



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200922959

(43)公開日：中華民國98(2009)年6月1日

(21)申請案號：097140954

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月24日

(51)Int. Cl.：

C08G18/79 (2006.01)

C08G18/58 (2006.01)

C08G59/02 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C09D175/00 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C08G18/09 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/26

美國

60/982,996

(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

美國

(72)發明人：廖森昆 LIAO, ZENG KUN；穆琳斯 麥克 J MULLINS, MICHAEL JOHN；赫恩 羅伯特 L HEARN, ROBERT L.；歐奇羅 厄尼斯多 OCCHIELLO, ERNESTO；甘 約瑟夫 GAN, JOSEPH

(72)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

用於電層板之含有異三聚氰酸酯之環氧樹脂組成物

EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING ISOCYANURATES FOR USE IN ELECTRICAL LAMINATES

(57)摘要

一種樹脂組成物包含具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等樹脂組成物可組合硬化劑而形成可硬化組成物。也揭示一種形成樹脂組成物之方法，包括：二異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯；異三聚氰酸酯之異氰酸酯基及未反應的二異氰酸酯與環氧前驅物反應而形成一種包含寡聚物之樹脂組成物，該寡聚物具有：異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等組成物可用於預浸物及層板。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200922959

(43)公開日：中華民國98(2009)年6月1日

(21)申請案號：097140954

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月24日

(51)Int. Cl.：

C08G18/79 (2006.01)

C08G18/58 (2006.01)

C08G59/02 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C09D175/00 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C08G18/09 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/26

美國

60/982,996

(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

美國

(72)發明人：廖森昆 LIAO, ZENG KUN；穆琳斯 麥克 J MULLINS, MICHAEL JOHN；赫恩 羅伯特 L HEARN, ROBERT L.；歐奇羅 厄尼斯多 OCCHIELLO, ERNESTO；甘 約瑟夫 GAN, JOSEPH

(72)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

用於電層板之含有異三聚氰酸酯之環氧樹脂組成物

EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING ISOCYANURATES FOR USE IN ELECTRICAL LAMINATES

(57)摘要

一種樹脂組成物包含具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等樹脂組成物可組合硬化劑而形成可硬化組成物。也揭示一種形成樹脂組成物之方法，包括：二異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯；異三聚氰酸酯之異氰酸酯基及未反應的二異氰酸酯與環氧前驅物反應而形成一種包含寡聚物之樹脂組成物，該寡聚物具有：異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等組成物可用於預浸物及層板。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

此處揭示之實施例大致上係有關異三聚氰酸酯-環氧
5 調配物。特定言之，此處揭示之實施例係有關具有高玻璃
轉換溫度及高分解溫度之異三聚氰酸酯-環氧調配物。

【先前技術】

發明背景

用於電層板用途之樹脂經常要求良好的性質平衡。舉
10 例言之，具有低黏度之樹脂可減少有空隙、纖維濕潤不良、
預浸物外觀不良及其他問題等問題。也期望樹脂具有高玻
璃轉換溫度。

隨著用於印刷電路板之無鉛焊料的發明，對電路板之
維度穩定性的要求增高，特別係由於典型無鉛焊料之熔點
15 較高的緣故。當製造含無鉛焊料之電路板時遭逢的特定問
題為電路板之z軸(垂直於法線平面)之熱膨脹問題。高於樹
脂之玻璃轉換溫度，z軸膨脹可能造成連接各電路層之鍍穿
銅通孔裂縫問題。因此對具有高玻璃轉換溫度之樹脂之需
求日增。溴化樹脂用於無鉛焊料用途。但溴化樹脂典型係
20 處於其熱安定性之極限。

溴化樹脂包括含有環氧化物及噁唑啉酮或噁唑啉酮之
寡聚物已經於商業上使用一段時間。舉例言之，美國專利
第5,112,932號說明一種製備以環氧基為端基之噁唑啉酮寡
聚物溶液之方法。EP 478606說明一種用於製備其中噁唑啉

酮基占多數之異三聚氰酸酯/呋唑啉酮寡聚物之溶液之方法。

類似地，WO 1990/015089說明經由下述方法所製備之聚呋唑啉酮，於該方法中多個方法參數經控制因而導致產物具有50%至100%異氰酸基轉換成為呋唑啉酮環，及0%至50%異氰酸基轉換成異三聚氰酸環。此等以環氧為端基之聚呋唑啉酮當硬化時具有高玻璃轉換溫度及高化學品耐性。也揭示其用於電層板之電路板之製備之用途。同理，Kinjo等人說明製備混合異三聚氰酸酯/呋唑啉酮寡聚物之概略方法於kinjo等人應用聚合物科學期刊，28, 5, 1729-1741頁(1983年)及Kinjo等人，聚合物期刊，14, 6, 505-507頁(1982年)。

美國專利第4,070,416號(日立公司(Hitachi Ltd.))說明一種經由第三胺、咪唑啉衍生物或咪唑催化劑存在下，相對於每當量多官能環氧化物混合一當量或多當量多官能異氰酸酯之製造熱固性樹脂之方法。結果所得樹脂經描述為具有絕佳電氣性質及機械性質以及高度熱安定性。樹脂也經描述為可用於多項用途諸如耐熱性絕緣清漆、澆鑄樹脂、浸漬樹脂、用於電氣部件之模製樹脂、黏著劑、用於層合板之樹脂及用於印刷電路板之樹脂。

例如前文說明，經由環氧單體與異氰酸酯反應所製備之寡聚物含有呋唑啉酮。呋唑啉酮之存在允許相當高的玻璃轉換溫度，但具有用於已硬化樹脂之較低分解溫度之缺點。

如此需要改良溴化樹脂之玻璃轉換溫度及分解溫度以及此等樹脂之製造方法。特別期望此等樹脂除了具有改良之分解溫度及玻璃轉換溫度外，具有於可接受的或期望的範圍內之黏度、分子量及膠凝性質之組合。

5 【發明內容】

發明概要

於一個面相中，此處揭示之實施例係有關一種樹脂組成物包含多數具有異三聚氰酸酯對嘮唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物，其中藉凝膠滲透層析術測量，該等寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。

於另一個面相中，此處揭示之實施例係有關一種形成樹脂組成物之方法，包括：二異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯；異三聚氰酸酯之異氰酸酯基及未反應的二異氰酸酯與環氧前驅物反應而形成一種包含寡聚物之樹脂組成物，該寡聚物具有：異三聚氰酸酯對嘮唑啉酮大於1:1之莫耳比，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。

其他面相及優點由下文說明及隨附之申請專利範圍將更為彰顯。

20 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

於一個面相中，此處揭示之實施例係有關由異氰酸酯與環氧化合物所形成之樹脂組成物。特定言之，此處揭示之實施例係有關經由三聚合二異氰酸酯而形成異三聚氰酸

酯及隨後經所得之組成物與環氧化物反應而形成呋唑啉酮化合物所形成之樹脂組成物，此處所得之樹脂組成物具有呋唑啉酮對異三聚氰酸酯之比係小於1:1。

發現異氰酸酯三聚合成為異三聚氰酸酯可改良樹脂之玻璃轉換溫度(T_g)。此外，異三聚氰酸酯具有所得樹脂之分解溫度(T_d)降低之傾向減低。不幸此種三聚合反應難以控制，可能導致高分子量樹脂及膠凝。因此樹脂之黏度過高，可能對多項用途極為有害。可藉添加溶劑，降低樹脂濃度來降低溶液黏度。但溶劑之添加通常不合所需，原因在於於複合物成品製備期間必須去除溶劑。

發明人發現經由小心控制異三聚氰酸酯三聚合之方法條件以及隨後進行環氧化物縮合反應之條件，可將所得混合物之分子量、黏度及膠凝作用控制於可接受之範圍。此外，所得樹脂當硬化時具有改良之 T_g 同時維持高 T_d 。此等性質之組合用於電層板為特佳。

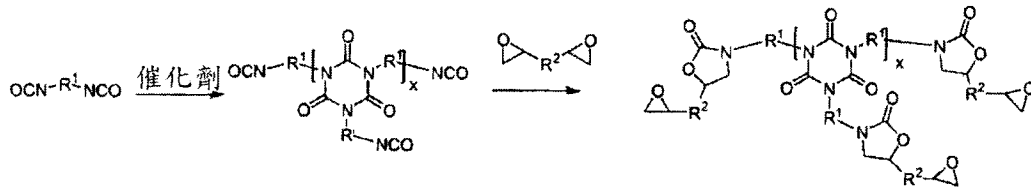
本揭示全文中，凝膠滲透層析術分析係使用帶有亞吉冷(Agilent)型號G1316A折射率檢測器之亞吉冷1100 GPC進行。該儀器含有PL凝膠(PLgel) 5微米防衛管柱(50毫米×7.5毫米)及兩根PL凝膠5微米混合D管柱(300毫米×7.5毫米)。使用之溶劑為四氫呋喃(未經抑制之HPLC等級)及流速為1毫升/分鐘。管柱溫度為30°C，檢測器溫度為35°C。注入器容積為100微升，操作時間為30分鐘。使用之標準品為聚合物實驗室(Polymers Labs)易吉卡爾(EasiCal) PS-2(聚苯乙烯580 – 400000尖峰分子量)。0.05克試樣溶解於10毫升四

