[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 71/12 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480017553.2

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100396729C

[22] 申请日 2004.6.29
[21] 申请号 200480017553.2
[30] 优先权
[32] 2003. 8. 7 [33] US [31] 10/637,943
[86] 国际申请 PCT/US2004/020868 2004.6.29
[87] 国际公布 WO2005/017036 英 2005.2.24
[85] 进入国家阶段日期 2005.12.23
[73] 专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 加里·W·耶格尔
[56] 参考文献
US6306963B 2001.10.23
US2002/0177027A 2002.11.28
US5965663A 1999.10.12
审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

热固性组合物,其制备方法以及由其制得的制品

[57] 摘要

一种可固化组合物，包括：聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。 还披露了制备该组合物的方法，衍生自该可固化组合物的固化组合物以及包括该固化组合物的制品。 该组合物可用于例如团状模塑料。

1. 可固化组合物，包括:

聚亚芳基醚；和

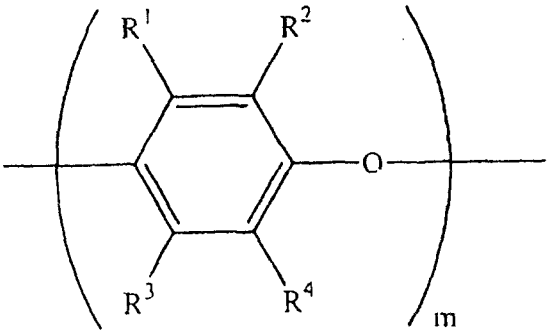
稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体，

其中所述聚亚芳基醚是通过包括氧化偶联至少一种单羟基芳香族化合物的方法而制备的，其中聚亚芳基醚为官能化聚亚芳基醚，并且其中官能化聚亚芳基醚为具有以下结构的封端聚(亚芳基醚)，

$Q(J\text{-}K)_y$

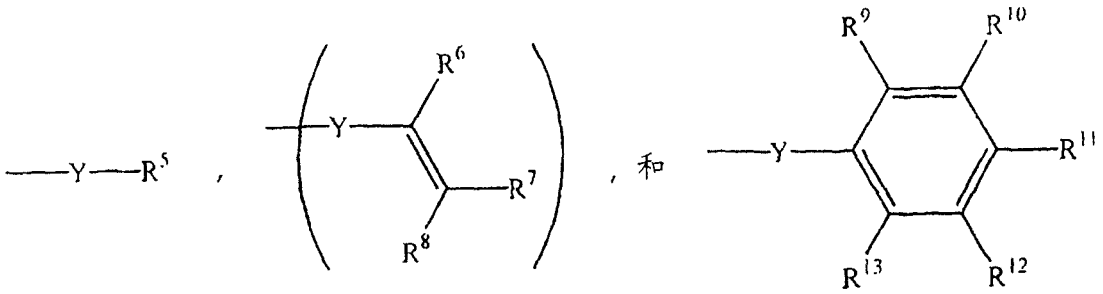
其中 Q 是单羟基酚、二羟基酚或多羟基酚的残基，y 为 1 至 100;

J 包括下式的重复结构单元:



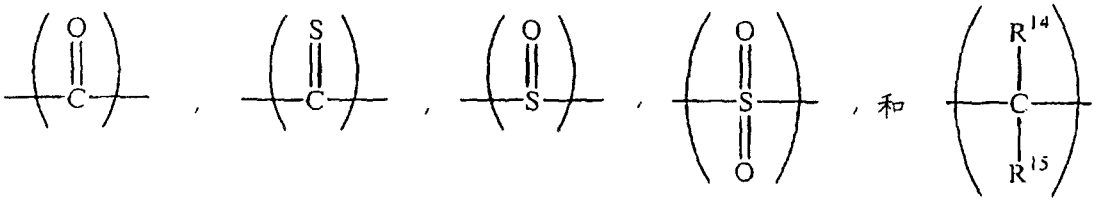
其中 R^1 和 R^3 各自独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_2-C_{12} 炔基、C_1-C_{12} 氨基烷基、C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、或其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基；R^2 和 R^4 各自独立地为卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_2-C_{12} 炔基、C_1-C_{12} 氨基烷基、C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、或者其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基；m 为 1 至 200；和

K 为封端基团，选自



，和

其中 R^5 为 C_1-C_{12} 烷基；R^6-R^8 各自独立地为氢、C_1-C_{18} 烃基、C_2-C_{18} 烃氧基羰基、腈、甲酰基、羧酸酯、亚氨酸酯或硫代羧酸酯；R^9-R^{13} 各自独立地为氢、卤素、C_1-C_{12} 烷基、羟基或氨基；其中 Y 为选自以下的二价基团：



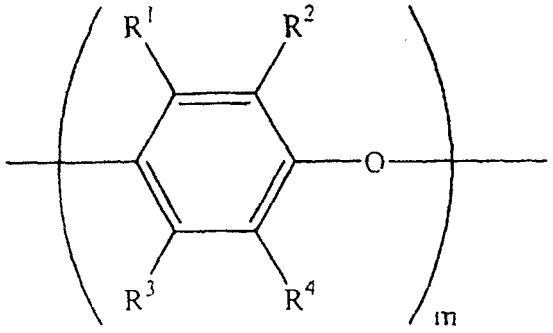
其中 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地为氢或 C_1-C_{12} 烷基。

2. 权利要求 1 的可固化组合物，其中官能化聚亚芳基醚为具有以下结构的封端聚(亚芳基醚)，

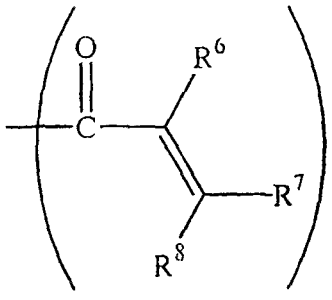
$Q(J\text{-}K)_y$

其中 Q 是单羟基酚或二羟基酚的残基，y 为 1 或 2；

J 包括下式的重复结构单元：



其中 R^1 和 R^3 各自独立地为氢、伯 C_1-C_{12} 烷基；m 为 1 至 200；R^2 和 R^4 各自独立地为伯 C_1-C_{12} 烷基；和

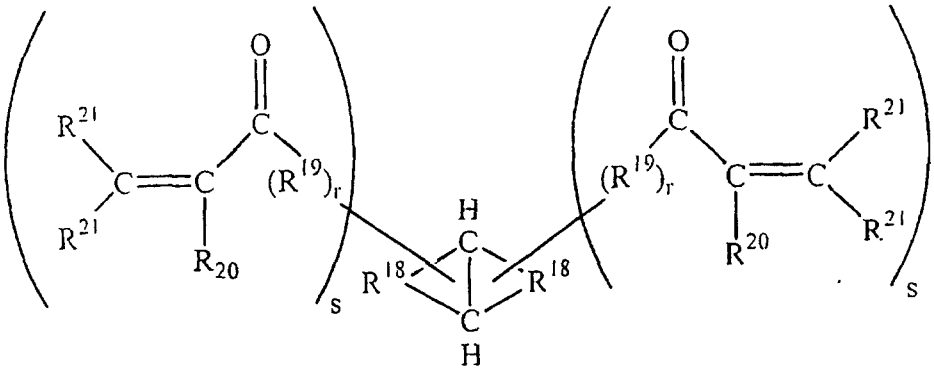
K 为结构  的封端基团

其中 R^6-R^8 各自独立地为氢或 C_1-C_{18} 烃基。

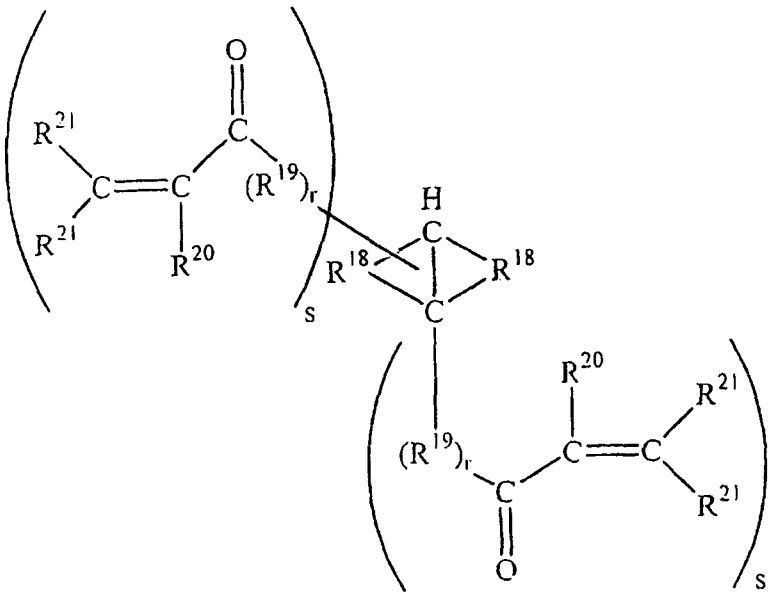
3. 权利要求 1 的可固化组合物，其中聚亚芳基醚的特性粘度在 25°C 氯仿中测量时为 0.05 至 0.6 分升/克。

