



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I488879 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099141671

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08G59/06 (2006.01)

C08G59/24 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/02 美國

61/265,799

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

美國

(72)發明人：梅崔爾 圭勞密 METRAL, GUILLAUME (DE)；弗瑞 裘翰 威爾赫姆 FREY, JOHANN-WILHELM (DE)；赫微爾 柏恩 HOEVEL, BERND (DE)；赫夫能 小羅伯特 E HEFNER, JR., ROBERT E. (US)；慕林斯 麥可 J MULLINS, MICHAEL J. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 8-92351A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物

EPOXY RESIN COMPOSITIONS

(57)摘要

一種製備自二羥基二苯基-環烷化合物之環氧樹脂組成物以形成可有用於製造包括例如粉末塗料、複合物及電用層壓板之各種產品的二羥基二苯基環烷化合物之二環氧丙基醚。

An epoxy resin composition prepared from a dihydroxydiphenyl-cycloalkane compound to form a diglycidyl ether of dihydroxydiphenyl cycloalkane compound which may be useful for making various products including, for example, powder coatings, composites and electrical laminates.

公告本

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： 99141671

※申請日：

99.12.1

※IPC 分類：

C08G59/06

(2006.01)

5P/4

(2006.01)

5P/40

(2006.01)

5P/68

(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：

一種製備自二羥基二苯基-環烷化合物之環氧樹脂組成物以形成可有用於製造包括例如粉末塗料、複合物及電用層壓板之各種產品的二羥基二苯基環烷化合物之二環氧丙基醚。

三、英文發明摘要：

An epoxy resin composition prepared from a dihydroxydiphenyl-cycloalkane compound to form a diglycidyl ether of dihydroxydiphenyl cycloalkane compound which may be useful for making various products including, for example, powder coatings, composites and electrical laminates.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

交叉引用聲明

本申請案主張 2009 年 12 月 2 日申請之美國臨時申請案第 61/265,799 號之權益，該申請案之內容係以引用的方式併入本文中。

【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，本發明係關於包括二羥基二苯基環烷化合物之二環氧丙基醚之環氧樹脂組成物及由該等環氧樹脂組成物製得之進階樹脂組成物及衍生物。環氧樹脂組成物可用於各種最終應用用途，諸如粉末塗料、複合物及電用層壓板。

【先前技術】

具有良好抗熱性之熱固性樹脂，諸如環氧樹脂（「環氧樹脂」）係許多應用所要的，諸如電用層壓板、塗料、粉末塗料、鑄件及複合物。此等芳基環氧丙基醚之三個合意性質為高玻璃轉移溫度（藉由用二氰二胺固化劑之動態機械熱分析， T_g 高於 190°C ）、低單體黏度（在 150°C 下小於 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）及高環氧當量（EEW）。本發明之環氧樹脂展現低達 $120\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度，且經二氰二胺固化之熱固物具有高達 202°C 之 T_g ，且 EEW 大於 190 公克/當量 (g/eq) 。

高 T_g 為該熱固物將暴露於高溫之應用所需要的，舉例而言，如用於輸送熱油之塗層鋼管。熱固物之性質在溫度

高於 T_g 時急劇劣化。具有低黏度之樹脂使得更易於將其加工成成品，且易加工性總是合意的。又，低黏度塗料與金屬及玻璃之黏著通常較佳，因為基板之複雜微結構之濕潤性較佳。最後，具有高 EEW 之環氧樹脂產生在主鏈中具有相對較低羥基濃度之熱固物。羥基在諸如與二氰二胺（一種多官能胺）之典型環氧樹脂固化反應期間形成。熱固物中羥基濃度與吸水率之間有直接關係。在大部分應用中高吸水率係不合需要的，因為其會降低黏附性並劣化其他性質。

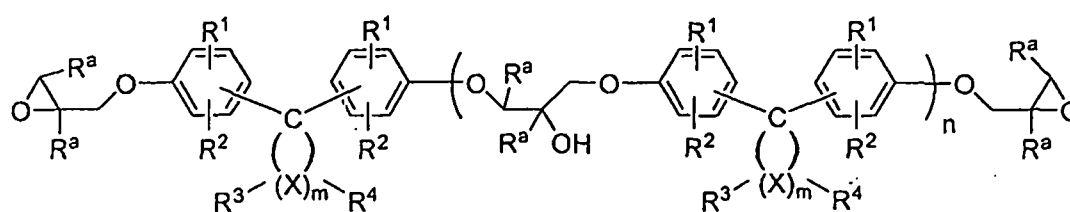
有許多可個別地達成此等性質的芳基環氧丙基醚，但沒有同時滿足所有性質者。此性質之均衡難以達成。舉例而言，一種獲得高 T_g 之常用策略為使用高官能多酚環氧丙基醚，尤其是所知為環氧樹脂酚醛清漆之苯酚甲醛酚醛清漆。然而，黏度小於 200 cP 之該等酚醛清漆之例子不能達成與本發明之環氧樹脂相當的高 T_g 。舉例而言，工業標準環氧樹脂酚醛清漆 D.E.N.TM 438（Dow Chemical 公司之商標）具有 <200 mPa-s 之黏度，但經二氰二胺固化之熱固物的 T_g 僅為 173°C。

因此，在工業中仍有開發新熱固性樹脂的需要，其為雙官能者並提供具有性質均衡之熱固物，包括高 T_g (>190°C)、低單體黏度（在 150°C 下 <150 mPa-s）及高 EEW (>190 g/eq)。

【發明內容】

本發明同時滿足提供一類雙官能且具有低黏度（在 150°C 下 $<150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）及高 EEW ($>190\text{ g/eq}$) 並產生具有高 T_g ($>150^{\circ}\text{C}$) 之熱固物的熱固性環氧樹脂的挑戰性目標。

本發明之一個具體實例係針對由以下式 I 之一般化學結構表示之環氧樹脂組成物，諸如，例如由二羥基二苯基-環烷化合物製備之環氧樹脂：

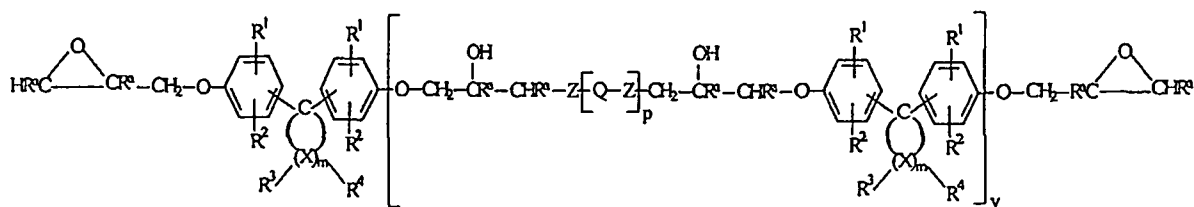


式 I

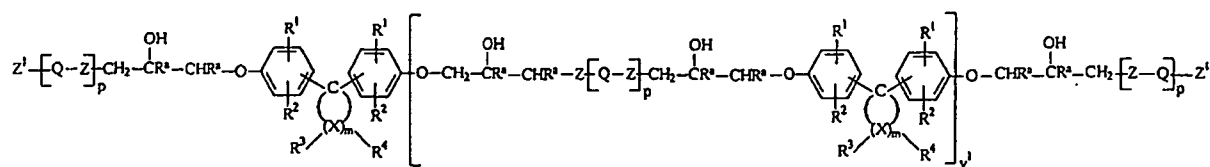
其中 R^a 為氫或甲基；彼此獨立之 R^1 及 R^2 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基；腈基；硝基；經取代或未經取代之烷氧基； X 為 CH_2 、 $\text{CH}(R^3)$ 或 $\text{C}(R^3)(R^4)$ ； m 為 8 與 20 之間的整數；且彼此獨立之 R^3 及 R^4 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基；且 n 為具有 0 至約 10 之值的整數。

本發明之另一具體實例係針對上述式 I 環氧樹脂組成物之進階樹脂組成物及衍生物。舉例而言，本發明之另兩個額外的具體實例係針對可藉由使上述式 I 環氧樹脂組成物與 (a) 化學計量不足之雙官能環氧樹脂反應性化合物反

應而獲得式 II 之組成物或與 (b) 化學計量過量之雙官能環氧樹脂反應性化合物反應而獲得式 III 之組成物而製備之組成物。



式 II



式 III

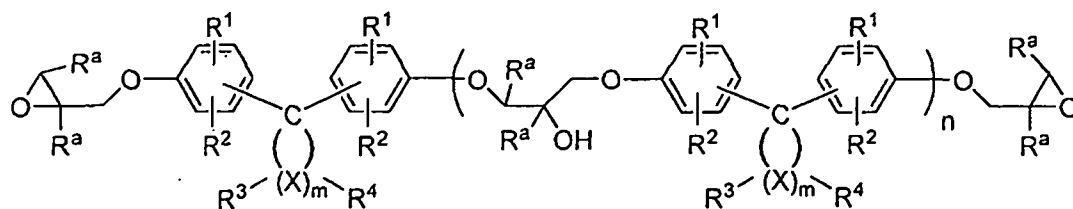
其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及 m 如式 I 中所定義； p 及 y 為具有 1 至約 20 之值的整數； y^1 為具有 0 至約 20 之值的整數； Q 為伸烴基 (hydrocarbylene) 部分；各 Z 係獨立地選自由 O 、 S 、 $-NR^b$ 組成之群，其中 R^b 為烴基部分；且 Z^1 為 $Z-H$ 。

本發明之又另一具體實例係針對可熱固樹脂組成物，其包含 (a) 上述式 I 之環氧樹脂組成物及 (b) 至少一種固化劑 (硬化劑)。

本發明之另一具體實例係針對由上述可熱固樹脂組成物製成之固化的熱固性樹脂產物。

【實施方式】

在本發明之最廣泛之範疇內，本發明包括由以下式 I 表示之環氧樹脂組成物：



式 I

其中 R^a 為氫或甲基；彼此獨立之 R^1 及 R^2 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基；腈基；硝基；經取代或未經取代之烷氧基； X 為 CH_2 、 $CH(R^3)$ 或 $C(R^3)(R^4)$ ； m 為 8 與 20 之間的整數；且彼此獨立之 R^3 及 R^4 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基；且 n 為具有 0 至約 10 之值的整數。

在上式 I 中， R^1 - R^4 之經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基和 R^1 及 R^2 之經取代或未經取代之烷氧基，舉例而言，可包括 C_1 - C_8 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基，或 C_7 - C_{12} 芳烷基。

由上述之式 I 表示之二羥基二苯基環烷化合物之二環氧丙基醚的實例，舉例而言，可包括異構二羥基二苯基-環辛烷、二羥基二苯基-環壬烷、二羥基二苯基-芳癸酮、二羥

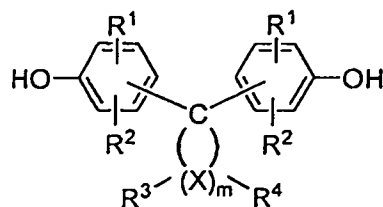
基二苯基-環十二烷、二羥基-二苯基-環十五烷、二羥基二苯基-環十八烷、二羥基二苯基-環二十烷、二羥基二苯基二甲基-環十二烷、二羥基二苯基-四溴-環十二烷、二羥基二苯基二甲氧基-環十二烷、二羥基二苯基二甲基二溴-環十二烷之二環氧丙基醚；及其混合物。

