(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101636444 B
(45)授权公告日 2012.10.10

(21)申请号 200780050976.8

(22)申请日 2007.08.14

(30)优先权数据
11/612,733 2006.12.19 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.08.06

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/075845 2007.08.14

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/076476 EN 2008.06.26

(73)专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 威廉·A·克尼克三世 李彦军 潘丽华

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
C08K 7/14(2006.01)
C08K 7/20(2006.01)
C08K 7/28(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08L 71/12(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
C08L 81/06(2006.01)

(56)对比文件
NGF EUROPE.Microglas Glass Flake-Microglas Fleka for Polymer Reinforcement.《http://www.ngfcanada.com》.2006,1-15.

审查员 李胤

权利要求书 4 页 说明书 14 页

(54)发明名称

增强的无定形聚合物组合物

(57)摘要

一种热塑性组合物,包含:高温热塑性树脂,玻璃纤维,及颗粒状玻璃填料。该颗粒状玻璃填料,在形成组合物之前,具有包含氨基硅烷和尿烷基团的覆层。

CN 101636444 B

1. 一种热塑性组合物，包含：

高温热塑性树脂，其中所述高温热塑性树脂具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度；

15 ～ 35 重量%的玻璃纤维；及

15 ～ 35 重量%的颗粒状玻璃填料，

其中所有含量均按组合物的总重量计，

其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

2. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂由聚醚酰亚胺组成，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 75 兆帕的双门抗拉强度。

3. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚砜，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 50 兆帕的双门抗拉强度。

4. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂选自：聚醚酰亚胺，聚醚砜，及其组合。

5. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维具有 1 ～ 20 毫米的平均长度。

6. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述颗粒状玻璃填料具有 20 ～ 160 微米的平均粒度。

7. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

8. 根据权利要求 1 的热塑性组合物，其中该组合物还包含第二树脂，且该第二树脂不是高温树脂。

9. 根据权利要求 8 的热塑性组合物，其中所述第二树脂选自：聚碳酸酯，聚碳酸酯 - 酯，聚酯，聚酰胺，及前述各项中两种或多种的组合。

10. 根据权利要求 9 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚酰亚胺和所述第二树脂包括聚碳酸酯 - 酯，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 40 兆帕的双门抗拉强度。

11. 一种热塑性组合物，包含：

高温热塑性树脂，其中所述高温热塑性树脂具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度；

15 ～ 35 重量%的玻璃纤维；及

15 ～ 35 重量%的颗粒状玻璃填料，

其中所有含量均按组合物的总重量计，

其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层，及

其中所述高温热塑性树脂，在形成组合物之前，具有在熔混条件下与尿烷基团、氨基硅烷或者其组合反应或者相容的端基。

12. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂由聚醚酰亚胺组成，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 75 兆帕的双门抗拉强度。

13. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚砜，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 50 兆帕的双门抗拉强度。

14. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂选自：聚醚酰亚胺，聚醚砜，及其组合。

15. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维具有 1 ～ 20 毫米的平均长度。

16. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述颗粒状玻璃填料具有 20 ～ 160 微米的平均粒度。

17. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

18. 根据权利要求 11 的热塑性组合物，其中该组合物还包含第二树脂，且该第二树脂不是高温树脂。

19. 根据权利要求 18 的热塑性组合物，其中所述第二树脂选自：聚碳酸酯，聚碳酸酯 - 酯，聚酯，聚酰胺，及前述各项中两种或多种的组合。

20. 根据权利要求 19 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚酰亚胺和所述第二树脂包括聚碳酸酯 - 酯，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 40 兆帕的双门抗拉强度。

21. 一种热塑性组合物，包含：

高温热塑性树脂，其中所述高温热塑性树脂具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度；

15 ～ 35 重量％的玻璃纤维；及

15 ～ 35 重量％的颗粒状玻璃填料，

其中所有含量均按组合物的总重量计，

其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层，及

其中所述高温热塑性树脂，在形成组合物之前，具有酐端基、氨基端基或者其组合。

22. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂由聚醚酰亚胺组成，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 75 兆帕的双门抗拉强度。

23. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚砜，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 50 兆帕的双门抗拉强度。

24. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂选自：聚醚酰亚胺，聚醚砜，及其组合。

25. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维具有 1 ～ 20 毫米的平均长度。

26. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述颗粒状玻璃填料具有 20 ～ 160 微米的平均粒度。

27. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

28. 根据权利要求 21 的热塑性组合物，其中该组合物还包含第二树脂，且该第二树脂不是高温树脂。

29. 根据权利要求 28 的热塑性组合物，其中所述第二树脂选自：聚碳酸酯，聚碳酸酯－酯，聚酯，聚酰胺，及前述各项中两种或多种的组合。

30. 根据权利要求 29 的热塑性组合物，其中所述高温热塑性树脂包括聚醚酰亚胺和所述第二树脂包括聚碳酸酯－酯，且该组合物，根据 ASTM D638 测定，具有大于或等于 40 兆帕的双门抗拉强度。

