

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 71/12

C08L 63/00

C08G 65/48



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03813254.0

[43] 公开日 2005 年 8 月 24 日

[11] 公开号 CN 1659232A

[22] 申请日 2003.4.7 [21] 申请号 03813254.0

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 9 [33] US [31] 10/119,406

[86] 国际申请 PCT/US2003/010784 2003.4.7

[87] 国际公布 WO2003/087224 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.8

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 加里·W·耶格尔

格伦·D·默费尔德 布赖恩·达菲

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 9 页 说明书 55 页

[54] 发明名称 热固性组合物、方法和制品

[57] 摘要

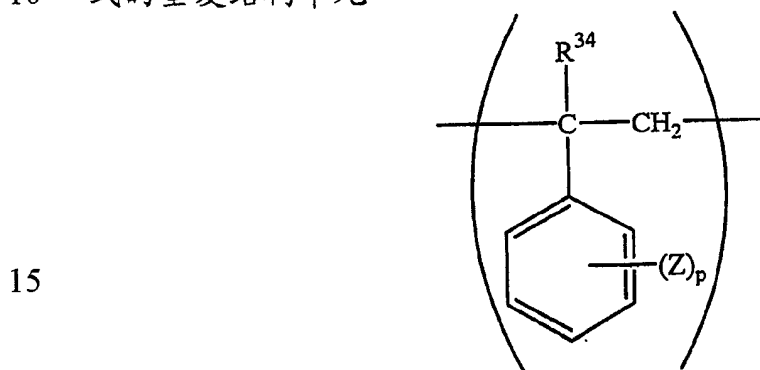
一种可固化的组合物包括：官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酸单体和聚合物添加剂，该聚合物添加剂有效选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、聚(乙酸乙烯基酯)和其组合。该组合物显示低固化收缩和改进的表面光滑度。它可用于制备汽车车身板。

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

1. 一种可固化的组合物, 包括: 官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、
 5 丙烯酰单体和聚合物添加剂, 该聚合物添加剂选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、其中链烷酸酯基具有至少三个碳原子的聚(链烷酸乙烯基酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

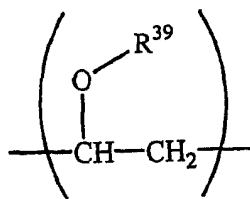
2. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚苯乙烯。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中聚苯乙烯包括含至少 80 重量%的具有下
 10 式的重复结构单元



其中 R^{34} 为氢、 C_1 - C_8 烷基、或卤素; Z 为乙烯基、卤素、或 C_1 - C_8 烷基; p 为 0 至 5。

- 20 4. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚(苯乙烯-马来酸酐)。
 5. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)。
 6. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚丁烯。
 7. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚(乙烯-丁烯)。
 25 8. 权利要求 7 的组合物, 其中聚合物添加剂进一步包括聚丁二烯。
 9. 权利要求 8 的组合物, 其中聚丁二烯具有数均分子量约 1,000 至约 10,000 原子量单位。
 10. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物添加剂包括聚(乙烯基醚)。
 11. 权利要求 10 的组合物, 其中聚(乙烯基醚)包括至少 80 重量%的具
 30 有下式的重复结构单元



5

其中 R^{39} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳烷基。

12. 权利要求 10 的组合物，其中聚(乙烯基醚)包括聚(乙基乙烯基醚)、聚(异丁基乙烯基醚)、聚(环己基乙烯基醚)、或其混合物。

10 13. 权利要求 1 的组合物，其中聚合物添加剂包括其中链烷醇酯基团具有至少三个碳的聚(链烷酸乙烯基酯)。

14. 权利要求 13 的组合物，其中链烷醇酯基团具有约 4 至约 12 个碳。

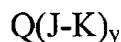
15. 权利要求 1 的组合物，包括约 0.1 至约 30 重量份聚合物添加剂，基于 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物

15

16 权利要求 1 的组合物，进一步包括第二聚合物添加剂，其选自苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、聚丁二烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物和包括至少一种上述第二聚合物添加剂的混合物。

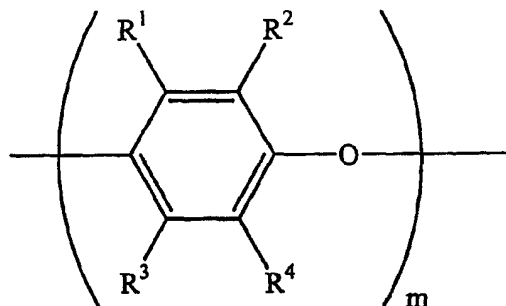
20

17. 权利要求 1 的组合物，其中官能化聚(亚芳基醚)为具有如下结构的封闭聚(亚芳基醚)



其中 Q 为单羟基、二羟基或多羟基酚的残基；y 为 1 至 100；J 包括具有下式重复结构单元

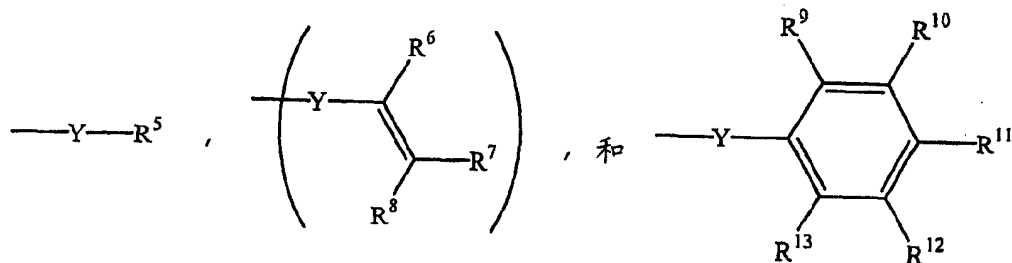
25



30

其中 R^1 - R^4 各自独立地选自氢、卤素、伯或仲 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_1 - C_{12} 氧烷基、 C_1 - C_{12} 羟烷基、苯基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 炔氧基、其中至少两个碳原子将卤原子和氧原子隔开的 C_2 - C_{12} 卤代炔氧基； m 为 1 至约 200； K 为封闭基团，选自

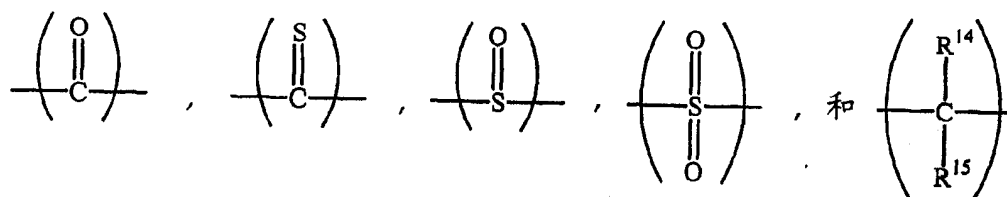
5



10

其中 R^5 为 C_1 - C_{12} 烷基或其类似物； R^6 - R^8 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 烷基取代芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 芳基取代烷氧基羰基、腈、甲酰基、羧基、imide、硫代羧基； R^9 - R^{13} 各自

15 独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、羟基、氨基；其中 Y 为二价基团，选自

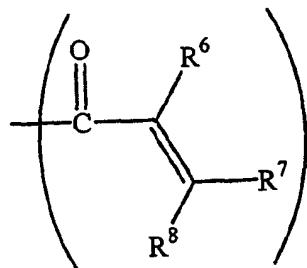


20 其中 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基。

18. 权利要求 17 的组合物，其中 Q 为单羟基酚的残基。

19. 权利要求 17 的组合物，其中封闭聚(亚芳基醚)包括具有如下结构的至少一个封闭基团

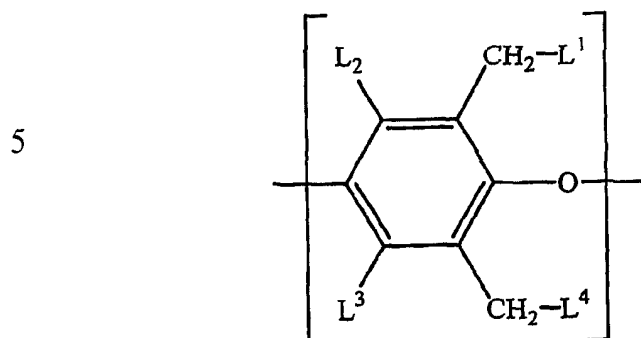
25



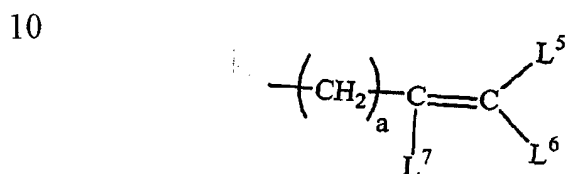
其中 R^6 - R^8 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 烷基取代芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 芳基取代烷氧基羰基、腈、甲酰基、羧基、imide、硫代羧基。

30

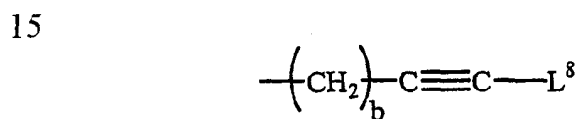
20. 权利要求 1 的组合物, 其中官能化聚(亚芳基醚)可为环官能化聚(亚芳基醚), 它包括具有下式的重复结构单元



其中各 L^1 - L^4 独立地为氢、链烯基或链炔基; 其中链烯基表示为:



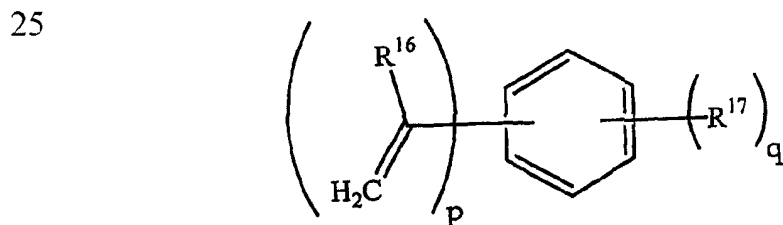
其中 L^5 - L^7 独立地为氢或甲基, a 为整数 1-4; 其中链炔基表示为:



20 其中 L^8 为氢、甲基或乙基, b 为整数 1 至 4; 其中环官能化聚(亚芳基醚)中总 L^1 - L^4 取代基的约 0.02 mol% 至约 25 mol% 为链烯基和/或链炔基。

21. 权利要求 1 的组合物, 包括约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚), 按每 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酸单体和聚合物添加剂总量计。

22. 权利要求 1 的组合物, 其中链烯基芳族单体具有如下结构



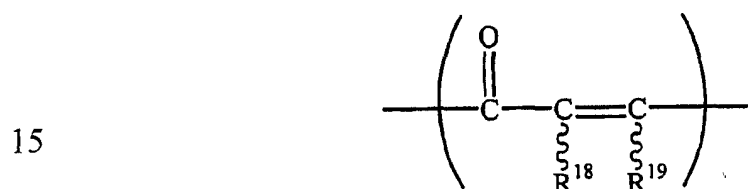
30 其中各 R^{16} 独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_6 - C_{18} 芳基; 各 R^{17} 独立地为卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基; p

为 1 至 4; q 为 0 至 5。

23. 权利要求 1 的组合物, 其中链烯基芳族单体包至少一种链烯基芳族单体, 它选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯、在芳环上具有 1 至 5 个卤原子取代基的苯乙烯和包括至少一种上述链烯基芳族单体的混合物。

24. 权利要求 1 的组合物, 包括约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体, 按 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂总量计。

25. 权利要求 1 的组合物, 其中丙烯酰单体包括至少一种具有如下结构的丙烯酰基部分:



其中 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自氢和 C_1 - C_{12} 烷基; R^{18} 和 R^{19} 可处在相对于碳-碳双键的顺或反位置。

26. 权利要求 1 的组合物, 其中丙烯酰单体包括至少一种具有如下结构的丙烯酰基部分:



其中 R^{20} - R^{22} 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 烷基取代芳氧基羰基、 C_8 - C_{18} 芳基取代烷氧基羰基、腈、甲酰基、羧基、imide 和硫代羧基。

27. 权利要求 26 的组合物, 其中丙烯酰单体包括至少两个丙烯酰基部

分。

28. 权利要求 1 的组合物, 其中丙烯酰单体包括选自如下的至少一种丙烯酰单体: 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、和包括至少一种上述丙烯酰单体的混合物。

29. 权利要求 1 的组合物, 包括 1 至约 50 重量份丙烯酰单体, 按 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂总量计。

30. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括固化催化剂。

31. 权利要求 30 的组合物, 其中固化催化剂包括至少一种选自如下的固化催化剂: 过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、甲基乙基酮过氧化物、过氧化月桂基、环己酮过氧化物、氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔丁基苯、过辛酸叔丁酯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己-3-炔、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、 α,α' -双(叔丁基过氧-间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化二枯基、二(叔丁基过氧间苯二甲酸酯)、叔丁基过氧苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧)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、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、2,3-三甲基甲硅烷氧基-2,3-二苯基丁烷和包括至少一种上述固化催化剂的混合物

32. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括颗粒填料。

33. 权利要求 32 的组合物, 其中颗粒填料为碳酸钙。

34. 权利要求 32 的组合物, 包括约 5 至约 80 重量%颗粒填料, 按组合物总重量计。

35. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括纤维填料。

36. 权利要求 35 的组合物, 其中纤维填料为玻璃纤维。

37. 权利要求 35 的组合物, 包括约 2 至约 80 重量%纤维填料, 按组合物总重量计。

38. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括选自如下的至少一种添加剂: 阻

燃剂、脱模剂和包括至少一种上述添加剂的其它添加剂。

39. 权利要求 1 的组合物，其中组合物模塑后显示收缩至少比无聚合物添加剂的相应组合物显示的收缩低 10%。

40. 权利要求 1 的组合物，其中组合物在 Class A 表面模具中模塑后显示橙皮值低于 40。

41. 权利要求 1 的组合物，其中组合物在 Class A 表面模具中模塑后显示橙皮值低于 300。润滑剂、抗氧剂、热稳定剂、紫外线稳定剂、颜料、染料、着色剂、抗静电剂、导电剂、固化促进剂和其组合

42. 权利要求 1 的可固化组合物，包括：
约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚)；
约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体；
约 1 至约 50 重量份丙烯酰单体；和
约 0.1 至约 30 重量份聚合物添加剂，
其中聚合物添加剂包括聚(乙烯基醚)。

43. 权利要求 1 的可固化组合物，包括：
约 20 至约 60 重量份官能化聚(亚芳基醚)，其中官能化聚(亚芳基醚)包括甲基丙烯酸酯封闭的聚(亚芳基醚)；

约 20 至约 60 重量份链烯基芳族单体，其中链烯基芳族单体包括苯乙烯；
约 5 至约 20 重量份丙烯酰单体；和
约 5 至约 20 重量份聚合物添加剂，其中聚合物添加剂包括聚(乙烯基醚)；
并进一步包括

约至 100 约 500 重量份碳酸钙；和
约 50 至约 200 重量份玻璃纤维。

44. 权利要求 1 的可固化组合物，包括：
约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚)；
约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体；
约 1 至约 50 重量份丙烯酰单体；和
约 0.1 至约 30 重量份聚合物添加剂，其中聚合物添加剂包括聚丁二烯和聚(乙烯-丁烯)。

45. 权利要求 44 的可固化组合物，其中组合物在固化后具有第一分散相和第二分散相，所述第一分散相具有平均颗粒尺寸约 0.5 至约 2 微米，第二

分散相具有平均颗粒尺寸约 5 至约 25 微米。

46. 权利要求 1 的可固化组合物, 包括:

约 20 至约 60 重量份官能化聚(亚芳基醚), 其中官能化聚(亚芳基醚)包括甲基丙烯酸酯封闭的聚(亚芳基醚);

5 约 20 至约 60 重量份链烯基芳族单体, 其中链烯基芳族单体包括苯乙烯;
约 5 至约 20 重量份丙烯酰单体;

约 5 至约 20 重量份聚合物添加剂, 其中聚合物添加剂包括聚丁二烯和聚(乙烯-丁烯); 并进一步包括

约 100 至约 500 重量份碳酸钙; 和

10 约 50 至约 200 重量份玻璃纤维。

47. 一种形成可固化组合物的方法, 包括: 共混官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂, 所述聚合物添加剂选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、其中链烷酸酯基具有至少三个碳的聚(链烷酸乙烯基酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

