I885298

(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 I885298 B**

**(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日**

(21)申請案號：111139617 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl.： ***C08F293/00 (2006.01)*** ***C08G65/44 (2006.01)***
***C08G65/48 (2006.01)*** ***C08G81/02 (2006.01)***
***C08L87/00 (2006.01)***

(30)優先權：2021/10/22 歐洲專利局 21204234.5

(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)；塔斯　侯賽因 TAS, HUSEYIN (US)；希斯塔　普雷卡希 SISTA, PRAKASH (IN)；班納屈　提摩西 BANACH, TIMOTHY EDWARD (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 104704061A US 4226951A

審查人員：杜玟玟

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 71 頁

(54)名稱

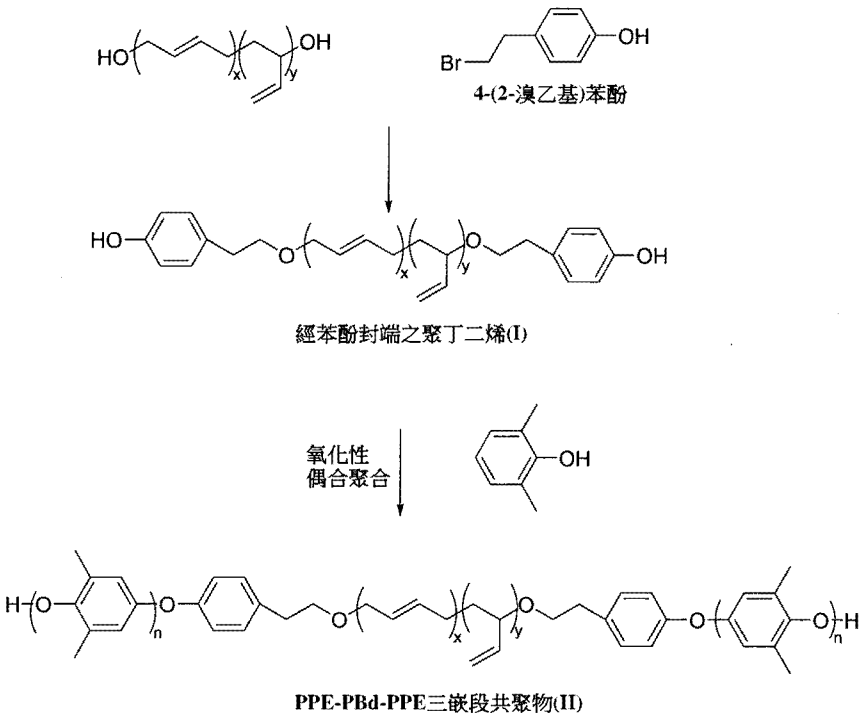
線性嵌段共聚物及包含該線性嵌段共聚物之可固化熱固性組成物

(57)摘要

線性嵌段共聚物包括至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段 A，該苯醚寡聚物包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元；及至少一種包含烴樹脂之嵌段 B。線性嵌段共聚物可特別有用於可固化組成物、熱固性組成物及由其形成的物件。

A linear block copolymer includes at least one block A comprising a phenylene ether oligomer comprising repeating units derived from a substituted or unsubstituted monohydric phenol; and at least one block B comprising a hydrocarbon resin. The linear block copolymer can be particularly useful in curable compositions, thermoset compositions, and articles formed therefrom.

指定代表圖：


HO
OH
x
y
Br
OH
4-(2-溴乙基)苯酚
HO
O
x
y
O
OH
經苯酚封端之聚丁二烯(I)
氧化性
偶合聚合
OH
H
O
n
O
O
x
y
O
O
O
n
H
PPE-PBd-PPE三嵌段共聚物(II)

【圖 1】

I885298

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】

線性嵌段共聚物及包含該線性嵌段共聚物之可固化熱固性組成物

【英文發明名稱】

LINEAR BLOCK COPOLYMER AND CURABLE THERMOSETTING COMPOSITION COMPRISING THE LINEAR BLOCK COPOLYMER

【中文】

線性嵌段共聚物包括至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元；及至少一種包含烴樹脂之嵌段B。線性嵌段共聚物可特別有用於可固化組成物、熱固性組成物及由其形成的物件。

【英文】

A linear block copolymer includes at least one block A comprising a phenylene ether oligomer comprising repeating units derived from a substituted or unsubstituted monohydric phenol; and at least one block B comprising a hydrocarbon resin. The linear block copolymer can be particularly useful in curable compositions, thermoset compositions, and articles formed therefrom.

【指定代表圖】圖1

【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】

線性嵌段共聚物及包含該線性嵌段共聚物之可固化熱固性組成物

【英文發明名稱】

LINEAR BLOCK COPOLYMER AND CURABLE THERMOSETTING COMPOSITION COMPRISING THE LINEAR BLOCK COPOLYMER

【技術領域】

【0001】本揭示內容關於線性嵌段共聚物、其形成方法、包括其之可固化熱固性組成物及由其衍生的物件。

相關申請案之相互參照

本案請求於2021年10月22日申請的歐洲專利申請案第21204234.5號的優先權及權益，在此以引用的方式將其全部內文併入本文。

【先前技術】

【0002】熱固性樹脂係固化形成極硬塑料的材料。這些材料可用於各種消費品及工業產品。例如，熱固性塑料係用於保護塗層、黏合劑、電子層壓板(如用於製造電腦電路板者)、地板及鋪路應用、玻璃纖維補強管及汽車零件(包括板片彈簧(leaf spring)、泵、及電氣組件)。

【0003】聚苯醚寡聚物可改善熱固性材料的介電性能、耐熱性、阻燃性及吸濕性，使其特別適用於各種應用，特別是電子應用。烴樹脂也以優異的介電性能而著稱，但是在附著力、阻燃性及熱性能方面卻受到限制。聚苯醚寡聚物已與烴樹脂結合，但是材料的相容性仍然存在技術限制。

【0004】因此，有利的是提供一種用於可固化熱固性組成物之相容性得到改善的聚苯醚寡聚物/烴組成物。

【發明內容】

【0005】一種線性嵌段共聚物包含至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元；及至少一種包含烴樹脂之嵌段B。

【0006】一種製造線性嵌段共聚物之方法包含使經取代或未經取代的單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹脂進行氧化性聚合以提供線性嵌段共聚物；或使烯屬不飽和單體與苯醚大分子起始劑聚合以提供線性嵌段共聚物；或將烴樹脂及苯醚寡聚物共價偶合，其中烴樹脂及苯醚寡聚物包含互補的反應性基團。

【0007】一種可固化熱固性組成物包含藉由烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)於25℃下在氯仿中測定具有小於或等於0.15分升/克的固有黏度之線性嵌段共聚物，並視需要地另外包含交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、

或其組合中之一或多者；或阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者；或該二者。

【0008】一種固化之熱固性組成物包含可固化熱固性組成物的固化產物。

【0009】一種物件包含固化之熱固性組成物。

【0010】一種物件可由包含可固化熱固性組成物及溶劑的清漆組成物製造。

【0011】上述及其他特徵由下列圖式及詳細描述舉例說明。

【圖式簡單說明】

【0012】下列圖式為示範性具體實例。

【0013】[圖1]顯示苯醚-聚丁二烯-苯醚(ABA)三嵌段共聚物之製備方法的化學反應圖解。

【0014】[圖2]顯示經甲基丙烯酸酯封端之苯醚-聚丁二烯-苯醚(ABA)三嵌段共聚物的製備方法之化學反應圖解。

【0015】[圖3]顯示聚異戊二烯-苯醚-聚異戊二烯(BAB)三嵌段共聚物的製備方法之化學反應圖解。

【0016】[圖4]顯示經甲基丙烯酸酯封端之苯醚-丁基橡膠(AB)嵌段共聚物的製備方法之化學反應圖解。

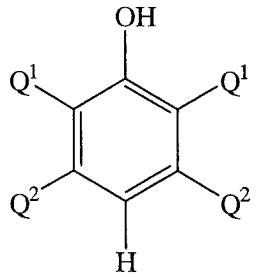
【0017】[圖5]顯示苯醚-丁基橡膠(AB)嵌段共聚物的製備方法之化學反應圖解。

【實施方式】

【0018】本發明人發現線性嵌段共聚物可由苯醚寡聚物及烴樹脂製備。線性嵌段共聚物可有利地提供介電性、阻燃性及熱性能的理想組合，同時保持苯醚寡聚物與烴樹脂之間的相容性。線性嵌段共聚物可特別用於可固化熱固性組成物。

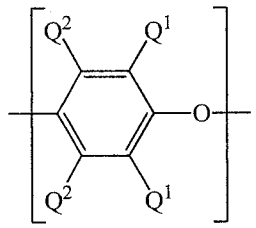
【0019】因此，本揭示內容之一個態樣為線性嵌段共聚物。如本文所用，措辭“線性嵌段共聚物”表示嵌段以線性序列首尾相連之共聚物。例如，本揭示內容之線性嵌段共聚物可包括AB線性二嵌段共聚物、ABA線性三嵌段共聚物、BAB線性三嵌段共聚物等。在一態樣中，可能存在另外的A及B嵌段，例如以提供ABABA線性五嵌段共聚物。在一態樣中，A及B嵌段以規則交錯順序連接。嵌段共聚物之末端位置可被A嵌段、B嵌段或A和B嵌段佔據。本揭示內容也考慮到其他嵌段排列及組成物(例如，衍生自不同於該苯醚及該烴樹脂之第三單體的嵌段C以提供例如ABC三嵌段共聚物)。

【0020】本揭示內容之線性嵌段共聚物包含至少一種包含苯醚寡聚物的嵌段A。苯醚寡聚物包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元。該經取代或未經取代的單羥基苯酚可具有下列結構



其中$Q^1$每次出現時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的$C_{1-12}$一級或二級烴基、$C_{1-12}$烴硫基、$C_{1-12}$烴氧基或$C_{2-12}$鹵代烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素及氧原子隔開；及其中$Q^2$每次出現時獨立地為氫、鹵素、未經取代或經取代的$C_{1-12}$一級或二級烴基、$C_{1-12}$烴硫基、$C_{1-12}$烴氧基或$C_{2-12}$鹵代烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素及氧原子隔開。在一態樣中，經取代或未經取代的單羥基苯酚包含2,6-(二-$C_{1-6}$烷基)苯酚。在一態樣中，$Q^1$每次出現時為甲基，$Q^2$每次出現時為氫，及單羥基苯酚為2,6-二甲苯酚(也稱為2,6-二甲基苯酚或“DMP”)。

【0021】因此，苯醚寡聚物嵌段A包含下式之重複單元



其中$Q^1$及$Q^2$可如上所述。在一態樣中，苯醚寡聚物可包含衍生自單羥基苯酚之重複單元，該單羥基苯酚包含2,6-(二-$C_{1-18}$烷基)苯酚或2,6-二苯基苯酚、2-苯基-6-($C_{1-18}$烷基)苯酚、2-苯基-6-(環烷基)苯酚、2,6-(二環烷基)苯

酚、2-($C_{1-18}$烷基)-6-(環烷基)苯酚或其組合。在一態樣中，苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚之重複單元。

【0022】苯醚寡聚物可具有小於10,000克/莫耳，或小於5,000克/莫耳，或600至4,500克/莫耳之數量平均分子量。分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)相對於聚苯乙烯標準物測定。熟練技術人員明白當線性嵌段共聚物藉由包括苯醚寡聚物與烴樹脂之氧化性聚合的方法製備時，苯醚寡聚物之分子量特徵分析將不能使用GPC。在此情況下，數量平均分子量可由使用核磁共振(NMR)光譜術測定之聚合度計算。

【0023】苯醚寡聚物具有小於或等於0.15分升/克，較佳地0.02至0.15分升/克，更佳地0.12至0.13分升/克之固有黏度。固有黏度可於25℃下藉由烏氏黏度計在氯仿中測定。固有黏度表示苯醚寡聚物在與烴樹脂偶合之前的固有黏度。關於分子量測定，熟練技術人員明白當線性嵌段共聚物藉由包括苯醚寡聚物與烴樹脂之氧化性聚合的方法製備時，苯醚寡聚物之固有黏度特徵分析可能不可行。

【0024】除了苯醚寡聚物A嵌段之外，線性嵌段共聚物包含至少一種包含烴樹脂之嵌段B。烴樹脂包含碳和氫原子且排除碳和氫以外的原子。烴樹脂可為飽和的或不飽和的。在一態樣中，烴樹脂包含不飽和度，例如，採碳-碳雙鍵的形式。不飽和度可在烴樹脂之主鏈(即，聚合物骨幹)中，為沿著烴樹脂之側基形式，或其組合。在一態樣中，烴樹脂不包括芳族基團或飽和或不飽和環狀烴。

【0025】在一態樣中，烴樹脂包含衍生自不飽和$C_{4-12}$烴，較佳地$C_{4-6}$烴之重複單元。在一態樣中，烴樹脂之重複單元係衍生自含二烯的烴及其組合。此烴之代表性實例可包括，但不限於，經取代或未經取代的丁烯(例如，2-甲基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯)；經取代或未經取代的戊烯(例如，1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-2-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-2-戊烯)；經取代或未經取代的己烯(例如，2-己烯)；經取代或未經取代的二烯(例如，1,3-丁二烯及異戊二烯)。在一態樣中，烴樹脂包含經取代或未經取代的二烯，例如聚丁二烯、聚異戊二烯或其組合。在一態樣中，烴樹脂可包含聚(1,2-丁二烯)、聚(1,4-丁二烯)、聚異戊二烯或其組合。

