I868602

(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 I868602 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：112107320 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.： ***C07C13/61 (2006.01)*** ***C08G61/08 (2006.01)***
C08F32/04 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/01 歐洲專利局 22159411.2

(71)申請人：荷蘭商ＳＨＰＰ全球科技公司 (荷蘭) SHPP GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (NL)
荷蘭

(72)發明人：塔金塔斯　伊蘭 TARKIN-TAS, EYLEM (US)；希斯塔　普雷卡希 SISTA, PRAKASH (IN)；塔斯　侯賽因 TAS, HUSEYIN (US)；班納屈　提摩西 BANACH, TIMOTHY EDWARD (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 202138357A EP 1992971A1

WO 2018/042259A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 87 頁

(54)名稱

衍生自雙環戊二烯之共聚物

(57)摘要

一種共聚物，其包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元。

A copolymer comprising repeating units and end units, each derived from dicyclopentadiene.

專利案號：112107320

公告本

I868602

【發明摘要】

【中文發明名稱】

衍生自雙環戊二烯之共聚物

【英文發明名稱】

COPOLYMERS DERIVED FROM DICYCLOPENTADIENE

【中文】

一種共聚物，其包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元。

【英文】

A copolymer comprising repeating units and end units, each derived from dicyclopentadiene.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

衍生自雙環戊二烯之共聚物

【英文發明名稱】

COPOLYMERS DERIVED FROM DICYCLOPENTADIENE

【技術領域】

【0001】本揭示內容有關衍生自雙環戊二烯之共聚物、形成彼之方法、包括彼之可固化熱固性組成物及衍生自彼之物件。

【先前技術】

【0002】熱固性樹脂為固化以形成極硬塑膠之材料。此等材料可廣泛用於多種消費品和工業產品。例如，熱固物係用於保護塗層、黏著劑、電子層合物(諸如，彼等用於製造電腦電路板者)、地板、和鋪路應用、玻璃纖維增強管、及汽車零件(包括葉片彈簧、泵以及電氣組件)。

【0003】聚(苯醚)寡聚物可改善熱固性材料之介電性能、耐熱性、耐燃性、及吸濕性，使其特別適合各種應用，特別是電子應用。已知雙環戊二烯有助於優異的防潮性和急遽降低介電常數，但不會不利地影響熱性能。因此，有利的是提供具有聚(苯醚)寡聚物和雙環戊二烯之組合之組成物，該組成物具有降低的介電性能以用於可固化

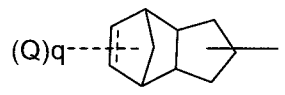
熱固性組成物。

【發明內容】

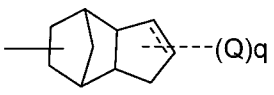
【0004】包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元(end unit)之共聚物滿足了上述和其他發明所屬技術領域的缺陷。

【0005】在另一個態樣中，共聚物包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元，其中終端單元視需要地與環氧環(epoxide ring)或吖呃環(aziridine ring)稠合，及其中終端單元視需要地經至少一個末端官能基取代之基團。

【0006】在另一個態樣中，共聚物包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元，其中終端單元係由式E-1、式E-2、或其組合所示：



式E-1 、



式E-2

----表示單鍵或雙鍵之鍵；當----出現為單鍵時，則q為2，Q每次出現包含單鍵、氫、或末端官能基，以及當Q兩次出現各自為單鍵時，則Q連接以形成環氧環或吖呃環。

【0007】在另一個態樣中，共聚物係衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體，其中該第一單體和該終端單元單體各自為雙環戊二烯。

【0008】在另一個態樣中，共聚物包含衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體之重複單元，其中第一單

體和終端單元單體各自為雙環戊二烯，以及其中終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合，或視需要地經至少一個末端官能基取代。

【0009】在另一個態樣中，共聚物係衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體，其中第一單體包含雙環戊二烯，第二單體包含視需要地經烴基、烴氧基(hydrocarbyloxy group)或其組合取代之苯，及該終端單元單體為雙環戊二烯，其中終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合、或視需要地經至少一個末端官能基取代。

【0010】一種可固化組成物包含共聚物。

【0011】一種固化之熱固性組成物包含可固化熱固性組成物之固化產物。

【0012】一種物件包含固化之熱固性組成物。

【0013】一種物件係由包含該可固化熱固性組成物和溶劑之清漆組成物製造。

【0014】上述和其他特徵係由下列圖式和詳細敘述例示。

【圖式簡單說明】

【0015】下列圖式為例示性具體例，其中相同元件為相同地編號。

【0016】[圖1]顯示根據實施例1製備之共聚物、雙環戊二烯、及1,4-二甲氧基苯的質子NMR譜的疊圖。

【實施方式】

【0017】本發明人已發現，例如可由雙環戊二烯共聚物製備有用於可固化熱固性組成物之共聚物添加劑。共聚物添加劑可有利地用以與聚(苯醚)樹脂交聯以提供介電性質、耐燃性及熱性能之所欲組合，同時維持與聚(苯醚)和雙環戊二烯共聚物之間的相容性。

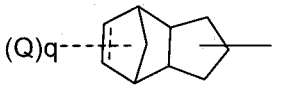
【0018】共聚物可特別用於可固化熱固性組成物。

【0019】共聚物包括各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元。

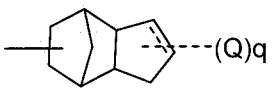
【0020】共聚物係衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體，其中該第一單體和終端單元單體各自為雙環戊二烯。

【0021】共聚物之終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合、或視需要地經至少一個末端官能基取代。

【0022】在一些態樣中，終端單元係由式E-1、式E-2、或其組合所示：



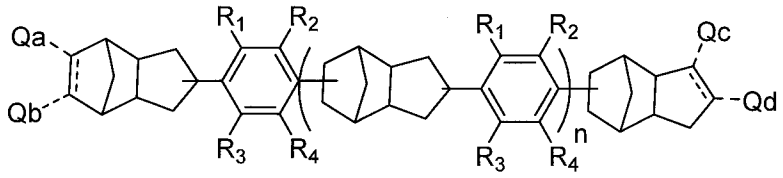
式E-1、



式E-2

其中：═══表示單鍵或雙鍵之鍵；當═══出現為單鍵時，則q為2，Q每次出現包含單鍵、氫、或末端官能基，及當Q兩次出現各自為單鍵時，則Q連接以形成環氧環或吖吭環。

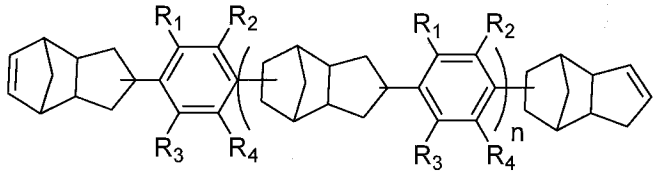
【0023】共聚物添加劑可包括式A1之結構



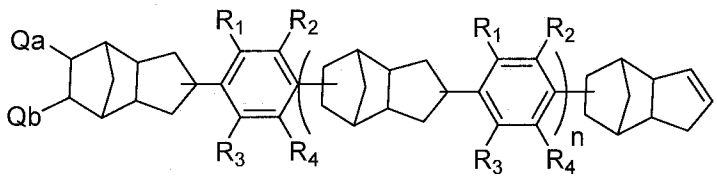
式 A1 。

【0024】R_1至R_4每次出現獨立地包含氫、C_1-C_{12}烴基或C_1-C_{12}烴氧基；n為1至100之至少一個；═表示單鍵或雙鍵之鍵；當═出現為單鍵時，則存在Q_a和Q_b或Q_c和Q_d；當═出現為單鍵時，則存在Q_a至Q_d，其中Q_a至Q_d各自獨立地包含單鍵、氫或末端官能基，其中當Q_a和Q_b各自為單鍵時，則Q_a和Q_b連接以形成環氧環或吖吭環，及當Q_c和Q_d各自為單鍵時，則Q_c和Q_d連接以形成環氧環或吖吭環。

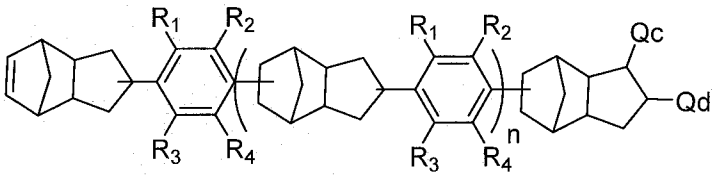
【0025】式A1之共聚物可包括式A1-1至A1-9：



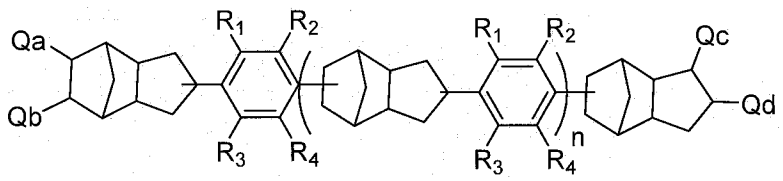
式 A1-1 ；



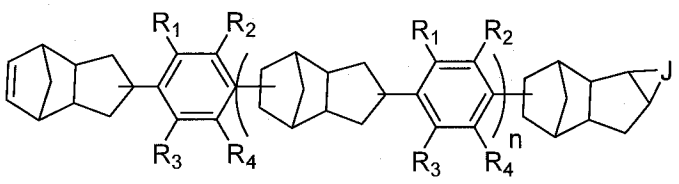
式 A1-2 ；



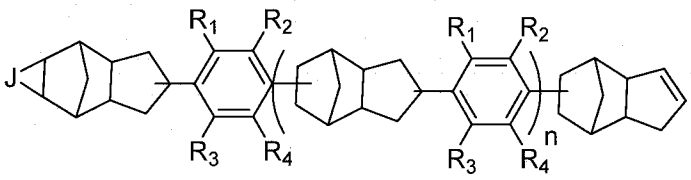
式 A1-3 ；



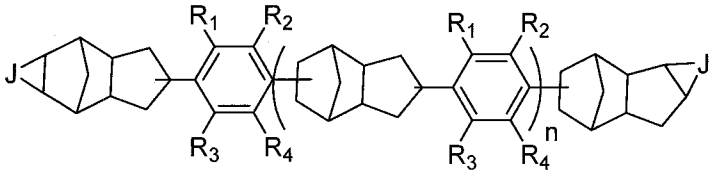
式 A1-4 ；



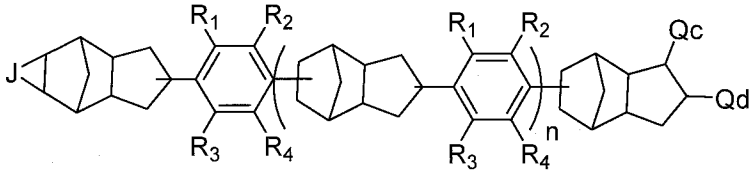
式 A1-5；



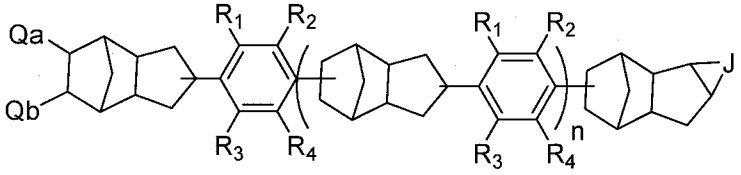
式 A1-6；



式 A1-7；



式 A1-8；



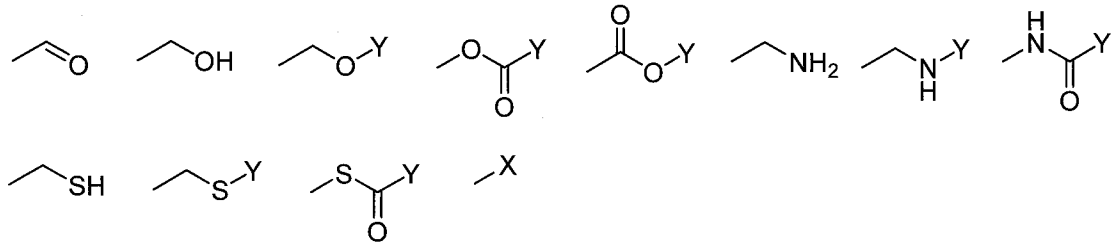
式 A1-9

其中 R_1 至 R_4 和 Q_a 至 Q_d 係如上所述，並且 J 為 N 或 O。

【0026】式 A1 之共聚物可包括至少一個末端官能基。如本文中所用，「末端官能基」包括能夠與單體、寡聚物、或聚合物之互補官能基發生反應之基團，並且也包括能夠與單體、寡聚物、或聚合物之互補官能基發生反應的基團之合成前驅物。例如，末端官能基可包括能夠與乙烯基、丙烯酸酯、或苯乙烯基交聯之乙烯基、丙烯酸酯或苯乙烯基。在另一個實例中，末端官能基可為環氧化物，其可為醇之合成前驅物，該合成前驅物可為其他官能基之合成前驅物，諸如，例如，經由醚形成反應之醚末端官能基

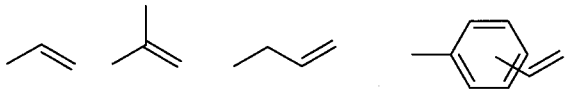
或經由酯形成反應之酯末端官能基。在又另一個實例中，末端官能基可為醛官能基，其也可為例如經由還原性胺化反應的胺之合成前驅物。從此等實例中得到的醚、酯以及胺官能基可與單體、寡聚物、或聚合物之互補官能基發生反應，或其可作為另一個官能基之合成前驅物。前述內容僅用於闡釋目的，並不旨在以任何方式限制共聚物。

【0027】末端官能基可包括醛、醇、醚、酯、硫醇、硫醚、硫酯、一級胺、二級胺、醯胺或烯。末端官能基可包括下列結構：



，

其中X為鹵素，並且Y每次出現獨立地包含下列結構



。

【0028】末端官能基之非限制性實例包括乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、馬來醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯系末端官能基、活化酯末端官能基、或酐末端官能基。

【0029】當Q_a至Q_d中之至少一者為末端官能基時，則式A1之共聚物可與另一種聚具有互補性末端官能基之合物交聯。在式A1-2中，Q_a和Q_b中之至少一者可為末端官能

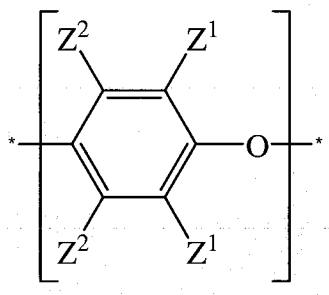
基。在式A1-3中，Q_c和Q_d中之至少一者可為末端官能基。在式A1-4中，Q_a至Q_d中之至少一者可為末端官能基。在式A1-4中，Q_a和Q_b中之至少一者和Q_c和Q_d中之至少一者可為末端官能基。

【0030】在式A1中，R_1至R_4每次出現獨立地包含氫、C_1-C_{12}烴基、或C_1-C_{12}烴氧基。在一些態樣中，R_1至R_4各自獨立地包含氫、烷基、烯基、或烷氧基。在一些態樣中，R_2和R_3均可為氫，並且R_1和R_4可為C_1-C_{12}烴基或C_1-C_{12}烴氧基。在一些態樣中，R_1和R_4各自獨立地為甲氧基、異丙基、三級丁基、乙烯基或烯丙基，並且R_2和R_3各自為氫。

【0031】式A1之共聚物，其為其中至少一個═基團為單鍵而不為雙鍵，諸如，例如，可衍生自其中兩個═基團皆為雙鍵之式A1-1之式A1-2至A1-9之共聚物。式A1-1之共聚物可藉由包含在觸媒(例如，路易斯酸(Lewis acid)觸媒)之存在下使雙環戊二烯與經R_1至R_4取代之苯單體反應以提供式A1-1之共聚物之方法來製備。用於將一個末端官能基轉化成另一個末端官能基(例如，其可能需要一或多個合成步驟)的合適反應條件可由發明所屬技術領域中的技術人員容易地確定。在一些態樣中，式A1-1之共聚物發生環氧化反應以提供一或多個其中J為O之式A1-5至A1-9之環氧共聚物。接著，(多種)環氧共聚物可與互補官能基(例如，酸、酐、胺、硫醇)發生反應。在一些態樣中，式A1-1之共聚物發生氫甲醯化反應以提供一或多個其中Q_a至

Q_d中之一或二者為醛基之式A1-2至A1-4。接著，具有一或二個醛基之共聚物可發生：還原以提供醇官能基；還原性胺化以提供一或二個胺末端官能基；或者在觸媒存在下與疊氮化物反應以提供一或二個胺末端官能基。前述態樣是為了闡釋性目的，並且本揭示內容的方法不限於所描述的具體官能基的轉化。例示性合成在下列實例中進一步描述。

【0032】共聚物可與聚合物組成物組合存在以提供可固化組成物。在一些態樣中，可固化組成物包括聚(苯醚)。合適的聚(苯醚)包括彼等包含式(1)之重複結構單元者



(1)

其中Z^1每次出現獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C_1-C_{12}烴基，前提為該烴基不為三級烴基、C_1-C_{12}烴硫基、C_1-C_{12}烴氧基、或C_2-C_{12}鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開鹵素和氧原子；以及Z^2每次出現獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C_1-C_{12}烴基，前提為該烴基不為三級烴基、C_1-C_{12}烴硫基、C_1-C_{12}烴氧基、或C_2-C_{12}鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開鹵素和氧原子。如本文中所用，術語「烴基」無論是單獨使用還為作為另一術語的前綴、後綴或片段使用，意指僅含有碳和氫的殘基。殘基

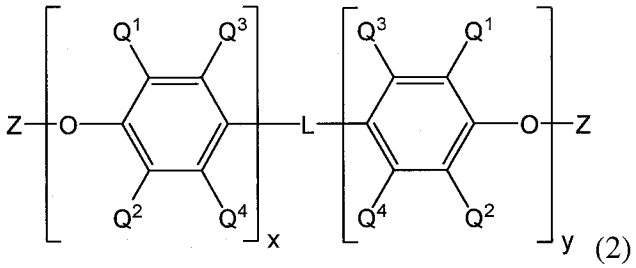
可為脂肪族或芳族、直鏈、環狀、二環、支鏈、飽和或不飽和。殘基也可含有脂肪族、芳族、直鏈、環狀、二環、支鏈、飽和和不飽和的烴部分(moieties)的組合。然而，當烴基殘基被描述為經取代時，其可視需要地含有在取代基殘基之碳和氫成員上之雜原子。因此，當具體描述為經取代時，烴基殘基也可含有一或多個羰基、胺基、羥基、或類似物，或者可含有在烴基殘基之骨架內之雜原子。作為一個實例，Z^1可為藉由末端3,5-二甲基-1,4-苯基與氧化聚合觸媒之二正丁胺組分反應而形成之二正丁基胺基甲基。