48. 一种固化组合物, 包括官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的反应产品, 所述聚合物添加剂选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、其中链烷酸酯基具有至少三个碳的聚(链烷酸乙烯基酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

49. 一种制品, 包括权利要求 48 的组合物。

50. 一种制备, 包括权利要求 48 的组合物并选自酸浴容器、中和罐、电解精炼罐、软水剂罐、燃料罐、长丝卷绕罐、长丝卷绕罐衬里、电解池、排烟筒、涤气器、汽车外面板、车底盘、汽车风斗、卡车底座衬里、主动轴、主动轴联轴器、牵引器部件、横叶弹簧、曲轴箱加热器、防热罩、铁路槽车、料斗车盖、船壳、潜水艇壳、船甲板、船舶末端防卫物、航空器组件、螺旋桨叶、导弹组件、火箭发动机箱、机翼段、吸管棒、机身段、机翼皮、机翼 flairs、引擎 nacelles、货柜门、航空器伸展块和锤体(aircraft stretch block and hammer forms)、桥横梁、桥面板、楼梯、栏杆、人行道、管道、输送管、风扇外壳、瓷砖、建筑面板、洗涤塔、地板、桥膨胀接头、用建筑混凝土中裂缝的修补和维修的可注射砂浆、用于砖瓦的灌浆、机械围栏、金属销子、

- 门闩、柱、电密封剂、电面板、印刷电路板、电组件、电线线圈、机电装置的封条、电池外壳、电阻器、保险丝、热切割装置、印刷电路板的涂料、电容器、变压器、静电应用的导电组件、网球拍、高尔夫球棒柄、钓鱼竿、滑雪橇、滑雪杖、自行车部件、游泳池、游泳池滑道、热浴盆、桑拿浴、混合器、商用机外壳、托盘、洗碗机部件、电冰箱部件、家具、车库门、栅栏、防护壳体齿轮、行李箱、光波导、整流罩、卫星盘 (satellite dishes)、招牌、太阳能面板、电话开关齿轮外壳、变压器盖、旋转机器的绝缘层、整流器、心绝缘、干调色剂树脂、搭接夹具、检查夹具、工业用金属形成模、真空模塑工具。
51. 一种汽车部件，包括权利要求 48 的组合物。

热固性组合物、方法和制品

5 背景技术

本领域已知的热固性模塑组合物通常为包含无机填料和/或纤维的热固性树脂。在加热时，热固性单体开始显示可进行熔体加工并由该填充单体的组合物模塑制品的足够低的粘度。进一步加热时，热固性单体反应并固化形成具有高硬度的硬树脂。

- 10 热固性组合物的一种工业用途是模塑车身板。这些板优选显示高尺寸稳定性和模塑表面的光滑性。还优选模塑部件的尺寸与用于制备其的模具尺寸接近。

- 已知基于不饱和聚酯树脂和苯乙烯的热固性组合物，当包括所谓不引人注目的(low-profile)添加剂如聚甲基丙烯酸甲酯共聚物时，显示低收缩和改进
15 的表面性能。例如，参见 V. A. Pattison et al. J. Appl. Poly. Sci, volume 18, pages 2763-2771(1974)。

尽管已知的不引人注目的(low-profile)添加剂改进了聚酯类热固性树脂的性能，但是还需要显示进一步改进性能、特别是改进表面特性的组合物。

- Yeager 等人的 US6,352, 782 描述包括用烯属不饱和基团封闭的聚(芳基
20 醚)树脂的热固性组合物。这些组合物显示所需性能，包括高玻璃转化温度和低热膨胀系数。然而，已知用于聚酯类热固性树脂的不引人注目的(low-profile)添加剂在含聚(亚芳基醚)的组合物中无效。

因此，仍然需要显示低模塑收缩性和改进的表面特性的热固性组合物。

25 发明内容

- 上述的和其它的缺点可通过一种可固化的组合物缓解，该可固化组合物包括：官能化聚(亚芳基醚)(arylene ether)、链烯基芳族单体、丙烯酸单体、及玻璃转化温度低于或等于 100℃和 25℃时的杨氏模量低于或等于 1000 兆帕(MPa)的聚合物添加剂，其中聚合物添加剂在温度低于或等于 50℃下可溶
30 于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酸单体中。

- 另一实施方案为一种可固化组合物，它包括：官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂，该聚合物添加剂选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、其中链烷酸酯基具有至少三个碳的聚(链烷酸乙烯基酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

其它方案，包括制备可固化组合物的方法，含可固化组合物的反应产品的固化组合物和含固化组合物的制品在下面描述。

具体实施方式

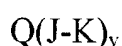
- 10 一个实施方案为一种可固化组合物，它包括官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体、及玻璃转化温度低于或等于 100℃和 25℃时的杨氏模量低于或等于 1000MPa 的聚合物添加剂，其中聚合物添加剂在温度低于或等于 50℃下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体中。
- 15 另一实施方案为一种可固化的组合物，它包括：官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂，该聚合物添加剂选自聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、其中链烷酸酯基具有至少三个碳的聚(链烷酸乙烯基酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。
- 20 在广泛研究之后，本发明人已表征并确定了降低模塑收缩并改进含聚(亚芳基醚)热固性组合物的聚合物添加剂。

该组合物包括官能化聚(亚芳基醚)，它可为封闭聚(亚芳基醚)或环-官能化聚(亚芳基醚)，各自在下面定义。

- 25 官能化聚(亚芳基醚)可为封闭聚(亚芳基醚)。封闭聚(亚芳基醚)这里定义为其中相应未封闭聚(亚芳基醚)中存在的至少 50%、优选至少 75%、更优选至少 90%、进一步更优选至少 95%、更进一步优选至少 99%的游离羟基已通过

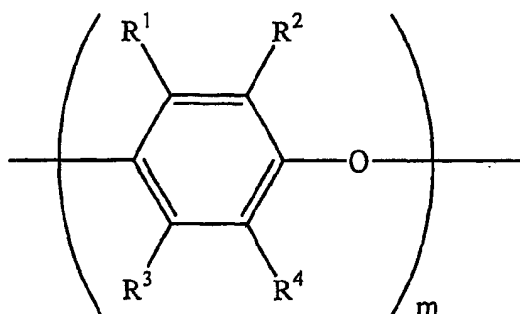
与封闭试剂反应而官能化的聚(亚芳基醚)。

封闭聚(亚芳基醚)可由如下结构式表示：



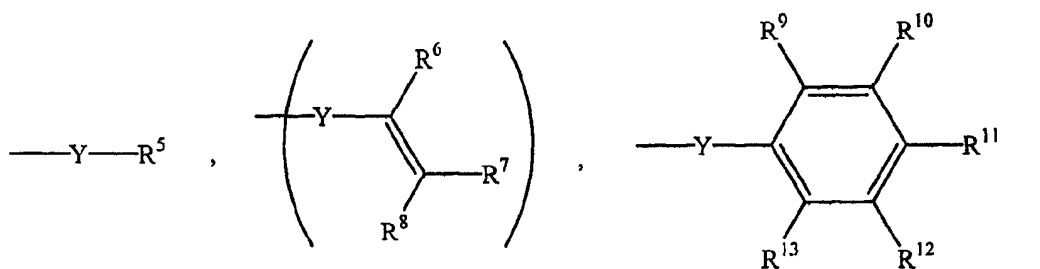
- 30 其中 Q 为单羟基、二羟基或多羟基酚的残基，优选单羟基或二羟基酚的残基，更优选单羟基酚的残基；y 为 1 至 100；J 包括具有下式重复结构单元

5



- 10 其中 m 为 1 至约 200, 优选 2 至约 200, R^1 - R^4 各自独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_1 - C_{12} 氨烷基、 C_1 - C_{12} 羟烷基、苯基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 烃氧基、其中至少两个碳原子将卤原子和氧原子隔开的 C_2 - C_{12} 卤代烃氧基, 或其类似物; K 为聚(亚芳基醚)上的酚羟基与封闭剂反应产生的封闭基团。所得封闭基团可为:

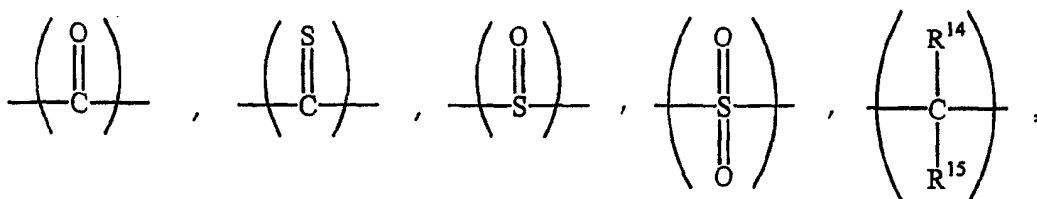
15



20

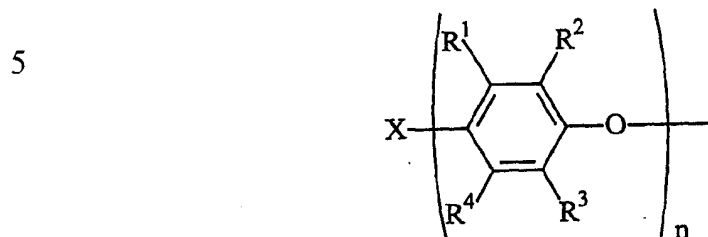
- 或其类似物, 其中 R^5 为 C_1 - C_{12} 烷基或其类似物; R^6 - R^8 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳氧基羰基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷氧基羰基、腈、甲酰基、羧基、imidate、硫代羧基、或其类似物; R^9 - R^{13} 各自独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、羟基、氨基、或其类似物; 其中 Y 为二价基团, 如:

30



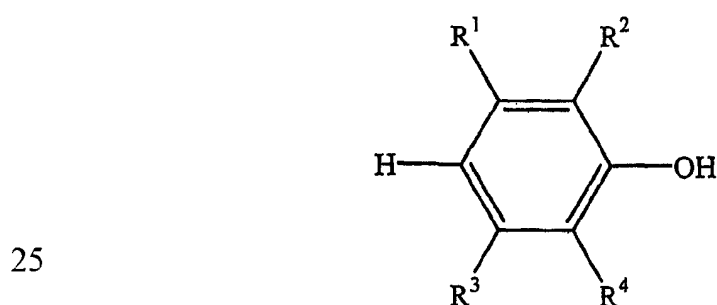
或其类似物, 其中 R^{14} - R^{15} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、或其类似物。

在一个实施方案中, Q 为酚(包括多官能酚)的残基, 并包括如下结构的基团:



- 10 其中 R^1 - R^4 各自独立地为氢、卤素、伯或仲 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 链烯基、 C_1 - C_{12} 链炔基、 C_1 - C_{12} 氨烷基、 C_1 - C_{12} 羟烷基、苯基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 氨烷基、 C_1 - C_{12} 炔氧基、其中至少两个碳原子将卤原子和氧原子隔开的 C_1 - C_{12} 卤代炔氧基、或其类似物; X 可为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、或含至少一个取代基如羧酸、醛、醇、氨基的上述烃基中的至少一个、或其类似物; X 还可为硫、磺酰基、硫、氧、或具有 2 价或更多价的其它此类桥连基团, 以形成各种双-或更高级多酚; y 和 n 各自独立地为 1 至约 100, 优选 1 至 3, 更优选约 1 至 2; 在优选的实施方案中, $y=n$ 。Q 还可为二酚的残基, 如 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二酚。

20 在一个优选的实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)通过将基本上由具有如下结构的至少一种单羟基酚的聚合产品组成的聚(亚芳基醚)封闭来生产

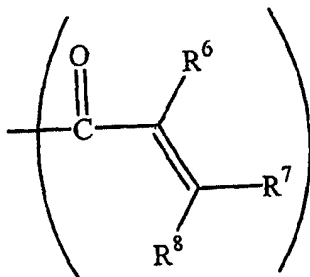


- 其中 R^1 - R^4 各自独立地为氢、氢、卤素、伯或仲 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_1 - C_{12} 氨烷基、 C_1 - C_{12} 羟烷基、苯基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 炔氧基、其中至少两个碳原子将卤原子和氧原子隔开的 C_1 - C_{12} 卤代炔氧基、或其类似物。合适的单羟基苯酚包括 Hay 的 US3,306, 875 中描述的那些, 高优选单羟基苯酚包括 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚。聚(亚芳
- 30

基醚)可为至少两种单羟基苯酚如 2,6-二甲基苯酚和 2,3, 6-三甲基苯酚的共聚物。

在一个优选的实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)包括具有如下结构的至少一个封闭基团:

5

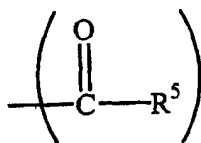


10

其中 R^6 - R^8 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳氧基羰基、 C_7 - C_{18} 烷基取代芳氧基羰基、 C_7 - C_{18} 芳基取代烷氧基羰基、腈、
15 甲酰基、羧基、imidate、硫代羧基、或其类似物。高优选封闭基团包括丙烯酸酯基($R^6=R^7=R^8$ =氢)和甲基丙烯酸酯基(R^6 =甲基, $R^7=R^8$ =氢)。

在另一优选实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)包括具有如下结构的至少一个封闭基团:

20

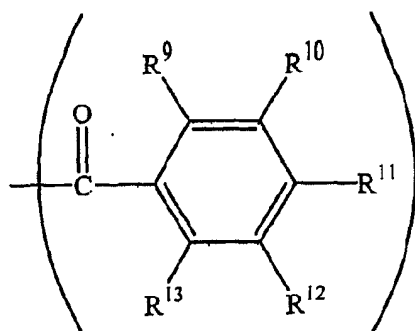


25

其中 R^5 为 C_1 - C_{12} 烷基, 优选 C_1 - C_6 烷基, 更优选甲基、乙基、或异丙基。本发明人已令人吃惊地发现, 甚至当封闭聚(亚芳基醚)缺少可聚合官能度如碳-碳双键时, 也可获得其发明的有利性能。

在再一优选实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)包括具有如下结构的至少一个封闭基团:
30

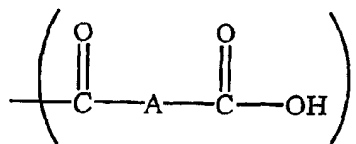
5



其中 R^9 - R^{13} 各自独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、羟基、氨基、或其类似物。这类优选的封闭基团包括水杨酸酯基(R^9 =羟基, R^{10} - R^{13} =清)。

在另一优选实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)包括具有如下结构的至少一个封闭基团:

10



其中 A 为饱和或不饱和的 C_2 - C_{12} 二价烃基, 如亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,4-亚丁基、2,3-二甲基-1,4-亚丁基、亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、1,2-亚苯基等。这些封闭聚(亚芳基醚)树脂可方便地通过例如未封闭聚(亚芳基醚)与环酸酐封闭剂反应制备。这些环酸酐封闭剂包括, 例如马来酸酐、丁二酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、邻苯二甲酸酐等。

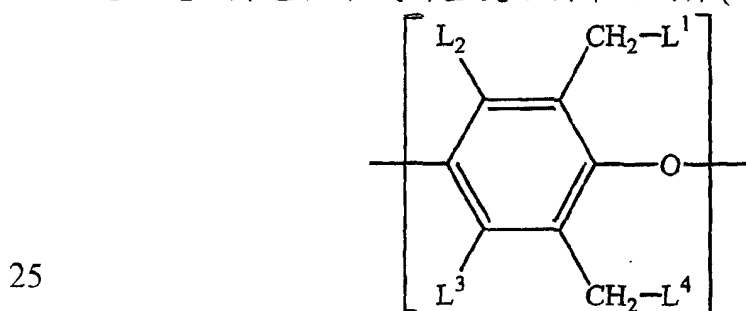
对制备封闭聚(亚芳基醚)的方法无特殊限制。封闭聚(亚芳基醚)可通过未封闭聚(亚芳基醚)与封闭剂反应形成。封闭剂包括文献中已知的与苯酚基反应的化合物。这些化合物包括含例如酸酐、酰氯、环氧、碳酸酯、酯、异氰酸酯、氰酸酯或烷基卤基团的单体和聚合物。封闭剂不限于有机化合物, 如也包括磷或硫基封闭剂。封闭剂的例子包括, 例如乙酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、水杨酸酐、包括水杨酸酯单元的酯、水杨酸均聚酯、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酰氯、苯甲酰氯、碳酸二苯基酯如碳酸二(4-硝基苯基)酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙酯、苯基异氰酸酯、3-异丙基- α,α -二甲基苯基异氰酸酯、氰酸酯基苯、2,2-双(4-氰酸酯基苯基)丙烷)、3-(α -氯甲基)苯乙烯、4-(α -氯甲基)苯乙烯、烯丙基溴等, 碳酸酯和其取代衍生物, 和其混合物。形成封闭聚(亚芳基醚)

