

I284651

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：2000.06.05 案號：09/587,608 有 無主張優先權
 2000.06.22 09/599,633
 2001.01.20 09/765,819

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（一）

此申請案為我先前在 2000 年 6 月 5 日提出申請的美國序號 09/587608 及在 2000 年 6 月 22 日提出申請的美國序號 09/599633 的部份延續。

本發明關於乙二醛-酚縮合物，其環氧化衍生物，含此縮合物及/或其環氧化衍生物的組成物，含此材料的層板及製造前述之方法。

背景及先前技術

本申請案係關於類似於申請人在 1999 年 12 月 14 日的美國專利案號 6001950 及 2000 年 10 月 31 日的美國專利案號 6140420 之標的，但本發明的多酚類（縮合物）及環氧衍生物顯示在螢光上相較於先前專利有意外較高的增加，而同時顯示出高紫外光（UV）吸收度。

多酚類，例如其製備是由乙二醛與莫耳過量的酚單體如酚本身在酸催化劑的存在下縮合而得，發現與其他多酚類相同方式之用途，以及特別對於製備環氧化多酚類，其能使用於塗料與電子應用以及印刷電路板製造的黏著劑與層板。

乙二醛-酚縮合物包含許多化合物，其含有多酚類，如二-，三-，四-酚類與較高的多酚類。當反應物為酚本身與乙二醛時，多酚類為混合物，其中主要的四-酚化合物為四（4-羥苯基）乙烷（TPE），其亦稱為 1,1,2,2-四（4-羥苯基）乙烷。四（4-羥苯基）乙烷的縮水甘油化產生四（4-羥苯基）乙烷的四縮水甘油乙醚。本發明的多酚類典型地包含約少於 6%，較佳地少於 4% 且特殊地約少於 2% 或 3

五、發明說明(×)

%，如少於 1% 的 TPE。

當自動光學檢查(AOI)是作為品質管制時，如在層板的製造上，本發明的縮合物及環氧衍生物對於螢光及/或UV吸收度的測量是特別有用。在環氧化之後，其可單獨使用，作為與環氧樹脂的加合物，與酚的酚醛清漆樹脂環氧化縮合物的化合物，或與傳統酚的酚醛清漆樹脂及/或先前的技術乙二醛-酚縮合物混合，如同那些在美國專利案號 6001950 中者，其等沒有本發明的高螢光。高 UV 吸收值對於用在電子應用的層板製造是所欲的，例如高密度多層印刷電路板。

申請人已發現製程條件及使用草酸做為催化劑以得到多酚類，環氧衍生物及含有前述之具有令人意外的高螢光、帶有相當高的 UV 吸收度的組成物。在一般用於 AOI 品質管制的波長內，螢光實質上比藉由其他方法及催化劑所製備的乙二醛-酚縮合物高。可感光材料可與這些縮合物同時使用。

在本發明中，多酚類可獲得帶有令人滿意的光學性質，而且視用來製造多酚類的方法而定，具一個或更多另外所欲的性質如：(a) 製備一個基本上無金屬離子的多酚類，其不依賴於催化劑過濾或中和作用與水沖洗步驟，其中酚單體的回收被簡化且在這些例子中反應器產率增加，其中該催化劑不與金屬離子中和；(b) 在有機溶劑中，製備有溶解性增加的多酚類；(c) 以乙二醛的單一添加及單獨的真空蒸餾實行縮合，然而某些其他方法利用多重乙二

五、發明說明 (7)

醛添加及真空蒸餾；或是四（4-羥苯基）乙烷的量可能意外的低。

用於本申請案中之用語”醛等量物”是指為當藉由下列描述的方法測量時，在加入的乙二醛或是殘留在反應混合物或產物的醛類。這類測量是用已反應的醛等量物相較於進料至反應混合物的醛等量物報告。因此，如果進料至反應器的乙二醛的醛等量物的測量顯示總共 X 的醛等量物，且反應之後在反應混合物的測量顯示 1/2X 的醛等量物，因此反應的醛等量物為 50% 的進料量。所指為”反應性酮”之某些酮基也藉由下列測試方法測量。酮基可能在縮合反應期間形成且這些包含於醛等量物的測量，以及認為是在此的醛等量物的部分。術語”反應性酮”用來描述那些影響醛等量物百分比的酮類。

對於決定醛等量物的方法是藉由取 10 克的反應混合物且以 50ml 甲醇稀釋。然後以稀釋的氫氧化鈉調整 pH 至 3.5。然後將 25ml 的 10% 鹽酸羥胺水溶液攪拌加入已調整 pH 的樣品。樣品攪拌 10 分鐘，然後樣品以 0.25 當量濃度 (N) 氫氧化鈉逆滴定至 pH3.5。於逆滴定樣品至 pH3.5 所使用的氫氧化鈉溶液毫升數 (mls) (滴定物) 是用來計算醛等量物。

然後，對於樣品的醛等量物以下列公式計算：(2.9 乘以 0.25 乘以氫氧化鈉滴定物的 mls)。然後藉由此公式所得的值相當於藉由上述方法所得醛等量物且使用以 1 克的未加熱酚單體及乙二醛混合物為基礎的公式，其以乙二

五、發明說明 (ㄨ)

醛對酚單體的重量比計直至那個時間或在問題中的時間，在對可能曾被加入或移除的水，例如藉由蒸餾，修正之後，以決定已反應的醛等量物的百分比。

除了決定醛等量物的上述方法之外，起始乙二醛的醛基可單獨與在反應混合物或產物中的醛基與反應性酮基比較以決定已反應的醛基與反應性酮基的量。在百分比的計算中，須再次對水的加入或移除調整，且於問題時所使用的酚單體對乙二醛的重量比是相當於含未反應乙二醛的起始混合物重量比，應記住每莫耳的乙二醛有二個醛基。

除非另外指明，在此的螢光測量是以當於約 450 到 650nm 的範圍測量時，對於溶解於四氫呋喃的 0.05% 多酚類或其衍生物溶液，在 442nm (十億分之一公尺) 的激發波長的最大計數為基礎。雖然在 450 到 650 的範圍測量，但對於本發明的產物的最大計數是發生於 525-535nm 範圍。此為比較於在此申請案的測量的最大計數。最大計數的測量的時間以及在激發期間所測量的時間是相同的，這類激發時間也指為"取得時間"，而且在此申請案中測量的這類時間不是半秒就是一秒。

當多酚類或其衍生物是和從 Aldrich 化學公司購買的吡啶橘鹼比較，所有實驗的條件相同，除了吡啶橘鹼是稀釋的且以溶解於甲醇的 0.31 毫克/升 (毫克每升) 的濃度測量。此濃度的吡啶橘鹼產生如同於申請人的美國專利案號 6001950 中對於實例 7 的樹脂於 THF 中的 0.05 重量% 溶液之約相同量的螢光。

五、發明說明（ \angle ）

吡啶橘鹼本身當被 Milwaukee, WI 的 Aldrich 化學公司販賣時，為包含約 75% 染料的溶液。Aldrich 化學公司的吡啶橘鹼是敘述於 Aldrich 化學公司 2000~2001 年的目錄第 33 頁。使用的測量儀器為 CM 1000 儀器。CM 1000 所指為 Cure Monitor 1000，其為 Maumee, Ohio 的 Spectra 集團有限公司所製造。取得時間為在指定波長的暴露時間。計數為對於資料輸出的許多光測量裝置所使用的基本單位，且所指為累積訊號的數位化過程。在被 Maumee, Ohio 的 Spectra 集團有限公司使用的 CCD 偵檢器例子中，且使用於在此前述的數據，光於偵檢器上產生電子電荷，其藉由數位器連續讀出。數位器是設定為對約讀出每 10 個單位電荷(電子)為一個計數。

本發明的 UV 吸收值是由多酚類或其衍生物樣本，其藉由溶解討論中的物質於每 20ml(毫升)的 THF（四氫呋喃）0.020 克的濃度所製備而獲得，且吸收度的測量是在 350nm（十億分之一公尺）或 365nm 進行。

發明摘述

在一方面，本發明關於多酚類，其具有比申請人的美國專利案號 6001950 的實例 7 至少高於 30%，較佳地至少高於 50% 且特別地至少高於 80% 的螢光。從 Aldrich 化學公司購買的吡啶橘鹼的濃度是以甲醇稀釋至 0.31 毫克/升已用於此申請案中，以使其有如同上述 950 專利的實例 7 相同的螢光強度。

在另一方面，本發明是關於酚單體和乙二醛的多酚

五、發明說明 (6)

類，在此的多酚類在 350nm 至少有約 0.400 的紫外吸收度且/或在 365nm 至少約 0.220 以及如上段所描述的最小螢光。較佳地，本發明的多酚類在 350nm 將有至少約 0.500 的紫外吸收度且在 365nm 至少 0.300，其幾乎相同於 950 專利。

在其他方面，本發明係關於本發明的多酚類，由此製備的環氧產物，含有多酚類或其環氧化衍生物的組成物以及與其他酚類的酚醛清漆樹脂及/或其環氧化衍生物的組成物。

在另一方面，本發明係關於包含新穎的多酚類，環氧化衍生物及其組成物的層板以及此層板的製造方法。

在更多的方面，本發明是關於製備本發明的多酚類產物的方法。

發明詳述

酚單體

酚單體為酚本身或視情況其中高達 20 莫耳百分比的酚被另一個具有 7 到 9 個碳原子的單環-一元的酚單體所取代。當該其他的酚單體與酚本身一起使用時，該酚單體通常以加入總酚單體的約 5 莫耳百分比到 20 莫耳百分比的量使用。在此所使用的術語"乙二醛-酚縮合物"，"多酚類"或僅"縮合物"係用以描述乙二醛-酚以及其中以另一酚單體取代高達 20%的酚者。有提及其他的單環-一元酚單體例證可為那些具有 1 到 3 個碳原子的烷基或烷氧基取代於單環-一元酚或其混合物的對、鄰或間位。較佳的單環-一元酚包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

