

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-531634**(P2004-531634A)**

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.⁷
C08L 71/00F I
C O 8 L 71/00テーマコード (参考)
4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2003-509034 (P2003-509034)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月1日 (2002.5.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月26日 (2003.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/013996
 (87) 国際公開番号 W02003/002667
 (87) 国際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)
 (31) 優先権主張番号 09/681, 941
 (32) 優先日 平成13年6月28日 (2001.6.28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形用ポリ（アリーレンエーテル）熱硬化性組成物、方法及び物品

(57) 【要約】

成形用熱硬化性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）、熱硬化性樹脂、強化剤及びアミン硬化剤を含んでなる。この組成物は溶媒なしに簡便に製造でき、ポリ（アリーレンエーテル）は熱硬化性樹脂と共に溶解し易い固体コンцентレート形態で供給できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分を含んでなる硬化性組成物。

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 50 重量部、

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約 25 ～ 90 重量部、

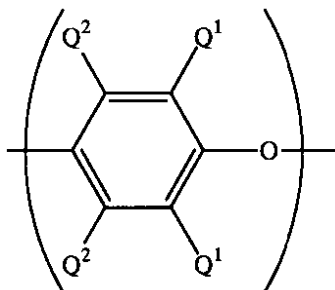
ポリビニルアセタール樹脂、スチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロックコポリマー、官能化ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ブタジエンコアシェルゴム、スチレン - ブタジエン - スチレンコアシェルゴム及びこれらの相溶化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約 0.5 ～ 約 15 重量部、並びに

アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 - アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 3 ～ 約 150 重量部のアミン硬化剤ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は 100 重量部である。

【請求項 2】

ポリ（アリーレンエーテル）が、次式の構造単位を複数含む、請求項 1 記載の組成物。

【化 1】



（式中、各構造単位について、各 Q^1 は独立にハロゲン、第一若しくは第二 $C_1 \sim C_7$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_7$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_7$ アミノアルキル、 $C_1 \sim C_7$ 炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子とが 2 以上の炭素原子で隔てられた $C_2 \sim C_7$ ハロ炭化水素オキシであり、各 Q^2 は独立に水素、ハロゲン、第一若しくは第二 $C_1 \sim C_7$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_7$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_7$ アミノアルキル、 $C_1 \sim C_7$ 炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子とが 2 以上の炭素原子で隔てられた $C_2 \sim C_7$ ハロ炭化水素オキシである。）

【請求項 3】

各 Q^1 が独立に $C_1 \sim C_7$ アルキルであり、各 Q^2 が水素である、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

ポリ（アリーレンエーテル）が、2,6-ジメチルフェニレンエーテル単位からなるホモポリマー、又は 2,6-ジメチルフェニレンエーテル単位と 2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位とからなるランダムコポリマーである、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

ポリ（アリーレンエーテル）が直接単離されたポリ（アリーレンエーテル）を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

ポリ（アリーレンエーテル）が再分配ポリ（アリーレンエーテル）を含む、請求項 1 記載

10

20

30

40

50

の組成物。

【請求項 7】

ポリ（アリーレンエーテル）が 25 のクロロホルム中で測定して約 0.20 ~ 約 0.40 dL / g の固有粘度を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計 100 重量部当たり約 10 ~ 約 40 重量部のポリ（アリーレンエーテル）を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

熱硬化性樹脂が 2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパンとエピクロロヒドリンの反応生成物を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計 100 重量部当たり約 50 ~ 約 85 重量部の熱硬化性樹脂を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 12】

相溶化剤がポリビニルアセタールを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 13】

相溶化剤がポリビニルブチラールを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】

ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計 100 重量部当たり約 2 ~ 約 10 重量部の相溶化剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 15】

硬化剤がアリーレンポリアミンを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 16】

硬化剤が 4, 4 - メチレンビス（2, 6 - ジエチルアニリン）を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 17】

熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 20 ~ 約 100 重量部の硬化剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 18】

さらに、ポリ（アリーレンエーテル）樹脂に対して有効な可塑剤をポリ（アリーレンエーテル）100 重量部当たり約 0.1 ~ 約 20 重量部含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 19】

可塑剤が、レゾルシノールジホスフェート、ビスフェノール A ジホスフェート、イソプロピル化フェノールホスフェート及びこれらの可塑剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される、請求項 18 記載の組成物。

【請求項 20】

さらに、充填材、酸化防止剤、UV 吸収剤、熱安定剤、光安定剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、離型剤及びこれらの添加剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される添加剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 21】

当該樹脂組成物が溶媒を実質的に含まない、請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 22】

下記成分を含んでなる硬化性組成物。

25 のクロロホルム中で測定して約 0.20 ~ 約 0.40 dL / g の固有粘度を有するポリ（アリーレンエーテル）約 10 ~ 約 40 重量部、

エポキシ樹脂約 50 ~ 約 85 重量部、

ポリビニルブチラール約 2 ~ 約 10 重量部、及び

熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 20 ~ 約 100 重量部の芳香族アミン硬化剤、

10

20

30

40

50

ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は 100 重量部である。

【請求項 23】

硬化性樹脂組成物の製造方法であって、

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 50 重量部と、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約 25 ～ 90 重量部と、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロックコポリマー、官能化ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ブタジエンコアシェルゴム、スチレン - ブタジエン - スチレンコアシェルゴム及びこれらの相溶化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約 0.5 ～ 約 15 重量部と、アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、BF₃ - アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 3 ～ 約 150 重量部のアミン硬化剤とを含む均一ブレンド（ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は 100 重量部である。）を形成する

10

ことを含んでなる方法。

20

【請求項 24】

総ポリ（アリーレンエーテル）の約 50 重量%以上を、約 30 ～ 約 90 重量%のポリ（アリーレンエーテル）及び約 10 ～ 約 70 重量%の熱硬化性樹脂からなる固体コンセントレート（重量%は固体コンセントレートの総重量を基準にする）の形態で供給する、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

均一ブレンドを形成することが、ポリ（アリーレンエーテル）、熱硬化性樹脂及び相溶化剤を約 100 以下の温度に加熱することを含む、請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

硬化性樹脂組成物の製造方法であって、

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 50 重量部と、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約 25 ～ 90 重量部と、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロックコポリマー、官能化ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ブタジエンコアシェルゴム、スチレン - ブタジエン - スチレンコアシェルゴム及びこれらの相溶化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約 0.5 ～ 約 15 重量部とを含む第一の均一ブレンドを形成し、

30

40

第一の均一ブレンドと、アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、BF₃ - アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 3 ～ 約 150 重量部のアミン硬化剤とを含む第二の均一ブレンド（ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は 100 重量部である。）を形成する

ことを含んでなる方法。

【請求項 27】

第一の均一ブレンドを形成することが、ポリ（アリーレンエーテル）、熱硬化性樹脂及び相溶化剤を約 150 以上の温度に加熱して均質溶液を形成することを含む、請求項 26

50

記載の方法。

【請求項 28】

第一の均一ブレンドを形成することが、さらに、均質溶液を約 100 以下の温度に冷却して、約 1 ミリメートル以下の平均粒度を有する固体粒子のスラリーを形成することを含む、請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

ポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレートの製造方法であって、約 30 ~ 約 90 重量部のポリ(アリーレンエーテル)及び約 10 ~ 約 70 重量部の熱硬化性樹脂を適当な溶媒の存在下でブレンドして均質溶液(ただし、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂との合計は 100 重量部である。)を形成し、
適当な溶媒を実質的に除去して固体コンセントレートを得る
ことを含んでなる方法。

10

【請求項 30】

適当な溶媒が、アルコール、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、クロロ炭化水素、ニトロ炭化水素、エーテル、エステル、アミド、混成エーテル-エステル、スルホキシド及びこれらの溶媒の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

さらに、フェノール性化合物及び酸化剤の存在下でポリ(アリーレンエーテル)を再分配して、25 のクロロホルム中で測定して約 0.35 dL/g 以下の固有粘度を有する再分配ポリ(アリーレンエーテル)を生成させることを含む、請求項 29 記載の方法。

20

【請求項 32】

ポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレートの製造方法であって、約 30 ~ 約 90 重量部のポリ(アリーレンエーテル)、約 10 ~ 約 70 重量部の熱硬化性樹脂及び約 3 ~ 約 150 重量部の硬化剤を適当な溶媒の存在下でブレンドして均質溶液(ただし、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂との合計は 100 重量部であり、硬化剤の重量部は熱硬化性樹脂 100 重量部を基準にする。)を形成し、
適当な溶媒を実質的に除去して固体コンセントレートを得る
ことを含んでなる方法。

【請求項 33】

請求項 23 記載の方法で製造した硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 34】

請求項 24 記載の方法で製造した硬化性樹脂組成物。

【請求項 35】

請求項 25 記載の方法で製造した硬化性樹脂組成物。

【請求項 36】

請求項 29 記載の方法で製造したポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレート。

【請求項 37】

請求項 32 記載の方法で製造したポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレート。

40

【請求項 38】

以下の成分の反応生成物を含んでなる硬化組成物。

ポリ(アリーレンエーテル)約 5 ~ 約 50 重量部、

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約 25 ~ 90 重量部、

ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレ

50

ンブロックコポリマー、官能化ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ブタジエンコアシエルゴム、スチレン - ブタジエン - スチレンコアシエルゴム及びこれらの相溶化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約 0.5 ~ 約 15 重量部、並びに

アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 - アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の 1 種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂 100 重量部当たり約 3 ~ 約 150 重量部のアミン硬化剤ただし、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は 100 重量部である。

10

【請求項 39】

請求項 38 記載の硬化樹脂組成物を含んでなる物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形用ポリ(アリーレンエーテル)熱硬化性組成物、方法及び物品に関する。

【背景技術】

【0002】

熱硬化性樹脂とポリ(アリーレンエーテル)樹脂を含む硬化性樹脂組成物は公知である。しかし、高分子量ポリ(アリーレンエーテル)、例えば固有粘度が約 0.30 dL/g 以上(25 のクロロホルム中で測定)のものを実質的な量で含む熱硬化性組成物を製造することは困難であった。例えば米国特許第 4912172 号(Hallgrenら)に記載の通り、熱硬化性樹脂にポリ(アリーレンエーテル)を溶解するには通例高温が必要とされる。次いで、アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)のような高温潜触媒を溶液に溶解すれば硬化を開始させることができる。しかし、溶液からのポリ(アリーレンエーテル)の析出を防ぐために必要とされる高温は、高温で急速かつ制御不能な反応を起こす多くの硬化剤、特にアミン系硬化剤の使用とは相容れない。

20

【0003】

米国特許第 4623558 号(Lin)には、(1)室温では反応性可塑剤に不溶であるが、熔融温度以上では可塑化可能な粉末状のポリ(フェニレンオキシド)と、(2)(a)分子内に平均 2 以上のエポキシ基を有する 1 種以上のエポキシ樹脂、(b)1 以上のエチレン性不飽和基を含む 1 種以上の液体モノマー、オリゴマー又はプレポリマー及び(c)上記(a)と(b)の混合物からなる群から選択される液体反応性可塑剤であって、熔融温度でポリ(フェニレンオキシド)を溶媒和させることができ、成分(1)100 重量部当たり 5 ~ 2000 部の範囲内の量で存在する液体反応性可塑剤と、(3)組成物に存在する可塑剤の潜硬化剤(例えば、熱開始剤又は光開始剤)であって、成分(2)の 0.01 ~ 10 重量%の潜硬化剤とを含んでなるプラスチック分散液が記載されている。潜硬化剤は低温では熱硬化性樹脂と反応しない。

30

【特許文献 1】

米国特許第 4912172 号

40

【特許文献 2】

米国特許第 4623558 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

低温硬化剤の添加に適した温度において加工可能な状態でポリ(アリーレンエーテル)が熱硬化性樹脂中に存在することのできる硬化性ポリ(アリーレンエーテル)含有樹脂組成物に対するニーズが存在する。また、樹脂マトリックス中にポリ(アリーレンエーテル)を均一に混合するため低温で均質溶液を形成する硬化性ポリ(アリーレンエーテル)含有樹脂組成物に対するニーズも存在する。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態は、ポリ（アリーレンエーテル）約5～約50重量部、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の1種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約25～90重量部、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレン（SES）ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン（SEBS）ブロックコポリマー、官能化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエンコアシェルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンコアシェルゴム及びこれらの相溶化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約0.5～約15重量部、並びにアミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 -アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂100重量部当たり約3～約150重量部のアミン硬化剤を含んでなる硬化性樹脂組成物である。ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は100重量部である。

10

【0006】

別の実施形態は、上記の硬化性樹脂組成物の反応生成物を含んでなる硬化樹脂組成物である。

20

【0007】

別の実施形態は、上記の硬化樹脂組成物を含んでなる物品である。

【0008】

別の実施形態は、ポリ（アリーレンエーテル）約5～約50重量部と、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の1種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約25～90重量部と、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、官能化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエンコアシェルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンコアシェルゴム及びこれらの相溶化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約0.5～約15重量部と、アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 -アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂100重量部当たり約3～約150重量部のアミン硬化剤とを含む均一ブレンドを形成することを含んでなる、硬化性樹脂組成物の製造方法である。ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は100重量部である。

30

【0009】

別の実施形態は、ポリ（アリーレンエーテル）含有固体コンцентレートの製造方法であって、約30～約90重量部のポリ（アリーレンエーテル）及び約10～約70重量部の熱硬化性樹脂を適当な溶媒の存在下でブレンドして均質溶液を形成し、適当な溶媒を実質的に除去して固体コンцентレートを得ることを含んでなる方法である。ただし、ポリ（アリーレンエーテル）と熱硬化性樹脂との合計は100重量部である。

40

【0010】

別の実施形態は、上記の方法で製造したポリ（アリーレンエーテル）含有固体コンцентレートである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

