



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107382676 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710332522.5

C07C 37/11(2006.01)

(22)申请日 2017.05.12

C07D 301/28(2006.01)

(30)优先权数据

C07D 303/27(2006.01)

62/335,425 2016.05.12 US

C08L 63/00(2006.01)

15/581,171 2017.04.28 US

(71)申请人 长春人造树脂厂股份有限公司

地址 中国台湾台北市

(72)发明人 陈有仁 钟淞广 洪长霖 杜安邦

黄坤源

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 韩蕾 姚亮

(51)Int.Cl.

C07C 39/15(2006.01)

C07C 37/20(2006.01)

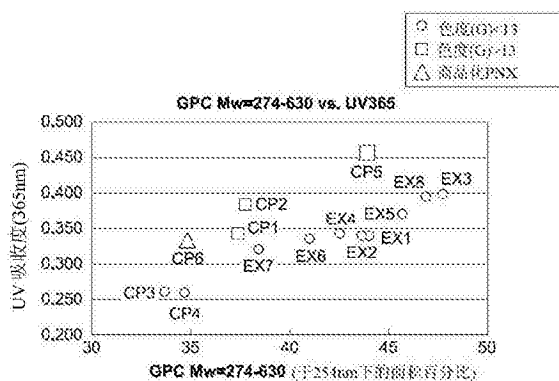
权利要求书3页 说明书16页 附图8页

(54)发明名称

多酚缩合物及其环氧树脂

(57)摘要

本发明关于多酚缩合物及其环氧树脂,本发明是利用多个催化剂合成多酚缩合物能控制重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn),从而令多酚缩合物兼具浅色及高UV吸收度的特性。



1. 一种由醛类和酚类化合物制得的多酚缩合物, 多酚缩合物的胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的多酚缩合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的35%至50%, 且加德纳指数不超过13。

2. 根据权利要求1所述的多酚缩合物, 其特征在于, 酚类化合物选自于下列所组成的群组: 苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、对苯基苯酚、对枯基苯酚、对异丙基苯酚、对壬基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚及前述的混合物。

3. 根据权利要求1所述的多酚缩合物, 其特征在于, 醛类选自于下列所组成的群组: 乙二醛、2-丁烯二醛、2,4-己二烯二醛、2,4,6-辛三烯二醛、苯甲酰甲醛、对苯二甲醛、邻苯二甲醛、间苯二甲醛、萘基二缩醛及前述的混合物。

4. 根据权利要求1所述的多酚缩合物, 其特征在于, 多酚缩合物在365nm的UV吸收度至少为0.320, 或者在350nm的UV吸收度至少为0.550。

5. 根据权利要求1所述的多酚缩合物, 其特征在于, 多酚缩合物的重均分子量相对于数均分子量为1.1至1.3。

6. 一种由根据权利要求1至5中任一项所述的多酚缩合物进行环氧化所制得的环氧化合物, 其胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的环氧化合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的60%至70%, 且加德纳指数不超过14。

7. 根据权利要求6所述的环氧化合物, 其特征在于, 环氧化合物在365nm的UV吸收度至少为0.240, 或者在350nm的UV吸收度至少为0.430。

8. 一种由醛类和酚类化合物制备多酚缩合物的方法, 其包括令醛类和酚类化合物于多个酸催化剂的存在下进行缩合反应, 以获得多酚缩合物, 所述醛类相对于酚类化合物的摩尔比为0.11至0.17, 所述的多个酸催化剂的用量为醛类的0.05%至30%; 所述的多酚缩合物的胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的多酚缩合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的35%至50%, 且加德纳指数不超过13。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于, 酚类化合物选自于下列所组成的群组: 苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、对苯基苯酚、对枯基苯酚、对异丙基苯酚、对壬基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚及前述的混合物。

10. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于, 醛类选自于下列所组成的群组: 乙二醛、2-丁烯二醛、2,4-己二烯二醛、2,4,6-辛三烯二醛、苯甲酰甲醛、对苯二甲醛、邻苯二甲醛、间苯二甲醛、萘基二缩醛及前述的混合物。

11. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于, 酸催化剂选自于下列所组成的群组: 对甲苯磺酸、草酸、盐酸、硫酸、磷酸、三氯醋酸、酸官能基的阳离子交换树脂及前述的混合物。

12. 一种由权利要求8至11中任一项所述的方法制得的多酚缩合物进行环氧化所制得的环氧化合物。

13. 一种由乙二醛和酚类化合物制得的乙二醛-酚缩合物, 其胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的乙二醛-酚缩合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的35%至50%, 且加德纳指数不超过13。

14. 根据权利要求13所述的乙二醛-酚缩合物, 其特征在于, 酚类化合物选自于下列所组成的群组: 苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、对苯基苯酚、对枯基苯酚、对异丙基苯酚、对壬基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚及前述的混合物。

15. 一种由权利要求13或14所述的乙二醛-酚缩合物进行环氧化所制得的环氧化合物, 其胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的环氧化合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的60%至70%; 在365nm的UV吸收度至少为0.240, 或者在350nm的UV吸收度至少为0.430, 且加德纳指数不超过14。

16. 根据权利要求15所述的环氧化合物, 其特征在于, 酚类化合物选自于下列所组成的群组: 苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、对苯基苯酚、对枯基苯酚、对异丙基苯酚、对壬基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚及前述的混合物。

17. 一种由乙二醛和酚类化合物制得的乙二醛-酚缩合物, 其特征在于, 所述的乙二醛-酚缩合物的加德纳指数不超过13, 在365nm的UV吸收度至少为0.320, 且所述的乙二醛-酚缩合物的胶体渗透层析在254nm的检测波长下重均分子量在274至630的范围积分面积占整体积分面积的35%至50%; 或者, 在350nm的UV吸收度至少为0.550, 其胶体渗透层析在254nm的检测波长下, 前述Mw范围内的积分面积占整体积分面积的35%至50%。

18. 一种由乙二醛和酚类化合物制备乙二醛-酚缩合物的方法, 其包含: 令乙二醛和酚类化合物于多个酸催化剂的存在下进行缩合反应, 以获得乙二醛-酚缩合物, 所述乙二醛相对于酚类化合物的摩尔比为0.11至0.15, 所述多个酸催化剂的用量为乙二醛的0.05%至30%, 所述多个酸催化剂中其中一者的pKa值不超过1.0; 所述的乙二醛-酚缩合物的胶体渗透层析在254nm的检测波长下以聚苯乙烯和苯酚计算, 所述的乙二醛-酚缩合物的重均分子量在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的积分面积占整体积分面积的35%至50, 且加德纳指数不超过约13。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其特征在于, 所述的酸催化剂选自于下列所组成的群组: 对甲苯磺酸、草酸、盐酸、硫酸、磷酸、三氯醋酸、酸官能基的阳离子交换树脂及前述的混合物。

20. 一种阻燃组合物, 其包含环氧化合物及环氧树脂, 以100份的阻燃组合物为基准, 所述的阻燃组合物包含:

(a) 2至15份的由权利要求15或16的环氧化合物; 及

(b) 0至98份的环氧树脂, 其选自于 (i) 无卤环氧树脂、(ii) 含溴环氧树脂、(iii) 含磷环氧树脂及 (iv) 前述的混合物。

21. 一种复合物, 其包含填料和聚合物基体, 其特征在于, 所述的聚合物基体包含权利要求13所述的乙二醛-酚缩合物。

22. 一种复合物, 其包含填料和聚合物基体, 其特征在于, 所述的聚合物基体包含由权利要求13所述的乙二醛-酚缩合物所环氧化而成的环氧化合物。

多酚缩合物及其环氧树脂

技术领域

[0001] 本发明是关于一种多酚缩合产物(即,多酚缩合物(polyphenolic condensate)或PNX)、其环氧化产物(即,多官能环氧树脂(multi-functional epoxy resin)或MFE)、其工艺方法以及其应用。本发明公开的实施方案旨在改善用于电子基板(例如铜箔基板(copper clad laminate,CCL)或印刷电路板(printed circuit board,PCB))并且于光显影工艺中作为紫外光阻隔剂的PNX(混合物)及MFE(混合物)的特性,从而降低PNX及MFE的色度[加德纳色度(Gardner Index)]、提升PNX及MFE的UV吸收度(于340nm至370nm的波长的紫外光吸收度,尤指350nm及365nm的波长的UV吸收度)。

背景技术

[0002] 美国专利公告案第5,012,016号、第6,001,950号、第6,140,421号、第6,232,399号、第6,316,583号、第6,201,094号、第6,239,248号、第6,379,800号、第6,608,161号和美国专利公开案第20110098380号揭露关于多酚的缩合反应;商品化的多酚缩合产物可购自瀚森(Hexion,又名博登化学(Borden Chemical))、商标/商品名为DURITE SD-357B以及南亚塑料(Nan Ya Plastics)的TPN1。美国专利公告案第6,201,094号的实施例8及第6,001,873号揭露环氧化反应的相关内容;商品化的多官能环氧树脂(MFE)则可购自瀚森(博登化学)的EPON1031(A70)、亨斯迈(Huntsman)的XB-4399、壳牌(Shell)的1031(A70)、长春人造树脂厂的TNE190A70。美国专利公开案第20080064792号、美国专利公告案第7,662,902号及PCT专利公开案第2016141257号另揭露有关PNX及/或MFE于阻燃组合物的应用。上述引用的专利公告案及公开案所揭露的内容可被引入作为本案的参考。

[0003] 图1说明典型多层印刷电路板的工艺。PNX及/或MFE不仅提供良好的热性质,亦能提供良好的光学性质,高UV吸收度(于340nm至370nm的波长的UV吸收度)能避免于薄层或多层电路板的光显影工艺中对印刷电路板的另一侧造成破坏,如图2A与图2B的比较结果所示。

