



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I503341 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：099142556

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : C08G59/24 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/08 美國

61/267,672

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；金辛 JIN, XIN (CN)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

DE 1227659

US 6,103,825

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

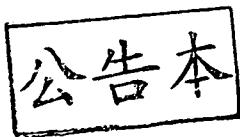
羥基官能聚酯樹脂

HYDROXYL-FUNCTIONAL POLYESTER RESINS

(57)摘要

一種羥基官能聚酯樹脂組成物，其包含(a)二乙烯基芳烴二氧化物與(b)至少一種二羧酸之反應產物；製造該羥基官能聚酯樹脂組成物之方法；及由其製成之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物。由上述可固化羥基官能聚酯樹脂組成物製成之固化產物為熱穩定的，且與由已知環氧樹脂製備之已知固化產物相比提供改良之特性，諸如較低黏度及高耐熱性。

A hydroxyl-functional polyester resin composition including the reaction product of (a) a divinylarene dioxide, and (b) at least one dicarboxylic acid; a process for making the hydroxyl-functional polyester resin composition; and a curable hydroxyl-functional polyester resin composition made therefrom. The cured product made from the above curable hydroxyl-functional polyester resin composition is thermally stable and offers improved properties such as a lower viscosity and a high heat resistance compared to known cured products prepared from known epoxy resins.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99142556

※申請日：99.12.07

※IPC 分類：

C08G59/54 (2006.01)

59/40 (2006.01)

59/68 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

羥基官能聚酯樹脂

HYDROXYL-FUNCTIONAL POLYESTER RESINS

二、中文發明摘要：

一種羥基官能聚酯樹脂組成物，其包含 (a) 二乙烯基芳烴二氧化物與 (b) 至少一種二羧酸之反應產物；製造該羥基官能聚酯樹脂組成物之方法；及由其製成之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物。由上述可固化羥基官能聚酯樹脂組成物製成之固化產物為熱穩定的，且與由已知環氧樹脂製備之已知固化產物相比提供改良之特性，諸如較低黏度及高耐熱性。

三、英文發明摘要：

A hydroxyl-functional polyester resin composition including the reaction product of (a) a divinylarene dioxide, and (b) at least one dicarboxylic acid; a process for making the hydroxyl-functional polyester resin composition; and a curable hydroxyl-functional polyester resin composition made therefrom. The cured product made from the above curable hydroxyl-functional polyester resin composition is

thermally stable and offers improved properties such as a lower viscosity and a high heat resistance compared to known cured products prepared from known epoxy resins.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【交叉引用聲明】

本申請案主張 2009 年 12 月 8 日申請之美國專利申請案第 61/267,672 號之權利，該案以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於羥基官能聚酯樹脂；且更特定言之，係關於衍生自二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸之環氧酯樹脂及/或羧基酯樹脂；及由該等羥基官能聚酯樹脂製備之塗料。

【先前技術】

羥基官能聚酯樹脂係眾所熟知的且典型地用作食品容器之塗料。舉例而言，WO 2008045882 及 WO 2008045884 描述自芳族環氧樹脂與具有低酸值之二羧酸製備可溶性環氧酯樹脂的組成物和方法。WO 2008045894 及 WO 2008045889 描述自芳族環氧樹脂與具有高酸值之二羧酸製備可溶性環氧酯樹脂的組成物和方法。上述已知方法中無一者揭示使用二乙烯基芳烴二氧化物作為已知方法之前驅物。

關於羥基官能聚酯樹脂之當前技術在用二羧酸取代二酚時犧牲了樹脂耐熱性，繼而犧牲了塗料耐熱性。

【發明內容】

本發明係針對提供一種由二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸製備之新穎羥基官能聚酯樹脂組成物。如以相較於由雙酚 A 二環氧丙基醚（BADGE）與相同二羧酸製備之相應羥基官能聚酯樹脂較高的樹脂玻璃轉移溫度（ T_g ）所測定，

包含衍生自二乙烯基芳烴二氧化物之環氧酯樹脂及/或羧基酯樹脂之本發明羥基官能聚酯樹脂組成物提供具有改良耐熱性的樹脂。

本發明之一個具體實例係針對一種新穎羥基官能聚酯樹脂組成物，其包括 (a) 至少一種二乙烯基芳烴二氧化物與 (b) 至少一種二羧酸之反應產物。包括二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸之反應產物的羥基官能聚酯樹脂組成物相比其 BADGE 類似物具有較高耐熱性。

本發明之另一具體實例係針對一種可固化羥基官能聚酯樹脂組成物，其包括 (i) 上文所述之羥基官能聚酯樹脂；及 (ii) 至少一種固化劑。如甲醚酮 (methyletherketone, MEK) 來回摩擦測試 (double-rub testing) 所測定，固化此等樹脂提供具有良好耐溶劑性之塗料。

