



(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 I537281 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：104133283

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07F9/32 (2006.01) C08L71/12 (2006.01)

(71)申請人：長春人造樹脂廠股份有限公司 (中華民國) CHANG CHUN PLASTICS CO., LTD.
(TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：林慶炫 LIN, CHING HSUAN (TW)；王炳傑 WANG, PING CHIEH (TW)；杜安邦
TU, AN PANG (TW)；黃坤源 HWANG, KUEN YUAN (TW)；曾君玉 TSENG,
CHUN YU (TW)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201002731A

JP 2001-220427A

US 6441067B1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 35 頁

(54)名稱

磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物及其熱固化物

PHOSPHINATED POLY(2,6-DIMETHYL PHENYLENE OXIDE) OLIGOMERS AND THERMOSETS
THEREOF

(57)摘要

本發明係關於磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物及其製備方法。其中，本發明含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物可進一步用於製備難燃熱固化物，該熱固化物具有阻燃性，低介電常數，低介電損失及高玻璃轉移溫度。

The invention discloses the preparation of phosphinated poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) oligomers. According to the invention, the thermosets made from phosphinated poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) oligomers comprising unsaturated double bonds exhibit low dielectric constant, low dissipation factor, and high glass transition temperature.

指定代表圖：

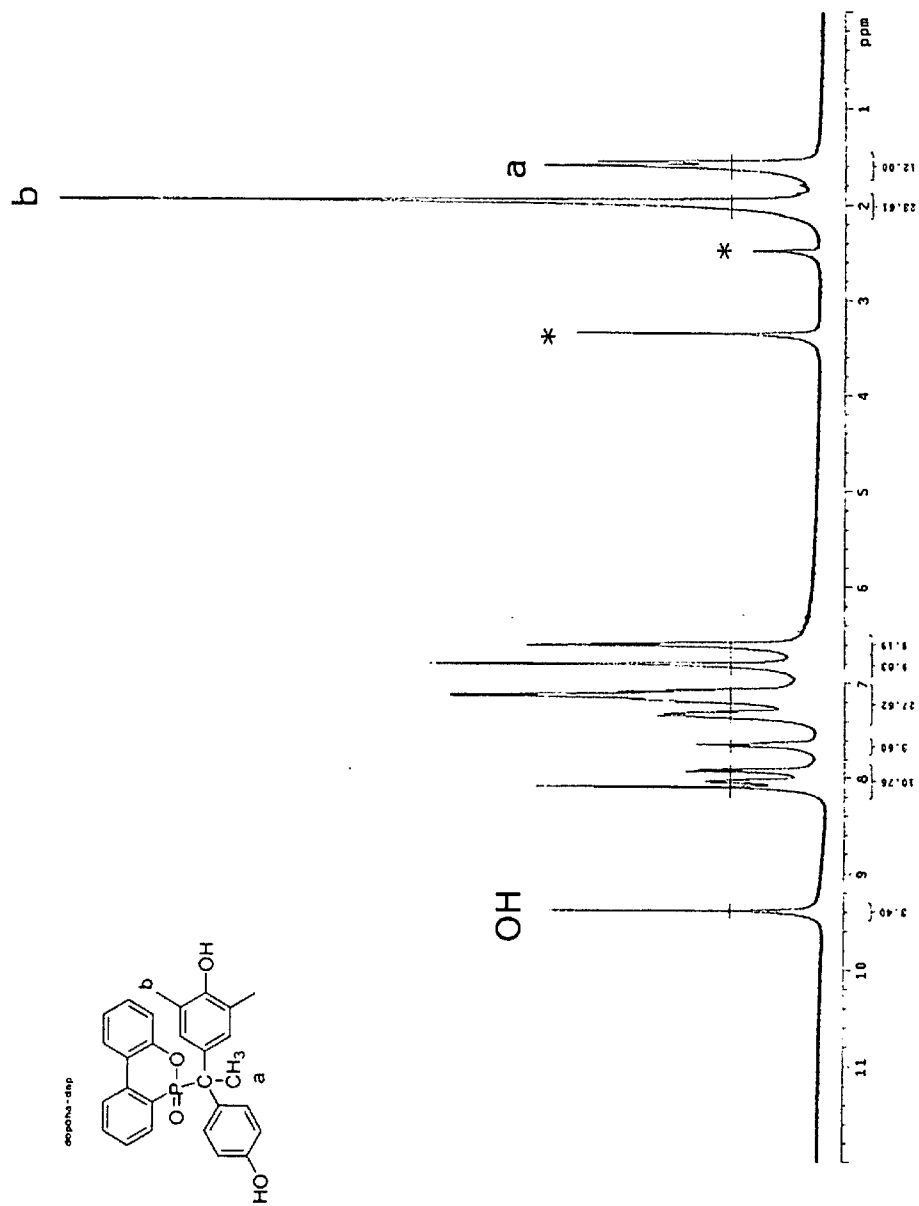
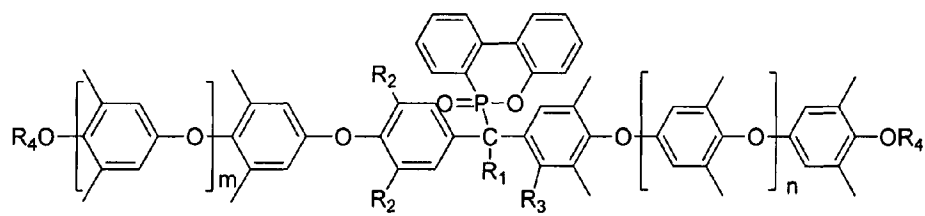
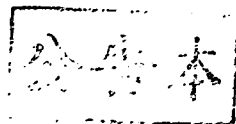


圖 1

特徵化學式：





發明摘要

104133283

※ 申請案號：

※ 申請日： 104. 10. 08

※ I P C 分類：

C07F 9/32 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

【發明名稱】

磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物及其熱固化物

Phosphinated poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) oligomers and
thermosets thereof

【中文】

本發明係關於磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物及其製備方法。其中，本發明含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物可進一步用於製備難燃熱固化物，該熱固化物具有阻燃性，低介電常數，低介電損失及高玻璃轉移溫度。

【英文】

The invention discloses the preparation of phosphinated poly(2,6-dimethy phenylene oxide) oligomers. According to the invention, the thermosets made from phosphinated poly(2,6-dimethy phenylene oxide) oligomers comprising unsaturated double bonds exhibit low dielectric constant, low dissipation factor, and high glass transition temperature.

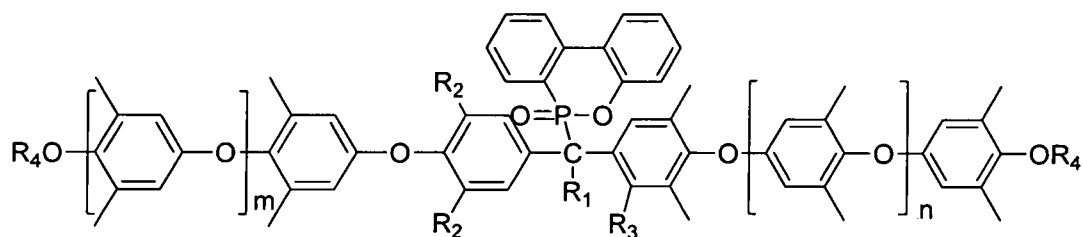
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物及其熱固化物

Phosphinated poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) oligomers and thermosets thereof

【技術領域】

本發明係關於磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物及其製備方法。其中，本發明含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物可進一步硬化以製備難燃熱固化物，該熱固化物具有阻燃性，低介電常數，低介電損失及高玻璃轉移溫度。

【先前技術】

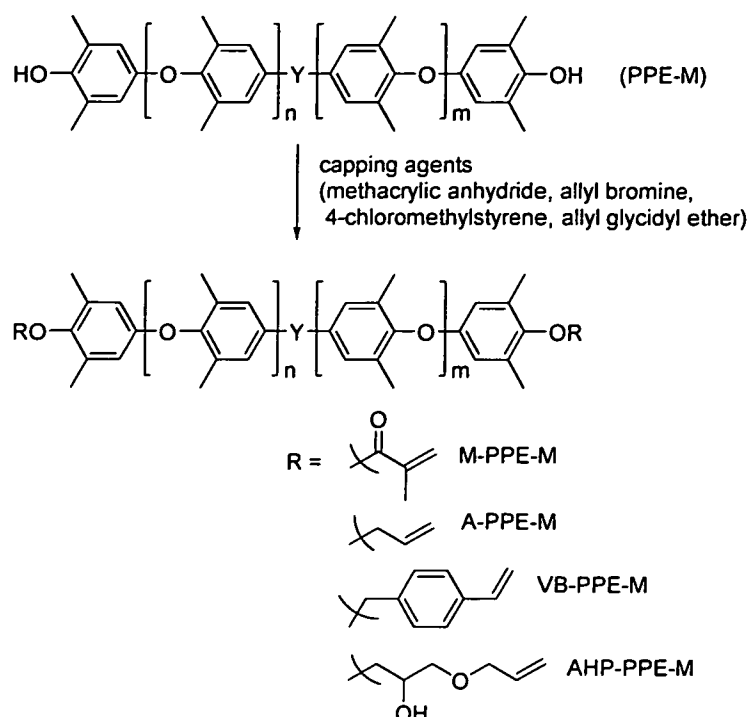
隨著半導體技術的進步，元件的尺寸也不斷地縮小，而進入微米領域中，則單一層導線已經不敷使用，必須朝向三度空間發展，所以必須建構多層金屬內連線，才能滿足發展的需求。在多層金屬內連線製程中，主要有兩個問題會影響其效能：一、為金屬導線與介電質層所引起的訊號傳遞延遲(RC delay)；二、為金屬導線之間的訊號干擾(cross talk)，另外訊號傳遞的速度和介電常數平方成反比與介電損失成正比關係，因此發展低介電材料為現今重要的課題。

聚(2,6二甲苯醚)(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)或簡稱PPO)為一種工程塑膠，於1956年由美國奇異(General Electric)公司的A.S. Hay所研發出的熱塑性高分子[1]。PPO結構剛硬，致使其具有高玻璃轉移溫度(T_g 約 210°C)、高抗拉強度、剛性、耐衝擊強度、潛變阻抗性，及低膨脹係數($\text{CTE}: 2.9 \times 10^{-5} \text{ in}/^{\circ}\text{F}$, $-20^{\circ}\text{F} \sim 150^{\circ}\text{F}$)等特性，除此，PPO對溶劑具有良好的阻抗性，耐酸、耐鹼，且低吸水率。高

分子常以射出的方法成型，而PPO具有低的成型收縮率。在電氣特性方面，PPO具有低介電常數。

為達成高性能及高尺寸安定性的要求，銅箔基板樹脂需要求熱固性。但礙於PPO本身結構關係，使得自身交聯硬化有困難性，限制了PPO在基板發展與應用，學者Ueda等人[2]以氧化偶合反應將2,6-二甲基苯酚 (2,6-Dimethylphenol) 與 2-烯丙基-6-甲酚 (2-Allyl-6-methylphenol) 共聚，得到側鏈具有烯丙基的PPO，改質後的PPO，可自身成為熱固性高分子，經改質PPO硬化後，依然具有高的T_g，以及低的介電常數。然，由於PPO具有高分子量，使其具有相當高之黏性，且溶解度不佳，對玻璃纖維的含浸性不佳，而限制其在銅箔基板的應用。

2006年，Ishii等人合成低分子量之遙螯PPE巨分子單體(telechelic PPE macromonomers, PPE-M)，並將該巨分子單體之酚末端基和4-氯甲基苯乙烯進行反應，而到苯乙烯末端的PPO化合物，其結構如式(1)之乙烯苯基化PPE巨分子單體(VB-PPE-M)所示[3]。2007年Peters等人將PPE-M與環氧樹脂及氰酸酯進行共聚，使其熱固化物之性能大幅提升[4]。2011年，Peters等人[5]將SABIC公司旗下商品PPE-M(或稱Noryl[®] SA90)之末端酚基進行改質，使其末端具有不飽和雙鍵結構，如式(1)所示。當將PPE-M導入含甲基丙烯酸酯(methacrylate)末端基時，其結構式如式(1)之甲基丙烯酸基化PPE巨分子單體(M-PPO-M)，其商品名為 NORYL[™] Resin SA 9000。



式(1)：含不飽和基之PPO

由於現今印刷電路板的發展，對於高頻基板的電氣性質、熱性質及難燃性等方面的要求甚高，尤其在UL-94難燃測試須達到V-0等級，因此材料在此方面仍有進步的空間，才能使得PPO符合現今市場之需求，增加其應用價值。然而，PPO具有燃燒性，無法達成電子級產品UL-94 V-0的要求。近年來，有機磷化合物已被研究出對於高分子聚合物具有較佳的耐燃特性，而且相較於含鹵素耐燃劑，有機磷化合物為固相阻燃，較不會產生煙霧及有毒氣體。習知之添加型耐燃劑，除了會降低材料的機械性質之外，也會因為耐燃劑分子的遷移或揮發而造成其耐燃效果的下降。在早期研究中，額外添加難燃劑使之可以達到最佳的難燃效果。例如學者Leu等人[6]利用含氮之磷系阻燃劑添加至PPO中，因阻燃劑的氮磷共乘效應，使之UL-94達到V-0等級。另外在PPO與聚苯乙烯(PS)混摻系統中，雖增強PPO的耐衝擊強度，但在難燃方面卻是下滑的情況，需再添加難燃劑，以達到最佳的難燃效果，因此學者Takeda等人[7]利用不同的含磷芳香族難燃劑，探討對PPO/PS的難燃效果。發現添加含磷難燃劑，可以有效減少燃燒