31. 一种制备热塑性组合物的方法，包括：

熔体混合高温热塑性树脂与颗粒状玻璃填料，形成第一混合物；

熔体混合该第一混合物与玻璃纤维，

其中所述玻璃纤维具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层，

其中所述高温热塑性树脂具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度。

32. 根据权利要求 31 的方法，其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

33. 根据权利要求 31 的方法，其中所述高温热塑性树脂，在形成组合物之前，具有能够与尿烷基团、氨基硅烷或其组合反应或者相容的端基。

34. 一种包含热塑性组合物的制品，其中该热塑性组合物包含：

高温热塑性树脂，其中所述高温热塑性树脂具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度；

15 ～ 35 重量％的玻璃纤维；及

15 ～ 35 重量％的颗粒状玻璃填料，

其中所有含量均按组合物的总重量计，

其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

35. 一种热塑性组合物，包含：

30 重量％至 70 重量％的聚醚酰亚胺，该聚醚酰亚胺具有酐端基以及根据光散射测定的 28000 ～ 38000 的重均分子量；

15 重量％至 40 重量％的聚碳酸酯－酯；

15 重量％至 35 重量％的玻璃纤维；

15 重量％至 35 重量％的颗粒状玻璃填料；及

添加剂，该添加剂选自：紫外线吸收剂，稳定剂，润滑剂，增塑剂，着色剂，抗静电剂，发泡剂，金属钝化剂，及其组合；

其中所述玻璃纤维，在形成组合物之前，具有含有偶联剂和粘结剂的覆层，

其中所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层，及

其中所述重量百分数均按组合物的总重量计，该总重量为 100wt％。

36. 根据权利要求 35 的组合物，其中所述添加剂为季戊四醇四硬脂酸酯。

37. 根据权利要求 35 的组合物，其中所述添加剂为亚磷酸酯稳定剂。

38. 根据权利要求 35 的组合物，其中所述添加剂包括季戊四醇四硬脂酸酯和稳定剂的混合物，所述稳定剂选自：亚磷酸酯稳定剂，受阻酚稳定剂，及其组合。

39. 根据权利要求 35 的组合物，其中所述颗粒状玻璃填料为玻璃片，所述玻璃纤维为玻璃丝。

40. 权利要求 35 的组合物，其中所述着色剂选自颜料和染料。

增强的无定形聚合物组合物

[0001] 发明背景

[0002] 本文公开一种增强的无定形聚合物组合物。具体地，所公开的是具有提高了的焊接缝强度的增强型无定形聚合物组合物。

[0003] 能够耐高温（玻璃化转变温度（Tg）大于180℃）的塑料（聚合物）具有广泛的应用。例如，人们渴望已久的是在很多制品中用增强型高温塑料代替金属。为了成功地替代金属，增强型塑料必须具有良好的机械性能和优异的尺寸稳定性，甚至在高温下也如此。例如，这种塑料需要具有足够的焊接缝强度，以防止二次作业中破裂。焊接缝形成于制品生产过程中两种或多种熔融聚合物前端面汇合的区域。例如，焊接缝可以在熔融聚合物自两个不同位置注入模具时形成。焊接缝通常是模塑制品中最薄弱的区域，并且在制品受力时首先失效。

[0004] 因此，需要能够耐高温并且具有高焊接缝强度的聚合物组合物。

发明内容

[0005] 前述需要可由这样的热塑性组合物得到解决，该热塑性组合物包含：高温热塑性树脂，玻璃纤维，及颗粒状玻璃填料。所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

[0006] 在一个实施方案中，热塑性组合物包含：高温热塑性树脂，玻璃纤维，及颗粒状玻璃填料。所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。所述高温热塑性树脂，在形成组合物之前，具有可在熔体混合条件下与尿烷基团、氨基硅烷或其组合反应或相容的端基。

[0007] 在一个实施方案中，热塑性组合物包含：高温热塑性树脂，玻璃纤维，及颗粒状玻璃填料。所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。所述高温热塑性树脂，在形成组合物之前，具有酐端基、氨基端基或者其组合。

[0008] 本文还公开了制备前述组合物的方法以及包含前述组合物的制品。

具体实施方式

[0009] 与颗粒状玻璃填料的覆层不含尿烷基团和氨基硅烷的类似组合物相比，本文所述的热塑性组合物具有显著提高的焊接缝强度。

[0010] 抛开理论的限制，据信，当具有包含尿烷基团和氨基硅烷偶联剂的覆层的颗粒状玻璃填料与高温热塑性树脂熔体捏合时，在高温热塑性树脂与颗粒状玻璃填料之间的界面中形成接枝共聚物。据信，该接枝共聚物是覆层中所含端基与高温热塑性树脂的端基反应的产物。另外，再一种可能是，覆层的氨基硅烷也可以与高温热塑性树脂的端基反应，形成共聚物。接枝共聚物的出现提高了树脂与玻璃片之间的附着力，进而改善了机械性能。

[0011] 本文所用术语“第一”、“第二”等以及“初级”、“次级”等不表示任何顺序、数量或者重要性，而是用于区分一个要素与另一个要素。本文所用术语“一个”和“一种”不是对数量的限制，而是表示存在至少一种所提及的项目。“任选的”或者“任选地”意指随后记载

的事件或事项可以出现或者不出现，并且意指该描述包括事件出现和事件不出现的情形。

[0012] 术语″烷基″意欲包括具有规定碳原子数的C_{1-30}支链和直链不饱和脂肪烃基。烷基的实例包括但不限于，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，正戊基，仲戊基，正和仲己基，正和仲庚基，及正和仲辛基。

[0013] 本文所用术语″链烯基″定义为两或多个碳原子之间具有一或多个双键的C_{2-30}支链或直链不饱和脂肪烃基。链烯基的实例包括乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基，己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，以及相应的C_{2-10}二烯、三烯和四烯。

[0014] 本文所用术语″炔基″定义为两或多个碳原子之间具有一或多个叁键的C_{2-10}支链或直链不饱和脂肪烃基。炔基的实例包括乙炔基，丙炔基，丁炔基，戊炔基，己炔基，庚炔基，辛炔基，及壬炔基。

[0015] 本文所用术语″取代的″意指分子上的一或多个氢、部分的分子或者原子被取代基所代替，条件是不超过原子的正常价以及该取代产生稳定的化合物。这类″取代基″可以选自：-OR，-NR′ R，-C(O)R，-SR，-卤素，-CN，$-NO_2$，$-SO_2$，磷酰基，亚氨基，硫酯，碳环基，芳基，杂芳基，烷基，链烯基，双环基，及三环基。当取代基为酮基（即＝O）时，原子上的两个氢被取代。芳族部分不存在酮取代基。本文所用术语R和R′是指烷基，该烷基可以相同或相异。

[0016] 因而，例如，本文所用术语″取代的C_{1-10}烷基″是指具有饱和键且一或多个氢被例如下列取代基所取代的烷基部分：卤素，羰基，烷氧基，酯，醚，氰基，磷酰基，亚氨基，烷硫基，硫酯，磺酰基，硝基，杂环，芳基，或者杂芳基。

[0017] 本文所用术语″卤代″或″卤素″意指氟、氯、溴和碘。

[0018] 本文所用术语“单环”意指包含一个环系的基团。该环系可以是芳环、杂环、芳杂环、饱和的环烷基或者不饱和的环烷基。单环基团可以是取代或者未取代的。单环烷基可具有5～12个成环原子。

