

聚碳酸酯寡聚物、其制备方法、可固化组成物、环氧固化物及胺解降解环氧固化物的方法

5 技术领域

本发明关于一种寡聚物及其制备方法，尤其是关于一种聚碳酸酯寡聚物、其制备方法、可固化组成物、环氧固化物及胺解降解环氧固化物的方法。

背景技术

10 聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 在目前工业上由双酚 A 与碳酸二苯酯于高温下进行酯交换制备，为一种具有良好光学与机械性质的高分子材料，广泛用于饮水桶、光碟片、数据存取、汽车零件等民生用品。

现今，回收聚碳酸酯主要仍是以机械加工或物理混掺的方式进行物理性回收，通过新材料添加来补足回收料物性的缺陷，虽然操作较为简单，但由于回收过程中聚碳酸酯的物性
15 容易被破坏使得应用上仍受到很大的限制，且回收的聚碳酸酯与环氧树脂混合进行再固化时，往往仍需要以溶剂溶解聚碳酸酯与环氧树脂方可进行后续的固化作业，因此现有的聚碳酸酯回收后的再固化与再利用仍须有溶液参与，操作不便且不利环境。

为了因应未来回收的议题，许多学术文章开始讨论化学性回收法，其通过降解获取双酚 A 单体(BPA)，进而再回到聚碳酸酯的合成中，然而此种方式要得到高纯度的双酚 A 单
20 体需要使用大量溶剂与繁琐的分离纯化步骤，使其工业化的难度提高。

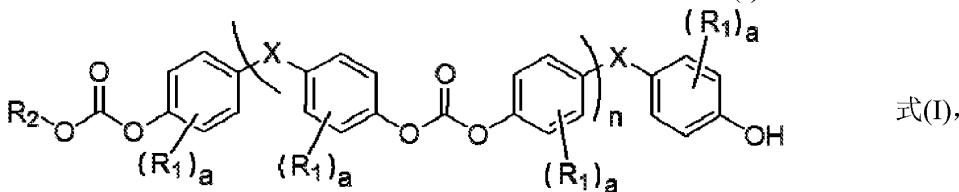
有鉴于此，如何将废弃聚碳酸酯作为环氧树脂的硬化剂并与环氧树脂进行固化，使固化物有可回收分解的特性以达到废弃聚碳酸酯的永续利用，遂成相关业者努力的目标。

发明内容

25 本发明的一目的在于提供一种聚碳酸酯寡聚物及其制备方法，其将废弃聚碳酸酯利用醇解的原理制成聚碳酸酯寡聚物，使其具有更佳的加工性，可作为环氧树脂硬化剂使用。

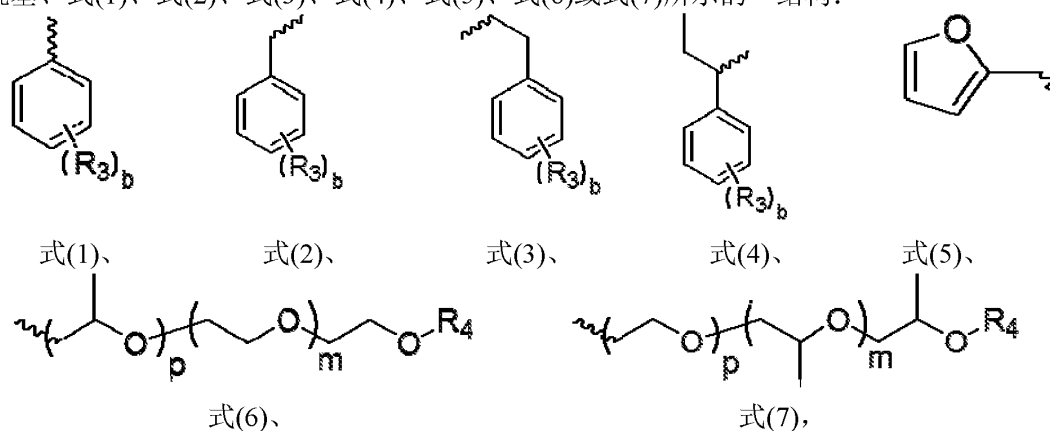
本发明的另一目的在于提供一种可固化组成物、环氧固化物及胺解降解环氧固化物的方法，其将聚碳酸酯寡聚物与环氧树脂进行固化，所得固化物可保留优异的物性并同时具有可再回收特性。

30 本发明的一实施方式提供一种聚碳酸酯寡聚物，其具有如式(I)所示的一结构：

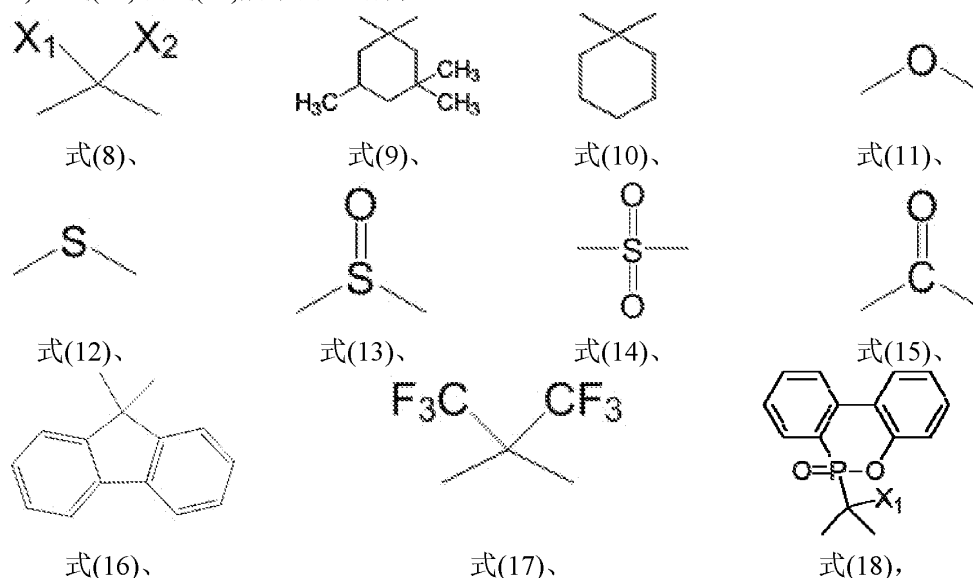


其中，R₁为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至

12 的芳香基或卤素原子, R_2 为碳数 1 至 10 的烷基、碳数 1 至 10 的醚基、碳数 3 至 6 的环烷基、式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)或式(7)所示的一结构:

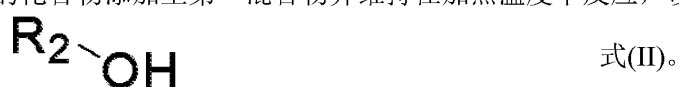


其中, X 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)所示的一结构:



5 其中, R_3 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子, R_4 为氢原子或甲基, a 为 0 至 4 的整数, b 为 0 至 5 的整数, n 为 0 至 60 的任意数, m 及 p 各自独立为 0 至 50 的任意数。X₁ 及 X₂ 各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基。

10 本发明的另一实施方式提供一种前述聚碳酸酯寡聚物的制备方法, 包含进行一溶解步骤、进行一添加步骤、进行一清洗步骤以及进行一过滤步骤。溶解步骤是将一聚碳酸酯溶于一溶剂中, 并升温至一加热温度下搅拌, 以形成一第一混合物。添加步骤是将一如式(II)所示的化合物添加至第一混合物并维持在加热温度下反应, 以形成一第二混合物:



清洗步骤是将第二混合物降温并以一醇类溶剂沉淀清洗，以形成一第三混合物。过滤步骤是将第三混合物过滤并干燥，以得到聚碳酸酯寡聚物。

依据前段所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法，其中溶剂可选自由 N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、苯甲醚、二甲基亚砷、醋酸丙二醇甲醚酯、丙酸丙二醇甲醚酯所组成的一群组。

依据前段所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法，其中加热温度可为 100°C 至 180°C。

依据前段所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法，其中聚碳酸酯与如式(II)所示的化合物的摩尔比可为 1: 10 至 1: 90。

本发明的又一实施方式提供一种可固化组成物，其包含前述聚碳酸酯寡聚物、一环氧树脂与一催化剂，并于一混合温度下混合制样，其中聚碳酸酯寡聚物的碳酸酯基与环氧树脂的环氧基的当量比值为 0.5 至 3.0。

依据前段所述的可固化组成物，其中催化剂可选自由 4-二甲氨基吡啶、咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑所组成的一群组。

依据前段所述的可固化组成物，其中催化剂的添加量可为环氧树脂含量的 0.05 重量百分比至 5.0 重量百分比。

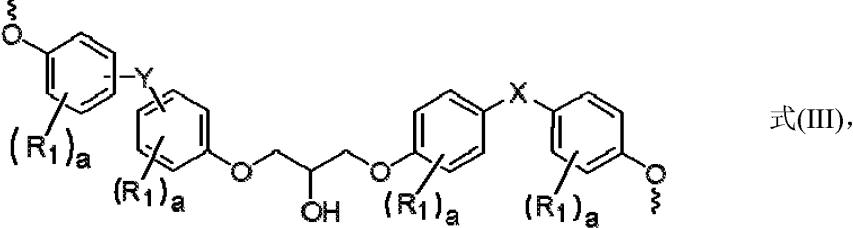
依据前段所述的可固化组成物，其中混合温度可为 90°C 至 170°C。

本发明的再一实施方式提供一种环氧固化物，其通过前述可固化组成物进行一固化反应而得。

依据前段所述的环氧固化物，其中固化反应是加热可固化组成物来完成，且固化反应的一固化温度可为 150°C 至 240°C。

本发明的更一实施方式提供一种胺解降解环氧固化物的方法，包含提供前述环氧固化物以及进行一降解步骤，其中降解步骤是将一含脂肪族胺基的化合物与环氧固化物反应，以胺解降解环氧固化物。

依据前段所述的胺解降解环氧固化物的方法，其中环氧固化物被降解形成一如式(III)所示的苯氧树脂：



其中，Y 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)、式(18)所示的结构或式(19)所示的一结构：



借此，本发明的聚碳酸酯寡聚物是将聚碳酸酯再利用以作为环氧树脂硬化剂，且上述两者混合不需溶剂，可应用于环氧树脂封装(epoxy molding compound, EMC)，并在催化剂催化下形成具有优异性质的环氧固化物，可进行降解使其能够回收再利用，符合环保效益。

5 附图说明

为了让本发明的上述和其他目的、特征、优点与实施例能更明显易懂，附图的说明如下：

图 1 绘示依照本发明的一实施方式的聚碳酸酯寡聚物的制备方法的步骤流程图；

图 2 绘示依照本发明的另一实施方式的环氧固化物的制备方法的步骤流程图；

图 3 绘示依照本发明的又一实施方式的胺解降解环氧固化物的方法的步骤流程图；

10 图 4 绘示实施例 1 的 ¹H-NMR 光谱图；

图 5 绘示比较例 1 的 ¹H-NMR 光谱图；

图 6 绘示实施例 1 的傅立叶红外线光谱图；

图 7 绘示实施例 4 的傅立叶红外线光谱图；以及

图 8 绘示实施例 7 的 ¹H-NMR 光谱图。

15 【符号说明】

100:聚碳酸酯寡聚物的制备方法

200:环氧固化物的制备方法

300:胺解降解环氧固化物的方法

110,120,130,140,210,220,310,320:步骤

20

具体实施方式

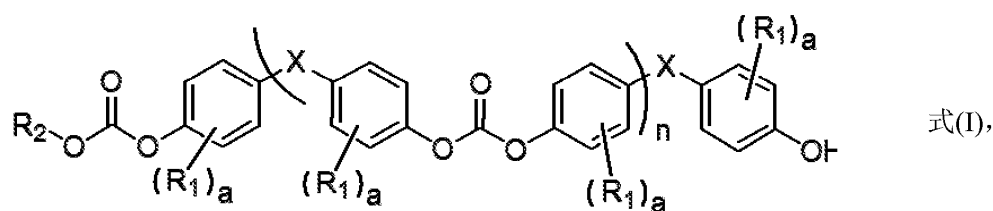
下述将更详细讨论本发明各实施方式。然而，此实施方式可为各种发明概念的应用，可被具体实行在各种不同的特定范围内。特定的实施方式是仅以说明为目的，且不受限于揭露的范围。