【0033】本文中所用的術語「聚(苯醚)」也可意指較低分子量的苯醚寡聚物。在一些具體例中，苯醚寡聚物包含2,6-二甲基-1,4-苯醚單元、2,3,6-三甲基-1,4-苯醚單元或其組合。在一些具體例中，在25℃下使用烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)在氯仿中測量，苯醚寡聚物可具有0.03至0.13分升/公克(dl/g)、或0.05至0.1 dl/g、或0.1至0.15 dl/g之固有黏度。如藉由使用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透層析術所測定，苯醚寡聚物可具有500至7,000公克/莫耳之數量平均分子量，和500至15,000公克/莫耳之重量平均分子量。在一些具體例中，如藉由使用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透層析術所測定，數量平均分子量可為750至4,000公克/莫耳，並且重量平均分子量可為1,500至9,000公克/莫耳。

【0034】苯醚寡聚物可為單官能的或雙官能的。在一

些具體例中，苯醚寡聚物可為單官能的。例如，苯醚寡聚物可具有在聚合物鏈之一個末端的官能基。官能基可為例如羥基或(甲基)丙烯酸酯基，較佳為(甲基)丙烯酸酯基。在一些具體例中，苯醚寡聚物包含聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。

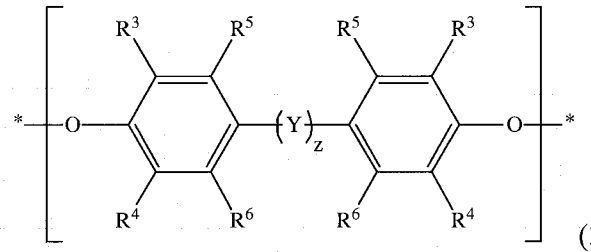
【0035】在一些具體例中，苯醚寡聚物可為雙官能的。例如，苯醚寡聚物可具有在寡聚物鏈之兩個末端的官能基。苯醚寡聚物可具有至少一個與式A1之共聚物之末端官能基互補的末端官能基。在一些態樣中，官能基可為例如羥基或(甲基)丙烯酸酯基，較佳為(甲基)丙烯酸酯基。在聚合物鏈之兩個末端具有官能基之雙官能聚合物也稱為「遙爪(telechelic)」聚合物。在一些具體例中，苯醚寡聚物包含具有式(2)之結構之雙官能苯醚寡聚物



(2)

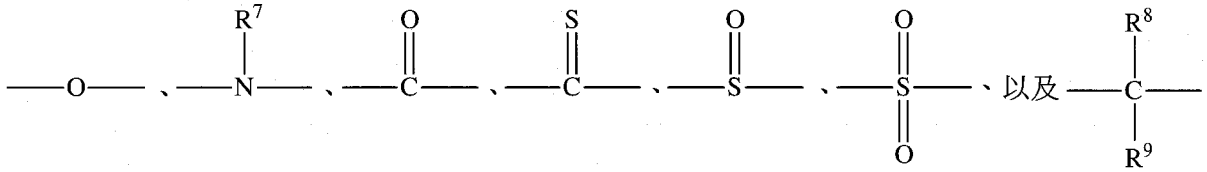
其中Q^1和Q^2各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C_1-C_{12}一級或二級烴基、C_1-C_{12}烴硫基、C_1-C_{12}烴氧基、及C_2-C_{12}鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開鹵素和氧原子；Q^3和Q^4每次出現時獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C_1-C_{12}一級或二級烴基、C_1-C_{12}烴硫基、C_1-C_{12}烴氧基、及C_2-C_{12}鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開鹵素和氧原子；Z為氫或(甲基)丙烯酸酯；x和y獨立地為0至

30，具體為0至20，更具體為0至15，仍更具體為0至10，甚至更具體為0至8，前提為x和y之總和至少為2，具體為至少3，更具體為至少4個；及L具有式(3)之結構



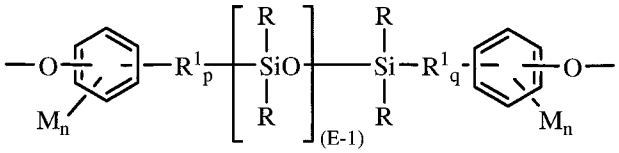
(3)

其中R^3和R^4及R^5和R^6每次出現獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C_1-C_{12}一級或二級烴基、C_1-C_{12}烴硫基、C_1-C_{12}烴氧基及C_2-C_{12}鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開鹵素和氧原子；z為0或1；及Y具有包含以下之結構



其中R^7每次出現獨立地包含氫和C_1-C_{12}烴基，並且R^8和R^9每次出現獨立地包含氫、C_1-C_{12}烴基及C_1-C_6伸烴基，其中R^8和R^9共同形成C_4-C_{12}伸烷基。

【0036】在另一個態樣中，式(3)中之L為式(4)

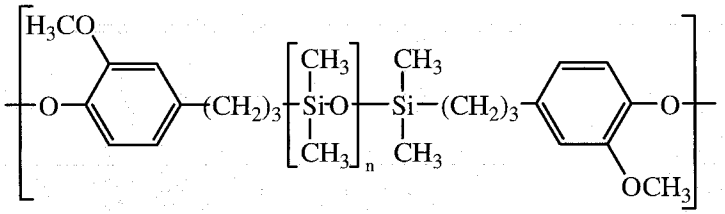


(4)

其中E為6至100、或11至80、或11至60；及R每次出現時獨立地為未經取代或經取代之C_{1-13}烷基、C_{1-13}烷氧基、C_{3-6}環烷基、C_{3-6}環烷氧基、C_{6-14}芳基、C_{6-10}芳氧基、C_{7-13}芳基伸烷基或C_{7-13}烷基伸芳基。前述基團可經

氟、氯、溴、或碘、或其組合完全或部分鹵化。進一步地，在式(4)中，p和q各自獨立地為0或1；R^1為二價C_{2-8}脂肪族基，及M每次出現獨立地為鹵素、氰基、硝基、C_{1-8}烷硫基、C_{1-8}烷基、C_{1-8}烷氧基、C_{2-8}烯基、C_{2-8}烯氧基、C_{3-8}環烷基、C_{3-8}環烷氧基、C_{6-10}芳基、C_{6-10}芳氧基、C_{7-12}芳烷基、C_{7-12}芳烷氧基、C_{7-12}烷基芳基或C_{7-12}烷基芳氧基，其中各n獨立地為0、1、2、3、或4。較佳地，在式4中，E為5至60；R每次出現獨立地為C_{1-6}烷基、C_{3-6}環烷基、或C_{6-14}芳基，更佳為甲基；p和q各自為1；R^1為二價C_{2-8}脂肪族基，M為鹵素、氰基、C_{1-4}烷基、C_{1-4}烷氧基、C_{6-10}芳基、C_{7-12}芳烷基、或C_{7-12}烷基芳基，更佳為甲基或甲氧基；以及各n獨立地為0、1、或2。

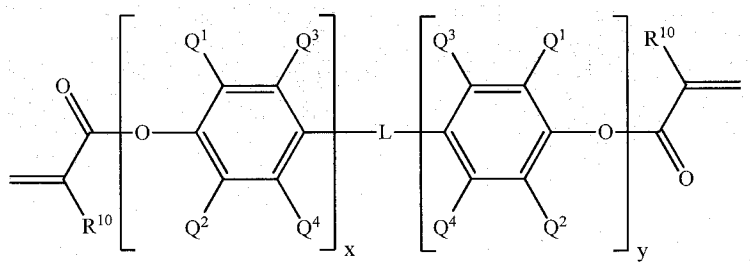
【0037】在一些態樣中，L為式(4a)



(4a)

其中n具有平均值為5至100、或10至80、或10至60。

【0038】在一個具體例中，苯醚寡聚物包含具有以下結構之雙官能苯醚寡聚物

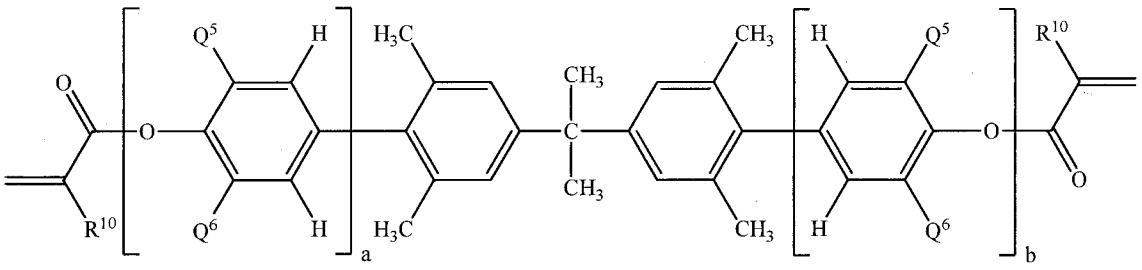


其中Q^1、Q^2、Q^3、Q^4、L、x以及y係如上定義，並且

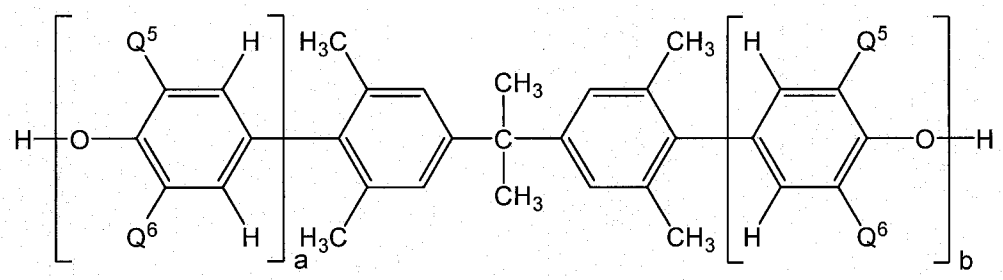
R^{10}為甲基或氫。

【0039】在以上經(甲基)丙烯酸酯封端之苯醚結構中，變量x和y有限制，其對應於雙官能苯醚寡聚物中之兩個不同位置的苯醚重複單元的數量。在該結構中，x和y獨立地為0至30，具體為0至20，更具體為0至15，甚至更具體為0至10，還更具體為0至8。x和y之總和至少為2，具體為至少3，更具體為至少4。可藉由質子核磁共振光譜(^{1}H NMR)分析苯醚寡聚物以確定是否通常滿足這些限制。具體地，^{1}H NMR可區分與內部和末端苯醚基、多元酚之內部和末端殘基及末端殘基相關的質子。因此，可能確定各分子之苯醚重複單元的平均數量，及衍生自二元酚(dihydric phenol)之內部和末端殘基之相對豐度。

【0040】在一些具體例中，苯醚寡聚物包含具有以下結構之雙官能苯醚寡聚物

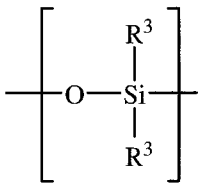


其中Q^5和Q^6每次出現獨立地包含甲基、二正丁基胺基甲基、或嗎啉甲基(morpholinomethyl)；及a和b之每次出現獨立地為0至20，前提為a和b之總和至少為2；及R^{10}之每次出現為甲基或氫。在一些具體例中，苯醚寡聚物包含具有以下結構之雙官能苯醚寡聚物



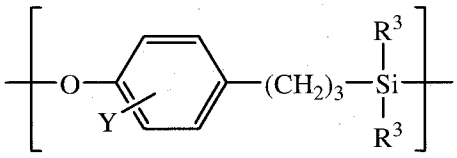
其中Q^5和Q^6每次出現獨立地包含甲基、二正丁基胺基甲基、或嗎啉甲基；及a和b每次出現獨立地為0至20，前提為a和b之總和至少為2。

【0041】聚(聚苯醚)寡聚物可進一步為包含聚(苯醚)嵌段之嵌段共聚物，該聚(苯醚)嵌段包括如上式(1)中所述之單元、如式(2)中所述之端基(end group)Z、及具有式(5)之重複矽氧烷單元之經芳氧基封端之聚矽氧烷嵌段



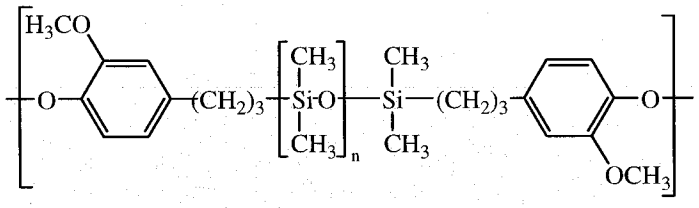
(5)

其中R^3每次出現獨立地為C_{1-12}烴基或C_{1-12}鹵烴基；及聚矽氧烷嵌段進一步包含式(6)之末端單元



(6)

其中Y為氫、鹵素、C_{1-12}烴基、或C_{1-12}烴氧基，並且R^3每次出現獨立地為氫、C_{1-12}烴基、或C_{1-12}鹵烴基。較佳地，Y為氫、鹵素、C_{1-6}烴基、或C_{1-6}烴氧基，以及R^3每次出現獨立地為氫、C_{1-6}烴基或C_{1-6}鹵烴基。仍更佳地，Y為氫、甲基、或甲氧基，並且各R^3為甲基。在一些態樣中，聚矽氧烷嵌段為式(7)



(7)

其中n具有5至80或10至60之平均值。在一態樣中，嵌段共聚物包含聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)嵌段、聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚-共-2,3,6-三甲基-1,4-苯醚)嵌段、或其組合；式之聚矽氧烷嵌段包含平均10至100個式(7)之矽氧烷重複單元；及如式(2)中所述之末端Z基團，較佳為(甲基)丙烯酸酯基。例如，US 8722837中描述了經羥基封端之嵌段共聚物之製造。可藉由發明所屬技術領域中已知的方法衍生一或二個末端羥基以提供基團Z。

【0042】在一些態樣中，聚(聚苯醚)寡聚物基本上不含併入之聯苯醌(diphenoquinone)殘基。在上下文中，「基本上不含」是指小於1重量百分比(wt%)的聚(聚苯醚)寡聚物分子包含聯苯醌的殘基。如Hay之US 3306874中所述，藉由氧化聚合一元酚(monohydric phenol)而合成聚(聚苯醚)寡聚物不僅產生所欲的聚(聚苯醚)寡聚物，也會產生作為副產物之聯苯醌。例如，當一元酚為2,6二甲酚時，產生3,3',5,5'-四甲基聯苯醌。通常，藉由加熱聚合反應混合物而將聯苯醌「再平衡」到聚(聚苯醚)寡聚物中(即，將聯苯醌併入聚(聚苯醚)寡聚物結構中)，以產生包含末端聯苯酚殘基或內部聯苯酚殘基之聚(聚苯醚)寡聚物。例如，當藉由氧化聚合2,6-二甲酚以製備聚(聚苯醚)寡聚物而產生聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)和3,3',5,5'-四甲基聯苯醌時，

反應混合物之再平衡可產生具有併入聯苯醌之末端和內部殘基之聚(聚苯醚)寡聚物。然而，此類再平衡降低聚(聚苯醚)寡聚物之分子量。因此，當需要更高分子量的聚(聚苯醚)寡聚物時，可能期望從聚(聚苯醚)寡聚物分離聯苯醌，而不是將聯苯醌再平衡到聚(聚苯醚)寡聚物鏈中。此類分離可例如藉由將聚(聚苯醚)寡聚物在聚(聚苯醚)寡聚物不溶而聯苯醌可溶之溶劑或溶劑混合物中沉澱而達成。例如，當藉由在甲苯中氧化聚合2,6-二甲酚以製備聚(聚苯醚)寡聚物以產生包含聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)和3,3',5,5'-四甲基聯苯醌之甲苯溶液時，可藉由混合1體積的甲苯溶液與1至4體積的甲醇或甲醇/水混合物，而獲得基本上不含聯苯醌之聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。或者，可最小化氧化聚合期間產生的聯苯醌副產物的量(例如，藉由在小於10 wt%的一元酚的存在下引發氧化聚合，且在至少50分鐘之過程中加入至少95 wt%的一元酚)，及/或可最小化聯苯醌在聚(聚苯醚)寡聚物鏈中的再平衡(例如，藉由在氧化聚合終止後分離聚(聚苯醚)寡聚物不超過200分鐘)。此等方法在Delsman等人之國際專利申請公開案第WO2009/104107 A1號中描述。在使用聯苯醌在甲苯中的溫度依賴性溶解度的替代方法中，可將含有聯苯醌和聚(聚苯醚)寡聚物之甲苯溶液調節至25℃之溫度，在該溫度下，聯苯醌難溶，但聚(聚苯醚)寡聚物為可溶的，而不溶的聯苯醌可藉由固液分離(例如，過濾)而去除。

【0043】可用於本文中之聚(聚苯醚)寡聚物為降低分

子量的聚(聚苯醚)寡聚物。如藉由使用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透層析術所測定，聚(聚苯醚)寡聚物可具有每莫耳500至7,000克(g/mol)之數量平均分子量和500至15,000 g/mol之重量平均分子量。在一些態樣中，如藉由使用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透層析術所測定，數量平均分子量可為750至4,000 g/mol，而重量平均分子量可為1,500至9,000 g/mol。

【0044】在一些態樣中，聚(聚苯醚)寡聚物具有0.03至1分升/公克之固有黏度。例如，各在25℃下使用烏氏黏度計在氯仿中測量，聚(聚苯醚)寡聚物可具有每公克0.25至1分升(dl/g)、或0.25至0.7 dl/g、或0.35至0.55 dl/g、0.35至0.50 dl/g之固有黏度。在其他態樣中，在25℃下使用烏氏黏度計在氯仿中測量，聚(聚苯醚)寡聚物可具有0.03至0.13 dl/g、或0.05至0.1 dl/g、或0.1至0.15 dl/g之固有黏度。如在25℃下使用烏氏黏度計在氯仿中測量，聚(苯醚)-聚矽氧烷嵌段共聚物可具有至少0.1 dl/g之固有黏度。在一些具體例中，固有黏度為0.1至0.5 dl/g。

【0045】氧化聚合可在有機溶劑的存在下進行。合適的有機溶劑可包括醇、酮、脂肪烴和芳烴、氯烴、硝基烴、醚、酯、醯胺、混合醚-酯、亞碸、或類似物，前提為彼等不互相干擾或不進行氧化反應。高分子量聚苯醚可大幅增加反應混合物的黏度。因此，有時期望使用一種溶劑系統，其會使高分子量聚苯醚沉澱，同時允許較低分子量的聚合物保留在溶液中，直到形成較高分子量的聚合

物。有機溶劑可包含例如甲苯、苯、氯苯、鄰二氯苯、硝基苯、三氯乙烯、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、或其組合。較佳的溶劑包括芳烴。在一態樣中，有機溶劑包含甲苯、苯、二甲苯、氯仿、氯苯、或其組合，較佳為甲苯。

【0046】在銅-胺觸媒的存在下進一步進行氧化聚合。用於銅胺觸媒的銅源可包含銅離子或亞銅離子的鹽，其包括鹵化物、氧化物、及碳酸鹽。或者，銅可以伸烷基二胺配體之預形成鹽的形式提供。較佳的銅鹽包括鹵化亞銅、鹵化銅及其組合。特佳為溴化亞銅、溴化銅及其組合。

