



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307924 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200980156376.9

(22) 申请日 2009.12.11

(30) 优先权数据

61/122,882 2008.12.16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.08.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/067753 2009.12.11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/075006 EN 2010.07.01

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M.B. 威尔森 D.R. 安德森

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 00/71614 A1, 2000.11.30, 实施例 4, 说明书第 18 页第 22-24 行, 第 3 页第 24-29 行, 第 6 页第 7-9 行.

WO 2008/144252 A1, 2008.11.27, 实施例 1, 表 1, 权利要求 1-23.

CN 1541054 A, 2004.10.27, 权利要求 1-12.

审查员 王欢

权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

用于制造电层压材料的均匀二马来酰亚胺-三嗪-环氧树脂组合物

(57) 摘要

公开了均匀溶液,其包括环氧树脂、包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分、和氰酸酯组分。这样的组合物可以用于,例如,可固化组合物、热固性组合物、和制造的电层压材料以及可以由可固化和热固性组合物形成或使用可固化和热固性组合物形成的其它最终产品。

1. 一种形成可固化组合物的方法,其包括:
使环氧树脂和包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分在 50℃至 250℃的温度混合;
使氰酸酯组分与所述环氧树脂-马来酰亚胺混合物混合,形成均匀溶液。
2. 权利要求 1 中所述的方法,其中所述马来酰亚胺组分包括苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷。
3. 权利要求 2 中所述的方法,其中所述苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 95:5 至 5:95。
4. 权利要求 2 中所述的方法,其中所述苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 25:75 至 75:25。
5. 权利要求 2 中所述的方法,其中所述苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 65:35 至 35:65。
6. 权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中所述氰酸酯组分包括氰酸酯和部分三聚的氰酸酯中的至少一种。
7. 权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 90:5:5 至 5:90:5 至 5:5:90,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。
8. 权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 30:20:50 至 50:30:20 至 20:50:30,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。
9. 一种可固化组合物,其包括:
包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分;
氰酸酯组分;和
环氧树脂;
其中所述可固化组合物是均匀溶液,其中所述马来酰亚胺组分包括苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷。
10. 权利要求 9 中所述的可固化组合物,其中苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 95:5 至 5:95。
11. 权利要求 9 中所述的可固化组合物,其中所述苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 25:75 至 75:25。
12. 权利要求 9-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述氰酸酯组分包括氰酸酯和部分三聚的氰酸酯中的至少一种。
13. 权利要求 9-11 中任一项所述的可固化组合物,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 90:5:5 至 5:90:5 至 5:5:90,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。
14. 权利要求 9-11 中任一项所述的可固化组合物,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 30:20:50 至 50:30:20 至 20:50:30,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。
15. 权利要求 9-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述组合物保持为均匀溶液达

至少 28 天,其中溶液稳定性根据 AOC Method Ka6-63 使用加德纳气泡粘度计测量。

16. 一种用于电层压材料的漆,所述漆包括权利要求 9-15 中任一项所要求的可固化组合物。

17. 一种热固性组合物,其包括:

均匀的可固化组合物的反应产物,所述组合物包括氰酸酯、环氧树脂、和包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分,其中所述马来酰亚胺组分包括苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷。

18. 权利要求 17 中所述的热固性组合物,其中苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 95:5 至 5:95。

19. 权利要求 17 中所述的热固性组合物,其中所述苯基马来酰亚胺与所述 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比为 25:75 至 75:25。

20. 权利要求 17-19 中任一项所述的热固性组合物,其中所述氰酸酯组分包括氰酸酯和部分三聚的氰酸酯中的至少一种。

21. 权利要求 17-19 中任一项所要求的热固性组合物,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 90:5:5 至 5:90:5 至 5:5:90,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。

22. 权利要求 17-19 中任一项所述的热固性组合物,其中在所述均匀溶液中所述马来酰亚胺组分:所述环氧树脂:所述氰酸酯组分的摩尔比为 30:20:50 至 50:30:20 至 20:50:30,其中所述摩尔比基于所述各组分的官能团。

23. 权利要求 17-19 中任一项所述的热固性组合物,其中所述热固性组合物的:

根据 IPC 方法 IPC-TM-6502. 4. 25 通过差示扫描量热法测得的玻璃化转变温度为至少 210°C ;和

根据 IPC 方法 IPC-TM-6502. 4. 24. 6,使用热重分析仪 (TGA) 在氮气氛围中以 5°C 每分钟斜升至 800°C 使用热重分析测得的 5% 分解温度为至少 300°C。

24. 一种包括权利要求 17-23 中任一项所要求的热固性组合物的复合材料。

25. 一种形成复合材料的方法,其包括:

使用可固化组合物浸渍第一基体,其中所述可固化组合物包括:

包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分;

氰酸酯组分 ;和

环氧树脂;

其中所述可固化组合物是均匀溶液;

至少使所述可固化组合物部分固化,形成预浸料;

将所述预浸料置于第二基体上 ;和

使所述预浸料固化,形成电层压材料,其中所述马来酰亚胺组分包括苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷,所述方法还包括:

使所述环氧树脂和包括至少一种二马来酰亚胺的所述马来酰亚胺组分

在 50°C 至 250°C 的温度混合;

使所述氰酸酯组分与所述环氧树脂-马来酰亚胺混合物混合,形成所述

可固化组合物。

26. 权利要求 25 中所述的方法,其中所述第二基体是导电性的。
27. 权利要求 25-26 中任一项所述的方法,其中所述可固化组合物当固化后,其:
通过差示扫描量热法测得的玻璃化转变温度为至少 210°C ;和
使用热重分析测得的 5% 分解温度为至少 300°C。

用于制造电层压材料的均匀二马来酰亚胺 - 三嗪 - 环氧树脂 脂组合物

[0001] 背景

发明领域

[0002] 本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料的环氧树脂组合物。更特别地,本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料的二马来酰亚胺改性环氧树脂组合物,其具有改善的制剂均匀性而同时保持或改善关键性质。

[0003] 发明背景

[0004] 用于高性能电力应用例如高性能电路板的可热固材料必须满足一组苛刻的性质需求。例如,这样的材料最佳地具有良好的高温性质例如高玻璃化转变温度(例如,高于200°C)和在高温的低吸水量(例如,小于0.5%水吸收)。用于热固性制剂材料的组分也必须在有机溶剂中表现出稳定的溶解性,所述有机溶剂例如丙酮、2-丁酮、或环己酮,因为电层压材料的制备常规地包括使用可热固树脂的溶液浸渍多孔玻璃网布,形成预浸料。为了在制备复合部件的预浸料时容易加工,未固化的共混物应理想地具有低熔融温度(例如,低于120°C)和宽温度范围的可加工粘度(宽“加工窗口”)。

[0005] 环氧树脂是使用最广泛的工程树脂之一,和因其用于电层压材料而为人熟知。环氧树脂已经用作电力/电子设备的材料,例如用于电层压层压材料的材料,这是由于它们在下列方面的优越性:耐热性、耐化学性、绝缘性能、空间稳定性、胶粘性等。

[0006] 二马来酰亚胺改性环氧树脂具有良好的高温性质,使得它们成为用于电层压材料的极佳选择物。然而,二马来酰亚胺典型地非常脆并且它们不容易溶解于便宜的有机溶剂。因此,典型地将二马来酰亚胺组分作为悬浮液中的颗粒加入到制剂中。随着时间过去,悬浮的颗粒容易分离,从而需要在使用前搅拌制剂。

[0007] 因此,存在对用于电层压材料的二马来酰亚胺改性组合物的需求,其中所述组合物是稳定的、均匀的、和便宜生产的。

发明内容

[0008] 一方面,本申请公开的实施方式涉及形成可固化组合物的方法,其包括:使环氧树脂和包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分在约50°C至约250°C的温度混合;和使氰酸酯组分与环氧树脂-马来酰亚胺混合物混合,形成均匀溶液。

[0009] 另一方面,本申请公开的实施方式涉及可固化组合物,其包括:包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分;氰酸酯组分;和环氧树脂;其中所述可固化组合物是均匀溶液。

[0010] 另一方面,本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料的漆(lacquer),所述漆包括可固化组合物,该组合物包括:包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分;氰酸酯组分;和环氧树脂;其中所述可固化组合物是均匀溶液。

[0011] 另一方面,本申请公开的实施方式涉及热固性组合物,其包括均匀的可固化组合

物的反应产物,所述组合物包括氰酸酯、环氧树脂、和包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分。这样的热固性组合物可以用来形成各种复合材料和其它产品。

[0012] 另一方面,本申请公开的实施方式涉及形成复合材料的方法,其包括:使用可固化组合物浸渍第一基材,其中所述可固化组合物包括:包括至少一种二马来酰亚胺的马来酰亚胺组分;氰酸酯组分;和环氧树脂;其中所述可固化组合物是均匀溶液;使可固化组合物至少部分固化,形成预浸料;将预浸料置于第二基材上;和使预浸料固化,形成电层压材料。

[0013] 本发明的其它方面和优点将由以下描述和所附权利要求而显而易见。

具体实施方式

[0014] 一方面,本申请公开的实施方式总地涉及用于电层压材料的环氧树脂组合物。另一方面,本申请公开的实施方式涉及二马来酰亚胺改性环氧树脂组合物。更特别地,本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料和具有改善的制剂均匀性的二马来酰亚胺改性环氧树脂组合物。

[0015] 在其它方面,本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料应用的清漆的可固化组合物,其包括马来酰亚胺组分(其包括至少一种二马来酰亚胺、由至少一种二马来酰亚胺组成、或基本上由至少一种二马来酰亚胺组成)、至少一种环氧树脂、和至少一种氰酸酯组分。已经发现生产这样的组合物的实施方式是稳定、均匀、和便宜的。例如,将马来酰亚胺作为颗粒在悬浮液中加入到用于清漆的可固化组合物中。一方面,本申请公开的实施方式涉及可固化组合物,其中马来酰亚胺组分具有改善的溶解性,从而改善组合物的均匀性。

[0016] 在一些实施方式中,用于本申请公开的可固化组合物的马来酰亚胺组分可以是两种或更多种马来酰亚胺的共混物,所述马来酰亚胺包括二马来酰亚胺组分例如 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷。已经发现可以根据本申请公开的共混的马来酰亚胺组合物加入到环氧树脂组合物中,其中得到的可固化组合物在延长的时间段(例如大于 4 周)内可保持制剂均匀性。

