(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118475639 A
(43)申请公布日 2024.08.09

(21)申请号 202280087002.1
(22)申请日 2022.11.10
(30)优先权数据
22151118.1 2022.01.12 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/060838 2022.11.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/135460 EN 2023.07.20
(71)申请人 高新特殊工程塑料全球技术有限公司
地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市
(72)发明人 埃伊莱姆·塔尔金-塔斯
(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 沈敬亭
(51)Int.Cl.
C08G 65/44(2006.01)
C08G 65/48(2006.01)
C08G 59/42(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

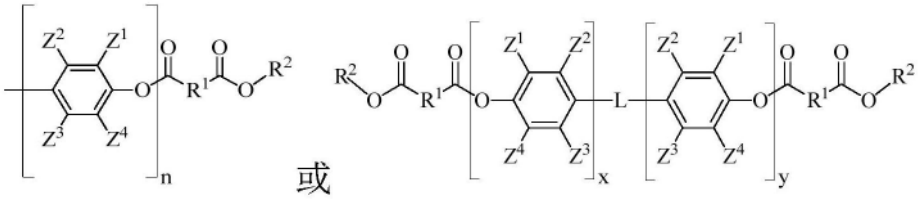
封端的聚(苯醚)和包含其的可固化热固性组合物

(57)摘要

本文中公开了具有活化的酯端基和如本文中进一步限定的结构的封端的聚(苯醚)。封端的聚(苯醚)可以在可固化组合物、热固性组合物、和由其形成的制品中特别有用。

CN 118475639 A

1.一种具有以下结构的封端的聚(苯醚)：



其中，

Z^1、Z^2、Z^3和Z^4各自独立地包括氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、和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；

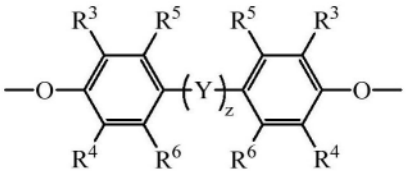
R^1是取代的或未取代的亚苯基；

R^2是取代的或未取代的C_{6-20}芳族烃基；

n是从4至50的整数；

x和y各自独立地是零至50，条件是x和y的和是2至53；以及

L是下式的基团：

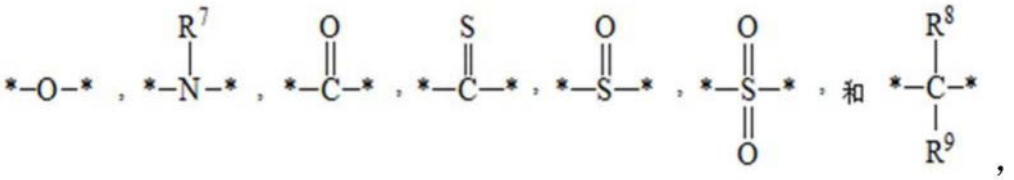


其中，

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}伯烃基或仲烃基、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；

z是0或1；以及

Y具有包含以下的结构：



其中，每次出现的R^7独立地包括氢和C_{1-12}烃基，并且每次出现的R^8和R^9各自独立地是氢、C_{1-12}烃基、或C_{1-6}亚烃基，其中R^8和R^9一起形成C_{4-12}亚烷基，或

Y具有衍生自羟基芳基二封端的聚硅氧烷的结构。

2.根据权利要求1所述的封端的聚(苯醚)，其中所述封端的聚(苯醚)包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元。

3.根据权利要求1或2所述的封端的聚(苯醚)，其中每次出现的R^3和R^4是甲基，每次出现的R^5和R^6是氢，z是1，并且Y是异丙叉基。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的封端的聚(苯醚)，其中Z^2和Z^3各自是氢并且Z^1和Z^4各自是未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基，优选甲基。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的封端的聚(苯醚)，其中R^1是未取代的亚苯基。

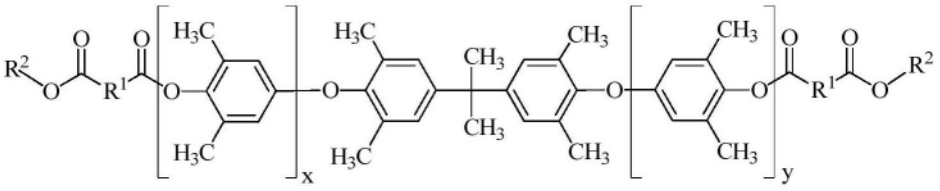
6.根据权利要求5所述的封端的聚(苯醚)，其中R^1衍生自对苯二甲酸或间苯二甲酸。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的封端的聚(苯醚)，其中R^2包含苯基、甲基取代的苯

基、二甲基取代的苯基、苯基取代的苯基、苄基取代的苯基、枯基取代的苯基、或萘基。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的封端的聚(苯醚),其中R^2包含苯基或萘基。

9.根据权利要求1所述的封端的聚(苯醚),其中所述封端的聚(苯醚)具有以下结构:



。

10.根据权利要求9所述的封端的聚(苯醚),其中R^1是二价亚苯基;并且R^2是苯基或萘基。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的封端的聚(苯醚),其中所述封端的聚(苯醚)具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准测定的500至20,000g/mol、或500至10,000g/mol、或500至7,500g/mol的数均分子量。

12.一种制备权利要求1至11中任一项所述的封端的聚(苯醚)的方法,所述方法包括:

在催化剂和可选的二元酚的存在下氧化聚合一元酚,以提供具有酚端基的聚(苯醚);以及

在有效提供所述封端的聚(苯醚)的条件下,使所述聚(苯醚)与封端剂反应。

13.一种可固化的热固性组合物,包含权利要求1至11中任一项所述的封端的聚(苯醚)。

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

15.一种包含权利要求14所述的固化的热固性组合物的制品,其中所述制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸体、外壳、浇铸制品、层压体或它们的组合;

或其中所述制品是金属包覆层压体、电子复合材料、结构复合材料、或它们的组合。

封端的聚(苯醚)和包含其的可固化热固性组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2022年1月12日提交的欧洲专利申请号22151118.1的优先权和权益，该申请的内容通过引用以其全部内容并入本文。

背景技术

[0003] 本公开涉及封端的聚(苯醚)、包含其的可固化的热固性组合物、和由其衍生的制品。

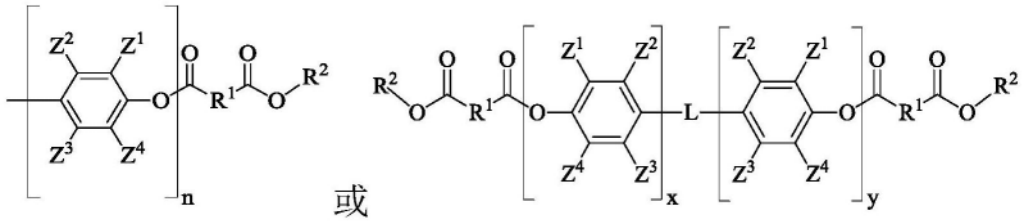
[0004] 热固性树脂是固化形成极硬塑料的材料。这些材料可以用于各种各样的消费品和工业产品中。例如，热固性材料用于保护涂层、粘合剂、电子层压材料(如用于制造计算机电路板的那些)、地板和铺路应用、玻璃纤维增强的管、以及汽车部件(包括板簧、泵、以及电气部件)。

[0005] 聚(苯醚)可以改善热固性材料的介电性能(dielectric performance)、耐热性、阻燃性和吸湿性，使得它们特别适合于各种应用，特别是电子应用。

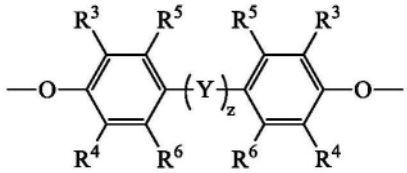
[0006] 因此，提供用于可固化热固性组合物的聚(苯醚)将是有利的。

发明内容

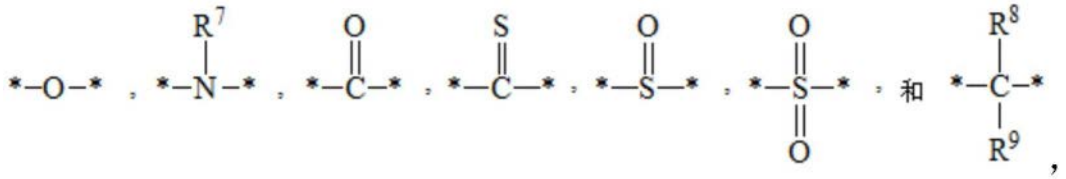
[0007] 封端的聚(苯醚)具有以下结构：

[0008] 

[0009] 其中，Z^1、Z^2、Z^3和Z^4各自独立地是氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、和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；R^1是取代的或未取代的亚苯基；R^2是取代的或未取代的C_{6-20}芳族烃基；n是从4至50的整数；x和y各自独立地是0至50，条件是x和y的和是2至53；并且L是下式的基团：

[0010] 

[0011] 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}伯烃基或仲烃基、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；z是0或1；并且Y具有以下结构：

[0012] 

[0013] 其中,每次出现的R^7独立地包括氢和C_{1-12}烃基,并且每次出现的R^8和R^9各自独立地是氢、C_{1-12}烃基、或C_{1-6}亚烃基(hydrocarbylene),其中R^8和R^9共同形成C_{4-12}亚烷基,或Y具有衍生自羟基芳基二封端的聚硅氧烷的结构。

[0014] 可固化的热固性组合物包含封端的聚(苯醚)。

[0015] 一种固化的热固性组合物,其包含可固化的热固性组合物的固化产物。

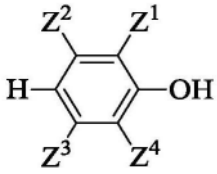
[0016] 制品包含固化的热固性组合物。

[0017] 通过以下详细描述举例说明上述和其他特征。

具体实施方式

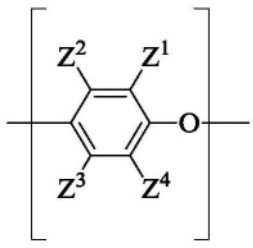
[0018] 本发明人已经发现可以制备具有活化的酯端基的封端的聚(苯醚)。封端的聚(苯醚)可以有利地用于提供具有介电性能、阻燃性、和热性能的期望组合的可固化热固性组合物。

[0019] 因此,本公开的一个方面是封端的聚(苯醚)。封端的聚(苯醚)包含衍生自取代的或未取代的一元酚的重复单元。取代的或未取代的一元酚可以具有以下结构:

[0020] 

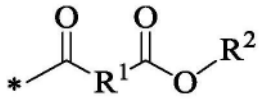
[0021] 其中,Z^1、Z^2、Z^3和Z^4各自独立地是氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、和C_{2-12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。在一个方面,取代的或未取代的一元酚包含2,6-(二-C_{1-6}烷基)酚。在一个方面,Z^1和Z^4各自是甲基并且Z^2和Z^3各自是氢,并且一元酚是2,6-二甲苯酚(也称为2,6-二甲基苯酚或"DMP")。

[0022] 因此,封端的聚(苯醚)包含下式的重复单元:

[0023] 

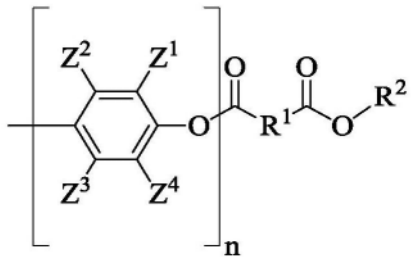
[0024] 其中,Z^1、Z^2、Z^3和Z^4可以如上所述。在一个方面,封端的聚(苯醚)可以包含衍生自一元酚的重复单元,其包含2,6-(二-C_{1-18}烷基)苯酚、或2,6-二苯基苯酚、2-苯基-6-(C_{1-18}烷基)苯酚、2-苯基-6-(环烷基)苯酚、2,6-(二环烷基)苯酚、2-(C_{1-18}烷基)-6-(环烷基)苯酚、或它们的组合。在一个方面,封端的聚(苯醚)包括衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元。

