同时在室温下搅动以制备 17 重量%核-壳韧化溶液, 制得组分 B。

[0168] 然后将组分 A 和 B 加热至 80°C, 并在动态剪切搅拌器中混合到一起 15 秒。然后将该混合物在其仍然热时倾注到两个剥离衬垫之间, 并拉伸穿过维持在 80°C 同时时间隙设置为 0.005 英寸 (大约 125 微米) 的刮刀式涂胶机。将如此获得的产物冷却至室温以生成无色的半透明膜。

[0169] 然后将所得薄膜在两片与实例 1 中所述尺寸相同的阳极化了的 7075 T6 铝之间层合, 并在 177°C 下加热 120 分钟。测量该膜的剪切和剥离性质并列于表 1 中。

[0170] 表 1

[0171]

实例编号	搭接剪切 Psi (MPa)	T 剥离 磅每英寸宽度(N/dm)
1	3200 (22.1)	40 (700)
2	4650 (32.1)	35 (612)
3	2800 (19.3)	20 (350)
4	1600 (11)	4.5 (79)
5	2800 (19.3)	5 (88)
6	4000 (27.6)	9 (158)

[0172] 本发明通过以下实施例示出：

[0173] 1. 一种制备苯并噁嗪-硫醇聚合物膜的方法，所述方法包括：形成可固化组合物的滚动料堆，可固化组合物包含聚苯并噁嗪和聚硫醇，其中滚动料堆接触第一和第二载体基底；使两者间有可固化组合物的第一和第二基底穿过辊隙；以及至少部分地固化可固化组合物，从而得到对应的聚合物层。

[0174] 2. 根据实施例 1 所述的方法，其中在足以提供可固化组合物层的条件下使两者间有可固化组合物的第一和第二载体基底穿过辊隙。

[0175] 3. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中对应的可固化组合物不含溶剂。

[0176] 4. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中所述第一载体基底和所述第二载体基底中的至少一个为剥离衬垫。

[0177] 5. 根据前述实施例中任一项所述的方法，包括：

[0178] 提供限定两者间辊隙间隙的第一计量元件和第二计量元件；

[0179] 提供具有第一宽度的第一载体基底和具有第二宽度的第二载体基底；

[0180] 将第一和第二载体基底设置在第一和第二计量元件之间；

[0181] 在第一和第二载体基底间形成滚动料堆，其中滚动料堆相对于第一和第二宽度的至少一者设置在中间，滚动料堆包含可固化组合物并具有第一温度；

[0182] 至少部分地邻近滚动料堆的第一和第二计量元件中的至少一个的至少一部分被独立地加热至第二温度；

[0183] 当滚动料堆的可固化组合物的至少一部分设置在第一和第二载体基底之间时，使其连续地穿过辊隙间隙以形成被夹在第一和第二载体基底之间的反应性薄膜；以及

[0184] 至少部分地固化该反应性薄膜以提供被夹在第一和第二载体基底之间的薄膜。

[0185] 6. 根据实施例 5 所述的方法，其中第一和第二计量元件中的所述至少一个基本上均匀受热的。

[0186] 7. 根据实施例 5 或 6 所述的方法，其中同时地，第二温度大于或等于第一温度。

[0187] 8. 根据实施例 5-7 中任一项所述的方法，其中第一和第二计量元件中的至少一个包括可旋转的辊。

[0188] 9. 根据实施例 5-8 中任一项所述的方法，其中第一和第二计量元件中的至少一个

包括固定棒。

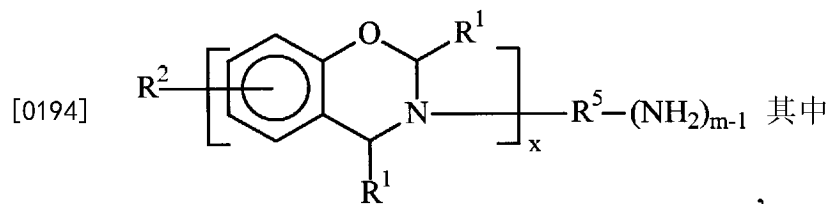
[0189] 10. 根据实施例 5-9 中任一项所述的方法,其中反应性薄膜的厚度小于或等于 15 密耳。

