



(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 I523876 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100142502 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08F8/06 (2006.01) C08G77/38 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/22 世界智慧財產權組織 PCT/US10/57613

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國(72)發明人：波緹瑟克 史帝芬妮 L POTISEK, STEPHANIE L. (US)；威爾森 馬克 B WILSON,
MARK B. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200936630

US 2009/0099312A1

WO 2010/077485A1

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

加成物

ADDUCT

(57)摘要

本發明係關於一種(a)至少一種二氧化二乙烯基芳烴與(b)至少一種末端官能化聚合物之加成物。舉例而言，該加成物可有利地用作使諸如環氧樹脂之熱固性樹脂韌化之韌化劑。

An adduct of (a) at least one divinylarene dioxide, and (b) at least one end-functionalized polymer. For example, the adduct may be beneficially used as a toughening agent for toughening thermoset resins such as epoxy resins.

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：10142502

※申請日：101.11.21

※IPC 分類：

C08F8/56

C08G77/38

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

加成物

ADDUCT

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物之加成物。舉例而言，該加成物可有利地用作使諸如環氧樹脂之熱固性樹脂韌化之韌化劑。

三、英文發明摘要：

An adduct of (a) at least one divinylarene dioxide, and (b) at least one end-functionalized polymer. For example, the adduct may be beneficially used as a toughening agent for toughening thermoset resins such as epoxy resins.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種加成物，其包含（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴與（b）至少一種末端官能化聚合物之反應產物。本發明之加成物例如適用作諸如環氧樹脂之熱固性樹脂之韌化劑。

【先前技術】

環氧樹脂通常用於各種應用中且視應用而定，環氧樹脂可能需要一或多種某些屬性或特性。舉例而言，某些熱固性物質之一個關鍵屬性為關於需要韌性增強之應用（諸如當使用熱固性物質製造複合物時）的韌性。環氧樹脂組成物中所用之各種韌化劑在此項技術中已知，諸如核殼橡膠（core shell rubbers）、顆粒填充劑、熱塑性塑膠、聚胺基甲酸酯及橡膠。

羧酸封端丙烯腈丁二烯共聚物（CTBN）在此項技術中被認為是環氧樹脂之韌化劑。CTBN 韌化劑典型地以單一組分或以環氧樹脂-CTBN 加成物添加至環氧樹脂組成物中。

【發明內容】

儘管先前技術中已知環氧樹脂-CTBN 加成物；但迄今為止，在本發明之前尚未製備出二氧化二乙烯基芳烴-CTBN 加成物；例如與先前製備之環氧樹脂-CTBN 加成物相比具有較低黏度之二氧化二乙烯基芳烴-CTBN 加成物。黏度低之韌化劑加成物為有利的，此係因為該等加成物更易於與熱固性樹脂一起加工。

本發明之一個具體實例係針對一種加成物，其包括 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物之反應產物。

在一個較佳具體實例中，本發明之加成物可用作使環氧樹脂韌化之韌化劑。舉例而言，加成物之第一組分包括二氧化二乙烯基芳烴，諸如二氧化二乙烯基苯 (DVBDO)，包括其異構體，諸如 1,4-二(環氧乙烷-2-基)苯及 1,3-二(環氧乙烷-2-基)苯。至少一種末端官能化聚合物 (形成加成物之第二反應物) 可包括例如末端官能化彈性體，諸如前述羧酸封端丙烯腈丁二烯共聚物 (CTBN)。

本發明之另一個具體實例係針對一種製備上述加成物之方法。

本發明之另一個具體實例係針對一種包括上述加成物之組成物或調配物。

本發明之又一個具體實例係針對一種製備上述包括上述加成物之組成物或調配物的方法。

【實施方式】

本文中「末端官能化聚合物 (End-functionalized polymer)」意謂聚合物化合物、共聚物化合物或兩種或兩種以上該等化合物之混合物，其中該聚合物、共聚物或其混合物在該聚合物或共聚物之至少一個末端上具有諸如羧酸、胺或硫醇基團之官能基。

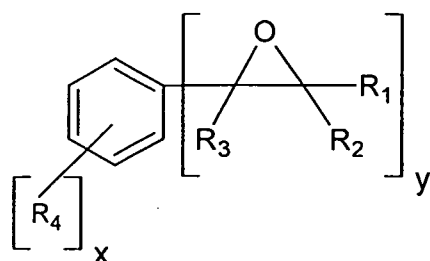
本文中「聚合物 (polymer)」或「共聚物 (copolymer)」意謂數目平均分子量通常為 500 g/mol 至約 300,000 g/mol