[0025] 封端的聚(苯醚)包含以下式的至少一个活化的酯端基:

[0026] 

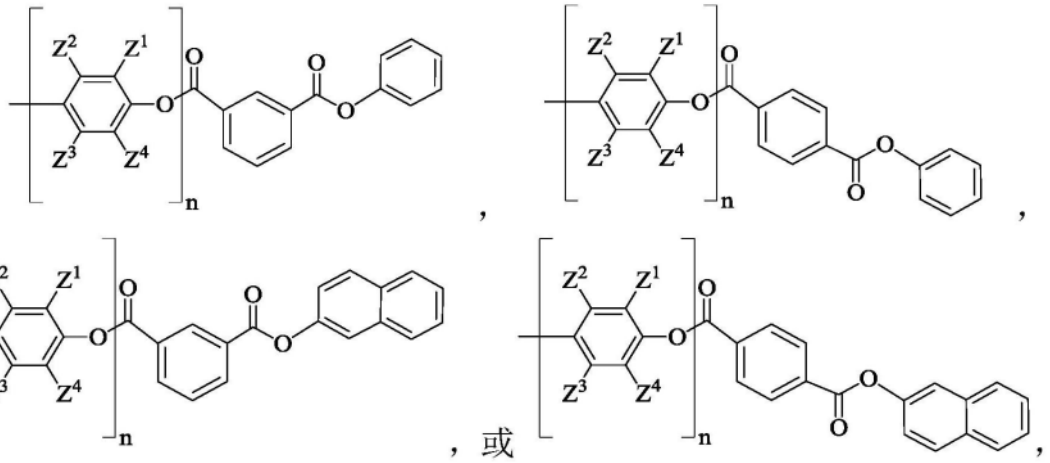
[0027] 其中,R^1是取代的或未取代的亚苯基并且R^2是取代的或未取代的C_{6-20}芳族烃基,并且“*”表示活化的酯端基连接至聚(亚苯基醚)的点。

[0028] 在一个方面,封端的聚(苯醚)具有以下结构:

[0029] 

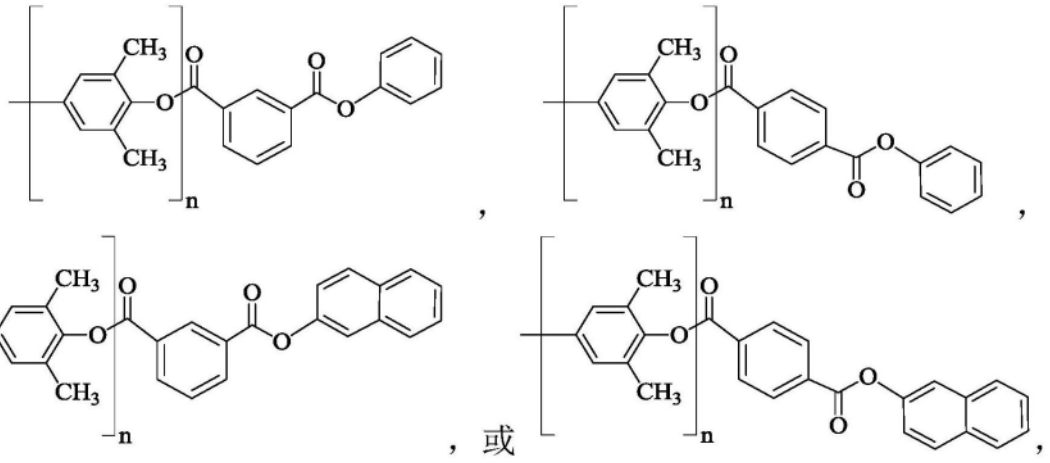
[0030] 其中,Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、R^1和R^2可以如上所述,并且n是从4至50的整数。在一个方面,Z^2和Z^3各自是氢并且Z^1和Z^4各自是未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基。在一方面,Z^1和Z^4各自是C_{1-6}烷基,例如甲基。在一个方面,R^1是未取代的亚苯基。在一个方面,R^1衍生自对苯二甲酸或间苯二甲酸。在一个方面,R^2包含苯基、甲基取代的苯基、二甲基取代的苯基、苯基取代的苯基、苄基取代的苯基、枯基(cumyl)取代的苯基、或萘基,优选苯基或萘基。

[0031] 在一个方面,封端的聚(苯醚)可以具有以下结构:

[0032] 

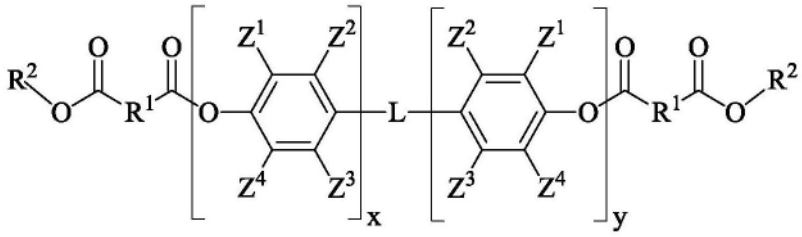
[0033] 其中,Z^1、Z^2、Z^3、Z^4和n可以如上所述,并且n是从4至50的整数。

[0034] 在一个方面,封端的聚(苯醚)可以具有以下结构:

[0035] 

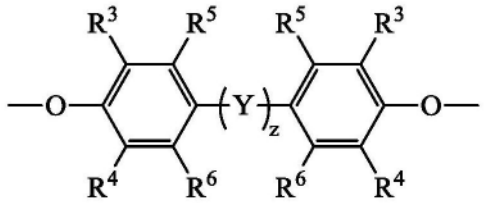
[0036] 其中,n是从4至50的整数。

[0037] 在一个方面,封端的聚(苯醚)具有以下结构:

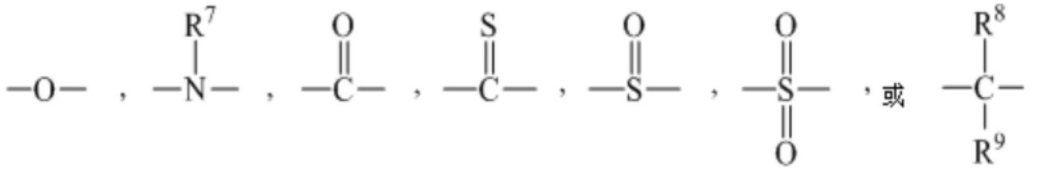
[0038] 

[0039] 其中,Z^1、Z^2、Z^3、Z^4、R^1和R^2可以如上所述,并且x和y各自独立地是0至50,条件是x和y的和是2至53。在一个方面,Z^2和Z^3各自是氢并且Z^1和Z^4各自是未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基。在一方面,Z^1和Z^4各自是C_{1-6}烷基,例如甲基。在一个方面,R^1是未取代的亚苯基。在一个方面,R^1衍生自对苯二甲酸或间苯二甲酸。在一个方面,R^2包含苯基、甲基取代的苯基、二甲基取代的苯基、苯基取代的苯基、苄基取代的苯基、枯基取代的苯基、或萘基,优选苯基或萘基。

[0040] L可以是下式的基团:

[0041] 

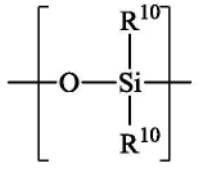
[0042] 其中,每次出现的R^3、R^4、R^5、和R^6独立地包括氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、或C_{2-12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;z是0或1;并且Y具有包含以下的结构:

[0043] 

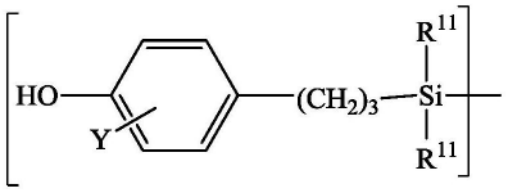
[0044] 其中,每次出现的R^7独立地包括氢和C_{1-12}烃基,并且每次出现的R^8和R^9各自独立地是氢、C_{1-12}烃基、或C_{1-6}亚烃基,其中R^8和R^9共同形成C_{4-12}亚烷基。例如,R^8和R^9可以共同形成环己叉基。

[0045] 在一个方面,L可以是源自羟基芳基二封端的聚硅氧烷的基团。当L衍生自羟基芳基封端的聚硅氧烷时,聚(苯醚)可以称为具有至少一个聚(苯醚)嵌段和至少一个聚硅氧烷嵌段的聚(苯醚)-硅氧烷嵌段共聚物。

[0046] 羟基芳基二封端的聚硅氧烷可以包括多个具有以下结构的重复单元:

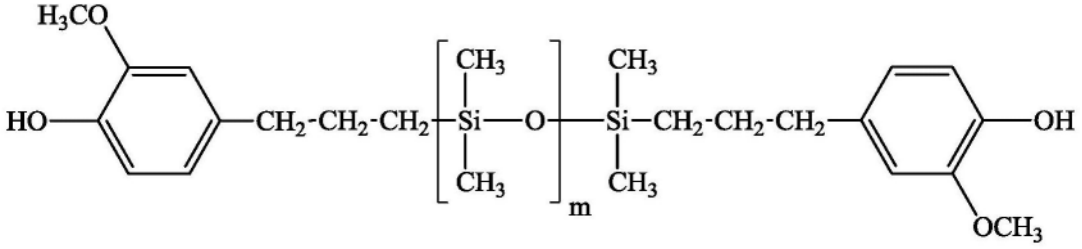
[0047] 

[0048] 其中,每次出现的R^{10}独立地是氢、C_{1-12}烃基或C_{1-12}卤代烃基。羟基芳基二封端的聚硅氧烷进一步包括具有以下结构的两个末端单元:

[0049] 

[0050] 其中,Y是氢、C_{1-12}烃基、C_{1-12}烃氧基、或卤素,并且其中每次出现的R^{11}独立地是氢、C_{1-12}烃基或C_{1-12}卤代烃基。在一个方面,每次出现的R^{10}和R^{11}是甲基,并且Y是甲氧基。

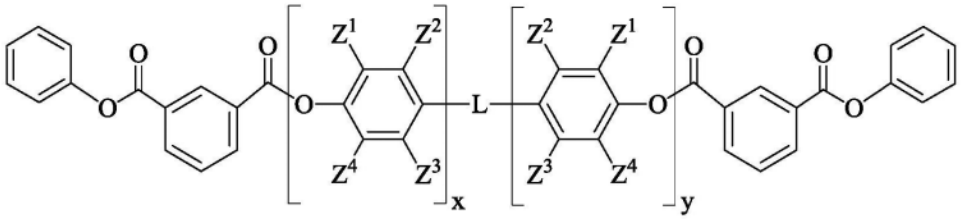
[0051] 在一个方面,羟基芳基封端的聚硅氧烷具有以下结构:

[0052] 

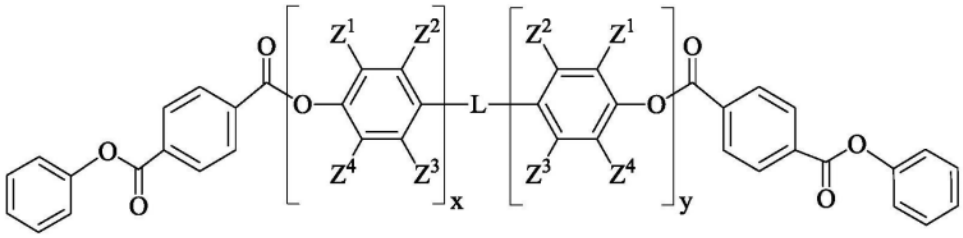
[0053] 其中,m平均为5至100,或5至45,或30至60。

[0054] 在一个方面,R^3和R^4不是氢。在一个方面,R^3和R^4各自是C_{1-6}烷基,优选地是甲基,并且R^5和R^6各自是氢。在一个具体方面,每次出现的R^3和R^4是甲基,每次出现的R^5和R^6是氢,z是1,以及Y是异丙叉基。在一个方面,每次出现的R^3和R^4是甲基,每次出现的R^5和R^6是氢,z是1,以及Y是异丙叉基,并且Z^2和Z^3各自是氢,并且Z^1和Z^4各自是未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基,优选甲基。