50

一実施形態は、ポリ(アリーレンエーテル)約5～約50重量部、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂及びこれらの熱硬化性樹脂の1種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂約25～90重量部、ポリビニルアセタール樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレン(SES)ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)ブロックコポリマー、官能化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエンコアシエルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンコアシエルゴム及びこれらの相溶化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択される相溶化剤約0.5～約15重量部、並びにアミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 -アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミン及びこれらのアミン硬化剤の1種以上を含む混合物からなる群から選択されるアミン硬化剤であって、熱硬化性樹脂100重量部当たり約3～約150重量部のアミン硬化剤を含んでなる硬化性樹脂組成物である。ただし、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計は100重量部である。

10

【0012】

上記組成物に相溶化剤を使用すると、アミン硬化剤の使用に適した温度で、熱硬化性樹脂中でポリ(アリーレンエーテル)を微細分散状態に保つことができるという予想外の知見が得られた。特定の仮説に束縛されるものではないが、本発明者らは本発明が以下の通り作用すると思料する。熱硬化性樹脂はポリ(アリーレンエーテル)に対する溶媒として作用し、高温でポリ(アリーレンエーテル)を溶解して均質溶液を形成する。相溶化剤の非存在下では、溶液の冷却によって、ポリ(アリーレンエーテル)が大きな不均質固形凝集体(場合によっては結晶質部分を含むこともある。)として析出し、触媒又は硬化剤のそれ以上の添加に適さない中間組成物を形成する。溶液の冷却前に相溶化剤を添加すれば、手に負えない結晶化及び凝集体の形成が抑制され、アミン硬化剤の使用に適した温度で加工可能な微細分散液の形成が可能となると思われる。

20

【0013】

さらに、ポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレートの製造に相溶化剤を使用できるという知見も得られた。例えば、ポリ(アリーレンエーテル)と相溶化剤と熱硬化性樹脂を含む溶液の形成に、トルエンのような溶媒を使用し得る。この溶液から溶媒を除去すれば、追加の熱硬化性樹脂に容易に溶解し、触媒を作用させ、硬化させることのできる安定な粉末状の固体コンセントレートが得られる。幅広いポリ(アリーレンエーテル)濃度の固体コンセントレートを製造することができ、処方時の自由度を最大限にすることができる。例えば、ポリ(アリーレンエーテル)濃度の高いコンセントレートを追加の熱硬化性樹脂で希釈してもよいし、ポリ(アリーレンエーテル)濃度の低いコンセントレートを融解して直接使用してもよい。

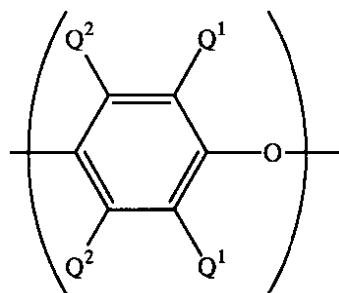
30

【0014】

適当なポリ(アリーレンエーテル)樹脂は、次式の構造単位を複数含む。

【0015】

【化1】



40

【0016】

式中、各構造単位について、各 Q^1 は独立にハロゲン、第一若しくは第二 $C_1 \sim C_7$ アルキ

50

ル、フェニル、 $C_1 \sim C_7$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_7$ アミノアルキル、 $C_1 \sim C_7$ 炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子とが2以上の炭素原子で隔てられた $C_2 \sim C_7$ ハロ炭化水素オキシであり、各 Q^2 は独立に水素、ハロゲン、第一若しくは第二 $C_1 \sim C_7$ アルキル、フェニル、 $C_1 \sim C_7$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_7$ アミノアルキル、 $C_1 \sim C_7$ 炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子とが2以上の炭素原子で隔てられた $C_2 \sim C_7$ ハロ炭化水素オキシである。適当な第一 $C_1 \sim C_7$ アルキル基の具体例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、*n*-ヘキシル、2,3-ジメチルブチル、2-, 3-又は4-メチルペンチル、及び対応ヘプチル基である。第二 $C_1 \sim C_7$ アルキル基の例は、イソプロピル、sec-ブチル及び3-ペンチルである。好ましくは、いずれのアルキル基も枝分れはなく直鎖である。好ましくは、各 Q^1 は $C_1 \sim C_7$ アルキル又はフェニルであり、各 Q^2 は水素である。

10

【0017】

ポリ(アリーレンエーテル)ホモポリマー及びコポリマーが共に包含される。好ましいホモポリマーは2,6-ジメチルフェニレンエーテル単位を含むものである。適当なコポリマーには、例えば上記単位を2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位と共に含むランダムコポリマー、又は2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合で得られたコポリマーがある。また、ビニルモノマー又はポリ(スチレン)のようなポリマーをグラフト化して得られた部分を含有するポリ(アリーレンエーテル)、及び低分子量ポリカーボネート、キノン類、複素環式化合物及びホルマール類のようなカップリング剤を公知の方法で2本のポリ(アリーレンエーテル)鎖のヒドロキシ基と反応させてさらに高分子量のポリマーとしたカップリング化ポリ(アリーレンエーテル)も包含される。本発明のポリ(アリーレンエーテル)には、さらに上記のものの任意の組合せも包含される。ホモポリマーと共に、数多くのランダムコポリマーが特許文献に開示されている。米国特許第4054553号(Olander)、同第4092294号(Bennett, Jr.ら)、同第4477649号(Moblely)、同第4477651号(Whiteら)及び同第4517341号(White)を参照されたい。

20

【0018】

ポリ(アリーレンエーテル)樹脂は、通例、2,6-キシレノール又は2,3,6-トリメチルフェノールのような1種以上のモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングによって製造される。かかるカップリングには一般に触媒系を使用する。触媒系は、通例、銅、マンガン又はコバルトの化合物のような1種以上の重金属化合物を、通常は他の各種物質と共に含む。

30

【0019】

特に有用なポリ(アリーレンエーテル)は、末端ヒドロキシ基を有し、ポリスチレン標準を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して約8000~約13000原子質量単位(amu)、好ましくは約9000~約12000amu、さらに好ましくは約10000~約11000amuの数平均分子量を有するものである。それに応じて、ポリ(アリーレンエーテル)樹脂は、25のクロロホルム中で測定して約0.20~約0.40デシリットル/グラム(dL/g)、好ましくは約0.25~約0.35dL/g、さらに好ましくは約0.28~約0.32dL/gの固有粘度(IV)を有する。かかるポリ(アリーレンエーテル)は直接合成することもできるし、或いはポリ(アリーレンエーテル)を再分配に付すことによって得ることもできる。再分配に適した方法は、例えば米国特許第5834565号に記載されている。一つの方法では、通例約15000~25000amuの数平均分子量を有するポリ(アリーレンエーテル)から低分子量ポリ(アリーレンエーテル)を製造する。かかる低分子量ポリ(アリーレンエーテル)樹脂の製造は、フェノール類の存在下又は非存在下で、ポリ(アリーレンエーテル)樹脂を過氧化物又はキノンのような酸化剤と反応させることで達成できる。別の方法は、上述の酸化カップリングで所望の数平均分子量の樹脂を生じさせ、好ましくは直接単離法で単離することによって低分子量ポリ(アリーレンエーテル)樹脂を得るというものである。た

40

50

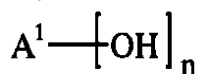
だし、かかる低分子量樹脂についても、適宜過酸化物又は過酸化物及びフェノール類で官能化してさらに低い分子量のものとしてもよい。

【 0 0 2 0 】

本明細書に記載の再分配反応に有用なフェノール類には、次式のを始め、あらゆる公知フェノール化合物が包含される。

【 0 0 2 1 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 2 】

式中、 A^1 は芳香族基、混成脂肪族 - 芳香族炭化水素基、複素環式基又はこれらの誘導体であり、 $-OH$ はヒドロキシ残基であり、 n は1～約10、好ましくは1～約5の整数である。特に好ましいフェノール類は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【 0 0 2 3 】

一般に、次式のを始め、あらゆる過酸化物が再分配反応に有用である。

【 0 0 2 4 】



式中、 A^2 及び A^3 は脂肪族アシル基、芳香族アシル基、アルキル基又は混成脂肪族 - 芳香族炭化水素基、水素又は無機エステル部分、或いはこれらの誘導体である。典型的な過酸化物には、特に限定されないが、1)ジベンゾイルペルオキシド、4,4'-ジ-*t*-ブチルベンゾイルペルオキシド又は他のアリール置換誘導体、ジラウリルペルオキシド、アセチルベンゾイルペルオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド及びジフタロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、2)ジセチルペルオキシジカーボネートのようなペルオキシジカーボネート、3)過安息香酸、3-クロロ過安息香酸、4-ニトロ過安息香酸、及び過安息香酸の他の置換誘導体、ペルオキシ酢酸、ペルオキシプロパン酸、ペルオキシブタン酸、ペルオキシノナン酸、ペルオキシドデカン酸、ジペルオキシグルタル酸、ジペルオキシアジピン酸、ジペルオキシオクタン二酸、ジペルオキシノナン二酸、ジペルオキシデカン二酸、ジペルオキシドデカン二酸、モノペルオキシフタル酸のようなペルオキシ酸、並びにペルオキシ硫酸、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシリン酸、ペルオキシニリン酸のような無機酸及びこれらの塩、並びに4)*t*-ブチルペルホルメート、*t*-ブチルペルアセテート、*t*-ブチルイソブチレート、*t*-ブチルペルベンゾエート、クミルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシノナノエート、*t*-ブチルモノペルオキシマレエート、*t*-ブチルモノペルオキシフタレート、ジ-*t*-ブチルジペルオキシアジペート及び2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサンのようなペルオキシカルボン酸エステルがある。

20

30

【 0 0 2 5 】

これらの過酸化物は、過酸化物の分解を誘起してラジカル生成速度を高める触媒の存在下又は非存在下で、単独で又は組合せて使用できる。2,2,6,6-テトラメチルジフェノキノン(TMDQ)のようなキノンを始めとする、当技術分野で公知の他の酸化剤も、フェノール類の存在下又は非存在下で使用できる。

40

【 0 0 2 6 】

本組成物は、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計100重量部当たり約5～約50重量部のポリ(アリーレンエーテル)を含有し得る。この範囲内で、好ましくは約10重量部以上、さらに好ましくは約15重量部以上のポリ(アリーレンエーテル)を使用し得る。上記範囲内で、好ましくは約40重量部以下、さらに好ましくは約30重量部以下のポリ(アリーレンエーテル)を使用し得る。

【 0 0 2 7 】

硬化性組成物は、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹

50

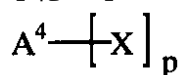
脂、シアン酸エステル樹脂、ビニル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、さらにはこれらの熱硬化性樹脂の１種以上を含む混合物からなる群から選択される熱硬化性樹脂をさらに含んでいる。熱硬化性樹脂は、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれの形態で存在していてもよく、さらに公知の硬化剤及び触媒による反応生成物を含んでいてもよい。

【００２８】

本発明で有用なエポキシ樹脂には、広義にはあらゆるエポキシ化合物が包含される。本組成物中で有用な適当なエポキシ化合物には、次式のものがある。

【００２９】

【化３】



10

【００３０】

式中、 A^4 は芳香族基、脂肪族基、混成脂肪族-芳香族炭化水素基、複素環式基又はこれらの誘導体であり、 X はエポキシ含有残基であり、 p は整数、好ましくは１～約１００、さらに好ましくは２～約１００である。

【００３１】

難燃性が要求される場合、エポキシドは２種以上のエポキシ化合物を含むのが好ましく、その一方は難燃性を与えるべく臭素化されたもので、他方は固体組成物の重量を基準として約１０～約３０重量％の総臭素含量を与えるに十分なレベルにある。好ましいエポキシ化合物には、 p が１～４であるものが挙げられ、さらに好ましくは p が２であるものが挙げられる。

20

【００３２】

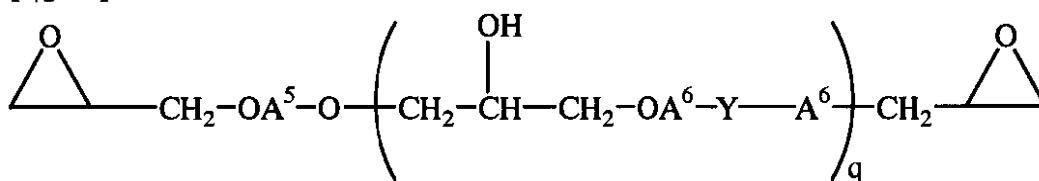
この物質群の典型的なものとしては、以下に挙げるものがある。

【００３３】

１）次式のジエポキシド。

【００３４】

【化４】



30

【００３５】

式中、 A^5 及び A^6 は芳香族基であり、 Y は単結合又は二価基であり、 q は０～約５００の整数である。 A^5 及び A^6 基は、アリール、アルキル、アルコキシ、ハロゲンなどから選択される典型的な基で置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。 Y には、アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、オキシ、チオ、スルホニル、スルホキシ及びカルボニルのような二価基がある。

40

【００３６】

上記ジエポキシド化合物の代表例には、ジグリシジルエーテルがあり、エピクロロヒドリンとビスフェノール（この場合 $q = 0$ ）の縮合で製造されることが多い。この種の化合物の典型例は、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ジフェノール、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ビス（２ - メチルフェノール）、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ビス（２，６ - ジメチルフェノール）、４，４ - （１，１ - シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４ - （シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ビス（２，６ - ジブプロモフェノール）、４，４ - メチレンジフェノール、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ビス（２ - アリルフェノール）、４，４ - （１ - メチルエチリデン）ビス（２ - *t* - ブチル - ５ - メチルフェノール）、４，４ - （１ - メチ