如典型地製備者，式 I 之環氧樹脂為具有不同 n 之寡聚物的混合物。混合物之 n 的平均值視用以製造此等樹脂之方法而定。在本發明之最常見應用中，具有 n 大於 0 之分子鏈的混合物之比例小於 10%。此提供黏度相對較低且反應性環氧基濃度較高的物質。然而，亦可能的是製造大部分具有大於 0 之 n 值之鏈的混合物。此提供具有相對地高黏度及低環氧基濃度的混合物。

在一具體實例中，製備式 I 之環氧樹脂組成物的方法包含使 (a) 至少一種環氧樹脂與 (b) 至少一種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物反應，從而除去環氧官能性，其中該反應性氫原子易與該由式 I 表示之環氧樹脂組成物中之環氧基團反應。在以上方法中，該至少一種環氧樹脂組分 (a)，舉例而言，可包括雙酚 A 之二環氧丙基醚、四溴雙酚 A 之二環氧丙基醚、多酚之多環氧丙基醚；及其混合物。多酚之多環氧丙基醚可包含苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆或其混合物。

在以上方法中，該至少一種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物組分 (b)，舉例而言，可包括雙酚化合物。雙酚化合物組分 (b) 可包含由以下通式 IV 表示

之雙酚化合物：



式 IV

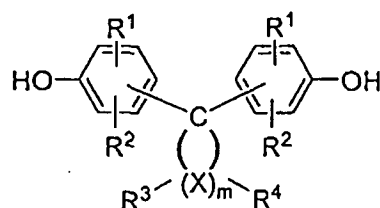
其中彼此獨立之 R^1 及 R^2 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基； X 為 CH_2 、 $CH(R^3)$ 或 $C(R^3)(R^4)$ ； m 為 8 與 20 之間的整數；且彼此獨立之 R^3 及 R^4 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基。

在另一具體實例中，雙酚化合物可包括具有自約 C8 至約 C20 碳原子之化合物。在另一具體實例中，雙酚化合物可能為由包含環辛酮、環癸酮、環十二烷酮、環十五烷酮、環十八烷酮、環二十烷酮及其混合物之環烷化合物製備的化合物。舉例而言，雙酚化合物組分 (b) 可包含雙酚環十二烷酮化合物。

在另一具體實例中，製備以上式 I 之環氧樹脂組成物的方法包含使 (A) 表鹵醇化合物，諸如表氯醇或表溴醇；與 (B) 一種或多種酚系羥基化合物，舉例而言雙酚化合物，諸如由以下式 IV 表示之雙酚反應。

在一具體實例中，有用於製備本發明之上式 I 之環氧樹

脂組成物的雙酚化合物組分 (B) 可為由以下式 IV 表示之任何化合物：



式 IV

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及 m 如式 I 中所定義。該等雙酚典型地係藉由環酮與苯酚之眾所周知之縮合反應製得。適合之式 IV 雙酚之特定實例可包括衍生自環辛酮、環癸酮、環十二烷酮、環十五烷酮、環十八烷酮、環二十烷酮及其混合物與苯酚之反應的化合物。有用於本發明之雙酚化合物之一個較佳實例為雙酚環十二烷酮。

有用於本發明之雙酚化合物之較佳實例可包括環十二烷酮與諸如苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,4-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚及萘酚之酚的縮合產物。

由式 I 表示之所得環氧樹脂組成物包含雙酚化合物之二環氧丙基醚，其可用作用於藉由與固化劑組分混合而製備可熱固樹脂組成物的組分。

在製備本發明之以上式 I 之環氧樹脂組成物時，一般而言，雙酚化合物組分 (B) 可以按該組成物之總重量計約 10 wt% 至約 98 wt% 之量使用；較佳為約 15 wt% 至約 97 wt%；且更佳為約 20 wt% 至約 97 wt%。

此項技術中之已知方法，諸如於 Pham 及 Marks,「Epoxy Resins」, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 第 9 卷, John Wiley & Sons 中所述的方法，可用於雙酚至本發明之式 I 環氧樹脂之轉化。一般而言，可使用「苛性偶合方法」或使用相轉移觸媒之方法。此等方法需要諸如氫氧化鈉 (NaOH) 之鹼。雖然 NaOH 最常用，但該等方法中可使用其他鹼，舉例而言，包括 I 族及 II 族金屬氫氧化物、氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、甲醇鹽、胺鹼，諸如重氮雙環十一烯 (DBU)。如此項技術中所熟知，方法之選擇可影響寡聚物及其他副產物之濃度，副產物諸如鄰二醇、氯醇、氯化物及存在於環氧樹脂產物中之其他氯化物質。

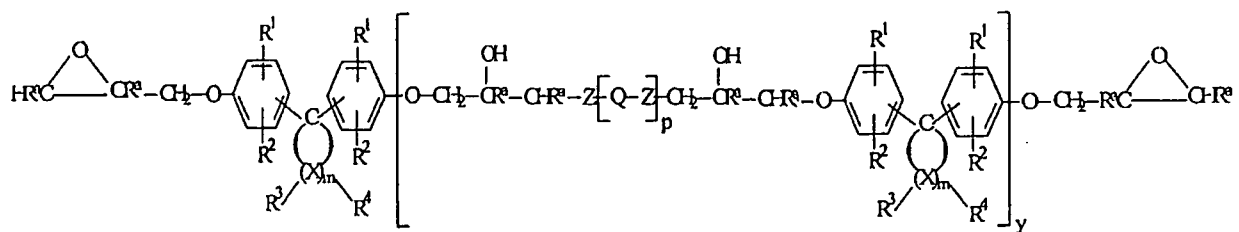
對於一些應用，舉例而言，在用於電子組件之黏接劑中，合意的是具有較低的氯及氯離子總濃度。可使用主要針對雙酚 A 環氧丙基醚開發之方法，諸如美國專利第 7,582,706 號中所述。

另外，藉由方法的選擇，調節產物之分子量（與式 I 中之「n」有關）是可能的。對於低黏度係有利之應用，諸如液體塗料、鑄造材料或複合物，合意的是使寡聚物 ($n>0$) 之濃度處於低濃度（低於 50%）。此可藉由此項技術中所熟知之方法來實現，其涉及使用大於約 2:1 之表鹵醇與雙酚之高化學計量比。在一些應用中，例如在粉末塗料中，合意的是具有較高黏度且因此需要具有較高濃度之寡聚物 ($n>0$)。製造此等寡聚物之一種方法為使用 Pham 及 Marks 於以上參考文獻中所述之「太妃糖方法 (taffy process)」。

一般而言，太妃糖方法涉及使用小於 2:1 之化學計量比（表鹵醇：雙酚）。

本發明之另一具體實例係針對進階環氧樹脂組成物，其包括（I）化學計量過量之一種或多種由以上式 I 表示之環氧樹脂組成物與（II）一種或多種每分子平均具有一個以上反應性氫原子之化合物的反應產物，從而除去環氧官能性，其中該反應性氫原子易與該由以上式 I 表示之環氧樹脂組成物中之環氧基團反應。

組分（II）之一個具體實例可能為酚系含羥基化合物，諸如雙酚。



式 II

其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及 m 如式 I 中所定義， y 為具有 1 至約 20 之值的整數； p 為具有 1 至約 20 之值的整數； Q 為伸烴基部分；且各 Z 係獨立地選自由 O 、 S 、 $-NR^b$ 組成之群，其中 R^b 為烴基部分。

如本文所使用之「伸烴基部分」意謂藉由自烴移除兩個氫原子所形成的任何二價基。更特定言之，伸烴基部分為選自由以下各物組成之群的二價部分：未經取代或經取代之烷基、未經取代或經取代之環烷基、未經取代或經取

代之多環烷基、未經取代或經取代之烯基、未經取代或經取代之環烯基、未經取代或經取代之二環烯基或多環烯基，或未經取代或經取代之芳族環。本文所使用之「烴基部分」意謂單價基，更特定言之，選自由以下各物組成之群的任何單價部分：未經取代或經取代之烷基、未經取代或經取代之環烷基、未經取代或經取代之多環烷基、未經取代或經取代之烯基、未經取代或經取代之環烯基、未經取代或經取代之二環烯基或多環烯基，或未經取代或經取代之芳族環。

式 II 之進階環氧樹脂組成物為由 (I) 一或多種式 I 之環氧樹脂與 (II) 一或多種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的適合化合物製備之進階環氧樹脂產物，其中該反應性氫原子易與該環氧樹脂中之環氧基團反應。該進階反應中所使用之環氧樹脂可另外包括 (III) 不同於式 I 之環氧樹脂的任何一種或多種已知環氧樹脂，諸如，舉例而言，二羥基芳族化合物之二環氧丙基醚。可使用已知方法製備前述進階環氧樹脂產物。

該每分子平均具有一個以上反應性氫原子之化合物的實例包括二羥基芳族化合物、二硫醇、二磺醯胺、二醯胺或二羧酸化合物，或含有一個一級胺或醯胺基、兩個二級胺基、一個二級胺基及一個酚系羥基、一個二級胺基及一個羧基，或一個酚系羥基及一個羧基的化合物及其任何組合。

該每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物與

環氧樹脂之化學計量比率一般為環氧樹脂中每當量環氧基團約 0.01:1 至約 0.95:1，較佳約 0.05:1 至約 0.8:1，且更佳約 0.10:1 至約 0.5:1 當量的反應性氫原子。

進階反應可在存在或不存在溶劑、視情況選用之觸媒且隨加熱及混合之施用下進行。進階反應可在大氣壓下、超大氣壓或次大氣壓下且在約 20°C 至約 260°C、較佳約 80°C 至約 240°C 且更佳約 100°C 至約 200°C 之溫度下進行。

完成進階反應所需之時間視諸如所採用之溫度、所採用之每分子具有一個以上反應性氫原子的化合物之化學結構及所採用之環氧樹脂之化學結構之因素而定。溫度愈高，可能需要反應時間愈短，而溫度愈低，可能需要反應時間愈長。

一般而言，完成進階反應之時間可在約 5 分鐘至約 24 小時的範圍內，較佳為約 30 分鐘至約 8 小時，且更佳為約 30 分鐘至約 4 小時。

在進階反應中亦可添加觸媒。觸媒之實例可包括膦 (R_3P)、四級銨化合物 ($R_4N^+X^-$)、磷化合物 ($R_4P^+X^-$) 及三級胺 (R_3N)。適合的磷鹽之特定實例包括四苯基氯化磷、三苯基甲基氯化磷、甲基三甲苯基氯化磷、四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、四丁基氯化銨、三甲基氯化銨、三乙基氯化銨、三丁基氯化銨及相關鹽，其中陰離子為溴離子、乙酸根、苯甲酸根及氫氧根。觸媒可以按環氧樹脂及每分子平均具有一個以上反應性氫原子之化合物的總重量計約 0.01 至約 3、較佳約 0.03 至約 1.5 且更佳約 0.05 至約 1.5