[0017] 在一种实施方式中,所述共混的马来酰亚胺组分可以是 N-苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的混合物,其中当一起存在时,N-苯基马来酰亚胺与 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的重量比可以为 95 : 5 至 5 : 95。在其它实施方式中,当一起存在时,N-苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷可以以 25 : 75 至 75 : 25 的重量比共混。在仍其它实施方式中,当一起存在时,N-苯基马来酰亚胺和 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷可以以 35 : 65 至 65 : 35 的重量比共混。

[0018] 在一些实施方式中,马来酰亚胺环氧树脂组合物可以包含氰酸酯或部分三聚的氰酸酯。在一种实施方式中,本申请描述的可固化组合物可以包括马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯组分,其中马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯组分的相对摩尔比,基于它们各自的官能团,可以分别为 90 : 5 : 5 至 5 : 90 : 5 至 5 : 5 : 90,或这些值中的比率的任何组合。在其它实施方式中,马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯组分的摩尔比,基于它们各自的官能团,可以为 30 : 20 : 50 至 50 : 30 : 20 至 20 : 50 : 30。特定实施方式的相对摩尔比可以为 37 : 23 : 40(马来酰亚胺:环氧树脂:氰酸酯)。

[0019] 在其它方面,本申请公开的实施方式涉及用于电层压材料中清漆的可固化组合物

的形成方法。该方法可以包括下列中的一步或多步：制备马来酰亚胺共混物，制备氰酸酯，和制备包括马来酰亚胺共混物、氰酸酯、和环氧树脂的热固性树脂组合物。在其它方面，本申请公开的实施方式涉及将上述组合物用于可以置于各种基材之上、之中、或之间的复合材料、涂料、粘合剂、或密封剂。

[0020] 在一些实施方式中，本申请描述的可固化组合物可以通过使马来酰亚胺和环氧树脂在高温混合形成均匀组合物形成。该方法还可以包括使氰酸酯与均匀组合物混合，形成可固化组合物。在其它实施方式中，马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯可以在高温混合，形成均匀的可固化组合物。在一些实施方式中，马来酰亚胺和环氧树脂可以在高温例如约 30°C 至约 280°C 混合。在其它实施方式中，马来酰亚胺和环氧树脂可以在 50°C 至 250°C 的温度混合。再在其它实施方式中，马来酰亚胺和环氧树脂可以在 70°C 至 180°C、或甚至 120°C 至 140°C 的温度混合。在仍其它实施方式中，另外的组分可以与马来酰亚胺和环氧树脂在以上描述的高温混合。在其它实施方式中，另外的组分可以在适当的温度例如室温或高于室温与得自马来酰亚胺组分和环氧树脂的混合物的混合物混合。

[0021] 在一些方面，本申请公开的实施方式涉及可固化组合物，其具有改善的便于使用性、制剂均匀性、和澄清度。例如，已经发现，二马来酰亚胺与其它马来酰亚胺组分的混合物可以使得二马来酰亚胺在环氧树脂和溶剂中的溶解性改善。这样的改善可以使得，二马来酰亚胺在可固化组合物中完全溶解或接近完全溶解，从而获得制剂均匀和溶液具有改善的澄清度。此外，由于溶解，得到的可固化组合物将不会沉淀，对于二马来酰亚胺悬浮液，导致改善的便于使用性（这是因为不存在在悬浮液沉淀时所通常需要的混合和其它步骤）。再在其它方面，本申请公开的实施方式涉及可固化组合物，其保持或改善关键性能特征（例如，对于固化的组合物，允许相对高的玻璃化转变温度与较高的分解温度）。

[0022] 在一些方面，本申请描述的可固化组合物的各组分可以在催化剂存在下反应，和任选地可以与硬化剂或固化剂反应形成部分固化的产物或固化的产物，这包括具有二马来酰亚胺 - 三嗪 - 环氧官能度的热固性树脂。

[0023] 在进一步的方面，电层压组合物在低温至中等温度可以是自固化组合物。在仍进一步的方面，电层压材料可以使用外部加热固化。

[0024] 如上所述，本申请公开的实施方式包括各种组分，例如马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯、或部分三聚的氰酸酯。本申请描述的组合物实施方式也可以包括其它组分，例如催化剂、游离阻燃剂 (free flame retardants)、助固化剂、协同剂、溶剂、颗粒填料、粘着促进剂、润湿和分散助剂、脱泡剂、表面改性剂、热塑性树脂、脱模剂、改善聚合物性质的其它功能添加剂或预反应产物、异氰酸酯、异氰尿酸酯、包含烯丙基的分子或其它烯键式不饱和化合物、和丙烯酸酯。这些组分各自的实例在以下更详细地描述。

[0025] 马来酰亚胺

[0026] 如以上提及，本申请描述的可固化组合物可以包括但不限于，马来酰亚胺与二马来酰亚胺的混合物，如苯基马来酰亚胺与 4,4'-二马来酰亚胺基 - 二苯基甲烷的混合物。已经发现这些共混的马来酰亚胺组合物的用途能够改善二马来酰亚胺在可固化组合物内的溶解性，其可以使得可固化组合物成为均匀溶液。

[0027] 适宜用于本申请公开的实施方式的马来酰亚胺单体包括但不限于马来酰亚胺、N-烷基马来酰亚胺和 N-芳基马来酰亚胺化合物（包括 N-苯基马来酰亚胺）。在 N-芳基

马来酰亚胺中,芳基取代基可以包含一个或多个由惰性基团例如卤素或低级烷基取代的原子。适宜的N-芳基马来酰亚胺公开于美国专利3,652,726,其教导通过参考并入本申请。可以存在于N-芳基马来酰亚胺中的芳基基团包括,例如,苯基、4-二苯基、1-萘基、所有单甲基苯基和二甲基苯基的异构体、2,6-二乙基苯基、2-氯苯基、3-氯苯基和4-氯苯基、4-溴苯基和其它单卤苯基和二卤苯基的异构体、2,4,6-三氯苯基、2,4,6-三溴苯基、4-正丁基苯基、2-甲基-4-正丁基苯基、4-苄基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基和4-甲氧基苯基、2-甲氧基-5-氯苯基、2-甲氧基-5-溴苯基、2,5-二甲氧基-4-氯苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基和4-乙氧基苯基、2,5-二乙氧基苯基、4-苯氧基苯基、4-甲氧基羰基苯基、4-氰基苯基、2-硝基苯基、3-硝基苯基和4-硝基苯基和甲基-氯苯基(2,3-异构体、2,4-异构体、2,5-异构体和4,3-异构体)。示例性的N-芳基马来酰亚胺单体是N-苯基马来酰亚胺。可以使用马来酰亚胺单体的混合物。

[0028] 适宜用于本申请的N-取代的马来酰亚胺单体包括但不限于N-烷基马来酰亚胺,例如N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺等;N-环烷基马来酰亚胺,例如N-环己基马来酰亚胺;N-芳基马来酰亚胺,例如N-苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺。

[0029] 二马来酰亚胺树脂可以包括4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷、1,4-二马来酰亚胺基-2-甲基苯及其混合物;包含Diels-Alder共聚单体的改性和部分促进改性的二马来酰亚胺树脂;和部分促进的二马来酰亚胺,其基于4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷和烯丙基苯基化合物或芳族胺。适宜的Diels-Alder共聚单体的实例包括苯乙烯和苯乙烯衍生物,二(丙烯基苯氧基)化合物,4,4'-二(丙烯基苯氧基)砒,4,4'-二(丙烯基苯氧基)二苯甲酮和4,4'-1-(1-甲基乙叉)二(2-(2-丙烯基)苯酚)。基于4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷和烯丙基苯基化合物(如二烯丙基双酚-A)的可商购改性二马来酰亚胺的实例是得自Huntsman Corporation的MATRIMID 5292A和MATRIMID 5292B。其它二马来酰亚胺包括二马来酰亚胺和芳族二胺的Michael加成共聚物,如4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷/4,4'-二氨基二苯基甲烷共聚物。其它的二马来酰亚胺是通过上述二马来酰亚胺树脂的促进反应生产的较高分子量二马来酰亚胺。示例性的二马来酰亚胺树脂是基于4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷的那些。

[0030] 关于二马来酰亚胺化合物,BMI-S(4,4'-二苯基甲烷二马来酰亚胺;购自Mitsui Chemicals, Inc.),和BMI-M-20(多苯基甲烷马来酰亚胺;也购自Mitsui Chemicals, Inc.)可以作为实例。

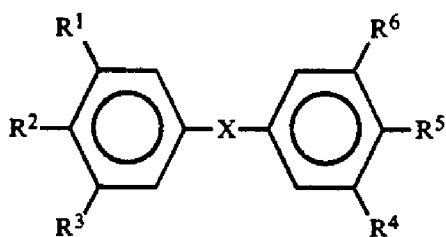
[0031] 氰酸酯

[0032] 氰酸酯树脂包括各自包含两个或更多个-OCN官能团的氰酸酯化合物(单体和低聚物),其氰酸酯当量典型地为约50至约500。单体和低聚物的分子量典型地为约150至约2000。

[0033] 本申请公开的实施方式包括根据式I、II、III或IV的一种或多种氰酸酯。式I由式 $Q(OCN)_p$ 表示,其中p为2至7,和其中Q包括下列种类中的至少一种:(1)单取代、二取代、三取代、或四取代的芳族烃,其包括约5至约30个碳原子,和(2)1至5脂族或多环脂族单取代、二取代、三取代或四取代的烃,其包括约7至约20个碳原子。任选地,任一类型可以包括约1至约10个杂原子,其选自非过氧化的氧、硫、非磷化磷、非氨基氮、卤素、和硅。式

II 由下式表示：

[0034]

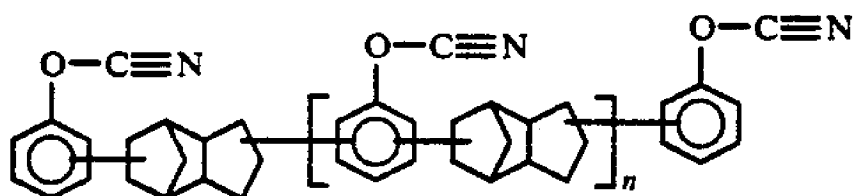


(II)

[0035] 在式 II 中, X 是单键、包含 1 至 4 个碳原子的低级亚烷基基团、-S-、或 SO_2 基团；和其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 独立地为氢、包含 1 至 3 个碳原子的烷基基团、或氰酸酯基团 ($-\text{OC}\equiv\text{N}$)，条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 中的至少两个为氰酸酯基团。在示例性的化合物中, R 基团各自为 -H、甲基或氰酸酯基团。

