



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112469723 B

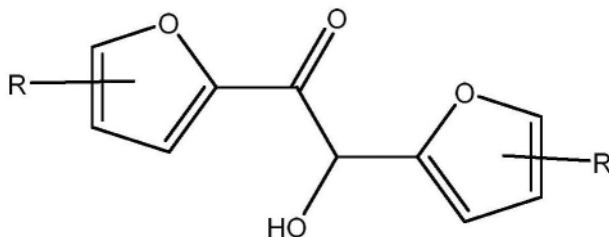
(45) 授权公告日 2024. 09. 20

(21) 申请号 201980043561.0	(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002 专利代理师 王世娜
(22) 申请日 2019.06.27	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112469723 A	(51) Int.Cl. C07D 491/08 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01) C09J 179/08 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.03.09	
(30) 优先权数据 62/691,028 2018.06.28 US	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.12.28	(56) 对比文件 DE 4325846 C1,1995.01.19 Hua Cao et al..An Efficient and General Iron-Catalyzed One-Pot Synthesis of Furans via α -Hydroxy Ketones and Activated Alkynes.《Eur. J. Org. Chem.》 .2012,第2318-2322页. Jedediah F. Wilson et al..Difuranic Diols for Renewable Polymers with Pendent Furan Rings.《ACS Sustainable Chemistry & Engineering》.2019,第7035-7046页.
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2019/039370 2019.06.27	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/006159 EN 2020.01.02	
(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司 地址 德国杜塞尔多夫	
(72) 发明人 L·M·斯里哈 T·M·尚帕涅	
	审查员 吴凤意
	权利要求书4页 说明书19页

(54) 发明名称
表现出低固化温度的具有潜在还原剂的可
阳离子固化的组合物

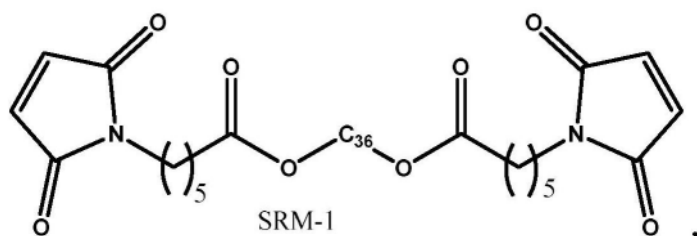
(57) 摘要
本发明提供了表现出低固化温度和改进的
工作寿命的具有潜在还原剂的可阳离子固化的
组合物。

1. 糠偶姻或糠偶姻衍生物与 (a) 具有一个或多个马来酰亚胺官能团的化合物和/或 (b) 具有一个或多个马来酸酯或富马酸酯官能团的化合物的狄尔斯—阿尔德反应产物，其中所述糠偶姻衍生物被以下所涵盖

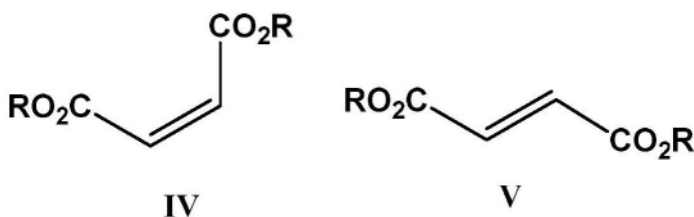


其中R在一个或两个呋喃环上的任意一个或多个自由位置处被取代，并且R选自烷基、卤素、羟基烷基、烷氧基、烷氧基羰基或乙酰氧基烷基，其中所述烷基具有1-4个碳原子，并且

其中所述具有一个或多个马来酰亚胺官能团的化合物为



并且其中所述具有一个或多个马来酸酯或富马酸酯官能团的化合物分别被以下所涵盖

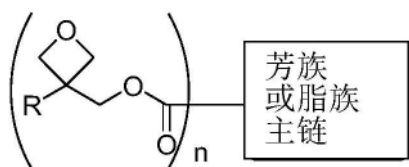


其中每个R独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有7至10个碳原子的芳基和烷芳基。

2. 可固化组合物，其包含权利要求1的反应产物、含环氧基或含氧杂环丁烷的组分、阳离子鎗催化剂和过渡金属盐。

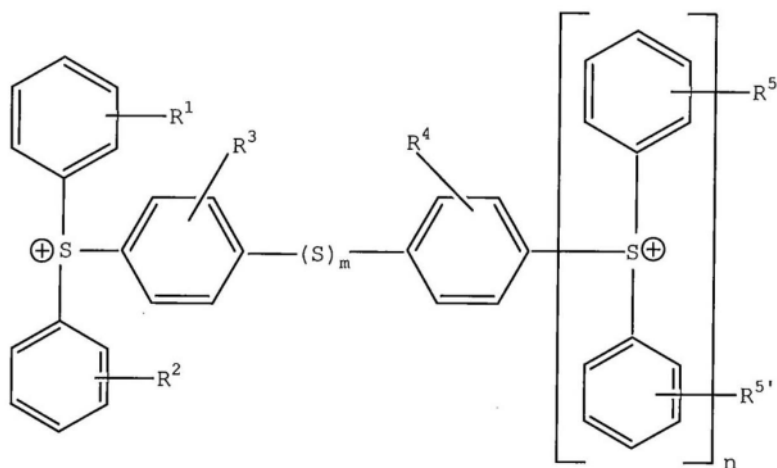
3. 权利要求2的可固化组合物，其中所述含环氧基的组分选自：脂环族环氧树脂； C_4 - C_{28} 烷基缩水甘油醚； C_1 - C_{28} 烷基缩水甘油酯； C_2 - C_{28} 烯基缩水甘油酯； C_1 - C_{28} 烷基-、单-和多酚缩水甘油醚；邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砹和三(4-羟基苯基)甲烷的聚缩水甘油醚；上述二酚的氯化物和溴化产物的聚缩水甘油醚；酚醛清漆的聚缩水甘油醚；通过对二酚的醚进行酯化而获得的二酚的聚缩水甘油醚，其中所述二酚的醚通过将芳族氢化羧酸的盐用二卤代烷烃或二卤代二烷基醚进行酯化获得；苯酚酚醛清漆环氧树脂；甲酚酚醛清漆环氧树脂；以及它们的组合。

4. 权利要求2的可固化组合物，其中所述含氧杂环丁烷的组分由以下表示：



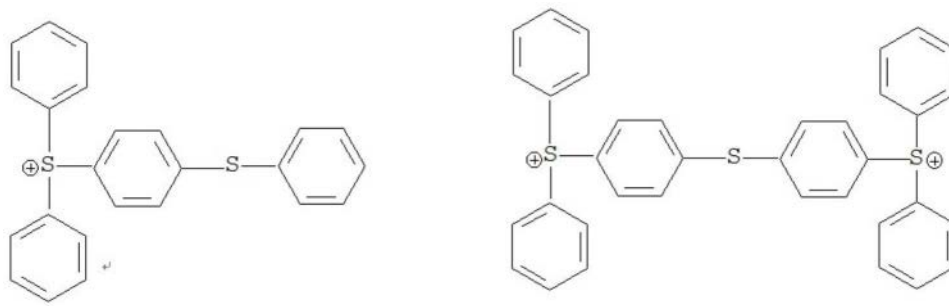
其中R为甲基或乙基并且n为1至6。

5. 权利要求2的可固化组合物,其中所述阳离子鎗催化剂包含在以下结构内的阳离子抗衡离子:

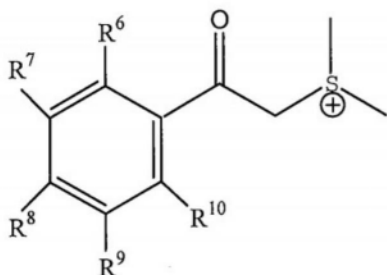
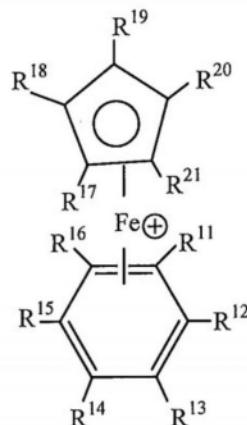
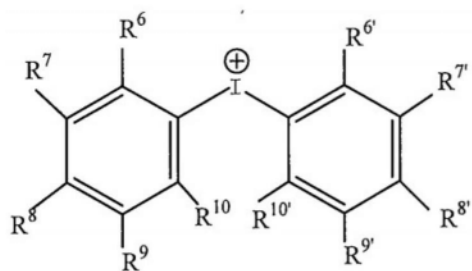


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 $R^{5'}$ 存在或不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时单独地选自 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、卤素、羟基和羧基,其中 R^1 、 R^2 、 R^5 和 $R^{5'}$ 在其所连接的每个芳环上单独地最多存在5次,并且 R^3 和 R^4 在其所连接的每个芳环上单独地最多存在4次,n为0-3且m为0-1。

6. 根据权利要求2的组合物,其中所述阳离子鎗催化剂包含选自以下的抗衡离子:

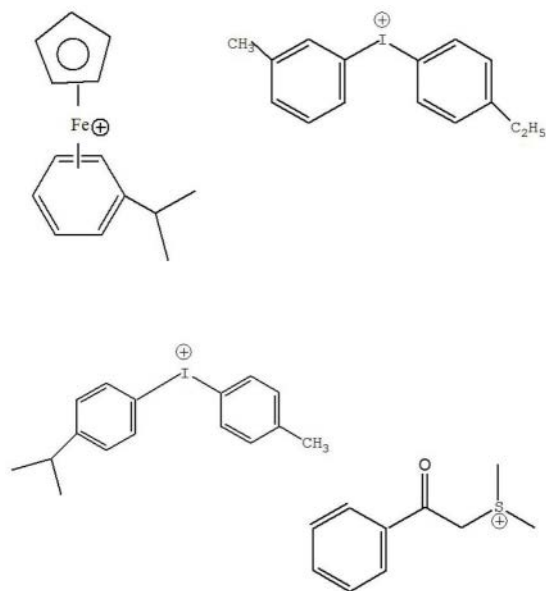


7. 根据权利要求2的组合物,其中所述阳离子鎗催化剂包含选自以下的抗衡离子:



其中对于结构VI, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 存在或不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基,对于结构VII, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 存在或不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基,并且对于结构VIII, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 存在或不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基。

8. 根据权利要求2的组合物, 其中所述阳离子鎢催化剂包含选自以下的抗衡离子:



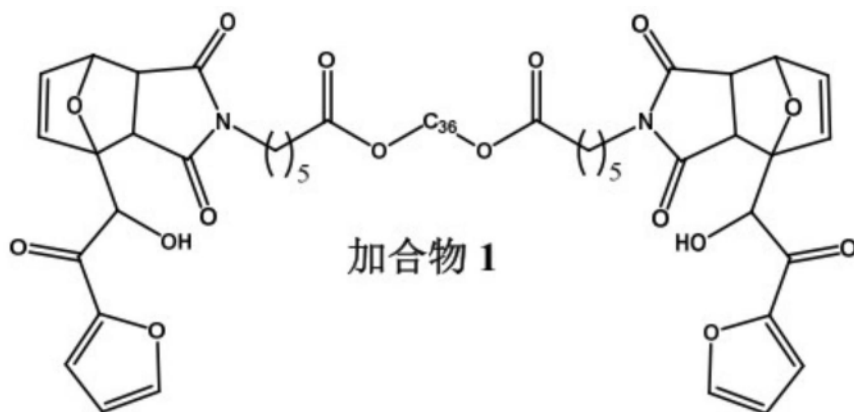
9. 根据权利要求2的组合物, 其中阳离子鎢催化剂以在总组合物的0.1至10重量%的范围内的量使用。

10.权利要求2的组合物,其中所述过渡金属盐包含选自以下的过渡金属:铜、钴、钒、金、银、钼、镍、锆、铁、钛、铬、锰、铂、铈、镱、钇、钨、铟、铊、铋和铷。

11. 权利要求2的组合物, 其中所述过渡金属盐包含选自以下的盐: 铈酸盐、磷酸盐、磺

酸盐、羧酸盐、硫代苯酚盐、它们的配体络合物,其中的一些或全部被卤化。

12. 权利要求1的反应产物,其为



表现出低固化温度的具有潜在还原剂的可阳离子固化的组合物

技术领域

[0001] 提供了表现出低固化温度和改进的工作寿命的具有潜在还原剂的可阳离子固化的组合物。

背景技术

[0002] 在许多制造和封装过程中,良好的加工速度导致较高的生产量和较低的组装成本。当粘合剂、涂料或密封剂的使用是制造过程的一部分时,如果粘合剂、涂料或密封剂可以——想要地在较低固化温度下——快速固化,则可以提高加工速度。例如,在电子封装工业中,低温、快速(fast或snap)固化粘合剂和密封剂对于各种应用是需要的。电子封装的常见模式包括通过粘合剂或密封剂将半导体装置固定在基板上。更突出的用途是将集成电路芯片结合到金属引线框架或有机基板上,以及将电路封装或组件结合到印刷线路板上,包括例如用于阵列封装的芯片贴装、用于RFID封装的芯片贴装以及用于喷墨盒组装的组件连接。对于喷墨盒,低温固化组装可以使喷射轨迹失真最小化并改善打印质量。对于温度敏感组件或基板,例如RFID应用中的纸基天线和有机基板中的摄像头传感器(camera sensor),低温互连是非常想要的。因此,对于在低温——优选低于100℃——下固化的组合物存在许多商业机会。

[0003] 使用碘鎓盐/铜盐对环氧树脂进行的氧化还原阳离子聚合是众所周知的方法。美国专利号4275190描述了使用碘鎓盐和铜盐的组合对环氧树脂进行的氧化还原阳离子聚合。Cu(I)和Cu(II)在这种阳离子聚合中均表现出催化效果。当使用Cu(II)时,需要比使用Cu(I)时更高的温度来实现固化。为了使Cu(II)的使用对于较低温度固化条件而言更具吸引力,已经将几种活化的 α -羟基酮化合物(例如存在于苯偶姻和糠偶姻中的那些)用作Cu(II)的还原剂。美国专利4,482,679描述了在3-组分固化体系中与Cu(II)的还原剂组合的碘鎓盐和Cu(II)盐的可固化组合物。J.Crivello等人,J.Polym.Sci.,Polym.Chem.,21,1097(1983)描述了碘鎓盐、铜(II)盐和共还原剂(即,活化的 α -羟基酮化合物,例如苯偶姻和糠偶姻)的用于环氧树脂的3-组分固化体系。

[0004] 然而,这些固化体系的潜在状态(latency)不足以使得组合物在早期胶凝开始之前实现良好的工作寿命。对于许多低温固化应用,需要在室温下几个小时内的良好粘度稳定性。迄今为止,这是长期存在的然而尚未得到满足的愿望。直到现在。

发明内容

[0005] 本文提供了糠偶姻或糠偶姻衍生物与产生潜在还原剂的某些其它化合物的反应产物,从而在可阳离子固化的组合物中既实现低温固化又实现良好的潜在状态。

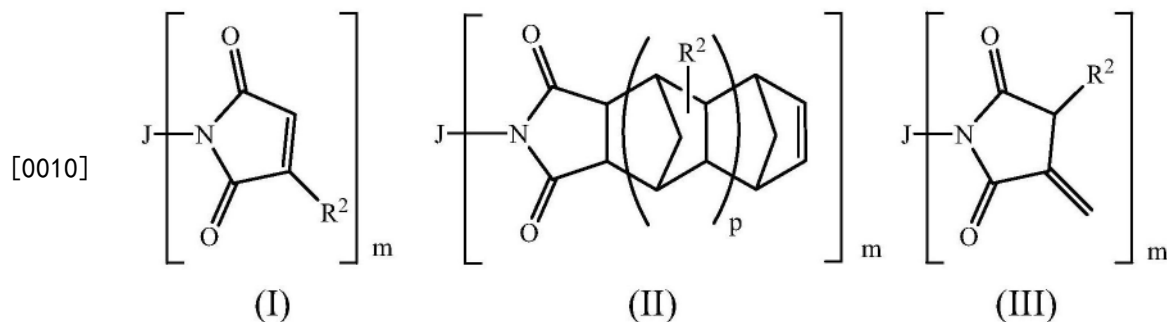
[0006] 更具体地,本文提供了糠偶姻或糠偶姻衍生物与(a)具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺(nadimide)或衣康酰亚胺官能团的化合物和/或(b)具有一个或多个马来酸酯或富马酸酯官能团的化合物的反应产物。

[0007] 这种反应产物可以用于可固化组合物中,该可固化组合物包含含环氧基或含氧杂环丁烷的组分、阳离子鎢催化剂和过渡金属盐。

具体实施方式

[0008] 如上所述,在一个方面中,本文提供了糠偶姻或糠偶姻衍生物与(a)具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺官能团的化合物和/或(b)具有一个或多个马来酸酯或富马酸酯官能团的化合物的反应产物。

[0009] 具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺官能团的化合物分别被以下涵盖



[0011] 其中:

[0012] $m=1-15$,

[0013] $p=0-15$,

[0014] 每个 R^2 独立地选自氢或具有1至约4个碳原子的低级烷基,并且

[0015] J包含含有机基团或有机硅氧烷基团及其组合的单价或多价部分。

[0016] 更具体地,可以将含马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺的化合物的“J”附加物视为选自烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基、取代的含杂原子的亚烃基、聚硅氧烷、聚硅氧烷-聚氨酯嵌段共聚物及它们的组合的单价或多价基团,该单价或多价基团任选地包含选自以下的一个或多个连接基团:共价键、-O-、-S-、-NR-、-O-C(O)-、-O-C(O)-O-、-O-C(O)-NR-、-NR-C(O)-、-NR-C(O)-O-、-NR-C(O)-NR-、-S-C(O)-、-S-C(O)-O-、-S-C(O)-NR-、-S(O)-、-S(O)₂-、-O-S(O)₂-、-O-S(O)₂-O-、-O-S(O)₂-NR-、-O-S(O)-、-O-S(O)-O-、-O-S(O)-NR-、-O-NR-C(O)-、-O-NR-C(O)-O-、-O-NR-C(O)-NR-、-NR-O-C(O)-、-NR-O-C(O)-O-、-NR-O-C(O)-NR-、-O-NR-C(S)-、-O-NR-C(S)-O-、-O-NR-C(S)-NR-、-NR-O-C(S)-、-NR-O-C(S)-O-、-NR-O-C(S)-NR-、-O-C(S)-、-O-C(S)-O-、-O-C(S)-NR-、-NR-C(S)-、-NR-C(S)-O-、-NR-C(S)-NR-、-S-S(O)₂-、-S-S(O)₂-O-、-S-S(O)₂-NR-、-NR-O-S(O)-、-NR-O-S(O)-O-、-NR-O-S(O)-NR-、-NR-O-S(O)₂-、-NR-O-S(O)₂-O-、-NR-O-S(O)₂-NR-、-O-NR-S(O)-、-O-NR-S(O)-O-、-O-NR-S(O)-NR-、-O-NR-S(O)₂-O-、-O-NR-S(O)₂-NR-、-O-P(O)R₂-、-S-P(O)R₂-、-NR-P(O)R₂-,其中每个R独立地为氢、烷基或取代的烷基,以及它们中的任何两个或更多个的组合。

