



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102083890 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200980126386. 8

(22) 申请日 2009. 06. 18

(30) 优先权数据

102008032176. 1 2008. 07. 09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/057618 2009. 06. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02010/003800 DE 2010. 01. 14

(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 A·塔登 S·克莱林格

R·舍恩菲尔德 Y·亚哲

B·基斯卡恩 A·宾努尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 苗征 于辉

(51) Int. Cl.

C08G 77/452 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

C09J 183/04 (2006. 01)

C08F 283/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2007-146070 A, 2007. 06. 14, 实施例 1-3.

CN 1944441 A, 2007. 04. 11, 权利要求 1-3.

CN 1654539 A, 2005. 08. 17, 权利要求 1-7.

审查员 庞明娟

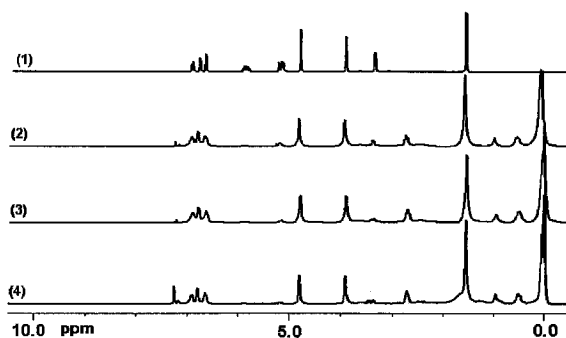
权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

可聚合组合物

(57) 摘要

本发明涉及可聚合组合物,其包括作为组分 A 的至少一种硅有机化合物和作为组分 B 的至少一种苯并噁嗪化合物,所述硅有机化合物具有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,所述苯并噁嗪化合物具有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键。本发明的另外的目的包括含有根据本发明的可聚合组合物的粘合剂、密封剂或涂布剂,和所述组分的聚合产物。



1. 可聚合组合物,其包括:

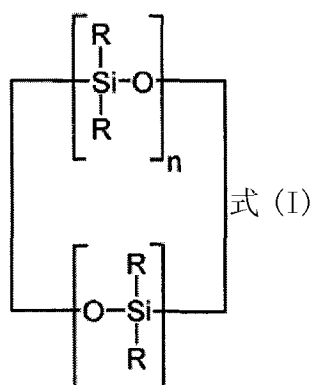
a) 作为组分 A 的至少一种有机硅化合物,所述有机硅化合物含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,和

b) 作为组分 B 的至少一种苯并噁嗪化合物,所述苯并噁嗪化合物含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键。

2. 根据权利要求 1 的可聚合组合物,其包括至少一种氢化硅烷化催化剂。

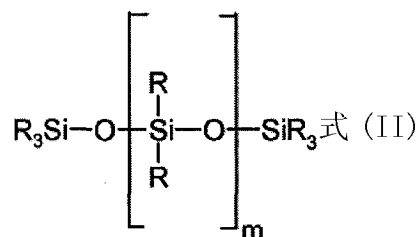
3. 根据前述权利要求之一的可聚合组合物,其中所述有机硅化合物选自环状聚硅氧烷、直链聚硅氧烷、三硅氧基硅烷和四硅氧基硅烷。

4. 根据权利要求 3 的可聚合组合物,其中所述有机硅化合物包括通式 (I) 的环状聚硅氧烷,



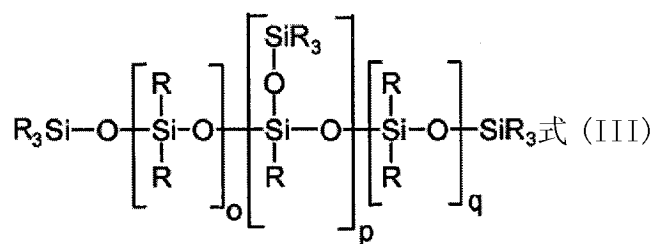
其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个 R 基团是氢且 n 是 2 和 30 之间的整数。

5. 根据权利要求 3 的可聚合组合物,其中所述有机硅化合物包括通式 (II) 的直链聚硅氧烷,



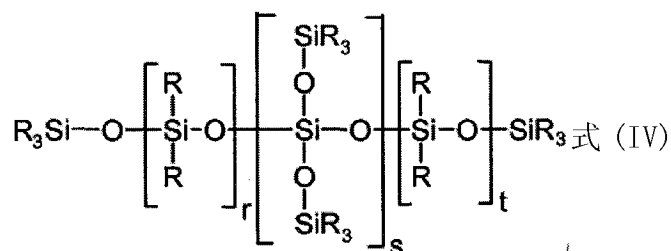
其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个 R 基团是氢且 m 是 0 和 1000 之间的整数。

6. 根据权利要求 3 的可聚合组合物,其中所述有机硅化合物包括通式 (III) 的三硅氧基硅烷,



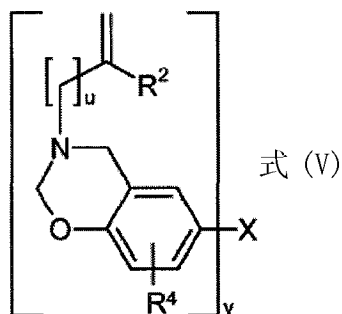
其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上有一个 R 基团是氢且 o 和 q 各自代表 0 和 1000 之间的整数且 p 是 1 和 1000 之间的整数。

7. 根据权利要求 3 的可聚合组合物,其中所述有机硅化合物包括通式 (IV) 的四硅氧基硅烷,



其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上有一个 R 基团是氢且 r 和 t 各自代表 0 和 1000 之间的整数且 s 是 1 和 1000 之间的整数。

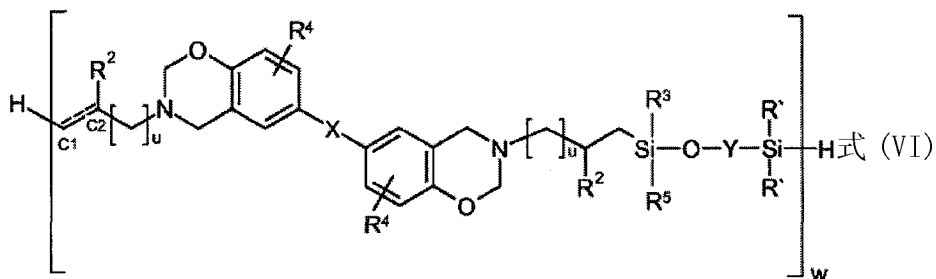
8. 根据权利要求 1、2 和 4 至 7 中任一项的可聚合组合物,其中所述苯并噁嗪化合物是通式 (V) 的化合物,



其中 v 是 2 和 4 之间的整数, u 是 1 和 10 之间的整数, X 选自:对于 v = 2 到 4, 亚烷基;对于 v = 2, 羰基;对于 v = 2, 氧;对于 v = 2, 硫;对于 v = 2, 亚砷;对于 v = 2, 砷和对于 v = 2, 直接的共价键;R² 选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基,且 R⁴ 选自氢、卤素、烷基和烯基,或 R⁴ 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

9. 根据权利要求 1 到 8 任一项的可聚合组合物的聚合产物。

10. 根据权利要求 9 的聚合产物,其包括通式 (VI) 的聚合物,



前提是 C1-C2 键在端位是双键且在非端位是单键,其中,

u 是 1 到 10 的整数,

w 是 1 到 1000 的整数,

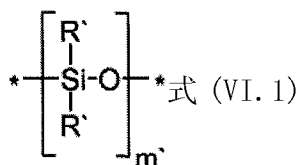
X 选自亚烷基、羰基、氧、硫、亚砷、砷和直接的共价键,

其中 R' 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基、具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,

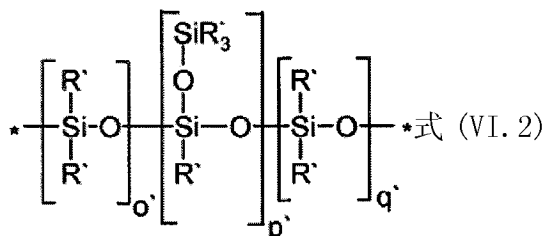
R² 选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基, R⁴ 选自氢、卤素、烷基和烯基,或 R⁴ 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团,

Y 代表直接的共价键或包括至少一种下列硅氧烷结构单元的二价基团:

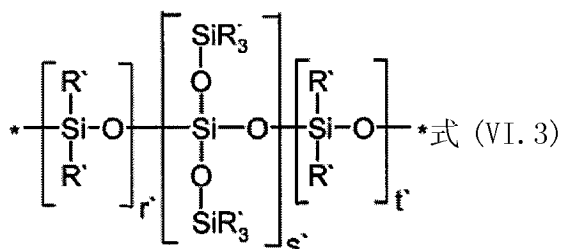
i) 式 (VI. 1), 或



ii) 式 (VI. 2), 或

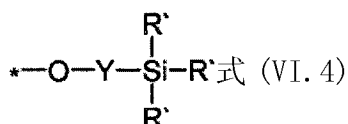


iii) 式 (VI. 3)



其中 m'、p' 和 s' 各自代表 1 到 1000 的整数, o'、q'、r' 和 t' 各自代表 0 到 1000 的整数, R' 具有上面给出的含义, 且

R³ 和 R⁵ 各自独立地代表 R' 或通式 (VI. 4) 的基团,



其中 Y 和 R' 具有上述含义。

11. 根据权利要求 9 或 10 的聚合产物的制造方法,其包括下列步骤:

a) 制备可聚合组合物,其包括组分 A 和组分 B 及任选的至少一种氢化硅烷化催化剂,其中组分 A 是含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团的有机硅化合物,且组分 B 是至少一种含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物;

b) 聚合所述可聚合组合物以制造所述聚合产物。

12. 可固化组合物,其包括:

a) 至少一种可固化树脂组分,和

b) 至少一种根据权利要求 9 或 10 的聚合产物。

13. 根据权利要求 12 的可固化组合物的固化产物。

14. 根据权利要求 13 的固化产物,其嵌入至少一个纤维层或至少一个纤维束,其中在固化前,用根据权利要求 12 的可固化组合物处理所述纤维。

15. 根据权利要求 14 的固化产物的制造方法,其包括下列步骤:

a) 制备至少一个纤维层或至少一个纤维束;

b) 制备根据权利要求 12 的可固化组合物;

c) 通过用所述可固化组合物处理至少一个纤维层或至少一个纤维束而生产复合体系;

d) 任选地从所述复合体系除去过量的可固化组合物,

其中通过使所述复合体系处于升高的温度和增大的压力下获得所述固化产物。

16. 粘合剂、密封剂或涂布剂,其包括根据权利要求 1 到 8 之一的可聚合组合物。

可聚合组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可聚合组合物,其包括作为组分 A 的至少一种硅有机化合物和作为组分 B 的苯并噁嗪化合物,所述有机硅化合物含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,所述苯并噁嗪化合物含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键。本发明的其它主题是包括根据本发明的可聚合组合物的粘合剂、密封剂或涂布剂,以及所述组合物的聚合产物。

