

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

苯并噁唑、環氧化合物及酸酐之混合物

MIXTURE OF BENZOXAZINE, EPOXY AND ANHYDRIDE

【技術領域】

本發明係關於一種包含苯并噁唑、環氧樹脂及酸酐之無酚組合物。該無酚組合物可用於各種應用(例如，用於電子及電氣組件之黏著劑、密封劑、塗料、結構複合物或封裝系統)中。

【先前技術】

在各種應用(例如預浸料坯、層壓物、PWB、模塑化合物、密封劑、燒結粉、鑄造物件、結構複合物及電氣組件)中，衍生自苯并噁唑之開環聚合作用之聚合物係與酚系樹脂、環氧樹脂及其他熱固性或熱塑性樹脂競爭。該等苯并噁唑(其係藉由使酚與胺及醛於存在或不存在溶劑之情況下反應而合成)已顯示在固化後具有空間安定性及良好的電阻及機械抗性、低收縮性、低吸水性及中高玻璃轉化溫度。

另外，已使苯并噁唑與各種環氧樹脂組合以製造可固化組合物(參見(例如)美國專利案第4,607,091號(Schreiber)、第5,021,484號(Schreiber)、第5,200,452號(Schreiber)及第5,443,911號(Schreiber))。由於環氧樹脂降低苯并噁唑之熔融黏度，因此已顯示此等摻合物可用於電氣應用中，因為該摻合物可處理更高填料含量而仍維持可加工黏度。然而，使用該等摻合物之一缺點係因添加該環氧化物而通常需要更高固化溫度。此外，雖然此等摻合物在固化後顯示高玻璃轉化溫度，但通常產生一定程度之韌性及剛性損失。

最近，已嘗試苯并噁唑與二酐之摻合物(參見C. Jubsilpa等人，

「 Property Enhancement of Polybenzoxazine Modified with Dianhydride 」, Polymer Degradation and Stability, 96, 1047-1053 (2011))。此等摻合物係以溶劑為主，因為所使用之特定二酐(3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐)具有高熔點及次可加工性。由於溶劑逸散所引起之空隙產生、汽化溶劑之環境影響及除氣分子於固化物件表面上之再沈積，因此，此等摻合物係較不理想。

在美國專利案第6,207,786號中，揭示苯并噁嗪、環氧樹脂及酚系樹脂之三元摻合物。然而，已發現將酚系樹脂添加至該摻合物中通常會降低固化期間之交聯密度，從而導致固化物件具有低於所需之玻璃轉化溫度。

雖然已存在當前技術水準，但本發明之目標係欲提供一種改良之苯并噁嗪基組合物，其在固化後可於高溫下長期表現熱、機械及物理性質，因此使其可用於各種工業(例如航空航天、電子及汽車工業)之高溫應用。

【發明內容】

本發明提供一種包括苯并噁嗪、環氧樹脂及酸酐之無酚組合物。在一實施例中，該無酚組合物在固化後形成具有高於170°C之玻璃轉化溫度之物件。

本發明之無酚組合物可用於各種應用(例如，各種工業(例如航空航天、電子或汽車工業)用塗料、黏著劑、密封劑或之結構複合物)。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

若文中出現術語「包含」及其衍生詞，則其無意排除任何其他組分、步驟或製程之存在，無論其是否揭示於本文中。為避免任何疑問，除非相反指出，否則文中藉由使用術語「包含」所主張之所有組

合物可包括任何其他添加劑、輔助劑或化合物。相反地，若文中出現術語「基本上由其組成」，則除彼等對可操作性係非必要者以外，自任何之後描述的範圍排除任何其他組分、步驟或製程，且若使用術語「由其組成」，則其不包括未明確描述或列示之任何組分、步驟或製程。除非另外指出，否則術語「或」係指所列示之個別成員及其任何組合。

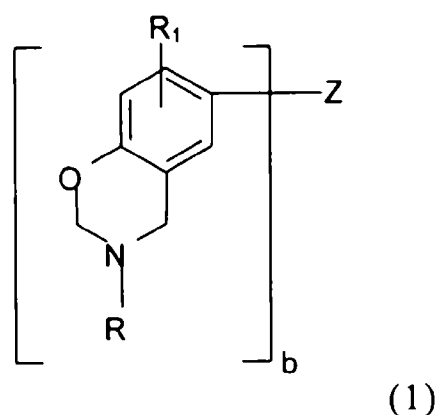
文中所使用之冠詞「一」及「一個」係指一個或多於一個(即至少一個)該冠詞之語法對象。例如，「一苯并噁嗪」意指一種苯并噁嗪或多於一種苯并噁嗪。短語「在一實施例中」、「根據一實施例」及類似短語一般意指該短語後之特定特徵、結構或特性係包含在本發明之至少一個實施例中且可包含在本發明之多於一個實施例中。重要地，該等短語不一定係指相同實施例。若本說明書陳述一組分或特徵「可」或「可能」被包括或具有一特徵，則該特定組分或特徵並非必需被包括或具有該特徵。

