(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117178008 A
(43)申请公布日 2023.12.05

(21)申请号 202280029137.2
(22)申请日 2022.04.26
(30)优先权数据
21170719.5 2021.04.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/053860 2022.04.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/229842 EN 2022.11.03
(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 蒂莫西·爱德华·巴纳赫
埃伊莱姆·塔尔金-塔斯
(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 杜升
(51)Int.Cl.
C08G 65/48(2006.01)

权利要求书3页 说明书21页

(54)发明名称

用于改进对基底的粘附性的双官能上浆剂

(57)摘要

一种组合物,包含上浆剂,该上浆剂包含双官能聚(亚芳基醚),该双官能聚(亚芳基醚)包含含甲硅烷基基团,该含甲硅烷基基团包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或它们的组合;并且可选地包含末端官能团,其中该末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

CN 117178008 A

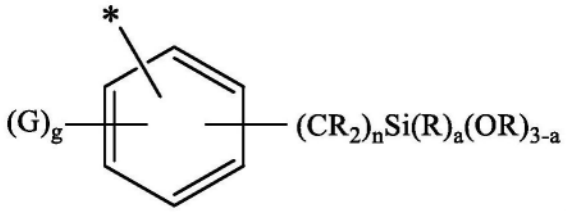
1.一种组合物,包含上浆剂,所述上浆剂包含双官能聚(亚芳基醚),所述双官能聚(亚芳基醚)包含:

含甲硅烷基基团,所述含甲硅烷基基团包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或它们的组合;以及

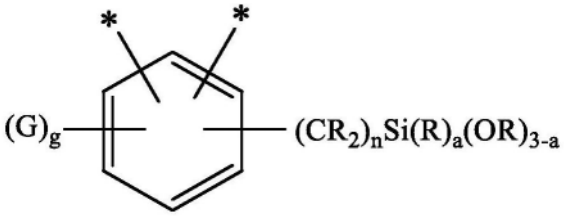
可选地包含末端官能团,其中所述末端官能团不是所述含甲硅烷基的端基或氢。

2.根据权利要求1所述的组合物,进一步包含可选地含有至少一个末端官能团的辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚),其中所述至少一个末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

3.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中

所述含甲硅烷基的端基包含下式所述含甲硅烷基的侧基包含下式

$(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$,其中所述含甲硅烷基的侧基衍生自包含下式的重复单元



其中,每次出现的R独立地是烃基,a是0至2,n是2至13,g是0至4,每次出现的G是卤素、未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-15}烃硫基、C_{1-15}烃氧基、或其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子的C_{2-15}卤代烃氧基,*表示通过碳-氧键连接至聚(亚芳基醚)。

4.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述上浆剂的所述双官能聚(亚芳基醚)的末端官能团以及辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)的至少一个末端官能团各自独立地包含(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、$-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2$、烯丙基、氰酸酯、缩水甘油醚、酸酐、苯胺、马来酰亚胺、或活化的酯。

5.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,包含

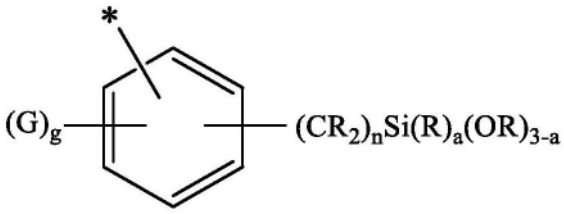
上浆剂,所述上浆剂包含

具有含甲硅烷基基团的双官能聚(亚芳基醚),所述含甲硅烷基基团包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或它们的组合;以及

可选地,至少一个末端官能团,其中所述至少一个末端官能团不是所述含甲硅烷基的端基或氢,以及

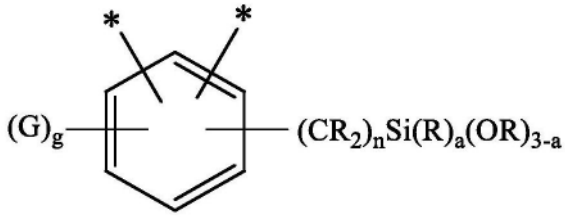
具有至少一个末端官能团的辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚),其中所述至少一个末端官能团不是所述含甲硅烷基的端基或氢,

其中,所述含甲硅烷基的端基包含下式



以及

所述含甲硅烷基的侧基包含式$(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$,其中所述含甲硅烷基的侧基衍生自包含下式的重复单元



其中,每次出现的R独立地是烃基,a是0至2,n是2至13,g是0至4,每次出现的G是卤素、未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-15}烃硫基、C_{1-15}烃氧基、或其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子的C_{2-15}卤代烃氧基,且*表示通过碳-氧键连接至聚(亚芳基醚)。

6.一种制造前述权利要求中任一项所述的上浆剂的方法,包括

氧化聚合一元酚、烯基取代的一元酚、和可选的二元酚,以提供具有烯基侧基、烯基取代的酚末端官能团、或它们的组合,以及具有至少一个羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂前体,

使所述上浆剂前体的烯基与硅烷试剂反应,以提供具有含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或它们的组合以及至少一个羟基端的上浆剂,以及

可选地使所述上浆剂的至少一个羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基、或它们的组合以及末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,以及可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的至少一个羟基末端反应以提供具有所述至少一个末端官能团的单官能或双官能聚(亚芳基醚)。

7.一种制造前述权利要求中任一项所述的上浆剂的方法,包括将再分布催化剂加入到包含烯基取代的一元酚和具有至少一个羟基末端的双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中,以提供具有烯基取代的酚末端官能团和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂低聚前体,

使所述上浆剂低聚前体的烯基与硅烷试剂反应以提供具有羟基末端和含甲硅烷基的端基的上浆剂,以及

可选地使所述上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基的端基和末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,以及

可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的双官能聚(亚芳基醚)。

8.一种制造前述权利要求中任一项所述的上浆剂的方法,包括将再分布催化剂添加到包含甲硅烷基取代的一元酚和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中,以提供具有甲硅烷基取代的酚末端官能团和具有羟基末端的单官能或双官能聚

(亚芳基醚)的上浆剂低聚前体;以及

可选地使具有甲硅烷基取代的酚末端官能团的所述上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基的端基和末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,以及可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的单官能或双官能聚(亚芳基醚)。

9.一种可固化组合物,包含

权利要求2至6中任一项所述的组合物,其中所述上浆剂的所述双官能聚(亚芳基醚)和所述辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)各自包含末端官能团;以及

可选地,固化促进剂。

10.根据权利要求9所述的可固化组合物,进一步包含

辅助可固化树脂、可固化不饱和单体或聚合物、或它们的组合。

11.一种热固性组合物,包含权利要求9或10所述的可固化组合物。

12.一种形成涂覆的基底的方法,包括

提供基底,

用权利要求9-10中任一项所述的可固化组合物涂覆所述基板以提供涂覆的基底,以及

固化所述可固化组合物,其中所述固化包括湿固化、热固化或UV固化。

13.一种制品,包含权利要求12所述的热固性组合物,其中,所述制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、包封剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、层压件、覆金属层压件、电气复合材料或结构复合材料,优选粘合剂、预浸料、层压件或覆金属层压件。

14.一种由权利要求1-10中任一项所述的组合物上浆的增强剂。

15.一种涂覆有权利要求1-10中任一项所述的组合物的金属箔。

用于改进对基底的粘附性的双官能上浆剂

[0001] 相关申请

[0002] 本PCT申请要求2021年4月27日提交的欧洲申请号21170719.5的优先权,其内容以其全文通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 本公开涉及上浆剂(sizing agent),并且具体涉及双官能上浆剂、包括上浆剂的组合物、制造方法及其用途。

背景技术

[0004] 热固性树脂是固化形成非常硬的塑料的材料。这些材料可以用于各种各样的消费者和工业产品中。例如,热固性材料用于保护涂层、粘合剂、电子层压材料(如用于制造计算机电路板的那些)、地板和铺路应用、玻璃纤维增强的管、以及汽车部件(包括板簧、泵、以及电气部件)。聚(亚芳基醚)通常具有良好的介电性能。由于它们的广泛应用,特别是在电子应用中,如用于印刷电路板的层压制品,期望提供包含聚(亚芳基醚)的组合物,其对多层层压制品的基底如铜箔基底具有改善的粘附性。

[0005] 因此,本领域仍然需要具有改善的对多层层压材料的基底如铜箔基底的粘合性的聚(亚芳基醚)组合物。

发明内容

[0006] 本领域的上述和其他缺点通过一种组合物满足,该组合物包含一种包含上浆剂的组合物,该上浆剂包含双官能聚(亚芳基醚),该双官能聚(亚芳基醚)包含含甲硅烷基的基团,该含甲硅烷基的基团包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基、或它们的组合;并且可选地包含末端官能团,其中该末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