還有本發明之其他具體實例係針對一種製備上文所述之羥基官能聚酯樹脂及可固化樹脂組成物之方法。

【實施方式】

在本發明之最寬泛範疇內，本發明包含一種羥基官能聚酯樹脂，其包括 (a) 二乙烯基芳烴二氧化物與 (b) 至少一種二羧酸之反應產物以提供羥基官能聚酯樹脂。舉例而言，在一個具體實例中，本發明之新穎羥基官能聚酯樹脂可包括二乙烯基芳烴二氧化物，例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO)；與二羧酸，例如間苯二甲酸之反應產物。所得羥基官能聚酯樹脂可用於形成可固化樹脂組成物或調配物。所得可固化樹脂組成物或調配物可包含此項技術中熟

知之一或多種視需要選用之添加劑。

包括二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸之反應產物的羥基官能聚酯樹脂組成物有利地提供耐熱性高於其 BADGE 類似物之新穎樹脂。固化這些新穎樹脂提供維持其高耐熱性之熱固物。本發明之羥基官能聚酯樹脂適於製備用作塗料的熱固物，其中高耐熱性及/或耐溶劑性是所要的。

在本發明中，諸如 DVBD0 之二乙烯基芳烴二氧化物係藉由使二乙烯基芳烴與過氧化氫反應以提供有用於本發明之環氧樹脂組成物的二乙烯基芳烴二氧化物來製備。此等所製備之二乙烯基芳烴二氧化物可用於製備本發明之羥基官能聚酯樹脂。

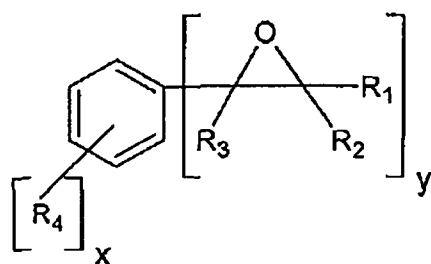
有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物，尤其衍生自二乙烯基苯者（諸如 DVBD0），為具有相對低的液體黏度但與習知環氧樹脂相比賦予其所得之熱固物較高耐熱性及剛性的二環氧化物類別。二乙烯基芳烴二氧化物中之環氧基較用於製備先前技術之羥基官能聚酯樹脂之習知環氧丙基醚中的環氧基反應性顯著較小。

舉例而言，有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物可包括帶有兩個處於任何環位置之乙烯基的任何經取代或未經取代芳烴核。二乙烯基芳烴二氧化物之芳烴部分可由苯、經取代苯、（經取代）連環苯或同系鏈結（經取代）苯或其混合物組成。二乙烯基芳烴二氧化物之二乙烯基苯部分可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由耐 H_2O_2 基團組成，包含飽和烷基、芳基、鹵素、

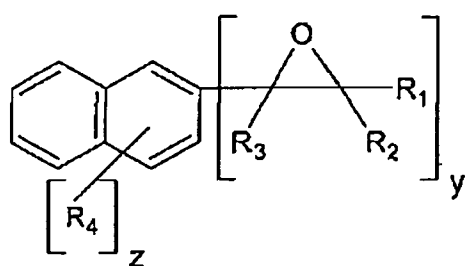
硝基、異氰酸基或 RO- (其中 R 可為飽和烷基或芳基)。連環苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結 (經取代) 苯可由聯苯、二苯醚及其類似物組成。

在一個具體實例中，舉例而言，用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物可由 2008 年 12 月 30 日由 Marks 等人申請之美國專利申請案第 61/141,457 號中所述之方法製備，該案以引用的方式併入本文中。

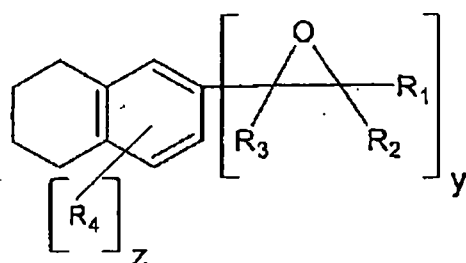
用於製備本發明組成物之二乙烯基芳烴二氧化物可由如下通用化學結構 I-IV 一般性說明：



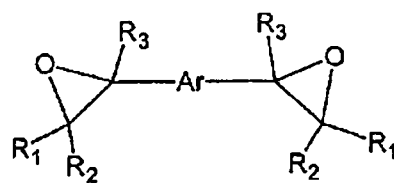
結構 I



結構 II



結構 III



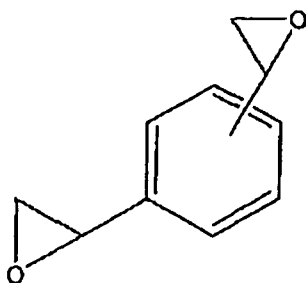
結構 IV。

在本發明之二乙烯基芳烴二氧化物共聚單體之上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 個別地可為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 基團，舉例而言，包括鹵素、硝基、異氰酸基或 RO 基團，其中 R 可為烷基、芳基或芳烷基；x 可為 0 至 4 之整數；y 可為大於或等於 2 之整數；x+y 可為小於或等於 6 之整數；z 可為 0 至 6 之整數；z+y 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為芳烴片段，舉例而言，包括 1,3-伸苯基。