氫呋喃(THF)，添加10滴1 wt. %硫於THF至試樣作為流動標記。使用0.45微米注射器過濾器過濾試樣。波谷至波谷手動尖峰偵測係藉流動標記之相關保留時間相對於標準尖峰分子量之習知定量。

- 5 舉例言之，此處所述樹脂組成物具有低黏度諸如於150°C低於10泊(poise)(使用帶有4號心軸之ICI錐與板黏度計於150°C測量)，及呋唑啉酮對異三聚氰酸酯之比係小於1:1。於若干實施例中，此處所述樹脂組成物具有小於10泊之黏度，係使用帶有4號心軸之ICI錐與板黏度計於150°C測量。
- 10 於其他實施例中，樹脂組成物具有使用錐與板黏度計於150°C測量之黏度低於9泊；於其他實施例中低於8泊；於其他實施例中低於7泊；及於又有其他實施例中低於6泊。如此處所述，於異三聚氰酸酯形成期間小心控制方法條件諸如催化劑、單體濃度及反應時間等變數，可維持分子量低及
- 15 聚合散度低，同時達成異氰酸酯之適當轉化。

當轉化率低時，容易達成低分子量。異氰酸酯之轉化率低於50%結果導致莫耳比(異氰酸酯/異三聚氰酸酯)大於3。但以環氧單體處理此種異氰酸酯/異三聚氰酸酯前驅物結果導致非期望之高濃度呋唑啉酮，造成熱安定性相當低。

- 20 本發明人發現若允許多於50%異氰酸酯基三聚合(寡聚合)成為異三聚氰酸酯寡聚物，隨後旁出的異氰酸酯與環氧化物反應而形成異三聚氰酸酯樹脂，可製備具有改良分解溫度之樹脂包括溴化樹脂，反應式顯示如下：



此處「 R^1 」及「 R^2 」表示芳香族二基及脂肪族二基， x 意圖表示數目平均聚合度。換言之，寡聚物具有分子量分布。於若干實施例中，數目平均聚合度至少為2.5；於其他實施例中至少為2.75；於其他實施例中至少為2.9；於其他實施例中至少為3；於其他實施例中至少為3.1；及於又其他實施例中至少為3.25。較佳數目平均聚合度 x 係低於4 (亦即主要為三聚物)。

雖然寡聚物如前文顯示為實質線性，但可出現分支。

10 但此種分支須經控制使得寡聚物具有小於2之聚合散度 (M_w/M_n)。於大於2之聚合散度，對給定之異三聚氰酸酯濃度含量而言，黏度典型為過高。如此於此處揭示之組成物之若干實施例中，寡聚物具有小於2之聚合散度；於其他實施例中小於1.9；於其他實施例中小於1.8；於其他實施例中小於1.7；於其他實施例中小於1.6；及於又其他實施例中小於1.5。

聚合散度為聚合物之分子量均勻度之測量值。聚合散度為 M_w/M_n (重量平均分子量/數目平均分子量) 之比。數目平均分子量單純為試樣重量除以分子數。重量平均分子量較為複雜：其為重量分量和乘以各分量之重量百分比 (例如參考「聚合物科學及技術百科」第10章，約翰威利父子公司)。對於由具有等長之鏈所組成之聚合物， M_n 及 M_w 為相

同，因此聚合散度係等於1。於本應用中，期望有較低聚合散度。原因在於 M_w 係與溶液黏度有交互關係，低黏度合乎所需。分子量資料通常係使用凝膠滲透層析術測量。前述參考文獻含有大致說明(「聚合物科學及技術百科」，第10章，約翰威利父子公司)。

除了欲三聚合之二氰酸酯外，小量一官能異氰酸酯(例如 R^3 -NCO，此處 R^3 表示脂肪族或芳香族基團諸如 C_6H_5 -、 MeC_6H_4 -、 EtC_6H_4 -、 $Et_2C_6H_3$ -、甲基、異丙基、異丁基及 $Ph(Me)CH$ -等)視需要可添加二異氰酸酯($OCN-R^1-NCO$)來改良(降低)聚合散度及降低用於給定轉化率之 M_w 。也可能存在有小量具有官能度大於2之異氰酸酯，但較為難以維持夠低的 M_w 。

於製備此處所述之寡聚物中，典型地高於50%異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯寡聚物。於若干實施例中，至少52.5%異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯寡聚物；於其他實施例中至少55%；於其他實施例中至少57.5%；於又其他實施例中至少60%。

此處所述樹脂組成物含有具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物。於若干實施例中，寡聚物具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1.5:1之莫耳比之寡聚物；於其他實施例中大於2:1；於其他實施例中大於2.5:1；於其他實施例中大於3:1；於其他實施例中大於3.5:1；於其他實施例中大於4:1；於其他實施例中大於4.5:1；及於又其他實施例中大於5:1。

寡聚物之重量平均分子量 M_w 藉凝膠滲透層析術測量典型係小於3,000。舉例言之，於若干實施例中，藉GPC測量， M_w 係小於2900；於其他實施例中小於2750；及又其他實施例中小於2500。 M_w 是欲控制的重要變數，允許寡聚物
5 溶液具有極少溶劑或不含溶劑之低黏度。

此處所述寡聚物可經由添加二異氰酸酯至環氧化物及催化劑之溶液而製備。二異氰酸酯可以選定之進給速率，以分成數部分之方式或以緩慢連續方式添加(亦即連續添加或間歇添加)於低溫典型以低於150°C溫度添加。於此等
10 情況下，可選擇性地三聚合異氰酸酯，而實質上並未形成噁唑啉酮，同時避免高 M_w 寡聚物的形成，高 M_w 寡聚物可能增高黏度。三聚合反應為放熱反應，如此要緊地須維持適當冷卻因而維持溶液於可選擇性三聚合二異氰酸酯之條件。於已經耗用至少50%二異氰酸酯後，可升高溫度(典型
15 高於140°C)造成噁唑啉酮的形成，耗用於異三聚氰酸酯中未反應的異氰酸酯基及任何未經寡聚合之異氰酸酯。於若干實施例中，反應之異氰酸酯基大於95%；於其他實施例中，大於96%；於其他實施例中，大於97%；於其他實施例中，大於98%；於其他實施例中，大於99%。於若干實施例
20 中，異氰酸酯基完全耗用(100%反應)。

大致上，用於製造此處揭示之樹脂組成物之方法涉及兩個步驟。於第一步驟中，如前文說明形成寡聚物：於異三聚氰酸酯形成之速率比噁唑啉酮之形成速率遠更快之條件下，於催化劑存在下，以選定之進給速率添加二異氰酸

酯至環氧化物。於二異氰酸酯添加期間，混合物可維持於100°C至150°C之溫度。於其他實施例中，於異氰酸酯添加期間，混合物可維持於100°C至140°C之溫度；於其他實施例中，維持於110°C至140°C之溫度；維持於120°C至140°C之溫度；及又於其他實施例中，維持於125°C至135°C。

也要緊地須以比二異氰酸酯轉成異三聚氰酸酯之轉化速率更慢之速率添加二異氰酸酯，較佳隨時維持於混合物中之異氰酸酯濃度低(例如低於0.5 M)。此點對於達成期望之高異三聚氰酸酯對呋唑啉酮之比相當重要。於若干實施例中，異氰酸酯起始物料之濃度(以起始NCO莫耳數/升表示)係由0.01至1.0；於其他實施例中由0.05至0.5；於其他實施例中由0.1至0.5；及於又其他實施例中由0.1至0.4。二異氰酸酯之最佳添加速率係依據催化劑、催化劑濃度及反應時間等參數決定。

反應之第二步驟為環氧化物反應而將殘餘異三聚氰酸酯基轉成呋唑啉酮。如前文說明，通常期望將高百分比(>95 mol%)異氰酸酯基轉化來獲得最佳性質及降低殘餘起始異氰酸酯基之濃度。此外，於此步驟期間須避免之問題為異三聚氰酸酯環轉成呋唑啉酮，如Kinjo等人所述(應用聚合物科學期刊28卷第5期，1729-1741 (1983)。(N. Kinjo 聚合物期刊1982年，14期，505-7頁)。經由於大部分或全部異氰酸酯基。此項問題可於大部分或全部異氰酸酯基已經轉成呋唑啉酮或異三聚氰酸酯時，藉中止反應加以避免。環氧化物與殘餘異氰酸酯基之反應之適當溫度為140°C至175°C；