[0007] 在另一方面,制造方法包括组合上述组分以形成上浆剂。

[0008] 在另一方面,可固化组合物包含上述组合物。

[0009] 在另一方面,热固性材料包括所述可固化组合物。

[0010] 在另一方面,形成涂覆的基板的方法包括用上述组合物涂覆基板。

[0011] 在又一方面,制品包含热固性材料。

[0012] 在又一方面,制造制品的方法包括将上述聚(亚芳基醚)模制、挤出、或成形为制品。

[0013] 在又一方面,公开了用上述组合物上浆的增强剂。

[0014] 在又一方面,公开了涂覆有上述组合物的金属箔。

[0015] 通过以下详细描述、实施例和权利要求举例说明上述和其他特征。

具体实施方式

[0016] 已知聚(亚芳基醚)改善用于电子应用的热固性材料的介电性能。对较高频率下的

大数据存储和高速数据传输的需求已经增加了在电子应用中使用高密度和多层印刷电路板的需求。电路板复杂性的增加、设计空间的减少以及无线电单元的引入增加了对高性能材料的需求。

[0017] 印刷电路板(PCB)可以包括层压到基板的热固性树脂片和铜箔层。PCB可以具有多个铜层。例如,双层板可在热固性树脂层的两侧上具有铜,且多层板可在热固性树脂层之间夹置额外铜层。在高频下,电流趋于沿导体(例如,铜箔)的表面的轮廓,导致信号损耗(即,“趋肤效应”)。因此,为了减少总体插入损耗或由于导体引起的损耗,更平滑的导体(例如,金属)表面(也称为“低轮廓(low-profile)”表面)是优选的。可以粘附到多层印刷电路板中的光滑金属箔的高性能材料可以通过降低介电损失潜在地增加传输速度。然而,常规的聚(亚芳基醚)层压体可能不容易粘附至光滑的金属表面,如低轮廓铜箔的表面。有利地,本发明人发现了双官能上浆剂,其可以促进对光滑金属表面的粘附,其可溶于聚(亚芳基醚)基质中,并且可以参与交联。通过将双官能上浆剂掺入聚(亚芳基醚)组合物中,这可以潜在地避免制造后的表面改性,从而降低制造成本。上浆剂包括双官能聚(亚芳基醚),其包含含甲硅烷基的基团和可选的除含甲硅烷基的基团或氢之外的末端官能团。该含甲硅烷基的基团可以作为末端官能团、侧基、或末端官能团与侧基的组合存在。因此,含甲硅烷基的基团(无论是侧基或端基)促进与表面的粘附。当含甲硅烷基的基团仅作为侧基存在时,两个羟基末端可用于官能化和交联。当含甲硅烷基基团作为末端基团并且可选地作为侧基存在时,一个羟基末端可用于官能化和交联。这不同于具有含甲硅烷基的端基的常规聚(亚芳基醚),其中聚(亚芳基醚)的两个末端包括含甲硅烷基基团,因为本方案允许一个末端可用于交联。组合物可以进一步包括具有可选的末端官能团的辅助双官能聚(亚芳基醚)。双官能上浆剂可用于基材(例如玻璃纤维、氧化铝纤维、玄武岩纤维、石英纤维、无机填料和金属箔)的表面处理。

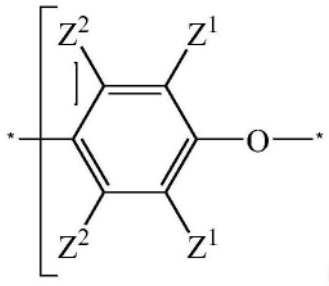
[0018] 组合物包括上浆剂和可选的辅助双官能聚(亚芳基醚)。

[0019] 组合物的上浆剂包括双官能聚(亚芳基醚),其包括含甲硅烷基基团和可选的末端官能团。含甲硅烷基基团可以包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或含甲硅烷基的端基和含甲硅烷基的侧基的组合。可选的末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

[0020] 除了上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)之外,组合物可以包含辅助双官能聚(亚芳基醚)。辅助双官能聚(亚芳基醚)可以包括末端官能团。双官能聚(亚芳基醚)的可选的末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

[0021] 下面更详细地讨论组合物的单个组分。

[0022] 上浆剂的聚(亚芳基醚)和/或辅助双官能聚(亚芳基醚)可以包括衍生自一元酚的重复单元。衍生自一元酚的重复单元包含式(1):

[0023] 

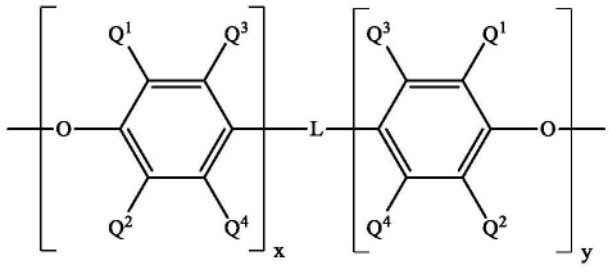
(1)

[0024] 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。该残基可以是脂肪族的或芳香族的、直链的、环状的、双环的、支链的、饱和的、或不饱和的。其还可以含有脂族、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,它可以可选地包含取代基残基的碳和氢成员之上和之上的杂原子。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丁胺组分反应形成的二丁氨甲基基团。

[0025] 上浆剂的聚(亚芳基醚)和/或辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)可以包括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。在一些方面,聚(亚芳基醚)是聚(2,6二甲基-1,4-亚苯基醚)。在一些方面,聚(亚芳基醚)包括具有0.03至1分升/克的特性粘度的聚(2,6二甲基-1,4-亚苯基醚)。例如,聚(亚芳基醚)可以具有使用Ubbelohde粘度计在氯仿中在25℃下测量的0.25至1分升/克,具体地0.25至0.7分升/克,更具体地0.35至0.55分升/克,甚至更具体地0.35至0.50分升/克的特性粘度。

[0026] 上浆剂的聚(亚芳基醚)和/或辅助双官能聚(亚芳基醚)可以包括具有含氨基烷基的端基的分子,该端基典型地位于羟基的邻位。还经常存在的是四甲基联苯醌(TMDQ)端基,通常获得自其中存在四甲基联苯醌副产物的含2,6-二甲基苯酚的反应混合物。聚(亚芳基醚)可以是均聚物、共聚物、接枝共聚物、离聚物、嵌段共聚物、或低聚物以及它们的组合的形式。

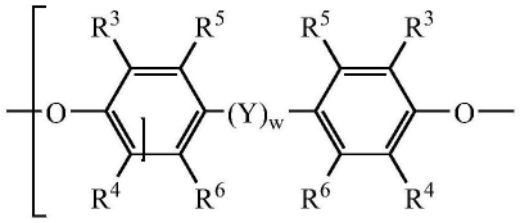
[0027] 上浆剂的聚(亚芳基醚)和/或辅助双官能聚(亚芳基醚)可以包括式(2)的聚(亚芳基醚):

[0028] 

(2)

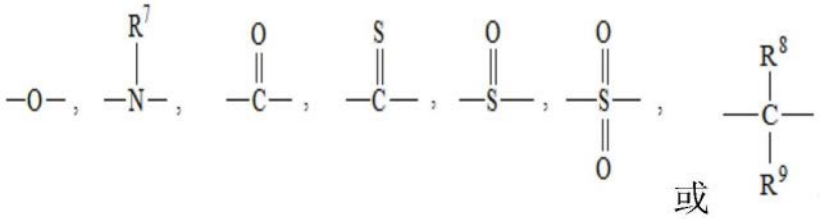
[0029] 其中,每次出现的Q^1和Q^2独立地包括卤素、未取代的或者取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、或者C_{2-12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;Q^3和Q^4的每次出现独立地包括氢、卤素、未取代或取代的C_1-C_{15}伯或仲烃基、C_1-C_{12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、或C_{2-12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;x和y具有平均值,并且各自独立地是0-30、或0-20、优选0-15、还更优选0-10、甚至更优选0-8,条件是x和y的和是至少2、优选至少3、更优选至少4;其中,Q^1至Q^4中的至少一个、或其组合是未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基。在一个方面,Q^1、Q^2、Q^3或Q^4是氢、甲基、环己基、苯基、二正丁基氨基甲基、或吗啉代甲基、或它们的组合。

[0030] 此外,在式(2)中,L具有如下所述的式(3)或式(4)。L可以具有式(3):

[0031] 

(3)

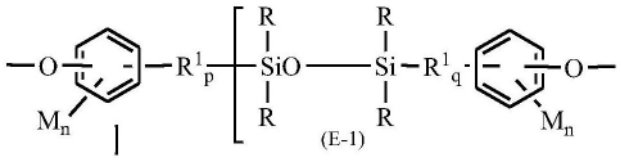
[0032] 其中,每次出现的R^3、R^4、R^5、和R^6独立地包括氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、或C_{2-12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;w是0或1;并且Y是

