

含碳酸酯的环氧树脂、其制备方法、其制备的环氧固化物及降解环氧固化物的方法

5

技术领域

本发明是关于一种环氧树脂、其制备方法、其制备的环氧固化物及降解环氧固化物的方法，尤其是关于一种含碳酸酯的环氧树脂、其制备方法、其制备的环氧固化物及降解环氧固化物的方法。

10

背景技术

目前市售的环氧树脂以双酚 A 型双官能及酚醛型(novolac)多官能为主，在合成上以酚基与环氧氯丙烷反应形成环氧基，其中多官能型因以酚醛树脂为基底，在酚醛制备上须使用甲醛，除具有环保议题外，此法亦不利于高分子量的多官能环氧制备。环氧树脂具有的独特三元环结构，可进行多种开环反应，亦可通过触媒催化进行自身固化，但因其链成长较为困难，导致最终均聚固化物有性能不佳的缺点，故环氧树脂大多需要搭配环氧树脂硬化剂进行共聚反应，提高固化后的交联度，而以现今市售商品来说，固化后的固化物虽具有良好的物性，却也因为其交联结构的生成导致产品不易回收，导致该类废弃物议题逐日升温。

一般而言，热固性材料具有优异的热稳定性、化学稳定性及高密度的共价键交联网络结构，不容易被溶解及分解回收再利用，而若是交联网络中存在不稳定的键结，则能使固化物具有被降解的潜力存在。近年来，部分研究指出酯基(ester group)具有可化学分解性，并逐步应用在 PET 回收中，因此如能将类似概念导入环氧树脂中，可望有机会提升废弃物降解性，达到可化学回收的目的。

然而，酯基的制备主要由羧酸类化合物与酚类或醇类化合物反应生成，难以在制备过程中保留多官能的醇基或酚基进行环氧化，因此在制备衍生环氧树脂工艺上受到限制，导致目前为止并无相关产品。

有鉴于此，如何合成出含有碳酸酯基的环氧树脂，且其所制备的固化物具有可化学降解性，遂成相关业者努力的目标。

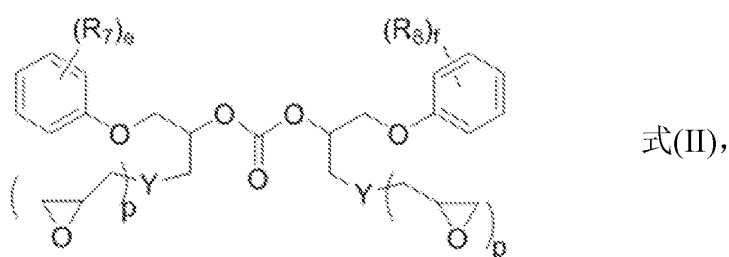
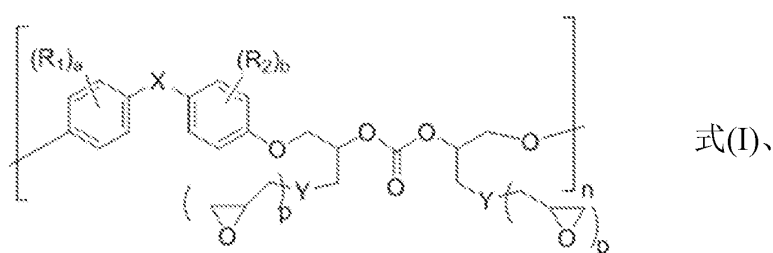
发明内容

本发明的一目的在于提供一种含碳酸酯的环氧树脂及其制备方法，其

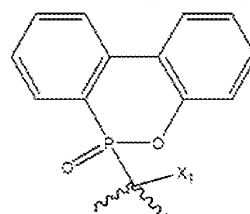
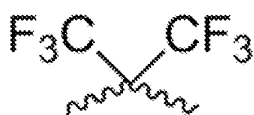
是将聚碳酸酯或碳酸酯化合物与环氧官能基的分子在触媒催化下得到结构中含有碳酸酯基团的双官能或多官能环氧树脂，此环氧树脂可直接使用或得以进行后续的反应。

本发明的另一目的在于提供一种环氧固化物以及降解环氧固化物的方法，其是将含碳酸酯的环氧树脂进行固化反应制备出环氧固化物，且此环氧固化物可进行降解，使产品能够回收再利用，减轻环境负担。

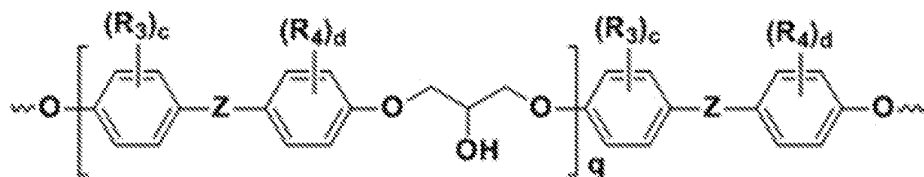
本发明的一实施方式提供一种含碳酸酯的环氧树脂，其具有如式(I)或式(II)所示的结构：



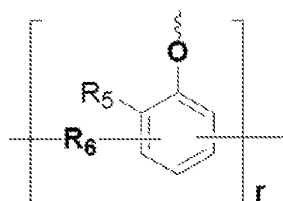
其中， R_1 、 R_2 、 R_7 及 R_8 是各自独立为氢原子、碳数1至6的烷基、烯丙基、碳数1至6的烷氧基、碳数6至12的芳香基或卤素原子， a 及 b 是各自独立为0至4的整数， e 及 f 是各自独立为0至5的整数。 X 为单键、碳数1至12的烷基、碳数3至12的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数6至12的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的结构：



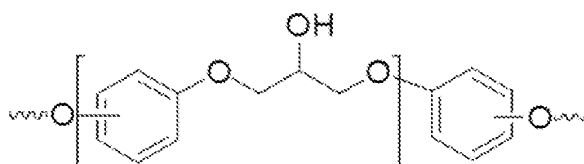
其中， X_1 为氢原子、碳数1至6的烷基或碳数6至12的芳香基。 Y 为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、异氰脲酸酯、式(iii)、式(iv)或式(v)所示的结构：



式(iii)、



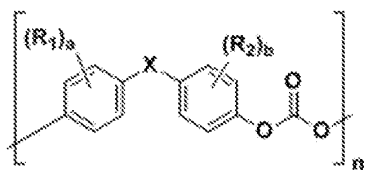
式(iv)、



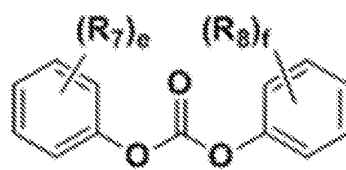
式(v);

其中, R_3 及 R_4 是各自独立为氢原子、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_5 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基, R_6 为亚甲基、碳数 5 至 12 的烷基或碳数 5 至 12 的环烷基, c 及 d 是各自独立为 0 至 4 的整数。Z 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的结构。n 为聚合度, 且 $1 \leq n \leq 500$, p 为 1 至 11 的整数, q 为 0 至 20 的整数以及 r 为 1 至 15 的整数。

本发明的另一实施方式提供一种含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 包含提供含芳香族碳酸酯基的结构、提供含环氧基的结构以及进行催化步骤。含芳香族碳酸酯基的结构具有如式(A1)或如式(A2)所示的结构:

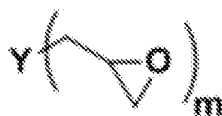


式(A1)、



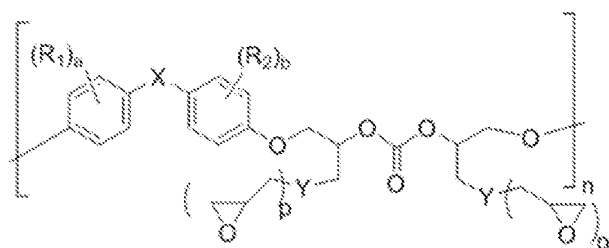
式(A2)。

含环氧基的结构具有如式(B)所示的结构:

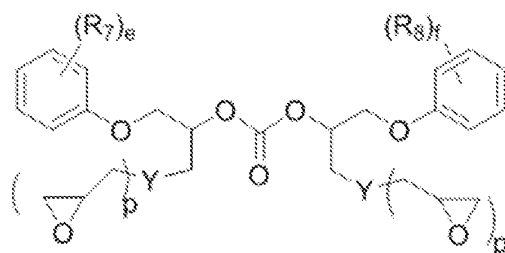


式(B)。

催化步骤是将含芳香族碳酸酯基的结构与含环氧基的结构混合后, 在触媒催化下得到含碳酸酯的环氧树脂, 其具有如式(I)或式(II)所示的结构:

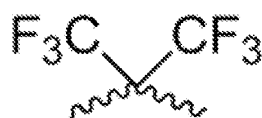


式(I)、

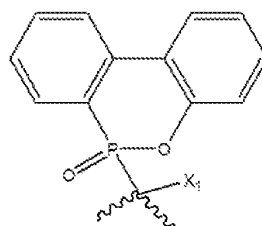


式(II)、

其中, R_1 、 R_2 、 R_7 及 R_8 是各自独立为氢原子、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, a 及 b 是各自独立为 0 至 4 的整数, e 及 f 是各自独立为 0 至 5 的整数。X 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、
5 亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的结构:

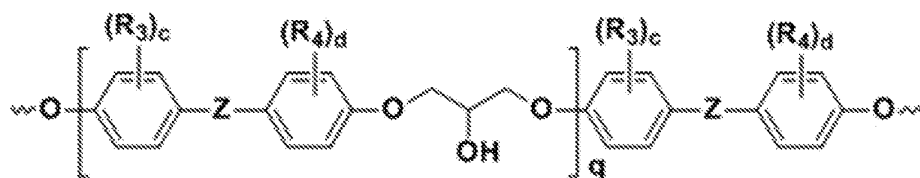


式(i)、

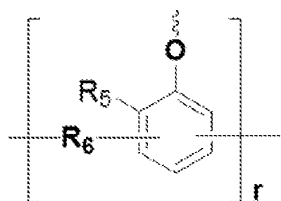


式(ii)、

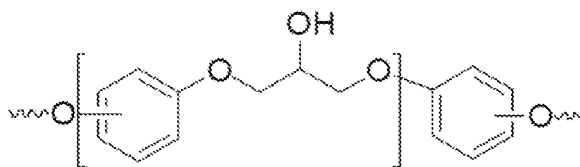
其中, X_1 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基。Y 为碳数 1 至 12 的烷基、碳数 1 至 12 的烷氧基、异氰脲酸酯、式(iii)、式(iv)或式(v)所示的结构:



式(iii)、



式(iv)、



式(v);

其中, R_3 及 R_4 是各自独立为氢原子、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_5 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基, R_6 为亚甲基、碳数 5 至 12 的烷基或碳数 5 至 12 的环烷基, c 及 d 是各自独立为 0 至 4 的整数。Z 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的结构。 n 为聚合度, 且 $1 \leq n \leq 500$, m 为 2 至 12 的整数, p 为 1 至 11 的整数, q 为 0 至 20 的整数以及 r 为 1 至 15 的整数。

依据前段所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其中触媒可为选自由 4-二甲基氨基吡啶、咪唑、吡啶、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑所组成的群组。

依据前段所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其中触媒的添加量可为含环氧基的结构含量的 0.1 重量百分比至 5 重量百分比。

依据前段所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其中含环氧基的结构环氧基与含芳香族碳酸酯基的结构碳酸酯基的当量比值可为 1.3 至 10.0。

本发明的又一实施方式提供一种环氧固化物, 其是通过前述含碳酸酯的环氧树脂进行固化反应而得。

依据前段所述的环氧固化物, 其中固化反应是混合含碳酸酯的环氧树脂以及硬化剂并加热而完成。

依据前段所述的环氧固化物, 其中硬化剂可为酚醛树脂、胺类化合物、活性酯化合物、羧酸化合物、氰酸酯化合物、异氰酸酯化合物、酸酐化合物、苯并恶嗪、聚碳酸酯或其混合。

依据前段所述的环氧固化物, 其中固化反应的固化温度可为 180°C 至 240°C 。

本发明的再一实施方式提供一种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降解步骤, 其中降解步骤是将含胺基的化合物与环氧固化物反应, 以降解环氧固化物。

因此，本发明的含碳酸酯的环氧树脂是利用含碳酸酯基的结构与含环氧基的结构混合并经由触媒催化所得，且在硬化剂的添加下形成具有优异性质的环氧固化物，可进行降解使其能够进行回收再利用，符合环保效益。

5 **附图的简要说明**

 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，应结合以下附图参考下面的具体实施方式。

 图 1 是示出了根据本发明的一实施方式的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法的步骤流程图。

10 图 2 是示出了根据本发明的另一实施方式的环境固化物的制备方法的步骤流程图。

 图 3 是示出了根据本发明的再一实施方式的降解环境固化物的方法的步骤流程图。

 图 4 是示出了实施例 1 的 ¹H-NMR 光谱图。

15 图 5 是示出了实施例 2 至实施例 4 的 ¹H-NMR 光谱图。

 图 6 是示出了实施例 19 的 ¹H-NMR 光谱图。

【主要元件符号说明】

 100：含碳酸酯的环氧树脂的制备方法

 200：环境固化物的制备方法

20 300：降解环境固化物的方法

 110,120,130,210,220,310,320：步骤

实现发明的最佳方式

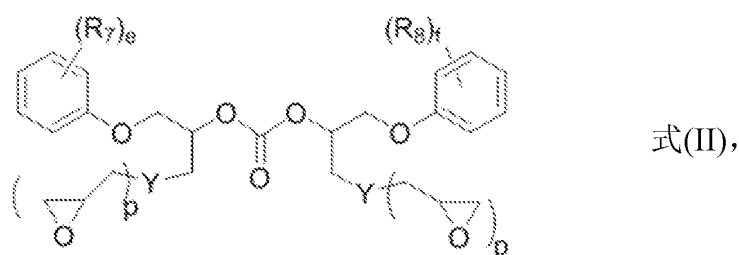
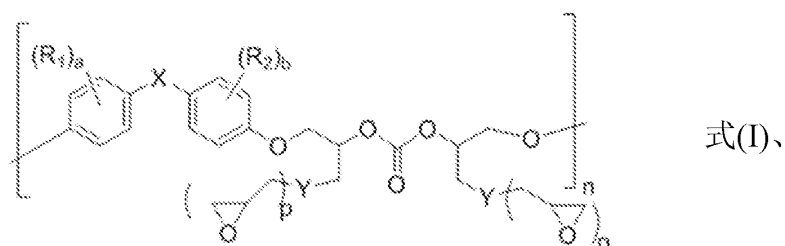
25 以下将更详细阐述本发明各实施方式。然而，此实施方式可为各种发明概念的应用，可被具体实行在各种不同的特定范围内。特定的实施方式是仅以说明为目的，且不受限于揭露的范围。