的自熄時間，提升其耐燃性。另外，林等人於2014年揭露一系列磷系衍生物，是以9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene10-oxide，以下稱DOPO)，將具阻燃的磷基團直接導入PPO的結構中，以取代額外添加難燃劑[8]。其結果在磷含量為1%時在UL-94達到VTM-0等級，顯示藉由含磷基團的導入確實能有效提升其難燃性。

參考文獻：

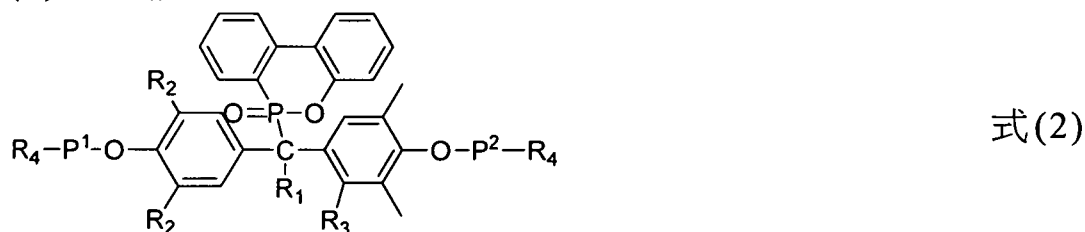
1. Hay, A. S. J. Polym Sci Part A: Polym Chem 1998, 36, 505.
2. Fukuhara, T.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. Polymer 2004, 45, 843
3. US 6,995,195 B2
4. E. N. Peters, A. K., E. Delsman, H. Guo, A. Carrillo, G. Rocha In Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference (ANTEC 2007): Plastics Encounter, Cincinnati, Ohio., 6-11 May, 2007; Curran Associates, Inc.; pp 2125-2128.
5. S. Fisher, H. G., M. Jeevanath, E. Peters, SABIC Innovative Plastics In *Polyphenylene Ether Macromonomer: X. Vinyl Terminated Telechelic Macromers*, 69th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers 2011 (ANTEC 2011), Boston, Massachusetts, USA, 1-5 May, 2011; pp 2819-2822.
6. Leu, T. S.; Wang, C. S. J Appl Polym Sci 2004, 92, 410
7. Kunihiro, T.; Fumiko, A.; Masao, K.; Shigeki, T. J Appl Polym Sci 1997, 64, 1175.
8. Lin, C. H., Tsai, Y. J., Shih, Y. S., Chang, H. C. Polym Degradation and Stability 2014, 99, 105

【發明內容】

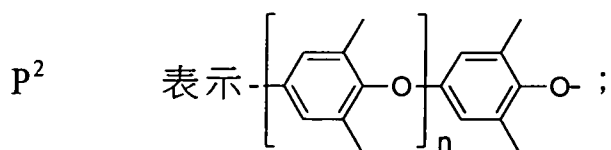
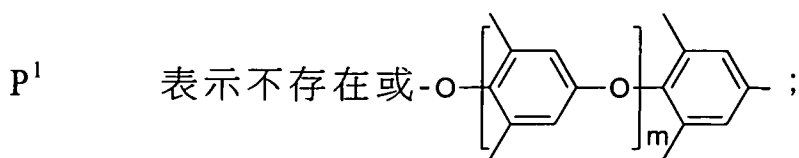
本發明係關於磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物，具體而言，本發明包含兩種態樣，首先將磷基團導入到PPO中，得到具有磷基團的雙酚寡聚物，特別是磷系聚(2,6二甲基苯醌)雙酚寡聚物。接著再將製得之磷系聚(2,6二甲基苯醌)雙酚寡聚物進行改質，導入三種不飽和雙鍵，進一步製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物。例如將磷系聚(2,6二甲基苯醌)雙酚寡聚物與4-氯甲基苯乙烯反應得到苯乙烯化之磷系PPO，由於苯乙烯基團為低極性且疏水的結構，將具有低介電常數及低介電損失，以獲得具有難燃性低介電之熱固化物。

磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物

因此，本發明之磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物，其包含如下式(2)之結構：



其中各別基團具有以下含義：



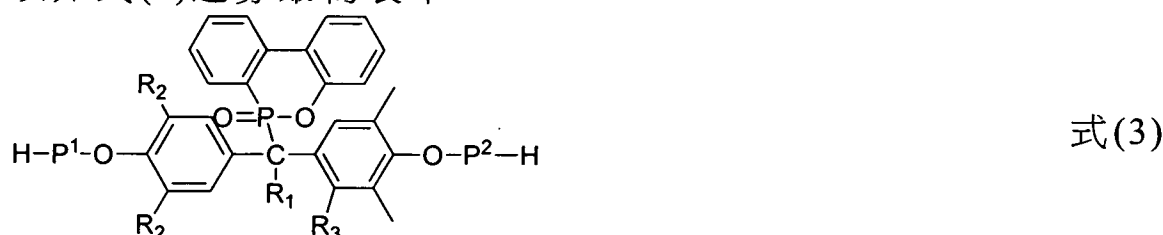
R_1 、 R_2 、 R_3 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；

R_4 表示H或具有1至10個C原子及包含0至3個氧原子之烯基、芳基或其組合，較佳為 、 或 ；

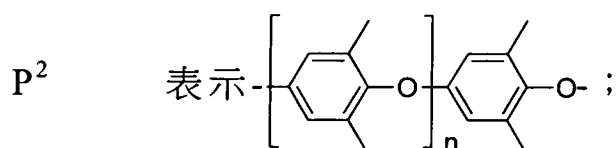
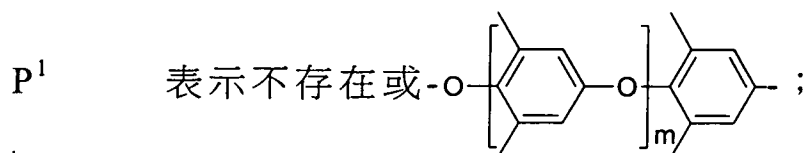
m 、 n 各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物

本發明上述磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物中，其中當 R^4 為H時，式(2)為磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物，且至少一式(2)寡聚物係以如式(3)之寡聚物表示：



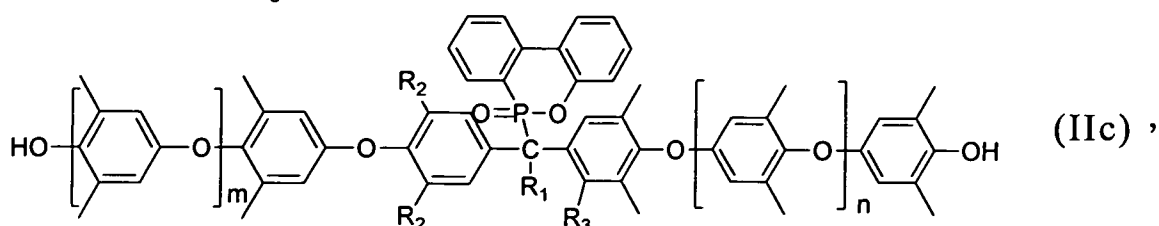
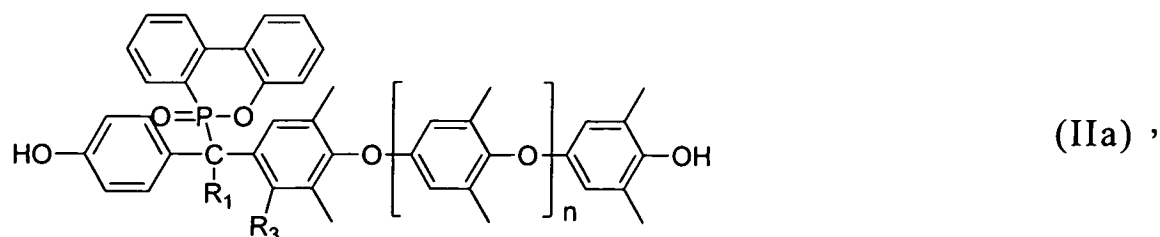
其中各別基團具有以下含義：



R_1 、 R_2 、 R_3 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；

m 、 n 各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

具體而言，至少一式(3)寡聚物係以如式(IIa)或式(IIc)之寡聚物表示：

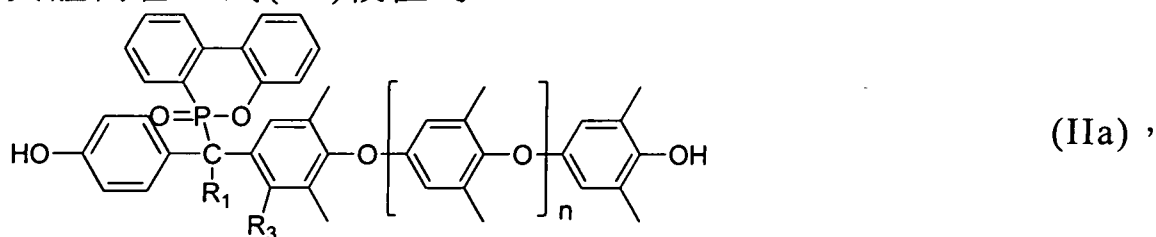


其中各別基團具有以下含義：

R_1 、 R_2 、 R_3 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；

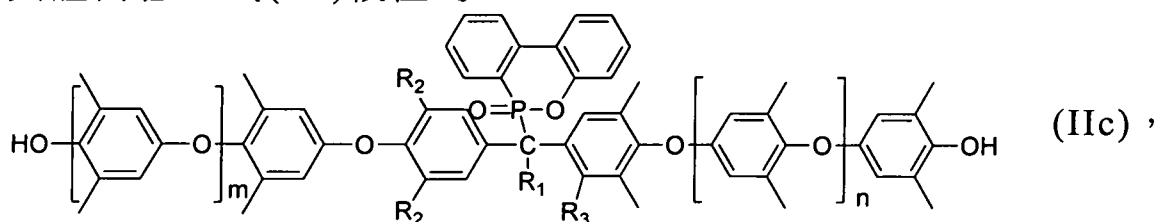
m 、 n 各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

具體而言，式(IIa)較佳為：

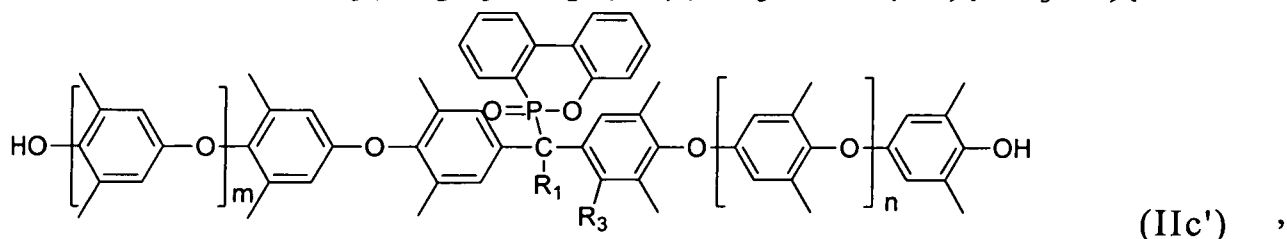


其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 且 R_3 為H或 CH_3 。

具體而言，式(IIc)較佳為：



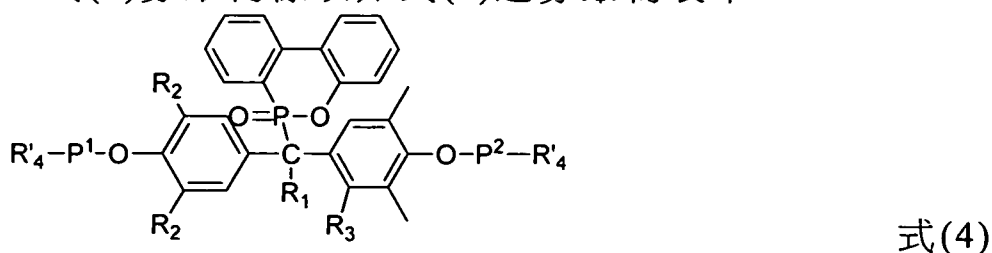
其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_2 為H或 CH_3 且 R_3 為H或 CH_3 ；或



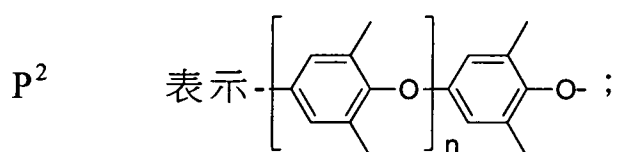
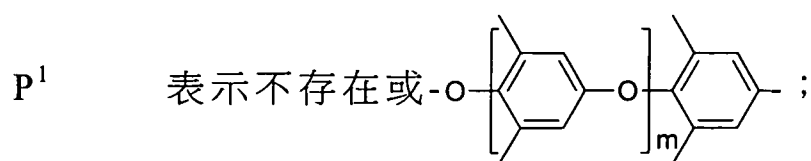
其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 且 R_3 為H或 CH_3 。

