(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118251440 A
(43)申请公布日 2024.06.25

(21)申请号 202280072841.6
(22)申请日 2022.10.27
(30)优先权数据
21205492.8 2021.10.29 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2022/060350 2022.10.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/073614 EN 2023.05.04
(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 普拉卡什·西斯塔
埃伊莱姆·塔尔金-塔斯
牧柯时·阿格拉沃尔
拉杰什·乔杜里 罗希特·肯猜亚
怀亚特·莱诺夫 亚西尔·查希尔
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 李杰
(51)Int.Cl.
C08G 65/40(2006.01)
C08G 65/00(2006.01)

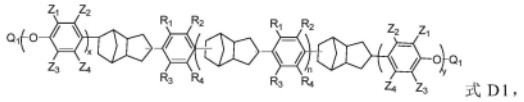
权利要求书3页 说明书33页 附图1页

(54)发明名称

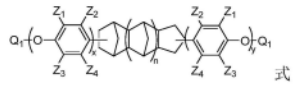
衍生自二环戊二烯的共聚物

(57)摘要

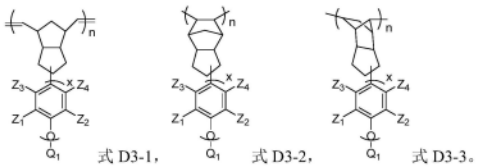
一种包含聚苯醚组分和二环戊二烯共聚物组分的共聚物,所述二环戊二烯共聚物组分包括式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的结构:式D1、式D2、式D3-1、式D3-2、式D3-3。



式D1,



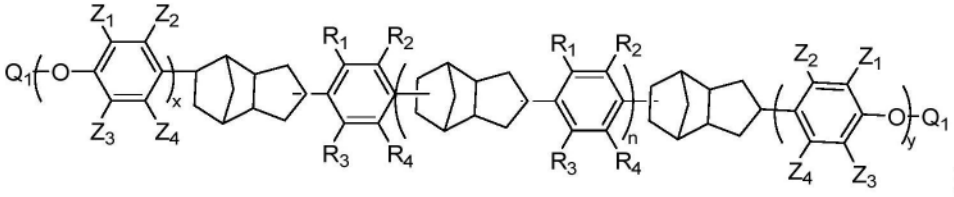
式D2,



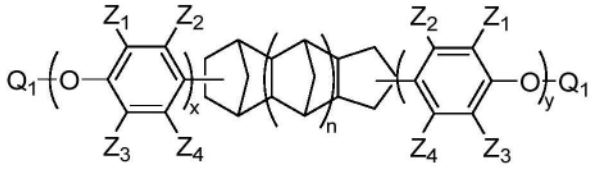
式D3-1, 式D3-2, 式D3-3。

CN 118251440 A

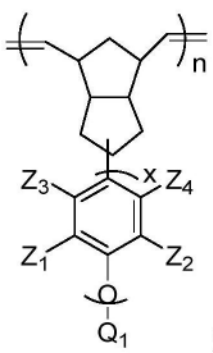
1.一种包含聚苯醚组分和二环戊二烯共聚物组分的共聚物,所述二环戊二烯共聚物组分包括式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的结构



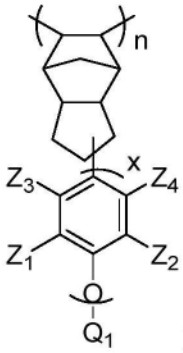
式 D1,



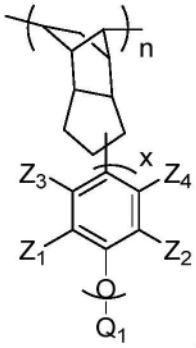
式 D2,



式 D3-1,



式 D3-2,



式 D3-3,

其中:

每次出现的Z_1和Z_3独立地包括卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:所述烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中,至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;

每次出现的Z_2和Z_4独立地包括氢;卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:所述烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中,至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;

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

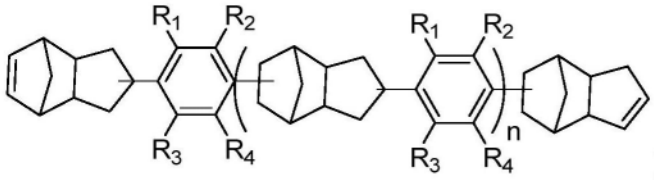
x是1至50中的至少一个;

y是1至50中的至少一个;

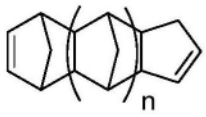
n是1至100中的至少一个;并且

Q_1包括单键、氢或末端官能团。

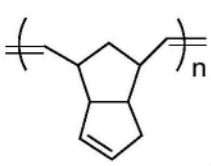
2.根据权利要求1所述的共聚物组合物,其中,式D1的所述二环戊二烯共聚物组分衍生自式P1,式D2的所述二环戊二烯共聚物组分衍生自式P2,式D3-1的所述二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-1,式D3-2的所述二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-2,并且式D3-3的所述二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-3,其中,n是1至100:



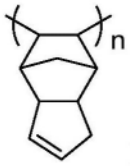
式P1，



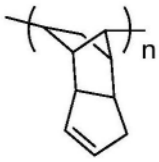
式P2，



式P3-1，

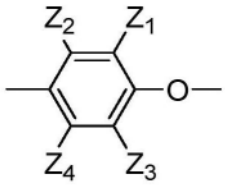


式P3-2，



式P3-3。

3.根据权利要求1或2所述的共聚物组合物，其中，所述聚苯醚组分具有以下结构：



Z_1和Z_3各自独立地包括卤素；未取代或取代的C_1-C_{12}烃基，条件是：所述烃基不是叔烃基；C_1-C_{12}烃硫基；C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基，其中，至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；并且

Z_2和Z_4各自独立地包括氢；卤素；未取代或取代的C_1-C_{12}烃基，条件是：所述烃基不是叔烃基；C_1-C_{12}烃硫基；C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基，其中，至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开。

4.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物组合物，其中，所述共聚物为衍生自式D1或D2的二环戊二烯共聚物组分的嵌段共聚物。

5.根据权利要求4所述的共聚物组合物，包含至少两个A嵌段，所述A嵌段包含所述二环戊二烯共聚物组分，优选地其中，所述共聚物是A-B-A三嵌段共聚物。

6.根据权利要求4所述的共聚物组合物，包含至少两个B嵌段，所述B嵌段包含所述聚苯醚组分，优选地其中，所述共聚物是B-A-B三嵌段共聚物。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的共聚物，包括衍生自式D3-1、式D3-2或式D3-3的二环戊二烯组分的接枝共聚物。

8.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物组合物，其中，所述二环戊二烯共聚物组分包括至少一个末端官能团，所述末端官能团包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团、羟基末端官能团、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯类末端官能团、活化酯末端官能团或酸酐末端官能团。

9.一种制备权利要求1至8中任一项所述的二环戊二烯共聚物的方法，所述方法包括使式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体与取代或未取代的一元酚共价偶联，其中，所述二环戊二烯前体和所述一元酚包括互补的反应性基团。

10.一种制备权利要求1至8中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括:

使来自二环戊二烯共聚物组分的取代或未取代的一元酚氧化聚合以提供所述共聚物;或

使式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体和聚苯醚低聚物共价偶联,其中,所述二环戊二烯前体和所述聚苯醚低聚物包括互补的反应性基团。

11.一种可固化的热固性组合物,包含权利要求1至8中任一项所述的共聚物,并且任选地进一步包含

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;

阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种;

或它们的组合。

12.一种固化的热固性组合物,包含权利要求11所述的可固化的热固性组合物的固化产物。

13.一种制品,包含权利要求12所述的固化的热固性组合物,其中所述制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制组件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压材料或它们的组合;或

所述制品是覆金属层压材料、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合。

14.一种清漆组合物,包含权利要求11所述的可固化的热固性组合物和溶剂。

15.一种由权利要求14所述的清漆组合物制造的制品,优选地其中,所述制品是纤维、层、涂层、浇铸制品、预浸料、复合材料或层压材料;或其中,所述制品是覆金属层压材料。

衍生自二环戊二烯的共聚物

技术领域

[0001] 本公开涉及衍生自二环戊二烯的共聚物、形成其的方法、包含其的可固化的(curable,能固化的)热固性组合物以及由其得到的制品。

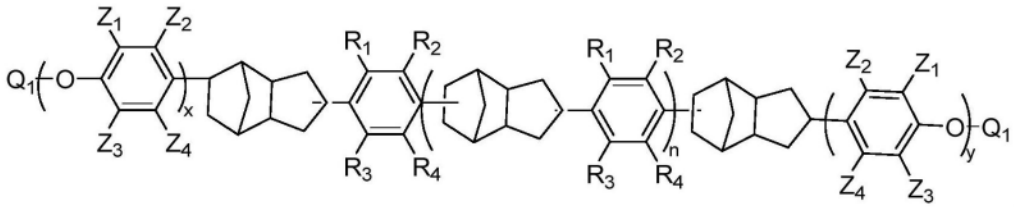
背景技术

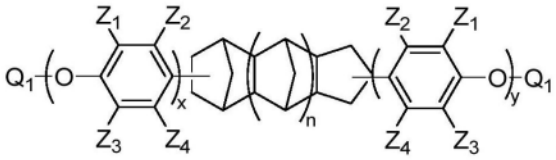
[0002] 热固性树脂是固化形成极硬塑料的材料。这些材料可以用于各种各样的消费品和工业产品中。例如,热固性材料用于保护涂层、粘合剂、电子层压材料(如用于制造计算机电路板的那些)、地板和铺路应用、玻璃纤维增强的管、以及汽车部件(包括板簧、泵、以及电气组件)。

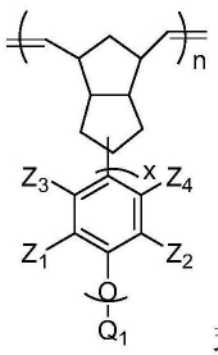
[0003] 聚(苯醚)(poly(phenylene ether),聚(亚苯基醚))低聚物可以改善热固性材料的介电性能、耐热性、阻燃性和吸湿性,使得它们特别适合于各种应用,特别是电子应用。已知二环戊二烯有助于优异的耐湿性和介电常数的显著降低,而不会不利地影响热性能。因此,提供用于可固化的热固性组合物的具有降低的介电性能的聚(苯醚)低聚物和二环戊二烯的组合的组合物是有利的。

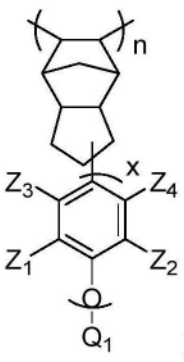
发明内容

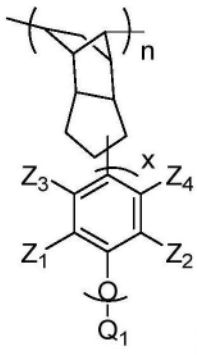
[0004] 共聚物包含聚苯醚组分和二环戊二烯共聚物组分,所述二环戊二烯共聚物组分包括式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的结构

[0005] 
式D1,


式D2,

[0006] 
式D3-1,


式D3-2,


式D3-3,

[0007] 其中,Z_1和Z_3各自独立地包括卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子将卤素原子

和氧原子分隔开;Z_2和Z_4各自独立地包括氢;卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;R_1至R_4各自独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基;x是1至50;y是1至50;n是1至100;并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。

[0008] 可固化组合物包含共聚物。

[0009] 固化的热固性组合物包含可固化的热固性组合物的固化产物。

[0010] 制品包含固化的热固性组合物。

[0011] 制品由包含可固化的热固性组合物和溶剂的清漆组合物(varnish composition)制造。

[0012] 通过以下附图和详细描述来举例说明上述和其他特征。

附图说明

[0013] 以下附图是示例性实施方式,其中相同要素编号相同。

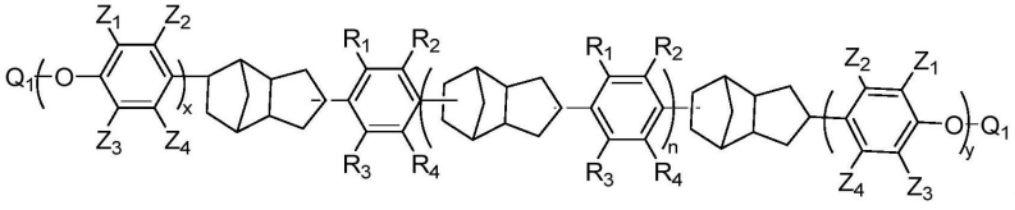
[0014] 图1显示根据实施例1制备的共聚物、二环戊二烯和1,4-二甲氧基苯的质子NMR谱的叠加。