[0055] 在一个方面,封端的聚(苯醚)可以具有以下结构:

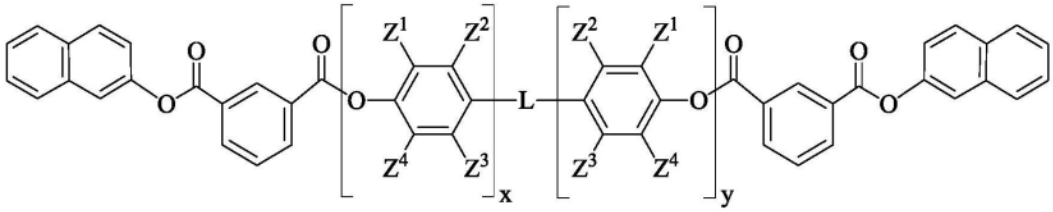


,

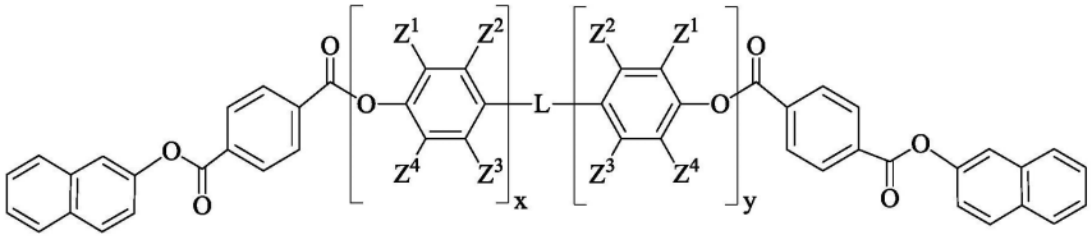


,

[0056]

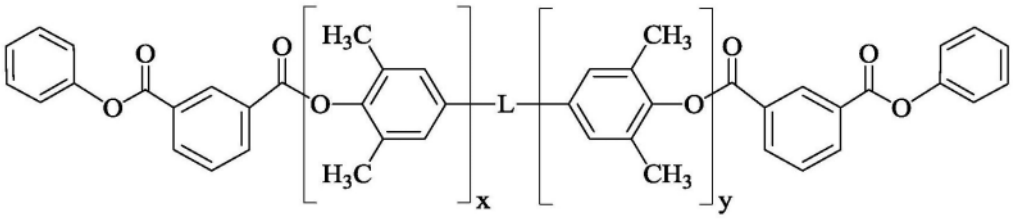


，或



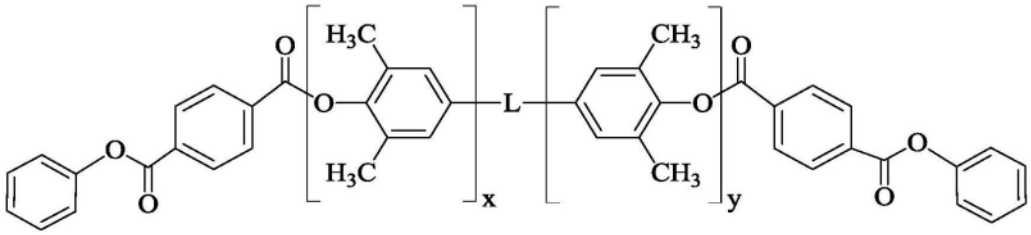
,

[0057] 其中，Z^1，Z^2，Z^3，Z^4，L，x以及y可以如以上所定义。在一个方面，封端的聚(苯醚)可以具有以下结构：

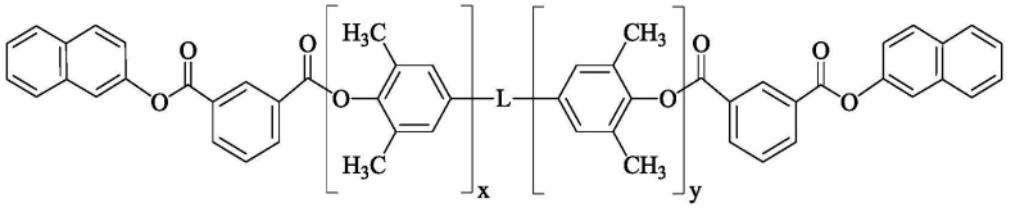


,

[0058]

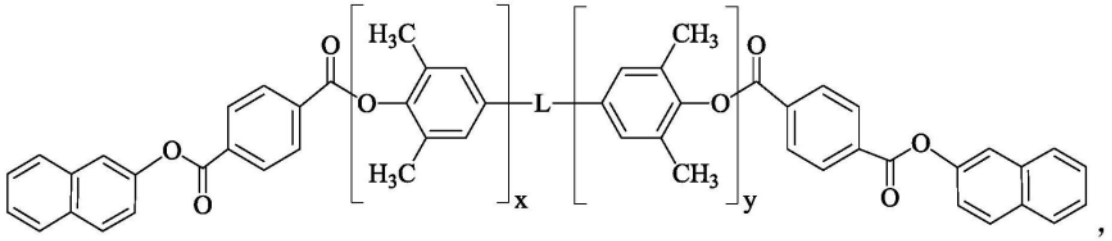


,



，或

[0059]

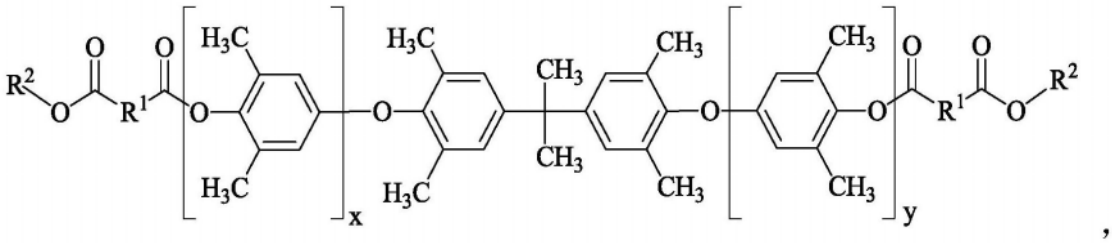


，

[0060] 其中，L，x和y可以如以上所定义。

[0061] 在一个方面，封端的聚(苯醚)可以具有以下结构：

[0062]



，

[0063] 其中，x、y、R^1和R^2可以如以上所定义。在一个方面，R^1是二价亚苯基；并且R^2是苯基或萘基。

[0064] 聚(苯醚)可以具有小于20,000克/摩尔，或小于10,000克/摩尔，或小于7,500克/摩尔的数均分子量。例如，聚(苯醚)可以具有500至20,000g/mol，或500至10,000g/mol，或500至7,500g/mol的数均分子量。分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物来确定，或者可以由使用核磁共振(NMR)光谱确定的聚合度来计算。

[0065] 聚(苯醚)可以具有小于或等于0.15分升/克、优选0.02至0.15分升/克、更优选0.12至0.13分升/克的特性粘度。特性粘度可以在25℃下在氯仿中通过乌氏粘度计测定。

[0066] 通过包括在催化剂和可选的二元酚存在下氧化聚合一元酚以提供具有酚端基的聚(苯醚)的方法可以制备封端的聚(苯醚)。氧化聚合可以在有机溶剂的存在下进行。合适的有机溶剂可包括醇、酮、脂族和芳族烃、氯代烃、硝基烃、醚、酯、酰胺、混合的醚-酯、亚砜等，条件是它们不干扰或进入氧化反应。高分子量聚(苯醚)可以大大增加反应混合物的粘度。因此，有时希望使用溶剂体系，该溶剂体系将引起它们沉淀，同时允许较低分子量的聚合物保持在溶液中直到它们形成较高分子量的聚合物。有机溶剂可包括例如甲苯、苯、氯苯、邻二氯苯、硝基苯、三氯乙烯、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿或它们的组合。优选的溶剂包括芳族烃。在一个方面，有机溶剂包括甲苯、苯、二甲苯、氯仿、氯苯或它们的组合，优选甲苯。

[0067] 氧化聚合进一步在铜-胺催化剂存在下进行。铜胺催化剂的铜源可包含铜或亚铜离子的盐，包括卤化物、氧化物和碳酸盐。替代地，铜可以以亚烷基二胺配体的预形成盐的形式提供。优选的铜盐包括卤化亚铜、卤化铜和它们的组合。尤其优选溴化亚铜、溴化铜以及它们的组合。

[0068] 优选的铜-胺催化剂包含仲亚烷基二胺配体。合适的仲亚烷基二胺配体描述于Hay

的美国专利第4,028,341号中,并且由以下分子式表示:

[0069] R^b—NH—R^a—NH—R^c

[0070] 其中,R^a是取代的或未取代的二价残基,其中两个或三个脂族碳原子形成这两个二胺氮原子之间的最接近的连接;并且R^b和R^c各自独立地是异丙基或取代的或未取代的C_{4-8}叔烷基。R^a的实例包括:亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、2,3-亚丁基、不同亚戊基异构体(具有将两个游离价隔开的二至三个碳原子)、苯基亚乙基、甲苯基亚乙基、2-苯基-1,2-亚丙基、环己基亚乙基(cyclohexylethylene)、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,2-亚环丙基、1,2-亚环丁基、1,2-亚环戊基等。优选地,R^a是亚乙基。R^b和R^c的实例可以包括异丙基、叔丁基、2-甲基-丁-2-基、2-甲基-戊-2-基、3-甲基-戊-3-基、2,3-二甲基-丁-2-基、2,3-二甲基戊-2-基、2,4-二甲基-戊-2-基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基等。R^b和R^c的高度优选的实例是叔丁基。示例性的仲亚烷基二胺配体是N,N'-二-叔丁基乙二胺(DBEDA)。铜与仲亚烷基二胺的合适摩尔比为1:1至1:5,优选1:1至1:3,更优选1:1.5至1:2。

[0071] 优选的包含仲亚烷基二胺配体的铜-胺催化剂可以进一步包含仲单胺。合适的仲单胺配体描述于Bennett等人的共同转让的美国专利第4,092,294号中,并且由下式表示:

[0072] R^d—NH—R^e

[0073] 其中,R^d和R^e各自独立地是取代的或未取代的C_{1-12}烷基,并且优选取代的或未取代的C_{3-6}烷基。仲单胺的实例包括二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二叔丁胺、N-异丙基叔丁胺、N-仲丁基叔丁胺、二正戊胺、双(1,1-二甲基丙基)胺等。高度优选的仲单胺是二正丁胺(DBA)。铜与仲单胺的合适的摩尔比是1:1至1:10、优选1:3至1:8、并且更优选1:4至1:7。

[0074] 优选的包含仲亚烷基二胺配体的铜-胺催化剂可以进一步包含叔单胺。合适的叔单胺配体描述于上述Hay美国专利第4,028,341号和Bennett美国专利第4,092,294号中,并且包括杂环胺和某些三烷基胺,其特征在于胺氮连接到至少两个具有小横截面的基团。在三烷基胺的情况下,优选至少两个烷基是甲基,第三个是伯C_{1-8}烷基或仲C_{3-8}烷基。尤其优选第三取代基具有不超过4个碳原子。高度优选的叔胺是二甲基丁基胺(DMBA)。铜与叔胺的合适摩尔比小于1:20,优选小于1:15,优选1:1至小于1:15,更优选1:1至1:12。

