

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國（地區）申請專利，申請日期：1999.03.12. 案號：09/267,585，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

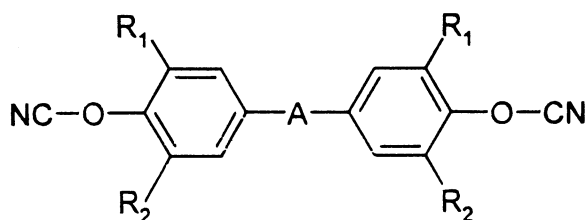
裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

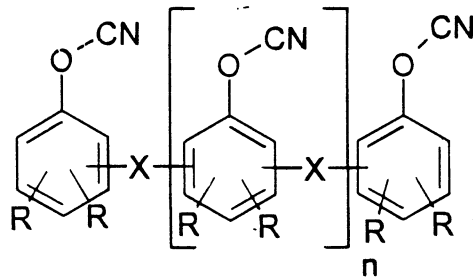
五、發明說明 (|)

本發明亦關於新穎芳族氰酸酯類化合物，其具有至少兩環被含環(member)之未飽和基連接，亦關於其之預聚物及組成物，及製備該化合物之方法。化合物可被用於黏著劑，複合材料，層壓製品及模製組成物。化合物及其組成物具有特別適用於需要耐火焰、低峰值之放熱速率的模製物件、例如用於飛機及其它運輸工具之內部，及低總放熱速率，而不會產生明顯煙量。

酚系氰酸酯類已廣泛地說明在先前技藝 USP5,360,887 中，例如，其說明含單氰酸酯及下式之二氰酸酯的耐火性熱固性組成物

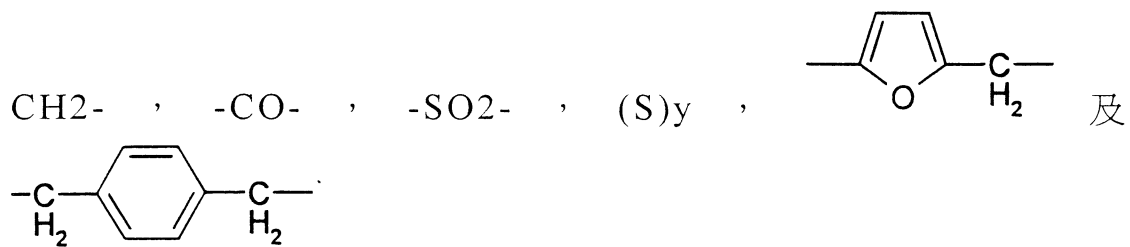


其中橋員(bridging member)A 可為直接接合，甲撐或以烷基及/或芳基單或雙取代之甲撐，或五或六員環烷撐，磺醯基，硫基，氧基，羰基或苯撐二甲基。在 USP5,109,078 之教導中，其提出含下式酚系樹脂之氰氧基



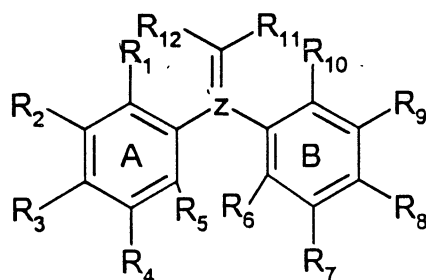
其中 X 為二價有機基，較佳為選自下列所組成之基團:-

五、發明說明(2)



在運輸工業中，特別是飛機內部，需要顯現非常低峰值之放熱速率之模製聚合成份。許多氰酸酯類顯現良好介電性質，水吸收性及火焰阻燃性。然而，現今所有習知氰酸酯類無法具有放熱速率低於 35 Joule/g-°K，較佳為低於 10 Joule/g-°K。使用其它高效益聚合物，例如聚苯基砒，聚胺醯亞胺類，聚苯並咪唑類及聚苯並噁唑可達到低峰值放熱速率。所有現今可得具有相當低峰值放熱速率之聚合物遭遇到一或多個缺點，例如高製造成本或處理需要。本發明使用氰酸酯類化合物及其組成物以產生具有所欲低峰值之放熱速率的模製物件。

在一方面，本發明關於一種下式(I)之化合物：



其中

Z 為 C1-C4 烷撐基或五或六員環烷撐；

五、發明說明()

R1, R5, R6, R10 彼此獨立, 彼等為未經取代或經鹵素或 C1-C3 烷基取代之飽和或未飽和的 C1-C4 烷基, 鹵素, H, -OCN, -OH, C1-C4 烷氧基, 烷基硫基, 硫醇, 硝基, -OCOR(C1-C3 烷基), -NCOR(C1-C3 烷基), -COR, -NO2, -NR'R'', 其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基; R2, R4, R7 及 R9 彼此獨立, 彼等為 C1-C4 烷基, 鹵素, H, -OCN, 或 -OH, C1-C4 烷氧基, 烷基硫基, 硫醇, 硝基, -OCOR(C1-C3 烷基), -NCOR(C1-C3 烷基), -COR, -NO2, -NR'R'', 其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基; R3 及 R8 彼此獨立, 其為 C1-C4 烷基, 鹵素, H, -OCN, 或 -OH, C1-C4 烷氧基, 烷基硫基, 硫醇, 硝基, -OCOR(C1-C3 烷基), -NCOR(C1-C3 烷基), -COR, -NO2, -NR'R'', 其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基; 或 R1 與 R2 一起及/或 R2 與 R3 一起, 及/或 R9 與 R10 一起, 及/或 R8 與 R9 一起, 彼等各自獨立, 以形成一或多個芳族環或可被 C1-C4 烷基或鹵素取代之五或六員環烷撐; R11 及 R12 分別獨立為 H, 苯基, C1-C4 烷基或鹵素; 其中至少一芳族環 A 及 B 或至少一芳族環或由 R1 與 R2 及/或 R2 與 R3 及/或 R9 與 R10 及/或 R8 與 R9 所形成之五或六員環被至少一氰氧基取代。

一根據上述式(I)之較佳化合物, 其特徵在於, 其中 Z 為 C1-C2 烷撐; R1 及 R10 為 H; R2, R4, R7 及 R9 分別獨立為鹵素, H, -OCN, 或 -OH; R3, R5, R6 及 R8 分別獨立為 H, -OCN, 或 -OH; R11 及 R12 為鹵素; 且至少一

五、發明說明(4)

芳族環 A 及 B 被至少一氰氧基取代。

一根據上述式(I)之較佳化合物，其特徵在於，其中 Z 為 C1-C2 烷撐；R1， R5， R6 及 R10 為 H；R2， R4， R7 及 R9 分別獨立為鹵素，或 H；R11 及 R12 為鹵素；且 R3 及 R8 為-OCN。更佳地，R11 及 R12 為氯或溴。最佳地，R11 及 R12 為氯。