[0017] 如本领域技术人员很容易认识到的,当上述单价或多价基团中的一个或多个包含上述连接基团中的一个或多个以形成马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺基团的“J”附加物时,可以产生各种连接基团,例如,烷氧基、硫代烷基、氨基烷基、羧基烷基、氧烯基、硫代烯基、氨基烯基、羧基烯基、氧炔基、硫代炔基、氨基炔基、羧基炔基、氧环烷基、硫代环

烷基、氨基环烷基、羧基环烷基、氧环烯基(oxycloalkenyl)、硫代环烯基、氨基环烯基、羧基环烯基、杂环、氧杂环、硫代杂环、氨基杂环、羧基杂环、氧芳基、硫代芳基、氨基芳基、羧基芳基、杂芳基、氧杂芳基、硫代杂芳基、氨基杂芳基、羧基杂芳基、氧烷基芳基、硫代烷基芳基、氨基烷基芳基、羧基烷基芳基、氧芳基烷基、硫代芳基烷基、氨基芳基烷基、羧基芳基烷基、氧芳基烯基、硫代芳基烯基、氨基芳基烯基、羧基芳基烯基、氧烯基芳基、硫代烯基芳基、氨基烯基芳基、羧基烯基芳基、氧芳基炔基、硫代芳基炔基、氨基芳基炔基、羧基芳基炔基、氧炔基芳基、硫代炔基芳基、氨基炔基芳基或羧基炔基芳基、氧亚烷基、硫代亚烷基、氨基亚烷基、羧基亚烷基、氧亚烯基、硫代亚烯基、氨基亚烯基、羧基亚烯基、氧亚炔基、硫代亚炔基、氨基亚炔基、羧基亚炔基、氧亚环烷基(oxycycloalkylene)、硫代亚环烷基、氨基亚环烷基、羧基亚环烷基、氧亚环烯基(oxycycloalkenylene)、硫代亚环烯基、氨基亚环烯基、羧基亚环烯基、氧亚芳基、硫代亚芳基、氨基亚芳基、羧基亚芳基、氧烷基亚芳基、硫代烷基亚芳基、氨基烷基亚芳基、羧基烷基亚芳基、氧芳基亚烷基、硫代芳基亚烷基、氨基芳基亚烷基、羧基芳基亚烷基、氧芳基亚烯基、硫代芳基亚烯基、氨基芳基亚烯基、羧基芳基亚烯基、氧烯基亚芳基、硫代烯基亚芳基、氨基烯基亚芳基、羧基烯基亚芳基、氧芳基亚炔基、硫代芳基亚炔基、氨基芳基亚炔基、羧基芳基亚炔基、氧炔基亚芳基、硫代炔基亚芳基、氨基炔基亚芳基、羧基炔基亚芳基、杂亚芳基(heteroarylene)、氧杂亚芳基、硫代杂亚芳基、氨基杂亚芳基、羧基杂亚芳基、含杂原子的二价或多价环状部分、含氧杂原子的二价或多价环状部分、含硫代杂原子的二价或多价环状部分、含氨基杂原子的二价或多价环状部分、含羧基杂原子的二价或多价环状部分、二硫键(disulfide)、磺酰胺等。

[0018] 具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺和/或衣康酰亚胺官能团的化合物包括分别被结构I、II或III所涵盖的那些化合物,其中 $m=1-6$, $p=0-6$,并且J选自:

[0019] 饱和的直链烷基或支链烷基,其任选地包含任选取代的芳基部分作为烷基链上的取代基或作为烷基链的主链的一部分,并且其中所述烷基链具有不多于约20个碳原子;

[0020] 具有以下结构的硅氧烷: $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$ 、 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e-$ 或 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e-$,其中:

[0021] 每个 R^3 独立地为氢、烷基或取代的烷基,

[0022] 每个 R^4 独立地为氢、低级烷基(即,1至约4个碳原子)或芳基,

[0023] $d=1-10$,

[0024] $e=1-10$,并且

[0025] $f=1-50$;

[0026] 具有以下结构的聚环氧烷烃:

[0027] $[(CR_2)_r-O]_f-(CR_2)_s-$

[0028] 其中:

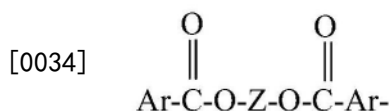
[0029] 这里的每个R独立地为氢、低级烷基或取代的烷基,

[0030] $r=1-10$,

[0031] $s=1-10$,并且

[0032] f 如上所限定;

[0033] 具有以下结构的芳族基团:



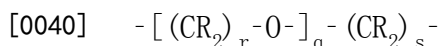
[0035] 其中:

[0036] 每个Ar为具有3至10个碳原子的单取代、二取代或三取代的芳环或杂芳环,并且

[0037] Z是:

[0038] 饱和的直链亚烷基或支链亚烷基,其任选地包含饱和环状部分作为亚烷基链上的取代基或作为亚烷基链的主链的一部分,或

[0039] 具有以下结构的聚环氧烷烃:

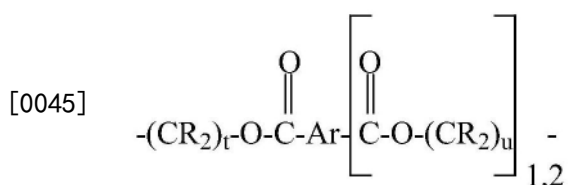


[0041] 其中:

[0042] 每个R独立地选自氢或低级烷基(即1至约4个碳原子),r和s各自如上限定,并且

[0043] q落入1至50的范围;

[0044] 具有以下结构的二或三取代的芳族部分:



[0046] 其中:

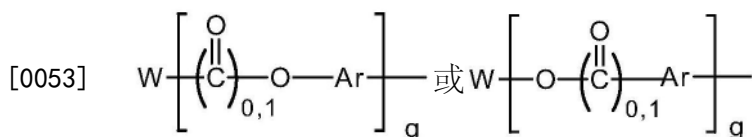
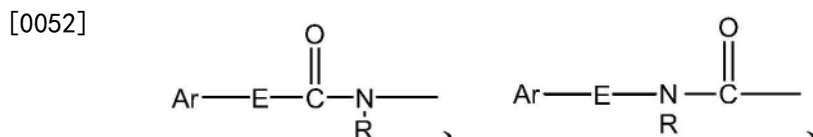
[0047] 每个R独立地选自氢或低级烷基,

[0048] t落入2至10的范围,

[0049] u落入2至10的范围,并且

[0050] Ar如上所限定;

[0051] 具有以下结构的芳族基团;



[0054] 其中:

[0055] 每个R独立地选自氢或低级烷基,

[0056] t=2-10,

[0057] k=1、2或3,

[0058] g=1至约50,

[0059] 每个Ar如上所限定,

[0060] E为-O-或-NR⁵-,其中R⁵为氢或低级烷基,并且

[0061] W是直链或支链烷基、亚烷基、氧亚烷基、烯基、亚烯基、氧亚烯基、酯或聚酯、具有以下结构的硅氧烷: $-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-$ 、 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-C(O)O-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-O(O)C-(C(R^3)_2)_e-$ 或 $-(C(R^3)_2)_d-C(R^3)-O(O)C-(C(R^3)_2)_d-[Si(R^4)_2-O]_f-Si(R^4)_2-(C(R^3)_2)_e-C(O)O-(C(R^3)_2)_e-$,其中:

[0062] 每个R³独立地为氢、烷基或取代的烷基,

[0063] 每个R⁴独立地为氢、低级烷基或芳基,

[0064] d=1-10,

[0065] e=1-10,并且

[0066] f=1-50;或

[0067] 具有以下结构的聚环氧烷烃:

[0068] $-(CR_2)_r-O-]_f-(CR_2)_s-$

[0069] 其中:

[0070] 每个R独立地为氢、烷基或取代的烷基,

[0071] r=1-10,

[0072] s=1-10,并且

[0073] f如上所限定;

[0074] 其中所述芳族基团任选地含有选自羟基、烷氧基、羧基、腈、环烷基或环烯基的取代基;

[0075] 具有以下结构的氨基甲酸酯基团:

[0076] $R^7-U-C(O)-NR^6-R^8-NR^6-C(O)-(O-R^8-O-C(O)-NR^6-R^8-NR^6-C(O))_v-U-R^8-$

[0077] 其中:

[0078] 每个R⁶独立地为氢或低级烷基,

[0079] 每个R⁷独立地为具有1至18个碳原子的烷基、芳基或芳基烷基,

[0080] 每个R⁸是任选地被Ar取代的在链中具有不多于约100个原子的烷基或烷氧基链,

[0081] U是-O-、-S-、-N(R)-或-P(L)_{1,2}-,

[0082] 其中R如上所限定,且其中每个L独立地为=O、=S、-OR或-R;并且

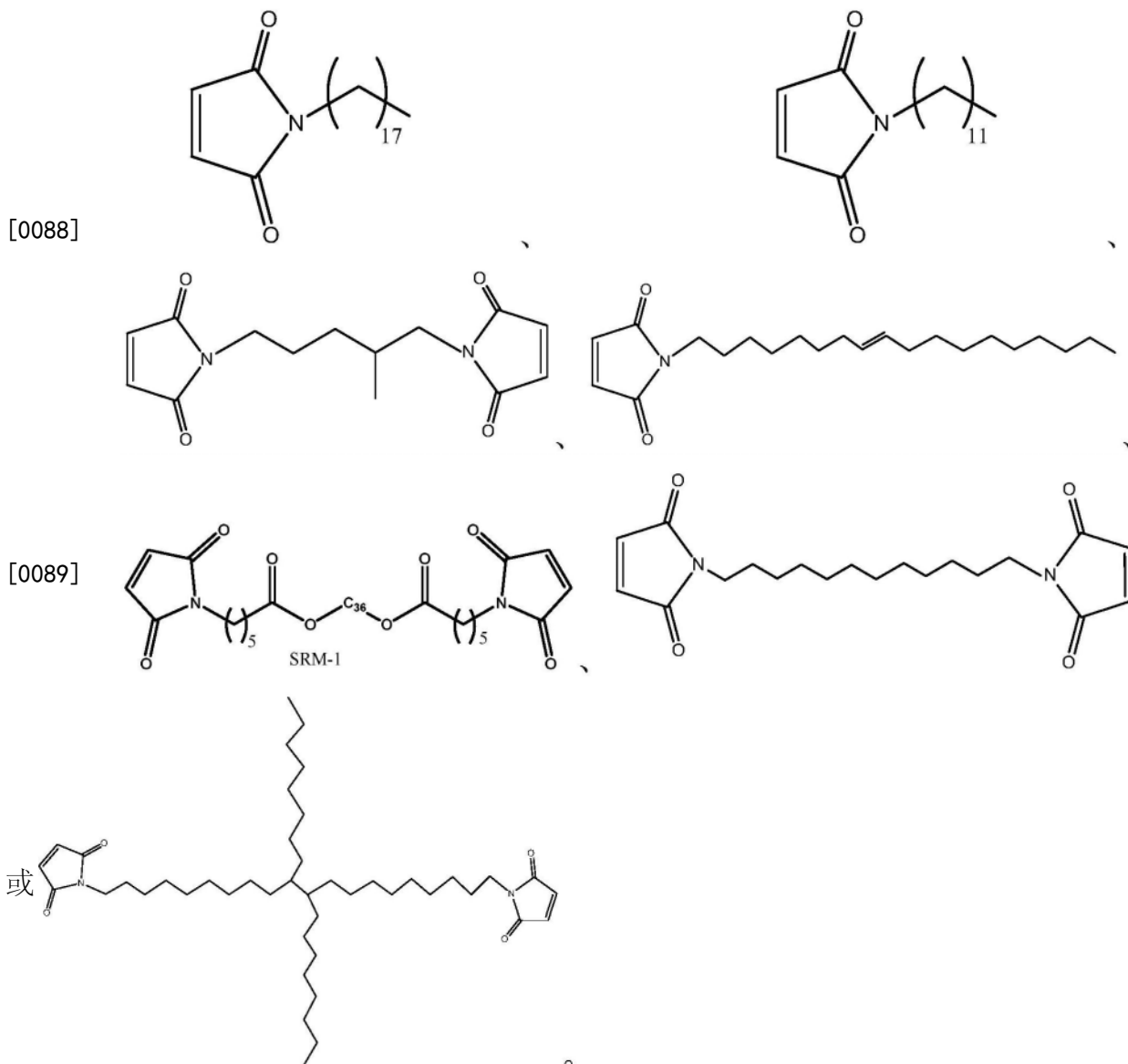
[0083] v=0-50;

[0084] 多环烯基;或它们的组合。

[0085] 在本发明的特别想要的方面中,马来酰亚胺、衣康酰亚胺和/或纳迪克酰亚胺化合物的马来酰亚胺、衣康酰亚胺和/或纳迪克酰亚胺官能团分别连接于J(单价基团),或马来酰亚胺、衣康酰亚胺和/或纳迪克酰亚胺化合物的马来酰亚胺、衣康酰亚胺和/或纳迪克酰亚胺官能团被J(多价基团)隔开,其中所述单价基团或多价基团中的每一个具有足够的长度和分支以使所述马来酰亚胺、衣康酰亚胺和/或纳迪克酰亚胺化合物为液体。

[0086] 在其更具体的方面中,J包含具有足够的长度和分支以使马来酰亚胺、衣康酰亚胺或纳迪克酰亚胺化合物为液体的支链烷基、亚烷基或环氧烷烃种类,每个R²独立地选自氢或甲基,并且m为1、2或3。

[0087] 可用于实施本发明的某些含马来酰亚胺的化合物包括,例如,具有以下结构的马来酰亚胺:

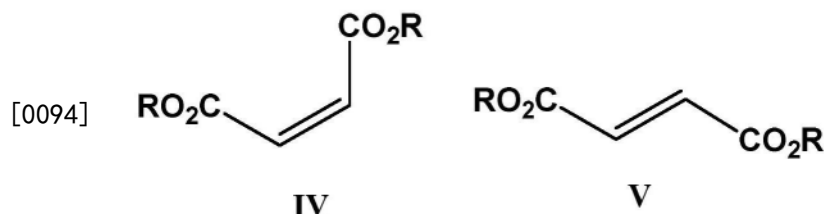


[0090] 另外的式I的含马来酰亚胺的化合物包括硬脂基马来酰亚胺、油基马来酰亚胺、山萘基马来酰亚胺、1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基二十烷等,以及它们的组合。

[0091] 特别想要的式I所涵盖的马来酰亚胺化合物包括通过马来酸酐与二聚胺的反应制备的双马来酰亚胺。可以由这样的二聚胺制备的示例性双马来酰亚胺是1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基二十烷,其可能与在用以产生二聚酸的烯反应中产生的其它异构物质混合存在。考虑用于实施本发明的其它双马来酰亚胺包括由氨基丙基封端的聚二甲基硅氧烷(例如,新泽西州Piscataway的Hüls America出售的“PS510”)、聚氧丙烯胺(例如德克萨斯州Houston的Texaco Chemical Company出售的“D-230”、“D-400”、“D-2000”和“T-403”)、聚四亚甲基氧化物-二对氨基苯甲酸酯(例如由宾夕法尼亚州Allentown的Air Products以商品名“VERSALINK”——例如“VERSALINK”P-650——出售的此类产品族)等制备的双马来酰亚胺。优选的马来酰亚胺树脂包括硬脂基马来酰亚胺、油基马来酰亚胺、山萘基马来酰亚胺、1,20-双马来酰亚胺基-10,11-二辛基二十烷和SRM-1(其是6-马来酰亚胺基己酸和二聚二醇(Pripol 2033,可从Croda购得)的Fischer酯化产物),以及它们中的任何两种或更多种的混合物。

[0092] 可以使用本领域技术人员众所周知的技术来制备双马来酰亚胺,因此在此不再重复。

[0093] 在另一个实施方案中,替代具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺官能团的化合物或者除了所述化合物之外,可以是分别被以下所涵盖的具有一个或多个马来酸酯(式IV)和富马酸酯(式V)官能团的化合物

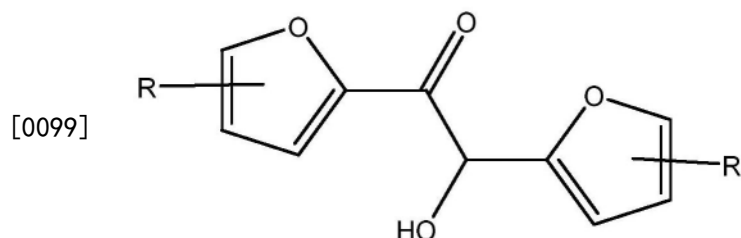


[0095] 其中每个R独立地选自具有1至约20个碳原子的烷基、具有3至约10个碳原子的环烷基、具有7至约10个碳原子的芳基和烷芳基。

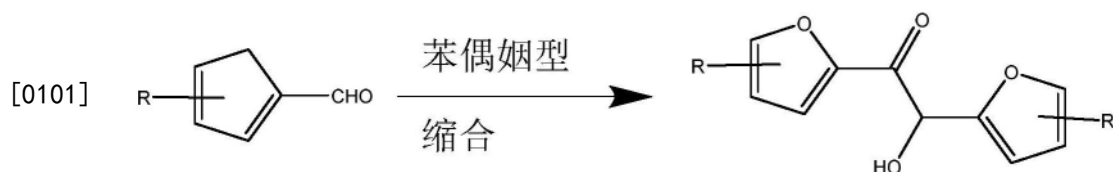
[0096] 更具体地,具有一个或多个马来酸酯和富马酸酯官能团的化合物包括马来酸和富马酸的烷基酯,例如马来酸的二甲酯、二乙酯、二丁酯、二辛酯以及富马酸的二甲酯、二乙酯、二丁酯、二辛酯。

[0097] 应将糠偶姻或糠偶姻衍生物与具有一个或多个马来酰亚胺、纳迪克酰亚胺或衣康酰亚胺官能团的化合物和/或具有一个或多个马来酸酯和富马酸酯官能团的化合物以至少1:1摩尔比使用,以制备本发明的反应产物,在后面描述其实际实例。由于任何残留的游离糠偶姻都可能对工作寿命产生负面影响,因此使用与糠偶姻相比稍微过量的马来酰亚胺。

[0098] 尽管糠偶姻是可商购获得的,但并非许多糠偶姻衍生物是可商购获得的。下式可涵盖可用于本发明中以形成狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加合物的代表性糠偶姻衍生物



[0100] 其中这里R可以在一个或两个呋喃环上的任意一个或多个自由位置(free position)处被取代,并且R可以选自烷基、芳基、卤素、羟基烷基、烷氧基、烷氧基羰基、硫醚或乙酰氧基烷基,其中所述烷基具有1-4个碳原子。这些衍生物可由本领域技术人员如下所示通过使用糠醛衍生物作为起始材料的一步法苯偶姻型缩合反应制备。



