



(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 I877482 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：111116035

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08F2/44 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

D06M15/59 (2006.01)

D06M15/53 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/27 歐洲專利局

21170719.5

(71)申請人：荷蘭商 S H P P 全球科技公司 (荷蘭) SHPP GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (NL)
荷蘭(72)發明人：班納屈 提摩西 BANACH, TIMOTHY EDWARD (US)；塔金塔斯 伊蘭 TARKIN-
TAS, EYLEM (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1455794A

CN 110423342A

JP H05-163344A

審查人員：杜玟玟

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

用於改善對基材之附著力的雙官能上膠劑

(57)摘要

一種包含上膠劑之組成物，該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團，其包括含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合；及視情況地包含末端官能基，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫。

A composition comprising a sizing agent comprising a bifunctional poly(arylene ether) comprising a silyl-containing group comprising a silyl-containing terminal group, a silyl-containing pendant group, or a combination thereof; and optionally comprising a terminal functional group, wherein the terminal functional group is not a silyl-containing terminal group or hydrogen.



I877482

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於改善對基材之附著力的雙官能上膠劑

【英文發明名稱】

BIFUNCTIONAL SIZING AGENT FOR IMPROVED ADHESION TO
SUBSTRATES

【中文】

一種包含上膠劑之組成物，該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團，其包括含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合；及視情況地包含末端官能基，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫。

【英文】

A composition comprising a sizing agent comprising a bifunctional poly(arylene ether) comprising a silyl-containing group comprising a silyl-containing terminal group, a silyl-containing pendant group, or a combination thereof; and optionally comprising a terminal functional group, wherein the terminal functional group is not a silyl-containing terminal group or hydrogen.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於改善對基材之附著力的雙官能上膠劑

【英文發明名稱】

BIFUNCTIONAL SIZING AGENT FOR IMPROVED ADHESION TO
SUBSTRATES

【技術領域】

【0001】本揭露係關於上膠劑，特別是雙官能上膠劑、包含上膠劑之組成物、製造方法及其用途。

【先前技術】

【0002】熱固性樹脂為固化形成非常堅硬之塑膠的材料。此等材料可用於種類繁多之消費品和工業產品中。例如，熱固性材料係用於保護塗層、黏合劑、電子層板(諸如用於製造電腦電路板之彼等者)、地板和鋪路應用、經玻璃纖維強化之管件和汽車零件(包括板片彈簧、泵、和電氣部件)。聚(伸芳基醚)通常具有良好介電性質。由於其用途廣泛，特別是用於電子應用(諸如用於印刷電路板之層板)中，希望提供包含聚(伸芳基醚)並對基材(諸如多層層板之銅箔基材)具有較佳附著力的組成物。

【0003】因此，在本技術領域中仍對基材(諸如多層層板之銅箔基材)具有較佳附著力的聚(伸芳基醚)組成物有

需求。

【發明內容】

【0004】本技術領域之上述以及其他缺點可藉由包含上劑膠之組成物的組成物獲得解決，該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團，其包括含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合；及視情況地包含末端官能基，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫。

【0005】另一方面，製造方法包括組合上述成分以形成該上膠劑。

【0006】另一方面，一種可固化組成物包含該上述組成物。

【0007】另一方面，一種熱固性材料包含該可固化組成物。

【0008】另一方面，一種形成塗佈基材之方法包括以該上述組成物塗佈基材。

【0009】又另一方面，一種物品包含該熱固性材料。

【0010】又另一方面，一種物品之製造方法包括將該上述聚(伸芳基醚)模製、擠壓或成形為物品。

【0011】又另一方面，揭露一種經上述組成物上膠之強化劑。

【0012】又另一方面，揭露一種經上述組成物塗佈之金屬箔。

【0013】上述和其它特徵係藉由下列詳細描述、實施例和請求項舉例說明。

【實施方式】

【0014】已知聚(伸芳基醚)可改善電子應用之熱固性材料的介電性能。對於大數據儲存和較高頻率下之高速數據傳輸的需求提高了電子應用中對高密度和多層印刷電路板之使用要求。該電路板複雜性的增加、設計空間的降低以及無線電單元的導入皆增加對高性能材料的需求。

【0015】印刷電路板(PCB)可包括層壓至基材上之熱固性樹脂片和銅箔層。PCB可具有多個銅層。例如，雙層板可在一層熱固性樹脂的兩側上有銅，而多層板則可在熱固性樹脂層之間夾有額外銅層。在高頻下，電流傾向沿著導體(例如銅箔)表面輪廓，而導致信號損失(即“表皮效應”)。因此，為了降低整體插入損耗或由於導體所引起之損耗，較佳為較光滑的導體(例如，金屬)表面(亦稱為“低輪廓”(low-profile)表面)。可附著在多層印刷電路板中之光滑金屬箔的高性能材料可能藉由降低介電損耗而提高傳輸速度。然而，慣用聚(伸芳基醚)層板可能不易附著在光滑金屬表面，諸如低輪廓銅箔表面。本發明者於此已有利地發現可促進對光滑金屬表面之附著力的雙官能上膠劑，該雙官能上膠劑可溶於聚(伸芳基醚)基質中並且可參與交聯。藉由將該雙官能上膠劑摻入該聚(伸芳基醚)組成物中，此可能避免製造後之表面改質，從而降低製造成本。

該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團及視情況地除了含矽基基團或氫以外的末端官能基。該含矽基基團可以末端官能基、懸垂基、或末端官能基和懸垂基之組合的形式存在。因此，該含矽基基團(無論是懸垂基或末端基)促進對該表面之附著力。當該含矽基基團僅以懸垂基形式存在時，兩個羥基末端皆可用於官能化和交聯。當該含矽基基團係以末端基和視情況地以懸垂基的形式存在時，一個羥基末端可用於官能化和交聯。此與具有含矽基末端基之慣用聚(伸芳基醚)不同，其中該聚(伸芳基醚)之兩個末端皆包含含矽基基團，因為本方法允許一個末端可用於交聯。該組成物可另外包含具有任選末端官能基之輔助雙官能聚(伸芳基醚)。該雙官能上膠劑可用於基材(例如玻璃纖維、氧化鋁纖維、玄武岩纖維、石英纖維、無機填料和金屬箔)之表面處理。

【0016】該組成物包含上膠劑並視情況地輔助雙官能聚(伸芳基醚)。

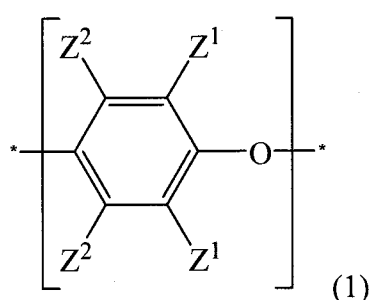
【0017】該組成物之上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團及視情況地末端官能基。該含矽基基團可包括含矽基末端基、含矽基懸垂基、或含矽基末端基和含矽基懸垂基之組合。該任選末端官能基不是含矽基末端基或氫。

【0018】除了該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)之外，該組成物可包含輔助雙官能聚(伸芳基醚)。該輔助雙官能聚(伸芳基醚)可包含末端官能基。該雙官能聚(伸芳基醚)

之任選末端官能基不是含矽基末端基或氫。

【0019】該組成物之各個成分係更詳細地討論於下。

【0020】該上膠劑之聚(伸芳基醚)及/或該輔助雙官能聚(伸芳基醚)可包含衍生自一元酚之重複單元。衍生自該一元酚之重複單元包括式(1)



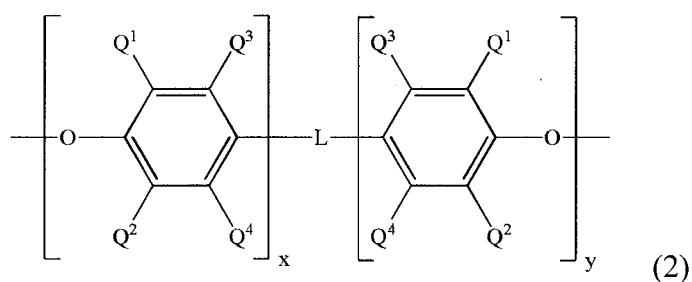
其中每次出現之 Z^1 係獨立地包括鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基，其條件為該烴基不是三級烴基、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開；並且每次出現之 Z^2 係獨立地包括氫、鹵素、未經取代或經取代之 C_1-C_{12} 烴基，其條件為該烴基不是三級烴基、 C_1-C_{12} 烴硫基、 C_1-C_{12} 烴氧基或 C_2-C_{12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開。如本文所用，術語“烴基”(無論單獨使用，或作為另一個術語之字首、字尾或片段)均指僅包含碳和氫之殘基。該殘基可為脂族或芳族、直鏈、環狀、雙環、分枝、飽和或不飽和。其亦可包括脂族、芳族、直鏈、環狀、雙環、分枝、飽和和不飽和烴部分之組合。然而，當該烴基殘基係描述為經取代時，其可在該取代基殘基之碳和氫成員之外，視情況地包含雜原子。因此，當具體描述

為經取代時，該烴基殘基亦可包含一個或多個羰基、胺基、羥基、或類似物，或者其可在該烴基殘基骨架內包含雜原子。作為一個實施例， Z^1 可為藉由末端3,5-二甲基-1,4-苯基與氧化聚合催化劑之二-正丁基胺成分反應所形成之二-正丁基胺甲基。

【0021】該上膠劑之聚(伸芳基醚)及/或該輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)可包括2,6-二甲基-1,4-伸苯基醚單元、2,3,6-三甲基-1,4-伸苯基醚單元，或其組合。在某些方面，該聚(伸芳基醚)為聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醚)。在某些方面，該聚(伸芳基醚)包括固有黏度為0.03至1分升/克之聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醚)。例如，該聚(伸芳基醚)可具有0.25至1分升/克(具體地為0.25至0.7分升/克，更具體地為0.35至0.55分升/克，甚至更具體地為0.35至0.50分升/克)之固有黏度，該固有黏度係在25℃下於氯仿中使用 Ubbelohde黏度計所測量得到。

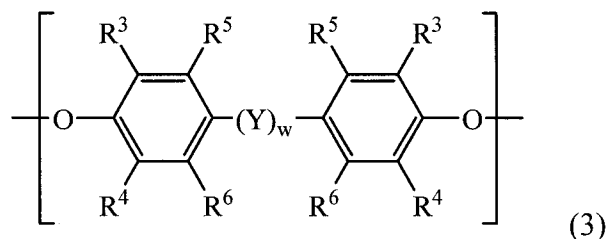
【0022】該上膠劑之聚(伸芳基醚)及/或輔助雙官能聚(伸芳基醚)可包含具有含胺烷基末端基之分子，該末端基典型地位於該烴基之鄰位。亦經常有四甲基聯苯醌(TMDQ)末端基存在，該末端基典型地係從有四甲基聯苯醌副產物存在之含2,6-二甲基酚的反應混合物獲得。該聚(伸芳基醚)可呈同質聚合物、共聚物、接枝共聚物、離子聚合物、嵌段共聚物、或寡聚物以及其組合形式。

