



(10) 授权公告号 CN 109415552 B

(45) 授权公告日 2022.08.05

(21) 申请号 201780041053.X

C08K 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2017.07.07

C08K 5/09 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/07 (2006.01)

申请公布号 CN 109415552 A

C08K 5/17 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.03.01

C08K 3/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 3/22 (2006.01)

62/359,916 2016.07.08 US

C08K 3/30 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2018.12.29

US 2015299471 A1, 2015.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1974704 A, 2007.06.06

PCT/IB2017/054129 2017.07.07

CN 105131570 A, 2015.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 02060985 A1, 2002.08.08

W02018/008001 EN 2018.01.11

CN 105567067 A, 2016.05.11

(73) 专利权人 马萨诸塞大学

US 5413685 A, 1995.05.09

地址 美国马萨诸塞州

JP S4973446 A, 1974.07.16

(72) 发明人 肖·林·许

US 4113700 A, 1978.09.12

吉恩施库马尔·P·帕特尔

CN 103183921 A, 2013.07.03

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

Jigneshkumar P. Patel, et al.. "Path to Achieving Molecular Dispersion in a Dense Reactive Mixture". 《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS》. 2015, 第53卷(第21期), 第1519-1526页.

责任公司 11240

专利代理师 张英 沈敬亭

审查员 赵俊慧

(51) Int.Cl.

C08L 61/26 (2006.01)

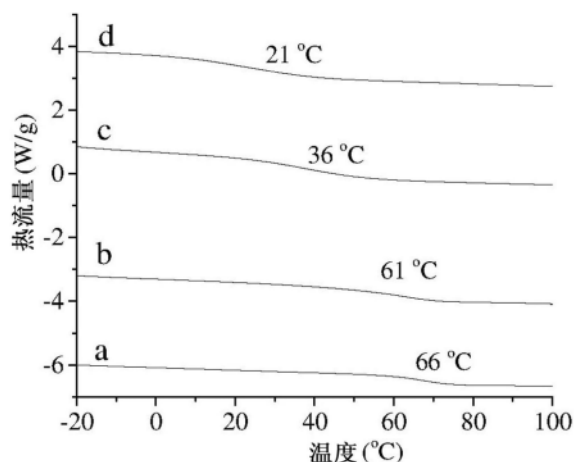
权利要求书4页 说明书17页 附图7页

(54) 发明名称

增塑的热固性树脂及相关的固化树脂、固化方法及包含固化树脂的制品

(57) 摘要

一种可固化组合物, 包含氢键键合的预聚物、包括苯甲酸烷基酯或烷基苯基酮的增塑剂和可选的交联剂。该增塑剂促进高度的交联并比现有的增塑剂糠醛提供更积极的健康和安全性。描述了一种固化树脂及其形成方法。



1. 一种可固化组合物, 包含:

氢键键合的预聚物, 所述氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物, 苯酚-糠醛预聚物, 苯胺-甲醛预聚物, 脲-甲醛预聚物, 甲酚-甲醛预聚物, 间苯二酚-甲醛预聚物, 三聚氰胺-甲醛预聚物, 或它们的组合;

增塑剂, 包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, 或它们的组合; 和

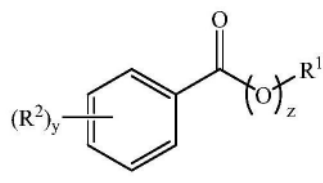
交联剂, 所述交联剂在25℃下在所述增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度, 其中所述交联剂是六亚甲基四胺, 多聚甲醛, 烯属不饱和化合物, 或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中, 所述苯酚-甲醛预聚物具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物, 其中, 所述增塑剂包含所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯。

5. 根据权利要求4所述的组合物, 其中, 所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯具有结构(1)



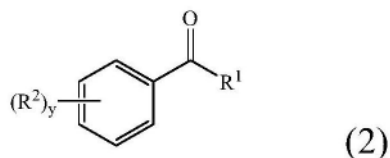
其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1, 且 z 为1。

6. 根据权利要求4所述的组合物, 其中, 所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

7. 根据权利要求4所述的组合物, 其中, 所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸甲酯。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物, 其中, 所述增塑剂包含所述 C_{1-12} -烷基苯基酮。

9. 根据权利要求8所述的组合物, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮具有结构(2)



其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, 且 y 为0或1。

10. 根据权利要求8所述的组合物, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。

11. 根据权利要求8所述的组合物, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮包括苯乙酮。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物, 还包含另外的增塑剂, 所述另外的增塑剂是甘油, 糠醛, 糠醇, 肉桂醛, 茴油, 木馏油, 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯, 桐油, 柏木油, 蓖麻油, 石蜡油, C_{1-12} -烷氧基苯酚, 邻氨基苯甲酸甲酯, 苯甲醛, 苯甲醇, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛, 或它们的组合。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物, 还包含另外的增塑剂, 所述另外的增塑剂是邻氨基苯甲酸甲酯, 苯甲醛, 苯甲醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚或它们的组合。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物, 其中, 所述交联剂包含六亚甲基四胺。

15. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,进一步包含填料。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中,所述填料是硅酸铝,硅酸钙,硅酸铁,硅酸锆,煅制二氧化硅,天然硅砂,氮化硼粉末或颗粒,硼硅酸盐粉末或颗粒,氧化硼,三氧化硼,氧化钛,二硼化钛,二硼化锆,三氧化二铝,氮氧化铝,三硫化铋,氧化镁,氧化锆,其他金属氧化物或它们的组合,其中金属是铬、钴、铜、铁、钼、镍、钽、铂、钾、钠、锡、钛、钨、锌、它们的合金,氧化铝-氧化锆,硼-氧化铝,硫酸钙,碳酸钙,云母,粘土,蒙脱石,钠代蒙脱石,皂石,锂蒙脱石,贝得石,硅镁石,绿脱石,蛭石,滑石,硅灰石,实心玻璃球,硅酸盐球,空心微珠,高岭土,碳化硅,金刚石,碳化硼,氮化硼,铝,铁,镍,铜,锌,碳纤维,玻璃纤维,石英纤维,硫化钼,硫化锌,钛酸钡,铁酸钡,硫酸钡,玻璃薄片,碳化硅薄片,二硼化铝薄片,聚(醚酮)纤维,聚酰亚胺纤维,聚苯并噁唑纤维,聚(苯硫醚)纤维,聚酯纤维,聚乙烯纤维,芳族聚酰胺纤维,聚醚酰亚胺纤维,聚四氟乙烯纤维,丙烯酸树脂纤维,聚(乙烯醇)纤维,长石,铝土矿,铬铁矿,白云石,莫来石,铝硅酸镁盐,霞石,正长岩,石英岩,黄铁矿,冰晶石,珍珠岩,硅藻岩,碳黑或它们的组合。

17. 根据权利要求15所述的组合物,每100重量份的氢键键合的预聚物包含10至900重量份的填料。

18. 根据权利要求1所述的组合物,

其中所述氢键键合的预聚物包含具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比的苯酚-甲醛预聚物;并且

其中所述增塑剂包括苯甲酸甲酯。

19. 根据权利要求18所述的组合物,其中,所述交联剂包含六亚甲基四胺。

20. 一种形成固化树脂的方法,包括:

使氢键键合的预聚物和交联剂在增塑剂的存在下反应;

其中所述氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物,苯酚-糠醛预聚物,苯胺-甲醛预聚物,脲-甲醛预聚物,甲酚-甲醛预聚物,间苯二酚-甲醛预聚物,三聚氰胺-甲醛预聚物,或它们的组合;

其中所述交联剂在25℃下在所述增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度,并且所述交联剂是六亚甲基四胺,多聚甲醛,烯属不饱和化合物,或它们的组合;并且

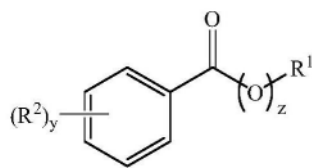
其中所述增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,所述苯酚-甲醛预聚物具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法,其中,所述增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述苯甲酸 C_{1-12} 烷基酯具有结构(1)



(1)

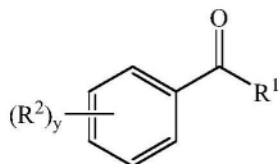
其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1,且 z 为1。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中, 所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

26. 根据权利要求23所述的方法, 其中, 所述苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸甲酯。

27. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法, 其中, 所述增塑剂包括 C_{1-12} -烷基苯基酮。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮具有结构(2)



(2)

其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, 且 y 为0或1。

29. 根据权利要求27所述的方法, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。

30. 根据权利要求27所述的方法, 其中, 所述 C_{1-12} -烷基苯基酮包括苯乙酮。

31. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法, 其中, 所述使氢键键合的预聚物和交联剂在增塑剂的存在下反应进一步在另外的增塑剂的存在下, 所述另外的增塑剂是甘油, 糠醛, 糠醇, 肉桂醛, 茴油, 木馏油, 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯, 桐油, 柏木油, 蓖麻油, 石蜡油, C_{1-12} -烷氧基酚, 邻氨基苯甲酸甲酯, 苯甲醛, 苯甲醇, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛, 或它们的组合。

32. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法, 其中, 所述使氢键键合的预聚物和交联剂在增塑剂的存在下反应进一步在另外的增塑剂的存在下, 所述另外的增塑剂是邻氨基苯甲酸甲酯, 苯甲醛, 苯醇, C_{1-12} -烷氧基酚, 或它们的组合。

33. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法, 其中, 所述交联剂包含六亚甲基四胺。

34. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法, 其中, 所述反应在填料的进一步存在下进行。

35. 根据权利要求34所述的方法, 其中, 所述填料是硅酸铝, 硅酸钙, 硅酸铁, 硅酸锆, 煅制二氧化硅, 天然硅砂, 氮化硼粉末或颗粒, 硼硅酸盐粉末或颗粒, 氧化硼, 三氧化硼, 氧化钛, 二硼化钛, 二硼化锆, 三氧化二铝, 氮氧化铝, 三硫化锑, 氧化镁, 氧化锆, 其他金属氧化物或它们的组合, 其中金属是铬、钴、铜、铁、钼、镍、钽、铂、钾、钠、锡、钛、钨、锌、它们的合金, 氧化铝-氧化锆, 硼-氧化铝, 硫酸钙, 碳酸钙, 云母, 粘土, 蒙脱石, 钠代蒙脱石, 皂石, 锂蒙脱石, 贝得石, 硅镁石, 绿脱石, 蛭石, 滑石, 硅灰石, 实心玻璃球, 硅酸盐球, 空心微珠, 高岭土, 碳化硅, 金刚石, 碳化硼, 氮化硼, 铝, 铁, 镍, 铜, 锌, 碳纤维, 玻璃纤维, 石英纤维, 硫化钼, 硫化锌, 钛酸钡, 铁酸钡, 硫酸钡, 玻璃薄片, 碳化硅薄片, 二硼化铝薄片, 聚(醚酮)纤维, 聚酰亚胺纤维, 聚苯并噁唑纤维, 聚(苯硫醚)纤维, 聚酯纤维, 聚乙烯纤维, 芳族聚酰胺纤维, 聚醚酰亚胺纤维, 聚四氟乙烯纤维, 丙烯酸树脂纤维, 聚(乙烯醇)纤维, 长石, 铝土矿, 铬铁矿, 白云石, 莫来石, 铝硅酸镁盐, 霞石, 正长岩, 石英岩, 黄铁矿, 冰晶石, 珍珠岩, 硅藻岩, 碳黑或它们的组合。

