

401444

公告本

申請日期	85.12.4
案號	85114/70
類別	C08L 63/00 83/00

A4  
C4

401444

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	熱固性樹脂組成物及其與矽酮橡膠之兩件式複合體
	英文	THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND TWO-PARTS COMPOSITE BODY THEREOF WITH SILICONE RUBBER
二、發明 創作人	姓名	(1)中野禎夫 (2)岩間進 (3)清沢幹男
	國籍	日本國
	住、居所	(1)(2)(3)地址同 日本國長野縣松本市大字壽小赤758
三、申請人	姓名 (名稱)	日商・信越聚合物股份有限公司
	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋本町4丁目3番5號
	代表人 姓名	橋本正身

裝

言

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1995年8月31日 特願平7-223472

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

發明背景

本發明係有關熱固性樹脂組成物且亦有關由硬化矽酮橡膠的第一件和未插置黏著劑層而整體地黏合著的熱固性樹脂組成物之第二件所構成的兩件式複合體。更特定言之，本發明係有關一種熱固性樹脂組成物其能夠黏合到矽酮橡膠體的表面，於其上面該樹脂組成物硬化而展現出即使沒有用到任何黏著劑也具有的高黏合強度。

最近數年內有一種趨勢，亦即，在多種應用中有時候需要用到兩件式複合劑，其係由具有橡膠般彈性，如用具有蕭氏A硬度(Shore A hardness)在，例如，30至80範圍內的橡膠所形成之第一件，及由具有蕭氏D硬度為例如至少40，可能時，不使用黏著劑而整體地黏合到該第一件的經硬化堅硬樹脂之第二件所構成的。彼等兩件式複合體的一個典型例子為各種電子儀器所用的鍵盤開關板中之所謂的按鈕開關覆蓋元件。按鈕開關覆蓋元件通常具有由眾多單元按鈕開關所構成的連續體構造，該等單元按鈕開關各具附圖第7圖中所繪垂直斷面圖所示之構造，該構造包括基底部75、上升部74和鍵頂基座(keytop base)72(此三者以橡膠般材料整體地模造在一起)及黏合到鍵頂基座72且由硬質樹脂狀材料所製得之鍵頂71，以及在該鍵頂基座72的下表面黏合著由導電性橡膠般材料所製成的可移動式接觸點76。當操作員指尖按下該鍵頂71時，上升部74即彎曲並使該可移動式接觸點76接觸到下面的電路板(未在圖中示出)上所含之一對固定接觸點(未在圖中示出)以連通該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

兩固定接觸點之間的電路，其中該按鈕開關覆蓋元件係在基底部75處安裝於該電路板上。當施加到鍵頂71的按力鬆開時，該上升部74即經由橡膠般材料的回彈性再度獲得未受壓形式使得該可移動式接觸點76被拉離該固定接觸點而斷開該電路。

形成基底部75，上升部74和鍵頂基座72所用的橡膠般材料需要具有80或更低的蕭氏A硬度值以在上述按鈕和釋放操作中確得良好的工作性能以及在將該覆蓋元件裝置到電路板上時確得良好的位置可調整性。於各類型的橡膠般材料中，矽酮橡膠以彼等所具優良電性質、精確的可模造性及在重複彎曲及釋放動作中的耐久性而在大部份情況中為較佳者。

另一方面，鍵頂71係用較佳具有40或更高的蕭氏D硬度值之硬質熱固性樹脂所製成。這是因為當鍵頂71係用橡膠般材料與其他部份整體地模造成之時，鍵頂71的頂面會或多或少地具有橡膠般材料所內稟的黏滯性因而擾亂按鈕操作的順暢性。此外，操作員指尖分泌出的脂肪分泌物會被鍵頂71頂面的橡膠般材料所吸收並滲濾到其中而引起橡膠製鍵頂的變色和性質的劣化，例如其機械強度的劣化。當鍵頂下方的可移動式接觸點76被滲移經過鍵頂71和鍵頂基座72的脂肪分泌物所污染時，會使形成該可移動式接觸點76的導電性橡膠般材料所具電阻增加因而降低開關的可靠性。

當然，要另外用熱固性樹脂製備成鍵頂72所用片材，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

並用黏著劑將該片材黏合到該橡膠般鍵頂基座72的上表面。不過，因為縱使不提及在橡膠般鍵頂基座72與硬質樹脂鍵頂71之間的黏著劑黏合中之不均勻性所引起的缺點，也會因按鈕開關覆蓋元件的製造過程中增加的複雜性而使這種方法不實用。上文所述情況即為形成最近的趨勢之理由，該趨勢為不使用黏著劑將樹脂鍵頂71黏著性結合到橡膠般鍵頂基座72而是將按鈕開關覆蓋元件製備成整體模造成的兩件式複合體。

於先前技藝中，對於不必使用黏著劑即可利用形成化學鍵的化學反應整體地黏合到矽酮橡膠表面之熱固性樹脂，到目前為止已有各種嘗試和提案。有一類此種型式的熱固性樹脂組成物包括在日本專利公開6-309988中所揭示者，其為高硬度的矽酮樹脂，包含甲基矽酮樹脂，苯基矽酮樹脂，二甲基二苯基矽酮樹脂及類似物。另一類熱固性樹脂組成物包含在日本專利公開6-60767中所揭示者，其包括具有至少 $6 \times 10^{-4}$ 莫耳/毫升不飽和基濃度的多官能基化合物，混合要賦與熱硬化性的有機過氧化物。上述多官能基化合物的例子有乙二醇二(甲基丙烯酸酯)，二乙二醇二(甲基丙烯酸酯)及類似物。

上文所述先前技藝可化學鍵結到矽酮橡膠的熱固性樹脂各具有其本身的優點和缺點。例如，日本專利公開6-309988中所揭示的高硬度矽酮樹脂各具有非常高之可與聚(甲基丙烯酸甲酯)樹脂和聚碳酸酯樹脂相比的透光率，且能夠使樹脂製部件具有90%或甚至更高的總透光率而能夠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

製成具有任何明亮顏色的有色零件。此外，這些樹脂所展現的模造中線型收縮大約相等於矽酮橡膠所具值，使得整體模造成的兩件體沒有因該兩件之間的模造收縮差異所促成的彎曲或變形困擾。另一方面，這些矽酮樹脂的機械強度或，特別者，衝擊強度相當地低，使得當按鈕開關覆蓋元件中的鍵頂71所具厚度值為小，例如小於2.3毫米時，於將覆蓋元件從約2米的高度掉落到覆蓋著樹脂磁磚的地板之機械震動檢驗中，鍵頂71中有時候會形成龜裂，使得在裝卸彼等按鈕開關覆蓋元件時需要小心謹慎。

與此相異者，日本專利公開6-60767中所揭示的熱固性樹脂通常具有相當高的該等樹脂固有之機械強度因而可通過上文所提及的機械震動檢驗。雖然如此，這些樹脂的應用領域仍受到限制，因為，由於彼等樹脂具有50至60之蕭氏D硬度值，所以樹脂表面易於形成刮痕，即使是用指甲或鉛筆尖刮擦也一樣之故。此外，這些樹脂具有另一項有關模造收縮之問題，其通常展現大到7至8%的線型收縮率，如參看第8A至8E圖以橫斷面闡示用矽酮橡膠製備按鈕開關覆蓋元件的整體模造程序所解釋出者。亦即，如第8A圖中所示者，可流動的樹脂組成物82從分配器噴嘴81澆注到下端模子83的模腔內而填滿該模腔(參看第8B圖)。於在該下端模子83的模腔內原位(in situ)加熱使該熱固性樹脂組成物硬化形成已硬化鍵頂86之後，如第8c圖中所示者，即裝上一片未經硬化的矽酮橡膠料84以覆蓋該下端模子83的模腔並用上端模子85壓縮模造以封閉該金屬模子(參

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

看第8D圖)而形成包含基座部份75, 上升部74和鍵頂基座72的已硬化矽酮橡膠部分, 其係整體黏合到樹脂製成的鍵頂86, 如第8E圖中所示者。

由於樹脂組成物82所具的大模造收縮率, 如第8C圖中所示者, 在已硬化樹脂部件86四圍與下端模子83的模腔壁之間, 不可避免地會形成一大間隙空間90使得矽酮橡膠料84在壓縮模造下自然地侵入並填滿該已硬化樹脂鍵頂86四周的間隙空間90, 如第8D圖中所示者並在其中硬化結合到該樹脂部份86, 不過這兩部份之間的結合表面不能平坦, 因而在鍵頂86側壁上出現這兩部份之間的不規則接合線, 如第8E圖中所示者。再者, 在橡膠部件72與樹脂部件86所具模造收縮率之間的大幅差異到最後可能引起模造後的兩件式複合體之彎曲或變形。

