



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516922 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200780034943. 4

C09D 165/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 18

C09J 165/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 23/29 (2006. 01)

06019761. 3 2006. 09. 21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 03. 20

US 5292859 A, 1994. 03. 08, 实施例 27-29,
权利要求 1、6.

(86) PCT申请的申请数据

US 3694410 B, 1972. 09. 26, 说明书第 7-8 栏
实施例 3 和表 IV 中 7 和 14.

PCT/EP2007/059814 2007. 09. 18

US 4628077 A, 1986. 12. 09, 实施例 3-6、9、
10, 表 1 和 2.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/034814 EN 2008. 03. 27

US 6376080 B1, 2002. 04. 23, 全文.

(73) 专利权人 汉高两合股份公司

审查员 王进锋

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 须藤淳 远藤健

安德烈亚斯·塔登

雷纳·舍恩菲尔德 托马斯·胡佛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 4/74 (2006. 01)

C08F 4/80 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

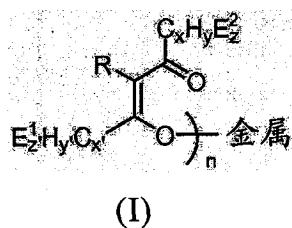
(54) 发明名称

在低温下能够聚合 / 固化的含苯并噁嗪的制
剂

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,其是具有吸电子取代基的有机组分,并涉及具有这样的催化剂和至少一种苯并噁嗪组分的组合物,以及这种组合物用于粘合剂、密封剂和涂料的用途。

1. 固化性组合物,其包含
 - 至少一种式 I 所述的催化剂



其中 $n = 1, 2, 3$ 或 4 , 和

E^1 以及 E^2 是吸电子取代基,

R 是氢,或者具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链的取代或非取代烷基,或者芳基或羟基,或者醚桥连的烷基链,

和金属选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Zn 和 Cd,

和

$2x+1 = y+z$, 和

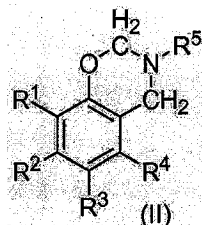
$2x' + 1 = y' + z'$; 和

- 至少一种苯并噁嗪组分作为能聚合组分。

2. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物,其中 $x < 4$, $x' < 4$, $z > y$, $z' > y'$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物,其中 $y = y' = 0$ 和 $R = H$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的固化性组合物,其包含至少一种由式 II 代表的苯并噁嗪组分:



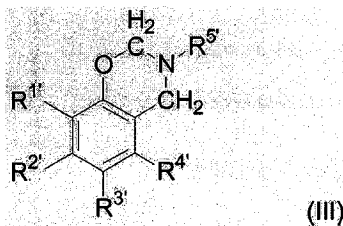
其中,

R^5 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基;

R^1, R^2, R^3, R^4 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基;

然而, R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 或 R^3 和 R^4 能任选形成环状结构。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中存在至少一种式 II 的苯并噁嗪组分,其中 R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 中的至少一个包含另一种由下式表示的苯并噁嗪结构:



其中, $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}$ 和 R^5 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基。

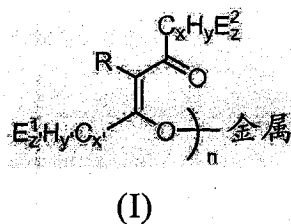
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述至少一种苯并噁嗪组分和所述至少一种由式 I 表示的催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物能够在 70°C 至 250°C 的温度下固化。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述苯并噁嗪组分基于总的组合物计,占 20 至 99.9wt%。

9. 通过将权利要求 1 所述的组合物进行固化而能够获得的共聚和 / 或聚合产物。

10. 至少一种根据式 I 所述的催化剂在包含至少一种苯并噁嗪组分作为能聚合组分的固化性组合物中作为催化剂的用途,



其中 $n = 1, 2, 3$ 或 4, 和

E^1 以及 E^2 是吸电子取代基,

R 是氢,或者具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链的取代或非取代烷基,或者芳基或羟基,或者醚桥连的烷基链,

和金属选自 Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Zn 和 Cd,

和

$2x+1 = y+z$, 和

$2x' + 1 = y' + z'$ 。

11. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的固化性组合物或根据权利要求 9 所述的能够得自所述组合物的共聚物用于制备密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途,和 / 或用作密封剂、粘合剂和 / 或涂料的用途。

12. 涂覆电子器件的方法,其通过如下方式实现:将根据权利要求 1 至 8 中一项或多项所述的组合物加热至足以固化所述组合物的温度,从而形成涂覆所述电子器件表面的聚合物。

13. 用根据权利要求 9 所述的共聚和 / 或聚合产物涂覆的器件。

在低温下能够聚合 / 固化的含苯并噁嗪的制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及新型聚合催化剂和至少包含该催化剂的组合物,所述催化剂是含氟有机组分和至少一种苯并噁嗪组分,以及这种组合物用于粘合剂、密封剂和涂料的用途。

背景技术

[0002] 电子器件,例如电路板、半导体、晶体管和二极管,经常用例如环氧树脂的材料进行涂覆以进行保护。这样的涂覆材料经常在电子器件的表面上通过加热而被固化。但电子器件经常对加热敏感,并且过度加热可能对器件的性能产生不利影响。在实践中另外的问题是,需要大量的能量以进行加热和 / 或进行聚合和固化反应所需要的时间过长。

