

申請日期	83.05.19
案 號	83104554
類 別	(ofL 5/68)

修正 86.5.13補充

A4

C46年5月修正頁

311924

Int. Cl⁶

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	能量可熟化之氰酸酯 / 乙烯不飽和組合物 及聚合組合物之製法
	英 文	"ENERGY-CURABLE CYANATE/ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PREPARING POLYMERIZED COMPOSITIONS"
二、發明 人	姓 名	1. 福瑞·波易列·馬克米克 2. 大維·鍾·達思 3. 伊雷亞·格洛迪休 4. 麥可·安卓·克洛普 5. 麥可·克斯草·帕拉索托 6. 美維爾·理查·瓦德·夏雲
	國 籍	均 美 國
三、申請人	住、居所	均 美 國 均 美 國 明 尼 蘇 答 州 聖 保 羅 市 3M 中 心
	姓 名 (名稱)	美商孟尼蘇泰礦務及製造公司
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美 國 明 尼 蘇 答 州 聖 保 羅 市 3M 中 心
三、申請人	代 表 人 姓 名	蓋瑞·萊·格瑞斯渥德

- 1 -

311924

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1993.6.16 案號：08/078981，☐有 ☐無主張優先權

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

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明係關聚合型混合物與其先質等，及含聚合的乙烯型不飽和單體與多氟尿酸酯組合的可熟化聚合型混合物之製法。另一方面、發表含本發明組合物的物件。聚合型混合物舉例適用於需要高功效之用途如高溫度性能；在複合物特別如建築複合物中；結構膠黏劑；振動減震材料；電子用途如印刷線路板，半導體囊封劑及電子膠黏劑；光電阻；注射模塑及預浸物；護層；堅韌的自承膜，與高效結合劑。

發明之背景

工業上不斷追求較輕，更強及更能耐的材料用以取代今日所用之物質。氟酸酯樹脂以其熱安定性、化學惰性、溶劑抗性及電性質著稱。因此、發現要求高功效材料之用途日增，例如建築組合物、印刷線路板、半導體囊封劑、結構膠黏劑，注射模塑及預浸物及高效結合劑。氟酸酯樹脂之高功能特徵為其脆性抵銷。為推展其實利曾從事研究使此等材料堅韌。

處理可熟化的含氟酸酯單體 / 與乙烯型不飽和單體組合物之專利包括例如US專利4,600,760，4,116,946及4,383,903等號。氟酸酯熟化用觸媒為金屬鹽類如辛酸鋅、環烷酸鈷或某些胺類。

氟酸酯樹脂係由多官能氟酸酯單體製成。US專利5,215,860號內曾說明用一有機金屬化合物作氟酸酯樹脂熟化之熱與 / 或光觸媒。

五、發明說明(2)

已知在自由基熱化中利用光活性有機金屬過渡金屬羰基複體聯合有機化合物如有機鹵化合物(H.M. Wagner and M.D. Purbrick, J. Photographic Sci. 1981, 29, 230)及接收電子的烯烴(C. H. Bamford and S. U. Mullik, J. Chem. Soc. Faraday I, 1976, 72, 368)。舉例苯三羰基鉻與 CCl_4 曾用以光聚合異丁烯酸甲酯(C. H. Bamford & K. G. Al-Lamee, J. Chem. Soc. Faraday I, 1984, 80, 2175)及苯乙烯(C. H. Bamford & K. G. Al-Lamee, J. Chem. Soc. Faraday I, 1984, 80, 2187)；二案中活性引發物經證明為 CCl_3 基，無 CCl_4 存在時甚少或全不發生熱化。

Gatechair等(US專利4,707,432號)曾表現某些陽離子型有機金屬絡鹽如二茂絡鐵季鹽與 α -分裂的光引發劑如苯乙酮之組合為自由基聚合反應之有效光引發系統。DeVoe與Palazzotto(EPO出版物0 344 911 A2號)進一步證明某些陽離子型有機金屬絡鹽本身為丙烯型聚合反應之有效光引發劑。

氰酸酯樹脂曾經建議作振動減震用。US專利4,223,073號說明在"高溫減震"複合物內使用多氰尿酸酯。此等為單組份系統因氰酸酯基為所含的唯一可聚合基；因此甚少可能對熱化樹脂的形態控制。此外，"高溫減震"似乎指 100°C 左右之溫度。日本專利申請案4,202,316，4,202,353及4,202,354皆說明振動減震材料含預製的不飽和聚酯類及氰酸酯單體。

五、發明說明(3)

US專利3,833,404號發表一種作振動部分減震的裝置內用黏彈性層，此層為互相貫穿的聚合物網路(IPN)。IPN係連續地製得，其中第一組份於第二組份不存在時熟化，然後藉膨脹或混合二組份成膠乳而加入。

根據氰化酯成分以有機金屬觸媒熟化之電子膠黏劑已在US專利5,143,785號中說明。氰酸酯類與預製的熱塑性聚合物、導體粒子、觸媒及偶聯劑在溶劑如四氫呋喃內混合，較佳塗覆於一釋放墊上製成膠黏膜。

發明之概要

本發明提供一種物質組合物包括含1至99重量%第一單體及其引發劑與99至1重量%第二單體及其引發劑之可聚合的混合物；第一單體為(1)至少一種乙烯型不飽和單體或(2)至少一種氰酸酯單體的二者之一；第二單體係(1)或(2)未選作第一單體之成員；其中氰酸酯單體之熟化劑係一含過渡金屬的有機金屬化合物而乙烯型不飽和單體的熟化劑為一產生自由基的熟化劑或一含過渡金屬的有機金屬化合物，此組合物能製備一種含半相分離形態之互相貫穿網路。熟化劑的獨特組合意外地提供熟化的混合物以此期望之形態。利用二種以上各別地部分聚合的乙烯型不飽和單體能有效製得所求形態。