再者, 日本專利公開6-60767中所揭示的熱固性樹脂, 與日本專利公開6-309988中所揭示者比較之下, 於硬化過程中會快速地喪失與矽酮橡膠的黏合能力, 使得彼等與矽酮橡膠部件的整體模造程序不具有足夠多的用途。再者, 該樹脂組成物不具高度透明性使得用該樹脂組成物模造的鍵頂不能明亮地著色。

發明概述

綜上所述, 本發明的一項目的為提供一種新穎且改良的熱固性樹脂組成物, 其不必使用任何黏著劑即能夠與矽酮橡膠整體地模造製成兩件式複合體, 其沒有因該樹脂組成物與矽酮橡膠組成物所具模造收縮率之間的大幅差異所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

產生的缺點，且該經硬化樹脂部份具有優良的機械強度及高度透光性使該樹脂部份可著色成任何合意的顏色。本發明的另一目的為提供一種兩件式複合體，由使用上述新穎樹脂組成物製得的硬化樹脂部件及與其整體且直接地黏合在一起而兩者之間沒有插置黏著劑層的硬化矽酮橡膠部件所組成。

因此，適合用於在介面未插置黏著劑層之下整體地黏合到硬化矽酮橡膠部件之本發明熱固性樹脂組成物為一種均勻的摻合物，其包括：

- (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
- (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物；
- (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
- (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
- (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑；及
- (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒。

本發明所提供的兩件式複合體，例如按鈕開關覆蓋元件，為一整合體，其由下列所組成：

- (A) 一由矽酮橡膠組成物模造成的第一硬化部件，其中該有機基聚矽氧烷分子的分子內具有至少一個鍵結到矽原子的乙烯基；及
- (B) 一由熱固性樹脂組成物模造成的第二硬化部件，該組成物為一均勻摻合物，其包括：
  - (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
  - (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

- (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
- (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
- (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑；及
- (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒，

該第一部件和第二部件係未在介面插置黏著劑層之下接合在一起的。

### 圖式之簡要說明

第1A至1E圖分別以垂直斷面圖闡示使用本發明熱固性樹脂組成物整體模造按鈕開關覆蓋元件的程序中所包括的一步驟。

第2A圖以垂直斷面圖闡示經由將圓錐頭落擊重體(dropping weight)落擊以測定檢體衝擊強度的檢驗方法且第2B圖為該圓錐頭落擊重體的軸向斷面圖。

第3A和3B圖以垂直斷面圖分別闡示出在熱固性樹脂層與矽酮橡膠層之間有平坦介面或有不規則起伏介面之黏合狀態。

第4圖為用於暗處的按鈕開關所含導光元件(light-conducting member)之垂直斷面圖。

第5圖為整體地裝配著彈性墊圈的樹脂蓋板之軸向斷面圖。

第6圖為一茶杯墊的軸向斷面圖，其為包括一樹脂茶杯墊體和一橡膠製茶杯墊底座之兩件式複合體，上面安放一個裝著飲料的杯子。

第7圖為闡示按鈕開關覆蓋元件的構造之垂直斷面圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 8 )

第 8A 至 8E 圖分別以垂直斷面圖闡示使用傳統熱固性樹脂組成物整體模造按鈕開關覆蓋元件的程序中之一個步驟。

較佳實施例之詳細說明

如上文所概述者，適合在兩者之間未插置黏著劑層之情況下整體地黏合到硬化矽酮橡膠表面的熱固性樹脂組成物為一種均勻的摻合物，其包括內含成份 (a) 至 (f) 之必要成份，各具所記載之相對於成份 (a) 之重量比例。

成份 (a) 為不飽和聚酯樹脂，其不限於特定類別而可為以異酞酸為基質的聚酯樹脂，以鄰酞酸為基質的聚酯樹脂，以雙酚為基質的聚酯樹脂及其他，無特別限制。市面上可以取得之屬於這些類別的各種商業產品可就此使用，包括藉下列商品名出售者：Estars 1510C, CL1270 和 C0600-1 (各為 Mitsui-Toatsu Kagaku 公司的產品), Upicas 2035, 2239 和 2253 (各為日本 Upica 公司的產品), Polymal (為武田製藥公司的產品), PolyLite (為 Dai-nippon 油墨化學公司的產品), Rigolac (為 Showa 高級聚合物公司的產品) 及其他等。從這些商業產品進行不飽和聚酯樹脂的選擇自然地決定於對樹脂製部件所具性質的特殊要求例如高透明性，優良的抗龜裂形成性及其他等根據該兩件式複合體的預期應用而定者。

成份 (b) 為乙烯不飽和可聚合性化合物或，典型者，乙烯基或烯丙基化合物，其可同時用為不飽和聚酯樹脂的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（<sup>9</sup>）

交聯劑及作為樹脂表面與矽酮橡膠表面之間的黏合促進劑。彼等乙烯不飽和可聚合性化合物的例子包含苯乙烯，亦即乙烯基苯，乙烯基甲苯，酞酸二烯丙酯，三聚氰酸三烯丙酯及類似物，其中就其低揮發性及賦與本發明樹脂組成物所得硬化部份具有改良的抗磨蝕性使其適合用於模造精密模製物件例如作為典型產品的按鈕開關覆蓋元件等方面而言，酞酸二烯丙酯係較佳者，而就所調配成的樹脂組成物在室溫附近的相當低溫度下之可硬化性以合乎製備填料或墊圈元件等的要求之方面而言，苯乙烯係較佳者。就經硬化樹脂組成物所具抗墊性的改良而言，三聚氰酸三烯丙酯調配成的本發明熱固性樹脂組成物適合用於例如製造具有防滑性矽酮橡膠茶杯墊底座用以盛裝熱杯子之茶杯墊，如第6圖中所闡示者，除了上文所述作為成份（b）的各種單體化合物之外，有時候也可以有利地使用長鏈二醇化合物與（甲基）丙烯酸的二酯例如，在樹脂製部份需要某種伸縮性及樹脂製部份在硬化後需要改良其釋模性之時，可使用每100重量份數成份（a）10至20重量份數範圍之量的聚乙二醇二（甲基丙烯酸酯）。

本發明熱固性樹脂組成物中的成份（c）為環氧樹脂，其係用以改良樹脂組成物經硬化部份的機械強度及減低樹脂組成物的模造收縮率。在市場上可以取得各種適用的商業產品，包含：新戊二醇二縮水甘油醚，其係以Epiol NPG-100之商品名出售（為日本油脂公司的產品），丙二醇二縮水甘油醚，其係以Epiol P-400之商品名出售（為上述

## 五、發明說明 (10)

公司的產品)；添加2莫耳雙酚A過氧化物的二縮水甘油醚或所謂的BP-A二縮水甘油醚，其係以Epolite 3002之商品名出售(為Kyoei化學公司的產品)；乙二醇二縮水甘油醚，其係以Epolite 40E之商品名出售(為上述公司的產品)等。雖然此等環氧樹脂之任一種都可以用於本發明熱固性樹脂組成物的配方之中，不過，從對於樹脂組成物的交聯反應之促進效應且防止樹脂組成物在模造過程中因熱而黃化諸方面看來，較佳者為使用分子構造中具有乙烯基及環氧基之環氧樹脂。彼等含乙烯基環氧樹脂的商業產品例子包含為甲基丙烯酸縮水甘油酯的Blenmar G(為日本油脂公司的產品)；為甲基丙烯酸二乙胺基乙酯的Lite Ester DE(為Kyoei化學公司的產品)；為甲基丙烯酸縮水甘油酯的Lite Ester G(為上述公司的產品)等。

成份(d)為三聚氰胺樹脂，其可自由地選自甲醇基化三聚氰胺樹脂，丁醇基化三聚氰胺樹脂和甲醇基化-丁醇基化三聚氰胺樹脂而沒有特別地限制，不過，從在硬化反應過程中很少因氣體產生所致困擾來看，以丁醇基化三聚氰胺樹脂較為適用。一些適用的三聚氰胺樹脂之商業產品例子包括Cymels 303, 701和232及Micoat 506(皆為三井氰胺公司的產品)，21R和120(各為Mitsui Toatsu Kagaku Co.的產品)與其他等。

成份(e)為自由基-反應性硬化劑或，亦即，為自由基反應的起始劑。通常用於此目的之有機過氧化物化合物包括酮過氧化物，過氧縮酮，氫過氧化物，二烷基過氧化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

，二醯基過氧化物，過氧酯等，從其中根據對硬化溫度和硬化時間的要求之考慮進行選擇。從所調配成的樹脂組成物所具良好貯存性及其相對矩的模造循環諸方面來看係以過氧縮酮和過氧酯較為適用。氫過氧化物和二烷基過氧化物通常不適用於高循環製造之目的，因為彼等具有相當高的一分鐘半生期溫度之故，該溫度為過氧化合物被熱分解的半生期為一分鐘之溫度。