且玻璃轉移溫度 (T_g) 低於 0°C 之化合物。

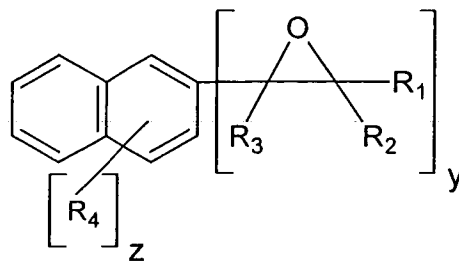
在其最寬泛範疇內，本發明包括針對加成物之具體實例，該加成物包括 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物之反應產物。

在一個具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴 (組分 (a)) 可包含例如在任何環位置帶有一或多個環氧乙烷基團之任何經取代或未經取代之芳烴核。在一個較佳具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分例如可由苯、經取代苯、(經取代) 併有環之苯或同系鍵結之 (經取代) 苯或其混合物組成。二氧化二乙烯基芳烴之二乙烯基苯部分可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由包括飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基或 $\text{RO}-$ (其中 R 可為飽和烷基或芳基) 之耐 H_2O_2 基團組成。併有環之苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結之 (經取代) 苯可由聯苯、二苯醚及其類似物組成。

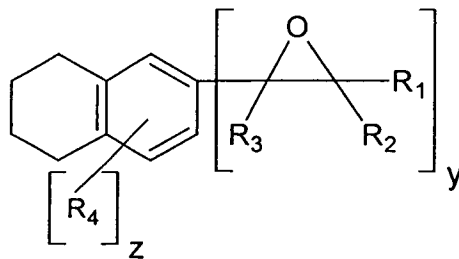
用於製備本發明加成物之二氧化二乙烯基芳烴通常可藉由如下通用化學結構 I 至 IV 說明：



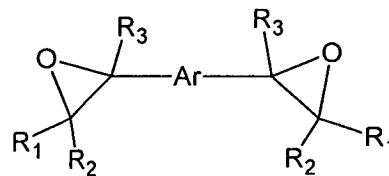
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

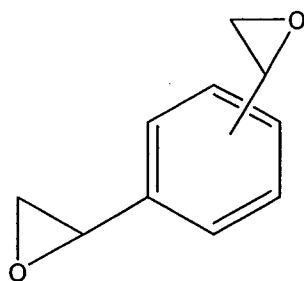
在本發明之二氧化二乙烯基芳烴共聚單體的上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 個別地可為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基或 RO 基團，其中 R 可為烷基、芳基或芳烷基；x 可為 0 至 4 之整數；y 可為大於或等於 2 之整數；x+y 可為小於或等於 6 之整數；z 可為 0 至 6 之整數；且 z+y 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為芳烴片段，包括例如 1,3-伸苯基。另外， R_4 可為反應性基團，包括環氧基、異氰酸酯基或任何反應性基團，且 Z 視取代模式而定可為 0

至 6 之整數。

在一個具體實例中，本發明中所用之二氧化二乙烯基芳烴可例如藉由 Marks 等人在 2008 年 12 月 30 日申請之美國臨時專利申請案第 61/141457 號（以引用的方式併入本文）中所述之方法製備。適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組成物亦揭示於例如美國專利第 2,924,580 號（以引用的方式併入本文）中。

在其他具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴可包含例如二氧化二乙烯基苯、二氧化二乙烯基萘、二氧化二乙烯基聯苯、二氧化二乙烯基二苯醚及其混合物。

在本發明之一個較佳具體實例中，製備本發明之加成物中所用之二氧化二乙烯基芳烴可為例如二氧化二乙烯基苯（DVBDO）。適用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴組分最佳包括例如如藉由以下結構 V 之化學式所說明的二氧化二乙烯基苯：

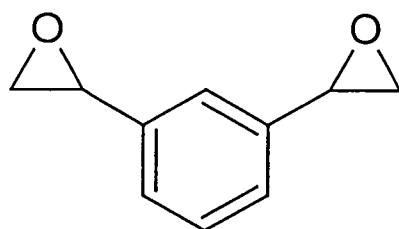


結構 V

上述 DVBDO 化合物之化學式可為如下： $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBDO 之分子量為約 162.2；且 DVBDO 之元素分析為約：C，74.06；H，6.21；及 O，19.73，環氧當量為約 81 g/mol。