3-甲基酚，3-乙酚，3-甲氧基酚及3-乙氧基酚。乙二醛-酚縮合物為乙二醛與酚本身或其中不超過約10莫耳%的酚被另一酚單體取代的酚之縮合物是較佳的。

乙二醛反應物

乙二醛反應物可為不同形態，如相當純的乙二醛單體，聚合的乙二醛或溶於水中的乙二醛。例證地，正常使用的乙二醛為在水中的乙二醛以重量計為30%到60%的溶液且特別地為在水中的40%。

酸催化劑

使用於本發明對於酚單體和乙二醛的縮合反應的酸催化劑為草酸，如此的催化劑可藉由蒸餾反應混合物溫度約在140°C以上，從反應混合物移除。

草酸可使用以不同的型態，例如純化合物，二水合物或關於此的混合物，所有的此類物質在此稱為草酸。草酸催化劑分解成揮發性組成物在溫度約140°C以上。

本發明的多酚類可藉由兩種不同的方法製備。

以第一種方法製備乙二醛-酚縮合物

在對製備本發明的乙二醛-酚縮合物(多酚類)的第一種方法中，當酚在約110°C到約140°C時，加入乙二醛以形成反應物但是蒸餾去水。在此高達20莫耳%的另一種單環及一元的酚單體，如此的單體有7到9個碳原子，可取代一部份的酚。反應是在約0.5%到4%的草酸存在下進行，其以酚或酚與前述另外的酚單體的總重量為準。乙二醛的總量對酚或酚與前述另外的酚單體一起的莫耳比率可從約

五、發明說明(8)

0.15 到 0.25 變化。反應在溫度約 110°C 到 140°C 且水的蒸餾是持續至至少約 85% 的乙二醛之醛等量物已反應。

以第一種方法製備乙二醛-酚縮合物的反應條件

當酚單體或關於此的混合物加熱至約 110°C 到約 140°C 的溫度範圍內且較佳地約 120°C 到約 130°C 時，乙二醛加到酚單體，亦即是酚或酚與另一種酚單體。草酸催化劑較佳地於乙二醛加入的時候，存在於加熱的酚單體。當乙二醛正在加入時，水蒸餾出反應物。乙二醛以不會將反應混合物的溫度降至約 110°C 以下的速率加入。例證地，乙二醛的加入典型地約需 1 到 3 小時。

於藉由本發明的第一種方法製造乙二醛-酚縮合物時，乙二醛對酚類（酚或酚加其他的酚單體）的莫耳比率，對每莫耳加入的酚類是從約 0.15 到 0.25 莫耳的乙二醛，且較佳地對加入的每莫耳酚類，是從約 0.16 到 0.23 莫耳的乙二醛。對於加入的每莫耳酚類，少於約 0.15 莫耳的乙二醛的總莫耳比率會產生較多的四酚類，如 TPE，其基本上對於上述 AOI 品質管制的範圍，缺乏紫外吸收度。對於每莫耳酚類，大於約 0.25 或 0.27 莫耳的乙二醛莫耳比率，導致較長的反應時間以及似乎產生具有較高黏度的產物。

對於醛與酚單體的縮合反應，在催化劑的移除或反應混合物的冷卻之前的總時間，典型地從約 6 到約 14 小時變化且較佳地約 7 到約 10 小時。

以第二種方法製備乙二醛-酚縮合物

在對製備本發明的乙二醛-酚縮合物（多酚類）的第一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

種方法中，乙二醛與酚以對每莫耳的酚或酚隨另一種單環且一元的酚單體約 0.15 到約 0.27 的乙二醛的莫耳比率反應，在其中如此的酚單體有從 7 到 9 個碳原子，且在其中以重量計，從約總量 0.5% 到 4% 的草酸做為催化劑用於此方法中，催化劑的數量是以酚或酚與前述另一種酚單體一起的重量為準，前述的方法由下列步驟組成：

(A) 加熱且在真空下將水蒸餾出混合物，於溫度約 55°C 到約 90°C，在其中混合物實際上包含所有要加入於反應的乙二醛、酚及至少 5%，以重量計的水，而且在其中酚的數量，以要加入反應的總酚單體的重量計從約 5% 到約 20%；

(B) 持續加熱且較佳地在真空下從混合物蒸餾出水，直到在混合物中水的數量，以混合物的重量計從約 5% 到 30%；

(C) 加入從約 0.2% 到約 1% 的草酸數量至混合物，以形成反應器中的反應混合物，前述草酸的數量是以要加入反應的酚單體的總數量為基礎，且加熱反應混合物在約 80°C 到 125°C 的溫度範圍內，直到從約 15% 到約 40% 的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應；

(D) 加入草酸及酚的剩餘物，在其中要加入反應器的高達約 20 莫耳% 的酚選擇性地以另一種單環及一元酚單體取代，前述的單體有從 7 到 9 個碳原子，且加熱反應混合物在約 105°C 到約 135°C 的溫度範圍，直到至少總共 85% 的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應；

五、發明說明(、。)

在第二種方法的修正中，乙二醛-酚縮合物的製備是藉由實質上加入所有的乙二醛及以要加入到反應器的酚單體總量的重量計，從約 5%到約 20%的酚，且以要加入於反應器的酚單體總量為準，約 0.2%到約 1%的草酸，以形成反應混合物，在其中反應混合物包含以重量計，從約 10%到 30%的水；加熱混合物在約 80°C 到 125°C 的溫度範圍，直到約 15%到約 40%的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應；將草酸及酚的剩餘物加入，在其中前述的酚單體為酚或酚與另一種單環及一元酚單體，前述的另一種單體有從 7 到 9 個碳原子，前述另一種酚單體的數量高達至要加入反應器的酚單體總量的 20%莫耳；且加熱此反應混合物在約 105°C 到約 135°C 的溫度範圍，直到至少 85%的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應。

在第二種方法的起始反應混合物中的水，通常至少約 5%到約 30%且較佳地 10%到 20%，以反應混合物的重量計。然而水的數量可能實際上較高，例如 60%或更多，但然後應被蒸餾出混合物，於任何催化劑加入之前，以使其降至以反應混合物的重量計，約 5%到 30%的濃度且較佳地約 10%到 20%。典型地，水是由於所使用的乙二醛為水溶液而存在。

對於第二種方法的反應條件及修正

藉由第二種方法，在乙二醛-酚縮合物的製備中，乙二醛對酚類(酚或酚加上其他的酚單體)的莫耳比率，對於每莫耳的酚單體，從約 0.15 到 0.27 莫耳的乙二醛，且較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（\ \）

地對於加入到反應器的每莫耳酚單體，約 0.16 到 0.25 莫耳的乙二醛。對於每莫耳加入的酚類，總莫耳比率少於約 0.15 莫耳的乙二醛，產生更多的四酚類，如 TPE，其基本上於上述給予的範圍，對於 AOI 品質管制缺乏光學性質。對於每莫耳的酚單體，比率大於 0.27 莫耳的乙二醛，導致較長的反應時間及似乎產生的產物帶有較多的黏度。

起始地，在對於製造本發明的多酚類的第二種方法修正中，實際上所有的乙二醛是與以加入到反應器的酚單體總重量為準，只有約 5%到約 20%且較佳地約 7%到 15%的酚混合。特別地，由於乙二醛一般的銷售是以水溶液，在反應中水的數量常在 30%以上。為移除水份至 30%的程度或更少，酚、乙二醛及水的混合物是加熱至約 55°C 到約 90°C 的溫度範圍，且較佳地約 60°C 到約 80°C 且與真空的應用一起，以將過量的水份蒸餾出混合物。然而如果混合物含有少於約 30%的水且在水的蒸餾中，以到達水必要的數量，酚不需要與乙二醛混合，則對於水移除的步驟可以省略，即使當混合物含有以重量計多於 30%的水。關於這一點，相信對於水的蒸餾以使起始混合物的水含量到 30%或更少的唯一目的，是爲了增加反應速度。在酚與乙二醛水溶液的混合物中，酚對於水的蒸餾作爲稀釋劑且幫助保持乙二醛爲流體。

當在混合物中水含量少於 30%時，在上述的修正中一部份的草酸催化劑加入混合物。在此階段，加入催化劑的比率是從約 0.2 到約 1%且較佳地約 0.4%到約 1%，以加入

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄨ)

到反應器的酚單體總量為準。此時包含一部份催化劑的反應混合物是加熱在約 80°C 到約 125°C 的溫度範圍，且較佳地約 110°C 到約 120°C。加熱持續直到約 15% 到約 40% 且較佳地約 20% 到約 30% 的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應。

於上述修正中，在約 15% 到 40% 的醛等量物或醛基與反應性酮基的反應之後，催化劑及酚單體的剩餘物加入到反應混合物。酚單體為酚或酚類，其有要加入至反應混合物中高達 20% 莫耳的酚單體，以酚單體而不是酚取代。

於上述的修正中，在剩餘的催化劑及酚單體的加入之後，反應混合物再次加熱至約 105°C 到約 135°C 的範圍，且較佳地約 110°C 到約 130°C，直到至少 85% 的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應。