的这些方法和其它方法描述于例如如文献中: Holoch 等人的 US 3,375, 228, Goossens 的 4,148, 843, Percec 的 4,562, 243、4, 663,402、4,665,137 和 5,091,480; Nelissen 等人的 5,071, 922、5, 079,268、5,304, 600,和 Vianello 的 5,310, 820、5,338, 796; 以及 Peters 的 EP 261,574 B 1。

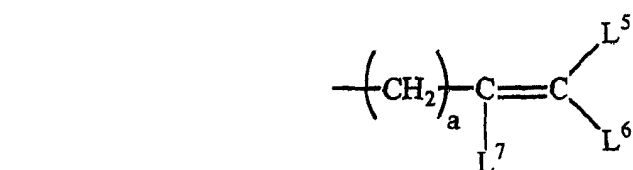
- 5 在一个优选的实施方案中, 封闭聚(亚芳基醚)可通过未封闭聚(亚芳基醚)与酸酐在作为溶剂的链烯基芳族单体中反应制备。该方法的优点是生成可立刻与其它组分掺混形成可固化组合物形式的封闭聚(亚芳基醚); 使用该方法, 不需要分离封闭聚(亚芳基醚)或除去多余的溶剂。

- 封闭剂催化剂可用于未封闭聚(亚芳基醚)与酸酐的反应。这些化合物的例子包括本领域已知的能够催化苯酚与上述封闭剂缩合的那些。合适的化合物为碱性化合物, 包括例如碱性化合物氢氧化物盐, 如氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵等; 三烷基胺如三丁基胺、三乙基胺、二甲基苄基胺、二甲基丁基胺等; 三混合烷基芳基胺和其取代衍生物如 N,N-二甲基苯胺; 杂环胺如咪唑、吡啶和其取代衍生物如 2-甲基咪唑、2-乙烯基咪唑、4-(二甲基氨基)吡啶、4-(1-吡咯啉并)吡啶、4-(1-哌啶并)吡啶、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等。还可以使用催化例如异氰酸酯或氰酸酯与苯酚缩合的有机金属盐如锡或锌盐。可用于此的有机金属盐可从本领域熟练技术人员公知的很多文献和专利中获知。

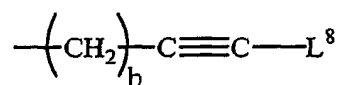
- 官能化聚(亚芳基醚)可为环官能化聚(亚芳基醚)。环官能化聚(亚芳基醚)这里定义为包括下式的重复结构单元的聚(亚芳基醚):



其中各 L^1 - L^4 独立地为氢、链烯基或链炔基; 其中链烯基表示为:



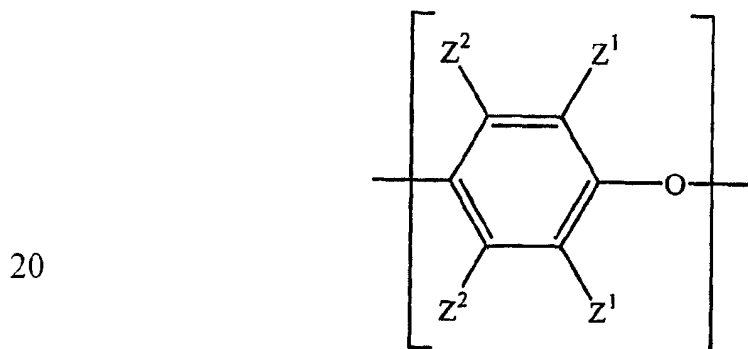
其中 L^5 - L^7 独立地为氢或甲基, a 为整数 1-4; 其中链炔基表示为:



5 其中 L^8 为氢、甲基或乙基, b 为整数 1 至 4; 其中环官能聚(亚芳基醚)中总 $\text{L}^1\text{--L}^4$ 取代基的约 0.02 mol % 至约 25 mol % 为链烯基和/或链炔基。在此范围内, 可优选具有至少约 0.1 mol %, 更优选至少约 0.5 mol % 的链烯基和/或链炔基。同时在此范围内, 可优选具有至多约 15 mol %, 更优选至多约 10 mol % 的链烯基和/或链炔基。

10 环官能聚(亚芳基醚)可按照已知方法制备。例如, 未官能化的聚(亚芳基醚)如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)可用试剂如正丁基锂金属化, 随后与链烯基卤如烯丙基溴和/或链炔基卤如炔丙基溴反应。制备环官能聚(亚芳基醚)树脂的这种方法和其它方法描述于例如 Katayose 等人的 US4,923,932 中。

15 应注意, 这里描述为“未封闭”或“未官能化”的聚(亚芳基醚)包括具有下式的重复结构单元。



25 其中对于每一结构单元, 各 Z^1 独立地为氢、卤素、伯或仲 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 氯烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 羟烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 卤烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 炔氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素和氧原子的 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 卤代炔氧基, 或其类似物; 各 Z^2 独立地为卤素、伯或仲 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 氯烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 羟烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 卤烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 炔氧基、其中至少两个碳原子隔开卤素和氧原子的 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 卤代炔氧基, 或其类似物。优选各 Z^1 为 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基, 各 Z^2 为氢或甲基。

30 对官能化聚(亚芳基醚)的分子量或特性粘度无特殊限制。在一个实施方案中, 该组合物可包括具有数均分子量至多约 10,000 原子量单位(AMU), 优选至多约 5,000 AMU, 更优选至多约 3,000 AMU 的官能化聚(亚芳基醚), 这

种官能化聚(亚芳基醚)可借助降低其粘度用于制备和加工组合物中。

在另一实施方案中,该组合物可包括具有特性粘度约 0.08 至约 0.30 分升每克(dL/g),优选约 0.12 至约 0.30 dL/g,更优选约 0.20 至约 0.30 dL/g(在 25°C 下在氯仿中测定)的官能化聚(亚芳基醚)。通常官能化聚(亚芳基醚)的特性粘度与相应的未官能化聚(亚芳基醚)的特性粘度相比无明显变化。具体地,官能化聚(亚芳基醚)的特性粘度通常在未官能化聚(亚芳基醚)的特性粘度的 10% 内。这些特性粘度大约相当于数均分子量约 5,000 至约 25,000 AMU。在此范围内,优选数均分子量至少约 8,000 AMU,更优选数均分子量至少约 10,000 AMU。同样在此范围内,优选数均分子量至多约 20,000 AMU。这种官能化聚(亚芳基醚)可提供具有合适的韧性和加工性能平衡的组合物。显然试图使用具有不同分子量和特性粘度的至少两种官能化聚(亚芳基醚)的共混物。

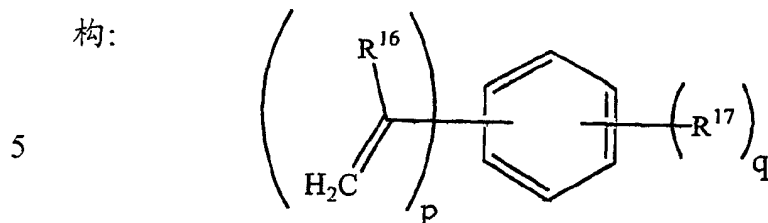
在一个优选的实施方案中,官能化聚(亚芳基醚)基本上无氨基取代基,包括烷氨基和二烷基氨基取代基,其中基本上无是指每克官能化聚(亚芳基醚)包含低于约 300 微克,优选低于约 100 微克的原子氮。尽管很多聚(亚芳基醚)通过导致引入氨基取代基的方法合成,但是本发明人已发现当官能化聚(亚芳基醚)基本上无氨基取代基时,热固性固化速率提高。基本上无氨基取代基的聚(亚芳基醚)可直接合成,或通过将氨基取代的聚(亚芳基醚)加热至至少约 200°C 生成。此外,若官能化聚(亚芳基醚)包含氨基取代基,则需要在温度低于约 200°C 下固化组合物。

该组合物可包括至少两种聚(亚芳基醚)的共混物。此类共混物可通过单独制备和分离官能化聚(亚芳基醚)的方式制备。此外,此类共混物可通过将单一聚(亚芳基醚)与至少两种官能化试剂反应制备。例如,可将聚(亚芳基醚)与两种封闭剂反应,或可聚(亚芳基醚)金属化并与两种不饱和烷基化试剂反应。在另一替代方式中,可将至少两种聚(亚芳基醚)树脂的混合物与单一官能化试剂反应。

该组合物可包括约 10 至约 90 重量份的官能化聚(亚芳基醚),按每 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的总量计。在此范围内,可优选使用至少约 20 重量份,更优选至少约 30 重量份的官能化聚(亚芳基醚)。同样在此范围内,可优选使用至多约 80 重量份,更优选至多约 70 重量份,进一步更优选至多约 60 重量份、再进一步更优选

至多约 50 重量份的官能化聚(亚芳基醚)。

该组合物进一步包括链烯基芳族单体。该链烯基芳族单体可具有如下结构:



其中各 R^{16} 独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_6 - C_{18} 芳基或其类似物, 各 R^{17} 独立地为卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基 C_6 - C_{18} 芳基或其类似物; p 为 1 至 4; q 为 0 至 5。当 $p=1$ 时, 链烯基芳族单体是指单官能链烯基芳族单体; 当 $p=2-4$ 时, 链烯基芳族单体是指多官能链烯基芳族单体。合适的链烯基芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -异丙基苯乙烯、 α -叔丁基苯乙烯、 α -苯基苯乙烯等; 卤代苯乙烯如氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、氟苯乙烯、二氟苯乙烯、三氟苯乙烯、四氟苯乙烯、五氟苯乙烯等等; 卤代烷基苯乙烯如氯甲基苯乙烯等; 烷氧基苯乙烯如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯等; 多官能链烯基芳族单体如 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、三乙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯、等; 和包括至少一种上述链烯基芳族单体的混合物。在上述未规定取代基位置的取代苯乙烯中, 取代基可占据芳环上的任何自由位置。

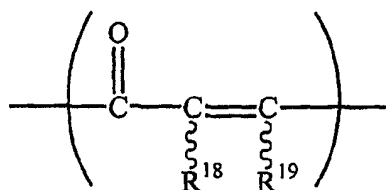
优选的链烯基芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯、等; 和包括至少一种上述链烯基芳族单体的混合物。优选的链烯基芳族单体进一步包括在芳环上具有 1 至 5 个卤素取代基的苯乙烯, 和包括至少一种这种卤代苯乙烯的混合物 s 。

链烯基芳族单体可从很多供货商处市购。它们也可通过本领域已知的方法制备。

该组合物可包括约 10 至约 90 重量份的链烯基芳族单体, 按每 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体, 和聚合物添加剂的总重量计。在此范围内, 可优选使用至少约 20 重量份、更优选至少约 30 重量

份的链烯基芳族单体。同样在此范围内，可优选使用至多约 80 重量份、更优选至多约 70 重量份、进一步更优选至多约 60 重量份，再进一步更优选至多约 50 重量份的链烯基芳族单体。

该组合物可进一步包括丙烯酰单体。丙烯酰单体包括具有如下结构的至少一个丙烯酰基部分：

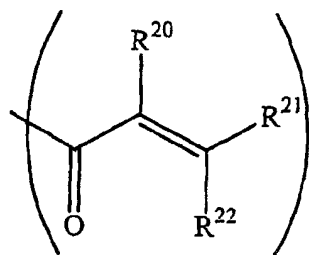


10

其中 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或其类似物； R^{18} 和 R^{19} 可处在相对于碳-碳双键的顺或反位置。优选 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或甲基。在一个实施方案中，丙烯酰单体包括具有上述结构的至少两个丙烯酰基部分并表示为多官能丙烯酰单体。在另一实施方案中，丙烯酰单体包括具有上述结构的至少三个丙烯酰基部分。

15

在一个实施方案中，丙烯酰单体包括具有如下结构的至少一个丙烯酰基部分：



20

其中 $\text{R}^{20}\text{-R}^{22}$ 各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷基取代芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳基取代烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷氧基羰基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳氧基羰基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷基取代芳氧基羰基、 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 芳基取代烷氧基羰基、腈、甲酰基、羧基、imidate、硫代羧基、或其类似物。优选 $\text{R}^{20}\text{-R}^{22}$ 各自独立地为氢或甲基。在一个实施方案中，丙烯酰单体包括具有上述结构的至少两个丙烯基部分。在另一实施方案中，丙烯酰单体包括具有上述结构的至少三个丙烯酰基部分。

25

很多另外的合适丙烯酰单体描述于 Yeager 等人的 US 专利申请公开 2001/0053820 中。

30

在一个优选的实施方案中，丙烯酰单体可包括每分子具有至少两个丙烯酰基部分，更优选每分子至少三个丙烯酰基部分的化合物。说明性例子包括通过丙烯酸或甲基丙烯酸与二环氧化物缩合生产的化合物，如双酚-A 二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚或新戊二醇二甲基丙烯酸酯。具体例子包括

5 1,4-丁二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、双酚-A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯和新戊二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯等。作为丙烯酰单体还包括活性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物与醇或胺缩合而制备生成的多官能丙烯酸酯或多官能丙烯酰胺。例子包括 N,N-双(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双((甲基)丙烯酰胺)、1,6-亚己基双((甲基)丙烯酰胺)、二亚乙基三胺三

10 ((甲基)丙烯酰胺)、双(γ -((甲基)丙烯酰胺)丙氧基)乙烷、 β -((甲基)丙烯酰胺)乙基丙烯酸酯、乙二醇二((甲基)丙烯酸酯)、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-

15 环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-苯二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-丙烯酰基六氢-1, 3,5-三嗪、2,2-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双((4-(甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷、2,2-双((4-(甲

20 基)丙烯酰氧基乙氧基)-3,5-二溴苯基)丙烷等，和包括上述至少一种丙烯酰单体的混合物。将注意片段“(甲基)丙烯酰基-”是指“丙烯酰基-”或“甲基丙烯酰基-”。

高优选的丙烯酰单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己

25 烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、富马酸二丁酯、马来酸二丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰基酯、(甲

30 基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸辛酯等和包括至少一种上述丙烯酰单体的混合物。

丙烯酰单体可从很多供货商处市购。它们也可通过本领域已知的方法制备。

该组合物可包括约 1 至约 50 重量份的丙烯酰单体,按每 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的总重量计。在此范围内,可优选使用至少约 5 重量份、更优选至少约 10 重量份的丙烯酰单体。同样在此范围内,可优选使用至多约 40 重量份、更优选至多约 30 重量份、进一步更优选至多约 20 重量份的丙烯酰单体。

在一个实施方案中,除了聚(亚芳基醚)、聚(链烯基芳基)化合物和丙烯酰化合物外,该组合物进一步包括玻璃转化温度低于或等于 100°C 和 25°C 时的杨氏模量低于或等于 1000MPa 的聚合物添加剂,其中聚合物添加剂在温度低于或等于 50°C 下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体中。

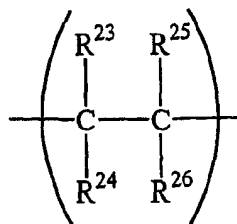
优选的是,聚合物添加剂在温度低于或等于 40°C 下、更优选低于或等于 30°C 下、进一步更优选低于或等于 20°C 下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体中。另一描述溶解度范围的方式是官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂在温度低于或等于 50°C 下能够共同形成溶液,优选基本上均匀的溶液。对于基本上均匀的溶液,是指该溶液包含低于 0.1 重量%的任一尺寸大于 1 微米的颗粒。该溶液优选含低于 0.01%重量%的任一尺寸大于 1 微米的颗粒。

该聚合物添加剂具有玻璃转化温度低于或等于 100°C,优选低于或等于 75°C,更优选低于或等于 50°C,进一步更优选低于或等于 25°C,再进一步更优选低于或等于 0°C。