在另一具體實例中，有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物，舉例而言，可包括二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基聯苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物或其混合物。

在本發明之一個較佳具體實例中，用於環氧樹脂調配物之二乙烯基芳烴二氧化物，舉例而言，可為 DVBDO。有

用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物組分，舉例而言，最佳包括以下化學結構式 V 所說明之 DVBDO：

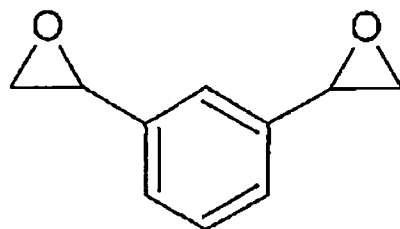


結構 V。

上述 DVBDO 化合物之化學式可如下： $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBD0 之分子量為約 162.2；且 DVBD0 之元素分析大約為：C, 74.06，H, 6.21，及 O, 19.73，其中環氧基當量為約 81 g/mol。

二乙烯基芳烴二氧化物，尤其衍生自二乙烯基苯者（諸如 DVBD0），為具有相對低的液體黏度但較習知環氧樹脂具有較高剛性及交聯密度之二環氧化物類別。

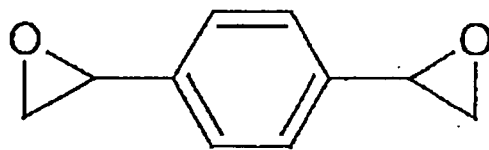
以下結構 VI 說明有用於本發明之 DVBD0 之較佳化學結構的一個具體實例：



結構 VI。

以下結構 VII 說明有用於本發明之 DVBD0 之較佳化學

結構的另一具體實例：



結構 VII。

當由此項技術中已知之方法製備 DVBDO 時，有可能獲得三種可能異構體之一：鄰位、間位及對位異構體。因此，本發明包含由上述任一結構個別說明之 DVBDO 或其混合物。上述結構 VI 及 VII 分別展示 DVBDO 之間位 (1,3-DVBDO) 異構體及 DVBDO 之對位 (1,4-DVBDO) 異構體。鄰位異構體不常見；且通常，主要產生之 DVBDO 一般為比率在自約 9:1 至約 1:9 範圍內的間位異構體 (結構 VI) 與對位異構體 (結構 VII)。在一個具體實例中，本發明較佳包含比率在自約 6:1 至約 1:6 範圍內之結構 VI 與結構 VII；且在其他具體實例中，結構 VI 與結構 VII 之比率可為自約 4:1 至約 1:4 或自約 2:1 至約 1:2。

在本發明之另一具體實例中，二乙烯基芳烴二氧化物可含有若干量 (舉例而言，諸如小於約 20 重量百分比) 之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構視用於將二乙烯基芳烴前驅物製備成二乙烯基芳烴二氧化物之方法而定。舉例而言，藉由二乙基苯 (DEB) 脫氫而製備之二乙烯基苯 (DVB) 可含有若干量之乙基乙烯基苯 (EVB) 及 DEB。與過氧化氫反應時，EVB 產生乙基乙烯基苯一氧化物，而 DEB 保持

不變。這些化合物之存在可使二乙烯基芳烴二氧化物之環氧基當量增至高於純化合物之值。

在一個具體實例中，有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物（例如 DVBDO）包括低黏度之液體環氧樹脂（LER）組成物。製備本發明環氧樹脂組成物之方法中所用之二乙烯基芳烴二氧化物之 25°C 下黏度一般在自約 10 mPa-s 至約 100 mPa-s，較佳為自約 10 mPa-s 至約 50 mPa-s，且更佳為自約 10 mPa-s 至約 25 mPa-s 之範圍內。

有用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物之另一有利特性，舉例而言，可為剛性。二乙烯基芳烴二氧化物之剛性特性係藉由使用 Bicerano 於 *Prediction of Polymer Properties*, Dekker, New York, 1993 中所述之方法計算除去側鏈之二氧化物之旋轉自由度數值來量測。用於本發明之二乙烯基芳烴二氧化物之剛性可在一般自約 6 至約 10 個，較佳自約 6 至約 9 個，且更佳自約 6 至約 8 個旋轉自由度之範圍內。

用以製備本發明羥基官能聚酯樹脂之二乙烯基芳烴二氧化物之濃度可在一般為自約 99 重量百分比（wt%）至約 1 wt%；較佳為自約 98 wt% 至約 2 wt%；且更佳為自約 95 wt% 至約 5 wt% 之範圍內。在一個具體實例中，DVBDO 環氧樹脂當與二羧酸反應時可按小於化學計算量使用，此得到羧基酯樹脂產物。在另一具體實例中，化學計算過量之 DVBDO 環氧樹脂得到環氧酯樹脂產物。

