(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 201136976 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099142770 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 12 月 08 日
(51)Int. Cl.： *C08G59/24 (2006.01)* *C08G59/40 (2006.01)*
C07D303/02 (2006.01)
(30)優先權：2009/12/09 美國 61/267,946
(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：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；坎貝爾 E 約瑟夫 CAMPBELL, E. JOSEPH (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：15 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

二氧化二乙烯基芳烴樹脂

DIVINYLARENE DIOXIDE RESINS

(57)摘要

本發明係關於一種水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包括(a)二氧化二乙烯基芳烴與(b)水之反應產物；一種製得該水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物的方法；及一種由其製得之可固化水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物。相較於製備自已知環氧樹脂之已知固化產物，製自上述水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物之固化產物提供改良之性質，諸如低黏度及高耐熱性。

(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 201136976 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099142770 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 12 月 08 日
(51)Int. Cl.： *C08G59/24 (2006.01)* *C08G59/40 (2006.01)*
C07D303/02 (2006.01)
(30)優先權：2009/12/09 美國 61/267,946
(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：馬克斯 毛利斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；坎貝爾 E 約瑟夫 CAMPBELL, E. JOSEPH (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：15 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

二氧化二乙烯基芳烴樹脂

DIVINYLARENE DIOXIDE RESINS

(57)摘要

本發明係關於一種水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包括(a)二氧化二乙烯基芳烴與(b)水之反應產物；一種製得該水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物的方法；及一種由其製得之可固化水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物。相較於製備自已知環氧樹脂之已知固化產物，製自上述水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物之固化產物提供改良之性質，諸如低黏度及高耐熱性。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂；及製備自該等水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂的聚合物。

【先前技術】

已知諸如藉由美國專利第4,404,335號中所述之方法來水解環氧樹脂。習知環氧樹脂可經水解使樹脂末端環氧基轉化成二醇。衍生之二醇樹脂為有用於製備諸如聚胺甲酸酯及聚酯之聚合物之中間物。環氧樹脂之部分水解使一部分樹脂末端環氧基轉化成二醇，其增強保有環氧基之樹脂與諸如胺之固化劑的反應性。然而，該水解增加該衍生環氧樹脂之黏度。

最常見之部分水解環氧樹脂為雙酚A二環氧丙基醚。使用具有較低黏度的脂族環氧樹脂或單官能環氧化合物賦予其衍生熱固物降低的耐熱性。因此，當基於脂族環氧樹脂之環氧樹脂可具有較低黏度時，所得基於習知水解脂族環氧樹脂之聚合物在聚合後無法維持高耐熱性。

因此需要提供製自二氧化二乙烯基芳烴之新穎水解環氧樹脂組成物；其中水解環氧樹脂具有比基於習知水解芳族或脂族環氧丙基醚者低之黏度（例如小於約5,000 mPa-s），且可與固化劑及/或催化劑反應以形成環氧樹脂熱固物，其中在交聯水解環氧樹脂組成物時，該衍生之熱固物展示高耐熱性（例如T_g大於約50℃）。

【發明內容】

先前技術之問題可藉由製備衍生自本發明之二氧化二乙烯基芳烴的水解環氧樹脂組成物來解決。

本發明之一具體實例係關於水解環氧樹脂組成物，其包含（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；（b）水；及視需要選用之（c）催化劑的反應產物。本發明之新穎組成物在樹脂聚合之後維持高耐熱性的同時（舉例而言，T_g 大於約 50℃）具有低黏度（舉例而言，小於約 5,000 mPa-s）。在其他具體實例中，本發明之組成物在 25℃下之黏度，舉例而言可為約 5 mPa-s 至約 5,000 mPa-s。

本發明之另一具體實例係針對可聚合之水解環氧樹脂組成物，其包含（i）上述水解環氧樹脂；及（b）至少一種固化劑。

本發明之其他具體實例係針對製備上述水解環氧樹脂的方法，及製備上述可聚合樹脂組成物的方法。

本發明之另一具體實例係針對衍生自上述在相似 T_g 下具有顯著降低之黏度或在相似黏度下具有較高 T_g 之可固化水解環氧樹脂組成物的熱固物。

而在其他具體實例中，所得可固化熱固物調配物可用於各種應用中，舉例而言，諸如用作塗料、黏著劑、複合物、電子設備、發泡體及其類似物。二氧化二乙烯基芳烴之水解有利地提供包含二醇單體的新穎組成物。二氧化二乙烯基芳烴之完全水解提供實質上無殘餘環氧基之二醇單體。二氧化二乙烯基芳烴之部分水解提供經二醇修飾之二氧化二乙烯基芳烴單體。因此，本發明組成物有用於製備

