



(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 I600698 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：099122685

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 09 日

(51) Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08L51/04 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

C09D151/04 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30) 優先權：2009/07/10 美國

61/224,572

(71) 申請人：蘭科智慧保護有限責任公司(美國) BLUE CUBE IP LLC (US)

美國

(72) 發明人：維卡拉奈 卡梅斯瓦拉 R. VYAKARANAM, KAMESWARA R. (IN)；班達 拉梅克 BANDA, LAMECK (ZM)；穆琳斯 麥克 J. MULLINS, MICHAEL J. (US)；戴特勞夫 馬文 L. DETTLOFF, MARVIN L. (US)；史托瑟 傑考比 W. STROTHER, JACOB W. (US)

(74) 代理人：惲軼群；劉法正

(56) 參考文獻：

JP 2004-225020A

JP 2006-282958A

王姿雅(2001), 奈米級核心/殼層乳膠粒子製備, 私立輔仁大學化學系碩士論文

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

用於電用層板組成物之核/殼橡膠

CORE/SHELL RUBBERS FOR USE IN ELECTRICAL LAMINATE COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明揭示出一種組成物、熱固性組成物及形成其之方法，其中該組成物包括一環氧樹脂、一固化劑及一聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。

Compositions, thermoset compositions, and methods of forming the same, including an epoxy resin, a curing agent, and a silicone-acrylate core/shell rubber are disclosed.

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：99122685

※申請日：99.7.9

※IPC 分類：

C08L 63/00

(2006.01)

C08L 5/04

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 103/00

(2006.01)

C09D 183/04

(2006.01)

用於電用層板組成物之核/殼橡膠

CORE/SHELL RUBBERS FOR USE IN ELECTRICAL LAMINATE COMPOSITIONS

H05K 27/00

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明揭示出一種組成物、熱固性組成物及形成其之方法，其中該組成物包括一環氧樹脂、一固化劑及一聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。

三、英文發明摘要：

Compositions, thermoset compositions, and methods of forming the same, including an epoxy resin, a curing agent, and a silicone-acrylate core/shell rubber are disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。 (無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

發明領域

於本文中所揭示的具體實例係關於一種環氧組成物。更特別的是，於本文中所揭示的具體實例係關於一種在電用層板中有用的環氧組成物。更特別的是，於本文中所揭示的具體實例係關於一種從環氧樹脂與核/殼韌化劑(諸如聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠)形成之低介電常數環氧組成物。

【先前技術】

發明背景

在高性能電應用(諸如，高溫電路板)中有用的可熱固組成物必需滿足一組需要的性質需求。例如，此等材料最理想具有好的高溫性質，諸如高玻璃轉換溫度(例如，高於200°C)及在高溫下低的吸水性(例如，少於4%的水吸附)。當該電用層板之製備習知包括以可熱固樹脂的溶液浸漬一多孔玻璃網時，此等材料亦必需在有機溶劑(諸如，丙酮)中具有穩定的溶解度。對在製備用於複合物零件之預浸體時容易加工來說，該未固化的材料理想上要具有低融化溫度(例如，低於120°C)及寬的可加工黏度溫度範圍(寬的"加工窗口")。

環氧樹脂為最廣泛使用的工程樹脂之一，且其在電用層板中的用途熟知。因為環氧樹脂在耐熱性、抗化性、絕緣性質、尺寸穩定性、黏著性及其類似性質上優秀，其已

經使用作為用於電/電子學設備的材料(諸如用作電用層板的材料)。

當工業上已轉換成無鉛焊料時，已對用於印刷電路板的樹脂具有改良的熱性質(例如，較高的玻璃轉換溫度(T_g)及較高的5%分解溫度(T_d))之需求增加。對環氧樹脂(其為最常見使用來製造印刷電路板的樹脂)來說，常見的對策為使用能產生高交聯密度的環氧組成物來達成想要的熱性質。不幸的是，此方法會在所產生的材料之易碎性上造成不想要的增加。此易碎性會在印刷電路板之製造及使用期間產生多種問題。特別的問題之一發生在鑽孔期間。樹脂易碎性可導致纖維-樹脂界面破裂，導致鑽孔具有粗糙表面。此依次使得其難以電鍍銅來形成導電通道，最終導致必需再加工或丟棄之無作用板。

第二趨勢為電子裝置之速度增加。為了減低在毗連電路間之訊號遺失及"串音"，需要具有改良的介電性質(例如，較低的介電常數(D_k)及損耗因素(D_f))之印刷電路板。

此外，對在電用層板中 useful、具有想要的韌度、介電性質及熱性質之組成物持續存在有需求。

【發明內容】

發明概要

在本發明之具體實例中，已揭示出一種組成物，其包含下列、由下列組成或實質上由下列組成：環氧樹脂、固化劑及聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。

在本發明之另一個具體實例中，已揭示出一種方法，

其包含下列、由下列組成或實質上由下列組成：將一聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠分散在溶劑中；混合該已分散的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠與環氧樹脂及一或多種硬化劑、觸媒及額外的溶劑，以形成一可固化的組成物。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

於本文中所揭示的具體實例係關於一種環氧組成物。更特別的是，於本文中所揭示的具體實例係關於一種在電用層板中有用的環氧組成物。更特別的是，於本文中所揭示的具體實例係關於一種從環氧樹脂及核/殼硬化劑(諸如，聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠)形成之低介電常數環氧組成物。

於本文中所揭示的組成物可包含至少一種環氧樹脂、至少一種硬化劑或固化劑、及一種聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠硬化劑。例如，此組成物由於所產生的熱固性樹脂具有想要的電性質及物理性質(包括抗衝擊性)，其在電用層板中 useful。

在某些具體實例中，可藉由將聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠硬化劑分散在液體環氧樹脂中形成可固化組成物。在其它具體實例中，可藉由將聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠硬化劑分散在溶劑中，然後混合該分散物與環氧樹脂及一或多種硬化劑、觸媒及額外的溶劑，以形成可固化的組成物來形成一可固化組成物。

熱固性組成物可形成如為上述描述的可固化組成物

(包含至少一種環氧樹脂、至少一種硬化劑及一聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠)之反應產物。除了別的應用以外，此熱固性組成物在電用層板中 useful。

如上所述，於本文中所揭示的具體實例包括多種組分，包括環氧樹脂、聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠及硬化劑。於本文中所描述的組成物之具體實例亦可包括觸媒及多種添加劑。這些組分各者的實施例更詳細描述在下列。

環氧樹脂

於本文所揭示的具體實例中所使用之環氧樹脂可變化及包括習知及可商業購得的環氧樹脂，其可單獨或二或更多種組合著使用，尤其包括例如，酚醛清漆樹脂、經異氰酸酯修改的環氧樹脂及羧酸酯加成物。在選擇用於本文所揭示的組成物之環氧樹脂時，應該不僅考慮到最後產物的性質，而且亦要考慮會影響該樹脂組成物之加工的黏度及其它性質。

該環氧樹脂組分可為在模塑組成物中 useful 之任何型式的環氧樹脂，其包括任何包含一或多個反應性氧呋基團(於本文中指為"環氧基"或"環氧基官能性")的材料。於本文所揭示的具體實例中 useful 之環氧樹脂可包括單官能基環氧樹脂、多或聚官能基環氧樹脂及其組合。該單體及聚合物環氧樹脂可為脂肪族、環脂族、芳香族或雜環環氧樹脂。該聚合物環氧化物包括具有末端環氧基之線性聚合物(例如，聚氧伸烷基二醇的二縮水甘油醚)、聚合物骨架氧呋單元(例如，聚丁二烯聚環氧化物)及具有懸吊的環氧基之聚合

物(諸如例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物或共聚物)。該環氧樹脂可為純的化合物，但是通常為每分子包含一、二或更多個環氧基之混合物或化合物。在某些具體實例中，該環氧樹脂亦可包含反應性-OH基團，其可在較高溫度下與酞類、有機酸類、胺基樹脂、酚樹脂或與環氧基(當催化時)反應，以產生額外的交聯。