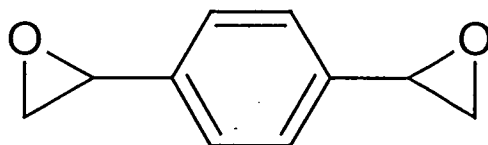
二氧化二乙烯基芳烴，尤其衍生自二乙烯基苯之彼等二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBDO）為相較於習知環氧樹脂而言液體黏度相對較低但剛性及交聯密度較高的一類二環氧化物。

以下結構 VI 說明適用於本發明之 DVBDO 之較佳化學結構之具體實例：



結構 VI

以下結構 VII 說明適用於本發明之 DVBDO 之較佳化學結構之另一個具體實例：



結構 VII

當 DVBDO 係藉由此項技術中已知之方法製備時，可獲得三種可能異構體中之一者：鄰位異構體、間位異構體及對位異構體。因此，本發明包括個別或呈其混合物形式之任一上述結構 I 至 VII 所說明之 DVBDO。上述結構 VI 及 VII 分別展示 DVBDO 之間位異構體（1,3-DVBDO）及對位

異構體 (1,4-DVBDO)。鄰位異構體很少；且通常大多數情況下製備之 DVBDO 的間位異構體 (結構 VI) 與對位異構體 (結構 VII) 之比率通常在約 9:1 至約 1:9 之範圍內。本發明較佳在一個具體實例中包括比率範圍為約 6:1 至約 1:6 之結構 VI:結構 VII，且在其他具體實例中，結構 VI:結構 VII 之比率可為約 4:1 至約 1:4 或約 2:1 至約 1:2。

在本發明之又一個具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴可含有一定量 (諸如小於約 20 重量百分比 [wt%]) 之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構視自二乙烯基芳烴前驅體製備二氧化二乙烯基芳烴所用之方法而定。舉例而言，藉由二乙基苯 (DEB) 之脫氫反應所製備之二乙烯基苯可含有一定量之乙基乙烯基苯 (EVB) 及 DEB。在與過氧化氫反應時，EVB 產生一氧化乙基乙烯基苯，而 DEB 保持不變。此等化合物之存在可使二氧化二乙烯基芳烴之環氧當量增加至超過純化合物之環氧當量的值，但可在 0 至 99% 環氧樹脂部分之含量下利用。本發明加成物包括二氧化二乙烯基芳烴，其包含純度大於 5 重量百分比之組成物。

在一個具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴包含例如 DVBDO，一種低黏度液體環氧樹脂。在 25°C 下，用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴之黏度通常在約 0.001 Pa s 至約 0.1 Pa s，較佳約 0.01 Pa s 至約 0.05 Pa s 且更佳約 0.01 Pa s 至約 0.025 Pa s 之範圍內。

一般而言，本發明中用作加成物反應產物組成物之環氧樹脂部分之二氧化二乙烯基芳烴與本發明中所用之末端

官能化聚合物之莫耳比在一個具體實例中通常可在約 0.5 至約 1000 之範圍內；在另一個具體實例中在約 1 至約 500 之範圍內；在另一個具體實例中在約 4 至約 300 之範圍內；且在又一個具體實例中在約 5 至約 200 之範圍內。在一個較佳具體實例中，加成物組成物中環氧樹脂與末端官能化聚合物之莫耳比可為約 2 至約 200。

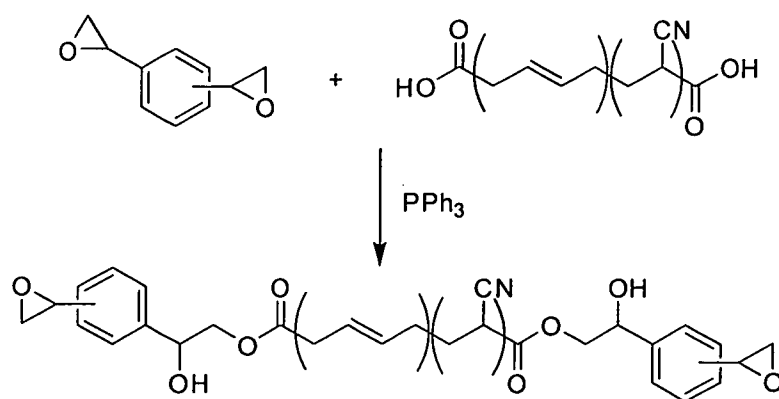
在另一個具體實例中，至少一種末端官能化聚合物與至少一種二氧化二乙烯基芳烴之莫耳比為約 1:1 至約 1:10,000；且在又一個具體實例中，為約 1:1 至約 1:2,000。