重量%之量使用。

關於可用於本發明之有用於製備樹脂化合物之進階環氧樹脂產物的進階反應之其他細節提供於美國專利第 5,736,620 號及 Henry Lee 及 Kris Neville 之 Handbook of Epoxy Resins 中，該等文獻係以引用的方式併入本文中。

含有二羥基及多羥基之芳族化合物之實例包括由環辛酮、環癸酮、環十二烷酮、環十五烷酮、環十八烷酮、環二十烷酮及其混合物與苯酚；氫醌；間苯二酚；兒茶酚；2,4-二甲基間苯二酚；4-氯間苯二酚；四甲基氫醌；雙酚 A（4,4'-亞異丙基二苯酚）；4,4'-二羥基二苯甲烷；4,4'-硫二苯酚；4,4'-磺醯基二苯酚；2,2-磺醯基二苯酚；氧化 4,4'-二羥基二苯基；4,4'-二羥基二苯甲酮；1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯乙烷；4,4'-雙(4(4-羥基苯氧基)-苯磺)二苯醚；4,4'-二羥基二苯基二硫化物；3,3',3,5'-四氯-4,4'-亞異丙基二苯酚；3,3',3,5'-四溴-4,4'-異-亞丙基-二苯酚；3,3'-二甲氧基-4,4'-亞異丙基二苯酚；4,4'-二羥基聯苯基；4,4'-二羥基 α -甲基芪；4,4'-二羥基苯甲磺苯胺；對苯二甲酸雙(4-羥基-苯基)酯；N,N'-雙(4-羥苯基)對酞磺胺；對苯二甲酸雙(4'-羥基-聯苯)酯；4,4'-二羥基苯基苯甲酸酯；雙(4'-羥苯基)-1,4-苯-二亞胺；1,1'-雙(4-羥苯基)環己烷；間苯三酚；苯三酚；2,2',5,5'-四羥基二苯磺；參(羥苯基)甲烷；二環戊二烯二苯酚；三環戊二烯二苯酚；及其任何組合之反應所衍生的二羥基二苯基-環烷。

二元羧酸及多元羧酸之實例包括 4,4'-二羧基二苯基-甲

烷、對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸、1,6-己烷二羧酸、1,4-丁烷二羧酸、二環戊二烯-二羧酸、參(羧基苯基)甲烷、1,1'-雙(4-羧基苯基)環己烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羧基聯苯、4,4'-二羧基- α -甲基芪、1,4-雙(4-羧基苯基)-反-環己烷、1,1'-雙(4-羧基苯基)環己烷、1,3-二羧基-4-甲基苯、1,3-二羧基-4-甲氧基苯、1,3-二羧基-4-溴-苯、4,4'-苯甲醯苯胺二甲酸；4,4'-苯甲酸苯酯二甲酸；4,4'-芪二甲酸及其任何組合。

二硫醇及多硫醇之實例包括 1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、4,4'-二巰基二苯基甲烷、4,4'-二巰基二苯基氧化物、4,4'-二巰基- α -甲基芪、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二巰基聯苯、1,4-環己烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、2,2'-二巰基二乙醚、1,2-二巰基丙烷、雙(2-巰基乙基)硫化物、參(巰基苯基)甲烷、1,1-雙(4-巰基苯基)環己烷及其任何組合。

二胺及多胺之實例包括 1,2-二胺基苯、1,3-二胺基苯、1,4-二胺基苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯砜、2,2'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯基氧化物、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基- α -甲基芪、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基芪、1,4-雙(4-胺基苯基)-反-環己烷、1,1-雙(4-胺基苯基)環己烷、參(胺基苯基)甲烷、1,4-環己烷二胺、1,6-己烷二胺、哌啶、乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、1-(2-胺基乙基)哌啶、雙(胺基丙基)醚、雙(胺基丙基)硫醚、雙(胺基甲基)降莢烷、2,2'-雙(4-胺基環己基)丙烷及其任何組合。

一級單胺之實例包括苯胺、4-氯苯胺、4-甲基苯胺、4-甲氧基苯胺、4-氰基苯胺、2,6-二甲基苯胺、4-胺基二苯基氧化物、4-胺基二苯基甲烷、4-胺基二苯基硫醚、4-胺基二苯甲酮、4-胺基聯苯、4-胺基芪、4-胺基- α -甲基芪、甲胺、4-胺基-4'-硝基芪、正己胺、環己胺、胺基降莰烷及其任何組合。

磺醯胺之實例包括苯基磺醯胺、4-甲氧基苯磺醯胺、4-氯苯磺醯胺、4-溴苯磺醯胺、4-甲基磺醯胺、4-氰基磺醯胺、4-磺醯胺基二苯基氧化物、4-磺醯胺基二苯基甲烷、4-磺醯胺基二苯甲酮、4-磺醯胺基聯苯、4-磺醯胺基芪、4-磺醯胺基- α -甲基芪、2,6-二甲基苯基-磺醯胺及其任何組合。

胺基苯酚之實例包括鄰胺基苯酚、間胺基苯酚、對胺基苯酚、2-甲氧基-4-羥基苯胺、3-環己基-4-羥基苯胺、2,6-二溴-4-羥基苯胺、5-丁基-4-羥基苯胺、3-苯基-4-羥基苯胺、4-(1-(3-胺基-苯基)-1-甲基乙基)苯酚、4-(1-(4-胺基苯基)乙基)苯酚、4-(4-胺基-苯氧基)苯酚、4-((4-胺基苯基)硫)苯酚、(4-胺基苯基)(4-羥基-苯基)甲酮、4-((4-胺基苯基)磺醯基)苯酚、4-(1-(4-胺基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯酚、N-甲基-對胺基苯酚、4-胺基-4'-羥基- α -甲基芪、4-羥基-4'-胺基- α -甲基芪、3,5-二甲基-4-羥基苯胺及其任何組合。

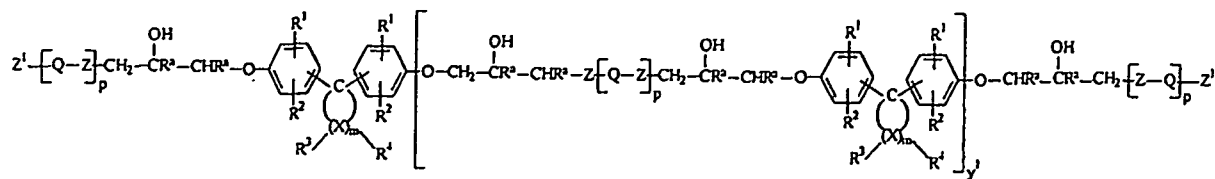
胺基羧酸之實例包括 2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、2-甲氧基-4-胺基苯甲酸、3,5-二甲基-4-胺基苯甲酸；3-環己基-4-胺基苯甲酸；2,6-二溴-4-胺基苯甲酸；5-丁基-4-胺基苯甲酸；3-苯基-4-胺基苯甲酸；4-(1-(3-胺基

苯基)-1-甲基乙基)苯甲酸；4-(1-(4-胺基苯基)乙基)苯甲酸；4-(4-胺基-苯氧基)苯甲酸、4-((4-胺基苯基)硫)苯甲酸、(4-胺基苯基)(4-羧基-苯基)甲酮；4-((4-胺基苯基)磺醯基)苯甲酸；4-(1-(4-胺基-3,5-二溴-苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯甲酸；N-甲基-4-胺基苯甲酸；4-胺基-4'-羧基- α -甲基芪；4-羧基-4'-胺基- α -甲基芪；甘胺酸；N-甲基甘胺酸；4-胺基環己烷羧酸；4-胺基己酸；4-哌啶羧酸；5-胺基鄰苯二甲酸；及其任何組合。

胺苯磺醯胺之實例包括鄰胺苯磺醯胺、間胺苯磺醯胺、對胺苯磺醯胺、2-甲氧基-4-胺基苯甲酸、3-甲基-4-磺醯胺基-1-胺基-苯、5-甲基-3-磺醯胺基-1-胺基苯、3-苯基-4-磺醯胺基-1-胺基苯、4-(1-(3-磺醯胺基苯基)-1-甲基乙基)苯胺、4-(1-(4-磺醯胺基-苯基)乙基)苯胺、4-(4-磺醯胺基苯氧基)苯胺、4-((4-磺醯胺基-苯基)硫)苯胺、(4-磺醯胺基苯基)(4-胺基苯基)甲酮、4-((4-磺醯胺基苯基)磺醯基)苯胺、4-(1-(4-磺醯胺基-3,5-二溴苯基)-1-甲基乙基)-2,6-二溴苯胺、4-磺醯胺基-1-N-甲基胺基苯、4-胺基-4'-磺醯胺基- α -甲基芪、4-磺醯胺基-4'-胺基- α -甲基芪、2,6-二甲基-4-磺醯胺基-1-胺基苯，及其任何組合。

本發明之另一具體實例係針對進階反應性樹脂組成物，其包括(1)化學計量不足之一或多種由以上式 I 表示之環氧樹脂組成物與(2)一或多種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物的反應產物，從而除去環氧官能性，其中該反應性氫原子易與該由以上式 I 表示之環氧樹脂

組成物中之環氧基團反應。所得進階反應性樹脂組成物可由以下式 III 之一般化學結構表示：



式 III

其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 p 及 m 如式 I 中所定義； y^1 為具有 0 至約 20 之值的整數； Q 為伸烴基部分；各 Z 係獨立地選自由 O 、 S 、 $-NR^b$ 組成之群，其中 R^b 為烴基部分；且 Z^1 為 $Z-H$ 。

如上文所定義來使用術語「伸烴基部分」及「烴基部分」。

作為有用於適用於與式 I 之樹脂組成物反應以提供式 III 之進階反應性樹脂組成物的組分 (2) 的每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物可選自例如任何上述含羥基化合物。

本發明所使用之含羥基化合物較佳為雙酚，諸如雙酚 A、雙酚 F、四溴雙酚 A、雙酚 S 及其混合物。

一般而言，用以形成式 III 之進階反應性樹脂組成物之每分子平均具有一個以上反應性氫原子的進階反應性化合物組分 (2) 係以一般為約 1:0.01 至約 1:0.95、較佳約 1:0.05 至約 1:0.8 且更佳約 1:0.10 至約 1:0.7 之化學計量比 (2:1) 採用。

上述式 I 所表示之環氧樹脂可用於製備式 III 之進階反應性樹脂組成物。

屬於上述式 I 範疇內之用於製備式 III 之進階反應性樹脂組成物的環氧樹脂之較佳實例包括環十二烷酮雙酚之二環氧丙基醚。

將為熟習此項技術者所顯而易見的是，若每分子平均具有一個以上反應性氫原子的進階反應性樹脂化合物與由以上式 I 所表示之環氧樹脂之比率為 1:1，則可產生含有具有諸如羥基之官能基之末端及具有環氧基之末端二者的樹脂組成物。預期本發明範疇涵蓋該等具體實例。