【0047】較佳的銅-胺觸媒包含二級伸烷基二胺配體。Hay之美國專利第4,028,341號中描述的合適的二級伸烷基二胺配體，並且係由下式所示

$R^b—NH—R^a—NH—R^c$

其中R^a為經取代或未經取代之二價殘基，其中二或三個脂肪族碳原子在兩個二胺氮原子之間形成最緊密連接；以及R^b和R^c各自獨立地為異丙基或經取代或未經取代之C_{4-8}三級烷基。R^a之實例包括伸乙烯基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丁基、1,3-伸丁基、2,3-伸丁基、具有二至三個碳原子隔開兩個自由價(free valance)之各種戊烯異構物、苯基伸乙基、甲苯基伸乙基、2-苯基-1,2-伸丙基、環己基伸乙基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,2-伸環丙基、1,2-伸環丁基、1,2-伸環戊基、或類似物。較佳地，R^a為伸乙基。R^b和R^c之實例可包括異丙基、三級丁基、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-甲基環戊基、1-甲基環己基、或類似物。R^b和R^c之高度較佳之實例為三級丁基。例示性二級伸烷基二胺配體為N,N'-二三級丁基乙二胺(DBEDA)。合適的銅與二級伸烷基二胺之莫耳比為1：1至1：5，較佳為1：1至1：3，更佳為1：1.5至1：2。

【0048】較佳的包含二級伸烷基二胺配體之銅-胺觸媒可進一步包含二級單胺。Bennett等人之共同受讓美國專利第4,092,294號描述合適的二級單胺配體，並且係由下式所示

$$R^d—NH—R^e$$

其中R^d和R^e各自獨立地為經取代或未經取代之C_{1-12}烷基，並且較佳為經取代或未經取代之C_{3-6}烷基。二級單胺之實例包括二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二二級丁胺、二三級丁胺、N-異丙基-三級丁胺、N-二級丁基-三級胺丁胺、二正戊胺、雙(1,1-二甲基丙基)胺、或類似物。高度較佳的二級單胺為二正丁胺(DBA)。銅與二級單胺之合適莫耳比為1：1至1：10，較佳為1：3至1：8，及更佳為1：4至1：7。

【0049】較佳的包含二級伸烷基二胺配體之銅-胺觸媒可進一步包含三級單胺。上述Hay之美國專利第4,028,341號和Bennett之美國專利第4,092,294號描述了合適的三級單胺配體，並且包括特徵為具有胺氮附接至少兩

個具有小橫截面面積的基團之雜環胺和某些三烷基胺。在三烷基胺的情況下，較佳為至少兩個烷基為具有第三個為一級C_{1-8}烷基或二級C_{3-8}烷基之甲基。尤佳的是第三個取代基具有不超過四個碳原子。高度較佳的三級胺為二甲基丁胺(DMBA)。銅與三級胺的合適莫耳比為小於1：20，較佳為小於1：15，較佳為1：1至小於1：15，更佳為1：1至1：12。

【0050】銅-胺觸媒(以金屬之莫耳數測量)與聚(苯醚)寡聚物起始材料之合適莫耳比為1：50至1：400，較佳為1：100至1：200，更佳為1：100至1：180。

【0051】在銅-胺觸媒的存在下進行的反應可視需要地在溴離子的存在下進行。業經提到溴離子可作為溴化亞銅或溴化銅鹽提供。也可藉由加入4-溴酚，諸如，2,6-二甲基-4-溴酚，來提供溴離子。額外的溴離子可以氫溴酸、鹼金屬溴化物或鹼土金屬溴化物的形式提供。溴化鈉和氫溴酸為高度較佳的溴化物源。溴離子與銅離子的合適比率為2至20，較佳為3至20，更佳為4至7。

【0052】在一態樣中，在氧化聚合反應中同時加入各上述之銅-胺觸媒組分。

【0053】氧化聚合可視需要地進一步在一或多種額外的組分的存在下進行，該等額外的組分包括低級烷醇或二醇、少量水或相轉移劑。反應期間一般不需要去除反應副產物水。

【0054】在一態樣中，存在相轉移劑。合適的相轉移

劑可包括例如四級銨化合物、四級鏻化合物、三級銃化合物或其組合。較佳地，相轉移劑可為式$(R^3)_4Q^+X$，其中各R^3可為相同或不同的，並且為C_{1-10}烷基；Q為氮或磷原子；及X為鹵素原子或C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。例示性相轉移觸媒包括$(CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$、及$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$，其中X為Cl^-、Br^-、C_{1-8}烷氧基或C_{6-18}芳氧基。各自以反應混合物之重量為基準計，相轉移劑的有效量可為0.1至10 wt%、或0.5至2 wt%。在一態樣中，存在相轉移劑，並且包含*N,N,N'N'*-二癸基二甲基氯化銨。

【0055】氧化聚合可在20至70℃、較佳為30至60℃、更佳為45至55℃之溫度下進行。取決於所選的精確反應條件，總聚合反應時間—即，可改變起始氧化聚合和終止氧化聚合之間所經過的時間，但通常為100至250分鐘，具體為145至210分鐘。

【0056】方法進一步包含終止氧化聚合以形成終止後之反應混合物。當氧氣停止流向反應容器時，反應終止。藉由用無氧氣體，例如，氮氣，沖洗以去除反應容器頂部空間中的殘餘氧氣。

【0057】聚合反應終止後，從反應混合物中分離聚合觸媒之銅離子。這是藉由將螯合劑與終止後之反應混合物合併以形成螯合混合物而實現的。螯合劑包含胺基多羧酸之鹼金屬鹽，較佳為胺基乙酸之鹼金屬鹽，更佳為次氮基

三乙酸之鹼金屬鹽、乙二胺四乙酸之鹼金屬鹽、或其組合，甚至更佳為次氮基三乙酸之鈉鹽、乙二胺四乙酸之鈉鹽或其組合。在一態樣中，螯合劑包含次氮基三乙酸之鹼金屬鹽。在一態樣中，螯合劑為次氮基三乙酸之鈉鹽或鉀鹽，具體為次氮基三乙酸三鈉。在攪動螯合混合物之後，該混合物包含水相和有機相，該水相包含螯合之銅離子且該有機相包含溶解之聚(苯醚)。螯合混合物可排除Cooper等人之美國專利第4,110,311號所需的二元酚、Cooper等人之美國專利第4,116,939號所需的芳族胺、及Cooper等人之美國專利第4,110,311號之溫和還原劑，其包括二氧化硫、亞硫酸、亞硫酸氫鈉、硫亞磺酸鈉(sodium thionite)、氯化錫(II)、硫酸鐵(II)、硫酸鉻(II)、氯化鈦(III)、羥胺及其鹽、磷酸鹽、葡萄糖及其混合物。將螯合混合物在40至55℃，具體為45至50℃之溫度下保持5至100分鐘，具體為10至60分鐘，更具體為15至30分鐘。此溫度和時間之組合對於銅螯合為有效的，同時也最小化聚(苯醚)之分子量降解。螯合步驟包括(並以以下結束(concludes with))分離螯合混合物之水相和有機相。此分離步驟在40至55℃，具體為45至50℃之溫度下進行。將螯合混合物保持在40至55℃之5至100分鐘的時間間隔係從終止後之反應混合物首先與螯合劑合併到水相和有機相分離完成之時間。

【0058】也提供一種包括共聚物之可固化熱固性組成物。例如，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可固化熱固性組成物中可存在1至95 wt%、或5至95 wt%、或

10至85 wt%、或20至80 wt%、30至70 wt%、或5至30 wt%、或5至15 wt%的量之共聚物。

【0059】可固化熱固性組成物可進一步包括一或多種交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合。在一態樣中，可固化熱固性組成物可進一步包括一或多種阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合。例如，可固化熱固性組成物可包括一或多種交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合；並且可以進一步包括一或多種阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合。

【0060】熱固性樹脂、交聯劑以及偶合劑之間存在相當大的重疊。如本文中所用，術語「交聯劑」包括可用作熱固性樹脂、交聯劑、偶合劑或其組合之化合物。例如，在某些情況下，作為熱固性樹脂之化合物也可用作交聯劑、偶合劑、或兩者。

【0061】熱固性樹脂沒有特別限制，並且熱固性樹脂可單獨使用或者以二或更多種熱固性樹脂(例如，包括一或多種輔助的熱固性樹脂)之組合使用。例示性熱固性樹脂包括環氧樹脂、氰酸酯樹脂、(雙)馬來醯亞胺樹脂、(聚)苯并噁呯樹脂、乙烯系樹脂(例如，乙烯基苯甲基醚樹脂)、酚樹脂、醇酸樹脂、不飽和聚酯樹脂、芳基環丁烯樹脂、全氟乙烯基醚、具有可固化不飽和度(例如，乙烯基官能性)之樹脂、單體、寡聚物或聚合物、或類似戊、或其組合。

【0062】環氧樹脂通常可為適用於熱固性樹脂之任何

環氧樹脂。此上下文中之術語「環氧樹脂」是指含有環氧乙烷環之化合物的可固化組成物，如例如C. A. May, Epoxy Resins, 2.sup.nd Edition, (New York & Basle：Marcel Dekker Inc.), 1988中所述。環氧樹脂可包括雙酚A型環氧樹脂，諸如，彼等從雙酚A所獲得者以及藉由用鹵素原子、具有6或更少碳原子之烷基或苯基取代雙酚A的2-位置、3-位置以及5-位置中之至少一個位置而獲得之樹脂；雙酚F型環氧樹脂，諸如，彼等由雙酚F所獲得者以及藉由用鹵素原子、具有6或更少碳原子之烷基或苯基取代雙酚F的2-位置、3-位置以及5-位置中之至少一個位置而獲得之樹脂；環氧丙基醚化合物，其衍生自二價或三價或更高價之酚，諸如，氫醌、間苯二酚、三-4-(羥苯基)甲烷以及1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷；酚醛清漆型環氧樹脂，其衍生自酚醛清漆樹脂，該酚醛清漆樹脂為諸如酚、鄰甲酚之酚類與甲醛之間之反應產物，包括雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂和甲酚酚醛清漆型環氧樹脂；環狀脂肪族環氧化合物，諸如，2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、2,2-雙[4-(2,3-環氧丙基)環己基]丙烷、乙烯基環己烯二氧化物、3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷甲酸酯；含有雙環戊二烯之聚環氧化物；胺型環氧樹脂，其衍生自苯胺、對胺基酚、間胺基酚、4-胺基-間甲酚、6-胺基-間甲酚、4,4'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)-苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)-苯、1,3-雙

(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-胺基-苯氧基苯基)丙烷、對苯二胺、間苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、1,4-環己烷-雙(甲胺)、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茚烷、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基-茚烷、或類似物；雜環環氧化合物和環氧丙基酯型環氧化合物，例如，彼等衍生自諸如對氧基苯甲酸(p-oxybenzoic acid)、間氧基苯甲酸(m-oxybenzoic acid)、對酞酸、及異酞酸之芳族羧酸之環氧丙基酯者。「環氧樹脂」也可包括含有二或更多個環氧基之化合物與芳族二羥基化合物之反應產物，其可以視需要地經鹵素取代且可單獨使用或以二或更多者之組合使用。

【0063】氰酸酯不受限制，並且可使用由氰酸酯單體所組成的任何樹脂，單體聚合以形成含有複數個氰酸酯(-OCN)官能基之聚合物。使用氰酸酯前驅物製成之氰酸酯單體、預聚合物(即，部分聚合之氰酸酯單體或氰酸酯單體之摻合物)、均聚物、及共聚物、及此等化合物之組合。例如，氰酸酯可根據Ian Hamerton, Blackie Academic and Professional的「Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins」；美國專利第3,553,244號和日本專利第JP-A-7-53497號中所揭示的方法製備。例示性氰酸酯樹脂包括2,2-雙(4-氰氧基苯基)-丙烷、雙(4-氰氧基苯基)乙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、α,α'-雙(4-氰氧基苯基)-間二異丙基-苯、由雙環戊二烯-酚共聚物所製備之氰酸酯樹脂，

及由此等單體所製備之預聚合物。預聚合物之實例為PRIMASET BA-230S (Lonza)。氰酸酯預聚合物可為均聚物或可為併入其他單體之共聚物。此類共聚物之實例包括可購自Mitubishi Gas Chemical之BT樹脂，諸如，BT2160和BT2170，其為用氰酸酯單體和雙馬來醯亞胺單體製造之預聚合物。其他氰酸酯聚合物、單體、預聚合物及氰酸酯單體與其他非氰酸酯單體之摻合物係於US 7393904、US 7388057、US 7276563及US 7192651中揭示。

【0064】雙馬來醯亞胺樹脂可藉由單體雙馬來醯亞胺與諸如二胺、胺基酚或胺基苯甲醯肼之親核試劑反應，或藉由雙馬來醯亞胺與二烯丙基雙酚A反應而製備。例示性雙馬來醯亞胺樹脂包括1,2-雙馬來醯亞胺基乙烷、1,6-雙馬來醯亞胺基己烷、1,3-雙馬來醯亞胺基苯、1,4-雙馬來醯亞胺基苯、2,4-雙馬來醯亞胺基甲苯、4,4’-雙馬來醯亞胺基二苯基甲烷、4,4’-雙馬來醯亞胺基-二苯醚、3,3’-雙馬來醯亞胺基-二苯碸、4,4’-雙馬來醯亞胺基-二苯碸、4,4’-雙馬來醯亞胺基二環己基甲烷、3,5-雙(4-馬來醯亞胺基苯基)吡啶、2,6-雙馬來醯亞胺基-吡啶、1,3-雙(馬來醯亞胺基甲基)環己烷、1,3-雙(馬來醯亞胺基甲基)苯、1,1-雙(4-馬來醯亞胺基苯基)環己烷、1,3-雙(二氯馬來醯亞胺基)苯、4,4’-雙(檸康醯亞胺基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-馬來醯亞胺基-苯基)丙烷、1-苯基-1,1-雙(4-馬來醯亞胺基-苯基)乙烷、N,N-雙(4-馬來醯亞胺基-苯基)甲苯、3,5-雙馬來醯亞胺基-1,2,4-三唑、N,N’-伸乙基雙馬來醯亞胺、N,N’-

六亞甲基雙馬來醯亞胺、N,N'-間伸苯基-雙馬來醯亞胺、N,N'-對伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基-醚雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯碸雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二環己基甲烷-雙馬來醯亞胺、N,N'-α,α'-4,4'-二亞甲基環己烷雙馬來醯亞胺、N,N'-間甲基二甲苯-雙馬來醯亞胺(N,N'-m-methaxylene-bismaleimide)、N,N'-4,4'-二苯基環己烷雙馬來醯亞胺、及N,N'-亞甲基-雙(3-氯-對伸苯基)雙馬來醯亞胺、及比等於US 3,562,223；US 4,211,860；以及US 4,211,861中所揭示者，或藉由例如US 3,018,290中所述之方法製備。

【0065】苯并噁唄化合物在分子中具有苯并噁唄環。例示性苯并噁唄單體可以由醛、酚、及一級胺在有或沒有溶劑的情況下的反應來製備。用於形成苯并噁唄之酚系化合物包括酚和多酚。使用二或更多個在苯并噁唄之形成有活性的羥基之多酚可產生支化產物、交聯產物或支化和交聯產物之組合。將酚基連接成酚之基團可為聚苯并噁唄中的支化點或連接基團。

【0066】用於製備苯并噁唄單體之例示性酚包括酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2-烯丙基酚、3-烯丙基酚、4-烯丙基酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷酸基)氫醌、2,2'-聯苯酚、4,4-聯苯酚、4,4'-亞異丙基二酚、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基-苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚

M)、4,4’-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4’-(1,4-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4’-亞乙基二酚、4,4’-氧基二酚、4,4’-硫二酚、4,4’-磺醯基二酚、4,4’-亞磺醯基二酚、4,4’-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4’-(1-苯基亞乙基)雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯乙烯、雙(4-羥苯基)甲烷、4,4’-(亞環戊基)二酚、4,4’-(亞環己基)二酚、4,4’-(亞環十二烷基)二酚、4,4’-(二環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4’-(9H-芴-9,9-二基)二酚、亞異丙基-雙(2-烯丙基酚)、3,3-雙(4-羥苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、3,3,3’,3’-四甲基-2,2’,3,3’-四氫-1,1’-螺二-[茚]-5,6’-二醇、二羥基二苯甲酮、三(4-羥苯基)甲烷、三(4-羥苯基)乙烷、三(4-羥苯基)丙烷、三(4-羥苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羥苯基)甲烷、四(4-羥苯基)乙烷、雙環戊二烯基雙(2,6-二甲酚)、雙環戊二烯基雙(鄰甲酚)、雙環戊二烯基雙酚、或類似戊。

【0067】用以形成苯并噁吩的醛可為任何醛，諸如，具有1至10個碳原子的醛。例如，醛可為甲醛。用以形成苯并噁吩的胺可為芳族胺、脂肪族胺、經烷基取代之芳族胺、或經芳族取代之烷基胺。胺可為多胺，例如，製備用於交聯之多官能苯并噁吩單體。

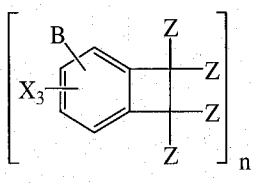
【0068】用於形成苯并噁吩之胺具有1至40個碳原子，除非其包括芳環，則接著其可具有6至40個碳原子。二官能或多官能之胺可為將一種聚苯并噁吩連接到另一種聚苯并噁吩的支化點。

【0069】在一些實例中，在150至300℃下之熱聚合可用於聚合苯并噁吩單體。聚合可以整體(bulk)、溶液或其他方式進行。觸媒，諸如，羧酸，可用以降低聚合溫度或在相同溫度下加速聚合率。

【0070】乙烯基苯甲基醚樹脂可由酚與乙烯基苯甲基鹵化物，諸如，乙烯基苯甲基氯，之縮合來製備。雙酚-A和三酚和多酚通常用以產生聚(乙烯基苯甲基醚)，其可用以產生交聯之熱固性樹脂。例示性乙烯基苯甲基醚可包括彼等乙烯基苯甲基醚，其係由乙烯基苯甲基鹵化物與間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷酸基)氫醌、雙(2,6-二甲酚)2,2'-聯苯酚、4,4-聯苯酚、2,2’,6,6’-四甲基聯苯酚、2,2’,3,3’,6,6’-六甲基聯苯酚、3,3’,5,5’-四溴-2,2’,6,6’-四甲基聯苯酚、3,3’-二溴-2,2’,6,6’-四甲基聯苯酚、2,2’,6,6’-四甲基-3,3’,5-二溴聯苯酚、4,4’-亞異丙基二酚、4,4’-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)、4,4’-亞異丙基雙(2,6-二甲酚)(四甲基雙酚A)、4,4’-亞異丙基雙(2-甲酚)、4,4’-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4’-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚、4,4’-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4’-(1,4-伸苯基二亞異丙基)雙酚、4,4’-亞乙基二酚、4,4’-氧基二酚、4,4’-硫二酚、4,4’-硫雙(2,6-二甲酚)、4,4’-磺醯基二酚，4,4’-磺醯基雙(2,6-二甲酚)、4,4’-亞磺醯基-二酚、4,4’-六氟亞異丙基)雙酚、4,4’-(1-苯基亞乙基)雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯乙烯、雙(4-羥基-苯基)甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)甲烷、4,4’-(亞環戊基)二

