



發明專利說明書

100年5月9日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94139243

C08L 67/00 (2006.01)

※申請日期：94.11.9

※IPC 分類：C08L 53/00 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

兩親媒性嵌段共聚物增韌的環氧樹脂及由其所製造的電氣層壓材料

AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMER-TOUGHENED EPOXY RESINS AND ELECTRICAL LAMINATES MADE THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技有限責任公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 威西斯 肯達希爾 E. / VERGHESE, KANDATHIL E.

2. 海恩 羅伯特 L. / HEARN, ROBERT L.

國籍：(中文/英文)

1. 印度/India

2. 美國/USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、2004, 11, 10、60/626, 611

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種可固化之層壓材料環氧組成物，包含

(a)環氧樹脂；

(b)兩親媒性聚醚嵌段共聚物，其含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段；其中，不可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構，惟不可互混之嵌段區段之聚醚結構含有至少一或更多之具有至少四個碳原子之烯化氧單體單元；如此，當環氧樹脂組成物被固化時，形成之固化環氧樹脂組成物之韌性被增加；

(c)固化劑；及

(d)固化催化劑。

此兩親媒性嵌段共聚物較佳係全聚醚嵌段共聚物，諸如，PEO-PBO二嵌段共聚物或PEO-PBO-PEO三嵌段共聚物。

六、英文發明摘要：

A curable laminate epoxy composition comprising

(a) an epoxy resin;

(b) an amphiphilic block copolymer containing at least one epoxy resin miscible block segment and at least one epoxy resin immiscible block segment; wherein the immiscible block segment comprises at least one polyether structure provided that the polyether structure of said immiscible block segment contains at least one or more alkylene oxide monomer units having at least four carbon atoms; such that when the epoxy resin composition is cured, the toughness of the resulting cured epoxy resin composition is increased;

(c) a curing agent; and

(d) a curing catalyst.

The amphiphilic block copolymer is preferably an all polyether block copolymer such as a PEO-PBO diblock copolymer or a PEO-PBO-PEO triblock copolymer.

七、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：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於以兩親媒性聚醚嵌段共聚物改質之環氧樹脂層壓材料組成物以增加固化之層壓材料組成物之耐裂性或韌性；及自此嵌段共聚物改質之組成物製得之層壓材料。

【先前技術】

環氧樹脂係一類已知用於電氣層壓材料應用之熱固性樹脂。環氧樹脂典型上係與強化基材(諸如，玻璃纖維)使用，且此組成物一般係以硬化劑或固化劑固化。固化時，環氧樹脂係以其耐熱性及耐化學性著稱；且固化之樹脂亦展現良好機械性質。但是，環氧樹脂缺乏韌性，且固化時易呈極韌化。樹脂之缺乏韌性於樹脂之交聯密度或Tg增加時特別確實。樹脂之缺乏韌性於層壓材料應用係缺點，因為層壓材料(特別是用於印刷電路板(PCB)之層壓材料)需具足夠韌性而能耐鑽孔；脆的樹脂於鑽孔處理期間容易破裂或彎曲。

電氣層壓材料係典型上由與玻璃纖維強化之基材浸漬之環氧樹脂所製造；且係作為用於印刷電路板之主要撐體。現今，供應電氣層壓材料產業之之環氧樹脂於提供用於電伴(electrical traces)及電子組件之基材係優異的。但是，於電子產業之快速進步及增加調節壓力以自焊料移除鉛造成對更耐溫性之樹脂系統之需求。習知技藝之樹脂系統固有地係脆的，其於印刷電路板之加工及鑽孔期間造成

問題。於此等樹脂系統之改良韌性會促進加工處理且改良印刷電路板之耐用性及可靠性。因此，仍需要增加或促進用於電氣層壓材料應用之環氧樹脂之韌性，如此，層壓材料能耐嚴苛之印刷電路板加工處理條件，同時維持樹脂之所有其它性質，諸如，模量及Tg。

最近，已有數個有關於藉由於環氧樹脂添加各種嵌段共聚物而增加環氧樹脂之耐裂性或韌性之研究。許多先前之努力係聚焦於使用具有環氧可互混之嵌段及環氧不可互混之嵌段之兩親媒性二嵌段共聚物，其中，環氧可互混之嵌段係聚(乙烯化氧)(PEO)，且不可互混之嵌段係飽和聚合烴。雖然於提供具動人性質組合之模板化環氧化物係有效的，但已知之嵌段共聚物材料係太昂貴而不能被用於某些應用。

例如，聚合物科學期刊(Journal of Polymer Science)，B部份：Polymer Physics，2001，39(23)，2996-3010頁描述使用聚(乙烯化氧)-b-聚(乙烯-alt-丙烯)(PEO-PEP)二嵌段共聚物於固化環氧系統中提供微胞結構，及自行組合成囊泡及球形微胞之嵌段共聚物可顯著增加以四官能性芳香族胺固化劑固化之雙酚A型環氧化物之耐裂性。再者，美國化學協會期刊(Journal of the American Chemical Society)，1997，119(11)，2749-2750頁描述使用兩親媒性 PEO-PEP及聚(乙烯化氧)-b-聚(乙基乙烯)(PEO-PEE)二嵌段共聚物產生之具自行組合微結構之環氧系統。此等含嵌段共聚物之系統例示自行組合之特性。

於一嵌段內併納環氧反應官能性之其它嵌段共聚物已被作為環氧樹脂之改質劑，以達成奈米結構之環氧熱固化物。例如，巨分子(Macromolecules), 2000, 33(26), 9522-9534 頁描述使用聚(環氧異戊間二烯)-b-聚丁二烯(BI_{xn})及聚(甲
 5 基丙烯酸酯-共-縮水甘油基甲基丙烯酸酯)-b-聚異戊間二烯(MG-I)二嵌段共聚物，其於性質上係兩親媒性，且係以當樹脂被固化時使此等嵌段之一可反應於環氧基質內之方式設計。再者，應用聚合物科學期刊(Journal of Applied
 Polymer Science), 1994, 54, 815描述具有聚(己內酯)-b-聚
 10 (二甲基矽氧烷)-b-聚(己內酯)三嵌段共聚物之亞微米規格分散液之環氧系統。

雖然上述之某些先前已知之二嵌段及三嵌段之共聚物可用於改良環氧樹脂之韌性，但先前已知之嵌段共聚物之製造係複雜。先前已知之嵌段共聚物需要數個合成步驟，
 15 因此，係由商業觀點而言係較不具經濟吸引力。

用以改質熱固性環氧樹脂以形成奈米結構之環氧熱固化物之其它自行組合之兩親媒性嵌段共聚物係已知。例如，巨分子(Macromolecules), 2000, 33, 5235-5244及巨分子
 (Macromolecules) 2002, 35, 3133-3144描述添加聚(乙烯化
 20 氧)-b-聚(丙烯化氧)(PEO-PPO)二嵌段及聚(乙烯化氧)-b-聚(丙烯化氧)-b-聚(乙烯化氧)(PEO-PPO-PEO)三嵌段至以甲二苯胺固化之環氧化物，其中，含二嵌段之摻合物內之分散相之平均尺寸係10-30 nm等級。再者，如日本專利申請公告第H9-324110號案所揭示，諸如 PEO-PPO-PEO三嵌段