【0026】在一態樣中，烴樹脂可為包含衍生自不飽和$C_{4-12}$烴及不同於$C_{4-12}$烴的單體(例如烯基芳族單體)之重複單元的共聚物。示範性烯基芳族單體為苯乙烯。因此，在一態樣中，烴樹脂可為烯基芳烴及不飽和$C_{4-12}$烴之共聚物。例如，烴樹脂可包含聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(苯乙烯-共-異戊二烯)等。在一態樣中，烴樹脂可包含苯乙烯及丁二烯(例如，1,2-丁二烯、1,4-丁二烯或其組合)之嵌段共聚物。

【0027】在一態樣中，線性嵌段共聚物包含至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及至少一種包含線性烴樹脂的嵌

段B，該線性烴樹脂包含不飽和度，較佳為聚(1,2-丁二烯)、聚(1,4-丁二烯)或其組合。

【0028】在一態樣中，線性嵌段共聚物可為多嵌段共聚物。例如，線性嵌段共聚物可包含至少兩種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含例如衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及包含線性烴樹脂的嵌段B，該線性烴樹脂包含不飽和度，較佳為聚(1,2-丁二烯)、聚(1,4-丁二烯)或其組合；及該線性嵌段共聚物為A-B-A三嵌段共聚物。在一態樣中，該線性嵌段共聚物可包含至少兩個B嵌段，較佳地其中共聚物為線性B-A-B三嵌段共聚物，及A和B嵌段可如上所述。

【0029】在一態樣中，線性嵌段共聚物之至少一個末端位置可被包含苯醚寡聚物的A嵌段佔據，及線性嵌段共聚物之至少一個端基可包含乙烯基苯醚端基、甲基丙烯酸酯端基、丙烯酸酯端基、環氧基端基、羥基端基、氰酸酯端基、胺端基、馬來醯亞胺端基、烯丙基端基、苯乙烯系端基、活化酯端基、或酸酐端基，且該端基共價鍵結於線性嵌段共聚物的A嵌段。在一態樣中，線性嵌段共聚物之至少一個端基可包含共價連接於A嵌段的甲基丙烯酸酯基團。

【0030】在一態樣中，線性嵌段共聚物之至少一個末端位置可被包含烴樹脂的B嵌段佔據，及線性嵌段共聚物之至少一端基可包含乙烯基苯醚端基、甲基丙烯酸酯端基、丙烯酸酯端基、環氧基端基、羥基端基、氰酸酯端

基、胺端基、馬來醯亞胺端基、烯丙基端基、苯乙烯系端基、活化酯端基、或酸酐端基，且該端基共價鍵結於線性嵌段共聚物的B嵌段。

【0031】在一態樣中，線性嵌段共聚物可藉由包含使經取代或未經取代的單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹脂進行氧化性聚合以提供該線性嵌段共聚物的方法製造，例如圖1所示。

【0032】氧化性聚合可在有機溶劑存在下進行。合適之有機溶劑可包括醇、酮、脂族和芳族烴、氯烴、硝基烴、醚、酯、醯胺、混合醚-酯、亞碸等，先決條件為其不干擾或不參與氧化反應。高分子量聚(苯醚)可大大提高反應混合物之黏度。因此，有時需要使用使其沉澱同時允許較低分子量聚合物留在溶液中直到其形成較高分子量聚合物之溶劑系統。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。較佳之溶劑包括芳烴。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。

【0033】單羥基苯酚可以單羥基苯酚、烴樹脂及溶劑之總重量為基準計為5至90重量百分比、或10至85重量百分比、或40至60重量百分比的量存在於氧化性聚合反應混合物中。經苯酚封端之烴樹脂可以單羥基苯酚、烴樹脂及溶劑之總重量為基準計為15至90重量百分比的量存在於氧化性聚合反應混合物中。單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹

脂的莫耳比可根據苯醚寡聚物的期望分子量求出。例如，單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹脂的莫耳比可為1：1至50：1。

【0034】氧化性聚合係於銅-胺觸媒存在下進行。用於銅-胺觸媒之銅源可包含銅或亞銅離子的鹽，包括鹵化物、氧化物及碳酸鹽。或者，銅可採伸烷二胺配位子之預形成鹽(pre-formed salt)的形式提供。較佳之銅鹽包括鹵化亞銅、鹵化銅及其組合。尤其佳為溴化亞銅、溴化銅及其組合。

【0035】較佳之銅-胺觸媒包含二級伸烷二胺配位子。合適之二級伸烷二胺配位子係描述於Hay的美國專利第4,028,341號並由下式表示：

$R^b—NH—R^a—NH—R^c$

其中$R^a$係經取代或未經取代之二價殘基，其中兩個或三個脂族碳原子形成兩個二胺氮原子之間的最緊密連接；$R^b$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、有2至3個碳原子將兩個自由價鍵隔開之各種伸戊基異構體、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-伸環戊基等。較佳地，$R^a$係伸乙基。$R^b$和$R^c$之實例可包括異丙基、第三丁基、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-甲基環己基等。$R^b$和$R^c$之極佳實例為三級丁基。示範性二級伸烷二胺配位子係N,N'-二第三丁基伸乙基二胺(DBEDA)。銅與二級伸烷二胺之合適莫耳比為1：1至1：5，較佳為1：1至1：3，更佳為1：1.5至1：2。

【0036】包含二級伸烷二胺配位子的較佳銅-胺觸媒可另外包含二級單胺。合適之二級單胺配位子係描述於Bennett等人之共同轉讓的美國專利第4,092,294號並由下式表示：

$R^d$—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，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、二第二丁胺、二第三丁胺、N-異丙基-第三丁胺、N-第二丁基-第三丁胺、二正戊胺、雙(1,1-二甲基丙基)胺等。極佳之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，更佳為1：4至1：7。

【0037】包含二級伸烷二胺配位子之較佳銅-胺觸媒可另外包含三級單胺。合適之三級單胺配位子係描述於上述之Hay的美國專利第4,028,341號及Bennett的美國專利第4,092,294號專利中，並包括雜環族胺及某些三烷基胺，其特徵為具有連接於至少兩個具有小截面積之基團的胺氮。在三烷基胺之情況下，較佳為至少兩個烷基為甲基，第三個烷基為一級$C_{1-8}$烷基或二級$C_{3-8}$烷基。特佳為第三個取

代基具有不多於四個碳原子。極佳之三級胺為二甲基丁胺(DMBA)。銅與三級胺之合適莫耳比為小於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。

【0038】銅-胺觸媒(以金屬莫耳數計)與聚(苯醚)寡聚物起始原料之合適莫耳比為1：50至1：400，較佳為1：100至1：200，更佳為1：100至1：180。

【0039】在銅-胺觸媒存在下進行之反應可視需要地在溴離子存在下進行。頃已提及溴離子可以溴化亞銅或溴化銅鹽之方式提供。溴離子也可藉由添加4-溴苯酚(例如2,6-二甲基-4-溴苯酚)提供。額外之溴離子可以氫溴酸、鹼金屬溴化物或鹼土金屬溴化物的形式提供。溴化鈉及氫溴酸係極佳之溴化物來源。溴離子與銅離子之合適比例為2至20，較佳為3至20，更佳為4至7。

【0040】在一態樣中，銅-胺觸媒之各自上述組分同時加於氧化性聚合反應。

【0041】氧化性聚合可視需要地在一種或多種附加組分存在下進一步進行，該附加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除去反應副產物水。

【0042】在一態樣中，存在相轉移劑。合適之相轉移劑可包括例如季銨化合物、季鏻化合物、三級銃化合物或其組合。較佳地，相轉移劑可具有式$(R^3)_4Q^+X$，其中各$R^3$可為相同或不同，並為$C_{1-10}$烷基；Q為氮或磷原子；X為

鹵素原子或$C_{1-8}$烷氧基或$C_{6-18}$芳氧基。示範性相轉移觸媒包括$CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$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。相轉移劑之有效量可各自以反應混合物的重量為基準計為0.1至10重量%、或0.5至2重量%。在一態樣中，相轉移劑存在並包含氯化N,N,N'N'-二癸基二甲基銨。

【0043】氧化性聚合可於20至70℃，較佳地30至60℃，更佳地45至55℃之溫度下進行。根據選擇之精確反應條件，可變化總聚合反應時間，也就是開始氧化性聚合與終止氧化性聚合之間經過之時間，但是典型為100至250分鐘，明確地說為145至210分鐘。

【0044】該方法另外包含終止氧化性聚合以形成終止後反應混合物(post-termination reaction mixture)。當氧氣停止流至反應容器時反應便終止。反應容器頂部空間中之殘餘氧氣藉由用無氧氣體例如氮氣沖洗予以移除。

【0045】聚合反應終止後，自反應混合物中分離出聚合觸媒之銅離子。這是藉由將螯合劑與終止後反應混合物混合以形成螯合混合物而實現。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，更佳為氮基三乙酸、乙二胺四乙酸或其組合之鹼金屬鹽，甚至更佳為氮基三乙酸之鈉鹽、乙二胺四乙酸之鈉鹽、或其組合。在一態樣中，螯合劑包含氮基三乙酸之鹼金屬鹽。在一態樣中，螯合劑為氮基三乙酸之鈉鹽或鉀鹽，明確地說氮基三乙酸

三鈉。在攪動螯合混合物之後，該混合物包括包含螯合銅離子之水相及包含溶解的聚(苯醚)之有機相。螯合混合物可排除Cooper等人之美國專利第4,110,311號所要求之二羥基苯酚、Cooper等人之美國專利第4,116,939號所要求之芳族胺、及Cooper等人之美國專利第4,110,311號之溫和的還原劑，該還原劑包括二氧化硫、亞硫酸、亞硫酸氫鈉、亞硫酸鈉、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。將螯合混合物保持於40至55℃，明確地說45至50℃之溫度下經5至100分鐘，明確地說10至60分鐘，更明確地說15至30分鐘。此溫度和時間之組合對於銅隔離(copper sequestration)是有效的，同時也使聚(苯醚)之分子量降解減至最少。螯合步驟包括(並結束於)分離螯合混合物之水相及有機相。此分離步驟係於40至55℃，明確地說45至50℃之溫度下進行。將螯合混合物於40至55℃保持5至100分鐘之時間間隔係測量自終止後反應混合物首次與螯合劑混合之時間至水相和有機相分離完成之時間。

【0046】在一態樣中，線性嵌段共聚物可藉由包含使烯屬不飽和單體與苯醚大分子起始劑聚合以提供線性嵌段共聚物之方法製造。苯醚大分子起始劑包含至少一個包含能夠引發不飽和烴之聚合的官能基之鏈端。例如，苯醚寡聚物可包含至少一個包含2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基之鏈端，該鏈端能夠使用氮氧化物媒介之聚合反應(NMP)將不飽和烴單體聚合。本揭示內容也考慮其他聚合技術，例

如，自由基聚合、原子轉移自由基聚合(ATRP)等。用於苯醚大分子起始劑之合適的鏈端官能基可由本領域之習知技藝者根據本揭示內容引導使用的聚合技術選擇。

【0047】在一態樣中，線性嵌段共聚物可藉由包含將烴樹脂及苯醚寡聚物共價偶合之方法製造，其中烴樹脂及苯醚寡聚物包含互補的反應性基團。例如，在烴樹脂之至少一個鏈端包含至少一個反應性基團(例如，甲苯磺醯基)之烴樹脂可與經羥基封端之苯醚寡聚物的鹼金屬(例如，鈉)鹽在適於提供期望之嵌段共聚物的條件下反應。在一態樣中，烴樹脂可包含至少一個末端碳-碳雙鍵，且苯醚寡聚物可包含具有烯屬不飽和度之端基，並可使用交叉置換反應(cross-metathesis reaction)將烴樹脂與苯醚寡聚物偶合形成AB型線性嵌段共聚物。

【0048】線性嵌段共聚物可例如藉由沉澱於適合嵌段共聚物之非溶劑中，例如沉澱於甲醇中，單離出來。

【0049】製造線性嵌段共聚物之方法可另外包含使具有佔據嵌段共聚物末端位置之至少一種A嵌段的嵌段共聚物(例如，經羥基封端之苯醚寡聚物)與選定之化合物反應以在嵌段共聚物鏈端提供期望官能基，例如甲基丙烯酸酯基團。本領域之習知技藝者可輕易地確定包含期望官能基及對經羥基封端之苯醚寡聚物具有反應性的基團之合適化合物。該反應可於溶劑中進行。在一態樣中，線性嵌段共聚物可以粉末方式獲得，隨後將其與包含期望官能基之化合物及溶劑混合。在一態樣中，線性嵌段共聚物可以溶液

之方式自聚合或偶合反應中獲得而無需除去溶劑，且線性嵌段共聚物在進行反應之前不單離。示範性合成係於下列實施例中進一步描述。

【0050】下列實施例中進一步描述用於製造線性嵌段共聚物之各種方法。

【0051】也提供一種包括線性嵌段共聚物之可固化熱固性組成物。例如，線性嵌段共聚物存在於可固化熱固性組成物中的量可為1至95重量百分比(重量%)、或5至95重量%、或10至85重量%、或20至80重量%，30至70重量%、或5至30重量%、或5至15重量%，以可固化熱固性組成物之總重量為基準計。

【0052】可固化熱固性組成物可另外包括交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合中之一或多者。在一態樣中，可固化熱固性組成物可另外包括阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者。例如，可固化熱固性組成物可包括交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合中之一或多者；並可另外包括阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者。