[0004] 此外,研究发现PNX和由其制备MFE虽具有高UV吸收度,但其于可见光或紫外光自动光学检测系统(AOI system)下的颜色太深,导致由环氧树脂基板制备的印刷电路识别效率较低。另一方面,有些产品虽然颜色较浅,但其于PCB蚀刻工艺中的UV吸收/阻挡效率太低,致使PCB工艺中紫外光照射于光罩下时产生鬼影(ghosting image)的问题。因此,目前仍难以生产出兼具浅色及高UV吸收度的PNX和由其制备MFE。

[0005] 有鉴于此,目前仍需设法改善PNX和由其制备MFE,使其可应用于PCB工艺和AOI系统。

发明内容

[0006] 本发明的多酚缩合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)满足关系式 Mw/Mn 比值大约为1.1至1.4,较佳约为1.1至约为1.3。

[0007] 更具体地,于254纳米(nm)的检测波长下,此多酚缩合物的Mw在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的}$

分子量)+2(酚类化合物的分子量)-2×(水的分子量)]至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的胶体渗透层析(Gel Permeation Chromatography, GPC)的积分面积占GPC整体积分面积的一定比例(约35%至50%)。于其中一实施方式中,前述多酚缩合物为醛酚缩合物,例如:乙二醛-酚缩合物。

[0008] 此外,本发明另提供一种利用多个催化剂制备多酚缩合物的方法。

[0009] 本发明另利用前述缩合物制备一种新颖的多官能环氧树脂或环氧化合物。于其中一实施方式中,多官能环氧树脂或环氧化合物的 M_w/M_n 比值大约为1.3至1.7,较佳约为1.3至约1.5;且于254nm的检测波长下,多官能环氧树脂或环氧化合物的 M_w 在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$ 的范围的GPC积分面积占多官能环氧树脂或环氧化合物的GPC整体积分面积的一定比例(约60%至70%)。

[0010] 本发明另提供一种由醛类和酚类化合物制备多酚缩合物的方法,其包括令醛类和酚类化合物于多个酸催化剂的存在下进行缩合反应,以获得多酚缩合物,所述醛类相对于酚类化合物的摩尔比约为0.11至0.17,所述多个酸催化剂的用量为醛的0.05%至30%。

[0011] 具体而言,本发明提供一种由乙二醛和酚类化合物制备乙二醛-酚缩合物的方法,其包括令乙二醛和酚类化合物于多个酸催化剂的存在下进行缩合反应,以获得乙二醛-酚缩合物,所述乙二醛相对于酚类化合物的摩尔比约为0.11至0.15,所述多个酸催化剂的用量为乙二醛的0.05%至30%,所述多个酸催化剂中其中一者的pKa值不超过1.0。

[0012] 此外,本发明还提供一种由所述多官能环氧树脂所制备的积层体、阻燃组合物和阻燃产品。所述的阻燃组合物包含环氧化合物及环氧树脂,以100份的阻燃组合物为基准,所述的阻燃组合物包含:(a) 2至15份的由如前述的环氧化合物;及(b) 0至98份的环氧树脂,其选自于(i) 无卤环氧树脂、(ii) 含溴环氧树脂、(iii) 含磷环氧树脂及(iv) 前述的混合物。

[0013] 本发明再提供一种复合物,其包含填料和聚合物基体,其中所述的聚合物基体包含如本发明中的乙二醛-酚缩合物或如本发明的乙二醛-酚缩合物所环氧化而成的环氧化合物。

附图说明

[0014] 图1为制备PCB的整个工艺示意图。

[0015] 图2A为基板没有足够UV阻隔时发生印字贯穿(print through)的示意图。

[0016] 图2B为基板具有UV阻隔的示意图。

[0017] 图3A为制备多酚缩合物的多催化系统中A工艺示意图。

[0018] 图3B为制备多酚缩合物的多催化系统中B工艺示意图。

[0019] 图4A为UV在365nm的检测波长下, M_w 为274至630的PNX的GPC积分面积比例与UV吸收度的关系图。

[0020] 图4B为UV在350nm的检测波长下, M_w 为274至630的PNX的GPC积分面积比例与UV吸收度的关系图。

[0021] 图5A为GPC在254nm的检测波长下,实施例(EX) 1、2、3、5、比较例(CP) 3、5及6经正规化与TPE的GPC谱图。

[0022] 图5B为GPC在365nm的检测波长下,实施例1、3、6与比较例6的GPC谱图。

[0023] 图5C为GPC在254nm的检测波长下,实施例9、10、11、比较例7、8、10经正规化的GPC谱图。

具体实施方式

[0024] 以下配合图及本发明的较佳实施例,进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段。

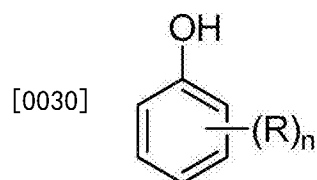
[0025] 请参阅图3A及3B所示,其为制备多酚缩合物的多催化系统的工艺示意图,其中A工艺优于B工艺。

[0026] 催化剂A的酸性强于催化剂B,催化剂A通常需要碱进行中和;而除了磷酸(H_3PO_4)外的催化剂B,可以通过热分解或蒸馏去除。于工艺中,可利用氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钾(KOH)、碳酸钾(K_2CO_3)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、碳酸钙(CaCO_3)或其它液态或固态型式的同类试剂进行中和反应。

[0027] 于前述A工艺或B工艺中所用的催化剂A的pKa值大约不大于1.0。举例而言,催化剂A可以是盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、三氟醋酸(trifluoroacetic acid)、对甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid (PTSA))、阳离子交换树脂或前述的混合物(前述最后四种试剂较佳,尤其是PTSA)。

[0028] 于前述A工艺或B工艺中所使用的催化剂B的pKa值大约在1.0至5.0的范围内。举例而言,催化剂B可以是磷酸、醋酸、柠檬酸、乙醇酸(glycolic acid)、乳酸、丙二酸、草酸(OXA)、丁二酸、顺丁烯二酸(maleic acid)、水杨酸(salicylic acid)、反丁烯二酸(fumaric acid)或前述的混合物。于其中一实施方式中,催化剂B为顺丁烯二酸、乙醇酸和/或草酸。于其他实施方式中,催化剂B为草酸。以下将结合实施例更进一步详细说明有关步骤。

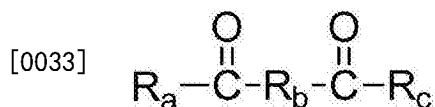
[0029] 本发明的酚类化合物可由以下结构式示之:



[0031] 其中,各个R为取代基,n为0至4的整数。当n为1至4时,取代基R可为相同或不同,取代基R可选自不含有或含有多个官能基的 C_1 至 C_{16} 烷基取代基,所述官能基包括烯基(alkenyl)、烯氧基(alkenyloxy)、烷氧基(alkoxy)、烷基(alkyl)、酰胺基(amide)、氨基(amino)、芳烷基(aralkyl)、芳烷氧基(aralkyloxy)、芳基(aryl)、芳氧基(aryloxy)、羰基(carbonyl)、羧基(carboxylic)、氰基(cyano)、环烷基(cycloalkyl)、卤基(halogen)、羟基(hydroxyl)、异氰基(isocyano)、硝基(nitro)、氧化磷基(phosphine oxide)、亚磺酰基(sulfinyl)、磺酰基(sulfonyl)及/或亚砷基(sulfoxide)。前述 C_1 到 C_{16} 烷基取代基可以为直链、支链、环状或芳香环形式。举例而言,本发明可用的酚类化合物包括苯酚(phenol)、邻甲基苯酚(o-methylphenol)、间甲基苯酚(m-methylphenol)、对甲基苯酚(p-methylphenol)、对叔丁基苯酚(para-tert-butyl-phenol)、对辛基苯酚(p-octylphenol)、对苯基苯酚(p-phenylphenol)、对枯基苯酚(p-cumylphenol)、对异丙基苯酚(p-isopropylphenol)、对壬基苯酚(p-nonylphenol)、2,3-二甲基苯酚(2,3-

dimethylphenol)、2,4-二甲基苯酚(2,4-dimethylphenol)、2,5-二甲基苯酚(2,5-dimethylphenol)、2,6-二甲基苯酚(2,6-dimethylphenol)、3,4-二甲基苯酚(3,4-dimethylphenol)、3,5-二甲基苯酚(3,5-dimethylphenol)、邻乙基苯酚(o-ethylphenol)、间乙基苯酚(m-ethylphenol)、对乙基苯酚(p-ethylphenol)、2,3,4-三甲基苯酚(2,3,4-trimethylphenol)、2,3,5-三甲基苯酚(2,3,5-trimethylphenol)、3,4,5-三甲基苯酚(3,4,5-trimethylphenol)或前述的混合物。

