



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130876 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099142729

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : *C08G59/24 (2006.01)*
C08K5/01 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/09 美國

61/267,947

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國

(72)發明人：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物

EPOXY RESIN COMPOSITIONS

(57)摘要

一種環氧樹脂組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴，例如二氧化二乙烯基苯，其中該二氧化二乙烯基芳烴具有雜質濃度小於約 15 重量百分比之苯乙烯類雜質，諸如乙基苯乙烯。該等製備之二氧化二乙烯基芳烴可用於製備可固化環氧樹脂組成物或調配物，其包括二氧化二乙烯基芳烴與至少另一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；及可固化環氧樹脂組成物，其包括：(i) 該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂與該至少一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；(ii) 至少一種固化劑；及(iii)視情況，至少一種催化劑。本發明之二氧化二乙烯基芳烴中顯著較低濃度之苯乙烯類雜質使得環氧樹脂組成物具有低黏度、較佳儲存穩定性及較佳熱穩定性。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130876 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099142729

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : *C08G59/24 (2006.01)*
C08K5/01 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/09 美國

61/267,947

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國

(72)發明人：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物

EPOXY RESIN COMPOSITIONS

(57)摘要

一種環氧樹脂組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴，例如二氧化二乙烯基苯，其中該二氧化二乙烯基芳烴具有雜質濃度小於約 15 重量百分比之苯乙烯類雜質，諸如乙基苯乙烯。該等製備之二氧化二乙烯基芳烴可用於製備可固化環氧樹脂組成物或調配物，其包括二氧化二乙烯基芳烴與至少另一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；及可固化環氧樹脂組成物，其包括：(i) 該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂與該至少一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；(ii) 至少一種固化劑；及(iii)視情況，至少一種催化劑。本發明之二氧化二乙烯基芳烴中顯著較低濃度之苯乙烯類雜質使得環氧樹脂組成物具有低黏度、較佳儲存穩定性及較佳熱穩定性。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於環氧樹脂組成物；且更特定言之係關於低黏度液體環氧樹脂組成物及自其衍生之熱固物，尤其其中該等環氧樹脂組成物係基於具有雜質濃度小於約 15 重量百分比（wt%）之苯乙烯類雜質的二氧化二乙烯基芳烴；及一種製備該等組成物之方法。

【先前技術】

脂族及單芳族樹脂具有低黏度，而大多數多官能芳族環氧丙基醚環氧樹脂為相當黏之液體（例如在 25°C 下具有大於 1000 mPa-s 之黏度），其通常需要使用稀釋劑來降低該等環氧樹脂之黏度（例如至小於約 500 mPa-s）以便在熱固性應用中加工該等環氧樹脂。

美國專利第 2,982,752 號（「'752 專利」）描述包含芳族環氧丙基醚與二氧化二乙烯基苯（DVBDO）之混合物的環氧樹脂組成物。該'752 專利揭示多元酚之聚環氧丙基基聚醚之黏度可藉由其中併入一定量之 DVBDO 而有效降低以便適合特定應用，且所得混合物在固化後展現改良之物理性質。'752 專利亦教示在'752 專利之方法中用以製備環氧樹脂組成物之 DVBDO 係使用過氧乙酸製備。'752 專利進一步揭示 DVBDO 為至多 83% 純。'752 專利之 DVBDO 中的雜質經鑑別為乙基苯乙烯。

所要的係提供具有較低濃度之諸如乙基苯乙烯之雜質

的 DVBD0 及其他二氧化二乙烯基芳烴以製備較純 DVBD0 樹脂，其轉而可用於製備具有低黏度、更佳熱穩定性及更佳抗結晶性之環氧樹脂混合物；及具有改良之熱完整性及用於熱固性應用中所需之其他有利性質，同時保持與環氧樹脂產物相同之熱及機械性質的自其衍生之熱固物。

【發明內容】

本發明之一具體實例係針對一種包含二氧化二乙烯基芳烴（舉例而言，DVBD0）之組成物。在本發明中，藉由使二乙烯基芳烴與過氧化氫反應來製備二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBD0），以提供有用於本發明之環氧樹脂組成物中的二氧化二乙烯基芳烴。所得二氧化二乙烯基芳烴產物含有小於約 15 重量百分比（wt%）之苯乙烯類雜質，諸如乙基苯乙烯。該等製備之二氧化二乙烯基芳烴可用作典型地用於製備環氧樹脂組成物或調配物之習知環氧樹脂組份的替代物。本發明之二氧化二乙烯基芳烴中顯著較低濃度的苯乙烯類雜質使得環氧樹脂組成物具有低黏度及更佳熱穩定性。

本發明之另一具體實例係針對自上述具有較低雜質之環氧樹脂組成物衍生的熱固物；其中所得熱固物具有顯著改良之熱完整性。

在一具體實例中，基於二氧化二乙烯基芳烴之可固化環氧樹脂熱固調配物可固化形成熱固物。所得可固化熱固調配物可用於多種應用，諸如塗料、黏著劑、複合物、電

子器件及其類似物。

而本發明之另一具體實例係針對一種環氧樹脂組成物，其包含以下各物之混合物：(a)作為第一共聚單體之二氧化二乙烯基芳烴，例如具有較低雜質之 DVBD0；及(b)作為第二共聚單體之至少一種環氧樹脂，例如雙酚 A 之二環氧丙基醚。環氧樹脂與由二乙烯基芳烴及過氧化氫或其他氧化劑製備之二氧化二乙烯基芳烴的混合物在固化之前亦具有顯著較低之黏度及良好抗結晶性；且在固化之後具有更佳熱完整性及高耐熱性。