【0053】熱固性樹脂、交聯劑及偶合劑之間存在相當大的重疊。如本文所用，措辭“交聯劑”包括可以熱固性樹脂、交聯劑、偶合劑或其組合之方式使用的化合物。例如，在某些情況下，身為熱固性樹脂之化合物也可用作交聯劑、偶合劑或兩者。

【0054】熱固性樹脂沒有特別限制，且熱固性樹脂可

單獨使用或以兩種或更多種熱固性樹脂之組合使用(例如，包括一種或多種輔助熱固性樹脂)。示範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)苯并噁嗪樹脂、乙烯基樹脂(例如，乙烯基苯甲基醚樹脂)、苯酚樹脂、醇酸樹脂(alkyd resin)、不飽和聚酯樹脂、芳基環丁烯樹脂、全氟乙烯基醚樹脂、具有可固化不飽和度(例如，乙烯基官能度)之單體、寡聚物或聚合物等、或其組合。

【0055】環氧樹脂一般可為任何適用於熱固性樹脂之環氧樹脂。上下文中之措辭“環氧樹脂”表示含環氧乙烷環化合物之可固化組成物，例如C. A. May, Epoxy Resins, 第2增版, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988所述。環氧樹脂可包括雙酚A型環氧樹脂，例如由雙酚A獲得者及雙酚A之2-位、3-位及5-位中之至少一個位置被鹵素原子、具有6或更少個碳原子的烷基或苯基取代獲得之樹脂；雙酚F型環氧樹脂，例如由雙酚F獲得者及雙酚F之2-位、3-位及5-位中之至少一個位置被鹵素原子、具有6或更少個碳原子的烷基或苯基取代獲得之樹脂；二價或三價或更多價苯酚衍生之縮水甘油醚化合物，例如對苯二酚、間苯二酚、參-4-(羥基苯基)甲烷及1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷；衍生自酚類(例如苯酚和鄰甲酚)與甲醛之間的反應產物之酚醛清漆樹脂的酚醛清漆型環氧樹脂，包括雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂；環狀脂族環氧化合物，例如2,2-雙(3,4-環氧基環己基)丙烷、2,2-

雙[4-(2,3-環氧基丙基)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；含二環戊二烯之聚環氧化物；衍生自苯胺、對-胺基苯酚、間-胺基苯酚、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'-二胺基苯醚、3,4'-二胺基苯醚、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、伸對苯二胺、伸間苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、伸對二甲苯二胺、伸間二甲苯二甲胺、1,4-環己烷-雙(甲胺)、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茚滿、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基-茚滿等之胺型環氧樹脂；雜環族環氧化合物及縮水甘油酯型環氧化合物，例如，衍生自芳族羧酸如對羥基苯甲酸、間羥基苯甲酸、對苯二甲酸和間苯二甲酸之縮水甘油酯者。“環氧樹脂”也可包括含有兩個或更多個環氧基之化合物與可視需要地被鹵素取代並可單獨使用或以兩種或更多種的組合使用之芳族二羥基化合物的反應產物。

【0056】氰酸酯沒有限制，且任何由氰酸酯單體構成之樹脂皆可使用，該氰酸酯單體聚合形成含有多個氰酸酯(-OCN)官能基的聚合物。氰酸酯單體、預聚物(即，經部分聚合之氰酸酯單體或氰酸酯單體之混合物)、均聚物及使用氰酸酯前驅物製成之共聚物以及這些化合物之組合。例如，氰酸酯可根據Ian Hamerton，Blackie Academic and

Professional之“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”；美國專利第3,553,244號及JP-A-7-53497中揭示的方法製備。示範性氰酸酯樹脂包括2,2-雙(4-氰基苯基)-丙烷、雙(4-氰基苯基)乙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、α,α'-雙(4-氰基苯基)-間二異丙基-苯、由二環戊二烯-苯酚共聚物製備之氰酸酯樹脂、及由這些單體製備的預聚物。預聚物之實例為PRIMASET BA-230S (Lonza)。氰酸酯預聚物可為均聚物或可為摻入其他單體之共聚物。此共聚物之實例包括可自Mitsubishi Gas Chemical獲得的BT樹脂如BT 2160及BT2170，其係用氰酸酯單體及雙馬來醯亞胺單體製成之預聚物。其他氰酸酯聚合物、單體、預聚物及氰酸酯單體與其他非氰酸酯單體之共混物係揭示於US 7393904、US 7388057、US 7276563及US 7192651中。

【0057】雙馬來醯亞胺樹脂可藉由單體雙馬來醯亞胺與親核試劑(nucleophile)例如二胺、胺基苯酚或胺基苯甲醯肼反應，或藉由雙馬來醯亞胺與二烯丙基雙酚A反應製造。示範性雙馬來醯亞胺樹脂包括1,2-雙馬來醯亞胺乙烷、1,6-雙馬來醯亞胺己烷、1,3-雙馬來醯亞胺苯、1,4-雙馬來醯亞胺苯、2,4-雙馬來醯亞胺甲苯、4,4'-雙馬來醯亞胺二苯基甲烷、4,4'-雙馬來醯亞胺-苯醚、3,3'-雙馬來醯亞胺二苯碸、4,4'-雙馬來醯亞胺-二苯碸、4,4'-雙馬來醯亞胺二環己基甲烷、3,5-雙(4-馬來醯亞胺苯基)吡啶、2,6-雙馬來醯亞胺-吡啶、1,3-雙(馬來醯亞胺甲基)環己烷、

1,3-雙(馬來醯亞胺甲基)苯、1,1-雙(4-馬來醯亞胺苯基)環己烷、1,3-雙(二氯馬來醯亞胺)苯、4,4'-雙(檸康亞胺基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-馬來醯亞胺苯基)丙烷、1-苯基-1,1-雙(4-馬來醯亞胺-苯基)乙烷、N,N-雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲苯、3,5-雙馬來醯亞胺-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'-二苯基碸雙馬來醯亞胺、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'-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，以及US 3,562,223；US 4,211,860；及US 4,211,861中揭示者，或藉由例如US 3,018,290中描述之方法製備。

【0058】苯并噁嗪化合物之分子中具有苯并噁嗪環。示範性苯并噁嗪單體可由醛、酚及一級胺在有或沒有溶劑的情況下反應而製備。用於形成苯并噁嗪之酚化合物包括酚類及多酚類。使用具有兩個或更多個反應性羥基以形成苯并噁嗪之多酚類可產生支化、交聯或支化和交聯組合之產物。將酚基連接於苯酚中之基團可為聚苯并噁嗪中的支化點或連接基團。

【0059】用於製備苯并噁嗪單體之示範性苯酚類包括苯酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚、對苯二酚、2-烯丙基苯

酚、3-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、2,6-二羥基萘、2,7-二氫萘、2-(二苯基-磷醯基)對苯二酚、2,2'-聯苯酚、4,4-聯苯酚、4,4'-亞異丙基二苯酚、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基苯酚)、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-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞乙基二苯酚、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫二苯酚、4,4'-磺醯二苯酚、4,4'-亞磺醯二苯酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)-雙酚、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯、雙(4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二苯酚、4,4'-(亞環己基)二苯酚、4,4'-(亞環十二烷基)二苯酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二苯酚、亞異丙基-雙(2-烯丙基苯酚)、3,3-雙(4-羥基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-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'-螺雙-[茚]-5,6'-二醇、二羥基二苯甲酮、參(4-羥基苯基)甲烷、參(4-羥基-苯基)乙烷、參(4-羥基苯基)丙烷、參(4-羥基苯基)丁烷、參(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、肆(4-羥基苯基)乙烷二環戊二烯基雙(2,6-二甲基苯酚)、二環戊二烯基雙(鄰甲酚)、二環戊二烯基雙酚等。

【0060】用以形成苯并噁嗪之醛類可為任何醛，例如具有1至10個碳原子的醛。例如，該醛可為甲醛。用以形成苯并噁嗪之胺可為芳族胺、脂族胺、經烷基取代的芳族胺或經芳族取代的烷基胺。胺可為多胺，例如以製備用於交聯之多官能苯并噁嗪單體。

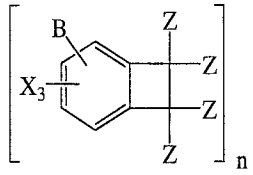
【0061】用於形成苯并噁嗪之胺具有1至40個碳原子，除非其包含芳環，則其可具有6至40個碳原子。雙官能或多官能之胺可為將一個聚苯并噁嗪連接到另一個聚苯并噁嗪的支化點。

【0062】在一些實例中，於150至300℃下之熱聚合可用於聚合苯并噁嗪單體。聚合可以總體、溶液或其他方式進行。觸媒(例如羧酸)可用以降低聚合溫度或於相同溫度下加速聚合速率。

【0063】乙烯基苯甲基醚樹脂可由苯酚與乙烯基苯甲基鹵化物(例如乙烯基苯甲基氯)之縮合製備。雙酚-A及三酚及多酚一般用以製造聚(乙烯基苯甲基醚)以用於製造交聯熱固性樹脂。示範性乙烯基苯甲基醚可包括由乙烯基苯甲基鹵化物與間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷醯基)對苯二酚、雙(2,6-二甲基苯酚)、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'-亞異丙基聯苯酚、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基苯酚)(四甲基雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基苯酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)雙酚、4,4'-亞乙基二酚、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫二苯酚、4,4'-硫代雙(2,6-二甲基苯酚)、

4,4'-磺醯基聯苯酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亞磺醯基二苯酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯-乙烯、雙(4-羥基-苯基)甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二苯酚、4,4'-(亞環己基)聯苯酚、4,4'-(亞環十二烷基)聯苯酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)聯苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)聯苯酚、3,3-雙(4-羥基苯基)-異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-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'-螺雙[茚]-5,6'-二醇、二羥基苯甲酮、參(4-羥基苯基)甲烷、參(4-羥基苯基)乙烷、參(4-羥基苯基)丙烷、參(4-羥基苯基)丁烷、參(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、參(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、肆(4-羥基苯基)乙烷、肆(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-乙烷、氧化雙(4-羥基苯基)苯基膦、二環戊二烯基-雙(2,6-二甲基苯酚)、二環戊二烯基雙酚等。

【0064】芳基環丁烯包括衍生自具有下列結構之化合物的芳基環丁烯：




其中B為n價之有機或無機基團(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、亞異烷基、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$C_{6-20}$酚類化合物)；X每次出現時獨立地為羥基或$C_{1-24}$烴基(包括線性及分支烷基及環烷基)；Z每次出現時獨立地為氫、鹵素或$C_{1-12}$烴基；及n為1至1000，或n為1至8，或n為2、3或4。其他示範性芳基環丁烯及芳基環丁烯的合成方法揭示於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。

【0065】全氟乙烯基醚通常由苯酚及溴四氟乙烷合成，然後藉由鋅催化的還原移除反應(zinc catalyzed reductive elimination)產生ZnFBr及期望之全氟乙烯基醚。藉由此途徑，雙、參及其他多酚可製造雙、參及聚(全氟乙烯基醚)。可用於其合成之酚類包括間苯二酚、兒茶酚、對苯二酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷醯基)對苯二酚、雙(2,6-二甲基苯酚)、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'-亞異丙基二苯酚(雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基苯酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基苯酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基苯酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞乙基二苯酚、4,4'-氧二苯酚、4,4'-硫二苯酚、4,4'-硫雙(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-磺醯基二苯酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲

基苯酚)、4,4'-亞磺醯基二苯酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)-雙酚、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯、雙(4-羥基苯基)-甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二苯酚、4,4'-(亞環己基)二苯酚、4,4'-(亞環十二烷基)二苯酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)-二苯酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二苯酚、3,3-雙(4-羥基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-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'-螺雙[茚]-5,6'-二醇(螺雙茚滿)、二羥基苯甲酮、參(4-羥苯基)甲烷、參(4-羥苯基)乙烷、參(4-羥苯基)丙烷、參(4-羥苯基)丁烷、參(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、參(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、肆(4-羥基苯基)乙烷、肆(3,5-二甲基-4-羥基苯基)乙烷、氧化雙(4-羥基苯基)-苯基膦、二環戊二烯基雙(2,6-二甲基苯酚)、二環戊二烯基雙(2 -甲基苯酚)、二環戊二烯基雙酚等。

【0066】也包括輔助交聯劑之交聯劑沒有特別限制。交聯劑可單獨使用或以兩種或更多種不同交聯劑之組合使用。示範性交聯劑及輔助交聯劑包括具有可固化的乙烯基官能度之寡聚物或聚合物。此材料包括具有可交聯的不飽和度之寡聚物或聚合物。實例包括具有基於丁二烯之不飽和鍵的苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)及丁腈橡膠(NBR);天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)、氯丁橡膠(CR)、丁基橡膠(IIR)及基於異戊二烯之具有不飽和鍵的