在第二種方法及其修正中，對於醛與酚單體的縮合反應到有至少 85% 的的醛等量物或醛基與反應性酮基已反應時的總時間，典型地將從約 5 到約 15 小時變化，且較佳地約 7 到約 12 小時。

對於乙二醛-酚縮合物製備的第一及第二種方法

當對於多酚類製備的反應溫度小於約 120°C 時，可能要使用在真空之下的蒸餾以去除水分。水在催化劑的移除期間或甚至在未反應的酚單體的移除期間，也被蒸餾出。

對於藉由蒸餾移除草酸催化劑的溫度，通常在 140°C 以上，但小於約 170°C。對於移除，通常藉由分解以及草酸分解產物的後續蒸餾，將溫度升至 140°C 到約 170°C 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(續)

上，特別地約 155°C 到約 160°C。然而，溫度能上升至約 200°C 及在真空蒸餾之下，以移除催化劑並且也移除未反應的酚單體。

從反應物移除催化劑是在總醛等量物的醛等量物或醛單元與反應性酮單元至少約 85% 已反應，或單單醛單元與反應性酮單元之後已反應較佳，且較佳地當至少約 90%，且特別地 93% 的如此醛等量物或前述的單元已反應。然而，在必要的反應之後，亦即是在至少 85% 的醛基已反應之後，反應混合物可冷卻且儲存，即使其仍含有水分、催化劑及自由的或未反應的酚單體。在此階段，反應混合物也可認為是乙二醛-酚的原始縮合物。然後乙二醛-酚的原始縮合物可加熱至約達 200°C 的溫度，較佳地在真空之下藉由移除剩餘的水分、草酸催化劑與所有但約有 5% 或更少的自由、未反應的酚單體，以製備乙二醛-酚縮合物。

當催化劑從反應混合物移除時，所有或實際上所有的水是從反應混合物移除。在催化劑的清除之後，任何殘留在反應混合物的水份，可藉由蒸餾以移除未反應的酚單體。

在水及草酸催化劑的移除之後，未反應（自由的）酚單體通常從反應混合物移除，以致使反應混合物的自由酚單體含量以反應混合物的重量計，少於約 5%，較佳地少於約 2%，且特殊地少於約 1%。

未反應的酚單體的移除是藉由傳統方法獲得，如在酚醛清漆樹脂中未反應酚的移除，例如藉由在真空下，於上

五、發明說明 (續)

升的溫度加熱反應混合物的瞬間蒸餾。因此，溫度可高達至約 195°C 或 200°C，在約 20 到 30 英吋汞柱的真空之下。在如此溫度真空之下，蒸汽通氣也能用來移除產物的未反應酚單體。

同時帶有酚單體例如酚的移除，或跟隨於催化劑的移除後，作為單獨的步驟，反應混合物是可選擇地在從約 170 到 220°C 的溫度加熱，較佳地在真空之下，且特殊地在真空之下從約 180°C 到約 195°C。如此的加熱是進行約 0.25 到 3 小時的期間，且較佳地約 0.5 到 2 小時。加熱在約 170°C 或 175°C 到約 200°C 的溫度，約 0.25 到 3 小時，通常增加多酚類的螢光值。所有或部份的如此加熱可於酚單體於真空下移除的時候進行。視情況選用地，帶有 5% 或更少的未反應酚單體的多酚類可以用惰性氣體通氣，且加熱在約 175 或 170°C 到 200°C 的範圍，較佳地在真空之下，約 0.5 到 3 小時。有提及的惰性氣體例證可為氮氣或氫氣。最後多酚類產物冷卻且通常粉碎，例如片狀。

藉第一種方法的乙二醛-酚縮合物

藉由上述描述的第一種方法製造的乙二醛-酚縮合物的性質如下：

性質	概括的範圍	較佳的範圍
Mw/Mn	400-700/300-450	420-600/320-400
於 175°C 黏度，cps	300-2000	350-1000
自由酚(%)	0-5	<2% 且特別地 <1%
四酚乙烷，如 TPE	0-2	<1%

五、發明說明(續)

在 350nm 的 UV

吸收度 至少 0.400 至少 0.500

在 365nm 的 UV

吸收度 至少 0.220 至少 0.300

螢光：藉本發明第一種製備的方法的乙二醛-酚縮合物當與吡啶橘鹼比較，在此上述的測量條件之下，其螢光至少約高於 50%，且較佳地至少高於 80%。

本發明的第一種方法的環氧丙基化乙二醛-酚縮合物，在此上述的測量條件之下，將至少有高於 30%，且較佳地至少高於 40%的吡啶橘鹼的螢光。第一種方法的縮水甘油化乙二醛-酚縮合物也有紫外線 (UV) 吸收度在 350nm 至少 0.300，且較佳地至少 0.350 且/或在 365nm 的 UV 吸收度至少 0.180，且較佳地至少 0.200，藉由在此上述給予的方法。

藉第二種方法的乙二醛-酚縮合物

藉由第二種方法的乙二醛-酚縮合物的性質是如下：

<u>性質</u>	<u>概括的範圍</u>	<u>較佳的範圍</u>
Mw/Mn	400-700/300-450	420-600/320-400
於 175°C 黏度，cps	600-2500	700-1800
自由酚(%)	0-5	<2%且特別地<1%
四酚乙烷，如 TPE	1 到 6	1 到 4
在 350nm 的 UV		
吸收度	至少 0.465	至少 0.530
在 365nm 的 UV		

五、發明說明 (\、\)

吸收度	至少 0.274	至少 0.300
-----	----------	----------

藉由第二種方法製造的多酚類產物的螢光，在此前述的情況之下，至少高於 30%，且較佳地至少高於 35% 的吡啶橘鹼。

本發明的第二種方法的縮水甘油化乙二醛-酚縮合物，在此上述的測量條件之下，將至少有等於，且較佳地至少高於 20% 的吡啶橘鹼的螢光。藉第二種方法的本發明縮水甘油化乙二醛-酚縮合物將有紫外線 (UV) 吸收度在 350nm 至少 0.300，且較佳地至少 0.350 且/或在 365nm 的 UV 吸收度至少 0.180，且較佳地至少 0.200，藉由在此上述給予的方法。

環氧化物的製備

由本發明的多酚類 (乙二醛-酚縮合物) 所製備的環氧化產物，繼續帶有多酚類的較高螢光及 UV 值，雖然多酚類的數量由於環氧化產物的聚酚部分的稀釋且這些光學性質因此而降低。

本發明的多酚類環氧化產物，可藉由至少二種不同的傳統路徑製備。一種路徑是藉由在鹼金屬氫氧化物的存在下，乙二醛-酚縮合物與鹵化丙二醇的反應，以形成多酚物的環氧丙基醚。如此的環氧化產物典型地將有約 190 到 230 的環氧等量重量，且較佳地約 205 到 225。另一路徑是藉由莫耳過量的預先形成的多官能性環氧化物與乙二醛-酚縮合物反應。如此藉由後者路徑的環氧化產物，典型地將有約 140 到 250 的環氧等量重量 (WPE)，且較佳地約

五、發明說明 (\ ()

160 到 230。

對於聚環氧化物的製備，在第一種路徑中，聚環氧化物是在鹼金屬氫氧化物的存在下，如氫氧化鈉或氫氧化鉀，藉由乙二醛-酚縮合物與過量的表氯醇接觸而製備，在約 50°C 到 80°C 的溫度範圍內。可使用的可選用性催化劑，如季銨鹽。此反應可在惰性溶劑的存在下完成，包含醇類，如乙醇、異丙醇、甲-異丁醚 (MIBK)、甲苯、乙醚及關於此的混合物。

對於藉由第一種方法製備聚環氧化物的另一種方法是敘述於 1985 年 5 月 21 日 Ciba Geigy 公司的 U.S.4518762，其在此藉由參考完全合併。簡明地，在此製程中，多酚類，較佳地為乙二醛-酚的純化產物是在 40°C 到 100°C 的溫度反應，在缺乏任何特定於氯丙二醇醚中間體形成的催化劑之下，以反應混合物為準，在以較低烴醇或較低烴氧醇共溶劑的重量計，2 到 25% 的存在下，帶有以酚氫氧值為準的過量表氯醇，在以反應混合物為準，以重量計的 0.5% 到 8% 的水存在下，以及每酚氫氧基帶有 0.9 到 1.5 的固態鹼金屬氫氧化物的等量物，以產生多酚類的環氧衍生物且在此在整個期間，於反應混合物中有 0.5% 到 8% 以重量計的水，使用直徑約 1mm 珠狀的固態鹼金屬氫氧化物，其氫氧化物是按比例或連續地加入至反應混合物，在逐漸增加的加成程序期間，且然後分離此環氧化熱塑性酚-甲醛樹脂。

在對於環氧化樹脂的製備路徑中，其包括將莫耳過量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

的預先形成的多官能基環氧樹脂與乙二醛-酚縮合物反應，以重量計的一部的此縮合物與約 4 到約 8 部份的聚環氧化物利用催化劑例如氫氧化鉀，苯甲基二甲氨，苯甲基三甲基氫氧化鉍，二甲咪唑及 2,4,6-三(二甲基胺基甲基)酚，在約 100°C 到約 150°C 反應。典型的催化劑量以反應質量為準，大約為 0.1% 到約 0.6%。對於與本發明的多酚類反應的典型聚環氧化物為那些雙環氧丙基醚樹脂，例如 2,2-雙(4-羥酚基)丙烷；雙酚 F；間苯二酚；2,2-二甲基-1,3-丙二醇；1,4-二甲醇環乙烷及關於此的混合物的雙環氧丙基醚樹脂。