本發明之另一具體實例係針對一種製備上述具有較低雜質之環氧樹脂組成物的方法。

【實施方式】

在本發明之最寬泛範疇內，本發明包括一種環氧樹脂組成物，其中該組成物之環氧組份包含單獨或與典型地用以製造環氧樹脂組成物或調配物之其他環氧樹脂組合的本發明之二氧化二乙烯基芳烴。本發明之所得二氧化二乙烯基芳烴產物含有小於約 15% 苯乙烯類雜質。

本文中「苯乙烯類雜質」意謂與二氧化二乙烯基芳烴組合存在之不為二氧化二乙烯基芳烴之任何一或多種不需要的化合物，舉例而言，包括苯乙烯及/或乙基苯乙烯。該等苯乙烯類雜質不與環氧樹脂固化催化劑或共反應固化劑聚合；且比二氧化二乙烯基芳烴更易揮發。

本文中「抗結晶性」意謂根據如下文所述之工業標準

測試，液體環氧樹脂或其混合物由於形成固體而停止其流動能力的時間（以天計）。

本文中「熱穩定性」意謂環氧樹脂或環氧樹脂之混合物當加熱至適度溫度時不產生過多重量損失。

本文中「熱完整性」意謂調配物在靜置後不發生相分離或熱固物在加熱至固化溫度後不形成空隙。具有足夠熱完整性之熱固物在固化後亦展示比重之可忽略的降低。

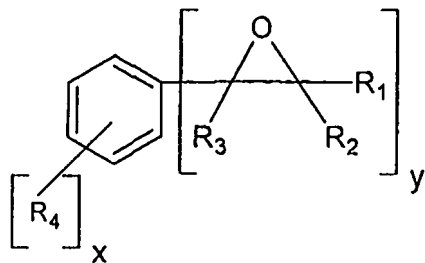
有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴、尤其衍生自二乙烯基苯者（舉例而言，DVBDO）為與習知環氧樹脂相比具有相對較低之液體黏度、但較高剛性之二環氧化物類別。

有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，可包含在任何環位置中具有兩個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核。二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分可由苯、經取代苯、（經取代）連環苯或同系鍵結（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 RO-（其中 R 可為飽和烷基或芳基）之耐 H_2O_2 之基團組成。連環苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結（經取代）苯可由聯苯、二苯醚及其類似物組成。

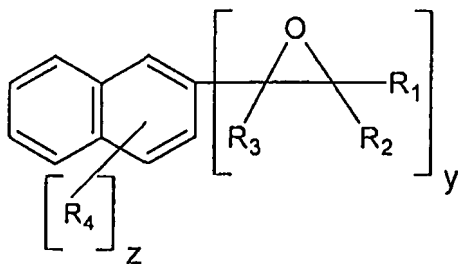
在一具體實例中，舉例而言，本發明中使用之二氧化二乙烯基芳烴可藉由 Marks 等人於 2008 年 12 月 30 日申請之美國專利申請案第 61/141,457 號中所述之方法製備，該

案以引用之方式併入本文中。

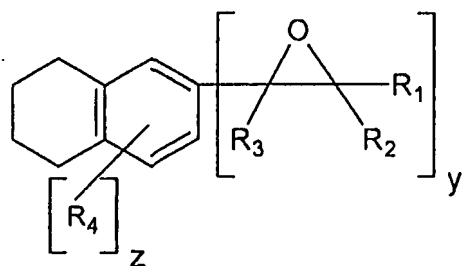
用於製備本發明組成物之二氧化二乙烯基芳烴可由如下一般化學結構 I-IV 大致說明：



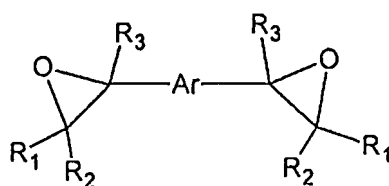
結構 I



結構 II



結構 III

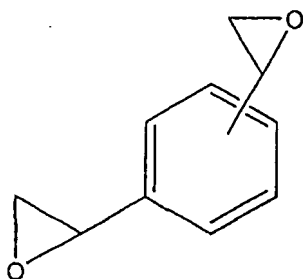


結構 IV。

在本發明之二氧化二乙烯基芳烴共聚單體之上述結構 I-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 之基團，舉例而言，包括鹵素、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；z+y 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為包括（舉例而言）1,3-伸苯基之芳烴片段。

在另一具體實例中，有用於本發明中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、二氧化物二乙烯基二苯醚及其混合物。

在本發明之一較佳具體實例中，環氧樹脂調配物中所用之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，可為 DVBDO。最佳地，有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴組份，舉例而言，包括由結構 V 之以下化學式所說明之 DVBDO：