[0003] 另外,如果所述涂覆材料由于加热而显著收缩或膨胀,其所涂覆的器件可能翘曲。因此需要开发用于在相对低温下在短时间内将涂覆材料固化的方法,并希望开发的涂覆材料在加热处理时具有接近于零的体积变化以使损坏所涂覆的器件的可能性最小。

[0004] 因此,研发部门正在努力寻找降低所述温度和改进所述聚合步骤的方式。

[0005] 已知酸性催化剂可能有助于解决上述问题。酸可以是相对有效的聚合催化剂。取决于它们的量,降低所述温度和改进所述聚合步骤是可能的。

[0006] 然而,在实际应用中,这样的强酸也可能不利于最终的聚合结果及其实际性能。例如,可能出现的是所述固化材料的耐化学品性和物理性能变差。

发明内容

[0007] 因此,本发明的明确目的在于采用可供选择的具有创造性的催化剂获得良好的聚合结果。

[0008] 关于有机磺酸,它们是相对有效的催化剂。有机磺酸能够在可接受的温度下催化平稳的聚合过程。另外,聚合产物和 / 或固化材料的品质可能会对最终的产品产生负面影响。这可能导致由所述酸催化剂引起的腐蚀增强或者其它负面作用。因此,在实际应用中,强烈要求开发对于现有催化剂例如强酸的备选方案。

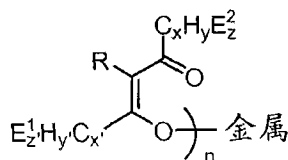
[0009] 路易斯酸,例如 PCl_5 、 TiCl_4 、 AlCl_3 , 也已知为高活性催化剂并且也可用于这样的低温聚合。然而,它们对湿气高度敏感并且导致形成挥发性的、有毒的和腐蚀性的杂质,这通常使得本领域普通技术人员实践中避免使用它们。

[0010] 因此本发明的目的还在于提供可用的催化剂组分,通过该催化剂组分,可以实施所述聚合 / 固化反应而不用担心所述催化剂组分的分解以及导致形成有毒的和 / 或腐蚀性副产物。

[0011] 因此,本发明的目的是提供可用的聚合催化剂,其对于现有的催化剂是良好的替代品。

[0012] 这个目的通过式 I 的聚合催化剂解决:

[0013]



(I)

[0014] 其中 $n = 1, 2, 3$ 或 4 , 优选 2 或 3 , 和

[0015] E^1 以及 E^2 是吸电子取代基,

[0016] R 是氢, 或者具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链的取代或非取代烷基, 或者芳基或羟基, 或者醚桥连的烷基链, 优选碳的数量小于 12 , 或者卤素, 例如 F 、 Cl 或 Br ,

[0017] 和金属选自能够形成金属 : 配体配合物的所有金属, 和

[0018] $2x+1 = y+z$, 和

[0019] $2x' + 1 = y' + z'$ 。

[0020] 本发明的取代基 E 可被理解为所有种类的吸电子取代基。然而 E^1 和 E^2 可以相同或不同。根据本发明, 其涉及具有 $(-I)$ 和 / 或 $(-M)$ 效应的所有取代基。这些基团例如但不限于所有类型的硝酸根、硫酸根、磺酸根、卤根、碳酸根、羧酸根、甲酸根、醛、酮、缩醛和其它基团。在本发明的一个优选实施方案中, 所述取代基 E 具有 $(-I)$ 和 $(+M)$ 效应。根据本发明还优选具有至少一个是一价取代基的吸电子取代基。根据本发明最优选 E 选自卤素元素, 特别是 E 是 F 。

[0021] 还优选 E^1 和 E^2 是相同的。

[0022] 优选的金属中心 (金属) 选自锰 (Mn)、铁 (Fe) 和钴 (Co)。

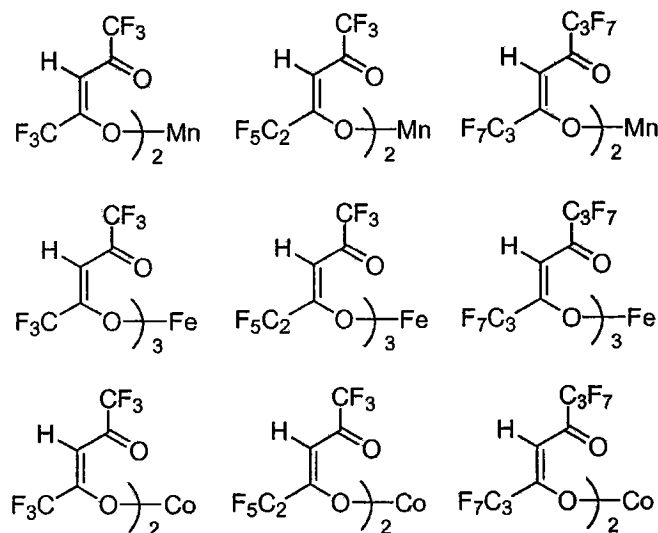
[0023] 然而其它显示金属 : 配体配位性质的金属中心, 如那些明确的金属, 也在本发明范围内。特别是能够形成金属 : 配体配合物的在周期表体系金属的过渡族中的金属优选用于本发明的目的。

