



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102575005 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200980162121. 3

(22) 申请日 2009. 10. 27

(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 04. 24

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/064150 2009. 10. 27

(87) PCT申请的公布数据
W02011/050834 EN 2011. 05. 05

(71) 申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 毛利石 洲户石 圆堂竹石
A·塔登 工藤良一 S·克莱林格
R·舍恩菲尔德 T·于韦尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 祁丽 于辉

(51) Int. Cl.
C08G 73/02 (2006. 01)
C08L 79/02 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 26 页

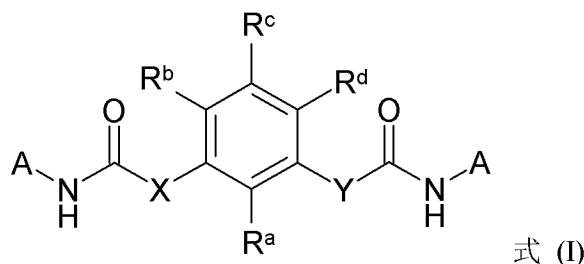
(54) 发明名称
包含苯并噁嗪的组合物

(57) 摘要

本发明涉及可固化组合物, 包含特定的间位取代的芳族化合物以及至少一种苯并噁嗪化合物。具体而言, 本发明涉及所述间位取代的芳族化合物作为固化剂 / 催化剂用于包含苯并噁嗪的组组合物的用途。

1. 可固化组合物, 包含:

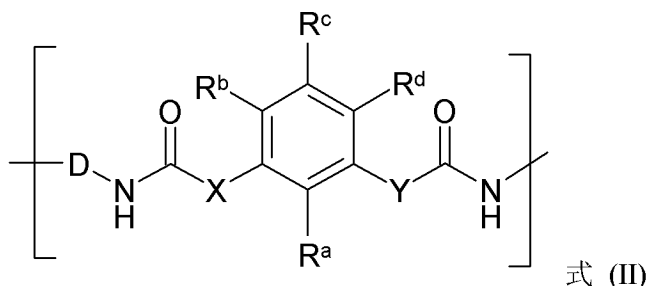
a) 至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物



其中

A 是通过除去单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得的基团, 或

A 是低聚基团或多聚基团, 其包含至少一个式 (II) 的重复单元,



X 和 Y 独立地选自 NR'、O 和 S, 其中 R' 是氢或是选自脂族基团、杂脂族基团、芳脂族基团、杂芳脂族基团、芳族基团和杂芳族基团的基团。

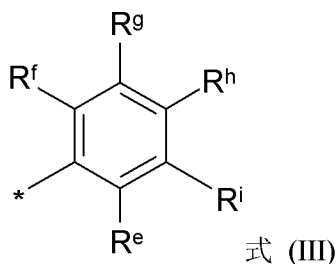
D 是通过除去二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团而获得的二价基团,

R^a、R^b、R^c 和 R^d 独立地选自氢、硝基、卤素、羧基、羧酸酯基团、C₁-C₄₀ 烷基基团、C₁-C₄₀ 烷氧基基团、C₃-C₄₀ 环烷基基团、C₃₋₄₀ 烯基基团、C₃₋₄₀ 炔基基团、C₆-C₄₀ 芳基基团或 C₇-C₄₀ 芳烷基基团; 和

b) 至少一种苯并噁嗪化合物。

2. 如权利要求 1 所述的可固化组合物, 其中基团 A 通过除去芳族单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得。

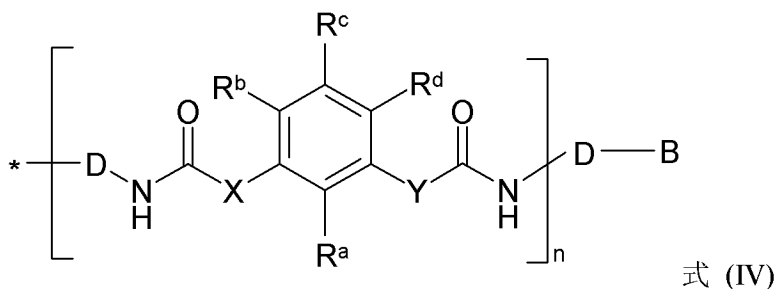
3. 如权利要求 1 和 / 或 2 所述的可固化组合物, 其中基团 A 选自式 (III) 的单价基团:



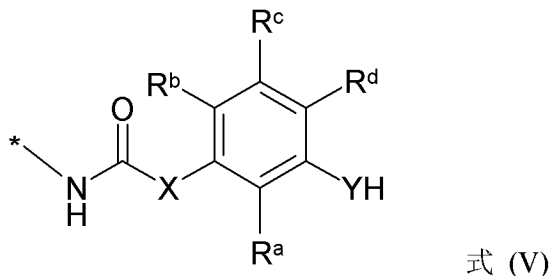
其中 R^e、R^f、R^g、R^h 和 Rⁱ 独立地选自氢、硝基、卤素、羧基、羧酸酯基团、C₁-C₄₀ 烷基基团、C₁-C₄₀ 烷氧基基团、C₃-C₄₀ 环烷基基团、C₃₋₄₀ 烯基基团、C₃₋₄₀ 炔基基团、C₆-C₄₀ 芳基基团或 C₇-C₄₀ 芳烷基基团。

4. 如权利要求 3 所述的可固化组合物, 其中 R^e、R^f、R^g、R^h 和 Rⁱ 为氢。

5. 如权利要求 1 所述的可固化组合物, 其中基团 A 选自式 (IV) 的单价的低聚基团或多聚基团:



其中 n 是 1 至 10000 的整数且 B 是异氰酸酯基团或式 (V) 的单价基团：

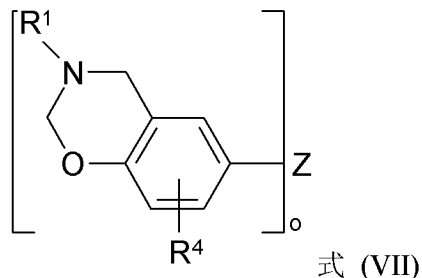


且 X、Y、D、R^a、R^b、R^c 和 R^d 如权利要求 1 中所定义。

6. 如权利要求 1 和 / 或 5 所述的可固化组合物, 其中式 (I)、(II)、(IV) 和 (V) 中的 X 和 Y 是 O。

7. 如权利要求 1 至 6 之一所述的可固化组合物, 其中所述苯并噁嗪化合物选自 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物。

8. 如权利要求 7 所述的组合物, 其中所述至少一种苯并噁嗪化合物选自式 (VII) 的 N- 烷基苯并噁嗪化合物或 N- 烯基苯并噁嗪化合物：



其中 o 为 1 至 4, Z 选自：直接键 (当 o 为 2 时)、烷基 (当 o 为 1 时)、亚烷基 (当 o 为 2 至 4 时)、羰基 (当 o 为 2 时)、氧 (当 o 为 2 时)、巯基 (当 o 为 1 时)、硫 (当 o 为 2 时)、亚砷 (当 o 为 2 时)、和砷 (当 o 为 2 时), 各 R¹ 独立地选自烷基基团或烯基基团, 且各 R⁴ 独立地选自于氢、卤素、烷基和烯基或 R⁴ 是在苯并噁嗪结构之外产生吩噁嗪基团的二价基团。

9. 如权利要求 1 至 8 之一所述的可固化组合物, 其中苯并噁嗪部分与如权利要求 1 至 6 之一中所定义间位取代的芳族化合物 a) 的摩尔比例在 50 : 50 至 99.9 : 0.1 的范围内。

10. 如权利要求 1 至 9 之一所述的可固化组合物, 包含：

a) 0.1 重量%至 20 重量%的至少一种如权利要求 1 至 6 之一中所定义间位取代的芳族化合物 a) ；

b) 20 重量%至 99.9 重量%的至少一种苯并噁嗪化合物 b) ；

c) 0 至 60 重量%的至少一种环氧树脂 ; 和

d) 0 至 30 重量%的至少一种添加剂。

11. 如权利要求 1 至 10 之一所述的可固化组合物的固化的反应产物。

12. 如权利要求 11 所述的固化的反应产物, 包含纤维层或纤维束, 所述纤维层或纤维束浸有在固化之前的如权利要求 1 至 11 之一所述的可固化组合物。

13. 制备如权利要求 12 所述的固化的反应产物的方法, 其步骤包括:

(a) 提供纤维层或纤维束;

(b) 提供如权利要求 1 至 10 之一所述的可固化组合物;

(c) 将所述组合物与所述纤维层或纤维束结合以形成组件; 和

(d) 任选地从所述组件除去过量的可固化组合物; 并将得到的组件暴露于升高的温度和 / 或压力条件下, 所述条件足以用所述可固化组合物浸渍所述纤维层或纤维束以形成固化的反应产物。

14. 包含如权利要求 1 至 10 之一所述的可固化组合物的粘合剂、密封剂或涂料组合物。

15. 在不超过 180°C 的温度下增加可聚合组合物的聚合速率的方法, 其步骤包括:

a) 将至少一种如权利要求 1 至 6 之一中所定义的间位取代的芳族化合物 a) 添加至可聚合组合物;

b) 使可聚合组合物经历适于使所述可聚合组合物聚合的条件, 其中所述可聚合组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物, 其优选地选自 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 N- 烯基苯并噁嗪化合物。

16. 至少一种如权利要求 1 至 6 之一中所定义的间位取代的芳族化合物 a) 作为可聚合组合物的固化剂的用途, 所述可固化组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物, 其优选地选自 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物。

包含苯并噁嗪的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化组合物,其包含特定的间位取代的芳族化合物以及至少一种苯并噁嗪化合物。具体而言,本发明涉及所述间位取代的芳族化合物作为固化剂/催化剂用于包含苯并噁嗪的组组合物的用途。

背景技术

[0002] 通常,苯并噁嗪在相对高的温度下固化。为了降低苯并噁嗪的聚合温度,已报导了各种固化剂例如酚类(JP2000-178332A)、胺类(JP2000-86863A)、咪唑类(JP2000-178332A)、和膦类(JP2003-82099A)。US6,225,440B1公开了用于苯并噁嗪的聚合作为高活性固化剂的路易斯酸例如 PCl_5 、 TiCl_4 、和 AlCl_3 。然而,在实际应用中,这样的强路易斯酸不利于最终的聚合结果及其实际性质。例如可能发生固化的物质的化学抗性和物理性质的劣化。此外,路易斯酸例如 PCl_5 、 TiCl_4 、和 AlCl_3 对于水分高度敏感并且可能导致形成挥发性、毒性和/或腐蚀性杂质。

[0003] 还报导了基于金属-配体络合物的替代固化剂。WO2008/034814A2公开了作为催化剂/固化剂用于包含苯并噁嗪的组组合物的低温固化的若干经修饰的乙酰丙酮化物金属络合物。

[0004] 然而,考虑到即使在不超过 25°C 的温度下,一些上述固化剂仍是高反应性的并且可能导致包含苯并噁嗪的组组合物的部分聚合,因此期望提供在不超过 25°C 的温度下反应性较低但反应性仍足以在 180°C 或更低的温度下固化/聚合所述包含苯并噁嗪的组组合物的替代固化剂。

[0005] 这些替代固化剂将允许提供在不超过 25°C 的温度下表现出较长的适用期和较长的开放时间的包含苯并噁嗪的组合物。

[0006] 另外,上述固化剂中的一些能够不利地影响包含苯并噁嗪的组组合物的热稳定性或不利地影响包含苯并噁嗪的组组合物的固化的反应产物的热稳定性。结果可能发生不期望的重量损失,特别是在包含苯并噁嗪的组组合物的聚合/固化反应期间。