[0019] 本文所用术语“多环基团”是指包含多环系的基团。该环系可以是稠环或者非稠环。多环基团可以是芳环、杂环、芳杂环、饱和环烷基、不饱和环烷基或者前述两种或多种的组合。多环基团可以是取代或者未取代的。多环基团可具有6～20个成环原子。

[0020] 术语″芳基″意指具有规定碳原子数的芳烃部分，例如（但不限于），苯基，环庚三烯酮，茚满基，或者萘基。

[0021] 术语″环烷基″意指任何稳定的环系，其可以是饱和或者部分不饱和的。其实例包括但不限于，环丙基，环戊基，环己基，冰片基，二环[2.2.2]壬烷，金刚烷基，或者四氢萘基（萘满）。

[0022] 本文所用术语″杂环″或者″杂环系″意指稳定的5-至7-员单环或者7-至10-员双环杂环，其可以是饱和的、部分不饱和的、不饱和的或者芳香性的，其由碳原子以及1～4个独立选自N、O、S的杂原子组成，并且包括上面定义的任何杂环稠合到苯环上的双环基团。氮和硫杂原子可任选地被氧化。该杂环的任何形成稳定结构的杂原子或碳原子上可连接有侧基。关于这一点，杂环中的氮可任选地季铵化。如果杂环中S和O原子的总数超过1，则这些杂原子不彼此相邻。在某些实施方案中，杂环中S和O原子的总数不大于1。

[0023] 本文所用术语″芳杂环系″意指稳定的5-至7-员单环或者7-至10-员双环的杂环芳环，其由碳原子以及1～4个独立选自N、O和S的杂原子组成。在某些实施方案中，

芳杂环中 S 和 O 原子的总数不大于 1。

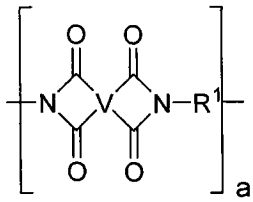
[0024] 所有 ASTM 试验均来自 2003 版的 ASTM 标准年鉴 (Annual Book ofASTM Standards)，除非另外指明。

[0025] 在本文中，高温热塑性树脂定义为具有大于或等于 180℃的玻璃化转变温度。在某些实施方案中，高温热塑性树脂能够与尿烷基团、氨基硅烷或者其组合反应或者相容。本文所述“相容”意指具有这样的化学特性、物理特性或者化学和物理特性，这特性足以这样的方式物理地、化学地或者物理和化学组合地相互作用，使得焊接缝强度相对于包含不具有尿烷基团和氨基硅烷组合的颗粒状玻璃纤维的组合物得到提高。示例性的化学相互作用包括但不限于，共价键结合，离子键结合，氢键结合，等等。在某些实施方案中，高温热塑性树脂具有能够与尿烷基团、氨基硅烷或其组合反应或者相容的端基。示例性的端基包括酐，羟基，及胺。示例性的高温热塑性树脂包括：聚酰亚胺，聚醚酰亚胺，聚苯砜，聚砜，聚醚砜，及包括前述一种或多种的组合。高温树脂可任选地与第二树脂混合，该第二树脂不是高温树脂，如聚碳酸酯、聚碳酸酯 - 酯、聚酯、聚酰胺或者包括前述一种或多种的组合，只要高温树脂和第二树脂的组合具有大于或等于 80℃、特别是大于或等于 100℃的玻璃化转变温度，并且不发生脱层即可。

[0026] 如果存在，则第二树脂的用量可以为 5 ～ 80 重量% (wt%)，特别是 10 ～ 40wt%，尤其是 10 ～ 30wt%，按组合物的总重量计。

[0027] 聚酰亚胺具有通式 (1)：

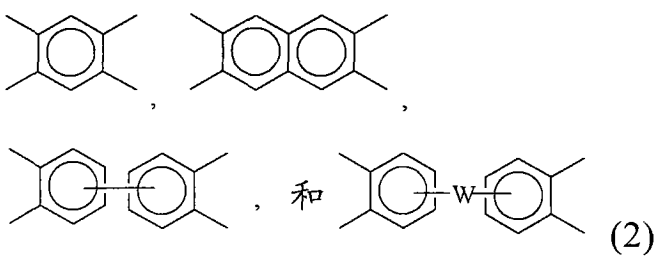
[0028]



(1)

[0029] 式中 a 大于 1，通常为 10 ～ 1000 或者更大，特别是为 10 ～ 500；及式中 V 为没有限制的四价连接基团 (linker)，只要该连接基团不妨碍聚酰亚胺的合成或者使用即可。适宜的连接基团包括但不限于：(a) 具有 5 ～ 50 个碳原子的取代或未取代的饱和、不饱和或者芳族的单环和多环基团，(b) 具有 1 ～ 30 个碳原子的取代或未取代的直链或支链的饱和或不饱和烷基；或者它们的组合。示例性的连接基团包括但不限于式 (2) 的四价芳族基团，例如

[0030]

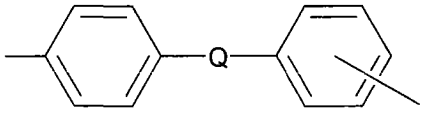


(2)

[0031] 式中 W 为选自下列的二价基团：-O-，-S-，-C(O)-，SO_2-，-SO-，$-C_yH_{2y}-$(y 为 1 ～ 8 的整数)，及其氟化衍生物，包括全氟化亚烷基，或者式 -O-Z-O- 的基团，其中 -W- 或者 -O-Z-O- 基团的二价键为 3,3′ 、3,4′ 、4,3′ 或者 4,4′ 位，且其中 Z 包括但不限于，取

代或未取代的二价有机基团如：(a) 具有 6 ～ 20 个碳原子的芳烃基团及其卤化衍生物，(b) 具有 2 ～ 20 个碳原子的直链或支链亚烷基，(c) 具有 3 ～ 20 个碳原子的亚环烷基，或者 (d) 下面通式 3 的二价基团：