通常來說，該環氧樹脂可為縮水甘油基醚類、環脂族樹脂、環氧化的油類等等。於本文所揭示的具體實例中有用之作為證例的聚環氧化合物描述在克雷同A.美(Clayton A. May)之"環氧樹脂"第2章(由紐約的馬賽爾蝶克公司(Marcel Dekker, Inc.)於1988年出版)及美國專利案號4,066,628中。縮水甘油基醚類時常為表氯醇與酚或多酚化合物之反應產物，諸如雙酚A(可從密西根(Michigan)的米德蘭(Midland)之道化學公司(The Dow Chemical Company)商業購得如為D.E.R.TM 383或D.E.R.TM 330)；焦兒茶酚、間苯二酚、氫醌、4,4'-二羥基二苯基甲烷(或雙酚F)、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基二甲基甲烷(或雙酚A)、4,4'-二羥基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羥基二苯基環己烷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羥基二苯基砜及三(4-羥基苯基)甲烷；上述提及的雙酚類之氯化或溴化的產物，諸如四溴雙酚A。如在技藝中熟知，此材料典型包含小量衍生自酚起始材料與該縮水甘油基醚產物之縮合的寡聚物。藉由讓聚環氧化物與多酚反應來製備"半固化"樹脂。此寡聚物在達成有用的流變及固化特徵之調配

物中 useful。特定的實施例包括雙酚A二縮水甘油醚與雙酚A之縮合產物、四溴雙酚A或四溴雙酚A的二縮水甘油醚與雙酚A或四溴雙酚A之縮合產物。此外，可在這些半固化反應期間加入芳香族異氰酸酯類(諸如二異氰酸亞甲酯或二異氰酸甲苯酯)，以提供一在鏈骨架中包含呋唑啉酮雜環之寡聚物。商業實施例有D.E.R.TM 592及D.E.R.TM 593(各者可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)。通常加入酚醛清漆的縮水甘油基醚類，其為衍生自甲醛或其它醛與酚之縮合的多酚類。特定的實施例包括酚、甲酚、二甲基酚類、對-羥基聯苯、萘酚及溴酚類之酚醛清漆類。

其它環氧樹脂衍生自烯烴典型與過酸類或過氧化氫之環氧化。該烯烴可被包含在線性或環狀鏈內。

在某些具體實例中，該環氧樹脂可包括縮水甘油基醚型式；縮水甘油基-酯型式；脂環族型式；雜環型式；及經鹵化的環氧樹脂等等。合適的環氧樹脂之非為限制的實施例可包括甲酚型酚醛清漆環氧樹脂、酚型酚醛樹脂環氧樹脂、聯苯環氧樹脂、氫醌環氧樹脂、芪環氧樹脂及其混合物及組合。

合適的多環氧基化合物可包括間苯二酚二縮水甘油醚(1,3-雙-(2,3-環氧基丙氧基)苯)、雙酚A的二縮水甘油醚(2,2-雙(對-(2,3-環氧基丙氧基)苯基)丙烷)、三縮水甘油基對-胺基酚(4-(2,3-環氧基丙氧基)-N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)、溴雙酚A之二縮水甘油醚(2,2-雙(4-(2,3-環氧基丙氧基)3-溴-苯基)丙烷)、雙酚F之二縮水甘油醚(2,2-雙(對-(2,3-

環氧基丙氧基)苯基)甲烷)、間-及/或對-胺基酚之三縮水甘油基醚(3-(2,3-環氧基丙氧基)N,N-雙(2,3-環氧基丙基)苯胺)、及四縮水甘油基亞甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-環氧基丙基)4,4'-二胺基二苯基甲烷)、及二或更多種多環氧基化合物之混合物。可在李(Lee)H.及耐維樂(Neville)K.之環氧樹脂手冊(麥克葛羅-希爾圖書公司(McGraw-Hill Book Company), 1982再發佈)中找到已發現之有用的環氧樹脂之更徹底的表列。

其它合適的環氧樹脂包括以芳香族胺類及表氯醇為主之多環氧基化合物，諸如N,N'-二縮水甘油基-苯胺；N,N'-二甲基-N,N'-二縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷；N-二縮水甘油基-4-胺基苯基縮水甘油基醚；及雙-4-胺基苯甲酸N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-丙二酯。該環氧樹脂亦可包括下列一或多種之縮水甘油基衍生物：芳香族二胺類、苯胺及經取代的衍生物、胺基酚類、多羥基酚類、多羥醇類、多元羧酸類。

有用的環氧樹脂包括例如多羥基多元醇(諸如乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油及2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)之聚縮水甘油基醚類；脂肪族及芳香族多元羧酸(諸如例如，草酸、琥珀酸、戊二酸、對酞酸、2,6-萘二羧酸及二聚化的亞麻油酸)之聚縮水甘油基醚類；多酚類(諸如例如，雙酚A、雙酚F、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷及1,5-二羥基萘)之聚縮

水甘油基醚類；含有丙烯酸酯或胺基甲酸酯部分之經改質的環氧樹脂；縮水甘油基胺環氧樹脂；及酚醛清漆樹脂。

該環氧化合物可為環脂族或脂環族環氧化合物。該環脂族環氧化合物的實施例包括二羧酸之環脂族酯的二環氧化物，諸如雙(3,4-環氧基環己基甲基)草酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、雙(3,4-環氧基環己基甲基)庚二酸酯；乙烯基環己烯二環氧化物；二環氧化萆烯；二環氧化二環戊二烯；及其類似物。其它合適的二羧酸的環脂族酯之二環氧化物描述例如在美國專利案號2,750,395中。

其它環脂族環氧化合物包括羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯類，諸如羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-1-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-1-甲基環己烷酯；羧酸6-甲基-3,4-環氧基環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-2-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-2-甲基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-3-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-3-甲基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-5-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-5-甲基環己烷酯及其類似物。其它合適的羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯類描述例如在美國專利案號2,890,194中。

特別有用的進一步含環氧基材料包括以縮水甘油基醚單體為主的那些。實施例有多羥基酚之二或聚縮水甘油基醚類，其藉由讓多羥基酚與過量氯醇(諸如表氯醇)反應獲

得。此多羥基酚包括間苯二酚、雙(4-羥基苯基)甲烷(已知為雙酚F)、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(已知為雙酚A)、2,2-雙(4'-羥基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羥基-苯基)乙烷或酚類與甲醛之縮合物(其在酸條件下獲得，諸如酚型酚醛清漆類及甲酚型酚醛清漆類)。此型式的環氧樹脂之實施例描述在美國專利案號3,018,262中。其它實施例包括多羥醇(諸如1,4-丁二醇)之二或聚縮水甘油基醚類；或聚伸烷基二醇類，諸如聚丙二醇；及環脂族多元醇之二或聚縮水甘油基醚類，諸如2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷。其它實施例有單官能基樹脂，諸如甲苯基縮水甘油基醚或丁基縮水甘油基醚。

另一種類的環氧化合物有多價羧酸(諸如酞酸、對酞酸、四氫酞酸或六氫酞酸)的聚縮水甘油基酯類及聚(β -甲基縮水甘油)酯類。進一步種類的環氧化合物有胺類、醯胺類及雜環氮鹼之N-縮水甘油基衍生物，諸如N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四縮水甘油基雙(4-胺基苯基)甲烷、三聚異氰酸三縮水甘油酯、N,N'-二縮水甘油基乙基尿素、N,N'-二縮水甘油基-5,5-二甲基乙內醯脲及N,N'-二縮水甘油基-5-異丙基乙內醯脲。

又其它含環氧基材料有縮水甘油之丙烯酸酯類(諸如丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯)與一或多種可共聚合的乙烯基化合物之共聚物。此共聚物的實施例有1:1的苯乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯、1:1的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸縮水甘油酯及62.5:24:13.5的甲基丙烯酸甲

酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯。

可容易獲得的環氧化合物包括環氧十八烷；甲基丙烯酸縮水甘油酯；雙酚A之二縮水甘油醚；可從密西根的米德蘭之道化學公司購得的D.E.R.TM 331(雙酚A液體環氧樹脂)及D.E.R.TM 332(雙酚A之二縮水甘油醚)；二氧化環己烯乙炔；羧酸3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己烷酯；羧酸3,4-環氧基-6-甲基環己基-甲基-3,4-環氧基-6-甲基環己烷酯；己二酸雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)酯；雙(2,3-環氧基環戊基)醚；以聚丙二醇改質的脂肪族環氧樹脂；二氧化二戊烯；環氧化的聚丁二烯；包含環氧基官能基的聚矽氧樹脂；阻燃型環氧樹脂(諸如可以商品名D.E.R.TM 592購得之溴化的環氧樹脂或可以商品名D.E.R.TM 560購得之溴化的雙酚型式環氧樹脂，此等可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)；酚甲醛型酚醛清漆之1,4-丁二醇二縮水甘油醚(諸如可以商品名D.E.N.TM 431及D.E.N.TM 438購得的那些，其可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)；及間苯二酚二縮水甘油醚。雖然未特別提到，亦可使用可從道化學公司以商品名稱稱號為D.E.R.及D.E.N.TM購得之其它環氧樹脂。

該環氧樹脂亦可包括經異氰酸酯改質的環氧樹脂。含有異氰酸酯或聚異氰酸酯官能基的聚環氧化物聚合物或共聚物可包括環氧基-聚胺基甲酸酯共聚物。這些材料可使用具有一或多個氧呋環(以提供1,2-環氧基官能性)及亦具有開放式氧呋環(其有用作為用來與二異氰酸酯或聚異氰酸

酯反應之含二羥基化合物的羥基)之聚環氧化物預聚物形成。該異氰酸酯部分打開該氧呋環及當該異氰酸酯與一級或二級羥基反應時，該反應繼續。在該聚環氧化物樹脂上具有足夠的環氧化合物官能基，以便能夠製造出仍然具有有效的氧呋環之環氧基聚胺基甲酸酯共聚物。可透過二環氧化物與二異氰酸酯之反應來製造線性聚合物。在某些具體實例中，該二或聚異氰酸酯可為芳香族或脂肪族。

當然，亦可使用上述列出的任何環氧樹脂之混合物。

聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑

可使用聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑來防止當該環氧樹脂固化時，於本文所揭示的複合物變成易碎。在某些具體實例中，聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑可為包含聚矽氧橡膠核心與丙烯酸酯聚合物外殼的橡膠化合物。

雖然不意欲由理論所限制，咸信在本文所揭示的具體實例中所使用之聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑藉由在該環氧基聚合物基質中形成二級相而作用。此二級相為橡膠狀，因此能遏制裂紋擴展而提供改良的韌度。

於本文所揭示的具體實例中，有用之聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠可包括微粒狀材料，平均直徑(d_{50})從0.1至3微米(特別從0.1至1微米)之高度交聯的聚矽氧橡膠顆粒；及凝膠含量大於60重量%，特別是大於80重量%(其中顆粒尺寸如藉由光散射技術來測量，及凝膠含量藉由溶劑溶解技術來測量)。接枝到聚矽氧橡膠顆粒上的丙烯酸酯橡膠以量50重量%或較少(特別以量從30至5重量%)存在於該聚矽氧/丙烯

酸酯核/殼橡膠較佳，及可具有凝膠含量>70重量%(特別是>85重量%)。將該聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠的丙烯酸酯橡膠部分聚合到聚矽氧橡膠顆粒上，因此可形成下列：接枝聚合物，就聚矽氧橡膠與丙烯酸酯橡膠的共價化合物意義來說，交聯的丙烯酸酯橡膠部分以多少有些機械的方式圍繞該聚矽氧橡膠顆粒，及選擇性小量可溶的丙烯酸酯橡膠。如於本文中所使用，聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠表明為藉由於聚矽氧橡膠顆粒存在下聚合丙烯酸酯所獲得的反應產物，不考慮實際的接枝程度。在某些具體實例中，該聚矽氧橡膠骨架亦可為交聯的聚矽氧橡膠。

在某些具體實例中，該聚矽氧橡膠包括可提供能自由基加入或轉移反應之基團。此等基團可包括乙烯基、烯丙基、氯烷基及巰基，其量從2至10莫耳%(以基團R計算)。

接枝到聚矽氧橡膠核心a)上之丙烯酸酯橡膠聚合物b)部分地代表高度交聯的丙烯酸酯橡膠，及為一從100至60重量百分比的丙烯酸烷酯、從60至0重量百分比的其它單體(其可與丙烯酸烷酯共聚合)、與若需要的話，從0.1至10重量百分比(以丙烯酸烷酯與其它單體之總和計算)在分子中具有至少二個乙烯基及/或烯丙基的交聯單體之聚合物。

丙烯酸烷酯可包括丙烯酸C₄至C₁₄烷酯，諸如例如，丙烯酸甲基、乙基、丁基、辛基及2-乙基己基酯、丙烯酸氯乙酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸苯乙酯，諸如C₁至C₆烷基酯類(包括丙烯酸丁酯)。可與丙烯酸烷酯共聚合之單體可包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鹵苯乙烯、甲氧基苯乙烯、丙烯腈、

甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C_1 至 C_8 烷酯(其可在烷基中選擇性由官能基(諸如羥基、環氧基或胺基團)取代,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸、馬來酸(酯)、反丁烯二酸、衣康酸、(甲基)丙烯醯胺類、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或(甲基)丙烯醯胺類之N-羥甲基化合物。

該交聯的單體可包括具有多元醇的不飽和羧酸之酯類(在該酯基團中從2至20個碳原子較佳),諸如二甲基丙烯酸乙二醇酯;具有不飽和醇的多官能基羧酸之酯類(在該酯基團中從8至30個碳原子較佳),諸如氰尿酸三烯丙酯、異氰酸三烯丙酯;二乙烯基化合物,諸如雙乙烯苯;具有不飽和醇的不飽和羧酸之酯類(在該酯基團中從6至12個碳原子較佳),諸如甲基丙烯酸烯丙酯;磷酸酯類,例如磷酸三烯丙酯及1,3,5-三丙烯醯基六氫對稱三吡。

聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠可例如在水性乳液中以下列方式製備:在第一階段中,首先,藉由乳液聚合聚矽氧寡聚物來製備該聚矽氧橡膠(也就是說,核心a)。

然後,在第二階段中,於第一階段的聚矽氧橡膠乳液存在下,接枝聚合形成該丙烯酸酯橡膠b)的單體(丙烯酸烷酯、選擇性交聯的單體及選擇性進一步單體)。在此接枝聚合期間應該盡可能地抑制新顆粒形成。乳液安定劑以能覆蓋顆粒表面所需要的量存在。在溫度範圍 30°C 至 90°C 內且由已知的自由基起始劑(例如,偶氮起始劑、過氧化物類、過酸酯類、過硫酸鹽類、過磷酸鹽類)或藉由氧化還原起始

劑系統起始來達成該接枝聚合較佳。在b)已接枝聚合到聚矽氧橡膠顆粒a)上後，形成該聚矽氧橡膠/丙烯酸酯橡膠顆粒的穩定水性乳液，其正常具有聚合物固體含量在範圍20至50重量%內。

在描述於本文之可固化組成物中所使用的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑之量可依多種因素而定，包括聚合物的當量和從該組成物所製得的產物之想要的性質。通常來說，在某些具體實例中，可使用的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠量在從0.1重量百分比至30重量百分比之量範圍內；在其它具體實例中，從0.5重量百分比至10重量百分比；及在更其它具體實例中，從1重量百分比至5重量百分比，以該可固化的組成物之總重量為準。

溶劑

可加入至於本文所揭示的組成物中之另一種組分為溶劑或溶劑摻合物。在該環氧樹脂組成物中所使用的溶劑可與在該樹脂組成物中之其它組分溶混。所使用的溶劑可選自於在製造電用層板中典型使用的那些。在本發明中所使用之合適的溶劑之實施例包括例如酮類、醚類、醋酸酯類、芳香烴、環己酮、二甲基甲醯胺、二醇醚類及其組合。

用於觸媒及抑制劑之溶劑可包括極性溶劑。具有從1至20個碳原子的短鏈醇(諸如例如，甲醇)提供好的溶解度及揮發性，以便當預浸體形成時可從該樹脂基質移除。其它有用的溶劑可包括例如丙酮、甲基乙基酮、杜忘諾(Dowanol)PMA、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲亞砷、二甲基甲