一根據上述式(I)之較佳化合物，其特徵在於，其中 Z 為甲撐；R1， R2， R4， R5， R6， R7， R9 及 R10 為 H；R3 及 R8 為-OCN；且 R11 及 R12 為氯。

在第二方面，本發明關於含氰酸酯類之環三聚化之反應產物的預聚物混合物，其中至少一該氰酸酯類為根據上述式(I)之化合物。較佳地，在整體混合物中高至約 60% 氰氧基係三聚化為部分環三聚化之反應產物。尤其是，在整體組成物中，約 10%至 40%，較佳為約 20 至 30% 氰氧基係三聚化為部分環三聚化之反應產物。

在另一方面，本發明關於一種組成物，其含 a)根據上述式(I)之化合物或其環三聚化之反應產物，及 b)溶劑，或 c)與成份 a)不同之單氰酸酯。較佳地，成份 c)為至少一經鹵素取代或未經取代之芳族單氰酸酯，其選自萘酚氰酸酯，苯基酚，氯萘酚氰酸酯，氯苯基酚，二氯萘酚氰酸酯，二氯苯基酚，溴萘酚氰酸酯，溴苯基酚，二溴萘酚氰酸酯，二溴苯基酚，及其混合物。

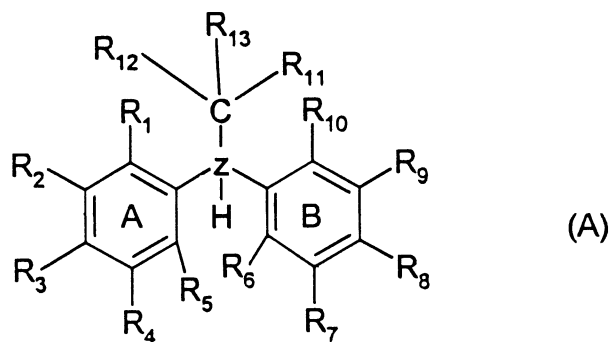
在另一方面，本發明關於一種組成物，其包含 a)根據上述式(I)之化合物或其環三聚化之反應產物，及 b)非氰

五、發明說明 (5)

酸酯之可熱硬化單體或低聚物。較佳地，可熱硬化或反應之單體或低聚物，係選自環氧，雙馬來醯亞胺，聚醯亞胺，聚酯，環氧-丙烯酸酯，胺基甲酸酯-丙烯酸酯，二烯丙基酞酸酯，螺吡喃，酚系樹脂及其混合物。

在另一方面，本發明關於一種組成物，其包含 a) 佔整體組成物之至少 15wt%，較佳約 50 至 100wt%，更佳約 60 至 99wt% 之根據式 (I) 之化合物或其環三聚化之反應產物，而組成物之餘量則視需要為至少一成份 b) 至 g)：b) 溶劑；c) 含額外單-及聚氰氧基之化合物；d) 非氰酸酯類的可熱硬化或反應性化合物；e) 硬化催化劑及/或促進劑；f) 增韌劑；及 g) 市售添加劑及填料。

在另一方面，本發明關於一種用於製備氰酸酯類之方法，其包括：a) 在酸存在下，將至少一芳族化合物與一經鹵素取代之醛，半縮醛或縮醛反應，以產生具有至少兩個環之根據式 (A) 的芳族化合物



其中

Z 為 C1-C4 烷撐基或五或六員環烷撐；

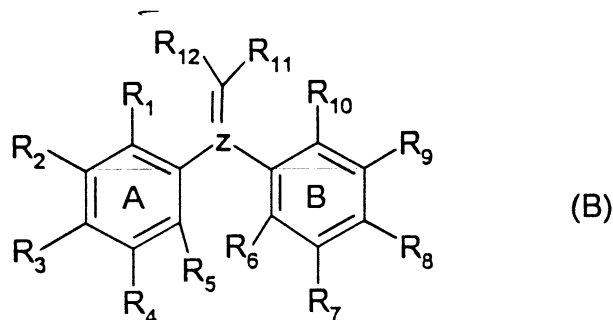
R1, R5, R6, 及 R10 彼此獨立，彼等為未經取代或經鹵素或 C1-C3 烷基取代之飽和或未飽和的 C1-C4 烷基，

五、發明說明 (b)

鹵素，H，-OCN，-OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO₂，-NR'R''，其中 R，R'，及 R''為 H 或 C1-C3 烷基；R₂，R₄，R₇ 及 R₉ 彼此獨立，彼等為 C1-C4 烷基，鹵素，H，-OCN，或-OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO₂，-NR'R''，其中 R，R'，及 R''為 H 或 C1-C3 烷基；R₃ 及 R₈ 彼此獨立，彼等為 C1-C4 烷基，鹵素，H，-OCN，或-OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO₂，-NR'R''，其中 R，R'，及 R''為 H 或 C1-C3 烷基；或 R₁ 與 R₂ 一起及/或 R₂ 與 R₃ 一起，及/或 R₉ 與 R₁₀ 一起，及/或 R₈ 與 R₉ 一起，彼此各自獨立，以形成一或多個芳族環或可被 C1-C4 烷基或鹵素取代之五或六員環烷撐；R₁₁，R₁₂ 及 R₁₃ 分別獨立為 H，苯基，C1-C4 烷基或鹵素，其前提是至少一環 R₁₁，R₁₂ 及 R₁₃ 必為鹵素；其中至少一芳族環 A 及 B 或至少芳族環或由 R₁ 與 R₂ 及/或 R₂ 與 R₃ 及/或 R₉ 與 R₁₀ 及/或 R₈ 與 R₉ 所形成之五或六員環被至少一羥基取代；

b)將根據式(A)之芳族化合物與鹼性化合物接觸，以從鍵結至 R₁₁，R₁₂ 及 R₁₃ 之碳原子上移除至少一鹵基，且藉此產生具有至少兩個環被一含未飽和基之基連接的根據式(B)之芳族化合物