之聚醚嵌段共聚物亦已知與環氧樹脂使用。

- 雖然某些上述之先前已知之二嵌段及三嵌段共聚物係用於改良環氧樹脂之韌性，但於層壓材料產業仍需要進一步促進用於層壓材料應用之環氧樹脂之韌性，且同時維持
- 5 此樹脂之所有其它重要性質。

因此，欲提供一種另類之嵌段共聚物，其係用於藉由自行組合方法改良環氧樹脂之韌性，且無先前已知嵌段共聚物之任何缺點。

【發明內容】

- 10 本發明係有關於一種可固化之環氧樹脂層壓材料組成物，包含

(a)環氧樹脂；

- (b)兩親媒性聚醚嵌段共聚物，其含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區
- 15 段；其中，不可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構，如此，當環氧樹脂組成物被固化時，形成之固化環氧樹脂組成物之韌性被增加；

(c)固化劑；及

(d)固化催化劑。

20 【實施方式】

本發明之一實施例係有關於一種以含有包含至少一聚醚結構之不可互混之嵌段區段之兩親媒性聚醚嵌段共聚物改質之環氧樹脂，惟該不可互混之嵌段區段之聚醚結構係含有至少一或更多之具有至少四個碳原子之烯化氧單體單

元。

本發明之一實施例係一種以含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段之兩親媒性聚醚嵌段共聚物改質之環氧樹脂；其中，可互混之嵌段區段及不可互混之嵌段區段皆包含至少一聚醚結構。

本發明之另一實施例係有關於一種以含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段之兩親媒性聚醚嵌段共聚物改質之環氧樹脂；其中，可互混之嵌段區段及不可互混之嵌段區段皆包含至少一聚醚結構。

藉由添加小量(例如，1-5重量%)之兩親媒性嵌段共聚物至環氧樹脂，呈奈米規格(例如，15-25奈米)之第二相形態由於自行組合之故而產生，其賦予環氧電氣層壓材料樹脂於韌性及延展性改良，且不會不利地影響其它性質(諸如，玻璃轉移、耐濕性，及耐熱性)。

此等特徵於持續需求於更高層數量板所需之延長PCB(印刷電路板)加工處理時間及無鉛焊料來臨之增加耐溫性之電氣層壓材料應用係特別有用。為達成改良之耐溫性，經改質之樹脂及更高度交聯之系統被使用。

樹脂係藉由添加足以使嵌段共聚物於宿主環氧樹脂內以奈米尺寸規格自行組合之小量兩親媒性嵌段共聚物(較佳係具有彈性體聚合物作為一組份者)而改質。共聚物可於環氧樹脂加工處理期間之任何時間添加。若最終之環氧產物係數種環氧化物及溶劑之摻合物，共聚物可於摻合處理

期間添加。添加共聚物至此等系統降低樹脂系統之脆性，改良印刷電路板之加工處理能力及可靠性。此等共聚物皆用於環氧樹脂，其因而用於製造電氣層壓材料，其最終係用於製造印刷電路板。

- 5 使用本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物使樹脂增韌之一些有利特徵包含，例如：(1)兩親媒性嵌段共聚物之自行組合之特性，(2)嵌段共聚物以奈米長度規格組合之能力，(3)嵌段共聚物於整個樹脂單體基質產生極均一之分散之能力，及(4)使用低載負量之嵌段共聚物增韌劑達成增韌結果
- 10 之能力。

 使用本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物之一些優點包含，例如：(1)嵌段共聚物改良宿主樹脂之韌性且不會不利地影響宿主樹脂之其它關鍵性質(諸如，玻璃轉移溫度、模量及黏度)之能力，(2)樹脂維持於某些應用係重要之某些美

15 感品質(諸如，外觀)之能力，及(3)於樹脂本身固化之前或期間一致且可再現地產生形態之能力。

 本發明一種具改良韌性之層壓材料組成物，其包含以作為樹脂系統之增韌劑之兩親媒性嵌段共聚物(諸如，聚醚嵌段共聚物)改質之環氧樹脂單體系統。此等經改質之環氧

20 樹脂於固化時於斷裂韌性(以 K_{Ic} 定義)顯示令人注目之改良，且於模量及玻璃轉移溫度(T_g)行為僅微量變化。

 具奈米規格之自行結合形態之模板化熱固環氧聚合物展現吸引人之改良韌性及諸如模量及 T_g 之材料性質之保留之組合。環氧熱固聚合物可藉由，例如，使兩親媒性嵌段

共聚物分散於樹脂單體基質內，其中，共聚物可進行自行組合，然後，使樹脂固化而製造。展現如表面活性劑般形態之自行組合之樹脂以極低(例如，1重量%至5重量%)之嵌段共聚物負載量提供促進之斷裂韌性。與樹脂單體混合時

5 能自行組合之兩親媒性嵌段共聚物需具有至少一於固化前能與樹脂/固化劑混合物互混之嵌段，及至少一於固化前不可與樹脂/固化劑混合物互混之嵌段。

本發明之一實施例係欲製造一種於熱固性樹脂(諸如，環氧樹脂系統)中自行組合之全聚醚嵌段共聚物，例如，二嵌段共聚物，諸如，以聚(乙烯化氧)-b-(丁烯化氧)(PEO-PBO)為主者。於足夠高之丁烯化氧嵌段長度(例如， $M_n=1000$ 或更大)，此等嵌段結構被發現於使樹脂單體模板化成微胞結構(諸如，球形微胞)係有效的。

10

用於本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物可包含任何含有包含至少一聚醚結構之環氧樹脂可互混之嵌段區段及包含至少一聚醚結構之環氧樹脂不可互混之嵌段區段之嵌段共聚物。

15

可用於本發明之聚醚嵌段共聚物包含一或多種之聚醚嵌段共聚物，其包含至少一自烯化氧(諸如，乙烯化氧(EO))衍生之環氧可互混之聚醚嵌段區段，及至少一自具有至少大於3個碳原子之烯化氧(例如，1,2-環氧丁烷，一般稱為丁烯化氧(BO))衍生之環氧不可互混之聚醚嵌段區段。不可互混之嵌段區段亦可包含 C_4 或更高碳之相似單體之混合物，其可被共聚合在一起而提供不可互混之嵌段區段。不可互

20

混之嵌段亦可含有較低分子量之共單體，諸如，EO。聚醚嵌段共聚物含有至少一環氧樹脂可互混之聚醚嵌段區段(E)，及至少一環氧樹脂不可互混之聚醚嵌段區段(M)。

本發明之聚醚嵌段共聚物組份可含有至少二或更多之
5 兩親媒性聚醚嵌段共聚物區段。兩親媒性聚醚嵌段共聚物之例子可選自二嵌段(EM)；線性三嵌段(EME或EME)；線性四嵌段(EMEM)；更高等級之多嵌段結構(EMEM)_xE或(MEME)_xM，其中，X係1-3範圍之整數；分支之嵌段結構；或星形嵌段結構；及其等之任何組合所組成之族群。由分
10 支嵌段結構或星形嵌段結構組成之兩親媒性聚醚嵌段共聚物含有至少一環氧單體可互混之嵌段及至少一環氧單體不可互混之嵌段。

