



(21)申請案號：111141205 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G81/02 (2006.01) C08J3/24 (2006.01)
C09D153/00 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/29 歐洲專利局 21205492.8

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

(72)發明人：希斯塔 普雷卡希 SISTA, PRAKASH (IN)；塔金塔斯 伊蘭 TARKIN-TAS, EYLEM (TR)；艾格拉瓦 穆凱許 AGRAWAL, MUKESH (IN)；喬德哈里 拉傑許 CHOWDHURY, RAJESH (IN)；肯洽亞 洛希士 KENCHIAIAH, LOHITH (IN)；里諾夫 威特 LEINOFF, WYATT (US)；達希爾 亞瑟 DHAHIR, YASSER (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：
TW 201938640A CN 1271369A
JP H7-109338A

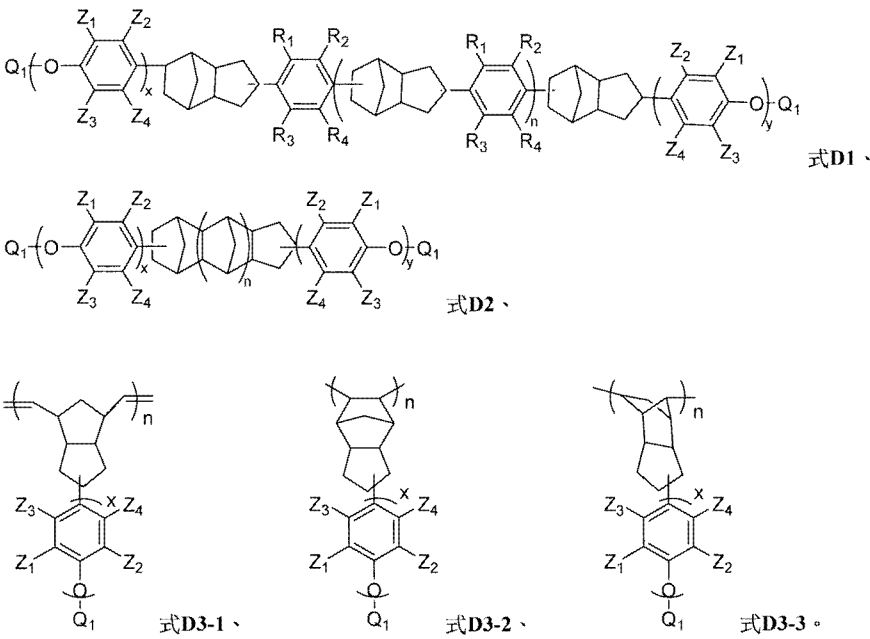
審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 84 頁

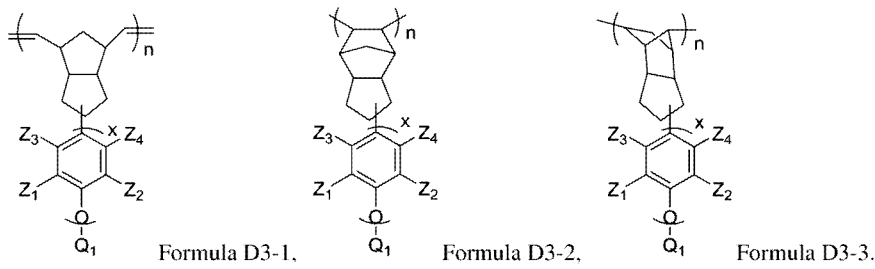
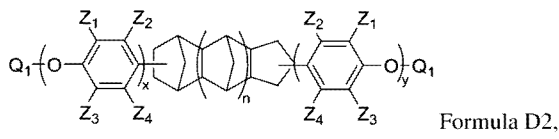
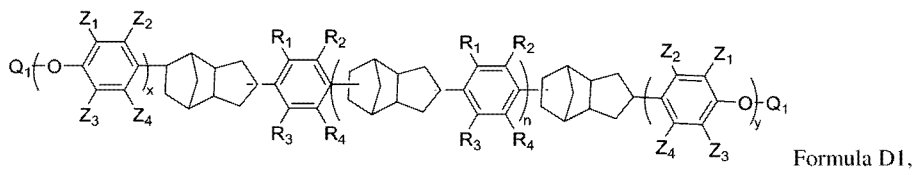
(54)名稱
由二環戊二烯衍生的共聚物

(57)摘要

一種共聚物，其包含聚苯醚組分和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式 D1、D2、D3-1、D3-2 或 D3-3 的結構：

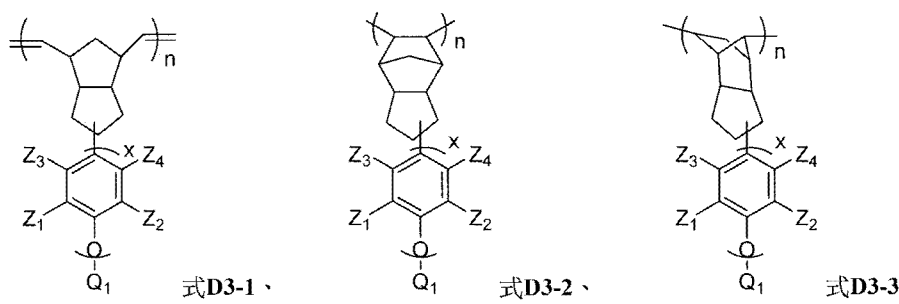
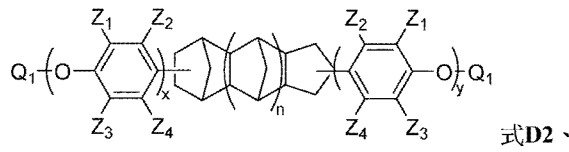
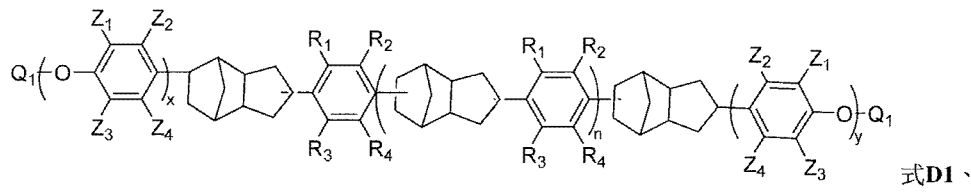


A copolymer comprising a polyphenylene ether component and a dicyclopentadiene copolymer component comprising a structure of Formulas D1, D2, D3-1, D3-2, or D3-3:



特徵化學式：

式 D1 ~ D3-3





I836686

【發明摘要】

【中文發明名稱】

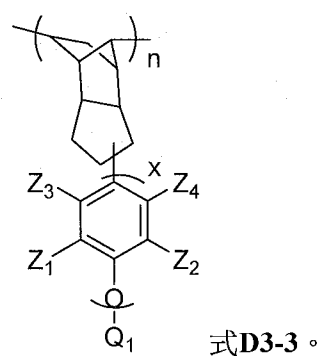
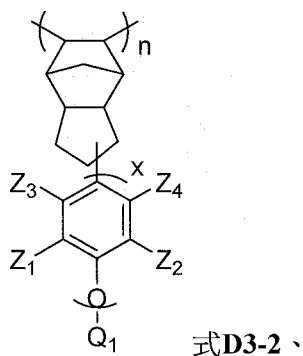
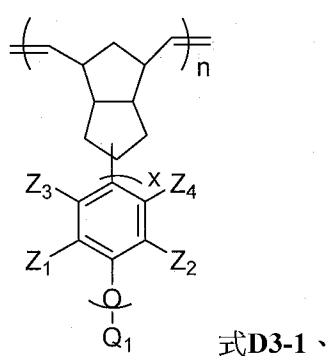
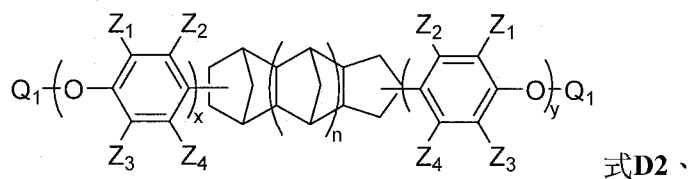
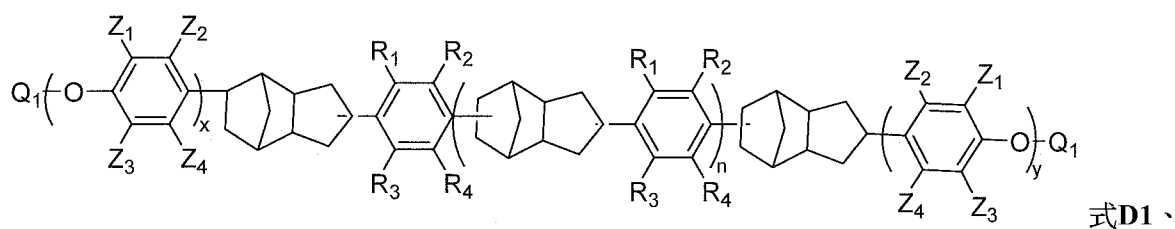
由二環戊二烯衍生的共聚物

【英文發明名稱】

COPOLYMERS DERIVED FROM DICYCLOPENTADIENE

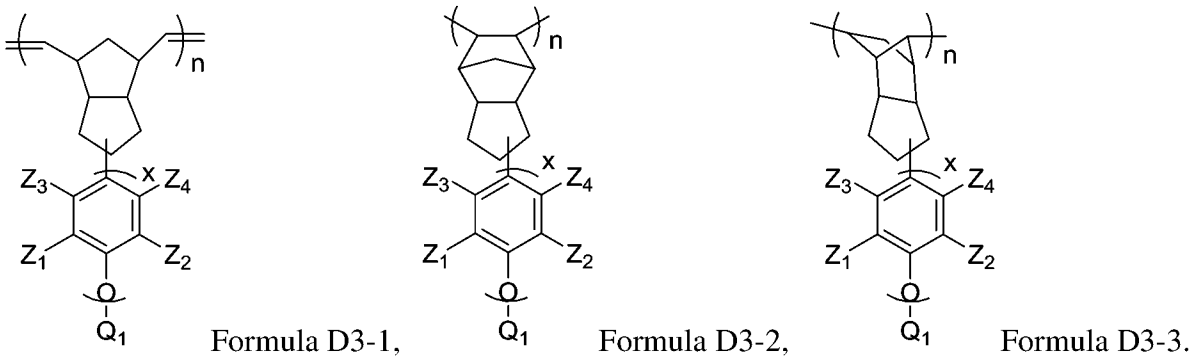
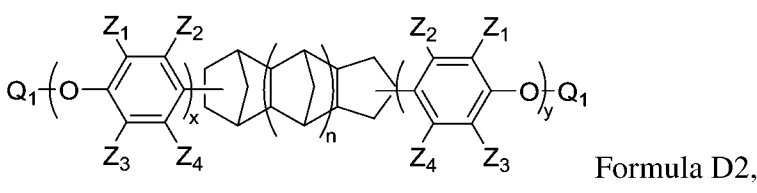
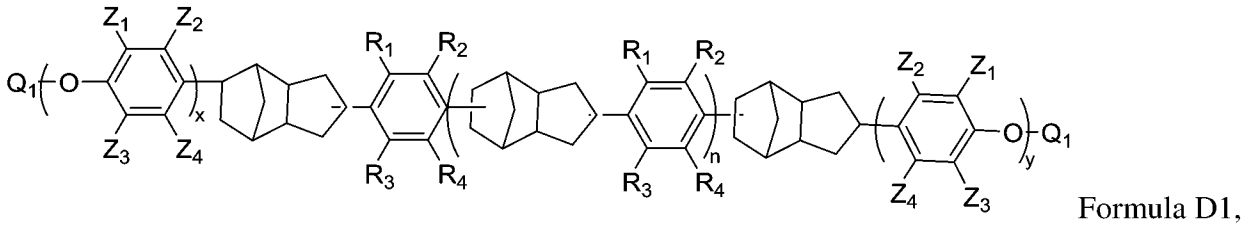
【中文】

一種共聚物，其包含聚苯醌組分和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的結構：



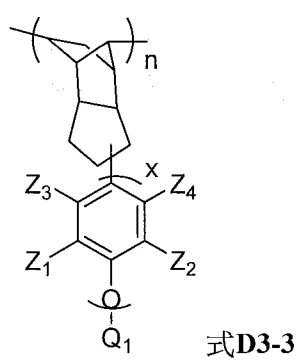
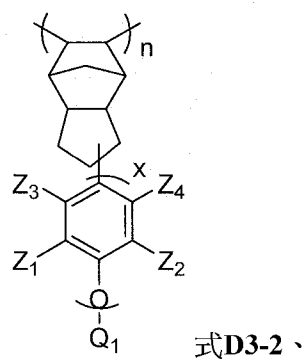
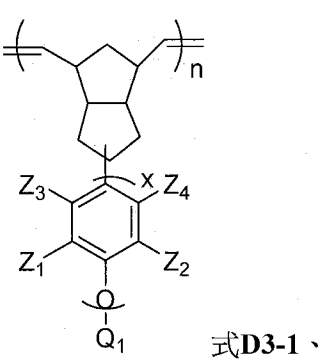
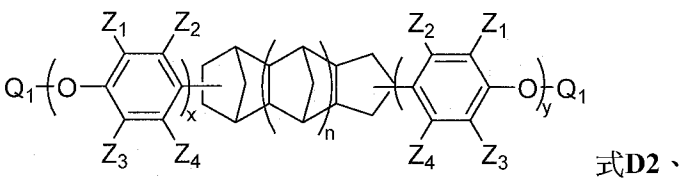
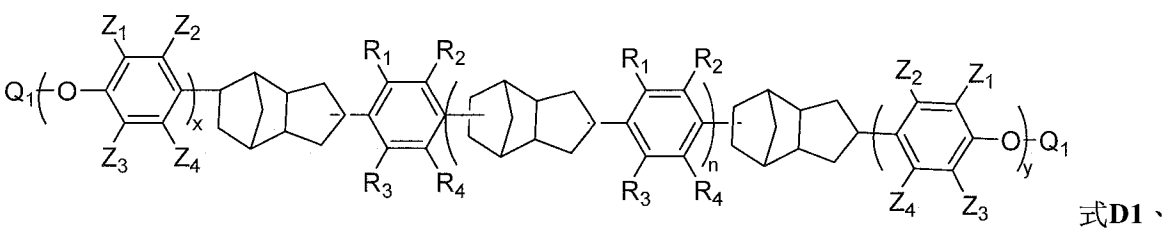
【 英文 】

A copolymer comprising a polyphenylene ether component and a dicyclopentadiene copolymer component comprising a structure of Formulas D1, D2, D3-1, D3-2, or D3-3:



【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 式D1~D3-3



【發明說明書】

【中文發明名稱】

由二環戊二烯衍生的共聚物

【英文發明名稱】

COPOLYMERS DERIVED FROM DICYCLOPENTADIENE

【技術領域】

【0001】本揭示關於由二環戊二烯衍生的共聚物、彼之形成方法、包括彼的可固化熱固性組成物、及由彼衍生的物件。

【先前技術】

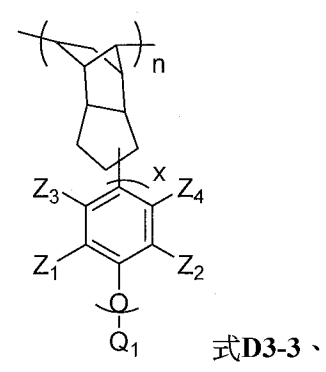
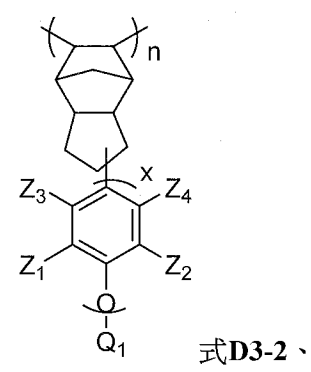
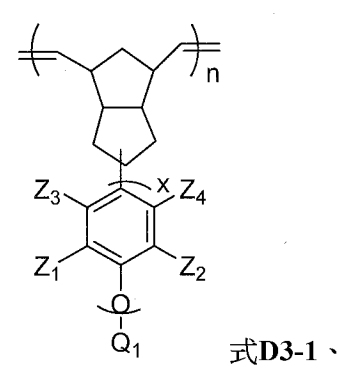
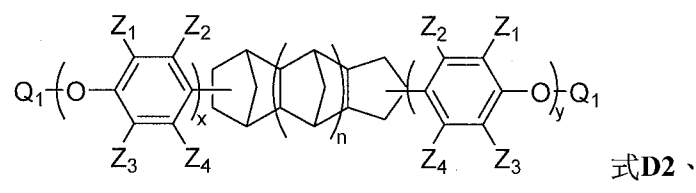
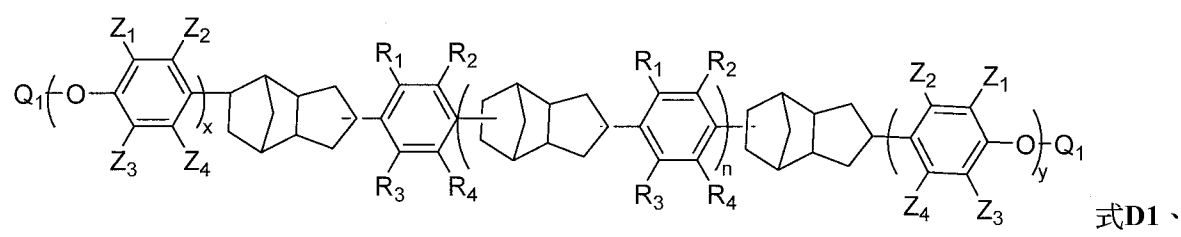
【0002】熱固性樹脂為固化而形成極硬塑料的材料。這些材料可用於廣泛類型的消費品和工業產品。例如，熱固性物係用於保護性塗層、黏著劑、電子層積板(諸如使用於製造電腦電路板者)、地板和鋪面應用、玻璃纖維強化管、及汽車零件(包括板片彈簧、泵、和電氣組件)。

【0003】聚(苯醌)寡聚物可改良熱固性材料的介電性能、耐熱性、阻燃性和吸濕性，使彼等特別適合於各種應用，特別是電子應用。已知二環戊二烯有助於提供極佳防潮性及使介電常數顯著降低，而不會不利地影響熱性能。因此，有利的是提供可用於可固化熱固性組成物之具有聚(苯醌)寡聚物和二環戊二烯的組合且介電性能降低之組成

物。

【發明內容】

【0004】一種共聚物，其包含聚苯醚組分和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的結構：



其中Z₁和Z₃各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄各自獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原

子； R_1 至 R_4 各自獨立地包含氫、 C_1 - C_{12} 烴基、或 C_1 - C_{12} 烴氧基； x 為1至50； y 為1至50； n 為1至100；及 Q_1 包含單鍵、氫、或末端官能基。