五、發明說明 (7)



c) 經由與鹵化氰反應，轉化根據式(B)之芳族化合物之至少某些羥基為氰氧基，以產生有機芳族氰酸酯化合物。

一較佳方法使用含鹵素之醛，縮醛或半縮醛，彼等為選自氟丙醛，氟乙縮醛(chloroacetaldehyde)，溴丙醛，溴乙縮醛，氯乙醛(chloroethanal)，氯丙醛，氯乙縮醛，2-氯-1-乙氧基乙醇，2-氟-1-乙氧基乙醇，2-溴-1-乙氧基乙醇，二氯丙醛，二氯乙縮醛，二溴丙醛，二溴乙縮醛，二氯乙醛，二氯丙醛，二氯乙縮醛，2,2-二氯-1-乙氧基乙醇，2,2-二氟-1-乙氧基乙醇，2,2-二溴-1-乙氧基乙醇，三氟丙醛，三氟乙縮醛，三溴丙醛，三溴乙縮醛，三氯乙醛(chloroethanal)，三氯丙醛，三氯乙縮醛，2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇，2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇，2,2,2-三溴-1-乙氧基乙醇，及其混合物。更佳地，含鹵素之醛，縮醛或半縮醛為選自三氯乙醛，2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇，及其混合物。

一較佳方法使用欲與步驟 a)中含鹵素之醛，縮醛或半縮醛反應的芳族化合物，其為選自酚，氯酚，二氯酚，甲酚，二甲苯酚(xylenil)，香芹酚(carvacol)，百里酚，萘酚

五、發明說明 (8)

， 萘酚， 菲酚， 焦兒茶酚， 間苯二酚， 氯間苯二酚， 二氯間苯二酚， 氯醌， 氯氯醌， 二氯氯醌， 三氯氯醌， 二萘酚， 氯二萘酚， 二氯二萘酚， 及其混合物。

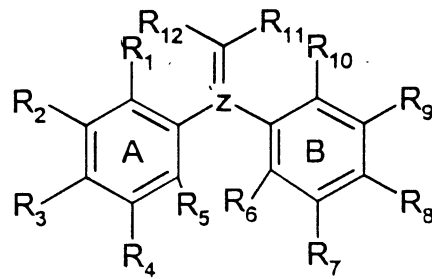
上述方法可有利地以在步驟 a)中之反應混合物進一步包括微量非芳族醇來進行。

較佳用於進行上述方法之鹵化氯為選自氯化氯， 溴化氯及其混合物。

在另一方面， 本發明關於一種硬化物件， 其產生於含上述根據式(I)之化合物或其環三聚化之反應產物的硬化混合物， 其具有小於約 $10\text{Joule/g} \cdot ^\circ\text{K}$ 之峰值的放熱速率， 其如由使用聯邦航空部(Federal Aviation Administration)所發展之熱解-燃燒流動熱量計來量測， 或具有小於 30， 較佳為 25 之峰值的放熱速率， 其如根據 Ohio 州立大學放熱測試所量測。 本發明亦關於一種硬化物件， 其產生於含上述根據式(I)化合物或其環三聚化之反應產物的硬化混合物， 其具有小於約 3KJoule/g 之總熱逸散。 經硬化物件在燃燒期間， 不會生成明顯煙霧量。

本發明為耐火性之芳族氯酸酯類化合物， 其預聚物， 及含其之組成物， 物件的製造， 及製備與使用彼等之方法。 根據本發明之化合物具有含橋連至少兩個芳族基之未飽和基的連接基(linking group)， 該化合物以式(I)為代表：

五、發明說明(9)



(I)

其中

Z 為 C1-C4 烷撐基或五或六員環烷撐；

R1, R5, R6, R10 彼此獨立，彼等為未經取代或經鹵素或 C1-C3 烷基取代之飽和或未飽和的 C1-C4 烷基，鹵素，H，-OCN，-OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO2，-NR'R''，其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基；R2, R4, R7 及 R9 彼此獨立，彼等為 C1-C4 烷基，鹵素，H，-OCN，或 -OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO2，-NR'R''，其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基；R3 及 R8 彼此獨立，彼等為 C1-C4 烷基，鹵素，H，-OCN，或 -OH，C1-C4 烷氧基，烷基硫基，硫醇，硝基，-OCOR(C1-C3 烷基)，-NCOR(C1-C3 烷基)，-COR，-NO2，-NR'R''，其中 R, R', 及 R'' 為 H 或 C1-C3 烷基；或 R1 與 R2 一起及/或 R2 與 R3 一起，及/或 R9 與 R10 一起，及/或 R8 與 R9 一起，彼等各自獨立，以形成一或多個芳族

五、發明說明 (10)

環或可被 C1-C4 烷基或鹵素取代之五或六員環烷撐；R11 及 R12 分別獨立為 H，苯基，C1-C4 烷基或鹵素；其中至少一芳族環 A 及 B 或至少一芳族環或由 R1 與 R2 及/或 R2 與 R3 及/或 R9 與 R10 及/或 R8 與 R9 所形成之五或六員環被至少一氰氧基取代。

在一較佳化合物中，Z 為 C1-C2 烷撐；R1 及 R10 為 H；R2，R4，R7 及 R9 分別獨立為鹵素，H，-OCN，或-OH；R3，及 R8 分別獨立為 H，-OCN，或-OH；R5 及 R6 分別獨立為 H，-OCN，或-OH；且 R11 及 R12 為鹵素；其中至少一芳族環 A 及 B 被至少一氰氧基取代。在一特別較佳化合物中，Z 為 C1-C2 烷撐；R1，R5，R6 及 R10 為 H；R2，R4，R7 及 R9 分別獨立為鹵素，或 H；R3 及 R8 為 -OCN；且 R11 及 R12 為鹵素。在一最佳化合物中，其特徵在於，Z 為甲撐；R1，R2，R4，R5，R6，R7，R9 及 R10 為 H；R3 及 R8 為氰氧基；且 R11 及 R12 為氫。

新穎化合物的製備是在第一反應中，在酸之存在下，較佳為具有 pH 小於約 3 之高酸性環境下，將經取代之芳族化合物與含單-，二-，三-鹵素之醛、縮醛或縮醛或相對應之醇反應，以產生含至少兩個環被鹵素取代之醛、縮醛或半縮醛之殘基所連結的芳族化合物。在第二反應中，所得芳族化合物與例如氫氧化鉀之鹼性化合物，及例如甲醇之有機非極性溶劑接觸，以移除至少一鹵基，以產生芳族化合物，其中至少兩個環被含不飽和基之基團所連結。前述反應則詳細說明於 USP3,856,566，4,110,541 及

五、發明說明 (11)

4,117,018 中，其併入本文為參考文獻。在第三反應中，經由說明於 USP5,149,863(其併入本文為參考文獻)中之一習知反應，即經由與鹵化氰反應，例如氯化氰，或溴化氰，將產生於第二反應之芳族化合物之至少某些羥基轉化為氰氧基，以產生所欲最終產物。所得產物可被用為純物質形式或為再結晶純物質形式。儘管可使用較多或較少之化學計量的份量，鹵化氰之量應足以與產生於第二反應之芳族化合物之所有羥基反應。

