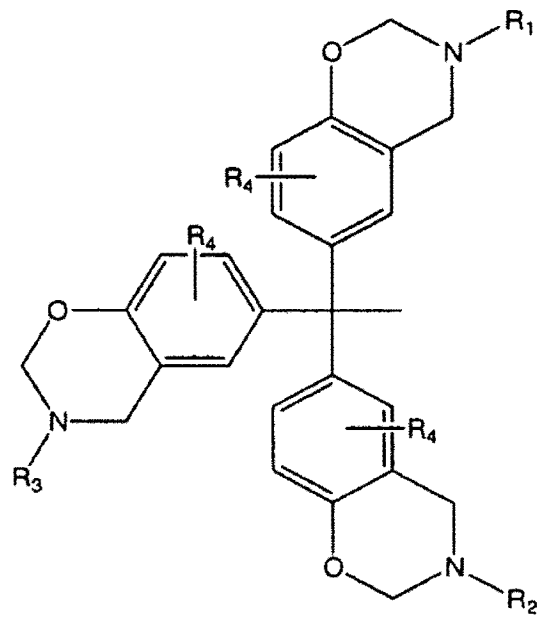




特徵化學式：



(I)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

多官能苯并𠵽𠵽化物及內含該化物之複合材料

MULTIFUNCTIONAL BENZOXAZINES AND COMPOSITE
MATERIALS INCORPORATING THE SAME

【先前技術】

使用苯并𠵽𠵽(BOX)與其他熱固性樹脂相比提供多個優點，包括相對較長之儲放壽命、分子設計靈活性、低成本、高玻璃轉換溫度(T_g)、高模數、相對較低之黏度、良好的阻燃特性、低吸濕性、在固化期間無副產物釋放及固化後之極低收縮率。此外，苯并𠵽𠵽在加熱後能夠自固化；即無需額外固化劑。此特性組合意味著苯并𠵽𠵽可能對航空應用中之使用具有吸引力。

純苯并𠵽𠵽基質於高效複合物中之商業應用目前尚未充分建立。可利用苯并𠵽𠵽雜合系統之若干商業系統(通常苯并𠵽𠵽-環氧化物)，但環氧化物會消除苯并𠵽𠵽所帶來之一些益處。僅苯并𠵽𠵽系統之韌化限於使用橡膠、經修飾苯并𠵽𠵽單體及低性能熱塑性塑膠，但該等物質亦減少苯并𠵽𠵽之有益特性、最顯著地撓曲及拉伸模數。

【發明內容】

本文揭示多官能苯并𠵽𠵽之摻合物、含有該等摻合物之可固化組合物、源自該等摻合物之固化基質樹脂及含有該等摻合物之複合材料。摻合物及可固化組合物係基於二官能苯并𠵽𠵽組份及官能度大於2之多官能苯并𠵽𠵽組份、具體而言平均官能度為2.1至3之苯并𠵽𠵽的組合。

含有二官能及多官能苯并𠵽𠵽之摻合物之固化基質樹脂及固化

複合材料展現有機溶劑吸取速率之顯著阻滯。

【圖式簡單說明】

圖1展示多官能苯并呋喃摻合物及Bis-A苯并呋喃之回流MEK中之MEK吸取。

圖2展示即使在1%多官能苯并呋喃下MEK吸取速率仍降低，且由於摻合物中多官能苯并呋喃之量增加，MEK吸取甚至進一步減慢。

圖3展示比率為80:20之Bis-A苯并呋喃:多官能苯并呋喃之摻合物的比較，其中多官能苯并呋喃係經由途徑A或途徑B合成。

圖4展示使用置換技術之多官能苯并呋喃:Bis-A苯并呋喃摻合物之密度量測。

【實施方式】

已知苯并呋喃樹脂對水吸取具有極高抗性，通常在飽和時吸取<2%。此益處容許在其(較高)乾態 T_g 與(較低)濕態 T_g 之間具有較小差別，此意味著其使用溫度可高於例如具有相當乾態 T_g 之環氧樹脂或苯并呋喃-環氧化物雜合物。

已知苯并呋喃具有極其良好的溶劑抗性，且報導在7個月MEK浸潤後室溫下之MEK吸取<0.2%。MEK抗性測試至關重要，此乃因大多數航空複合物製造商將其用作其設計標準之部分。令人驚訝的是，已發現，在沸騰MEK中，純淨苯并呋喃在剛好16 hr內之吸取可>23%。苯并呋喃-環氧化物雜合系統並非如此，其在190 hr後吸收約2.5%。

儘管苯并呋喃-環氧化物雜合系統具有良好的特性平衡，但其不具純淨苯并呋喃系統(即100%苯并呋喃)之極高撓曲模數。此發現提供因減輕可能的樹脂失效而將純淨苯并呋喃樹脂系統用於航空複合物中之可能性。解決此失效之替代性策略可係將更親水之組份調配成調配物。然而，水吸收將存在損害性吸取之風險。所採用方式之主要益處反映於以下事實中：對該等純淨苯并呋喃中之水吸取存在極輕微效

應。吸取量在添加30%多官能苯并噁吡時增加，但在平衡時仍保持在1.6%以下。

已發現，當樹脂組合物含有(A)二官能苯并噁吡組份及(B)平均官能度 > 2 之多官能苯并噁吡組份、具體而言平均官能度為約2.1至約3之苯并噁吡之摻合物時，對於基於苯并噁吡之固化樹脂可達成減少的溶劑吸取。已發現溶劑(例如MEK)吸取之阻滯與不含組份(B)之相同固化苯并噁吡樹脂相比較為顯著。

在苯并噁吡摻合物中，多官能苯并噁吡組份係以基於苯并噁吡摻合物之總重量至多30重量%之量存在。根據一個實施例，多官能苯并噁吡組份(B)對二官能苯并噁吡組份(A)之重量比可介於1:99至30:70範圍內。

如本文所揭示，多官能苯并噁吡(或聚苯并噁吡)係指在化合物中具有至少兩個噁吡部分之可聚合苯并噁吡化合物，此使得能夠形成交聯。更特定而言，二官能苯并噁吡含有兩個噁吡部分，且三官能苯并噁吡含有三個噁吡部分。由於合成期間之不完全反應或整數個功能分子之環開口或經由摻和具有整數個官能基之分子，可形成具有非整數個平均官能度(例如2.1、2.2、2.3、2.4、2.5等)之苯并噁吡之摻合物。舉例而言，具有兩個噁吡部分之分子及具有三個噁吡部分之分子的組合將產生具有介於2與3之間之平均官能度的苯并噁吡組份。摻合物中之多官能苯并噁吡化合物包括可藉由固化聚合形成熱固性樹脂之多官能單體及寡聚物。