【0005】一種可固化組成物，其包含共聚物。

【0006】一種固化熱固性組成物，其包含可固化熱固性組成物之固化產物。

【0007】一種物件，其包含固化熱固性組成物。

【0008】一種物件，其係由包含可固化熱固性組成物和溶劑之清漆組成物製造。

【0009】上述和其他特徵以下列附圖和詳細描述舉例說明。

【圖式簡單說明】

【0010】下列圖為例示性實施態樣，其中相似的元件被相似地編號。

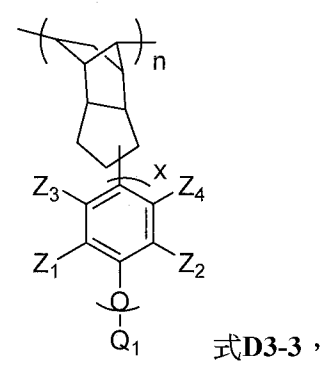
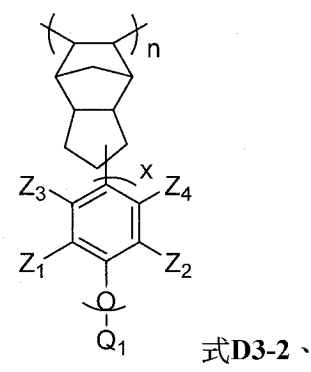
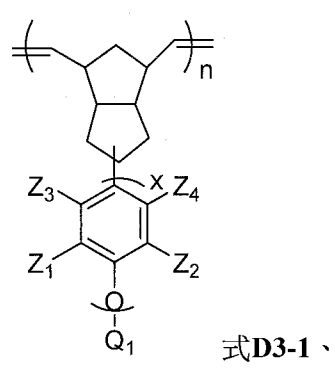
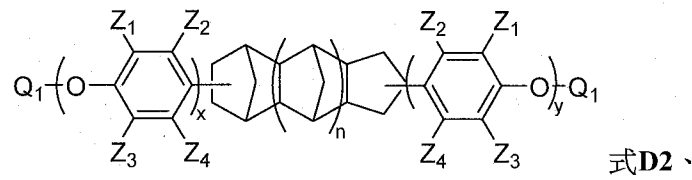
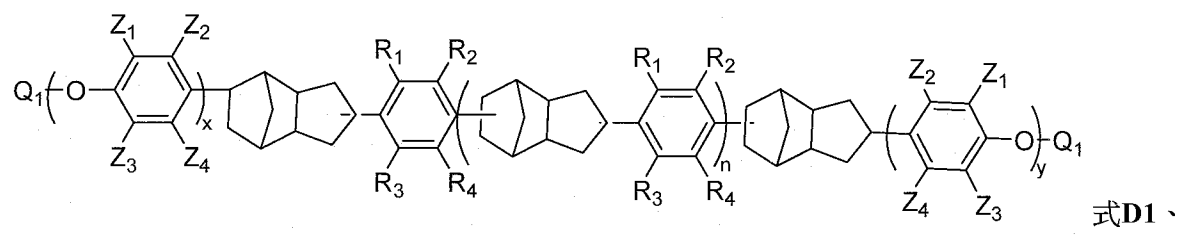
【0011】[圖1]顯示根據實施例1製備的共聚物、二環戊二烯、和1,4-二甲氧基苯之質子NMR光譜的重疊圖。

【實施方式】

【0012】本發明人已經發現共聚物可由苯醚寡聚物和二環戊二烯共聚物製備。該共聚物可有利地提供所欲之介電性能、阻燃性和熱性能的組合，同時保持苯醚組分與式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物組分之間的相容性。

【0013】共聚物可特別用於可固化熱固性組成物。

【0014】共聚物包含聚苯醌嵌段和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的結構：



其中Z₁和Z₃獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；R₁至R₄獨立地包含氫、C₁-C₁₂烴基、或C₁-C₁₂烴氧基；x為

1至50；y為1至50；n為1至100；及Q₁包含單鍵、氫、或末端官能基。

【0015】在一些態樣中，Z₁和Z₃獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；R₁至R₄獨立地包含氫、烷基、烯基、或烷氧基；x為1至50；y為1至50；n為1至100；及Q₁包含單鍵、氫、或末端官能基。

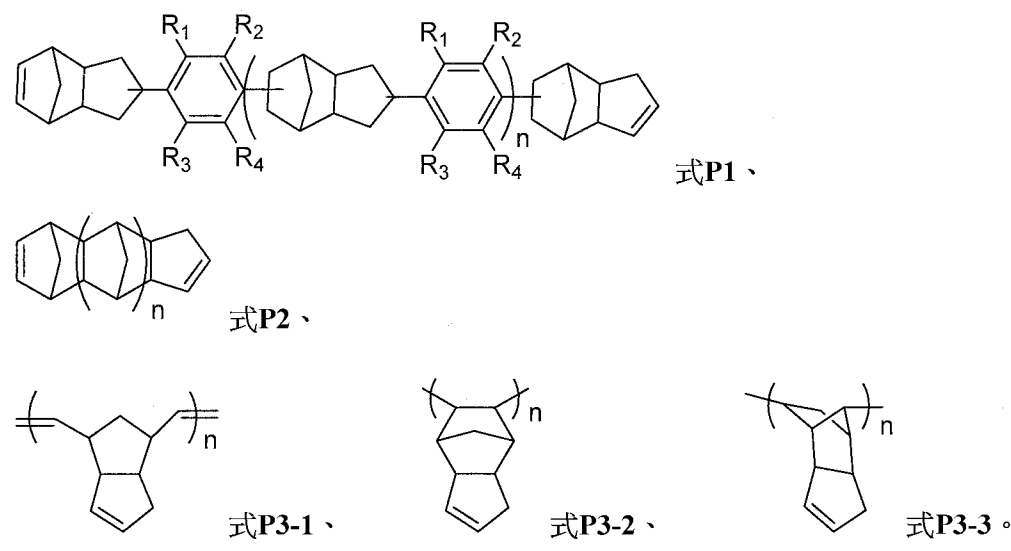
【0016】在一些態樣中，Z₁和Z₃各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄各自獨立地包含氫；R₁至R₄各自獨立地包含氫、烷基、烯基、或烷氧基；x為1至50；y為1至50；n為1至100；及Q₁包含單鍵、氫、或末端官能基。

【0017】在前述態樣中任一者中，R₂和R₃各自為氫。在一些態樣中，R₁和R₄各自獨立地為甲氧基、異丙基、三級丁基、乙烯基或烯丙基及R₂和R₃各自為氫。

【0018】在一些態樣中，Z₁和Z₃獨立地包含甲基；Z₂和Z₄獨立地包含氫；R₁至R₄獨立地包含氫、甲基、異丙基、乙烯基、烯丙基、或甲氧基；x為1至50；y為1至50；n為1至100；及Q₁包含單鍵、氫、或末端官能基。在一些態樣中，Z¹和Z³獨立地包含甲基；Z₂和Z₄獨立地包含氫；

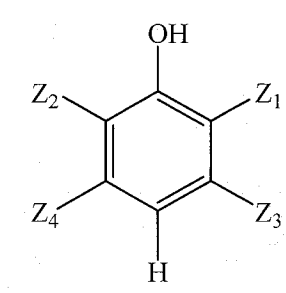
R_1 和 R_4 各自為甲氧基，及 R_2 和 R_3 各自為氫。在一些態樣中， Z_1 和 Z_3 獨立地包含甲基； Z_2 和 Z_4 獨立地包含氫； R_1 為甲基、 R_4 為異丙基，及 R_2 和 R_3 各自為氫。在一些態樣中， Z_1 和 Z_3 獨立地包含甲基； Z_2 和 Z_4 獨立地包含氫；及 R_1 至 R_4 為甲基。

【0019】式D1、D2、D3-1、D3-2和D3-3之二環戊二烯共聚物分別可由式P1、P2、P3-1、P3-2、和P3-3衍生，其中 n 為1至100：



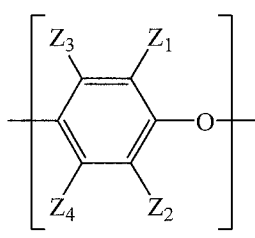
【0020】末端二環戊二烯基的碳-碳鍵如下所述可在酸觸媒(例如，路易斯酸觸媒)存在下與單經基酚進行烷基化(例如，Friedel Crafts烷基化)。

【0021】除了二環戊二烯共聚物組分之外，共聚物包含聚苯醚組分。聚苯醚包含由經取代或未經取代之單經基酚衍生的重複單元。經取代或未經取代之單經基酚可具有下列結構：



其中 Z_1 和 Z_2 各自獨立地為鹵素、未經取代或經取代之 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} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；及其中 Z_3 和 Z_4 在每次出現時獨立地為氫、鹵素、未經取代或經取代之 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} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子。在一態樣中，經取代或未經取代之單烴基酚包含 2,6-(二- C_{1-6} 烷基)酚。在一態樣中， Z_1 和 Z_2 各自為甲基和 Z_3 和 Z_4 各自為氫及單烴基酚為 2,6-二甲酚(也稱為 2,6-二甲基酚或“DMP”)。

【0022】聚苯醚嵌段因此包含下式之重複單元：



其中 Z_1 至 Z_4 係如上所述。在一態樣中，聚苯醚組分包含由 2,6-二甲基酚衍生的重複單元。

【0023】對應於聚苯醚組分之苯醚寡聚物之數量平均分子量可為小於 5,000 克/莫耳，較佳地 600 至 4,500 克/莫耳。分子量可以凝膠滲透層析術 (GPC) 相對於聚苯乙烯標

準品來測定。技術人員認知：當共聚物係藉由包括從二環戊二烯共聚物組分氧化性聚合聚苯醌的方法製備共聚物時，苯醌寡聚物之分子量示性將不可能使用 GPC。在該等情況下，數量平均分子量可從使用核磁共振 (NMR) 光譜測定的聚合度計算。

【0024】對應於聚苯醌組分之苯醌嵌段寡聚物可具有小於或等於 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/克的固有黏度。固有黏度可在 25°C 下以烏氏 (Ubbelohde) 黏度計在氯仿中測定。固有黏度係指苯醌寡聚物在與式 D1、D2、D3-1、D3-2 或 D3-3 之二環戊二烯共聚物偶合之前的固有黏度。關於分子量測定，技術人員認知當共聚物係藉由包括從二環戊二烯共聚物組分氧化性聚合聚苯醌的方法製備共聚物時，聚苯醌寡聚物之固有黏度示性是不可能的。

【0025】在一態樣中，共聚物為嵌段共聚物，其包含至少一種包含聚苯醌組分之嵌段 A，該苯醌組分包含由 2,6-二甲基酚衍生的重複單元，和至少一種包含式 D1 或 D2 之二環戊二烯共聚物之嵌段 B。在一態樣中，共聚物為包含式 D3-1、D3-2、或 D3-3 之二環戊二烯共聚物組分的接枝共聚物。在一些態樣中，共聚物為接枝共聚物，且聚苯醌組分包含由 2,6-二甲基酚衍生的重複單元。

【0026】在一態樣中，共聚物包含至少兩種包含聚苯醌組分之嵌段 A 和包含式 D1 或 D2 之二環戊二烯共聚物組分之嵌段 B。在一態樣中，共聚物包含至少兩種包含式 D1、

D2或其組合之二環戊二烯共聚物組分之嵌段B；及包含聚苯醚組分之嵌段A。在一些態樣中，共聚物為A-B-A三嵌段共聚物。在一些態樣中，共聚物為B-A-B三嵌段共聚物。

【0027】共聚物可包括至少一種末端官能基。共聚物之至少一種末端官能基可包括乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、順丁烯二醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯末端官能基、經活化的酯末端官能基、或酸酐末端官能基。

【0028】當聚苯醚組分在末端位置時，至少一種末端官能基可共價結合至聚苯醚組分。當式D1或D2之二環戊二烯共聚物組分在末端位置時，至少一種末端官能基可共價結合至式D1或D2之二環戊二烯共聚物組分。包含D3-1、D3-2、或D3-3之二環戊二烯共聚物組分之接枝共聚物可包括末端官能基。在一態樣中，共聚物之至少一種末端官能基可包含甲基丙烯酸酯基團。

【0029】在一態樣中，共聚物可藉由一種包含使經取代或未經取代之單經基酚與式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物組分氧化性聚合的方法製造。

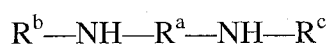
【0030】氧化性聚合可在有機溶劑的存在下進行。適當的有機溶劑可包括醇、酮、脂族和芳族烴、氯烴、硝烴、醚、酯、醯胺、混合醚-酯、亞砷、等等，只要彼等不干擾或不參與氧化反應即可。高分子量聚(苯醚)可大幅

增加反應混合物的黏度。因此，有時需要使用一種使彼等沉澱的溶劑系統，同時允許較低分子量的聚合物保留在溶液中，直到彼等形成較高分子量的聚合物。有機溶劑可包含(例如)甲苯、苯、氯苯、鄰二氯苯、硝苯、三氯乙烯、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、或其組合。較佳的溶劑包括芳烴。在一態樣中，有機溶劑包含甲苯、苯、二甲苯、氯仿、氯苯、或其組合，較佳為甲苯。

【0031】以單羥基酚、式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物、和溶劑之總重量為基礎計，單羥基酚可以5至90重量百分比、或10至85重量百分比、或40至60重量百分比之量存在於氧化性聚合反應混合物中。以單羥基酚、式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物、和溶劑之總重量為基礎計，式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物可以15至90重量百分比之量存在於氧化性聚合反應混合物中。單羥基酚對式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物的莫耳比可基於所需之苯醚寡聚物的分子量來確定。例如，單羥基酚對式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3之二環戊二烯共聚物的莫耳比可為1：1至50：1。

【0032】在銅-胺觸媒的存在下進一步進行氧化性聚合。用於銅-胺觸媒的銅源可包含銅或亞銅離子的鹽，包括鹵化物、氧化物和碳酸鹽。或者，銅可以烷二胺配位基的預形成鹽之形式提供。較佳銅鹽包括鹵化亞銅、鹵化銅及其組合。尤佳為溴化亞銅、溴化銅及其組合。

【0033】較佳的銅-胺觸媒包含二級烷二胺配位基。適當的二級烷二胺配位基係描述於 Hay 之美國專利第 4,028,341 號中且以下式表示



其中 R^a 為經取代或未經取代之二價殘基，其中二或三個脂族碳原子形成兩個二胺氮原子之間的最接近鍵聯；及 R^b 和 R^c 各自獨立地為異丙基或經取代或未經取代之 C_{4-8} 三級烷基。 R^a 的實例包括伸乙基、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、具有二至三個分開兩個自由價之碳原子的各種伸戊基異構物、苯基伸乙基、甲苯基伸乙基、2-苯基-1,2-伸丙基、環己基伸乙基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,2-伸環丙基、1,2-伸環丁基、1,2-伸環戊基、等等。較佳地， R^a 為伸乙基。 R^b 和 R^c 的實例可包括異丙基、三級丁基、2-甲基-丁-2-基、2-甲基-戊-2-基、3-甲基-戊-3-基、2,3-二甲基-丁-2-基、2,3-二甲基戊-2-基、2,4-二甲基-戊-2-基、1-甲基環戊基、1-甲基環己基等等。 R^b 和 R^c 之非常佳實例為三級丁基。例示性二級烷二胺配位基為 N,N'-二-三級丁基乙二胺 (DBEDA)。銅對二級烷二胺之適當莫耳比為從 1 : 1 至 1 : 5，較佳為 1 : 1 至 1 : 3，更佳為 1 : 1.5 至 1 : 2。

【0034】較佳之包含二級烷二胺配位基的銅-胺觸媒可進一步包含二級單胺。適當的二級單胺配位基係描述於 Bennett 等人之共同讓與美國專利第 4,092,294 號中且以下式表示



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，且較佳為經取代或未經取代之 C_{3-6} 烷基。二級單胺的實例包括二-正丙胺、二-異丙胺、二-正丁胺、二-二級丁胺、二-三級丁胺、N-異丙基-三級丁胺、N-二級丁基-三級丁胺、二-正戊胺、雙(1,1-二甲基丙基)胺、等等。非常佳的二級單胺為二-正丁胺(DBA)。銅對二級單胺之適當莫耳比為從 1 : 1 至 1 : 10，較佳為 1 : 3 至 1 : 8，和更佳為 1 : 4 至 1 : 7。

【0035】較佳之包含二級烷二胺配位基的銅-胺觸媒可進一步包含三級單胺。適當的三級單胺配位基係描述於上述的 Hay 美國專利第 4,028,341 號和 Bennett 美國專利第 4,092,294 號專利中並包括雜環胺和某些三烷胺，其特徵在於具有與至少兩個具有小橫截面積的基團相連之胺氮。在三烷胺的情況下，較佳的是至少兩個烷基為甲基且第三個為一級 C_{1-8} 烷基或二級 C_{3-8} 烷基。尤佳的是第三個取代基具有不超過四個碳原子。非常佳的三級胺為二甲基丁基胺(DMBA)。銅對三級胺之適當莫耳比為小於 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。

【0036】銅-胺觸媒(以金屬的莫耳計)對聚(苯醌)寡聚物起始材料的適當莫耳比為 1 : 50 至 1 : 400，較佳為 1 : 100 至 1 : 200，更佳為 1 : 100 至 1 : 180。

【0037】在銅-胺觸媒的存在下進行的反應可隨意

溴離子的存在下進行。已經提到溴離子可以溴化亞銅或溴化銅鹽提供。也可藉由添加4-溴酚諸如2,6-二甲基-4-溴酚來提供溴離子。額外的溴離子可以氫溴酸、鹼金屬溴化物或鹼土金屬溴化物的形式提供。溴化鈉和氫溴酸是非常佳的溴離子源。溴離子對銅離子的適當比為2至20，較佳為3至20，更佳為4至7。

【0038】在一態樣中，將上述銅-胺觸媒的各組分同時加至氧化性聚合反應中。

【0039】氧化性聚合可隨意地進一步在一種或多種額外組分(包括低級烷醇或二醇、少量水或相轉移劑)的存在下進行。反應期間一般不需要除去反應副產物水。

【0040】在一態樣中，存在相轉移劑。適當相轉移劑可包括(例如)四級銨化合物、四級鎘化合物、三級銻化合物、或其組合。較佳地，相轉移劑可具有式 $(R^3)_4Q^+X$ ，其中各 R^3 為相同或不同且為 C_{1-10} 烷基；Q為氮或磷原子；及X為鹵素原子或 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-18} 芳氧基。例示性相轉移觸媒包括 $(CH_3(CH_2)_3)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_3)_4PX$ 、 $(CH_3(CH_2)_5)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_6)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_4)_4NX$ 、 $CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$ 、和 $CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$ ，其中X為 Cl^- 、 Br^- 、 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-18} 芳氧基。相轉移劑之有效量以反應混合物之重量為基礎計可為0.1至10 wt%、或0.5至2 wt%。在一態樣中，相轉移劑存在且包含*N,N,N',N'*-二癸基二甲基氯化銨。

【0041】氧化性聚合可在20至70℃、較佳地30至60

℃、更佳地45至55℃的溫度下進行。取決於所選擇的精確反應條件、總聚合反應時間(即開始氧化性聚合和終止氧化性聚合之間經過的時間)可變化，但通常為100至250分鐘，特別是145至210分鐘。

【0042】所述方法進一步包括終止氧化性聚合以形成終止後反應混合物。當氧氣停止流向反應容器時，反應終止。藉由以無氧氣體諸如氮沖洗來除去反應容器頂部空間中的殘餘氧氣。