本發明的多酚類也可藉由使用於與表氯酚反應中鹼數量的降低而部份地環氧化，且不犧牲想要的光學性質。例證地，在上述描述的第一路徑的方法中，燒鹼的量降低至 40% 到 70% 提供部份環氧化衍生物。

乙二醛-酚縮合物的"殘餘物"或"殘餘量"術語，係參照於反應產物，例如在和環氧樹脂的反應中，乙二醛-酚衍生的部份。殘留的數量為本發明使用於製造反應產物，如樹脂或化合物的乙二醛-酚縮合物的數量。例證地，如果 10 克的乙二醛-酚縮合物與 40 克的環氧化物反應，則此混合物的乙二醛-酚縮合物殘餘物將為 10 克。如果 20 克的乙二醛-酚縮合物也被縮水甘油化且此縮水甘油化產物接下來與酚-甲醛類樹脂反應，則乙二醛-酚殘餘物將仍為 20 克。

除非文內其他方面顯示，本發明的多酚類與不同的樹脂，例如關於此的環氧樹脂衍生物(包括縮水甘油化多酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

類) 及酚的酚醛清漆樹脂為反應性，可硬化的材料。

本發明的乙二醛-酚縮合物典型地，將有小於以重量計的金屬離子的百分比濃度：對鈉約 0.005%；對鈣 0.003%；對鐵 0.003%；及對鉀 0.002%，對這類離子的總濃度小於約 0.013%。

本發明的縮合物可單獨使用以硬化環氧樹脂，但較佳地是與其他的環氧樹脂硬化劑混合使用，如傳統酚-甲醛樹脂，例如某種無本發明的高螢光值樹脂。如此的其他硬化劑可包含以如此硬化組成物的重量計，約 50% 到 97%，且乙二醛-酚縮合物能由以如此硬化組成物的重量計，約 1% 到 50% 所組成。較佳地，其他硬化劑可包含以如此硬化組成物的重量計，從約 50% 到 95%，且乙二醛-酚縮合物可包含以如此硬化組成物的重量計，約 1% 到 50%。約 10 到 30 部的此類型硬化組成物可用來硬化 100 部的環氧樹脂。

對於每 100 部的傳統環氧樹脂，亦即其沒有本發明的高螢光值，或單獨的樹脂，本發明的組成物可包含以環氧樹脂的重量為準，約 1 到 35 部的本發明的乙二醛-酚縮合物，關於此的環氧化衍生物以及含有縮合物與環氧化衍生物的混合物。

當使用於電子應用時，如對於印刷電路板製造的層板，本發明較佳的聚環氧化產物將典型地包含下列組成，以環氧樹脂的 100 部為準，例如環氧樹脂如雙酚 A 的雙環氧丙基醚：

(a) 約 10-30 部的硬化劑，如酚-甲醛熱塑性樹脂；

五、發明說明()

(b)約 1 到 30 部，且較佳地約 2-20 部的由本發明的縮水甘油化多酚類，本發明的環氧樹脂與多酚類的反應產物，本發明的多酚類及關於此的混合物所組成的群體所選擇的一種成份；及

(c)視情況選用環氧樹脂硬化加速物。

在本發明中有用的環氧樹脂可為傳統的環氧樹脂，亦即是那些不含有本發明的高螢光乙二醛-酚殘留物。如此的樹脂可能有約 190 到約 10000 的 WPE 值，且較佳地約 190 到約 500。如此傳統的環氧樹脂或單獨環氧樹脂，有提及的例證，可為那些雙環氧丙基醚樹脂，如那些藉由在鹼金屬氫氧化物的存在下，二羥基化合物與過量的表氯醇接觸而製備，具有上述提及的 WPE 值，在此的二羥基化合物可為：雙酚 A；溴化雙酚 A；特別地四-溴化雙酚 A；雙酚 F；間苯二酚；2,2-二甲基-1,3-丙二醇；1,4-二甲醇環己烷及類似物；及關於此的混合物。如此的樹脂也可參照為是以包含的二羥基化合物，例如雙酚 A 為準或由此衍生。如此傳統的環氧樹脂也可為：環氧酚熱塑性酚-甲醛樹脂；環氧甲酚熱塑性酚-甲醛樹脂；芳香基環氧丙基胺樹脂，如三環氧丙基-p-對氨基酚；N,N,N',N'-四環氧丙基-4,4'-二胺基二苯甲烷；酚熱塑性酚-甲醛樹脂的環氧丙基醚；o-甲酚/甲醛熱塑性酚-甲醛樹脂的環氧丙基醚；甲基丙烯酸環氧丙酯的聚縮水甘油化共聚物，在其中共單體含有不飽和化合物，如丙烯酸化合物，甲基丙烯酸化合物及苯乙烯；以及不同傳統環氧樹脂的混合物。非縮水甘油化環氧樹脂也可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (A)

被使用。如此非縮水甘油化的環氧樹脂的例子包含：二氧化萘(每環氧樹脂重量為 85)；二氧化環己烯乙烯；二氧化二乙烯苯；5-乙烯基-2-二融環[2,2,1]-庚烯-[5]二氧化物(每環氧樹脂重量為 76)；1,5-庚二烯二氧化物；1,7-癸二烯二氧化物。非縮水甘油化環氧樹脂化合物，較佳地同時與縮水甘油化環氧樹脂使用且也作為稀釋劑。

傳統的環氧樹脂可為延緩燃燒的環氧樹脂，如鹵化的環氧樹脂，例如氯化或溴化環氧樹脂。如此溴化的環氧樹脂有提及的例證，可為雙酚 A 的雙環氧丙基醚的溴化產物，例如 Shell 化學公司的 EPON1124(CAS No. : 26265-08-075)。如此溴化的環氧樹脂可與其他環氧樹脂使用於延緩燃燒的合成物。

本發明較佳的非傳統環氧樹脂包括：酚與乙二醛的縮水甘油化多酚類，在其中於縮水甘油化之前的多酚類藉由在此給予的測試方法，有至少高於吡啶橘鹼的螢光 30%，或是本發明的縮水甘油化多酚類，藉由上述給予的測試方法，有至少相等於吡啶橘鹼的螢光；而且對於每部的本發明的酚與乙二醛的多酚類，約 4 到 8 部份的傳統縮水甘油化環氧樹脂的反應產物，藉由在此上述給予的測試方法，有至少高於吡啶橘鹼的螢光 30%，或如此獨特的反應產物，藉由在此上述給予的測試方法，有至少等於吡啶橘鹼的螢光。

環氧硬化加速劑可以充分加速環氧樹脂硬化的數量使用。一般地，如此數量是以 100 部的環氧樹脂為準，從

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (77)

0.05 到 0.5 部，且特別地約 0.1 到 0.2 部。這類加速劑包括 2-甲咪唑，2-乙基-4-甲基異二氮二烯五環，胺如 2,4,6-三(二甲基胺基甲基)酚與苯甲基二甲氨以及有機磷化合物，如三-丁基磷與三苯基磷。

反應性的稀釋劑也可能存在以降低黏度及改善操作特色。反應性稀釋劑的例子包括 2,2-二甲基-1,3-丙二醇環氧丙基醚；丁二醇環氧丙基醚；間苯二酚環氧丙基醚；及 1,4-二甲醇環己烷環氧丙基醚。

許多已知於技術中，可使用於環氧樹脂的硬化劑。其包括但不限制於芳香基胺，聚醯胺基氨；聚醯胺；二氰二胺；酚-甲醛酚醛清漆；三聚氰胺-甲醛樹脂；三聚氰胺-酚-甲醛樹脂；及 2,4-二胺基-6-苯基-s-三氮陸環-酚-甲醛樹脂。

當酚醛清漆作為硬化劑時，通常使用催化劑(加速劑)且可能從三級有機胺選擇，如 2-烷基咪唑；苯甲基二甲氨；及磷如三苯基磷以及其混合物。

酚醛清漆硬化劑為酚與醛或酮的縮合產物，在其中酚可從酚本身、甲酚、二甲酚、間苯二酚、雙酚 A、對-苯基苯酚、萘酚及其混合物中所選擇。對於酚單體的取代基包括羥基，1 到 4 個碳原子的烷基，1 到 4 個碳原子的烷氧基以及苯基。酚醛清漆及二氰二醯胺是較佳的硬化劑。特別較佳的硬化劑為酚-甲醛酚醛清漆及間-甲酚-甲醛酚醛清漆，其分子量約為 300 到 5000，且較佳地約 1000 到 5000。可提及用於酚醛清漆硬化劑的製備上醛的例證可為

五、發明說明(23)

甲醛、乙醛、苯甲醛及羥基苯甲醛。可提及用於酚醛清漆硬化劑的製備上酮的例證可為丙酮、羥基苯乙酮及甲基乙酮。

有廣泛不同種的溶劑可使用於本發明的組成物，包括鹵化溶劑、酮類、醇類、乙二醇醚、乙二醇乙酸酯、N,N-二甲基甲醯胺。當二氰二醯胺用作硬化劑時，後者是特別有用的。酮類包括丙酮、甲基乙酮、二乙酮及甲基-異丁酮。