具体实施方式

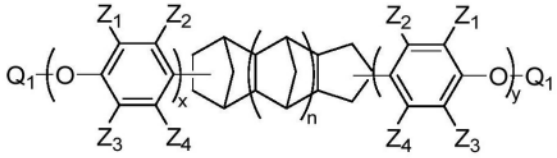
[0015] 本发明人已经发现共聚物可以由苯醚低聚物和二环戊二烯共聚物制备。所述共聚物可有利地提供介电性能、阻燃性和热性能的期望组合,同时保持苯醚组分和式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物组分之间的相容性。

[0016] 共聚物在可固化的热固性组合物中可以是特别有用的。

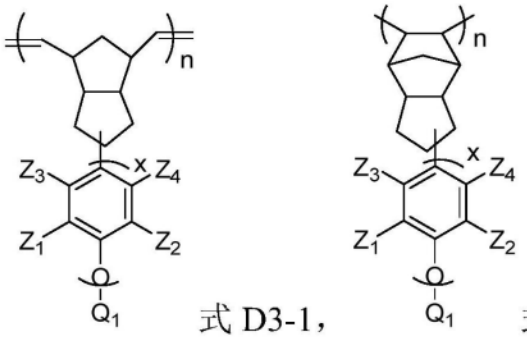
[0017] 共聚物包含聚苯醚嵌段和二环戊二烯共聚物组分,所述二环戊二烯共聚物组分包括式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的结构

[0018] 

式D1,

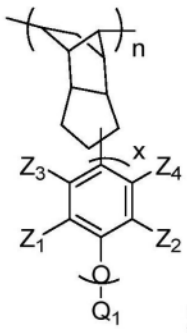


式D2,



式D3-1,

式D3-2,



式D3-3,

[0019] 其中，Z^1和Z^3独立地包括卤素；未取代或取代的C_1-C_{12}烃基，条件是烃基不是叔烃基；C_1-C_{12}烃硫基；C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；Z^2和Z^4独立地包括氢；卤素；未取代或取代的C_1-C_{12}烃基，条件是烃基不是叔烃基；C_1-C_{12}烃硫基；C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基；x是1至50；y是1至50；n是1至100并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。

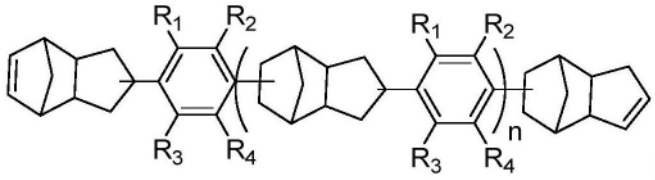
[0020] 在一些方面，Z_1和Z_3独立地包括卤素；未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基；或烷氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；Z_2和Z_4独立地包括氢；卤素；未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基；或烷氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；R_1至R_4独立地包括氢、烷基、烯基或烷氧基；x是1至50；y是1至50；n是1至100并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。

[0021] 在一些方面，Z_1和Z_3各自独立地包括卤素；未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基；或烷氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；Z_2和Z_4各自独立地包括氢；R_1至R_4各自独立地包括氢、烷基、烯基或烷氧基；x是1至50；y是1至50；n是1至100并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。

[0022] 在任何上述方面中，R_2和R_3各自是氢。在一些方面，R_1和R_4各自独立地是甲氧基、异丙基、叔丁基、乙烯基或烯丙基，并且R_2和R_3各自是氢。

[0023] 在一些方面，Z_1和Z_3独立地包括甲基；Z_2和Z_4独立地包括氢；R_1至R_4独立地包括氢、甲基、异丙基、乙烯基、烯丙基或甲氧基；x是1至50；y是1至50；n是1至100并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。在一些方面，Z^1和Z^3独立地包括甲基；Z_2和Z_4独立地包括氢；R_1和R_4各自是甲氧基，并且R_2和R_3各自是氢。在一些方面，Z_1和Z_3独立地包括甲基；Z_2和Z_4独立地包括氢；R_1是甲基，R_4是异丙基，并且R_2和R_3各自是氢。在一些方面，Z_1和Z_3独立地包括甲基；Z_2和Z_4独立地包括氢；并且R_1至R_4是甲基。

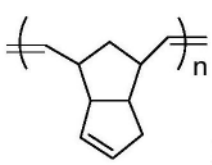
[0024] 式D1、D2、D3-1、D3-2和D3-3的二环戊二烯共聚物可以分别衍生自式P1、P2、P3-1、P3-2和P3-3，其中n是1至100：



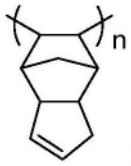
式P1，

[0025] 

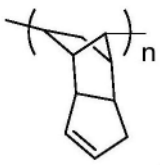
式P2，



式P3-1，



式P3-2，

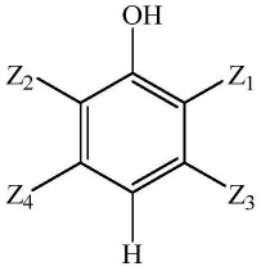


式P3-3。

[0026] 末端二环戊二烯基团的碳-碳键可以在酸性催化剂(例如，路易斯酸催化剂)存在下与如下所述的一元酚进行烷基化(例如，弗里德尔-克拉夫茨烷基化)。

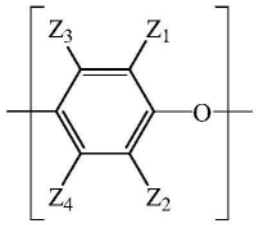
[0027] 除了二环戊二烯共聚物组分之外，共聚物还包含聚苯醚组分。聚苯醚包括衍生自

取代或未取代的一元酚的重复单元。取代或未取代的一元酚可以具有以下结构：

[0028] 

[0029] 其中，Z_1和Z_2各自独立地是卤素、未取代或取代的C_{1-12}伯或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基或C_{2-12}卤代烃氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开；并且其中每次出现的Z_3和Z_4独立地是氢、卤素、未取代或取代的C_{1-12}伯或仲烃基、C_{1-12}烃硫基、C_{1-12}烃氧基或C_{2-12}卤代烃氧基，其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开。在一个方面，取代或未取代的一元酚包括2,6-(二-C_{1-6}烷基)酚。在一个方面，Z_1和Z_2各自是甲基并且Z_3和Z_4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”)。

[0030] 因此，聚苯醚嵌段包含以下式的重复单元：

[0031] 

[0032] 其中，Z_1至Z_4如上所述。在一个方面，聚苯醚组分包括衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元。

[0033] 对应于聚苯醚组分的苯醚低聚物(phenylene ether oligomer，亚苯基醚低聚物)可以具有小于5,000克/摩尔、优选600至4,500克/摩尔的数均分子量。分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准品来测定。本领域技术人员认识到，当通过包括由二环戊二烯共聚物组分氧化聚合聚苯醚的方法制备共聚物时，使用GPC不可能表征苯醚低聚物的分子量。在这样的情况下，数均分子量可以从使用核磁共振(NMR)光谱测定的聚合度计算。

[0034] 对应于聚苯醚组分的苯醚嵌段低聚物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。特性粘度是指苯醚低聚物在与式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物偶联之前的特性粘度。与分子量测定一样，本领域技术人员认识到，当通过包括由二环戊二烯共聚物组分氧化聚合聚苯醚的方法制备共聚物时，聚苯醚低聚物的特性粘度表征是不可能的。

[0035] 在一个方面，共聚物是包含至少一个嵌段A和至少一个嵌段B的嵌段共聚物，嵌段A包含含有衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元的聚苯醚组分，嵌段B包含式D1或D2的二环戊二烯共聚物。在一个方面，共聚物是包含式D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物组分的接枝共聚物。在一些方面，共聚物是接枝共聚物并且聚苯醚组分包括衍生自2,6-二甲基苯酚的重复单元。

[0036] 在一个方面，共聚物包含至少两个包含聚苯醚组分的嵌段A和一个包含式D1或D2

的二环戊二烯共聚物组分的嵌段B。在一个方面,共聚物包含至少两个嵌段B,其包含式D1、D2或其组合的二环戊二烯共聚物组分;以及一个包含聚苯醚组分的嵌段B。在一些方面,共聚物是A-B-A三嵌段共聚物。在一些方面,共聚物是B-A-B三嵌段共聚物。

[0037] 共聚物可以包含至少一个末端官能团。共聚物的至少一个末端官能团可以包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团(epoxy terminal functional group)、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯类末端官能团(styrenic terminal functional group,苯乙烯末端官能团)、活化酯末端官能团或酸酐末端官能团。

[0038] 当聚苯醚组分在末端位置时,至少一个末端官能团可以共价键合至聚苯醚组分。当式D1或D2的二环戊二烯共聚物组分在末端位置时,至少一个末端官能团可以共价键合至式D1或D2的二环戊二烯共聚物组分。包含D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物组分的接枝共聚物可以包含末端官能团。在一个方面,共聚物的至少一个末端官能团可以包括甲基丙烯酸酯基团。

[0039] 在一个方面,可以通过包括氧化聚合来自式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物组分的取代或未取代的一元酚的方法来制备共聚物。

[0040] 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、氯仿或其组合。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。

[0041] 基于一元酚、式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物以及溶剂的总重量,一元酚可以以5至90重量百分数、或10至85重量百分数或40至60重量百分数的量存在于氧化聚合反应混合物中。基于一元酚、式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物以及溶剂的总重量,式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物可以以15至90重量百分数的量存在于氧化聚合反应混合物中。一元酚与式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物的摩尔比可基于期望的苯醚低聚物的分子量来测定。例如,一元酚与式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯共聚物的摩尔比可以是1:1至50:1。

[0042] 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括铜或亚铜离子的盐,包括卤化物、氧化物和碳酸盐。可替代地,铜可以以亚烷基二胺配体的预形成的(pre-formed)盐的形式提供。优选的铜盐包括卤化亚铜、卤化铜和它们的组合。尤其优选溴化亚铜、溴化铜及其组合。

[0043] 优选的铜-胺催化剂包括仲亚烷基二胺配体。合适的仲亚烷基二胺配体描述于Hay的美国专利第4,028,341号中并由下式表示:

[0044] R^b—NH—R^a—NH—R^c

[0045] 其中,R^a是取代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(closest link);并且R^b和R^c各自独立地是异丙基或取代或未取代的C_{4-8}叔烷基。R^a的实例包括亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚

丁基、2,3-亚丁基、具有从二至三个碳原子将这两个游离价隔开的不同亚戊基异构体、苯基亚乙基、甲苯基亚乙基、2-苯基-1,2-亚丙基、环己基亚乙基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,2-亚环丙基、1,2-亚环丁基、1,2-亚环戊基等。优选地,R^a是亚乙基。R^b和R^c的实例可以包括异丙基、叔丁基、2-甲基-丁-2-基、2-甲基-戊-2-基、3-甲基-戊-3-基、2,3-二甲基-丁-2-基、2,3-二甲基戊-2-基、2,4-二甲基-戊-2-基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基等。R^b和R^c的高度优选的实例是叔丁基。示例性的仲亚烷基二胺配体是N,N'-二叔丁基乙二胺(DBEDA)。铜与仲亚烷基二胺的合适摩尔比为1:1至1:5,优选1:1至1:3,更优选1:1.5至1:2。

[0046] 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等的共同转让的美国专利第4,092,294号中并由下式表示:

[0047] R^d—NH—R^e

[0048] 其中,R^d和R^e各自独立地是取代或未取代的C_{1-12}烷基,并且优选取代或未取代的C_{3-6}烷基。仲单胺的实例包括二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二叔丁胺、N-异丙基叔丁胺、N-仲丁基叔丁胺、二正戊胺、双(1,1-二甲基丙基)胺等。高度优选的仲单胺是二正丁胺(DBA)。铜与仲单胺的适合的摩尔比是从1:1至1:10、优选1:3至1:8并且更优选1:4至1:7。

[0049] 优选的包含仲亚烷基二胺配体的铜-胺催化剂可以进一步包含叔单胺。合适的叔单胺配体描述于上述Hay的美国专利第4,028,341号和Bennett的美国专利第4,092,294号中,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截面面积的基团。在三烷基胺的情况下,优选至少两个烷基是甲基,第三个是伯C_{1-8}烷基或仲C_{3-8}烷基。尤其优选第三取代基具有不超过四个碳原子。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。

[0050] 铜-胺催化剂(以金属的摩尔数测量)与聚(苯醚)低聚物起始材料的合适的摩尔比是1:50至1:400,优选1:100至1:200,更优选1:100至1:180。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 氧化聚合可以任选地进一步在一种或多种另外的组分(包括低级烷醇或二醇、少量的水、或相转移剂)的存在下进行。通常没有必要在反应期间除去反应副产物水。

[0054] 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,相转移剂可以具有式$(R^3)_4Q^+X$,其中每个R^3相同或不同,且为C_{1-10}烷基;Q是氮或磷原子;并且X是卤素原子或C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。示例性相转移催化剂包括$(CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$和$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$,其中X是Cl^-、Br^-、C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。相转移剂的有效量可以是0.1至10wt%,或0.5至2wt%,各自基于反应混合物的重量。在一个方面,存在相转移剂,并且其包括N,N,N'N'-二癸基二甲基氯化铵。

