

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 71/12

C08L 63/00

C08J 3/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02812880.X

[43] 公开日 2005年7月13日

[11] 公开号 CN 1639261A

[22] 申请日 2002.5.1 [21] 申请号 02812880.X

[30] 优先权

[32] 2001.6.28 [33] US [31] 09/681,941

[86] 国际申请 PCT/US2002/013996 2002.5.1

[87] 国际公布 WO2003/002667 英 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.26

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 迈克尔·J·戴维斯
詹姆斯·E·特蕾西

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书5页 说明书17页

[54] 发明名称 可模制的聚(亚芳基醚)热固性组合物、方法及制品

[57] 摘要

一种可模制的热固性组合物包括：聚(亚芳基醚)、热固性树脂、增韧剂和胺固化剂。组合物可以方便地不用溶剂而制得，并且聚(亚芳基醚)可以和热固性树脂以易溶固体浓缩物的形式提供。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种可固化组合物, 包括:

约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚);

5 约 25-90 重量份的热固性树脂, 其选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并 噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固树脂的混合物;

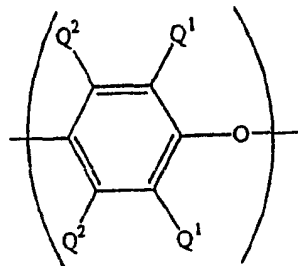
约 0.5-约 15 重量份的相容性试剂, 其选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、功能化丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物; 和

基于每 100 重量份热固性树脂中约 3-约 150 重量份的胺固化剂, 其选自酰氨基胺、聚酰胺、环脂基胺、改性环脂基胺、芳基胺、改性芳基胺、BF₃-胺加合物、咪唑、胍、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物;

其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其中聚(亚芳基醚)包括多个下面化学式的结构单元

20



25

其中对于每个结构单元, 每个 Q¹ 独立地为卤素、伯或仲 C₁-C₇ 烷基、苯基、C₁-C₇ 卤代烷基、C₁-C₇ 氨基烷基、C₁-C₇ 炔氧基或 C₂-C₇ 卤代炔氧基, 其中以至少两个碳原子分隔卤素和氧原子; 和每个 Q² 独立地为氢、卤素、伯或仲 C₁-C₇ 烷基、苯基、C₁-C₇ 卤代烷基、C₁-C₇ 氨基烷基、C₁-C₇ 炔氧基或 C₂-C₇ 卤代炔氧基, 其中以至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。

30

3. 按照权利要求 2 的组合物, 其中每个 Q¹ 独立地为 C₁-C₇ 烷基, 而每

个 Q^2 为氢。

4. 按照权利要求 3 的组合物, 其中聚(亚芳基醚)为包含 2,6-二甲基亚苯基醚单元的均聚物, 或包含与 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的无规共聚物。

5 5. 按照权利要求 1 的组合物, 其中聚(亚芳基醚)包含直接分离的聚(亚芳基醚)。

6. 按照权利要求 1 的组合物, 其中聚(亚芳基醚)包含再分配的聚(亚芳基醚)。

7. 按照权利要求 1 的组合物, 其中聚(亚芳基醚)具有在 25°C 下在氯仿中测定的约 0.20 dL/g-约 0.40 dL/g 的特性粘度。

8. 按照权利要求 1 的组合物, 在每 100 重量份的聚(亚芳基醚)、热固树脂和相容性试剂的总量中包含约 10-约 40 重量份的聚(亚芳基醚)。

9. 按照权利要求 1 的组合物, 其中热固性树脂包含环氧树脂。

10. 按照权利要求 1 的组合物, 其中热固性树脂包含 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和表氯醇的反应产物。

11. 按照权利要求 1 的组合物, 在每 100 重量份聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的总量中包含热固树脂约 50-约 85 重量份。

12. 按照权利要求 1 的组合物, 其中相容性试剂包含聚乙烯醇缩乙醛。

13. 按照权利要求 1 的组合物, 其中相容性试剂包含聚乙烯醇缩丁醛。

20 14. 按照权利要求 1 的组合物, 在每 100 重量份聚(亚芳基醚)、热固树脂和相容性试剂的总量中包含相容性试剂约 2-约 10 重量份。

15. 按照权利要求 1 的组合物, 其中固化剂包含亚芳基聚胺。

16. 按照权利要求 1 的组合物, 其中固化剂包含 4,4'-亚甲基二(2,6-二乙基苯胺)。

25 17. 按照权利要求 1 的组合物, 在每 100 重量份的热固性树脂中包含固化剂约 20-约 100 重量份。

18. 按照权利要求 1 的组合物, 在每 100 重量份的聚(亚芳基醚)中进一步包含对聚(亚芳基醚)树脂有效的增塑剂约 0.1-约 20 重量份。

19. 按照权利要求 18 的组合物, 其中增塑剂是选自间苯二酚二磷酸酯、双酚 A 二磷酸酯、异丙基化苯酚磷酸酯和包含至少一种上述增塑剂的混合物。

20. 按照权利要求 1 的组合物, 进一步包括一种添加剂, 其选自填料、

抗氧化剂、UV 吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、颜料、染料、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、冲击改性剂、脱模剂和包含至少一种上述添加剂的混合物。

21. 按照权利要求 1 的固化树脂组合物, 其中树脂组合物基本不含溶剂。

22. 一种可固化组合物, 包括:

5 约 10-约 40 重量份的聚(亚芳基醚), 其具有在 25℃下在氯仿中测定的约 0.20 dL/g-约 0.40 dL/g 的特性粘度;

约 50-85 重量份的环氧树脂;

约 2-约 10 重量份的聚乙烯醇缩丁醛; 和

每 100 重量份热固性树脂中约 20-约 100 重量份的芳香族胺固化剂;

10 其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

23. 一种形成可固化树脂组合物的方法, 包括:

形成一种均匀混合物, 其包括: 约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚); 约 25-90 重量份, 选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并 噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一
15 种上述热固树脂的混合物的热固性树脂; 约 0.5-约 15 重量份的选自聚乙烯醇缩醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、功能化的丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物的相容性试剂; 和每 100 重量份热固性树脂中约 3-约
20 150 重量份, 选自酰氨基胺、聚酰胺、环脂基胺、改性环脂基胺、芳基胺、改性芳基胺、BF₃-胺加合物、咪唑、脒、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物的胺固化剂; 其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