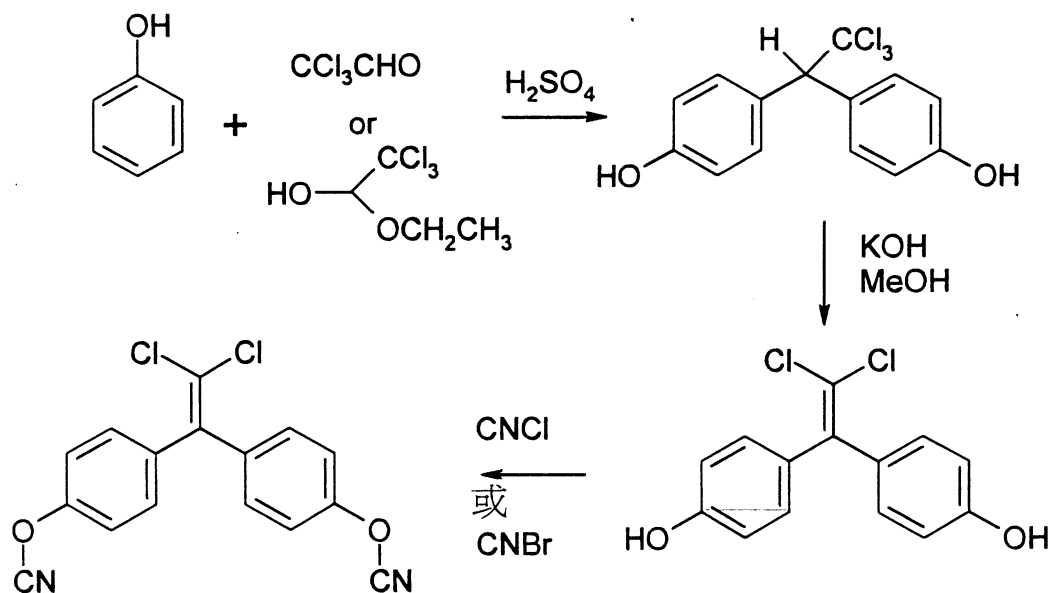
合適用於本發明之芳族化合物包含一或多個具有至少一羥基之芳族環。芳族環可進一步以烷基及/或鹵基取代。合適芳族化合物之實施例為酚，苯基酚，甲酚，二甲苯酚(xylenil)，香芹酚(carvacol)，百里酚，萘酚，二取代之萘酚，蔥酚，菲酚，焦兒茶酚，間苯二酚，氫醌，及被烷撐、碳基、氧基及/或磺醯基連接並被如溴、氟及氯鹵化之雙環含羥基之化合物。可預期鹵素取代基將改良源自於鹵化化合物及其組成物的模製物件之火焰阻燃性。該芳族化合物之混合物可與微量非芳族醇類之混合物一起使用。酚為用於此處之特佳的芳族化合物。

合適含鹵素之醛類，縮醛類及半縮醛類包括單-及聚鹵化化合物，例如氟丙醛或氟乙縮醛，溴丙醛或溴乙縮醛，氯乙醛，氯丙醛或氯乙縮醛，2-氯-1-乙氧基乙醇，2-氟-1-乙氧基乙醇，2-溴-1-乙氧基乙醇，二氟丙醛或二氟乙縮醛，二溴丙醛或二溴乙縮醛，二氯乙醛，二氯丙醛或二氯乙縮醛，2,2-二氯-1-乙氧基乙醇，2,2-二氟-1-乙氧基乙醇，

五、發明說明 (12)

2,2-二溴-1-乙氧基乙醇，三氟丙醛或三氟乙縮醛，三溴丙醛或三溴乙縮醛(溴醛)，三氯乙醛，三氯丙醛或三氯乙縮醛(氯醛)，2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇，2,2,2-三氟-1-乙氧基乙醇，2,2,2-三溴-1-乙氧基乙醇。特別較佳為三氯乙醛及2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇。

一特別較佳反應序列係示範於下：



如上說明之新穎化合物以傳統方式，視加熱及/或在硬化劑之存在下而定，形成芳族三嗪網絡。典型硬化條件視樣本尺寸、溫度及壓力而定，係在大氣壓至 500psi 壓力下自 120℃至 250℃經 0.1 至 1 小時。硬化反應習知為環三聚化反應。需要至少 3 莫耳之如前所述之氰酸酯單體以產生一莫耳環三聚化預聚物之產物。含如上所述之新穎化合物的組成物可以傳統方式被環三聚化以產生預聚物，其中在

五、發明說明 (17)

整體組成物中已經有高至約 60% 氰氧基被三聚化。較佳地，預聚物之特徵為具有約 10 至 40%，更佳約 20 至 30% 之經三聚化的氰氧基。

如前所述之新穎化合物形成具有軟化點在 70 至 80°C 之範圍內的固態樹脂。如前所述之本發明化合物可單獨使用或與其它含單-及聚氰氧基之化合物組合使用以形成熱固性樹脂組成物。額外含氰氧基之化合物可為了改良火焰耐燃性而被鹵化。額外含氰氧基之化合物可與先前所述之本發明化合物結合，以改變玻璃轉換溫度並改善整體組成物的處理，假若全部目的的達成是獲得具有低峰值放熱性質之模製物件。申請人已發現，例如在以所選擇之芳族氰酸酯為基準下，加入較佳高至約 40% 之芳族單氰酸酯類，例如萘酚氰酸酯，菲酚氰酸酯及此處揭示之本發明之單氰酸酯類化合物，可降低整體熱固性組成物之玻璃轉換溫度，而不會明顯地增加所得模製物件之放熱速率的峰值及衝擊機械性質。

先前所述之本發明化合物亦可與其它可熱固化之單體及反應性化合物，例如環氧化物、雙馬來醯亞胺、聚亞醯胺、聚酯、環氧-丙烯酸酯、胺基甲酸酯-丙烯酸酯、二烯丙基酞酸酯、螺吡喃及酚結合，假若模製物件維持所欲低放熱性質。組成物亦可包含硬化催化劑，例如咪唑化合物，三級胺或有機金屬化合物。較佳有機金屬化合物為辛酸鋯(cobalt octanate)、辛酸鋅、萘酸鋯或萘酸鋅。硬化反應亦可藉由添加少量酚類，例如雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 或

五、發明說明（ 14 ）

對-壬基酚來進一步地加速。組成物亦可包含市售添加劑或填料，如氧化鋁，氫氧化鋁，三氧化銻或五氧化銻，氧化鋅，二氧化鈦，矽氧粉末，石英粉末，玻璃粉末，陶瓷微球或其混合物。