酚、4,4'-(亞環己基)二酚、4,4'-(亞環十二烷基)二酚、4,4'-(二環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)酚、3,3-雙(4-羥苯基)-異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、1-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺二[茚]-5,6'-二醇、二羥基二苯甲酮、三(4-羥苯基)甲烷、三(4-羥苯基)乙烷、三(4-羥苯基)-丙烷、三(4-羥苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羥苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、四(4-羥苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羥苯基)乙烷、雙(4-羥苯基)-苯基氧化膦、二環戊二烯基-雙(2,6-二甲酚)、二環戊二烯基雙酚、或類似物反應而產生。

【0071】芳基環丁烯包括彼等衍生自具有以下結構之化合物者



其中B為n價的有機或無機基團(包括羰基、磺醯基、亞磺醯基、硫化物、氧基、烷基膦醯基、芳基膦醯基、異亞烷基、亞環烷基、芳基亞烷基、二芳基亞甲基、亞甲基二烷基矽烷基、芳基烷基矽烷基、二芳基矽烷基及C_{6-20}酚系化合物);X每次出現獨立地為羥基或C_{1-24}烴基(包括直鏈和支鏈烷基和環烷基);及Z每次出現獨立地為氫、鹵素或C_{1-12}烴基;及n為1至1000或1至8,或者n為2、3或4。其

他例示性芳基環丁烯和芳基環丁烯之合成方法可於US 4,743,399、US 4,540,763、US 4,642,329、US 4,661,193、US 4,724,260及US 5,391,650中找到。

【0072】全氟乙烯基醚通常是由酚和溴四氟乙烷合成，然後以鋅催化之還原消去產生ZnFBr和所欲的全氟乙烯基醚。藉由此路徑，雙酚、三酚及其他多酚可產生雙(全氟乙烯基醚)、三(全氟乙烯基醚)及聚(全氟乙烯基醚)。可用於其合成之酚包括間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷酸基)氫醌、雙(2,6-二甲酚)-2,2'-聯苯酚、4,4-聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基聯苯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3',5-二溴聯苯酚、4,4'-亞異丙基二酚(雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞乙基二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫二酚、4,4'-硫雙(2,6-二甲酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲酚)、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)-雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯乙烯、雙(4-羥苯基)-甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚、4,4'-(亞環十二烷基)二酚、4,4'-(二環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-

(9H-茀-9,9-二基)二酚、3,3-雙(4-羥苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、1-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺二[茚]-5,6'-二醇(螺二茚烷)、二羥基二苯甲酮、三(4-羥苯基)甲烷、三(4-羥苯基)乙烷、三(4-羥苯基)丙烷、三(4-羥苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羥苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、四(4-羥苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羥苯基)乙烷、雙(4-羥苯基)-苯基氧化膦、雙環戊二烯基雙(2,6-二甲酚)、雙環戊二烯基雙(2-甲酚)、雙環戊二烯基雙酚、或類似物。

【0073】交聯劑，其也包括輔助交聯劑，沒有特別限制。交聯劑可單獨使用或以二或更多種不同交聯劑之組合使用。例示性交聯劑和輔助交聯劑包括具有可固化乙烯基官能性之寡聚物或聚合物。此類材料包括具有可交聯不飽和度之寡聚物和聚合物。實例包括以丁二烯為底質之具有不飽和鍵結之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、及丁腈丁二烯橡膠(NBR)；以異戊二烯為底質之具有不飽和鍵結之天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)、氯丁二烯橡膠(CR)、丁基橡膠(IIR)、及鹵化丁基橡膠；以雙環戊二烯(DCPD)、亞乙基降冰片烯(ENB)或1,4-二己二烯(1,4-HD)為底質之具有不飽和鍵結之乙烯-α-烯烴共聚物彈性體(例如，藉由共聚合乙烯、α-烯烴、及二烯而獲得的乙烯-α-烯烴共聚物，諸如，乙烯-丙烯-二烯三元聚物

(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三元聚物(EBDM))。實例也包括氫化丁腈橡膠、氟碳橡膠(諸如，二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和二氟乙烯-五氟丙烯共聚物)、表氯醇均聚物(CO)、由表氯醇和環氧乙烷製備之共聚物橡膠(ECO)、表氯醇烯丙基環氧丙基共聚物、環氧丙烷烯丙基環氧丙基醚共聚物、環氧丙烷表氯醇烯丙基環氧丙基醚三聚物、丙烯酸橡膠(ACM)、聚胺基甲酸乙酯橡膠(U)、聚矽氧橡膠(Q)、氯磺化聚乙烯橡膠(CSM)、聚硫橡膠(T)及乙烯丙烯酸橡膠。進一步之實例包括各種液態橡膠，例如，數種類型的液體丁二烯橡膠，及藉由陰離子活性聚合(anionic living polymerization)而製備之具有1,2-乙烯基連接的丁二烯聚合物的液體雜排(atactic)丁二烯橡膠。也可能使用液態苯乙烯丁二烯橡膠、液態丁腈橡膠(Ube Industries Ltd.之CTBN、VTBN、ATBN等)、液態氯丁二烯橡膠、液態聚異戊二烯、雙環戊二烯類烴聚合物及聚降冰片烯(例如，如Elf Atochem所販售)。

【0074】含有高水平的1,2加成之聚丁二烯樹脂對於熱固性基質係所欲的。實例包括由Ricon Resins, Inc. 以商品名RICON、RICACRYL及RICOBOND樹脂販售的官能基化聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)隨機共聚物。這些包括含有低乙烯基含量之丁二烯，諸如，RICON 130、131、134、142；含有高乙烯基含量之聚丁二烯，諸如，RICON 150、152、153、154、156、157及P30D；苯乙烯和丁二烯之隨機共聚物，包括RICON 100、181、184及接枝馬來

酸酐之聚丁二烯和由其衍生之醇縮合物，諸如，RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6及RICON 156MA17。也包括可用以改善黏著性之聚丁二烯，包括RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500；聚丁二烯RICON 104(25%聚丁二烯於庚烷)、RICON 257(35%聚丁二烯於苯乙烯)及RICON 257(35%聚丁二烯於苯乙烯)；(甲基)丙烯酸系官能基化聚丁二烯，諸如，聚丁二烯二丙烯酸酯和聚丁二烯二甲基丙烯酸酯。此等材料係以商品名RICACRYL 3100、RICACRYL 3500及RICACRYL 3801販售。也包括官能性聚丁二烯衍生物之粉末分散液，包括，例如，RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS及RICOBOND 1756HS。另外的丁二烯樹脂包括聚(丁二烯-異戊二烯)嵌段和隨機共聚物，諸如，彼等具有3,000至50,000 g/mol之分子量者和具有3,000至50,000 g/mol之分子量之聚丁二烯均聚物。也包括經馬來酸酐官能基、2-羥乙基馬來酸官能基或羥基化官能度官能基化之聚丁二烯、聚異戊二烯及聚丁二烯-異戊二烯共聚物。

【0075】具有可固化乙烯基官能性之寡聚物和聚合物之其他實例包括以馬來酸酐、富馬酸、衣康酸和檸康酸為底質之不飽和聚酯樹脂；含有丙烯醯基或甲基丙烯醯基之不飽和環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂；含乙烯基或烯丙基之不

飽和環氧樹脂、聚胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚醚(甲基)丙烯酸酯樹脂、多元醇(甲基)丙烯酸酯樹脂、醇酸丙烯酸酯樹脂、聚酯丙烯酸酯樹脂、螺縮醛丙烯酸酯樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、四溴酞酸二烯丙酯樹脂、二乙二醇雙烯丙基碳酸酯樹脂及聚乙烯聚硫醇樹脂。例如，交聯劑。其他例示性交聯劑進一步包括多官能交聯單體，諸如，每個單體分子具有二或更多個(甲基)丙烯酸酯部分之(甲基)丙烯酸酯單體。例示性多官能單體包括二(甲基)丙烯酸酯，諸如，1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(neopentyl glycol propoxylate di(meth)acrylate)、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(neopentyl glycol ethoxylate di(meth)acrylate)、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(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、或類似物；三(甲基)丙烯酸酯，諸如，三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(trimethylolpropane ethoxylate tri(meth)acrylate)、或類似物；三(甲基)烯丙基化合物(tri(meth)allyls)，諸如，三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、三聚異氰酸三(甲基)烯丙酯、檸檬酸之三(甲基)烯丙基酯、磷酸之三(甲基)烯丙基酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(羥乙基)三聚異氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、或類似物；四

(甲基)丙烯酸酯，諸如，新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、或類似物；五(甲基)丙烯酸酯，諸如，二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、或類似物；六(甲基)丙烯酸酯，諸如，二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、或類似物；環氧丙基化合物，諸如，(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)烯丙基環氧丙基醚、(甲基)丙烯酸1-氯-2,3-環氧丙酯、(甲基)丙烯酸2-溴-3,4-環氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-(環氧基乙氧基)-乙酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-環氧基丁氧基)-乙酯、或類似物；聚硫醇，諸如，三羥甲基丙烷三(巰基丙酸酯)、新戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、或類似物；矽烷，諸如，四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、乙烯基三(甲基乙基羥亞胺基)矽烷、乙烯基三-(丙酮肟基)矽烷、甲基三(甲基乙基羥亞胺基)矽烷、甲基三(丙酮肟基)矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三(異丙烯氧基)矽烷、四乙醯氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、二三級丁氧基二乙醯氧基矽烷、甲基三(乳酸乙酯)矽烷、乙烯基三(乳酸乙酯)矽烷、或類似物；碳二亞胺，諸如，N-(3-二甲基胺基丙基)-N'-乙基碳二亞胺鹽酸鹽、二環己基碳二亞胺、或類似物；或其組合。可固化熱固性組成物可視需要地包括交聯觸媒，諸如，羧酸鹽。

【0076】當可固化熱固性組成物包括交聯劑時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括1至60

wt%、或5至45 wt%、或10至30 wt%的量的交聯劑。

【0077】可固化熱固性組成物可包括一或多種固化劑。如本文中所用，術語「固化劑」包括以不同方式描述為固化劑、硬化劑、或類似物、或兩者之化合物。

【0078】例示性固化劑和硬化劑包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐、或類似物。例如，酚系硬化劑包括酚醛清漆型酚樹脂、可溶酚醛(resole)型酚樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、芳烷基型酚樹脂、酚芳烷基樹脂、甲酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、雙環戊二烯型酚樹脂、經萜烯改質之酚樹脂、聯苯型酚樹脂、經聯苯改質之酚芳烷基樹脂、雙酚、三苯基甲烷型酚樹脂、四苯酚基(tetraphenylol)乙烷樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、萘酚-酚共縮合之酚醛清漆樹脂、萘酚-甲酚共縮合之酚醛清漆樹脂、經胺基三哄改質之酚樹脂或其組合。酐硬化劑之實例包括甲基六氫酞酸酐(MHHPA)、甲基四氫酞酸酐、苯乙烯-馬來酸酐共聚物(SMA)、及烯烴-馬來酸酐共聚物，諸如，接枝馬來酸酐之聚乙烯、接枝馬來酸酐之聚丙烯或其組合。其他固化劑和硬化劑包括化合物，諸如，二氰二胺、聚醯胺、醯胺基胺、酚烷基胺(phenalkamine)、曼尼希(Mannich)鹼、酐、酚-甲醛樹脂、胺-甲醛樹脂、酚-甲醛樹脂、羧酸官能聚酯、聚硫、聚硫醇(polymercaptan)、異氰酸酯、氰酸酯化合物或其任何組合。其他例示性固化劑包括三級胺、路易斯酸和具有不飽和之寡聚物或聚合物。

【0079】當可固化熱固性組成物包括固化劑時，以可

固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括0.01至50 wt%、或0.1至30 wt%、或0.1至20 wt%的量的固化劑。

【0080】可固化熱固性組成物可包括固化觸媒。如本文中所用，術語「固化觸媒」包括被不同地描述為固化加速劑、固化促進劑、固化觸媒、及固化輔觸媒之化合物。

【0081】例示性固化加速劑包括雜環加速劑，諸如，包含1至4個環雜原子的經取代或未經取代之C_{3-6}雜環，其中各雜原子獨立地為相同或不同的，並且為氮、氧、磷、矽或硫。雜環加速劑包括苯并三唑；三吩；哌吩，諸如，胺基乙基哌吩、N-(3-胺基丙基)哌吩、或類似物；咪唑，諸如，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-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、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-苯甲基-2-甲基咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑；環狀脒，諸如，4-二氮雜二環(2,2,2)辛烷、二氮雜二環十一

烯、2-苯基咪唑啉、或類似物；N,N-二甲基胺基吡啶；胺基磺酸酯；或其組合。

【0082】胺固化加速劑包括異佛爾酮二胺(isophorenediamine)、三伸乙四胺、二伸乙三胺、1,2-二胺基丙烷和1,3-二胺基丙烷、2,2-二甲基伸丙二胺、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,12-二胺基十二烷、4-氮雜七亞甲基二胺、N,N'-雙(3-胺基丙基)丁烷-1,4-二胺、二氰胺、二醯胺二苯基甲烷、二醯胺二苯磺酸(胺加成物)、4,4'-亞甲基二苯胺、二乙基甲苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、三聚氰胺甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、四伸乙五胺、3-二乙基胺基丙胺、3,3'-亞胺基雙丙胺、2,4-雙(對胺基苯甲基)苯胺、四伸乙五胺、3-二乙基胺基丙胺、2,2,4-三甲基六亞甲二胺和2,4,4-三甲基六亞甲二胺、1,2-二胺基環己烷和1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷、1,2-二胺基-4-乙基環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷、1-環己基-3,4-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、4,4'-二胺基二環己基丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3-胺基-1-環己烷胺基丙烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷和1,4-雙(胺基甲基)環己烷、間伸二甲苯二胺(m-xylylenediamine)和對伸二甲苯二胺(p-xylylenediamine)或二乙基甲苯二胺；或三級胺硬化加速劑，諸如，三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苯甲基二甲胺(BDMA)、α-甲基苯甲基二甲胺、N,N-

二甲基胺基吡啶、*N*,*N*-二甲基胺基乙醇、*N*,*N*-二甲基胺基甲酚或三(*N*,*N*-二甲基胺基甲基)酚；或其組合。

【0083】固化促進劑可為潛在的陽離子固化觸媒，包括例如二芳基鎓鹽、膦酸酯、磺酸酯、羧酸酯、膦酸偶極體、三芳基銃鹽、苯甲基銃鹽、芳基重氮鎓鹽、苯甲基吡啶鎓鹽、苯甲基銨鹽、異噁唑鎓鹽、或類似物、或其組合。二芳基鎓鹽可具有結構$[(R^{10})(R^{11})I]^+X^-$，其中R^{10}和R^{11}各自獨立地為C_{6-14}一價芳烴基，其視需要地經選自C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、硝基、及氯之1至4個一價基團取代；及其中X-為陰離子。額外的固化加速劑可具有結構$[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$，其中$R^{10}$和$R^{11}$各自獨立地為$C_{6-14}$一價芳烴，其視需要地經1至4個$C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基、硝基或氯取代；例如，4-辛氧基苯基苯基鎓六氟銻酸鹽。

【0084】固化加速劑可為金屬鹽錯合物，諸如，脂肪族或芳族羧酸之銅(II)、鋁(III)、鋅、鈷、錫鹽，其係選自乙酸、硬脂酸、葡萄糖酸、檸檬酸、苯甲酸之銅(II)鹽、錫(II)鹽以及鋁(III)鹽以及其混合物。例如，固化加速劑可為β-二酮酸之銅(II)鹽或鋁(III)鹽；乙醯基丙酮之銅(II)鹽、鐵(II)鹽、鐵(III)鹽、鈷(II)鹽、鈷(III)或鋁(III)鹽；辛酸之鋅(II)鹽、鉻(II)鹽或錳(II)鹽；或其組合。

【0085】當可固化熱固性組成物包括固化觸媒時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括0.01至5 wt%、或0.05至5 wt%、或0.1至5 wt%的量的固化觸媒。

【0086】可固化熱固性組成物可視需要地包括固化起

始劑，諸如，過氧化物化合物。例示性過氧化物固化起始劑可包括苯甲醯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、月桂基過氧化物、環己酮過氧化物、三級丁基氫過氧化物、三級丁基苯氫過氧化物、過氧辛酸三級丁酯、三級丁基過氧基苯甲酸酯、碳酸三級丁基過氧基2-乙基己基碳酸酯、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、丁基-4,4-雙(三級丁基二氧基)戊酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-己-3-炔、二三級丁基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物，α,α'-雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、二異丙苯基過氧化物、異酞酸二(三級丁基過氧酯、三級丁基過氧基苯甲酸酯、2,2-雙(三級丁基過氧化基)丁烷、2,2-雙(三級丁基過氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、1,1-二-(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、二(三甲基矽基)過氧化物、三甲基矽基苯基三苯基矽基過氧化物、或類似物、或其組合。

【0087】當可固化熱固性組成物包括固化起始劑時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括0.1至5 wt%、或0.5至5 wt%、或1至5 wt%的量的固化起始劑。

【0088】阻燃劑包括，例如，包含磷、溴或氯之有機化合物。出於監管原因，非溴化和非氯化之含磷阻燃劑在某些應用中可為較佳的，例如，有機磷酸鹽和含有磷-氮鍵之有機化合物。

【0089】磷阻燃劑之實例包括磷酸酯、磷腈(phosphazene)、亞磷酸酯(phosphite ester)、膦、次磷酸鹽、聚磷酸鹽(polyphosphate)以及鏻鹽(phosphonium salt)。磷酸酯包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯(tricresyl phosphate)、異丙基化磷酸三苯酯、磷酸苯基雙(十二烷基)酯、磷酸苯基雙(新戊基)酯、磷酸苯基雙(3,5,5'-三甲基己基)酯、磷酸乙基二苯酯、磷酸2-乙基己基二(對甲苯基)酯、磷酸雙(2-乙基己基)對甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸雙(2-乙基己基)苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸雙(十二烷基)對甲苯酯、磷酸二丁基苯酯、磷酸2-氯乙基二苯酯、磷酸對甲苯基雙(2,5,5'-三甲基己基)酯、磷酸2-乙基己基二苯酯、磷酸二甲苯基二苯酯(xylenyl-diphenyl phosphate)；磷酸甲苯基二苯酯(cresyl-diphenyl phosphate)；1,3-伸苯基雙(二-2,6-二甲苯基磷酸酯)；9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)、二磷酸四苯酯(RDP)、縮合之磷酸酯化合物，諸如，芳族縮合磷酸酯、或類似物；及環狀磷酸酯化合物、氫醌之雙(二苯基)磷酸酯、雙酚A之磷酸雙(二苯基)酯、或類似物或其寡聚或聚合對應物、或其組合。

【0090】磷腈化合物之實例包括環狀磷腈化合物和鏈狀磷腈化合物。環狀磷腈化合物(環磷腈)具有分子中存在磷-氮雙鍵之環狀結構。次磷酸鹽化合物之實例包括二烷基次磷酸鋁、三-(二乙基次磷酸)鋁、三-(甲基乙基次磷酸)鋁、三-(二苯基次磷酸)鋁、雙-(二乙基次磷酸)鋅、雙-(