24. 按照权利要求 23 的方法, 其中总聚(亚芳基醚)的至少约 50 重量百分数是以固体浓缩物的形式提供, 固体浓缩物包括约 30 重量百分数-约 90 重量百分数的聚(亚芳基醚), 和约 10 重量百分数-约 70 重量百分数的热固性树脂, 其中重量百分数基于固体浓缩物的总重量。

25. 按照权利要求 24 的方法, 其中形成一种均质混合物它包括加热聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂到最高约 100℃的温度。

30 26. 一种形成可固化树脂组合物的方法, 包括:

形成一种第一均质混合物, 其包括: 约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚);

约 25-90 重量份, 选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并 噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固树脂的混合物的热固性树脂; 约 0.5-约 15 重量份, 选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、功能化的丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物中的相容性试剂; 和

形成一种第二均质混合物, 它包括第一均质混合物和每 100 重量份热固性树脂中约 3-约 150 重量份的胺固化剂, 其选自酰氨基胺、聚酰胺、环脂基胺、改性环脂基胺、芳基胺、改性芳基胺、 BF_3 -胺加合物、咪唑、胍、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物;

其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份数的总和为 100。

27. 按照权利要求 26 的方法, 其中第一均质混合物的形成包括加热聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂到最高约 150°C 的温度以形成均一溶液。

28. 按照权利要求 27 的方法, 其中第一均质混合物的形成进一步包括冷却该均一溶液到最高大约 100°C 的温度以形成固体颗粒的浆料, 其中固体颗粒具有最大约 1 毫米的平均粒径。

29. 一种形成含聚(亚芳基醚)的固体浓缩物的方法, 包括:

在有合适的溶剂存在下混合约 30-约 90 重量份的聚(亚芳基醚)和约 10-约 70 重量份的热固性树脂以形成均匀溶液; 和

基本除去该合适的溶剂而产生固体浓缩物;

其中聚(亚芳基醚)和热固性树脂的重量份的总和为 100。

30. 按照权利要求 29 的方法, 其中合适的溶剂是选自醇、酮、脂肪烃、芳香烃、氯代烃、硝基烃、醚、酯、酰胺、混合醚酯、亚砷和包括至少一种上述溶剂的混合物。

31. 按照权利要求 29 的方法, 进一步包括在酚化合物和氧化剂的存在下再分配聚(亚芳基醚), 以形成一种在 25°C 下氯仿中测定的特性粘度最高为约 0.35 dL/g 的再分配聚(亚芳基醚)。

32. 一种形成含聚(亚芳基醚)的固体浓缩物的方法, 包括:

在合适的溶剂存在下混合约 30-约 90 重量份的聚(亚芳基醚)、约 10-约 70 重量份的热固性树脂和约 3-约 150 重量份的固化剂以形成均匀溶液; 和

除去该合适的溶剂而产生固体浓缩物;

其中聚(亚芳基醚)和热固性树脂的重量份的总和为 100; 并且其中固化剂的重量份是基于 100 重量份的热固树脂。

33. 一种根据权利要求 23 的方法制得的可固化树脂组合物。

5 34. 一种根据权利要求 24 的方法制得的可固化树脂组合物。

35. 一种根据权利要求 25 的方法制得的可固化树脂组合物。

36. 一种根据权利要求 29 的方法制得的含聚(亚芳基醚)的固体浓缩物。

37. 一种根据权利要求 32 的方法制得的含聚(亚芳基醚)的固体浓缩物。

38. 一种固化组合物, 包括以下成分的反应产物:

10 约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚);

约 25-90 重量份的热固性树脂, 其选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并 噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固树脂的混合物;

15 约 0.5-约 15 重量份的相容性试剂, 其选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、功能化的丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物; 和

20 基于每 100 重量份热固树脂的约 3-约 150 重量份的胺固化剂, 其选自酰氨基胺、聚酰胺、环脂基胺、改性环脂基胺、芳基胺、改性芳基胺、BF₃-胺加合物、咪唑、胍、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物;

其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

39. 包括权利要求 38 的固化树脂组合物的制品。

可模制的聚(亚芳基醚)热固性
组合物、方法及制品

5

背景技术

[0001] 已知可固化树脂组合物包括热固性树脂和聚(亚芳基醚)树脂。然而, 制备包含大量较高分子量的聚(亚芳基醚)的热固性组合物, 例如那些特性粘度为约 0.30 dL/g 或者更大(25℃下氯仿中测得)的热固性组合物是困难的。例如, 如 Hallgren 等的美国专利号 4,912,172 中所述, 一般需要高温以溶解聚(亚芳基醚)到热固性树脂中。高温下, 诸如三(乙酰丙酮酸)铝的潜在催化剂就可以溶解到溶液中而引发固化。然而, 防止聚(亚芳基醚)从溶液中沉淀出来所需要的高温 and 很多固化剂的使用相矛盾, 特别是和胺固化剂矛盾: 在这种提高的温度下, 其会进行快速而失控的反应。

15 [0002] Lin 的美国专利号 4,623,558 中描述了一种增塑溶胶分散组合物, 它包括: (1)粉末状的聚(亚苯基氧化物), 其在室温下不溶于反应增塑剂中并且其在熔化温度或熔化温度以上的温度下可增塑; (2)一种以下组成的液态反应增塑剂部分, (a)至少一种在分子中具有平均超过一个环氧基的环氧树脂, (b)至少一种含有至少一个烯类不饱和基的液态单体、低聚物或预聚物和(c)
20 一种(a)和(b)的混合物; 所述液态反应增塑剂能够在熔化温度下溶剂化聚(亚苯基氧化物)并且其存在量的范围为每 100 重量份的(1)的 5-2000 份; 和(3)一种 0.01-10 重量%的(2)潜在固化剂如热引发剂或光引发剂用于组合物中存在的增塑剂。该潜在固化剂在较低温度下不和热固性树脂发生反应。

[0003]对含有树脂组合物的可固化聚(亚芳基醚)还需要在适于加入低温
25 固化剂的温度下使这种聚(亚芳基醚)可以在热固树脂中保持可工作状态。对含有树脂组合物的可固化聚(亚芳基醚), 还需要在较低温度下均质混合这种聚(亚芳基醚)到树脂基体中而形成均匀溶液。

发明简述

30 [0004] 一个实施方案为一种可固化树脂组合物, 它包括: 约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚); 约 25-90 重量份的热固性树脂, 其选自环氧树脂、聚酯

树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固性树脂的混合物；约 0.5-约 15 重量份的相容性试剂，其选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯(SES)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、功能化的丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物；和基于每 100 重量份热固性树脂约 3-约 150 重量份的胺固化剂，其选自酰氨基胺、聚酰胺、脂环烃胺、改性脂环烃胺、芳基胺、改性芳基胺、 BF_3 -胺加合物、咪唑、脒、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物；其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