含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物

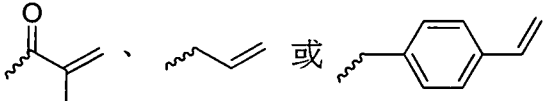
本發明上述之磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物中，其中當 R^4 不為H時，式(2)為含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物，其中至少一式(2)寡聚物係以如式(4)之寡聚物表示：



其中各別基團具有以下含義：

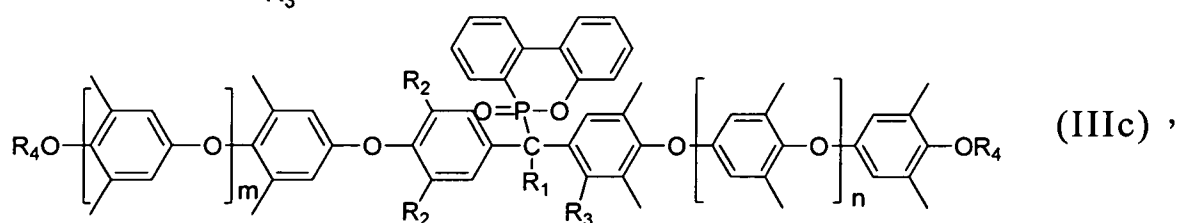
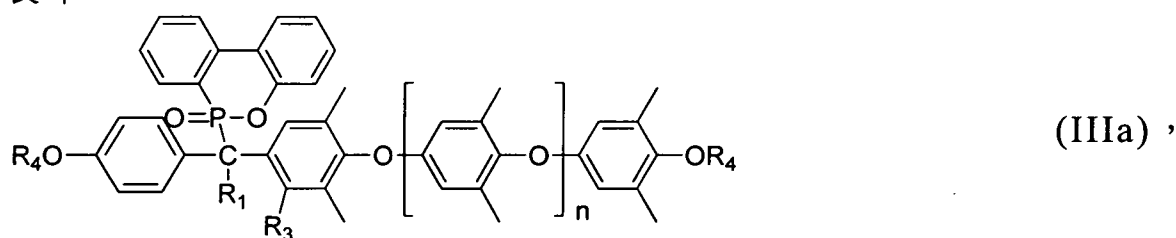


R_1 、 R_2 、 R_3 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；

R'_4 具有1至10個C原子及包含0至3個氧原子之烯基、芳基或其組合時，較佳為 ；

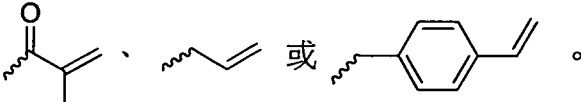
m 、 n 各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

具體而言，其中至少一式(4)寡聚物係以如式(IIIa)或式(IIIc)之寡聚物表示：



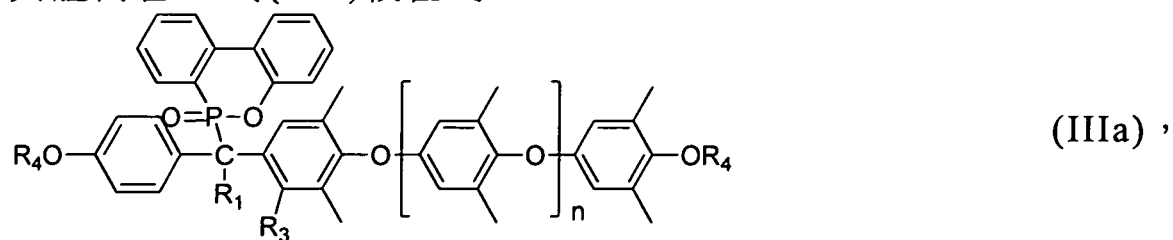
其中各別基團具有以下含義：

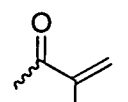
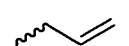
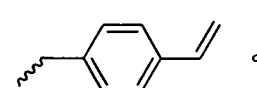
R_1 、 R_2 、 R_3 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；

R_4 表示H或具有1至10個C原子及包含0至3個氧原子之烯基、芳基或其組合，較佳為 。

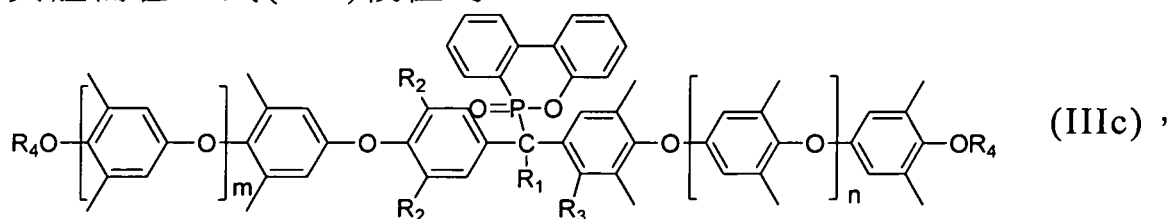
m、n 各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

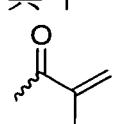
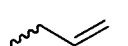
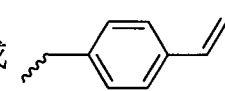
具體而言，式(IIIa)較佳為：

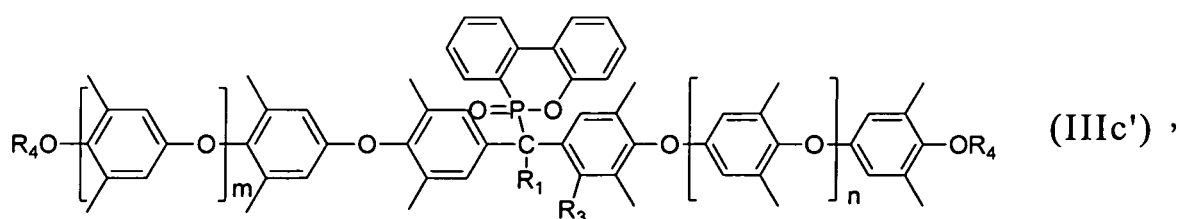


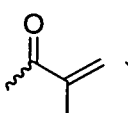
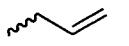
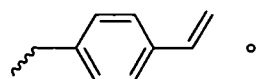
其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為 、 或 。

具體而言，式(IIIc)較佳為：

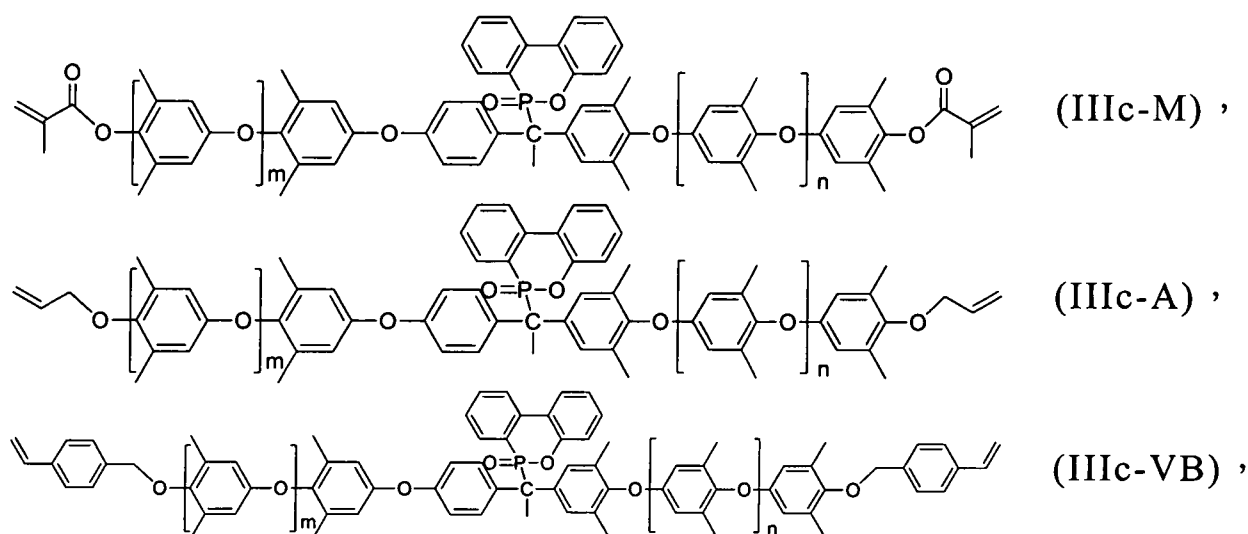


其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_2 為H或 CH_3 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為 、 或 ；或



其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為 、 或 。

具體而言，其中至少一該式(4)寡聚物係以如式(IIIc-M)、式(IIIc-A)或式(IIIc-VB)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物表示，

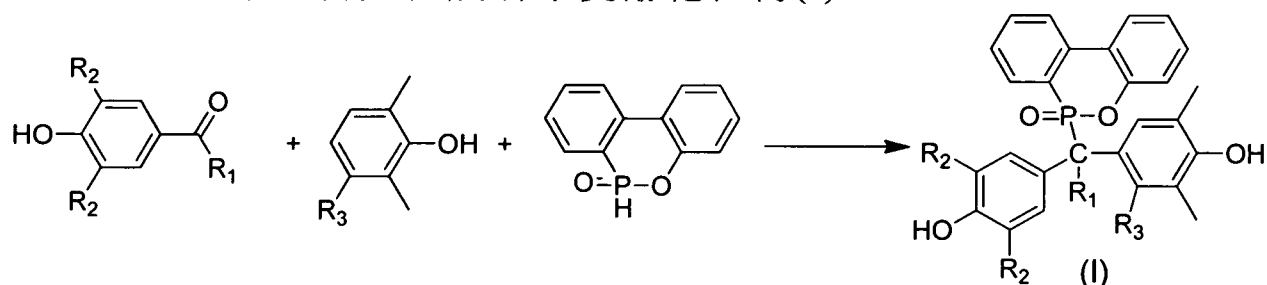


其中m及n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

以上之相關發明之實施，將以下列實施方式中之具體實施例說明。

磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物之製備方法

本發明中，首先合成磷系雙酚化合物(I)，



其中， R_1 、 R_2 或 R_3 各自彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基；接著以雙酚化合物(I)和2,6-二甲基苯酚在CuCl及胺類化合物(如二丁胺 (dibutylamine, DBA) 或4-二甲基胺吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP))催化下，合成磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物。

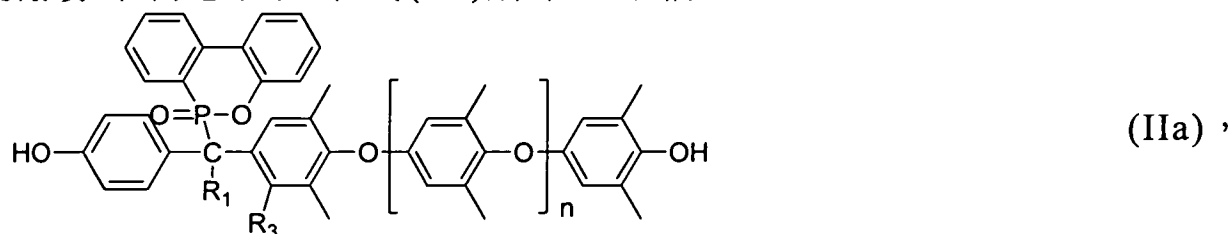
具體而言，合成式(2)中磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物之方法，其包括使化合物(I)與2,6-二甲基苯酚，在CuCl與胺類化合物(如二丁胺(dibutylamine)或4-二甲氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine))催化下進行反應，以製得磷系聚(2,6二甲基苯醚)雙酚寡聚物，其中 R_1 及 R_2 各彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為

H、甲基或乙基；

本發明上述方法中，其中所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物係包括至少一種式(3)之寡聚物。

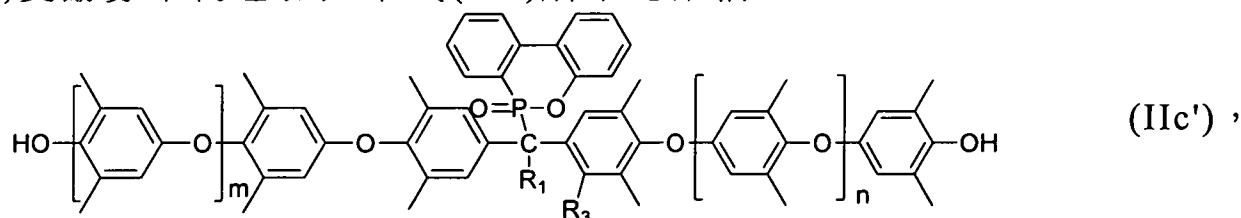
具體而言，本發明上述方法中，其中所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物係包括至少一種式(IIa)或式(IIc')之寡聚物。

本發明上述方法中，當 R_2 為氫時，所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物包含如下式(IIa)所示之結構：