兩種單體的熟化劑可各別經加熱或光化學地激活。

另一方面、提供控制組份熟化程度及從而控制熟化組合物的形態以及性質之處理方法。聚合物先質可用連續的或同時熟化方法熟化。

五、發明說明(4)

根據本發明亦能製備塗覆物件，將所述的一種能量可聚合的混合物塗覆於底質之至少一面上，然後施加能量（蒸發一切溶劑後）於物件使塗層聚合。

同樣本發明提供成形物件，因而本發明的可聚合混合物可經例如澆注、模塑、擠製或注塑，然後施加能量引發聚合作用而得熟化的成形物件。

又一方面、發表含本發明組合物的熟化物件。

舉例，此等組合物適用於須要高功效的用途如高溫度性能至 350°C 以上；在複合物特別如建築複合物中；結構膠黏劑；光可界定的膠黏劑；振動減震材料；電子用途如印刷線路板，半導體囊封劑及電子膠黏劑；注射模塑及預浸物；及高效結合劑等。

使本發明可聚合的組合物經由施加熱或光式或其任何組合式之足夠能量接受連續或同時引發程序、活化的熟化劑（暴露於能量、較佳為光之前）能催化氰酸酯三聚作用並引發自由基聚合反應。雖知某些有機金屬引發劑能光引發二種聚合反應，使用自由基反應之各別自由基引發劑可係一種更有效方法。

另一方面、本發明提供一種振動減震拘束層結構乃一或多種硬底質與一或多層硬據本發明的堅韌聚合型混合物之疊層以減震設備或結構的組份部品的振動。拘束層結構係振動減震所須固體物件之整體部份或用機械的或膠黏的措施附加者。此等結構包括：

A. 一種堅硬底質，為宜具剛性（相對不銹鋼）至少0.40之

五、發明說明(5)

任何網構或片使其回應內在或外來所施之力共振，及

B. 一層黏彈性聚合物及一自聚合的乙烯型不飽和單與氰酸酯單體衍生的聚合型網絡，以致所得的拘束層結構有經 Seiko DMS 110 流性計用 20 mm 彎曲夾具評估在 -50 與 400℃ 溫度範圍及頻率範圍 0.01 至 100,000 Hz 內 $\tan \delta$ 即複合物損耗因數大於或等於 0.04。

又一方面、本發明提供可熟化的感壓膠黏劑 (PSAs) 組合物。組合物乙烯型不飽和組份之熟化可藉光化學或加熱方式完成而不甚影響氰酸酯單體，因而氰酸酯組份保持能熟固。部品可藉此等成分的黏性結合而後熟化可以後繼熟化的氰酸酯組份。組合物提供感壓膠黏劑典型的易用及新鮮強度與單純 PSA 材料無法達到之極高結合強度。

另一方面、提供電子膠黏材料適供直接小片附著及鬆緊電路接合。此等為 100% 固體組合物，不含任何處理溶劑或溶劑保留物。電子膠黏劑可含導電粒子製作電導膠黏劑。膠黏劑可視用途而膠黏或不黏著。

另一方面、本發明聚合型混合物提供光能界定的組合物。感光成分透過攝影罩曝光能使此等組合物塗覆成光罩影像花樣製成光電阻。光電阻可係一膠黏劑隨後施加熱與 / 或壓力結合於各種材料上。以高析像度放置膠黏塗層於底質的特定區上之能力可大為簡化靠表面安裝技術的電子設備製造。光電阻亦可作用成銲接罩或具花樣的介電層用以界定微電子線路。

尚有另一方面、可熟化的組合物含至少一種乙烯型不飽

五、發明說明 (6)

單體及作引發劑的某些有機金屬中和化合物。此等組合物適用於圖表技術及須要改進熱化組合物電阻性之處。

以往技術未指導而本發明中指示者為於乙烯型不飽和單體存在中用含過渡金屬的有機金屬化合物及自由基發生劑供同時或後續熱化氰酸酯單體以製備因其能控制地開發之具獨特形態的聚合型混合物。技術上需要有效的高溫振動減震材料如本發明聚合型混合物所製者。

靠本發明組合物解決的問題包括：

不必要溶劑；

熱化樹脂的形態能靠處理條件及選擇單體組合再現地控制；

與氰酸酯樹脂組合得到含丙烯酸酯組合物之顯著高溫安定性；

獲得優良黏著性於聚醯亞胺膜；

獨特地廣範圍溫度與頻率，其間氰酸酯／乙烯型不飽和組合物適供振動減震用；

個別的氰酸酯／乙烯型不飽和組合物能有其間適供振動減震的空前廣大溫度及頻率範圍；

對金屬、尤其對鋼具優良黏著性；

氰酸酯／乙烯型不飽和組合物可經光及熱法混合熱化。

本申請書內：

"催化有效量"意指完成聚合反應至少到使組合物黏度上升程度之足夠量；

五、發明說明(7)

"熟化"與"聚合"能交換使用以指示一化學反應中許多相對簡單的分子結合形成鉅分子；

"氰酸物單體"與"氰酸酯單體"可交換用以指出化學物質中(通常單體或齊聚物)至少一個-OCN基經氧原子結合於有機基R形成至少一個R-OCN鍵；因具商品可得性及生成完善聚合成分之故以至少二個-OCN基者為佳；

"能量誘導的熟化"意謂以電磁輻射(紫外及能見的)、電子束、及熱(紅外及熱)等方式中任一方式或其任何組合及依任何順序之熟化；

"乙烯型不飽和的"意指一種有機化合物含至少一項碳-碳重鍵，在暴露於自由基時反應生成烴鍵；

"基"或"化合物"或"配基"或"單體"或"聚合物"意指化學物種類能容許取代作用或者可被不干擾所須產物的傳統取代基取代者；例如取代基能係烷基、烷氧基、芳基、鹵素、氨基、硝基等；

