



(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 I554539 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：101129885 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 17 日

(51) Int. Cl. : C08G59/24 (2006.01) C08G59/40 (2006.01)
C08J5/24 (2006.01)

(30) 優先權：2011/08/18 美國 61/524,917

(71) 申請人：藍色立方體有限責任公司 (美國) BLUE CUBE IP LLC (US)
美國

(72) 發明人：帕迪拉 艾斯威杜 安琪拉 I PADILLA-ACEVEDO, ANGELA I. (CO)；梵勒特
路杜維克 VALETTE, LUDOVIC (FR)；慕林斯 麥可 J MULLINS, MICHAEL J.
(US)；佛格希斯 肯達希爾 E VERGHESE, KANDATHIL E. (IN)；威爾森 馬克
B WILSON, MARK B. (US)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：
TW 201111408A1 US 2011/0163474A1

審查人員：張芝敏

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：8 共 58 頁

(54) 名稱

可硬化樹脂組成物

CURABLE RESIN COMPOSITIONS

(57) 摘要

一種無溶劑可硬化環氧樹脂組成物，其包括(a)至少一種二氧化二乙烯基芳烴；及(b)至少一種硬化劑；其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物實質上不含溶劑且具有至少兩個放熱峰，且其中該兩個放熱峰之放熱峰差異足以允許對該可硬化無溶劑環氧樹脂組成物進行 B 階段化。

A solvent-free curable epoxy resin composition including (a) at least one divinylarene dioxide; and (b) at least one hardener; wherein the solvent-free curable epoxy resin composition is substantially free of solvent and has at least two exotherm peaks and wherein the exothermic peak difference of the two exotherm peaks is sufficient to allow the curable solvent-free epoxy resin composition of being B-staged.

指定代表圖：

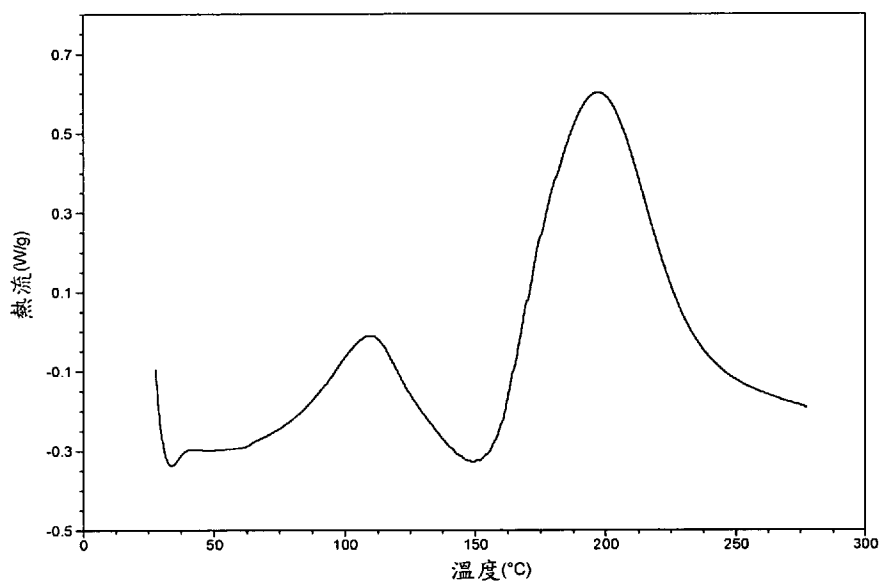


圖 1

發明專利說明書

公告本

(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：101129285

(2006.01)

※申請日：101.8.17

※IPC 分類：

C08G51/54
SP/40

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08J5/24

(2006.01)

可硬化樹脂組成物

CURABLE RESIN COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

一種無溶劑可硬化環氧樹脂組成物，其包括 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴；及 (b) 至少一種硬化劑；其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物實質上不含溶劑且具有至少兩個放熱峰，且其中該兩個放熱峰之放熱峰差異足以允許對該可硬化無溶劑環氧樹脂組成物進行 B 階段化。

三、英文發明摘要：

A solvent-free curable epoxy resin composition including (a) at least one divinylarene dioxide; and (b) at least one hardener; wherein the solvent-free curable epoxy resin composition is substantially free of solvent and has at least two exotherm peaks and wherein the exothermic peak difference of the two exotherm peaks is sufficient to allow the curable solvent-free epoxy resin composition of being B-staged.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於各種製程中之可硬化樹脂組成物。更特定言之，本發明係關於一種用於諸如製造預浸物及層合物之製程中的可 B 階段化無溶劑二氧化二乙烯基芳烴可硬化樹脂組成物。

【先前技術】

印刷電路板典型地藉由將多個預浸物以各種排列形式堆疊，隨後在高溫（例如高於 170°C）下壓製而製備。預浸物由塗佈於纖維強化物（典型地為玻璃）上之部分硬化之可硬化樹脂組成。「部分硬化」之可硬化樹脂在此項技術中稱為「B 階段化」樹脂。此部分硬化或「B 階段化」會升高熱固物之玻璃轉化溫度（ T_g ）而超過周圍溫度（20°C 至 30°C）；藉此可使 T_g 為 30°C 至 100°C 以便預浸物可捲起而不黏著。當將預浸物堆疊、壓製及加熱以達成最終硬化時，在最終硬化（典型地，當由示差掃描熱析法量測之組成物的 T_g 變化不超過 5°C 時發生最終硬化）之前樹脂可流動以固結各層。

對樹脂進行 B 階段化之能力為製造印刷電路板之製程所必需。B 階段化樹脂為如下樹脂：其可硬化部分之一部分（例如 1 mol% 至 95 mol% 之間的任何數量之樹脂可硬化部分）反應；且尚未達到樹脂之「膠凝點」。（「膠凝點」定義為液體調配物開始展現彈性特性及黏度增加之點）。可硬化樹脂之「膠凝點」為沿著硬化曲線形成無限網狀結

構之點。儘管可發生進一步硬化，但樹脂將不再流動。B 階段化樹脂可在後續加工及進一步加熱期間熔融並流動。在此後一製程（稱為「C 階段化」或「最終硬化」）期間，所得熱固物在超過膠凝點下交聯且將不再流動。舉例而言，在此 C 階段中，典型地超過 90 mol% 之樹脂可硬化部分已反應。

典型地，將用於製造預浸物之樹脂調配物溶解於溶劑中。此所得溶劑溶液稱為「清漆」或「塗料」。因為溶劑用於降低樹脂調配物之黏度（例如低於 1 Pa·s），以便達成良好纖維潤濕（在纖維上不存在「乾點」之情況下用樹脂浸漬纖維），故樹脂調配物中需要溶劑。當纖維足夠潤濕時，由樹脂調配物製成之所得預浸物無空隙且預浸物之表面平滑。

用清漆潤濕纖維強化物後，通常使已潤濕之纖維強化物通過通風爐以蒸發溶劑且部分硬化樹脂（使樹脂經歷 B 階段）。在已知製程中，控制 B 階段化期間之硬化程度至關重要。舉例而言，若達成不充分硬化（例如，<20 mol% 之樹脂可硬化部分反應），則樹脂將過多流動以致樹脂不能成功地浸漬纖維，且反而樹脂會徑直流過纖維，從而在最終硬化期間留下變乾的纖維。舉例而言，對於製備電性層合物，纖維變乾使得在 B 階段中纖維具有小於 40 wt% 之樹脂。因此，待壓製部分具有較低樹脂/纖維比會使壓製部分過薄及有用樹脂損失。舉例而言，在製備電性層合物時，若迫使超過 10% 之樹脂超出纖維強化物（諸如強化織物）

之邊緣，則樹脂被視為過多流動。

另一方面，若在 B 階段化期間發生過度硬化（亦即，樹脂處於或超過其膠凝點），則待壓製部分之層不會在壓製期間匯流，其（i）引起層之間的黏著不良（例如層容易分開，且在硬化期間樹脂之流動不明顯，且層合物不「透明」）；及（ii）使得硬化產物中形成空隙。

如上所述，用於製備預浸物材料之調配物包括在調配物中使用溶劑。製備預浸物之大部分成本與以下有關：溶劑成本，自預浸物中蒸發溶劑所需之能量成本，及在蒸氣釋放至環境中之前焚燒溶劑蒸氣所需之能量成本。因此，不使用溶劑之調配物及預浸物製造製程（亦即無溶劑調配物及製程）將對行業有益。

迄今為止，製造預浸物之無溶劑方法已有描述，但已知無溶劑方法中無一者提供以下之組合：（i）使用較低初始樹脂黏度（例如 $<10,000$ cP mPa-s）及（ii）能夠對預浸物進行 B 階段化。因此，持續需要對可硬化樹脂進行 B 階段化以用於在多階段製程中在可 B 階段化調配物中不使用溶劑之情況下製造預浸物。

當前 B 階段化製程包括促進樹脂起始材料之一部分進行聚合反應及在適當 B 階段中止聚合反應。舉例而言，在硬化之第一階段中藉由將基質分子與連接劑分子組合而形成之聚合物組成物產生預聚物，其仍然必須在第二、第三或其他硬化階段中進一步硬化。此製程之顯著缺陷為缺乏一致地達到相同 B 階段或相同聚合度之再現性，尤其當整

個硬化製程中需要自由基聚合步驟時。

舉例而言，在預浸物典型地用碳纖維製造之航空及體育用品行業中，使用無溶劑製程，其涉及使用熱熔技術以用樹脂浸漬纖維。預浸物之厚度係藉由使用壓輥精細地控制。當使用此等預浸物製造之結構複合物需要低於某一空隙含量（諸如典型地 $<1\%$ ）時，此製程中不使用溶劑。以此方式製造之預浸物在預浸漬製程期間經歷極少硬化（例如 $<30\%$ 之活性部分）。黏性程度主要藉由控制起始調配物在預浸漬溫度及儲存溫度下之黏度來控制。此類型預浸物之主要缺點為需要在冷凍或低溫容器中運輸預浸物以防止黏性預浸物經歷進一步硬化。繼續硬化導致黏性損失且引起後續層合物硬化期間之問題。另外，一旦需要使用預浸物，則預浸物必須回升至周圍溫度，此舉為製程週期增加了額外工作（及成本）。此等預浸物最通常視特定用途之設計要求而定以特定堆疊順序加以堆疊；且在高壓釜中在熱及壓力下硬化。因此，理想的是提供可用於形成在周圍溫度下穩定之黏性預浸物的樹脂組成物。典型地，儲存穩定之樹脂組成物包括在儲存期間不會繼續顯著交聯之可 B 階段化材料，以有助於在周圍溫度下運送。

【發明內容】

本發明之一個具體實例有關一種具有低黏度（例如在 25°C 下量測時 $<10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）之無溶劑組成物。

本發明之另一具體實例包括一種具有以兩個階段進行之硬化機制的無溶劑組成物，其中該兩個階段具有實質上

不同之速率。本發明之此「去偶合反應無溶劑組成物」允許在最終壓製部分無實質性變化之情況下存在一些預浸物製程變化。

本發明之另一具體實例有關一種製備預浸物及層合物之無溶劑製程。本發明為行業提供一種製備適用於預浸物及層合物之組成物的「較實用方法」。

本發明之另一具體實例有關一種可 B 階段化、低黏度、無溶劑可硬化環氧樹脂組成物，其包括以下之混合物：(a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴；及 (b) 至少一種硬化劑；其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物不含溶劑且具有至少兩個放熱峰，且其中該兩個放熱峰之放熱峰差異足以允許對無溶劑可硬化環氧樹脂組成物進行 B 階段化。

【實施方式】

本發明可由本文中之圖式說明，但不限於該等圖式。

在本文中描述組成物時，「A 階段 (A-stage)」係指製備時組成物處於未發生反應之初始點。

在描述組成物時，「B 階段 (B-stage)」係指組成物之第一反應已發生或例如環氧樹脂與至少一種硬化劑之間的第一反應完成時的點。

在本文中描述組成物時，「A-B 階段 (A-to-B-stage)」係指在達到組成物膠凝之前預浸漬或部分硬化可硬化組成物。

在本文中描述組成物時，「可 B 階段化 (B-stageable)」係指組成物能夠 B 階段化，亦即組成物可完成預浸漬或部

分硬化製程以形成 B 階段組成物。

在本文中描述組成物時，「C 階段 (C-stage)」係指組成物中之所有反應皆已達到完成的點。舉例而言，在此點處存在於可硬化組成物中之大多數環氧化物已消耗。

在本文中描述組成物時，「B-C 階段 (B-to-C-stage)」係指完全硬化可硬化組成物，從而引起膠凝且形成交聯熱固物。

「雙重硬化技術 (dual-cure technology)」或「雙重硬化組成物 (dual-cure composition)」係指含有在不同溫度下發生之兩種不同硬化反應 (或「兩種不同化學反應」) 的組成物。在本發明中，溫度差係以示差掃描熱析儀掃描中放熱峰之間的差異為特徵。舉例而言，本發明之組成物能夠經歷 B 階段化反應及 C 階段化反應，其中 B 階段化反應及 C 階段化反應為兩種不同化學反應。