[0190] 11. 根据实施例 5-10 中任一项所述的方法,其中第一和第二载体基底中的至少一个包括其上邻近薄膜的防粘涂层。

[0191] 12. 根据实施例 5-11 中任一项所述的方法,还包括将第一载体基底与薄膜分开。

[0192] 13. 根据实施例 12 所述的方法,还包括将第二载体基底与薄膜分开。

[0193] 14. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚苯并噁嗪具有式:



[0195] 每个 R¹ 为 H 或烷基基团;

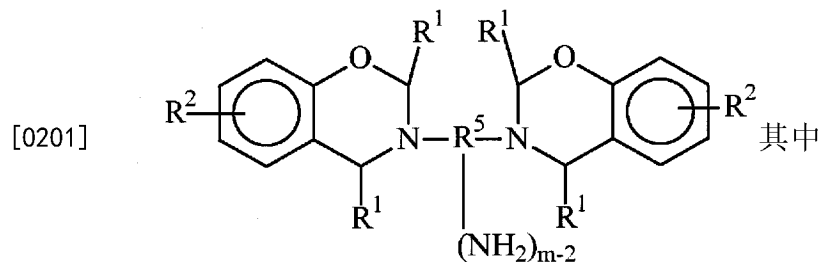
[0196] R² 为 H、共价键或多价(杂)烃基基团;

[0197] R⁵ 为化合价为 x 的伯氨基化合物的(杂)烃基残基,

[0198] m 为 2-4;并且

[0199] x 为至少 1。

[0200] 15. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚苯并噁嗪具有式:



[0202] 每个 R¹ 为 H 或烷基基团;

[0203] R² 为 H、共价键或二价(杂)烃基基团;

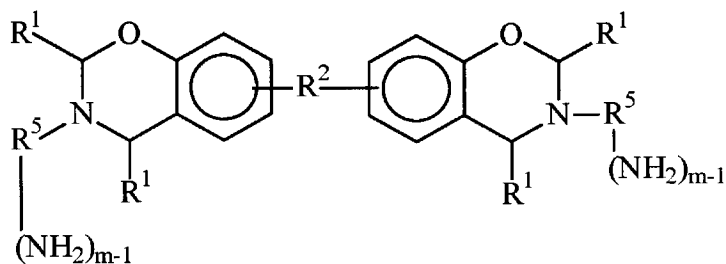
[0204] R⁵ 为所述二价(杂)烃基基团,并且

[0205] m 为 2-4。

[0206] 16. 根据实施例 15 所述的方法,其中 R⁵ 为聚(亚烷氧基)基团。

[0207] 17. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚苯并噁嗪化合物具有式:

[0208]



[0209] 每个 R¹ 为 H 或烷基基团;

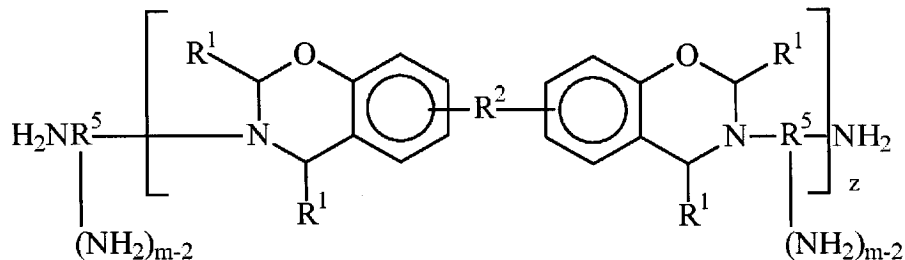
[0210] R² 为 H、共价键或二价(杂)烃基基团;

[0211] m 为 2-4

[0212] R⁵为所述(杂)烃基基团。

[0213] 18. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚苯并咪唑化合物具有式:

[0214]



[0215] 其中,

[0216] 每个 R¹为 H 或烷基基团;

[0217] R²为 H、共价键或二价(杂)烃基基团;

[0218] m 为 2-4;