[0024] 例子是如下金属 : Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Mo 、 W 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 In 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Cd 。根据本发明最优选的金属选自锰 (Mn)、铁 (Fe) 和钴 (Co)。

[0025] 还必须提到的是 y 和 y' 或 z 和 z' 也可以是 0 , 然而优选 $x < 4$, $x' < 4$, $z > y$, $z' > y'$ 。特别优选 $y = y' = 0$ 和 $R = H$ 。

[0026] 这样的催化剂的一些例子是 :

[0027]



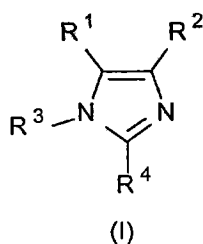
[0028] 在优选的实施方案中,本发明的催化剂可以与其它催化剂组分组合,所述其它催化剂组分特别是含氮杂环化合物和/或有机磺酸,其优选以低的量。

[0029] 如果将含氮杂环化合物组合,它们可以是饱和的、不饱和的或芳香性的。除了杂环化合物,如咪唑外,还优选这些含氮杂环化合物是噻唑、噁唑、咪唑、吡啶、哌啶或嘧啶、哌嗪、吡咯、吡啶或苯并噻唑基。另外优选在所述含氮杂环化合物中不存在酸性官能团。

[0030] 最优选地,所述含氮杂环部分是噻唑和/或咪唑。

[0031] 特别优选本发明的含氮杂环化合物和/或它们的衍生物选自式 I 的咪唑和/或咪唑衍生物:

[0032]

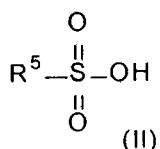


[0033] 其中

[0034] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 是氢或者脂肪族或芳香族的烃,然而特别优选所述咪唑选自咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑或 1-氨基乙基-2-甲基咪唑。

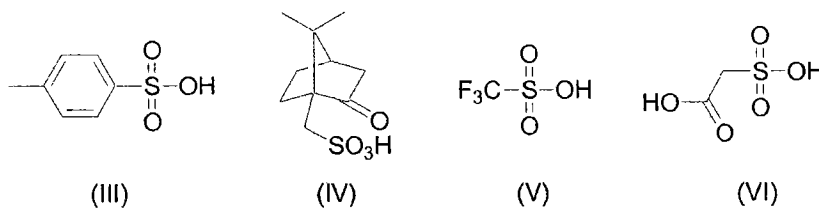
[0035] 如果将有机磺酸组合,这些优选选自式 II 的磺酸:

[0036]



[0037] 其中 R^5 优选选自芳基、烷基和氟代烷基。特别地,本发明的有机磺酸选自式 III、IV、V 和 VI 的磺酸。

[0038]



[0039] 另外还优选本发明的聚合催化剂的催化剂组分对于湿气和空气是稳定的,并且最优选在所述聚合催化剂中的任何可能的其它组分对湿气和空气也是稳定的(或者耐湿气和耐空气的)。这使得可以在较低温度下进行聚合/固化反应,而不会在暴露于湿气和空气时分解所述催化剂组分。

[0040] 本发明的另一个主题是固化性组合物,其包含至少一种本发明的聚合催化剂与至少一种能聚合组分的组合。

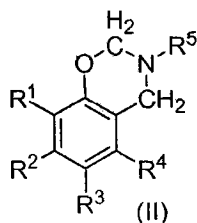
[0041] 优选所述固化性组合物可用于形成聚苯并噁嗪(PBO)组合物。优选的PBO组合物含有PBO和本发明的催化剂以及任选的环氧树脂和/或酚醛树脂。

[0042] 环氧树脂的例子是甲酚酚醛环氧树脂。该模塑组合物可以包括例如约0.5wt%至约7.0wt%,优选约1.5wt%至约3.5wt%的环氧树脂。

[0043] 酚醛树脂的例子是线型酚醛清漆树脂。该模塑的组合物可以包括例如0.1wt%至3.0wt%,优选0.3wt%至1.5wt%的酚醛树脂。

[0044] 特别优选至少一种本发明的能聚合的组分是苯并噁嗪组分,特别是式II的组分:

[0045]



[0046] 其中

[0047] R^5 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基,优选 R^5 是芳基;

[0048] $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基;

[0049] 然而, R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 或 R^3 和 R^4 能任选形成环状结构。

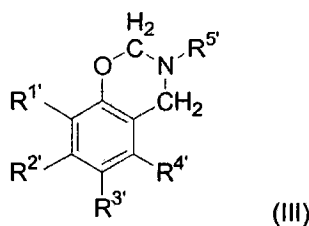
[0050] 优选在式II的苯并噁嗪组分中的 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ 中的一个或多个是烷基链,这些

烷基链具有的碳数小于 12。

[0051] 特别地, 聚苯并噁嗪 (PBO) 可用于在电子器件上提供涂层, 所述电子器件例如电路板和半导体。优选的 PBO 组合物具有高的玻璃化转变温度、良好的电性能 (例如介电常数)、低的可燃性和在脱模、后固化和冷却时具有接近于零百分比的收缩和膨胀率。