[0007] 尽管技术状态如此,但期望提供新的基于苯并噁嗪的组合物,其可以在不超过 180°C 的温度下以环境友好的工艺有效地固化,并且在不超过 25°C 的温度下显示出长的适用期和长的开放时间。此外,还期望提供新的基于苯并噁嗪的组合物,其在固化期间显示出高的热稳定性和最小的重量损失。

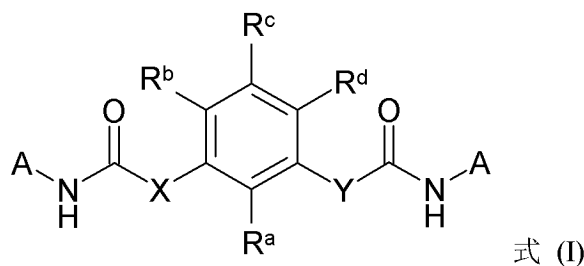
发明内容

[0008] 本发明的发明人出人意料地发现包含特定的间位取代的芳族化合物以及苯并噁嗪化合物的可固化组合物可以在 180°C 或更低的温度下以环境友好的工艺有效地固化。此外,这些组合物在不超过 25°C 的温度下显示出长的适用期、长的开放时间,在固化期间显示出高的热稳定性和最小的重量损失。

[0009] 因此,本发明涉及可固化组合物,其包含

[0010] a) 至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物

[0011]

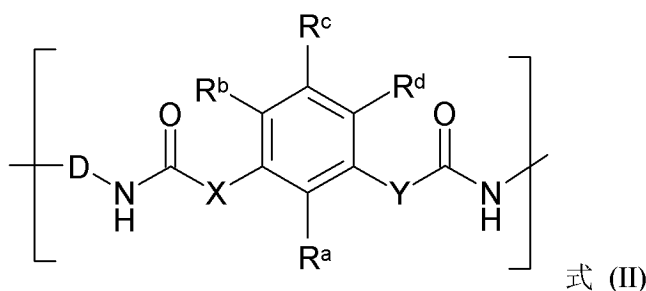


[0012] 其中

[0013] A 是通过除去单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得的基团,或

[0014] A 是低聚基团或多聚基团,其包含至少一个式 (II) 的重复单元,

[0015]



[0016] X 和 Y 独立地选自 NR'、O 和 S, 其中 R' 是氢或是选自脂族基团、杂脂族基团 (heteroaliphatic)、芳脂族基团 (araliphatic)、杂芳脂族基团 (heteroaraliphatic)、芳族基团和杂芳族基团 (heteroaromatic) 的基团。

[0017] D 是通过除去二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团而获得的二价基团,

[0018] R^a、R^b、R^c 和 R^d 独立地选自于氢、硝基、卤素、羧基、羧酸酯基团、C₁-C₄₀ 烷基基团、C₁-C₄₀ 烷氧基基团、C₃-C₄₀ 环烷基基团、C₃-C₄₀ 烯基基团、C₃-C₄₀ 炔基基团、C₆-C₄₀ 芳基基团或 C₇-C₄₀ 芳烷基基团;和

[0019] b) 至少一种苯并噁嗪化合物。

[0020] 可固化组合物特别适合作为粘合剂、密封剂、涂料和用于制备增强材料 (例如预浸料 (prepregs) 和丝束浸渍料 (towpregs)) 的基材,和 / 或可以用于注射模制或挤出工艺中。

[0021] 因此,本发明的另一个目的是提供包含本发明的可固化组合物或由本发明的可固化组合物组成的粘合剂、密封剂或涂料。

[0022] 此外,本发明涉及本发明的可固化组合物的固化的反应产物,特别是包含纤维层或纤维束的固化的反应产物。还提供了制备这样的材料的方法。

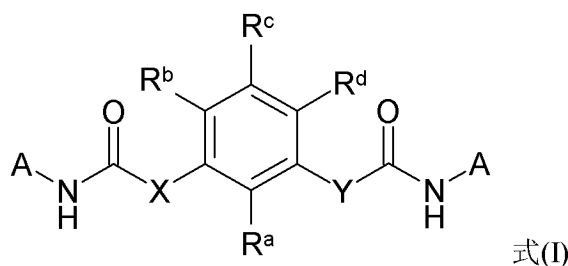
[0023] 在本发明的另一个目的中,将至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 用作可聚合组合物的固化剂,所述可聚合组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物,优选地选自 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物。

[0024] 通过阅读本发明的以下详细的描述将更完全地理解本发明。

具体实施方式

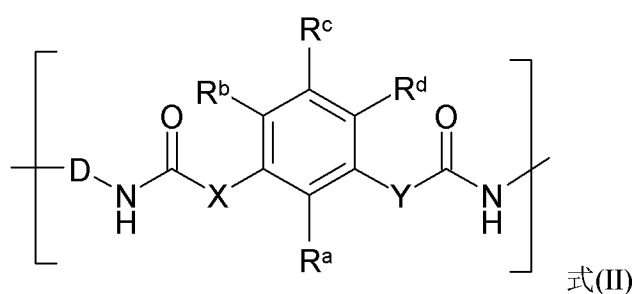
[0025] 如上所述,本发明的可固化组合物包含至少一种式(I)的间位取代的芳族化合物,

[0026]



[0027] 其中 A 是通过除去单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得的基团,或 A 是低聚基团或多聚基团,其包含至少一个式(II)的重复单元,

[0028]



[0029] X 和 Y 独立地选自自由 NR'、O 和 S 组成的组中,其中 R' 是氢或是选自自由脂族基团、杂脂族基团、芳脂族基团(araliphatic)、杂芳脂族基团、芳族基团和杂芳族基团组成的组中的基团。

[0030] D 是通过除去二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团而获得的二价基团,

[0031] R^a、R^b、R^c 和 R^d 独立地选自于氢、硝基、卤素例如氟、氯、溴、或碘、羧基、羧酸酯基团、C₁-C₄₀ 烷基基团、C₁-C₄₀ 烷氧基基团、C₃-C₄₀ 环烷基基团、C₃-C₄₀ 烯基基团、C₃-C₄₀ 炔基基团、C₆-C₄₀ 芳基基团或 C₇-C₄₀ 芳烷基基团。

[0032] 本发明中使用的术语“C₁₋₄₀ 烷基”是指具有 1 至 40 个碳原子的支化的和非支化的烷基基团。优选的为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团。实例包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基或己基。定义丙基、丁基、戊基和己基包括所述基团的所有可能的同分异构形式。因此例如丙基包括正丙基和异丙基,丁基包括异丁基、仲丁基和叔丁基等。除非另有指明,否则烷基基团可以被一个或多个基团取代,所述基团优选地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、羟基、氟、氯、溴、和碘。

[0033] 本发明中使用的术语“C₁₋₄₀ 烷氧基”是指具有 1 至 40 个碳原子的支化的和非支化的烷氧基基团。优选的是具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基基团。实例包括:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基。

[0034] 本发明中使用的术语“C₃₋₄₀ 环烷基”是指具有 3 至 40 个碳原子的环烷基基团。实例包括:环丙基、环丁基、环戊基或环己基。除非另有指明,否则环烷基基团可以被一个或多个基团取代,所述基团优选地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、羟基、氟、氯、溴和碘。

[0035] 本发明中使用的术语“C₃₋₄₀ 烯基”是指具有 3 至 40 个碳原子的支化的和非支化的烯基基团。优选的是具有 3 至 5 个碳原子的烯基基团。实例包括丙烯基、丁烯基、戊烯基或

己烯基。除非另有指明,否则定义丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基包括所述基团的所有可能的同分异构形式。因此,例如丙烯基包括 1-丙烯基和 2-丙烯基,丁烯基包括 1-丁烯基、2-丁烯基和 3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基等。

[0036] 本发明中使用的术语“ C_{3-40} 炔基”是指具有 3 至 40 个碳原子的支化的和非支化的炔基基团。优选的是具有 3 至 5 个碳原子的炔基基团。实例包括:丙炔基、丁炔基、戊炔基或己炔基。除非另有指明,否则定义丙炔基、丁炔基、戊炔基和己炔基包括所述基团的所有可能的同分异构形式。因此,例如丙炔基包括 1-丙炔基和 2-丙炔基,丁炔基包括 1-丁炔基、2-丁炔基和 3-丁炔基、1-甲基-1-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基等。

[0037] 本发明中使用的术语“ C_6-C_{40} 芳基”是指具有 6 至 40 个碳原子的芳族环体系。实例包括:苯基、萘基和蒽基,优选的芳基基团为苯基和萘基。除非另有指明,否则芳族基团可以被一个或多个基团取代,所述基团优选地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、羟基、烷氧基例如甲氧基或乙氧基、氟、氯、溴、碘和硝基。

[0038] 本发明中使用的术语“ C_7-C_{40} 芳烷基”是指具有 1 至 30 个碳原子的支化的和非支化的烷基基团,其被具有 6 或 10 个碳原子的芳族环体系取代。实例包括:苄基、1-苯基乙基或 2-苯基乙基。除非另有指明,否则芳族基团可以被一个或多个基团取代,所述基团优选地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、羟基、氟、氯、溴和碘。

[0039] 本发明的间位取代的芳族化合物 a) 是固化剂/催化剂,其引发和/或加速可固化组合物的固化反应,即使在 180°C 或更低的温度下也是如此。

[0040] 此外,所述间位取代的芳族化合物允许制备包含苯并噁嗪的组合物(可固化组合物),其显示出在不超过 25°C 的温度下的长的适用期、长的开放时间、以及显示出高的热稳定性。此外,式 (I) 的间位取代的芳族化合物可以降低本发明的可固化组合物在固化过程期间的重量损失。

[0041] 本发明中使用的术语“适用期”是指可固化组合物保持足以使其适于加工的低粘度的时间长度。

[0042] 本发明中使用的术语“开放时间”是指可固化组合物的混合物至固化之间经过的时间。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,基团 A 通过除去单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得,所述单异氰酸酯优选地选自通式 A-NCO 的单异氰酸酯。

[0044] 对于本发明的目的,单异氰酸酯可以选自脂族单异氰酸酯、杂脂族单异氰酸酯、环脂族单异氰酸酯、杂环脂族单异氰酸酯、芳脂族单异氰酸酯、芳族单异氰酸酯和/或杂芳族单异氰酸酯。

[0045] 示例性的单异氰酸酯包括但不限于:单异氰酸乙酯、单异氰酸丙酯、单异氰酸丁酯、单异氰酸戊酯、单异氰酸己酯、单异氰酸庚酯、单异氰酸异佛尔酮酯、单异氰酸苯酯、单异氰酸 3,5-二甲基苯酯、单异氰酸萘酯和它们的任意组合。

[0046] 在本发明的优选的实施方案中,基团 A 通过除去芳族单异氰酸酯的一个异氰酸酯基团而获得。生成的具有源自芳族单异氰酸酯的基团 A 的式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 是用于苯并噁嗪化合物的固化/聚合反应的高活性固化剂/催化剂。

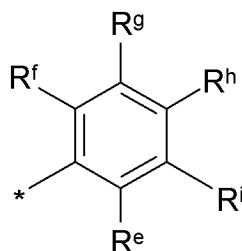
[0047] 通过使用优选地具有源自芳族单异氰酸酯的基团 A 的上述式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 作为催化剂/固化剂,即使 N-烷基苯并噁嗪化合物和/或 N-烯基苯并噁嗪化

合物也可以在 180°C 或更低的温度下以环境友好的工艺有效地固化。

[0048] 此外,所述催化剂/固化剂可以改善本发明的可固化组合物的热稳定性,即使在可固化组合合物中存在 N-烷基苯并噁嗪化合物和/或 N-烯基苯并噁嗪化合物的情况下也是如此。