[0219] R⁵为伯二氨基化合物的二价(杂)烃基残基。

[0220] 19. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚硫醇具有式 R⁴-(S-H)_n,其中 R⁴为化合价为 n 的(杂)烃基,并且 n 为 1 至 6。

[0221] 20. 根据实施例 19 所述的方法,其中 R⁴为非聚合的脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分,其具有 1 至 30 个碳原子和任选 1 至 4 个氧、氮或硫的链中杂原子。

[0222] 21. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中苯并咪唑衍生自酚、醛和伯胺的反应产物。

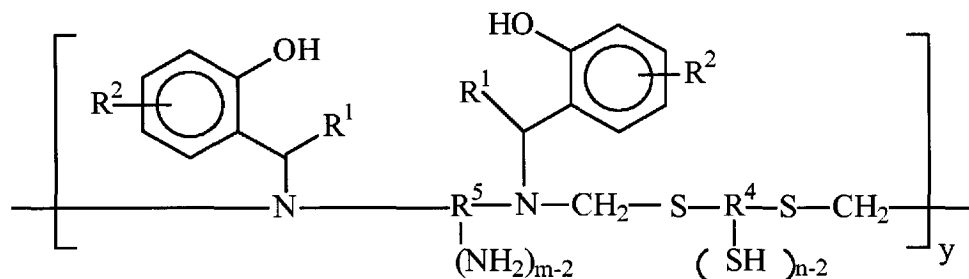
[0223] 22. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中苯并咪唑衍生自双酚、醛和伯胺的反应产物。

[0224] 23. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中苯并咪唑衍生自酚、醛和多胺的反应产物。

[0225] 24. 根据实施例 23 所述的方法,其中多胺为聚(乙烯氧基)二胺。

[0226] 25. 根据前述实施例中任一项所述的方法,其中部分固化的可固化组合物包含下式的聚合物:

[0227]



[0228] 其中

[0229] R¹为 H 或烷基基团;

[0230] R²为 H、共价键或二价(杂)烃基基团;

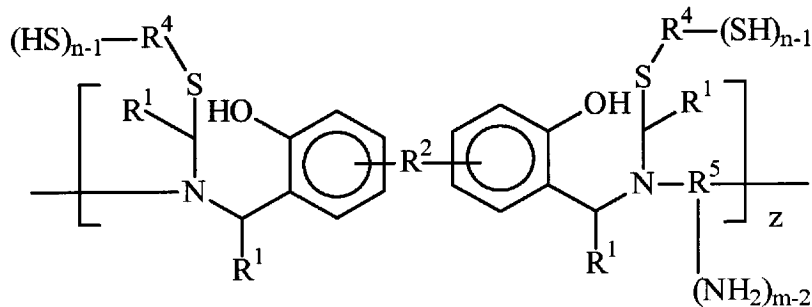
[0231] R^4 为化合价为 n 的（杂）烃基基团并且 n 为 2 至 6；

[0232] m 为 2-4；

[0233] R^5 为（杂）烃基基团，并且 y 为至少 2。

[0234] 26. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中部分固化的可固化组合物包含下式的聚合物：

[0235]