亦應瞭解，若文中使用表述「周圍溫度」，則其意指周圍工作環境之溫度(例如使用可固化組合物之區域、建築物或屋室之溫度)，且不包括因對該可固化組合物直接加熱以促進固化而發生之任何溫度變化。該周圍溫度係通常在約10°C至約30°C之間。

亦如文中所使用，「無酚」意指除可以雜質形式存在於任何組合物組分中之微量物質以外，該組合物中不存在酚系樹脂或酚系化合物。較佳地，任何該等雜質相對於無酚組合物之總重量係小於1重量%，更佳小於0.5重量%且最佳小於0.01重量%。

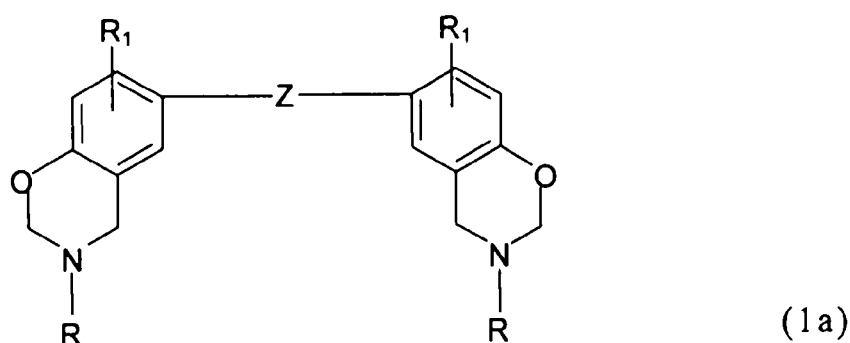
根據一實施例，該無酚組合物包含苯并噁嗪。該苯并噁嗪(其賦予該組合物機械強度、低吸水性及可熱固化性)可係包含至少一個苯并噁嗪基團之任何可固化單體、寡聚物或聚合物。

因此，在一實施例中，該苯并噁嗪可由以下通式表示：

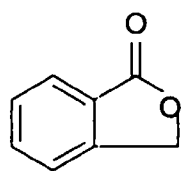


其中b係1至4之整數；各R獨立地係氫、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷基、經取代或未經取代之 C_2 - C_{20} 烯基、經取代或未經取代之 C_6 - C_{20} 芳基、經取代或未經取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基、經取代或未經取代之 C_4 - C_{20} 碳環基、經取代或未經取代之 C_2 - C_{20} 雜環基或 C_3 - C_8 環烷基；各 R_1 獨立地係氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基或 C_6 - C_{20} 芳基；且Z係直接鍵(當b=2時)、經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷基、經取代或未經取代之 C_6 - C_{20} 芳基、經取代或未經取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基、O、S、S=O、O=S=O或C=O。取代基包括(但不限於)經基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{10} 烷氧基、巯基、 C_3 - C_8 環烷基、 C_6 - C_{14} 雜環基、 C_6 - C_{14} 芳基、 C_6 - C_{14} 雜芳基、鹵素、氰基、硝基、硝酮、胺基、鹽胺基、鹽基、氧鹽基、羧基、胺基甲酸酯基、磺鹽基、磺鹽胺及硫鹽基。

在式(1)之一特定實施例中，該苯并噁嗪可由下式表示：

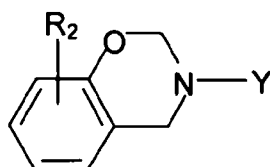


其中Z係選自直接鍵、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、C=O、O、S、S=O、O=S=O及



；各R獨立地係氫、 C_1 - C_{20} 烷基、烯丙基或 C_6 - C_{14} 芳基；且 R_1 係如上所定義。

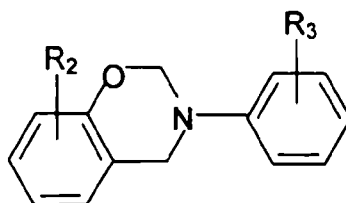
在另一實施例中，該苯并噁嗪可由以下通式表示：



(2)

其中Y係 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基或經取代或未經取代之苯基；且各 R_2 獨立地係氫、鹵素、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_2 - C_{20} 烯基。適用於苯基之取代基係如上所述。

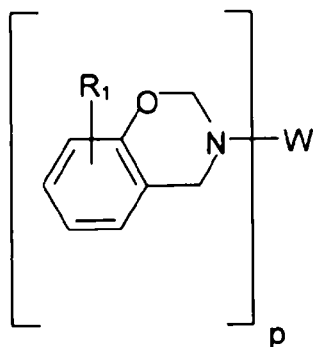
在式(2)之一特定實施例中，該苯并噁嗪可由下式表示：



(2a)