背景技术

[0002] 长久以来,基于环氧的树脂体系已成功用于航空、汽车或电子工业,用作粘合剂、密封剂或用于涂布表面,或者和一系列不同的材料作为树脂体系用于制造复合物。

[0003] 基于苯并噁嗪的树脂体系通常呈现高玻璃化转变温度,它们的特点在于其良好的电性质及其积极的阻燃性能。

[0004] 环氧树脂和苯并噁嗪树脂的混合物描述于例如美国专利 4607091、5021484 和 5200452。所述树脂体系的混合物的特点在于其有利的加工性能,因为环氧树脂决定性地减小组合物的粘度。特别由于具有高填料含量时也具有良好的加工性能,所述树脂体系可用于电子工业。

[0005] 同样已知环氧树脂、苯并噁嗪树脂和苯酚树脂的三元混合物。这类混合物描述于例如美国专利 6207786。

[0006] 另外,已知苯并噁嗪和除环氧树脂或苯酚树脂之外的材料的混合物。就此,美国专利 6620925 公开了可固化组合物,其包括特定的苯并噁嗪和另外的可固化化合物,例如选自乙烯基醚、乙烯基硅烷或选自含有烯丙基或乙烯基的化合物。

[0007] 同样已知除苯并噁嗪部分之外含有至少一个和之前的描述不同的其它结构部分的聚合物。就此,日本专利申请 JP-A-2007-154018 要求保护基于苯并噁嗪的树脂体系,所述树脂体系可通过用甲醛和联苯酚处理甲基取代的己二胺而制造。从 JP-A 2007-106 已知使用芳香脂二胺制造的基于苯并噁嗪的树脂体系。

[0008] 日本专利申请 JP-A-2007-146070 涉及通过用甲醛和联苯酚处理各种聚硅氧烷二胺而制造的基于苯并噁嗪的树脂体系。得到的聚合物的显著特征在于其良好的介电和机械性质。

[0009] F. C. Chang 等人在“Syntheses, thermal properties, and phase morphologies of novel benzoxazines functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites”Polymer, Elsevier Science Publishers B. V, GB, vol. 45, No. 18, 6321-6331 (2004) 中描述了含有硅倍半氧烷的苯并噁嗪化合物。

[0010] 现有技术中描述的含有硅氧烷基团的基于苯并噁嗪的树脂体系可通过自引发机理或通过加入阳离子引发剂热聚合。随后为了增大最终强度在工业中经常需要的后交联(特别是得到的聚合物的自由基后交联)通常是不可能的。这样的随后的后交联对例如粘合剂、涂布剂或密封剂是需要的。

发明内容

[0011] 本发明实现了提供基于苯并噁嗪的可聚合组合物的目的,所述可聚合组合物在聚合后显示有利的机械性质且可以有另外的后交联,特别是另外的自由基后交联。尤其有利的是所述组合物在聚合反应前显示低粘度和易加工性。

[0012] 因此,本发明的主题是可聚合组合物,其包括作为组分 A 的至少一种有机硅化合物和作为组分 B 的至少一种苯并噁嗪化合物,所述有机硅化合物含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,所述苯并噁嗪化合物含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键。

[0013] 本发明的可聚合组合物特别适合于制造粘合剂、密封剂或涂布剂。因此,包括根据本发明的可聚合组合物的粘合剂、密封剂或涂布剂是本发明的主题。本发明的其它主题是根据本发明的可聚合组合物的聚合产物以及它们的制造方法。

[0014] 本发明的另一主题是包括至少一种可固化树脂组分和本发明可聚合组合物的聚合产物的可固化组合物,以及所述可固化组合物的固化产物。在此情况下,固化产物优选通过可固化组合物的热固化获得。

[0015] 本发明的其它主题是固化产物的制造方法,其中所述产物嵌入纤维(比如例如碳纤维)的层或束,且尤其适合作为复合物。

[0016] 在本发明的内容中,术语“有机硅化合物”包括除硅外包括碳的有机硅化合物。

[0017] 在本发明的内容中, $\equiv \text{Si-H}$ 基团理解为表示其中四价硅原子和一个氢原子及三个其它原子键合的基团。

[0018] 本发明的可聚合组合物可通过加聚反应的形式进入聚合反应,其中加聚反应尤其涉及氢化硅烷化反应。此处组分 A 的至少两个氢化硅烷化活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团和组分 B 反应,因此和至少一种苯并噁嗪化合物反应,所述苯并噁嗪化合物具有超过至少两个对和组分 A 的氢化硅烷化具有活性的不饱和碳-碳键。

[0019] 为了促进和提高所述氢化硅烷化反应的效率,根据本发明的可聚合组合物可优选包括至少一种氢化硅烷化催化剂。同样可使用不同氢化硅烷化催化剂的混合物。

[0020] 如果实际上使用催化剂,氢化硅烷化催化剂可按基于可聚合组合物总重量的 1 到 100000ppm 的量提供。氢化硅烷化催化剂的量优选取决于组分 A 和 B 的反应中有关的催化剂的活性。特别地,催化剂量优选为基于可聚合组合物总重量的至少 2ppm,至少 4ppm,至少 8ppm,至少 12ppm,至少 20ppm 和至少 100ppm。此外,催化剂量优选为基于可聚合组合物总重量的至多 10000ppm,至多 1000ppm,至多 500ppm 和至多 200ppm。

[0021] 用于氢化硅烷化的催化剂包括金属盐和过渡金属的络合物,其中过渡金属优选选自 Pt、Pd、Rh、Ru 和 Ir。特别优选来自周期表的 VIII 族的元素。氢化硅烷化催化剂可包括,例如铂(比如例如 PtCl_2 、二氯二苯腈铂、披铂炭(platinum on charcoal)、二氯(1,2-环辛二烯)铂(II) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$,可从 Strem Chemicals, Inc., Newburyport, MA 购得。就活性和成本考虑而言适合的另一铂催化剂是六氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);二乙烯基二硅氧烷铂络合物(比如例如二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物,可从 Hüls America 按 PC075 购买),含铂催化剂 PC072(二乙烯基铂络合物)和 PC085(也可从 Hüls America 购得)也是合适的。示例性的合适的铑催化剂是 $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$ 、 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ 和 $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$,

而 $[\text{Ru}(\text{benzene})\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ 是合适的钌催化剂的实例。其它合适的催化剂是路易斯酸以及过氧化物。

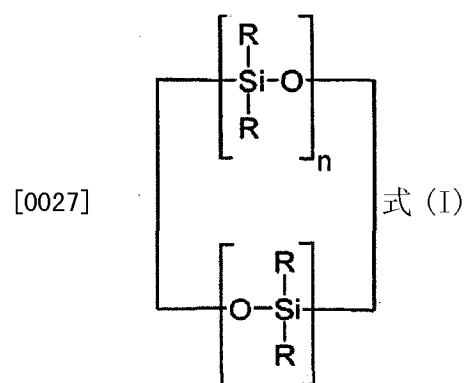
[0022] 在优选的实施方案中, 含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团的至少一种有机硅化合物 (组分 A) 选自环状聚硅氧烷、直链聚硅氧烷、三硅氧基硅烷和四硅氧基硅烷。所述三硅氧基硅烷和四硅氧基硅烷可包括低分子或低聚结构。

[0023] 此外, 两种或超过两种所述有机硅化合物可彼此组合使用。此处, 至少一种四硅氧基硅烷和至少一种直链聚硅氧烷或和至少一种环状聚硅氧烷的组合和至少一种三硅氧基硅烷和至少一种直链聚硅氧烷或和至少一种环状聚硅氧烷的组合一样优选。此外, 优选三元组合, 比如例如至少一种环状聚硅氧烷或至少一种直链聚硅氧烷和至少一种三硅氧基硅烷以及和至少一种四硅氧基硅烷的组合物。

[0024] 在本发明的内容中, 也可使用至少一种直链聚硅氧烷和至少一种环状聚硅氧烷的混合物。

[0025] 特别地, 优选的含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团的有机硅化合物的重均分子量为 200 到 60000g/mol, 优选为 600 到 10000g/mol 且尤其为 800 到 4000g/mol。

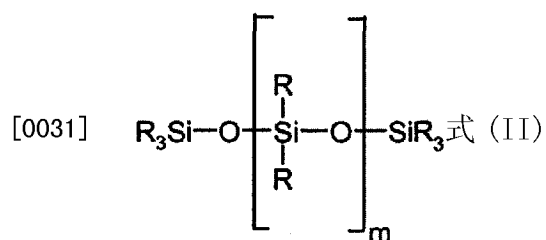
[0026] 在本发明的一个优选实施方案中, 有机硅化合物包括通式 (I) 的环状聚硅氧烷,



[0028] 其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基, 前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个 R 基团是氢且 n 是 2 和 30 之间的整数。

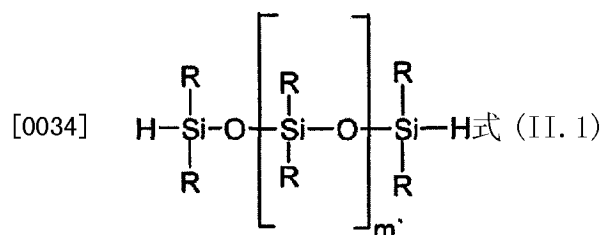
[0029] 优选的环状聚硅氧烷是例如甲基氢环硅氧烷 (MHCS) 及其混合物的任意一种。实例包括例如四辛基环四硅氧烷和六甲基环四硅氧烷; 四 - 和五甲基环四硅氧烷; 四 -、五 -、六 - 和七甲基环五硅氧烷; 四 -、五 - 和六甲基环六硅氧烷、四乙基环四硅氧烷和四苯基环四硅氧烷。优选 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7,9- 五甲基环五硅氧烷和 1,3,5,7,9,11- 六甲基环六硅氧烷或它们的混合物的任意一种。

[0030] 在本发明的另一优选的实施方案中, 有机硅化合物包括通式 (II) 的直链聚硅氧烷,



[0032] 其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个 R 基团是氢且 m 是 0 和 1000 之间的整数。

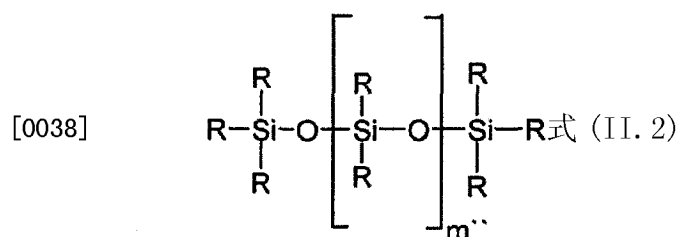
[0033] 在本发明的内容中,直链聚硅氧烷也理解为表示通式 (II. 1) 的具有 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 端基的直链,短链聚硅氧烷,



[0035] 其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,且 m' 是 0 和 100 之间的整数。

[0036] 优选通式 (II. 1) 的具有 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 端基的示例性直链聚硅氧烷,其中 R 选自甲基且 m' 是 0、1、2、3、4、5 或 6。