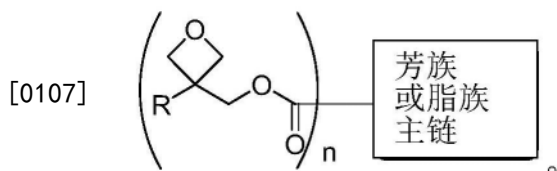
[0102] 许多取代的糠醛衍生物是可商购获得的,并且可以用以如上所示地制备糠偶姻衍生物。可以制备糠偶姻衍生物的代表性糠醛衍生物包括:5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛、5-苯基糠醛、5-(4-溴苯基)糠醛、5-溴-2-糠醛、5-氰基-2-糠醛、5-乙酰氧基甲基-2-糠醛。

[0103] 本发明的可固化组合物不仅包含所描述的本发明反应产物,而且包含含环氧基或含氧杂环丁烷的组分、阳离子催化剂和过渡金属盐。

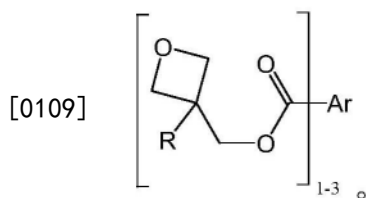
[0104] 本发明的反应产物(有时称为加合物或狄尔斯—阿尔德加合物)应以可阳离子固化的组合物中约0.1至约20重量%的量使用。

[0105] 含环氧基的组分应选自:脂环族环氧树脂; C_4 - C_{28} 烷基缩水甘油醚; C_1 - C_{28} 烷基缩水甘油酯; C_2 - C_{28} 烯基缩水甘油酯; C_1 - C_{28} 烷基-、单-和多酚缩水甘油醚;邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砷和三(4-羟基苯基)甲烷的聚缩水甘油醚;上述二酚的氯化物和溴化产物的聚缩水甘油醚;酚醛清漆的聚缩水甘油醚;通过对二酚的醚进行酯化而获得的二酚的聚缩水甘油醚,其中所述二酚的醚通过将芳族氢化羧酸的盐用二卤代烷烃或二卤代二烷基醚进行酯化获得;通过使酚与含有至少两个卤素原子的长链卤素链烷烃缩合获得的多酚的聚缩水甘油醚;苯酚酚醛清漆环氧树脂(phenol novolac epoxy resin);甲酚酚醛清漆环氧树脂(cresol novolac epoxy resin);以及它们的组合。

[0106] 含氧杂环丁烷的组分应选自被以下通用结构所涵盖的单官能或多官能脂族或芳族氧杂环丁烷酯树脂,其中R为甲基或乙基并且n为1至6:



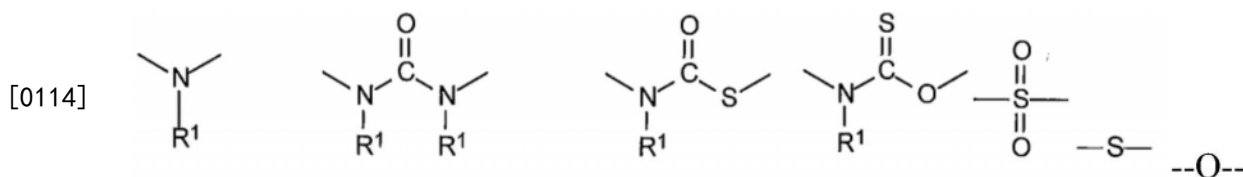
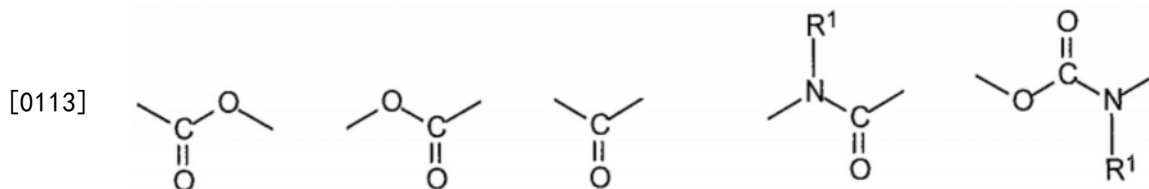
[0108] 更具体地,芳族氧杂环丁烷酯可以被以下通用结构涵盖,其中R为甲基或乙基并且Ar为芳族基团:

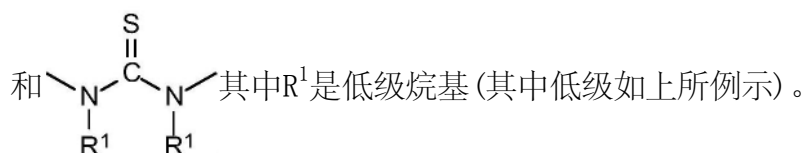


[0110] Ar可以是其碳-碳双键与酯基团的碳-氧双键共轭的任何芳族基团。Ar可以被烷基、醚或酯官能团取代。

[0111] 在一些实施方案中,Ar是单个芳基、两个稠合的芳基、或者通过直接键、低级亚烷基(例如1-4个碳原子的亚烷基键)或杂原子(例如氧或硫)连接的两个或更多个芳基。

[0112] 在其它实施方案中,Ar是通过选自以下的连接基团连接的两个或更多个芳基

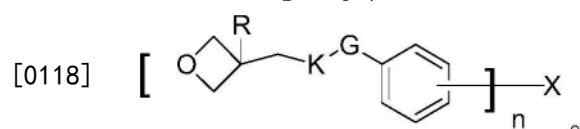




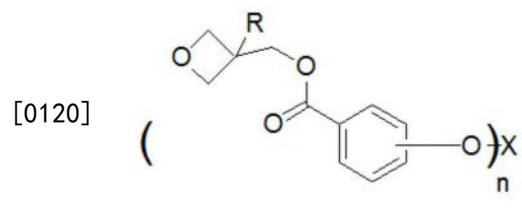
[0115] 在一个实施方案中,氧杂环丁烷酯官能团(functionality)连接至选自线性亚烷基、支化亚烷基或亚环烷基的脂族主链,其任选地包含杂原子(例如O、S、卤素、Si和N)或者芳族间断或取代。

[0116] 在另一个实施方案中,氧杂环丁烷酯官能团连接至其碳-碳双键与酯基团的碳-氧双键共轭的芳族主链。

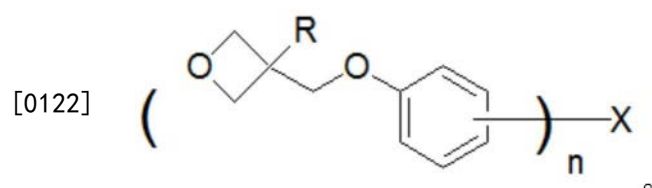
[0117] 或者,芳族氧杂环丁烷酯可以被以下通用结构涵盖,其中R为甲基或乙基,K为C(=O),G可存在或可不存在,但当存在时为(CH₂)_mO,其中m为1-4,X为O、S、SO₂、C(=O)、苯乙醛(phenaldehyde)、CH₂或C₃H₇,且n为1-3:



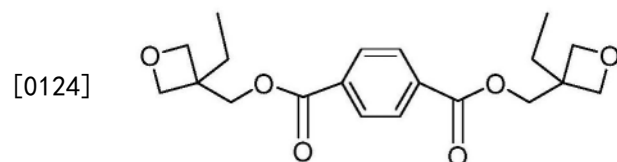
[0119] 或者,苯氧基氧杂环丁烷酯可以被以下通用结构所涵盖,其中R为甲基或乙基,X为1至5个碳原子的烷基或3至10个碳原子的亚烷基,其中的任一个被杂原子(例如O、N或S)或者联苯基或者双酚A、E、F或S结构取代或间断,并且n为1-3:



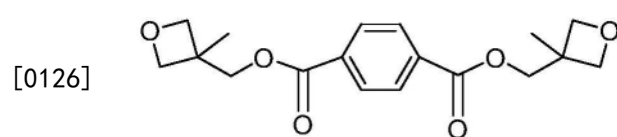
[0121] 仍更具体地,苯氧基氧杂环丁烷醚可被以下通用结构所涵盖,其中R为甲基或乙基,X为1至5个碳原子的烷基或3至10个碳原子的亚烷基,其中的任一个被杂原子(例如O、N或S)取代或间断,或者被酮、芳基或苯乙醛间断,并且n为1-3:



[0123] 适用于本文中的代表性含氧杂环丁烷的化合物包括:

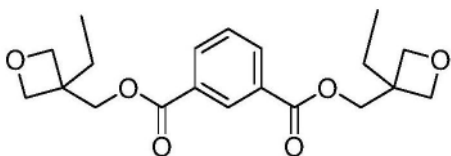


[0125] OX-1



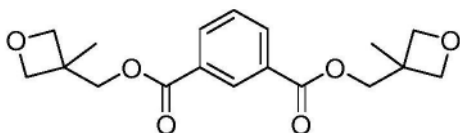
[0127] OX-2

[0128]



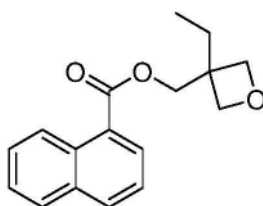
[0129] OX-3

[0130]



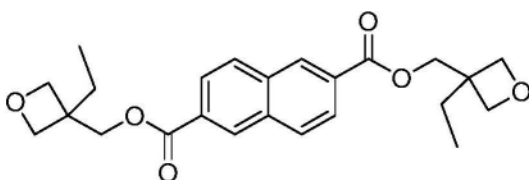
[0131] OX-4

[0132]