於其他實施例中為140°C至170°C；及又於其他實施例中為150°C至160°C。

所得樹脂組成物之主要用途係作為電層板之基體材料。用於此項目的，需要經由組合樹脂組成物與硬化劑來
5 形成可硬化之組成物。然後所得可硬化組成物經硬化而形成熱固性組成物。

此處所述寡聚物也可用於含有溴化阻燃劑及未經溴化阻燃劑之調配物。樹脂及寡聚物之其他實施例可用於電子
10 元件之封裝或瓶裝、複合物之基體樹脂及用於供高溫應用之粉末塗覆及液體塗覆。

包含寡聚合樹脂組成物之硬化劑及阻燃劑中之至少一者之此處所述之可硬化組成物具有於171°C之膠凝時間少於10分鐘。膠凝時間係基於IPC方法IPC-TM-650 2.3.18於
15 171°C熱板上之行程硬化方法測量。於其他實施例中，可硬化組成物具有於170°C之膠凝時間少於9分鐘；於其他實施例中少於8分鐘；於其他實施例中少於7分鐘；於其他實施例中少於6分鐘；於其他實施例中少於5分鐘；及又於其他實施例中少於4分鐘；於其他實施例中大於1分鐘；於其他實施例中大於3分鐘；於其他實施例中大於5分鐘；及又於
20 其他實施例中大於7分鐘。

熱固性組成物(已硬化的)具有藉差動掃描量熱術(DSC)(IPC方法IPC-TM-650 2.4.25)測量之玻璃轉換溫度至少為155°C。於多個其他實施例中，熱固性組成物具有至少為156°C、157°C、158°C、159°C、160°C、161°C、162°C、163°C、

165°C 或 170°C 之玻璃轉換溫度。

熱固性組成物(已硬化的)具有於 5% 重量損耗之分解溫度至少為 305°C。根據 IPC 方法 IPC-TM-650 2.4.24.6，使用熱重分析儀(TGA)於氮氣氣氛下以 5°C/分鐘以斜坡式升高至 800°C 測量熱分解。T_d 測量值為 5 重量百分比試樣變成分解產物損耗之溫度。於多個其他實施例中，熱固性組成物具有至少 306°C、307°C、308°C、309°C、310°C、311°C、312°C、313°C、314°C、315°C 或 320°C 之分解溫度。

如前文說明，此處揭示之實施例包括多個組分，諸如異氰酸酯(一官能、二官能或多官能)、環氧樹脂、催化劑、硬化劑、阻燃添加劑(溴化及未經溴化)及基質。此等組分個別之實例進一步說明如下。

異氰酸酯

於此處揭示之實施例中 useful 之異氰酸酯包括異氰酸酯、多異氰酸酯、及異氰酸酯預聚物。適當多異氰酸酯包括任一種已知之脂肪族、脂環族、環脂族、芳脂族及芳香族二異氰酸酯及/或多異氰酸酯。

脂肪族多異氰酸酯包括六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二元酸二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等。脂環族二異氰酸酯包括異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、甲基環己烷-2,4-或-2,6-二異氰酸酯、1,3-或1,4-二(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,2-環己烷二異氰酸酯等。芳香族二異氰酸酯化合物包括伸二甲苯基二異氰酸酯、間

伸二甲苯基二異氰酸酯、四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯、伸甲苯基二異氰酸酯、4,4'-二甲基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、1,4-萘二異氰酸酯、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、間-或對-伸甲苯基二異氰酸酯、4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、雙(4-異氰酸基苯基)-醚、亞異丙基雙(4-苯基異氰酸酯)等。每個分子含有三個或多個異氰酸基之多異氰酸酯例如包括三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸基苯、2,4,6-三異氰酸基甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四異氰酸酯等。

其他異氰酸酯化合物包括四亞甲基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化伸二甲苯基二異氰酸酯及此等異氰酸酯化合物之三聚物；經由過量前述異氰酸酯化合物與低分子量活性氫化合物(例如乙二醇丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油、山梨糖醇、伸乙基二胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等)或高分子量活性氫化合物諸如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醯胺等反應所得之含末端異氰酸酯基之化合物可用於此處揭示之實施例。

其他有用之多異氰酸酯包括但非限於亞甲基二異氰酸酯寡聚物、甲苯二異氰酸酯寡聚物、1,2-伸乙基二異氰酸酯、2,2,4-及2,4,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、 ω, ω -二異氰酸基二丙基醚、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、環己烷-1,3-及1,4-二異氰酸酯、2,4-及2,6-二異氰酸基-1-甲基環己烷、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基

環己基異氰酸酯(「異佛爾酮二異氰酸酯」)、2,5-及3,5-雙(異
 氰酸基甲基)-8-甲基-1,4-低甲基、十氫萘、1,5-、2,5-、1,6-
 及2,6-雙-(異氰酸基甲基)-4,7-低甲基六氫茚、1,5-、2,5-、
 1,6-及2,6-雙(異氰酸基)-4,7-低甲基六氫茚、二環己基-2,4'-
 5 及-4,4'-二異氰酸酯、 ω,ω -二異氰酸基-1,4-二乙基苯、1,3-
 及1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸基二苯基、4,4'-
 二異氰酸基-3,3'-二氯二苯基、4,4'-二異氰酸基-3,3'-甲氧基
 -二苯基、4,4'-二異氰酸基-3,3'-二苯基-二苯基、萘-1,5-二
 異氰酸酯、N,N'-(4,4'-二甲基-3,3'-二異氰酸基二苯基)-脲二
 10 酮、2,4,4'-三異氰酸酯基-二苯基醚、4,4',4''-三異氰酸基三
 苯基甲烷及參(4-異氰酸基苯基)-硫代磷酸酯。

其他適當多異氰酸酯類包括：1,8-八亞甲基二異氰酸
 酯；1,11-十一烷-亞甲基二異氰酸酯；1,12-十二亞甲基二異
 氰酸酯；1-異氰酸基-3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己
 15 烷；1-異氰酸基-1-甲基-4(3)-異氰酸基甲基環己烷；1-異氰
 酸基-2-異氰酸基甲基環戊烷；(4,4'-及/或2,4'-)二異氰酸基-
 二環己基甲烷；雙(4-異氰酸基-3-甲基環己基)-甲烷；
 a,a,a',a'-四甲基-1,3-及/或-1,4-伸二甲苯基二異氰酸酯；1,3-
 及/或1,4-六羥基伸二甲苯基-二異氰酸酯；2,4-及/或2,6-六
 20 氫甲苯二異氰酸酯；2,4-及/或2,6-甲苯-二異氰酸酯；4,4'-
 及/或2,4'-二苯基甲烷-二異氰酸酯；正異丙烯基-二甲基苄
 基-異氰酸酯；任何含雙鍵之異氰酸酯及具有胺基甲酸酯
 基、異三聚氰酸酯基、脲基甲酸酯基、雙縮脲基、脲二酮
 基、及/或亞胺基嘔二吡二酮基之其衍生物中之任一者。

多異氰酸酯也包括脂肪族化合物諸如三亞甲基、五亞甲基、1,2-伸丙基、1,2-伸丁基、2,3-伸丁基、1,3-伸丁基、亞乙基及亞丁基二異氰酸酯及經取代之芳香族化合物諸如二甲氧基苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、及

5 氯二伸苯基二異氰酸酯。

其他異氰酸酯化合物例如說明於美國專利案第6,288,176、5,559,064、4,637,956、4,870,141、4,767,829、5,108,458、4,976,833及7,157,527號；美國專利申請案第20050187314、20070023288、20070009750、20060281854、

10 20060148391、20060122357、20040236021、20020028932、20030194635及20030004282號，各案以引用方式併入此處。由多胺基甲酸酯所形成之異氰酸酯例如說明於美國專利案第5,453,536號，以引用方式併入此處。碳酸酯異氰酸酯例如係說明於美國專利案第4,746,754號，以引用方式併

15 入此處。

於若干實施例中，適當異氰酸酯前驅物包括甲烷二異氰酸酯、丁烷-1,1-二異氰酸酯、乙烷-1,2-二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、反伸乙烯二異氰酸酯、丙烷-1,3-二異氰酸酯、2-丁烯-1,4-二異氰酸酯、2-甲基丁烷-1,4-二異氰酸酯、

20 己烷-1,6-二異氰酸酯、辛烷-1,8-二異氰酸酯、二苯基矽烷二異氰酸酯、苯-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、苯-1,4-雙(亞甲基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、環己烷-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、甲苯二異氰酸酯之異構物、二甲苯二異氰酸酯之異構物、亞甲基雙(4-苯異氰酸酯)苯(或MDI)、雙(4-苯異