[0037] 此外,优选直链聚硅氧烷,所述直链聚硅氧烷是通式 (II. 2) 的直链聚(有机氢硅氧烷),

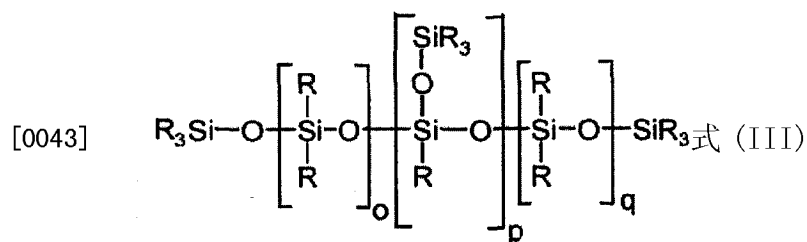


[0039] 其中 R 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基和具有 6 到 12 个碳原子的芳氧基,前提是 R 基团的 1 到 50%,优选 2 到 50%,尤其是 5 到 50% 是氢,且 m'' 是 2 和 1000 之间的整数。

[0040] 示例性的直链聚(有机氢硅氧烷)包括:具有三甲基硅氧基端基的甲基氢聚硅氧烷、具有三甲基硅氧基端基的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、具有二甲基硅氧基端基的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、具有二甲基硅氧基端基的聚二甲基硅氧烷、具有三甲基硅氧基端基的甲基辛基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、具有二甲基硅氧基端基的苯基甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、具有三甲基硅氧基端基的 2-苯基乙基甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物和具有三甲基硅氧基端基的 2-(4-甲基苯基)-乙基甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物。

[0041] 本发明的直链聚硅氧烷由例如Gelest Inc. Morrisville, PA以各种分子量在市场上出售。

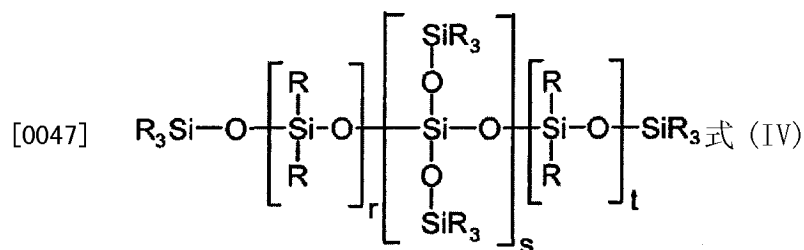
[0042] 在本发明的另一优选实施方案中,有机硅化合物包括通式(III)的三硅氧基硅烷,



[0044] 其中R基团可以相同或不同且各自选自氢、具有1到8个碳原子的烷基、具有1到8个碳原子的环脂基、具有6到12个碳原子的芳基、具有1到8个碳原子的烷氧基和具有6到12个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个R基团是氢且o和q各自代表0和1000之间的整数且p是1和1000之间的整数。

[0045] 本发明的三硅氧烷由例如Gelest Inc. Morrisville, PA以各种分子量在市场上出售。

[0046] 在本发明的一个同样优选的实施方案中,有机硅化合物包括通式(IV)的四硅氧基硅烷,



[0048] 其中R基团可以相同或不同且各自选自氢、具有1到8个碳原子的烷基、具有1到8个碳原子的环脂基、具有6到12个碳原子的芳基、具有1到8个碳原子的烷氧基和具有6到12个碳原子的芳氧基,前提是在每种情况下在至少两个硅原子上的一个R基团是氢且r和t各自代表0和1000之间的整数且s是1和1000之间的整数。

[0049] 本发明的四硅氧烷由例如Gelest Inc. Morrisville, PA以各种分子量在市场上出售。

[0050] 根据本发明的可聚合组合物还包括作为另外的组分,作为组分B的至少一种苯并噁嗪化合物,所述苯并噁嗪化合物含有至少两个在和组分A的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和和碳-碳键。

[0051] 可聚合组合物的苯并噁嗪化合物优选为具有至少一个苯并噁嗪基和至少两个在和组分A的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的单体、低聚物或聚合物。优选的单体可以优选含有最多四个苯并噁嗪基团,其中单独的单体以及两种或更多种单体的混合物都可以用作苯并噁嗪化合物。

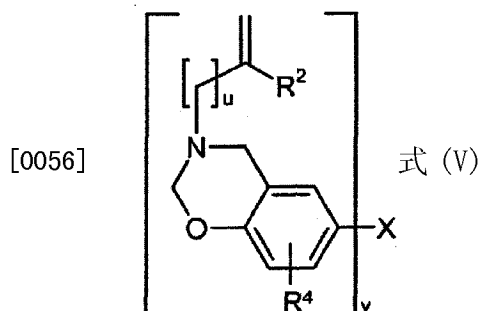
[0052] 在和组分A的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键理解为表示优选为碳-碳双键和/或碳-碳三键。特别优选末端碳-碳双键。

[0053] 在本发明的内容中,具有至少两个在和组分A的氢化硅烷化反应中具有活性的不

饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物优选选自 N-烯基-和 N-炔基-苯并噁嗪化合物。

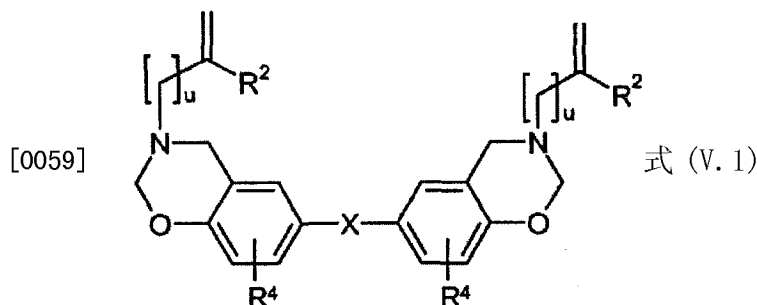
[0054] 在本发明的内容中,上述 N-烯基-或 N-炔基-苯并噁嗪化合物优选理解为表示那些含有至少两个苯并噁嗪基团的化合物,且其中至少两个噁嗪环的至少两个 N 原子各自带有烯基或炔基。N-烯基-或 N-炔基-苯并噁嗪化合物特别理解为表示那些含有至少两个苯并噁嗪基团的化合物,且其中各个噁嗪环的各个 N 原子带有烯基或炔基。

[0055] 合适的含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物优选通过式 (V) 描述,



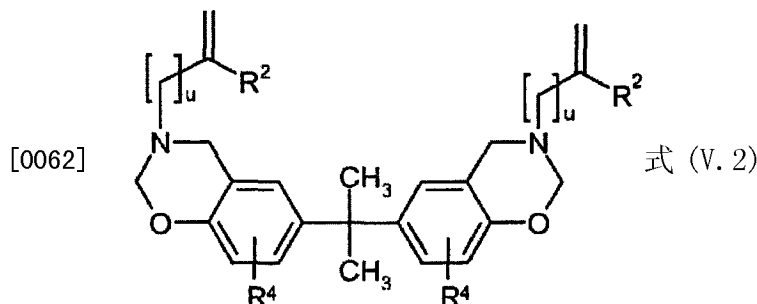
[0057] 其中 v 是 2 和 4 之间的整数, u 是 1 和 10 之间的整数, X 选自亚烷基 (对于 $v = 2$ 到 4)、羰基 (对于 $v = 2$)、氧 (对于 $v = 2$)、硫 (对于 $v = 2$)、亚砷 (对于 $v = 2$)、砷 (对于 $v = 2$) 和直接的共价键 (对于 $v = 2$), R^2 选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基,且 R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基,或 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

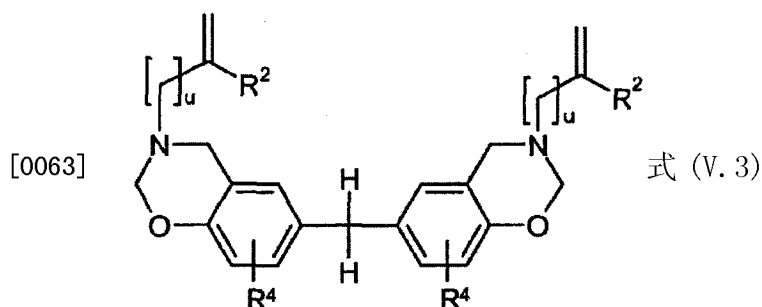
[0058] 特别优选的根据式 (V) 的结构通过式 (V.1) 表示,



[0060] 其中 u 是 1 和 10 之间的整数, X 选自亚烷基 (对于 $v = 2$ 到 4)、羰基 (对于 $v = 2$)、氧 (对于 $v = 2$)、硫 (对于 $v = 2$)、亚砷 (对于 $v = 2$)、砷 (对于 $v = 2$) 和直接的共价键 (对于 $v = 2$), R^2 选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基,且 R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基,或 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

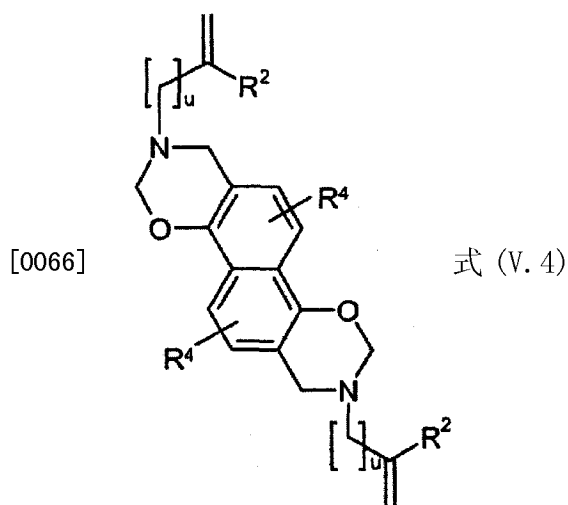
[0061] 非常特别优选的根据式 (V) 和式 (V.1) 的结构通过式 (V.2) 或式 (V.3) 表示





[0064] 其中式 (V.2) 和式 (V.3) 中的 u 、 R^2 和 R^4 各自具有上述含义。

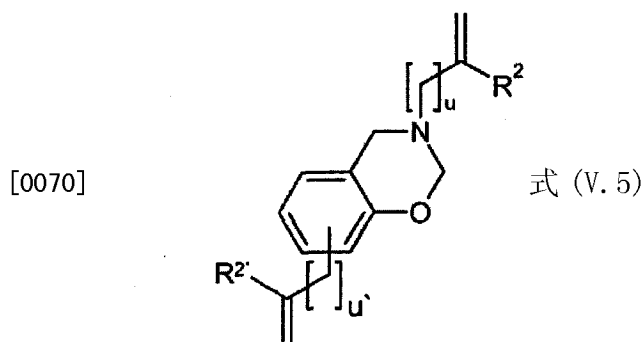
[0065] 同样优选的含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物是通式 (V.4) 的另外的化合物,



[0067] 其中 u 、 R^2 和 R^4 各自具有上述含义。

[0068] 在特别优选的通式 (V)、(V.1)、(V.2)、(V.3) 和 (V.4) 的苯并噁嗪化合物中, u 是选自 1、2 或 3 的整数。

[0069] 进一步优选的含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物仅具有一个苯并噁嗪基团。因此,例如可使用通式 (V.5) 的苯并噁嗪化合物,