甲基次磷酸)鋅、雙-(二苯基次磷酸)鋅、雙(二乙基次磷酸)氧鈦、雙(甲基乙基次磷酸)氧鈦、及雙(二苯基次磷酸)氧鈦。聚磷酸鹽化合物之實例包括三聚氰胺聚磷酸鹽(melamine polyphosphate)、蜜白胺聚磷酸鹽(melam polyphosphate)、及蜜勒胺聚磷酸鹽(melem polyphosphate)。鏻鹽化合物之實例包括四苯基鏻四苯基硼酸鹽。亞磷酸酯化合物之實例包括亞磷酸三甲酯和亞磷酸三乙酯。含有磷-氮鍵之阻燃化合物包括磷腈氯化物、磷酯醯胺、磷酸醯胺、膦酸醯胺、次磷酸醯胺、及三(吖吭基)氧化膦。

【0091】鹵化材料也可用作阻燃劑，例如，聯苯酚，諸如，2,2-雙-(3,5-二氯苯基)-丙烷；雙-(2-氯苯基)-甲烷；雙(2,6-二溴苯基)-甲烷；1,1-雙-(4-碘苯基)-乙烷；1,2-雙-(2,6-二氯苯基)-乙烷；1,1-雙-(2-氯-4-碘苯基)乙烷；1,1-雙-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷；1,1-雙-(3,5-二氯苯基)-乙烷；2,2-雙-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷；2,6-雙-(4,6-二氯萘基)-丙烷；及2,2-雙-(3,5-二氯-4-羥苯基)-丙烷；2,2-雙-(3-溴-4-羥苯基)-丙烷。其他鹵化材料包括1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羥基苯、及聯苯，諸如，2,2'-二氯聯苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴聯苯、及2,4'-二氯聯苯以及十溴聯苯醚、及十溴聯苯乙烷、以及寡聚和聚合鹵芳族化合物，諸如，溴化苯乙烯、4,4-二溴聯苯、乙烯-雙(四溴酞醯亞胺)、或雙酚A和四溴雙酚A及碳酸酯前驅物(例如，光氣)之共聚碳酸酯。金屬促效劑，諸如，氧化銻，也可以與阻燃劑一起使用。

【0092】也可以使用無機阻燃劑，例如，C_{1-16}烷基磺酸鹽，諸如，全氟丁烷磺酸鉀(Rimar鹽)、全氟辛烷磺酸鉀、全氟己烷磺酸四乙基銨、及二苯碸磺酸鉀；鹽，諸如，Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$及$BaCO_3$、或氟-陰離子錯合物，諸如，Li_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6或Na_3AlF_6。

【0093】當可固化熱固性組成物包括阻燃劑時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括大於1 wt%、或1至20 wt%、或5至20 wt%的量的阻燃劑。

【0094】可固化熱固性組成物可進一步包括無機或有機填料，諸如，顆粒填料、纖維填料、或類似物、或其組合。可不受限制地使用任何無機和有機填料，包括彼等發明所屬技術領域已知者。

【0095】例示性填料包括，例如，黏土、滑石、高嶺土、矽灰石、雲母、碳酸鈣、碳酸鎂；氧化鋁、硫脲、玻璃粉、諸如硼酸鋅、錫酸鋅、及羥基錫酸鋅之B系或Sn系填料；金屬氧化物，諸如，氧化鋅、氧化錫、氧化鋁、二氧化矽(包括熔融矽石(fused silica)、發煙二氧化矽、球形二氧化矽、及結晶型二氧化矽)、氮化硼(包括球形氮化硼)、氮化鋁、氮化矽、氧化鎂、矽酸鎂、三氧化二銻、玻璃纖維(切碎、研磨或布狀)、玻璃氈、玻璃泡、空心玻璃微球、芳族聚醯胺纖維(aramid fiber)、石英、或類似物、或其組合。其他例示性無機填料包括粉末狀鈦陶瓷，諸如，鋇、鉛、鋰、鈣、鉍、鎂、或類似物之鈦酸鹽中之

任一者。無機填料也進一步包括水合物，諸如，氫氧化鋁、氫氧化鎂、沸石以及水滑石。在一態樣中，可用本文中所揭示之偶合劑處理填料。

【0096】玻璃纖維包括彼等以E、A、C、ECR、R、S、D、及NE玻璃以及石英為底質者。玻璃纖維可具有任何合適的直徑，諸如，2至30微米(μm)、或5至25μm、或5至15μm。配混(compounding)前之玻璃纖維長度不受限制，並且可為2至7毫米(mm)、或1.5至5mm。或者，可使用較長的玻璃纖維或連續的玻璃纖維。合適的玻璃纖維可購自供應商(諸如，Owens Corning、Nippon Electric Glass、PPG及Johns Manville)。

【0097】有機填料可為例如聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚粉末、及聚(醚碸)粉末、聚(苯醚)粉末、聚苯乙烯、二乙烯苯樹脂、或類似物、或其組合。

【0098】可根據熱膨脹係數(CTE)和導熱性要求來選擇填料。例如，Al_2O_3、BN、AlN或其組合可用於具有高導熱率之電子模組。例如，MgO可用於增加的熱導率和增加的CTE。例如，SiO_2(例如，非晶形SiO_2)可用於具有低CTE和小介電常數之輕型模組。

【0099】當可固化熱固性組成物包括填料時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括大於1 wt%、或1至50 wt%、或1至30 wt%、或10至30 wt%的量的填料。

【0100】偶合劑也稱為助黏著劑，包括鉻錯合物、矽烷、鈦酸鹽、鋁酸鋯、烯烴-馬來酸酐共聚物、反應性纖

維素酯、或類似物。例示性烯烴-馬來酸酐共聚物可包括接枝馬來酸酐之聚乙烯、接枝馬來酸酐之聚丙烯或其組合。例示性矽烷可包括環氧基矽烷化合物、胺基矽烷化合物、甲基丙烯醯氧基矽烷化合物、乙烯基矽烷化合物或其組合。

【0101】胺基矽烷偶合劑之實例為γ-胺基丙基三甲氧基-矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基甲基-二甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、及N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三乙氧基矽烷。說明性環氧基矽烷偶合劑包括γ-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、及γ-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷。甲基丙烯醯氧基矽烷偶合劑之實例包括γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基二乙氧基矽烷、及γ-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷。

【0102】其他例示性矽烷偶合劑包括雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)三硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫化物、雙(2-三乙氧基矽基乙基)四硫化物、雙(3-三甲氧基矽基丙基)四硫化物、雙(2-三甲氧基矽基乙基)四硫化物、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、2-三乙氧基矽基乙基-N,N-

二甲基胺硫甲醯基四硫化物、3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基苯甲醯基四硫化物、丙烯酸3-三乙氧基矽基丙基甲酯一硫化物、甲基丙烯酸3-三甲氧基矽基丙酯一硫化物、雙(3-二乙氧基甲基矽基丙基)四硫化物、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、二甲氧基甲基矽基丙基苯并噻唑基四硫化物、或類似物、或其組合。矽烷偶合劑可為形成聚硫橋之具有2至4個硫原子之聚硫矽烷偶合劑。例如，偶合劑可為雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)三硫化物、或雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫化物。

【0103】當可固化熱固性組成物包括偶合劑時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可包括0.01至5 wt%、或0.05至5 wt%、或0.1至5 wt%的量的偶合劑。

【0104】可固化熱固性組成物可視需要地包括溶劑。溶劑可為，例如，C_{3-8}酮、C_{3-8} *N,N*-二烷基醯胺、C_{4-16}二烷基醚、C_{6-12}芳烴、C_{1-3}氯化烴、烷酸C_{3-6}烷基酯、C_{2-6}烷基氰化物或其組合。具體的酮溶劑包括，例如，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、或其組合。具體的C_{4-8} *N,N*-二烷基醯胺溶劑包括，例如，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、*N*-甲基-2-吡咯酮、或其組合。具體的二烷基醚溶劑包括，例如，四氫呋喃、乙二醇單甲醚、二噁烷或其組合。具體的芳烴溶劑包括，例如，苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯苯、或其組合。芳烴溶劑可為非鹵化的。具

體的烷酸C_{3-6}烷基酯包括，例如，乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、或其組合。具體的C_{2-6}烷基氰化物包括，例如，乙腈、丙腈、丁腈、或其組合。具體的C_{2-6}烷基氰化物包括，例如，乙腈、丙腈、丁腈、或其組合。例如，溶劑可為N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯酮、N-環己基吡咯啶酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、四氫呋喃、γ-丁內酯、γ-己內酯、二甲亞碸、二苯甲酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、二甘醇二甲醚(diglyme)、三甘醇二甲醚(triglyme)、四甘醇二甲醚(tetraglyme)、N,N-二甲基乙烯脲、N,N-二甲基丙烯脲、四甲基脲、丙二醇苯醚、苯甲醚、藜蘆醚(veratrole)、鄰二氯苯、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、丁基溶纖劑乙酸酯(butyl cellosolve acetate)、丁基卡必醇乙酸酯(butyl carbitol acetate)、乙基溶纖劑乙酸酯(ethyl cellosolve acetate)、乙基卡必醇乙酸酯(ethyl carbitol acetate)、碳酸丙烯酯、環丁碸、離子液體、或其組合。

【0105】當使用溶劑時，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，可固化熱固性組成物可包括2至99 wt%的溶劑。例如，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，溶劑量可為5至80 wt%、或10至60 wt%、或20至50 wt%。可部分地選擇溶劑以調節可固化熱固性組成物的黏度。因

此，溶劑量可取決於變量，包括共聚物之種類和量、其他組分，諸如，固化添加劑，之種類和量、任何(多種)輔助熱固性樹脂之種類和量、及用於可固化熱固性組成物之任何後續加工之加工溫度，例如，用可固化熱固性組成物浸漬增強結構以製備複材(composite)。溶劑可為無水的。例如，以溶劑之總重量為基準計，溶劑可包括小於百萬分之100(ppm)、或小於50 ppm、或小於10 ppm的水。

【0106】可固化熱固性組成物可進一步包括可固化不飽和單體組成物，其可包括例如單官能苯乙烯系化合物(例如，苯乙烯)、單官能(甲基)丙烯酸系化合物、或類似物、或其組合。例如，可固化不飽和單體組成物可為含烯之單體或含炔之單體。例示性含有烯和炔之單體包括彼等Yeager等人之美國專利第6,627,704號中所述者，並且包括Heilman等人之美國專利第4,304,705號中所揭示之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基吡咯酮、及乙烯基氮雜內酯。例示性單官能單體包括單(甲基)丙烯酸酯，諸如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基吡咯酮、(甲基)丙烯腈、或類似物，或其組合。

【0107】可固化熱固性組成物可視需要地進一步包括一或多種額外的添加劑。額外的添加劑包括，例如，染料、顏料、著色劑、抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、塑

化劑、消泡劑、潤滑劑、分散劑、調流劑(flow modifier)、防滴落劑、抗結塊劑、抗靜電劑、流動助劑、加工助劑、基板黏著劑、脫模劑、韌化劑、低收縮添加劑、應力消除添加劑、或類似物、或其組合。當存在時，可包括任何有效量的額外添加劑，例如，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計，0.01至20 wt%、或0.01至10 wt%、或0.01至5 wt%、或0.01至1 wt%的量。

【0108】可藉由使用任何合適的方法將共聚物與本文中揭示之其他視需要的組分合併，而製備可固化熱固性組成物。

【0109】也提供了一種固化之熱固性組成物，其包含可固化熱固性組成物之固化產物。使可固化熱固性組成物固化之方法沒有特別限制。可固化組成物可經例如熱固化或藉由使用包括UV輻射或電子束輻射之輻射技術來固化。例如，可藉由將本文中定義之可固化熱固性組成物加熱足以蒸發溶劑並產生固化的時間和溫度來獲得固化產物。當使用熱固化時，溫度可為30至400℃、或50至250℃、或100至250℃。加熱可為1分鐘至24小時、或1分鐘至6小時、或3小時至5小時。可分段固化以產生部分固化且通常無黏性(tack-free)之樹脂，接著藉由以在上述範圍內的更長的期間或溫度加熱而將其完全固化。如本文中所用，術語「固化」涵蓋部分固化或完全固化之產物。

【0110】固化之熱固性組成物可具有一或多種所欲的性質。例如，熱固性組成物可具有大於或等於165℃，較

佳為大於或等於170℃，更佳為165至180℃之玻璃轉化溫度。熱固性組成物也可有利地展現低介電常數(Dk)、低損耗因數(Df)、及降低的吸濕性。例如，熱固性組成物在10 GHz之頻率下可具有小於3.0，較佳為小於2.75，更佳為小於2.6之介電常數。熱固性組成物在10 GHz之頻率下可具有小於0.01、或小於0.005的損耗因數。因此，包含本揭示內容之共聚物的熱固性組成物可特別適用於電子應用。

【0111】熱固性組成物和固化之熱固性組成物可用於多種應用和用途，包括使用傳統熱固性組成物之任何應用。例如，包括可固化熱固性組成物或固化之熱固性組成物之有用物件可為複材、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、層合物、覆金屬層合物(metal clad laminate)、電子複材(electronic composite)、結構複材、或其組合之形式。例示性用途和應用包括塗層，諸如，保護塗層、密封劑、耐候塗層、抗刮塗層、及電絕緣塗層；黏著劑(adhesive)；黏合劑(binder)；膠水；複合材料(composite material)，諸如，彼等使用碳纖維和玻璃纖維增強材料者。當用作塗層時，所揭示之化合物和組成物可沉積在各種底層基板之表面上。例如，組成物可沉積在金屬、塑膠、玻璃、纖維上漿、陶瓷、石頭、木材或其任何組合之表面上。所揭示之組成物可用作金屬容器(例如，鋁或鋼)表面上之塗層，諸如，彼等通常用於塗料和表面覆蓋工業中之包裝和包含(containment)者。可固化熱固性組成物和由其衍生的固化

之熱固性組成物也可特別適用於形成電子元件和電腦元件。

【0112】形成複材之方法可包括用可固化熱固性組成物浸漬增強結構；部分固化可固化熱固性組成物以形成預浸體；及層合複數個預浸體。增強結構可為諸如纖維預形體(preform)或基板之多孔基底材料，或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳或其組合之其他多孔材料。例如，多孔基底材料可為織造或非織造之玻璃織物、玻璃纖維織物或碳纖維。當物件包括纖維預形體時，製造物件之方法可包括藉由用可固化組成物塗佈或浸漬預形體，而由可固化熱固性組成物形成物件。浸漬之纖維預形體可視需要地在去除溶劑之前或之後成形。在一些態樣中，可固化熱固性組成物層可進一步包含織造或非織造之玻璃織物。例如，可藉由用可固化組成物浸漬玻璃織物且從浸漬之玻璃織物中去除溶劑，而製備可固化層。例如，例示性增強結構係描述於Anonymous (Hexcel Corporation), “Prepreg Technology”, March 2005, Publication No. FGU 017b；Anonymous (Hexcel Corporation), “Advanced Fiber Reinforced Matrix Products for Direct Processes,” June 2005, Publication No. ITA 272；及Bob Griffiths, “Farnborough Airshow Report 2006”, CompositesWorld.com, September 2006。根據複材的預期用途，使用纖維增強樹脂複材生產之技術人員周知的標準選擇增強結構的重量和厚度。增強結構可含有適用於可固化熱固性組成物之熱固性組分之各種清漆。

【0113】由可固化熱固性組成物製造物件之方法可包括部分固化可固化熱固性組成物以形成預浸體，或完全固化可固化熱固性組成物以形成複料物件。本文中提及之「固化之組成物」的性質是指實質上完全固化之組成物。例如，由預浸體形成之層合物中的樹脂通常係實質上完全固化。熱固性領域中的技術人員無需過度實驗即可確定樣本為部分固化還為實質上完全固化。可在從可固化組成物中去除溶劑之前或之後固化。此外，物件可在去除溶劑之前或去除溶劑之後、固化之前、部分固化之後或完全固化之後進一步成形，例如，藉由熱成形。在一態樣中，形成物件，並且去除溶劑；物件已部分固化(B段)；視需要地成形；接著進一步固化。

【0114】形成複材的商業規模方法在發明所屬技術領域中為已知的，並且本文中所述的可固化熱固性組成物易於適應現有程序和設備。例如，預浸體通常是在處理機上生產的。處理機的主要組件包括進料輥、樹脂浸漬槽、處理機烘箱、及接收輥。增強結構(例如，E-玻璃)通常捲成一個大線軸。接著，將線軸放在進料輥上，進料輥轉動並緩慢展開(roll out)增強結構。接著，增強結構移動通過含有可固化熱固性組成物之樹脂浸漬槽。可固化組成物浸漬增強結構。從槽中出來後，塗佈之增強結構向上移動通過垂直處理機烘箱(其溫度通常為175至200℃)，並且蒸發溶劑。此時樹脂開始聚合。當複料從塔中出來時，其已充分固化，以致幅材(web)不會弄濕或變黏。然而，固化程序

未完成就停止，以致在製作層合物時可發生額外的固化。接著，幅材將預浸體滾軋(roll)接收輥上。

【0115】也提供包括或衍生自可固化熱固性組成物之電氣和電子物件。物件包括彼等包含用於醫療或航太工業之印刷電路之物件。還有其他物件包括天線和類似物件。使用諸如印刷電路板之物件，例如，照明、太陽能、顯示器、相機、視聽設備、個人電腦、行動電話、電子記事本、及類似設備或辦公自動化設備。例如，電氣部件可安裝在包含層合物之印刷電路板上。由用於各種應用的可固化組成物製備的其他例示性物件可包括覆銅層合物(copper clad laminate，CCL)，例如，金屬芯覆銅層合物(metal core clad laminate，MCCCL)、複材物件、和例如多層物件之塗佈之物件。

【0116】介電層可由可固化熱固性組成物製備，該可固化熱固性組成物可用於電路組件，例如，在諸如覆銅層合物之覆金屬層合物中。例如，層合物可包含介電層、設置在介電層上之導電金屬電路層、及視需要地，設置在介電層上與導電金屬層相對的一側之散熱金屬基質層。介電層可視需要地包括纖維預形體(例如，織物層)。例如，介電層可進一步包括玻璃織物層。

【0117】導電金屬層可為電路的形式，並且可為銅、鋅、錫、黃銅、鉻、鉬、鎳、鈷、鋁、不銹鋼、鐵、金、銀、鉑、鈦、或類似物、或其組合。其他金屬包括銅鉬合金、可購自 Carpenter Technology Corporation 之諸如

KOVAR之鎳-鈷鐵合金、可購自National Electronic Alloys, Inc.之諸如INVAR之鎳-鐵合金、雙金屬、三金屬、衍生自二層銅和一層INVAR之三金屬、及衍生自二層銅和一層鉬之三金屬。例示性金屬層包括銅或銅合金。或者，可使用鍛壓銅箔。導電金屬層可具有2至200微米(μm)、或5至50μm、或5至40 μm之厚度。

【0118】散熱金屬基質層可為導熱金屬，諸如，鋁、氮化硼、氮化鋁、銅、鐵、鋼、或類似物、或其組合。可使用導熱、導電金屬，前提為金屬與金屬電路層電隔離(electrically isolated)即可。較佳的支撐金屬基質層可具有0.1至20毫米(mm)、或0.5至10mm、或0.8至2mm之厚度。