[0036] 式 III 由下式表示：

[0037]

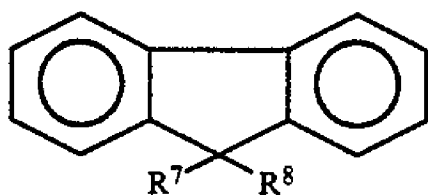


(III)

[0038] 在式 III 中, n 为 0 至约 5。

[0039] 式 IV 由下式表示：

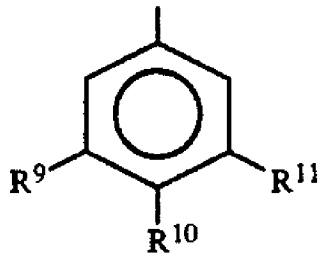
[0040]



(IV)

[0041] 在式 IV 中, R^7 和 R^8 各自独立地由下式表示：

[0042]



[0043] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 独立地为 -H、包含约 1 至约 5 个碳原子的低级烷基基团、或氰酸酯基团，优选为氢、甲基或氰酸酯基团，条件是 R^7 和 R^8 一起包括至少两个氰酸酯基团。

[0044] 有用的氰酸酯化合物包括但不限于下列：1,3-二氰酰基苯和 1,4-二氰酰基苯；2-叔丁基-1,4-二氰酰基苯；2,4-二甲基-1,3-二氰酰基苯；2,5-二叔丁基-1,4-二氰酰基苯；四甲基-1,4-二氰酰基苯；4-氯-1,3-二氰酰基苯；1,3,5-三氰酰基苯；2,2'-二氰酰基联苯和 4,4'-二氰酰基联苯；3,3'-5,5'-四甲基-4,4'-二氰酰基联苯；1,3-二氰酰基萘、1,4-二氰酰基萘、1,5-二氰酰基萘、1,6-二氰酰基萘、1,8-二氰酰基萘、2,6-二氰酰基萘、和 2,7-二氰酰基萘；1,3,6-三氰酰基萘；二(4-氰酰苯基)甲烷；二(3-氯-4-氰酰苯基)甲烷；二(3,5-二甲基-4-氰酰苯基)甲烷；1,1-二(4-氰酰苯基)乙烷；2,2-二(4-氰酰苯基)丙烷；2,2-二(3,3-二溴-4-氰酰苯基)丙烷；2,2-二(4-氰酰苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷；二(4-氰酰苯基)酯；二(4-氰酰苯氧基)苯；二(4-氰酰苯基)酮；二(4-氰酰苯基)硫醚；二(4-氰酰苯基)砜；磷酸三(4-氰酰苯基)酯、和磷酸三(4-氰酰苯基)酯。

[0045] 也可使用得自酚醛树脂的氰酸酯（如公开于美国专利 3,962,184），得自线型酚醛清漆的氰酸酯化线型酚醛清漆树脂（如公开于美国专利 4,022,755），得自双酚类型聚碳酸酯低聚物的氰酸酯化的双酚类型聚碳酸酯低聚物（如公开于美国专利 4,026,913），氰基封端的聚芳醚（如公开于美国专利 3,595,900），和不含邻位氢原子的二氰酸酯（如公开于美国专利 4,740,584），二氰酸酯和三氰酸酯的混合物（如公开于美国专利 4,709,008），包含多环脂族基团的聚芳族氰酸酯（如公开于美国专利 4,528,366，例如，QUATREX 7187，之前购自 TheDow Chemical Company, Midland, Michigan），氟烷氰酸酯（如公开于美国专利 3,733,349），和氰酸酯（如公开于美国专利 4,195,132、和 4,116,946），所有前述专利通过参考并入本申请。

[0046] 也可使用通过使酚醛预缩合物与卤化氰化物反应所得到的聚氰酸酯化合物。

[0047] 示例性的氰酸酯组合物包括双酚 A 二氰酸酯的低分子量低聚物，例如，分子量约为 250 至约 1200，如 AROCYBC-30 氰酸酯半固体树脂；四邻甲基双酚 F 二氰酸酯的低分子量低聚物，如 AROCY M-30 氰酸酯半固体树脂；硫代双酚二氰酸酯的低分子量低聚物，如 AROCY T-30，其全部可商购自 Advance Materials, Switzerland。

[0048] 氰酸酯化合物的实例包括 PRIMASET BA200，其为双酚 A 类型的氰酸酯（由 Lonza Corporation 制造）；PRIMASET BA 230S（由 Lonza Corporation 制造）；PRIMASET LECY，其为双酚 H 类型的氰酸酯（由 Lonza Corporation 制造）；AROCY L 10（由 Huntsman Advance Materials, Switzerland 制造）；PRIMASET PT 30，其为酚醛清漆类型的氰酸酯（由 Lonza Corporation 制造）；AROCY XU-371（由 Huntsman Advance Materials, Switzerland 制造）；

和 AROCY XP 71787.02L, 其为二环戊二烯类型的氰酸酯 (由 Huntsman Advance Materials, Switzerland 制造), 以上均为实例。

[0049] 当然也可以使用以上列出的氰酸酯中任何的混合物。

[0050] 环氧树脂

[0051] 用于本申请公开实施方式的环氧树脂可以变化, 其包括常规和可商购环氧树脂, 其可以单独使用或与下述中的两种或更多种组合使用: 例如, 线型酚醛清漆树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、和羧酸酯加合物等。在选择本申请公开的组合物环氧树脂时, 不仅应该考虑赋予最终产品的性质, 也应该考虑粘度和可能影响树脂组合物的加工的其它性质。

[0052] 环氧树脂组分可以是用于模塑组合物的任何类型的环氧树脂, 包括包含一个或多个反应性环氧乙烷基团的任何物质, 所述反应性环氧乙烷基团在本申请中称为“环氧基团”或“环氧官能度”。用于本申请公开的实施方式的环氧树脂可以包括单官能环氧树脂、多官能环氧树脂、及其组合。单体及聚合的环氧树脂可以是脂族的、脂环族的、芳族的、或杂环的环氧树脂。聚合环氧化物包括包含末端环氧基团的线型聚合物 (例如, 聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚), 聚合物骨架的环氧乙烷单元 (例如, 聚丁二烯聚环氧化物) 和包含悬垂环氧基团的聚合物 (例如, 甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。环氧化物可以是纯化化合物, 但是通常为混合物或每分子包含一个、两个或多个环氧基团的化合物。在一些实施方式中, 环氧树脂也可以包括反应性 -OH 基团, 其可以在较高的温度与酐、有机酸、氨基树脂、酚类树脂反应, 或与环氧基团 (当催化时) 反应, 导致另外的交联。

[0053] 通常, 环氧树脂可以是缩水甘油化树脂、脂环族树脂、环氧化油等。缩水甘油化树脂通常是缩水甘油醚例如表氯醇和双酚化合物例如双酚 A 的反应产物; C_4 至 C_{28} 烷基缩水甘油醚; C_2 至 C_{28} 烷基缩水甘油酯和 C_2 至 C_{28} 烯基缩水甘油酯; C_1 至 C_{28} 烷基缩水甘油醚、一元酚缩水甘油醚和多酚缩水甘油醚; 下述多价酚的多缩水甘油醚, 如邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷 (或双酚 F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷 (或双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砷、和三(4-羟基苯基)甲烷; 上述二元酚的氯化物和溴化产物的多缩水甘油醚; 线型酚醛清漆的多缩水甘油醚; 通过使下述二元酚的醚酯化得到的二元酚的缩水甘油醚, 所述通过使芳族氢化羧酸 (hydrocarboxylic acid) 的盐与二卤代烷烃或二卤素二烷基醚酯化得到; 通过使苯酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素石蜡缩合得到的多酚的缩水甘油醚。用于本申请公开的实施方式的环氧树脂的其它实例包括双-4,4'-(1-甲基乙叉)苯酚二缩水甘油醚和(氯甲基)环氧乙烷双酚 A 二缩水甘油醚。

[0054] 在一些实施方式中, 环氧树脂可以包括缩水甘油醚类型; 缩水甘油酯类型; 脂环族类型; 杂环类型, 和卤化环氧树脂等。适宜的环氧树脂的非限制性实例可以包括甲酚线型酚醛清漆环氧树脂、酚类线型酚醛清漆环氧树脂、联苯环氧树脂、对苯二酚环氧树脂、芪环氧树脂、及其混合物和组合。

[0055] 适宜的多环氧化物可以包括间苯二酚二缩水甘油醚 (1,3-双-(2,3-环氧丙氧基)苯), 双酚 A 的二缩水甘油醚 (2,2-双(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)丙烷), 三缩水甘油基对氨基苯酚 (4-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-双(2,3-环氧丙基)苯胺), 溴代双酚 A 的二缩水甘油醚 (2,2-双(4-(2,3-环氧丙氧基)3-溴-苯基)丙烷), 双酚 F 的二缩水甘

油醚(2,2-双(p-(2,3-环氧丙氧基)苯基)甲烷),间氨基苯酚和/或对氨基苯酚的三缩水甘油醚(3-(2,3-环氧丙氧基)N,N'-双(2,3-环氧丙基)苯胺),和四缩水甘油基亚甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)4,4'-二氨基二苯基甲烷),和两种或多种多环氧化合物的混合物。有用的环氧树脂的更为详尽的列举可在Lee,H. and Neville,K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, 1982 reissue 中找到。

[0056] 其它适宜的环氧树脂包括基于芳族胺和表氯醇的多环氧化合物,如N,N'-二缩水甘油基-苯胺;N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷;N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷;N-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚;和N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-亚丙基双-4-氨基苯甲酸酯。环氧树脂也可以包括下列物质中一种或多种的缩水甘油基衍生物:芳族二胺、芳族一元伯胺、氨基酚、多元酚、多元醇、多羧酸。

[0057] 有用的环氧树脂包括,例如,多元醇的多缩水甘油醚,所述多元醇如乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油、和2,2-双(4-羟基环己基)丙烷;脂族和芳族多羧酸的多缩水甘油醚,所述多羧酸例如,草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、和二聚亚油酸;多酚的多缩水甘油醚,所述多酚例如,双酚A,双酚F,1,1-双(4-羟基苯基)乙烷,1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷,和1,5-二羟基萘;包含丙烯酸酯或氨基甲酸酯基团的改性环氧树脂;缩水甘油基胺环氧树脂;和线型酚醛清漆树脂。