[0005] 另一个实施方案为一种包括上述可固化树脂组合物的反应产物的固化树脂组合物。

[0006] 另一个实施方案为一种包括上述固化树脂组合物的制品。

[0007] 另一个实施方案为一种制备可固化树脂组合物的方法，包括：形成一种均质混合物，其包括：约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚)；约 25-90 重量份，选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固性树脂的混合物中的热固性树脂；约 0.5-约 15 重量份选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、功能化的丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物的相容性试剂；和基于每 100 重量份热固树脂的约 3-约 150 重量份，选自酰氨基胺、聚酰胺、脂环烃胺、改性脂环烃胺、芳基胺、改性芳基胺、 BF_3 -胺加合物、咪唑、脒、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物的胺固化剂；其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份的总和为 100。

[0008] 另一个实施方案为一种制备含有固体浓缩物的聚(亚芳基醚)的方法，包括：在合适的溶剂存在下混合约 30-约 90 重量份的聚(亚芳基醚)和约 10-约 70 重量份的热固性树脂以形成均匀溶液；和基本上除去该合适的溶剂而生产固体浓缩物；其中聚(亚芳基醚)和热固性树脂的重量份的总和为 100。

[0009] 另一个实施方案为一种根据上述方法制备的含有固体浓缩物的聚(亚芳基醚)。

优选实施方案详述

- 5 [0010] 一个实施方案为一种可固化树脂组合物，包括：约 5-约 50 重量份的聚(亚芳基醚)；基于每 100 重量份，约 25-90 重量份选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并噁树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少一种上述热固性树脂的混合物的热固性树脂；基于每 100 重量份的约 0.5-约 15 重量份，选自聚乙烯醇缩乙醛树脂、
- 10 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯(SES)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、功能化丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯芯壳橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶和包括至少一种上述相容性试剂的混合物的相容性试剂；和基于每 100 重量份的热固性树脂约 3-约 150 重量份，选自酰氨基胺、聚酰胺、脂环烃胺、改性脂环烃胺、
- 15 芳基胺、改性芳基胺、 BF_3 -胺加合物、咪唑、脒、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物中的胺固化剂；其中聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的重量份数的总和为 100。

[0011] 出人意料地发现在上述组合物中使用相容性试剂可以在适于使用胺固化剂的温度下使聚(亚芳基醚)保持良好地分散在热固树脂中。本发明人相信他们的发明可以如下实现，但不希望受任何特定假设所限制。热固性树脂可以作为聚(亚芳基醚)的溶剂，在提高的温度下溶解之以形成均匀溶液。如果不存在相容性试剂，溶液的冷却导致聚(亚芳基醚)大量沉淀，包括某些情况下的晶状部分的不均匀固体集聚物，形成一种不适于进一步加入催化剂或硬化剂的中间组合物。在冷却溶液前，加入相容性试剂可认为是抑制晶化和难控制的集聚，并且可以形成在适于使用胺固化剂的温度下可工作的细致的分散。

20

25

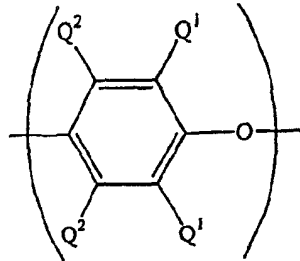
[0012] 另外，还已发现可以使用相容性试剂来制备含有固体浓缩物的聚(亚芳基醚)。例如，可以使用诸如甲苯的溶剂来形成含有聚(亚芳基醚)、相容性试剂和热固性树脂的溶液。从这种溶液中除去溶剂产生稳定粉末状的固体浓缩物。其可以容易地溶于附加的热固性树脂，可以被催化和被固化。还可以制备具有宽范围聚(亚芳基醚)浓度的固体浓缩物，以获得配制中的最大灵

30

活性。例如，具有高浓度聚(亚芳基醚)的浓缩物可以用附加的热固性树脂稀释，而具有较低浓度聚(亚芳基醚)的浓缩物可以被熔化并直接使用。

[0013]包含多个下式结构单元的合适的聚(亚芳基醚)树脂。

5



- 10 其中对于每个结构单元，每个 Q^1 独立地为卤素、伯或仲的 C_1 - C_7 烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 氨基烷基、 C_1 - C_7 炔氧基或 C_2 - C_7 卤代炔氧基，其中以至少两个碳原子分隔卤素和氧原子；和每个 Q^2 独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1 - C_7 烷基、苯基、 C_1 - C_7 卤代烷基、 C_1 - C_7 氨基烷基、 C_1 - C_7 炔氧基或 C_2 - C_7 卤代炔氧基，其中以至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。合适的 C_1 - C_7 伯烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、2-甲基丁基、正己基、2,3-二甲基丁基、2-、3-或 4-甲基戊基和相应的庚基。 C_1 - C_7 仲烷基的实例为异丙基、仲丁基和 3-戊基。优选地，任何烷基为直链而不是支链。优选地，每个 Q^1 为 C_1 - C_7 烷基或苯基，特别是 C_1 - C_7 烷基，并且每个 Q^2 为氢。
- 15 [0014] 均聚物和共聚物聚(亚芳基醚)聚合物都包括在内。优选的均聚物为那些含有 2,6-二甲基亚苯基醚单元。合适的共聚物包括含有，例如，与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元结合的单元的无规共聚物或者由 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚共聚而得的共聚物。还包括含有由接枝乙烯单体制得的部分的聚(亚芳基醚)聚合物或者诸如聚苯乙烯的聚合物，以及偶合聚(亚芳基醚)
- 20 聚合物，其中诸如低分子量聚碳酸酯、醌、杂环和甲缩醛的偶合剂以已知方式与聚(亚芳基醚)链的两个羟基基团发生反应而产生较高分子量的聚合物。组合物的聚(亚芳基醚)聚合物还包括上述的任何组合。专利文献中公开了很多合适的无规共聚物以及均聚物。Olander 的美国专利号 4,054,553、Bennett、Jr. 等的 4,092,294、Mobley 的 4,477,649、White 等的 4,477,651 和 White 的
- 25 4,517,341 作为参考文献。

[0015] 聚(亚芳基醚)树脂通常是通过氧化偶合至少一种诸如 2,6-二甲基

苯酚或 2,3,6-三甲基苯酚的单羟基芳香族化合物而制备的。通常采用这种偶合用催化体系；它们一般含有至少一种通常与各种其它材料组合的诸如铜、锰或钴化合物的重金属化合物。