[0049] 在本发明的特别优选的实施方案中,式 (I) 中的基团 A 选自式 (III) 的单价芳族基团:

[0050]



式 (III)

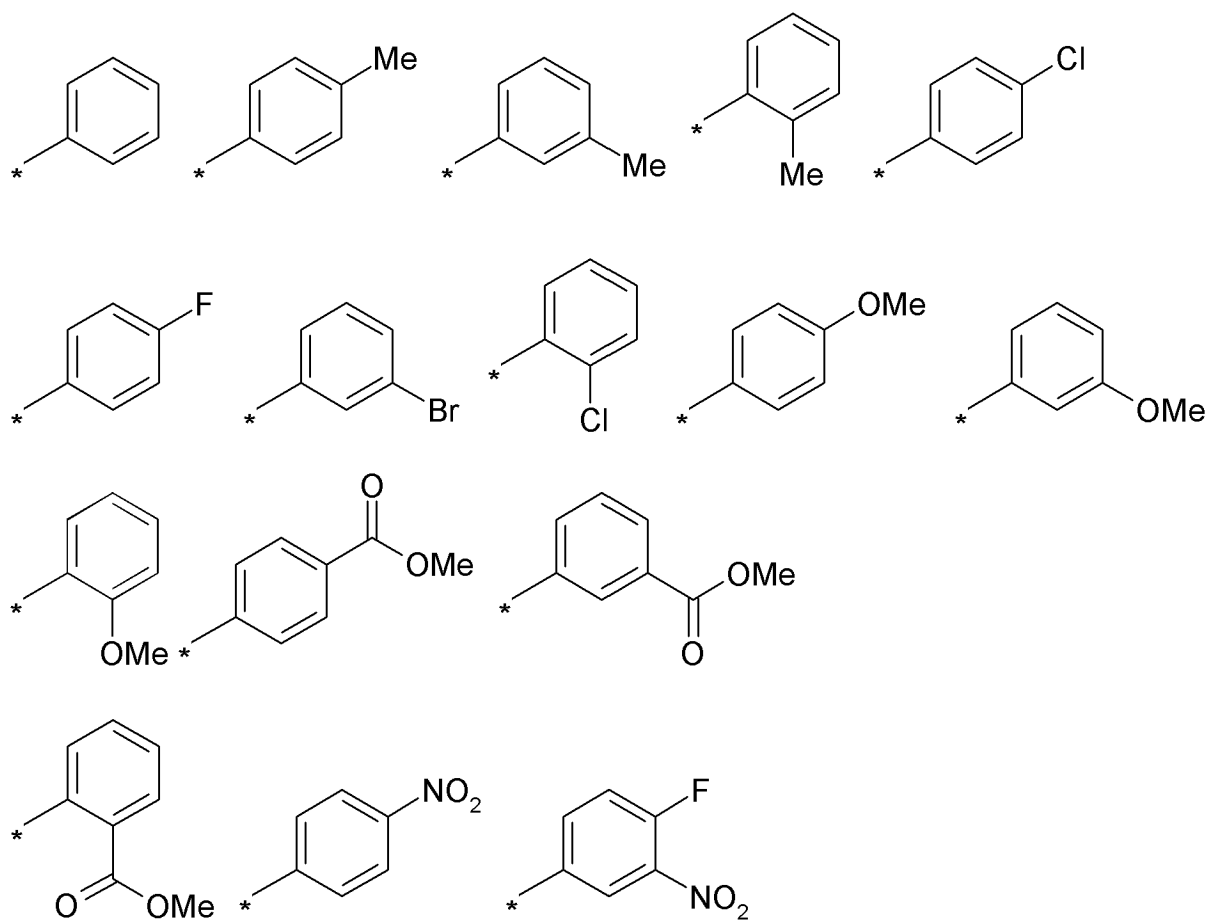
[0051] 其中 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 独立地选自于氢、硝基、卤素例如氟、氯、溴、或碘、羧基、羧酸酯基团、 C_1 - C_{40} 烷基基团、 C_1 - C_{40} 烷氧基基团、 C_3 - C_{40} 环烷基基团、 C_3 - C_{40} 烯基基团、 C_3 - C_{40} 炔基基团、 C_6 - C_{40} 芳基基团或 C_7 - C_{40} 芳烷基基团。

[0052] 式 (I) 的间位取代的芳族化合物的电子性质和催化活性可以通过改变芳族环体系上的取代基 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 而容易地控制。

[0053] 优选地,五个取代基 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 中的至少四个为氢,更优选地, R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 均为氢。

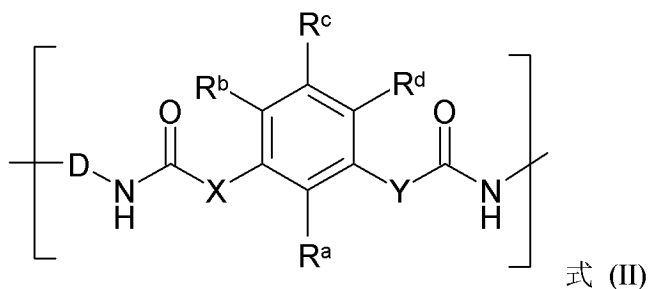
[0054] 优选的单价芳族基团 A 选自以下结构:

[0055]



[0056] 在本发明的可选的实施方案中,基团 A 是低聚基团或多聚基团,其包含至少一个式 (II) 的重复单元:

[0057]



[0058] X 和 Y 独立地选自由 NR'、O 和 S 组成的组中,其中 R' 是氢或是选自由脂族基团、杂脂族基团、芳脂族基团、杂芳脂族基团、芳族基团和杂芳族基团组成的组中的基团。

[0059] D 是通过除去二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团而获得的二价基团,

[0060] R^a、R^b、R^c 和 R^d 独立地选自于氢、C₁-C₄₀ 烷基基团、C₃-C₄₀ 环烷基基团、C₃₋₄₀ 烯基基团、C₃₋₄₀ 炔基基团、C₆-C₄₀ 芳基基团或 C₇-C₄₀ 芳烷基基团。

[0061] 本文中使用的术语“低聚基团”是指包含 1 至 10 个式 (II) 的重复单元的基团 A。

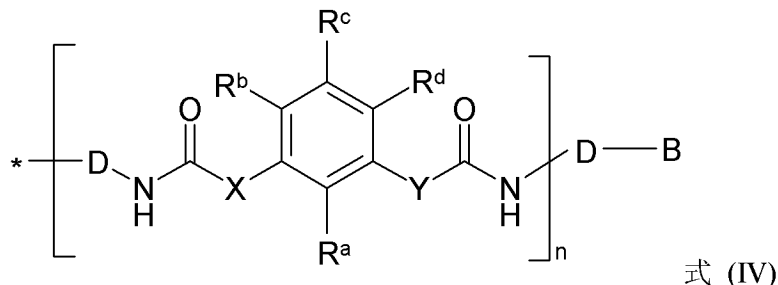
[0062] 本文中使用的术语“多聚合基团”是指包含至少 11 个式 (II) 的重复单元的基团 A。

[0063] 低聚基团或多聚基团 A 可以为直链的或支链的,并且所述基团 A 的重均分子量优选地在 200g/mol 至 2000000g/mol 的范围内,更优选地在 500g/mol 至 1000000g/mol 的范围内,特别优选地在 1000g/mol 至 100000g/mol 的范围内,非常特别优选地在 2000g/mol 至 10000g/mol 的范围内。

[0064] 在优选的实施方案中,式(II)的重复单元构成至少 20 重量%,优选至少 30 重量%,更优选至少 50 重量%,特别优选至少 70 重量%,非常特别优选至少 90 重量%的低聚基团或多聚基团 A。

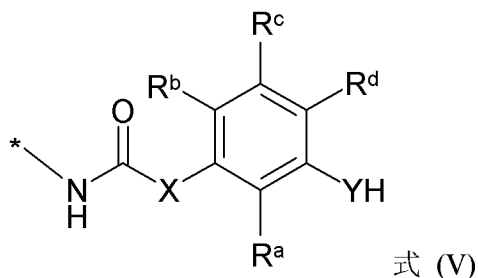
[0065] 低聚基团或多聚基团 A 可以选自式(IV)的单价的低聚基团或多聚基团:

[0066]



[0067] 其中 n 是 1 至 10000 的整数且 B 是异氰酸酯基团或式(V)的单价基团:

[0068]



[0069] 且 X、Y、D、R^a、R^b、R^c 和 R^d 如上定义。

[0070] 整数 n 优选地范围为 2 至 5000,更优选地为 10 至 2500,特别优选地为 100 至 1000。

[0071] 式(II)中的二价基团 D 通过除去二异氰酸酯的两个异氰酸酯基团而获得,所述二异氰酸酯优选地选自通式 OCN-D-NCO 的二异氰酸酯。

[0072] 为了本发明的目的,二异氰酸酯可以选自脂族二异氰酸酯、杂脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯、杂环脂族二异氰酸酯、芳脂族二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯和/或杂芳族二异氰酸酯,优选地具有约 160g/mol 至 500g/mol 的分子量。

[0073] 可用的二异氰酸酯包括:亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、十六亚甲基二异氰酸酯、十八亚甲基二异氰酸酯、二十亚甲基二异氰酸酯、环六亚甲基二异氰酸酯、亚环戊基(cyclopenthalene)二异氰酸酯、或亚环庚基(cycloheptalene)二异氰酸酯、或双亚环己基(bis-cyclohexalene)、环己基亚甲基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(例如 2,4-二异氰酸基甲苯和 2,6-二异氰酸基甲苯)、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基甲烷二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,8-萘二异氰酸酯(1,8-NDI)、4-4'-二苯基醚二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4,4'-双环己基甲烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、环亚己基二异氰酸酯、四氯亚苯基二异氰酸酯、2,6-二乙基对亚苯基二异氰酸酯、3,5-二乙基-4,4'-二异氰酸基二苯基-甲烷、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、环亚己基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十八亚甲基二异氰酸酯、2-氯丙烷二异

氰酸酯、2,2'-二乙基醚二异氰酸酯、3-(二甲基胺)戊烷二异氰酸酯、四氯亚苯基二异氰酸酯-1,4-、3-庚烷二异氰酸酯、反式亚乙烯基二异氰酸酯、1,6-二异氰酸基己烷、3,5,5-三甲基-1-异氰基-3-异氰酸基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、N,N',N'''-三-(6-异氰酸基己基)-缩二脲、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷、间四甲基二甲苯二异氰酸酯、1-甲基-2,4-二异氰酸基环己烷、4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷、三聚异佛尔酮二异氰酸酯、三聚己烷二异氰酸酯和甲基 2,6-二异氰酸基己酸酯、以及它们的组合物。