【0023】該上膠劑之聚(伸芳基醚)及/或輔助雙官能聚(伸芳基醚)可包括式(2)之聚(伸芳基醚)

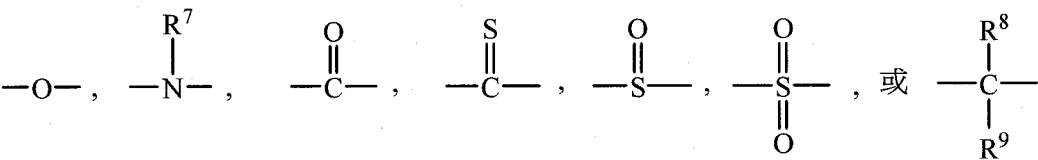


其中每次出現之 Q^1 和 Q^2 係獨立地包括鹵素、未經取代或經取代之 C_{1-15} 一級或二級烴基、 C_{1-12} 烴硫基、 C_{1-12} 烴氧基、或 C_{2-12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開；每次出現之 Q^3 和 Q^4 係獨立地包括氫、鹵素、未經取代或經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 一級或二級烴基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烴硫基、 C_{1-12} 烴氧基、或 C_{2-12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開； x 和 y 具有平均值，並且各自獨立地為0-30、或0-20，較佳為0-15，又更佳為0-10，甚至更佳為0-8，其條件為 x 和 y 之總和至少為2，較佳至少為3，更佳至少為4；其中 Q^1 至 Q^4 中之至少一者、或其組合係未經取代或經取代之 C_{1-15} 一級或二級烴基。一方面， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、或 Q^4 為氫、甲基、環己基、苯基、二-正丁基胺甲基或咪啉甲基、或其組合。

【0024】此外，在式(2)中， L 係如下所述之式(3)或式(4)。L可為式(3)

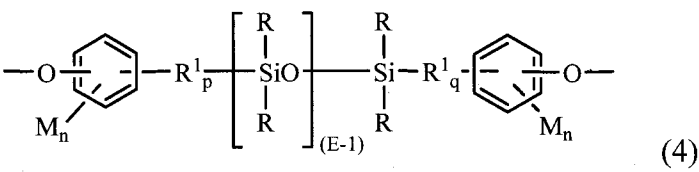


其中每次出現之 R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 係獨立地包括氫、鹵素、未經取代或經取代之 C_{1-12} 一級或二級烴基、 C_{1-12} 烴硫基、 C_{1-12} 烴氧基、或 C_{2-12} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開； w 為 0 或 1；並且 Y 為



其中每次出現之 R^7 係獨立地包括氫或 C_{1-12} 烴基，每次出現之 R^8 和 R^9 係獨立地包括氫、 C_{1-12} 烴基，或 R^8 和 R^9 一起形成具有碳原子之 C_{4-12} 伸環烴基。一方面，在式 (3) 中， R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 各自獨立地包括氫、鹵素、未經取代或經取代之 C_{1-6} 一級或二級烴基；並且 w 為 0 或 1。

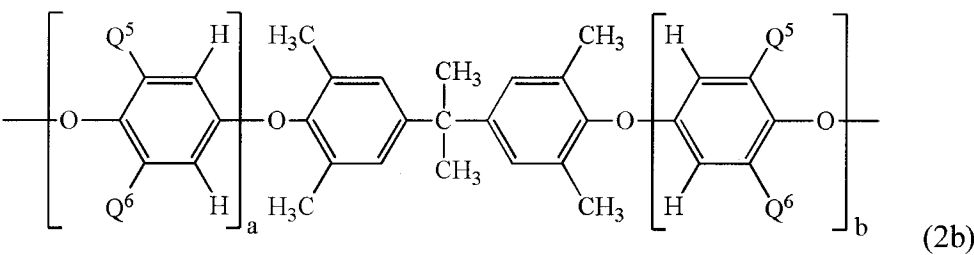
【0025】另一方面，式 (2) 中之 L 具有式 (4)



其中 E 為 6-100、或 11-80、或 11-60；並且每次出現之 R 係獨立地包括未經取代或經取代之 C_{1-13} 烷基、 C_{1-13} 烷氧基、 C_{3-6} 環烷基、 C_{3-6} 環烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{7-13} 芳基伸烷基、或 C_{7-13} 烷基伸芳基。上述基團可經氟、氯、溴、或碘、或其組合完全或部分鹵化。另外，在式 (4) 中， p 和 q 各自獨立地為 0 或 1； R^1 為二價 C_{2-8} 脂族基團，並且每次出現之 M 係獨立地包括鹵素、氰基、硝基、 C_{1-8} 烷硫基、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{2-8} 烯基、 C_{2-8} 烯氧

基、C₃₋₈環烷基、C₃₋₈環烷氧基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₇₋₁₂芳烷基、C₇₋₁₂芳烷氧基、C₇₋₁₂烷芳基、或C₇₋₁₂烷芳氧基，其中各n係獨立地包括0、1、2、3、或4。較佳地在式4中，E為5-60；每次出現之R係獨立地包括C₁₋₆烷基、C₃₋₆環烷基、或C₆₋₁₄芳基，更佳為甲基；p和q各為1；R¹為二價C₂₋₈脂族基團，M為鹵素、氰基、C₁₋₄烷基、C₁₋₄烷氧基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₂芳烷基、或C₇₋₁₂烷芳基，更佳為甲基或甲氧基；並且各n係獨立地包括0、1、或2。

【0026】在某些方面，該上膠劑之聚(伸芳基醚)及/或輔助聚(伸芳基醚)包含式(2b)之聚(伸芳基醚)



其中每次出現之Q⁵和Q⁶係獨立地包括甲基、二-正丁基胺甲基、或咪啉甲基；並且每次出現之a和b係獨立地為0至20，其條件為a和b之總和至少為2。

【0027】式(2)之聚(伸芳基醚)可藉由經經基封端之聚(伸芳基醚)的衍生化所製得，而該經經基封端之聚(伸芳基醚)係藉由至少一種一元酚，視情況地與至少一種二元酚或多元酚組合在聚合催化劑、氧和溶劑的存在下進行氧化聚合所製得，該聚合催化劑包含催化劑金屬離子和催化劑胺配位子。該聚合催化劑可藉由催化劑金屬離子和催化劑胺配位子混合而原位製得。該溶劑可為苯、甲苯、二甲

苯、1,3,5-三甲苯、氯苯、二氯苯、氯仿、或其組合。在某些方面，該溶劑包括甲苯。該分子氧可以(例如)純化形式或以空氣形式提供。

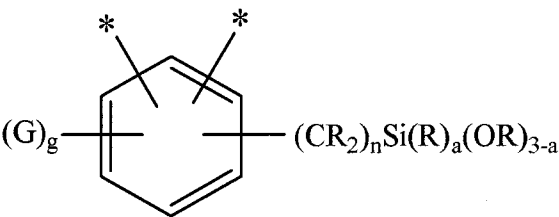
【0028】如本文所用，術語“聚(伸芳基醚)”亦可指較低分子量之聚(伸芳基醚)。在某些方面，該聚(伸芳基醚)包含2,6-二甲基-1,4-伸苯基醚單元、2,3,6-三甲基-1,4-伸苯基醚單元、或其組合。在某些方面，該聚(伸芳基醚)可具有0.03至0.13分升/克、或0.05至0.1分升/克、或0.1至0.15分升/克之固有黏度，該固有黏度係在25℃下於氯仿中使用Ubbelohde黏度計所測量得到。該聚(伸芳基醚)可具有500至7,000克/莫耳之數目平均分子量，以及500至15,000克/莫耳之重量平均分子量，該等分子量係藉由凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯標準品所測定得到。在某些方面，如藉由凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯標準所測定得到，該數目平均分子量可為750至4,000克/莫耳，並且該重量平均分子量可為1,500至9,000克/莫耳。

【0029】在某些方面，該聚(伸芳基醚)實質上不含所併入之聯苯醌殘基。在上下文中，“實質上不含”表示小於1重量百分比(wt%)之聚(伸芳基醚)分子包含聯苯醌之殘基。如授予Hay之US 3306874中所描述，藉由一元酚之氧化聚合合成聚(伸芳基醚)不僅產生所需之聚(伸芳基醚)，並且產生聯苯醌作為副產物。例如，當該一元酚為2,6-二甲基酚時，生成3,3',5,5'-四甲基聯苯醌。典型地，該聯苯醌係藉由加熱該聚合反應混合物而“再平衡”至聚(伸芳基

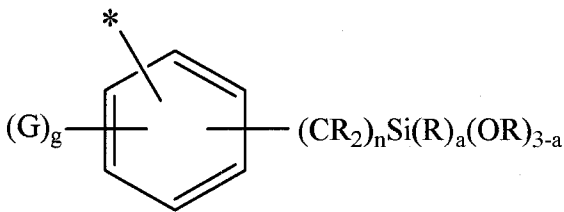
醌)(即，使該聯苯醌併入該聚(伸芳基醌)結構中)以產生含有末端或內部聯苯醌殘基之聚(伸芳基醌)。例如，當聚(伸芳基醌)係藉由2,6-二甲基酚進行氧化聚合而產生聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醌)和3,3',5,5'-四甲基聯苯醌所製得時，該反應混合物之再平衡可產生具有併入之聯苯醌的末端和內部殘基的聚(伸芳基醌)。然而，此再平衡降低該聚(伸芳基醌)之分子量。因此，當需要較高分子量之聚(伸芳基醌)時，可能需從該聚(伸芳基醌)中分離出該聯苯醌，而不是使該聯苯醌再平衡至該聚(伸芳基醌)鏈。此分離可(例如)藉由該聚(伸芳基醌)在該聚(伸芳基醌)不溶而該聯苯醌可溶於其中的溶劑或溶劑混合物中沉澱而實現。例如，當聚(伸芳基醌)係藉由2,6-二甲基酚在甲苯中進行氧化聚合而產生包含聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醌)和3,3',5,5'-四甲基聯苯醌之甲苯溶液所製得時，實質上不含聯苯醌之聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基醌)可藉由1體積之甲苯溶液與1-4體積之甲醇或甲醇/水混合物混合而獲得。或者，可將氧化聚合期間所產生之聯苯醌副產物的量減至最低(例如，藉由在低於10 wt%之一元酚的存在下引發氧化聚合並在至少50分鐘的過程中加入至少95 wt%之一元酚)，及/或可使該聯苯醌至聚(伸芳基醌)鏈之再平衡減至最低(例如，藉由在氧化聚合終止後不超過200分鐘內分離該聚(伸芳基醌))。此等方法係描述於Delsman等人之國際專利申請公開號WO2009/104107 A1中。在使用聯苯醌在甲苯中之溫度依賴性溶解度的替代方法中，可將含有聯苯醌和聚(伸芳基

醚)之甲苯溶液調節至溫度25℃，在該溫度下聯苯醌的溶解度差，但該聚(伸芳基醚)則可溶，而該不溶的聯苯醌可藉由固-液分離(例如過濾)而除去。

【0030】該上膠劑之聚(伸芳基醚)包含含矽基基團，及視情況地包含不是含矽基基團或氫之末端官能基。該上膠劑之含矽基基團可包括含矽基末端基、含矽基懸垂基，或者該上膠劑之含矽基基團可以含矽基末端基和含矽基懸垂基的形式同時存在。作為懸垂基之含矽基基團包括式 $(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ 。在某些方面，作為懸垂基之含矽基基團包括式 $^*-(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ ，其中該含矽基懸垂基係衍生自包含下式之重複單元