本文中之「熱去耦合 (thermally decoupled)」係指藉由加熱至兩種硬化反應中僅一者發生之溫度來對雙重硬化組成物進行 B 階段化的能力。

在本文中描述組成物時，「無溶劑 (solventless/solvent-free)」(亦稱為「實質上不含溶劑 (substantially free of solvent)」或「不存在溶劑 (absence of solvent)」) 意謂除了存在可能非大量或痕量之溶劑以外，組成物實質上不具有溶劑濃度或組成物中不存在溶劑。舉例而言，「無溶劑」組成物可包括組成物中之溶劑濃度為小於 2% 之低沸點 (在 1 巴下 $<150^{\circ}\text{C}$) 不反應組分。

另外，無溶劑組成物可包括溶解混合物組分之一或多種溶質或組分。

「溶劑 (solvent)」包括與構成本發明之可硬化樹脂組成物之組分的混合物之組分不同的物質。

在本發明之最寬泛範圍內，本發明包括無溶劑可硬化（亦稱為熱固性或可交聯）樹脂組成物（亦稱為系統、混合物或調配物），其包括（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；及（b）至少一種硬化劑，其中該至少一種硬化劑可包括例如第一硬化劑及/或第二硬化劑；且其中該樹脂組成物實質上不包含溶劑。無溶劑組成物視情況可包括（c）至少一種除二氧化二乙烯基芳烴以外且與二氧化二乙烯基芳烴不同之其他環氧樹脂。

一般而言，本發明之無溶劑組成物包括（i）（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；及（b）至少一種硬化劑；（ii）（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；（b）至少一種硬化劑；及（c）至少一種除二氧化二乙烯基芳烴以外之環氧樹脂；或（iii）（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；（b）兩種或兩種以上硬化劑；及（c）至少一種除二氧化二乙烯基芳烴以外之環氧樹脂。

舉例而言，在一個具體實例中，無溶劑組成物可包括以下組分：（a）至少一種二氧化二乙烯基芳烴；（b1）至少第一硬化劑及（b2）至少第二硬化劑；及（c）視情況選用之至少一種除二氧化二乙烯基芳烴以外之環氧樹脂。

另外，本發明有關一種無溶劑可 B 階段化、低黏度環

氧可硬化樹脂組成物，如由 DSC 量測，其展現代表至少兩種不同化學反應之至少兩個不同放熱峰；其中兩個放熱峰之放熱峰差異足以允許對無溶劑可硬化環氧樹脂組成物進行 B 階段化。換言之，本發明包括一種無溶劑可硬化組成物，如由 DSC 量測之至少兩個不同放熱峰及兩個放熱峰之放熱峰差異所示，其展現兩種不同硬化機制。

兩種硬化機制基本上為在兩種不同溫度（第一較低硬化溫度（ T_1 ）及第二較高硬化溫度（ T_2 ））下發生之兩種獨立的環氧化物-硬化劑反應，其中低溫 T_1 不等於高溫 T_2 且其中高溫 T_2 高於低溫 T_1 。溫度 T_1 下之低溫硬化反應能夠以適宜方式製備穩定預浸物（B 階段），而溫度 T_2 下之高溫硬化反應可適用於最終硬化以產生熱固性網狀結構（C 階段）。

無溶劑組成物所展現之兩個放熱峰之放熱峰差異可包括例如當以每分鐘 10°C 之加熱速率量測時，由以下放熱峰差異而分離之放熱曲線：在一個具體實例中至少大於或等於（ \geq ） 20°C ；在另一具體實例中至少 $\geq 30^\circ\text{C}$ ；且在另一具體實例中至少 $\geq 40^\circ\text{C}$ ；且其中當在無溶劑可 B 階段化組成物之加工溫度下量測時，無溶劑組成物之初始黏度小於 $100,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

如上所述，本發明提供一種能夠製造預浸物或 B 階段化材料之無溶劑可硬化組成物，其包含具有較低硬化溫度 T_1 之第一組成物及具有較高硬化溫度 T_2 之第二組成物，其中 $T_1 \neq T_2$ 且 $T_2 > T_1$ 。「可 B 階段化可硬化樹脂組成物」

(或「雙重硬化調配物」) 展現兩種不同範圍之反應，亦即在低溫下發生之第一反應及在高溫下發生之第二反應。在本發明中，該等反應係藉由與在較高溫度下發生之最終硬化相獨立地在較低溫度下進行 B 階段預浸漬來進行「熱去偶合」。對無溶劑組成物進行熱去偶合之能力使得組成物之可加工性改良，包括使用較寬範圍之加工條件，諸如在預浸物製造期間在處理器中操作時間較長（操作時間可例如 ≥ 30 分鐘）。

在一個具體實例中，發生兩種不同硬化機制（低溫反應及高溫反應）之溫度範圍一般可在 25°C 至 300°C 之範圍內（由 DSC 量測之溫度範圍）。在另一具體實例中，發生兩種反應之放熱峰分離的範圍可介於 30°C 與 150°C 之間。

在一個具體實例中， T_1 一般大於或等於 10°C 且小於 T_2 。在另一具體實例中， T_2 可在 0°C 與 180°C 之間的範圍內；在另一具體實例中介於 10°C 與 150°C 之間；且在另一具體實例中介於 20°C 與 120°C 之間。

在一個具體實例中， T_2 一般大於 20°C 且小於 300°C 。在另一具體實例中， T_2 可在 80°C 與小於 300°C 之間的範圍內；在另一具體實例中介於 120°C 與 250°C 之間；且在另一具體實例中介於 150°C 與 200°C 之間。

展現在兩種不同溫度下反應之去偶合的本發明無溶劑雙重硬化組成物可包括如 DSC 掃描中所示在 A 階段中在放熱曲線之分離部分展現肩峰或重疊之雙重硬化組成物。儘管存在放熱峰之此重疊，但反應仍藉由與在較高溫度下發

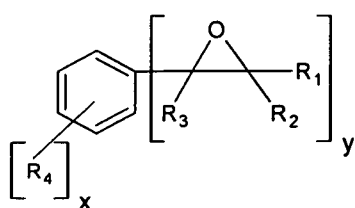
生之最終硬化相獨立地在較低溫度下進行 B 階段預浸漬來進行「熱去偶合」。

本發明之無溶劑可 B 階段化可硬化樹脂組成物有利地經由在兩種獨立且不同之溫度 T_1 及 T_2 下進行反應之「熱去偶合」而允許對組成物進行 B 階段化。又，預浸物有利地在 T_1 下保持較長時間之後在樹脂未達到膠凝之情況下穩定（例如，在一個具體實例中預浸物可保持穩定 ≥ 5 分鐘；在另一具體實例中 ≥ 10 分鐘；在另一具體實例中 ≥ 20 分鐘；且在另一具體實例中 ≥ 30 分鐘）。本發明無溶劑組成物之此等有利結果比習知調配物有所改良，因為習知調配物可在數分鐘內自低黏度液體轉變為凝膠，諸如 R. B. Roller, *Rheology of Curing Thermoset: A Review*, Polymer Eng. & Sci., 1986, 26 (6), 第 432-440 頁中所述。習知調配物適用於單體在一個步驟中轉化為成品部分之硬化製程，諸如澆鑄及鑄封。然而，習知調配物不適合於需要 B 階段化中間體之製程。

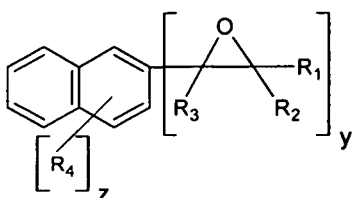
在製備本發明之無溶劑可硬化樹脂組成物時，該組成物可包括至少一種或一種以上二氧化二乙烯基芳烴環氧樹脂作為組分 (a)。舉例而言，適用作組分 (a) 之環氧樹脂包括至少一種二氧化二乙烯基芳烴；或兩種或兩種以上不同二氧化二乙烯基芳烴。適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴可包含例如在任何環位置中帶有一或多個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核。舉例而言，二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分可由以下組成：苯、經取代之苯、（經

取代之) 增環化苯或同系鍵結之(經取代之) 苯或其混合物。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)。增環化苯可由萘、四氫萘組成。同系鍵結之(經取代之) 苯可由聯苯、二苯醚組成。

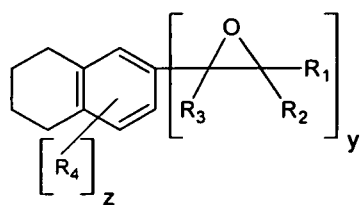
用於製備本發明組成物之二氧化二乙烯基芳烴可一般由如下通式化學結構 I-IV 說明:



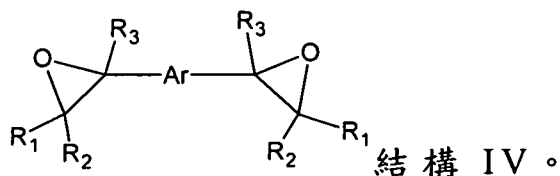
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV。

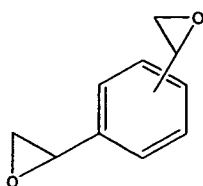
在本發明之二氧化二乙烯基芳烴共聚單體之上述結構 I、II、III 及 IV 中, 各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 可個別地為氫、烷

基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 之基團，包括例如鹵素、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；且 z+y 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為芳烴片段，包括例如 1,3-伸苯基。另外，R4 可為活性基團，包括環氧基、異氰酸酯基或任何活性基團，且 Z 視取代模式而定可為 0 至 6 之整數。

在一個具體實例中，用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴可例如由 Marks 等人於 2008 年 12 月 30 日申請之美國專利臨時申請案第 61/141457 號中所述之製程來製備。適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組成物亦揭示於例如美國專利第 2,924,580 號中。

在另一具體實例中，適用於本發明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、二氧化二乙烯基二苯醚及其混合物。

在本發明之一個較佳具體實例中，用於環氧樹脂組成物中之二氧化二乙烯基芳烴可為例如二氧化二乙烯基苯 (DVBDO)。最佳地，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組分包括例如以下結構 V 之化學式所說明之二氧化二乙烯基苯：

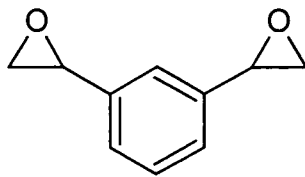


結構 V。

上述 DVBDO 化合物之化學式可如下： $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBD0 之分子量為 162.2；且 DVBD0 之元素分析為：C，74.06；H，6.21；及 O，19.73，環氧當量為 81 g/mol。

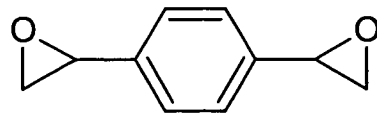
二氧化二乙烯基芳烴、特定言之衍生自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴（諸如二氧化二乙烯基苯（DVBD0））為一類具有相對較低液體黏度，但剛度及交聯密度高於習知環氧樹脂之二環氧化物。

以下結構 VI 說明適用於本發明之 DVBD0 之較佳化學結構的一個具體實例：



結構 VI。

以下結構 VII 說明適用於本發明之 DVBD0 之較佳化學結構的另一具體實例：



結構 VII。

當由此項技術中已知之製程製備 DVBD0 時，可獲得三種可能異構體之一：鄰位異構體、間位異構體及對位異構體。因此，本發明包括由上述任一結構個別或以其混合物形式說明之 DVBD0。上述結構 VI 及 VII 分別展示 DVBD0

之間位 (1,3-DVBDO) 異構體及對位 (1,4-DVBDO) 異構體。鄰位異構體較罕見；且通常 DVBDO 在多數情況下一般以間位 (結構 VI) 異構體與對位 (結構 VII) 異構體之比率為 9:1 至 1:9 之範圍產生。本發明較佳包括結構 VI 與結構 VII 之比率為 6:1 至 1:6 之範圍作為一個具體實例，且在其他具體實例中結構 VI 與結構 VII 之比率可為 4:1 至 1:4 或 2:1 至 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一定量 (諸如小於 20 wt%) 之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構取決於將二乙烯基芳烴前驅體製備成二氧化二乙烯基芳烴所用之製程。舉例而言，藉由二乙基苯 (DEB) 脫氫而製備之二乙烯基苯可含有一定量之乙基乙烯基苯 (EVB) 及 DEB。EVB 在與過氧化氫反應時，即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化合物之環氧當量的值，但可以環氧樹脂部分之 0% 至 99% 的量利用。

在一個具體實例中，適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴 (例如 DVBDO) 包含低黏度液體環氧樹脂。在 25°C 下，用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴之黏度在一般 0.001 Pa s 至 0.1 Pa s、較佳 0.01 Pa s 至 0.05 Pa s 且更佳 0.01 Pa s 至 0.025 Pa s 之範圍內。