呈塗料、黏著劑、複合物、電子設備、發泡體及其類似物之形式的聚胺甲酸酯、聚酯及環氧樹脂熱固物。

本發明之水解及部分水解二氧化二乙烯基芳烴單體在在聚合後維持高耐熱性的同時，具有比先前技術之水解環氧樹脂低之黏度。

【實施方式】

在本發明之最廣泛範疇內，本發明包括水解環氧樹脂，其包含（a）二氧化二乙烯基芳烴；與（b）水之反應產物以提供水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂。所得水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂可用以形成可固化樹脂組成物或調配物。所得可固化樹脂組成物或調配物可包括此項技術中熟知之一種或多種可選添加劑。

舉例而言，本發明之新穎水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂可包含二氧化二乙烯基芳烴（舉例而言，二氧化二乙烯基苯（DVBDO））；與水之反應產物。

包含二氧化二乙烯基芳烴與水之反應產物的水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物有利地提供在較低黏度下具有較高耐熱性或優良耐熱性的新穎樹脂。固化此等新穎樹脂提供維持高耐熱性之熱固物。本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂適用於製備用作複合物的熱固物，複合物為一種需要高耐熱性的應用。

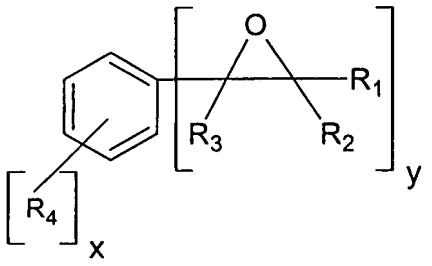
在本發明中，諸如DVBDO之二氧化二乙烯基芳烴可藉由二乙烯基芳烴與過氧化氫反應來製備以提供有用於本發明之環氧樹脂組成物的二氧化二乙烯基芳烴。該等經製備

之二氧化二乙烯基芳烴可用以製備本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂。

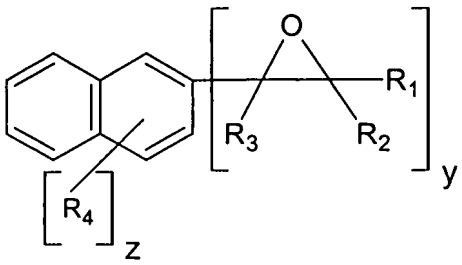
有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴，尤其衍生自二乙烯基苯者，諸如 DVBDO，為具有相對低液體黏度但賦予其衍生熱固物相較於習知環氧樹脂較高耐熱性及剛性的一類二環氧化物。二氧化二乙烯基芳烴中之環氧基顯著較用以製備先前技術水解環氧樹脂之習知環氧丙基醚中之環氧基不易反應。

有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言可包含在任何環位置帶有 2 個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴環。二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分可由苯、經取代之苯、(經取代之)連環苯或同系鍵結(homologously bonded)之(經取代之)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。其他取代基可由耐 H_2O_2 之基團組成，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)。連環苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結之(經取代之)苯可由聯苯、二苯基醚及其類似物組成。

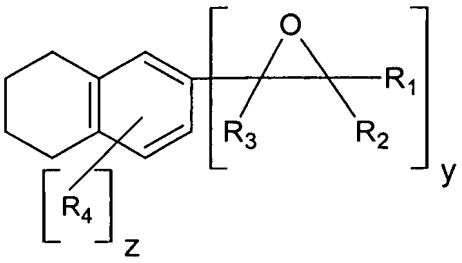
用於製備本發明組成物之二氧化二乙烯基芳烴一般可藉由如下之一般化學結構 I 至 IV 說明：



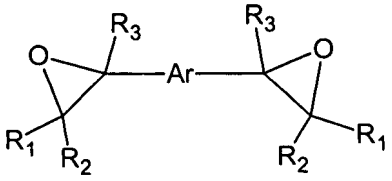
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

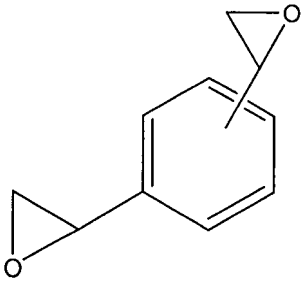
在本發明之二氧化二乙烯基芳烴共聚單體的上述結構 I 至 IV 中，各 R_1、R_2、R_3 及 R_4 個別地可為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 之基團，舉例而言，包括

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 為芳烴片段，舉例而言，包括 1,3-伸苯基。

在一具體實例中，本發明中所用之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，可藉由 Marks 等人在 2008 年 12 月 30 日申請之美國臨時專利申請案第 61/141457 號中所述之方法產生，該案以引用的方式併入本文中。有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組成物亦揭示於舉例而言，美國專利第 2,924,580 號中，該案以引用的方式併入本文中。

在另一具體實例中，有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，可包含二氧化二乙烯基苯、二氧化二乙烯基萘、二氧化二乙烯基聯苯、二氧化二乙烯基二苯基醚；及其混合物。

在本發明之一較佳具體實例中，用於環氧樹脂調配物中之二氧化二乙烯基芳烴，舉例而言，可為二氧化二乙烯基苯（DVBDO）。最佳地，有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組分，舉例而言，包括如由以下結構 V 化學式所說明的 DVBDO：