【0043】聚合反應終止後，從反應混合物中分離出聚合觸媒的銅離子。此係藉由將螯合劑與終止後反應混合物合併以形成螯合混合物來完成。螯合劑包含胺基多羧酸的鹼金屬鹽，較佳是胺基乙酸的鹼金屬鹽，更佳是氨基(nitrilo)三乙酸、乙二胺四乙酸、或其組合的鹼金屬鹽，甚至更佳是氨基(nitrilo)三乙酸的鈉鹽、乙二胺四乙酸的鈉鹽、或其組合。在一態樣中，螯合劑包含氨基(nitrilo)三乙酸的鹼金屬鹽。在一態樣中，螯合劑為氨基(nitrilo)三乙酸的鈉鹽或鉀鹽，特別是氨基(nitrilo)三乙酸三鈉。在攪動螯合混合物之後，該混合物包含：包含螯合的銅離子之水相和包含溶解的聚(苯醌)之有機相。螯合混合物可排除Cooper等人之美國專利第4,110,311號所要求的二羥基酚、Cooper等人之美國專利第4,116,939號所要求的芳族胺、和Cooper等人之美國專利第4,110,311號的溫和還原劑，其包括二氧化硫、亞硫酸、亞硫酸氫鈉、亞硫酸鈉(sodium thionite)、氯化錫(II)、硫酸鐵(II)、硫酸鉻(II)、

氯化鈦(III)、羥胺及其鹽、磷酸鹽、葡萄糖及其混合物。將螯合混合物在40至55℃，特別是45至50℃的溫度下保持5至100分鐘，特別是10至60分鐘，更特別是15至30分鐘。此溫度和時間的組合對於銅螯合是有效的，同時也使聚(苯醚)的分子量降解最小化。螯合步驟包括(並結束於)分離螯合混合物的水相和有機相。此分離步驟在40至55℃，特別是45至50℃的溫度下進行。將螯合混合物保持在40至55℃之5至100分鐘的時間間隔係以從終止後反應混合物首次與螯合劑混合之時間到水相和有機相之分離完全的時間測量。

【0044】在一態樣中，共聚物可藉由一種包含使式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物與苯醚寡聚物共價偶合之方法製造，其中式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物和苯醚寡聚物包含互補的反應基。例如，式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物包含至少一種反應基(例如，碳-碳雙鍵)。在觸媒(例如，酸觸媒，諸如路易斯酸觸媒)的存在下，式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物的碳-碳雙鍵可與聚伸苯寡聚物反應以提供共聚物。在一些態樣中，式P1或P2之二環戊二烯前驅物的一個碳-碳雙鍵可與聚伸苯寡聚物反應以提供二嵌段共聚物。在一些態樣中，式P1或P2之二環戊二烯前驅物的二個末端碳-碳雙鍵可與聚伸苯寡聚物反應以提供三嵌段共聚物。在一些態樣中，式P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物的一個碳-碳雙鍵可

與聚伸苯寡聚物反應以提供接枝共聚物。

【0045】可分離共聚物，例如，藉由使之沉澱於共聚物之適當的非溶劑中，例如沉澱於甲醇中。

【0046】製造共聚物之方法可進一步包含使具有至少一種佔據共聚物末端位置的A嵌段的共聚物(例如，經基封端的苯醚寡聚物)與經選擇以在共聚物的鏈端提供所需官能基(例如甲基丙烯酸酯基)之化合物反應。熟習該項技術者可容易地確定包含所需官能基和對經基封端的苯醚寡聚物具有反應性的基團之適當化合物。反應可在溶劑中進行。在一態樣中，共聚物可以粉末形式獲得，隨後將其與包含所需官能基的化合物和溶劑組合。在一態樣中，共聚物可從聚合反應或偶合反應中以溶液獲得而無需除去溶劑，且在進行反應之前不分離共聚物。例示性合成進一步描述在下述實施例中。

【0047】在下述實施例中進一步描述用於製造共聚物的各種方法。

【0048】本發明亦提供包括共聚物之可固化熱固性組成物。例如，共聚物可以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為1至95重量百分比(wt%)、或5至95 wt%、或10至85 wt%、或20至80 wt%、30至70 wt%、或5至30 wt%、或5至15 wt%的量存在於該可固化熱固性組成物中。

【0049】可固化熱固性組成物可進一步包括交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化引發劑、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進一步包括阻燃

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、固化引發劑、或其組合中之一或多者；及可進一步包括阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者。

【0050】在熱固性樹脂、交聯劑及偶合劑之間有相當大的重疊。如本文所用，術語“交聯劑”包括可用作為熱固性樹脂、交聯劑、偶合劑、或其組合之化合物。例如，在一些情況下，為熱固性樹脂之化合物亦可能用作為交聯劑、偶合劑、或兩者。

【0051】沒有特別限制熱固性樹脂，且熱固性樹脂可單獨或以二或更多種熱固性樹脂之組合(例如包括一或多種輔助的熱固性樹脂)使用。例示性熱固性樹脂包括環氧樹脂、氰酸酯樹脂、(雙)順丁烯二醯亞胺樹脂、(聚)苯并呋喃樹脂、乙烯基樹脂(例如乙烯基苯甲基醚樹脂)、酚樹脂、醇酸樹脂、不飽和聚酯樹脂、芳基環丁烯樹脂、全氟乙烯醚樹脂、具有可固化的不飽和性(例如乙烯基官能性)之單體、寡聚物、或聚合物、或類似者、或其組合。

【0052】環氧樹脂通常可為任何適用於熱固性樹脂中之環氧樹脂。術語“環氧樹脂”在此上下文中係指含環氧乙烷環之化合物的可固化組成物，如例如C. A. May, *Epoxy Resins*, 2nd Edition, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988中所述。環氧樹脂可包括雙酚A型環氧樹脂，諸如從雙酚A所獲得者及藉由以鹵素原子、具有6個或更少的碳原子之烷基、或苯基取代雙酚A的2-位置、3-位置、

和5-位置中之至少一個位置獲得之樹脂；雙酚F型環氧樹脂，諸如從雙酚F獲得者及藉由以鹵素原子、具有6個或更少的碳原子之烷基、或苯基取代雙酚F的2-位置、3-位置、和5-位置中之至少一個位置獲得之樹脂；由二價、或三價、或更多價酚(諸如氫醌、間苯二酚、參-4-(羥苯基)甲烷和1,1,2,2-肆(4-羥苯基)乙烷)衍生的環氧丙基醚化合物；由酚醛樹脂(其為酚(諸如酚和鄰甲酚)和甲醛之間的反應產物)衍生的酚醛型環氧樹脂，包括雙酚A酚醛型環氧樹脂和甲酚酚醛型環氧樹脂；環狀脂族環氧基化合物，諸如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；由苯胺、對-胺基酚、間-胺基酚、4-胺基-間-甲酚、6-胺基-間-甲酚、4,4'-二胺基二苯基-乙烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)-苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)-苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(4-胺基-苯氧基苯基)丙烷、對-苯二胺、間-苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、對-二甲苯二胺、間-二甲苯二胺、1,4-環己烷-雙(甲胺)、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛烷、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基-茛烷或類似者衍生的胺型環氧樹脂；雜環狀環氧基化合物和環氧丙基酯型環氧基化合物，例如由芳族羧酸(諸如對-羥苯甲酸(oxybenzoic acid)、間-羥苯甲酸、對酞酸、和異

酞酸)之環氧丙基酯衍生者。“環氧樹脂”亦可包括含有二或更多個環氧基之化合物與芳族二羥基化合物之反應產物，其可隨意地經鹵素取代且可單獨或以二或更多種之組合使用。

【0053】不限制氰酸酯，且可使用由氰酸酯單體所組成之任何樹脂，而該氰酸酯單體可聚合以形成含有複數個氰酸酯(-OCN)官能基之聚合物。氰酸酯單體、預聚合物(亦即經部分聚合之氰酸酯單體或氰酸酯單體之摻合物)、均聚物、和共聚物係使用氰酸酯前驅物及此等化合物之組合製得。例如，氰酸酯可根據如“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”, by Ian Hamerton, Blackie Academic and Professional；美國專利第3,553,244號和JP-A-7-53497中所揭示之方法製備。例示性氰酸酯樹脂包括2,2-雙(4-氰氧基苯基(cyanatophenyl))-丙烷、雙(4-氰氧基苯基)乙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、 α,α' -雙(4-氰氧基苯基)-間-二異丙基-苯、由二環戊二烯-酚共聚物製備的氰酸酯樹脂、及由此等單體製備的預聚合物。預聚合物的實例為PRIMASET BA-230S (Lonza)。氰酸酯預聚合物可為均聚物或可為併入其他單體之共聚物。該等共聚物的實例包括取自Mitsubishi Gas Chemical之BT樹脂，諸如BT 2160和BT2170，其為以氰酸酯單體及雙順丁烯二醯亞胺單體製造的預聚合物。其他氰酸酯聚合物、單體、預聚合物、及氰酸酯單體與其他非氰酸酯單體之摻合物係揭示於

US 7393904、US 7388057、US 7276563、和 US 7192651 中。

【0054】雙順丁烯二醯亞胺樹脂可藉由單體雙順丁烯二醯亞胺與親核劑(諸如二胺、胺基酚、或胺基苯甲醯肼)之反應或藉由雙順丁烯二醯亞胺與二烯丙基雙酚 A 之反應來生產。例示性雙順丁烯二醯亞胺樹脂包括 1,2-雙順丁烯二醯亞胺基乙烷、1,6-雙順丁烯二醯亞胺基己烷、1,3-雙順丁烯二醯亞胺基苯、1,4-雙順丁烯二醯亞胺基-苯、2,4-雙順丁烯二醯亞胺基甲苯、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺基二苯基甲烷、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺基-二苯基醚、3,3'-雙順丁烯二醯亞胺基二苯基砒、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺基-二苯基砒、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺基二環己基甲烷、3,5-雙(4-順丁烯二醯亞胺基苯基)吡啶、2,6-雙順丁烯二醯亞胺基-吡啶、1,3-雙(順丁烯二醯亞胺基甲基)環己烷、1,3-雙(順丁烯二醯亞胺基甲基)苯、1,1-雙(4-順丁烯二醯亞胺基苯基)環己烷、1,3-雙(二氯基順丁烯二醯亞胺基)苯、4,4'-雙(樟康醯亞胺基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-順丁烯二醯亞胺基苯基)丙烷、1-苯基-1,1-雙(4-順丁烯二醯亞胺基-苯基)乙烷、N,N-雙(4-順丁烯二醯亞胺基苯基)甲苯、3,5-雙順丁烯二醯亞胺基-1,2,4-三唑 N,N'-伸乙基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-六亞甲基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-間-伸苯基-雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-對-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基-醚雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基砒雙順丁烯二

醯亞胺、N,N'-4,4'-二環己基甲烷-雙順丁烯二醯亞胺、N,N'- α,α' -4,4'-二亞甲基環己烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-間-二甲苯基-雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基環己烷雙順丁烯二醯亞胺、和N,N'-亞甲基-雙(3-氯-對-伸苯基)雙順丁烯二醯亞胺、以及彼等在US 3,562,223；US 4,211,860；及US 4,211,861中所揭示者，或如例如在US 3,018,290中所述之方法製備者。

【0055】 苯并喹啉化合物在分子中具有苯并喹啉環。例示性苯并喹啉單體可由醛、酚、和一級胺在有或無溶劑的情況下反應而製備。用於形成苯并喹啉之酚化合物包括酚和多酚。在形成苯并喹啉中使用二或更多個具有反應性的羥基之多酚可導致分枝、交聯或分枝與交聯組合之產物。連接酚基至酚中的基團可為聚苯并喹啉中的分枝點或連接基團。

【0056】 用於製備苯并喹啉單體之例示性酚包括酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2-烯丙基酚、3-烯丙基酚、4-烯丙基酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷醯基)氫醌、2,2'-聯酚、4,4'-聯酚、4,4'-亞異丙基二酚、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基-酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚M)、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)雙酚、4,4'-亞乙基二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二酚、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯乙

烯、雙(4-羥苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚、4,4'-(環亞十二基)二酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-蒽-9,9-二基)二酚、亞異丙基-雙(2-烯丙基酚)、3,3-雙(4-羥苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茛-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺雙-[茛]5,6'-二醇、二羥基二苯基酮、參(4-羥苯基)甲烷、參(4-羥基-苯基)乙烷、參(4-羥苯基)丙烷、參(4-羥苯基)丁烷、參(3-甲基-4-羥苯基)甲烷、肆(4-羥苯基)乙烷二環戊二烯基雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙(鄰甲酚)、二環戊二烯基雙酚、或類似者。

【0057】用於形成苯并噁吡之醛可為任何醛，諸如具有1至10個碳原子的醛。例如，醛可為甲醛。用於形成苯并噁吡之胺可為芳族胺、脂族胺、經烷基取代之芳族胺、或經芳族取代之烷基胺。胺可為多胺，例如製備用於交聯之多官能性苯并噁吡單體。

【0058】用於形成苯并噁吡之胺具有1至40個碳原子，除非彼等包括芳族環，則彼等可具有6至40個碳原子。二或多官能性胺可為連接一個苯并噁吡至另一者之分支點。

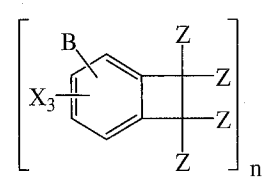
【0059】在一些實例中，在150至300℃下之熱聚合可使用於聚合苯并噁吡單體。聚合可以總體、溶液或其他方式進行。觸媒(諸如羧酸)可用於降低聚合溫度或在相同的溫度下加速聚合速率。

【0060】乙烯基苯甲基醚樹脂可由酚與鹵化乙烯基苯

甲基(諸如氯化乙烯基苯甲基)之縮合來製備。通常使用雙酚 A 及參酚和多酚以生產聚(乙烯基苯甲基醚)，其可用於生產交聯熱固性樹脂。例示性乙烯基苯甲基醚可包括由鹵化乙烯基苯甲基與下列反應所生產之乙烯基苯甲基醚：間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基-磷醯基)氫醌、雙(2,6-二甲基酚)、2,2'-聯酚、4,4'-聯酚、2,2',6,6'-四甲基聯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基聯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2',6,6'-四甲基聯酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基聯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3',5-二溴聯酚、4,4'-亞異丙基二酚、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基酚)(四甲基雙酚 A)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)雙酚、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚) 4,4'-(1,4-仲苯基二亞異丙基)雙酚、4,4'-亞乙基二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二酚、4,4'-硫基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯-仲乙基、雙(4-羥基-苯基)甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚、4,4'-(亞環十二基)二酚 4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二酚、3,3'-雙(4-羥苯基)-異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3'-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、1-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲

基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺雙[茚]-5,6'-二醇、二羥基二苯基酮、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-羥苯基)甲烷、參(3,5-二甲基-4-羥基-苯基)甲烷、肆(4-羥苯基)乙烷、肆(3,5-二甲基-4-羥苯基)-乙烷、雙(4-羥苯基)苯基膦氧化物、二環戊二烯基-雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙酚、或類似者。

【0061】芳基環丁烯包括由下列結構之化合物所衍生者：



其中 B 為價數 n 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、二芳基亞亞甲基、亞甲基二烷矽基、芳基烷矽基、二芳基烷矽基、和 C₆₋₂₀ 酚化合物)；X 在每次出現時獨立地為羥基或 C₁₋₂₄ 烷基(包括直鏈和支鏈烷基和環烷基)；及 Z 在每次出現時獨立為氫、鹵素、或 C₁₋₁₂ 烷基；且 n 為 1 至 1000、或 1 至 8，或 n 為 2、3、或 4。其他例示性芳基環丁烯及芳基環丁烯合成之方法可見於 US 4,743,399、US 4,540,763、US 4,642,329、US 4,661,193、US 4,724,260、和 5391,650 中。

【0062】全氟乙烯醚通常從酚和溴四氟乙烷合成，隨後經鋅催化之還原消去反應以生產 ZnFBr 及所欲全氟乙烯

醚。藉由此路徑，雙酚、參酚、及其他多酚可生產雙(全氟乙烯醚)、參(全氟乙烯醚)、及聚(全氟乙烯醚)。可用於彼等合成之酚包括間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基磷醯基)氫醌、雙(2,6-二甲基酚)、2,2'-聯酚、4,4'-聯酚、2,2',6,6'-四甲基聯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基聯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2',6,6'-四-甲基聯酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基聯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3',5-二溴聯酚、4,4'-亞異丙基二酚(雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-仲苯基二亞異丙基)-雙酚、4,4'-亞乙基二酚、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二酚、4,4'-硫基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-六氟亞異丙基)雙酚、4,4'-(1-苯基亞乙基)-雙酚、雙(4-羥苯基)-2,2-二氯仲乙基、雙(4-羥苯基)-甲烷、雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚、4,4'-(亞環十二基)二酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)-二酚、4,4'-(9H-蒽-9,9-二基)二酚、3,3-雙(4-羥苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茛-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-茛-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺雙[茛]-5,6'-二醇(螺雙茛烷)、二羥基二苯基酮、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-羥苯基)甲烷、參((3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、肆(4-羥苯基)乙烷、肆(3,5-二甲基-4-羥苯基)乙烷、雙(4-羥苯基)-苯基膦氧化物、二環戊二烯基雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙(2-甲基酚)、二環戊二烯基雙酚、或類似者。

【0063】沒有特別限制交聯劑(其亦包括輔助交聯劑)。交聯劑可單獨或以二或更多種不同的交聯劑之組合使用。例示性交聯劑及輔助交聯劑包括具有可固化乙烯基官能性之寡聚物或聚合物。該等材料包括具有可交聯的不飽和性之寡聚物和聚合物。實例包括具有基於丁二烯的不飽和鍵結之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、和腈丁二烯橡膠(NBR)；具有基於異戊二烯的不飽和鍵結之天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)、氯丁二烯樹脂(CR)、丁基橡膠(IIR)、和鹵化丁基橡膠；具有基於二環戊二烯(DCPD)、亞乙基降莖烯(ENB)、或1,4-二己二烯(1,4-HD)的不飽和鍵結之乙烯- α -烯烴共聚物彈性體(例如藉由將乙烯、 α -烯烴和二烯共聚合所獲得之乙烯- α -烯烴共聚物，諸如乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三元共聚物(EBDM))。實例亦包括氫化腈橡膠、氟碳橡膠(諸如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物)、表氯醇均聚物(CO)、由表氯醇和環氧乙烷製備的共聚物橡膠(ECO)、表氯醇烯丙基環氧丙基醚共聚物、環氧丙烷烯丙基環氧丙基醚共聚物、環氧丙烷表氯醇

烯丙基環氧丙基醚三元共聚物、丙烯酸橡膠(ACM)、胺甲酸酯橡膠(U)、聚矽氧橡膠(Q)、氯磺酸化聚乙烯橡膠(CSM)、多硫橡膠(T)、和乙烯丙烯酸橡膠。其他實例包括各種液態橡膠，例如幾種類型的液態丁二烯橡膠、及液態雜排丁二烯橡膠，其為以陰離子活聚合反應製備之具有1,2-乙烯基連接之丁二烯聚合物。亦可能使用液態苯乙烯丁二烯橡膠、液態腈丁二烯橡膠(Ube Industries, Ltd.之CTBN、VTBN、ATBN、等等)、液態氯丁二烯橡膠、液態聚異戊二烯、二環戊二烯型烴聚合物、及聚降莢烯(例如由Elf Atochem銷售)。