環氧樹脂可互混之聚醚嵌段區段(E)之例子包含聚乙
烯化氧嵌段、丙烯化氧嵌段、聚(乙烯化氧-共-丙烯化氧)嵌
15 段、聚(乙烯化氧-ran-丙烯化氧)嵌段及其等之混合物。較佳地，用於本發明之環氧樹脂可互混之聚醚嵌段區段係聚乙
烯化氧嵌段。

一般，用於本發明之酯樹脂不可互混之聚醚嵌段區段
(M)係具有C₄至C₂₀碳原子之環氧化 α 烯烴。環氧樹脂不可
20 互混之聚醚嵌段區段(M)之例子包含聚丁烯化氧嵌段、自
1,2環氧己烷衍生之聚己烯化氧嵌段、自1,2-環氧十二烷衍
生之聚十二烯化氧嵌段，及其等之混合物。較佳地，用於
本發明之環氧樹脂不可互混之聚醚嵌段區段係聚丁烯化氧
嵌段。

於本發明之另一實施例，當聚醚嵌段共聚物具有多嵌段共聚物結構時，除E及M外之其它嵌段區段可存在於嵌段共聚物。嵌段共聚物之其它可互混區段之例子包含聚乙烯化氧、聚丙烯酸甲酯，及其等之混合物。嵌段共聚物之其它不可互混區段之例子包含聚乙烯丙烯(PEP)、聚丁二烯、聚異戊間二烯、聚二甲基矽氧烷、聚丁烯化氧、聚己烯化氧、聚烷基甲基甲基丙烯酸酯(諸如，聚乙基己基甲基丙烯酸酯)，及其等之混合物。

可用於實施本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物不受限地包含，例如，二嵌段共聚物、線性三嵌段、線性四嵌段、更高等級之多嵌段結構、分支嵌段結構，或星形嵌段結構。例如，聚醚嵌段共聚物可含有聚(乙烯化氧)嵌段、聚(丙烯化氧)嵌段或聚(乙烯化氧-共-丙烯化氧)嵌段；及以C₄或更高碳相似嵌段為主之烯化氧嵌段，諸如，1,2-環氧丁烷、1,2-環氧己烷、1,2-環氧十二烷，或1,2-環氧十六烷嵌段。烯化氧嵌段之其它例子可包含可購自Atofina之VikoloxTM環氧化 α 烯烴，其包含C₁₀-C₃₀+之烯烴。

用於本發明之適合嵌段共聚物之較佳例子包含兩親媒性聚醚二嵌段共聚物，諸如，聚(乙烯化氧)-b-聚(丁烯化氧)(PEO-PBO)，或兩親媒性聚醚三嵌段共聚物，諸如，聚(乙烯化氧)-b-聚(丁烯化氧)-b-聚(乙烯化氧)(PEO-PBO-PEO)。

用於本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物對於二嵌段長度之組合可具有1,000至30,000之數平均分子量(Mn)。最佳地，聚醚嵌段共聚物之分子量係3,000及20,000之間。自其

間不可互混嵌段具有極低可溶性參數之嵌段共聚物(聚合烴)衍生之習知技藝材料於固化前微相分離。另一方面，本發明之含有聚醚之嵌段結構可於較佳分子量固化前微相分離，或於固化處理被實施時形成微胞。

- 5 嵌段共聚物之組成範圍可為90%之環氧樹脂可互混之聚烯化氧嵌段及10%之環氧樹脂不可互混之聚烯化氧嵌段，至10%之環氧樹脂可互混之聚烯化氧嵌段及90%之環氧樹脂不可互混之聚烯化氧嵌段。

- 10 小量之每一個別嵌段區段之同聚物可存在於本發明之最後兩親媒性聚醚嵌段共聚物。例如，1重量%至50重量%(較佳係1重量%至10重量%)於結構上係與可互混或不可互混之嵌段相似或相同之同聚物可被添加至包含熱固性單體系統及兩親媒性聚醚嵌段共聚物之本發明組成物。

- 15 用於本發明環氧樹脂組成物之兩親媒性聚醚嵌段共聚物之量係依包含聚合物之當量與自組成物製造之產物之所欲性質之各種因素而定。一般，用於本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物之量可為0.1重量%至30重量%，較佳係0.5重量%至10重量%，且最佳係1重量%至5重量%，其係以樹脂組成物重量為基準計。

- 20 本發明之兩親媒性聚醚嵌段共聚物較佳係以環氧樹脂組成物中之低的嵌段共聚物載負量(例如，少於5重量%)增加環氧樹脂之韌性或耐裂性。一般，添加1重量%至5重量%之聚醚嵌段共聚物至環氧樹脂組成物係以對照組之1.5倍至2.5倍之因子增加組成物之韌性。

本發明之熱固性樹脂組成物可含有一或多種之與熱固性樹脂混合之兩親媒性聚醚嵌段共聚物。此外，二或更多種之不同兩親媒性嵌段共聚物可摻合在一起組成本發明之嵌段共聚物組份，只要嵌段共聚物之一者係聚醚嵌段共聚物。多於一種之嵌段共聚物可被混合而獲得額外控制奈米結構，即，形狀及尺寸。

除用於樹脂組成物中之聚醚嵌段共聚物外，其它兩親媒性嵌段共聚物亦可作為本發明樹脂組成物中之第二嵌段共聚物組份。可用於實施本發明之非本發聚醚嵌段共聚物之另外兩親媒性嵌段共聚物之例子不受限地包含，例如，聚(乙烯化氧)-b-聚(乙烯-alt丙烯)(PEO-PEP)、聚(異戊間二烯-乙烯化氧)嵌段共聚物(PI-b-PEO)、聚(乙烯丙烯-b-乙烯化氧)嵌段共聚物(PEP-b-PEO)、聚(丁二烯-b-乙烯化氧)嵌段共聚物(PB-b-PEO)、聚(異戊間二烯-b-乙烯化氧-b-異戊間二烯)嵌段共聚物(PI-b-PEO-PI)、聚(異戊間二烯-b-乙烯化氧-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物(PI-b-PEO-b-PMMA)；及其等之混合物。一般，用於樹脂組成物之第二兩親媒性嵌段共聚物之量可為0.1重量%至30重量%。

本發明之聚醚嵌段共聚物，由於一嵌段區域之不可互混性及另一嵌段區段之可互混性之平衡而產生之微胞化，而提供於液體樹脂基質內較佳地形成(模板化)之均一分散及均一規格之奈米尺寸之結構。微胞結構保持於固化之環氧熱固化物內，或於固化處理期間形成，產生展現改良韌性、改良耐裂性及改良耐衝擊性且同時使T_g、模量及其它