[0071] 其中 R^2 和 $R^{2'}$ 或 u 和 u' 可以相同或不同且 R^2 和 $R^{2'}$ 各自独立地选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基且 u 和 u' 各自代表 1 和 10 之间的整数,特别是 1、2 或 3。

[0072] 在根据本发明的可聚合组合物中,组分 A 和组分 B 的摩尔比优选在 1 : 10 到 10 : 1 的范围内,优选在 1 : 5 到 5 : 1 的范围内,特别是在 1 : 2 到 2 : 1 的范围内。在根据本发明的可聚合组合物中,组分 A 和组分 B 最优选为彼此等摩尔比。

[0073] 在本发明的一个优选的实施方案中,组分 A 在根据本发明的可聚合组合物的总量中的比例在 1 和 80 重量%之间,优选在 20 和 60 重量%之间,特别在 40 和 60 重量%之间。在本发明的另一优选的实施方案中,组分 B 在根据本发明的可聚合组合物的总量中的比例在 1 和 80 重量%之间,优选在 20 和 60 重量%之间,特别在 40 和 60 重量%之间。

[0074] 为了构造直链结构,优选地,所述至少一种有机硅化合物(组分 A)仅包括两个氢化硅烷化活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,且所述至少一种苯并噁嗪化合物(组分 B)同样仅具有两个对和组分 A 的氢化硅烷化具有活性的不饱和碳-碳键。

[0075] 为了构造带支链的结构,另外优选地,所述至少一种有机硅化合物(组分 A)包括超过两个氢化硅烷化活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,且所述至少一种苯并噁嗪化合物(组分 B)具有超过两个对和组分 A 的氢化硅烷化具有活性的不饱和碳-碳键。

[0076] 本发明的其它主题是根据本发明的可聚合组合物的聚合产物。所述聚合产物优选为组分 A 和 B 的加聚反应的加聚产物。

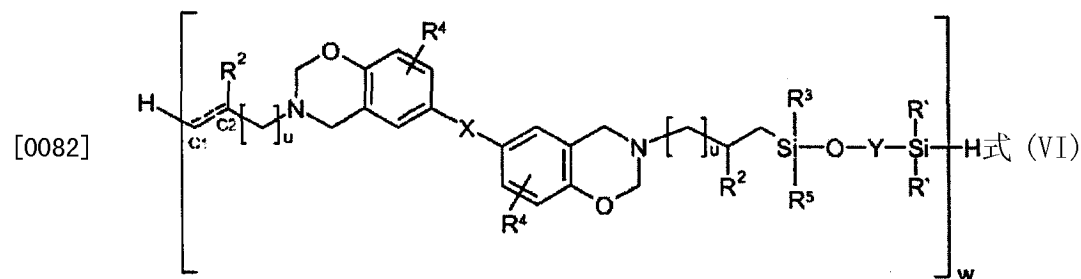
[0077] 在本发明的内容中,加聚反应优选理解为表示氢化硅烷化反应,其中通过 $\equiv \text{Si-H}$ 基团加成不饱和碳-碳键而形成新的 Si-碳键和新的碳-氢键。

[0078] 所述聚合产物的特征在于它优选以末端不饱和碳-碳键和/或末端 $\equiv \text{Si-H}$ 基团作为活性端基。这些活性端基可以使获得的聚合产物随后后交联,由此,可根据用途改进或提高聚合产物的最终强度,比如例如冲击抗性、持久特性和/或抗压强度。

[0079] 例如,通过使交联剂与获得的聚合产物反应可实现自由基后交联,其中所述交联剂可选自例如可聚合单体、低聚物或聚合物,只要它们每分子具有至少两个可聚合基团,比如例如二乙烯基苯乙烯。特别合适的交联剂也是二-、三-、四-和/或五丙烯酸酯,其可选自例如季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(DiTMPTTA)、二季戊四醇五丙烯酸酯(DiPEPA)或三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)或它们的混合物的任意一种。

[0080] 如果根据本发明的组合物的聚合产物具有至少一个 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,尤其是至少一个末端 $\equiv \text{Si-H}$ 基团,则通过优选至少一种具有至少两个对氢化硅烷化具有活性的不饱和碳-碳键的单体、低聚或聚合交联剂处理所述聚合产物,可产生后交联,也可产生氢化硅烷化反应形式的后交联。

[0081] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,所述聚合产物包括通式(VI)的聚合物,



[0083] 前提是 C1-C2 键在端位是双键且在非端位是单键,其中 u 是 1 到 10 的整数, w 是 1 到 1000 的整数,

[0084] X 选自亚烷基、羰基、氧、硫、亚砷、砷和直接的共价键,

[0085] R' 基团可以相同或不同且各自选自氢、具有 1 到 8 个碳原子的烷基、具有 1 到 8 个碳原子的环脂基、具有 6 到 12 个碳原子的芳基、具有 1 到 8 个碳原子的烷氧基、具有 6 到

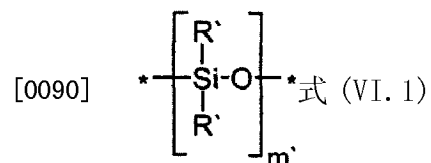
12 个碳原子的芳氧基,

[0086] R^2 选自氢和具有 1 到 8 个碳原子的烷基,

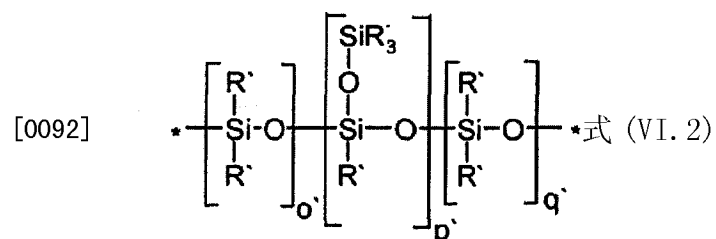
[0087] R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基, 或 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团,

[0088] Y 代表直接的共价键或包括至少一种下列硅氧烷结构单元的二价基团

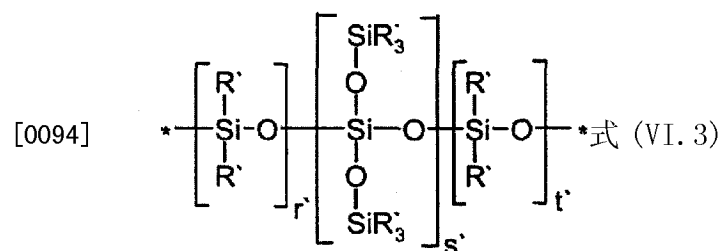
[0089] i) 式 (VI. 1), 或



[0091] ii) 式 (VI. 2), 或

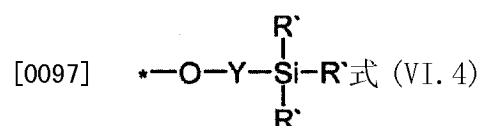


[0093] iii) 式 (VI. 3)



[0095] 其中 m' 、 p' 和 s' 各自代表 1 到 1000 的整数, o' 、 q' 、 r' 和 t' 各自代表 0 到 1000 的整数, R' 具有上面给出的含义,

[0096] 且 R^3 和 R^5 各自独立地代表 R' 或通式 (VI. 4) 的基团,



[0098] 其中 Y 和 R' 具有上述含义。

[0099] 用于制造根据本发明的聚合产物的聚合反应可通过使用溶剂或不使用溶剂而进行。示例性的优选的溶剂是甲苯、四氢呋喃和氯仿。

[0100] 反应温度基本上取决于单独组分的活性, 及取决于至少一种氢化硅烷化催化剂的活性。

[0101] 优选的反应温度优选位于 0°C 到 250°C 的区域, 优选为 20 到 200°C, 尤其是 22°C 到 100°C。

[0102] 反应通常在正常压力下进行, 但也可在增大的压力下 (比如例如在约 1.5 到 20bar 的范围内), 或者在减小的压力下 (比如例如 200 到 600mbar) 发生。

[0103] 对于特定的目的, 可要求向可聚合组合物加入试剂 (例如胺, 比如例如二亚乙基三胺) 以降低氢化硅烷化催化剂催化的氢化硅烷化反应的速度。

[0104] 本发明的另一主题是本发明的可聚合组合物的制造方法,其包括下列步骤:

[0105] a) 制备可聚合组合物,其包括组分 A 和组分 B 及任选的至少一种氢化硅烷化催化剂,其中组分 A 是含有至少两个在氢化硅烷化反应中具有活性的 $\equiv \text{Si-H}$ 基团的有机硅化合物,且组分 B 是至少一种含有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物;

[0106] b) 聚合所述可聚合组合物以制造所述聚合产物。

[0107] 本发明的可聚合组合物的所述聚合产物通常显示热塑加工性且可通过使苯并噁嗪结构开环而固化以使材料具有热固性。因此,聚合产物可有利地用于涉及所述材料的热塑加工性的方法,比如例如注入模塑或挤出。

[0108] 因此,本发明的其它主题是根据本发明的可聚合组合物的固化的聚合产物。

[0109] 所述聚合产物或不同聚合产物的混合物可以在升高的温度下根据自引发机理(热聚合)或通过加入阳离子引发剂在苯并噁嗪结构的开环下固化。

[0110] 合适的示例性阳离子引发剂是路易斯酸或其它阳离子引发剂,比如例如金属卤化物、有机金属试剂,比如金属卟啉、甲苯磺酸甲酯、三氟甲基磺酸甲酯或三氟磺酸。碱性试剂也可用于引发可聚合的苯并噁嗪化合物或不同的可聚合的苯并噁嗪化合物的混合物的聚合。合适的示例性碱性试剂可以选自咪唑或咪唑衍生物。

[0111] 所述聚合产物优选在 150 到 300°C 的温度下热固化,尤其是在 160 到 220°C 的温度下。当使用上述引发剂和/或试剂时也可降低固化温度。固化的聚合产物的特征尤其在于其高热稳定性。

[0112] 本发明的其它主题是含有根据本发明的可聚合组合物的粘合剂、密封剂或涂布剂。本发明的粘合剂、密封剂或涂布剂也可优选配制成二组分体系,其中仅在应用前不久特别地将组分 A 和 B 以及任选的至少一种氢化硅烷化催化剂都混合在一起。如上所述,组分 A 和 B 一起反应以形成反应产物。

[0113] 得到的反应产物可在苯并噁嗪结构的开环下固化,优选热固化,其中优选获得热固材料。

[0114] 可聚合组合物可用于在包括下列步骤的密封或粘合方法中密封和粘结基材:

[0115] a) 在基材 S1 和 S2 之间涂覆根据本发明的可聚合组合物,和

[0116] b) 使所述组合物反应以得到相应的聚合产物,

[0117] 其中基材 S1 和 S2 彼此相同或不同。

[0118] 所述聚合产物优选为组分 A 和 B 的加聚产物。

[0119] 在所述方法的一个优选的实施方案中,基材 S1 或 S2 的至少一种选自玻璃、玻璃陶瓷、混凝土、灰泥、砖、渣块、陶瓷、天然石、金属或金属合金、木材、塑料和油漆。