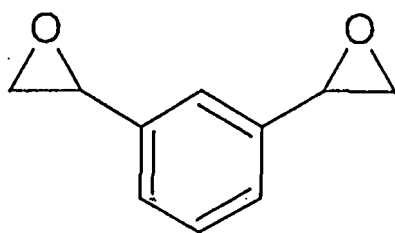
結構 V。

上文 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。

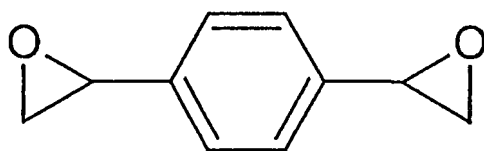
二氧化二乙烯基芳烴、尤其衍生自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBDO）為與習知環氧樹脂相比具有相對較低之液體黏度、但較高剛性及交聯密度之二環氧化物類別。

下文結構 VI 說明有用於本發明中之 DVBDO 之較佳化學結構的具體實例：



結構 VI。

下文結構 VII 說明有用於本發明中之 DVBDO 之較佳化學結構的另一具體實例：



結構 VII。

當藉由此項技術中已知之方法製備 DVBDO 時，有可能獲得三種可能異構體之一：鄰位、間位及對位異構體。因此，本發明包括由上述結構中任一者個別地或以其混合物形式說明之 DVBDO。上文結構 VI 及 VII 分別展示 DVBDO 之間位（1,3-DVBDO）異構體及 DVBDO 之對位（1,4-DVBDO）異構體。鄰位異構體較為罕見；且通常

DVBDO 主要以間位異構體（結構 VI）與對位異構體（結構 VII）之比率一般在約 9:1 至約 1:9 範圍內製備。本發明較佳包括結構 VI 與結構 VII 之比率在約 6:1 至約 1:6 範圍內作為一具體實例，且而在其他具體實例中，結構 VI 與結構 VII 之比率可為約 4:1 至約 1:4 或約 2:1 至約 1:2。

在本發明之另一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴可含有若干量（舉例而言，小於約 20 重量百分比）之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構取決於用於製備二氧化二乙烯基芳烴之二乙烯基芳烴前驅物的方法。舉例而言，藉由二乙基苯（DEB）脫氫作用製備之二乙烯基苯（DVB）可含有若干量之乙基乙烯基苯（EVB）及 DEB。與過氧化氫反應後，EVB 產生一氧化乙基乙烯基苯，而 DEB 保持不變。該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大於純化合物之值。

在一具體實例中，有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴（例如 DVBDO）包含低黏度液體環氧樹脂（LER）組成物。製備本發明環氧樹脂組成物之方法中使用的二氧化二乙烯基芳烴的黏度在 25°C 下在一般約 10 mPa-s 至約 100 mPa-s、較佳約 10 mPa-s 至約 50 mPa-s 且更佳約 10 mPa-s 至約 25 mPa-s 範圍內。

有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴的有利性質之一為其熱穩定性，此性質允許其在適度溫度下（舉例而言，在約 100°C 至約 200°C 下）用於調配或加工中長達若干小時（舉例而言，至少 2 小時）而無寡聚合或均聚合。調配或

加工期間之寡聚合或均聚合因黏度之實質增加或膠凝（交聯）而顯而易見。有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴具有足夠熱穩定性以使得二氧化二乙烯基芳烴在適度溫度下調配或加工期間不經歷黏度之實質增加或膠凝。

有用於本發明中之二氧化二乙烯基芳烴的另一有利性質可為例如其剛性。使用 Bicerano 於 *Prediction of Polymer Properties*, Dekker, New York, 1993 中所述之方法，藉由計算的排除側鏈之二氧化物之旋轉自由度值來量測二氧化二乙烯基芳烴之剛性性質。本發明中使用之二氧化二乙烯基芳烴之剛性可在一般約 6 至約 10、較佳約 6 至約 9 且更佳約 6 至約 8 旋轉自由度之範圍內。

本發明之二氧化二乙烯基芳烴產物（例如 DVBD0）可含有非所要的之副產物且更特定言之苯乙烯類雜質。一般而言，產物中存在之苯乙烯類雜質可基於在製造二氧化二乙烯基芳烴產物期間未反應之一些反應物單體或基於反應產生副產物之反應物單體。苯乙烯類雜質之含量通常係以微量存在於產物中。一般而言，本發明之產物中存在之苯乙烯類雜質的含量可小於約 15 wt%，較佳小於約 10 wt%，更佳小於約 5 wt%，最佳小於約 1 wt%，且甚至最佳為 0 wt%。

在一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴產物將具有含量為約 10 ppm 至約小於約 15 wt% 之苯乙烯類雜質；在另一具體實例中，含量可為約 100 ppm 至約 5 wt%，且在另一具體實例中，含量可為約 1 wt% 至約 3 wt%。

在另一具體實例中，如藉由其 5 wt% 損失之溫度所量

測，二氧化二乙烯基芳烴產物將具有大於約 83°C、較佳大於約 85°C 且最佳大於約 90°C 之熱穩定性。

在本發明之一寬泛具體實例中，可製備環氧樹脂組成物，其包含以下各物之混合物：(a) 作為第一共聚單體之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，DVBDO；及 (b) 作為第二共聚單體之至少一種不同於組份 (a) 之二氧化二乙烯基芳烴的環氧樹脂，舉例而言，雙酚 A 之二環氧丙基醚。環氧樹脂與由二乙烯基芳烴及過氧化氫或其他氧化劑製備之二氧化二乙烯基芳烴的混合物在固化之前亦具有顯著較低之黏度、改良之抗結晶性及較高熱穩定性；且在固化之後具有更佳熱完整性及高耐熱性。