[0075] 铜-胺催化剂(以金属的摩尔测量)与聚(苯醚)起始材料的合适的摩尔比是1:50至1:400,优选1:100至1:200,更优选1:100至1:180。

[0076] 在铜-胺催化剂存在下进行的反应可以任选地在溴离子存在下进行。已经提到溴离子可以作为溴化亚铜或溴化铜盐提供。还可以通过添加4-溴苯酚(如2,6-二甲基-4-溴苯酚)来提供溴离子。另外的溴离子可以以氢溴酸、碱金属溴化物或碱土金属溴化物的形式提供。溴化钠和氢溴酸是高度优选的溴化物来源。溴离子与铜离子的合适比率为2至20,优选3至20,更优选4至7。

[0077] 在一个方面,同时向氧化聚合反应中加入上述铜-胺催化剂的每种组分。

[0078] 氧化聚合可以可选地进一步在一种或多种另外的组分(包括低级烷醇或二醇、少量的水、或相转移剂)的存在下进行。通常没有必要在反应期间除去反应副产物水。

[0079] 在一个方面,存在相转移剂。合适的相转移剂可以包括,例如,季铵化合物、季鏻化合物、叔锍化合物、或它们的组合。优选地,相转移剂可以是式$(R^3)_4Q^+X$,其中每个R^3相同或不同,且为C_{1-10}烷基;Q是氮或磷原子;并且X是卤素原子或C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。示例性

相转移催化剂包括$(CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$以及$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$，其中X是Cl^-、Br^-、C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。相转移剂的有效量可以是0.1至10wt％，或0.5至2wt％，各自基于反应混合物的重量。在一个方面，存在相转移剂，并且相转移剂包括N,N,N'N'-二癸基二甲基氯化铵。

[0080] 氧化聚合可以在20至70℃、优选30至60℃、更优选45至55℃的温度下进行。根据所选择的精确反应条件，总聚合反应时间-即，在引发氧化聚合和终止氧化聚合之间流逝的时间-可以变化，但它通常是100至250分钟，确切地145至210分钟。

[0081] 该方法进一步包括终止氧化聚合以形成终止后反应混合物。当停止氧气流至反应容器时，终止反应。通过用无氧气体如氮气冲洗除去反应容器顶部空间中的残余氧。

[0082] 在聚合反应终止之后，将聚合催化剂的铜离子从反应混合物中分离。这通过将螯合剂与终止后反应混合物结合以形成螯合混合物来实现。螯合剂包括氨基多羧酸的碱金属盐，优选氨基乙酸的碱金属盐，更优选次氮基三乙酸、乙二胺四乙酸的碱金属盐，或它们的组合，甚至更优选次氮基三乙酸的钠盐、乙二胺四乙酸的钠盐，或它们的组合。在一个方面，螯合剂包括次氮基三乙酸的碱金属盐。在一个方面，螯合剂是次氮基三乙酸的钠盐或钾盐，具体地次氮基三乙酸三钠。在搅拌螯合混合物之后，该混合物包含含有螯合铜离子的水相和含有溶解的聚(苯醚)的有机相。螯合混合物可以不包括Cooper等人的美国专利第4,110.311号所要求的二元酚、Cooper等人的美国专利第4,116,939号所要求的芳族胺、以及Cooper等人的美国专利第4,110.311号所要求的温和还原剂，其包括二氧化硫、亚硫酸、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺及其盐、磷酸盐、葡萄糖以及它们的混合物。将螯合混合物在40至55℃、具体地45至50℃的温度下保持5至100分钟、具体地10至60分钟、更具体地15至30分钟。温度和时间的这种组合对于铜螯合是有效的，同时还将聚(苯醚)的分子量降解最小化。螯合步骤包括(并结束)分离螯合混合物的水相和有机相。该分离步骤可以在40℃至55℃、具体地45℃至50℃的温度下进行。用于将螯合混合物保持在40-55℃下的5至100分钟的时间间隔是从终止后反应混合物首次与螯合剂组合的时间至水相和有机相的分离完成的时间测量的。

[0083] 方法进一步包括在有效提供封端的聚(苯醚)的条件下使聚(苯醚)与封端剂反应。可以选择合适的封端剂以提供期望的封端的聚(苯醚)，而无需过度实验并且由本公开引导。在以下实例中提供了用于制造封端的聚(苯醚)的示例性方法。

[0084] 还提供了包括封端的聚(苯醚)的可固化的热固性组合物。例如，基于可固化的热固性组合物的总重量，封端的聚(苯醚)可以以1至95重量百分数(wt％)、或5至95wt％、或10至85wt％、或20至80wt％、30至70wt％、或5至30wt％、或5至15wt％的量存在于可固化的热固性组合物中。

[0085] 可固化的热固性组合物可以进一步包含交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂、或它们的组合中的一种或多种。在一个方面，可固化的热固性组合物可以进一步包含阻燃剂、填料、偶联剂、或它们的组合中的一种或多种。例如，可固化的热固性组合物可以包括交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂、或它们的组合中的一种或多种；并且可以进一步包括阻燃剂、填料、偶联剂、或它们的组合中的一种或多种。

[0086] 热固性树脂、交联剂和偶联剂之间存在相当大的重叠。如在本文中使用的，术语“交联剂”包括可以用作热固性树脂、交联剂、偶联剂、或它们的组合的化合物。例如，在一些

情况下,作为热固性树脂的化合物也可以用作交联剂、偶联剂、或两者。

[0087] 热固性树脂没有特别限制,并且热固性树脂可以单独使用或以两种或更多种热固性树脂(例如,包括一种或多种辅助热固性树脂)的组合使用。示例性热固性树脂包括环氧树脂、氰酸酯树脂、(双)马来酰亚胺树脂、(聚)苯并噁嗪树脂、乙烯基树脂(例如,乙烯基苄基醚树脂)、酚醛树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、芳基环丁烯树脂、全氟乙烯基醚树脂、具有可固化不饱和度(例如,乙烯基官能度)的单体、低聚物或聚合物等、或它们的组合。

[0088] 在一个方面,可固化的热固性组合物包含封端的聚(苯醚)和环氧树脂。

[0089] 环氧树脂通常可以是适用于热固性树脂的任何环氧树脂。在此上下文中,术语"环氧树脂"是指含环氧乙烷环的化合物的可固化组合物,如在例如C.A.May,Epoxy Resins,2.sup.nd Edition,(New York&Basle:Marcel Dekker Inc.),1988中所描述的。环氧树脂可以包括双酚A型环氧树脂,诸如从双酚A获得的那些和通过用卤素原子、具有6个或更少碳原子的烷基或苯基取代双酚A的2-位、3-位和5-位中的至少一个位置获得的树脂;双酚F型环氧树脂,诸如从双酚F获得的那些和通过用卤素原子、具有6个或更少碳原子的烷基或苯基取代双酚F的2-位、3-位和5-位中的至少一个位置获得的树脂;缩水甘油基醚化合物,其衍生自二价或三价或更多价酚,诸如对苯二酚、间苯二酚、三-4-(羟苯基)甲烷和1,1,2,2-四(4-羟苯基)乙烷;酚醛清漆型环氧树脂,其衍生自酚醛清漆树脂,该酚醛清漆树脂是酚(诸如苯酚和邻甲酚)和甲醛之间的反应产物,包括双酚A酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂;脂环族环氧化合物,诸如2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷、2,2-双[4-(2,3-环氧丙基)环己基]丙烷、乙烯基环己烯二氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯;含有二环戊二烯的聚环氧化物;衍生自以下的胺型环氧树脂:苯胺、对氨基苯酚、间氨基苯酚、4-氨基-间甲酚、6-氨基-间甲酚、4,4'-二氨基二苯基-乙烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)-苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)-苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、2,2-双(4-氨基-苯氧基苯基)丙烷、对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、对苯二甲基二胺、间苯二甲基二胺、1,4-环己烷-双(甲胺)、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-茚满等;杂环环氧化合物和缩水甘油酯型环氧化合物,例如,衍生自芳族羧酸(诸如对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸)的缩水甘油酯的那些。"环氧树脂"还可以包括包含两个或更多个环氧基的化合物和芳族二羟基化合物的反应产物,其可以是可选地卤素取代的并且可以单独地或以两种或更多种的组合使用。

[0090] 氰酸酯不受限制,并且可以使用由氰酸酯单体组成的任何树脂,这些单体聚合以形成包含多个氰酸酯(-OCN)官能团的聚合物。氰酸酯单体、使用氰酸酯前体制备的预聚物(即部分聚合的氰酸酯单体或氰酸酯单体的共混物)、均聚物和共聚物,以及这些化合物的组合。例如,氰酸酯可以根据Ian Hamerton,Blackie Academic and Professional的"氰酸酯树脂的化学和技术"、美国专利第3,553,244号和JP-A-7-53497中公开的方法制备。示例性的氰酸酯树脂包括2,2-双(4-氰酰苯基)-丙烷、双(4-氰酰苯基)乙烷、双(3,5-二甲基-4-氰酰苯基)甲烷、2,2-双(4-氰酰苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、α,α'-双(4-氰酰苯基)-间-二异丙基-苯、由二环戊二烯-苯酚共聚物制备的氰酸酯树脂、以及由这些单体制备的预聚物。预聚物的实例是PRIMASET BA-230S(Lonza)。氰酸酯预聚物可以是均聚物或可以是并入

其他单体的共聚物。此类共聚物的实例包括可从Mitsubishi Gas Chemical获得的BT树脂，例如BT 2160和BT 2170，它们是用氰酸酯单体和双马来酰亚胺单体制成的预聚物。在US 7393904、US 7388057、US 7276563和US 7192651中公开了其他氰酸酯聚合物、单体、预聚物以及氰酸酯单体与其他非氰酸酯单体的共混物。

[0091] 双马来酰亚胺树脂可以通过单体双马来酰亚胺与亲核体如二胺、氨基苯酚或氨基苯并酰肼的反应制备，或通过双马来酰亚胺与二烯丙基双酚A的反应制备。示例性双马来酰亚胺树脂包括1,2-双马来酰亚胺基乙烷、1,6-双马来酰亚胺基己烷、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(4,4'-bis(citracon-imido)diphenylmethane)、2,2-双(4-马来酰亚胺基苯基)丙烷、1-苯基-1,1-双(4-马来酰亚胺基苯基)乙烷、N,N-双(4-马来酰亚胺基苯基)甲苯、3,5-双马来酰亚胺基-1,2,4-三唑、N,N'-亚乙基双马来酰亚胺、N,N'-六亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-间-亚苯基-双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基-醚双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯砜双马来酰亚胺、N,N'-4,4'二环己基甲烷-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-甲基二甲苯-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-对亚苯基)双马来酰亚胺、以及在US 3,562,223、US 4,211,860和US 4,211,861中公开的那些，或者通过例如在US 3,018,290中描述的方法制备的那些。

[0092] 苯并噁嗪化合物在分子中具有苯并噁嗪环。示例性苯并噁嗪单体可以在有或没有溶剂的情况下由醛、酚和伯胺的反应制备。用于形成苯并噁嗪的酚类化合物包括苯酚和多酚。使用具有两个或更多个在形成苯并噁嗪中具有反应性的羟基的多酚可以产生支链产物、交联产物或支链产物和交联产物的组合。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。

[0093] 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'-联苯酚、4,4-联苯酚、4,4'-异丙叉基二酚、4,4'-异丙叉基双(2-甲基-苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚(双酚M)、4,4'-异丙叉基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)-双酚、4,4'-乙叉基二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫代二酚、4,4'-磺酰二酚、4,4'-亚磺酰基二酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)-双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)二酚、4,4'-(环己叉基)二酚、4,4'-(环十二烷叉基)二酚、4,4'-(双环[2.2.1]庚叉基)二酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二酚、异丙叉基-双(2-烯丙基苯酚)、3,3-双(4-羟基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1,1'-螺二-[茚]5,6'-二醇、二羟基二苯甲酮、三(4-羟基苯基)甲烷、三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)丙烷、三(4-羟基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷、四(4-羟基苯基)乙烷、二环戊二烯基双(2,6-二甲基苯酚)、二