固化後，多官能苯并噁吡化合物容易地經由環開口聚合來聚合。該聚合通常係以陽離子方式(使用陽離子起始劑)或熱方式來起始。

源自二官能苯并噁吡及平均官能度大於2 (或 >2)之多官能苯并噁吡的固化摻合物之固化基質樹脂展現有機溶劑、例如甲基乙基酮

(MEK)吸取速率之阻滯。

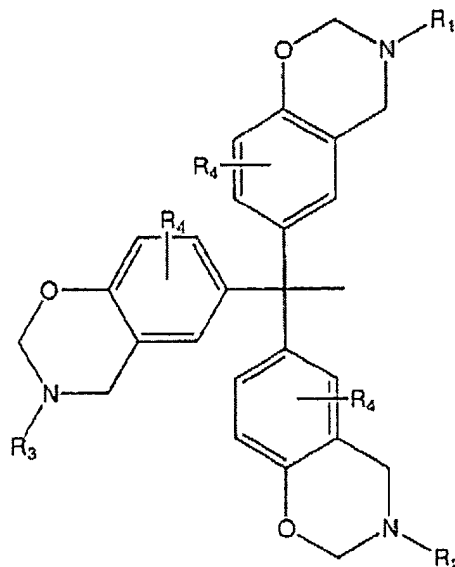
在溶劑吸取背景下之溶劑包括諸如MEK等有機溶劑。預期在苯并呋喃雜合系統(例如苯并呋喃-環氧化物系統)中將或多或少地觀察到此效應。此上下文中之純淨或純(100%)苯并呋喃系統係指不含任何其他可固化/熱固性樹脂(例如環氧化物、氰酸酯、BMI及酚醛/酚-甲醛樹脂)、但可包括觸媒/起始劑、韌化劑或功能性添加劑之基於苯并呋喃之組合物。該等功能性添加劑之實例包括(但不限於)填充劑、顏料、流變控制劑、增黏劑、導電添加劑、阻燃劑、紫外(UV)保護劑及諸如此類。該等添加劑可呈各種幾何形式，包括(但不限於)粒子、薄片、棒及諸如此類。

當摻和一或多種平均官能度 >2 之多官能苯并呋喃與二官能苯并呋喃(例如雙酚-A苯并呋喃)時，減少MEK吸取之效應應使其可以基於樹脂調配物之重量低至1 wt%之量來使用。在平均官能度為2.5之多官能苯并呋喃之情形下，其納入會使達到3% MEK吸取所用之時間自約9小時(對於純雙酚-A苯并呋喃)增加至49小時(對於99:1 Bis-A苯并呋喃:多官能苯并呋喃之摻合物)。預期該低納入量並不展示固化樹脂之顯著機械特性差異或劣化。

官能度 >2 之多官能苯并呋喃

上文所論述之多官能苯并呋喃組份包括一或多種官能度 >2 之多官能苯并呋喃，包括由以下一般結構I表示之三官能苯并呋喃：

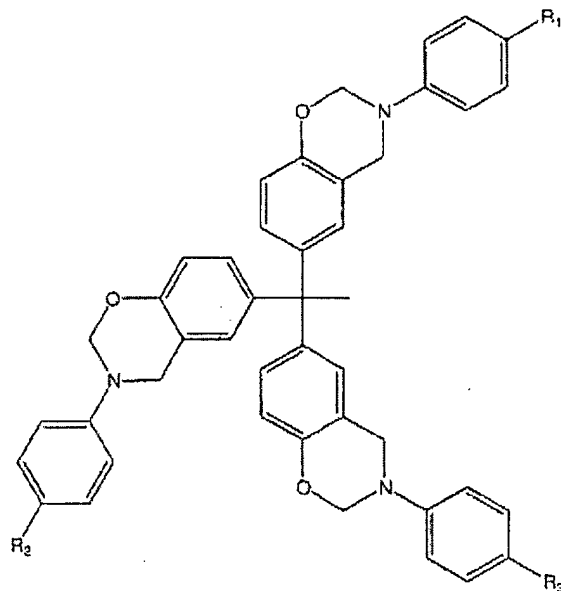
(I)



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 係獨立地選自烷基(較佳 C_{1-8} 烷基)、環烷基(較佳 C_{5-7} 環烷基，尤其 C_6 環烷基)及芳基，其中環烷基及芳基視情況經例如 C_{1-8} 烷基、鹵素及胺基團、且較佳經 C_{1-8} 烷基取代，且在取代時，在每一環烷基及芳基上可存在一或多個取代基(較佳一個取代基)； R_4 係選自氫、鹵素、烷基及烯基。

根據較佳實施例，三官能苯并𫟇啉係由以下結構II表示：

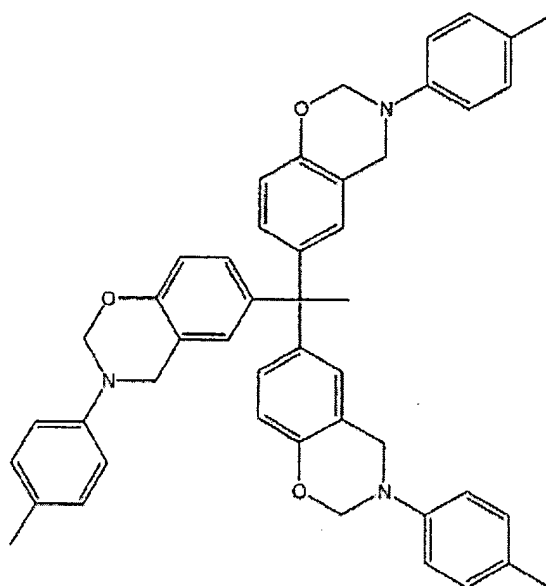
(II)



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 係獨立地選自烷基(較佳 C_{1-8} 烷基)。

適宜三官能苯并𫟇啉之特定實例係：

(III)



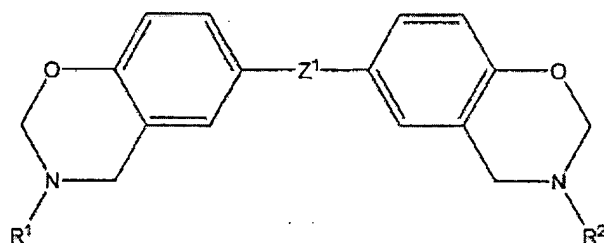
官能度>2之多官能苯并𫏓𫏓組份可係三元酚(或叁酚)、芳香族胺及甲醛之反應產物。尤其適宜之叁酚係1,1,1-叁(4-羥基苯基)乙烷。根據一特定實施例，多官能苯并𫏓𫏓組份係1,1,1-叁(4-羥基苯基)乙烷、對甲苯胺及多聚甲醛之反應產物。

官能度>2之苯并𫏓𫏓之另一實例係上述三官能結構I、II或III及僅具有兩個完全閉合之𫏓𫏓部分之類似結構的摻合物，最終酚係未反應、與甲醛部分反應或環開口的。

二官能苯并𫏓𫏓

二官能苯并𫏓𫏓組份可包括一或多種由以下結構IV表示之苯并𫏓𫏓：

(IV)



其中

Z^1 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，或苯并𫏓𫏓部分之兩個苺基環可稠合；且

R^1 及 R^2 係獨立地選自烷基(較佳 C_{1-8} 烷基)、環烷基(較佳 C_{5-7} 環烷基, 較佳 C_6 環烷基)及芳基, 其中環烷基及芳基視情況經例如 C_{1-8} 烷基、鹵素及胺基團、且較佳經 C_{1-8} 烷基取代, 且在取代時, 在每一環烷基及芳基上可存在一或多個取代基(較佳一個取代基);

在一個實施例中, Z^1 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$, 或苯并呋喃部分之兩個苄基環可稠合;

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係獨立地選自H、 C_{1-8} 烷基(較佳 C_{1-4} 烷基, 且較佳甲基)及鹵化烷基(其中鹵素通常係氯或氟(較佳氟), 且其中鹵化烷基較佳係 CF_3); 且

x 及 y 獨立地係0或1;

其中 Z^1 係選自二價雜環, 其較佳係3,3-異苯并呋喃-1(3h)-酮, 即其中式(III)化合物係源自酚酞;

其中 Z^1 係選自 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$, 則連接兩個苯并呋喃基團之鏈可進一步包含一或多個伸芳基及/或一或多個 $-C(R^7)(R^8)-$ 基團, 其中 R^7 及 R^8 係獨立地選自上文針對 R^3 定義之基團。