[0052] 优选地, 在至少一种式 II 的苯并噁嗪组分中, 在 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中至少有一个包含由下式表示的另一种苯并噁嗪结构:

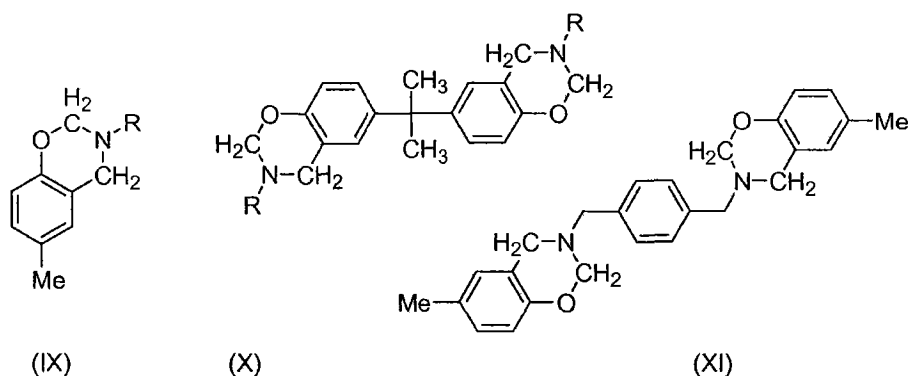
[0053]



[0054] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基。

[0055] 另外优选本发明的组合物包含至少一种选自下式的苯并噁嗪组分:

[0056]



[0057] 其中 R 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基, 并且优选 R 是芳基。

[0058] 另外优选如下组合物: 在本发明所述的一种或多种能聚合组分和本发明所述的一种或多种聚合催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1, 优选 95 : 5 至 99.5 : 0.5。

[0059] 所述含有苯并噁嗪的模塑组合物可以通过任何常规的方法制备。例如, 可以将所述成分 (包括树脂和其它添加剂) 精细研磨、干燥掺混、在热差轧制机 (hot differential roll mill) 上压实, 和然后进行粒化。所述模塑组合物, 如上所述, 可以用于涂覆电子器件, 例如半导体或线路板。所制备的组合物可以通过任何合适的模塑装置进行模塑。这样的装置的例子是配备有多空腔模具的转移式压机。关于制备模塑组合物和涂覆电子器件的方法的更详细的内容参见美国专利 5, 476, 716。

[0060] 下面是一些可以包括在所述模塑组合物中的其它添加剂的例子和它们在所述组合物中重量百分比的优选范围:

[0061] (1) 阻燃剂, 例如溴化的环氧线型酚醛阻燃剂 (例如得自 NipponKayaku 的 BREN)。

优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%，更优选 0.1 至 1.0wt% 的阻燃剂。

[0062] (2) 阻燃增效剂，例如 Sb_2O_5 或 WO_3 。优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%，更优选 0.25 至 1.5wt% 的阻燃增效剂。

[0063] (3) 填料，例如二氧化硅、硅酸钙和氧化铝。优选的模塑组合物可以含有 70 至 90wt%，更优选 75 至 85wt% 的填料。

[0064] (4) 着色剂，例如炭黑着色剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.1 至 1.0wt% 的着色剂。

[0065] (5) 一种蜡或多种蜡的组合，例如巴西棕榈蜡、石蜡、S-蜡和 E-蜡。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.3 至 1.5wt% 的蜡。

[0066] (6) 热解硅石，例如 Aerosil。优选的模塑组合物可以含有 0.3 至 5.0wt%，更优选 0.7 至 3.0wt% 的热解硅石。

[0067] (7) 偶联剂，例如硅烷型偶联剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%，更优选 0.3 至 10wt% 的偶联剂。

[0068] 还优选如下组合物，其中所述组合物包含至少一种另外的溶剂，该溶剂优选选自醚、酮、酯、氯代烃、芳香族化合物、酰胺、醇，特别选自酯型溶剂和酮型溶剂。

[0069] 当涉及固化温度时，优选本发明所述的组合物能够在 70℃ 至 250℃，优选 100℃ 至 180℃，更优选 100℃ 至 140℃ 的温度下固化。

[0070] 当涉及固化压力时，优选本发明所述的组合物能够在 1 至 100 个大气压的压力下，优选在大气压力下固化。

[0071] 本发明所述的组合物优选包含相对于总的组合物计 20wt% 至 99.9wt%，更优选 40wt% 至 99.5wt%，最优选 50wt% 至 99wt% 的一种或多种相应包括的能聚合组分。在本发明的上下文中，应理解的是所加入的重量值为在所述组合物中所有苯并噁嗪组分的量。

[0072] 本发明的另一个主题是通过固化本发明的组合物而能够获得的共聚和 / 或聚合产物。

[0073] 优选本发明的共聚和 / 或聚合产物包含至少一种本发明的聚合催化剂。

[0074] 本发明的共聚和 / 或聚合产物优选可以通过利用 70℃ 至 250℃，优选 100℃ 至 180℃，更优选 100℃ 至 140℃ 的固化温度而进行生产。