其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 且 R_3 為H或 CH_3 。

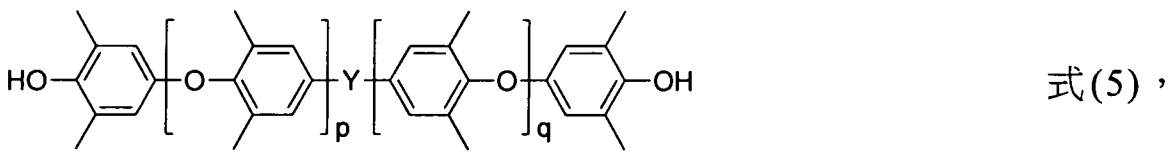
本發明上述方法中，當 R_2 為 CH_3 時，所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物包含如下式(IIc')所示之結構：



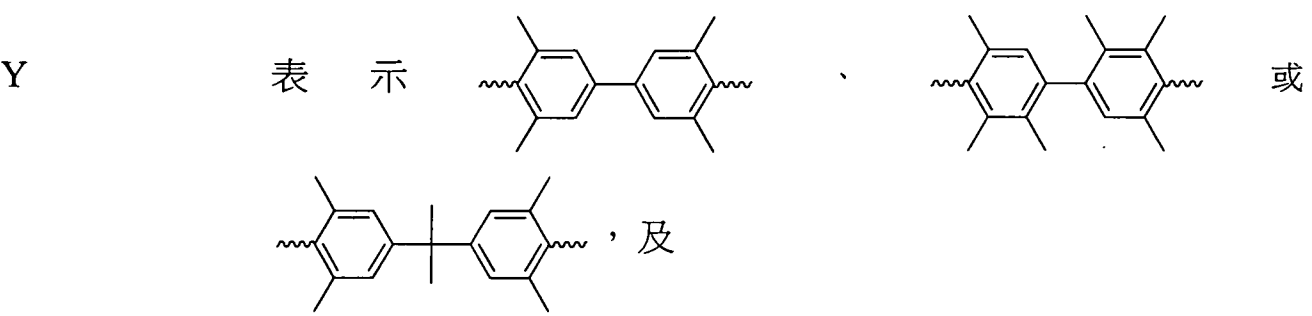
其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 且 R_3 為H或 CH_3 。

以雙酚和高分子量型PPO進行再重排反應(redistribution)為一製造雙酚官能基PPO方法。然而，再重排反應，往往會因副反應而導致高低雙分佈分子量。而高分子量的產物，則因溶解性不佳，含浸性不佳而影響其於銅箔基板的應用。為獲得溶解性佳，含浸性佳的產物，本發明跳脫傳統思維，使用PPO寡聚物(如SABIC的SA-90)為起始原料，將磷系二酚和 SA-90進行再重排反應，而得到溶解性佳，對玻璃含浸性佳，且同時具有阻燃特性之磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物。

本發明上述方法中，其中包括使式(I)與式(5)聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物：



在過氧化苯甲醯催化下進行再重排反應，以製得磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物，其中

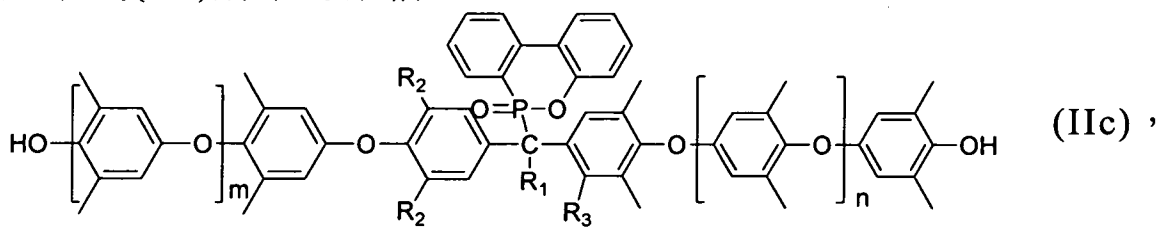


p、q 各彼此獨立地表示0至50之整數。

本發明上述方法中，其中所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物係包括至少一種式(3)之寡聚物。

具體而言，本發明上述方法中，其中所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物係包括至少一種式(IIc)之寡聚物。

本發明上述方法中，所製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物包含如下式(IIc)所示之結構：



其中，R₁為H、CH₃或C₂H₅、R₂為H或CH₃且R₃為H或CH₃。

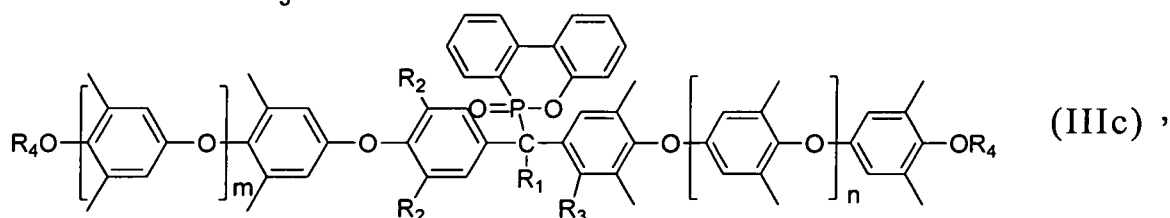
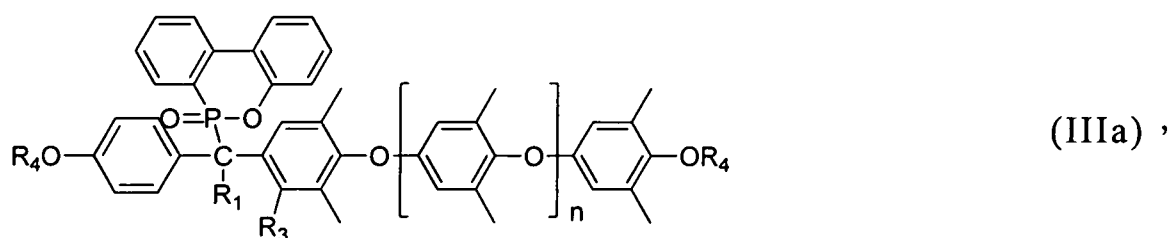
製備含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物之方法

製備含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物之方法，其包括將前述製得之磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物藉由末端羥基結構在鹼觸媒催化下，與甲基丙烯酸酐(methacrylic anhydride)、烯丙基溴

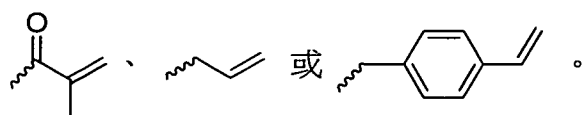
(allyl bromine)或4-氯甲基苯乙烯(4-chloromethylstyrene)反應，而製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物。

本發明上述方法中，其中所製得之該含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物係包括至少一種式(4)之寡聚物。

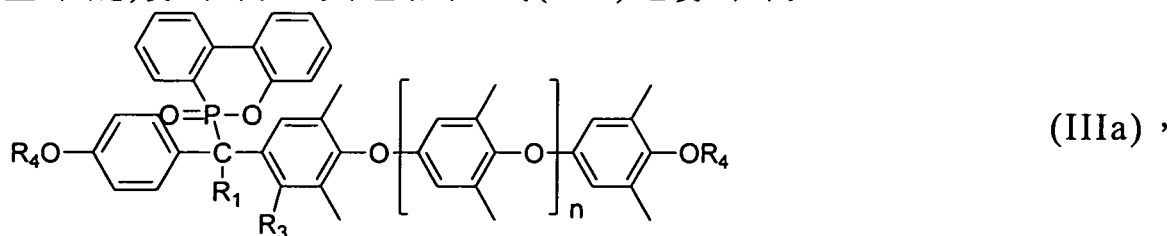
具體而言，本發明上述方法所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物，其包括如式(IIIa)及式(IIIc)之寡聚物至少之一者：



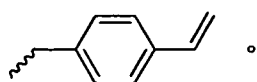
其中， R_1 、 R_2 或 R_3 各自彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基，較佳為H、甲基或乙基，及 R_4 表示H或具有1至10個C原子之烯基、芳基或其組合，其中包含0至3個O原子，較佳為



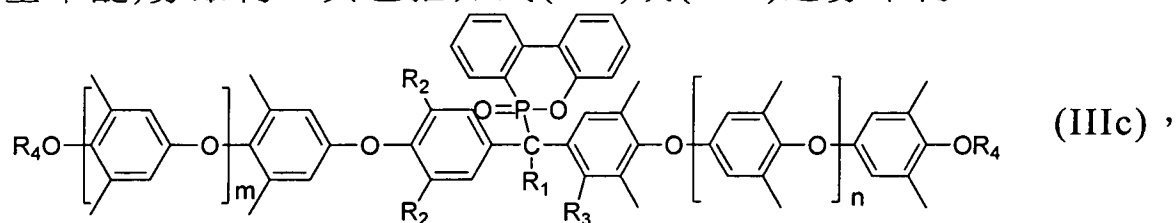
具體而言，本發明上述方法所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物，其包括如式(IIIa)之寡聚物：



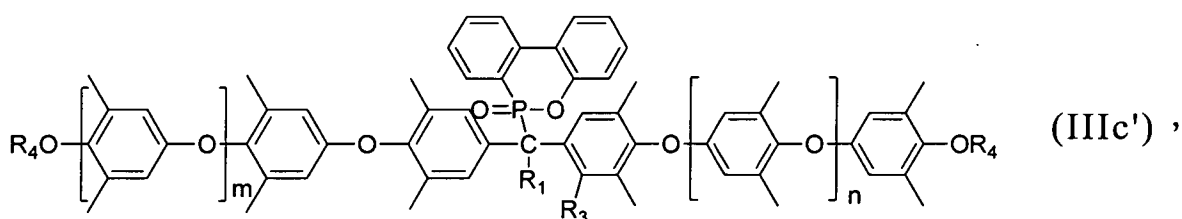
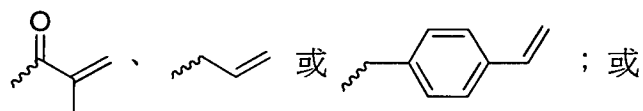
其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為



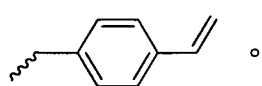
具體而言，本發明上述方法所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物，其包括如式(IIIc)或(IIIc')之寡聚物：



其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_2 為H或 CH_3 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為

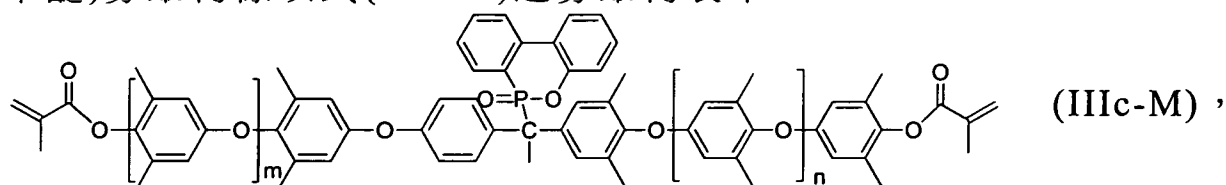


其中， R_1 為H、 CH_3 或 C_2H_5 、 R_3 為H或 CH_3 ，且 R_4 為



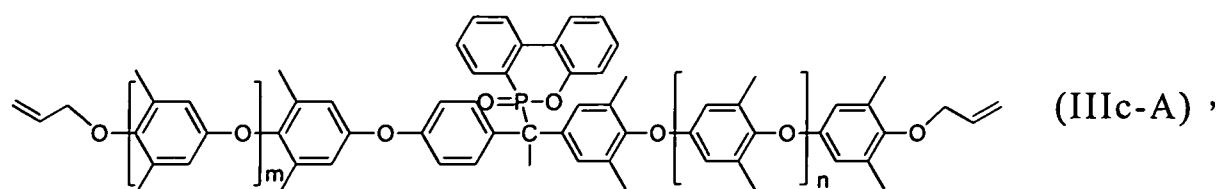
本發明上述方法中，其中該鹼觸媒係選自由碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、碳酸氫鈉($NaHCO_3$)、或其組合所組成之群。

本發明上述方法中，其中所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物係以式(IIIc-M)之寡聚物表示：



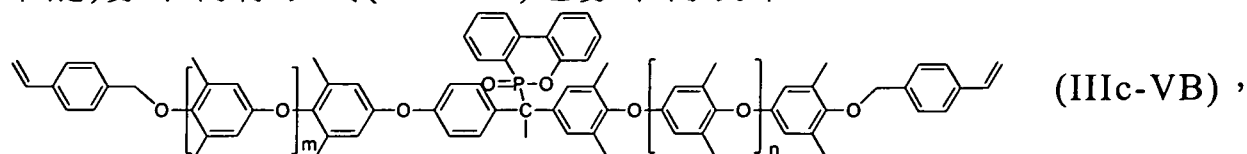
其中m或n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

本發明上述方法中，其中所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物係以式(IIIc-A)之寡聚物表示：



其中m或n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

本發明上述方法中，其中所製得含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物係以式(IIIc-VB)之寡聚物表示：



其中m或n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物之熱固化物及其製備方法

將式(4)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物以過氧化物為自由基起始劑下，進行不飽和基的反應，可得到具有阻燃，低介電常數，低介電損失且高玻璃轉移溫度的熱固化物。