[0033] 

或

[0034] 其中,每次出现的R^7独立地包括氢或C_{1-12}烃基,每次出现的R^8和R^9独立地包括氢、C_{1-12}烃基,或R^8和R^9与碳原子一起形成C_{4-12}环亚烃。在式(3)的一方面,R^3、R^4、R^5、和R^6各自独立地是氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-6}伯或仲烃基;并且w是0或1。

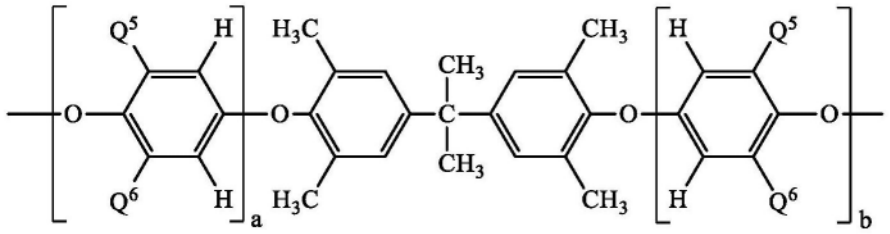
[0035] 在另一个方面,式(2)中的L具有式(4):

[0036] 

(4)

[0037] 其中,E是6-100、或11-80、或11-60;并且每次出现的R独立地包括未取代的或取代的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。上述基团可以被氟、氯、溴、或碘、或它们的组合完全地或部分地卤代。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}脂肪族基团,并且每次出现的M独立地包括卤素、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独立地包含0、1、2、3或4。优选地,在式4中,E是5-60;每次出现的R独立地包括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}脂肪族基团,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独立地包含0、1或2。

[0038] 在一些方面,上浆剂的聚(亚芳基醚)和/或辅助聚(亚芳基醚)包含式(2b)的聚(亚芳基醚):

[0039] 

(2b)

[0040] 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。

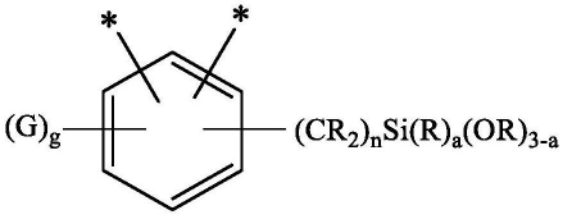
[0041] 式(2)的聚(亚芳基醚)可以通过在聚合催化剂(包括催化剂金属离子和催化剂胺配体)、氧和溶剂的存在下衍生化羟基封端的聚(亚芳基醚)而制备,该聚(亚芳基醚)通过氧化聚合至少一种一元酚,可选地与至少一种二元或多元酚组合而制备。聚合催化剂可以通过混合催化剂金属离子和催化剂胺配体原位制备。溶剂可以是苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯苯、二氯苯、氯仿、或它们的组合。在一些方面,溶剂包括甲苯。分子氧可以例如以纯化形式或作为空气提供。

[0042] 如本文所使用的,术语"聚(亚芳基醚)"还可以指较低分子量的聚(亚芳基醚)。在一些方面,聚(亚芳基醚)包含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。在一些方面,聚(亚芳基醚)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。如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的,聚(亚芳基醚)可以具有500克/摩尔至7,000克/摩尔的数均分子量和500克/摩尔至15,000克/摩尔的重均分子量。在一些方面,如使用聚苯乙烯标准品通过凝胶渗透色谱法测定的,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。

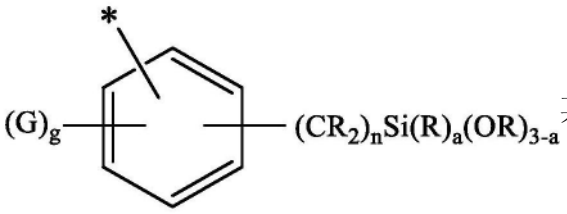
[0043] 在一些方面,聚(亚芳基醚)基本上不含引入的联苯醌残基。在上下文中,"基本上不含"是指小于1重量百分数(wt%)的聚(亚芳基醚)分子包含联苯醌残基。如Hay的US 3306874中所述,通过氧化聚合一元酚合成聚(亚芳基醚)不仅产生期望的聚(亚芳基醚),而且产生作为副产物的联苯醌。例如,当一元酚是2,6-二甲基苯酚时,生成3,3',5,5'-四甲基联苯醌。通常,通过加热聚合反应混合物将联苯醌"再平衡"成聚(亚芳基醚)(即,将联苯醌结合至聚(亚芳基醚)结构中),以产生包含末端或内部联苯醌残基的聚(亚芳基醚)。例如,当通过氧化聚合2,6-二甲基苯酚以产生聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和3,3',5,5'-四甲基联苯醌制备聚(亚芳基醚)时,反应混合物的再平衡可以产生具有结合的联苯醌的末端和内部残基的聚(亚芳基醚)。然而,这种再平衡降低了聚(亚芳基醚)的分子量。因此,当期望较高分子量的聚(亚芳基醚)时,可以期望从聚(亚芳基醚)中分离联苯醌,而不是将联苯醌再平衡成聚(亚芳基醚)链。例如,通过在其中聚(亚芳基醚)不可溶且联苯醌可溶的溶剂或溶剂混合物中沉淀聚(亚芳基醚),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(亚芳基醚)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(亚芳基醚)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(亚芳基醚))。Delsman等人的国际专利申请公开号WO2009/104107A1中描述了这些方法。在一个可替换的方法中,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(亚芳基醚)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(亚芳基醚)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。

[0044] 上浆剂的聚(亚芳基醚)包括含甲硅烷基的基团,并且可选地包括不是含甲硅烷基的基团或氢的末端官能团。上浆剂的含甲硅烷基基团可以包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基,或者上浆剂的含甲硅烷基基团可以作为含甲硅烷基的端基和含甲硅烷基的侧基两者存在。作为侧基的含甲硅烷基基团包括式$(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$。在一些方面,作为侧基的含甲硅烷基基团包括式$*-(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$,其中该含甲硅烷基的侧基衍生自包含下式的重复单元

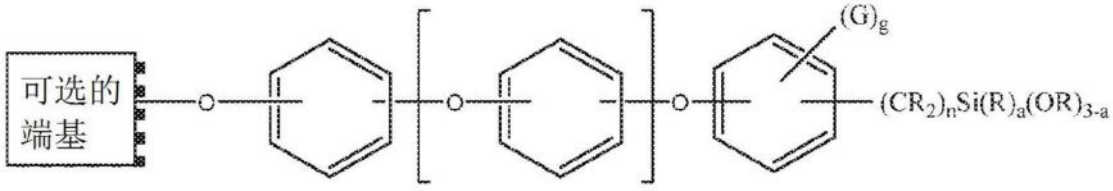
[0045] 

其中"*"表示侧基连接至聚(亚芳基醚)的主链(backbone)(即,主链(main chain))。作为末端官能团的含甲硅烷基基团包括以下式:

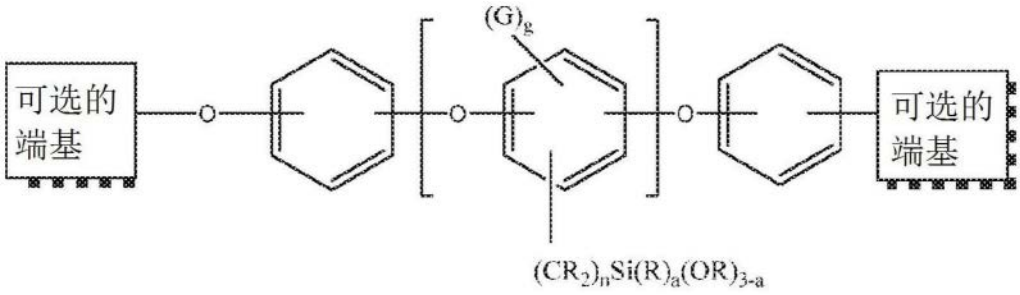
[0046] 

其中"*"表示末端官能团连接至聚(亚芳基醚)。关于上浆剂的含甲硅烷基的侧基和含甲硅烷基的端基,每次出现的R独立地是烃基,a是0至2,n是2至13,g是0至4,每次出现的G是卤素、未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-15}烃硫基、C_{1-15}烃氧基、或C_{2-15}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。所述含甲硅烷基基团可以相同或不同。