该聚合物添加剂具有 25°C 时的杨氏模量低于或等于 1000 MPa,优选低于或等于 100 MPa,更优选低于或等于 10 MPa。

在一个实施方案中,聚合物添加剂选自聚(链烯基烃)、聚((甲基)丙烯酸烷基酯)、聚(乙烯基酯)、聚硅氧烷和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

该聚合物添加剂包括聚(链烯基烃)。合适的聚(链烯基烃)包括含至少 80 重量%、优选至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、进一步更优选至少 98 重量%的具有下式的重复结构单元的那些:



5

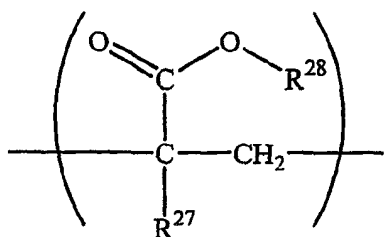
其中 R^{23} - R^{26} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 芳烷基或 C_7 - C_{18} 烷芳基。在一个优选的实施方案中, R^{23} - R^{26} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_2 - C_{12} 链烯基。在一个实施方案中, 聚(链烯基烃)无杂原子。

在一个实施方案中, 聚(链烯基烃)可包括聚丁二烯, 聚乙烯, 聚丙烯, 10 聚丁烯, 聚(4-甲基-1-戊烯), 包括为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯的聚合产品的第一嵌段和为丁二烯和/或异戊二烯聚合产品的第二嵌段的嵌段共聚物, 或其类似物, 或包含至少一种上述聚烯烃的混合物。

在另一优选实施方案中, 聚(链烯基烃)可包括聚乙烯, 聚丙烯, 聚(4-甲基-1-戊烯)、聚丁二烯, 羧基封端的聚丁二烯, 聚异丁烯, 聚异戊二烯, 乙15 烯-丙烯共聚物, 乙烯-丙烯-二烯烃三元聚合物, 苯乙烯-丁二烯共聚物, 苯乙烯-异戊二烯共聚物, 异丁烯-异戊二烯共聚物, 丁二烯-异戊二烯共聚物或其类似物, 或包含至少一种上述聚烯烃的混合物。

合适的聚(链烯基烃)可按照本领域公知的方法制备, 这些方法描述于例如如下文献中: Zelinski 等人的 US3,281, 383, Wald 等人的 3,595, 942, Isaka 20 等人的 4,230, 767, Ewen 等人的 4,892, 851, Mayr 等人的 4,298, 718, Mayr 等人的 4,544, 717, Ewen 等人的 4,794, 096, Ewen 的 4,975, 403, Ravazi 的 5,243, 002, Suga 等人的 5,308, 811, Matsumoto 的 5,444, 134 和 Albe 等人的 6,090, 872。合适的聚(链烯基烃)可从市场供货商获得, 包括例如 Kraton Polymers 以 KRATONO®L1203 和 L2203 出售的聚(乙烯-丁烯), 和 Noveon 25 Solution 以 HYCAR®D2000X162 和 HYCAR®1300X31 出售的羧基封端聚丁二烯。

在一个实施方案中, 聚合物添加剂包括聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。合适的聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包括含至少 80 重量%、优选至少 90 重量%、更30 优选至少 95 重量%、进一步更优选至少 98 重量%的具有下式的重复结构单元的那些:



5

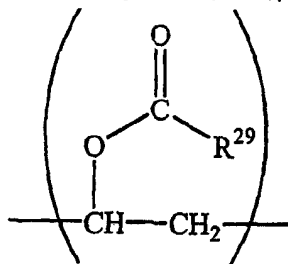
其中各 R^{27} 独立地为氢或甲基, 各 R^{28} 独立地为 C_1 - C_{12} 烷基。优选 R^{28} 为 C_2 - C_6 烷基。将注意前缀“(甲基)丙烯酸酯基-”是指“丙烯酸酯基-”或“甲基丙烯酸酯基-”。

合适的聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包括例如聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚(丙烯酸 2-乙基己酯)、聚(丙烯酸 2-己酯)等, 和相应单体的共聚物, 和包含至少一种上述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)的混合物。

在一个实施方案中, 聚((甲基)丙烯酸烷基酯)包括聚(丙烯酸丁酯)、聚(丙烯酸 2-己酯)或其类似物, 或包括至少一种上述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)的混合物。

合适的聚((甲基)丙烯酸烷基酯)可按照本领域已知的方法制备, 这些方法的例子描述于如下文献中: Schlatzer 的 US 3,476, 722, Barua 的 4,081, 418 和 Lewis 的 4158736。合适的聚((甲基)丙烯酸烷基酯)可从市场供货商获得, 包括例如从 Aldrich Chemical 以产品编号 18221-4 获得的重均分子量约 40,000 AMU 和玻璃转化温度约 9°C 的聚(丙烯酸甲酯); 从 Aldrich Chemical 以产品编号 18188-9 获得的重均分子量约 95,000 AMU 和玻璃转化温度约 -23°C 的聚(丙烯酸乙酯); 和从 Aldrich Chemical 以产品编号 18140-4 获得的重均分子量约 99,000 AMU 和玻璃转化温度约 -49°C 的聚(丙烯酸丁酯)。

在一个实施方案中, 聚合物添加剂包括聚乙烷基酯。合适的聚乙烷基酯包括含至少 80 重量%、优选至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、进一步更优选至少 98 重量%的具有下式的重复结构单元的那些:



30

其中各 R^{29} 独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_2 - C_{18} 链炔基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 烷芳基、 C_7 - C_{18} 芳烷基等，其中各上述基团可非必要地被一个或多个取代基取代，这些取代基包括环氧基、羟基、氨基、羧基等。在一个实施方案中，各 R^{29} 独立地为 C_1 - C_{18} 烷基。在一个实施方案中，各 R^{29} 独立地为 C_3 - C_{12} 烷基，更优选 C_3 - C_{10} 烷基，进一步更优选 C_3 - C_7 烷基。高优选的聚乙烯基酯包括聚乙酸乙烯酯，和乙酸乙烯酯与含乙烯基的酸化合物如甲基丙烯酸或丁烯酸的共聚物。

聚乙烯基酯优选具有数均分子量约 1,000 至约 150,000 AMU。在此范围内，数均分子量可为至少约 5,000 AMU、7,000 AMU 或 10,000 AMU。同样在此范围内，数均分子量可为至多约 100,000 AMU、80,000 AMU 或 50,000 AMU。

优选的聚(乙烯基酯)包括丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十二烷酸乙烯酯(月桂酸乙烯酯)、十四烷酸乙烯酯(豆蔻酸乙烯酯)、十六烷酸乙烯酯(棕榈酸乙烯酯)、十八烷酸乙烯酯(硬脂酸乙烯酯)等，和包括至少一种上述单体的混合物的聚合物。

聚乙烯酯可按照本领域已知的方法制备，这些方法的例子描述于如下文献中：M. K. Lindemann in G. E. Han, Ed. "乙烯基 Polymerization", Volume 1, Dekker: New York(1967), pages 252-255; 和 K. K. Georgieff et al. J. Appl. Pol. Sci., 1964, volume 8, pages 889-896。聚乙烯基酯也可市购，例如购自 Union Carbide 的 LP40A, LP90 和 NEULON®T; 自 BASF 的以商品 ACRONAL®、ACROSOL 和 STYRONAL®出售的那些; 自 Bayer 的 DESMOPHEN® A; 自 Cray Valley 的以商品 SYNOCRYL®出售的那些; 和自 Degussa 以商品名 DEGALAN®出售的那些。

在一个实施方案中，聚合物添加剂包括至少约 80 重量%、优选至少约 90 重量%、更优选至少约 95 重量%、进一步更优选至少约 98 重量%的至少第一种单体类型与至少第二种单体类型的聚合产品，其中第一种单体类型与第二种单体类型不同，并独立地选自链烯基烃、(甲基)丙烯酸烷基酯、链烷酸乙烯酯和腈。换言之，该共聚物包括两种不同单体类型(如链烯基烃和(甲基)丙烯酸烷基酯)，而非相同类型的两种单体(如两种不同的链烯基烃)。

优选的共聚物可包括例如丁二烯-丙烯腈共聚物、羧基封端的丁二烯-丙

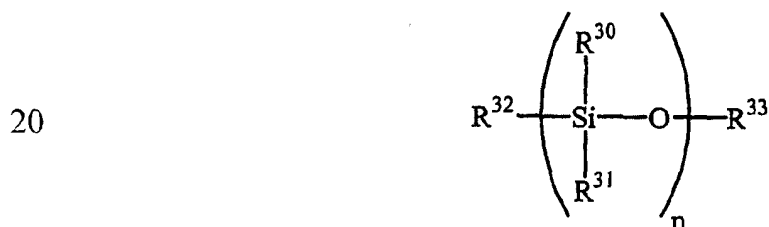
烯腈共聚物或其类似物，或包括至少一种上述共聚物的混合物。

在一个实施方案中，聚合物添加剂包括丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯丁二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物或其混合物。

在另一实施方案中，聚合物添加剂可包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元聚合物、丙烯腈-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元聚合物、丙烯酸乙酯-丙烯腈共聚物、马来酸酐接枝聚丁二烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸三元聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸三元聚合物或其类似物，或包括至少一种上述共聚物的混合物。

10 合适的共聚物可按照本领域已知的方法制备，这些方法的例子描述于如下文献中：Bertsch 等人的 US5,053,496、Siebert 等人的 5,157,077 和 Siebert 等人的 5,198,510。合适的共聚物还可从供货商获得，包括以 HYCAR®1300X31 CTBN 购自 Noveon Solutions 的羧基封端的丁二烯(90%)丙烯腈(10%)共聚物，其具有羧基含量酸值 28、溶解度参数 8.14、数均分子
15 量 3,800 AMU 和玻璃转化温度 -66°C。

在一个实施方案中，聚合物添加剂包括聚硅氧烷。合适的聚硅氧烷包括具有下式的那些：



其中 R^{30} - R^{33} 各自独立地为氢、羟基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{12} 链炔基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷芳基和 C_7 - C_{18} 芳烷基，其中各上述基团可非必要地被选自环氧基、羟基、氟基、酰氨基和羧基的一个或多个取代基取代， n 为约 3 至约 10,000。 n 优选为至少 10，更优选至少 100。在一个优选的实施方案中， R^{30} - R^{33} 各自独立地为 C_1 - C_{12} 烷基或 C_2 - C_{12} 链烯基。
25 合适的聚硅氧烷包括由于预形成的聚合物或低聚物(例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷或上述聚链烯基烃)和上述聚硅氧烷链通过缩聚或硅氢化形成的接枝和嵌段共聚物。
30

合适的聚硅氧烷的例子包括乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端的三氟丙基甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、乙烯基封端的二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、三甲基硅氧烷-封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、甲硅烷醇-封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端的乙烯基硅氧烷树胶、乙烯基甲基硅氧烷均聚物、乙烯基甲氧基硅氧烷均聚物、氢化物封端的聚二甲基硅氧烷、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚甲基氢硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、甲硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷、氯丙基-封端的聚二甲基硅氧烷、氯丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚二甲基硅氧烷-聚(环氧乙烷)嵌段共聚物、聚二甲基硅氧烷聚(环氧丙烷-环氧乙烷)共聚物(例如具有 50-70%聚(环氧丙烷-环氧乙烷)、氯丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、(N-吡啶酮丙基)硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、环氧丙氧基丙基-封闭的聚二甲基硅氧烷、环氧环己基乙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、(甲基)丙烯酸氧基丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物等。

优选的聚硅氧烷包括乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。其它优选的聚硅氧烷包括羟基封端的聚二甲基硅氧烷。聚硅氧烷可按照本领域已知的方法制备，这些方法的例子描述于如下文献中：Sato 等人的 US3,996, 195、Matsumoto 等人的 4,257,936、Stein 的 4,855,351 和 Fujiki 等人的 5,405,896。聚硅氧烷也可市购，例如购 GE Silicones, a division of General Electric Company。

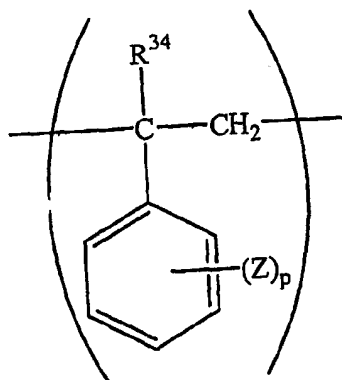
在一个实施方案中，聚硅氧烷包括非必要地被苯基和/或乙烯基取代的甲基硅氧烷。

在一个实施方案中，除了聚(亚芳基醚)、聚(链烯基芳烃)化合物和丙烯酸酯化合物外，该组合物进一步包括选自如下的一种聚合物添加剂：聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、聚(醋酸乙烯酯)和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物。

用于聚合物添加剂的合适聚苯乙烯包括含至少 80 重量%、优选至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、进一步更优选至少 98 重量%的具有下式的重复结构单元的那些：

5

10



其中 R^{34} 为氢、 C_1 - C_8 烷基、卤素或其类似物；Z 为乙烯基、卤素、 C_1 - C_8 烷基或其类似物；p 为 0 至 5。优选的链烯基芳族单体包括苯乙烯、氯苯乙烯如 15 对氯苯乙烯、和甲基苯乙烯如对甲基苯乙烯。除了上述链烯基芳族单体的均聚物和共聚物外，聚苯乙烯可进一步包括含至多 10 重量%的其它可共聚单体，如丙烯腈、丁二烯和马来酸酐的共聚物。优选的聚苯乙烯为具有数均分子量约 10,000 至约 400,000 原子量单位(AMU)等等苯乙烯均聚物。该聚苯乙烯可为无规、间规或等规聚苯乙烯。其中优选无规聚苯乙烯。合适的聚 20 苯乙烯可通过本领域已知的方法，包括例如 Wright 的 US3,280, 089 中描述的那些方法制备。合适的聚苯乙烯还可市购，例如以 DYLARK®1200 和 1600 购自 Nova Chemical；购自 AOC Resins 的聚苯乙烯溶液 N715；以商品编号 18, 242-7 购自 Aldrich Chemical 的具有重均分子量 280,000 和玻璃转化温度 100℃的聚苯乙烯；和购自 Polysciences Inc.的各种聚苯乙烯。

25 适合用作聚合物添加剂的聚(苯乙烯-马来酸酐)共聚物包括具有苯乙烯含量约 50 至约 95 重量份和马来酸酐含量约 5 至约 50 重量份的马来酸酐与苯乙烯的无规共聚物。这些共聚物可通过已知方法制备，这些已知方法包括例如 Tietz 的 US 3,404, 135 中描述的那些。它们还可市购，例如购自 Sartomer Company 的 SMA®树脂，如具有重均分子量 5500 AMU、玻璃转化 30 温度 155℃和酸值 465-495 的 SMA®1000 树脂；和以产品编号 42,695-4 购自 Aldrich Chemical Co 的具有 14 重量%马来酸酐和玻璃转化温度 132℃的

聚(苯乙烯-马来酸酐)。

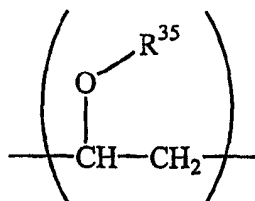
适合用作聚合物添加剂的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物包括具有苯乙烯含量约 25 至约 85 重量%和甲基丙烯酸甲酯含量约 10 至约 75 重量%的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物。这些共聚物可通过已知方法制备, 这些已知方法包括例如 Janowicz 等人的 US4,680, 352 中描述的那些方法。聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物也可市购, 例如购自 Nova Chemical Company 的 NAS®树脂 21, 其具有熔体流动速率 1.9 g/10min(按照 ASTM D1238 在 200°C 和 5 kg 下测量), 和维卡软化温度 106°C(按照 D1525 测量); 购自 Nova Chemical Company 的 NAS®树脂 30, 其具有熔体流动速率 2.2 g/10min(按照 ASTM D1238 在 200°C 和 5 kg 下测量), 和维卡软化温度 104°C(按照 D1525 测量); 和以产品编号 46,289-6 购自 Aldrich Chemical Co 的聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯), 其具有约 40 重量%苯乙烯、重均分子量约 100,000-150,000 AMU 和玻璃转化温度 101°C。