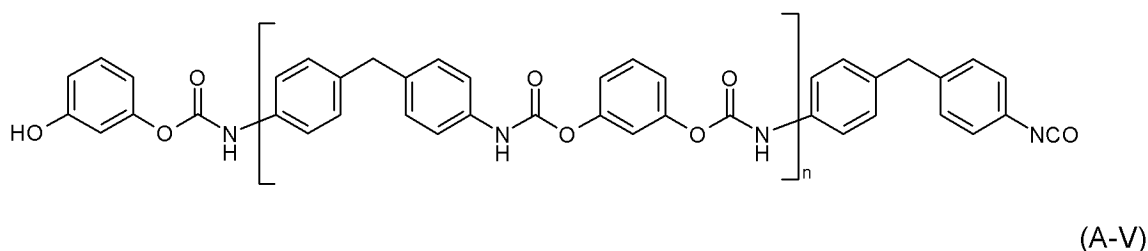
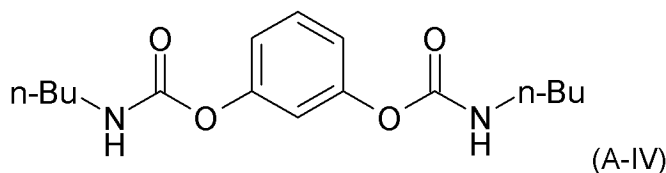
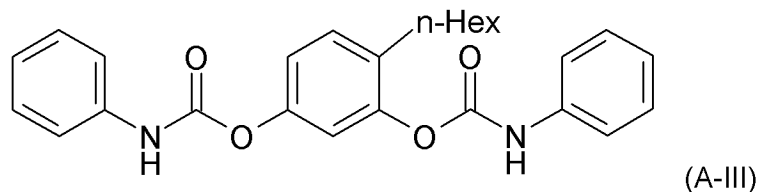
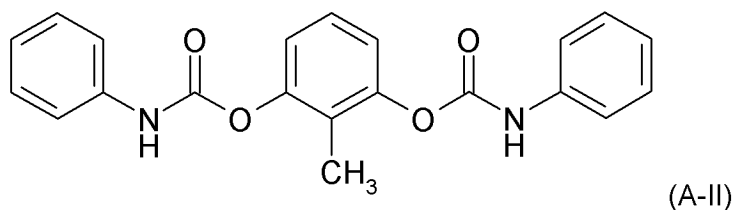
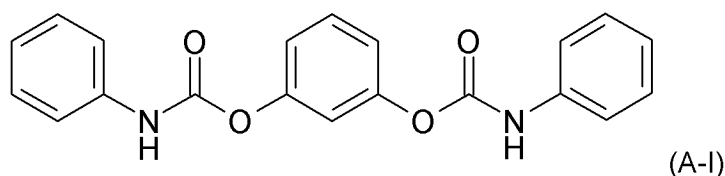
[0074] 在本发明的优选的实施方案中,式(II)中的基团D通过自2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、间-四甲基二甲苯二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯除去两个异氰酸酯基团而获得。

[0075] 在本发明的另一个实施方案中,所述至少一个式(I)的间位取代的芳族化合物(a)包含至少一个氨基甲酸酯基团。更优选地,式(I)、(II)、(IV)和(V)中的所有X和Y都是O。

[0076] 式(I)、(II)、(IV)和/或(V)的间位取代的芳族化合物的电子性质和催化活性可以通过改变芳族环体系上的取代基 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 而容易地控制。优选地,四个取代基 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 中的至少三个为氢,更优选地, R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 均为氢。

[0077] 适合的式(I)的间位取代的芳族化合物(a)的具体实例包括:

[0078]

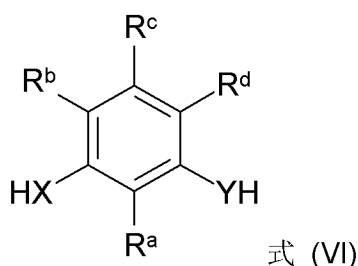


[0079] 其中 $n = 1$ 至 10000。

[0080] 基于本发明的可固化组合物的总量,所包括的至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 或不同的式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 的混合物的量可以在 0.1 重量%至 20 重量%的范围内,例如 0.2 重量%至 10 重量%,期望地,量为 0.3 重量%至 5 重量%,更期望地,量为 0.5 重量%至 1.5 重量%。

[0081] 本发明的至少一种间位取代的芳族化合物 a) 可以根据任何方法制备。一个优选的方法包括使至少一种式 (VI) 的芳族化合物

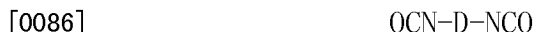
[0082]



[0083] 与至少一种下式的单异氰酸酯:

[0084] A-NCO

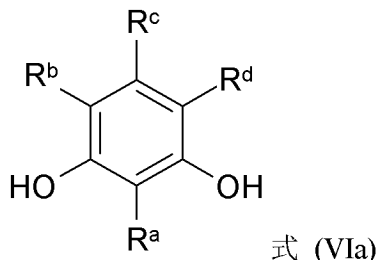
[0085] 和 / 或与至少一种下式的二异氰酸酯反应的步骤：



[0087] 其中 X、Y、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、A 和 D 如上所定义。

[0088] 式 (VI) 的芳族化合物的实例包括式 (VIa) 的化合物

[0089]

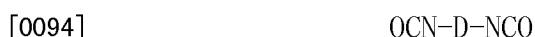


[0090] 其中 R^a 、 R^b 、 R^c 、和 R^d 如上所定义。更优选地，式 (VIa) 中的四个取代基 R^a 、 R^b 、 R^c 、和 R^d 中的至少三个为氢。

[0091] 在制备本发明的间位取代的芳族化合物的特别优选的方法中，使间苯二酚与至少一种下式的单异氰酸酯：



[0093] 和 / 或与至少一种下式的二异氰酸酯反应的步骤：



[0095] 其中 A 和 D 如上所定义。

[0096] 制备本发明的间位取代的芳族化合物 a) 的相似方法描述于美国专利申请 No. 2007/0205393A1 中，其中将所述化合物用在橡胶化合物制剂和织物浸渍制剂中用于处理纤维、丝、织物或绳。

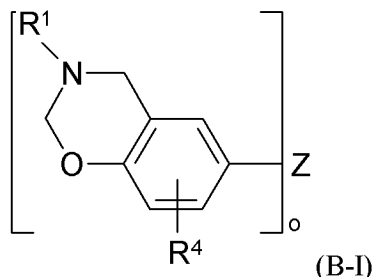
[0097] 本发明的可固化组合物的另一组分是苯并噁嗪化合物。

[0098] 所述苯并噁嗪化合物可以是包含至少一个苯并噁嗪部分的任何可固化单体、低聚体或多聚体。优选地，将包含至多 4 个苯并噁嗪部分的单体以单独的化合物形式或以两种或更多种不同的苯并噁嗪的混合物的形式用作所述苯并噁嗪化合物。

[0099] 下文示出宽范围的包含 1 至 4 个苯并噁嗪部分的不同的适合的苯并噁嗪化合物。

[0100] 一个可能的苯并噁嗪化合物可以被以下结构 (B-I) 所包括：

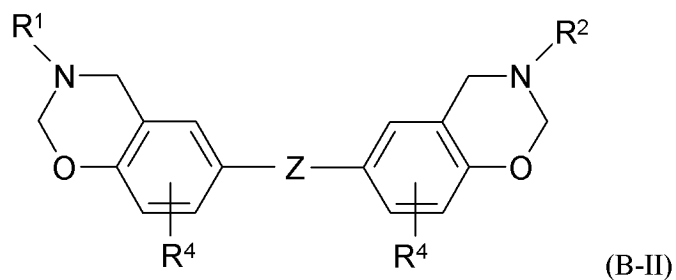
[0101]



[0102] 其中 \circ 为 1 至 4, Z 选自由以下组成的组中：直接键（当 \circ 为 2 时）、烷基（当 \circ 为 1 时）、亚烷基（当 \circ 为 2-4 时）、羰基（当 \circ 为 2 时）、氧（当 \circ 为 2 时）、巯基（当 \circ 为 1 时）、硫（当 \circ 为 2 时）、亚砷（当 \circ 为 2 时）、和砷（当 \circ 为 2 时），各 R^1 独立地选自于氢、烷基、烯基或芳基，且各 R^4 独立地选自于氢、卤素、烷基和烯基，或 R^4 是在苯并噁嗪结构之外产生吩噁嗪基团的二价基团。

[0103] 更具体地,在结构 (B-I) 中,苯并噁嗪化合物可以被以下结构 (B-II) 所包括:

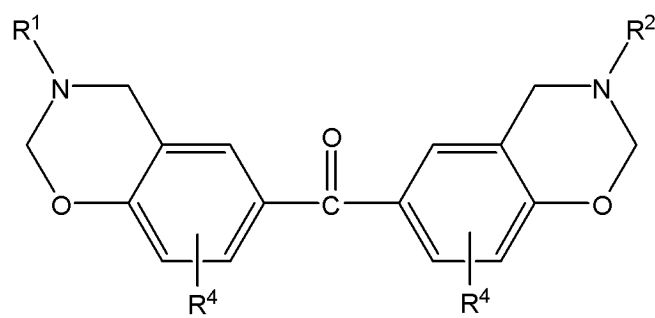
[0104]



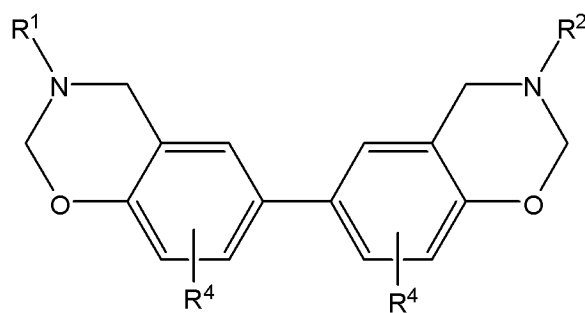
[0105] 其中 Z 选自直接键、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 O 、 S 、 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, R^1 和 R^2 相同或不同并且选自氢、烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基、烯基例如烯丙基、和芳基,且 R^4 相同或不同并且如上所定义。

[0106] 结构 (B-II) 中的代表性的苯并噁嗪化合物包括:

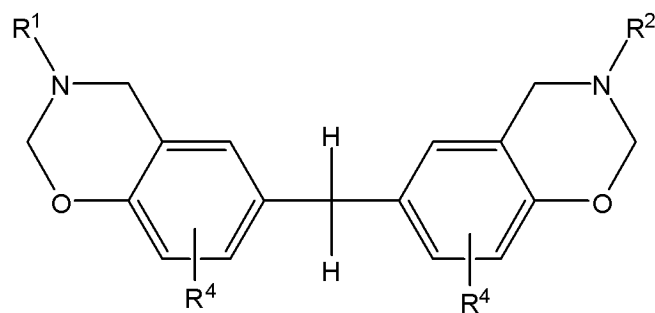
[0107]



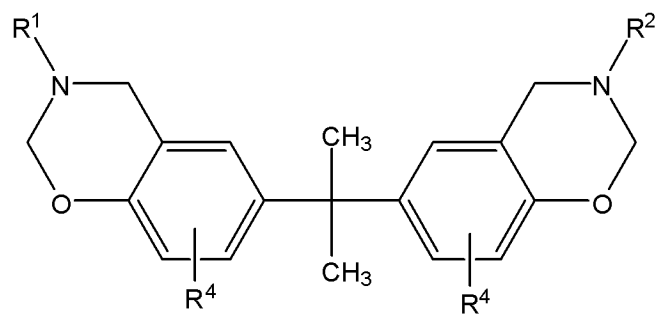
(B-III)



(B-IV)



(B-V)

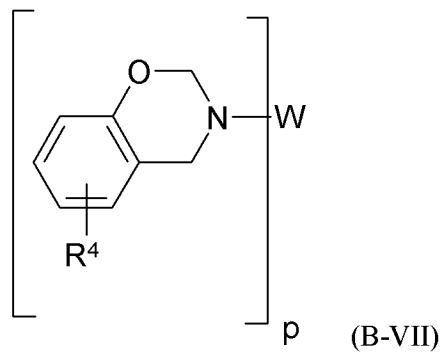


(B-VI)

[0108] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 如上所定义。

[0109] 可选地, 苯并噁嗪化合物可以被以下结构 (B-VII) 所包括:

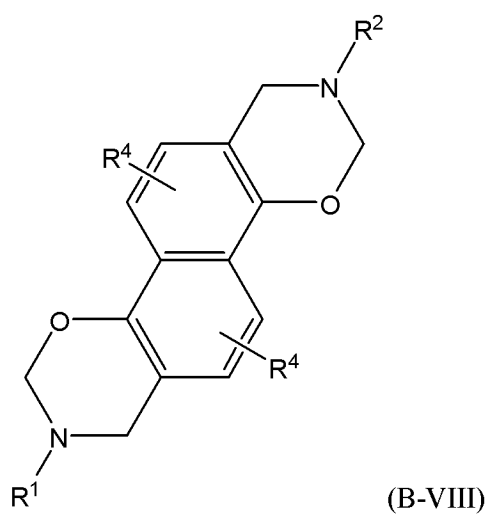
[0110]



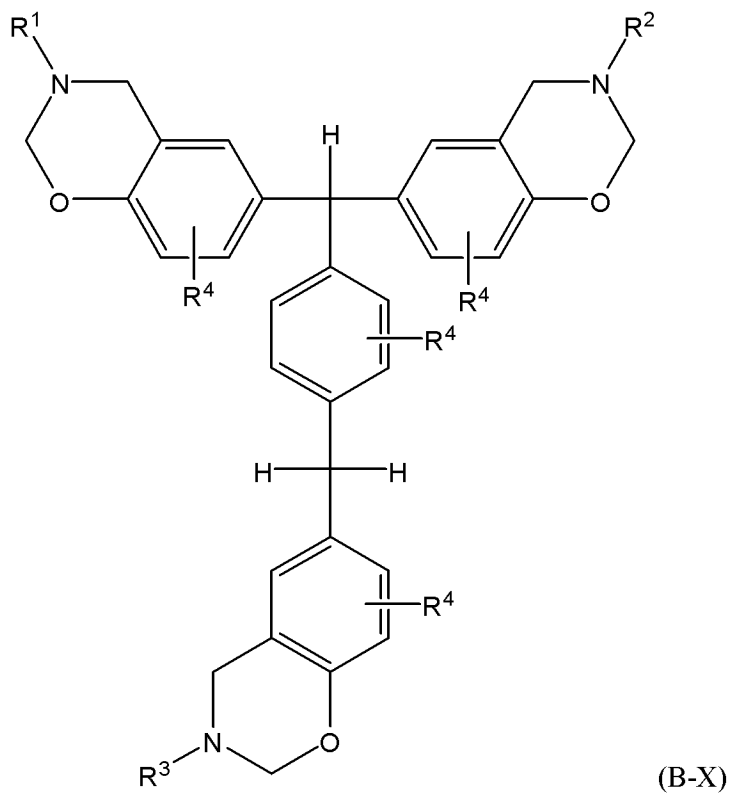
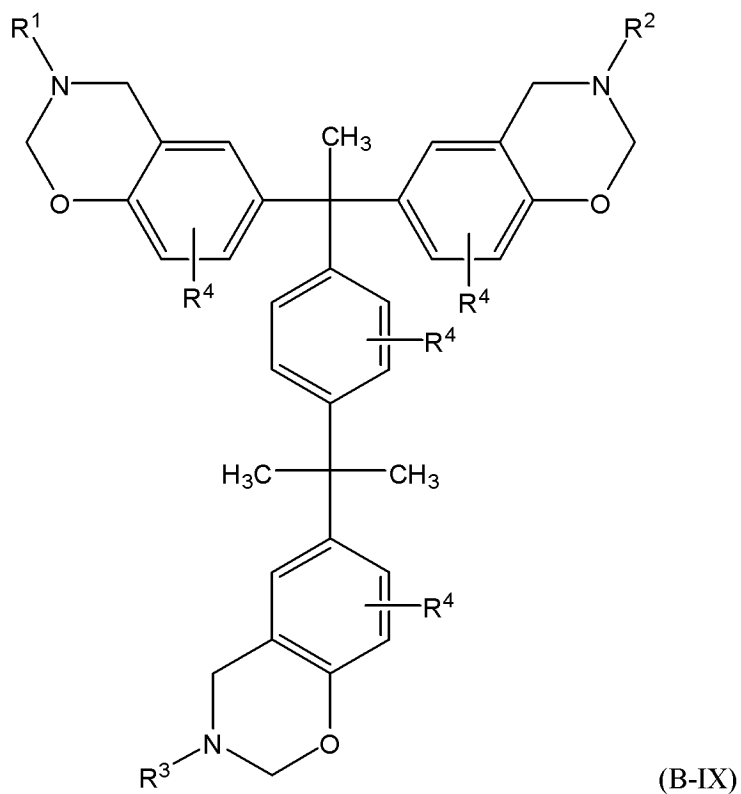
[0111] 其中 p 为 2, W 选自联苯基、二苯基甲烷、二苯基异丙烷、二苯硫醚、二苯基亚砷、二苯基砷和二苯基酮, 且 R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基。

[0112] 尽管未包括在结构 (B-I) 或 (B-VII) 中, 但其他苯并噁嗪化合物在以下结构中:

[0113]



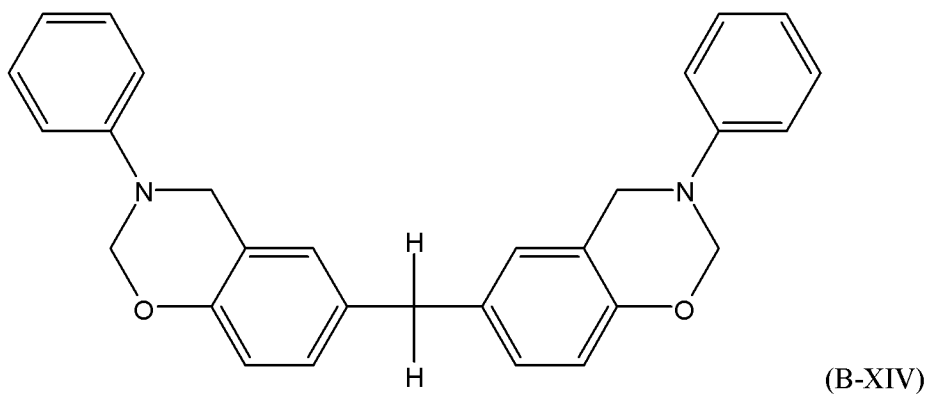
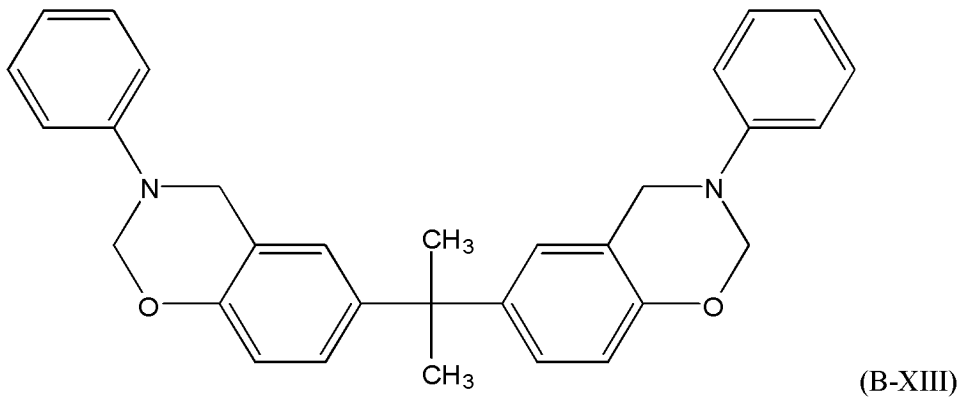
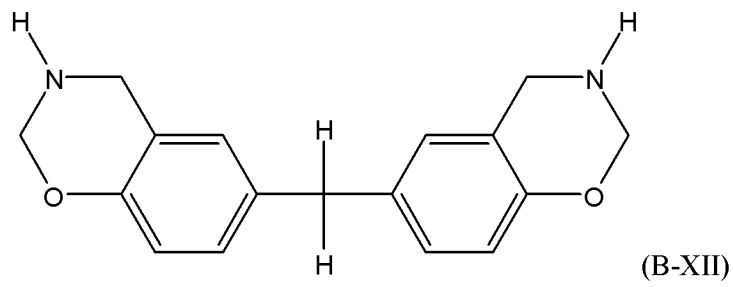
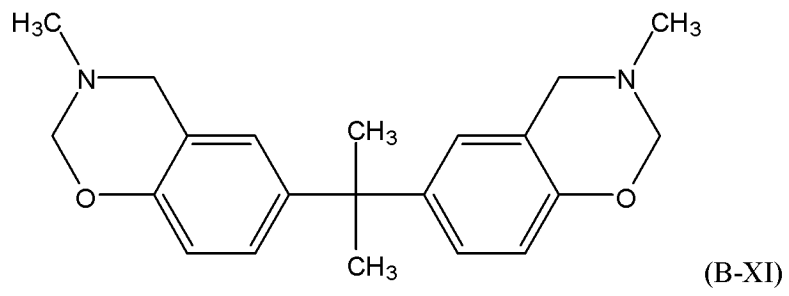
[0114]



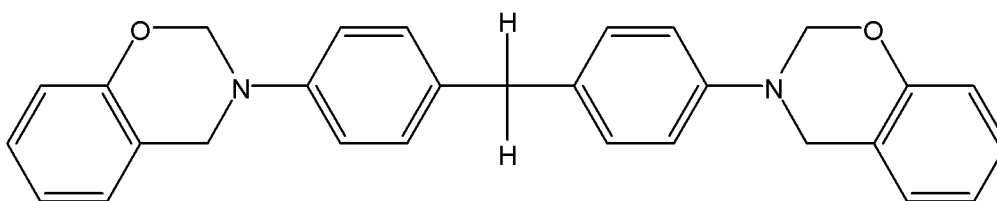
[0115] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 如上所定义, 且 R^3 如 R^1 、 R^2 或 R^4 所定义。

[0116] 上述总体上描述的苯并噁嗪的具体实例包括：

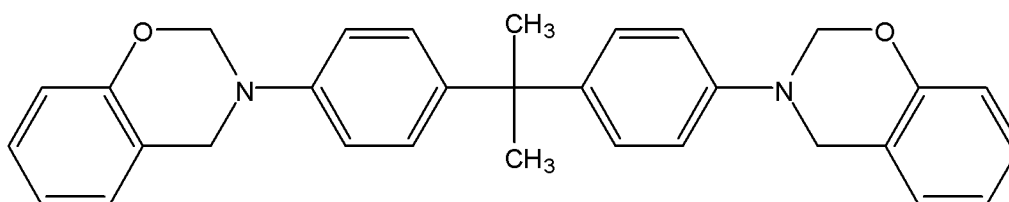
[0117]



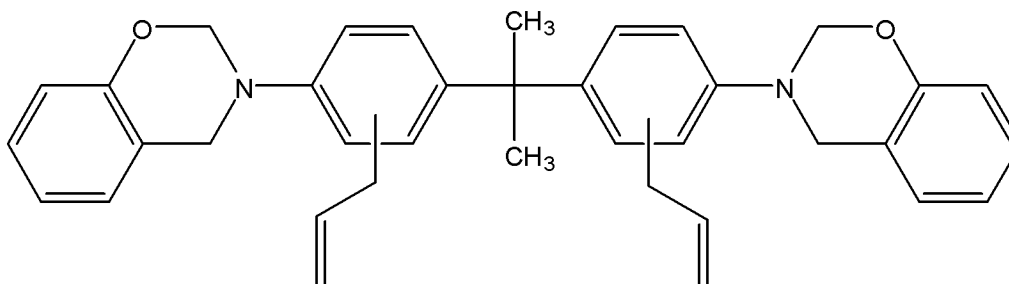
[0118]