氰酸酯)醚、雙(4-苯異氰酸酯)硫化物及雙(4-苯異氰酸酯)砒。

多種可用於此處揭示之實施例之異氰酸酯為市面上可購得，諸如以商品名埃索內特(ISONATE)、瓦拉那特

- 5 (VORANATE)、瓦拉鐵克(VORATEC)及瓦拉可(VORACOR)等得自陶氏化學公司(The Dow Chemical Company)。

當然也可使用前述任一種異氰酸酯之混合物。

環氧樹脂

- 此處揭示之實施例所使用之環氧樹脂各異，且包括習
10 知及市面上可購得之環氧樹脂，其可單獨使用或兩種或多
種組合使用例如包括酚醛清漆樹脂、異氰酸酯改質環氧樹
脂及羧酸酯加合物等。於選擇用於此處揭示之組成物之環
氧樹脂中，不僅須考慮終產物之性質，同時黏度及其他性
質也可能影響樹脂組成物之加工處理。

- 15 環氧樹脂組分可為任一種可用於模製組成物之環氧樹
脂類別，包括含有一個或多個反應性噁呋基，此處稱作為
「環氧基」或「環氧官能基」之任一種材料。於此處揭示
之實施例有用之環氧樹脂包括單官能環氧樹脂、多官能環
氧樹脂及其組合物。單元體及聚合環氧樹脂可為脂肪族、
20 環脂族、芳香族或雜環族環氧樹脂。聚合環氧物包括具有
末端環氧基之線性聚合物(例如聚氧基伸烷基二醇之二縮
水甘油醚)、聚合物主鏈噁呋單元(例如聚丁二烯多環氧化物)
及具有旁出環氧基之聚合物(諸如甲基丙烯酸縮水甘油酯
聚合物或共聚物)。環氧物可為純質化合物，但通常為每個

分子含有一、二或多個環氧基之混合物或化合物。於若干實施例中，環氧樹脂也包括反應性-OH基，其可與酐類、有機酸類、胺基樹脂類、酚系樹脂類或與環氧基(當催化時)於高溫反應而獲得額外交聯。

- 5 大致上，環氧樹脂可為縮水甘油酸化樹脂、環脂族樹脂、環氧化油等。縮水甘油化樹脂經常為縮水甘油醚諸如表氯醇與雙酚化合物諸如雙酚A之反應產物；C₄至C₂₈烷基縮水甘油醚類；C₂至C₂₈烷基-及烯基-縮水甘油醚類；C₁至C₂₈烷基-、單酚及多酚縮水甘油醚類、多價酚之多縮水甘油
- 10 醚類，該等多價酚諸如焦兒茶酚、間苯二酚、氫醌、4,4'-二羥基二苯基甲烷(或雙酚F)、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基二甲基甲烷(或雙酚A)、4,4'-二羥基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羥基二苯基環己烷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羥基二苯基砜及參(4-
- 15 羥基苯基)甲烷；前述雙酚之氯化及溴化產物之多縮水甘油醚；酚醛清漆樹脂之多縮水甘油醚；經由以二鹵烷或二鹵二烷基醚酯化芳香族羥基羧酸鹽所得之二酚之多縮水甘油醚；經由縮合酚與含有至少兩個鹵原子之長鏈鹵素鏈烷烴所得之多酚之多縮水甘油醚。此處揭示之實施例中有用之
- 20 環氧樹脂之其他實例包括雙-4,4'-(1-甲基亞乙基)酚二縮水甘油醚及(氯甲基)噁呋雙酚A二縮水甘油醚。

於若干實施例中，環氧樹脂包括縮水甘油醚類；縮水甘油酯類；脂環族類；雜環族類及鹵化環氧樹脂等。適當環氧樹脂之非限制性實例包括甲酚酚醛清漆環氧樹脂、酚

系酚醛清漆環氧樹脂、二酚環氧樹脂、氫醌環氧樹脂、二
 苯乙烯二酚環氧樹脂及其混合物及組合物。

適當多環氧化合物包括間苯二酚二縮水甘油醚(1,3-雙
 -(2,3-環氧基丙氧基)苯)、雙酚A之二縮水甘油醚、(2,2-雙(對
 5 -(2,3-環氧基丙氧基)苯基)丙烷)、三縮水甘油基對胺基酚
 (4-(2,3-環氧基丙氧基)-N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)、溴雙
 酚A之二縮水甘油醚(2,2-雙(4-(2,3-環氧基丙氧基)3-溴-苯基)
 丙烷)、雙酚F之二縮水甘油醚(2,2-雙(對-(2,3-環氧基丙氧基)
 苯基)甲烷)、間-及/或對-胺基酚之三縮水甘油醚(3-(2,3-環
 10 氧基丙氧基)N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)及四縮水甘油基
 亞甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-環氧基丙基)4,4'-二胺基
 二苯基甲烷)及兩種或多種多環氧化合物之混合物。有用之
 環氧樹脂之更完整表單可參考Lee, H.及Neville, K., 環氧樹
 脂手冊, 麥克羅希爾書報公司, 1982年再版。

15 其他適當環氧樹脂包括以芳香族胺及表氯醇為主之多
 環氧化合物, 諸如N,N'-二縮水甘油基-苯胺; N,N'-二甲基
 -N,N'-二縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷; N,N,N',N'-
 四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷; N-二縮水甘油基-4-
 胺基苯基縮水甘油醚; 及N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-伸丙
 20 基雙-4-胺基苯甲酸酯。環氧樹脂包括下列一者或多者之縮
 水甘油基衍生物: 芳香族二胺類、芳香族一第一胺類、胺
 基酚類、多羥基酚類、多羥基醇類、多羧酸類。

有用之環氧樹脂例如包括多羥基多元醇諸如乙二醇、
 三乙二醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油及

- 2,2'-雙(4-羥基環己基)丙烷之多縮水甘油醚；脂肪族及芳香族多羧酸諸如草酸、丁二酸、戊二酸、對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸及二聚合亞油酸之多縮水甘油醚；多酚諸如雙酚A、雙酚F、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷、及1,5-二羥基萘之多縮水甘油醚；以丙烯酸酯或胺基甲酸酯部分改質之環氧樹脂；縮水甘油胺環氧樹脂；及酚醛清漆樹脂。

- 環氧化合物可為環脂族或脂環族環氧化物。環脂族環氧化物包括二羧酸之環脂族酯之二環氧化物諸如雙(3,4-環氧基環己基甲基)草酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)庚二酸酯；乙烯基環己烯二環氧化物；檸烯二環氧化物；二環戊二烯二環氧化物等。其他適當二羧酸之環脂族酯之二環氧化物例如係說明於美國專利案第2,750,395號。

- 其他環脂族環氧化物包括3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯類諸如3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯；3,4-環氧基-1-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-1-甲基己烷羧酸酯類；6-甲基-3,4-環氧基環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯；3,4-環氧基-2-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-2-甲基環己烷羧酸酯類；3,4-環氧基-3-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-3-甲基環己烷羧酸酯類；3,4-環氧基-5-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-5-甲基環己烷羧酸酯類等。其他適當3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基

環己烷羧酸酯類例如係說明於美國專利案第2,890,194號。

特別有用之其他含環氧基材料包括以縮水甘油醚單體為主之材料。其實例為經由多羥基酚與過量氯醇諸如表氯醇反應所得之多羥基酚之二-或多縮水甘油醚。此等多羥基

- 5 酚類包括間苯二酚、雙(4-羥基苯基)甲烷(稱作為雙酚F)、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(稱作為雙酚A)、2,2-雙(4'-羥基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-肆(4'-羥基-苯基)乙烷或於酸性條件下所得之酚類與甲醛之縮合產物諸如酚醛清漆樹脂及甲酚醛清漆樹脂。此類環氧樹脂之實例係說明於美國專利第3,018,262號。其他實例包括多羥基醇諸如1,4-丁二
 - 10 醇或多伸烷基二醇諸如多丙二醇之二-或多縮水甘油醚；及環脂族多元醇諸如2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷之二-或多縮水甘油醚。其他實例為單官能樹脂諸如甲酚基縮水甘油醚或丁基縮水甘油醚。

- 15 另一類環氧化合物為多價羧酸諸如鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸或六氫鄰苯二甲酸之多縮水甘油酯及多(β -甲基縮水甘油基)酯。又另一個環氧化合物為胺類、醯胺類及雜環族氮鹼之N-縮水甘油衍生物諸如N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-
 - 20 四縮水甘油基雙(4-胺基苯基)甲烷、異三聚氰酸三縮水甘油酯、N,N'-二縮水甘油基乙基脲、N,N'-二縮水甘油基-5,5'-二甲基乙內醯脲及N,N'-二縮水甘油基-5-異丙基乙內醯脲。

又有其他含環氧基材料為縮水甘油之丙烯酸酯諸如丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯與一種或多種可

共聚合乙烯基化合物之共聚物。此等共聚物之實例為1:1苯乙烯-縮水甘油基甲基丙烯酸酯、1:1甲基-甲基丙烯酸酯-丙烯酸縮水甘油酯及62.5:24:13.5甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯。