36. 根据权利要求34所述的方法, 其中, 所述填料以每100重量份氢键键合的预聚物10至900重量份存在。

37. 根据权利要求20所述的方法,

其中所述氢键键合的预聚物包括具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比的苯酚-甲醛预聚物;并且

其中所述增塑剂包括苯甲酸甲酯。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中,所述交联剂包含六亚甲基四胺。

39. 一种通过权利要求20至38中任一项所述的方法获得的固化树脂。

40. 一种包含权利要求39所述的固化树脂的制品。

41. 一种交联组合物,包含:

六亚甲基四胺交联的酚醛树脂;和

增塑剂,包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

42. 根据权利要求41所述的交联组合物,其中,所述增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

43. 根据权利要求41所述的交联组合物,其中,所述增塑剂包括苯甲酸甲酯。

44. 根据权利要求41至43中任一项所述的交联组合物,其中,所述增塑剂包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。

45. 根据权利要求41至43中任一项所述的交联组合物,其中,所述增塑剂包括苯乙酮。

46. 根据权利要求41至43中任一项所述的交联组合物,进一步包含另外的增塑剂,所述另外的增塑剂是甘油,糠醛,糠醇,肉桂醛,茴油,木馏油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,桐油,柏木油,蓖麻油,石蜡油, C_{1-12} -烷氧基苯酚,邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合。

47. 一种包含权利要求41至43中任一项所述的交联组合物的制品。

增塑的热固性树脂及相关的固化树脂、固化方法及包含固化树脂的制品

背景技术

[0001] 对于许多热固性塑料体系,为了生产具有期望的机械性能的固化产物,必须引发热固性塑料与其本身或热固性塑料与固化剂或交联剂的反应。当反应混合物不均一时(即,当其包括至少两相时),难以预测多组分体系的反应动力学和反应产物。例如,反应物在分子量、反应物之内和之间的分子间相互作用和反应物与溶剂或增塑剂之间的分子间相互作用方面可以是不同的。

[0002] 一类这种系统,尤其是当树脂在反应条件下是固体或粘性时,涉及氢键键合热固性树脂与其自身的反应。另一类这种体系涉及氢键键合热固性树脂与在树脂中具有低溶解度的交联剂的反应。例如,热固性体系可以包括酚醛树脂和六亚甲基四胺(HMTA;CAS登记号100-97-0)交联剂。尽管这种组合最早是在20世纪20年代后期就引入,但其固化产物的极端刚性阻碍了对交联反应的详细分析。H.Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. -US, 1909, vol. 1, pp. 149-161; L.H. Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. -US, 1909, vol. 1, pp. 545-549; M. Harvey, L.H. Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. -US, 1921, vol. 13, pp. 135-141。甚至在交联之前,酚醛树脂会表现出广泛的分子内和分子间氢键键合作用。交联剂HMTA是高度结晶的(>99%结晶度)并且具有接近280℃的高熔融温度。A.Knop and L.Pilato, "Phenolic resins: chemistry, applications, and performance: future directions", Springer-Verlag: Berlin; New York, 1985; A.Knop and W.Scheib, "Chemistry and Application of Phenolic Resins", Berlin; Springer-Verlag, 1983; Z.Katovic, M.Stefanic, Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, vol. 24, pp. 179-185; X.Q.Zhang et al., Polym., 1997, vol. 38, pp. 5835-5848; J.P.Patel et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。为了在不同的酚醛树脂和HMTA之间引发交联反应,通常会使用增塑剂,如糠醛。据显示,糠醛会破坏树脂的氢键,为树脂提供流动性,其由此促进了交联剂的溶解和分散。J.P.Patel, et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。由于酚醛树脂的苯环的刚性,反应产物的玻璃化转变温度在交联反应期间可能迅速升高,迅速产生玻璃化结构。V.R.Landi, J.M.Mersereau, Adv. Polym. Tech., 1987, vol. 7, pp. 49-57; V.R.Landi, Adv. Polym. Tech., 1987, vol. 7, pp. 209-218。当接近玻璃化温度时,固化动力学变成受扩散控制并强烈地依赖于局部粘度。J.B.Enns, J.K.Gillham, J. App. Polym. Sci., 1983, vol. 28, pp. 2567-2501; C.Feger, W.J.MacKnight, Macromol., 1985, vol. 18, pp. 280-284; M.B.M.Mangion, G.P.Johari, Macromol., 1990, vol. 23, pp. 3687-3695。增塑剂可以降低局部粘度并提高交联程度,这对提高内聚强度是很重要的。

[0003] 如前所述,通常与酚醛树脂和HMTA一起使用的一种增塑剂是糠醛,这描述于,例, US 4682988 (1987年7月28日)和US 2201321 (1940年5月21日)中描述的。尽管使用了数十年,但糠醛的作用机制最近才开始成为焦点。机理研究表明,糠醛可以破坏各种分子间相互作用,包括酚醛树脂中的氢键键合作用。尽管酚醛树脂的游离羟基基团似乎并未直接参与交联反应,但它们可以通过氢键键合相互作用而有助于溶解HMTA,从而促进交联反应。HMTA

在糠醛中的溶解度极低,小于2wt%,因此预期糠醛并不会直接溶解HMTA。J.P.Patel, et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。

[0004] 尽管糠醛是用于固化氢键键合的预聚物如酚醛树脂的有效增塑剂,但需要可以实现更高交联程度或更高聚合程度或这两者的增塑剂。如果增塑剂可以提供改进的健康和安全特性,将是进一步的优点。

发明内容

[0005] 一个实施方式是一种可固化组合物,包含:氢键键合的预聚物;增塑剂,包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合,优选其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

[0006] 另一个实施方式是一种形成固化树脂的方法,包括:使氢键键合的预聚物和可选的交联剂在包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮、 C_{1-12} -烷基苯乙醛、 C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合的增塑剂存在下反应,优选其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

[0007] 另一个实施方式是通过该方法获得的固化树脂,和包含固化树脂的制品。

[0008] 另一个实施方式是一种交联的组合物,包含:六亚甲基四胺交联的酚醛树脂;和包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮、 C_{1-12} -烷基苯乙醛、 C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合的增塑剂,优选其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

[0009] 其他实施方式包括包含交联组合物的制品。

[0010] 以下将详细描述这些和其他实施方式。

附图说明

[0011] 图1是差示扫描量热法(DSC)数据和对于具有不同苯甲酸甲酯(MB)的量的苯酚-甲醛预聚物的 T_g 降低的观察的绘图;基于MB和预聚物的总量,(a)纯预聚物(b)预聚物中0.04摩尔分数的MB(c)预聚物中0.08摩尔分数的MB(d)0.12摩尔分数MB。为清楚起见,将痕量抵消。

[0012] 图2是预聚物玻璃化转变温度(T_g)作为苯甲酸甲酯的摩尔分数的函数的绘图。

[0013] 图3呈现了在30,70,100,120,130,140,150,160和180°C下具有0.12摩尔分数的苯甲酸甲酯的预聚物的叠加的、归一化的红外光谱(以Kubelka-Munk(K.M.)单位计的归一化高度相对于以厘米倒数计的波数)。O-H伸缩振动(倍频)出现于6200至7200 cm^{-1} 。

[0014] 图4是(a)无苯甲酸甲酯的预聚物和(b)具有0.12摩尔分数苯甲酸甲酯的预聚物中游离O-H振动的归一化强度作为温度的函数的绘图。

[0015] 图5呈现了(a)纯苯甲酸甲酯,(b)苯甲酸甲酯中600mg/mL的预聚物,(c)苯甲酸甲酯中200mg/mL的预聚物和(d)纯预聚物的叠加红外光谱。

[0016] 图6呈现了显示在以下各种浓度的预聚物存在下苯甲酸甲酯的C-H环弯曲振动的叠加红外光谱:(a)纯甲基苯甲酸酯,(b)苯甲酸甲酯中600mg/mL的预聚物,(c)苯甲酸甲酯中200mg/mL的预聚物和(d)纯预聚物。

[0017] 图7呈现了显示在不同温度下具有1:8的HMTA与苯酚-甲醛预聚物单体(苯酚)摩尔比的样品中HMTA的C-N-C伸缩峰的叠加红外光谱。

[0018] 图8呈现了显示在不同温度下具有HMTA与苯酚-甲醛预聚物单体(苯酚)与苯甲酸甲酯的摩尔比为1:8:0.6的样品中HMTA的C-N-C伸缩峰的叠加红外光谱。

[0019] 图9示出了苯甲酸甲酯对苯酚-甲醛预聚物和HMTA的固化能量的影响。对(a)预聚物单体与HMTA摩尔比为8:1(无增塑剂);(b)预聚物单体(苯酚)与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:0.6;(c)预聚物单体与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:1.2呈现DSC迹线。

[0020] 图10是各自对于苯酚-甲醛预聚物与HMTA的反应,固化能和固化起始温度作为苯甲酸甲酯的摩尔分数的函数的绘图。

[0021] 图11是HMTA反应的官能度相对于苯甲酸甲酯的摩尔分数的绘图。

[0022] 图12是180℃固化的样品的 T_1 自旋弛豫的磁化强度相对于时间的绘图,(a)预聚物单体与HMTA的摩尔比为8:1(无增塑剂);(b)预聚物单体与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:0.4;(c)预聚物单体与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:0.8;(d)预聚物单体与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:1.2。

[0023] 图13是对于交联树脂测量的 T_1 作为苯甲酸甲酯的摩尔分数的函数的绘图。

[0024] 图14显示了作为温度函数的预聚物/HMTA/苯甲酸甲酯混合物的叠加红外光谱。预聚物的单体等同物与HMTA与苯甲酸甲酯的摩尔比为8:1:0.6。当苯甲酸甲酯与预聚物相互作用时,苯甲酸甲酯的C=O伸缩以 1720cm^{-1} 为中心并迁移至 1699cm^{-1} 。

具体实施方式

[0025] 本发明人已确定,苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合是氢键键合的预聚物与其自身和可选的交联剂的反应的有效增塑剂。本发明的增塑剂比糠醛促进更大程度的交联,并且与糠醛不同,增塑剂似乎不直接与氢键键合预聚物或低溶解度交联剂反应。

[0026] 在一个实施方式中,可固化组合物包含:氢键键合的预聚物;增塑剂,包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合,优选其中增塑剂包括 C_{1-12} -苯甲酸烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合;和可选的在25℃下在增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度的交联剂。