"有機金屬化合物"意指一種化學物質(離子型鹽或中和化合物)其中有機基之至少一個碳原子連接於過渡金屬原子("Basic Inorganic Chemistry", F.A. Cotton, G. Wilkinson, Wiley, New York, 1976, p. 497)；

"IPN"係指互相貫穿的聚合物網絡，其中全部組份交聯而物理地連鎖，並指半互相貫穿的聚合物的網絡其中僅部分組份交聯者；

"部分聚合的漿"及"漿"意指一種組合物含至少一種部分聚合的單體；及

五、發明說明(8)

"輻射敏感的"意謂能由光輻射(UV與可見的)或電子束聚合或交聯的。

不願受理論約束、吾人主張本發明的組合物以二聚合物之高度混合製成多相材料。混合可產生互相貫穿的聚合物網絡、半IPN或各種定義大小的相分離形態。多相結構相信能提供改進韌性及增加強度。發明的組合物形態可藉單體、熟化劑及處理條件之選擇控制。

圖之簡述

附圖中圖1為本發明之透射電子顯微照相表現一種半相分離的形態。

本發明較佳具體例之詳細發表

本發明在一較佳具體例中提供一種可聚合的組合物，含10至30重量%範圍(較佳60至40重量%範圍)內之至少一種氰酸酯單體及其一種有機金屬熟化劑，與30至70重量%(較佳40至60重量%)範圍內的至少一種自由基可聚合的乙烯型不飽和單體及其一種熟化劑。氰酸酯單體之熟化劑及自由基可聚合的乙烯型不飽和單體之熟化劑可分別經熱或光化學地活化。氰酸酯單體之熟化劑含一種過渡金屬的有機金屬化合物，有結構



其中 L^1 代表無、或1至12個貢獻 π -電子的配基，能係自無環及杯狀不飽和化合物與基及破環芳屬與雜環芳屬化合物等中選出之相同或不同者，各能貢獻2至24個 π -電子予M之價電子層，例如乙烯、乙炔、環己二烯， η^3 -丙

五、發明說明(9)

烯基、 η^5 -環丙二烯基或苯；

L^2 代表無、或1至24個能係相同或不同，貢獻偶數 σ -電子之配基，能選自一-、二-、及三-配位基之配基，各捐輸2、4、或6個 σ -電子予M之價電子層，例如一氧化碳、三苯基膦、乙腈、或2,4-戊二酮；

L^3 代表無、或1至12個能係相同或不同的配基，各貢獻不超過一個 σ -電子至每M之每價電子層，例如烷基、乙烯基、 η^1 -烯丙基、三甲基甲矽烷基、乙醯基、甲苯磺醯基、或三苯基甲錫烷基；

M代表1至6個自週期表IVB、VB、VIB、VIIB及VIII族通稱作過渡金屬)元素中選出的相同或不同金屬原子，例如Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt等；

e係有0、1或2值的整數，使化合物之有機金屬部分呈中性、陽離子性或二陽離子性；

各X係由有機磺酸酯、鹵化金屬或準金屬、或烷化的或芳化的金屬或準金屬如硼酸四烷酯或硼酸四芳酯等供應，或其中X有 DZ_γ 式者，其中D為元素週期表IB至VIII族/中一金屬或IIA至VA族中之一金屬或準金屬，Z係一鹵素原子，而 γ 為有1至6值的整數。金屬宜係銅、鋅、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷或鎳，準金屬宜係硼、鋁、銻、錫、砷、及磷。較佳鹵素Z為氯或氟。適當陰離子之範例為

BF_4^- 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 SbF_6OH^- 、
 $SbCl_6^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、 SbF_6^-

五、發明說明(10)

、及 AlF_6^- 。較佳陰離子係 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 、 AsF_6^- 、與 SbCl_6^- ；及

f 為 0、1 或 2 之整數，須要此陰離子數以平衡式 I 結構之有機金屬部分上的電荷 e 。

附帶條件有機金屬化合物含至少一個過渡金屬-碳鍵；又附帶條件選擇 L^1 、 L^2 、 L^3 、 M 、 e 、 X 與 f 使達到穩定配列。

根據式 I 的較佳有機金屬化合物為： $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ， $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ， $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ， $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ ， $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ， $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]_2$ ， $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ， $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ， $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3$ ， $(\text{CO})_5\text{MnSnPh}_3$ ， $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Fe}(1+)\text{PF}_6(-1)$ ， $(\eta^5\text{-苯})\text{CpFe}(1+)\text{PF}_6(-1)$ ， $(\eta^5\text{-苯})\text{CpFe}(1+)\text{PF}_6(1-)$ ， $(\eta^5\text{-苯})\text{CpFe}(1+)\text{BF}_4(1-)$ ，雙 $(\eta^5\text{-苯})\text{Fe}(2+)\text{SbF}_6(1-)$ ， $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ， $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ， $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ， $[(p\text{-纖維花烴})\text{RuCl}_2]_2$ ， $(\eta^5\text{-苯})\text{Cr}(\text{CO})_3$ ，其中：

Me 為甲基；

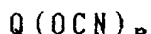
Ph 係苯基；

Cp 為 η^5 -環戊二烯基；

Cp^* 係 η^5 -五甲基環戊二烯基；及

MeCp 為 η^5 -甲基環戊二烯基。

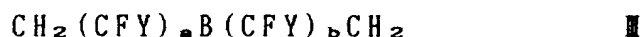
能用本發明熟化劑聚合的氰酸酯單體含至少二-OCN基，係具如下通式 II 者：



II

五、發明說明(11)