用作聚合物添加剂的聚丁烯包括 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的均聚物和共聚物。该聚丁烯可优选具有数均分子量约 150 至约 3,000 原子量单位(AMU)。聚丁烯可通过已知方法制备, 这些已知方法包括例如 Olund 的 US 3,808, 286 中描述的那些。它们还可市购, 例如购自 Amoco 的 INDOPOL®聚丁烯 sL-4, L-6, L-10, L-14, H-15, H-25, H-35, H-40, H-50, H-100, H-300, H-1500, H-1900(这些物质具有数均分子量约 180 至约 2,500、多分散指数约 1 至约 2 和玻璃转化温度低于-65°C); 和购自 ExxonMobil Chemical 的 PARAPOL®聚丁烯 450,700, 950, 1300,2350 和 2700。

适合用作聚合物添加剂的聚(乙烯-丁烯)共聚物包括具有乙烯含量约 1 至约 99 重量%和丁烯含量约 99 至约 1 重量%的无规和嵌段共聚物。丁烯这里定义为 1-丁烯。除了乙烯和丁烯外, 聚(乙烯-丁烯)可包括至多 10 重量%的其它单体和官能试剂。例如聚(乙烯-丁烯)可为单羟基-或二羟基封端的聚(乙烯-丁烯)或单羧基-或二羧基封端的聚(乙烯-丁烯)。该聚(乙烯-丁烯)共聚物可优选具有数均分子量约 1,000 至约 5,000 AMU。合适的聚(乙烯-丁烯)共聚物可通过已知方法制备, 例如聚合丁烯、接着氢化。合适的聚(乙烯-丁烯)共聚物还可市购, 例如购自 Kraton Polymers 的具有数均分子量约 4,200 的 KRATON®L1203; 和购自 Kraton Polymers 的具有数均分子量约 1,700 的 KRATON L2203。

适合用作聚合物添加剂的聚(乙烯基醚)树脂包括含至少 80 重量%、优选至少 90 重量%、更优选至少 95 重量%、进一步更优选至少 98 重量%的具有下式的重复结构单元的那些:

5



- 其中 R^{35} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳烷基或其类似物。在一个优选的实施方案中, R^{39} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基。优选的聚(乙烯基醚)树脂包括,例如聚(乙基乙烯基醚)、聚(异丁基乙烯基醚)、聚(环己基乙烯基醚)等等,相应的乙烯基的共聚物,包括至少一种上聚(乙烯基醚)的共聚物。该聚(乙烯基醚)可优选具有数均分子量约 3,000 至约 150,000 AMU。在此范围内,可优选数均分子量至少约 10,000 AMU。同样在此范围内,可优选数均分子量至多约 100,000 AMU。聚(乙烯基醚)可优选具有玻璃转化温度 低于或等于 20°C , 更优选低于或等于 0°C 。聚(乙烯基醚)树脂可按照本领域已知的方法制备(例如 Dougherty 等人的 US5,691, 430), 或可市购, 例如 BASF 以商标名 LUTENOL® 出售的那些, 如以 LUTENOLO® 出售的聚(乙烯基甲基醚)、以 LUTENOL®M 出售的聚(乙烯基乙基醚)、以 LUTENOL®A 出售的聚(乙烯基异丁基醚), 以 LUWAX®V 出售的聚(乙烯基十八烷基醚)。

- 适合用作聚合物添加剂的聚(乙酸乙烯酯)树脂包括具有数均分子量约 3,000 至约 150,000 AMU 的乙酸乙烯酯均聚物。在此范围内, 数均分子量可优选为至少约 10,000。同样在此范围内, 数均分子量可优选为至多约 100,000 AMU。聚(乙酸乙烯酯)可具有玻璃转化温度低于或等于约 70°C 。聚(乙酸乙烯酯)树脂按照已知方法制备 s(例如 MacKenzie 的 US3,285, 895), 或可市购, 例如由 Dow 以 LP40A 出售(以前由 Union Carbide)的羧基封端的聚(乙酸乙烯酯), 以在苯乙烯中的 40 % 溶液形式提供; 和以在苯乙烯中 40 wt % 聚合物溶液形式提供并由 Dow 以 NEULON® 出售的聚(乙酸乙烯酯)共聚物。
- 在一个优选的实施方案中, 聚合物添加剂包括聚(乙烯基醚)。在另一优选实施方案中, 聚合物添加剂包括聚(乙烯-丁烯)。

聚合物添加剂的用量为约 0.1 至约 30 重量%，按官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的总重量计。在此范围内，聚合物添加剂的用量可优选为至少约 0.5 重量%、更优选至少约 1 重量%、进一步更优选至少约 2 重量%，再进一步更优选至少约 5 重量%，再进一步更优选至少约 8 重量%。同样在此范围内，聚合物添加剂的用量可优选为至少至多 25 重量%、更优选至多约 20 重量%、进一步更优选至多约 15 重量%。通常，聚合物的用量优选低于组合物的所谓临界点。临界组合物限定添加剂的量高于相分离添加剂从最小的分散相变为连续相的量。二元共混物的临界组合物用热力学求导方程和组分比容(即分子量/密度)评估。对于多组分基树脂，可评估平均比容。组分 1 的临界体积分数组成由数量 1 乘以组分 1 与组分比容之比的平方根的倒数计算，如在 T. A. Callaghan, and D. R. Paul, *Macromolecules*(1993), volume 26, pages 2439-2450; 和 I. C. Sanchez, *Polymer*(1989), volume 30, pages 471-475. 中描述的。

在一个实施方案中，聚合物添加剂包括第一聚合物添加剂，其含有聚苯乙烯、聚(苯乙烯-马来酸酐)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚丁烯、聚(乙烯-丁烯)、聚(乙烯基醚)、聚(乙酸乙烯酯)、和包括至少一种上述聚合物添加剂的混合物，和第二聚合物添加剂，其选自聚丁二烯、聚丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段和无规共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、乙烯-丙烯-二烯烃三元聚合物等等，和至少一种第二聚合物添加剂的混合物。这些和其它第二聚合物添加剂描述于 Yeager 等人的 US 专利公开 2001/0053820 中。第二聚合物添加剂的用量可为约 0.1 至约 30 重量%，按官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体、第一聚合物添加剂和第二聚合物添加剂的总重量计。

在高优选的实施方案中，聚合物组合物包括聚(乙烯-丁烯)周围第一聚合物添加剂和聚丁二烯作为第二聚合物添加剂。聚丁二烯可优选具有数均分子量约 1,000 至约 10,000 AMU。在此范围内，数均分子量可为至少约 2,000 AMU、或 3,000 AMU。同样在此范围内，数均分子量可为至多约 9,000 AMU、或 8,000 AMU。

该组合物可非必要地进一步包括固化催化剂以提高不饱和组分的固化

- 速率。固化催化剂,又称为引发剂是本领域公知的,并用于引发聚合、固化或交联多种热塑性和热固性树脂(包括不饱和聚酯、乙烯基酯和烯丙基类热固性树脂)中任何一种。固化催化剂的非限制性例子描述于"Plastic Additives Handbook, 4th Edition" R. Gachter and H. Muller(eds.), P. P. Klemchuck(assoc. ed.) Hansen Publishers, New York 1993, 及 Smith 的 US 5,407, 972 和 Katayose 等人的 5,218, 030 中。用于热固性树脂不饱和部分的固化催化剂包括能够在高温下产生自由基的化合物。合适的固化催化剂可包括基于过氧化物和非过氧化物的自由基引发剂。适宜分过氧化物引发剂的例子, 包括例如过氧化苯甲酰、过氧化二枯基、甲基乙基酮过氧化物、过氧化月桂基、环己酮过氧化物、氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔丁基苯、过辛酸叔丁酯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己-3-炔、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、 α,α' -双(叔丁基过氧-间异丙基)苯、2,5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化二枯基、二(叔丁基过氧)间苯二甲酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷、2,5-二甲基-2, 5-二(苯甲酰过氧)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, 和包括至少一种上述固化催化剂的混合物。典型的非过氧化物引发剂包括, 例如 2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷、2,3-三甲基甲硅烷氧基-2, 3-二苯基丁烷等、和包括至少一种上述固化催化剂的混合物。用于热固树脂不饱和部分的固化催化剂进一步包括能够引发不饱和和组分阴离子聚合的任何化合物。这些阴离子聚合催化剂包括例如碱金属胺化物, 如胺化钠(NaNH_2)和二乙基胺化锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$); 和 C_1 - C_{10} 烷氧化物的碱金属和铵盐; 碱金属和铵的氢氧化物; 碱金属氰化物; 有机金属化合物入烷基锂化合物如正丁基锂和格氏试剂溴化苯基镁等等; 和包括至少一种上述阴离子聚合催化剂的混合物。
- 25 在一个优选的实施方案中, 固化催化剂可包括叔丁基过氧苯甲酸酯或甲基乙基酮过氧化物。该固化剂可在温度约 0 至约 200°C 下促进固化。

当存在时, 固化催化剂的用量可为约 0.1 至约 10 重量份, 按 100 重量份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳烃单体和丙烯酸单体和聚合物添加剂的总重量计。在此范围内, 固化催化剂的用量可为至少 0.5 重量份, 更优选至少约 1 重量份。同样在此范围内, 固化催化剂的用量可优选为至多约 5 重量份, 更优选至多约 3 重量份。

该组合物可非必要地进一步包括固化促进剂,以降低胶凝时间。合适的固化促进剂包括过渡金属盐和配合物如萘酸钴;和有机碱如N,N-二甲基苯胺(DMA)和N,N-二乙基苯胺(DEA)。优选混合使用萘酸钴和DMA。当存在时,促进剂的用量为约0.05至约3份,按100份官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体总量计。

该组合物可非必要地进一步包括一种或多种涂料,包括颗粒填料和纤维填料。本领域公知的这些填料的例子包括"Plastic Additives Handbook,4th Edition"R. Gachter and H. Muller(eds.), P. P. Klemchuck(assoc. ed.)Hansen Publishers, New York 1993中描述的那些。颗粒填料这里定义为平均长宽比低于约5:1的那些。填料的非限制性例子包括二氧化硅粉末,如熔凝二氧化硅和结晶二氧化硅;用于获得低介电常数和低介电损耗正切的氮化硼粉末;上述粉末以及用于高温导电性的氧化铝和氧化镁;和填料如硅灰石,包括表面处理的硅灰石、硫酸钙(其无水物、二水合物或三水合物),碳酸钙,包括白垩石、石灰石、大理石和合成的沉淀碳酸钙,通常为研磨颗粒形式,它通常包98+% CaCO_3 , 余量为其它无机物如碳酸镁和硅铝酸盐;表面处理的碳酸钙;滑石,包括纤维、积木式、针状和层状滑石;中空或实心玻璃球,表面处理的玻璃球,通常是具有偶联剂入硅烷偶联剂和/或含导电涂料的玻璃球;和高岭土,包括硬质、软质、煅烧高岭土,和含已知的有助于分散在热塑性树脂中并与其相容的各种涂料的高岭土;云母,包括金属化云母和用氨基硅烷或丙烯酰基硅烷进行表面处理以赋予配混共混物良好物理性能的云母;长石和霞石正长岩;硅酸盐球;烟道粉;煤胞; fillite; 硅铝酸盐(armospheres),包括硅烷化和金属化的硅铝酸盐;天然硅砂;石英;石英岩;珍珠岩;板状硅藻土(Tripoli);硅藻土(diatomaceous earth);合成二氧化硅,包括具有各种硅烷偶联剂的那些等等。

优选的颗粒填料包括具有平均颗粒尺寸约1至约10微米的碳酸钙。在此范围内,平均颗粒尺寸可为至少约2微米,或至少约3微米。同样在此范围内,平均颗粒尺寸可为至多约8微米,或至多约7微米。

纤维填料包括短无机纤维,包括加工矿物纤维,如衍生自包括至少一种硅酸铝、氧化铝、氧化镁和半水合硫酸钙的共混物的那些。在纤维填料中,还包括单晶纤维或“晶须”,包括碳化硅、氧化铝、碳化硼、碳、镍、铜。在纤维填料中,还包括玻璃纤维,包括纺织玻璃纤维如E, A, C, ECR, R, S, D, 和

NE 玻璃和石英。

优选的纤维填料包括直径约 5 至约 25 微米和配混前长度约 0.5 至约 4 微米的玻璃纤维。

很多其它合适的纤维填料描述于 Yeager 等人 US 专利公开
5 2001/0053820 A1 中。

当存在时，颗粒填料的用量可为约 5 至约 80 重量%，按组合物总重量计。在此范围内，颗粒填料的用量优选为至少约 10 重量%，更优选至少约 20 重量%，进一步更优选至少约 30 重量%，再进一步更优选至少约 40 重量%。同样在此范围内，颗粒填料的用量优选为至多约 70 重量%，更优选至
10 多约 60 重量%。

当存在时，纤维填料的用量可为约 2 至约 80 重量%，按组合物总重量计。在此范围内，纤维填料的用量优选为至少约 5 重量%，更优选至少约 10 重量%，进一步更优选至少约 15 重量%。同样在此范围内，纤维填料的用量优选为至多约 60 重量%，更优选至多约 40 重量%，进一步更优选
15 至多约 30 重量%。

上述填料可不经任何处理或在通常用粘结促进剂处理的表面后加入热固性树脂中。

该配方还可包括改进热固性树脂与填料或外涂层或基物的粘结力的粘结促进剂。还可以用粘结促进剂处理上述无机填料以改进粘结力。粘结促进
20 剂包括铬配合物、硅烷、碳酸酯、锆铝酸盐、丙烯马来酸酐共聚物、活性纤维酯等。铬配合物包括 DuPont 以商品名 VOLAN®出售的那些。硅烷包括具有结构通式 $(RO)_{(4-n)}SiY_n$ 的分子，其中 $n=1-3$ ，R 为烷基或芳基，Y 为能够与聚合物分子形成键的活性官能团。偶联剂的特别适宜的例子为具有结构式 $(RO)_3SiY$ 的那些。典型的例子包括乙烯基-三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷。钛酸酯包括 S. J. Monte 等人在 Ann.Chem. TechConf. SPI(1980), Ann. Tech Conf. Reinforced
25 Plastics and Composite inst. SPI 1979, Section 16E, New Orleans; 和 S. J. Monte, Mod. Plastics Int. 14(1984)6 pg. 2 中提出的那些。锆铝酸盐包括 L. B. Cohen 在 Plastics Engineering 39(1983)11, pg. 29 中描述的那些。
30

粘结促进剂本身可包括于热固性树脂中，或涂于上述填料上以改进填料

与热固性树脂之间的粘结力。例如，这些促进剂可用于涂布硅酸盐纤维或填料以改进树脂基体的粘结力。

在一个优选的实施方案中，填料包括碳酸钙。在另一优选实施方案中，填料包括玻璃纤维。在高优选的实施方案中，填料同时包括碳酸钙和玻璃纤维。

组合物可非必要地进一步包括选自如下的一种添加剂：阻燃剂、脱模剂和其它润滑剂、抗氧剂、热稳定剂、紫外线稳定剂、颜料、染料、着色剂、抗静电剂、导电剂、固化促进剂等，和含至少一种上述添加剂的混合物。特定添加剂和其用量的选择本领域熟练技术人员可以完成。

10 对组合物的制备方法无特殊限制。该组合物可通过形成官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的均匀共混物的方式制备。当官能化聚(亚芳基醚)为封闭聚(亚芳基醚)时，可通过如下方法直接由未封闭聚(亚芳基醚)制备：将未封闭聚(亚芳基醚)溶于部分链烯基芳族单体中，加入封闭剂在链烯基芳族单体存在下形成封闭聚(亚芳基醚)，并加入
15 丙烯酰单体、聚合物添加剂和任何其它组分，由此形成热固性组合物。

对固化组合物的方法无特殊限制。该组合物可热固化，或通过使用辐射技术(包括 UV 辐射和电子束辐射)固化。当使用热固化时，选取的温度可为约 80 至 300℃。在此范围内，可优选温度至少约 120℃。同样在此范围内可优选温度至多约 240℃。加热时间可为约 30 秒至约 24 小时。在此范围内，
20 可优选使用加热时间至少约 1 分钟，更优选至少约 2 分钟。同样在此范围内，可优选使用加热时间至多约 10 小时，更优选约 5 小时，更优选至多约 3 小时。该固化可逐步进行，由此产生部分固化且通常不发粘的树脂，然后通过长时间加热或在上述温度范围内加热充分固化。