其中各 R_2 獨立地係 C_1 - C_{20} 烷基或 C_2 - C_{20} 烯基(其各係視需要經一或多個O、N、S、C=O、COO及NHC=O取代或間雜)及 C_6 - C_{20} 芳基；且各 R_3 獨立地係氫、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_2 - C_{20} 烯基(其各係視需要經一或多個O、N、S、C=O、COOH及NHC=O取代或間雜)或 C_6 - C_{20} 芳基。

或者，該苯并噁嗪可由以下通式表示：



(3)

其中 p 係2， W 係選自聯苯、二苯基甲烷、二苯基異丙烷、二苯硫醚、二苯亞砷、二苯砷及二苯甲酮，且 R^1 係如上所定義。

在本發明中，可使用多官能苯并噁嗪及單官能苯并噁嗪之組合或一或多種多官能苯并噁嗪及一或多種單官能苯并噁嗪之組合。

該等苯并噁嗪可購自若干來源，其包括Huntsman Advanced Materials Americas LLC、Georgia Pacific Resins Inc及Shikoku Chemicals Corporation。

亦可藉由使酚化合物(例如雙酚A、雙酚F或酚酞)與醛(例如甲醛)及一級胺在其中水經移除之條件下反應來獲得該等苯并噁嗪。酚化合物對醛反應物之莫耳比可係約1:3至1:10或約1:4至1:7。在另一實施例中，酚化合物對醛反應物之莫耳比可係約1:4.5至1:5。酚化合物對一級胺反應物之莫耳比可係約1:1至1:3或約1:1.4至1:2.5。在另一實施例中，酚化合物對一級胺反應物之莫耳比可係約1:2.1至1:2.2。

一級胺之實例包括：芳族單-或二胺、脂族胺、環脂族胺及雜環單胺，例如苯胺、鄰-、間-及對苯二胺、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、環己胺、丁胺、甲胺、己胺、烯丙胺、糠胺、乙二胺及丙二胺。該等胺(就其各自碳部分而言)可經 C_1 - C_8 烷基或烯丙基取代。在一實施例中，該等一級胺係具有通式 R_aNH_2 之化合物，其中 R_a 係烯丙基、未經取代或經取代之苯基、未經取代或經取代之 C_1 - C_8 烷基或未經取代或經取代之 C_3 - C_8 環烷基。 R_a 基團上之適宜取代基包括(但不限於)胺基、 C_1 - C_4 烷基及烯丙基。在某些實施例中， R_a 基團上可存在1至4個取代基。在一特定實施例中， R_a 係苯基。

根據一實施例，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約10重量%至約90重量%之苯并噁嗪。在另一實施例中，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約25重量%至約75重量%之苯并噁嗪。在其中希望固化物件具有更低固化收縮性及更高模量之實施例中，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約10重量%至約25重量%之苯并噁嗪。

該無酚組合物亦包含環氧樹脂。該環氧樹脂(其增加該組合物之交聯密度並降低其黏度)可係具有環氧乙烷環之任何化合物。通常，任何含環氧乙烷環之化合物皆適用作本發明中之環氧樹脂，例如美國專利案第5,476,748號(以引用之方式併入本文中)所揭示之環氧化合物。該環氧樹脂可係固體或液體。在一實施例中，該環氧樹脂係選自聚縮水甘油環氧化合物、非縮水甘油環氧化合物、環氧甲酚酚醛化合物、環氧酚醛化合物及其混合物。

該聚縮水甘油環氧化合物可係聚縮水甘油醚、聚(β -甲基縮水甘油基)醚、聚縮水甘油酯或聚(β -甲基縮水甘油基)酯。聚縮水甘油醚、聚(β -甲基縮水甘油基)醚、聚縮水甘油酯及聚(β -甲基縮水甘油基)酯之合成及實例揭示於美國專利案第5,972,563號中，該案係以引用之方式併入本文中。例如，可藉由使具有至少一個游離醇羥基及/或酚羥基之化合物與經適宜取代之表氯醇於鹼性條件下或於酸性觸媒之存在下反應且接著進行鹼處理來獲得醚。該等醇可係(例如)非環醇，例如乙二醇、二乙二醇及高聚氧乙二醇、丙-1,2-二醇或聚氧丙二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、聚(氧四亞甲基)二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、己-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羥甲基丙烷、雙三羥甲基丙烷、異戊四醇及山梨醇。然而，適宜的縮水甘油醚亦可自環脂族醇(例如1,3-或1,4-二羥基環己烷、雙(4-羥基環己基)甲烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷或1,1-雙(羥甲基)環己-3-烯)獲得或其等可具有芳族環(例