[0032] 本发明的醛类可由以下结构式示之：

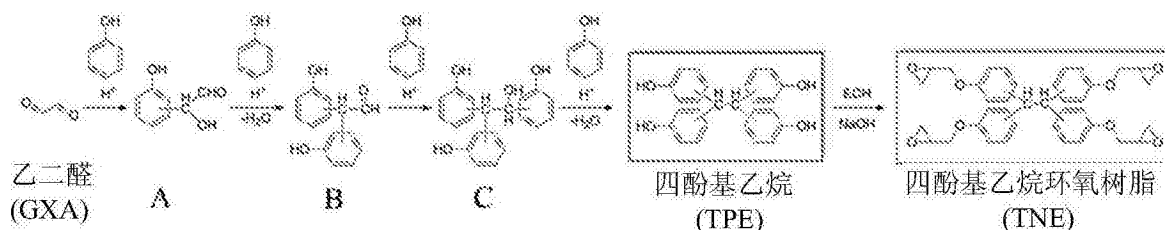


[0034] 其中 R_a 和 R_c 可以相同或不同。当 R_a 和 R_c 的其中一者为氢时, R_a 和 R_c 的另一者可以选自氢、经取代或未经取代的 C_1 - C_{12} 烷基、经取代或未经取代的 C_6 - C_{18} 芳基、经取代或未经取代的 C_2 - C_{12} 烯基、经取代或未经取代的 C_3 - C_{12} 环烷基和经取代或未经取代的 C_6 - C_{16} 芳烷基。当 R_a 和 R_c 都不是氢时, R_a 和 R_c 的其中一者可选自经醛基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、经醛基取代的 C_6 - C_{18} 芳基、经醛基取代的 C_2 - C_{12} 烯基、经醛基取代的 C_3 - C_{12} 环烷基和经醛基取代的 C_6 - C_{16} 芳烷基,而 R_a 和 R_c 的另一者可以选自经取代的或未经取代的 C_1 - C_{12} 烷基、经取代的或未经取代的 C_6 - C_{18} 芳基、经取代的或未经取代的 C_2 - C_{12} 烯基、经取代的或未经取代的 C_3 - C_{12} 环烷基和经取代的或未经取代的 C_6 - C_{16} 芳烷基;且 R_b 为直接键结或共轭连接基团,例如:亚乙烯基(vinylene group)和不饱和的 C_6 - C_{18} 芳基。较佳的, R_b 选自直接键结、亚甲基(methylenidene)和亚乙基(ethylidene)。举例而言,本发明可用的醛类包括乙二醛(glyoxal)、2-丁烯二醛(fumaraldehyde)、2,4-己二烯二醛(hexa-2,4-dienedial)、2,4,6-辛三烯二醛(octa-2,4,6-trienedial)、苯甲酰甲醛(phenylglyoxal)、对苯二甲醛(terephthalaldehyde)、邻苯二甲醛(phthalaldehyde)、间苯二甲醛(isophthalaldehyde)、萘基二缩醛(naphthalene dicarbaldehyde)及其混合物。

[0035] 多酚缩合物(混合物)是由缩合反应所合成,其中醛会先在酸催化剂的作用下阳离子化,然后酚类化合物会由其苯环的邻位或对位逐一攻击醛类上已阳离子化位置,藉此令醛类可以直接连接于一种或多种酚类化合物上。由所述多酚缩合物所制备的环氧化产物称为多官能环氧树脂(multi-functional epoxy resins,MFE,混合物),其是由多酚缩合物和环氧氯丙烷(epichlorohydrin,ECH)于碱性条件下所合成。

[0036] 于其中一实施方式中,酚类化合物为苯酚,醛为乙二醛(GXA),其多酚缩合物及其环氧化产物的反应路径可如下所示:

[0037]

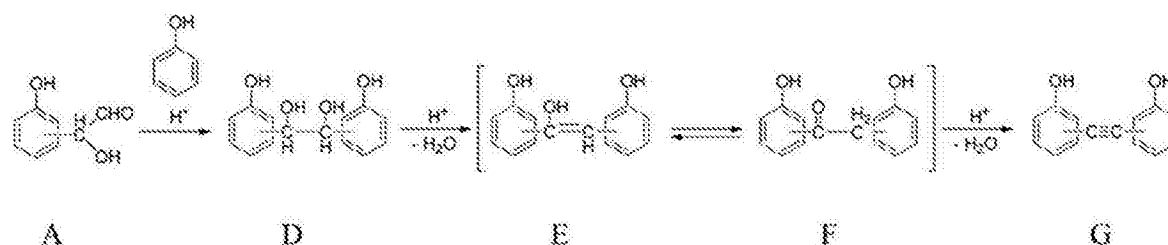


[0038] 于此,乙二醛的所有位置都接上酚类化合物的一种多酚缩合物称之为四酚基乙烷(tetraphenol ethane,TPE),其是由乙二醛和苯酚在酸性条件下合成。四酚基乙烷环氧树脂(tetraphenol ethane epoxy resin,TNE)则由TPE与环氧氯丙烷于碱性条件(例如NaOH)

下进行环氧化反应所合成。TPE的最大UV吸收波长大约在300nm以下,原本TPE及/或TNE并非设计用来阻隔UV光(于340nm至370nm的波长的紫外光),但因TPE及/或TNE具有高交联密度,其能使它们的模制品或涂料产品具有较高的玻璃转化温度(T_g),故能有益于其热性质。此外,TPE及/或TNE具有较刚性的结构,其能有利于产生高荧光强度,使其能很好地应用在PCB工艺的荧光自动光学检测(AOI)系统中。然而,TPE或TNE的四苯酚结构分子并未能提供良好的UV吸收度(于340nm至370nm的波长),而是通过其他缩合物来实现。

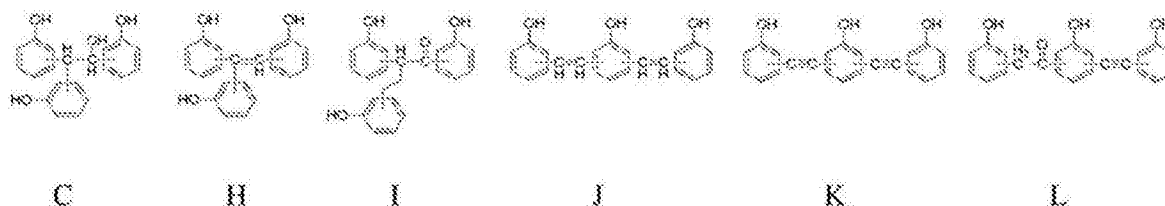
[0039] 高UV吸收度(于340nm至370nm的波长)且浅色的PNX通常是由至少一乙二醛和2至3个酚类化合物所制得。如以下反应路径,化合物A可于酸性条件下与酚类化合物反应先形成化合物D,化合物D再通过酸催化脱水反应形成化合物E,其中化合物E可通过酮-烯醇互变异构(Keto-Enol tautomerism)转变成化合物F,而化合物E或化合物F则再通过酸催化脱水反应形成化合物G。前述一乙二醛和2个酚类化合物缩合的化合物在图5A中GPC在254nm的检测波长下,其GPC的重均分子量约为270至425,且其在图5B中GPC在365nm的检测波长下的UV吸收有所贡献。

[0040]



[0041] 接着,化合物B、C、E或G可通过酸催化酚醛缩合物或酸催化脱水反应形成化合物H。其他由至少一醛类和3个酚类化合物所制得的PNX例如化合物I至化合物L所示。前述至少一乙二醛和3个酚类化合物缩合的化合物在图5A中GPC在254nm的检测波长下,其GPC的重均分子量约为425至630,且其在图5B中GPC在365nm的检测波长下所得的UV吸收度较高。

[0042]



[0043] 以其他酚类化合物及其他醛类所制得具有较高UV吸收度(于340nm至370nm的波长)的多酚缩合物、其可能的结构、多酚缩合物及由所述的缩合物所制得的环氧化产物的GPC重均分子量范围如下表所示:

[0044]

多酚缩合物 (PNX)	
GPC 的 Mw 范围	最小值: $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 最大值: $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$
多官能 环氧树脂 (MFE)	
GPC 的 Mw 范围	最小值: $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 最大值: $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3(\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$

[0045] 于上表中, R_d 及 R_e 可为相同或不同,其可选自于亚甲基、亚乙基、经取代或未经取代的 C_1 - C_6 烷基、经取代或未经取代的 C_1 - C_6 烯基及经取代或未经取代的 C_1 - C_6 炔基, R_f 可选自于亚乙基及经取代或未经取代的 C_1 - C_6 烷基、经取代或未经取代的 C_1 - C_6 烯基, R_{g1} 、 R_{g2} 及 R_{g3} 可为相同或不同,其可选自于氢及环氧丙烷基。于MFE的GPC的Mw范围中,“168”代表3个环氧丙烷基($-C_3H_5O$)取代酚类化合物的3个氢原子的分子量总合。

[0046] 本案申请人利用多个催化剂的合成方法可以直接控制目标产物的含量(GPC面积百分比)。于实施例中所使用的酸性催化剂包括对甲苯磺酸、草酸、盐酸、硫酸、磷酸、三氯醋酸、酸官能基的阳离子交换树脂、醋酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、水杨酸、反丁烯二酸及其混合物。较佳的酸催化剂包括对甲苯磺酸及草酸。于其中一个实施方式中,用于合成多酚缩合物的醛类为乙二醛,酚类化合物为苯酚。如图4A和4B所示,当多酚缩合物的加德纳色度不大于13时,其UV吸收度(在350nm或365nm的检测波长下)与GPC在254nm的检测波长下Mw在274至630的GPC积分面积比例呈正相关。于某些实施方式中,当多酚缩合物的加德纳色度不大于13时,其在365nm的UV吸收度至少为0.320,且GPC在254nm的检测波长下,Mw在274至630的GPC积分面积大约占35%至50%;及/或,在350nm的UV吸收度至少为0.550,且GPC在254nm的检测波长下,Mw在274至630的GPC积分面积大约占35%至50%。

[0047] 前述多酚缩合物的GPC在254nm的检测波长下,较佳的,Mw大于900的GPC积分面积不超过GPC整体积分面积的20%。较佳的,缩合产物在365nm的UV吸收度至少有0.320及/或在350nm的UV吸收度至少有0.550。在某些实施方式中,加德纳指数约为11、12至约13,且粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值通常在约60至约75的范围内, L^* 值也可以在约65至约70的范