本發明上述製備熱固化物方法中，其包括由式(4)，以與自由基起始劑進行固化反應，可得到具有阻燃，低介電常數，低介電損失且高玻璃轉移溫度的熱固化物。

本發明上述製備熱固化物方法中，其中該自由基起始劑包括過氧化物，較佳為三級丁過氧異丙苯(t-butyl cumyl peroxide, (TBCP))。

本發明上述製備熱固化物方法中，其包括由如式(IIIc-M)之含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物，與自由基起始劑，如三級丁過氧異丙苯(t-butyl cumyl peroxide, (TBCP))，進行固化反應，可得到具有阻燃，低介電常數，低介電損失且高玻璃轉移溫度的熱固化物。

本發明上述製備熱固化物方法中，其包括由如式(IIIc-A)之含不

飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物，與自由基起始劑，如三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, (TBCP))，進行固化反應，可得到具有阻燃，低介電常數，低介電損失且高玻璃轉移溫度的熱固化物。

本發明上述製備熱固化物方法中，其包括由如式(IIIc-VB)之含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物，與自由基起始劑，如三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, (TBCP))，進行固化反應，可得到具有阻燃，低介電常數，低介電損失且高玻璃轉移溫度的熱固化物。

【圖式簡單說明】

圖1為合成之磷系甲基苯醌的¹H-NMR光譜。

圖2為式(IIa)寡聚物之LC/MS圖。

圖3為式(IIc)寡聚物和(IIIc-VB)寡聚物之¹H-NMR光譜疊圖。

圖4為式(IIIc-VB)寡聚物以起始劑(*t*-butyl cumyl peroxide (TBCP))固化之熱固化物的DMA圖

圖5為式(IIIc-VB)寡聚物以起始劑(*t*-butyl cumyl peroxide (TBCP))固化之熱固化物的TMA圖

圖6為式(IIIc-VB)寡聚物以起始劑(*t*-butyl cumyl peroxide (TBCP))固化之熱固化物之橢圓偏光曲線圖。

【實施方式】

以下實施例將對本發明作進一步之說明，唯非用以限制本發明之範圍，任何熟悉本發明技術領域者，在不違背本發明之精神下所得以達成之修飾及變化，均屬本發明之範圍。

實施例1 磷系甲基苯醌之合成

取對羥基苯乙酮 10.0 g (73.4 mmol)、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物15.9 g (73.4 mmol)、2,6-二甲基苯醌 44.40 g (73.4*5

mmol)、對甲苯磺酸0.64 g (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物的4wt%)，在氮氣環境下130°C反應 24 小時，反應結束後趁熱抽氣過濾取濾餅，濾餅以甲醇清洗數次得白色粉末，抽氣過濾後將濾餅置於80°C 真空烘箱乾燥，產率約85%。

圖1為單體(1)之¹H NMR圖，可發現CH₃(a)在1.6 ppm、CH₃(b)在2.0 ppm。Ar-OH之特徵峰9.4 ppm。另外，在³¹P NMR可看到38.0 ppm訊號，可確認結構正確。

實施例2 磷系甲基聚氧二甲苯之合成(IIa)

取CuCl 0.079 g (0.8 mmole)、DMAP 0.095 g (0.78 mmole)以N-甲基吡咯烷(1-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 25 mL當作溶劑，在室溫下通入氧氣反應 10分鐘後加入單體(1) 0.739 g (1.62 mmole)、2,6-二甲基苯酚 0.979 g (8.01 mmole)，在氧氣環境下40°C反應4小時，反應結束後抽氣過濾取濾液，將濾液以甲醇析出且清洗數次，抽氣過濾後，濾餅用真空烘箱在80°C下真空烘乾得到土黃色產物IIa。圖2為IIa之LC/MS圖。可以觀察到697.5m/z是n=1之分子量。n=2到n=11的分子結構亦可見於圖2。

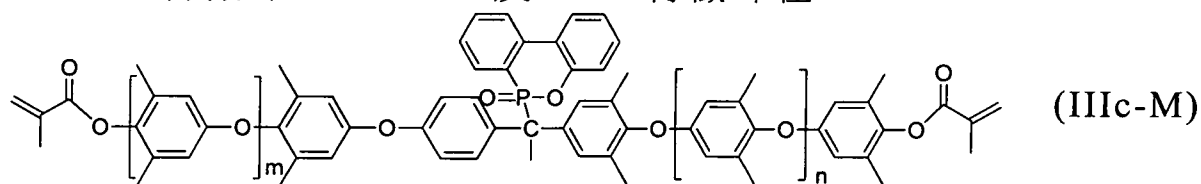
實施例3 式(IIc)磷系甲基聚氧二甲苯之合成

取實施例1之雙酚 4.0 g (8.76 mmol)、SABIC SA90 4 g (8.76 x 3.8 mmol)、過氧化苯甲醯(benzoyl peroxide) 0.404 g (1/40 mol of SA90)，以NMP為溶劑，在氮氣環境下130°C反應 12小時，反應結束以甲醇/水析出並清洗數次，得咖啡色粉末，抽氣過濾後將濾餅置於 70°C 真空烘箱乾燥，產率約90%。根據¹H NMR圖，可發現在6-8.5 ppm可以看到二伸苯亞膦酸酯(biphenylene phosphinate)結構中聯苯的氫訊號。GPC數據分析(以四氫呋喃(THF)為沖提液，以聚苯乙烯為標準品)，可發現SA-90的數目均分子量及重量平均分子量分別為1508及3978克/莫耳，而式(IIIc)的數目平均分子量及重量平均分子量

分別為787及2625克/莫耳。顯示再重排反應後，平均分子量有降低的趨勢，有利於溶解性及含浸性。

實施例4 合成式(IIIc-M)甲基丙烯(MMA)基化之磷系乙基聚氧二甲苯

取實施例3所合成出的式(IIc)1.0 克、DMAP 0.01 g (2 mol% of 甲基丙烯酐) 以二甲基乙酰胺(DMAc) 15 mL當作溶劑，在氬氣環境下室溫反應 1小時，接著加入甲基丙烯酐 0.665 g 室溫下反應 3 小時後升溫至45 °C，反應 24 小時，反應結束以飽和NaHCO₃水溶液析出(洗掉酸)並以水清洗數次，抽氣過濾後將濾餅置於 50°C 真空烘箱乾燥，產率約85%。由傅里葉轉換紅外光譜(FTIR)數據分析中可以看到在-O-C=O-特徵峰 1735 cm⁻¹及-C=C-特徵峰在1649 cm⁻¹。

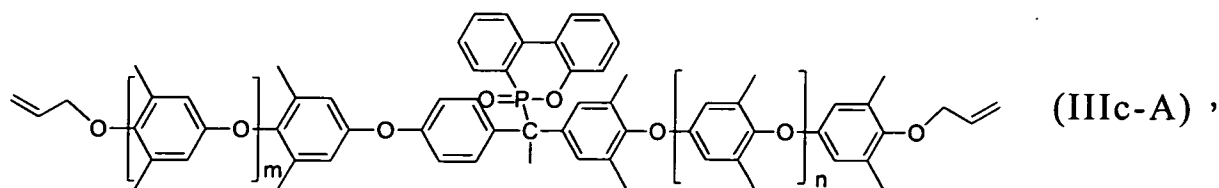


其中m及n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

經由式(IIIc-M)寡聚物之¹H NMR圖可發現在2.0，5.9，及6.3 ppm有壓克力基(acrylate)的特徵峰，顯示結構正確。

實施例5 合成式(IIIc-A)烯丙基化之磷系乙基聚氧二甲苯

取實施例3所合成出的式(IIc)1.0 克、烯丙基溴0.23 克、K₂CO₃ 0.1 克以DMAc 15 mL當作溶劑，在氬氣環境下升溫至65 °C，反應24 小時，反應結束後冷卻至室溫，過濾鹽類，收集濾液，將濾液倒入冰飽合食鹽水中，抽氣過濾後取濾餅，放入60 °C真空烘箱烘乾，得土黃色微黏固體，產率70%。由FTIR數據分析中可以看到在 915 cm⁻¹丙烯基特徵峰。

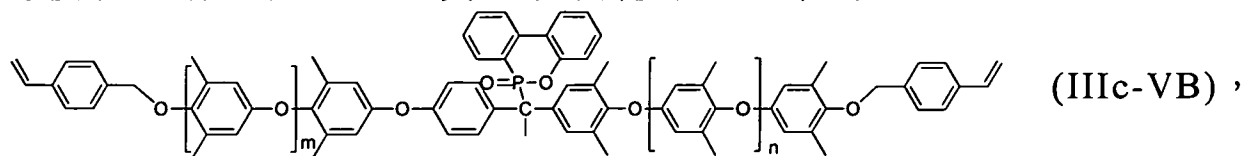


其中m及n各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

經由式(IIIc-A)寡聚物之¹H NMR圖可發現在4.8，5.3，及6.1 ppm有烯丙基(allylic)的特徵峰，顯示結構正確。

實施例6 合成式(IIIc-VB)乙烯苯基化之磷系乙基聚氧二甲苯

取實施例3所合成出之式(IIc)寡聚物1.0 克、4-氯甲基苯乙烯1.4 克、K₂CO₃ 0.1 克以DMAc 15 mL當作溶劑，在氮氣環境下120 °C反應 12 小時，反應結束後以乙醇析出並清洗數次得土黃色粉體，抽氣過濾後將濾餅置於 80°C 真空烘箱乾燥，產率約88%。



其中*m*及*n*各彼此獨立地表示0至30之整數，較佳為0至20之整數。

圖3為式(IIc)寡聚物和式(IIIc-VB)寡聚物之¹H NMR圖。由圖3可發現式(IIc)寡聚物OH官能基訊號(4.3-4.6 ppm)的消失，以及式(IIIc-VB)寡聚物末端4-氯甲基苯乙烯結構的在5.2(=CH，標示為1)、5.8(=CH1，標示為1')及4.8 (CH₂，標示為3) 號特徵峰。

實施例7 式(IIIc-M)甲基丙烯(MMA)基化之磷系乙基聚氧二甲苯熱固化物的製備與分析

取實施例4之式(IIIc-M)寡聚物1.0 克以NMP當作溶劑配製固含量為30 wt%之溶液，完全溶解後，並加入三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, TBCP)(添加量為1 wt%)進行自由基反應可得到薄膜置於循環烘箱中以110 °C加熱12小時烘乾大部分溶劑後，再生溫至180 °C、200 °C、220 °C各兩小時。最後將玻璃基板浸泡至水中酚薄膜脫離，並測定其相關熱性質。利用動態機械分析儀(DMA)所測得熱固化物之玻璃轉移溫度於圖4中，其玻璃轉移溫度為277 °C。介電常數(Dk)部分，藉由橢圓儀在波長為633 nm 時測得*n* (Refractive index) 為1.55，利用Dk = 1.1*n*²得式(IIIc-M)熱固化物為2.64 (U)，顯示其具有

相當低之介電性質。

實施例8 式(IIIc-A)烯丙基化之磷系乙基聚氧二甲苯熱固化物的製備與分析

取實施例6之式(IIIc-A)寡聚物1.0 克以NMP當作溶劑配製固含量為30 wt%之溶液，完全溶解後，並加入三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, TBCP)(添加量為1 wt%)進行自由基反應可得到薄膜置於循環烘箱中以110 °C加熱12小時烘乾大部分溶劑後，再生溫至180 °C、200 °C、220 °C各兩小時。最後將玻璃基板浸泡至水中酚薄膜脫離，並測定其相關熱性質。利用動態機械分析儀(DMA)所測得熱固化物之玻璃轉移溫度為294 °C；介電常數(Dk)部分，藉由橢圓儀在波長為633 nm 時測得n (Refractive index) 為1.59，利用 $Dk = 1.1n^2$ 得式(IIIc-A)熱固化物為2.78 (U)

實施例9 式(IIIc-VB)乙烯苯基化之磷系乙基聚氧二甲苯熱固化物的製備與分析

取實施例6之式(IIIc-VB)寡聚物1.0 克以NMP當作溶劑配製固含量為30 wt%之溶液，完全溶解後，並加入三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, TBCP)(添加量為1 wt%)進行自由基反應可得到薄膜置於循環烘箱中以110 °C加熱12小時烘乾大部分溶劑後，再生溫至180 °C、200 °C、220 °C各兩小時。最後將玻璃基板浸泡至水中酚薄膜脫離，並測定其相關熱性質。利用動態機械分析儀(DMA)所測得熱固化物之玻璃轉移溫度於圖4中，其玻璃轉移溫度為314 °C；另外，由熱分析儀(TMA)測得熱固化物之玻璃轉移溫度於圖5中，其玻璃轉移溫度為302 °C，顯示出材料擁有優異之熱性質。介電常數(Dk)部分，藉由橢圓儀在波長為633 nm 時測得n (Refractive index) 為1.50，利用 $Dk = 1.1n^2$ 得式(IIIc-VB)熱固化物為2.48 (U)，顯示其具有相當低之介電性質，參見圖6。