4. 权利要求 1 的可固化组合物，包括 5 至 95 重量份的聚亚芳基醚，基于 100 重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。

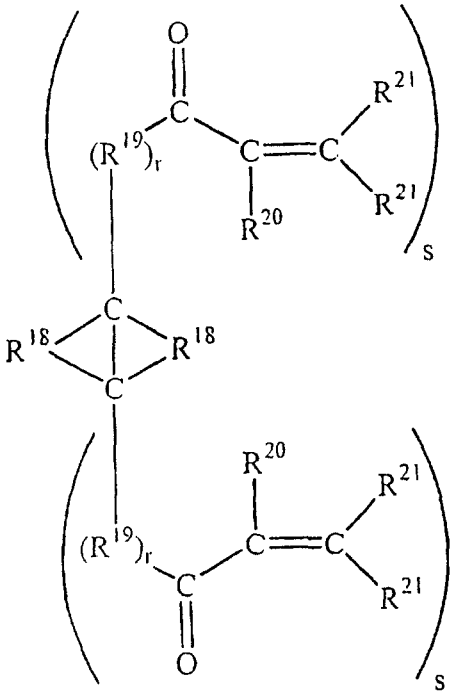
5. 权利要求 1 的可固化组合物，其中稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体具有下式：



或

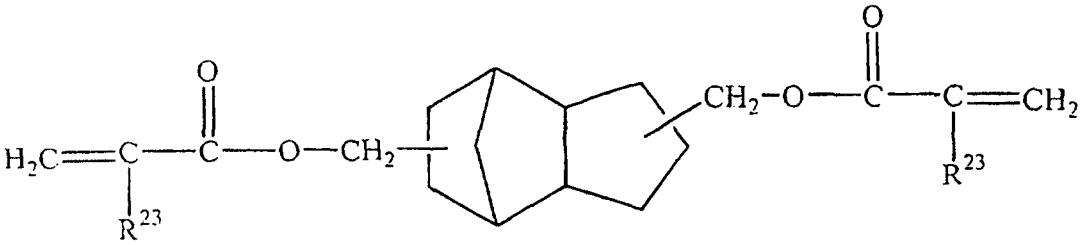


或



其中，每个 R^{18} 独立地为 C_1-C_{12} 亚烷基或 C_1-C_{12} 羟基取代的亚烷基；每个 R^{19} 独立地为二价基团，选自 C_1-C_{18} 亚烃基、氧(-O-)、硫(-S-)、羰基(-C(=O)-)、硫代羰基(-C(=S)-)、亚砜基(-S(=O)-)、磺酰基(-S(=O)$_2$-)和通式为-N(R^{22})-的胺，其中 R^{22} 为氢或 C_1-C_{18} 烃基；每个 r 独立地为 0 至 12；每个 R^{20} 和 R^{21} 独立地为氢或 C_1-C_{12} 烷基；和每个 s 独立地为 0 或 1 或 2，条件是至少一次出现的 s 至少为 1。

6. 权利要求 1 的可固化组合物， 其中稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体具有下式:



每个 R^{23} 独立地为氢或甲基。

7. 权利要求 1 的可固化组合物，包括 5 至 95 重量份的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体，基于 100 重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。

8. 权利要求 1 的可固化组合物，进一步包括链烯基芳族单体。

9. 权利要求 1 的可固化组合物，其中在模塑后组合物显示出至少 110°C 的玻璃化温度。

热固性组合物，其制备方法以及由其制得的制品

背景技术

热固性组合物用于制品制造的大量技术中，包括例如树脂转移模塑、片材模塑、整体模塑(bulk molding)、拉出成型(pultrusion)、注塑(包括反应注塑和气压模塑(atmospheric pressure molding))等等。已经描述了包括聚亚芳基醚树脂(非官能化的和官能化的)的热固性组合物。例如，Tracy 等人的美国专利 6,051, 662 描述了可固化组合物包括热固性树脂和低分子量非官能化聚亚芳基醚树脂。Zarnoch 等人的美国专利 6,521, 703 描述了可固化树脂组合物包括不饱和聚酯、链烯基芳族化合物和封端聚亚芳基醚。作为另一实例，Yeager 等人的美国专利 6,352,782 描述了包括反应封端的封端聚苯醚树脂和可固化不饱和单体组分的组合物。

仍然需要具有改善的介电性质的热固性组合物。

发明简述

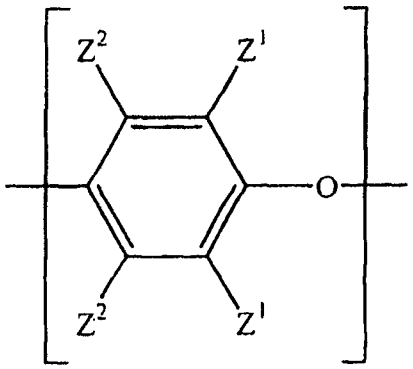
表现出具有改善的介电性质的可固化组合物包括聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。

下面描述其它实施方式，包括制备可固化组合物的方法、从可固化组合物获得的反应产物和包括可固化组合物的制品。

优选实施方式

一种实施方式是可固化组合物，包括聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。聚亚芳基醚树脂可以是非官能化的或官能化的。

非官能化聚亚芳基醚树脂可以直接从单羟基苯酚的聚合而获得。此处描述的"未封端的"或"非官能化的"聚亚芳基醚包括具有下式的重复结构单元，



其中对于每个结构单元，每个 Z^1 独立地为卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_1-C_{12} 氨基烷基、C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基，等等；每个 Z^2 独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_1-C_{12} 氨基烷基，C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基，等等。优选地，每个 Z^1 是 C_{1-4} 烷基，和每个 Z^2 是氢或甲基。

包括聚亚芳基醚均聚物或共聚物。优选的均聚物是含有 2, 6-二甲基-亚苯基醚单元的那些。合适的共聚物包括无规共聚物，含有例如与 2,3,6-三甲基-1, 4-亚苯基醚单元结合的 2, 6-二甲基-亚苯基醚单元，或从 2,6-二甲苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚反应得到的共聚物。

非官能化聚亚芳基醚一般可通过至少一种单-羟基芳香族化合物，如 2,6-二甲苯酚或 2,3,6-三甲基苯酚的氧化偶联而制备。催化剂体系通常被用于这种偶联反应，它们通常包含至少一种重金属化合物，如铜、锰或钴的化合物，通常与其它材料相结合。非官能化聚亚芳基醚也可以通过预制的聚亚芳基醚和双酚反应而制备，任选地在产生自由基的催化剂（例如过氧化物）存在下，或者通过高分子量聚亚芳基醚与氢醌或过氧化物的反应形成低分子量聚亚芳基醚。

对于许多用途特别有用的非官能化聚亚芳基醚是那些包括具有至少一个含氨基烷基端基的分子。氨基烷基通常位于羟基的邻位。可以通过结合适当的伯或仲一元胺（例如二-正丁胺或二甲胺）作为氧化偶联反应混合物的一种组分而获得含有该端基的产物。4-羟基联苯基端基也常出现，通常从反应混合物中得到，在该反应混合物中存在副产物二苯酚合醌(diphenoquinone)，特别是在铜-卤化物-仲或叔胺系统中。聚合物分子的大体比例，通常由高达约 90 重量%的聚合物组成，可以含有所述的含氨基烷基

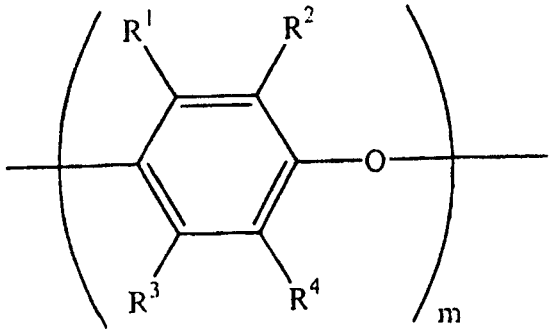
的端基和 4-羟基联苯基端基中的至少一种。合成非官能化聚亚芳基醚均聚物和共聚物的方法描述于例如，Hay 的美国专利 3,306,874 和 3,306,875，和 Yonemitsu 等人的 4,011,200 和 4,038,343。