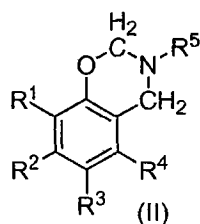
[0075] 在优选的实施方案中，本发明的组合物和 / 或共聚和 / 或聚合产物的形式为粘合剂，在这种情况下，可以包括粘附性促进剂、阻燃剂、填料、热塑性添加剂、反应性或非反应性稀释剂和触变剂中的一种或多种。另外，这样的本发明的粘合剂可以设置为膜形式，在这种情况下，可以包括由如下物质构造的载体：尼龙、玻璃、碳、聚酯、聚烯烃、石英、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚对亚苯基苯并二噁唑、碳化硅、苯酚甲醛 (phenolformaldehyde)、苯二甲酸酯和 naphthenoate。

[0076] 本发明的组合物和 / 或共聚和 / 或聚合产物（以及由其制备的半固化片和粉末涂覆纤维束）特别适用于粘合复合体和金属部件、夹心结构的芯和芯填充物以及复合体表面处理，和用于制造和组装用于航空宇宙和工业最终应用的复合体部件，例如用于纤维增强复合体物品的基质树脂，作为基质树脂用于半固化片，或者作为基质树脂用于深度加工，所述深度加工例如树脂传递成型和树脂膜熔渗。

[0077] 本发明的另一个主题是提供至少一种本发明的聚合催化剂用于包含至少一种苯

并噁嗪组分的固化性组合物的用途,然而优选所述至少一种催化剂以及任何可能的其它催化剂对湿气和空气是稳定的,所述苯并噁嗪组分在优选的实施方案中由式 II 代表:

[0078]



[0079] 其中

[0080] R^5 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基,优选 R^5 是芳基;

[0081] R^1, R^2, R^3, R^4 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基;

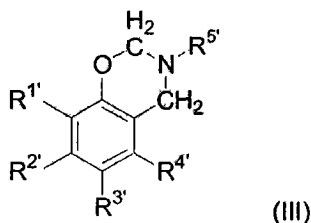
[0082] 然而, R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 或 R^3 和 R^4 能任选形成环状结构。

[0083] 优选在式 II 的苯并噁嗪组分中的 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 中的一个或多个是烷基链,这些烷基链具有的碳数小于 12。

[0084] 特别地,聚苯并噁嗪 (PBO) 可以用于在电子器件上提供涂层,所述电子器件例如是电路板和半导体。优选的 PBO 组合物具有高的玻璃化转变温度、良好的电性能(例如介电常数)、低的可燃性和当脱模、后固化和冷却时接近于零百分比的收缩和膨胀率。

[0085] 在本发明用途的另一个优选的实施方案中,在至少一种式 II 的苯并噁嗪组分中存在的 R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 中的至少一个包括由下式表示的另一种苯并噁嗪结构:

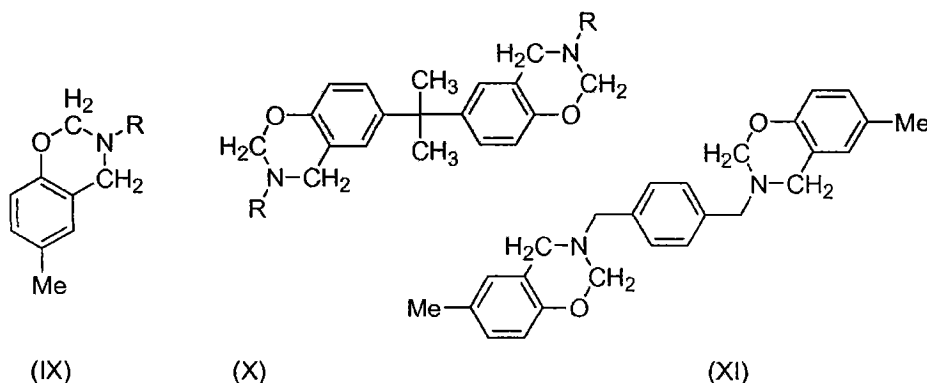
[0086]



[0087] 其中 $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 独立地选自氢、直链或支链的取代或非取代烷基和芳基。

[0088] 根据本发明的用途,还优选所述固化性组合物包含至少一种选自下式的苯并噁嗪组分:

[0089]



[0090] 其中 R 是直链或支链的取代或非取代烷基或芳基,并且优选 R 是芳基。

[0091] 本发明的用途另外优选在至少一种本发明的苯并噁嗪组分和本发明的聚合催化剂之间的摩尔比例为 90 : 10 至 99.9 : 0.1, 优选 95 : 5 至 99.5 : 0.5。

[0092] 所述含有苯并噁嗪的模塑组合物可以通过任何常规的方法制备。例如,可以将所述成分(包括树脂和其它添加剂)精细研磨、干燥掺混、在热示差轧制机上压实,和然后进行粒化。所述模塑组合物,如上所述,可以用于涂覆电子器件,例如半导体或线路板。所制备的组合物可以通过任何合适的模塑装置进行模塑。这样的装置的例子是配备有多空腔模具的转移式压机。关于制备模塑组合物和涂覆电子器件的方法的更详细的内容参见美国专利 5,476,716。

[0093] 下面提供一些可以包括在所述模塑组合物中的其它添加剂的例子和它们在所述组合物中重量百分比的优选范围:

[0094] (1) 阻燃剂,例如溴化的环氧线型酚醛阻燃剂(例如得自 NipponKayaku 的 BREN)。优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%,更优选 0.1 至 1.0wt% 的阻燃剂。

[0095] (2) 阻燃增效剂,例如 Sb₂O₅ 或 WO₃。优选的模塑组合物可以含有最高至 3.0wt%,更优选 0.25 至 1.5wt% 的阻燃增效剂。

[0096] (3) 填料,例如二氧化硅、硅酸钙和氧化铝。优选的模塑组合物可以含有 70 至 90wt%,更优选 75 至 85wt% 的填料。

[0097] (4) 着色剂,例如炭黑着色剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%,更优选 0.1 至 1.0wt% 的着色剂。

[0098] (5) 一种蜡或多种蜡的组合,例如巴西棕榈蜡、石蜡、S-蜡和 E-蜡。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%,更优选 0.3 至 1.5wt% 的蜡。

[0099] (6) 热解硅石,例如 Aerosil。优选的模塑组合物可以含有 0.3 至 5.0wt%,更优选 0.7 至 3.0wt% 的热解硅石。

[0100] (7) 偶联剂,例如硅烷型偶联剂。优选的模塑组合物可以含有 0.1 至 2.0wt%,更优选 0.3 至 10wt% 的偶联剂。

[0101] 本发明的用途还优选,除了本发明所述的至少一种苯并噁嗪组分外,还存在至少一种另外的溶剂,该溶剂优选选自醚、酮、酯、氯代烃、芳香族化合物、酰胺、醇,特别选自酯型溶剂和酮型溶剂。

[0102] 当提及固化温度时,优选本发明的固化性组合物能够在 70℃至 250℃,优选 100℃至 180℃,更优选 100℃至 140℃的温度下固化。

[0103] 当提及固化压力时,优选本发明的固化性组合物能够在 1 至 100 个大气压的压力下,优选在大气压力下固化。

[0104] 在本发明的用途中,在待被施加的组合物中,优选具有的一种或多种相应包括的苯并噁嗪组分的浓度相对于总的组合物为 20wt%至 99.9wt%,更优选 40wt%至 99.5wt%,最优选 50wt%至 99wt%。在本发明的上下文中应当理解加入的重量是在所述组合物中所有苯并噁嗪组分的量。

[0105] 优选用于本发明用途的最终组合物包含另外的组分,该另外的组分选自无机填料,优选二氧化硅粉末,粉末状金属氧化物,和粉末状金属,或者有机填料,优选橡胶颗粒和其它聚合物颗粒。

[0106] 本发明的另一个主题是使用本发明的固化性组合物或可得自这些组合物的本发明的共聚和/或聚合产物,用于制备密封剂、粘合剂和/或涂料的用途,和/或作为密封剂、粘合剂和/或涂料的用途,优选用于电子芯片粘合和电子芯片底部填充,其中所述密封剂、粘合剂和/或涂料优选被施加于基板上并在基板上或基板之间变硬,所述基板选自金属、硅酸盐、金属氧化物、混凝土、木材、电子芯片材料、半导体材料和有机聚合物。

[0107] 特别地,本发明的固化性组合物或者可由这些本发明的组合物获得的本发明的共聚和/或聚合产物用于多种应用领域,包括粘合剂和模塑施加。优选本发明的用途涉及作为粘合剂施加,其中它们的低可燃性(例如飞机内饰等)是重要的,或者其中它们的热稳定性和易于改变的物理性质,例如模量、弹性张力和膨胀系数是有价值的。如所述的,它们还可以在填充的或非填充的模塑应用中作为基质树脂用于纤维增强的复合制品,作为基质树脂用于半固化片,或者作为基质树脂用于深度加工,所述深度加工例如树脂传递成型和树脂膜熔渗。

[0108] 本发明的另一个主题是通过将本发明的组合物加热至足以固化所述组合物的温度而涂覆器件的方法,所述组合物优选包含苯并噁嗪单体,因此形成涂覆了器件表面的聚合物,所述器件优选是电子器件,例如半导体或电路板。

[0109] 本发明的另一个主题是用本发明所述的共聚和/或聚合产物涂覆的器件。另外,所述涂层自身也是本发明的主题。

[0110] 在优选的实施方案中,所述器件可以是电子器件,例如半导体或电路板。

具体实施方式

[0111] 下面将通过实施例更详细地示例性说明本发明。

[0112] 实施例

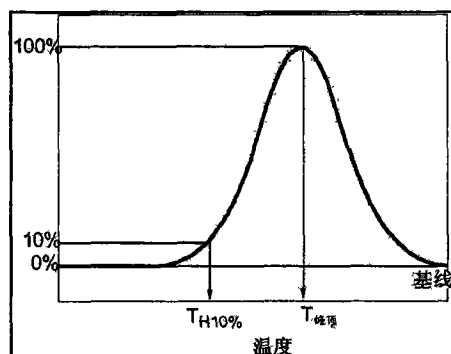
[0113] I.) 第一系列实施例

[0114] 对于如下实施例的通用说明:

[0115] 将苯并噁嗪单体和聚合催化剂(相对于苯并噁嗪部分计为 2.5mol%)混合。将约 10mg 所述混合物放置在铝板上,并放入到差示扫描量热仪(DSC)中。所述固化反应的 DSC 曲线在氮气氛下用 10℃/min 加热速度进行测量。从所形成的 DSC 曲线可知,峰顶的温度($T_{\text{峰顶}}$)和 10%放热温度(heat evolution temperature) ($T_{\text{H10\%}}$):该温度可以比起始温度更

清楚地被测定,所述起始温度通常用于判断固化反应,但有时难以测定)如图1中所示那样被测定。根据该方法测试催化剂,并且相应的 $T_{H10\%}$ 和 $T_{峰顶}$ 值列在表1中。

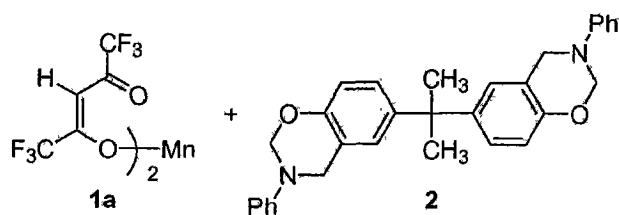
[0116]



[0117] 实施例1

[0118] 如所述的,将相对于苯并噁嗪部分2计2.5mol%的锰催化剂1a,混合以获得均匀混合物,通过DSC分析约10mg混合物。

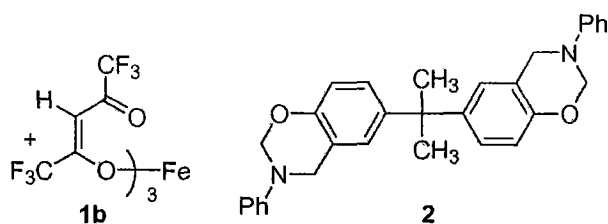
[0119]



[0120] 实施例2:

[0121] 将铁催化剂1b和苯并噁嗪单体2混合以获得均匀的混合物。通过DSC分析约10mg混合物。

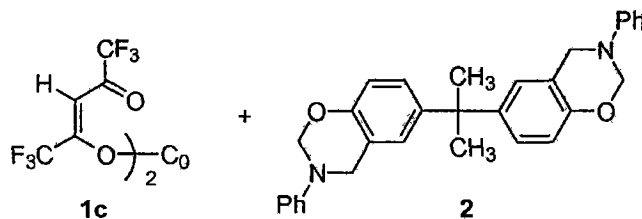
[0122]



[0123] 实施例3:

[0124] 将钴催化剂1c和苯并噁嗪单体2混合以获得均匀的混合物。通过DSC分析约10mg混合物。

[0125]



[0126] 表 1

[0127]

	催化剂	T _{H10%}	T _{峰顶}
实施例 1	1a	128	192
实施例 2	1b	141	201
实施例 3	1c	116	194

[0128] 在每种情况下, T_{H10%} 低于约 140°C。

[0129] 对比例：

[0130] 使用常规催化剂替代本发明新的催化剂。所用的苯并噁嗪单体与上述本发明的实施例中的相同：2。所述测试根据如用于本发明实施例的相同的过程进行。即，使用相对于所述苯并噁嗪单体计约 2.5mol% 的所选择的催化剂，并将这些组分混合以得到均匀的混合物。将约 10mg 所述混合物放置在铝板上，并放入差示扫描量热仪 (DSC) 中。结果列在表 2 中。

[0131] 表 2：根据参考实施例的结果

[0132]

	催化剂	T _{10%}	T _{峰顶}
对比例 1	无催化剂	253	263
对比例 2	二丁基锡二月桂酸盐	243	255
对比例 3	乙基三苯基磷碘化物	237	250
对比例 4	4-乙基-2-甲基咪唑	209	235
对比例 5	1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯	203	219
对比例 6	对甲苯磺酸	179	212
对比例 7	乙酰丙酮钒 (III)	181	224
对比例 8	乙酰丙酮铬 (III)	215	238

对比例 9	乙酰丙酮锰 (III)	183	210
对比例 10	乙酰丙酮锰 (II)	181	209
对比例 11	乙酰丙酮铁 (III)	168	203
对比例 12	乙酰丙酮钴 (III)	191	216
对比例 13	乙酰丙酮镍 (III)	224	242
对比例 14	乙酰丙酮铜 (III)	227	244
对比例 15	乙酰丙酮锌 (III)	194	217

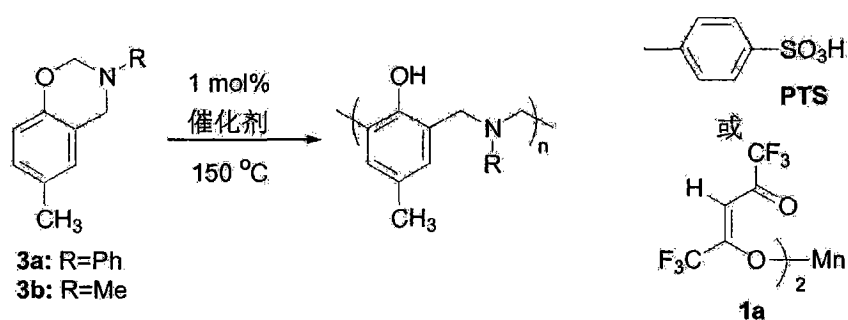
[0133] 在这些催化剂中,对甲苯磺酸和乙酰丙酮铁 (III) 显示出高的催化活性。然而, $T_{H10\%}$ 仍然为约 170°C 或者更高。与这些结果相比,在本发明的实施例中获得的 $T_{H10\%}$ 值令人惊奇地低。这是出人意料的效果,该效果不能从现有技术中预测。