本發明之環氧樹脂組成物之黏度在 25°C 下在一般約 5 mPa-s 至約 5000 mPa-s、較佳約 5 mPa-s 至約 1000 mPa-s 且更佳約 10 mPa-s 至約 500 mPa-s 範圍內。

本發明之環氧樹脂組成物之抗結晶性一般可大於 8 天、較佳大於 10 天且最佳大於 50 天，如根據 ISO 4895 所測定。

包含環氧化物摻合物之環氧樹脂組成物的第一組份(a)可為上述二氧化二乙烯基芳烴。

本發明之環氧樹脂混合物中使用之二氧化二乙烯基芳烴的濃度可在一般約 99 重量百分比 (wt%) 至約 1 wt%、較佳約 95 wt%至約 5 wt%且更佳約 90 wt%至約 10 wt%範圍內。在一些環氧樹脂組成物中，諸如具有大於 15 wt% DVBDO 之 DER 383 產生非常長期抗結晶性，如下文實施例

中所說明。

在製備本發明之環氧樹脂組成物摻合物或混合物中，除上述二氧化二乙烯基芳烴之外，該混合物可包括與上述組份（a）二氧化二乙烯基芳烴不同的組份（b）至少一種環氧樹脂。環氧樹脂為彼等含有至少一個鄰位環氧基之化合物。環氧樹脂可為飽和或不飽和、脂族、環脂族、芳族或雜環且可經取代。環氧樹脂亦可為單體或聚合物。有用於本發明中之環氧樹脂可選自此項技術中任何已知環氧樹脂。有用於本發明中之環氧樹脂之廣泛列舉見於 Lee, H.及 Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins," McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 第 257-307 頁, 其以引用之方式併入本文中。

本文所揭示之具體實例中用於本發明組份（b）之環氧樹脂可有所改變且包括習知及市售環氧樹脂，其可個別地或以兩種或兩種以上之組合形式使用。在選擇用於本文所揭示之組成物之環氧樹脂中，不僅應考慮到最終產物之性質，而且亦應考慮到可能影響樹脂組成物加工的黏度及其他性質。

熟練技工已知之尤其適合之環氧樹脂係基於多官能醇、酚、環脂族羧酸、芳族胺或胺基苯酚與表氯醇之反應產物。舉例而言，一些非限制性具體實例包括雙酚 A 二環氧丙基醚、雙酚 F 二環氧丙基醚、間苯二酚二環氧丙基醚及對胺基苯酚之三環氧丙基醚。熟習此相關技藝者已知的其他適合之環氧樹脂包括表氯醇分別與鄰甲酚及酚系酚醛

清漆之反應產物。亦有可能使用兩種或兩種以上環氧樹脂之混合物。

於本發明中有用於製備環氧樹脂組成物之組份 (b) 環氧樹脂可選自市售產品。舉例而言，可使用可獲自 Dow Chemical 公司之 D.E.R. 331®、D.E.R. 332、D.E.R. 334、D.E.R. 580、D.E.N. 431、D.E.N. 438、D.E.R. 736 或 D.E.R. 732 環氧樹脂。作為本發明之說明，環氧樹脂組份 (a) 可為液體環氧樹脂 D.E.R. 383 環氧樹脂，其具有 175-185 之環氧當量、9.5 Pa-s 之黏度及 1.16 gms/cc 之密度。可用於環氧樹脂組份之其他商業環氧樹脂可為 D.E.R. 330、D.E.R. 354 或 D.E.R. 332 環氧樹脂。D.E.R. 為 Dow Chemical 公司之商標。

可用作組份 (b) 之其他適合之環氧樹脂，舉例而言，揭示於美國專利第 3,018,262 號、第 7,163,973 號、第 6,887,574 號、第 6,632,893 號、第 6,242,083 號、第 7,037,958 號、第 6,572,971 號、第 6,153,719 號及第 5,405,688 號；PCT 公開案 WO 2006/052727；美國專利申請公開案第 20060293172 號、第 20050171237 號、第 2007/0221890 A1 號；其各自以引用之方式併入本文中。

在一較佳具體實例中，有用於本發明組成物中之環氧樹脂包含任何芳族或脂族環氧丙基醚或環氧丙基胺或環脂族環氧樹脂。

一般而言，本發明中使用之環氧樹脂之選擇取決於應用。然而，雙酚 A 之二環氧丙基醚及其衍生物尤其較佳。其他環氧樹脂，舉例而言，可選自（但限於）：雙酚 F 環

氧樹脂、酚醛清漆環氧樹脂、以環氧丙基胺為基底之環氧樹脂、脂環環氧樹脂、線性脂族環氧樹脂、四溴雙酚 A 環氧樹脂及其組合。

組份 (b) 至少一種環氧樹脂可以一般約 1 wt% 至約 99 wt%，較佳約 5 wt% 至約 95 wt%，且更佳約 10 wt% 至約 90 wt% 之範圍內之濃度存在於環氧樹脂混合物組成物中。