醯胺、四氫呋喃、1,2-丙二醇、乙二醇及甘油。

在某些具體實例中，在該可固化環氧樹脂組成物中所使用的溶劑總量之範圍通常可從約1至約65重量百分比。在其它具體實例中，該溶劑總量的範圍可從2至60重量百分比；在其它具體實例中，從3至50重量百分比；及在更其它具體實例中，從5至40重量百分比。

亦可使用一或多種上述描述的溶劑之混合物。

觸媒

可選擇性將觸媒加入至上述描述的可固化組成物。該觸媒可包括咪唑化合物，包括每分子具有一個咪唑環之化合物，諸如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2-苯基-4-苄基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-異丙基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-對稱三吡啶、2-甲基-咪唑鎘-異氰脲酸加成物、2-苯基咪唑鎘-異氰脲酸加成物、1-胺基乙基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥甲基咪唑及其類似物；及每分子包含2或更多個咪唑環的化合物，其藉由脫水上述列舉之含羥甲基的咪唑化合物獲得，諸如2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、

2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑及2-苯基-4-苄基-5-羥基-甲基咪唑；及縮合其與甲醛，例如，4,4'-亞甲基-雙-(2-乙基-5-甲基咪唑)及其類似物。

在其它具體實例中，合適的觸媒可包括胺觸媒，諸如N-烷基嗎福啉類、N-烷基烷醇胺類、N,N-二烷基環己基胺類及烷基胺類，其中該烷基為甲基、乙基、丙基、丁基及其異構形式、及雜環胺類。

亦可使用非胺觸媒。可使用鈹、鉛、錫、鈦、鐵、銻、鈾、鎘、鈷、鈦、鋁、汞、鋅、鎳、銻、鉬、釩、銅、錳及鋇之有機金屬化合物。作證例的實施例包括硝酸鈹、2-乙基己酸鉛、苯甲酸鉛、氯化鐵、三氯化銻、醋酸亞錫、辛酸亞錫及2-乙基己酸亞錫。可使用的其它觸媒揭示在例如PCT公告案號WO 00/15690中，其全文以參考方式併入本文。

在某些具體實例中，合適的觸媒可包括親核基胺類及膦類，特別是氮雜環類，諸如烷基化的咪唑類：2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑；其它雜環類，諸如二吡雙環十一碳烯(DBU)、二吡雙環辛烯、己四胺、嗎福啉、哌啶；三烷基胺類，諸如三乙胺、三甲胺、苄基二甲基胺；膦類，諸如三苯膦、三甲苯基膦、三乙膦；四級鹽類，諸如氯化三乙基銻，氯化四乙基銻、醋酸四乙基銻、醋酸三苯基磷及碘化三苯基磷。

亦可使用一或多種上述描述的觸媒之混合物。

環氧樹脂硬化劑/固化劑

可提供硬化劑或固化劑來促進該可固化組成物交聯以形成一熱固性組成物。該硬化劑及固化劑可各別地或如為二或更多種之混合物使用。在某些具體實例中，該硬化劑可包括雙氰胺(dicy)或酚固化劑(諸如酚醛清漆類、可溶酚醛樹脂類、雙酚類)。其它硬化劑可包括半固化(寡聚性)環氧樹脂，其某些上述已揭示。該半固化環氧樹脂硬化劑的實施例可包括例如從雙酚A二縮水甘油醚(或四溴雙酚A的二縮水甘油醚)與過量的雙酚或(四溴雙酚)所製備之環氧樹脂。亦可使用酞類，諸如聚(苯乙烯-共-馬來酸酞)。

該固化劑亦可包括一級及二級聚胺類及其加成物、酞類及聚醯胺類。例如，多官能基胺類可包括脂肪族胺化合物，諸如二亞乙基三胺(D.E.H.TM 20，可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)、三亞乙基四胺(D.E.H.TM 24，可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)、四亞乙基五胺(D.E.H.TM 26，可從密西根的米德蘭之道化學公司購得)、和上述胺類與環氧樹脂、稀釋劑或其它胺反應性化合物之加成物。亦可使用芳香族胺類，諸如間位苯二胺及二胺二苯基砒；脂肪族聚胺類，諸如胺基乙基哌啶及聚乙烯聚胺；及芳香族聚胺類，諸如間位苯二胺、二胺基二苯基砒及二乙基甲苯二胺。

該酞固化劑尤其可包括例如納狄克酸(nadic)甲基酞、六氫酞酸酞、偏苯三酸酞、十二碳烯基琥珀酸酞、酞酸酞、甲基六氫酞酸酞、四氫酞酸酞及甲基四氫酞酸酞。

該硬化劑或固化劑可包括酚衍生出或經取代的酚衍生

出之酚醛清漆或酞。合適的硬化劑之非為限制的實施例包括酚型酚醛清漆硬化劑、甲酚型酚醛清漆硬化劑、二環戊二烯雙酚硬化劑、萆烯型式硬化劑、其酞類及混合物。

在某些具體實例中，該酚型酚醛清漆硬化劑可包括聯苯基或萆基部分。該酚羥基可接附至該化合物的聯苯基或萆基部分。製備包含聯苯基部分之硬化劑的方法之一為可藉由讓酚與雙甲氧基-亞甲基聯苯反應來製備。

在其它具體實例中，該固化劑可包括雙氰胺、三氟化硼單乙基胺及二胺基環己烷。該固化劑亦可包括咪唑類、其鹽類及加成物。這些環氧樹脂固化劑在室溫下典型為固體。合適的咪唑固化劑之實施例包括(但不限於)咪唑、2-甲基咪唑、2-丙基咪唑、4-(羥甲基)咪唑、2-萆基咪唑、2-萆基-4-甲基咪唑及萆并咪唑。其它固化劑包括酚、萆并喹啉、芳香族胺類、醯胺基胺類、脂肪族胺類、酞類及酚類。

在某些具體實例中，該固化劑可為聚醯胺類或每胺基具有分子量最高500的胺基化合物(諸如芳香族胺或胍衍生物)。該胺基固化劑的實施例包括4-氯萆基-N,N-二甲基-尿素及3,4-二氯萆基-N,N-二甲基-尿素。

於本文所揭示之具體實例中有用的固化劑之其它實施例包括：3,3'-及4,4'-二胺基二萆基砒；亞甲基二萆胺；雙(4-胺基-3,5-二甲基-萆基)-1,4-二異丙基萆，其可從殼牌化學公司(Shell Chemical Co.)以伊碰(EPON)1062購得；及雙(4-胺基萆基)-1,4-二異丙基萆，其可從黑雄化學公司(Hexion Chemical Co.)以伊碰1061購得。

亦可使用用於環氧化合物的硫醇固化劑。如於本文中所使用，"硫醇"亦包括多硫醇或多巰固化劑。作例證的硫醇包括脂肪族硫醇類，諸如甲二硫醇、丙二硫醇、環己二醇、2-巰基乙基-2,3-二巰基-琥珀酸酯、2,3-二巰基-1-丙醇(2-巰基醋酸酯)、二甘醇雙(2-巰基醋酸酯)、1,2-二巰基丙基甲基醚、雙(2-巰基乙基)醚、三羥甲基丙烷三(巰乙醇酯)、新戊四醇四(巰基丙酸酯)、新戊四醇四(巰乙醇酯)、二巰乙酸乙二醇酯、三羥甲基丙烷三(β -硫代丙酸酯)、丙氧基化的烷烴之三縮水甘油基醚的三硫醇衍生物及二新戊四醇聚(β -硫代丙酸酯)；脂肪族硫醇類之經鹵素取代的衍生物；芳香族硫醇類，諸如二、三或四巰基苯、雙、三或四(巰基烷基)苯、二巰基聯苯、甲苯二硫醇及萘二硫醇；芳香族硫醇類之經鹵素取代的衍生物；包含雜環的硫醇，諸如胺基-4,6-二硫醇-對稱三吡啶、烷氧基-4,6-二硫醇-對稱三吡啶、芳氧基-4,6-二硫醇-對稱三吡啶及1,3,5-三(3-巰基丙基)異氰脲酸酯；該含雜環的硫醇之經鹵素取代的衍生物；具有至少二個巰基團及包含除了該巰基外的硫原子之硫醇化合物，諸如雙、三或四(巰基烷基硫)苯、雙、三或四(巰基烷基硫)烷烴、雙(巰基烷基)二硫醚、羥烷基硫醚雙(巰基丙酸酯)、羥烷基硫醚雙(巰基醋酸酯)、巰基乙基醚雙(巰基丙酸酯)、1,4-二噻吩-2,5-二醇雙(巰基醋酸酯)、硫代二乙醇酸雙(巰基烷基酯)、硫代二丙酸雙(2-巰基烷基酯)、4,4-硫代丁酸雙(2-巰基烷基酯)、3,4-噻吩二硫醇、試鉍硫醇(bismuththiol)及2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑。