適合用為成份 (e) 的過氧化合物之一些例子包含：過氧化丁酮 (Permek N)，1,1-二(第三丁基過氧基-3,3,5-三甲基)環己烷 (Perhexa 3M)，戊酸正丁基-4,4-二-(第三丁基過氧基)酯 (Perhexa V)，2,2-二-(第三丁基過氧基)丁烯 (Perhexa 22)，過氧化苯甲醯基 (Niper BW)，過氧化 m-三油基 (Niper BMT-K40)，碳酸第三丁基過氧基異丙酯 (Perbutyl I) 等，各皆為日本油脂公司的產品。

最後，成份 (f) 為酸性觸媒，其係作為成份 (d) 三聚氰胺樹脂的硬化加速劑。該酸性觸媒可為芳族磺酸類或為磷酸類。適用的商業產品例子包括 Catalyst 4050，其為芳族磺酸類，和 Catalyst 296-9，其為磷酸類，皆為三井氰胺公司的產品。

本發明熱固性樹脂組成物當然可視需要經由用適當的有機或無機著色劑或顏料調配而予以著色，其中有機顏料的例子有酞青藍，二重氮黃等，而無機顏料的例子為二氧化鈦，碳黑，普魯士藍，群青，鈷藍等。這些著色劑也可以調配在與本發明熱固性樹脂組成物一起得到本發明兩件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

式複合體所含硬化矽酮橡膠部件所用的矽酮橡膠組成物之中。

形成本發明熱固性樹脂組成物的上述諸必要成份之個別用量必須在前述之相對於成份 (a) 之重量比例範圍之內。例如，作為成份 (b) 的乙烯不飽和可聚合性化合物之用量為每 100 重量份數成份 (a) 在 20 至 50 重量份數範圍內。當該成份 (b) 的含量相對於成份 (a) 為太小時，該熱固性樹脂組成物即不能完全硬化或其硬化會被大大地滯緩而不能展現出對矽酮橡膠部份的優良黏合。相反地當其含量太大時，會引起硬化後的熱固性樹脂所具機械強度之減低。

作為成份 (c) 的環氧樹脂之用量係在每 100 重量份數成份 (a) 5 至 30 重量份數的範圍之內。當成份 (c) 的用量太小時，該熱固性樹脂組成物在模造中會展現出大收縮率值同時會使硬化後的樹脂組成物所具機械強度減低。相反地，當其用量太大時，該熱固性樹脂組成物會展現出幾乎為零的模造收縮率因而引起將模造且硬化後的樹脂部件從金屬模子中取出之困難性，導致模造程序的生產率減低且使可接受的本發明樹脂組成物模造產物或兩件式複合體產物之產率減低。

作為成份 (d) 的三聚氰胺樹脂之用量係在每 100 重量份數成份 (a) 2 至 20 重量份數之範圍內。當該成份 (d) 的用量太小時，硬化後的樹脂組成物部件對矽酮橡膠表面的黏合強度即無法足夠高，而當其用量太大時，有時候會因為模造和硬化過程中發出氣體而使硬化後的熱固性樹脂組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

體含有空洞。

作為成份 (e) 的自由基反應性硬化劑之用量係在每 100 重量份數成份 (a) 0.1 至 2 重量份數的範圍內，其係依硬化劑的類別而定。當成份 (e) 的用量太小時，該熱固性樹脂組成物當然不能夠完全硬化，而當其用量太大時，樹脂組成物會展現出大幅模造收縮率，導致經模造且硬化後的樹脂組成物體形成裂痕或不良的外觀。

作為成份 (f) 的酸性觸媒之用量係在每 100 重量份數成份 (a) 0.1 至 2 重量份數的範圍內。當成份 (f) 的用量太小時，三聚氰胺樹脂即不能硬化到完全程度，導致在硬化樹脂部件與矽酮橡膠部件之間的黏合強度減低。相反地，當其用量太大時，三聚氰胺樹脂的硬化會太激進，使得熱固性樹脂組成物的硬化體有時候可能含有因氣體形成所致之空洞。

本發明兩件式複合體為一堅固整合體，其係由一上文所述熱固性樹脂組成物的硬化部件和一硬化矽酮橡膠部件在兩者之間不插置黏著劑層而由形成化學鍵所構成者。一種可能的機構為上文所提化學鍵係經由鍵結在矽酮橡膠中所含矽原子上的乙烯基與該熱固性樹脂組成物中所含乙烯不飽和可聚合性化合物之間的反應所形成的。不需說，樹脂部份和矽酮橡膠的表面不一定都需要為平坦者，反而可為彎曲或不平坦者，只要兩部件之間可得到實質接觸部位即可。

雖則沒有特別限制，不過，本發明熱固性樹脂組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

的硬化體必須具有60或更高的蕭氏D硬度值。

本發明兩件式複合體的矽酮橡膠部份係用矽酮橡膠組成物模造成者，其中的有機基聚矽氧烷分子各在矽原子上鍵結著至少一個乙烯基，如在甲基乙烯基矽酮橡膠，二苯基二乙烯基矽酮橡膠和類似者之中的情形。矽酮橡膠組成物係由將100重量份數的矽酮橡膠配料與0.5至5重量份數的自由基-反應性硬化劑(其典型地為有機過氧化物)調配而製備成。當硬化劑的用量太小時，該橡膠組成物當然不能完全硬化而當該硬化劑的用量太大時，矽酮橡膠組成物的硬化反應會進行得太快速而引起焦化問題。

矽酮橡膠組成物當然是視需要而與有限量，例如，0.5至3重量%的著色劑混合。此外，矽酮橡膠組成物可與各為有限量的光漫射劑，老化滯緩劑等混合。

形成本發明兩件式複合體所用硬化矽酮橡膠部件必須具有30至80範圍內的蕭氏A硬度值，依該複合體的特殊預期應用而定。當該兩件式複合體為，例如，按鈕開關覆蓋元件時，基於多種因素例如上升部的尺寸和鍵頂基座的形式和尺寸以及單元按鈕開關的配置之考慮，該矽酮橡膠部件所具蕭氏A硬度值較佳者係在30至60的範圍之內。當本發明兩件式複合體為用以盛裝飲料杯的茶杯墊，花瓶接座等通常具有平坦矽酮橡膠部件構型者之時，依該矽酮橡膠基座表面所接觸的桌面或地板面之狀況以及其他要求例如不平性補償，靜置穩定性等而定，該矽酮橡膠部件的蕭氏A硬度值可選自30至80的範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(15)

本發明兩件式複合體的其他應用包含，例如具有橡膠部件的樹脂製玩具，具有橡膠頭的樹脂製錘子，具有樹脂框的矽酮橡膠基互連鎖線(interconnector)和熱感性滾筒以及安裝在搖動枱上的樹脂製器物，如在航行中的船上者，以防止該等器物在枱上滑動。這些兩件式複合體可再經過二次加工例如視需要使用印刷油墨或塗覆組成物予以印刷，其中的載色劑樹脂較佳者為以聚酯或以胺甲酸酯為基質之樹脂。

在下文中，要以按鈕開關覆蓋元件作為典型例子更詳細地闡述本發明兩件式複合體。

不需提及者，對於按鈕開關覆蓋元件有關鍵頂的形狀和尺寸，單元開關的配置及其他因素可以有極多種設計。例如，該鍵頂可以為方形，長方形，圓形或橢圓形，具有0.5至50毫米的厚度及0.3至5000平方毫米的平面面積。該上升部可以設計成僅用以連接基座部份和鍵頂基座，也可以設計成圓頂形突起具有回彈性進行彎曲和復原。

該鍵頂是用本發明熱固性樹脂組成物模造成的，該組成物包括，每100重量份數不飽和聚酯樹脂，20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物，5至30重量份數的環氧樹脂，2至20重量份數的三聚氰胺樹脂，0.1至2重量份數的自由基反應性硬化劑和0.1至2重量份數的酸性觸媒。鍵頂的厚度較佳者為至少0.5毫米而按鈕開關覆蓋元件的主體包括基座部份，上升部和鍵頂基座，係用矽酮橡膠組成物模造成的，其尺寸為使其展現出足供實際使用所用之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(16)

機械行為和強度。由於本發明熱固性樹脂組成物的線型模造收縮率為約3至5%，大約相等於矽酮橡膠組成物所具值，經由將樹脂部份和矽酮橡膠部份整體黏合絕不會發生因為這兩部份所具模造收縮率之間的差異所導致的其他案例不可避免的問題例如彎翹和變形。

上述所提出自本發明熱固性樹脂組成物模造成的鍵頂具0.5毫米低限厚度值係使該鍵頂具有足夠的機械強度以通過後面所說明的落重衝擊檢驗。當其厚度太小時，有時候會經由落重而在其中形成龜裂。而基於製備覆蓋元件所用金屬模子的尺寸準確度之考慮，該矽酮橡膠層的厚度較佳者係在0.5至1毫米範圍內。合意者為，必須避免將熱固性樹脂組成物與矽酮橡膠組成物交互混合來形成，特別者是上升部，否則不能得到充分且令人喜悅的開關按動感。