环戊二烯基双(邻甲酚)、二环戊二烯基双酚等。

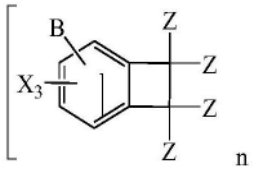
[0094] 用于形成苯并噁嗪的醛可为任何醛,例如具有1至10个碳原子的醛。例如,醛可以是甲醛。用于形成苯并噁嗪的胺可为芳族胺、脂族胺、烷基取代的芳族胺、或芳族取代的烷基胺。胺可为多胺,例如以制备用于交联的多官能苯并噁嗪单体。

[0095] 用于形成苯并噁嗪的胺具有1至40个碳原子,除非它们包括芳环,并且然后它们可以具有6至40个碳原子。二-或多官能的胺可以是将一个聚苯并噁嗪连接至另一个的支点。

[0096] 在一些实例中,在150℃至300℃下的热聚合可以用于聚合苯并噁嗪单体。聚合可以以本体、由溶液或其它方式进行。催化剂(如羧酸)可以用于在相同温度下降低聚合温度或加速聚合速率。

[0097] 乙烯基苄基醚树脂可以由苯酚与乙烯基苄基卤如乙烯基苄基氯的缩合制备。双酚-A和三酚和多酚通常用于生产聚(乙烯基苄基醚),其可以用于生产交联的热固性树脂。示例性乙烯基苄基醚可以包括由乙烯基苄基卤化物与以下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)对苯二酚、双(2,6-二甲基苯酚)2,2'-联苯酚、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'-四甲基联苯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3'5-二溴联苯酚、4,4'-异丙叉基联苯酚、4,4'-异丙叉基双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2,6-二甲基苯酚)(四甲基双酚A)、4,4'-异丙叉基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4'-异丙叉基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)双酚、4,4'-乙叉基联苯酚、4,4'-氧基联苯酚、4,4'-硫代联苯酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰联苯酚、4,4'-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基联苯酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯-乙烯、双(4-羟基苯基)甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)联苯酚、4,4'-(环己叉基)联苯酚、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚、4,4'-(双环[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、二羟基二苯甲酮、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-羟基-苯基)甲烷、四(4-羟基苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-乙烷、双(4-羟基苯基)苯基膦氧化物、二环戊二烯基-双(2,6-二甲基苯酚)、二环戊二烯基双酚等。

[0098] 芳基环丁烯类包括衍生自以下结构的化合物的那些:

[0099] 

[0100] 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、芳基烷叉基、二芳基甲叉基、甲叉基二烷基硅烷基、芳基烷基硅烷基、二芳基硅烷基以及C_{6-20}酚类化合物);每次出现的X独立地是羟基或

C_{1-24}烃基(包括直链和支链烷基和环烷基);并且每次出现的Z独立地是氢、卤素、或C_{1-12}烃基;并且n是1至1000、或1至8,或n是2、3、或4。其他示例性芳基环丁烯类以及芳基环丁烯类合成方法可以在US 4,743,399、US 4,540,763、US 4,642,329、US 4,661,193、US 4,724,260、以及5391,650中找到。

[0101] 全氟乙烯醚通常由苯酚和溴四氟乙烷合成,接着锌催化的还原消除,产生ZnFBr和所需的全氟乙烯基醚。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类包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2-(二苯基-磷酰基)对苯二酚、双(2,6-二甲基苯酚)2,2'-联苯酚、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'-四甲基联苯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3'5-二溴联苯酚、4,4'-异丙叉基双酚(双酚A)、4,4'-异丙叉基双(2,6-二溴苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-甲基苯酚)、4,4'-异丙叉基双(2-烯丙基苯酚)、4,4'(1,3-亚苯基二异丙叉基)-双酚、4,4'-异丙叉基双(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)-双酚、4,4'-乙叉基联苯酚、4,4'氧基联苯酚、4,4'硫联苯酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰基联苯酚、4,4'-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基联苯酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)-双酚、双(4-羟基苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟基苯基)-甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)联苯酚、4,4'-(环已叉基)联苯酚、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚、4,4'-(双环[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、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(2-甲基苯酚)、二环戊二烯基双酚等。

[0102] 交联剂,其也包括辅助交联剂,不受特别限制。交联剂可单独使用或以两种或更多种不同交联剂的组合使用。示例性交联剂和辅助交联剂包括具有可固化的乙烯基官能度的低聚物或聚合物。此类材料包括具有可交联不饱和度的低聚物和聚合物。实例包括具有基于丁二烯的不饱和键的丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)和丁腈橡胶(NBR);具有基于异戊二烯的不饱和键的天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶;具有基于二环戊二烯(DCPD)、乙叉基降冰片烯(ENB)或1,4-二已二烯(1,4-HD)的不饱和键的乙烯-α-烯烃共聚物弹性体(例如,通过使乙烯、α-烯烃和二烯共聚获得的乙烯-α-烯烃共聚物,诸如乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三聚物(EBDM))。实例还包括氢化丁腈橡胶、氟烷橡胶诸如偏二氟乙烯-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,例如几种类型的液体丁二烯橡胶,和通过阴离子活性聚合制备的具有1,2-乙烯基连接的丁

二烯聚合物的液体无规丁二烯橡胶。还可以使用液体苯乙烯丁二烯橡胶、液体腈丁二烯橡胶(Ube Industries,Ltd.的CTBN、VTBN、ATBN等)、液体氯丁二烯橡胶、液体聚异戊二烯、二环戊二烯型烃聚合物和聚降冰片烯(例如,由Elf Atochem销售)。

[0103] 含有升高水平的1,2加成的聚丁二烯树脂对于热固性基质是所需的。实例包括由Ricon Resins,Inc.出售的功能化的聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)无规共聚物,商品名为RICON、RICACRYL和RICOBOND树脂。这些包括含有低乙烯基含量的丁二烯,例如RICON 130、131、134、142;含有高乙烯基含量的聚丁二烯,例如RICON 150、152、153、154、156、157和P30D;苯乙烯和丁二烯的无规共聚物,包括RICON 100、181、184和马来酸酐接枝聚丁二烯以及由其衍生的醇缩合物,例如RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6和RICON 156MA17。还包括可用于改善粘合性的聚丁二烯,包括RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500;聚丁二烯RICON 104(25％聚丁二烯在庚烷中)、RICON 257(35％聚丁二烯在苯乙烯中)和RICON 257(35％聚丁二烯在苯乙烯中);(甲基)丙烯酸官能化的聚丁二烯,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 0 1731HS和RICOBOND 1756HS。其他丁二烯树脂包括聚(丁二烯-异戊二烯)嵌段和无规共聚物,如分子量为3,000-50,000g/mol的那些和分子量为3,000-50,000g/mol的聚丁二烯均聚物。还包括用马来酸酐官能团、2-羟乙基马来酸官能团、或羟基化官能团官能化的聚丁二烯、聚异戊二烯、以及聚丁二烯-异戊二烯共聚物。

[0104] 具有可固化乙烯基官能度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。例如,交联剂。其他示例性交联剂进一步包括多官能团交联单体,诸如每个单体分子具有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯单体。示例性多官能单体包括二(甲基)丙烯酸酯类,例如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等;三(甲基)丙烯酸酯类,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯等;三(甲基)烯丙基类,例如三(甲基)烯丙基氰脲酸酯、三(甲基)烯丙基异氰脲酸酯、柠檬酸的三(甲基)烯丙基酯、磷酸的三(甲基)烯丙基酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯、三(甲基)丙烯酸酯等;四(甲基)丙烯酸酯类,例如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等;五(甲基)丙烯酸酯类,例如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等;六(甲基)丙烯酸酯类,例如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯等;缩水甘油基化合物,例如缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基缩水甘油醚、1-氯-2,3-

环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、2-溴-3,4-环氧丁基(甲基)丙烯酸酯、2-(环氧乙氧基)-乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(3,4-环氧丁氧基)-乙基(甲基)丙烯酸酯等;多硫醇化合物,例如三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等;硅烷类,例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、乙烯基三(甲基乙基肟基)硅烷、乙烯基三-(丙酮肟基)硅烷、甲基三(甲基乙基肟基)硅烷、甲基三(丙酮肟基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二-叔丁氧基-二乙酰氧基硅烷、甲基三(乳酸乙酯)硅烷、乙烯基三(乳酸乙酯)硅烷等;碳二亚胺类,例如N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐、二环已基碳二亚胺等;或它们的组合。可固化热固性组合物可以任选地包括交联催化剂,诸如羧酸盐。

[0105] 当可固化热固性组合物包括交联剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,交联剂可以以1wt%至60wt%、或5wt%至45wt%、或10wt%至30wt%的量被包括。

[0106] 可固化的热固性组合物可以包括一种或多种固化剂。如在本文中使用的,术语"固化剂"包括各种描述为固化剂、硬化剂等、或两者的化合物。

[0107] 示例性的固化剂和硬化剂包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐等。例如,酚类硬化剂包括酚醛清漆型酚树脂、甲阶型(resole type)酚树脂、甲酚酚醛清漆树脂、芳烷基型酚树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、二环戊二烯型酚树脂、萜烯改性的酚树脂、联苯型酚树脂、联苯改性的苯酚芳烷基树脂、双酚、三苯甲烷型酚树脂、四苯醇乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、氨基三嗪改性的酚树脂、或它们的组合。酸酐硬化剂的实例包括甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)和烯烃-马来酸酐共聚物诸如马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯或它们的组合。其他固化剂和硬化剂包括化合物,例如二氰胺、聚酰胺、酰胺基胺、酚醛胺、曼尼希碱、酸酐、酚醛树脂、胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、羧酸官能聚酯、多硫化物、聚硫醇、异氰酸酯、氰酸酯化合物、或它们的任何组合。其他示例性固化剂包括叔胺、路易斯酸和具有不饱和度的低聚物或聚合物。

[0108] 当可固化热固性组合物包含固化剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,固化剂可以以0.01至50wt%、或0.1至30wt%、或0.1至20wt%的量被包含。

[0109] 可固化的热固性组合物可以包括固化催化剂。如在本文中使用的,术语"固化催化剂"包括被不同地描述为固化促进剂、固化促进剂、固化催化剂、和固化助催化剂的化合物。

[0110] 示例性固化促进剂包括杂环促进剂,诸如包含1至4个环杂原子的取代的或未取代的C_{3-6}杂环,其中每个杂原子独立地相同或不同,并且是氮、氧、磷、硅或硫。杂环促进剂包括苯并三唑类;三嗪类;哌嗪类,例如氨乙基哌嗪、N-(3-氨基丙基)哌嗪等;咪唑类,例如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-异丙基咪唑、2-异丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-异丁基咪唑、2-异丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基

咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑;环状脒类,例如4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷、二氮杂双环十一烯、2-苯基咪唑啉等;N,N-二甲基氨基吡啶;磺胺酰草胺(sulfamidate);或它们的组合。

[0111] 胺固化促进剂包括异佛尔酮二胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、2,2-二甲基丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,12-二氨基十二烷、4-氮杂七亚甲基二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)丁烷-1,4-二胺、双氰胺、二酰胺二苯甲烷、二酰胺二苯磺酸(胺加合物)、4,4'-亚甲基二苯胺、二乙基甲苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、三聚氰胺甲醛树脂、脲甲醛树脂、四亚乙基五胺、3-二乙基氨基丙胺、3,3'-亚氨基双丙胺、2,4-双(对氨基苄基)苯胺、四亚乙基五胺、3-二乙基氨基丙胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,2-和1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1,2-二氨基-4-乙基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1-环己基-3,4-氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'二氨基二环己基丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-1-环己烷氨基丙烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷、间苯二甲二胺和对苯二甲二胺,或二乙基甲苯二胺;或叔胺硬化促进剂,诸如三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苄基二甲胺(BDMA)、α-甲基苄基二甲胺、N,N-二甲基氨基吡啶、N,N-二甲基氨基乙醇、N,N-二甲基氨基甲酚、或三(N,N-二甲基氨基甲基)苯酚;或它们的组合。