有用於本發明之組分（b）二羧酸可為此項技術中已知

之任何習知丙烯酸。舉例而言，有用於實施本發明之二羧酸化合物，舉例而言，可為間苯二甲酸、己二酸及其類似物。任何兩種或兩種以上二羧酸之混合物亦可用於實施本發明。其他有用於本發明之適合二羧酸化合物描述於 2008 年 4 月 17 日公開之 WO 2008/045882 A1 中。

有用於本發明之二羧酸化合物之較佳實例，例如，可包含間苯二甲酸、對苯二甲酸、己二酸及其混合物。

用以製備本發明羥基官能聚酯樹脂之二羧酸之濃度可在一般為自約 1 wt% 至約 99 wt%；較佳為自約 2 wt% 至約 98 wt%；且更佳為自約 5 wt% 至約 95 wt% 之範圍內。如前文所提及，本發明之一個具體實例包含如下情況：其中 DVBD0 環氧樹脂當與二羧酸反應時可按小於化學計算量使用，此得到羧基酯樹脂產物。在另一具體實例中，化學計算過量之 DVBD0 環氧樹脂得到環氧酯樹脂產物。

在製備本發明之羥基官能聚酯樹脂時，至少一種不飽和單體可視需要地用於將二羧酸溶解於其中且促進二乙烯基芳烴二氧化物與至少一種二羧酸之間的反應。

本發明之羥基官能聚酯樹脂的製備係藉向反應器中添加：二乙烯基芳烴二氧化物、二羧酸、視需要選用之催化劑及視需要選用之溶劑；接著使該等組分在反應條件下反應，產生羥基官能聚酯樹脂來完成。該等組分可按任何次序混合。加熱該等組分直至達到所要反應程度為止。在分離之前或期間使所得產物冷卻且可立即用於熱固性調配物中。

形成羥基官能聚酯樹脂之反應條件包括在一般為自約 100°C 至約 250°C；較佳為自約 125°C 至約 225°C；且更佳為自約 150°C 至約 200°C 範圍內之溫度下進行反應。反應壓力可為約自 0.1 巴 (bar) 至約 10 巴；較佳為自約 0.5 巴至約 5 巴；且更佳為自約 0.9 巴至約 1.1 巴。

在一個較佳具體實例中，一或多種適合之反應催化劑可用於實施本發明。用於製備本發明組成物之催化劑，舉例而言，可選自以下一或多者：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、三級胺、四級銨鹽、四級鎂鹽及其類似物，及其混合物。用於本發明之催化劑較佳為乙酸乙基三苯基鎂-乙酸複合物或 2-苯基咪唑，或其混合物。

以所用二乙烯基芳烴二氧化物化合物與二羧酸化合物之組合重量計，所使用的反應催化劑量一般為約 0.01 至約 10 重量百分比；較佳為約 0.05 至約 5 重量百分比；且最佳為約 0.1 至約 4 重量百分比。

製備本發明羥基官能聚酯樹脂之反應方法可為分批或連續者。該方法中所用之反應器可為熟習此項技術者熟知之任何反應器及輔助設備。

與先前技術之類似羥基官能聚酯相比，二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸之新穎羥基官能聚酯樹脂組成物具有較低黏度伴隨高耐熱性的衍生熱固物。

由本發明方法製備之羥基官能聚酯樹脂之 150°C 下黏度在一般為自約 100 mPa-s 至約 200,000 mPa-s；較佳為自約 150 mPa-s 至約 100,000 mPa-s；且更佳為自約 200 mPa-s

至約 50,000 mPa-s 之範圍內。

由本發明方法製備之羥基官能聚酯樹脂之數目平均分子量 (M_n) 在一般為自約 200 至約 100,000; 較佳為自約 300 至約 80,000; 且更佳為自約 500 至約 50,000 之範圍內。

本發明之羥基官能聚酯樹脂有用於作為可固化或可熱固化 (thermosettable) 環氧樹脂調配物或組成物中之環氧組分。

在本發明之另一廣泛方面中，可製備可能適用於塗料組成物之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物，其包括以下之混合物：(i) 上文所述之羥基官能聚酯樹脂；(ii) 至少一種溶劑；及 (iii) 至少一種催化劑；及 (iv) 視需要選用之至少一種固化劑及/或界面活性劑。

可固化羥基官能聚酯樹脂組成物之第一組分 (i) 包括如上所述之羥基官能聚酯樹脂。

本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂混合物中所用之羥基官能聚酯樹脂之濃度可在一般為自約 100 重量百分比 (wt%) 至約 10 wt%; 較佳為自約 99 wt% 至約 20 wt%; 且更佳為自約 90 wt% 至約 30 wt% 之範圍內。一般而言，所使用羥基官能聚酯樹脂之量基於所要的所得固化產物特性平衡來選擇。

又，為促進以至少一種固化劑固化二乙烯基芳烴二氧化物化合物，在製備本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂時可使用溶劑。舉例而言，可將此項技術中熟知之一或多種有機溶劑添加至羥基官能聚酯樹脂組成物中。舉例而言，