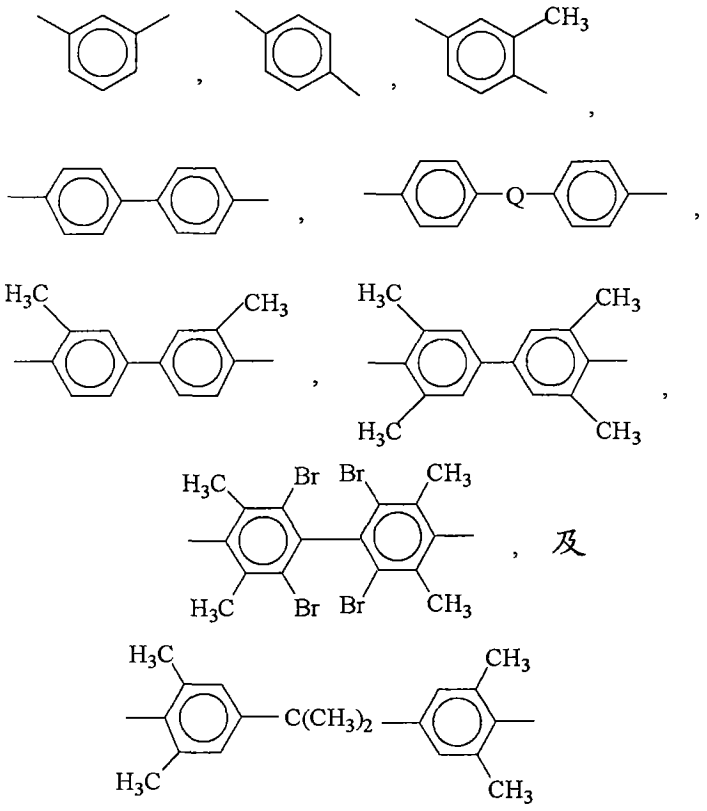
[0032]



(3)

[0033] 式中 Q 包括但不限于选自下列的二价部分：-O-，-S-，-C(O)-，$-SO_2-$，-SO-，$-C_yH_{2y}-$(y 为 1 ～ 8 的整数)，及其氟化衍生物，包括全氟亚烷基。Z 可以包括下面式 (4) 的示例性二价基团：

[0034]



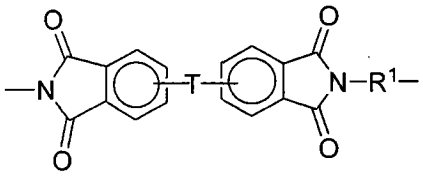
(4)

[0035] 式 (1) 中的 R^1 包括但不限于取代或未取代的二价有机基团，例如：(a) 具有 6 ～ 24 个碳原子的芳烃基团及其卤化衍生物，(b) 具有 2 ～ 20 个碳原子的直链或支链亚烷基，(c) 具有 3 ～ 24 个碳原子的亚环烷基，或者 (d) 如上所定义的式 (3) 的二价基团。

[0036] 某些种类的聚酰亚胺包括聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺砜和聚醚酰亚胺，特别是那些现有技术中已知的适合熔体加工的聚醚酰亚胺，例如制备方法和性质公开于美国专利 3803085 和 3905942 中的那些聚醚酰亚胺。

[0037] 聚醚酰亚胺树脂可包含大于 1，通常为 10 ～ 1000 或更多，特别是 10 ～ 500 个下面式 (5) 的结构单元：

[0038]

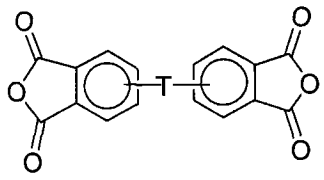


(5)

[0039] 式中 R^1 定义同上，T 为 -O- 或者式 -O-Z-O- 的基团，其中 -O- 或者 -O-Z-O- 基团的二价键处于 3,3′ 、3,4′ 、4,3′ 或者 4,4′ 位，且其中 Z 定义同上。在一个实施方案中，聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或者聚醚酰亚胺砜可以是共聚物。也可以采用聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或者聚醚酰亚胺砜的混合物。

[0040] 聚醚酰亚胺可通过本领域的技术人员熟知的任何方法制备，包括使下面式 (6) 的芳族二（醚酐）：

[0041]



(6)

[0042] 与下面式 (7) 的有机二胺反应：

[0043] $H_2N-R^1-NH_2$ (7)

[0044] 其中 T 和 R^1 的定义同上。

[0045] 具体的芳族二酐和有机二胺的实例公开于，例如，美国专利 3972902 和 4455410 中。芳族二酐的说明性实例包括：

[0046] 3,3- 二 [4-(3,4- 二羧基苯氧基）苯基］丙烷二酐；

[0047] 4,4′ - 二 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐；

[0048] 4,4′ - 二 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐；

[0049] 4,4’- 二 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐；

[0050] 4,4’- 二 (3,4- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐；

[0051] 2,2- 二 [4-(2,3- 二羧基苯氧基）苯基］丙烷二酐；

[0052] 4,4’- 二 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐；

[0053] 4,4’- 二 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐；

[0054] 4,4’- 二 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐；

[0055] 4,4’- 二 (2,3- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐；

[0056] 4-(2,3- 二羧基苯氧基）-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）联苯 -2,2- 丙烷二酐；

[0057] 4-(2,3- 二羧基苯氧基）-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯醚二酐；

[0058] 4-(2,3- 二羧基苯氧基）-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐；

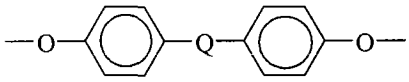
[0059] 4-(2,3- 二羧基苯氧基）-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯甲酮二酐；及

[0060] 4-(2,3- 二羧基苯氧基）-4′ -(3,4- 二羧基苯氧基）二苯砜二酐，

[0061] 以及它们的各种混合物。

[0062] 上述式 (6) 所包括的另一类芳族二（醚酐）包括但不限于其中 T 为下面式 (8) 的化合物：

[0063]



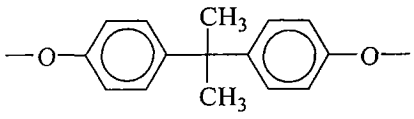
(8)