[0058] 环氧化合物可以是脂环族环氧化物。脂环族环氧化物的实例包括二羧酸的脂环族酯的二环氧化物,如草酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯、己二酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯、己二酸二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、庚二酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯;乙烯基环己烯二环氧化物;柠檬烯二环氧化物;二环戊二烯二环氧化物;和类似物。其它适宜的二羧酸的脂环族酯的二环氧化物描述于,例如,美国专利2,750,395。

[0059] 其它脂环族环氧化物包括3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯类,如3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯;3,4-环氧-1-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-1-甲基环己烷羧酸酯;6-甲基-3,4-环氧环己基甲基-6-甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯;3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯;3,4-环氧-3-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-3-甲基环己烷羧酸酯;3,4-环氧-5-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-5-甲基环己烷羧酸酯等。其它适宜的3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯类描述于,例如,美国专利2,890,194。

[0060] 特别有用的其它包含环氧基的物质包括基于缩水甘油醚单体的那些。实例是多元酚的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚,其通过使多元酚与过量的氯乙醇例如表氯醇反应获得。这样的多元酚包括间苯二酚、双(4-羟基苯基)甲烷(称为双酚F)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(称为双酚A)、2,2-双(4'-羟基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羟基-苯基)乙烷或苯酚与甲醛在酸性条件下得到的缩合物例如苯酚线型酚醛清漆和甲酚线型酚醛清漆。这种类型的环氧树脂的实例描述于美国专利3,018,262。其它实例包括多元醇例如1,4-丁二醇的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚,或聚亚烷基二醇例如聚丙二醇的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚,和脂环族多元醇例如2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚。其它实例是单官能树脂,如甲苯基缩水甘油醚或丁基缩水甘油醚。

[0061] 另一类环氧化合物是多价羧酸的多缩水甘油酯和聚(β -甲基缩水甘油基)酯,所述多价羧酸例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或六氢邻苯二甲酸。再另一类的环氧化合物是胺、酰胺和杂环氮碱的N-缩水甘油基衍生物,如N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基双(4-氨基苯基)甲烷、异氰尿酸三缩水甘油酯、N,N'-二缩水甘油基乙基脲、N,N'-二缩水甘油基-5,5-二甲基己内酰脲、和N,N'-二缩水甘油基-5-异丙基己内酰脲。

[0062] 再其它包含环氧基的物质是缩水甘油的丙烯酸酯例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这样的共聚物的实例是1:1的苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、1:1的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯和62.5:24:13.5的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0063] 容易购得的环氧化合物包括环氧十八烷;甲基丙烯酸缩水甘油酯;双酚A的二缩水甘油醚;D. E. R.™ 331(双酚A液体环氧树脂)和D. E. R.™ 332(双酚A的二缩水甘油醚),其购自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan;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;3,4-环氧-6-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯;己二酸二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯;双(2,3-环氧环戊基)醚;使用聚丙二醇改性的脂族环氧树脂;二戊烯二氧化物;环氧化聚丁二烯;包含环氧官能度的有机硅树脂;阻燃环氧树脂(如溴化双酚类型环氧树脂,以商业名称D. E. R.™ 580购自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan);酚醛线型酚醛清漆的多缩水甘油醚(如以D. E. N.™ 431和D. E. N.™ 438的商品名购自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan的那些);和间苯二酚二缩水甘油醚。尽管并非特别指出,但是也可以使用其它环氧树脂,其以D. E. R.™ 和D. E. N.™ 的商品名标记购自The Dow Chemical Company。

[0064] 环氧树脂也可以包括异氰酸酯改性环氧树脂。具有异氰酸酯或多异氰酸酯官能度的聚环氧化物聚合物或共聚物可以包括环氧-聚氨酯共聚物。这些物质可以通过使用聚环氧化物预聚物形成,所述预聚物包含一个或多个环氧乙烷环从而得到1,2-环氧官能度并且也包含打开的环氧乙烷环,其用作与二异氰酸酯或多异氰酸酯反应的包含二羟基的化合物的羟基基团。异氰酸酯部分将环氧乙烷环打开,和当异氰酸酯与伯羟基或仲羟基基团反应时反应继续。在聚环氧化物树脂上存在足够的环氧官能度,使得能够生产仍包含有效环氧乙烷环的环氧聚氨酯共聚物。线型聚合物可以通过二环氧化物和二异氰酸酯的反应制备。二异氰酸酯或多异氰酸酯在一些实施方式中可以是芳族的或脂族的。也可以使用得到异氰尿酸酯连接基的环氧-异氰酸酯共聚物。

[0065] 其它适宜的环氧树脂公开于,例如,美国专利7,163,973、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719、和5,405,688以及美国专利申请公开20060293172和20050171237,其各自通过参考并入本申请。

[0066] 当然也可以使用以上列出的环氧树脂的任何的混合物。

[0067] 溶剂

[0068] 可以添加到可固化组合物中的另一种组分是溶剂或溶剂的共混物。用于环氧树脂组合物的溶剂可以与该树脂组合物中的其它组分相溶混。使用的溶剂可以选自典型地用于制造电层压材料的那些。本发明使用的适宜的溶剂的实例包括,例如,酮、醚、乙酸酯、芳族烃、环己酮、二甲基甲酰胺、二醇醚、及其组合。

[0069] 催化剂和抑制剂的溶剂可以包括极性溶剂。包含 1 至 20 个碳原子的低级醇例如甲醇提供良好的溶解性和当形成预浸料时从树脂基体移除的挥发性。其它有用的溶剂可以包括,例如,丙酮、甲基乙基酮、DOWANOL™ PMA、DOWANOL™ PM、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、1,2-丙二醇、乙二醇和甘油。

[0070] 在一些实施方式中,用于可固化环氧树脂组合物的溶剂的总量通常可以为约 1 至约 65wt%。在其它实施方式中,溶剂的总量可以为 2 至 60wt%;在其它实施方式中,其可以为 3 至 50wt%;和再在其它实施方式中,其可以为 5 至 40wt%。

[0071] 也可以使用以上所述溶剂中一种或多种的混合物。

[0072] 催化剂

[0073] 任选地,可以将催化剂添加到以上所述的可固化组合物中。催化剂可以包括但不限于咪唑化合物,其包括每分子包含一个咪唑环的化合物,如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-苯基-4-苄基咪唑、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-异丙基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2-甲基-咪唑-异氰尿酸加合物、2-苯基咪唑-异氰尿酸加合物、1-氨基乙基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑等;和每分子包含 2 个或更多个咪唑环的化合物,其通过下述过程获得,使以上指定的包含羟基甲基的咪唑化合物例如 2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑和 2-苯基-4-苄基-5-羟基-甲基咪唑脱水;和使它们与甲醛缩合,例如,4,4'-亚甲基-双-(2-乙基-5-甲基咪唑)等。

[0074] 在其它实施方式中,适宜的催化剂可以包括胺催化剂,如 N-烷基吗啉、N-烷基链烷醇胺, N, N-二烷基环己胺,和烷基胺,其中烷基基团是甲基、乙基、丙基、丁基及其异构形式,和杂环胺。

[0075] 也可以使用非胺催化剂。可以使用下述金属的金属有机化合物:铋、铅、锡、钛、铁、镱、铀、镉、钴、钽、铝、汞、锌、镍、钷、钼、钒、铜、锰、和锆。说明性的实例包括硝酸铋、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、氯化铁、三氯化铋、乙酸亚锡、辛酸亚锡、和 2-乙基己酸亚锡。可以使用的其它催化剂公开于,例如, PCT 公开 WO 00/15690,其通过参考全部并入本申请。

[0076] 在一些实施方式中,适宜的催化剂可以包括亲核性胺和膦,特别是氮杂环例如烷基化咪唑:2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑;其它杂环物质,如二氮杂双环十一碳烯 (DBU)、二氮杂双环辛烯、六亚甲基四胺、吗啉、哌啶;三烷基胺,如三乙胺、三甲胺、苄基二甲基胺;膦,如三苯基膦、三甲苯基膦、三乙基膦;季盐,如三乙基氯化铵、四乙基氯化铵、四乙基乙酸铵、三苯基乙酸铵、和三苯基碘化磷。

[0077] 也可以使用上述催化剂中一种或多种的混合物。

[0078] 环氧树脂硬化剂 / 固化剂

[0079] 可以提供硬化剂或固化剂用于促进可固化组合物的交联,从而形成热固性组合物。硬化剂和固化剂可以单独使用或作为两种或多种的混合物使用。在一些实施方式中,

硬化剂可以包括双氰胺（二氰）或酚类固化剂例如线型酚醛清漆、甲酚、双酚。其它硬化剂可以包括高级（低聚）环氧树脂，其中一些如上披露。高级环氧树脂硬化剂的实例可以包括，例如，由双酚 A 二缩水甘油醚（或四溴双酚 A 的二缩水甘油醚）和过量的双酚或（四溴双酚）制备的环氧树脂。也可以使用酞例如聚（苯乙烯-共聚-马来酸酐）。

[0080] 固化剂也可以包括伯多胺和仲多胺及其加合物、酞、和聚酰胺。例如，多官能胺可以包括脂族胺化合物，如二亚乙基三胺 (D. E. H. 20, 购自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), 三亚乙基四胺 (D. E. H. 24, 购自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), 四亚乙基五胺 (D. E. H. TM 26, 购自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), 以及以上胺与环氧树脂、稀释剂、或其它胺反应性化合物的加合物。也可以使用下列：芳族胺，如间苯二胺和二胺二苯基砒；脂族多胺，如氨基乙基哌嗪和多亚乙基多胺；和芳族多胺，如间苯二胺、二氨基二苯基砒、和二乙基甲苯二胺。

[0081] 酞固化剂可以包括，例如，纳迪克甲基酞、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、和甲基四氢邻苯二甲酸酐等。

[0082] 硬化剂或固化剂可以包括得自苯酚或得自取代的苯酚的线型酚醛清漆或酞。适宜的硬化剂的非限制性实例包括苯酚线型酚醛清漆硬化剂，甲酚线型酚醛清漆硬化剂，二环戊二烯双酚硬化剂，柠檬烯类型的硬化剂、酞、及其混合物。