該固化劑亦可為一親核基材料，諸如胺、三級磷、含有親核基陰離子的四級銨鹽、含有親核基陰離子的四級鎘鹽、咪唑、含有親核基陰離子的三級鉀鹽及含有親核基陰離子的三級銻鹽。

亦可使用藉由與環氧樹脂、丙烯腈或甲基丙烯酸酯類加成而修改的脂肪族聚胺類作為固化劑。此外，可使用多種曼尼期(Mannich)鹼。亦可使用胺基團直接接附至芳香環的芳香族胺類。

在本文所揭示的具體實例中，有用作為固化劑之含親核基陰離子的四級銨鹽可包括氯化四乙基銨、醋酸四丙基銨、溴化己基三甲基銨、氯化苄基三甲基銨、疊氮鯨蠟基三乙基銨、異氰酸N,N-二甲基吡咯銨、苯酚N-甲基吡銨、氯化N-甲基-鄰-氯吡銨、二氯化甲基紫原(viologen)及其類似物。

可藉由參考製造商說明書或例行的實驗來決定該固化劑對使用於此之適應性。可使用製造商說明書來決定在與該液體或固體環氧樹脂混合之想要的溫度下，該固化劑是非晶相固體或結晶固體。此外，可使用示差掃描卡計(DSC)來測試該固體固化劑，以測量該固體固化劑之非晶相或結晶本質及該固化劑以液體或固體形式與該樹脂組成物混合之適應性。

亦可使用一或多種上述描述的環氧樹脂硬化劑及固化劑之混合物。

阻燃添加劑

如上所述，於本文所描述的可固化組成物可使用在包含經鹵化及未經鹵化的阻燃劑(包括溴化及非溴化的阻燃劑)之調配物中。溴化的添加劑之特定實施例包括四溴雙酚A(TBBA)及由彼衍生出的材料：TBBA-二縮水甘油醚、雙酚A或TBBA與TBBA-二縮水甘油醚之反應產物及雙酚A二縮水甘油醚與TBBA之反應產物。

非溴化的阻燃劑包括多種衍生自DOP(9,10-二氫-9-氧-10-磷酸菲(phosphaphenanthrene)10-氧化物)的物質，諸如DOP-氫醌(10-(2',5'-二羥苯基)-9,10-二氫-9-氧-10-磷酸菲10-氧化物)、DOP與酚醛清漆類之縮水甘油基醚衍生物的縮合產物；及無機阻燃劑，諸如鋁三水合物及次磷酸鋁。

亦可使用一或多種上述描述的阻燃添加劑之混合物。

其它添加劑

於本文中所揭示的組成物可選擇性包括增效劑、及習知的添加劑及充填劑。該增效劑可包括例如氫氧化鎂、硼酸鋅及金屬茂類、溶劑(例如，丙酮、甲基乙基酮及杜忘諾™ PMA)。該添加劑及充填劑可包括例如二氧化矽、玻璃、滑石、金屬粉末、二氧化鈦、潤溼劑、顏料、著色劑、脫模劑、耦合劑、離子清除劑、UV安定劑、增韌劑及增黏劑。尤其是，該添加劑及充填劑亦可包括煙燻二氧化矽、團聚物(諸如玻璃微珠)、聚四氟乙烯、多元醇樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、石墨、二硫化鉬、研磨性顏料、黏度減低劑、氮化硼、雲母、成核劑及安定劑。該充填劑可包括官能性或非官能性微粒狀充填劑，其可具有平均顆粒尺寸範圍從5奈

米至100微米及可包括例如氧化鋁三水合物、氧化鋁、氫氧化鋁氧化物、金屬氧化物及奈米管。該充填劑及改質劑可經預先加熱，以在加入至環氧樹脂組成物前蒸發掉水分。額外地，這些選擇性的添加劑可在固化前及/或後於該組成物的性質上具有效應，且當調配該組成物及想要的反應產物時應該考慮到。

在其它具體實例中，於本文中所揭示的組成物可包括額外的韌化劑。該韌化劑藉由在該聚合物基質內形成二級相而作用。此二級相為橡膠狀，因此能遏制裂紋擴展而提供改良的衝擊韌性。該韌化劑可包括聚矽類、含矽的彈性體聚合物、聚矽氧烷類及在技藝中已知的其它橡膠韌化劑。

在某些具體實例中，若須要時，可使用少量較高分子量、相當非揮發性的單醇類、多元醇類及其它環氧基或異氰酸基反應性稀釋劑，以在本文所揭示的可固化及熱固性組成物中提供作為塑化劑。例如，在某些具體實例中，可使用異氰酸酯類、異氰脲酸酯類、氰酸酯類、含烯丙基的分子或其它乙烯化不飽和化合物及丙烯酸酯類。典型的非反應性熱塑性樹脂包括聚苯基矽類、聚矽類、聚醚矽類、聚偏二氟乙烯、聚醚醯亞胺、聚酞醯亞胺、聚苯并咪唑、丙烯酸類、苯氧樹脂(phenoxy)及胺基甲酸酯。在其它具體實例中，於本文中所揭示的組成物亦可包括黏附力促進劑，諸如經改質的有機矽烷類(經環氧化、甲基丙烯醯基、胺基)、乙醯丙酮酸鹽類及含硫分子。

在更其它具體實例中，於本文中所揭示的組成物可包

括潤溼及分散輔助劑，例如，經改質的有機矽烷類、BYK 900系列及W 9010、及經改質的碳氟化合物。在又其它具體實例中，於本文中所揭示的組成物可包括空氣釋放添加劑，例如，BYK A530、BYK A525、BYK A555及BYK A560。於本文中所揭示的具體實例亦可包括表面改質劑(例如，滑動及光澤添加劑)及脫模劑(例如，蠟)，及其它功能性添加劑或預反應產物，以改良聚合物性質。

某些具體實例可包括可併入以獲得於本文中所揭示的組成物之可固化及電用層板的特定性質之其它共反應物。亦可使用共反應物及/或一或多種上述描述的添加劑之混合物。

在其它具體實例中，於本文中所揭示的熱固性組成物可包括纖維補強材料，諸如連續及/或剝碎的纖維。該纖維補強材料可包括玻璃纖維、碳纖維或有機纖維，諸如聚醯胺、聚醯亞胺及聚酯。在該熱固性組成物之具體實例中所使用的纖維補強物之濃度可在約1百分比至約95重量百分比間，以該組成物的總重量為準；在其它具體實例中，於約5百分比至90重量百分比間；在其它具體實例中，於約10百分比至80百分比間；在其它具體實例中，於約20百分比至70百分比間；及在更其它具體實例中，於30百分比至60百分比間。

在其它具體實例中，於本文中所揭示的組成物可包括奈米填充劑。該奈米填充劑可包括無機、有機或金屬，及可呈粉末、鬚晶、纖維、板或膜形式。該奈米填充劑通常

可為任何具有至少一維(長度、寬度或厚度)從約0.1至約100奈米的充填劑或充填劑之組合。例如，對粉末來說，該至少一維可以顆粒尺寸作為特徵；對鬚晶及纖維來說，該至少一維為直徑；及對板及膜來說，該至少一維為厚度。例如，可將黏土分散在以環氧樹脂為基礎的基質中，及當在剪切下分散於環氧樹脂中時，該黏土可被碎裂成非常薄的構成層。該奈米填充劑可包括黏土、有機黏土、碳奈米管、奈米鬚晶(諸如SiC)、SiO₂、元素、陰離子、或一或多種選自於週期表的s、p、d及f族之元素的鹽、金屬、金屬氧化物及陶瓷。