視反應產物組成物中其他成分之分數而定，在本發明之無溶劑組成物中用作環氧組分之氧化二乙烯基芳烴的濃度可在一般 0.5 重量% (wt%) 至 100 wt%、較佳 1 wt% 至

99 wt%、更佳 2 wt%至 98 wt%且甚至更佳 5 wt%至 95 wt%之範圍內。

適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴的一個有利特性為其剛度。二氧化二乙烯基芳烴之剛度係使用 Bicerano 於 *Prediction of Polymer Properties*, Dekker, New York, 1993 中所述之方法由排除側鏈之二氧化物旋轉自由度之計算數目來量測。用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴的剛度可在一般 6 至 10、較佳 6 至 9 且更佳 6 至 8 個旋轉自由度之範圍內。

適用於製備組成物之二氧化二乙烯基苯的濃度將取決於添加至組成物中之其他成分，然而，一般而言，DVBDO 之濃度以總組成物之重量計介於 1 wt%至 99 wt%之間、較佳介於 5 wt%至 90 wt%之間且最佳介於 7 wt%至 60 wt%之間。

在本發明之無溶劑組成物之一個具體實例中，以總反應產物組成物之重量計，作為環氧樹脂組分之二氧化二乙烯基苯以 20 wt%至 80 wt%之濃度使用。

在本發明之寬泛範圍內，至少一種硬化劑用於本發明之無溶劑組成物中，且在一個具體實例中兩種或兩種以上硬化劑（亦稱為固化劑或交聯劑）用於本發明之組成物中。舉例而言，至少第一硬化劑（組分（b1））及至少第二硬化劑（組分（b2））可用於組成物中。第一硬化劑與第二硬化劑均可為此項技術中已知之適於硬化環氧樹脂之任何硬化劑，其限制條件為第一硬化劑與第二硬化劑不同。

用於本發明之所選硬化劑可取決於應用需求。一般而言，適用於本發明之第一硬化劑及/或第二硬化劑可選自例如（但不限於）雙氰胺、經取代脲、酚系物、胺基化合物、苯并噁吡、酸酐、醯胺基胺、聚醯胺、聚胺、芳族胺、碳化二亞胺、聚酯、聚異氰酸酯、聚硫醇、脲甲脞及三聚氰胺甲脞樹脂，及其混合物。

在一個具體實例中，至少一種硬化劑（組分（b））可包括一或多種脂族胺，諸如乙醇胺、乙二胺、二伸乙三胺（DETA）、三伸乙胺四胺（TETA）、1-(鄰甲苯基)-雙脲、雙氰胺、胺基封端之多元醇；芳族胺，諸如亞甲基二苯胺（MDA）、甲苯二胺（TDA）、二乙基甲苯二胺（DETDA）、二胺基二苯砜（DADS）；多酚，諸如雙酚 A、雙酚 F、1,1-雙(4-羥基苯基)-乙烷、對苯二酚、間苯二酚、鄰苯二酚、四溴雙酚 A；酚醛清漆，諸如苯酚酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、對苯二酚酚醛清漆、間苯二酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆；硫醇，諸如硫醇封端之多硫聚合物、Capcure（Cognis 之商標）硬化劑；酸酐，諸如鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、甲基耐地酸酐（nadic methyl anhydride）、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐；及其混合物。

在本發明之無溶劑可硬化組成物含有兩種不同硬化劑（亦即其中第一硬化劑不等同於第二硬化劑）之另一具體實例中，第一硬化劑（組分（b1））可包括例如 DEТА、胺基乙基哌吡（AEP）、Jeffamine EDR 176、胺封端之聚丁二烯（ATPB）及其混合物。在此具體實例中，第二硬化劑

(組分 (b2)) 可包括 DETDA、1-(鄰甲苯基)-雙胍、雙酚 A (以 Rezicure 3000 可購得之硬化劑) 及其混合物。

在含有兩種不同硬化劑 (亦即其中第一硬化劑不等同於第二硬化劑) 之本發明無溶劑可硬化組成物中，以組成物成分之重量計，用於組成物中之硬化劑的莫耳比在一個具體實例中一般可在 0.01 wt% 至 100 wt% 之範圍內；且另一具體實例中在 100 wt% 至 0.01 wt% 之範圍內。

在製備本發明之無溶劑可硬化樹脂組成物時，該組成物可包括作為視情況選用之組分的一或多種此項技術中熟知之環氧樹脂以及上文所述之二氧化二乙烯基芳烴組分。環氧樹脂為含有至少一個鄰位環氧基之彼等化合物。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的。適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。對適用於本發明之環氧樹脂的大量列舉見於 Lee, H. 及 Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第 2 章, 第 257-307 頁中。

用於本文所揭示之含本發明組分 (a) 之具體實例中的環氧樹脂可變化且包括習知及市售環氧樹脂，其可單獨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無溶劑組成物的環氧樹脂時，不應僅考慮最終產物之特性，而且應考慮黏度及可能影響樹脂組成物加工之其他特性。

舉例而言，在本發明之一個具體實例中，組成物可包

括四組分系統，例如包含兩種不同環氧化物（其中至少一種環氧化物為二氧化二乙炔基芳烴）及兩種不同硬化劑之組成物。舉例而言，組成物可包括作為第一環氧樹脂之二氧化二乙炔基芳烴以及作為第二環氧樹脂之習知液體環氧樹脂。在另一具體實例中，可使用除 D.E.R 383 以外之液體環氧樹脂（諸如 DEN 438）以減少組成物所需之氧化二乙炔基芳烴的量。

在另一具體實例中，與組成物之二氧化二乙炔基芳烴一起使用之環氧樹脂可選自具有反應物及活性稀釋劑之雙重作用的環氧樹脂。藉由使用此類型之環氧樹脂，本發明組成物解決了先前技術組成物需要溶劑之問題。本發明組成物不需要溶劑，且因此在製備清漆至獲得最終熱固物之最後階段期間亦不需要自組成物中移除溶劑之溶劑移除製程。

熟習此項技術者已知之適用於本發明之尤其適合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。數個非限制性具體實例包括例如雙酚 A 二縮水甘油醚、雙酚 F 二縮水甘油醚、間苯二酚二縮水甘油醚及對胺基苯酚三縮水甘油醚。熟習此項技術者已知之其他適合環氧樹脂包括表氯醇分別與鄰甲酚及苯酚醌清漆之反應產物。亦可使用兩種或兩種以上環氧樹脂之混合物。

在本發明中適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 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，其可購自 Dow Chemical 公司。作為本發明之說明，環氧樹脂組分 (a) 可為環氧當量為 175-185、黏度為 9.5 Pa-s 且密度為 1.16 g/cc 之液體環氧樹脂 D.E.R. 383 (雙酚 A 二縮水甘油醚)。可用於環氧樹脂組分之其他商業環氧樹脂可為 D.E.R. 330、D.E.R. 354 或 D.E.R. 332。

適用作組分 (b) 之其他適合環氧樹脂揭示於例如美國專利第 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。

本發明之無溶劑可硬化樹脂組成物可包括至少一種催化劑以促進環氧樹脂化合物與硬化劑之反應。適用作本發明組成物中之視情況選用之組分的催化劑可包括此項技術中熟知之催化劑，諸如含有以下之催化劑化合物：胺、膦、雜環氮、銨、磷、鉀、銻部分及其任何組合。本發明之催化劑的一些非限制性實例可包括例如乙基三苯基磷；氯化苄基三甲銨；美國專利第 4,925,901 號中所述之含雜環氮催化劑；咪唑；三乙胺；及其任何組合。

適用於本發明之催化劑的選擇並不限於任何特定催化劑；且可使用用於環氧樹脂組成物之常用催化劑。又，向本發明之無溶劑組成物中添加催化劑可視所製備之組成物而定。舉例而言，催化劑可包括三級胺、咪唑、有機膦、

酸式鹽及其混合物。

在一個具體實例中，催化劑可包括三級胺（諸如三乙胺、三丙胺、三丁胺）、苄基二甲胺、2-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、其混合物。

用於本發明之視情況選用之催化劑的濃度可小於 10 wt%；且在一個具體實例中一般為 0.01 wt%至 10 wt%，在另一具體實例中為 0.1 wt%至 5 wt%，在另一具體實例中為 0.2 wt%至 3 wt%，且在另一具體實例中為 0.5 wt%至 2 wt%。較低濃度之催化劑典型地不提供足夠催化作用，導致組成物之反應性過慢。較高濃度之催化劑典型地導致組成物之反應性過高。

在一個具體實例中，本發明之組成物典型地將不含催化劑；然而，當本發明之可硬化組成物包括作為組分之催化劑時，催化劑可為有機酸催化劑；路易斯酸催化劑（Lewis acid catalyst）；聚合物負載之（聚合珠粒）路易斯酸催化劑；或其混合物。

可添加填料至本發明無溶劑組成物中以改良硬化產物之熱機械特性，諸如模數、斷裂韌性及 CTE。舉例而言，無溶劑組成物可包括一或多種視情況選用之官能性或非官能性填料，諸如熔融矽石、天然矽石、合成矽石、天然氧化鋁、合成氧化鋁、中空填料、三羥化鋁、氫氧化鋁氧化物、氮化硼、碳化矽、雲母、鋁粉、氧化鋅、銀、石墨、氮化鋁、富鋁紅柱石（mullite）、金、碳、奈米碳管、石墨烯、玻璃纖維/薄片、碳纖維或其他有機或無機顆粒填料，

其以最終狀態添加至組成物中或就地形成。矽石（無論熔融、天然抑或合成）為用於本發明組成物中之填料的一個較佳具體實例。

填料表面可視情況經處理以改良填料與聚合物之相互作用。舉例而言，在混配組成物期間，本發明所用之填料可視情況在併入無溶劑組成物中之前或就地進行表面處理。表面處理之實例包括脂肪酸、矽烷偶聯劑、鈦酸鹽、鋁酸鹽或矽氮烷化合物。

可接受之填充材料粒徑一般可在奈米至習知微米尺寸之範圍內。舉例而言，填料之粒徑可在 $0.0005\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 、較佳 $0.100\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 且更佳 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 之範圍內。

可接受之填料形態包括（但不限於）小片狀、纖維狀、球狀、針狀、非晶形或其任何組合。具有不同尺寸及不同形狀之填料可組合以在熱膨脹係數、模數、電導率及/或熱導率方面具有協同效應。

適用於本發明之填料負荷可變化。以組成物中之固體重量計，填料之濃度在一個具體實例中一般為 $0\ \text{wt}\%$ 至 $99\ \text{wt}\%$ ，在另一具體實例中為 $0.1\ \text{wt}\%$ 至 $95\ \text{wt}\%$ ，在另一具體實例中為 $10\ \text{wt}\%$ 至 $90\ \text{wt}\%$ ，且在另一具體實例中為 $50\ \text{wt}\%$ 至 $80\ \text{wt}\%$ 。視所要特性而定，填料之體積負荷可在以下範圍內：在一個具體實例中為 $0\ \text{vol}\%$ 至 $90\ \text{vol}\%$ ，在另一具體實例中為 $0.1\ \text{vol}\%$ 至 $90\ \text{vol}\%$ ，在另一具體實例中為 $0.1\ \text{vol}\%$ 至 $85\ \text{vol}\%$ ，在另一具體實例中為 $0.1\ \text{vol}\%$ 至 $85\ \text{vol}\%$ ，

在另一具體實例中為 1 vol% 至 85 vol%，且在另一具體實例中為 1 vol% 至 70 vol%。

已熟知，習知基於環氧樹脂之組成物中所需之較高填料負荷提出許多技術挑戰，諸如大大增加底填充組成物之黏度，降低組成物在電子組件與基質之間的流動性，及需要較高應用溫度。焊料凸塊與接合墊之間距尺寸不斷縮小使此難題變得複雜。已發現本發明底填充組成物甚至在相對較高填料負荷下亦展現低黏度及極佳流動性。特定言之，本發明提供一種包括二環氧化二乙烯基芳烴、硬化劑及填料之組成物，其中當以組成物之總體積計，填料以 1 vol% 至 70 vol% 之量存在時，組成物在 25°C 下之黏度為 0.005 Pa-s 至 100 Pa-s。當填料以 1 vol% 至 70 vol% 之量存在時，組成物在 25°C 下之黏度較佳為 0.01 Pa-s 至 25 Pa-s 且更佳為 0.01 Pa-s 至 10 Pa-s。在一個尤佳具體實例中，當填料以 50 vol% 至 70 vol% 之量存在時，組成物在 25°C 下之黏度為 0.005 Pa-s 至 1 Pa-s。較佳的是，在該組成物中二環氧化二乙烯基芳烴為二氧化二乙烯基苯。本發明底填充組成物之另一優勢為其可在室溫或接近室溫下應用，此顯著低於習知底填充組成物。

本發明之組成物宜使用多種硬化劑且該組成物相比習知組成物可選擇更多填料（諸如奈米填料），由此擴展了本發明組成物之調配選擇。本發明組成物亦具有較低（例如小於 5 ppm）乃至無總鹵化物。另外，因為本發明組成物亦允許較高填料負荷，所以組成物在應用期間在相同流動