[0055] 氧化聚合可以在20至70℃、优选30至60℃、更优选45至55℃的温度下进行。取决于

所选择的精确反应条件,总聚合反应时间(即,在引发氧化聚合和终止氧化聚合之间流逝的时间)可以变化,但它典型地是100至250分钟,具体地145至210分钟。

[0056] 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。

[0057] 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(aminopolycarboxylic acid)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号所要求的芳族胺和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、连亚硫酸钠(sodium thionite)、氯化锡(II)、硫酸铁(II)、硫酸铬(II)、氯化钛(III)、羟胺及其盐、磷酸盐、葡萄糖及其混合物。将螯合混合物在40至55℃、具体地45至50℃的温度下保持5至100分钟,具体地10至60分钟,更具体地15至30分钟。温度和时间的这种组合对于铜螯合是有效的,同时还将聚(苯醚)的分子量降解最小化。螯合步骤包括(并结束于)分离螯合混合物的水相和有机相。该分离步骤在40至55℃、具体地45至50℃的温度下进行。用于将螯合混合物保持在40-55℃下的5至100分钟的时间间隔是从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。

[0058] 在一个方面,可以通过包括使式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体和苯醚低聚物共价偶联的方法来制备共聚物,其中式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体和苯醚低聚物包括互补的反应性基团。例如,式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体包含至少一个反应性基团(例如,碳-碳双键)。在催化剂(例如,酸性催化剂如路易斯酸催化剂)的存在下,式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体的碳-碳双键可以与聚苯醚低聚物反应以提供共聚物。在一些方面,式P1或P2的二环戊二烯前体的一个碳-碳双键可与聚苯醚低聚物反应以提供二嵌段共聚物。在一些方面,式P1或P2的二环戊二烯前体的两个末端碳-碳双键可与聚苯醚低聚物反应以提供三嵌段共聚物。在一些方面,式P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体的一个碳-碳双键可以与聚苯醚低聚物反应以提供接枝共聚物。

[0059] 共聚物可以例如通过沉淀到该共聚物的适合的非溶剂(例如,甲醇)中来分离。

[0060] 制备共聚物的方法可以进一步包括使具有占据共聚物的末端位置的至少一个A嵌段的共聚物(例如,羟基封端的苯醚低聚物)与选择以在共聚物的链端提供所期望的官能团(例如,甲基丙烯酸酯基团)的化合物反应。本领域技术人员容易确定包含期望的官能团和对羟基封端的苯醚低聚物具有反应性的基团的合适的化合物。反应可以在溶剂中进行。在一个方面,共聚物可以作为粉末获得,其随后与包含所期望的官能团的化合物和溶剂结合。在一个方面,共聚物可以作为溶液从聚合或偶联反应获得而不去除溶剂,并且在进行反应之前不分离共聚物。在下面的实施例中进一步描述了示例性合成。

[0061] 在以下实施例中进一步描述了用于制备该共聚物的不同方法。

[0062] 还提供了包含所述共聚物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,共聚物可以以1至95重量百分数(wt%)、或5至95wt%、或10至85wt%、或20至80wt%、30至70wt%、或5至30wt%、或5至15wt%的量存在于可固化的热固性组合物中。

[0063] 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含以下中的一种或多种:交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂或它们的组合;并且可以进一步包含阻燃剂、填料、偶联剂或它们的组合中的一种或多种。

[0064] 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。

[0065] 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、或其组合。

[0066] 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,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,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,如由双酚F获得的那些和通过用卤素原子、具有6个或更少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,如氢醌、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,所述酚醛清漆树脂是酚如苯酚与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;环状脂族环氧化合物如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-环氧环己烷羧酸酯;含二环戊二烯的聚环氧化物;胺型环氧树脂,其衍生自苯胺、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'-二氨基二苯醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)-苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)-苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、2,2-双(4-氨基-苯氧基苯基)丙烷、对苯二胺、间苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、对苯二甲基二胺、间苯二甲基二胺、1,4-环己烷-双(甲胺)、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-茚满等;杂环环氧化合物和缩水甘油酯型环氧化合物,例如,衍生自芳族羧酸如对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸的缩水甘油酯的那些。"环氧树脂"还可以包括下述的反应产物:含有两个或更多个环氧基的化合物和芳族二羟基化合物,其可以是任选地卤素取代的并且可以单独地或以两种或更多种的组合使用。

[0067] 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、预聚物(即部分聚合的氰酸酯单体或氰酸酯单体的共混物)、使用氰酸酯前体制备的均聚物和共聚物、以及这些化合物的组合。例如,氰酸酯可以根据如由Ian Hamerton,Blackie Academic and Professional的"Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins"、美国专利第3,553,244号和JP-A-7-53497中公开的方法制备。示例性氰酸酯树脂包括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。预聚物的例子是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,如BT 2160和BT2170,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、预聚物和氰酸酯单体与其他非氰酸酯单体的共混物。

[0068] 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以及US 4,211,861中公开的那些,或如通过例如在US 3,018,290中描述的方法制备的。

[0069] 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反应性的羟基的多酚可以产生支链、交联或支链和交联产物的组合。将酚类基团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。

[0070] 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、儿茶酚、氢醌、2-烯丙基苯酚、3-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、2,6-二羟基萘、2,7-二氢氧萘、2-(二苯基-磷酰基)氢醌,2,2'-联苯酚、4,4-联苯酚、4,4'-异丙叉基二苯酚、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(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'-乙叉基二苯酚、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰二苯酚、4,4'-亚磺酰基二苯酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)-双酚、双(4-羟苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)二苯酚、4,4'-(环己叉基)联苯酚、4,4'-(环十二烷叉基)联苯酚、4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)联苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)联苯酚、异丙叉基-双(2-烯丙基苯酚)、3,3-双(4-羟苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟苯基)-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-羟苯基)甲烷、三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟苯基)丙烷、三(4-羟苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷、四(4-羟苯基)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。

[0071] 用于形成苯并噁嗪的醛可为任何醛,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。

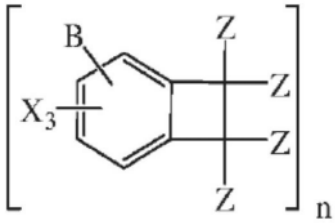
[0072] 用于形成苯并噁嗪的胺具有1至40个碳原子,除非它们包括芳环,并且然后它们可以具有6至40个碳原子。二-或多官能的胺可以是将一个聚苯并噁嗪连接至另一个的分支点。

[0073] 在一些实施例中,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。

[0074] 乙烯基苄基醚树脂可以由苯酚与乙烯基苄基卤化物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下述反应产生的那些乙烯基苄基醚:间苯二酚、儿茶酚、氢醌、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2-(二苯基-磷酰基)氢醌、双(2,6-二甲基苯酚)2,2'-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'-异丙叉基二苯酚、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'-乙叉基二苯酚、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰二苯酚、4,4'-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基二苯酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)双酚、双(4-羟苯基)-2,2-二氯-乙烯、双(4-羟苯基)甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)二苯酚、4,4'-(环己叉基)二苯酚、4,4'-(环十二烷叉基)二苯酚、4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)二苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二苯酚、3,3-双(4-羟苯基)-异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟苯基)-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-羟苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羟苯基)-乙烷、双(4-羟

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。

[0075] 芳基环丁烯类包括衍生自具有以下结构的化合物的那些:

[0076] 

[0077] 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以及芳基环丁烯合成方法可以在US 4,743,399、US 4,540,763、US 4,642,329、US 4,661,193、US 4,724,260以及5391,650中找到。

[0078] 全氟乙烯基醚典型地从苯酚和溴四氟乙烷、接着锌催化的还原消除进行合成,从而产生ZnFBr和所希望的全氟乙烯基醚。通过这种途径,双、三以及其他多酚可以产生双-、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、儿茶酚、氢醌、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2-(二苯基-磷酰基)氢醌、双(2,6-二甲基苯酚)2,2'-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'-异丙叉基二苯酚(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'-乙叉基二苯酚、4,4'氧二苯酚、4,4'硫代二苯酚、4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4'-磺酰基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亚磺酰基二苯酚、4,4'-六氟异丙叉基)双酚、4,4'(1-苯基乙叉基)-双酚、双(4-羟苯基)-2,2-二氯乙烯、双(4-羟苯基)-甲烷、双(2,6-二甲基-4-羟苯基)甲烷、4,4'-(环戊叉基)二苯酚、4,4'-(环已叉基)二苯酚、4,4'-(环十二烷叉基)二苯酚4,4'-(二环[2.2.1]庚叉基)-二苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二苯酚、3,3-双(4-羟苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羟苯基)-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-羟苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羟苯基)乙烷、双(4-羟苯基)-苯基氧化膦、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。

[0079] 交联剂(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。实例包括基于丁二烯的具有不饱和键的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)和丁腈橡胶(NBR);天然橡

胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶,具有不饱和键,基于异戊二烯;基于二环戊二烯(DCPD)、乙叉基降冰片烯(ENB)或1,4-二已二烯(1,4-HD)的具有不饱和键的乙烯-α-烯烃共聚物弹性体(例如,通过使乙烯、α-烯烃和二烯共聚获得的乙烯-α-烯烃共聚物,如乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三聚物(EBDM))。实例还包括氢化腈橡胶、氟碳橡胶如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、环氧氯丙烷均聚物(CO)、由环氧氯丙烷和环氧乙烷制备的共聚物橡胶(ECO)、环氧氯丙烷烯丙基缩水甘油基共聚物、环氧丙烷烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧丙烷环氧氯丙烷烯丙基缩水甘油醚三聚物、丙烯酸类橡胶(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)以及乙烯丙烯酸类橡胶。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、液体丁腈橡胶(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)。

[0080] 含有升高水平的1,2添加的聚丁二烯树脂对于热固性基质是令人希望的。实例包括由Ricon Resins,Inc.出售的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,如RICON 130、131、134、142;含有高乙烯基含量的聚丁二烯,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,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、RICOBOND1731、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)丙烯酸类官能化的聚丁二烯,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至50,000g/mol的那些和分子量为3,000至50,000g/mol的聚丁二烯均聚物。还包括聚丁二烯、聚异戊二烯、以及用马来酸酐官能团、2-羟乙基马来酸官能团或羟基化官能团功能化的聚丁二烯-异戊二烯共聚物。

[0081] 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,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,如1,6-已二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环已二醇二(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,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯等;三(甲基)烯丙基类,如三(甲基)烯丙基氰脲酸酯、三(甲基)烯丙基异氰脲酸酯、柠檬酸的三(甲基)烯丙基酯、磷酸的三(甲基)烯丙基酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯等;四(甲基)丙烯酸酯,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等;五(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等;六(甲基)丙烯酸酯,如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯等;缩水甘油基化合物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸1-氯-2,3-环氧丙酯、(甲基)丙烯酸2-溴-3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸2-(环氧乙氧基)-乙酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-环氧丁氧基)乙酯等;多硫醇化合物如三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等;硅烷如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、乙烯基三(甲基乙基肟基)硅烷、乙烯基三-(丙酮肟基)硅烷、甲基三(甲基乙基肟基)硅烷、甲基三(丙酮肟基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二-叔丁氧基-二乙酰氧基硅烷、甲基三(乳酸乙酯)硅烷、乙烯基三(乳酸乙酯)硅烷等;碳二亚胺,如N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐、二环已基碳二亚胺等;或它们的组合。可固化的热固性组合物可以任选地包含交联催化剂,如羧酸盐。

[0082] 当可固化的热固性组合物包含交联剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,交联剂可以以1至60wt%、或5至45wt%、或10至30wt%的量被包括。

[0083] 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。

[0084] 示例性的固化剂和硬化剂包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐等。例如,酚类硬化剂包括酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂、芳烷基型酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、萜烯改性的酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、联苯改性的苯酚芳烷基树脂、双酚、三苯甲烷型酚醛树脂、四苯醇乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、氨基三嗪改性的酚醛树脂或它们的组合。酸酐硬化剂的实例包括甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)和烯烃-马来酸酐共聚物如马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯或它们的组合。其他固化剂和硬化剂包括化合物,如双氰胺、聚酰胺、酰胺基胺、酚醛胺、曼尼希碱、酸酐、酚醛树脂、胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、羧酸官能聚酯、多硫化物、聚硫醇、异氰酸酯、氰酸酯化合物或其任何组合。其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。

[0085] 当可固化的热固性组合物包含固化剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以0.01至50wt%、或0.1至30wt%或0.1至20wt%的量包含固化剂。

[0086] 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(curing accelerator)、固化促进剂(curing promoter)、固化催化剂和固化助催化剂的化合物。