在較佳實施例中, 伸芳基係伸苯基。在一個實施例中, 附接至伸苯基之基團可相對於彼此以對位或間位構形。在較佳實施例中, 芳基係苯基。

基團 Z_1 可為直鏈或非直鏈, 且通常為直鏈。基團 Z_1 較佳鍵結至每一苯并呋喃部分之相對於苯并呋喃部分之氧原子對位處的苄基, 如式(I)中所展示, 且此係較佳異構構形。然而, 基團 Z_1 亦可附接至雙-苯并呋喃化合物之一或兩個苄基之間位或鄰位。因此, 基團 Z_1 可以對/對、對/間、對/鄰、間/間或鄰/間構形附接至苄基環。在一個實施例中, 二官能苯并呋喃樹脂組份包含異構物之混合物, 較佳地其中混合物之主要部分係結構IV中所展示之對/對異構物, 且較佳地此係以佔

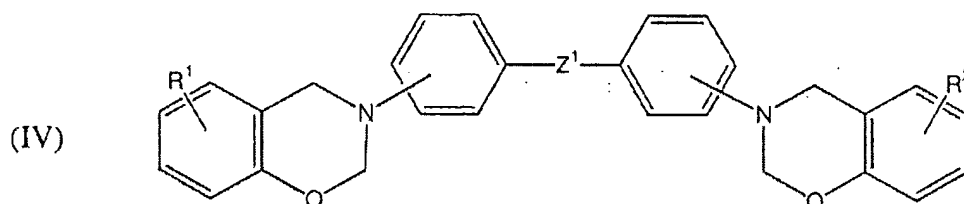
總異構混合物之至少 75 mol%、較佳至少 90 mol%、且較佳至少 99 mol% 存在。

在較佳實施例中，二官能苯并呋喃係選自其中 Z^1 係選自 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 及 3,3-異苯并呋喃-1(3*H*)-酮之化合物，即雙酚 A、雙酚 F 及酚酞之苯并呋喃衍生物。

在另一實施例中，二官能苯并呋喃係選自其中 R^1 及 R^2 係獨立地選自芳基、較佳苯基之化合物。在一個實施例中，芳基可經取代，較佳地其中取代基係選自 C_{1-8} 烷基，且較佳地其中在至少一個芳基上存在單一取代基。 C_{1-8} 烷基包括直鏈及具支鏈烷基鏈。較佳地， R^1 及 R^2 係獨立地選自未經取代之芳基、較佳未經取代之苯基。

本文所定義二官能苯并呋喃化合物之每一苯并呋喃基團之呋喃基環可在每一環之三個可用位置中之任一者處獨立地經取代，且任一可選取代基通常存在於 Z^1 基團之附接位置之鄰位。然而，較佳地，呋喃基環保持未經取代。

二官能苯并呋喃之替代性結構 V 表示於下文中：



其中

Z^1 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，或兩個呋喃基環可稠合；且

R^1 及 R^2 係獨立地選自氫、烷基(較佳 C_{1-8} 烷基)、環烷基(較佳 C_{5-7} 環烷基，較佳 C_6 環烷基)及芳基，其中環烷基及芳基視情況經例如 C_{1-8} 烷基、鹵素及胺基團、且較佳經 C_{1-8} 烷基取代，且在取代時，在每一環烷基及芳基上可存在一或多個取代基(較佳一個取代基)；

在一個實施例中， Z^1 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，或兩個苳基環可稠合；

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係獨立地選自H、 C_{1-8} 烷基(較佳 C_{1-4} 烷基，且較佳甲基)及鹵化烷基(其中鹵素通常係氯或氟(較佳氟)，且其中鹵化烷基較佳係 CF_3)；且x及y獨立地係0或1；

其中 Z^1 係選自二價雜環，其較佳係3,3-異苯并呋喃-1(3h)-酮，即其中式(I)化合物係源自酚酞；

其中 Z^1 係選自 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，則連接兩個苯并嘮咁基團之鏈可進一步包含一或多個伸芳基及/或一或多個 $-C(R^7)(R^8)-$ 基團，其中 R^7 及 R^8 係獨立地選自上文針對 R^3 定義之基團，前提係該或每一經取代或未經取代之亞甲基不與另一經取代或未經取代之亞甲基毗鄰。

在較佳實施例中，伸芳基係伸苯基。在一個實施例中，附接至伸苯基之基團可相對於彼此以對位或間位構形。在較佳實施例中，芳基係苯基。

基團 Z_1 可為直鏈或非直鏈，且通常為直鏈。基團 Z_1 可附接至雙-苯并嘮咁化合物之一或兩個苳基之間位、對位或鄰位。因此，基團 Z_1 可以對/對、對/間、對/鄰、間/間或鄰/間構形附接至苳基環。在一個實施例中，熱固性苯并嘮咁樹脂組份(A)包含異構物之混合物，較佳地其中混合物之主要部分係結構IV中所展示之對/對異構物，且較佳地此係以佔總異構混合物之至少75 mol%、較佳至少90 mol%、且較佳至少99 mol%存在。

在較佳實施例中，二官能苯并嘮咁係選自其中 Z^1 係選自 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 及3,3-異苯并呋喃-1(3H)-酮之化合物。

在另一實施例中，二官能苯并嘮咁係選自其中 R^1 及 R^2 係獨立地選

自芳基、較佳苯基之化合物。在一個實施例中，芳基可經取代，較佳地其中取代基係選自 C_{1-8} 烷基，且較佳地其中在至少一個芳基上存在單一取代基。 C_{1-8} 烷基包括直鏈及具支鏈烷基鏈。較佳地， R^1 及 R^2 係獨立地選自未經取代之芳基、較佳未經取代之苯基。

本文所定義二官能苯并呋喃化合物之苯基環可在每一環之三個可用位置中之任一者處獨立地經取代，且任一可選取代基通常存在於 Z^1 基團附接位置之鄰位。然而，較佳地，苯基環保持未經取代。

可固化組合物及其應用

上文所論述之苯并呋喃摻合物可與其他組份(例如觸媒及韌化劑)組合以形成適於製造樹脂膜(例如黏著膜、貼面膜)或纖維強化複合物(例如預浸體)之可固化組合物。可固化組合物為純或不含任何其他可固化/熱固性樹脂(例如環氧化物、氰酸酯、BMI及酚醛/酚-甲醛樹脂)之100%苯并呋喃系統。可固化組合物中所有可聚合苯并呋喃化合物之總量基於可固化組合物之總重量較佳大於80重量%、較佳85重量%。

如本文所使用，「可固化組合物」係指固化前之組合物，且「固化基質樹脂」係指自固化可固化組合物製造之固化樹脂。

可視情況添加觸媒，但用此可增加固化速率及/或降低固化溫度。適用於基於苯并呋喃之組合物之觸媒包括(但不限於)路易斯酸(Lewis acid，例如酚及其衍生物)、強酸(例如鏈烯酸)、甲苯磺酸甲酯、氰酸酯、對甲苯磺酸、2-乙基-4-甲基咪唑(EMI)、2,4-二-第三丁基酚、 $BF_3O(Et)_2$ 、己二酸、有機酸、五氯化磷(PCl_5)。

可添加韌化劑(Toughening agent) (或韌化劑(toughener))以製造適用於高強度複合物之韌化基質樹脂，例如用於航空應用中之彼等。適宜韌化劑包括(但不限於)熱塑性韌化劑，例如聚醚砜(PES)、PES及聚醚醚砜(PEES)之共聚物、彈性物(包括具有反應性基團之液體橡膠)；

微粒韌化劑，例如熱塑性粒子、玻璃珠、橡膠粒子及核殼橡膠粒子。

在可固化組合物中亦可包括功能性添加劑，以影響固化或未固化樹脂組合物之機械、流變、電、光學、化學、阻燃性及/或熱特性中之一或多者。該等功能性添加劑之實例包括(但不限於)填充劑、顏料、流變控制劑、增黏劑、導電添加劑、阻燃劑、紫外(UV)保護劑及諸如此類。該等添加劑可呈各種幾何形式，包括(但不限於)粒子、薄片、棒及諸如此類。