一較佳熱固性組成物或樹脂清漆包含至少 15%，更佳為 50 至 100%，最佳為 60 至 99%重量比之本發明化合物及/或其相對應之預聚物，而其餘量為溶劑，額外含單-及聚氰酯基之化合物，非氰酸酯類之熱固性或反應性化合物，硬化加速劑及市售添加劑及填料。合適溶劑包括酮類，例如甲基乙基酮，甲基異丁基酮，芳族烴類，如甲苯或二甲苯，醚類，如二噁烷、四氫呋喃或乙二醇單甲醚，醇類，如甲醇、乙醇、異丙醇，醯胺類，如二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺及其混合物。較佳為芳族烴類及酮類。

在鑄造應用上，在鑄入模具前，先加熱先前所述之熱固性組成物至熔融狀態以產生預聚物組成物，再於提升溫度下使其硬化。在黏合應用上，樹脂清漆或經熔融預聚物之組成物係施於欲黏合之表面上，且然後使其於熱及壓力下硬化。藉由以含本發明化合物之樹脂清漆來浸漬適合之基質並乾燥經浸漬之基質以產生預浸漬體。浸漬裝置可為傳統設計。使用於製備預浸漬體之基質的實例係包括碳纖維，玻璃纖維基板，例如玻璃布，或玻璃不織物，纖維素基板，如牛皮紙或棉絨紙，合成纖維，如芳族醯胺布或芳族醯胺不織布。複合層壓製品可由使用組合不同類型之基板來產生。此處揭示之化合物及組成物習知可被用來產生

五、發明說明（5）

飛機內部零件，如揭示於 USP5,714,419 中，其受讓於 Fiberite Inc.，在此處併入為參考文獻。

含本發明化合物的硬化物件之微燃數據的獲得是藉由使用聯邦航空部（“FAA”）所發展之熱解-燃燒流動熱量計。在測試中，將 1 至 5mg 之樣本置於 10-mm 長，2.5-mm 外徑之石英管中。使用每秒 10°C 之線性加熱速率。藉由流動氮蒸氣以經由加熱之傳送線，將熱解產物從熱解器中清除，並在進入高溫爐之前，與過量氧氣混合以迫使熱解物完全燃燒。燃燒所放之熱可從氧原子之消耗中來計算，其使用當每消耗一克之雙原子氧時的放熱通用值為 13.1kJ 而得。放熱速率之峰值及總放熱值係由在一式三份之樣本中的每個材料上以熱量計量測來獲得。

樹脂之火焰阻燃性亦可根據 Ohio 州立大學來量測（OSU 測試）。該測試量測在 2 分鐘（C）之週期內之放熱量及當一給定之樣本於特定條件下曝於輻射時，其於波峰（B）的放熱速率。OSU 測試產生放熱對時間的曲線。根據聯邦航空部（FAA），放熱速率於特定條件下增加。其相對應於在 3.5watts/cm² 之速率下衝擊（impingement）樣本。揮發物由小火焰完全燃燒且放熱係紀錄為時間之函數。玻璃纖維不會對放熱有貢獻。

於下面提出數個樣本以說明本發明之特性及其進行之方法。然而，本發明不應被認為被其詳細之內容所限制。除非特別說明，所有份數為重量比之份數。

實施例 1:

五、發明說明 (16)

如下所示製備 1,1-二氯-2,2-雙(4-氰氧基苯基)乙烯。在設有機械攪拌器，氮氣入口及溫度計之 4-頸 3-升燒瓶中，加入 83%硫酸(640 克)。在 20℃下，將酚(354 克)加入硫酸中。將在另一漏斗中之氯醛(200 克)逐滴加入酚系攪拌混合物中。反應溫度維持在低於 30℃下。在添加之後，而在加入水(640 克)之前，將混合物在室溫下攪拌 18 小時。過濾所得混合物，並以更多水清洗以提供為白色固體之 1,1,1-三氯-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷(423 克)。

在設有機械攪拌器，溫度計及冷凝器之 4-頸 5-升燒瓶中，加入甲醇(800 克)。以一部份一部份加入氫氧化鉀(440 克)至甲醇溶液中。在添加之後，冷卻溶液至 20℃。以一部份一部份加入 1,1,1-三氯-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷(420 克)至攪拌溶液中。反應溫度維持在低於 40℃。在添加之後，溫度上升至 50℃並維持 2.5 小時。冷卻反應混合物至 20℃，並以 25%HCl 溶液中和。在中和之後，加熱混合物以回流並加入水(480 克)。使混合物冷卻至室溫。過濾沉澱物並乾燥以提供為微褐色之 1,1-二氯-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷。

在一設有機械攪拌器，溫度計及一額外漏斗之 4-頸 5-升燒瓶中，加入甲基異丁基丙酮(1500 克)，1,1-二氯-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷(320 克)，及溴化氰(270 克)。所得溶液以乾冰/丙酮浴冷卻至 -20℃。在另一之漏斗中，逐滴加入三乙胺(240 克)。反應溫度維持在低於 -20℃下。在添加之後，使所得混合物溫熱至 0℃並以稀釋 HCl 水溶液驟冷。進一步以水清洗有機層數次並在真空下濃縮以提供 370 克

五、發明說明 (7)

琥珀色液體，其可固化為輕褐色固體。

實施例 1a:

在一燒瓶中，於 100℃ 下，將 350 克實施例 1 之樹脂與於己烷中之 0.35 克 6% 之辛酸鎂溶液混合。將混合物去氣並澆入具有 200mm×200mm×6mm 之尺寸的模具中。在 170℃ 下硬化樹脂 1 小時及在 220℃ 下硬化樹脂 3 小時。經硬化模製板係切成四片(100mm×100mm×6mm)以作為錐形熱量計測試(cone calorimeter testing)。獲得下述結果：

熱通量[kW/m ²]	Tig[sec]	HRR pK[kW/ m ²]	CO 產率[kg/kg]
50	189	124	0.036
75	139	177	0.036
100	129	186	0.025

標註:Tig:發生著火之時間;HRR pk:放熱速率之峰值。

實施例 2:

如下所示製備 1,1-二溴-2,2-雙(4-氰氧基苯基)乙烯。在設有機械攪拌器，氮氣入口及溫度計之 4-頸 3-升燒瓶中，加入 83% 硫酸(640 克)及酚(354 克)。在另一漏斗中，將三溴乙縮醛(380 克)逐滴加入所得乳狀混合物中。反應溫度維持在低於 30℃ 下。在添加之後，而在加入水(640 克)之前，將混合物在室溫下攪拌 18 小時。過濾所得混合物，並以更多水清洗以提供 1,1,1-三溴-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷。