[0027] 应当理解的是,在热固性树脂领域中,“可固化组合物”可以可替换地称为“有机粘合材料”或“粘合材料”或“树脂粘合材料”或“热固性组合物”等其它术语。

[0028] 组合物的一种组分是氢键键合预聚物。在一些实施方式中,氢键键合预聚物是苯酚-甲醛预聚物,苯酚-糠醛预聚物,苯胺-甲醛预聚物,脲-甲醛预聚物,甲酚-甲醛预聚物,间苯二酚-甲醛预聚物,三聚氰胺-甲醛预聚物,聚酰亚胺,聚氨酯(其包括基于聚酯的和基于聚醚的聚氨酯),环氧树脂,或它们的组合。在一些实施方式中,氢键键合预聚物包含苯酚-甲醛预聚物。苯酚-甲醛预聚物可以是具有大于1的苯酚与甲醛摩尔比的酚醛清漆树脂,或苯酚与甲醛的摩尔比小于1的甲阶酚醛树脂。酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂可以可选地具有提高的邻位与对位连接的摩尔比,例如,邻位与对位的摩尔比为2:1至5:1或更高。

[0029] 在一些实施方式中,氢键键合预聚物具有通过差示扫描量热法测定的50至100℃,或60至80℃的玻璃化转变温度。

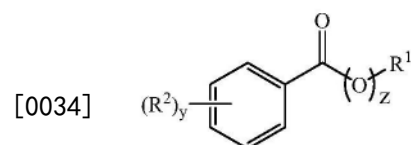
[0030] 除了氢键键合的预聚物之外,组合物包含包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮、 C_{1-12} -烷基苯乙醛、 C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合的增塑剂。在优选的实施方式中,增塑

剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合。如本文所用,术语“烷基”包括直链烷基,支链烷基,环烷基,具有直链和环状基团的组合的烷基基团,具有支链和环状基团的组合的烷基基团,或它们的组合。因此,“ C_{1-12} -烷基”包括 C_{1-12} -正烷基, C_{1-12} -支链烷基和 C_{1-12} -环烷基等。 C_{1-12} -烷基的具体实例包括甲基,乙基,1-丙基(正丙基),1-甲基乙基(异丙基),环丙基,1-丁基(正丁基),2-丁基,2-甲基-1-丙基(仲丁基),1,1-二甲基乙基(叔丁基),环丁基,1-甲基环丙基,2-甲基环丙基,1-戊基(正戊基),2-戊基,3-戊基,2-甲基-1-丁基,3-甲基-1-丁基,2-甲基-2-丁基,3-甲基-2-丁基,2,2-二甲基-1-丙基(新戊基),环戊基,1-甲基环丁基,2-甲基环丁基,3-甲基环丁基,1,2-二甲基环丙基,2,2-二甲基环丙基,2,3-二甲基环丙基,1-己基,2-己基,3-己基,2-甲基-1-戊基,3-甲基-1-戊基,4-甲基-1-戊基,2-甲基-2-戊基,4-甲基-2-戊基,2-甲基-3-戊基,3-甲基-2-戊基,3-甲基-3-戊基,2,2-二甲基-1-丁基,3,3-二甲基-1-丁基,3,3-二甲基-2-丁基,2,3-二甲基-1-丁基,2,3-二甲基-2-丁基,1,2,2-三甲基环丙基,2,2,3-三甲基环丙基,(1,2-二甲基环丙基)甲基,(2,2-二甲基环丙基)甲基,1,2,3-三甲基环丙基,(2,3-二甲基环丙基)甲基,2,2-二甲基环丁基,2,3-二甲基环丁基,(1-甲基环丁基)甲基,1,2-二甲基环丁基,2,3-二甲基环丁基,(2-甲基环丁基)甲基,1,3-二甲基环丁基,2,4-二甲基环丁基,(3-甲基环丁基)甲基,1-甲基环戊基,2-甲基环戊基,环戊基甲基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基,环癸基,环十一烷基,环十二烷基,正庚基,正辛基,正壬基,正癸基,正十一烷基,正十二烷基和2-乙基己基。

[0031] 苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯的苯甲酸酯基团可以是未取代的或被 C_{1-12} -烷基基团取代的。类似的是, C_{1-12} -烷基苯基酮的苯基基团可以是未取代的或被 C_{1-12} -烷基基团取代的。

[0032] 在一些实施方式中,增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯。在一些实施方式中,增塑剂包括 C_{1-12} -烷基苯基酮。在一些实施方式中,增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯和 C_{1-12} -烷基苯基酮的组合。

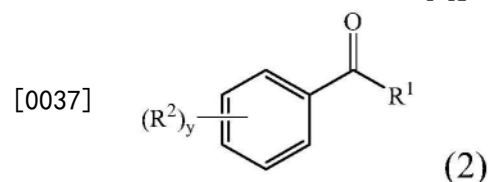
[0033] 在一些实施方式中, C_{1-12} 烷基苯甲酸酯具有结构(1)



(1)

[0035] 其中 R^1 和 R^2 每次出现独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1,而 z 为1。在一些实施方式中,增塑剂包括 C_{1-12} -正烷基苯甲酸酯,或 C_{1-6} -正烷基苯甲酸酯。在一些实施方式中,增塑剂包括苯甲酸甲酯。

[0036] 在一些实施方式中, C_{1-12} -烷基苯基酮具有以下结构(2)



(2)

[0038] 其中 R^1 和 R^2 每次出现独立地为 C_{1-12} -烷基,而 y 为0或1。在一些实施方式中,增塑剂包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮或 C_{1-6} -正烷基苯基酮。在一些实施方式中,增塑剂包含苯乙酮。

[0039] 增塑剂可以可选地基本上由苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合

组成,或由其组成。可替换地,增塑剂可以包括一种或多种除了苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合之外的增塑剂。在一些实施方式中,增塑剂进一步包括增塑剂如甘油,糠醛,糠醇,肉桂醛,茴油,木馏油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,桐油,柏木油,蓖麻油,石蜡油,邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苄醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚,或它们的组合。在一些实施方式中,增塑剂进一步包括邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚,或它们的组合。当存在另外的增塑剂时,苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合的量可以为基于增塑剂的总重量计10至99重量百分比(wt%),或50wt%至95wt%,或60wt%至90wt%。相应地,基于增塑剂的总重量,另外的增塑剂的量可以为1wt%至90wt%,或5wt%至50wt%,或10wt%至40wt%。

[0040] 在一些实施方式中,组合物以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1,或1:1至2/00:1或1:1至100:1,或1:1至40:1,2:1至40:1,或4:1至30:1的量包含氢键键合预聚物和增塑剂。例如,当氢键键合预聚物是苯酚-甲醛预聚物时,“预聚物单体等同物的摩尔数”是指苯酚-甲醛预聚物中苯酚的摩尔数。

[0041] 除了氢键键合的预聚物和增塑剂之外,组合物可选地包含交联剂。交联剂在25℃下在增塑剂中可以具有小于或等于20毫克/毫升(mg/mL),或小于或等于10mg/mL的溶解度。在一些实施方式中,交联剂在25℃下在苯甲酸甲酯中可以具有小于或等于20mg/mL,或小于或等于10mg/mL的溶解度。交联剂可以是六亚甲基四胺,多聚甲醛,二乙烯基苯,多异氰酸酯(包括二异氰酸酯),多官能胺(包括二胺),烯属不饱和化合物(例如,(甲基)丙烯酸 C_{1-12} -烷基酯,苯乙烯,苯乙烯衍生物等),或它们的组合。在一些实施方式中,交联剂包括六亚甲基四胺。在一些实施方式中,交联剂不包括有机异氰酸酯,如二异氰酸酯,多异氰酸酯和聚合的异氰酸酯,以及可以用于形成聚氨酯的任何其他异氰酸酯。换句话说,在这些实施方式中,交联剂不能与氢键键合预聚物反应而形成聚氨酯。

[0042] 在一些实施方式中,组合物以2:1至135:1,或2:1至25:1,或4:1至16:1的预聚物单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数的比率包括氢键键合预聚物和交联剂。例如,当氢键键合预聚物是苯酚-甲醛预聚物并且交联剂是六亚甲基四胺时,“预聚物单体等同物的摩尔数”是指苯酚-甲醛预聚物中苯酚的摩尔数,而“交联剂的摩尔数”是指六亚甲基四胺的摩尔数。

[0043] 组合物可以进一步可选地包括填料。在一些实施方式中,填料是硅酸铝,硅酸钙,硅酸铁,硅酸锆,煅制二氧化硅,天然硅砂,氮化硼粉末或颗粒,硼硅酸盐粉末或颗粒,氧化硼,三氧化硼,氧化钛,二硼化钛,二硼化锆,三氧化二铝(氧化铝),氮氧化铝,三硫化锑,氧化镁,氧化锆,氧化铝-氧化锆,硼-氧化铝,硫酸钙,碳酸钙,云母,粘土,蒙脱石,钠代蒙脱土,皂石,锂蒙脱石,贝得石,硅镁石,绿脱石,蛭石,多水高岭石,溶胀云母,高岭石,滑石,硅灰石,空心玻璃球,实心玻璃球,硅酸盐球,空心微珠,高岭土,碳化硅,金刚石,碳化硼,氮化硼,铝,青铜,铁,镍,铜,锌,碳纤维,玻璃纤维,石英纤维,硫化钼,硫化锌,钛酸钡,铁酸钡,硫酸钡,玻璃薄片,碳化硅薄片,二硼化铝薄片,聚(醚酮)纤维,聚酰亚胺纤维,聚苯并噁唑纤维,聚(苯硫醚)纤维,聚酯纤维,聚乙烯纤维,芳族聚酰胺纤维,芳族聚酰亚胺纤维,聚醚酰亚胺纤维,聚四氟乙烯纤维,丙烯酸树脂纤维,聚(乙烯醇)纤维,长石,铝土矿,铬铁矿,白云石,莫来石,铝硅酸镁盐(fillite),霞石,正长岩,石英,石英岩,黄铁矿,冰晶石,珍珠岩,硅藻岩,硅藻土,碳黑或它们的组合。在一些实施方式中,填料包括其中金属是铝、铬、钴、

铜、铁、镁、铝、镍、钨、铂、钾、钠、锡、钛、钨、锌、铅、其合金的金属氧化物,或它们的组合。当填料存在时,其以10至900重量份每100重量份氢键键合预聚物的量使用。

[0044] 填料可以可选地用粘合促进剂表面处理。粘合促进剂可以包括,例如,铬复合物,硅烷,钛酸盐,锆-铝酸盐,丙烯马来酸酐共聚物,反应性纤维素酯,或它们的组合。

[0045] 组合物可以可选地另外包含热塑性塑料领域已知的一种或多种添加剂。这种添加剂包括例如乳化剂,着色剂(包括颜料和染料),抗迁移剂,成膜助剂,湿润剂,抗微生物剂,有机硅烷,消泡剂,抗氧化剂,光稳定剂,热稳定剂,或它们的组合。