 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。

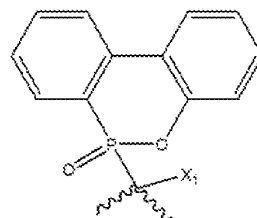
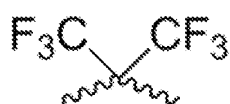
30 本发明中，「含碳酸酯的环氧树脂，具有如式(I)所示的结构」，为了简洁与通顺，有时会表达为式(I)所示的含碳酸酯的环氧树脂或含碳酸酯的环氧树脂(I)，其他化合物或基团的表示方式依此类推。

 <含碳酸酯的环氧树脂>

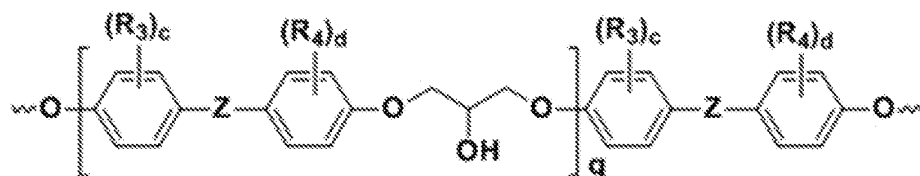
本发明提供一种含碳酸酯的环氧树脂, 其具有如式(I)或式(II)所示的结构:

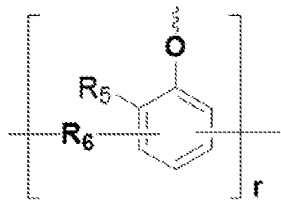


其中, R_1 、 R_2 、 R_7 及 R_8 是各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基(allyl)、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子, a 及 b 是各自独立为 0 至 4 的整数, e 及 f 是各自独立为 0 至 5 的整数。X 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基(sulfonyl)、亚磺酰基(thionyl)、酰基(carbonyl)、碳数 6 至 12 的芳香基、茱基(fluorene)、式(i)或式(ii)所示的结构:

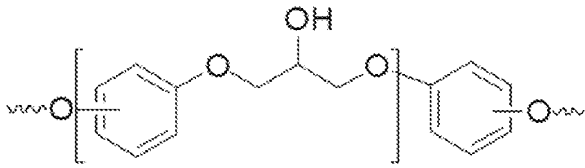


其中, X_1 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基。Y 为碳数 1 至 12 的烷基、碳数 1 至 12 的烷氧基、异氰脲酸酯(isocyanurate)、式(iii)、式(iv)或式(v)所示的结构:





式(iv)、



式(v);

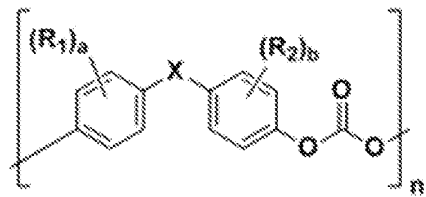
其中, R_3 及 R_4 是各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基、碳数 6 至 12 的芳香基或卤素原子, R_5 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基, R_6 为亚甲基、碳数 5 至 12 的烷基或碳数 5 至 12 的环烷基, c 及 d 是各自独立为 0 至 4 的整数。Z 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的结构。 n 为聚合度, 且 $1 \leq n \leq 500$, p 为 1 至 11 的整数, q 为 0 至 20 的整数以及 r 为 1 至 15 的整数。

因此, 本发明的含碳酸酯的环氧树脂因具有碳酸酯结构, 可以直接使用或得以进行后续反应, 并通过导入碳酸酯结构提升其降解性, 达到可化学回收的目的。

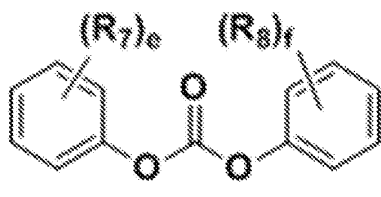
<含碳酸酯的环氧树脂的制备方法>

配合参照图 1, 其是绘示依照本发明的一实施方式的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法 100 的步骤流程图。在图 1 中, 含碳酸酯的环氧树脂的制备方法 100 包含步骤 110、步骤 120 以及步骤 130。

步骤 110 为提供含芳香族碳酸酯基的结构, 其具有如式(A1)或如式(A2)所示的结构:



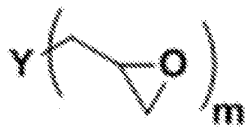
式(A1)、



式(A2)。

关于 R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 、 X 、 a 、 b 、 e 、 f 及 n 的定义请参照上文, 在此不再赘述。详细来说, 含芳香族碳酸酯基的结构可为碳酸酯化合物、新的碳酸酯塑料或聚碳酸酯回收料, 但不限于此, 而废弃聚碳酸酯回收料可由废弃光碟片里回收, 可减轻环境负担。

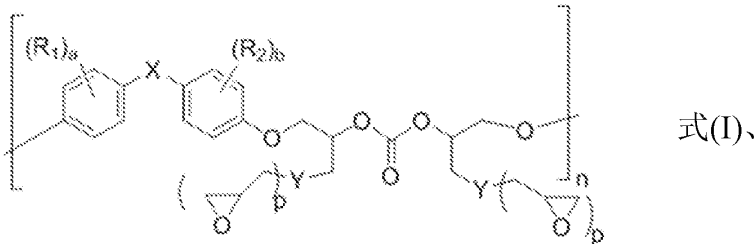
步骤 120 为提供含环氧基的结构, 其具有如式(B)所示的结构:



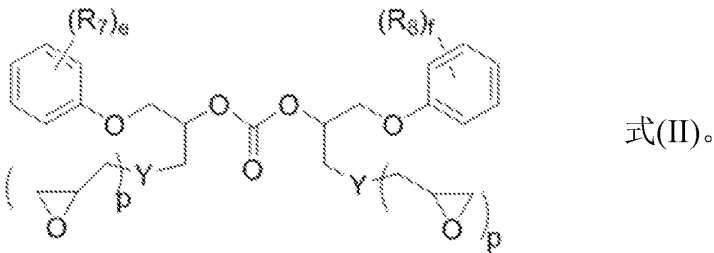
式(B)。

关于 Y 的定义请参照上文，在此不再赘述，而 m 为 2 至 12 的整数。

步骤 130 为进行催化步骤，其是将含芳香族碳酸酯基的结构与含环氧基的结构混合后，在触媒催化下得到含碳酸酯的环氧树脂，其具有如式(I)或式(II)所示的结构：



式(I)。



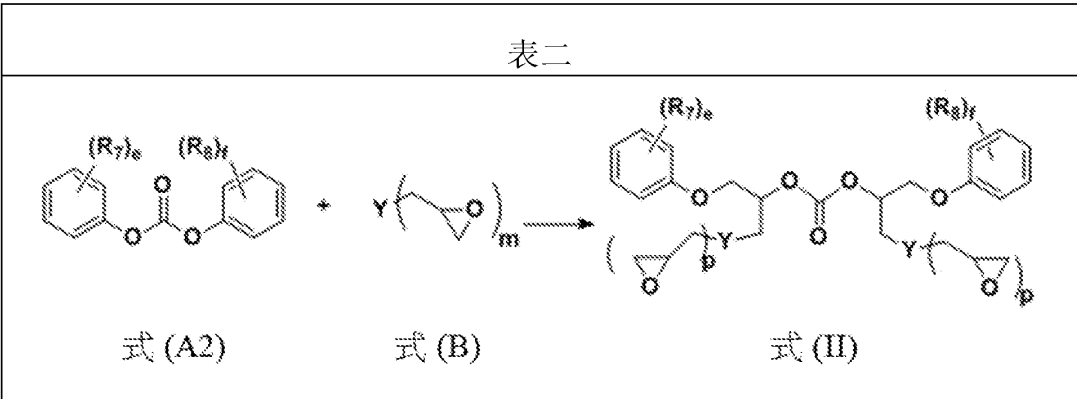
式(II)。

关于 R₁、R₂、R₇、R₈、X、Y、a、b、e、f、p 及 n 的定义请参照上文，在此不再赘述。另外，前述含环氧基的结构与含芳香族碳酸酯基的结构碳酸酯基的当量比值可为 1.3 至 10.0，较佳地可为 2.0 至 10.0。

具体而言，当含芳香族碳酸酯基的结构为式(A1)所示的结构时，其所合成的含碳酸酯的环氧树脂为式(I)所示的结构，反应方程式如下表一所示。

表一		
	$+$	
式 (A1)		式 (B)
$\longrightarrow$		
式 (I)		

另外，当含芳香族碳酸酯基的结构为式(A2)所示的结构时，其所合成的含碳酸酯的环氧树脂为式(II)所示的结构，反应方程式如下表二所示。

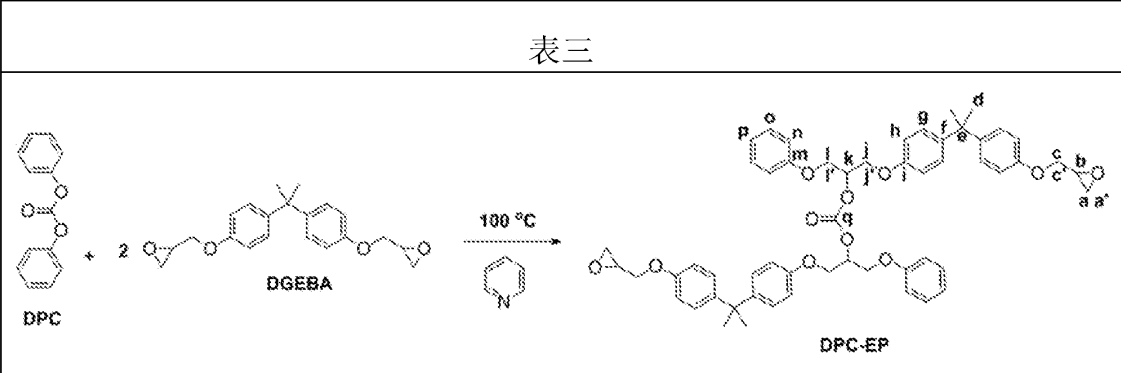


前述触媒可包含未共用电子对，其选自由 4-二甲基氨基吡啶(4-Dimethylaminopyridine, DMAP)、咪唑(Imidazole)、吡啶(Pyridine)、2-甲基咪唑(2-Methylimidazole)、3-甲基咪唑(3-Methylimidazole)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-Ethyl-4-methylimidazole)所组成的群组。在基础上，触媒的未共用电子对可与含环氧基的结构中的环氧基作用而有利于引发后续的固化反应。

具体地，前述触媒的添加量可为含环氧基的结构含量的 0.1 重量百分比至 5 重量百分比。

详细来说，本发明的含碳酸酯的环氧树脂是利用含芳香族碳酸酯基的结构中的碳酸酯基与含环氧基的结构中的环氧基进行反应，为了证明上述概念，本发明先通过合成例 1 进行模式反应(model reaction)，将碳酸二苯酯(diphenyl carbonate)和双酚 A 型环氧树脂(Diglycidyl ether of Bisphenol A, DGEBA)在触媒吡啶(pyridine)下进行反应。具体地，取 1.00 克(9.3 毫摩尔)的碳酸二苯酯(107.1 g/eq)、3.51 克(18.6 摩尔)的双酚 A 型环氧树脂(188 g/eq)置入 100 mL 的三颈瓶中，升温至 100°C 确认溶解后加入 0.0175 克的吡啶触媒并反应 8 小时。之后，根据合成例 1 所得的产物进行光谱分析，氢谱的数据：¹H-NMR (CDCl₃), δ= 1.62 (12H, H^d)、2.73 (2H, H^a)、2.88 (2H, H^{a'})、3.33 (2H, H^b)、3.92 (2H, H^c)、4.12 (2H, H^j)、4.16 (2H, H^{c'})、4.25 (4H, H^l, H^{l'})、4.35 (2H, H^{j'})、5.36 (2H, H^k)、6.80 (8H, H^b)、6.88 (4H, H^b)、6.95 (2H, H^p)、7.12 (8H, H^g)、7.27 (4H, H^o)；碳谱的数据：¹³C-NMR (CDCl₃), δ= 31.0 (C^d)、41.6 (C^c)、44.7 (C^a)、50.2 (C^b)、67.0 (C^l)、68.5 (C^c)、68.7 (C^j)、74.6 (C^k)、113.9 (C^h)、114.6 (Cⁿ)、121.2 (C^p)、127.7 (C^g)、129.5 (C^o)、143.7 (C^f)、154.1 (C^q)、156.2 (Cⁱ)、158.1 (C^m)；红外线光谱的数据：FTIR (KBr, cm⁻¹): ν = 1750(C=O stretch of carbonyl group)；以及高解析度质谱数据：High resolution LC-MS (ESI-MS) m/z: [M⁺] calcd. for C₅₅H₅₈O₁₁ 894.40 g/mol；anal. 894.4050 g/mol，其中理论环氧当量为 483.11 g/eq，而实际环氧当量为

476 g/eq。合成例 1 的反应方程式如下表三所示，结果发现碳酸酯基可与环氧基进行反应。



<环氧固化物>

本发明进一步提供一种环氧固化物，其是通过对前述含碳酸酯的环氧树脂进行固化反应而得，而所述固化反应参照图 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。

步骤 210 是进行混合步骤，其是将含碳酸酯的环氧树脂以及硬化剂混合而得到可固化组成物。具体来说，通过步骤 210，含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂可形成含有可固化组成物的前驱物溶液。此外，前驱物溶液所用的溶剂是用以帮助含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂共混，因此，只要可溶解含碳酸酯的环氧树脂、硬化剂且不与前述二者反应者，皆可作为步骤 210 中的溶剂使用。至于含碳酸酯的环氧树脂的细节请参照前文，在此不再赘述，而本发明的硬化剂可为酚醛树脂、胺类化合物、活性酯化合物(active ester)、羧酸化合物、氰酸酯化合物(cyanate ester)、异氰酸酯化合物(isocyanate)、酸酐化合物、苯并恶嗪(benzoxazine)、聚碳酸酯或其混合，但不限于此。