性質維持於與未經改質之環氧熱固化物相同程度之環氧熱固材料。奈米模板化樹脂之微胞形態可為，例如，球形、蟲狀，及囊泡。微胞形態有利地係以低(例如，少於5重量%)濃度之嵌段共聚物獲得；即，形態特徵係彼此不相締結，或被塞擠成三度空間之晶格。於較高濃度時，自行組合之結構會形成藉由晶格交互作用彼此締結之球形、圓柱形，或薄層之形態特徵，其亦係奈米尺寸規格。

相信耐裂性增加係於嵌段共聚物自行組合成奈米規格形態(諸如，蟲狀、囊泡或球形微胞形狀)時發生。雖然未充分瞭解如何預期何種微胞形態(若有的話)會於不同樹脂發生，但相信決定自行組合之形態之一些因素可包含，例如，(i)嵌段共聚物內之單體選擇，(ii)嵌段共聚物內之不對稱度，(iii)嵌段共聚物之分子量，(iv)熱固性樹脂之組成，及(v)用於此樹脂之固化劑之選擇。明顯地，奈米規格形態於本發明環氧樹脂產物內產生韌性係扮演重要角色。

如本發明一實施例所例示，環氧樹脂可與聚醚嵌段共聚物(例如，聚(乙烯化氧)-b-聚(丁烯化氧)(PEO-PBO)二嵌段共聚物)摻合，其中，PBO係二嵌段共聚物之環氧不可互混之疏水性軟組份，且PEO係二嵌段共聚物之環氧可互混之組份。包含PEO-PBO二嵌段共聚物之可固化環氧樹脂組合物增加固化環氧樹脂主體之耐擊性。

PEO-PBO 嵌段共聚物一般可藉由化學式 $(\text{PEO})_x-(\text{PBO})_y$ 指示，其中，下標 x 及 y 個別係每一嵌段內之聚乙烯化氧及聚丁烯化氧之單體單元數，且係正數。一般，

x 需為 15 至 85，且結構部份(PEO)_x之分子量需為 750 至 100,000。下標 y 需為 15 至 85，且以結構部份(PBO)_y表示之分子量需為 1,000 至 30,000。再者，單一 PEO-PBO 二嵌段共聚物可單獨使用，或多於一種之 PEO-PBO 二嵌段共聚物亦可被結合使用。

於本發明之一實施例，PEO-PBO 二嵌段共聚物被使用，其中，二嵌段共聚物具有 20% 之 PEO 及 80% 之 PBO 至 80% 之 PEO 及 20% 之 PBO；且具有 PBO 分子量(Mn)為 2000 或更高且 PEO 分子量為 750 或更高之嵌段尺寸；且提供各種不同形態。例如，本發明包含具有 2,500 至 3,900 之 PBO 嵌段長度之二嵌段，其提供球形微胞。本發明之另一例子包含具 6,400 之 PBO 區段之二嵌段，其提供蟲狀之微胞。本發明之另一例子係具有短的(Mn=750)PEO 嵌段區段之二嵌段，其提供聚結之囊泡形態。本發明之另一例子包含 PEO-PBO 二嵌段與低分子量 PBO 同聚物之混合物，其提供球形微胞，其中，PBO 同聚物隱遁於微胞內，而未形成個別之巨相；當於無二嵌段存在時添加時，PBO 同聚物巨相係分離。

一般，用於本發明之兩親媒性嵌段共聚物可以單一之依序合成聚合反應方法製造，其中，一單體被聚合製成起始嵌段，其後，簡單地引入第二單體型式，其於後被聚合至第一嵌段共聚物之終端上至聚合反應方法完全為止。亦可個別製造嵌段，製造第一嵌段，然後，於第二合成步驟使第二嵌段聚合至第一嵌段之終端上。此二嵌段片段之可溶性差異係足夠，使嵌段共聚物可被用以改質各種環氧材

料。

嵌段共聚物可藉由以第I族金屬(諸如，鈉、鉀或銫)緩合之陰離子聚合反應製造。聚合反應可以淨式或使用溶劑而實行。聚合反應之溫度可為，例如，於大氣壓至些微高於大氣壓時為100°C至140°C。嵌段共聚物之合成係，例如，如Whitmarsh, R.H.之陰離子性表面活性劑聚氧烯嵌段共聚物(Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers); Nace, V.M.編輯;表面活性劑科學系列(Surfactant Science Series);第60冊; Marcel Dekker, N.Y., 1996;第1章所述般實行。

於較佳實施例，嵌段共聚物之嵌段區段係藉由1,2-環氧烯之開環聚合反應製造。

熱固材料被定義為由經由共價鍵彼此鍵結之可變化長度之聚合物鏈形成，以形成三度空間之網絡。熱固性環氧材料可藉由，例如，熱固性環氧樹脂與硬化劑(諸如，胺型、酚或酐)反應而獲得。

用於本發明之環氧樹脂包含廣泛之各種環氧化合物。典型上，環氧化合物係亦稱為聚環氧化物之環氧樹脂。可於此間使用之聚環氧化物可為單體(例如，雙酚A之二縮水甘油醚、四溴雙酚A之二縮水甘油醚、以線型酚醛為主之環氧樹脂，三-環氧樹脂)、較高分子量之進階樹脂(例如，以雙酚A進階化之雙酚A之二縮水甘油醚、以四溴雙酚A進階化之雙酚A之二縮水甘油醚、以四溴雙酚A進階化之四溴雙酚A之二縮水甘油醚)或聚合化之不飽和單環氧化物(例

如，丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚等)、同聚物或共聚物。最為所欲地，環氧化合物係每分子平均含有至少一側或終端之1,2-環氧基(即，鄰位環氧基)。

5 用於本發明之環氧化物之其它例子包含阻燃性環氧化物，其係包含如美國專利申請序號第10/456128號案所述之含磷之環氧化物及溴化環氧化物。

有用之聚環氧化物之例子包含多羥基醇及多羥基酚之聚縮水甘油醚；聚縮水甘油胺；聚縮水甘油醯胺；聚縮水甘油醯亞胺；聚縮水甘油海音；聚縮水甘油硫醚；環氧化脂肪酸或乾燥油，環氧化聚烯烴；環氧化二不飽和酸酯；環氧化不飽和聚酯；及其等之混合物。

10

自多羥基酚製造之數種聚環氧化物包含揭示於，例如，美國專利第4,431,782號案者。聚環氧化物可自單、二及三羥基酚製造，且可包含線型酚醛樹脂。聚環氧化物可包含環氧化之環烯烴；及丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚之聚合物及共聚物之聚合性聚環氧化物。適合之聚環氧化物係揭示於美國專利第3,804,735；3,892,819；3,948,698；4,014,771及4,119,609號案；及Lee及Neville之環氧樹脂手冊(Handbook of Epoxy Resins)，第2章，McGraw Hill, N. Y. (1967)。

15

20

雖然本發明一般係可應用於聚環氧化物，但較佳之聚環氧化物係具有150至3,000之環氧化物當量(EEW)；較佳係170至2,000之EEW，之多羥基醇或多羥基酚之縮水甘油基