[0134] (II.) 第二系列实施例

[0135] 第二系列实施例的描述:

[0136] 在 50°C 下在测试管中将苯并噁嗪单体 3 与催化剂 (相对于 3 计 1mol%) 一起混合。之后,将形成的均匀混合物分成 5 份。将这些混合物份单独放在测试管中,将这些测试管在油浴中在 150°C 下加热。

[0137]

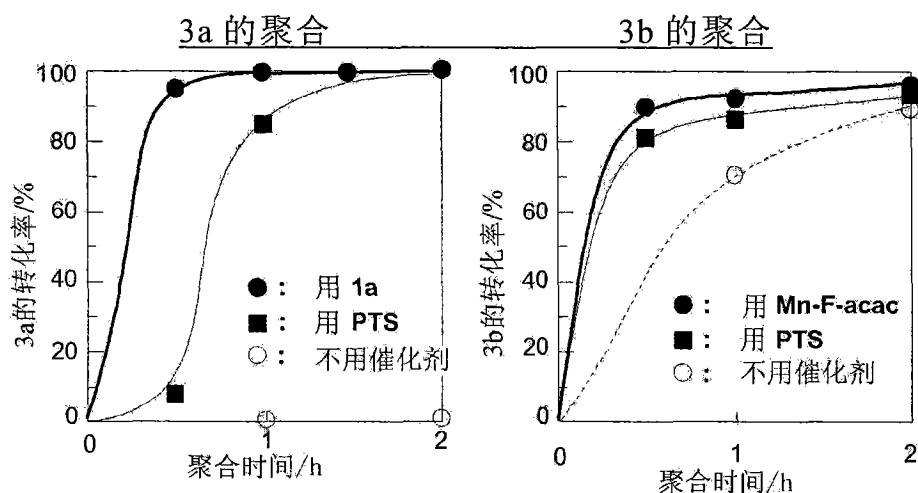


[0138] 在 0.5h、1h、1.5h 和 2h 后,将所述测试管从油浴中依次取出,并将该样品通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行分析以确定在相应加热处理持续时间下单体转化的量。首先用本发明的催化剂 (1a) 进行根据此处说明的实验,和然后用对甲苯磺酸 (PTS) 作为常规催化剂进行实验,以及根本不用催化剂进行实验。

[0139] 相应的时间 - 转化率关系在图 1 中说明。

[0140] 图 1: 单体 3 相对于时间和催化剂类型的时间转化率关系:

[0141]



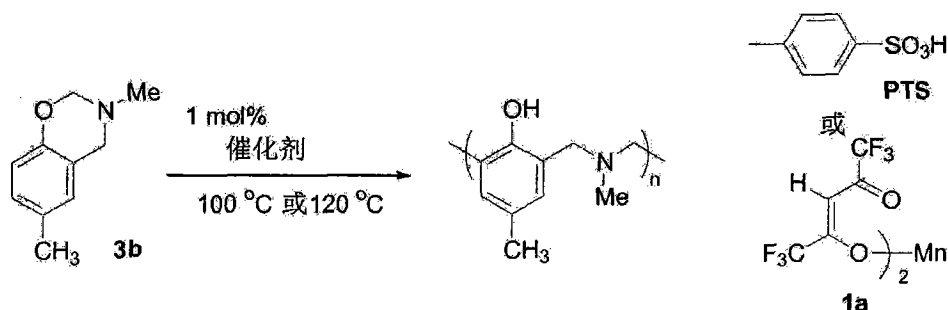
[0142] 如可从在图 1 中说明的结果可以看出的, 锰催化剂 1a 表现出比 PTS 显著更高的催化活性。

[0143] III.) 第三系列实施例

[0144] 第三系列实施例的说明:

[0145] 在 50℃ 下在测试管中将苯并噁嗪单体 3b 与催化剂 (相对于 3 计 1mol%) 一起混合。然后将形成的均匀混合物分成 2 份, 并单独放置在测试管中。将这些测试管中的一个在油浴中在 100℃ 下处理 5 小时。将另一个在油浴中在 120℃ 下处理 5 小时。

[0146]



[0147] 所形成的样品通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行分析以确定在 5 小时热处理后单体转化率的量。首先用本发明的催化剂 (1a) 进行根据此处说明的实验, 和然后用对甲苯磺酸 (PTS) 作为常规催化剂进行实验。

[0148] 相应的时间 - 转化率关系在表 3 中说明。

[0149] 表 3: 单体 3b 相对于温度和催化剂类型的时间 - 转化率关系:

[0150]

	催化剂	在 100℃ 下, 5h 下, 3b 的转化率	在 120℃ 下, 5h 下, 3b 的转化率
对比例	PTS	73%	80%

实施例	Mn-F-acac 1a	84%	89%
-----	--------------	-----	-----