该组合物显示特别适宜的性能。例如，该组合物模塑后可显示比相应无
25 聚合物添加剂的组合物低至少 10% 的收缩。收缩通过比较模塑部件的尺寸与模具的相应尺寸测定。该比较在样品模塑 24 小时后在室温下进行。收缩优选至少比无添加剂的组合物低 20%，更优选至少低 30%，进一步更优选至少低 40%，再进一步更优选低至少 50%。

该组合物在 Class A 表面模具中模塑后优选显示橙皮值(orange peel value)
30 低于 40，更优选低于 35、进一步更优选低于 30、再进一步更优选低于 25、再进一步更优选低于 20。这些测量值用称为 D-Sight 的工业技术获得，其中

白炽灯光从部件表面反射出来。表面粗糙度或波纹在反射光强度明暗变化时可见，并用性能数值评估进行校正(使用软件算法)。对于这些测量，D-Sight 照相机和光源设定低于水平面 23 度角，并将部件放置于自照相机/光源底座 50 英寸处。将部件本身设置在面对检测系统水平面以上 10 度角。测量在部件的光泽表面上进行。该光泽表面通过用光泽黑色涂料涂布该部件或用高亮油擦拭该表面获得。为进行测量，将水平读数保持在 90 至 110 之间。

该组合物在 Class A 表面模具中模塑后优选显示波纹低于 300、更优选低于 200、进一步更优选低于 150，再进一步更优选低于 120。

在一个实施方案中，可固化组合物包括：约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚)；约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体；约 1 至约 50 重量份丙烯酸酯单体，和约 0.1 至约 30 重量份聚(乙烯基醚)。

在另一实施方案中，可固化组合物包括：约 20 至约 60 重量份甲基丙烯酸酯封闭的聚(亚芳基醚)；约 20 至约 60 重量份苯乙烯；约 5 至约 20 重量份丙烯酸酯单体；和约 5 至约 20 重量份聚(乙烯基醚)；约 100 至约 500 重量份碳酸钙；和约 50 至约 200 重量份玻璃纤维。

在另一实施方案中，可固化组合物包括：约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚)；约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体；约 1 至约 50 重量份丙烯酸酯单体；和约 0.1 至约 30 重量份聚合物添加剂，它包括聚丁二烯和聚(乙烯-丁烯)。聚丁二烯与聚(乙烯-丁烯)的重量比可优选为约 0.1 至约 10。固化后，该组合物可优选显示(通过电镜证实)具有平均颗粒尺寸约 0.5 至约 2 微米的第一分散相和具有颗粒尺寸约 5 至约 25 微米的第二分散相。

另一实施方案为一种可固化组合物，它包括：约 20 至约 60 重量份甲基丙烯酸酯封闭的聚(亚芳基醚)；约 20 至约 60 重量份苯乙烯；约 5 至约 30 重量份丙烯酸酯单体；约 5 至约 20 重量份聚合物添加剂，它包括聚丁二烯和聚(乙烯-丁烯)；约 100 至约 500 重量份碳酸钙；和约 50 至约 200 重量份玻璃纤维。

另一实施方案为一种可固化组合物，它包括：约 10 至约 90 重量份官能化聚(亚芳基醚)；约 10 至约 90 重量份链烯基芳族单体；约 1 至约 50 重量份丙烯酸酯单体；和约 0.1 至约 30 重量份聚合物添加剂，该聚合物添加剂具有转化温度低于或等于 100°C 和 25°C 时的杨氏模量低于或等于 1000 MPa；其中聚合物添加剂在温度低于或等于 50°C 下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酸酯单体中；和其中所有重量份按 100 重量份官能化

聚(亚芳基醚、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的总量计。

另一实施方案为一种可固化组合物，它包括：约 20 至约 60 重量份甲基丙烯酸酯封闭的聚(亚芳基醚)；约 20 至约 60 重量份苯乙烯；约 5 至约 20 重量份丙烯酰单体；和约 5 至约 20 重量份聚合物添加剂，该聚合物添加剂具有转化温度低于或等于 0°C 和 25°C 时的杨氏模量低于或等于 100 MPa；其中 5 聚合物添加剂在温度低于或等于 30°C 下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体中；和其中所有重量份按 100 重量份官能化聚(亚芳基醚、链烯基芳族单体、丙烯酰单体和聚合物添加剂的总量计。

另一实施方案为一种可固化组合物，它包括：链烯基芳族单体；丙烯酰 10 单体；和聚合物添加剂，该聚合物添加剂具有玻璃转化温度低于或等于 100°C 和 25°C 时的杨氏模量低于或等于 1000 MPa；其中聚合物添加剂在温度低于或等于 50°C 下可溶于合并的官能化聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和丙烯酰单体中。

其它方案包括通过固化上述可固化组合物获得的反应产品。

15 其它实施方案包括任一固化组合物的制品。可由该组合物加工的制品包括例如酸浴容器、中和罐、电解精炼罐、软水剂罐、燃料罐、长丝卷绕罐、长丝卷绕罐衬里、电解池、排烟囱、涤气器、汽车外面板、车底盘、汽车风斗、卡车底座衬里、主动轴、主动轴联轴器、牵引器部件、横叶弹簧、曲轴箱加热器、防热罩、铁路槽车、料斗车盖、船壳、潜水艇壳、船甲板、船舶 20 末端防卫物、航空器组件、螺旋桨叶、导弹组件、火箭发动机箱、机翼段、吸管棒、机身段、机翼皮、机翼 flairs、引擎 nacelles、货柜门、航空器伸展块和锤体(aircraft stretch block and hammer forms)、桥横梁、桥面板、楼梯、栏杆、人行道、管道、输送管、风扇外壳、瓷砖、建筑面板、洗涤塔、地板、桥膨胀接头、用建筑混凝土中裂缝的修补和维修的可注射砂浆、用于 25 砖瓦的灌浆、机械围栏、金属销子、门闩、柱、电密封剂、电面板、印刷电路板、电组件、电线线圈、机电装置的封条、电池外壳、电阻器、保险丝、热切割装置、印刷电路板的涂料、电容器、变压器、静电应用的导电组件、网球拍、高尔夫球棒柄、钓鱼竿、滑雪橇、滑雪杖、自行车部件、游泳池、游泳池滑道、热浴盆、桑拿浴、混合器、商用机外壳、托盘、洗碗机部件、 30 电冰箱部件、家具、车库门、栅栏、防护壳体齿轮、行李箱、光波导、整流罩、卫星盘(satellite dishes)、招牌、太阳能面板、电话开关齿轮外壳、变压

器盖、旋转机器的绝缘层、整流器、心绝缘、干调色剂树脂、搭接夹具、检查夹具、工业用金属形成模、真空模塑工具等。

该组合物特别适用于加工汽车组件，例如车身面板。

本发明将通过下面的非限制性实施例进一步说明。

5

实施例 1-7，比较例 1

用 7 个实施例和 1 个比较例说明聚乙烯基醚对收缩的影响。聚(亚芳基醚)为甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)("PPO-MAA")，具有特性粘度 0.12 分升/克(在 25℃下在氯仿中)。它按照国际专利申请
10 WO01/40354 A1 的实施例 1 中的描述制备。所有实施例中的交联剂为购自 Sartomer 的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯("TMPTMA")。苯乙烯和叔丁基过氧苯甲酸酯购自 Aldrich Chemical Company。碳酸钙以 OMYACARB® 5 购自 Omya Corporation。玻璃纤维为购自 Owens Corning Fiberglass Corporation 的半英寸短纤维。

15 具有数均分子量(Mn)约 22,000 原子量单位(AMU)的聚(乙基乙烯基醚)乙醇溶液购自 Scientific Polymer Products。具有数均分子量(Mn)约 1,000 AMU 的聚(乙基乙烯基醚)乙醇溶液购自 Scientific Polymer Products。具有数均分子量(Mn)约 15,000 AMU 的聚(异丁基乙烯基醚)乙醇溶液购自 Scientific Polymer Products。将各聚(乙烯基醚)溶液通过旋转蒸发还原为纯聚(乙烯基醚)。将聚(乙烯基醚)样品称重并溶于等量的苯乙烯中。将所得 50%聚(乙烯基醚)/苯乙烯溶液与 PPO-MAA 在苯乙烯中的 42.5 重量%溶液和表 1 中给出量(重量份,"pbw")的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯混合。加热至约 50-70℃
20 后，该溶液变为流体且外观均匀。然后加入硬脂酸锌和碳酸钙(CaCO_3)，并将该混合物剧烈搅拌形成糊状混合物。加入叔丁基过氧苯甲酸酯，并通过将该糊状混合物与半英寸玻璃纤维在混合筒体中掺混形成模塑配料体。将该组合物在 150℃和 1,200 psi 下模塑，并通过将样品宽度与模具的宽度对比测量收缩。

如表所示，含聚(乙基乙烯基醚)和/或聚(异丁基乙烯基醚)(实施例 1-7)的共混物的收缩明显低于对比共混物的(比较例 1)的收缩，表明聚(乙烯基醚)
30 在降低含聚(亚芳基醚)树脂的热固性组合物的收缩中的用途。实施例 4，使用聚(异丁基乙烯基醚)，呈现模塑部件轻微膨胀(负收缩)。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
PPO-MAA/苯乙烯(42.5% wt./wt.)溶液(pbw)	85	85	85	85	85	85	85	85
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	20	20	20	20	20	20	20	20
聚(乙基乙烯基醚), Mn=22,000(pbw)	0	20	30	0	0	20	30	10
聚(乙基乙烯基醚), Mn=1,000(pbw)	0	0	0	0	0	0	0	10
Poly(异丁基乙烯基醚), Mn=15,200(pbw)	0	0	0	0	20	0	0	0
苯乙烯(pbw)	0	0	0	0	10	10	10	10
叔丁基过氧苯甲酸酯(pbw)	2	2	0	2	2	2	0	2
硬脂酸锌(pbw)	3	3	0	3	3	3	0	3
碳酸钙(6 微米)(pbw)	240	240	260	240	240	240	0	260
1/2 英寸玻璃纤维(pbw)	90	90	97.5	90	90	90	0	97.5
收缩(%)	0.183	0.047	0.014	0.183	-0.009	0.057	0.005	0.06

实施例 8-24, 比较例 2 和 3

制备 25 个实施例和两个比较例, 主要改变聚合物添加剂的类型和量。组合物和性能概列于表 2 中。

使用两种聚(亚芳基醚)。表 2 中标记为"50/50- 0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯"的聚(亚芳基醚)为具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 50 重量%溶液。表 2 中标记为"50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯"的聚(亚芳基醚)为具有特性粘度 0.12 dL/g 的聚水杨酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 50 重量%溶液; 该物质用 White 等人的 US4,760, 118 的实施例 3 中的工艺制备。

使用多种聚合物添加剂。表 2 中标记为"CTBX162 Hycar" 的添加剂为羧基终端的丁二烯均聚物, 其具有羧基含量酸值 25, 溶解度参数(基于摩尔吸引常数)8.14, 数均分子量 4,200 AMU, 和玻璃转化温度 -77°C, 以 HYCAR®2000X162 CTB 购自 Noveon Solutions。"CTBN 1300X31 Hycar"为羧基终端的丁二烯(90%)/ 丙烯腈(10%)共聚物, 其具有酸值 28, 溶解度参数 8.14, 数均分子量 3,800 AMU 和玻璃转化温度 -66 °C, 以 HYCAR®1300X31 CTBN 购自 Noveon Solutions。"VTBNX 1300X33 Hycar"为甲基丙烯酸酯乙烯基丁二烯(82%)/丙烯腈(18%)共聚物, 其具有酸值低于 5, 溶解度参数 8.9, 数均分子量 3,600 AMU 和玻璃转化温度 -49°C, 以 HYCAR®1300X33 VTBNX 购自 Noveon Solutions。"PMMA N700 AOC"为聚(甲基丙烯酸甲酯)均聚物, 以在苯乙烯中的 32 重量%溶液提供, 以 N700 购自 AOC Resins。"PS N715 AOC"为聚苯乙烯均聚物, 以在苯乙烯中的 32 重量%溶液提供, 以 N715 购自 AOC Resins。"PVac LP40A UC"为聚(乙酸乙烯酯)共聚物, 以在苯乙烯中的 40 重量%溶液提供, 以 LP40A 购自 Union Carbide(该产品目前由 DowChemical 出售)。"PVac LP90 UC"为聚(乙酸乙烯酯)共聚物, 以在苯乙烯中的 40 重量%溶液提供, 以 LP90 购自 Union Carbide(现在为 Dow)。"PVac NeulonT UC"为聚(乙酸乙烯酯)共聚物, 以在苯乙烯中的 40 重量%溶液提供, 以 NEULON®购自 Union Carbide(现在为 Dow)。"SB Copoly XV-2314 AOC"为苯乙烯-丁二烯共聚物, 以在苯乙烯中的 35 重量%溶液提供, 以 XV-2314 购自 AOC Resins。

所有实施例中的交联剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

有机过氧化物引发剂以 LUPEROX®P 购自 Atofina, 并按所有样品中每

100 份树脂 2 份的量使用。

具有平均颗粒尺寸 5 微米的碳酸钙, 购自 Omya Corporation 并以在所有样品中 56 重量%的量使用。具有长度 13 毫米和直径 17 微米的玻璃纤维, 以 OCF-163D-17C 购自 Owens Coming Fiber, 并以在所有样品中 20 重量%的量使用。

对各样品, 将树脂组分在约 60 至 70°C 下用 Cowles impellor 测定混合以形成糊料。加入引发剂和无机填料后, 将玻璃纤维用底剪切 Hobart 捏塑体混炼机配混入糊料中。使用由 Heyden Mold & Bench of Tailmadge, Ohio 制造的 glass-A 模具的模塑, 通过在 1200 磅/平方英寸(psi)下压塑 2 分钟的方式进行。

通过给定边角相对于静止在平坦参照表面上的饰板的最大垂直倾斜测定部件弯曲。

为进行收缩评估, 将部件夹持于平坦表面, 并测量饰板对角线。收缩相对于压塑模具模腔的尺寸计算。

橙皮和波纹用 LMI Technologies D-Sight 分析仪测量。这些为非接触测量, 其中反射光通过视频系统捕集并分析。该技术用于分析来自完美平坦表面的短波偏差(数微米至约 1 厘米;"橙皮")和长波偏差(约 1 英寸至与取样区域尺寸一样大;"波纹")。对于给定数据组, 所有测量在同一测量期间进行。低橙皮和粗糙度值更适宜。尽管目前为 Class A 表面的标准定义。但一般认为其包括橙皮值低于或等于至多约 20 和波纹值低于或等于 120。

按如下方法测定固化相的性能, 在实验室在无无机填料或玻璃增强物下分别确定所有树脂的化学性质。将无引发剂的树脂滴置于玻璃片的抛光槽中、加盖、并在装有 METTLER 热载物台的显微镜下检测。用目测评估在 150°C 下和冷却至 25°C 后的混溶性。在分离的样品中, 将引发剂加入纯树脂中, 并用 Micromet Instruments Minipress(MP-2000)将其模塑为处于两个抛光金属片之间的 3 mm 厚的饰板。评估未固化树脂的混溶性, "+"表示混溶, "-"表示不混溶。固化树脂相的性能用"S"表示单一相, "M"表示多相。这些评估基于存在或不存在可识别的不均匀性, 即在未固化树脂中大到足以在光学显微镜下观察到的不均匀性, 或在固化样品中大到散射明显的可见光并且使样品半透明或不透明的不均匀性。

表 2 中的结果说明, 使用苯乙烯-丁二烯共聚物、聚苯乙烯、聚(甲基丙

烯酸甲酯)、聚(乙酸乙烯酯)、羧基终端的聚丁二烯或羧基终端的聚(丁二烯-共-丙烯腈)的实施例 8-24, 显示比其相应的对比例(比较例 2 和 3)降低的收缩。在大多数情况下波纹也降低了。