本發明的層板將通常包含約 20%到 60 重量%的樹脂基質材料及約 40%到 80 重量%的強化材料如玻璃布。

本發明的層板結構是相同於傳統的層板，其含有強化劑如玻璃布以及樹脂基質，其包含環氧樹脂與對此環氧樹脂的硬化劑如酚-甲醛縮合物，除了樹脂基質也將含有以樹脂基質的重量為準之約 1 到 35 重量部份、較佳約 1 到 15 重量部份之乙二醛-酚縮合物、殘餘物或其混合物。環氧樹脂，硬化劑，乙二酚-甲醛縮合物或其殘餘物以及視情況而定對於環氧樹脂及硬化劑的溶劑系統，可包含至少 40 重量%之樹脂基質或混合物。

含溶劑的本發明層板的樹脂基質通常含有以重量計的(1)從約 40 到 80 且較佳地 50 到 70 部份的環氧樹脂；(2)約 1 到 15 部份的本發明縮合物或該縮合物的環氧化殘餘物或其混合物；(3)約 10 到 35 且較佳地 15 到 30 部份的溶劑；且約 7 到 35 部份的環氧硬化劑。環氧化殘餘物可為本發明的縮水甘油化縮合物(多酚類)的殘餘物，或是對於每部的

五、發明說明 (續)

縮合物，4到8部份的環氧樹脂反應的殘餘物。

本發明的層板可藉由傳統技術製成燃燒延緩劑，如：

(a) 鹵化環氧樹脂作為主要樹脂基質成分；(b) 溴化或氯化燃燒遲緩添加物，如氯化雙酚 A，四溴化雙酚 A 或三(2,3-二溴丙基)磷酸酯；或(c) 非鹵化燃燒遲緩劑的使用，如含氮的樹脂如三嗪例如三聚氰胺-甲醛樹脂，三聚氰胺-酚-甲醛樹脂，三聚氰胺-2,4-胺基-6-苯基-s-三氮陸園-酚-甲醛樹脂或 2,4-胺基-6-苯基-s-三氮陸園-酚-甲醛樹脂。含氮硬化劑，較佳地與含磷物質一起使用。含磷物質有提及的例證，可為含有機及無機磷材料，如芳香烴基磷酸鹽及亞磷酸鹽，如 Akzo-Nobel 的商標名稱產品 PHOSFLEX 850；三芳香基磷化氫，如三苯基磷化氫；三芳香基磷酸氧化物，如三苯基磷氧化物；烷基-芳香烴基亞磷酸鹽，如商標名稱產品 ULTRANOX 626 及 WESTON PNPG，兩者均得自 GE 特殊塑膠公司；磷酸銨；紅磷；及關於此混合物。可使用的含磷材料在以 100 部份的基本環氧樹脂為準，約 2%到 15%的含量。藉由此術語，基本環氧樹脂意指傳統或非由本發明的乙二醛-酚縮合物所製備的環氧樹脂。

使用於本發明層板組成物的環氧樹脂，將有約 190 到 10000 且較佳地約 190 到 500 的每環氧化物重量(WPE)值，。對於層板與塗佈配方的環氧樹脂一般以溶劑為主。塗佈配方可能包含填充劑，然而層板配方通常浸漬纖維基質的多層板，如帶有酚相容的磨亮塗料的玻璃布。

層板可在室溫或在壓力下藉由加熱一層包含至少一片

五、發明說明 ()

包含環氧樹脂作為浸漬之預浸漬體而製備。使用於製備層板的壓力，可從施用薄層內襯於槽壁的接觸壓到高壓而變化，例如使用於電子絕緣板的製備上為 1000psi 或更高。使用於製備層板的溫度可於一個大範圍變化，如約室溫到超過 210°C 的溫度。在層板組成物中，溶劑的使用是視情況選用。傳統的製成層板技術可使用於本發明的層板製造上，如溼式或乾式-暫停技術。

用於層板的強化纖維或強化纖維織物包括強化纖維及墊；碳及石墨纖維；纖維素紙；纖維性聚醯胺薄片；纖維性石英片；編織的纖維玻璃布；未編織的纖維玻璃墊及類似物。填充劑如石英粉末，雲母，滑石，碳酸鈣及類似物，可能也加入至層板中的樹脂基質。

在此測量的重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)是利用膠質滲透層析儀與酚化合物及聚苯乙烯標準。所要測量的樣品分子量是製備如下：樣品溶解於四氫呋喃且溶液經由膠質滲透層析儀執行。在樣品中任何自由的酚是排除於分子量的計算。

“於 175°C 黏度，cps”或“C&P，cps(175°C)”為當藉由圓錐與平板熔融黏度計，使用 40 號圓錐測量的黏度，以厘泊表示。

在不同反應混合物中 TPE 的量係藉由下列方法測定：

(a)使用的試劑為對-乙酚，TPE 及甲矽烷化試劑。

(b)決定 TPE 的程序如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>b)

甲矽烷化試劑的準備如下：藉由針筒加入至 25ml(毫升)反應錐形瓶：10cc(立方公分)的吡啶，3cc 的三甲基氯矽烷(TMCS)及 10cc 的六甲基雙矽烷(HMDS)。此放置固定 5 到 10 分鐘。

(c)TPE 標準溶液製備如下：

每一 TPE 及 p-乙酚，稱約 30 毫克至小玻璃瓶(適合於甲矽烷化)，加 1cc 的甲矽烷化試劑。振盪直至溶解(約 10 分鐘)，於低溫烘箱加熱過夜。注射 1 微升至氣相層析儀。使用甲基乙酮作為清洗劑。對此分析，所使用的管柱為 Dexsil 300，其由 PA, Belfonte 的 Supelco 所供應。

為了使那些熟習此項技術者可更充分了解在此提出的發明，提出下列例子。在此例子中，除非有特別敘述，否則所有部分與百分比以及在本應用的其他地方是按重量計。

下列的實例 1-4 是製備或使用本發明多酚類的第一種方法之代表，然而實例 5-13 為製備或使用本發明多酚類的第二種方法之代表。

實例一

一個 2 升的多頸錐形瓶加入 1400 克(g)酚(14.87 莫耳)及 28 克草酸二水合物(以酚為準 2%，以重量計)及此內容物在氮覆蓋下加熱至 130°C。於經過 2.25 小時加入 367.7 克乙二醛 40%水溶液(2.536 莫耳)(乙二醛/酚莫耳比為 0.17)，在此期間約收集 200ml(毫升)的蒸餾液。維持 130°C 的溫度於另外的 2 小時，在此時總共收集約 43.5 克的酚及

五、發明說明 (7)

219.2 克的水且剩餘的醛等量物為 1.45%。此相對於 83% 醛轉化但當對蒸餾液修正時為 86%。在另外的 4 小時於 130°C 及在另外的 1.5 小時於 135°C 的加熱，降低醛等量物至 0.62% 亦即 93% 醛轉化(但當對蒸餾液修正時為 95%)。一半的反應混合物(721 克)轉移至 1 升錐形瓶，其加熱至 160°C 且收集 21.3 克多餘的蒸餾物。160°C 的溫度維持 1 小時。然後於 160°C 到 176°C，反應真空蒸餾，在 16.5 到 30 英吋汞柱真空下，以回收 268 克的產物及 428 克的酚蒸餾物。39.7 克的產物於 190°C 再加熱 1 小時以產生 39.2 克，於 29.5 英吋的真空下。

實例 2

基本上根據實例 1 的程序但使用乙二醛/酚的莫耳比率 0.20(亦即是 1.48/7.44)取代 0.17。於經過 2 小時 53 分，在 128-130°C 加入乙二醛，在此時收集 182g 蒸餾液(加入的 19.6%)。在 1 分鐘之後所決定的醛等量物發現為 2.1%，其代表 78% 醛轉化(但當對蒸餾液修正時為 83%)。在進一步於 130°C 加熱 3 小時之後，醛等量物為 0.58%，其代表 94% 的醛轉化(但當對蒸餾液修正時為 95%)。在 160°C 加熱 1 小時之後，醛等量物為 0.36%，其代表 96% 的醛轉化(但當對蒸餾液修正時為 97%)。未反應的酚藉由加熱至 190°C 在 29 英吋的真空下，然後在此溫度維持 1 小時下回收。

對上述實例 1 及 2 的乙二醛-酚縮合物的性質是示於下列的表 1A 及表 1B。在 190°C 加熱以及不如此加熱的此部分的反應產物，可藉由用於使酚醛清漆樹脂成為片狀的傳

五、發明說明 (>8)

統方法使成片狀。

在下列的表 1 A 及表 1B，在表中的標題有下列意義：

(a) "Ex" 為實例數字。在 "Ex" 指定者下：字母 "P" 所指為頒予本案申請人之發行於 1999 年 12 月 14 日的美國專利案號 6001950 的實例 7；EP8 為在上述提及的 950 專利中實例 8 的環氧化物，其中環氧化物實際上由如本發明的實例 3 所敘述相同方法製造；以及 EPON 為商業化環氧樹脂 "EPON 1031" (CAS 7328-97-4)，其為含四(羥苯基)乙烷的四縮水甘油醚的多酚類且其由 CA, Emeryville 的 Shell Oil 公司銷售。

(b) "莫耳比" 為乙二醛對酚或酚與使用任何酚共單體的總和的莫耳比率。

(c) "進料， $^{\circ}\text{C}$ " 為酚或反應混合物於乙二醛加入時的溫度。

(d) "Mw/Mn" 稱為重量平均分子量/數量平均分子量。

(e) "%TPE" 為如果使用酚共單體時，以產物的總重量為準的四(p-羥苯基)乙烷或四酚乙烷以重量計的百分比。

(f) "C&P, cps(175 $^{\circ}\text{C}$)" 為測量於 175 $^{\circ}\text{C}$ ，當藉由錐形與平板熔融黏度計，使用 40 號錐形的黏度，以厘泊表示。