25 本发明中，有时以键线式(skeleton formula)表示化合物结构，此种表示法可以省略碳原子、氢原子以及碳氢键。倘若，结构式中有明确绘出官能基的，则以绘示者为准。

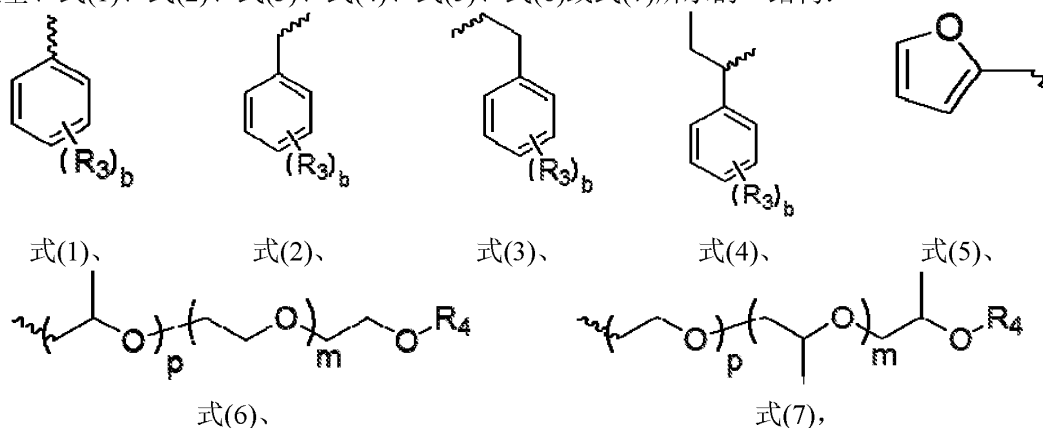
本发明中，「聚碳酸酯寡聚物，具有如式(I)所示的一结构」，为了简洁与通顺，有时会表达为式(I)所示的聚碳酸酯寡聚物或聚碳酸酯寡聚物(I)，其他化合物或基团的表示方式依此类推。

30 <聚碳酸酯寡聚物>

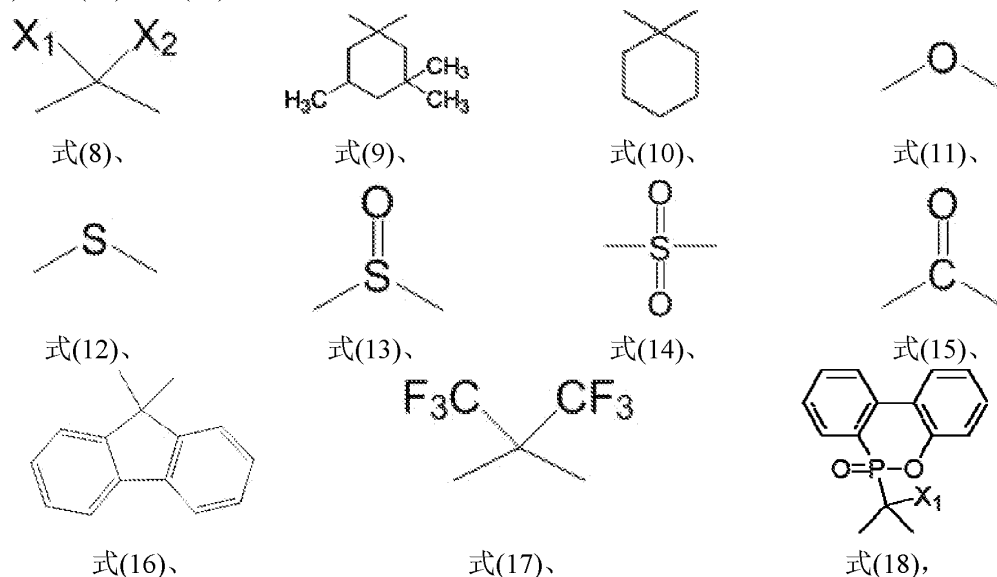
本发明提供一种聚碳酸酯寡聚物，其具有如式(I)所示的一结构：



其中, R₁ 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子, R₂ 为碳数 1 至 10 的烷基、碳数 1 至 10 的醚基、碳数 3 至 6 的环烷基、式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)或式(7)所示的一结构:



其中, X 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、
5 式(16)、式(17)或式(18)所示的一结构:



其中, R_3 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子, R_4 为氢原子或甲基, a 为 0 至 4 的整数, b 为 0 至 5 的整数, n 为 0 至 60 的任意数, m 及 p 各自独立为 0 至 50 的任意数。 X_1 及 X_2 各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基。

藉此，本发明的聚碳酸酯寡聚物相较于高分子量的聚碳酸酯有更佳的加工性，且与环氧树脂有较好的相容性，可作为环氧树脂硬化剂使用。

<聚碳酸酯寡聚物的制备方法>

配合参照图 1，其绘示依照本发明的一实施方式的聚碳酸酯寡聚物的制备方法 100 的步骤流程图。在图 1 中，聚碳酸酯寡聚物的制备方法 100 包含步骤 110、步骤 120、步骤 130 以及步骤 140。

步骤 110 为进行一溶解步骤，其将一聚碳酸酯溶于一溶剂中，并升温至一加热温度下搅拌，以形成一第一混合物。具体地，溶剂优选为沸点高于 110°C，且可溶聚碳酸酯的非醇类、非胺类溶剂，故本发明的溶剂可选自由 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、苯甲醚、二甲基亚砷(DMSO)、醋酸丙二醇甲醚酯、丙酸丙二醇甲醚酯所组成的一群组，且加热温度可为 100°C 至 180°C，优选地可为 130°C 至 170°C。