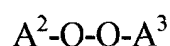
[0016] 特别适用的聚(亚芳基醚)树脂是那些具有端羟基并且数均分子量为约 8000-约 13000 原子质量单位(amu), 优选约 9000-约 12000 amu, 更优选约 10000-约 11000 amu 的聚(亚芳基醚)树脂, 数均分子量通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱测得。聚(亚芳基醚)树脂因此可具有约 0.20-约 0.40 每克分升 (dL/g), 优选约 0.25-约 0.35 dL/g, 更优选约 0.28-约 0.32 dL/g 的特性粘度(I.V.), 特性粘度在 25°C 下在氯仿中测得。这种聚(亚芳基醚)可以直接合成或
5 5 10 15 20 25 30
通过再分布聚(亚芳基醚)而获得。合适的再分布方法在例如美国专利号 5,834,565 中描述。在一种方法中, 低分子量聚(亚芳基醚)从一般具有约 15000-25000 amu 的数均分子量的聚(亚芳基醚)中制得。这种低分子量聚(亚芳基醚)树脂的制备可以通过使聚(亚芳基醚)树脂和诸如过氧化物或醌的氧化剂反应而完成, 可以使用苯酚或不使用苯酚。另一个获得低分子量聚(亚芳基醚)树脂的方法为通过如上所述的氧化偶合而生产具有所需数均分子量的树脂, 它优选通过直接分离的方法而进行分离。然而, 甚至这种低分子量树脂可任选地以过氧化物或过氧化物和苯酚进行功能化而获得甚至更低的分子量。

[0017] 此处描述的在再分布反应中适用的酚包括所有已知的酚类化合物, 包括那些具有以下化学式的酚化合物,



其中 A^1 为任何芳香、混合脂族芳香烃、杂环及它们的衍生物; -OH 为羟基残基, 并且 n 为 1-约 10 的整数, 优选 1-约 5。特别优选的酚为 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷。

[0018] 通常, 任何过氧化物可用于再分布反应, 包括那些具有下式的化合物



其中 A^2 和 A^3 为任何脂族酰基、芳香族酰基、烷基或混合脂族芳香烃、氢或无机酯部分及它们的衍生物。典型的过氧化物不受限制地包括: 1) 二酰基过氧化物, 如过氧化二苯甲酰、过氧化-4,4'-二叔丁基苯甲酰或其它芳基取代的
30 35 40
衍生物、过氧化双月桂酰、过氧化乙酰苯甲酰、过氧化乙酰环己基磺酰和过氧化二邻苯二甲酰; 2) 诸如过氧二碳酸双十六烷基酯的过氧二碳酸酯; 3) 过

氧酸，如过氧苯甲酸、3-氯过氧苯甲酸、4-硝基过氧苯甲酸、和其它过氧苯甲酸的取代衍生物、过氧乙酸、过氧丙酸、过氧丁酸、过氧壬酸、过氧十二烷酸、二过氧戊二酸、二过氧己二酸、二过氧辛二酸、二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧十二烷二酸、单过氧邻苯二甲酸，以及无机酸，诸如过氧

5 硫酸、过氧焦硫酸、过氧磷酸、过氧焦磷酸及其相应的盐；和4)过氧羧酸酯，如过甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过苯甲酸枯基酯、过氧壬酸叔丁酯、单过氧马来酸叔丁酯、单过氧邻苯二甲酸叔丁酯、二过氧己二酸二叔丁酯和2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰过氧基)己烷。

[0019] 在有或没有引发过氧化物分解并提高自由基生成速度的催化剂

10 的情况下，这些过氧化物可以单独或组合使用。包括诸如2,2',6,6'-四甲基二苯醌(TMDQ)的醌的现有技术已知的其它氧化剂也可以在有或没有酚的情况下使用。

[0020] 基于每100重量份的聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂的总量组合物可以包含聚(亚芳基醚)的量为约5-约50重量份。在这个范围内，

15 可以优选使用至少约10重量份，更优选至少约15重量份的聚(亚芳基醚)。同样在这个范围内，可以优选使用最多约40重量份，更优选最多约30重量份的聚(亚芳基醚)。

[0021] 可固化组合物进一步包括热固性树脂，其选自环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯树脂、苯并噁

20 树脂、苯并环丁烯树脂和包括至少上述一种热固性树脂的混合物等。热固性树脂可以以其单体、低聚体或聚合体存在，并可以进一步包括和已知技术的固化剂和催化剂反应的产物。

[0022] 本发明中适用的环氧树脂可以包括，以其最广泛的意义，任何环氧化合物。在本配方中适用的合适的环氧化合物可以具有以下化学式



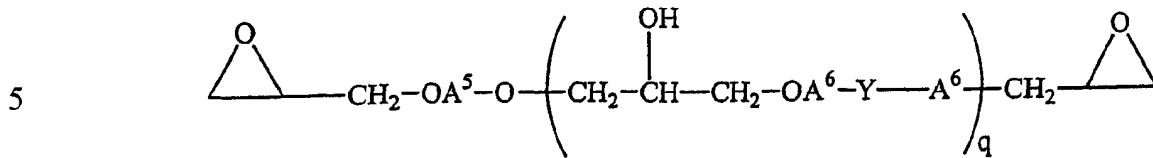
其中 A^4 为任何芳族、脂族、混合脂族芳族烃、杂环或它们的衍生物；X 为含环氧残基；并且 p 为任何整数，优选 1-大约 100，更优选 2-大约 100。

[0023] 当需要阻燃性时，环氧化物优选包括至少两个环氧化合物，一个被溴化以提供阻燃性同时另一个在足以提供基于固体组合物重量的约 10-约

30 30 重量百分数的总溴含量的水平。优选的环氧化合物包括那些其中 p 为 1-4 的，更优选是那些其中 p 为 2 的。

[0024]对这种材料典型的为:

1) 具有下化学式的二环氧化物



其中 A^5 和 A^6 为芳香基团, Y 为单键或二价的基团, 并且 q 为 0-约 500 的整数。基团 A^5 和 A^6 可以被选自芳基、烷基、烷氧基和卤素等的典型基团取代或不取代的。 Y 可以包括诸如亚烷基、亚环烷基、亚芳基、氧、硫、磺酰基、硫氧基和羰基的二价的基团。