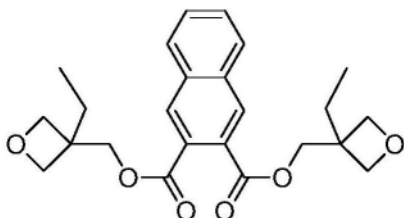
[0133] OX-5

[0134]



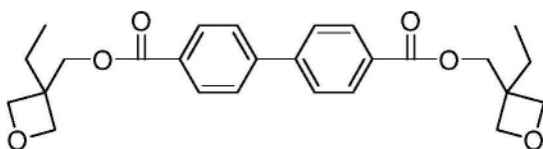
[0135] OX-6

[0136]



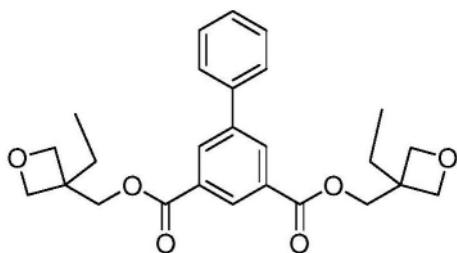
[0137] OX-7

[0138]

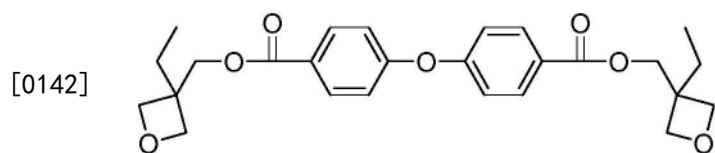


[0139] OX-8

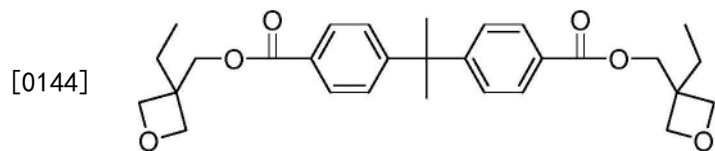
[0140]



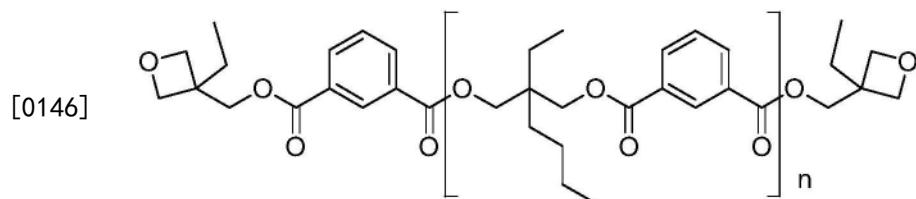
[0141] OX-9



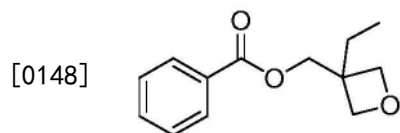
[0143] OX-10



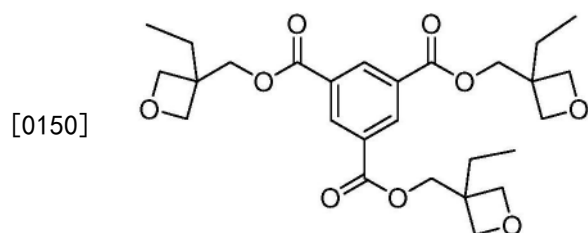
[0145] OX-11



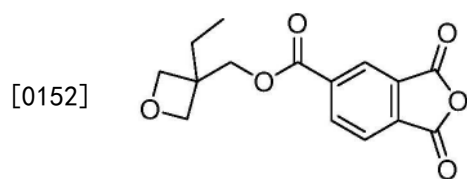
[0147] OX-12, 其中 $n=1-10$



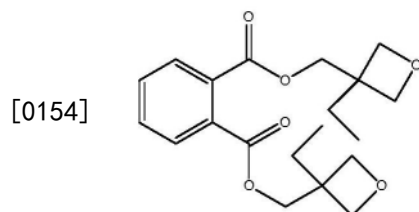
[0149] OX-13



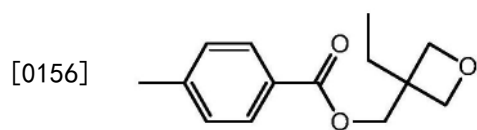
[0151] OX-14



[0153] OX-15

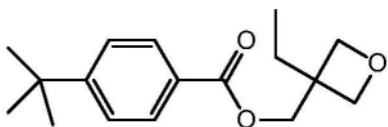


[0155] OX-16



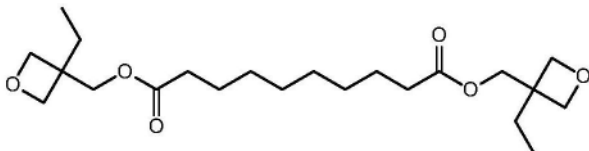
[0157] OX-17

[0158]



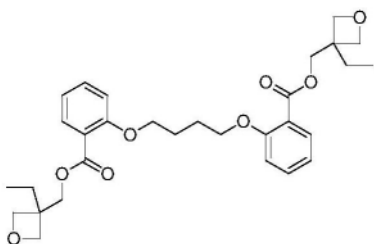
[0159] OX-18

[0160]



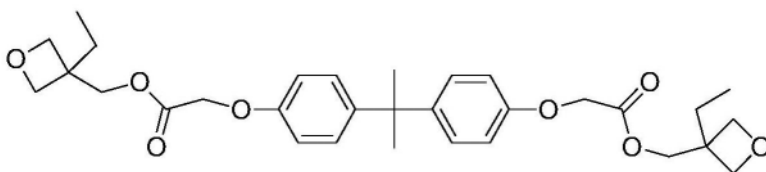
[0161] OX-19

[0162]



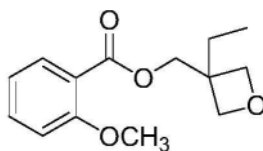
[0163] OX-20

[0164]



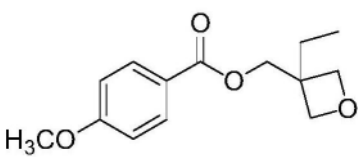
[0165] OX-21

[0166]



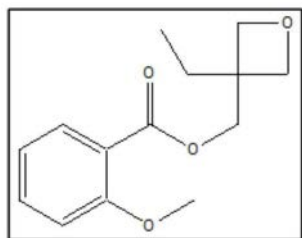
[0167] OX-22

[0168]

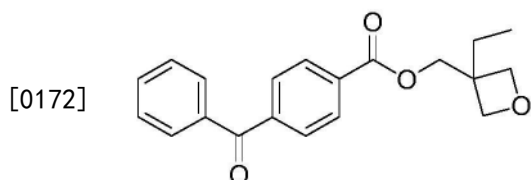


[0169] OX-23

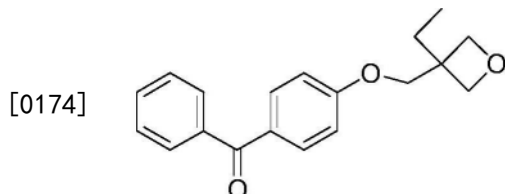
[0170]



[0171] OX-24



[0173] OX-25



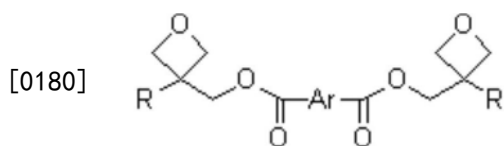
[0175] OX-26。

[0176] 甲基或乙基可以连接至在氧杂环丁烷环上3位的碳。在示出一个基团的情况下,另一基团可以被取代。

[0177] 经由聚合物树脂或弹性体树脂引入氧杂环丁烷可以是想要的。在这种情况下,氧杂环丁烷或氧杂环丁烷酯官能团存在于聚合物主链的末端处和/或作为侧基存在于聚合物主链上。代表性聚合物主链包括但不限于聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜、聚硅氧烷、聚磷腈和酚醛清漆树脂。

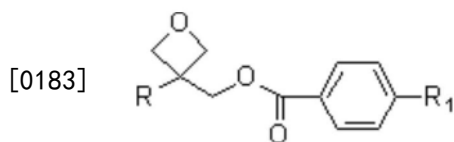
[0178] 在一个实施方案中,含氧杂环丁烷的化合物选自OX-1、OX-2、OX-3和OX-4。

[0179] 还提供了某些其它含氧杂环丁烷的化合物。例如



[0181] OX-A

[0182] 其中对于OX-A,R通常为甲基或乙基,并且Ar通常为芳环或芳环体系。更具体地,当Ar为具有邻位取代的苯基环时,R为甲基或乙基;当Ar为具有间位取代的苯基环时,R为甲基;当Ar为具有间位或对位取代的联苯时,R可以为甲基或乙基;当Ar为双酚A、E、F或S的主链时,R可以为甲基或乙基;Ar为具有芳族聚酯重复单元的聚合物结构(例如OX-12中所示的),或者Ar为苯基醚,前提条件是Ar不是对位取代的并且其中R为甲基或乙基。