若存在，其他添加劑(包括觸媒、韌化劑)及功能性添加劑之總量基於組合物之總重量至多15重量%。

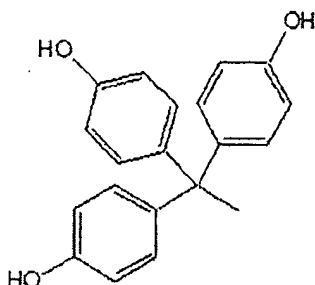
如上文所論述之可固化組合物可與強化纖維組合形成複合材料或結構。強化纖維可呈以下形式：鬚晶、短纖維、連續纖維、長絲、絲束、束、片、層片及其組合。連續纖維可進一步採用單向、多維、非織造、織造、針織、縫合、捲繞及編織構形以及捲曲氈墊、毛氈及短切纖維氈結構中之任一者。可改變纖維之組成以達成最終複合結構所需之特性。實例性纖維材料可包括(但不限於)玻璃、碳、石墨、聚芳醯胺、石英、聚乙烯、聚酯、聚-對伸苯基-苯并二𠄎唑(PBO)、硼、聚醯胺、石墨、碳化矽、氮化矽及其組合。

為形成複合材料，使用習用處理技術(例如(但不限於)預浸及樹脂浸沒)用可固化組合物浸漬或浸沒強化纖維。樹脂浸漬/浸沒後，可在至多230°C、較佳介於160°C至230°C範圍內、更佳在約170°C-230°C之升高溫度下且使用升高壓力、適宜地在至多10巴、較佳介於3巴至7巴範圍內之絕對壓力下實施固化，以限制逸出氣體之變形效應或限制孔隙形成。可藉由以至多5°C/min、例如2°C/min至3°C/min加熱達到固化溫度，且維持至多9小時、較佳至多6小時、例如3小時至4小時之所需時段。徹底釋放壓力並藉由以至多5°C/min. (例如至多3°C/min)冷卻來降溫。可在介於190°C至230°C範圍內之溫度下在大氣壓力下使用適

宜加熱速率實施後固化以改良產物之玻璃轉換溫度(T_g)。

實例

本文闡述由以下化學結構表示之基於1,1,1-叁(4-羟基苯基)乙烷之苯并呔啉之合成程序：



合成程序

1. 多官能苯并呔啉 - 方法A

將1,1,1-叁(4-羟基苯基)乙烷(60.00 g, 0.20 mol)、多聚甲醛(36.04 g, 1.2 mol)及對甲苯胺(64.29 g, 0.60 mol)於罐中與DMSO (150 cm³)合併，且置於配備有頂部攪拌之85℃油浴中。1小時後，將溫度升高至130℃並再保持3小時。然後將粗熔融物直接傾倒至冷IPA (600 cm³, -78.5℃)中且攪拌30分鐘，然後過濾並研磨。然後於水(600 cm³)中將粉末洗滌30分鐘，過濾並研磨，然後於冷IPA中再洗滌。隨後在70℃下用NaOH (250 cm³, 0.10 mol dm⁻³)洗滌20分鐘。然後用溫水(3.5 dm³)中之Silverson L5M將固體軟化40分鐘，且經過濾器乾燥。將此軟化重複三次。在真空中在40℃下乾燥最終產物。產率為約120 g (0.17 mol)、88%。

此合成程序給出平均苯并呔啉官能度為約2.5 (官能度定義為每個分子中苯并呔啉環之平均數量)之分子摻合物。

2. 多官能苯并呔啉 - 方法B

將1,1,1-叁(4-羟基苯基)乙烷(60.00 g, 0.20 mol)、多聚甲醛(37.2 g, 1.24 mol)及對甲苯胺(66.00 g, 0.616 mol)合併於罐中，且置於油浴

中。為罐配備頂部攪拌且將油浴加熱至85℃。在此溫度附近發生放熱反應。將油浴溫度升高至110℃並保持30分鐘。然後將溫度設定為130℃，且在樹脂之內部溫度達到110℃後，立即開始30分鐘定時。經過30分鐘後，將熔融混合物傾倒至離型紙上且容許冷卻。然後將固體壓碎成精細粉末。在70℃下於NaOH溶液(700 cm³, 1 mol dm⁻³)中將粉末洗滌兩次。在70℃下用700 cm³蒸餾水逐份洗滌固體直至水為pH 7為止。然後將固體過濾且在真空中在40℃下乾燥。產率為約120 g (0.17 mol)、88%。此合成程序給出平均苯并喹啉官能度為約3之分子。

3. 70:30 Bis-A苯并喹啉:多官能苯并喹啉之摻合物製備

將Bis-A苯并喹啉(84 g)添加至多官能苯并喹啉(36 g)中，然後置於140℃油浴中。經由頂部空氣攪拌器攪拌苯并喹啉。熔融後，立即將樹脂攪拌30分鐘。摻和後，將10 - 12 g材料置於60 mm直徑鋁盤中及/或將85 - 90 g置於6" × 4"鋼模具中(以製造用於機械及撓曲模數測試之飾板)。在120℃下在Thermo-Scientific真空烘箱中脫氣約3小時，此端視系統之黏度及真空強度而定。

4. 苯并喹啉之標準固化週期

使用Huntsman所推薦固化週期之修改形式固化所有苯并喹啉樣品：若樹脂係自冷固化則起始溫度為25℃，或若固化與脫氣同一天完成則起始溫度為100℃。起始溫度為-180℃，1℃ min⁻¹，保持2 hr；180℃至200℃，1℃ min⁻¹，保持2 hr；200℃至25℃，2℃ min⁻¹。

根據表1中所展示之重量%製備多種不同的苯并喹啉摻合物。

表1

Bis-A苯并喹啉:多官能苯并喹啉

Bis-A BOX %	多官能BOX %
100	0
95	5

90	10
80	20
70	30

圖1展示多官能苯并𫟇啉摻合物及Bis-A苯并𫟇啉之回流MEK中之MEK吸取。除非另外陳述，否則所有溶劑吸取及密度數據皆來自利用經由方法A製造之多官能苯并𫟇啉之摻合物。本文所揭示表及圖中之術語「BOX」係苯并𫟇啉之縮寫。

用於MEK吸取測試之樹脂樣本為約40 mm長、4 mm深及1.6 mm厚。在當天在MEK溶劑中將樣本回流，冷卻至環境溫度且在環境溫度下保持過夜及週末。每天早上將樣本移除、空氣乾燥且稱重，然後返回至MEK中且回流當天剩下的時間。圖1中之圖表展示X軸上回流時間量之平方根對Y軸上之MEK吸取(%)。應注意，在圖1中，含有多官能苯并𫟇啉之摻合物之吸取速率顯著降低。

Bis-A苯并𫟇啉之痕跡展示與其他樣品相比之快速MEK獲取，但隨後在約36 h後展示樣本之重量損失，此歸因於樣品降解以及材料之裂解及剝落。

為進行比較，固化多官能Bis-A苯并𫟇啉摻合物中3% MEK吸取之時間展示於表2中。

表2

基於Bis-A BOX之純淨BOX		
多官能BOX %	3% MEK吸取之時間(h)	改良係數
0	9	x
5	75	8
10	92	10
20	144	16
30	232	26