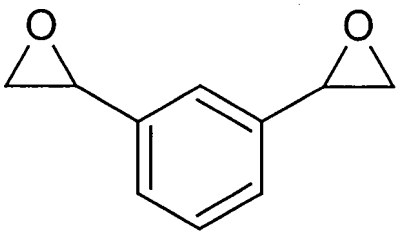


結構 V

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

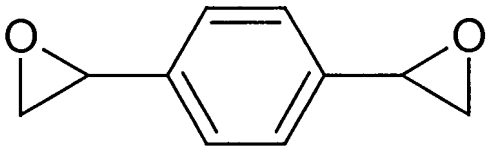
二氧化二乙烯基芳烴，尤其衍生自二乙烯基苯者，舉例而言諸如 DVBDO，為具有相對較低之液體黏度但較習知環氧樹脂高之剛性及交聯密度的一類二環氧化物。

以下結構 VI 說明有用於本發明之 DVBDO 之較佳化學結構的具體實例：



結構 VI

以下結構 VII 說明有用於本發明之 DVBDO 之較佳化學結構之另一具體實例：



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，本發明包括由任一上述結構個別或以其混合物說明之DVBDO。上述結構 VI 及 VII 分別顯示 DVBDO 之間位（1,3-DVBDO）異構體及對位（1,4-DVDBO）異構體。鄰位異構體極少；且通常 DVBDO 大多以間位異構體（結構 VI）對對位異構體（結構 VII）在約 9:1 至約 1:9 範圍內之比率製得。本發明較佳在一具體實例中包括比率範圍為約 6:1 至約 1:6 之結構 VI:結構 VII，且在其他具體實例中，結構 VI:結構 VII之比率可為約 4:1 至約 1:4 或約 2:1 至約 1:2。

在本發明之另一具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴可含有若干量（諸如小於約 20 wt%）之經取代之芳烴。經取代之芳烴之量及結構視自二乙烯基芳烴前驅體製備二氧化二乙烯基芳烴所用之方法而定。舉例而言，藉由對二乙基苯（DEB）進行脫氫所製備之二乙烯基苯（DVB）可含有若干量之乙基乙烯基苯（EVB）及 DEB。在與過氧化氫反應後，EVB 產生一氧化乙基乙烯基苯，而 DEB 保持不變。此等化合物之存在可使二氧化二乙烯基芳烴之環氧當量增加至大於純二氧化二乙烯基芳烴化合物之環氧當量之值。

在一具體實例中，有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴（舉例而言，DVBDO）包含低黏度液體環氧樹脂（LER）組成物。在用於製得本發明之環氧樹脂組成物之方法中使用的二氧化二乙烯基芳烴在 25℃下之黏度一般在約 5 mPa-s 至約 100 mPa-s、較佳為約 10 mPa-s 至約 50 mPa-s 且更佳為約 10 mPa-s 至約 25 mPa-s 之範圍內。

有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴之一個有利性質

為其熱穩定性，其允許其在中等溫度（舉例而言，約 100℃至約 200℃）下用於調配或處理達數小時（舉例而言，至少約 2 小時）而不會發生低聚合反應或同元聚合反應。在調配或處理期間低聚合反應或同元聚合反應會因黏度或膠凝（交聯）實質上增加而明顯。有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴具有足夠之熱穩定性使得二氧化二乙烯基芳烴在中等溫度下調配或處理期間黏度或膠凝不會有實質性增加。

有用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴的另一適宜性質，舉例而言，可為剛性。二氧化二乙烯基芳烴之剛性性質使用 Bicerano 在 *Prediction of Polymer Properties*, Dekker, New York, 1993 中所述之方法根據不包括側鏈之二氧化物的旋轉自由度計算值來量測。本發明中所用之二氧化二乙烯基芳烴之剛性一般可在約 6 至約 10、較佳約 6 至約 9、且更佳約 6 至約 8 旋轉自由度的範圍內。

用以製備本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之二氧化二乙烯基芳烴的濃度一般可在約 99 wt%至約 1 wt%；較佳在約 99 wt%至約 50 wt%；且更佳在約 99 wt%至約 80 wt%範圍內。用以製備水解樹脂之二氧化二乙烯基芳烴之重量百分比可視所需水解度而變化。若使用小於化學計算量之樹脂，則反應混合物中存在之任何過量之水可在該樹脂使用之前分離自該樹脂。

有用於本發明之水（組分（b））並不重要；且水可自任何來源獲得。舉例而言，有用於本發明實踐之水可為去

離子水、自來水或蒸餾水。

用以製備本發明之水解環氧樹脂之水量視所需水解度而定。一般而言，使用之水量可在約 1%至約 90%；較佳約 1%至約 50%；且更佳約 1%至約 20%範圍內。用以製備水解樹脂之水之重量%可視所需水解度而變化。若使用大於化學計算量之水，則過量之水可在樹脂使用之前與樹脂分離。

