(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118786161 A
(43)申请公布日 2024.10.15

(21)申请号 202380023765.4
(22)申请日 2023.02.28
(30)优先权数据
22159411.2 2022.03.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2023/051868 2023.02.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/166424 EN 2023.09.07
(71)申请人 高新特殊工程塑料全球技术有限公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市
(72)发明人 埃伊莱姆·塔尔金-塔斯
普拉卡什·西斯塔 胡塞因·塔斯
蒂莫西·爱德华·巴纳赫
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 李小爽
(51)Int.Cl.
C08G 61/02(2006.01)
C08L 65/00(2006.01)
C08L 71/10(2006.01)

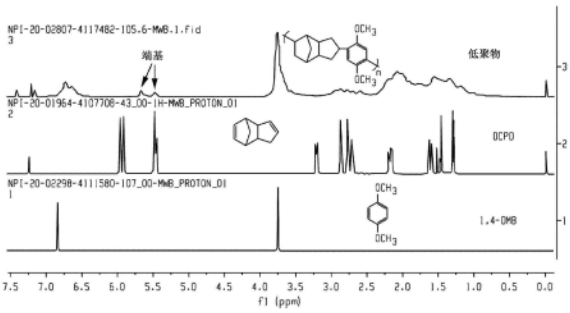
权利要求书4页 说明书35页 附图1页

(54)发明名称

衍生自二环戊二烯的共聚物

(57)摘要

一种共聚物,包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元。

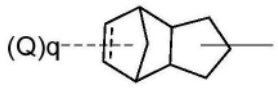


CN 118786161 A

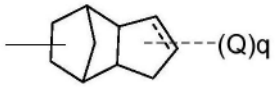
1.一种共聚物,包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元。

2.一种衍生自第一单体、第二单体和端单元单体的共聚物,其中所述第一单体和所述端单元单体各自是二环戊二烯。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的共聚物,其中所述端单元包括式E-1、式E-2或它们的组合:



式 E-1,



式 E-2,

其中:

═══表示单键或双键的键;

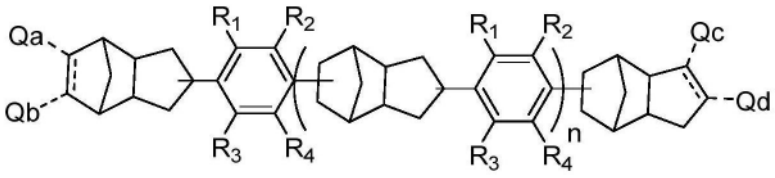
当═══的出现是单键时,则q是2,

每次出现的Q包括单键、氢或末端官能团,以及

当两次出现的Q各自是单键时,则Q连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

4.根据权利要求1或权利要求2所述的共聚物,其中所述端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合或者任选地被至少一个末端官能团取代。

5.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,包含以下式A1的结构:



式 A1

每次出现的R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基;

n是至少1至100;

═══表示单键或双键的键;

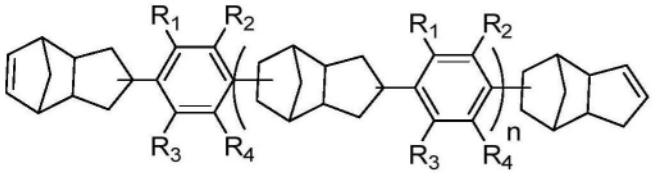
当出现的═══是单键时,则存在Q_a和Q_b或Q_c和Q_d,

当每次出现的═══是单键时,则存在Q_a至Q_d,

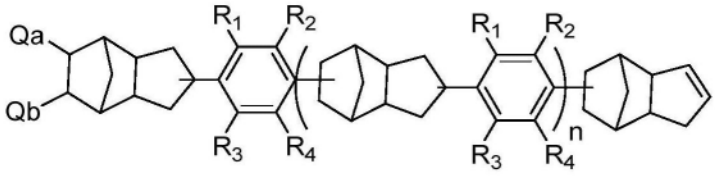
其中Q_a至Q_d各自独立地包括单键、氢或末端官能团,

其中当Q_a和Q_b各自是单键时,则Q_a和Q_b连接形成环氧化物环或氮丙啶环,并且当Q_c和Q_d各自是单键时,则Q_c和Q_d连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

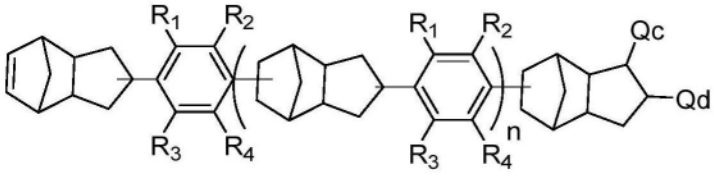
6.根据权利要求5所述的共聚物,其中式A1的共聚物包括式A1-1至A1-9:



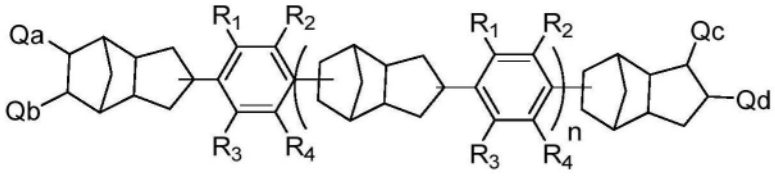
式 A1-1；



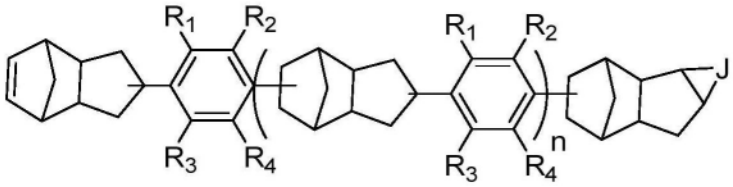
式 A1-2；



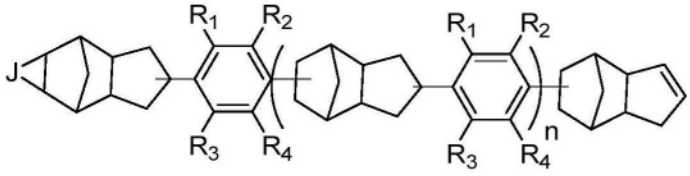
式 A1-3；



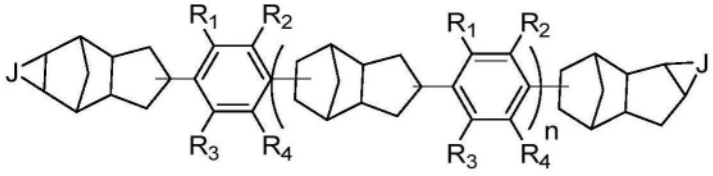
式 A1-4；



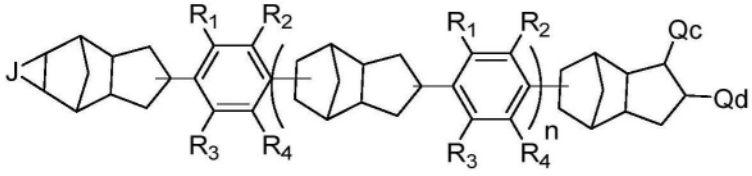
式 1-5；



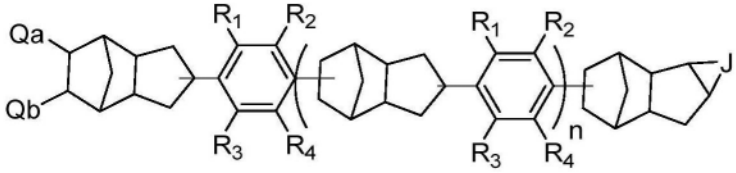
式 1-6；



式 1-7；



式 1-8；



式 1-9，

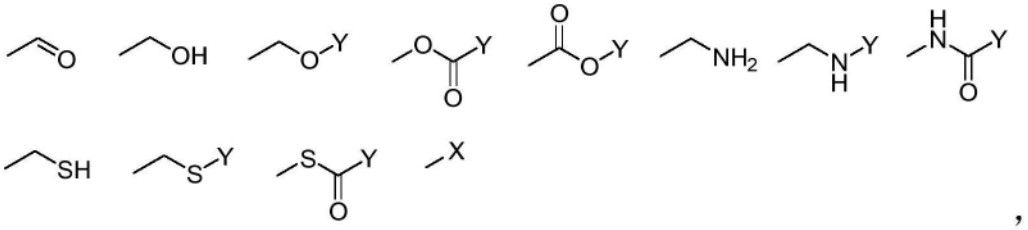
其中J是O或N。

7.根据权利要求6所述的共聚物,其中式A1-2至A1-9的共聚物各自衍生自式A1-1。

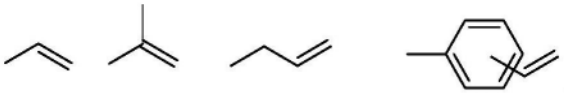
8.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其中末端官能团包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团、羟基末端官能团、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯末端官能团、活化的酯末端官能团或酸酐末端官能团。

9.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其中

末端官能团包括以下结构：

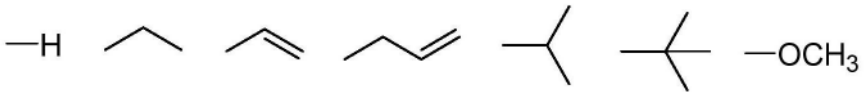


其中X是卤素,并且每次出现的Y独立地包括以下结构:



。

10.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其中每次出现的R_1至R_4独立地包括以下各项:



。

11.一种用于制备权利要求5-7中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括:使式A1的二环戊二烯的双键与试剂反应,从而提供式A1-2至式A1-9中的至少一种共聚物的合成前体或者式A1-2至式A1-9中的至少一种共聚物。

12.根据权利要求11所述的用于制备共聚物的方法,进一步包括式A1的二环戊二烯的制备,其中所述方法包括使二环戊二烯与被R_1至R_4取代的苯单体反应。

13.一种可固化热固性组合物,包含权利要求1至12中任一项所述的共聚物。

14.根据权利要求13所述的可固化热固性组合物,包含:

聚苯醚;

交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂或它们的组合中的一种或多种;

阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种;

或者它们的组合。

15.一种固化的热固性组合物,包含权利要求13或14所述的可固化热固性组合物的固化产物。

16.一种包含权利要求152所述的固化的热固性组合物的制品,其中所述制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压板或它们的组合;或

所述制品是覆金属箔层压板、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合。

17.一种清漆组合物,包含权利要求13或14所述的可固化热固性组合物以及溶剂。

18.一种由权利要求17所述的清漆组合物制造的制品,优选地其中所述制品是纤维、层、涂层、浇铸制品、预浸料、复合材料或层压板;

或其中所述制品是覆金属箔层压板。

衍生自二环戊二烯的共聚物

背景技术

[0001] 本公开涉及衍生自二环戊二烯的共聚物、形成该共聚物的方法、包括该共聚物的可固化热固性组合物以及源自其的制品。

[0002] 热固性树脂是固化形成极硬塑料的材料。这些材料可以用于各种各样的消费品和工业产品中。例如,热固性材料用于保护涂层、粘合剂、电子层压板(如用于制造计算机电路板的那些)、地板和铺路应用、玻璃纤维增强管以及汽车部件(包括板簧、泵和电气部件)。

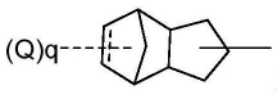
[0003] 聚苯醚低聚物可以改善热固性材料的介电性能、耐热性、阻燃性和吸湿性,使得它们特别适合于各种应用,特别是电子应用。已知二环戊二烯有助于优异的耐湿性和介电常数的显著降低,而不会不利地影响热性能。因此,提供用于可固化热固性组合物的具有降低的介电性能的聚苯醚低聚物和二环戊二烯的组合的组合物是有利的。

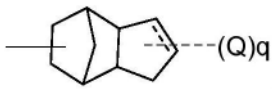
发明内容

[0004] 通过包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元的共聚物克服了本领域的上述和其它缺点。

[0005] 在另一个方面,一种包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元的共聚物,其中端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,并且其中端单元任选地被至少一个末端官能团取代。

[0006] 在另一个方面,一种包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元共聚物,其中端单元由式E-1、式E-2或它们的组合表示:

[0007] 

式E-1、

式E-2

[0008] ═══表示单键或双键的键;当═══的出现为单键时,则q为2,每次出现的Q包括单键、氢或末端官能团,当两次出现的Q均为单键时,则Q连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

[0009] 在另一个方面,一种衍生自第一单体、第二单体和端单元单体的共聚物,其中所述第一单体和所述端单元单体各自是二环戊二烯。

[0010] 在另一个方面,一种衍生自第一单体、第二单体和端单元单体的共聚物,其中所述第一单体和所述端单元单体各自是二环戊二烯,并且其中端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,或任选地被至少一个末端官能团取代。

[0011] 在另一个方面,一种包含衍生自第一单体、第二单体和端单元单体的重复单元的共聚物,其中所述第一单体包括二环戊二烯,所述第二单体包括任选地被烃基、烃氧基或它们的组合取代的苯,并且所述端单元单体是二环戊二烯,其中端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,或任选地被至少一个末端官能团取代。

[0012] 一种包含该共聚物的可固化组合物。

[0013] 一种固化的热固性组合物,包含可固化热固性组合物的固化产物。

[0014] 一种包含固化的热固性组合物的制品。

[0015] 一种由包含可固化热固性组合物和溶剂的清漆组合物制造的制品。

[0016] 通过以下附图和详细描述来举例说明上述和其它特征。

附图说明

[0017] 附图是示例性实施方式,其中相同的要素编号相同。

[0018] 图1示出了根据实施例1制备的共聚物、二环戊二烯和1,4-二甲氧基苯的质子NMR谱的叠加图。

具体实施方式

[0019] 本发明人已发现有用的可固化热固性组合物的共聚物添加剂例如可以由二环戊二烯共聚物制备。该共聚物添加剂可以有利地用于与聚苯醚树脂交联以提供介电性能、阻燃性和热性能的所期望的组合,同时保持聚苯醚与二环戊二烯共聚物之间的相容性。

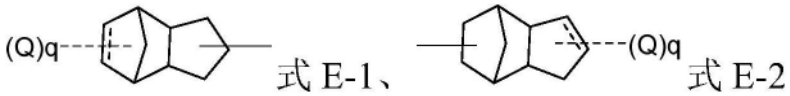
[0020] 该共聚物在可固化热固性组合物中可以是特别有用的。

[0021] 该共聚物包括各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元。

[0022] 该共聚物衍生自第一单体、第二单体和端单元单体,其中所述第一单体和所述端单元单体各自是二环戊二烯。

[0023] 该共聚物的端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,或任选地被至少一个末端官能团取代。

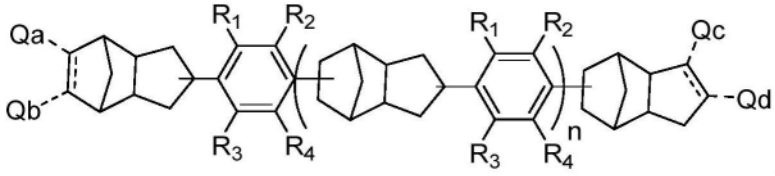
[0024] 在一些方面,端单元由式E-1、式E-2或它们的组合表示:

[0025] 

式E-1、式E-2

[0026] 其中:═══表示单键或双键的键;当═══的出现为单键时,则q为2,每次出现的Q包括单键、氢或末端官能团,当两次出现的Q均为单键时,则Q连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

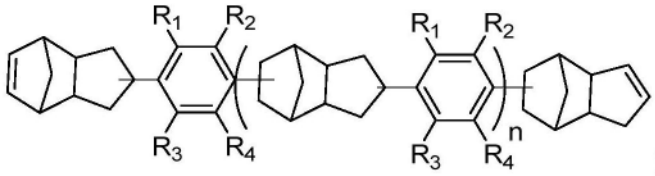
[0027] 该共聚物添加剂可以包括式A1的结构

[0028] 

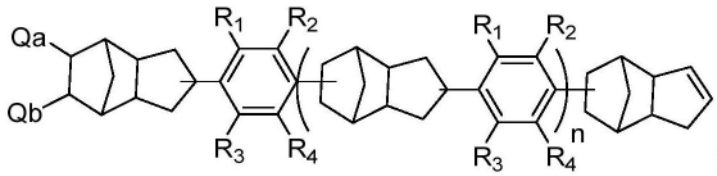
式A1。

[0029] 每次出现的R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基;n是至少一1至100;═══表示单键或双键的键;当出现的═══是单键时,则存在Q_a和Q_b或Q_c和Q_d,当每次出现的是单键时,则存在Q_a至Q_d,其中Q_a至Q_d各自独立地包括单键、氢或末端官能团,其中当Q_a和Q_b各自是单键时,则Q_a和Q_b连接形成环氧化物环或氮丙啶环,并且当Q_c和Q_d各自是单键时,则Q_c和Q_d连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