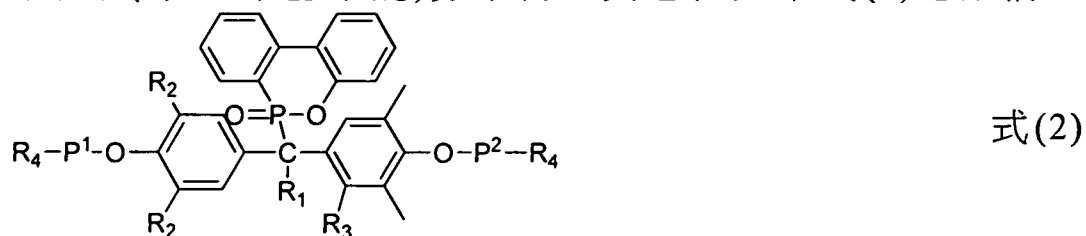
【符號說明】

無

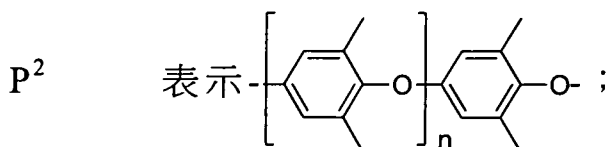
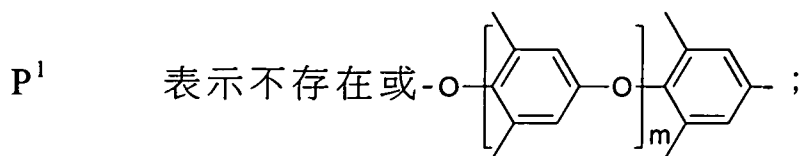


申請專利範圍

1. 一種磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物，其包含如下式(2)之結構：



其中各別基團具有以下含義：

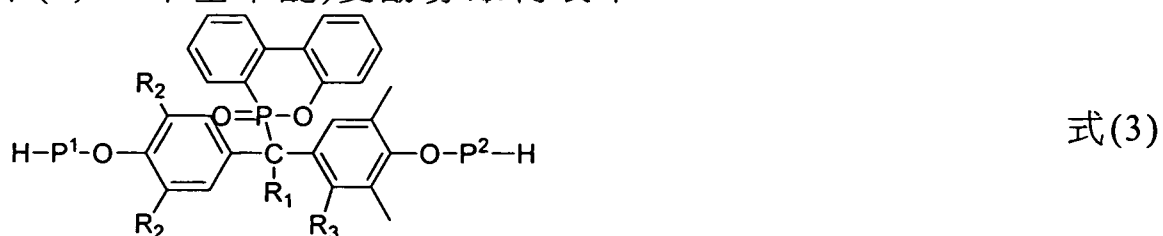


R_1 、 R_2 、 R_3 各自彼此獨立地表示H或具有1至6個C原子之直鏈或分支鏈烷基；

R_4 表示H或具有1至10個C原子及包含0至3個氧原子之烯基、芳基或其組合；

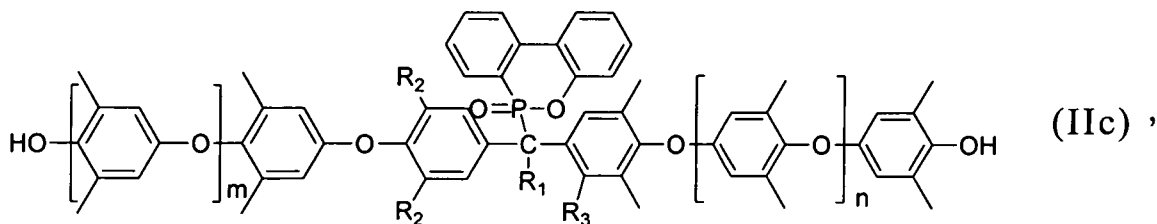
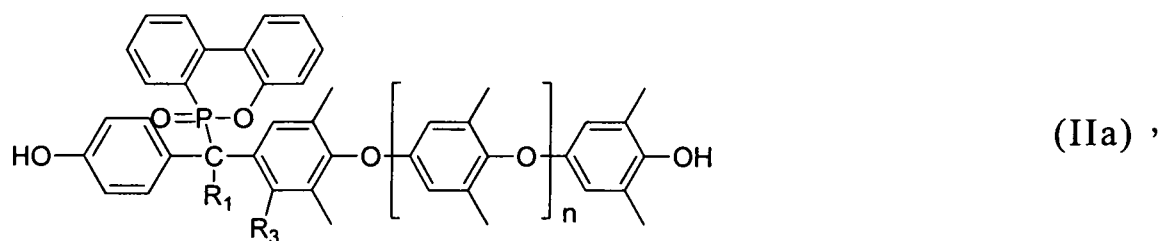
m 、 n 各彼此獨立地表示0至30之整數。

2. 如請求項1之寡聚物，其中該至少一該式(2)寡聚物係以如式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物表示，



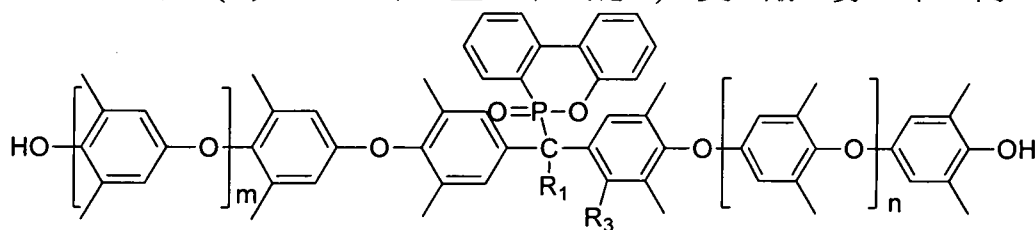
其中 P^1 、 P^2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義。

3. 如請求項2之寡聚物，其中至少一該式(3)寡聚物係以如式(IIa)或式(IIc)磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物表示，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義。

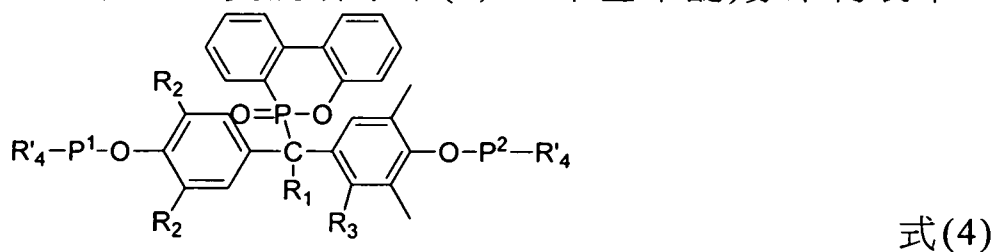
4. 如請求項3之寡聚物，其中至少一該式(IIc)寡聚物係以如式(IIc')
磷系聚(2,6-二甲基苯醚)雙酚寡聚物表示，



(IIc') ,

其中 R_1 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義。

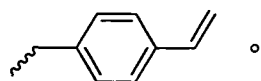
5. 如請求項1之寡聚物，其中該至少一該式(2)寡聚物係以如式(4)含
不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醚)寡聚物表示，



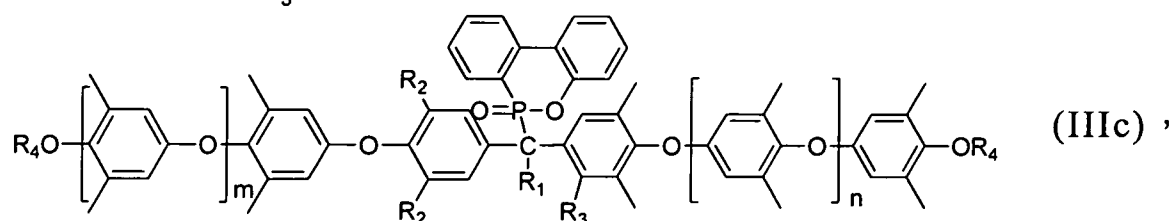
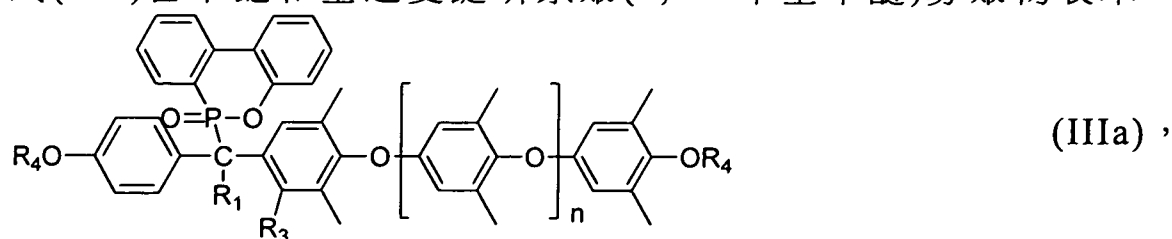
其中 P^1 、 P^2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義；且

R'_4 表示具有1至10個C原子及包含0至3個氧原子之烯基、芳基或其組合。

6. 如請求項5之寡聚物，其中 R'_4 為 、 或



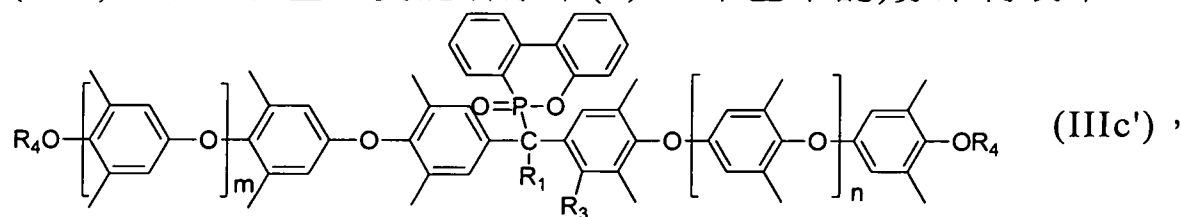
7. 如請求項5之寡聚物，其中至少一該式(4)寡聚物係以如式(IIIa)或式(IIIc)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物表示，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義，及

R_4 表示 、 或 。

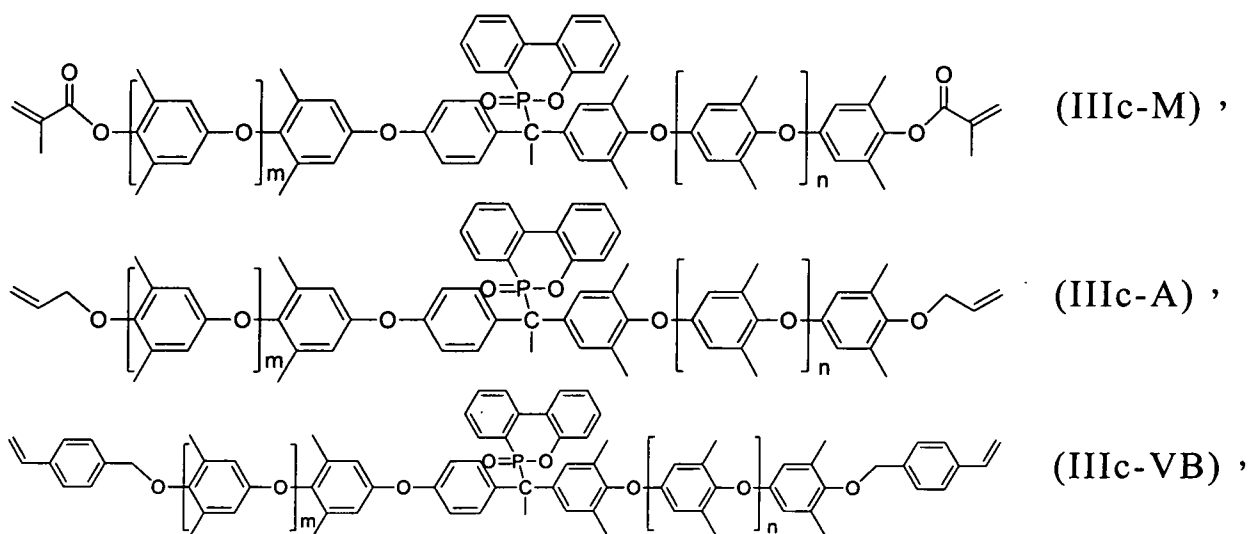
8. 如請求項7之寡聚物，其中至少一該式(IIIc)寡聚物係以如式(IIIc')含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物表示，



其中， R_1 、 R_3 、 m 及 n 係如請求項1所定義，及

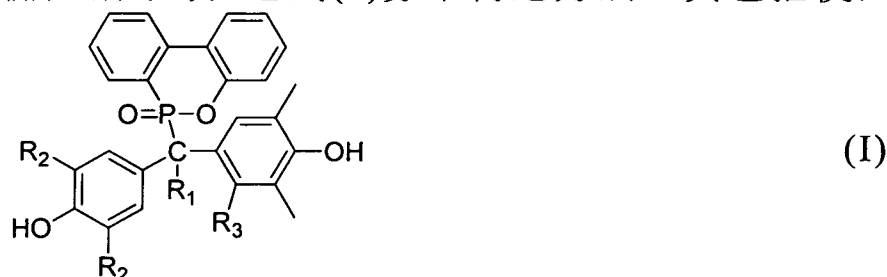
R_4 表示 、 或 。

9. 如請求項1至8中任一項之寡聚物，其中該 R_1 、 R_2 或 R_3 各彼此獨立地表示H、 CH_3 或 C_2H_5 ，且 m 及 n 各彼此獨立地表示0至20之整數。
10. 如請求項5之寡聚物，其中至少一該式(4)寡聚物係以如式(IIIc-M)、式(IIIc-A)或式(IIIc-VB)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醚)寡聚物表示，