表 2

	比较例 2	比较例 3	实施例 8	实施例 9	实施例 10
基础树脂类型	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯
基础树脂量(pbw)	74	74	60.7	63.8	58.4
添加剂类型	-	-	SB Copoly XV-2314 AOC	PS N715 AOC	PMMA N700 AOC
添加剂量(pbw)	0	0	28.6	25.0	31.3
加入的苯乙烯量(pbw)	13.0	13.0	0	0	0
交联剂的量(pbw)	13.1	13.1	10.7	11.3	10.3
树脂相容性 25°C/150°C	-/+	+/+	-/+	-/+	-/-
固化相性能	S	M	S	M	M
弯曲(mm)	1.2	8.7	5.4	2.7	3.2
收缩(%)	0.22	0.28	0.20	0.20	0.18
橙皮	33	41	37	38	40
波纹	1798	1788	2000	1870	1561
临界应变(%)	0.52	0.39	-	0.53	0.52

表 2(续)

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
基础树脂类型	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-MAA/苯乙烯
基础树脂量(pbw)	63.8	63.8	63.8	66.5	66.5
添加剂类型	PVAc LP40A UC	PVAc LP90 UC	PVAc NeulonT UC	CTB 2000X162 Hycar	CTBN 1300X31 Hycar
添加剂量(pbw)	25.0	25.0	25.0	10.0	10.0
加入的苯乙烯量(pbw)	0	0	0	11.8	11.8
交联剂的量(pbw)	11.3	11.3	11.3	11.7	11.7
树脂相容性 25°C/150°C	-/-	-/-	-/-	-/+	-/+
固化相性能	M	M	M	S?	S?
弯曲(mm)	2.9	1.8	1.4	1.3	0.9
收缩(%)	0.17	0.18	0.18	0.13	0.13
橙皮	37	36	39	37	40
波纹	1082	1406	1549	1569	1184
临界应变(%)	0.59	0.51	0.59	0.55	0.57

表 2(续)

	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
基础树脂类型	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯乙烯
基础树脂量(pbw)	60.7	63.8	58.4	63.8	63.8
添加剂类型	SB Copoly XV-2314 AOC	PS N715 AOC	PMMA N700 AOC	PVAc LP40A UC	PVAc LP90 UC
添加剂量(pbw)	28.6	25.0	31.3	25.0	25.0
加入的苯乙烯量(pbw)	0	0	0	0	0
交联剂的量(pbw)	10.7	11.3	10.3	11.3	11.3
树脂相容性 25°C/150°C	+/+	+/+	-/-	-/-	-/-
固化相性能	S	M	M	M	M
弯曲(mm)	4.1	2.9	1.4	1.5	1.9
收缩(%)	0.27	0.25	0.25	0.15	0.20
橙皮	52	40	38	33	46
波纹	1309	1295	753	691	1926
临界应变(%)	0.45	0.46	0.45	0.46	0.45

表 2(续)

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
基础树脂类型	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯 乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯 乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯 乙烯	50/50-0.12 IV PPO-Psal/苯 乙烯
基础树脂量(pbw)	63.8	66.5	66.5	66.5
添加剂类型	PVac NeulonT UC	CTB 2000X162 Hycar	CTBN 1300X31 Hycar	VTBN 1300X33 Hycar
添加剂量(pbw)	25.0	10.0	10.0	10.0
加入的苯乙烯量(pbw)	0	11.8	11.8	11.8
交联剂的量(pbw)	11.3	11.7	11.7	11.7
树脂相容性 25°C/150°C	-/-	-/+	-/+	-/+
固化相性能	M	M	M	M
弯曲(mm)	2.3	1.7	2.0	7.0
收缩(%)	0.16	0.15	0.16	0.29
橙皮	38	39	45	57
波纹	1025	1182	1607	2625
临界应变(%)	0.52	0.45	0.47	0.41

实施例 25-30

改变交联剂的量、聚合物添加剂和其量，制备六个样品。用于所有样品的基础树脂为具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 50 重量%溶液。

- 5 交联剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA 或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)。引发剂为叔丁基过氧-2-乙基己酸酯，以 LUPEROX®06，购自 Atofina Chemicals。

- 使用三种不同的聚合物添加剂。表 3 中标记为"PEB Kraton L1203"的添加剂为单羟基终端的聚(乙烯-丁烯)，其具有羟基当量分子量 4,200 AMU、近似羟基官能度 0.9 和比重 0.88 g/cc，以 KRATONL1203 f, 购自 KratonPolymer。
- 10 "PB Lithene N4-9000"为液态聚丁二烯，其具有数均分子量 9,000、10-20% 1,2 乙烯基微观结构、50-60% 反式-1,4 和 25-35%顺式-1,4 结构，以 N4-9000，购自 Revertex Chemicals Limited(Hartlepool, UK)。
- 15 "CTB Hycar2000X162"为羧基终端的丁二烯均聚物，其具有羧基含量酸值 25，溶解度参数(基于摩尔吸引常数)8.14，数均分子量 4,200 AMU，和玻璃转化温度 -77°C，以 HYCAR®2000X162 CTB 购自 Noveon Solutions。

制备的各样品为含 25 重量%树脂、54 重量%碳酸钙、20 重量%玻璃纤维和 1 重量%脱模剂硬脂酸锌的 3 kg 物料。表 3 中的组分以克表示并反映对 3 kg 物料的贡献。

- 20 将样品在 120°C 和 1,200 psi 下模塑。按如上所述测定橙皮。组成和性能概列于表 3 中。结果说明，相对于下面的比较例 4 和 5 给出的对比样品橙皮值降低。

表 3

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
基础树脂量(pbw)	612	576	574	540	574	540
交联剂类型	TMPTA	TMPTMA	TMPTA	TMPTMA	TMPTA	TMPTMA
交联剂量(pbw)	108	144	101	135	101	135
添加剂类型	PEB Kraton L1203	PEB Kraton L1203	PB Lithene N4-9000	PB Lithene N4-9000	CTB Hycar X162	CTB Hycar X162
添加剂量(pbw)	30	30	75	75	75	75
引发剂量(pbw)	15	15	15	15	15	15
脱模剂量(pbw)	30	30	30	30	30	30
碳酸酯量(pbw)	1620	1620	1620	1620	1620	1620
玻璃纤维量(pbw)	600	600	600	600	600	600
橙皮	24.2	24.0	31.9	28.4	31.8	34.4

实施例 31-36, 比较例 4

改变聚丁二烯和聚(乙烯-丁烯)添加剂的量, 制备 9 个组合物。用于所有样品的基础树脂为具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 50 重量%溶液。用于所有样品的交联剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。具有数均分子量 8,000 和乙烯基含量 28% 的丁二烯, 以 RICON®134 购自 Sartomer。具有羟基当量重 4,200 和 0.9 个羟基官能度的单羟基终端的聚(乙烯-丁烯)共聚物, 以 KRATON®L1203, 购自 Kraton Polymers。所有样品基于 25%总树脂、54% 碳酸钙、1% 硬脂酸锌和 20% 13 毫米玻璃纤维。

10 模塑在 150°C 和 1,200 psi 下进行。对各样品测定收缩、橙皮和波纹。

表 4 中给出的结果说明, 聚丁二烯或聚(乙烯-丁烯)单独使用可降低收缩, 并且在大多数情况下降低橙皮和波纹。这些结果进一步说明聚丁二烯与聚(乙烯-丁烯)以各自 5 重量%组合, 对于降低收缩、橙皮和波纹特别有效。

表 4

	比较例 4	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
基础树脂(pbw)	80	80	80	80	80	80	80
三羟基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	20	20	20	20	20	20	20
聚丁二烯(pbw)	--	5	10	--	--	2.5	5.0
聚(乙烯-丁烯)(pbw)	--	--	--	2.5	5.0	2.5	5.0
收缩(%)	0.24	0.23	0.17	0.17	0.14	0.17	0.13
橙皮	45	47	40	40	40	43	32
波纹	1700	1800	1300	1500	910	1450	760

实施例 37, 比较例 5

在有和无 10 重量 % 的聚丁二烯与聚(乙烯-丁烯)的 50: 50 重量/重量混合物存在下制备两个样品。组分与实施例 38-43 中描述的相同。

模塑在 150°C 和 1,200 psi 下进行。收缩、橙皮和波纹值表示两个样品的
5 平均值。

组成和性能在表 5 中给出。结果说明, 聚丁二烯与聚(乙烯-丁烯)组合对于降低收缩(至实施例 44 中的轻微膨胀点)、橙皮和波纹特别有效。

表 5

50/50 0.12 IV PPO-MMA/苯乙烯(pbw)	比较例 5	实施例 37
三羟甲基波纹三甲基丙烯酸酯(pbw)	80	80
聚丁二烯(pbw)	20	20
聚(乙烯-丁烯)(pbw)	--	5
收缩(%)	--	5
橙皮	0.095	-0.016
波纹	45	26 至 35
	1670	135 至 330

10

实施例 38-55

改变交联剂的类型和量、聚合物添加剂的类型和量、引发剂的类型和量以及模塑温度, 制备 18 个样品。

用于所有样品的基础树脂为具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封
15 闭的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。它以在苯乙烯中的 50 重量 % 溶液形式使用。引发剂叔丁基过氧-2-乙基己酸酯以 LUPEROX®26 购自 Atofina Chemicals。引发剂叔丁基过苯甲酸酯以 LUPEROX® P 购自 Atofina Chemicals。交联剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)。

20 使用五种不同的聚合物添加剂。具有重均分子量 1,700 AMU 的二羟基封端聚(乙烯-丁烯), 以 KRATON L2203, 购自 Kraton Polymers。具有重均分子量 4,200 AMU 的单羟基终端聚(乙烯-丁烯)以 KRATON®L1203 购自 Kraton

Polymers。具有数均分子量 5,000 AMU 和 10-20% 乙烯基含量的聚丁二烯以 N4-5000 购自 Revertex Chemicals Limited, Hartlepool, UK.。具有乙烯: 丙烯重量比 48/52、9.5 重量% 二烯烃、粘均分子量 7,000 AMU 和重均分子量 40,000 AMU 的乙烯-丙烯-二环戊二烯三元聚合物以 TRILENE®65 购自 Uniroyal Chemical。具有乙烯: 丙烯重量比 45/55、9.5% 二烯烃、粘均分子量 7,500 AMU 和重均分子量 40,000 AMU 的乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯三元聚合物以 TRILENE®67 购自 Uniroyal Chemical。

下表 6 中的所有量以每 3 kg 物料的克数给出。所有样品包含 25 重量% 树脂、54 重量% 碳酸钙、20 重量% 玻璃纤维(OCF 163D-17C, 购自 Owens Corning)和 1 重量% 硬脂酸锌。如下各项所有样品相同: 引发剂量=15 g; 硬脂酸锌量= 30 g; 碳酸钙量= 1620 g; 模塑时间= 2 分钟; 模压 = 1,200 psi.

表 6 中给出的结果说明, 含聚合物添加剂的样品与不含其的样品(见上面的比较例 4 和 5)相比, 橙皮和波纹降低了。

表 6

	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
树脂量(pbw)	625	618	612	625	618	612	625
交联剂类型	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA
交联剂量(pbw)	110	109	108	110	109	108	110
添加剂类型	KRATON® L2203	KRATON® L2203	KRATON® L2203	KRATON® L2203	KRATON® L2203	KRATON® L2203	KRATON® L1230
添加剂量(pbw)	15	23	30	15	23	30	15
引发剂类型	LUPEROX® 26	LUPEROX® 26	LUPEROX® 26	LUPEROX® P 150	LUPEROX® P 150	LUPEROX® P 150	LUPEROX® 26
模塑温度(°C)	120	120	120	150	150	150	120
橙皮	24.2	24.0	31.9	28.4	31.8	34.4	33.9
波纹	776	978	1168	1431	685	1092	1075

表 6(续)

	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51
树脂量(pbw)	618	612	625	618	612	574	574
交联剂类型	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA
交联剂量(pbw)	109	108	110	109	108	101	101
添加剂类型	KRATON® L1230	KRATON® L1230	KRATON® L1230	KRATON® L1230	KRATON® L1230	Lithene N4- 5000	TRILENE® 65
添加剂量(pbw)	23	30	15	23	30	75	75
引发剂类型	LUPEROX® 26	LUPEROX® 26	LUPEROX® P	LUPEROX® P	LUPEROX® P	LUPEROX® P	LUPEROX® P
模塑温度(°C)	120	120	150	150	150	150	150
橙皮	29.6	28.0	37.5	35.5	34.4	25.0	27.3
波纹	1194	904	1519	1590	1457	569	600

表 6(续)

	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55
树脂量(pbw)	574	576	540	612
交联剂类型	TMPTA	TMPTMA	TMPTMA	TMPTMA
交联剂量(pbw)	101	144	180	108
添加剂类型	TRILENE® 67	KRATON® L1203	KRATON® L1203	KRATON® L1203
添加剂量(pbw)	75	30	30	30
引发剂类型	LUPEROX® P	LUPEROX® P	LUPEROX® P	LUPEROX® P
模塑温度(°C)	150	150	150	150
橙皮	24.3	26.5	28.3	31.3
波纹	1000	884	902	1044

实施例 56-64, 比较例 6

改变交联剂的类型和量、聚合物添加剂的类型和量、引发剂的类型和量和及模塑温度, 制备 10 个样品。用于所有样品的基础树脂为具有特性粘度
5 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4- 亚苯基醚)。它以在苯
乙烯中的 50 重量% 溶液形式使用。引发剂叔丁基过氧-2-乙基己酸酯以
LUPEROX®26 购自 Atofina Chemicals。

引发剂和聚合物添加剂为上面描述的, 除了 RICON®134 外, 其为具有
数均分子量 8,000 AMU 和 28% 乙烯基含量的聚丁二烯, 购自 Sartomer。

10 所有配方基于 1.5 kg 规模制备, 其组成为 25 重量% 树脂、54 重量% 碳
酸钙、20 重量% 玻璃纤维和 1 重量% 硬脂酸锌。表 7 中给出的组分为每
1.5 kg 物料的克数。如下各项所有样品相同: 引发剂量 = 7.5 g; 硬脂酸锌量
= 15 g; 碳酸钙量= 810 g; 玻璃纤维量= 300 g; 模塑时间= 2 分钟; 模压 =
1,200 psi。

15 表 7 中给出的结果说明, 当在低温(120°C vs.150°C)下模塑时, 羧基终端
的丁二烯对于改进表面质量有效-该改进相对于对比例(比较例 6)是明显的。
CTB 在能使不引入注目的添加剂(low profile additive)能够表现形态和性能的
较低温度下显示更明显的相分离。聚丁二烯(RICON®134)和 PEB(KRATON
® L1203)本身都提供相对于对比例(比较例 6)的改进, 但当它们并用时, 与
20 单独使用相比存在协同改进。

表 7

	实施例 56	实施例 57	比较例 6	实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62
树脂量(pbw)	287	287	300	285	270	293	285	285
交联剂类型	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA	TMPTA
交联剂量(pbw)	51	51	75	71	68	73	71	71
添加剂 I 型	CTB HYCAR® X162	CTB HYCAR® X162	-	RICON® 134	RICON® 134	KRATON® 1203	KRATON® 1203	KRATON® 1203
添加剂 I 量(pbw)	38	38	-	19	38	9	19	9
添加剂 II 型	-	-	-	-	-	-	-	RICON® 134
添加剂 II 量(pbw)	0	0	0	0	0	0	0	9
引发剂类型	LUPEROX® 26	LUPEROX® P	LUPEROX® 26	LUPEROX® P	LUPEROX® 26	LUPEROX® P	LUPEROX® 26	LUPEROX® P
模塑温度(°C)	120	150	150	150	150	150	150	150
收缩	0.13	0.13	0.24	0.23	0.17	0.17	0.14	0.17
橙皮	30	57	45	47	40	40	40	43
波纹	505	1710	1670	1805	1300	1520	910	1440

表 7(续)

	实施例 63	实施例 64
交联剂类型	270	287
交联剂量(pbw)	TMPTMA	TMPTMA
添加剂 I 型	68	51
添加剂 I 量(pbw)	KRATON® 1203	KRATON® 1203
添加剂 II 型	19	19
添加剂 II 量(pbw)	RICON® 134	RICON® 134
引发剂类型	19	19
模塑温度(°C)	LUPEROX® P	IUPEROX® P
收缩	150	150
橙皮	0.13	0.10
波纹	32	33
交联剂类型	760	440