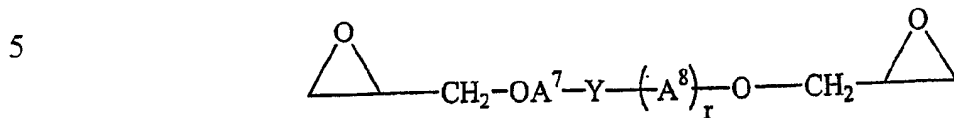
[0025] 上述二环氧化合物的一般实例包括二环氧甘油醚, 其通常通过表氯醇和二酚缩合制得, 其中 $q=0$ 。典型的这类化合物为 4,4'-(1-甲基亚乙基)二苯酚、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2-甲基苯酚)、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-(1,1-亚环戊基)二苯酚、4,4'-(亚环己基)二苯酚、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-亚甲基二苯酚、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2-烯丙基苯酚)、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2-叔丁基-5-乙基苯酚)、4,4'-(1,4-双(甲基亚乙基)苯基)双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、4,4'-联苯酚、对苯二酚和间苯二酚等的二环氧甘油醚。在这种缩合反应过程中产生的低聚产物也是已知的并且是适用的。这种化合物可通过双酚 A 和壳牌公司出售的商品名为 EPON® 如 EPON®825 ($q=0$) 和 EPON®828 ($q=0.14$) 的表氯醇的低聚缩合产物作为一个实例。

[0026] 2) 上述二环氧化物和双酚的反应产物通常涉及顶级树脂。典型的实例包括双酚 A 二环氧甘油醚和四溴双酚 A 的缩合产物。适用的部分缩合产物可以通过在约 50°C-约 225°C, 优选约 70°C-约 200°C, 更优选约 100°C-约 190°C 的温度下, 在催化量的至少一种诸如铜(例如二甲基铜酸锂)、胺、磷或者具有强的醇盐抗衡离子的金属盐的碱制剂的存在下, 加热上述化合物的混合物而制备。

[0027] 三芳基磷, 特别是三苯基磷, 由于其在低水平的有效性、其低的导致副产物的倾向及其当反应完成后仍然存在的无害性, 因而是双酚二环氧

化物缩合反应的优选的碱制剂。其通常的使用量为约 0.1% - 约 0.5 重量%。优选在诸如氮的惰性气氛下进行反应,特别是当使用三芳基磷作为催化剂时。

[0028] 3) 多功能的环氧化物, 如下化学式所述



其中 Y 和上述定义相同; A⁷ 和 A⁸ 为芳香族基团, 或者被选自芳基、烷基、烷氧基和卤素等的典型取代基所取代或者不取代; 并且 r 为 0-约 500 的整数。

10 这个化学式所描述的材料包括所有的环氧化的酚醛树脂, 包括环氧化的线型酚醛清漆和可熔酚醛树脂。这个化学式所描述的化合物的最普通的实例包括通过缩合表氯醇和酚醛树脂制得的缩水甘油醚。这类化合物的实例包括苯酚

15 甲醛线型酚醛清漆、甲苯酚甲醛线型酚醛清漆、溴苯酚甲醛线型酚醛清漆、叔丁基苯酚甲醛线型酚醛清漆、从苯酚和诸如双环戊二烯或丁二烯的二烯或二烯混合物, 或者另外和聚丁二烯树脂缩合衍生的酚醛树脂的缩水甘油醚。

[0029] 其它多功能的环氧化物包括间苯三酚三缩水甘油醚和四(环氧丙氧基苯基)乙烷。

[0030] 4) 胺、酰胺或含氮杂环的缩水甘油基醚。这些材料可以包括氰脲酸三缩水甘油酯、异氰脲酸三缩水甘油酯、N,N,N',N'-四缩水甘油二氨基二苯

20 基甲烷、N,N'-O-三缩水甘油-4-氨基苯酚、N,N'-二缩水甘油苯胺和 N,N'-二缩水甘油乙内酰脲。

[0031] 5) 羧酸缩水甘油基醚, 如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯和己二酸二缩水甘油酯。

25 [0032] 6) 从诸如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚的不饱和环氧化物制得的均聚物或共聚物。正如所述, 这些材料可以作为从上述不饱和环氧化物的混合物或不饱和环氧化物和其它在乙烯聚合实践中已知的乙烯基单体的混合物获得的均聚物或共聚物使用。

[0033] 7) 诸如 1,3-双(3-羟基丙基)四甲基二硅氧烷的缩水甘油醚的含有

30 环氧功能的聚硅氧烷。

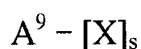
[0034] 8) 通过烯烃、二烯类或多烯类的环氧化而制得的化合物, 如苯基

缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、萘基缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、乙烯基环己烯二氧化物及它们的取代衍生物。另外，环氧化的多烯类诸如聚丁二烯树脂或含有丁二烯的共聚物是适用的。

5 [0035] 在一个实施方案中，热固性树脂可以包括环氧功能化的二羟基酚，如从 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)或双(2-羟基苯基)甲烷(双酚 F)衍生的双酚聚缩水甘油醚。

10 [0036] 其它适用的热固性组分有乙烯化合物，包括异氰脲酸三烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、二烯丙碳酸二甘醇酯、磷酸三烯丙酯、乙二醇二烯丙醚、三羟甲基丙烷的烯丙醚、季戊四醇的部分烯丙醚、癸二酸二烯丙酯、烯丙化的线型酚醛清漆、烯丙化的可熔酚醛树脂和/或氰酸酯。这些各种热固性树脂可以单独使用或者和另一个组合使用。乙烯基热固性树脂的实例包括那些现有技术中已知的，例如在 S. H. Goodman, “热固性塑料手册”，Noyes 出版社(1986)中描述的那些。

15 [0037] 氰酸酯包括具有下化学式的那些



其中 A^9 为任何芳族、脂族、混合脂族芳族的烃、杂环或它们的衍生物，X 为氰酸酯基，并且 s 为 1-10 的整数并优选 1-4。这类化合物典型的为那些从卤化氰和上述双酚反应而衍生得到的。氰酸酯的各种实例可以在 I. Hamerton, “氰酸酯的化学和技术”，Chapman Hall(1994)中找到。

20

[0038] 聚酰亚胺，包括双马来酰亚胺，包括那些现有技术中已知的，例如在 D. Wilson、H. D. Stenzenberger 和 P. M. Hergenrother, “聚酰亚胺” Chapman Hall(1990)中描述的。

25 [0039] 苯并 噁包括现有技术中已知的那些，例如在 Ishida 的美国专利号 5,973,144 中描述的那些。

[0040] 该组合物在每 100 重量份聚(亚芳基醚)、热固树脂和相容性试剂的总量中可以包括热固性树脂的量为约 25-约 90 重量份。在这个范围内，可以优选使用至少约 50 重量份，更优选至少约 60 重量份的热固树脂。同样在这个范围内，可以优选使用最多大约 85 重量份的热固树脂。