[0184] OX-B

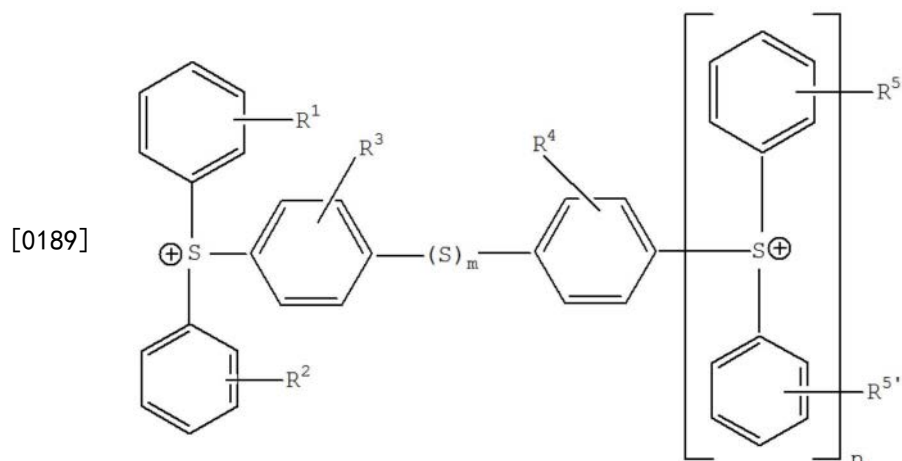
[0185] 其中对于OX-B,R通常为甲基或乙基,并且R₁为1-4个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基或丁基,特别是叔丁基。

[0186] 可用于本发明组合物中的其它含氧杂环丁烷的化合物包括由Nagase America Corporation商业提供的那些氧杂环丁烷树脂,例如以ARON商品名(包括OXT-101、OXT-121、OXT-212和OXT-221)商业可获得的那些。

[0187] 含环氧基的组分和/或含氧杂环丁烷的组分应以总组合物的约1-约99重量%的量

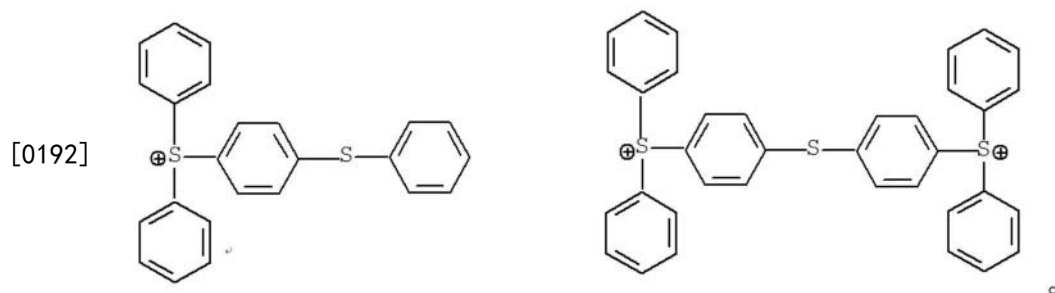
使用。

[0188] 阳离子鎘催化剂包含可以在以下结构内的阳离子抗衡离子：

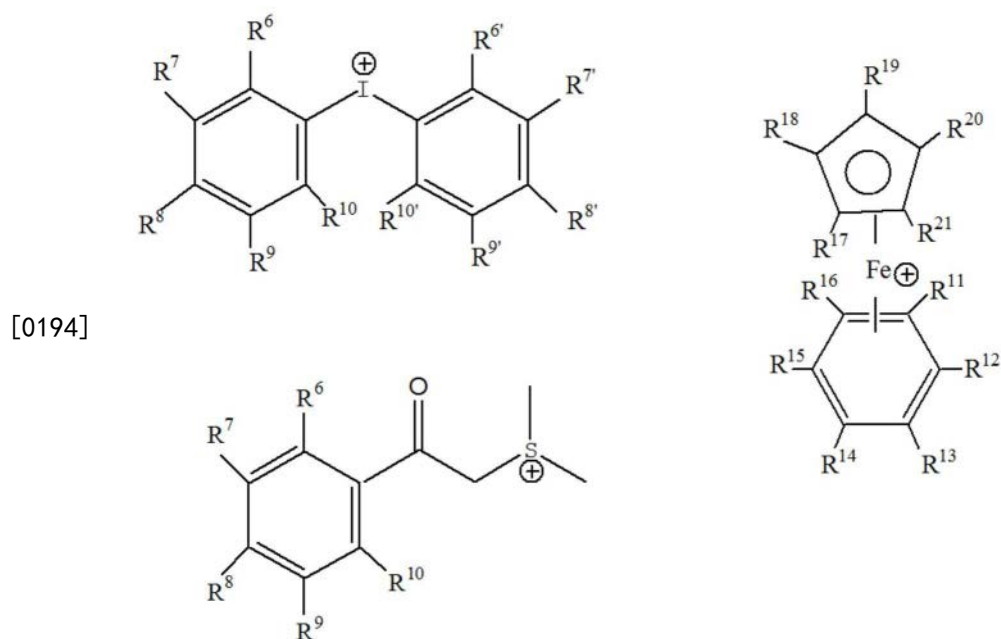


[0190] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 $R^{5'}$ 可以存在或可以不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时可以单独地选自 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、卤素、羟基和羧基,其中 R^1 、 R^2 、 R^5 和 $R^{5'}$ 在其所连接的每个芳环上单独地最多存在5次,并且 R^3 和 R^4 在其所连接的每个芳环上单独地最多存在4次, n 为0-3且 m 为0-1。

[0191] 阳离子鎘催化剂包含可以选自以下的抗衡离子：

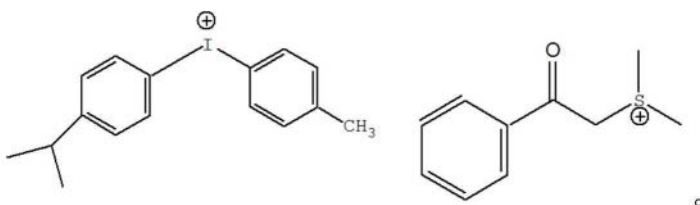
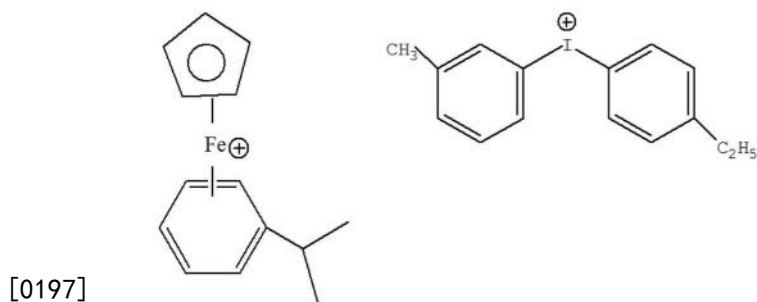


[0193] 阳离子鎘催化剂包含可以选自以下的抗衡离子：



[0195] 其中对于结构VI, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 可以存在或可以不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时可以单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基;对于结构VII, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 可以存在或可以不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时可以单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基;并且对于结构VIII, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 可以存在或可以不存在,但是当不存在时为氢并且当存在任意个时可以单独地选自1至5个碳原子的烷基、卤素、羟基和羧基。

[0196] 阳离子鎢催化剂包含可以选自以下的抗衡离子：



[0198] 阳离子鎢催化劑應以在總組合物的約0.1至約2重量%的範圍內的量使用。

[0199] 过渡金属盐包含选自以下的过渡金属：铜、钴、钒、金、银、钯、镍、镓、铁、钛、铬、锰、铂、铈、铉、钇、锆、铪、铟、铝、钼、钨和铌。

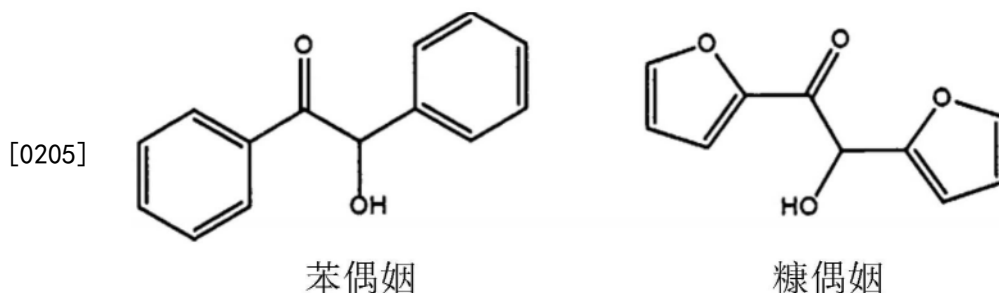
[0200] 过渡金属盐包含选自以下的盐：锑酸盐、磷酸盐、磺酸盐、羧酸盐、硫代苯酚盐(thiophenolate)、它们的配体络合物(ligand complex),其中的一些或全部可以被卤化。

[0201] 过渡金属盐应以在总组合物的约0.1至约10重量%的范围内的量使用。

[0202] 本发明的加合物与阳离子鎢催化剂和过渡金属盐的想要比例为约1:1:1摩尔比。为了调整固化速度和工作寿命,本领域技术人员可以改变该比例以获得所需的固化和工作寿命特性(profile)。

[0203] 实施例

[0204] 如Crivello所公开的,苯偶姻和糠偶姻(如下所示)都是活化的 α -羟基酮化合物,并且在包含碘鎓盐的3-组分氧化还原阳离子体系中充当Cu(II)盐的有效还原剂。



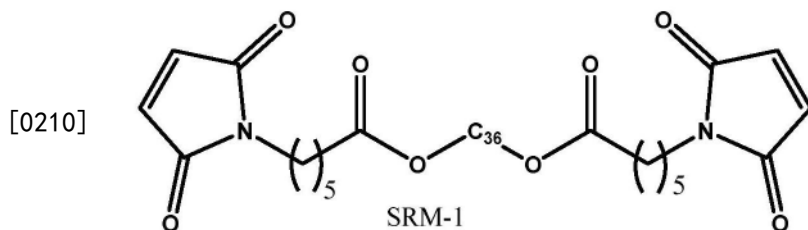
[0206] 然而,这些3-组分氧化还原阳离子体系的潜在状态不足以实现良好的工作寿命。