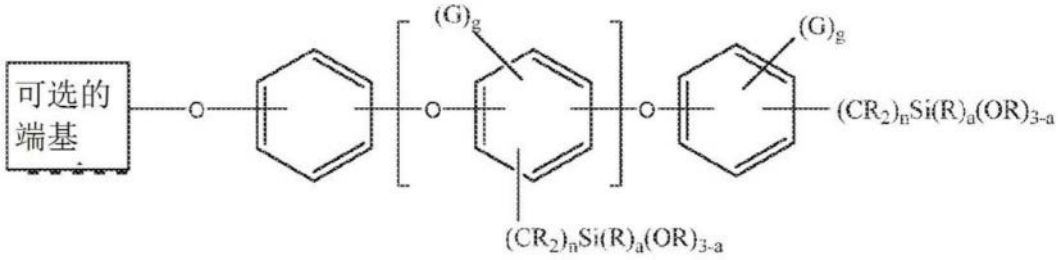
[0047] 当含甲硅烷基基团是末端官能团时,该含甲硅烷基基团可以如式S-1中所示并入。当含甲硅烷基基团是侧基时,该含甲硅烷基基团可以如式S-2中所示并入。当含甲硅烷基基团是侧基和末端官能团时,该含甲硅烷基基团可以如式S-3中所示并入。以下所示的聚(亚芳基醚)不受此限制,而是仅为了说明的目的而被包括。

[0048] 

[0049] (S-1)

[0050] 

[0051] (S-2)

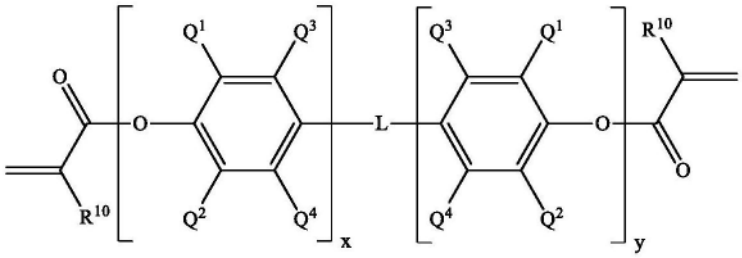
[0052] 

[0053] (S-3)

[0054] 参考式S-1至S-3,每次出现的G、g、R、a和n如上所述。每次出现的G、g、R、a和n可以相同或不同。

[0055] 上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)和辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)各自可以包括末端官能团。上浆剂的聚(亚芳基醚)的末端官能团是除了含甲硅烷基的基团或氢之外的基团。类似地,辅助聚(亚芳基醚)可以包括至少一个不是含甲硅烷基的基团或氢的末端官能团。

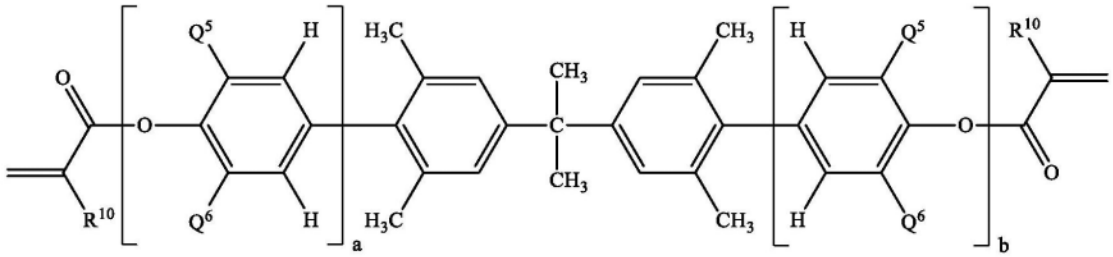
[0056] 在一个方面,辅助聚(亚芳基醚)包括具有以下结构的双官能聚(亚芳基醚):

[0057] 

[0058] 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。

[0059] 在以上(甲基)丙烯酸酯封端的聚(亚芳基醚)结构中,在变量x和y上存在限制,其对应于在双官能聚(亚芳基醚)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。聚(亚芳基醚)可以通过质子核磁共振光谱(^{1}H NMR)分析以确定是否平均满足这些限制。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、以及还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。

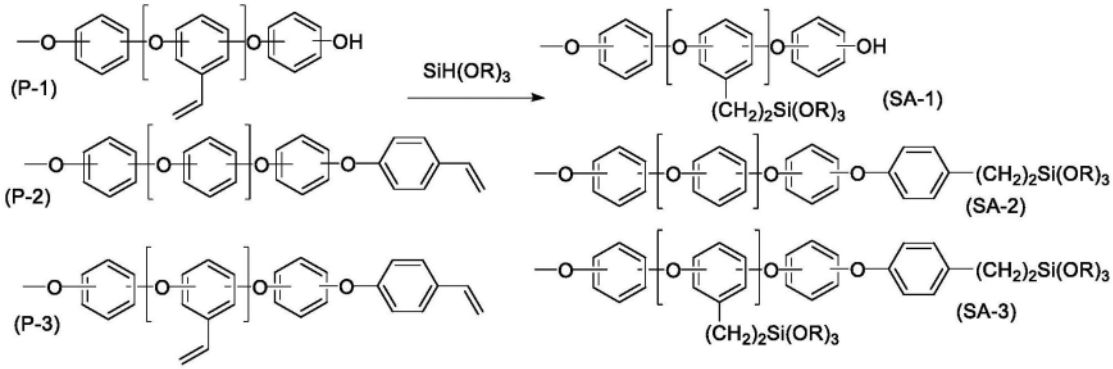
[0060] 在一些方面,辅助聚(亚芳基醚)包括具有以下结构的双官能聚(亚芳基醚):

[0061] 

[0062] 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。

[0063] 上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)和/或辅助的单官能或双官能聚(亚芳基醚)可以包括末端官能团。末端官能团可以包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2、烯丙基、氰酸酯、缩水甘油醚、酸酐、苯胺、马来酰亚胺、活化的酯、或它们的组合。

[0064] 可以根据包括以下步骤的方法制备上浆剂:氧化聚合一元酚、烯基取代的一元酚、和可选的二元酚,以提供具有烯基侧基、烯基取代的酚末端官能团、或其组合,和具有羟基末端的双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂前体,使上浆剂前体的烯基与硅烷试剂反应以提供具有含甲硅烷基末端基团、含甲硅烷基的侧基或其组合、和至少一个羟基末端的上浆剂,并且可选地使上浆剂的至少一个羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基末端基团,含甲硅烷基的侧基或其组合以及末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使双官能聚(亚芳基醚)的至少一个羟基末端反应以提供具有至少一个末端官能团的双官能聚(亚芳基醚)。以下方案示出了示例上浆剂前体(P-1至P-3),其中结合到聚(亚芳基醚)的主链中的、作为末端官能团结合的、或两者的烯基取代的一元酚。下面的结构和方案仅用于说明的目的,并且本公开的组合物和方法不限于此。

[0065] 

[0066] 可以使用再分布(redistribution)方法制备上浆剂。在再分布方法中使用的聚(亚芳基醚)可以是单官能或双官能的。该含甲硅烷基基团可以在再分布之前或之后结合。例如,可以将烯基取代的一元酚加入再分布反应混合物中,并且在完成再分布之后,然后可以将烯基转化成包含甲硅烷基的基团。可替代地,烯基取代的一元酚的烯基可以在再分布之前转化成甲硅烷基。

[0067] 再分布方法可以包括以下步骤:将再分布催化剂添加至包含烯基取代的一元酚和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中,以提供具有烯基取代的酚末端官能团和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂低聚前体,使上浆剂低聚前体的烯基与硅烷试剂反应以提供具有羟基末端和含甲硅烷基末端基团的上浆

剂,和可选地使上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基末端基团和末端官能团的上浆剂,其中,所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的双官能聚(亚芳基醚)。

[0068] 再分布方法可以包括以下步骤:将再分布催化剂添加到包含甲硅烷基取代的一元酚和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中以提供具有甲硅烷基取代的酚末端官能团和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂低聚前体,并且可选地使上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基末端基团和末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的单官能或双官能聚(亚芳基醚)。

[0069] 如上所述,上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)和辅助的单官能或双官能聚(亚芳基醚)可以具有至少一个末端官能团,且制备每种聚(亚芳基醚)的方法还包括使具有末端羟基的聚(亚芳基醚)与化合物反应以提供具有至少一种(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2、烯丙基、氰酸酯、缩水甘油醚、酸酐、苯胺、马来酰亚胺或活化的酯末端官能团的聚(亚芳基醚)。例如,当需要具有至少一个乙烯基苄基醚端基的聚(亚芳基醚)时,该方法可以包括使羟基封端的聚(亚芳基醚)与乙烯基苄基卤(例如,乙烯基苄基氯)反应。当期望具有至少一个(甲基)丙烯酸端基的官能亚苯基醚时,该方法可以包括使羟基封端的聚(亚芳基醚)与(甲基)丙烯酸卤化物或(甲基)丙烯酸酐反应。包含所需官能团和对具有末端羟基的聚(亚芳基醚)具有反应性的基团的合适化合物可以由本领域技术人员容易地确定。