速率下可達成較低 CTE (例如在低於 T_g 下小於 30 ppm/°C) 或較佳熱導率 (例如大於 1.0 W/mK), 或在相同 CTE 或熱導率下達成較佳流動速率。

可適用於本發明之其他視情況選用之組分為熟習此項技術者已知之通常用於樹脂組成物中的組分。舉例而言, 視情況選用之組分可包含如下化合物: 其可添加至無溶劑組成物中以增強應用特性 (例如表面張力改質劑或流動助劑)、可靠性 (例如助黏劑)、反應速率、反應選擇性及/或催化劑壽命。

可添加至本發明之無溶劑組成物中之添加劑的種類包括例如阻燃劑; 增韌劑; 稀釋劑; 穩定劑; 增塑劑; 催化劑去活化劑; 含鹵素或不含鹵素之阻燃劑; 改良熄火能力之效能的增效劑, 諸如氫氧化鎂、硼酸鋅或茂金屬; 及其混合物。

用於本發明之添加劑的濃度一般可在以下範圍內: 在一個具體實例中為 0 wt% 至 90 wt%, 在另一具體實例中為 0.01 wt% 至 80 wt%, 在另一具體實例中為 0.1 wt% 至 70 wt%, 且在另一具體實例中為 0.5 wt% 至 60 wt%。

在另一具體實例中, 用於本發明之添加劑的濃度一般可在以下範圍內: 15 wt% 至 12 wt%, 在另一具體實例中為 12 wt% 至 10 wt%, 在另一具體實例中為 10 wt% 至 8 wt%, 且在另一具體實例中為 8 wt% 至 6 wt%。

在一個具體實例中, 當本發明之可硬化組成物包括作為組分之其他添加劑時, 添加劑可為例如阻燃劑及提供阻

燃性之填料；增韌劑；至少一種強化材料，諸如玻璃纖維或碳纖維；填料，諸如滑石、碳酸鈣、矽石或氧化鋁；導熱及/或導電材料，諸如銀、石墨、奈米碳管或氮化硼；及其混合物。當阻燃劑用於組成物中時，硬化熱固物可展示高度阻燃性，其特徵為：在一個具體實例中為 UL94 V-2 級，在另一具體實例中為 UL94 V-1 級，且在另一具體實例中為 UL94 V-0 級。

在一個具體實例中，組成物可含有潛在催化劑以降低伴隨反應所需之去偶合的第二硬化劑與第二環氧化物之反應的活化能。「活化能」為起始反應所需能量之最低量。

在另一具體實例中，本發明之組成物可用適當化合物製備，以使得組成物能夠在周圍溫度下提供黏性預浸物，接著能夠在周圍溫度下穩定儲存直至在高溫下使組成物硬化成層合物之時。

在一個較佳具體實例中，本發明之組成物包括至少一種強化材料以形成預浸物及/或層合物。強化材料可包括例如玻璃纖維、碳纖維或其混合物。

在製備層合物之製程中，將根據本發明製造之一或多個預浸物堆疊，隨後熱壓預浸物之堆疊以形成層合物。

在一個具體實例中，本發明之無溶劑組成物可包括三組分組成物，例如包含二氧化二乙烯基芳烴、不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧化物、及硬化劑之組成物。舉例而言，組成物可包括二氧化二乙烯基芳烴組分 (a)；及硬化劑組分 (b)；及 (c) 不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹

脂，其中環氧樹脂組分（c）可包含例如上文所述之任何視情況選用之環氧樹脂。

在另一具體實例中，本發明之組成物可包括三組分組成物，例如包含二氧化二乙烯基芳烴及兩種不同硬化劑之組成物。舉例而言，組成物可包括二氧化二乙烯基芳烴組分（a）；及包含（b1）第一硬化劑及（b2）第二硬化劑之硬化劑組分（b），其中第一硬化劑與第二硬化劑各自獨立地且個別地可包含例如兩種選自上文所述硬化劑之不同硬化劑；及不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧化物。

在另一具體實例中，本發明之組成物可包括四組分組成物，例如包含二氧化二乙烯基芳烴、不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧化物及兩種不同硬化劑之組成物。舉例而言，組成物可包括二氧化二乙烯基芳烴組分（a）；包含（b1）第一硬化劑及（b2）第二硬化劑之硬化劑組分（b），其中第一硬化劑與第二硬化劑各自獨立地且個別地可包含例如兩種選自上文所述硬化劑之不同硬化劑；及（c）不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂，其中環氧樹脂組分（c）可包含例如上文所述之任何視情況選用之環氧樹脂。

在使用至少兩種硬化劑（第一硬化劑及第二硬化劑）之具體實例中，第一硬化劑與第二硬化劑之莫耳比可為0.001至1000。在含有兩種不同硬化劑（亦即其中第一硬化劑不等同於第二硬化劑）之本發明可硬化組成物中，以組成物成分之重量計，用於組成物中之硬化劑的莫耳比一般可在以下範圍內：在一個具體實例中為0.01 wt%至100

wt%；且在另一具體實例中為 100 wt%至 0.01 wt%。

在使用至少兩種環氧樹脂之具體實例中，諸如其中組成物包括作為第一環氧樹脂之二氧化二乙烯基芳烴以及作為第二環氧樹脂之雙酚 A 二縮水甘油醚或環氧酚醛清漆，在周圍溫度下至少一種所用環氧樹脂之黏度可介於 1 mPa-s 與 100,000 mPa-s 之間，在另一具體實例中介於 5 mPa-s 與 50,000 mPa-s 之間，在另一具體實例中介於 10 mPa-s 與 10,000 mPa-s 之間，且在另一具體實例中介於 10 mPa-s 與 1,000 mPa-s 之間。

一般而言，用於製備本發明之無溶劑可硬化環氧樹脂組成物的製程包括例如 (i) 混合或摻合 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴，及 (b) 至少一種硬化劑；(ii) 混合或摻合 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴，及 (b) 兩種或兩種以上硬化劑；或 (iii) 混合或摻合 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴，(b) 兩種或兩種以上硬化劑，及 (c) 至少一種不同於二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂。舉例而言，在一個具體實例中，組成物可包括 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴；(b1) 至少第一硬化劑及 (b2) 至少第二硬化劑。

在製備本發明之無溶劑組成物時，可將各種視情況選用之化合物添加至組成物中，諸如溶劑、硬化催化劑及/或所需其他成分。舉例而言，本發明之無溶劑可硬化環氧樹脂組成物的製備係藉由在真空或非真空情況下於 Ross PD 混合器 (Charles Ross) 中摻合二氧化二乙烯基苯、硬化劑、

填料、催化劑及視情況選用之任何其他所需添加劑來達成。任何上述視情況選用之分類的組成物添加劑（例如另一環氧樹脂）亦可在混合期間或混合之前添加至組成物中來形成組成物。

無溶劑可硬化環氧樹脂組成物之所有組分典型地在一定溫度下混合及分散，該溫度使得能夠製備具有預浸物及層合物應用所要之平衡特性的有效環氧樹脂組成物。舉例而言，用於本發明之混合溫度一般可為 B 階段化溫度或低於 B 階段化溫度。在一個具體實例中，混合溫度可比 B 階段化溫度低至少 10°C，且在另一具體實例中比 B 階段化溫度低 20°C。在另一具體實例中，在混合所有組分期間溫度一般可為 20°C 至 100°C，且在另一具體實例中為 25°C 至 90°C。較低混合溫度有助於使樹脂與硬化劑組分之反應減至最少以使組成物之適用期達到最大。

在至少兩種硬化劑用於組成物中之一個具體實例中，組分係在周圍溫度下混合。舉例而言，當組成物不含溶劑且使用固體第一硬化劑時，可首先在低於硬化溫度下將固體化合物溶解於所用環氧樹脂中，接著可冷卻溶液至周圍溫度。在此具體實例中，可將可在周圍溫度下開始反應之第二硬化劑添加至溶解有第一硬化劑之溶液中。

一般而言，本發明之無溶劑可硬化組成物宜不具有存在於組成物中之溶劑或組成物具有極少量之溶劑，該極少量之溶劑因溶劑與用於組成物中之其他化合物一起引入組成物中而存在。如上所述，在本文中描述組成物時，「無

溶劑」意謂除了存在可能非大量或痕量之溶劑以外，組成物實質上不具有溶劑濃度或組成物中不存在溶劑。因此，「無溶劑」組成物可包括組成物中非有害量之溶劑濃度；然而，溶劑濃度在一個具體實例中小於 10 重量%；在另一具體實例中小於 5 重量%；在另一具體實例中小於 2 重量%；在另一具體實例中小於 1 重量%；且在另一具體實例中小於 100 ppm。

一般而言，本發明之無溶劑可硬化組成物宜具有低黏度。關於本發明之無溶劑可硬化組成物的「低黏度」意謂組成物之黏度在一個具體實例中在可 B 階段化組成物之加工條件下小於 100,000 mPa-s；且在另一具體實例中在可 B 階段化組成物之加工條件下小於 50,000 mPa-s。舉例而言，本發明之可硬化組成物之黏度一般可在以下範圍內：在一個具體實例中為 10 mPa-s 至小於 100,000 mPa-s；在另一具體實例中為 100 mPa-s 至小於 50,000 mPa-s；在另一具體實例中為 100 mPa-s 至 10,000 mPa-s；在另一具體實例中為 100 mPa-s 至小於 5,000 mPa-s；在另一具體實例中 100 mPa-s 至小於 2,000 mPa-s；且在另一具體實例中為 100 mPa-s 至小於 1,000 mPa-s；其中該黏度在可 B 階段化組成物之加工條件下（諸如在周圍溫度下）量測。

本發明之無溶劑可 B 階段化可硬化樹脂組成物一般經由熱硬化來加工。舉例而言，無溶劑可硬化組成物之硬化可在預定溫度下進行且持續足以用第一硬化劑使組成物部分硬化之預定時間段以製造 B 階段化材料。舉例而言，使

組成物部分硬化之溫度一般可在一個具體實例中為 0°C 至 180°C ，在另一具體實例中為 10°C 至 150°C ，且在另一具體實例中為 20°C 至 120°C ；且部分硬化時間可選擇為在一個具體實例中介於 1 分鐘至 24 小時之間，在另一具體實例中介於 2 分鐘至 2 小時之間，且在另一具體實例中介於 3 分鐘至 1 小時之間。在組成物首先部分硬化之後，形成 B 階段化材料。

在另一具體實例中，無溶劑可硬化組成物之部分硬化可在預定溫度下進行，例如在一個具體實例中一般為周圍溫度至 100°C ；在另一具體實例中為 25°C 至 50°C ；且在另一具體實例中為 25°C 至 100°C 。使無溶劑組成物部分硬化之預定時間段可選擇為在一個具體實例中介於 10 分鐘至數天之間；在另一具體實例中介於 20 分鐘至 48 小時之間；在另一具體實例中介於 30 分鐘至 2 小時之間；且在另一具體實例中介於 30 分鐘至 1 小時之間。在組成物首先部分硬化之後，形成 B 階段化材料。

在一個具體實例中，B 階段化材料係藉由使本發明之無溶劑組成物部分硬化來製造，其中樹脂組成物之可硬化部分（例如環氧官能基）已消耗，亦即已反應。舉例而言，在一個具體實例中一般 1 mol% 至 95 mol% 之樹脂可硬化部分已反應，在另一具體實例中 10 mol% 至 80 mol% 之樹脂可硬化部分已反應，且在另一具體實例中 20 mol% 至 70 mol% 之樹脂可硬化部分已反應。

在一個較佳具體實例中，B 階段化材料係自本發明之組

成物藉由使可硬化環氧樹脂組成物部分硬化來製備。舉例而言，對組成物進行 B 階段化包括使組成物部分硬化以使得可硬化環氧樹脂組成物之 10% 至 80% 環氧官能基消耗。

無溶劑可硬化組成物之持續硬化可在預定溫度下進行且持續足以用第二硬化劑使組成物完全硬化之預定時間段。舉例而言，組成物之第二硬化步驟之溫度一般可在一個具體實例中為 80°C 至 300°C，在另一具體實例中為 120°C 至 250°C，且在另一具體實例中為 150°C 至 200°C；且完全硬化時間可選擇為在一個具體實例中介於 1 分鐘至 24 小時之間，在另一具體實例中介於 2 分鐘至 6 小時之間，且在另一具體實例中介於 5 分鐘至 2 小時之間。

在本發明之無溶劑樹脂組成物之 C 階段中，在一個具體實例中一般大於 70 mol% 之樹脂組成物可硬化部分已反應，在另一具體實例中大於 80 mol% 之可硬化部分已反應，且大於 90 mol% 之樹脂可硬化部分已反應。