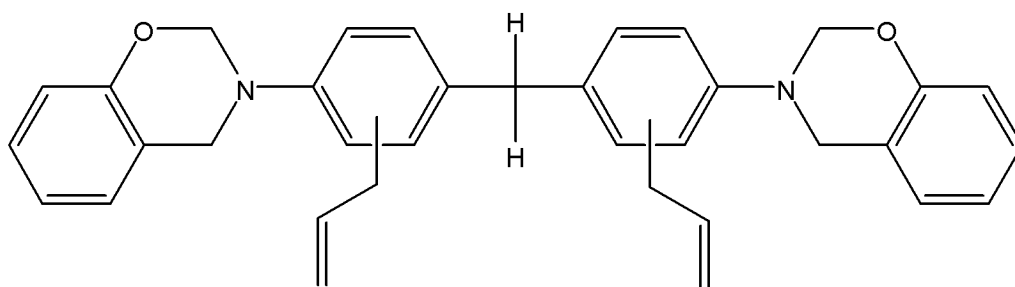
(B-XV)



(B-XVI)



(B-XVII)

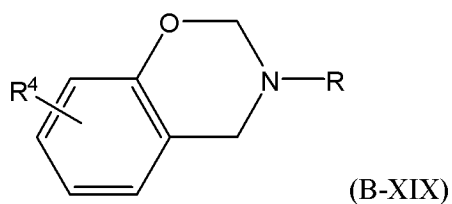


(B-XVIII)

[0119] 在本发明中,可以使用多官能苯并噁嗪和单官能苯并噁嗪的组合、或一种或多种多官能苯并噁嗪的组合或一种或多种单官能苯并噁嗪的组合。

[0120] 单官能苯并噁嗪化合物的实例可以被以下结构 (B-XIX) 所包括:

[0121]

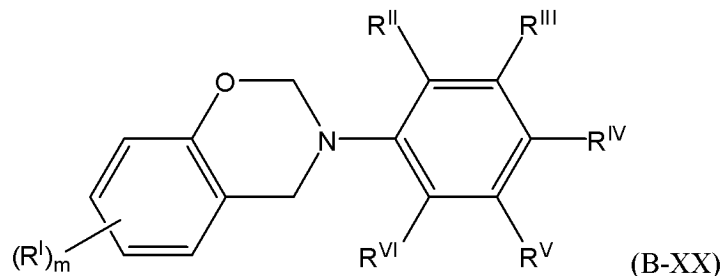


(B-XIX)

[0122] 其中 R 为烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基, 在一个、一些或所有可取代的位点上具有取代或不具有取代的烯基或芳基, 且 R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基, 或 R^4 是在苯并噁嗪结构之外产生吩噁嗪基团的二价基团。

[0123] 例如, 单官能苯并噁嗪化合物可以被下式结构 (B-XX) 所包括:

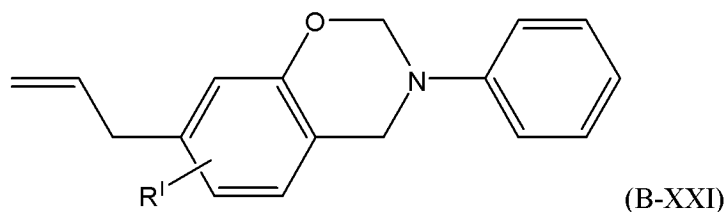
[0124]



[0125] 其中, 在此情况下 R^I 选自烷基、烯基, 各自任选地被一个或多个 O、N、S、C = O、COO、和 NHC = O 取代或间断, 和芳基; m 是 0 至 4; 且 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 独立地选自于氢、烷基、烯基, 各自任选地被一个或多个 O、N、S、C = O、COOH、和 NHC = O 取代或间断, 和芳基。

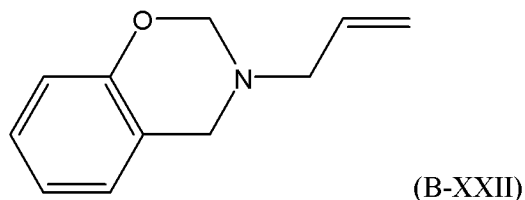
[0126] 这样的单官能苯并噁嗪化合物的具体实例是:

[0127]



[0128] 其中 R^I 如上所定义; 或

[0129]



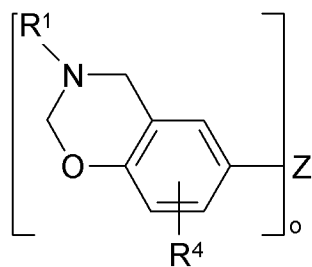
[0130] 在本发明的优选的实施方案中, 所述至少一个苯并噁嗪化合物 b) 选自由 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物组成的组中。

[0131] 本文中使用的术语“N- 烷基苯并噁嗪化合物”是指带有直接地结合在苯并噁嗪氮原子上的烷基基团的任何苯并噁嗪化合物。

[0132] 本文中使用的术语“N- 烯基苯并噁嗪化合物”是指带有直接地结合在苯并噁嗪氮原子上的烯基基团的任何苯并噁嗪化合物。

[0133] 本发明的一组 N- 烷基苯并噁嗪化合物或 N- 烯基苯并噁嗪化合物可以被以下结构所包括:

[0134]



式 (VII)

[0135] 其中 o 为 1 至 4, Z 选自由以下组成的组: 直接键 (当 o 为 2 时)、烷基 (当 o 为 1 时)、亚烷基 (当 o 为 2 至 4 时)、羰基 (当 o 为 2 时)、氧 (当 o 为 2 时)、巯基 (当 o 为 1 时)、硫 (当 o 为 2 时)、亚砷 (当 o 为 2 时)、和砷 (当 o 为 2 时), 各 R^1 独立地选自于烷基基团或烯基基团, 且各 R^4 独立地选自于氢、卤素、烷基和烯基或 R^4 是在苯并咪唑结构之外产生吩噻嗪基团的二价基团。

[0136] 优选的 N -烷基苯并咪唑化合物和 / 或优选的 N -烯基苯并咪唑化合物包括在式 (B-II) 至 (B-VI) 和 (B-VIII) 至 (B-X) 的苯并咪唑化合物中, 其中基团 R^1 、 R^2 和任选存在的 R^3 选自于烷基基团或烯基基团, 例如甲基、乙基、丙基、乙烯基或烯丙基。

[0137] 在本发明的优选的实施方案中, 可固化组合物包含不同的苯并咪唑化合物, 例如不同的 N -烷基苯并咪唑化合物的混合物和 / 或至少一种 N -烷基苯并咪唑化合物和至少一种 N -烯基苯并咪唑化合物的混合物。

[0138] 优选在本发明的可固化组合物中使用 N -烷基苯并咪唑化合物和 / 或 N -烯基苯并咪唑化合物, 这是由于至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 能够以极为有效的方式催化所述化合物的固化反应。此外, 所述所述催化剂 / 固化剂能够改善包含 N -烷基苯并咪唑化合物和 / 或 N -烯基苯并咪唑化合物的本发明的可固化组合物的热稳定性。

[0139] 目前, 苯并咪唑可自若干来源商购, 包括 Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc.; 和 Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japan, 其中最后者提供双酚 A-苯胺、双酚 A-甲基胺、双酚 F-苯胺苯并咪唑树脂。

[0140] 然而, 如果需要, 替代使用可商购的来源, 通常可以通过使酚化合物与醛和烷基胺、烯基胺和 / 或芳基胺反应来制备苯并咪唑化合物, 所述酚化合物优选地选自单酚和 / 或二酚例如联苯基-4,4'-二醇 (也被称为“4,4'-二苯酚)、双酚 A、双酚 P、双酚 M、双酚 F、双酚 S、双酚 AP、双酚 E、4,4'-氧基二苯酚、4,4'-硫二苯酚、双(4-羟基苯基)甲酮、联苯基-2,2'-二醇、4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯酚或 4,4'-(3,3,5-三甲基环己烷-1,1-二基)二苯酚 (双酚 TMC)。美国专利 No. 5, 543, 516 (特此援引加入本文) 描述了形成苯并咪唑的方法, 其中反应时间可以由几分钟至几小时变化, 取决于反应物浓度、反应性和温度。总体上参见美国专利 No. 4, 607, 091 (Schreiber)、No. 5, 021, 484 (Schreiber)、No. 5, 200, 452 (Schreiber) 和 No. 5, 443, 911 (Schreiber)。

[0141] 上述苯并咪唑中的任何一个都可以包含部分地开环的苯并咪唑结构。

[0142] 然而, 对于本发明的目的, 仍认为那些结构为苯并咪唑部分, 特别是开环的苯并咪唑部分。

[0143] 优选地, 苯并咪唑化合物是本发明的可固化组合物中的仅有的可固化成分。然而, 如果需要, 可以包括其他的可固化成分或树脂。

[0144] 基于本发明的可固化组合物的总量, 包括的至少一种苯并咪唑化合物 b) 或不同

苯并噁嗪化合物 b) 的混合物的量可以在 20 重量%至 99 重量%的范围内,例如 40 重量%至 98 重量%,期望地,量为 50 重量%至 95 重量%,更期望地,量为 60 重量%至 90 重量%。

[0145] 在特别优选的实施方案中,基于本发明的可固化组合物的总量,可固化组合物包含的至少一种苯并噁嗪化合物 b) 或不同苯并噁嗪化合物 b) 的混合物的量为 60 重量%至 80 重量%,例如 60 重量%至 70 重量%。

[0146] 本发明的可固化组合物可以包含的至少一种苯并噁嗪化合物 b) 和至少一种式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 的量为:苯并噁嗪部分与式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 的摩尔比例在 50 : 50 至 99.9 : 0.1 的范围内,优选地在 70 : 30 至 99.5 : 0.5 的范围内。

[0147] 较高量的式 (I) 的间位取代的芳族化合物 a) 可能导致所述间位取代的芳族化合物 a) 之间和 / 或自所述间位取代的芳族化合物 a) 释放的物质之间的自反应,而较少量的间位取代的芳族化合物 a) 经常不能导致本发明的可固化组合物的固化反应的加速。

[0148] 本发明的可固化组合物可以进一步包含除苯并噁嗪组分以外的其他树脂化合物,例如环氧树脂组分。

[0149] 本发明中使用的术语“环氧树脂”是指具有至少两个可以通过开环而聚合的环氧乙烷类型的官能团的任何有机化合物。术语“环氧树脂”优选地指在室温 (23°C) 或更高的温度下为液体的任何常规的环氧树脂。这些环氧树脂可以在一方面为单体的或聚合的,在另一方面为脂族的、环脂族的、杂环的或芳族的。

[0150] 本发明中使用的环氧树脂可以包括多官能的含环氧基的化合物,例如 C₁-C₂₈ 烷基-、多酚缩水甘油醚;以下物质的聚缩水甘油醚: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,例如可商购自 Nippon Kayaku, Japan 的 RE-303-S 或 RE-404-S)、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'-二羟基二苯基砜、和三(4-羟基苯基)甲烷;过渡金属复合物的聚缩水甘油醚;上述二酚的氯化物和溴化物;酚醛清漆的聚缩水甘油醚;通过二酚的醚的酯化而获得的二酚的聚缩水甘油醚,其中二酚通过用二卤代烷或二卤二烷基醚酯化芳族羧酸(hydrocarboxylic acid)的盐而获得;通过酚和包含至少两个卤原子的长链卤素石蜡的缩合而获得的多酚的聚缩水甘油醚;苯酚酚醛清漆环氧树脂;甲酚酚醛清漆环氧树脂;和它们的组合。