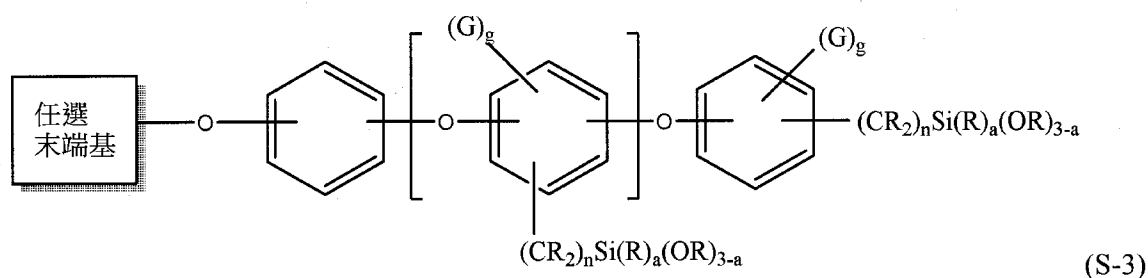
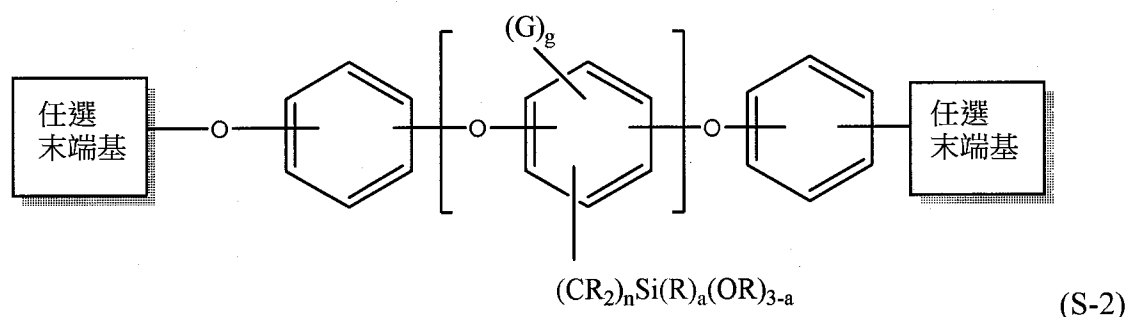
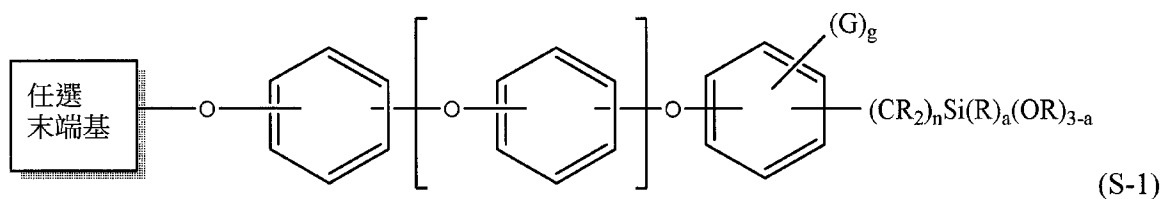
，其中“*”指示該懸垂基連接至該聚(伸芳基醚)之骨架(backbone)(即主鏈)。作為末端官能基之含矽基基團包含下式



其中“*”指示該末端官能基連接至該聚(伸芳基醚)。對於該上膠劑之含矽基懸垂基和含矽基末端基，每次出現之R係獨立地為烴基，a為0至2，n為2至13，g為0至4，每次出現之G為鹵素、未經取代或經取代之C₁₋₁₅一級或二級烴基、C₁₋₁₅烴硫基、C₁₋₁₅烴氧基、

或C₂₋₁₅鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開。該含矽基基團可為相同或不同。

【0031】當該含矽基基團為末端官能基時，可如式S-1中所示般併入該含矽基基團。當該含矽基基團為懸垂基時，可如式S-2中所示般併入該含矽基基團。當該含矽基基團為懸垂基和末端官能基時，可如式S-3中所示般併入該含矽基基團。下列所示之聚(伸芳基醚)則不受此限制，但僅基於說明目的而將其包括在內。

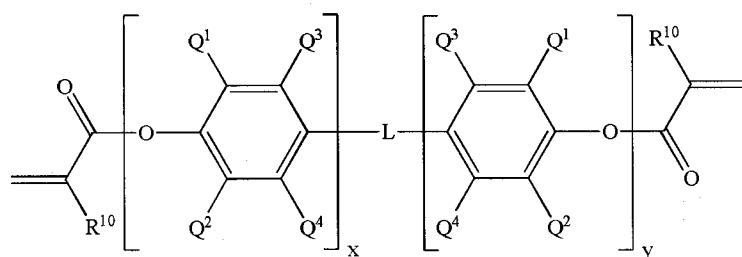


【0032】對於式S-1至S-3，每次出現之G、g、R、a、和n係如上所述般。每次出現之G、g、R、a、和n可為相同或不同。

【0033】該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)和該輔助單

官能或雙官能聚(伸芳基醚)中之各者可包含末端官能基。該上膠劑之聚(伸芳基醚)的末端官能基為除含矽基基團或氫以外的基團。同樣地，該輔助聚(伸芳基醚)可包含至少一個不是含矽基基團或氫之末端官能基。

【0034】一方面，該輔助聚(伸芳基醚)包含具有下列結構之雙官能聚(伸芳基醚)

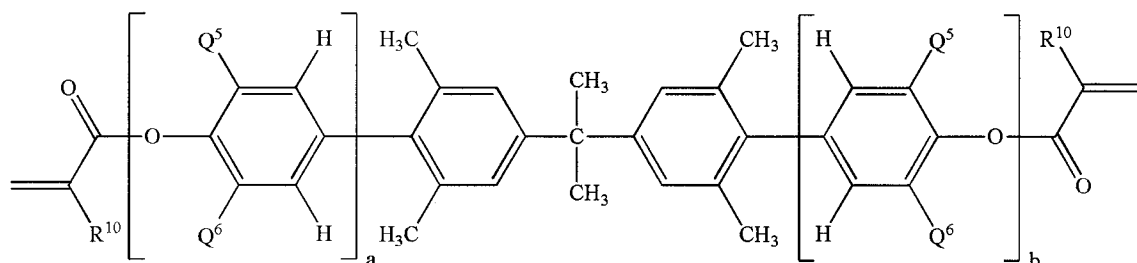


其中 Q¹、Q²、Q³、Q⁴、L、x和y的定義如上，R¹⁰為甲基或氫。

【0035】在上述該經(甲基)丙烯酸酯封端之聚(伸芳基醚)結構中，對變數x和y有限制，其對應於該雙官能聚(伸芳基醚)中兩個不同位置之伸苯基醚重複單元的數目。在該結構中，x和y係獨立地為0至30，具體地為0至20，更具體地為0至15，甚至更具體地為0至10，又更具體地為0至8。x和y的總和至少為2，具體地至少為3，更具體地至少為4。一般，聚(伸芳基醚)可藉由質子核磁共振光譜法(¹H NMR)進行分析以確定是否滿足此等限制。具體而言，¹H NMR可區分與內部和末端伸苯基醚基團有關之質子、與多元酚之內部和末端殘基有關之質子以及與末端殘基有關之質子。因此，可確定每個分子中伸苯基醚重複單元的平均數目，以及衍生自二元酚之內部和末端殘基的相對含

量。

【0036】在某些方面，該輔助聚(伸芳基醚)包含具有下列結構之雙官能聚(伸芳基醚)

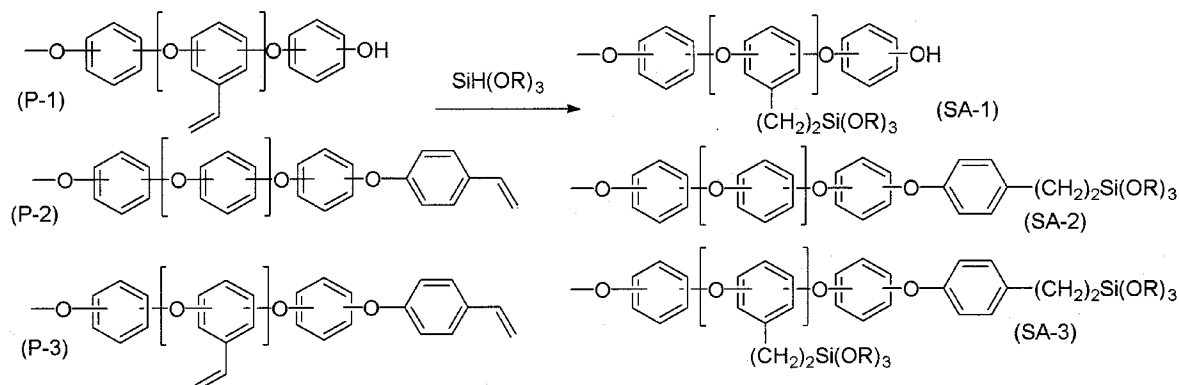


其中每次出現之 Q⁵和 Q⁶係獨立地包括甲基、二-正丁基胺甲基、或咪啉甲基；並且每次出現之 a和 b係獨立地為 0至 20，其條件為 a和 b之總和至少為 2；並且每次出現之 R¹⁰為甲基或氫。

【0037】該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)及/或輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)可包含末端官能基。該末端官能基可包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、-CH₂-(C₆H₄)-CH=CH₂、烯丙基、氰酸酯、環氧丙基醚、酸酐、苯胺、順丁烯二醯亞胺、經活化的酯、或其組合。

【0038】該上膠劑可根據包括下列步驟之方法製得：氧化聚合一元酚、經烯基取代之一元酚和視情況地選用之二元酚以提供具有烯基懸垂基、經烯基取代之酚末端官能基、或其組合以及具有羥基末端之雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑前驅物，使該上膠劑前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有含矽基末端基、含矽基懸垂基、或其組合，以及至少一個羥基末端的上膠劑，以及視情況地使該上膠劑之至少一個羥基末端反應以提供具有含矽基末端基、含矽

基懸垂基、或其組合和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該雙官能聚(伸芳基醚)之至少一個羥基末端反應以提供具有至少一個末端官能基的雙官能聚(伸芳基醚)。下列方案顯示上膠劑前驅物(P-1至P-3)之實施例，其中該經烯基取代之一元酚係併入該聚(伸芳基醚)的骨架中、併入作為末端官能基，或兩者。下列結構和方案僅基於說明目的，並且本揭露之組成物和方法則不受此限制。



【0039】該上膠劑可使用再分佈方法製得。該再分佈方法中所使用之聚(伸芳基醚)可為單官能或雙官能。可在再分佈之前或之後併入該含矽基基團。例如，可將經烯基取代之一元酚加入至該再分佈反應混合物中，並且在該再分佈完成之後，然後可使該烯基轉化為含矽基基團。或者，可在再分佈之前，先使該經烯基取代之一元酚的烯基轉化為矽基基團。