在另一具體實例中，無溶劑可硬化組成物之持續硬化可在預定溫度下進行，例如在一個具體實例中一般為 50°C 至 220°C；在另一具體實例中為 50°C 至 150°C；且在另一具體實例中為 100°C 至 150°C。另外，使無溶劑組成物完全硬化之預定時間段可選擇為在一個具體實例中介於 5 分鐘至 4 小時之間，在另一具體實例中介於 10 分鐘至 2 小時之間，且在另一具體實例中介於 30 分鐘至 1 小時之間。

作為本發明之無溶劑組成物之一個具體實例的說明，用於無溶劑組成物中之二氧化二乙炔基芳烴可為二氧化二

乙烯基苯 (DVBDO)。DVBDO 可用作本發明組成物中之唯一樹脂以形成最終組成物中之環氧基質；或 DVBDO 樹脂可與環氧樹脂組合使用以製備最終組成物，該環氧樹脂為諸如任何上述視情況選用之習知環氧樹脂，例如雙酚 A 二縮水甘油醚或環氧酚醛清漆。舉例而言，可使用環氧樹脂作為添加劑稀釋劑。使用 DVBDO 賦予可硬化組成物及最終硬化產物相比習知縮水甘油醚、縮水甘油酯或縮水甘油胺環氧樹脂改良之特性。歸因於剛性 DVBDO 分子結構及交聯密度增加，DVBDO 的未硬化狀態之低黏度與硬化後之高 T_g 的獨特組合能夠使調配者應用新的組成物策略。

在另一具體實例中，無溶劑組成物可包括 DVBDO 及至少兩種不同硬化劑，其中該組成物能夠進行 B 階段化。在此具體實例中，兩種不同硬化劑各自含有胺官能基；且其中放熱峰差異（由 DSC 量測，加熱速率為每分鐘 10°C ）可為在一個具體實例中 $\geq 10^\circ\text{C}$ ，在另一具體實例中 $\geq 20^\circ\text{C}$ ，在另一具體實例中 $\geq 30^\circ\text{C}$ ，且在另一具體實例中 $\geq 60^\circ\text{C}$ 。

在另一具體實例中，無溶劑組成物可包括 DVBDO 及至少兩種不同硬化劑，其中一種硬化劑含有胺官能基且另一種硬化劑含有酚官能基；且其中當以每分鐘 10°C 之加熱速率由 DSC 量測時，峰值放熱峰差異可為在一個具體實例中 $\geq 10^\circ\text{C}$ ，在另一具體實例中 $\geq 20^\circ\text{C}$ ，在另一具體實例中 $\geq 30^\circ\text{C}$ ，且在另一具體實例中至少 $\geq 40^\circ\text{C}$ 。

在本發明之一個具體實例中，至少一種硬化劑（組分 (b)）包括至少第一硬化劑及不同於第一硬化劑之至少第

二硬化劑；其中可硬化樹脂組成物經歷在兩種不同溫度下發生之至少兩種不同硬化機制，一種硬化機制或反應在包含較低硬化溫度 T_1 之第一溫度下發生且另一種硬化機制在包含較高硬化溫度 T_2 之第二溫度下發生，其中 T_1 與 T_2 不同且 T_2 大於 T_1 ；以使得無溶劑可硬化樹脂組成物展現兩種不同放熱。在此具體實例中，兩種不同放熱足以允許對無溶劑可硬化樹脂組成物在第一低溫下進行 B 階段化至少一次。另外，如以每分鐘 10°C 之加熱速率由 DSC 量測，第一硬化劑及第二硬化劑具有相隔以下之放射峰差異：在一個具體實例中至少大於或等於 (\geq) 10°C ；在另一具體實例中 $\geq 20^\circ\text{C}$ ；且在另一具體實例中 $\geq 30^\circ\text{C}$ 。

一般而言，當在周圍溫度下量測時，無溶劑可硬化樹脂組成物之初始黏度在一個具體實例中小於 $10,000$ mPa-s，在另一具體實例中 $<5,000$ mPa-s，在另一具體實例中 $<2,000$ mPa-s，且在另一具體實例中 $<1,000$ mPa-s。

當以每分鐘 10°C 之加熱速率由示差掃描熱析法量測時，本發明之無溶劑組成物之放熱峰差異在一個具體實例中至少大於或等於 30°C ；且在另一具體實例中大於或等於 40°C 。當以每分鐘 10°C 之加熱速率由示差掃描熱析法量測時，本發明之無溶劑組成物之放熱峰差異在一個具體實例中為 20°C 至 180°C ；在另一具體實例中為 30°C 至 150°C ；且在另一具體實例中為 80°C 至 100°C 。

在一個較佳具體實例中，本發明提供一種能夠製造預浸物或 B 階段化材料之無溶劑可硬化組成物，其包含具有

較低第一硬化溫度 T_1 之第一組成物及具有較高第二硬化溫度 T_2 之第二組成物，其中 T_1 不同於 T_2 且 T_2 大於 T_1 。在本發明中，「可 B 階段化可硬化樹脂組成物」或「雙重硬化組成物」係指含有兩種不同範圍之反應的組成物。亦即，在低溫下發生之反應及在高溫下發生之反應。在本發明組成物中，該等反應係藉由與在較高溫度下發生之最終硬化相獨立地在較低溫度下進行 B 階段預浸漬來進行「熱去偶合」。此舉使得可加工性改良，包括較寬範圍之加工條件，諸如在預浸物製造期間在處理器中操作時間較長（其中操作時間可 ≥ 30 分鐘）。

在一個具體實例中，發生兩種不同硬化機制（低溫反應及高溫反應）之溫度範圍一般可在 25°C 至 300°C 之範圍內（由 DSC 量測之溫度範圍）。在另一具體實例中，用於進行兩種反應之放熱峰分離之範圍可介於 30°C 與 150°C 之間。

在一個較佳具體實例中，由本發明之組成物製造之 B 階段化材料的 T_g 可為至少 30°C ；且由本發明之組成物製造之 C 階段化材料的 T_g 可為至少 50°C 。

參照圖 1-3，展示本發明之無溶劑組成物之階段的圖解說明，以組成物之 A 階段開始進行至組成物之 B 階段，且組成物之 B 階段進行至 C 階段。圖 1 展示在 A 階段經由 DSC 對組成物之特性化。圖 1 展示在 A 階段組成物中存在兩種不同範圍之反應。在 B 階段，譜圖展示在 A 階段至 B 階段反應期間經由完成低溫反應而使反應去偶合。C 階段展示熱

固物網狀結構的形成。

再次參照圖 1-3，展示本發明之階段經由 DSC 特性化之本發明組成物的圖解說明。第一熱分析圖係對以每分鐘 10 °C 之速率自 30 °C 加熱至 275 °C 之環氧樹脂 (DVBDO) 與兩種硬化劑 DETA 及 DETDA 之混合物(其代表 A 階段中之典型混合物)而進行。該熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 111^\circ\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 196^\circ\text{C}$ 處具有峰。第二熱分析圖為類似溫度掃描，但樣品已在 110 °C 下預加熱 60 分鐘以代表典型 B 階段材料。僅在高溫 (190 °C) 下觀察到一個放熱峰。第三熱分析圖係對在 210 °C 下加熱樣品 120 分鐘後之完全硬化樣品 (典型地代表 C 階段材料)而進行。在此掃描中未觀察到放熱。

再次參照圖 1，展示以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始之本發明組成物之一個實施例經由 DSC 分析的熱分析圖。在該熱分析圖中，混合物以每分鐘 10 °C 之速率自 30 °C 加熱至 275 °C。熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 111^\circ\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 196^\circ\text{C}$ 處具有峰。

參照圖 2，展示以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始且已預加熱至 110 °C 維持 1 小時之本發明組成物 (典型地代表 B 階段材料)之一個實施例經由 DSC 分析之熱分析圖。僅在高溫 (190 °C) 下觀察到一個放熱峰。

參照圖 3，展示以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始且已預加熱至 110 °C 維持 1 小時且加熱至 210 °C 維持 2

小時之本發明組成物（典型地代表 C 階段材料）之一個實施例經由 DSC 分析之熱分析圖。在此掃描中未觀察到放熱。

參照圖 4，展示以 DVBD0、雙酚 A 及 DETDA 之混合物起始之本發明無溶劑組成物之一個實施例經由 DSC 分析之熱分析圖。在該熱分析圖中，混合物以每分鐘 10°C 之速率自 -5°C 加熱至 295°C 。熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 131^{\circ}\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 227^{\circ}\text{C}$ 處具有峰。

參照圖 5，展示以 DVBD0、雙酚 A、DETA 及催化劑 1-苄基-2-甲基咪唑之混合物起始之本發明無溶劑組成物的一個實施例經由 DSC 分析之熱分析圖。在該熱分析圖中，混合物以每分鐘 10°C 之速率自 -5°C 加熱至 295°C 。熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 85^{\circ}\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 135^{\circ}\text{C}$ 處具有峰。

參照圖 6，展示以 DVBD0、DETA 及 DETDA 之混合物起始之本發明組成物之一個實施例在 B 階段化時之黏度的流變曲線。圖 6 展示含有 DVBD0、DETA 及 DETDA 之組成物的黏度隨時間而變化之曲線。測試參數由以下組成：樣品以每分鐘 30°C 自 25°C 勻變至 110°C ；在 110°C 下等溫保持 30 分鐘；以每分鐘 5°C 冷卻至 25°C ，等溫時間為 15 分鐘，隨後以每分鐘 5°C 勻變直至組成物在 172°C 下膠凝。圖 7 為圖 6 之流變曲線中展示曲線之最初 30 分鐘的一部分。

參照圖 8，展示以 XZ92530、XZ92535 及 2-苄基咪唑之混合物起始之一個實施例在 B 階段化時之黏度的流變曲

線。圖 8 展示含有 XZ92530、XZ92535 及 2-苯基咪唑之組成物的黏度隨時間而變化之曲線。測試參數由以下組成：樣品以每分鐘 30°C 自 25°C 勻變至 160°C；接著在 160°C 下等溫保持直至組成物在 160°C 下 3 分鐘後膠凝。

本發明之熱固性產物（亦即由本發明之無溶劑組成物製成之交聯產物）展示若干相比習知環氧硬化樹脂改良之特性。舉例而言，本發明之硬化產物（亦即 C 階段化材料）之玻璃轉化溫度（ T_g ）在一個具體實例中一般可為 50°C 至 300°C；在另一具體實例中為 100°C 至 250°C；在另一具體實例中為 120°C 至 230°C；在另一具體實例中為 140°C 至 200°C；且在另一具體實例中為 160°C 至 180°C。 T_g 可使用示差掃描熱析儀藉由以每分鐘 10°C 掃描來量測。 T_g 由第二級轉化之拐點確定。

本發明之無溶劑可硬化組成物可用於使用習知可硬化環氧樹脂之熱固性系統中。可使用本發明組成物之應用的一些非限制性實例包括例如預浸物、電性層合物、複合物、薄膜、底填充物（毛細底填充物）、塗料、澆鑄物、土木工程材料、黏著劑或彈性體。舉例而言，組成物可在用於航空、基礎設施、體育用品、運輸車輛（包括小汽車、卡車、艇及船）、液體及氣體容器之複合物中使用。在另一實例中，使用本發明之無溶劑可硬化組成物製備之預浸物亦適合於需要在周圍條件下之儲存壽命的現場修理（諸如軍用車輛）。

在一個具體實例中，預浸物、電性層合物及複合物可

包括添加劑，諸如填料、染料、顏料、助黏劑、濕潤劑、助流劑、抗眩光或眩光添加劑、增韌劑、阻燃劑及其混合物，可用於製造複合組成物，複合組成物繼而用於製造硬化複合物品。在另一具體實例中，底填充物可包括添加劑，諸如填料、顏料、助黏劑、濕潤劑、增韌劑及其混合物，可用於製造底填充組成物，底填充組成物繼而用於製造硬化底填充物品。

實施例

以下實施例進一步詳細說明本發明，但不應視為限制本發明之範圍。

用於以下實施例中之各種術語及名稱在本文中說明如下：

「DVBD0」代表二氧化二乙烯基苯；

「DETA」代表二伸乙三胺；

「DETDA」代表二乙基甲苯二胺；

「2-PI」代表 2-苯基咪唑；且「FR-4」代表第 4 類阻燃劑。

「XZ92530」為含有磷部分之聚縮水甘油醚樹脂之溶液，可購自 Dow Chemical 公司；且「XZ92535」為多官能苯酚酚醛清漆硬化劑之溶液，可購自 Dow Chemical 公司。

在實施例中使用以下標準分析設備及方法：

分析

示差掃描熱析法（DSC）係使用以下儀器來進行：TA Instrument DSC Q200、DSC Q2000、DSC 2920，且使用以

下製程：

使用 ASTM E 1269 標準測試方法進行 DSC 以測定比熱容，且使用 ASTM E 1356 標準測試方法進行示差掃描熱析法以指定玻璃轉化溫度。在 TA Instrument DSC Q2000 中操作樣品。