[0070] 本公开的聚(亚芳基醚)可以是可固化组合物中的反应性组分。在可固化组合物中,上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)和辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)各自包括末端官能团。除了上浆剂和辅助双官能聚(亚芳基醚)之外,可固化组合物可以包含固化促进剂。固化促进剂可以基于存在于聚(亚芳基醚)上的官能团以及,当存在时,辅助可固化树脂或可固化不饱和单体组合物来选择。例如,固化促进剂可以包括胺、双氰胺、聚酰胺、酰胺基胺、曼尼希碱、酸酐、酚醛树脂、羧酸官能聚酯、多硫化物、聚硫醇、异氰酸酯、氰酸酯、或它们的组合。

[0071] 在一些方面,可固化组合物还可以包含辅助可固化树脂、可固化不饱和单体或聚合物组合物,或两者。辅助可固化树脂可以是热固性树脂,例如环氧树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、马来酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂、乙烯基苄基醚树脂、芳基环丁烯树脂、全氟乙烯基醚树脂、具有可固化乙烯基官能团的低聚物或聚合物、或它们的组合。

[0072] 可用作辅助可固化树脂的环氧树脂可通过酚或多酚与表氯醇反应形成聚缩水甘油醚来制备。用于生产环氧树脂的有用酚的实例包括取代的双酚A、双酚F、氢醌、间苯二酚、三-(4-羟苯基)甲烷、以及衍生自苯酚或邻甲酚的酚醛清漆树脂。环氧树脂也可以通过芳族胺如对氨基苯酚或亚甲二苯胺与表氯醇反应形成聚缩水甘油胺来制备。环氧树脂可以通过用交联剂(通常称为固化剂)或硬化剂固化而转化成固体、不溶解和不可溶的三维网络。固化剂是催化性或共活性(coreactive)的。共活性固化剂具有可以与环氧树脂的环氧基反应形成交联树脂的活性氢原子。活性氢原子可以存在于包含伯胺或仲胺、酚、硫醇、羧酸、或羧酸酐的官能团中。用于环氧树脂的共活性固化剂的实例包括脂族和脂环族胺以及与环氧树脂的胺官能加合物、曼尼希碱、芳族胺、聚酰胺、酰胺基胺、酚醛胺、双氰胺、多元羧酸官能聚

酯、羧酸酐、胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、多硫化物、聚硫醇或它们的共活性固化剂的组合。催化固化剂用作环氧树脂均聚反应的引发剂或用作共活性固化剂的促进剂。催化固化剂的实例包括叔胺,例如2-乙基-4-甲基咪唑,路易斯酸,例如三氟化硼,和潜伏性(latent)阳离子固化催化剂,例如二芳基碘鎓盐。

[0073] 辅助可固化树脂可以是氰酸酯。氰酸酯是具有经由氧原子键结至碳的氰酸酯基团(-O-C≡N)的化合物,即具有C-O-C≡N基团的化合物。可用作辅助可固化树脂的氰酸酯可通过卤化氰与苯酚或取代的苯酚的反应制备。有用的酚的实例包括在环氧树脂的生产中使用的双酚,如双酚A、双酚F、以及基于苯酚或邻甲酚的酚醛清漆树脂。通过氰酸酯的聚合/环三聚制备氰酸酯预聚物。还可以使用由氰酸酯和二胺制备的预聚物。

[0074] 辅助可固化树脂可以是双马来酰亚胺树脂。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或通过双马来酰亚胺与二烯丙基双酚A的反应制备。双马来酰亚胺树脂的非限制性实例可包括1,2-双马来酰亚胺基乙烷、1,6-双马来酰亚胺基己烷、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己基甲烷、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)环己烷、1,3-双(马来酰亚胺基甲基)苯、1,1-双(4马来酰亚胺基苯基)环己烷、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'-二环己基甲烷双马来酰亚胺,N,N'-α,α'-4,4'-二亚甲基环己烷双马来酰亚胺、N,N'-间二甲苯双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基环己烷双马来酰亚胺、和N,N'-亚甲基双(3氯亚苯基)双马来酰亚胺,以及在Bargain等人的美国专利号3,562,223和Stenzenberger的美国专利号4,211,860和4,211,861中公开的马来酰亚胺树脂。双马来酰亚胺树脂可以通过本领域中已知的方法制备,如例如在Sauters等人的美国专利号3,018,290中所述。在一些方面,双马来酰亚胺树脂是N,N'-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺。

[0075] 辅助可固化树脂可以是苯并噁嗪树脂。众所周知,苯并噁嗪单体由三种反应物(醛、酚和伯胺)在有或没有溶剂的情况下反应制得。Ishida的美国专利号5,543,516描述了形成苯并噁嗪单体的无溶剂方法。Ning和Ishida在Journal of Polymer Science, Chemistry Edition,vol.32,page 1121(1994)的文章描述了使用溶剂的方法。使用溶剂的程序通常是苯并噁嗪单体的文献中常见的。

[0076] 用于形成苯并噁嗪的优选的酚类化合物包括苯酚和多酚。使用具有两个或更多个反应性羟基基团的多酚形成苯并噁嗪可以产生支链或交联的产物。将酚基连接成酚的基团可以是聚苯并噁嗪中的分支点或连接基团。

[0077] 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、2,7-二氢氧基萘、2-(二苯基磷酰基)对苯二酚、2,2'-双酚、4,4-双酚、4,4'-异亚丙基双酚(双酚A)、4,4'-异亚丙基双

(2-甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚M)、4,4'-异亚丙基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚P)、4,4'-亚乙基二苯酚(双酚E)、4,4'氧二苯酚、4,4'硫二苯酚、4,4'-磺酰二苯酚、4,4'亚磺酰基二苯酚、4,4'-(六氟异亚丙基)双酚(双酚AF)、4,4'(1-苯基亚乙基)双酚(双酚AP),双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯(双酚C)、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)、4,4'-(环戊叉基)联苯酚、4,4'-(环己叉基)联苯酚(双酚Z)、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)联苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)联苯酚、异亚丙基双(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(螺二茚满)、二羟基二苯甲酮(双酚K)、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。

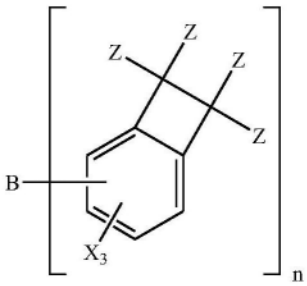
[0078] 用于形成苯并噁嗪的醛可以是任何醛。在一些方面,醛具有1-10个碳原子。在一些方面,该醛是甲醛。用于形成苯并噁嗪的胺可为芳族胺、脂族胺、烷基取代的芳族或芳族取代的烷基胺。胺也可为多胺,但在一些情况下使用多胺将产生多官能苯并噁嗪单体。多官能苯并噁嗪单体比单官能苯并噁嗪更可能产生支化和/或交联的聚苯并噁嗪,其预期产生热塑性聚苯并噁嗪。

[0079] 用于形成苯并噁嗪的胺通常具有1-40个碳原子,除非它们包括芳环,然后它们可以具有6-40个碳原子。二或多官能的胺也可以用作支化点以连接一种聚苯并噁嗪与另一种聚苯并噁嗪。热聚合是苯并噁嗪单体聚合的优选方法。诱导热聚合的温度通常为150℃至300℃。聚合通常本体进行,但可以由溶液或其他方式进行。已知催化剂(如羧酸)稍微降低聚合温度或在相同温度下加速聚合速率。

[0080] 辅助可固化树脂可以是乙烯基苄基醚树脂。乙烯基苄基醚树脂可以容易地由苯酚与乙烯基苄基卤(如乙烯基苄基氯)的缩合来制备以生产乙烯基苄基醚。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。在本发明的组合物中有用的乙烯基苄基醚可以包括由乙烯基苄基氯或乙烯基苄基溴与以下的反应产生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)氢醌、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'-异亚丙基双酚(双酚A),4,4'-异亚丙基双(2,6-二溴苯酚)(四溴双酚A)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二甲基苯酚)(四甲基双酚A)、4,4'-异亚丙基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚M)、4,4'-异亚丙基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚P)、4,4'-亚乙基二酚(双酚E)、4,4'氧二苯酚、4,4'硫二苯酚、4,4'硫双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰联苯酚、4,4'-磺酰双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰联苯酚、4,4'-六氟异亚丙基)双酚(双酚AF)、4,4'(1-苯基亚乙基)双酚(双酚AP)、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯(双酚C)、双(4-羟苯基)甲烷(双酚-F)、双(2,6-二甲基-4-羟苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)联苯酚、4,4'-(环己叉基)联苯酚(双酚Z)、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)联苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)联苯酚、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、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(双酚K)、三(4-羟苯基)甲烷、三(4-羟苯基)乙烷、三(4-羟苯基)丙烷、三(4-羟苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羟苯基)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(邻甲酚)、二环戊二烯基双酚等。