(g) "酚，%" 為未反應酚及其他酚的單體，以重量計的百分比，以產物的總重量為準。

(h) "UV350/365nm" 代表分別地從樣品得到在 350nm 及在 365nm 的紫外線吸收值，藉由將問題中的材料溶解於 THF(四氫喃)於 0.020g/200ml THF 的濃度。

(i) "螢光 max, nm" 為波長，以奈米測量，其藉由在此描述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>9)

的方法顯示最大螢光(最大數目)。此波長通常在約 528nm 到約 532nm。

(j) "N" 或僅僅虛線(“-“)意指未決定。

(k) "螢光，%" 代表此指示實例的多酚類或環氧化多酚類，如同在此上述討論比較於吡啶橘鹼的螢光。吡啶橘鹼是以溶解於甲醇的 0.31 毫克/升濃度測量，且其讀數是給予 100% 的值。多酚類是以於 THF 的 0.05 重量百分比的濃度測量。因此如果多酚類的螢光為 181% 時，意指於測試條件之下，其大於(高於)吡啶橘鹼的螢光 81%。

(l) "A" 指示前述實例在 190°C，在約 29.5 英吋真空下後處理 1 小時。

表 1A

Ex	莫耳比率	加入°C	Mw/Mn	%TPE
1	0.17	130	433/331	0.28
1A	0.17	130	444/338	0.35
2	0.20	130	432/328	0.96
3	ND	ND	499/339	ND
P	0.17	ND	ND	ND
EPON	ND	ND	895/395	ND
EP8	ND	ND	576/348	ND

表 1B

Ex	C&P, cps	%酚	UV	螢光最大,	螢光%
	(175°C)		350/365nm	nm	
1	432	0.32	0.426/0.262	532	181

五、發明說明(70)

1A	684	ND	0.563/0.342	530	185
2	355	0.77	0.528/0.337	530	273,251
3	155*	ND	0.346/0.213	530	141
P	720	ND	0.544/0.300	532	100
EPON	ND	ND	0.273/0.161 ^(h)	527	57
EP8	279*	ND	0.400/0.223	528	88,89

*cps，當以 150°C 取代 175°C 測量。

^(h)此值是在 950 專利中發現。

從上述表 1A 和 1B 能發現：

(a)本發明的實例 1 及實例 2 的乙二醛-酚縮合物的螢光分別為高於在 950 專利實例 7 的螢光，約 80%到超過 26%。

(b)本發明的實例 3 的縮合物，為本發明的實例 1 的縮水甘油化產物，其螢光高於 950 專利的實例 8 的環氧產物約 52%。

(c)本發明的實例 3 的螢光是約大於 EPON 1031 的螢光 84%。

(d)在本發明實例 1 環氧化產物的紫外吸收度，實際上大於 EPON 1031 的紫外吸收度，但約相同於 950 專利的實例 8 的紫外吸收度。

實例 3

一個 1 升的錐形瓶加入：184g(克)於實例 1 的方法製備的片狀反應產物；490.4g 的異丙醇；及 128.8 克的水以形成反應混合物。此反應混合物加熱至 55°C。在 10 分鐘之後加 953.1g 的表氯醇。反應混合物重新加熱至 55°C 且然

五、發明說明 (續)

後當維持 55°C 的溫度時，加入 73.6g 溶於水的 20% 氫氧化鈉溶液。55°C 溫度維持於另外的 30 分鐘。然後在經過 1 小時期間，加入 220.8g 溶於水的 20% 氫氧化鈉溶液。反應混合物維持在 55°C，30 分鐘且然後轉移至分液漏斗。上部清澈的棕色有機層以 330g 水及 66g 乾冰振盪。丟棄水溶液層且有機層清洗第二次且然後真空蒸餾以回收過量的表氯醇且有約 205g 實例 1 的環氧化產物的黑色樹脂。此環氧樹脂有每環氧等量物重量約為 221。此與每環氧等量物重量 210 的 EPON 1031 比較。本實例的環氧樹脂顯示紫外吸收度及螢光，實際上高於 EPON 1031 的紫外吸收度及螢光。

實例 4

膠片及層板是從下列的樹脂製基質配方製備。

材料	以重量計的百分比
1. 溴化環氧樹脂 (Shell 化學公司的 EPON 1124A80)	60.0
2. 實例 1 的乙二醛-酚縮合物	3.0
3. 酚醛清漆硬化劑 (Borden 化學公司的 Durite SD1711)	14.4
4. 丙酮	15.05
5. 甲乙酮	7.45
6. 2-甲基咪唑	0.2

2 股 11.5 平方英吋，7-8mils 厚的層板的是經由手浸入程序製造，使用帶有 BGF 643 塗料的 2116 型式玻璃(E-玻璃)。硬化條件典型地符合國家電子製造者協會(NEMA)FR4 規

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

格，換句話說，對於膠片在 325-350°F 的烘箱中 1.5 分鐘。此膠片然後冷卻至室溫並且加熱至 350°F，超過 45 分鐘且然後在冷卻至室溫之前，維持於此溫度約 30 分鐘。對於層板的樹脂成份，以重量計約 60%。

層板然後切成 4 平方英尺且以現代自動光學檢查(AOI)設備檢查。在紫外吸外度的例子中，可使用下列的儀器：Hewlett-Packard 的 HP BV3000，Teradyne 的 5539 及 Orbitech 的 VT8000。

本實例 4 的配方為較佳的實例。然而溴化的環氧樹脂可能從 40%到 80 重量%的配方而變化，且這類樹脂可以不同的鹵素如氯取代。此環氧樹脂也不需要鹵化但如果燃燒延緩是想要時，如此的延緩可藉由傳統燃燒延緩劑的加入而獲得。實例 1 的乙二醛-酚縮合物可於廣泛的範圍改變量，如其從約 1%或 2%到約 15%，且可完全或部分以等量的乙二醛-酚縮合物殘餘物取代。酚醛清漆硬化劑的量可從約 7%到約 35%變化，且溶劑系統的數量可從約 10 到 35%變化，所有的百分比或部是以重量計。

實例 5

97.4g(克)酚及 300g 的 40%乙二醛於水中(2.07 莫耳)的混合物，在 65°C 到 75°C 真空蒸餾以收集 151g 蒸餾液。在此階段的醛等量物總共約 49%。加入草酸二水合物(4.0g)且反應加熱至 115°C 且維持於此溫度 1 小時。在此階段的總醛等量物約 37.5%。因此在此階段約 24%的醛等量物已反應。反應混合物然後冷卻至 105°C 且 800g 酚(總共 897.4g

五、發明說明(λλ)

或 9.54 莫耳；乙二醛/酚的莫耳比現為 0.217)與此醛等量物為 7.24%。14.0g 草酸二水合物也加入。在經過 1 小時的過程中，溫度上升至 115°C 且維持於 115°C，5 小時。在此期間，收集 25ml(毫升)蒸餾物且約 78%的醛等量物已反應。經過 10 分鐘，反應溫度然後上升至 125°C，且維持於 125°C，120 分鐘，在此時候另外的 35g 蒸餾物被收集且約 89%的醛等量物已反應，亦即剩餘的醛等量物為 0.8%。反應混合物然後於大氣壓下蒸餾，藉由加熱至 160°C 且維持於 160°C，1 小時。反應混合物然後於 175°C，在 29.75 英寸汞柱的真空下真空蒸餾，以移除大量未反應的酚。

實例 6 和 7

這些實例是實行與實例 5 相同的方法，除了在表 2A 及表 2B 所註明。

實例 8

根據實例 5 的程序，除了：(a)於乙二醛的脫水期間，在起始時存在 4g 的草酸二水合物；且(b)在 800g 的酚加入之前，反應混合物以 75°C 取代 115°C，加熱 1 小時。在加熱到 160°C 的步驟之前，醛等量物百分比為 0.54 且在 160°C，1 小時之後為 0.29%。

實例 9

根據實例 5 的程序，除了 94.2g(1.0 莫耳)的酚以 108.1g(1.0 莫耳)的 m-甲酚取代，於 4.0g 草酸二水合物的存在下之後，在第一個於 115°C 的維持 1 小時。在反應混合物中醛等量物的百分比%在 160°C，1 小時之後為

五、發明說明 (74)

0.65%。

實例 10

根據實例 5 的程序，除了 4.0g 草酸二水合物與乙二醛及 97.4g 的酚加入至錐形瓶。

實例 11

1 個 3 升錐形瓶加入：300g(克)以上述實例 7 方法製備的片狀反應產物；800g 的異丙醇；及 210g 的水以形成反應混合物。反應混合物加熱至 55°C。在 10 分鐘之後加入 1554g 的表氯醇。反應混合物重新加熱到 55°C，且然後當維持 55°C 的溫度時，加入 120g 溶於水中的 20%氫氧化鈉溶液。此 55°C 的溫度維持另外 30 分鐘。然後於經過 1 小時期間，加入 360g 溶於水的 20%氫氧化鈉溶液。反應混合物維持在 55°C 於另外的 30 分鐘，且然後轉移至分液漏斗。上層清澈的棕色有機層以 500g 水及 100g 乾冰振盪。丟棄水溶液層且有機層清洗第二次，於大氣壓下蒸餾至 125°C，且然後至 125°C，在 29 英吋真空下真空蒸餾以回收過量表氯醇及實例 7 的環氧化產物黑色樹脂。在此類型的環氧化，如同按慣例，於此實例期間使用劇烈的振盪。此環氧樹脂有每環氧等量物重量約 221。此與每環氧等量物的重量 210 的 EPON 1031 比較，其由 Shell Oil 公司銷售的多酚類的環氧樹脂。此實例的環氧樹脂顯示紫外吸收度及螢光，如同從下列表 2B 可看出其實際上高於 EPON 1031 的螢光。