聚亚芳基醚可以为官能化聚亚芳基醚。官能化聚亚芳基醚树脂包括，例如，封端聚亚芳基醚树脂和环-官能化聚亚芳基醚树脂。

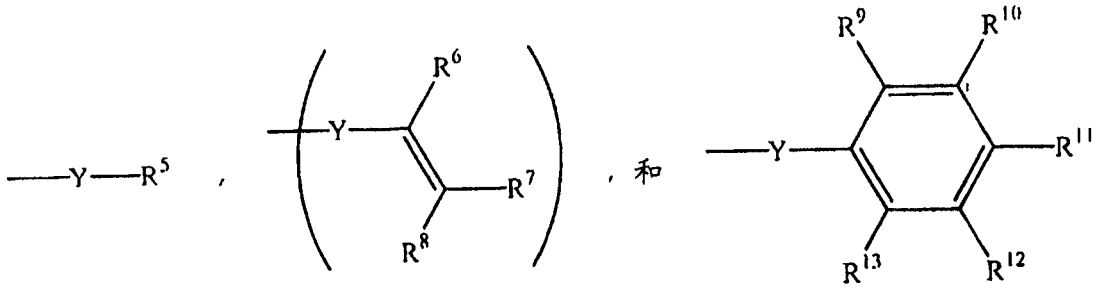
封端聚亚芳基醚可以由以下结构表示，

$Q(J\text{-}K)_y$

其中 Q 是单羟基酚、二羟基酚或多羟基酚的残基，y 是 1 至约 100；J 包括下式的重复结构单元：

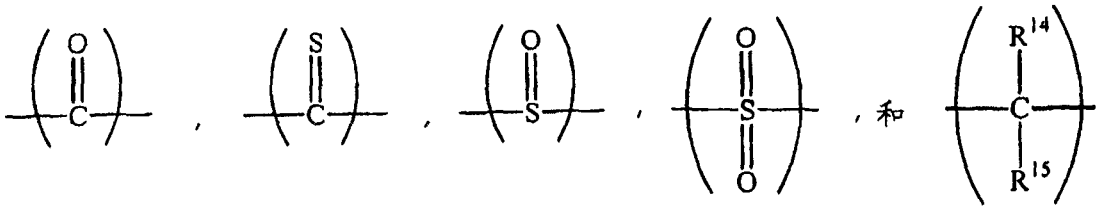


其中 R^1 和 R^3 各自独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_2-C_{12} 炔基、C_1-C_{12} 氨基烷基、C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基，等等；R^2 和 R^4 各自独立地为卤素、伯或仲 C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基、C_2-C_{12} 炔基、C_1-C_{12} 氨基烷基、C_1-C_{12} 羟基烷基、苯基、C_1-C_{12} 卤代烷基、C_1-C_{12} 烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12} 卤代烃氧基，等等；m 为 1 至约 200，优选为 1 至约 100，更优选为 1 至 49；和 K 为封端基团，选自



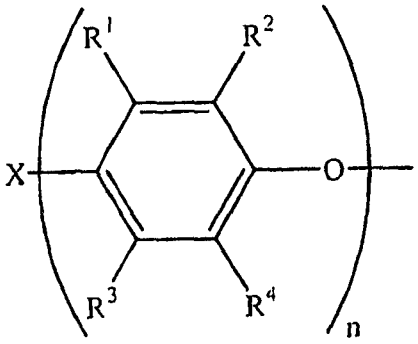
其中 R^5 为 C_1-C_{12} 烷基；R^6-R^8 各自独立地为氢、C_1-C_{18} 烃基、C_2-C_{18} 烃氧基羰基、腈、甲酰基、羧酸酯、imidate、硫代羧酸酯等等；R^9-R^{13} 各自

独立地为氢、卤素、C_1-C_{12}烷基、羟基、氨基、等等；和其中 Y 为选自以下的二价基团：



其中 R^{14}和 R^{15} 各自独立地为氢、C_1-C_{12}烷基等等。此处使用的术语"烃基"指仅仅含有碳和氢的残基。该残基可以是脂族或芳族、直链、环状、支化、饱和或不饱和的。然而当如此定义烃基残基时，其可以含有在取代残基的碳和氢之外的杂原子。因此，当特别指出含有此杂原子时，烃基残基也可以含有羰基、氨基、羟基等等，或者其可以含有在烃基残基骨架中的杂原子。本文中的术语"卤代烷基"包括被一个或多个卤素原子取代的烷基，包括部分和全部卤化的烷基。

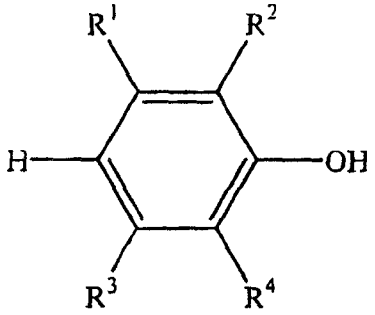
在一个实施方式中，Q 为包括多官能酚的酚残基，并包括下面结构的残基：



其中 R^1和 R^3 各自独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1-C_{12}烷基、C_2-C_{12}链烯基、C_2-C_{12}炔基、C_1-C_{12}氨基烷基、C_1-C_{12}羟基烷基、苯基、C_1-C_{12}卤代烷基、C_1-C_{12}烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12}卤代烃氧基，等等；R^2和 R^4 各自独立地为卤素、伯或仲 C_1-C_{12}烷基、C_2-C_{12}链烯基、C_2-C_{12}炔基、C_1-C_{12}氨基烷基、C_1-C_{12}羟基烷基、苯基、C_1-C_{12}卤代烷基、C_1-C_{12}烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的 C_2-C_{12}卤代烃氧基，等等；X 可以为氢、C_1-C_{18}烃基、或含有至少一个取代基（例如羧酸、醛、羟基、氨基）的 C_1-C_{18}烃基，等等；X 也可以为硫、砜基、磺酰、氧或其它 2 价或更高价态的桥连基团，以得到双－或更高多酚；y 和 n 各自独立地为 1 至约 100，优选为 1 至 3，且更优选为约 1 至 2；

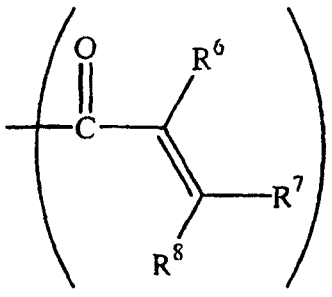
在优选实施方式中，y＝n。Q也可以为双酚的残基，例如2,2',6,6'-四甲基-4,4'-双酚。

在一个实施方式中，封端聚亚芳基醚为通过将聚亚芳基醚封端而获得的产物，该聚亚芳基醚基本上由至少一种具有下面结构的单羟基酚的聚合产物组成：



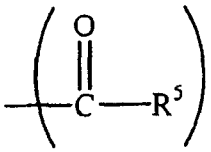
其中，R^1和R^3各自独立地为氢、卤素、伯或仲C_1-C_{12}烷基、C_2-C_{12}链烯基、C_2-C_{12}炔基、C_1-C_{12}氨基烷基、C_1-C_{12}羟基烷基、苯基、C_1-C_{12}卤代烷基、C_1-C_{12}烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的C_2-C_{12}卤代烃氧基，等等；R^2和R^4各自独立地为卤素、伯或仲C_1-C_{12}烷基、C_2-C_{12}链烯基、C_2-C_{12}炔基、C_1-C_{12}氨基烷基、C_1-C_{12}羟基烷基、苯基、C_1-C_{12}卤代烷基、C_1-C_{12}烃氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素原子和氧原子的C_2-C_{12}卤代烃氧基，等等。合适的单羟基酚包括描述于Hay的美国专利3,306,875中的那些，高度优选的单羟基酚包括2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚。聚亚芳基醚可以是至少两种单羟基酚，例如2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚的共聚物。

在一个实施方式中，封端聚亚芳基醚包括至少一个具有下面结构的封端基团：



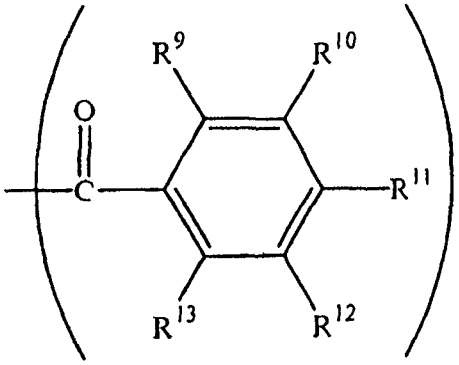
其中R^6-R^8各自独立地为氢、C_1-C_{18}烃基、C_2-C_{12}烃氧基羰基、腈、甲酰基、羧酸酯、imidate、硫代羧酸酯等等。高度优选的封端基团包括丙烯酸酯（R^6=R^7=R^8=氢）和甲基丙烯酸酯（R^6=甲基，R^7=R^8=氢）。