根據本發明之一第一具體實例，本文中所揭示之本發明可熱固環氧樹脂組成物，即可固化或可硬化組成物可包含 (a) 至少一種上式 I 之環氧樹脂組成物；及 (b) 至少一種固化劑。

根據本發明之另一第二具體實例，本文中所揭示之本發明可熱固進階環氧樹脂組成物可包含 (i) 至少一種上式 II 之進階環氧樹脂組成物；及 (ii) 至少一種固化劑。

根據本發明之另一第三具體實例，本文中所揭示之本發明可熱固進階反應性樹脂組成物可包含 (x) 至少一種環氧樹脂；及 (y) 至少一種上式 III 之進階反應性樹脂組成物。

視情況，以上可熱固組成物之任何具體實例可包括 (c) 至少一種不同於上述組分 (a)、(i) 或 (x) 之環氧樹脂中的任何者的熱固性樹脂。術語「可熱固」(亦稱為「可固化」)

意謂組成物能夠經受將使組成物成為固化或熱固性狀態或條件的條件。

術語「固化」或「熱固」由 L. R. Whittington 於 Whittington's Dictionary of Plastics (1968)第 239 頁定義如下：「在作為成品的最終狀態之樹脂或塑膠化合物實質上為不熔且不溶。熱固樹脂在其製造或加工的某個階段通常為液體，其係藉由加熱、催化或一些其他化學方法固化。完全固化後，熱固物不能藉由熱來再軟化。可藉由與其他材料交聯來使一些通常為熱塑性的塑膠為熱固性的。」

在以上第一具體實例中，本發明之可熱固環氧樹脂組成物之環氧樹脂組成物組分 (a) 可為上文參考式 I 所述之任何環氧樹脂。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之環氧樹脂組成物組分 (a) 之濃度可視最終用途應用而變化。舉例而言，在一些具體實例中，所使用之環氧樹脂組成物之量可按組成物之總重量計自約 97 wt% 至約 10 wt% 變化。在其他具體實例中，環氧樹脂組成物可以在按組成物之總重量計約 20 wt% 至約 97 wt% 範圍內之量使用；且在又其他具體實例中，環氧樹脂組成物可以在按組成物之總重量計約 30 wt% 至約 95 wt% 範圍內之量使用。

有用於第一具體實例之可熱固環氧樹脂組成物中的固化劑（亦稱為硬化劑或交聯劑）組分 (b)，舉例而言可選自此項技術中熟知之固化劑，包括但不限於酐、羧酸、胺化合物、酚化合物、多元醇或其混合物。如本文使用之術

語「固化劑」亦意欲包括單獨或連同一種或多種其他固化劑一起使用之觸媒或輔觸媒。

有用於本發明之固化劑之實例包括已知有用於固化環氧樹脂基底之組成物的任何固化材料。舉例而言，該等材料包括多胺、聚醯胺、聚胺基醯胺、多酚、聚合硫醇、多羧酸及酐、多元醇及其任何組合或類似物。固化劑之其他特定實例包括二氰二胺、四溴雙酚 A、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、二環戊二烯之苯酚酚醛清漆、苯乙烯-順丁烯二酸酐 (SMA) 共聚物、DOP (9,10-二羥基-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物) 與雙酚 A 甲階酚醛樹脂之縮合產物 (例如，如 WO2005118604(A1) 中所述，該案係以引用的方式併入本文中)；及其任何組合。固化劑之較佳實例可包括苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A、二氰二胺及其任何組合。

有用於本發明之固化劑之較佳實例可包括雙酚 A；二氰二胺；苯酚酚醛清漆，諸如雙酚 A 酚醛清漆或苯酚二環戊二烯酚醛清漆；含溴雙酚 A，諸如四溴雙酚 A (TBBA)；含溴雙酚 A 酚醛清漆；含磷雙酚 A 酚醛清漆；或其任何組合。

二氰二胺可為有用於本發明之固化劑之一個較佳具體實例。由於二氰二胺需要相對較高之溫度來活化其固化性質，二氰二胺具有提供延遲之固化之優勢；且因而，可將二氰二胺添加至熱固性樹脂並在室溫下 (約 25°C) 儲存。此外，可方便地使用諸如 2-甲基咪唑 (2-MI) 之觸媒來改質使用二氰二胺之樹脂組成物的固化概況。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之固化劑或硬化劑組分 (b) 之濃度可視最終用途應用而變化。例如，在一些具體實例中，所使用之固化劑之量可自以重量計每 100 份可熱固樹脂約 0.1 至約 150 份變化。在其他具體實例中，固化劑可以在以重量計每 100 份可熱固樹脂約 5 至約 95 份範圍內之量使用；且在又其他具體實例中，固化劑可以在以重量計每 100 份可熱固樹脂約 10 至約 90 份範圍內之量使用。

在以上第二具體實例中，本發明之可熱固進階環氧樹脂組成物之進階環氧樹脂組成物組分 (i) 可包括上文參考式 II 所述之任何進階環氧樹脂。

一般而言，本發明之可熱固進階環氧樹脂組成物中存在之進階環氧樹脂組成物組分 (i) 之濃度可視最終用途應用而變化。舉例而言，在一些具體實例中，所使用之進階環氧樹脂組成物之量可自以組成物之總重量計約 25 wt% 至約 99 wt% 變化。在其他具體實例中，進階環氧樹脂組成物可以在以組成物之總重量計約 30 wt% 至約 97 wt% 範圍內之量使用；且在又其他具體實例中，進階環氧樹脂組成物可以在以組成物之總重量計約 40 wt% 至約 95 wt% 範圍內之量使用。

有用於第二具體實例之可熱固進階環氧樹脂組成物之固化劑組分 (ii) 可選自上文參考第一具體實例所述之一種或多種固化劑組分 (b)。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之固化

劑組分 (ii) 之濃度可視最終用途應用而變化。舉例而言，所使用之固化劑之量可以組成物之總重量計自約 2 wt% 至約 80 wt% 變化，較佳為以組成物之總重量計約 10 wt% 至約 70 wt%；且更佳為以組成物之總重量計約 20 wt% 至約 60 wt%。

在第三具體實例中，本發明之可熱固進階反應性樹脂組成物之環氧樹脂組分 (x) 可為有用於製備本發明之可熱固進階反應性樹脂組成物的任何環氧樹脂。環氧樹脂包括至少一種環氧樹脂或一種或多種環氧樹脂之組合。環氧樹脂為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、脂肪族、環脂族、芳族或雜環，且可經取代。環氧樹脂亦可為單體的、寡聚的或聚合的。有用於本發明之環氧樹脂組分 (x) 可選自此項技術中之任何已知環氧樹脂。有用於本發明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；該文獻係以引用的方式併入本文中。

用於本文所揭示之本發明具體實例中之環氧樹脂可變化，且可包括習知及市售的環氧樹脂，其可單獨使用或以兩種或多種樹脂之組合使用。在選擇用於本文中所揭示之組成物的環氧樹脂時，不僅應考慮最終產物之性質，而且亦應考慮黏度及可能影響樹脂組成物之處理的其他性質。

該等環氧樹脂中的任一環氧樹脂或兩種或多種環氧樹脂之組合可用作製備可熱固樹脂組成物之環氧樹脂。

熟練工作者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、芳族胺或胺基酚與表氯醇之反應產物。舉例而言，數個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、四溴雙酚 A 及對胺基苯酚之三環氧丙基醚。熟練工作者已知之其他適合環氧樹脂包括表氯醇與甲酚或苯酚酚醛清漆之反應產物。亦可能使用兩種或多種環氧樹脂之混合物。

有用於本發明之用於製備環氧樹脂組成物之環氧樹脂可選自市售產品。舉例而言，可使用購自 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。作為本發明之說明，環氧樹脂組分 (a) 可為液體環氧樹脂，環氧化物當量為 175-185、黏度為 9.5 Pa-s 且密度為 1.16 gms/cc 之 D.E.R.® 383 (DGEBA)。可用於環氧樹脂組分之其他市售環氧樹脂可為 D.E.R. 330、D.E.R. 354 或 D.E.R. 332。

可用作組分 (b) 之其他適合環氧樹脂，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 號中；該等文獻係以引用的方式併入本文中。

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肪族環氧丙基醚或環氧丙基胺或環脂族環氧樹脂。

一般而言，本發明所使用之環氧樹脂之選擇視應用而定。然而，雙酚 A 之二環氧丙基醚（DGEBA）及其衍生物尤佳。其他環氧樹脂可選自但限於以下各物之群：雙酚 F 環氧樹脂、酚醛環氧樹脂、環氧丙基胺基底之環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、直鏈脂肪族環氧樹脂、四溴雙酚 A 環氧樹脂，及其組合。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之環氧樹脂之濃度可視最終用途應用而變化。舉例而言，所使用之固化劑組成物之量可自以組成物之總重量計約 20 wt% 至約 80 wt% 變化，較佳為以組成物之總重量計約 25 wt% 至約 70 wt%；且更佳為以組成物之總重量計約 30 wt% 至約 70 wt%。

在第三具體實例中，本發明之可熱固進階反應性樹脂組成物之至少一種進階反應性樹脂組成物組分（y）可能為上文參考式 III 所述之任何進階反應性樹脂組成物。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之進階反應性樹脂組成物組分（y）之濃度可視最終用途應用而變化。舉例而言，在一些具體實例中，所使用之進階反應性樹脂組成物之量可自以組成物之總重量計約 10 wt% 至約 90 wt% 變化。在其他具體實例中，進階的含羥基樹脂組成物可以在以組成物之總重量計約 20 wt% 至約 80 wt% 範圍內之量使用；且在又其他具體實例中，進階的含羥基樹脂組成物

可以在以組成物之總重量計約 30 wt%至約 70 wt%範圍內之量使用。

可選熱固性樹脂組分 (c) 可用於任何上述可熱固樹脂組成物中。舉例而言，可選熱固性樹脂可包括至少一種選自以下各物之熱固性樹脂組分：不同於樹脂組分 (a)、(i) 及 (x) 的環氧樹脂；異氰酸酯樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、酚系樹脂、乙烯系樹脂、苯乙烯系樹脂、聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、聚矽氧樹脂、三聚氰胺樹脂；及其混合物。不同於樹脂組分 (a)、(i) 或 (x) 之環氧樹脂較佳用作可熱固樹脂組成物中之可選組分 (c)。

在一較佳具體實例中，有用於本發明之可選環氧樹脂組分包括至少一種不同於用於製備可熱固樹脂組成物之樹脂組分 (a)、(i) 及 (x) 的環氧樹脂。上述環氧樹脂中的任何一種環氧樹脂或者兩種或多種環氧樹脂之組合均可在本發明中用作可選環氧樹脂組分 (c) 以用於製備可熱固樹脂組成物。環氧樹脂可包括習知環氧樹脂及市售環氧樹脂。