- 5 方便易得之環氧化合物包括仲十八烷基氧化物；甲基丙烯酸縮水甘油酯；雙酚A之二縮水甘油醚；D.E.R. 331(雙酚A液體環氧樹脂)及D.E.R. 332(雙酚A之二縮水甘油醚)得自密西根州密德蘭陶氏化學公司；乙烯基環己烯二氧化物；3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷羧酸酯； 3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-6-甲基環己烷羧酸酯；雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯；雙(2,3-環氧基環戊基)醚；以多丙二醇改質之脂肪族環氧化物；二戊烯二氧化物；環氧化多丁二烯；含有環氧官能基之聚矽氧樹脂；阻燃劑環氧樹脂(諸如以商品名D.E.R. 580得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)之溴化雙酚型環氧樹脂；酚甲醛酚醛清漆樹脂之1,4-丁二醇二縮水甘油醚(諸如以D.E.N. 431及D.E.N. 438得自密西根州密德蘭陶氏化學公司)；及間苯二酚二縮水甘油醚。雖然並未特別陳述，但也可使用以商品名D.E.R.及D.E.N.得自陶氏化學公司之其他環氧樹脂。
- 10
- 15
- 20 環氧樹脂也包括異氰酸酯改質環氧樹脂。具有異氰酸酯或多異氰酸酯官能度之聚環氧化物聚合物或共聚物也包括環氧基-聚胺基甲酸酯共聚物。此等材料可經由使用有一個或多個吡喃環來獲得1,2-環氧官能度同時也具有開放吡喃環之多環氧化物預聚物形成，開放吡喃環也可用作為含

二羥基化合物之羥基用來與二異氰酸酯或多異氰酸酯反應。異氰酸酯部分開啟二呋環，及反應繼續為異氰酸酯與第一羥基或第二羥基反應。於多環氧樹脂有足夠環氧官能度來允許製造仍然具有有效呋環之環氧基聚胺基甲酸酯
5 共聚物之製造。線性聚合物可經由二環氧化物與二異氰酸酯反應製造。於若干實施例中，二異氰酸酯或多異氰酸酯可為芳香族或脂肪族。

其他適當環氧樹脂例如係揭示於美國專利第
7,163,973、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,472,971、
10 6,153,719及5,405,688號及美國專利申請公告案第
20060293172及20050171237號，各案以引用方式併入此處。

於此處所述之若干實施例中可使用之適當環氧樹脂及環氧前驅物之實例包括：下列二醇之二縮水甘油醚諸如雙
酚A、雙酚F、雙酚K (4,4'-二羥基二苯甲酮)、雙酚S (4,4'-
15 二羥基苯基砜)、氫醌、間苯二酚、1,1-環己烷雙酚、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、環己二醇、1,4-雙(羥基甲基)苯、1,3-雙(羥基甲基)苯、1,4-雙(羥基甲基)環己烷、1,3-雙(羥基甲基)環己烷等之二縮水甘油醚；二環氧化合物諸如：環辛烯二環氧化物、二乙烯基
20 苯二環氧化物、1,7-辛二烯、1,3-丁二烯、1,5-己二烯、4-環己烯羧酸酯環己烯甲醛酯；及酚醛清漆樹脂諸如酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂及雙酚A酚醛清漆樹脂之縮水甘油醚衍生物。

催化劑

催化劑包括每個分子含有一個咪唑環之化合物，諸如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2-苯基-4-苄基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-異丙基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-均三吡啶、2-甲基-咪唑鎧-異三聚氰酸加合物、2-苯基-咪唑鎧-異三聚氰酸加合物、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、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、2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑等；及經由將前述含羥基甲基之咪唑化合物脫水所得之每個分子含有兩個或多個咪唑環之化合物諸如2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑及2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑；以及將其與甲醛縮合例如4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-5-甲基咪唑)等。

於其他實施例中，適當催化劑包括胺催化劑諸如N-烷基咪啉類、N-烷基醇胺類、N,N-二烷基環己基胺類及烷基胺類此處該等烷基為甲基、乙基、丙基、丁基及其異構形式及雜環胺類。

也可使用非胺催化劑。可使用鈹、鉛、錫、鈦、鐵、銻、鈾、鎘、鈷、鈷、鋁、汞、鋅、鎳、銻、鉬、鈳、銅、

錳及鋇之有機金屬化合物。說明性實例包括硝酸鉍、2-乙基己酸鉛、苯甲酸鉛、氯化鐵、三氯化銻、乙酸亞錫、辛酸亞錫及2-乙基己酸亞錫。其他有用之催化劑例如揭示於PCT公告案第WO 00/15690號，全文以引用方式併入此處。

- 5 於若干實施例中，適當催化劑包括親核胺類及膦類特別氮雜環類諸如烷化咪唑類：2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑；其他雜環類諸如二𪚗二環十一烯(DBU)、二𪚗二環辛烯、六亞甲基四胺、咪啉、哌啶；三烷基胺類諸如三乙基胺、三甲基胺、苄基二甲基胺；膦類諸如三苯基膦、三甲苯基膦、三乙基膦；第四鹽類諸如三乙基氯化銨、四乙基氯化銨、四乙基乙酸銨、三苯基乙酸銨及三苯基碘化銨。
- 10

也可使用前述催化劑中之一者或多者之混合物。

環氧硬化劑/固化劑

- 15 也可提供硬化劑或固化劑用於促進樹脂組成物之交聯而形成熱固性組成物。硬化劑及固化劑可個別使用或呈二者或多者之混合物使用。於若干實施例中，硬化劑包括二氰基二醯胺(dicy)或酚系硬化劑諸如酚醛清漆樹脂類、可溶酚醛樹脂類、雙酚類。其他硬化劑包括升級(寡聚合)環氧樹脂，其中數者揭示如前。已升級的環氧樹脂硬化劑之實例例如包括由雙酚A二縮水甘油醚(或四溴雙酚A之二縮水甘油醚)與過量雙酚(或四溴雙酚)所製備之環氧樹脂。也可使用酞類諸如聚(苯乙烯-順丁烯二酞)。
- 20

固化劑也包括第一及第二多胺類及其加合物、酞類及

多醯胺類。例如多官能胺類包括脂肪族胺化合物諸如二伸
乙基三胺(D.E.H. 20, 得自密西根州密德蘭陶氏化學公
司)、三伸乙基四胺(D.E.H. 24, 得自密西根州密德蘭陶氏
化學公司)、四伸乙基五胺(D.E.H. 26, 得自密西根州密德
5 蘭陶氏化學公司)及前述胺與其他環氧樹脂之加合物、稀釋
劑或其他胺反應性化合物。也可使用芳香族胺類諸如偏伸
苯基二胺及二胺二苯基砜; 脂肪族多胺類諸如胺基乙基哌
吡及多伸乙基多胺; 及芳香族多胺類諸如偏伸苯基二胺、
二胺基二苯基砜及二乙基甲苯二胺。

10 酐固化劑例如包括拿力克(nadic)甲酐、六氫鄰苯二甲
酐、偏苯三酐、十二烯基丁二酐、鄰苯二甲酐、甲基六氫
鄰苯二甲酐、四氫鄰苯二甲酐及甲基四氫鄰苯二甲酐等。

硬化劑或固化劑可包括酚衍生之或經取代之酚衍生之
酚醛清漆樹脂或酐。適當硬化劑之非限制性實例包括酚
15 醛清漆樹脂硬化劑、甲酚酚醛清漆樹脂硬化劑、二環戊二
烯雙酚硬化劑、檸檬烯類硬化劑、酐類及其混合物。

於若干實施例中, 酚醛清漆樹脂硬化劑含有聯苯基
部分或萘基部分。酚系羥基可附接至化合物之聯苯基部分
或萘基部分、此類硬化劑例如係根據EP915118A1所述方法
20 製備。舉例言之, 含有聯苯基部分之硬化劑可經由酚與雙
甲氧基-亞甲基聯苯反應而製備。

於其他實施例中, 固化劑包括二氰基二醯胺、三氟化
硼-乙醇胺及二胺基環己烷。固化劑也包括咪唑類、其鹽
類及加合物。此等環氧固化劑典型係於室溫固化。適當咪

唑固化劑之實例係揭示於EP906927A1。其他固化劑包括芳香族胺類、脂肪族胺類、酞類及酚類。

於若干實施例中，固化劑可為每個胺基具有分子量高達500之胺基化合物，諸如芳香族胺或胍衍生物。胺基固化劑之實例包括4-氯苯基N,N-二甲基-脲及3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脲。

於此處揭示之實施例中，有用之固化劑之其他實例包括：3,3'-及4,4'-二胺基二苯基砒；亞甲基二苯胺；雙(4-胺基-3,5-二甲基-苯基)-1,4-二異丙基苯可以伊邦(EPON) 1062得自殼牌化學公司(Shell Chemical Co.)；及雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯以伊邦 1061得自海希昂化學公司(Hexion Chemical Co.)。