在本發明中可使用芳族物，諸如二甲苯；酮，諸如甲醚酮 (MEK)；及醚，諸如二甘二甲醚；及其混合物。

用於本發明之溶劑之濃度可在一般為自約 0 wt%至約 90 wt%，較佳為自約 0.01 wt%至約 80 wt%，更佳為自約 1 wt%至約 70 wt%，且最佳為自約 10 wt%至約 60 wt%之範圍內。當不使用上述濃度範圍時，為黏度過高或浪費溶劑。

在製備本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物時，可使用至少一種固化催化劑來促進二乙烯基芳烴二氧化物化合物與至少一種固化劑之反應。有用於本發明之固化催化劑，舉例而言，可包含酸，諸如磷酸或有機磺酸；或鹼，諸如三級胺；及其混合物。

以所用羥基官能聚酯樹脂與固化劑之組合重量計，使用固化催化劑之量一般為自約 0.01 至約 10 重量百分比，較佳為自約 0.05 至約 5 重量百分比，且最佳為自約 0.1 至約 2 重量百分比。

有用於本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物的視需要選用之固化劑可包括此項技術中已知用於固化環氧樹脂之任何習知固化劑，諸如環氧樹脂、可溶酚醛樹脂 (phenolic resole)、三聚氰胺樹脂及其類似物，及其混合物。

對於羧基酯樹脂，固化劑較佳為環氧樹脂，諸如 LER 或 SER。舉例而言，可使用 D.E.R.® 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334、D.E.R. 580、D.E.R. 661、D.E.R. 664、D.E.R. 667、D.E.R. 669、D.E.N. 431、D.E.N. 438、D.E.R. 736 或 D.E.R. 732 環氧樹脂，其可購自陶氏化學公司 (Dow Chemical

Company)。D.E.R.為陶氏化學公司之商標。

對於環氧酯樹脂，固化劑較佳為可溶酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂或其混合物。

可固化羥基官能聚酯樹脂組成物中所用之固化劑之量一般基於所要的所得固化產物之特性平衡來選擇。

有用於本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物的視需要選用之界面活性劑可包括此項技術中已知之任何習知界面活性劑，諸如聚矽氧化合物、氟化有機化合物、聚醚及其類似物，及其混合物。

可固化羥基官能聚酯樹脂組成物中所用之界面活性劑之量在一般為自約 0 wt%至約 10 wt%，較佳為自約 0.01 wt%至約 2 wt%，且更佳為自約 0.1 wt%至約 1 wt%之範圍內。

有用於羥基官能聚酯樹脂之製備、儲存及固化之已知添加劑的品種可用作本發明樹脂組成物之視需要選用之其他組分，舉例而言，包含反應催化劑、樹脂穩定劑、固化催化劑、加工助劑、溶劑、其他樹脂、填充劑、塑化劑、催化劑減活化劑 (catalyst de-activator) 及其混合物。

在一個具體實例中，舉例而言，可固化羥基官能聚酯樹脂組成物可包括以下之反應混合物：(i) 如上所述之二乙烯基芳烴二氧化物與二羧酸之羥基官能聚酯樹脂；(ii) 至少一種固化劑；(iii) 至少一種固化催化劑；及 (iv) 至少一種不同於組分 (i) 之其他羥基官能聚酯。

在製備本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物混合物時，除上文所述之羥基官能聚酯樹脂以外，混合物亦可

包含組分 (v)，至少一種其他環氧樹脂。視需要選用之環氧樹脂可用作本發明之環氧酯樹脂之共聚單體，或視需要選用之環氧樹脂可用作本發明之羧基酯樹脂之固化劑。

視需要選用之環氧樹脂包括彼等含有至少一個鄰環氧基之化合物。視需要選用之環氧樹脂可為飽和或不飽和、脂族、環脂族、芳族或雜環，且可經取代。視需要選用之環氧樹脂亦可為單體或聚合的。有用於本發明之視需要選用之環氧樹脂可選自此項技術中之任何已知環氧樹脂。有用於本發明之環氧樹脂之廣泛列舉見於 Lee, H.及 Neville, K., 「Handbook of Epoxy Resins」, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 第 257-307 頁中；其以引用的方式併入本文中。

在本文所揭示之具體實例中為本發明之組分 (v) 所用之視需要選用之環氧樹脂可變化且包括習知並可購得之環氧樹脂，其可單獨或以兩者或兩者以上之組合使用。在選擇用於本文所揭示組合物之環氧樹脂時，不僅應考慮最終產物之特性，而且應考慮可能影響樹脂組成物加工之黏度及其他特性。

熟習此相關技藝之人士已知的尤其適合之視需要選用之環氧樹脂為以多官能醇、酚、環脂族羧酸、芳族胺或胺基苯酚與表氯醇之反應產物為基礎。少數非限制性具體實例，舉例而言，例如包括雙酚 A 二環氧丙基醚、雙酚 F 二環氧丙基醚、間苯二酚二環氧丙基醚、對胺基苯酚之三環氧丙基醚及其混合物。熟習此相關技藝之人士已知的其他

