



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102803422 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080034124. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 01

C09J 179/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/184, 328 2009. 06. 05 US

12/685, 707 2010. 01. 12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/036796 2010. 06. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02010/141397 EN 2010. 12. 09

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 伊利亚·戈罗迪舍

罗伯特·J·韦伯 罗伯特·J·德沃

(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 张爽 樊卫民

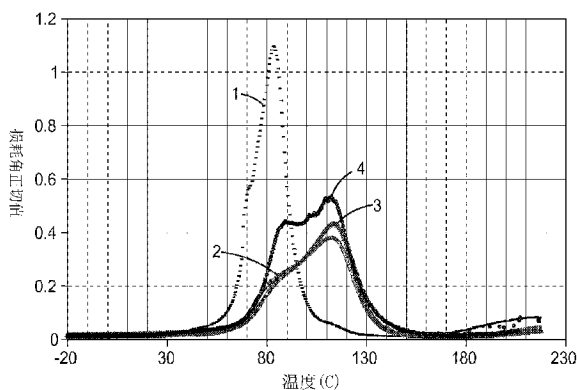
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

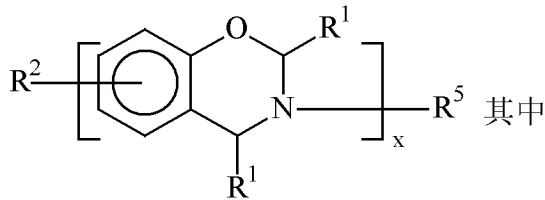
基于苯并噁嗪 - 硫醇加合物的粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明描述了新型苯并噁嗪 - 硫醇加合物，其可被固化以制备可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用的组合物。

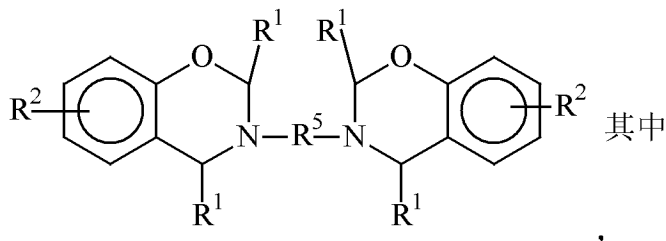


1. 一种可 B 阶段的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) N-芳族苯并噁嗪和 N-脂族苯并噁嗪的混合物,和
  - b) 硫醇化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的可 B 阶段的粘合剂组合物,所述组合物包含:
  - a) 30 摩尔%至 90 摩尔%的所述 N-芳基苯并噁嗪;
  - b) 10 摩尔%至 70 摩尔%的所述 N-烷基苯并噁嗪;
  - c) 化学计量当量  $\pm 15\%$  的所述硫醇化合物。
3. 根据权利要求 1 所述的可 B 阶段的粘合剂组合物,所述组合物在固化时具有至少 0.5MPa 的搭接剪切强度。
4. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含根据权利要求 1 所述的组合物的热反应产物,其通过将所述组合物加热至至少第一温度而形成。
5. 根据权利要求 4 所述的粘合剂组合物,其中根据权利要求 1 所述的组合物的热反应产物经加热至第二温度时能够进一步热反应,其中所述第二温度高于所述第一温度。
6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述聚苯并噁嗪由下式表示:



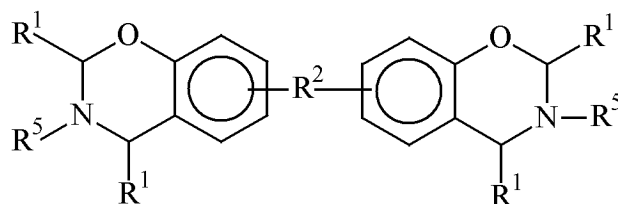
每个  $R^1$  为 H 或烷基基团;  
 $R^2$  为 H、共价键或多价(杂)烃基基团;  
 $R^5$  为芳族基团和脂族基团的混合物,并且  
 $x$  为至少 1。

7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述苯并噁嗪由下式表示:



每个  $R^1$  为 H 或烷基基团;  
 $R^2$  为 H、共价键或二价(杂)烃基基团;  
 $R^5$  为芳族基团和脂族基团的混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述苯并噁嗪由下式表示:

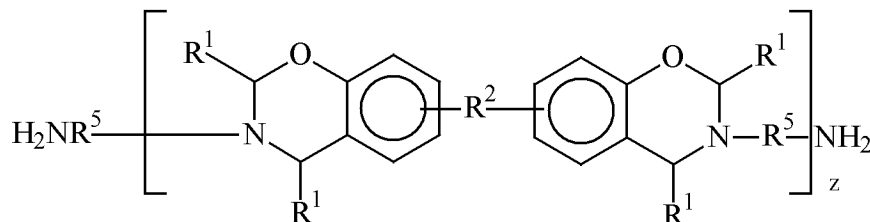


每个  $R^1$  为 H 或烷基基团;

$R^2$  为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；

$R^5$  为芳族基团和脂族基团的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中所述苯并噁嗪由下式表示：



其中，

每个  $R^1$  为 H 或烷基基团；

$R^2$  为 H、共价键或二价（杂）烃基基团；

$R^5$  为伯二氨基化合物的芳族残基和脂族残基的混合物；并且

$z$  为至少 2。

10. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中所述硫醇化合物具有式  $R^4-(S-H)_n$ ，其中  $R^4$  是化合价为  $n$  的（杂）烃基，并且  $n$  为 1 至 6。

11. 根据权利要求 10 所述的粘合剂，其中  $R^4$  为非聚合的脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分，其具有 1 至 30 个碳原子和任选 1 至 4 个氧、氮或硫的链中杂原子。

12. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中所述硫醇化合物由下式表示：

$R^6-[(CO_2)_x-R^7-SH]_y$ ，其中

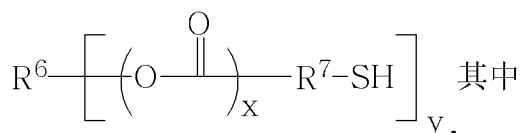
$R^6$  为亚烷基基团、芳基基团、氧基亚烷基基团或它们的组合；

$R^7$  为二价烃基基团；

$x$  为 0 或 1；

$y$  为 1 至 6。

13. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中所述硫醇化合物由下式表示：



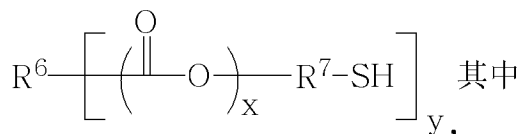
$R^6$  为亚烷基基团、芳基基团、氧基亚烷基基团或它们的组合；

$R^7$  为二价烃基基团；

$x$  为 0 或 1；

$y$  为 1 至 6。

14. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其中所述硫醇化合物由下式表示：



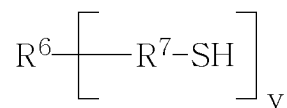
$R^6$  为亚烷基基团、芳基基团、氧基亚烷基基团或它们的组合；

$R^7$  为二价烃基基团；

$x$  为 0 或 1；

y 为 1 至 6。

15. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述硫醇化合物由下式表示:



其中

$R^6$  为亚烷基基团、芳基基团、氧基亚烷基基团或它们的组合;

$R^7$  为二价烃基基团;

x 为 0 或 1;

y 为 1 至 6。

16. 一种用于组装的方法,所述方法包括:提供根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物;提供基底和粘附体;将所述粘合剂组合物施加至所述基底和所述粘附体中的一者;将所述施加的粘合剂组合物加热至第一温度;任选冷却所述粘合剂组合物;将所述基底和所述粘附体中的另一者施加至所述经加热的粘合剂组合物;以及将所述粘合剂组合物加热至第二温度以进一步促进所述粘合剂组合物的固化,其中所述第二温度高于所述第一温度。

17. 一种用于组装的方法,所述方法包括:提供根据权利要求 16 所述的粘合剂组合物;提供基底和粘附体;将所述粘合剂组合物施加至所述基底和所述粘附体中的一者;将所述基底和所述粘附体中的另一者施加至所述经加热的粘合剂组合物;以及将所述粘合剂组合物加热至第二温度以进一步促进所述粘合剂组合物的固化,其中所述第二温度高于所述第一温度。

18. 一种用于组装的方法,所述方法包括:提供根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物;提供基底和粘附体;将所述粘合剂组合物施加至所述基底和所述粘附体中的一者;将所述施加的粘合剂组合物加热至第一温度;将所述基底和所述粘附体中的另一者施加至所述经加热的粘合剂组合物;以及将所述粘合剂组合物持续加热至高于所述第一温度的第二温度以进一步促进所述粘合剂组合物的固化。