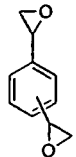
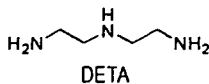
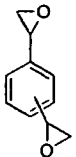
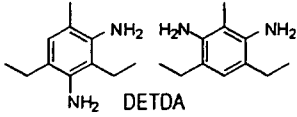
自硬化板切割約 10 mg 樣品；或在液體樣品之情況下，抽取樣品之等分試樣且裝載至密閉式密封之鋁盤中。將盤裝載至 TA Instruments Q2000 DSC 上之自動取樣器中。將樣品冷卻至 -20°C ，以每分鐘 10°C 勻變至 200°C ，再次在 -10°C 下平衡，接著第二次以每分鐘 10°C 之速率勻變至 250°C 。

最小熔融黏度數據及動力學機械分析 (DMA) 測試係使用 TA Instrument ARES 流變儀進行；且使用以下製程：使用 TA Instruments ARES 流變儀上之平行板夾具測試樣品黏度。將 40 mm 頂板及 50 mm 底板安裝於流變儀上以測試樣品。測試參數之一個實例由以下組成：使用烘箱控制及附接之液氮供應，使樣品以每分鐘 5°C 自周圍溫度勻變至 80°C ，再次以每分鐘 5°C 勻變至 25°C ，等溫時間為 15 分鐘，隨後以每分鐘 5°C 第三次勻變直至組成物膠凝。間隙設定為 1.000 mm 且所有樣品皆在 100% 應變及 1 赫茲頻率下操作。

實施例 1

製備含有 DVBD0、DETA 及 DETDA 之無溶劑雙重硬化組成物。在此實施例 1 中，在不同溫度下發生之兩種獨立反應為 (1) DVBD0 與 DETA 之間的反應，其在施加低溫時發生；及 (2) DVBD0 與 DETDA 之間的反應，其在高

溫下發生。

低溫反應		高溫反應	
環氧化物	硬化劑 1	環氧化物	硬化劑 2
			

一般製備程序

含有 DETA、DETDA 及 DVBDO 之無溶劑組成物係根據以下一般程序來製備：由於所有材料在周圍溫度（20°C 至 30°C）下皆可完全溶解，故加熱組成物對於獲得均勻混合物並不必需。在 4 mL 玻璃小瓶中，藉由首先添加 1.47 g（33 mmol）DETDA，接著添加 3.35 g（41 mmol）DVBDO 至玻璃小瓶中來製備總共 5 g 組成物。攪拌所得混合物以充分混合。接著，將 0.17 g（8 mmol）DETA 添加至玻璃小瓶中之混合物中，且攪拌所得混合物，獲得黏度為 0.1 Pa-s 之低黏度組成物。

一般硬化程序

為對以上所製備之無溶劑低黏度組成物進行 B 階段化，將 2 g 低黏度組成物置放於直徑 2 吋（5 公分（cm））之拋棄式鋁盤中。在烘箱中於 110°C 下對 2 g 組成物樣品進行 B 階段化 1 小時。

接著，利用以下硬化時程使所得 B 階段化材料完全硬化：160°C 下維持 30 分鐘，200°C 下維持 40 分鐘及 210°C 下

維持 40 分鐘。

組成物樣品之特性化

此實施例 1 之製程的各階段由 DSC 特性化。A 階段材料之 DSC 掃描（在周圍溫度下混合所有組分後隨即量測）展示對應於各硬化劑與 DVBD0 之反應之去偶合的反應放熱曲線之顯著分離部分。發現最大值在 111°C 下之放熱峰對應於 DETA 與 DVBD0 之反應。亦發現在 196°C 下之第二放熱峰對應於 DETDA 與 DVBD0 之反應。

為確認反應之去偶合，將無溶劑組成物置放於烘箱中在 110°C 下維持 1 小時以進行 A-B 階段。對組成物進行 B 階段化之後獲得之 DSC 掃描展示 DETA 與 DVBD0 之反應已進行至完成，此係藉由第一峰完全消失來證實。另一方面，在譜圖中第二峰仍存在且無變化，證明在 B 階段化材料中存在未反應之 DETDA 及 DVBD0。

接著在烘箱中以 160°C 、 200°C 及 210°C 之硬化時程硬化以上製備之 B 階段化材料以進行 B 階段至 C 階段。獲得所得 C 階段熱固物之 DSC 掃描且藉由 DMTA 分析測定完全硬化熱固物之高 T_g 。發現 C 階段熱固物之 T_g 為 225°C 。

實施例 1 之無溶劑組成物在圖 1、圖 2 及圖 3 中特性化。圖 1 展示本發明之階段經由 DSC 特性化之圖解說明。圖 1 中展示之第一熱分析圖針對以每分鐘 10°C 之速率自 30°C 加熱至 275°C 之實施例 1 組成物（其代表 A 階段中之典型混合物）。該熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 111^{\circ}\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 196^{\circ}\text{C}$ 處具有

峰。圖 2 中展示之第二熱分析圖為類似溫度勻變掃描，但樣品已在 110°C 下預加熱 60 分鐘以代表典型 B 階段材料。僅在高溫（190°C）下觀察到一個放熱峰。圖 3 中展示之第三熱分析圖係對在 210°C 下加熱樣品 120 分鐘後之完全硬化樣品（典型地代表 C 階段材料）進行。在此 DSC 掃描中未觀察到放熱。

實施例 2

以下為製備用於「手繪（hand paint）」技術層合物之 80 g 組成物的詳細描述。首先，將 40 g（0.50 mol）DVBD0 升溫至 55°C，且經 40 分鐘以多份添加 28 g（0.25 mol）粉末狀雙酚 A。在添加雙酚 A 期間，將溫度逐漸升至 95°C 以幫助酚系硬化劑溶解於環氧化物中。使用機械攪拌器劇烈攪拌反應混合物以獲得均勻混合物。接著將所得混合物冷卻至周圍溫度，且添加 11 g（0.25 mol）DETDA 至混合物中。

使用刷子將無溶劑組成物塗覆至 12 吋×12 吋（30 cm × 30 cm）玻璃布薄片上。在烘箱中於 80°C 下對組成物進行 B 階段化 60 分鐘。接著，將預浸漬之玻璃薄片堆疊於彼此之上，且根據以下週期進行壓製：在 25°C 下以 8 psi（每平方吋 800 lbs）壓製，隨後以每分鐘 5°C 之加熱勻變速率升至 160°C。在 160°C 下，將壓力增加至 20 psi（2,000 lbs）。將加熱速率增加至每分鐘 20 度，自 160°C 升至 200°C。在 200°C 下保持壓力直至達成樹脂完全硬化。

此實施例 2 之無溶劑組成物在圖 4 中特性化。圖 4 展

示本發明之階段經由 DSC 特性化之圖解說明。圖 4 中展示之熱分析圖針對以每分鐘 10°C 之速率自 -5°C 加熱至 295°C 之實施例 2 組成物（其代表 A 階段中之典型混合物）。該熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 131^{\circ}\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 227^{\circ}\text{C}$ 處具有峰。

實施例 3

此實施例 3 利用兩種不同環氧樹脂及兩種不同胺硬化劑來進行。所研究之無溶劑組成物含有環氧樹脂 D.E.R 383 及 DVBDO；及兩種不同胺硬化劑 DETA 及 DETDA。

在周圍溫度下混合並製備組成物。在周圍溫度下，將 2.2 g (12 mmol) DER 383 與 1 g (12 mmol) DVBDO 混合。接著，添加 0.88 g (20 mmol) DETDA 至混合物中，隨後添加 0.1 g (5 mmol) DETA。混合所得調配物直至均勻。

實施例 4

含有硬化劑 DETA 及 DETDA、DVBDO 及砂石填料之無溶劑組成物如下製備。在 1 L 燒杯中藉由首先添加 24 g (0.53 mol) DETDA 來製備總共 80 g 組成物。接著添加 54 g (0.66 mol) DVBDO。攪拌混合物以充分混合。接著添加 3.7 g (0.13 mol) DETA，隨後添加剩餘量之 DVBDO。攪拌所得混合物。最後添加 6% 煙霧狀砂石填料。以小份添加 4.8 g (6 重量%) 煙霧狀砂石。添加的同時使用頂置式機械攪拌器劇烈攪拌，獲得填料於組成物中之均勻分散液。對含有填料之所得組成物即刻進行 B 階段化。

實施例 5

製備含有硬化劑 DETA 及雙酚 A、環氧樹脂 DVBD0 及催化劑 1-苄基-2-甲基咪唑之無溶劑組成物。首先，將 1.09 g (13.5 mmol) DVBD0 升溫至 55°C，且經 40 分鐘以小份添加 0.77 g (6.75 mmol) 粉末狀雙酚 A。在添加雙酚 A 期間，將溫度逐漸升至 95°C 以幫助酚系硬化劑溶解於環氧化合物中。接著將混合物冷卻至周圍溫度，且添加 0.14 g (6.80 mmol) DETA；隨後在周圍溫度下添加 0.08 g (4 wt%) 1-苄基-2-甲基咪唑催化劑。為進行 B 階段化，將組成物傾倒至直徑 2 吋 (5 公分 (cm)) 之拋棄式鋁盤中且置放於烘箱中於 80°C 下維持 40 分鐘。

實施例 5 之組成物在圖 5 中特性化。圖 5 展示本發明之階段經由 DSC 特性化之圖解說明。圖 5 中之熱分析圖針對以每分鐘 10°C 之速率自 -15°C 加熱至 240°C 之實施例 5 組成物 (其代表 A 階段中之典型混合物)。該熱分析圖展示在不同溫度下之兩種放熱，低溫放熱在 $T_1 = 81^\circ\text{C}$ 處具有峰且高溫放熱在 $T_2 = 133^\circ\text{C}$ 處具有峰。

實施例 A

在此實施例 A 中，研究用於 FR-4 層合物製造之典型含溶劑組成物。含溶劑組成物由 XZ92530、樹脂溶液構成，且用酚系酚醛清漆硬化劑溶液 XZ92535 硬化。此組成物含有促進劑 2-PI。XZ92530:XZ92535:2-PI 之比率為 77.1:22.9:0.4。用於製備組成物之材料的實際量為 314.9 g XZ92530、128.7 g XZ92535 及 6.31 g 2-PI。

此類型含溶劑組成物之典型加工條件包括在 177°C 下

進行 B 階段化 3 分鐘。

作為比較，對含有 DVBDO、DETA 及 DETDA 之本發明實施例 1 中所述之無溶劑組成物在 110°C 下進行 B 階段化 30 分鐘。將實施例 1 及實施例 A 之組成物在 ARES 流變儀中測試以評估各組成物在 B 階段化溫度下黏度增加隨時間而變之情況。

雖然含溶劑組成物之加工條件與無溶劑組成物不同，但兩種樣品在 B 階段化溫度下之黏度均在 ARES 流變儀中使用以下方法測試：

對於含有 DVBDO、DETA 及 DETDA 之組成物，測試參數由以下組成：樣品以每分鐘 30°C 自周圍溫度至勻變 110°C；在 110°C 下等溫 30 分鐘；以每分鐘 5°C 冷卻至 25°C，等溫時間為 15 分鐘，隨後以每分鐘 5°C 勻變直至組成物在 172°C 下膠凝（圖 6）。

對於含有 XZ92530、XZ92535 及 2-PI 之組成物，測試參數由以下組成：樣品以每分鐘 30°C 自周圍溫度勻變至 160°C；在 160°C 下等溫直至組成物在 160°C 下 3 分鐘之後膠凝（圖 8）。

對於 DVBDO、DETA 及 DETDA 以及對於 XZ92530、XZ92535 及 2-PI 在 B 階段化溫度下黏度隨時間而變化之結果亦概述於表 I 中。

表 I

B 階段化時間量 (分鐘)	實施例 A		實施例 1	
	黏度 (Pa-s)	溫度* (°C)	黏度 (Pa-s)	溫度* (°C)
0	9.22	25.3	2.1	25.0
1	2.30	37.7	0.96	37.9
2	0.13	71.7	0.38	63.4
3	0.047	106	0.11	108.6
4	0.057	127	0.13	112.6
5	0.12	160	0.20	109.7
6	0.29	161	0.31	109.5
7	1.1	160	0.46	110
8	膠凝	160	0.62	110
9	膠凝	160	0.77	110
10			0.92	110
15			1.41	110
20			1.61	110
25			1.82	110
30			2.17	110

*在 ARES 流變儀中讀取

根據表 I，在對含有 XZ92530、XZ92535、2-PI 之組成物（實施例 A）在 160°C 下進行 B 階段化之後，含溶劑組成物經歷黏度大大增加且在 160°C 下僅 3 分鐘之後即快速膠凝（圖 8）。另一方面，對含有 DVBDO、DETA 及 DETDA 之無溶劑組成物（實施例 1）在 110°C 下進行 B 階段化長達 30 分鐘。實施例 1 之組成物在 110°C 下等溫 30 分鐘之後不膠凝（圖 6）。