[0081] 辅助可固化树脂可以是芳基环丁烯树脂。芳基环丁烯类包括衍生自具有以下通用结构的化合物的那些

[0082] 

[0083] 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、硫化物、氧基、烷基膦酰基、芳基膦酰基、异烷叉基、环烷叉基、芳基烷亚基、二芳基亚甲基、亚甲基二烷基硅烷基、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独立地包括羟基或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独立地包括氢、卤素、或C_{1-12}烃基;并且n是1-1000、或1-8、或2、3、或4。其他有用的芳基环丁烯以及芳基环丁烯合成的方法可以在以下找到:Kirchhoff等人的美国专利号4,743,399、4,540,763、4,642,329、4,661,193和4,724,260,以及Brennan等人的美国专利号5,391,650。

[0084] 辅助可固化树脂可以包括异氰酸酯树脂。实例包括但不限于1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、氢化的1,3-苯二甲基二异氰酸酯和氢化的1,4-苯二甲基二异氰酸酯。

[0085] 辅助可固化树脂可以是全氟乙烯基醚树脂。全氟乙烯醚典型地由苯酚和溴四氟乙烷合成,随后进行锌催化的还原消除,从而产生ZnFBr和希望的全氟乙烯基醚。通过这种途径,双、三、以及其他多酚可以产生双、三、以及聚(全氟乙烯基醚)。在它们的合成中有用的酚的非限制性实例包括间苯二酚、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-联苯酚、2,2',6,6'-四甲基联苯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基联苯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2'6,6'-四甲基联苯酚、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'-异亚丙基双酚(双酚A)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二溴苯酚)(四溴双酚A)、4,4'-异亚丙基双(2,6-二甲基苯酚)(四甲基双酚A),4,4'-异亚丙基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异亚丙基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚M)、4,4'-异亚丙基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异亚丙基)双酚(双酚P),4,4'-亚乙基二酚(双酚E)、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰二酚、4,4'-磺酰双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基二苯酚、4,4'-六氟异亚丙基)双酚(双酚AF),4,4'(1-苯基乙叉基)双酚(双酚AP)、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯(双酚C)、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚-F)、双(2,6-二甲

基-4-羟基苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)联苯酚,4,4'-(环己叉基)联苯酚(双酚Z)、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)联苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)联苯酚、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,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(双酚K)、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。

[0086] 可固化组合物可以包括具有可固化的乙烯基官能团的低聚物或聚合物。此类材料包括具有可交联不饱和度的低聚物和聚合物。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);天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物,11R)和基于异戊二烯的具有不饱和键的卤化丁基橡胶;基于二环戊二烯(DCPD)、亚乙基降冰片烯(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(即通过乙烯、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))。在一些方面,使用了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。其他实例包括各种液体橡胶,例如各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。还有可能使用液体苯乙烯丁二烯橡胶、液体腈丁二烯橡胶(Ube Indsutries,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、以及聚降冰片烯(例如,如ELF ATOCHEM出售的)。

[0087] 在可固化的组合物中,通常含有高水平的1,2加成的聚丁二烯可能是聚丁二烯树脂期望的。实例包括由RICON RESINS,Inc.出售的商品名为RICON、RICACRYL和RICOBOND树脂的官能化的聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)无规共聚物。这些包括含有低乙烯基含量的丁二烯,例如RICON130、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(庚烷中25%聚丁二烯)、RICON 257(苯乙烯中35%聚丁二烯)和RICON 257(苯乙烯中35%聚丁二烯);(甲基)丙烯酸官能化的聚丁二烯,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。还包括功能性聚丁二烯衍生物的粉末分散体,包括例如RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 01731HS和RICOBOND 1756HS。另外的丁二烯树脂包括聚(丁二烯-异戊二烯)嵌段和无规共

聚物,如分子量为3,000-50,000克/摩尔的那些,和分子量为3,000-50,000克/摩尔的聚丁二烯均聚物。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、或羟基化官能团功能化的聚丁二烯-异戊二烯共聚物。

[0088] 具有可固化乙烯基官能团的低聚物和聚合物的其他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。

[0089] 在一些方面,可固化组合物包含可固化的不饱和单体或聚合物组合物。该可固化的不饱和单体组合物可以包括,例如,单官能苯乙烯类化合物(例如,苯乙烯)、单官能(甲基)丙烯酸化合物、多官能烯丙基化合物、多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯酰胺、多官能苯乙烯类化合物、或它们的组合。例如,在一些方面,该可固化的不饱和单体组合物可以是含烯烃的单体或含炔的单体。示例性含烯烃和炔的单体包括Yeager等人的美国专利号6,627,704中描述的那些。含烯烃单体的非限制性实例包括能够进行自由基聚合的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、和乙烯基酯官能化的材料。特别有用的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯材料。它们可以是单体和/或低聚物,如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基磺内酯,如Heilman等人的美国专利号4,304,705中公开的。这些单体包括单、二和聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸、丙烯酸正己酯,丙烯酸四氢糠基酯、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸烯丙基酯、二丙烯酸甘油酯、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯,1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷,2,2-双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]丙氧基苯基丙烷,三(羟乙基)异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯;分子量平均为200-500克/摩尔的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,分子量平均为1000-10,000克/摩尔的聚丁二烯的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,丙烯酸酯化单体的可共聚混合物,如在Boettcher等人的美国专利号4,652,274中公开的那些,以及丙烯酸酯化的低聚物,如在Zador等人的美国专利号4,642,126中公开的那些。

[0090] 可以期望的是交联含烯烃或炔的单体。作为交联剂化合物特别有用的是丙烯酸酯,如丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸甘油酯、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、二丙烯酸1,4-环己二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸山梨醇酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二-甲基甲烷、2,2-双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]丙氧基苯基丙烷、三(羟乙基)异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯;以及平均分子量为200-500克/摩尔的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯。

[0091] 还包括烯丙基树脂和苯乙烯类树脂,例如三烯丙基异氰脲酸酯和三甲基烯丙基异氰脲酸酯、三甲基烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二乙烯基苯和二溴苯乙烯以及在Yeager等人的美国专利号6,627,704中描述的其他树脂。

[0092] 除了聚(亚芳基醚)、固化促进剂、和辅助树脂或不饱和单体组合物(当存在时)之外,可固化组合物可以可选地包含溶剂。溶剂可以具有50至250℃的常压沸点。在此范围内的沸点促进溶剂从可固化组合物的移除,同时最小化或消除溶剂移除过程中的鼓泡效应。

[0093] 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。碳数范围是指溶剂分子中碳原子的总数。例如,C_{4-16}二烷基醚具有4至16个总碳原子,并且两个烷基可以是相同或不同的。作为其他实例,"N,N二烷基酰胺"中的3-8个碳原子包括酰胺基团中的碳原子,并且"C_{2-6}烷基氰化物"中的2-6个碳包括氰化物基团中的碳原子。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、或其组合。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。在一些方面,C_{4-16}二烷基醚包括环状醚如四氢呋喃和二噁烷。在一些方面,C_{4-16}二烷基醚是非环的。二烷基醚可以可选地进一步包括在烷基内的一个或多个醚氧原子和在烷基上的一个或多个羟基取代基。芳族烃溶剂可以包含烯属不饱和溶剂。示例性芳族烃溶剂包括例如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯或其组合。芳香烃溶剂优选是非卤化的。如在此使用的,术语"非卤化的"是指该溶剂不包括任何氟、氯、溴、或碘原子。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、丙酸乙酯或其组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或其组合。在一些方面,该溶剂是丙酮。在一些方面,溶剂是甲基乙基酮。在一些方面,该溶剂是甲基异丁基酮。在一些方面,该溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮。在一些方面,溶剂是二甲基甲酰胺。在一些方面,该溶剂是乙二醇单甲醚。

[0094] 当使用溶剂时,基于100重量份的聚(亚芳基醚)、固化促进剂、和辅助树脂或不饱和单体组合物(当存在时)的总量,可固化组合物可以包含2-100重量份的溶剂。例如,基于100重量份的所述聚(亚芳基醚)、所述固化促进剂和任何辅助树脂的总量,所述溶剂的量可以是5-80重量份,或10-60重量份,或20-40重量份。可以部分地选择该溶剂以调节该可固化组合物的粘度。因此,溶剂的量可以取决于变量,包括聚(亚芳基醚)的类型和量、固化促进剂的类型和量、辅助树脂的类型和量、以及用于可固化组合物的任何后续处理,例如,用可固化组合物浸渍增强结构以制备复合材料的处理温度。