[0083] 在一些实施方式中，苯酚线型酚醛清漆硬化剂可以包含联苯部分或萘基基团。酚羟基基团可以连接于化合物的联苯部分或萘基基团。这种类型的硬化剂可以根据例如 EP915118A1 中描述的方法制备。例如，包含联苯部分的硬化剂可以通过使苯酚与双甲氧基-亚甲基联苯反应制备。

[0084] 在其它实施方式中，固化剂可以包括双氰胺、三氟化硼单乙胺、和二氨基环己烷。固化剂也可以包括咪唑、它们的盐、和加合物。这些环氧固化剂在室温典型地为固体。适宜的咪唑固化剂的实例公开于 EP906927A1。其它固化剂包括酚类、苯并噁嗪、芳族胺、酰氨基胺、脂族胺、酞、和苯酚。

[0085] 在一些实施方式中，固化剂可以是聚酰胺或每个氨基基团的分子量为至多 500 的氨基化合物，如芳族胺或胍衍生物。氨基固化剂的实例包括 4-氯苯基-N,N-二甲基-脲和 3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-脲。

[0086] 用于本申请公开的实施方式的固化剂的其它实例包括：3,3'-二氨基二苯基砒和 4,4'-二氨基二苯基砒；亚甲基二苯胺；双(4-氨基-3,5-二甲基-苯基)-1,4-二异丙基苯，其以 EPON 1062 购自 Hexion Chemical Co.；和双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯，其以 EPON 1061 购自 Hexion Chemical Co。

[0087] 也可以使用环氧化合物的硫醇固化剂，其描述于，例如，美国专利 5,374,668。如本申请所使用，“硫醇”也包括多硫醇固化剂。说明性的硫醇包括脂族硫醇，如甲烷二硫醇、丙烷二硫醇、环己烷二硫醇、2-巯基乙基-2,3-二巯基-琥珀酸酯、2,3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)、二甘醇双(2-巯基乙酸酯)、1,2-二巯基丙基甲基醚、双(2-巯基乙基)醚、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、乙二醇的二硫二甘醇酸酯、三羟甲基丙烷三(β-硫代丙酸酯)、丙氧基化烷烃的三缩水甘油醚的三硫醇衍生物、和季戊四醇聚(β-硫代丙酸酯)；脂族硫醇的卤素取代的

衍生物；芳族硫醇，如二巯基苯、三巯基苯或四巯基苯、二（巯基烷基）苯、三（巯基烷基）苯或四（巯基烷基）苯、二巯基联苯、甲苯二硫醇和萘二硫醇；芳族硫醇的卤素取代的衍生物；包含杂环的硫醇，如氨基-4,6-二硫醇-均-三嗪、烷氧基-4,6-二硫醇-均-三嗪、芳氧基-4,6-二硫醇-均-三嗪和1,3,5-三(3-巯基丙基)异氰尿酸酯；包含杂环的硫醇的卤素取代的衍生物；包含至少两个巯基基团和除了巯基基团还包含硫原子的硫醇化合物，如二（巯基烷基硫代）苯、三（巯基烷基硫代）苯或四（巯基烷基硫代）苯、二（巯基烷基硫代）烷烃、三（巯基烷基硫代）烷烃或四（巯基烷基硫代）烷烃、双（巯基烷基）二硫化物、羟基烷基硫醚双（巯基丙酸酯）、羟基烷基硫醚双（巯基乙酸酯）、巯基乙基醚双（巯基丙酸酯）、1,4-二噻吩(dithian)-2,5-二醇双（巯基乙酸酯）、硫代二甘醇酸双（巯基烷基酯）、硫代二丙酸双（2-巯基烷基酯）、4,4-硫代丁酸双（2-巯基烷基酯）、3,4-噻吩二硫醇、铋硫醇和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。

[0088] 固化剂也可以是亲核性物质，例如胺、叔膦、包含亲核性阴离子的季铵盐、包含亲核性阴离子的季磷盐、咪唑、包含亲核性阴离子的叔砷盐、和包含亲核性阴离子的叔铊盐。

[0089] 通过与环氧树脂、丙烯腈、或甲基丙烯酸酯加合改性的脂族多胺也可以用作固化剂。此外，可以使用各种 Mannich 碱。也可以使用其中胺基团直接连接于芳环的芳族胺。

[0090] 在本申请公开的实施方式中可用作固化剂的包含亲核阴离子的季铵盐可以包括四乙基氯化铵、四丙基乙酸铵、己基三甲基溴化铵、苄基三甲基氰化铵、十六烷基三乙基叠氮化铵、N,N-二甲基异氰酸吡咯烷^翁、苯酚 N-甲基吡喃^翁、氯化 N-甲基-邻氯吡喃^翁、甲基紫罗碱二氯化物等。

[0091] 本申请使用的固化剂的适合性可以参考生产商说明书或常规实验法确定。生产商说明书可以用来确定固化剂在用于与液体或固体环氧树脂混合的所需温度是否为非晶固体或结晶固体。可替换地，可以使用差示扫描量热法(DSC)测试固体固化剂，从而确定固体固化剂的非晶性质或结晶性质和确定用于与呈液体或固体形式的树脂组合物混合的固化剂的适合性。

[0092] 也可以使用上述环氧硬化剂和固化剂中一种或多种的混合物。

[0093] 阻燃添加剂

[0094] 如上所述，本申请描述的可固化组合物可以用于制剂，所述制剂包含卤化和非卤化阻燃剂，包括溴化和非溴化阻燃剂。溴化添加剂的特定实例包括四溴双酚 A (TBBA) 和得自所述 TBBA 的物质：TBBA-二缩水甘油醚，双酚 A 或 TBBA 与 TBBA-二缩水甘油醚的反应产物，和双酚 A 二缩水甘油醚与 TBBA 的反应产物。

[0095] 非溴化阻燃剂包括得自 DOP(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲 10-氧化物)的各种物质，例如 DOP-对苯二酚(10-(2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲 10-氧化物)、DOP 与线型酚醛清漆的缩水甘油醚衍生物的缩合产物；和无机阻燃剂，例如三水合铝、氢氧化铝(勃姆石)和次亚磷酸铝。如果使用无机阻燃填料，那么硅烷处理等级是优选的。

[0096] 其它阻燃添加剂可以包括羧酸的锌盐。羧酸与锌的盐的实例包括甲酸锌、乙酸锌、丙酸锌、丁酸锌、戊酸锌、己酸锌、辛酸锌、十二烷二酸锌、月桂酸锌、十四烷酸锌、棕榈酸锌、硬脂酸锌、草酸锌、丙二酸锌、琥珀酸锌、戊二酸锌、己二酸锌、庚二酸锌、辛二酸锌、乙酸锌(zinc acetate)、癸二酸锌、丙烯酸锌、甲基丙烯酸锌、丁烯酸锌、油酸锌、延胡索酸锌、马来

酸锌、苯甲酸锌、邻苯二甲酸锌和肉桂酸锌。这些锌盐可以单独使用或作为它们中两种或更多的组合使用。

[0097] 也可以使用上述阻燃添加剂中一种或多种的混合物。

[0098] 其它添加剂

[0099] 本申请描述的可固化组合物可以任选地包括协同剂、和常规的添加剂和填料。协同剂可以包括,例如,氢氧化镁、硼酸锌、茂金属、溶剂(例如,丙酮、甲基乙基酮、和 DOWANOL PMA)。添加剂和填料可以包括,例如,二氧化硅、玻璃、滑石、金属粉末、二氧化钛、润湿剂、颜料、着色剂、脱模剂、偶联剂、离子清除剂、UV 稳定剂、增韧剂、和增粘剂。添加剂和填料也可以包括蒸气沉积二氧化硅、聚集体例如玻璃丸、聚四氟乙烯、多元醇树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、石墨、二硫化钼、研磨颜料、降粘剂、氮化硼、云母、成核剂、和稳定剂等。填料可以包括粒度为 0.5nm 至 100 微米的功能性或非功能性颗粒填料,其可以包括,例如,三水合氧化铝、氧化铝、氢氧化铝氧化物、金属氧化物、和纳米管。在添加到环氧树脂组合物中之前,可以预加热填料和改性剂驱除湿气。此外,这些任选的添加剂在固化之前和 / 或之后可以对组合物的性质产生影响,而且当配制组合物和所需反应产物时应当予以考虑。可以使用硅烷处理的填料。

[0100] 在其它实施方式中,本申请公开的组合物可以包括增韧剂。增韧剂通过在聚合物基体内形成二级相发挥作用。这种二级相是橡胶的,因此能够阻止裂缝生长,从而提供改善的冲击韧性。增韧剂可以包括聚砜、含硅弹性体聚合物、聚硅氧烷、和其它本领域已知的橡胶增韧剂。

[0101] 在一些实施方式中,如果期望,可以使用少量具有较高分子量、相对非挥发性的多元醇、多元醇、和其它环氧基团或异氰酰基反应性稀释剂,以用作本申请公开的可固化和热塑性组合物中的增塑剂。例如,异氰酸酯、异氰尿酸酯、氰酸酯、包含烯丙基的分子或其它烯键式不饱和化合物、和丙烯酸酯可以用于一些实施方式。示例性的非反应性热塑性树脂包括聚苯砜、聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚醚酰亚胺、聚邻苯二甲酰亚胺、聚苯并咪唑、丙烯酸类、苯氧基树脂、和聚氨酯。在其它实施方式中,本申请公开的组合物也可以包括粘结促进剂,如改性有机硅烷(环氧化的、甲基丙烯酰基、氨基)、丙烯酰丙酮化物(acrylacetates)、和含硫分子。

[0102] 再在其它实施方式中,本申请公开的组合物可以包括润湿和分散助剂,例如,改性有机硅烷, BYK W 900 系列和 BYK W 9010, 和改性氟烷。在仍其它实施方式中,本申请公开的组合物可以包括脱泡添加剂,例如, BYK A530、BYK A525、BYK A555、和 BYK A560。本申请公开的实施方式也可以包括表面改性剂(例如,滑动和光泽添加剂)和脱模剂(例如,蜡), 和改善聚合物性质的其它功能添加剂或预反应产物。

[0103] 一些实施方式可以包括其它共反应剂,可以添加其而获得本申请公开的可固化和电层压组合物的特定性质。也可以使用共反应剂的混合物和 / 或上述添加剂中一种或多种的混合物。