围内,或从约60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74至约75的范围内。 a^* 值通常在约2至10的范围内, a^* 值也可以在约4至8的范围内,或从约2、3、4、5、6、7、8、9至约10的范围内。 b^* 值通常在约20至35的范围内, b^* 值也可以在约25至约30的范围内,或从约25、26、27、28、29、30、31、32、33、34至约35的范围内。

[0048] 由前述缩合物制成的MFE,较佳的,环氧化产物在365nm的UV吸收度至少有0.240及/或在350nm的UV吸收度至少有0.430。在某些实施方式中,加德纳指数约为12、13、14至约15,且粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值约72、73、74、75、76至约77, a^* 值为约5、6、7、8至约9, b^* 值为约36、37、38至约39。

[0049] 以下比较本文实施例与市场上可取得的产品(Hexion SD-357B)的特性,其中A/P表示醛类(乙二醛)相对于酚类化合物(苯酚)的摩尔比。于此工艺中,美国专利公告案第6,001,950号要求A/P为0.15至0.22,而本实施例的A/P则在0.12至0.17的范围内。但是,应当理解的是,最小或最大的端点值可以由“约”加以调整,进一步而言,最小和最大的端点值可取自以下数值:0.1235、0.125、0.1275、0.13、0.135、0.1375、0.140、0.1435、0.145、0.1475、0.150、0.1535、0.155、0.1575、0.160、0.1635、0.165和0.1675,较佳为0.135。本实施例的方法利用多个催化剂进行,但比较例中的方法(参照美国专利公告案第6,001,950号、第6,201,094号、第6,239,248号、第6,140,421号、第6,379,800号、第6,316,583号、第6,232,399号,其等所揭露的内容可被引入作为本案的参考)仅使用单独一种催化剂进行,且是由草酸(OXA)或三氯醋酸(trichloroacetic acid,TCA)或三氟醋酸(TFA)中选择一种作为催化剂。

[0050] 在产品性能方面,本发明的实施方案维持或改善了UV和加德纳指数(G)的良好性能。另外,相较于商品化产品及比较例的多酚缩合物,本发明的多酚缩合物在下述 M_w 范围内具有较高的GPC积分面积比例,其 M_w 范围在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 \times (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 \times (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 。此外,相较于商品化产品及比较例的多官能环氧树脂,本发明由前述缩合物所制备的多官能环氧树脂在下述 M_w 范围内也具有较高的GPC积分面积比例,其 M_w 范围在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 \times (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 \times (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$ 。再者,实施例的产物的 M_w/M_n 比值小于商品化产品的 M_w/M_n 比值,所指“ M_w/M_n ”代表多分散指数(Polydispersity index),PNX的 M_w/M_n 比值越大,在环氧化过程中产生的不可溶乳状副产物越多。

[0051] 实施例

[0052] 以下将提供各种不同实施方案的实施例(EX)和比较例(CP)作说明。

[0053] 实施例1(EX1):多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0054] 于装有冷凝管、进料管和机械搅拌器的3L玻璃烧瓶中加入1885g的苯酚(20.05摩尔)、392g的40wt%乙二醛水溶液(2.70摩尔,乙二醛相对于苯酚的摩尔比约为0.135)和作为催化剂的1.7g的对甲苯磺酸单水合物(0.009摩尔,乙二醛的1.08%),再将混合物加热至102-104℃持续回流8小时。然后,将混合物冷却至低于100℃的温度,随后加入85g、2wt%的碳酸钠溶液以中和催化剂;再往反应中加入5g的草酸二水合物(0.04摩尔)并加热至140℃进行常压蒸馏。待2小时后,于160℃在真空下加热1小时,再升温至170℃下加热半小时,以除去未反应的苯酚。在约1小时的时间内,加入100g的水蒸汽进行汽提,随后在完全真空、170℃下加热半小时即可获得产物。产物粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值为71.90, a^* 值为

2.27, b^* 值为25.05。多酚缩合物的其他性质于下表1示之。

[0055] 实施例2 (EX2): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0056] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例1相同的步骤制备, 其差异在于: 对甲苯磺酸单水合物的用量为1.51g (0.008摩尔, 乙二醛的0.96%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为70g, 草酸二水合物的用量为2.5g (0.02摩尔)。

[0057] 实施例3 (EX3): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0058] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例1相同的步骤制备, 其差异在于: 对甲苯磺酸单水合物的用量为0.85g (0.004摩尔, 乙二醛的0.54%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为40g, 草酸二水合物的用量为5g (0.04摩尔)。产物粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值为67.26, a^* 值为4.50, b^* 值为25.67。

[0059] 实施例4 (EX4): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0060] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例1相同的步骤制备, 其差异在于: 对甲苯磺酸单水合物的用量为2.9g (0.015摩尔, 乙二醛的1.85%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为135g, 草酸二水合物的用量为5g。

[0061] 实施例5 (EX5): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0062] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例1相同的步骤制备, 其差异在于: 对甲苯磺酸单水合物的用量为1.2g (0.006摩尔, 乙二醛的0.77%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为60g, 草酸二水合物的用量为10g。

[0063] 实施例6 (EX6): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0064] 于装有冷凝管、进料管和机械搅拌器的3L玻璃烧瓶中加入1880g苯酚 (20.0摩尔)、440g的40wt%乙二醛水溶液 (3.03摩尔, 乙二醛相对于苯酚的摩尔比约为0.152) 和作为催化剂的30g的草酸二水合物 (乙二醛的17.05%), 再将混合物加热至102℃-104℃持续回流4小时, 再将混合物冷却至低于100℃。接着, 往反应中加2.3g的对甲苯磺酸单水合物 (0.012摩尔, 乙二醛的1.31%) 并加热至102℃持温4小时, 再将混合物冷却至低于100℃。随后加入110g 2wt%的碳酸钠溶液以中和催化剂, 并加热至140℃进行常压蒸馏。待2小时后, 于160℃在真空下加热1小时, 再升温至170℃下加热半小时, 以除去未反应的苯酚。在约1小时的时间内, 加入100g的水蒸汽进行汽提。随后在完全真空、170℃下加热半小时即可获得产物。产物粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值为70.48, a^* 值为2.28, b^* 值为25.10。多酚缩合物的其他性质于下表1示之。

[0065] 实施例7 (EX7): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0066] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例6相同的步骤制备, 其差异在于: 草酸二水合物的用量为50g (乙二醛的28.41%), 对甲苯磺酸单水合物的用量为1.4g (乙二醛的0.8%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为60g。

[0067] 实施例8 (EX8): 多个催化剂催化下所合成的多酚缩合物

[0068] 本实施例的多酚缩合物大致上按照与实施例1相同的步骤制备, 其差异在于: 对甲苯磺酸单水合物的用量为1.0g (0.005摩尔, 乙二醛的0.64%), 2wt%碳酸钠溶液的用量为50g, 草酸二水合物的用量为15g (0.12摩尔)。产物粉末CIE $L^*a^*b^*$ 色彩空间的 L^* 值为71.68, a^* 值为2.30, b^* 值为25.02。

[0069] 比较例1 (CP1): 草酸催化下所合成的多酚缩合物

[0070] 于装有冷凝管、进料管和机械搅拌器的3L玻璃烧瓶中加入1885g苯酚(20.05摩尔)、392g的40wt%乙二醛水溶液(2.70摩尔,乙二醛相对于苯酚的摩尔比约为0.135)和作为催化剂的6.5g的草酸二水合物(乙二醛的4.15%),再将混合物加热至102-104℃持续回流8小时,再加热至140℃进行常压蒸馏。待2小时后,于160℃在真空下加热1小时,再升温至170℃下加热半小时,以除去未反应的苯酚。在约1小时的时间内,加入100g的水蒸汽进行汽提,随后在完全真空、170℃下加热半小时即可获得产物。产物粉末CIE L*a*b*色彩空间的L*值为62.43,a*值为6.80,b*值为25.85。多酚缩合物的其他性质于下表1示之。

[0071] 比较例2(CP2):草酸催化下所合成的多酚缩合物

[0072] 本比较例的多酚缩合物大致上按照与比较例1相同的步骤制备,其差异在于:草酸二水合物的用量为50g(乙二醛的31.9%)。

[0073] 比较例3(CP3):对甲苯磺酸催化下所合成的多酚缩合物

[0074] 本比较例的多酚缩合物大致上按照与比较例1相同的步骤制备,其差异在于:使用0.85g的对甲苯磺酸单水合物取代草酸,经过8h的回流后,将反应冷却至低于100℃,随后加入40g 2wt%的碳酸钠溶液以中和催化剂,再加热至140℃,进行如比较例1的后续步骤得到产物。产物粉末CIE L*a*b*色彩空间的L*值为74.32,a*值为3.10,b*值为26.85。

[0075] 比较例4(CP4):对甲苯磺酸催化下所合成的多酚缩合物

[0076] 本比较例的多酚缩合物大致上按照与比较例3相同的步骤制备,其差异在于:对甲苯磺酸单水合物的用量为0.5g。

[0077] 比较例5(CP5):分次加入乙二醛所合成的多酚缩合物(参照美国专利公告案第6,001,950号的实施例1)

[0078] 在90℃下装有冷凝管、进料管和机械搅拌器的3L玻璃烧瓶中加入1728g的苯酚(18.36摩尔)、69.1g作为催化剂的草酸二水合物(乙二醛的38.05%),然后30分钟内加入227g的40wt%乙二醛溶液(1.57摩尔),并保持90℃下1.5小时。然后,在90℃下经40分钟真空蒸馏得到约180g的馏出物。25分钟后,在90℃加入227g的40wt%乙二醛水溶液(1.57摩尔),并再度持温于90℃下1.5小时。于反应中,所有乙二醛相对于苯酚的摩尔比为0.17。随后经真空蒸馏以除去约190g的馏出物,再于160℃下常压蒸馏1小时,然后在160℃下真空蒸馏,以除去苯酚,再加热至190℃并持温1小时。最后,在约1小时的时间内加入100g水蒸汽进行汽提,获得产物。多酚缩合物的其他性质于下表1示之。