【0064】含有高水平的1,2加成之聚丁二烯樹脂為熱固性基質所需的。實例包括由Ricon Resins, Inc.以商品名RICON、RICACRYL、和RICOBOND樹脂銷售之官能化的聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)隨機共聚物。此等包括含有兼具低乙烯基含量的丁二烯，諸如RICON 130、131、134、142；含有高乙烯基含量的聚丁二烯，諸如RICON 150、152、153、154、156、157、和P30D；苯乙烯與丁二烯之隨機共聚物，包括RICON 100、181、184；及順丁烯二酸酐接枝之聚丁二烯和由其衍生之醇縮合物，諸如RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6、和RICON 156MA17。亦包括可用於改良黏著性之聚丁二烯，包括RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL

3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500；聚丁二烯 RICON 104 (在庚烷中的25%聚丁二烯)、RICON 257 (在苯乙烯中的35%聚丁二烯)、和RICON 257 (在苯乙烯中的35%聚丁二烯)；(甲基)丙烯酸官能化的聚丁二烯，諸如聚丁二烯二丙烯酸酯和聚丁二烯二甲基丙烯酸酯。此等材料係以商品名RICACRYL 3100、RICACRYL 3500、和RICACRYL 3801銷售。亦包括官能性聚丁二烯衍生物之粉末分散物，包括例如 RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS、和RICOBOND 1756HS。其他丁二烯樹脂包括聚(丁二烯-異戊二烯)嵌段及隨機共聚物(諸如彼等具有從3,000至50,000 g/mol之分子量者)及具有3,000至50,000 g/mol之分子量的聚丁二烯均聚物。亦包括以順丁烯二酸酐官能團、2-羥乙基順丁烯二酸官能團、或羥化官能團來官能化之聚丁二烯、聚異戊二烯、和聚丁二烯-異戊二烯共聚物。

【0065】具有可固化的乙烯基官能性之寡聚物和聚合物的其他實例包括基於順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、伊康酸(itaconic acid)和檸康酸(citraconic acid)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基(甲基)丙烯酸酯樹脂；含有乙烯基或烯丙基之不飽和環氧樹脂、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚醚(甲基)丙烯酸酯樹脂、多元醇(甲基)丙烯酸酯樹脂、酸醇丙烯酸酯樹脂、聚酯丙烯酸酯樹脂、螺縮醛丙烯酸酯樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、四溴酞酸二烯丙酯樹脂、二甘醇雙烯丙基碳酸酯樹

脂、和聚乙烯聚硫醇樹脂。例如，交聯劑。其他例示性交聯劑進一步包括多官能性交聯單體，諸如每一單體分子具有二或更多個(甲基)丙烯酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯單體。例示性多官能性單體包括二(甲基)丙烯酸酯，諸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇乙氧基化二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、或類似者；三(甲基)丙烯酸酯，諸如三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、或類似者；三(甲基)烯丙基，諸如三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、異三聚氰酸三(甲基)烯丙酯、檸檬酸三(甲基)烯丙酯、磷酸三(甲基)烯丙酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、參(羥乙基)異三聚氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、或類似者；四(甲基)丙烯酸酯，諸如新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯或類似者；五(甲基)丙烯酸酯，諸如二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、或類似者；六(甲基)丙烯酸酯，諸如二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、或類似者；環氧丙基化合物，諸如(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)烯丙基環氧丙基醚、(甲基)丙烯酸1-氯-2,3-環氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-溴-3,4-環氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-(環氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-

(3,4-環氧基丁氧基)乙酯、或類似者；聚硫醇化合物，諸如三羥甲基丙烷參(巰基丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、或類似者；矽烷類諸如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四-正丁氧基矽烷、乙烯基參(甲基乙基肟基)矽烷、乙烯基參-(丙酮肟)矽烷、甲基參(甲基乙基肟基)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、二-三級丁氧基-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、或類似者；碳二亞胺類，諸如N-(3-二甲基胺丙基)-N'-乙基碳二亞胺鹽酸鹽、二環己基碳二亞胺、或類似者；或其組合。可固化熱固性組成物可隨意包括交聯觸媒，諸如羧酸鹽。

【0066】當可固化熱固性組成物包括交聯劑時，可包括的交聯劑量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為1至60 wt%、或5至45 wt%、或10至30 wt%。

【0067】可固化熱固性組成物可包括一或多種固化劑。如本文所用，術語“固化劑”包括不同地被描述為固化劑、硬化劑、或類似者、或兩者之化合物。

【0068】例示性固化劑及硬化劑包括胺、醇、酚、羧酸、酸酐、等等。例如，酚硬化劑包括酚醛清漆型酚樹脂、可溶酚醛型(resole type)酚樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、芳烷基型酚樹脂、酚芳烷基樹脂、甲酚芳烷基樹脂、

蔡酚芳烷基樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、萸修飾之酚樹脂、聯苯型酚樹脂、聯苯修飾之酚芳烷基樹脂、雙酚、三苯基甲烷型酚樹脂、四羥苯基(tetraphenylol)乙烷樹脂、蔡酚酚醛清漆樹脂、蔡酚-酚共縮合酚醛清漆樹脂、蔡酚-甲酚共縮合酚醛清漆樹脂、胺基三吡修飾之酚樹脂、或其組合。酸酐硬化劑的實例包括甲基六氫酐酸酐(MHHPA)、甲基四氫酐酸酐、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物(SMA)、和烯烴-順丁烯二酸酐共聚物，諸如經順丁烯二酸酐接枝之聚乙烯、經順丁烯二酸酐接枝之聚丙烯、或其組合。其他固化劑及硬化劑包括諸如下列的化合物：二氰二胺、聚醯胺、醯胺基胺、酚醛胺(phenalkamine)、曼尼希鹼、酸酐、酚-甲醛樹脂、胺-甲醛樹脂、酚-甲醛樹脂、羧酸官能聚酯、多硫化物、聚硫醇、異氰酸酯、氰酸酯化合物、或其任何組合。其他例示性固化劑包括三級胺、路易斯酸、和具有不飽和性之寡聚物或聚合物。

【0069】當可固化熱固性組成物包括固化劑時，可包括的固化劑量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為0.01至50 wt%、或0.1至30 wt%、或0.1至20 wt%。

【0070】可固化熱固性組成物可包括固化觸媒。如本文所用，術語“固化觸媒”包括被不同地描述為固化加速劑、固化促進劑、固化觸媒、和輔觸媒之化合物。

【0071】例示性固化加速劑包括雜環加速劑諸如經取代或未經取代之包含1至4個環雜原子的C₃₋₆雜環，其中各雜原子獨立地為相同或不同且為氮、氧、磷、矽或硫。雜

環加速劑包括苯并三唑類；三唑類；哌唑類諸如胺乙基哌唑、N-(3-胺丙基)哌唑、或類似者；咪唑類諸如1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、2-十一基-1H-咪唑、2-十七基-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-2-十一基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰乙氧基)甲基咪唑；環狀脒諸如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、或類似者；N,N-二甲胺基吡啶；磺胺內酯(sulfamidate)；或其組合。

【0072】胺固化加速劑包括異佛爾酮二胺、三伸乙四胺、二伸乙三胺、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、二醯胺二苯基磺酸(胺加成

物)、4,4'-亞甲基二苯胺、二乙基甲苯二胺、間-苯二胺、對-苯二胺、三聚氰胺甲醛樹脂、尿素甲醛樹脂、四伸乙基五胺、3-二乙基胺丙基胺、3,3'-亞胺基雙丙基胺、2,4-雙(對-胺基苯甲基)苯胺、四伸乙基五胺、3-二乙基胺丙基胺、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(胺甲基)環己烷、間-和對-二甲苯二胺、或二乙基甲苯二胺；或三級胺硬化加速劑諸如三乙胺、三丁胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、苯甲基二甲胺(BDMA)、 α -甲基苯甲基二甲胺、N,N-二甲胺基吡啶、N,N-二甲胺基乙醇、N,N-二甲胺基甲酚、或三(N,N-二甲胺基甲基)酚；或其組合。

【0073】固化加速劑可為潛伏性陽離子固化觸媒，包括(例如)二芳基鎂鹽、膦酸酯、磺酸酯、羧酸酯、磷偶極體(phosphonic ylide)、三芳基銻鹽、苯甲基銻鹽、芳基重氮鹽、苯甲基吡啶鹽、苯甲基銨鹽、異噁唑鎢鹽、或類似者、或其組合。二芳基鎂鹽可具有結構 $[(R^{10})(R^{11})I]^+ X^-$ ，其中 R^{10} 和 R^{11} 各自獨立為 C_{6-14} 單價芳族烴基，其隨意地經1至4個選自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、硝基、和氯基之單價基團取代；且其中 X^- 為陰離子。額外的固化加速劑可具有

結構 $[(R^{10})(R^{11})I]^+ SbF_6^-$ ，其中 R^{10} 和 R^{11} 各自獨立為 C_{6-14} 單價芳族烴，其隨意地經 1 至 4 個 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、硝基、或氯基取代；例如六氟銻酸 4-辛氧基苯基苯基銻。

【0074】固化加速劑可為金屬鹽錯合物，諸如脂族或芳族羧酸之銅(II)、鋁(III)、鋅、鈷、錫鹽，其係選自乙酸、硬脂酸、葡萄糖酸、檸檬酸、苯甲酸之銅(II)、錫(II)、和鋁(III)鹽、及其混合物。例如，固化加速劑可為 β -二酮酸之銅(II)或鋁(III)鹽；乙醯丙酮酸鹽之銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)、或鋁(III)鹽；辛酸鹽之鋅(II)、鉻(II)、或錳(II)鹽；或其組合。

【0075】當可固化熱固性組成物包括固化觸媒時，可包括的固化觸媒量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為 0.01 至 5 wt%、或 0.05 至 5 wt%、或 0.1 至 5 wt%。

【0076】可固化熱固性組成物可隨意包括固化引發劑，諸如過氧化物化合物。例示性過氧化物固化引發劑可包括過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、甲基乙基酮過氧化物、過氧化月桂醯、過氧化環己酮、氫過氧化三級丁基、氫過氧化三級丁基苯、過氧辛酸三級丁酯、過氧基苯甲酸三級丁酯、碳酸三級丁過氧基酯 2-乙基己基酯、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、4,4-二(叔丁基二氧基)戊酸正丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-己-3-炔、過氧化二-三級丁基、過氧化三級丁基異丙苯、 α,α' -雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、過氧化二異丙苯、異

酞酸二(三級丁基過氧基酯、過氧基苯甲酸三級丁酯、2,2-雙(三級丁基過氧基)丁烷、2,2-雙(三級丁基過氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、1,1-二-(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化二(三甲矽基)、過氧化三甲矽基苯基三苯矽基、或類似者、或其組合。

【0077】當可固化熱固性組成物包括固化引發劑時，可包括的固化引發劑量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為0.1至5 wt%、或0.5至5 wt%、或1至5 wt%。

【0078】阻燃劑包括(例如)包含磷、溴、或氯之有機化合物。非溴化及非氯化之含磷阻燃劑可出於管制的原因而在某些應用中可為較佳的，例如有機磷酸酯和含磷-氮鍵之有機化合物。

【0079】磷阻燃劑的實例包括磷酸酯、磷氮烯(phosphazene)、亞磷酸酯、磷、亞磷酸酯、聚磷酸酯、和磷鹽。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(十二基)酯、磷酸苯酯雙(新戊基)酯、磷酸苯酯雙(3,5,5'-三甲基己基)酯、磷酸乙酯二苯酯、磷酸2-乙基己酯二(對-甲苯基)酯、磷酸雙(2-乙基己基)酯對-甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸雙(2-乙基己基)酯苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸雙(十二基)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'-三甲基己基)酯、磷酸2-乙基己酯二苯酯、磷酸二甲苯基-二苯酯；磷酸甲酚基-二苯酯；1,3-伸苯基雙(磷酸二-2,6-二甲苯酯)；9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜

菲-10-氧化物(DOPO)、二磷酸四苯酯(RDP)、縮合磷酸酯化合物諸如芳族縮合磷酸酯化合物；及環狀磷酸酯化合物、氫醌之磷酸雙(二苯基)酯、雙酚A之磷酸雙(二苯基)酯、或類似者、或彼等的寡聚物或聚合物對應體、或其組合。

【0080】磷氮烯化合物的實例包括環狀和鏈狀磷氮烯化合物。環狀磷氮烯化合物(環磷氮烯)具有環狀結構，其中磷-氮雙鍵存在於分子中。亞磷酸酯化合物的實例包括二烷基亞磷酸鋁、參-(二乙基亞磷酸)鋁、參-(甲基乙基亞磷酸)鋁、參-(二苯基亞磷酸)鋁、雙-(二乙基亞磷酸)鋅、雙-(甲基亞磷酸)鋅、雙-(二苯基亞磷酸)鋅、雙-(二乙基亞磷酸氧鈦酯)、雙-(甲基乙基亞磷酸氧鈦酯)、和雙-(二苯基亞磷酸氧鈦酯)。多磷酸酯化合物的實例包括三聚氰胺多磷酸酯、蜜白胺多磷酸酯和蜜勒胺多磷酸酯。磷鹽化合物的實例包括四苯基磷四苯基硼酸鹽。亞磷酸酯化合物的實例包括三甲基亞磷酸酯和三乙基亞磷酸酯。含磷-氮鍵之阻燃劑化合物包括磷腈氯化物、磷酯醯胺、磷酸醯胺、磷醯胺、亞磷酸醯胺、和參(氮呋基)磷氧化物。

【0081】含鹵材料亦可用作為阻燃劑，例如雙酚類諸如2,2-雙-(3,5-二氯苯基)-丙烷；雙-(2-氯苯基)-甲烷；雙(2,6-二溴苯基)-甲烷；1,1-雙-(4-碘苯基)-乙烷；1,2-雙-(2,6-二氯苯基)-乙烷；1,1-雙-(2-氯-4-碘苯基)乙烷；1,1-雙-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷；1,1-雙-(3,5-二氯苯基)-乙烷；2,2-雙-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷；2,6-雙-(4,6-二氯萘

基)-丙烷；及2,2-雙-(3,5-二氯-4-羥苯基)-丙烷；2,2-雙-(3-溴-4-羥苯基)-丙烷。其他含鹵材料包括1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羥基苯，及聯苯類諸如2,2'-二氯聯苯、多溴化1,4-二苯氧基苯，2,4'-二溴聯苯、和2,4'-二氯聯苯以及十溴聯苯醚、十溴二苯基乙烷、以及寡聚合和聚合的含鹵芳族化合物，諸如溴化苯乙烯、4,4'-二溴聯苯、伸乙基-雙(四溴酞醯亞胺)、或雙酚A及四溴雙酚A與碳酸酯前驅物(例如光氣)之共聚碳酸酯。金屬增效劑(例如氧化銻)亦可與阻燃劑一起使用。

【0082】亦可使用無機阻燃劑，例如C₁₋₁₆烷基磺酸鹽之鹽，諸如全氟丁烷磺酸鉀(Rimar鹽)、全氟辛烷磺酸鉀、全氟己烷磺酸四乙基銨、和二苯砷磺酸鉀；鹽，諸如Na₂CO₃、K₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、和BaCO₃、或氟陰離子錯合物，諸如Li₃AlF₆、BaSiF₆、KBF₄、K₃AlF₆、KAlF₄、K₂SiF₆、或Na₃AlF₆。

【0083】當可固化熱固性組成物包括阻燃劑時，可包括的阻燃劑量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為大於1 wt%、或1至20 wt%、或5至20 wt%。

【0084】可固化熱固性組成物可進一步包括無機或有機填料，諸如微粒填料、纖維填料、或類似者、或其組合。可使用任何無機和有機填料而沒有限制，包括彼等該項技術中已知的填料。

【0085】例示性填料包括(例如)黏土、滑石、高嶺土、矽灰石、雲母、碳酸鈣、碳酸鎂；氧化鋁、硫脲、玻

璃粉、B-或Sn-系填料，諸如硼酸鋅、錫酸鋅、和羥基錫酸鋅；金屬氧化物，諸如氧化鋅和氧化錫、氧化鋁、矽石(包括熔融矽石、發煙矽石、球形矽石、和結晶矽石)、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)、玻璃墊、玻璃泡、空心玻璃微球、芳綸(aramid)纖維、石英、或類似者、或其組合。其他例示性無機填料包括粉末狀鈦陶瓷，諸如鋇、鉛、鋇、鈣、鈹、鎂、或類似者之鈦酸鹽中任一者。無機填料亦包括水合物，諸如氫氧化鋁、氫氧化鎂、沸石、和水滑石。在一些態樣中，填料可以如本文所揭示之偶合劑處理。

【0086】玻璃纖維包括基於E、A、C、ECR、R、S、D、和NE玻璃之玻璃纖維以及石英者。玻璃纖維可具有任何適當直徑，諸如從2至30微米(μm)、或5至25 μm 、或5至15 μm 。在摻合前的玻璃纖維長度沒有限制且可為2至7毫米(mm)、或1.5至5 mm。或者，可使用較長的玻璃纖維或連續玻璃纖維。適當玻璃纖維係於市場上自供應商諸如Owens Corning、Nippon Electric Glass、PPG、和Johns Manville取得。

【0087】有機填料可為例如聚四氟乙烯粉末、聚苯硫粉末和聚(醚砜)粉末、聚(苯醚)粉末、聚苯乙烯、二烯苯樹脂、或類似者、或其組合。

【0088】填料可基於熱膨脹係數(CTE)及導熱性要求來選擇。例如， Al_2O_3 、BN、AlN、或其組合可用於具有

高導熱性的電子模組。例如， MgO 可用於增加導熱性及增加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。

【0089】當可固化熱固性組成物包括填料時，可包括的填料量以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為大於1 wt%、或1至50 wt%、或1至30 wt%、或10至30 wt%。

【0090】偶合劑，亦稱為黏著促進劑，包括鉻錯合物、矽烷、鈦酸鹽、鋯英石-鋁酸鹽、烯烴-順丁烯二酸酐共聚物、反應性纖維素酯等等。例示性烯烴-順丁烯二酸酐共聚物可包括順丁烯二酸酐接枝聚乙烯、順丁烯二酸酐接枝聚丙烯、或其組合。例示性矽烷可包括環氧基矽烷化合物、胺基矽烷化合物、甲基丙烯醯氧基矽烷化合物、乙烯基矽烷化合物、或其組合。

【0091】胺基矽烷偶合劑的實例為 γ -胺丙基三甲氧基-矽烷、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、 $\text{N}-\beta(\text{胺乙基}) \gamma$ -胺丙基甲基-二甲氧基矽烷、 $\text{N}-\beta(\text{胺乙基}) \gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、和 $\text{N}-\beta(\text{胺乙基}) \gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷。說明性的環氧基矽烷偶合劑包括 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、和 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷。甲基丙烯醯氧基矽烷偶合劑的實例包括 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、和 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷。

【0092】其他例示性矽烷偶合劑包括四硫化雙(3-三

乙氧基矽基丙基)、三硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、二硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、四硫化雙(2-三乙氧基矽基乙基)、四硫化雙(3-三甲氧基矽基丙基)、四硫化雙(2-三甲氧基矽基乙基)、3-巯丙基三甲氧基矽烷、3-巯丙基三乙氧基矽烷、2-巯乙基三甲氧基矽烷、2-巯乙基三乙氧基矽烷、四硫化3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化2-三乙氧基矽基乙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑基、四硫化3-三乙氧基矽基丙基苯甲醯基、單硫化3-三乙氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯、單硫化3-三甲氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯、四硫化雙(3-二乙氧基甲基矽基丙基)、3-巯丙基二甲氧基甲基矽烷、四硫化二甲氧基甲矽基丙基-N,N-二甲硫基-胺甲醯基、四硫化二甲氧基甲矽基丙基苯并噻唑基、或類似者、或其組合。矽烷偶合劑可為具有2至4個形成多硫化物橋之硫原子的多硫化物矽烷偶合劑。例如，偶合劑可為二-、三-、或四硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)。