在本發明之最廣義術語中，用作組分 (b) 之末端官能化聚合物之一個具體實例可包括具有與二氧化二乙烯基芳烴 (組分 (a)) 反應之末端官能基之任何聚合物。末端官能基可為例如羧酸、胺或硫醇基團。舉例而言，適用於本發明之末端官能化聚合物 (組分 (b)) 可包含 CTBN；胺封端丙烯腈丁二烯共聚物 (ATBN)；羧基封端聚丁二烯；羧基封端聚矽氧烷；羧基封端聚乙烯；羧基封端聚丙烯酸酯；羧基封端聚(苯乙烯-丁二烯)；及其混合物。至少一種末端官能化聚合物亦可包括末端官能化聚矽氧烷。末端官能化聚合物較佳為 CTBN。DVBDO 與末端官能化聚合物之莫耳比如下所述。

製備本發明加成物之方法包括在反應條件下混合 (a) 二氧化二乙烯基芳烴，諸如二氧化二乙烯基苯；及 (b) 末端官能化聚合物，以形成二氧化二乙烯基芳烴-末端官能化聚合物加成物反應產物。因此，本發明之加成物係藉由使

(a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物反應而形成。舉例而言，一個較佳具體實例包括由 (a) DVBDO 與 (b) CTBN 反應形成之 DVBDO-CTBN 加成物化合物。

可如以下流程 I 顯示說明製備 DVBDO-CTBN 加成物之反應合成流程之反應流程的實例：



流程 I

可用於製備加成物之反應混合物的視情況存在之組分可包括例如催化劑。可用於本發明之適合催化劑之實例可包括一或多種以下化合物：三苯膦、酸、路易斯酸 (Lewis acid)、胺、磷鹽及其混合物。

一般而言，可用於本發明之視情況存在之催化劑的濃度在一個具體實例中可包括例如末端官能化聚合物與催化劑之莫耳比為約 0.0001 至約 4；在另一個具體實例中約 0.001 至約 2；在另一個具體實例中約 0.005 至約 1；且在又一個具體實例中約 0.005 至約 1。

可用於製備加成物之反應混合物之另一視情況存在之

組分可包括例如溶劑。可用於本發明之適合溶劑之實例可包括一或多種以下溶劑：乙酸乙酯、四氫呋喃、二氯甲烷、苯及其混合物。

一般而言，可用於本發明之視情況存在之溶劑的濃度在一個具體實例中可為 0 wt% 至約 90 wt%；在另一個具體實例中約 0.001 wt% 至約 80 wt%；在另一個具體實例中約 0.01 wt% 至約 70 wt%；且在又一個具體實例中約 0.1 wt% 至約 50 wt%。

上述組分及任何視情況存在之組分可以任何次序混合。典型地在使得能夠製備有效加成物之溫度下混合且均勻分散用於製備加成物之所有組分。組分混合期間之溫度通常可為約 25°C 至約 150°C，較佳約 35°C 至約 140°C 且更佳約 40°C 至約 120°C。

可在上述反應溫度下混合上述組分及任何視情況存在之組分且使其一起反應，持續使得能夠製備有效加成物之一段時間。反應時間通常可為約 20 分鐘至約 2 天，較佳約 1 小時至約 24 小時，且更佳約 2 小時至約 12 小時。

本發明加成物之一個有利特性包括足以為加成物提供適用作韌化劑之彈性體粒度之 T_g 。本發明加成物之 T_g 通常小於約 0°C；較佳為約 -80°C 至小於約 0°C；更佳為約 -70°C 至小於約 0°C；且甚至更佳為約 -60°C 至小於約 0°C，如由微差掃描熱量測定法（DSC）所量測。

在另一個較佳具體實例中，本發明加成物之黏度通常小於約 400 Pa-s；較佳為約 0.1 Pa-s 至小於約 400 Pa-s；更

佳為約 0.2 Pa-s 至約 300 Pa-s；甚至更佳為約 0.5 Pa-s 至約 275 Pa-s；且最佳為約 0.6 Pa-s 至約 250 Pa-s，如在 25°C 下藉由此項技術中已知之 AR2000 流變儀(rheometer)所量測。