[0079] 比较例6:商品化产品

[0080] 比较例6为Durite®SD-357B,此为Hexion(博登化学)生产的商品化多酚缩合物。产物粉末CIE L*a*b*色彩空间的L*值为73.26,a*值为4.09,b*值为32.28。

[0081] 表1:多酚缩合物

[0082]

	GPC				HPLC	UV 吸收度		色度
	Mw	Mw/Mn 比值	Mw=274-630 (%)	Mw>900 (%)	TPE (wt%)	UV (365nm)	UV (350 nm)	加德纳指数 (G) (甲醇中 5%)
EX1	646	1.207	43.9	14.1	11.8	0.340	0.616	11.6
EX2	644	1.215	43.6	14.1	11.3	0.341	0.614	11.8
EX3	638	1.199	47.7	13.7	9.7	0.399	0.710	12.2
EX4	655	1.208	42.5	15.2	14.6	0.345	0.625	11.4
EX5	645	1.203	45.7	14.3	10.5	0.371	0.662	12.2
EX6	663	1.219	41.0	16.2	13.4	0.337	0.610	12.0
EX7	665	1.238	38.4	16.9	12.5	0.321	0.583	12.0
EX8	640	1.205	46.9	13.7	9.9	0.396	0.705	12.1
CP1	681	1.225	37.3	17.2	9.5	0.344	0.559	13.2
CP2	698	1.201	37.7	18.5	10.2	0.385	0.569	13.8
CP3	700	1.292	33.6	21.5	8.1	0.262	0.444	11.3
CP4	704	1.326	34.6	23.2	6.4	0.261	0.491	11.7
CP5	688	1.218	43.9	19.5	6.2	0.457	0.703	13.4
CP6	725	1.318	34.8	23.6	7.8	0.334	0.519	12.2

[0083] 如上表1所示,实施例1至实施例8具有较低的Mw/Mn比值,显示实施例1至实施例8的分子量分布范围窄。此外,实施例1至实施例8的Mw超出900的GPC含量比例较低。上述二者性质可有利于减少环氧化过程中产生的乳状副产物,如下表2所示。此外,由图4A及4B可更加清楚地看到实施例1至实施例8的UV吸收度(365nm或350nm)与其GPC在254nm的检测波长下Mw=274至Mw=630的积分面积比例呈正相关。如图5A和图5B的GPC谱图所示(图5A的GPC检测波长为254nm,图5B的GPC检测波长为365nm),于此,纯的四酚基乙烷(tetraphenol ethane, TPE, 购自Sigma-Aldrich)于图5A中作为对照。将实施例1、2、3及5(分别为EX1、EX2、EX3和EX5)和多个比较例(CP3、CP5和CP6)相比较可知,实施例1、2、3及5于GPC Mw在274至630范围内的积分面积比例较高,上述GPC分子量范围于图5B中有较强的信号,对应于表1中有较高的UV吸收度,且实施例1至实施例8的产品更具有低加德纳指数(G)。相较之下,比较例1、比较例2和比较例5虽具有可接受的UV吸收度,但其加德纳指数(G)过高,而比较例3和比较例4虽具有较低的加德纳指数(G)但UV吸收度却非常低,市售品比较例6同样具有低的加德纳指数(G),但UV吸收偏低,且Mw/Mn偏大、Mw超出900的GPC含量最大。此外,实施例1至实施例8的CIE L*a*b*色彩空间的L*值约为67至72,a*值约为2至5,b*值约为25至26。实施例1至实施例8的四酚基乙烷的含量约为9wt%至15wt%,而大多数比较例则低于10wt%,四酚基乙烷的含量越高能有助于后续应用端的热性质与荧光性质。

[0084] 实施例9(EX9)-由实施例1合成多官能环氧树脂

[0085] 制备多酚缩合物的环氧树脂的步骤可参见美国专利公告案第6,001,873号。具体而言,其是于装有温度及压力的控制显示设备、具冷凝且可将水、环氧氯丙烷和溶剂组成的共蒸馏混合物油水分离装置的3L四颈烧瓶添加970g实施例1的产物、715g的环氧氯丙烷(7.73摩尔)、4.5g作为催化剂的苄基三乙基氯化铵(benzyltriethylammonium chloride, 0.02摩尔)、300g的醋酸异丙酯,在常压下搅拌混合物以形成均匀溶液,然后在190mm Hg的绝对压力下加热至70℃。待压力和温度达到平衡后,在7小时内以恒定速率向混合物中加入650g的49.5%氢氧化钠溶液,同时反应系统中含有的水经共沸蒸馏而浓缩,将冷凝的共沸物分离为有机相和水相,再将反应系统中的有机相依序循环使用,去除水相。待反应完成后,在减压下蒸馏去除未反应的环氧氯丙烷和溶剂。而后将环氧树脂溶解在甲苯以去离子水萃取成品中的氯化钠,收集位于有机相和水相之间的乳化层副产物,并测量其体积,有机相在减压条件下蒸馏得到环氧树脂。多官能环氧树脂的性质将列于下表2。

[0086] 实施例10至实施例12

[0087] 实施例10至实施例12的环氧树脂产品大致上按照与实施例9相同的步骤制备,其差异在于:实施例10、实施例11、实施例12的环氧树脂产品依序采用前述实施例2、实施例3、实施例4的多酚缩合物所制得。多官能环氧树脂的所有性质将列于下表2。

[0088] 比较例7至比较例9

[0089] 比较例7至比较例9的环氧树脂产品大致上按照与实施例9相同的步骤制备,其差异在于:比较例7、比较例8、比较例9依序采用比较例1、比较例2、比较例6的多酚缩合物所制得。多官能环氧树脂的所有性质将列于下表2。

[0090] 表2:多官能环氧树脂

[0091]

MFE	PNX	GPC			反应物/产物			UV 吸收度		色度			
		Mw	Mw/Mn	Mw=274-882	乳化层(mL)	EEW(g/eq)	HyCl(ppm)	UV365nm	UV350nm	加德纳指数(G)(甲醇中17.5%)	CIE L*	CIE a*	CIE b*
EX9	EX1	851	1.393	65.7	7.9	199.3	245	0.242	0.430	13.1	76.96	5.37	38.39
EX10	EX2	820	1.392	66.9	7.8	198.6	566	0.253	0.442	13.3	-	-	-
EX11	EX3	861	1.398	64.9	7.7	199.9	112	0.286	0.491	13.8	75.55	5.93	36.70
EX12	EX4	905	1.394	63.3	8.9	196.2	378	0.252	0.450	12.9	77.11	5.41	37.89
CP7	CP1	1005	1.530	58.1	10.4	208.7	783	0.266	0.448	14.2	73.11	8.15	38.08
CP8	CP2	1113	1.579	56.7	11.7	209.7	298	0.283	0.446	15.0	72.19	8.66	38.18
CP9	CP6	1265	1.911	50.7	14.2	210.6	552	0.251	0.375	13.3	74.91	7.93	42.18

[0092] 如表2所示,由于所使用的多酚缩合物的加德纳指数较低,故实施例9至实施例12的多官能环氧树脂的加德纳指数也较低。如图5C的GPC谱图所示,实施例9、10及11(分别为EX9、EX10和EX11)和比较例(CP7、CP8和CP10)相比较可知,实施例9、10及11于GPC Mw在274至882范围内的积分面积比例较高,在较低的色度下,对应于表2中有较高的UV吸收度。此

外,与商品化PNX制成的比较例9相比,实施例9至实施例12不仅具有相似或较低的色度且其在365nm和/或350nm下具有更好的UV吸收度。此外,由于使用的多酚缩合物的Mw/Mn比值较低,实施例9至实施例12中环氧化反应的乳化副产物也较少。实施例9至12的CIE L*a*b*色彩空间的L*值约为75至77,a*值约为5至7,b*值约为36至39。

[0093] 实施例13至实施例14

[0094] 以下列出中国台湾发明专利公告案第I307350号(下表3中简称D1)、第I324168号(下表3中简称D2)和美国专利公开案第2008/0064792号(下表3中简称D3,现为美国专利公告案第7,662,902号(下表3中简称D4))所制备的阻燃组成物作为对照,上述专利和公开案所揭露的内容可被引入作为本案的参考,其中硬化剂为PF-5110(由中国台湾长春人造树脂厂股份有限公司制造)。另使用实施例9的多官能环氧树脂取代TNE190A70(由中国台湾长春人造树脂厂股份有限公司制造),改善树脂UV吸收度和色度下,不影响热性质,几乎与原产品相同。

[0095] 表3:阻燃组成物

[0096]

	EX13	D1	EX 14	D2 至 D4
阻燃组成物				
TNE190A70	-	15.8	-	9.5
EX9 70%于丙酮	15.8	-	9.5	-
硬化剂	7.8	7.8	7.8	7.8
钛-氮共聚复合物 (Ti-N copolymerized composite)	5	5	-	-
硅酸盐共聚复合物 (silicate-copolymerized composite)	-	-	5	5
二氧化硅	70	70	78	78
三甲氧基硅烷	0.5	0.5	-	-
三苯基膦 (triphenylphosphine)	-	-	0.3	0.3
棕榈蜡(Carnauba Wax)	0.6	0.6	0.6	0.58
碳黑	-	-	0.3	0.3
特性分析				
Td (°C)	420	418	418	416
耐燃性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0
吸水率 (%)	0.22	0.23	0.22	0.24