在本發明之另一寬泛具體實例中，可固化環氧樹脂組成物可包含以下各物之反應混合物：(i) 二氧化二乙烯基芳烴與如上所述至少一種除二氧化二乙烯基芳烴之外的環氧樹脂的環氧摻合物；及 (ii) 至少一種固化劑；及 (iii) 視情況，至少一種催化劑。

可固化環氧樹脂組成物之組份 (i) 包含上述環氧樹脂組成物，其可藉由混合以下各物來製備：(a) 作為第一共聚單體之二氧化二乙烯基芳烴；及 (b) 作為第二共聚單體之至少一種不同於組份 (a) 之二氧化二乙烯基芳烴的環氧樹脂。

可固化環氧樹脂組成物中所用之環氧樹脂摻合物之量一般在約 99 wt% 至約 1 wt%、較佳約 95 wt% 至約 5 wt% 且更佳約 90 wt% 至約 10 wt% 範圍內。高於或低於上述範圍，組成物不會充分發生固化。

有用於本發明之可固化環氧樹脂組成物之組份 (ii) 固化劑可包含此項技術中已知用於固化環氧樹脂之任何習知固化劑。有用於可熱固化組成物中之固化劑（亦稱作硬化劑或交聯劑），舉例而言，可選自此項技術中熟知之彼等

固化劑，包括（但不限於）酐、羧酸、胺化合物或其混合物。

有用於本發明中之可選固化劑之實施例可包括已知有用於固化以環氧樹脂為主之組成物的任何固化材料。該等材料包括例如：共反應性固化劑，諸如聚胺、聚醯胺、聚胺基醯胺、二氰二胺（dicyandiamide）、聚羧酸及酐；及催化性固化劑，諸如三級胺、四級銨鹵化物，及其任何組合或其類似物。固化劑之其他特定實施例包括苯乙烯-順丁烯二酸酐（SMA）共聚物及其任何組合。在習知環氧固化劑中，胺及含有胺基或醯胺基之樹脂及酐為較佳。

二氰二胺可為有用於本發明中之固化劑之一較佳具體實例。二氰二胺具有提供延遲固化之優點，亦即，因為二氰二胺需要相對較高溫度以活化其固化性質，所以二氰二胺可添加至環氧樹脂中且在室溫（約 25°C）下儲存。

用於可固化環氧樹脂組成物中之固化劑之量一般在約 1 wt%至約 99 wt%、較佳約 5 wt%至約 95 wt%且更佳約 10 wt%至約 90 wt%範圍內。高於或低於上述範圍，組成物不會充分發生固化。

各類添加劑可視情況添加至本發明之組成物中，舉例而言，包括催化劑、溶劑、其他樹脂、穩定劑、填充劑、增塑劑、催化劑去活化劑及其混合物。

舉例而言，在製備本發明之可固化環氧樹脂組成物中，可視情況使用組份（iii）至少一種固化催化劑。用於本發明中之固化催化劑可經整以用於至少一種環氧樹脂之聚

合，包括均聚合。或者，用於本發明中之固化催化劑可經調整以用於至少一種環氧樹脂與至少一種固化劑（若使用）之反應。

有用於本發明中之組份（iii）可選的固化催化劑可包括此項技術中熟知之催化劑，舉例而言，諸如含有胺、磷、雜環氮、銨、鏷、鉍、鎢部分及其任何組合之催化劑化合物。舉例而言，本發明催化劑之一些非限制性實施例可包括乙酸乙基三苯基鏷；苯甲基三甲基氯化銨；美國專利第4,925,901號中所述的含雜環氮之催化劑，該專利以引用之方式併入本文中；咪唑；三乙胺；及其任何組合。

有用於本發明中之固化催化劑的選擇不受限制，且可使用通常用於環氧系統之催化劑。此外，催化劑之添加為可選的且取決於所製備之系統。當使用催化劑時，催化劑之較佳實例包括三級胺、咪唑、有機磷及酸式鹽。

用於本發明中之最佳催化劑包括三級胺，諸如三乙胺、三丙胺、三丁胺、2-甲基咪唑、二甲苄胺、其混合物及其類似物。

用於本發明中之可選催化劑之濃度可在一般 0 wt%至約 20 wt%、較佳約 0.01 wt%至約 10 wt%、更佳約 0.1 wt%至約 5 wt%且最佳約 0.2 wt%至約 2 wt%範圍內。高於或低於上述範圍，樹脂性質無顯著影響或可存在一些劣化。

在本發明之另一具體實例中，一或多種此項技術中熟知之可選有機溶劑可用於可固化環氧樹脂組成物中。舉例而言，諸如二甲苯之芳族化合物、諸如甲基乙基酮之酮及

諸如 1-甲氧基-2-丙醇之醇及其混合物可用於本發明中。

用於本發明中之可選溶劑之濃度可在一般 0 wt%至約 90 wt%、較佳約 0.01 wt%至約 80 wt%、更佳約 1 wt%至約 70 wt%且最佳約 10 wt%至約 60 wt%範圍內。