[0046] 在组合物的一个具体实施方式中,氢键键合的预聚物包括具有苯酚与甲醛的摩尔比大于1的苯酚-甲醛预聚物;而增塑剂包括苯甲酸甲酯。在实施方式中,组合物可以可选地以特征在于预聚物单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1的量包含氢键键合预聚物和增塑剂。另外在该实施方式中,组合物可以可选地包含交联剂,其中交联剂包括六亚甲基四胺。当存在交联剂时,氢键键合预聚物和交联剂可以可选地以其特征为预聚物单体的等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量存在。

[0047] 另一个实施方式是一种形成固化树脂的方法,包括:在包含苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮、 C_{1-12} -烷基苯乙醛、 C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合的增塑剂存在下使氢键键合的预聚物和可选的交联剂反应,优选其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合。以上在组合物的上下文中描述的所有变化也适用于形成固化树脂的方法。氢键键合预聚物与其自身或交联剂的反应可以在20至200°C或30至180°C的温度下进行。具体的固化条件将在下面的工作实施例中描述。另一个实施方式是通过该方法的任何变体获得的固化树脂。

[0048] 另一个实施方式是交联的组合物,其包含:六亚甲基四胺交联的酚醛树脂,和苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。在该实施方式中,苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合是存在于未交联的组合物中的增塑剂的残余物,残余增塑剂变得包埋在交联的组合物中。在一些实施方式中,交联的组合物包含苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯,或苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯,或苯甲酸 C_{1-6} -正烷基酯,或苯甲酸甲酯。在一些实施方式中,交联的组合物包含 C_{1-12} -烷基苯基酮,或 C_{1-12} -正烷基苯基酮,或 C_{1-6} -正烷基苯基酮,或苯乙酮。六亚甲基四胺交联的酚醛树脂中的苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合的浓度广泛变化,并取决于包括未交联的组合物中增塑剂浓度的因素和交联的树脂对升高的温度和降低的压力的暴露。通常而言,交联的组合物中的苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合的浓度基于交联的组合物的总重量为按重量计1ppm至按重量计1ppt。这个范围与可固化组合物中的苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯、 C_{1-12} -烷基苯基酮或它们的组合的浓度相反,其为按重量计1ppt至按重量计50份每百份。

[0049] 其他实施方式包括包含交联的树脂或交联的组合物制品。这些制品包括,例如,台球,层压板,台面,粘合磨料,涂层磨料,轴承,空心微球(micro-ballon),刹车片,制动蹄块(break shoes),离合器片和扬声器驱动器吊装部件。

[0050] 本发明通过以下非限制性实施例进一步说明。

[0051] 实施例

[0052] 物料。由Saint-Gobain Corporation获得苯酚-甲醛预聚物和六亚甲基四胺(HMTA;基于差示扫描量热法(DSC)>99%的结晶)。基于碳-13核磁共振(^{13}C NMR)谱,苯酚-甲

醛预聚物具有无规构型,其中邻位-邻位:邻位-对位:对位-对位连接比率为1:2:1。J.P.Patel et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用聚苯乙烯标准物测定,预聚物在四氢呋喃 (THF) 中的数均分子量为1,117g/mol (多分散指数2.5)。使用质子核磁共振 (^1H NMR) 谱测定,预聚物含有1.83 (重量/重量) %的水。苯甲酸甲酯 (99%) 获自Alfa Aesar。

[0053] 将HMTA在干燥箱中研磨而降低粒度,随后与适量的预聚物混合。当需要增塑剂时,将苯甲酸甲酯滴加到20mL玻璃小瓶中的混合物中。然后将所获得的混合物用研钵和研杵在液氮温度下研磨,而获得均匀的分散体。始终将含有混合物的研钵保持并研磨于相对湿度小于10%的干燥箱中。干燥箱内的低相对湿度通过用氮气吹扫保持。预聚物、HMTA和增塑剂 (如果存在) 的混合物研磨1至2分钟而达到均匀。然后将均匀混合物用于DSC,红外和低场核磁共振 (LFNMR) 分析。

[0054] 仪器。使用具有RCS冷却系统的Q100TA DSC仪测定玻璃化转变温度和固化能。将平衡后的每个样品以10°C/分钟从-20°C加热至110°C。对于每种混合物,使用第二次加热的玻璃化转变温度 (T_g)。固化能的测定通过以5°C/分钟从-20°C加热到280°C进行。每个实验重复至少三次并报告平均值。使用类似的方案测量固化能。来自Perkin Elmer的密封铝锅用于固化能测量实验。一个锅容纳约2至4毫克 (mg) 的预聚物、HMTA和增塑剂混合物。另一个锅是空的并在DSC实验中用作参考锅。

[0055] 使用Perkin Elmer Spectrum 100进行中红外分析。研究的样品在30至180°C的不同温度下固化。所有红外数据在室温下获得。经证实,衰减全反射 (ATR) 技术 (金刚石晶体) 方便用于固体和液体样品。将1 cm^{-1} 分辨率的256次扫描进行信号取平均。当需要近红外数据时,对1 cm^{-1} 分辨率的32次扫描取信号平均。

[0056] 对于组成分析,使用Bruker 400兆赫兹 (MHz) NMR仪。通过使用杜醌 (duroquinone) 作为内标测量交联剂HMTA在苯甲酸甲酯中的溶解度。选择杜醌作为内标的两个主要原因是杜醌在苯甲酸甲酯中是高度可溶的;和归属于杜醌的共振不与苯甲酸甲酯、HMTA或预聚物的共振重叠。

[0057] 在50°C下 (LFNMR分析的标准仪器温度),使用约100至120mg固化样品用于LFNMR分析。LFNMR管获自Norell。样品在50°C下平衡至少30分钟。使用常规逆向脉冲序列方法 (180- τ -90) 测量 T_1 弛豫时间,对每个数据点采用30个数据点和4次扫描。使用由Bruker MQ20提供的软件将收集的数据点拟合为一个指数 T_1 弛豫曲线 (方程式1) 中。

$$[0058] \quad M_z = M_o \left(1 - 2e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)} \right) \quad (1)$$

[0059] 其中 M_z 是作为时间和初始值 M_o 的函数测量的核自旋磁化强度。

[0060] 结果和讨论

[0061] 尽管组分的含量通常表示为摩尔比,但下表提供了基于苯甲酸甲酯、苯酚-甲醛预聚物和HMTA的总重量的以重量百分比计的组分的量。“PP单体”是指预聚物的单体等同物 (即,苯酚-甲醛预聚物中苯酚的摩尔数)。

[0062] 表

[0063]	苯甲酸甲酯(MB) (% wt/wt)	预聚物(PP) (% wt/wt)	HMTA (%wt/wt)	摩尔比 PP 单体:HMTA:MB
	0	85.8	14.2	8:1:0
	4.5	81.9	13.6	8:1:0.3
	7.3	79.5	13.2	8:1:0.6
	9.5	77.7	12.9	8:1:0.8
	14.8	73.1	12.1	8:1:1.2
	17.5	70.8	11.7	8:1:1.5

[0064] 塑化效率。由于广泛的氢键网络,苯酚-甲醛预聚物是非常刚性的。Z.Katovic, M.Stefanic, Ind.&Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1985, vol.24, pp.179-185; B.L.Schurmann, L.Vogel, J.of Mat.Sci., 1996, vol.31, pp.3435-3440; T.T.Jones, J.of App.Chem., 1952, vol.2, pp.134-149。虽然反应机理和反应产物的许多细节仍有待表征,但毫无疑问的是,链段移动性是任何反应发生的必要条件。可以通过提高样品温度破坏氢键,以有助于酚醛树脂和交联剂之间的反应。T.T.Jones, J.of App.Chem., 1952, vol.2, pp.134-149。然而,当使用增塑剂时,交联反应更加高效。J.P.Patel, et al., J.of Polym Sci.Part B: Polym.Phys., 2015, vol.53, pp.1519-1526。不受理论束缚,高效增塑剂的关键要素之一是破坏氢键键合的基质,从而产生有助于交联剂如HMTA溶解的游离羟基基团,而不会抑制反应活性位点。J.P.Patel, et al., J.Polym.Sci.Part B: Polym.Phys., 2015, vol.53, pp.1519-1526。

[0065] 先前已经表征了酚醛树脂。J.P.Patel, et al., J.Polym.Sci.Part B: Polym.Phys., 2015, vol.53, pp.1519-1526。其具有对应于10个单体单元的低分子量。然而,由于存在氢键,其具有66-67℃的明确的玻璃化转变温度(T_g)。通过加入少量苯甲酸甲酯,预聚物的玻璃化转变温度会显著下降,如图1所示。热谱图清楚地显示了 T_g 的降低,数据总结于图2中。这种 T_g 的降低与所研究的其他有效增塑剂相当。J.P.Patel, et al., J.Polym.Sci.Part B: Polym.Phys., 2015, vol.53, pp.1519-1526。如以下描述的, T_g 降低或链段移动性的增加并非是加速交联反应的唯一手段。

[0066] T_g 降低表明苯甲酸甲酯具有削弱苯酚-甲醛预聚物中的氢键键合的能力。如以上所述,选择苯甲酸甲酯是因为其离解酚-甲醛树脂的能力而同时与HMTA具有弱的特异性相互作用。第二点很容易证明,因为HMTA不溶于苯甲酸甲酯。此外,没有测量到表明任何可溶性HMTA存在于苯甲酸甲酯中的可辨别的NMR信号。J.P.Patel, et al., J.Polym.Sci.Part B: Polym.Phys., 2015, vol.53, pp.1519-1526。然而,有证据表明,当引入苯甲酸甲酯时,氢键键合的基质预聚物被解体。

[0067] 苯酚-甲醛预聚物中存在三种类型的分子间相互作用而稳定其结构:

[0068] π - π 相互作用, π -OH相互作用,和最普遍的氢键键合羟基。D.E.Rosenfeld, et al., J.Physical Chem.B, 2009, vol.113, pp.13300-13307; T.Cairns, G.Eglinton, Nature, 1962, vol.196, pp.535-537。苯甲酸甲酯具有可以潜在解除所有三种类型的分子间相互作用的物理特征。可以用于表征变化的具体红外活性特征通常是苯酚-甲醛预聚物的O-H伸缩和环伸缩或环弯折振动。苯甲酸甲酯中的酯基的C=O伸缩振动对分子间相互作用的变化也极其敏感。

[0069] 结合ATR中红外光谱,我们使用近红外光谱表征分子间相互作用的变化。如图3中

可见,氢键键合的组分(6400cm^{-1} 处)与无氢键组分的O-H伸缩(6940cm^{-1} 处)明显分开。氢键键合的组分的宽度反映了预聚物中形成的各种氢键。如我们先前所讨论的,这种预聚物在构型上是无规的,并且能够形成也会影响氢键的不同形成的邻位键连或对位键连。J.D.Monk, et al., 2015, *Macromolecules*, vol. 48, pp. 7670-7680。在升高的温度下,明确显示游离O-H伸缩振动,并可以用于监测结构变化。苯甲酸甲酯的影响在图4中清楚可见。苯甲酸甲酯在释放OH基团方面的增塑作用是显著的。