[0120] 本发明的另一主题是本发明的可聚合组合物用于制造组分 A 和 B 的反应产物的用途。所述反应产物优选为组分 A 和 B 的加聚反应的加聚产物。

[0121] 可聚合组合物的聚合产物也可用作可固化树脂制剂中的添加剂。

[0122] 因此本发明的其它主题是可固化组合物,其包括

[0123] a) 至少一种可固化树脂组分,和

[0124] b) 至少一种根据本发明的可聚合组合物的聚合产物。

[0125] 在本发明的内容中,可固化树脂组分优选理解为表示可热固化的树脂组分。

[0126] 在此情况下,所述至少一种树脂组分可优选选自苯并噁嗪树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂或苯酚树脂或选自它们的混合物的任意一种。

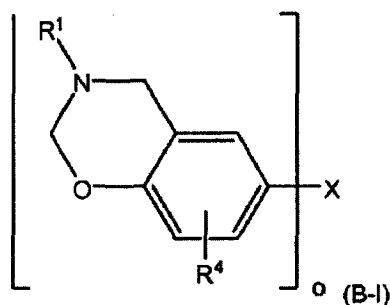
[0127] 在本发明的内容中,苯并噁嗪树脂理解为表示基于苯并噁嗪化合物和/或含苯并噁嗪的化合物形成的树脂组合物。

[0128] 优选的苯并噁嗪化合物是包括至少一个苯并噁嗪基团的单体、低聚物或聚合物。优选的单体可优选含有最多四个苯并噁嗪基团,其中单独的单体以及两种或更多种单体的混合物都可以用作苯并噁嗪化合物。

[0129] 下面列出了几种含有最多四个苯并噁嗪基团的苯并噁嗪化合物。

[0130] 合适的苯并噁嗪化合物优选由式 (B-I) 表示,

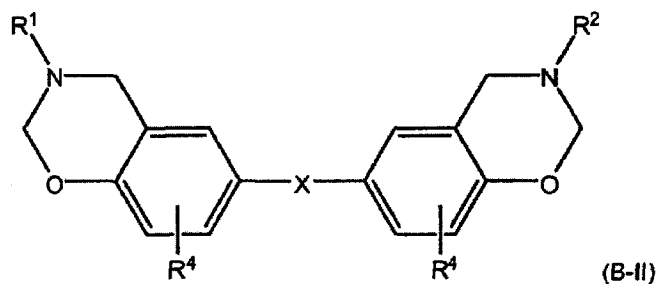
[0131]



[0132] 其中 o 是 1 和 4 之间的整数, X 选自烷基 (对于 $o = 1$)、亚烷基 (对于 $o = 2$ 到 4)、氧 (对于 $o = 2$)、硫醇 (对于 $o = 1$)、硫 (对于 $o = 2$)、亚砷 (对于 $o = 2$)、砷 (对于 $o = 2$) 和直接的共价键 (对于 $o = 2$), R^1 选自氢、烷基、烯基和芳基, R^4 选自下列组: 氢、卤素、烷基和烯基, 或 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

[0133] 特别优选的根据式 (B-I) 的结构由式 (B-II) 表示,

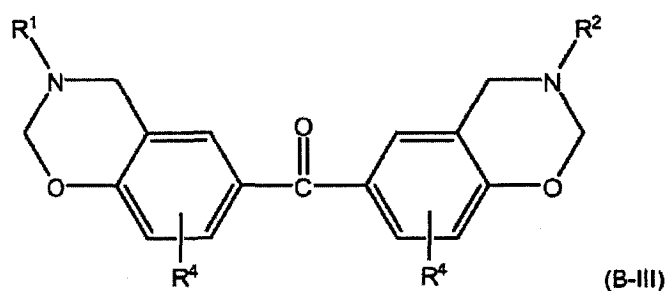
[0134]



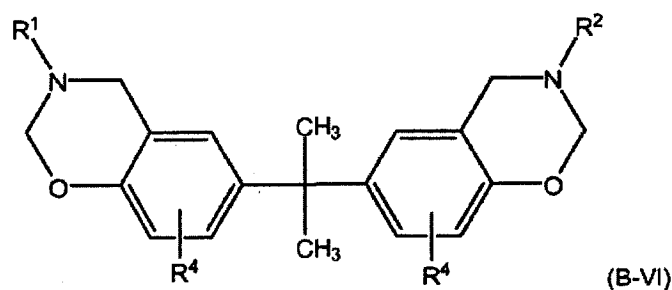
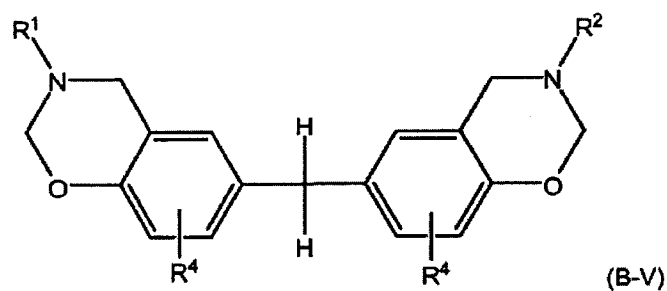
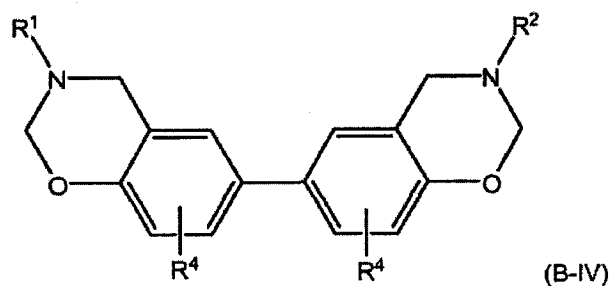
[0135] 其中 X 选自 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 $O=S=O$ 和直接的共价键, R^1 和 R^2 相同或不同,各自选自氢、烷基 (特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基)、烯基 (特别是烯丙基)、和芳基,取代基 R^4 相同或不同,各自选自氢、卤素、烷基和烯基,或各个 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

[0136] 优选的根据式 (B-II) 的苯并噁嗪化合物是例如根据式 (B-III) 到 (B-VI) 的苯并噁嗪,

[0137]

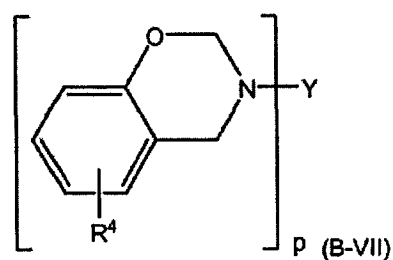


[0138]

[0139] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 的定义如上。

[0140] 优选的苯并噁嗪化合物另外是通式 (B-VII) 的化合物，

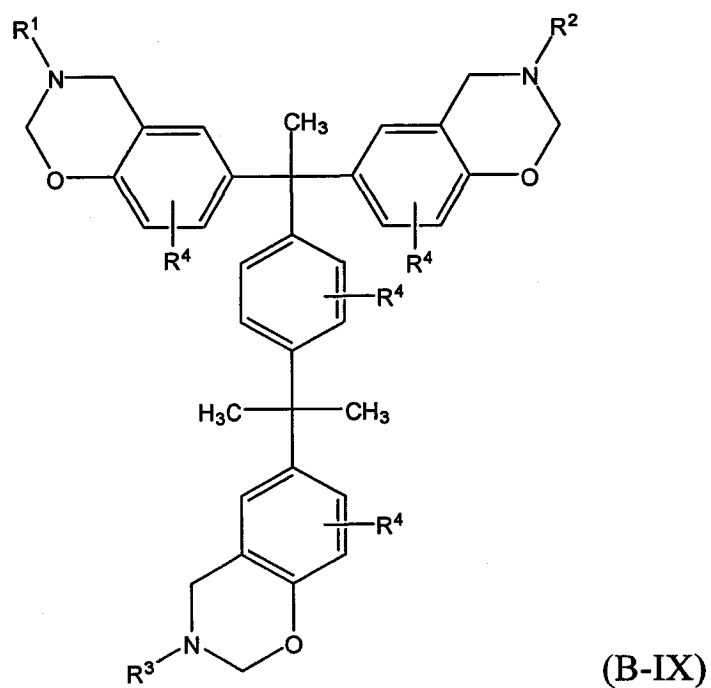
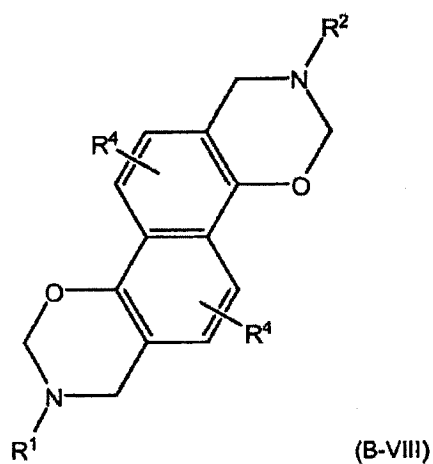
[0141]



[0142] 其中 $p = 2$ ，且 Y 选自联苯基、二苯甲烷、二苯异丙烷、二苯硫、二苯亚砷、二苯砷、二苯酮，且 R^4 选自氢、卤素、烷基和烯基，或 R^4 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

[0143] 同样优选的苯并噁嗪化合物另外是通式 (B-VIII) 到 (B-IX) 的化合物,

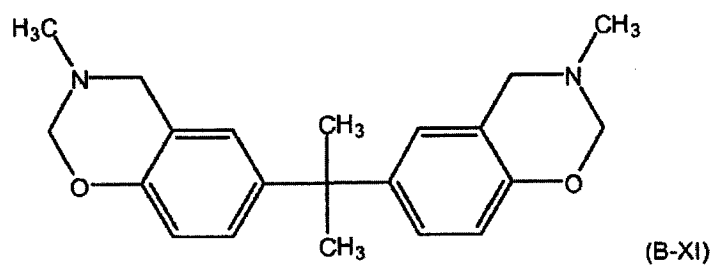
[0144]