在另一实施方式中，封端聚亚芳基醚包括至少一个下面结构的封端基团：



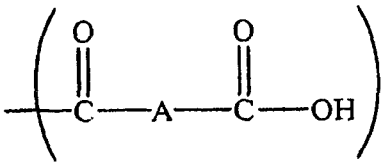
其中 R^5 为 C_1-C_{12} 烷基，优选为 C_1-C_6 烷基，更优选为甲基、乙基或丙基。即使在封端聚亚芳基醚没有可聚合官能，例如碳-碳双键时，也可以获得组合物的有利性能。

在另一实施方式中，封端聚亚芳基醚包括至少一个具有下面结构的封端基团：



其中 R^9-R^{13} 各自独立地为氢、卤素、C_1-C_{12} 烷基、羟基、氨基，等等。该类型的优选封端基团包括水杨酸酯(R^9=羟基，R^{10}-R^{13}=氢)。

在另一实施方式中，封端聚亚芳基醚包括至少一个下面结构的封端基团：



其中 A 为饱和或不饱和 C_2-C_{12} 二价烃基，例如亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、2, 2-二甲基-1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,4-亚丁基、2,3-二甲基-1,4-亚丁基、乙烯撑(-CH=CH-)、1,2-亚苯基等等。这些封端聚亚芳基醚树脂通常可以通过例如，未封端的聚亚芳基醚与环酐封端剂的反应而制备。这种环酐封端剂包括例如，马来酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、 己二酸酐、苯二甲酸酐等等。

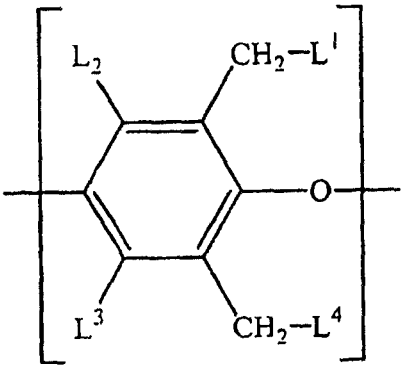
对于制备封端聚亚芳基醚的方法没有特别限制。可以通过未封端的聚亚芳基醚与封端剂的反应制备封端聚亚芳基醚。封端剂包括与酚基团反应的文献已知的化合物。这些化合物包括单体和聚合物，所述聚合物含有例如，酐、酰氯、环氧、碳酸酯、酯、异氰酸酯、氰酸酯或烷基卤化物残基。封端剂并不局限于有机化合物，也包括例如磷类和硫类封端剂。封端剂的实例包括，例如乙酸酐、琥珀酸酐、马来酐、水杨酸酐、包括水杨酸酯单元的聚酯、水杨酸的均聚酯、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酰氯、苯甲酰氯、碳酸二苯酯(例如碳酸二(4-硝基苯基)酯)、丙烯酰酯、甲基丙烯酰酯、乙酰基酯、苯基氰酸酯、3-异丙烯基-α,α-二甲基苯基异氰酸酯、氰酰苯、2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷)、3-(α-氯甲基)苯乙烯、4-(α-氯甲基)苯乙烯、溴化烯丙基等等，碳酸酯及其取代衍生物、以及它们的混合物。形成封端聚亚芳基醚的这些和其它方法描述于例如，Holoch 等人的美国专利 3,375,228; Goossens 的 4,148,843; Percec 等人的 4,562,243、4, 663,402、4,665,137、4,701,514、4,871,876,和 5,091,480; Nelissen 等人的 5,071,922、5, 079,268、5,304,600 和 5,310,820; Vianello 等人的 5,338,796; Yeager 等人的 6,352,782; Braat 等人的 6,384,17 中; Yeager 等人的美国专利申请 2001/0053820 和 Peters 等人的欧洲专利 261,574 Bl。

在优选实施方式中，封端聚亚芳基醚可以通过未封端的聚亚芳基醚与酐在链烯基芳族单体溶剂中反应制得。该方法的优势在于以可以立即与其它成分共混的形式获得封端聚亚芳基醚，以形成可固化组合物。使用该方法，不需要分离封端聚亚芳基醚或除去不需要的溶剂或试剂。

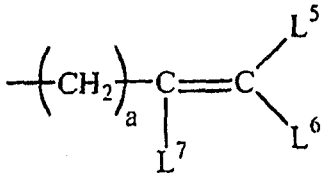
在未封端聚亚芳基醚和酐的反应中可以使用封端催化剂。该化合物的实例包括本领域已知能够催化苯酚类与上述封端剂缩合的那些。可用的材料是碱性化合物，包括例如，碱性化合物氢氧化物盐，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四烷基铵等等; 叔烷基胺，例如三丁基胺、三乙基胺、二甲基苄基胺、二甲基丁基胺等等; 混合叔烷基-芳基胺(tertiary mixed alkyl-arylamines)及其取代衍生物，例如 N, N-二甲基苯胺; 杂环胺，例如咪唑、吡啶，及其取代衍生物，例如 2-甲基咪唑、2-乙烯基咪唑、4-(二甲基氨基)吡啶、4-(1-吡洛啉基)吡啶、4-(1-哌啶子基)吡啶、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等等。还可用的是有机金属盐，例如，已知催化

例如异氰酸酯或氰酸酯与酚类缩合的锡盐和锌盐。在这方面，有用的有机金属盐是本领域普通技术人员熟知的各种公开物和专利中已知的。

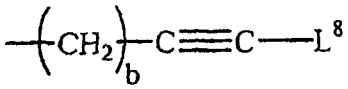
官能化聚亚芳基醚可以是环-官能化聚亚芳基醚。在一个实施方式中，环-官能化聚亚芳基醚是包括下式重复结构单元的聚亚芳基醚：



其中每个 L^1-L^4 独立地为氢、C_1-C_{12} 烷基、C_2-C_{12} 链烯基或 C_2-C_{12} 炔基；其中链烯基由下式表示：



其中 L^5-L^7 独立地为氢或甲基，和 a 为 0 至 4 的整数(即，0,1, 2,3 或 4)；其中炔基由下式表示：



其中 L^8 为氢、甲基或乙基，和 b 为 0 至 4 的整数 (即 0, 1, 2, 3 或 4);和其中环-官能化聚亚芳基醚中的全部 L^1-L^4 取代基的约 0.02 摩尔%至约 25 摩尔%为链烯基和/或炔基。在该范围内，优选具有至少约 0.1 摩尔%，更优选为至少约 0.5 摩尔%的链烯基和/或炔基。同样在该范围内，可以优选具有高达约 15 摩尔%，更优选高达约 10 摩尔%的链烯基和/或炔基。

在另一实施方式中，官能化聚亚芳基醚为聚亚芳基醚和 α,β-不饱和羰基化合物或 β-羟基羰基化合物的熔体反应产物，以制备酸或酐-官能化聚亚芳基醚。在某些实施方式中，可以存在酸和酸酐官能团二者。α,β-不饱和羰基化合物的实例包括例如富马酸、马来酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐以及前述化合物的各种衍生物和相似的化合物。β-羟基羰基化合物的实例包括例如柠檬酸、苹果酸等等。通常在约 190 至约 290°C 的温度下通过熔体混合聚亚芳基醚和所需羰基化合物实施该官能化反应。

组合物可以包括至少两种官能化聚亚芳基醚的共混物。由独立制备和分离的官能化聚亚芳基醚可以制备该共混物。或者，该共混物可以通过反应单一聚亚芳基醚和至少两种官能化试剂制得。例如，聚亚芳基醚可以与两种封端剂反应；或者聚亚芳基醚可以金属化并与两种不饱和烷基化试剂反应。在另一种选择中，至少两种具有不同单体组成和/或分子量的聚亚芳基醚树脂的混合物可以与单一官能化试剂反应，以得到至少两种官能化聚亚芳基醚的共混物。

官能化聚亚芳基醚还包括以下聚亚芳基醚，其含有通过接枝乙烯基单体或聚合物（例如聚苯乙烯）而制备的部分，以及包括偶联的聚亚芳基醚，其中偶联剂例如低分子量聚碳酸酯、氢醌、杂环和甲缩醛以已知方式与两个聚亚芳基醚链的羟基反应，获得高分子量聚合物。