聚醚。此等聚環氧化物一般係藉由使至少二莫耳表鹵醇或丙三醇二鹵醇與一莫耳之多羥基醇或多羥基酚及用以與鹵醇混合之足夠量之苛性鹼反應製得。產物之特徵在於多於一個環氧化物基存在，即，大於1之1,2-環氧當量。

5 可用於本發明之聚環氧化物亦可為環脂族二烯衍生之環氧化物。此等聚環氧化物可以熱、陽離子或光起始而固化(例如，以紫外線起始固化)。具有數種由陶氏化學公司製造及販售之環脂族環氧化物，諸如，3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己基羧酸酯；1,2-環氧-4-乙烯基環己烷；雙(7-
10 氧雜雙環[4.1.0]庚-3-基甲基己烷二酸酯；3,4-環氧環己烷羧酸酯甲基酯；及其等之混合物。

聚環氧化物亦可含有小量之單環氧化物(諸如，丁基及更高之脂族縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚，或甲酚基縮水甘油醚)作為反應性稀釋劑。此等反應性稀釋劑係普遍添加
15 至聚環氧化物組成物以降低其操作黏度，且賦予組成物更佳濕潤性。如此項技藝所知，單環氧化物影響聚環氧化物組成物之化學計量，且調整可於固化劑含量及反映此改變之其它參數為之。

一般，用於本發明之聚環氧化物之量可為20重量%至
20 99重量%之範圍。

用於本發明之固化劑組份(亦稱為硬化劑或交聯劑)可為具有可與環氧樹脂之環氧基反應之活性基之任何化合物。此等固化劑之化學係描述於先前之有關於環氧樹脂之參考書籍。用於本發明之固化劑包含含氮之化合物，諸如，

胺及其衍生物；含氧之化合物，諸如，以羧酸為端基之聚
酯、酐、酚-甲醛樹脂、溴化之酚樹脂、胺基-甲醛樹脂、酚、
雙酚A及甲酚線型酚醛、以酚為端基之環氧樹脂；含硫之化
合物，諸如，聚硫化物、聚硫醇；及催化固化劑，諸如，
5 三級胺、路易士酸、路易士鹼，及上述固化劑之二或更多
種之組合物。

實際上，例如，聚胺、二氰基二醯胺、二胺基二苯基
砒及其異構物、胺基苯甲酸酯、各種酸酐、酚-線型酚醛樹
脂，及甲酚-線型酚醛樹脂可用於本發明，但本發明並不限
10 於使用此等化合物。

用於本發明之交聯劑之另一實施例係描述於美國專利
第6,613,839號案，且包含，例如，具有1500至50,000範圍
之分子量(M_w)及多於15%酐含量之苯乙烯及馬來酸酐之共
聚物。

15 一般，用於本發明之固化劑量可為1重量%至80重量%
之範圍。

用於本發明之另一組份係固化催化劑，其亦可被添加
至環氧樹脂組成物。固化催化劑之例子包含咪唑衍生物、
三級胺，及有機金屬鹽。此等固化催化劑之其它例子包含
20 自由基起始劑，諸如，偶氮化合物(包含偶氮異丁腈)，及有
機過氧化物，諸如，第三丁基過苯甲酸酯、第三丁基過辛
酸酯，及苯甲醯基過氧化物；甲基乙基酮過氧化物、乙醯
基乙酸過氧化物、枯烯過氧化氫、環己酮過氧化氫、二枯
基過氧化物，及其等之混合物。甲基乙基酮過氧化物及苯

甲鹽基過氧化物係較佳被用於本發明。

一般，固化催化劑係以可固化組成物總重量(排除可能存在於組成物內之任何強化顆粒之重量)為基準計0.03至6重量份之量使用。

5 可用於本發明之可固化樹脂組成物之選擇性組份係反應抑制劑。反應抑制劑可包含硼酸、含硼之路易士酸，諸如，烷基硼酸鹽、烷基硼烷、三甲氧基硼氧六環，及具有弱親核性陰離子之酸，諸如，高氯酸、四氟硼酸，及具有1至3之pKa之有機酸，諸如，水楊酸、草酸，及馬來酸。硼
10 酸於此使用時係指硼酸或其衍生物，包含偏硼酸及硼酸酐；及路易士酸與硼鹽(諸如，烷基硼酸鹽或三甲氧基硼氧六環)之混合物。當抑制劑被用於本發明時，硼酸較佳地被使用。抑制劑及催化劑可以任何順序個別地添加至本發明之可固化環氧樹脂組成物，或可以錯合物添加。

15 本發明之樹脂組成物中之相對於催化劑而存在之抑制劑之量可被調整而調整樹脂組成物之膠凝時間。於固定量之催化劑，增加量之抑制劑會產生相對應增加膠凝時間。於所欲催化劑含量，相對之抑制劑量可被減少以減少膠凝時間。增加膠凝時間，抑制劑之量可於未改變催化劑量而
20 被增加。

抑制劑(或不同抑制劑之混合物)對催化劑之莫耳比例係藉由與無抑制劑之相似組成物相比較之膠凝時間增加所展現之足以充分抑制樹脂反應之比例。簡單實驗可決定會增加膠凝時間但於升高溫度時仍能完全固化之抑制劑或混

合物之特定量。例如，其間最高達5.0hr之硼酸被使用之抑制劑對催化劑之較佳莫耳比例範圍係0.1:1.0至10.0:1.0，更佳範圍係0.4:1.0至7.0:1.0。

可添加至本發明之可固化環氧樹脂組成物之另一選擇性組份係溶劑或溶劑摻合物。用於樹脂組成物之溶劑較佳係可與樹脂組成物中之其它組份互混。此外，本發明之可固化樹脂組成物可為澄清溶液或安定分散液，其係依組成物中使用之選擇性溶劑而定。用於本發明之適合溶劑之例子包含，例如，酮、醚、乙酸酯、芳香族烴、環己酮、二甲基甲醯胺、二醇醚，及其等之混合物。

較佳之溶劑係極性溶劑。具有1至20個碳原子之較低醇(例如，甲醇)提供良好溶解性及於化合物形成時自樹脂基質移除時之揮發性。

極性溶劑係特別用於溶解自硼衍生之硼酸或路易士酸之抑制劑。若極性溶劑含羥基，其於溶劑之羥基部份與打開環氧乙烷環時形成之第二羥基間存在對可獲得之羧酸酐之可能競爭。因此，不含羥基部份之極性溶劑係有用的，例如，N,-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、2-丁酮、丙酮，及四氫呋喃。亦有用者係選擇性含有醚部份之二羥基及三羥基之烴或具有二或三個羥基之二醇醚。特別有用係C₂₋₄二或三羥基之化合物，例如，1,2-丙烷二醇、乙二醇及丙三醇。溶劑之多羥基官能性促進此溶劑作為鏈增長劑，或依據先前所述有關於共交聯劑之可能機構作為共交聯劑。