## 基于苯并噁嗪 - 硫醇加合物的粘合剂组合物

### [0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2010 年 1 月 12 日提交的美国专利申请号 12/685707 的优先权, 该美国专利申请号 12/685707 要求 2009 年 6 月 5 日提交的美国临时专利申请号 61/184328 的优先权, 该临时专利申请的公开内容以全文引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及来源于苯并噁嗪化合物与硫醇化合物的反应的新型化合物和聚合物。该组合物可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用。

### 背景技术

[0004] 苯并噁嗪和含有苯并噁嗪的组合物是已知的 (参见例如美国 5,543,516 和 6,207,786 (Ishida 等人); S. Rimdusit 和 H. Ishida, “Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins (基于苯并噁嗪、环氧树脂和酚醛树脂的三元体系的新一类电子封装材料的开发)”, 《聚合物》, 41, 7941-49 (2000); 以及 H. Kimura 等人, “New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline (来自基于双酚 A 的苯并噁嗪和双噁唑啉的新热固性树脂)”, J. App. Polym. Sci., 72, 1551-58 (1999)。

[0005] 美国 7,517,925 (Dershem 等人) 描述了苯并噁嗪化合物和由苯并噁嗪化合物制备的热固性树脂组合物。该组合物据说可用于增加微电子组件内的界面处的粘合力并且在固化时回缩小且具有低热膨胀系数 (CTE)。

[0006] 美国 7,053,138 (Magendie 等人) 描述了在制造预浸材料和层合材料中的包含苯并噁嗪和热塑性或热固性树脂的组合物。该组合物据说可产生具有高玻璃化转变温度的防火层合树脂。

[0007] 美国 6,376,080 (Gallo) 描述了制备聚苯并噁嗪的方法, 该方法包括加热包含苯并噁嗪和杂环二羧酸的模铸组合物至足以固化该模铸组合物的温度, 从而形成所述聚苯并噁嗪。该组合物据说在后固化之后体积变化接近零。

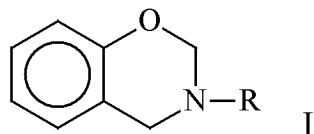
### 发明内容

[0008] 本发明涉及新型苯并噁嗪 - 硫醇加合物。此外, 本发明涉及制备该加合物的方法, 其包括使苯并噁嗪化合物与硫醇化合物反应, 该反应导致噁嗪环开环, 并且得到硫烷基甲基氨基酚化合物。可将本发明的苯并噁嗪 - 硫醇加合物固化以制备可用于涂层、密封剂、粘合剂和许多其他应用的固化的组合物。本发明还提供了包含苯并噁嗪化合物和硫醇化合物的可固化组合物, 其在固化后可用于粘合剂、涂层和粘合应用。

[0009] 在制备苯并噁嗪 - 硫醇加合物的过程中, 每种起始物质可为单或更高官能度的。所述苯并噁嗪可为单或更高级的苯并噁嗪, 并且所述硫醇化合物可为单或更高级的硫醇。

[0010] 如本文所用,术语“苯并噁嗪”包括具有特征性苯并噁嗪环的化合物和聚合物。在示出的苯并噁嗪基团中,R为单胺或聚胺的残基。

[0011]



[0012] 如本文所用,“烷基”包括直链的、支链的和环状烷基并且包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,否则所述烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。本文所用的“烷基”的例子包括,但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等等。除非另外指明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0013] 如本文所用,术语“杂烷基”包括具有一个或多个杂原子的直链的、支链的和环状的烷基基团,包括未取代的和取代的烷基基团,该杂原子独立地选自 S、O 和 N。除非另外指明,否则该杂烷基通常包含 1 至 20 个碳原子。“杂烷基”是下文所述的“杂(杂)烃基”的子集。本文所用的“杂烷基”的例子包括,但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲氨基丁烷基等。除非另外指明,否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0014] 如本文所用,“芳基”为包含 6-18 个环原子的芳族基团并且可以包含稠环,其可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含 1-3 个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的芳基并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡唑基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基和杂芳基可为一价或多价的。

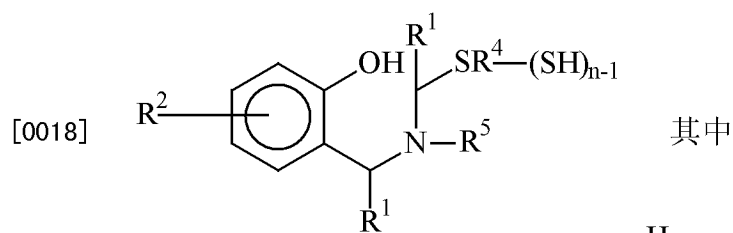
[0015] 如本文所用,“杂烃基”包括杂烃基烷基和芳基,以及杂(杂)烃基杂烷基和杂芳基,后者含有一个或多个链中氧杂原子,例如醚或氨基。杂(杂)烃基可任选包含一个或多个链中(处于链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基通常包含 1 至 60 个碳原子。除了以上针对“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些之外,本文所用的此类(杂)烃基的一些实例包括,但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

#### 附图说明

[0016] 图 1 为实例 11 的动态力学分析扫描的曲线图。

#### 具体实施方式

[0017] 本发明涉及新型苯并噁嗪-硫醇加合物。苯并噁嗪-硫醇加合物可以描述硫烷基甲基氨基酚化合物,其可为单体、低聚的或聚合物的。此类化合物通过苯并噁嗪与硫醇化合物的反应来制备。该加合物的特点是具有由硫醇基团开环噁嗪环所得的特征性基团。在所示出的苯并噁嗪基团中, $R^5$ 为单胺或聚胺的残基并且 $R^4$ 为单硫醇或聚硫醇的残基,并且 $R^1$ 为醛的残基。



## II

[0019] 每个  $R^1$  为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0020]  $R^2$  为 H、共价键或多价(杂)烃基, 优选为 H、共价键或二价烷基;

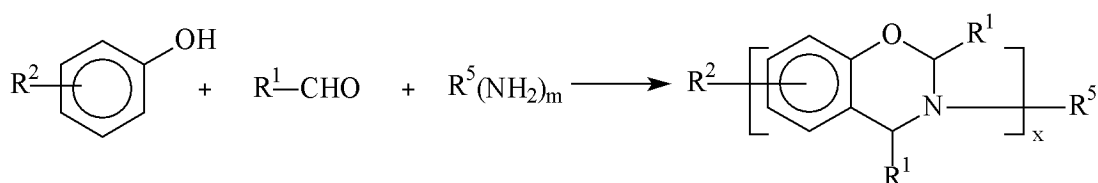
[0021]  $R^4$  为硫醇化合物的(杂)烃残基;

[0022]  $R^5$  为伯氨基化合物的(杂)烃残基, 其可为单胺或聚胺。

[0023] 如本文所用, 术语“残基”用来定义基团在移除(或反应了)连接官能团之后留下的(杂)烃基部分, 或者在所描述的化学式中的连接基团。例如, 丁醛  $C_4H_9-CHO$  的“残基”是一价烷基  $C_4H_9-$ 。六亚甲基二胺  $H_2N-C_6H_{12}-NH_2$  的残基是二价烷基  $-C_6H_{12}-$ 。苯二胺  $H_2N-C_6H_4-NH_2$  的残基是二价芳基  $-C_6H_4-$ 。二氨基-聚乙二醇  $H_2N-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-NH_2$  的残基是二价(杂)烃基聚乙二醇  $-(C_2H_4O)_{1-20}-C_2H_4-$ 。

[0024] 在制备苯并噁嗪-硫醇加合物中, 可以使用任何苯并噁嗪化合物。苯并噁嗪可通过使酚化合物和脂族醛以及伯胺化合物化合来制备。美国 5,543,516 (Ishida) (以引用方式并入本文) 描述了形成苯并噁嗪的无溶剂方法。美国 7,041,772 (Aizawa 等人) 描述了制备苯并噁嗪树脂的方法, 该方法包括以下步骤: 使酚化合物、醛化合物和伯胺在有机溶剂存在的条件下反应以合成苯并噁嗪树脂; 和在加热和减压条件下从体系中移除产生的冷凝水和有机溶剂。其他制备单、二和更高官能化的苯并噁嗪的合适的反应方案在 N. N. Ghosh 等人, Polybenzoxazine-newhigh performance thermosetting resins: synthesis and properties (聚苯并噁嗪-新型高性能热固性树脂: 合成和性质), Prog. Polym. Sci. 32 (2007), 第 1344-1391 页中有描述。一种制备起始苯并噁嗪化合物的合适的方法由以下反应方案示出:

[0025]



## III

[0026] 其中

[0027] 每个  $R^1$  为 H 或烷基, 并且为脂族醛的残基;

[0028]  $R^2$  为 H、共价键或多价(杂)烃基, 优选为 H、共价键或二价烷基;

[0029]  $R^5$  为伯氨基化合物  $R^5(NH_2)_m$  的(杂)烃残基, 其中  $m$  为 1-4; 并且

[0030]  $x$  为至少 1。

[0031] 为简单起见示出单酚。可以使用单酚化合物或多酚化合物。酚化合物还可以无限制地被取代。例如, 酚化合物的 3、4 和 5 位可以为氢或被其他合适的取代基所取代, 合适的取代基例如为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、烷氧亚烷