本發明加成物之另一有利特性為固化期間加成物相分離之能力。含有加成物之調配物在固化期間之此相分離現象十分重要，因為會形成柔軟粒子以使固化調配物韌化。舉例而言，當將加成物用於包括諸如環氧樹脂及固化劑之熱固性物質之可固化組成物中時，加成物在可固化組成物固化期間相分離以形成尺寸範圍通常為約 50 μm 至約 0.1 μm ；較佳為約 20 μm 至約 0.2 μm ；更佳為約 10 μm 至約 0.3 μm ；甚至更佳為約 8 μm 至約 0.4 μm ；且最佳為約 5 μm 至約 0.5 μm 之粒子。在一個較佳具體實例中，當加成物用作韌化劑時，一個較佳粒度範圍可為約 5 μm 至約 0.5 μm 。可藉由對如此項技術中已知之掃描電子顯微鏡影像進行影像分析來量測加成物之粒度。

由於本發明加成物產品之極佳特性，故加成物可適用於各種最終應用。例示但不限於此，加成物可例如用作標準環氧樹脂；下填調配物 (underfill formulation)；韌化劑；阻燃劑；或機械改質劑，以及用於諸如環氧樹脂之各種熱固性樹脂之其他應用。另外，在一個具體實例中，在將加成物用於應用中或準備用於應用中之前，首先可將加成物溶解於諸如除二氧化二乙烯基芳烴外之環氧樹脂之熱固性樹脂中。

作為本發明之說明，加成物可適用作在熱固性樹脂固

化時及在固化產物為例如複合物或塗層時使該等熱固性樹脂韌化之韌化劑。舉例而言，在由可固化環氧樹脂組成物、調配物或混合物製造複合物中，本發明加成物宜添加至環氧樹脂混合物中作為使環氧樹脂韌化之韌化劑。當與韌化劑之混合物固化時，固化期間加成物相分離產生經韌化之固化環氧樹脂熱固性物質。

在一個具體實例中，例如，二氧化二乙烯基芳烴及 CTBN 形成環氧基-官能化聚合物或共聚物加成物，其可例如用作使熱固性環氧樹脂韌化之韌化劑，該熱固性環氧樹脂又可用於製造各種韌化物品，諸如複合物。具有本發明加成物之可固化環氧樹脂混合物在固化時適合於製造例如與由無本發明加成物之可固化環氧樹脂混合物製造之複合物相比韌性增強之複合物，其係藉由例如根據 ASTM D 5528 之雙懸臂樑斷裂韌性(fracture toughness)測試所量測。

由含有本發明加成物之可固化組成物所製造之複合物可用於製造例如風車葉片、航空應用、下填密封劑、電用層板(electrical laminates)及在已知技術中使用複合物之其他應用。

如上所述，在一個具體實例中，本發明加成物可適用作使諸如環氧樹脂之熱固性樹脂韌化之韌化劑。在此具體實例中，製備含有韌化劑加成物作為組成物之一個組分的可固化熱固性樹脂組成物且使其固化。舉例而言，可固化組成物可包含 (i) 除本發明加成物外之環氧樹脂；(ii) 固化劑；(iii) 如上所述本發明加成物；(iv) 視情況存在之固

化反應催化劑；(iv)視情況存在之填充劑；及(v)視情況存在之用於可固化環氧樹脂組成物之其他通常已知添加劑。藉由本發明加成物硬化之硬化環氧樹脂調配物可用於使用習知環氧樹脂之熱固性系統中。

在一個較佳具體實例中，適用於製備可固化環氧樹脂組成物或調配物之環氧樹脂化合物可包含例如任何環氧樹脂，諸如 DVBD0；在此項技術中以商業方式已知之雙酚 A 型樹脂，諸如 D.E.R. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 354 及 D.E.R. 383 (D.E.R. 為陶氏化學公司 (The Dow Chemical Company) 之商標)；及在此項技術中以商業方式已知之其他習知之環氧樹脂。

在本發明之最廣義術語中，將硬化劑(hardener) (固化劑或交聯劑) 或固化劑摻合物用於本發明之可固化組成物中。一般而言，可使用適於固化諸如環氧樹脂之熱固性樹脂的此項技術中已知之任何硬化劑。所選硬化劑可視應用要求而定。適用於本發明之硬化劑可包括例如 (但不限於) 二氰二胺、經取代之脲、酚醛樹脂(phenolic)、胺基(amino)、苯并噁嗪、酸酐、醯胺基胺(amido amines)、聚醯胺、多胺(polyamines)、芳族胺、聚酯、聚異氰酸酯、聚硫醇、尿素甲醛樹脂(urea formaldehyde resins)、三聚氰胺甲醛樹脂及其混合物。