【0040】再分佈方法可包括下列步驟：將再分佈催化劑加入至包含經烯基取代之一元酚和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具

有經烯基取代之酚末端官能基和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物，使該上膠劑寡聚前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有羥基末端和含矽基末端基之上膠劑，以及視情況地使該上膠劑寡聚前驅物之羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基的雙官能聚(伸芳基醚)。

【0041】再分佈方法可包括下列步驟：將再分佈催化劑加入至包含經矽基取代之一元酚和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具有經矽基取代之酚末端官能基和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物，以及視情況地使該上膠劑寡聚前驅物之羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)。

【0042】如上所揭露，該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)和該輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)可具有至少一個末端官能基，並且製備各聚(伸芳基醚)之方法另外包括使具有末端羥基之聚(伸芳基醚)與化合物反應以提供具有至少一個(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、烯丙基、氰酸酯、環氧丙基醚、酸酐、苯胺、順丁烯二醯

亞胺、或經活化的酯末端官能基之聚(伸芳基醚)。例如，當需要具有至少一個乙烯基苄基醚末端基之聚(伸芳基醚)時，該方法可包括使經羥基封端之聚(伸芳基醚)與乙烯基苄基鹵化物(例如乙烯基苄基氯)反應。當需要具有至少一個(甲基)丙烯酸末端基之官能伸芳基醚時，該方法可包括使經羥基封端之聚(伸芳基醚)與(甲基)丙烯酸鹵化物或(甲基)丙烯酸酐反應。在該技術領域中具有技藝者可容易地確定包含該所需官能基以及對具有末端羥基之聚(伸芳基醚)具有反應性之基團的合適化合物。

【0043】本揭露之聚(伸芳基醚)可為可固化組成物中之反應性成分。在該可固化組成物中，該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)和該輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)各包含末端官能基。除了該上膠劑和該輔助雙官能聚(伸芳基醚)之外，該可固化組成物尚可包含固化促進劑。可基於該聚(伸芳基醚)以及存在時之該輔助可固化樹脂或該可固化不飽和單體組成物上所存在的官能基選擇固化促進劑。例如，該固化促進劑可包括胺、二氰二胺、聚醯胺、醯胺基胺(amidoamine)、曼尼希(Mannich)鹼、酸酐、酚-甲醛樹脂、羧酸官能聚酯、聚硫、聚硫醇、異氰酸酯、氰酸酯、或其組合。

【0044】在某些方面，該可固化組成物可另外包含輔助可固化樹脂、可固化不飽和單體或聚合物組成物、或兩者。該輔助可固化樹脂可為熱固性樹脂，例如環氧樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、苯并

噁吡樹脂、乙烯基苄基醚樹脂、芳基環丁烯樹脂、全氟乙烯基醚樹脂、具有可固化乙烯基官能性之寡聚物或聚合物、或其組合。

【0045】可用作輔助可固化樹脂之環氧樹脂可藉由酚或多酚與表氯醇反應以形成聚環氧丙基醚而製得。可用於生產環氧樹脂之有用酚的實施例包括經取代之雙酚A、雙酚F、對苯二酚、間苯二酚、三-(4-羥基苯基)甲烷、和衍生自酚或鄰-甲酚之酚醛清漆樹脂。環氧樹脂亦可藉由芳族胺(諸如對-胺基酚或亞甲基二苯胺)與表氯醇反應以形成聚環氧丙基胺而製得。藉由交聯劑(經常稱為固化劑或硬化劑)固化，可將環氧樹脂轉化為固體、不熔、和不溶之三維網狀結構。固化劑係催化或共反應性的。共反應性固化劑具有可與該環氧樹脂之環氧基團反應以形成交聯樹脂的活性氫原子。該活性氫原子可存在於包括一級胺或二級胺、酚、硫醇、羧酸、或羧酸酐的官能基中。用於環氧樹脂之共反應性固化劑的實施例包括脂族和環脂族胺以及與環氧樹脂之胺官能加成物、曼尼希鹼、芳族胺、聚醯胺、醯胺基胺、酚烷基胺(phenalkamine)、二氰二胺、多羧酸官能聚酯、羧酸酐、胺-甲醛樹脂、酚-甲醛樹脂、聚硫、聚硫醇、或其組合。催化固化劑係用作環氧樹脂同質聚合之起始劑或用作共反應性固化劑之加速劑。催化固化劑之實施例包括三級胺，諸如2-乙基-4-甲基咪唑、路易斯酸，諸如三氟化硼、和潛伏性(latent)陽離子固化催化劑，諸如二芳基碘鎂鹽。

【0046】該輔助可固化樹脂可為氰酸酯。氰酸酯係具有經由氧原子與碳鍵結之氰酸酯基團(-O-C≡N)的化合物，即具有C-O-C≡N基團之化合物。可用作輔助可固化樹脂之氰酸酯可藉由鹵化氰與酚或經取代之酚反應而製得。有用酚之實施例包括用於生產環氧樹脂之雙酚，諸如雙酚A、雙酚F、和基於酚或鄰-甲酚之酚醛清漆樹脂。氰酸酯預聚合物係藉由氰酸酯之聚合/環三聚合而製得。亦可使用由氰酸酯和二胺所製得之預聚合物。

【0047】該輔助可固化樹脂可為雙順丁烯二醯亞胺樹脂。雙順丁烯二醯亞胺樹脂可藉由雙順丁烯二醯亞胺單體與親核劑(諸如二胺、胺基酚、或胺基苯甲醯肼)反應，或藉由雙順丁烯二醯亞胺與二烯丙基雙酚A反應而製得。雙順丁烯二醯亞胺樹脂之非限制性實施例可包括1,2-雙順丁烯二醯亞胺乙烷、1,6-雙順丁烯二醯亞胺己烷、1,3-雙順丁烯二醯亞胺苯、1,4-雙順丁烯二醯亞胺苯、2,4-雙順丁烯二醯亞胺甲苯、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺二苯基甲烷、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺二苯基醚、3,3'-雙順丁烯二醯亞胺二苯基砒、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺二苯基砒、4,4'-雙順丁烯二醯亞胺二環己基甲烷、3,5-雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)吡啶、2,6-雙順丁烯二醯亞胺吡啶、1,3-雙(順丁烯二醯亞胺甲基)環己烷、1,3-雙(順丁烯二醯亞胺甲基)苯、1,1-雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)環己烷、1,3-雙(二氯順丁烯二醯亞胺)苯、4,4'-雙(檸康酸醯亞胺)二苯基甲烷、2,2-雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)丙烷、1-苯基-1,1-雙(4-順丁烯二醯

亞胺苯基)乙烷、N,N'-雙(4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲苯、3,5-雙順丁烯二醯亞胺-1,2,4-三唑、N,N'-伸乙基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-六亞甲基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-間-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-對-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基醚雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基砜雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二環己基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'- α,α' -4,4'-二亞甲基環己烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-間-甲二甲苯(methaxylene)雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基環己烷雙順丁烯二醯亞胺、和N,N'-亞甲基雙(3-氯-對-伸苯基)雙順丁烯二醯亞胺，以及授予Bargain等人之美國專利案號3,562,223和授予Stenzenberger之4,211,860和4,211,861中所揭露的順丁烯二醯亞胺樹脂。雙順丁烯二醯亞胺樹脂可藉由該技術領域中已知方法，如(例如)授予Sauters等人之美國專利案號3,018,290中所述之方法製得。在某些方面，該雙順丁烯二醯亞胺樹脂為N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺。

【0048】該輔助可固化樹脂可為苯并呋喃樹脂。如眾所周知，苯并呋喃單體係由三種反應物-醛、酚和一級胺在有或無溶劑的情況下反應所製得。授予Ishida之美國專利案號5,543,516描述形成苯并呋喃單體之無溶劑方法。由Ning和Ishida發表於*Journal of Polymer Science, Chemistry Edition*, vol. 32, page 1121 (1994)的文章描述使用溶劑的程序。通常在苯并呋喃單體之文獻中常見到使用溶劑之程

序。

【0049】用於形成苯并呋喃之較佳酚化合物包括酚和多酚。使用具有兩個或多個在形成苯并呋喃時具有反應性之羥基的多酚可產生分枝或交聯產物。將酚基團連接至酚之基團可為該聚苯并呋喃中之分支點或連接基團。

【0050】用於製備苯并呋喃單體之示例性酚包括酚、甲酚、間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、2-烯丙基酚、3-烯丙基酚、4-烯丙基酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基磷醯基)對苯二酚、2,2'-聯苯酚、4,4'-聯苯酚、4,4'-亞異丙基二酚(雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚M)、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-仲苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚P)、4,4'-亞乙基二酚(雙酚E)、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二酚、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚(雙酚AF)、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚(雙酚AP)、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯(雙酚C)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚-F)、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚(雙酚Z)、4,4'-(亞環十二基)二酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-蒽-9,9-二基)二酚、亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、3,3-雙(4-羥基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺二[茚]-5,6'-二醇(螺二茚烷)、二羥基二苯甲酮(雙酚K)、三(4-羥基苯基)甲烷、三(4-羥基苯基)乙烷、三(4-

經基苯基)丙烷、三(4-經基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-經基苯基)甲烷、四(4-經基苯基)乙烷、二環戊二烯基雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙(鄰-甲酚)、二環戊二烯基雙酚、和類似物。

【0051】用於形成該苯并噁吡之醛可為任何醛。在某些方面，該醛具有1-10個碳原子。在某些方面，該醛為甲醛。用於形成該苯并噁吡之胺可為芳族胺、脂族胺、經烷基取代之芳族胺、或經芳族取代之烷基胺。該胺亦可為多胺，儘管在某些情況下使用多胺將產生多官能苯并噁吡單體。多官能苯并噁吡單體比單官能苯并噁吡更可能產生分枝及/或交聯之聚苯并噁吡，預期其將產生熱塑性聚苯并噁吡。

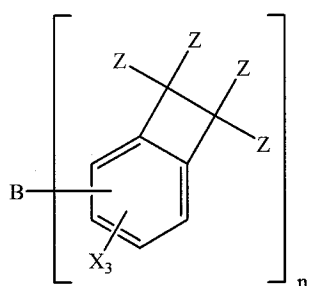
【0052】用於形成苯并噁吡之胺通常具有1-40個碳原子，除非其包含芳族環，然後其可具有6-40個碳原子。雙官能或多官能之胺亦可用作連接一種聚苯并噁吡至另一者的分支點。熱聚合為聚合苯并噁吡單體之較佳方法。引起熱聚合之溫度典型地係在150-300℃之間變化。該聚合典型地整批進行，但可從溶液或以其他方式完成。已知催化劑(諸如羧酸)在相同溫度下略微降低聚合溫度或加速聚合速率。

【0053】該輔助可固化樹脂可為乙烯基苄基醚樹脂。乙烯基苄基醚樹脂可容易地由酚與乙烯基苄基鹵化物(諸如乙烯基苄基氯)縮合以產生乙烯基苄基醚而製得。雙酚-A和三酚以及多酚通常係用於產生可用於製造交聯熱固性