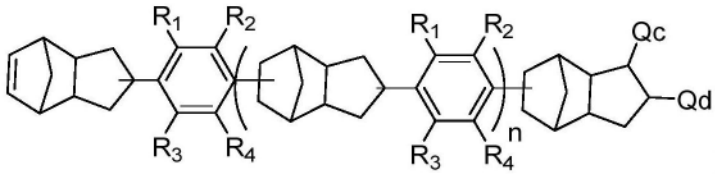
[0030] 式A1的共聚物可以包括式A1-1至A1-9:



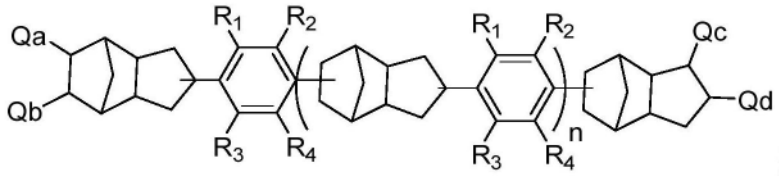
式 A1-1；



式 A1-2；

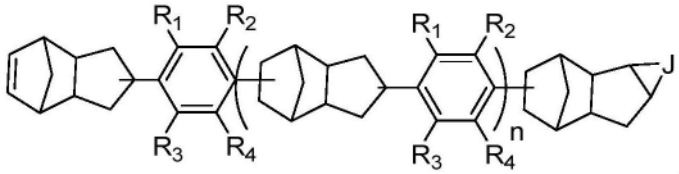


式 A1-3；

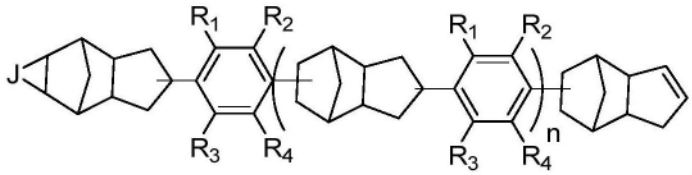


式 A1-4；

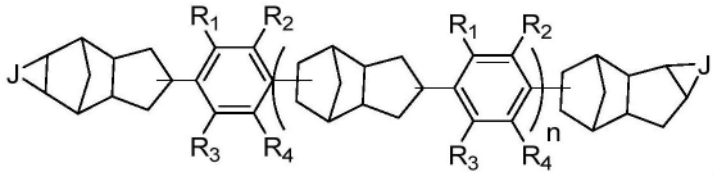
[0031]



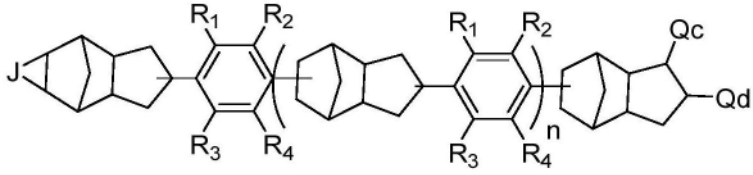
式 1-5；



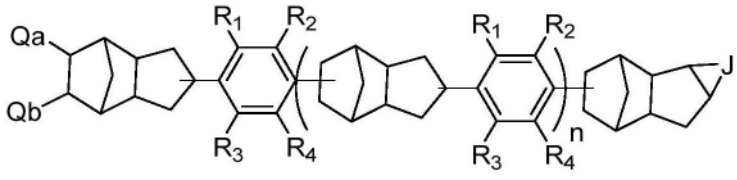
式 1-6；



式 1-7；



式 1-8；

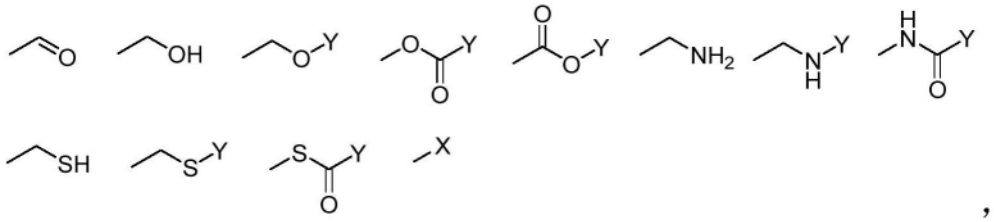
[0032] 

式 1-9，

[0033] 其中，R_1至R_4和Q_a至Q_d如上所述，并且J是N或O。

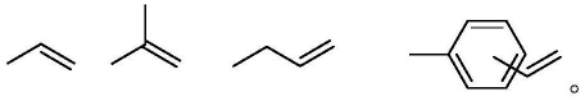
[0034] 式A1的共聚物可包含至少一个末端官能团。如在本文中使用的，“末端官能团”包括能够与单体、低聚物或高聚物的互补官能团进行反应的基团，并且还包括能够与单体、低聚物或高聚物的互补官能团进行反应的基团的合成前体。例如，末端官能团可以包括能够与乙烯基、丙烯酸酯或苯乙烯基交联的乙烯基、丙烯酸酯或苯乙烯基。在另一实例中，末端官能团可为环氧化物基团，其可作为醇的合成前体，其可为其它官能团的合成前体，所述其它官能团为例如经由醚形成反应产生的醚末端官能团或经由酯形成反应产生的酯末端官能团。在又另一实例中，该末端官能团可以是醛官能团，该醛官能团还可以是经由例如还原性胺化反应产生的胺的合成前体。由这些实例得到的醚、酯和胺官能团可与单体、低聚物或高聚物的互补官能团反应，或者它可用作另一官能团的合成前体。前述内容仅旨在用于说明的目的并且不旨在以任何方式限制共聚物。

[0035] 末端官能团可以包括醛、醇、醚、酯、硫醇、硫醚、硫酯、伯胺、仲胺、酰胺或烯烃。末端官能团可以包括以下结构：

[0036] 

，

[0037] 其中，X是卤素，并且每次出现的Y独立地包括以下结构：

[0038] 。

[0039] 末端官能团的非限制性实例包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团、羟基末端官能团、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯末端官能团、活化的酯末端官能团或酸酐末端官能团。

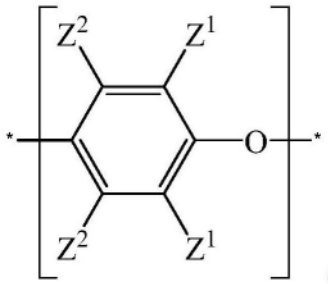
[0040] 当Q_a至Q_d中的至少一个是末端官能团时，则式A1的共聚物可与具有互补末端官能团的另一种聚合物交联。在式A1-2中，Q_a和Q_b中的至少一个可以是末端官能团。在式A1-3中，Q_c和Q_d中的至少一个可以是末端官能团。在式A1-4中，Q_a至Q_d中的至少一个可以是末端官能团。在式A1-4中，Q_a和Q_b中的至少一个和Q_c和Q_d中的至少一个可以是末端官能团。

[0041] 在式A1中，每次出现的R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基。在一些方面，R_1至R_4各自独立地是氢、烷基、烯基或烷氧基。在一些方面，R_2和R_3两者都可以是氢并且R_1和R_4可以是C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基。在一些方面，R_1和R_4各自独立地是甲氧基、异丙基、叔丁基、乙烯基或烯丙基，并且R_2和R_3各自是氢。

[0042] 式A1的共聚物，其中至少一个═══基团是单键而不是双键，例如，式A1-2至A1-9可

以衍生自式A1-1,其中两个═══基团都是双键。式A1-1的共聚物可通过包括在催化剂(例如,路易斯酸催化剂)存在下使二环戊二烯与被R_1-R_4取代的苯单体反应以提供式A1-1的共聚物的方法制备。用于将一个末端官能团转化为另一个末端官能团的适合的反应条件(例如,其可以需要一个或多个合成步骤)可以由本领域技术人员容易地确定。在一些方面,式A1-1的共聚物经历环氧化反应以提供式A1-5至A1-9的一种或多种环氧共聚物,其中J是O。然后环氧共聚物可以经历与互补官能团(例如,酸、酸酐、胺、硫醇)的反应。在一些方面,式A1-1的共聚物经历加氢甲酰化反应以提供式A1-2至A1-4中的一种或多种,其中Q_a至Q_d中的一个或两个是醛基。然后可以使具有一个或两个醛基的共聚物经历:还原以提供醇官能团;还原性胺化以提供一个或两个胺末端官能团;或在催化剂存在下与叠氮化物反应以提供一个或两个胺末端官能团。前述方面用于说明性目的,并且本公开的方法不限于所描述的具体官能团转化。在以下实施例中进一步描述了示例性合成。

[0043] 共聚物可以与聚合物组合物组合存在以提供可固化组合物。在一些方面,可固化组合物包含聚苯醚。合适的聚苯醚包括包含式(1)的重复结构单元的那些

[0044] 

(1)

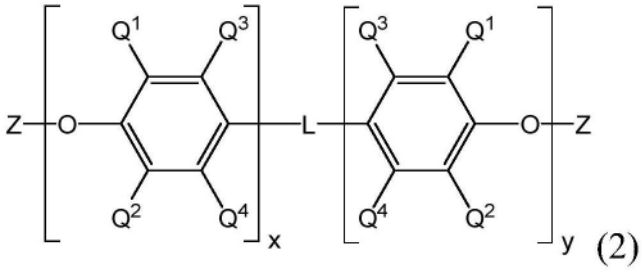
[0045] 其中,每次出现的Z^1独立地包括卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}烃基(条件是烃基基团不是叔烃基)、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;并且每次出现的Z^2独立地包括氢、卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}烃基(条件是烃基基团不是叔烃基)、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。如在本文中使用的,术语"烃基",无论是单独使用,还是作为另一术语的前缀、后缀或片段,是指仅包含碳和氢的残基。该残基可以是脂族的或芳族的、直链的、环状的、双环的、支链的、饱和的或不饱和的。其还可以包含脂族、芳族、直链、环状、双环、支链、饱和和不饱和烃部分的组合。然而,当烃基残基被描述为取代的时,它可以任选地包含取代基残基的碳和氢成员上和之上的杂原子。因此,当具体地描述为取代的时,烃基残基还可以包含一个或多个羰基、氨基、羟基等,或它可以在烃基残基的主链内包含杂原子。作为一个实例,Z^1可以是由端部3,5-二甲基-1,4-苯基基团与氧化聚合催化剂的二正丁胺组分反应形成的二正丁氨甲基基团。

[0046] 如在本文中使用的,术语"聚苯醚"还可以指较低分子量的亚苯基醚低聚物。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物包括2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元、2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元或它们的组合。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物可以具有使用Ubbelohde粘度计在氯仿中在25℃下测量的0.03至0.13分升/克或0.05至0.1分升/克或0.1至0.15分升/克的特性粘度。聚苯醚低聚物可以具有500至7,000克/摩尔的数均分子量,和500至15,000克/摩尔的重均分子量,如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的。在一些实施方式中,数均分子量可以是750克/摩尔至4,000克/摩尔,并且重均分子量可以是1,500

克/摩尔至9,000克/摩尔,如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的。

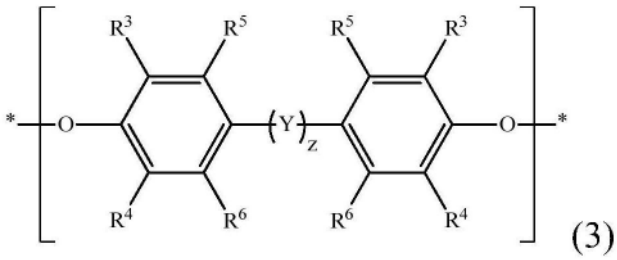
[0047] 亚苯基醚低聚物可以是单官能的或双官能的。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物可以是单官能的。例如,它可以在聚合物链的一个末端具有官能团。官能团可以是例如羟基或(甲基)丙烯酸酯基,优选(甲基)丙烯酸酯基。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物包含聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0048] 在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物可以是双官能的。例如,它可以在低聚物链的两个末端具有官能团。亚苯基醚低聚物可以具有与式A1的共聚物的末端官能团互补的至少一个末端官能团。在一些方面,官能团可以是例如羟基或(甲基)丙烯酸酯基团,优选(甲基)丙烯酸酯基团。在聚合物链的两个末端具有官能团的双官能聚合物还被称为"远螯"聚合物。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物包括具有式(2)的结构的双官能亚苯基醚低聚物:

[0049] 

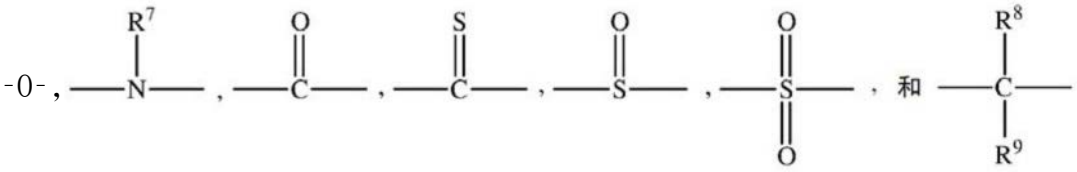
(2)

[0050] 其中,Q^1和Q^2各自独立地包含卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}伯或仲烃基、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基和C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;Q^3和Q^4的每次出现独立地包括氢、卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}伯或仲烃基、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基和C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;Z是氢或(甲基)丙烯酸酯;x和y独立地是0至30,具体地0至20,更具体地0至15,还更具体地0至10,甚至更具体地0至8,条件是x和y的和是至少2,具体地至少3,更具体地至少4;并且L具有式(3)的结构

[0051] 

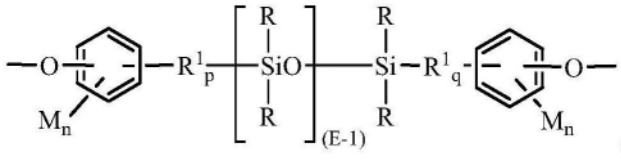
(3)

[0052] 其中,每次出现的R^3和R^4以及R^5和R^6独立地包括氢、卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}伯或仲烃基、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基和C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;z是0或1;并且Y具有以下结构:

[0053] 

[0054] 其中,每次出现的R^7独立地包括氢和C_1-C_{12}烃基,并且每次出现的R^8和R^9独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基和C_1-C_6亚烃基(其中R^8和R^9共同形成C_4-C_{12}烯基基团)。

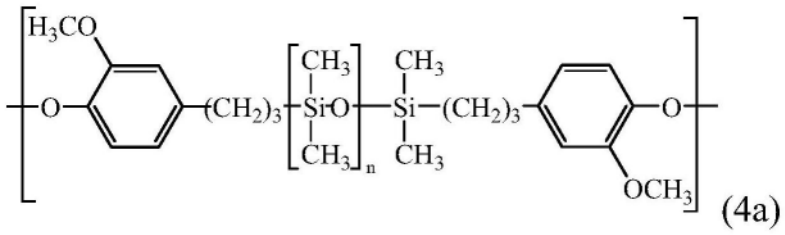
[0055] 在另一个方面,式(3)中的L为式(4):

[0056] 

(4)

[0057] 其中,E是6-100或11-80或11-60;并且每次出现的R独立地是未取代的或取代的C_{1-13}烷基、C_{1-13}烷氧基、C_{3-6}环烷基、C_{3-6}环烷氧基、C_{6-14}芳基、C_{6-10}芳氧基、C_{7-13}芳基亚烷基或C_{7-13}烷基亚芳基。可以用氟、氯、溴或碘或它们的组合来完全或部分卤化上述基团。进一步在式(4)中,每个p和q独立地是0或1;R^1是二价C_{2-8}脂族基团,并且每次出现的M独立地是卤素、氰基、硝基、C_{1-8}烷硫基、C_{1-8}烷基、C_{1-8}烷氧基、C_{2-8}烯基、C_{2-8}烯氧基、C_{3-8}环烷基、C_{3-8}环烷氧基、C_{6-10}芳基、C_{6-10}芳氧基、C_{7-12}芳烷基、C_{7-12}芳烷氧基、C_{7-12}烷芳基或C_{7-12}烷芳氧基,其中每个n独立地为0、1、2、3或4。优选地,在式4中,E是5-60;每次出现的R独立地是C_{1-6}烷基、C_{3-6}环烷基或C_{6-14}芳基,更优选甲基;p和q各自是1;R^1是二价C_{2-8}脂族基团,M是卤素、氰基、C_{1-4}烷基、C_{1-4}烷氧基、C_{6-10}芳基、C_{7-12}芳烷基或C_{7-12}烷芳基,更优选甲基或甲氧基;并且每个n独立地为0、1或2。

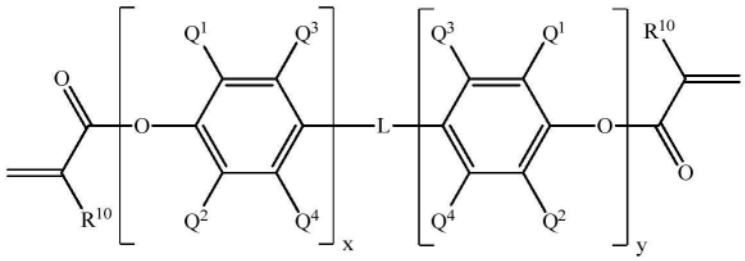
[0058] 在一些方面,L为式(4a)

[0059] 

(4a)