[0064] 且其中 4,4′ -位所示的醚键也可以位于 3,3′ 、3,4′ 或者 4,3′ -位，Q 的定义同上。

[0065] 适宜二氨基化合物的实例包括乙二胺，丙二胺，三亚甲基二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，六亚甲基二胺，七亚甲基二胺，八亚甲基二胺，九亚甲基二胺，十亚甲基二胺，1,12- 十二烷二胺，1,18- 十八烷二胺，3- 甲基七亚甲基二胺，4,4- 二甲基七亚甲基二胺，4- 甲基九亚甲基二胺，5- 甲基九亚甲基二胺，2,5- 二甲基六亚甲基二胺，2,5- 二甲基七亚甲基二胺，2,2- 二甲基丙二胺，N- 甲基 - 二 (3- 氨基丙基) 胺，3- 甲氧基六亚甲基二胺，1,2- 二 (3- 氨基丙氧基) 乙烷，二 (3- 氨基丙基) 硫醚，1,4- 环己二胺，双 (4- 氨基环己基) 甲烷，间苯二胺，对苯二胺，2,4- 二氨基甲苯，2,6- 二氨基甲苯，间二甲苯二胺，对二甲苯二胺，2- 甲基 -4,6- 二乙基 -1,3- 苯二胺，5- 甲基 -4,6- 二乙基 -1,3- 苯二胺，对二氨基联苯，3,3′ - 二甲基对二氨基联苯，3,3′ - 二甲氧基对二氨基联苯，1,5- 二氨基萘，二 (4- 氨基苯基) 甲烷，二 (2- 氯 -4- 氨基 -3,5- 二乙基苯基) 甲烷，二 (4- 氨基苯基) 丙烷，2,4- 二 (p- 氨基 - 叔丁基) 甲苯，二 (p- 氨基 - 叔丁基苯基) 醚，二 (p- 甲基 -o- 氨基苯基) 苯，二 (p- 甲基 -o- 氨基戊基) 苯，1,3- 二氨基 -4- 异丙基苯，二 (4- 氨基苯基) 硫醚，二 (4- 氨基苯基) 砜，及二 (4- 氨基苯基) 醚。也可以使用这些化合物的混合物。优选的二氨基化合物为芳族二胺，特别是间苯二胺和对苯二胺，磺酰基双苯胺，及其混合物。

[0066] 在一个实施方案中，聚醚酰亚胺树脂包含根据式 (5) 的结构单元，其中每个 R 独立地为对亚苯基或间亚苯基或者它们的混合物，T 为下面式 (9) 的二价基团 :

[0067]



(9)

[0068] 在很多制备聚酰亚胺、特别是聚醚酰亚胺的方法中，包括美国专利 3847867、3852242、3803085、3905942、3983093 和 4443591 中所公开的方法。提及这些专利的目的是举例说明制备聚酰亚胺的一般和具体方法。

[0069] 聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和聚醚酰亚胺砜可具有 0.1 ～ 10 克 / 分钟 (g/min) 的熔体指数，该熔体指数是根据美国试验材料学会 (ASTM) 的 D1238，利用 6.6 千克 (kg) 的重量，于 340 ～ 370℃测量的。在一个实施方案中，聚醚酰亚胺树脂的重均分子量 (Mw) 为 10000 ～ 150000 克 / 摩尔 (g/mole)，其是通过凝胶渗透色谱，采用聚苯乙烯标准物测量的。在另一实施方案中，聚醚酰亚胺的 Mw 为 20000 ～ 60000。当在 25℃于间甲酚中测量时，这类聚醚酰亚胺树脂通常具有大于 0.2 分升 / 克 (dl/g)，特别是 0.35 ～ 0.7dl/g 的本征粘度。

[0070] 在高温热塑性树脂由聚醚酰亚胺组成的实施方案中，根据 ASTM D638 测定，组合物具有大于或等于 75 兆帕的双门抗拉强度 (double gated tensilestrength)。

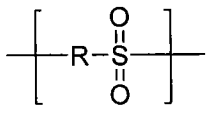
[0071] 在所述高温热塑性树脂包括聚醚酰亚胺和聚碳酸酯的实施方案中，根据 ASTM D638 测定，组合物具有大于或等于 40 兆帕的双门抗拉强度。

[0072] 聚砜、聚 (醚砜) 和聚 (苯醚砜) 是具有耐高温性和良好水解稳定性的热塑性聚合物。聚砜、聚 (醚砜) 和聚 (苯醚砜) 记载在，例如，美国专利 3634355、4008203、4108837

和 4175175 中。

[0073] 聚砜包含具有式 10 结构的重复单元：

[0074]

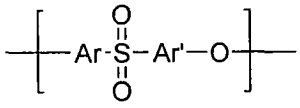


(10)

[0075] 式中 R 为芳基，该芳基包含碳 - 碳单键、碳 - 氧 - 碳键或者碳 - 碳和碳 - 氧 - 碳单键，且单键形成聚合物的骨架部分。

[0076] 聚（醚砜）的聚合物骨架中包含具有醚键和砜键两者的重复单元，如下面式 11 中所示：

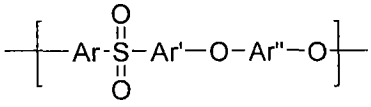
[0077]



(11)

[0078] 式中 Ar 和 Ar′ 为可以相同或相异的芳基。当 Ar 和 Ar′ 均为亚苯基时，该聚合物称作聚（苯醚砜）。砜键数目和醚键数目可以相同或相异。表示砜键数目不同于醚键数目的示例性结构示于式 (12) 中：

[0079]



(12)

[0080] 式中 Ar、Ar′ 和 Ar″ 是可以相同或相异的芳基，例如，Ar 和 Ar′ 可均为亚苯基而 Ar″ 可以为二 (1,4- 亚苯基）异丙基。

[0081] 很多聚砜和聚（醚砜）可从商业上得到，包括二羟基二苯砜与二氯二苯砜的缩聚产物，及双酚 A 和 / 或双酚与二氯二苯砜的缩聚产物。商业上可得到的树脂的实例包括得自 Solvay，Inc. 的 RADEL R、RADELA 和 UDEL，以及得自 BASF Co. 的 ULTRASON E。

[0082] 制备聚砜和聚（醚砜）的方法是众所周知的，而且现有技术中已经充分地描述了若干适宜的方法。本领域的技术人员已知的两种方法是碳酸盐法和碱金属氢氧化物法。在碱金属氢氧化物法中，令二元酚的双碱金属盐在基本无水和存在偶极非质子溶剂的条件下与二卤代苯型化合物接触。在碳酸盐法中，二元酚和二卤代苯型化合物与例如碳酸钠或碳酸氢钠一起加热，且现有技术（例如美国专利 4176222) 中还公开了第二碱金属碳酸盐或碳酸氢盐。作为选择，聚砜和聚（醚砜）可以根据现有技术中已知的各种方法中的任何方法制备。