該矽酮橡膠組成物可為習用者，對其沒有特殊要求且可用習用方式製備。亦即，可以將矽酮橡膠配料，硬化劑和，視情況選用的著色劑及其他添加劑經由使用橡膠加工機器例如碾軋滾筒，捏合機等予以充分地摻合在一起，且將如此所得矽酮橡膠組成物初步地模造成所謂的預壓片料(preform)，其具有適合用於模造加工件，例如片狀形式之足夠尺寸和厚度。

熱固性樹脂組成物係經由將必要成份和選用的添加劑(包括著色劑)用適當的摻合機予以均勻地混合而製備成。該摻合加工可以對所有的成份一次進行或，較佳者，將自由基-反應性硬化劑的混合延長到其他成份在摻合機的形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

成均勻摻合物為止。合意者為經由在模造前施加減壓以消除可流動的熱固性樹脂組成物中所含的任何空氣氣泡。

本發明按鈕開關覆蓋元件的模造程序係先用熱固性樹脂組成物在金屬模子的模腔內模造成鍵頂，接著經由注射模造或壓縮模造而模造矽酮橡膠部件，使得該樹脂部件和該矽酮橡膠部件在即使沒有任何黏著劑之下也能堅固且整體地黏合在一起。該模造程序要經由參考附圖中的第1A至1E圖予以進一步詳細闡述。

如第1A圖以垂直斷面圖所示者，利用空氣分配器或管狀泵(未在圖中示出)在加壓下將可流動的熱固性樹脂組成物2從噴嘴1排放出來而填滿下端模子3的模腔。填滿該金屬模子3的模腔之可流動樹脂組成物2即在本位(in situ)加熱促成硬化到至少使樹脂池2的表面層失去流動性之程度(參看第1B圖)。之後，如第1C圖中所示者，在該下端模子3之上放置矽酮橡膠組成物預壓片料片材4以覆蓋作為鍵頂的已硬化樹脂部份6。將下端模子3與上端模子5合起來封閉該金屬模子並以此狀態保持在高溫一般指定時間如第1D圖所示者，使得該矽酮橡膠組成物4被壓縮模造並硬化而得按鈕開關覆蓋元件，其從金屬模子取出時包括如第1E圖中所示者，由基座部份10，上升部9和鍵頂基座7所形成的矽酮橡膠部件及由本發明熱固性樹脂組成物製成的作為鍵頂之樹脂部件。

雖然在上文所述程序中，矽酮橡膠組成物係用壓縮模造方法予以模造和硬化，不過也可以用注射模造法模造並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(18)

硬化該矽酮橡膠組成物，其中係將矽酮橡膠組成物導到已將下端模子3和上端模子5閉合覆蓋已硬化的樹脂部件6之金屬模子內。

熱固性樹脂組成物和矽酮橡膠組成物的模造和硬化條件當然決定於個別組成物的類別，產品尺寸和其他因素，使得實際條件必須事先進行預備模造試驗予以建立。

於本發明熱固性樹脂組成物中，個別成份所扮演的角色可能為如下文所述者。亦即，作為成份(b)的乙烯不飽和可聚合性化合物係用來黏合樹脂部件和矽酮橡膠部件。作為成份(c)的環氧樹脂具有減低樹脂組成物模造收縮率之效應及對硬化後的樹脂組成物機械強度之改良效應。作為成份(d)的三聚氰胺樹脂具有遏止樹脂組成物滯緩硬化之作用，特別是在與大氣空氣接觸的表面層內者。作為成份(e)的自由基反應性硬化劑和作為成份(f)的酸性觸媒係分別作用在作為成份(a)的不飽和聚酯樹脂和作為成份(d)的三聚氰胺樹脂以確使樹脂組成物完全硬化。

透過上述諸成份展現出來的增效作用，本發明熱固性樹脂組成物可以在矽酮橡膠組成物上模造和硬化至堅固且整體地黏合在一起，而即使沒有使用黏著劑或底膠(primers)也能形成強化學鍵。由於該樹脂組成物的主成份為作為成份(a)的不飽和聚酯樹脂，因此硬化後的樹脂組成物具有優良好的透明性而沒有黃化之缺點，使得樹脂部份可以容易地著色成任何合意顏色。

下文要經由實施例說明本發明的一些特殊實施例，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

該等實施例之前先進行幾個預備試驗以建立本發明熱固性樹脂組成物的適當配方。於下面的說明書中，指示物質量的“份”(parts)一詞都是指“重量份數”(parts by weight)。

### 預備試驗 1

將 100 份作為成份 (a) 的市售不飽和聚酯樹脂產品 (Estar 1510C, 商品名, 前文所述者) 與 15 至 50 份作為成份 (b) 的乙烯不飽和可聚合性化合物的酞酸二烯丙酯和多達 2.5 份不定量的作為成份 (e) 之自由基-反應性硬化劑 (Niper B0, 商品名) 調配在一起以製備樹脂組成物。將各樹脂組成物澆注於溫度 50°C 的金屬模子之模腔內 (直徑 15 毫米且深度為 5 毫米) 並保持靜置於其中一分鐘後, 用鑷子的尖端接觸樹脂表面以檢驗表面層內的樹脂組成物之硬化狀況。

試驗結果如下所述。當成份 (e) 被省略掉時, 未發現有任何硬化反應發生。而當成份 (b) 的量為 20 或 35 份且成份 (e) 的量為 0.1 份或當成份 (b) 的量為 50 份且成份 (e) 的量為 2 份時, 可以觀察到樹脂組成物的硬化。當成份 (b) 的量為 20 或 50 份且成份 (e) 的量為 2.5 份時, 在樹脂組成物的已硬化表面上發現到龜裂現象。

### 預備試驗 2

製備諸熱固性樹脂組成物, 其分別係經由將包括 100 份不飽和聚酯樹脂, 35 份酞酸二烯丙酯和 1 份自由基-反應性硬化劑的基質組成物 (其各成份皆為與上述預備試驗 1 中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（20）

所用者相同)與4至35份作為成份(c)的市售環氧樹脂產品(Brenmar G, 商品名)調配而成者。將各樹脂組成物澆注到溫度150°C的金屬模子之長方形模腔內(長20毫米,寬15毫米且深5毫米),並保持靜置於其中1分鐘而得一硬化塊,測量其線型模造收縮率%。另外,用上述相同樹脂組成物填充另一金屬模子的圓形模腔(直徑15毫米深度為2毫米),並在上述相同硬化程序下硬化而得硬化樹脂組成物圓盤,用下文所述程序對其實施落重衝擊檢驗。

衝擊檢驗的結果為當成份(c)的用量為4份時,檢體不能忍受重體從60公分高度落下之衝擊,而其他檢體則可以忍受重體從200公分高度落下之衝擊。下面的表1列出模造收縮率的測量結果。當成份(c)的用量為35份時,因為收縮率太小致使硬化塊不能從長方形模腔中取出,而不能測定線型模造收縮率。這些結果顯示成份(c)的用量必須在5至30份範圍之內。

表 1

環氧樹脂,份數	4	5	20	25	30
模造收縮率, %	5.0	4.0	3.8	3.5	3.0
<u>落重衝擊檢驗</u>					

第2A圖闡示出衝擊檢驗所用的裝置,而第2B圖闡示使用該裝置落擊於檢體上所用重體之軸向斷面圖。依此,有一具有9.8毫米內徑的直管22保持直立在一基台21之上以覆蓋靜置於基座板21上的檢體23。一直徑9.0毫米且具有60°頂角(apex angle)圓錐形下端,及2.0毫米曲率半徑

## 五、發明說明（21）

之圓化尖端和4克重量之金屬重體24從h(公分)高度掉落以撞擊下面的檢體，而後檢查壓痕或龜裂之發生。當重體24從200公分或較低些的高度掉下且在檢體23中未偵測到缺陷時，即作為檢體通過該檢驗之準則。

## 預備試驗3

製備諸熱固性樹脂組成物，其分別係經由將包括100份不飽和聚酯樹脂，35份酞酸二烯丙酯，1份自由基-反應性硬化劑和25份環氧樹脂的基質組成物（其各成份皆為與上述預備試驗2中所用者相同）與1至25份作為成份(d)的市售三聚氰胺樹脂產品(Cymel 303, 商品名)和多達2.5份作為成份(f)的酸性觸媒(Catalyst 4050, 商品名)調配而成者。將各樹脂組成物澆注到溫度150℃的金屬模子之長方形模腔內(長度45毫米，寬度20毫米且深度7毫米)並保持靜置於其中40秒鐘而得硬化塊。於另一處，將用100份矽酮橡膠配料(KE951U, 為信越化學公司的產品)和2份硬化劑(C-8, 上述公司的產品)所製成的一片矽酮橡膠組成物預壓片料覆蓋在模腔內已硬化樹脂塊的暴露表面之上並填充矽酮橡膠模腔的剩餘空間，將金屬模子閉合且於200公斤力/平方公分(kgf/cm<sup>2</sup>)壓力之下壓縮模造3分鐘，使得硬化後的矽酮橡膠黏合到樹脂部件的表面。將如此得到的兩件式複合體從金屬模子內取出並檢查樹脂組成物流動侵入矽酮橡膠部件之內的情形及該熱固性樹脂組成物的硬化狀況，下面的表2列出成份(d)和(f)的用量及複合體的檢查結果。