根據上述實例 11 的程序，產生由在 U.S.6001950(950

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (> <)

專利)實例 6 製備的環氧物。其約有 217 的每環氧等量物重量且下列的表 1B 更進一步表現特徵。

實例 12

膠片及層板是由下列的樹脂製基質配方製造。

材料	以重量計的百分比
1. 溴化環氧樹脂 (Shell 化學公司的 EPON 1124A80)	60.0
2. 實例 5 的乙二醛-酚縮合物	3.0
3. 酚醛清漆硬化劑 (Borden 化學公司的 Durite SD1711)	14.4
4. 丙酮	15.05
5. 甲乙酮	7.45
6. 2-甲基咪唑	0.2

2 股 11.5 平方英吋，7-8mils 厚的層板是經由手浸入程序製造，使用帶有 BGF 643 塗料的 2116 型式玻璃(E-玻璃)。硬化條件典型地符合國家電子製造者協會(NEMA)FR4 規格，換句話說，對於膠片在 325-350°F 的烘箱中 1.5 分鐘。此膠片然後冷卻至室溫且加熱至 350°F，超過 45 分鐘且然後在冷卻至室溫之前，維持於此溫度約 30 分鐘。對於層板的樹脂成份，以重量計約 60%。

層板然後切成 4 平方英吋且以現代自動光學檢查(AOI)設備檢查。在紫外吸外度的例子中，下列的儀器可使用：Hewlett-Packard 的 HP BV3000，Teradyne 的 5539 及 Orbitech 的 VT8000。

五、發明說明(7b)

本實例 12 的配方為較佳的實例。然而溴化的環氧樹脂可能從 40%到 80 重量%的配方而變化，且如此的配方可以不同的鹵素如氯取代。此環氧樹脂也不需要鹵化但如果燃燒延緩是想要時，如此的延緩可藉由傳統燃燒延緩劑的加入而獲得。在實例 12 中，實例 5 的乙二醛-酚縮合物可於廣泛的範圍改變數量，如其從約 1%或 2%到約 15%且完全或部分以等量的乙二醛-酚縮合物殘餘物取代。酚醛清漆硬化劑的量可從約 7%到約 35%變化，且溶劑系統的量可從約 10 到 35%變化，所有的百分比或部是以重量計。

實例 13

根據實例 5 的程序，除了：(1)在草酸的起始加入中，如同在實例 5 所引述，取代加入 4g 的草酸且加熱至 115°C，1 小時，在此實例 13 草酸的量增加到 8g 且溫度上升到 123°C-125°C，20 分鐘且然後降至 115°C，於另外的 20 分鐘，在此時已收集 34g 的蒸餾液；且(2)如在實例 5 在草酸的第二次加入時，取代加入 14g 草酸，只有 10g 的草酸加入於第二次加入。在上述加熱在 115°C，20 分鐘及 125°C，另外的 20 分鐘之後的醛等量物百分比為 38.4%(但當對 34g 的蒸餾液修正時為 33.4%)，且醛轉化，亦即是在此階段，醛單元一起與任何反應性酮單元，從起始加入的乙二醛所減少的百分比為 32%。醛單元與反應性酮單元也可參照為“反應性羰基團”。在 800g 酚的加入之後，立即決定醛等量物為 7.24%。就在催化劑從反應混合物移除之前，醛等量物百分比為 0.36%(但當對在 160°C 加熱 1 小時之後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

得到的 66.6g 蒸餾物修正為 0.34%)，且從起始乙二醛加入的醛轉化為 95%。

乙二醛-酚縮合物產物及本發明的環氧化產物，或是那些以和本發明比較的實施，是描述特色於表 2A 及表 2B，其中表中標題是如下：

術語"Ex"，"P"，"莫耳比率"，"酚%"，"TPE%"，"UV"，"螢光最大"，"螢光%"，"ND"，"UV"，"Mw/Mn"，"EPON"，"C&P, cps(175°C)"，星號"*"符號，"h"上標及"A"有相同意義，如在上述的表 1A 及 1B。EUS6 為在 U.S.專利 6001950 的實例 6 的環氧化產物，在其中環氧物是藉由如同在此實例 11 所描述實際上相同的方法所製備。

表 2A

Ex	莫耳比率	Mw/Mn	酚%	TPE%
5	0.217	523/364	1.18	4.0
5A	0.217	ND	ND	ND
6	0.25	574/383	1.18	1.5
6A	0.25	603/393	0.30	3.14
7	0.19	528/363	0.51	3.8
7A	0.19	553/373	0.34	1.9
P	0.17	ND	ND	ND
8	0.217	483/373	1.20	5.08
8A	0.217	499/383	0.5	4.86
9 ^(a)	0.217	523/363	1.34	1.99
9A	0.217	547/394	0.53	1.81

五、發明說明 (78)

10	0.217	509/377	1.31	2.39
13	0.217	622/387	0.34	2.49
13A	0.217	647/397	0.27	3.34

表 2B

Ex	C&P, cps (175°C)	UV 350/365nm	螢光最大, nm	螢光%
5	888	0.496/0.295	530	140
5A	1243	0.465/0.274	ND	ND
6	1775	0.506/0.307	528	144
6A	2024	0.560/0.337	ND	ND
7	1065	0.495/0.296	ND	ND
7A	1065	0.559/0.331	528	152
P	720	0.544/0.300	528	100
8	923	0.505/0.299	530	132
8A	1278	0.572/0.333	530	137
9 ^(a)	1278	0.534/0.320	526	145
9A	1704	0.598/0.351	528	149
10	639	0.441/0.268	ND	ND
13	1775	0.480/0.300	530	161
13A	2627	0.518/0.317	ND	ND
11	264*	0.400/0.223	528	126
EUS6	279*	0.386/0.214	528	88,89
EPON	ND	0.273/0.161 ^(h)	528	57

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

(a)在蒸餾液或產物中，沒有偵測到 m-甲酚。

從上述的表 2A 及 2B 可看出：

(a)本發明實例 5 的乙二醛-酚縮合物螢光是約高於在 950 專利實例 7 的螢光 40%。

(b)本發明實例 11 的縮合物，其為本發明實例 7 的縮水甘油化產物螢光，約高於從 950 專利實例 6 產物所製備的縮水甘油化環氧化物 37%。

(c)本發明實例 11 螢光是約大於 EPON 1031 的螢光 69%。

(d)使用於實例 9 的間-甲酚是完全地反應且光學的性质，紫外吸收度且螢光兩者是基本上相同於此應用的上述實例 1，且特別地螢光明顯地高於在 U.S.專利 6001950 實例 7 產物的螢光。

(e)在本發明實例 11 的環氧化產物的紫外吸收度是實際上大於 EPON 1031 的紫外吸收度，但約相同於 950 專利實例 6 的紫外吸收度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

具有增強螢光之乙二醛-酚縮合物

本發明係揭示乙二醛-酚的縮合物，其環氧化產物，以及其製備方法。縮合物及環氧化產物有意意外的高螢光以及良好的紫外吸收度。也揭示含有此縮合物及其環氧化產物的組成物及層板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

GLYOXAL-PHENOLIC CONDENSATES WITH ENHANCED FLUORESCENCE

Glyoxal-phenolic condensates, epoxidized products thereof, as well as their method of manufacture are disclosed. The condensates and epoxidized products have exceptionally high fluorescence as well as good ultraviolet absorbance. There is also disclosed compositions and laminates containing the condensates and epoxidized products thereof.

訂

線

公 告 本

I284651

95年5月/日發(更)証替換頁

申請日期	90.6.5
案 號	90113559
類 別	C08G 8/04, C08F 8/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有增強螢光之乙二醛-酚縮合物
	英 文	GLYOXAL-PHENOLIC CONDENSATES WITH ENHANCED FLUORESCENCE
二、發明 創作人	姓 名	亞瑟 H. 蓋伯
	國 籍	美 國
	住、居所	美國康乃狄克州 40245 路易斯維勒沃克費爾德崔西 206 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瀚森專業化學公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州 43215 可倫巴斯東百老街 180 號
	代 表 人 姓 名	麗莎 金默斯 瓊斯

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種乙二醛-酚縮合物，當吡啶橘鹼係以 0.31 毫克/升於甲醇中的濃度使用且該縮合物係以 0.05 重量百分比於四氫呋喃中的濃度使用時，當以 450 nm 到 650 nm 範圍內於 442 nm 激發波長的最大計數測量時，該縮合物具有至少 30%高於吡啶橘鹼的螢光，該縮合物為乙二醛與由下列所組成族群中所選擇的一種成份的縮合物：(a)酚；(b)酚與具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體的混合物，其中另一種單體組成混合物達約 20 莫耳%；及(c)其混合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項的縮合物，其中：(a)縮合物為乙二醛與酚的縮合物；且(b)縮合物含有不多於 2%的自由酚。
3. 如申請專利範圍第 1 項的縮合物，其中：(a)縮合物為乙二醛和酚與具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體之混合物的縮合物，其中另一種單體組成混合物達約 20 莫耳%；且(b)混合物含有不多於 2%的自由酚及該另一種單體。
4. 如申請專利範圍第 1 項的縮合物，其具有至少高出 50%的螢光。
5. 如申請專利範圍第 2 項的縮合物，其具有至少高出 70%的螢光，且含有不多於 1%的自由酚。
6. 一種環氧樹脂，當吡啶橘鹼係以 0.31 毫克/升於甲醇中的濃度使用且該樹脂係以 0.05 重量百分比於四氫呋喃中的濃度使用時，當以 450 nm 到 650 nm 範圍內於 442 nm 激發