也可使用用於環氧化合物之硫醇固化劑例如說明於美國專利第5,374,668號。如此處使用，「硫醇」也包括多硫醇固化劑。硫醇類之說明例包括脂肪族硫醇類諸如甲烷二硫醇、丙烷二硫醇、環己烷二硫醇、2-巰基乙基-2,3-二巰基丁二酸酯、2,3-二巰基-1-丙醇(2-巰基乙酸酯)、二乙二醇雙(2-巰基乙酸酯)、1,2-二巰基丙基甲基醚、雙(2-巰基乙基)醚、三羥甲基丙烷參(硫基乙醇酸酯)、季戊四醇四(巰基丙酸酯)、季戊四醇四(硫基乙醇酸酯)、乙二醇二硫基乙醇酸酯、三羥甲基丙烷參(β -硫基丙酸酯)、丙氧化烷之三縮水甘油醚之參硫醇衍生物及二季戊四醇多(β -硫基丙酸酯)；脂肪族硫醇之經鹵素取代之衍生物；芳香族硫醇類諸如二-、參-或四-巰基苯、二-、參-或四-(巰基烷基)苯、二巰基

二苯基、甲苯二硫醇及萘二硫醇；芳香族硫醇之經鹵素取代之衍生物；含雜環系環之硫醇諸如胺基-4,6-二硫醇基-均三吡、烷氧基-4,6-二硫醇基-均三吡、芳氧基-4,6-二硫醇基-均三吡及1,3,5-參(3-巰基丙基)異三聚氰酸酯；含雜環系環

- 5 硫醇之經鹵素取代之衍生物；有至少兩個硫醇基及除了硫醇基之外含有硫原子之硫醇化合物諸如雙-、參-或四(巰烷基)苯、參-或四(巰烷基)烷、雙(巰烷基)二硫化物、羥烷基硫化物雙(巰基丙酸酯)、羥烷基硫化物雙(巰基乙酸酯)、巰乙基醚雙(巰基丙酸酯)、1,4-二硫烷-2,5-二醇雙(巰基乙酸酯)、硫基二乙醇酸雙(巰基烷基酯)、硫基二丙酸雙(2-巰基烷基酯)、4,4-硫丁酸雙(2-巰基烷基酯)、3,4-噻吩二硫醇、硫醇鈹及2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑。
- 10

固化劑也可為親核物質諸如胺、第三級磷、具有親核陰離子之第四銨鹽、具有親核陰離子之第四鎘鹽、咪唑、具有

15 親核陰離子之第三砷鎢鹽及具有親核陰離子之第三銻鹽。

可經由與環氧樹脂、丙烯腈或甲基丙烯酸酯加合而改質之脂肪族多嗒類也可作為固化劑。此外，可使用多種曼尼克(Mannich)鹼。也可使用其中胺基直接附接至芳香環之芳香胺類。

- 20 於所揭示之實施例中可作為固化劑之帶有親核陰離子之第四銨鹽可包括氯化四乙基銨、乙酸四丙基銨、溴化己基三甲基銨、氰化苄基三甲基銨、疊氮化鯨蠟基三乙基銨、異氰酸N,N-二甲基吡咯啉鎢、酚酸N-甲基吡咯啉鎢、氯化N-甲基-鄰-氯吡啉鎢、二氯化甲基紫原等。

- 此處使用之固化劑是否適合可參考製造商之說明書或例行實驗判定。製造商之說明書可用於判定固化劑於用來混合液體或固體環氧化物之期望之溫度時是否為非晶形固體或結晶性固體。另外，固體固化劑可使用差動掃描量熱術
- 5 (DSC)測試來判定固體固化劑之非晶形或結晶性本質以及固化劑是否適合用來混合呈液體形式或固體形式之樹脂組成物。

阻燃添加劑

- 如前文說明，此處所述樹脂組成物可用於含有溴化及
- 10 非溴化阻燃劑之調配物。溴化添加劑之特例包括四溴雙酚A (TBBA)及由其中衍生之材料：TBBA-二縮水甘油醚、雙酚A或TBBA與TBBA-二縮水甘油醚之反應產物，及雙酚A二縮水甘油醚與TBBA之反應產物。

- 非溴化阻燃劑包括衍生自DOP (9,10-二氫-9-噁-10-磷
- 15 菲10-氧化物)之多種材料諸如DOP-氫鯤(10-(2',5'-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-噁-10-磷菲10-氧化物)，DOP與酚醛清漆樹脂之縮水甘油醚衍生物之縮合產物及無機阻燃劑諸如鋁三水合物及亞磷酸鋁。

任選的添加劑

- 20 此處揭示之可固化及熱固性組成物視需要可包括習知添加劑及填充劑。添加劑及填充劑例如可包括二氧化矽、玻璃、滑石、金屬粉末、二氧化鈦、濕潤劑、顏料、著色劑、離型劑、偶合劑、離子清除劑、紫外光安定劑、可撓化劑及增黏劑。添加劑及填充劑包括煙燻二氧化矽、骨材

諸如玻璃珠、聚四氫乙烯、多元醇樹脂、聚酯樹脂、酚系樹脂、石墨、二硫化鉬、磨蝕顏料、黏度減低劑、氮化硼、雲母、孕核劑及安定劑等。於添加至環氧樹脂組成物前，填充劑及改質劑可經預熱來驅逐水分。此外，此等任選的

5 添加劑於固化前及/或於固化後對組成物之性質有影響，當調配組成物及期望之反應產物時須列入考慮。

於若干實施例中，若有所需可使用小量較高分子量相對非揮發性一醇類、多元醇類及其他環氧基-異氰酸酯基反應性稀釋劑來用作為此處揭示之可固化及熱固性組成物中

10 之增塑劑。

可固化組成物

此處揭示之可固化組成物可經由將樹脂組成物其包含具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮之比大於1:1之寡聚物與硬化劑組合而形成。樹脂組成物及硬化劑之比例部分係依據

15 欲製造之可固化組成物或塗膜期望之性質、組成物期望之固化反應及組成物期望之儲存安定性(期望之儲存壽命)決定。

舉例言之，於若干實施例中，經由混合樹脂組成物與一種或多種硬化劑，含有或未含催化劑來形成混合物，可

20 製成可固化組成物。樹脂組成物、硬化劑及催化劑(若使用時)之相對數量係取決於如前文說明之已固化的組成物之期望性質。於其他實施例中，一種形成可固化組成物之方法包括下列步驟中之一者或多者：如前述形成樹脂組成物；混合硬化劑；混合阻燃劑及混合添加劑。

於若干實施例中，樹脂組成物可於占可固化組成物之0.1至99重量百分比之數量存在。於其他實施例中樹脂組成物可占可固化組成物之由0.1至50重量百分比之範圍；於其他實施例中由15至45重量百分比；以及於又有其他實施例中由25至40重量百分比。於其他實施例中，樹脂組成物係占可固化組成物由50至99重量百分比；於又其他實施例中係由60至95重量百分比；以及於又其他實施例中係由70至90重量百分比。

於若干實施例中，催化劑可以由0.01重量百分比至10重量百分比之數量存在。於其他實施例中，催化劑可以由0.1 wt%至8 wt%範圍之數量存在；於其他實施例中，由0.5 wt%至6 wt%；以及於又其他實施例中由1至4 wt%。

於若干實施例中，硬化劑也可混合如此處所述之樹脂組成物。於選擇硬化劑及硬化劑用量時所考慮之變數包括例如樹脂組成物之性質、已硬化之組成物之期望的性質(可撓性、電氣性質等)期望之固化速率以及每個硬化劑分子之反應性基團數目，諸如胺中之活性氫數目。於若干實施例中，硬化劑用量可於每百份樹脂組成物由0.1份至150份之範圍。於其他實施例中，硬化劑之用量可於每百份樹脂組成物重量比由5份至95份之範圍；以及於又其他實施例中，硬化劑之用量相對於每百份樹脂組成物由10份至90份重量比之範圍。

基材

前述可固化組成物可放置於基材上及固化。基材並無

特殊限制。如此基材可包括金屬諸如不鏽鋼、鐵、鋼、銅、鋅、錫、鋁、礬土等；此等金屬之合金及以此等金屬鍍覆之薄片及此等金屬之層合板。基材也包括聚合物玻璃及多種纖維諸如碳纖維/石墨纖維；硼；石英、氧化鋁；玻璃諸如E玻璃、S玻璃、S-2玻璃(GLASS)或C玻璃；及碳化矽纖維或含鈦碳化矽纖維。市售纖維包括：有機纖維諸如得自杜邦公司(DuPont)之凱夫樂(KEVLAR)；含氧化鋁纖維諸如得自3M公司之那斯鐵爾(NEXTEL)纖維；碳化矽纖維諸如得自日本碳公司(Nippon Carbon)之尼卡龍(NICALON)；及含鈦碳化矽纖維諸如得自烏比公司(Ube)之提拉諾(TYRRANO)。於特定實施例中，可固化組成物可用來形成電路板之至少一部分之或印刷電路板。於若干實施例中，基材可以相容化促進劑塗布來改良可固化組成物或已固化組成物對基材之黏著性。