[0060] 其中,n具有5-100或10-80或10-60的平均值。

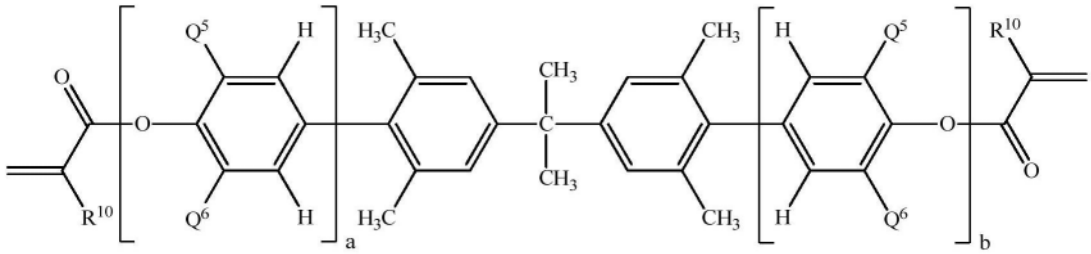
[0061] 在一个实施方式中,亚苯基醚低聚物包括具有以下结构的双官能的亚苯基醚低聚物:

[0062] 

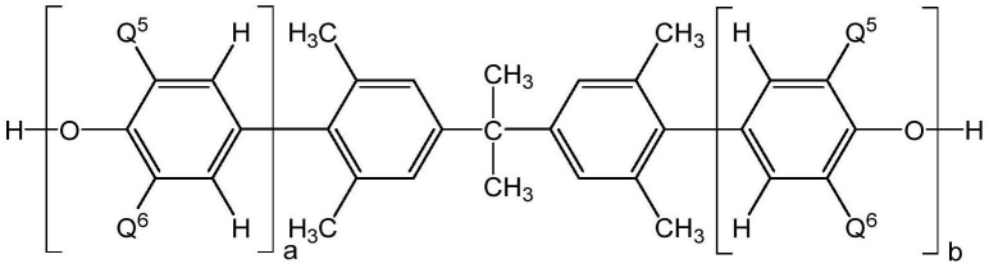
[0063] 其中,Q^1、Q^2、Q^3、Q^4、L、x和y是如上所定义的,R^{10}是甲基或氢。

[0064] 在以上(甲基)丙烯酸酯封端的亚苯基醚结构中,对变量x和y存在限制,其对应于在双官能亚苯基醚低聚物中的两个不同位置的亚苯基醚重复单元的数目。在结构中,x和y独立地是0至30,具体地0至20,更具体地0至15,甚至更具体地0至10,还更具体地0至8。x和y的和是至少2,具体地至少3,更具体地至少4。可以通过质子核磁共振光谱(^{1}H NMR)分析亚苯基醚低聚物以确定平均值是否满足这些限制。具体地,^{1}H NMR可以区分与内部和末端亚苯基醚基团、与多元酚的内部和末端残基、以及与末端残基相关的质子。因此,可以确定每个分子的亚苯基醚重复单元的平均数,以及衍生自二元酚的内部和末端残基的相对丰度。

[0065] 在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物包括具有以下结构的双官能亚苯基醚低聚物:

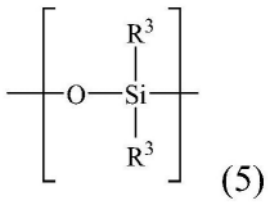
[0066] 

[0067] 其中,每次出现的Q^5和Q^6独立地包含甲基、二正丁基氨基甲基或吗啉代甲基;并且a和b的每次出现独立地是0至20,条件是a和b的总和是至少2;并且每次出现的R^{10}是甲基或氢。在一些实施方式中,亚苯基醚低聚物包括具有以下结构的双官能亚苯基醚低聚物:

[0068] 

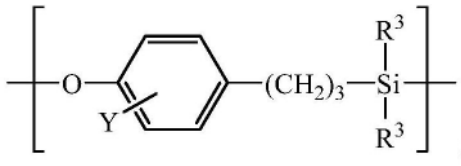
[0069] 其中,每次出现的Q^5和Q^6独立地包含甲基、二正丁基氨基甲基或吗啉代甲基;并且a和b的每次出现独立地是0至20,条件是a和b的总和至少为2。

[0070] 聚苯醚低聚物可以进一步是包括包含上述式(1)中的单元的聚苯醚嵌段、如式(2)中描述的端基Z和具有式(5)的重复硅氧烷单元的芳氧基封端的聚硅氧烷嵌段的嵌段共聚物:

[0071] 

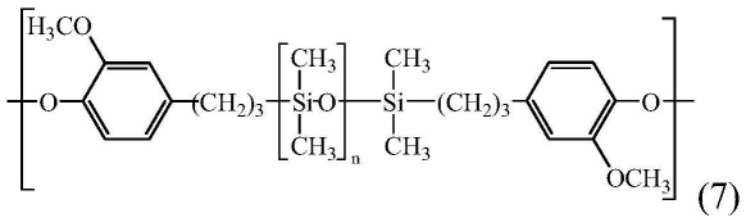
(5)

[0072] 其中,每次出现的R^3独立地是C_{1-12}烃基或C_{1-12}卤代烃基;并且聚硅氧烷嵌段进一步包含式(6)的末端单元:

[0073] 

(6)

[0074] 其中,Y是氢、卤素、C_{1-12}烃基或C_{1-12}烃氧基,并且每次出现的R^3独立地是氢、C_{1-12}烃基或C_{1-12}卤代烃基。优选地,Y是氢、卤素、C_{1-6}烃基或C_{1-6}烃氧基,并且每次出现的R^3独立地是氢、C_{1-6}烃基或C_{1-6}卤代烃基。还更优选地,Y是氢、甲基或甲氧基,并且每个R^3是甲基。在一些方面,聚硅氧烷嵌段为式(7):

[0075] 

(7)

[0076] 其中,n具有5-80或10-60的平均值。在一个方面,嵌段共聚物包含聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)嵌段、聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚-共-2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚)嵌段或它们的组合;聚硅氧烷嵌段的结构式平均包含10-100个式(7)的硅氧烷重复单元;以及如式(2)中描述的末端Z基团,优选(甲基)丙烯酸酯基团。羟基封端的嵌段共聚物的制备描述于例如US 8722837。可以通过本领域已知的方法衍生一个或两个末端羟基以提供基团Z。

[0077] 在一些方面,聚苯醚低聚物基本上不含引入的联苯醌残基。在上下文中,"基本上不含"是指小于1重量百分数(wt%)的聚苯醚低聚物分子包含联苯醌残基。如在授予Hay的US 3306874中所描述的,通过氧化聚合一元酚合成聚苯醚低聚物不仅产生期望的聚苯醚低聚物,而且还产生作为副产物的联苯醌。例如,当一元酚是2,6-二甲基苯酚时,生成3,3',5,5'-四甲基联苯醌。通常,通过加热聚合反应混合物,将联苯醌"再平衡"成聚苯醚低聚物(即,联苯醌被引入聚苯醚低聚物结构中),以产生包含末端或内部联苯醌残基的聚苯醚低聚物。例如,当通过氧化聚合2,6-二甲基苯酚以产生聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和3,3',5,5'-四甲基联苯醌制备聚苯醚低聚物时,反应混合物的再平衡可以产生具有引入的联苯醌的末端和内部残基的聚苯醚低聚物。然而,这种再平衡降低聚苯醚低聚物的分子量。因此,当期望较高分子量的聚苯醚低聚物时,可以期望从聚苯醚低聚物中分离联苯醌,而不是将联苯醌再平衡至聚苯醚低聚物链。例如,通过在其中聚苯醚低聚物不可溶并且联苯醌可溶的溶剂或溶剂混合物中沉淀聚苯醚低聚物,可以实现这种分离。例如,当通过在甲苯中氧化聚合2,6-二甲基苯酚以产生包含聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和3,3',5,5'-四甲基联苯醌的甲苯溶液制备聚苯醚低聚物时,通过混合1体积的甲苯溶液和1-4体积的甲醇或甲醇/水混合物可以获得基本上不含联苯醌的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。可替代地,可以最小化在氧化聚合期间产生的联苯醌副产物的量(例如,通过在小于10wt%的一元酚的存在下引发氧化聚合并且在至少50分钟的过程中添加至少95wt%的一元酚),和/或可以最小化联苯醌至聚苯醚低聚物链的再平衡(例如,通过在氧化聚合终止后不超过200分钟分离聚苯醚低聚物)。Delsman等人的国际专利申请公开号WO 2009/104107 A1中描述了这些方法。在可替换的方法中,在甲苯中使用联苯醌的温度依赖性溶解度,可以将包含联苯醌和聚苯醚低聚物的甲苯溶液调节至25℃的温度,在该温度下联苯醌是难溶的但是聚苯醚低聚物是可溶的,并且可以通过固液分离(例如,过滤)除去不溶的联苯醌。

[0078] 可用于本文的聚苯醚低聚物是较低分子量的聚苯醚低聚物。聚苯醚低聚物可以具有500-7,000克/摩尔(g/mol)的数均分子量和500-15,000g/mol的重均分子量,如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的。在一些方面,数均分子量可以是750-4,000g/mol,并且重均分子量可以是1,500-9,000g/mol,如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的。

[0079] 在一些方面,聚苯醚低聚物具有0.03-1分升/克的特性粘度。例如,聚苯醚低聚物可以具有0.25-1分升/克(dl/g)或0.25-0.7dl/g或0.35-0.55dl/g、0.35-0.50dl/g的特性粘度,各自在25℃下在氯仿中使用Ubbelohde粘度计测量。在其它方面,聚苯醚低聚物可以具有使用Ubbelohde粘度计在氯仿中在25℃下测量的0.03-0.13dl/g或0.05-0.1dl/g或0.1-0.15dl/g的特性粘度。聚苯醚-聚硅氧烷嵌段共聚物可以具有至少0.1dl/g的特性粘度,如通过Ubbelohde粘度计在氯仿中在25℃下测量的。在一些实施方式中,特性粘度为0.1-0.5dl/g。

[0080] 氧化聚合可以在有机溶剂的存在下进行。合适的有机溶剂可包括醇、酮、脂族和芳族烃、氯代烃、硝基烃、醚、酯、酰胺、混合的醚-酯、亚砜等，条件是它们不干扰或进入氧化反应。高分子量聚苯醚可以大大增加反应混合物的粘度。因此，有时希望使用溶剂体系，该溶剂体系将引起其沉淀，同时允许较低分子量的聚合物保持在溶液中直到其形成较高分子量的聚合物。有机溶剂可包括例如甲苯、苯、氯苯、邻二氯苯、硝基苯、三氯乙烯、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿或它们的组合。优选的溶剂包括芳族烃。在一个方面，有机溶剂包括甲苯、苯、二甲苯、氯仿、氯苯或它们的组合，优选甲苯。

[0081] 氧化聚合进一步在铜-胺催化剂存在下进行。铜胺催化剂的铜源可包含铜或亚铜离子的盐，包括卤化物、氧化物和碳酸盐。可替代地，铜可以以亚烷基二胺配体的预形成的盐的形式提供。优选的铜盐包括卤化亚铜、卤化铜和它们的组合。尤其优选溴化亚铜、溴化铜及它们的组合。

[0082] 优选的铜-胺催化剂包含仲亚烷基二胺配体。合适的仲亚烷基二胺配体描述于Hay的美国专利第4,028,341号中并由下式表示：

[0083] R^b—NH—R^a—NH—R^c

[0084] 其中，R^a是取代的或未取代的二价残基，其中两个或三个脂族碳原子形成这两个二胺氮原子之间的最接近的连接；并且R^b和R^c各自独立地是异丙基或取代的或未取代的C_{4-8}叔烷基。R^a的实例包括亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、2,3-亚丁基、具有二至三个碳原子将这两个自由价隔开的不同亚戊基异构体、苯基亚乙基、甲苯基亚乙基、2-苯基-1,2-亚丙基、亚环己基亚乙基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,2-亚环丙基、1,2-亚环丁基、1,2-亚环戊基等。优选地，R^a是亚乙基。R^b和R^c的实例可以包括异丙基、叔丁基、2-甲基-丁-2-基、2-甲基-戊-2-基、3-甲基-戊-3-基、2,3-二甲基-丁-2-基、2,3-二甲基戊-2-基、2,4-二甲基-戊-2-基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基等。R^b和R^c的高度优选的实例是叔丁基。示例性的仲亚烷基二胺配体是N,N’-二-叔丁基乙二胺(DBEDA)。铜与仲亚烷基二胺的合适摩尔比为1:1至1:5，优选1:1至1:3，更优选1:1.5至1:2。

[0085] 优选的包含仲亚烷基二胺配体的铜-胺催化剂可以进一步包含仲单胺。合适的仲单胺配体描述于授予Bennett等人的共同转让的美国专利号4,092,294中并且由下式表示：

[0086] R^d—NH—R^e

[0087] 其中，R^d和R^e各自独立地是取代或未取代的C_{1-12}烷基，并且优选取代或未取代的C_{3-6}烷基。仲单胺的实例包括二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二叔丁胺、N-异丙基叔丁胺、N-仲丁基叔丁胺、二正戊胺、双(1,1-二甲基丙基)胺等。高度优选的仲单胺是二正丁胺(DBA)。铜与仲单胺的适合的摩尔比是1:1至1:10，优选1:3至1:8，并且更优选1:4至1:7。

[0088] 优选的包含仲亚烷基二胺配体的铜-胺催化剂可以进一步包含叔单胺。合适的叔单胺配体描述于上述Hay的美国专利第4,028,341号和Bennett的美国专利第4,092,294号专利中，并且包括杂环胺和某些三烷基胺，其特征在于胺氮连接至至少两个具有小截面积的基团。在三烷基胺的情况下，优选至少两个烷基是甲基，第三个是伯C_{1-8}烷基或仲C_{3-8}烷基。尤其优选第三个取代基具有不超过4个碳原子。高度优选的叔胺是二甲基丁基胺(DMBA)。铜与叔胺的合适摩尔比小于1:20，优选小于1:15，优选1:1至小于1:15，更优选1:1至1:12。

[0089] 铜-胺催化剂(以金属的摩尔测量)与聚苯醚低聚物起始材料的合适的摩尔比是1:50至1:400,优选1:100至1:200,更优选1:100至1:180。

[0090] 在铜-胺催化剂存在下进行的反应可以任选地在溴离子存在下进行。已经提到溴离子可以作为溴化亚铜或溴化铜盐提供。还可以通过添加4-溴苯酚(如2,6-二甲基-4-溴苯酚)来提供溴离子。另外的溴离子可以以氢溴酸、碱金属溴化物或碱土金属溴化物的形式提供。溴化钠和氢溴酸是高度优选的溴化物来源。溴离子与铜离子的合适比率为2至20,优选3至20,更优选4至7。

[0091] 在一个方面,同时向氧化聚合反应中加入上述铜-胺催化剂的每种组分。

[0092] 氧化聚合可以任选地进一步在一种或多种另外的组分(包括低级烷醇或二醇、少量的水或相转移剂)的存在下进行。通常没有必要在反应期间除去反应副产物水。

[0093] 在一个方面,存在相转移剂。合适的相转移剂可以包括例如季铵化合物、季鏻化合物、叔锍化合物或它们的组合。优选地,相转移剂可以是式$(R^3)_4Q^+X$,其中每个R^3相同或不同,且为C_{1-10}烷基;Q是氮或磷原子;并且X是卤素原子或C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。示例性相转移催化剂包括$(CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$和$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$,其中X是Cl^-、Br^-、C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。相转移剂的有效量可以是0.1至10wt%,或0.5至2wt%,各自基于反应混合物的重量。在一个方面,存在相转移剂,其包括N,N,N'N'-二癸基二甲基氯化铵。

[0094] 氧化聚合可以在20至70℃、优选30至60℃、更优选45至55℃的温度下进行。取决于所选择的精确反应条件,总聚合反应时间—即,在引发氧化聚合和终止氧化聚合之间消耗的时间—可以变化,但其典型地是100至250分钟,确切地145至210分钟。

[0095] 该方法进一步包括终止氧化聚合以形成后终止反应混合物。当停止氧气流至反应容器时,终止反应。通过用无氧气体如氮气冲洗除去反应容器顶部空间中的残余氧。

[0096] 在聚合反应终止之后,将聚合催化剂的铜离子从反应混合物中分离。这通过将螯合剂与后终止反应混合物组合以形成螯合混合物来实现。螯合剂包括氨基多羧酸的碱金属盐,优选氨基乙酸的碱金属盐,更优选次氮基三乙酸、乙二胺四乙酸的碱金属盐或它们的组合,甚至更优选次氮基三乙酸的钠盐、乙二胺四乙酸的钠盐或它们的组合。在一个方面,螯合剂包括次氮基三乙酸的碱金属盐。在一个方面,螯合剂是次氮基三乙酸的钠盐或钾盐,具体地次氮基三乙酸三钠。在搅拌螯合混合物之后,该混合物包含含有螯合铜离子的水相和含有溶解的聚苯醚的有机相。螯合混合物可以排除Cooper等人的美国专利第4,110,311号所要求的二元酚、Cooper等人的美国专利第4,116,939号所要求的芳香胺以及Coooper等人的美国专利第4,110,311号的温和还原剂,这些还原剂包括二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺及其盐、磷酸盐、葡萄糖以及它们的混合物。将螯合混合物在40至55℃、具体地45至50℃的温度下保持5至100分钟,具体地10至60分钟,更具体地15至30分钟。温度和时间的这种组合对于铜螯合是有效的,同时还将聚苯醚的分子量降解最小化。螯合步骤包括(并结束于)分离螯合混合物的水相和有机相。该分离步骤在40至55℃、具体地45至50℃的温度下进行。用于将螯合混合物保持在40-55℃下的5至100分钟的时间间隔是从后终止反应混合物首次与螯合剂组合的时间至水相和有机相的分离完成的时间测量的。