对于许多低温固化应用,需要在室温下几个小时的良好粘度稳定性。苯偶姻和糠偶姻本身都不促进这种潜在状态。

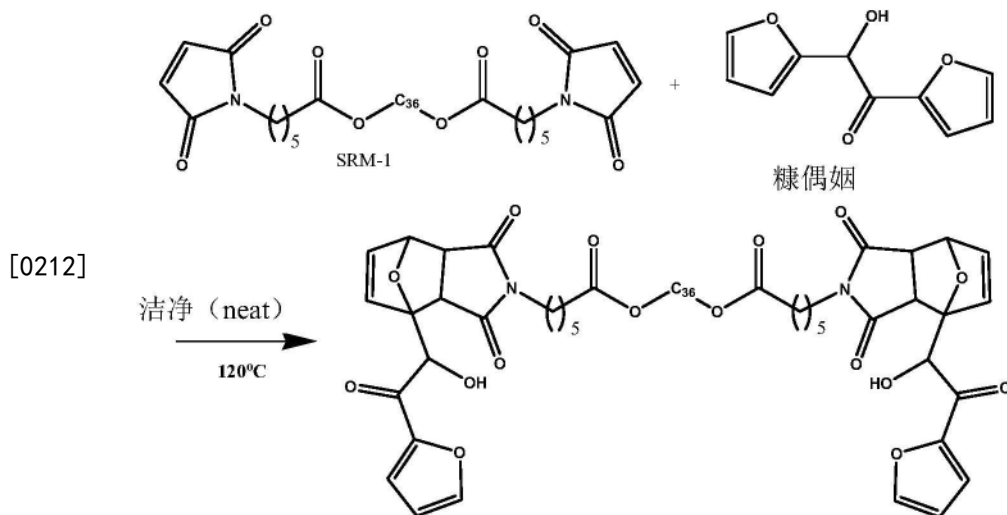
[0207] 糠偶姻的狄尔斯—阿尔德加合物的合成

[0208] 在这个实施例中,潜在还原剂是通过糠偶姻与具有一个或两个马来酰亚胺官能团的化合物的狄尔斯—阿尔德反应产物形成的。这种加合物形成使糠偶姻的 α -羟基酮的活化程度降低,从而降低在与Cu(II)盐的氧化还原相互作用中的反应性。尽管苯偶姻本身(像糠偶姻本身一样)也充当还原剂,但由于结构中缺乏二烯单元,用苯偶姻无法形成狄尔斯—阿尔德加合物(在苯偶姻中存在的是苯基环,而不是呋喃基环)。

[0209] 如实施例中所示,用糠偶姻和两种具有马来酰亚胺官能团的化合物形成狄尔斯—阿尔德加合物。两种马来酰亚胺是:SRM-1(如下所示结构的根据美国专利No.6,355,750制备的液态双马来酰亚胺树脂)和N-环己基马来酰亚胺。

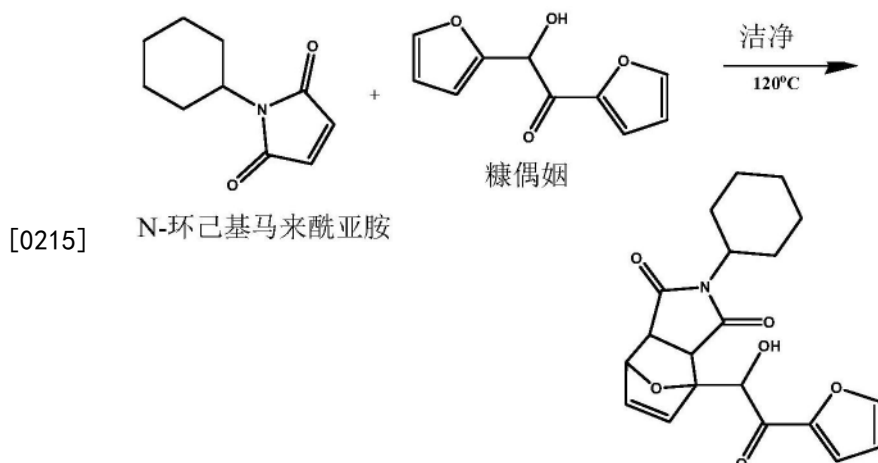


[0211] 加合物1的合成



[0213] 在配备有机械搅拌器的玻璃容器中,取SRM-1(57.3g,61mmol)、糠偶姻(17.15g,89mmol)和丁基羟基甲苯(“BHT”)(65mg,1000ppm)的混合物。将该混合物在120℃的温度下搅拌约1小时的时间段,这时形成澄清的深棕色液体。将该液体在室温下放置两天。对该液体实施的GPC表明不存在任何游离的糠偶姻。

[0214] 加合物2的合成



[0216] 在配备有搅拌器的玻璃容器中,取N-环己基马来酰亚胺(3.85g,21mmole)、糠偶姻(3.7g,19.3mmole)和BHT(8mg,1000ppm)的混合物。将该混合物在120℃的温度下搅拌约1小时的时间段,这时形成澄清的深棕色液体。将该液体在室温下储存两天。

[0217] 可阳离子固化的组合物的配制

[0218] 制备了几种组合物以评价低温固化能力以及工作寿命粘度稳定性。表1中列出了组合物中使用的成分的种类(identity)和量。还使用了分别具有和不具有糠偶姻的两种对照配制物(配制物1和5)来比较低温下的固化速度和粘度稳定性。使用了含有潜在还原剂(加合物1)的三种配制物(配制物2-4)。

[0219] 在混合下添加每种成分以形成相应的配制物。将每种配制物储存直至准备使用。

[0220] 表1

成分		配制物/量(重量%)				
种类	类型	1	2	3	4	5
CELLOXIDE 2021P	脂环族环氧树脂	21.00	21.00	21.00	21.00	21.10
EPICLON 830S	双酚-F 环氧树脂	50.00	47.00	48.00	46.00	50.30
NANOPOX E500	双酚-F 环氧树脂中的 纳米二氧化硅	26.00	25.60	25.60	25.70	26.10
IRGACURE 250	碘鎓盐	1.42	1.37	1.38	1.35	1.45
糠偶姻	还原剂	0.56	--	--	--	--
加合物 1	潜在还原剂	--	4.05	3.00	5.00	--
2-乙基己酸 Cu(II)	铜盐	1.03	0.99	1.00	0.98	1.05

[0222] 通过DSC对固化温度进行的评价

[0223] 根据ASTM D3418-15,使用差示扫描量热法(“DSC”)研究了配制物1-5的起始温度和峰值温度。这里,DSC试验以5-10℃/min的升温速率从20℃的初始温度扫描至300℃。将DSC数据收集并报告在表2中。

[0224] 将DSC数据收集并报告在表2中。

[0225] 含加合物1的配制物(即配制物2-4)的起始温度似乎始于约70℃。含加合物1的配

制物的T_g略低于配制物1。

[0226] 表2

物理性质	配制物				
	1	2	3	4	5
起始 T(°C)	57	78	79	78	96
峰值 T(°C)	69	88	87	90	107
Delta H (J/g)	287	254	245	199	232
T _g (DSC, °C)	35	22	--	20	24

[0228] 固化百分比

[0229] 使用等温DSC在100°C的温度下,在不同的时间间隔研究了配制物1-5的固化百分比。如表3所示,监测随时间的热流变化(W/g)。在最初的2分钟延迟后,将该方法设置为在<1分钟内升至100°C。固化百分比通过以下方式计算:将在每个时间间隔时观测到的热流除以总热量,并将结果乘以100。

[0230] 表3

时间(分钟)	配制物/固化百分比				
	1	2	3	4	5
1	92.1	93.5	94.5	92.5	42.2
3	99.1	98.6	99.3	98.6	78.3
5	99.5	99.2	99.8	99.3	87.9
7	99.7	99.4	99.9	99.5	92.8
10	99.8	99.5	99.9	99.6	97.1

[0232] 重要的是,尽管含游离糠偶姻的配制物(即配制物1)的起始温度低于含糖偶姻加合物的配制物(即配制物2-4)(参见表2),但这些配制物的固化速度似乎相似,如观测到的固化百分比的水平相似所证明的(参见表3)。这示出了本发明配制物2-4的潜在状态而不影响它们各自的固化速度。与之不同,不包含还原剂而仅包含过渡金属盐/催化铈催化剂(即,Cu(II)-碘铈盐体系)的组合的配制物5示出较低的固化百分比。

[0233] 工作寿命评价

[0234] 尽管如上所示观测到含糖偶姻和含糖偶姻加合物的配制物的固化百分比相似,但通过粘度稳定性研究示出了含加合物1的配制物(即配制物2-4)的潜在状态,其结果记录在下表4中。确定配制物1在暴露后2.5小时内胶凝(目视确认),而在配制物2-4中未观测到显著的粘度变化。尽管在室温下约19小时内观测到配制物2-4的粘度增加,但甚至在室温下24小时后,配制物2-4仍处于液态。这些结果表明,含有潜在还原剂的3-组分氧化还原阳离子体系的粘度稳定性得到显著改善,同时不影响固化速度。

[0235] 表4

[0236]

时间(小时)	配制物/粘度(cps)				
	1	2	3	4	5
初始	2278	2485	2278	2693	2071
2.5	固化的	2071	1864	2278	2071
19		20919	28997	24233	2071
24		108000	94451	178000	2071

。