【0119】導電金屬層和支撐金屬基體層可經預處理以具有高表面粗糙度以增強對介電層之黏著性。處理方法包括洗滌、火焰處理、等離子放電、電暈放電、或類似方法，以例如增強金屬層的黏著性。介電層可在不使用黏著劑的情況下牢固地黏著導電金屬層或散熱層，或者可使用黏著劑來改善介電層對導電金屬層或散熱層之黏著性。用以使複材片黏合金屬之例示性黏著劑包括聚醯亞胺黏著劑、丙烯酸黏著劑、環氧樹脂、或類似物、或其組合。

【0120】可藉由在壓力下不使用熱固性黏著劑而熱層合一或多層介電層、一或多層導電金屬層、及支撐金屬基質層來製造覆銅層合物。介電層可由可固化熱固性組成物製備，並且可在熱層合步驟之前由溶劑鑄造程序製備以形成層。例如，介電層、導電金屬層、及散熱層可在壓力下

以無黏著劑程序熱層合在一起以形成層合物。導電金屬層在層合之前可視需要地為電路的形式，或者導電金屬層可視需要地在層合之後蝕刻以形成電路。層合可用熱壓或輥壓延方法，例如，卷對卷方法。覆銅層合物中的導電金屬層可進一步圖案化以提供印刷電路板。此外，可將覆銅層合物成形以提供具有片、管或棒的形狀之電路板。

【0121】或者，可藉由溶液鑄造法製造用於電路組件之層合物，其中將可固化熱固性組成物直接鑄造到導電金屬層上，然後層合到散熱金屬基質層上。例如，可將可固化熱固性組成物直接鑄於散熱金屬基質層上，然後層合到導電金屬層上。

【0122】也可藉由熱層合在一個步驟中或在二或更多個連續步驟中以諸如熱壓或輥壓延方法之程序製造包括額外層之多層層合物。例如，層合物中可存在七層或更少層、或者十六層或更少層。在一態樣中，可在一個步驟中或在二或更多個連續步驟中形成層合物，其中連續層為織物-熱固物-金屬-熱固物-織物-熱固物-金屬箔或其具有更少層之次組合，以致層合物包含在任一層金屬箔和任一層織物之間之熱固性薄膜層。在另一個態樣中，第一層合物可在一個步驟中或在二或更多個連續步驟中形成，其中在兩層熱固物之間有一層織物，諸如，在兩層熱固物之間有一層玻璃織物。接著，可藉由將金屬箔層壓到第一層合物之熱固側(thermoset side)來製備第二層合物。

【0123】由可固化熱固性組成物製備的印刷電路板可

具有0.1至20 mm，並且具體為0.5至10 mm之整體厚度，其中整體厚度是指包含介電層、導電金屬層、及支撐金屬基體層中之各者的層之組件。電路組件可具有0.5至2 mm，並且具體為0.5至1.5 mm之整體厚度。電介質層之厚度沒有特別限制，並且可為5至1500 μm、5至750 μm、或10至150 μm、或10至100 μm。例如，印刷電路板可為用於發光二極體(LED)應用之金屬芯印刷電路板(metal core printed circuit board，MCPCB)。

【0124】可固化熱固性組成物可用作塗層，例如，在多層物件的製備中。製造塗層之方法可包括合併可固化熱固性組成物與視需要地含氟聚合物，並且在基板上形成塗層。例如，多層物件可藉由形成包括可固化熱固性組成物之層，從該層去除溶劑、及視需要地固化以提供底漆層，在該底漆層上形成包含陶瓷(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、或類似物)、熱塑性聚合物、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、或類似物)或其組合之第二層以提供多層物件，及視需要地熱處理該多層物件以固化可固化熱固性組成物。在一些態樣中，第二層可進一步包括可固化熱固性組成物。

【0125】可固化熱固性組成物之另外的應用包括例

如，酸浴容器(acid bath container)；中和槽(neutralization tank)；航空器組件(aircraft component)；橋樑(bridge beam)；橋面(bridge decking)；電解槽(electrolytic cell)；排氣管(exhaust stack)；洗滌器(scrubber)；運動設備；樓梯(stair case)；走道(walkway)；汽車外板(automobile exterior panel)，諸如引擎蓋(hood)及行李箱蓋(trunk lid)；車身底板(floor pan)；進氣口(air scoop)；管(pipe)及導管(duct)，包括加熱器導管(heater duct)；工業扇(industrial fan)、風罩(fan housing)、及鼓風機(blower)；工業混合機(industrial mixer)；船體(boat hull)及甲板(deck)；船舶護舷材(marine terminal fender)；瓷磚(tile)及塗層(coating)；建築板(building panel)；商用機殼(business machine housing)；托盤(tray)，其包括電纜托盤(cable tray)；混凝土改質劑(concrete modifier)；洗碗機及冷凍機(refrigerator)零件；電氣封裝(electrical encapsulant)；電氣面板(electrical panel)；槽，其包括電解精煉槽(electrorefining tank)、水軟化劑槽(water softener tank)、燃料槽(fuel tank)、及各種纏絲槽(filament-wound tank)及槽襯料(tank lining)；家具；車庫門；格柵(grating)；防護裝備(protective body gear)；行李箱(luggage)；戶外機動車輛(outdoor motor vehicle)；壓力槽(pressure tank)；光學波導(optical waveguide)；天線罩(radome)；欄杆(railing)；鐵道部件(railroad part)，諸如槽車(tank car)；斗車蓋(hopper car cover)；車門；卡車襯

料(truck bed liner)；衛星接收碟(satellite dish)；招牌(sign)；太陽能板(solar energy panel)；電話開關設備外罩(telephone switchgear housing)；曳引機部件(tractor part)；變壓器外罩(transformer cover)；卡車部件，諸如檔板(fender)、引擎蓋(hood)、車身(body)、駕駛室(cab)、及車斗(bed)；旋轉機器(rotating machine)之絕緣(insulation)，包括接地絕緣(ground insulation)、匝間絕緣(turn insulation)、及相分離絕緣(phase separation insulation)；換向器(commutator)；鐵心絕緣(core insulation)、及繩(cord)和編織帶(lacing tape)；驅動軸聯結器(drive shaft coupling)；槳葉(propeller blade)；飛彈組件(missile component)；火箭引擎外殼(rocket motor case)；翼剖面(wing section)；抽油桿(sucker rod)；機身剖面(fuselage section)；機翼(wing)蒙皮(skin)及擴口(flaring)；引擎機艙(engine narcelles)；貨艙門(cargo door)；網球拍；高爾夫球桿桿身(golf club shaft)；釣竿(fishing rod)；滑雪板(skis)和滑雪杖(ski pole)；腳踏車部件；橫向片彈簧(transverse leaf spring)；泵，諸如汽車煙霧泵(automotive smog pump)；電氣組件(electrical component)、嵌埋(embedding)、及工具(tooling)，諸如電氣電纜接頭(electrical cable joint)；繞線(wire winding)及密集封裝多組件裝配件(densely packed multi-element assemblies)；電化學裝置(electromechanical device)之密封(sealing)；電池外殼(battery case)；電阻器(resistor)；保

險絲(fuse)及熱斷路裝置(thermal cut-off device)；印刷線路板(printed wiring board)之塗層(coating)；鑄件(casting item)，諸如電容器(capacitor)、變壓器(transformer)、曲軸箱加熱器(crankcase heater)；小型模製電子部件(small molded electronic part)，包括線圈(coil)、電容器、電阻器(resistor)、及半導體；作為化學處理(chemical processing)中之鋼、紙漿(pulp)及紙、發電(power generation)、及廢水處理(wastewater treatment)的替代品(replacement)；洗滌塔(scrubbing tower)；用於結構應用(structural application)之拉擠成型部件(pultruded part)，包括結構構件(structural member)、格柵(grating)、及安全欄杆(safety rail)；游泳池、游泳池滑道(swimming pool slide)、熱水池(hot-tub)、及三溫暖(sauna)；用於引擎蓋應用(hood application)下方之驅動軸(drive shaft)；影印機之乾碳粉樹脂(dry toner resin)；船用工具(tooling)及複材；遮熱板(heat shield)；潛艇殼體(submarine hull)；原型生成(prototype generation)；實驗模型(experimental model)之開發(development)；層合修整(laminated trim)；鑽探設備(drilling fixture)；黏合夾具(bonding jig)；檢驗設備(inspection fixture)；工業金屬成型模(industrial metal forming die)；航空器(aircraft)拉伸模(stretch block)及錘模型(hammer form)；真空模製工具(vacuum molding tool)；地板(flooring)，包括製造及裝配區、無塵室(clean room)、機工間(machine shop)、控制室(control room)、實

驗室(laboratories)、停車庫(parking garage)、冷凍庫(freezer)、冷卻器(cooler)、及戶外卸貨平台(outdoor loading dock)之地板；抗靜電應用(antistatic application)之導電組成物(electrically conductive composition)；用於裝飾性地板(decorative flooring)；橋樑之伸縮接頭(expansion joint)；用於結構混凝土(structural concrete)中之裂縫(crack)的補綴(patch)及修補(repair)之可注射砂漿(injectable mortar)；用於磚瓦之灌漿(grouting for tile)；機械軌道(machinery rail)；金屬合釘(metal dowel)；螺栓(bolt)及支柱(post)；油及燃料儲槽之修補，及眾多其他應用。

【0126】可用於製備物件及材料之程序包括熱固性樹脂之加工領域中通常已知者。此等程序已描述於文獻，例如Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio, copyright 1987 Cyril A. Dostal Senior Ed, pp. 105-168 and 497-533及“Polyesters and Their Applications” by Bjorksten Research Laboratories, Johan Bjorksten (pres.) Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.), Betty Harker (Ad. Ass.), James Henning (Ad. Ass.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956。加工技術(processing techniques)包括樹脂轉注成形(resin transfer molding)；片狀成形(sheet molding)；塊狀成形(bulk molding)；拉擠成形(pultrusion)；射出成形(injection molding)，包括反應射出成形(reaction injection

molding)(RIM)；大氣壓力成形(atmospheric pressure molding)(APM)；鑄造(casting)，包括離心(centrifugal)及靜壓鑄造(static casting)、敞模鑄造(open mold casting)；層合(lamination)，包括濕式(wet)或乾式(dry)積層(lay up)及噴霧積層(spray lay up)；亦包括接觸模製(contact molding)，包括圓筒接觸模製(cylindrical contact molding)；壓縮模製(compression molding)；包括真空輔助樹脂轉注成形(vacuum assisted resin transfer molding)及化學輔助樹脂轉注成形(chemically assisted resin transfer molding)；配套工具模製(matched tool molding)；熱壓器固化(autoclave curing)；於空氣中熱固化；真空裝袋(vacuum bagging)；拉擠成形(pultrusion)；Seeman複合樹脂灌注製造加工(Seeman's Composite Resin Infusion Manufacturing Processing (SCRIMP))；敞開式模製(open molding)、樹脂及玻璃之連續結合(continuous combination)；及纏繞成形(filament winding)，其包括圓筒纏繞成形(cylindrical filament winding)。例如，物件可藉由樹脂轉注成形法(resin transfer molding process)製備。

【0127】也提供衍生自可固化熱固性組成物之物件，其中該物件為複材、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件(cast article)、層合物、或其組合；或其中該物件為覆金屬層合物(metal clad laminate)、電子複材、結構複材、或

其組合。物件可如本文中所揭示製造，例如藉由鑄造(casting)、模製(molding)、擠壓(extruding)、或類似製造，及由所形成之物件去除溶劑。於一態樣中，物件可為層，及可藉由將可固化組成物鑄(casting)於基板上以形成鑄造層(cast layer)。溶劑可藉由任何數量之手段去除，其包括藉由加熱鑄造層、在熱及壓力之下加熱鑄造層、例如藉由將鑄造層層合至另一基板。於一態樣中，藉由上述方法所製備之物件可包括黏著劑、封裝材料、電容器膜、或電路板層。於一態樣中，由可固化組成物所製備之物件可為介電層，或配置於基板上之塗層，例如，電線或電纜塗層。例如，物件可為用於例如照明或通訊應用之電路材料中(例如印刷電路板中)之介電層。由可固化組成物所製備之其他例示性物件可為一或多個塗漆層。可固化組成物可用以製備如本文中所揭示之其他可固化熱固性組成物的物件。

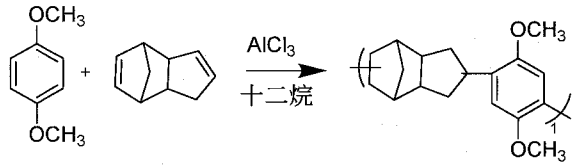
【0128】藉由下列非限制性實施例進一步闡釋本揭示內容。

實施例

實施例1.雙環戊二烯與二甲氧基苯共聚物之合成：

【0129】將100mL的配備有機械攪拌器、冷凝器及氮氣入口之3頸圓底燒瓶用氮氣吹掃。將6.28公克(0.045莫耳)的1,4-二甲氧基苯、20 mL的鄰二氯苯(ODCB)及1.33 g(0.01 莫耳)的氯化鋁裝入反應燒瓶中。將反應混合物之

內容物加熱至100℃。當反應燒瓶之內容物平衡時，通過加料漏斗在燒瓶中滴加入溶解於10 mL的ODCB中之6.6公克(0.05莫耳)的雙環戊二烯(DCPD)。維持DCPD的加入速率，以致所有DCPD溶液在2至3小時內加入。讓內容物反應16小時，之後取出樣本並使用GPC測試分子量。進行分批加入$AlCl_3$觸媒以提高反應的分子量。在燒瓶之內容物中加入100 mL的5 wt% NaOH溶液以淬滅陽離子，並且攪拌1小時。接著，將反應內容物在甲醇中沉澱。用體積比為50：50之甲醇和水(在實驗室振盪器上振盪)洗滌寡聚物30分鐘並過濾。類似地，將聚合物用甲醇洗滌三次，並且在乾燥時獲得淺灰色粉末。藉由NMR鑑識該寡聚物(參見圖1)。



反應圖1.交替共聚物之合成

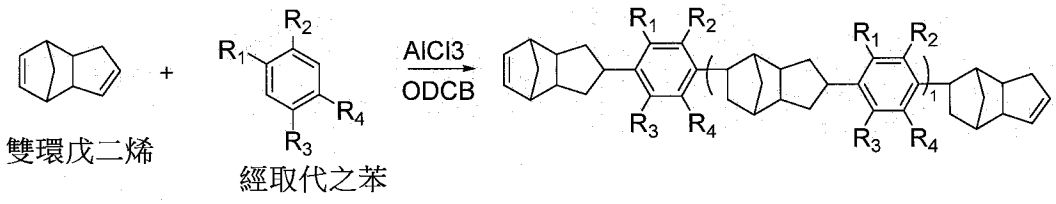
表1. 反應圖1之合成聚合物的性質

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

預測性實施例(Prophetic Example)2.

【0130】實施例1中所述之程序可用以製備衍生自

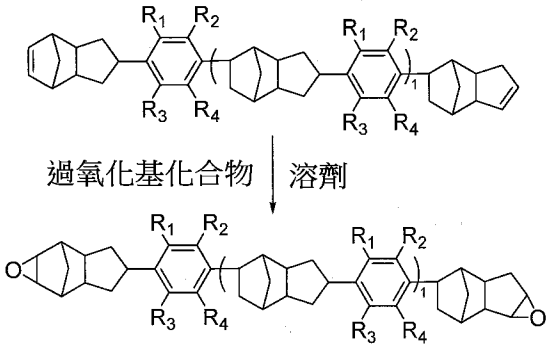
DCPD和(多種)經取代之苯單體之其他共聚物，如反應圖2中所示。



反應圖2.雙環戊二烯與經取代之苯共聚物之合成

預測性實施例3.末端DCPD基之環氧化

【0131】在反應圖3中描述環氧化反應。衍生自DCPD和經取代之苯單體之共聚物將溶解於氯仿中。在此溶液中加入間氯過氧基苯甲酸。將反應混合物攪拌數小時。將藉由過濾或中和而去除副產物間氯苯甲酸。藉由沉澱到甲醇中獲得環氧化之交替共聚物。產物將在環境溫度於氮下在真空烘箱中進一步乾燥。

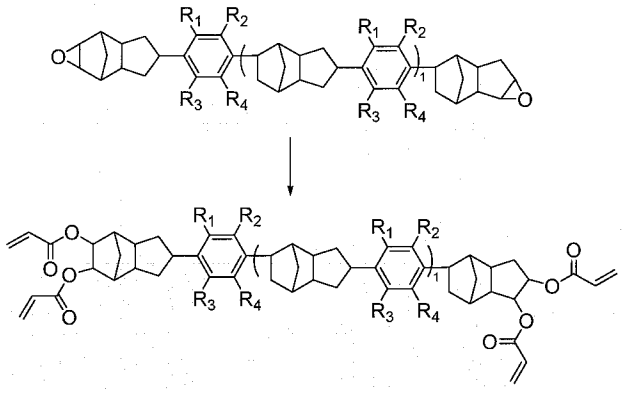


反應圖3.經環氧基封端之共聚物之合成

預測性實施例4.經環氧基封端之共聚物之開環和衍生化

【0132】環氧基可進一步與酸、酐、胺、硫醇反應以使端基進一步官能基化。由經環氧基封端之交替共聚物和

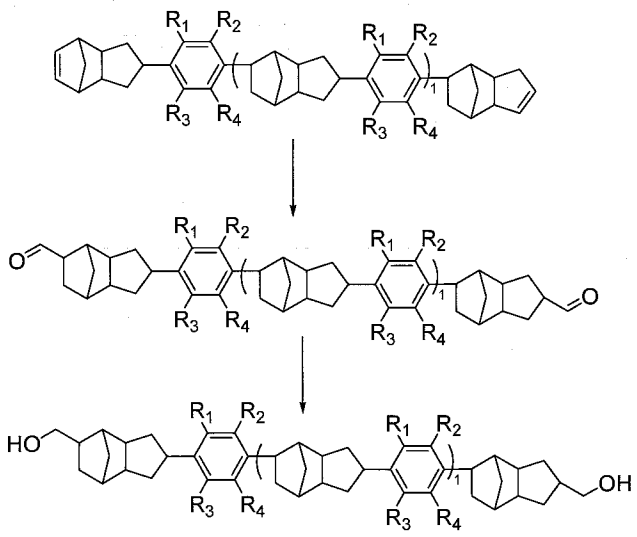
丙烯酐合成之經四丙烯酸酯官能基化之共聚物係如下反應圖4所示。



反應圖4.經丙烯酸酯官能基化之寡聚物之合成

預測性實施例5.羥基末端基團之引入

【0133】衍生自DCPD和經取代之苯單體之共聚物可發生氫甲醯化，如US 20130108761 A1中描述和如下示反應圖5中描繪。

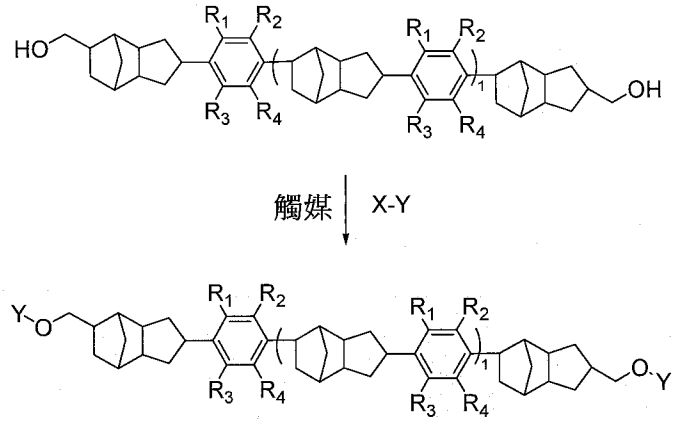


反應圖5.經醇封端之共聚物之合成

【0134】或者，衍生自DCPD和經取代之苯單體之共聚物的DCPD端基可經溴化，接著根據發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的標準合成方法轉化成醇官能性。

預測性實施例6.