其中 p 可係自 2 至 7 整數，又其中 Q 含 (1) 與 (2) 中的至少一項：(1) 含 5 至 30 個碳原子的二 -、三 - 或四 - 價芳烴基，其中 1) 隨意包括至少一種 1 至 5 個脂屬或多環脂屬二價烴基含 7 至 20 個碳原子及 1 至 10 個自包括非過氧化型氧、硫、非膦基磷、非胺基氮、鹵素、矽等一群中選出的雜原子，及 2) 相當於下式 III 有 3 至 12,500 個碳原子與 5 至 25,000 氟原子的二價氟碳基：



其中 B 係 1) 碳 - 碳鍵，其例內 a 為 1 至 30 之整數而 b 係零，或 2) B 係 $[(\text{CFY})_d\text{O}(\text{CFY})_e]_w$ ，其例內 a 與 b 為零，d 及 e 係 1 至 30 整數而 w 為 1 至 20 整數，或 3) B 係 $(\text{OCF}_2-\text{CFY})_g\text{O}(\text{CFY})_h\text{O}(\text{CFY}-\text{CF}_2\text{O})_i$ ，其例內 a 與 b 係 1，h 為 1 至 10 整數，而 g 及 i 係 1 至 100 整數，或 4) B 係 $[(\text{CF}_2\text{CH}_2)_j(\text{CF}_2-\text{CFY})_k]_m$ ，其例內 a 與 b 為 1 至 10 整數，j 及 k 係整數，其 j/k 比為 1/1 至 1/10，m 係 1 至 100 整數而 (CF_2CH_2) 及 (CF_2CFY) 為隨機分配單位；又其中 Y 係氟或 1 至 10 個碳原子之全氟烷基。

本發明實務中較佳用氟酸酯單體之組合，此項組合包含一或多個式 II 氟酸酯其中 p 為 2 至 7 整數與隨意一或多個單官能氟酸酯（例如式 II 內 p=1 者）。氟酸酯之實例如下：氟醯苯，4-氟醯聯苯，1,3-及 1,4-二氟醯基苯，2,4-二甲-1,3-二氟醯基苯，4-氯-1,3-二氟醯基苯，1,3,5-三氟醯苯，2,2'-或 4,4'-二氟醯基聯苯，3,3',5,5'-四甲-4,4'-二氟醯基聯苯，1,3-，1,4-，1,5-，1,6-，1,8-

五、發明說明 (12)

2,6-,或2,7-二氯醌基苯,雙(4-氯醌基)基甲烷,雙(3-氯-4-氯醌基)基甲烷,2,2-雙(4-氯醌基)基丙烷,1,1,1-三個(4-氯醌基)基乙烷,1,1-雙(4-氯醌基)基乙烷,2,2-雙(3,5-二溴-4-氯醌基)基丙烷,雙(4-氯醌基)基醚,雙(4-氯醌基)基硫醚,雙(4-氯醌基)基砜,亞磷酸三(4-氯醌基)酯,及磷酸三(4-氯醌基)酯。

本質上於鹼存在中對鹵化氯活性的任何酚衍生物皆屬本發明範圍內。單體型酚衍生物包括例如稱作B-10、L-10、M-10及RTX-366的樹脂(均得自Ciba-Geigy)。技術上亦已週知氯酸酯單體能部分預聚合產生可溶性齊聚物。此等齊聚物亦可在本發明中用作氯酸酯單體。此等齊聚物可得商品如B-30™, B-50™, M-20™, M-30™, 及T-30™氯酸酯樹脂(Ciba-Geigy)。

本發明適用的乙烯型不飽和單體較佳能選自丙烯酸酯、異丁烯酸酯及能接受自由基聚合反應之乙烯酯官能化材料。特別適用為丙烯酸酯及異丁烯酸酯。可係單體及/或齊聚物如(甲代)丙烯酸酯,(甲代)丙烯醌胺,N-乙烯替吡咯烷酮及乙烯基氮雜內酯等。此等單體包括一、二或多丙烯酸酯及異丁烯酸酯如異丁烯酸甲酯,丙烯酸正丁酯,丙烯酸異辛酯,丙烯酸異冰片酯,異丁烯酸異冰片酯,丙烯酸,丙烯酸四氫糠酯,N-乙烯替己內醌胺,N-正烯替吡咯烷酮,丙烯腈,甘油二丙烯酸酯與三丙烯酸酯,乙二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,3-丙二醇二丙烯酸酯與二異丁烯酸酯,三(羥甲)基丙烷三丙烯酸酯,2-苯氧乙

五、發明說明(13)

基丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，2,2-雙[1,(3-丙烯醯氧-2-羥)]丙氧苯基丙烷，三(羥乙)基異氰尿酸酯三異丁烯酸酯；分子量平均200-500的多乙二醇之雙丙烯酸酯及雙異丁烯酸酯，一、二、及三(甲代)丙烯酸化的異氰尿酸與多(甲代)丙烯酸化的脂屬烷基(多)異氰酸酯之能共聚的混合物，及丙烯酸化的齊聚物如平均分子量在900與6000間有末端(甲代)丙烯酸酯基的多酯多元醇等。

本發明可聚合組合物的乙烯型不飽和組份可能須要交聯。特別有效作交聯劑化合物為丙烯酸酯如甘油二丙烯酸酯與三丙烯酸酯，乙二醇二丙烯酸酯，二甘醇二丙烯酸酯，三甘醇二異丁烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，1,3-丙二醇二丙烯酸酯與二異丁烯酸酯，三(羥甲)基丙烷三丙烯酸酯，1,4-環己二醇二丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯、四丙烯酸酯及四異丁烯酸酯，及平均分子量200-500的聚乙二醇之雙丙烯酸酯與雙異丁烯酸酯。