當使用在描述於本文的熱固性組成物中時，任何上述描述的添加劑之濃度可在約1百分比至95百分比間(以該組成物的總重量為準)；在其它具體實例中，在2百分比至90百分比間；在其它具體實例中，在5百分比至80百分比間；在其它具體實例中，在10百分比至60百分比間；及在更其它具體實例中，在15百分比至50百分比間。

組成物

揭示於本文之可固化或可硬化的組成物或由彼所製備之清漆可包含至少一種環氧樹脂、至少一種硬化劑及至少一種聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑。在某些具體實例中，於本文所揭示的可固化組成物及/或清漆可額外地包括一觸媒。在其它具體實例中，於本文所揭示的可固化組成物及/或清漆可包括一補強劑。在某些具體實例中，可藉由混合上述組分形成可固化的組成物及/或清漆。

在該可固化組成物及/或清漆中，想要的環氧樹脂量可依預計的最後用途而定。額外地，如上述詳述，該補強材料可以實質上體積部分使用；因此，想要的環氧樹脂量亦可依是否使用補強材料而定。在某些具體實例中，該可固化組成物及/或清漆可包含從約30至約98體積百分比的環氧樹脂。在其它具體實例中，該可固化組成物及/或清漆可包含65至95體積百分比的環氧樹脂；在其它具體實例中，從70至90體積百分比的環氧樹脂；在其它具體實例中，從30至65體積百分比的環氧樹脂；及在更其它具體實例中，從40至60體積百分比的環氧樹脂。

在某些具體實例中，該組成物可包含從約0.1至約30體積百分比之聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑。在其它具體實例中，該可固化組成物可包含從約1至約25體積百分比的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑；及在更其它具體實例中，從約2至約20體積百分比的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑。

該補強材料在該組成物中的量可依補強材料及預計的末端產物之型式及形式而變化。在某些具體實例中，該可固化組成物可包含從約20至約70體積百分比的補強材料。在其它具體實例中，該固化組成物可包含從約30至約65體積百分比的補強材料；及在更其它具體實例中，從40至60體積百分比補強材料。

在某些具體實例中，該組成物可包含從約0.1至約50體積百分比的選擇性添加劑。在其它具體實例中，該可固化

組成物可包含從約0.1至約5體積百分比的選擇性添加劑；及在更其它具體實例中，從0.5至2.5體積百分比的選擇性添加劑。

在某些具體實例中，所使用的觸媒量可從每百份環氧樹脂0.1變化至20份(以重量計)。在其它具體實例中，可使用的觸媒量在範圍從每百份環氧樹脂1至15份(以重量計)內；及在更其它具體實例中，從每百份環氧樹脂2至10份(以重量計)。應該實驗地決定出使用於所提供的系統之觸媒的特定量，以最理想地發展出想要的性質。

類似地，應該實驗性地決定出使用於所提供的系統之固化劑的特定量，以最理想地發展出想要的性質。在選擇固化劑及固化劑量時所考慮的變數可包括例如環氧樹脂組成物(若為摻合物的話)、該固化組成物想要的性質(彈性、電性質等等)、想要的固化速率、和每觸媒分子的反應性基團數目(諸如在胺中之活性氫數目)。在某些具體實例中，所使用的固化劑量可從每百份環氧樹脂0.1變化至150份(以重量計)。在其它具體實例中，可使用的固化劑量之範圍從每百份環氧樹脂5至95份(以重量計)；及在更其它具體實例中，該固化劑可使用的量範圍從每百份環氧樹脂10至90份(以重量計)。

電用層板組成物/清漆

在某種程度上，該等組分的比例可依在電用層板組成物或欲製造塗層中想要的性質、該組成物想要的固化反應及該組成物想要的儲存穩定性(想要的閑置壽命)而定。例

如，在某些具體實例中，可藉由混合該經環氧化的環脂族烯烴聚合物、一或多種環氧樹脂、一或多種硬化劑及其它組分(如想要的話)來形成該可固化組成物，其中該等組分的相對量可依該電用層板組成物之想要的性質而定。

在某些具體實例中，該經環氧化的環脂族烯烴聚合物可以從該可固化組成物的0.1至5重量百分比之量範圍存在於在本文所揭示的可固化組成物中。在其它具體實例中，該經環氧化的環脂族烯烴聚合物可以從該可固化組成物的0.5至2.5重量百分比之量範圍存在於在本文所揭示的可固化組成物中；及在其它具體實例中，從該可固化組成物的約1.0至2.0重量百分比。

在某些具體實例中，該環氧樹脂可存在的量範圍從該可固化組成物之0.1至99重量百分比。在其它具體實例中，該環氧樹脂的範圍可從該可固化組成物之5至90重量百分比；在其它具體實例中，從10至80重量百分比；及在更其它具體實例中，從10至50重量百分比。

在某種程度上，其它組分的比例亦可依在欲製造的電用層板組成物或塗層中之想要的性質而定。例如，在選擇固化劑及固化劑量時所考慮的變數可包括環氧組成物(若為摻合物的話)、該電用層板組成物之想要的性質(T_g 、 T_d 、彈性、電性質(D_k 、 D_f)等等)、想要的固化速率及每觸媒分子的反應性基團數目(諸如在胺中的活性氫數目)。在某些具體實例中，所使用的固化劑量可從每百份環氧樹脂0.1變化至150份(以重量計)。在其它具體實例中，該固化劑可使用

的量範圍從每百份環氧樹脂5至95份(以重量計)；及在更其它具體實例中，該固化劑可使用的量範圍從每百份環氧樹脂10至90份(以重量計)。在更其它具體實例中，該固化劑量可依除了環氧樹脂外的組分而定。

在某些具體實例中，從上述描述的可固化組成物形成之熱固性樹脂可具有玻璃轉換溫度(如使用示差掃描卡計測量)至少140°C。在其它具體實例中，從上述描述的可固化組成物形成之熱固性樹脂可具有玻璃轉換溫度(如使用示差掃描卡計測量)至少145°C；在其它具體實例中，至少150°C；在其它具體實例中，至少175°C；及在更其它具體實例中，至少200°C。

上述描述的可固化組成物可配置在一基板上或滲入其中及硬化。

基板

該基板或物件不遭受特別的限制。就其本身而論，該基板可包括金屬，諸如不銹鋼、鐵、鋼、銅、鋅、錫、鋁、鋁礬(alumite)及其類似物；此等金屬的合金、及電鍍此等金屬之薄片及此等金屬的積層薄片。該基板亦可包括聚合物、玻璃及多種纖維，諸如例如，碳/石墨；硼；石英；氧化鋁；玻璃，諸如E玻璃、S玻璃、S-2玻璃®或C玻璃；及碳化矽或包含鈦的碳化矽纖維。可商業購得的纖維可包括：有機纖維，諸如凱芙勒(Kevlar)；含氧化鋁的纖維，諸如來自3M的內克斯泰爾(Nextel)纖維；碳化矽纖維，諸如來自日本碳(Nippon Carbon)之尼卡隆(Nicalon)；及包含鈦的

碳化矽纖維，諸如來自烏畢(Ube)的泰蘭諾(Tyrrano)。在某些具體實例中，可以相容劑塗佈該基板，以改良該電用層板組成物對基板之黏附力。

複合物及經塗佈的結構

在某些具體實例中，可藉由固化於本文中所揭示的電用層板組成物形成複合物。在其它具體實例中，可藉由將可固化的環氧樹脂組成物塗佈至一基板或補強材料(諸如藉由浸漬或塗佈該基板或補強材料)來形成複合物及固化該電用層板組成物。

在已經如上所述般製造出清漆後，可在固化該電用層板組成物前、期間或後，將其配置在上述描述的基板上、中或之間。

例如，可藉由以清漆塗佈一基板形成複合物。可藉由多種程序進行該塗佈，包括噴灑塗佈、簾幕澆塗、以輥塗機或凹版式塗佈機塗佈、刷塗及浸泡或沉浸塗佈。

在多種具體實例中，該基板可為單層或多層。例如，該基板尤其例如可為二種合金之複合物、多層聚合物物件及塗佈金屬的聚合物。在其它多個具體實例中，可將一或多層該可固化組成物配置在一基板上。於本文中，亦設想藉由基板層與電用層板組成物層之多種組合所形成的其它多層複合物。