[0097] 还提供了包含所述共聚物的可固化热固性组合物。例如,基于可固化热固性组合

物的总重量,共聚物可以以1至95重量百分数(wt%)或5至95wt%或10至85wt%或20至80wt%、30至70wt%或5至30wt%或5至15wt%的量存在于可固化热固性组合物中。

[0098] 可固化热固性组合物可以进一步包含交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂或它们的组合中的一种或多种。在一个方面,可固化热固性组合物可以进一步包含阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种。例如,可固化热固性组合物可以包含交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂或它们的组合中的一种或多种;并且可以进一步包含阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种。

[0099] 热固性树脂、交联剂和偶联剂之间存在相当大的重叠。如在本文中使用的,术语“交联剂”包括可以用作热固性树脂、交联剂、偶联剂或它们的组合的化合物。例如,在一些情况下,作为热固性树脂的化合物也可以用作交联剂、偶联剂或两者。

[0100] 热固性树脂没有特别限制,并且热固性树脂可以单独使用或以两种或更多种热固性树脂(例如,包括一种或多种辅助热固性树脂)的组合使用。示例性热固性树脂包括环氧树脂,氰酸酯树脂,(双)马来酰亚胺树脂,(聚)苯并噁嗪树脂,乙烯基树脂(例如,乙烯基苄基醚树脂),酚醛树脂,醇酸树脂,不饱和聚酯树脂,芳基环丁烯树脂,全氟乙烯基醚树脂,具有可固化不饱和度(例如,乙烯基官能度)的单体、低聚物或高聚物等,或它们的组合。

[0101] 环氧树脂通常可以是适用于热固性树脂的任何环氧树脂。在此上下文中,术语“环氧树脂”是指含环氧乙烷环的化合物的可固化组合物,如在例如C.A.May,Epoxy Resins,2.sup.nd Edition,(New York&Basle:Marcel Dekker Inc.),1988中描述的。环氧树脂可以包括双酚A型环氧树脂,如从双酚A获得的那些和通过用卤素原子、具有6个或更少的碳原子的烷基或苯基取代双酚A的2位、3位和5位中的至少一个位置获得的树脂;双酚F型环氧树脂,如由双酚F获得的那些和通过用卤素原子、具有6个或更少的碳原子的烷基或苯基取代双酚F的2位、3位和5位中的至少一个位置而获得的树脂;缩水甘油醚化合物,其衍生自二价或三价或更多价酚,例如氢醌、间苯二酚、三-4-(羟基苯基)甲烷和1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷;酚醛清漆型环氧树脂,其由酚醛清漆树脂衍生,所述酚醛清漆树脂是酚类(如苯酚和邻甲酚)与甲醛之间的反应产物,包括双酚A酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂;脂环族环氧化合物如2,2-双(3,4-环氧基环己基)丙烷、2,2-双[4-(2,3-环氧基丙基)环己基]丙烷、乙烯基环己烯二氧化物、3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯;含有二环戊二烯的聚环氧化物;衍生自以下的胺型环氧树脂:苯胺、对氨基苯酚、间氨基苯酚、4-氨基间甲酚、6-氨基间甲酚、4,4’-二氨基二苯基乙烷、3,3’-二氨基二苯基甲烷、4,4’-二氨基二苯醚、3,4’-二氨基二苯醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、2,2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷,对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、对苯二甲基二胺、间苯二甲基二胺、1,4-环己烷-双(甲胺)、5-氨基-1-(4’-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4’-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满等;杂环环氧化合物和缩水甘油酯型环氧化合物,例如,衍生自芳族羧酸如对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸的缩水甘油酯的那些。“环氧树脂”还可以包括包含两个或更多个环氧基的化合物和芳族二羟基化合物的反应产物,其可以是任选地卤素取代的并且可以单独地或以两种或更多种的组合使用。

[0102] 氰酸酯不受限制,并且可以使用由氰酸酯单体组成的任何树脂,这些单体聚合以形成包含多个氰酸酯(-OCN)官能团的聚合物。氰酸酯单体,使用氰酸酯前体制备的预聚物

(即部分聚合的氰酸酯单体或氰酸酯单体的共混物)、均聚物和共聚物以及这些化合物的组合。例如,氰酸酯可以根据如由Ian Hamerton,Blackie Academic and Professional中的“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”;美国专利第3,553,244号和JP-A-7-53497中公开的方法制备。示例性的氰酸酯树脂包括2,2-双(4-氰酰苯基)-丙烷、双(4-氰酰苯基)乙烷、双(3,5-二甲基-4-氰酰苯基)甲烷、2,2-双(4-氰酰苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、α,α'-双(4-氰酰苯基)-间二异丙基苯、由二环戊二烯-苯酚共聚物制备的氰酸酯树脂、以及由这些单体制备的预聚物。预聚物的实例是PRIMASET BA-230S(Lonza)。氰酸酯预聚物可以是均聚物或可以是引入其它单体的共聚物。此类共聚物的实例包括可从Mitsubishi Gas Chemical获得的BT树脂,例如BT 2160和BT 2170,它们是用氰酸酯单体和双马来酰亚胺单体制成的预聚物。在US 7393904、US 7388057、US 7276563和US 7192651中公开了其它氰酸酯聚合物、单体、预聚物和氰酸酯单体与其它非氰酸酯单体的共混物。

[0103] 双马来酰亚胺树脂可以通过单体双马来酰亚胺与亲核体如二胺、氨基苯酚或氨基苯并酰肼的反应制备,或通过双马来酰亚胺与二烯丙基双酚A的反应制备。示例性双马来酰亚胺树脂包括1,2-双马来酰亚胺基乙烷、1,6-双马来酰亚胺基已烷、1,3-双马来酰亚胺基苯、1,4-双马来酰亚胺基苯、2,4-双马来酰亚胺基甲苯、4,4'-双马来酰亚胺基二苯基甲烷、4,4'-双马来酰亚胺基二苯基醚、3,3'-双马来酰亚胺基二苯基砜、4,4'双马来酰亚胺基二苯基砜、4,4'-双马来酰亚胺基二环已基甲烷、3,5-双(4-马来酰亚胺基苯基)吡啶、2,6-双马来酰亚胺基吡啶、1,3-双(马来酰亚胺基甲基)环已烷、1,3-双(马来酰亚胺基甲基)苯、1,1-双(4-马来酰亚胺基苯基)环已烷、1,3-双(二氯马来酰亚胺基)苯、4,4'-双(柠康酰亚胺基)二苯基甲烷、2,2-双(4-马来酰亚胺基苯基)丙烷、1-苯基-1,1-双(4-马来酰亚胺基苯基)乙烷、N,N-双(4-马来酰亚胺基苯基)甲苯、3,5-双马来酰亚胺基-1,2,4-三唑、N,N'-亚乙基双马来酰亚胺、N,N'-六亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯砜双马来酰亚胺、N,N'-4,4'二环已基甲烷双马来酰亚胺、N,N'-α,α'-4,4'-二亚甲基环已烷双马来酰亚胺、N,N'-间甲基二甲苯-双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基环已烷双马来酰亚胺和N,N'-亚甲基双(3-氯-对亚苯基)双马来酰亚胺,以及在US 3,562,223;US 4,211,860;以及US 4,211,861中公开的那些,或通过例如在US 3,018,290中描述的方法制备的那些。

[0104] 苯并噁嗪化合物在分子中具有苯并噁嗪环。示例性苯并噁嗪单体可以在有或没有溶剂的情况下由醛、酚和伯胺的反应制备。用于形成苯并噁嗪的酚类化合物包括酚和多酚。使用具有两个或更多个在形成苯并噁嗪中有反应性的羟基的多酚可以产生支链、交联或支链和交联产物的组合。将酚基连接到酚的基团可以是聚苯并噁嗪中的分支点或连接基团。

[0105] 用于制备苯并噁嗪单体的示例性酚包括苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、2-烯丙基苯酚、3-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、2,6-二羟基萘、2,7-二氢氧萘、2-(二苯基-磷酰基)对苯二酚,2,2'-双酚、4,4-双酚、4,4'-异丙叉基双酚、4,4'-异丙叉基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚(双酚M)、4,4'-异丙叉基双(3-苯基苯酚)4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)-双酚、4,4'-乙叉基双酚、4,4'-氧基双酚、4,4'-硫代双酚、4,4'-磺酰基双酚、4,4'-亚磺酰基双酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟基苯基)甲

烷、4,4’-(环戊叉基)双酚、4,4’-(环己叉基)双酚、4,4’-(环十二烷叉基)双酚、4,4’-(二环[2.2.1]庚叉基)双酚、4,4’-(9H-芴-9,9-二基)双酚、异丙叉基-双(2-烯丙基苯酚)、3,3-双(4-羟基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、3,3,3’,3’-四甲基-2,2’,3,3’-四氢-1,1’-螺二-[茚]5,6’-二醇、二羟基二苯甲酮、三(4-羟基苯基)甲烷、三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)丙烷、三(4-羟基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷、四(4-羟基苯基)乙烷、二环戊二烯基双(2,6-二甲基苯酚)、二环戊二烯基双(邻甲酚)、二环戊二烯基双酚等。

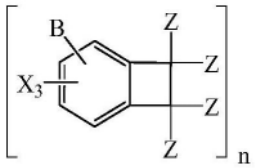
[0106] 用于形成苯并噁嗪的醛可为任何醛,例如具有1至10个碳原子的醛。例如,醛可以是甲醛。用于形成苯并噁嗪的胺可为芳族胺、脂族胺、烷基取代的芳族胺或芳族取代的烷基胺。胺可为多胺,例如以制备用于交联的多官能苯并噁嗪单体。

[0107] 用于形成苯并噁嗪的胺具有1至40个碳原子,除非它们包括芳环,然后它们可以具有6至40个碳原子。二-或多官能的胺可以是将一个聚苯并噁嗪连接至另一个的分支点。

[0108] 在一些实例中,在150℃至300℃下的热聚合可以用于聚合苯并噁嗪单体。聚合可以以本体、由溶液或其它方式进行。催化剂(如羧酸)可以用于在相同温度下降低聚合温度或加速聚合速率。

[0109] 乙烯基苄基醚树脂可以由苯酚与乙烯基苄基卤如乙烯基苄基氯的缩合制备。双酚A和三酚和多酚通常用于生产聚(乙烯基苄基醚),其可以用于生产交联的热固性树脂。示例性乙烯基苄基醚可以包括由乙烯基苄基卤化物与以下各项的反应制备的那些乙烯基苄基醚:间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2-(二苯基-磷酰基)对苯二酚、双(2,6-二甲基苯酚)2,2’-双酚、4,4-双酚、2,2’,6,6’-四甲基双酚、2,2’,3,3’,6,6’-六甲基双酚、3,3’,5,5’-四溴-2,2’6,6’-四甲基双酚、3,3’-二溴-2,2’,6,6’-四甲基双酚、2,2’,6,6’-四甲基-3,3’5-二溴双酚、4,4’-异丙叉基双酚、4,4’-异丙叉基双(2,6-二溴苯酚)、4,4’-异丙叉基双(2,6-二甲基苯酚)(四甲基双酚A)、4,4’-异丙叉基双(2-甲基苯酚)、4,4’-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4’(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4’-异丙叉基双(3-苯基苯酚)、4,4’-(1,4-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4’-乙叉基双酚、4,4’-氧基双酚、4,4’-硫代双酚、4,4’-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4’-磺酰双酚、4,4’-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4’-亚磺酰基双酚、4,4’-六氟异丙叉基)双酚、4,4’(1-苯基乙叉基)双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟基苯基)甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、4,4’-(环戊叉基)双酚、4,4’-(环己叉基)双酚、4,4’-(环十二烷叉基)双酚、4,4’-(二环[2.2.1]庚叉基)双酚、4,4’-(9H-芴-9,9-二基)双酚、3,3-双(4-羟基苯基)-异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、3,3,3’,3’-四甲基-2,2’,3,3’-四氢-1,1’-螺二[茚]-5,6’-二醇、二羟基二苯甲酮、三(4-羟基苯基)甲烷、三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)丙烷、三(4-羟基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、四(4-羟基苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷、双(4-羟基苯基)苯基膦氧化物、二环戊二烯基双(2,6-二甲基苯酚)、二环戊二烯基双酚等。

[0110] 芳基环丁烯包括衍生自以下结构的化合物的那些:

[0111] 

[0112] 其中,B是价态n的有机或无机基团(包括羰基、磺酰基、亚磺酰基、硫基、氧基、烷基膦酰基、芳基膦酰基、异烷叉基、环烷叉基、芳基烷叉基、二芳基甲叉基、甲叉基二烷基硅烷基、芳基烷基硅烷基、二芳基硅烷基以及C_{6-20}酚类化合物);每次出现的X独立地是羟基或C_{1-24}烃基(包括直链和支链烷基和环烷基);并且每次出现的Z独立地是氢、卤素或C_{1-12}烃基;并且n是1至1000或1至8,或n是2、3或4。其它示例性芳基环丁烯以及芳基环丁烯合成方法可以在US 4,743,399、US 4,540,763、US 4,642,329、US 4,661,193、US 4,724,260以及5391,650中找到。

[0113] 全氟乙烯醚典型地从苯酚和溴四氟乙烷、接着锌催化的还原消除进行合成,从而产生ZnFBr和所希望的全氟乙烯基醚。通过这种途径,双、三、以及其它多酚可以产生双-、三-、以及聚(全氟乙烯基醚)。在它们的合成中有用的酚类包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2-(二苯基-磷酰基)对苯二酚、双(2,6-二甲基苯酚)2,2'-双酚、4,4-双酚,2,2',6,6'-四甲基双酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基双酚、3,3',5,5'-四溴-2,2'6,6'-四甲基双酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基双酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3'5-二溴双酚、4,4'-异丙叉基双酚(双酚A)、4,4'-异丙叉基双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4'-异丙叉基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4'-乙叉基双酚、4,4'氧基双酚、4,4'硫代双酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰双酚、4,4'-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基双酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟基苯基)甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)双酚、4,4'-(环已叉基)双酚、4,4'-(环十二烷叉基)双酚、4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)双酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)双酚、3,3-双(4-羟基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1,1'-螺二[茚]-5,6'-二醇(螺二茚满)、二羟基二苯甲酮、三(4-羟基苯基)甲烷、三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)丙烷、三(4-羟基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、四(4-羟基苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷、双(4-羟基苯基)苯基膦氧化物、二环戊二烯基双(2,6-二甲基苯酚)、二环戊二烯基双(2-甲基苯酚)、二环戊二烯基双酚等。

[0114] 交联剂也包括辅助交联剂而不受特别限制。交联剂可单独使用或以两种或更多种不同交联剂的组合使用。示例性交联剂和辅助交联剂包括具有可固化的乙烯基官能度的低聚物或高聚物。此类材料包括具有可交联不饱和度的低聚物和高聚物。实例包括基于丁二烯的具有不饱和键的丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)和丁腈橡胶(NBR);基于异戊二烯的具有不饱和键的天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶;基于二环戊二烯(DCPD)、乙叉基降冰片烯(ENB)或1,4-二已二烯(1,4-HD)的具有不饱和键的乙烯-α-烯烃共聚物弹性体(例如,通过使乙烯、α-烯烃和二烯共聚获得的

乙烯-α-烯烃共聚物,如乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三聚物(EBDM))。实例还包括氢化丁腈橡胶、氟烷橡胶如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、环氧氯丙烷均聚物(CO)、由环氧氯丙烷和环氧乙烷制备的共聚物橡胶(ECO)、环氧氯丙烷烯丙基缩水甘油基共聚物、环氧丙烷烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧丙烷环氧氯丙烷烯丙基缩水甘油醚三聚物、丙烯酸橡胶(ACM)、聚氨酯橡胶(U)、硅橡胶(Q)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)、聚硫橡胶(T)以及乙烯丙烯酸橡胶。其它实例包括各种液体橡胶,例如几种类型的液体丁二烯橡胶,和通过阴离子活性聚合制备的具有1,2-乙烯基连接的丁二烯聚合物的液体无规丁二烯橡胶。还可以使用液体苯乙烯丁二烯橡胶、液体腈丁二烯橡胶(Ube Industries,Ltd.的CTBN、VTBN、ATBN等)、液体氯丁二烯橡胶、液体聚异戊二烯、二环戊二烯型烃聚合物和聚降冰片烯(例如,由Elf Atochem销售)。