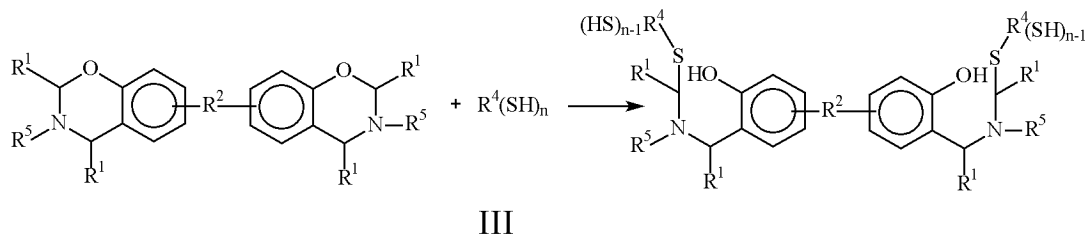
基、羟烷基、羟基、卤代烷基、羧基、卤素、氨基、氨基烷基、烷基羰基氧基、烷基氧基羰基、烷基羰基、烷基羰基氨基、氨基羰基、烷基磺酰基氨基、氨基磺酰基、磺酸或烷基磺酰基。有利地，羟基的邻位的至少一个是未取代的，以有利于苯并噁嗪环形成。

[0032] 酚化合物的芳环可为示出的苯环，或可选自萘基、联苯基、菲基和蒽基。酚化合物的芳环还可包括包含 1-3 个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的杂芳环并且可以包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。

[0033] 实例或者单官能化的酚包括苯酚、甲酚、2-溴-4-甲基苯酚、2-烯丙基苯酚、4-氨基苯酚等。双官能的酚（多酚化合物）的实例包括酚酞、双酚、4-4'-亚甲基-二-苯酚、4-4'-二羟基二苯甲酮、双酚-A、1,8-二羟基蒽醌、1,6-二羟基萘、2,2'-二羟基偶氮苯、间苯二酚、双酚芬等。三官能的酚的例子包括 1,3,5-三羟基苯等。

[0034] 关于式 II 的  $R^2$  基团，可以考虑许多酚化合物。 $R^2$  可为 H、共价键“-”（其表示联苯型酚化合物），或者  $R^2$  可为连接芳环的二价脂族基团。例如， $R^2$  可为衍生自双酚-A 的二价异丙基，通常表示如下：

[0035]



[0036] 其中

[0037] 每个  $R^1$  为 H 或烷基，并且为脂族醛的残基；

[0038]  $R^2$  为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

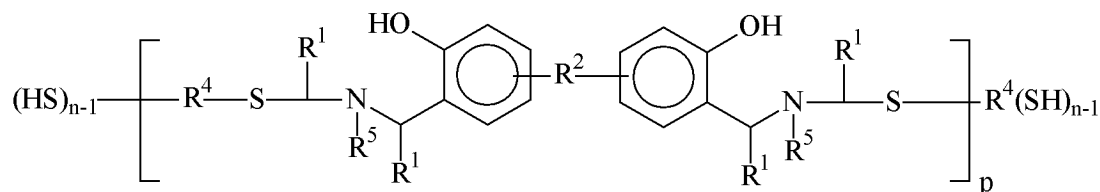
[0039]  $R^4$  为硫醇化合物的（杂）烃残基；

[0040]  $R^5$  为伯氨基化合物的（杂）烃残基。

[0041] 注意到本文的方案 III 和其他方案，产物示出了游离的硫醇基团。示图用来说明所有存在于起始物质中的硫醇基团，其可用于后续的反应。因此起始的双-苯并噁嗪与聚硫醇  $R^4(SH)_n$  反应，并且初始反应产物具有“ $n-1$ ”个硫醇基团，其可用于与另外的苯并噁嗪基团进行进一步的反应。此外，起始的苯并噁嗪由聚胺制备，因此  $R^5$  基团可连接至另外的苯并噁嗪基团。

[0042] 注意到在上述反应方案中示出了单胺和单硫醇，然而也可以使用更高官能的硫醇和胺。应当理解，聚苯并噁嗪与聚硫醇的反应可提供诸如以下的聚合物材料：

[0043]



[0044] 其中

[0045] 每个  $R^1$  为 H 或烷基，并且为脂族醛的残基；



[0046]  $R^2$  为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0047]  $R^4$  为硫醇化合物的（杂）烃残基；

[0048]  $R^5$  为伯氨基化合物的（杂）烃残基；并且

[0049]  $p$  为至少一，优选为二或二以上。

[0050] 用于制备苯并噁嗪起始物质的醛反应物包括甲醛；低聚甲醛；多聚甲醛；以及由以下通式  $R^1\text{CHO}$  表示的醛，其中  $R^1$  为 H 或烷基，包括这些醛的混合物，有利地具有 1 至 12 个碳原子。该  $R^1$  基团可为直链或支链的、环状或无环的、饱和或不饱和的或它们的组合。其他可用的醛包括巴豆醛；乙醛；丙醛；丁醛和庚醛。

[0051] 可用于制备起始苯并噁嗪的氨基化合物可为取代或未取代的，具有至少一个伯胺基的单取代、双取代或更高取代的（杂）烃基胺。所述胺可以是脂族或芳族胺。其可被（例如）诸如烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基之类的基团取代。已观察到如（例如）由对应反应温度所指示的，来自芳族胺（例如苯胺）的苯并噁嗪相比于来自脂族胺的苯并噁嗪对硫醇反应物的反应性较低，如实例 13 中所示。

[0052] 可用于制备起始苯并噁嗪化合物的胺包括由式  $R^5(\text{NH}_2)_m$  表示的那些，包括（杂）烃基单胺和聚胺。 $R^5$  可为化合价为  $m$  的（杂）烃基，并且是具有至少一个伯胺基的一元、二元或更高级的胺的残基。 $R^5$  可为烷基、环烷基或芳基并且  $m$  为 1 至 4。该  $R^5$  优选选自一价和多价（杂）烃基（即，具有 1 至 30 个碳原子的烷基和芳基化合物，或者具有 1 至 20 个氧杂原子的包括杂烷基和杂芳基在内的（杂）烃基）。

[0053] 在一个实施例中， $R^5$  包含具有 1 至 30 个碳原子的非聚合脂族部分、脂环族部分、芳族部分或烷基取代的芳族部分。在另一个实施例中， $R^5$  包括具有侧或末端反应性  $-\text{NH}_2$  基团的聚合的聚氧化烯、聚酯、聚烯烃、聚（甲基）丙烯酸酯、聚苯乙烯或聚硅氧烷聚合物。可用的聚合物包括（例如）胺封端的寡聚和多聚（二芳基）硅氧烷和（二烷基）硅氧烷、氨基封端的聚乙烯或聚丙烯，以及氨基封端的聚（环氧烷）。

[0054] 可以使用任何伯胺。可用的单胺包括（例如）甲胺、乙胺、丙胺、己胺、辛胺、十二烷胺、二甲胺、甲乙胺和苯胺。术语“二胺或聚胺”是指包含至少两个伯胺基的有机化合物。脂族胺、芳族胺、脂环族胺和低聚二胺以及聚胺均被认为可用于本发明的操作中。代表性的可用的二胺或聚胺类别是 4,4'-亚甲基二苯胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷，以及聚氧乙二胺。可用的二胺包括 N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,2-乙二胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、五亚乙基六胺、1,2-乙二胺、N-甲基乙醇胺和 1,3-丙二胺。

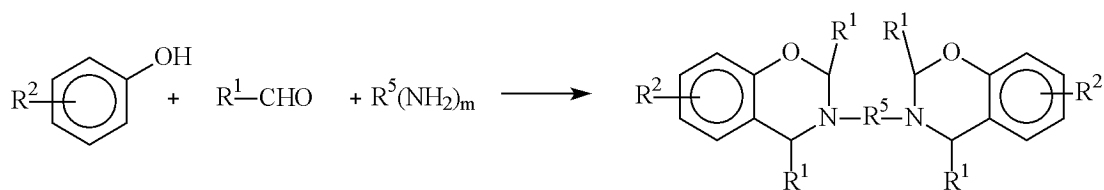
[0055] 可用的聚胺的例子包括具有至少三个氨基的聚胺，其中三个氨基中的至少一个是伯氨基，并且剩下的可为伯氨基、仲胺基、或它们的组合。例子包括  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{1-10}\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ，和  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ，以及诸如乙烯亚胺（即氮丙啶）的直连或支链的（包括树枝状体）均聚物和共聚物之类的聚合的聚胺。很多这类化合物可获得或得自一般化学品供应商，例如 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wis.) 或 Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, Conn)。