[0104] 在其它实施方式中,本申请公开的热固性组合物可以包括纤维增强材料,如连续纤维和 / 或短切纤维。纤维增强材料可以包括玻璃纤维、碳纤维、或有机纤维(如聚酰胺、聚酰亚胺、和聚酯)。用于热固性组合物的实施方式的纤维增强材料的浓度可以为约 1 重量%至约 95 重量%,基于组合物的总重量;在其它实施方式中为约 5 重量%至 90 重量%;

在其它实施方式中为约 10%至 80%;在其它实施方式中为约 20%至 70%;和再在其它实施方式中为 30%至 60%。

[0105] 在其它实施方式中,本申请公开的组合物可以包括纳米填料。纳米填料可以包括无机的、有机的、或金属的,其可以呈粉末、晶须、纤维、片或膜的形式。纳米填料通常可以是具有至少一个为约 0.1 至约 100 纳米的尺寸(长度、宽度、或厚度)的任何填料或填料的组合。例如,对于粉末,所述至少一个尺寸的特征可以为晶粒尺寸;对于晶须和纤维,所述至少一个尺寸是直径;而对于片和膜,所述至少一个尺寸是厚度。例如,粘土可以分散进基于环氧树脂的基体中,和当粘土在剪切作用下分散进环氧树脂中时,其可以破裂形成非常薄的组成层。纳米填料可以包括粘土,有机粘土,碳纳米管,纳米晶须(如 SiC), SiO₂, 一种或多种选自元素周期表的 s、p、d、和 f 族的元素的元素、阴离子、或盐,金属,金属氧化物,和陶瓷。

[0106] 当用于本申请所描述的热固性组合物时,任何上述添加剂的浓度可以为约 1%至 95%,基于组合物的总重量;在其它实施方式中,其可为 2%至 90%;在其它实施方式中,其可为 5%至 80%;在其它实施方式中,其可为 10%至 60%,和再在其它实施方式中,其可为 15%至 50%。

[0107] 电层压组合物 / 清漆

[0108] 各组分比例可以部分取决于有待生产的电层压组合物或涂料的所需性质、组合物的所需固化响应、和组合物的所需储存稳定性(所需保存限期)。

[0109] 例如,在一些实施方式中,可固化组合物可以通过使马来酰亚胺、环氧树脂、氰酸酯、和其它组分混合形成,其中各组分的相对含量可以取决于电层压组合物的所需性质。

[0110] 在一些实施方式中,马来酰亚胺共混物的存在量可以为 0.1 至 99wt%,基于可固化组合物的总重量。在其它实施方式中,马来酰亚胺共混物的存在量可以为 5 至 90wt%,基于马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯的总重量;在其它实施方式中,其可为 10 至 60wt%;和再在其它实施方式中,其可为 15 至 50wt%。在其它实施方式中,马来酰亚胺共混物的使用量可以为可固化组合物的 20 至 45wt%;再在其它实施方式中,其可为 25 至 45wt%;和再在其它实施方式中,其可为 30 至 40wt%。

[0111] 在一些实施方式中,环氧树脂的存在量可以为 0.1 至 99wt%,基于可固化组合物的总重量。在其它实施方式中,环氧树脂的存在量可以为 5 至 90wt%,基于马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯的总重量;在其它实施方式中,其可为 10 至 80wt%;和再在其它实施方式中,其可为 10 至 50wt%。在其它实施方式中,环氧树脂的使用量可以为可固化组合物的 10 至 40wt%;和再在其它实施方式中,其可为 20 至 30wt%。

[0112] 在一些实施方式中,氰酸酯的存在量可以为 0.01 至 99wt%,基于可固化组合物的总重量。在其它实施方式中,氰酸酯的存在量可以为 5 至 90wt%,基于马来酰亚胺、环氧树脂、和氰酸酯的总重量;在其它实施方式中,其可为 10 至 80wt%;和再在其它实施方式中,其可为 15 至 75wt%。在其它实施方式中,氰酸酯的使用量可以为可固化组合物的 20 至 70wt%;再在其它实施方式中,其可为 30 至 60wt%;和再在其它实施方式中,其可为 40 至 50wt%。

[0113] 其它各组分比例也可以部分取决于有待生产的热固性树脂、电层压材料、或涂料的所需性质。例如,在选择固化剂和固化剂含量中考虑的变量可以包括环氧树脂组合物

(若为共混物)、电层压组合物的所需性质(T_g 、 T_d 、挠性、电学性质等)、所需固化速率、和每催化剂分子的反应性基团数(如胺中的活性氢数)。在一些实施方式中,固化剂的使用量可以变化,为0.1至150重量份每百重量份的环氧树脂。在其它实施方式中,固化剂的使用量可以为5至95重量份每百重量份的环氧树脂;和再在其它实施方式中,固化剂的使用量可以为10至90重量份每百重量份的环氧树脂。再在其它实施方式中,固化剂的含量可以取决于各组分而非环氧树脂。

[0114] 在一些实施方式中,由上述可固化组合物形成的热固性树脂的玻璃化转变温度可以为至少190°C,如使用差示扫描量热法测得。在其它实施方式中,由上述可固化组合物形成的热固性树脂的玻璃化转变温度可以为至少200°C,如使用差示扫描量热法测得;在其它实施方式中,可以为至少210°C;在其它实施方式中,可以为至少220°C;和再在其它实施方式中,可以为至少230°C。

[0115] 在一些实施方式中,由上述可固化组合物形成的热固性树脂的5%分解温度 T_d 可以为至少300°C,如使用热重分析(TGA)测得。在其它实施方式中,由上述可固化组合物形成的热固性树脂的 T_d 可以为至少320°C,如使用TGA测得;在其它实施方式中,可以为至少330°C;在其它实施方式中,可以为至少340°C;和再在其它实施方式中,可以为至少350°C。

[0116] 以上描述的可固化组合物可以置于基材上和固化。在一些实施方式中,可固化组合物可以固化或反应,形成马来酰亚胺-三嗪-环氧树脂组合物或二马来酰亚胺-三嗪-环氧树脂组合物。

[0117] 在其它实施方式中,可固化组合物可以基本上不包含颗粒,而具有改善的均匀性稳定性。例如,在一些实施方式中,可固化组合物可以保持澄清和均匀达至少28天,和在其它实施方式中达至少35天,如通过使用加德纳气泡粘度管的实验分析所测得,如以下进一步详述。

[0118] 基材

[0119] 基材或物体不受特别的限制。因此,基材可以包括金属,如不锈钢、铁、钢、铜、锌、锡、铝、明矾石等;这些金属的合金、和镀这些金属的片材和这些金属的层压片材。基材也可以包括聚合物、玻璃、和各种纤维,例如,碳/石墨;硼;石英;氧化铝;玻璃,如E玻璃、S玻璃、S-2 GLASS®或C玻璃;和碳化硅或含钛的碳化硅纤维。可商购纤维包括:有机纤维,如KEVLAR;含氧化铝的纤维,如得自3M的NEXTEL纤维;碳化硅纤维,如得自Nippon Carbon的NICALON;和含钛的碳化硅纤维,如得自Ube的TYRRANO。在一些实施方式中,基材可以使用增容剂涂覆,从而改善电层压组合物与基材的粘结性。

[0120] 复合材料和涂覆结构

[0121] 在一些实施方式中,复合材料可以通过使本申请描述的可固化组合物固化形成。在其它实施方式中,复合材料可以通过将可固化环氧树脂组合物施涂于基材或增强材料形成,如通过浸渍或涂覆所述基材或增强材料形成预浸料,和在压力下固化该预浸料形成电层压组合物进行。

[0122] 在已经生产出可固化组合物之后,如上所述,在电层压组合物的固化之前、过程中、或之后,其可以置于上述基材上、上述基材中、或上述基材之间。

[0123] 例如,复合材料可以通过使用可固化组合物涂覆基材形成。涂覆可以通过各种过程进行,包括喷涂、帘幕流涂、使用辊涂机或传递凹印辊涂机涂覆、刷涂、和浸渍或浸入涂

覆。

[0124] 在各种实施方式中,基材可以是单层或多层。例如,基材可以是两种合金的复合材料、多层聚合物制品、和镀金属聚合物等。在其它各种实施方式中,可固化组合物的一层或多层可以置于基材上。本申请也想到通过基材层和电层压组合物层的各种组合形成的其它多层复合材料。

[0125] 在一些实施方式中,例如,可固化组合物的加热可以是局部的,从而避免温度敏感基材的过热。在其它实施方式中,所述加热可以包括加热基材和可固化组合物。

[0126] 本申请描述的可固化组合物的固化可以需要至少约 30℃、至多为约 250℃ 的温度进行若干分钟至多为若干小时的时间段,这取决于环氧树脂、固化剂、和催化剂,若使用的话。在其它实施方式中,在若干分钟至多为若干小时的时间段内,固化可以在至少 100℃ 的温度进行。也可以使用后处理,这样的后处理通常在约 100℃ 至 250℃ 的温度进行。

[0127] 在一些实施方式中,固化可以分段进行,从而防止放热。例如,分段包括在某温度固化一段时间,然后在较高的温度固化一段时间。分段固化可以包括两个或多个固化阶段,和在一些实施方式中可以在低于约 180℃ 的温度开始,和在其它实施方式中在低于约 150℃ 的温度开始。

[0128] 在一些实施方式中,固化温度的范围可以为下述下限至下述上限:所述下限为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、或 180℃,所述上限为 250℃、240℃、230℃、220℃、210℃、200℃、190℃、180℃、170℃、160℃,其中所述范围可以为任何下限至任何上限。

[0129] 本申请描述的可固化组合物可以用于复合材料,所述复合材料包含高强度细丝或纤维例如碳(石墨)、玻璃、硼等。在一些实施方式中,复合材料可以包含约 30% 至约 70% 的这些纤维,在其它实施方式中,复合材料可以包含 40% 至 70% 的这些纤维,基于该复合材料的总体积。

[0130] 纤维增强复合材料,例如,可以通过热熔体预浸渍形成。预浸渍法的特征在于,使用呈熔融形式的本申请所描述的热固性组合物浸渍连续纤维的带或织物,得到预浸料,将其搁置和固化,从而提供纤维和环氧树脂的复合材料。

[0131] 其它加工技术可以用来形成包含本申请描述的可固化组合物的电层压复合材料。例如,细丝缠绕、溶剂预浸渍、和挤拉成型是其中可以使用可固化组合物的典型的加工技术。此外,呈捆束形式的纤维可以使用可固化组合物涂覆,当通过细丝缠绕时搁置,和固化,形成复合材料。