有一個 L^1 配基、1至6個 L^2 配基、無 L^3 配基及一個前述金屬M之式I有機金屬化合物(即具 $[L^1L^2M]$ 式之有機金屬化合物)而其中式I之e及f為零者意外地為本發明乙烯型不飽和單體熱化用光觸媒。範例包括 $MeCpMn(CO)_3$ ， $(C_6H_5)Cr(CO)_3$ ， $(MeC_6H_5)Cr(CO)_3$ ， $(MeOC_6H_5)Cr(CO)_3$ ， $(C_6H_5)W(CO)_3$ ， $CpMn(CO)_3$ 及 $Cp^*Mn(CO)_3$ ，其中Me、Cp、 $MeCp$ 及 Cp^* 如前說明。據技術上所知此類有機金屬化合物亦能作氰酸酯聚合反應之觸媒用。含乙烯型不飽和單體與氰酸酯單體之組合物用此獨特有機金屬化合物類作引發劑

五、發明說明(14)

能如文內註釋有助於混合聚合物網絡。

乙烯型不飽和單體聚合作用之其他有效自由基熱化劑包括有機過氧化物如過氧化苯醌與過氧化二t-丁烷，偶氮化合物如偶氮雙異丁腈(AIBN)，苯偶姻醚類如苯偶姻-異丙醚及苯偶姻-正丁醚，乙醌苯類如2,2-二乙氧基乙醌苯及2,2-二甲氧-2-苯基乙醌苯，鎔鹽類如二苯基碘鎔及三苯基鎔鹽等，縮酮類如苯偶醌二甲基縮酮，二苯甲酮，異丙基噻噸酮，4-(二甲胺基)苯甲酸乙酯，及業界技術人士所知之其他自由基熱化劑等。自由基熱化劑可光化學或熱活化。較佳熱活化的自由基熱化劑包括偶氮-t-丁烷，2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)，過氧化二t-丁烷，及1,1-二(t-丁過氧)-3,3,5-三甲基環己烷。光化學活化的自由基熱化劑較佳，其中以苯偶醌二甲基縮酮Sartomer Company之Esacure™ KB1)最好。

可能希望且在有些具體例內較佳局部預聚合至少自由基可聚合的單體中之一項或者預聚合至少氰酸酯單體之一項以助處理並促進熱化組合物的物理性質改變。

有二種方法製備乙烯型不飽和單體的局部預聚合漿即下述之A及B法。此等方法可個別或混合使用。

A 法

漿之製備係由

(1) 混合可聚合的氰酸酯及乙烯型不飽和單體與有效量的自由基引發劑(普通總單體重量之0.01至5.0%，較佳總單體重量之0.02至1.0%)；

五、發明說明(15)

(2) 施加能量於混合物以引發部分聚合反應致使 Brookfield黏度於室溫時升高到300至20,000厘泊、較佳500至4,000厘泊範圍內。較佳所施能源為UV光而自由量引發劑為光引發劑；

(3) 混合至少一種有機金屬化合物與隨意交聯劑、佐劑、雙活性單體、或安定劑等一起；及

(4) 真空下脫除可熟化的組合物中氣體除去溶解的空氣與氧。較佳脫氣完成後立即塗覆。若儲藏時應保持已脫氣的組合物不曝光。

B 法

用一種以上的(甲代)丙烯酸烷酯之混合物作乙烯型不飽和組份時製漿如下：

(1) 混合乙烯型不飽和單體與有效量之自由基引發劑(普通總單體重量0.01至5.0%，較佳總單體重量0.02至1.0%)；

(2) 施加能量於混合物以引發部分聚合反應致使 Brookfield黏度於室溫時升高到300至20,000厘泊，較佳500至4,000厘泊範圍內。較佳所施能源為UV光而自由基引發劑為光引發劑。低強度照射及冷卻減少製漿過程期間生成凝膠；

(3) 在另一容器中混合氰酸酯單體及有機金屬觸媒，隨意使用適當溶劑與/或熱；

(4) 混合(甲代)丙烯酸烷酯漿及氰酸酯混合物與一切隨意添加劑、佐劑、雙活性單體或交聯劑一起；

五、發明說明(16)

(5) 真空下脫除可熟化的組合物氣體以除去溶解的空氣或氧。較佳脫氣完成後立即塗覆。儲藏時應保持已脫氣的組合物不曝光。

較佳方法為混合二種以上的乙烯型不飽和漿，其中各漿隨使用A法或B法製備。

製備局部聚合漿有效的光引發劑包括化合物如苯偶姻醚類(如苯偶姻甲醚)，取代的苯偶姻醚類(如茴香偶姻甲醚)，取代的乙醯苯類(如2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯)，及取代的 α -乙酮醇類(如2-甲基-2-羥丙醯苯)。

本發明組合物中適用之另一群單體為作輔交聯劑的雙活性單體，即具至少一個自由基可聚合基與一種氰酸酯或氰酸酯活性官能度者。一種氰酸酯活性官能度為能進入與氰酸酯基化學反應的基。氰酸酯活性官能度之例包括氰酸酯、醇、伯胺、仲胺及硫醇基等。二活性單體包括例如丙烯酸羥乙酯、異丁烯酸羥乙酯、異丁烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、4-氰醯苯基苯乙烯、及4-氰醯(烯丙基)苯。二活性單體能含多達50重量%，較佳25重量%以下之可熟化成分。最好、組合物中無二活性單體。