50

ルプロピリデン)ビス(2-t-ブチル-5-エチルフェノール)、4,4-(1,4-ビス(メチルエチリデン)フェニル)ビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4-ビスフェノール、ヒドロキノ、レゾルシノールなどのジグリシジルエーテルである。この縮合反応で生成するオリゴマー生成物も公知であり、有用である。かかる化合物の具体例としては、EPON(登録商標)825($q=0$)及びEPON(登録商標)828($q=0.14$)としてEPON(登録商標)という商品名でShell社から市販されているビスフェノールAとエピクロロヒドリンとのオリゴマー縮合生成物がある。

【0037】

2) 上記ジエポキシドとビスフェノールの反応生成物(一般にアップステージ樹脂と呼ばれる。)。典型例には、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとテトラプロモビスフェノールAの縮合生成物がある。使用に適した部分縮合生成物は、銅(ジメチル銅酸リチウムなど)、アミン、ホスフィン、又は強アルコキシド対イオンを有する金属塩のような触媒量の1種以上の塩基性試薬の存在下で、上述の化合物の混合物を約50~約225、好ましくは約70~約200、さらに好ましくは約100~約190温度に加熱することによって製造し得る。

【0038】

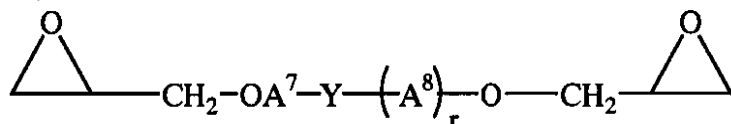
トリアリールホスフィン、特にトリフェニルホスフィン、は、低レベルで有効であり、副反応を引き起こす傾向が低く、反応完了後に残留しても無害であるので、ビスフェノール-ビスエポキシド縮合反応に好ましい塩基性試薬である。これらは、通常、約0.1~約0.5重量%の量で使用される。反応は、特にトリアリールホスフィンを触媒として使用する場合、窒素のような不活性雰囲気中で実施するのが好ましい。

【0039】

3) 次式で表される多官能性エポキシド。

【0040】

【化5】



【0041】

式中、Yは上記で定義した通りであり、 A^7 及び A^8 は芳香族基であり、アリール、アルキル、アルコキシ、ハロなどから選択される典型的な置換基で置換されていても置換されていなくてもよく、rは0~約500の整数である。この式で表される物質には、エポキシ化ノボラック及びレゾールを始めとするあらゆるエポキシ化フェノール樹脂が包含される。この式で表される化合物の最も一般的な例には、エピクロロヒドリンとフェノール樹脂の縮合で製造されるグリシジルエーテルがある。この種の化合物の具体例には、フェノールホルムアルデヒドノボラック、クレゾールホルムアルデヒドノボラック、プロモフェノールホルムアルデヒドノボラック、t-ブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック、及びフェノールとジシクロペンタジエン若しくはブタジエンのような1種類以上のジエンと適宜ポリブタジエン樹脂との縮合で得られるフェノール樹脂のグリシジルエーテルがある。

【0042】

他の多官能性エポキシドには、フロログルシノールトリグリシジルエーテル及びテトラキス(グリシドキシフェニル)エタンがある。

【0043】

4) アミン、アミド又は含窒素複素環式化合物のグリシジルエーテル。かかる物質としては、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N,N,N-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N,N,O-トリグリシジル-4-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン及びN,N-ジグリシジルヒダントイン

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0044】

5) ジグリシジルフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート及びジグリシジルアジペートのような、カルボン酸のグリシジルエーテル。

【0045】

6) グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びアリルグリシジルエーテルのような不飽和エポキシドから製造されるホモポリマー又はコポリマー。上述の通り、これらの物質は、上述の不飽和エポキシド又は不飽和エポキシドとビニル重合の分野で公知の他のビニルモノマーの混合物から得られるホモポリマー又はコポリマーとして使用できる。

10

【0046】

7) 1, 3 - ビス(3 - ヒドロキシプロピル)テトラメチルジシロキサンのような、エポキシ官能基を含むポリシロキサン。

【0047】

8) フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド及びこれらの置換誘導体のような、アルケン、ジエン又はポリエンのエポキシ化で製造される化合物。さらに、ポリブタジエン樹脂又はブタジエン含有コポリマーのようなエポキシ化ポリエンも有用である。

20

【0048】

一実施形態では、熱硬化性樹脂は、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)又はビス(2 - ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)から誘導されるビスフェノールポリグリシジルエーテルのようなエポキシ官能化二価フェノールを含む。

【0049】

他の有用な熱硬化性成分には、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、トリアリルホスフェート、エチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンのアリルエーテル、ペンタエリトリールの部分アリルエーテル、ジアリルセバケート、アリル化ノボラック、アリル化レゾール樹脂及び/又はシアン酸エステルのようなビニル化合物がある。これら各種の熱硬化性樹脂は、単独で使用してもよいし、互いに組合せて使用してもよい。ビニル熱硬化性樹脂の例には、S. H. Goodman, "Handbook of Thermoset Plastics", Noyes Publications (1986)に記載のものなど、当技術分野で公知のものがある。

30

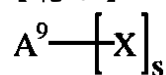
【0050】

シアン酸エステルには、次式のものがある。

【0051】

【化6】

40



【0052】

式中、 A^9 は芳香族基、脂肪族基、混成脂肪族 - 芳香族炭化水素基、複素環式基又はこれらの誘導体であり、Xはシアン酸基であり、sは1 ~ 10、好ましくは1 ~ 4の整数である。この種の化合物の典型例は、ハロゲン化シアンと上述のビスフェノールとの反応で得られるものである。シアン酸エステルの様々な例は、I. Hamerton, "Chemistry and Technology of the Cyanate Esters", Chapman Hall (1994)に記載されている。

50

【0053】

ビスマレイミドを始めとするポリイミドには、D. Wilson, H. D. Stenzenberger 及び P. M. Hergenrother, "Polyimides", Chapman Hall (1990) に記載のものを始め、当技術分野で公知のものが包含される。

【0054】

ベンゾオキサジンには、米国特許第 5973144 号 (Ishida) に記載のものを始め、当技術分野で公知のものが包含される。

【0055】

本組成物は、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計 100 重量部当たり約 25 ~ 約 90 重量部の量で熱硬化性樹脂を含む。この範囲内で、好ましくは約 50 重量部以上、さらに好ましくは約 60 重量部以上の熱硬化性樹脂を使用し得る。この範囲内で、約 85 重量部以下の熱硬化性樹脂を使用するのが好ましい。

【0056】

本組成物は、さらに、ポリ(アリーレンエーテル)を微細分散した加工可能な状態に保つための相溶化剤を含む。相溶性とは、巨視的相分離からの成分の安定化を包含して意味する。相溶化の向上の指標としては、例えば、延性の増大及び相形態の安定性の向上がある。ブレンド成分の相溶性の向上は、硬化性樹脂組成物の望ましい物性に寄与する。

【0057】

好ましい相溶化剤には、ポリビニルブチラールと酢酸ビニルのような他のビニルモノマーとのコポリマー及びその部分加水分解誘導体を始めとするポリビニルアセタール樹脂がある。「ポリビニルブチラール」という用語はかかるコポリマーを包含する。かかるポリビニルブチラールの一例は、ポリ(ビニルブチラール-コ-ポリビニルアルコール-コ-ポリビニルアセテート)である。特に有用なのは、Solutia 社から BUTVAR (登録商標) という商品名で市販の分子量 50000 ~ 120000 のポリビニルブチラール樹脂である。他の相溶化剤には、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレン(SES)ブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)ブロックコポリマー、及び B. F. Goodrich 社から HYCAR (登録商標) Reactive Liquid Rubbers という商品名で市販されているもののような官能化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマーなど、当技術分野で公知の低分子量熱可塑性エラストマーがある。また、スチレン-ブタジエン及びスチレン-ブタジエン-スチレンコアシエルゴムのようなコアシエル型強化剤もある。他の有用な物質は、W. Hofmann 及び C. Hanser, "Rubber Technology Handbook", Verlag Publishers (1989) 及び B. Ellis, "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", Chapman Hall (1993) に記載されている。

【0058】

本組成物は、ポリ(アリーレンエーテル)と熱硬化性樹脂と相溶化剤との合計 100 重量部当たり約 0.5 ~ 約 15 重量部の相溶化剤を含有する。この範囲内で、好ましくは約 2 重量部以上、さらに好ましくは約 3 重量部以上の相溶化剤を使用し得る。上記範囲内で、好ましくは約 10 重量部以下、さらに好ましくは約 8 重量部以下の相溶化剤を使用し得る。

【0059】

本組成物は、さらに、反応性熱硬化性成分の架橋を起こす硬化剤を含む。本発明では、硬化剤という用語は、硬化触媒及び助触媒を包含して意味する。所望の用途に適していれば、どんな公知硬化剤を使用してもよい。適当な硬化剤は、例えば、B. Ellis, "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", Chapman Hall (1993) に記載されている。

【0060】

好ましい硬化剤には、アミドアミン、ポリアミド、脂環式アミン、修飾脂環式アミン、芳香族アミン、修飾芳香族アミン、 BF_3 -アミン付加物、イミダゾール類、グアニジン類、アリーレンポリアミンなどのアミン系硬化剤、さらにはこれらのアミン硬化剤の１種以上を含む混合物がある。

【 0 0 6 1 】

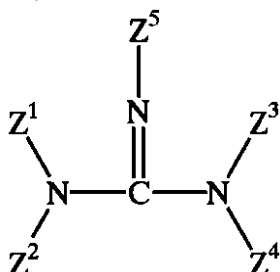
特に有用なイミダゾール類は、イミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール及び１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾールである。

【 0 0 6 2 】

適当なグアニジン類は、次式で表される。

【 0 0 6 3 】

【 化 7 】



【 0 0 6 4 】

式中、 Z^1 及び Z^3 は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表し、 Z^2 、 Z^4 及び Z^5 は独立に水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表す。

【 0 0 6 5 】

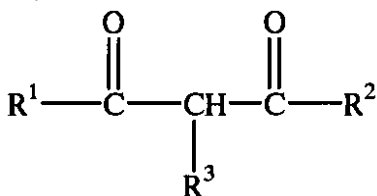
特に有用な硬化剤には、芳香環上にアルキル置換基を有するアリーレンポリアミンがある。極めて好ましい硬化剤には、４，４－メチレンビス〔２，６－ジエチルアニリン〕（ＭＤＥＡ）及びジエチルトルエンジアミン（ＤＥＴＤＡ）がある。

【 0 0 6 6 】

硬化剤の例としては、さらに、金属が亜鉛、マグネシウム又はアルミニウムであり、カルボン酸が酢酸、オクタン酸又はステアリン酸であるカルボン酸金属塩が挙げられる。他の適当な硬化剤には、次式のジケトンのアルミニウム塩及び亜鉛塩がある。

【 0 0 6 7 】

【 化 8 】



【 0 0 6 8 】

式中、 R^1 及び R^2 は各々 C_{1-20} アルキル又はアリールであり、 R^3 は水素或いは C_{1-20} アルキル又はアリールである。好ましくは、 R^1 及び R^2 はメチルであり、 R^3 は水素である。

【 0 0 6 9 】

硬化剤の使用量は、硬化剤の当量及び熱硬化性樹脂の種類や量に応じて変わる。本組成物は、通例、熱硬化性樹脂１００重量部当たり約３～約１５０重量部の硬化剤を含有し得る。この範囲内で、好ましくは約２０重量部以上、さらに好ましくは約３０重量部以上の硬化剤を使用し得る。上記範囲内で、好ましくは約１００重量部以下、さらに好ましくは約６０重量部以下の硬化剤を使用し得る。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

硬化性樹脂組成物は、適宜、硬化基板の脆性を低下させるための可塑剤をさらに含んでもよい。適量で使用すれば、かかる可塑剤は残りの熱硬化性成分のガラス転移温度にさほど影響を与えることなく、ポリ（アリーレンエーテル）のガラス転移温度をポリ（アリーレンエーテル）１部当たり１未満低下させる。適当な可塑剤は公知であり、例えば、レゾルシノールジホスフェート、ビスフェノールＡジホスフェート及びイソプロピル化フェノールホスフェートがある。可塑剤が存在する場合、ポリ（アリーレンエーテル）１００重量部当たり約０．１～約２０重量部で使用し得る。この範囲内で、好ましくは約０．５重量部以上、さらに好ましくは約１重量部以上の可塑剤を使用し得る。上記範囲内で、好ましくは約１０重量部以下、さらに好ましくは約３重量部以下の可塑剤を使用し得る。

【００７１】

硬化性樹脂組成物は、適宜、酸化防止剤、ＵＶ吸収剤、光安定剤などの安定剤、潤滑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、離型剤など、及びこれらの混合物のような各種の添加剤をさらに含んでもよい。かかる添加剤の種類及び量の選択は、過度の実験を伴わずに、当業者がなし得る事項である。例示的な酸化防止剤には、例えばトリス（ノニルフェニル）ホスフィット、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスフィット、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリトリトールジホスフィット、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニルホスフィット又はジステアシルペンタエリトリトールジホスフィットのような有機亜リン酸エステル、例えばテトラキス〔メチレン（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロキシナメート）〕メタンや３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロキシナメートオクタデシルのよ
うな、アルキル化モノフェノール、アルキル化ポリフェノール、及びポリフェノールとジエンのアルキル化反応生成物、ｐ－クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、アルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデン－ビスフェノール、ベンジル化合物、－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸と一価又は多価アルコールのエステル、－（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロピオン酸と一価又は多価アルコールのエステル、例えばジステアシルチオプロピオネート、ジラウリルチオプロピオネート、ジトリデシルチオプロピオネートのようなチオアルキル又はチオアリアル化合物のエステル、並びに－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のアミドがある。