对于聚亚芳基醚的分子量或特性粘度没有特别限制。聚亚芳基醚的数均分子量(Mn)可以为约 1,000 至约 100,000 原子量单位 (AMU)。在一个实施方式中，组合物可以包含数据分子量(Mn)为约 10,000 至约 50,000 原子量单位(AMU)的非官能化聚亚芳基醚。在该范围内，非官能化聚亚芳基醚的 Mn 值可以优选为至少约 15,000。同样在该范围内，非官能化聚亚芳基醚的 Mn 值可以优选高达约 30,000 AMU，更优选高达约 25,000 AMU。在另一实施方式中，组合物可以包含数均分子量为约 8,000 至约 25,000 原子量单位(AMU)的官能化聚亚芳基醚。在该范围内，可以优选使用数均分子量至少为约 10,000 AMU，更优选为至少约 15,000 AMU 的官能化聚亚芳基醚。

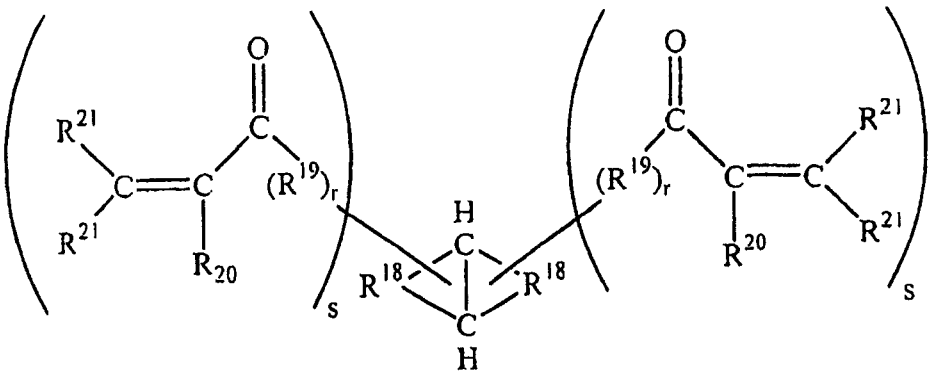
聚亚芳基醚的特性粘度在 25°C 氯仿中测量时可以为约 0.02 至约 1.5 分升/克(dL/g)，优选为约 0.05 至约 0.6 dL/g。在一个实施方式中，组合物可以含有特性粘度为约 0.1 至约 1.0 dL/g 的非官能化聚亚芳基醚。在该范围内，官能化聚亚芳基醚特性粘度可以优选为至少约 0.2 dL/g，更优选为至少 0.3 dL/g。同样在该范围内，官能化聚亚芳基醚的特性粘度可以优选高达约 0.6 dL/g，更优选高达约 0.5 dL/g。在另一实施方式中，组合物可以包含特性粘度在 25°C 氯仿中测量时为约 0.1 至约 0.6 分升/克(dL/g)的官能化聚亚芳基醚。在该范围内，官能化聚亚芳基醚的特性粘度可以优选为至少约 0.2 dL/g，更优选为至少 0.25 dL/g。同样在该范围内，官能化聚亚芳基醚的特性粘度可优选高达约 0.5 dL/g，更更优选高达约 0.4 dL/g。一般地，官能化聚亚芳基醚的特性粘度将不会随相应的非官能化聚亚芳基醚的特性粘度而显著变

化。具体地，官能化聚亚芳基醚的特性粘度通常在非官能化聚亚芳基醚特性粘度的 10%以内。特别预期使用至少两种具有不同分子量和特性粘度的官能化聚亚芳基醚的共混物。

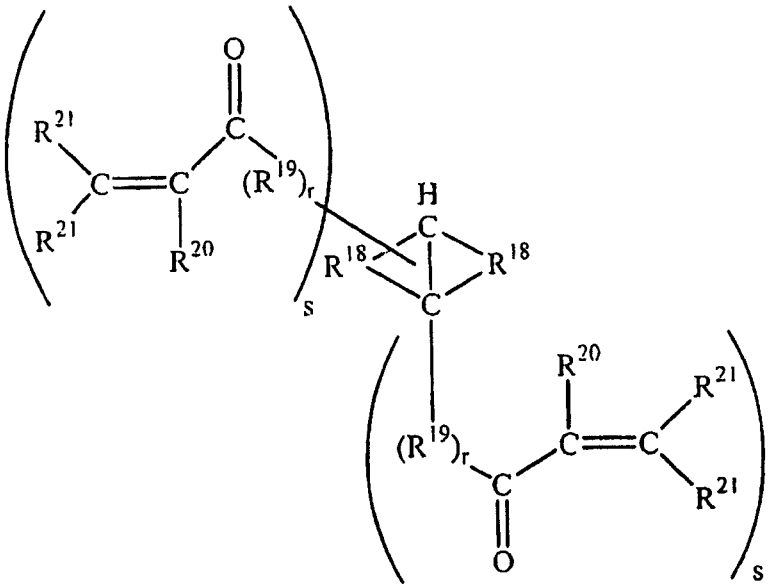
聚亚芳基醚包括上述非官能化和官能化聚亚芳基醚树脂的任意组合。

组合物可以包含约 5 至约 95 重量份的聚亚芳基醚，基于 100 重量份官能化聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。在该范围内，优选聚亚芳基醚的用量为至少约 10 重量份，更优选为至少约 20 重量份，更优选为至少约 30 重量份，更优选为至少约 35 重量份。同样在该范围内，优选聚亚芳基醚的用量为高达约 90 重量份，更优选高达约 80 重量份，更优选高达约 70 重量份。

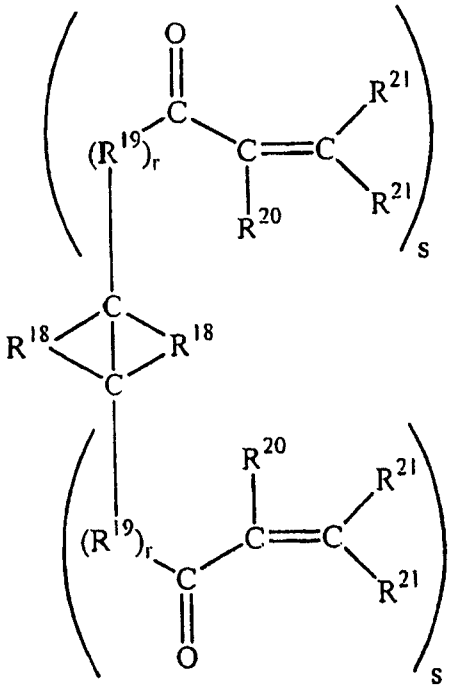
可固化组合物包括稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。在一个实施方式中，该稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体具有下式:



或



或

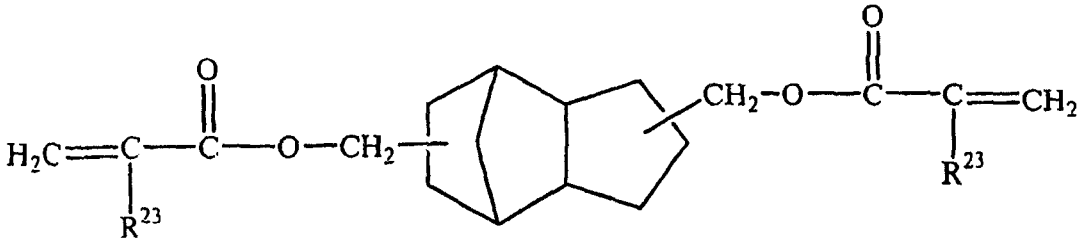


其中每个 R^{18} 独立地为 C_1-C_{12} 亚烷基、C_1-C_{12} 羟基取代的亚烷基，等等；每个 R^{19} 独立地为二价基团，例如 C_1-C_{18} 亚烃基、氧(-O-)、硫(-S-)、羰基(-C(=O)-)、硫代羰基(-C(=S)-)、亚砜基(-S(=O)-)、磺酰基(-S(=O)2-)和胺(-N

(R^{22})-，其中 R^{22} 为氢或 C_1-C_{18} 烃基)，等等；每个 r 独立地为 0 至约 12；每个 R^{20} 和 R^{21} 独立地为氢、C_1-C_{12} 烷基等等；和每个 s 独立地为 0 或 1 或 2，条件是至少一次出现的 s 至少为 1。可以理解 R^{18} 亚烷基或羟基取代的亚烷基可以为直链、支链或环状的。在优选实施方式中，R^1 为 C_1-C_4 亚烷基。应该理解，当 r 大于 1 时，R^{19} 多次出现时可以相同或不同。例如，如果 s 为 2，R^{19} 一次出现时可以为羰基，而另一次出现时 R^{19} 可以为胺，由此对于两个邻近出现的 R^{19} 形成了酰胺键。因此，R^{19} 的多次出现可以用于形成酰胺、酯、硫代羧酸酯、碳酸酯、氨磺酰、脲和磺酰氨键合等等。在一个实施方式中，每个 R^{20} 为氢或甲基，每个 R^{21} 为氢。在另一实施方式中，每个 r 为 0。