[0070] 在环境温度(23°C)下容易监测苯甲酸甲酯的C=O振动的变化。当与树脂的羟基单元相互作用时,这种振动(1720cm^{-1} 处)非常强烈,并迁移接近 20cm^{-1} (图5)。O-H伸缩向上迁移以及相应的C=O伸缩向下迁移的是苯甲酸甲酯和预聚物之间相互作用的特征。

[0071] 如以上所述,存在其他两种类型的涉及预聚物中的芳环以及预聚物和苯甲酸甲酯之间的分子间或分子内相互作用。由于各种重叠特征,可以用于表征相互作用的唯一谱带是 700cm^{-1} 区域中的苯甲酸甲酯芳环的C-H弯折(图6)。虽然迁移较小(约 5cm^{-1}),但苯甲酸甲酯的这种环振动在酚醛树脂的存在下表现出明显的变化。三种类型的分子间相互作用的相对强度已经充分确定,而氢键键合的相互作用是主要的。

[0072] 增塑的预聚物的高度移动和松散相互作用的聚合物链可以容易地使交联剂HMTA进入它们之间。与未增塑的酚醛体系相比,这些增塑的酚醛体系具有更高的游离羟基含量。先前已经证明,这些游离羟基负责HMTA的溶剂化作用。J.P.Patel, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。在图7和8中,通过测量未增塑和增塑的树脂的HMTA的C-N伸缩谱带的频移,在固化反应期间监测溶解过程。在氢键键合的或溶剂化的HMTA中,C-N伸缩频率从 1235cm^{-1} 向下迁移至 1230cm^{-1} 。J.P.Patel, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。在含有0.06摩尔分数苯甲酸甲酯的样品中,几乎所有HMTA在约 120°C 下被溶解。而在没有增塑剂的样品中,HMTA的溶剂化发生于约 140°C 下。因此,使用苯甲酸甲酯作为增塑剂会降低HMTA的溶剂化活化能。如以上所述,预聚物羟基单元的游离增溶了HMTA。

[0073] HMTA实际上不溶于苯甲酸甲酯。使用杜醌作为内标,我们的质子NMR谱表明每毫升苯甲酸甲酯不超过5毫克HMTA的溶解度。HMTA的高溶解度直接源自增塑的苯酚-甲醛预聚物。在用糠醛增塑的苯酚-甲醛预聚物/HMTA体系的上下文中,我们先前假设了在增塑剂存在下苯酚-甲醛预聚物与HMTA的反应需要两步过程:首先,增塑剂不直接与HMTA相互作用,而是破坏预聚物内的氢键;和第二,增塑的(即,氢键破坏的)预聚物增溶并与HMTA反应。J.P.Patel, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。当增塑剂是苯甲酸甲酯时,这些观察结果与该两步机理的运作一致:首先,苯甲酸甲酯不直接与HMTA相互作用,但其增塑预聚物,且随后增塑的预聚物溶解并与HMTA反应。在该方案中,苯甲酸甲酯间接地增加了两种反应物,交联剂HMTA和苯酚-甲醛预聚物之间的相互作用。

[0074] 固化过程如图9中所示。在 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下观察到的吸热与预聚物的玻璃化转变有关。放热与交联过程有关。明显的是,加入苯甲酸甲酯会降低固化温度。此外,明显的是固化能或交联程度随着苯甲酸甲酯的使用而增加,如图10所示。

[0075] 苯甲酸甲酯的主要作用是增塑苯酚-甲醛预聚物,其随后溶解HMTA用于交联反应。因此,重要的是评价实际用作存在的增塑剂的量的函数的可用位点数 f ,如方程式2所示。HMTA具有4个氮原子和6个亚甲基单元。在理想情况下,这6个亚甲基单元可以与苯酚-甲醛

预聚物的未反应的邻位或对位反应活性位点形成12个不同的化学键。因此,HMTA分子的最大官能度为12。使用DSC固化能和方程式2,计算HMTA与不同浓度的增塑剂反应的官能度。预期的总反应能 $\Delta H_{\text{总}}$ 如前使用基团贡献进行计算。J.P.Patel, et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2015, vol. 53, pp. 1519-1526。HMTA的溶剂化/解离和随后的反应都需要引入到计算中。我们得到的 $\Delta H_{\text{总}}$ 的值为294 kJ/mol。先前已经提供了对计算的详细阐释。J.L.Holmes, C.Aubry, J. Physical Chem. A, 2011, vol. 115, pp. 10576-10586; J.L.Holmes, C.Aubry, J. Physical Chem. A, 2012, vol. 116, pp. 7196-7209; M.Harvey, L.H.Baekeland, J. Ind. & Eng. Chem., 1921, vol. 13, pp. 135-141。

$$[0076] \quad \text{HMTA反应官能度}, f = \frac{12(\text{固化反应的}\Delta H)}{(\Delta H_{\text{总}})} \quad (2)$$

[0077] 由于HMTA实际上不溶于苯甲酸甲酯中,DSC中的总放热(图9)被认为仅与HMTA反应有关,并且这种官能度计算(图11)是与可以反应的HMTA相关的官能度的上限估计。

[0078] 监测使用苯甲酸甲酯的交联反应。即使采用热和红外数据进行详细分析,也难以直接证明增塑会增加交联度。如之前所述,预聚物和HMTA固化反应很复杂的,因为可能发生15种或更多种不同类型的键连。G.R.Hatfield, G.E.Maciel, Macromolecules, 1987, vol. 20, pp. 608-615; T.R.Dargaville, et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1997, vol. 35, pp. 1389-1398; X.Zhang, et al., Polym., 1997, vol. 38, pp. 5835-5848。许多这些键连仅作为悬垂链而不产生有效机械性能所需的交联。G.R.Hatfield, G.E.Maciel, Macromolecules, 1987, vol. 20, pp. 608-615; T.R.Dargaville, et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1997, vol. 35, pp. 1389-1398; X.Zhang, et al., Polym., 1997, vol. 38, pp. 5835-5848。使用红外光谱难以区分各种键连。寻求交联过程和交联程度信息的最直接方法是使用低场NMR (LFNMR)。H.S.Gutowsky, et al., J. Chem. Phys., 1957, vol. 27, pp. 534-542。这种技术直接测量与 T_1 自旋晶格或 T_2 自旋-自旋弛豫相关的链段动力学。F.A.Bovey, P.A.Mirau, "NMR of Polymers", Academic Press: San Diego, 1996。对于这种刚性材料如交联的酚醛树脂,我们选择使用 T_1 自旋-晶格测量获得有关交联度的信息,而支持基于DSC和红外数据的分析。

[0079] 在有和无苯甲酸酯的情况下,酚醛树脂在固化期间的自旋-晶格弛豫如图12中所示。所有数据都采用一个指数拟合方程(方程式1)进行拟合。

[0080] 对于具有不同苯甲酸甲酯浓度的预聚物和HMTA测量的 T_1 弛豫时间如图13中所示。作为增加的苯甲酸甲酯浓度的函数的 T_1 增加与DSC和红外数据充分一致,并与我们对这种刚性交联体系的预期一致。在极高苯甲酸甲酯浓度下的弛豫下降是引起注意的。其表明存在作为增塑剂浓度的函数的最大效率。

[0081] 如图11中所见,形成的交联的实际数量仅是可用位点的一小部分,不超过33%。尽管在每两个链之间仅需要一个键就能形成凝胶状态,但交联体系的模量取决于交联密度。高性能系统的目标是将交联密度尽可能提高。添加苯甲酸甲酯肯定可以实现这个过程。然而,苯甲酸甲酯也会破坏酚醛树脂并增加游离体积,从而增加了链段的移动性。因此,再次不受理论束缚,添加过多的增塑剂实际上会增加链段移动性而降低交联反应的优点,如图13所示。换句话说,对于苯甲酸烷基酯存在最佳浓度范围,超过该范围的任何额外交联的任何益处会被因增塑交联的基质的损害超过。

[0082] 如图11中所见,形成的交联的实际数量仅是可用位点的一小部分,不超过33%。尽管在每两个链之间仅需要一个键就能形成凝胶状态,但交联体系的模量取决于交联密度。高性能系统的目标是将交联密度尽可能提高。添加苯甲酸甲酯肯定可以实现这个过程。然而,苯甲酸甲酯也会破坏酚醛树脂并增加游离体积,从而增加了链段的移动性。因此,我们的假设是添加过多的增塑剂实际上增加了链段移动性而降低交联反应的益处,如图13所示。换句话说,对于苯甲酸烷基酯存在最佳浓度范围,超过该范围的任何额外交联的任何益处会被因增塑交联的基质的损害超过。

[0083] 苯甲酸甲酯的另一个特征是还没有找到其在固化反应期间发生反应的证据,如图14中所示。随着固化反应的进行,羰基伸缩振动并未随温度而变化。由于在这种情况下的环正电荷性质,很难进行任何亲电取代反应。这种增塑剂既不会在固化期间发生反应,也不会与HMTA相互作用。因此,其不会阻碍HMTA的任何官能度,使其成为非常有效的增塑剂。

[0084] 这些实验证明了非反应类的增塑剂用于氢键键合的预聚物和其溶解度通过氢键断裂形式的预聚物增强的交联剂之间的反应的用途和益处。增塑剂似乎不与交联剂直接相互作用,而是增加氢键结合的预聚物中的链段移动性和游离羟基单元的数量。增塑剂会提高交联反应的速率和程度两者。

[0085] 本发明至少包括以下实施方式。

[0086] 实施方式1:一种可固化组合物,包含:氢键键合的预聚物;增塑剂,包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合,优选其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合;和可选的交联剂。

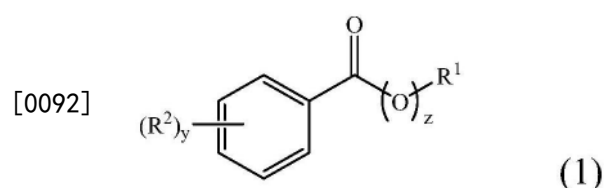
[0087] 实施方式2:实施方式1的组合物,其中氢键键合的预聚物是苯酚-甲醛预聚物,苯酚-糠醛预聚物,苯胺-甲醛预聚物,脲-甲醛预聚物,甲酚-甲醛预聚物,间苯二酚-甲醛预聚物,三聚氰胺-甲醛预聚物,反应性聚酯,聚酰亚胺,聚氨酯,环氧树脂或它们的组合。

[0088] 实施方式3:实施方式1的组合物,其中氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物。

[0089] 实施方式4:实施方式3的组合物,其中苯酚-甲醛预聚物具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比。

[0090] 实施方式5:实施方式1至4中任一项的组合物,其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯。

[0091] 实施方式6:实施方式5的组合物,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯具有以下(1)