【００７２】

難燃剤には、反応性難燃剤及び非反応性難燃剤が共に包含される。具体的には、テトラブロモビスフェノールＡのビス（２－ヒドロキシエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡのビス（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡのビス（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡのビス（３－ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡのビス（２，３－ジブロモプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡのジアリルエーテル、及びテトラブロモビスフェノールＡビス（ビニルベンジル）エーテルのようなテトラブロモビスフェノールＡ誘導体、ペンタブロモベンジルアクリレート、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、テトラブロモシクロオクタン、１，２－ジブロモ－４－（１，２－ジブロモエチル）シクロヘキサンのようなジブロモエチルジブロモシクロヘキサン、エチレン－ビス－テトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモフタル酸無水物、デカブロモジフェニルエーテルのような臭素化ジフェニルエーテル、ポリ（２，６－ジブロモフェニレンエーテル）及びトリス（２，４，６－トリブロモフェノキシ－１，３，５－トリアジン）、並びに例えば上記の含リン添加剤やＲ．Ｇａｃｈｔｅｒ及びＨ．Ｍｕｌｌｅｒ（編）、Ｐ．Ｐ．Ｋｌｅｍｃｈｕｃｋ（共編）、“Ｐｌａｓｔｉｃ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ，４ｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ”，Ｈａｎｓｅｎ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ（１９９３）に記載されているもののような含リン添加剤がある。かかる添加剤は、通例、臭素化添加剤については約１２～約２０重量％の濃度で、含リン添加剤については約１５～約２５重量％の濃度

10

20

30

40

50

で使用される。また、例えば臭素化ポリ(エポキシド)のような臭素化熱硬化性樹脂又は主鎖に含リン基を有するポリ(アリーレンエーテル)を配合することによっても組成物に難燃性を付与できる。

【0073】

また、R. Gachter及びH. Muller(編), P. P. Klemchuck(共編), "Plastic Additives Handbook, 4th Edition", Hansen Publishers(1993)に記載されているもののよう、当技術分野で公知の他の改良剤、充填材、酸化防止剤、UV吸収剤、安定剤、潤滑剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、帯電防止剤、離型剤及び難燃剤も本発明で使用する。

10

【0074】

また、製品特性を改良するため、接着剤組成物に充填材を適宜添加してもよい。適当な充填材には、特に限定されないが、ケイ酸塩、二酸化チタン、繊維、ガラス繊維(連続繊維及び細断繊維を含む)、カーボンブラック、黒鉛、炭酸カルシウム、タルク及び雲母がある。好ましい導電性充填材には、例えば米国特許第4565684号及び同第5024818号(Tibbetsら)、米国特許第4572813号(Arakawa)、米国特許第4663230号及び同第5165909号(Tennent)、米国特許第4816289号(Komatsuら)、米国特許第4876078号(Arakawara)、米国特許第5589152号(Tennentら)並びに米国特許第5591382号(Nahasら)に記載されているように約3.5~約500ナノメートルの平均直径を有するもののような気相法炭素繊維がある。適当な充填材の種類及び量は所望の最終用途によって決まり、過度に実験を伴わずに、決定できる。

20

【0075】

硬化性樹脂組成物の製造は、均一ブレンドの形成に適した条件下で成分を単にブレンドすることで達成できる。混合時、成分を溶解状態にして均一混合が可能となるようにブレンドを十分に加熱するのが好ましい。かかる条件には、全成分を完全に溶解・ブレンドする加熱及び剪断作用の可能な容器内での成分の混合が含まれる。

【0076】

一実施形態では、液化状態(すなわち熔融状態)の熱硬化性樹脂を溶媒として用いて組成物を製造する。追加の溶媒は使用しない。この実施形態では、相溶化剤とポリ(アリーレンエーテル)と適宜可塑剤を加熱しながら熱硬化性樹脂に溶解する。使用する硬化剤によっては、硬化剤を直接添加してもよいし、早期硬化を防止するため十分低い温度に溶液を冷却した後で添加してもよい。例えば、硬化剤MDEAの添加は、溶液を約100以下、好ましくは約90以下の温度に冷却した後で行うのが好ましい。ポリ(アリーレンエーテル)の分子量及び官能化度に応じて、かかる冷却に伴って溶液が微細分散液に変化することがある。分散液中の粒子は、約1ミリメートル以下、さらに普通には約100ミクロン以下の粒度を有し得る。例えばMDEA又はDETDAのような硬化剤の添加は、通例、均質溶液を生じる。

30

【0077】

一実施形態では、ポリ(アリーレンエーテル)全体の50重量%以上、好ましくは90重量%以上は、熱硬化性樹脂をさらに含む固体コンセントレートとして組成物に供給する。この方法は、固体コンセントレートとして供給されるポリ(アリーレンエーテル)が純ポリ(アリーレンエーテル)よりも格段に容易に熱硬化性樹脂に溶解するので、非常に好都合である。この実施形態では、ポリアリーレンエーテル及び熱硬化性樹脂を必要に応じて加熱しながら適当な溶媒に溶解する。適当な溶媒としては、アルコール、ケトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、クロロ炭化水素、ニトロ炭化水素、エーテル、エステル、アミド、混成エーテル-エステル、スルホキシド、さらにはこれらの溶媒の1種以上を含む混合物などが挙げられる。好ましい溶媒には、ベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素があり、トルエンが極めて好ましい。次いで、溶媒を実質的に除去して(すなわち、約90重量%以上、好ましくは約95重量%以上、さらに好ましくは約99重

40

50

量%以上の溶媒を除去して)粉末状固体コンセントレートを形成する。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂E P O N (登録商標) 8 2 8であり、ポリ(アリーレンエーテル)が固有粘度約0.30 d L / gの直接単離又は再分配ポリ(アリーレンエーテル)である場合、固体コンセントレートは、固体コンセントレートの総重量を基準にして約30~約86重量%のポリ(アリーレンエーテル)、約10~約70重量%のエポキシ樹脂、及び約4~約8重量%の相溶化剤を含有し得る。固体コンセントレートのエポキシ樹脂含量が約70重量%を超えると、固体コンセントレートは粘着性を呈し、取扱いが困難となること
10
がある。固体コンセントレートのポリ(アリーレンエーテル)含量が約30重量%未満であると、コンセントレートはポリ(アリーレンエーテル)の供給手段としての効率に劣るようになる。好ましい固体コンセントレートは、固体コンセントレートの総重量を基準にして約30~約76重量%のポリ(アリーレンエーテル)、約20~約70重量%の熱硬化性樹脂及び約4~約6重量%の相溶化剤を含有し得る。追加の成分は、ドライブレンディングで固体コンセントレートに添加するのが好都合である。

【0078】

ポリ(アリーレンエーテル)含有固体コンセントレートの製造は、さらに、上述のような再分配反応によるポリ(アリーレンエーテル)の固有粘度の低下(分子量の低下)を含んでいてもよい。再分配反応を用いれば、例えば固有粘度約0.40 d L / g以上のポリ(アリーレンエーテル)を、固有粘度約0.35 d L / g以下、好ましくは約0.30 d L / g以下のポリ(アリーレンエーテル)に変えることができる。

【0079】

20
上述の組成物及び方法は、硬化樹脂の延性及び靱性を増大させるのに有用である。本組成物は、引抜成形、キャストイング及び樹脂トランスファー成形を始めとする技術での物品の製造に使用し得る。

【実施例】

【0080】

以下の非限定的な実施例で本発明をさらに説明する。

【0081】

比較例 1

この比較例では、エポキシ樹脂と硬化剤を含んでいるが、ポリ(アリーレンエーテル)は含まない組成物の製造及び特性を例示する。S h e l l O i l社からE P O N (登録商標) 8 2 8という商品名で市販の2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン - エピクロロヒドリンコポリマー100部を、攪拌しながらフラスコに仕込んだ。攪拌を続けながらエポキシ樹脂を90 に加熱した後、硬化剤メチレン - ビス - ジエチルアニリン(4, 4 - メチレンビス(2, 6 - ジエチルアニリン)、M D E A、C A S登録番号13680 - 35 - 8、E t h y l C o r p o r a t i o nからE T H A C U R E (登録商標) 208として市販) 46重量部を添加した。得られた均質溶液を開放棒型に注入し、100 で約2時間及び175 で4時間硬化させた。成形部材のZ軸膨張(30~260、A S T M D 6341準拠)及びK_{1C}破壊靱性(A S T M D 5045準拠)を評価した。組成及び特性を以下の表にまとめて示す。

【0082】

実施例 1 及び 2

これらの実施例では、直接単離ポリ(アリーレンエーテル)樹脂を含む組成物の製造について例示する。表1に記載の比率を用い、エポキシ樹脂E P O N (登録商標) 8 2 8及び可塑剤レゾルシノールジホスフェートを攪拌しながらフラスコに仕込んだ。溶液を加熱し、温度が約100 に達したとき、ポリビニルブチラール(S o l u t i a社からB U T V A R (登録商標) B 76として市販の、ポリビニルブチラール含量約88%のポリ(ビニルブチラール - コ - ポリビニルアルコール - コ - ポリビニルアセテート))を添加した。ポリビニルブチラールは、温度が約150 に達したときに完全に溶解したようにみえた。温度が約160 に達したとき、ポリ(アリーレンエーテル)(直接単離法ポリ(2, 6 - ジメチルフェニルエーテル)、25 のクロロホルム中での固有粘度0.30 d L
50

/g、公知の2,6-キシレノールの酸化カップリング法で製造・単離したもの、例えば米国特許第3306875号(Hay)参照)を添加した。温度が約200に達したとき、溶液が形成された。溶液を約80に冷却すると、均質溶液は微細分散粒子のスラリーになった。80でMDEAを添加したところ、その添加によってスラリーは溶液となった。比較例1に記載の通り成形及び特性評価を行った。結果を表に示す。なお、相溶化剤を含まない対応する比較例の製造は不可能であった。相溶化剤の非存在下では、ポリ(アリーレンエーテル)/ポリエポキシド溶液を80に冷却すると、微細分散粒子のスラリーは形成されずに、ポリ(アリーレンエーテル)が突如粘稠塊として沈殿する。

【0083】

実施例3

この実施例では、ポリ(アリーレンエーテル)及びエポキシ樹脂の固体コンセントレートを用いた組成物の製造について例示する。EPON(登録商標)828 50重量部、ポリ(アリーレンエーテル)(25のクロロホルム中で測定して0.40dL/gの固有粘度を有する直接単離ポリ(2,6-ジメチルフェニルエーテル)、GE Plastics社からNORYL(登録商標)640-111として市販)50重量部、及びShell Chemical社から市販のビスフェノールA 0.5部を、トルエンの入った容器に仕込み、固形分約40%の溶液を形成した。攪拌しながら95で1時間加熱した後、ポリ(アリーレンエーテル)を完全に溶解し、水で安定化した75%ベンゾイルペルオキシド(Catalyst Systems社から市販)0.677部を添加してポリ(フェニレンエーテル)を再分配し、その固有粘度を0.30dL/gに低下させた。トルエンを除去して、ほぼ等重量部のポリエポキシ及び0.30dL/gの固有粘度を有する再分配ポリ(フェニレンエーテル)からなる固体コンセントレートを得た。この粉末を、15重量部のポリ(アリーレンエーテル)、80重量部のEPON(登録商標)828、及び5重量部のポリビニルブチラールからなる熱硬化性組成物中での唯一のポリ(アリーレンエーテル)源として用いた。熱硬化性組成物は、30部の上記固体コンセントレートを65部のEPON(登録商標)828及び5部のポリビニルブチラールとフラスコ内で混合し、粉末が溶解するまで攪拌しながら200で加熱することによって調製した。得られた溶液を約80に冷却したところ、ポリ(アリーレンエーテル)の微細な沈殿が生じた。MDEAの添加に伴い、ポリ(アリーレンエーテル)の沈殿は溶解して溶液を形成した。比較例1に記載の通り成形及び特性評価を行った。結果を表に示す。この実施例は、熱硬化性樹脂マトリックス中にポリ(アリーレンエーテル)を容易に配合するための代替技術を実証している。

【0084】

実施例4

再分配ポリ(アリーレンエーテル)及びポリエポキシドを67:33の重量比で用いて粉末状コンセントレートを調製した以外は、実施例4の手順を繰り返した。結果を表に示す。

【0085】

【表1】

表

| | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| 組成 | | | | | |
| PPE (0.30IV) | -- | 9.5 | 15 | -- | -- |
| 50:50 PPE/エポキシ組成物としての PPE | -- | -- | -- | 15 | -- |
| 67:33 PPE/エポキシ組成物としての PPE | -- | -- | -- | -- | 15 |
| EPON® 828 | 100 | 85 | 78 | 65 | 72 |
| 50:50 PPE/エポキシ組成物としての EPON® 828 | -- | -- | -- | 15 | -- |
| 67:33 PPE/エポキシ組成物としての EPON® 828 | -- | -- | -- | -- | 8 |
| ポリビニルブチラール | -- | 5.5 | 5 | 5 | 5 |
| レゾルシノールジホスフェート (pbw/100 pbw PPE) | -- | 11 | 13 | -- | 7 |
| メチレン-ビス-ジエチルアニリン (pbw/100pbw EPON® 828) | 46 | 41 | 46 | 46 | 46 |
| 特性 | | | | | |
| 成形部材の厚さ (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 軸膨張, 30-260°C, ニート樹脂棒材 (%) | 3.05 | 3.46 | 3.52 | 3.18 | 3.50 |
| K _{1C} 破壊靱性 (MPa-m ^{1/2}) | 0.75 | -- | 0.97 | 1.10 | 0.99 |