[0112] 固化促进剂可以是潜在阳离子固化催化剂,包括例如二芳基碘鎓盐、膦酸酯、磺酸酯、羧酸酯、膦叶立德、三芳基锍盐、苄基锍盐、芳基重氮盐、苄基吡啶鎓盐、苄基铵盐、异噁唑鎓盐等、或它们的组合。二芳基碘鎓盐可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+X^-$,其中R^{10}和R^{11}各自独立地是C_{6-14}单价芳烃基团,可选地用1至4个选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、硝基和氯的单价基团取代;并且其中X-是阴离子。另外的固化促进剂可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$,其中$R^{10}$和$R^{11}$各自独立地是$C_{6-14}$单价芳烃,可选地用1至4个$C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基、硝基、或氯取代;例如4-辛氧基苯基苯基碘鎓六氟锑酸盐。

[0113] 固化促进剂可以是金属盐络合物,诸如脂族或芳族羧酸的铜(II)、铝(III)、锌、钴、锡盐,其选自乙酸、硬脂酸、葡萄糖酸、柠檬酸、苯甲酸的铜(II)、锡(II)和铝(III)盐、以及它们的混合物。例如,固化促进剂可以是β-二酮酸的铜(II)或铝(III)盐;乙酰丙酮酸的铜(II)、铁(II)、铁(III)、钴(II)、钴(III)或铝(III)盐;辛酸的锌(II)、铬(II)、或锰(II)盐;或它们的组合。

[0114] 当可固化热固性组合物包含固化催化剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,固化催化剂可以以0.01至5wt%、或0.05至5wt%、或0.1至5wt%的量被包括。

[0115] 可固化热固性组合物可以任选地包括固化引发剂,如过氧化物化合物。示例性过氧化物固化引发剂可以包括苯甲酰基过氧化物、二枯基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、月桂基过氧化物、环己酮过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基苯过氧化氢、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧基2-乙基己基碳酸酯、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、丁基-4,4-双(叔丁基二氧基)戊酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己-3-炔、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、α,α'-双(叔丁基过氧基-间-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二枯基过氧化物、二(叔丁基过氧基苯二甲酸酯、叔丁基过氧基苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基

过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基苯基三苯基甲硅烷基过氧化物等,或它们的组合。

[0116] 当热固性可固化组合物包含固化引发剂时,基于热固性可固化组合物的总重量,固化引发剂可以以0.1至5wt%、或0.5至5wt%、或1至5wt%的量被包括。

[0117] 阻燃剂包括例如包含磷、溴或氯的有机化合物。出于监管原因,在某些应用中可优选非溴化和非氯化含磷阻燃剂,例如,有机磷酸酯和包含磷-氮键的有机化合物。

[0118] 磷阻燃剂的实例包括磷酸酯、磷腈、亚磷酸酯、膦、次膦酸酯、多磷酸酯和鏻盐。磷酸酯包括三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、异丙基化三苯基磷酸酯、苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对甲苯基二(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯、二甲苯基-二苯基磷酸酯;甲苯基-二苯基磷酸酯;1,3-亚苯基双(二-2,6-二甲苯基磷酸酯);9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、四苯基二磷酸酯(RDP)、缩合磷酸酯化合物诸如芳族缩合磷酸酯化合物;以及环状磷酸酯化合物、对苯二酚的双(二苯基)磷酸酯、双酚A的双(二苯基)磷酸酯等、或它们的低聚或聚合对应物、或它们的组合。

[0119] 磷腈化合物的实例包括环状磷腈化合物和链状磷腈化合物。环磷腈化合物(环磷腈)具有其中磷-氮双键存在于分子中的环状结构。次膦酸酯化合物的实例包括二烷基次膦酸铝、三-(二乙基次膦酸)铝、三-(甲基乙基次膦酸)铝、三-(二苯基次膦酸)铝、双-(二乙基次膦酸)锌、双-(甲基次膦酸)锌、双-(二苯基次膦酸)锌、钛氧基双-(二乙基次膦酸酯)、钛氧基双-(甲基乙基次膦酸酯)、和钛氧基双-(二苯基次膦酸酯)。多磷酸酯化合物的实例包括三聚氰胺多磷酸酯、蜜白胺(melam)多磷酸酯和蜜勒胺(melem)多磷酸酯。鏻盐化合物的实例包括四苯基鏻四苯基硼酸盐。亚磷酸酯化合物的实例包括三甲基亚磷酸酯和三乙基亚磷酸酯。含磷-氮键的阻燃剂化合物包括氯化磷腈、磷酯酰胺、磷酸酰胺、膦酸酰胺、次膦酸酰胺、以及三(氮丙啶基)氧化膦。

[0120] 卤化材料也可以用作阻燃剂,例如双酚,诸如2,2-双-(3,5-二氯苯基)-丙烷;双-(2-氯苯基)-甲烷;双(2,6-二溴苯基)-甲烷;1,1-双-(4-碘苯基)-乙烷;1,2-双-(2,6-二氯苯基)-乙烷;1,1-双-(2-氯-4-碘苯基)乙烷;1,1-双-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷;1,1-双-(3,5-二氯苯基)-乙烷;2,2-双-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷;2,6-双-(4,6-二氯萘基)-丙烷;和2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷;2,2-双-(3-溴-4-羟基苯基)-丙烷。其他卤化材料包括1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羟基苯,以及联苯,诸如2,2'-二氯联苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴联苯、和2,4'-二氯联苯以及十溴联苯醚、十溴二苯乙烷、以及低聚和聚合的卤化芳族化合物,诸如溴化苯乙烯、4,4-二溴联苯、乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、或双酚A和四溴双酚A与碳酸酯前体(例如,光气)的共聚碳酸酯。金属增效剂,例如氧化锑,也可以与阻燃剂一起使用。

[0121] 还可以使用无机阻燃剂,例如C_{1-16}烷基磺酸盐的盐,诸如全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、全氟辛烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙铵、和二苯砜磺酸钾;盐诸如Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$、和$BaCO_3$,或氟阴离子复合物诸如Li_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6、或

Na_3AlF_6。

[0122] 当可固化热固性组合物包含阻燃剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,阻燃剂可以以大于1wt%、或1至20wt%、或5至20wt%的量被包括。

[0123] 可固化热固性组合物可以进一步包括无机或有机填料,诸如颗粒填料、纤维填料等,或它们的组合。任何无机和有机填料,包括本领域已知的那些,可以没有限制地使用。

[0124] 示例性填料包括,例如,粘土、滑石、高岭土、硅灰石、云母、碳酸钙、碳酸镁;氧化铝、硫脲、玻璃粉、B-或Sn-基填充剂诸如硼酸锌、锡酸锌以及羟基锡酸锌;金属氧化物,诸如氧化锌和氧化锡、氧化铝、二氧化硅(包括熔融二氧化硅、气相二氧化硅、球形二氧化硅、和结晶二氧化硅)、氮化硼(包括球形氮化硼)、氮化铝、氮化硅、氧化镁、硅酸镁、三氧化锑、玻璃纤维(短切、研磨、或布)、玻璃垫、玻璃泡、中空玻璃微球、芳纶纤维、石英等、或它们的组合。其他示例性无机填料包括粉末状钛陶瓷,诸如钡的钛酸酯中的任意一种。铅、锶、钙、铋、镁等。无机填料还包括水合物,例如氢氧化铝、氢氧化镁、沸石和水滑石。在一个方面,填料可以用本文公开的偶联剂处理。

[0125] 玻璃纤维包括基于E、A、C、ECR、R、S、D、和NE玻璃、以及石英的那些。玻璃纤维可以具有任何合适的直径,如2至30微米(μm)、或5至25μm、或5至15μm。玻璃纤维在混合之前的长度不受限制并且可以是2至7毫米(mm)、或1.5至5mm。可替代地,可以使用较长的玻璃纤维或连续的玻璃纤维。合适的玻璃纤维可从供应商如Owens Corning、Nippon Electric Glass、PPG和Johns Manville商购获得。

[0126] 有机填料可以是,例如,聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚粉末、和聚(醚砜)粉末、聚(苯醚)粉末、聚苯乙烯、二乙烯基苯树脂等、或它们的组合。

[0127] 可以基于热膨胀系数(CTE)和热导率要求来选择填料。例如,Al_2O_3、BN、AlN或它们的组合可以用于具有高热导率的电子模块。例如,MgO可以用于增加的热导率和增加的CTE。例如,SiO_2(例如,无定形SiO_2)可以用于具有低CTE和小介电常数的轻质模块。

[0128] 当可固化热固性组合物包含填料时,基于可固化热固性组合物的总重量,填料可以以大于1wt%、或1至50wt%、或1至30wt%、或10至30wt%的量被包括。

[0129] 偶联剂,也称为粘合促进剂,包括铬络合物、硅烷、钛酸盐、铝酸锆、烯烃-马来酸酐共聚物、反应性纤维素酯等。示例性的烯烃-马来酸酐共聚物可以包括马来酸酐接枝的聚乙烯、马来酸酐接枝的聚丙烯、或它们的组合。示例性硅烷可以包括环氧硅烷化合物、氨基硅烷化合物、甲基丙烯酰氧基硅烷化合物、乙烯基硅烷化合物、或它们的组合。

[0130] 氨基硅烷偶联剂的实例是γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨基丙基甲基-二甲氧基硅烷、N-β(氨乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-β(氨乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷。说明性的环氧硅烷偶联剂包括γ-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、和γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷。甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂的实例包括γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基硅烷和γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0131] 其他示例性硅烷偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基

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

[0132] 当可固化热固性组合物包含偶联剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,偶联剂可以以0.01至5wt%、或0.05至5wt%、或0.1至5wt%的量被包含。

[0133] 可固化热固性组合物可以任选地包括溶剂。该溶剂可以是例如C_{3-8}酮、C_{3-8} N,N二烷基酰胺、C_{4-16}二烷基醚、C_{6-12}芳香烃、C_{1-3}氯代烃、C_{3-6}烷基烷酸酯、C_{2-6}烷基氰化物、或它们的组合。具体的酮溶剂包括,例如,丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、或它们的组合。具体的C_{4-8} N,N-二烷基酰胺溶剂包括,例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、或它们的组合。具体的二烷基醚溶剂包括,例如,四氢呋喃、乙二醇单甲醚、二噁烷、或它们的组合。具体的芳族烃溶剂包括,例如,苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯、或它们的组合。芳族烃溶剂可以是非卤化的。具体的C_{3-6}烷基链烷酸酯包括例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯或它们的组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或它们的组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或它们的组合。例如,溶剂可以是N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、四氢呋喃、γ-丁内酯、γ-己内酯、二甲亚砜、二苯甲酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、N,N-二甲基乙烯脲、N,N-二甲基丙烯脲、四甲基脲、丙二醇苯基醚、苯甲醚、邻苯二甲醚(veratrole)、邻二氯苯、氯苯、三氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、吡啶、甲基吡啶、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁基纤维素乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基纤维素乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、碳酸丙烯酯、环丁砜、离子液体、或它们的组合。