15 複合物及經塗覆之結構

於若干實施例中，複合物可經由固化此處所揭示之可固化組成物形成。於其他實施例中，經由施用可固化組成物至基材或加強材料諸如經由浸漬或塗覆基材或加強材料以及固化可固化組成物可形成複合物。

20 前述可固化組成物可呈粉末、漿液或液體形式。如前文說明，於已經製造可固化組成物後，於可固化組成物之固化之前、之中或之後，可固化組成物可設置於前述基材之上、之內或之間。

舉例言之，經由以可固化組成物塗覆基材可形成複合

物。塗覆可藉多種程序進行，包括噴塗、簾塗、流動塗覆、以輥塗機或凹版塗覆機塗覆、刷塗或浸塗或浸沒塗覆。

於多個實施例中，基材可為單層或多層。舉例言之，基材可為兩種合金之複合物、多層聚合物件及經金屬塗覆之聚
5 合物等(舉例)。於多個其他實施例中，一層或多層可固化組成物可設置於基材上或基材內。經由基材層及可固化組成物層之多種組合所製成之其他多層複合物也涵蓋於此處。

於若干實施例中，可固化組成物之加熱可經局限化，因而避免溫度敏感基材之過熱(舉例)。於其他實施例中，加
10 熱包括加熱基材及可固化組成物。

此處所揭示之可固化組成物之固化依據所使用之樹脂組成物、硬化劑及催化劑(若使用時)決定，可能需要至少約
30 °C 至高達約250 °C之溫度經歷數分鐘至數小時。於其他
實施例中，固化可於至少100 °C之溫度經歷數分鐘至數小
15 時。也可使用後處理，此等後處理尋常係於約100 °C至200 °C之溫度。

於若干實施例中，固化可分階段來防止放熱。分階段例如包括於某個溫度固化一段時間接著於更高溫度固化一段時間。分階段固化包括兩個或多個固化階段，於若干實
20 施例中，可始於低於約180 °C之溫度，於其他實施例中可始於低於約150 °C之溫度。

於若干實施例中，固化溫度可由下限30°C、45°C、60 °C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C或180°C至上限250°C、240°C、

230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C之範圍，此處該範圍可由任何下限至任何上限。

- 此處所述可固化組成物及複合物可用作為黏著劑、結構及電層板、被覆層、澆鑄件、航空太空工業之結構以及
- 5 用作為電子業之電路板等其他用途。此處揭示之可固化組成物也可用於電氣清漆、封裝劑、半導體、一般模製粉末、纖維絲捲繞管子、儲存槽、邦浦內襯及防蝕塗膜等。

實例

實例 1

- 10 於通風良好之排氣罩內組裝裝配有機械攪拌器、添加漏斗、冷卻冷凝器、氮氣進氣口、溫度計及加熱夾套之五頸一升玻璃反應器。建立壓縮空氣噴射，因此於過熱或脫序情況下可施加冷卻。反應器內進給170克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司，具
- 15 有環氧當量重(EEW) 180克/當量及密度1.20克/立方厘米)及60毫克2-苯基咪唑(催化劑)。於加熱至130°C後，以10分鐘時間於130-135°C添加一份10克甲苯二異氰酸酯(TDI，具有2,4/2,6異構物之比約為80/20)至反應器，接著為10分鐘維持時間。然後以9分鐘時間加入第二份10克部分TDI接著又
- 20 經10分鐘維持時間。然後以7分鐘時間添加最後10克TDI，接著為5分鐘等候。然後以約5分鐘時間升高溫度至140-145°C，於該溫度維持30分鐘。最後，以5分鐘時間將溫度升高至150-155°C，於該溫度維持30分鐘，隨後讓反應器內容物冷卻。

於冷卻期間，藉FT-IR測得殘餘異氰酸酯含量(由於於2275厘米⁻¹之鮮明異氰酸酯峰)。EEW為244克/當量及噁唑啉酮對異三聚氰酸酯之莫耳比為20/80(對異三聚氰酸酯及噁唑啉酮分別藉於1710及1750厘米⁻¹之FT-IR峰高測量)，及

5 於150°C之黏度為8.4泊(使用錐及板黏度計測量)。

部分樹脂(4.88克，20毫當量)組合D.E.R. 560[溴化固體環氧樹脂(2.84克，6.2毫當量)，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司]，35毫克二氰基二醯胺及55毫克2-甲基咪唑。以固體為基準，本調配物中溴之計算量為18 wt%。然後測量所

10 得溴化樹脂之膠凝時間、玻璃轉換溫度及分解溫度，結果示於表1。

實例2

實例1所述裝置內進給187克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司，具有環氧當量重(EEW)

15 180克/當量)及66毫克2-苯基咪唑。加熱至130°C後，於130-135°C以6分鐘時間添加一份10克甲苯二異三聚氰酸酯(TDI，具有2,4/2,6異構物約為80/20比例)至反應器接著為7分鐘維持時間。然後以10分鐘時間加入第二份10克部分TDI又經8分鐘維持時間。然後以8分鐘時間添加最後10克TDI，

20 接著為5分鐘等候。然後以約5分鐘時間升高溫度至140-145°C，於該溫度維持30分鐘。最後，以5分鐘時間將溫度升高至150-155°C，於該溫度維持30分鐘，隨後讓反應器內容物冷卻。

於冷卻期間，藉FT-IR測得殘餘異氰酸酯含量(由於於

2275厘米⁻¹之鮮明異氰酸酯峰)。EEW為238克/當量及呋唑啉酮對異三聚氰酸酯之莫耳比為15/85(藉FT-IR峰高測量)，及於150°C之黏度為6.0泊(使用錐及板黏度計測量)。

實例3

- 5 實例1所述裝置內進給170克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383，得自陶氏化學公司，具有環氧當量重(EEW)180克/當量)及60毫克2-苯基咪唑。加熱至130°C後，於130-135°C於10分鐘時間添加一份10克甲苯二異三聚氰酸酯(TDI，具有2,4/2,6異構物約為80/20比例)至反應器接著為
- 10 11分鐘維持時間。然後反應加熱至140-145°C，及然後以13分鐘時間加入第二份10克部分TDI接著又經9分鐘維持時間。然後以10分鐘時間添加最後10克TDI，接著為5分鐘維持時間。然後以5分鐘時間將溫度升高至150-155°C及維持30分鐘，隨後讓反應器內容物冷卻。

- 15 於冷卻期間，藉FT-IR測得殘餘異氰酸酯含量(由於於2275厘米⁻¹之鮮明異氰酸酯峰)。EEW為264克/當量及呋唑啉酮對異三聚氰酸酯之莫耳比為55/45(藉FT-IR峰高測量)，於150°C之黏度為5.6泊(使用錐及板黏度計測量)。

- 部分樹脂(5.28克，20毫當量)組合D.E.R. 560[溴化固體
- 20 環氧樹脂(3.07克，6.7毫當量)，得自密西根州密德蘭陶氏化學公司]，35毫克二氰基二醯胺及55毫克2-甲基咪唑。以固體為基準，本調配物中溴之計算量為18 wt%。然後測量所得溴化樹脂之膠凝時間、玻璃轉換溫度及分解溫度，結果示於表1。

實例4

實例1所述裝置內進給170克雙酚A二縮水甘油醚(D.E.R. 383, 得自陶氏化學公司, 具有環氧當量重(EEW) 180克/當量)及100毫克2-苯基咪唑。然後反應器內容物加熱
5 至165-175°C及以45分鐘時間加入30克TDI。溫度又於165-175°C維持30分鐘, 然後讓內容物冷卻。

於冷卻期間, 藉FT-IR測得殘餘異氰酸酯含量(由於於2275厘米⁻¹之鮮明異氰酸酯峰)。EEW為349克/當量及咪唑啉酮對異三聚氰酸酯之莫耳比為100/0(藉FT-IR峰高測
10 量), 於150°C之黏度為9.6泊(使用錐及板黏度計測量)。

部分樹脂(7.08克, 20毫當量)組合D.E.R. 560[溴化固體環氧樹脂(4.11克, 9毫當量), 得自密西根州密德蘭陶氏化學公司], 35毫克二氰基二醯胺及55毫克2-甲基咪唑。以固體為基準, 本調配物中溴之計算量為18 wt%。然後測量所
15 得溴化樹脂中之膠凝時間、玻璃轉換溫度及分解溫度, 結果示於表1。

實例5

溴化咪唑啉酮樹脂之商業試樣(8.95克80%於丙酮溶液, D.E.R. 592-A80, 得自陶氏化學公司, 具有EEW 447克
20 /當量)組合35毫克二氰基二醯胺及55毫克2-甲基咪唑。本調配物中溴之計算量以固體為基準計算為18 wt%。所得溴化樹脂之膠凝時間、玻璃轉換溫度及分解溫度經測量, 結果示於表1。

表 1.