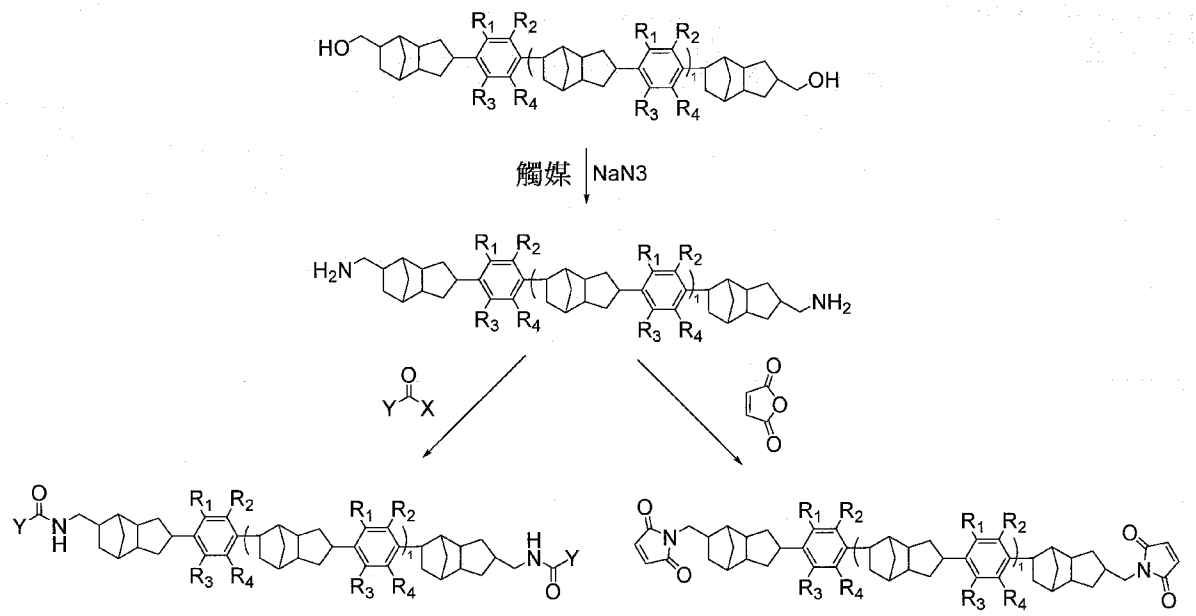
【0135】從經羥基封端之交替共聚物合成醚、酯或經胺官能基化之共聚物示於以下反應圖6中。



反應圖6.醚封端共聚物的合成

預測性實施例7.

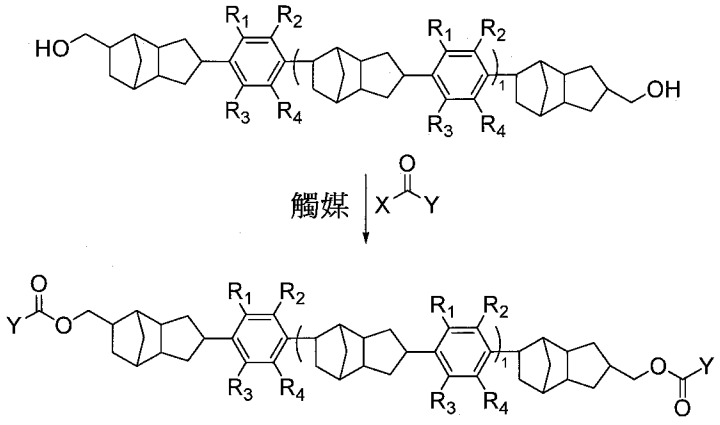
【0136】經羥基封端之交替共聚物可使用NaN_3轉化成胺，如Synthetic Communications 30(12), 2233-2237 (2000)中描述，並且在以下反應圖6中描繪。或者，可使用氨將OH轉化成NH_2。



反應圖7.經胺、醯胺、馬來醯亞胺封端之共聚物之合成

預測性實施例8.

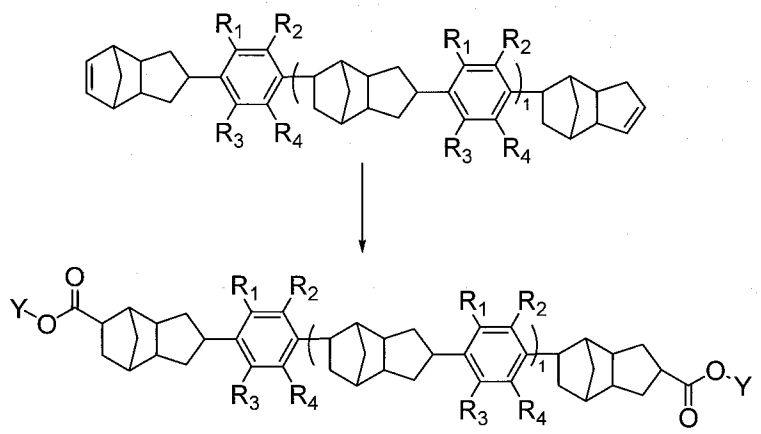
【0137】經羥基封端之交替共聚物可轉化成酯，如以下反應圖8所示。



反應圖8.經(甲基)丙烯酸酯封端之共聚物的之合成

【0138】或者，如EP 2 492 258 A1中所述的反應圖9中所示，經DCPD封端之交替共聚物可在一鍋反應中轉化成酯封端之共聚物。在室溫下，在催化體系中加入經DCPD封端之交替共聚物和甲酸甲酯，該催化體系中之作

為釕化合物之$[Ru(CO)_3Cl_2]_2$、作為鈷化合物之$Co_2(CO)_8$、及作為鹵化物鹽之氯化丁基甲基吡咯烷鎓(butyl methyl pyrrolidinium chloride)在內部容積為50ml的不銹鋼製高壓反應裝置中混合。隨後，將反應裝置用0.5 MPa氮氣吹掃，並且在120℃下保持8小時。之後，將反應裝置內冷卻至室溫並減壓。



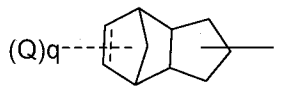
反應圖9.經酯封端之共聚物之合成

【0139】本揭示內容進一步涵蓋下列態樣。

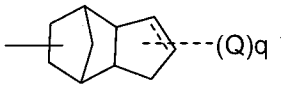
【0140】態樣1：一種共聚物，其包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元。

【0141】態樣1b：一種共聚物，係衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體，其中該第一單體和該終端單元單體各自為雙環戊二烯。

【0142】態樣1c：態樣1a或1b之共聚物，其中該終端單元係由式E-1、式E-2、或其組合所示：



式E-1，



式E-2

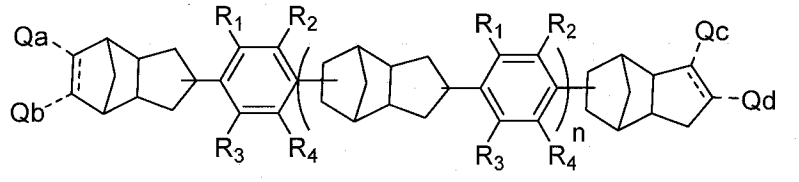
----表示單鍵或雙鍵之鍵；當----出現為單鍵時，則q為

2，Q每次出現包含單鍵、氫或末端官能基，及當Q之兩次出現各自為單鍵時，則Q連接以形成環氧環或吖吭環。

【0143】態樣1d：態樣1a、1b、或1c之共聚物，係衍生自第一單體、第二單體及終端單元單體，其中第一單體包含雙環戊二烯，第二單體包含視需要地經烴基、烴氧基、或其組合取代之苯，及終端單元單體為雙環戊二烯，其中終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合、或視需要地至少一個末端官能基取代。

【0144】態樣1e：態樣1a、1b、或1c之共聚物，其中終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合、或視需要地經至少一個末端官能基取代。

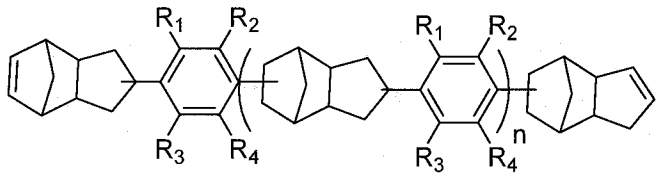
【0145】態樣2：態樣1a至1e中任一者之共聚物，其包含式A1之結構



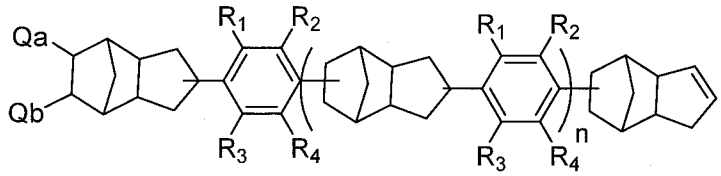
式A1

R_1至R_4每次出現獨立地包含氫、C_1-C_{12}烴基、或C_1-C_{12}烴氧基；n為至少一個1至100；═表示單鍵或雙鍵之鍵；當═出現為單鍵時，則存在Q_a和Q_b或Q_c和Q_d，當═每次出現為單鍵時，則存在Q_a至Q_d，其中Q_a至Q_d各自獨立地包含單鍵、氫、或末端官能基，其中當Q_a和Q_b各自為單鍵時，則Q_a和Q_b連接以形成環氧環或吖吭環，及當Q_c和Q_d各自為單鍵時，則Q_c和Q_d連接以形成環氧環或吖吭環。

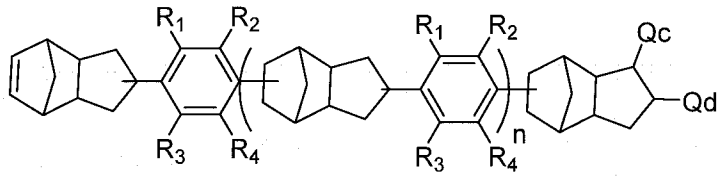
【0146】態樣3：態樣2之共聚物，其中式A1之共聚物包含式A1-1至A1-9：



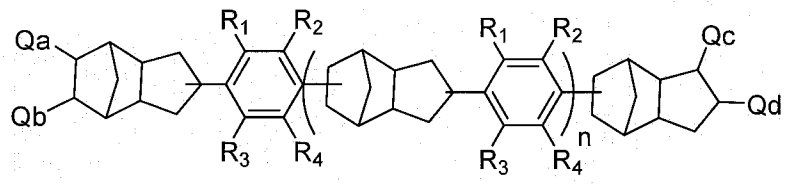
式 A1-1 ；



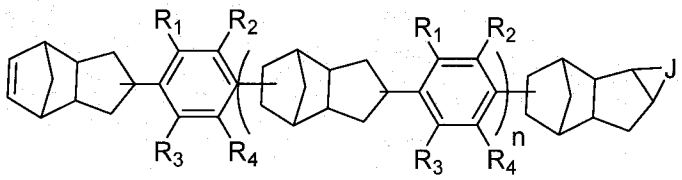
式 A1-2 ；



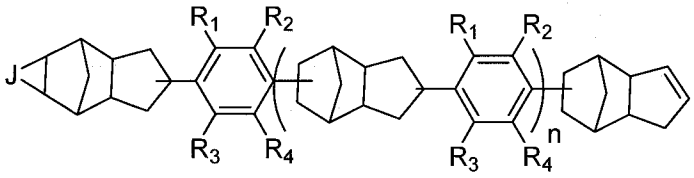
式 A1-3 ；



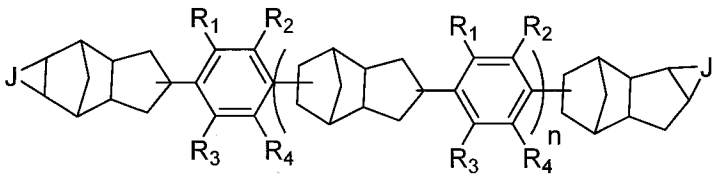
式 A1-4 ；



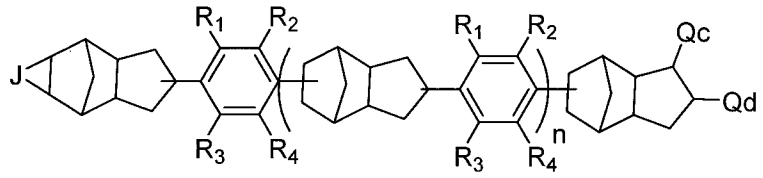
式 A1-5 ；



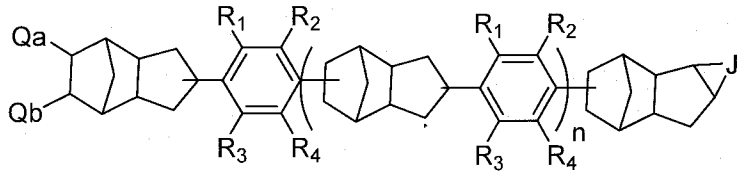
式 A1-6 ；



式 A1-7 ；



式 A1-8；



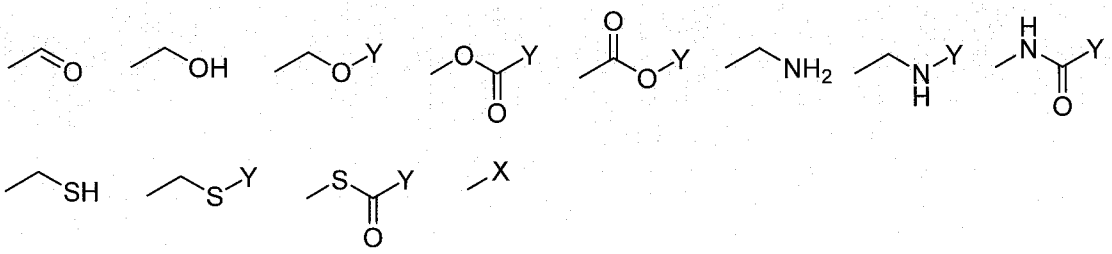
式 A1-9，

其中J為O或N。

【0147】態樣4：態樣3之共聚物，其中式A1-2至A1-9之共聚物各自衍生自式A1-1。

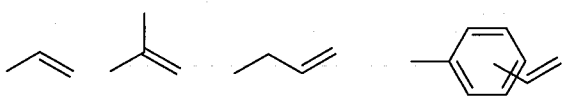
【0148】態樣5：前述態樣中之任一者之共聚物，其中末端官能基包含乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、馬來醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯系末端官能基、活化酯末端官能基、或酐末端官能基。

【0149】態樣6：前述態樣中之任一者之共聚物，其中末端官能基包含下列結構



，

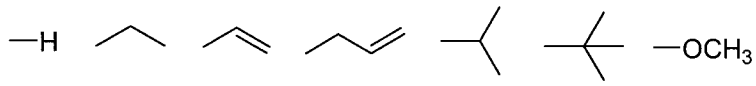
其中X為鹵素且Y每次出現獨立地包含下列結構



。

【0150】態樣7：前述態樣中之任一項之共聚物，其

中R_1至R_4每次出現獨立地包括下列者



。

【0151】態樣8：一種用於製備態樣2至7中之任一者之共聚物之方法，方法包含：使式A1之雙環戊二烯之雙鍵與試劑反應，以提供合成前驅物至至少一種式A1-2至式A1-9之共聚物或至少一種式A1-2至式A1-9之共聚物。

【0152】態樣9：用於製備態樣8之共聚物之方法，進一步包含製備式A1之雙環戊二烯，其中方法包含使雙環戊二烯與經R^1至R^4取代之苯單體反應。

【0153】態樣10：一種可固化熱固性組成物，其包含態樣1a至1d和2至7中之任一者之共聚物。

【0154】態樣11：態樣10之可固化熱固性組成物，其包含聚(苯醚)；交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合中之一或多者；阻燃劑、填料、偶合劑或其組合中之一或多者；或其組合。

【0155】態樣12：一種固化之熱固性組成物，其包含態樣10或11之可固化熱固性組成物之固化產物。

【0156】態樣13：一種包含態樣11之固化之熱固性組成物之物件，其中物件為複材、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件、層合物、或其組合；或物件為覆金屬層合物、電子複材、結構複材或其組合。

【0157】態樣14：一種清漆組成物，其包含態樣10或

11之可固化熱固性組成物和溶劑。

【0158】態樣15：一種由態樣14之清漆組成物製造之物件，較佳地，其中該物件為纖維、層、塗層、鑄造物件、預浸體、複材或層合物；或者其中該物件為金屬包覆層合物。

【0159】組成物、方法、及物件可替代地包含本文中所揭示之任何合適的材料、步驟或組分、由其所組成或基本上由其所組成。組成物、方法及物件可額外地或替代地配製成不含或實質上不含對於達成組成物、方法及物件之功能或目標非必要之任何材料(或種類)、步驟或組分。

【0160】本文中所揭示之所有範圍均包括端點，並且端點可獨立地相互合併(例如，範圍「高達25 wt%，或更具體地，5 wt%至20 wt%」是包括「5 wt%至25 wt%」之端點和範圍內之所有中間值等)。「組合」包括摻合物、混合物、合金、反應產物、類似物。「第一」、「第二」即類似術語不表示任何順序、數量或重要性，而是用於將一個元素與另一個元素區分。除非本文中另有說明或與上下文明顯矛盾，否則術語「a(一)」和「an(一)」及「the(該)」不表示數量的限制且應被解釋為涵蓋單數和複數。除非另有明確說明，否則「或」是指「及/或」。在整個說明書中對「一些具體例」、「具體例」等的引用是指結合該具體例描述的特定元件包括在本文中所述的至少一個具體例中，並且可能存在或可能不存在於其他具體例中。此外，應當理解，可以在各個具體例中以任何合適的

方式合併所描述的元件。「其組合」為開放式的，並且包括包含至少一種所列組分或性質及視需要地與未列出的類似或相等組分或性質一起之任何組合。

【0161】除非本文中另有規定，否則所有測試標準都為截至本申請案之申請日生效的最新標準，或者，若主張優先權，則為測試標準出現的最早優先權申請案之申請日。

【0162】除非另有定義，否則本文中所用的技術和科學術語具有與本申請案所屬領域中的技術人員通常理解的相同含義。所有引用的專利、專利申請案及其他參考文獻均藉由引用方式整體併入本文中。然而，若本申請案中的術語與併入參考文獻中的術語相抵觸或矛盾，則本申請案中的術語優先於來自併入參考文獻中的矛盾術語。