步骤 120 为进行一添加步骤，其将一如式(II)所示的化合物添加至第一混合物并维持在加热温度下反应，以形成一第二混合物：



关于 R₂ 的定义请参照上文，在此不另赘述。另外，前述聚碳酸酯与前述如式(II)所示的化合物的摩尔比可为 1: 10 至 1: 90，优选地可为 1: 40 至 1: 70。

步骤 130 为进行一清洗步骤，其将第二混合物降温并以一醇类溶剂沉淀清洗，以形成一第三混合物。具体地，醇类溶剂可为甲醇、乙醇、异丙醇，但不限于此。

步骤 140 为进行一过滤步骤，其将第三混合物过滤并干燥，以得到聚碳酸酯寡聚物，其为粉体产物。

<可固化组成物>

本发明提供一种可固化组成物，其包含前述聚碳酸酯寡聚物、环氧树脂与催化剂，其中聚碳酸酯寡聚物的碳酸酯基与环氧树脂的环氧基的当量比值可为 0.5 至 3.0。

前述环氧树脂可为双酚 A 型环氧树脂(Diglycidyl ether of Bisphenol A, DGEBA)、酚醛环氧树脂(Phenol novolac epoxy, PNE)、甲基酚醛环氧树脂(Cresol novolac epoxy, CNE)、双环戊二烯苯酚环氧树脂(Dicyclopentadiene-phenol epoxy, DNE)、含萘环氧树脂(Naphthalene-containing epoxy)、磷系环氧树脂或其混合。换言之，前述环氧树脂可单独使用，也可同时使用两种以上，且当使用两种以上时，可依任何比例混合。借此，可通过选用适当的环氧树脂，赋予后续固化产物所需的性质。

前述催化剂可选自由 4-二甲基氨基吡啶(4-Dimethylaminopyridine, DMAP)、咪唑(Imidazole)、2-甲基咪唑(2-Methylimidazole)、2-苯基咪唑(2-Phenylimidazole)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-Ethyl-4-methylimidazole)所组成的一群组。借此，催化剂可与环氧树脂的环氧基作用而有利于引发后续的固化反应。具体地，前述催化剂的添加量可为环氧树脂含量的

0.05 重量百分比至 5.0 重量百分比，优选地可为 0.1 重量百分比至 0.5 重量百分比。

详细来说，所述可固化组成物系由如式(I)所示的聚碳酸酯寡聚物、环氧树脂与催化剂于一混合温度下混合制样，其中混合温度可为 90°C 至 170°C，优选地可为 110°C 至 140°C，且温度过低将导致混合不均，而温度过高则会因固化反应而胶化，无法顺利制样。

5 <环氧固化物>

本发明进一步提供一种环氧固化物，其通过前述可固化组成物进行一固化反应而得，而前述固化反应参照图 2 简单说明如下，其中图 2 绘示依照本发明的另一实施方式的环氧固化物的制备方法 200 的步骤流程图。在图 2 中，环氧固化物的制备方法 200 包含步骤 210 与步骤 220。

10 步骤 210 是进行一混合步骤，其将如式(I)所示的聚碳酸酯寡聚物、环氧树脂与催化剂混合而得到可固化组成物。具体来说，通过步骤 210，聚碳酸酯寡聚物、环氧树脂与催化剂可形成含有可固化组成物的一固体预聚物，而关于聚碳酸酯寡聚物、环氧树脂以及催化剂的细节请参照前文，在此不予以赘述。

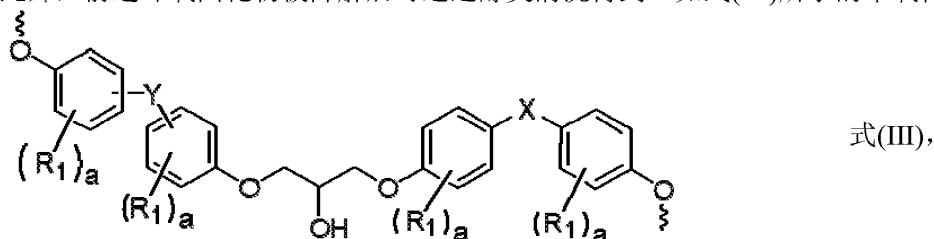
15 步骤 220 是进行一固化步骤，使聚碳酸酯寡聚物与环氧树脂在催化剂催化下产生交联以形成环氧固化物，其中固化反应是加热可固化组成物来完成，且固化反应的固化温度可为 150°C 至 240°C，优选地可为 170°C 至 200°C。

<胺解降解环氧固化物的方法>

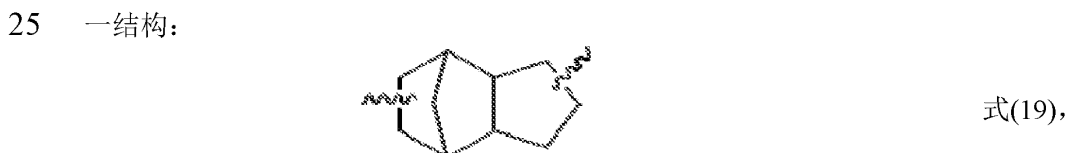
请参阅图 3，其绘示依照本发明的又一实施方式的胺解降解环氧固化物的方法 300 的步骤流程图。在图 3 中，胺解降解环氧固化物的方法 300 包含步骤 310 以及步骤 320。

20 步骤 310 为提供前述环氧固化物。步骤 320 为进行一降解步骤，其将一含脂肪族胺基的化合物与环氧固化物反应，以胺解降解环氧固化物。

此外，前述环氧固化物被降解后可通过醇类清洗得到一如式(III)所示的苯氧树脂：



其中，X 的定义请参照上文，在此不另赘述，而 Y 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)、式(18)所示的结构或式(19)所示的一结构：