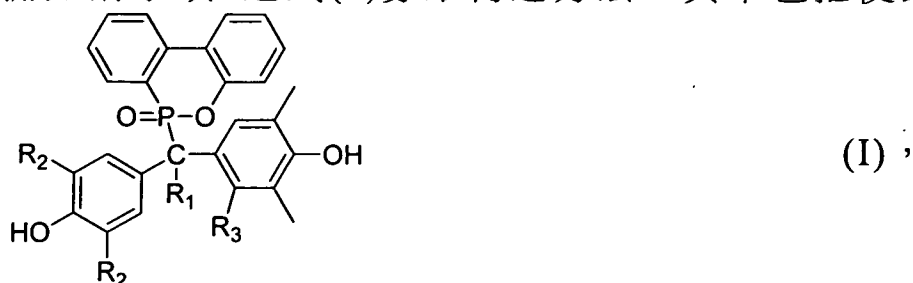
其中m及n係如請求項1所定義。

11. 一種製備如請求項2之式(3)寡聚物之方法，其包括使式(I)



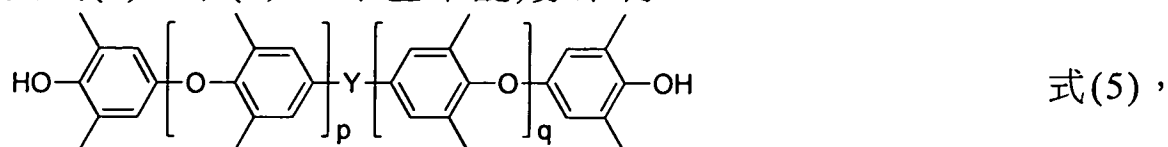
與2,6-二甲基苯酚，在CuCl與胺類化合物催化下進行反應，以製得該式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醯)雙酚寡聚物，其中R₁、R₂及R₃係如請求項1所定義。

12. 如請求項11之方法，其中該胺類化合物係包含二丁胺或4-二甲基胺吡啶。
13. 如請求項11或12之方法，其中所製得之該式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醯)寡聚物係包括至少一種如請求項3之式(IIa)或如請求項4之(IIc')寡聚物。
14. 一種製備如請求項2之式(3)寡聚物之方法，其中包括使式(I)：

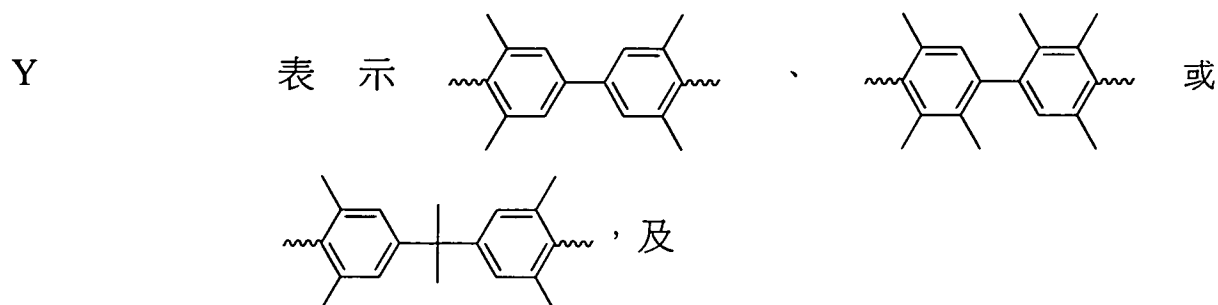


其中， R_1 ， R_2 及 R_3 係如請求項1所定義；

與式(5)之聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物：



其中，



p 、 q 各彼此獨立地表示0至50之整數；

在過氧化苯甲醯催化下進行再重排反應，以製得該如請求項2之式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物。

15. 如請求項14之方法，其中所製得之該式(3)雙酚磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物係包括至少一種如請求項3之該式(IIc)寡聚物。
16. 一種製備如請求項5之式(4)之方法，其包括將如請求項2之該式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物，在鹼觸媒催化下，與甲基丙烯酐、烯丙基溴或4-氯甲基苯乙烯反應，而製得該式(4)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物。
17. 如請求項16之方法，其中該式(3)磷系聚(2,6-二甲基苯醌)雙酚寡聚物包括如請求項3之式(IIc)。
18. 如請求項16或17之方法，其中該鹼觸媒係選自由碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈉(Na_2CO_3)氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、碳酸氫鈉($NaHCO_3$)或其組合所組成之群。
19. 如請求項16或17之方法，其中所製得之該式(4)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6-二甲基苯醌)寡聚物係包括至少一種如請求項7之式

(IIIa)或(IIIc)之寡聚物。

20. 如請求項19之方法，其中所製得之該式(4)含不飽和基之雙鍵磷系聚(2,6二甲基苯醌)寡聚物包括如請求項10之式(IIIc-M)、式(IIIc-A)或式(IIIc-VB)之寡聚物。
21. 一種熱固化物，其包括由如請求項5之式(4)與自由基起始劑進行固化反應所生成之熱固化物。
22. 如請求項21之熱固化物，其中如請求項5之式(4)包括如請求項10之式(IIIc-M)、式(IIIc-A)或式(IIIc-VB)。
23. 如請求項21或22之熱固化物，其中該自由基起始劑包括過氧化物。
24. 如請求項21或22之熱固化物，其中該自由基起始劑包括三級丁過氧異丙苯(*t*-butyl cumyl peroxide, TBCP)。

圖式

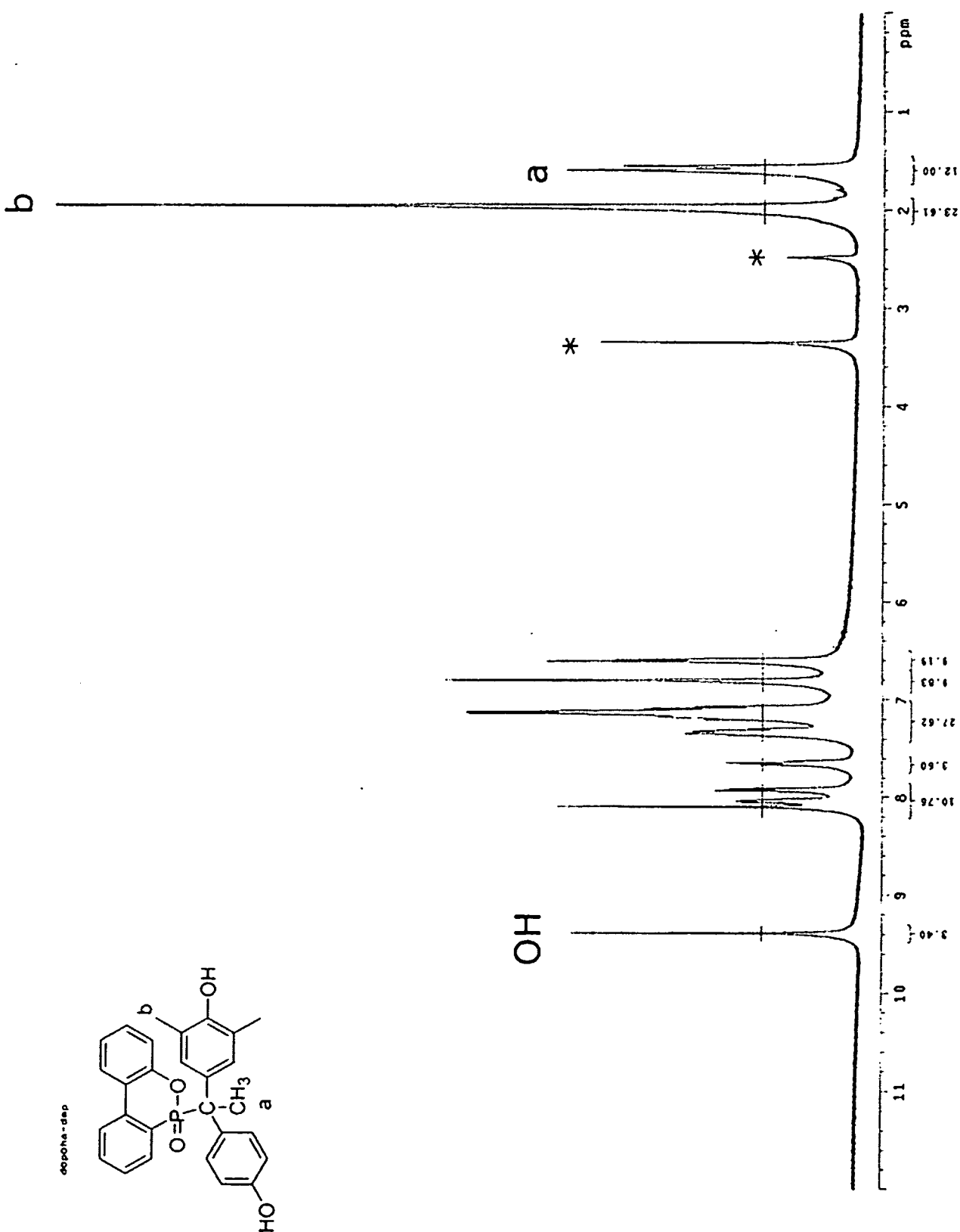


圖 1

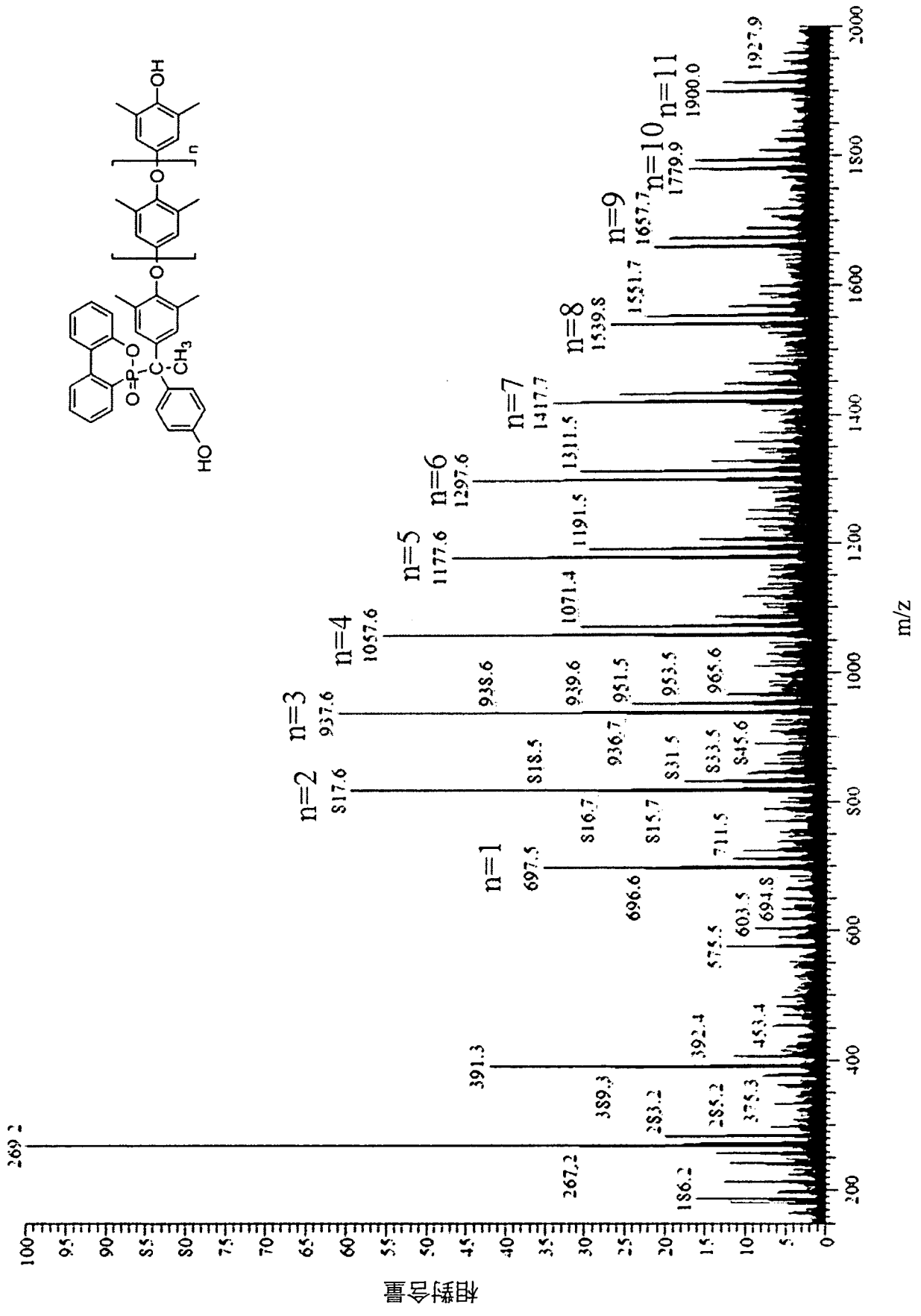
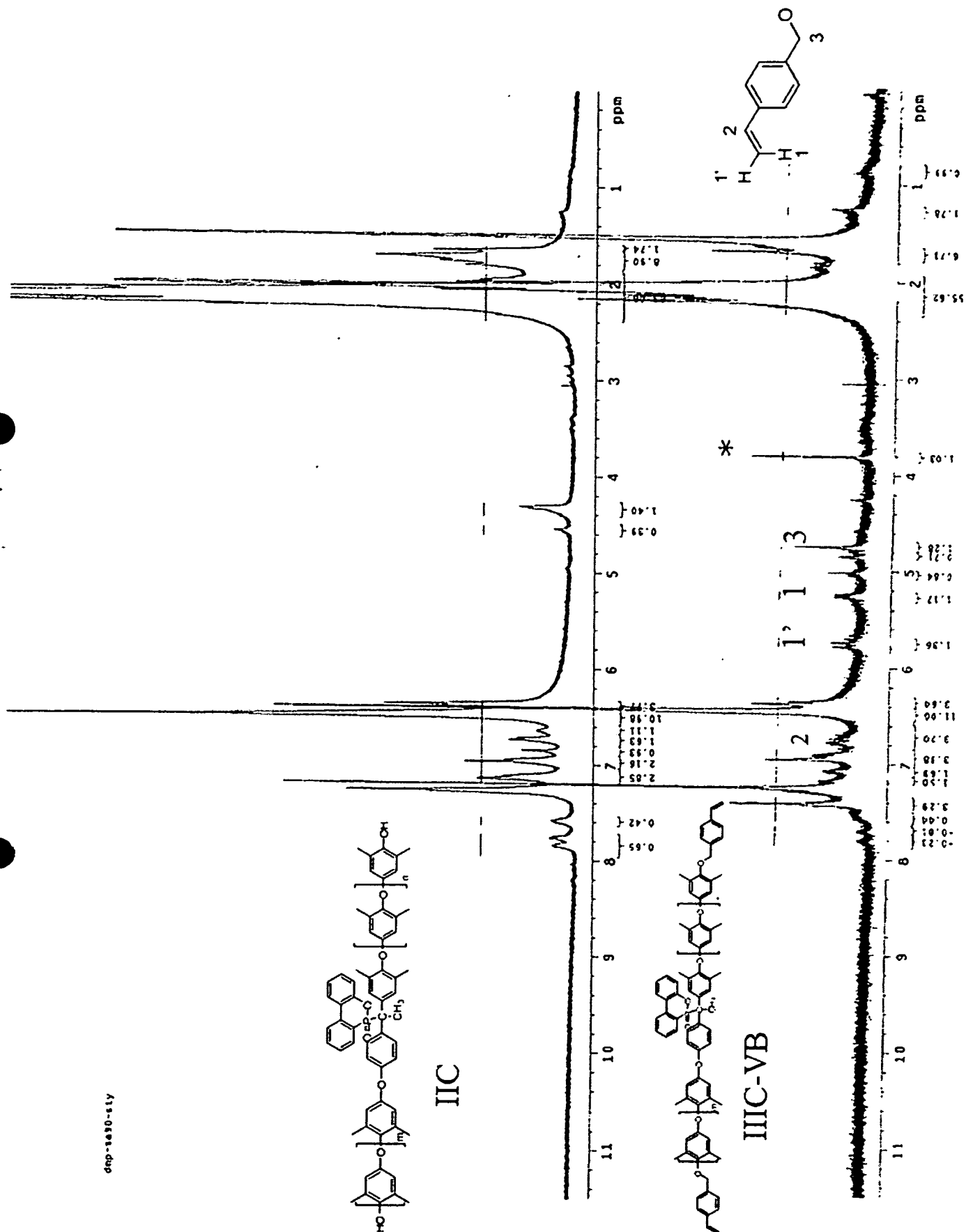