適合的環氧樹脂包括表氯醇分別與鄰甲酚及酚系酚醛清漆 (phenol novolac) 之反應產物。亦可能使用兩種或兩種以上環氧樹脂之混合物。

在本發明中有助於製備可固化環氧樹脂組成物之視需要選用之環氧樹脂可選自市售產品。舉例而言，可使用 D.E.R.® 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334、D.E.R. 580、D.E.R. 661、D.E.R. 664、D.E.R. 667、D.E.R. 669、D.E.N. 431、D.E.N. 438、D.E.R. 736 或 D.E.R. 732 環氧樹脂，其可購自陶氏化學公司。作為本發明之說明，環氧樹脂組分 (a) 可為液體環氧樹脂，D.E.R. 383 環氧樹脂，其環氧基當量 (EEW) 為 175-185，黏度為 9.5 Pa-s 且密度為 1.16 gms/cc；或固體環氧樹脂，D.E.R. 664 環氧樹脂。可用於環氧樹脂組分之其他商業性環氧樹脂可為 D.E.R. 330、D.E.R. 354 或 D.E.R. 332 環氧樹脂。

有助於本發明之視需要選用之其他適合環氧樹脂，舉例而言，揭示於美國專利第 3,018,262 號、第 7,163,973 號、第 6,887,574 號、第 6,632,893 號、第 6,242,083 號、第 7,037,958 號、第 6,572,971 號、第 6,153,719 號及第 5,405,688 號；PCT 公開案 WO 2006/052727；美國專利申請公開案第 20060293172 號、第 20050171237 號、第 2007/0221890 A1 號中，各案藉此以引用的方式併入本文中。

在一個較佳具體實例中，有助於本發明組成物之視需要選用之環氧樹脂包含任何芳族或脂族環氧丙基醚或環氧丙基胺或環脂族環氧樹脂。

一般而言，用於本發明之視需要選用之環氧樹脂的選擇視應用而定。然而，雙酚 A 二環氧丙基醚（DGEBA）及其衍生物尤其較佳。其他環氧樹脂可選自（但不限於）例如雙酚 F 環氧樹脂、酚醛清漆環氧樹脂、環氧丙基胺基底之環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、線性脂族環氧樹脂、四溴雙酚 A 環氧樹脂及其組合。

組分（v）至少一種視需要選用之環氧樹脂可以一般為自約 1 wt% 至約 99 wt%，較佳為自約 10 wt% 至約 90 wt%，且更佳為自約 25 wt% 至約 75 wt% 之濃度範圍存在於環氧樹脂混合物組成物中。

本發明之可固化或可熱固化組成物可視需要含有一或多種有用於預期用途之其他添加劑。舉例而言，有用於本發明組成物之視需要選用之添加劑可包含（但不限於）穩定劑、界面活性劑、調流劑、顏料或染料、消光劑、脫氣劑、阻燃劑（例如無機阻燃劑、鹵化阻燃劑及非鹵化阻燃劑，諸如含磷物質）、韌化劑、固化引發劑、固化抑制劑、濕潤劑、著色劑或顏料、熱塑性物、加工助劑、UV 阻斷化合物、螢光化合物、UV 穩定劑、惰性填充劑、纖維強化物、抗氧化劑、衝擊改質劑（包括熱塑性粒子）及其混合物。上述清單欲為例示而非限制的。本發明調配物之較佳添加劑可由熟習此項技術者來最佳化。

以總組成物之重量計，其他添加劑之濃度一般介於約 0 wt% 至約 90 wt% 之間；較佳介於約 0.01 wt% 至約 80 wt% 之間；更佳介於約 1 wt% 至約 65 wt% 之間；且最佳介於約 10

wt%至約 50 wt%之間。若不使用添加劑或使用少量添加劑，則效果可能不顯著；或若使用多於 90 wt%之添加劑，則添加劑之量可能對熱固性特性不利。

本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂組成物的製備係由於容器中混合以下組分：羥基官能聚酯樹脂、固化劑、視需要選用之催化劑、視需要選用之另一環氧樹脂及視需要選用之惰性有機溶劑；接著將該等組分配製成羥基官能聚酯樹脂組成物來完成。混合次序並不關鍵，亦即，本發明調配物或組成物之組分可按任何次序混合提供本發明之可熱固化組成物。在混合形成組成物期間或在混合之前，亦可將上述任一視需要選用之經分類調配添加劑，舉例而言，填充劑，添加至組成物中。

羥基官能聚酯樹脂組成物之所有組分典型地在能夠製備對於所要應用具有低黏度之有效環氧樹脂組成物的溫度下混合及分散。在所有組分混合期間之溫度一般可為自約 0°C至約 300°C且較佳為自約 20°C至約 200°C。