在製備本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂時，可視需要使用之至少一種水解催化劑促進二氧化二乙烯基芳烴化合物水解。有用於本發明之催化劑可包括此項技術中已知的任何水解催化劑，舉例而言，諸如金屬鹽及錯合物、銨鹽、無機酸、有機酸、離子交換樹脂、受載金屬磷酸鹽及沸石；及其混合物。

在一較佳具體實例中，本發明實踐中使用之適合催化劑，舉例而言，可包括以下一種或多種：磷酸鑭、Cs β 沸石、離子交換樹脂、氯化鉍、硫酸氫四丁基銨、卟啉錫(IV)、過氯酸鐵(III)、三氟乙酸鐵(III)、氯化鐵(III)、三氟甲磺酸鉍、磷酸、草酸及有關化合物。較佳催化劑包括磷酸化合物及非均質金屬磷酸鹽催化劑。有用於本發明之其他催化劑可包括描述於美國專利第 4,404,335 號中之催化劑；該案以引用的方式併入本文中。

所用反應催化劑之量一般為以組成物之總重量計約 0 至約 15 wt%、較佳約 0.01 至約 10 wt%；更佳約 0.01 至約 8 wt%，且最佳約 0.01 至約 4 wt%。

又，為促進二氧化二乙烯基芳烴化合物水解，可在製

備本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂時使用視情況選用之溶劑。舉例而言，可使用在此項技術中熟知之一種或多種有機溶劑，包括諸如丙酮之酮、諸如二甲基甲醯胺之醯胺、諸如四氫呋喃及二噁烷之醚、及諸如乙腈之腈，及其混合物。

本發明中所用之溶劑濃度一般可在 0 wt%至約 90 wt%、較佳在約 0.01 wt%至約 80 wt%、更佳在約 1 wt%至約 70 wt%、且最佳在約 10 wt%至約 60 wt%範圍內。

本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之製備藉由以下方法達成：向反應器中添加水、視情況選用之催化劑、視情況選用之溶劑及二氧化二乙烯基芳烴；隨後使該等組分在反應條件下反應產生水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂。該等組分可以任何順序混合。在一較佳具體實例中，二氧化二乙烯基芳烴為最後添加至反應中之組分。加熱該等組分直至達成所需反應程度。二氧化二乙烯基芳烴可至少部分水解。水解可轉化約 1%至約 100%之環氧基。允許所得產物在分離之前或在分離期間冷卻且可立即用於熱固性調配物中。

水解二氧化二乙烯基芳烴之製程條件包括在一般在約 25℃至約 250℃；較佳約 35℃至約 225℃；且更佳約 55℃至約 200℃範圍內之溫度下進行該製程。製程壓力可為約 0.1 巴至約 100 巴；較佳約 0.5 巴至約 50 巴；且更佳約 0.9 巴至約 10 巴。

本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之製程可為分

批或連續製程。該製程中使用之反應器可為熟習此項技術者所熟知之任何反應器及輔助設備。

相較於先前技術之類似環氧化物，新穎之水解二氧化二乙烯基芳烴具有低黏度伴隨高耐熱性的衍生熱固物。

藉由本發明方法製備之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂在25℃下之黏度一般在約5 mPa-s至約5,000 mPa-s；較佳在約5 mPa-s至約500 mPa-s；且更佳在約10 mPa-s至約100 mPa-s之範圍內。

本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴適用作可固化或可熱固化或可聚合樹脂調配物或組成物中的環氧組分。

在本發明之另一廣泛態樣中，可製備可聚合之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包含以下之混合物：(i)上述水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂；(ii)固化劑；及(iii)視情況選用之其他環氧樹脂。

可聚合樹脂組成物之第一組分(i)包含如上所述之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂。

用於本發明之可聚合樹脂混合物中之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂的濃度一般可在約99.9 wt%至約0.1 wt%；較佳在約99 wt%至約1 wt%；且更佳在約90 wt%至約10 wt%範圍內。一般而言，單獨或與其他環氧樹脂組合使用之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之量處於以相較於共反應性(co-reactive)固化劑官能基之量之當量計之化學計算量平衡或過量。

有用於本發明之可聚合樹脂組成物的固化劑(組分

（ii））可包含在此項技術中已知有用於固化基於環氧樹脂之組成物的任何習知共活性或催化性固化劑物質。有用於可聚合或可熱固化樹脂組成物的共活性固化劑（亦稱為硬化劑或交聯劑），舉例而言，可選自在此項技術中熟知之共活性固化劑，包括（但不限於）酸酐、羧酸、胺化合物，或其混合物。該等共活性固化劑之特定實施例，舉例而言，包括聚胺、聚醯胺、聚胺基醯胺、雙氰胺、聚羧酸及酸酐，及其任何組合或其類似物。有用於可熱固化組成物之催化固化劑，舉例而言，可選自在此項技術中熟知之催化固化劑，包括（但不限於）三級胺、四級銨鹽（諸如四級銨鹵化物）、路易斯酸（Lewis acid）（諸如三氟化硼）、路易斯酸-胺錯合物，或其混合物。共活性固化劑之其他特定實施例包括二胺基二苯基碸、苯乙烯-順丁烯二酸酐（SMA）共聚物；及其任何組合。在習知共活性環氧固化劑中，含胺及胺基或醯胺基之樹脂及酸酐較佳。