應注意，即使添加僅5%多官能苯并𫟇啉MEK獲取速率仍顯著降



低。

因此授權其他溶劑吸取研究以檢查1%-5%多官能BOX添加之效應。數據展示於圖2中。

圖2明確展示即使在1%多官能苯并呋喃下MEK吸取速率仍降低，且由於摻合物中多官能苯并呋喃之量增加，MEK吸取甚至進一步減慢。

比率為80:20之Bis-A苯并呋喃:多官能苯并呋喃之摻合物的比較展示於圖3中，其中多官能苯并呋喃係經由途徑A或途徑B合成。自圖3可見，平均官能度為3之多官能苯并呋喃比平均官能度為2之多官能苯并呋喃甚至更有效地阻滯MEK吸取速率。

使用置換技術之多官能苯并呋喃:Bis-A苯并呋喃摻合物之密度量測展示於圖4中。如圖可見，多官能苯并呋喃之量越大，材料越不緻密。「自由體積」之正電子消滅壽命光譜(PALS)量測往往隨多官能苯并呋喃之增加而增加(參見表3)。令人驚訝的是MEK吸取減少。此表明多官能苯并呋喃發揮功能之可能機制係阻滯MEK對樹脂之溶脹。該溶脹有助於MEK進入。

表3

Bis-A BOX: 多官能 BOX 比 率	壽命(ns)	強度(I) (%)	自由體積孔 洞之直徑 (nm)	自由體積孔洞 之體積(V) (nm ³)	自由體積 (I*V) (nm ³ %)
100:0	1.773±0.007	15.84±.15	0.521±.0014	0.0740±.0006	1.173±0.015
95:5	1.776±0.007	16.35±.11	0.522±.0014	0.0745±.0006	1.218±0.015
90:10	1.807±0.007	15.90±.15	0.528±.0014	0.0771±.0006	1.226±0.015
80:20	1.799±0.007	16.15±.16	0.527±.0014	0.0766±.0006	1.238±0.015
70:30	1.799±0.007	15.91±.16	0.527±.0014	0.0766±.0006	1.219±0.015

表3展示苯并𪗇𪗇摻合物之樣品之正電子消滅光譜之結果。所展示比率為重量比。將樣品夾入密封於阻擋5%-10%正電子之薄Kapton片中的弱 ^{22}Na 正電子源。光譜儀之 γ 檢測器檢測消滅事件，此量測正電子素之壽命及正電子素消滅之強度。此容許計算總自由體積、孔徑自由體積及平均孔直徑。此給出密度及分子堆積之量測。

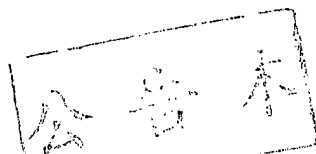
表4

Bis-A BOX:多官能BOX	多官能BOX之平均官能度	T _g (峰值Tan δ , °C)
100:0	x	182
90:10	2.5	189
90:10	3	189
80:20	2.5	194
80:20	3	191
70:30	2.5	197
70:30	3	193

表4展示藉由峰值Tan δ 量測之T_g。應注意，T_g在30%多官能苯并𪗇𪗇下增加高達11°C。

【符號說明】

無



發明摘要

※申請案號：103144636

※申請日：103.12.19

 ※IPC 分類：C07D ²⁶⁵/₁₄ (2006.01)
 C08G ⁶¹/₁₂ ..
 C08L ⁶⁵/₀₀ ..
 ⁷⁵/₀₀ ..
 C08J ⁵/₂₂ ..

【發明名稱】

多官能苯并噁唑化物及內含該化物之複合材料

 MULTIFUNCTIONAL BENZOXAZINES AND COMPOSITE
 MATERIALS INCORPORATING THE SAME

【中文】

本發明係關於含有多官能苯并噁唑化物之摻合物之可固化樹脂組合物及源自該等摻合物之複合材料。該苯并噁唑化物摻合物含有(A)二官能苯并噁唑化物組份及(B)官能度大於2之多官能苯并噁唑化物組份之組合。與不含組份(B)之相同固化基質樹脂及複合材料相比，含有該苯并噁唑化物摻合物之固化基質樹脂及固化複合材料展現有機溶劑吸取速率之顯著阻滯。

【英文】

A curable resin composition containing a blend of multifunctional benzoxazines, and composite materials derived therefrom. The benzoxazine blend contains the combination of (A) a difunctional benzoxazine component and (B) a multifunctional benzoxazine component with functionality of greater than 2. Cured matrix resins and cured composite materials containing such benzoxazine blend exhibit a significant retardation in the rate of organic solvent uptake as compared to the same cured matrix resins and composite materials without component (B).