不同於組分 (a)、(i) 及 (x) 且有用於本發明之其他可選環氧樹脂之實例可包括環氧化雙酚 A；環氧化二羥基二苯基-環烷；環氧化酚系酚醛清漆，諸如環氧化苯酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆或環氧化苯酚二環戊二烯酚醛清漆；環氧化含溴雙酚或溴化雙酚 A 酚醛清漆；或其任何組合，其中『環氧化』意謂酚化合物與表氯醇或相關材料之反應產物。

一般而言，可選熱固性樹脂組分 (c) 可以組成物之總

重量計約 5 wt%至約 50 wt%、較佳約 5 wt%至約 40 wt%且更佳約 10 wt%至約 35 wt%之量存在於可熱固組成物中。

有用於本發明之任何可熱固組成物中的可選組分可包括至少一種觸媒。本發明所使用之觸媒可經調適用於該至少一種熱固性樹脂之聚合，包括均聚。或者，本發明所使用之觸媒可經調適用於該至少一種熱固性樹脂與該至少一種固化劑之間的反應。

有用於作為本發明之可熱固組成物中之可選組分的觸媒可能為此項技術中用於此目的之任何熟知觸媒。舉例而言，觸媒可包括含有胺、膦、雜環氮、銨、鏷、銻部分、其經取代之衍生物及其任何組合的化合物。有用於本發明之觸媒的一些非限制性實例可包括例如乙基三苯基鏷；苯甲基三甲基氯化銨；美國專利第 4,925,901 號中所述之含雜環氮之觸媒，該專利係以引用的方式併入本文中；咪唑；三乙胺；及其任何組合。

有用於本發明之觸媒之選擇不受限制且可使用環氧系統之常用觸媒。又，觸媒之添加為可選的且視所製備之系統而定。當使用觸媒時，觸媒之較佳實例包括三級胺、咪唑、有機膦及酸性鹽。

最佳觸媒包括三級胺，諸如三乙胺、三丙胺、三丁胺、2-甲基咪唑、二甲苳胺、其混合物及類似物。尤佳者為經烷基取代之咪唑；1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,5-氯-4-乙基咪唑；及經苯基取代之咪唑，及其任何混合物。

適合本發明之觸媒之更佳具體實例，舉例而言包括 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯 (DBU)、咪唑衍生物，諸如 2-甲基咪唑-環氧樹脂加合物，諸如 EPON™ P101 (購自 Hexion Specialty Chemicals)，及其任何組合。

一般而言，本發明之可熱固樹脂組成物中存在之觸媒之濃度可視最終用途應用而變化。在一些具體實例中，所使用之觸媒之量可自以重量計每 100 份可熱固樹脂約 0.1 至約 20 份變化。在其他具體實例中，觸媒可以在以重量計每 100 份可熱固樹脂約 1 至約 15 份範圍內之量使用；且在又其他具體實例中，觸媒可以在以重量計每 100 份可熱固樹脂約 2 至約 10 份範圍內之量使用。用於指定系統之觸媒之特定量可藉由簡單範圍測定實驗憑經驗測定，以發展所需性質之最佳值。

本發明之可熱固組成物可包括常見於諸如環氧樹脂系統之可熱固樹脂系統中之可選添加劑及填充劑。本發明之可熱固組成物可視情況含有適用於其預定用途之添加劑及/或填充劑。用於可熱固樹脂組成物中之添加劑及/或填充劑之類型及量將視可熱固樹脂組成物之預定用途而變化。

舉例而言，有用於本發明組成物中之可選添加劑及填充劑可包括但不限於一種或多種以下各物：二氧化矽、玻璃、滑石、金屬粉末、二氧化鈦、濕潤劑、顏料、著色劑、脫模劑、韌化劑、偶合劑、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)、離子

清除劑、UV 穩定劑、增韌劑、增黏劑、穩定劑、界面活性劑、調流劑、填充劑、顏料或染料、光澤控制劑、抗氧化劑、消光劑、固化引發劑、固化抑制劑、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、纖維增強劑 (fibrous reinforcement)、抗氧化劑、包括熱塑性粒子之衝擊改進劑，及其混合物。添加劑及填充劑尤其亦可包括煙霧狀二氧化矽、諸如玻璃珠粒之聚集物、聚四氟乙烯、多元醇樹脂、聚酯樹脂、酚系樹脂、石墨、二硫化鉬、研磨顏料、降黏度劑、氮化硼、雲母、成核劑及穩定劑。填充劑及改進劑可在添加至可熱固樹脂組成物中之前經預熱以驅除濕氣。此外，此等可選添加劑可能對固化前後之組成物性質具有影響，且在調配組成物及所要固化產物時應加以考慮。以上清單意欲為例示性的且不具限制性。本發明調配物之較佳添加劑可由熟習此項技術者最佳化。

用於本發明之可熱固樹脂組成物中之添加劑較佳包括觸媒、阻燃劑、溶劑、填充劑、增強材料、輔觸媒、加速劑；及視情況選用之其它特定應用添加劑，諸如阻燃劑、濕潤劑、消泡劑、增黏劑、填充劑、顏料、染料、穩定劑、UV 吸收劑及韌化劑。如此項技術已知，有可能添加其他熱固化單體，諸如其他環氧樹脂、氰酸酯、順丁烯二醯亞胺、三嗪及苯并吡，以及其他寡聚物或聚合物，諸如聚(伸苯基氧化物)。

額外添加劑之濃度一般為以總組成物之重量計約 0

wt%與約 50 wt%之間，較佳為約 0.01 wt%與約 20 wt%之間，更佳為約 0.05 wt%與約 15 wt%之間，且最佳為約 0.1 wt%與約 10 wt%之間。低於約 0.01 wt%時，添加劑一般不向所得熱固性產物提供任何更顯著優勢；且高於約 20 wt%時，此等添加劑所產生之性質改良保持相對恆定。

在一些具體實例中，可固化組成物可包括約 0.1 至約 50 體積%的可選添加劑。在其他具體實例中，可固化組成物可包括約 0.1 至約 5 體積%的可選添加劑；且在又其他具體實例中為約 0.5 至約 2.5 體積%的可選添加劑。

作為本文中所揭示之本發明之可熱固（即可固化或可硬化）樹脂組成物之例示，可熱固樹脂組成物可包括至少一種環氧樹脂組成物組分（a）、（i）或（x）；及至少一種固化劑（b）及（ii）或反應性化合物（y）。如前述，在一些具體實例中，本文中所揭示之可固化組成物可另外包括觸媒、無機填充劑、一種或多種如上所述之添加劑；及/或其他材料，諸如增強劑。

一般而言，混合可熱固組成物之組分無關緊要。一般而言，可固化組成物可藉由分階段或同時混合以上組分而形成。用於可熱固或可固化組成物中之組分的所要量可視預期最終用途而定。

可熱固樹脂組成物具有一般在約 300 至約 40,000 g/mol 範圍內，較佳為約 1000 至約 10000 g/mol，更佳為約 1000 至約 5000 g/mol，且最佳為約 1000 至約 3000 g/mol 之平均分子量。

本發明之可熱固樹脂組成物可根據熟習固化習知可固化樹脂（諸如環氧樹脂）之技術者所使用之熟知技術進行固化。本發明調配物或組成物之組分，舉例而言包括樹脂組分（a）及固化劑組分（b），可以適當比率混合；且所得最終可熱固組成物混合物可經歷固化條件以形成熱固物。本文中所使用之術語「熱固物」或「熱固性網狀結構」係指實質上經固化及交聯的熱固性樹脂結構。此熱固性網狀結構為藉由固化上述可固化可熱固樹脂而得之固化樹脂。

舉例而言，可熱固組成物之固化反應一般可在約 0°C 與約 250°C 之間、較佳為約 25°C 與約 200°C 之間、更佳為約 40°C 與約 190°C 之間的溫度下執行。固化可熱固樹脂組成物之時間可能為可在數分鐘至多達數小時範圍內之預定時段，反應時間一般超過約 5 分鐘且小於約 24 小時，較佳為約 5 分鐘與約 6 小時之間，且更佳為約 5 分鐘與約 2 小時之間。可熱固樹脂之固化條件亦可視所使用之組分及添加至組成物中之任何可選組分（諸如觸媒，若使用）而定。在其他具體實例中，固化可在第一溫度下接著在第二溫度或後處理下發生，該等後處理一般在高於 100°C 之溫度下進行，較佳為約 100°C 與 200°C 之間。

在一些具體實例中，固化可能為分階的或「B 分階的（B-staged）」以防止不受控制的放熱，以改進可處理性，以及用於其他已知原因。分階，典型地稱為「B 分階」，舉例而言包括在某一溫度下固化一段時間，繼之在更高溫度下固化一段時間。B 分階的固化可包括兩個或多個固化階段，

且在一些具體實例中可在低於約 180°C 之溫度下開始，而在其他具體實例中可在低於約 150°C 之溫度下開始。在其他具體實例中，將熱固組成物之組分與溶劑組合以降低黏度。此溶液（稱為清漆）用於塗佈諸如玻璃之纖維之腹板。接著，在通風烘箱中移除溶劑，且將樹脂 B 分階段。經塗佈之纖維墊（稱為半固化片）可經堆棧、壓製並加熱以形成諸如電用層壓板或其他固體形式之成品部件。

可藉由固化如上所述之本發明之可固化的可熱固樹脂組成物而形成熱固性樹脂。視最終用途應用，本發明之所得熱固性樹脂可包含具有填充劑、纖維增強材料、態樣成形無機材料及/或其他添加劑的熱固物或熱固性網狀結構；其中該熱固性網狀結構包含由上述式 I 表示之二羥基二苯基-環烷化合物，諸如雙酚環十二烷酮；或其中該熱固性網狀結構包含由上述式 II 表示之二羥基二苯基-環烷化合物之二環氧丙基醚，諸如雙酚環十二烷酮之二環氧丙基醚；或包含二者之組合。

獲自本發明之可熱固樹脂組成物之所得熱固物在維持高熱穩定性的同時顯示優良熱機械性質，諸如好的韌性及機械強度。已發現，舉例而言，當與習知酚系硬化劑及/或增鏈劑相比時，本發明之二羥基二苯基-環烷化合物向本發明之熱固性樹脂提供若干改良性質。舉例而言，與習知熱固性樹脂相比，包含該等二羥基二苯基-環烷化合物之本發明熱固性樹脂在維持其其他性質的同時，具有以下改良性質，諸如高溫穩定性及高交聯密度：

(1) 改良之機械性質，諸如改良之韌性——基於具有低交聯密度之雙官能樹脂，且因此相對堅韌；

(2) 改良之熱性質，諸如用二氰二胺固化時，高於約 150°C、較佳高於約 170°C 且更佳高於約 190°C 及 190°C 以上的較高玻璃轉移溫度；

(3) 較高防濕性（高防潮性，或換言之，低水分吸收）；

(4) 較低介電常數/耗散因子（Dk/Df）性質；及

(5) 基於展現低於約 150 mPa-s 且較佳低於約 120 mPa-s 之低黏度的環氧樹脂。

T_g 將視若干因素而定，諸如所選環氧樹脂及硬化劑、其他添加劑及所選擇之任何可選環氧樹脂。舉例而言，在一具體實例中，T_g 一般為約 50°C 至約 220°C，較佳為約 80°C 至約 210°C，且更佳為約 100°C 至約 200°C。