在某些具體實例中，可局部加熱該清漆，以諸如例如避免過度加熱溫度敏感的基板。在其它具體實例中，該加熱可包括加熱該基板及該可固化的組成物。

於本文所揭示的可固化組成物及/或清漆之固化可依環氧樹脂、固化劑及觸媒(若使用的話)而需要溫度至少約30°C至最高約250°C一段數分鐘至最高數小時的時期。在其它具體實例中，該固化可在溫度至少100°C下進行一段數分鐘至最高數小時的時期。同樣地，可使用後處理，此後處理通常在溫度約100°C至250°C間。

在某些具體實例中，該固化可分階段，以防止由於反應放熱之不想要的溫度驟增。例如，該分階段包括在一溫度下固化一段時間，接著在較高溫度下固化一段時間。分階段固化可包括二或更多個固化階段，及在某些具體實例中可在溫度低於約180°C下開始，及在其它具體實例中，低於約150°C。

在某些具體實例中，該固化溫度的範圍可從下限30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C或180°C至上限250°C、240°C、230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C，其中該範圍可從任何下限至任何上限。

於本文中所揭示的可固化組成物可在包含高強度細絲或纖維(諸如碳(石墨)、玻璃、硼及其類似物)之複合物中。在某些具體實例中，該複合物可包含從約30%至約70%的這些纖維(以該複合物之總體積為準)，及在其它具體實例中，從40%至70%。

例如，可藉由熱熔融預浸來形成該纖維補強的複合

物。該預浸方法之特徵為將如描述於本文的熱固性組成物以熔融形式浸漬一連續纖維帶或織物以產生預浸體，貯存其及固化以提供一纖維與環氧樹脂之複合物。

可使用其它加工技術來形成包含於本文中所揭示的可固化組成物之電用層板複合物。例如，細絲捲繞、溶劑預浸及拉擠成型為典型該可固化組成物可使用的加工技術。再者，可以該可固化組成物塗佈一呈束形式的纖維，如藉由細絲捲繞貯存及固化以形成一複合物。

於本文中所揭示包含聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑的複合物可具有較高的斷裂韌度、與可比較的電及熱性質(超過沒有聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑所形成的複合物)。在某些具體實例中，根據於本文中所揭示的具體實例所形成之熱固性組成物可具有玻璃轉換溫度(T_g ，如使用示差掃描卡計測量)至少 165°C 及斷裂韌度(k_{Ic} ，如根據ASTM D-5045測量)至少1.0毫巴斯卡公尺^{0.5}。在其它具體實例中，該熱固性組成物可具有玻璃轉換溫度(如使用示差掃描卡計測量)至少 170°C ；在更其它具體實例中， 175°C 。

根據於本文中所揭示的具體實例所形成之熱固性組成物可具有5%分解溫度(T_d ，如使用熱解重量分析(TGA)測量)至少 365°C 。在其它具體實例中，該熱固性組成物可具有 T_d (如使用TGA測量)至少 370°C ；在更其它具體實例中， 375°C 。

亦已發現在根據於本文中所揭示的具體實例之熱固性樹脂中所使用的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠韌化劑可造成

改良的阻燃性(產生自在聚矽氧(包含在韌化劑中)與溴(包含在所加入的阻燃劑中)間的協同效應)。藉由在UL-94下測試(其需要將所限定的測試材料樣品曝露至所限定的火焰一段具體指定的時間)獲得燃燒度等級。根據一些準則(包括火焰時間、餘輝時間及棉花燃燒液滴)獲得V-0、V-1及V-2等級。根據於本文中所揭示的具體實例之熱固性樹脂可具有V-0的UL-94垂直燃燒等級，此指示出在對測試棒施加火焰二次每次十秒後，在10秒內停止燃燒且無燃燒的液滴。在某些具體實例中，在第一燃燒期間之燃燒至停止的平均消逝時間(火焰熄滅時間)可少於0.9秒；在其它具體實例中，少於0.7秒。

於本文中所描述的可固化組成物及複合物可有用作為黏著劑、結構及電用層板、塗佈物、船隻塗層、複合物、粉末塗層、黏著劑、鑄件、用於航太工業的結構及作為電路板及其用於電子學工業的類似物。

在某些具體實例中，該可固化組成物及所產生的熱固性樹脂可使用在複合物、塗佈物、黏著劑或可配置在多種基板上、中或之間的密封膠中。在其它具體實例中，該可固化組成物可塗佈至基板以獲得一以環氧樹脂為基礎的預浸體。如於本文中所使用，該基板包括例如玻璃布、玻璃纖維、玻璃紙、紙及類似的聚乙烯及聚丙烯基板。可將所獲得的預浸體切割成想要的尺寸。可在層板/預浸體上以導電材料形成一導電層。如於本文中所使用，合適的導電材料包括導電金屬，諸如銅、黃金、銀、鉑及鋁。例如，此

電用層板可使用作為用於電或電子學設備的多層印刷電路板。

實施例

樣品測試

分析下列樣品及比較用樣品的熱及機械特徵(包括示差掃描卡計(DSC)、熱機分析(TMA)、動態機械熱分儀(DMTA)、熱解重量分析(TGA)及機械測試(斷裂韌度及抗張性質))。

在TA儀器(TA Instruments)(紐卡索(New Castle), DE)Q-1000卡計上進行示差掃描卡計(DSC)實驗。對每個樣品在開口型鋁平底鍋中掃描二次，其在氮下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 從平衡溫度 35°C 至 275°C ，且以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行間歇冷卻。以加熱速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行第三次掃描。從在第二次掃描上的熱容量曲線之反曲點測量所報導的玻璃轉換溫度(T_g)值。

在具有微膨脹探針的TA儀器Q-400上進行熱機分析(TMA)實驗。在分析前於乾燥器中乾燥樣品過夜，及以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行溫度跳躍至 275°C 兩次。從第二次掃描計算 T_g 及熱膨脹係數(CTE)。

"T260"為當加熱至 260°C 時，層板開始去積層所需要的時間。類似的指標為"T288"，其測量在 288°C 下的去積層時間。亦藉由熱解重量分析(TMA)測量T260及T288。將樣品加熱至 260°C 及保持在該溫度下直到能偵測到樣品厚度之可測量的改變(由於熱分解)之此時間。以相同方法測量T288，除了將樣品加熱至 288°C 外。

在裝備有環境控制的烘箱艙及矩形板夾具之ARES LS流變計(流變科學，皮斯卡塔威(Piscataway)，NJ)上進行動態機械熱分析(DMTA)。在1赫茲下，對1.75英吋乘以0.5英吋乘以0.125英吋的樣品施加0.1%變形，同時以3°C/分鐘跳躍至250°C。

在TA儀器Q-50上進行熱解重量分析(TGA)實驗。使用氮作為充入氣體，藉由從室溫以10°C/分鐘跳躍至600°C分析乾樣品。藉由起始質量損失5個百分比的溫度來測量降解溫度(T_d)。

根據ASTM D-5045進行樣品的斷裂韌度(k_{Ic} 及 G_{Ic})測試。使用水刀切割器來切割樣品以減少破裂及殘餘應力。進行最少五次分析及平均。

根據ASTM D638在所選擇的樣品上進行抗張測試，除了樣品尺寸外。對這些測試來說，將額定1/8英吋厚的熱固性飾板切割成具有1/8英吋標準寬度之0.5英吋乘以2.75英吋片。

藉由模塑該樣品粉末(環氧樹脂組成物粉末)以形成具有厚度3毫米及直徑50毫米的測試片來測量水吸收。在175°C下後固化後，將該測試片放進固定溫度濕度艙(其設定在溫度85°C及相對溼度85%)中72小時。測量在該艙前及後之重量變化來計算該水吸收。