10

20

30

【 0 0 8 6 】

上記の結果は、実施例 1 ~ 4 が比較例 1 よりも高い破壊靱性を有することを示している。

【 0 0 8 7 】

以上、好ましい実施形態を参照して本発明を説明してきたが、当業者には、本発明の技術的範囲から逸脱することなく様々な変更をなすことができ、本発明の要素を均等物と置換できることが理解できよう。さらに、本発明の実質的な技術的範囲から逸脱することなく、特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるために多くの修正をすることができる。したがって、本発明は本発明を実施するために想定される最良の形態として開示した特定の実施形態に限定されることはなく、特許請求の範囲に属するあらゆる実施形態が包含される。

【 0 0 8 8 】

引用した特許その他の参考文献は全て援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/002667 A2

- (51) International Patent Classification: **C08L 71/00** (81) Designated States (*national*): AL, AG, AL, AM, AI, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/13996
- (22) International Filing Date: 1 May 2002 (01.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/681,941 28 June 2001 (28.06.2001) US
- (71) Applicant: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
[US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventors: **DAVIS, Michael, John**; 624 Ridgewood Drive, Coshocton, OH 43812 (US). **TRACY, James, Estel**; 225 Allison Avenue, Killbuck, OH 44637 (US).
- (74) Agent: **HARRINGTON, Mark, F.**; Harrington & Smith, LLP, 4 Research Drive, Shelton, CT 06484-6212 (US).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/002667 A2

(54) Title: MOLDABLE POLY(ARYLENE ETHER) THERMOSETTING COMPOSITIONS, METHODS, AND ARTICLES

(57) Abstract: A moldable thermosetting composition comprises a poly(arylene ether), a thermosetting resin, a toughening agent, and an amine cure agent. The compositions may be conveniently prepared without solvents, and the poly(arylene ether) may be provided in the form of an easily dissolved solid concentrate with the thermosetting resin.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

MOLDABLE POLY(ARYLENE ETHER) THERMOSETTING COMPOSITIONS,
METHODS, AND ARTICLES

BACKGROUND

[0001] Curable resin compositions comprising thermosetting resins and poly(arylene ether) resins are known. However, it has been difficult to prepare thermosetting compositions comprising substantial amounts of higher molecular weight poly(arylene ether)s, for example, those having intrinsic viscosities of about 0.30 dL/g or greater (as measured at 25°C in chloroform). As described, for example, in U.S. Patent No. 4,912,172 to Hallgren et al., high temperatures are typically required to dissolve the poly(arylene ether)s in the thermosetting resin. High temperature, latent catalysts such as aluminum tris(acetylacetonate) can then be dissolved into the solution to initiate curing. However, the high temperatures required to prevent the poly(arylene ether) from precipitating out of solution are incompatible with the use of many cure agents, particularly amine cure agents, which would undergo a rapid and uncontrolled reaction at such elevated temperatures.

[0002] U.S. Patent No. 4,623,558 to Lin describes a plastisol dispersion composition comprising (1) poly(phenylene oxide) in powder form, which is insoluble in the reactive plasticizer at room temperature and plasticizable at a temperature at or above the fluxing temperature; (2) a liquid reactive plasticizer member of the group consisting of (a) at least one epoxide resin having an average of more than one epoxide group in the molecule, (b) at least one liquid monomer, oligomer or prepolymer containing at least one ethylenically unsaturated group and (c) a mixture of (a) and (b); said liquid reactive plasticizer being capable of solvating the poly(phenylene oxide) at the fluxing temperature and being present in an amount ranging from 5 to 2,000 parts per 100 parts by weight of (1); and (3) 0.01 to 10% by weight of (2) of a latent curing agent, such as a thermal initiator or photoinitiator, for plasticizers present in the composition. The latent curing agents are not reactive with the thermoset resins at lower temperatures.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0003] There remains a need for curable poly(arylene ether)-containing resin compositions that allow the poly(arylene ether) to remain in a workable state in the thermosetting resin at a temperature suitable for addition of a low-temperature cure agent. There also remains a need for curable poly(arylene ether)-containing resin compositions that form homogeneous solutions at lower temperature for intimate mixing of the poly(arylene ether) into the resin matrix.

BRIEF SUMMARY

[0004] One embodiment is a curable resin composition comprising: about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether); about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins; about 0.5 to about 15 parts by weight a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymers, styrene ethylene styrene (SES) block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts of weight of the thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF₃-amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents; wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

[0005] Another embodiment is a cured resin composition comprising the reaction product of the above curable resin composition.

[0006] Another embodiment is an article comprising the above cured resin composition.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0007] Another embodiment is a method of preparing a curable resin composition, comprising: forming an intimate blend comprising about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether); about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins; about 0.5 to about 15 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts by weight thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF_3 -amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents; wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

[0008] Another embodiment is a method of preparing a poly(arylene ether)-containing solid concentrate, comprising: blending about 30 to about 90 parts by weight of a poly(arylene ether) and about 10 to about 70 parts by weight of a thermosetting resin in the presence of a suitable solvent to form a homogeneous solution; and substantially removing the suitable solvent to yield a solid concentrate; wherein the parts by weight of the poly(arylene ether) and the thermosetting resin sum to 100.

[0009] Another embodiment is a poly(arylene ether)-containing solid concentrate prepared according to the above method.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0010] One embodiment is a curable resin composition comprising: about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether); about 25 to 90 parts by weight per 100 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins; about 0.5 to about 15 parts by weight per 100 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymers, styrene ethylene styrene (SES) block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts by weight of the thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF₃-amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents; wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

[0011] It has unexpectedly been discovered that the use of the compatibilizing agent in the above composition allows the poly(arylene ether) to remain finely dispersed in the thermosetting resin at temperatures suitable for the use of amine cure agents. While not wishing to be bound by any particular hypothesis, the present inventors believe that their invention may function as follows. The thermosetting resin may act as a solvent for the poly(arylene ether), dissolving it to form a homogeneous solution at elevated temperature. In the absence of the compatibilizing agent, cooling of the solution leads to precipitation of the poly(arylene ether) in large, non-homogeneous solid aggregates, including crystalline portions in some cases, forming an intermediate composition unsuitable for further addition of catalysts or hardeners. Addition of the compatibilizing agents prior to cooling the solution

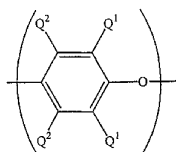
WO 03/002667

PCT/US02/13996

appears to inhibit crystallization and formation of intractable aggregates, and it allows formation of a finely divided dispersion that is workable at temperatures suitable for the use of amine curing agents.

[0012] In addition, it has been discovered that the compatibilizing agent may be used to prepare poly(arylene ether)-containing solid concentrates. For example, a solvent such as toluene may be used to form a solution containing the poly(arylene ether), the compatibilizing agent, and the thermosetting resin. Removal of solvent from this solution creates a solid concentrate in the form of a stable powder that may be dissolved readily into additional thermoset resin, catalyzed, and cured. It has been possible to prepare solid concentrates with a wide range of poly(arylene ether) concentrations for maximum flexibility in formulating. For example, concentrates having high concentrations of poly(arylene ether) may be diluted with additional thermosetting resin, and concentrates having lower concentrations of poly(arylene ether) may be melted and used directly.

[0013] Suitable poly(arylene ether) resins comprise a plurality of structural units of the formula



wherein for each structural unit, each Q^1 is independently halogen, primary or secondary C_1-C_7 alkyl, phenyl, C_1-C_7 haloalkyl, C_1-C_7 aminoalkyl, C_1-C_7 hydrocarboxy, or C_2-C_7 haloalkylhydrocarboxy wherein at least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms; and each Q^2 is independently hydrogen, halogen, primary or secondary C_1-C_7 alkyl, phenyl, C_1-C_7 haloalkyl, C_1-C_7 aminoalkyl, C_1-C_7 hydrocarboxy, or C_2-C_7 haloalkylhydrocarboxy wherein at least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms. Examples of suitable primary C_1-C_7 alkyl groups are methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, n-pentyl,

WO 03/002667

PCT/US02/13996

isopentyl, 2-methylbutyl, n-hexyl, 2,3-dimethylbutyl, 2-, 3-, or 4-methylpentyl, and the corresponding heptyl groups. Examples of secondary C₁-C₇ alkyl groups are isopropyl, sec-butyl and 3-pentyl. Preferably, any alkyl radicals are straight chain rather than branched. Preferably, each Q¹ is C₁-C₇ alkyl or phenyl, especially C₁-C₇ alkyl, and each Q² is hydrogen.

[0014] Both homopolymer and copolymer poly(arylene ether) polymers are included. The preferred homopolymers are those containing 2,6-dimethylphenylene ether units. Suitable copolymers include random copolymers containing, for example, such units in combination with 2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether units or copolymers derived from copolymerization of 2,6-dimethylphenol with 2,3,6-trimethylphenol. Also included are poly(arylene ether) polymers containing moieties prepared by grafting vinyl monomers or polymers such as poly(styrene), as well as coupled poly(arylene ether) polymers in which coupling agents such as low molecular weight polycarbonates, quinones, heterocycles and formals undergo reaction in a known manner with the hydroxy groups of two poly(arylene ether) chains to produce a higher molecular weight polymer. Poly(arylene ether) polymers of the composition further include combinations of any of the above. Many suitable random copolymers, as well as homopolymers, are disclosed in the patent literature. Reference is made to U.S. Pat. Nos. 4,054,553 to Olander, 4,092,294 to Bennett, Jr. et al., 4,477,649 to Mobley, 4,477,651 to White et al., and 4,517,341 to White.

[0015] The poly(arylene ether) resin is typically prepared by the oxidative coupling of at least one monohydroxyaromatic compound such as 2,6-xylenol or 2,3,6-trimethylphenol. Catalyst systems are generally employed for such coupling; they typically contain at least one heavy metal compound such as a copper, manganese or cobalt compound, usually in combination with various other materials.

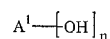
[0016] Particularly useful poly(arylene ether) resins are those having terminal hydroxy groups and a number average molecular weight of about 8,000 to about 13,000 atomic mass units (amu), preferably about 9,000 to about 12,000 amu, more preferably about 10,000 to about 11,000 amu, as determined by gel permeation chromatography using polystyrene standards. The poly(arylene ether) resin

WO 03/002667

PCT/US02/13996

accordingly may have an intrinsic viscosity (I.V.) of about 0.20 to about 0.40 deciliters per gram (dL/g), preferably about 0.25 to about 0.35 dL/g, more preferably about 0.28 to about 0.32 dL/g, as measured in chloroform at 25°C. Such poly(arylene ether)s may be synthesized directly or obtained by subjecting poly(arylene ether)s to redistribution. Suitable methods for redistribution are described in, for example, U.S. Patent No. 5,834,565. In one procedure, low molecular weight poly(arylene ether)s are prepared from poly(arylene ether)s typically having a number average molecular weight of about 15,000 to 25,000 amu. Such preparation of a low molecular weight poly(arylene ether) resin can be accomplished by reacting the poly(arylene ether) resin with an oxidizing agent such as a peroxide or a quinone, with or without a phenol. Another procedure is to obtain a low molecular weight poly(arylene ether) resin by oxidative coupling as described above to produce resins of the desired number average molecular weight which is isolated, preferably, by a direct isolation method. However, even such low molecular weight resins can optionally be functionalized with a peroxide or peroxide and a phenol to achieve even lower molecular weight.

[0017] Phenolics useful in the redistribution reaction described herein include all known phenol compounds, including those having the formula



wherein A^1 is any aromatic, mixed aliphatic aromatic hydrocarbon, heterocycle or derivative of the like, -OH is a hydroxy residue, and n is an integer from 1 to about 10, preferably from 1 to about 5. A particularly preferred phenolic is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.

[0018] In general, any peroxide would be useful in the redistribution reaction, including those having the formula



wherein A^2 and A^3 are any aliphatic acyl, aromatic acyl group, alkyl, or mixed aliphatic aromatic hydrocarbon, hydrogen or inorganic ester moiety or derivatives of the like. Typical peroxides include without limitation: 1) diacyl peroxides such as

WO 03/002667

PCT/US02/13996

dibenzoyl peroxide, 4,4'-di-t-butylbenzoyl peroxide or other aryl substituted derivatives, dilauryl peroxide, acetyl benzoyl peroxide, acetyl cyclohexylsulfonyl peroxide and diphthaloyl peroxide; 2) peroxydicarbonates such as dicetylperoxydicarbonate; 3) peroxyacids such as perbenzoic acid, 3-chloroperbenzoic acid, 4-nitroperbenzoic acid, and other substituted derivatives of perbenzoic acid, peroxyacetic acid, peroxypropanoic acid, peroxybutanoic acid, peroxynonanoic acid, peroxydodecanoic acid, diperoxyglutaric acid, diperoxyadipic acid, diperoxyoctanedioic acid, diperoxynonanedioic acid, diperoxydecanedioic acid, diperoxydoecanedioic acid, monoperoxyphthalic acid, as well as the inorganic acids such as peroxysulfuric acid, peroxydisulfuric acid, peroxyphosphoric acid, peroxydiphosphoric acid and their corresponding salts; and 4) peroxy-carboxylic esters such as t-butyl performate, t-butyl peracetate, t-butyl peroxyisobutyrate, t-butyl perbenzoate, cumyl perbenzoate, t-butyl peroxy-nanoate, t-butyl monoperoxymaleate, t-butyl monoperoxyphthalate, di-t-butyl diperoxyadipates, and 2,5-dimethyl 2,5-bis(benzoylperoxy)hexane.

[0019] These peroxides may be used alone or in combination with or without the presence of a catalyst to induce decomposition of the peroxide and increase the rate of radical production. Other oxidizing agents known in the art include quinones such as 2,2',6,6'-tetramethyl diphenylquinone (TMDQ) may also be used in the presence or absence of a phenol.