雙氰胺可為有用於本發明之固化劑的一較佳具體實例。雙氰胺具有提供延遲固化之優勢，亦即由於雙氰胺需要相對高溫來活化其固化性質；因此雙氰胺可添加至環氧樹脂中並儲存於室溫下（約 25℃）。

用於可固化之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物中之固化劑之量一般在約 0 wt%至約 90 wt%、較佳在約 0.01 wt%至約 80 wt%、且更佳在約 1 wt%至約 70 wt%範圍內。一般而言，所用之固化劑之量以相較於環氧基之量之當量計化學計算量平衡或不足。

含有水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之可固化組成物可視其預期用途而經廣泛調整以使處理及/或固化性質最佳化。在一些用途中，僅需要微量水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂來達成調配物固化速率及/或經固化的調配物性質的顯著改良。

本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂基底之熱固物的耐熱性一般在約 50℃至約 300℃；較佳在約 75℃至約 275℃；且更佳在約 100℃至約 250℃範圍內，如使用微差掃描熱量測定法（DSC）根據玻璃轉移溫度（T_g）所量測。

在製備本發明之可聚合樹脂組成物、摻合物或混合物時，除上述二氧化二乙烯基芳烴之外，混合物可包括至少一種不同於如上所述之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂的環氧樹脂。環氧樹脂為含有至少一個鄰位環氧基的化合物。環氧樹脂可為飽和或不飽和脂族、環脂族、芳族或雜環環氧樹脂，且可經取代。環氧樹脂亦可為單體或聚合的。有用於本發明之環氧樹脂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可見於 Lee, H. 及 Neville, K.,「Handbook of Epoxy Resins,」 McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 第 257 至 307 頁中；該文獻以引用的方式併入本文中。

本發明在本文中揭示之具體實例中所用之環氧樹脂可不同且包括習知且市面上可購得之環氧樹脂，其可單獨使用或以兩種或兩種以上之組合使用。在選擇用於本文中揭示之組成物之環氧樹脂時，不僅應考慮最終產物之性質，

而且應考慮黏度及可能影響樹脂組成物之處理的其他性質。

熟習此項技術者已知的尤其適合之環氧樹脂基於多官能醇、酚、環脂族羧酸、芳族胺或胺基苯酚與表氯醇的反應產物。幾個非限制性具體實例，舉例而言，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。熟習此項技術者已知的其他適合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。亦可能使用兩種或兩種以上環氧樹脂之混合物。

本發明中有用於製備環氧樹脂組成物之環氧樹脂亦可選自市售產品。舉例而言，可使用可自 The Dow Chemical 公司購得之 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。如本發明之說明，環氧樹脂可為液體環氧樹脂，環氧當量為 175 至 185、黏度為 9.5 Pa-s 且密度為 1.16 gm/cc 的 D.E.R. 383 環氧樹脂。可用作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 環氧樹脂。D.E.R.為 The Dow Chemical 公司之商標。

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 號中；其各自均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，本發明中所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環氧樹脂，諸如雙酚 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、線性脂族環氧樹脂、四溴雙酚 A 環氧樹脂及其組合。

本發明之可聚合樹脂組成物中存在之視情況選用之其他環氧樹脂之濃度一般可在約 1 wt%至約 99 wt%、較佳在約 5 wt%至約 95 wt%、且更佳在約 10 wt%至約 90 wt%範圍內。

本發明之可聚合或可固化可熱固化樹脂組成物可視情況含有一種或多種其他添加劑，其有用於其預期用途，諸如用於水解環氧樹脂之製備、儲存及固化。舉例而言，可用作本發明組成物之可聚合組成物中視情況選用之其他組分的視情況選用之添加劑可包括（但不限於）：催化劑、溶劑、其他樹脂、穩定劑、填充劑、塑化劑、催化劑去活化劑、界面活性劑、調流劑、顏料或染料、消光劑、脫氣劑、阻燃劑（舉例而言，無機阻燃劑、鹵化阻燃劑及非鹵化阻燃劑，諸如含磷物質）、韌化劑、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、纖維強化物、抗氧化劑、衝擊改質劑（包括熱塑性塑膠粒子），及其混合物。上述清單意欲為例示性且非限制性的。本發明調配物之較佳添加劑可藉由熟習此項技術者最佳化。