【圖式簡單說明】

圖 1 為以二氧化二乙烯基苯（DVBDO）、二伸乙三胺（DETA）及二乙基甲苯二胺（DETDA）之混合物起始之本

發明無溶劑組成物之一個實施例經由示差掃描熱析法 (DSC) 分析的熱分析圖。

圖 2 為以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始且已預加熱至 110°C 維持 1 小時之本發明無溶劑組成物之一個實施例經由 DSC 分析的熱分析圖。

圖 3 為以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始且已預加熱至 110°C 維持 1 小時且加熱至 210°C 維持 2 小時之本發明無溶劑組成物之一個實施例經由 DSC 分析的熱分析圖。

圖 4 為以 DVBDO、雙酚 A 及 DETDA 之混合物起始之本發明無溶劑組成物之一個實施例經由 DSC 分析的熱分析圖。

圖 5 為以 DVBDO、DETA、雙酚 A 及催化劑之混合物起始之本發明無溶劑組成物之一個實施例經由 DSC 分析的熱分析圖。

圖 6 為以 DVBDO、DETA 及 DETDA 之混合物起始之本發明無溶劑組成物之一個實施例在 B 階段化時之黏度的流變曲線。

圖 7 為圖 6 之流變曲線中展示曲線之最初 30 分鐘的一部分。

圖 8 為以 XZ92530、XZ92535 及 2-苯基咪唑之混合物起始之組成物之一個實施例在 B 階段時之黏度的流變曲線。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種無溶劑可硬化環氧樹脂組成物，其包括三組分組成物，該三組分組成物包含 (a) 至少一種二氧化二乙烯基芳烴；(b1) 至少第一硬化劑及 (b2) 不同於該第一硬化劑之至少第二硬化劑；其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物不含溶劑；其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物具有至少兩個放熱峰；其中該放熱峰差異當以每分鐘 10°C 之加熱速率由示差掃描熱析法量測時為大於或等於 20°C ；且其中該兩個放熱峰之放熱峰差異足以允許對該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物進行 B 階段化；

其中該無溶劑可硬化環氧樹脂組成物包含具有較低硬化溫度 T_1 之第一組成物及具有較高硬化溫度 T_2 之第二組成物，其中 $T_1 \neq T_2$ 且 $T_2 > T_1$ ， T_1 介於 10°C 與 150°C 之間，且 T_2 介於 120°C 與 250°C 之間；且

其中該第一硬化劑係選自由以下組成之群：二伸乙三胺 (DETA)、胺基乙基哌啶 (AEP)、Jeffamine EDR 176、胺封端之聚丁二烯 (ATPB) 及其混合物；且該第二硬化劑係選自由以下組成之群：二乙基甲苯二胺 (DETDA)、1-(鄰甲苯基)-雙胍、雙酚 A、Rezicure 3000 及其混合物。

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為二氧化二乙烯基苯。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該第一硬化劑與該第二硬化劑之莫耳比為 0.001 至 1000。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該第一硬化劑

及該第二硬化劑各自含有活性胺氫。

5.如申請專利範圍第1項之組成物，其中該第一硬化劑含有活性胺氫且該第二硬化劑含有活性酚氫。

6.如申請專利範圍第1項之組成物，其包括(c)不同於該至少一種二氧化二乙烯基芳烴之環氧樹脂。

7.如申請專利範圍第1項之組成物，其中溶劑係以小於10重量%之濃度存在於該組成物中。

8.如申請專利範圍第1項之組成物，其中在該可B階段化組成物之加工條件下該組成物之黏度小於50,000 mPa-s。

9.如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組成物能夠經歷B階段化反應及C階段化反應；其中該B階段化反應與該C階段化反應為兩種不同化學反應。

10.一種物品，其係藉由硬化如申請專利範圍第1項之組成物而製成。

11.如申請專利範圍第10項之物品，其中該物品為預浸物或層合物。

12.一種方法，其包含(i)用如申請專利範圍第1項之可硬化環氧樹脂組成物塗佈強化纖維，及(ii)使步驟(i)之塗佈該等強化纖維之該組成物部分硬化以形成預浸物。

13.如申請專利範圍第12項之方法，其包括步驟(iii)使步驟(ii)之該預浸物完全硬化以形成層合物。

八、圖式：

(如次頁)