[0056] 许多二胺和聚胺（例如刚提到的那些）是可商购获得的，例如，可得自 Huntsman Chemical (Houston, Tex) 的那些。最优的二胺或聚胺包括脂族二胺和三胺或脂族二胺或聚胺，并且更具体地讲为具有两个或三个伯氨基的化合物，例如乙二胺、六亚甲基二胺、十二烷二胺等。

[0057] 其他可用的胺包括氨基酸，如甘氨酸、丙氨酸和亮氨酸以及它们的甲基酯；氨基醇，如胆胺、3-氨基丙醇和 4-氨基丁醇；包含乙二醇和二甘醇的聚氨基醚（例如 Jeffamine™ 二胺）；和烯基胺，如二烯丙基胺和甲基烯丙基胺。

[0058] 应当理解，单胺将与醛和酚类化合物环化以产生单苯并噁嗪化合物，而二胺或更高级的胺将环化以产生二苯并噁嗪化合物和聚苯并噁嗪化合物：例如，二胺（在以下方案中  $m = 2$ ）将产生二苯并噁嗪。

[0059]



VI,

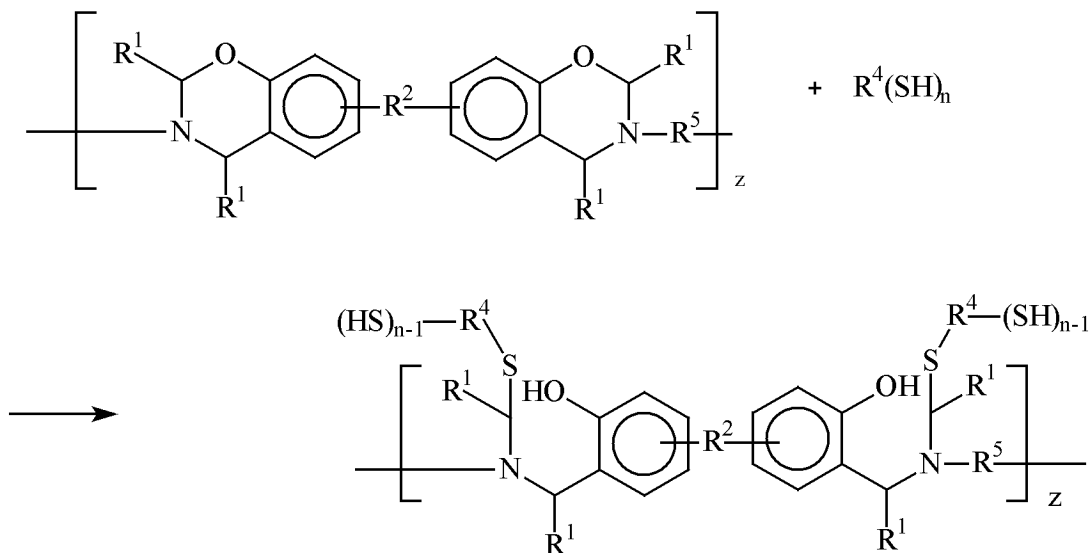
[0060] 其中每个  $R^1$  为 H 或烷基，并且为脂族醛的残基；

[0061]  $R^2$  为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0062]  $R^5$  为伯氨基化合物的（杂）烃残基。

[0063] 此外，聚合物型苯并噁嗪可由多酚化合物（如双酚-A）和二胺或聚胺制备。这些聚苯并噁嗪可由硫醇化合物开环，如前所述，

[0064]



VII

[0065] 其中

[0066] 每个  $R^1$  为 H 或烷基，并且为脂族醛的残基；

[0067]  $R^2$  为 H、共价键或多价（杂）烃基，优选为 H、共价键或二价烷基；

[0068]  $R^4$  为硫醇化合物的（杂）烃残基；

[0069] R<sup>5</sup> 为伯氨基化合物的 (杂) 烃残基 ;

[0070] z 为至少 1, 优选为 2 或 2 以上。

[0071] 苯并噁嗪环由式 R<sup>4</sup>-(SH)<sub>n</sub> 表示的硫醇打开, 其中 n 为 1 至 6。R<sup>4</sup> 包括任何 (杂) 烃基, 包括脂族和芳族单硫醇和聚硫醇。R<sup>4</sup> 可任选还包括一个或多个官能团, 所述官能团包括羟基、酸基、酯基、氰基、脲基、氨基甲酸酯基和醚基团。

[0072] 在一些优选的实施例中, 硫醇化合物由下式表示 :

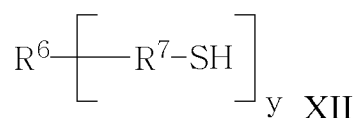
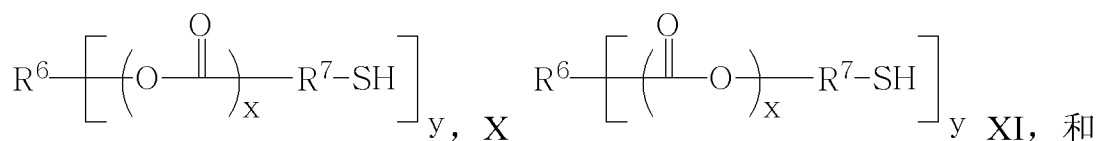
[0073] R<sup>6</sup>-[(CO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-R<sup>7</sup>-SH]<sub>y</sub>, IX

[0074] 其中 R<sup>6</sup> 为亚烷基、芳基、氧化亚烷基或它们的组合 ; R<sup>7</sup> 为二价烃基 ; x 为 0 或 1 ;

[0075] y 为 1 至 6。

[0076] 落入式 IX 的范围内的可用的硫醇化合物包括由下式表示的硫醇 :

[0077]



[0078] 其中

[0079] R<sup>6</sup> 为亚烷基、芳基、氧化亚烷基或它们的组合 ;

[0080] R<sup>7</sup> 为二价烃基 ;

[0081] x 为 0 或 1 ;

[0082] y 为 1 至 6。优选地, 由式 IX 至 XII 表示的化合物为其中 R<sub>6</sub> 是亚烷基的那些化合物。

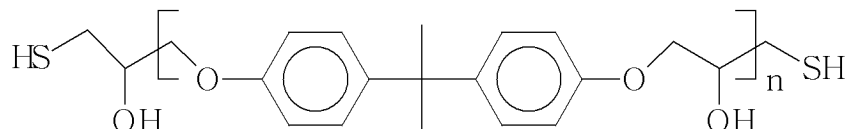
[0083] 可用的烷基硫醇包括甲基硫醇、乙基硫醇和丁基硫醇, 以及 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -1, 2- 丙二醇、4- 巯基丁醇、巯基十一醇、2- 巯基乙胺、2, 3- 二巯基丙醇、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基链烷酸和它们的酯 (包括巯基丙酸)、2- 氯乙硫醇、2- 氨基 -3- 巯基丙酸、十二硫醇、苯硫酚、2- 巯基乙基醚和季戊四醇四巯基乙酸酯。可用的聚硫醇的具体实例包括二巯基二乙基硫醚、1, 6- 己二硫醇、1, 8- 二巯基 -3, 6- 二硫杂辛烷、丙烷 -1, 2, 3- 三硫醇、1, 2- 双 [(2- 巯乙基) 硫代] -3- 巯基丙烷、四 (7- 巯基 -2, 5- 二硫杂庚基) 甲烷和三聚硫氰酸。

[0084] 另一类可用的聚硫醇包括由多元醇与末端硫醇被取代的羧酸 (或其衍生物, 如酯或酰基卤) 的酯化反应所获得的那些, 所述羧酸或其衍生物包括诸如巯基乙酸或 β- 巯基丙酸之类的 α- 或 β- 巯基羧酸或它们的酯。如此获得的可用化合物例子包括乙二醇双 (巯基乙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯)、乙二醇双 (3- 巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇四 (巯基乙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯), 所有的这些均可商购获得。优选的聚合物型聚硫醇的具体例子是聚丙烯醚乙二醇二 (3- 巯基丙酸酯), 其由聚丙烯 - 醚乙二醇 (例如 Pluracol™P201, BASF Wyandotte Chemical Corp.) 和 3- 巯基丙酸通过酯化反应而制备。

[0085] 在一些实施例中,可用的硫醇包括衍生自环氧化合物的那些硫醇。聚硫醇可来源于 H<sub>2</sub>S(或等同物)与具有两个或更多个官能团并优选具有小于 1000 的分子量的环氧树脂的反应。例如,可以使用双官能的环氧树脂,例如双酚 A 环氧树脂和双酚 F 环氧树脂;和酚醛环氧树脂,例如苯酚醛环氧树脂和甲酚醛环氧树脂;或胺环氧树脂。此外,可以使用通常所知的多官能环氧树脂、含有杂环的环氧树脂和脂环烃环氧树脂。这些环氧树脂可以单独使用或者以两种或更多种化学类型或分子量范围组合使用。