樹脂之聚(乙烯基苄基醚)。可用於本發明組成物之乙烯基苄基醚可包括彼等由乙烯基苄基氯或乙烯基苄基溴與下列各者反應所產生之乙烯基苄基醚：間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基磷醯基)對苯二酚、雙(2,6-二甲基酚)、2,2'-聯苯酚、4,4'-聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基聯苯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3',5-二溴聯苯酚、4,4'-亞異丙基二酚(雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)(四溴雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基酚)(四甲基雙酚A)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-仲苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚M)、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-仲苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚P)、4,4'-亞乙基二酚(雙酚E)、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二酚、4,4'-硫基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚(雙酚AF)、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚(雙酚AP)、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯(雙酚C)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚-F)、雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚(雙酚Z)、4,4'-(亞環十二基)二酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二酚、3,3'-雙(4-羥基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茚-5-醇、1-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲

基-2,3-二氫-1H-茛-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺二[茛]-5,6'-二醇(螺二茛烷)、二羥基二苯甲酮(雙酚 K)、三(4-羥基苯基)甲烷、三(4-羥基苯基)乙烷、三(4-羥基苯基)丙烷、三(4-羥基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、四(4-羥基苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羥基苯基)乙烷、氧化雙(4-羥基苯基)苯基膦、二環戊二烯基雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙(鄰-甲酚)、二環戊二烯基雙酚、和類似物。

【0054】該輔助可固化樹脂可為芳基環丁烯樹脂。芳基環丁烯包括衍生自下列一般結構之化合物的彼等物，



其中 B 為 n 價之有機或無機基團(包括羰基、磺醯基、亞磺醯基、硫醚、氧基、烷基膦醯基、芳基膦醯基、亞異烷基、亞環烷基、芳基亞烷基、二芳基亞甲基、亞甲基二烷基矽烷基、芳基烷基矽烷基、二芳基矽烷基和 C₆₋₂₀ 酚化合物)；每次出現之 X 係獨立地包括羥基或 C₁₋₂₄ 羥基(包括線性和分枝烷基和環烷基)；並且每次出現之 Z 係獨立地包括氫、鹵素、或 C₁₋₁₂ 羥基；並且 n 為 1-1000、或 1-8、或 2、3、或 4。其他有用的芳基環丁烯和芳基環丁烯合成之方法可在授予 Kirchhoff 等人之美國專利案號 4,743,399、

4,540,763、4,642,329、4,661,193、和4,724,260以及授予 Brennan 等人之5,391,650中找到。

【0055】該輔助可固化樹脂可包括異氰酸酯樹脂。實施例包括但不限於1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、三烯丙基異氰酸酯(TAIC)、經氫化之1,3-伸苯二甲基二異氰酸酯和經氫化之1,4-伸苯二甲基二異氰酸酯。

【0056】該輔助可固化樹脂可為全氟乙烯基醚樹脂。全氟乙烯基醚典型地係由酚和溴四氟乙烷，接著進行鋅催化還原消除以產生 $ZnFBr$ 和所需全氟乙烯基醚而合成得到。藉由此途徑，雙、三和其他多酚可產生雙-、三-和聚(全氟乙烯基醚)。可用於其合成之酚的非限制性實施例包括間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2-(二苯基磷醯基)對苯二酚、雙(2,6-二甲基酚)、2,2'-聯苯酚、4,4'-聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',3,3',6,6'-六甲基聯苯酚、3,3',5,5'-四溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、3,3'-二溴-2,2',6,6'-四甲基聯苯酚、2,2',6,6'-四甲基-3,3',5-二溴聯苯酚、4,4'-亞異丙基二酚(雙酚 A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二溴酚)(四溴雙酚 A)、4,4'-亞異丙基雙(2,6-二甲基酚)(四甲基雙酚 A)、4,4'-亞異丙基雙(2-甲基酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-烯丙基酚)、4,4'-(1,3-伸苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚 M)、4,4'-亞異丙基雙(3-苯基酚)、4,4'-(1,4-伸苯基二亞異丙基)雙酚(雙酚 P)、4,4'-亞乙基二酚(雙酚 E)、4,4'-氧基二酚、4,4'-硫基二

酚、4,4'-硫基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-磺醯基雙(2,6-二甲基酚)、4,4'-亞磺醯基二酚、4,4'-(六氟亞異丙基)雙酚(雙酚 AF)、4,4'-(1-苯基亞乙基)雙酚(雙酚 AP)、雙(4-羥基苯基)-2,2-二氯乙烯(雙酚 C)、雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚-F)、雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、4,4'-(亞環戊基)二酚、4,4'-(亞環己基)二酚(雙酚 Z)、4,4'-(亞環十二基)二酚、4,4'-(雙環[2.2.1]亞庚基)二酚、4,4'-(9H-芴-9,9-二基)二酚、3,3-雙(4-羥基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮、1-(4-羥基苯基)-3,3-二甲基-2,3-二氫-1H-茛-5-醇、1-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1,3,3,4,6-五甲基-2,3-二氫-1H-茛-5-醇、3,3,3',3'-四甲基-2,2',3,3'-四氫-1,1'-螺二[茛]-5,6'-二醇(螺二茛烷)、二羥基二苯甲酮(雙酚 K)、三(4-羥基苯基)甲烷、三(4-羥基苯基)乙烷、三(4-羥基苯基)丙烷、三(4-羥基苯基)丁烷、三(3-甲基-4-羥基苯基)甲烷、三(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、四(4-羥基苯基)乙烷、四(3,5-二甲基-4-羥基苯基)乙烷、氧化雙(4-羥基苯基)苯基膦、二環戊二烯基雙(2,6-二甲基酚)、二環戊二烯基雙(2-甲基酚)、二環戊二烯基雙酚、和類似物。

【0057】該可固化組成物可包括具有可固化乙烯基官能性之寡聚物或聚合物。此種材料包括具有可交聯不飽和之寡聚物和聚合物。實施例包括基於丁二烯具有不飽和鍵結的苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、和腈丁二烯橡膠(NBR)；基於異戊二烯具有不飽和鍵結之天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)、氯丁二烯橡膠(CR)、丁基橡

膠(異丁烯和異戊二烯之共聚物，IIR)、和鹵化丁基橡膠；基於雙環戊二烯(DCPD)、亞乙基降莖烯(ENB)，或1,4-己二烯(1,4-HD)具有不飽和鍵結之乙烯- α -烯烴共聚物彈性體(即藉由乙烯、 α -烯烴和二烯共聚合所獲得之乙烯- α -烯烴共聚物，諸如乙烯-丙烯-二烯三元聚合物(EPDM)和乙烯-丁烯-二烯三元聚合物(EBDM)。在某些方面，使用EBDM。實施例亦包括經氫化之腈橡膠、氟碳橡膠諸如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、表氯醇同質聚合物(CO)、由表氯醇和環氧乙烷所製得之共聚物橡膠(ECO)、表氯醇烯丙基環氧丙基共聚物、環氧丙烷烯丙基環氧丙基醚共聚物、環氧丙烷表氯醇烯丙基環氧丙基醚三元聚合物、丙烯酸橡膠(ACM)、聚胺甲酸酯橡膠(U)、聚矽氧橡膠(Q)、經氯磺酸化之聚乙烯橡膠(CSM)、聚硫橡膠(T)和乙烯丙烯酸橡膠。其他實施例包括各種液態橡膠，例如各種類型之液態丁二烯橡膠，以及藉由陰離子活性聚合所製得具有1,2-乙烯基連接之丁二烯聚合物的液態雜排丁二烯橡膠。亦可使用液態苯乙烯丁二烯橡膠、液態腈丁二烯橡膠(Ube Industries, Ltd製造之CTBN、VTBN、ATBN等)、液態氯丁二烯橡膠、液態聚異戊二烯、二環戊二烯型之烴聚合物、和聚降莖烯(例如，如由ELF ATOCHEM販售者)。

【0058】在可固化組成物中可能需要聚丁二烯樹脂，通常為包含高量之1,2加成物的聚丁二烯。實施例包括由RICON RESINS, Inc.以商標名RICON、RICACRYL、和

RICOBOND樹脂販售之經官能化的聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)隨機共聚物。此等物包括包含低乙烯基含量之丁二烯，諸如 RICON 130、131、134、142；包含高乙烯基含量之聚丁二烯，諸如 RICON 150、152、153、154、156、157、和 P30D；苯乙烯和丁二烯之隨機共聚物，包括 RICON 100、181、184、和經順丁烯二酸酐接枝之聚丁二烯以及由其衍生而來的醇縮合物，諸如 RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6和 RICON 156MA17。亦包括可用於改善附著力之聚丁二烯，包括 RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500；聚丁二烯 RICON 104(25%聚丁二烯於庚烷中)、RICON 257(35%聚丁二烯於苯乙烯中)、和 RICON 257(35%聚丁二烯於苯乙烯中)；經(甲基)丙烯酸官能化之聚丁二烯，諸如聚丁二烯二丙烯酸酯和聚丁二烯二甲基丙烯酸酯。此等材料係以商標名 RICACRYL 3100、RICACRYL 3500、和 RICACRYL 3801販售。亦包括官能聚丁二烯衍生物之粉末分散物，包括(例如) RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS、和 RICOBOND 1756HS。其他丁二烯樹脂包括聚(丁二烯-異戊二烯)嵌段和隨機共聚物，諸如彼等分子量為 3,000-50,000 克/莫耳者和分子量為 3,000-50,000 克/莫耳之聚丁二烯同質聚合物。亦包括經順丁烯二

酸酐官能基、2-羥乙基順丁烯二酸官能基、或羥基化官能性官能化之聚丁二烯、聚異戊二烯、和聚丁二烯-異戊二烯共聚物。

【0059】具有可固化乙烯基官能性之寡聚物和聚合物的其他實施例包括基於順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、依康酸和檸康酸之不飽和聚酯樹脂；包含丙烯醯基、或甲基丙烯醯基之不飽和環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂；包含乙烯基或烯丙基之不飽和環氧樹脂、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯樹脂、聚醚(甲基)丙烯酸酯樹脂、多元醇(甲基)丙烯酸酯樹脂、醇酸丙烯酸酯樹脂、聚酯丙烯酸酯樹脂、螺縮醛丙烯酸酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、四溴苯二甲酸二烯丙酯樹脂、二甘氧醯二烯丙酯樹脂、和聚乙烯聚硫醇樹脂。

【0060】在某些方面，該可固化組成物包含可固化不飽和單體或聚合物組成物。該可固化不飽和單體組成物可包括(例如)單官能苯乙烯化合物(例如苯乙烯)、單官能(甲基)丙烯酸化合物、多官能烯丙基化合物、多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯醯胺、多官能苯乙烯化合物、或其組合。例如，在某些方面，該可固化不飽和單體組成物可為含烯烴之單體或含炔烴之單體。示例性含烯烴之單體和含炔烴之單體包括彼等授予 Yeager 等人之美國專利案號 6,627,704 中所描述者。含烯烴之單體之非限制性實施例包括能夠進行自由基聚合之丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、和經乙烯基酯官能化之材料。特別有用者為丙烯酸酯和甲基