[0151] 适用于本发明的可商购的环氧树脂是酚化合物的聚缩水甘油基衍生物,例如可以商品名 EPON 825、EPON 826、EPON 828、EPON 1001、EPON 1007 和 EPON 1009 获得的那些,环脂族族含环氧基的化合物例如得自 Huntsman 的 Araldite CY179 或得自 Hexion 的商品名为 EPI-REZ 3510、EPI-REZ 3515、EPI-REZ 3520、EPI-REZ 3522、EPI-REZ 3540 或 EPI-REZ3546 的水性分散体;得自 Dow Chemical Co. 的 DER 331、DER 332、DER 383、DER 354、和 DER 542;得自 Huntsman, Inc. 的 GY285;和得自 Nippon Kayaku, Japan 的 BREN-S。其它适合的含环氧基的化合物包括由多元醇等制备的聚环氧化物和苯酚-甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油基衍生物,后者可以商品名 DEN 431、DEN 438、和 DEN 439 商购自 Dow Chemical Company 和得自 Huntsman 的水性分散体 ARALDITE PZ 323。

[0152] 甲酚类似物也是可商购的,例如 ECN 1273、ECN 1280、ECN 1285、和 ECN 1299 或

得自 Huntsman, Inc. 的水性分散体 ARALDITE ECN 1400。SU-8 和 EPI-REZ 5003 是可获自 Hexion 的双酚 A- 类型环氧酚醛清漆。

[0153] 当然, 本文也期望使用不同环氧树脂的组合。

[0154] 如果存在, 基于可固化组合物的总量, 本发明的可固化组合物中可以使用的环氧树脂组分的量在 0.1 至 60 重量% 范围内, 更优选地为 5 至 50 重量% 的量, 特别优选地为 10 至 30 重量% 的量, 非常特别优选地为 15 至 20 重量% 的量。

[0155] 适用于本发明中的添加剂包括反应性稀释剂例如氧化苯乙烯 (苯乙烯的环氧化物)、丁基缩水甘油醚、2,2,4- 三甲基戊基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚或合成的、高度支化的、主要为叔的脂族单羧酸的缩水甘油酯、以及包含噁唑啉基团的化合物, 增韧剂, 增塑剂, 增量剂, 微球, 填充剂例如二氧化硅纳米颗粒和增强剂例如煤焦油、沥青、织物纤维、玻璃纤维、石棉纤维、硼纤维、碳纤维、无机硅酸盐、云母、粉末石英、水合氧化铝、膨润土、硅灰石、高岭土、二氧化硅、气凝胶或金属粉末例如铝粉或铁粉, 和颜料及染料例如炭黑、氧化物颜料和二氧化钛, 阻燃剂, 触变剂, 流动控制剂例如硅酮、蜡和硬脂酸酯 (其在某种程度上也可以用作脱模剂), 促粘剂, 抗氧化剂和光稳定剂, 可以控制其中多数的粒径和分布以改变本发明的可固化组合物的物理性质和性能。

[0156] 如果存在, 基于可固化组合物的总量, 本发明的可固化组合物中可以使用的至少一种添加剂或不同添加剂的混合物的量可以在 0.1 至 30 重量% 的范围内, 更优选地为 2 至 20 重量% 的量, 最优选地为 5 至 15 重量% 的量。

[0157] 在本发明的一个实施方案中, 可以使用溶剂来降低可固化组合物的粘度。优选的溶剂为醚例如二乙醚和四氢呋喃, 酮例如丙酮和乙基甲基酮, 酯例如乙酸乙酯和乙酸丁酯, 氯代烃例如氯仿和二氯甲烷, 芳族化合物例如苯和氯苯, 酰胺例如二甲基甲酰胺和甲基吡咯烷酮 (methylpyrrolidone), 醇例如甲醇和异丙醇。更优选地, 使用酯类溶剂和酮类溶剂。

[0158] 在本发明的另一个实施方案中, 基于组合物的总量, 可固化组合物包含:

[0159] a) 0.1 至 20 重量%, 更通常地, 0.2 至 10 重量%, 适当地, 0.3 至 5 重量%, 例如 0.5 至 1.5 重量% 的至少一种本发明的间位取代的芳族化合物 a);

[0160] b) 20 至 99.9 重量%, 更通常地, 40 至 98 重量%, 适当地, 50 至 95 重量%, 例如 60 至 90 重量% 的至少一种苯并噁嗪化合物 b);

[0161] c) 0 至 60 重量%, 更通常地, 5 至 50 重量%, 适当地, 10 至 30 重量%, 例如 15 至 25 重量% 的至少一种环氧树脂; 和

[0162] d) 0 至 30 重量%, 更通常地, 2 至 20 重量%, 适当地, 5 至 15 重量%, 例如 6 至 12 重量% 的一种或多种添加剂。

[0163] 在本发明的一个实施方案中, 可固化组合物在 20°C 至 180°C 的温度下, 优选地在 50°C 至 170°C 的温度下, 更优选地在 120°C 至 160°C 的温度下和 / 或在 1 至 100atm 的压力下, 优选地在 1 至 5atm 的压力下, 更优选地在大气压力下固化。

[0164] 在对于具体应用期望使用其他固化剂的情况下, 本发明的可固化组合物也可以补充有其他的固化剂, 而不失去其有利的性质。

[0165] 就此而言, 路易斯酸和其他已知的固化剂, 例如金属卤化物; 有机金属衍生物; 金属卟啉 (metallophorphyrin) 化合物例如铝酞菁; 酸酐、甲苯磺酸甲酯、三氟甲基磺酸甲酯、和三氟甲磺酸; 且可以将卤氧化物加入本发明的可固化组合物中。

[0166] 然而,考虑到上述固化剂可能导致挥发性的、毒性的和腐蚀性的杂质的生成,可固化组合物优选不包含上述其他的固化剂。

[0167] 如上所述,本发明的可固化组合物特别适于用作涂料、粘合剂、密封剂和用于制备增强材料(例如预浸料和丝束浸渍料)的基质和/或可以用于注射模制或挤出中。

[0168] 就此而言,本发明的另一个目的是提供包含本发明的可固化组合物的粘合剂、密封剂、或涂料。

[0169] 本发明还提供了可固化组合物的固化的反应产物,特别是包含浸有本发明的可固化组合物的纤维束或纤维层的固化的反应产物,以及制备这样的材料的方法。

[0170] 就此而言,本发明涉及制备预浸料或丝束浸渍料的方法。一个这样的方法包括以下步骤:(a) 提供纤维层或纤维束;(b) 提供本发明的可固化组合物;(c) 将所述可固化组合物与纤维层或纤维束结合以形成预浸料或丝束浸渍料组件;和(d) 任选地从预浸料或丝束浸渍料组件除去过量的可聚合组合物,并将得到的预浸料或丝束浸渍料组件暴露于升高的温度和/或压力条件下,所述条件足以用可固化组合物浸渍纤维层或纤维束以形成作为固化的反应产物的预浸料或丝束浸渍料组件。

[0171] 用于制备预浸料或丝束浸渍料的另一个这样的方法包括以下步骤:(a) 提供纤维层或纤维束;(b) 提供液体形式的本发明的可固化组合物;(c) 使纤维层或纤维束通过所述可固化组合物,以使用所述可固化组合物浸渍纤维层或纤维束;和(d) 从预浸料或丝束浸渍料组件除去过量的所述可固化组合物,并将得到的预浸料或丝束浸渍料组件暴露于升高的温度和/或压力条件下,所述条件足以用可固化组合物浸渍纤维层或纤维束以形成作为固化的反应产物的预浸料或丝束浸渍料组件。

[0172] 通常,纤维层或纤维束可以由单向的纤维、纺织纤维、碎纤维、无纺纤维或长的不连续的纤维构成。

[0173] 所选的纤维可以选自碳、玻璃、芳族聚酰胺、硼、聚亚烷基、石英、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚对亚苯基苯并双噻唑、碳化硅、酚醛树脂、邻苯二甲酸酯和环烷酸酯(naphthenoate)。

[0174] 碳可以选自聚丙烯腈、沥青(pitch)和丙烯酸,玻璃选自S玻璃、S2玻璃、E玻璃、R玻璃、A玻璃、AR玻璃、C玻璃、D玻璃、ECR玻璃、玻璃细丝、定长玻璃、T玻璃和氧化锆玻璃。

[0175] 本发明的可固化组合物(和由其制备的预浸料或丝束浸渍料)可特别地用于航空和工业最终应用的复合材料零件的制备和组装、复合材料零件和金属零件的结合、夹层结构的核心和核心填充、以及复合材料表面处理中。

[0176] 本发明的可固化组合物还可以用作用于电子工业的涂料、密封剂或粘合剂。本发明的可固化组合物可以施用至其上的适合的基底为金属例如钢、铝、钛、镁、黄铜、不锈钢、镀锌钢、类HDG-钢和EG-钢;硅酸盐类例如玻璃和石英;金属氧化物;混凝土;木材;电子芯片材料例如半导体芯片材料;或聚合物例如聚酰亚胺膜和聚碳酸酯。

[0177] 本发明还涉及在不超过180°C的温度下,优选地在不超过160°C的温度下,更优选地在50°C至150°C的温度下增加可聚合组合物的聚合速率的方法,其步骤包括:

[0178] a) 将至少一种本发明的间位取代的芳族化合物a)添加至可聚合组合物;

[0179] b) 使可聚合组合物经历适于使可聚合组合物聚合的条件,

[0180] 其中可聚合组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物,其优选地选自自由 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 N- 烯基苯并噁嗪化合物组成的组中。

[0181] 术语“可聚合组合物”是指包含至少一种苯并噁嗪化合物例如式 (B-I) 至 (B-XXII) 的苯并噁嗪化合物的组合物。优选的苯并噁嗪化合物选自 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物,例如式 (VII) 的 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物。

[0182] 本文中使用的术语“聚合速率”是指在开始聚合之后的前 4 个小时中获得的每单位小时的聚合转化的变化量的平均值 (% / 小时)。聚合速率可以容易地由本领域技术人员使用已知的技术例如 GC- 分析、NMR- 或 IR 光谱而测定。

[0183] 在本发明的优选的实施方案中,聚合速率在 20°C 至 180°C,优选地在 50°C 至 170°C,更优选地在 120°C 至 150°C 的温度下和 / 或在 1 至 100atm 的压力下,优选地在 1 至 5atm 的压力下,更优选地在大气压力下测定。

[0184] 在本发明的特别优选的实施方案中,基于可聚合组合物的总量,可聚合组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物的量为约 5 至约 100 重量%,优选地,约 20 至约 99 重量%,更优选地,约 40 至约 95 重量%,特别优选地,约 50 至约 90 重量%,极特别优选地,约 60 至约 80 重量%。

[0185] 本发明的可聚合组合物还可以包含其他可固化成分,例如环氧树脂和 / 或添加剂,例如反应性稀释剂、增韧剂、增塑剂、增量剂、微球、填充剂、颜料、染料、阻燃剂、触变剂、流动控制剂、促粘剂、抗氧化剂和 / 或光稳定剂和 / 或它们的混合物或组合。

[0186] 如果存在,基于可聚合组合物的总量,本发明的可聚合组合物中可以使用的环氧树脂成分的量可以在 1 至 60 重量%的范围内,更优选地,量为 5 至 50 重量%,特别优选地,量为 10 至 30 重量%,极特别优选地,量为 15 至 20 重量%。

[0187] 如果存在,基于可聚合组合物的总量,本发明的可聚合组合物中可以使用的至少一种添加剂或不同添加剂的混合物的量可以在 0.1 至 30 重量%的范围内,更优选地为 2 至 20 重量%的量,最优选地为 5 至 15 重量%的量。