[0115] 含有升高水平的1,2加成的聚丁二烯树脂对于热固性基质是令人希望的。实例包括由Ricon Resins,Inc.出售的官能化聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)无规共聚物。商品名为RICON、RICACRYL和RICOBOND树脂。这些包括含有低乙烯基含量的丁二烯,例如RICON 130、131、134、142;含有高乙烯基含量的聚丁二烯,例如RICON 150、152、153、154、156、157和P30D;苯乙烯和丁二烯的无规共聚物,包括RICON 100、181、184和马来酸酐接枝聚丁二烯以及由其衍生的醇缩合物,例如RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6和RICON 156MA17。还包括可用于改善粘合性的聚丁二烯,包括RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500;聚丁二烯RICON 104(25%聚丁二烯在庚烷中)、RICON 257(35%聚丁二烯在苯乙烯中)和RICON 257(35%聚丁二烯在苯乙烯中);(甲基)丙烯酸官能化聚丁二烯,如聚丁二烯二丙烯酸酯和聚丁二烯二甲基丙烯酸酯。这些材料以商品名RICACRYL 3100、RICACRYL 3500和RICACRYL 3801出售。还包括官能化聚丁二烯衍生物的粉末分散体,包括例如RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731HS和RICOBOND 1756HS。其它丁二烯树脂包括聚(丁二烯-异戊二烯)嵌段和无规共聚物,如分子量为3,000-50,000g/mol的那些和分子量为3,000-50,000g/mol的聚丁二烯均聚物。还包括聚丁二烯、聚异戊二烯以及用马来酸酐官能团、2-羟乙基马来酸官能团或羟基化官能团官能化的聚丁二烯-异戊二烯共聚物。

[0116] 具有可固化乙烯基官能度的低聚物和聚合物的其它实例包括基于马来酸酐、富马酸、衣康酸和柠康酸的不饱和聚酯树脂;含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯树脂;含有乙烯基或烯丙基的不饱和环氧树脂、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂、聚醚(甲基)丙烯酸酯树脂、多元醇(甲基)丙烯酸酯树脂、醇酸丙烯酸酯树脂、聚酯丙烯酸酯树脂、螺缩醛丙烯酸酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、四溴邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、二乙二醇双烯丙基碳酸酯树脂和聚乙烯多硫醇树脂。例如,交联剂。其它示例性交联剂进一步包括多官能交联单体,如每个单体分子具有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯单体。示例性多官能单体包括二(甲基)丙烯酸酯,例如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等;三(甲基)丙烯酸酯,例如三羟

甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯等;三(甲基)烯丙基类,如三(甲基)烯丙基氰脲酸酯、三(甲基)烯丙基异氰脲酸酯、柠檬酸的三(甲基)烯丙基酯、磷酸的三(甲基)烯丙基酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯等;四(甲基)丙烯酸酯,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等;五(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等;六(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯等;缩水甘油基化合物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸1-氯-2,3-环氧丙酯、(甲基)丙烯酸2-溴-3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸2-(环氧乙氧基)-乙酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-环氧丁氧基)-乙酯等;多硫醇化合物,如三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等;硅烷,如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、乙烯基三(甲基乙基肟基)硅烷、乙烯基三(丙酮肟基)硅烷、甲基三(甲基乙基肟基)硅烷、甲基三(丙酮肟基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二叔丁氧基-二乙酰氧基硅烷、甲基三(乳酸乙酯)硅烷、乙烯基三(乳酸乙酯)硅烷等;碳二亚胺,如N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐、二环已基碳二亚胺等;或它们的组合。可固化热固性组合物可以任选地包括交联催化剂,如羧酸盐。

[0117] 当可固化热固性组合物包括交联剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以1wt%至60wt%或5wt%至45wt%或10wt%至30wt%的量包含交联剂。

[0118] 可固化热固性组合物可以包括一种或多种固化剂。如在本文中使用的,术语"固化剂"包括各种描述为固化剂、硬化剂等或两者的化合物。

[0119] 示例性的固化剂和硬化剂包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐等。例如,酚类硬化剂包括酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂、芳烷基型酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、萜烯改性的酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、联苯改性的苯酚芳烷基树脂、双酚、三苯甲烷型酚醛树脂、四苯醇乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、氨基三嗪改性的酚醛树脂或它们的组合。酸酐硬化剂的实例包括甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)和烯烃-马来酸酐共聚物如马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯或它们的组合。其它固化剂和硬化剂包括化合物,例如二氰胺、聚酰胺、酰胺基胺、酚醛胺、曼尼希碱、酸酐、酚醛树脂、胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、羧酸官能聚酯、多硫化物、聚硫醇、异氰酸酯、氰酸酯化合物或其任何组合。其它示例性固化剂包括叔胺、路易斯酸和具有不饱和度的低聚物或高聚物。

[0120] 当可固化热固性组合物包含固化剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以0.01至50wt%或0.1至30wt%或0.1至20wt%的量包含固化剂。

[0121] 可固化热固性组合物可以包括固化催化剂。如在本文中使用的,术语"固化催化剂"包括被不同地描述为固化加速剂、固化促进剂、固化催化剂和固化助催化剂的化合物。

[0122] 示例性固化促进剂包括杂环促进剂,如包含1至4个环杂原子的取代或未取代的C_{3-6}杂环,其中每个杂原子独立地为相同或不同的,并且为氮、氧、磷、硅或硫。杂环促进剂包括苯并三唑;三嗪;哌嗪,如氨乙基哌嗪、N-(3-氨基丙基)哌嗪等;咪唑,如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙

基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑,1-异丙基咪唑、2-异丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-异丁基咪唑、2-异丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑;环状脒,如4-二氮杂二环(2,2,2)辛烷、二氮杂二环十一烯、2-苯基咪唑啉等;N,N-二甲基氨基吡啶;磺胺酰草胺;或它们的组合。

[0123] 胺固化促进剂包括异佛尔酮二胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、2,2-二甲基丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,12-二氨基十二烷、4-氮杂七亚甲基二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)丁烷-1,4-二胺、双氰胺、二酰胺二苯甲烷、二酰胺二苯磺酸(胺加合物)、4,4'-亚甲基二苯胺、二乙基甲苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、三聚氰胺甲醛树脂、脲甲醛树脂、四亚乙基五胺、3-二乙基氨基丙胺、3,3'-亚氨基二丙胺、2,4-双(对氨基苄基)苯胺、四亚乙基五胺、3-二乙基氨基丙胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,2-和1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1,2-二氨基-4-乙基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1-环己基-3,4-亚氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-1-环己烷氨基丙烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷、间苯二甲二胺和对苯二甲二胺或二乙基甲苯二胺;或叔胺硬化促进剂,如三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苄基二甲胺(BDMA)、α-甲基苯甲基二甲胺、N,N-二甲基氨基吡啶、N,N-二甲基氨基乙醇、N,N-二甲基氨基甲酚或三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚;或它们的组合。

[0124] 固化促进剂可以是潜在阳离子固化催化剂,包括例如二芳基碘鎓盐、膦酸酯、磺酸酯、羧酸酯、亚膦酸酯、三芳基锍盐、苄基锍盐、芳基重氮盐、苄基吡啶鎓盐、苄基铵盐、异噁唑鎓盐等或它们的组合。二芳基碘鎓盐可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+X^-$,其中R^{10}和R^{11}各自独立地是C_{6-14}单价芳烃基团,任选地用1至4个选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、硝基和氯的单价基团取代;并且其中X^-是阴离子。另外的固化促进剂可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$,其中$R^{10}$和$R^{11}$各自独立地是$C_{6-14}$单价芳烃,任选地用1至4个$C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基、硝基或氯取代;例如4-辛氧基苯基碘鎓六氟锑酸盐。

[0125] 固化促进剂可以是金属盐络合物,如脂族或芳族羧酸的铜(II)、铝(III)、锌、钴、锡盐,其选自乙酸、硬脂酸、葡萄糖酸、柠檬酸、苯甲酸的铜(II)、锡(II)和铝(III)盐以及它们的混合物。例如,固化促进剂可以是β-二酮酸的铜(II)或铝(III)盐;乙酰丙酮化物的铜(II)、铁(II)、铁(III)、钴(II)、钴(III)或铝(III)盐;辛酸酯的锌(II)、铬(II)或锰(II)盐;或它们的组合。

[0126] 当可固化热固性组合物包含固化催化剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以0.01至5wt%或0.05至5wt%或0.1至5wt%的量包含固化催化剂。

[0127] 可固化热固性组合物可以任选地包括固化引发剂,如过氧化合物。示例性过氧化物固化引发剂可以包括过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、月桂基过氧

化物、环己酮过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基苯过氧化氢、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧基碳酸2-乙基己基酯、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、丁基-4,4-双(叔丁基二氧基)戊酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己-3-炔、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、α,α'-双(叔丁基过氧基-间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二枯基过氧化物、二(叔丁基过氧基间苯二甲酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基苯基三苯基甲硅烷基过氧化物等,或它们的组合。

[0128] 当热固性可固化组合物包含固化引发剂时,基于热固性可固化组合物的总重量,可以以0.1至5wt%或0.5至5wt%或1至5wt%的量包含固化引发剂。

[0129] 阻燃剂包括例如包含磷、溴或氯的有机化合物。出于监管原因,在某些应用中可优选非溴化和非氯化含磷阻燃剂,例如,有机磷酸酯和包含磷-氮键的有机化合物。

[0130] 磷阻燃剂的实例包括磷酸酯、磷腈、亚磷酸酯、膦、次膦酸盐、多磷酸盐和鏻盐。磷酸酯包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯、苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对甲苯基二(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯、二甲苯基-二苯基磷酸酯;甲苯基-二苯基磷酸酯;1,3-亚苯基双(二-2,6-二甲苯基磷酸酯);9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、四苯基二磷酸酯(RDP)、缩合磷酸酯化合物如芳族缩合磷酸酯化合物;以及环状磷酸酯化合物、对苯二酚的双(二苯基)磷酸酯、双酚A的双(二苯基)磷酸酯等,或它们的低聚或聚合对应物,或它们的组合。

[0131] 磷腈化合物的实例包括环状磷腈化合物和链状磷腈化合物。环磷腈化合物(环磷腈)具有其中磷-氮双键存在于分子中的环状结构。次膦酸盐化合物的实例包括二烷基次膦酸铝、三(二乙基次膦酸)铝、三(甲基乙基次膦酸)铝、三(二苯基次膦酸)铝、双(二乙基次膦酸)锌、双(甲基次膦酸)锌、双(二苯基次膦酸)锌、钛氧基双(二乙基次膦酸)、钛氧基双(甲基乙基次膦酸)和钛氧基双(二苯基次膦酸)。多磷酸盐化合物的实例包括三聚氰胺多磷酸盐、蜜白胺多磷酸盐和蜜勒胺多磷酸盐。鏻盐化合物的实例包括四苯基鏻四苯基硼酸盐。亚磷酸酯化合物的实例包括亚磷酸三甲基酯和亚磷酸三乙酯。含磷-氮键的阻燃剂化合物包括氯化磷腈、磷酯酰胺、磷酸酰胺、膦酸酰胺、次膦酸酰胺以及三(氮丙啶基)氧化膦。

[0132] 卤化材料也可以用作阻燃剂,例如双酚如2,2-双(3,5-二氯苯基)丙烷;双(2-氯苯基)甲烷;双(2,6-二溴苯基)甲烷;1,1-双(4-碘苯基)乙烷;1,2-双(2,6-二氯苯基)乙烷;1,1-双(2-氯-4-碘苯基)乙烷;1,1-双(2-氯-4-甲基苯基)乙烷;1,1-双(3,5-二氯苯基)乙烷;2,2-双(3-苯基-4-溴苯基)乙烷;2,6-双(4,6-二氯萘基)丙烷;和2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷;2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷。其它卤化材料包括1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羟基苯和联苯如2,2'-二氯联苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴联苯和2,4'-二氯联苯以及十溴联苯醚、十溴二苯乙烷、以及低聚和高聚卤化芳族化合物如溴化苯乙烯、4,4-二溴联苯、亚乙基-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)或双酚A和四溴双酚A与碳酸酯前体

(例如,光气)的共聚碳酸酯。金属增效剂(例如氧化锑)也可以与阻燃剂一起使用。

[0133] 还可以使用无机阻燃剂,例如C_{1-16}烷基磺酸盐的盐,如全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、全氟辛烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙铵和二苯砜磺酸钾;盐如Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$和$BaCO_3$,或氟阴离子复合物如Li_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6或Na_3AlF_6。

[0134] 当可固化热固性组合物包含阻燃剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以大于1wt%或1至20wt%或5至20wt%的量包含阻燃剂。

[0135] 可固化热固性组合物可以进一步包括无机或有机填料,如颗粒填料、纤维填料等,或它们的组合。任何无机和有机填料(包括本领域已知的那些)可以没有限制地使用。

[0136] 示例性填料包括例如粘土、滑石、高岭土、硅灰石、云母、碳酸钙、碳酸镁;氧化铝、硫脲、玻璃粉、B-或Sn-基填料如硼酸锌、锡酸锌以及羟基锡酸锌;金属氧化物,如氧化锌和氧化锡、氧化铝、二氧化硅(包括熔融二氧化硅、气相二氧化硅、球形二氧化硅和结晶二氧化硅)、氮化硼(包括球形氮化硼)、氮化铝、氮化硅、氧化镁、硅酸镁、三氧化锑、玻璃纤维(短切、研磨或布)、玻璃垫、玻璃泡、中空玻璃微球、芳族聚酰胺纤维、石英等或它们的组合。其它示例性无机填料包括粉末状钛陶瓷,如钡、铅、锶、钙、铋、镁等的钛酸酯中的任一种。无机填料还包括水合物,例如氢氧化铝、氢氧化镁、沸石和水滑石。在一个方面,填料可以用本文公开的偶联剂处理。

[0137] 玻璃纤维包括基于E、A、C、ECR、R、S、D和NE玻璃、以及石英的那些。玻璃纤维可以具有任何合适的直径,如2至30微米(μm)或5至25μm或5至15μm。玻璃纤维在复合之前的长度不受限制并且可以是2至7毫米(mm)或1.5至5mm。可替代地,可以使用较长的玻璃纤维或连续的玻璃纤维。合适的玻璃纤维可从供应商如Owens Corning、Nippon Electric Glass、PPG和Johns Manville商购获得。

[0138] 有机填料可以是例如聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚粉末和聚醚砜粉末、聚苯醚粉末、聚苯乙烯、二乙烯基苯树脂等或它们的组合。

[0139] 可以基于热膨胀系数(CTE)和热导率要求来选择填料。例如,Al_2O_3、BN、AlN或它们的组合可以用于具有高热导率的电子模块。例如,MgO可以用于增加的热导率和增加的CTE。例如,SiO_2(例如,无定形SiO_2)可以用于具有低CTE和小介电常数的轻质模块。

[0140] 当可固化热固性组合物包含填料时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以大于1wt%或1至50wt%或1至30wt%或10至30wt%的量包含填料。

[0141] 偶联剂也称为粘合促进剂,其包括铬复合物、硅烷、钛酸盐、铝酸锆、烯烃-马来酸酐共聚物、反应性纤维素酯等。示例性的烯烃-马来酸酐共聚物可以包括马来酸酐接枝的聚乙烯、马来酸酐接枝的聚丙烯或它们的组合。示例性硅烷可以包括环氧硅烷化合物、氨基硅烷化合物、甲基丙烯酰氧基硅烷化合物、乙烯基硅烷化合物或它们的组合。

[0142] 氨基硅烷偶联剂的实例是γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨基丙基甲基-二甲氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-β(氨乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷。说明性的环氧硅烷偶联剂包括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和γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷。甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂的实例包括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和γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0143] 其它示例性硅烷偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯甲酰基四硫化物、甲基丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙基单硫化物、甲基丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙基单硫化物、双(3-二乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物等或它们的组合。硅烷偶联剂可以是具有2至4个硫原子形成多硫化物桥的多硫化物硅烷偶联剂。例如,偶联剂可以是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二-、三-或四硫化物。

[0144] 当可固化热固性组合物包含偶联剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以0.01至5wt%或0.05至5wt%或0.1至5wt%的量包含偶联剂。

[0145] 可固化热固性组合物可以任选地包括溶剂。该溶剂可以是例如C_{3-8}酮、C_{3-8} N,N-二烷基酰胺、C_{4-16}二烷基醚、C_{6-12}芳香烃、C_{1-3}氯代烃、C_{3-6}烷基烷酸酯、C_{2-6}烷基氰化物或它们的组合。具体的酮溶剂包括例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或它们的组合。具体的C_{4-8} N,N-二烷基酰胺溶剂包括例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或它们的组合。具体的二烷基醚溶剂包括例如四氢呋喃、乙二醇单甲醚、二噁烷或它们的组合。具体的芳族烃溶剂包括例如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯或它们的组合。芳族烃溶剂可以是非卤化的。具体的C_{3-6}烷基链烷酸酯包括例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯或它们的组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或它们的组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或它们的组合。例如,溶剂可以是N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、四氢呋喃、γ-丁内酯、γ-己内酯、二甲基亚砜、二苯甲酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、N,N-二甲基乙烯脲、N,N-二甲基丙烯脲、四甲基脲、丙二醇苯基醚、苯甲醚、藜芦醚、邻二氯苯、氯苯、三氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、吡啶、甲基吡啶、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、碳酸丙烯酯、环丁砜、离子液体或它们的组合。