六、申請專利範圍

波長的最大計數測量時，其具有至少等於吡啶橘鹼的螢光，其中該環氧樹脂為由下列組成的族群中所選擇的一種成份：(a)乙二醛和酚的縮水甘油化縮合物；(b)乙二醛和與具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體混合之酚的縮水甘油化縮合物，其中另一種單體組成該混合物達約 20 莫耳%；(c)約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛和酚的乙二醛-酚縮合物之反應產物；(d)約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛和與具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體混合的酚之縮合物的反應產物，其中另一種單體組成該混合物達約 20 莫耳%；以及(e)前述的混合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項的環氧樹脂，其中樹脂為縮水甘油化的乙二醛-酚縮合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項的環氧樹脂，其中縮水甘油化乙二醛-酚縮合物為乙二醛和酚的縮水甘油化縮合物。

9. 如申請專利範圍第 6 項的環氧樹脂，其中乙二醛-酚縮合物為約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物的反應產物，該縮合物為酚和具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體的混合物，其中另一種單體組成該混合物達約 20 莫耳%。

10. 如申請專利範圍第 6 項的樹脂，其具有至少高出 30% 的螢光。

11. 一種組成物，其包含：

(a)100 份之環氧樹脂；以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

(b)約 1 到 35 份之選自下列所組成族群中的一種成份(以環氧樹脂的重量為準)：

(i)乙二醛-酚縮合物；

(ii)縮水甘油化乙二醛-酚縮合物；

(iii)約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物之反應產物；以及

(iv)其混合物，所有該等份數是以重量計，其中當吡啶橘鹼係以 0.31 毫克/升於甲醇中的濃度使用，而乙二醛-酚縮合物、縮水甘油化乙二醛-酚縮合物及約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物之反應產物各者係以 0.05 重量百分比於四氫呋喃中的濃度使用時，當以 450 nm 到 650 nm 範圍內於 442 nm 激發波長的最大計數測量時，每一種縮水甘油化乙二醛-酚縮合物以及約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物的反應產物具有至少相等於吡啶橘鹼的螢光。

12. 如申請專利範圍第 11 項的組成物，其中縮水甘油化乙二醛-酚縮合物具有至少高出 20%的螢光且乙二醛-酚縮合物具有至少高出 50%的螢光。

13. 如申請專利範圍第 11 項的組成物，其中每一種縮水甘油化乙二醛-酚縮合物以及乙二醛-酚縮合物為乙二醛和酚的縮合物。

14. 一種硬化之如申請專利範圍第 11 項的組成物。

15. 一種在樹脂基質中強化纖維的層板，該樹脂基質含有，對於每 100 份的環氧樹脂，約 1 到 35 份之選自下列

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

組成的族群中的一種成份：縮水甘油化乙二醛-酚縮合物，約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物的反應產物，乙二醛-酚縮合物及其混合物，其中當吡啶橘鹼濃度為 0.31 毫克/升於甲醇中且每一例子中縮合物的濃度為 0.05 重量百分比於四氫呋喃中時，當以 450 nm 到 650 nm 範圍內於 442 nm 激發波長的最大計數測量時，該縮水甘油化乙二醛-酚縮合物以及約 4 到 8 份縮水甘油基環氧樹脂對每份乙二醛-酚縮合物的反應產物具有至少等於吡啶橘鹼的螢光。

16. 如申請專利範圍第 15 項的層板，其中成份為縮水甘油化乙二醛-酚縮合物。

17. 如申請專利範圍第 15 項的層板，其中該成份為乙二醛-酚縮合物，其中這類縮合物為乙二醛和酚的縮合物。

18. 如申請專利範圍第 15 項的層板，其中乙二醛-酚縮合物的螢光至少高出 50%。

19. 如申請專利範圍第 15 項的層板，其中縮水甘油化乙二醛-酚縮合物具有至少高出 20% 之螢光。

20. 一種製備乙二醛-酚的原料縮合物的方法，其包含：

(a) 加入乙二醛至酚及草酸中，其中酚是在約 110°C 到約 140°C 範圍內的溫度，且視情況其中高達約 20 莫耳%的酚是以具有 7 到 9 個碳原子之另一種單環-一元酚單體所取代，從酚和乙二醛的反應混合物中蒸餾出水，其中藉由乙二醛的加入所形成的反應混合物溫度是在約 110°C 到約 140°C 的範圍中，乙二醛對酚與任何該另一種酚單體一起的莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

耳比率對於每莫耳酚及任一另外的酚單體是從約 0.15 到 0.25 莫耳的乙二醛，草酸的量以酚及該另一種酚單體的重量為準是從約 0.5%到約 4%；以及

(b)於約 110°C 到 140°C 的溫度下，連續加熱及蒸餾水，直到至少 85%所加入乙二醛的醛等量物已反應。

21. 如申請專利範圍第 20 項的方法，其中：實質上所有的酚化合物為酚本身；加入至酚的乙二醛為約 30 重量%到約 60 重量%乙二醛溶於水中的溶液；且該原料縮合物於真空下被加熱到高達約 200°C 的溫度，藉由移除草酸、水及自由酚來製備乙二醛-酚縮合物，而於縮合物中留下達約 5% 或較少的自由酚。

22. 一種製備乙二醛-酚縮合物的方法，其中從約 0.15 到約 0.27 莫耳的乙二醛與每莫耳的酚單體反應，且其中將總量為約 0.5 重量%到約 4 重量%的草酸作為催化劑加入至反應器，草酸的量是以酚單體的重量為準，該方法包含：

(A)於真空下在約 55°C 到約 90°C 的溫度，加熱且將水蒸餾出混合物，其中該混合物包含乙二醛、酚及至少 5 重量%的水，且其中酚的量是佔加入反應中總酚單體的 5 重量%到 20 重量%；

(B)持續加熱且從該混合物蒸餾出水，直到水的量是該混合物的約 5 重量%到 30 重量%；

(C)加入約 0.2%到約 1%的草酸量到該混合物中，以在反應器中形成反應混合物，該草酸量是以加入到反應器的酚單體總量為準，然後於約 80°C 到 125°C 範圍內的溫度加熱反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

應混合物，直到加入該混合物的乙二醛的約 15%到約 40% 醛基和任何反應性酮基已反應；

(D)加入草酸及酚的剩餘物，其中視情況加至反應器的達約 20 莫耳%總酚被另一種單環一元的酚單體取代，該單體具有 7 到 9 個碳原子，然後在約 105°C 到約 135°C 範圍中的溫度加熱反應混合物，直到加入到混合物的乙二醛的至少 85%的醛基和任何反應性酮基已反應；且

(E)從反應混合物中移除草酸、水及酚單體，因而縮合物含有不多於 5%的自由酚單體。

23. 一種製備酚-乙二醛縮合物的方法，其中乙二醛對酚單體的莫耳比率是從約 0.15 到約 0.27，且總共約 0.5%到約 4%的草酸作為催化劑，催化劑的量以重量計以加入至反應器的酚單體總量為準，且其中該方法包含：

(A)在反應器中形成反應混合物，其係藉由加入：(1)實質上所有的乙二醛至反應器；(2)約 5 重量百分比至約 20 重量百分比的總酚單體加入至反應器中，該單體為酚本身；(3)以加入至反應器的酚單體的重量為準之約 0.2%到約 1%的催化劑；且其中反應混合物含有約 5 重量%到約 30 重量%的水；

(B)在約 80°C 到約 125°C 範圍內的溫度加熱反應混合物，直到從約 15%到 40%的醛等量物已反應；

(C)加入催化劑及酚單體的殘餘物，其中該酚單體為酚，且視情況加入至反應器中酚單體的總量為準之高達 20 莫耳百分比的酚係以另外的單環一元的酚單體取代，其中該另外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

的酚單體具有 7 到 9 個碳原子；及

(D)在約 105°C 到約 135°C 範圍中的溫度加熱該反應混合物，直到至少 85%的醛等量物已反應；及

(E)從該反應混合物中移除草酸、水及酚單體，因而縮合物含有不多於 5%的自由酚單體。

24. 一種乙二醛-酚縮合物，該縮合物為乙二醛與由下列所組成族群中所選擇的一種成份的縮合物：(a)酚；(b)酚與具有 7 到 9 個碳原子的另一種單環-一元酚單體的混合物，其中該另一種單體組成混合物達約 20 莫耳%；及其混合物，且其中當縮合物係以每 200 毫升四氫呋喃 20 毫克的濃度溶解時，縮合物具有在 365nm 時至少 0.268 至 0.351 及/或在 350nm 時至少 0.441 至 0.598 的紫外光吸收度。

25. 如申請專利範圍第 24 項的縮合物，其中該縮合物含有不多於 2 重量%的自由酚。

26. 如申請專利範圍第 24 項的縮合物，其中該紫外光縮合物含有不多於 1 重量%的自由酚。

27. 如申請專利範圍第 24 至 26 項中任一項的縮合物，其中該酚單體是酚。

28. 如申請專利範圍第 20 至 23 項之製備乙二醛-酚縮合物的方法，其中當縮合物係以每 200 毫升四氫呋喃 20 毫克的濃度溶解時，縮合物具有在 365nm 時至少 0.268 至 0.351 及/或在 350nm 時至少 0.441 至 0.598 的紫外光吸收度。