丙烯酸酯材料。其可為單體及/或寡聚物，諸如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮和乙烯基氮代內酯，如Heilman等人之美國專利案號4,304,705中所揭露者。此類單體包括單-、二-和聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，諸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異苡酯、甲基丙烯酸異苡酯、丙烯酸、丙烯酸正己酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基吡咯啉酮、丙烯腈、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、雙[1-(2-丙烯醯氧基)]-對-乙氧基苯基二甲基甲烷、2,2-雙[1-(3-丙烯醯氧基-2-羥基)]丙氧基苯基丙烷、三(羥乙基)三聚異氰酸酯三甲基丙烯酸酯；分子量平均為200-500克/莫耳之聚乙二醇的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯、分子量平均為1000-10,000克/莫耳之聚丁二烯的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯、經丙烯酸酯化之單體的可共聚合混合物(諸如彼等授予Boettcher等人之美國專利案號4,652,274中所揭露者)、和經丙烯酸酯化之寡聚物(諸如彼等授予Zador等人之美國專利案號4,642,126中所

揭露者)。

【0061】可能需要交聯該含烯烴或炔烴之單體。特別有用可作為交聯劑化合物為丙烯酸酯，諸如丙烯酸烯丙酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、雙[1-(2-丙烯醯氧基)]-對-乙氧基苯基二甲基甲烷、2,2-雙[1-(3-丙烯醯氧基-2-羥基)]丙氧基苯基丙烷、三(羥乙基)三聚異氰酸酯三甲基丙烯酸酯；以及平均分子量為200-500克/莫耳之聚乙二醇的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯。

【0062】亦包括烯丙基樹脂和苯乙烯樹脂，例如三烯丙基三聚異氰酸酯和三甲基烯丙基三聚異氰酸酯、三甲基烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基三聚氰酸酯、二乙烯基苯和二溴苯乙烯以及授予Yeager等人之美國專利案號6,627,704中所描述之其他者。

【0063】除了該聚(仲芳基醚)、該固化促進劑、和存在時之該輔助樹脂或不飽和單體組成物之外，該可固化組成物可視情況地包含溶劑。該溶劑之大氣沸點可為50至250℃。在此範圍內之沸點係有利於從該可固化組成物中去除溶劑，同時最小化或消除溶劑去除期間中起泡的影響。

響。

【0064】該溶劑可為(例如) C_{3-8} 酮、 C_{3-8} -*N,N*-二烷基醯胺、 C_{4-16} 二烷基醚、 C_{6-12} 芳族烴、 C_{1-3} 氯化烴、 C_{3-6} 烷酸烷基酯、 C_{2-6} 烷基氰化物、或其組合。該碳數範圍係指該溶劑分子中碳原子的總數目。例如， C_{4-16} 二烷基醚具有4至16個總碳原子，並且兩個烷基可為相同或不同。作為其他實施例，該”*N,N*-二烷基醯胺”中之3-8個碳原子包括該醯胺基中的碳原子，並且該“ C_{2-6} 烷基氰化物”中之2-6個碳原子包括該氰基中的碳原子。特定酮溶劑包括(例如)丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、或其組合。特定 C_{4-8} -*N,N*-二烷基醯胺溶劑包括(例如)二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、*N*-甲基-2-吡咯啉酮、或其組合。特定二烷基醚溶劑包括(例如)四氫呋喃、乙二醇單甲基醚、二噁呋喃、或其組合。在某些方面，該 C_{4-16} 二烷基醚包括環狀醚，諸如四氫呋喃和二噁呋喃。在某些方面，該 C_{4-16} 二烷基醚係非環狀的。該二烷基醚可視情況地另外在該烷基內包含一或多個醚氧原子並在該烷基上包含一或多個羥基取代基。該芳族烴溶劑可包括烯系不飽和溶劑。示例性芳族烴溶劑包括(例如)苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯、或其組合。該芳族烴溶劑較佳為未經鹵化的。如本文所用，術語“未經鹵化”表示該溶劑不含任何氟、氯、溴或碘原子。特定 C_{3-6} 烷酸烷基酯包括(例如)乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、或其組合。特定 C_{2-6} 烷基氰化物包括(例如)乙腈、丙腈、丁腈、或其組合。在某些方面，該溶劑

為丙酮。在某些方面，該溶劑為甲基乙基酮。在某些方面，該溶劑為甲基異丁基酮。在某些方面，該溶劑為*N*-甲基-2-吡咯啉酮。在某些方面，該溶劑為二甲基甲醯胺。在某些方面，該溶劑為乙二醇單甲基醚。

【0065】當使用溶劑時，按100重量份之該聚(伸芳基醚)、該固化促進劑、和該輔助樹脂或不飽和單體組成物(當存在時)的總重量計，該可固化組成物可包含2-100重量份之溶劑。例如，按100重量份之該聚(伸芳基醚)、該固化促進劑、和任何輔助樹脂的總重量計，該溶劑量可為5-80重量份、或10-60重量份、或20-40重量份。可選擇溶劑以部分調節該可固化組成物的黏度。因此，該溶劑量可取決於包括下列各者之變數：聚(伸芳基醚)的類型和量、固化促進劑的類型和量、輔助樹脂的類型和量，以及用於該可固化組成物之任何後續加工(例如，以該可固化組成物浸漬強化結構以製備複合材料)的加工溫度。

【0066】該可固化組成物可視情況地另外包含一或多種添加劑。示例性添加劑包括(例如)溶劑、染料、顏料、著色劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、塑化劑、潤滑劑、調流劑、阻滴劑、阻燃劑、抗結塊劑、抗靜電劑、流動促進劑、加工助劑、基材黏合劑、脫模劑、韌化劑、低輪廓添加劑、應力消除添加劑、無機填料、或其組合。

【0067】該可固化組成物可包含本文所述之聚(伸芳基醚)、固化促進劑、溶劑和輔助樹脂、可固化不飽和單體或聚合物組成物、或其組合。在某些方面，無輔助可固

化樹脂及/或可固化不飽和單體或聚合物組成物存在。

【0068】該可固化組成物可包含 1-99 wt% 之該輔助可固化樹脂、可固化不飽和單體或聚合物組成物，或兩者及 1-99 wt% 之該聚(伸芳基醚)，其各係按該可固化組成物之總重量計。例如，該組成物可包含 20-99 wt% 之該輔助可固化樹脂、可固化不飽和單體或聚合物組成物，或兩者以及 1-80 wt% 之該聚(伸芳基醚)。

【0069】熱固性組成物(即固化組成物)可使用該技術領域中已知之任何固化方法(例如濕氣固化、熱固化及/或UV固化)獲得。在某些方面，該熱固性材料可藉由將本文所定義之可固化組成物加熱一段足以蒸發溶劑並實現固化的時間和溫度而獲得。例如，可將該可固化組成物加熱至 50-250°C 的溫度以固化該組成物並提供該熱固性組成物。在固化過程中，形成交聯的三維聚合物網狀結構。對於某些熱固性樹脂，例如(甲基)丙烯酸酯樹脂，亦可藉由光化輻射以足夠的波長和時間進行照射而發生固化。在某些方面，固化該組成物可包括將該可固化組成物注入模具中，並且在 150-250°C 下於該模具中固化該注入之組成物。

【0070】本文所述之該熱固性組成物亦特別適用於形成各種物品。例如，有用的物品可呈下列形式：複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、封裝膠、黏合劑、密封劑、模製部件、預浸體、護罩、層板、金屬包覆層板、電子複合材料、結構複合材料、或其組合。在某些方面，該物品可呈可用於各種應用(例如印刷電路板)之複合材料形

式。

【0071】該上膠劑亦可用作強化劑之塗層，例如上膠強化劑。可能的上膠強化劑包括(例如)雲母、黏土、長石、石英、石英岩、珍珠岩、矽藻石(tripoli)、矽藻土、矽酸鋁(富鋁紅柱石)、合成矽酸鈣、熔矽石、熱解矽石、砂、氮化硼粉末、矽酸硼粉末、硫酸鈣、碳酸鈣(如白堊、石灰石、大理石、和合成沉澱碳酸鈣)、滑石(包括纖維狀、塊狀、針狀、和層狀滑石)、矽灰石、空心或實心玻璃球、矽酸鹽球、微珠、鋁矽酸鹽或(微珠填充劑(armospheres))、高嶺土、碳化矽晶鬚、氧化鋁、碳化硼、鐵、鎳、或銅、連續和短碳纖維或玻璃纖維、硫化鋁、硫化鋅、鈦酸鋇、亞鐵酸鋇、硫酸鋇、重晶石、 TiO_2 、氧化鋁、氧化鎂、微粒狀或纖維狀鋁、青銅、鋅、銅、或鎳、玻璃片、片狀碳化矽、片狀二硼化鋁、片狀鋁、鋼片、天然填料，諸如木粉、纖維狀纖維素、棉花、瓊麻、黃麻、澱粉、木質素、落花生殼、或稻穀殼、強化有機纖維填料，諸如聚(醚酮)、聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚(伸苯基硫醚)、聚酯、聚乙烯、芳族聚醯胺、芳族聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚四氟乙烯、和聚(乙烯基醇)，以及其組合。該填料和強化劑可塗有一層金屬材料以幫助導電性，或以矽烷處理表面以改善與聚合物基質之附著力和分散性。

【0072】該上膠劑亦可用作金屬箔(例如銅箔)之塗層。該金屬箔的特徵在於表面粗糙度(R_z)。 R_z 測量五個採

樣長度內從最高點至最低點的垂直距離，並平均該距離。
Rz可根據ASTM D7127、ISO 25178、或其組合使用接觸輪廓儀或光干涉法測量得到。

【0073】該金屬箔可包含標準表面。對於厚度為35 μm 之箔，根據Rz ISO確定該箔粗糙度可為約10.2 μm 或更大，或根據Rz JIS確定為約8.5 μm 或更大。

【0074】如以IPC-4562分類，該金屬箔可具有光滑表面。該金屬箔可括低輪廓金屬箔。對於厚度為35 μm 之箔，根據Rz ISO確定該箔粗糙度可在約5.1至約10.2 μm 之範圍內，或者根據Rz JIS確定係在約4.2 μm 至約8.5 μm 之範圍。該金屬箔可包括極低輪廓之金屬箔。對於厚度為35 μm 之箔，根據Rz ISO確定該箔粗糙度可在約2.5至約5.1 μm 之範圍內，或者根據Rz JIS確定係在約2.0 μm 至約4.2 μm 之範圍。該金屬箔可包括超平輪廓金屬箔。對於厚度為35 μm 之箔，根據Rz ISO確定該箔粗糙度可在約1.25至約10.2 μm 之範圍內，或者根據Rz JIS確定係在約4.2 μm 至約8.5 μm 之範圍。該金屬箔可包括幾乎無輪廓之金屬箔。對於厚度為35 μm 之箔，根據Rz ISO確定該箔粗糙度可在約0至約1.25 μm 之範圍內，或者根據Rz JIS確定係在約0 μm 至約1.25 μm 之範圍。