如N,N-雙(2-羥乙基)苯胺或p,p'-雙(2-羥乙基胺基)二苯基甲烷)。

特別重要的代表性聚縮水甘油醚或聚(β -甲基縮水甘油基)醚係基於單環酚(例如間苯二酚或氫醌)、多環酚(例如雙(4-羥苯基)甲烷(雙酚F)；2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(雙酚A)；雙(4-羥苯基)砒(雙酚S)；烷氧基化雙酚A、F或S；三醇延伸型雙酚A、F或S；溴化雙酚A、F或S；氫化雙酚A、F或S；酚及具有側基或側鏈之酚之縮水甘油醚)、於酸性條件下獲得之酚或甲酚與甲醛之縮合產物(例如酚醛樹脂及甲酚酚醛樹脂)或矽氧烷二縮水甘油醚。

聚縮水甘油酯及聚(P-甲基縮水甘油基)酯可藉由使表氯醇或甘油二氯醇或 β -甲基表氯醇與多元羧酸化合物反應來製得。該反應係於鹼之存在下方便地進行。該等多元羧酸化合物可係(例如)戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或二聚或三聚亞油酸。然而，同樣地，亦可使用環脂族多元羧酸，例如四氫鄰苯二甲酸、4-甲基四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸或4-甲基六氫鄰苯二甲酸。亦可使用芳族多元羧酸(如(例如)鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、偏苯三甲酸或均苯四甲酸)，或可使用(例如)偏苯三甲酸與多元醇(例如甘油或2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)之羧基封端加成物。

在另一實施例中，該環氧樹脂係非縮水甘油環氧化合物。非縮水甘油環氧化合物可係直鏈、分支鏈或環狀結構。例如，可包括一或多種其中環氧基形成脂環族或雜環環系統之部分之環氧化合物。其他包括具有至少一個直接或間接鏈接至包含至少一個矽原子之基團之環氧環己基的含環氧化合物。實例係揭示於美國專利案第5,639,413號中，該案係以引用之方式併入本文中。其他包括包含一或多個環氧環己基之環氧化物及包含一或多個環氧環戊基之環氧化物。

特別適宜之非縮水甘油環氧化合物包括以下雙官能非縮水甘油環氧化合物(其中該等環氧基形成脂環族或雜環環系統之部分)：雙

(2,3-環氧環戊基)醚、1,2-雙(2,3-環氧環戊氧基)乙烷、3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環戊己基甲酯、3,4-環氧-6-甲基環己烷羧酸3,4-環氧-6-甲基-環己基甲酯、己二酸二(3,4-環氧環戊己基甲酯)、己二酸二(3,4-環氧-6-甲基環己基甲酯)、雙(3,4-環氧環己烷羧酸)乙二酯、乙二醇二(3,4-環氧環己基甲基)醚。

極佳的雙官能非縮水甘油環氧化物包括環脂族雙官能非縮水甘油環氧化物(例如3',4'-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環戊己基甲酯及2,2'-雙-(3,4-環氧-環己基)-丙烷，以前者最佳)。

在另一實施例中，該環氧樹脂係聚(N-縮水甘油基)化合物或聚(S-縮水甘油基)化合物。聚(N-縮水甘油基)化合物係可藉由(例如)使表氯醇與包含至少兩個胺氫原子之胺之反應產物去氯化氫來獲得。此等胺可係(例如)正丁胺、苯胺、甲苯胺、間苯二甲胺、雙(4-胺基苯基)甲烷或雙(4-甲基胺基苯基)甲烷。聚(N-縮水甘油基)化合物之其他實例包括仲環烷基脲(例如仲乙基脲或1,3-仲丙基脲)之N,N'-二縮水甘油基衍生物及乙內醯脲(例如5,5-二甲基乙內醯脲)之N,N'-二縮水甘油基衍生物。聚(S-縮水甘油基)化合物之實例係衍生自二硫醇(例如乙烷-1,2-二硫醇或雙(4-巯基甲基苯基)醚)之二-S-縮水甘油基衍生物。

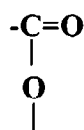
亦可使用其中1,2-環氧基係鍵接至不同雜原子或官能基之環氧樹脂。實例包括4-胺基苯酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物、水楊酸之縮水甘油醚/縮水甘油酯、N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油氧基丙基)-5,5-二甲基乙內醯脲或2-縮水甘油氧基-1,3-雙(5,5-二甲基-1-縮水甘油基乙內醯脲-3-基)丙烷。

亦可使用其他環氧化物衍生物，例如二氧化乙烯基環己烯、二氧雜萘烯、一氧雜萘烯、一氧化乙烯基環己烯、丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、9,10-環氧硬脂酸3,4-環氧-6-甲基環己基甲酯及1,2-雙(2,3-環氧-2-甲基丙氧基)乙烷。

另外，該環氧樹脂可係環氧樹脂(例如彼等上文提及者)與已知環氧樹脂用硬化劑之預反應加成物。

根據一實施例，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約10重量%至約70重量%之該環氧樹脂。在另一實施例中，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約15重量%至約60重量%之該環氧樹脂。