其他添加劑之濃度一般以總組成物之重量計在約0 wt%至約90 wt%之間；較佳在約0.01 wt%至約80 wt%之間；更佳在約1 wt%至約65 wt%之間；且最佳在約10 wt%至約50 wt%之間。

本發明之可固化水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物之製備藉由在容器中混合以下組分：該水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂、固化劑、視需要選用之催化劑及視需要選用之惰性有機溶劑；且接著使得該等組分調配成可聚合樹脂組成物而達成。混合物之順序不重要，亦即本發明之調配物或組成物之組分可以任何順序混合來提供本發明之可熱固化組成物。任何以上提及之視情況選用之經分類之調配物添加劑，舉例而言，填充劑亦可在混合過程中或在混合之前添加至組成物中以形成可聚合之樹脂組成物。

可聚合樹脂組成物之所有組分典型地在使得能夠製備具有所需應用之低黏度之有效可聚合樹脂組成物的溫度下混合且分散。混合所有組分期間之溫度一般可為約0℃至約100℃且較佳為約20℃至約50℃。

相較於此項技術中已知之組成物，製備自上述水解二氧化二乙烯基芳烴之本發明可聚合樹脂組成物在相同分子

量時具有改良之耐熱性或在相同耐熱性時具有較低黏度。

藉由本發明方法製備之可聚合樹脂組成物在 25℃下的黏度範圍一般為約 5 mPa-s 至約 5,000 mPa-s；較佳在約 5 mPa-s至約 500 mPa-s；且更佳在約 10 mPa-s至約 100 mPa-s。

如使用微差掃描熱量測定法（DSC）藉由玻璃轉移溫度（T_g）來量測，由本發明之可聚合樹脂組成物製成之熱固物的耐熱性一般在約 50℃至約 300℃；較佳約 75℃至約 275℃；且更佳約 100℃至約 250℃之範圍。

本發明之可聚合或可固化調配物或組成物可在習知處理條件下經固化以形成熱固物。所得之熱固物在維持高熱穩定性的同時，展示極佳熱機械性質,諸如優良韌性及機械強度。

用以製造本發明之熱固性產物的方法可藉由重力鑄造、真空鑄造、自動壓力膠凝作用（APG）、真空壓力膠凝作用（VPG）、浸出、長絲纏繞、積層注射（lay up injection）、轉移成型、預浸、浸漬、塗佈、噴霧、刷及其類似方法進行。

固化反應條件，舉例而言，包括在一般為約 0℃至約 300℃；較佳約 20℃至約 250℃且更佳約 50℃至約 200℃範圍內之溫度下進行該反應。

固化反應之壓力，舉例而言，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，固化時間可在約 1 分鐘至約 24 小時之間、較佳在約 10 分鐘至約 12 小時之間、且更佳在約 100 分鐘至約 8 小時之間選擇。

本發明之固化製程可為分批或連續製程。該製程中使用之反應器可為熟習此項技術者所熟知之任何反應器及輔助設備。

藉由固化本發明之可聚合樹脂組成物製備之固化或熱固性產物有利地展示改良之熱機械性質（例如，轉移溫度、模數及韌性）平衡。固化產物目視可為透明的或乳白色的。相較於僅使用習知環氧樹脂製備之類似的熱固物，使用本發明水解環氧樹脂製備之熱固物具有較高 T_g（高於習知環氧樹脂 10%至 100%）及較高拉伸模數（高於習知環氧樹脂 10%至 100%）。

T_g 典型地視所用之固化劑及環氧樹脂而定。作為一說明，本發明之經固化的水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之 T_g 可比其相應的固化習知水解環氧樹脂高約 10%至約 100%。一般而言，本發明之經固化的水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之 T_g 可為約 50℃至約 300℃；且更佳為約 50℃至約 250℃。

類似地，拉伸模數將視所用之固化劑及環氧樹脂而定。作為一說明，本發明之固化水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之拉伸模數可比其相應固化習知水解環氧樹脂高約 10%至約 100%。一般而言，本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂之拉伸模數可為約 100 MPa 至約 10,000 MPa；且更佳為約 1000 MPa 至約 7500 MPa。

本發明之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物有用於塗料、膜、黏著劑、層板、複合物、電子設備及其類似物形式的環氧熱固物或經固化的產物之製備。

一般而言作為本發明之一說明，水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物可有用於製備用於諸如鑄造、裝填、封裝、模製及工具製造之應用的複合物。

以下實施例進一步詳細說明本發明，但不欲限制本發明且不應解釋為限制本發明之範疇。

$LaPO_4$、BPO_4、$AlPO_4$、$ZrPO_4$及 Dowex 1X2 獲自 Aldrich Chemical 公司且以原樣使用。Cs 沸石 β、Cu 沸石 Y、(3/1) Mg/Al 水滑石及受載 $La(PO_3)_3$ 獲自 Süd Chemie 且除非另有說明否則以原樣使用。Ni Takovite 獲自 United Catalyst 公司且以原樣使用。Dowex XZ 91419 為含有四級第三丁胺與苯乙烯-二乙烯基苯主鏈的開發陰離子樹脂，且獲自 The Dow Chemical 公司。