用於可固化環氧樹脂組成物之溶劑總量一般可為20與60重量%之間，較佳係30與50重量%之間，且最佳係35與45重量%之間。

依據本發明之可固化環氧樹脂組成物亦可含有添加劑，諸如，填料、染料、顏料、觸變劑、光起始劑、表面活性劑、流動控制劑、安定劑、助於加工處理之稀釋劑、黏著促進劑、撓化劑，增韌劑、紫外線阻絕劑、螢光劑，及阻燃劑。用於環氧樹脂組成物之選擇性添加劑之量一般可為0重量%至70重量%，其係依最終組成物而定。

於本發明之增韌摻合物或組成物之製造，各組份係藉由此項技藝所知之手段於用以形成可固化組成物之條件混合在一起，較佳係以液體型式。本發明之可固化環氧樹脂組成物可藉由以任何順序使此組成物之所有組份混合在一起而製造。

另外，本發明之可固化樹脂組成物可藉由製造包含環氧樹脂組份及嵌段共聚物之第一組成物；及包含固化劑組份之第二組成物而製造。用於製造樹脂組成物之所有其它組份可存在於相同組成物，或一些可存在於第一組成物，且一些係於第二組成物。然後，第一組成物與第二組成物混合形成可固化樹脂組成物。然後，可固化樹脂組成物混合物被固化產生環氧樹脂熱固材料。較佳地，可固化樹脂組成物係溶液型式，其中，組成物之組份溶於溶劑內。此溶液或清漆被用於製造層壓材料物件。

如上所述，中性溶劑可用於摻合物以促進嵌段共聚

物、環氧樹脂、固化催化劑及固化劑之均勻混合。用於本發明之較佳選擇性溶劑可包含，例如，丙酮及甲基乙基酮(MEK)。此外，其它溶劑選擇亦可被使用，只要其溶解所有組份。

5 製造本發明之改質樹脂之一實施例包含於樹脂製造步驟期間使嵌段共聚物直接併納於環氧樹脂進階反應器內。於此實施例，本發明之組成物包含，例如，使用液體環氧樹脂(諸如，雙酚-A之二縮水甘油醚)、多羥基醇(諸如，雙酚-A)，及嵌段共聚物(諸如，EO/BO二嵌段共聚物)。

10 若環氧樹脂之加工處理包含進階步驟，製造本發明之改質樹脂之另一方面包含使嵌段共聚物於進階反應前添加至反應物。

製造本發明之改質樹脂之另一另類方法包含使嵌段共聚物併納於用以固化環氧樹脂之固化劑內。

15 嵌段共聚物可以0.5 w/w%至10 w/w%(以用於層壓材料應用之固化環氧系統之配製固體含量為基準計)之濃度使用，較佳係2 w/w%與6 w/w%之間。樹脂內之嵌段共聚物濃度可被調整以於最終組成物內提供所欲濃度，或可維持較高濃度(母料)，且以未經改質之樹脂向下調整至所欲之最終
20 濃度。

處理方法之時間及溫度並不重要，但一般，組份可於10°C至60°C(較佳係20 °C至60°C，且更佳係25°C至40°C)之溫度混合足夠時間至達成完全均質化為止。

存在於組成物中之環氧樹脂、固化劑、嵌段共聚物、

固化催化劑及其它改質劑之混合物可依據產業實施之典型方法固化。固化溫度範圍一般可為 10°C 至 200°C 。此等方法包含常溫固化(例如， 20°C)至使用熱、輻射或混合能源之升高溫度固化(例如， 100°C 至 200°C)。

5 如一般所知，固化時間範圍一般可為數秒至數小時，其係依固化劑及樹脂組成物之組份而定，固化時間範圍一般可為，例如，30分鐘至24小時；較佳係1小時至4小時。可固化組成物可以一步驟或數個步驟固化，或可固化組成物可於起始固化周期後使用不同溫度或能源後固化。

10 本發明之含有聚醚嵌段共聚物之可固化環氧樹脂組成物可用於製造複合物、預浸物，或層壓材料。

一般，此間揭露之電氣層壓材料及其它複合物係自纖維質強化物及以本發明嵌段共聚物改質之含環氧之基質樹脂製造。適合方法之例子可含有下列步驟：

15 (1)含環氧之組成物藉由滾動、浸漬、噴灑或其它已知技術及/或其等之組合塗敷或浸漬於基材內。基材典型上係含有，例如，玻璃纖維或紙張之機織或非機織之纖維墊材。

20 (2)經浸漬之基材藉由於足以排除環氧組成物內之溶劑及選擇性地使環氧組成物部份固化之溫度加熱而進行“B-階段”，如此，經浸漬之基材可被輕易處理。“B-階段”步驟一般係於 90°C 至 210°C 之溫度進行1分鐘至15分鐘之時間。自B-階段形成之經浸漬之基材稱為“預浸物”。溫度最普遍地對於複合物係 100°C ，且對於電氣層壓材料係 130°C 至 200°C 。

(3)若電氣層壓材料係所欲時，一或更多之預浸物片材係與一或更多之導電材料片材(諸如，銅箔)以交替層堆疊或鋪置。

(4)經鋪置之片材於高溫及高壓時壓製足夠時間，以使樹脂固化及形成層壓材料。此層合步驟之溫度一般係100°C與230°C之間，且最普遍係165°C與190°C之間。層合步驟亦可以二或更多之階段實行，諸如，第一階段係於100°C與150°C之間，且第二階段係於165°C與190°C之間。壓力一般係50 N/cm²與500 N/cm²之間。層合步驟一般係進行1分鐘至200分鐘之時間，且最普遍係45分鐘至90分鐘。層合步驟可選擇性地於較高溫度進行較短時間(諸如，於連續層合處理方法)，或於較低溫度進行較長時間(諸如，於低能壓製處理方法)。

(5)選擇性地，形成之層壓材料(例如，鍍銅之層壓材料)可藉由於高溫及周圍壓力加熱一段時間而後處理。後處理之溫度一般係係120°C與250°C之間。後處理之時間一般係30分鐘與12小時之間。

下列操作實施例係用以例示本發明，且不應被作為限制其範圍而闡釋。除非其它指示外，所有之份數及百分率係以重量計。

用於實施例之一些原料係如下：

具有約215之EEW之環氧雙酚線型酚醛樹脂(E-BPAN)。

於丙酮溶劑內之具有約180之EEW之3.6官能性之環氧

線型酚醛樹脂(ENR)(85%固體)。

具有約455之EEW及50%溴含量之溴化環氧樹脂(BER)。

DOWANOL*PMA係可購自陶氏化學公司之丙二醇單
5 甲基醚乙酸酯溶劑。

DOWANOL*PM係可購自陶氏化學公司之丙二醇單甲
基醚溶劑。丙酮係溶劑。

“PEO-PBO-PEO”代表聚(乙烯化氧)-聚(丁烯化氧)-聚
(乙烯化氧)三嵌段共聚物增韌劑。

10 “PEO-PBO”代表聚(乙烯化氧)-聚(丁烯化氧)二嵌段共
聚物增韌劑。

“PN”係具104羥基當量之酚固化劑之商標名(於
DOWANOL* PMA內之50%固體)。

“2MI”代表2-甲基咪唑。

15 “2MI溶液”代表2-甲基咪唑催化劑(於二甲基甲醯胺
(DMF)內之10%固體)。

“DMF”代表二甲基甲醯。

* 陶氏化學公司之商標

製造實施例A：製造PEO-PBO二嵌段共聚物

20 A部份：製造經催化之起始劑

二甘醇單甲基醚(979.1克；8.16莫耳)及氫氧化鉀(29.84
克；85重量%)於密閉系統反應容器內混合。形成之混合物
加熱至110°C，且於真空下汽提移除反應形成之水(<500
ppm)。