鹵化丁基橡膠；基於雙環戊二烯(DCPD)、亞乙基降冰片烯(ENB)或1,4-二己二烯(1,4-HD)之具有不飽和鍵的乙烯-α-烯烴共聚物彈性體(例如，藉由將乙烯、α-烯烴及二烯共聚合獲得的乙烯-α-烯烴共聚物，例如乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)及乙烯-丁烯-二烯三元共聚物(EBDM))。實例也包括氫化丁腈橡膠、氟碳橡膠(例如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物及偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物)、環氧氯丙烷均聚物(CO)、由環氧氯丙烷和環氧乙烷製備之共聚物橡膠(ECO)、環氧氯丙烷烯丙基縮水甘油共聚物、環氧丙烷烯丙基縮水甘油醚共聚物、環氧丙烷環氧氯丙烷烯丙基縮水甘油醚三元共聚物、丙烯酸橡膠(ACM)、聚胺酯橡膠(U)、矽橡膠(Q)、氯磺化聚乙烯橡膠(CSM)、聚硫橡膠(T)及乙烯丙烯酸橡膠。其他實例包括各種液態橡膠，例如數種類型之液態丁二烯橡膠，及藉由陰離子活性聚合製備成利用1,2-乙烯基連接的丁二烯聚合物之液態雜排丁二烯橡膠。也可使用液態苯乙烯丁二烯橡膠、液態丁腈橡膠(Ube Industries有限公司製造之CTBN、VTBN、ATBN等等)、液態氯丁橡膠、液態聚異戊二烯、雙環戊二烯型烴聚合物及聚降冰片烯(例如，由Elf Atochem出售的)。

【0067】含有提高程度之1,2加成的聚丁二烯樹脂對於熱固性基質是理想的。實例包括由Ricon Resins公司以商品名RICON、RICACRYL及RICOBOND樹脂出售之官能化聚丁二烯及聚(丁二烯-苯乙烯)無規共聚物。這些包括含有低乙烯基含量之丁二烯，例如RICON 130、131、134、

142；含有高乙烯基含量之丁二烯，例如RICON 150、152、153、154、156、157及P30D；苯乙烯和丁二烯之無規共聚物，包括RICON 100、181、184及經馬來酸酐接枝的聚丁二烯及由其衍生的醇縮合物，例如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合力之聚丁二烯，包括RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500；聚丁二烯RICON 104(庚烷中含25%聚丁二烯)、RICON 257 (苯乙烯中含35%聚丁二烯)及RICON 257 (苯乙烯中含35%聚丁二烯)；經(甲基)丙烯酸官能化之聚丁二烯，例如聚丁二烯二丙烯酸酯及聚丁二烯二甲基丙烯酸酯。這些材料以商品名RICACRYL 3100、RICACRYL 3500及RICACRYL 3801出售。也包括官能性聚丁二烯衍生物之粉末分散體，包括例如RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS及RICOBOND 1756HS。其他丁二烯樹脂包括聚(丁二烯-異戊二烯)嵌段及無規共聚物，例如分子量為3,000至50,000 g/mol者及分子量為3,000至50,000 g/mol之聚丁二烯均聚物。也包括用馬來酸酐官能基、2-羥基乙基馬來酸官能基或羥基化官能基官能化之聚丁二烯、聚異戊二烯及聚丁二烯-異戊二烯共聚物。

【0068】具有可固化之乙烯基官能度寡聚物及聚合物

的其他實例包括基於馬來酸酐、富馬酸、衣康酸及檸康酸之不飽和聚酯樹脂；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、聚胺酯(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚醚(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚醇(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、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、四溴鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、二甘醇雙烯丙基碳酸酯樹脂及聚乙烯聚硫醇樹脂。例如，交聯劑。其他示範性交聯劑另外包括多官能性交聯單體，例如每個單體分子具有兩個或更多個(甲基)丙烯酸酯部分之(甲基)丙烯酸酯單體。示範性多官能性單體包括二(甲基)丙烯酸酯，例如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、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等；三(甲基)丙烯酸酯如三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯等；三(甲基)烯丙基類，例如三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、異三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、檸檬酸之三(甲基)烯丙酯、磷酸之三(甲基)烯丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、參(羥乙基)異三聚氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯等；四(甲基)丙烯酸酯，例如季戊四醇四

(甲基)丙烯酸酯等；五(甲基)丙烯酸酯，例如二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等；六(甲基)丙烯酸酯，例如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯；縮水甘油基化合物，例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)烯丙基縮水甘油醚、1-氯-2,3-環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、2-溴-3,4-環氧丁基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(環氧乙氧基)-乙酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-環氧丁氧基)-乙酯等；多硫醇化合物，例如三羥甲基丙烷參(巰基丙酸酯)、季戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)等；矽烷，例如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、乙烯基參(甲基乙基肟)矽烷、乙烯基參-(丙酮肟)矽烷、甲基參(甲基乙基肟)矽烷、甲基參(丙酮肟)矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙烯基參(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、二第三丁氧基二乙醯氧基矽烷、甲基參(乳酸乙酯)矽烷、乙烯基參(乳酸乙酯)矽烷等；碳二亞胺，例如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；或其組合。可固化熱固性組成物可視需要地包括交聯觸媒，例如羧酸鹽。

【0069】當可固化熱固性組成物包括交聯劑時，交聯劑的含量以可固化熱固性組成物之總重量為基準計可為1至60重量%、或5至45重量%、或10至30重量%。

【0070】可固化熱固性組成物可包括一種或多種固化劑。如本文所用，措辭“固化劑”包括以不同方式描述為固

化劑、硬化劑等或兩者之化合物。

【0071】示範性固化劑及硬化劑包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐等。例如，酚系硬化劑包括酚醛型酚樹脂、可溶酚醛(resole)型酚樹脂、甲酚酚醛樹脂、芳烷基型酚樹脂、苯酚芳烷基樹脂、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、經聯苯改質之苯酚芳烷基樹脂、雙酚類、三苯基甲烷型酚樹脂、四(羥基苯基)乙烷樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、萘酚-苯酚共縮合酚醛清漆樹脂、萘酚-甲酚共縮合酚醛清漆樹脂、經胺基三嗪改質之酚樹脂、或其組合。酸酐硬化劑之實例包括甲基六氫鄰苯二甲酸酐(MHHPA)、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、苯乙烯-馬來酸酐共聚物(SMA)及烯烴-馬來酸酐共聚物，例如經馬來酸酐接枝之聚乙烯、經馬來酸酐接枝之聚丙烯或其組合。其他固化劑及硬化劑包括例如下列化合物：雙氰胺(dicyandiamide)、聚醯胺、醯胺基胺、酚醛胺、曼尼希鹼(Mannich base)、酸酐、苯酚甲醛樹脂、胺-甲醛樹脂、苯酚-甲醛樹脂、羧酸官能性聚酯、多硫化物、多硫醇、異氰酸酯、氰酸酯化合物、或其任何組合。其他示範性固化劑包括三級胺、路易斯酸及寡聚物或具有不飽和度之聚合物。

【0072】當可固化熱固性組成物包括固化劑時，固化劑的含量以可固化熱固性組成物之總重量為基準計可為0.01至50重量%、或0.1至30重量%、或0.1至20重量%。

【0073】可固化熱固性組成物可包括固化觸媒。如本

文所用，措辭“固化觸媒”包括被不同地描述為固化加速劑、固化促進劑、固化觸媒及固化共觸媒之化合物。

【0074】示範性固化加速劑包括雜環加速劑，例如包含1至4個環雜原子之經取代或未取代的$C_{3-6}$雜環，其中各雜原子獨立地為相同或不同，並為氮、氧、磷、矽或硫。雜環加速劑包括苯并三唑；三嗪；六氫吡嗪，例如胺基乙基六氫吡嗪、N-(3-胺基丙基)六氫吡嗪等；咪唑，例如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；環狀胍，例如4-二氮雜雙環(2,2,2)辛烷、二氮雜雙環十一烯、2-苯基咪唑啉等；N,N-二甲基胺基吡啶；胺基磺酸鹽；或其組合。

【0075】胺固化加速劑包括異佛爾酮二胺、三伸乙基

四胺、二伸乙基三胺、1,2-和1,3-二胺基丙烷、2,2-二甲基丙二胺、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(胺加合物)、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、脲醛樹脂、四伸乙基五胺、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、四伸乙基五胺、3-二乙基胺基丙胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亞甲基二胺、1,2-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-和1,4-雙(胺基甲基)環己烷、間和對伸二甲苯二胺、或二乙基甲苯二胺；或三級胺硬化加速劑如三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苯甲基二甲基胺(BDMA)、α-甲基苯甲基二甲基胺、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)苯酚；或其組合。

【0076】固化加速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、磷偶極體(phosphonic ylide)、三芳基銃鹽、苯甲基銃鹽、芳基重氮

鹽、苯甲基吡啶鎓鹽、苯甲基銨鹽、異噁唑鎓鹽等、或其組合。二芳基鎓鹽可具有結構$[(R^{10})(R^{11})I]^+ X^-$，其中$R^{10}$及$R^{11}$各自獨立地為$C_{6-14}$一價芳族烴基，其視需要地被1至4個選自$C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基、硝基及氯之一價基團取代；及其中$X^-$為陰離子。另外的固化加速劑可具有結構$[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$，其中$R^{10}$及$R^{11}$各自獨立地為$C_{6-14}$一價芳烴，其視需要地被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。

【0077】固化加速劑可為金屬鹽錯合物，例如脂族或芳族羧酸的銅(II)、鋁(III)、鋅、鈷、錫鹽，選自乙酸根、硬脂酸根、葡糖酸根、檸檬酸根、苯甲酸根及其混合物的銅(II)、錫(II)和鋁(III)鹽。例如，固化加速劑可為β-二酮酸根的銅(II)鹽或鋁(III)鹽；乙醯丙酮酸根的銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)或鋁(III)鹽；辛酸根的鋅(II)、鉻(II)或錳(II)鹽；或其組合。

【0078】當可固化熱固性組成物包括固化觸媒時，固化觸媒之含量以可固化熱固性組成物的總重量為基準計可為0.01至5重量%，或0.05至5重量%，或0.1至5重量%。

【0079】可固化熱固性組成物可視需要地包括固化起始劑，例如過氧化物化合物。示範性過氧化物固化起始劑可包括過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、過氧化甲基乙基酮、過氧化月桂基、過氧化環己酮、氫過氧化第三丁基、氫過氧化第三丁基苯、過辛酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、碳酸第三丁基過氧化2-乙基己酯、過氧化2,4-二

氯苯甲醯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、4,4-雙(第三丁基二氧基)戊酸丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-己-3-炔、過氧化二第三丁基、過氧化第三丁基異丙苯、α,α'-雙(第三丁基過氧-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化二異丙苯、二(第三丁基過氧基間苯二甲酸酯、第三丁基過氧基苯甲酸酯、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧基)己烷、1,1-二-(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、二(三甲基矽烷基)過氧化物、三甲基矽烷基苯基三苯基矽烷基過氧化物等、或其組合。

【0080】當可固化熱固性組成物包括固化起始劑時，固化起始劑之含量以可固化熱固性組成物的總重量為基準計可為0.1至5重量%、或0.5至5重量%、或1至5重量%。

【0081】阻燃劑包括例如包含磷、溴或氯之有機化合物。出於規範的理由在某些應用中較佳可能是非溴化和非氯化之含磷阻燃劑，例如有機磷酸鹽及含有磷-氮鍵之有機化合物。

【0082】磷阻燃劑之實例包括磷酸酯、磷腈、亞磷酸酯、膦、次膦酸鹽、多磷酸鹽及鏻鹽。磷酸酯包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、異丙基化磷酸三苯酯、磷酸苯酯雙(十二烷酯)、磷酸苯酯雙(新戊酯)、磷酸苯酯雙(3,5,5'-三甲基己酯)、磷酸乙酯二苯酯、2-乙基己酯二(對甲苯酯)磷酸酯、磷酸雙(2-乙基己酯)對甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷

酸雙(2-乙基己酯)苯酯、磷酸三(壬基苯酯)、磷酸雙(十二烷酯)對甲苯酯、磷酸二丁酯苯酯、磷酸2-氯乙酯二苯酯、磷酸對甲苯酯雙(2,5,5'-三甲基己酯)、磷酸2-乙基己酯二苯酯、磷酸二甲苯酯二苯酯；磷酸甲苯酯二苯酯；1,3-伸苯基雙(磷酸二-2,6-二甲苯酯)；9,10-二氫-9-氧-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)、二磷酸四苯酯(RDP)、縮合磷酸酯化合物例如芳族縮合磷酸酯化合物；及環狀磷酸酯化合物、對苯二酚之磷酸雙(二苯酯)、雙酚A之磷酸雙(二苯酯)等、或其寡聚合或聚合之對應物、或其組合。

【0083】磷腈(phosphazene)化合物之實例包括環狀及鏈狀磷腈化合物。環狀磷腈化合物(環磷腈(cyclophosphazenes))具有分子中存在磷-氮雙鍵之環狀結構。次膦酸鹽化合物之實例包括二烷基次膦酸鋁、參-(二乙基次膦酸)鋁、參-(甲基乙基次膦酸鋁)、參-(二苯基次膦酸)鋁、雙-(二乙基次膦酸)鋅、雙-(甲基次膦酸)鋅、雙-(二苯基次膦酸)鋅、雙(二乙基次膦酸)氧鈦(titanyl)、雙(甲基乙基次膦酸)氧鈦及雙(二苯基次膦酸)氧鈦。多磷酸鹽化合物之實例包括三聚氰胺多磷酸鹽、蜜白胺多磷酸鹽及蜜勒胺多磷酸鹽。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及亞磷酸三乙酯。含有磷-氮鍵之阻燃化合物包括磷氮氯化物(phosphonitrilic chloride)、磷酯醯胺、磷酸醯胺、膦酸醯胺、次膦酸醯胺及參(吖啶基)膦氧化物。