【0075】該金屬箔的厚度可為約10 μm 至約100 μm 、約10 μm 至約75 μm 、或約10 μm 至約50 μm 。在某些方面，該金屬箔的厚度為約15 μm 至40 μm 以上。

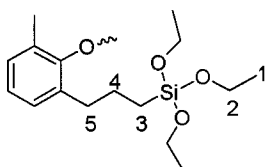
【0076】藉由下列非限制性實施例進一步說明本揭

露。

實施例

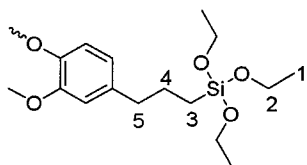
【0077】使2-烯丙基-6-甲基酚再分佈至聚(伸苯基醚)：將120克聚(伸苯基醚)加入至1 L 4-頸圓底燒瓶中，該燒瓶配備有冷凝器、熱電偶、加熱包、架空攪拌器和添加口。在該反應燒瓶中加入170 mL甲苯，並使聚(伸苯基醚)在N₂氣氛圍下攪拌溶解。在此溶液中加入6.61 g 2-烯丙基-6-甲基酚(44.6 mmol)，並將溫度設定為100℃。在60-80℃下，加入3.81 g過氧化苯甲醯基(15.8 mmol)。將該反應溫度保持在100℃下3.5 h。使該反應混合物在N₂下冷卻至環境溫度。

【0078】矽氫化包含聚(伸苯基醚)之2-烯丙基-6-甲基酚：在上述反應燒瓶中加入60 mL甲苯。將迪安-斯塔克(Dean-Stark)阱連接至該燒瓶上並升高溫度以獲得劇烈回流。除去60 mL共沸混合物之後，使該反應溶液冷卻至100℃。將7.33 g三乙氧基矽烷(44.6 mmol)和0.66 g卡斯特(Karstedt)催化劑(0.69 mmol)加入至該反應溶液中並回流4.5 h。使用旋轉蒸發器除去溶劑，並使產物進一步在真空烘箱中於90℃下隔夜乾燥。藉由¹H NMR光譜法分析該產物，證實含矽基基團的存在性。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): (1) δ 1.18 (9H, t); (2) δ 3.9 (6H, q); (3) δ 0.9 (2H, t); (4) δ 1.6 (2H, m); (5) δ 2.5 (2H, t)。



【0079】使丁香酚再分佈至聚(伸苯基醚)：將120 克聚(伸苯基醚)加入至2 L 3-頸圓底燒瓶中，該燒瓶配備有冷凝器、熱電偶、加熱包、架空攪拌器和添加口。在該反應燒瓶中加入170 mL 甲苯，並使聚(伸苯基醚)在N₂氣氛圍下攪拌溶解。在此溶液中加入7.3 g 丁香酚(44.6 mmol)，並將溫度設定為100℃。在60-80℃下，加入3.81 g 過氧化苯甲醯基(15.8 mmol)。將該反應溫度保持在100℃下3.5 h。使該反應混合物在N₂下冷卻至環境溫度。

【0080】矽氫化包含聚(伸苯基醚)之丁香酚：在上述反應燒瓶中加入60 mL 甲苯。將迪安-斯塔克阱連接至該燒瓶上並升高溫度以獲得劇烈回流。除去60 mL 共沸混合物之後，使該反應溶液冷卻至100℃。將7.33 g 三乙氧基矽烷(44.6 mmol)和0.66 g 卡斯特催化劑(0.69 mmol)加入至該反應溶液中並回流4.5 h。使用旋轉蒸發器除去溶劑，並使產物進一步在真空烘箱中於90℃下隔夜乾燥。藉由¹H NMR 光譜法分析該產物，證實含矽基基團的存在性。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): (1) δ 1.18 (9H, t); (2) δ 3.9 (6H, q); (3) δ 0.9 (2H, t); (4) δ 1.6 (2H, m); (5) δ 2.5 (2H, t)。

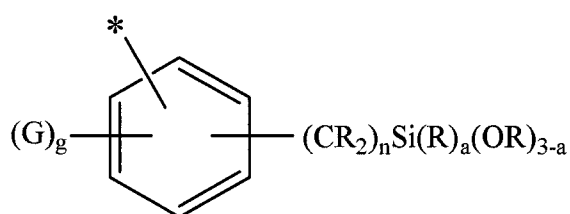


【0081】本揭露另外涵蓋下列方面。

【0082】方面1.一種包含上膠劑之組成物，該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含含矽基基團，其包括含矽基末端基、含矽基懸垂基，或其組合；及視情況地包含末端官能基，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫。

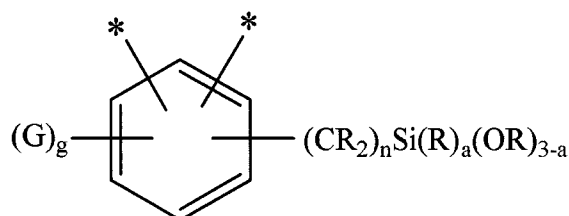
【0083】方面2.方面1之組成物，另外包含視情況地包含至少一個末端官能基之輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫。

【0084】方面3.如先前方面中任一者之組成物，其中該含矽基末端基包含下式



；該含矽基懸垂基包含式

$(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ ，其中該含矽基懸垂基係衍生自包含下式之重複單元，

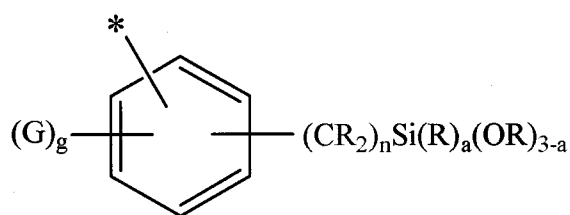


其中每次出現之R係獨立地為烴基，a為0至2，n為2至13，g為0至4，每次出現之G為鹵素、未經取代或經取代之C₁₋₁₅一級或二級烴基、C₁₋₁₅烴硫基、C₁₋₁₅烴氧基、或C₂₋₁₅

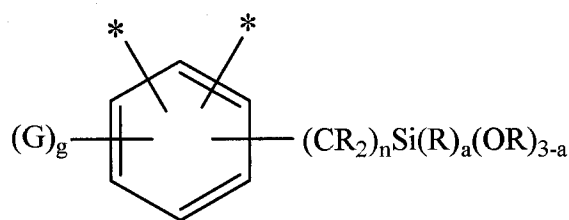
鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開，並且*指示經由碳-氧鍵連接至聚(伸芳基醚)。

【0085】方面4.如先前方面中任一者之組成物，其中該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)的末端官能基和該輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之至少一個末端官能基各自獨立地包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、烯丙基、氰酸酯、環氧丙基醚、酸酐、苯胺、順丁烯二醯亞胺、或經活化的酯。

【0086】方面5.如先前方面中任一者之組成物，其包含上膠劑，該上膠劑包含具有含矽基基團之雙官能聚(伸芳基醚)，該含矽基基團包括含矽基末端基、含矽基懸垂基、或其組合；及視情況地至少一個末端官能基，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫，和具有至少一個末端官能基之輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫，其中該含矽基末端基包含下式



；並且該含矽基懸垂基包含式 $(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ ，其中該含矽基懸垂基係衍生自包含下式之重複單元，



其中每次出現之 R 係獨立地為烴基，a 為 0 至 2，n 為 2 至 13，g 為 0 至 4，每次出現之 G 為鹵素、未經取代或經取代之 C₁₋₁₅ 一級或二級烴基、C₁₋₁₅ 烴硫基、C₁₋₁₅ 烴氧基、或 C₂₋₁₅ 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開，並且 * 指示經由碳-氧鍵連接至聚(伸芳基醚)。

【0087】方面 6. 一種製造先前方面中任一者之上膠劑之方法，其包括氧化聚合一元酚、經烯基取代之一元酚和視情況地二元酚以提供具有烯基懸垂基、經烯基取代之酚末端官能基、或其組合以及具有至少一個烴基末端之雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑前驅物，使該上膠劑前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有含矽基末端基、含矽基懸垂基、或其組合以及至少一個烴基末端的上膠劑，以及視情況地使該上膠劑之至少一個烴基末端反應以提供具有含矽基末端基、含矽基懸垂基、或其組合和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該雙官能聚(伸芳基醚)之至少一個烴基末端反應以提供具有至少一個末端官能基的雙官能聚(伸芳基醚)。

【0088】方面 7. 一種製造先前方面中任一者之上膠劑之方法，其包括將再分佈催化劑加入至包含經烯基取代之一元酚和具有至少一個烴基末端之雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具有經烯基取代之酚末端官能

基和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物，使該上膠劑寡聚前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有羥基末端和含矽基末端基之上膠劑，以及視情況地使該上膠劑寡聚前驅物之羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基的雙官能聚(伸芳基醚)。

【0089】方面8.一種製造先前方面中任一者之上膠劑之方法，其包括將再分佈催化劑加入至包含經矽基取代之一元酚和具有羥基末端之雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具有經矽基取代之酚末端官能基和具有羥基末端之雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物；以及視情況地使具有經矽基取代之酚末端官能基之上膠劑寡聚前驅物的羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基之上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及視情況地使該雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)。

【0090】方面9.一種可固化組成物，其包含方面2至6中任一者之組成物，其中該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)和輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)各包含末端官能基；和視情況地固化促進劑。

【0091】方面10.如方面9之可固化組成物，另外包含

輔助可固化樹脂、可固化不飽和單體或聚合物、或其組合。

【0092】方面 11.一種熱固性組成物，其包含方面 9 或方面 10 之可固化組成物。

【0093】方面 12.一種形成塗佈基材之方法，其包括提供基材，以方面 8-9 中之一者之可固化組成物塗佈該基材以提供塗佈基材，並固化該可固化組成物，其中該固化包括濕氣固化、熱固化、或 UV 固化。

【0094】方面 13.一種包含方面 12 之熱固性組成物之物品，其中該物品為複合材料、發泡體、纖維、層、塗層、封裝膠、黏合劑、密封劑、模製部件、預浸體、護罩、層板、金屬包覆層板、電子複合材料、或結構複合材料，較佳為黏合劑、預浸體、層板、或金屬包覆層板。

【0095】方面 14.一種經方面 1-10 中任一者之組成物上膠的強化劑。

【0096】方面 15.一種經方面 1-10 中任一者之組成物塗佈之金屬箔。

【0097】該組成物、方法和物品可替代地包括、由或實質上由本文所揭露之任何合適的材料、步驟或成分組成。該組成物、方法和物品可另外或替代地經過配製以避免或實質上不含任何對實現該組成物、方法和物品的功能或目地而言為非必要的材料(或物種)、步驟或成分。