在設有機械攪拌器，溫度計及冷凝器之 4-頸 5-升燒瓶中，加入甲醇(800 克)。以一部份一部份加入氫氧化鉀(440 克)至甲醇溶液中。在添加之後，冷卻溶液至 20℃。以一部份一部份加入 1,1,1-三溴-2,2-(4-羥基苯基)乙烷(420 克)至

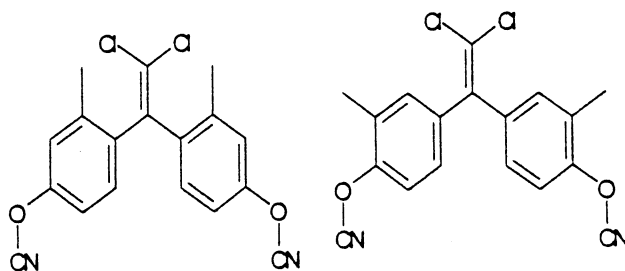
五、發明說明(8)

攪拌溶液中。反應溫度維持在低於 40℃。在添加之後，溫度上升至 50℃並維持 2 小時。冷卻反應混合物至室溫，並以 25% HCl 溶液中和。在中和之後，加熱混合物以回流並加入水。使混合物冷卻至室溫。過濾所生成之沉澱物並乾燥以提供 1,1-二溴-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷。

在一設有機械攪拌器，溫度計及一額外漏斗之 4-頸 5-升燒瓶中，加入甲基異丁基丙酮(1500 克)，1,1-二溴-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烷(420 克)，及溴化氰(270 克)。所得溶液以乾冰/丙酮浴冷卻至 -20℃。在額外之漏斗中，逐滴加入三乙胺(240 克)。反應溫度維持在低於 -20℃ 下。在添加之後，使所得混合物溫熱至 0℃並以稀釋 HCl 水溶液驟冷。進一步以水清洗有機層數次並在真空下濃縮以提供所欲產物。

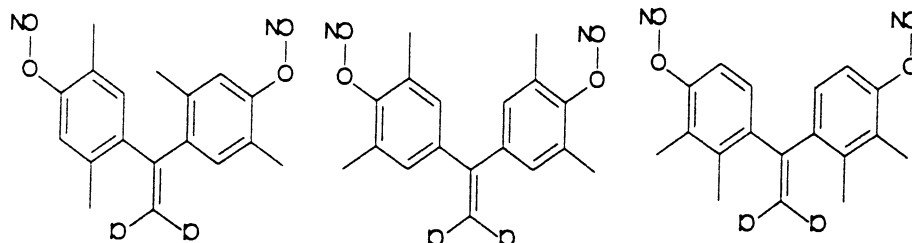
下列化合物係根據實施例 1 所提之步驟而製得。

編號	芳族 基團	主要產物
11	甲酚	

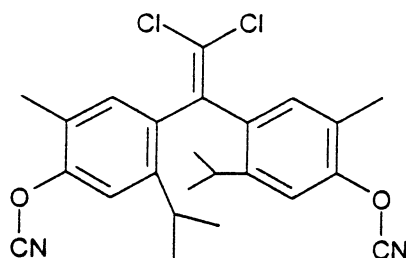


五、發明說明 (9)

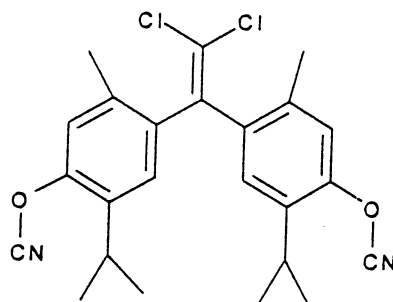
12 二甲苯酚



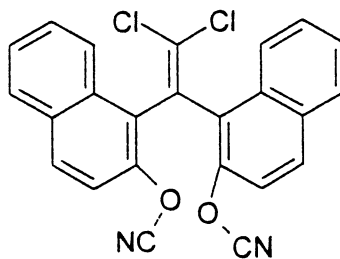
13 香芹酚



14 百里酚

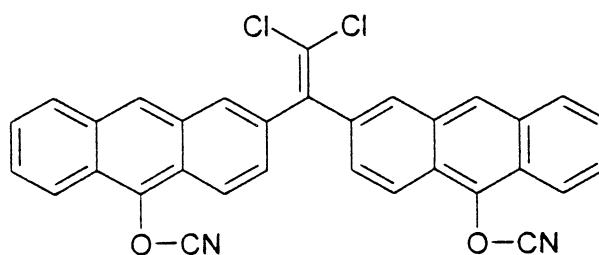


15 蔡酚

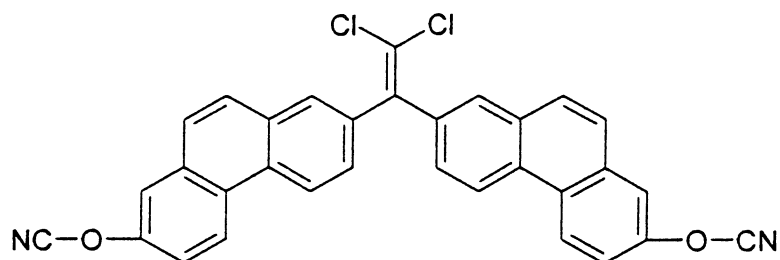


五、發明說明 (3)

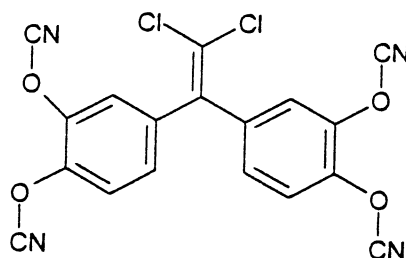
16 蔥酚



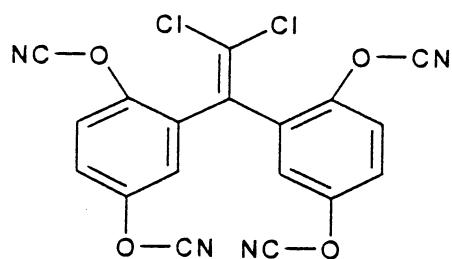
17 菲酚



18 焦兒茶酚

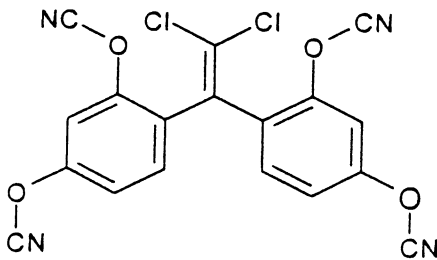


19 氫醌

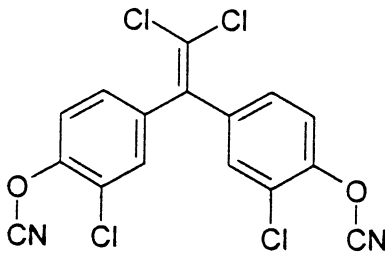


五、發明說明 (ㄨ)