B部份：製造丁烯化氧聚合物

上述A部份製造之經催化之起始劑(123.9克；約1莫耳之二甘醇單甲基醚)加熱至120°C。丁烯化氧(BO)(5355克；74.38莫耳)緩慢饋至反應器內，而使反應溫度維持於120°C。於完成添加BO至反應器後，混合物被消化至反應器內之壓力不再減少為止。一部份之反應混合物移除，於反應器內留下3052克之產物。更多之BO(1585克；22.01莫耳)係以使反應溫度維持120°C之速率緩慢添加。當完成添加BO至反應器時，混合物再次被消化至壓力持平為止。

10 C部份：製造最終之丁烯化氧-乙烯化氧嵌段共聚物

乙烯化氧(EO)(1830克；41.59)被添慢添加至上述B部份製造之丁烯化氧嵌段聚合物(4016克)，而使反應溫度維持120°C。當完成添加EO至反應器時，混合物被消化至壓力持平為止。然後，足夠之冰醋酸添加至混合物使混合物之pH達6-7(ASTM E70-90)。然後，產物經由轉移管線轉移至貯存容器，同時使產物溫度維持高於50°C以避免產物於轉移管線內固化。最終產物(PEO-PBO嵌段共聚物)具有5397之數平均分子量，其係藉由聚合物OH端基之滴定而測定(ASTM D 4274-94，方法D)。

20 製造實施例B：製造PEO-PBO-PEO三嵌段共聚物

用以製造用於上述製造實施例A之PEO-PBO二嵌段共聚物之基本程序被用於此實施例以製造PEO-PBO-PEO三嵌段共聚物，但具下列改變。最終PEO-PBO-PEO產物含有下列起始劑/單體之莫耳比例：

1 莫耳之丙二醇/56莫耳之丁烯化氧/62莫耳之乙烯化氧

A部份：製造經催化之起始劑

丙二醇被使用以替代DOWANOL PM。此外，KOH水溶液(46重量%固體)被使用。水性KOH係以產生9重量%之最終催化劑濃度之量添加至反應器。水未自反應產物移除。

B部份：製造丁烯化氧聚合物

丁烯化氧係以二批次添加。BO之量被調整以使中間之丁烯化氧嵌段具有約1000之數平均分子量(Mn)。當消化完全時，更多之水性KOH(46重量%)添加至反應器，以使最終之催化劑濃度約1重量%。水於真空下自反應產物移除；然後，額外之BO添加至反應器產生最終之丁烯化氧聚合物。最終之丁烯化氧聚合物具有約3500之數平均分子量。

C部份：製造最終之PEO-PBO-PEO三嵌段共聚物

為獲得液體產物，乙烯化氧及丁烯化氧之混合物(80/20重量%)添加至上述B部份製造之丁烯化氧。於此步驟併納小量丁烯化氧助於中斷PEO結晶及形成固體之趨勢。添加混合物之量被調整以使最終之三嵌段具有約6800克/莫耳之數平均分子量。最終之反應混合物冷卻至60°C，然後，經由矽酸鎂床中和產生最終之PEO-PBO-PEO三嵌段共聚物。

實施例1及2與比較例A

A部份：製造增韌之環氧溶液

增韌之環氧溶液係以如下般製造：ENR溶液(於丙酮內之85%固體)、BER、E-BPAN、DOWANOL*PMA、

DOWANOL*PM，及丙酮於室溫(25°C)摻合形成環氧樹脂混合物。然後，增韌劑(PEO-PBO-PEO(實施例1)或PEO-PBO(實施例2))添加至樹脂混合物。一混合物無增韌劑且作為對照組(比較例A)。用於此實施例之材料的量係顯示於下之第1表。

第1表

環氧樹脂溶液	比較例 A (對照組) (克)	實施例 1 PEO-PBO-PEO (克)	實施例 2 (PEO-PBO) (克)
組份			
E-BPAN	826.2	763.5	763.6
ENR	972.7	898.6	898.8
BER	1258.4	1259.8	1258.4
DOWANOL*PMA	321.8	431.4	433.6
DOWANOL*PM	95.7	129.1	128.9
Acetone	329.9	459.0	463.6
PEO-PBO-PEO		190.5	
PEO-PBO			190.54
固體%	66.94	64.7	64.7

B部份：製造電氣層壓材料清漆

清漆溶液係藉由以第2表所示之量混合下列組份而製造。溶液係於室溫混合1小時。

第2表

清漆溶液	比較例 A (對照組)	實施例 1 (PEO-PBO-PEO)	實施例 2 (PEO-PBO)
組份			
增韌之環氧溶液(如上之 A 部份所述)	3684.0	4090.0	4099.0
PN(於 DOWANOL* PMA 內之 50%固體)	2081.1	2001.0	2005.6
2MI 溶液(於 DMF 內之 10%固體)	14.07	14.89	14.63
丙酮	497.0	510.0	500.0
性質			
反應性(秒)	240	272	265

2MI溶液係藉由使2MI於DMF(二甲基甲醯胺)內以10%固體量摻合而製造。

- 為測量形成樹脂清漆溶液之反應性，10克之樹脂溶液
- 5 樣品被置於171°C之熱板表面上。樹脂溶液之反應性測量係於第2表中以膠凝所需之消逝時間報導，以秒計。

C部份：製造預浸物

- 預浸物係藉由使上述B部份製造之清漆溶液組成物置於盤內，然後使玻璃布(可購自Hexcel Schwebel之具CS 718
- 10 整理劑之7628型機織玻璃)浸漬於溶液內而製造。然後，形成之經浸漬之基材通過垂直之Litzler™中試處理器(30英呎[914公分]之350°F[177°C]之加熱爐空間，且玻璃網速度係10英呎/分[305公分/分])。每一預浸物之樹脂含量係依據IPC-L-109B, IPC-TM-650:2.3.16方法(可得自the Institute

for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Lincolnwood, Illinois, USA.)於製造預浸物之前及之後稱重10公分x 10公分之矩形玻璃布片材而測量。重量差或樹脂吸收重量除以玻璃布重量係樹脂含量之重量百分率。

5 D部份：製造層壓材料

8片上述C部份製造之每一預浸物於外層上與銅箔片材(Gould Grade 3)以交替層鋪置。為形成層壓材料，形成之鋪置多層預浸物被置於二不銹鋼板之間，插入PHI液壓機(SBR 233C型)且使用如下所述之加壓計劃壓製：