[0132] 本申请描述的可固化组合物和复合材料可以用作粘合剂、结构和电层压材料、涂料、海运涂料、复合材料、粉末涂料、粘合剂、铸件、航天工业的结构,和电子工业的电路板等。

[0133] 在一些实施方式中,可固化组合物和得到的热固性树脂可以用于复合材料、涂料、粘合剂、或密封剂,其可以置于各种基材上、各种基材中、或各种基材之间。在其它实施方式中,可以将可固化组合物施涂于基材,得到基于环氧树脂的预浸料。如本申请所使用,基材包括,例如,玻璃纤维织物、玻璃纤维、玻璃纸、纸、和聚乙烯和聚丙烯的类似基材。可以将得到的预浸渍制品剪切成所需尺寸。导电层可以使用导电材料在层压材料/预浸料上形成。如本申请所使用,适宜的导电性材料包括导电金属,如铜、金、银、铂和铝。这样的电层压材

料可以用作,例如,电气或电子设备的多层印制电路板。由马来酰亚胺-三嗪-环氧树脂聚合物共混物制造的层压材料特别适用于 HDI (高密度互连) 板的生产。HDI 板的实例包括用于手机的那些或用于互连 (IC) 基材的那些。

[0134] 实施例

[0135] 测试方法

[0136] 玻璃化转变温度 T_g 通过差示扫描量热法 (DSC) (IPC 方法 IPC-TM-6502. 4. 25) 确定。

[0137] 在 5% 失重的降解温度 T_d 根据 IPC 方法 IPC-TM-650 2. 4. 24. 6, 使用热重分析仪 (TGA) 在氮气氛围中以 5°C 每分钟斜升至 800°C 测量。 T_d 测量的是在 5wt% 的样品损失生成分解产物时的温度。

[0138] 可固化组合物的稳定性数据使用加德纳气泡粘度计测量。稳定性数据包括粘度和外观;各自可以通过将可固化组合物的样品密封在加德纳气泡管中测量。稳定性数据根据 AOC Method Ka 6-63、ASTM D 1131、D 1545、D 1725、和 FTMS 141a 方法 4272 测量。粘度数据使用气泡上升穿过加德纳气泡管中的样品所耗用的时间测量。粘度的分级标准为 < A、A、B、C、和 D, 其中 < A 的粘性小于 D。

[0139] 样品制备过程以预加热烧瓶开始,所述烧瓶装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口。当熔融时,可以在该温度在搅拌下添加各组分。温度可以保持或增加,并且可以添加另外的组分。允许样品冷却至室温,将其置于适当的样品固定器中。然后可以在样品上进行测量。

[0140] 可以如下制备层压空白样。也称为预浸料 (“预浸渍的”复合纤维) 的层压空白样使用 LITZLER 处理器使用设定在 170°C 的区域温度制备。将预浸料粉末冲程凝胶时间调整为 80+/-15 秒。层压制品使用 TETRAHEDRON 压机在真空在 220°C 使用 90 分钟的保持时间压制。层压制品数据根据 IPC (IPC, Association Connecting Electronics Industries, 之前为 Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) 标准方法收集。在层压空白样上收集的数据包括 T_g 和 T_d 。收集的另外的数据包括 α_1 和 α_2 、分层时间、平均铜剥离强度、平均吸湿量、焊料浸渍过程中的稳定性、总燃烧时间、和阻燃性。

[0141] 铜剥离强度使用 IPC 方法 IPC-TM-650-2. 4. 8C 中描述的方法测量。

[0142] α_1 和 α_2 CTE 值经热机械分析 (TMA) 使用 8 层铜包覆的尺寸为大约 5mm×5mm×1. 5mm 厚的层压制品收集。使用 TA Instruments Q400 TMA 使用样品表面上的探针以 10°C / 分钟将样品加热至 288°C。测量样品的膨胀,计算 CTE 值低于 T_g (α_1) 和高于 T_g (α_2)。

[0143] 分层时间使用热机械分析器 (TMA) 在恒定温度测量。当来自气体的分解产物的内压足够高使基体开裂或引起粘合 / 内聚失效时,样品分层,尺寸上的随后变化用来确定终点。分层时间根据 IPC-TM-650-2. 2. 24. 1 测量。

[0144] 平均吸湿量使用暴露在 121°C 的温度在 15psi 的两小时高压釜测量。阻燃性使用 UL-94 分级方法测量。

[0145] 焊料浸渍过程中的稳定性通过使样品暴露于 288°C 焊料浸渍和使用 IPC 测试方法 TM-650 观察样品起泡测量。

[0146] 实施例 1

[0147] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃) 250ml 3 口烧瓶中装入 35.42g 的 D. E. R.™ 560 和 51.28g 的 D. E. R.™ 592 (其各自为溴化的环氧树脂, 购自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan)。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后, 固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 18.88g 的 COMPIMIDE MDAB (4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷, 购自 Degussa, GMBH) 和 6.27g 的 N-苯基马来酰亚胺 (购自 Hos-Tec, GMBH) 添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃ 达 45 分钟之后, 将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中, 将 11.61g 混合物与 3.37g 的 PRIMASET BA-230s (0.01mol 氰酸酯, 购自 Lonza Corporation)、和 0.04g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5% 溶液共混。得到的混合物为深琥珀色和澄清的。

[0148] 实施例 2

[0149] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃) 250ml 3 口烧瓶中装入 35.45g 的 D. E. R.™ 560 和 51.43g 的 D. E. R.™ 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后, 固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 12.44g 的 COMPIMIDE MDAB 和 12.42g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃ 达 45 分钟之后, 将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中, 将 11.59g 混合物与 3.4g 的 PRIMASET BA-230s (0.01mol 氰酸酯)、和 0.04g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5% 溶液共混。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0150] 实施例 3

[0151] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃) 250ml 3 口烧瓶中装入 35.58g 的 D. E. R.™ 560 和 51.74g 的 D. E. R.™ 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后, 固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 6.19g 的 COMPIMIDE MDAB 和 18.51g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃ 达 45 分钟之后, 将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中, 将 11.66g 混合物与 3.35g 的 PRIMASET BA-230s (0.01mol 氰酸酯)、和 0.04g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5% 溶液共混。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0152] 实施例 4

[0153] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃) 250ml 3 口烧瓶中装入 35.45g 的 D. E. R.™ 560 和 51.43g 的 D. E. R.™ 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后, 固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 12.44g 的 COMPIMIDE MDAB 和 12.42g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃ 达 45 分钟之后, 将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中, 将 11.98g 混合物与 4.08g 的 PRIMASET BA-230s (0.012mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5% 溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0154] 实施例 5

[0155] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃) 250ml 3 口烧

瓶中装入 35.45g 的 D.E.R.TM 560 和 51.43g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 12.44g 的 COMPIMIDE MDAB 和 12.42g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 10.02g 混合物与 6.06g 的 PRIMASET BA-230s(0.018mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0156] 实施例 6

[0157] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.45g 的 D.E.R.TM 560 和 51.43g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 12.44g 的 COMPIMIDE MDAB 和 12.42g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 7.99g 混合物与 8.11g 的 PRIMASET BA-230s(0.024mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0158] 实施例 7

[0159] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.45g 的 D.E.R.TM 560 和 51.43g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 12.44g 的 COMPIMIDE MDAB 和 12.42g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 6.11g 混合物与 10.12g 的 PRIMASET BA-230s(0.03mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0160] 实施例 8

[0161] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.42g 的 D.E.R.TM 560(溴化环氧树脂)和 51.28g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 18.88g 的 COMPIMIDE MDAB(4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷)和 6.27g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 6.02g 混合物与 10.04g 的 PRIMASET BA-230s(0.03mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为深琥珀色和澄清的。

[0162] 实施例 9

[0163] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的 (120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.42g 的 D.E.R.TM 560(溴化环氧树脂)和 51.28g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。

将 18.88g 的 COMPIMIDE MDAB(4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷)和 6.27g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 10.09g 混合物与 5.99g 的 PRIMASET BA-230s(0.018mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为深琥珀色和澄清的。

[0164] 实施例 10

[0165] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的(120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.58g 的 D.E.R.TM 560 和 51.74g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 6.19g 的 COMPIMIDE MDAB 和 18.51g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,经 6.01g 混合物与 10.01g 的 PRIMASET BA-230s(0.03mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0166] 实施例 11

[0167] 在装备有冷凝管、热电偶、搅拌棒、和氮气入口的预加热的(120℃)250ml 3 口烧瓶中装入 35.58g 的 D.E.R.TM 560 和 51.74g 的 D.E.R.TM 592。氮气流设定在 60cc 每分钟。在该温度 15 分钟之后,固体环氧树脂熔融和将搅拌发动机设定在 90rpm。将 6.19g 的 COMPIMIDE MDAB 和 18.51g 的 N-苯基马来酰亚胺添加到烧瓶中。将温度设定值提高至 130℃。在 130℃达 45 分钟之后,将热源关掉和将 64.29g 甲基乙基酮经添加漏斗逐滴添加到烧瓶中。在 20ml 的小瓶中,将 10.00g 混合物与 6.03g 的 PRIMASET BA-230s(0.018mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将 20ml 小瓶置于低速摇床上 30 分钟。得到的混合物为浅琥珀色和澄清的。

[0168] 对比例 1

[0169] 将 23.58g(0.0519mol 环氧树脂)D.E.R.TM 560、34.38g(0.0955mol 环氧树脂)D.E.R.TM 592、16.89g(0.0938mol 马来酰亚胺)COMPIMIDE MDAB 和 42.85g 甲基乙基酮添加到 8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上过夜。得到的混合物表现浅黄色的浑浊外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.65g 混合物与 3.35g 的 PRIMASET BA-230s(0.01mol 氰酸酯)、和 0.02g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于摇床上 30 分钟。

[0170] 对比例 2

[0171] 将 23.73g 的 D.E.R.TM 560、34.11g 的 D.E.R.TM 592、16.34g 的 N-苯基马来酰亚胺、和 42.88g 甲基乙基酮添加到 8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上 1.5 小时。得到的混合物表现浅黄色的澄清外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.65g 混合物与 3.38g 的 PRIMASET BA-230s(0.01mol 氰酸酯)、和 0.02g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于摇床上 30 分钟。

[0172] 对比例 3

[0173] 将 28.32g 的 D.E.R.TM 560、41.22g 的 D.E.R.TM 592、和 42.88g 甲基乙基酮添加到

8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上 1.5 小时。得到的混合物表现浅黄色的澄清外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.00g 混合物与 4.0g 的 PRIMASET BA-230s(0.011mol 氰酸酯)、和 0.02g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于摇床上 30 分钟。