[0095] 可固化组合物可以可选地进一步包含一种或多种添加剂。示例性添加剂包括,例如,溶剂、染料、颜料、着色剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、润滑剂、流动改性剂、防滴剂、阻燃剂、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、低轮廓添加剂、应力消除添加剂、无机填料、或它们的组合。

[0096] 可固化组合物可以包含本文描述的聚(亚芳基醚)、固化促进剂、溶剂、和辅助树脂、可固化的不饱和单体或聚合物组合物、或它们的组合。在一些方面,不存在辅助可固化树脂和/或可固化不饱和单体或聚合物组合物。

[0097] 可固化组合物可以包含1-99wt%的辅助可固化树脂、可固化不饱和单体或聚合物组合物,或两者和1-99wt%的聚(亚芳基醚),各自基于可固化组合物的总重量。例如,组合

物可以包含20-99wt％的辅助可固化树脂、可固化不饱和单体或聚合物组合物，或两者和1-80wt％的聚(亚芳基醚)。

[0098] 热固性组合物(即固化的组合物)可以使用本领域已知的任何固化方法获得，例如湿固化(moisture curing)、热固化和/或UV固化。在一些方面，可以通过将本文定义的可固化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热固性材料。例如，可以将可固化组合物加热至50-250℃的温度以固化组合物并且提供热固性组合物。在固化时，形成交联的三维聚合物网络。对于某些热固性树脂，例如(甲基)丙烯酸酯树脂，固化也可以通过在足够的波长和时间用光化辐射照射而发生。在一些方面，固化组合物可以包括将可固化组合物注入模具中，并且在150-250℃下在模具中固化所注入的组合物。

[0099] 本文所述的热固性组合物还可特别适合用于形成各种制品。例如，有用的制品可以是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、包封剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸料、外壳、层压件、覆金属层压件、电气复合材料、结构复合材料、或它们的组合的形式。在一些方面，制品可以是可用于各种应用的复合物的形式，例如印刷电路板。

[0100] 上浆剂也可以用作增强剂的涂层，例如上浆的增强剂。可能的上浆的增强剂包括，例如，云母、粘土、长石、石英、石英岩、珍珠岩、硅藻岩、硅藻土、硅酸铝(莫来石)、合成的硅酸钙、熔融二氧化硅、气相二氧化硅、砂、氮化硼粉末，硅酸硼粉末、硫酸钙、碳酸钙(如白垩、石灰石、大理石、以及合成的沉淀碳酸钙)、滑石(包括纤维的、模块的、针形的、以及薄片状的滑石)、硅灰石、空心或实心的玻璃球，硅酸盐球体、空心微珠(cenosphere)、铝硅酸盐或(armosphere)、高岭土、碳化硅晶须、氧化铝、碳化硼、铁、镍或铜、连续和短切碳纤维或玻璃纤维、硫化钼、硫化锌，钛酸钡、铁酸钡、硫酸钡、重晶石、TiO_2、氧化铝、氧化镁、粒状或纤维状铝、青铜、锌、铜、或镍、玻璃片、片状碳化硅、片状二硼化铝，片状铝、钢片，天然填料如木粉、纤维纤维素、棉花、剑麻、黄麻、淀粉、木质素、碎坚果壳、或稻谷壳，增强有机纤维填料如聚(醚酮)，聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚(苯硫醚)、聚酯、聚乙烯、芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、和聚(乙烯醇)、以及它们的组合。填料和增强剂可以涂覆有金属材料层以促进导电性，或用硅烷进行表面处理以改善与聚合物基质的粘附和分散。

[0101] 上浆剂还可以用作金属箔(例如铜箔)的涂层。金属箔的特征在于表面粗糙度(Rz)。Rz测量五个采样长度内从最高峰到最低谷的垂直距离并且平均这些距离。Rz可以根据ASTM D7127、ISO 25178、或它们的组合使用接触表面光度仪或用光干涉测量。

[0102] 金属箔可以包括标准表面。对于具有35μm厚度的箔，箔粗糙度可以是如根据Rz ISO测定的约10.2μm或更大，或如根据Rz JIS测定的约8.5μm或更大。

[0103] 金属箔可具有由IPC-4562分类的平滑表面。金属箔可包括低轮廓金属箔。对于具有35μm厚度的箔，箔粗糙度可以根据Rz ISO测定为约5.1μm至约10.2μm或根据Rz JIS测定为约4.2μm至约8.5μm。金属箔可以包括非常低轮廓的金属箔。对于具有35μm厚度的箔，箔粗糙度可以为根据Rz ISO测定的约2.5至约5.1μm或根据Rz JIS测定的约2.0μm至约4.2μm。金属箔可包括超扁平轮廓金属箔。对于具有35μm厚度的箔，箔粗糙度可以根据Rz ISO测定为约1.25至约10.2μm或根据Rz JIS测定为约4.2μm至约8.5μm。金属箔可以包括几乎没有轮廓的金属箔。对于具有35μm厚度的箔，箔粗糙度可以为根据Rz ISO测定的约0至约1.25μm或根据Rz JIS测定的约0μm至约1.25μm。

[0104] 金属箔可以具有约10μm至约100μm、约10μm至约75μm、或约10μm至约50μm的厚度。

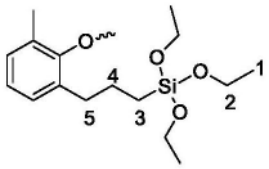
在一些方面,金属箔具有约15μm至40μm以上的厚度。

[0105] 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。

[0106] 实施例

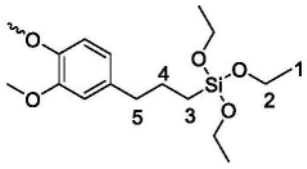
[0107] 2-烯丙基-6-甲基苯酚至聚(亚苯基醚)的再分布:将120克聚(亚苯基醚)加入配备有冷凝器、热电偶、加热套、顶置式搅拌器、和加料口的1L 4-颈圆底烧瓶中。将170mL甲苯加入反应烧瓶并在N_2气氛下在搅拌下溶解聚(亚苯基醚)。向该溶液中添加6.61g的2-烯丙基-6-甲酚(44.6mmol)并且将温度设定为100℃。在60-80℃下,添加3.81g过氧化苯甲酰(15.8mmol)。将反应温度在100℃下维持3.5h。在N_2下将该反应混合物冷却至环境温度。

[0108] 包含聚(亚苯基醚)的2-烯丙基-6-甲基苯酚的氢化硅烷化:向上述反应烧瓶中加入60ml甲苯。将分水器(Dean-Stark trap)附接到该烧瓶上并且升高温度以获得剧烈回流。在除去60mL共沸混合物之后,将反应溶液冷却至100℃。向反应溶液中加入7.33g三乙氧基硅烷(44.6mmol)和0.66gKarstedt催化剂(0.69mmol),并回流4.5小时。使用旋转蒸发器去除溶剂,并且将产物在真空烘箱中在90℃下进一步干燥过夜。通过^{1}H NMR光谱分析产物,其证实了含甲硅烷基基团的存在。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$):(1)δ1.18(9H,t);(2)δ3.9(6H,q);(3)δ0.9(2H,t);(4)δ1.6(2H,m);(5)δ2.5(2H,t)。

[0109] 

[0110] 将丁香酚重新分配至聚(亚苯基醚):将120克聚(亚苯基醚)加入配备有冷凝器、热电偶、加热套、顶置式搅拌器、和加料口的2L 3颈圆底烧瓶中。将170mL甲苯加入反应烧瓶并在N_2气氛下在搅拌下溶解聚(亚苯基醚)。向该溶液中加入7.3g丁香酚(44.6mmol)并将温度设定为100℃。在60-80C下,添加3.81g过氧化苯甲酰(15.8mmol)。将反应温度在100℃下维持3.5h。在N_2下将该反应混合物冷却至环境温度。

[0111] 包含聚(亚苯基醚)的丁香酚的氢化硅烷化:向以上反应烧瓶中加入60ml甲苯。将分水器附接到该烧瓶上并且升高温度以获得剧烈回流。在除去60mL共沸混合物之后,将反应溶液冷却至100℃。向反应溶液中加入7.33g三乙氧基硅烷(44.6mmol)和0.66g Karstedt催化剂(0.69mmol),并回流4.5小时。使用旋转蒸发器去除溶剂,并且将产物在真空烘箱中在90℃下进一步干燥过夜。通过^{1}H NMR光谱分析产物,其证实了含甲硅烷基基团的存在。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$):(1)δ1.18(9H,t);(2)δ3.9(6H,q);(3)δ0.9(2H,t);(4)δ1.6(2H,m);(5)δ2.5(2H,t)。

[0112] 