[0087] 示例性固化促进剂包括杂环促进剂,如包含1至4个环杂原子的取代或未取代的C_{3-6}杂环,其中每个杂原子独立地为相同或不同的,并且为氮、氧、磷、硅或硫。杂环促进剂包括苯并三唑类;三嗪类;哌嗪类,如氨乙基哌嗪、N-(3-氨基丙基)哌嗪等;咪唑类,如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-异丙基咪唑、2-异丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-异丁基咪唑、2-异丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑;环状脒,如4-二氮杂二环(2,2,2)辛烷、二氮杂二环十一烯、2-苯基咪唑啉等;N,N-二甲基氨基吡啶;磺酰胺酸酯(sulfamidate);或它们的组合。

[0088] 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、二氰胺、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-3,4-二亚氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-1-环己烷氨基丙烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷、间苯二甲二胺和对苯二甲二胺、或二乙基甲苯二胺;或叔胺硬化促进剂,如三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苄基二甲胺(BDMA)、α-甲基苄基二甲胺、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。

[0089] 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、膦酸叶立德(phosphonic ylide)、三芳基锍盐、苄基锍盐、芳基重氮盐、苄基吡啶鎓盐、苄基铵盐、异噁唑鎓盐等或它们的组合。二芳基碘鎓盐可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+X^-$,其中R^{10}和R^{11}各自独立地是C_{6-14}单价芳烃基团,任选地用1至4个选自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、硝基和氯的单价基团取代;并且其中X-是阴离子。另外的固化促进剂可以具有结构$[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$,其中$R^{10}$和$R^{11}$各自独立地是$C_{6-14}$单价芳烃,任选地用1至4个$C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基、硝基或氯取代;例如4-辛氧基苯基苯基碘鎓六氟锑酸盐。

[0090] 固化促进剂可以是金属盐络合物,如脂肪族或芳香族羧酸的铜(II)铝(III)、锌、钴、锡盐,其选自乙酸、硬脂酸、葡萄糖酸、柠檬酸、苯甲酸以及它们的混合物的铜(II)、锡(II)和铝(III)盐。例如,固化促进剂可以是β-二酮酸的铜(II)或铝(III)盐;乙酰丙酮化物的铜(II)、铁(II)、铁(III)、钴(II)、钴(III)或铝(III)盐;辛酸的锌(II)、铬(II)或锰(II)盐;或它们的组合。

[0091] 当可固化的热固性组合物包含固化催化剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以0.01至5wt%、或0.05至5wt%或0.1至5wt%的量包含固化催化剂。

[0092] 可固化的热固性组合物可以任选地包括固化引发剂,如过氧化合物。示例性过氧化物固化引发剂可以包括过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、月桂基过氧化物、环己酮过氧化物、叔丁基过氧化氢、叔丁基苯过氧化氢、叔丁基过氧辛酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧基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)间苯二甲酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基苯基三苯基甲硅烷基过氧化物等,或它们的组合。

[0093] 当可固化的热固性组合物包含固化引发剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以0.1至5wt%、或0.5至5wt%或1至5wt%的量包含固化引发剂。

[0094] 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。

[0095] 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。磷酸酯包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯、苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对甲苯基二(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯、二甲苯基-二苯基磷酸酯;甲苯基-二苯基磷酸酯;1,3-亚苯基双(二-2,6-二甲苯基磷酸酯);9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、四苯基二磷酸酯(RDP)、缩合磷酸酯化合物如芳香族缩合磷酸酯化合物;以及环状磷酸酯化合物、氢醌的双(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。

[0096] 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。环状磷腈化合物(环磷腈)具有其中磷-氮双键存在于分子中的环状结构。次膦酸盐化合物的实例包括二烷基次膦酸铝、三-(二乙基次膦酸)铝、三-(甲基乙基次膦酸)铝、三-(二苯基次膦酸)铝、双-(二乙基次膦酸)锌、双-(甲基次膦酸)锌、双-(二苯基次膦酸)锌、钛氧基双-(二乙基次膦酸)、钛氧基双-(甲基乙基次膦酸)和钛氧基双-(二苯基次膦酸)。多磷酸盐化合物的实例包括三聚氰胺多磷酸盐、蜜白胺多磷酸盐和蜜勒胺多磷酸盐。鏻盐化合物的实例包括四苯基鏻四苯基硼酸盐。亚磷酸酯化合物的实例包括亚磷酸三甲基酯和亚磷酸三乙酯。含磷-氮键的阻燃剂化合物包括氯化磷腈、磷酯酰胺、磷酸酰胺、膦酸酰胺、次膦酸酰胺以及三(氮丙啶基)氧化膦。

[0097] 卤化材料也可以用作阻燃剂,例如双酚如2,2-双-(3,5-二氯苯基)-丙烷;双-(2-氯苯基)-甲烷;双(2,6-二溴苯基)-甲烷;1,1-双-(4-碘苯基)-乙烷;1,2-双-(2,6-二氯苯基)-乙烷;1,1-双-(2-氯-4-碘苯基)乙烷;1,1-双-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷;1,1-双-(3,

5-二氯苯基)-乙烷;2,2-双-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷;2,6-双-(4,6-二氯萘基)-丙烷;和2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷;2,2-双-(3-溴-4-羟苯基)-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、和联苯如2,2'-二氯联苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴联苯、和2,4'-二氯联苯以及十溴联苯醚、十溴二苯乙烷、以及低聚和聚合的卤化芳香族化合物如溴化苯乙烯、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。

[0098] 还可以使用无机阻燃剂,例如C_{1-16}烷基磺酸盐的盐,如全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、全氟辛烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙铵和二苯砜磺酸钾;盐如Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$和$BaCO_3$,或氟阴离子复合物如Li_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6或Na_3AlF_6。

[0099] 当可固化的热固性组合物包含阻燃剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以大于1wt%、或1至20wt%或5至20wt%的量包含阻燃剂。

[0100] 可固化的热固性组合物可以进一步包括无机或有机填料,如颗粒填料、纤维填料等,或它们的组合。任何无机和有机填料,包括本领域已知的那些,可以没有限制地使用。

[0101] 示例性填料包括,例如,粘土、滑石、高岭土、硅灰石、云母、碳酸钙、碳酸镁;氧化铝、硫脲、玻璃粉、B-或Sn-基填料如硼酸锌、锡酸锌以及羟基锡酸锌;金属氧化物,如氧化锌和氧化锡、氧化铝、二氧化硅(包括熔融二氧化硅、气相二氧化硅、球形二氧化硅和结晶二氧化硅)、氮化硼(包括球形氮化硼)、氮化铝、氮化硅、氧化镁、硅酸镁、三氧化锑、玻璃纤维(短切、研磨、或布)、玻璃垫、玻璃泡、中空玻璃微球、芳族聚酰胺纤维、石英等、或它们的组合。其他示例性无机填料包括粉末状钛陶瓷,如钡、铅、锶、钙、铋、镁等的钛酸盐中的任意一种。无机填料还包括水合物,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。

[0102] 玻璃纤维包括基于E、A、C、ECR、R、S、D和NE玻璃、以及石英的那些。玻璃纤维可以具有任何合适的直径,如2至30微米(μm)、或5至25μm或5至15μm。玻璃纤维在复合之前的长度不受限制并且可以是2至7毫米(mm)或1.5至5mm。可替代地,可以使用较长的玻璃纤维或连续玻璃纤维。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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 当可固化的热固性组合物包含填料时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以大于1wt%、或1至50wt%、或1至30wt%、或10至30wt%的量包含填料。

[0106] 偶联剂,也称为粘合促进剂,包括铬络合物、硅烷、钛酸盐、锆石-铝酸盐、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。

[0107] 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。

[0108] 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酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、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甲硅烷、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、或其组合。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。

[0109] 当可固化的热固性组合物包含偶联剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可以以0.01至5wt%、或0.05至5wt%或0.1至5wt%的量包含偶联剂。

[0110] 可固化的热固性组合物可以任选地包括溶剂。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-吡咯烷酮或其组合。具体的二烷基醚溶剂包括,例如,四氢呋喃、乙二醇单甲醚、二噁烷或它们的组合。具体的芳香族烃溶剂包括,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}烷基烷酸酯包括例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯或其组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或其组合。具体的C_{2-6}烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或其组合。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、藜芦醚、邻二氯苯、氯苯、三氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、吡啶、甲基吡啶、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、碳酸丙烯酯、环丁砜、离子液体或它们的组合。

[0111] 当使用溶剂时,基于可固化的热固性组合物的总重量,可固化的热固性组合物可包含2至99wt%的溶剂。例如,基于可固化的热固性组合物的总重量,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，和用于可固化的热固性组合物的任何后续加工的加工温度，例如用可固化的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。

[0112] 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，单官能苯乙烯类化合物(例如，苯乙烯)、单官能(甲基)丙烯酸类化合物等、或它们的组合。例如，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。示例性的含烯烃和炔的单体包括在Yeager等人的美国专利第6,627,704号中描述的那些，并且包括如在Heilman等人的美国专利第4,304,705号中公开的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮以及乙烯基氮代内酯。示例性单官能单体包括单(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈等，或其组合。

[0113] 可固化的热固性组合物可以任选地进一步包括一种或多种另外的添加剂。另外的添加剂包括，例如，染料、颜料、着色剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、消泡剂、润滑剂、分散剂、流动改性剂、防滴剂、防粘剂、抗静电剂、流动促进剂、加工助剂、基底粘合剂、脱模剂、增韧剂、低剖面添加剂、应力消除添加剂等、或它们的组合。当存在时，基于可固化的热固性组合物的总重量，可以以任何有效量，例如0.01至20wt％、或0.01至10wt％、或0.01至5wt％或0.01至1wt％的量包含另外的添加剂。

[0114] 可固化的热固性组合物可以通过使用任何合适的方法组合所述共聚物和本文所公开的其他任选组分来制备。

[0115] 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。对于可固化的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的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。

[0116] 固化的热固性组合物可以具有一种或多种所希望的特性。例如，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。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，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。热固性组合物在10GHz的频率下可以具有小于0.01或小于0.005的耗散因子。因此，包含本公开共聚物的热固性组合物可以特别适合用于电子应用中。

[0117] 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复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制组件、预浸料、外壳、层压材料、覆金属层压材料(metal clad laminate)、电子复合材料、结构复合材料或其组合的形式。示例性用途和应用包括涂层如保护性涂层、密封剂、耐候性涂层、耐划伤性涂层和电绝缘涂层;粘合剂;粘结剂;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,这些组合物可以沉积在金属、塑料、玻璃、纤维胶料、陶瓷、石材、木材或其任何组合的表面上。所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。

[0118] 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料;以及层压多个预浸料。增强结构可以是多孔基底材料,如纤维预制件或基底,或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳或其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。当制品包括纤维预制件时,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制件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玻璃织物并且从浸渍的玻璃织物中去除溶剂来制备。例如,在Anonymous(Hexcel Corporation),“Prepreg Technology”,2005年3月,公开号FGU 017b;Anonymous(Hexcel Corporation),“Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes”,2005年6月,公开号ITA272;以及Bob Griffiths,“Farnborough Airshow Report 2006”,CompositesWorld.com,2006年9月中描述了示例性增强结构。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的热固性组合物的热固性组分的各种饰面(finishes)。

[0119] 由可固化的热固性组合物制造制品的方法可包括使可固化的热固性组合物部分固化以形成预浸料,或使可固化的热固性组合物完全固化以形成复合制品。在此提及“固化的组合物”的特性是指基本上完全固化的组合物。例如,由预浸料形成的层压材料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。该固化可以是在从该可固化组合物去除溶剂之前或之后。此外,可以在除去溶剂之前或在除去溶剂之后,在固化之前,在部分固化之后,或在完全固化之后,例如通过热成形来进一步成形制品。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。

[0120] 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,预浸料通常在处理器上生产。处理器的主要组件包括进料辊、树脂浸渍罐、处理炉和接收辊。该增强结构(例如,E-玻璃)通常被卷成大的卷轴。然后将卷轴放在进料辊上,所述进料辊转动并缓慢滚出加强结构。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,涂覆的加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,使得纤网不湿或

不发粘。然而,固化过程在未完成时停止,使得当制造层压材料时可发生额外固化。然后纤网将预浸料坯滚到接收辊上。

[0121] 还提供了包括或衍生自可固化的热固性组合物的电气和电子制品。制品包括含有如医疗或航天工业中使用的印刷电路的那些。其他制品包括天线和类似制品。制品如印刷电路板用于例如照明、太阳能、显示器、相机、音频和视频设备、个人计算机、移动电话、电子记事本和类似装置、或办公自动化设备中。例如,电气部件可以安装在包括层压材料的印刷电路板上。由用于各种应用的可固化组合物制备的其他示例性制品可以包括覆铜层压材料(CCL),例如覆金属芯铜层压材料(MCCCL)、复合制品、以及涂覆的制品,例如多层制品。

[0122] 可由可固化的热固性组合物制备的介电层可用于电路组件中,例如覆金属层压材料如覆铜层压材料中。例如,层压材料可包括介电层、设置在介电层上的导电金属电路层,以及可选地,在与导电金属层相对的一侧上设置在介电层上的散热金属基体层。介电层可任选地包括纤维预制件(例如,织物层)。例如,介电层还可以包括玻璃织物层。