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

第3A和3B圖所示為如此所得由樹脂部件32和矽酮橡膠部件31分別在介面33A或33B黏合在一起所構成的兩件式複合體之垂直斷面圖。當該熱固性樹脂組成物係用2至20份的三聚氰胺樹脂和0.1至2份的酸性觸媒調配成時，該兩部件31，32係在平面滑順介面33A黏合在一起，而且樹脂組成物32沒有侵入到矽酮橡膠部件31之內，如第3A圖中所示者，而當該兩種成份的用量沒有在上文所提範圍之內時，介面33B即不平滑反而是起伏不平者，如第3B圖中所示者。下面的表2中摘列出如此製備的檢體之目視檢查結果，其中介面起伏不平現象係以分別表小起伏，中起伏和大起伏之A，B和C三等級予以評等，而硬化狀況則以分別表完全可接受的硬化，不完全硬化及無硬化或有硬化但有空洞形成之A，B和C三等級予以評等。

表 2

三聚氰胺樹脂， 份數	酸性觸媒， 份數	介面起伏 不平現象	硬化狀況
1	0.1	C	A
2	-	B	C
2	1	A	A
10	2	A	A
10	2.5	A	C
20	0.1	A	A
20	2	A	A
25	1	A	B

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(23)

預備試驗4

利用上文所述預備試驗1至3的結果來選擇本發明熱固性樹脂組成物的較佳配方，其包括：100份作為成份(a)的不飽和聚酯樹脂，35份作為成份(b)的酞酸二烯丙酯，25份作為成份(c)的環氧樹脂，15份作為成份(d)的三聚氰胺樹脂，1份作為成份(e)的自由基-反應性硬化劑和1份作為成份(f)的酸觸媒。

硬化後的檢體，其為45毫米、20毫米、7毫米塊形式或為直徑15毫米，厚2毫米的圓盤形式，分別是用此熱固性樹脂組成物，後文稱為樹脂組成物A者，及作為比較目的所用的日本專利公開6-3059988和6-60767中所揭示的熱固性樹脂組成物，後文稱為樹脂組成物B和C者，經由澆注模造法製備成的。樹脂組成物B係用100份二甲基二苯基矽酮樹脂與10份硬化劑和0.4份硬化觸媒製備成者，而樹脂組成物C係用100份乙二醇二甲基丙烯酸酯和1份2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧基)己烷製備成者。

對諸檢體進行各種物理性質檢驗。其結果列於下列表3之中。表中所列"吉他撥子檢驗"(guitar pick test)係以下面所述方式進行者。依此，對圓盤形式的檢體用中等硬度的吉他撥子係垂直方向重複地打擊，其係在500克荷重下以固定速度及2次/秒的固定頻率往返地上下移動打擊直到檢體表面第一次偵測到缺陷或龜裂為止，記錄打擊次數。表3所列對樹脂組成物A，B和C進行此檢驗所得結果分別對應於3H，H和F鉛筆硬度值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 24 )

表 3

樹脂組成份	A	B	C
硬化溫度，℃	140	180	165
硬化時間，分	2	1	1
模造收縮率，%	3-4	3-4	7-8
透光率，%	85-90	65-70	85-92
耐衝擊強度，公分	200	60	200
蕭氏 D 硬度	85	80	55
吉他撥子檢驗 × 10 <sup>4</sup> 次	30	25	10

預備試驗 5

將 100 份矽酮橡膠配料 (KE951U，上述者) 與 2 份矽酮橡膠製造商所建議的硬化劑 (C-8) 摻合以製備可硬化的矽酮橡膠組成物，用上述預備試驗 4 中所用樹脂組成物 A，B 和 C 中之一在具有眾多各具不同尺寸的模腔之金屬模子內進行整體模造而得兩件式複合體的檢體，其為具有如下面表 4 中所示不同樹脂部份厚度和不同鍵頂面積的按鈕開關覆蓋元件鍵頂部份之模擬件，該表 4 中另列出包含樹脂部件和矽酮橡膠部件的鍵頂部份之總厚度。對該等檢體進行落重衝擊試驗並將表 4 中 IS 頂下的結果以分別表高強度和低強度的 A 和 B 兩等級予以評等，如表 4 中所示者。於該表中，時間 "C" 為從樹脂組成物的澆注到明顯完全硬化的時間長度，單位為秒而時間 "B" 為以分鐘表出的從該樹脂組成物的澆注到完成硬化樹脂部件與矽酮橡膠部件之間的良好黏合之過程中所容許的矽酮橡膠組成物之最大可延遲澆注時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 25 )

表4(第1部份)

鍵 頂 尺 寸			樹脂組成物								
總厚度， 毫米	樹脂層厚 度，毫米	鍵頂面積， 平方毫米	A			B			C		
			時間		時間	時間		時間	時間		時間
			IS	C	B	IS	C	B	IS	C	B
2.3	0.3	5	B	10	10	B	10	60	B	10	2
2.3	0.5	5	A	10	10	B	10	60	A	10	2
2.3	2.2	5	A	10	10	B	10	60	A	10	2
3.5	2.5	5	A	10	10	B	10	60	A	10	2
3.5	0.9	5	B	10	10	B	10	60	B	10	2
10.0	7.0	5	A	10	10	A	10	60	A	10	2
10.0	9.0	5	A	10	10	A	10	60	A	10	2
25.0	17.5	5	A	15	10	A	15	60	A	15	2
25.0	23.8	5	A	15	10	A	15	60	A	15	2
2.3	0.4	20	B	10	10	B	10	60	B	10	2
2.3	1.1	20	A	10	10	B	10	60	A	10	2
2.3	1.5	20	A	10	10	B	10	60	A	10	2
3.5	2.5	20	A	10	10	B	10	60	A	10	2
3.5	3.3	20	A	15	10	A	15	60	A	15	2
10.0	7.0	20	A	15	10	A	15	60	A	15	2
10.0	9.5	20	A	20	10	A	20	60	A	20	2
25.0	17.5	20	A	20	10	A	20	60	A	20	2
25.0	23.8	20	A	20	10	A	20	60	A	20	2
2.3	1.0	150	A	20	10	B	20	60	A	20	2
2.3	1.8	150	A	20	10	B	20	60	A	20	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

表4(第2部份)

鍵 頂 尺 寸			樹脂組成物								
總厚度， 毫米	樹脂層厚 度，毫米	鍵頂面積， 平方毫米	A			B			C		
			時間		時間	時間		時間	時間		時間
			IS	C	B	IS	C	B	IS	C	B
3.5	2.0	150	A	20	10	B	20	60	A	20	2
3.5	2.3	150	A	20	10	B	20	60	A	20	2
10.0	6.0	150	A	30	10	A	30	60	A	30	2
10.0	9.5	150	A	30	10	A	30	60	A	30	2
25.0	17.5	150	A	40	10	A	40	60	A	40	2
25.0	23.8	150	A	40	10	A	40	60	A	40	2
2.3	0.4	300	B	20	10	B	20	60	B	20	2
2.3	1.0	300	A	20	10	B	20	60	A	20	2
3.5	2.5	300	A	20	10	B	20	60	A	20	2
3.5	3.0	300	A	30	10	A	30	60	A	30	2
10.0	7.0	300	A	30	10	A	30	60	A	30	2
10.0	9.5	300	A	40	10	A	40	60	A	40	2
25.0	0.8	300	B	20	10	B	20	60	B	20	2
25.0	23.0	300	A	50	10	A	50	60	A	50	2
2.3	1.3	5000	A	200	10	B	200	60	A	200	2
2.3	1.8	5000	A	300	10	B	300	60	A	300	2
3.5	2.5	5000	A	300	10	B	300	60	A	300	2
3.5	3.3	5000	A	300	10	A	300	60	A	300	2
10.0	7.0	5000	A	400	10	A	400	60	A	400	2
10.0	9.0	5000	A	400	10	A	400	60	A	400	2
25.0	17.5	5000	A	600	10	A	600	60	A	600	2
25.0	23.8	5000	A	600	10	A	600	60	A	600	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

實施例 1

在混合機內將 100 份不飽和聚酯樹脂 (Polylite 8400) , 40 份酞酸二烯丙酯單體 (Daisodap Monomer, 為 Daiso 公司的產品) , 40 份環氧樹脂 (Epolite 3002) , 15 份的三聚氰胺樹脂 (Cymel 303) , 0.5 份的自由基-反應性硬化劑 (Niper B0) , 0.5 份的酸性觸媒 (Catalyst 4040) 和 0.5 份的著色劑 (BK-0002-BP, 為 Novotek 公司的產品) 均勻地摻合 30 分鐘以製備根據本發明的可流動性熱固性樹脂組成物。