[0020] The composition may comprise the poly(arylene ether) in an amount of about 5 to about 50 parts by weight per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent. Within this range, it may be preferred to use at least about 10 parts by weight, more preferably at least about 15 parts by weight, of the poly(arylene ether). Also within this range, it may be preferred to use up to about 40 parts by weight, more preferably up to about 30 parts by weight, of the poly(arylene ether).

[0021] The curable composition further comprises a thermosetting resin selected from epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins,

WO 03/002667

PCT/US02/13996

mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins, and the like. The thermosetting resin may be present in its monomeric, oligomeric, or polymeric state and may further include reaction products with art-known cure agents and catalysts.

[0022] The epoxy resin useful in this invention would include, in its broadest sense, any epoxy compound. Suitable epoxy compounds useful in this formulation may have the formula

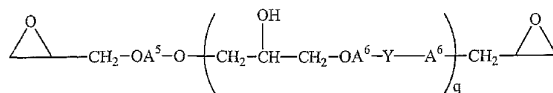


wherein A^4 is any aromatic, aliphatic, mixed aliphatic aromatic hydrocarbon, heterocycle or derivative of the like; X is an epoxy containing residue; and p is any integer, preferably from 1 to about 100, more preferably 2 to about 100.

[0023] When flame retardance is required, it is preferred that the epoxide comprise at least two epoxy compounds, one being brominated to provide flame retardancy and the other at levels sufficient to provide a total bromine content of about 10 to about 30 weight percent, based on the weight of the solid composition. Preferred epoxy compounds include those wherein p is 1 to 4, more preferably those wherein p is 2.

[0024] Typical to this family of materials are:

1) Diepoxides having the formula



wherein A^5 and A^6 are aromatic radicals, Y is a single bond or a divalent radical, and q is an integer from 0 to about 500. The radicals A^5 and A^6 may be substituted or unsubstituted with typical groups chosen from aryl, alkyl, alkoxy, halogen, and the

WO 03/002667

PCT/US02/13996

like. Y may include divalent radicals such as alkylene, cycloalkylene, arylene, oxy, thio, sulfonyl, sulfoxy, and carbonyl.

[0025] Common examples of the above diepoxide compounds include diglycidyl ethers often produced by the condensation of epichlorohydrin with a bisphenol where $q=0$. Typical of this class of compounds are the diglycidyl ethers of 4,4'-(1-methylethylidene) diphenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2-methylphenol), 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2,6-dimethylphenol), 4,4'-(1,1-cyclopentylidene)diphenol, 4,4'-(cyclohexylidene)diphenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2,6-dibromophenol), 4,4'-methylenediphenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2-allylphenol), 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2-*t*-butyl-5-methylphenol), 4,4'-(1-methylethylidene)bis(2-*t*-butyl-5-methylphenol), 4,4'-(1-methylpropylidene)bis(2-*t*-butyl-5-ethylphenol), 4,4'-(1,4-bis(methylethylidene)phenyl)bis(2-*t*-butyl-5-methylphenol), 4,4'-biphenol, hydroquinone, resorcinol, and the like. Oligomeric products generated during this condensation reaction are also known and are useful. Such compounds are exemplified by the oligomeric condensation product of bisphenol A and epichlorohydrin sold by Shell Corporation under the tradename EPON® as EPON® 825 ($q=0$) and EPON® 828 ($q=0.14$).

[0026] 2) The reaction products of the above diepoxides with bisphenols, commonly referred to as upstaged resins. A typical example includes the condensation product of bisphenol A diglycidyl ether with tetrabromobisphenol A. The partial condensation products suitable for use may be prepared by heating the mixture of compounds, as hereinabove described, at a temperature in the range of about 50°C to about 225°C, preferably about 70°C to about 200°C, more preferably about 100°C to about 190°C, in the presence of a catalytic amount of at least one basic reagent, such as copper (for instance lithium dimethylcuprate), amine, phosphine, or metal salt with a strong alkoxide counter ion.

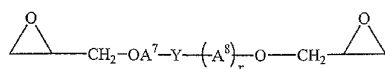
[0027] The triarylphosphines, especially triphenylphosphine, are the preferred basic reagents for the bisphenol bisepoxide condensation reaction for their effectiveness at low levels, their low tendency to cause side reactions, and their

WO 03/002667

PCT/US02/13996

harmlessness when they remain present after the reaction is complete. They are usually employed in the amount of about 0.1% to about 0.5% by weight. The reaction is preferably conducted in an inert atmosphere such as nitrogen, especially when a triarylphosphine is employed as a catalyst.

[0028] 3) Multifunctional epoxides as described by the formula



wherein Y is as defined above; A⁷ and A⁸ are aromatic radicals either substituted or unsubstituted with typical substituting groups chosen from aryl, alkyl, alkoxy, halo, and the like; and r is an integer from 0 to about 500. The materials described by this formula include all epoxidized phenolic resins including epoxidized novolacs and resols. Most common examples of compounds described by this formula include glycidyl ethers produced by the condensation of epichlorohydrin with a phenolic resin. Examples of this class of compounds include the glycidyl ethers of phenol formaldehyde novolac, cresol formaldehyde novolac, bromophenol formaldehyde novolac, t-butylphenol formaldehyde novolac, phenolic resins derived from the condensation of phenol with a diene or mixtures of dienes, such as dicyclopentadiene or butadiene, or additionally, with a polybutadiene resin.

[0029] Other multifunctional epoxides include phloroglucinol triglycidyl ether and tetrakis(glycidoxyphenyl) ethane.

[0030] 4) Glycidyl ethers of amines, amides, or nitrogen containing heterocycles. These materials may include triglycidylecyanurate, triglycidylisocyanurate, N,N,N',N'-tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane, N,N,O-triglycidyl-4-aminophenol, N,N-diglycidyl aniline, and N,N-diglycidyl hydantoin.

[0031] 5) Glycidyl ethers of carboxylic acids such as diglycidyl phthalate, diglycidyl tetrahydrophthalate, diglycidyl hexahydrophthalate and diglycidyl adipate.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0032] 6) Homopolymers or copolymers prepared from unsaturated epoxides such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate and allyl glycidyl ether. As mentioned, these materials may be used as homopolymers or copolymers obtained from mixtures of the unsaturated epoxides mentioned above or mixtures of unsaturated epoxides and other vinyl monomers known in the practice of vinyl polymerization.

[0033] 7) Polysiloxanes containing epoxy functionality such as the glycidyl ether of 1,3-bis(3-hydroxypropyl)tetramethyldisiloxane.

[0034] 8) Compounds prepared by epoxidation of alkenes, dienes or polyenes, such as phenylglycidyl ether, allylglycidyl ether, naphthylglycidyl ether, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexane carboxylate, vinylcyclohexene dioxide, and substituted derivatives thereof. In addition, epoxidized polyenes such as polybutadiene resins or butadiene containing copolymers would be useful.

[0035] In one embodiment, the thermosetting resin may comprise an epoxy-functionalized dihydric phenol, such as bisphenol polyglycidyl ethers derived from 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) or bis(2-hydroxyphenyl)methane (bisphenol F).

[0036] Other useful thermosetting components comprise vinylic compounds, including triallylisocyanurate, triallylcyanurate, diallyl phthalate, diallyl isophthalate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diethylene glycol diallylcarbonate, triallyl phosphate, ethylene glycol diallyl ether, allyl ethers of trimethylolpropane, partial allyl ethers of pentaerythritol, diallyl sebacate, allylated novolacs, allylated resol resins, and/or cyanate esters. These various thermosetting resins can be used either individually or in combination with one another. Examples of vinyl thermosetting resins include those known in the art, such as those described in S. H. Goodman, "Handbook of Thermoset Plastics", Noyes Publications (1986).

[0037] Cyanate esters include those having the formula



WO 03/002667

PCT/US02/13996

wherein A⁹ is any aromatic, aliphatic, mixed aliphatic aromatic hydrocarbons, heterocycles or derivatives of the like, X is a cyanate group, and s is an integer from 1 to 10 and preferably from 1 to 4. Typical of this class of compounds are those derived from the reaction of cyanogen halides with the bisphenols described above. Various examples of cyanate esters can be found in I. Hamerton, "Chemistry and Technology of the Cyanate Esters", Chapman Hall (1994).

[0038] Polyimides, including bismaleimides, include those known in the art, such as those described in D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P.M. Hergenrother, "Polyimides", Chapman Hall (1990).

[0039] Benzoxazines include those known to the art, such as those described in U.S. Patent No. 5,973,144 to Ishida.

[0040] The composition may comprise the thermosetting resin in an amount of about 25 to about 90 parts by weight per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent. Within this range, it may be preferred to use at least about 50 parts by weight, more preferably at least about 60 parts by weight, of the thermosetting resin. Also within this range, it may be preferred to use up to about 85 parts by weight of the thermosetting resin.

[0041] The composition further comprises a compatibilizing agent to keep poly(arylene ether) in a fine, dispersed, and workable state. Compatibility is meant to include the stabilization of the composition against gross phase separation. Indicators of improved compatibilization include, for example, increased ductility and improved phase morphology stabilization. Improved compatibility of the blend components contributes to the desirable physical properties of the curable resin composition.

[0042] Preferred compatibilizing agents include polyvinyl acetal resins, including copolymers of polyvinyl butyral and other vinyl monomers such as vinyl acetate, and partially hydrolyzed derivatives therefrom. The term "polyvinyl butyral" encompasses such copolymers. An example of such a polyvinyl butyral is poly(vinyl butyral-co-polyvinyl alcohol-co-polyvinyl acetate). Of particular utility is a polyvinyl butyral resin of molecular weight 50,000 to 120,000, available from Solutia under the

WO 03/002667

PCT/US02/13996

trademark BUTVAR®. Other compatibilizing agents include, for example, low molecular weight thermoplastic elastomers known in the art, such as styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymers, styrene-ethylene-styrene (SES) block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymers and functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers such as those sold under the tradename HYCAR® Reactive Liquid Rubbers by B. F. Goodrich Company. Also included are core shell type toughening agents such as styrene-butadiene and styrene-butadiene-styrene core shell rubbers. Other useful materials may be found in W. Hofmann and C. Hanser, "Rubber Technology Handbook", Verlag Publishers (1989); and B. Ellis, "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", Chapman Hall (1993).

[0043] The composition may comprise the compatibilizing agent in an amount of about 0.5 to about 15 parts by weight per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent. Within this range, it may be preferred to use at least about 2 parts by weight, more preferably at least about 3 parts by weight, of the compatibilizing agent. Also within this range, it may be preferred to use up to about 10 parts by weight, more preferably up to about 8 parts by weight, of the compatibilizing agent.

[0044] The composition further comprises a cure agent to effect crosslinking between the reactive thermosetting components. For the purpose of this invention, the term cure agent is meant to include curing catalysts and co-catalysts. Any known cure agent suitable for the desired application may be employed. Suitable cure agents are described, for example, in B. Ellis, "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", Chapman Hall (1993).

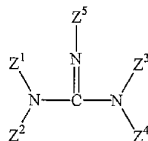
[0045] Preferred cure agents include amine cure agents, such as amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF₃-amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents, and the like.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0046] Particularly useful imidazoles are imidazole, 1,2-dimethylimidazole, 2-methylimidazole, 2-heptadecylimidazole and 1-(2-cyanoethyl)-2-phenylimidazole.

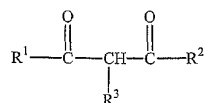
[0047] Suitable guanidines may be represented by the formula



wherein Z^1 and Z^3 independently represent a C_1 - C_4 alkyl group, and Z^2 , Z^4 , and Z^5 independently represent hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl group.

[0048] Particularly useful cure agents include arylene polyamines with alkyl substitution on the aromatic ring. Highly preferred cure agents include 4,4'-methylenebis[2,6-diethylaniline] (MDEA), and diethyltoluenediamine (DETDA).

[0049] Examples of cure agents further include metal carboxylates wherein the metal is zinc, magnesium or aluminum, and the carboxylate is a C_1 - C_{24} carboxylate such as acetate, octoate, or stearate. Other suitable cure agents include aluminum and zinc salts of diketones of the formula



wherein each of R^1 and R^2 is a C_1 - C_{20} alkyl or aryl and R^3 is hydrogen or C_1 - C_{20} alkyl or aryl; preferably, R^1 and R^2 are methyl, and R^3 is hydrogen.

[0050] The amount of cure agent employed may vary according to the cure agent equivalent weight and the thermosetting resin type and amount. The composition may typically comprise the cure agent in an amount of about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts by weight of the thermosetting resin. Within this

WO 03/002667

PCT/US02/13996

range, it may be preferred to use at least about 20 parts by weight, more preferably at least about 30 parts by weight, of the cure agent. Also within this range, it may be preferred to use up to about 100 parts by weight, more preferably to about 60 parts by weight, of the cure agent.

[0051] The curable resin composition may, optionally, further comprise a plasticizer to reduce the brittleness of cured substrates. When used in appropriate quantities, these plasticizers reduce the glass transition temperature of the poly(arylene ether) less than 1°C per part poly(arylene ether) without severely affecting the glass transition temperature of the remaining thermosetting components. Suitable plasticizers are known and include, for example, resorcinol diphosphate, bisphenol-A-diphosphate and isopropylated phenol phosphate. When present, the plasticizer may be used at about 0.1 to about 20 parts by weight per 100 parts by weight of the poly(arylene ether). Within this range, it may be preferred to use at least about 0.5 part by weight, more preferably at least about 1 part by weight, of the plasticizer. Also within this range, it may be preferred to use up to about 10 parts by weight, more preferably up to about 3 parts by weight, of the plasticizer.