10 溫度上升：6 °F/分(10.8 °C/分)，從374 °F (190 °C)

維持時間：90分

壓力：115 psi

第3表：測試程序及結果

測試	比較例 A (對照組)	實施例 1 (PEO-PBO-PEO)	比較例 2 (PEO-PBO)
預浸物安定性 (1)[黏性， 40°C，5天]	無黏性	無黏性	無黏性
粉塵形成 ⁽²⁾ (percent)	5	2.06	1.70
預浸物外觀 ⁽³⁾	黃，平滑	暗黃，格外粗糙	黃，些微粗糙
Tg ⁽⁴⁾ [°C, DMTA]	174	171	169
Td ⁽⁵⁾ [°C, 5 重量%損失]	349.54	361.95	362.15
T260 ⁽⁶⁾ [分]	>90	>90	>90
HPCT ⁽⁷⁾ [1小 時後之濕積 吸收%]	0.12%	0.17%	0.16%
G _{IC} ⁽⁸⁾	0.287	0.339	0.377

第3表之註

- (1) 預浸物安定性：二固化之5英吋x 5英吋(12.7公分x 12.7公分)之預浸漬堆疊在一起且置於鋼板(約2公斤)下，且置於40°C之爐內5天。若預浸物層於此段時間後黏在一起，則此等層被歸類為“具黏性”。若此等層於此段時間後不黏在一起，則此等層被歸類為“無黏性”。
- (2) 粉塵形成：5英吋x 5英吋(12.7公分x 12.7公分)之預浸物件被稱重，然後，切成0.5英吋帶材，且帶材被稱重。重量差被用以計算粉塵形成之百分率(%)。
- 10 (3) 預浸物外觀：預浸物之表面及顏色之視覺描述被實行。
- (4) T_g-玻璃轉移溫度藉由依據ASTM-4065之動態機械熱分析(DMTA)測量。
- (5) T_d -熱分解係藉由熱重量分析(TGA 2950型)測量 -5重量%損失時之溫度。
- 15 (6) T-260 -脫層時間係藉由熱機械分析(TMA)測量。
- (7) “HPCT”代表高壓蒸煮器測試。於HPCT，層壓材料被曝置於15 psi飽和水蒸氣1小時，然後稱重。曝置於濕氣前後之重量差被用以計算濕氣吸收百分率。
- (8) G_{1c} -分裂韌性測試係對16層之層壓材料依據ASTM
- 20 D5528實施。

較高之G_{1c}值且結合實際上未改變之T_g、T_d，及T-260值(如上第3表所示)證明實施例1及2之樹脂的確被增韌且熱性質不被犧牲。此等實施例之結果亦指示增韌劑真的使層壓材料增韌且不會簡單地作為塑化劑。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種可固化之層壓材料環氧樹脂清漆組成物，包含

(a)環氧樹脂；

5 (b)兩親媒性嵌段共聚物，含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段；其中，該不可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構；如此，當該環氧樹脂組成物固化時，形成之固化層壓材料環氧樹脂組成物之韌性被增加；

(c)固化劑；及

10 (d)固化催化劑。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物係含有至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段之兩親媒性聚醚嵌段共聚物；其中，該不可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構，惟該不可互混之嵌段區段之聚醚結構含有至少一或更多之具有至少四個碳原子之烯化氧單體單元。

15

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物係含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段之兩親媒性聚醚嵌段共聚物；其中，該可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構。

20

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物係選自二嵌段、線性三嵌段、線性四嵌段、更高等級之多嵌段結構、分支之嵌段結構；或星形之嵌段結構所組成之族群。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該可互混之嵌段區段含有聚乙烯化氧嵌段、丙烯化氧嵌段，或聚(乙烯化氧-共-丙烯化氧)嵌段；且該不可互混之嵌段區段含有聚丁烯化氧嵌段、聚己烯化氧嵌段，或聚十二烯化氧嵌段。
- 5 6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物之至少一該可互混之區段係聚(乙烯化氧)；且該兩親媒性嵌段共聚物之至少一該不可互混之區段係聚(丁烯化氧)。
- 10 7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物係聚(乙烯化氧)-聚(丁烯化氧)或聚(乙烯化氧)-聚(丁烯化氧)-聚(乙烯化氧)。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物具有1000至30,000之分子量。
- 15 9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物之該可互混之區段對該兩親媒性嵌段共聚物之該不可互混之區段之比例係10:1至1:10。
10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該兩親媒性嵌段共聚物係以該組成物重量計為0.1重量%至30重量%之量存在。
- 20 11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂係選自多羥基醇之聚縮水甘油醚、多羥基酚之聚縮水甘油醚、聚縮水甘油基胺、聚縮水甘油基醯胺、聚縮水甘油基醯亞胺、聚縮水甘油基海音、聚縮水甘油基硫醚、環氧化脂肪酸或乾燥油、環氧化聚烯烴、環氧化二不飽和

酸酯、環氧化不飽和聚酯，及其等之混合物所組成之族群。

12. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂係多羥基醇之縮水甘油基聚醚或多羥基酚之縮水甘油基聚醚。

13. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂係選自3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己基羧酸酯；1,2-環氧-4-乙烯基環己烷；雙(7-氧雜雙環[4.1.0]庚-3-基甲基)己烷二酸酯；3,4-環氧環己烷羧酸酯甲基酯；及其等之混合物所組成之族群。

14. 如申請專利範圍第1項之組成物，包含與該環氧不可互混之嵌段區段相同組成之同聚物。

15. 如申請專利範圍第1項之組成物，包含與該環氧可互混之嵌段區段相同組成之同聚物。

16. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂具有150至3000之環氧化物當量。

17. 如申請專利範圍第1項之組成物，具有阻燃性質。

18. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂係溴化環氧樹脂。

19. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該環氧樹脂係含磷元素之環氧樹脂。

20. 一種製造可固化層壓材料環氧樹脂組成物之方法，包含混合

(a)環氧樹脂；

(b)兩親媒性嵌段共聚物，含有至少一環氧樹脂可互混之嵌段區段及至少一環氧樹脂不可互混之嵌段區段；其中，該不可互混之嵌段區段包含至少一聚醚結構，惟該不可互混之嵌段區段之該聚醚結構含有至少一或更多之具有至少四個碳原子之烯化氧單體單元；如此，當該環氧樹脂組成物固化時，形成之固化環氧樹脂組成物之韌性被增加；

(c)固化劑；及

(d)固化催化劑。

21. 一種製造經固化的層壓材料之方法，包含：

10 (I)使強化基材以依據申請專利範圍第20項之方法製造的可固化層壓材料組成物浸漬；

(II)使具該組成物之經浸漬之基材於足以固化該層壓材料組成物之溫度下加熱。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中，該強化基材係機
15 織之玻璃纖維布。

23. 一種層壓材料，其係藉由申請專利範圍第21項之方法製造。

24. 一種預浸物，其係藉由使強化基材以依據申請專利範圍第20項之方法製造的可固化層壓材料組成物浸漬而製
20 造。

25. 一種層壓材料，其係由申請專利範圍第1項之可固化組成物製造。