[0123] 导电金属层可以是电路的形式,并且可以是铜、锌、锡、黄铜、铬、钼、镍、钴、铝、不锈钢、铁、金、银、铂、钛等、或它们的组合。其他金属包括铜钼合金、诸如可从Carpenter Technology Corporation获得的KOVAR的镍-钴铁合金、诸如可从National Electronic Alloys,Inc.获得的INVAR的镍-铁合金、双金属、三金属、衍生自两层铜和一层INVAR的三金属、和衍生自两层铜和一层钼的三金属。示例性金属层包括铜或铜合金。可替代地,可以使用锻造的铜箔。导电金属层可以具有2至200微米(μm)、或5至50μm或5至40μm的厚度。

[0124] 散热金属基体层可以是导热金属,诸如铝、氮化硼、氮化铝、铜、铁、钢等、或它们的组合。可以使用导热导电金属,条件是金属与金属电路层电隔离。优选的支撑金属基体层可以具有0.1至20毫米(mm)、或0.5至10mm或0.8至2mm的厚度。

[0125] 导电金属层和支撑金属基体层可经预处理以具有高表面粗糙度以增强对介电层的粘附。处理方法包括例如洗涤、火焰处理、等离子体放电、电晕放电等,以增强金属层的粘附性。介电层可牢固地粘附至导电金属层或散热层而不使用粘合剂,或者可使用粘合剂来提高介电层对导电金属层或散热层的粘附性。用于将复合片材粘结至金属的示例性粘合剂包括聚酰亚胺粘合剂、丙烯酸类粘合剂、环氧树脂等、或它们的组合。

[0126] 覆铜层压材料可以通过在压力下不使用热固性粘合剂热层压一个或多个介电层、一个或多个导电金属层和支撑金属基体层来制备。介电层可以由可固化的热固性组合物制备,并且可以在热层压步骤之前通过溶剂浇铸工艺制备以形成层。例如,介电层、导电金属层和散热层可在压力下通过无粘合剂工艺热层压在一起以形成层压材料。导电金属层可以任选地在层压之前为电路的形式,或者导电金属层可以任选地在层压之后被蚀刻以形成电路。层压可以通过热压或辊压延方法,例如辊对辊方法。覆铜层压材料中的导电金属层可以进一步被图案化以提供印刷电路板。此外,覆铜层压材料可以成形为提供具有片、管或杆形状的电路板。

[0127] 可替代地,用于电路组件的层压材料可以通过溶液流延法制成,其中将可固化的热固性组合物直接流延到导电金属层上,随后层压到散热金属基体层上。例如,可固化热固性组合物可以直接浇铸到散热金属基体层上,随后层压到导电金属层上。

[0128] 包括附加层的多层层压材料也可通过热层压在一个步骤中或两个或更多个连续步骤中通过如热压或辊压延方法的方法制备。例如,在层压材料中可存在七个或更少层,或

十六个层或更少层。在一个方面,层压材料可以在一个步骤中或两个或更多个连续步骤中形成,其中织物-热固性-金属-热固性-织物-热固性-金属箔的连续层或其子组合具有较少层,使得层压材料包括在任何金属箔层和任何织物层之间的热固性膜层。在另一个方面,可以在一个步骤中或在两个或更多个连续步骤中形成第一层压材料,其中织物层位于两个热固性层之间,诸如织造玻璃织物层位于两个热固性层之间。然后可通过将金属箔层压到第一层压材料的热固性侧来制备第二层压材料。

[0129] 由可固化的热固性组合物制备的印刷电路板可以具有0.1至20mm并且具体地0.5mm至10mm的总厚度,其中总厚度是指包括每个介电层、导电金属层和支撑金属基体层的层的组件。电路组件可以具有0.5至2mm并且具体地0.5至1.5的总厚度。对该介电层的厚度没有具体限制,并且可以是5至1500μm、或5至750μm、或10至150μm或10至100μm。例如,印刷电路板可以是用于发光二极管(LED)应用的金属芯印刷电路板(MCPCB)。

[0130] 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,可以通过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)、或它们的组合来提供多层制品,和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。

[0131] 可固化的热固性组合物的其他应用包括,例如,酸浴容器;中和罐;飞机组件;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,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;商用机器壳体;托盘,包括电缆托盘;混凝土改性剂;洗碗机和冰箱部件;电封装剂;电气面板;罐,包括电解精炼罐、软水器罐、燃料罐和各种长丝缠绕罐和罐衬;家具;车库门;光栅;保护体齿轮;行李箱;户外机动车辆;压力罐;光波导;天线罩;栏杆;铁路部件,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;电话开关设备壳体;牵引车零件;变压器盖;卡车部件,如挡泥板、机罩、车身、车厢和床;用于旋转机器的绝缘件,包括地面绝缘件、转向绝缘件和相分离绝缘件;整流子;芯绝缘层和帘线以及系带;驱动轴联接件;螺旋桨桨叶;导弹组件;火箭发动机外壳;机翼区段;抽油杆;机身区段;机翼蒙皮和襟翼;发动机通风管;货舱门;网球拍;高尔夫球杆;钓竿;滑雪板和滑雪杆;自行车部件;横向板簧;泵,如汽车烟雾泵;电气组件、嵌入件和工具,诸如电缆接头;丝线圈和密集包装的多元件组件;机电装置的密封;电池壳体;电阻器;熔丝和热切断装置;用于印刷线路板的涂层;铸造物品,如电容器、变压器、曲轴箱加热器;小型模制电子部件,包括线圈、电容器、电阻器和半导体;在化学处理、纸浆造纸、发电、废水处理中作为钢的替代物;洗涤塔;用于结构应用的拉挤部件,包括结构构件、格栅和安全轨;游泳池、游泳池幻灯片、热浴盆和桑拿浴;机罩应用下的驱动轴;用于复印机的干调色剂树脂;船舶工具和复合材料;隔热屏;潜艇船体;原型生成;开发实验模型;层压镶边;钻孔夹具;粘结夹具;检查夹具;工业金属成型模具;飞机拉伸块和锤形式;真空模制工具;地板,包

括用于生产和组装区域的地板、洁净室、机器商店、控制室、实验室、停车库、冷冻机、冷却器、以及室外装载坞;用于抗静电应用的导电组合物;用于装饰地板;用于桥的伸缩接头;用于修补和修复结构混凝土中的裂缝的可注射砂浆;用于瓷砖的灌浆;机械导轨;金属榫钉;螺栓和柱;油和燃料储罐的修理,以及许多其他应用。

[0132] 可用于制备制品和材料的方法包括本领域通常已知的用于加工热固性树脂的那些。此类方法已描述在例如Engineered Materials Handbook,卷1,Composites,ASM International Metals Park,Ohio,copyright 1987Cyril A.Dostal Senior Ed,pp.105-168and 497-533,and“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,纽约,1956文献中。加工技术包括树脂传递模制;片材模制;整体模制;拉挤成型;注射模制,包括反应注射模制(RIM);大气压模制(APM);铸造,包括离心铸造和静态铸造开模铸造;包括湿法或干法铺层和喷雾铺层的层压;还包括接触模制,包括圆柱形接触模制;压缩模制;包括真空辅助树脂传递模制和化学辅助树脂传递模制;匹配的模具成型;高压釜固化;在空气中热固化;真空装袋;拉挤成型;Seeman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;以及长丝绕组,包括圆柱形长丝绕组。例如,可以通过树脂传递模制方法制备制品。

[0133] 还提供了衍生自可固化的热固性组合物的制品,其中制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制组件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压材料或它们的组合;或其中制品是覆金属层压材料、电子复合材料、结构复合材料或它们的组合。制品可以如在此公开的来制造,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底上以形成浇铸层来形成。可通过许多方法除去溶剂,包括通过加热浇铸层,在热和压力下加热浇铸层,例如通过将浇铸层层压到另一个基底上。在一个方面,通过上述方法制备的制品可以包括粘合剂、封装材料、电容器膜、或电路板层。在一个方面,由可固化组合物制备的制品可以是介电层,或设置在基底上的涂层,例如电线或电缆涂层。例如,制品可以是电路材料(例如印刷电路板)中的介电层,用于例如照明或通信应用中。由可固化组合物制备的其他示例性制品可以是一个或多个印刷层。可固化组合物可以用于制备本文公开的用于其他可固化的热固性组合物的制品。

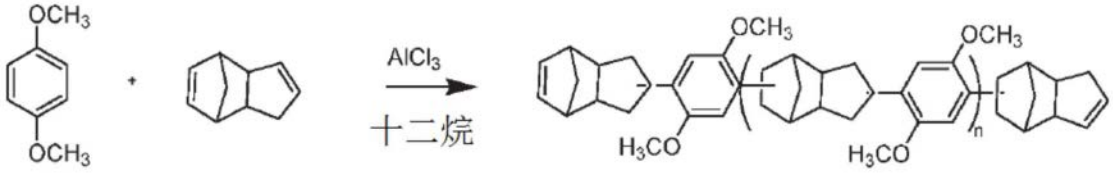
[0134] 本公开通过以下实施例进一步说明,所述实施例是非限制性的。

[0135] 实施例

[0136] 实施例1:交替共聚-低聚物的制备

[0137] 二环戊二烯二甲氧基苯交替共聚低聚物根据方案1制备。

[0138] 方案1

[0139] 

[0140] 二甲氧基苯二环戊二烯二环戊二烯二甲氧基苯共聚低聚物

[0141] 二环戊二烯(DCPD)和二甲氧基苯共聚物(I)的合成:将配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口的100mL的3颈圆底烧瓶用氮气吹扫。将6.28克(0.045摩尔)的1,4-二甲氧基苯、20mL的邻二氯苯(ODCB)和1.33g(0.01摩尔)的氯化铝加入到反应烧瓶中。将反应混合物的内容物加热至100℃。当反应烧瓶的内容物平衡时,将溶解在10mL的ODCB中的6.6克(0.05摩尔)的二环戊二烯(DCPD)通过加料漏斗逐滴加入烧瓶中。维持DCPD的添加速率使得所有DCPD溶液在2-3小时内添加。使内容物反应16小时,其后取出样品并使用GPC测试分子量。定期添加$AlCl_3$催化剂以提高反应的分子量。将100mL的5wt%的NaOH溶液加入烧瓶的内容物中以淬灭阳离子并允许搅拌1小时。然后将反应的内容物在甲醇中沉淀。将低聚物用按体积计50:50的甲醇和水洗涤(在实验室振荡器上振荡)30min并且过滤。类似地,用甲醇洗涤聚合物三次并在干燥时获得浅灰色粉末。共聚物的^1H NMR在图1中示出。表1示出了交替共聚物的特性。

[0142] 表1

[0143]

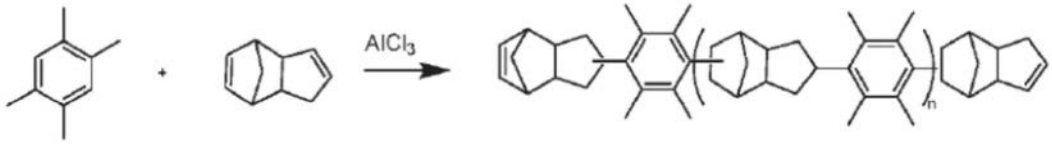
M_w(g/mol)	3300
M_n(g/mol)	1105
PDI	2.98
T_g(℃)	153
$T_{d,5}$(℃)(N_2)	342
$T_{d,50}$(℃)(N_2)	427

[0144] 预知(prophetic)实施例2:制备二环戊二烯交替共聚-低聚物

[0145] 二环戊二烯四甲基苯共聚低聚物将如方案2所示使用如实施例1中所述的方法制备。

[0146] 方案2.