有機溶劑能用以協助溶解光引發劑系統於乙烯型不飽和單體與氰酸酯單體中並作處理助劑。代表性溶劑包括極性或非極性溶劑如碳酸丙烯、二氧噻吩、甲乙酮、二氯甲烷、硝基甲烷、丙烯腈、 γ -丁內酯及1,2-二甲氧基乙烷(glyme)。亦可將光引發劑吸附於惰性載體如砂石、氧化鋁、及黏土上。

五、發明說明(17)

自由基聚合反應宜在惰性氣氛如氮、二氧化碳、氬或氫內進行。用塑膠膜覆蓋一層可聚合的混合物能獲得充分惰性氣氛；供光活性組合物用時此膜應對紫外輻射透明。組合物應保持在低光線內或較佳在空氣、真空或惰性氣體氛圍中完全黑暗以迄準備聚合反應。

熟化劑含量可在總組合物之0.01至20、較佳0.1至10重量%範圍內。

本發明亦提供一種方法供氰酸酯單體與乙烯型不飽和單體混合之聚合作用，包含步驟有：

(a) 供應至少一種氰酸酯單體與至少一種乙烯型不飽和單體；

(b) 該混合物中加催化有效量的含有機金屬化合物之氰酸酯熟化劑及催化有效量的含能產生自由基的自由基熟化劑(及混合前述組份次序之所有排列)，從而形成可聚合的混合物；及

(c) 使混合物得以聚合或加能量於混合物以實現聚合。

若分列時各步宜安排如下：

(1) 混合乙烯型不飽和單體與有效量產生自由基的熟化劑及下文第3步中所述以外之任何隨意二活性的單體；

(2) 施加能量進行聚合反應使室溫中Brookfield黏度升高到300至20,000厘泊、較佳500至4,000厘泊範圍內。或者於熱引發劑或有機金屬引發劑等存在中經部分聚合反應，或與一黏度調整劑如親水性矽石混合而提高黏度；

(3) 混合雙活性的氰酸酯單體；及

五、發明說明 (18)

(4) 混合氰酸酯單體。

有機金屬引發劑、交聯劑與額外量的自由基引發劑較佳可於第二步聚合反應後任可時間添加。引發劑可與任何組份混合。完成的改良漿可塗覆於底襯上，暴露於能量以完成聚合反應。

另一方式、製作組合物可由氰酸酯以外的全部單體與有效量的自由基引發劑混合，局部聚合以提升黏度，然後加有機金屬熱化劑、交聯劑、額外自由基引發劑與氰酸酯，再進行連續或同時的引發製程。

另一附加方法中能省略第一步，全部單體及交聯劑能與自由基引發劑及有機金屬引發劑混合，繼以連續或同時引發製法。

一具體例內較佳合併二種以上的乙烯型不飽和可聚合漿，其中各漿係用文內發表的任一種方法各別製備。加工製備高性能組合物於1至50重量%範圍內（或所含重量%高達組合物之膠凝點）之單體經預聚合成漿時有幫助。較佳預聚合1至30重量%、更佳1至15重量%之單體。

可能期望加溶劑以增溶組份而幫助處理。溶劑較佳有機溶劑用量達99重量%，但宜在0至90重量%範圍內，最好能用0至75重量%範圍內之可聚合組合物。最好可聚合的組合物內無溶劑。

通常氰酸酯單體與有機金屬觸媒之熱誘導聚合反應可於80至250℃（較佳80至150℃）進行。氰酸酯單體與含有有機金屬化合物的潛在熱化劑之輻射誘導的聚合反應就多數能量

五、發明說明(19)

可熟化的組合物言一般能在80至125℃進行，雖然能用低溫(例如25至80℃)或升溫(如125至300℃)以分別壓制聚合反應之放熱或加速聚合作用。某些例案中期望用二段熟化：低溫(如25至80℃)熟化膠凝組合物繼以高溫(例如80以上至300℃)後熟化開發組合物之最後性質。聚合反應溫度及觸媒量將視所用明確可熟化成分及聚合或熟化後產物所要求用途而變動。本發明須用熟化劑量應足夠在所須使用條件下完成單體或先質之聚合作用(即催化有效量)。此量以可熟化的組合物重量基礎計一般在約0.01至20重量%，較佳0.1至10.0重量%範圍內。

本發明輻射敏感的諸組合物能用任何輻射源包括電子束輻射及在紫外與可目視的光譜區(如約200至800 nm)內發射活性輻射的輻射源。適當輻射源包括汞汽放電燈、碳弧、鎢燈、氙燈、雷射及日光等。完成聚合作用必要的曝露量視諸項因素而定，如觸媒之認定與濃度，特定氰酸酯與乙烯型不飽和單體，曝光材料的厚度，底質型式，輻射源強度及輻射連帶的熱量等。

用技術上所知直接加熱或紅外電磁輻射的熱聚合反應可根據本發明的指示用以熟化可聚合的組合物。

藉連續照射光可聚合的組合物用光化輻射的多波長係屬本發明範圍內。較佳方法中進行光聚合作用係靠連續曝露於發射可目視光譜區內活性輻射的輻射源，繼經曝露於紫外光譜區之放射源。在目視區內隨意於照射期間或其後亦宜加熱。此外、可能希望再熱聚合如此得到的活化先質，

五、發明說明(20)

照射溫度低於其後加熱後熟化用的溫度。此等活化的先質通常可在大幅低於直接熱聚合作用所須之溫度聚合，有利在自50至110℃範圍內。此法亦使其可能以特別簡單及有效狀況控制聚合反應。

本發明範圍內包括二段聚合作用(熟化)，先照射可熟化的組合物以活化熟化劑，然後加熱熟化如此得到的活化先質。活化的組合物正常可在比直接加熱熟化溫度低50-150℃範圍內之溫度熟化。