【0084】鹵化材料也可用作阻燃劑，例如雙酚類，例

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-羥基苯基)-丙烷、2,2-雙-(3-溴-4-羥基苯基)-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、及聯苯類，例如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、十溴聯苯乙烷，以及寡聚合及聚合之鹵化芳族化合物，例如溴化苯乙烯、4,4-二溴聯苯、乙烯-雙(四溴鄰苯二甲醯亞胺)、或雙酚A和四溴雙酚A之共聚碳酸酯及碳酸酯前驅物例如光氣。金屬增效劑，例如氧化銻，也可與阻燃劑一起使用。

【0085】無機阻燃劑也可使用，例如$C_{1-16}$烷基磺酸鹽，例如全氟丁烷磺酸鉀(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；鹽類，例如$Na_2CO_3$、$K_2CO_3$、$MgCO_3$、$CaCO_3$、及$BaCO_3$；或氟陰離子錯合物，例如$Li_3AlF_6$、$BaSiF_6$、$KBF_4$、$K_3AlF_6$、$KAlF_4$、$K_2SiF_6$、或$Na_3AlF_6$。

【0086】當可固化熱固性組成物包括阻燃劑時，阻燃劑的含量以可固化熱固性組成物之總重量為基準計可為大於1重量%、或1至20重量%、或5至20重量%。

【0087】可固化熱固性組成物也可包括無機或有機填

料，例如顆粒狀填料、纖維狀填料等、或其組合。任何無機和有機填料，包括本領域已知者，皆可使用而沒有限制。

【0088】示範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、硼系或錫系填料例如硼酸鋅、錫酸鋅及羥基錫酸鋅；金屬氧化物例如氧化鋅和氧化錫、氧化鋁、二氧化矽(包括熔融二氧化矽、發煙二氧化矽、球形二氧化矽、及結晶二氧化矽)、氮化硼(包括球形氮化硼)、氮化鋁、氮化矽、氧化鎂、矽酸鎂、三氧化銻、玻璃纖維(切碎、研磨或布)、玻璃氈、玻璃泡、空心玻璃微球、芳族聚醯胺纖維、石英等、或其組合。其他示範性無機填料包括粉末狀鈦陶瓷，例如鋇、鉛、鍶、鈣、鉍、鎂等之鈦酸鹽中的任何一者。無機填料也包括水合物，例如氫氧化鋁、氫氧化鎂、沸石、及水滑石。在一態樣中，填料可用本文揭示之偶合劑加以處理。

【0089】玻璃纖維包括基於E、A、C、ECR、R、S、D及NE玻璃以及石英之玻璃纖維。玻璃纖維可具有任何合適之直徑，例如2至30微米(μm)、或5至25μm、或5至15μm。混煉前之玻璃纖維的長度不受限制並可為2至7毫米(mm)、或1.5至5 mm。另一方面，較長玻璃纖維或連續玻璃纖維皆可使用。合適之玻璃纖維可自供應商例如Owens Corning、Nippon Electric Glass、PPG及Johns Manville購得。

【0090】有機填料可為例如聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚粉末、聚醚碸粉末、聚(苯醚)粉末、聚苯乙烯、二乙烯基苯樹脂等、或其組合。

【0091】填料可根據熱膨脹係數(CTE)及導熱係數要求做選擇。例如，$Al_2O_3$、BN、AlN、或其組合可用於具有高導熱性之電子模組。例如，MgO可用於提高之導熱性及提高之CTE。例如，$SiO_2$ (例如非晶形$SiO_2$)可用於具有低CTE及小介電常數之輕量模組。

【0092】當可固化熱固性組成物包括填料時，填料之含量以可固化熱固性組成物的總重量為基準計可為大於1重量%、或1至50重量%、或1至30重量%、或10至30重量%。

【0093】偶合劑，也稱為黏合促進劑，包括鉻錯合物、矽烷、鈦酸鹽、鋁酸鋯、烯烴-馬來酸酐共聚物、反應性纖維素酯等。示範性烯烴-馬來酸酐共聚物可包括經馬來酸酐接枝之聚乙烯、經馬來酸酐接枝之聚丙烯或其組合。示範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。

【0094】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。例示性環氧基矽烷偶合劑包括γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧

基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷及γ-縮水甘油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。

【0095】其他示範性矽烷偶合劑包括雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫化物、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫化物、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫化物、雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-巯基丙基三乙氧基矽烷、2-巯基乙基三甲氧基矽烷、2-巯基乙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物、3-三乙氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物、2-三乙氧基矽烷基乙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物、3-三甲氧基矽烷基丙基苯並噻唑基四硫化物、3-三乙氧基矽烷基丙基苯甲醯基四硫化物、3-三乙氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸單硫化物、3-三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸單硫化物、雙(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物、二甲氧基甲基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫化物等、或其組合。矽烷偶合劑可為具有2至4個形成多硫橋之硫原子的多硫化物矽烷偶合劑。例如，偶合劑可為雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化

物、三硫化物或四硫化物。

【0096】當可固化熱固性組成物包括偶合劑時，偶合劑之含量以可固化熱固性組成物的總重量為基準計可為0.01至5重量%、或0.05至5重量%、或0.1至5重量%。

【0097】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、$C_{3-6}$烷酸烷基酯、$C_{2-6}$烷基氰化物或其組合。具體之酮溶劑包括例如丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮或其組合。具體之$C_{4-8}$ 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-吡咯烷酮或其組合。具體之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。具體之芳烴溶劑包括例如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯或其組合。芳烴溶劑可為未被鹵化。具體之$C_{3-6}$烷酸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。具體之$C_{2-6}$烷基氰化物包括例如乙腈、丙腈、丁腈或其組合。具體之$C_{2-6}$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-吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、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、苯甲酮、甲乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、N,N-二甲基伸乙基

脲、N,N-二甲基伸丙基脲、四甲基脲、丙二醇苯基醚、苯甲醚、藜蘆醇、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、乙二醇丁醚乙酸酯(butyl cellosolve acetate)、二乙二醇丁醚乙酸酯(butyl carbitol acetate)、乙二醇乙醚乙酸酯(ethyl cellosolve acetate)、二乙二醇乙醚乙酸酯(ethyl carbitol acetate)、碳酸伸丙酯、環丁碸、離子液體或其組合。

【0098】當使用溶劑時，可固化熱固性組成物以可固化熱固性組成物之總重量為基準計可包括2至99重量%之溶劑。例如，溶劑量以可固化熱固性組成物之總重量為基準計可為5至80重量%、或10至60重量%、或20至50重量%。一部分的溶劑可經選擇以調節可固化熱固性組成物之黏度。因此，溶劑量可取決於下列變量，包括線性嵌段共聚物之類型和量、其他組分例如固化添加物之類型和量、任何輔助熱固性樹脂之類型和量、及用於任何可固化熱固性組成物之後續加工例如用可固化熱固性組成物浸漬補強結構以製備複合材料的加工溫度。溶劑可為無水的。例如，溶劑可以溶劑之總重量為基準計包括小於百萬分之100 (ppm)、或小於50 ppm、或小於10 ppm之水。

【0099】可固化熱固性組成物可另外包括可固化不飽和單體組成物，其可包括例如單官能性苯乙烯化合物(例如苯乙烯)、單官能性(甲基)丙烯酸化合物等、或其組合。例如，可固化不飽和單體組成物可為含烯單體或含炔單體。示範性含烯和含炔單體包括Yeager等人之美國專利第

6,627,704號中描述者，並包括Heilman等人之美國專利第4,304,705號揭示的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基吡咯烷酮及乙烯基氮雜內酯。示範性單官能性單體包括單(甲基)丙烯酸酯，例如(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)丙烯酸四氫呋喃甲酯、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈等、或其組合。

【0100】可固化熱固性組成物可視需要地另外包括一種或多種其他添加物。其他添加物包括例如染料、顏料、著色劑、抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、增塑劑、消泡劑、潤滑劑、分散劑、流動改質劑、防滴落劑(drip retardant)、防黏連劑(antiblocking agent)、抗靜電劑、流動促進劑、加工助劑、基材黏合劑、脫模劑、增韌劑、低收縮添加物(low-profile additive)、應力消除添加物等、或其組合。當存在時，其他添加物可以任何有效量包括，例如以可固化熱固性組成物之總重量為基準計為0.01至20重量%、或0.01至10重量%、或0.01至5重量%、或0.01至1重量%的量。

【0101】可固化熱固性組成物可藉由使用任何合適方法將線性嵌段共聚物與本文揭示之其他視需要的組分組合來製備。

【0102】也提供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。對於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固化。例如，固化產物可藉由將本文定義之可固化熱固性組成物加熱足以蒸發溶劑並引發固化之時間和溫度獲得。當使用熱固化時，溫度可為30至400℃、或50至250℃、或100至250℃。加熱可以持續1分鐘至24小時、或1分鐘至6小時、或3小時至5小時。固化可分階段進行以製造部分固化且通常無黏性之樹脂，然後藉由加熱更長的時間或於上述範圍內之溫度將其完全固化。如本文所用，措辭“固化”包含部分固化或完全固化之產物。

【0103】固化之熱固性組成物可具有一種或多種期望性質。例如，熱固性組成物可具有大於或等於165℃，較佳地大於或等於170℃，更佳地165至180℃之玻璃轉移溫度。熱固性組成物也可有利地顯現出低介電常數(Dk)、低耗散因數(Df)及降低之吸濕性。例如，熱固性組成物於10GHz之頻率下可具有小於3.0，較佳地小於2.75，更佳地小於2.6之介電常數。熱固性組成物於10GHz之頻率下可具有小於0.01或小於0.005之耗散因數。因此，包含本揭示內容之線性嵌段共聚物的熱固性組成物可特別好地適用於電子應用。

【0104】可固化熱固性組成物及固化之熱固性組成物可用於多種應用及用途，包括使用習用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的有用物件可為複合材料、發泡體、纖維、層、塗

層、包封劑、黏合劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、層壓板、覆金屬層壓板(metal clad laminate)、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。示範性用途及應用包括塗層，例如保護塗層、密封劑、耐候塗層、耐刮擦塗層及電絕緣塗層；黏合劑；接合劑；膠水；複合材料，例如使用碳纖維和玻璃纖維補強之材料。當用作塗層時，所揭示之化合物及組成物可沉積於各種底層基材之表面上。例如，各組成物可沉積於金屬、塑料、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)之表面上的塗層，例如常用於油漆和表面覆蓋工業中之包裝和容器者。可固化熱固性組成物及其所衍生的固化之熱固性組成物也可特別適用於形成電氣組件及電腦組件。

【0105】形成複合材料之方法可包括用可固化之熱固性組成物浸漬補強結構；將可固化熱固性組成物部分固化以形成預浸體；及層壓多個預浸體。補強結構可為多孔性基底材料，例如纖維預製件或基材、或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳或其組合之其他多孔性材料。例如，多孔性基底材料可為織造或非織造玻璃織物、玻璃纖維織物或碳纖維。當物件包括纖維預製件時，製造物件之方法可包括藉由用可固化組成物塗覆或浸漬預製件由可固化熱固性組成物形成物件。經浸漬之纖維預製件可視需要地在除去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另外包含織造或非織造玻璃織物。例如，可固化層可

藉由用可固化組成物浸漬玻璃織物並自經浸漬之玻璃織物中除去溶劑製備。示範性補強結構係描述於例如Anonymous (Hexcel公司)，“Prepreg Technology”，2005年3月，出版號FGU 017b；Anonymous (Hexcel公司)，“Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes”，2005年6月，出版號ITA 272；及Bob Griffiths，“Farnborough Airshow Report 2006”，CompositesWorld.com，2006年9月。補強結構之重量及厚度係根據複合材料之預期用途，使用熟練纖維補強樹脂複合材料製造者熟知的標準選擇。補強結構可含有適用於可固化熱固性組成物之熱固性組分的各種飾面。

【0106】由可固化熱固性組成物製造物件之方法可包括將可固化熱固性組成物部分固化以形成預浸體，或將可固化熱固性組成物完全固化以形成複合物件。本文提及之“固化組成物”的性質表示實質上完全固化之組成物。例如，由預浸體形成之層壓板中的樹脂通常實質上完全固化。熟練熱固物領域者無需過度實驗即可測定樣品是否部分固化或實質上完全固化。固化可在自可固化組成物中除去溶劑之前或之後進行。除此之外，物件可在除去溶劑之前或除去溶劑之後、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，並除去溶劑；將物件部分固化(B階段)；視需要地成形；然後進一步固化。

【0107】形成複合物之工業規模方法在本領域中是已

知的，且本文描述之可固化熱固性組成物易於適應現有製程及裝備。例如，預浸體經常在處理器上製造。處理器之主要組件包括進料輥、樹脂浸漬槽、處理器烘箱及接收輥。補強結構(例如，E-玻璃)通常捲成大捲軸。然後將捲軸放在進料輥上，進料輥轉動並緩慢轉出補強結構。然後將補強結構移動通過容納可固化熱固性組成物之樹脂浸漬槽。用可固化組成物浸漬補強結構。自槽中出來後，經塗覆的補強結構向上移動通過溫度通常為175至200℃之垂直處理器烘箱，並蒸發溶劑。此時樹脂開始聚合。當複合材料自塔中出來時，其已充分固化，所以網不會弄濕或發黏。然而，固化製程未完成就停止，以便在製作層壓板時可進行額外的固化。然後網將預浸體捲到接收輥上。