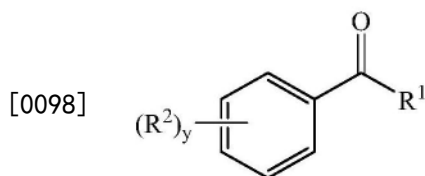
[0093] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1,而 z 为1。

[0094] 实施方式7:实施方式5的组合物,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

[0095] 实施方式8:实施方式5的组合物,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸甲酯。

[0096] 实施方式9:实施方式1至8中任一项的组合物,其中增塑剂包括 C_{1-12} -烷基苯基酮。

[0097] 实施方式10:实施方式9的组合物,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮具有结构(2)



[0099] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基,且 y 为0或1。

[0100] 实施方式11:实施方式9的组合物,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。

[0101] 实施方式12:实施方式9的组合物,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括苯乙酮。

[0102] 实施方式13:实施方式1至12中任一项的组合物,其中增塑剂进一步包括是甘油,糠醛,糠醇,肉桂醛,葱油,木馏油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,桐油,柏木油,蓖麻油,石蜡油, C_{1-12} -烷氧基苯酚,邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合的增塑剂。

[0103] 实施方式14:实施方式1至12中任一项的组合物,其中增塑剂进一步包括是邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚,或它们的组合的增塑剂。

[0104] 实施方式15:实施方式1至14中任一项的组合物,以特征为预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1的量包含氢键键合的预聚物和增塑剂。

[0105] 实施方式16:实施方式1至15中任一项的组合物,其中组合物包含交联剂,并且交联剂在25℃下在增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度。

[0106] 实施方式17:实施方式1至15中任一项的组合物,其中组合物包含交联剂,并且其中交联剂是六亚甲基四胺,多聚甲醛,二乙烯基苯,多异氰酸酯(包括二异氰酸酯),多官能胺(包括二胺),烯属不饱和化合物,例如,(甲基)丙烯酸 C_{1-12} -烷基酯,苯乙烯或苯乙烯衍生物,或它们的组合。

[0107] 实施方式18:实施方式1至15中任一项的组合物,其中存在交联剂并包括六亚甲基四胺。

[0108] 实施方式19:实施方式1至18中任一项的组合物,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量包含氢键键合的预聚物和交联剂。

[0109] 实施方式20:实施方式1至19中任一项的组合物,进一步包括填料。

[0110] 实施方式21:实施方式20的组合物,其中填料是硅酸铝,硅酸钙,硅酸铁,硅酸锆,煅制二氧化硅,天然硅砂,氮化硼粉末或颗粒,硼硅酸盐粉末或颗粒,氧化硼,三氧化硼,氧化钛,二硼化钛,二硼化锆,三氧化二铝(氧化铝),氮氧化铝,三硫化铋,氧化镁,氧化锆,其中金属是铬、钴、铜、铁、钼、镍、钨、铂、钾、钠、锡、钛、钨、锌、其它它们的合金的其他金属氧化物或它们的组合,氧化铝-氧化锆,硼-氧化铝,硫酸钙,碳酸钙,云母,粘土,蒙脱石,钠代蒙脱石土,皂石,锂蒙脱石,贝得石,硅镁石,绿脱石,蛭石,多水高岭石,溶胀云母,高岭石,滑石,硅灰石,空心玻璃球,实心玻璃球,硅酸盐球,空心微珠,高岭土,碳化硅,金刚石,碳化硼,氮化硼,铝,青铜,铁,镍,铜,锌,碳纤维,玻璃纤维,石英纤维,硫化钼,硫化锌,钛酸钡,铁酸钡,硫酸钡,玻璃薄片,碳化硅薄片,二硼化铝薄片,聚(醚酮)纤维,聚酰亚胺纤维,聚苯并噁唑纤维,聚(苯硫醚)纤维,聚酯纤维,聚乙烯纤维,芳族聚酰胺纤维,芳族聚酰亚胺纤维,聚醚酰亚胺纤维,聚四氟乙烯纤维,丙烯酸树脂纤维,聚(乙烯醇)纤维,长石,铝土矿,铬铁矿,白云石,莫来石,铝硅酸镁盐,霞石,正长岩,石英,石英岩,黄铁矿,冰晶石,珍珠岩,硅藻岩,硅藻土,碳黑或它们的组合。

[0111] 实施方式22:实施方式20或21的组合物,包含每100重量份氢键键合的预聚物10至900重量份的填料。

[0112] 实施方式23:实施方式1的组合物,其中氢键键合的预聚物包含苯酚与甲醛的摩尔比大于1的苯酚-甲醛预聚物;其中增塑剂包括苯甲酸甲酯。

[0113] 实施方式24:实施方式23的组合物,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1的量包含氢键键合的预聚物和增塑剂。

[0114] 实施方式25:实施方式23或24的组合物,其中组合物包含交联剂,并且其中交联剂包括六亚甲基四胺。

[0115] 实施方式26:实施方式25的组合物,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量包含氢键键合的预聚物和交联剂。

[0116] 实施方式27:一种形成固化树脂的方法,包括:在增塑剂存在下使氢键键合的预聚物和可选的交联剂反应;其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合。

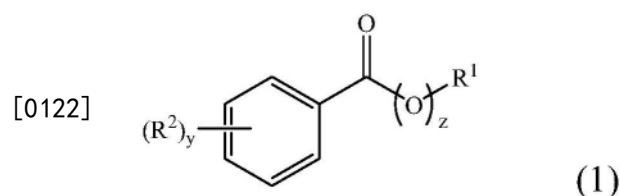
[0117] 实施方式28:实施方式27的方法,其中氢键键合的预聚物是苯酚-甲醛预聚物,苯酚-糠醛预聚物,苯胺-甲醛预聚物,脲-甲醛预聚物,甲酚-甲醛预聚物,间苯二酚-甲醛预聚物,三聚氰胺-甲醛预聚物,反应性聚酯,聚酰亚胺,聚氨酯,环氧树脂或它们的组合。

[0118] 实施方式29:实施方式27的方法,其中氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物。

[0119] 实施方式30:实施方式29的方法,其中苯酚-甲醛预聚物具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比。

[0120] 实施方式31:实施方式27至30中任一项的方法,其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯。

[0121] 实施方式32:实施方式31的方法,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯具有结构(1)



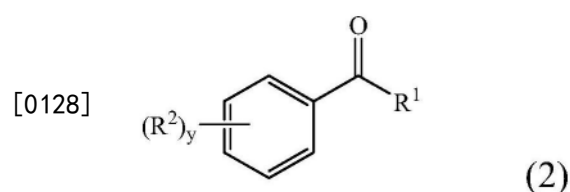
[0123] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1,而 z 为1。

[0124] 实施方式33:实施方式31的方法,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

[0125] 实施方式34:实施方式31的方法,其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯包括苯甲酸甲酯。

[0126] 实施方式35:实施方式27至34中任一项的方法,其中增塑剂包括 C_{1-12} -烷基苯基酮。

[0127] 实施方式36:实施方式35的方法,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮具有结构(2)



[0129] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基,而 y 为0或1。

- [0130] 实施方式37:实施方式35的方法,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。
- [0131] 实施方式38:实施方式35的方法,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括苯乙酮。
- [0132] 实施方式39:实施方式27-38中任一项的方法,其中增塑剂进一步包括是甘油,糠醛,糠醇,肉桂醛,葱油,木馏油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,桐油,柏木油,蓖麻油,石蜡油, C_{1-12} -烷氧基苯酚,邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇或它们的组合的增塑剂。
- [0133] 实施方式40:实施方式27至38中任一项的方法,其中增塑剂进一步包括邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合。
- [0134] 实施方式41:实施方式27至40中任一项的方法,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1的量包含氢键键合预聚物和增塑剂。
- [0135] 实施方式42:实施方式27至41中任一项的方法,其中存在交联剂,并且其中交联剂在25℃下在增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度。
- [0136] 实施方式43:实施方式27至42中任一项的方法,其中存在交联剂并且是六亚甲基四胺,多聚甲醛,二乙烯基苯,多异氰酸酯(包括二异氰酸酯),多官能胺(包括二胺),烯属不饱和化合物,例如,(甲基)丙烯酸 C_{1-12} -烷基酯,苯乙烯或苯乙烯衍生物,或它们的组合。
- [0137] 实施方式44:实施方式27至42中任一项的方法,其中存在交联剂并包括六亚甲基四胺。
- [0138] 实施方式45:实施方式27至44中任一项的方法,其中氢键键合预聚物和交联剂以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量存在。
- [0139] 实施方式46:实施方式27至45中任一项的方法,其中所述反应在进一步存在填料的情况下进行。
- [0140] 实施方式47:实施方式46的方法,其中填料是硅酸铝,硅酸钙,硅酸铁,硅酸锆,煅制二氧化硅,天然硅砂,氮化硼粉末或颗粒,硼硅酸盐粉末或颗粒,氧化硼,三氧化硼,氧化钛,二硼化钛,二硼化锆,三氧化二铝(氧化铝),氮氧化铝,三硫化铋,氧化镁,氧化锆,其中金属是铬、钴、铜、铁、钼、镍、钽、铂、钾、钠、锡、钛、钨、锌、其它它们的合金的其他金属氧化物或它们的组合,氧化铝-氧化锆,硼-氧化铝,硫酸钙,碳酸钙,云母,粘土,蒙脱石,钠代蒙脱石土,皂石,锂蒙脱石,贝得石,硅镁石,绿脱石,蛭石,多水高岭石,溶胀云母,高岭石,滑石,硅灰石,空心玻璃球,实心玻璃球,硅酸盐球,空心微珠,高岭土,碳化硅,金刚石,碳化硼,氮化硼,铝,青铜,铁,镍,铜,锌,碳纤维,玻璃纤维,石英纤维,硫化钼,硫化锌,钛酸钡,铁酸钡,硫酸钡,玻璃薄片,碳化硅薄片,二硼化铝薄片,聚(醚酮)纤维,聚酰亚胺纤维,聚苯并噁唑纤维,聚(苯硫醚)纤维,聚酯纤维,聚乙烯纤维,芳族聚酰胺纤维,芳族聚酰亚胺纤维,聚醚酰亚胺纤维,聚四氟乙烯纤维,丙烯酸树脂纤维,聚(乙烯醇)纤维,长石,铝土矿,铬铁矿,白云石,莫来石,铝硅酸镁盐,霞石,正长岩,石英,石英岩,黄铁矿,冰晶石,珍珠岩,硅藻岩,硅藻土,碳黑或它们的组合。
- [0141] 实施方式48:实施方式46或47的方法,其中填料以每100重量份氢键键合的预聚物10至900重量份的量存在。
- [0142] 实施方式49:实施方式27的方法,其中氢键键合的预聚物包含具有大于1苯酚与甲醛的摩尔比的苯酚-甲醛预聚物;其中增塑剂包括苯甲酸甲酯。
- [0143] 实施方式50:实施方式49的方法,其中氢键键合的预聚物和增塑剂以特征在于预