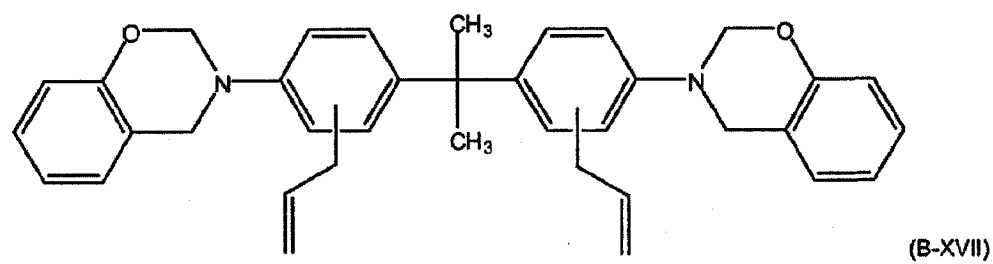
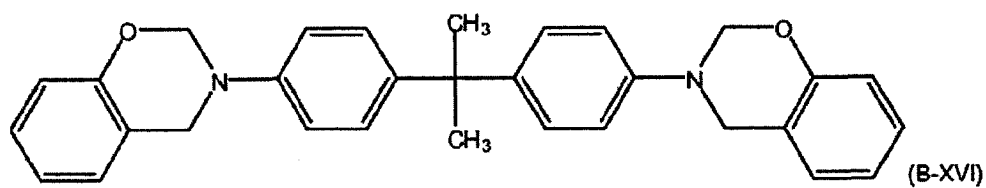
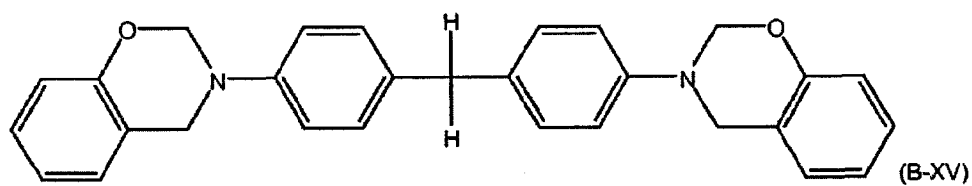
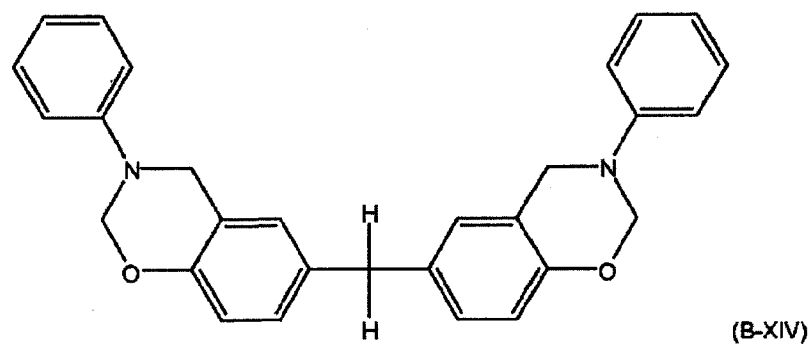
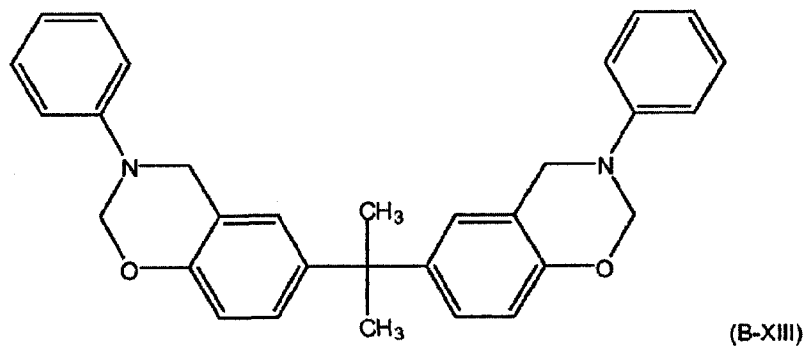
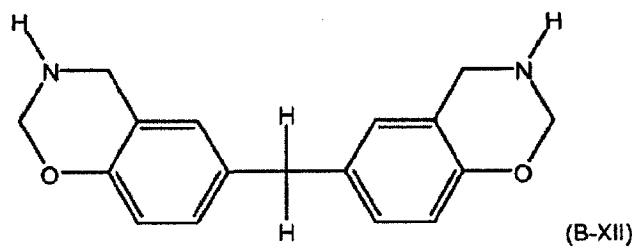
[0145] 其中 R^1 、 R^2 和 R^4 的定义如上, 且 R^3 像 R^1 或 R^2 一样定义。

[0146] 在本发明的内容中, 示例性的合适的苯并噁嗪化合物是下列化合物:

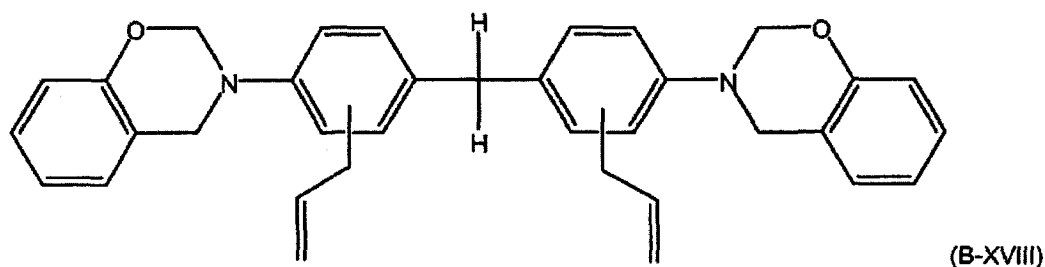
[0147]



[0148]



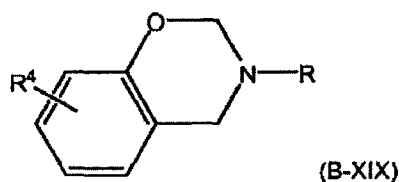
[0149]



[0150] 在本发明的内容中,合适的苯并噁嗪化合物是单官能以及多官能的苯并噁嗪化合物。单官能的苯并噁嗪化合物理解为表示那些仅含一个苯并噁嗪基团的化合物,而多官能的苯并噁嗪化合物理解为表示含有超过一个苯并噁嗪基团并可优选含有最多四个苯并噁嗪基团的化合物。

[0151] 例如,单官能的苯并噁嗪化合物可通过通式 (XIX) 描述,

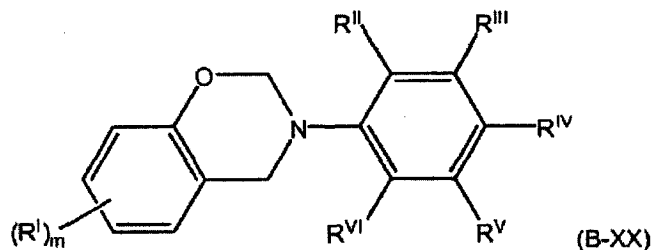
[0152]



[0153] 其中 R 选自烷基 (特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基)、烯基 (特别是烯丙基)、和芳基,其中每个所述基团可任选取代,且 R₄ 选自氢、卤素、烷基和烯基,或 R₄ 是从苯并噁嗪结构得到相应的吩噁嗪结构的二价基团。

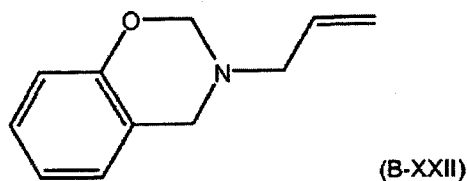
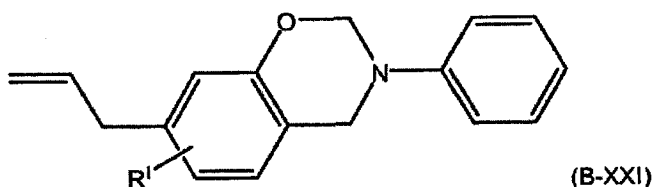
[0154] 优选的单官能的苯并噁嗪化合物例如通过通式 (B-XX) 描述,

[0155]



[0156] 其中 R^I 选自烷基和烯基,其中每个所述基团可任选取代或间隔有一个或多个 O、N、S、C = O、COO 或 NHC = O 或间隔有一个或多个芳基,m 是 0 和 4 之间的整数,且 R^{II}、R^{III}、R^{IV}、R^V 和 R^{VI} 各自独立地选自氢、烷基和烯基,其中各个烷基或烯基可任选取代或间隔有一个或多个 O、N、S、C = O、COO 或 NHC = O 或间隔有一个或多个芳基。在本发明的内容中,示例性的合适的单官能苯并噁嗪化合物是下列化合物 (B-XXI) 和 (B-XXII),

[0157]



[0158] 其中 R^I 如上所述。

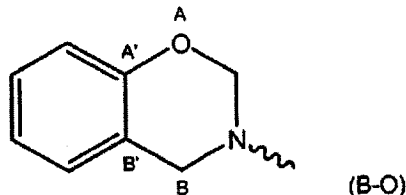
[0159] 在本发明的内容中, 苯并噁嗪化合物可从上述来源或通过上述生产过程获得。

[0160] 在本发明的一个优选实施方案中, 本发明的可固化组合物包括至少一种可固化苯并噁嗪化合物或不同的可固化苯并噁嗪树脂的混合物, 各自基于可固化制品的总量为 50 到 99 重量%, 优选为 70 到 95 重量%, 且最优选为 80 到 90 重量%。

[0161] 在特别优选的实施方案中, 可固化组合物仅含一种或多种苯并噁嗪化合物作为可固化树脂组分。

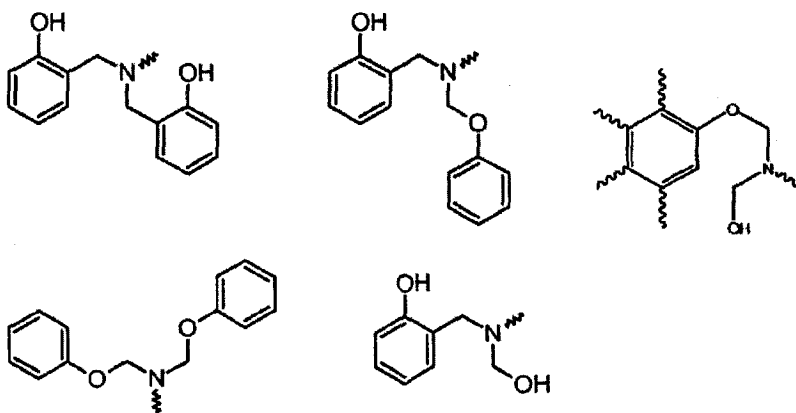
[0162] 具有至少两个在和组分 A 的氢化硅烷化反应中具有活性的不饱和碳-碳键的可固化组合物的可聚合的苯并噁嗪化合物以及可聚合组合物的可聚合的苯并噁嗪化合物也都可部分含有开环结构, 其中开环结构优选通过正式断开 A 和 A' 之间或 B 和 B' 之间的共价键而获得 (参见式 B-O)。

[0163]



[0164] 下面显示了开环的苯并噁嗪化合物的其它实例：

[0165]



[0166] 在本发明的内容中, 开环结构也是有效的苯并噁嗪化合物, 尤其是作为开环的苯并噁嗪化合物。

[0167] 在本发明的内容中, 特别优选将苯并噁嗪树脂作为可固化组合物的可固化树脂组

分。

[0168] 在本发明的内容中,“环氧树脂”理解为表示基于环氧化合物或含环氧化物的化合物而形成的树脂组合物。在本发明的一个优选实施方案中,可固化制品的环氧树脂体系的环氧化物或含环氧化物的化合物可包括低聚以及单体环氧化物,以及聚合型环氧化物,且可以是脂肪族、环脂肪族、芳香族或杂环化合物。在本发明的内容中,示例性的合适的环氧树脂体系优选选自双酚 A 型的环氧树脂、双酚 S 型的环氧树脂、双酚 F 型的环氧树脂、苯酚-novolak 型的环氧树脂、甲酚-novolak 型的环氧树脂、通过用多种苯酚处理双环戊二烯而获得的多种双环戊二烯改性的苯酚树脂的环氧化产物、2,2',6,6'-四甲基双苯酚的环氧化产物、芳香族环氧树脂比如具有萘基本结构的环氧树脂和具有茛基本结构的环氧树脂、脂肪族环氧树脂比如新戊二醇二缩水甘油醚和 1,6-己烷二醇二缩水甘油醚、脂环族环氧树脂比如 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯和二(3,4-环氧环己基)己二酸酯、和具有杂环的环氧树脂比如三缩水甘油基异氰脲酸酯。