[0097] 实施例15至实施例18

[0098] 以下列出中国台湾发明专利公告案第I324164号和美国专利公告号第7,662,902号(下表4中简称D5)所制备的含溴环氧树脂及无卤环氧树脂(上述专利和公开案所揭露的内容可被引入作为本案的参考)作为对照,上述专利和公开案所揭露的内容可被引入作为本案的参考。另使用实施例9的多官能环氧树脂取代TNE190A70(由中国台湾长春人造树脂厂股份有限公司制造),改善树脂UV吸收度和色度后,所有的热性质几乎与原产品相同。

[0099] 表4:含溴环氧树脂及无卤环氧树脂

[0100]

	含溴环氧树脂				无卤环氧树脂			
阻燃组成物	EX15	D5	EX16	D5	EX17	D5	EX18	D5
TNE190A70	-	110	-	120	-	50	-	50
BNE200A70	1000	1000	1000	1000	-	-	-	-
BB400T60	230	230	300	295	-	-	-	-
BEP330A70	-	-	-	-	1000	1000	1000	1000
EX9 70%于丙酮	110	-	120	-	50	-	50	-
D5 中的 PF 硬化树脂	1063	1062.9	1372	1372	372	372.1	455	454.7
MIBK	60	60	45	45	125	125	120	120
特性分析								
耐燃性(UL-94)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
Tg(°C) DSC	180	180	182	182	150	150	152	152
Td(°C) TGA	361	360	360	363	390	390	390	390
热应力测试 (288°C, 20s)	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
吸水率(%)	0.18	0.21	0.19	0.20	0.22	0.20	0.23	0.24
表面电阻率	>1010	>1010	>1010	>1010	>1010	>1010	>1010	>1010
体积电阻率	>1012	>1012	>1012	>1012	>1012	>1012	>1012	>1012
Dk @ 1MHz	4.3	4.3	4.3	4.2	4.6	4.2	4.5	4.3
Df @ 1MHz	0.021	0.021	0.020	0.022	0.020	0.021	0.018	0.022

[0101] 缩合物及环氧化物的分析方法

[0102] 本文采用以下试验方法分析缩合物及环氧化物。

[0103] 胶体渗透层析法 (GPC)

[0104] 仪器: Waters 717自动取样器、Waters 515泵

[0105] 检测器: Waters 2487双λ吸收检测器

[0106] 检测波长: 254nm、365nm

[0107] 检测温度: 25°C

[0108] 254nm的管柱: TSKgel G3000HXL、G2000HXL、G1000HXL

[0109] 365nm的管柱: TSKgel G3000HXL、G2000HXL 2支、G1000HXL

[0110] 管柱温度: 40°C

[0111] 流动相: 四氢呋喃 (THF), 流速为1.0mL/分钟

[0112] 样品浓度: 5mg溶解于3ml的THF

[0113] 注入体积: 60μL

[0114] 积分区域: 16至32分钟 (于254nm的检测波长); 19至40分钟 (于365nm的检测波长)。

[0115] 标准品: 如表5所示, 聚苯乙烯标准品可购自Alfa Aesar、沃特斯 (Waters) 和

Shodex STANDARD, 苯酚可购自Sigma-Aldrich。

[0116] 表5

[0117]

	Mp (Mw)	厂牌
聚苯乙烯	123,000	Alfa Aesar
聚苯乙烯	25,547	Alfa Aesar
聚苯乙烯	15,700	Waters
聚苯乙烯	13,648	Alfa Aesar
聚苯乙烯	9,130	Waters
聚苯乙烯	6,540	Waters
聚苯乙烯	4,920	Waters
聚苯乙烯	3,470	Waters
聚苯乙烯	2,780	Shodex STANDARD
聚苯乙烯	2,280	Waters
聚苯乙烯	1,250	Waters
聚苯乙烯	580	Shodex STANDARD
聚苯乙烯	474	Waters
聚苯乙烯	266	Waters
苯酚	94	Sigma-Aldrich

[0118] HPLC分析参数:

[0119] 仪器:Waters 600

[0120] 检测器:Waters 2487双λ吸收检测器

[0121] 检测波长:254nm

[0122] 管柱:Waters XTerra RP184.6mm×250mm,5μm

[0123] 管柱温度:40℃

[0124] 流动相:水:乙腈=82:18至0:100 (v.v),超过80min

[0125] 流动相流速:1.0mL/分钟

[0126] HPLC用于测量多酚缩合物的TPE含量(wt%)

[0127] 加德纳指数:

[0128] 方法:依据ASTM D6166,以“色度”表示之。

[0129] 浓度:甲醇中多酚缩合物为5wt%

[0130] 甲醇中多官能环氧树脂为17.5wt%

[0131] CIE L*a*b*色彩空间:

[0132] 仪器:NIPPON DENSHOKU COH 300A

[0133] 样品:石英比色皿中的粉末10g(粉末直径≤100μm)

[0134] 紫外-可见分光亮度法(UV-Vis):

[0135] 装置:PerkinElmer紫外-可见分光亮度计Lambda 25

[0136] 比色皿:1cm

[0137] 浓度:10mg样品/100mL THF

- [0138] 检测波长:350nm和365nm分别被称为UV350和UV365。
- [0139] 环氧当量 (EEW) :
- [0140] 依ASTM D1652的方法测量。
- [0141] 可水解氯 (HyCl) :
- [0142] 依ASTM D1726的方法测量,以ppm表示之。
- [0143] CCL分析方法:
- [0144] 介电常数 (Dk)、介质损耗 (Df) :依IPC-TM-650-2.5.5.9的方法测量。
- [0145] 玻璃转化温度 (Tg) :采用差示扫描量热法 (DSC)、IPC-TM-650-2.4.25方法测量,扫描速率为20°C/min。
- [0146] 分解温度 (Td,5%重量损失) :采用热重分析仪 (TGA)、IPC-TM-650-2.3.40方法测量,扫描速率为10°C/min。
- [0147] 吸水率 (wt%) :将样品置于100°C的水中,两小时后测量所增加的重量速率。
- [0148] 热应力 (S-288) :根据JIS-C-6481测量,将电子积层板浸入288°C的焊料炉中并测量其分层的时间。
- [0149] 耐燃性:根据UL94测量。
- [0150] 申请人发现使用多个催化剂系统能控制多酚缩合物的Mw/Mn比值,加德纳指数可通过使用催化剂的用量加以调整,并能减少以往工艺方法中所需的催化剂用量,提升350nm、365nm的UV吸收度。此外,降低Mw/Mn比值更能减少环氧化过程中的乳状副产物的产生。
- [0151] 此外,申请人更发现350nm的UV吸收度及/或365nm的UV吸收度与其Mw范围之间的相关性,在较低加德纳指数特性下,其能通过控制目标产物的Mw增强350nm的UV吸收度及/或365nm的UV吸收度。其中,多酚缩合物在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 的范围的GPC积分面积占整体积分面积的35%至50%。多官能环氧树脂在 $1.3 \times [1 \times (\text{醛类的分子量}) + 2 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量})]$ 至 $1.5 \times [3 \times (\text{醛类的分子量}) + 3 (\text{酚类化合物的分子量}) - 2 \times (\text{水的分子量}) + 168]$ 的范围的GPC积分面积占整体积分面积的60%至70%。
- [0152] 上述实施例仅是为说明本发明的示例,并非于任何方面限制本发明所主张的范围。
- [0153] 所述“包括”、“具有”、“包含”是以开放性、非限制性的意义。所述“一”、“所述的”可被解读为包含多数和单数,“至少一个”是指一个或多个,因此可包含15个独立组分以及等之混合物或组合。以“约”的用语描述数值时,是指可以使用标准惯例将测量值进行四舍五入;例如,“约1.5”为1.45至1.54。无论“约”一词是否与特定数值一起具体阐述,本文的特定数值皆可以“约”或不含任何术语的方式概括。本文公开的所有范围和数值均可包含在内并相互组合;例如,任何落在本文所述范围内的数值或端点皆可用来导出其他小范围。
- [0154] 以上所述仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明做任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明技术方案的范围,当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上