	實例1	實例3	實例4	實例5
噁唑啉酮/異三聚氰酸酯	20/80	55/45	100/0	100/0
膠凝時間於170 °C，秒	243	233	349	211
Tg (°C 藉DSC測量)	161/159	148/149	150/151	138/137
Td於5%重量損耗 (°C，藉TGA測量)	309/312	309/313	311/313	314/313

由表1所示結果可知，具有噁唑啉酮對異三聚氰酸酯之比小於1:1之溴化樹脂諸如實例1具有比含高含量噁唑啉酮之試樣更高的玻璃轉換溫度。此外，實例1之高玻璃轉換溫度具有可媲美富含噁唑啉酮之實例3-5之相當高的分解溫度。

如前文說明，此處揭示之樹脂組成物包括具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量係小於或等於3000。樹脂組成物可用於形成可固化組成物及熱固性組成物，諸如用於電子封裝及電路板。較佳，此處揭示之實施例可提供由樹脂組成物形成之熱固性組成物，此處該熱固性組成物具有高分解溫度及高玻璃轉換溫度。此外，樹脂組成物具有當用作為被膜、填充劑等時具有可減少空隙、不良纖維濕潤及不良預浸物外觀中之至少一者之黏度。

特別，發現樹脂組成物以及由該樹脂組成物所製成之可固化組成物及熱固性組成物可優異地用於無鉛用途之預浸物、層板及印刷電路板。由於所得熱固性組成物之高分解溫度及高玻璃轉換溫度，可避免電路板之過度z軸膨脹及鍍穿銅通孔之裂開。

雖然揭示內容包括有限數目之實施例，熟諳技藝人士由本揭示獲益，將瞭解可未悖離本揭示之範圍構想其他實施例。如此該範圍僅受隨附之申請專利範圍所限。

【圖式簡單說明】

5 (無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97140954

C08G 18/69 (2006.01)

※申請日：97.10.24

※IPC 分類：C08G 18/58 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 59/20 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電層板之含有異三聚氰酸酯之環氧樹脂組成物

(2006.01)

EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING ISOCYANURATES
FOR USE IN ELECTRICAL LAMINATES

二、中文發明摘要：

一種樹脂組成物包含具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等樹脂組成物可組合硬化劑而形成可硬化組成物。也揭示一種形成樹脂組成物之方法，包括：二異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯；異三聚氰酸酯之異氰酸酯基及未反應的二異氰酸酯與環氧前驅物反應而形成一種包含寡聚物之樹脂組成物，該寡聚物具有：異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比，其中藉凝膠滲透層析術測量，寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。此等組成物可用於預浸物及層板。

三、英文發明摘要：

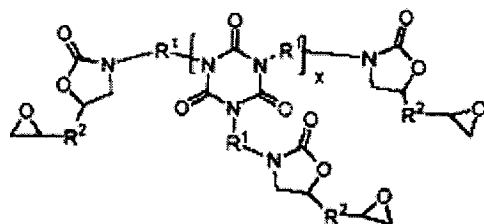
A resin composition comprising oligomers having a molar ratio of isocyanurate to oxazolidinone greater than 1:1, wherein the weight average molecular weight of the oligomers is less than or equal to 3000, as measured by gel permeation chromatography. Such resin compositions may be combined with a hardener to form a curable composition. Also disclosed is a process for forming a resin composition, including: reacting diisocyanates to form isocyanurates; reacting isocyanate groups in the isocyanurates and unreacted diisocyanates with an epoxy precursor to form a resin composition comprising oligomers having: a molar ratio of isocyanurate to oxazolidinone greater than 1:1; wherein the weight average molecular weight of the oligomers is less than or equal to 3000, as measured by gel permeation chromatography. Such compositions may be useful in prepregs and laminates.

七、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物，包含多數具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比之寡聚物；

其中藉凝膠滲透層析術測量，該等寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。

2. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中該異三聚氰酸酯對噁唑啉酮之比為大於1.5:1。
3. 如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中該等寡聚物具有小於2之聚合散度(M_w/M_n)。
4. 如申請專利範圍第1-3項中任一項之樹脂組成物，其中該寡聚物包含如下通式之化合物：



其中x為2.5或2.5以上，且 R^1 及 R^2 係獨立地選自於由芳香族二基團及脂肪族二基團所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第1-4項中任一項之樹脂組成物，其中該異三聚氰酸酯包含二異氰酸酯前驅物之三聚物。
6. 如申請專利範圍第5項之樹脂組成物，其中該異氰酸酯前驅物包含甲烷二異氰酸酯、丁烷-1,1-二異氰酸酯、乙烷-1,2-二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、反伸乙烯二異氰酸酯、丙烷-1,3-二異氰酸酯、2-丁烯-1,4-二異氰酸酯、2-甲基丁烷-1,4-二異氰酸酯、己烷-1,6-二異氰酸酯、辛

烷-1,8-二異氰酸酯、二苯基矽烷二異氰酸酯、苯-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、苯-1,4-雙(亞甲基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、環己烷-1,3-雙(亞甲基異氰酸酯)、甲苯二異氰酸酯之異構物、二甲苯二異氰酸酯之異構物、亞甲基雙(4-苯異氰酸酯)苯(或MDI)、雙(4-苯異氰酸酯)醚、雙(4-苯異氰酸酯)硫化物及雙(4-苯異氰酸酯)砜中之至少一者。

7. 如申請專利範圍第1-6項中任一項之樹脂組成物，其中該呋唑啉酮包含一環氧前驅物與異氰酸酯前驅物、三聚合異氰酸酯前驅物及寡聚合異氰酸酯前驅物中之一者之反應產物。
8. 如申請專利範圍第1-7項中任一項之樹脂組成物，其中該組成物具有一於150°C以錐及板黏度計測得之低於10泊(poise)的黏度。
9. 一種可固化組成物，包含如申請專利範圍第1-8項中任一項之樹脂組成物及一硬化劑。
10. 如申請專利範圍第9項之可固化組成物，其中該硬化劑包含二氰基二醯胺、酞及酚系固化劑中之至少一者。
11. 如申請專利範圍第9或10項之可固化組成物，其中該硬化劑包含酚醛清漆樹脂、可溶酚醛清漆樹脂、雙酚、寡聚合環氧樹脂及聚(苯乙烯-順丁烯二酐)中之至少一者。
12. 如申請專利範圍第9-11項中任一項之可固化組成物，進一步包含一阻燃劑。
13. 如申請專利範圍第12項之可固化組成物，其中該阻燃劑包

含四溴雙酚A(TBBA)及由其所衍生之材料、雙酚A或TBBA與TBBA-二縮水甘油醚之反應產物、雙酚A二縮水甘油醚與TBBA之反應產物、衍生自9,10-二氫-9-噁-10-磷菲10-氧化物(DOP)之材料、DOP與酚醛清漆樹脂之縮水甘油醚衍生物之縮合產物、及無機阻燃劑中之至少一者。

14. 如申請專利範圍第9-13項中任一項之可固化組成物，其中該可固化組成物具有一於170°C少於5分鐘之膠凝時間。

15. 一種熱固性組成物，包含如申請專利範圍第1-8項中任一項之樹脂組成物與一硬化劑之反應產物。

16. 如申請專利範圍第15項之熱固性組成物，其中該熱固性組成物具有至少為155°C之玻璃轉換溫度及於5%重量損耗時至少為305°C之分解溫度。

17. 一種形成一樹脂組成物之方法，包含：

使多數二異氰酸酯反應形成多數異三聚氰酸酯；

使在該等異三聚氰酸酯中之異氰酸酯基及多數未反應的二異氰酸酯與一環氧前驅物反應而形成一包含多數寡聚物之樹脂組成物，該等寡聚物具有異三聚氰酸酯對噁唑啉酮大於1:1之莫耳比；

其中藉凝膠滲透層析術測量，該等寡聚物之重量平均分子量為小於或等於3000。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中至少50莫耳百分比之二異氰酸酯反應而形成異三聚氰酸酯。

19. 如申請專利範圍第17或18項之方法，其中使異氰酸酯反

應形成異三聚氰酸酯包含：

以選定之進給速率混合二異氰酸酯與一環氧前驅物及一催化劑；以及

將所得混合物維持於一在100°C與140°C之間之溫度。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該選定之進給速率為連續或間歇，且其中在整個混合期間，該選定之進給速率將以起始NCO莫耳數/升表示之該混合物中之異氰酸酯之濃度維持於少於0.5 M。
21. 如申請專利範圍第19項之方法，進一步包含提高該混合物之溫度至一在140°C與175°C之間之溫度。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該混合物係維持於一在140°C至175°C之間之溫度，用以使該等異氰酸酯基與一環氧前驅物反應。
23. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該等異氰酸酯基之至少95%反應形成多數異三聚氰酸酯及嘔唑啉酮。
24. 如申請專利範圍第17項之方法，進一步包含使多數單官能異氰酸酯與二異三聚氰酸酯反應。
25. 一種預浸物或層板，包含如申請專利範圍第15項之熱固性組成物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)