实施例 65-72, 比较例 7

这些实验说明聚合物添加剂对于降低称为"漆爆孔"的涂漆缺陷也有效。

- 5 改变基础树脂的特性粘度、聚合物添加剂类型和聚合物添加剂的量, 制备四种组合物。基础树脂为具有特性粘度 0.12 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4- 亚苯基醚)树脂和具有特性粘度 0.30dL/g 的丙烯酸酯封闭的聚(2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)树脂。聚合物添加剂为羧基终端的聚丁二烯("CTB"), 以 HYCAR®2000X162 CTB 购自 Noveon Solutions, 和聚苯乙烯("PS")在苯乙烯中的 32 重量%溶液, 以 N715 购自 AOC Resins. 所有配方的组成为 25 重量%树脂、54 重量%碳酸钙、20 重量%玻璃纤维和 1 重量%硬脂酸锌。引发剂以每 100 重量份基础树脂 2 重量份的量加入。将叔丁基过苯甲酸酯(以 LUPEROX® P 购自 Atofina Chemicals)用于 150°C 时的固化。将叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(以 LUPEROX®26, 购自 Atofina Chemicals)用于 120°C 时的固化。
- 15 配制的树脂包含 15 重量%交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。组分的量在表 8 中给出。

将两种聚合物添加剂与基础树脂、引发剂和交联剂共混。对于这些混合

物,将碳酸钙和玻璃与脱模剂一起混合物。将所得复合树脂分为合适量的物料,并各自在导致热固性树脂完全固化的温度和压力条件下压塑为 12x12 英寸的饰板。对各组合物总共制备三块饰板。作为进一步的对比方式,在第二天重复整个步骤,得到各组合物的三块饰板的第二次“复制”组。

- 5 将各模塑饰板进行毁灭性边缘沙磨处理以产生圆形边。采用轨道沙磨机,通过圆形运动对各边缘进行沙磨,由此获得圆形轮廓,一般需要以各种角度进行 5 至 10 次沙磨,以获得均匀圆形边缘。沙磨后,将所有样品送到汽车涂漆公司在与由商业热固性复合物制备的汽车部件经受的相同条件下进行涂底漆和涂漆。涂底漆/涂漆方案按照汽车公司及其热固性树脂部件供应商(模塑和涂底漆公司)联合采取的标准。然后将所有饰板送回测量边缘爆孔缺陷。

- 15 将这些饰板夹持于计算机控制的扫描 sled,它可在电视摄像机下对饰板进行精确的线性定位。该扫描 sled 被程序化:移动 2 英寸、暂停 2.5 秒、前进至饰板的下一 2.5 英寸部分。该 sled 被程序化进行此扫描顺序 6 此,以覆盖整个 12 英寸长的饰板面。将该过程重复 4 此以分析饰板的所有边缘。

为获得边缘爆孔的对比度,合适的照明取向是重要的。用双重镀铬鹅颈管纤维光源以提供低于饰板顶部约 30 度的成角度光源。各鹅颈管光源设置于饰板任一侧上以最大限度地减少阴影,并照亮要分析的饰板一侧的弯曲边缘的任一侧上的边缘爆孔。

- 20 使放大倍数最佳,以解析最小的典型可见边缘爆孔(约 6 密耳),允许可控制的用于自各侧的分析区域数(6),并保持边缘爆孔与光滑涂漆表面之间的良好对比度。将扫描 sled 设置在具有电视摄像机的 macro-stand 上,该电视摄像机带有 50 mm 超近摄像镜头。该电视摄像机与 PC-基图像分析系统连接。

- 25 该图像分析系统与计算机控制的扫描 sled 配合,以使图像分析仪自动将图像数字化并贮存到硬盘上,重复此过程 6 次以贮存来自饰板各侧的 6 个图像。书写分离的例程(routine),首先强化边缘图像中的对比度,并通过选取边缘爆孔的特征灰色水平范围将灰色水平图像转化为二进制图像。建立二进制图像后,同样分析程序确定每次缺陷检测的边缘爆孔缺陷尺寸。书写 Microsoft EXCELS 宏,以测定各饰板边缘的平均边缘爆孔缺陷直径、最大直径和数字密度。

对各分离配方的每个饰板边缘(每个饰板四个 12 英寸边缘)产生连续数

- 据, 用于下面的测量: 单位面积的漆爆孔数(每平方厘米砂磨边缘的读数)、平均漆爆孔直径(毫米)和最大漆爆孔直径(毫米)。漆爆孔数的数据分布正态可技术各配料和其复制品的合并平均值。因此, 对于各测量类型, 平均和标准偏差基于 24 个测量值, 相当于 2 批物料乘以 3 个饰板/每批物料乘以 4 个边缘/每批物料。例如, 对于给定的配料, 最大爆孔直径和其标准偏差通过如下方法获得: 对配方的总计 24 个边缘的每一边缘测量最大爆孔直径, 然后计算基于 24 个最大爆孔直径的平均和标准偏差。表 8 列出各个配方的统计值。

这些实验证明添加剂可降低边缘爆孔缺陷。

10

表 8

	比较例 7	实施例 65	实施例 66	实施例 67
基础树脂封闭基团	甲基丙烯酸酯	甲基丙烯酸酯	甲基丙烯酸酯	丙烯酸酯
基础树脂特性粘度(dl/g)	0.12	0.12	0.12	0.30
基础树脂量(pbw)	626.6	576.5	501.4	501.4
交联剂量(pbw)	113.3	104.2	90.61	90.61
聚合物添加剂类型	(无)	CTB	PS	PS
聚合物添加剂量(pbw)	0	60.38	150.9	150.9
引发剂类型	LUPEROX® P	LUPEROX® 26	LUPEROX® P	LUPEROX® P
引发剂量(pbw)	15.1	13.89	12.08	12.08
硬脂酸锌量(pbw)	29.89	29.89	29.89	29.89
碳酸钙量(pbw)	1630.1	1630.1	1630.1	1630.1
玻璃纤维量(pbw)	603.75	603.75	603.75	603.75
平均爆孔数(计数/cm ²)	3.16	1.74	1.53	1.41
标准偏差(计数/cm ²)	1.65	0.98	0.84	0.70
平均爆孔直径(mm)	0.48	0.36	0.47	0.35
标准偏差(mm)	0.09	0.05	0.12	0.00
最大爆孔直径(mm)	1.33	0.72	1.05	0.68
标准偏差(mm)	0.50	0.19	0.40	0.20

实施例 73，比较例 8

制备两个样品说明聚(乙烯基酯)化合物对收缩的影响。官能化聚(亚芳基醚)以具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4- 亚苯基醚)在苯乙烯中的 35 重量%溶液提供。具有数均分子量 110,000 AMU 的聚(月桂酸乙烯基酯)购自 Scientific Polymer Products。收缩按照实施例 1-7 测量。组合物和收缩值在表 9 中给出。注意树脂与碳酸钙和 (树脂 + 碳酸钙)与玻璃纤维的比例两个样品相同。结果说明加入聚(乙烯基酯)降低了组合物的收缩。

10

表 9

	比较例 8	实施例 73
组合物		
PPO-MAA/苯乙烯溶液(pbw)	85	85
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	20	20
聚(月桂酸乙烯酯)(pbw)	0	20
硬脂酸锌(pbw)	3	3
叔丁基过氧苯甲酸酯(pbw)	2	2
碳酸钙(pbw)	220	240
玻璃纤维(pbw)	83	85
性能		
收缩(%)	0.18	0.011

实施例 74 至 79

改变聚(乙烯基酯)类型，制备 6 个组合物。各样品含 80 重量份具有特性粘度 0.12dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1, 4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 35 % 溶液、20 重量份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、10 重量份聚(链烷酸乙烯基酯)和 2 重量份叔丁基过氧苯甲酸酯引发剂。聚(乙烯基酯)为聚(丙酸乙烯酯)，聚(新戊酸乙烯酯)，聚(壬酸乙烯酯)，聚(丁酸乙烯酯)，聚(新癸酸乙烯酯)和 聚(新壬酸乙烯酯)。该共混物通过在约 50-80℃下混合封闭 PPE, 聚(乙烯基酯)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯制备。将所得溶液冷却至约

40-80℃，然后加入引发剂。将组合物在 150℃下固化。所有共混物表现相分离，由固化圆盘的不透明白色外观显示。这种不透明外观标志相分离，它是固化样品中空化的重要标记。聚(丙酸乙烯基)和聚(新戊酸乙烯酯)产生最高水平发白

5

实施例 80 至 82，比较例 9

10 制备四个组合物说明聚硅氧烷化合物对收缩的影响。官能化聚(亚芳基醚)以具有特性粘度 0.12 dL/g 的甲基丙烯酸酯封闭的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)在苯乙烯中的 35 重量%溶液提供。乙烯基终端的聚二甲基硅氧烷(聚二甲基硅氧烷在各末端具有乙烯基)购自 Aldrich Chemical Company。聚二甲基硅氧烷-共-甲基-3-羟丙基硅氧烷-接枝-聚(乙烯-丙烯)二醇购自 Aldrich Chemical Company。羟基终端的聚二甲基硅氧烷，购自 Aldrich Chemical Company。收缩按照实施例 1-7 中的描述测量。组合物和收缩值在表 10 中给出。结果说明加入乙烯基终端和二羟基终端的聚二甲基硅氧烷降低组合物的

15 收缩。

表 10

	比较例 9	实施例 80	实施例 81	实施例 82
组合物				
PPO-MAA/苯乙烯溶液(pbw)	85	85	85	85
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	20	20	20	20
乙烯基终端的聚二甲基硅氧烷(pbw)	0	10	0	0
聚二甲基硅氧烷-共-甲基-3-羟丙基硅氧烷-接枝-聚(乙烯-丙烯)二醇(pbw)	0	0	10	0
羟基终端的聚二甲基硅氧烷(pbw)	0	0	0	10
硬脂酸锌(pbw)	3	3	3	3
叔丁基过氧苯甲酸酯(pbw)	2	2	2	2
碳酸钙(pbw)	220	240	240	240
玻璃纤维(pbw)	83	85	88	88
性能				
收缩(%)	0.18	0.052	0.21	0.072

实施例 83 至 92, 比较例 10-12

改变三种聚合物添加剂的量及氧化镁、二氧化钛和碳酸钙的量制备 13 种组合物。组分为上面描述的, 除了以 RICON ®131 MAS 购自 Sartomer 的 5 具有数均分子量 5,300 AMU 和 18-33% 1,2-乙烯基含量的马来酸酐-官能聚丁二烯、以 Camelfil6p 购买的具有颗粒尺寸 6 微米的碳酸钙, 和以 PPG 5530 购自 PPG 的切断 1 英寸玻璃粗砂外。

将 18 kg 规模的填充树脂物料用 Cowles 桨叶混炼机在五加仑大桶中通过首先加热在苯乙烯树脂中的基础 PPO 和交联剂至 35°C 进行配混。然后将 10 在水泥浆搅拌器中用煤油强制空气加热器预热至 55-65°C 的碳酸钙与二氧化钛和硬脂酸锌混合, 并加入形成糊料。接着加入聚合物添加剂, 然后在涂布前立刻加入氧化镁和引发剂。

用 60 cm 宽的线由该组合物生产偏差模塑配料(SMC)。该线包括各种元件以对工艺加热。用循环水将处于两个刮刀箱下面的铝板加热, 以使第一和 15 第二个箱的表面温度分别被加热至 35°C 和 45°C。将 90°C 的热水通过压缩辊循环, 借助温热空气对流加热器将整个压缩区域围绕并保持在 40°C 下。在两个树脂箱上的刮刀桨叶设定为具有 0.098 英寸缝隙。压缩辊上的压力设定为进口处 10psi, 辊 2 至辊 8 为 20 psi, 出口辊处 40 psi。

将该片材模塑配料用 ToolPlas of Windsor, Ontario, Canada 制造的 Class-A 20 模具压塑。将 4 种重量为 650 g 的 15 厘米 SMS 方块的坯料(Stack)通过在 150°C 和 1200 psi 下模塑 2 分钟成型为 3 mm 厚 x30 cm 见方的饰板。这样, 模塑区域的典型充填覆盖度为 25%。但在有限研究中, 要探索完全覆盖度。

为进行收缩测量, 将各模塑饰板平直夹持入特制的夹具中, 并在直角两侧上的两点测量来自校准部件宽度的偏差。将各饰板转动 90 度, 并再次测 25 量以降低部件的取向影响。收缩相对于设备制造商建立的零校准计算。对各配方测定三块饰板, 在表 11 中给出平均和标准偏差。当使用聚(乙烯-丁烯)和聚丁二烯的聚合物添加剂混合物时获得至少 4 倍的收缩降低(实施例 83-92 与比较例 10-12 相比)。

按照如上所述, 用表面涂布光泽黑颜料测量波纹和橙皮。包括聚合物添 30 加剂的实施例 83-92 与无聚合物添加剂的比较例 10-12 相比, 显示大大降低的波纹和橙皮。

表 11

	比较例 10	比较例 11	比较例 12	实施例 83	实施例 84	实施例 85	实施例 86	实施例 87	实施例 88
组合物									
50% PPO-MAA/苯 乙烯溶液(pbw)	80.0	80.0	80.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	20.0	20.0	20.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
KRATONL1203(pbw)	0	0	0	5	5	5	5	5	5
RICON 134(pbw)	0	0	0	5	5	5	5	5	5
RICON 131 MA(pbw)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
叔丁基过氧化苯甲酸酯(pbw)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸锌(pbw)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氧化镁(pbw)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
二氧化钛(pbw)	0	15	15	0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
碳酸钙(pbw)	200	185	185	200	185	185	185	185	185
玻璃纤维(pbw)	111	111	111	111	111	111	111	111	111
性能									
收缩, 平均(%)	0.148	0.178	0.160	0.020	0.035	0.020	0.016	0.014	0.019
收缩, 标准偏差(%)	0.012	0.026	0.014	0.011	0.017	0.008	0.014	0.031	0.014
橙皮, 平均	49.8	50.8	42.5	26.5	29.0	26.5	25.7	-	28.0
橙皮, 标准偏差	5.4	2.7	4.8	4.4	1.3	3.1	3.4	-	4.1
波纹, 平均	1590.0	1513.3	1613.3	981.7	868.3	1013.8	1208.5	-	680.0
波纹, 标准偏差	253.1	325.3	247.6	408.8	180.0	322.1	417.8	-	211.8

表 11(续)

	实施例 89	实施例 90	实施例 91	实施例 92
组合物				
50 % PPO-MAA/苯乙烯溶液(pbw)	68.0	68.0	68.0	68.0
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(pbw)	17.0	17.0	17.0	17.0
KRATONL1203(pbw)	5	5	5	5
RICON 134(pbw)	5	5	5	5
RICON 131 MA(pbw)	5	5	5	5
叔丁基过氧苯甲酸酯(pbw)	2	2	2	2
硬脂酸锌(pbw)	3	3	3	3
氧化镁(pbw)	0.3	0.3	0.3	1.0
二氧化钛(pbw)	0	15.0	15.0	15.0
碳酸钙(pbw)	200	185	185	185
玻璃纤维(pbw)	111	111	111	111
性能				
收缩, 平均(%)	0.006	0.011	-0.010	0.034
收缩, 标准偏差(%)	0.015	0.011	0.012	0.014
橙皮, 平均	20.8	20.3	15.0	-
橙皮, 标准偏差	1.2	3.9	1.4	-
波纹, 平均	591.7	705.0	370.0	-
波纹, 标准偏差	63.9	175.0	205.1	-

上述实验结果说明, 包括聚合物添加剂的组合物与无聚合物添加剂的组合物相比, 显示降低的收缩和改进的表面光滑度。

5 尽管本发明已参考优选实施方案进行了描述, 但是本领域熟练技术人员将知道, 在不离开本发明范围下可进行各种变化和元素替代。此外, 可在不离开本发明基本范围下进行很多改进以使特殊环境或材料适应本发明教导。因此, 本发明将不限于这里作为试图实施本发明的最佳方式公开的特殊实施方案, 本发明将包括落入所附权利要求范围的所有实施方案。

10 所有引用的专利、专利申请和其它参考这里整体引入作为参考。