[0169] 特别地,环氧树脂包括例如双酚 A 和环氧氯丙烷的反应产物、苯酚和甲醛(Novolak 树脂)和环氧氯丙烷的反应产物、缩水甘油基酯以及环氧氯丙烷和对氨基苯酚的反应产物。其它优选的市售环氧树脂特别包括十八烯氧化物、环氧氯丙烷、苯乙烯氧化物、乙烯基环己烯氧化物、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚 A 的二缩水甘油醚(例如那些可以从 Hexion Specialty Chemicals Inc. 以“Epon 828”、“Epon 825”、“Epon 1004”和“Epon 1010”的商品名称、从 Dow Chemical Co. 以“DER-331”、“DER-332”、“DER-334”、“DER-732”和“DER-736”的商品名称获得的产品)、乙烯基环己烯二氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、二(2,3-环氧环戊基)醚、用聚丙二醇、二戊烯二氧化物改性的脂肪族环氧化物、环氧化的聚丁二烯(例如来自 Sartomer 的 Krasol 产品)、含环氧化物官能度的硅酮树脂、阻燃的环氧树脂(例如“DER-580”,可从 Dow Chemical Co. 获得的溴化的双酚型环氧树脂)、苯酚-甲醛 Novolak 的 1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚(例如来自 Dow Chemical Co. 的“DEN-431”和“DEN-438”)、以及间苯二酚二缩水甘油醚(例如来自 Koppers Company Inc. 的“Kopoxite”)、二(3,4-环氧环己基)己二酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷间-二氧六环、乙烯基环己烯一氧化物、1,2-环氧十六烷、烷基缩水甘油醚例如 C8-C10 烷基缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 7”)、C12-C14 烷基缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 8”)、丁基缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 61”)、甲基苯基缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 62”)、对叔丁基苯基缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 65”)、多官能的缩水甘油醚比如例如 1,4-丁烷二醇的二缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 67”)、新戊二醇的二缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 68”)、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 107”)、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 44”)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 48”)、脂肪族多元醇的聚

缩水甘油醚（例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 84”）、聚二醇二环氧化物（例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“HELOXY Modifier 32”）、双酚 F 环氧化物（例如来自 Huntsman Int. LLC 的“EPN-1138”或“GY-281”）、9,9-二-4-(2,3-环氧丙氧基)-苯基芴酮（例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的“Epon 1079”）。

[0170] 其它优选的市售化合物例如选自来自 Huntsman Int. LLC 的 Araldite™ 6010、Araldit™ GY-281™、Araldit™ ECN-1273、Araldit™ ECN-1280、Araldit™ MY-720、RD-2；来自 Dow Chemical Co. 的 DEN™ 432、DEN™ 438、DEN™ 485；来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的 Epon™ 812、826、830、834、836、871、872、1001、1031 等和也来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的 HPT™ 1071、HPT™ 1079；另外作为 Novolak 树脂，例如来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的 Epi-Rez™ 5132、来自 Sumitomo Chemical 的 ESCN-001、来自 Dow Chemical Co. 的 Quatrex 5010、来自 Nippon Kayaku 的 RE 305S、来自 DaiNippon Ink Chemistry 的 Epiclon™ N673 或来自 Hexion Specialty Chemicals Inc. 的 Epicote™ 152。

[0171] 在本发明的一个实施方案中，本发明的可固化组合物包括至少一种可固化环氧树脂或不同的可固化环氧树脂的混合物，各自基于可固化制品的总量为 50 到 99 重量%，优选为 70 到 95 重量%，且最优选为 80 到 90 重量%。

[0172] 对于特定的应用，可固化组合物可有利地包括不同的可固化树脂组分的混合物。在这样的情况下，示例性的特别优选的混合物是苯并噁嗪和环氧树脂的混合物和 / 或苯并噁嗪、环氧化物和酚醛树脂的混合物。

[0173] 对于不同树脂组分的混合物，比如例如至少一种苯并噁嗪树脂和至少一种环氧树脂的混合物，特别优选地，所有树脂组分在可固化组合物的总量中的比例在 50 和 99 重量%之间，优选在 70 和 95 重量%之间且最优选在 80 和 90 重量%之间。

[0174] 在本发明的另一优选的实施方案中，可固化组合物包括至少一种根据本发明的可聚合组合物的聚合产物，各自基于可固化组合物的总量为 0.001 到 20 重量%，优选为 1 到 15 重量%且最优选为 5 到 10 重量%。

[0175] 根据本发明的可固化组合物可包括添加剂，比如优选为着色剂和 / 或填料，比如例如经过研磨或沉淀的白垩、碳黑、碳酸钙镁、重晶石，特别是硅酸铝-镁-钙型的硅酸盐填料，例如，硅灰石、绿泥石。

[0176] 另外，根据本发明的可固化组合物可包括其它添加剂，比如例如助剂和添加剂，比如例如增塑剂、活性稀释剂、冲击改性剂、流变性助剂、润湿剂、抗氧化剂、稳定剂和 / 或颜料。然而，根据本发明的可固化组合物优选没有增塑剂。

[0177] 基于可固化组合物的总量，优选的根据本发明的可固化组合物包括：

[0178] i) 1 到 20 重量%的根据本发明的可聚合组合物的至少一种聚合产物，

[0179] ii) 50 到 99 重量%的至少一种可固化树脂组分，例如选自苯并噁嗪树脂和环氧树脂和 / 或选自它们的混合物的任意一种，和

[0180] iii) 0 到 30 重量%的至少一种添加剂。

[0181] 可固化组合物可例如根据自引发机理在升高的温度下（热聚合）或通过加入阳离子引发剂而固化。

[0182] 合适的示例性的阳离子引发剂是路易斯酸或其它阳离子引发剂,比如例如金属卤化物、有机金属试剂,比如金属卟啉、甲基甲苯磺酸酯、甲基三氟甲基磺酸酯或三氟磺酸。碱性试剂也可用于引发可聚合的苯并噁嗪化合物或不同的可聚合的苯并噁嗪化合物的混合物的聚合。合适的示例性的碱性试剂可以选自咪唑或咪唑衍生物。

[0183] 根据本发明的可固化组合物(特别是包括苯并噁嗪树脂作为可固化树脂组分的根据本发明的可固化组合物)优选在 150 到 300℃ 的温度下固化,尤其是在 160 到 220℃ 的温度下固化。当使用上述引发剂和/或其它试剂时,聚合温度也可降低。

[0184] 对于包括苯并噁嗪树脂作为可固化树脂组分的可固化组合物,优选通过苯并噁嗪体系的开环(尤其是通过热引发的开环)将根据本发明的可固化组合物固化以形成固化产物。

[0185] 本发明的其它主题是根据本发明的可固化组合物的固化产物。

[0186] 在可固化组合物中使用根据本发明的聚合产物可有效改变得到的固化产物的冲击韧性(**Schlagzähmodifizierung**),所述产物的另外的特征在于其低吸水趋势。

[0187] 值得注意的是,和未改性的固化产物相比,获得临界应力强度系数 K_{Ic} 和临界能量释放速率 G_{Ic} 的显著增大。

[0188] 可根据 ASTM D790 测量抗弯强度和抗弯模数,其中对于每个尺寸为 $90\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$,间距(span) = 50.8mm 的样品,使用的速度 = 1.27mm/分钟。

[0189] 可根据 ASTM D5045-96 使用“单边缘切口弯曲 (SENB)”测定临界应力强度系数 K_{Ic} 和临界能量释放速率 G_{Ic} ,其中使用 $56\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ 的样品。

[0190] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明的可固化组合物的固化产物嵌入纤维层或纤维束,其中纤维在固化前用根据本发明的可固化组合物处理。

[0191] 因此,本发明的其它主题是根据本发明的可固化组合物的固化产物的制造方法,其中所述固化的组合物嵌入纤维层或纤维束。

[0192] 根据本发明的方法包括下列步骤:

[0193] a) 制备至少一个纤维层或至少一个纤维束;

[0194] b) 提供根据本发明的可固化组合物;

[0195] c) 通过用所述可固化组合物处理至少一个纤维层或至少一个纤维束而生产复合体系;

[0196] d) 任选地从所述复合体系除去过量的可固化组合物,

[0197] 其中通过使所述复合体系处于升高的温度和增大的压力下获得所述固化产物。

[0198] 所述纤维优选选自玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维。可以使用两种或更多种这些纤维的混合物。为了制造具有较低密度和较高耐久性的产品,特别优选使用碳纤维。

[0199] 在本发明的内容中,纤维层或纤维束不具有特定的形状或结构,因此可以使用沿着平行方向取向的长纤维、丝束浸渍料(towpreg)、机织织物(织物)、垫子(mat)、针织物、编织物。

[0200] 由于它们的低密度和高结构强度,根据所述方法制造的纤维增强复合材料形式(特别是预浸渍料或丝束浸渍料形式)的复合体系可用于例如航空器结构或汽车工业。

具体实施方式

[0201] 下列实施方式用于更详细地描述本发明。

[0202] 实施例

[0203] 使用的试剂：

[0204] 4,4'-异亚丙基联苯酚 (Aldrich, 97%, CAS 80-05-7)

[0205] 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 (Aldrich, 97%, CAS 3277-26-7)

[0206] 二甲苯中的 Pt(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3- (Aldrich, ~2% Pt, CAS 68478-92-2)

[0207] 四甲基二硅氧烷溶液

[0208] 烯丙胺 (Aldrich, ≥99%, CAS 107-11-9)

[0209] 多聚甲醛 (Acros, 96%)

[0210] 氢氧化钠 (Acros, 97%*)

[0211] 甲醇 (Aldrich, ≥99%)

[0212] 二乙基醚 (Aldrich, ≥99%)

[0213] 1,4-二氧六环 (Aldrich, ≥99%)

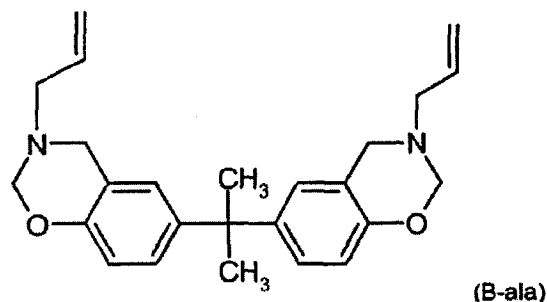
[0214] 甲苯 (Aldrich, 99%)