本發明之可固化或可熱固化組成物可視情況含有用於其預期用途之一或多種其他添加劑。舉例而言，有用於本發明組成物中之可選添加劑可包括（但不限於）穩定劑、界面活性劑、調流劑、顏料或染料、消光劑、脫氣劑、阻燃劑（例如無機阻燃劑、鹵化阻燃劑及非鹵化阻燃劑，諸如含磷材料）、增韌劑、固化引發劑、固化抑制劑、濕潤劑、著色劑或顏料、熱塑性塑膠、加工助劑、UV阻擋化合物、螢光化合物、UV穩定劑、惰性填充劑、纖維增強物（fibrous reinforcement）、抗氧化劑、包括熱塑性粒子之抗衝擊改質劑及其混合物。上述列舉意欲為例示性而非限制性的。用於本發明調配物之較佳添加劑可由熟習此項技術者最佳化。

以全部組成物之重量計，其他添加劑之濃度一般介於約 0 wt%至約 90 wt%之間；較佳介於約 0.01 wt%至約 80 wt%之間；更佳介於約 1 wt%至約 65 wt%之間；且最佳介於約 10 wt%至約 50 wt%之間。高於或低於上述範圍，樹脂性質無顯著影響或可存在一些劣化。

本發明組成物之製備係如下達成：將以下組份混合於容器中：二氧化二乙烷基芳烴、固化劑、可選之環氧樹脂、可選之催化劑、可選之惰性有機溶劑及可選之其他添加

劑；及隨後將該等組份調配成液體環氧樹脂組成物。混合物之次序並不關鍵，亦即，本發明之調配物或組成物之組份可以任何次序混合以提供本發明之可熱固化組成物。在混合以形成組成物期間或之前亦可向組成物中添加任何上述可選的各種調配物添加劑，例如填充劑。

在能夠製備可有效用於所需應用之具有低黏度之可固化二氧二乙烯基芳烴樹脂組成物的溫度下將可固化二氧二乙烯基芳烴樹脂組成物之所有組份典型地混合並分散。所有組份混合期間之溫度可為一般約 0°C 至約 100°C 且較佳為約 20°C 至約 50°C。

本發明之可固化環氧樹脂調配物或組成物可在習知加工條件下固化以形成熱固物。所得熱固物顯示優良之熱機械性質，諸如良好韌性及機械強度，同時維持高熱穩定性，如下文實施例中所說明。

製備本發明之熱固產物之方法可藉由重力鑄造、真空鑄造、自動壓力膠化成型（automatic pressure gelation，APG）、真空壓力膠化成型（automatic pressure gelation，VPG）、浸入（infusion）、長絲纏繞、積層注射（lay up injection）、轉移成型、預浸、浸漬、塗佈、噴霧、刷及其類似方式進行。

舉例而言，固化反應條件包括一般在約 0°C 至約 300°C、較佳約 20°C 至約 250°C 且更佳約 50°C 至約 200°C 範圍內之溫度下進行反應。

舉例而言，固化反應之壓力可在約 0.01 巴至約 1000

巴、較佳約 0.1 巴至約 100 巴且更佳約 0.5 巴至約 10 巴之壓力下進行。

舉例而言，可固化或可熱固化組成物之固化可進行一段足以使該組成物固化之預定時間。舉例而言，可選擇介於約 1 分鐘至約 24 小時、較佳介於約 10 分鐘至約 12 小時且更佳介於約 100 分鐘至約 8 小時之固化時間。

本發明之固化方法可為分批或連續方法。方法中使用之反應器可為熟習此項技術者熟知之任何反應器及輔助設備。

藉由使本發明之環氧樹脂固化而製備之已固化或熱固產物的熱完整性有利地展現沒有乙基苯乙烯類雜質之相分離或因乙基苯乙烯類雜質汽化而形成之空隙出現。在一具體實例中，與具有小於約 10 ppm 乙基苯乙烯類雜質之相應組成物相比，本發明之組成物可產生具有小於約 2.2% 較低比重（如根據 ASTM D792 所量測）之熱固物。

本發明之組成物有用於製備呈塗料、薄膜、黏著劑、層板、複合物、電子器件及其類似物形式之環氧熱固物或已固化產物。

作為本發明之說明，一般而言，環氧樹脂組成物可用於鑄造、裝填、封裝、模製及工具製造。本發明尤其適於所有類型之電氣鑄造、裝填及封裝應用；適於模製及塑膠工具製造；且適於製造以環氧樹脂為基底之複合物零件，尤其適於製造藉由鑄造、裝填及封裝製造之以環氧樹脂為主之大型零件。所得複合物材料可用於一些應用中，諸如

電氣鑄造應用或電子封裝、鑄造、模製、裝填、封裝、注射、樹脂轉移成型、複合物、塗料及其類似應用。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明，但不應理解為限制本發明之範疇。

以下實施例中使用之各種術語及名稱在本文中解釋如下：「DVBDO」表示二氧化二乙烯基苯；「EVBO」表示乙基乙烯基苯氧化物；「DVBDO-95」表示約 95 wt% DVBDO 與約 5 wt% EVBO 之混合物；「DVBDO-80」表示約 80 wt% DVBDO 與約 20 wt% EVBO 之混合物；「ES」表示乙基苯乙烯；「TGA」表示熱重分析；D.E.R. 383 環氧樹脂為購自 Dow Chemical 公司之 EEW 為 176-183 g/eq 之環氧樹脂；且 D.E.H. 20 環氧樹脂硬化劑為購自 Dow Chemical 公司之胺氫當量為約 21 之工業級二伸乙基三胺。