該無酚組合物亦包含酸酐。該酸酐(其賦予該組合物高交聯密度及熱性質、機械性質及韌性且同時降低其聚合溫度)可係衍生自羧酸



且具有至少一個酸酐基團(即 -C=O)之任何酸酐。用於形成該酸酐之羧酸可係飽和、不飽和、脂族、環脂族、芳族或雜環型。在一實施例中，該酸酐係選自單酐、二酐、聚酐、酸酐官能基化合物、改質型二酐加成物及其混合物。

單酐之實例包括(但不限於)馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、甲基耐地酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐(TMA)、四氫偏苯三甲酸酐、六氫偏苯三甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐及其混合物。

二酐之實例包括(但不限於)1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2-(3',4'-二羧基苯基)5,6-二羧基苯并咪唑二酐、2-(3',4'-二羧基苯基)5,6-二羧基苯并噁唑二酐、2-(3',4'-二羧基苯基)5,6-二羧基苯并噻唑二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)、雙環-[2,2,2]-辛烯-(7)-2,3,5,6-四羧

酸-2,3,5,6-二酐、硫代雙鄰苯二甲酸酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)亞砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)噁二唑-1,3,4)對伸苯基二酐、雙(3,4-二羧基苯基)2,5-噁二唑1,3,4-二酐、雙2,5-(3',4'-二羧基二苯基醚)1,3,4-噁二唑二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(ODPA)、雙(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、雙酚A二酐(BPADA)、雙酚S二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、氫醌雙醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、環戊二烯四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、乙烯四羧酸二酐、茈-3,4,9,10-四羧酸二酐、均苯四甲酸二酐(PMDA)、四氫呋喃四羧酸二酐、間苯二酚二酐、偏苯三甲酸乙二醇二酐(TMEG)、5-(2,5-二氧四氫呋喃(dioxotetrahydrol))-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐及其混合物。

若需要，該二酐可經非反應性稀釋劑摻合以降低該二酐之熔點/黏度。此二酐預摻合物因此包含二酐及非反應性稀釋劑(例如聚丁二烯、CTBN、苯乙烯-丁二烯、橡膠、聚矽氧烷、聚乙烯醚、聚乙烯醯胺及其混合物)。

聚酐之實例包括(但不限於)聚癸聚酸酐、聚壬聚酸酐、聚己聚酸酐及其混合物。

酸酐官能基化合物包括在側基及/或端基上具有酸酐反應性位點之單體、寡聚物或聚合物。特定實例包括(但不限於)苯乙烯馬來酸酐、聚(甲基乙烯醚-共-馬來酸酐)(例如購自ISP之GANTREZ®AN 119產品)、馬來酸酐接枝型聚丁二烯(例如購自Sartomer之「RICONMA」產品系列及購自Synthomer之LITHENE®產品系列)及藉由使芳族二胺與過量二酐反應(如美國專利案第4,410,664號中所述，該案以引用之方式併入本文中)所製得之聚醯亞胺二酐。

改質型二酐加成物包括自柔性二-或多胺與過量二酐之反應獲得之化合物。二-或多胺之實例包括(但不限於)伸烷基二胺(例如乙烷-

1,2-二胺、丙烷-1,3-二胺、丙烷-1,2-二胺、2,2-二甲基丙烷-1,3-二胺及己烷-1,6-二胺)；包含環狀結構之脂族二胺(例如4,4'-亞甲基二環己胺(DACHM)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)及3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己胺(異佛爾酮二胺(IPDA)))；芳脂族二胺(例如間苯二甲胺(MXDA))；聚醚胺(例如購自Huntsman International LLC之Jeffamine®系列或購自Air Products之Versalink二胺系列)；胺官能聚矽氧烷(例如購自Wacker Chemie之Fluid NH 15D)或胺官能彈性體(例如購自Emerald Performance Materials之Hypro 1300X42)。

該改質型二酐加成物亦可係包含醯胺鍵且自二級胺與過量二酐之反應獲得之化合物。二級胺之實例包括(但不限於)官能彈性體(例如購自Emerald Performance Materials之Hypro ATBN系列)、官能聚矽氧烷或經二級胺官能化之任何其他柔性化合物。

該改質型二酐加成物亦可係包含酯鍵且自含羥基化合物與過量二酐之反應獲得之化合物。含羥基化合物之實例包括(但不限於)羥基化聚伸烷基醚、包含聚醚嵌段之嵌段預聚物(例如聚醚-醯胺、聚醚-胺基甲酸酯及聚醚-脲)、聚伸烷基硫醚-多元醇、羥基封端之聚丁二烯或聚環氧烷二醇(例如由Bayer AG以商標ACCLAIM®出售之聚環氧丙烷二醇)及經羥基封端之聚酯(例如聚乙二醇酯及聚丙二醇酯)。

根據一實施例，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約5重量%至約80重量%之該酸酐。在另一實施例中，該無酚組合物可包括含量係佔該無酚組合物總重量之約10重量%至約60重量%之該酸酐。