【0098】本文所揭露之所有範圍均包括端點，並且該端點可彼此獨立地組合(例如，“至多 25 wt%，或更具體

地，”5 wt%至20 wt%”之範圍係包括該端點以及“5 wt%至25 wt%”等範圍內之所有中間值)。“組合”係包括摻合物、混合物、合金、反應產物、和類似物。術語“第一”、“第二”和類似詞不表示任何順序、數量、或重要性，而是用於區分一個元件與另一個元件。除非本文另外指示或上下文明顯提出反駁，否則術語“一”、“一個”和“該”不表示數量之限制，並應理解為涵蓋單數和複數二者。除非另外明確說明，否則“或”表示“及/或”。在整個說明書中對“某些方面”、“一方面”等之引用表示與該方面有關描述之特定元件係包含在本文所描述之至少一個方面中，並且可或可不出現在其他方面中。此外，應理解所描述的元件可在各個方面以任何合適的方式組合。“其組合”係開放的並包括包含至少一種所列成分或性質，視情況地連同未列出之類似或等效成分或性質的任何組合。

【0099】 除非本文具體說明為相反，否則所有測試標準均為截至本申請案提交日生效之最新標準，或若主張優先權，則為出現該測試標準之最早優先權申請案的提交日。

【0100】 除非另外定義，否則本文所使用之技術和科學術語具有如本申請案所屬技術領域中具有通常技藝者普遍理解相同之含義。所有引用之專利、專利申請案、和其他參考文獻係藉由引用其全部內容而併入本文中。然而，若本申請案中之術語與併入之參考文獻中的術語相互矛盾或衝突，則源自本申請案中的術語係優先於源自該併入之

參考文獻的衝突術語。

【0101】使用標準命名法描述化合物。例如，將未經任何指定基團取代之位置理解為其具有由指定之鍵或氫原子填充的原子價。不在兩個字母或符號之間的破折號(“-”)係使用指示取代基之連接點。例如，-CHO係經由該羰基之碳連接。

【0102】術語“烷基”表示支鏈或直鏈之不飽和脂族烴基團，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、二級戊基、和正己基及二級己基。“烯基”表示具有至少一個碳-碳雙鍵之直鏈或支鏈之單價烴基團(例如，乙烯基(-HC=CH₂))。“烷氧基”表示經由氧連接之烷基(即烷基-O-)，例如甲氧基、乙氧基、和二級丁氧基。“伸烷基”表示直鏈或支鏈之飽和二價脂族烴基團(例如亞甲基(-CH₂-)、或伸丙基(-(CH₂)₃-))。“伸環烷基”表示二價環狀伸烷基-C_nH_{2n-x}，其中x為經環化取代之氫的數目。“環烯基”表示具有一或多個環並且該環中具有一或多個碳-碳雙鍵的單價基團，其中所有環成員均為碳(例如，環戊基和環己基)。“芳基”表示包含特定數目之碳原子的芳族烴基團，諸如苯基、草酮、二氫茚基、或萘基。“伸芳基”表示二價芳基。“烷基伸芳基”表示經烷基取代之伸芳基。“芳基伸烷基”表示經芳基(例如苄基)取代之伸烷基。前述詞“鹵”表示包含一或多個氟、氯、溴、或碘取代基之基團或化合物。可存在不同鹵基基團(例如溴和氟)之組合，或僅有氯之基團。前述詞“雜”表示包含至少一個雜

原子(例如, 1、2或3個雜原子)之環成員的化合物或基團, 其中該雜原子係各自獨立地為N、O、S、Si、或P。
“經取代”表示經至少一個(例如1、2、3、或4個)取代基取代之化合物或基團, 該取代基可各自獨立地為C₁₋₉烷氧基、C₁₋₉鹵烷氧基、硝基(-NO₂)、氰基(-CN)、C₁₋₆烷基磺醯基(-S(=O)₂-烷基)、C₆₋₁₂芳基磺醯基(-S(=O)₂-芳基)、硫醇(-SH)、硫氰基(-SCN)、甲苯磺醯基(CH₃C₆H₄SO₂-)、C₃₋₁₂環烷基、C₂₋₁₂烯基、C₅₋₁₂環烯基、C₆₋₁₂芳基、C₇₋₁₃芳基伸烷基、C₄₋₁₂雜環烷基、和C₃₋₁₂雜芳基以取代氫, 其條件為不可超過經取代原子的正常原子價。基團中所指明之碳原子數目不包含任何取代基。例如-CH₂CH₂CN為經腈取代之C₂烷基。

【0103】儘管已描述特定方面, 但申請者或在該技術領域中彼等具有通常技藝者可能產生目前無法預見或可能無法預見的替代品、修改、變化、改善、和實質等同物。因此, 所提交和可能經修改之所附請求項旨在涵蓋所有此類替代品、修改、變化、改善、和實質等同物。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種包含上膠劑之組成物，該上膠劑包含雙官能聚(伸芳基醚)，該雙官能聚(伸芳基醚)包含

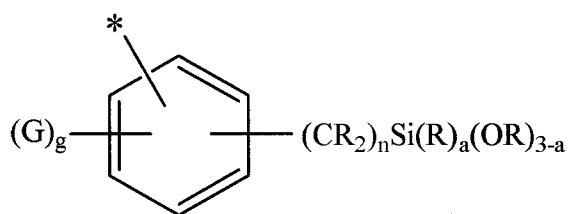
含矽基基團，其包括含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合；及

末端官能基，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫；

包含至少一個末端官能基之輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫，

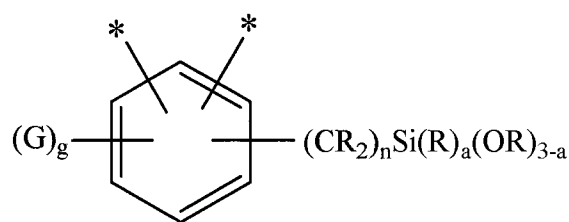
其中該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)的末端官能基和該輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之至少一個末端官能基各自獨立地包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、烯丙基、氰酸酯、環氧丙基醚、酸酐、苯胺、順丁烯二醯亞胺或經活化的酯。

【請求項 2】如請求項 1 之組成物，其中該含矽基末端基包含下式



；該含矽基懸垂基包含式

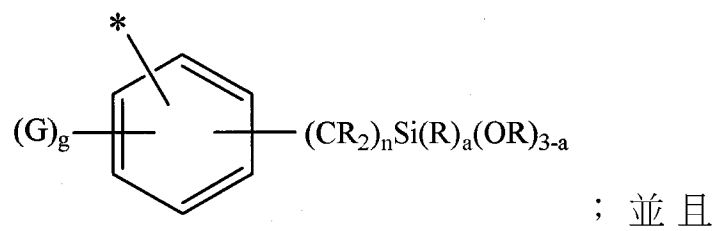
$(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ ，其中該含矽基懸垂基係衍生自包含下式之重複單元，



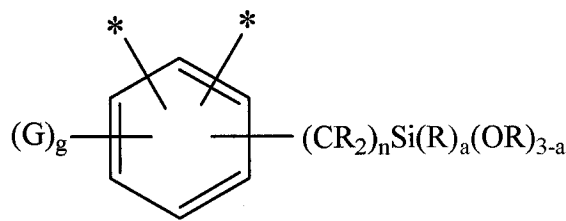
其中每次出現之 R 係獨立地為烴基， a 為 0 至 2， n 為 2 至 13， g 為 0 至 4，每次出現之 G 為鹵素、未經取代或經取代之 C_{1-15} 一級或二級烴基、 C_{1-15} 烴硫基、 C_{1-15} 烴氧基或 C_{2-15} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開， $*$ 指示經由碳-氧鍵連接至聚(伸芳基醚)。

【請求項 3】如請求項 1 之組成物，其包含
上膠劑，該上膠劑包含
具有含矽基基團之雙官能聚(伸芳基醚)，該含矽基基團包括含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合；及
至少一個末端官能基，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫，和
具有至少一個末端官能基之輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)，其中該至少一個末端官能基不是含矽基末端基或氫，

其中該含矽基末端基包含下式



該含矽基懸垂基包含式 $(CR_2)_nSi(R_a)(OR)_{3-a}$ ，其中該含矽基懸垂基係衍生自包含下式之重複單元，



其中每次出現之 R 係獨立地為烴基， a 為 0 至 2， n 為 2 至 13， g 為 0 至 4，每次出現之 G 為鹵素、未經取代或經取代之 C_{1-15} 一級或二級烴基、 C_{1-15} 烴硫基、 C_{1-15} 烴氧基或 C_{2-15} 鹵烴氧基，其中至少兩個碳原子將鹵素與氧原子分開，並且 * 指示經由碳-氧鍵連接至聚(伸芳基醚)。

【請求項 4】一種製造先前請求項中任一項之上膠劑之方法，其包括

氧化聚合一元酚和經烯基取代之一元酚，或一元酚、經烯基取代之一元酚和二元酚以提供具有烯基懸垂基、經烯基取代之酚末端官能基、或其組合、以及具有至少一個烴基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑前驅物，

使該上膠劑前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合以及至少一個烴基末端的上膠劑，以及

使該上膠劑之至少一個烴基末端反應以提供具有含矽基末端基、含矽基懸垂基或其組合和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及

使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之至少一個烴基末端反應以提供具有至少一個末端官能基的單官能或雙官能

聚(伸芳基醚)。

【請求項 5】一種製造先前請求項中任一項之上膠劑之方法，其包括

將再分佈催化劑加入至包含經烯基取代之一元酚和具有至少一個羥基末端之雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具有經烯基取代之酚末端官能基和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物，

使該上膠劑寡聚前驅物之烯基與矽烷試劑反應以提供具有羥基末端和含矽基末端基之上膠劑，以及

使該上膠劑寡聚前驅物之羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基的上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及

使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基的雙官能聚(伸芳基醚)。

【請求項 6】一種製造先前請求項中任一項之上膠劑之方法，其包括

將再分佈催化劑加入至包含經矽基取代之一元酚和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)前驅物的反應混合物中以提供具有經矽基取代之酚末端官能基和具有羥基末端之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)的上膠劑寡聚前驅物；以及

使具有經矽基取代之酚末端官能基之上膠劑寡聚前驅物的羥基末端反應以提供具有含矽基末端基和末端官能基

之上膠劑，其中該末端官能基不是含矽基末端基或氫，以及

使該單官能或雙官能聚(伸芳基醚)之羥基末端反應以提供具有末端官能基之單官能或雙官能聚(伸芳基醚)。

【請求項7】一種可固化組成物，其包括

請求項1至3中任一項之組成物，其中該上膠劑之雙官能聚(伸芳基醚)和輔助單官能或雙官能聚(伸芳基醚)各包含末端官能基。

【請求項8】如請求項7之可固化組成物，另外包含輔助可固化樹脂、可固化不飽和單體或聚合物，或其組合。

【請求項9】一種熱固性組成物，其包含請求項7或請求項8之可固化組成物。

【請求項10】一種形成塗佈基材之方法，其包括提供基材，

以請求項7-8中一項之該可固化組成物塗佈該基材以提供塗佈基材，並

固化該可固化組成物，其中該固化包括濕氣固化、熱固化或UV固化。

【請求項11】一種包含請求項9之熱固性組成物之物品，其中該物品為複合材料、發泡體、纖維、層、封裝膠、黏合劑、密封劑、模製部件、預浸體、護罩、或層板。

【請求項12】一種經請求項1-3中任一項之組成物上

膠的強化劑。

【請求項 13】一種經請求項 1-3 中任一項之組成物塗佈之金屬箔。