在不使本發明限於任一理論下，從理論上講，在二羥基二苯基-環烷結構中之雙酚基團之間添加烷基環可藉由位阻來減少雙酚基團之旋轉，且因此與包含不具烷基環之雙酚衍生物的習知樹脂相比，二羥基二苯基-環烷化合物結構之存在增加了主體樹脂之玻璃轉移溫度（T_g）。

包含本發明之二羥基二苯基-環烷化合物之主體樹脂之玻璃轉移溫度的增加一般在約 10°C 至約 100°C 或 100°C 以上的範圍內，視諸如用於固化樹脂之硬化劑、樹脂及觸媒類型及固化條件之因素而定。亦發現，與包含不具烷基環之雙酚衍生物的樹脂相比，包含二羥基二苯基-環烷化合物之主體樹脂之楊氏模數（Young's moduli）較低。因而，本發

明組成物展現更高 T_g 。從理論上講，在二羥基二苯基-環烷化合物中之雙酚基團之間添加烷基環可因更高位阻而降低交聯密度，且因而向可熱固樹脂（諸如環氧樹脂）提供改良之韌性。

本發明之可熱固樹脂組成物可有用於許多應用，諸如需要最終熱固性樹脂具有高耐熱性及優良儲存穩定性的應用。舉例而言，熱固性樹脂可有用於鑄件、裝填物、封裝、塗料、複合物或層壓板中，更特定言之，用於電或電子鑄件、電或電子裝填物、電或電子封裝、電用層壓板、結構複合材料或保護塗層中。本發明之熱固性樹脂亦可用於其他各種最終用途應用中，舉例而言包括粉末塗料；黏著劑、結構層壓板、電用層壓板、塗料、鑄件、用於航太工業之結構、作為用於電子工業之電路板及其類似物，以及用於形成滑雪板、滑雪杖、釣竿，及其他戶外運動設備。本文中所揭示之組成物尤其亦可用於電用清漆、封裝劑、半導體、一般模製粉末、纏絲管、儲存槽、泵襯套及防蝕塗層。

本發明有用於自本發明之固化組成物物品。舉例而言，該物品可包括鑄件、裝填物、封裝物、塗料、複合物或層壓板。物品亦可包括舉例而言印刷線路板、電或電子鑄件、電或電子裝填物、電或電子封裝物、電用層壓板、結構複合物或保護塗層。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明，但不應被視為限制本發明之範疇。

用於以下實施例中之各種術語及名稱，舉例而言包括如下：D.E.R.TM 330 為一種雙酚 A 之二環氧丙基醚，其環氧當量 (EEW) 為 177 g/eq 至 189 g/eq，可購自 Dow Chemical 公司；D.E.R.TM 560 為一種由 Dow Chemical 公司所供應的四溴雙酚 A 之二環氧丙基醚，其環氧當量 (EEW) 為約 455 g/eq；DowanolTM PM 為一種由 Dow Chemical 公司所供應的含丙二醇甲醚之溶劑；Plenco 13943 為一種酚系酚醛清漆環氧樹脂，可購自 Plastics Engineering 公司；「Al 觸媒」為一種由三苯基磷酸乙酸乙酯於甲醇中製得的觸媒，可購自 Alfa Aesar；EPONTM P101 為一種可購自 Hexion Chemical 之觸媒；「DICY」代表二氰二胺；「DMA」代表動態機械分析；「DSC」代表微差掃描熱量測定法；「EEW」代表環氧當量；「HEW」代表羥基當量；「2-MI」代表 2-甲基-咪唑；「TBBA」代表四溴雙酚 A，其當量為 272，由 Dow Chemical 公司供應；XZ92747 為雙酚 A 酚醛清漆硬化劑，雙酚 A 含量為約 21 重量%，可以 KBE F4113 購自 Kolon Chemical (韓國)；XZ92755 為基於 KBE F4127 之雙酚 A 酚醛清漆硬化劑，具有約 17 重量%之較低雙酚 A 含量，可購自 Kolon Chemical (韓國)；且 Herinol KBE F4127 為基於 KBE F4127 之雙酚 A 酚醛清漆硬化劑，具有約 17 重量%之較低雙酚 A 含量，可購自 Kolon Chemical (韓國)。

以下標準分析設備及方法係用於實施例中：

藉由在溴化四乙銨存在下於冰醋酸中用 0.1 M 過氯酸對環氧樹脂樣本 (約 0.4 mg) 進行比色滴定來量測環氧當

量 (EEW)。根據 ASTM D 1652 法，採用結晶紫作為指示劑。

藉由微差掃描熱量測定法 (DSC) 自 50°C 至 220°C 以 20°C/分鐘之加熱斜坡量測玻璃轉移溫度 (T_g)。

藉由將樹脂溶液樣本置於 170°C 之加熱板表面上來量測樹脂溶液之反應性。將樹脂溶液之反應性量測值以在 170°C 下凝膠化所需之經過時間 (以秒為單位) (「凝膠時間」) 來記述。

藉由 Mettler FP80 用 3°C/分鐘之加熱斜坡自室溫 (約 25°C) 至 200°C 來測定軟化點。

使用熱解重量分析 (TGA) 量測分解溫度 T_d 。藉由使用得自 TA Instruments 之配備有自動取樣裝置且連接至個人電腦之熱解重量分析儀 TGA2950 進行 TGA。在氮氣氛圍下操作 TGA 分析儀。根據 IPC-TM-650-2.3.40 自 50°C 至 700°C 用 10°C/分鐘之加熱斜坡來量測分解溫度 T_d 。按重量損失百分比 (除非另外提及，否則亦即 1%、2%、5% 或 10% 重量損失) 測定 T_d 。典型實驗誤差為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

實施例 1—雙酚環十二烷酮與 D.E.R.™330 之進階反應

在 140°C 下將 66.8 公克 (g) 雙酚環十二烷酮樣本 (189.8 mmol) 溶解於 500 ml 玻璃反應器中之 133.1 公克 D.E.R. 330 (371.8 mmol) 中，形成混合物。將混合物冷卻至 80°C，接著向混合物中添加 100 毫克 Al 觸媒溶液 (70% 固體於甲醇中) 以使雙酚環十二烷酮與 D.E.R. 330 開始反應。在 150°C 下進行進階反應以形成進階樹脂 A。1 小時後，藉由滴定表徵進階樹脂 A。獲自滴定之進階樹脂 A 之 EEW 為 520 g/eq

($EEW_{\text{theory}} = 551 \text{ g/eq}$)。進階樹脂 A 之 T_g 係藉由 DSC 用 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱斜坡來量測。 T_g 為 54°C 。

比較實施例 A

在 140°C 下，將 52.5 g 雙酚 A 樣本 (230.3 mmol) 溶解於 500 ml 玻璃反應器中之 147.4 公克 D.E.R. 330 (411.7 mmol) 中。將混合物冷卻至 80°C ，接著向混合物中添加 100 毫克 Al 觸媒溶液 (70% 固體於甲醇中) 以開始雙酚 A 與 D.E.R. 330 之進階反應。反應在 150°C 下進行，形成比較進階樹脂 A。1 小時後，藉由滴定表徵比較進階樹脂 A。獲自滴定之比較進階樹脂 A 之 EEW 為約 569 g/eq ($EEW_{\text{theory}} = 552 \text{ g/eq}$)。藉由 DSC 用 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱斜坡量測比較進階樹脂 A 之 T_g 。 T_g 為 49°C 。

進階雙酚環十二烷酮樹脂 (實施例 1) 具有較高於進階雙酚 A 樹脂 (比較實施例 A) 之樹脂 T_g 。較高的樹脂之 T_g 可有益於樹脂之儲存穩定性。

實施例 2—固化雙酚環十二烷酮及 D.E.R.TM 330 之進階樹脂

將獲自以上實施例 1 之 20.0 g 進階樹脂 A 樣本 ($EEW = 520 \text{ g/eq}$) 與 0.48 公克 dicy 及 0.25 公克 EPON P101 混合。混合物在 200°C 下固化 2 小時以形成固化樹脂 A。藉由 DSC 用 $10^\circ\text{K}/\text{分鐘}$ 之加熱斜坡量測固化樹脂 A 之 T_g 。固化樹脂 A 之 T_g 為 141°C 。

比較實施例 B

將獲自以上比較實施例 A 之 20.0 公克進階樹脂 B

($EEW=569\text{ g/eq}$) 與 0.45 公克 dicy (當量 = 14 g/eq) 及 0.26 公克 EPON P101 混合。

混合物在 200°C 下固化 2 小時以形成固化樹脂 B。藉由 DSC 用 10°C/分鐘 之加熱斜坡量測固化樹脂 B 之 T_g 。固化樹脂 B 之 T_g 為 115°C 。

實施例 2 及比較實施例 B 之固化樹脂展示具有相似 EEW 之固化樹脂 A (進階雙酚環十二烷酮樹脂, 實施例 2) 及固化樹脂 B (進階雙酚 A 樹脂, 比較實施例 B) 的 T_g 。雙酚環十二烷酮之使用說明固化樹脂 A 之 T_g 比固化樹脂 B 之 T_g 增加約 26°C 。

實施例 3 及比較實施例 C

藉由 DMA 量測兩種樹脂 (樹脂 C 及比較樹脂 C) 之韌性。包含樹脂 C 之實施例 2 之固化樹脂為使用實施例 1 中之程序製備的進階雙酚環十二烷酮樹脂。使用實施例 2 中之程序用 Plenco 13943 固化樹脂 C。固化樹脂在本文中稱為「固化樹脂 C」(實施例 3)。

比較樹脂 C 為習知雙酚 A DER 330。使用比較實施例 B 之程序用 Plenco 13943 固化比較樹脂 C [本文中之「比較固化樹脂 C」(比較實施例 C)]。

固化樹脂 C 及比較固化樹脂 C 具有相似玻璃轉移溫度 (T_g)，其為約 130°C 。由於該等樹脂具有相似玻璃轉移溫度 (T_g)，可比較以上兩種樹脂之韌性。

韌性可由楊氏模數 (E') 之下降來界定。兩種樹脂因約 130°C 處的玻璃轉移而變為較無勁度 (模數降低)。固化樹脂

C 之楊氏模數 (E') 自約 5×10^9 Pa (T_g 處於 130°C 之前) 降低至約 3×10^7 Pa (T_g 處於 130°C 後)。

處於橡膠模數範圍內之固化樹脂 C 的楊氏模數 (E') (T_g 達到 130°C 後) 具有較處於同一橡膠模數範圍內之比較固化樹脂 C 的楊氏模數低之楊氏模數 (E') (改良之韌性)。因此，使用雙酚環十二烷酮之固化樹脂 C 具有較使用習知雙酚 A 之比較固化樹脂 C 改良之韌性。