在另一實施例中，該無酚組合物可視需要包含一或多種添加劑。該等添加劑之實例包括(但不限於)增韌劑、觸媒、增強劑、填充劑及其混合物。根據某些實施例，較佳地，該無酚組合物保持實質上不含溶劑，以避免其潛在的不利效應。

可使用之增韌劑之實例包括：基於丁二烯/丙烯腈、丁二烯/(甲基)丙烯酸酯之共聚物；丁二烯/丙烯腈/苯乙烯接枝共聚物(「ABS」)；丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯接枝共聚物(「MBS」)；聚環氧丙烷；胺封端型丁二烯/丙烯腈共聚物(「ATBN」)及羥基封端型聚醚砜(例如購自Sumitomo Chemical Company之PES 5003P或購自Solvay Advanced Polymers, LLC之RADEL®)；核殼橡膠及聚合物(例如購自Dow Chemical Company之PS 1700)；在環氧樹脂(例如購自Kaneka Corporation之MX-120樹脂、購自Wacker Chemie GmbH之Genioperal M23A)基質中具有核殼結構之橡膠顆粒；橡膠改質型環氧樹脂，例如環氧樹脂與二烯橡膠或共軛二烯/腈橡膠之環氧封端加成物。

可使用之觸媒之實例包括胺、聚胺基醯胺、咪唑、膦及含硫有機酸之金屬錯合物(如WO 200915488中所述，該案以引用之方式併入本文中)。

可使用之填充劑及增強劑包括矽石、預分散在環氧樹脂中之矽石奈米顆粒、煤焦油、瀝青、紡織纖維、玻璃纖維、石棉纖維、硼纖維、碳纖維、礦物矽酸鹽、雲母、粉末石英、水合氧化鋁、膨潤土、矽灰石、高嶺土、氣凝膠或金屬粉末(例如鋁粉或鐵粉)及顏料及染料(例如碳黑、氧化物顏料及二氧化鈦)、輕重量微球(例如漂珠、玻璃微球、碳及聚合物微球)、阻燃劑、觸變劑、流動控制劑(例如聚矽氧、蠟及硬脂酸酯，其等亦可部分用作脫模劑)、黏著促進劑、抗氧化劑及光安定劑，其中諸多者之粒度及分佈可經控制以改變本發明組合物之物理性質及性能。

若存在，則可將該添加劑以約0.1重量%至約30重量%(基於該無酚組合物之總重量計)的含量添加至該無酚組合物中。在其他實施例中，可將該添加劑以約2重量%至約20重量%，較佳約5重量%至約15

重量%(基於該無酚組合物之總重量計)的含量添加至該無酚組合物中。

可藉由已知方法(例如藉助已知混合裝置(例如捏合機、攪拌機、滾筒、研磨機或乾燥混合機)使苯并噁嗪、環氧樹脂、酸酐及可選添加劑組合)來製備本發明之無酚組合物。

已令人驚訝地發現：當組合本發明之苯并噁嗪、環氧樹脂及酸酐時，其等形成一種在固化後形成無空隙固化物件(「無空隙」意指該固化物件中無氣泡)之無酚組合物，該物件顯示極均衡之熱、機械及物理性質(例如高玻璃轉化溫度(T_g)、低熱膨脹係數、低聚合溫度、低黏度、高韌性、高機械強度、低吸水性及阻燃性)。

因此，根據一特定實施例，該無酚組合物在固化後提供具有大於約170°C之玻璃轉化溫度(由動態機械分析或「DMA」測得)之物件。在其他實施例中，無酚組合物在固化後提供具有大於約200°C(較佳大於約210°C且甚至更佳大於約220°C)之玻璃轉化溫度(由DMA測得)之物件。

可使該無酚組合物於高溫及/或壓力條件下固化以形成固化物件。固化可以一個或兩個或更多個階段進行，第一固化階段係於較低溫下進行且後固化係於較高溫下進行。在一實施例中，固化可於約30°至300°C(較佳約150°至230°C)之溫度下以一個或多個階段進行。

如上所述，該無酚組合物係特別適合用作於製備增強複合材料(例如預浸料坯及預浸絲束)之塗料、黏著劑、密封劑及基質，且亦可用於射出成型或擠壓方法。

因此，在另一實施例中，本發明提供一種用於電子或電氣組件且包含本發明無酚組合物之黏著劑、密封劑、塗料或封裝系統。可施用包含該無酚組合物之塗料、密封劑、黏著劑或封裝系統之適宜基板包括金屬(例如鋼、鋁、鈦、鎂、黃銅、不鏽鋼、鍍鋅鋼)；矽酸鹽(例

如玻璃及石英)；金屬氧化物；混凝土；木材；電子晶片材料(例如半導體晶片材料)或聚合物(例如聚醯亞胺薄膜及聚碳酸酯)。包含該無酚組合物之黏著劑、密封劑或塗料可用於各種應用(例如工業或電子應用)。