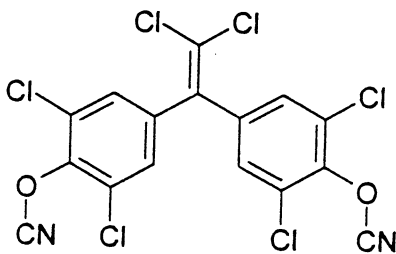
20 間苯二酚



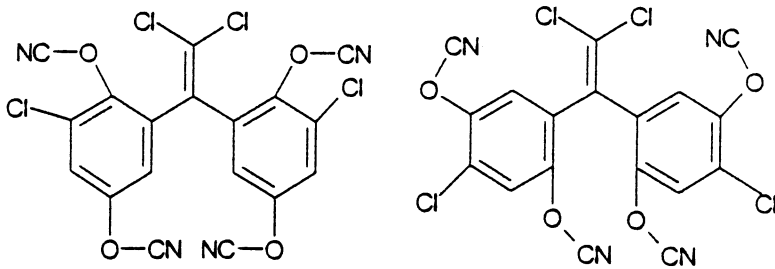
21 氯酚



22 二氯酚



23 氯氫醌

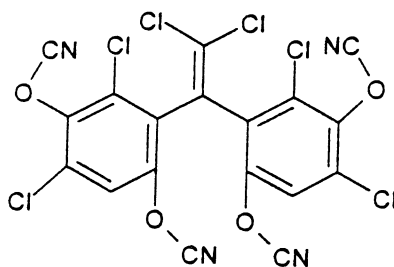


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

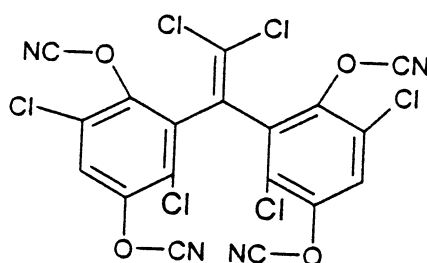
裝
訂
線

五、發明說明 (7)

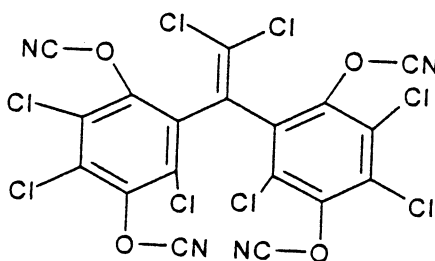
24 2,6-二氯-氫
醌



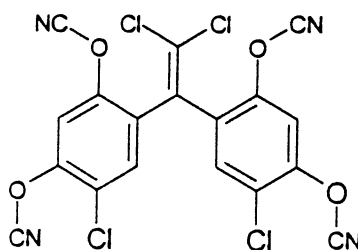
25 2,5-二氯-氫
醌



26 2,3,6-三氯-
氫醌

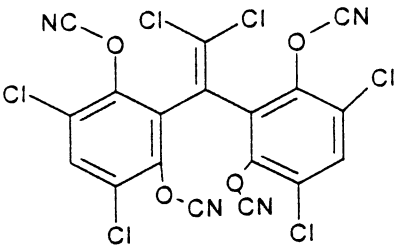


26 4-氯-間苯
二酚



五、發明說明 (7)

27 4,6-二氯-間
苯二酚



應用實施例 1

在一鋁盤中，於 100℃下，將 12 克實施例 1 之樹脂與於己烷中之 12 毫克 6%辛酸鎂溶液混合。在 160℃下硬化所得混合物 1 小時及在 220℃下硬化其 2 小時。來自實施例 1 之經硬化樹脂與比較性材料係由 FAA 之技術中心所發展之微熱量計進行彼等之放熱速率的研究。比較 1a 為經硬化酚甲醛樹脂。比較 1b 為經硬化氰酸酯樹脂，PT-30。測試係以一式三份之每個樣本來進行。平均值係列於表 1。

表 1 為微放熱研究之結果

	放熱速率之峰值[Joule/g-°K]	總熱逸散[KJoule/g]
實施例 1	8.0	1.8
比較 1a	41.9	6.2
比較 1b	59.2	7.2

應用實施例 2

製備數個使用玻璃纖維或碳纖維及樹脂之 1/8 英吋的複合物。一預定尺寸之玻璃纖維或碳纖維係均一地塗覆溶於乙酮中之 60wt%的樹脂溶液。由實施例 1 之產物及 0.1%之 6%辛酸鎂於己烷中的溶液來製備樹脂。乾燥預浸漬體且 1

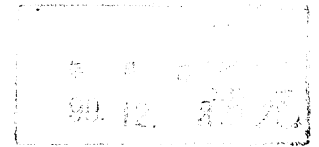
五、發明說明 (21)

層預浸漬體係堆疊於 1/8 英吋 Nomex 蜂巢的每一側，且夾蕊平板在熱壓中硬化。在 160℃下進行硬化 1 小時並在 220℃下進行 2 小時。秤重經硬化之層壓製品且測定樹脂含量為約 35%。實施例 2a 為具有玻璃纖維之夾蕊平板而實施例 2b 為具有碳纖維之夾蕊平板。比較 2a 由酚甲醛樹脂及玻璃纖維製成。比較 2b 由酚甲醛樹脂及碳纖維製成。OSU 測試係以一式三份之每個樣本來進行。三組值之平均係列於表 2。

表 2. OSU 測試結果

	放熱速率之峰值[kW/m ²]	總放熱[kW/m ² -min]
實施例 1	20.7	19.6
實施例 2	19.8	19.2
比較 2a	53.2	44.4
比較 2b	50.6	41.8

已於先前說明關於本發明之新穎芳族氰酸酯類，其組成物及使用彼等之方法的較佳具體實施例。熟於此技藝者可在上述教導下，而瞭解修飾及其它變化。因此，應瞭解本發明不被此處揭示之特定具體實施例所限制，而該等修飾及其它變化皆應在所附之申請專利範圍的範疇內。