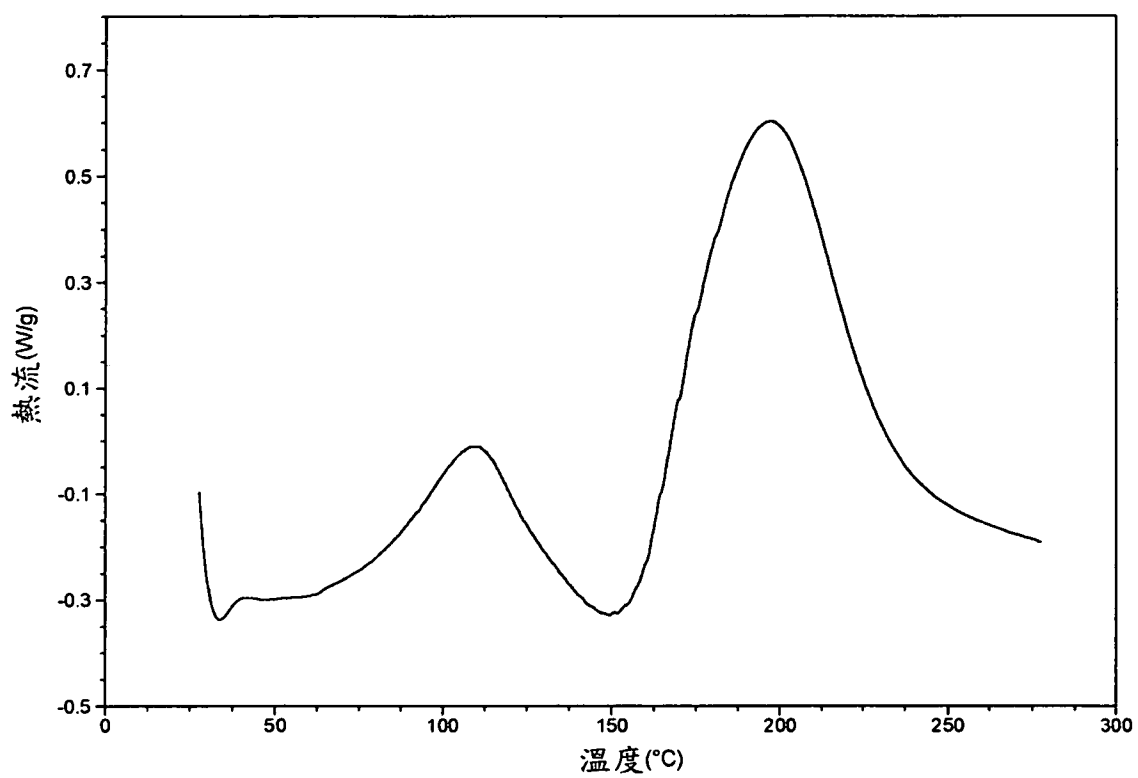


圖 1

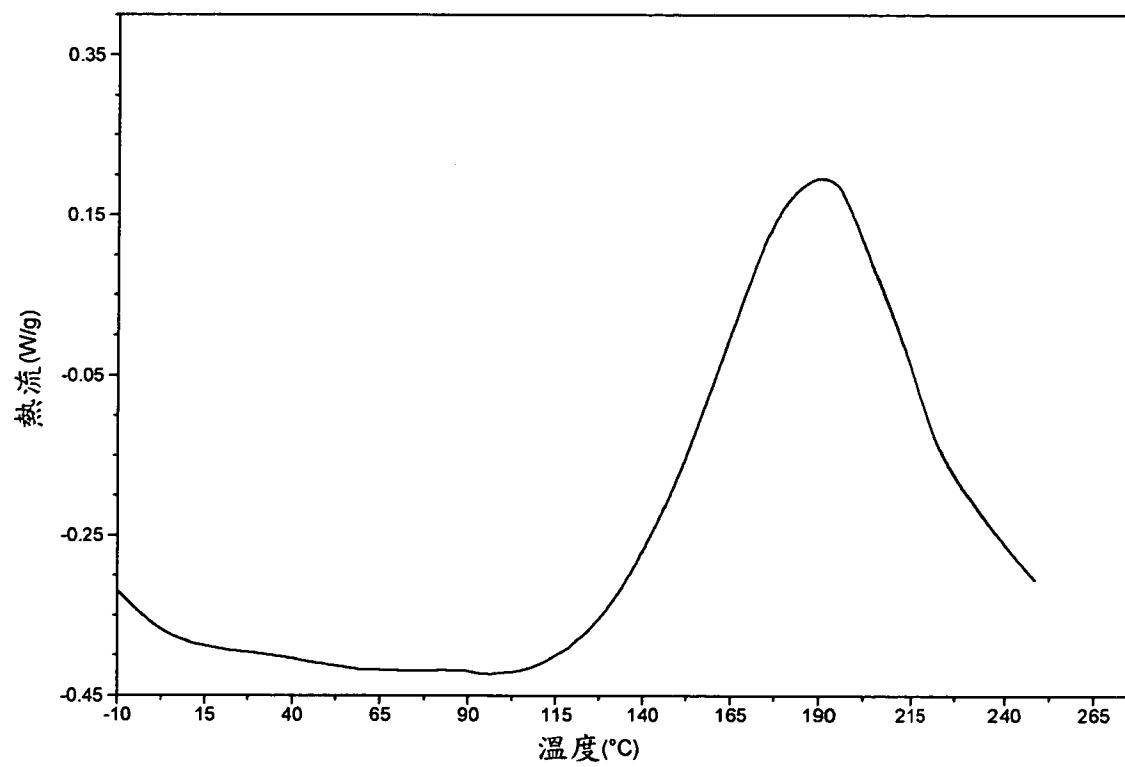


圖2

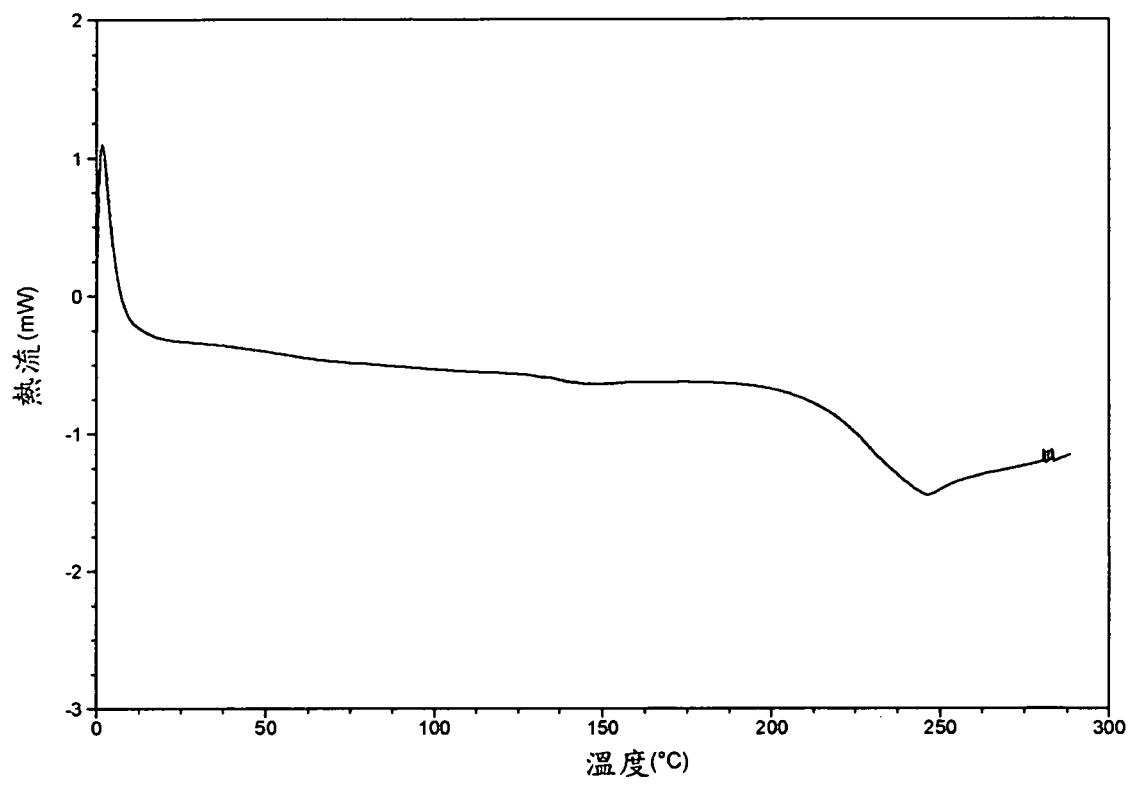


圖3

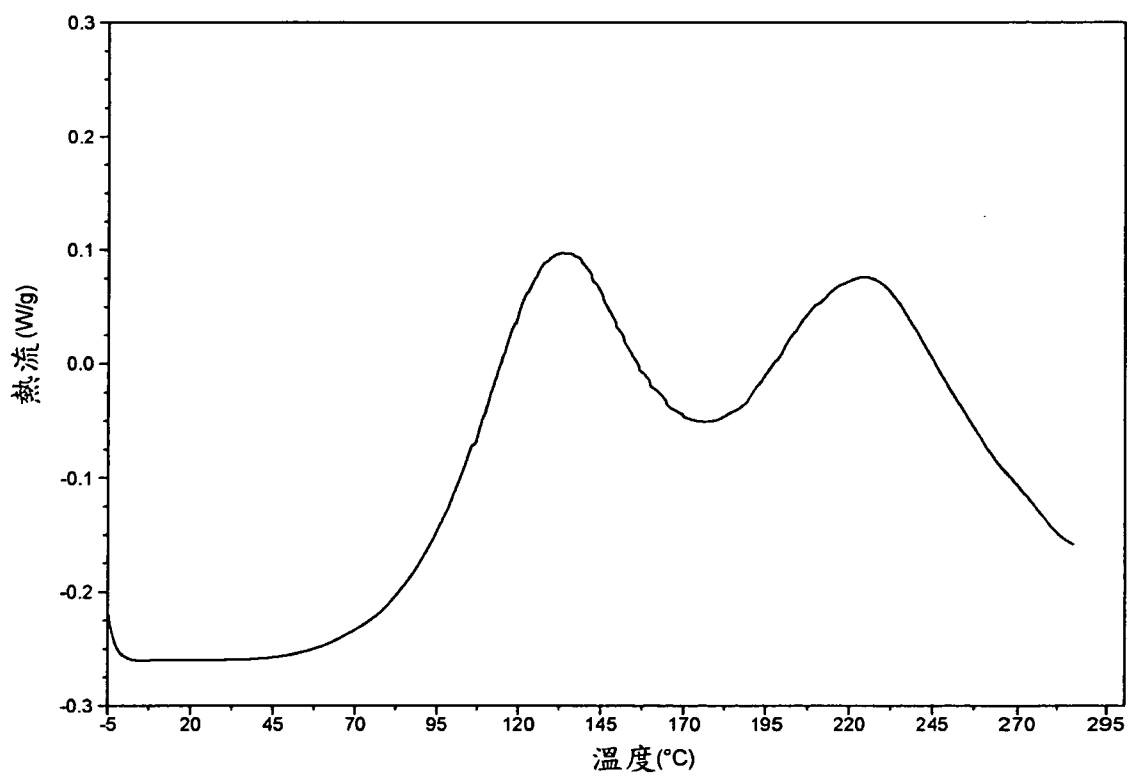


圖4

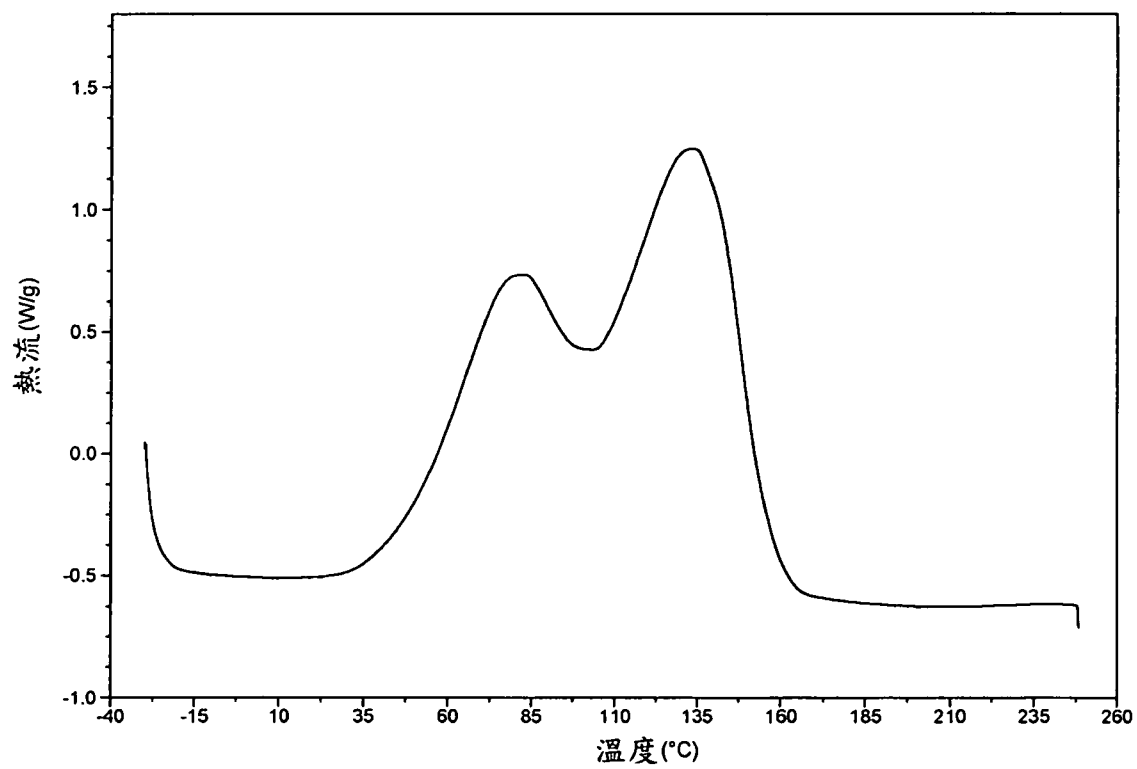


圖5

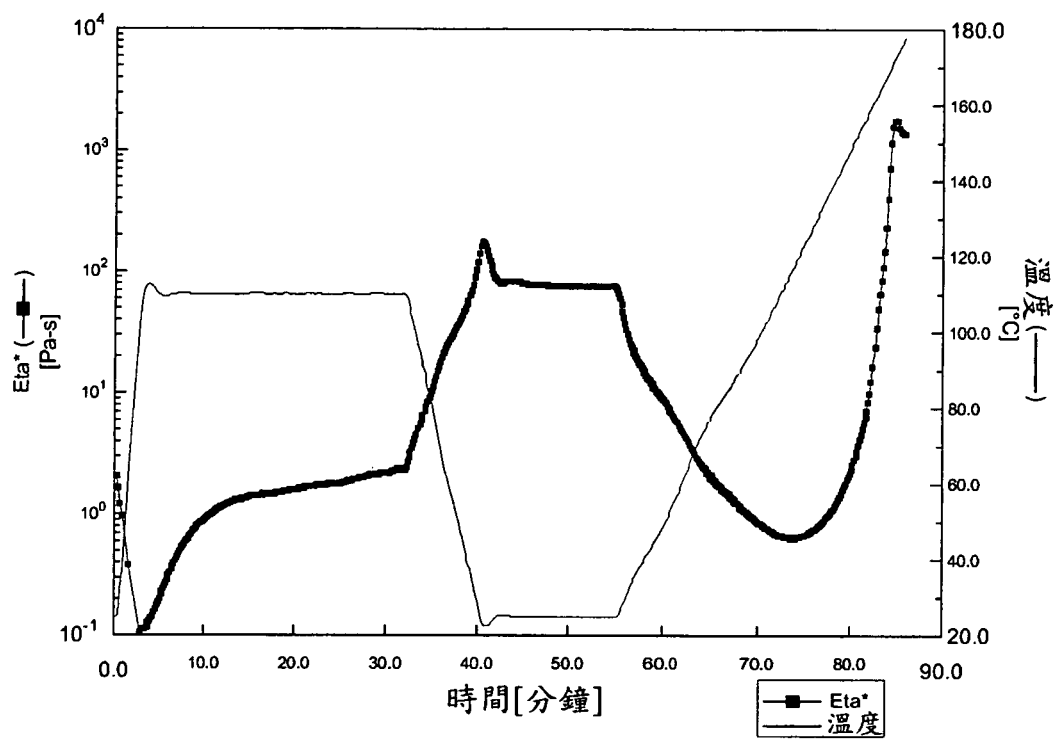


圖6

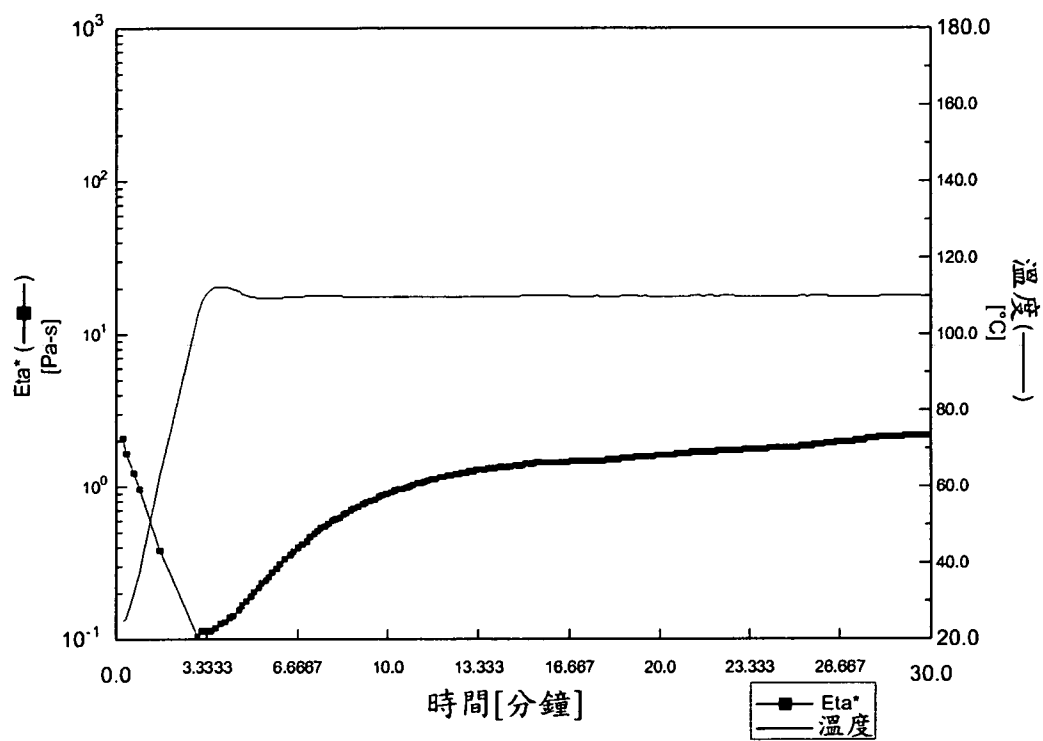


圖 7

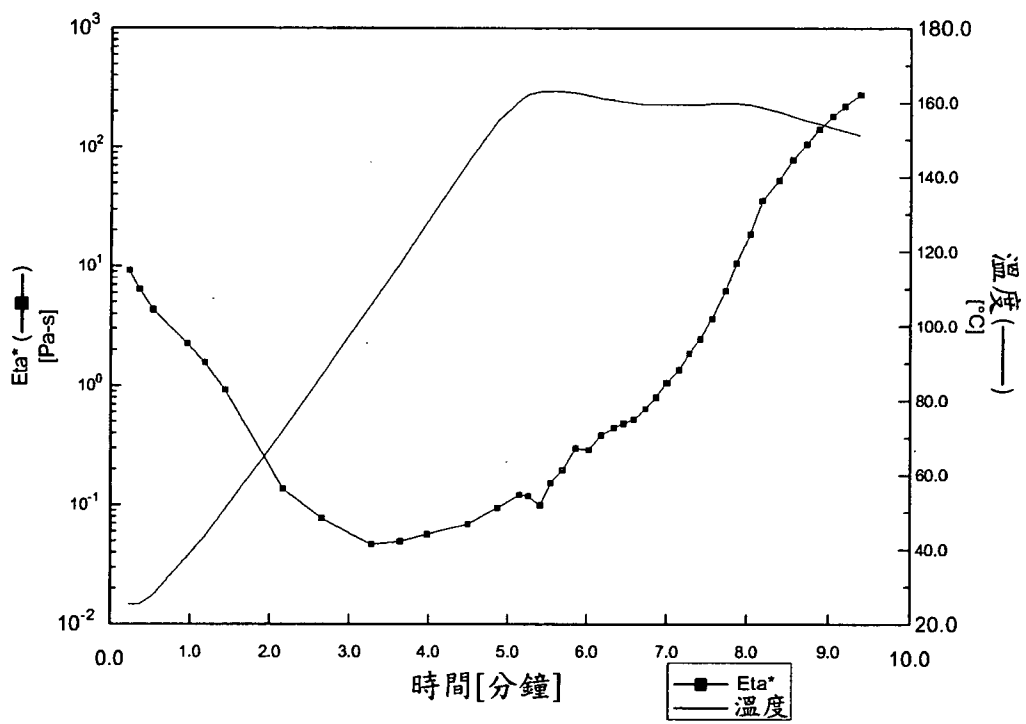


圖 8