以下標準分析設備及方法係如下用於本文實施例中：黏度係使用 ARES 流變儀以 10 s^{-1} 之頻率在 30°C 下量測；抗結晶性係根據 ISO 4985 量測；比重係根據 ASTM D792 量測；且熱穩定性係利用來自 TA Instruments, Inc. 之 TGA Q5000 儀器，使用 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率，在氮氣下以樣品根據 TGA 失去 5 wt% ($T_{.5}$) 之溫度 ($^{\circ}\text{C}$) 量測。

實施例 1-8 及比較實施例 A 及 B

實施例 1-8 為濃度分別展示於表 I 及表 II 中之 DVBDO-95 或 DVBDO-80 與 D.E.R. 383 環氧樹脂的摻合物；且比較實施例 A 及 B 不含 DVBDO-95 或 DVBDO-80。

表 I. DVBDO-95 與 D.E.R. 383 環氧樹脂之摻合物

實施例	DVBDO-95	黏度	抗結晶性
	wt%	Pa-s	天
比較實施例 A	0	5.2	4
實施例 1	5	2.9	11
實施例 2	10	1.8	15
實施例 3	15	1.2	> 188
實施例 4	20	0.7	> 188

表 II. DVBDO-80 與 D.E.R. 383 環氧樹脂之摻合物

實施例	DVBDO-80	黏度	抗結晶性
	wt%	Pa-s	天
比較實施例 B	0	4.8	8
實施例 5	5	2.1	12
實施例 6	10	0.9	111
實施例 7	15	0.4	>125
實施例 8	20	0.1	>125

實施例 9-11 及比較實施例 C 及 D

藉由將各組份添加至瓶中且在約 25°C 下混合來製備 DVBDO-95 (「環氧樹脂 1」) 與 5 wt%、10 wt%、15 wt% 及 17 wt% 之乙基苯乙烯 (ES) 的混合物。隨後將 DVBDO-95 及各個部分之各混合物與化學計算量之 D.E.H. 20 環氧樹脂硬化劑混合且使用以下時程固化：在 50°C 下 60 分鐘，接著在 60°C、90°C、100°C、110°C、120°C、150°C、180°C、210°C 及 240°C 下各 30 分鐘，分別得到實施例 9-11 及比較實施例 C 及 D。表 III 展示所用組份之量及所得熱固物之外觀、固化後之重量損失、比重及比重差異%。

表 III. 具有乙基苯乙烯之 DVBD0-95 (環氧樹脂 1) 與 D.E.H. 20 的熱固物

實施例	環氧樹脂 1 中之 ES	環氧樹脂/ES 之重量	DEH 20 之重量	空隙	圖	固化重 量損失	比重	比重變化
	wt%	G	g	是/否		wt%	g/cc	%
9	0	275.05	71.33	否	1	-	1.2409	-
10	5	2.43	0.58	否	2	0.55	1.2272	1.10
11	10	2.44	0.56	否	3	1.03	1.2197	1.71
比較實施例 C	15	2.47	0.53	是	4	2.42	1.2100	2.49
比較實施例 D	17	2.47	0.52	是	5	4.08	1.2060	2.81

實施例 12-14 及比較實施例 E 及 F

製備 DVBD0-95 中含有 10 wt% D.E.R. 383 環氧樹脂之混合物 (環氧樹脂 2)。如上所述製備環氧樹脂 2 與 5 wt%、10 wt%、15 wt% 及 17 wt% 之乙基苯乙烯 (ES) 的混合物。隨後將各個部分之各混合物混合且如上所述用化學計算量之 D.E.H. 20 環氧樹脂硬化劑固化以分別得到實施例 12-14 及比較實施例 E 及 F。表 IV 展示所用組份之量及所得熱固物之外觀、固化後之重量損失、比重及比重差異 %。

表 IV. 具有乙基苯乙烯之含 10 wt% D.E.R. 383 之 DVBD0-95 (環氧樹脂 2) 與 D.E.H. 20 的熱固物

實施例	環氧樹脂 2 中之 ES	環氧樹脂/ES 之重量	DEH 20 之重量	空隙	圖	固化重 量損失	比重	比重變化
	wt%	g	g	是/否		wt%	g/cc	%
12	0	2.4190	0.5812	否	6	0.75	1.2314	-
13	5	2.4423	0.5580	否	7	1.63	1.2225	0.72
14	10	2.4674	0.5328	否	8	2.95	1.2143	1.39
比較實施例 E	15	2.4922	0.5088	是	9	5.21	1.2035	2.27
比較實施例 F	17	2.5024	0.4990	是	10	7.19	1.2025	2.35

實施例 15-17 及比較實施例 G 及 H

使實施例 12-14 及比較實施例 E 及 F 之混合物在 25℃ 下於小瓶中靜置 24 小時。觀測所得已固化材料之外觀及形態（表 V）。

表 V. 具有乙基苯乙烯(ES)之含 10 wt% D.E.R. 383 之 DVBDO-95 (環氧樹脂 2) 的外觀及形態

實施例	外觀	形態	圖
15	透明	均質	11
16	透明	均質	12
17	透明	均質	13
比較實施例 G	不透明	相分離	14
比較實施例 H	不透明	相分離	15