聚物的单体等同物的摩尔数与苯甲酸甲酯的摩尔数之比为1:1至220:1的量存在。

[0144] 实施方式51:实施方式49或50的方法,其中存在交联剂并包括六亚甲基四胺。

[0145] 实施方式52:实施方式51的方法,其中氢键键合的预聚物和交联剂以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量存在。

[0146] 实施方式53:一种通过实施方式22至52中任一项的方法获得的固化树脂。

[0147] 实施方式54:一种包含实施方式53的固化树脂的制品。

[0148] 实施方式55:一种交联的组合物,包含:六亚甲基四胺交联的酚醛树脂;和包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合的增塑剂,优选地其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮,或它们的组合。

[0149] 实施方式56:实施方式55的交联的组合物,其中增塑剂包括苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯。

[0150] 实施方式57:实施方式55的交联的组合物,其中增塑剂包括苯甲酸甲酯。

[0151] 实施方式58:实施方式55至57中任一项的交联的组合物,其中增塑剂包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮。

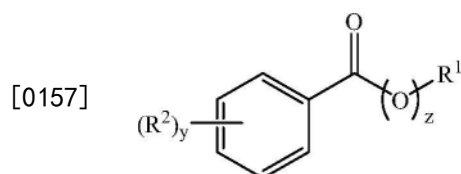
[0152] 实施方式59:实施方式55至57中任一项的交联的组合物,其中增塑剂包括苯乙酮。

[0153] 实施方式60:一种包含实施方式55至59中任一项的交联组合物的制品。

[0154] 实施方式61:实施方式1的组合物,其中氢键键合的预聚物是苯酚-甲醛预聚物,苯酚-糠醛预聚物,苯胺-甲醛预聚物,脲-甲醛预聚物,甲酚-甲醛预聚物,间苯二酚-甲醛预聚物,三聚氰胺-甲醛预聚物,反应性聚酯,聚酰亚胺,聚氨酯,环氧树脂,或它们的组合。

[0155] 实施方式62:实施方式61的组合物,其中氢键键合的预聚物包括苯酚-甲醛预聚物,其中苯酚-甲醛预聚物具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比。

[0156] 实施方式63:实施方式1或61至62中任一项的组合物,其中增塑剂是具有以下结构的苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯



[0158] 其中 R^1 和 R^2 每次出现时独立地为 C_{1-12} -烷基, y 为0或1,且 z 为1,更优选其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯为苯甲酸 C_{1-12} -正烷基酯,最优选其中苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯是苯甲酸甲酯。

[0159] 实施方式64:实施方式1或61至62中任一项的组合物,其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括 C_{1-12} -正烷基苯基酮,最优选其中 C_{1-12} -烷基苯基酮包括苯乙酮。

[0160] 实施方式65:实施方式1或61至64中任一项的组合物,其中增塑剂进一步包含另外的增塑剂,其中另外的增塑剂是甘油,糠醛,糠醇,肉桂醛,茴油,木馏油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯,桐油,柏木油,蓖麻油,石蜡油, C_{1-12} -烷氧基酚,邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯甲醇, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛或它们的组合,更优选其中另外的增塑剂包括邻氨基苯甲酸甲酯,苯甲醛,苯醇, C_{1-12} -烷氧基苯酚,或它们的组合。

[0161] 实施方式66:实施方式1或61至65中任一项的组合物,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1的量包含氢键键合的预聚物和增塑剂。

[0162] 实施方式67:实施方式1或61至65中任一项的组合物,其中组合物包含交联剂,并

且交联剂在25℃下在增塑剂中具有小于或等于20mg/mL的溶解度,其中交联剂是六亚甲基四胺,多聚甲醛,二乙烯基苯,多异氰酸酯(包括二异氰酸酯),多官能胺(包括二胺),烯属不饱和化合物,例如,(甲基)丙烯酸 C_{1-12} -烷基酯,苯乙烯或苯乙烯衍生物,或它们的组合,最优选其中交联剂包括六亚甲基四胺。

[0163] 实施方式68:实施方式1或61至67中任一项的组合物,以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量包含氢键键合的预聚物和交联剂。

[0164] 实施方式69:实施方式1或61至68中任一项的组合物,进一步包含填料,优选每100重量份氢键键合的预聚物10至900重量份的填料。

[0165] 实施方式70:实施方式1或61至69的组合物,其中氢键键合的预聚物包含具有大于1的苯酚与甲醛的摩尔比的苯酚-甲醛预聚物,其中增塑剂以特征在于预聚物的单体等同物的摩尔数与增塑剂的摩尔数之比为1:1至400:1,优选1:1至220:1的量包含苯甲酸甲酯;并且其中组合物包含交联剂,并且其中交联剂以特征在于预聚物的单体等同物与交联剂的摩尔数之比为2:1至135:1的量包含六亚甲基四胺。

[0166] 实施方式71:一种形成固化树脂的方法,包括:使实施方式1或61至70中任一项的组合物反应。

[0167] 实施方式72:一种通过实施方式71的方法获得的固化树脂。

[0168] 实施方式73:一种包含实施方式72的固化树脂的制品。

[0169] 实施方式74:一种交联的组合物,包含:六亚甲基四胺交联的酚醛树脂;和包括苯甲酸 C_{1-12} -烷基酯, C_{1-12} -烷基苯基酮, C_{1-12} -烷基苯乙醛, C_{1-12} -烷基苯甲醛,或它们的组合,优选苯甲酸甲酯,苯乙酮或它们的组合的增塑剂。

[0170] 实施方式75:一种包含实施方式74的交联的组合物制品。

[0171] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可以彼此独立地相互组合。本文公开的每个范围构成了所公开范围内的任何点或子范围的公开。

[0172] 组合物、方法和制品可以可替换地包含本文公开的任何合适的组分或步骤,由其或基本上由其组成。组合物、方法和制品可以另外或可替代地配制成不含或基本不含任何对实现组合物、方法和制品的功能或目的非必需的步骤、组分、材料、成分、佐剂或物质。

[0173] 除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一个”,“一种”和“该”包括复数指示物。“或”表示“和/或”,除非上下文另有明确说明。“组合”包括共混物,混合物,合金,反应产物等。“可选的”或“可选地”表示随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且该描述包括事件发生的实例和事件未发生的实例。

[0174] 化合物使用标准命名法进行描述。例如,未被任何指定的基团取代的任何位置应理解为其化合价由所示的键或氢原子填充。不处于两个字母或符号之间的短线(“-”)用于表示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基的碳连接。

[0175] 除非另外定义,否则本文使用的技术和科学术语具有与本公开所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。所有引用的专利、专利申请和其他参考文献都以其整体通过引证结合于本文中。然而,如果本申请中的术语与引入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则本申请的术语优先于来自所引入的参考文献的冲突术语。

[0176] 尽管已经出于举例说明的目的阐述了典型的实施方式,但前述描述不应该视为对本文中的范围的限制。因此,在不脱离本文中的精神和范围的情况下,本领域技术人员可以