[0174] 对比例 4

[0175] 23.61g 的 D. E. R.™ 560,34.27g 的 D. E. R.™ 592,12.58g 的 COMPIMIDE MDAB, 4.19g 的 N-苯基马来酰亚胺、和 42.87g 甲基乙基酮添加到 8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上 5 小时。得到的混合物表现浅黄色的浑浊外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.66g 混合物与 3.33g 的 PRIMASET BA-230s(0.01mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于辊上 60 分钟。

[0176] 对比例 5

[0177] 将 23.83g 的 D. E. R.™ 560,34.81g 的 D. E. R.™ 592,4.11g 的 COMPIMIDE MDAB、12.34g 的 N-苯基马来酰亚胺、和 42.86g 甲基乙基酮添加到 8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上 5 小时。得到的混合物表现浅黄色的浑浊外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.95g 混合物与 3.35g 的 PRIMASET BA-230s(0.01mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于辊上 60 分钟。

[0178] 对比例 6

[0179] 将 23.78g 的 D. E. R.™ 560,34.25g 的 D. E. R.™ 592,8.29g 的 COMPIMIDE MDAB、8.31g 的 N-苯基马来酰亚胺、和 42.86g 甲基乙基酮添加到 8oz 窄口玻璃瓶中。将玻璃瓶置于以大约 300rpm 的中值速度转动的辊上 5 小时。得到的混合物表现浅黄色的浑浊外观。在 20ml 的小瓶中,将 11.66g 混合物与 3.38g 的 PRIMASET BA-230s(0.01mol 氰酸酯)、和 0.03g 的己酸锌在甲基乙基酮中的 5%溶液共混。将共混系统置于辊上 60 分钟。

[0180] 实施例和对比例的结果如表 1 所示。

[0181] 表 1

[0182]

	制剂外观	玻璃化转变温度 (°C)	5%分解温度(°C)
对比例 1	黄色, 浑浊, 不均匀	223.1	320.4
对比例 2	黄色-澄清	199.9	312.8
对比例 3	澄清	193.1	312.0
对比例 4	黄色, 浑浊, 不均匀	215.6	320.9
对比例 5	黄色, 浑浊, 不均匀	211.9	319.5
对比例 6	黄色, 浑浊, 不均匀	205.7	317.2
实施例 1	深琥珀色, 澄清, 均匀	217.4	318.8
实施例 2	深琥珀色, 澄清, 均匀	213.2	319.9
实施例 3	深琥珀色, 澄清, 均匀	203.6	318.4
实施例 4	深琥珀色, 澄清, 均匀	217.0	320.3
实施例 5	深琥珀色, 澄清, 均匀	226.4	320.6
实施例 6	深琥珀色, 澄清, 均匀	237.6	321.8
实施例 7	深琥珀色, 澄清, 均匀	252.0	325.1
实施例 8	深琥珀色, 澄清, 均匀	255.8	326.0
实施例 9	深琥珀色, 澄清, 均匀	232.1	320.4
实施例 10	深琥珀色, 澄清, 均匀	250.6	326.2
实施例 11	深琥珀色, 澄清, 均匀	222.0	318.8

[0183] 对比例 1 是基准制剂,其包含 4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷 (MDAB) 在室温的混合物。在添加完氰酸酯组分之后,得到的制剂是黄色的浑浊的混合物,这是由于将 MDAB 加入到悬浮液中。基准 T_g 目标为 223°C 和基准 T_d 目标为 320°C。

[0184] 在对比例 2 中,MDAB 由苯基马来酰亚胺代替和在室温共混。在添加完氰酸酯之后,得到的制剂是澄清和均匀的,然而, T_g 为 199°C,其比基准 T_g 低大约 24°C。此外, T_d 低于基准 T_d 。

[0185] 对比例 3 不包含马来酰亚胺组分和其在室温共混。在添加完氰酸酯之后,得到的制剂是澄清的,然而, T_g 为 193°C,其比基准 T_g 低 30°C。 T_d 也低于基准 T_d 。

[0186] 对比例 4 包含 MDAB : PMI 的 3 : 1 共混物,其在室温共混。在添加完氰酸酯之后,得到的制剂为黄色的浑浊溶液。 T_g 为 215°C,其稍低于基准 T_g ,然而, T_d 等于基准 T_d 。

[0187] 对比例 5 包含 MDAB : PMI 的 1 : 1 共混物。在添加完氰酸酯之后,得到的制剂为黄色的浑浊溶液。 T_g 为 212°C,其比基准 T_g 低大约 11°C,然而, T_d 为 320°C。

[0188] 对比例 6 包含 MDAB : PMI 的 1 : 3 共混物。 T_g 为 206°C,比基准 T_g 低 17°C。此

外, T_d 为 317°C。

[0189] 实施例 1 包含与对比例 4 相同的组分比率, 然而, 在 130°C 的高温加入马来酰亚胺组分。在添加完氰酸酯之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 217°C, 其稍低于 223°C 的基准。 T_d 为 319°C。

[0190] 实施例 2 包含与对比例 5 相同的组分比率, 然而, 在 130°C 的高温加入马来酰亚胺组分。在添加完氰酸酯之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 213°C, 这比 223°C 的基准低 10°C。 T_d 为 320°C。

[0191] 实施例 3 包含与对比例 6 相同的组分比率, 然而, 在 130°C 的高温加入马来酰亚胺组分。在添加完氰酸酯之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 204°C。这比 223°C 的基准低 19°C。 T_d 为 318°C。

[0192] 实施例 4 至 11 使用实施例 1 中描述的和如以上所述的加入过程。实施例 4 包含与实施例 1 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 217°C, 其低于 223°C 的基准。此外, T_d 为 320°C。

[0193] 实施例 5 包含与实施例 1 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 226°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 321°C。

[0194] 实施例 6 包含与实施例 1 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 238°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 322°C。

[0195] 实施例 7 包含与实施例 1 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 252°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 325°C。

[0196] 实施例 8 包含与实施例 2 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 256°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 326°C。

[0197] 实施例 9 包含与实施例 2 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 232°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 320°C。

[0198] 实施例 10 包含与实施例 3 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 251°C, 其高于 223°C 的基准。此外, T_d 为 326°C。

[0199] 实施例 11 包含与实施例 3 中所包含的相同摩尔比的马来酰亚胺和环氧树脂组分。调整氰酸酯摩尔比, 从而确定对 T_g 和 T_d 的影响。在添加完氰酸酯组分之后, 得到的制剂为不包含颗粒的澄清的深琥珀色溶液。 T_g 为 222°C。此外, T_d 为 319°C。

[0200] 在选择实施例上收集粘度和外观稳定性数据, 其展示于表 2。

[0201] 表 2

[0202]

实施例	性质	0 天	7 天	14 天	22 天	35 天	49 天
5	粘度	<A	<A	A	A	A	NA
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	浑浊	浑浊	NA
6	粘度	A	A	A/B	B	B	NA
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	浑浊	浑浊	NA
7	粘度	C	C	D	D	D	NA
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	浑浊	浑浊	NA
8	粘度	C	C	C/D	D	D	NA
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	浑浊	浑浊	NA
9	粘度	<A	<A	<A	A	A	NA
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	澄清	浑浊	NA
10	粘度	<A	<A	<A	<A	<A	C
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	浑浊
11	粘度	B	C	C	C	C	C
	外观稳定性数据	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	浑浊

[0203] 将不包含催化剂的各制剂的样品添加到加德纳气泡粘度管中,和收集粘度和外观数据。表 2 中的数据表明样品在外观和粘度稳定性方面的改进。外观稳定性为 22 至 49 天。

[0204] 示例性的实施方式根据下列配方以 60 : 40 的 MDAB : PMI 重量比以及 2 : 1 的马来酰亚胺和环氧树脂与氰酸酯重量比制备。

[0205] 表 3

[0206]

成分	制剂重量
D. E. R.™ 560	0.2116
D. E. R.™ 592	0.3060
4,4'-二马来酰亚胺基-二苯基甲烷	0.0894
苯基马来酰亚胺	0.0596
PRIMASET BA-230s	0.3333
总计	1.0000

[0207] 各成分以 72 重量%固体存在于甲基乙基酮中。示例性实施方式表现了 226°C 的 T_g 和 321°C 的 T_d , 而同时在室温保持均匀性达 4 周以上。

[0208] 层压样品使用示例性实施方式的制剂和对比例 1 的制剂制备。数据展示在以下表 3 中：

[0209] 表 4

[0210]

	MDAB 在悬 浮液中	(无马来酰亚 胺)	(MDAB:PMI)	合意性
T _{g3} (°C)[DSC, 20°C/min]	222	214	231	较高
T _d (°C)[经 TGA 测得的 5%失 重]	323	317	324	较高
T _g (°C)[TMA, 20°C/min]	204	199	223	较高
α ₁ (ppm/°C)[CTE, TMA]	50	38	43	较低
α ₂ (ppm/°C)[CTE, TMA]	313	272	253	较低
分层时间(min)	6.6	4.9	9.5	较高
平均铜剥离强度(lb/in)	7.488	8.0	7.6	较高
平均吸湿量(2 h 高压釜暴 露, %)	0.3153	0.2352	0.2680	较低
288°C 焊料浸渍(%通过)	100	100	100	100%
总燃烧时间(s)	11	11	13	较低
UL-94 等级	V-0	V-0	V-0	V-0

[0211] 该数据表明, MDAB : PMI 共混物导致其具有超过 MDAB 在悬浮液中和不包含马来酰亚胺的样品的改善性能。

[0212] 如上所述, 本申请描述的可固化组合物包括马来酰亚胺组分、环氧树脂组分、氰酸酯组分、和任选的组分(如催化剂、硬化剂、或固化剂)。有利地, 本申请公开的实施方式可以为组合物提供改善的澄清度, 其具有较少的颗粒问题。其它优点可以包括具有改善的均匀性和/或改善的均匀性的稳定性。此外的优点可以包括下列中的一种或多种: 改善的便于使用性和保持或改善关键性能特征(例如玻璃化转变温度和分解温度)。

[0213] 尽管已经关于有限数目的实施方式描述了本发明, 本领域技术人员受益于本公开将知道, 可以设计不背离如本申请公开本发明的范围的其它实施方式。因此, 本发明的范围应该仅由所附权利要求限定。