[0134] 当使用溶剂时,基于可固化热固性组合物的总重量,可固化热固性组合物可包含2至99重量%的溶剂。例如,基于可固化热固性组合物的重量总量,溶剂的量可以是5至80wt%、或10至60wt%、或20至50wt%。可以部分地选择该溶剂以调节该可固化的热固性组合物的粘度。因此,溶剂量可取决于变量,包括类型和线性嵌段共聚物、其他组分如固化添加剂的类型和量、任何辅助热固性树脂的类型和量、和用于可固化热固性组合物的任何后续加工的加工温度,例如用可固化热固性组合物浸渍增强结构以制备复合材料。该溶剂可以是无水的。例如,基于溶剂的总重量,溶剂可以包括小于100份每百万(ppm)、或小于50ppm、或小于10ppm的水。

[0135] 可固化的热固性组合物可以进一步包括可固化的不饱和单体组合物,其可以包括,例如,单官能苯乙烯化合物(例如,苯乙烯)、单官能(甲基)丙烯酸化合物等、或它们的组

合。例如,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。示例性的含烯烃和含炔烃的单体包括Yeager等人的美国专利第6,627,704号中描述的那些,并且包括Heilman等人的美国专利第4,304,705号中公开的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基氮杂内酯。示例性单官能单体包括单(甲基)丙烯酸酯,诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈等,或它们的组合。

[0136] 可固化热固性组合物可以可选地进一步包括一种或多种另外的添加剂。另外的添加剂包括,例如,染料、颜料、着色剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、消泡剂、润滑剂、分散剂、流动改性剂、防滴剂、防粘剂、抗静电剂、流动促进剂、加工助剂、基材粘合剂、脱模剂、增韧剂、低剖面添加剂(low profile additives)、应力消除添加剂等、或它们的组合。当存在时,基于可固化的热固性组合物的总重量,另外的添加剂可以以任何有效量,例如0.01至20wt%、或0.01至10wt%、或0.01至5wt%、或0.01至1wt%的量被包含。

[0137] 可以使用任何合适的方法通过结合封端的聚(苯醚)和本文公开的其它可选的组分制备可固化的热固性组合物。

[0138] 还提供了固化的热固性组合物,其包含可固化的热固性组合物的固化产物。对于可固化热固性组合物可以固化的方法没有特别限制。可固化组合物可以例如热固化或通过使用照射技术(包括UV照射或电子束照射)固化。例如,固化产物可通过将本文所定义的可固化热固性组合物加热足以蒸发溶剂并实现固化的时间和温度来获得。当使用热固化时,温度可以是30℃至400℃、或50℃至250℃、或100℃至250℃。加热可以是1分钟至24小时、或1分钟至6小时、或3小时至5小时。固化可以分阶段以产生部分固化并且通常无粘性的树脂,然后通过加热上述范围内的更长时期或温度来完全固化该树脂。如本文所使用的,术语"固化的"涵盖部分固化或完全固化的产品。

[0139] 该固化的热固性组合物可以具有一种或多种所需的特性。例如,热固性组合物可以具有大于或等于165℃、优选大于或等于170℃、更优选165至180℃的玻璃化转变温度。该热固性组合物还可以有利地展现出低介电常数(Dk)、低耗散因子(Df)、以及降低的吸湿性。例如,该热固性组合物在10GHz的频率下可以具有小于3.0、优选小于2.75、更优选小于2.6的介电常数。该热固性组合物在10GHz的频率下可以具有小于0.01或小于0.005的耗散因子。因此,包含本公开的线性嵌段共聚物的热固性组合物可以特别适合用于电子应用中。

[0140] 可固化的热固性组合物和固化的热固性组合物可以用于多种应用和用途,包括使用常规热固性组合物的任何应用。例如,包括可固化的热固性组合物或固化的热固性组合物的有用制品可以是以下的形式:复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、密封剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸体、外壳、层压体、金属包覆层压体、电子复合材料、结构复合材料、或它们的组合。示例性用途和应用包括涂层诸如保护性涂层、密封剂、耐候性涂层、耐划伤性涂层和电绝缘涂层;粘合剂;粘合剂;胶;复合材料,如使用碳纤维和玻璃纤维增强物的那些。当用作涂层时,所公开的化合物和组合物可以沉积在多种下面的基底的表面上。例如,组合物可以沉积在金属、塑料、玻璃、纤维胶料、陶瓷、石材、木材、或它们的任何组合的表面上。所公开的组合物可以用作金属容器(例如,铝或钢)的表面上的涂层,如通常用于漆和表面覆盖工业中的包装和容纳的那些。可固化的热固性组合物和由其衍生的固化的热固性组合物也

可以特别适合用于形成电气组件和计算机组件。

[0141] 形成复合材料的方法可以包括用可固化的热固性组合物浸渍增强结构;部分地固化可固化的热固性组合物以形成预浸体;以及层压多个预浸体。增强结构可以是多孔基底材料,例如纤维预制件或基底,或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳或它们的组合的其他多孔材料。例如,多孔基底材料可以是织造或非织造的玻璃织物、玻璃纤维织物、或碳纤维。当制品包括纤维预成形体时,制造制品的方法可包括通过用可固化组合物涂布或浸渍预成形体由可固化的热固性组合物形成制品。浸渍的纤维预制件可任选地在去除溶剂之前或之后成形。在一些方面,可固化的热固性组合物层可以进一步包括织造或非织造的玻璃织物。例如,可固化层可以通过用可固化组合物浸渍该玻璃织物并且从该浸渍的玻璃织物中去除该溶剂来制备。示例性的增强结构描述于例如Anonymous(Hexcel Corporation),"Prepreg Technology",March 2005,Publication No.FGU 017b;Anonymous(Hexcel Corporation),"Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes",June 2005,Publication No.ITA 272;以及Bob Griffiths,"Farnborough Airshow Report 2006",CompositesWorld.com,September2006中。增强结构的重量和厚度根据复合材料的预期用途使用纤维增强树脂复合材料领域的技术人员熟知的标准来选择。增强结构可含有适用于可固化热固性组合物的热固性组分的各种饰面(finish)。

[0142] 由可固化热固性组合物制造制品的方法可包括使可固化热固性组合物部分固化以形成预浸体,或使可固化热固性组合物完全固化以形成复合制品。在此提及"固化的组合物"的特性是指基本上完全固化的组合物。例如,由预浸体形成的层压体中的树脂通常基本上完全固化。热固领域的技术人员可以确定样品是部分固化还是基本上完全固化,而无需过多的实验。该固化可以是在从可固化组合物去除溶剂之前或之后。此外,可以在除去溶剂之前或在除去溶剂之后、在固化之前、在部分固化之后、或在完全固化之后,例如通过热成形来进一步成形制品。在一个方面,形成制品,并去除溶剂;制品部分固化(B-阶段);任选地成形;然后进一步固化。

[0143] 形成复合材料的商业规模的方法在本领域中是已知的,并且本文所述的可固化的热固性组合物易于适用于现有的工艺和设备。例如,预浸体通常在处理器上生产。处理器的主要部件包括进料辊、树脂浸渍罐、处理炉和接收辊。增强结构(例如,E玻璃)通常被卷成大的线轴。然后将线轴放在进料辊上,该进料辊转动并缓慢滚出增强结构。增强结构随后移动通过包含可固化的热固性组合物的树脂浸渍罐。可固化组合物浸渍增强结构。在从罐中出现之后,涂覆的增强结构向上移动通过垂直处理烘箱,其通常在175至200℃的温度下,并蒸发溶剂。树脂此时开始聚合。当复合材料从塔出来时,它充分固化,使得幅材(web)不湿或不发粘。然而,固化过程在未完成时停止,使得当制造层压体时可发生额外固化。然后幅材将预浸体滚到接收辊上。

[0144] 可固化的热固性组合物可以用作涂层,例如在多层制品的制备中。制造涂层的方法可包括将可固化的热固性组合物与任选的含氟聚合物结合,并在基底上形成涂层。例如,多层制品可以通过以下制造:形成包含可固化的热固性组合物的层、从该层去除溶剂并且任选地固化以提供底漆层、在底漆层上形成第二层(该第二层包含陶瓷(例如Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3、SiO_2、MgO、BeO、Y_2O_3、Al_2O_3-SiO_2、MgO-ZrO_2、SiC、WC、B_4C、TiC、Si_3N_4、TiN、BN、AlN、TiB、ZrB_2等)、热塑性聚合物、含氟聚合物(例如聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚

共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯等)、或它们的组合)以提供多层制品、以及可选地热处理多层制品以固化可固化的热固性组合物。在一些方面,第二层可以进一步包括可固化的热固性组合物。

[0145] 可固化热固性组合物的其他应用包括,例如,酸浴容器;中和罐;飞机部件;桥接梁;桥板;电解池;排气烟囱;洗涤器;运动装备;楼梯;走道;汽车外部面板,例如引擎罩和后备箱盖;底盘;风斗;管和管道,包括加热器管道;工业风扇、风扇壳体和鼓风机;工业混合器;船体和甲板;船用终端挡泥板;瓷砖和涂层;建筑镶板;商用机器外壳;托盘,包括电缆托盘;混凝土改性剂;洗碗机和冰箱部件;电密封剂;电气面板;罐,包括电解精炼罐、软水器罐、燃料罐和各种长丝缠绕罐和罐衬;家具;车库门;格栅;保护体齿轮;行李箱;户外机动车辆;压力罐;光波导;天线罩;栏杆;铁路部件,例如坦克车;漏斗车盖;车门;卡车底板衬层;卫星碟;标志;太阳能板;电话开关设备外壳;牵引车部件;变压器盖;卡车部件,例如挡泥板、机罩、车身、车厢和床;用于旋转机器的绝缘件,包括地面绝缘件、转向绝缘件和相分离绝缘件;整流子(commutator);芯绝缘件以及帘线和系带;驱动轴联接件;螺旋桨桨叶;导弹部件;火箭发动机外壳;机翼区段;抽油杆(sucker rod);机身区段;机翼皮(wing skin)和襟翼;发动机通风管(engine narcelle);货舱门;网球拍;高尔夫球杆;钓竿;滑雪板和滑雪杆;自行车部件;横向板簧;泵,例如汽车烟雾泵;电气部件、嵌入件和工具,诸如电缆接头;线圈和密集封装的多元件组件;机电装置的密封;电池壳体;电阻器;熔丝和热切断器件;用于印刷线路板的涂层;铸造制品,如电容器、变压器、曲轴箱加热器;小型模制电子部件,包括线圈、电容器、电阻器和半导体;在化学处理、制浆造纸(pulp and paper)、发电、废水处理中作为钢的替代物;洗涤塔;用于结构应用的拉挤部件,包括结构构件、格栅和安全轨;游泳池、游泳池滑动装置、热浴盆和桑拿浴;机罩应用下的驱动轴;用于复印机的干调色剂树脂;船舶工具和复合材料;隔热屏;潜艇船体;原型生成;开发实验模型;层压镶边;钻孔夹具;粘合夹具;检查夹具;工业金属成型模具;飞机拉伸块和锤形式;真空模制工具;地板,包括用于生产和组装区域的地板、洁净室、机器商店、控制室、实验室、停车库、冷冻机、冷却器、以及室外装载坞(dock);用于抗静电应用的导电组合物;用于装饰地板;用于桥的伸缩接头;用于修补和修复结构混凝土中的裂缝的可注射砂浆;用于瓷砖的灌浆;机械导轨;金属榫钉;螺栓和柱;油和燃料储罐的修理,以及许多其他应用。