步骤 220 是进行固化步骤，使含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂产生交联以形成环氧固化物。具体来说，可直接将上述可固化组成物研磨至粉并加热呈熔融状态或者加热上述前驱物溶液，使含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂产生交联，且最后加热的固化温度可为 80°C 至 240°C，优选为 180°C 至 240°C，而加热时间可为 1 小时至 6 小时。更具体地，前述加热方式可采用多段加热固化方式，例如，以 180°C、200°C、220°C 各加热 2 小时。关于加热的固化温度与加热时间可随所使用含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂的种类弹性调整，本发明并不以此为限。

<降解环氧固化物的方法>

请参阅图 3，其是绘示依照本发明的再一实施方式的降解环氧固化物的

方法 300 的步骤流程图。在图 3 中, 降解环氧固化物的方法 300 包含步骤 310 以及步骤 320。

步骤 310 为提供前述环氧固化物。步骤 320 为进行降解步骤, 其是将含胺基的化合物与前述环氧固化物反应, 以降解环氧固化物。

5 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>

10 <含碳酸酯的环氧树脂的制备>

实施例 1: 取 1.0 克的碳酸二苯酯与 3.51 克的双酚 A 型环氧树脂(长春人造树脂商品代号 BE188), 以使前述两者在当量比 1:2 的比例下, 升温至 100°C 确认溶解后, 再加入 0.0175 克的吡啶并反应 8 小时, 可得到实施例 1 的含碳酸酯的环氧树脂 DPC-EP, 其环氧当量为 476 g/eq(理论值为 483 g/eq)。

15 实施例 2: 取 1.50 克的聚碳酸酯与 4.44 克的双酚 A 型环氧树脂(长春人造树脂商品代号 BE188), 以使前述两者在当量比 1:2 的比例下, 并在 200°C 的氮气环境中, 使其呈熔融状态后降至 100°C, 再加入 0.0133 克的吡啶(0.3 wt% 的 DGEBA), 并在机械搅拌下反应 8 小时, 可得到深咖啡色粘稠液体, 待其冷却至室温后, 可得到实施例 2 的含碳酸酯的环氧树脂 WPC-EP2, 其环氧当量为 485 g/eq(理论值为 503 g/eq)。

实施例 3: 取 1.50 克的聚碳酸酯与 6.66 克的双酚 A 型环氧树脂(长春人造树脂商品代号 BE188), 以使前述两者在当量比 1:3 的比例下, 并在 200°C 的氮气环境中, 使其呈熔融状态后降至 100°C, 再加入 0.0199 克的吡啶(0.3 wt% 的 DGEBA), 其余步骤皆与实施例 2 相同, 可得到实施例 3 的含碳酸酯的环氧树脂 WPC-EP3, 其环氧当量为 333 g/eq(理论值为 345 g/eq)。

实施例 4: 取 1.50 克的聚碳酸酯与 8.88 克的双酚 A 型环氧树脂(长春人造树脂商品代号 BE188), 以使前述两者在当量比 1:4 的比例下, 并在 200°C 的氮气环境中, 使其呈熔融状态后降至 100°C, 再加入 0.0266 克的吡啶(0.3 wt% 的 DGEBA), 其余步骤皆与实施例 2 相同, 可得到实施例 4 的含碳酸酯的环氧树脂 WPC-EP4, 其环氧当量为 285 g/eq(理论值为 293 g/eq)。

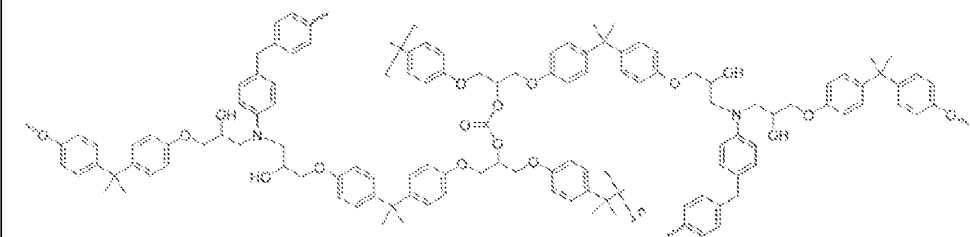
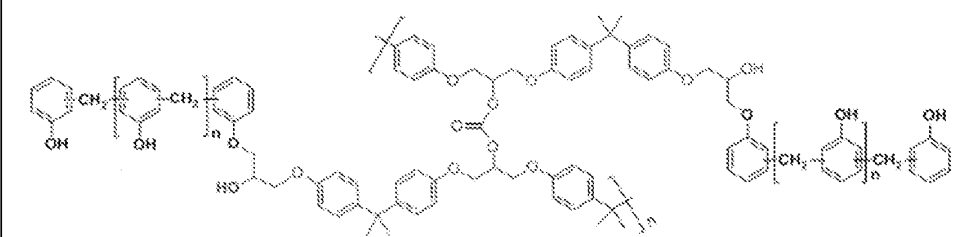
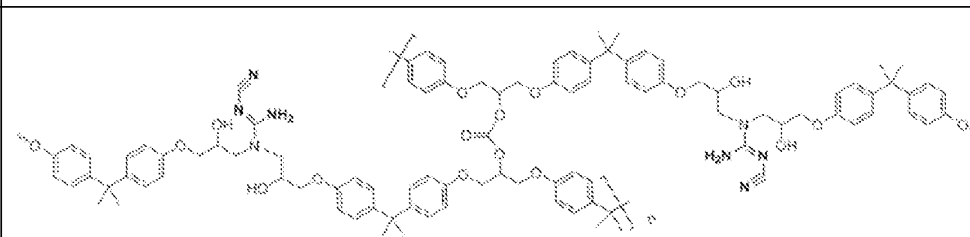
30 将实施例 1 至实施例 4 进行 ¹H-NMR 分析, 以确认实施例 1 至实施例 4 的结构。请配合参照图 4 以及图 5, 其中图 4 绘示实施例 1 的 ¹H-NMR 光