想到各种修改,改编和替代。

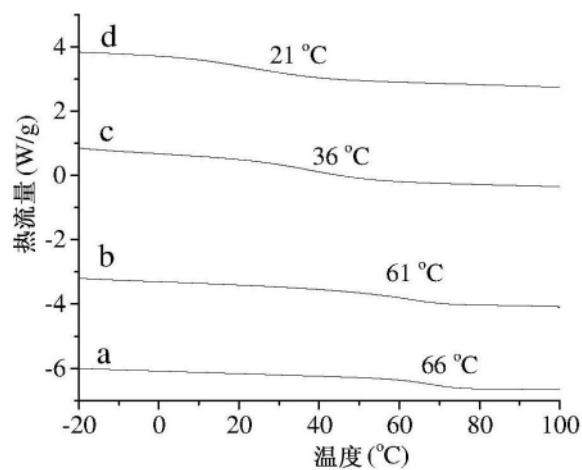


图1

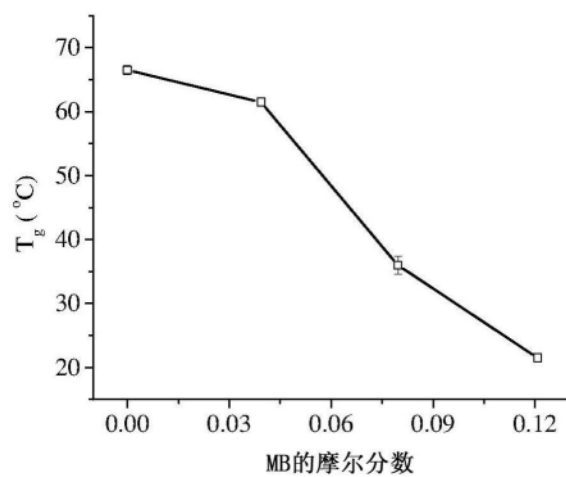


图2

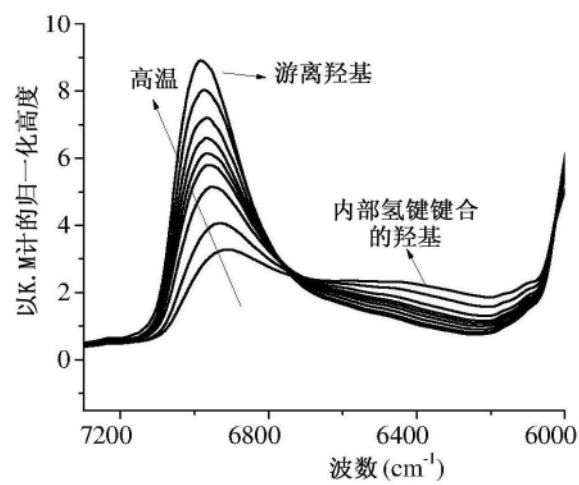


图3

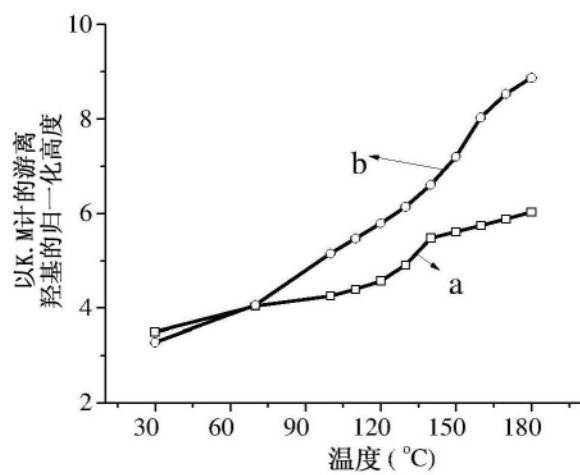


图4

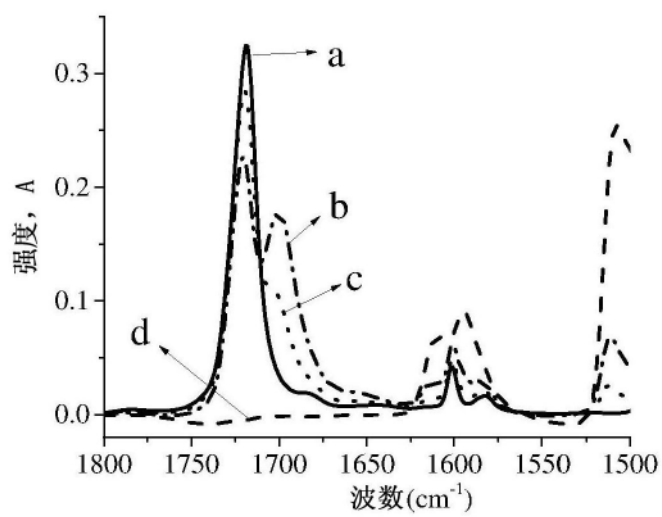


图5

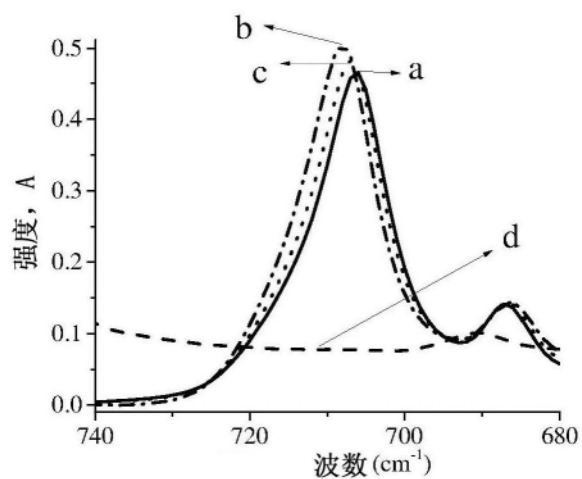


图6

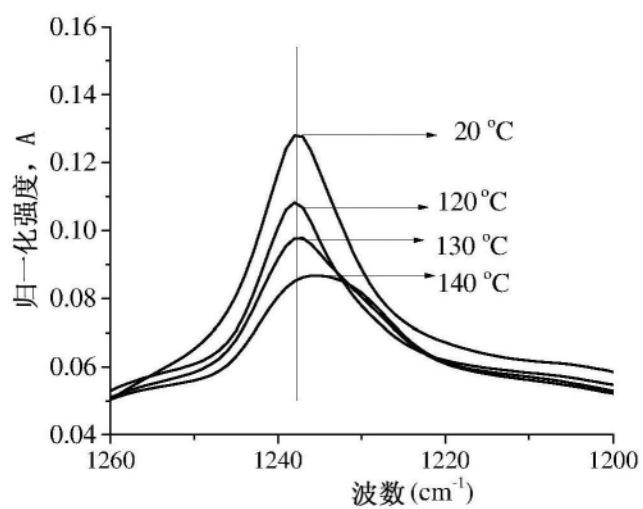


图7

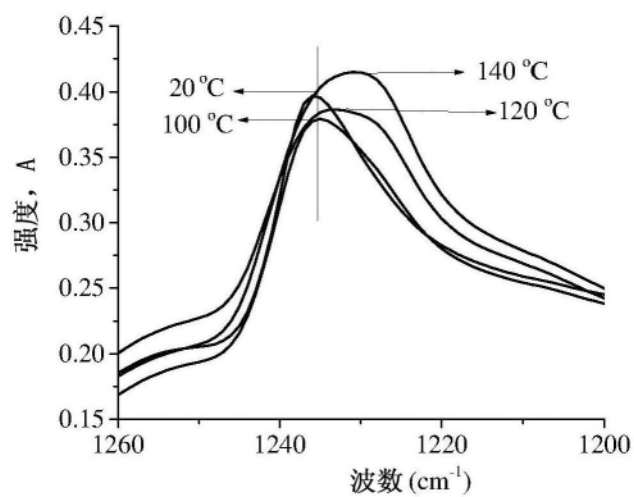


图8

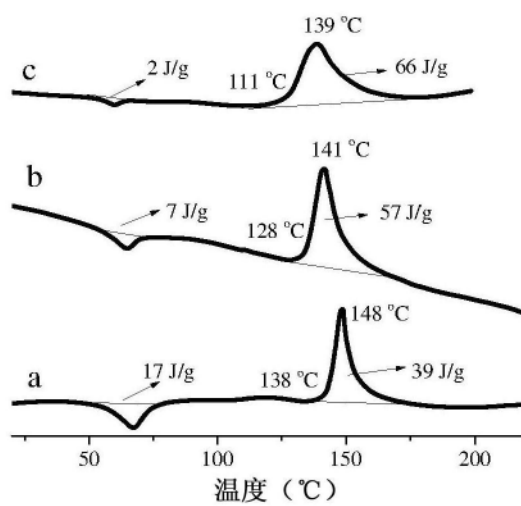


图9

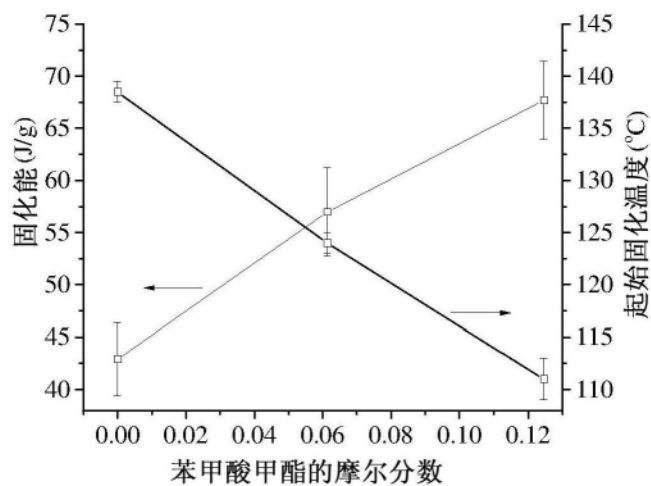


图10

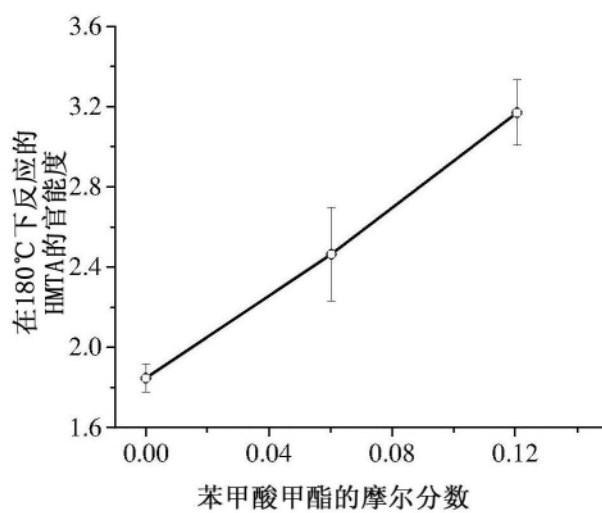


图11

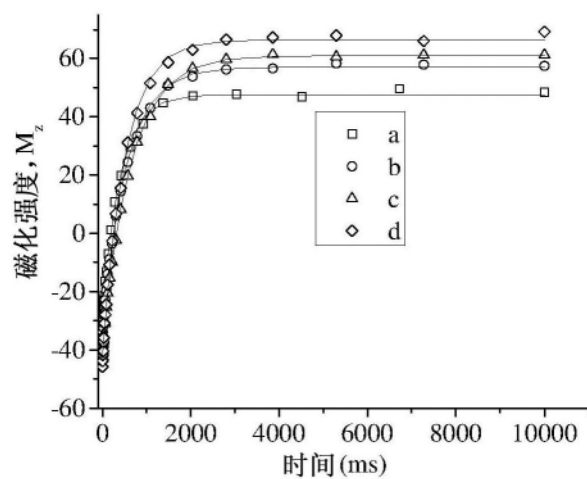


图12

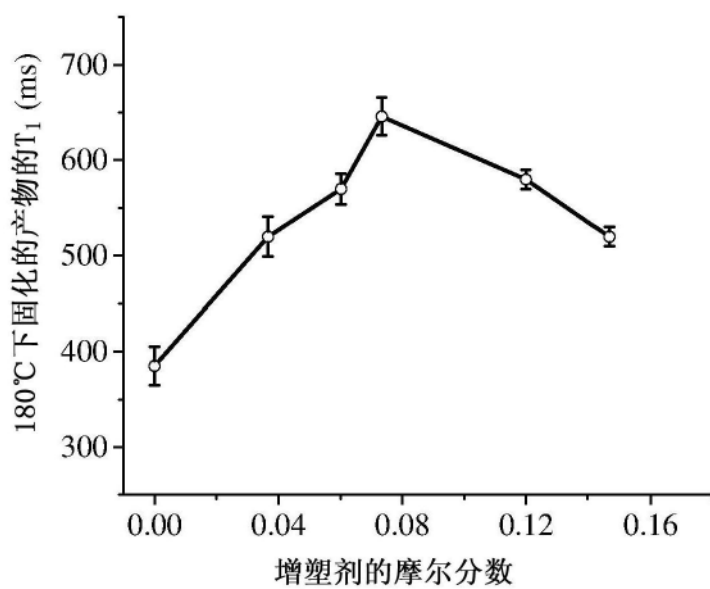


图13

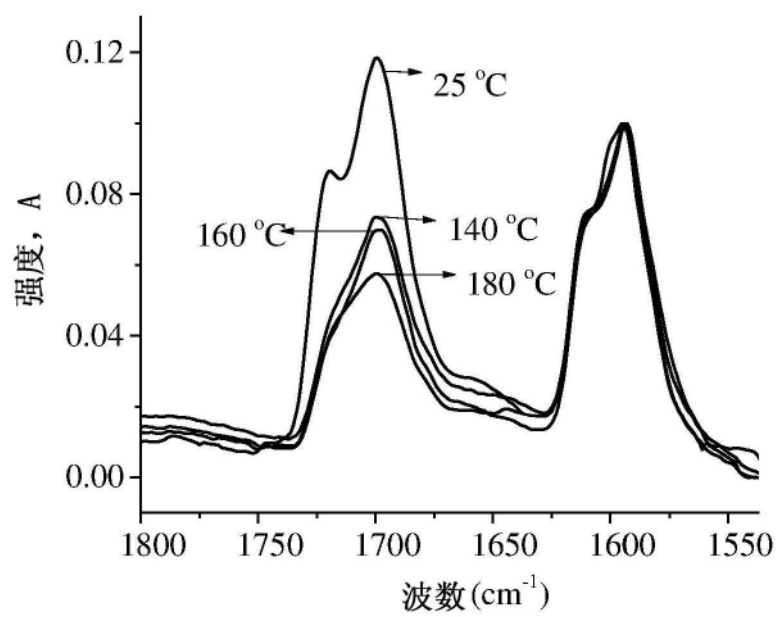


图14