【0093】當可固化熱固性組成物包括偶合劑時，可包括的偶合劑量以可固化熱固性組成物總重量為基礎計為0.01至5 wt%、或0.05至5 wt%、或0.1至5 wt%。

【0094】可固化熱固性組成物可隨意包括溶劑。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} 芳族烴、 C_{1-3} 氯化烴、烷酸 C_{3-6} 烷酯、 C_{2-6} 烷基氰化物、或其組合。具體的酮溶劑包括(例如)丙酮、甲基乙

基酮、甲基異丁基酮、或其組合。具體的 C_{4-8} N,N -二烷基醯胺溶劑包括(例如)二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、 N -甲基-2-吡咯啉酮、或其組合。具體的二烷基醚溶劑包括(例如)四氫呋喃、乙二醇單甲基醚、二噁烷、或其組合。具體的芳族烴溶劑包括(例如)苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯、或其組合。芳族烴溶劑可非鹵化。具體的烷酸 C_{3-6} 烷酯包括(例如)乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、或其組合。具體的 C_{2-6} 烷基氰化物包括(例如)乙腈、丙腈、丁腈、或其組合。具體的 C_{2-6} 烷基氰化物包括(例如)乙腈、丙腈、丁腈、或其組合。例如，溶劑可為 N,N -二甲基甲醯胺、 N,N -二甲基乙醯胺、 N,N -二乙基乙醯胺、 N,N -二甲基甲氧基乙醯胺、 N -甲基-2-吡咯啉酮、 N -環己基吡咯啉酮、 N -甲基己內醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、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、二甲亞砷、二苯基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、 N,N -二甲基伸乙脲、 N,N -二甲基伸丙脲、四甲脲、丙二醇苯基醚、大茴香醚、藜蘆醇、鄰-二氯苯、氯苯、三氯乙烷、氯甲烷、氯仿、吡啶、甲吡啶、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、環丁砜、離子液體、或其組合。

【0095】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的總重量為基礎計可包括2至99 wt%之溶劑。例如，溶劑量以可固化熱固性組成物的總重量為基礎計可為5至80 wt%、或10至60 wt%、或20至50 wt%。可部分地選擇溶劑以調整可固化熱固性組成物之黏度。因此，溶劑量可取決於包括下列的變數：類型和共聚物、其他組分諸如固化添加劑的類型和量、任何輔助熱固性樹脂的類型和量以及用於可固化熱固性組成物之任何後續加工(例如，用可固化熱固性組成物浸漬強化結構以製備複合材料)的加工溫度。溶劑可為無水的。例如，溶劑可包括以溶劑物的總重量為基礎計小於100 百萬分點(ppm)、或小於50 ppm、或小於10 ppm的水。

【0096】可固化熱固性組成物可進一步包括可固化不飽和單體組成物，其可包括(例如)單官能性苯乙烯化合物(例如，苯乙烯)、單官能性(甲基)丙烯酸化合物、或類似者、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。例示性含烯和含炔之單體包括Yeager等人之美國專利第6,627,704號中所描述之單體，且包括如Heilman等人之美國專利第4,304,705號中所揭示之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙烯吡咯啉酮、和乙烯基氮雜內酯。例示性單官能性單體包括單(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(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 烯吡咯 啉酮、(甲 基) 丙 烯腈、或類似者、或其組合。

【0097】可固化熱固性組成物可隨意地進一步包括一或多種額外添加劑。額外添加劑包括(例如)染料、顏料、著色劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、增塑劑、消泡劑、潤滑劑、分散劑、調流劑、滴流阻滯劑、抗結塊劑、抗靜電劑、流動促進劑、加工助劑、基板黏著劑、脫模劑、韌化劑、低輪廓添加劑、應力消除(stress-relief)添加劑、或類似者、或其組合。當存在時，可包括任何有效量的額外添加劑，例如以可固化熱固性組成物之總重量為基礎計為0.01至20 wt%、或0.01至10 wt%、或0.01至5 wt%、或0.01至1 wt%。

【0098】可固化熱固性組成物可藉由使用任何適當方法將共聚物與本文所揭示之其他隨意的組分組合來製備。

【0099】本發明亦提供包含可固化熱固性組成物之固化產物的固化的熱固性組成物。沒有特別限制可固化熱固性組成物之固化的方法。可固化組成物可(例如)以熱或使用輻射技術(包括UV輻射或電子束輻射)固化。例如，固化產物可藉由將本文所定義之可固化熱固性組成物加熱經足以蒸發溶劑及產生固化之時間及溫度而獲得。當使用熱固化時，溫度可為30至400℃、或50至250℃、或100至250℃。加熱可經1分鐘至24小時、或1分鐘至6小時、或3小時至5小時。可分階段固化以生產部分固化且通常不黏的樹脂，其接著以較長的時間或在前述範圍內的溫度加熱而完

全固化。如本文所用，術語“固化”包含部分固化或完全固化之產物。

【0100】固化的熱固性組成物可具有一或多種所需性質。例如，熱固性組成物可具有大於或等於 165°C，較佳地大於或等於 170°C，更佳地 165 至 180°C 的玻璃轉移溫度。熱固性組成物也可有利地呈現低介電常數(Dk)、低損耗因子(Df)和降低的吸濕性。例如，熱固性組成物在 10 GHz 的頻率下可具有小於 3.0，較佳地小於 2.75，更佳地小於 2.6 的介電常數。熱固性組成物在 10 GHz 的頻率下可具有小於 0.01 或小於 0.005 的損耗因子。因此，包含本揭示共聚物之熱固性組成物可特別適合使用於電子應用。

【0101】可固化熱固性組成物及固化的熱固性組成物可使用於各種應用及用途中，包括其中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的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、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、積層板、覆金屬積層板 (metal clad laminate)、電子複合材料、結構複合材料、或其組合的形式。例示性用途及應用包括塗層，諸如保護性塗層、密封劑、耐候性塗層、抗刮性塗層、和電絕緣塗層；黏著劑；黏合劑；黏膠；複合材料，諸如使用碳纖維和玻璃纖維強化體之材料。當作為塗層使用時，所揭示之化合物及組成物可沉積在各種下層基板之表面上。例如，組成物可沉積在金屬、塑膠、玻璃、纖維上漿劑 (fiber sizing)、陶瓷、

石材、木材、或其任何組合之表面上。所揭示之組成物可用作為金屬容器(例如鋁或鋼)之表面上的塗層，諸如在油漆及表面覆蓋工業中常用於包裝及圍阻者。可固化熱固性組成物及由其衍生的固化的熱固性組成物也可特別適合使用於形成電氣組件和電腦組件。

【0102】形成複合材料之方法可包括以可固化熱固性組成物浸漬強化結構；使可固化熱固性組合物部分固化以形成預浸體；及層壓多個預浸體。強化結構可為多孔基底材料，諸如纖維狀預形體或基材，或包含陶瓷、聚合物、玻璃、碳、或其組合的其他多孔材料。例如，多孔基底材料可為玻璃織物或非織物、玻璃纖維織物、或碳纖維。當物件包括纖維狀預形體時，製造物件之方法可包括藉由以可固化熱固性組成物塗佈或浸漬預形體而從可固化熱固性組成物形成物件。經浸漬之纖維狀預形體可隨意地在移除溶劑前或後成型。在一些態樣中，可固化熱固性組成物層可進一步包含玻璃織物或非織物。例如，可固化層可藉由以可固化組成物浸漬玻璃織物且從經浸漬之玻璃織物移除溶劑來製備。例示性強化結構係描述於例如 Anonymous (Hexcel Corporation)， “Prepreg Technology”， March 2005， Publication No. FGU 017b； Anonymous (Hexcel Corporation)， “Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes”， June 2005， Publication No. ITA 272 及 Bob Griffiths， “Farnborough Airshow Report 2006”， CompositesWorld.com， September 2006中。強化結構的重

量及厚度係根據複合材料的所欲用途使用彼等熟習纖維強化樹脂複合材料生產技術者熟知的標準來選擇。強化結構可含有各種適合於可固化熱固性組成物之熱固性組分的加工劑(finishes)。

【0103】從可固化熱固性組成物製造物件之方法可包括使可固化熱固性組成物部分固化以形成預浸體，或使可固化熱固性組成物完全固化以形成複合物件。在本文提及的“固化的組成物”的性質係指實質上完全固化之組成物。例如，從預浸體形成之積層板中的樹脂通常實質上完全固化。熟習熱固性技術領域者可確定樣品是否為部分固化或實質上完全固化而無需過度實驗。固化可在從可固化組成物移除溶劑之前或之後進行。此外，物件可在移除溶劑前或移除溶劑後、在固化前、在部分固化後、或在完全固化後進一步成型，例如藉由熱成型。在一態樣中，形成物件且移除溶劑；將物件部分地固化(B階段化)；隨意地成型；且接著進一步固化。

【0104】形成複合材料之商業規模方法為本技術中已知且本文所述之可固化熱固性組成物可輕易地適用於現有的方法及設備。例如，預浸體通常在處理器上生產。處理器的主要組件包括進料滾筒、樹脂浸漬槽、處理器烘箱、和接收滾筒。強化結構(例如E玻璃)通常捲成大的捲軸。接著將捲軸放在進料滾筒(feeder roller)上，該滾筒轉動且緩慢地轉出強化結構。強化結構接著移動通過含有可固化熱固性組成物之樹脂浸漬槽。可固化組成物浸漬強化結

構。在從槽中浮現後，將經塗佈之強化結構向上移動通過垂直的處理器烘箱，其通常在175至200℃之溫度下，並將溶劑蒸發。此時樹脂開始聚合。當複合材料從塔中出來時，其已充分固化，使得腹板(web)不是濕的或黏的。然而，固化方法在即將完成就停止了，使得額外的固化可在製得積層板時發生。接著腹板(web)將預浸體捲到接收滾筒上。

【0105】亦提供包括或衍生自可固化熱固性組成物之電氣及電子物件。物件包括包含醫療或航太工業中所使用的印刷電路之物件。又其他物件包括天線和類似物件。將物件(諸如印刷電路板)使用於例如照明、太陽能、顯示器、照相機、音頻和視頻設備、個人電腦、行動電話、電子筆記本、和類似裝置、或辦公室自動化設備。例如，電氣零件可安裝在包含積層板之印刷電路板上。用於各種應用之由可固化組成物製備的其他例示性物件可包括覆銅箔積層板(CCL)，例如金屬芯覆銅箔積層板(MCCCL)、複合物件、和經塗佈之物件，例如多層物件。

【0106】介電層可由可固化熱固性組成物製備，其可用於電路組件中，例如用於覆金屬積層板(諸如覆銅箔積層板)中。例如，積層板可包含介電層、配置在介電層上的傳導性金屬電路層、及隨意地配置在與傳導性金屬層反面之介電層上的散熱金屬基質層。介電層可隨意地包括纖維狀預形體(例如織物層)。例如，介電層可進一步包括玻璃織物層。

【0107】傳導性金屬層可於電路形式，且可為銅、鋅、錫、黃銅、鉻、鉬、鎳、鈷、鋁、不銹鋼、鐵、金、銀、鉑、鈦、或類似者、或其組合。其他金屬包括銅鉬合金、鎳-鈷鐵合金(諸如取自 Carpenter Technology Corporation 的 KOVAR)、鎳-鐵合金(諸如取自 National Electronic Alloys, Inc. 的 INVAR)、雙層金屬、三層金屬、由兩個銅層及一個 INVAR 層所衍生之三層金屬、及由兩個銅層及一個鉬層所衍生之三層金屬。例示性金屬層包含銅或銅合金。或者，可使用鍛軋銅箔。傳導性金屬層可具有 2 至 200 微米(μm)、或 5 至 50 μm 、或 5 至 40 μm 之厚度。

【0108】散熱金屬基質層可為導熱金屬，諸如鋁、氮化硼、氮化鋁、銅、鐵、鋼、或類似者、或其組合。可使用導熱、導電金屬，惟金屬與金屬電路層為電絕緣。較佳的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 之厚度。

【0109】可將傳導性金屬層及支撐金屬基質層預處理以具有對介電層之增強黏著性的高表面粗糙度。處理方法包括清洗、火焰處理、電漿放電、電暈放電、或類似者，例如以增強金屬層之黏著性。介電層可不使用黏著劑而牢固地黏著至傳導性金屬層或散熱層，或可使用黏著劑以改良介電層與傳導性金屬層或散熱層之黏著性。用於黏合複合材料板與金屬之例示性黏著劑包括聚醯亞胺黏著劑、丙烯酸黏著劑、環氧化物、或類似者、或其組合。

【0110】覆銅箔積層板可藉由在壓力下，不使用熱固

性黏著劑，熱層壓一或多個介電層、一或多個傳導性金屬層及支撐金屬基質層來製得。介電層可從可固化熱固性組成物製備，且可在熱層壓步驟前，以溶劑澆鑄方法來製備以形成層。例如，介電層、傳導性金屬層、及散熱層可在壓力下以無黏著劑法熱層壓在一起以形成積層板。導電性金屬層可隨意地在層壓前具有電路形式，或傳導性金屬層可隨意地在層壓後蝕刻以形成電路。層壓可藉由熱壓或輥軋(roll calendaring)方法，例如輥對輥方法。可將覆銅箔積層板中的傳導性金屬層進一步圖案化以提供印刷電路板。此外，可將覆銅箔積層板成型以提供具有片狀、管狀、或棒狀的電路板。

【0111】或者，用於電路組件之積層板可以溶液澆鑄方法製得，其中可固化熱固性組成物直接澆鑄在導電性金屬層上，隨後層壓至散熱金屬基質層。例如，可固化熱固性組成物可直接澆鑄在散熱金屬基質層上，隨後層壓至導電性金屬層。

【0112】包括額外層之多層積層板亦可在以例如熱壓或輥軋方法之方法的一個步驟中或二或更多個連續步驟中以熱層壓製得。例如，可以有七層或更少層、或十六層或更少層存在於積層板中。在一態樣中，積層板可在一個步驟中或二或更多個連續步驟中以織物-熱固物-金屬-熱固物-織物-熱固物-金屬箔之連續層或其之具有較少層的子組合形成，使得積層板在任一金屬箔層與任一織物層之間包含熱固性膜層。在另一態樣中，第一積層板可在一個步驟中

或二或更多個連續步驟中形成而具有織物層配置在兩層熱固物之間，諸如在兩層熱固物之間具有玻璃織物層。第二積層板可接著藉由將金屬箔層壓至第一積層板的熱固物側來製得。

【0113】由可固化熱固性組成物製備的印刷電路板可具有0.1至20 mm，且特別是0.5至10 mm的總厚度，其中總厚度係指包含介電層、導電金屬層和支撐金屬基質層的各個層之組件。電路組件可具有0.5至2 mm，和特別是0.5至1.5的總厚度。對介電層的厚度沒有特別限制且可為5至1500 μm 、或5至750 μm 、或10至150 μm 、或10至100 μm 。例如，印刷電路板可為用於發光二極體(LED)應用的金屬芯印刷電路板(MCPCB)。

【0114】可固化熱固性組成物可用作為例如製備多層物件中的塗層。製造塗層之方法可包括將可固化熱固性組成物與隨意的氟聚合物組合且在基板上形成塗層。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、從該層移除溶劑，且隨意地固化以提供底漆層、在底漆層上形成包含陶瓷(例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BeO 、 Y_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 MgO-ZrO_2 、 SiC 、 WC 、 B_4C 、 TiC 、 Si_3N_4 、 TiN 、 BN 、 AlN 、 TiB 、 ZrB_2 、或類似者)、熱塑性聚合物、氟聚合物(例如聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、或類似者)、或其組合之第二層以提供多層

物件，且隨意地熱處理該多層物件以固化可固化熱固性組成物。在一些態樣中，第二層可進一步包括可固化熱固性組成物。

【0115】可固化熱固性組成物的額外應用包括(例如)酸浴容器；中和槽；飛機組件；橋樑；橋面鋪道；電解池；排氣煙囪；洗滌器；體育設備；樓梯；走道；汽車外格板，諸如罩蓋和行李箱蓋；地板面板；風斗；管道和導管，包括加熱器導管；工業風扇、風扇罩和鼓風機；工業混合機；船體和甲板；海洋棧埠護舷材(marine terminal fenders)；瓷磚和塗層；建築板；商用機器外殼；托架，包括電纜托架；混凝土改質劑；洗碗機和冰箱零件；電氣封裝劑；電面板；槽，包括電解精煉槽、軟水器槽、燃料槽和各種纖維纏繞槽(filament-wound tank)和槽內襯；家具；車庫門；格柵；防護性機身起落架；行李箱；戶外機動車輛；壓力槽；光學波導管；天線罩；欄杆；鐵路零件，諸如油槽車；漏斗車罩；車門；卡車車斗襯墊；碟形衛星信號接受器；標誌；太陽能板；電話開關設備外殼；牽引機零件；變壓器蓋；卡車零件，諸如擋泥板、引擎蓋、車身、駕駛室和車斗；用於旋轉電機的絕緣，包括接地絕緣、匝間絕緣和相分離絕緣；換向器；心絕緣和電線和編織帶；驅動軸聯結器(drive shaft coupling)；槳葉；導彈組件；火箭發動機外殼；機翼部分；抽油桿；機身部分；機翼蒙皮(wing skin)和擴口；發動機艙(engine nacelle)；貨艙門；網球拍(tennis racquet)；高爾夫球桿

桿身；釣竿；滑雪板和滑雪杖；自行車零件；橫向板片彈簧；泵，諸如汽車煙霧泵(automotive smog pump)；電氣組件、嵌入和工具，諸如電纜接頭；繞線和密集填充的多元件組件；機電裝置的密封；電池盒；電阻器；保險絲和熱切斷裝置；用於印刷線路板的塗層；澆鑄物品，諸如電容器、變壓器、曲軸箱加熱器；小型成型電子零件，包括線圈、電容器、電阻器、和半導體；作為化學加工、紙漿和紙、發電和廢水處理中的鋼之替代物；洗滌塔；用於結構應用的拉擠零件，包括結構元件、格柵、和安全護杆；游泳池、游泳池滑梯、熱水浴缸、和桑拿；用於引擎蓋下應用的驅動軸；用於複印機之乾碳粉樹脂；海洋工具和複合材料；隔熱罩；潛艇船體；原型生成；實驗模型開發；層壓修整；鑽孔固定架；黏合工模(bonding jig)；檢查固定架；工業金屬成形模具；飛機拉伸塊和錘型；真空成型工具；地板，包括用於生產和組裝區、潔淨室、機械工場、控制室、實驗室、停車場、冷凍機、冷卻器、和室外裝卸區之地板；用於抗靜電應用之導電組成物；用於裝飾地板；橋樑膨脹接頭；用於修補和修復結構混凝土裂縫之可注射灰泥；瓷磚灌漿；機械導軌；金屬合釘(metal dowel)；螺栓和柱子；油和燃料儲槽之修復、及許多其他應用。