實施例 1

在 6.5 巴之壓力及 155℃之溫度下使二氧化二乙烯基苯（EEW = 81）與每公克二氧化物 1.5 公克水接觸 3 小時。使所得混合物冷卻至 110℃，隨後添加氮氣至該混合物中以移除殘餘水。所得的部分水解之經二醇修飾之環氧單體具有 EEW = 83 且具有約 5%的二醇端基。

實施例 2 至 10

如表 1 中所示，在大氣壓及 65℃之溫度下使二氧化二乙烯基苯與每公克二氧化物 1.0 公克水及每公克二氧化物

0.07 公克催化劑接觸 10 分鐘至 180 分鐘。使所得混合物冷卻至環境溫度且藉由 GC 及 HPLC 分析樣品以測定轉化率及產率。添加氮氣至混合物中以移除殘餘水，隨後其經 $MgSO_4$ 進一步乾燥。所得經二醇修飾之環氧樹脂單體幾乎定量水解成 DVBDO-二乙二醇。

表 1. DVBDO 在非均質催化劑上水解（水解比率=1/1）。

		轉化率（%）			
實施例	催化劑	時間 =10 min	45 min	180 min	產率（%）
2	$LaPO_4$	100	--	--	100
3	XZ91149 Dowex 樹脂	--	93.2	93.5	93.5
4	BPO_4	100	--	--	100
5	$AlPO_4$	100	--	--	100
6*	Cs 沸石 β	88.7	100	--	100
7	$ZrPO_4$	100	--	--	100
8	$La(PO_3)_3/SiO_2 \cdot Al_2O_3$	100	--	--	100
9	$La(PO_3)_3/SiO_2$	100	--	--	100
10	Cu 沸石 Y	--	100	--	100

*每公克二氧化物 0.03 公克催化劑

比較實施例 A 至 C

使用表 2 中所示之催化劑重複進行實施例 2 至 10 中所述之程序。

表 2. 比較實施例

			轉化率（%）			
實施例	催化劑	未知物（wt%）	時間 =10 min	45 min	180 min	產率（%）
A	Ni Takovite（Toto Cat-1）	3.9	--	--	4.2	0.3
B	1X2 Dowex 樹脂	0.8	--	--	4.2	3.8
C	Mg/Al 水滑石	3.8	--	--	4.2	0.4

層狀及酸性金屬磷酸鹽及金屬交換沸石及大孔離子交換樹脂為用於 DVBDO 水解之極佳催化劑且達成定量轉化

為 DVBDO-二乙二醇（表 1）。基於表 2 中所示之比較實施例，層狀金屬氫氧化物催化劑，諸如水滑石及水鋁鎳石及微孔離子交換樹脂（諸如 Dowex 1X2）具有差的活性（表 2）。

實施例 11 至 13

在大氣壓及 65℃之溫度下使二氧化二乙烯基苯與每公克二氧化物 0.60 公克水及每公克二氧化物 0.07 公克催化劑接觸 180 分鐘。使所得混合物冷卻至環境溫度且藉由 GC 及 HPLC 分析樣品以測定轉化率及產率。添加氮氣至該混合物中以移除殘餘水，隨後其經 $MgSO_4$ 進一步乾燥。所得經二醇修飾之環氧單體幾乎定量水解成 DVBDO-二乙二醇。

表 3. DVBDO 的催化水解（水解比率=1.5/1）

實施例	催化劑	產率（%）
11	Cu 沸石 Y	99.9
12	$LaPO_4$	96.2
13	$ZrPO_4$	70.3

實施例 14

在大氣壓及 65℃之溫度下使二氧化二乙烯基苯與每公克二氧化物 0.40 公克水、每公克二氧化物 0.1 公克 $LaPO_4$ 及每公克二氧化物 3.0 mL THF 接觸 5 小時。所得混合物在冰浴中冷卻、過濾且經 $MgSO_4$ 乾燥 30 分鐘。在真空內移除溶劑以提供油狀物。將所得油狀物溶於乙腈中，過濾以移除白色沈澱且與不溶之第二層分離。在真空內移除乙腈以提供染黃的油狀物、產率=65%之 DVBDO-單乙二醇。

比較實施例 D 及實施例 15 至 17

製備含有不同量之二氧化二乙烯基苯單乙二醇（DVBDO-MG）之調配物且使其在室溫（約 25℃）下固化。其他調配物組分為 DVBDO、Cardolite NC541LV（來自 Cardolite 公司之 phenalkamine 固化劑）及 Ancamine K-54（來自 Air Products 公司之三級胺催化劑），如表 4 中所示。