根據IPC-TM-650-2.4.8測量銅剝除強度。

根據UL-94V(垂直燃燒測試)測量該等樣品的燃燒度特徵，其中在至少5個樣品樣本上進行測試。

根據IPC測試方法TM-650測量在焊接劑浸漬曝露期間產生自預先調理的水分收集之起泡。

實施例1

將15克的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠(美塔布蘭(Metablen)SX-006, 可從三菱螺螢(Mitsubishi Rayon)購得)加入至85克的甲基乙基酮(MEK), 及使用轉片在2000 rpm下完全混合30分鐘。獲得一能使用在具有如顯示在表1中的調配物之層板組成物中的穩定白色分散液。D.E.N.TM 438EK85為一在MEK中的酚環氧酚醛樹脂溶液, 其具有多環氧基官能度約3.6及具有每當量約180克的環氧化合物當量, 其可從密西根的米德蘭之道化學公司購得。D.E.R.TM 560為一四溴雙酚A表氯醇型式之溴化的環氧樹脂, 其具有每當量約450克的環氧化合物當量, 其亦可從密西根的米德蘭之道化學公司購得。瑞日秋爾(ReziCure)TM 3026為一可從SI集團(SI Group)購得的酚型酚醛樹脂硬化劑(環氧樹脂固化劑/共反應物)。

表1 實施例1調配物

組分	量(重量%)
D.E.N. TM 438EK85	44.31
D.E.R. TM 560	22.14
瑞日秋爾 TM 3026	33.55
分散的美塔布蘭	5 pph

將如顯示在表1中的組分加入至一玻璃容器並在搖動器中混合, 且進一步加入MEK直到該調配物之黏度在加德

納(Gardner)等級上為B。總固體66.3%。在該溶液變均勻後，加入2-甲基咪唑(0.3重量%)及搖晃該溶液10分鐘。

使用如上所述所製備之清漆來製備手繪塗料。然後，使用這些手繪塗料預浸體來加壓該層板。讓在實施例1中所形成的層板性質與在表1A中的對照樣品(比較例)比較。比較例與描述在表1中的調配物相同，但沒有分散的美塔布蘭，且在表1A中提供比較例之調配物。

表1A 比較例之調配物

組分	量(重量%)
D.E.N. TM 438EK85	44.31
D.E.R. TM 560	22.14
瑞日秋爾 TM 3026	33.55

實施例2

使用與對實施例1所描述類似的方式來製備該清漆，其具有如顯示在表2中的調配物。使用於此實施例的韌化劑為美塔布蘭SX-005，一種可從三菱螺瑩購得的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。

表2

組分	EEW(克/ 當量)	固體%	phr	目標調配物		實際 調配物
				固體 重量%	溶液重量	實際重量
D.E.N. TM 438EK-85	180	85		42.20	1849.06	1849.10
D.E.R. TM 560	450	70		21.09	1122.14	1122.90
瑞日秋爾 TM 3026	104	50	50.48	31.95	2380.00	2380.40
美塔布蘭 SX-005	0	15		4.76	1182.40	1182.38
總共				100.00	6533.60	6534.78
溴%			10.3%			
				固體=	57.01%	
2-MI(20%NV在 道PM中)		20	0.047	0.030	5.50	5.00

實施例3

使用與對實施例1所描述類似的方式來製備一清漆，其具有如顯示在表3中的調配物。美塔布蘭SX-006為一可從三菱螺螢購得的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。D.E.R.TM 592為一每當量具有環氧化物當量約360克之溴化的環氧樹脂，其可從密西根的米德蘭之道化學公司購得。

表3

組分	EEW(克/當量)	固體%	phr	目標調配物		實際調配物
				重量%	溶液重量	實際的重量
D.E.R. TM 592-A80	360	80		0.00	0.00	0.00
D.E.N. TM 438EK-85	180	85		42.20	1849.06	1849.16
D.E.R. TM 560	450	70		21.09	1122.14	1123.00
瑞日秋爾 TM 3026	104	50	50.48	31.95	2380.00	2381.50
美塔布蘭 SX-006	0	15		4.76	1182.40	1182.60
總共				100.00	6533.60	6536.26
溴%			10.3%			
				固體=	57.01%	
2-MI(20%NV在道PM中)		20	0.047	0.030	5.50	5.00

結果

實施例1及比較例的測試結果提供在表4中。

表4

性質	單位	比較例	實施例1
積層板厚度	毫米	1.6	1.48-1.66
T _g 1(10°C/分鐘)	°C	171	169
T _g 2(10°C/分鐘)	°C	173	170
T _g 3(20°C/分鐘)	°C	180	174
T _d (5%重量損失)	°C	366	366
樹脂含量	%	42.1	46
T288	分鐘	43.1	27
CTE(<T _g)	ppm	50.6	54
CTE(>T _g)	ppm	229.5	208.4
水吸收	%	0.3	0.3
K _{1c} *	毫巴斯卡公尺 ^{0.5}	0.7	1.1
T260	分鐘	>30分鐘	>30分鐘
銅剝除強度	每英吋寬度的磅力	7.3	6.3

*K_{1c}資料從含有相同組成物的純樹脂鑄件獲得

實施例2及3的測試結果與在表5中的比較例比較。

表5

樣品	比較例	實施例2	實施例3
積層板厚度	1.6	1.44-1.60	1.40-1.56
Tg1(10°C/分鐘)	171	170	170
Tg2(10°C/分鐘)	173	170	172
Tg3(20°C/分鐘)	180	174	176
Td(5%重量損失)	363	371	367
樹脂含量(%)	42.1	44	43
T288(分鐘)	43.1	>30	>30
CTE(<T _g ppm)	50.6	60	53
CTE(>T _g ppm)	229.5	223	232
Cu剝除(磅力/英吋寬度)	7.3	5.4	5.9
水吸收(%)	0.3	0.32	0.34
焊接劑浸漬@550F(通過%)	100	100	100
變形能量釋放速率, G _{1c} (千焦耳/平方公尺)	0.230	0.560	0.542
T260(分鐘)	>30分鐘	>30分鐘	>30分鐘

燃燒度試驗測量(垂直燃燒試驗)顯現在表6中。

表6

樣本數目	實施例2		實施例3		比較例	
	第1燃燒(秒)	第2燃燒(秒)	第1燃燒(秒)	第2燃燒(秒)	第1燃燒(秒)	第2燃燒(秒)
1	0.6	3.1	0.4	6.7	0.7	2.0
2	0.9	4.6	0.5	6.2	0.9	3.3
3	0.9	1.1	0.5	7.9	1.1	2.5
4	0.9	0.7	0.7	3.6	0.8	3.9
5	0.5	3.3	0.7	3.3	2.5	3.9
UL等級	V-0		V-0		V-0	

如上所述，於本文中所揭示的具體實例提供一種包含環氧樹脂及核/殼橡膠韌化劑之可固化組成物。所產生的熱固性組成物可具有合適於使用在高速電子零件(諸如印刷

電路板)之介電性質。

雖然本發明已經為了闡明的目的而詳細地描述，其不應該因此解釋為限制而是想要將全部的改變及改質涵蓋在其精神及範圍內。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含：

—30至98體積百分比之環氧樹脂，其包含至少一種溴化的環氧樹脂；

—固化劑，其量為每100重量份所述環氧樹脂有自0.1至150份；及

—0.1至30體積百分比之聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠，其中該聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠包括平均直徑 d_{50} 從0.1至3微米的粒子，並且該組成物具有至少1.0毫巴斯卡公尺^{0.5}的斷裂韌度，其係根據ASTM D-5045測量。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，更包含一溴化的阻燃劑。

3. 一種方法，其包含：

將0.1至約30體積百分比之一聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠分散在溶劑中，其中該聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠包括平均直徑 d_{50} 從0.1至3微米的粒子；

混合該分散的聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠與環氧樹脂及一或多種硬化劑、觸媒及額外的溶劑，以形成一可固化組成物，且其中該環氧樹脂包含至少一種溴化的環氧樹脂。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，更包括混合一溴化的阻燃劑與該可固化組成物。

5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中，以該可固化組成物的總重量為準，該可固化組成物包含從0.1至30重量百

分比之聚矽氧-丙烯酸酯核/殼橡膠。

6. 一種清漆，其從如申請專利範圍第1項之組成物製造。
7. 一種電用層板，其從如申請專利範圍第6項之清漆製備。
8. 一種電路板，其從申請專利範圍第6項之清漆製備。
9. 一種塗佈物，其從申請專利範圍第6項之清漆製備。
10. 一種複合物，其從申請專利範圍第6項之清漆製備。
11. 一種鑄件，其從申請專利範圍第6項之清漆製備。
12. 一種黏著劑，其從申請專利範圍第6項之清漆製備。