合适的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体包括例如，3α-(甲基)丙烯酰氧基全氢化茚、3α-(甲基)丙烯酰氧基-7α-羟基全氢化茚、3α, 7α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢化茚、4α- (甲基)丙烯酰氧基十氢化萘、4α, 8α-双[(甲基)丙烯酰氧基]十氢化萘、4α-(甲基)丙烯酰氧基全氢化芴、4α-(甲基)丙烯酰氧基-9α-羟基全氢化芴、4α,9α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢化芴、4α-(甲基)丙烯酰氧基全氢化蒽、4α-(甲基)丙烯酰氧基-9α-羟基全氢化蒽、4α, 9α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢化蒽、10α-(甲基)丙烯酰氧基全氢化菲、10α-(甲基)丙烯酰氧基-4α-羟基全氢化菲、4α,10α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢化菲、2-(甲基)丙烯酰氧基三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、2-(甲基)丙烯酰氧基-6-羟基三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、2,6-双[(甲基)丙烯酰氧基]三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、2,5-双[(甲基)丙烯酰氧基]三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、2α- (甲基)丙烯酰氧基全氢苊、2α-(甲基)丙烯酰氧基-8α-羟基全氢苊、2α, 8α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢苊、3α-(甲基)丙烯酰氧基]全氢苊, 3α- (甲基)丙烯酰氧基-9α-羟基全氢苊、3α, 9α-双[(甲基)丙烯酰氧基]全氢苊等等，以及前述稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的组合。

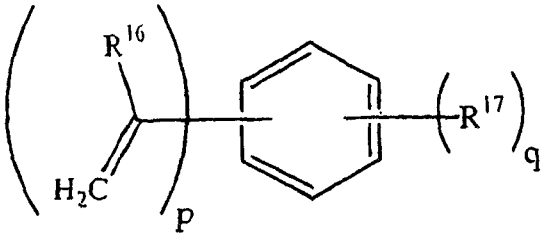
在一个实施方式中，稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体具有下式：



其中每个 R^{23} 独立地为氢或甲基。在优选的实施方式中，R^{23} 为甲基。

组合物包括约 5 至约 95 重量份的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体，基于 100 重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。在该范围内，稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的量可以优选为至少约 10 重量份，更优选为至少约 20 重量份，更优选为至少约 30 重量份。同样在该范围内，稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的量可以优选高达约 70 重量份，更优选高达约 65 重量份。

可固化组合物可以任选地进一步包括链烯基芳族单体。链烯基芳族单体可以具有下面的结构：



其中每个 R^{16} 独立地为氢或 C_1-C_{18} 烃基；每个 R^{17} 独立地为卤素、C_1-C_{12} 烷基、C_1-C_{12} 烷氧基、C_6-C_{18} 芳基，等等；p 为 1 至 4;和 q 为 0 至 5。芳环上不限定的位置被氢原子取代。合适的链烯基芳族单体包括，例如，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4- 二异丙烯基苯、芳环上具有 1 至 5 个卤素取代基的苯乙烯、等等，及其组合。优选的链烯基芳族单体为苯乙烯。当存在时，链烯基芳族单体的用量可以为约 10 至约 1000 重量份，基于 100 重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。在该范围内，链烯基芳族单体量可优选为至少约 20 重量份，更优选为至少约 40 重量份。同样在该范围内，链烯基芳族单体量可优选高达约 500 重量份，更优选高达约 200 重量份。

可固化组合物可以任选地进一步包括固化催化剂，以提高不饱和组分的固化速率。固化催化剂也称作引发剂，是本领域公知的，用于引发聚合，固化或交联大量热塑性和热固性物质，包括不饱和聚酯、乙烯基酯和烯丙基类热固性物质。固化催化剂的非限定性实例是描述于以下的那些："Plastic Additives Handbook, 4th. Edition" R. Gachter 和 H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc. ed.) Hansen Publishers, New York 1993，以及 Smith 等人的美国专利 5,407,972 和 Katayose 等人的 5,218,030。用于热固性物质不饱和

部分的固化催化剂可以包括任何能够在高温下产生自由基的化合物。这些固化催化剂可以包括过氧类和非过氧类自由基引发剂。有用的过氧引发剂的实例包括例如，过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化环己酮、叔丁基氢过氧化物、叔丁基苯氢过氧化物、叔丁基过氧辛酸脂、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己-3-炔、二-叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、α,α'-双(叔丁基过氧-间-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化间苯二甲酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基苯基三苯基甲硅烷基过氧化物等等，以及包括至少一种前述固化催化剂的混合物。典型的非过氧引发剂包括例如，2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、2,3-三甲基甲硅烷基氧基-2,3-二苯基丁烷等等，以及包括至少一种前述固化催化剂的混合物。用于热固性物质不饱和部分的固化催化剂可以进一步包括任何能够引发不饱和组分阴离子聚合的化合物。这些阴离子聚合催化剂包括例如，碱金属金属酰胺，例如氨基化钠($NaNH_2$)和二乙基氨基化锂($LiN(C_2H_5)_2$)；C_1-C_{10}烷氧化物的碱金属盐和铵盐；碱金属氢氧化物和氢氧化铵；碱金属氰化物；有机金属化合物，例如烷基锂化合物正丁基锂和 Grignard 试剂苯基溴化镁等等，以及包括至少一种前述阴离子聚合催化剂的组合。

在优选实施方式中，固化催化剂可包括叔丁基过氧化苯甲酸酯或甲基乙基酮过氧化物。固化催化剂可以在约 0°C 至约 200°C 下促进固化。

当存在时，固化催化剂的用量可以为约 0.1 至约 10 重量份，基于 100 份全部聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。在该范围内，可以优选使用的固化催化剂量为至少约 0.5 重量份，更优选为至少约 1 重量份。同样在该范围内，可以优选使用固化催化剂的量为高达约 5 重量份，更优选高达约 3 重量份。

可固化组合物可以任选地进一步包括固化促进剂以降低凝胶时间。合适的固化促进剂包括过渡金属盐和络合物，例如萘二酸钴；和有机碱，例如 N,N-二甲基苯胺(DMA)和 N,N-二乙基苯胺(DEA)。优选组合使用萘二酸钴和 DMA。当存在时，固化促进剂的用量可以为约 0.05 至约 3 份，基于 100 份全部聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体。

组合物可以进一步包括一种或多种填料，包括粒状填料和纤维填料。这些本领域已知填料的实例包括描述于"Plastic Additives Handbook, 4th Edition"R. Gachter 和 H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc. ed.) Hansen Publishers, New York 1993 中的那些填料。此处粒状填料定义为平均长径比小于约 5: 1 的填料。填料的非限定性实例包括硅石粉末，例如熔凝硅石和结晶硅石；氮化硼粉末和硅酸硼粉末用于获得具有低介电常数和低介电损耗角正切的固化产物；上述粉末以及氧化铝和氧化镁(或镁氧)用于高温传导性；和填料，例如硅灰石，包括表面处理的硅灰石；硫酸钙(其无水物、二水合物或三水合物)；碳酸钙，包括白垩、石灰石、大理石和合成、沉淀碳酸钙，通常以研磨颗粒的形式，一般包括 98+% $CaCO_3$，余量为其它无机物，例如碳酸镁、氧化铁和硅酸铝；表面处理的碳酸钙；滑石，包括纤维状、块状、针状和层状滑石；玻璃球，中空的或实心的，和表面处理的玻璃球，通常具有偶联剂（例如硅烷偶联剂）和/或含有导电涂层；以及高岭土，包括硬质、软质高岭土和包括各种本领域已知涂层的高岭土，以促进在热固性树脂中的分散或与热固性树脂相容；云母，包括金属化云母和用氨基硅烷或丙烯酰基硅烷涂层表面处理过的云母以赋予复合共混物良好的物性；长石和霞石岩正长岩；硅酸盐球；烟灰；空心微粒；惰性硅酸盐微球；硅酸铝(armospheres)，包括硅烷化和金属化的硅酸铝；天然硅砂；石英；石英岩；真珠岩；硅藻石(Tripoli)；硅藻土；合成硅石，包括具有各种硅烷涂层的合成硅石，等等。