[0236] 其中

[0237] 每个 R^1 为 H 或烷基基团；

[0238] R^2 为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；

[0239] R^4 为化合价为 n 的（杂）烃基基团并且 n 为 2 至 6；

[0240] R^5 为所述（杂）烃基基团；

[0241] m 为 2-4 并且

[0242] z 为至少 2。

[0243] 27. 根据前述实施例中任一项所述的方法，其中聚苯并咪唑化合物包含 N-芳族聚苯并咪唑化合物和 N-脂族聚苯并咪唑化合物的混合物。

[0244] 28. 根据实施例 27 所述的方法，其中苯并咪唑包含

[0245] a) 30 摩尔%至 90 摩尔%的所述 N-芳基苯并咪唑；

[0246] b) 10 摩尔%至 70 摩尔%的所述 N-烷基苯并咪唑；和

[0247] c) 化学计量当量 $\pm 15\%$ 的所述硫醇化合物。

[0248] 29. 根据实施例 27 所述的方法，其中第一温度足以引发 N-脂族聚苯并咪唑化合物与聚硫醇的固化。

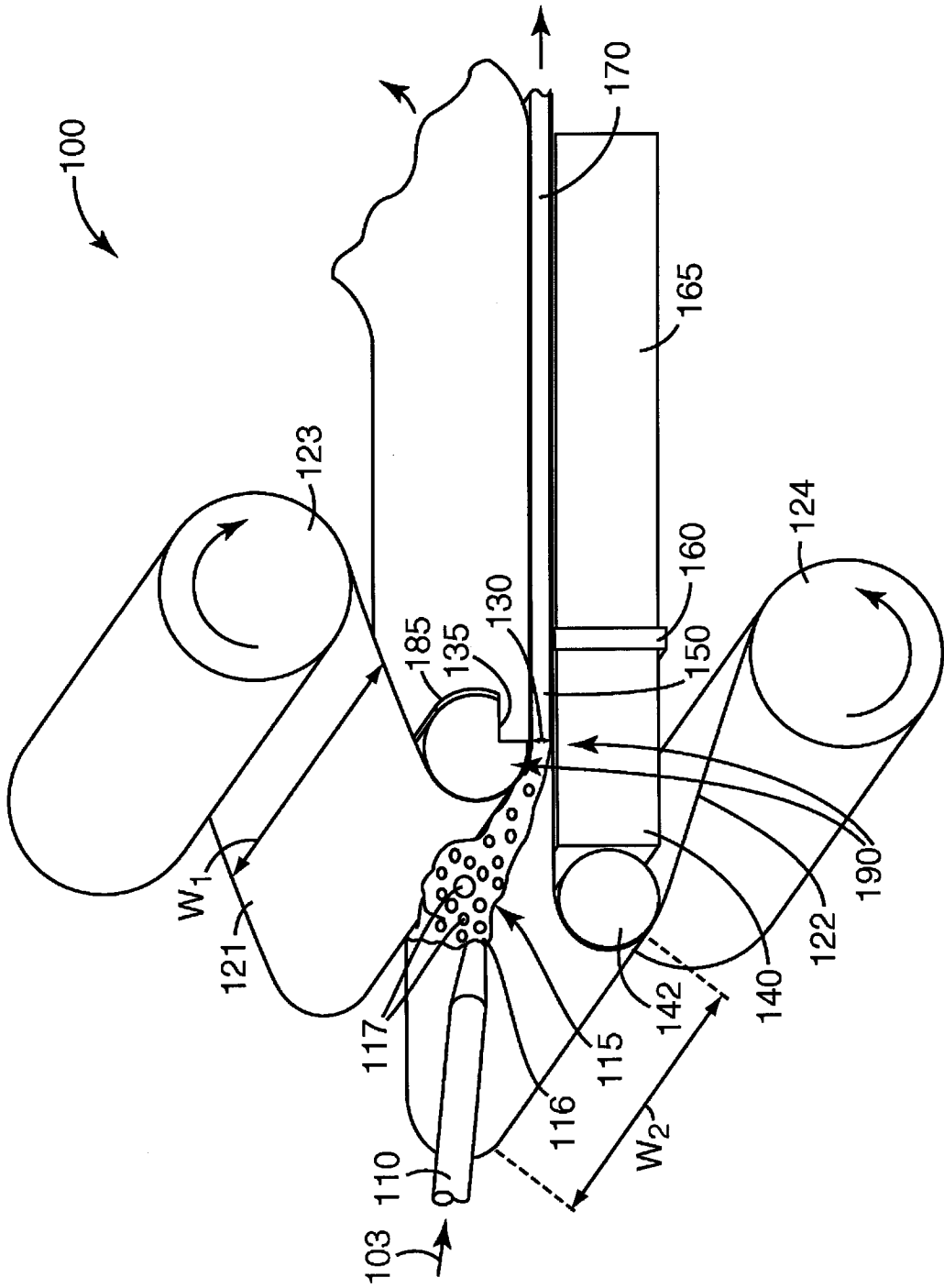


图 1