用於可固化組成物中之硬化劑之濃度將視化學計算量考慮 (莫耳比) 而定。一般而言，環氧樹脂與硬化劑之莫耳比可為約 0.25 至約 4；更佳為約 0.5 至約 2；且最佳為約

0.9 至約 1.1。

諸如環氧樹脂組成物之熱固性樹脂中所用之本發明加成物係如上所述。一般而言，用於可固化組成物中之加成物的濃度在一個具體實例中一般可在 0.01 wt% 至約 40 wt% 之範圍內；在另一個具體實例中約 0.02 wt% 至約 20 wt%；在另一個具體實例中約 0.05 wt% 至約 15 wt%；且在又一個具體實例中約 1 wt% 至約 10 wt%。

可將各種視情況存在之化合物添加至本發明之可固化組成物中。舉例而言，在一個具體實例中，視情況存在之催化劑可用於本發明之環氧樹脂組成物中。一般而言，可使用適於有助於諸如環氧樹脂之熱固性物質與硬化劑之間的反應之此項技術中已知之任何均相或非均相催化劑。催化劑可包括例如（但不限於）咪唑、三級胺、鏷錯合物、路易斯酸或路易斯鹼（Lewis base）、過渡金屬催化劑及其混合物。

適用於本發明之催化劑可包括例如路易斯酸，諸如三氟化硼複合物；路易斯鹼，諸如三級胺，例如二氮雜雙環十一烯(diazabicycloundecene)及 2-苯基咪唑；四級鹽，諸如溴化四丁基鏷及溴化四乙基銨；及有機銻鹵化物，諸如四碘化三苯基銻及二溴化三苯基銻；及其混合物。

用於組成物中時催化劑之濃度一般在以樹脂組成物之重量計約 0.05 wt% 至約 10 wt% 之間；較佳在約 0.1 wt% 至約 5 wt% 之間；且更佳在約 0.15 wt% 至約 1 wt% 之間。可調節催化劑含量以允許在最終應用中進行適當加工。

亦可使用適用於含有本發明加成物之可固化組成物之其他視情況存在之添加劑，包括作為通常用於熟習此項技術者已知之樹脂調配物中之組分的任何添加劑。舉例而言，視情況存在之組分可包含可添加至可固化組成物中以增強應用特性（例如表面張力改質劑或助流劑）；可靠性（reliability）特性（例如助黏劑）；反應速率；反應之選擇性及/或催化劑壽命之化合物。適用於本發明之視情況存在之添加劑可包括例如其他樹脂，諸如不同於二氧化二乙基芳烴（組分（a））之環氧樹脂；助黏劑、濕潤劑；分散劑；表面改質劑、釋氣添加劑（air release additives）、脫模劑（mold release agents）、顏料；流動助劑（flow additives）；稀釋劑；穩定劑；填充劑；塑化劑（plasticizers）；催化劑去活化劑；阻燃劑、溶劑及其類似物；及其混合物。

在用於本發明之可固化樹脂組成物中時視情況存在之添加劑之濃度一般可在以樹脂組成物之重量計 0 wt% 至約 99 wt%；較佳在約 0.001 wt% 至約 95 wt%；更佳在約 0.01 wt% 至約 10 wt%；且最佳在約 0.05 wt% 至約 5 wt% 之範圍內。

製備上述可固化環氧樹脂組成物、調配物或混合物之方法包括使硬化加成物與含有硬化劑、環氧樹脂及其他上文所述視情況存在之添加劑之調配物摻合的方法步驟。接著，可固化組成物可藉由此項技術中熟知用於固化諸如環氧樹脂之熱固性樹脂之方法條件來固化。舉例而言，固化物品可藉由熱固化來製備，諸如藉由在約 -50°C 至約 350°C 之

足以固化可固化組成物之溫度下加熱本發明之可固化組成物來固化該可固化組成物。

在一個較佳具體實例中，加成物在可固化環氧樹脂組成物固化期間相分離。加成物用作韌化劑會增強所得固化環氧樹脂之韌性。如藉由緊湊拉伸測試(compact tension testing) (ASTM D 5045-93) 所量測之固化環氧樹脂之韌性在一個具體實例中在 25°C 之溫度下一般可為約 0.5 MPa m^{1/2} 至約 4.0 MPa m^{1/2}；在另一個具體實例中約 0.7 MPa m^{1/2} 至約 3.5 MPa m^{1/2}；及在另一個具體實例中約 1.2 MPa m^{1/2} 至約 3.0 MPa m^{1/2}。本發明之固化物品亦呈現約 0.001 GPa 至約 50 GPa 之模數；及約 -50°C 至約 400°C 之玻璃轉移溫度。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明，但不應視為限制本發明之範疇。