[0147]



四甲基苯 二环戊二烯 二环戊二烯四甲基苯共聚低聚物

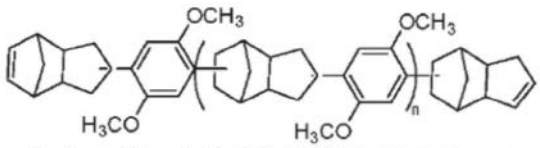
[0148] 实施例3:聚苯醚二环戊二烯嵌段共聚物的制备

[0149] 合成2,6-二甲基苯酚封端的DCPD-DMB共聚低聚物(II):除了在100℃下反应18小时后,将1.83g的2,6-二甲苯酚添加至反应烧瓶之外,使用以上实施例1合成DCPD和1,4-二甲氧基苯的低聚物。使反应再进行16小时以确保封端反应完成。将反应混合物加入到甲醇中形成浆料,将其搅拌1小时并过滤。将过滤的固体用甲醇洗涤两次。将过滤的固体在真空烘箱中干燥。

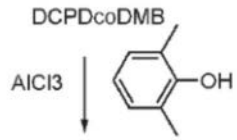
[0150] 封端的2,6-二甲基苯酚封端的DCPD-DMB共聚低聚物(在官能化的PPE-DCPDcoDMB-PPE三嵌段共聚物IV中x和y=1)的合成:将25g的2,6-二甲基苯酚封端的二环戊二烯二甲氧基苯共聚低聚物(II)和64g的甲苯加入反应器并且通过共沸蒸馏加热以除去40mL。将反应器冷却至85℃并将0.25g(0.002mol)4-二甲基氨基吡啶加入到反应器中。通过加料漏斗逐滴添加0.2g(0.0017mol)甲基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗后,将反应加热至回流。监测该反应的酚端基的消耗并且通过NMR分析确认化学结构。将反应混合物用20mL甲苯稀释并

且将反应混合物添加到甲醇中,使得甲醇与反应混合物的体积比是约5:1以提供浆料。将浆料搅拌1h。将沉淀过滤并且用1L甲醇洗涤两次。在烘箱中在环境温度下用N_2吹扫干燥产物。

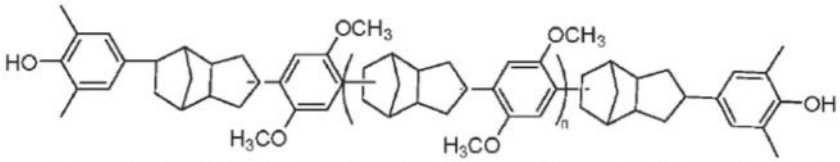
[0151] 方案3



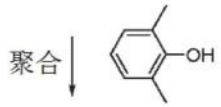
二环戊二烯二甲氧基苯共聚低聚物（I）

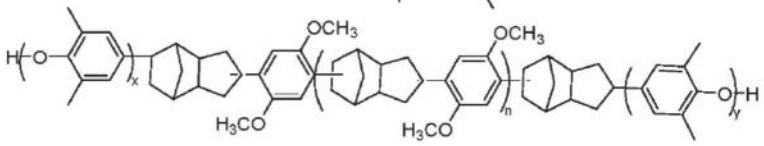


[0152]



2,6-二甲基苯酚封端的二环戊二烯二甲氧基苯共聚低聚物（II）

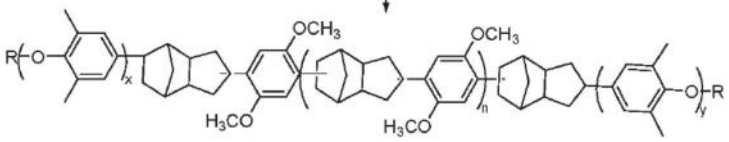




PPE-DCPDcoDMB-PPE 三嵌段共聚物（III）



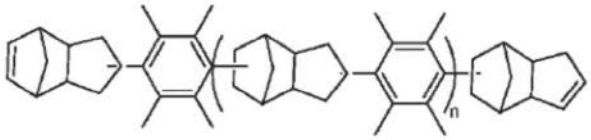
[0153]



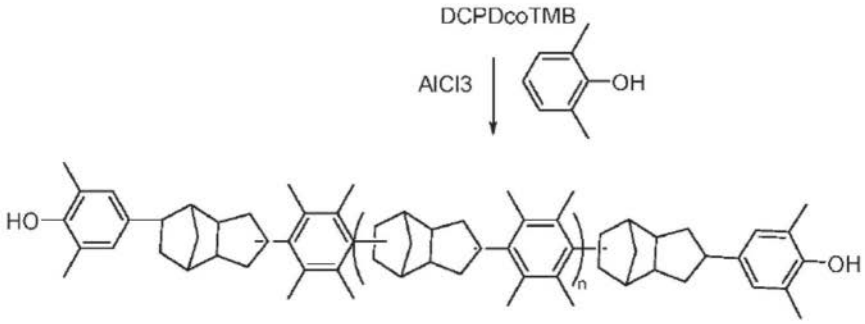
官能化的 PPE-DCPDcoDMB-PPE 三嵌段共聚物（IV）

[0154] 预知实施例4:通过使用二环戊二烯四甲基苯共聚低聚物重复实施例3。

[0155] 方案4

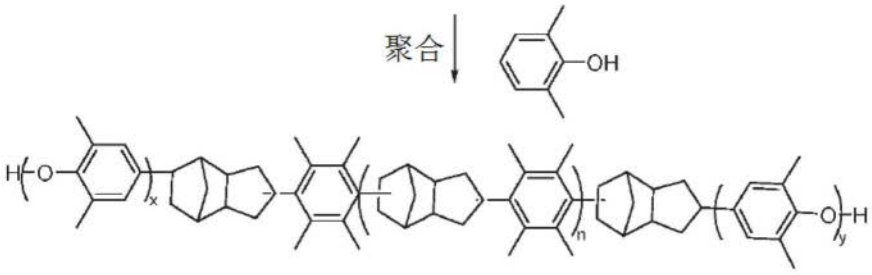


二环戊二烯四甲基苯共聚低聚物（I）

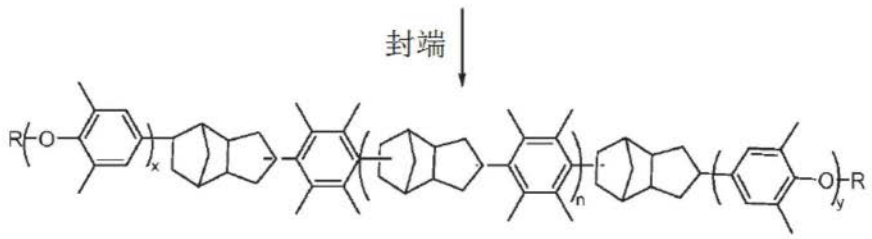


2,6-二甲基苯酚封端的二环戊二烯四甲基苯共聚低聚物（II）

[0156]



PPE-DCPDcoTMB-PPE 三嵌段共聚物（III）



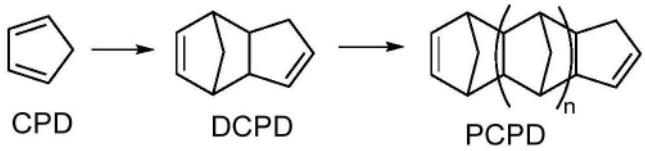
官能化的 PPE-DCPDcoTMB-PPE 三嵌段共聚物（IV）

[0157] 实施例5:聚环戊二烯二甲基苯酚二加成物(PCPD-DMP二加成物)的合成

[0158] 聚环戊二烯低聚物经Diels Alder加成聚合合成,形成以下结构。然后将不饱和双键用2,6-二甲基苯酚烷基化,随后氧化偶联聚合并且官能化。

[0159] 方案5a.通过环加成聚合合成聚环戊二烯

[0160]

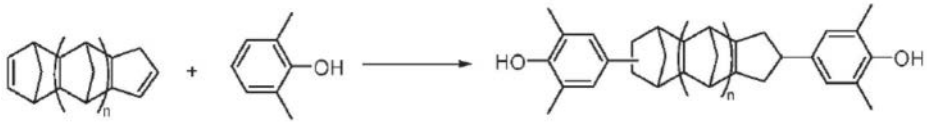


[0161] 程序.聚环戊二烯二甲基苯酚二加成物(PCPD-DMP二加成物)的合成

[0162] 将250g(2.02mol)DCPD和250g(2.71mol)甲苯装入开放Parr反应器中。将反应器密封以确保没有阀向大气开放。将反应器加热至270℃持续4h。反应后,将反应器冷却至室温(RT),并且将在50wt％甲苯中的产物从反应器中移出以保持并测试。通过NMR分析确认结

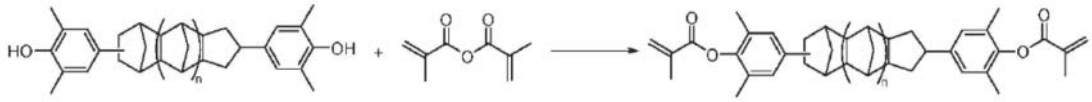
构。分子量通过GPC测量来确定(Mw＝2542,Mn＝827,PD＝3.1)。

[0163] 方案5b.聚环戊二烯二甲基苯酚二加成物(PCPD-DMP二加成物)的合成

[0164] 

PCPD 2,6-二甲基苯酚 PCPD-DMP 二-加成物

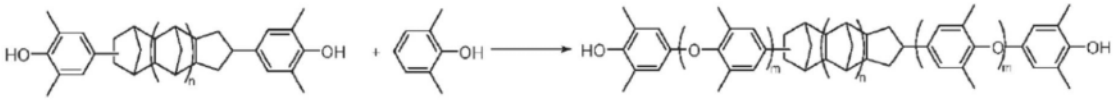
[0165] 程序.将250g 2,6-二甲基苯酚(2.04mol,熔融)和11.5g(0.067mol)对甲苯磺酸(p-TSA)装入组装的反应器中。将该反应器加热到170℃。当反应器加热时,将在甲苯(来自先前步骤的粗产物)中的217g的50wt％PCPD装入添加漏斗并在80℃下逐滴加入。通过观察烯烃质子的强度降低通过^{1}H NMR监测反应。如果反应缓慢增加反应速率,则去除溶剂(约50g)。当通过将一个或多个烯烃峰的强度除以在时间零点处的一个或多个烯烃峰的强度所计算的百分比烯烃质子消耗大于99％时,在搅拌下通过将6.65g(0.067mol)$KHCO_3$装入该反应器中来淬灭该反应。通过将该反应混合物添加到2L甲醇(MeOH)中来沉淀该反应产物,并且过滤所得浆料。将分离的沉淀物溶解于50wt％$CHCl_3$中,然后以1:1的比率在MeOH中沉淀。用DI水,然后用MeOH洗涤滤饼,并在60℃的烘箱中在真空中干燥。通过^{1}H NMR分析(即,对应于PCPD上的乙烯基的峰的消失以及2,6-二甲基苯酚与末端环戊烷和降冰片烷环之间的连接性)确认了该结构。方案5c.封端聚环戊二烯二甲基苯酚二加成物的合成

[0166] 

PCPD-DMP 二-加成物 甲基丙烯酸酐 封端的PCPD-DMP 二-加成物

[0167] 方法:将40g PCPD-DMP二加成物和79g(0.85mol)甲苯加入反应器并加热以通过共沸蒸馏除去40mL。将反应器冷却至85℃并且将0.41g(0.0033mol)的4-二甲基氨基吡啶加入到反应器中。通过加料漏斗逐滴添加12.75g(0.08mol)甲基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗后,将反应加热至回流。监测该反应的酚端基的消耗并且通过NMR分析确认化学结构。用40mL甲苯稀释反应器,并且通过将反应混合物加入甲醇中沉淀产物,使得甲醇与反应混合物的体积比为约5:1比。将所得浆料搅拌1小时。将沉淀过滤并且将过滤的固体用甲醇(每次1L)洗涤两次。在烘箱中在环境温度下用N_2吹扫干燥产物。

[0168] 方案5d.聚(苯醚)-聚环戊二烯-聚(苯醚)三嵌段共聚物(PPE-PCPD-PPE)的合成

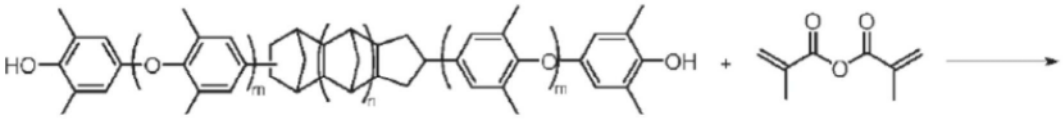
[0169] 

PCPD-DMP 二-加成物 2,6-二甲基苯酚 PPE-PCPD-PPE

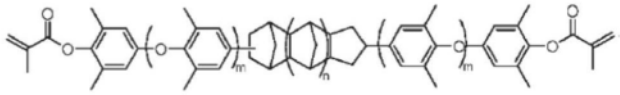
[0170] 程序.将在160g甲苯中的40g PCPD-DMP二加成物加入到反应器中。一旦PCPD-DMP二加成物完全溶解,将温度设定为30℃并且将0.9275gDBA、2.1642g DMBA和0.3937g DBEDA进料至反应器中。将0.0817gCu_2O和1.0591g HBr添加到反应器中,并且开始氧流动。在45min内滴加在甲苯中的105.5g的50wt％2,6-二甲基苯酚(DMP)。反应结束时,加入1.4686g NTA在23.0126g水中,在搅拌下将温度升至60℃,保持2小时。螯合后,分离甲苯相,通过除去甲苯分离产物。将该材料在真空下在110℃下进一步干燥过夜。利用NMR来确认聚环戊二烯

和聚(苯醚)嵌段之间的连接。分子量通过GPC测量(Mw＝21083,Mn＝4644,PDI＝4.5)。通过DSC测量Tg(Tg＝202℃)。

[0171] 方案5e.封端聚苯醚-聚环戊二烯-聚苯醚三嵌段共聚物的合成

[0172] 