【0116】有用於製備物件及材料之方法包括用於加工熱固性樹脂之技術通常已知的方法。此等方法已說明於文獻中，如於例如 Engineered Materials Handbook, Volume

1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio, copyright 1987 Cyril A. Dostal Senior Ed, pp. 105-168 and 497-533, 和 “Polyesters and Their Applications” by Bjorksten Research Laboratories, Johan Bjorksten (pres.) Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.), Betty Harker (Ad. Ass.), James Henning (Ad. Ass.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956。加工技術包括樹脂轉注模製；片狀模製(sheet molding)；塊狀模製；拉擠成形(pultrusion)；射出模製，包括反應射出模製(RIM)；大氣壓力模製(APM)；澆鑄，包括離心和靜態澆鑄開模澆鑄(open mold casting)；層壓，包括濕式或乾式鋪層(lay up)和噴塗鋪層；亦包括接觸模製，包括圓柱形接觸模製；壓縮模製；包括真空輔助之樹脂轉注模製和化學輔助之樹脂轉注模製；配套工具模製(matched tool molding)；高壓釜固化；在空氣中熱固化；真空裝袋(vacuum bagging)；拉擠成形(pultrusion)；希門(Seeman)氏複合樹脂灌注製造加工(SCRIMP)；開式模製(open molding)，樹脂和玻璃之連續組合；及長絲纏繞成型，包括圓柱形長絲纏繞成型。例如，物件可以樹脂轉注模製方法製備。

【0117】亦提供由該可固化熱固性組成物衍生的物件，其中該物件為複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、澆鑄物件、積層板、或其組合；或其中該物件為覆金屬積層板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。物件可如

本文所揭示製造，例如以澆鑄、模製、擠壓、或類似者，且從所形成之物件移除溶劑。在一些態樣中，物件可為層，且可藉由將可固化組成物澆鑄在基板上以形成澆鑄層 (cast layer) 而形成。溶劑可以許多方式移除，包括以加熱澆鑄層、在熱和壓力下加熱澆鑄層，例如藉由將澆鑄層層壓至另一基板上。在一態樣中，以上述方法製備的物件可包括黏著劑、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的物件可為介電層、或配置在基板上的塗層，例如電線或電纜塗層。例如，物件可為電路材料中的介電層，例如在用於例如照明或通信應用中的印刷電路板。由可固化組成物製備的其他例示性物件可為一或多種印刷層。可固化組成物可用於製備用於其他可固化熱固性組成物的如本文所揭示之物件。

【0118】 本揭示以下列實施例進一步說明，這些實施例是非限制性的。

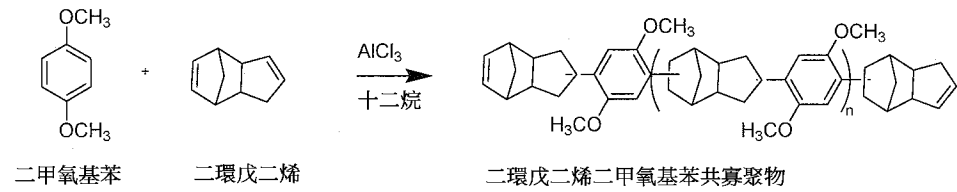
實施例

【0119】

實施例 1：交替共寡聚物 (alternating co-oligomer) 的製備

【0120】 根據流程 1 製備二環戊二烯二甲氧基苯交替共寡聚物。

流程 1



【0121】二環戊二烯(DCPD)和二甲氧基苯共聚物(I)的合成：將配備有機械攪拌器、冷凝器和氮氣入口的100 mL 3頸圓底燒瓶用氮氣沖洗。將6.28克(0.045莫耳)的1,4-二甲氧基苯，20 mL的鄰-二氯苯(ODCB)和1.33 g (0.01莫耳)的氯化鋁進料至反應燒瓶。將反應混合物之內容物加熱至100℃。當反應燒瓶之內容物平衡時，透過添加漏斗將溶解在10 mL ODCB中之6.6克(0.05莫耳)的二環戊二烯(DCPD)滴加至燒瓶中。維持DCPD的添加速率使得在2至3小時內添加所有DCPD溶液。使內容物反應16小時，其後移出樣品並使用GPC測試分子量。定期添加AlCl₃觸媒以提高反應的分子量。將100 mL的5 wt% NaOH溶液加至燒瓶的內容物中以淬滅陽離子並使攪拌1小時。接著將反應內容物沉澱在甲醇中。將寡聚物用50：50體積比的甲醇和水(在實驗室振盪器上振盪)洗滌30 mins並過濾。類似地，將聚合物用甲醇洗滌三次並在乾燥後獲得淺灰色粉末。共聚物的¹H NMR顯示於圖1中。表1顯示交替共聚物的性質。

表 1.

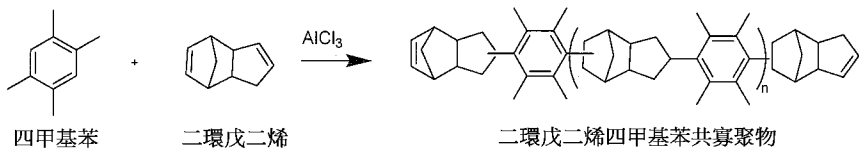
M _w (g/mol)	3300
M _n (g/mol)	1105
PDI	2.98
T _g (°C)	153
T _{d,5} (°C) (N ₂)	342
T _{d,50} (°C) (N ₂)	427

【 0122 】

實施例 2：二環戊二烯交替共寡聚物的製備

【 0123 】 如流程 2 中所示，使用如實施例 1 中所述之方法，製備二環戊二烯四甲基苯共寡聚物。

流程 2



【 0124 】

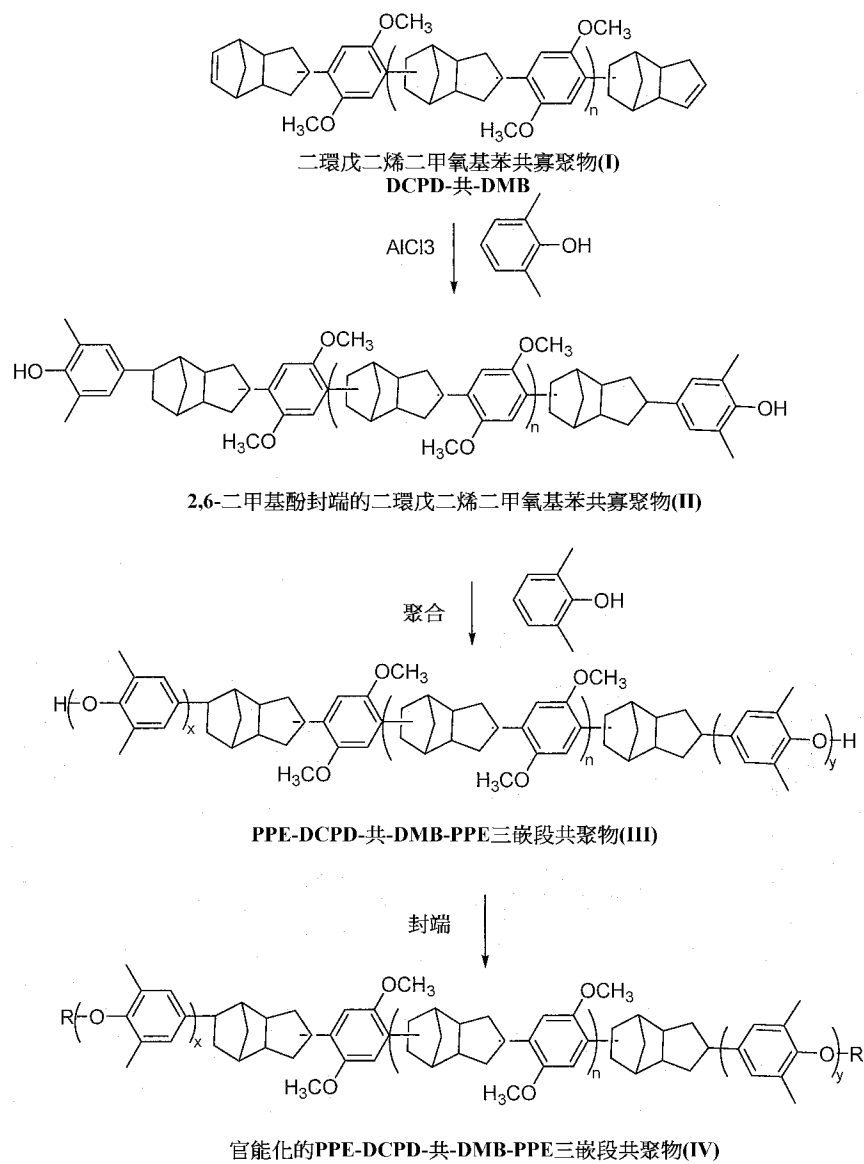
實施例 3：聚苯醚二環戊二烯嵌段共聚物的製備

【 0125 】 2,6-二甲基酚封端之 DCPD-DMB 共寡聚物 (II) 的合成：使用上述實施例 1 合成 DCPD 和 1,4-二甲氧基苯的寡聚物，除了在 100°C 下反應 18 小時後，將 1.83 g 的 2,6-二甲酚加至反應瓶中。使反應進行 16 小時以確保封端反應完成。將反應混合物加至甲醇中以形成漿液，將其攪拌 1 h 並過濾。將濾出的固體用甲醇洗滌兩次。將濾出的固體在真空烘箱中乾燥。

【 0126 】 經封端的 2,6-二甲基酚封端之 DCPD-DMB 共寡聚物的合成 (在官能化 PPE-DCPD 共 DMB-PPE 三嵌段共聚

物 IV 中， x 和 $y = 1$)：將 25 g 之 2,6-二甲基酚封端的二環戊二烯二甲氧基苯共寡聚物 (II) 和 64 g 甲苯進料至反應器並加熱以透過共沸蒸餾除去 40 mL。將反應器冷卻至 85°C 並將 0.25 g (0.002 mol) 的 4-二甲氨基吡啶加至反應器中。透過添加漏斗滴加 0.2 g (0.0017 mol) 甲基丙烯酸酐 (MAA)。在所有 MAA 消耗完後，將反應加熱至回流。監測反應之酚端基的消耗並以 NMR 分析確認化學結構。將反應混合物用 20 mL 甲苯稀釋並將反應混合物加至甲醇中，使得甲醇對反應混合物的體積比為約 5 : 1 以提供漿液。將漿液攪拌 1 h。過濾沉澱物並用 1 L 甲醇洗滌兩次。在烘箱中在周圍溫度下用 N_2 吹掃將產物乾燥。

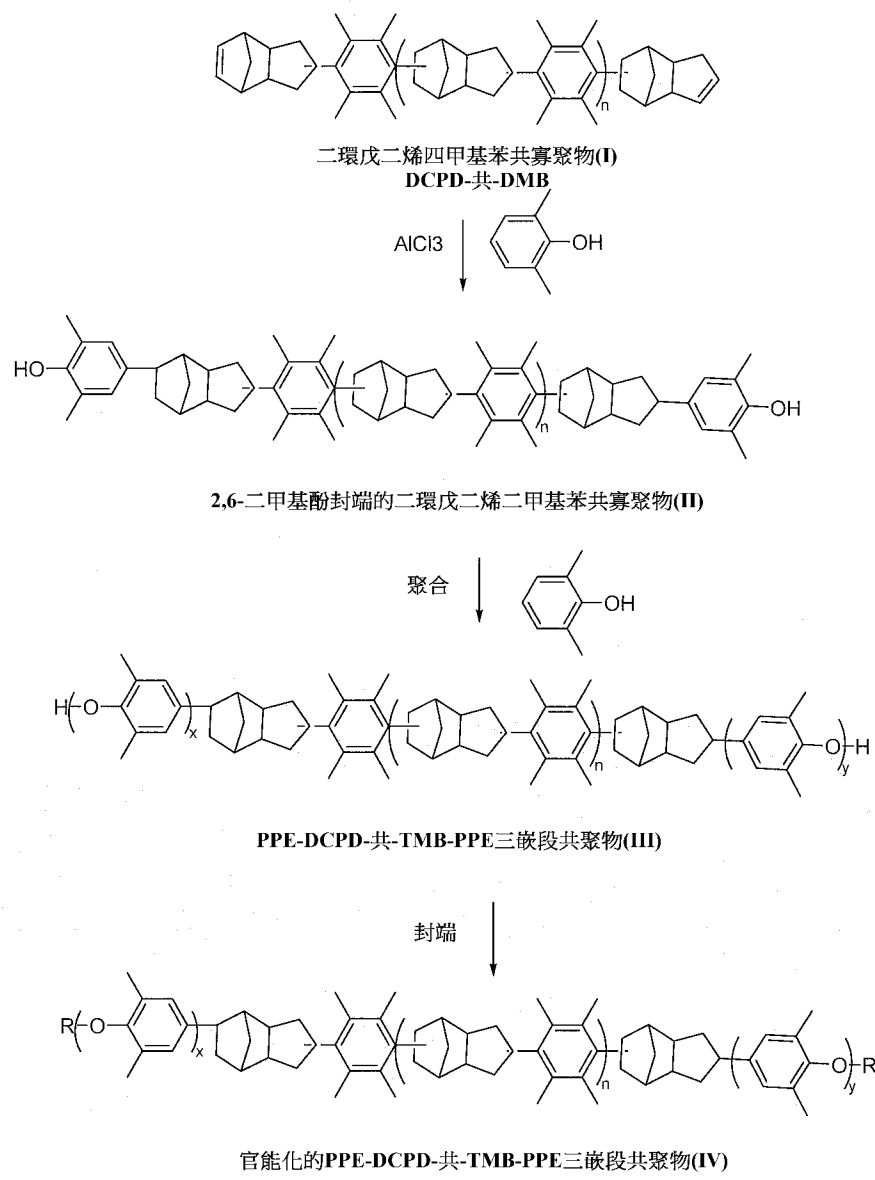
流程 3



【 0127 】

實施例 4：使用二環戊二烯四甲基苯共寡聚物以重複實施例 3。

流程 4

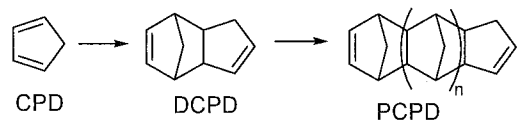


【 0128 】

實施例 5：聚環戊二烯二甲基酚二-加成物 (PCPD-DMP二-加成物) 的合成

【 0129 】經由形成以下結構之 Diels Alder 加成聚合反應以合成聚環戊二烯寡聚物。接著用 2,6-二甲基酚將不飽和雙鍵烷基化，隨後進行氧化性偶合聚合反應和官能化反應。

流程 5a. 藉由環加成聚合之聚環戊二烯的合成



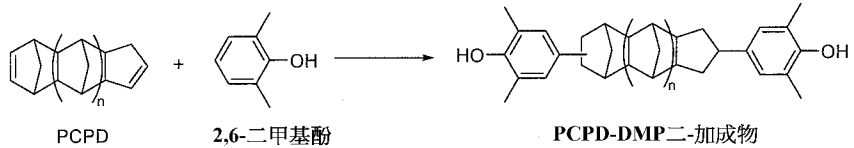
【 0130】

步驟：聚環戊二烯二甲基酚二-加成物(PCPD-DMP二-加成物)的合成

將 250 g (2.02 mol)的 DCPD和 250 g (2.71 mol)甲苯進料至開放的 Parr反應器中。將反應器密封以確保沒有任何閥門向大氣開放。將反應器加熱至 270℃ 經 4 h。反應後，將反應器冷卻至室溫(RT)並從反應器中取出 50 wt%甲苯中的產物以保留並測試。以 NMR分析確認結構。以 GPC測量測定分子量(Mw = 2542，Mn = 827，PD = 3.1)。

【 0131】

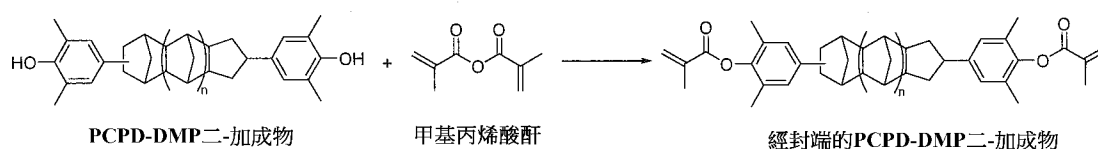
流程 5b. 聚環戊二烯二甲基酚二-加成物(PCPD-DMP二-加成物)的合成



【 0132】 步驟：將 250 g 的 2,6-二甲基酚(2.04 mol，熔化)和 11.5 g (0.067 mol)對-甲苯磺酸(對-TSA)進料至組裝的反應器。將反應器加熱至 170℃。在加熱反應器的同時，將 217 g 的在甲苯中之 50 wt% PCPD (來自上一步驟的粗製產物)進料至添加漏斗，並在 80℃ 下滴加。以 ¹H NMR 監測反應，觀察烯質子強度的降低。若反應緩慢則除去溶劑(約 50 g)以提高反應速率。當烯質子消耗百分比(藉由烯

峰強度除以在第零時間的烯峰強度計算)高於99%時，在攪拌下將6.65 g (0.067 mol) KHCO_3 進料至反應器來淬滅反應。藉由將反應混合物加至2L甲醇(MeOH)中將反應產物沉澱並過濾所得漿液。將分離的沉澱物溶解在50 wt% CHCl_3 中，然後以1:1比沉澱在MeOH中。將濾餅用DI水洗滌並接著用MeOH洗滌，及在烘箱中於60℃以真空乾燥。以 ^1H NMR分析確認結構(即對應於PCPD之乙烯基峰的消失以及2,6-二甲基酚及末端環戊烷和降莖烷環之間的連接性)。

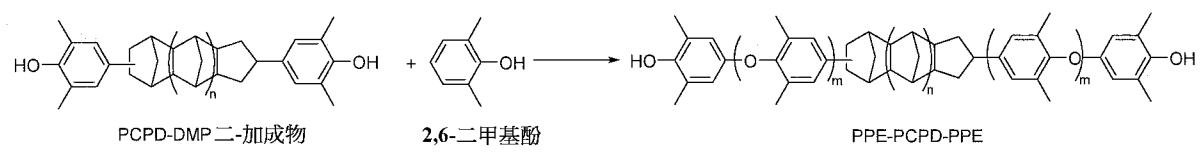
流程5c. 經封端的聚環戊二烯二甲基酚二-加成物的合成



【0133】步驟：將40g PCPD-DMP二-加成物和79g (0.85mol)甲苯進料至反應器並加熱以透過共沸蒸餾除去40 mL。將反應器冷卻至85℃，並將0.41 g (0.0033 mol)的4-二甲胺基吡啶加至反應器中。透過添加漏斗滴加12.75 g (0.08 mol)甲基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗完後，將反應加熱至回流。監測反應之酚端基的消耗並藉由NMR分析確認化學結構。將反應器用40 mL甲苯稀釋並藉由將反應混合物加至甲醇中以使甲醇對反應混合物的體積比為約5:1比來沉澱產物。將所得漿液攪拌1 h。過濾沉澱物並將濾出的固體用甲醇洗滌兩次(每次1L)。在烘箱中在周圍溫度下用 N_2 吹掃將產物乾燥。