圖式

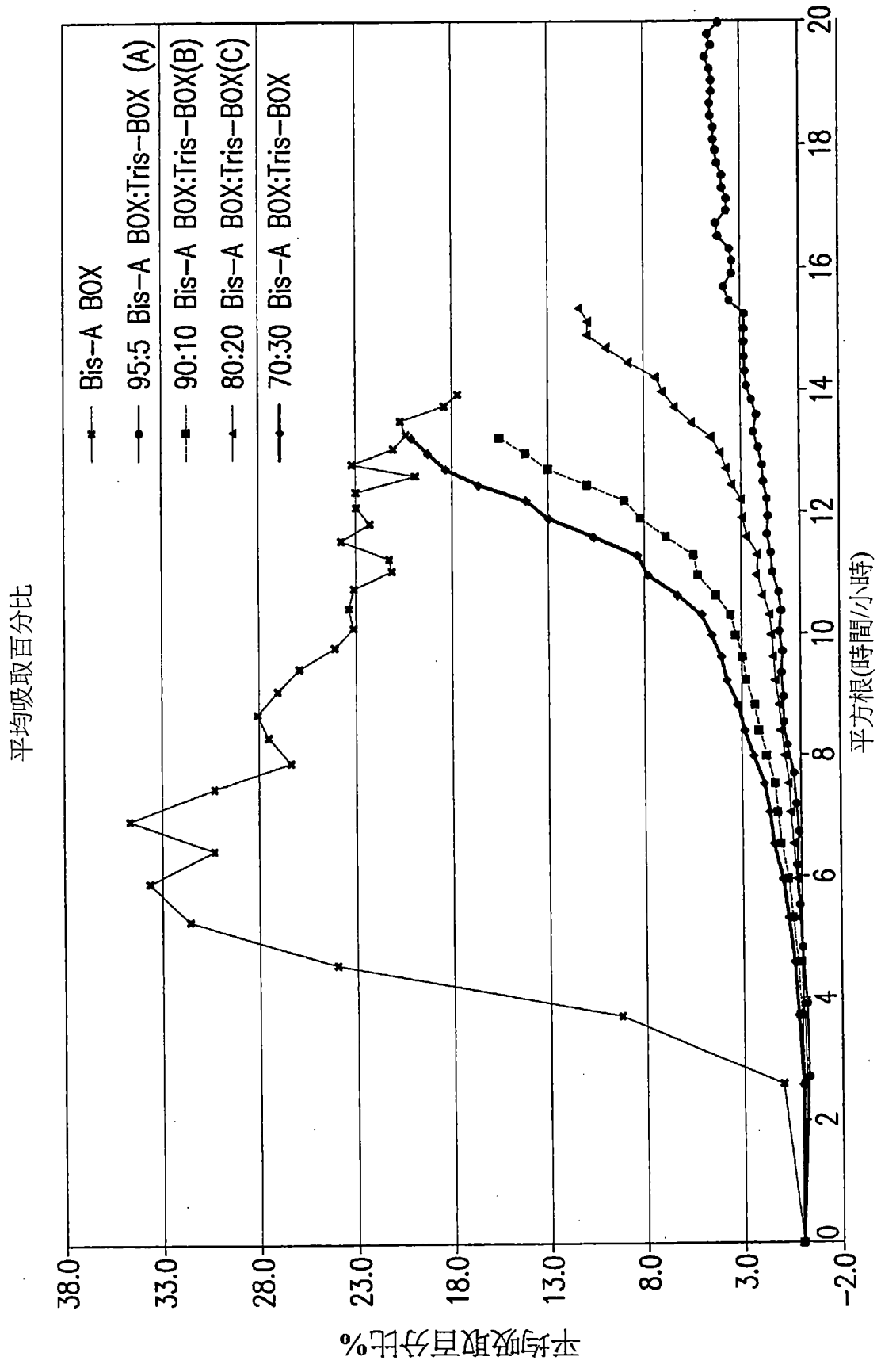
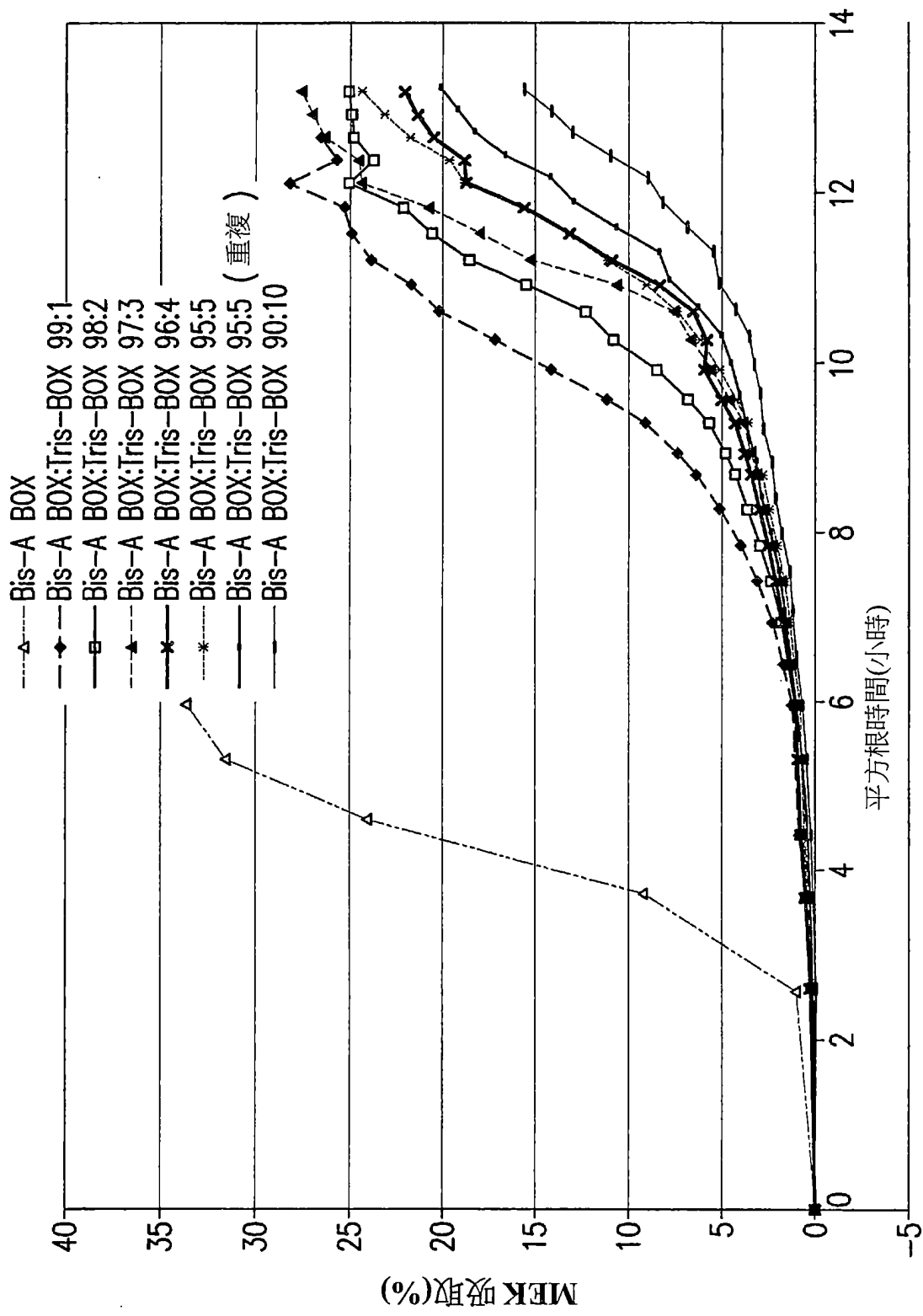