本發明組合物中可加佐劑如溶劑、顏料、磨料顆粒、穩定劑、光安定劑、熱塑料、抗氧劑、流動劑、基礎劑、平光劑、色素、惰性填料、黏接劑、發泡劑、殺黴菌劑、殺細菌劑、界面活化劑、增韌劑、導電粒子、及業界技術人士所知的其他添加劑。可添加其預期目的之有效量。

本發明組合物較佳成液體可運用以塗覆多種底質包括金屬如鋼、鋁、銅、鎳及鋅；玻璃、紙、木材、或各種塑膠膜如聚醯亞胺、聚對酞酸乙二醇酯、增韌的聚氯乙烯、聚丙稀或聚乙烯，然後照射。透過例如光罩照射選擇地聚合塗料部分，能除去例如用溶劑洗脫未曝光部分。於是可製造繪圖技術中有用物件如印版及印刷線路等。此等方法為技術上所週知(見例如英國專利說明書第1,495,746號)。

本發明組合物能有作振動減震材料之用。振動減震材料之性質在文獻中說明。Nielsen, L.E., Mechanical Properties of Polymers, Van Nostrand Reinhold: 紐約, 1965; 162-165 頁發表具最大振動減震能力的材料在

五、發明說明 (21)

使用溫度時有切變儲存模量 G' 大於 10^7 達因 / cm^2 但小於 10^{10} 達因 / cm^2 。另外、Rosen, S.L., Functional Principles of Polymeric Materials for Practicing Engineers; Barnes and Noble, 紐約, 1971; 222-227 頁表示期望振動減震材料有儘可能的儲存模量及損耗正切二者高值。

Yerges, L.F., Sound, Noise, and Vibration Control; Van Nostrand Reinhold, 紐約 1965; 68-69 頁說明適用減震材料展現衰變速率自低達 5 至 80 dB/秒 (每秒分貝), 及自 1/2 至 20% 之臨界減震。("臨界"減震為恰好阻止振動必要的減震)。

減震材料塗敷於結構及裝置內組份部品使共振減輕, 因而減少噪音與振動疲乏。材料減震的能力係按其轉變振動為熱能的能力衡量。黏彈性材料中此點最有效玻璃-橡膠轉變溫度發生。黏彈性材料在能分散方面之效率能用測量其對定時的應力或應變之黏彈性感應評價, 特別在強制的應力波與誘導的應變波間的黏度落後量。一種材料之楊氏模量 E^* 係一複數, 由儲存與分散(或損耗)項目之和產生: $E^* = E' + iE''$ 。分散項目 E'' 為一種材料能減震或分散多少能量之衡量。切變模量 G^* 同樣定義為 $G^* = G' + iG''$ 。落後稱作 δ , 為應力與應變出相多少程度之衡量。 δ 之正切常稱作分散(或損耗)因數定義為損耗模量對儲存模量之比率: $\tan \delta = E''/E'$ 或 $\tan \delta = G''/G'$ 。黏彈性材料在玻璃轉變組織內對模量能有大能量分散貢獻, 因此有大 $\tan \delta$ 。動態

五、發明說明(22)

機械分析(DMA)試驗之結果一般以儲存模量 E' 或 G' 、損耗模量 E'' 或 G'' 及 $\tan \delta$ 等項表示。 $\tan \delta$ 係減震項目，為一振動週期間能量分散成熟對材料內儲存的最高能量比率之衡量。本發明已熟化樹脂組合物之形態由得自DMA的 $\tan \delta$ ， E' ， E'' ， G' 或 G'' 曲線之形狀反映；單相系統得一單純 $\tan \delta$ 尖峰，而多相系統可得多個或加寬的 $\tan \delta$ 尖峰。

IPNs及半IPNs等為引人的材料類，因其有自普通及廉價聚合物及單體貢獻有優越黏著性(高達至少800 g/mm²切變值)的強韌高功效材料之潛力。IPN有能力用相同起始組份經由最後IPN形態之變化製成性質與功效大不相同的材料。形態學說明微分子及巨分子結構，即在大小尺度連續上組份如何緊密地混合。控制此IPN形態的能力提供低成本之高性能聚合物。

雖不願受理論約束，相信理想的振動減震結構之彈料聚合型IPN應展現半相分離的或微非均勻相分離IPN之形態。此等材料展現聚集的分子結構，包括組合物的連續光譜，範圍自純低 T_g 均聚物至純高 T_g 均聚物。自此一材料DMA之 $\tan \delta$ 曲線將有助於表現大概跨越二種組份的均聚物玻璃態化溫度間溫度範圍之一項極寬峰。理想地用DMA以強制層模式測量的此一IPN之 $\tan \delta$ 將為橫過純高 T_g 組份的 T_g 與純低 T_g 組份者間至少20%溫度範圍測得之至少0.03。

對IPN形態的管制起自能力以控制各別單體的擴散率與

五、發明說明(23)

聚合作用，聚合作製程本身（混合次序，聚合作用次序，熟化能量，聚合反應速率，各單體聚合反應間之時間間隔等），引發劑之選擇及添加劑之使用。本發明氰酸酯組份熟化用有機金屬觸媒亦引發乙烯型不飽和單體熟化之多少程度，因此大為影響本發明微非均勻相分離的IPN之開發。

圖1為一聚合混合物之透射電子顯微相片，混合物含丙烯酸異辛酯、丙烯酸異冰片酯、氰酸酯Quatrex-7187，及作熟化劑的 $[CpFe(CO)_2]_2$ 與苯偶醌二甲基縮酮表現半相分離的IPN結構10。富於氰酸酯的聚合氰酸酯-丙烯酸酯區2之微非均勻相摻併在富丙烯酸酯的聚合丙烯酸酯-氰酸酯區4中，提供高功效性質予IPN。富氰酸酯區曾以四氧化鈦著色以加強其能見度。