另外, 將 100 份矽酮橡膠配料 (KE951U) 和 1 份自由基-反應性硬化劑 (Perhexa 3M) 輾壓製備成可硬化的矽酮橡膠組成物, 並將該矽酮橡膠組成物預模造成具有指定厚度且切割成具有指定尺寸之片材。

如第 1A 至 1E 圖中所示者, 樹脂組成物 2 係透過空氣分配器噴嘴 1 澆注到保持在 130°C 用以壓縮模製按鈕開關覆蓋元件的金屬模子之下端模子 3 之模腔內, 以在上端模子 5 掀開在該下端模子 3 的上方之情況下填滿該模腔, 並保持在其中 2 分鐘以促成該樹脂組成物的硬化。之後, 將矽酮橡膠組成物預壓片 4 鋪蓋在下端模子上以覆蓋已硬化的樹脂部份 6 之曝露表面並經由在 130°C 和 200 公斤力/平方公分的壓力下閉合該金屬模子 5 分鐘, 促成該矽酮橡膠組成物的硬化並黏合到已硬化樹脂部份 6 的表面, 而整體地壓縮模造得到整體形成的按鈕開關覆蓋元件, 其包括由基座部份 10, 上升部 9, 和鍵頂基座 7 所形成的硬化矽酮橡膠部件, 及由鍵頂 6 所形成的硬化樹脂部件; 最後, 將該元件從金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（28）

屬模子3，5中取出。

如目視檢查可知者，如此得到之覆蓋元件具有非常優良且可托受的外觀，且在鍵頂部份沒有黃化現象，而在樹脂部件與矽酮橡膠部件之間的介面係平滑而無起伏不平者。將該覆蓋元件置於自動張力檢驗機上進行張力檢驗時，該覆蓋元件係因矽酮橡膠層內的內聚敗壞而非因樹脂部件與矽酮橡膠部件之間的介面之黏著敗壞而破壞，顯示出在介面有非常高的黏合強度。再者，用刀子從矽酮橡膠鍵頂基座切出的硬化樹脂組成物鍵頂在接受重複衝擊檢驗時發現其耐衝擊強度非常高。

實施例2

在混合機內將100份不飽和聚酯樹脂(Rigolac)，40份乙烯基甲苯，25份環氧樹脂(Epiol NPG-100)，15份三聚氰胺樹脂(Cymel 232)，0.7份自由基反應性硬化劑(Permek N)和0.6份酸性觸媒(Catalyst 4050)均勻地摻合以製備根據本發明的可流動性熱固性樹脂組成物。

另外，將100份矽酮橡膠配料(KE951U)，1份自由基反應性硬化劑(Perhexa 3M)和5份的細粉(Siplon B，為Siplon Kasei公司的產品)作為光漫射劑一起輾軋製備成可硬化的矽酮橡膠組成物並將該矽酮橡膠組成物壓成具有指定厚度的片材並予以切割成具有指定尺寸的條狀物。

用這些樹脂和矽酮橡膠組成物注射模製如第4圖垂直斷面圖中所示用於暗處的按鈕開關之導光元件41，其包括由透明樹脂組成物製成的導光部件42和由半透明矽酮橡膠

## 五、發明說明 ( 29 )

組成物製成的光漫射部件 43。依此，將可流動性熱固性樹脂組成物透過空氣分配器澆注到保持在 140 °C 的金屬模子所含之用於導光部件 42 的下端模子之模腔內並保持在其中 45 秒鐘以促成硬化。於閉合該金屬模子之後，裝在注射模造機的材料室內之矽酮橡膠組成物即經由注射噴嘴注射到金屬模子的模腔內並在與上述相同的溫度和 180 公斤力 / 平方公分的壓力下於其中硬化 5 分鐘。

從金屬模子取出的如此所得導光元件 41 具有由硬化矽酮橡膠所製成的光漫射部件 43 而為回彈伸縮性者，使得其裝配到按鈕開關板的工作能夠容易地完成。由於樹脂組成物所製導光部件 42 所具的非常高透明性和優良的機械強度，使得該導光部件 42 的厚度可以小到 1 毫米或更小者，而促成按鈕開關覆蓋元件的整體厚度得以減少，而這種小厚度的導光部件 42 是傳統高硬度矽酮樹脂所不可能做成者。

實施例 3

在混合機內將 100 份的不飽和聚酯樹脂 (Estar CL 2170)，50 份的苯乙烯，15 份的環氧樹脂 (Light Ester DE)，17 份的三聚氰胺樹脂 (Cymel 701)，2 份的自由基-反應性硬化劑 (Permek V) 和 0.9 份的酸性觸媒 (Catalyst 296-9) 均勻地摻合，以製備根據本發明的可流動性熱固性樹脂組成物。

另外，將 100 份矽酮橡膠配料 (MM 3705，為 Rhone-Poulenc 公司的產品) 和 2 份的硬化劑 (C-2) 輥壓製備成可硬化性矽酮橡膠組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 30 )

用這些樹脂和矽酮橡膠組成物壓縮模造蓋板 53，其包括一硬化樹脂組成物圓盤 51 和矽酮橡膠環形墊圈 52，該墊圈具有如第 5 圖軸向斷面圖所示之半圓形斷面。依此，將上述製成的可流動性樹脂組成物透過空氣分配器噴嘴傾注到保持在 100 °C 的金屬模子所含之用於圓盤部件的下端模子之模腔內，並保持在其中 60 秒以促成硬化。之後，將矽酮橡膠組成物從連接到柱塞泵 (plunger pump) 的擠壓噴嘴擠壓到用於墊圈部件的模腔內，接著閉合該金屬模子而在 100 公斤力 / 平方公分的壓力下壓縮模造 5 分鐘。依目視檢查可知，如此得到的兩件式板蓋 53 具有非常優良的外觀，在硬化樹脂組成物圓盤部件 51 與硬化矽酮橡膠組成物的墊圈部件 52 之間有平滑的介面。該圓盤部件 51 具有高機械強度，且可著色成任何所欲顏色以合乎美學設計之要求。

### 實施例 4

在混合機內將 100 份不飽和聚酯樹脂 (Estar C06001)，43 份的三聚氰酸三烯丙酯，30 份環氧樹脂 (Btenmar G)，30 份三聚氰胺樹脂 (Cymet 232)，2 份的自由基-反應性硬化劑 (Niper BMT-K40)，2 份的酸性觸媒 (Catalyst 4050) 和 3 份的著色劑 (BK-0002-BP) 均勻地摻合，以製備根據本發明的可流動性熱固性樹脂組成物。

另外，將 100 份的矽酮橡膠配料 (SE 4705，為 Toray Dow Corning 公司的產品)，1 份自由基-反應性硬化劑 (Perbutyl I，為日本油脂公司的產品) 和 1 份的著色劑 (Color W-2，為信越化學公司的產品) 輾壓製成硬化性矽酮

### 五、發明說明 ( 31 )

橡膠組成物。將此矽酮橡膠組成物預模造成為具有指定直徑和指定厚度的圓盤。

使用此等樹脂和矽酮橡膠組成物壓縮模造或茶杯墊 64，其如第 6 圖軸向斷面圖所示者，在樹脂製茶杯墊體 62 的底部上有一橡膠底座 63 (上面加裝一個杯子 61)。依此，將該可流動性樹脂組成物透過空氣分配器噴嘴澆注到保持在 150℃ 的金屬模子所含之用於茶杯墊體 62 的模腔內，並保持在其中 3 分鐘以促成硬化。之後，將預模造過的矽酮橡膠組成物導到已閉合的金屬模子內，以在 200 公斤力 / 平方公分的壓縮壓力下硬化該矽酮橡膠組成物 4 分鐘。從金屬模子取出的茶杯墊 64 為一整合體，其係由樹脂製茶杯墊體 62 與硬化矽酮橡膠底座 63，兩者之間未插置任何黏著劑層而黏合在一起所構成者。這種橡膠底座茶杯墊 64 使用起來沒有滑動困擾，即使是在搖晃的桌子上例如在航行中的船內者也一樣。經由在樹脂製茶杯墊體 62 與橡膠底座 63 之間的良好模造收縮率匹配情形，該茶杯墊 64 沒有翹曲或變形現象且具有優良的外觀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：**熱固性樹脂組成物及其與矽酮橡膠**)  
**之兩件式複合體**

本發明揭示一種新穎的熱固性樹脂組成物，其適合用於製備經整體地構造成之兩件式複合體，該兩件式複合體係由硬化矽酮橡膠第一部件和硬化熱固性樹脂第二部件未在介面處插置黏著劑層之下所構成的。該熱固性樹脂組成物包括：

- (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
- (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物例如酞酸二烯丙酯；
- (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
- (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
- (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑，其為有機過氧化物；及
- (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒例如芳族磺酸衍生物。