实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围内。

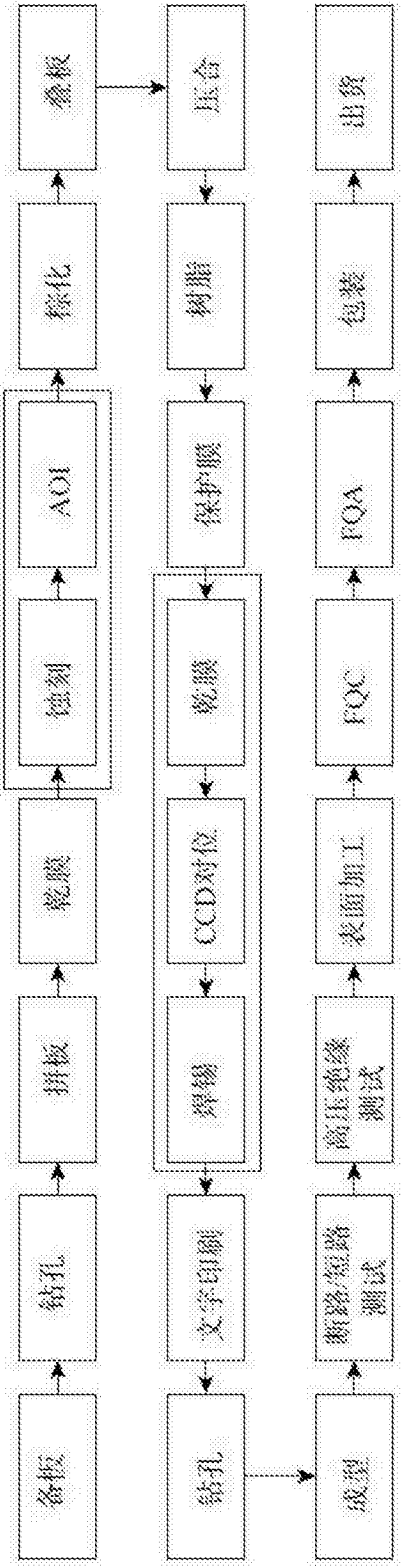


图1

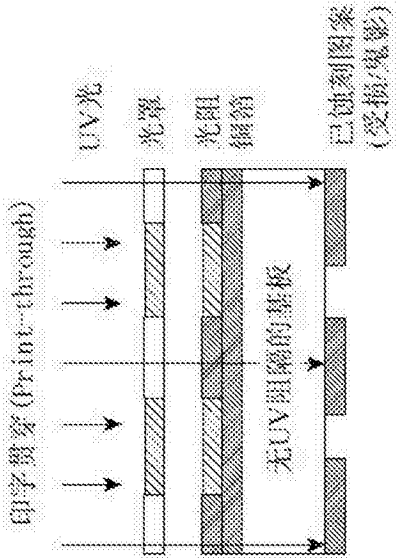


图2A

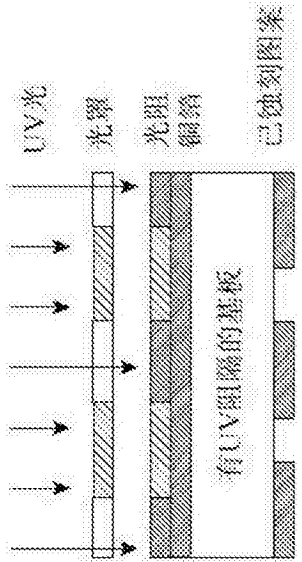


图2B

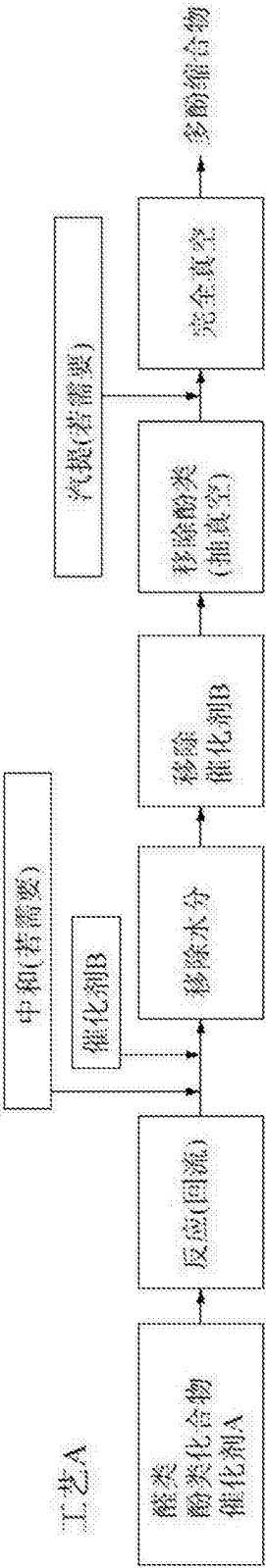


图3A