圖2



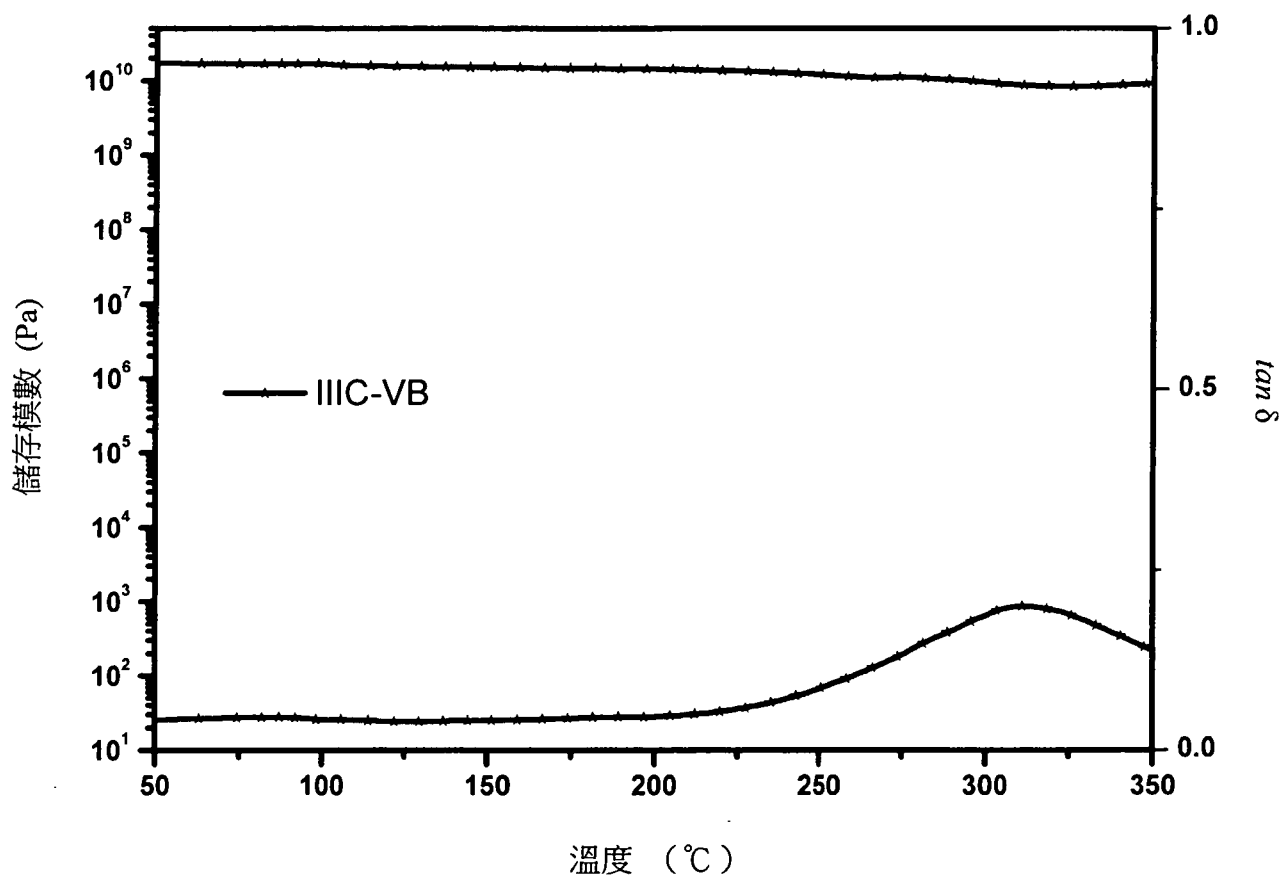


圖 4

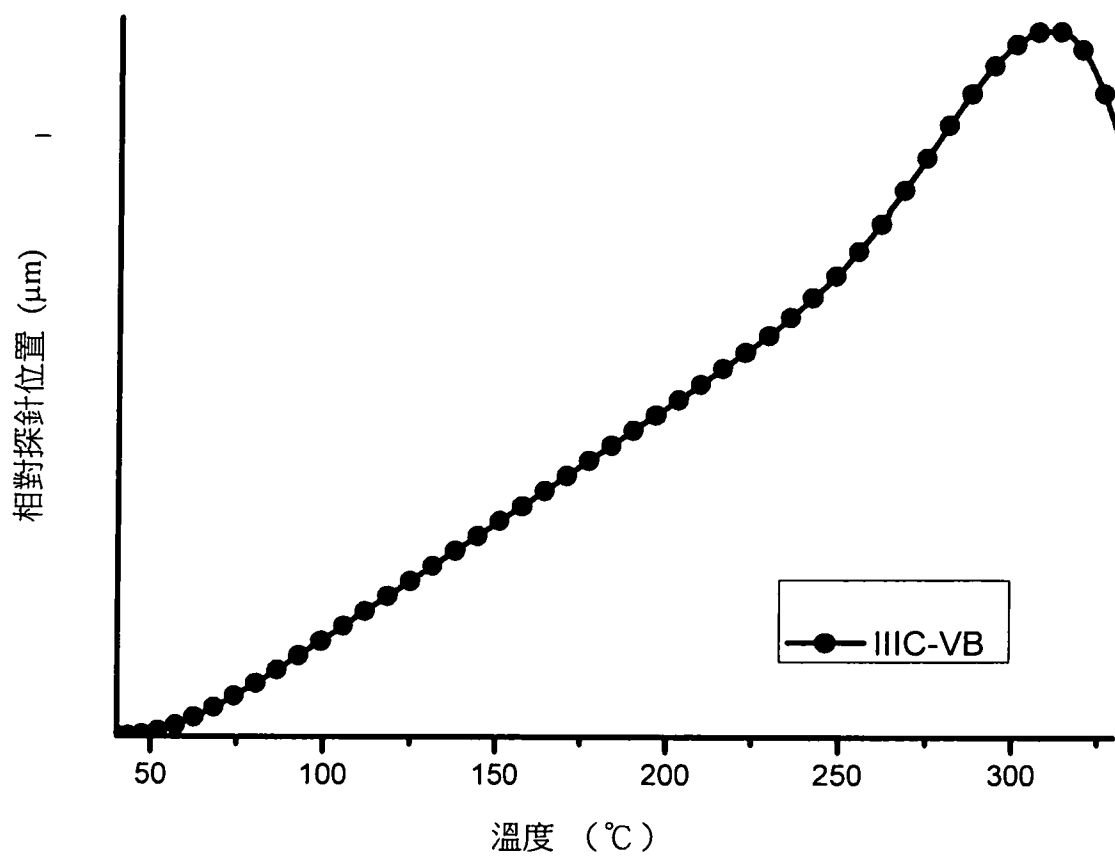


圖 5

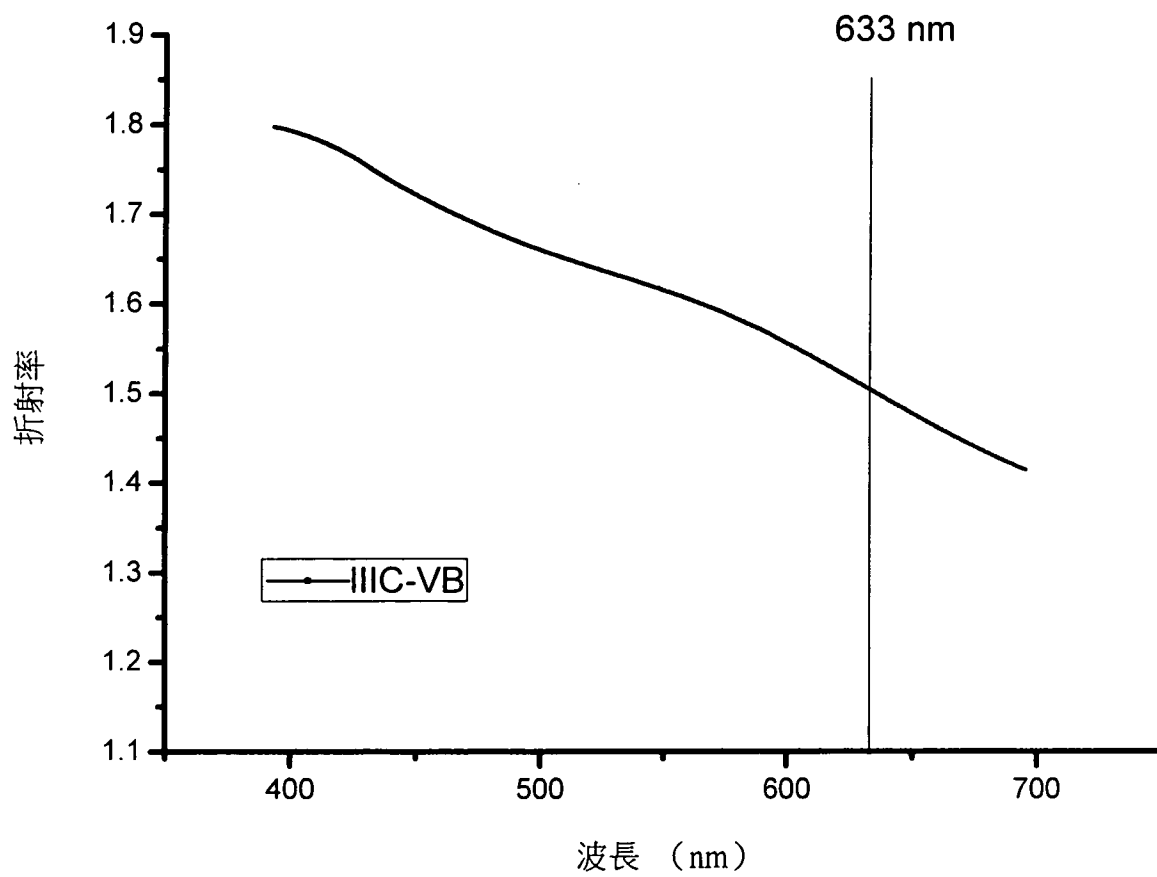


圖 6