[0215] 硫酸钠 (Acros, 99%)

[0216] 氯仿 (Acros, ≥99%)

[0217] 具有至少两个不饱和碳-碳键的苯并噁嗪化合物 (B-ala) 的合成

[0218]



[0219] 在用冰冷却的 250ml 烧瓶中, 向烯丙胺 (0.54mol, 30.8g) 在 1,4-二氧六环 (200ml) 中的溶液中缓慢加入多聚甲醛 (1.08mol, 32.5g)。搅拌 10 分钟后, 同样在冰冷却下加入 4,4'-异亚丙基联苯酚 (0.27mol, 61.6g) 且在回流下加热反应混合物 24 小时。然后除去 1,4-二氧六环溶剂并将二乙基醚 (200ml) 加入得到的粗产物, 用含水的氢氧化钠溶液 (0.1N) 和蒸馏水洗涤粗产物几次。在硫酸钠上干燥并除去溶剂后, 将得到的黄色油吸收在甲醇中并加水。溶液变浑浊后, 在冷后离心溶剂并用水洗涤固体残余物。在 60℃ 的真空下干燥后, 获得苯并噁嗪化合物 (B-ala), 产率为 62%。

[0220] 2) 可聚合组合物的聚合产物的合成

[0221] 在装有回流柱和进气口的 100mL 三颈烧瓶中, 向苯并噁嗪化合物 (B-ala) (0.50g, 1.28mol) 在甲苯 (25mL) 的溶液中加入 6 滴络合物 Pt(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基

二硅氧烷在二甲苯中的溶液（ $\sim 2\%$ Pt）并在室温下搅拌 15 分钟。然后加入 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷（0.17g, 1.28mol）并将反应混合物加热至 90°C 一段时间。反应完成后，在旋转蒸发器中除去所有挥发物并在真空下于 50°C 干燥得到的粗产物 3 小时。然后将粗产物吸收于甲苯并将得到的溶液加入大量过量的甲醇中。一旦分离后，在冰冷却下将沉淀出来的固体于 50°C 在真空下干燥 3 小时。

[0222] 表 1 显示单独的聚合产物的产率和反应时间的关系

[0223] 表 1：产率和反应时间的关系

[0224]

聚合产物	反应时间 [小时]	产率 [%]
聚合物 1	2	43
聚合物 2	24	24
聚合物 3	72	33

[0225] 3) 分析数据和性质

[0226] 借助于 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱技术测定苯并噁嗪化合物 (B-ala) 的化学结构和聚合反应的反应过程。

[0227] 用 AC250 (250.133MHz) 在 CDCl_3 中进行 $^1\text{H-NMR}$ 光谱测量，以 TMS 作为内标准。

[0228] 用 Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One 光谱仪进行 FT-IR 光谱测量。

[0229] 图 1 显示各种反应时间下的 FT-IR 吸收光谱。图 1(a) 显示纯苯并噁嗪化合物 (B-ala) 的初始光谱，而图 1(b) 和图 1(c) 记录进行中的反应过程且图 1(d) 说明最终聚合产物的 FT-IR 光谱。

[0230] 图 2 显示各种反应时间下的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱。图 2(1) 显示纯苯并噁嗪化合物 (B-ala) 的初始光谱，而图 2(2) 和图 2(3) 记录进行中的反应过程且图 2(4) 说明最终聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱。

[0231] 图 1(a) 显示苯并噁嗪基团在 1226cm^{-1} , 1321cm^{-1} 和 921 和 1496cm^{-1} 的特征吸收峰。在 3076cm^{-1} 和 1642cm^{-1} 看到了烯丙基的吸收峰。

[0232] 图 2(1) 显示烯丙基在 5.2–5.3ppm 和 5.6–5.9ppm 的特征多重峰。烯丙基的 $-\text{CH}_2$ 信号在 3.4ppm 作为双峰可见。

[0233] 从图 1 可见烯丙基在 3076cm^{-1} 和 1642cm^{-1} 的特征信号的强度随着聚合反应的过程显著减弱。同时，在 $1019\text{--}1035\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰 (Si-O-Si- 伸缩振动) 的出现支持了硅氧烷结构单元并入聚合产物。

[0234] 这些观察得到了图 2 显示的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的证实。特别地，图 2(4) 显示了烯丙基双键基本消失，同时在 0 和 2.7ppm 之间检测到特征的 Si-烷基质子信号。

[0235] 因此，图 1 以及图 2 都清楚地说明在涉及苯并噁嗪烯丙基的氢化硅烷化反应中形成了聚合产物。指定为聚合产物中的烯丙基的特征信号（参见图 1(d) 和图 2(4)）进一步显示得到的聚合产物具有末端烯丙基。

[0236] 4) 热固化

[0237] 此外，所述反应的聚合产物（聚合物 1、聚合物 2、聚合物 3）可在苯并噁嗪结构的开

环下热固化。得到的产物（热 - 聚合物 1、热 - 聚合物 2 和热 - 聚合物 3）显示高热稳定性。

[0238] 所述聚合产物优选在 150 到 300℃ 的温度下，尤其在 160 到 220℃ 的温度下在循环空气烘箱中在密封塑模内固化 1 到 6 小时。然后从塑模移除聚合产物并冷却至室温。

[0239] 表 2 显示通过 DSC（差示扫描量热法）测定的固化温度。

[0240] 表 2：热固化的 DSC 数据

[0241]

聚合物	T _{开始} [°C]	T _{最大} [°C]
B-ala	208	227
聚合物 -1	202	228
聚合物 -2	201	249
聚合物 -3	203	247

[0242] DSC 测量用 Elmer Diamond DSC 以 20℃ / 分钟的加热速率在氮气流下进行。

[0243] T_{开始} 理解为表示热固化的活化温度，从相应的峰的拐点的切线和温度轴的交点获得。T_{最大} 理解为表示对于相应的物质在 DSC 图中观察到最大峰值时的温度。

[0244] 热固化的产物热 - 聚合物 1、热 - 聚合物 2 和热 - 聚合物 3 的热稳定性通过 TGA（热解重量分析）测定。可以看到所述固化产物具有比苯并噁嗪化合物的热固化产物热 - (B-ala) 更高的热稳定性。

[0245] 热性质示于表 3。

[0246] 表 3：热解重量分析 (TGA) 的结果

[0247]

固化的产物	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	Y _c , 800°C [%]
热 - (B-ala)	357	369	29
热 - 聚合物 -1	351	400	58
热 - 聚合物 -2	356	403	61
热 - 聚合物 -3	361	398	61

[0248] T_{5%} 理解为表示相应的样品的总重量和相应的样品的初始总重量相比减少 5% 时的温度。

[0249] T_{10%} 理解为表示相应的样品的总重量和相应的样品的初始总重量相比减少 10% 时的温度。

[0250] Y_c 理解为表示炭产率，即样品的炭残余物（在 800℃ 的碳化）和样品的初始总重量的比例。

[0251] 热解重量分析 (TGA) 用 Perkin-Elmer Diamond TA/TGA 以 10℃ / 分钟的加热速率在氮气流下进行。

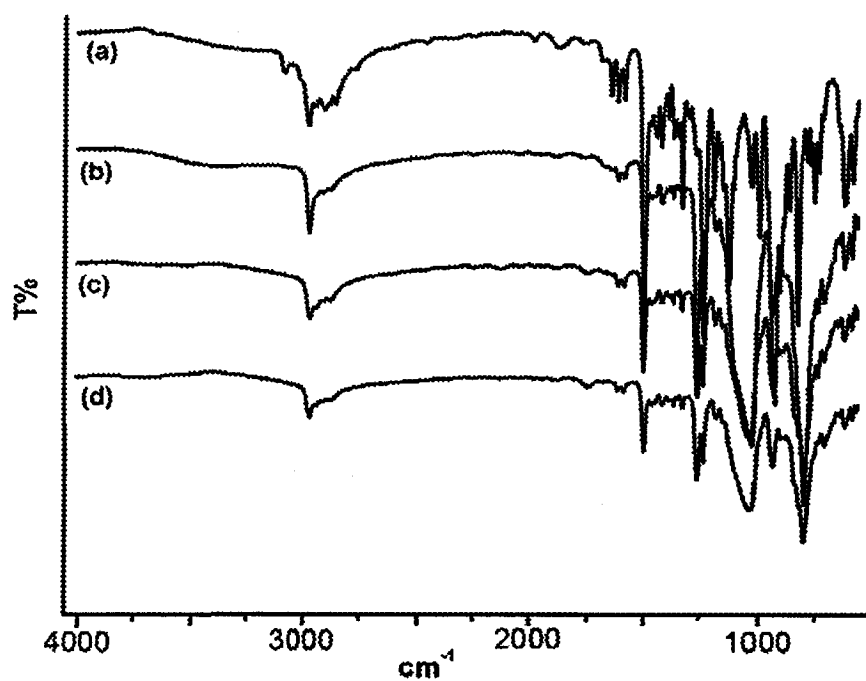


图 1

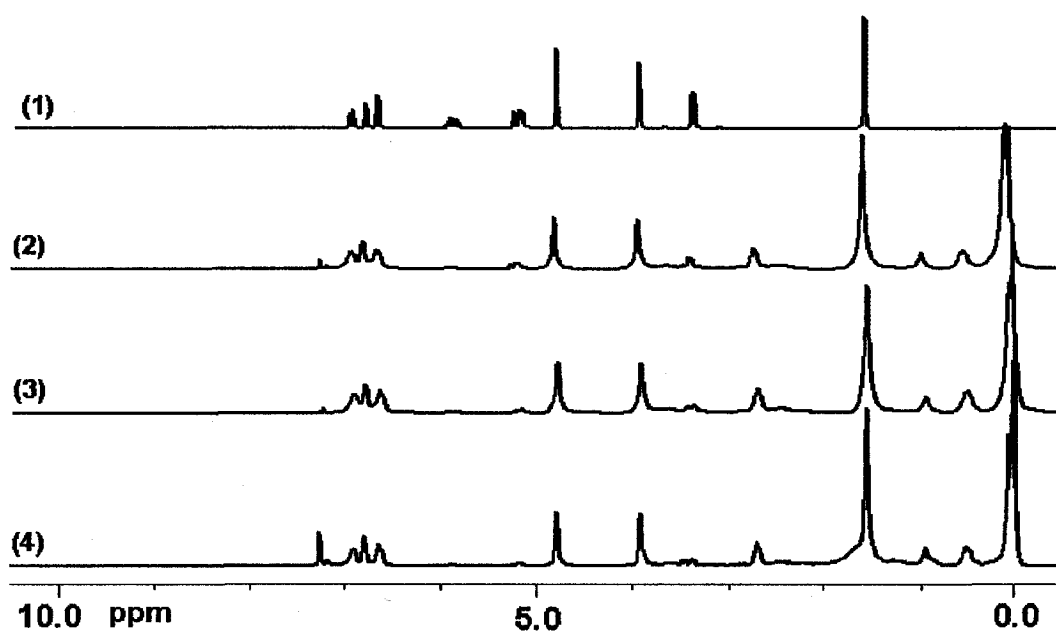


图 2