[0083] 聚砜或聚（醚砜）的分子量，若以在适当溶剂（如二氯甲烷、氯仿、N- 甲基吡咯烷酮等）中的折合粘度数据来表示，其可以为大于或等于 0.3dl/g，特别是大于或等于 0.4dl/g，而且通常不超过 1.5dl/g。

[0084] 在某些情形，聚砜或聚（醚砜）重均分子量可以为 10000 ～ 100000 克 / 摩尔 (g/mol)，其是通过凝胶渗透色谱采用 ASTM D5296 测定的。在某些情形，聚砜和聚（醚砜）可以具有 180℃至 250℃的玻璃化转变温度。聚砜树脂还记载于 ASTM D6394 砜塑料标准规范 (Standard Specification for Sulfone Plastics)。

[0085] 在高温热塑性树脂包括聚砜的实施方案中，根据ASTM D638测定，组合物具有大于或等于50兆帕的双门抗拉强度。

[0086] 可用的玻璃纤维，可由公知的可用于高温热塑性塑料的任何类型的玻璃组合物形成，并且包括但不限于那些由可成纤的玻璃组合物制得的玻璃纤维，该可成纤的玻璃组合物通常称作″ E-玻璃″、″ A-玻璃″、″ C-玻璃″、″ D-玻璃″、″ R-玻璃″、″ S-玻璃″，还包括不含氟和/或不含硼的E-玻璃衍生物。玻璃纤维有时称作玻璃丝。商产玻璃纤维一般具有4.0～35.0微米的平均直径，多数商产E-玻璃纤维具有9.0～30.0微米的平均直径。玻璃纤维的平均长度为1.0～20毫米，优选为2～10毫米。玻璃纤维的长度/直径比（纵横比）大于1，优选大于或等于50，更优选大于或等于100。玻璃纤维可根据标准方法制备，例如通过蒸汽或空气吹制、火焰吹制和机械拉拔法制备。一般地，用于塑料增强的纤丝是通过机械拉拔法制备的。也可以使用非圆截面的纤维。

[0087] 玻璃纤维可用涂料处理。在玻璃纤维的制备中，大量纤丝可同时形成，用涂料处理，然后捆扎成所谓的线束。可供选择的是，可先由纤丝形成线束自身，然后再用涂料处理。玻璃纤维在组合物中的用量为15～35wt％，优选为17～33wt％，更优选为19～31wt％，按热塑性组合物的总重量计。

[0088] 覆层包含偶联剂、粘结剂或者其组合。示例性的偶联剂包括钛酸盐和硅烷偶联剂。硅烷偶联剂包括环氧基硅烷化合物，氨基硅烷化合物，甲基丙烯酰氧基硅烷化合物，乙烯基硅烷化合物，及前述各项中两种或多种的组合。示例性的粘结剂包括马来酸酐共聚物，丙烯酸共聚物，含尿烷基团的聚合物，现有技术中已知的其它粘结剂，及所述粘结剂的组合。在某些实施方案中，玻璃纤维具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

[0089] 氨基硅烷偶联剂的示例性实例包括γ-氨基丙基三甲氧基硅烷，γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，N-β（氨基乙基）γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷，N-β（氨基乙基）γ-氨基丙基三甲氧基硅烷，N-β（氨基乙基）γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，及前述各项中两种或多种的组合。示例性的环氧基硅烷偶联剂包括γ-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷，γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷，γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷，及前述各项中两种或多种的组合。示例性的甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂包括γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷，γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，γ-甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基硅烷，γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，及前述各项中两种或多种的组合。示例性的乙烯基硅烷偶联剂包括乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三（β-甲氧基乙氧基）硅烷，及前述各项中两种或多种的组合。

[0090] 组合物还包含颗粒状玻璃填料。当用于本文时，所述颗粒状玻璃填料记述的是纵横比（片状填料的长度/度宽比或者球形填料的长度/直径比）小于或者等于1的填料。示例性的颗粒状玻璃填料包括玻璃珠、玻璃片及其组合。颗粒状玻璃填料包括上文就玻璃纤维而提及的玻璃。颗粒状玻璃填料具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。颗粒状玻璃填料的平均粒径为20～160微米。

[0091] 颗粒状玻璃填料的含量可以为15～35wt％，优选为17～33wt％，更优选为19～31wt％，按组合物的总重量计。

[0092] 组合物可任选包含诸如下列的添加剂：紫外线吸收剂；稳定剂如光稳定剂及其它稳定剂；润滑剂；增塑剂；颜料；染料；着色剂；抗静电剂；发泡剂；起泡剂；金属钝化剂，及

包括前述一种或多种添加剂的组合。抗氧化剂可以为如亚磷酸酯、亚膦酸酯和受阻酚等化合物或者它们的混合物。著名的可使用的添加剂是包括亚磷酸三芳基酯和芳基膦酸酯在内的含磷稳定剂。也可以使用二官能的含磷化合物。稳定剂可具有大于或等于 300 的分子量。在某些实施方案中，可以使用分子量大于或等于 500 的含磷稳定剂。含磷稳定剂在组合物中通常以制剂重量的 0.05 ～ 0.5％存在。还可以考虑助流剂和脱膜化合物。

[0093] 在另一实施方案中，组合物可进一步包含脱膜剂。脱膜剂的实例包括但不限于天然和合成的石蜡，聚乙烯蜡，碳氟化合物，及其它烃类脱膜剂；硬脂酸，羟基硬脂酸，及其它高级脂肪酸，羟基脂肪酸，及其它脂肪酸脱膜剂；硬脂酸酰胺，亚乙基双硬脂酸酰胺，及其它脂肪酸酰胺，亚烷基双脂肪酸酰胺，及其它脂肪酸酰胺脱膜剂；硬脂醇，鲸蜡醇，及其它脂肪醇，多元醇，聚二醇，聚甘油，及其它醇类脱膜剂；硬脂酸丁酯，季戊四醇四硬脂酸酯，及其它的脂肪酸低级醇酯，脂肪酸的多元醇酯，脂肪酸的聚二醇酯，及其它的脂肪酸酯脱膜剂；硅油及其它硅氧烷脱膜剂，以及前述任何物质的混合物。脱膜剂可与其它添加剂如特氟龙苯乙烯丙烯腈共同使用。