表 4. 含有 DVBDO-MG 之調配物。

	比較實施例 D	實施例 15	實施例 16	實施例 17
	g	g	g	g
DVBDO	1.97	1.84	1.68	1.53
DVBDO-MG	0.00	0.21	0.41	0.65
NC541LV	3.00	2.97	2.92	2.81
Ancamine K-54（mL）	0.5	0.5	0.5	0.5
[DVBDO-MG]（phr）	0	10	20	30

將如表 4 中所示之各調配物手動混合於 20 mL 小瓶中歷時 1 分鐘且傾入 Al 盤中，並使其在周圍條件 下固化。在 18 小時及 24 小時固化時間之後測試邵氏 D 硬度（Shore D hardness）（如藉由 ASTM D2240 所測定）及耐甲基乙基酮性（MEK，藉由用溼透的棉頭施用器擦拭 100 次）（表 5）。

表 5. 含有 DVBDO-MG 之經固化的調配物之性質。

		18 小時		24 小時	
實施例	[DVBDO-MG]	硬度	MEK	硬度	MEK
	（phr）				
比較實施例 D	0	35	損傷	44	輕微損傷
15	10	45	輕微損傷	55	無損傷
16	20	43	損傷	50	輕微損傷
17	30	40	損傷	52	輕微損傷

表 5 中之結果顯示在上述調配物中使用 10 phr 之 DVBDO-MG 在硬度及 MEK 抗性上出乎意料的改良。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

201136976

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：99142770

※申請日：99.12.8　　※IPC分類：C08G59/24 (2006.01)
C08G59/40 (2006.01)
C07D303/02 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

二氧化二乙烯基芳烴樹脂

DIVINYLARENE DIOXIDE RESINS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包括（a）二氧化二乙烯基芳烴與（b）水之反應產物；一種製得該水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物的方法；及一種由其製得之可固化水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物。相較於製備自已知環氧樹脂之已知固化產物，製自上述水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物之固化產物提供改良之性質，諸如低黏度及高耐熱性。

三、英文發明摘要：

A hydrolyzed divinylarene dioxide resin composition including the reaction product of (a) a divinylarene dioxide, and (b) water; a process for making the hydrolyzed divinylarene dioxide resin composition; and a curable hydrolyzed divinylarene dioxide resin composition made therefrom. The cured product made from the above hydrolyzed divinylarene dioxide resin composition offers

improved properties such as a lower viscosity and a high heat resistance compared to known cured products prepared from known epoxy resins.

七、申請專利範圍：

1.一種水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包含（a）二氧化二乙烯基芳烴與（b）水之反應產物；其中所形成之反應產物包含至少一種部分水解之二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物。

2.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴包含一種或多種經取代之二氧化二乙烯基苯；其中該一種或多種經取代之二氧化二乙烯基苯包含二氧化二乙烯基苯、二氧化二乙烯基萘、二氧化二乙烯基聯苯、二氧化二乙烯基二苯基醚，或其混合物。

3.如申請專利範圍第 1 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。

4.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化二乙烯基芳烴之濃度在約 99 wt%至約 1 wt%範圍內。

5.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包括催化劑；其中該催化劑包含氯化鉍、三氟甲磺酸鉍、硫酸氫四丁基銨、卟啉錫(IV)、過氯酸鐵(III)、三氟乙酸鐵(III)、氯化鐵(III)、三氟甲磺酸銫、磷酸、草酸、離子交換樹脂、金屬磷酸鹽及金屬交換沸石或其混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該催化劑之濃度在約 0.01 wt%至約 10 wt%範圍內。

7.一種可固化之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物，其包含（i）至少一種如申請專利範圍第 1 項之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物；及（ii）至少一種固化劑。

8.如申請專利範圍第7項之可固化組成物，其中該水解環氧樹脂之濃度在約99 wt%至約10 wt%範圍內。

9.如申請專利範圍第7項之可固化組成物，其中該固化劑包含酸酐、羧酸、胺化合物、三級胺、四級銨鹽、路易斯酸（Lewis acid）、路易斯酸-胺錯合物；或其混合物。

10.如申請專利範圍第7項之可固化組成物，其中該固化劑之濃度在約1 wt%至約90 wt%範圍內。

11.一種水解二氧化二乙烯基芳烴環氧樹脂的方法，其包含使（a）二氧化二乙烯基芳烴、（b）水、及（c）視情況選用之催化劑；在提供至少部分水解之二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物的條件下反應。

12.一種製備可固化之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂組成物的方法，其包含使（i）如申請專利範圍第1項之水解二氧化二乙烯基芳烴樹脂；與（ii）至少一種固化劑混合。

13.如申請專利範圍第11項之方法，其中該二氧化二乙烯基芳烴為二氧化二乙烯基苯。

14.如申請專利範圍第13項之方法，其中由含有有機相及液相之二氧化二乙烯基苯水解產生之反應產物只產生二水解產物。

15.如申請專利範圍第13項之方法，其中使用用於單一液相反應之共溶劑在水解期間形成之反應產物產生單水解之二氧化二乙烯基苯作為主要產物。

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