由上文所述之二乙烯基芳烴二氧化物製備得之本發明羥基官能聚酯樹脂組成物與其 BADGE 類似物相比具有改良之耐熱性。

由本發明方法製備之羥基官能聚酯樹脂組成物之 150°C下黏度在一般為自約 100 mPa-s至約 200,000 mPa-s；較佳為自約 150 mPa-s至約 100,000 mPa-s；且更佳為自約 200 mPa-s至約 50,000 mPa-s之範圍內。

由本發明方法製備之羥基官能聚酯樹脂組成物之數目

平均分子量 (M_n) 在一般為自約 200 至約 100,000；較佳為自約 300 至約 10,000；且更佳為自約 500 至約 5,000 之範圍內。

如使用示差掃描熱析儀 (DSC) 以玻璃轉移溫度 (T_g) 所量測，本發明的羥基官能聚酯樹脂基底之熱固物之耐熱性在一般為自約 50°C 至約 300°C；較佳為自約 75°C 至約 275°C；且更佳為自約 100°C 至約 250°C 之範圍內。

本發明之可固化羥基官能聚酯樹脂調配物或組成物可在習知加工條件下固化以形成熱固物。所得熱固物展示優良的熱機械特性，諸如良好耐溶劑性。

用以製備本發明熱固性產物之方法可以重力鑄造、真空鑄造、自動壓力膠化 (automatic pressure gelation, APG)、真空壓力膠化 (vacuum pressure gelation, VPG)、浸出、長絲纏繞、積層注入 (lay up injection)、轉移成型、預浸、浸漬、塗佈、噴霧、刷及其類似手段進行。

舉例而言，固化反應條件包含在一般為自約 0°C 至約 300°C；較佳為自約 20°C 至約 250°C；且更佳為自約 50°C 至約 200°C 之溫度範圍下進行反應。

固化反應之壓力可在自約 0.01 巴至約 1000 巴；較佳為自約 0.1 巴至約 100 巴；且更佳為自約 0.5 巴至約 10 巴之壓力下進行。

舉例而言，可固化或可熱固化組成物之固化可進行一段足以使該組成物固化之預定時間。舉例而言，所選固化時間可介於約 1 分鐘至約 24 小時之間，較佳介於約 10 分

鐘至約 12 小時之間，且更佳介於約 100 分鐘至約 8 小時之間。

本發明之固化法可為分批或連續法。該方法中所用之反應器可為熟習此項技術者熟知之任何反應器及輔助設備。

藉由固化本發明之羥基官能聚酯樹脂組成物所製備而得之固化產物或熱固性產物有利地展現良好耐溶劑性。固化產物在視覺上可呈透明或乳白色。固化產物之耐溶劑性可由如 ASTM D 5402-93 方法所量測之耐 MEK 性來展示。一般而言，在來回摩擦至故障之次數方面的耐 MEK 性可為自約 10 次至 200 次以上，較佳為自約 20 次至 200 次以上，且更佳為自約 50 次至 200 次以上。

本發明之羥基官能聚酯樹脂組成物有用於製備呈塗料、薄膜、黏著劑、疊層、複合物、電子儀器形式及其類似形式之環氧型熱固物或固化產物。

作為本發明之說明，一般而言，本發明之羥基官能聚酯樹脂組成物可尤其適合若干應用，諸如電鑄造、電子封裝、鑄造、成型、裝填、封裝、工具製造、射出成型、樹脂轉移成型及其類似應用。在一個具體實例中，本發明可用於製造羥基官能聚酯樹脂基底之複合部件，尤其用於藉由鑄造、裝填及封裝來生產羥基官能聚酯樹脂基底之大型部件。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明，但不應視為限制本發明之範疇。

實施例 1-由 DVBDO 及間苯二甲酸 (IPA) 製備環氧酯樹脂

將 5.14 公克 DVBDO (82.5 EEW, 0.062 當量)、5.0 公克間苯二甲酸 (0.06 當量)、0.37 公克溴化四苯基磷及 31.6 公克二甘二甲醚之混合物饋入 100 mL 配備有冷凝器及溫度控制器之圓底燒瓶中。在 140°C 下，白色混濁聚合混合物變成澄清溶液。在 5 分鐘內將溶液進一步加熱至 160°C，在此期間混合物變混濁。將燒瓶內含物冷卻至室溫，接著傾倒至於冰中且含有 500 mL 甲醇之摻合器中。傾析出溶劑，且用 100 mL 甲醇洗滌聚合物三次。收集聚合物且於 75°C 真空烘箱中乾燥隔夜，產生淡黃色硬質固體，由 DSC 分析得出 $T_g = 118^\circ\text{C}$ ，且由二甲基呋喃 (DMF) 中經聚苯乙烯校準之凝膠滲透層析 (GPC) 量測得出 $M_n = 47,750$ 且 $M_w = 93,100$ 。