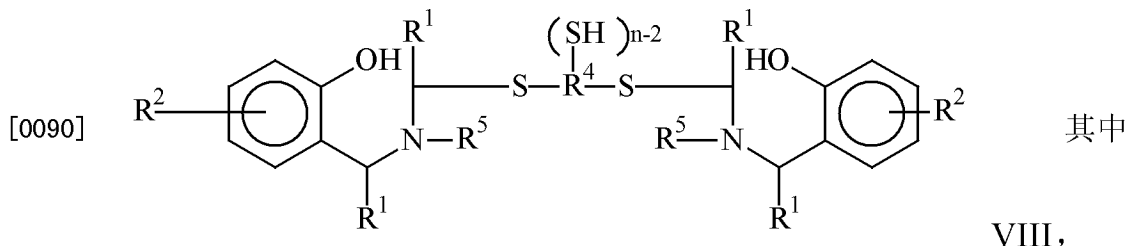
[0086] 特别可用的聚硫醇衍生自双酚-A 二缩水甘油基醚,可以商品名 QX-11 得自 Japan Epoxy Resins,硫醇当量为约 245 并且可由以下通式结构表示(其中 n 为至少 1):

[0087]



[0088] 可用的可溶性高分子量的硫醇包括:聚乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、由 LP North America. (Houston, TX.) 供应的 LP-3™ 树脂、由 ProductsResearch&Chemical Corp. (Glendale, Calif.) 供应的 Permapol P3™ 树脂,以及诸如 2-巯基乙胺与己内酰胺的加合物之类的化合物。

[0089] 对于本领域的技术人员而言将显而易见的是,更高级的硫烷基甲基氨基酚化合物可使用聚硫醇来制备:



[0091] 每个 R<sup>1</sup> 为 H 或烷基,并且为脂族醛的残基;

[0092] R<sup>2</sup> 为 H、共价键或多价(杂)烃基,优选为 H、共价键或二价烷基;

[0093] R<sup>4</sup> 为聚硫醇化合物的(杂)烃残基;

[0094] R<sup>5</sup> 为伯氨基化合物的(杂)烃残基。

[0095] 由式 II 表示的化合物可以通过混合苯并噁嗪化合物和硫醇化合物(无溶剂或在合适的溶剂中)来制备。合适的溶剂包括反应物可溶解在其中(优选在室温下)的那些溶剂。溶剂可包括不与反应物反应并且提供后续共反应物的溶解的溶剂。合适的溶剂的例子包括乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙二醇二甲基醚等。加热通常是非必须的,因为硫醇诱导的开环是放热的。

[0096] 反应物的化学计量不是关键的。通常可以使用任何摩尔比的苯并噁嗪比硫醇。通常苯并噁嗪基团与硫醇基团的摩尔数量比为约 1.1 : 1 至 1 : 1.1。在一些实施例中,优选具有过量的苯并噁嗪,因为未反应的苯并噁嗪将均聚而形成苯并噁嗪-硫醇加合物和聚苯并噁嗪的共延混合物或聚合物网络。在这样的实施例中,苯并噁嗪基团与硫醇基团的摩尔数量比为约 1.1 : 1 至 50 : 1。

[0097] 如果需要,可以使用酸催化剂来促进苯并噁嗪开环。合适的酸催化剂包括,但不限于:强无机酸,例如盐酸、硫酸、磷酸等;和有机酸,例如乙酸、对甲苯磺酸和草酸。酸催化剂

的使用量可为相对于苯并噁嗪和硫醇反应物的量的 2 重量%或更小,优选为 1 重量%或更小,最优选为 0.5 重量%或更小。

[0098] 该组合物可用作涂层,包括硬质表面涂层和图案涂层;粘合剂,包括压敏粘合剂和结构粘合剂;密封剂;以及用于电子器件和其他基底的涂层。当未固化或部分固化时,苯并噁嗪组合物显示具有压敏粘合剂的性质,包括粘着性。在一些实施例中,本发明提供带涂层的制品,其包括在其上具有固化的苯并噁嗪-硫醇加合物涂层的基底。

[0099] 在一些实施例中,本发明提供“可 B 阶段”(“B-stagable”)粘合剂。诸如印刷电路制造之类的加工应用通常采用“可分阶段”(“stageable”)粘合剂,即可被部分固化成发粘或不粘的涂层,紧固至粘附体,然后使用热、压力或两者固化的粘合剂组合物(参见美国 4,118,377)。不粘的状态有时被称为“B 阶段”(“B-Stage”)。根据 ASTM 标准 D907-91b,“B 阶段”是指热固性树脂反应的中间状态,其中材料在加热时软化,并且溶胀,但并不溶解于某种液体。

[0100] 本发明提供可分阶段粘合剂组合物,其含有硫醇化合物、衍生自芳族胺的苯并噁嗪化合物和衍生自脂族胺的苯并噁嗪化合物的共混物或混合物。该可分阶段粘合剂组合物可另外含有酸催化剂,如前面所述。该可分阶段粘合剂组合物可涂覆至粘附体或基底上,并使用加热完全固化成结构化或半结构化粘合剂。

[0101] 在混合组分时,硫醇化合物将优先与衍生自脂族胺的苯并噁嗪反应以形成部分固化的混合物。该部分固化的混合物在室温下可为发粘或不粘的。在加热时,衍生自芳族胺的苯并噁嗪将与剩余的硫醇化合物反应以产生完全固化的粘合剂。

[0102] 未固化的、B 阶段的组合物和固化的组合物的物理特性(如粘度、粘着性、剥离性、剪切性)可通过使用不同量的各组分:硫醇、衍生自芳族胺的苯并噁嗪化合物和衍生自脂族胺的苯并噁嗪化合物,或通过使用该三种组分的不同物类来容易地改变。

[0103] 在一些实施例中,部分固化的、可分阶段粘合剂组合物可设置在两个基底(或粘附体)之间,并随后加热以完全固化该粘合剂并产生基底之间的结构化或半结构化粘结。在其它实施例中,可将可分阶段粘合剂组合物加热至可流动的粘度以对基底进行涂覆,然后在仍然熔融的状态下将其接合至第二基底并进行完全固化。

[0104] 在一些实施例中,本发明提供了使用可通过加热达到 B 阶段、可通过进一步加热固化的、基于苯并噁嗪的粘合剂组装组件的方法。在一些实施例中,可通过温和加热来达到热 B 阶段以促进可分阶段粘合剂的组分的部分反应,使得粘度充分增加以允许涂覆。热 B 阶段之后是在更高温度下热固化。在一些实施例中,本发明的组合物可用于快速组装。本发明的组合物尤其可用于其中粘合剂需要着色或甚至不透明至系统(其(例如)通过紫外线辐射光化学地达到 B 阶段)中难以达到的程度,其中待接合的材料为不透明的或其中所需的粘合剂厚度对于简单的光化学固化来说太厚的组装操作中。

[0105] “温和加热”是指将组合物加热至足以引发粘合剂组分(特别是衍生自脂族胺的苯并噁嗪)间的化学反应的第一温度以进行反应组合,从而将组合物的粘度增加至 B 阶段所需的水平。在一些实施例中,该第一温度可为 0°C 或 0°C 以下。在一些实施例中,可选择该第一温度为足够高以防止在施加至基底之前过早的粘度增加。在一些实施例中,可能有利的是将粘合剂组合物贮存在约 0°C 或 0°C 以下。在其它实施例中,将保护粘合剂组合物使其

在施加至基底之前免于暴露于高于约 80°C 的温度下。第一温度将低于第二、更高的温度, 该第二、更高的温度为显著引发粘合剂组分间的第二反应 (即硫醇化合物与衍生自芳族胺的苯并噁嗪的反应) 所必需的。在一些实施例中, 粘合剂组合物处于 B 阶段的温度将大于约 90°C。在其它实施例中, 粘合剂组合物处于 B 阶段的温度将小于约 120°C。

[0106] 本领域的技术人员将理解, 与术语“第一温度”和“第二、更高的温度”相关的具体温度将必然取决于本发明的组合物的具体实施例的化学组分和待由组合物粘结或粘附的材料的性质, 第一、较低的温度和第二、较高的温度间的不同通常在于暴露于第一温度下足以产生 B 阶段粘合剂而不会显著提前最终的固化机制。在一些实施例中, 第一温度和第二、较高温度之间的差值将为至少约 25°C, 优选为至少约 30°C。在其它实施例中, 第一温度和第二、较高温度之间的差值将不超过约 50°C, 优选不超过约 40°C。如果第一、较低温度和第二、较高温度之间的差值太小, 则可能难以限制较高温度固化反应的开始。如果第一、较低温度和第二、较高温度之间的差值太大, 则全过程的能量需要可为不期望地高并且可导致对于待接合的材料的一个或两个的损坏。在一些实施例中, 第二、较高的温度将大于约 115°C, 优选大于约 130°C。在其它实施例中, 第二、较高的温度将不大于约 150°C, 优选不大于约 140°C。