[0146] 可用于制备制品和材料的方法包括本领域通常已知的用于加工热固性树脂的那些。此类方法描述于文献中,例如,Engineered Materials Handbook,Volume 1,Composites,ASM International Metals Park,Ohio,copyright 1987Cyril A.Dostal Senior Ed,105-168至497-533页,以及“Polyesters and Their Applications”,Bjorksten Research Laboratories,Johan Bjorksten(pres.)Henry Tovey(Ch.Lit.Ass.),Betty Harker(Ad.Ass.),James Henning(Ad.Ass.),Reinhold Publishing Corporation,New York,1956。加工技术包括树脂传递模制;片材模制;整体模制;拉挤成型;注射模制,包括反应注射模制(RIM);大气压模制(APM);铸造,包括离心铸造和静态铸造开模铸造;层压,包括湿法或干法铺层和喷雾铺层;还包括接触模制,包括圆柱形接触模制;压缩模制;包括真空辅助树脂传递模制和化学辅助树脂传递模制;匹配的模具模制;高压釜固化;在空气中热固化;真空装袋;拉挤成型;Seeman的复合树脂灌注制造处理(SCRIMP);开放式模制,树脂和玻璃的连续组合;以及长丝缠绕,包括圆柱形长丝缠绕。例

如,可以通过树脂传递模制方法制备制品。

[0147] 还提供了源自可固化热固性组合物的制品,其中制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、密封剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸体、外壳、浇铸制品、层压体或它们的组合;或其中制品是金属包覆层压体、电子复合材料、结构复合材料、或它们的组合。制品可以如本文公开的来制造,例如通过铸造、模制、挤出等,并且从所形成的制品中去除溶剂。在一个方面,制品可以是层,并且可以通过将可固化组合物浇铸到基材上以形成浇铸层来形成。可通过许多方法除去溶剂,包括通过加热浇铸层,在热和压力下加热浇铸层,例如通过将浇铸层层压到另一个基底上。在一个方面,通过上述方法制备的制品可以包括粘合剂、封装材料、电容器膜、或电路板层。在一个方面,由可固化组合物制备的制品可以是介电层,或设置在基材上的涂层,例如电线或电缆涂层。例如,制品可以是电路材料(例如印刷电路板)中的介电层,用于例如照明或通信应用中。由可固化组合物制备的其他示例性制品可以是一个或多个涂漆层。可固化组合物可以用于制备本文公开的用于其他可固化热固性组合物的制品。

[0148] 本公开通过以下非限制性的实例进一步说明。

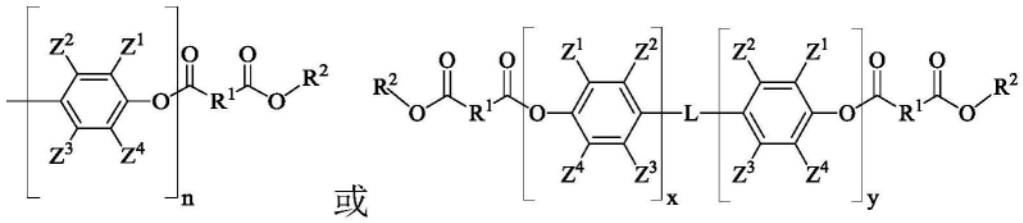
[0149] 实施例

[0150] 预言性(Prophetic)实施例1:封端的聚(苯醚)的制备。

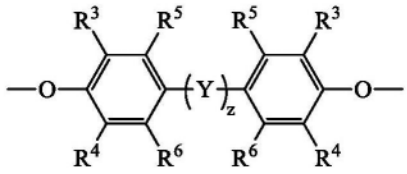
[0151] 在配备有热电偶、加料漏斗、冷凝器和顶置式搅拌器的圆底烧瓶中,将在氮气下加入间苯二甲酸氯化物或对苯二甲酸氯化物和甲苯。在酸氯化物溶解时,添加萘酚和双官能羟基封端的聚(苯醚),随后在氮气下添加四丁基溴化铵。将温度升高至50℃-60℃并且经若干小时逐滴添加氢氧化钠水溶液。在添加完成之后,监测反应的完成。添加去离子水,并且将反应混合物搅拌15-30分钟。分离有机层,并且通过除去甲苯将活化的酯封端的聚(苯醚)分离。替代地,活化的酯封端的聚(苯醚)可以沉淀到合适的非溶剂(如甲醇)中。将产物在真空和氮气下干燥。例如,使用核磁共振(NMR)光谱法可以确认活化的酯封端的聚(苯醚)的结构。相对于聚苯乙烯标准,可以使用凝胶渗透色谱法(GPC)确定活化的酯封端的聚(苯醚)的分子量。替代地或另外地,数均分子量可以从使用NMR光谱法确定的聚合度来计算。

[0152] 本发明进一步涵盖以下方面。

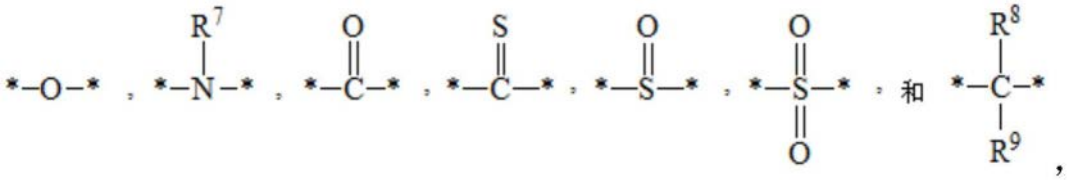
[0153] 方面1:具有以下结构的封端的聚(苯醚):

[0154] 

[0155] 其中,Z^1、Z^2、Z^3和Z^4各自独立地包括氢、卤素、未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基、和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;R^1是取代的或未取代的亚苯基;R^2是取代的或未取代的C_{6-20}芳族烃基;n是4至50的整数;x和y各自独立地是0至50,条件是x和y的和是2至53;并且L是下式的基团:

[0156] 

[0157] 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}伯烃基或仲烃基、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;z是0或1;并且Y具有包含以下的结构:

[0158] 

[0159] 其中,每次出现的R^7独立地包括氢和C_{1-12}烃基,并且每次出现的R^8和R^9各自独立地是氢、C_{1-12}烃基、或C_{1-6}亚烃基,其中R^8和R^9共同形成C_{4-12}亚烷基,或Y具有衍生自羟基芳基二封端的聚硅氧烷的结构。

[0160] 方面2:根据方面1的封端的聚(苯醚),其中封端的聚(苯醚)包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元。

[0161] 方面3:根据方面1或2的封端的聚(苯醚),其中每次出现的R^3和R^4是甲基,每次出现的R^5和R^6是氢,z是1,以及Y是异丙叉基。

[0162] 方面4:根据方面1至3中任一项的封端的聚(苯醚),其中Z^2和Z^3各自是氢并且Z^1和Z^4各自是未取代的或取代的C_{1-12}伯烃基,优选甲基。

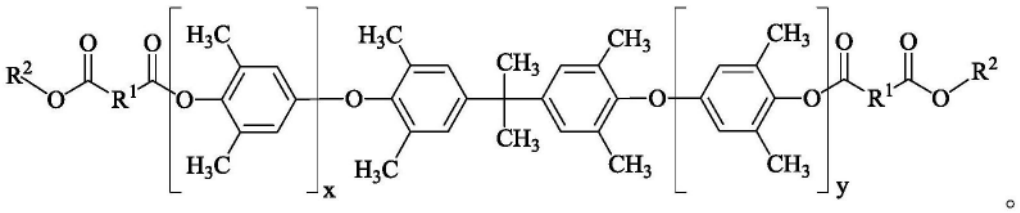
[0163] 方面5:根据方面1至4中任一项的封端的聚(苯醚),其中R^1是未取代的亚苯基。

[0164] 方面6:根据方面5的封端的聚(苯醚),其中R^1衍生自对苯二甲酸或间苯二甲酸。

[0165] 方面7:根据方面1至6中任一项的封端的聚(苯醚),其中R^2包含苯基、甲基取代的苯基、二甲基取代的苯基、苯基取代的苯基、苄基取代的苯基、枯基取代的苯基或萘基。

[0166] 方面8:根据方面1至7中任一项的封端的聚(苯醚),其中R^2包含苯基或萘基。

[0167] 方面9:根据方面1的封端的聚(苯醚),其中封端的聚(苯醚)具有以下结构:

[0168] 

[0169] 方面10:根据方面9的封端的聚(苯醚),其中R^1是二价亚苯基;并且R^2是苯基或萘基。

[0170] 方面11:根据方面1至10中任一项的封端的聚(苯醚),其中封端的聚(苯醚)具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准测定的500至20,000g/mol、或500至10,000g/mol、或500至7,500g/mol的数均分子量。

[0171] 方面12:一种制造方面1至11中任一项的封端的聚(苯醚)的方法,该方法包括在催化剂和可选的二元酚的存在下氧化聚合一元酚,以提供具有酚端基的聚(苯醚);以及在有效提供封端的聚(苯醚)的条件下,使聚(苯醚)与封端剂反应。

[0172] 方面13:一种可固化的热固性组合物,包含方面1至11中任一项的封端的聚(苯醚)。

[0173] 方面14:一种固化的热固性组合物,包含方面13的可固化的热固性组合物的固化产物。

[0174] 方面15:一种包含权利要求14的固化的热固性组合物的制品,其中制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、密封剂、粘合剂、密封剂、模制部件、预浸体、外壳(casing)、浇铸制品、层压体或它们的组合;或其中制品是金属包覆层压体、电子复合材料、结构复合材料、或它们的组合。

[0175] 替代地,组合物、方法和制品可以包含以下、由以下组成、或基本上由以下组成:本文公开的任何合适的材料、步骤或组分。另外地或替代地,组合物、方法和制品可以被配制使得不含或基本上不含任何材料(或物种)、步骤、或组分,这些材料(或物种)、步骤、或组分在其它方面对于实现组合物、方法和制品的功能或目的是不必要的。

[0176] 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。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个要素与另一个要素。除非本文中另有说明或与上下文明显矛盾,否则术语“一”和“一个”以及“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,否则“或”是指“和/或”。贯穿说明书提及“一个方面”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。在本文中使用的术语“它们的组合”包括一个或多个列出的要素,并且是开放的,允许存在一个或多个没有命名的类似要素。此外,应当理解,所描述的要素可在各个方面中以任何合适的方式结合。

[0177] 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。

[0178] 除非另外定义,本文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并入本文。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。

[0179] 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通过羰基的碳连接。

[0180] 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、后缀或片段使用,是指仅包含碳和氢的残基。该残基可以是脂族的或芳族的、直链的、环状的、双环的、支链的、饱和的、或不饱和的。还可以包含脂族、芳族、直链、环状、双环、支链、饱和和不饱和烃部分的组合。然而,当烃基残基被描述为取代的时,它可以可选地包含取代基残基的碳和氢成员上和之上的杂原子。因此,当具体地描述为取代的时,烃基残基还可以包含一个或多个羰基、氨基、羟基等,或它可以在烃基残基的主链内包含杂原子。术语“烷基”是指支链或直链、饱和脂族烃基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基以及正己基和仲己基。“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链单价烃基(例如,乙烯基(-HC=CH_2))。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基(即,烷基-O-),例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。“亚烷基”是指直链或支链的、饱和的二价脂族烃基(例如,亚甲基

(-CH_2-)或亚丙基(-$(CH_2)_3$))。“亚环烷基”是指二价环状亚烷基,-C_nH_{2n-x},其中x是被环化替代的氢的数目。“环烯基”是指具有一个或多个环以及在该环中的一个或多个碳-碳双键的单价基团,其中所有的环成员是碳(例如,环戊基和环己基)。“芳基”是指包含指定数目的碳原子的芳族烃基,如苯基、环庚三烯酮、茚满基、或萘基。“亚芳基”是指二价芳基。“烷基亚芳基”是指被烷基取代的亚芳基。“芳基亚烷基”是指被芳基(例如,苄基)取代的亚烷基。前缀“卤代”是指包括氟、氯、溴、或碘取代基中的一个或多个的基团或化合物。可以存在不同卤素原子(例如,溴和氟)或仅氯原子的组合。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)取代基取代来代替氢,该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,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。

[0181] 虽然已经描述了具体实施方式,但是申请人或本领域的其他技术人员可以想到目前无法预见或可能无法预见的替代、修改、变化、改进和实质等效物。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。