[0188] 优选地,本发明的可聚合组合物在 40°C 至 180°C 的温度下,优选地在 50°C 至 150°C 的温度下,更优选地在 120°C 至 140°C 的温度下和 / 或在 1 至 100atm 的压力下,优选地在 1 至 5atm 的压力下,更优选地在大气压力下固化。

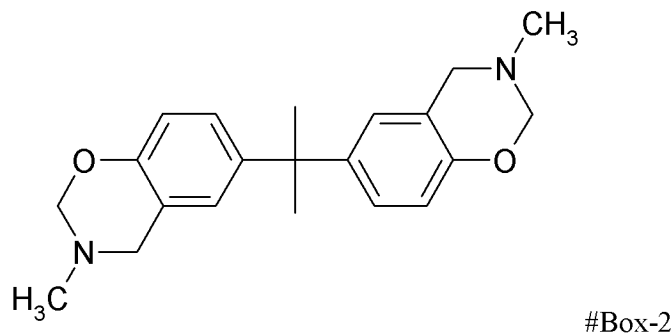
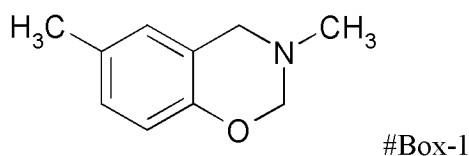
[0189] 本发明的最后一个目的是至少一种本发明的间位取代的芳族化合物作为可聚合组合物的固化剂 / 催化剂的应用,所述可聚合组合物包含至少一种苯并噁嗪化合物,其优选地选自自由 N- 烷基苯并噁嗪化合物和 / 或 N- 烯基苯并噁嗪化合物组成的组中。

[0190] 通过以下实施例进一步解释本发明。

[0191] 实施例

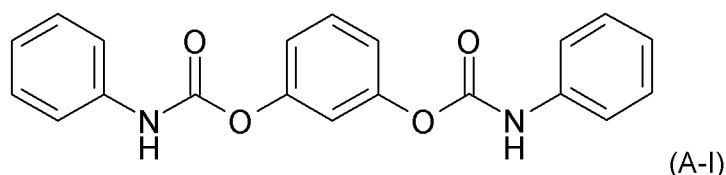
[0192] 实施例中使用了以下苯并噁嗪化合物:

[0193]



[0194] 实施例 1.1

[0195]



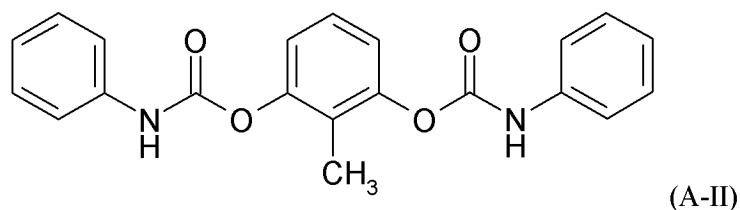
[0196] 将 #Box-1 (2.50g, 15.3mmol) 和间位取代的芳族化合物 A-I (53.9mg, 0.155mmol) 在 22℃ 下在二乙醚中混合以获得均质的制剂。在 60℃ 下在减压下除去二乙醚, 持续 6 小时。将生成的混合物分为 5 部分, 将各部分置于试管中。

[0197] 脱气之后, 将氩气进口与试管连接, 并且在 150℃ 下的油浴中将各试管加热限定的一段时间。

[0198] 不时地 (0.5、1、2 小时) 将这些试管一一从油浴中取出, 并且通过 ¹H-NMR 分析各混合物, 以测定苯并咪唑化合物的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 1 中。

[0199] 实施例 1.2

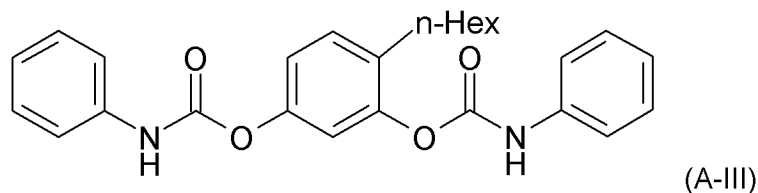
[0200]



[0201] 按照实施例 1.1 的步骤, 不同之处在于使用间位取代的芳族化合物 A-II (56.1mg, 0.155mmol) 而不是 A-I, 测定 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 1 中。

[0202] 实施例 1.3

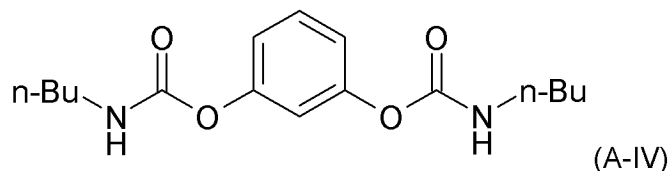
[0203]



[0204] 按照实施例 1.1 的步骤, 不同之处在于使用间位取代的芳族化合物 A-III (67.0mg, 0.155mmol) 而不是 A-I, 测定 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 1 中。

[0205] 实施例 1.4

[0206]



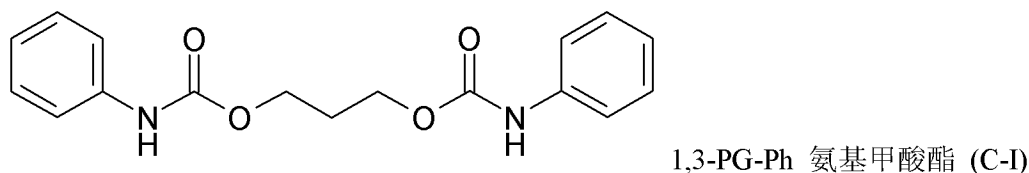
[0207] 按照实施例 1.1 的步骤, 不同之处在于使用间位取代的芳族化合物 A-IV (47.8mg, 0.155mmol) 而不是 A-I, 测定 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 1 中。

[0208] 比较例 1.5

[0209] 不使用任何催化剂 / 固化剂, 通过实施例 1.1 的步骤测定 #Box-1 的转化。

[0210] 比较例 1.6

[0211]



[0212] 按照实施例 1.1 的步骤, 不同之处在于使用式 (C-I) 的 1,3- 丙二醇氨基甲酸酯 (48.7mg, 0.155mmol) 而不是 A-I, 测定 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 1 中。

[0213] 表 1 : 150°C 下 #Box-1 的转化 [%]

实施例	催化剂/固化剂	时间 (h)			
		0	0.5	1.0	2.0
实施例 1-1	A-I	0	66	83	89
实施例 1-2	A-II	0	66	82	88
实施例 1-3	A-III	0	62	80	87
实施例 1-4	A-IV	0	22	47	82
比较例 1-5	无催化剂/固化剂	0	9	25	61
比较例 1-6	1,3-PG-Ph 氨基甲酸酯	0	6	23	74

[0215] 结果清楚地表明苯并噁嗪化合物例如 N- 烷基苯并噁嗪化合物的聚合速率可以通过使用至少一种本发明的间位取代的芳族化合物作为催化剂 / 固化剂而显著地改善。相比较的脂族氨基甲酸酯化合物例如式 (C-I) 的 1,3- 丙二醇氨基甲酸酯的催化活性显著地低于上述间位取代的芳族化合物的催化活性。

[0216] 实施例 2.1

[0217] 将间位取代的芳族化合物 A-I (54.3mg, 0.156mmol ; 5mol% 的 #Box-2) 和苯并噁嗪化合物 #Box-2 (1.00g, 2.95mmol) 在 22°C 下在丙酮中混合以获得均质的制剂。在 60°C 下在减压下除去丙酮, 持续 6 小时。

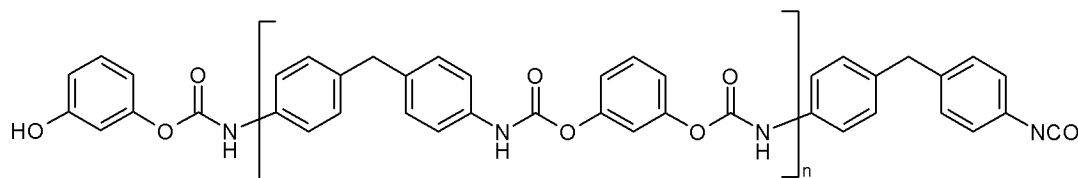
[0218] 通过使用热重分析仪 (Seiko Instruments Inc. EXTAR 6200TG) 对生成的混合物的两个样品 (15.0mg) 进行进一步分析。

[0219] 将一个样品在热重分析仪中在氮气气氛下在 180°C 下加热 3 小时。将另一个样品在热重分析仪中在氮气气氛下在 200°C 下加热 3 小时。

[0220] 测定两个样品在固化反应期间的重量损失。结果示于表 2 中。

[0221] 实施例 2.2

[0222]



(A-V)

[0223] 不同化合物的混合物 (n 为 1 至 10)

[0224] 按照实施例 2.1 的步骤,不同之处在于使用式 A-V 的多聚的间位取代的芳族化合物而不是 A-I,测定固化反应期间 (3h, 180°C 和 200°C) 的重量损失。结果示于表 2 中。

[0225] 比较例 2.3

[0226] 不使用任何催化剂/固化剂,按照实施例 2.1 的步骤测定 #Box-2 的固化反应期间的重量损失。结果示于表 2 中。

[0227] 表 2#Box-2 的固化反应期间的重量损失

实施例	催化剂/固化剂	固化反应期间的重量损失/% 180°C 下 3 h	固化反应期间的重量损失/% 200°C 下 3 h
[0228] 实施例 2.1	A-I	0.9	0.9
实施例 2.2	A-V	0.5	0.5
比较例 2.3	无	1.1	1.2

[0229] 结果清楚地表明本发明的间位取代的芳族化合物使基于苯并噁嗪的可固化组合物的固化反应期间的重量损失最小化。

[0230] 实施例 3- 贮存稳定性

[0231] 实施例 3.1 和 3.2

[0232] 在 22°C 下将 #Box-1 (1.63g, 10.0mmol) 和间位取代的芳族化合物 A-I (34.8mg, 0.10mmol ;或 174mg, 0.50mmol) 混合以获得均质的制剂。将生成的制剂分为 3 部分,且将各部分置于试管中。脱气之后,将氩气进口与试管连接,并且在 22°C 下将各试管贮存限定的一段时间。不时地 (0, 72, 144 小时),通过 ¹H-NMR 分析各制剂,以测定苯并噁嗪化合物 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 3 中。

[0233] 比较例 3.3 和 3.4

[0234] 按照实施例 3.1 的步骤,不同之处在于使用间苯二酚 (11.0mg, 0.100mmol ;或 55.1mg, 0.500mmol) 而不是 A-I,测定 #Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 3 中。

[0235] 比较例 3.5

[0236] 按照实施例 3.1 的步骤,不同之处在于一点也没有使用催化剂/固化剂,测定

#Box-1 的转化。得到的时间 - 转化关系示于表 3 中。

[0237] 表 3 :22°C 下 #Box-1 的转化

实施例	催化剂/固化剂	时间 (h)		
		0	72	144
实施例 3.1	1 mol.-% A-I	0	2	3
实施例 3.2	5 mol.-% A-II	0	1	2
比较例 3.3	1 mol.-% 间苯二酚	0	3	5
比较例 3.4	5 mol.-% 间苯二酚	0	17	19
比较例 3.5	无催化剂/固化剂	0	<1	<1

[0239] 间苯二酚导致包含苯并噁嗪的组合物在 22°C 下部分聚合,而本发明的间位取代的芳族化合物在 22°C 下反应性较低,并且不引发显著的固化反应。