[0107] 在一些优选的实施例中, 最终的热固化机制相比于初始增加树脂的粘度的达到 B 阶段的反应而言为在第一温度下的相对较慢的反应。这种机制的相对较慢的动力学允许相同的通用触发事件 - 加热来引发两个反应, 使得粘合剂组合物几乎在初始加热至第一温度之后立即达到 B 阶段和发粘的状态, 但其并不完全固化直至一段时间以后处于第二、较高的温度下, 从而允许有时间让基底和粘附体在固化完成之前恰当地对齐。在一些实施例中, 达到 B 阶段的组合物优选为足够发粘的以在不需已知附加夹持装置的情况下在热固化过程中将基底和粘附体保持在恰当的位置。在一些实施例中, 在第二、较高温度下的最终热固化花费至少约 0.1 小时, 优选至少约 0.25 小时。在其它实施例中, 在第二、较高温度下的最终热固化需要不超过约 0.75 小时, 优选不超过约 1.5 小时来完成, 从而允许在初始加热之后有足够的时间以确保粘合剂组合物、基底和粘附体之间有足够的接触。在一些实施例中, 在较低的第二、更高温度下较长的最终热固化时间可为可接受的或甚至理想的。

[0108] 因此本发明提供了可分阶段的、结构化和半结构化的粘合剂。“半结构化的粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 0.5MPa, 更优选至少约 1.0MPa, 并且最优选至少约 1.5MPa 的那些固化粘合剂。然而, 那些具有特别高的搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构化粘合剂。“结构化粘合剂”是搭接剪切强度为至少约 3.5MPa, 更优选至少约 5MPa, 并且最优选至少约 7MPa 的那些固化粘合剂。

[0109] 组合物可以 25-500 微米或更大范围的可用厚度涂覆到基底上。涂层可通过任何常规方式 (例如辊涂、浸涂、刮涂或挤压涂布) 来实现。可以使用可固化组合物的溶液以方便涂覆。在使组合物交联以形成交联的组合物之前, 稳定的厚度是保持所需的涂层厚度所必须的。

[0110] 可用的基底可为任何性质和组成, 并且可为无机或有机的。可用的基底的代表性实例包括陶瓷、包括玻璃在内的硅质基底、金属、天然石料和人造石料、织造制品和非织造制品、包括热塑性和热固性聚合物材料在内的聚合物材料 (例如聚 (甲基) 丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、诸如苯乙烯丙烯腈共聚物之类的苯乙烯共聚物、聚酯、聚对苯二甲酸乙

二醇酯)、硅酮、油漆(例如基于丙烯酸树脂的那些)、粉末涂层(例如聚氨酯或混合粉末涂层)和木材;以及上述材料的复合物。

[0111] 本发明还提供了压敏粘合剂,其包括位于合适的基底(例如粘合带背衬)上的未固化或部分固化的苯并噁嗪组合物的涂层。制备压敏粘合剂制品的优选方法包括部分固化新型组合物至可用的涂层粘度,将部分交联的组合物涂覆到基底(例如带材背衬)上和进一步固化该组合物。可用的涂层粘度通常在 500cps 至 10,000cps 的范围内。

#### [0112] 材料

[0113] XU3560™ 苯并噁嗪是双(3-苯基-3,4-二氢-2H,3-苯并噁嗪基)异丙烷,双酚-衍生的苯并噁嗪,可得自 Huntsman Corporation(TheWoodlands TX)。

[0114] Jeffamines™ D230、D400 和 D2000 是二胺封端的聚(氧化烯),分子量分别为约 230、400 和 2000。Jeffamine™ T403 是三胺封端的聚(氧化烯),分子量为约 403。所有的 Jeffamines™ 均可购自 Huntsman Corporation。

[0115] PTMP(季戊四醇四(3-巯基丙酸酯))和 TMMP(三羟甲基丙烷三-3-巯基丙酸酯)可购自 Evans Chemetics LP,33 Wood Avenue South Iselin NJ 08830。

[0116] KarenzMT™ NR-1(1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮)和 KarenzMT™ PE1(季戊四醇四(3-巯基丁酯))可购自日本东京 Fine Chemicals Group, Specialty Chemicals Department, Showa Denko K. K。

[0117] TMMP(三羟甲基丙烷三-3-巯基丙酸酯)可购自日本大阪 Sakai Chemical 的 SC Organic Chemical 子公司。

[0118] PETG(聚乙二醇和环己烷二甲醇的对苯二甲酸酯共聚物),可购自日本福井 Yodo Kagaku。

[0119] IOTGA(巯基乙酸的异辛基酯)可购自美国 Tokyo Kasei America Company,9211 N. Harborside Street, Portland, OR 97203。

[0120] 低聚甲醛可购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

[0121] 对氯苯硫酚可购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

[0122] 苯基硫醇可购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

[0123] 邻四甲苯  $\alpha$ -1,  $\alpha$ -2 二硫醇可购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

[0124] SMS-042™-巯丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物可购自 Gelest, Inc.(Morrisville, PA)。

#### [0125] 制备例 1-3

#### [0126] 苯并噁嗪 A

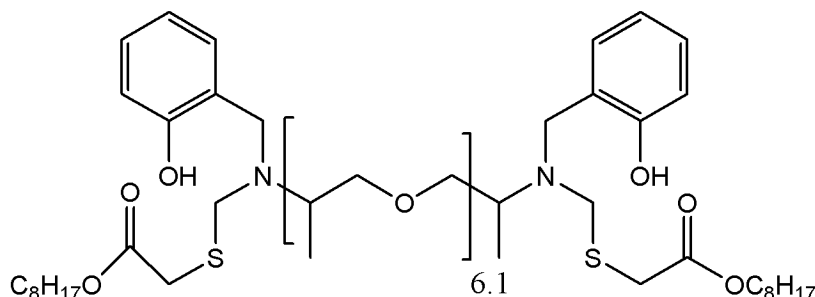
[0127] 通过在配备有回流冷凝器的 2L 圆底烧瓶中混合 D-400™ 二胺(215 克,0.5 摩尔),低聚甲醛(66 克,2.2 摩尔)和苯酚(94 克,1 摩尔,Aldrich)的混合物来制备衍生自聚(环氧乙烷)二胺的苯并噁嗪。向该混合物中加入大约 300ml 的氯仿,然后将该混合物加热回流 10 小时。使反应混合物冷却并且在减压下移除溶剂和冷凝水。所得产物(大约 320 克)为非常粘稠的黄色液体。

[0128] 使用相同的工序,分别由二胺 Jeffamine™ D230 和三胺 Jeffamine™ T403 来制备苯并噁嗪 B 和 C。

#### [0129] 实例 1

[0130] 室温下在金属杯中向苯并噁嗪 A (0.666 克, 0.001 摩尔) 中加入无水 IOTGA (0.409 克, 0.002 摩尔) 并搅拌。在搅拌时特征性的硫醇气味立即消失。将等分试样的如此获得的物质溶解于氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中并且通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振确认了如下开环结构。

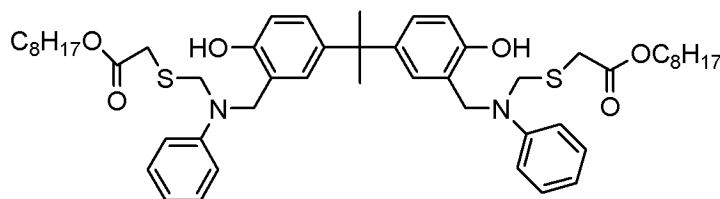
[0131]



[0132] 实例 2

[0133] 向金属杯中的 XU3560™ 基于双酚-A 的苯并噁嗪 (0.462 克, 0.001 摩尔) 添加 IOTGA (0.409 克, 0.002 摩尔)。将该杯放置在 100℃ 的加热板上并且随着苯并噁嗪的溶解搅拌大约一分钟。在搅拌时特征性的硫醇气味立即消失。将等分试样的产物溶解于氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中并且通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振确认了如下开环结构：

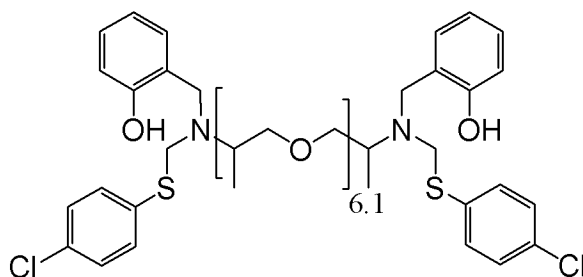
[0134]