【0163】使用標準命名法描述化合物。例如，未經任何指定基團取代之任何位置被理解為其化合價經指定的鍵或氫原子填滿。不在兩個字母或符號之間的連接號(「-」)是用於指取代基的附接點。例如，-CHO通過羰基之碳附接。

【0164】如本文中所用，術語「烴基」無論為單獨使用，還為作為另一術語的前綴、後綴或片段使用，除非其被明確標識為「經取代之烴基」，否則均指僅含有碳和氫之殘基。烴基殘基可為脂肪族或芳族的、直鏈的、環狀的、二環的、支鏈的、飽和的或不飽和的。烴基殘基也可含有脂肪族、芳族、直鏈、環狀、二環、支鏈、飽和和不

飽和的烴部分之組合。當烴基殘基被描述為經取代時，其可含有除碳和氫之外的雜原子。

【0165】術語「烷基」是指支鏈或直鏈之不飽和脂肪族烴基，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、二級戊基、及正己基和二級己基。「烯基」是指具有至少一個碳-碳雙鍵之直鏈或支鏈一價烴基(例如，乙烯基(-HC=CH_2))。「烷氧基」是指經由氧連接之烷基(即，烷基-O-)，例如，甲氧基、乙氧基、及二級丁氧基。「伸烷基」是指直鏈或支鏈之飽和二價脂肪族烴基(例如，亞甲基(-CH_2-)或伸丙基(-(CH_2)$_3$-))。「伸環烷基」是指二價環狀伸烷基-C_nH_{2n-x}，其中x為藉由(多次)環化置換之氫的數量。「環烯基」是指具有一或多個環且環中之一或多個碳-碳雙鍵之一價基團，其中所有環成員皆為碳(例如，環戊基和環己基)。「芳基」是指含有特定碳原子數的芳烴基，諸如，苯基、蒽酮、茚烷基、或萘基。「伸芳基」是指二價芳基。「烷基伸芳基」是指經烷基取代之伸芳基。「芳基伸烷基」是指經芳基(例如，苯甲基)取代之伸烷基。前綴「鹵(halo)」是指包括一或多個氟、氯、溴、或碘取代基之基團或化合物。可存在不同鹵基(例如，溴和氟)之組合，或僅存在氯基。前綴「雜」是指化合物或基團包括至少一個為雜原子之環成員(例如，1、2、或3個雜原子)，其中該(多個)雜原子各自獨立地為N、O、S、Si、或P。「經取代」是指化合物或基團經至少一個(例如，1、2、3、或4個)取代基取代，取代基

可各自獨立地為C_{1-9}烷氧基、C_{1-9}鹵烷氧基、硝基(-NO_2)、氰基(-CN)、C_{1-6}烷基磺醯基(-$S(=O)_2$-烷基)、C_{6-12}芳基磺醯基(-$S(=O)_2$-芳基)硫醇基(-SH)、硫氰基(-SCN)、甲苯磺醯基($CH_3C_6H_4SO_2$-)、C_{3-12}環烷基、C_{2-12}烯基、C_{5-12}環烯基、C_{6-12}芳基、C_{7-13}芳基伸烷基、C_{4-12}雜環烷基、及C_{3-12}雜芳基以代替氫，前提為不超過經取代之原子的正常化合價。基團中所示的碳原子數不包括任何取代基。例如-CH_2CH_2CN為經腈取代之C_2烷基。

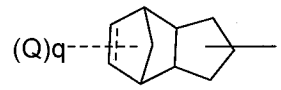
【0166】雖然已描述了特定的具體例，申請人或發明所屬技術領域中的其他技術人員可能會想到目前無法預見或可能無法預見的替代、修飾、變化、改善及實質等效物。因此，所提交的和可能經修正的所附申請專利範圍旨在涵蓋所有此類替代、修飾、變化、改善、及實質等效物。

【發明申請專利範圍】

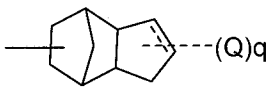
【請求項1】一種共聚物，其包含各自衍生自雙環戊二烯之重複單元和終端單元。

【請求項2】一種共聚物，其係衍生自第一單體、第二單體、及終端單元單體，其中該第一單體和該終端單元單體各自為雙環戊二烯，且該第二單體為未經取代或經C_1-C_{12}烴基或C_1-C_{12}烴氧基取代之苯。

【請求項3】如請求項1或請求項2之共聚物，其中該終端單元包含式E-1、式E-2、或其組合：



式E-1，



式E-2

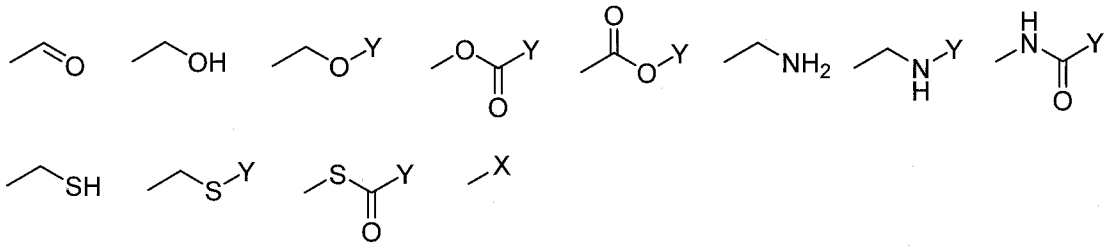
其中：

┅┅表示單鍵或雙鍵之鍵；

當┅┅出現為單鍵時，則q為2，

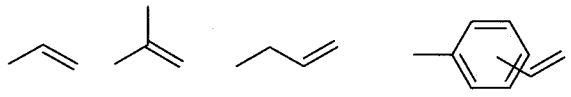
Q每次出現包含氫或末端官能基、或在同一端的二個Q連接以形成環氧環或吖吭環(aziridine ring)；且，

其中，該末端官能基包含乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、馬來醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯系末端官能基、活化酯末端官能基、或酐末端官能基、或下列結構：



，

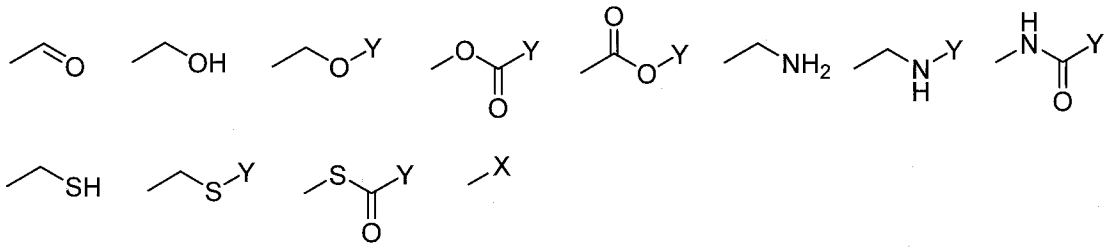
其中X為鹵素且Y每次出現獨立地包含下列結構：



。

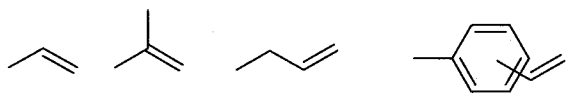
【請求項4】如請求項1或2之共聚物，其中該終端單元視需要地與環氧環或吖吭環稠合、或視需要地經至少一個末端官能基取代；且，

其中，該末端官能基包含乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、馬來醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯系末端官能基、活化酯末端官能基、或酐末端官能基、或下列結構：



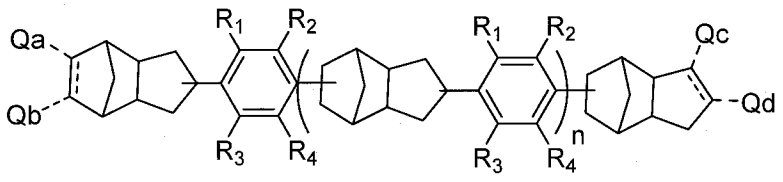
，

其中X為鹵素且Y每次出現獨立地包含下列結構：



。

【請求項5】如前述請求項1或2之共聚物，其包含式A1之結構



式 A1

R_1至R_4每次出現獨立地包含氫、C_1-C_{12}烴基、或C_1-C_{12}烴氧基；

n為1至100之至少一個；

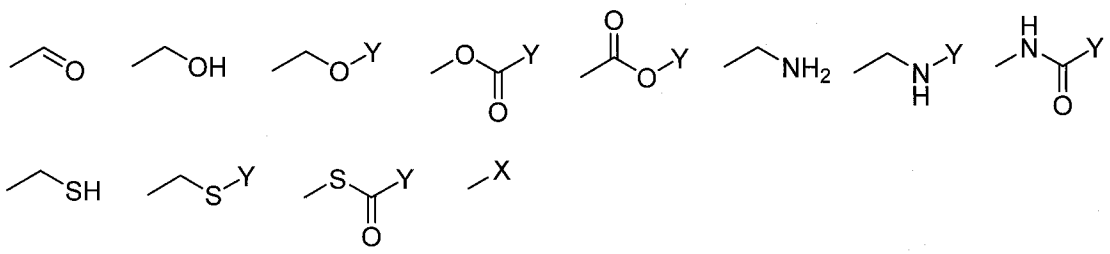
═══表示單鍵或雙鍵之鍵；

當═══之出現為單鍵時，則Q_a和Q_b或Q_c和Q_d存在，

當═══之每次出現為單鍵時，則Q_a至Q_d存在，

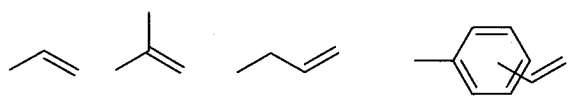
其中Q_a至Q_d各自獨立地包含氫、末端官能基、或Q_a和Q_b連接以形成環氧環或吖吭環及/或Q_c和Q_d連接以形成環氧環或吖吭環；且，

其中，該末端官能基包含乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、馬來醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯系末端官能基、活化酯末端官能基、或酐末端官能基、或下列結構：



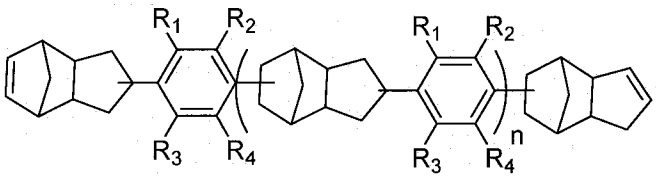
，

其中X為鹵素且Y每次出現獨立地包含下列結構：

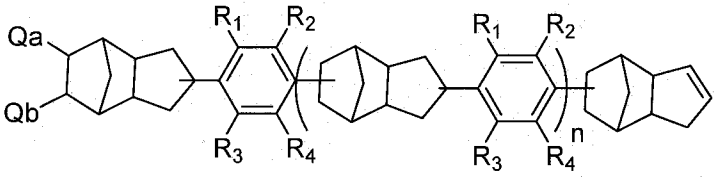


。

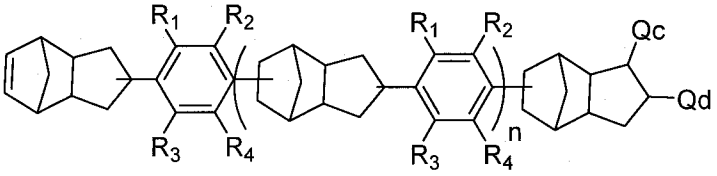
【請求項6】如請求項5之共聚物，其中該式A1之共聚物包含式A1-1至A1-9：



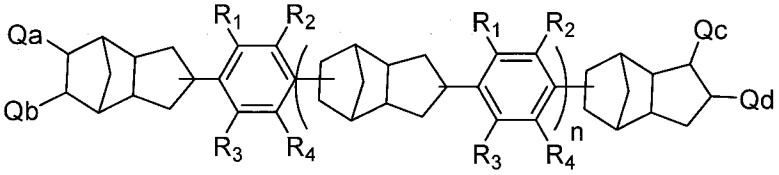
式A1-1；



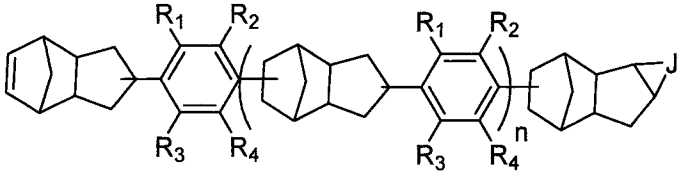
式A1-2；



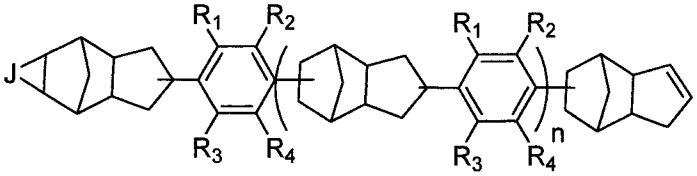
式A1-3；



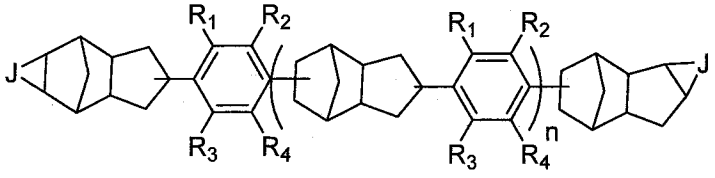
式A1-4；



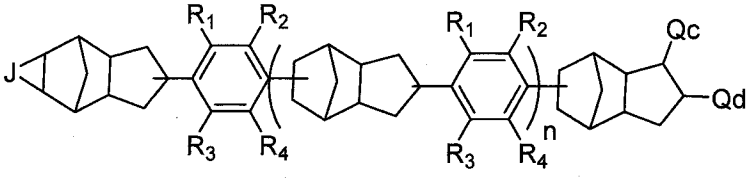
式A1-5；



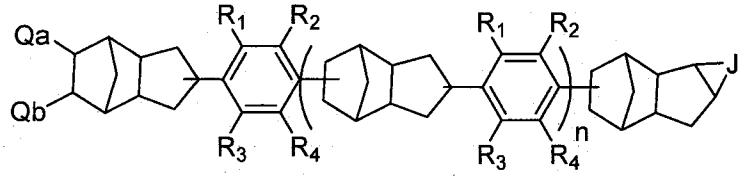
式A1-6；



式A1-7；



式A1-8；

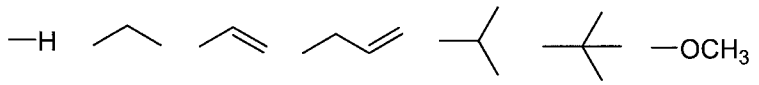


式 A1-9，

其中 J 為 O 或 N。

【請求項 7】如請求項 6 之共聚物，其中該式 A1-2 至 A1-9 之共聚物各自衍生自該式 A1-1。

【請求項 8】如前述請求項 5 之共聚物，其中 R_1 至 R_4 每次出現獨立地包含下列者



。

【請求項 9】一種用於製備如請求項 6 之共聚物之方法，該方法包含：使式 A1 之雙環戊二烯之雙鍵與試劑反應以提供至少一種式 A1-2 至式 A1-9 之共聚物之合成前驅物或至少一種式 A1-2 至式 A1-9 之共聚物；且，其中該試劑為能夠形成至少如請求項 3 至 5 中任一項之末端官能基之化合物。

【請求項 10】如請求項 9 之用於製備共聚物之方法，進一步包含該式 A1 之雙環戊二烯之製備，其中該方法包含使雙環戊二烯與經 R_1 至 R_4 取代之苯單體反應。

【請求項 11】一種可固化熱固性組成物，其包含如請求項 1 或 2 之共聚物。

【請求項 12】如請求項 11 之可固化熱固性組成物，其包含

聚(苯醚)；

一或多種交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、

或其組合；

一或多種阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合；

或其組合。

【請求項13】一種固化之熱固性組成物，其包含如請求項11之可固化熱固性組成物之固化產物。

【請求項14】一種包含如請求項13之固化之熱固性組成物之物件，其中

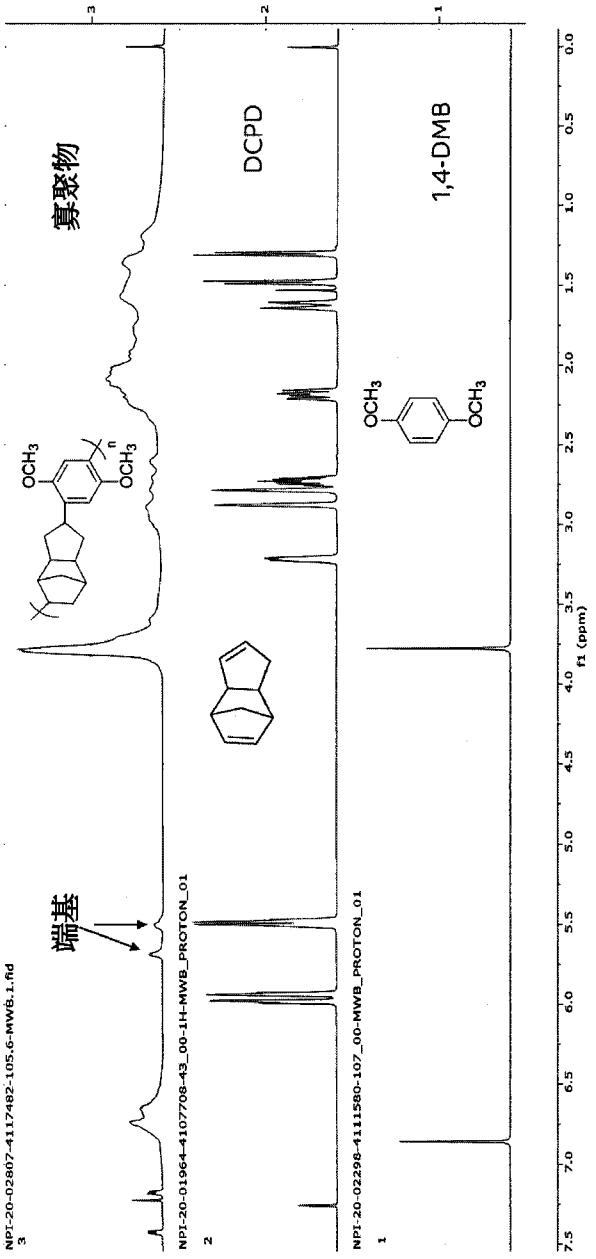
該物件為複材、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件、層合物、或其組合；或

該物件為覆金屬層合物、電子複材、結構複材、或其組合。

【請求項15】一種清漆組成物，其包含如請求項11之可固化熱固性組成物和溶劑。

【請求項16】一種由如請求項15之清漆組成物製造之物件，其中該物件為纖維、層、塗層、鑄造物件、預浸體、複材、或層合物。

【發明圖式】


寡聚物
端基
DCPD
1,4-DMB
OCH3
OCH3
n
NPI-20-02807-4117482-105.6-MWB.1.fid
3
NPI-20-01964-4107708-43_00-1H-MWB_PROTON_01
2
NPI-20-02298-4111580-107_00-MWB_PROTON_01
1
f1 (ppm)

【圖 1】