英文發明摘要(發明之名稱：**THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND TWO-PARTS COMPOSITE BODY THEREOF WITH SILICONE RUBBER**)

Disclosed is a novel thermosetting resin composition suitable for the preparation of an integrally molded two-parts composite body consisting of a first part of a cured silicone rubber and a second part of a cured thermosetting resin without intervention of an adhesive layer at the interface. The thermosetting resin composition comprises:

- (a) 100 parts by weight of an unsaturated polyester resin;
- (b) from 20 to 50 parts by weight of an ethylenically unsaturated polymerizable compound such as diallyl phthalate;
- (c) from 5 to 30 parts by weight of an epoxy resin;
- (d) from 2 to 20 parts by weight of a melamine resin;
- (e) from 0.1 to 2 parts by weight of a radical-reactive curing agent which is an organic peroxide; and
- (f) from 0.1 to 2 parts by weight of an acidic catalyst such as aromatic sulfonic acid derivatives.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 第 85114970 號 專利 申請 案

## 申請 專利 範圍 修正 本

(88年 8月 12日)

1. 一種熱固性樹脂組成物，其適合用來在介面處未插置黏著劑層之情況下，經由模造而整體地黏合到一硬化矽酮橡膠部件上，該組成物為包括下列成份的均勻混合物：
- (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
  - (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物，其選自由苯乙烯，乙烯基甲苯，酞酸二烯丙酯和三聚氰酸三烯丙酯所組成之組群；
  - (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
  - (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
  - (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑，其係選自由酮過氧化物，過氧縮酮，氫過氧化物，二烷基過氧化物，二醯基過氧化物和過氧酯所組成組群；及
  - (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒。
2. 一種兩件式複合體，其為一種整合體，由下列所組成：
- (A) 一由矽酮橡膠組成物模造成的第一硬化部件，其中該有機基聚矽氧烷分子的分子內具有至少一個鍵結到矽原子的乙烯基；及
  - (B) 一由熱固性樹脂組成物模造成的第二硬化部件，該組成物為包括下列之一均勻混合物：

## 第 85114970 號 專利 申請 案

## 申請 專利 範圍 修正 本

(88年 8月 12日)

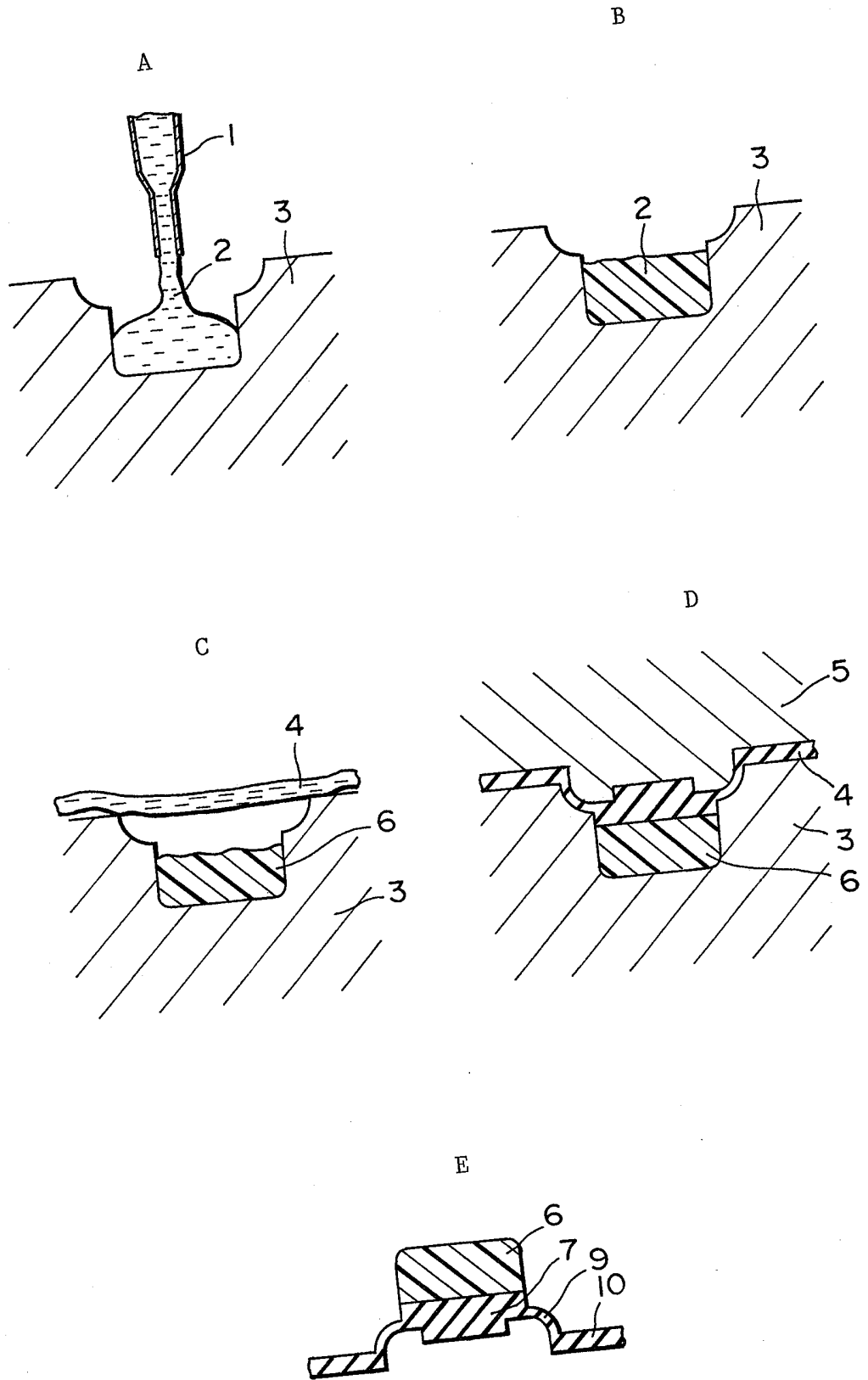
1. 一種熱固性樹脂組成物，其適合用來在介面處未插置黏著劑層之情況下，經由模造而整體地黏合到一硬化矽酮橡膠部件上，該組成物為包括下列成份的均勻混合物：
- (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
  - (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物，其選自由苯乙烯，乙烯基甲苯，酞酸二烯丙酯和三聚氰酸三烯丙酯所組成之組群；
  - (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
  - (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
  - (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑，其係選自由酮過氧化物，過氧縮酮，氫過氧化物，二烷基過氧化物，二醯基過氧化物和過氧酯所組成組群；及
  - (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒。
2. 一種兩件式複合體，其為一種整合體，由下列所組成：
- (A) 一由矽酮橡膠組成物模造成的第一硬化部件，其中該有機基聚矽氧烷分子的分子內具有至少一個鍵結到矽原子的乙烯基；及
  - (B) 一由熱固性樹脂組成物模造成的第二硬化部件，該組成物為包括下列之一均勻混合物：

- (a) 100重量份數的不飽和聚酯樹脂；
- (b) 20至50重量份數的乙烯不飽和可聚合性化合物，其選自由苯乙烯，乙烯基甲苯，酞酸二烯丙酯和三聚氰酸三烯丙酯所組成之組群；
- (c) 5至30重量份數的環氧樹脂；
- (d) 2至20重量份數的三聚氰胺樹脂；
- (e) 0.1至2重量份數的自由基-反應性硬化劑，其係選自由酮過氧化物，過氧縮酮，氫過氧化物，二烷基過氧化物，二鹵基過氧化物和過氧酯所組成組群；及
- (f) 0.1至2重量份數的酸性觸媒，

該第一部件和第二部件係未在介面插置黏著劑層之下接合在一起者。

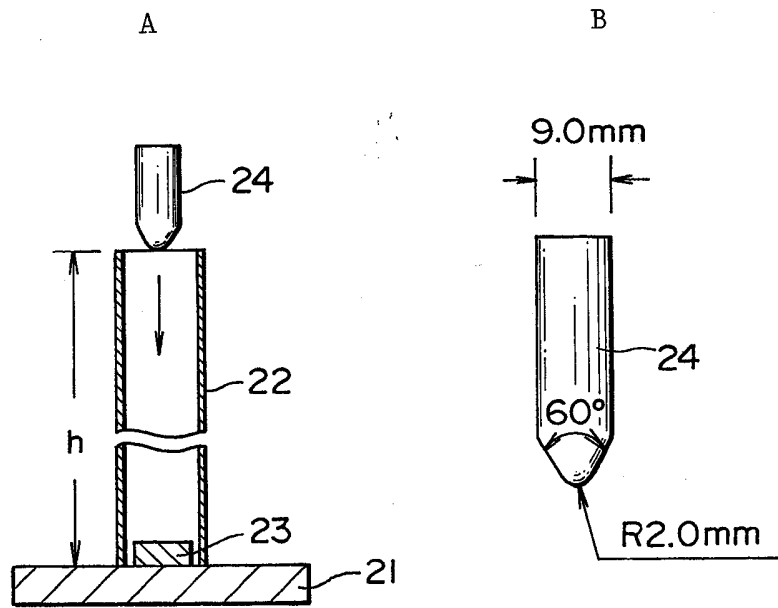
3. 如申請專利範圍第2項之兩件式複合體，其中作為部件(A)之該矽酮橡膠第一部件具有在30至80範圍內的蕭氏A硬度值，且作為部件(B)之該熱固性樹脂第二部件具有60或更高的蕭氏D硬度值。