[0094] 脱膜剂的用量可以大于或等于 0.1wt％，按组合物的总重量计。在一个实施方案中，脱膜剂的用量为 0.1 ～ 2wt％，按组合物的总重量计。在另一实施方案中，脱膜剂的用量为 0.5 ～ 1wt％，按组合物的总重量计。

[0095] 有利的是，组合物还可包含除上面明确列出之外的其它组合。例如，在一个实施方案中，热塑性组合物包含：30wt％至 70wt％的聚醚酰亚胺，该聚醚酰亚胺具有酐端基以及根据光散射法测定的 28000 ～ 38000 的重均分子量；15wt％至 40wt％的聚碳酸酯；15wt％至 35wt％的玻璃纤维；15wt％至 35wt％的颗粒状玻璃填料；及选自下列的添加剂：紫外线吸收剂，稳定剂，润滑剂，增塑剂，颜料，染料，着色剂，抗静电剂，发泡剂，起泡剂，金属钝化剂，及其组合；使得颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含氨基硅烷和尿烷基团的覆层。所述添加剂包括相应量的任何上述添加剂。添加剂可以是季戊四醇四硬脂酸酯。作为选择，添加剂可以是亚磷酸酯稳定剂。在一个实施方案中，添加剂可包括季戊四醇四硬脂酸酯与选自下列的稳定剂的混合物：亚磷酸酯稳定剂，受阻酚稳定剂，及其组合。所有量均按组合物的总重量计。颗粒状玻璃填料可以是玻璃片，且玻璃纤维可以是纵横比大于 100 的玻璃纤维。其它改进也是可以的。

[0096] 热塑性组合物可通过熔混制备，也可以通过干混结合熔混制备。熔混可在能够向组分施加剪切力和热量的单或双螺杆型挤出机或者类似混合装置中进行。熔混可以在这样的温度下进行，该温度大于或等于高温热塑性树脂的熔化温度并小于组合物任何组分的分解温度。

[0097] 全部成分可以在初始时添加到加工系统。在某些实施方案中，各成分可以顺序添加，也可以通过采用一或多批母料的方式添加。可能有利的是，在下游添加玻璃纤维，以减小纤维折断量。

[0098] 在一个实施方案中，组合物包含熔混高温热塑性树脂和颗粒状玻璃填料的反应产物，所述颗粒状玻璃填料具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

[0099] 在某些实施方案中，熔混是利用挤出机进行的，且组合物以单线束或多线束的形式脱离挤出机。线束的形状取决于所用模口的形状，对此没有具体的限制。

[0100] 在一个实施方案中，制备热塑性组合物的方法包括：熔体混合高温热塑性树脂和

颗粒状玻璃填料，形成第一混合物；及熔体混合该第一混合物与玻璃纤维。所述颗粒状玻璃填料具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

[0101] 一个实施方案是制品，该制品包含热塑性组合物，其中该热塑性组合物包含：高温热塑性树脂，玻璃纤维，及颗粒状玻璃填料。所述颗粒状玻璃填料，在形成组合物之前，具有包含尿烷基团和氨基硅烷的覆层。

[0102] 通过下面非限制性实施例进一步说明该组合物。

实施例

[0103] 实施例 1-14

[0104] 下面的实施例使用表 1 中所示的材料。除非另外说明，下面各表中所示的量均为重量%，按组合物的总重量计。

[0105] 表 1

[0106]

组分	说明
PEI	聚醚酰亚胺，其具有酐端基和根据光散射法测定为 32000 的重均分子量。该聚醚酰亚胺商业上可得自 GE Plastics，商品名为 ULTEM™ 1010。
PES	聚醚砜，其根据 ISO 307 测定的粘度值为 56ml/g。该聚醚砜商业上可得自 BASF，商品名为 Ultrason™ E2010。
PCE	聚碳酸酯，其具有对枯基酚端基和根据光散射法测定为 28350 的重均分子量。该聚碳酸酯商业上可得自 GE Plastics，商品名为 Lexan™。
玻璃纤维	玻璃纤维，其具有 10 微米的平均直径和 4 毫米的平均长度。该玻璃纤维覆有硅烷偶联剂和粘结剂。该玻璃纤维商业上可得自 Owens Corning，商品名为 OC 165A-10P。
云母 I	云母，其具有 15 微米的平均粒度且长度 / 厚度比为 5。该云母商业上可得自 Suzorite，商品名为 400HK。
云母 II	云母，其具有 189 微米的平均粒度且长度 / 厚度比为 16。该云母商业上可得自 Suzorite，商品名为 150S。
玻璃片 I	玻璃片，其具有 140 微米的平均粒度且长度 / 厚度比为 28。该玻璃片覆有环氧基硅烷 / 氨基硅烷偶联剂以及环氧粘结剂。该玻璃片商业上可得自 Nippon Sheet Glass，商品名为 REFG301。

玻璃片 II	玻璃片，其具有 140 微米的平均粒度且长度 / 厚度比为 28。该玻璃片覆有氨基硅烷偶联剂和尿烷粘结剂。该玻璃片商业上可得自 Nippon Sheet Glass，商品名为 REFG302。
玻璃片 III	未涂覆的玻璃片，其具有 40 微米的平均粒度且长度 / 厚度比为 8。该玻璃片商业上可得自 Nippon Sheet Glass，商品名为 REF140。
环氧基硅烷	环氧基硅烷，其重均分子量为 236，且商业上可得自 GE Advanced Materials，商品名为 A-187。
氨基硅烷	氨基硅烷，其重均分子量为 221，且商业上可得自 GE Advanced Materials，商品名为 A-1100。
粘土	粘土，其平均粒度为 42 微米，且商业上可得自 J.M.Huber Corp.，商品名为 Polyfil HG-90。

[0107] 实施例 1-9

[0108] 实施例 2 和 3 使用表 2 所示的覆有硅烷的云母。实施例 5 和 6 使用表 2 所示的覆有硅烷的粘土。云母和粘土通过在 Superfloater 中高速搅拌混合进行涂覆。实施例 8 和 9 中使用的玻璃片由玻璃生产商涂覆。