在以下實施例中，使用各種術語及名稱，諸如：「DVBDO」表示二氧化二乙烯基苯；「CTBN」表示羧基封端丙烯腈丁二烯共聚物；「LER」表示液體環氧樹脂；「MTHPA」表示甲基四氫鄰苯二甲酸酐；「IMI」表示 1 甲基咪唑；「VARTM」表示真空輔助樹脂轉移模製；且 DERTM 383 為 EEW 在 176 至 183 範圍內且可購自陶氏化學公司之環氧樹脂。

在以下實施例中，使用標準分析設備及方法，諸如如下文所述之緊湊拉伸測試。

緊湊拉伸斷裂韌性測試

經由緊湊拉伸測試獲得固化組成物之 I 型臨界應力強度 (Critical Stress Intensity) (K_{Ic}) 值。所報導之 K_{Ic} 值為如下文所述若干試樣之平均值，且用作物質韌性之量度。

使用緊湊拉伸試樣幾何形狀根據 ASTM D 5045-93 測試固化樣品之 I 型斷裂韌性。將樣品噴水切割成適當尺寸。使用噴水切割 (water jet cutting) 以避免破裂且使試樣幾乎無殘餘應力。藉由將用乾冰冷卻之剃刀片輕敲入試樣中之 V 型缺口 (chevron notch) 中極小心地引入起始裂紋。藉助於夾鉗及定位銷將試樣裝載於電子機械英斯特 5566 測試框 (electro-mechanical Instron 5566 test frame) 上且裝載恆定位移速率。在測試期間使用電腦控制數據獲得系統記錄裝載及衝程數據。對各樣品測試約 5 個試樣。

缺口三點彎曲斷裂韌性測試

基於線彈性斷裂力學 (LEFM) 方法執行斷裂韌性量測。可根據 ASTM D5045 方法使用單邊緣-缺口三點彎曲 (SEN-3PB) 獲得純環氧樹脂及 CTBN 韌化環氧樹脂之 I 型臨界應力強度 (K_{Ic})。利用英斯特機 (Instron machine) 以 0.02 吋/分鐘 (0.508 毫米/分鐘) 之測試速度執行測試。藉由用乾冰冷卻之新鮮剃刀片輕敲小心地產生初始起始裂紋。使用至少五個試樣來測定樣品之 K_{Ic} 值。使用 ASTM D5045 中所定義之方法計算臨界應力強度因子。

在環氧化物 12-CTBN 加成物合成期間滴定以監測酸耗量

將環氧樹脂溶解於二氯甲烷中且在過量溴化四乙基銨

(TEAB) 存在下用標準化高氯酸 (HClO_4) 滴定。當將含 HClO_4 之乙酸添加至四級銨鹵化物 (TEAB) 中時就地產生溴化氫 (HBr)。藉由高氯酸以化學計算量產生之溴化氫與環氧樹脂一對一反應以快速打開環氧乙烷環且形成溴醇。因此，所耗之高氯酸之數量為環氧樹脂含量之量度。在當量點之前，所得溶液幾乎不含溴化氫，此係因為 HBr 會與環氧化物反應。一旦所有環氧化物耗盡，則少量過量之 HBr 的存在使 pH 電極電位 (mV) 極迅速地增加，因此標記滴定終點。此方法由於在滴定期間與環氧化物 12 發生副反應而可能得到略微偏離精確值之 EEW 值。

實施例 1

藉由在 80°C 下使 DVBDO (25.08 g, 6.587 mmol, 1 當量)、 PPh_3 (0.1 g, 0.381 mmol, 0.06 當量) 及 CTBN (25.03 g, 154.633 mmol, 24 當量) 反應 7 小時來製備 DVBDO-CTBN 加成物之母體混合物。經由用高氯酸及溴化四乙基銨滴定藉由酸消失監測反應。黏性橙色液體未經進一步純化即可使用。如在過量溴化四乙基銨 (TEAB) 存在下用高氯酸 (HClO_4) 滴定所量測，測定加成物之 EEW 為 189。所得加成物產物為 50 wt% CTBN。

在含有 40 wt% CTBN 之 DVBDO-CTBN 加成物之母體混合物中，母體混合物之黏度與習知液體環氧樹脂 (LER)-CTBN 加成物之黏度 (在相同濃度下一般為約 250 Pa-s) 相比通常低 (例如約 3 Pa-s)。由於含有 CTBN 之母體混合物之黏度低，故可增加最終調配物中橡膠 (CTBN) 添加劑