401444

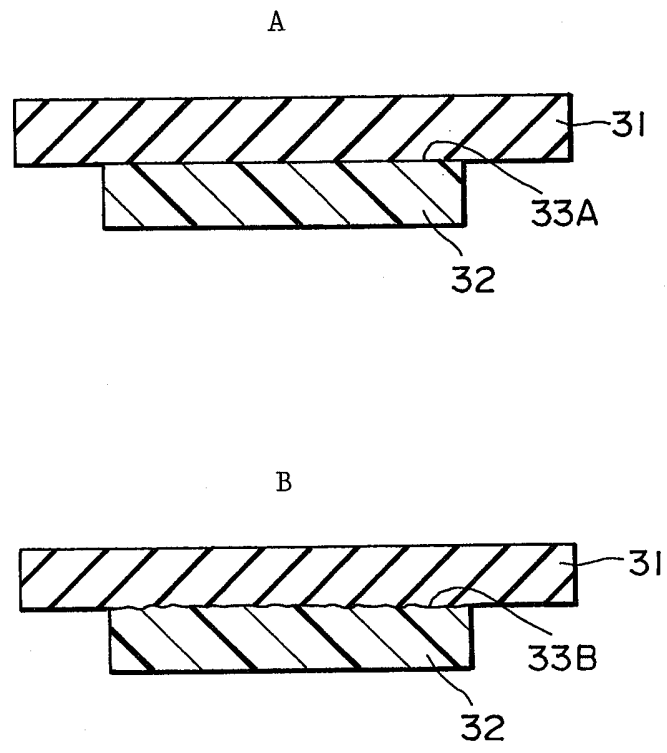


第1圖

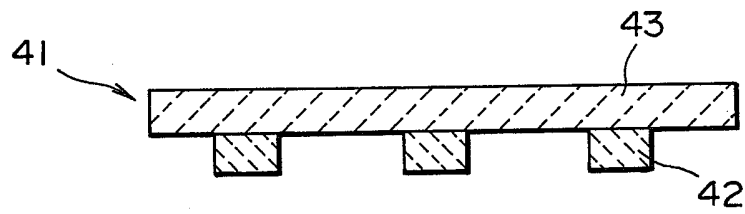
401444



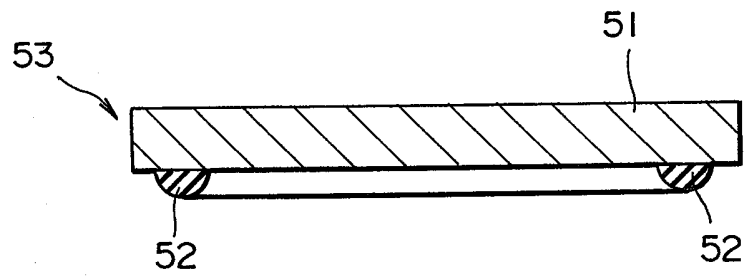
第 2 圖



第 3 圖

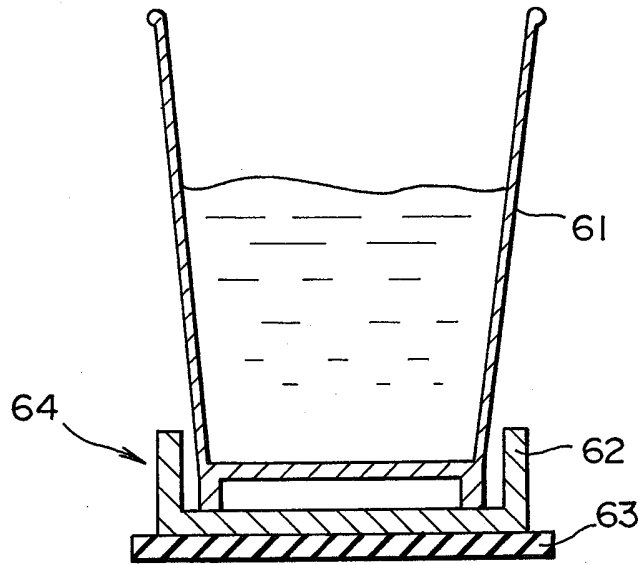


第 4 圖

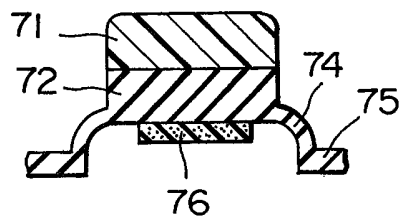


第 5 圖

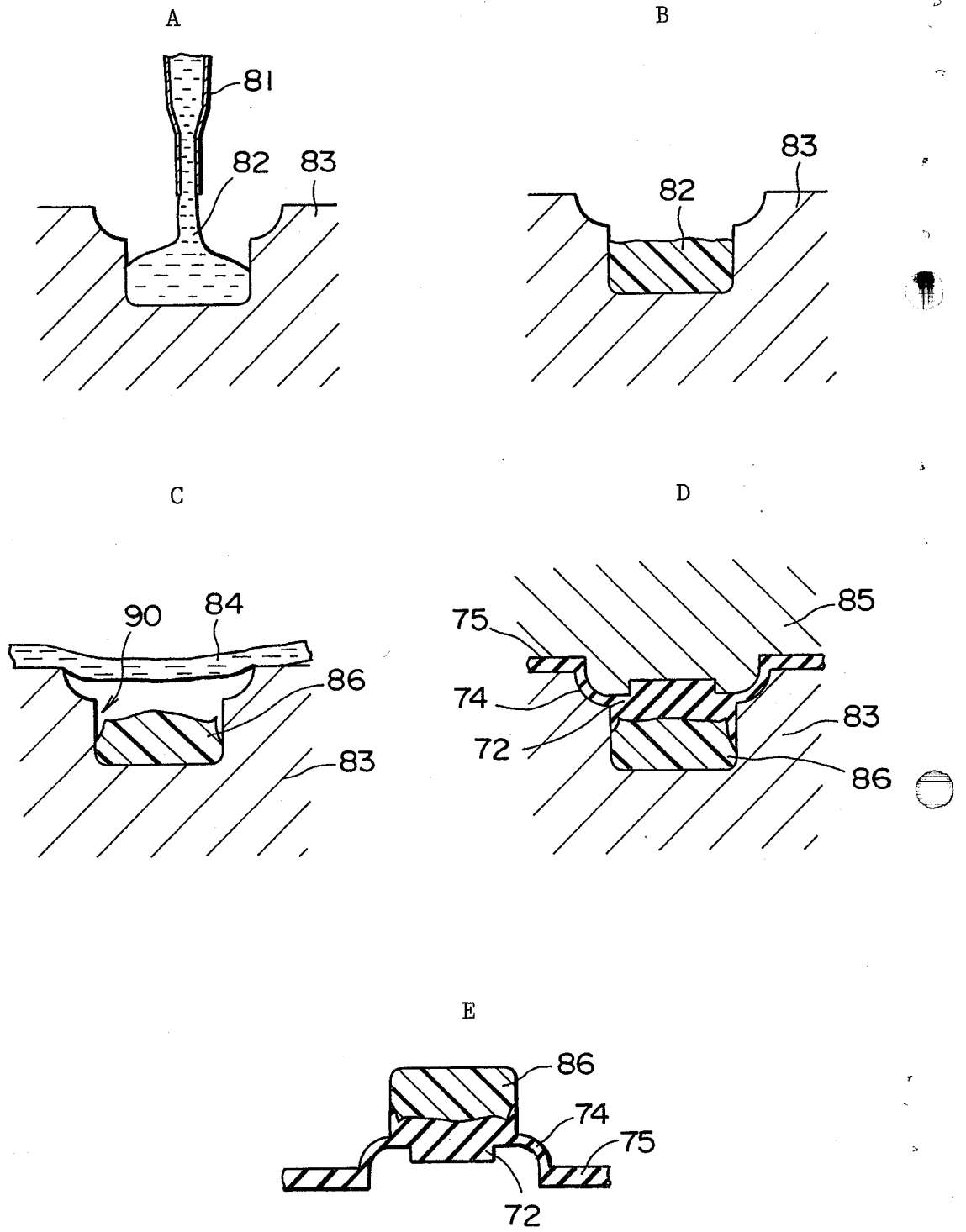
401444



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