优选的粒状填料包括平均粒度约 1 至约 10 微米的碳酸钙。在该范围内，平均粒度可以为至少约 2 微米，或至少约 3 微米。同样在该范围内，平均粒度可以高达约 8 微米，或高达约 7 微米。

纤维填料包括无机短纤维，包括加工的矿物纤维，例如得自包括硅酸铝、氧化铝、氧化镁和硫酸钙半水合物中至少一种的共混物的那些。还包括的纤维填料是单晶纤维或"晶须"包括碳化硅、氧化铝、碳化硼、碳、铁、镍、铜。还包括的纤维填料是玻璃纤维，包括玻璃纤维织物，例如 E、A、C、ECR、R、S、D 和 NE 玻璃和石英。优选的纤维填料包括直径为约 5 至约 25 微米和复合前的长度为约 0.5 至约 4 厘米的玻璃纤维。许多其它合适的填料描述在 Yeager 等人的美国专利申请 2001/0053820 A1 中。

配方还可以含有粘合促进剂，以改善热固性树脂与填料或外部涂层或基底的粘合性。还可以用粘合促进剂处理前述无机填料，以提供粘合性。粘合促进剂包括铬络合物、硅烷、钛酸盐、铝酸锆、丙烯马来酐共聚物、反应性纤维素酯等等。铬络合物包括DuPont以商标VOLANT®出售的那些。硅烷包括通式结构为$(RO)_{(4-n)}SiY_n$的分子，其中n=1-3，R为烷基或芳基，Y为反应性官能团，该官能团能够与聚合物分子形成键。特别有用的偶联剂实例为具有$(RO)_3SiY$结构的那些。典型实例包括乙烯基-三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和γ-巯基丙基三甲氧基硅烷。钛酸盐包括S. J. Monte等人在Ann. Chem. Tech Conf. SPI (1980), Ann. Tech Conf. Reinforced Plastics和Composite Inst. SPI 1979, Section 16E, New Orleans中开发的那些; 以及S. J. Monte, Mod. Plastics Int., volume 14, number 6 pg. 2 (1984)中开发的那些。

铝酸锆包括L. B. Cohen在Plastics Engineering, volume 39, number 11, page 29 (1983)中描述的那些。粘合促进剂可以包括在热固性树脂本身中，或者涂覆到前述任意填料上以改善填料和热固性树脂之间的粘合性。例如，可以使用该粘合促进剂涂覆硅酸盐纤维或填料以改善树脂基体的粘合性。

在优选实施方式中，填料包括碳酸钙。在另一优选实施方式中，填料包括玻璃纤维。在高度优选的实施方式中，填料包括碳酸钙和玻璃纤维二者。

当存在时，粒状填料的使用量可以为约5至约80 重量%，基于组合物的总重。在该范围内，优选粒状填料的使用量为至少约1重量%，更优选为至少约20重量%，还更优选为至少约30 重量%，甚至更优选为至少约40 重量%。同样在该范围内，优选粒状填料的使用量高达约70 重量%，更优选高达约60重量%。或者，粒状填料的量可以表达为约5至约1000重量份，基于100重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。

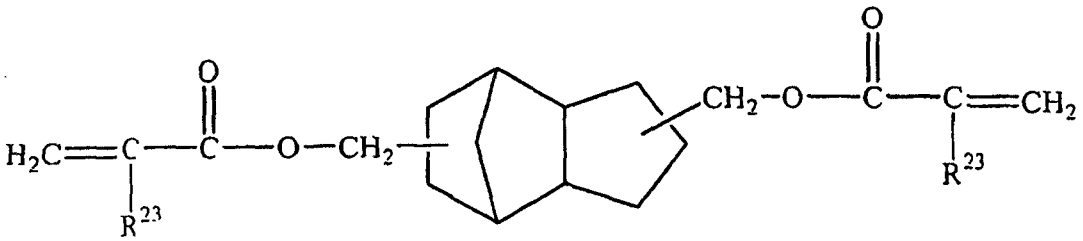
当存在时，纤维填料的用量可以为约2至约80 重量%，基于组合物的总重。在该范围内，优选纤维填料的用量为至少约5重量%，更优选为至少约10 重量%，还更优选为至少约15 重量%，甚至更优选为至少约20 重量%。同样在该范围内，优选纤维填料的用量高达约60 重量%，更优选高达约40重量%，还更优选高达约30重量%。或者，纤维填料量可以表示为约

5 至约 1000 重量份，基于 100 重量份聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的总量。

可以将前述填料加入热固性树脂而不进行任何处理，或在表面处理(通常用粘合促进剂处理)后加入。

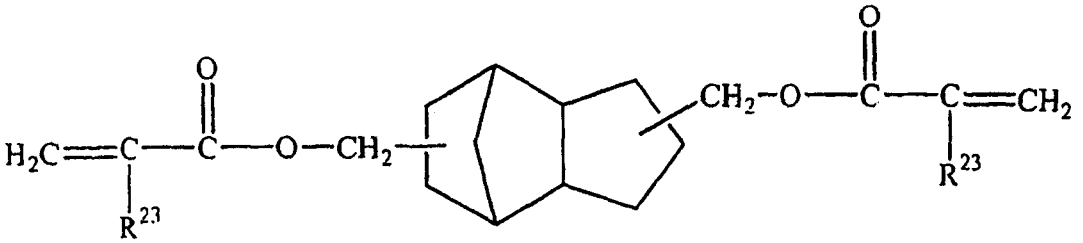
可固化组合物可以任选地进一步包括一种或多种本领域已知的添加剂，例如染料、颜料、着色剂、抗氧剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、润滑剂、流动改性剂、阻燃剂、抗滴剂、防结块剂、抗静电剂、流动促进剂、加工助剂等等，以及其组合。本领域技术人员可以选择适当的添加剂并确定合适的用量。

一种实施方式为可固化组合物，包括:甲基丙烯酸酯封端的聚亚芳基醚，和具有下式的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体:



其中每个 R^{23} 独立地为氢或甲基。

另一实施方式为可固化组合物，包括：约 5 至约 95 重量份的甲基丙烯酸酯封端的聚亚芳基醚；约 5 至约 95 重量份具有下式的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体:



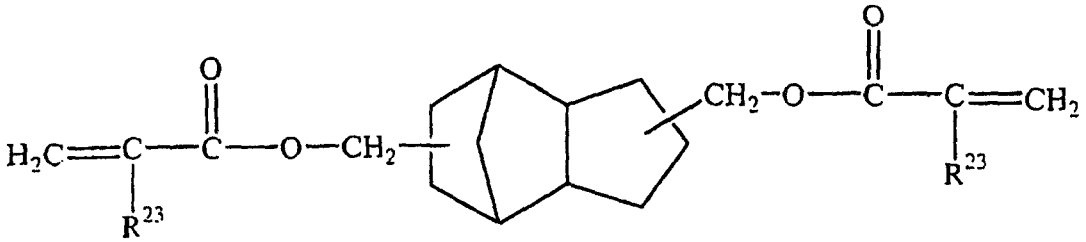
其中每个 R^{23} 独立地为氢或甲基;约 50 至约 600 重量份的碳酸钙;和约 50 至约 600 重量份的玻璃纤维。

对于制备组合物的方法没有特别限制。可以通过形成包括聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的均匀共混物而制备组合物。当组合物包括链烯基芳族单体和聚亚芳基醚为封端聚亚芳基醚时，可以直接从非官能化聚亚芳基醚通过以下方式获得组合物：将未封端的聚亚芳基醚溶解于部分链烯基芳族单体中，在链烯基芳族单体存在下加入封端剂形成封端聚亚

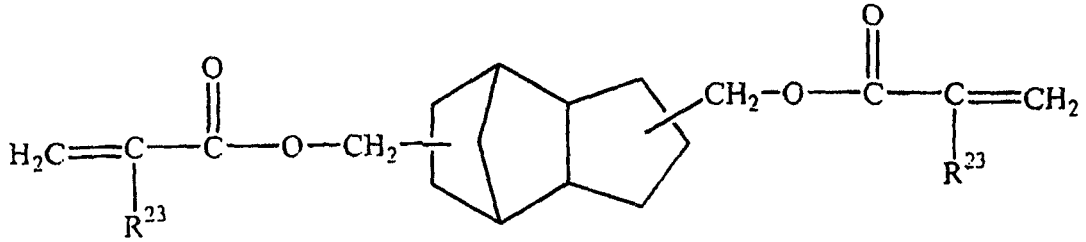
芳基醚，和加入稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体和任意其它组分，形成热固性组合物。