且如式(III)所示的苯氧树脂有利于作为助剂再应用。

兹以下列具体实施例进一步示范说明本发明，用以有利于本发明所属技术领域通常知

识者，可在不需过度解读的情形下完整利用并实践本发明，而不应将这些实施例视为对本发明范围的限制，但用于说明如何实施本发明的材料及方法。

<实施例/比较例>

<聚碳酸酯寡聚物的制备>

5 实施例 1：取 100 克(4×10^{-3} mole)的聚碳酸酯粒(购自奇美实业，产品代号 PC-122)加入 150 克的 N,N-二甲基乙酰胺溶剂，升温至 150°C 后维持温度并进行搅拌，使聚碳酸酯粒溶于溶剂以形成第一混合物，接着加入 18.3 克(0.17 mole)的苯甲醇反应 9 小时以形成第二混合物，之后将第二混合物降温并倒入甲醇进行清洗与沉淀以形成第三混合物，再将第三混合物以抽气过滤方式过滤得到白色粉体，并置入 110°C 的真空烘箱干燥，以得到实施
10 例 1 的聚碳酸酯寡聚物粉体，其产率为 75%。具体地，聚碳酸酯 PC-122 的数目平均分子量(Mn)为 24,400，重量平均分子量(Mw)为 45,488，而实施例 1 的聚碳酸酯寡聚物经由凝胶层析渗透仪(GPC)量测后，其数目平均分子量(Mn)为 2,391，重量平均分子量(Mw)为 3,532。

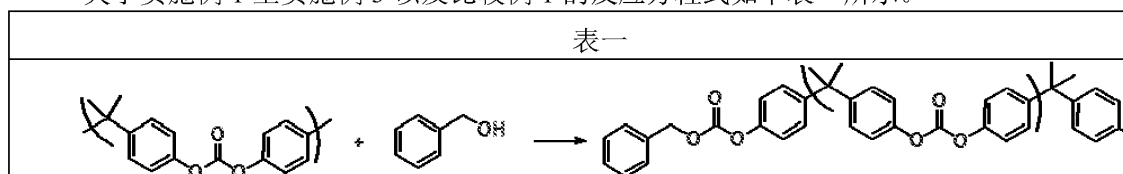
实施例 2：取 100 克(4.1×10^{-3} mole)的聚碳酸酯粒(购自奇美实业，产品代号 PC-122)
15 加入 150 克的 N,N-二甲基乙酰胺溶剂，升温至 150°C 后维持温度并进行搅拌，使聚碳酸酯粒溶于溶剂以形成第一混合物，接着加入 27.41 克(0.25 mole)的苯甲醇反应 9 小时以形成第二混合物，之后将第二混合物降温并倒入甲醇进行清洗与沉淀以形成第三混合物，再将第三混合物以抽气过滤方式过滤得到白色粉体，并置入 110°C 的真空烘箱干燥，以得到
20 实施例 2 的聚碳酸酯寡聚物粉体，其产率为 45%。具体地，聚碳酸酯 PC-122 的数目平均分子量(Mn)为 24,400，重量平均分子量(Mw)为 45,488，而实施例 2 的聚碳酸酯寡聚物经由凝胶层析渗透仪(GPC)量测后，其数目平均分子量(Mn)为 2,163，重量平均分子量(Mw)为 2,747。

实施例 3：取 100 克(4.3×10^{-3} mole)的废弃聚碳酸酯加入 150 克的 N,N-二甲基乙酰胺溶剂，升温至 150°C 后维持温度并进行搅拌，使废弃聚碳酸酯溶于溶剂以形成第一混合物，
25 接着加入 18.3 克(0.17 mole)的苯甲醇反应 9 小时以形成第二混合物，之后将第二混合物降温并倒入甲醇进行清洗与沉淀以形成第三混合物，再将第三混合物以抽气过滤方式过滤得到白色粉体，并置入 110°C 的真空烘箱干燥，以得到实施例 3 的聚碳酸酯寡聚物粉体，其产率为 78%。具体地，经由凝胶层析渗透仪(GPC)量测后，废弃聚碳酸酯的数目平均分子量(Mn)为 23,512，重量平均分子量(Mw)为 44,758，而实施例 3 的聚碳酸酯寡聚物的数目
30 平均分子量(Mn)为 3,561，重量平均分子量(Mw)为 5,707。

比较例 1：取 100 克(4.1×10^{-3} mole)的聚碳酸酯粒(购自奇美实业，产品代号 PC-122)加入 150 克的 N,N-二甲基乙酰胺溶剂，升温至 150°C 后维持温度并进行搅拌，使聚碳酸酯粒溶于溶剂以形成第一混合物，接着加入 4.58 克(0.04 mole)的苯甲醇反应 9 小时以形成第二混合物，之后将第二混合物降温并倒入甲醇进行清洗与沉淀以形成第三混合物，再将
35 第三混合物以抽气过滤方式过滤得到白色粉体，并置入 110°C 的真空烘箱干燥，以得到比

较例 1 的聚碳酸酯寡聚物粉体, 其产率为 88%。具体地, 聚碳酸酯 PC-122 的数目平均分子量(Mn)为 24,400, 重量平均分子量(Mw)为 45,488, 而比较例 1 的聚碳酸酯寡聚物经由凝胶层析渗透仪(GPC)量测后, 其数目平均分子量(Mn)为 8,798, 重量平均分子量(Mw)为 10,777。

5 关于实施例 1 至实施例 3 以及比较例 1 的反应方程式如下表一所示。



将实施例 1 至实施例 3 以及比较例 1 进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 以确认实施例 1 至实施例 3 以及比较例 1 的结构。请配合参照图 4 以及图 5, 其中图 4 绘示实施例 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图, 图 5 绘示比较例 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图, 而实施例 2 及实施例 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图与实施例 1 相似, 在此不另绘示。由图 4 以及图 5 的结果可知, 实施例 1 至实施例 3 的产物

10 皆为聚碳酸酯寡聚物, 且比较例 1 的分子量较实施例 1 至实施例 3 大。

<环氧固化物的制备>

实施例 4: 取 2 克的实施例 1(127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 110°C 熔融搅拌, 混合后于 90°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 并熔融搅拌均匀后得到一混合预聚物, 再放入 175°C 的烘箱中进行固化, 固化时间为 30 分钟, 可得到