實施例 18-20 及比較實施例 I-K

根據 TGA 分析實施例 9-11 及比較實施例 C 及 D 之環氧組份及 ES 以確定 T₅ 值，如表 VI 中所示。

表 VI. DVBDO-95 (環氧樹脂 1)、乙基苯乙烯 (ES) 及其混合物之 T₅

實施例	環氧樹脂 1 中之 ES	T ₅
	wt%	°C
18	0	120
19	5	110
20	10	91
比較實施例 I	15	83
比較實施例 J	17	83
比較實施例 K	100	51

實施例 19 及比較實施例 L

用化學計算量之 Ancamine DL-50 (來自 Air Products, Inc.之改良亞甲基二苯胺固化劑)完全固化含 10 wt% D.E.R. 383 環氧樹脂之 DVBD0-95 之調配物及單獨 D.E.R. 383 環氧樹脂之調配物。所得熱固物之性質展示於表 VII 中。

表 VII. 熱固物性質

實施例	T _g (°C)	拉伸模數 (MPa)
19	197	3885
比較實施例 L	188	3411

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99142729

C08G 5P/4 (2006.01)

※申請日：99.12.8

※IPC 分類：

C08K 5/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

環氧樹脂組成物 / EPOXY RESIN COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

一種環氧樹脂組成物，其包括二氧化二乙烯基芳烴，例如二氧化二乙烯基苯，其中該二氧化二乙烯基芳烴具有雜質濃度小於約 15 重量百分比之苯乙烯類雜質，諸如乙基苯乙烯。該等製備之二氧化二乙烯基芳烴可用於製備可固化環氧樹脂組成物或調配物，其包括二氧化二乙烯基芳烴與至少另一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；及可固化環氧樹脂組成物，其包括：(i) 該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂與該至少一種不同於該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的摻合物；(ii) 至少一種固化劑；及 (iii) 視情況，至少一種催化劑。本發明之二氧化二乙烯基芳烴中顯著較低濃度之苯乙烯類雜質使得環氧樹脂組成物具有低黏度、較佳儲存穩定性及較佳熱穩定性。

三、英文發明摘要：

An epoxy resin composition including a divinylarene dioxide, for example a divinylbenzene dioxide, wherein the divinylarene dioxide has an impurity concentration of less than about 15 weight percent styrenic impurities such as ethylstyrene. Such prepared divinylarene dioxides may be used to prepare curable epoxy resin compositions or formulations, including a blend of a divinylarene dioxide and at least another epoxy resin different from the divinylarene dioxide; and a curable epoxy resin composition including (i) the blend of epoxy resins of the divinylarene dioxide and the at least one epoxy resin different from the divinylarene dioxide; (ii) at least one curing agent; and (iii) optionally, at least one catalyst. The significantly lower concentration of styrenic impurities in the divinylarene dioxides of the present invention provides an epoxy resin composition having low viscosity, better storage stability, and better thermal stability.

七、申請專利範圍：

1.一種環氧樹脂組成物，其包含二氧化二乙烯基芳烴；其中該二氧化二乙烯基芳烴具有濃度小於約 15 重量百分比之苯乙烯類雜質。

2.如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其具有大於約 83°C 的 5 重量百分比損失之溫度。

3.一種環氧樹脂組成物，其包含以下各物之摻合物：(a) 如申請專利範圍第 1 項之二氧化二乙烯基芳烴；及 (b) 至少一種不同於組份 (a) 之該二氧化二乙烯基芳烴的環氧樹脂。

4.如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂組成物，其具有至少約 11 天之抗結晶性。

5.一種可固化環氧樹脂組成物，其包含：(i) 如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂摻合物組成物；及 (ii) 至少一種固化劑。

6.如申請專利範圍第 5 項之可固化環氧樹脂組成物，其中在使用該環氧樹脂組成物之後，所得已固化產物在固化後之比重變化小於約 2.2%。

7.如申請專利範圍第 1、3 或 5 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴為二氧化二乙烯基苯。

8.如申請專利範圍第 1、3 或 5 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴之濃度在約 1 重量百分比至約 99 重量百分比之範圍內。

9.如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中組份 (b) 該

至少一種不同於組份 (a) 之二氧化二乙烯基芳烴的環氧樹脂包含多官能醇、酚、環脂族羧酸、芳族胺或胺基苯酚與表氯醇之反應產物；或其混合物。

10.如申請專利範圍第 3 或 5 項之組成物，其中該至少一種不同於組份 (a) 之該二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂的濃度在約 1 重量百分比至約 99 重量百分比之範圍內。

11.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該固化劑包含酐、羧酸、胺化合物或其混合物。

12.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該固化劑之濃度在約 0.1 重量百分比至約 90 重量百分比之範圍內。

13.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其包括固化催化劑；其中該固化催化劑之濃度在約 0.1 重量百分比至約 20 重量百分比之範圍內。

14.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該固化催化劑包含含有胺、膦、雜環氮、銨、磷、鉀、銻部分之催化劑化合物；或其混合物。

15.一種製備環氧樹脂組成物之方法，其包含摻合 (a) 如申請專利範圍第 1 項之二氧化二乙烯基芳烴；與 (b) 至少一種不同於組份 (a) 之該二氧化二乙烯基芳烴的環氧樹脂。

16.一種製備可固化環氧樹脂組成物之方法，其包含混合 (i) 如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂摻合物組成物；與 (ii) 至少一種固化劑。

.

. 八、圖式：

無

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