[0135] 实例 3

[0136] 向在金属杯中于 100C 下加热以降低其粘度的苯并噁嗪 A (3.33g, 0.005 摩尔) 中添加对氯苯硫酚 (1.44g, 0.01 摩尔, Aldrich)。将该杯放置在 100C 的加热板上并且随着苯硫酚的溶解搅拌大约一分钟。在搅拌时特征性的硫醇气味立即消失。将等分试样的如此制备的物质溶解于氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中并且通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振确认了如下开环结构：

[0137]

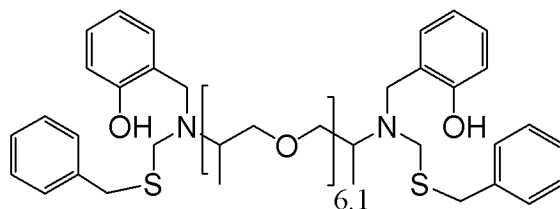


[0138] 实例 4

[0139] 向在金属杯中于 100C 下加热以降低其粘度的苯并噁嗪 A (3.33 克, 0.005 摩尔) 中添加苯基硫醇 (1.24 克, 0.01 摩尔)。将该杯放置在 100C 的加热板上并且搅拌大约一分钟。在搅拌时特征性的硫醇气味立即消失。将等分试样的如此制备的物质溶解于氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中并且通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振确认了如下开环结构

[0140]

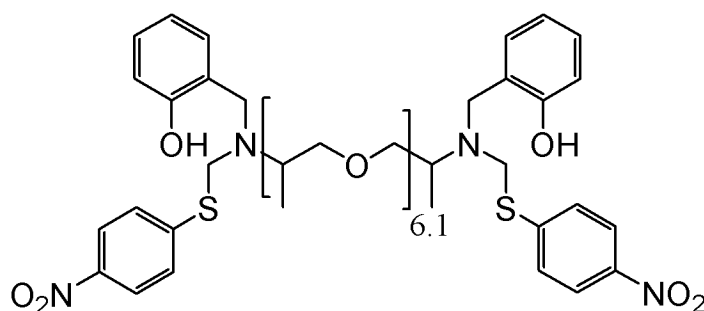




## [0141] 实例 5

[0142] 在室温下向苯并噁嗪 A (3.33 克, 0.005 摩尔) 中添加对硝基硫酚 (1.55g, 0.01 摩尔) 并搅拌。在两种反应物接触的地方颜色突然从黄色变成血红色, 并且观察到一些粘度增加。为了帮助混合, 随后将反应混合物放置在 100C 的加热板上。反应产生暗宝石红液体。将等分试样的如此制备的物质溶解于氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中并且通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振确认了如下开环结构:

[0143]



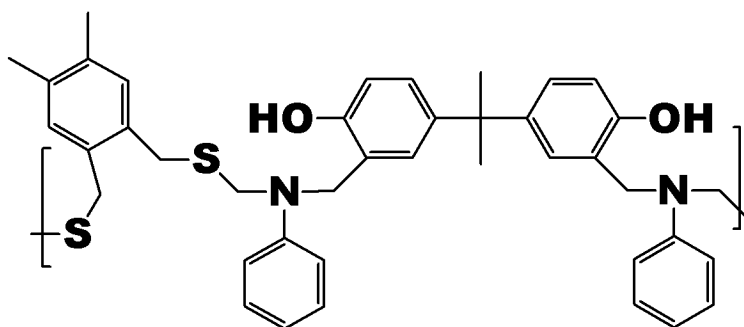
## [0144] 实例 6

[0145] 将 2.68 克 SMS-042 (硫丙基) 甲基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物 (Gelest) 添加至加热板上的金属杯中的苯并噁嗪 A (0.333 克, 0.0005 摩尔) 中并在 100C 温度下加热, 同时进行搅拌。混合物相分离, 得到逐渐变厚并最终为橡胶似的不透明的黄色整体。

## [0146] 实例 7

[0147] 将  $\alpha$ -1,  $\alpha$ -2 二硫醇邻-四甲苯 (0.816 克, 0.00424 摩尔, 97% Aldrich) 添加至配备有冷凝器的 100ml 圆底烧瓶中的 XU3560™ 基于双酚-A 的苯并噁嗪 (1.959 克, 0.00424 摩尔) 中并溶解于甲苯中。加入两滴乙酸以催化反应。将反应物加热回流 8 小时。在旋转蒸发器中使用水共沸物将溶剂移除以获得黄橙色产物。将等分试样溶解于温热氘代二甲基亚砷 ( $\text{dmsO-d}_6$ ) 中, 并且通过  $^1\text{H}$  核磁共振确认了如下开环聚合结构。另一等分试样的聚合物部分可溶于二甲基甲酰胺 (DMF) 中。使用凝胶渗透色谱法 (GPS) 分析溶于 DMF 的部分从而得到可溶部分的近似分子量  $M_w$  为 62,000 道尔顿。

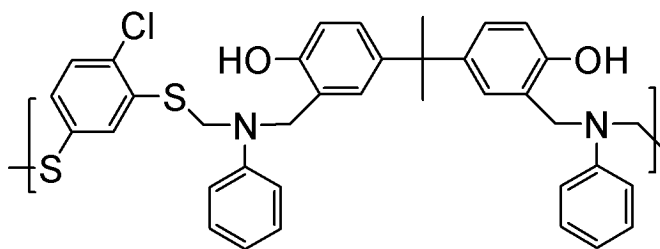
[0148]



## [0149] 实例 8

[0150] 将 1.37 克 4-氯 1,3 苯二硫醇 (98%, 0.0079 摩尔, Aldrich) 加入至配备有冷凝器的圆底烧瓶中, 随后加入大约 20ml 的甲苯和 XU-3560 基于双酚-A 的苯并噁嗪 (3.65 克, 0.0079 摩尔, Huntsman)。加入两滴乙酸以催化反应。将烧瓶加热回流 8 小时, 期间溶液逐渐变暗黄, 并且在反应烧瓶的壁上形成黄色沉淀。在旋转蒸发仪中利用水共沸物将溶剂移除以获得黄橙色产物。将等分试样的产物溶解于温热氘代二甲基亚砜 (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>) 中, 并因此通过 <sup>1</sup>H 核磁共振确认了如下开环聚合结构。使用凝胶渗透色谱法 (GPS) 分析溶于二甲基甲酰胺的部分从而得到可溶部分的近似分子量 M<sub>w</sub> 为 10,000 道尔顿。

[0151]



[0152] 实例 9

[0153] 将苯并噁嗪 A (3.33 克, 0.005 摩尔) 与 5.5 克水一起在 100°C 加热板上的金属杯中加热并搅拌。使内容物冷却至室温, 然后加入 PTMP (1.22 克, 0.0025 摩尔) 并搅拌。混合物在室温条件下几乎在没有水的同时 (小于 1 分钟) 增稠胶凝。该实例示出苯并噁嗪-硫醇反应可以在存在水的条件下, 甚至在水条件下发生而其对聚合反应没有任何明显的影响。

[0154] 实例 10

[0155] 将 0.396 克实例 9 中制备的材料的样品置于一小瓶水 (大约 10ml) 中。将小瓶封盖并置于 95°C 烘箱中保持 24 小时。24 小时之后取出样品, 纸巾干燥并重新称重。发现新整体为 0.401 克。12 小时之后该整体在开敞空气中平衡至 0.395 克。该实例表明苯并噁嗪-硫醇加合物为有效的水分屏障。

[0156] 实例 11

[0157] 将 KarenzMT-NR1 (1.89 克, 0.0033 摩尔) 与 XU-3560 (2.31 克, 0.005 摩尔) 在金属杯中混合。加入两滴乙酸, 将混合物沉积在矩形硅橡胶模具中, 置于两个有机硅隔离衬垫涂覆的 PET 片材之间并在玻璃板之间挤压。该模具由具有矩形切口 (大约 5mm 宽 × 30mm 长) 的 10 ~ 1mm 厚的片材构成用以准备用于动态力学分析的样品。

[0158] 然后将夹紧的构造置于 130°C 烘箱中 30 分钟。然后使该组件冷却至室温。获得了发亮的、透明的柠檬黄样品。该样品为易碎且玻璃态的。在 -80°C 和 300°C 之间的温度范围下, 在 Seiko DMA 中以张力模式运行动态力学分析。在运行结束之后, 移出样品, 视觉检查然后复位以用于后续的 DMA 运行。最终, 样品在 -50°C 和 220°C 之间循环 4 次, 加热速率为 2°C / 分钟。样品并不随着每次运行而显著变暗, 而是一直为透明的。DMA 扫描的正切损耗图示于图 1 中。

[0159] 实例 12

[0160] 在室温下将 PETG (1.08 克, 0.0025 摩尔) 混合进金属杯中的苯并噁嗪 A (3.33 克, 0.005 摩尔) 中。在搅拌时, 混合物在 10 秒内胶凝。所得材料为半透明的浅灰色橡胶, 接触起来粘稠。当置于 130°C 烘箱中时, 该材料损失一些粘性, 但仍为橡胶似的。