在另一實施例中，本發明提供一種包含經該無酚組合物浸漬之纖維束或纖維層之固化產品。

在另一實施例中，本發明提供一種製造預浸料坯或預浸絲束之方法，其包括以下步驟：(a)提供纖維束或纖維層；(b)提供本發明無酚組合物；(c)使該纖維束或纖維層與無酚組合物結合以形成預浸料坯或預浸絲束組合體；(d)視需要自該預浸料坯或預浸絲束組合體移除過量無酚組合物及(e)使該預浸料坯或預浸絲束組合體曝露於足以使該纖維束或纖維層經該無酚組合物浸漬並形成預浸料坯或預浸絲束之高溫及/或壓力條件。

在某些實施例中，該纖維束或纖維層可由單向纖維、編織纖維、短切纖維、非編織纖維或不連續長纖維構成。該等纖維可選自玻璃(例如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、玻璃絲、短纖維玻璃、T玻璃及鋳玻璃)、碳、聚丙烯腈、丙烯酸系化合物、芳族聚醯胺、硼、聚伸烷基、石英、聚苯并咪唑、聚醚酮、聚苯硫醚、聚對伸苯基苯并雙噁唑、碳化矽、酚甲醛、鄰苯二甲酸酯及環烷酸酯。

該無酚組合物(及自其製得之預浸料坯或預浸絲束)係特別適用於製造及組裝用於航空航天及汽車應用之複合部件，黏合用於夾層結構之複合及金屬部件、核芯及核芯填料，及複合物鋪面(composite surfacing)。

實例

實例1A 自柔性多胺與過量二酐之反應製備改質型二酐加成物。

將50重量份雙酚A二酐(BPADA)及300重量份MEK添加至配備有機械攪拌器及回流冷凝器之四頸燒瓶中。隨後將含有該混合溶液之燒瓶加熱至約70°C的溫度，以使所有BPDA溶解。隨後進一步提高溫度以蒸餾出MEK。在此期間，將100重量份Jeffamine®D-2000聚醚胺逐漸添加至該溶液中。當已移除所有MEK時，將該溶液進一步加熱至約170°C的溫度並於完全真空下使該溶液維持在此溫度下約1小時，以製造高黏性液體改質型二酐加成物。

實例1B 自柔性多胺與過量二酐之反應製備改質型二酐加成物

將50重量份雙酚A二酐(BPADA)及250重量份MEK添加至配備有機械攪拌器及回流冷凝器之四頸燒瓶中。隨後將含有該混合溶液之燒瓶加熱至約70°C的溫度，以使所有BPDA溶解。隨後進一步提高該溫度以蒸餾出MEK。在此期間，將150重量份Jeffamine®D-2000聚醚胺逐漸添加至該溶液中。當已移除所有MEK時，將該溶液進一步加熱至約180°C的溫度並於完全真空下使該溶液維持在此溫度下約1小時，以製造高黏性改質型二酐加成物。

實例2

於約110°C的溫度下，混合約70重量份BPA苯并噁嗪與30重量份CY179環氧樹脂，直至形成均質透明混合物。將12重量份於實例1A及1B中製得之改質型二酐加成物及24重量份於實例1B中製得之改質型二酐加成物添加至該等混合物中。隨後使該等混合物固化以形成透明無空隙物件。相關熱性質及機械性質係顯示於下表1中：

表1 無酚組合物之性質

無酚組合物	比較例	A	B	C
BPA苯并噁嗪	70	70	70	70
CY179	30	30	30	30

二酐加成物#1			12		
二酐加成物#2				12	24
固化條件		180°C 2h+200°C 2h+220°C 2h			
固化樹脂之透明性		是	否	是	是
拉伸模量(Gpa)		4.2	3.2	3.3	2.7
拉伸強度(Mpa)		35	57	58	46
伸長率%		0.9	2	2	2
撓曲模量(Gpa)		4.3	3.3	3.6	2.9
撓曲強度(Mpa)		80	122	140	103
伸長率ε %		1.7	3.8	4.4	3.9
K1C(Mpa M ^{0.5})		0.53	0.71	0.82	0.74
G1C (J/m ²)		77	158	203	225
由 DMA 測 得 之	E'	203	216	221	233
	E''	221	230	230	242
	T _g (°C)	243	247	245	260

如表1所示，該等三元無酚組合物在固化後提供玻璃轉化溫度及韌性顯著增加之固化物件。就該等高溫熱固性系統而言，此係極不尋常且非所預期。

實例3

於約80°C的溫度下，將約50重量份甲酚苯并噁嗪、40重量份ARALDITE®EPN 1138環氧樹脂及20重量份馬來酸酐混合在一起，直至形成均質透明混合物。隨後使該混合物於180°C、200°C及220°C的溫度下固化2小時，此後獲得具有159°C的玻璃轉化溫度(基於DSC分析)之透明無空隙物件。