[0109] 将热塑性树脂和颗粒状填料如玻璃片、粘土或云母干混，并利用 37 毫米的东芝双螺杆挤出机于 330 ～ 345℃的料辊温度和 300 ～ 350 转 / 分钟下进行熔混。玻璃纤维用侧进料器在下游添加。混合物以线束的形式挤出，并在水浴中冷却之后切粒。该粒料在 150℃的烘箱中干燥 4 ～ 6 小时，然后注模进行测试。组合物和数据示于表 2 中。实施例 5-8 包含 0.5 重量％的热稳定剂和脱膜剂。

[0110] 根据 ASTM D638，采用单门和双门试样以 5.0 毫米 / 分钟测试组合物的抗拉强度。在单门 (SG) 试样中，熔融的组合物由试样一端的一个位置注入到模具中。在双门 (DG) 试样中，熔融的组合物由分别位于试样相对端的两个位置注入到模具中，并导致形成焊缝线。双门试样的抗拉强度测试用于评价焊接缝强度。抗拉强度值以兆帕 (MPa) 表示。还根据 ASTM D 790，利用 3.2 毫米厚的试条以 2.7 毫米 / 分钟的速度，测试组合物的屈服抗弯强度。跨距为 50 毫米。抗弯强度结果以 MPa 记录。此外还根据 ASTM D648，利用 3.2 毫米厚的试条于 1.82MPa，测试组合物的热变形温度 (HDT)，结果以℃记录。根据 ASTM D256，进行切口伊佐德试验，结果以焦耳 / 米 (J/m) 记录。

[0111] 表 2

[0112]

组分	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8	9*
PEI	55	55	55	55	55	55	55	55	55
玻璃纤维	20	20	20	20	20	20	20	20	20
云母 II	25	24.5	24.5	-	-	-	-	-	-
粘土	-	-	-	25	24.5	24.5	-	-	-
玻璃片 I	-	-	-	-	-	-			25
玻璃片 II								25	
玻璃片 III							25		
环氧基硅烷	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-
氨基硅烷 III	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-
抗拉强度 (SG)，MPa	117	136	137	90	94	95	115	132	117
抗拉强度 (DG)，MPa	31	42	44	40	51	50	41	77	63
TS(DG)/TS(SG)	0.27	0.30	0.32	0.44	0.54	0.53	0.35	0.58	0.53
屈服抗弯强度，MPa	185	187	196	155	143	-	172	175	143
HDT，1.82MPa，℃	206	209	207	203	206	-	207	205	206
切口伊佐德，J/m	42	42	41	19	19	-	33	35	38

[0113] * 对比例

[0114] 实施例 8 是其中玻璃填料在形成组合物之前具有包含尿烷基和氨基硅烷的覆层的例子。结果表明，相比于对比例中的以没有包含尿烷基团和氨基硅烷覆层的玻璃填料制备的其它组合物，实施例 8 的组合物表现出很高的双门抗拉强度。例如，实施例 8 的组合物表现出，其双门抗拉强度大于实施例 1 的两倍，所述实施例 1 基于包含聚醚酰亚胺、玻璃纤维和云母的组合物。

[0115] 实施例 8 还表现出，其 DG 抗拉强度 /SG 抗拉强度比是实施例 1 的两倍。换言之，本发明是增强焊接缝强度的最有效的组合物。在不同类型的非纤维填料中，具有包含硅烷的覆层的组合物，与相应的没有覆层的组合物相比具有更高的双门抗拉强度。此外，在具有硅烷涂覆的非纤维填料的所有组合物中，具有包含尿烷基团和氨基硅烷之覆层的玻璃填料的实施例 8 具有最高的双门抗拉强度。

[0116] 使用涂覆的玻璃片的实施例 8 和 9，与使用未涂覆的玻璃片的实施例 7 相比，具有令人吃惊的单门和双门抗拉强度提升。更意想不到的是，采用涂有氨基硅烷偶联剂和尿烷

粘结剂的玻璃片的实施例 8，其双门抗拉强度远高于采用氨基硅烷偶联剂和环氧粘结剂的实施例 9。

[0117] 实施例 10-14

[0118] 实施例 10-14 按上面有关实施例 1-9 的描述进行制备和测试。实施例 10-12 包含 0.5 重量％的热稳定剂和脱膜剂。组合物和结果示于表 3 中。

[0119] 表 3

[0120]

组分	10*	11	12*	13*	14
PEI	29.5	29.5	29.5		
PES				55	55
PCE	20	20	20		
玻璃纤维	30	30	30	20	20
玻璃片 I			20		
玻璃片 II		20			25
玻璃片 III	20			25	
抗拉强度 (SG)，MPa	134	133	141	100	108
抗拉强度 (DG)，MPa	37	50	42	38	65
TS(DG)/TS(SG)	0.27	0.38	0.30	0.38	0.60
屈服抗弯强度，MPa	176	177	176	149	162
HDT，1.82MPa，℃	184	185	186	204	206
切口伊佐德，J/m	47	57	38	41	43

[0121] *对比例

[0122] 实施例 10 至 14 证实了与实施例 7-9 类似的结果，但是采用不同的树脂体系。实施例 10 包含未涂覆的玻璃片，实施例 12 包含氨基硅烷偶联剂和环氧粘结剂涂覆的玻璃片。实施例 10 和 12 的单门和双门抗拉强度均低于包含氨基硅烷偶联剂和尿烷粘结剂涂覆的玻璃片的实施例 11。实施例 13 和 14 的比较表明，当于聚醚砜基料中使用涂有尿烷粘结剂和氨基硅烷偶联剂的玻璃片时，双门抗拉强度显著地提高。与采用未涂覆的玻璃片的试样相比，该提高甚至高于基料树脂包含聚醚酰亚胺或者包含聚醚酰亚胺和聚碳酸酯时的提高。

[0123] 从前述实施例可以看出，利用涂有氨基硅烷偶联剂和尿烷粘结剂的玻璃片，可以显著地和意想不到地提高双门抗拉强度。

[0124] 尽管已经参照若干实施方案说明了本发明，但是本领域的技术人员应当理解，在不脱离本发明的范围的情况下，可以作出各种改变，并且要素可以用其等价物代替。另外，在不脱离其基本范围的情况下，可以对本发明的教导作出很多变更，以适应具体的情况或材料。因此，我们意图是，本发明并不限于作为实施本发明的最佳方式而公开的具体实施方案，相反，本发明包括落入权利要求范围内的所有实施方案。