[0161] 实例 13

[0162] 将 50 克 XU-3560 苯并噁嗪与 50 克苯并噁嗪 A 在金属罐中混合。将罐置于 130°C 烘箱中保持 30 分钟,并搅拌同时冷却以形成两种苯并噁嗪化合物的熔融溶液。将 20 克 (0.073 摩尔苯并噁嗪当量) 的该混合物加热至大约 70°C 并且向其中加入 TMMP (9.752 克, 0.073 摩尔硫醇当量)。在搅拌时特征性的硫醇气味立即消失。在混合时,初始下降的粘度在大约混合一分钟之后开始增加。将等分试样的反应产物溶解于氘代氯仿中并且通过 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 核磁共振确认了来源于苯并噁嗪 A 的脂族部分的开环结构,而苯并噁嗪来源于苯并噁嗪 XU-3560 的芳族部分看起来未反应,因为核磁共振显示噁嗪环仍为闭合的。

#### [0163] 实例 14

##### [0164] 内聚强度方法 (搭接剪切强度测试)

[0165] 使用根据 Boeing Aircraft Company 说明书 BAC-5555 阳极化的 4" × 7" × 0.063" 的 7075 T6 裸铝制备了搭接剪切试样。阳极化电压为 22.5 伏。如 ASTM 说明书 D-1002-05 中所描述的那样来形成试样。

[0166] 使用刮刀将实例 13 中制备的大约 Y; " × 10 密耳的苯并噁嗪-硫醇加合物的条带施加至两个阳极化的铝粘附体的每个的一个边缘上。使用三根直径 5 密耳的钢琴线作为隔垫以控制粘合层厚度。粘合体被封闭并在该边缘施用胶带。将粘合体置于铝箔片之间,并且也在纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以便于使粘合剂散开。将组件置于加热至 130°C 的烘箱中 1 小时。

[0167] 在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的样品切成 1" 宽的试样,以提供 Y; 平方英寸的粘合区域。从每个较大的样品获得六个搭接剪切试样。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,其中采用 0.1" / 分钟的十字头位移速率。记录失效负荷。用游标卡尺测量搭接宽度。搭接剪切强度以 (2 × 失效负荷) / 测量宽度算出。根据六个测试的结果,计算了平均值和标准偏差。所述搭接剪切强度为 21741bs/in<sup>2</sup> (~ 15MPa)-21-。

##### [0168] T-剥离测试方法

[0169] 使用如上所述的阳极化的 4" × 8" × 0.025" 的 7075 T6 裸铝测量了 T-剥离值。测试如 ASTM D-1876 中所述;Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (粘合剂抗剥离能力的标准测试方法) (T-Peel Test, "Annual Book of ASTM Standards" (T-剥离测试, "ASTM 标准年鉴"), 第 15.06 卷, 115-117 页 (1995))。将实例 13 中制备的大约 2" × 5" × 10 密耳的粘合剂的条带施加至两个阳极化的铝粘附体。将由黄铜垫片制成的 10 密耳厚的隔垫施加至粘合区域的边缘以控制粘合层厚度。封闭粘合体,在固化期间施加粘合带将粘附体 10 保持在一起。将粘合剂粘合体置于铝箔片之间,并且也在纸板片之间。用四块 14 磅钢板加压来使粘合剂散开。将组件置于加热至 130°C 的烘箱中 1 小时。在使所述粘合剂冷却至室温之后,将较大的 15 样品切成 1" 宽的试样,从而得到两个 1" 宽的试样。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试,十字头位移速率为 12" / 分钟。忽略负荷数据的初始部分。

[0170] 在剥落约 1" 后测量平均负荷。所述 T-剥离强度为三个剥离测量值的平均值,为 2.2 磅力 / 英寸 (3.8N/cm)。

##### [0171] 搭接剪切强度

[0172] 使用槭树木材基底测定搭接剪切强度,如下。在将 0.5 克 (. +-. 0.05 克) 量的待测试热熔融组合物挤出到 1 英寸 (2.5cm) 宽 × 4 英寸 (10cm) 长 × 0.31 英寸 (0.8cm) 厚

的平滑槭树木材面板段（得自 Martin Lumber (St. Paul, Minn.)）的一个末端部分上之前，将该组合物在 250 华氏度（121 摄氏度）的密封盒中预热 30 至 60 分钟。该木材基底此前已在约 77 华氏度（25 摄氏度）和 50% 相对湿度下调理了 7 天。在施加粘合剂之后，将直径 0.003-0.005 英寸（0.08-0.13mm）的玻璃珠均匀地稍加喷洒在熔化的粘合剂上以控制粘合层厚度。通过立即将该基底与另一槭树片配合在长度方向上形成搭接粘合，从而得到 0.5 英寸 × 1.0 英寸（1.25cm × 2.5cm）的搭接粘合区域。施加有力的手压将粘合剂压缩至 0.003-0.005 英寸（0.08-0.13mm）的厚度并从粘合区域挤出多余的粘合剂。将测试组件保持不动 5 至 10 分钟。从组件的底侧修整过量的毛边（如果存在的话）。这时候粘合体已形成，测量初始搭接剪切强度。在测试搭接剪切强度之前使粘合基底在约 77 华氏度（25 摄氏度）和 50% 相对湿度下固化不同的时间段。

[0173] 使用 SINTECH 10 拉伸试验机（得自 MTS Systems Corporation (Eden Prairie, Minn.)）以 2 英寸 / 分钟（5.1 厘米 / 分钟）的十字头速率对所得的测试试样块进行搭接剪切强度测试。评价了三个测试试样块，将获得的负荷值乘以 2 以归一化为 1 平方英寸搭接区域，并且计算搭接剪切强度平均值。结果以磅 / 平方英寸 (psi)（兆帕, MPa）为单位进行记录。在一个实施例中，24 小时之后 1000psi 的值为理想的。

[0174] 实例 15

[0175] 将实例 13 中使用的苯并噁嗪组合物填充 17% 有机硅芯壳增韧剂 (Kaneka Texas Corporation)。向 19.33 克 (0.059 摩尔 BZ) 的该材料中混合入 TMMP (7.8 克, 0.059 摩尔硫醇)。如前述实例中一样将所得材料 25 涂覆到铝粘附体上。获得了如下粘合剂数据：

[0176]

XU3560/JD400BZ/CST/TMMP	搭接剪切	T 剥离
平均值	1472 磅 / 平方英寸	5.2 磅 / 英寸
标准	48	1.2

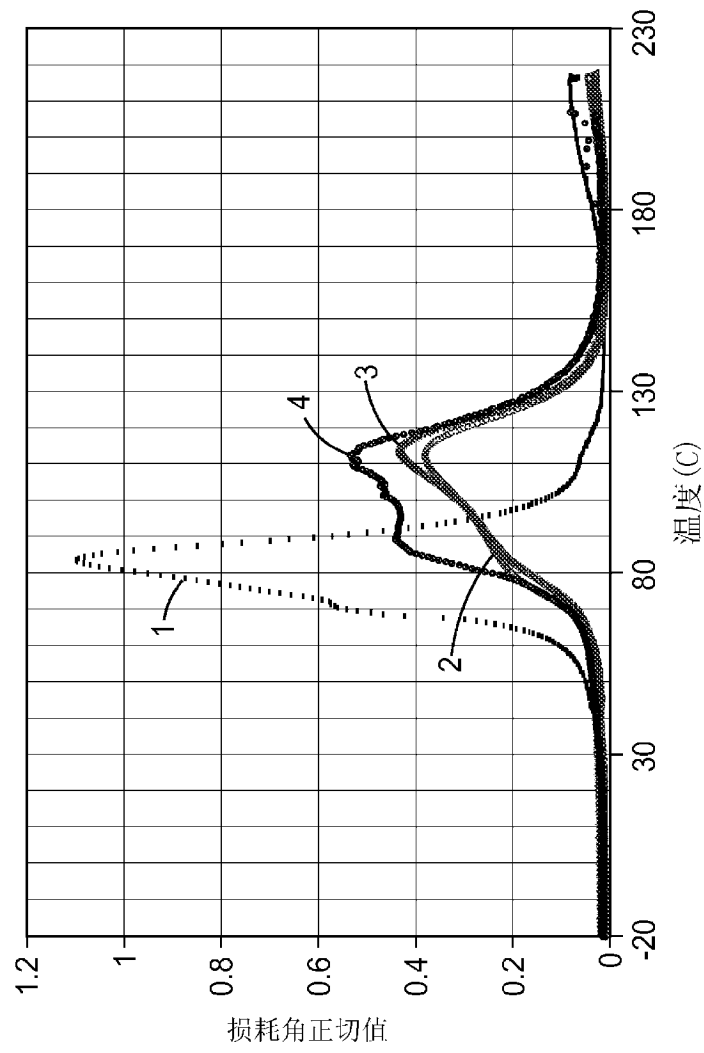


图 1