15 实施例 4 的环氧固化物。

实施例 5: 取 2 克的实施例 2(127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 110°C 熔融搅拌, 混合后于 90°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 其余步骤皆与

20 实施例 4 相同, 可得到实施例 5 的环氧固化物。

实施例 6: 取 2 克的实施例 3(127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 110°C 熔融搅拌, 混合后于 90°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 其余步骤皆与

25 实施例 4 相同, 可得到实施例 6 的环氧固化物。

比较例 2: 取 2 克的聚碳酸酯(购自奇美实业, 产品代号 PC-122, 127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 140°C 熔融搅拌, 但无法完全熔融混合。再者, 于 140°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 但立刻胶化而无法顺利混合得到预聚物。

比较例 3: 取 2 克的聚碳酸酯(购自奇美实业, 产品代号 PC-122, 127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 140°C 熔融搅拌, 混合后于 140°C 下加入 0.006 克的 4-二甲基氨基吡啶(BE188

30

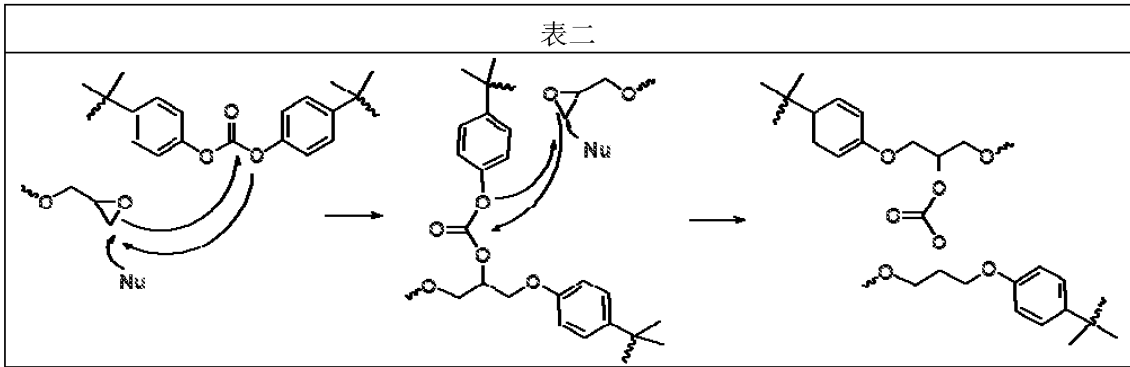
的 0.2 wt%)作为催化剂, 但立刻胶化而无法顺利混合得到预聚物。

比较例 4: 取 2 克的废弃聚碳酸酯(127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 140°C 熔融搅拌, 混合后于 140°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 但立刻胶化而无法顺利混合得到预聚物。

比较例 5: 取 2 克的比较例 1 的聚碳酸酯寡聚物(127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 140°C 熔融搅拌, 混合后于 140°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 但立刻胶化而无法顺利混合得到预聚物。

比较例 6: 取 2 克的酚醛树脂(购自长春树脂, 产品代号 PF8110, 127.14 g/eq)与 2.91 克的双酚 A 型环氧树脂(购自长春树脂, 产品代号 BE188), 以使前述两者的当量比值为 1 的比例下, 于 140°C 熔融搅拌, 混合后于 90°C 下加入 0.006 克的 2-苯基咪唑(BE188 的 0.2 wt%)作为催化剂, 其余步骤皆与实施例 4 相同, 可得到比较例 6 的环氧固化物。

请参阅图 6 以及图 7, 其中图 6 绘示实施例 1 的傅立叶红外线光谱图(FTIR), 图 7 绘示实施例 4 的傅立叶红外线光谱图(FTIR)。由图 6 的结果可见, 实施例 1 的聚碳酸酯寡聚物中的羰基(carbonyl)上的 C=O 特征峰位于 1764 cm⁻¹, 而由图 7 的结果可见, 实施例 1 与环氧树脂经由固化后, 其所得到的实施例 4 的环氧固化物中的羰基上的 C=O 特征峰移至 1748 cm⁻¹, 表示羰基由芳香族的碳酸酯结构(carbonate)转换成脂肪族的碳酸酯结构, 其反应如下表二所示。



根据上述结果, 使用比较例 1 以及聚碳酸酯为环氧硬化剂时, 需加热至 140°C 才能熔融混合, 并且降温会导致样块呈现固体状, 使催化剂只能在高温下添加, 而高温添加催化剂后, 于混合过程中会触发反应进行, 容易造成样块在过程中即发生胶化, 导致无法顺利制样, 而本发明的实施例 1 至实施例 3 的聚碳酸酯寡聚物的分子量较比较例 1 以及聚碳酸酯低, 在熔融混合时有较佳的混合性, 可于 110°C 下与环氧树脂熔融混合, 降温至 90°C 后仍可保持熔融态, 利于催化剂添加, 有良好的加工区间, 并且可固化组成物于 175°C 下固化即可完全反应, 确认可与环氧树脂具有良好的反应性, 可明确作为环氧硬化剂使用, 此外, 在高温熔融下能均匀混合, 且添加催化剂后亦有一定的操作性, 不会立即胶化, 使

其具有良好的加工时间。

<热性质评估>

将实施例 4 至实施例 6 以及比较例 6 的环氧固化物进行热性质评估，其利用热示差扫描卡量计(Differential Scanning Calorimeter, DSC)在 10°C/min 的升温速率下进行玻璃转移温度(T_g)的量测，并将 T_g 量测结果列于下表三。

表三				
	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 6
T _g (°C)	138.9	125.7	139.5	149.4

由上表三的结果可见，实施例 4 至实施例 6 的玻璃转移温度会随着寡聚物的分子量大小有所起伏，表现上虽然比酚醛硬化剂固化环氧的物性略差一点，但仍可呈现出大于 120°C 的耐热性，已可因应许多应用。