对于固化组合物的方法没有特别限制。可以通过例如热固化或使用辐射技术，包括例如，紫外辐射和电子束照射而固化组合物。当使用热固化时，所选温度可以为约 80°至约 300°C。在该范围内，可以优选至少约 120°C 的温度。同样在该范围内，可以优选高达约 240°C 的温度。加热时间可以为约 30 秒至约 24 小时。在该范围内，优选使用的加热时间为至少约 1 分钟，更优选为至少约 2 分钟。同样在该范围内，优选使用的加热时间高达约 10 小时，更优选为约 5 小时，还更优选高达约 3 小时。可以分阶段地进行这种固化，以制备部分固化和往往不粘结的树脂，然后将该树脂通过加热更长的时间或加热至上述范围内的温度而完全固化。

一种实施方式是通过固化任意上述可固化组合物而获得固化的组合物。因为固化过程中可固化组合物的组分可能彼此反应，固化的组合物可以描述为包括通过固化可固化组合物组分而获得的反应产物。因此，一种实施方式是固化的组合物，包括通过固化包括聚亚芳基醚和稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯的组合物而获得的反应产物。应该理解术语"固化"和"固化的"包括部分固化以形成例如，所谓的 B-阶组合物。另一实施方式为固化的组合物，包括以下物质的反应产物：甲基丙烯酸酯封端的聚亚芳基醚；和具有下式的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体：



其中每个 R^{23} 独立地为氢或甲基。另一实施方式为固化的组合物，包括固化以下物质获得的反应产物：约 5 至约 95 重量份的甲基丙烯酸酯封端的聚亚芳基醚;约 5 至约 95 重量份的具有下式的稠合脂环族(甲基)丙烯酸酯单体



其中每个 R^{23} 独立地为氢或甲基；约 50 至约 600 重量份的碳酸钙；和约 50 至约 600 重量份的玻璃纤维。

另一实施方式包括任意固化的组合物的制品。可固化组合物可用于制造大量的制品。可以从组合物制造的制品包括，例如，酸浴容器、中和槽、电精炼槽、水软化剂槽、油箱、长丝卷绕槽(filament-wound tanks)、长丝卷绕槽衬里、电解池、排气桶、洗涤器、汽车外板、汽车后部地板底盘(automotive floor pans)、汽车进气道(air scoops)、卡车床衬、传动轴、传动轴偶合器、拖拉机部件、横片簧(transverse leaf spings)、曲轴箱加热器、热挡板、公路油罐车、斗车罩、船体、潜水艇体、船甲板、海运终站防舷(marine terminal fenders)、飞机组件、螺旋桨叶片、导弹组件、火箭发动机壳、翼截面(wing section)、泵杆、机身截面、飞机翼板(wing skins)、机翼整流罩(wing flairings)、发动机舱(engine narcelles)、舱门、飞机拉伸滑块(aircraft stretch block)和气锤构成(hammer forms)、桥梁、桥面、栏杆、铁轨、人行道、管道、管路、风扇罩、瓷砖、建筑墙板(building panels)、洗涤塔、地板、桥的膨胀连接、用于修补和修理结构混凝土中的裂缝的可注入灰泥、瓷砖用灌浆料、机械扶手、金属销、螺栓、柱(post)、电子密封剂、配电板、印制线路板、电气组件、绕丝(wire windings)、电化学装置的密封、电池壳体、电阻、保险、热切断装置(thermal cut-off devices)、用于印制线路板的涂层、电容、变压器、用于抗静电应用的导电组件、网球拍、高尔夫球杆、鱼杆、雪橇、雪杖、自行车部件、游泳池、游泳池滑板、热槽、桑拿、混合器、售货机外壳、盘、洗碗机部件、冰箱部件、家具、车库门、栅栏、护具(protective body gear)、行李、光学波导(optical waveguides)、整流罩(radomes)、卫星天线、信号器、太阳能板、电话交换设备罩、变压器外壳、转动机械的绝缘、整流器、芯绝缘(core insulation)、干调色剂树脂、粘合夹具、检查固定设备(inspection fixture)、工业金属成型模具、真空模塑模具等等。组合物特别适用于制造印制线路板、包封组合物、封装化合物和用于电绝缘的复合材料。

组合物显示出高度有利的性质。例如在模塑后组合物可显示出至少约 110°C 的玻璃化温度。作为另一实例，在低于玻璃化温度模塑后组合物可显示出热膨胀系数高达约 75ppm(parts per million)，按照 ASTM D6341 测量。固化的组合物还可以显示出损耗因子(按照 ASTM D150，在 25°C 和 1 千赫兹或 10 千赫兹或 100 千赫兹或 1 兆赫下测量)小于或等于至 0.02，优选为小

于或等于 0.01，更优选为小于或等于 0.005。在一个实施方式中，按照 ASTM D150，在 25°C、分别在 1 千赫兹和 10 千赫兹和 100 千赫兹和 1 兆赫下测量的固化的组合物的损耗因子小于或等于 0.005，。

通过下面的非限定性实施例进一步解释本发明。

制备实施例 1

使用 Yeager 等人的美国专利申请 2001/0053820 Al 的实施例 1 描述的步骤制备甲基丙烯酸酯封端的聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)，其在 25°C 氯仿中的特性粘度为 0.25 dL/g 和残余羟基含量为 136.22 微摩尔-OH/克聚亚芳基醚。简单地，通过在甲苯溶剂中反应非官能化聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)和甲基丙烯酸酐和二甲基氨基吡啶，用甲醇沉淀产物，过滤并干燥而制备该化合物。甲基丙烯酸酯封端的聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)溶解在苯乙烯中，形成 35 重量%溶液。

实施例 1-4

将来自制备实施例 1 的甲基丙烯酸酯封端的聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)与三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二甲醇以表 1 所示比例共混。向每种溶液中加入 2 重量份的叔丁基过氧化苯甲酸酯。在 120°C 压塑该组合物 8 分钟并在 5,000 磅/平方英寸压塑 8 分钟，得到盘状样品。在压塑样品上测量各种性质。根据 ASTM D6341 确定玻璃化温度(Tg)和热膨胀系数(CTE)。在低于和高于玻璃化温度下测量 CTE 值。通过热重分析(TGA)测量分解开始温度和残余百分数。组合物(含量以重量份表示，pbw)和性质总结于表 1 中。数据表明包括聚亚芳基醚和稠合脂族(甲基)丙烯酸酯化合物的组合物显示出高玻璃化温度和低热膨胀系数。

表 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
组合物				
封端的 PPE 溶液, 35%在苯乙烯中(pbw)	80	75	70	65
三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二甲醇二丙烯酸酯(pbw)	20	25	30	35
叔丁基过氧化苯甲酸酯（pbw）	2	2	2	2
性质				
T_g(°C)	115	113	118	122
CTE < T_g (ppm)	72	74	74	74
CTE < T_g (ppm)	207	211	218	223
TGA 分解开始（℃）	408	404	413	407
TGA 残余（wt%）	4.5	4.2	4.7	3.6

实施例 5，对比例 1

35%甲基丙烯酸酯封端的聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)的苯乙烯溶液被加热至约 70-80°C 并搅拌直至成为流体。将三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二甲醇二丙烯酸酯以表 2 所示的量加入，并将溶液冷却至 50°C。加入叔丁基过氧化苯甲酸酯并强烈搅拌溶液。所得树脂冷却到室温并在 150°C 和 5000 psi 加压力固化。使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯代替三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二甲醇二丙烯酸酯制备对照例。根据 ASTM D150，在 1、10 和 100 千赫兹及 1 兆赫下测量损耗因子。组合物和性质示于表 2。结果显示与具有三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的对比例 1 的组合物相比，具有脂环族丙烯酸酯的实施例 5 的组合物显示出始终如一且明显较低的损耗因子。

表 2

	实施例 5	对比例 1
组合物		
封端 PPE 溶液，35%在苯乙烯中(pbw)	80	80
三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二甲醇二丙烯酸酯(pbw)	20	0
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(pbw)	0	20
叔丁基过氧化苯甲酸酯(pbw)	2	2
性质		
在 1 千赫下的损耗因子	0.0013	0.120
在 10 千赫下的损耗因子	0.0019	0.0182
在 100 千赫下的损耗因子	0.0020	0.0042
在 1 兆赫下的损耗因子	0.0034	0.0046

虽然已经参考优选实施方式描述了本发明，本领域普通技术人员应该理解可以进行改变或对其要素进行等价代替，而不脱离本发明的范围。此外，可以进行多种改进以使本发明的教导适应特定场合或材料，而不脱离本发明的本质范围。因此，本发明不意图限制于作为进行本发明的最佳预期方式而给出的特定实施方式，而是本发明将包括权利要求所涵盖的所有实施方式。

在此将所有引用的专利、专利申请和其它参考文献全文引入作为参考。