[0113] 本发明进一步涵盖以下方面。

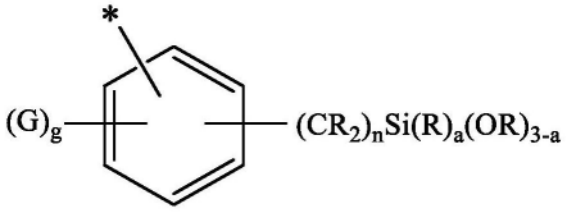
[0114] 方面1.一种组合物,包含上浆剂,所述上浆剂包含双官能聚(亚芳基醚),所述双官能聚(亚芳基醚)包含含甲硅烷基基团,所述含甲硅烷基基团包括含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或其组合;并且可选地包含末端官能团,其中所述末端官能团不是含甲硅烷

基的端基或氢。

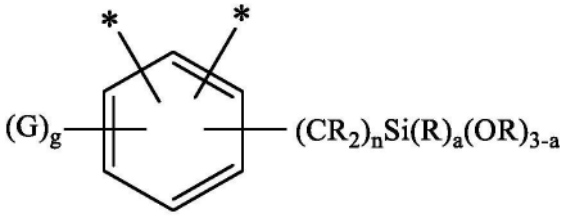
[0115] 方面2.方面1的组合物,进一步包含可选地包含至少一个末端官能团的辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚),其中所述至少一个末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢。

[0116] 方面3.以上方面中任一项的组合物,其中

[0117] 该含甲硅烷基的端基包含下式

[0118] 

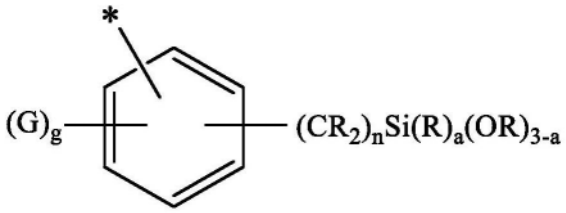
[0119] 所述含甲硅烷基的侧基包含式$(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$,其中该含甲硅烷基的侧基衍生自包含下式的重复单元

[0120] 

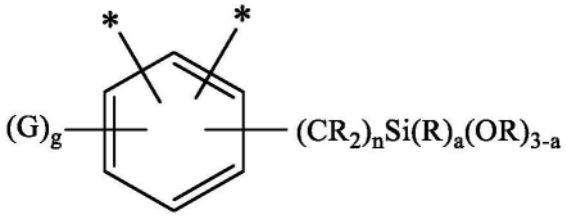
[0121] 其中,每次出现的R独立地是烃基,a是0至2,n是2至13,g是0至4,每次出现的G是卤素、未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-15}烃硫基、C_{1-15}烃氧基、或其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子C_{2-15}卤代烃氧基,且*表示通过碳-氧键连接至聚(亚芳基醚)。

[0122] 方面4.以上方面中任一项的组合物,其中上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)的末端官能团和辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)的至少一个末端官能团各自独立地包含(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、$-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2$、烯丙基、氰酸酯、缩水甘油醚、酸酐、苯胺、马来酰亚胺、或活化的酯。

[0123] 方面5.以上方面中任一项的组合物,其包含上浆剂,所述上浆剂包含双官能聚(亚芳基醚),所述双官能聚(亚芳基醚)具有包含含甲硅烷基的端基、含甲硅烷基的侧基或其组合的含甲硅烷基基团;以及可选地,至少一个末端官能团,其中所述至少一个末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,和具有至少一个末端官能团的辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚),其中该至少一个末端官能团不是一种含甲硅烷基的端基或氢,其中该含甲硅烷基的端基包含下式

[0124] 

[0125] 以及所述含甲硅烷基的端基包含式$(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$,其中该含甲硅烷基的侧基衍生自包含下式的重复单元

[0126] 

[0127] 其中,每次出现的R独立地是烃基,a是0至2,n是2至13,g是0至4,每次出现的G是卤素、未取代的或取代的C_{1-15}伯或仲烃基、C_{1-15}烃硫基、C_{1-15}烃氧基、或其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子的C_{2-15}卤代烃氧基,且*表示通过碳-氧键连接至聚(亚芳基醚)。

[0128] 方面6.制造以上方面中任一项的上浆剂的方法,包括氧化聚合一元酚、烯基取代的一元酚、和可选的二元酚,以提供具有烯基侧基,烯基取代的酚末端官能团,或其组合,和具有至少一个羟基末端的双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂前体,使上浆剂前体的烯基与硅烷试剂反应以提供具有含甲硅烷基末端基团的上浆剂,含甲硅烷基的侧基或其组合,和至少一个羟基末端,并且可选地使上浆剂的至少一个羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基末端基团的上浆剂,含甲硅烷基的侧基或其组合以及末端官能团,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使双官能聚(亚芳基醚)的至少一个羟基末端反应以提供具有所述至少一个末端官能团的双官能聚(亚芳基醚)。

[0129] 方面7.制备前述方面中任一项的上浆剂的方法,包括向包含烯基取代的一元酚和具有至少羟基末端的双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中加入再分布催化剂,以提供具有烯基取代的酚末端官能团和具有羟基末端的单官能或双官能聚(亚芳基醚)的上浆剂低聚前体,使上浆剂低聚前体的烯基与硅烷试剂反应以提供具有羟基末端和含甲硅烷基的端基的上浆剂,和可选地使上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含甲硅烷基末端基团和末端官能团的上浆剂,其中,所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使所述单官能或双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的双官能聚(亚芳基醚)。

[0130] 方面8.制备前述方面中任一项的上浆剂的方法,包括向包含甲硅烷基取代的一元酚和具有羟基末端的双官能聚(亚芳基醚)前体的反应混合物中加入再分布催化剂,以提供具有甲硅烷基取代的酚末端官能团的上浆剂低聚前体和具有羟基末端的双官能聚(亚芳基醚);并且可选地使具有甲硅烷基取代的酚末端官能团的上浆剂低聚前体的羟基末端反应以提供具有含有甲硅烷基的端基团和末端官能团的上浆剂,其中所述末端官能团不是含甲硅烷基的端基或氢,并且可选地使所述双官能聚(亚芳基醚)的羟基末端反应以提供具有末端官能团的单官能或双官能聚(亚芳基醚)。

[0131] 方面9.一种可固化组合物,包含方面2至6中任一项的组合物,其中上浆剂的双官能聚(亚芳基醚)和辅助单官能或双官能聚(亚芳基醚)各自包含末端官能团;和可选地,固化促进剂。

[0132] 方面10.方面9的可固化组合物,进一步包含辅助可固化树脂、可固化不饱和单体或聚合物、或它们的组合。

[0133] 方面11.一种热固性组合物,该热固性组合物包含方面9或方面10的可固化组合物。

[0134] 方面12.一种形成涂覆的基底的方法,该方法包括提供基底、用如方面8-9中任一

项所述的可固化组合物涂覆该基底以提供涂覆的基底、并且固化该可固化组合物,其中所述固化包括湿固化、热固化或UV固化。

[0135] 方面13.一种包含方面12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、密封剂、粘合剂、包封剂、模制部件、预浸料、外壳、层压件、覆金属层压件、电气复合材料或结构复合材料,优选粘合剂、预浸料、层压件或覆金属层压件。

[0136] 方面14.一种用方面1-10中任一项所述的组合物上浆的增强剂。

[0137] 方面15.一种涂覆有方面1-10中任一项所述的组合物的金属箔。

[0138] 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。可以另外地、或可替代地配制组合物、方法、和制品以便不含或基本上不含任何材料(或物种)、步骤、或组分,否则这些材料(或物种)、步骤、或组分对于实现组合物、方法、和制品的功能或目的是不必要的。

[0139] 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,“高达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,而是用于区分一个元件与另一个元件。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,而是解释为覆盖单数和复数。除非另有明确说明,“或”是指“和/或”。贯穿说明书提及“一些方面”、“一个方面”等是指结合该方面描述的特定要素包括在本文描述的至少一个方面,并且可以或可以不存在于其他方面。此外,应当理解,所描述的元件可在各个方面中以任何合适的方式结合。“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,可选地连同未列出的类似或等同的组分或性质。

[0140] 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。

[0141] 除非另外定义,在此使用的技术和科学术语具有与本申请所属领域的普通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、以及其他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。

[0142] 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破折号(“-”)用于指示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基基团的碳连接。

[0143] 术语“烷基”是指支链或直链、不饱和的脂肪族烃基,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”是指直链或支链的、饱和的、二价脂肪族烃基(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_nH2_{n-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香族烃基,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。“亚烷基亚芳基”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(例如,苄基)取代的亚烷基基团。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_{3-12}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。

[0144] 虽然已经描述了特定方面,但是申请人或本领域其他技术人员可以出现目前无法预见或可能无法预见的替代、修改、变化、改进和实质等效物。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、改进、和实质等效物。