本發明實施例之結果展示，包含二羥基二苯基-環烷化合物之二環氧丙基醚的環氧樹脂具有較諸如基於雙酚 A 之環氧樹脂的習知環氧樹脂高的樹脂玻璃轉移溫度 (樹脂 T_g) (見實施例 1 及比較實施例 A)。本發明之固化環氧樹脂展示較包含基於雙酚 A 之習知環氧樹脂的環氧樹脂高固化玻璃轉移溫度 (固化 T_g) (參看實施例 2 及比較實施例 B)。與由酚系硬化劑固化之習知環氧樹脂相比，本發明之固化環氧樹脂亦具有改良之機械性質，諸如韌性；且因此本發明之環氧樹脂具有改良之耐衝擊性 (見實施例 3 及比較實施例 C)。

實施例 4—由進階雙酚環十二烷酮樹脂製造之層壓板
部分 A. 經 D.E.R.TM 330 進階之雙酚環十二烷酮

在 140°C 下，將 99.88 g 雙酚環十二烷酮樣本 (0.57 mol) 溶解於 500 ml 玻璃反應器中之 399.88 公克 D.E.R.TM 330 (2.22 mol) 中，形成混合物。將混合物冷卻至 80°C ，接著向混合物中添加 231 mg Al 觸媒溶液 (70% 固體於甲醇中)。將具有 Al 觸媒溶液之所得混合物加熱至約 150°C 。雙酚環

十二烷酮與 D.E.R.TM 330 之進階反應在 150°C 下進行約 1 小時，形成進階樹脂 E。

藉由滴定量測之進階樹脂 E 之 EEW 為 297 g/eq (EEW_{theory}=302 g/eq)。藉由 DSC 量測之進階樹脂 E 之 Tg 為 13°C。

將 75.0 公克獲自以上反應之進階樹脂 E (EEW=297 g/eq) 及 29.5 公克 Herinol KBE F4127 (HEW=117) 溶解於 75.0 g DowanolTM PM 中，形成樹脂 F。藉由添加 400 mg 2-MI 溶液 (20% 固體於 DowanolTM PM 中) 將樹脂 F 之反應性 (亦即凝膠時間，以秒計) 調節至 280 秒。

部分 B. 半固化片及層壓板

藉由將 47 重量%以上部分 A 中所製備之樹脂 F (在無溶劑的情況下計算，亦即以 100% 固體含量) 塗佈於 53 重量% 7628 型玻璃布 (Porcher 731 塗層) 上來製備半固化片。在溫度設定為約 165°C 之烘箱中蒸發樹脂 F 中之溶劑 (DowanolTM PM) 約 5 分鐘，以形成半固化片。

將以上所製備之半固化片不經進一步修改即用於製造層壓板，如下：在約 190°C 下，於壓力為約 0.7 巴之流動式壓機中將 8 片 (各 20 cm×20 cm) 半固化片壓製 1 小時，以形成層壓板。

實施例 5—溴化的進階雙酚環十二烷酮樹脂

150 公克 (以 100% 固體含量計) 雙酚環十二烷酮、150 公克 D.E.R.TM 560 (以 100% 固體含量計，含 58.8% Br) 與 200 公克 DowanolTM PM 溶劑之混合物饋入反應器中。將混

合物升溫至 60℃以使雙酚環十二烷酮及 D.E.R.TM 560 溶解於 DowanolTM PM 溶劑中。接著將混合物加熱至 100℃，同時向混合物中添加 0.643 公克 Al 觸媒溶液（70%固體於甲醇中）。繼續加熱混合物，直至 DowanolTM PM 溶劑開始在回流下沸騰（137℃）。雙酚環十二烷酮與 D.E.R.TM 560 之進階反應在 137℃下進行約 150 分鐘，以形成溴化進階樹脂 G。將溴化進階樹脂 G 冷卻至室溫。

根據上述方法量測溴化進階樹脂 G 之 EEW 及 T_g。列出結果如下：EEW 為 297 g/eq（EEW_{theo} 為 302 g/eq）且 T_g 為 13℃。

使用溴化進階樹脂 G 與可購自 Dow Chemical 公司之硬化劑 XZ92747 及 XZ92755 一起形成樹脂調配物。

將約 59.95 重量%的獲自以上反應之溴化進階樹脂 G 及 33.29 重量% 的 XZ92747 及 6.63 重量%的 XZ92755 溶解於 0.13 重量%的 2-MI 溶液（20%固體於 DowanolTM PM 中）中，以形成樹脂調配物。

量測樹脂調配物之反應性 3 次，平均結果為 249 秒。藉由 DSC（薄膜）以 20℃/分鐘自 50℃至 220℃掃描 2 次量測 T_g，平均結果為 120℃。隨後在加熱板上將樹脂調配物在 170℃下固化 10 分鐘及在 190℃下固化 90 分鐘，以形成固化之溴化進階雙酚環十二烷酮樹脂產物。

實施例 6—環氧化雙酚環十二烷酮（雙酚環十二烷酮改質之環氧樹脂之形成）

根據以下程序，藉由使雙酚環十二烷酮與表氯醇以

7.5:1 之比率（表氯醇：羥基（-OH）當量）反應來進行雙酚環十二烷酮之環氧化：

向裝備有恆溫控制加熱套之 2 L 三頸圓底玻璃反應器中饋入雙酚環十二烷酮（176 g，1.0 羥基當量）、表氯醇（694 g，7.5 mol）及異丙醇（373 g，所使用之表氯醇之 35 重量%）。在實驗期間將反應器維持在 50°C。反應器另外裝備有冷凝器（維持在 -15°C）、溫度計、克來森轉接器（Claisen adaptor）、頂置式氮氣進口（使用 1 LPM N₂）及攪拌總成（PTFE 槳葉、玻璃軸、變速馬達）。自側臂通風加料漏斗歷時 20-30 分鐘添加初始氫氧化鈉溶液（20%於水中，180 公克）。攪拌所得混合物，獲得雙酚環十二烷酮於表氯醇及異丙醇中之漿液。

反應後 20 分鐘之後，停止攪拌。形成水層及有機層。自混合物移除水層。重新開始有機層之加熱及攪拌至 50°C。在維持溫度於 50°C 的同時，歷時 20 分鐘完成逐滴添加第二份氫氧化鈉（20%於水中，80 公克）。

類似地，反應後 20 分鐘之後，停止攪拌；且形成水層及有機層。自混合物移除水層。用 3-4 份（各 250 毫升）去離子水洗滌有機層，直至有機層達到 pH 7。使用最高油浴溫度 75°C 做有機層之旋轉蒸發，用以移除有機層中所存在之大部分揮發性物質。在 125°C 進一步旋轉蒸發 2-3 小時（16 mbar），產生 230 公克透明無色液體狀環氧化雙酚環十二烷酮。在室溫下（約 25°C）所得液體固化成脆性固體。

實施例 7—藉由環氧化雙酚環十二烷酮與 TBBA 之進階

反應形成的進階溴化環氧樹脂

使 7.63 g 獲自以上實施例 6 之環氧化雙酚環十二烷酮產物樣本 (EEW 236 g/eq) 及 4.52 公克 TBBA (EEW 272 g/eq, 58.8% Br) 在處於加熱板上之鋁杯中熔融，以獲得均質混合物。將約 0.0049 公克 Al 觸媒添加至均勻混合物中。環氧化雙酚環十二烷酮產物與 TBBA 之進階反應在 120°C 下進行 1 小時以形成進階樹脂。接著，將進階樹脂溶解於含 DICY 之 2.98 公克丙酮 (80% 固體於丙酮中) 以形成樹脂混合物。將樹脂混合物在加熱板上於 170°C 下固化 10 分鐘，並在 190°C 下固化 90 分鐘以形成進階溴化環氧樹脂產物。

量測進階溴化環氧樹脂之反應性 3 次。樹脂之平均反應性為 205 秒。藉由 DSC (薄膜) 量測樹脂之 Tg。以 20°C/分鐘自 50°C 至 220°C 掃描薄膜 2 次。樹脂之平均 Tg 為 168.3°C。根據上述程序，藉由 TGA 量測溴化環氧樹脂之薄膜分解溫度 (Td)。Td 量測值之結果示於以下表 I 中。

表 I

重量損失 (%)	薄膜 (Td) 溫度 (°C)
1	210.7
2	250.0
5	297.7
10	300.9

實施例 8 及比較實施例 D

部分 A. 半固化片程序

藉以清漆混合物浸漬玻璃腹板 (Porcher 式 Nr.7628/36

胺矽烷塗層) 製備半固化片。一種清漆混合物 (實施例 8) 係製自實施例 7 之進階溴化樹脂; 且另一清漆混合物 (比較實施例 D) 為經 TBBA 進階之習知環氧化雙酚 A。使用長 3 公尺之 Caratsch 引導處理器形成半固化片。藉將清漆傾於玻璃腹板上製備「手工鋪疊物 (Hand Lay-up)」。將清漆噴塗在玻璃腹板上, 接著使玻璃腹板穿過處理器輥。接著, 使浸漬了樹脂之腹板穿過處理器; 在 175-180°C 之間的溫度下加熱以形成所得半固化片。

部分 B. 層壓板程序

藉由堆疊 8 層得自以上部分 A 之兩側均具有銅箔的半固化片來製備層壓板。以 3°K/分鐘之加熱斜坡自室溫至 190°C 以 20 N/cm² 壓製該 8 層並保持 90 分鐘。

以下表 II 展示由經 TBBA 進階之習知環氧化雙酚 A 製成的層壓板 (比較實施例 D) 及由經 TBBA 進階之實施例 7 之環氧化雙酚環十二烷酮產物製成的層壓板 (實施例 8) 的性質之比較。

表 II

	比較實施例 D	實施例 8
調配物	經 TBBA 進階之 環氧化雙酚 A	經 TBBA 進階之 環氧化雙酚環十二烷酮
固體份數	100	100
二氰二胺 (DICY)	2.8	3.0
2-甲基咪唑	0.08	0.10
層壓板性質		
玻璃轉移溫度 Tg (°C)	130-140	167-169
分解溫度 Td (°C)	315	298

實施例 9—eCDON 之合成

向裝備有恆溫控制加熱套之 2 公升三頸圓底玻璃反應器中饋入環十二烷酮之雙酚（約 176 公克，1.0 羥基當量）、表氯醇（約 694 公克，7.5 mol）及異丙醇（約 373 公克，所使用之表氯醇之 35 重量%）。反應器另外裝備有冷凝器（維持在 -15°C ）、溫度計、克來森轉接器、頂置式氮氣進口（使用 1 LPM N_2 ）及攪拌總成（Teflon 槳葉、玻璃軸、變速馬達）。在 50°C 溶解後，歷時 20-30 分鐘將氫氧化鈉溶液（20%於水中，180 公克）添加至側臂通風加料漏斗中。開始攪拌以產生環十二烷酮之雙酚於表氯醇及異丙醇中之漿液。在反應期間將溫度維持在 50°C 。反應後 20 分鐘之後，停止攪拌並自有機層移除水層。