PPE-PCPD-PPE 甲基丙烯酸酐

[0173] 

封端 PPE-PCPD-PPE

[0174] 程序.将109g甲苯加入到反应器中,将温度升高至50℃,并将70g的PPE-PCPD-PPE加入到反应器中。一旦完全溶解,将溶液加热至120℃以进行共沸蒸馏。一旦反应混合物的溶液浓度为50/50(甲苯/PPE-PCPD-PPE),则将温度降低至85℃。将0.3282g(0.002686mol)的4-二甲基氨基吡啶加入溶液。当完全溶解时,缓慢添加MAA,并且将温度设定为120℃。监测反应的酚端基的消耗。将该反应混合物冷却至90℃,添加40ml甲苯并且将该反应混合物添加至甲醇中,其中反应混合物与甲醇的比率为约5:1)。在沉淀形成后,使用布氏漏斗过滤混合物并用甲醇冲洗两次。将分离的固体放置在真空烘箱中并且干燥过夜。分子量通过GPC测量(Mw＝14187,Mn＝3181,PDI＝4.5)。通过DSC测量Tg(Tg＝204℃)。

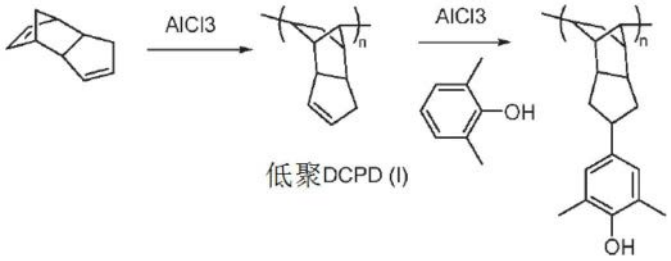
[0175] 实施例6

[0176] DCPD均聚低聚物(方案6)可以从三种不同的合成途径获得,并且可以用于制造用2,6-二甲基苯酚(DMP)官能化的DCPD均聚低聚物,将根据方案7制备嵌段共聚物以及用交联基团官能化的嵌段共聚物。

[0177] 方案6

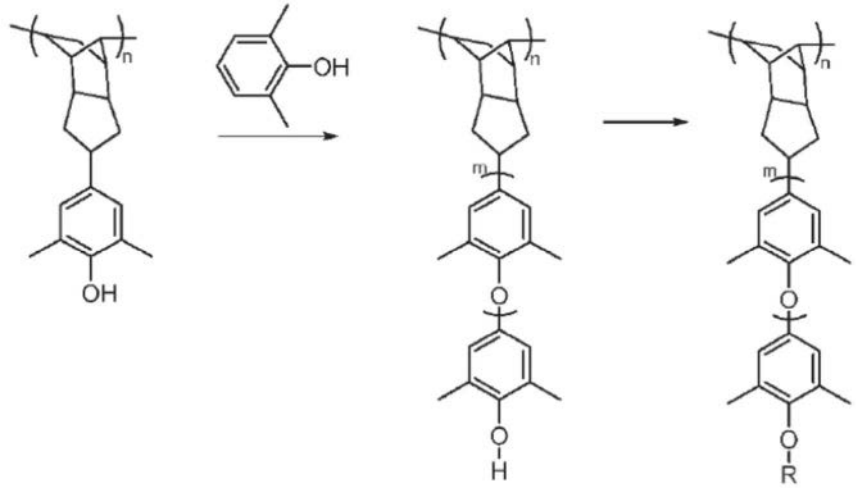
[0178] 

[0179] 方案7



2,6-二甲基苯酚接枝的低聚 DCPD（II）

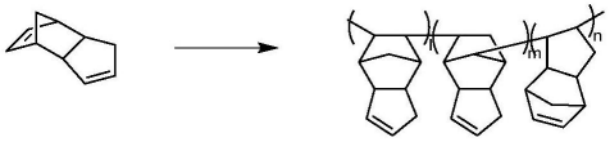
[0180]



聚苯醚接枝的低聚 DCPD（III）和（IV）

[0181] 方案6a.聚二环戊二烯的合成。

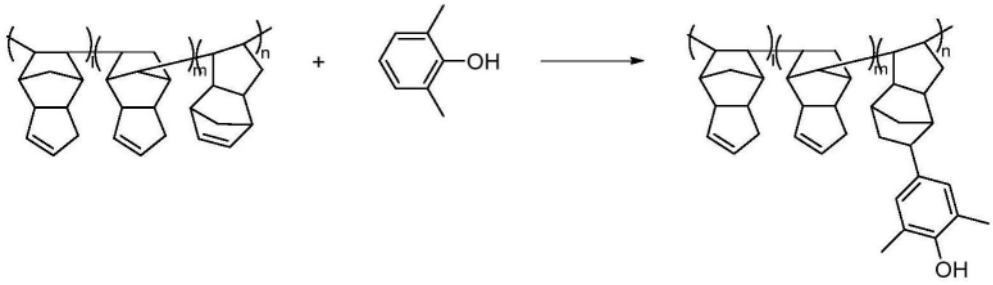
[0182]



[0183] 程序.将反应烧瓶冷却至-14.5℃并用N_2(g)吹扫。将DCPD单体与30％甲苯混合,并且将混合物转移到反应器中,用N_2吹扫反应器并搅拌30分钟,直到达到-14.5℃的温度。当达到目标温度时,将3至4.5wt％的$AlCl_3$加入到反应混合物中并搅拌15min,然后添加100ml甲醇以淬灭反应。粗产物为在甲醇中的黄色粘性物质。添加另外的甲醇以沉淀产物。通过NMR分析确认化学结构。通过GPC测量分子量(Mw＝3937,Mn＝1584,PDI＝2.5)。通过DSC测量Tg(Tg＝170℃)。

[0184] 方案6b.聚二环戊二烯二甲基苯酚加成物(PDCPD-DMP加成物)的合成

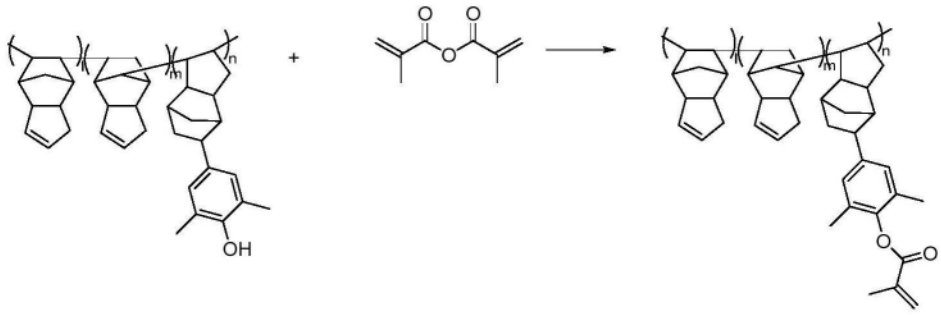
[0185]



[0186] 程序.用N_2(g)吹扫反应器。将在甲苯中的2.49 mol的2,6-DMP单体与0.498 mol聚-DCPD(阳离子聚合产物)转移至反应器,用N_2吹扫并搅拌30 min以达到60℃。当达到目标

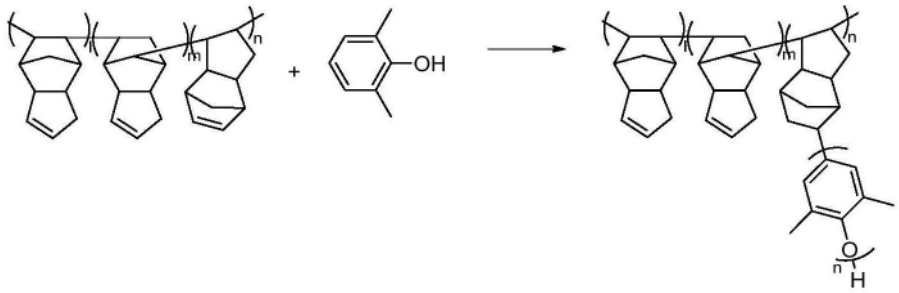
温度时,将0.011 mol的对甲苯磺酸加入反应混合物并搅拌60分钟。加入0.011 mol的$NaHCO_3$(在DI水中5wt%)并进一步搅拌30分钟。通过NMR监测该反应的乙烯基的还原。将反应混合物用水洗涤3次或直到pH与DI水的pH相同,然后通过将反应混合物加入甲醇中而在甲醇中沉淀。将该混合物过滤以获得棕色粉末。

[0187] 方案6c.封端聚二环戊二烯二甲基苯酚加成物的合成(预知)。

[0188] 

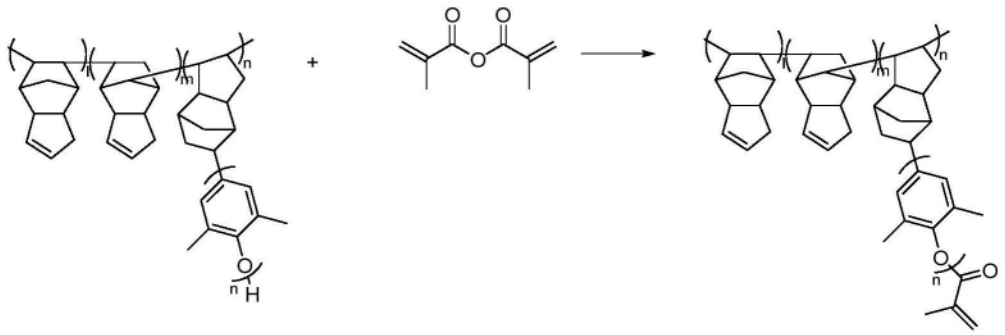
[0189] 程序.将PDCPD-DMP加成物和甲苯装入反应器中,并加热以通过共沸蒸馏除去40mL甲苯/水共沸混合物。将该反应器冷却至85℃,并且将4-二甲基氨基吡啶(DMAP)添加到该反应器中。通过加料漏斗滴加甲基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗后,将反应加热至回流。通过将反应混合物加入甲醇中,使产物在甲醇中沉淀。将沉淀物过滤并干燥。

[0190] 方案6d.聚苯醚-聚环戊二烯接枝共聚物(PDCPD-接枝-PPE)的合成(预知)。

[0191] 

[0192] 程序.将在甲苯中的PDCPD-DMP加成物加入到反应器中。一旦PDCPD-DMP加成物完全溶解,将温度设定为30℃。将DBA、DMBA和DBEDA装入反应器中。将Cu_2O和HBr加入到反应器中,并且开始氧流动。在45min内滴加甲苯中的DMP。在反应结束时,加入水中的NTA,并在搅拌下在2小时内将温度升高到60℃。分离甲苯相,通过除去甲苯分离产物。将该材料在真空下进一步干燥。

[0193] 方案6e.封端聚苯醚-聚环戊二烯接枝共聚物的合成(预知)。

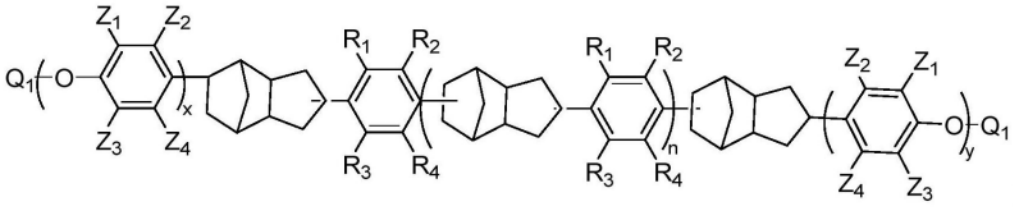
[0194] 

[0195] 程序.将PDCPD-接枝-PPE和甲苯装入反应器中,并加热以通过共沸蒸馏除去40mL。将反应器冷却至85℃,将4-二甲基氨基吡啶(DMAP)加入到反应器中。通过加料漏斗滴加甲

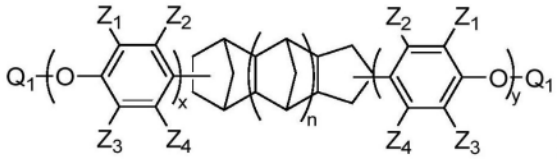
基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗后将反应加热至回流。将产物在甲醇中沉淀。将颗粒过滤并干燥。

[0196] 本公开进一步涵盖以下方面。

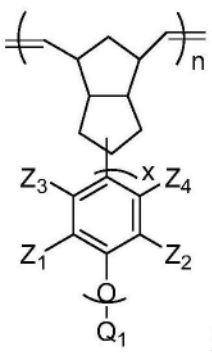
[0197] 方面1:一种包含聚苯醚组分和二环戊二烯共聚物组分的共聚物,所述共聚物组分包括式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的结构:

[0198] 