30 [0041] 该组合物进一步包括相容性试剂以维持聚(亚芳基醚)在极细的、分散的并可工作的状态。相容性意味着包括组合物对总的析出相分离的稳定

性。改进的相容性的标志包括，例如增强的延性和改良的相形态稳定性。混合组分的改良的相容性对可固化树脂组合物提供理想的物理性质。

[0042] 优选的相容性试剂包括聚乙烯醇缩乙醛树脂，包括聚乙烯醇缩丁醛和其它诸如乙酸乙烯酯及其部分水解衍生物的乙烯单体的共聚物。术语“聚乙烯醇缩丁醛”包括这种共聚物。这种聚乙烯醇缩丁醛的一个实例为聚(乙醇缩丁醛-共聚-聚乙烯醇-共聚-聚乙酸乙烯酯)。特别有用的是分子量为50,000-120,000的聚乙烯醇缩丁醛树脂，其可以以 BUTVAR[®]的商标从 Solutia 获得。其它的相容性试剂包括，例如，现有技术中已知的低分子量热塑性弹性体，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯(SES)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物和诸如那些 B. F. Goodrich 公司出售的商品名为 HYCAR[®]反应液体橡胶的功能化丁二烯-丙烯腈共聚物。还包括诸如苯乙烯-丁二烯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯芯壳橡胶的芯壳型增韧剂。其它适用的材料可以从 W. Hofmann 和 C. Hanser, “橡胶技术手册”，Verlag 出版社(1989)；和 B. Ellis, “环氧树脂的化学和技术”，Chapman Hall(1993)中找到。

[0043] 组合物可以包含相容性试剂的量为每 100 重量份聚(亚芳基醚)、热固性树脂和相容性试剂总量的约 0.5-约 15 重量份。在这个范围内，可以优选使用至少约 2 重量份，更优选至少约 3 重量份的相容性试剂。同样在这个范围内，可以优选使用最多约 10 重量份，更优选最多约 8 重量份的相容性试剂。

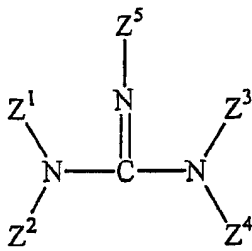
[0044] 组合物进一步包括固化剂以在反应性热固组分之间实现交联。为了本发明的目的，术语固化剂意味着包括固化催化剂和助催化剂。可以应用任何已知的适用于所需用途的固化剂。合适的固化剂描述于例如 B. Eills, “环氧树脂的化学和技术”，Chapman Hall(1993)中。

[0045] 优选的固化剂包括胺固化剂，如酰氨基胺、聚酰胺、环脂族胺、改性环脂族胺、芳基胺、改性芳基胺、BF₃-胺加合物、咪唑、胍、亚芳基聚胺和包括至少一种上述胺固化剂的混合物等。

[0046] 特别适用的咪唑类化合物为咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑和 1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑。

[0047] 合适的胍类化合物可以以下化学式表示

5

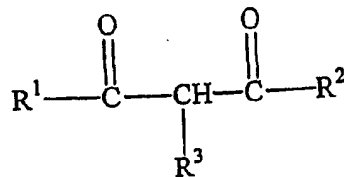


其中 Z^1 和 Z^3 独立地为 C_1 - C_4 烷基，并且 Z^2 、 Z^4 和 Z^5 独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0048] 特别适用的固化剂包括在芳环上烷基取代的亚芳基聚酰胺。非常优选的固化剂包括 4,4'-亚甲基双[2,6-二乙基苯胺](MDEA)和二乙基甲苯二胺(DETDA)。

[0049] 固化剂的实例进一步包括金属羧酸盐，其中金属为锌、镁或铝，并且羧酸根为诸如乙酸根、辛酸根或硬脂酸根的 C_{1-24} 的羧酸根。其它适用的固化剂包括下面化学式的二酮的铝和锌盐

15



其中每个 R^1 和 R^2 为 C_1 - C_{20} 烷基或芳基，且 R^3 为氢或 C_1 - C_{20} 烷基或芳基；优选地， R^1 和 R^2 为甲基，且 R^3 为氢。

[0050] 应用的固化剂的量根据固化剂的当量重量和热固性树脂的类型和量而变化。组合物可以通常包括固化剂的量为每 100 重量份的热固性树脂的约 3-约 150 重量份。在这个范围内，可以优选使用至少约 20 重量份，更优选至少约 30 重量份的固化剂。同样在这个范围内，可以优选使用最多约 100 重量份，更优选最多约 60 重量份的固化剂。

[0051] 可固化树脂组合物可任选地进一步包括增塑剂以降低固化基质的脆度。当适量使用时，这些增塑剂降低聚(亚芳基醚)的玻璃转变温度每份聚(亚芳基醚)小于 1°C ，并不严重影响其余的热固性组分的玻璃转变温度。合适的增塑剂是已知的并且包括，例如间苯二酚二磷酸酯、双酚-A-二磷酸酯和异丙基化的苯酚磷酸酯。当存在该增塑剂时，其每 100 重量份聚(亚芳基醚)

的使用量约 0.1-量约 20 重量份。在这个范围内，可以优选使用至少约 0.5 重量份，更优选至少大约 1 重量份的增塑剂。同样在这个范围内，可以优选使用最多约 10 重量份，更优选最多约 3 重量份的增塑剂。

[0052] 可固化树脂组合物可以进一步任选地包括各种添加剂，例如抗氧化剂、UV 吸收剂、稳定剂如光稳定剂及其他、润滑剂、颜料、染料、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、冲击改性剂、脱模剂等及它们的混合物。这些添加剂的类型和用量的选择可以不需要本领域熟练人员的过多试验而完成。示例性的抗氧化剂包括：有机亚磷酸酯，例如亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、亚磷酸-2,4-二叔丁基苯基酯或二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯；烷基化的单酚、多酚和多酚与二烯的烷基化反应产物，例如，四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷和 3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯十八烷；对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物；烷基化氢醌；羟基化硫代二苯基醚；亚烷基双酚；苯甲基化合物； β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单羟基或多羟基醇形成的酯； β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与单羟基或多羟基醇形成的酯；硫代烷基或硫代芳基化合物，例如硫代丙酸二硬脂基酯、硫代丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸双十三烷基酯和 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯。