重新開始有機層之加熱及攪拌至 50°C 。在維持溫度於 50°C 的同時，歷時 20 分鐘完成向有機層中逐滴添加第二份氫氧化鈉（20%於水中，80 公克）。反應時間後 20 分鐘之後，停止攪拌，並自有機層產物移除水層。接著用 3-4 份（各 250 毫升）去離子水洗滌有機層，直至有機層達到 pH 7。

使用最高油浴溫度 75°C 做有機層之旋轉蒸發用以移除大部分揮發性物質。在 125°C 下，2-3 小時（16 mbar）之進一步旋轉蒸發產生約 225-235 公克透明無色液體，在室溫下（約 25°C ）該液體固化成脆性固體。所得樹脂為雙酚環十二烷酮之二環氧丙基醚（本文中之「eCDON」）且具有表 III 中所述之以下性質：

表 III

實施例 1 樹脂	T _g (°C) ¹	軟化點 (°C) ²	在 150°C 下之熔融黏度 (mPa.s)	藉由滴定量測之 EEW (g/eq)
eCDON	31	74.6	120	236

¹ 自 -20°C 至 150°C，以 10°K/分鐘

² 以 2°K/分鐘

實施例 10—eCDON 製備粉末組成物之製備

在 15°C 下將 20 g 以上實施例 9 中製備之 eCDON 樣本 (EEW 236 g/eq)、1.06 g dicy (當量 = 14 g/mol) 及 0.35 g EPON P101 混合 10 秒以形成細粉。接著在 200°C 下固化粉末 30 分鐘。以 10°C/分鐘之加熱斜坡自 50°C 至 300°C 記錄所得熱固物之玻璃轉移溫度 (T_g)。所得熱固物之 T_g 為約 198°C。

比較實施例 E—習知樹脂製備粉末組成物之製備

在 120°C 下混合 20 g 環氧樹脂 D.E.R.330 樣本 (EEW 179 g/eq) (雙酚 A 材料之二環氧丙基醚，可購自 Dow Chemical 公司)、1.4 g dicy (當量 = 14 g/eq) 與 0.35 g EPON P101，且在 180°C 下混合 20 分鐘。在 150°C 下混合所得產物 10 秒成細粉，接著在 200°C 固化 30 分鐘。以 10°C/分鐘之加熱斜坡自 50°C 至 300°C 記錄所得產物之 T_g。所得熱固物之 T_g 為約 143°C。

如以上實施例 9 及比較實施例 E 所示，雙酚環十二烷酮之二環氧丙基醚之使用 (實施例 1) 如相較於使用雙酚 A 材料之二環氧丙基醚 (比較實施例 E) 分別得到 T_g 為 198°C 對 143°C 熱固性產物之結果。雙酚環十二烷酮之二環氧丙基

醚之使用使所得熱固性產物之 T_g 增加 55°C 。

實施例 11—以 dicy 固化 eCDON

藉低溫研磨 (cryogrinding) 混合 eCDON (4.62 g)、dicy (0.34 g) 及 2-苯基咪唑 (0.038 g) 之樣本。低溫研磨程序涉及將固體添加至具有螺紋末端之不鏽鋼圓筒中，添加金屬球，在液氮中冷卻內含物，並振盪該總成 10 分鐘。將圓筒置於經氮氣沖洗之袋子中，並允許升溫至室溫 (約 25°C)。將來自量筒之一部分粉末置於鋁質平盤中，並在真空烘箱中於 190°C 加熱 90 分鐘，形成透明鑄造材料。藉由 DSC 觀察到 T_g 為 202°C 。將此鑄造物切成 4 塊，對各塊進行稱重，且將所有 4 塊置於處於 121°C 下之蒸汽高壓釜中歷時 90 分鐘。將各塊之重量增加表達為百分比，且對 4 個值求取平均值，得到值為 2.3 wt%。

比較實施例 F—以 dicy 固化 D.E.R.TM 331

除了使用以下反應物以外，重複實施例 11 中所述之相同程序：D.E.R.331 (雙酚 A 二環氧丙基醚，4.51 g)、dicy (0.44 g) 及 2-苯基咪唑 (0.05 g)。藉由 DSC 觀察到 T_g 為 139°C ，且吸水率為 3.9 wt%。

【圖式簡單說明】

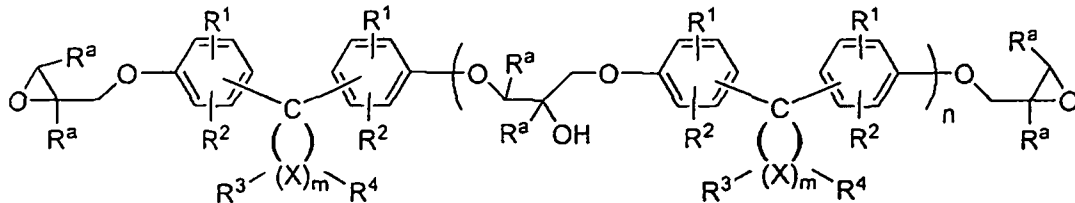
無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂組成物，其包含以下通式 I 所表示之環氧樹脂：

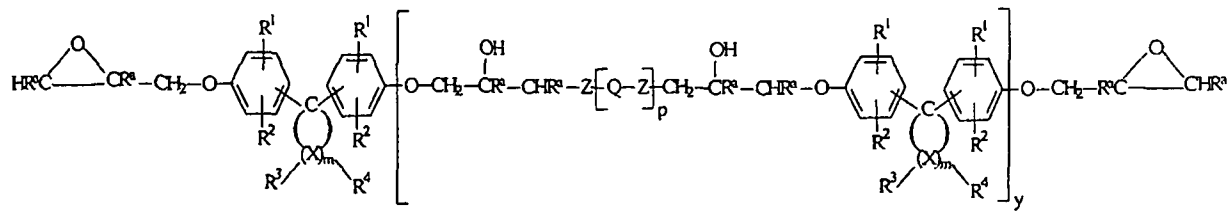


式 I

其中 R^a 為氫或甲基；彼此獨立之 R^1 及 R^2 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基；腈基；硝基；經取代或未經取代之烷氧基； X 為 CH_2 、 $CH(R^3)$ 或 $C(R^3)(R^4)$ ； m 為 8 與 20 之間的整數；且彼此獨立之 R^3 及 R^4 各表示氫原子、鹵素、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基，或經取代或未經取代之芳烷基； n 為具有 0 至約 10 之值的整數。

2. 一種進階環氧樹脂組成物，其包含 (a) 一種或多種含羥基化合物與 (b) 化學計量過量之一種或多種如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂的反應產物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之進階環氧樹脂組成物，其係由以下式 II 之一般化學結構表示：

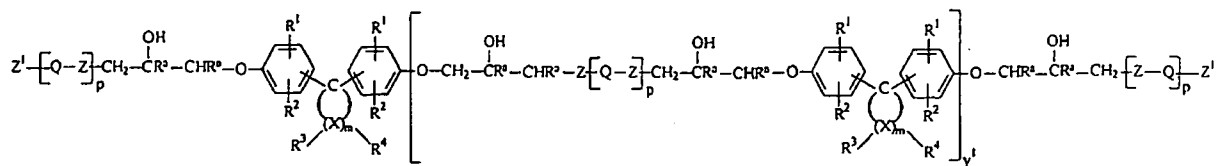


式 II

其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及 m 如式 I 中所定義， p 及 y 為具有 1 至約 20 之值的整數； Q 為伸鏈基部分；且各 Z 係獨立地選自由 O 、 S 、 $-NR^b$ 組成之群，其中 R^b 為鏈基部分。

4. 一種進階活性含氫樹脂組成物，其包含 (a) 一種或多種含鏈基化合物與 (b) 化學計量不足之一種或多種如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂的反應產物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之進階活性含氫樹脂組成物，其係由以下式 III 之一般化學結構表示：



式 III

其中 Q 、 Z 、 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 p 、 X 及 m 如式 II 中所定義； Z^1 等於 $Z-H$ ；且 y^1 為具有 0 至約 20 之值的整數。

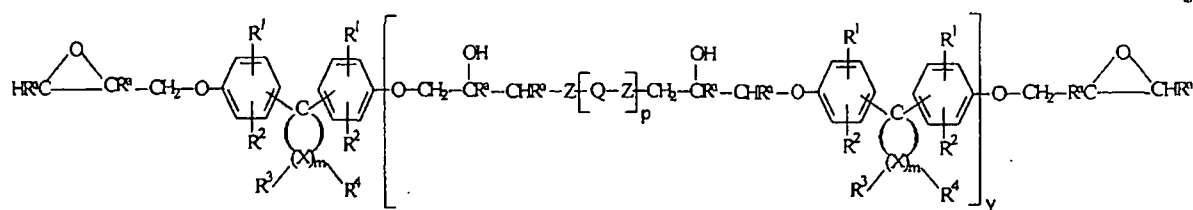
6. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 項之式 I 環氧樹脂組成物的方法，其包含使 (a) 至少一種環氧樹脂與 (b) 至少一種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物反

選用之固化觸媒。

10.如申請專利範圍第 9 項之可熱固樹脂組成物，其中該組成物為粉末塗料組成物或電用層壓板組成物。

11.一種用於製備進階環氧樹脂組成物之方法，其包含使 (I) 化學計量過量之一種或多種由申請專利範圍第 1 項之式 I 表示之環氧樹脂組成物與 (II) 一種或多種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物反應，從而除去環氧官能基，其中該反應性氫原子易與該由式 I 表示之環氧樹脂組成物中的環氧基團反應。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該進階環氧樹脂組成物係由以下式 II 之一般化學結構表示：



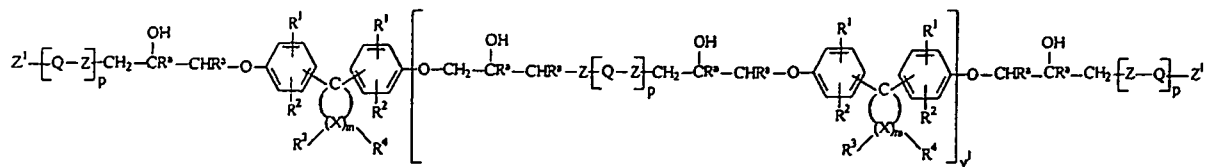
式 II

其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及 m 如式 I 中所定義， y 為具有 1 至約 20 之值的整數； Q 為伸烴基部分；且各 Z 係獨立地選自由 O 、 S 、 $-NR^b$ 組成之群，其中 R^b 為烴基部分。

13.一種用於製備進階反應性樹脂組成物之方法，其包含使 (1) 化學計量不足之一種或多種由申請專利範圍第 1 項之式 I 表示之環氧樹脂組成物與 (2) 一種或多種每分子平均具有一個以上反應性氫原子的化合物反應，從而除去

環氧官能基，其中該反應性氫原子易與該由式 I 表示之環氧樹脂組成物中的環氧基團反應。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該進階反應性樹脂組成物係由以下式 III 之一般化學結構表示：



式 III

其中 R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 Z 、 m 及 Q 如式 II 中所定義； Z^1 等於 $Z-H$ ，且 y^1 為具有 0 至約 20 之值的整數。

八、圖式：

無