【0134】

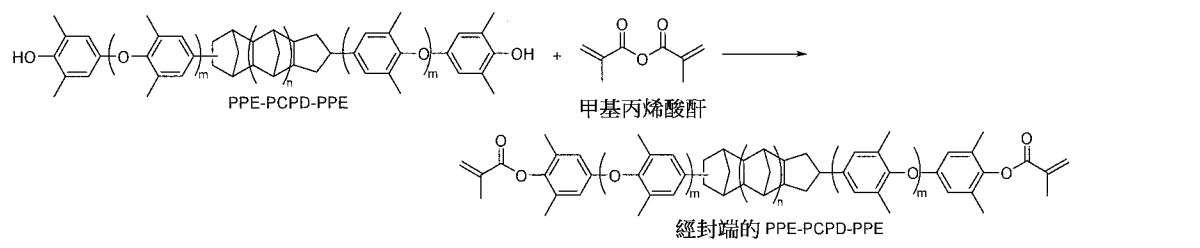
流程 5d. 聚(苯醚)-聚環戊二烯-聚(苯醚)三嵌段共聚物 (PPE-PCPD-PPE)的合成



【0135】步驟：將在 160 g 甲苯中的 40 g PCPD-DMP 加成物加至反應器中。一旦 PCPD-DMP 二-加成物完全溶解，將溫度設定為 30℃，並將 0.9275 g DBA、2.1642 g DMBA 和 0.3937 g DBEDA 進料至反應器。將 0.0817g Cu₂O 和 1.0591g HBr 加至反應器中並開啓氧氣流。在 45 min 內滴加 105.5 g 的在甲苯中之 50 wt% 2,6-二甲基酚 (DMP)。反應結束時，添加溶於 23.0126 g 水中的 1.4686 g NTA，並將溫度升至 60℃ 並攪拌 2 小時。螯合後，分離甲苯相並藉由除去甲苯分離產物。將材料在真空下於 110℃ 進一步乾燥過夜。使用 NMR 確認聚環戊二烯和聚(苯醚)嵌段之間的連接性。以 GPC 測量分子量 (M_w=21083，M_n= 4644，PDI=4.5)。以 DSC 測量 T_g (T_g= 202℃)。

【0136】

流程 5e. 經封端的聚苯醚-聚環戊二烯-聚苯醚三嵌段共聚物的合成



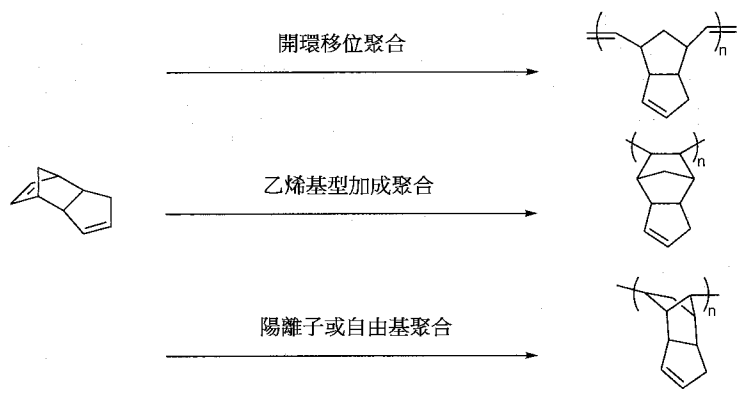
【0137】步驟：將 109 g 甲苯加至反應器，將溫度升

高至 50℃，並將 70 g 的 PPE-PCPD-PPE 加至反應器。一旦完全溶解後，將溶液加熱至 120℃ 以共沸蒸餾。一旦反應混合物的溶液濃度為 50/50 (甲苯/PPE-PCPD-PPE)，將溫度降至 85℃。將 0.3282g (0.002686 mol) 的 4-二甲氨基吡啶加至該溶液中。當完全溶解時，緩慢添加 MAA，並將溫度設定為 120℃。監測反應中酚端基的消耗。將反應混合物冷卻至 90℃，添加 40 ml 的甲苯並將反應混合物加至甲醇中，其中反應混合物對甲醇的比例為約 5：1。沉澱物形成後，使用布氏漏斗過濾混合物並用甲醇沖洗兩次。將分離的固體置於真空烘箱中並乾燥過夜。以 GPC 測量分子量 ($M_w = 14187$ ， $M_n = 3181$ ， $PDI = 4.5$)。以 DSC 測量 T_g ($T_g = 204^\circ\text{C}$)。

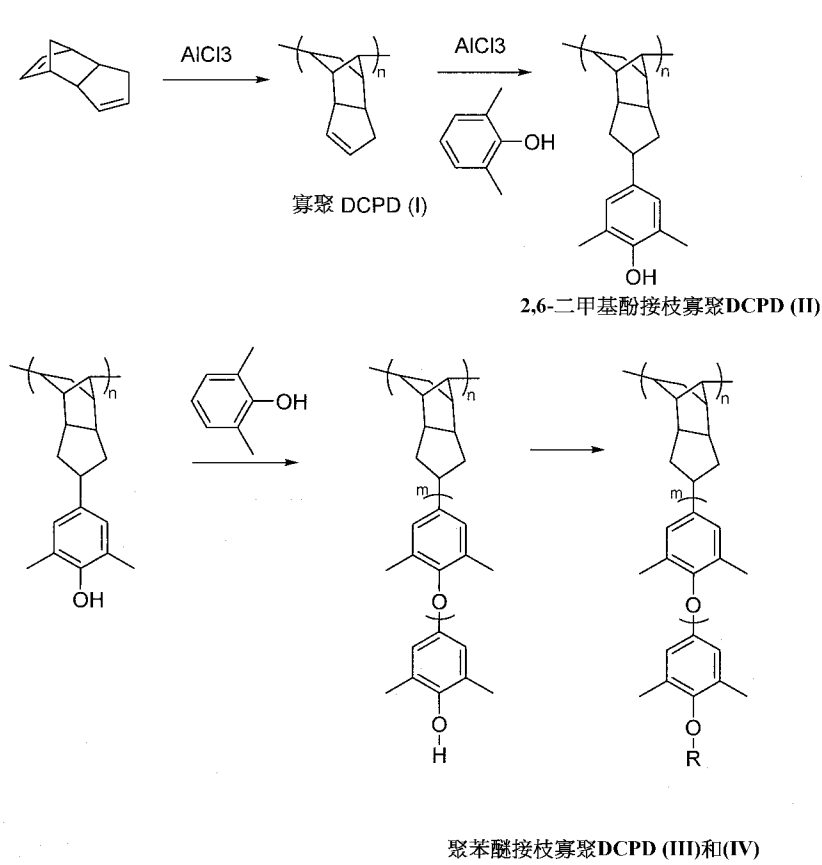
實施例 6

【0138】DCPD 均聚物 (流程 6) 可從三種不同的合成路徑獲得且可使用於製造經 2,6-二甲基酚 (DMP) 官能化的 DCPD 均聚物，將根據流程 7 製備嵌段共聚物和經交聯基團官能化的嵌段共聚物。

流程 6

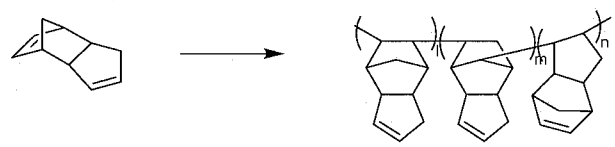


流程 7



【 0139 】

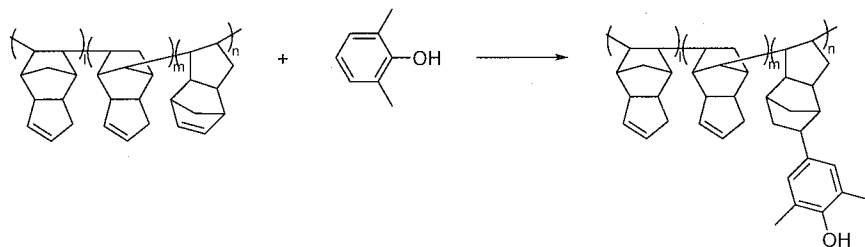
流程 6a. 聚二環戊二烯的合成



【0140】步驟：將反應燒瓶冷卻至 -14.5°C 並用 $\text{N}_2(\text{g})$ 沖洗。將 DCPD 單體與 30% 甲苯混合並將混合物轉移至反應器中，用 $\text{N}_2(\text{g})$ 沖洗反應器並攪拌 30 min 直至達到 -14.5°C 的溫度。當目標溫度達到時，將 3 至 4.5 wt% 的 AlCl_3 加至反應混合物中並攪拌 15 min，接著添加 100 ml 甲醇以淬滅反應。粗製產物在甲醇中為黃色黏材料。添加額外甲醇以沉澱產物。以 NMR 分析確認化學結構。以 GPC 測量分子量 ($M_w = 3937$, $M_n = 1584$ PDI = 2.5)。以 DSC 測量 T_g ($T_g = 170^{\circ}\text{C}$)。

【0141】

流程 6b. 聚二環戊二烯二甲基酚加成物 (PDCPD-DMP 加成物) 的合成

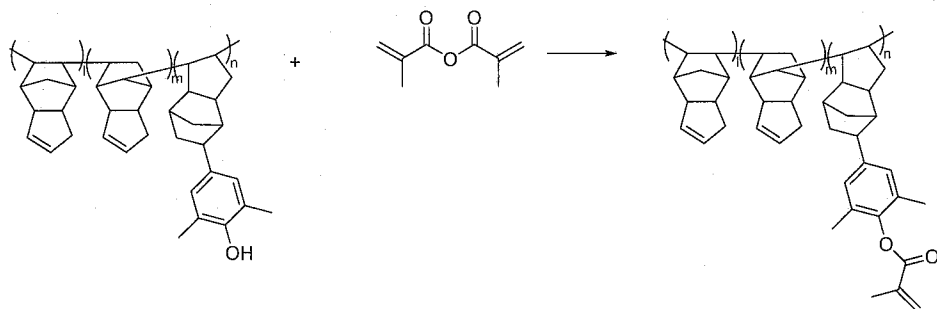


【0142】步驟：用 $\text{N}_2(\text{g})$ 沖洗反應器。將在甲苯中的 2.49 mol 的 2,6-DMP 單體與 0.498 mol 聚 -DCPD (陽離子聚合產物) 轉移至反應器中，用 N_2 沖洗並攪拌 30 min 以達到 60°C 。當目標溫度達到時，將 0.011 mol 的對甲苯磺酸加至反應混合物中並攪拌 60 min。添加 0.011 mol 的 NaHCO_3 (5 wt%，在去離子 (DI) 水中) 並進一步攪拌 30 min。以 NMR 監測反應中之乙烯基的減少。將反應混合物用水洗滌 3 次或直至 pH 與 DI 水的 pH 相同，然後藉由將反應混合物加至甲

醇中而沉澱在甲醇中。過濾混合物以獲得棕色粉末。

【0143】

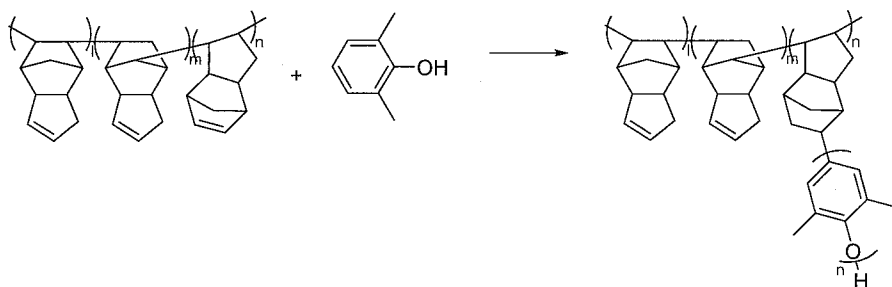
流程 6c. 封端聚二環戊二烯二甲基酚加成物的合成



【0144】步驟：將PDCPD-DMP加成物和甲苯進料至反應器並加熱以透過共沸蒸餾除去 40 mL 甲苯/水共沸混合物。將反應器冷卻至 85°C，並將 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 加至反應器中。透過加料漏斗滴加甲基丙烯酸酐 (MAA)。在所有 MAA 消耗後，將反應加熱至回流。藉由將反應混合物加至甲醇中使產物沉澱在甲醇中。過濾並乾燥沉澱物。

【0145】

流程 6d. 聚苯醚-聚環戊二烯接枝共聚物 (PDCPD-接枝-PPE) 的合成

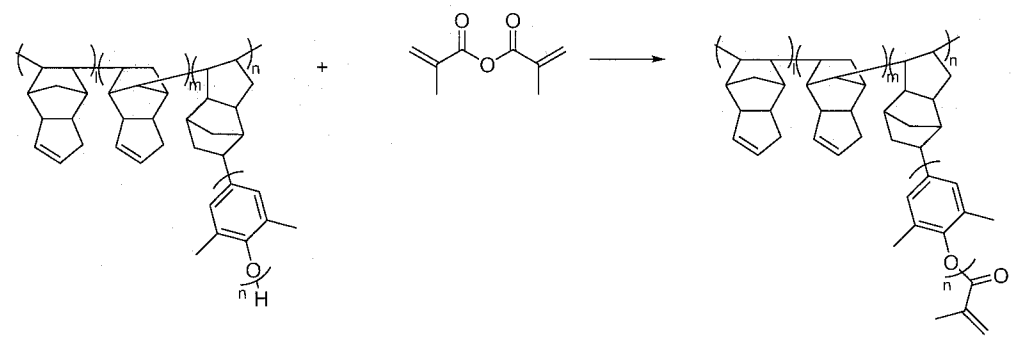


【0146】步驟：將在甲苯中之 PDCPD-DMP 加成物加至反應器。PDCPD-DMP 加成物完全溶解後，將溫度設定為 30°C。將 DBA、DMBA 和 DBEDA 進料至反應器。將 Cu₂O 和 HBr 加至反應器中並啟動氧氣流。在 45 min 內滴加在甲

苯中之DMP。反應結束時，添加在水中之NTA，並在2小時期間將溫度升至60℃並攪拌。分離甲苯相並藉由除去甲苯分離產物。在真空下進一步乾燥該材料。

【0147】

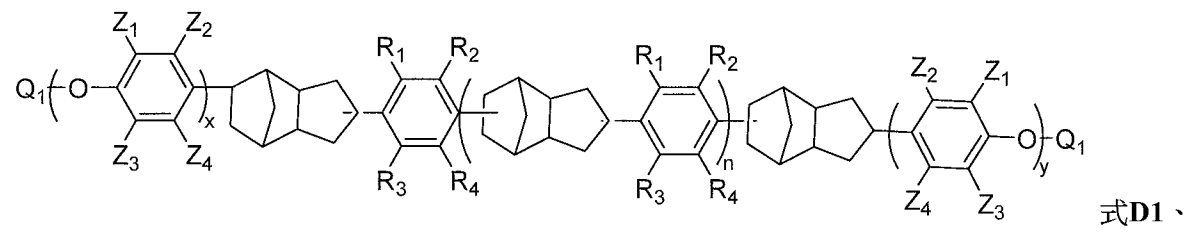
流程 6e. 封端聚苯醚-聚環戊二烯接枝共聚物的合成(預示)。

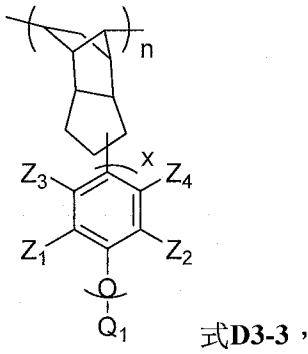
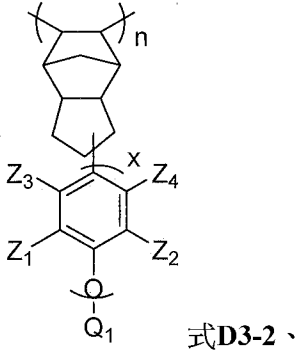
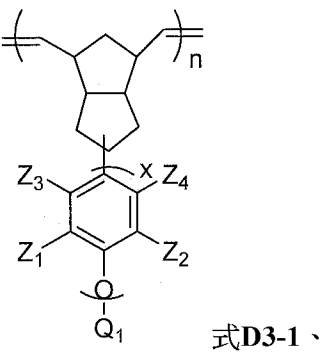
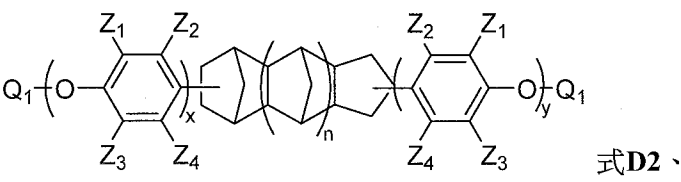


【0148】步驟：將PDCPD-接枝-PPE和甲苯進料至反應器並加熱以透過共沸蒸餾除去40 mL。將反應器冷卻至85℃，並接著將4-二甲氨基吡啶(DMAP)加至反應器中。透過加料漏斗滴加甲基丙烯酸酐(MAA)。在所有MAA消耗完後，將反應加熱至回流。將產物沉澱在甲醇中。過濾並乾燥顆粒。

【0149】本揭示也包括下列態樣。

【0150】態樣1：一種共聚物，其包含聚苯醚組分和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的結構：





其中：Z₁和Z₃在每次出現時獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄在每次出現時獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；R₁至R₄在每次出現時獨立地包含氫、C₁-C₁₂烴基、或C₁-C₁₂烴氧基；x為至少1至50；y為至少1至50；n為至少1至100；及Q₁包含單鍵、氫、或末端官能基。

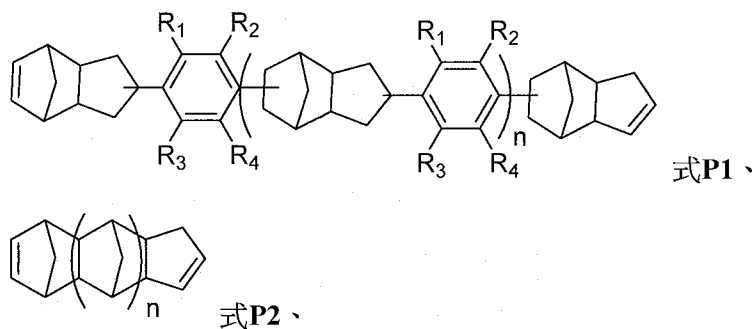
【0151】態樣1a. 態樣1之共聚物組成物，其中Z₁和Z₃各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；Z₂和Z₄各自獨立地包含氫、鹵素、

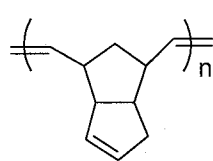
未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；及 R_1 至 R_4 各自獨立地包含氫、烷基、烯基、或烷氧基。

【0152】態樣 1b. 態樣 1 之共聚物組成物，其中 Z_1 和 Z_3 各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之烷基、苯基、環烷基、雙環烷基、或烷氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子； Z_2 和 Z_4 各自獨立地包含氫；及 R_1 至 R_4 各自獨立地包含氫、烷基、烯基、或烷氧基。

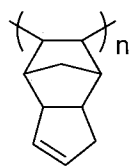
【0153】態樣 1c. 態樣 1 之共聚物組成物，其中 Z_1 和 Z_3 各自獨立地包含甲基； Z_2 和 Z_4 各自獨立地包含氫； R_1 至 R_4 各自獨立地包含氫、甲基、異丙基、乙烯基、烯丙基、或甲氧基。