<降解环氧固化物>

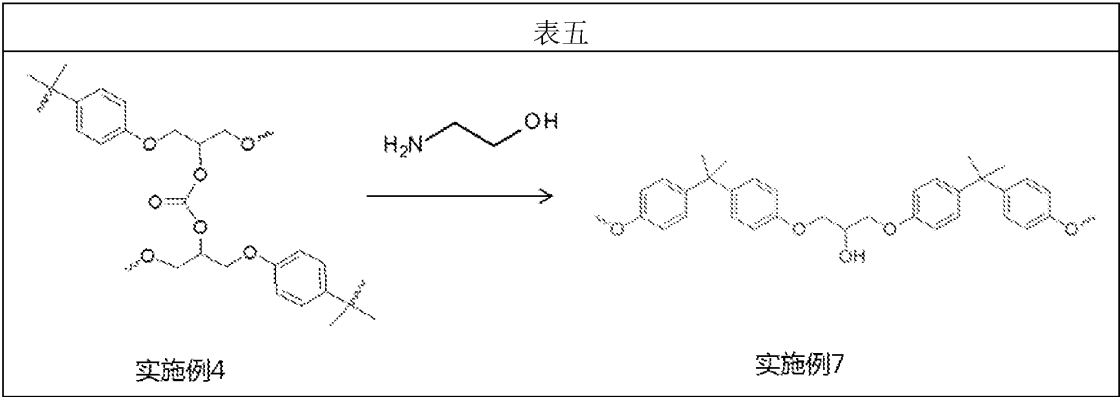
为了解本发明的聚碳酸酯寡聚物所固化的环氧固化性的降解性，首先，分别取 0.2 克的实施例 4 至实施例 6 以及比较例 6 的环氧固化物与 4 克的乙醇胺(MEA)置于反应器，并于烘箱中加热，反应结束后将乙醇胺抽出，可得降解完成的实施例 7 至实施例 9 以及比较例 7，其中实施例 7 至实施例 9 分别为实施例 4 至实施例 6 的环氧固化物进行降解反应所得的结果，而比较例 7 为比较例 6 的环氧固化物进行降解反应所得的结果。关于实施例 7 至实施例 9 以及比较例 7 中所选用的环氧固化物种类、反应温度(°C)、反应时间(hrs)以及残留重量(%)如下表四所示。

表四				
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 7
环氧固化物	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 6
反应温度	130	130	130	130
反应时间	24	24	24	24
残留重量	0	0	0	99

由表四的结果可知，实施例 4 至实施例 6 皆以本发明的聚碳酸酯寡聚物作为环氧硬化剂，其与环氧树脂反应形成的环氧固化物欲进行降解时，仅需添加脂肪族胺类并通过加热即可进行胺解反应，最终环氧固化物将完全被分解，残余重量皆为 0%。相比之下，比较例 6 以酚醛树脂作为硬化剂，则不具有可被分解的特性，因此最后仍保持原本环氧固化物的状态。

另外，请参阅图 8，其绘示实施例 7 的 ¹H-NMR 光谱图。实施例 7 以本发明的实施例 4 的环氧固化物与乙醇胺进行降解反应，反应完毕后将过量的乙醇胺抽除，再以乙醇清洗并过滤烘干后可得到淡黄色固体产物。淡黄色固体产物以 ¹H-NMR 分析，其结果可如图 8 所示，实施例 4 的环氧固化物与乙醇胺反应后的降解产物为高纯度的苯氧树脂(phenoxy resin)，其反应方程式如下表五所示，并经由凝胶层析渗透仪(GPC)量测后，数目平均分子

量(Mn)为 8,391，重量平均分子量(Mw)为 10,612，可作为多元醇寡聚物进行改质或作为涂料助剂使用，以达到完全循环回收的目标。

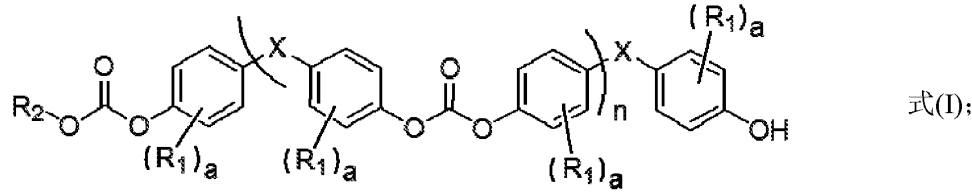


综上所述，本发明可将废弃聚碳酸酯醇解后制得聚碳酸酯寡聚物，可作为环氧树脂硬化剂使用。另外，本发明的聚碳酸酯寡聚物直接与环氧树脂混合后即可进行固化，与先前技术相比减少了溶剂的使用，在环氧树脂熔融加工上有显著的突破，并在高温下进行固化可得耐高温固化物，且该固化物与脂肪族胺类浸泡并加热后可完全胺解，最终获得高纯度的苯氧树脂，可望再作为添加剂回到产品循环中使用，以达到废弃物循环回收的目的。

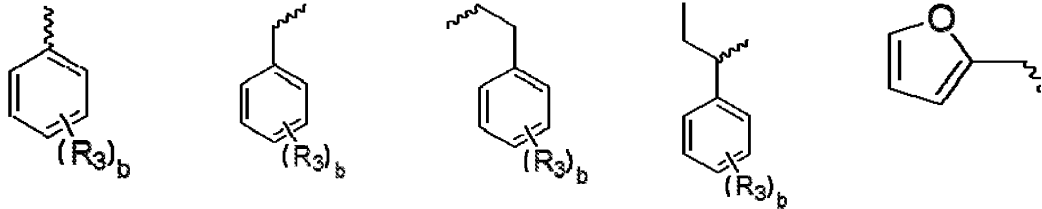
虽然本发明已以实施方式揭露如上，然其并非用以限定本发明，任何熟习此技艺者，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作各种的更动与润饰，因此本发明的保护范围当视后附的权利要求所界定者为准。