[0052] The curable resin composition may further optionally comprise various additives, for example, antioxidants, UV absorbers, stabilizers such as light stabilizers and others, lubricants, pigments, dyes, colorants, anti-static agents, flame retardants, impact modifiers, mold release agents, and the like, and mixtures thereof. Selection of types and amounts of such additives may be performed without undue experimentation by those skilled in the art. Exemplary antioxidants include organophosphites, for example, tris(nonyl-phenyl)phosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, 2,4-di-tert-butylphenyl phosphite, or distearyl pentaerythritol diphosphite; alkylated monophenols, polyphenols and alkylated reaction products of polyphenols with dienes, such as, for example, tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate octadecyl; butylated reaction products of para-cresol and dicyclopentadiene; alkylated hydroquinones; hydroxylated thiodiphenyl ethers; alkylidene-bisphenols; benzyl compounds; esters of beta-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with

WO 03/002667

PCT/US02/13996

monohydric or polyhydric alcohols; esters of beta-(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionic acid with monohydric or polyhydric alcohols; esters of thioalkyl or thioaryl compounds, such as, for example, distearylthiopropionate, dilaurylthiopropionate, ditridecylthiodipropionate; and amides of beta-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid.

[0053] Flame retardant additives include both reactive and non-reactive flame retardant additives such as tetrabromobisphenol A derivatives, including the bis(2-hydroxyethyl)ether of tetrabromobisphenol A, the bis(3-acryloyloxy-2-hydroxypropyl) ether of tetrabromobisphenol A, the bis(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl) ether of tetrabromobisphenol A, the bis(3-hydroxypropyl) ether of tetrabromobisphenol A, the bis(2,3-dibromopropyl) ether of tetrabromobisphenol A, the diallyl ether of tetrabromobisphenol A, and the bis(vinylbenzyl) ether of tetrabromobisphenol A; pentabromobenzyl acrylate; dibromostyrenes; tribromostyrenes; tetrabromocyclooctanes; dibromoethyl dibromocyclohexanes such as 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)-cyclohexane; ethylene-bis-tetrabromophthalimide; hexabromocyclododecanes; tetrabromophthalic anhydrides; brominated diphenylethers such as decabromodiphenyl ether; poly(2,6-dibromophenylene ether); and tris(2,4,6-tribromophenoxy-1,3,5-triazine; as well as phosphorus-containing additives, for example, the phosphorus-containing additives described above and those described in R. Gachter and H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc. ed.), "Plastic Additives Handbook, 4th Edition", Hansen Publishers, (1993). Such additives are typically used in concentrations of about 12 to about 20 weight percent of the brominated additive, or about 15 to about 25 weight percent of the phosphorous-containing additive. Flame retardance may also be imparted to the compositions by the inclusion of brominated thermosetting resins, for example a brominated poly(epoxide), or a poly(arylene ether) having a phosphorous-containing moiety in its backbone.

[0054] Other art-known modifiers, fillers, antioxidants, UV absorbers, stabilizers, lubricants, plasticizers, pigments, dyes, colorants, anti-static agents, mold release agents, and flame retardants may also be used in the present invention such as

WO 03/002667

PCT/US02/13996

those described in R. Gachter and H. Muller (eds.), P. P. Klemchuck (assoc. ed.), "Plastic Additives Handbook, 4th Edition", Hansen Publishers, (1993).

[0055] Fillers may also be added optionally to the adhesive compositions to modify product characteristics. Suitable fillers include but are not limited to silicates, titanium dioxide, fibers, glass fibers (including continuous and chopped fibers), carbon black, graphite, calcium carbonate, talc, and mica. Preferred conductive fillers include vapor-grown carbon fibers, such as those having an average diameter of about 3.5 to about 500 nanometers as described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,565,684 and 5,024,818 to Tibbetts et al.; 4,572,813 to Arakawa; 4,663,230 and 5,165,909 to Tennent; 4,816,289 to Komatsu et al.; 4,876,078 to Arakawa et al.; 5,589,152 to Tennent et al.; and 5,591,382 to Nahass et al. Suitable filler types and amounts are dictated by the desired end application and may be determined without undue experimentation.

[0056] The preparation of the curable resin composition may be achieved by merely blending the components under conditions suitable for the formation of an intimate blend. During mixing, the blend is preferably sufficiently heated such that the components are in solution, thereby enabling intimate mixing. Such conditions include mixing components in a vessel capable of heating and shearing action to thoroughly dissolve and blend all components.

[0057] In one embodiment, the composition is prepared using a thermoset resin in its liquified (i.e., melted) state as a solvent. No additional solvents are employed. In this embodiment, a compatibilizer, a poly(arylene ether), and, optionally, a plasticizer, are dissolved in the thermoset resin with heating. Depending on the cure agent employed, the cure agent may be added immediately or after cooling the solution to a temperature low enough to prevent premature curing. For example, addition of the cure agent MDEA is preferably conducted after cooling the solution to a temperature up to about 100°C, preferably a temperature up to about 90°C. Depending on the molecular weight and degree of functionalization of the poly(arylene ether), such cooling may be accompanied by conversion of the solution to a fine dispersion. The particles in the dispersion may have particle sizes up to

WO 03/002667

PCT/US02/13996

about 1 millimeter, more commonly up to about 100 microns. Addition of the cure agent, such as, for example, MDEA or DETDA, typically creates a homogeneous solution.

[0058] In one embodiment, at least 50 weight percent, preferably at least 90 weight percent, of the total poly(arylene ether) is supplied to the composition as a solid concentrate further comprising the thermosetting resin. This method is very convenient because poly(arylene ether) provided as such a solid concentrate dissolves much more easily in thermosetting resin than does pure poly(arylene ether). In this embodiment, the polyarylene ether and thermosetting resin are dissolved in a suitable solvent, with heating as needed. Suitable solvents may include alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, chlorohydrocarbons, nitrohydrocarbons, ethers, esters, amides, mixed ether-esters, sulfoxides, mixtures comprising at least one of the foregoing solvents, and the like. Preferred solvents include aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, and xylenes, and toluene is highly preferred. The solvent is then substantially removed (i.e., at least about 90 weight percent, preferably at least about 95 weight percent, more preferably at least about 99 weight percent of the solvent is removed) to form a powdered solid concentrate. For example, when the thermosetting resin is the epoxy EPON® 828, and the poly(arylene ether) is a directly isolated or redistributed poly(arylene ether) having an intrinsic viscosity of about 0.30 dL/g, the solid concentrate may comprise about 30 to about 86 weight percent poly(arylene ether), about 10 to about 70 weight percent epoxy resin, and about 4 to about 8 weight percent compatibilizing agent, based on the total weight of the solid concentrate. When the epoxy resin content of the solid concentrate exceeds about 70 weight percent, the solid concentrate may become sticky and difficult to handle. When the poly(arylene ether) content of the solid concentrate is less than about 30 weight percent, the concentrate becomes an inefficient means of delivering the poly(arylene ether). A preferred solid concentrate may comprise about 30 to about 76 weight percent poly(arylene ether), about 20 to about 70 weight percent thermosetting resin, and about 4 to about 6 weight percent compatibilizing agent, based on the total weight of the solid concentrate. Additional components may conveniently be added to the solid concentrate by dry blending.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0059] Preparation of the poly(arylene ether)-containing solid concentrates may further include reducing the intrinsic viscosity (reducing the molecular weight) of the poly(arylene ether) via a redistribution reaction, as described above. Redistribution reactions may be used, for example, to convert a poly(arylene ether) having an intrinsic viscosity of at least about 0.40 dL/g to a poly(arylene ether) having an intrinsic viscosity up to about 0.35 dL/g, preferably up to about 0.30 dL/g.

[0060] The above described compositions and methods are useful to increase the ductility and toughness of cured resins. The composition may be used to form articles by techniques including pultrusion, casting, and resin transfer molding.

[0061] The invention is further illustrated by the following non-limiting examples.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0062] This comparative example illustrates the preparation and properties of a composition comprising an epoxy resin and cure agent, but no poly(arylene ether). One hundred parts of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane-epichlorohydrin copolymer, obtained under the trade name EPON® 828 from Shell Oil Co., were charged into a flask with stirring. After the epoxide was heated to 90°C with continued stirring, 46 parts by weight of cure agent methylene-bis-diethylaniline (4,4'-methylenebis(2,6-diethylaniline); MDEA; CAS Registry No. 13680-35-8; obtained as ETHACURE® 208 from Ethyl Corporation) was added. The resulting homogeneous solution was poured into open bar molds, and cured for about 2 hours at 100°C and 4 hours at 175°C. Molded parts were evaluated for Z-axis expansion (30°C-260°C; according to ASTM D6341) and K₁C fracture toughness (according to ASTM D5045). The composition and properties are summarized in the Table below.

EXAMPLES 1 and 2

[0063] These examples illustrate preparation of compositions comprising a directly isolated poly(arylene ether) resin. Using proportions specified in the Table, epoxy resin EPON® 828 and plasticizer resorcinol diphosphate were charged into a

WO 03/002667

PCT/US02/13996

flask with stirring. The solution was heated and as the temperature reached about 100°C, polyvinyl butyral (poly(vinyl butyral-co-polyvinyl alcohol-co-polyvinyl acetate) having a polyvinyl butyral content of about 88%, obtained as BUTVAR® B76 from Solutia) was added; the polyvinyl butyral appeared to dissolve completely as the temperature reached about 150°C. As the temperature reached about 160°C, poly(arylene ether) (directly isolated poly(2,6-dimethylphenyl ether), intrinsic viscosity 0.30 dL/g at 25°C in chloroform; prepared and isolated according to known techniques for oxidative coupling of 2,6-xyleneol; see, for example, U.S. Patent No. 3,306,875 to Hay) was added. As the temperature reached about 200°C, a solution formed. As the solution was cooled to about 80°C, the homogeneous solution became a slurry of finely dispersed particles. At 80°C, MDEA was added and with its addition the slurry became a solution. Molding and property evaluation were conducted as described in Comparative Example 1. Results are presented in the Table. It should be noted that it is not possible to prepare corresponding comparative examples lacking a compatibilizing agent. In the absence of a compatibilizing agent, cooling the poly(arylene ether)/polyepoxide solution to 80°C results in sudden precipitation of the poly(arylene ether) as a viscous mass, rather than formation of a slurry of finely dispersed particles.

EXAMPLE 3

[0064] This example illustrates preparation of a composition using a solid concentrate of poly(arylene ether) and epoxy resin. Fifty weight parts each of EPON® 828 and poly(arylene ether) (directly isolated poly(2,6-dimethylphenyl ether) having an intrinsic viscosity of 0.40 dL/g as measured in chloroform at 25°C; obtained as NORYL® 640-111 from GE Plastics) and 0.5 parts Bisphenol A from Shell Chemical were charged into a vessel containing toluene to form an approximately 40% solids solution. After stirring and heating at 95°C for one hour, the poly(arylene ether) was completely dissolved, and 0.677 parts 75% benzoyl peroxide stabilized with water (obtained from Catalyst Systems, Inc.) was added to redistribute the poly(phenylene ether) and lower its intrinsic viscosity to 0.30 dL/g. The toluene was removed to yield a solid concentrate consisting of approximately equal weight parts of polyepoxide and redistributed poly(phenylene ether) having an intrinsic viscosity of 0.30 dL/g. This

WO 03/002667

PCT/US02/13996

powder was used as the sole source of poly(arylene ether) in a thermosetting composition comprising 15 parts by weight poly(arylene ether), 80 parts by weight EPON® 828, and 5 parts by weight polyvinyl butyral. The thermosetting composition was prepared by combining 30 parts of the above solid concentrate with 65 parts EPON® 828 and 5 parts polyvinyl butyral in a flask and heating at 200°C with stirring until the powder dissolved. The resulting solution was cooled to about 80°C yielding a fine precipitate of poly(arylene ether); addition of MDEA was accompanied by dissolution of the poly(arylene ether) precipitate and formation of a solution. Molding and property evaluation were conducted as described in Comparative Example 1. Results are presented in the Table. This example demonstrates an alternative technique for easily incorporating poly(arylene ether) into a thermosetting resin matrix.

EXAMPLE 4

[0065] The procedure of Example 4 was followed, except that the powdered concentrate was prepared and used as a 67:33 weight/weight ratio of redistributed poly(arylene ether) and polyepoxide. Results are presented in the Table.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

Table

| | C. Ex. 1 | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ex. 4 |
|---|----------|---------|---------|---------|---------|
| COMPOSITION | | | | | |
| PPE (0.30IV) | -- | 9.5 | 15 | -- | -- |
| PPE as a 50:50 PPE/Epoxy composition | -- | -- | -- | 15 | -- |
| PPE as a 67:33 PPE/Epoxy composition | -- | -- | -- | -- | 15 |
| EPON® 828 | 100 | 85 | 78 | 65 | 72 |
| EPON® 828 a 50:50 PPE/Epoxy composition | -- | -- | -- | 15 | -- |
| EPON® 828 as a 67:33 PPE/Epoxy composition | -- | -- | -- | -- | 8 |
| Polyvinyl Butyral | -- | 5.5 | 5 | 5 | 5 |
| Resorcinol Diphosphate (pbw per 100 pbw PPE) | -- | 11 | 13 | -- | 7 |
| Methylene-bis-diethyl aniline (pbw per 100 pbw EPON® 828) | 46 | 41 | 46 | 46 | 46 |
| PROPERTIES | | | | | |
| Molded part thickness (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-axis expansion, 30- 260°C, neat resin bar (%) | 3.05 | 3.46 | 3.52 | 3.18 | 3.50 |
| K _{IC} fracture toughness (MPa-m ^{1/2}) | 0.75 | -- | 0.97 | 1.10 | 0.99 |

[0066] The results show that Examples 1-4 provide higher fracture toughness than Comparative Example 1.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

[0067] While the invention has been described with reference to a preferred embodiment, it will be understood by those skilled in the art that various changes may be made and equivalents may be substituted for elements thereof without departing from the scope of the invention. In addition, many modifications may be made to adapt a particular situation or material to the teachings of the invention without departing from essential scope thereof. Therefore, it is intended that the invention not be limited to the particular embodiment disclosed as the best mode contemplated for carrying out this invention, but that the invention will include all embodiments falling within the scope of the appended claims.