比較例4

於約120°C的溫度下，將約100重量份BPA苯并噁嗪加熱至熔融狀態。隨後於高剪切下添加約25重量份預磨BPADA細粉。觀察到少量BPADA係可溶於該混合物中。隨後於約140°C的溫度下進一步加熱該混合物，其中大部分BPADA仍保持未溶解。然後將該溫度進一步提高至180°C以使該混合物固化，但發生顯著發泡。

比較例5

於約110°C的溫度下，將約21重量份BPA苯并噁嗪與9重量份馬來酸酐混合，直至形成均質透明混合物。隨後將該溫度提高至約180°C以使該混合物固化，但發生顯著發泡。

比較例6

於約110°C的溫度下，將約70重量份BPA苯并噁嗪與30重量份甲基耐地酸酐混合，直至形成均質透明混合物。隨後將該溫度提高至約180°C以使該混合物固化，但發生顯著發泡。

雖然上文已詳細描述創作及使用本發明之各種實施例，但應瞭解本發明提供可在各類特定情況下體現之諸多適用性本發明概念。文中所論述之特定實施例僅說明創作及使用本發明之特定方式且不限制本發明之範圍。

【符號說明】

（無）

※ 申請案號：102105208

※ 申請日：102/02/08

※IPC 分類：
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/357 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

【發明名稱】

苯并噁嗪、環氧化合物及酸酐之混合物

MIXTURE OF BENZOXAZINE, EPOXY AND ANHYDRIDE

【中文】

本發明提供一種包含苯并噁嗪、環氧樹脂及酸酐之無酚組合物。該無酚組合物在固化後形成具有十分均衡之熱性質、化學性質及機械性質之無空隙固化物件。該無酚組合物可用於各種應用(例如，用於電子及電氣組件之塗料、結構複合物及封裝系統)中。

【英文】

The present disclosure provides a phenolic-free composition containing a benzoxazine, epoxy resin and acid anhydride. The phenolic-free composition, upon curing, renders void free cured articles having well balanced thermal, chemical and mechanical properties. The phenolic-free composition may be used in a variety of applications, such as in coatings, structural composites and encapsulating systems for electronic and electrical components.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：（無）

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

1. 一種無酚組合物，其包含：

(a)約25重量%至約75重量%的苯并噁嗪，其中該苯并噁嗪藉由使雙酚A與醛及一級胺反應來獲得；

(b)約15重量%至約60重量%的一或多種環氧樹脂，其中該一或多種環氧樹脂係選自由聚縮水甘油環氧化合物、非縮水甘油環氧化合物、環氧甲酚酚醛化合物、環氧酚醛化合物及其混合物組成之群組；及

(c)約10重量%至約60重量%的酸酐，其中該酸酐係改質型二酐加成物，其係由二胺與雙酚A二酐反應而得，其中該二酐及二胺的莫耳比係從約1.25:1至約2:1；

其中該無酚組合物包含少於1重量%之酚系樹脂或酚系化合物，

其中該等重量%係基於該無酚組合物之總重量計，及

其中該組合物實質無溶劑。

2. 一種無酚組合物，其包含：

(a)約25重量%至約75重量%的苯并噁嗪，其中該苯并噁嗪藉由使雙酚A與醛及一級胺反應來獲得；

(b)約15重量%至約60重量%的一或多種環氧樹脂，其中該一或多種環氧樹脂係選自由聚縮水甘油環氧化合物、非縮水甘油環氧化合物、環氧甲酚酚醛化合物、環氧酚醛化合物及其混合物組成之群組；及

(c)約10重量%至約60重量%的酸酐，其中該酸酐係改質型二酐加成物，其係由二胺與雙酚A二酐反應而得，其中該二酐及二胺

的莫耳比係從約1.25:1至約2:1；

其中該無酚組合物包含少於1重量%之酚系樹脂或酚系化合物，

其中該等重量%係基於該無酚組合物之總重量計，且其中該組合物在固化後形成具有高於210°C之玻璃轉化溫度之物件，及

其中該組合物實質無溶劑。

3. 一種固化物件，其包含如請求項2之無酚組合物。
4. 一種如請求項1之無酚組合物於電子或電氣組件中作為黏著劑、密封劑、塗料或封裝系統之用途。
5. 一種固化物件，其包含經如請求項1之無酚組合物浸漬之纖維束或纖維層。
6. 一種製造預浸料坯或預浸絲束之方法，其包括以下步驟：(a)提供纖維束或纖維層；(b)提供如請求項1之無酚組合物；(c)使該纖維束或纖維層與無酚組合物結合以形成預浸料坯或預浸絲束組合體；(d)視需要自該預浸料坯或預浸絲束組合體移除過量無酚組合物；及(e)使該預浸料坯或預浸絲束組合體曝露於足以使該纖維束或纖維層經該無酚組合物浸漬並形成預浸料坯或預浸絲束之高溫及/或壓力條件。