权利要求

1、一种聚碳酸酯寡聚物，其特征在于，具有如式(I)所示的一结构：



其中， R_1 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子， R_2 为碳数 1 至 10 的烷基、碳数 1 至 10 的醚基、碳数 3 至 6 的环烷基、式(1)、式(2)、式(3)、式(4)、式(5)、式(6)或式(7)所示的一结构：

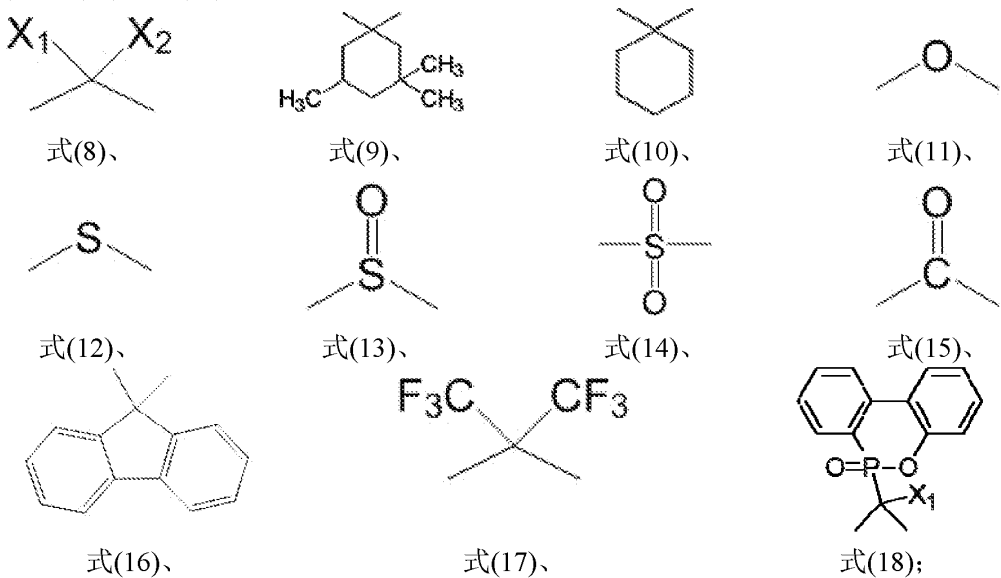


式(1)、 式(2)、 式(3)、 式(4)、 式(5)、



式(6)、 式(7)；

其中，X 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、式(16)、式(17)或式(18)所示的一结构：



其中， R_3 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至

12 的芳香基或卤素原子, R_4 为氢原子或甲基, a 为 0 至 4 的整数, b 为 0 至 5 的整数, n 为 0 至 60 的任意数, m 及 p 各自独立为 0 至 50 的任意数;

其中, X_1 及 X_2 各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基。

2、一种如权利要求 1 所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法, 其特征在于, 包含:

5 进行一溶解步骤, 其将一聚碳酸酯溶于一溶剂中, 并升温至一加热温度下搅拌, 以形成一第一混合物;

进行一添加步骤, 其将一如式(II)所示的化合物添加至该第一混合物并维持在该加热温度下反应, 以形成一第二混合物:



10 进行一清洗步骤, 其将该第二混合物降温并以一醇类溶剂沉淀清洗, 以形成一第三混合物; 以及

进行一过滤步骤, 其将该第三混合物过滤并干燥, 以得到该聚碳酸酯寡聚物。

3、如权利要求 2 所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法, 其特征在于, 该溶剂选自由 N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、苯甲醚、二甲基亚砷、醋酸丙二醇甲醚酯、丙酸丙二醇甲醚酯所组成的一群组。

15 4、如权利要求 2 所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法, 其特征在于, 该加热温度为 100°C 至 180°C。

5、如权利要求 2 所述的聚碳酸酯寡聚物的制备方法, 其特征在于, 该聚碳酸酯与该如式(II)所示的化合物的摩尔比为 1: 10 至 1: 90。

20 6、一种可固化组成物, 其特征在于, 包含如权利要求 1 所述的聚碳酸酯寡聚物、一环氧树脂与一催化剂, 并于一混合温度下混合制样, 其中该聚碳酸酯寡聚物的碳酸酯基与该环氧树脂的环氧基的当量比值为 0.5 至 3.0。

7、如权利要求 6 所述的可固化组成物, 其特征在于, 该催化剂选自由 4-二甲基氨基吡啶、咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑所组成的一群组。

25 8、如权利要求 6 所述的可固化组成物, 其特征在于, 该催化剂的添加量为该环氧树脂含量的 0.05 重量百分比至 5.0 重量百分比。

9、如权利要求 6 所述的可固化组成物, 其特征在于, 该混合温度为 90°C 至 170°C。

10、一种环氧固化物, 其特征在于, 通过如权利要求 6 至权利要求 9 中任一项所述的可固化组成物进行一固化反应而得。

30 11、如权利要求 10 所述的环氧固化物, 其特征在于, 该固化反应是加热该可固化组成物来完成, 且该固化反应的一固化温度为 150°C 至 240°C。

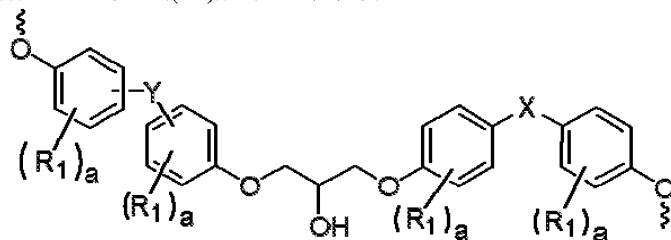
12、一种胺解降解环氧固化物的方法, 其特征在于, 包含:

提供如权利要求 10 所述的环氧固化物; 以及

进行一降解步骤, 其将一含脂肪族胺基的化合物与该环氧固化物反应, 以胺解降解该

环氧固化物。

13、如权利要求 12 所述的胺解降解环氧固化物的方法，其特征在于，该环氧固化物被降解形成一如式(III)所示的苯氧树脂：



式(III)；

其中，Y 为单键、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(13)、式(14)、式(15)、
5 式(16)、式(17)、式(18)所示的该结构或式(19)所示的一结构：



式(19)。