【0154】態樣 2. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其中式 D1 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P1 衍生，式 D2 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P2 衍生，式 D3-1 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-1 衍生，式 D3-2 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-2 衍生，及式 D3-3 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-3 衍生，其中 n 為 1 至 100：





式P3-1、

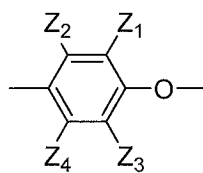


式P3-2、



式P3-3。

【0155】態樣3. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其中該聚苯醚組分具有下列結構



其中 Z_1 和 Z_3 各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基、或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；及 Z_2 和 Z_4 各自獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基、或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子。

【0156】態樣4. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其中該共聚物為由式D1或D2之二環戊二烯共聚物組衍生之嵌段共聚物。

【0157】態樣5. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其包含至少兩種包含該二環戊二烯共聚物組分之A嵌段，較佳地其中該共聚物為A-B-A三嵌段共聚物。

【0158】態樣6. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其包含至少兩種包含該聚苯醚組分之B嵌段；較佳地其中該共聚物為B-A-B三嵌段共聚物。

【0159】態樣7. 前述態樣中任一者之共聚物，其包含由該式D3-1，D3-2、或D3-3之二環戊二烯組分衍生的接枝共聚物。

【0160】態樣8. 前述態樣中任一者之共聚物組成物，其中該二環戊二烯共聚物組分包含至少一種包含下列的末端官能基：乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、順丁烯二醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯末端官能基、經活化的酯末端官能基、或酸酐末端官能基。

【0161】態樣9. 一種製造前述態樣中任一者之二環戊二烯共聚物之方法，該方法包含共價偶合式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物與經取代或未經取代之單羥基酚，其中該二環戊二烯前驅物和該單羥基酚包含互補的反應基。

【0162】態樣10. 一種製造前述態樣中任一者之共聚物之方法，該方法包含：使經取代或未經取代之單羥基酚與二環戊二烯共聚物組分氧化性聚合以提供共聚物；或共價偶合式P1、P2、P3-1、P3-2、或P3-3之二環戊二烯前驅物與聚苯醚寡聚物，其中該二環戊二烯前驅物和該聚苯醚寡聚物包含互補的反應基。

【0163】態樣11. 一種可固化熱固性組成物，其包含如態樣1至8中任一項之共聚物，及隨意地進一步包含交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化引發劑、或其組合中之一或

多者；阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者；或其組合。

【0164】態樣12. 一種固化熱固性組成物，其包含態樣11之可固化熱固性組成物的固化產物。

【0165】態樣13. 一種物件，其包含態樣12之固化熱固性組成物，其中該物件為複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、澆鑄物件、積層板、或其組合；或該物件為覆金屬積層板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。

【0166】態樣14. 一種清漆組成物，其包含態樣11之可固化熱固性組成物和溶劑。

【0167】態樣15. 一種由態樣14之清漆組成物製造的物件，較佳地其中該物件為纖維、層、塗層、澆鑄物件、預浸體、複合材料、或積層板；或其中該物件為覆金屬積層板。

【0168】組成物、方法、和物件可替代地包含本文所揭示之任何適當材料、步驟或組件，或由彼等組成，或基本上由彼等組成。組成物、方法、和物件可另外或可替代地調配以使沒有或實質上不包含對於在其他狀況下達成組成物、方法及物件之功能及/或目的非必要的任何材料(或物質(species))、步驟、或組件。

【0169】本文所揭示之所有範圍包括端點，且端點可獨立地彼此組合(例如“高達25 wt%，或更特別為5 wt%至20 wt %的範圍”包括“5 wt%至25 wt%”的範圍之端點及所有

中間值、等等)。“組合”包括摻合物、混合物、合金、反應產物、等等。術語“第一”、“第二”、等等不表示任何順序，數量或重要性，而是用於區分一個要素與另一個要素。術語“一”(“a”和“an”)和“該(the)”不表示數量的限制，並且應被解釋為涵蓋單數和複數，除非本文另有指示或明顯與上下文矛盾。除非另有明確說明，否則”或”意指”及/或”。在整個說明書中提及的“一些實施態樣”、“一實施態樣”、等等意指有關實施態樣所述之特定要素包括在本文所述之至少一個實施態樣中，且可存在或不存在於其他實施態樣中。此外，應理解所述之要素可以任何適當方式組合在各種實施態樣中。“其組合”為開放式且包括：包含所列出之組分或性質中至少一者隨意地與未列出之類似或等效組分或性質之任何組合。

【0170】 除非本文中另有相反規定，否則所有測試標準均為截至本申請案的申請日止有效的最新標準，或者，若主張優先權，則為出現測試標準的最早優先權申請之申請日。

【0171】 除非另有定義，否則本文中所使用之技術及科學術語具有與熟習本申請案所屬之技術人員通常理解者相同的意義。所有引用之專利、專利申請案、及其他參考文獻以其全文引用方式併入本文中。然而，若本申請案中的術語與所併入之參考文獻中的術語矛盾或衝突，則來自本申請案的術語優先於來自所併入之參考文獻的衝突術語。

【0172】化合物係使用標準命名法描述。例如，未經任何指定基團取代之任何位置係理解為具有以指定的鍵或氫原子填充之其價數。不在兩個字母或符號之間的破折號(“-”)係用於指示取代基之連接點。例如，-CHO係透過羰基之碳連接。

【0173】如本文所用，術語“烴基”，無論是以本身使用，或以字首、字尾或另一術語的片段使用，係指只含碳及氫之殘基，除非其特別指明為“經取代之烴基”。該烴基殘基可為脂族或芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和或不飽和。其也可含有脂族、芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和及不飽和烴部分的組合。當烴基殘基被描述為經取代時，其除了碳和氫可含有雜原子。

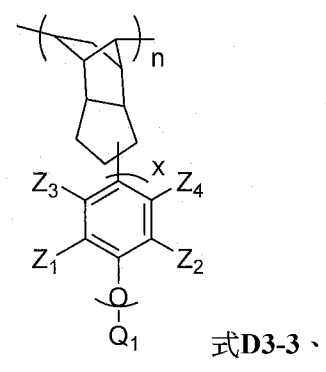
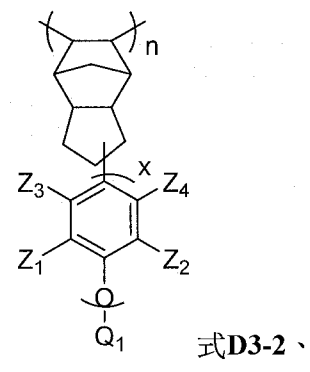
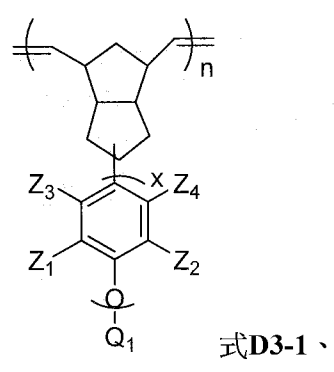
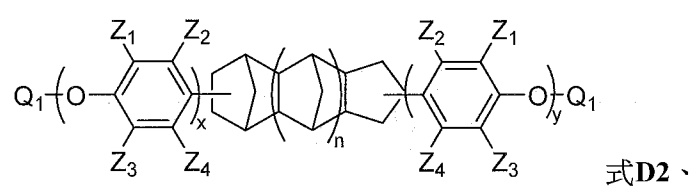
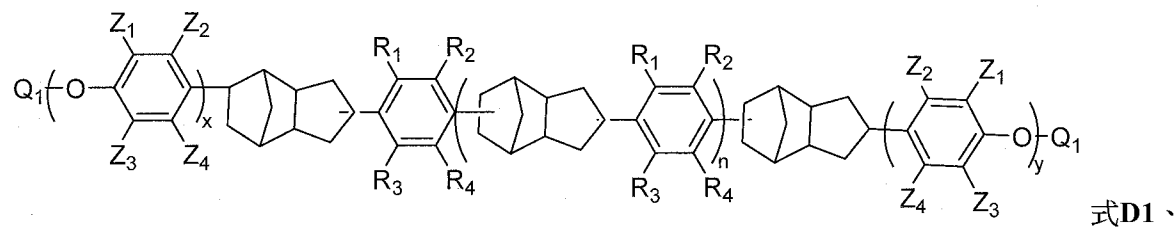
【0174】術語“烷基”意指支鏈或直鏈不飽和脂族烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、二級戊基、及正和二級己基。“烯基”意指具有至少一個碳-碳雙鍵之直鏈或支鏈單價烴基(例如，乙烯基(-HC=CH₂))。“烷氧基”意指經由氧連結之烷基(亦即烷基-O-)，例如甲氧基、乙氧基、和二級丁氧基。“伸烷基”意指直鏈或支鏈之飽和二價脂族烴基(例如亞甲基(-CH₂-)或伸丙基(-(CH₂)₃-))。“環伸烷基”意指二價環狀伸烷基，-C_nH_{2n-x}，其中x為以環化置換的氫數目。“環烯基”意指具有一或多個環及在環中的一或多個碳-碳雙鍵之單價基團，其中所有的環員為碳(例如環戊基和環己基)。“芳基”意指含有特定的碳原子數目之芳族烴基，

諸如苯基、草酮、二氫茛基、或萘基。“伸芳基”意指二價芳基。“烷基伸芳基”意指經烷基取代之伸芳基。“芳基伸烷基”意指經芳基取代之伸烷基(例如，苯甲基)。字首“鹵”意指包括氟基、氯基、溴基、或碘基取代基之一或多者的基團或化合物。可有不同的鹵基(例如溴和氟)之組合或僅有氯基的存在。字首“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)之環員，其中雜原子各自獨立為N、O、S、Si、或P。“經取代”意指化合物或基團經至少一個(例如1、2、3、或4個)取代基取代以代替氫，該取代基可各自獨立地為C₁₋₉烷氧基、C₁₋₉鹵烷氧基、硝基(-NO₂)、氰基(-CN)、C₁₋₆烷磺醯基(-S(=O)₂-烷基)、C₆₋₁₂芳磺醯基(-S(=O)₂-芳基)、巰基(-SH)、硫氰基(-SCN)、甲苯磺醯基(CH₃C₆H₄SO₂-)、C₃₋₁₂環烷基、C₂₋₁₂烯基、C₅₋₁₂環烯基、C₆₋₁₂芳基、C₇₋₁₃芳基伸烷基、C₄₋₁₂雜環烷基、和C₃₋₁₂雜芳基，只要不超過該經取代之原子的正常價。在基團中指明之碳原子數目不包括任何取代基。例如，-CH₂CH₂CN為以腈取代之C₂烷基。

【0175】雖然已描述特定實施態樣，但申請人或其他熟習該項技術者可產生目前無法預見或可能無法預見的替代、修改、變化、改良及實質等效物。因此，如申請之所附申請專利範圍及如其可經修正者意欲包括所有該等替代、修改、變化、改良及實質等效物。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種共聚物，其包含聚苯醚組分和二環戊二烯共聚物組分，該二環戊二烯共聚物組分包含式 D1、D2、D3-1、D3-2或D3-3的結構：



其中：

Z₁和Z₃在每次出現時獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；

Z₂和Z₄在每次出現時獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之C₁-C₁₂烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、C₁-C₁₂烴硫基、C₁-C₁₂烴氧基、或C₂-C₁₂鹵烴氧基，

其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；

R_1 至 R_4 在每次出現時獨立地包含氫、 C_1 - C_{12} 烷基、或
 C_1 - C_{12} 烷氧基；

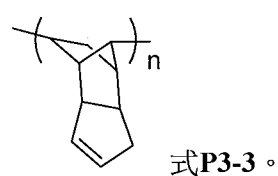
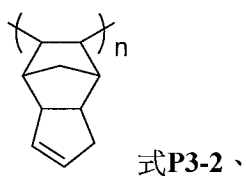
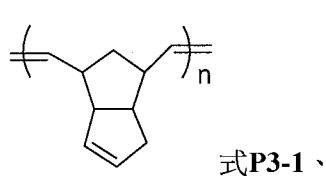
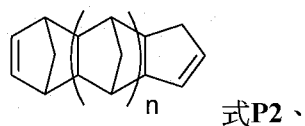
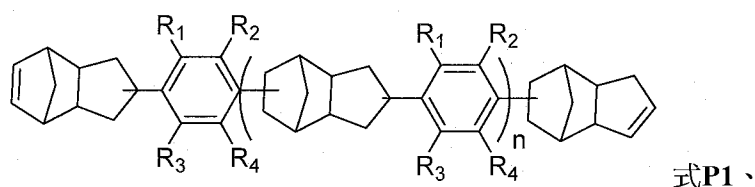
x 為至少 1 至 50；

y 為至少 1 至 50；

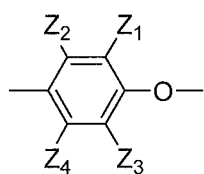
n 為至少 1 至 100；及

Q_1 包含單鍵、氫、或末端官能基。

【請求項 2】如請求項 1 之共聚物，其中式 D1 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P1 衍生，式 D2 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P2 衍生，式 D3-1 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-1 衍生，式 D3-2 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-2 衍生，及式 D3-3 之二環戊二烯共聚物組分係由式 P3-3 衍生，其中 n 為 1 至 100：



【請求項 3】如請求項 1 之共聚物，其中該聚苯醚組分具有下列結構：



Z_1 和 Z_3 各自獨立地包含鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基、或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子；及

Z_2 和 Z_4 各自獨立地包含氫、鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基(其先決條件是該烴基不為三級烴基)、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基、或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子隔開該鹵素和氧原子。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之共聚物，其中該共聚物為由式D1或D2之二環戊二烯共聚物組分衍生的嵌段共聚物。

【請求項5】如請求項4之共聚物，其包含至少兩種包含該二環戊二烯共聚物組分之A嵌段，其中該共聚物為A-B-A三嵌段共聚物。

【請求項6】如請求項4之共聚物，其包含至少兩種包含該聚苯醚組分之B嵌段，其中該共聚物為B-A-B三嵌段共聚物。

【請求項7】如請求項1至3中任一項之共聚物，其包含由該式D3-1、D3-2、或D3-3之二環戊二烯組分衍生的接枝共聚物。

【請求項8】如請求項1至3中任一項之共聚物，其中

該二環戊二烯共聚物組分包含至少一種包含下列的末端官能基：乙烯基苯醚末端官能基、甲基丙烯酸酯末端官能基、丙烯酸酯末端官能基、環氧基末端官能基、羥基末端官能基、氰酸酯末端官能基、胺末端官能基、順丁烯二醯亞胺末端官能基、烯丙基末端官能基、苯乙烯末端官能基、經活化的酯末端官能基、或酸酐末端官能基。

【請求項 9】一種製造如請求項 1 至 8 中任一項之共聚物之方法，該方法包含共價偶合式 P1、P2、P3-1、P3-2、或 P3-3 之二環戊二烯前驅物與經取代或未經取代之單羥基酚。

【請求項 10】一種製造如請求項 1 至 8 中任一項之共聚物之方法，該方法包含：

使經取代或未經取代之單羥基酚與二環戊二烯共聚物組分氧化性聚合以提供該共聚物；或

共價偶合式 P1、P2、P3-1、P3-2、或 P3-3 之二環戊二烯前驅物與聚苯醚寡聚物。

【請求項 11】一種可固化熱固性組成物，其包含如請求項 1 至 8 中任一項之共聚物，及隨意地進一步包含：

交聯劑、固化劑、固化觸媒、固化引發劑、或其組合中之一或多者；

阻燃劑、填料、偶合劑、或其組合中之一或多者；

或其組合。

【請求項 12】一種固化熱固性組成物，其包含如請求項 11 之可固化熱固性組成物的固化產物。

【請求項 13】一種由如請求項 12 之固化熱固性組成物製造的物件，其中

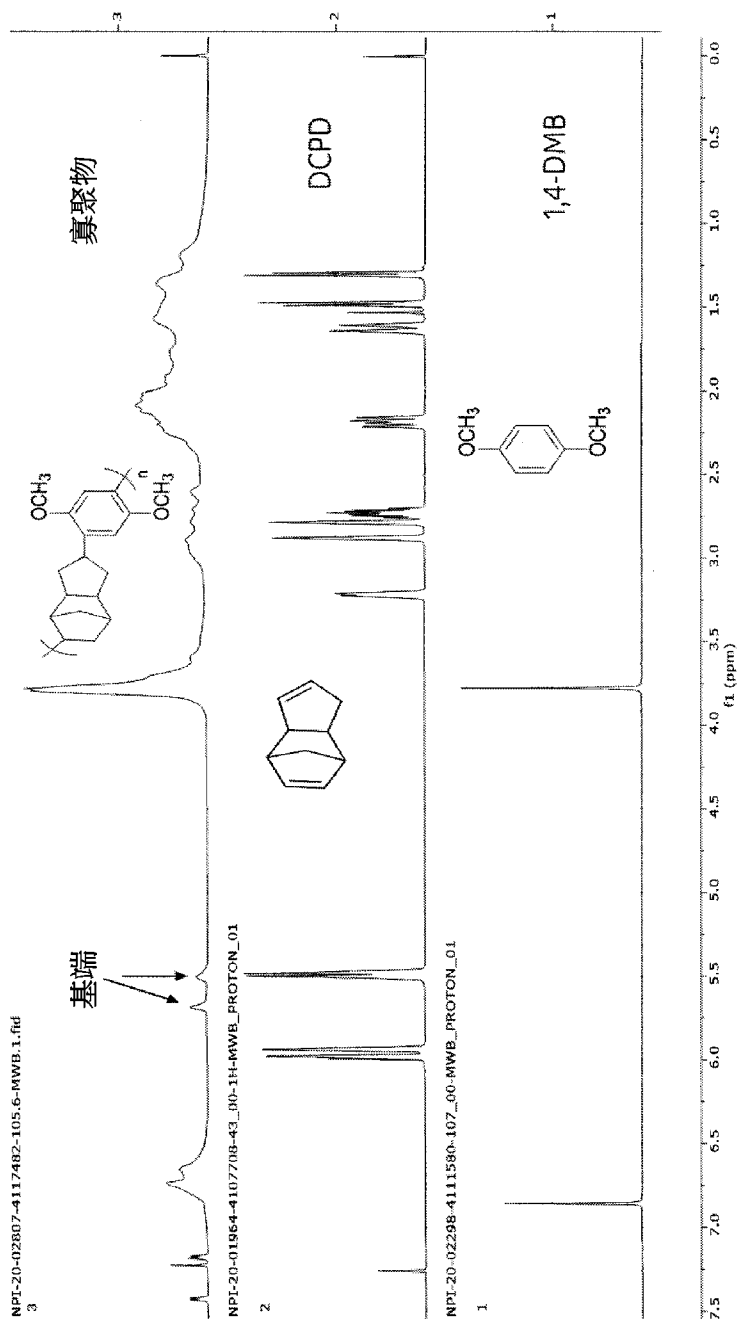
該物件為複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、封裝劑、黏著劑、密封劑、模製組件、預浸體、護罩、澆鑄物件、積層板、或其組合；或

該物件為覆金屬積層板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。

【請求項 14】一種清漆組成物，其包含如請求項 11 之可固化熱固性組成物和溶劑。

【請求項 15】一種由如請求項 14 之清漆組成物製造的物件，其中該物件為纖維、層、塗層、澆鑄物件、預浸體、複合材料、或積層板；或其中該物件為覆金屬積層板。

【發明圖式】



【圖 1】