[0053] 阻燃添加剂包括反应性和非反应性的阻燃添加剂，如：四溴双酚 A 衍生物，包括四溴双酚 A 的二(2-羟基乙基)醚、四溴双酚 A 的二(3-丙稀酰氧基-2-羟基丙基)醚、四溴双酚 A 的二(3-甲基丙稀酰氧基-2-羟基丙基)醚、四溴双酚 A 的二(3-羟基丙基)醚、四溴双酚 A 的二(2,3-二溴丙基)醚、四溴双酚 A 的二烯丙基醚、四溴双酚 A 的二(乙烯苯甲基)醚；丙烯酸五溴苯甲酯；二溴苯乙烯；三溴苯乙烯；四溴环辛烷；诸如 1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷的二溴乙基二溴环己烷；亚乙基双(四溴邻苯二甲酰亚胺)；六溴环十二烷；四溴邻苯二甲酸酐；诸如十溴二苯基醚的溴化二苯基醚；聚(2,6-二溴亚苯基醚)；和三(2,4,6-三溴苯氧基)1,3,5-三嗪；以及含磷添加剂，例如上述的含磷添加剂和那些描述于 R. Gachter 和 H. Muller(主编), P. P. Klemchuck(副主编), “塑料添加剂手册，第四版”，Hansen 出版社，(1993)中的。这些添加剂一般使用浓度为约 12-大约 20 重量百分数的溴化添加剂，或者约 15-约 25 重量百分数的含磷添加剂。还可以通过包含溴化热固性树脂而使组合物具有阻燃性，如溴化聚(环氧化物)或在其骨架中具有含磷部分的聚(亚芳基醚)。

[0054] 还可以在本发明中使用其它现有技术中已知的改性剂、填料、抗氧化剂、UV 吸收剂、稳定剂、润滑剂、增塑剂、颜料、染料、着色剂、防静电剂、脱模剂和阻燃剂，诸如在 R. Gachter 和 H. Muller(主编)，P. P. Klemchuck(副主编)，“塑料添加剂手册，第四版”，Hansen 出版社，(1993)中描述的这些。

[0055] 还可以任选地使填料加入到粘合组合物中以改变产物性质。合适的填料包括但不限于硅酸盐、二氧化钛、纤维、玻璃纤维(包括连续和切短纤维)、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石和云母。优选的导电填料包括蒸汽生长的碳纤维，例如那些在，如 Tibbetts 等人的美国专利号 4,565,684 和 5,024,818; Arakawa 的 4,572,813; Tennent 的 4,663,230 和 5,165,909; Komatsu 等的 4,816,289; Arakawa 等人的 4,876,078; Tennent 等的 5,589,152; 和 Nahass 等人的 5,592,382 中所描述的，具有约 3.5-约 500 纳米的平均直径的蒸汽生长碳纤维。合适的填料类型和用量受所需最终用途支配，并且可以不需要过多的试验而决定。

[0056] 该可固化树脂组合物的制备可以通过在适合于形成均匀混合物的条件下仅仅混合各组分而实现。在混合的过程中，优选充分加热混合物以使组分成为溶液，从而实现均匀混合。这种条件包括在可进行加热和剪切操作的容器中混合组分以完全溶解和混合所有的组分。

[0057] 在一个实施方案中，该组合物通过使用在液化(即熔化)状态的热固性树脂作为溶剂而制得。没有应用另外的溶剂。在这个实施方案中，相容性试剂、聚(亚芳基醚)和任选的增塑剂通过加热在热固性树脂中溶解。根据所用的固化剂，该固化剂可以立刻加入或者在冷却溶液到足以防止过早固化的低温下加入。例如，固化剂 MDEA 的加入优选在冷却溶液到最高约 100°C，优选最高约 90°C 的温度后进行。根据聚(亚芳基醚)的分子量和功能化程度，这种冷却可以伴随有溶液到微分散体的转变。分散体中的颗粒可以具有最大约为 1 毫米的粒径，更通常最大约为 100 微米。诸如 MDEA 或 DETDA 的固化剂的添加一般产生均匀的溶液。

[0058] 在一个实施方案中，至少 50 重量百分数，优选至少 90 重量百分数的总聚(亚芳基醚)以还包含热固性树脂的固体浓缩物的形式施加到组合物中。这种方法是方便的，因为以这种固体浓缩物的形式提供的聚(亚芳基醚)比纯聚(亚芳基醚)在热固树脂中更易于溶解。在这个实施方案中，聚亚芳

基醚和热固性树脂溶于合适的溶剂中，如需要则加热。合适的溶剂可以包括醇、酮、脂族烃、芳族烃、氯代烃、硝基烃、醚、酯、酰胺、混合醚酯、亚砷和包括至少一种上述溶剂的混合物等。优选的溶剂包括芳族烃，如苯、甲苯和二甲苯，并且甲苯是非常优选的。然后基本除去溶剂(即：除去至少大约

5 90 重量百分数，优选至少大约 95 重量百分数，更优选至少大约 99 重量百分数的溶剂)以形成粉状固体浓缩物。例如，当热固性树脂为环氧 EPON® 828，并且聚(亚芳基醚)为特性粘度为大约 0.30 dL/g 的直接分离的或再分配的聚(亚芳基醚)时，基于固体浓缩物的总重量的固体浓缩物可以包括约 30-约 86

10 重量百分数的聚(亚芳基醚)，约 10-约 70 重量百分数的环氧树脂，和约 4-约 8 重量百分数的相容性试剂。当固体浓缩物的环氧树脂含量超过大约 70 重量百分数时，固体浓缩物会变得粘稠并难以处理。当固体浓缩物的聚(亚芳基醚)含量低于约 30 重量百分数时，浓缩物成为提供聚(亚芳基醚)的无效方式。基于固体浓缩物的总重量的优选的固体浓缩物可以包括约 30-约 76 重量百分数的聚(亚芳基醚)，约 20-约 70 重量百分数的热固性树脂，和约 4-约 6 重量百

15 分数的相容性试剂。另外组分可以通过干混合而方便地加入到该固体浓缩物中。

[0059] 含有聚(亚芳基醚)的固体浓缩物的制备可以进一步包括上述通过再分配反应而降低聚(亚芳基醚)的特性粘度(降低分子量)。可以使用再分配反应例如，以使具有特性粘度为至少约 0.40 dL/g 的聚(亚芳基醚)转变为特性粘