[0068] All cited patents and other references are incorporated herein by reference.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A curable composition, comprising:

about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether);

about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins;

about 0.5 to about 15 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene ethylene styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and

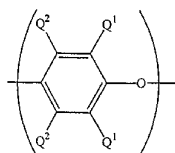
about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts of weight of the thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF_3 -amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

2. The composition of Claim 1, wherein the poly(arylene ether) comprises a plurality of structural units of the formula

WO 03/002667

PCT/US02/13996



wherein for each structural unit, each Q^1 is independently halogen, primary or secondary C_1-C_7 alkyl, phenyl, C_1-C_7 haloalkyl, C_1-C_7 aminoalkyl, C_1-C_7 hydrocarboxy, or C_2-C_7 haloalkylhydrocarboxy wherein at least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms; and each Q^2 is independently hydrogen, halogen, primary or secondary C_1-C_7 alkyl, phenyl, C_1-C_7 haloalkyl, C_1-C_7 aminoalkyl, C_1-C_7 hydrocarboxy, or C_2-C_7 haloalkylhydrocarboxy wherein at least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms.

3. The composition of Claim 2 wherein each Q^1 is independently C_1-C_7 alkyl, and each Q^2 is hydrogen.

4. The composition of Claim 3 wherein the poly(arylene ether) is a homopolymer comprising 2,6-dimethylphenylene ether units, or a random copolymer comprising 2,6-dimethylphenylene ether units in combination with 2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether units.

5. The composition of Claim 1, wherein the poly(arylene ether) comprises a directly isolated poly(arylene ether).

6. The composition of Claim 1, wherein the poly(arylene ether) comprises a redistributed poly(arylene ether).

7. The composition of Claim 1, wherein the poly(arylene ether) has an intrinsic viscosity of about 0.20 dL/g to about 0.40 dL/g as measured at 25°C in chloroform.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

8. The composition of Claim 1, comprising about 10 to about 40 parts by weight of the poly(arylene ether) per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent.

9. The composition of Claim 1, wherein the thermosetting resin comprises an epoxy resin.

10. The composition of Claim 1, wherein the thermosetting resin comprises a reaction product of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane and epichlorohydrin.

11. The composition of Claim 1, comprising about 50 to about 85 parts by weight of the thermosetting resin per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent.

12. The composition of Claim 1, wherein the compatibilizing agent comprises a polyvinyl acetal.

13. The composition of Claim 1, wherein the compatibilizing agent comprises a polyvinyl butyral.

14. The composition of Claim 1, comprising about 2 to about 10 parts by weight of the compatibilizing agent per 100 parts by weight total of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent.

15. The composition of Claim 1, wherein the cure agent comprises an arylene polyamine.

16. The composition of Claim 1, wherein the cure agent comprises 4,4'-methylenebis(2,6-diethylaniline).

17. The composition of Claim 1, comprising about 20 to about 100 parts by weight of the cure agent per 100 parts by weight of the thermosetting resin.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

18. The composition of Claim 1, further comprising about 0.1 to about 20 parts by weight per 100 parts by weight poly(arylene ether) of a plasticizer effective for poly(arylene ether) resins.

19. The composition of Claim 18, wherein the plasticizer is selected from the group consisting of resorcinol diphosphate, bisphenol-A-diphosphate, isopropylated phenol phosphate, and mixtures comprising at least one of the foregoing plasticizers.

20. The composition of Claim 1, further comprising an additive selected from the group consisting of fillers, antioxidants, UV absorbers, thermal stabilizers, light stabilizers, pigments, dyes, colorants, anti-static agents, flame retardants, impact modifiers, mold release agents, and mixtures comprising at least one of the foregoing additives.

21. The curable resin composition of Claim 1, wherein the resin composition is substantially free of solvent.

22. A curable composition, comprising:

about 10 to about 40 parts by weight of a poly(arylene ether) having an intrinsic viscosity of about 0.20 dL/g to about 0.40 dL/g as measured at 25°C in chloroform;

about 50 to about 85 parts by weight of an epoxy resin;

about 2 to about 10 parts by weight of a polyvinyl butyral; and

about 20 to about 100 parts by weight per 100 parts of weight of the thermosetting resin of an aromatic amine cure agent;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

23. A method of forming a curable resin composition, comprising:

WO 03/002667

PCT/US02/13996

forming an intimate blend comprising about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether); about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins; about 0.5 to about 15 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts by weight thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF₃-amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents; wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

24. The method of Claim 23, wherein at least about 50 weight percent of the total poly(arylene ether) is provided in the form of a solid concentrate comprising about 30 weight percent to about 90 weight percent poly(arylene ether), and about 10 weight percent to about 70 weight percent thermosetting resin, wherein the weight percents are based on the total weight of the solid concentrate.

25. The method of Claim 24, wherein forming an intimate blend comprises heating the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent to a temperature up to about 100°C.

26. A method of forming a curable resin composition, comprising:

forming a first intimate blend comprising about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether); about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins,

WO 03/002667

PCT/US02/13996

bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins; and about 0.5 to about 15 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and

forming a second intimate blend comprising the first intimate blend and about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts by weight thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF_3 -amine adducts, imidazoles, guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

27. The method of Claim 26, wherein forming the first intimate blend comprises heating the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent to a temperature of at least about 150°C to form a homogeneous solution.

28. The method of Claim 27, wherein forming the first intimate blend further comprises cooling the homogeneous solution to a temperature up to about 100°C to form a slurry of solid particles, wherein the solid particles have an average particle size up to about 1 millimeter.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

29. A method of forming a poly(arylene ether)-containing solid concentrate, comprising:

blending about 30 to about 90 parts by weight of a poly(arylene ether) and about 10 to about 70 parts by weight of a thermosetting resin in the presence of a suitable solvent to form a homogeneous solution; and

substantially removing the suitable solvent to yield a solid concentrate;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether) and the thermosetting resin sum to 100.

30. The method of Claim 29, wherein the suitable solvent is selected from the group consisting of alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, chlorohydrocarbons, nitrohydrocarbons, ethers, esters, amides, mixed ether-esters, sulfoxides, and mixtures comprising at least one of the foregoing solvents.

31. The method of Claim 29, further comprising redistributing the poly(arylene ether) in the presence of a phenolic compound and an oxidizing agent to form a redistributed poly(arylene ether) having an intrinsic viscosity up to about 0.35 dL/g as measured at 25°C in chloroform.

32. A method of forming a poly(arylene ether)-containing solid concentrate, comprising:

blending about 30 to about 90 parts by weight of a poly(arylene ether), about 10 to about 70 parts by weight of a thermosetting resin, and about 3 to about 150 parts by weight of a cure agent in the presence of a suitable solvent to form a homogeneous solution; and

removing the suitable solvent to yield a solid concentrate;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether) and the thermosetting resin sum to 100; and wherein the parts by weight of the cure agent are based on 100 parts by weight of the thermosetting resin.

WO 03/002667

PCT/US02/13996

33. A curable resin composition prepared according to the method of Claim 23.

34. A curable resin composition prepared according to the method of Claim 24.

35. A curable resin composition prepared according to the method of Claim 25.

36. A poly(arylene ether)-containing solid concentrate prepared according to the method of Claim 29.

37. A poly(arylene ether)-containing solid concentrate prepared according to the method of Claim 32.

38. A cured composition comprising the reaction product of:

about 5 to about 50 parts by weight of a poly(arylene ether);

about 25 to 90 parts by weight of a thermosetting resin selected from the group consisting of epoxy resins, polyester resins, polyimide resins, bis-maleimide resins, cyanate ester resins, vinyl resins, benzoxazine resins, benzocyclobutene resins, and mixtures comprising at least one of the foregoing thermosetting resins;

about 0.5 to about 15 parts by weight of a compatibilizing agent selected from the group consisting of polyvinyl acetal resins, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene ethylene styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, functionalized butadiene-acrylonitrile copolymers, styrene-butadiene core shell rubbers, styrene-butadiene-styrene core shell rubbers, and mixtures comprising at least one of the foregoing compatibilizing agents; and

about 3 to about 150 parts by weight per 100 parts of weight of the thermosetting resin of an amine cure agent selected from the group consisting of amidoamines, polyamides, cycloaliphatic amines, modified cycloaliphatic amines, aromatic amines, modified aromatic amines, BF₃-amine adducts, imidazoles,

WO 03/002667

PCT/US02/13996

guanidines, arylene polyamines, and mixtures comprising at least one of the foregoing amine cure agents;

wherein the parts by weight of the poly(arylene ether), the thermosetting resin, and the compatibilizing agent sum to 100.

39. An article comprising the cured resin composition of Claim 38.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/002667 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 71/12, 63/00, C08J 3/00
- (21) International Application Number: PCT/US02/13996
- (22) International Filing Date: 1 May 2002 (01.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/681,941 28 June 2001 (28.06.2001) US
- (71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
[US/US]; 1 River Road, Schenectay, NY 12345 (US).
- (72) Inventors: DAVIS, Michael, John; 624 Ridgewood Drive, Coshocton, OH 43812 (US); TRACY, James, Estel; 225 Allison Avenue, Killbuck, OH 44637 (US).
- (74) Agent: HARRINGTON, Mark, F.; Harrington & Smith, LLP, 4 Research Drive, Shelton, CT 06484-6212 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 27 November 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/002667 A3

(54) Title: MOLDABLE POLY(ARYLENE ETHER) THERMOSETTING COMPOSITIONS, METHODS, AND ARTICLES

(57) Abstract: A moldable thermosetting composition comprises a poly(arylene ether), a thermosetting resin, a toughening agent, and an amine cure agent. The compositions may be conveniently prepared without solvents, and the poly(arylene ether) may be provided in the form of an easily dissolved solid concentrate with the thermosetting resin.

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | Int. Application No. PCT/US 02/13996 |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L71/12 C08L63/00 C08J3/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08J | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P,X | EP 1 167 484 A (GEN ELECTRIC) 2 January 2002 (2002-01-02) table 2 claims 2-4,7,9,11,12 page 7, line 44 - line 46 --- -/-- | 1-20, 23-25, 33-35, 38,39 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 3 February 2003 | | Date of mailing of the international search report 04.02.03 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6918 Patentkan 2 NL - 2280 HV The Hague Tel: (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-2016 | | Authorized officer O'Sullivan, T |

Form PCT/ISA213 (second sheet) (July 1999)

Int mal Application No
PCI/US 02/13996

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | Inventor's Application No. PCT/US 02/13996 |
|---|---|---|
| C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 4 594 371 A (NAUMAN E BRUCE) 10 June 1986 (1986-06-10) column 3, line 44; claim 1 ----- | 1-39 |

Form PCT/ISA/E10 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. application No.
PCT/JP 02/13996**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02 /3996

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-28,33-35,38,39

Composition containing polyarylene ether, compatibilising copolymer, and amine curing agent and Method for making such compositions

2. Claims: 29-32,36,37

Method of forming a polyarylene ether-containing solid concentrate.

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | | | Intern | Application No |
|--|------------------|-------------------------|---|--|----------------|
| | | | | PCT/US 02/13996 | |
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date | |
| EP 1167484 | A | 02-01-2002 | EP 1167484 A2 JP 2002173659 A | 02-01-2002 21-06-2002 | |
| EP 0436212 | A | 10-07-1991 | EP 0436212 A2 JP 4132730 A | 10-07-1991 07-05-1992 | |
| EP 0537005 | A | 14-04-1993 | BR 9203920 A DE 69221250 D1 DE 69221250 T2 EP 0537005 A1 ES 2104843 T3 JP 3300426 B2 JP 5214129 A KR 240570 B1 | 27-04-1993 04-09-1997 19-02-1998 14-04-1993 16-10-1997 08-07-2002 24-08-1993 15-01-2000 | |
| EP 0557086 | A | 25-08-1993 | JP 3102121 B2 JP 5230361 A CA 2089112 A1 EP 0557086 A2 | 23-10-2000 07-09-1993 19-08-1993 25-08-1993 | |
| WO 0125358 | A | 12-04-2001 | AU 7861200 A EP 1240262 A1 WO 0125358 A1 | 10-05-2001 18-09-2002 12-04-2001 | |
| US 5308565 | A | 03-05-1994 | EP 0610075 A1 JP 7003053 A | 10-08-1994 06-01-1995 | |
| US 4954195 | A | 04-09-1990 | US 5248550 A | 28-09-1993 | |
| US 4436870 | A | 13-03-1984 | DE 3131440 A1 AT 19409 T CA 1205594 A1 DE 3270750 D1 EP 0071093 A1 JP 58034829 A | 24-02-1983 15-05-1986 03-06-1986 28-05-1986 09-02-1983 01-03-1983 | |
| US 4594371 | A | 10-06-1986 | AU 576637 B2 AU 4948485 A CA 1262195 A1 DE 3585617 D1 EP 0199846 A1 JP 61254666 A US 4666961 A | 01-09-1988 06-11-1986 03-10-1989 16-04-1992 05-11-1986 12-11-1986 19-05-1987 | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デービス, マイケル・ジョン

アメリカ合衆国、4 3 8 1 2、オハイオ州、コショクトン、リッジウッド・ドライブ、6 2 4 番

(72)発明者 トレイシー, ジェームズ・エステル

アメリカ合衆国、4 4 6 3 7、オハイオ州、キルバック、アリソン・アベニュー、2 2 5 番

Fターム(参考) 4J002 AC08Y BB17X BP01Y CB00Y CD00X CF00X CH07W CM00X CM04X EN00

EN02 EN05 FD02 FD14 GG00