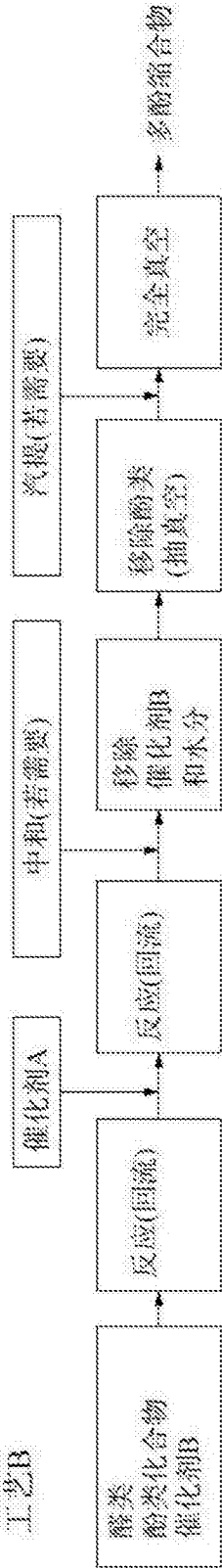


图3B

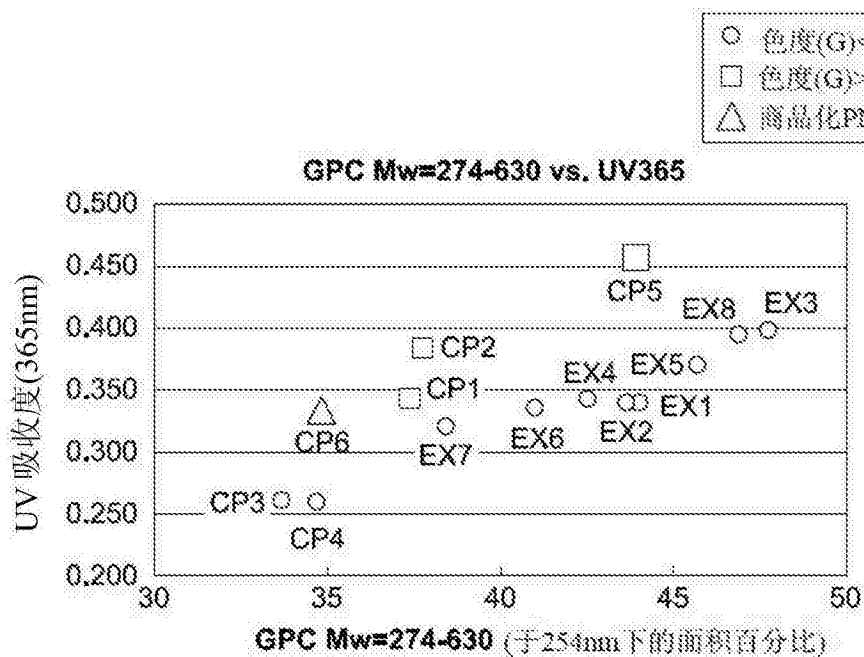


图4A

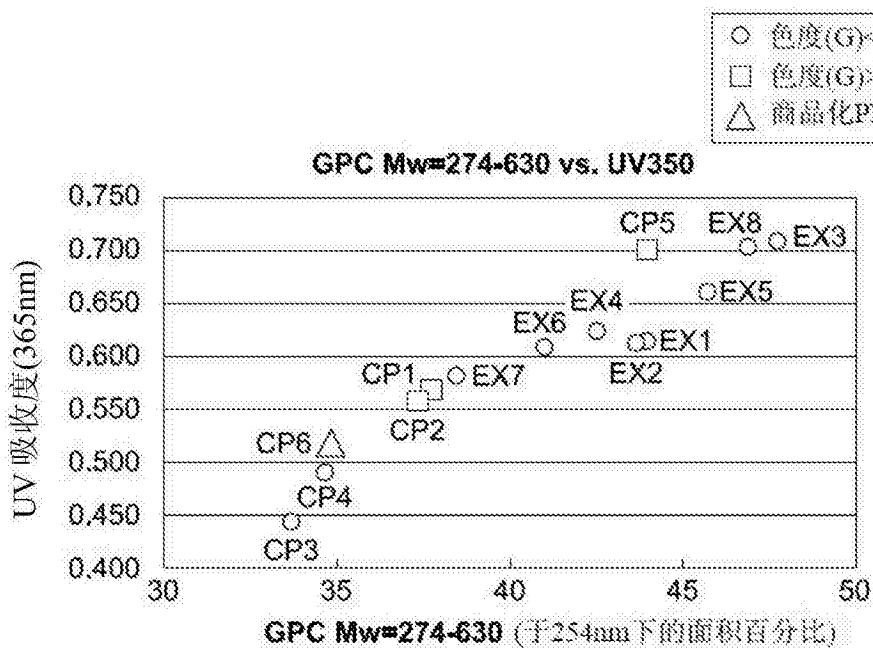


图4B

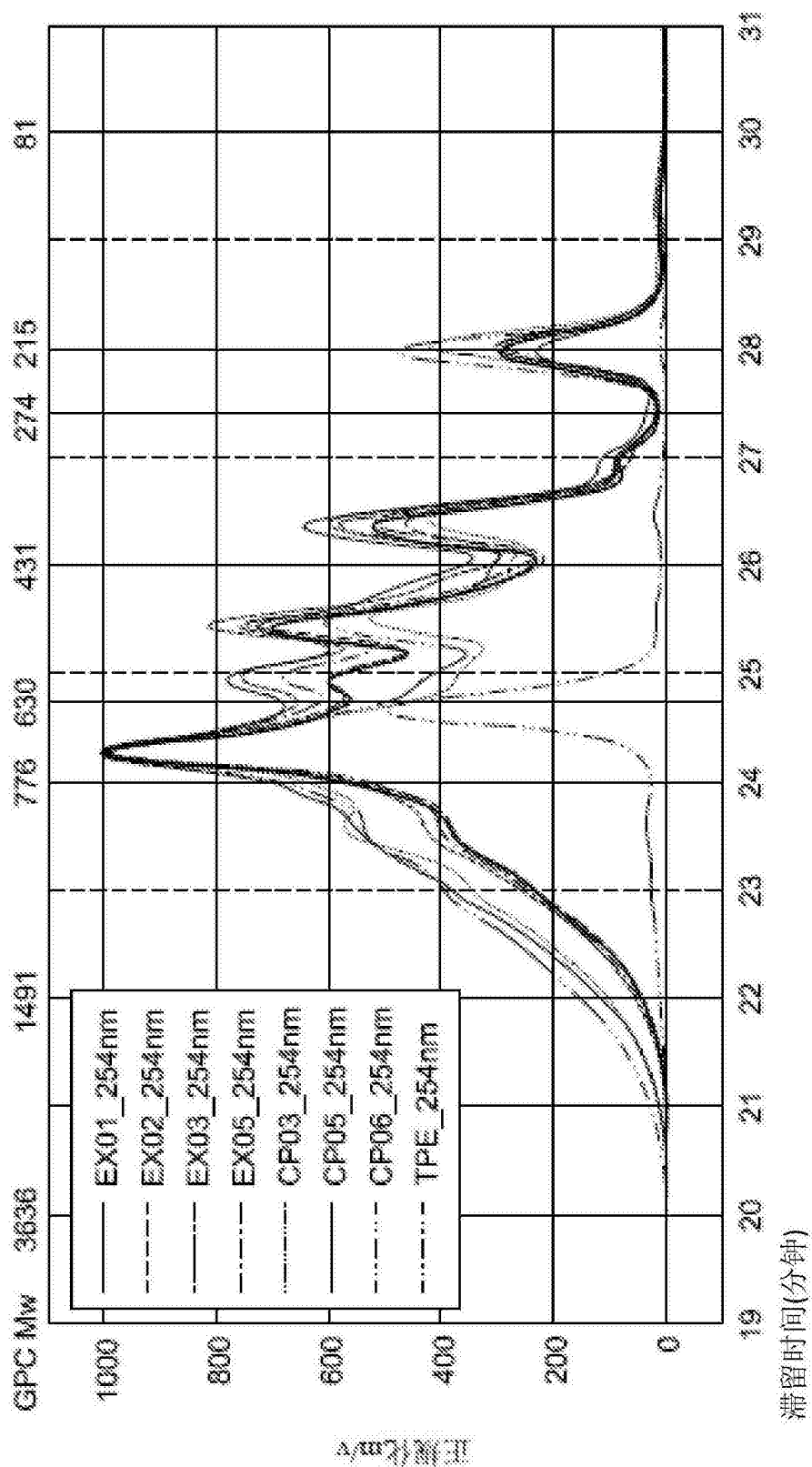


图5A

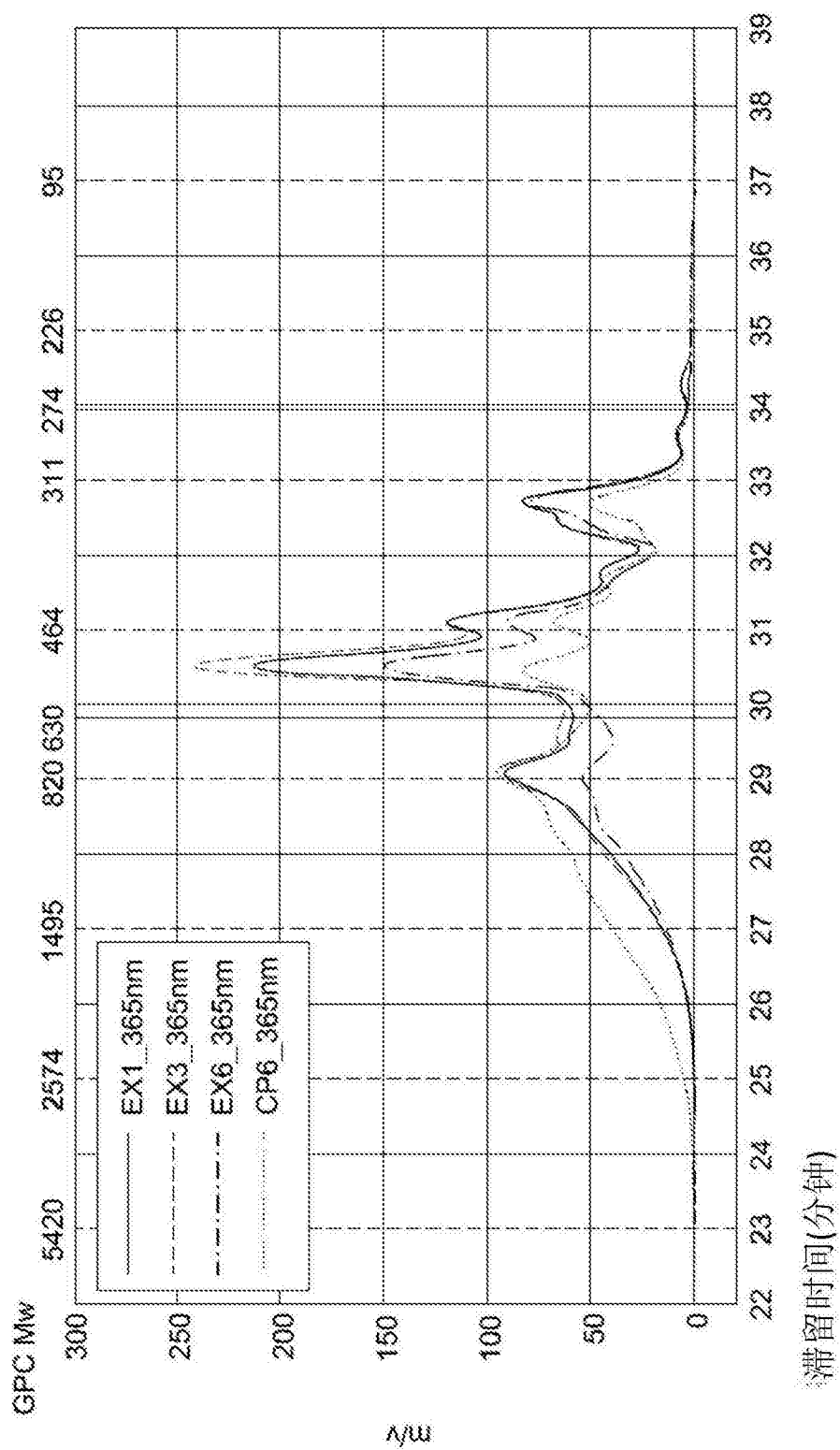


图5B

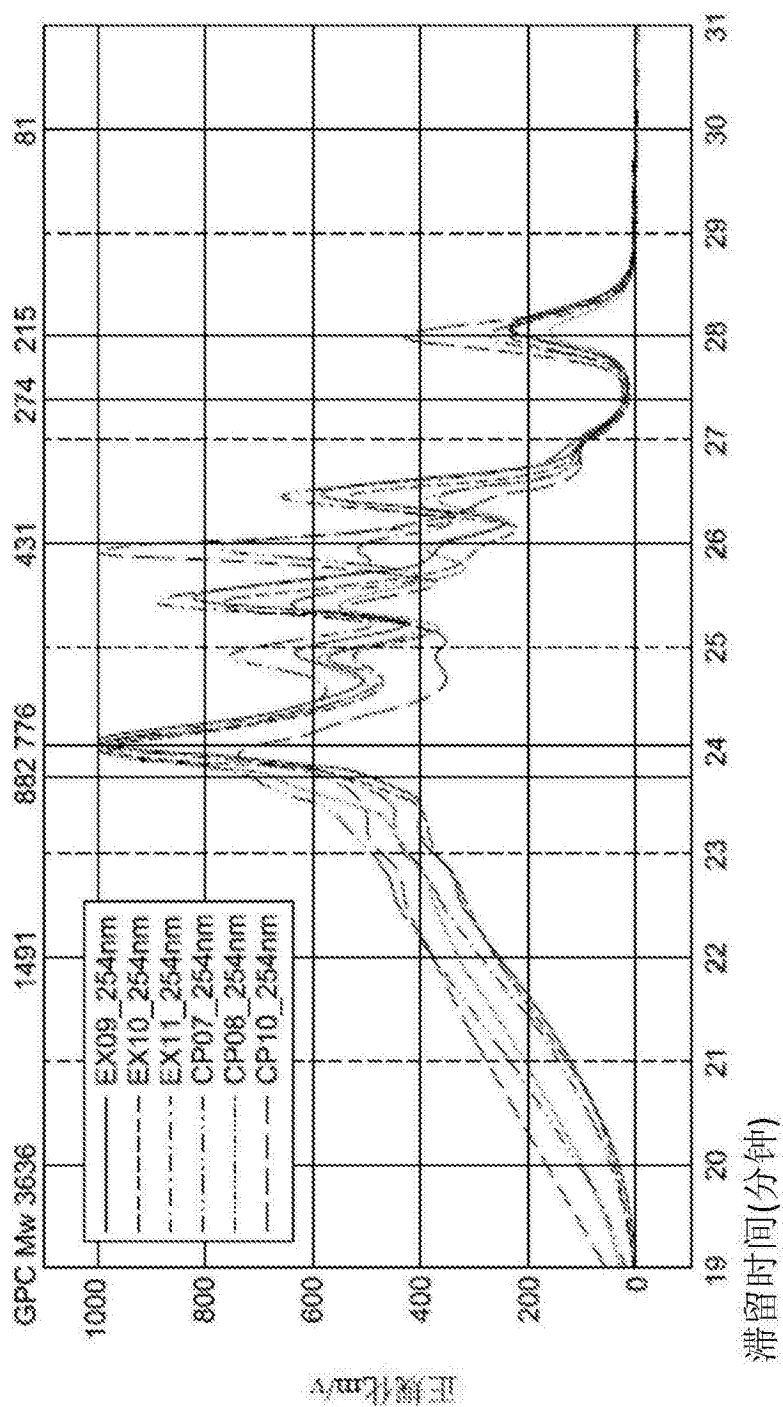


图5C