20 度为最高约 0.35 dL/g，优选最高约 0.30 dL/g 的聚(亚芳基醚)。

[0060] 上述组合物和方法对提高固化树脂的延性和韧度是有用的。可以使用该组合物通过包括拉挤成型、铸塑成型和树脂传递成型的工艺而形成制品。

[0061] 通过下面的非限制性实施例进一步阐述本发明。

25 对比例 1

[0062] 这对比例阐明了一种包括环氧树脂和固化剂，但不包括聚(亚芳基醚)的组合物的制备和性质。把一百份的 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷-表氯醇的共聚物，得自壳牌石油公司的商品名为 EPON®828，在搅拌下加入到烧瓶中。在不停地搅拌下加热该环氧化物到 90°C 后，加入 46 重量份的固化剂亚

30 甲基双(二乙基苯胺)(4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺); MWEA; CAS 登记号 13680-35-8; 得自乙基公司获得的 ETHACURE®208)。所得均匀溶液注入开

放式条状模具，并且在 100℃下固化约 2 小时和 175℃下固化 4 小时。以 Z-轴扩展(30℃-260℃；根据 ASTM D6341)和 K₁C 断裂韧度(根据 ASTM D5045)来评价模制品。该组合物及其性质汇集在下表中。

实施例 1 和 2

- 5 [0063] 这些实施例阐明了包括一种直接分离的聚(亚芳基醚)树脂的组合物的制备。通过使用表中指定的配比，在搅拌下把环氧树脂 EPON® 828 和增塑剂二磷酸间苯二酯加入到烧瓶中。加热该溶液并当温度达到大约 100℃时，加入聚乙烯醇缩丁醛(聚乙烯醇缩丁醛含量为大约 88%的聚(乙烯醇缩丁醛-共聚-聚乙烯醇-共聚-聚乙烯乙酸酯)，得自 Solutia 的 BUTVAR®B76)；当
- 10 温度达到大约 150℃时该聚乙烯醇缩丁醛似乎完全溶解。当温度达到大约 160℃时，加入聚(亚芳基醚)(直接分离的聚(2,6-二甲基苯基醚)，25℃下氯仿中的特性粘度为 0.30 dL/g；根据氧化偶合 2,6-二甲苯酚的已知技术制备和分离；参见，例如 Hay 的美国专利号 3,306,875)。当温度达到大约 200℃时，形成溶液。当该溶液冷却到大约 80℃时，均匀的溶液变为极细分散颗粒的浆料。80
- 15 ℃下，加入 MDEA 并且随着它的加入该浆料变为溶液。以对比例 1 中所述的进行模制和性质评价。结果示于表中。必须注意的是：如果不用相容性试剂就不可能制备相应的对比例。如果不存在相容性试剂，冷却聚(亚芳基醚)/聚环氧化物的溶液到 80℃导致粘块状的聚(亚芳基醚)的突然沉淀，而不是形成极细分散颗粒的浆料。

20 实施例 3

- [0064] 这个实施例阐明了一种使用聚(亚芳基醚)和环氧树脂的固体浓缩物而制备组合物。把各五十重量份的 EPON®828 和聚(亚芳基醚)(直接分离的聚(2,6-二甲基苯基醚)，其在 25℃下氯仿中测定的特性粘度为 0.40 dL/g；(从 GE 塑料公司获得的 NORYL®640-111)和 0.5 份壳牌化学公司的双酚 A 加入到
- 25 含有甲苯的容器中以形成约 40%的固体溶液。在搅拌并在 95℃下加热 1 小时后，聚(亚芳基醚)完全溶解，并且加入 0.677 份 75%的以水稳定化的过氧化苯甲酰(从催化体系股份有限公司获得)以再分配聚(亚芳基醚)并降低其特性粘度到 0.30 dL/g。除去甲苯而产生由约等重量份的聚环氧化物和再分配聚(亚芳基醚)组成的固体浓缩物，其特性粘度为 0.30 dL/g。这个粉末用作在包含
- 30 15 重量份聚(亚芳基醚)、80 重量份 EPON®828 和 5 重量份聚乙烯醇缩丁醛的热固性组合物中的聚(亚芳基醚)的唯一来源。该热固组合物通过在烧瓶中结

- 合 30 份上述固体浓缩物和 65 份 EPON[®]828 与 5 重量份聚乙烯醇缩丁醛，并在搅拌下 200℃ 下加热直到该粉末溶解而制备。冷却所得溶液到约 80℃ 得到聚(亚芳基醚)的极细的沉淀；随着 MDEA 的加入该聚(亚芳基醚)的沉淀溶解并形成溶液。以对比例 1 中所述的进行模制和性质评价。结果列在表中。这个实施例说明了一种用于容易使聚(亚芳基醚)结合到热固树脂基体中的另一方法。

实施例 4

[0065] 实施例 4 的生产方法如上所述，除了制备粉末状浓缩物并使用以 67:33 重量/重量比再分配聚(亚芳基醚)和聚环氧化物。结果列在表中。

10 表

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
组合物					
PPE (0.30IV)	--	9.5	15	--	--
以 50:50 PPE/环氧组合物的 PPE	--	--	--	15	--
以 67:33 PPE/环氧组合物的 PPE	--	--	--	--	15
EPON [®] 828	100	85	78	65	72
以 50:50 PPE/环氧组合物的 EPON [®] 828	--	--	--	15	--
以 67:33 PPE/环氧组合物的 EPON [®] 828	--	--	--	--	8
聚乙烯醇缩丁醛	--	5.5	5	5	5
二磷酸间苯二酯(每 100 重量份 PPE 的重量份)	--	11	13	--	7
亚甲基双(二乙基苯胺) (每 100 重量份 EPON [®] 828 的重量份)	46	41	46	46	46
性质					
模制件的厚度(mm)	2.688	2.976	3.717	3.136	2.611
T _g (°C)	137/156	145/207	142/187	141/207	145/203
Z-轴扩展率, 30°C-260°C, 纯树脂条(%)	3.05	3.46	3.52	3.18	3.50
K _{1C} 断裂韧度 (MPa·m ^{1/2})	0.75	--	0.97	1.10	0.99

[0066] 结果显示实施例 1-4 比比例 1 提供更高的断裂韧度。

[0067] 当根据一个优选的实施方案描述本发明时，本领域技术人员将理解可以进行各种改变和可以等效取代其部分，而不偏离本发明的范围。另外，可以根据本发明的教导进行很多改变以适应特别的情况或材料，而不偏离本
5 发明的实质范围。因此，这意味着本发明不限于作为实现本发明预期的最佳方式公开的特定实施方案，而本发明包括落在所附权利要求书范围中的所有实施方案。

[0068] 所有引用的专利和其它参考文献在此结合以供参考。