圖 1



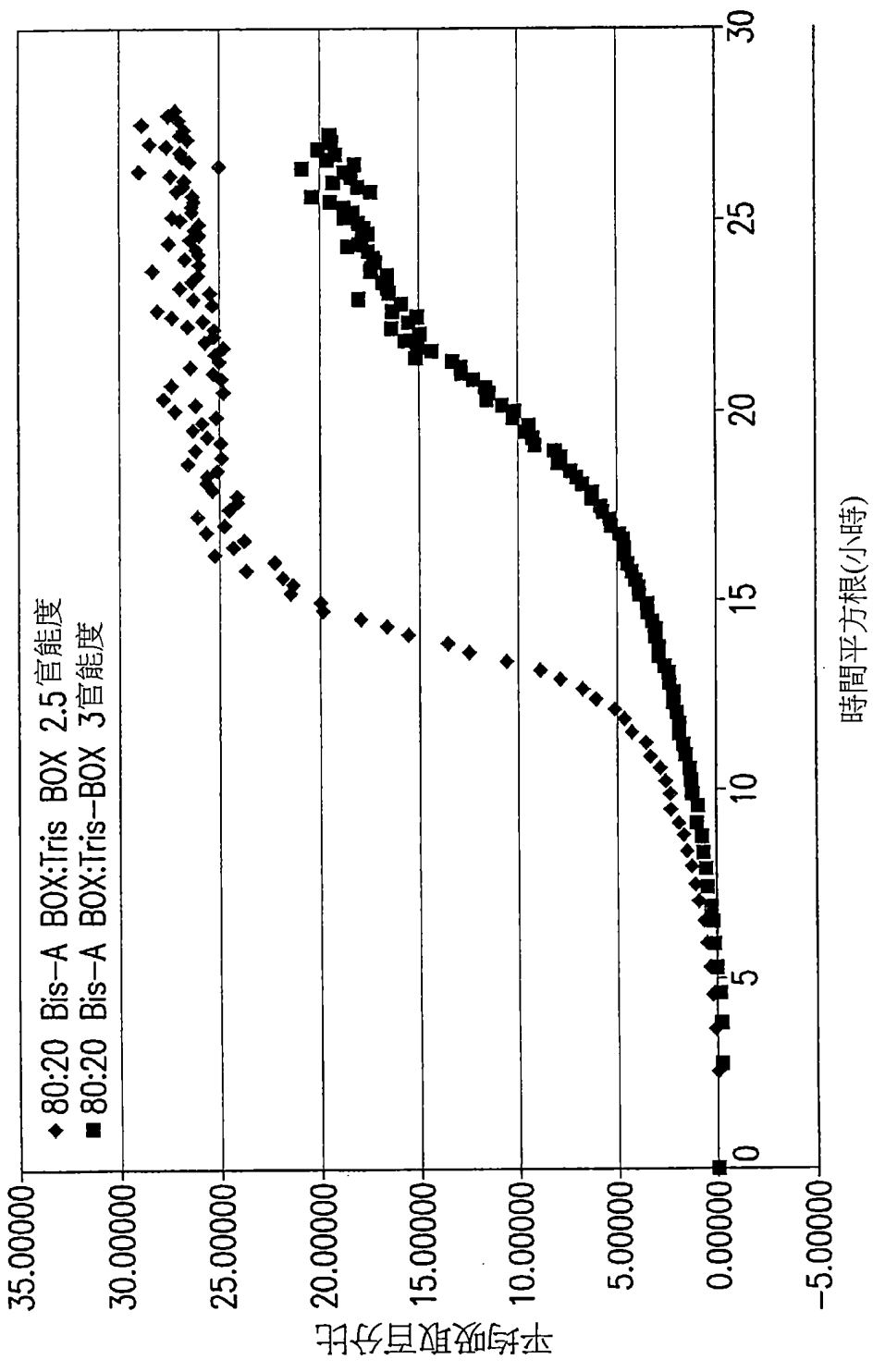


圖 3

各種 BOX 樣品之密度

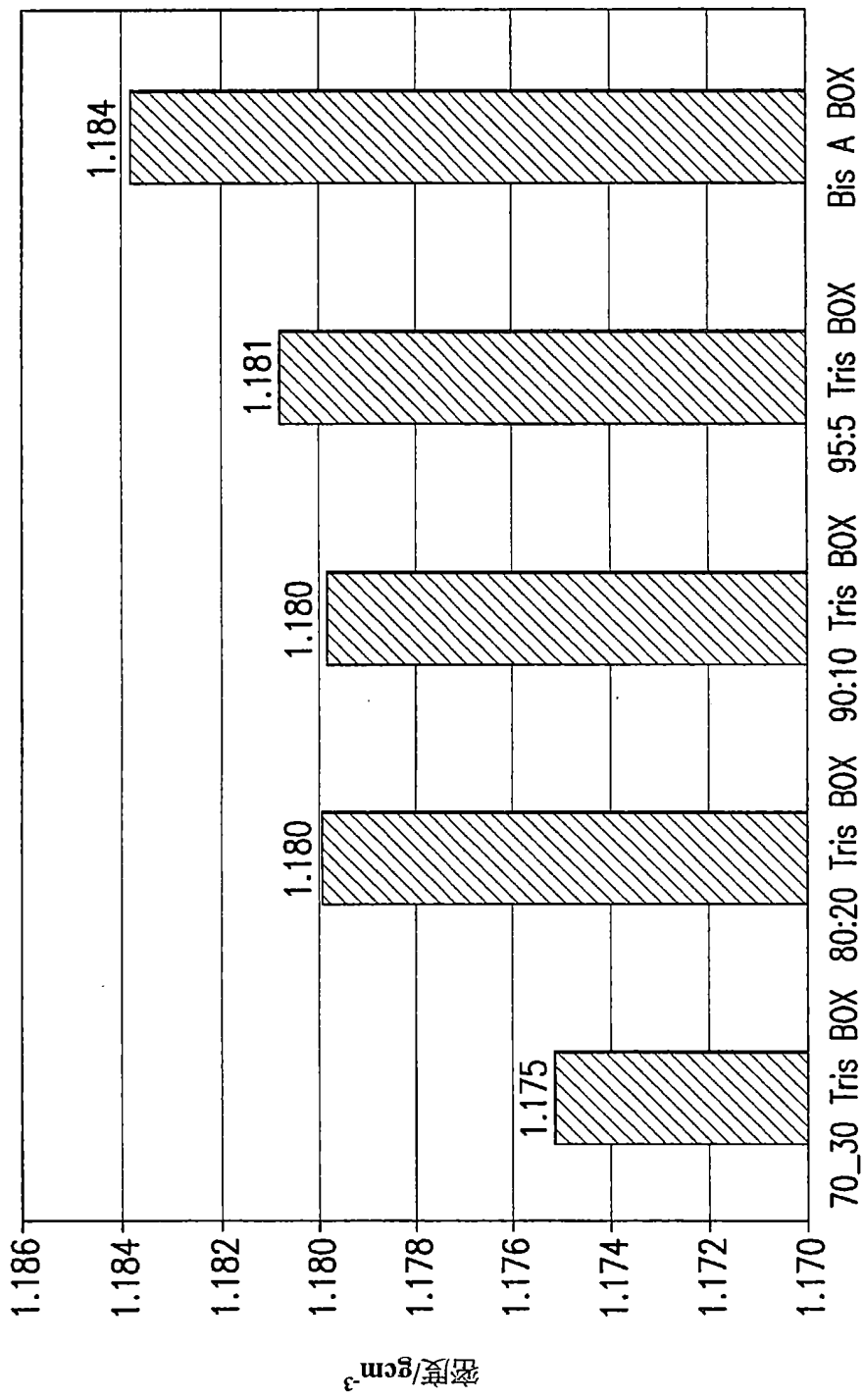


圖 4

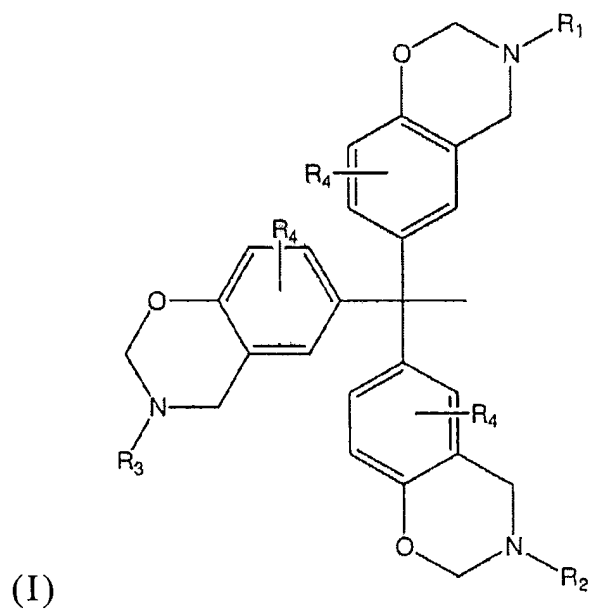
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

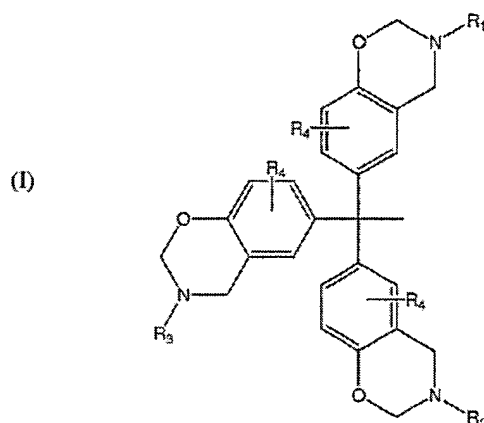
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種可固化樹脂組合物，其包含大於80重量%之苯并噁吡化物摻合物，其中該苯并噁吡化物摻合物包含：(A) 二官能苯并噁吡化物組份；及(B) 平均官能度大於2之多官能苯并噁吡化物組份，

其中組份(B)包含由以下結構I表示之三官能苯并噁吡化物化合物：



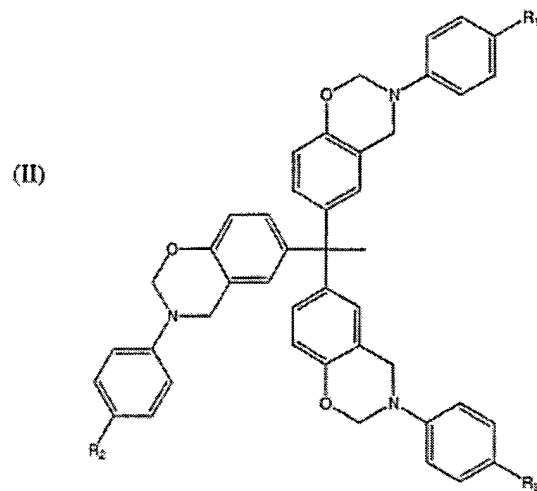
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 係芳基，其中該芳基視情況經取代，且在取代時，在每一芳基上可存在一或多個取代基；且 R_4 係選自氫、鹵素、烷基及烯基，