比較實施例 A-由 D.E.R. 383 環氧樹脂及間苯二甲酸製備環氧酯樹脂

如 WO 2008045894 中所述，使 200 g. D.E.R. 383 環氧樹脂與 84.9 g 間苯二甲酸之混合物反應，得到 $T_g = 77^\circ\text{C}$ ， $M_n = 6,670$ 且 $M_w = 98,240$ 之環氧酯樹脂。

實施例 2 - 塗料配製與評估

藉由以 25 wt.% 固體含量混合塗料樹脂、交聯劑 (Methylon 75108 可溶酚醛樹脂)、催化劑 (85% 磷酸)、表面活性劑 (BYK-310) 及溶劑 (80/20 Dowanol EB/環己酮)

來製備塗料。所用基板為無錫鋼（TFS）面板。用 20 號下引棒（draw down bar）製備塗料。在下表 I 所指示之溫度於烘箱中固化 10 分鐘前，將經塗佈之面板儲存於室溫（約 25℃）無塵箱中至少 30 分鐘。

DVBDO-間苯二甲酸樹脂之塗料配製與評估結果以及 DER 669E 之結果展示於下表 I 中。

表 I

樹脂	H ₃ PO ₄ ^a (ppH)	BYK-310 (ppH)	烘焙溫度 (°C)	MEK DR ^b	T _g (°C)
環氧樹脂 (DVBDO/IPA)	0.12	0.12	205	>>200	234
環氧樹脂 (DVBDO/IPA)	0.12	0.12	180	175	234
DER 669E	0.12	0.12	205	50	83

^aH₃PO₄ 為 85% 溶液，ppH 係基於 100% 酸相對於總塗料固體之計算量。

^bMEK 來回摩擦以毀壞塗層之次數。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種樹脂組成物，其包括（a）二乙烯基芳烴二氧化物、（b）至少一種二羧酸及（c）反應催化劑之反應產物；其中該反應產物包括可溶羥基官能聚酯樹脂產物且其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物在約 100℃至約 250℃的範圍下仍為可溶；其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物為形成固化熱固物的前驅物，且其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物經固化形成具有如使用示差掃描熱析儀以玻璃轉移溫度所量測在自約 50℃至約 300℃之耐熱性的羥基官能聚酯樹脂基底之熱固物。

2.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該至少一種二乙烯基芳烴二氧化物處於足以形成環氧酯樹脂之化學計算過量下。

3.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該至少一種二羧酸處於足以形成羧基酯樹脂之化學計算過量下。

4.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該二乙烯基芳烴二氧化物包括二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基聯苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物或其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該二乙烯基芳烴二氧化物為二乙烯基苯二氧化物。

6.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該二乙烯基芳烴二氧化物之濃度在約 1 重量百分比至約 99 重量百分比之範圍內，且其中該二羧酸之濃度在約 1 重量百分比至

約 99 重量百分比之範圍內。

7.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該二羧酸包括間苯二甲酸、對苯二甲酸、己二酸或其混合物。

8.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該反應催化劑包括乙酸乙基三苯基磷-乙酸複合物、溴化四苯基磷、2-苯基咪唑或其混合物。

9.一種可固化羥基官能聚酯樹脂組成物，其包括 (i) 至少一種如申請專利範圍第 1 項之羥基官能聚酯樹脂組成物；及 (ii) 至少一種固化劑。

10.如申請專利範圍第 9 項之可固化組成物，其中該羥基官能聚酯樹脂之濃度在約 10 重量百分比至約 100 重量百分比之範圍內，且其中該固化劑之濃度在約 0.01 重量百分比至約 90 重量百分比之範圍內。

11.如申請專利範圍第 9 項之可固化組成物，其中該固化劑包括含酸酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇、可溶酚醛樹脂 (phenolic resole)、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂或其混合物。

12.如申請專利範圍第 9 項之組成物，其包含固化催化劑；其中該固化催化劑包括磷酸、有機磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、三乙胺、三丙胺、三丁胺、2-甲咪唑、二甲苄胺、2-苯咪唑或其混合物。

13.如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中該固化催化劑之濃度在約 0.01 重量百分比至約 20 重量百分比之範圍內。

14.一種製備羥基官能聚酯樹脂之方法，其包括使 (a) 二乙烯基芳烴二氧化物、(b) 至少一種二羧酸與 (c) 反應催化劑反應得到可溶羥基官能聚酯樹脂組成物，且其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物在約 100°C 至約 250°C 的範圍下仍為可溶；其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物為形成固化熱固物的前驅物，且其中該可溶羥基官能聚酯樹脂產物經固化形成具有如使用示差掃描熱析儀以玻璃轉移溫度所量測在自約 50°C 至約 300°C 之耐熱性的羥基官能聚酯樹脂基底之熱固物。

15.一種製備可固化羥基官能聚酯樹脂組成物之方法，其包括將 (i) 如申請專利範圍第 1 項之羥基官能聚酯樹脂與 (ii) 至少一種固化劑混合。

八、圖式：

(無)