【0108】也提供包含或衍生自可固化熱固性組成物之電氣和電子物件。物件包括包含用於醫療或航空航天工業之印刷電路的物件。還有其他物件包括天線及類似物件。例如印刷電路板的物件係用於例如照明、太陽能、顯示器、相機、音頻及視頻設備、個人電腦、行動電話、電子記事本及類似裝置或辦公自動化設備。例如，電氣部件可安裝於包含層壓板之印刷電路板上。由用於各種應用之可固化組成物製備的其他示範性物件可包括覆銅箔層壓板(CCL)，例如金屬芯覆銅箔層壓板(MCCCL)、複合物件及塗層物件，例如多層物件。

【0109】介電層可由可用於電路組件，例如用於覆金屬層壓板如覆銅層壓板，之可固化熱固性組成物製備。例

如，層壓板可包含介電層、設置在介電層上之導電金屬電路層、及視需要地設置於介電層上之與導電金屬層相對的一側上之散熱金屬基質層。介電層可視需要地包括纖維預製件(例如，織物層)。例如，介電層可另外包括玻璃織物層。

【0110】導電金屬層可採電路形式，並可為銅、鋅、錫、黃銅、鉻、鉬、鎳、鈷、鋁、不銹鋼、鐵、金、銀、鉑、鈦等、或其組合。其他金屬包括銅鉬合金、鎳鈷鐵合金例如可從Carpenter Technology公司購得之KOVAR、鎳鐵合金例如可從National Electronic Alloys公司購得之INVAR、雙金屬、三金屬、衍生自兩層銅和一層INVAR之三金屬、及衍生自兩層銅和一層鉬之三金屬。示範性金屬層包含銅或銅合金。或者，可使用鍛銅箔。導電金屬層可具有2至200微米(μm)、或5至50 μm、或5至40 μm之厚度。

【0111】散熱金屬基質層可為導熱性金屬，例如鋁、氮化硼、氮化鋁、銅、鐵、鋼等、或其組合。導熱性、導電性金屬皆可使用，先決條件為金屬與金屬電路層電隔離。較佳之支撐金屬基質層可具有0.1至20毫米(mm)、或0.5至10 mm、或0.8至2 mm的厚度。

【0112】導電金屬層及支撐金屬基質層可進行預處理以具有用於增強對介電層之黏合力的高表面粗糙度。處理方法包括清洗、火焰處理、電漿放電、電暈放電等，例如以增強金屬層之黏合力。介電層可在不使用黏合劑之情況下與導電金屬層或散熱層牢固地黏合，或可使用黏合劑以

改善介電層與導電金屬層或散熱層之黏合力。用以將複合片材黏合於金屬之示範性黏合劑包括聚醯亞胺黏合劑、丙烯酸系黏合劑、環氧樹脂等、或其組合。

【0113】覆銅層壓板可藉由在壓力下不使用熱固性黏合劑而熱層壓一個或多個介質層、一個或多個導電金屬層、及支撐金屬基質層製成。介電層可由可固化熱固性組成物製備並可在熱層壓步驟之前藉由溶劑澆鑄程序製備以形成層。例如，介電層、導電金屬層及散熱層可在壓力下藉由無黏合劑程序熱層壓在一起以形成層壓板。導電金屬層在層壓之前可視需要地採電路的形式，或導電金屬層可視需要地在層壓之後被蝕刻以形成電路。層壓可藉由熱壓或輥壓延方法，例如，捲對捲方法(roll-to-roll method)。覆銅層壓板中之導電金屬層可進一步圖案化以提供印刷電路板。再者，可將覆銅層壓板成形以提供具有片狀、管狀或棒狀之電路板。

【0114】或者，用於電路組合件之層壓板可藉由溶液澆鑄法製作，其中將可固化熱固性組成物直接澆鑄於導電金屬層上，然後層壓於散熱金屬基質層上。例如，可固化熱固性組成物可直接澆鑄於散熱金屬基質層上，然後層壓於導電金屬層上。

【0115】包括其他層之多層層壓板也可藉由一個步驟或分兩個或更多個連續步驟藉由諸如熱壓或輥壓延方法熱層壓來製造。例如，層壓板中可具有七層或更少層，或十六層或更少層。在一態樣中，層壓板可採一個步驟或兩個

或更多個連續步驟形成為織物-熱固物-金屬-熱固物-織物-熱固物-金屬箔之順序層或具有較少層之子組合，使得層壓板於任何金屬箔層與任何織物層之間包含熱固物膜層。在另一態樣中，第一層壓板可採一個步驟或兩個或更多個連續步驟形成在兩個熱固物層之間有織物層，如兩個熱固物層之間有玻璃織物層。第二層壓板可藉由將金屬箔層壓於第一層壓板之熱固物側而製備。

【0116】由可固化熱固性組成物製備之印刷電路板可具有0.1至20 mm的總厚度，明確地說0.5至10 mm，其中總厚度表示包含介電層、導電金屬層及支撐金屬基質層各層之組合件。電路組合件可具有0.5至2 mm的總厚度，明確地說0.5至1.5 mm。介電層之厚度沒有特別限制並可為5至1500μm、或5至750μm、或10至150μm、或10至100μm。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(MCPCB)。

【0117】可固化熱固性組成物可用作塗層，例如在多層物件之製備中。製造塗層之方法可包括將可固化熱固性組成物與視需要地含氟聚合物組合並於基材上形成塗層。例如，多層物件可藉由下列製造：形成包括可固化熱固性組成物之層；自該層除去溶劑並視需要地固化以提供基底層(primer layer)；於基底層上形成第二層，該第二層包含陶瓷(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、$ZrB_2$等)、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、聚偏二氟乙烯等)、或其組合，以提供多層物件；及視需要地熱處理多層物件以將可固化熱固性組成物固化。在一些態樣中，第二層可另外包括可固化熱固性組成物。

【0118】可固化熱固性組成物之其他應用包括，例如，酸浴容器；中和槽；飛機組件；橋的主樑；橋面板；電解槽；排氣管；洗滌器；運動器材；樓梯箱；走廊；汽車外壁板例如引擎蓋、行李箱蓋；平底鍋；氣勺；管道和導管，包括加熱器導管；工業風扇、風扇外殼和鼓風機；工業混合器；船體和甲板；碼頭護舷；瓷磚和塗料；建築面板；商業機器外殼；托盤，包括電纜托盤；混凝土改質劑；洗碗機和冰箱部件；電氣密封劑；電氣面板；槽，包括電解精煉槽、軟水槽、燃料槽、和各種繞絲油箱(filament-wound tank)和油箱內襯；家具；車庫門；光柵；防護裝備；行李；戶外機動車輛；壓力罐；光波導；天線罩；欄杆；鐵路部件例如油罐車；漏斗車罩；車門；卡車底襯；衛星天線；標誌；太陽能電池板；電話開關設備外殼；曳引機零件；變壓器蓋；卡車零件例如擋泥板、引擎蓋、車身、駕駛室和底板；旋轉機械(rotating machine)之絕緣，包括接地絕緣、匝間絕緣和相分離絕緣；換向器；芯線絕緣和軟線和繫帶；傳動軸聯軸器；螺旋槳葉片；導彈組件；火箭發動機箱；機翼部分；抽油

桿；機身部分；機翼蒙皮和喇叭口；發動機艙；貨艙門；網球拍；高爾夫球桿桿身；釣魚竿；滑雪板和滑雪杖；自行車零件；橫向鋼板彈簧；泵例如汽車煙霧泵；電氣組件、嵌入件和工具例如電纜接頭；繞組和密集之多元件組件；機電設備之密封；電池盒；電阻；保險絲和熱切斷裝置；印刷線路板塗料；鑄造產品例如電容器、變壓器、曲軸箱加熱器；小型模製電子零件，包括線圈、電容器、電阻器和半導體；在化學加工、紙漿和造紙、發電、及廢水處理中替代鋼鐵；洗滌塔；用於結構應用之拉擠部件，包括結構構件、格柵和安全欄杆；游泳池、游泳池滑梯、熱水浴缸和桑拿浴室；引擎蓋下應用之驅動軸；複印機用乾墨粉樹脂；海洋機具和複合材料；隔熱罩；潛艇殼；原型生成；開發實驗模型；層壓裝飾；鑽孔夾具；焊接夾具；檢查夾具；工業金屬成型模具；飛機彈力塊和錘子形體；真空成型工具；地板，包括生產和裝配區、無塵室、機械車間、控制室、實驗室、停車場、冰櫃、冷卻器和室外裝卸碼頭之地板；用於抗靜電應用之導電組成物；用於裝飾地板；橋樑伸縮縫；用於修補和修復結構混凝土裂縫之可注射砂漿；瓷磚灌漿；機械導軌；金屬銷釘；螺栓和螺柱；油和燃料儲罐之修理、及許多其他應用。

【0119】用於製備物件及材料之製程包括本領域中一般已知的用於加工熱固性樹脂者。此製程已描述於文獻中，例如，Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio，版權所

有1987 Cyril A. Dostal Senior編輯，第105至168頁和第497至533頁，及由紐約，Reinhold Publishing公司，Bjorksten Research Laboratories，Johan Bjorksten (pres.)、Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.)、Betty Harker (Ad. Ass.)、James Henning (Ad. Ass.)所著之“Polyesters and Their Applications”，1956。加工技術包括樹脂轉注成型；片材模製；整體模製；拉擠成型；射出成型，包括反應射出成型(RIM)；常壓成型(APM)；鑄造，包括離心鑄造和靜態鑄造開模鑄造；層壓，包括濕式或乾式疊層和噴塗疊層；也包括接觸成型，包括圓柱接觸成型；壓縮成型；包括真空輔助樹脂轉注成型和化學輔助樹脂轉注成型；配套工具成型(matched tool molding)；高壓釜固化；在空氣中熱固化；真空袋裝；拉擠成型；Seeman複合樹脂灌注製造加工(SCRIMP)；開放成型，樹脂與玻璃連續結合；及長絲纏繞(filament winding)，包括圓柱形長絲纏繞。例如，物件可藉由樹脂轉注成型製程製備。

【0120】也提供衍生自可固化熱固性組成物之物件，其中該物件係複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、包封劑、黏合劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件、層壓板、或其組合；或其中該物件係覆金屬層壓板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。物件可如本文揭示般製造，例如藉由澆鑄、模塑、擠出等，並自已形成之物件除去溶劑。在一態樣中，該物件可為層，並可藉由將可固化組成物澆鑄至基材上以形成澆鑄層(cast layer)形

成。溶劑可藉由多種方式去除，包括藉由加熱澆鑄層、在熱和壓力下加熱澆鑄層，例如藉由將澆鑄層層壓於另一個基材上。在一態樣中，藉由上述方法製備之物件可包括黏合劑、包裝材料、電容器膜、或電路板層。在一態樣中，由可固化組成物製備之物件可為介電層、或設置於基材上之塗層，例如電線或電纜塗層。例如，該物件可為用於例如照明或通信應用中之電路材料，例如印刷電路板中的介電層。由可固化組成物製備之其他示範性物件可為一個或多個塗漆層。可固化組成物可用以製備如本文所揭示之其他可固化熱固性組成物的物件。

【0121】本揭示內容藉由非限制性實施例進一步說明。

實施例

實例1：苯醚-聚丁二烯-苯醚(ABA)三嵌段共聚物的製備

【0122】苯醚-聚丁二烯-苯醚(ABA)三嵌段共聚物將根據圖1來製備。

【0123】將經羥基官能化之聚丁二烯樹脂(Krasol 2000，Cray Valley)溶解於裝有頂置式攪拌器、熱電偶及冷凝器的4頸圓底燒瓶中之甲苯中。向溶液添加氫氧化鈉水溶液(50%)，並於120至166℃下藉由共沸蒸餾除去水。將溫度降至25℃並將4-(2-溴乙基)苯酚加於反應混合物中。將溫度升高至100℃並保持4小時。使用HCl水溶液(3.5%)中和該溶液，然後用去離子水清洗。分離甲苯相並

蒸發以單離出經苯酚封端之聚丁二烯。

【0124】經苯酚封端之聚丁二烯與2,6-二甲基苯酚藉由氧化性偶合聚合法進行聚合。將經苯酚封端之聚丁二烯和2,6-二甲基苯酚溶解於500 ml玻璃反應器中的甲苯中。向溶液添加二甲基丁胺、二丁胺、二第三丁基乙胺、Maquat™、及$Cu_2O$和HBr (水溶液)之混合物。於25至40℃之溫度下將氧氣鼓泡通過反應2小時。停止氧氣流，並添加三氮基乙酸(trinitriloacetic acid)三鈉鹽之水溶液。將溫度升高至60℃並保持2小時。分離甲苯相，並藉由沉澱於甲醇中以單離出PPE-PBD-PPE嵌段共聚物。產物在真空和氮氣下乾燥。

實例2：經甲基丙烯酸酯封端之PPE-PBD-PPE三嵌段共聚物的製備

【0125】經甲基丙烯酸酯封端之PPE-PBD-PPE三嵌段共聚物將根據圖2製備。

【0126】將PPE-PBD-PPE嵌段共聚物溶解於甲苯中。將溫度升高至120℃進行共沸蒸餾。將溫度降至75℃，並將二甲基胺基吡啶(DMAP)加於反應混合物中。一旦DMAP溶解，將甲基丙烯酸酐緩慢添加(例如，超過20分鐘)至反應混合物中。添加後將溫度升高至110℃溫和回流。藉由沉澱於甲醇中以單離出經甲基丙烯酸酯封端之PPE-PBD-PPE三嵌段共聚物。