裝載含量。舉例而言，可使用本發明之加成物製備藉由 IMI (1 甲基咪唑) 催化之含有諸如 DERTM 383 (陶氏化學公司之商標) 之環氧樹脂及諸如 MTHPA (甲基四氫鄰苯二甲酸酐) 之固化劑的調配物。此情況之含義為雙重含義：(1) 最終調配物之黏度仍完全維持在長絲纏繞之範圍內 (例如 $<2 \text{ Pa-s}$)，同時將更多韌化劑置於調配物中；及 (2) 在所需調配物黏度極低 (例如 $<1 \text{ Pa-s}$) 之輸注或真空輔助樹脂轉移模製 (VARTM) 的情況下，難以使用即使 $\geq 5 \text{ wt\%}$ 之量的習知 LER-CTBN 加成物，否則將使得調配物根據加工觀點不可用。因此在此情況下，本發明之 DVBDO-CTBN 加成物宜用於輸注調配物中。

可如上所述製備 CTBN 於 DVBDO 中之濃度為 $50 \text{ wt\%}$ 之 DVBDO-CTBN 加成物母體混合物。另一方面，在 LER-CTBN 加成物之情況下，由於其高黏度，故很難達成 CTBN 於習知 LER 中之濃度為 $50 \text{ wt\%}$ 。因為 DVBDO-CTBN 加成物具有較低黏度，所以該加成物易於使用且可將較高含量之橡膠添加至最終調配物中，使最終調配物之黏度較低且使固化調配物之韌性增加。

另外，因為所製備之 DVBDO-CTBN 加成物之黏度低，所以可將其他形式之基於彈性體及無機礦物質之填充劑 (諸如核殼橡膠、奈米二氧化矽及其類似物) 添加至調配物中以利用混合韌化機制之能力，同時仍維持諸如 VARTM、長絲纏繞、拉擠成型及樹脂轉移模製 (RTM) 之複合物製造技術的可加工性。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種加成物，其包含 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物之反應產物；其中該至少一種末端官能化聚合物包含羧基封端聚丁二烯；羧基封端聚矽氧烷；羧基封端聚乙烯；羧基封端聚丙烯酸酯；羧基封端聚(苯乙烯-丁二烯)；或其混合物。

2.如申請專利範圍第 1 項之加成物，其中該至少一種二氧化二乙烯基芳烴包含二氧化二乙烯基苯。

3.如申請專利範圍第 1 項之加成物，其中該至少一種末端官能化聚合物之玻璃轉移溫度低於約 0°C 。

4.一種製備加成物之方法，其包含使 (a) 至少一種氧化乙烯基芳烴與 (b) 至少一種末端官能化聚合物反應；其中該至少一種末端官能化聚合物包含羧基封端聚丁二烯；羧基封端聚矽氧烷；羧基封端聚乙烯；羧基封端聚丙烯酸酯；羧基封端聚(苯乙烯-丁二烯)；或其混合物。

5.一種下填調配物(underfill formulation)，其包含如申請專利範圍第 1 項之加成物。

6.一種組成物，其包含 (a) 如申請專利範圍第 1 項之加成物及 (b) 熱固性樹脂。

7.如申請專利範圍第 6 項之組成物，其包括 (c) 固化劑以形成可固化組成物；其中該固化劑包含胺、酸酐、酚醛樹脂(phenolic)或其混合物。

8.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項之組成物，其中該熱固性樹脂包含環氧樹脂。

9.如申請專利範圍第 7 項之組成物，其包括具有模數大於可固化組成物固化後之模數約三倍的添加劑。

10.如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該添加劑包含玻璃纖維。

11.如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物中該加成物之濃度為約 0.01 重量百分比至約 50 重量百分比。

12.一種製備組成物之方法，其包含混合 (a) 如申請專利範圍第 1 項之加成物及 (b) 熱固性樹脂。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其包括混合 (c) 固化劑以形成可固化組成物。

14.一種固化物品，其包含藉由使如申請專利範圍第 8 項之組成物固化所製備的產物。

15.如申請專利範圍第 14 項之固化物品，其包含在 25°C 之溫度下斷裂韌性(fracture toughness)為約 $0.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ 至約 $4.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ ；模數為約 0.001 GPa 至約 50 GPa；且玻璃轉移溫度為約 -50°C 至約 400°C 之複合物。

八、圖式：

無