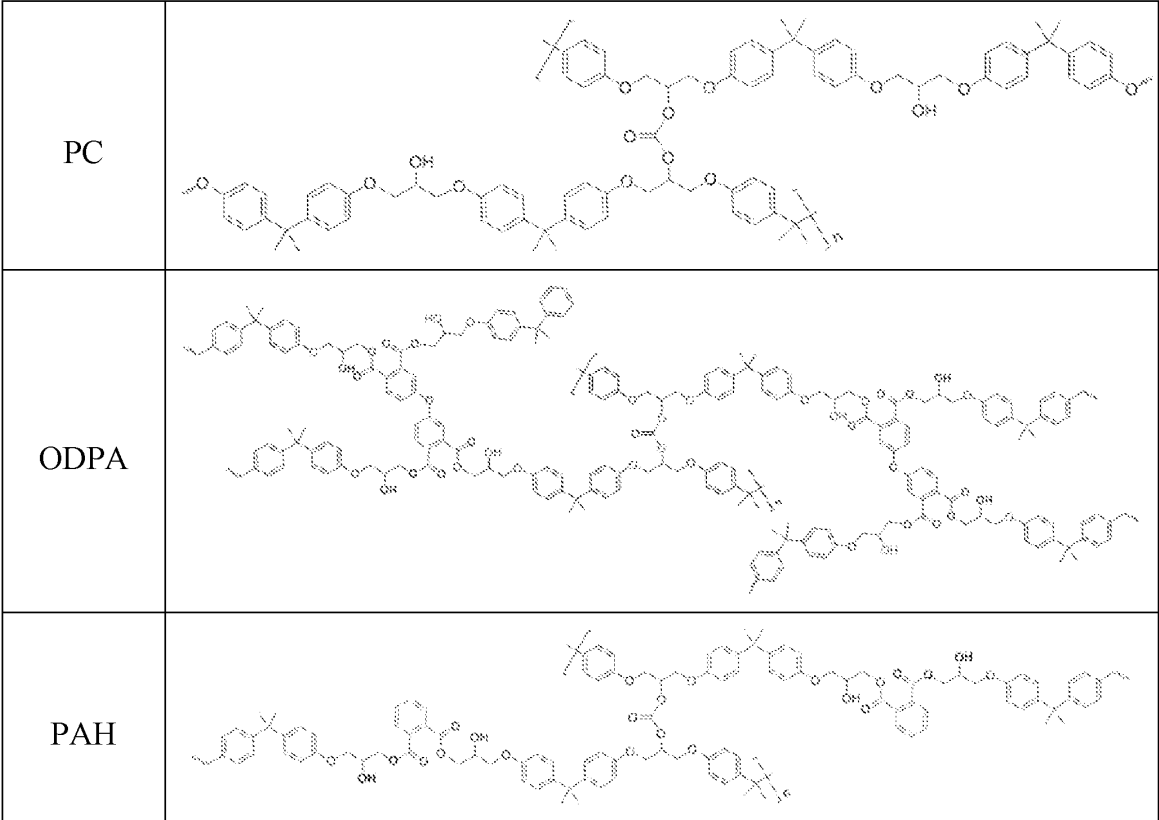
谱图，图 5 绘示实施例 2 至实施例 4 的 ¹H-NMR 光谱图。由图 4 以及图 5 的结果可知，实施例 1 至实施例 4 的产物皆为含碳酸酯的环氧树脂。

<环氧固化物的制备>

针对实施例 1 至实施例 4 所合成的含碳酸酯的环氧树脂，添加相等当量的硬化剂，先研磨至粉再加热至 150℃ 呈熔融状态，搅拌均匀后，放入烘箱升温至 160℃ 一小时、180℃ 两小时以及 200℃ 两小时进行固化；或者可
5 利用溶剂法将实施例 1 至实施例 4 所合成的含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂在固含量 20 wt%的溶液中搅拌至全熔，倒入模具后进行固化，以得到实施例 5 至实施例 16 的环氧固化物。

10 具体地，本发明所使用的硬化剂可为二胺基二苯甲烷(DDM)、酚醛树脂(PN)、二聚氰胺(DICY)、聚碳酸酯(PC)、二苯醚四甲酸二酐(ODPA)以及邻苯二甲酸酐(PAH)。以实施例 2 为例，当选用不同硬化剂时，其所制备的环氧固化物如下表四所示。

表四	
硬化剂	环氧固化物
DDM	
PN	
DICY	



另外，以市售的环氧树脂 BE188 及 BE501，添加相等当量的硬化剂进行实施例 5 至实施例 16 相同的固化步骤，以得到比较例 1 至比较例 4 的环氧固化物。

5 详细来说，以添加二胺基二苯甲烷的硬化剂为例，添加相等当量即为环氧当量数等同于活性氢的当量数，而以添加聚碳酸酯的硬化剂为例，添加相等当量即为环氧当量数等同于碳酸酯基的当量数。

关于实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 所使用的环氧树脂以及硬化剂如下表五所示。

表五		
	环氧树脂	硬化剂
实施例 5	实施例 1	DDM
实施例 6		PN
实施例 7		PC
实施例 8	实施例 2	DDM
实施例 9		PN
实施例 10		PC

实施例 11	实施例 3	DDM
实施例 12		PN
实施例 13		PC
实施例 14	实施例 4	DDM
实施例 15		PN
实施例 16		PC
比较例 1	BE188	DDM
比较例 2		PN
比较例 3	BE501	DDM
比较例 4		PN

<热性质评估>

将实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 进行热性质评估，热性质评估包含玻璃转移温度(T_g)、5%热重损失温度(T_{d5%})以及焦炭残余率，评估方法如下。

- 5
- (一)玻璃转移温度：使用动态机械分析仪(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)测量实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 所制得的环氧固化物的储存模数(Storage Modulus)及 Tan delta 曲线和温度的关系以及玻璃转移温度。另外使用热机械分析法(Thermo-Mechanical Analysis, TMA)来测量玻璃转移温度，热机械分析法的条件为在 5°C/min 的加热速率下测量。
- 10
- (二)5% 热 重 损 失 温 度 及 焦 炭 残 余 率：使用热重分析法(Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)来测量样品的 5%热重损失温度以及 800°C 的焦炭残余率(Char yield)。热重量分析法的条件是在氮气气氛下、以 20°C/min 的加热速率，使用热重分析仪测量样品的重量变化。5%热重损失温度是指固化物样品的重量损失达 5%的温度，其中 5%热重损失温度愈高
- 15
- 代表样品的热稳定性愈佳。800°C 的焦炭残余率是指加热温度达 800°C 时的样品的残余重量比率，其中 800°C 的残余重量比率愈高代表样品的热稳定性愈佳。

关于实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 的玻璃转移温度、储存模数、热重损失温度以及焦炭残余率的测量结果如下表六所示。

表六				
	T _g (°C)	T _{d5%} (°C)	焦炭残余率(%)	储存模(GPa)
实施例 5	150	369	8	1.3

实施例 6	138	375	13	1.8
实施例 7	135	371	6	1.9
实施例 8	149	367	15	1.1
实施例 9	147	414	16	1.8
实施例 10	133	412	7	1.9
实施例 11	165	374	15	1.3
实施例 12	158	404	17	1.8
实施例 13	155	401	8	2.1
实施例 14	170	392	17	1.3
实施例 15	166	409	18	1.9
实施例 16	162	384	11	2.2
比较例 1	180	371	12	0.9
比较例 2	172	391	4	1.6
比较例 3	147	353	14	1.4
比较例 4	146	419	10	2.6

由表六的结果可见，当使用 DDM 作为硬化剂时，其制得的环氧固化物的玻璃转移温度高于其他硬化剂，主要是因为 DDM 硬化剂的官能数大于其他硬化剂，使得交联密度增加，热性质也较优异。然而，5%热重损失温度的高低主要与交联后的键结有关，当使用 PN 作为硬化剂时，其分解醚基所需要的能量大于酯基与胺基，因此其制得的环氧固化物具有较优异的 5%热重损失温度。另外，当使用 PN 与 DDM 作为硬化剂时，其主链多为苯环结构，与环氧树脂能有更紧密的分子，因此焦炭残余率也相对较高。此外，本发明的实施例 5 至实施例 16 的含碳酸酯的环氧树脂在固化后可表现出与比较例 1 至比较例 4 的市售环氧树脂固化物相仿的热性质。

10 <机械性质评估>

将实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 进行机械性质评估，通过拉力测试以测得抗拉强度(tensile strength)以及断裂伸长率(elongation at break)，其中拉力测试是在室温中测量，试片大小为 5 厘米长、1 厘米宽、0.04 至 0.10 毫米厚。关于实施例 5 至实施例 16 以及比较例 1 至比较例 4 的抗拉强度以及断裂伸长率的测量结果如下表七所示。