實例3：聚異戊二烯-苯醚-聚異戊二烯(BAB)三嵌段共聚物的製備

【0127】聚異戊二烯-苯醚-聚異戊二烯(BAB)三嵌段共聚物將根據圖3製備。

【0128】將雙官能性低分子量聚(苯醚)溶於甲苯中。向溶液中添加NaOH水溶液(50%)及作為相轉移觸媒的Adogen 326。緩慢添加1-(1-(4-(氯甲基)苯基)乙氧基)-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶並將溫度升高至75℃。反應完成後，將反應混合物用HCl水溶液(3.5%)中和，然後用去離子水清洗。分離甲苯相，並藉由沉澱於甲醇中以單離出PPE大分子起始劑。或者，使用(1-(第三丁基(1-(4-(氯甲基)苯基)乙氧基)胺基)-2,2-二甲基丙基)膦酸二乙酯及N-(第三丁基)-O-(1-(4-(氯甲基)苯基)乙基)-N-(2-甲基-1-苯基丙基)羥胺來合成PPE大分子起始劑。

【0129】使異戊二烯與PPE大分子起始劑進行氮氧化物媒介之整體聚合反應以獲得PI-PPE-PI三嵌段共聚物。將如上製備之PPE大分子起始劑與異戊二烯加於Schlenk燒瓶中。混合物藉由多次凍融循環以脫氣，然後於120℃下攪拌直到反應混合物達到目標轉化率。將所得溶液冷卻，然後用氯仿稀釋並沉澱於甲醇中以單離出三嵌段共聚物。

實例4：丁基橡膠-苯醚(AB)共聚物的製備

【0130】圖4顯示使用交叉置換(cross-metathesis)反應製備丁基橡膠-苯醚(AB)共聚物。

【0131】經由交叉置換反應合成苯酚-官能化丁基橡膠(I)：於室溫下向丁基橡膠之氯仿溶液添加丁香酚(eugenol)及Grubbs觸媒。將反應混合物回流3小時並藉由沉澱於甲醇中以得到產物。

【0132】丁基橡膠-苯醚(AB)嵌段共聚物(II)的合成：經丁香酚接枝之丁基橡膠與2,6-二甲基苯酚藉由氧化性偶合聚合法進行聚合。將經丁香酚接枝之丁基橡膠與2,6-二甲基苯酚溶於500 ml玻璃反應器中的甲苯中。向溶液添加二甲基丁胺、二丁胺、二第三丁基乙胺、Maquat™、及$Cu_2O$和HBr (水溶液)之混合物。於25至40℃之溫度下將氧氣鼓泡通過反應2小時。停止氧氣流，並添加三氮基乙酸三鈉鹽之水溶液。將溫度升高至60℃並保持2小時。分離甲苯相，並藉由沉澱於甲醇中以單離出PPE-嵌段-丁基橡膠共聚物。產物在真空和氮氣下乾燥。

【0133】經甲基丙烯酸酯封端之丁基橡膠-苯醚(AB)共聚物(III)的合成：將PPE-嵌段-丁基橡膠共聚物溶於甲苯中。將溫度升高至120℃進行共沸蒸餾。將溫度降至75℃，並將二甲基胺基吡啶加於反應溶液中。一旦DMAP溶解，將甲基丙烯酸酐緩慢添加(20分鐘)至反應混合物中。加完後，將溫度升高至110℃溫和回流。藉由沉澱於甲醇中以單離出材料。

實例5：丁基橡膠-聚苯醚共聚物的製備

【0134】圖5顯示使用交叉置換方法製備丁基橡膠-聚

苯醚(AB)共聚物。

【0135】經烯丙基封端之聚苯醚(I)的合成：將單官能性低分子量聚苯醚共聚物溶於甲苯中。向此溶液添加50% NaOH水溶液和相轉移劑。於室溫下逐滴添加烯丙基溴。於室溫下保持攪拌8小時。將溶液轉移至萃取漏斗中並用0.1 N HCl水溶液中和，然後用去離子水清洗。分離出有機相並藉由沉澱於甲醇中以單離出產物。顆粒於室溫下在真空和氮氣下乾燥。或者，可合成經丙烯酸酯、烯丙基或苯乙烯封端之聚苯乙烯並用作為(I)。

經由交叉置換反應合成聚苯醚丁基橡膠(AB)嵌段共聚物(II)。於室溫下向丁基橡膠在氯仿中之溶液添加經烯丙基-或丁香酚-封端的PPE及Grubbs觸媒。使反應混合物回流3小時，藉由沉澱於甲醇中以獲得產物。

【0136】本揭示內容另外包含下列態樣。

【0137】態樣1：一種線性嵌段共聚物，其包含至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元，其藉由烏氏黏度計於25℃下在氯仿中測定具有小於或等於0.15分升/克的固有黏度；及至少一種包含烴樹脂之嵌段B。

【0138】態樣2：如態樣1之線性嵌段共聚物，其中該共聚物係線性A-B二嵌段共聚物。

【0139】態樣3：如態樣1之線性嵌段共聚物，其中該共聚物係線性多嵌段共聚物，其包含至少兩種A嵌段，較佳地其中該共聚物係線性A-B-A三嵌段共聚物；或至少兩

種B嵌段，較佳地其中該共聚物係線性B-A-B三嵌段共聚物。

【0140】態樣4：如態樣1至3中任一項之線性嵌段共聚物，其中該苯醚寡聚物藉由核磁共振光譜法測定具有小於10,000克/莫耳，更佳地600至4,500克/莫耳的分子量。

【0141】態樣5：如態樣1至4中任一項之線性嵌段共聚物，其中該經取代或未經取代之單羥基苯酚包含2,6-(二-$C_{1-18}$烷基)苯酚、或2,6-二苯基苯酚、2-苯基-6-($C_{1-18}$烷基)苯酚、2-苯基-6-(環烷基)苯酚、2,6-(二環烷基)苯酚、2-($C_{1-18}$烷基)-6-(環烷基)苯酚、或其組合。

【0142】態樣6：如態樣1至5中任一項之線性嵌段共聚物，其中該烴樹脂包含不飽和度，較佳地其中該烴樹脂包含聚丁二烯、聚異戊二烯、烯基芳族化合物和不飽和$C_{4-12}$烴之共聚物或其組合，更佳為聚(1,2-丁二烯)、聚(1,4-丁二烯)、聚異戊二烯、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(苯乙烯-共-異戊二烯)、或其組合，甚至更佳為聚(1,2-丁二烯)、聚(1,4-丁二烯)、聚異戊二烯、或其組合。

【0143】態樣7：如態樣1至6中任一項之線性嵌段共聚物，其包含至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及至少一種包含含不飽和度之線性烴樹脂的嵌段B。

【0144】態樣8：如態樣1之線性嵌段共聚物，其包含至少兩種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及包含含不飽和度之線

性烴樹脂的嵌段B；其中該線性嵌段共聚物係A-B-A三嵌段共聚物。

【0145】態樣9：如態樣1之線性嵌段共聚物，其包含包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及至少兩種包含含不飽和度之線性烴樹脂的嵌段B；其中該線性嵌段共聚物係B-A-B三嵌段共聚物。

【0146】態樣10：如態樣1之線性嵌段共聚物，其中該線性嵌段共聚物之至少一個端基包含：乙烯基苯醚端基、甲基丙烯酸酯端基、丙烯酸酯端基、環氧基端基、羥基端基、氰酸酯端基、胺端基、馬來醯亞胺端基、烯丙基端基、苯乙烯系端基、活化酯端基、或酸酐端基。

【0147】態樣11：一種製造如態樣1至10中任一項之線性嵌段共聚物的方法，該方法包含：使經取代或未經取代的單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹脂進行氧化性聚合以提供該線性嵌段共聚物；或使烯屬不飽和單體與苯醚大分子起始劑聚合以提供該線性嵌段共聚物；或將烴樹脂及苯醚寡聚物共價偶合，其中該烴樹脂及該苯醚寡聚物包含互補的反應性基團。

【0148】態樣12：一種可固化熱固性組成物，其包含如態樣1至10中任一項之線性嵌段共聚物，並視需要地另外包含交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合中之一或多者；或阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者；或其組合。

【0149】態樣13：一種固化之熱固性組成物，其包含如態樣12之可固化熱固性組成物的固化產物。

【0150】態樣14：一種包含如態樣13之固化之熱固性組成物的物件，其中該物件係複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、包封劑、黏合劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件、層壓板、或其組合；或其中該物件係覆金屬層壓板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。

【0151】態樣15：一種由包含如態樣12之可固化熱固性組成物及溶劑的清漆組成物製造之物件，較佳地其中該物件係纖維、層、塗層、鑄造物件、預浸體、複合材料、或層壓板；或其中該物件係覆金屬層壓板。

【0152】該組合物、方法及物件可替代地包含本文揭示之任何合適的材料、步驟或組分，或由其組成，或基本上由其組成。該組合物、方法及物件可額外地或交替地配製成不含或實質上不含對於達成該組成物、方法及物件的功能或目標為非必要之任何材料(或物種)、步驟或組分。

【0153】本文揭示之所有範圍皆包括端點，並且端點可獨立地相互組合。“組合”包括摻混物、混合物、合金、反應產物等。“第一”、“第二”等措辭不表示任何順序、數量或重要性，而是用於將一個元素與另一個元素區分開來。措辭“一”及“該”不表示數量限制並應被解釋為涵蓋單數及複數，除非本文另行指明或與上下文明顯矛盾。除非另行清楚地說明，否則“或”意指“及/或”。在整個說明書中

對“態樣”的引用意指結合態樣描述的特定元素被包括在本文所述之至少一個態樣中並可能存在或不存在於其他態樣中。本文所用的措辭“其組合”包括一種或多種所列元素，並為開放的，允許存在一種或多種未命名之類似元素。除此之外，應當理解的是所描述之元素可以在各個態樣中以任何合適的方式組合。

【0154】除非本文另行指明，否則所有測試標準皆為截至本案之申請日有效的最新標準，或者若要求優先權，則為測試標準出現之最早優先權案的申請日。

【0155】除非另有定義，否則本文使用之技術及科學措辭與本案所屬領域的習知技藝者通常理解之意義相同。所有引用之專利、專利申請案及其他參考文獻皆以引用的方式將其全文併入本文。然而，若本案中之措辭與被併入之參考文獻中的措辭相矛盾或衝突，則本案中之措辭優先於被併入之參考文獻中的衝突措辭。

【0156】使用標準命名法描述化合物。例如，未被任何指定基團取代之任何位置被理解為其化合價被指定的鍵或氫原子填充。不在兩個字母或符號之間的破折號(“-”)用以指示取代基之連接點。例如，-CHO經由羰基之碳連接。

【0157】如本文所用，措辭“烴基”無論是單獨使用還是作為另一措辭之前綴、後綴或片段使用，皆表示含有碳和氫之殘基。殘基可為脂族或芳族、直鏈、環狀、雙環、分支、飽和或不飽和的。其也可含有脂族、芳族、直鏈、

環狀、雙環、分支、飽和及不飽和烴部分之組合。然而，當烴基殘基被描述為經取代時，其可視需要地在取代基殘基的碳和氫成員之上包含雜原子。因此，當具體描述為經取代時，烴基殘基也可含有一個或多個羰基、胺基、羥基等，或其烴基殘基之骨幹內可含有雜原子。措辭“烷基”意指支鏈或直鏈飽和脂族烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基及正己基和第二己基。“烯基”意指具有至少一個碳-碳雙鍵之直鏈或支鏈一價烴基(例如，乙烯基(-HC=$CH_2$))。“烷氧基”意指經由氧連接之烷基(即，烷基-O-)，例如甲氧基、乙氧基、及第二丁氧基。“伸烷基”意指直鏈或支鏈、飽和之二價脂族烴基(例如，亞甲基(-$CH_2$-)或伸丙基(-($CH_2$)$_3$-))。“伸環烷基”意指二價環狀伸烷基-$C_nH_{2n-x}$，其中x係指因環化而被替換之氫的數目。“環烯基”意指具有一個或多個環且環中具有一個或多個碳-碳雙鍵之一價基團，其中所有環成員皆為碳(例如，環戊基及環己基)。“芳基”意指含有指定碳原子數之芳族烴基，例如苯基、環庚三烯酮(tropone)、茚滿基或萘基。“伸芳基”意指二價芳基。“烷基伸芳基”意指被烷基取代之伸芳基。“芳基伸烷基”意指被芳基取代之伸烷基(例如，苯甲基)。前綴“鹵基”意指包括一個或多個氟、氯、溴或碘取代基之基團或化合物。可能存在不同鹵基原子(例如溴和氟)之組合，或可能僅存在氯原子。前綴“雜”意指化合物或基團包括至少一個為雜原子(例如，1、2或3個雜原子)之環成員，其中雜原

子各自獨立地為N、O、S、Si、或P。“經取代的”意指化合物或基團被至少一個(例如1、2、3、或4個)代替氫之取代基取代，這些取代基可各自獨立地為$C_{1-9}$烷氧基、$C_{1-9}$鹵代烷氧基、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，先決條件為不超過經取代之原子的正常價。基團中所指之碳原子數不包括任何取代基。例如-$CH_2CH_2CN$是被腈取代的$C_2$烷基。

【0158】儘管已經描述了特定具體實例，但是申請人或本領域之習知技藝者可能會想到目前無法預見或可能無法預見的替代、修改、變體、改進及實質等同物。因此，所提交及可能經修改的後附申請專利範圍意欲包含所有此替代、修改、變體、改進及實質等同物。