其中組份(B)係三元酚、芳香族胺及甲醛之反應產物，且

其中該多官能苯并噁吡化物組份(B)係以基於該組合物中該苯并噁吡化物摻合物之總重量至多30重量%之量存在。

2. 如請求項1之可固化樹脂組合物，其中在該樹脂組合物固化形成固化樹脂後，該固化樹脂展現為相對於不含組份(B)之相同固化樹脂之5倍慢的有機溶劑吸取速率。
3. 一種可固化樹脂組合物，其包含大於80重量%之苯并噁吡化物摻合物(benzoxazine blend)，其中該苯并噁吡化物摻合物包含：(A) 二官能苯并噁吡化物組份；及(B) 平均官能度大於2之多官能苯并噁吡化物組份，其中組份(B)包含由以下結構II表示之三官能

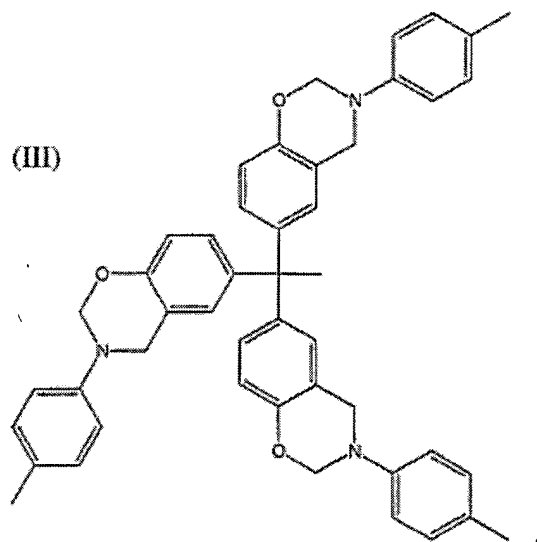
苯并𪗇啉化物化合物：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 係烷基，

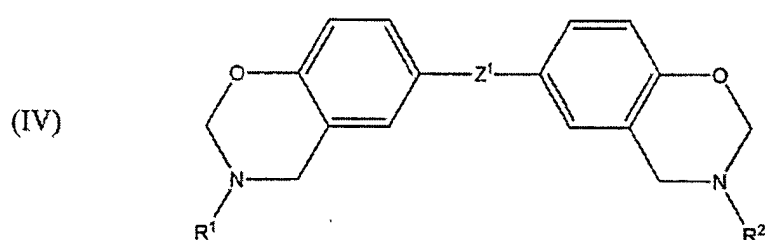
其中該多官能苯并𪗇啉化物組份(B)係以，基於該組合物中該苯并𪗇啉化物摻合物之總重量，至多30重量%之量存在。

4. 如請求項3之可固化樹脂組合物，其中
結構II之 R_1 、 R_2 及 R_3 係獨立地選自 C_{1-8} 烷基。
5. 如請求項4之可固化樹脂組合物，其中組份(B)包含由以下結構III表示之三官能苯并𪗇啉化物：



6. 如請求項1或3之可固化樹脂組合物，其中多官能苯并𪗇啉化物組份(B)對二官能苯并𪗇啉化物組份(A)之重量比介於1:99至30:70範圍內。

7. 如請求項3之可固化樹脂組合物，其中組份(B)係三元酚、芳香族胺及甲醛之反應產物，且包含結構II及僅具有兩個完全閉合之呋喃部分之結構II的摻合物，最終酚係未反應、與甲醛部分反應或環開口的。
8. 如請求項5之可固化樹脂組合物，其中組份(B)係1,1,1-叁(4-羥基苯基)乙烷、對甲苯胺及多聚甲醛之反應產物。
9. 如請求項8之可固化樹脂組合物，其中組份(B)包含結構III及僅具有兩個完全閉合之呋喃部分之結構III的摻合物，最終酚係未反應、與甲醛部分反應或環開口的。
10. 如請求項1之可固化樹脂組合物，其中該二官能苯并呋喃化物係由以下結構(IV)來表示：



其中：

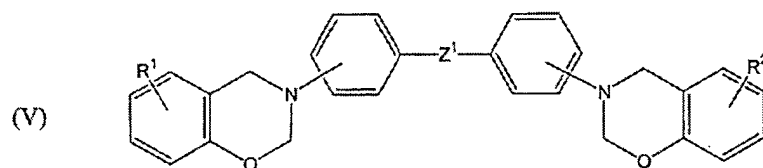
Z^1 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基 $-[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，或該苯并呋喃化物部分之兩個呋喃基環可稠合；

且

R^1 及 R^2 係獨立地選自烷基、環烷基及芳基，其中該等環烷基及芳基視情況經選自以下之取代基取代： C_{1-8} 烷基、鹵素及胺基團，且在取代時，在每一環烷基及芳基上可存在一或多個取代基；

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係獨立地選自H、 C_{1-8} 烷基及鹵化烷基；且
 x 及 y 獨立地係0或1。

11. 如請求項1或3之可固化樹脂組合物，其中該二官能苯并呋喃化物係由以下結構V來表示：



其中：

Z' 係選自直接鍵、 $-C(R^3)(R^4)-$ 、 $-C(R^3)(\text{芳基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、二價雜環及 $-[C(R^3)(R^4)]_x-$ 伸芳基- $[C(R^5)(R^6)]_y-$ ，或兩個芳基環可稠合；且

R^1 及 R^2 係獨立地選自氫、烷基、環烷基及芳基，其中該等環烷基及芳基視情況經選自以下之取代基取代： C_{1-8} 烷基、鹵素及胺基團，且在取代時，在每一環烷基及芳基上可存在一或多個取代基；

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係獨立地選自H、 C_{1-8} 烷基及鹵化烷基；且

x 及 y 獨立地係0或1。

12. 如請求項1或3之可固化樹脂組合物，其中該可固化組合物不含或含有基於該組合物之總重量小於5重量%之選自以下各項之任一熱固性樹脂：環氧化物、氰酸酯、雙馬來醯亞胺及酚-甲醛。
13. 一種可固化樹脂組合物，其包含大於80重量%之苯并呋喃化物摻合物，其中該苯并呋喃化物摻合物包含：(A) 二官能苯并呋喃化物組份；及(B) 平均官能度大於2且至多為3之多官能苯并呋喃化物組份，

其中組份(B)係三元酚、芳香族胺及甲醛之反應產物，且該三元酚係由以下結構來表示：



14. 如請求項13之可固化樹脂組合物，其中組份(B)係1,1,1-叁(4-羥基苯基)乙烷、對甲苯胺及多聚甲醛之反應產物。
15. 如請求項13或14之可固化樹脂組合物，其中組份(B)對組份(A)之重量比介於1:99至30:70範圍內。
16. 如請求項13之可固化樹脂組合物，其中該可固化組合物不含或含有基於該組合物之總重量小於5重量%之選自以下各項之任一熱固性樹脂：環氧化物、氰酸酯、雙馬來醯亞胺及酚-甲醛。
17. 一種複合材料，其包含使用如請求項1之可固化樹脂組合物浸漬或浸沒之強化纖維。
18. 如請求項17之複合材料，其中該等強化纖維係選自碳纖維、玻璃纖維及聚芳醯胺纖維。
19. 如請求項17或18之複合材料，其中該等強化纖維呈單向纖維、織物或包含多層纖維或織物層片之預成型體形式。
20. 一種固化複合部件，其係自包含以下步驟之方法製造：(i) 使用如請求項1至16中任一項之可固化樹脂組合物浸漬或浸沒強化纖維；及(ii) 固化該等經浸漬或浸沒之纖維。