[0146] 当使用溶剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可固化热固性组合物可包含2至99重量%的溶剂。例如,基于可固化热固性组合物的重量总量,溶剂的量可以是5至80wt%或10至60wt%或20至50wt%。可以部分地选择该溶剂以调节该可固化热固性组合物的粘度。因此,溶剂量可取决于变量,包括类型和共聚物、其它组分如固化添加剂的类型和量、任何辅助热固性树脂的类型和量和用于可固化热固性组合物的任何后续加工的加工温度,所述加工例如为用可固化热固性组合物浸渍增强结构以制备复合材料。该溶剂可以是无水的。例如,基于溶剂的总重量,溶剂可以包括小于100份每百万(ppm)或小于50ppm或小于10ppm的水。

[0147] 可固化热固性组合物可以进一步包括可固化不饱和单体组合物,其可以包括例如单官能苯乙烯类化合物(例如,苯乙烯)、单官能(甲基)丙烯酸类化合物等或它们的组合。例如,该可固化不饱和单体组合物可以是含烯烃的单体或含炔的单体。示例性的含烯烃和含炔的单体包括在Yeager等人的美国专利第6,627,704号中描述的那些,并且包括如在Heilman等人的美国专利第4,304,705号中披露的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮以及乙烯基氮杂内酯(vinylazalactones)。示例性的单官能单体包括单(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈等,或它们的组合。

[0148] 可固化热固性组合物可以任选地进一步包括一种或多种另外的添加剂。另外的添加剂包括例如染料、颜料、着色剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、消泡剂、润滑剂、分散剂、流动改性剂、防滴剂、防粘剂、抗静电剂、流动促进剂、加工助剂、基底粘合剂、脱模剂、增韧剂、低剖面添加剂、应力消除添加剂等或它们的组合。当存在时,基于可固化热固性组合物的总重量,可以以任何有效量,例如0.01至20wt%或0.01至10wt%或0.01至5wt%或0.01至1wt%的量包含另外的添加剂。

[0149] 所述可固化热固性组合物可以通过使用任何合适的方法组合所述共聚物和本文所公开的其它任选组分来制备。

[0150] 还提供了固化的热固性组合物,其包含所述可固化热固性组合物的固化产物。对于可固化热固性组合物可以固化的方法没有特别限制。可固化组合物可以例如热固化或通过使用照射技术(包括UV照射或电子束照射)固化。例如,固化产物可通过将本文所定义的可固化热固性组合物加热足以蒸发溶剂并实现固化的时间和温度来获得。当使用热固化时,温度可以是30℃至400℃或50℃至250℃或100℃至250℃。加热可以是1分钟至24小时或1分钟至6小时或3小时至5小时。固化可以分阶段以产生部分固化并且通常无粘性的树脂,然后通过加热上述范围内的更长时间段或温度来完全固化该树脂。如本文所使用的,术语“固化的”涵盖部分固化或完全固化的产品。

[0151] 该固化的热固性组合物可以具有一种或多种所希望的特性。例如,所述热固性组合物可以具有大于或等于165℃、优选大于或等于170℃、更优选165至180℃的玻璃化转变温度。该热固性组合物还可以有利地表现出低介电常数(Dk)、低耗散因子(Df)以及降低的吸湿性。例如,该热固性组合物在10GHz的频率下可以具有小于3.0、优选小于2.75、更优选小于2.6的介电常数。该热固性组合物在10GHz的频率下可以具有小于0.01或小于0.005的耗散因子。因此,包含本公开共聚物的热固性组合物可以特别适合用于电子应用中。

[0152] 可固化热固性组合物和固化的热固性组合物可以用于多种应用和用途,包括使用常规热固性组合物的任何应用。例如,包括可固化热固性组合物或固化的热固性组合物的有用制品可以是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、层压板、覆金属箔层压板、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合的形式。示例性用途和应用包括涂层如保护性涂层、密封剂、耐候性涂层、耐划伤性涂层和电绝缘涂层;粘合剂;粘附剂;胶;复合材料,如使用碳纤维和玻璃纤维增强物的那些。当用作涂层时,所披露的化合物和组合物可以沉积在多种下面的基底(substrate)的表面上。例如,这些组合物可以沉积在金属、塑料、玻璃、纤维胶料、陶瓷、石材、木材或其任何组合的表面上。所披

露的组合物可以用作金属容器(例如,铝或钢)的表面上的涂层,如通常用于漆和表面覆盖工业中的包装和容纳的那些。所述可固化热固性组合物和源自其的固化的热固性组合物也可以特别适合用于形成电气组件和计算机组件。

[0153] 形成复合材料的方法可以包括用可固化热固性组合物浸渍增强结构;部分地固化所述可固化热固性组合物以形成预浸料;以及层压多个预浸料。增强结构可以是多孔基础材料,例如纤维预制件或基底,或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳或它们的组合的其它多孔材料。例如,多孔基础材料可以是织造或非织造的玻璃织物、玻璃纤维织物或碳纤维。当制品包括纤维预成形体时,制造制品的方法可包括通过用可固化组合物涂布或浸渍预成形体由可固化热固性组合物形成制品。浸渍的纤维预成形物可任选地在去除溶剂之前或之后成形。在一些方面,可固化热固性组合物层可以进一步包括织造或非织造的玻璃织物。例如,该可固化层可以通过用可固化组合物浸渍该玻璃织物并且从该浸渍的玻璃织物中去除该溶剂来制备。示例性的增强结构描述于例如Anonymous(Hexcel Corporation),“Prepreg Technology”,2005年3月,公开号FGU 017b;Anonymous(Hexcel Corporation),“Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes”,2005年6月,公开号ITA 272;以及Bob Griffiths,“Farnborough Airshow Report 2006”,CompositesWorld.com,2006年9月。增强结构的重量和厚度根据复合材料的预期用途使用纤维增强树脂复合材料生产领域的技术人员熟知的标准来选择。增强结构可含有适用于可固化热固性组合物的热固性组分的各种饰面。

[0154] 由可固化热固性组合物制造制品的方法可包括使可固化热固性组合物部分固化以形成预浸料,或使可固化热固性组合物完全固化以形成复合制品。在此提及“固化的组合物”的特性是指基本上完全固化的组合物。例如,由预浸料形成的层压板中的树脂通常基本上完全固化。热固领域的技术人员可以确定样品是部分固化还是基本上完全固化,而无需多度实验。该固化可以是在从该可固化组合物去除溶剂之前或之后。此外,可以在除去溶剂之前或在除去溶剂之后、在固化之前、在部分固化之后或在完全固化之后,例如通过热成形来进一步成型制品。在一个方面,使制品成形,并去除溶剂;制品部分固化(B-阶段);任选地成型;然后进一步固化。

[0155] 形成复合材料的商业规模的方法在本领域中是已知的,并且本文所述的可固化热固性组合物易于适用于现有的工艺和设备。例如,预浸料通常在处理器(treater)上生产。处理器的主要部件包括进料辊、树脂浸渍罐、处理炉和接收辊。该增强结构(例如,E玻璃)通常被卷成大的卷轴。然后将卷轴放在进料辊上,所述进料辊转动并缓慢铺展增强结构。增强结构随后移动通过包含可固化热固性组合物的树脂浸渍罐。可固化组合物浸渍增强结构。在从罐中出来之后,涂覆的增强结构向上移动通过垂直处理烘箱,其通常在175至200℃的温度下,并且溶剂蒸发。树脂此时开始聚合。当复合材料从塔出来时,其充分固化,使得纤网不湿或不发粘。然而,固化过程在未完成时便停止,使得当制造层压板时可发生另外的固化。然后纤网将预浸料辊压到接收辊上。

[0156] 还提供了包括或源自该可固化热固性组合物的电气和电子制品。制品包括包含如医疗或航天工业中使用的印刷电路的那些。其它制品包括天线和类似制品。制品如印刷电路板用于例如照明、太阳能、显示器、相机、音频和视频设备、个人计算机、移动电话、电子记事本和类似设备或办公自动化设备中。例如,电气部件可以安装在包括层压板的印刷电路

板上。由用于各种应用的可固化组合物制备的其它示例性制品可以包括覆铜层压板(CCL)，例如金属芯覆铜层压板(MCCCL)、复合制品以及涂覆的制品，例如多层制品。

[0157] 可由可固化热固性组合物制备的介电层可用于电路组件中，例如覆金属箔层压板如覆铜层压板中。例如，层压板可包括介电层、设置在介电层上的导电金属电路层，以及任选地，在与导电金属层相对的一侧上设置在介电层上的散热金属基体层。介电层可任选地包括纤维预制件(例如，织物层)。例如，介电层还可以包括玻璃织物层。

[0158] 导电金属层可以是电路的形式，并且可以是铜、锌、锡、黄铜、铬、钼、镍、钴、铝、不锈钢、铁、金、银、铂、钛等或它们的组合。其它金属包括铜钼合金、诸如可从Carpenter Technology Corporation获得的KOVAR的镍钴铁合金、诸如可从National Electronic Alloys,Inc.获得的INVAR的镍铁合金、双金属、三金属、源自两层铜和一层INVAR的三金属和源自两层铜和一层钼的三金属。示例性的金属层包括铜或铜合金。可替代地，可以使用锻造的铜箔。导电金属层可以具有2至200微米(μm)或5至50μm或5至40μm的厚度。

[0159] 散热金属基体层可以是导热金属，诸如铝、氮化硼、氮化铝、铜、铁、钢等或它们的组合。可以使用导热导电金属，条件是金属与金属电路层电隔离。优选的支撑金属基体层可以具有0.1至20毫米(mm)或0.5至10mm或0.8至2mm的厚度。

[0160] 导电金属层和支撑金属基体层可经预处理以具有高表面粗糙度以增强对介电层的粘附。处理方法包括例如洗涤、火焰处理、等离子体放电、电晕放电等，以增强金属层的粘附性。介电层可牢固地粘附至导电金属层或散热层而不使用粘合剂，或者可使用粘合剂来提高介电层对导电金属层或散热层的粘附性。用于将复合片材结合至金属的示例性粘合剂包括聚酰亚胺粘合剂、丙烯酸粘合剂、环氧树脂等或它们的组合。

[0161] 覆铜层压板可以通过在压力下不使用热固性粘合剂热层压一个或多个介电层、一个或多个导电金属层和支撑金属基体层来制备。介电层可以由可固化热固性组合物制备，并且可以在热层压步骤之前通过溶剂浇铸工艺制备以形成层。例如，介电层、导电金属层和散热层可在压力下通过无粘合剂工艺热层压在一起以形成层压板。导电金属层可以任选地在层压之前为电路的形式，或者导电金属层可以任选地在层压之后被蚀刻以形成电路。层压可以通过热压或辊压延方法，例如辊对辊方法。覆铜层压板中的导电金属层可以进一步被图案化以提供印刷电路板。此外，覆铜层压板可以成型为提供具有片、管或杆形状的电路板。

[0162] 可替代地，用于电路组件的层压板可以通过溶液浇铸法制成，其中将该可固化热固性组合物直接浇铸到该导电金属层上，随后层压到该散热金属基体层上。例如，可固化热固性组合物可以直接浇铸到散热金属基体层上，随后层压到导电金属层上。

[0163] 包括附加层的多层层压板也可通过热层压在一个步骤中或两个或更多个连续步骤中通过如热压或辊压延方法的方法制备。例如，在层压板中可存在七个或更少层，或十六个层或更少层。在一个方面，层压板可以在一个步骤中或两个或更多个连续步骤中形成，其中织物-热固塑料-金属-热固塑料-织物-热固塑料-金属箔的连续层或其子组合具有较少层，使得层压板包括在任何金属箔层和任何织物层之间的热固塑料膜层。在另一个方面，可以在一个步骤中或在两个或更多个连续步骤中形成第一层压板，其中织物层位于两个热固塑料层之间，诸如织造玻璃织物层位于两个热固塑料层之间。然后可通过将金属箔层压到第一层压板的热固塑料侧来制备第二层压板。

[0164] 由可固化热固性组合物制备的印刷电路板可以具有0.1mm至20mm、并且具体地0.5mm至10mm的总厚度,其中总厚度是指包括每个介电层、导电金属层和支撑金属基体层的层的组件。电路组件可以具有0.5至2mm、并且具体地0.5至1.5的总厚度。对该介电层的厚度没有具体限制,并且可以是5至1500μm或5至750μm或10至150μm或10至100μm。例如,印刷电路板可以是用于发光二极管(LED)应用的金属芯印刷电路板(MCPCB)。

[0165] 该可固化热固性组合物可以用作涂层,例如在多层制品的制备中。制造涂层的方法可包括将可固化热固性组合物与任选的含氟聚合物结合,并在基底上形成涂层。例如,可以通过形成包含可固化热固性组合物的层、从该层去除溶剂并且任选地固化以提供底漆层来制造多层制品,形成第二层,该第二层包含陶瓷(例如,Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3、SiO_2、MgO、BeO、Y_2O_3、Al_2O_3-SiO_2、MgO-ZrO_2、SiC、WC、B_4C、TiC、Si_3N_4、TiN、BN、AlN、TiB,ZrB_2等)、热塑性聚合物、含氟聚合物(例如,聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯等)或它们的组合,和任选地热处理所述多层制品以固化所述可固化热固性组合物。在一些方面,第二层可以进一步包括可固化热固性组合物。

[0166] 可固化热固性组合物的其它应用包括例如酸浴容器;中和罐;飞机部件;桥接梁;桥板;电解池;排气烟囱;洗涤器;运动装备;楼梯;走道;汽车外部面板,例如引擎罩和后备箱盖;底盘;风斗;管道和管道,包括加热器管道;工业风扇、风扇壳体和鼓风机;工业混合器;船体和甲板;船用终端挡泥板;瓷砖和涂层;建筑镶板;商用机器外壳;托盘,包括电缆托盘;混凝土改性剂;洗碗机和冰箱部件;电密封剂;电气面板;罐,包括电解精炼罐、软水器罐、燃料罐和各种长丝缠绕罐和罐衬;家具;车库门;光栅;保护体齿轮;行李箱;户外机动车辆;压力罐;光波导;天线罩;栏杆;铁路部件,例如坦克车;漏斗车盖;车门;卡车底板衬层;卫星碟;标志;太阳能板;电话开关设备外壳;牵引车零件;变压器盖;卡车部分,例如挡泥板、机罩、车身、车厢和床;用于旋转机器的绝缘件,包括地面绝缘件、转向绝缘件和相分离绝缘件;整流子;芯绝缘层和帘线以及系带带;驱动轴联接件;螺旋桨桨叶;导弹部件;火箭发动机外壳;机翼区段;抽油杆;机身区段;机翼蒙皮和襟翼;发动机通风管;货舱门;网球拍;高尔夫球杆杆;钓竿;滑雪板和滑雪杆;自行车部件;横向板簧;泵,例如汽车烟雾泵;电气部件、嵌入件和工具,诸如电缆接头;丝线圈和密集封装的多元件组件;机电装置的密封;电池壳体;电阻器;熔丝和热切断器件;用于印刷线路板的涂层;铸造制品,如电容器、变压器、曲轴箱加热器;小型模制电子部件,包括线圈、电容器、电阻器和半导体;在化学处理、纸浆造纸、发电、废水处理中作为钢的替代物;洗涤塔;用于结构应用的拉挤部件,包括结构构件、格栅和安全轨;游泳池、游泳池幻灯片、热浴盆和桑拿浴;机罩应用下的驱动轴;用于复印机的干调色剂树脂;船舶工具和复合材料;隔热屏;潜艇船体;原型生成;开发实验模型;层压镶边;钻孔夹具;粘合夹具;检查夹具;工业金属成型模具;飞机拉伸块和锤形式;真空模制工具;地板,包括用于生产和组装区域的地板、洁净室、机器商店、控制室、实验室、停车库、冷冻机、冷却器、以及室外装载坞;用于抗静电应用的导电组合物;用于装饰地板;用于桥的伸缩接头;用于修补和修复结构混凝土中的裂缝的可注射砂浆;用于瓷砖的灌浆;机械导轨;金属榫钉;螺栓和柱;油和燃料储罐的修理,以及许多其它应用。

[0167] 可用于制备制品和材料的方法包括本领域通常已知的用于加工热固性树脂的那些。此类方法已描述在文献中,例如Engineered Materials Handbook,第1卷,Composites,

ASM International Metals Park,Ohio,copyright 1987Cyril A.Dostal Senior Ed,pp.105-168和497-533,以及Bjorksten Research Laboratories的“Polyesters and Their Applications”,Johan Bjorksten(pres.)Henry Tovey(Ch.Lit.Ass.),Betty Harker(Ad.Ass.),James Henning(Ad.Ass.),Reinhold Publishing Corporation,New York,1956。加工技术包括树脂传递模制;片材模制;整体模制;拉挤成型;注射模制,包括反应注射模制(RIM);大气压模制(APM);铸造,包括离心铸造和静态铸造开模铸造;包括湿法或干法铺层和喷雾铺层的层压;还包括接触模制,包括圆柱形接触模制;压缩模制;包括真空辅助树脂传递模制和化学辅助树脂传递模制;匹配的模具成型;高压釜固化;在空气中热固化;真空装袋;拉挤成型;Seeman复合树脂灌注制造处理(SCRIMP);开放式模制树脂和玻璃的连续组合;以及长丝缠绕,包括圆柱形长丝缠绕。例如,可以通过树脂传递模制方法制备制品。