申請日期	89.3.10
案 號	89104348
類 別	C07C261/02, C08L61/10, C09K21/14

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	耐火性芳族氰酸酯類化合物，其預聚物，及含彼之組成物
	英 文	Flame resistant aromatic cyanate ester compounds, prepolymer thereof, and composition containing the same
二、發明 創作人	姓 名	1.林柏生 2.麥可 詹姆斯 豆蒙
	國 籍	1.2.美國
	住、居所	1.美國紐澤西州 07922, 柏克萊高地, 奇拉尼路 145 號 2.美國紐約州 10512, 卡爾梅爾, 安琪拉路 36 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	凡堤寇公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城. 克律貝街 200 號
	代 表 人 姓 名	1.威納·豪雀斯特 2.馬利歐·葛瑞茲

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

耐火性芳族氰酸酯類化合物，其預聚物，及含彼之組成物

本發明關於一種新穎之芳族氰酸酯類化合物，其含至少兩個被含不飽和基之基團所鍵結的環。本發明進一步關於該新穎之芳族氰酸酯類化合物的組成物及預聚物。本發明進一步關於一種製備該化合物及產生自其硬化混合物的經硬化物件。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

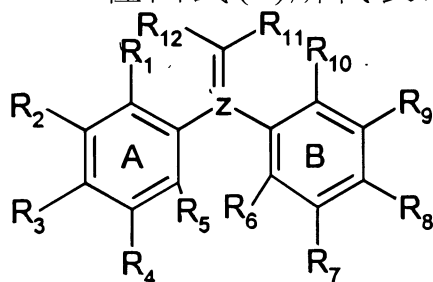
訂

英文發明摘要（發明之名稱：Flame resistant aromatic cyanate ester compounds, prepolymers thereof, and compositions containing the same

The present invention relates to novel aromatic cyanate ester compounds containing at least two rings linked by a group containing an unsaturated group. The present invention further relates to compositions and prepolymers of said novel aromatic cyanate ester compounds. The present invention further relates to a process for preparing said compounds and cured articles resulting from curable mixtures thereof.

六、申請專利範圍

1、一種由式(1)所代表之化合物，



(I)

其中

Z 為甲撐，R11 及 R12 為鹵素，

R1 到 R10 分別為未經取代 C1-C4 烷基，鹵素，H 或-OCN，

R1 與 R2 一起及/或 R2 與 R3 一起，及/或 R9 與 R10 一起，及/或 R8 與 R9 一起，彼等各自獨立，以形成一或多個芳族環，其可被 C1-C4 烷基或鹵素取代；其中至少一個芳族環 A 及 B 或由 R1 與 R2 及/或 R2 與 R3 及/或 R9 與 R10 及/或 R8 與 R9 所形成之至少一個芳族環被至少一氰氧基取代。

2、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中

R1 及 R10 為 H；

R2，R4，R7 及 R9 彼此獨立，其為鹵素，H 或-OCN

；

R3，R5，R6 及 R8 彼此獨立，其為 H 或-OCN。

3、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中

R1，R5，R6 及 R10 為 H；

六、申請專利範圍

R2, R4, R7 及 R9 彼此獨立, 其為鹵素, 或 H;

且 R3 及 R8 為-OCN。

4、根據申請專利範圍第 3 項之化合物, 其中

R1, R2, R4, R5, R6, R7, R9 及 R10 為 H;

R3 及 R8 為-OCN; 且 R11 及 R12 為氯。

5、一種含氰酸酯類之環三聚化之反應產物之預聚物混合物, 其中至少一個該氰酸酯類為根據申請專利範圍第 1 項之化合物, 及其中在整體組成物中高至 60% 氰氧基係三聚化為部分環三聚化之反應產物。

6、一種熱固性組成物, 其包括:

a)至少 15% 重量比之根據申請專利範圍第 1 項之化合物或其環三聚化之反應產物,

及

b)溶劑。

7、一種熱固性組成物, 其包括:

a)至少 15% 重量比之根據申請專利範圍第 1 項之化合物或其環三聚化之反應產物, 及

b)與成份 a)不同之單氰酸酯。

8、根據申請專利範圍第 7 項之熱固性組成物, 其中成份 b)為至少一經鹵素或未經鹵素取代之芳族單氰酸酯。

9、一種熱固性組成物, 其包括:

a)至少 15% 重量比之根據申請專利範圍第 1 項之化合物或其環三聚化反應產物, 及

b)一非氰酸酯之可熱硬化單體或低聚物。

六、申請專利範圍

10、一種熱固性組成物，其包括：

a)根據申請專利範圍第 1 項之化合物或其環三聚化之反應產物，其佔至少 15%重量比的整體組成物，且組成物之餘量則視需要地為下列至少一成份(b)至(g):

b)溶劑，

c)另外含單-及聚氰氧基之化合物，

d)一非氰酸酯類之可熱硬化或反應性化合物，

e)硬化催化劑及/或加速劑

f)增韌劑，及

g)市售添加劑及填料。

11、一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項之化合物之方法，其包括：

a)在第一反應中，在酸之存在下，將經取代之芳族化合物與含單-，二-，三-鹵素之醛、縮醛或半縮醛或相對應之醇反應，以產生含至少兩個環被鹵素取代之醛、縮醛或半縮醛之殘基所連結的芳族化合物；

b)在第二反應中，所得芳族化合物與鹼性化合物，及有機非極性溶劑接觸，以移除至少一鹵基，以產生芳族化合物，其中至少兩個環被含不飽和基之基團所連結；

c)在第三反應中，將產生於第二反應之芳族化合物之至少一些羥基經由與鹵化氰反應轉化為氰氧基，以產生所欲最終產物。

12、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中含鹵素之醛，縮醛或半縮醛為三氯乙醛或 2,2,2-三氯-1-乙氧基乙醇

六、申請專利範圍

13、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中與在步驟 a)中之含鹵素之醛，縮醛或半縮醛反應的芳族化合物為選自酚，氯酚，二氯酚，甲酚，二甲苯酚(xylenil)，香芹酚(carvacol)，百里酚，萘酚，**蔥**酚，菲酚，焦兒茶酚，間苯二酚，氯間苯二酚，二氯間苯二酚，氫醌，氯氫醌，二氯氫醌，三氯氫醌，二萘酚，氯二萘酚，二氯二萘酚，及其混合物。

14、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中在步驟 a)中，反應混合物進一步包括微量非芳族醇。

15、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其係用於產生硬化物件，其具有小於 $10\text{Joule/g}\cdot\text{K}$ 之峰值的放熱速率，如由使用聯邦航空部(Federal Aviation Administration)所發展之熱解-燃燒流動熱量計來量測。

16、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其係用於產生硬化物件，其具有小於 $25\text{Joule/g}\cdot\text{K}$ 之峰值的放熱速率，如根據 Ohio 州立大學熱逸散測試所量測。

17、根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其係用於產生硬化物件，其具有小於 3KJoule/g 之總放熱值。