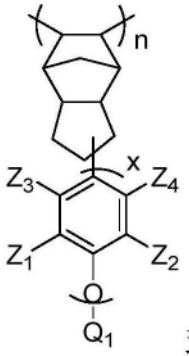
式D1,



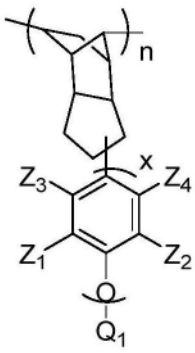
式D2,

[0199] 

式D3-1、



式D3-2、



式D3-3,

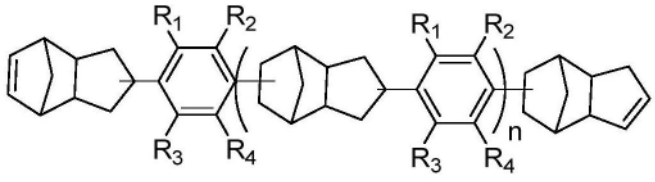
其中:每次出现的Z_1和Z_3独立地包括卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;每次出现的Z_2和Z_4独立地包括氢;卤素;未取代或取代的C_1-C_{12}烃基,条件是:烃基不是叔烃基;C_1-C_{12}烃硫基;C_1-C_{12}烃氧基或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;每次出现的R_1至R_4独立地包括氢、C_1-C_{12}烃基或C_1-C_{12}烃氧基;x是1至50中的至少一个;y是1至50中的至少一个;n是1至100中的至少一个;并且Q_1包括单键、氢或末端官能团。

[0200] 方面1a.根据方面1的共聚物组合物,其中Z_1和Z_3各自独立地包括卤素;未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基;或烷氧基,其中至少两个碳原子将卤素原子和氧原子分隔开;Z_2和Z_4各自独立地包括氢;卤素;未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基,或烷氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;并且R_1至R_4各自独立地包括氢、烷基、烯基、或烷氧基。

[0201] 方面1b.根据方面1的共聚物组合物,其中Z_1和Z_3各自独立地包括卤素;未取代或取代的烷基、苯基、环烷基、二环烷基;或烷氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;Z_2和Z_4各自独立地包括氢;并且R_1至R_4各自独立地包括氢、烷基、烯基、或烷氧基。

[0202] 方面1c.根据方面1的共聚物组合物,其中Z_1和Z_3各自独立地包括甲基;Z_2和Z_4各自独立地包括氢;R_1至R_4各自独立地包括氢、甲基、异丙基、乙烯基、烯丙基、或甲氧基。

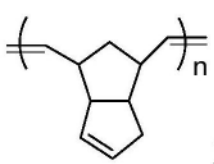
[0203] 方面2.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,其中式D1的二环戊二烯共聚物组分衍生自式P1,式D2的二环戊二烯共聚物组分衍生自式P2,式D3-1的二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-1,式D3-2的二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-2,并且式D3-3的二环戊二烯共聚物组分衍生自式P3-3,其中n是1至100:



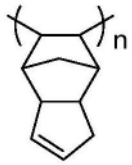
式P1,

[0204] 

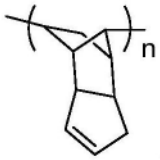
式P2,



式P3-1,

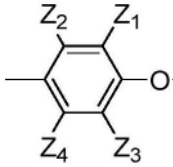


式P3-2,



式P3-3。

[0205] 方面3.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,其中聚苯醚组分具有以下结构:

[0206] 

其中,Z_1和Z_3各自独立地包括卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}烃基(条件是烃基不是叔烃基)、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基、或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子;并且Z_2和Z_4各自独立地包括氢、卤素、未取代或取代的C_1-C_{12}烃基(条件是烃基不是叔烃基)、C_1-C_{12}烃硫基、C_1-C_{12}烃氧基、或C_2-C_{12}卤代烃氧基,其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子。

[0207] 方面4.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,其中所述共聚物为衍生自式D1或D2的二环戊二烯共聚物组分的嵌段共聚物。

[0208] 方面5.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,包含至少两个包含二环戊二烯共聚物组分的A嵌段,优选其中该共聚物是A-B-A三嵌段共聚物。

[0209] 方面6.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,包含至少两个包含聚苯醚组分的B嵌段,优选地,其中该共聚物是B-A-B三嵌段共聚物。

[0210] 方面7.根据以上方面中任一项的共聚物,包括衍生自式D3-1、D3-2或D3-3的二环戊二烯组分的接枝共聚物。

[0211] 方面8.根据以上方面中任一项的共聚物组合物,其中二环戊二烯共聚物组分包括至少一个末端官能团,所述末端官能团包括乙烯基苯醚末端官能团、甲基丙烯酸酯末端官能团、丙烯酸酯末端官能团、环氧末端官能团、羟基末端官能团、氰酸酯末端官能团、胺末端官能团、马来酰亚胺末端官能团、烯丙基末端官能团、苯乙烯类末端官能团、活化酯末端官能团或酸酐末端官能团。

[0212] 方面9.一种制备前述方面中任一项的二环戊二烯共聚物的方法,所述方法包括使式P1、P2、P3-1、P3-2或P3-3的二环戊二烯前体与取代或未取代的一元酚共价偶联,其中二环戊二烯前体和一元酚包含互补的反应性基团。

[0213] 方面10.一种制备前述方面中任一项的共聚物的方法,所述方法包括:氧化聚合来自二环戊二烯共聚物组分的取代或未取代的一元酚以提供所述共聚物;或共价偶联式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3的二环戊二烯前体和聚苯醚低聚物,其中二环戊二烯前体和聚苯醚低聚物包括互补的反应性基团。

[0214] 方面11.一种可固化的热固性组合物,包含方面1至8中任一项的共聚物,并且任选地进一步包含交联剂、固化剂、固化催化剂、固化引发剂、或其组合中的一种或多种;阻燃剂、填料、偶联剂、或它们的组合中的一种或多种;或它们的组合。

[0215] 方面12.一种固化的热固性组合物,其包含方面11的可固化的热固性组合物的固化产物。

[0216] 方面13.一种包含方面12的固化的热固性组合物的制品,其中制品是复合材料、泡沫、纤维、层、涂层、封装剂、粘合剂、密封剂、模制组件、预浸料、外壳、浇铸制品、层压材料或它们的组合;或制品是覆金属层压材料、电子复合材料、结构复合材料、或它们的组合。

[0217] 方面14.一种清漆组合物,其包含方面11的可固化的热固性组合物和溶剂。

[0218] 方面15.一种由方面14的清漆组合物制造的制品,优选其中制品是纤维、层、涂层、浇铸制品、预浸料、复合材料或层压材料;或其中制品是覆金属层压材料。

[0219] 可替代地,组合物、方法和制品可以包含本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,由其组成或基本上由其组成。组合物、方法和制品可以另外地、或可替代地被配制以便不含或基本上不含任何材料(或物种)、步骤、或组分,这些材料(或物种)、步骤、或组分对于实现组合物、方法和制品的功能或目的是不必要的。

[0220] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可彼此独立地组合(例如,“高达25wt%,或更具体地,5wt%至20wt%”的范围包括端点和“5wt%至25wt%”范围的所有中间值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个元件与另一个元件。除非在本文中另外指出或与上下文明显矛盾,否则术语“一个”和“一种”和“该”不表示数量的限制,而是解释为覆盖单数和复数。除非另有明确说明,“或”是指“和/或”。贯穿说明书提及“一些实施方式”、“一种实施方式”等是指结合所述实施方式描述的特定要素包括在本文中描述的至少一个实施方式中,并且可以存在或可以不存在于其他实施方式中。此外,应当理解的是,所描述的元件可以以任何合适的方式组合在各种实施方式中。“它们的组合”是开放的并且包括任何组合,其包含所列出的组分或性质中的至少一种,任选地连同未列出的类似或等同的组分或性质。

[0221] 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。

[0222] 除非另外定义,在此使用的技术和科学术语具有与本申请所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。所有引用的专利、专利申请、以及其他参考文献通过引用以其全部内容结合在此。然而,如果本申请中的术语与结合的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自结合的参考文献的冲突术语。

[0223] 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。

[0224] 如在本文中使用的,术语“烃基”,无论是单独使用,还是作为另一术语的前缀、后缀或片段,是指仅包含碳和氢的残基,除非其被具体地识别为“取代的烃基”。烃基残基可以是脂肪族或芳香族、直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和的。其还可以包含脂族、芳族、直链、环状、双环、支链、饱和和不饱和烃部分的组合。当烃基残基被描述为取代的时,除了碳和氢之外,它可以包含杂原子。

[0225] 术语“烷基”是指支链或直链、不饱和的脂肪族烃基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、以及正己基和仲己基。“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链单价烃基(例如,乙烯基(-HC=CH_2))。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基(即,烷基-O-),例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。“亚烷基”是指直链或支链的、饱和的、二价脂肪族烃基(例如,亚甲基(-CH_2-)或亚丙基(-$(CH_2)_3$-))。“亚环烷基”是指二价环状亚烷基,-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香族烃基,如苯基、环庚三烯酮、茚满基、或萘基。“亚芳基”是指二价芳基。“烷基亚芳基”是指被烷基取代的亚芳基。“芳基亚烷基”是指被芳基取代的亚烷基(例如,苄基)。前缀“卤代”是指包括氟、氯、溴、或碘取代基中的一个或多个的基团或化合物。可以存在不同卤素基团(例如,溴和氟)或仅氯基团的组合。前缀“杂”是指化合物或基团包括为杂原子(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,所述取代基可以各自独立地是C_{1-9}烷氧基、C_{1-9}卤代烷氧基、硝基(-NO_2)、氰基(-CN)、C_{1-6}烷基磺酰基(-S(=O)$_2$-烷基)、C_{6-12}芳基磺酰基(-S(=O)$_2$-芳基)、巯基(-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。

[0226] 虽然已经描述了具体的实施方式,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、修改、变化、改进和实质等效物。

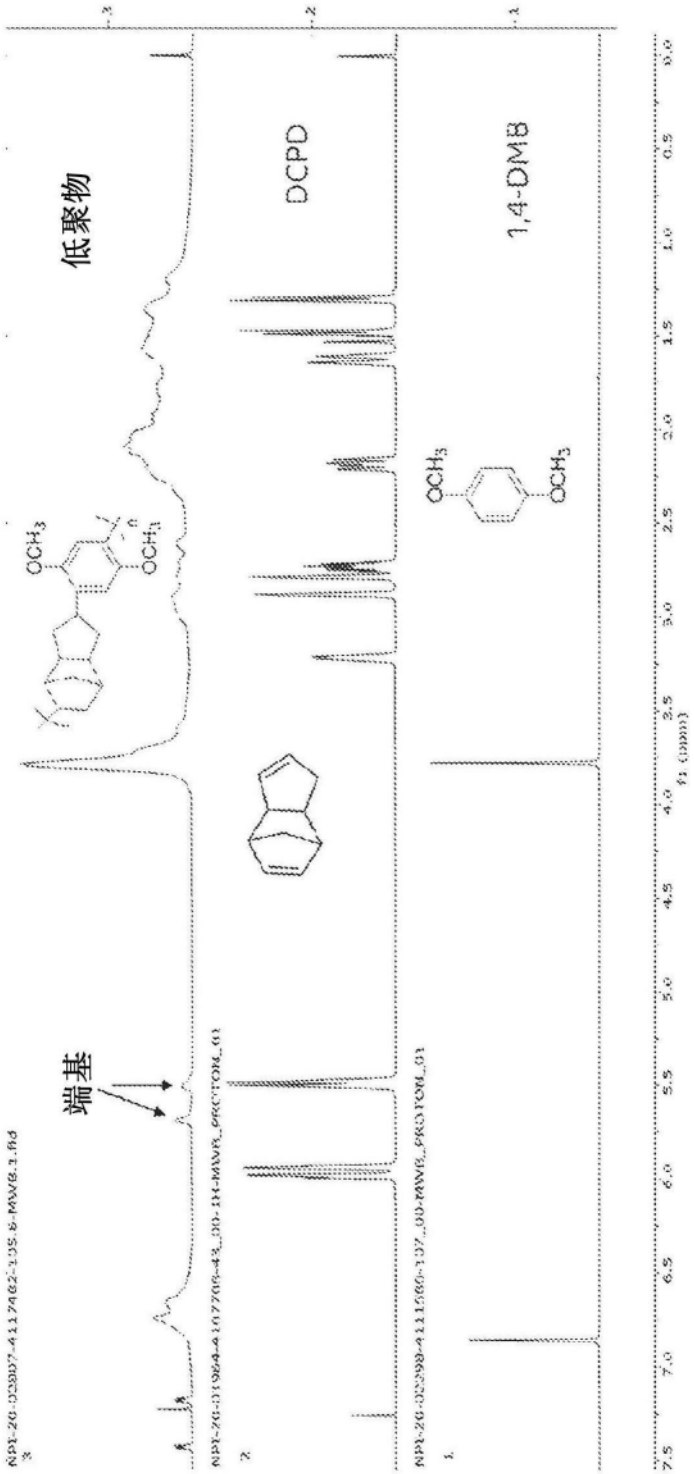


图1