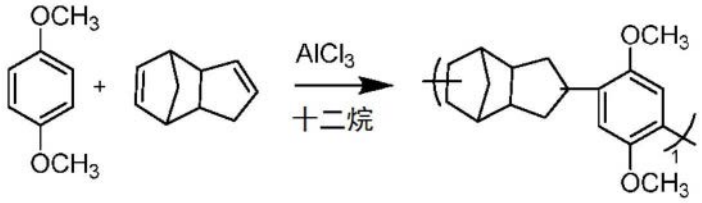
[0168] 还提供了源自可固化热固性组合物的制品,其中所述制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压板或它们的组合;或其中所述制品是覆金属箔层压板、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合。制品可以如在本文公开的来制造,例如通过铸造、模制、挤出等,并且从成形的制品中去除溶剂。在一个方面,制品可以是层,并且可以通过将可固化组合物浇铸到基底上以形成浇铸层来形成。可通过许多方法除去溶剂,包括通过加热浇铸层,在热和压力下加热浇铸层,例如通过将浇铸层层压到另一个基底上。在一个方面,通过上述方法制备的制品可以包括粘合剂、封装材料、电容器膜或电路板层。在一个方面,由可固化组合物制备的制品可以是介电层,或设置在基底上的涂层,例如电线或电缆涂层。例如,制品可以是电路材料(例如印刷电路板)中的介电层,用于例如照明或通信应用中。由可固化组合物制备的其它示例性制品可以是一个或多个涂漆层。可固化组合物可以用于制备本文公开的用于其它可固化热固性组合物的制品。

[0169] 本公开内容通过以下实施例进一步说明,所述实施例是非限制性的。

[0170] 实施例

[0171] 实施例1.二环戊二烯和二甲氧基苯共聚物的合成:

[0172] 将配备有机械搅拌器、冷凝器以及氮气入口的100mL 3颈圆底烧瓶用氮气吹扫。将6.28克(0.045摩尔)的1,4-二甲氧基苯、20mL的邻二氯苯(ODCB)和1.33g(0.01摩尔)的氯化铝加入到反应烧瓶中。将反应混合物的内容物加热至100℃。当反应烧瓶的内容物平衡时,将溶解在10mL的ODCB中的6.6克(0.05摩尔)的二环戊二烯(DCPD)通过加料漏斗逐滴加入烧瓶中。维持DCPD的添加速率使得所有DCPD溶液在2-3小时内添加。使内容物反应16小时,其后取出样品并使用GPC测试分子量。进行$AlCl_3$催化剂的分批添加以提高该反应的分子量。将100mL的5wt％的NaOH溶液加入烧瓶的内容物中以淬灭阳离子并允许搅拌1小时。然后将反应的内容物在甲醇中沉淀。将低聚物用按体积计50:50的甲醇和水洗涤(在实验室振荡器上振荡)30min并且过滤。类似地,用甲醇洗涤聚合物三次并在干燥时获得浅灰色粉末。低聚物通过NMR表征(参见图1)。

[0173] 

[0174] 方案1.交替共聚物的合成

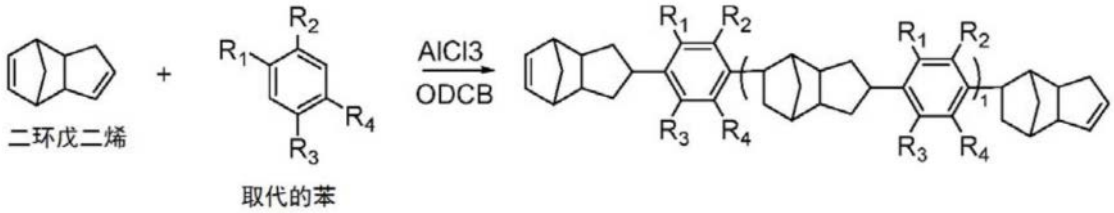
[0175] 表1.由方案1合成的聚合物的特性

[0176]

M_w(g/mol)	3300
M_n(g/mol)	1105
PDI	2.98
T_g(℃)	153
$T_{d,5}$(℃) (N_2)	342
$T_{d,50}$(℃) (N_2)	427

[0177] 预示性实施例2

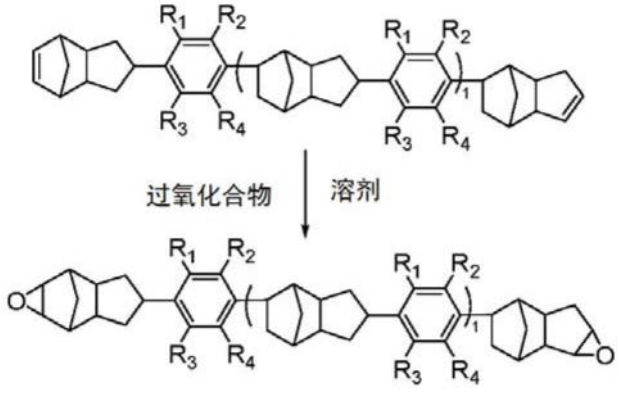
[0178] 实施例1中所描述的程序可以用于如方案2中所示制备衍生自DCPD以及一种或多种取代的苯单体的其它共聚物。

[0179] 

[0180] 方案2.二环戊二烯和取代的苯共聚物的合成

[0181] 预示性实施例3.末端DCPD基团的环氧化

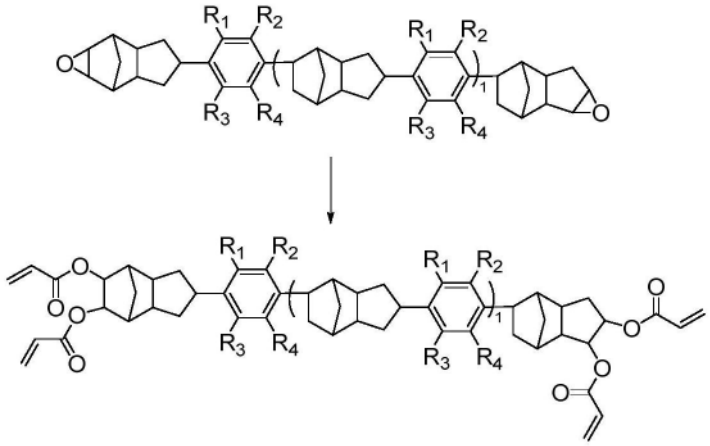
[0182] 环氧化反应在方案3中描述。将衍生自DCPD和取代的苯单体的共聚物溶解在氯仿中。向该溶液中加入间氯过氧苯甲酸。将反应混合物搅拌数小时。通过过滤或中和除去副产物间氯苯甲酸。环氧化的交替共聚物将通过沉淀到甲醇中而获得。该产物将在氮气下在环境温度下在真空烘箱中进一步干燥。

[0183] 

[0184] 方案3.环氧封端的共聚物的合成

[0185] 预示性实施例4.环氧封端的共聚物的开环和衍生

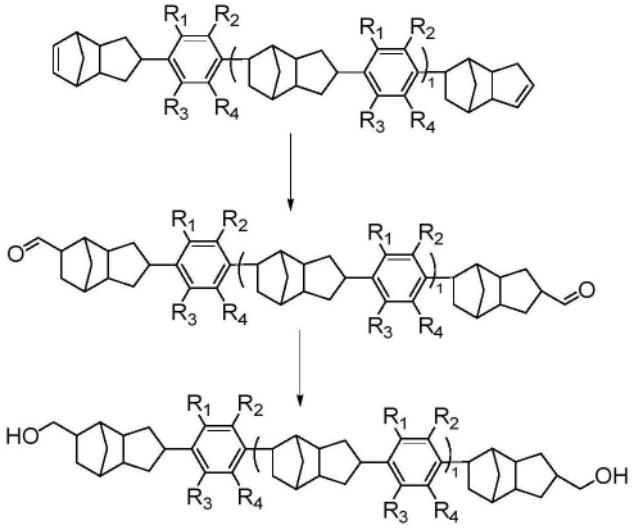
[0186] 环氧基可以进一步与酸、酸酐、胺、硫醇反应以进一步官能化端基。由环氧封端的交替共聚物和丙烯酸酐合成四丙烯酸酯官能化的共聚物在以下方案4中示出。

[0187] 

[0188] 方案4.丙烯酸酯官能化低聚物的合成

[0189] 预示性实施例5.羟基端基的引入

[0190] 衍生自DCPD和取代的苯单体的共聚物可以经历加氢甲酰化,如US 20130108761A1中所描述和以下所示的方案5中所描绘。

[0191] 

[0192] 方案5.醇封端的共聚物的合成

[0193] 可替代地,衍生自DCPD和取代的苯单体的共聚物的DCPD端基可以被溴化并且然后根据本领域技术人员已知的标准合成方法转化成醇官能团。

[0194] 预示性实施例6

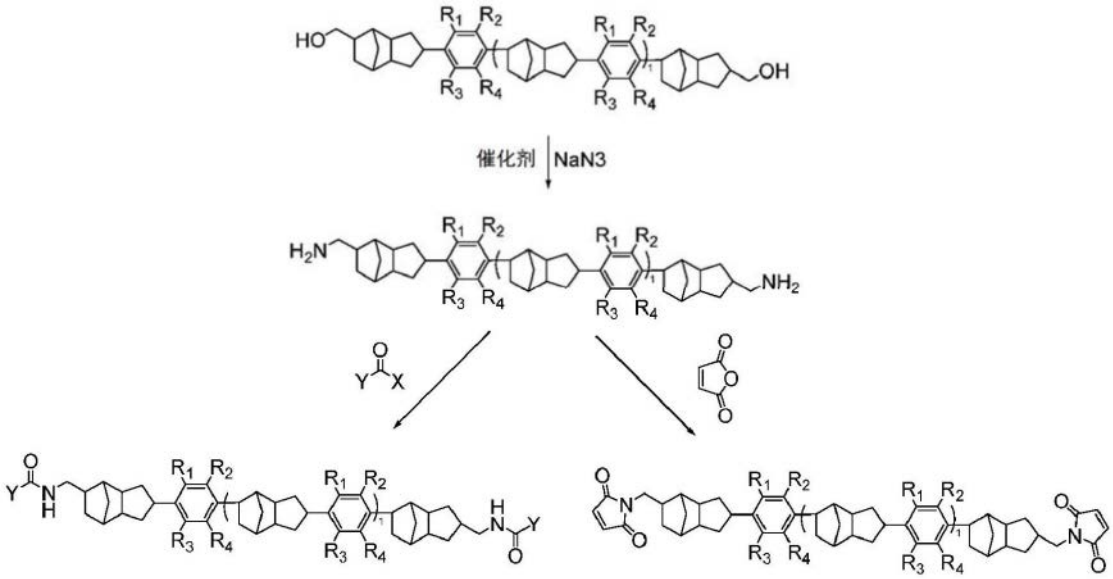
[0195] 由羟基封端的交替共聚物合成醚、酯或胺官能化的共聚物示于以下方案6中。

[0196] 

[0197] 方案6.醚封端的共聚物的合成

[0198] 预示性实施例7

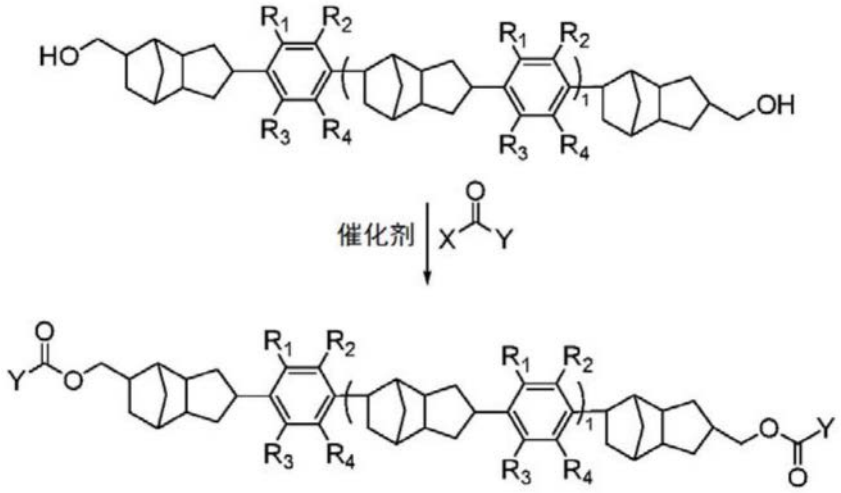
[0199] 可以使用NaN_3将羟基封端的交替共聚物转化成胺,如在Synthetic Communications 30(12),2233-2237(2000)中描述的并且在以下方案6中描绘的。可替代地,氨可以用于将OH转化成NH_2。

[0200] 

[0201] 方案7.胺、酰胺、马来酰亚胺封端的共聚物的合成

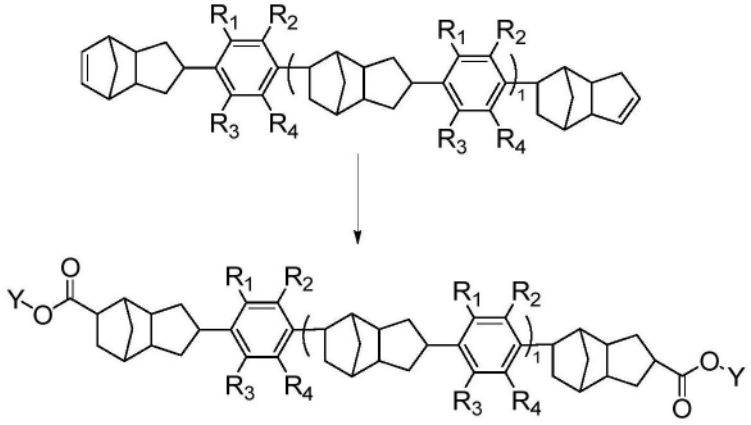
[0202] 预示性实施例8

[0203] 可以将羟基封端的交替共聚物转化成酯,如以下方案8中所示。

[0204] 

[0205] 方案8.合成(甲基)酰化物封端的共聚物

[0206] 可替代地,如在EP 2 492 258 A1中描述的且在方案9中所示,DCPD封端的交替共聚物可以在一锅反应中被转化为酯封端的共聚物。在室温下,DCPD封端的交替共聚物和甲酸甲酯加入到催化系统中,在该催化系统中,在内部体积为50ml的不锈钢制成的高压反应设备中混合作为钌化合物的$[Ru(CO)_3Cl_2]_2$和作为钴化合物的$Co_2(CO)_8$以及作为卤化物盐的丁基甲基吡咯烷鎓氯化物。随后,反应设备用0.5MPa氮气吹扫并在120℃下保持8小时。之后,将反应设备内部冷却至室温并减压。

[0207] 

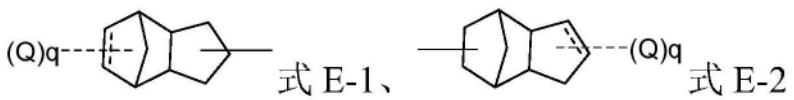
[0208] 方案9.酯封端的共聚物的合成

[0209] 本发明进一步涵盖以下方面。

[0210] 方面1:一种包含各自衍生自二环戊二烯的重复单元和端单元的共聚物。

[0211] 方面1b:一种衍生自第一单体、第二单体和端单元单体的共聚物,其中第一单体和端单元单体各自是二环戊二烯。

[0212] 方面1c:根据方面1a或1b的共聚物,其中端单元由式E-1、式E-2或它们的组合表示:

[0213] 

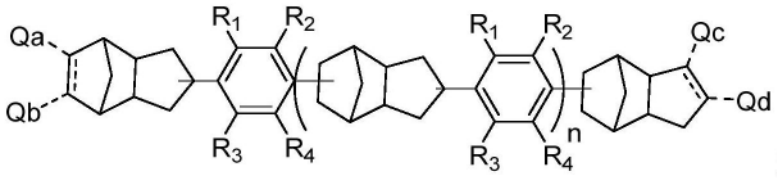
[0214] ----表示单键或双键的键;当----的出现为单键时,则q为2,每次出现的Q包括单键、氢或末端官能团,当两次出现的Q均为单键时,则Q连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

[0215] 方面1d:根据方面1a、1b或1c的共聚物,衍生自第一单体、第二单体和端单元单体,

其中第一单体包括二环戊二烯,第二单体包括任选地被烃基、烃氧基或它们的组合取代的苯,并且端单元单体是二环戊二烯,其中这些端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,或任选地被至少一个末端官能团取代。