表七		
	抗拉强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
实施例 5	46	2.2
实施例 6	62	2.7
实施例 7	67	3.5
实施例 8	39	2.4
实施例 9	62	2.5
实施例 10	65	3.1
实施例 11	45	2.1
实施例 12	64	2.4
实施例 13	72	3.0
实施例 14	45	2.0
实施例 15	66	2.3
实施例 16	74	2.8
比较例 1	30	1.7
比较例 2	55	2.1
比较例 3	49	2.0
比较例 4	72	3.9

由表七的结果可见，当使用 PC 作为硬化剂时，其主链较长且 PC 的酯基具有一定的立体障碍，可使固化物有较高的分子运动，使得拉伸性能较优异。另外，本发明的实施例 5 至实施例 16 的含碳酸酯的环氧树脂在固化后可表现出与比较例 1 至比较例 4 的市售环氧树脂固化物相仿的机械性质，甚至普遍优于比较例 1 至比较例 4 的结果。

<降解环氧固化物>

实施例 17 至实施例 19 分别为实施例 8 至实施例 10 的环氧固化物进行降解反应所得的结果，而比较例 5 至比较例 8 分别为比较例 1 至比较例 4 的环氧固化物进行降解反应所得的结果。首先，取实施例 8 至实施例 10 以及比较例 1 至比较例 4 的环氧固化物薄膜与 1-己胺置于反应器中，反应结束后直接使用减压浓缩机将 1-己胺抽出，可得降解完成的实施例 17 至实施例 19 以及比较例 5 至比较例 8。关于实施例 17 至实施例 19 以及比较例 5 至比较例 8 中所需的环氧固化物种类、反应温度、反应时间以及残留重量

皆列于下表八。

表八				
	实施例 17		实施例 18	
	实施例 8		实施例 9	
环氧固化物	实施例 8		实施例 9	
反应温度(°C)	125		125	
反应时间(hrs)	8		8	
残留重量(%)	85		77	
	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
环氧固化物	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
反应温度(°C)	125	125	125	125
反应时间(hrs)	24	24	24	24
残留重量(%)	100	100	100	100

请参考图 6，其是绘示实施例 19 的 ¹H-NMR 光谱图。详细来说，图 6 的(a)为实施例 10 与 1-己胺进行胺解反应后，蒸去 1-己胺的产物的 ¹H-NMR 光谱图，而图 6 的(b)为实施例 10 与 1-己胺进行胺解反应后，蒸去 1-己胺并
5 倒入甲醇析出，其析出物的 ¹H-NMR 光谱图。

由图 6 的结果可观察到 1,3-二己基脲(1,3-dihexylurea)的特征信号，7.3 ppm 为 urea 结构的胺基信号(NH-CO-NH)、亚甲基信号位于 2.9 ppm(Hⁱ)和 1.2-1.4 ppm(H^{c-h})、甲基信号位于 0.8 ppm(H^d)，并且从中亦可观察到苯氧树脂(phenoxy resin)的特征信号，5.3 ppm 为羟基信号，6.8 和 7.0 ppm 为苯环
10 信号，次甲基与亚甲基信号分别位于 4.1 ppm(H^b)与 3.9 ppm(H^a)、甲基信号位于 1.5 ppm(H^c)。经由图 6 以及表八的结果，可说明本发明的实施例 10 的环氧固化物与含胺基的化合物反应后具有可分解性，且环氧固化物的残留重量为 0%。

另外，实施例 8 以及实施例 9 在 1-己胺加热反应下也具有部分降解性，
15 重量分别残留 85%以及 77%，而比较例 1 至比较例 4 的市售环氧树脂制得的环氧固化物在相同条件下拉长时间至 24 小时仍无降解发生，重量残留皆为 100%，可证明本发明所合成的含碳酸酯的环氧树脂具有独特的降解性，对于热固型材料的回收减废存在相当大的贡献。

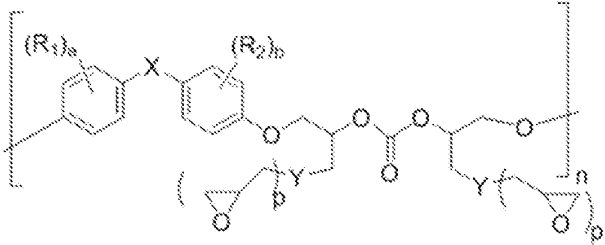
综上所述，本发明通过简单一步反应得到含有碳酸酯基的双官能或多
20 官能的环氧树脂，此制备方法可特别由回收废弃聚碳酸酯或碳酸酯化合物作为原料，且其原子效率高，有助于聚碳酸酯废弃物减量。此外，本发明

的含碳酸酯的环氧树脂与硬化剂进行固化反应可得具有优异性质的环氧固化物，且具有可化学降解性，减少热固型塑胶废弃物的排放，达到永续利用的目标。

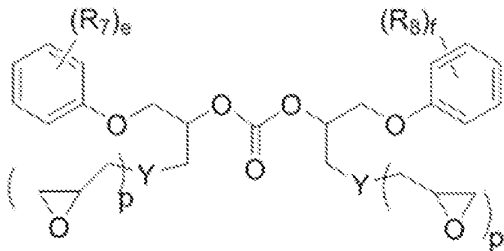
5 本发明并不局限于上述的实施方式，任何本领域的技术人员在不脱离本发明的精神和范围内，当可作各种的更动与润饰，因此本发明的保护范围当视后附的权利要求所界定者为准。

权 利 要 求

1、一种含碳酸酯的环氧树脂，其特征在于，具有如式(I)或式(II)所示的结构：



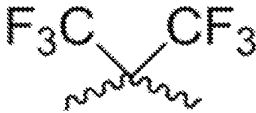
式(I)、



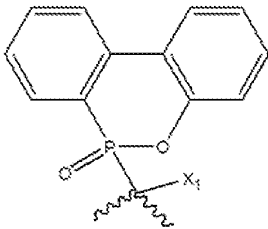
式(II)；

5 其中，R₁、R₂、R₇及R₈是各自独立为氢原子、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，a及b是各自独立为0至4的整数，e及f是各自独立为0至5的整数；

其中，X为单键、碳数1至12的烷基、碳数3至12的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数6至12的芳香基、苄基、式
10 (i)或式(ii)所示的结构：



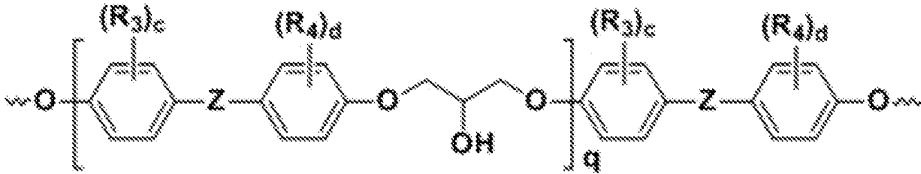
式(i)、



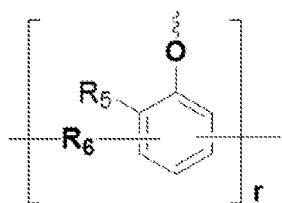
式(ii)；

其中，X₁为氢原子、碳数1至6的烷基或碳数6至12的芳香基；

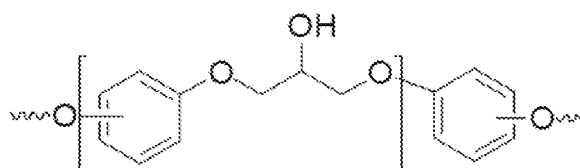
其中，Y为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、异氰脲酸酯、
式(iii)、式(iv)或式(v)所示的结构：