# 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種線性嵌段共聚物，其包含：

至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，其藉由烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)於25℃下在氯仿中測定具有小於或等於0.15分升/克的固有黏度，並包含衍生自經取代或未經取代之單羥基苯酚的重複單元；及

至少一種包含烴樹脂之嵌段B，其中該烴樹脂係衍生自脂族不飽和$C_{4-12}$烴、或為衍生自脂族不飽和$C_{4-12}$烴和不同於該脂族不飽和$C_{4-12}$烴的單體之共聚物，其中該脂族不飽和$C_{4-12}$烴不包括芳族基團或飽和或未飽和環狀烴基。

【請求項2】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該共聚物係線性A-B二嵌段共聚物。

【請求項3】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該共聚物係線性多嵌段共聚物，其包含

至少兩種A嵌段；或

至少兩種B嵌段。

【請求項4】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該苯醚寡聚物藉由核磁共振光譜法測定具有小於10,000克/莫耳的數量平均分子量。

【請求項5】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該經取代或未經取代之單羥基苯酚包含2,6-(二-$C_{1-18}$烷基)苯酚、或2,6-二苯基苯酚、2-苯基-6-($C_{1-18}$烷基)苯酚、2-苯基-6-(環烷基)苯酚、2,6-(二環烷基)苯酚、2-($C_{1-18}$烷基)-6-(環烷基)苯酚、或其組合。

【請求項6】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該烴樹脂包含聚丁二烯、聚異戊二烯、烯基芳族化合物與該脂族不飽和$C_{4-12}$烴之共聚物、或其組合。

【請求項7】如請求項1之線性嵌段共聚物，其包含：

至少一種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及

至少一種包含含不飽和度之線性烴樹脂的嵌段B。

【請求項8】如請求項1之線性嵌段共聚物，其包含：

至少兩種包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及

包含含不飽和度之線性烴樹脂的嵌段B；

其中該線性嵌段共聚物係A-B-A三嵌段共聚物。

【請求項9】如請求項1之線性嵌段共聚物，其包含：

包含苯醚寡聚物之嵌段A，該苯醚寡聚物包含衍生自2,6-二甲基苯酚的重複單元；及

至少兩種包含含不飽和度之線性烴樹脂的嵌段B；

其中該線性嵌段共聚物係B-A-B三嵌段共聚物。

【請求項10】如請求項1之線性嵌段共聚物，其中該線性嵌段共聚物之至少一個端基包含乙烯基苯醚端基、甲基丙烯酸酯端基、丙烯酸酯端基、環氧基端基、羥基端基、氰酸酯端基、胺端基、馬來醯亞胺端基、烯丙基端基、苯乙烯系端基、活化酯端基、或酸酐端基。

【請求項11】一種製造如請求項1至10中任一項之線性嵌段共聚物的方法，該方法包含：

使經取代或未經取代的單羥基苯酚與經苯酚封端之烴樹脂進行氧化性聚合以提供該線性嵌段共聚物；或

使烯屬不飽和單體與苯醚大分子起始劑聚合以提供該線性嵌段共聚物；或

將烴樹脂及苯醚寡聚物共價偶合，其中該烴樹脂及該苯醚寡聚物包含互補的反應性基團。

【請求項12】一種可固化熱固性組成物，其包含如請求項1至10中任一項之線性嵌段共聚物，其視需要地另外包含：

交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化起始劑、或其組合；或

阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者。

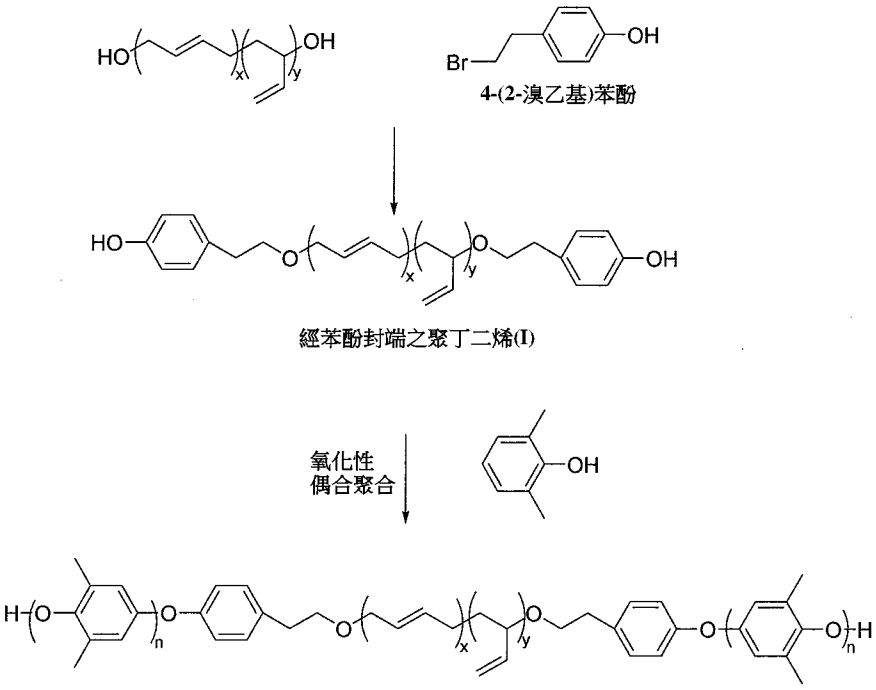
【請求項13】一種固化之熱固性組成物，其包含如請求項12之可固化熱固性組成物的固化產物。

【請求項14】一種包含如請求項13之固化之熱固性組成物的物件，其中該物件係複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、包封劑、黏合劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、鑄造物件、層壓板、或其組合；或

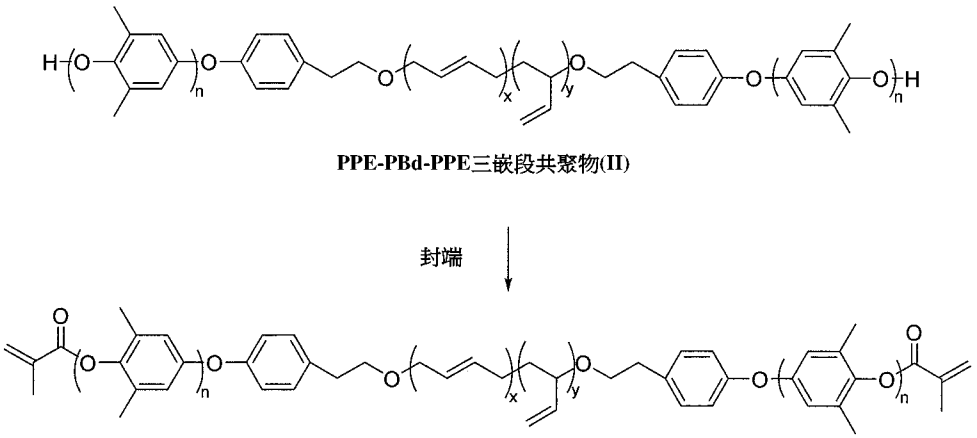
其中該物件係覆金屬層壓板(metal clad laminate)、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。

【請求項15】一種由包含如請求項12之可固化熱固性組成物及溶劑的清漆組成物製造之物件。

# 【發明圖式】

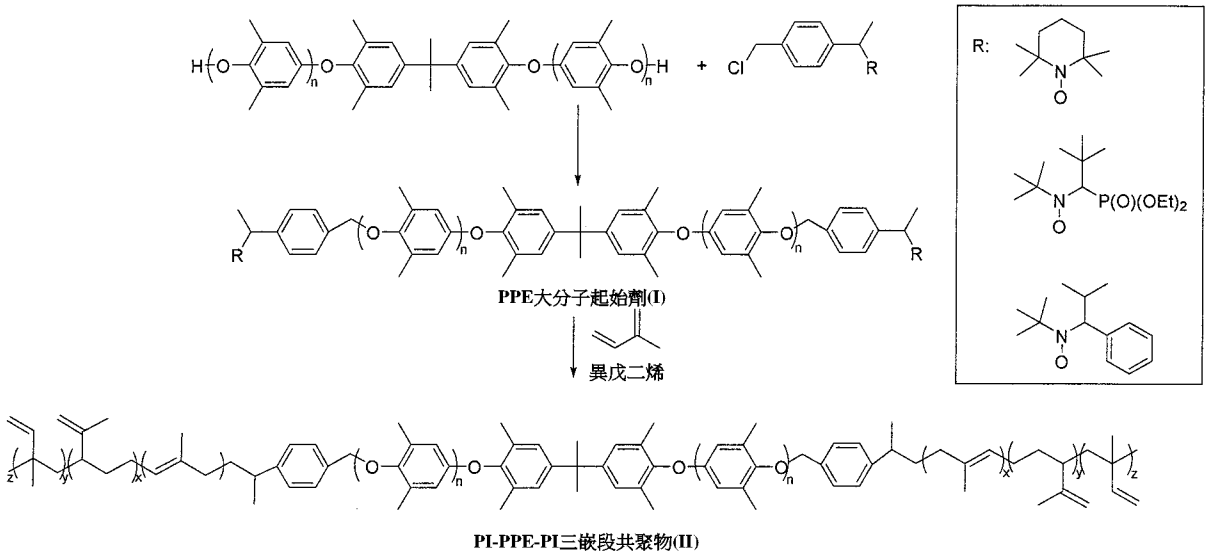



【圖 1】

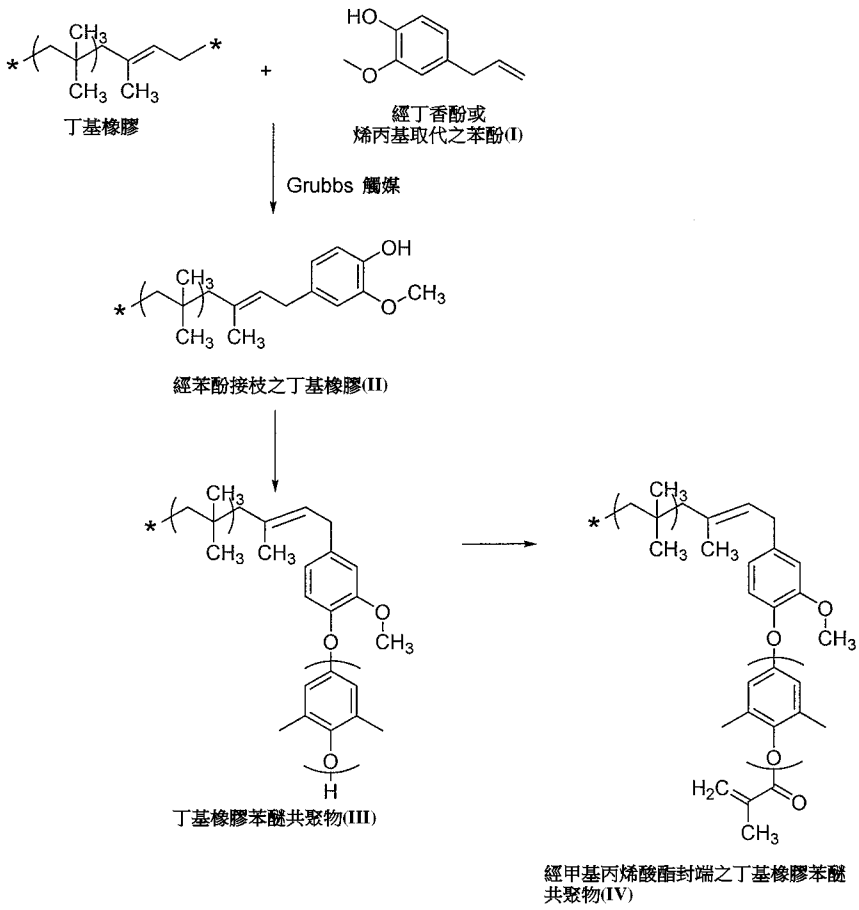



【圖 2】

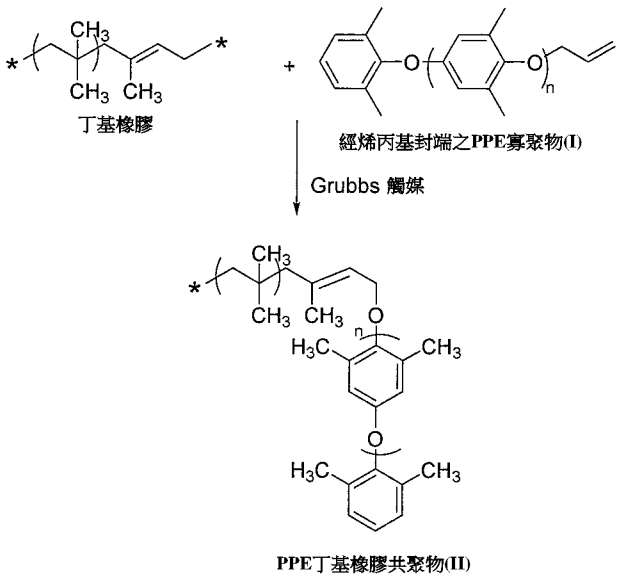
894918


R:
P(O)(OEt)2
PPE大分子起始劑(I)
異戊二烯
PI-PPE-PI三嵌段共聚物(II)

【圖 3】


丁基橡膠
經丁香酚或
烯丙基取代之苯酚(I)
Grubbs 觸媒
經苯酚接枝之丁基橡膠(II)
丁基橡膠苯醚共聚物(III)
經甲基丙烯酸酯封端之丁基橡膠苯醚
共聚物(IV)

【圖 4】




【圖 5】