[0216] 方面1e:根据方面1a、1b或1c的共聚物,其中这些端单元任选地与环氧化物环或氮丙啶环稠合,或任选地被至少一个末端官能团取代。

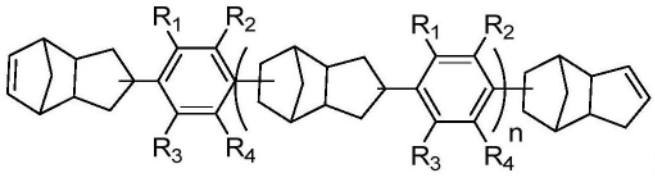
[0217] 方面2:根据方面1a至1e中任一项的共聚物,包含式A1的结构

[0218] 

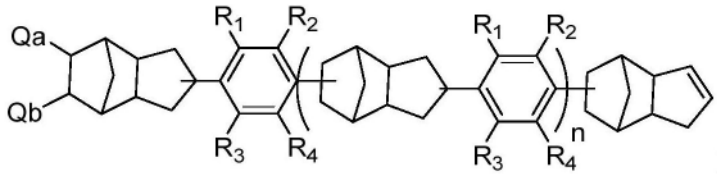
式 A1

[0219] 每次出现的R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基;n是至少1至100;═══表示单键或双键的键;当出现的═══是单键时,则存在Q_a和Q_b或Q_c和Q_d,当每次出现的═══是单键时,则存在Q_a至Q_d,其中Q_a至Q_d各自独立地包括单键、氢或末端官能团,其中当Q_a和Q_b各自是单键时,则Q_a和Q_b连接形成环氧化物环或氮丙啶环,并且当Q_c和Q_d各自是单键时,则Q_c和Q_d连接形成环氧化物环或氮丙啶环。

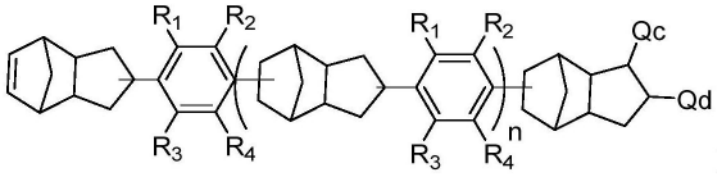
[0220] 方面3:根据方面2的共聚物,其中式A1的共聚物包括式A1-1至A1-9:



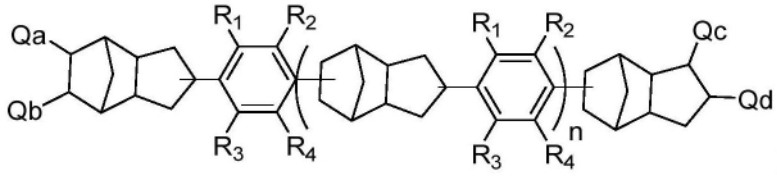
式 A1-1;

[0221] 

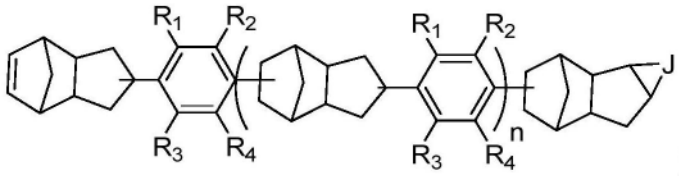
式 A1-2;



式 A1-3；

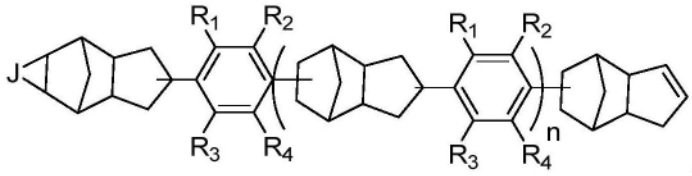


式 A1-4；

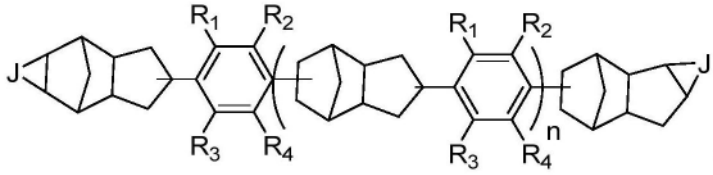


式 1-5；

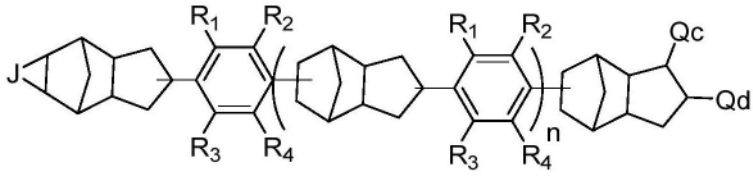
[0222]



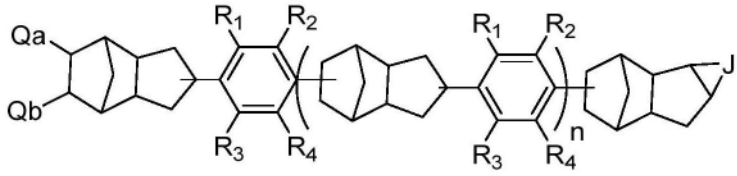
式 1-6；



式 1-7；



式 1-8；



式 1-9，

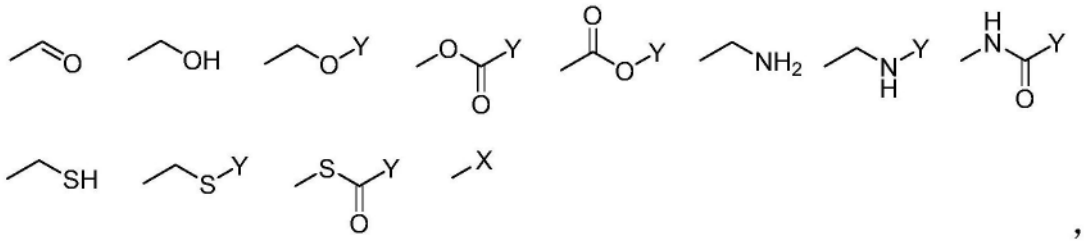
[0223] 其中，J是O或N。

[0224] 方面4：根据方面3的共聚物，其中式A1-2至A1-9的共聚物各自衍生自式A1-1。

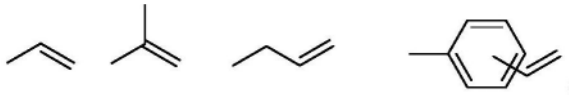
[0225] 方面5：根据前述方面中任一项的共聚物，其中末端官能团包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团、羟基末端官能团、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯末端官能团、活化的酯末端官能团或酸酐末端官能团。

[0226] 方面6：根据前述方面中任一项的共聚物，其中

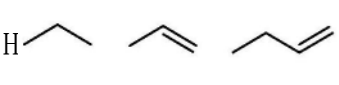
[0227] 末端官能团包括以下结构：

[0228] 

[0229] 其中,X是卤素,并且每次出现的Y独立地包括以下结构:

[0230] 。

[0231] 方面7:根据前述方面中任一项的共聚物,其中每次出现的R_1至R_4独立地包括以下各项:

[0232] -H  $-OCH_3$。

[0233] 方面8:一种用于制备方面2-7中任一项的共聚物的方法,方法包括:使式A1的二环戊二烯的双键与试剂反应以提供式A1-2至式A1-9中的至少一种共聚物的合成前体或者式A1-2至式A1-9中的至少一种共聚物。

[0234] 方面9:用于制备方面8的共聚物的方法,进一步包括制备式A1的二环戊二烯,其中该方法包括使二环戊二烯与被R_1至R_4取代的苯单体反应。

[0235] 方面10:一种可固化热固性组合物,包含方面1a至1d以及2至7中任一项的共聚物。

[0236] 方面11:根据方面10的可固化热固性组合物,包含聚苯醚;交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂或它们的组合中的一种或多种;阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种;或它们的组合。

[0237] 方面12:一种固化的热固性组合物,包含方面10或11的可固化热固性组合物的固化产物。

[0238] 方面13:一种包含方面11的固化的热固性组合物的制品,其中制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压板或它们的组合;或制品是覆金属箔层压板、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合。

[0239] 方面14:一种清漆组合物,其包含方面10或11的可固化热固性组合物和溶剂。

[0240] 方面15:一种由方面14的清漆组合物制造的制品,优选其中制品是纤维、层、涂层、浇铸制品、预浸料、复合材料或层压板;或其中制品是覆金属箔层压板。

[0241] 可替代地,组合物、方法和制品可以包含本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,由其组成或基本上由其组成。组合物、方法和制品可以另外地或可替代地被配制以便不含或基本上不含任何对于实现组合物、方法和制品的功能或目的是不必要的材料(或物质)、步骤或组分。

[0242] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可彼此独立地组合(例如,“至多25wt%或更具体地5wt%至20wt%”的范围包括端点和“5wt%至25wt%”范围的所有中间值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个要素与另一个要素。除非在本文中另外指出或与上下文明显矛盾,否则术语“一个”和“一种”和“该”不表示数量的限制,而是解释为涵盖单数和复数。

除非另有明确说明,“或”是指“和/或”。贯穿说明书提及“一些实施方式”、“实施方式”等是指结合所述实施方式描述的特定要素包括在本文中描述的至少一个实施方式中,并且可以存在或可以不存在于其它实施方式中。此外,应当理解的是,所描述的要素可以以任何合适的方式组合在各种实施方式中。“它们的组合”是开放的并且包括任何组合,其包含所列出的组分或性质中的至少一种,任选地连同未列出的类似或等同的组分或性质。

[0243] 除非在本文中相反地指定,否则所有测试标准均为从本申请的申请日起生效的最新标准,或者如果要求优先权,则为测试标准出现的最早优先权申请的申请日。

[0244] 除非另外定义,否则在此使用的技术和科学术语具有与本申请所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。所有引用的专利、专利申请以及其它参考文献通过引用以其全部内容结合在此。然而,如果本申请中的术语与结合的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自结合的参考文献的冲突术语。

[0245] 使用标准命名法描述化合物。例如,未被任何指示基团取代的任何位置应理解为使其化合价被如所指示的键或氢原子填充。不在两个字母或符号之间的短线(“-”)用于指示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基基团的碳连接。

[0246] 如在本文中使用的,术语“烃基”,无论是单独使用,还是作为另一术语的前缀、后缀或片段,是指仅包含碳和氢的残基,除非其被具体地指定为“取代的烃基”。烃基残基可以是脂族或芳族、直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和的。其还可以包含脂族、芳族、直链、环状、双环、支链、饱和和不饱和烃部分的组合。当烃基残基被描述为取代的时,除了碳和氢之外,它可以包含杂原子。

[0247] 术语“烷基”是指支链或直链饱和脂族烃基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基以及正己基和仲己基。“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链单价烃基(例如,乙烯基(-HC=CH_2))。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基(即,烷基-O-),例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。“亚烷基”是指直链或支链、饱和、二价脂族烃基(例如,亚甲基(-CH_2-)或亚丙基(-$(CH_2)_3$-))。“亚环烷基”是指二价环状亚烷基基团,-C_nH_{2n-x},其中x是被环化替代的氢的数目。“环烯基”是指具有一个或多个环以及在该环中的一个或多个碳-碳双键的单价基团,其中所有的环成员是碳(例如,环戊基和环己基)。“芳基”是指包含指定数目的碳原子的芳族烃基,如苯基、环庚三烯酮、茚满基或萘基。“亚芳基”是指二价芳基基团。“烷基亚芳基”是指被烷基取代的亚芳基基团。“芳基亚烷基”是指被芳基基团取代的亚烷基基团(例如,苄基)。前缀“卤代”是指包括氟、氯、溴或碘取代基中的一个或多个的基团或化合物。可以存在不同卤素基团(例如,溴和氟)或仅氯基团的组合。前缀“杂”是指化合物或基团包括杂原子(例如,1、2或3个杂原子)的至少一个环成员,其中所述杂原子各自独立地是N、O、S、Si或P。“取代的”是指化合物或基团被至少一个(例如,1、2、3或4个)取代基取代,所述取代基可以各自独立地是C_{1-9}烷氧基,C_{1-9}卤代烷氧基、硝基(-NO_2)、氰基(-CN)、C_{1-6}烷基磺酰基(-S(=O)$_2$-烷基)、C_{6-12}芳基磺酰基(-S(=O)$_2$-芳基)硫醇(-SH)、硫氰基(-SCN)、甲苯磺酰基($CH_3C_6H_4SO_2$-)、C_{3-12}环烷基、C_{2-12}烯基、C_{5-12}环烯基、C_{6-12}芳基、C_{7-13}芳基亚烷基、C_{4-12}杂环烷基以及C_{4-12}杂芳基代替氢,条件是不超过取代原子的正常化合价。基团中指示的碳原子数不包括任何取代基。例如,-CH_2CH_2CN是被腈取代的C_2烷基基团。

[0248] 虽然已经描述了具体实施方式,但是申请人或本领域的其它技术人员可以想到目

前无法预见或可能无法预见的替代、修改、变化、改善和实质等效物。因此,如提交的和如它们可以被修改的所附权利要求旨在涵盖所有此类替代方案、修改、变化、改善和实质等效物。

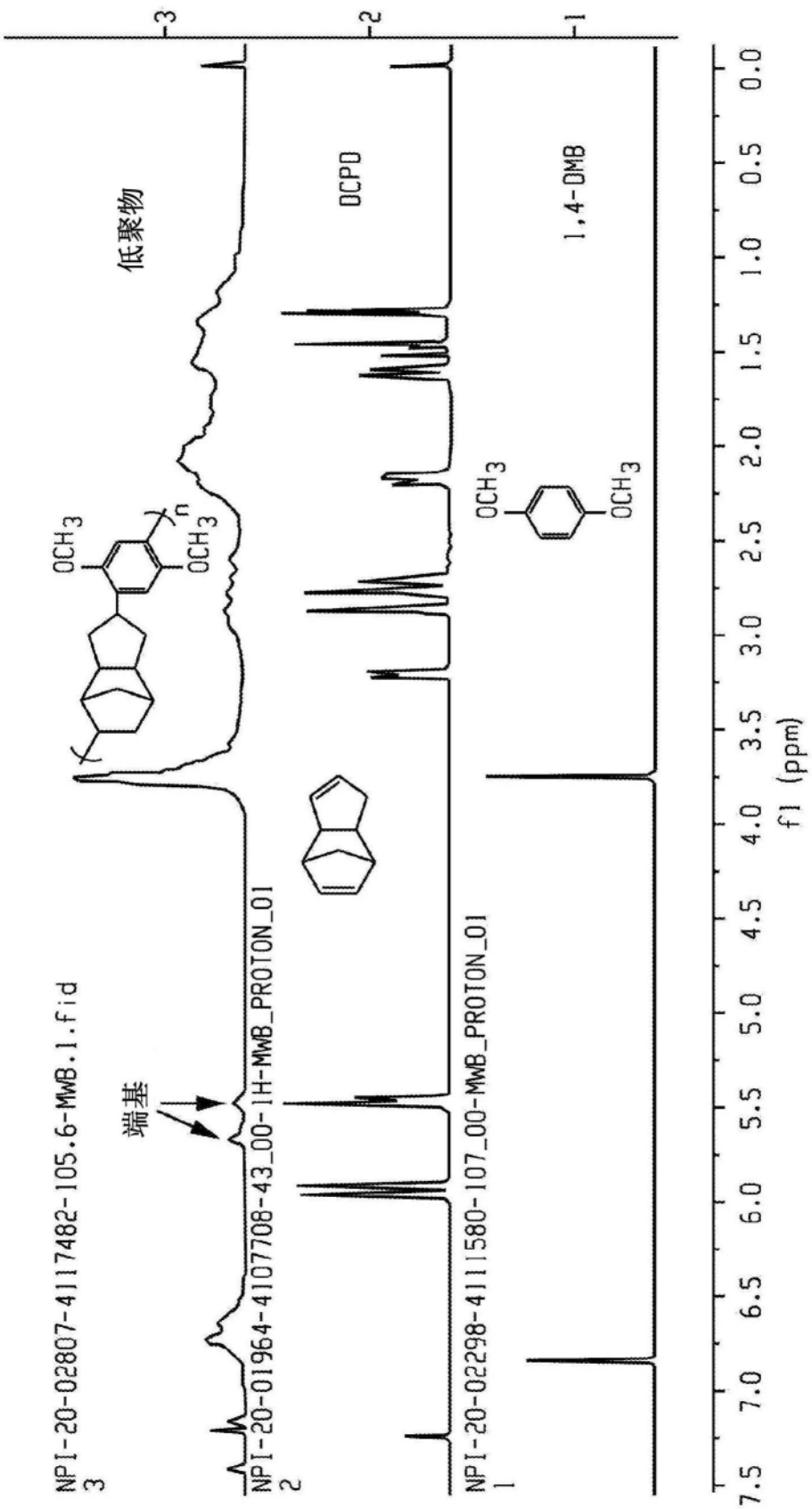

NPI-20-02807-4117482-105.6-MWB.1.fid
3
端基
低聚物
OCH3
OCH3
n
NPI-20-01964-4107708-43_00-1H-MWB_PROTON_01
2
DCPD
NPI-20-02298-4111580-107_00-MWB_PROTON_01
1
1,4-DMB
OCH3
OCH3
-3
-2
-1
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
f1 (ppm)

图1