式(iii)、



式(iv)、



式(v);

其中, R_3 及 R_4 是各自独立为氢原子、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_5 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基, R_6 为亚甲基、碳数 5 至 12 的烷基或碳数 5 至 12 的环烷基, c 及 d 是各自独立为 0 至 4 的整数;

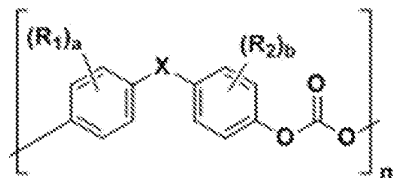
5 其中, Z 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的所述结构; 以及

其中, n 为聚合度, 且 $1 \leq n \leq 500$, p 为 1 至 11 的整数, q 为 0 至 20 的整数以及 r 为 1 至 15 的整数。

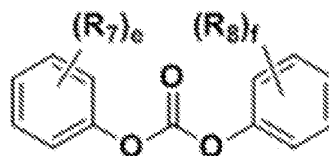
10

2、一种含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其特征在于, 包含:

提供含芳香族碳酸酯基的结构, 其具有如式(A1)或如式(A2)所示的结构:

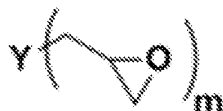


式(A1)、



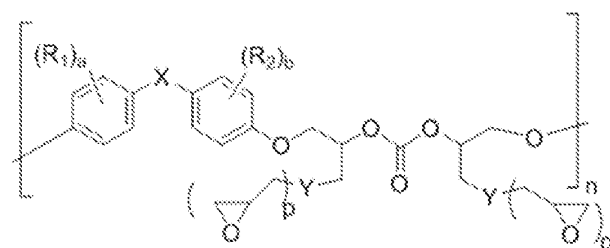
式(A2);

提供含环氧基的结构, 其具有如式(B)所示的结构:

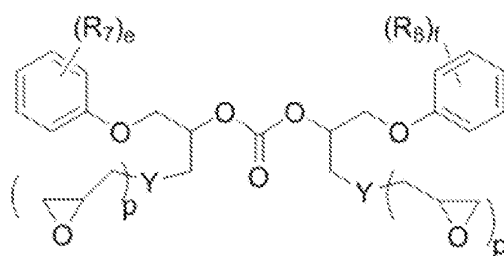


式(B); 以及

15 进行催化步骤, 其是将所述含芳香族碳酸酯基的结构与所述含环氧基的结构混合后, 在触媒催化下得到含碳酸酯的环氧树脂, 其具有如式(I)或式(II)所示的结构:



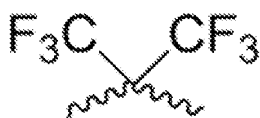
式(I)、



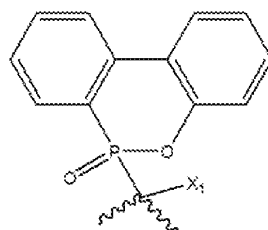
式(II);

其中, R_1 、 R_2 、 R_7 及 R_8 是各自独立为氢原子、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, a 及 b 是各自独立为 0 至 4 的整数, e 及 f 是各自独立为 0 至 5 的整数;

其中, X 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式 (i) 或式 (ii) 所示的结构:



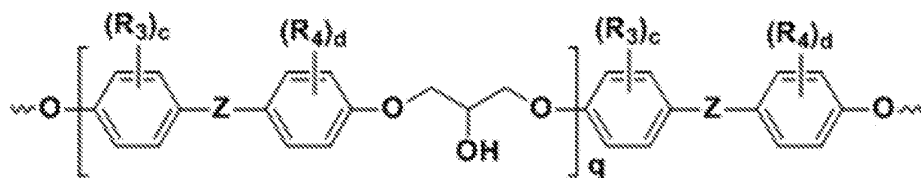
式(i)、



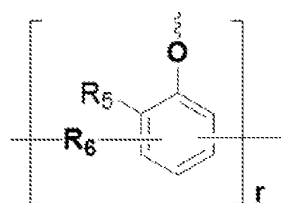
式(ii);

其中, X_1 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 6 至 12 的芳香基;

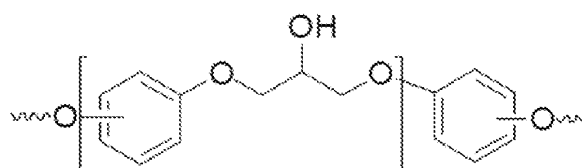
其中, Y 为碳数 1 至 12 的烷基、碳数 1 至 12 的烷氧基、异氰脲酸酯、式 (iii)、式 (iv) 或式 (v) 所示的结构:



式(iii)、



式(iv)、



式(v);

其中, R_3 及 R_4 是各自独立为氢原子、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_5 为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基、烯丙基、碳数 1 至 6 的烷氧基, R_6 为亚甲基、碳数 5 至 12 的烷基或碳数 5 至 12 的环烷基, c 及 d 是各自独立为 0 至 4 的整数;

5 其中, Z 为单键、碳数 1 至 12 的烷基、碳数 3 至 12 的环烷基、氧原子、硫原子、磺酰基、亚磺酰基、酰基、碳数 6 至 12 的芳香基、苄基、式(i)或式(ii)所示的所述结构;

其中, n 为聚合度, 且 $1 \leq n \leq 500$, m 为 2 至 12 的整数, p 为 1 至 11 的整数, q 为 0 至 20 的整数以及 r 为 1 至 15 的整数。

10

3、如权利要求 2 所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其特征在于, 所述触媒为选自由 4-二甲基氨基吡啶、咪唑、吡啶、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑所组成的群组。

15

4、如权利要求 3 所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其特征在于, 所述触媒的添加量为所述含环氧基的结构含量的 0.1 重量百分比至 5 重量百分比。

20

5、如权利要求 2 所述的含碳酸酯的环氧树脂的制备方法, 其特征在于, 所述含环氧基的结构与含芳香族碳酸酯基的结构碳酸酯基的当量比值为 1.3 至 10.0。

25

6、一种环氧固化物, 其特征在于, 所述环氧固化物是采用如权利要求 1 所述的含碳酸酯的环氧树脂进行固化反应而得。

7、如权利要求 6 所述的环氧固化物, 其特征在于, 所述固化反应是混合所述含碳酸酯的环氧树脂以及硬化剂并加热而完成。

8、如权利要求 7 所述的环氧固化物, 其特征在于, 所述硬化剂为酚醛

树脂、胺类化合物、活性酯化合物、羧酸化合物、氰酸酯化合物、异氰酸酯化合物、酸酐化合物、苯并恶嗪、聚碳酸酯或其混合。

9、如权利要求 7 所述的环氧固化物，其特征在于，所述固化反应的固
5 化温度为 180°C 至 240°C。

10、一种降解环氧固化物的方法，其特征在于，包含：
提供如权利要求 6 所述的环氧固化物；以及
进行降解步骤，其是将含胺基的化合物与所述环氧固化物反应，以降
10 解所述环氧固化物。