須要的半相分離形態亦可詮釋為一種熟化或部分熟化的組合物，其中 $\tan \delta$ 經以強制層模式之DMA測量，在純高Tg組份與純低Tg組份之Tg間超過20%以上溫度範圍內至少為0.03。

管制IPN的形態為控制擴散及聚合反應率能力的結果。組份個別或一起的部分聚合作用供應此等速率之附加管制。管制係多重的：速率能受材料、處理及催化系統之選擇變動。材料選擇經由所選個別組份之交聯程度與Tg影響聚合組合物的黏度或剛度。黏度不同的成分對擴散與分散二種作用產生不同障礙。更改成分內低Tg丙烯酸酯的相對量亦能改變最後IPN的Tg範圍。

簡單更改其中IPN組份聚合順序之處理能大為影響速率

五、發明說明(24)

。熱化組份用能量能調整以影響速率。熱熱化能取代光活化聚合作用以改變聚合反應速度。能用處理方法調整通過各熱化引發作用間之時間量，遂可容許較大擴散度以及相分離。

選擇觸媒或引發劑及用量對聚合反應與其速度能有深厚影響。本發明熱化組合物中氰酸酯組份用的有機金屬觸媒亦引發乙烯型不飽和單體多少程度之熱化。用一種觸媒引起二種組份若干同時熱化之此種能力對本發明微非均勻相分離IPN之開發可係一主要特色。能用添加劑以遲延或加快聚合物熱化。

技術上已知若材料夾置在欲減震的物件與一較硬層如薄金屬片中間時出現減震材料之最有效用途。如此迫使當物件振動時減震材料進入剪切，比當材料僅在伸延及壓縮中作用時消散實質更多能量，此乃通稱之強制層結構。

硬底層之適宜材料有 Handbook of Tables for Applied Engineering Science, Bolz, R.E.等編，CRC Press; Cleveland, Ohio, 1974, 130 頁中定義的勁度至少 0.40 (相對於不銹鋼)。底質所須勁度藉調整其厚度變動，例如自約 25 公忽至 5 公分，視底質之模量而定。適當材料之例包括金屬如鐵、鋼、鋁、銅及其合金等；硬聚合型材料如聚苯乙烯、聚氯乙烯及聚碳酸酯；纖維強化的塑膠如玻璃纖維、陶瓷纖維、及金屬纖維強化的聚酯；與陶瓷。

含本發明黏彈性聚合型混合物的固體物件係用二法中任

五、發明說明(25)

一法製備。第一法中在釋放觀上塗覆一層可聚合的混合物，混合物聚合後轉移所得聚合型混合物層於硬底質並黏附其上遂製成強制層構造。第二法中在硬底質上直接塗覆一層可聚合的混合物，原地聚合此混合物於是亦製得強制層結構。強制層結構隨後機械地(例如用螺栓)或膠黏附著於需要振動減震的固體物件。另一方式振動減震層可係須要減震物件之整體部分例如汽車體盤或圓碟剎車觀墊組集。當固體物件後來在內部或外部施力之影響振動時固體物件內振動經減震。組合物之聚合程序可在一步內完成，或於合宜時分為時間隔離之幾步。

因黏彈性聚合物常有黏性、聚合物一般能黏附於底質而不必膠黏劑。但有時宜用薄層(如20-50 μm)之高模量膠黏劑如丙烯酸型膠黏劑或環氧膠黏劑以結合聚合物於一固體物件可係例如油盤、閥蓋或透視外殼。

本發明的振動減震材料特別有效作高溫運用及需在極廣溫度範圍間減震之用途。能用本發明單一組合物自0℃以下至300℃以上減震。

本發明氰酸酯/乙烯型不飽和組合物展現進步的熱穩定性能耐多小時暴露於260℃。有些組合物減震能力改進至300℃重複熱循環。

本發明組合物的廣闊溫度減震範圍及優秀熱穩定性使此等材料有效作汽車剎車塊用的消音器。此等用途典型必要減震自周圍溫度至約150℃連帶能耐260℃歷2小時之能力。制動期間剎車活塞的作用要求聚合型減震器限制於金屬

五、發明說明(26)

板間耐受超過 350 g/mm^2 (500 lb/in^2) 之剪切力。此等強制層幾何形狀之大量生產更必要減震材料溶液塗覆或膠帶疊層於捲成旋管狀的金屬片上。強制層減震結構宜有 T-剝離黏附力超過 90 g/mm (5 lb/in) 以抗拒此等捲繞過程期間降解。此等酷烈用途型以氰酸酯 / 丙烯酸酯組合物為佳。對中間的與最後的形態之精巧控制程度能使室溫黏彈材料有半結構重疊切力、優良熱安定性及良好 T-剝離黏附力。作剎車塊減震用由三步製法得到最佳形態；短期熱熟化後繼光熟化，並於高過起始熱熟化的溫度最後熱熟化。較佳氰酸酯樹脂為 Quatrex-7187™ (Dow chemical Co.)，較佳丙烯酸酯為丙烯酸異冰片酯漿與丙烯酸異辛酯漿的混合物，較佳熟化劑係苯偶醌二甲基縮酮與 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 。

多數用途之黏彈性聚合物層為厚度至少 0.01 mm 高至約 100 mm 之塗層，較佳 0.025 至 100 mm ，最好 0.05 至 100 mm 。塗層可用技術上所知任何方法塗敷例如用噴霧、浸入、刮刀或簾塗佈。

本發明可聚合(可熟化)的混合物能用以製備感壓膠黏劑，當塗覆在柔韌背材上時製成膠帶、或當柔韌背材具釋脫性時製成移轉膠帶。

電子用途(指電子膠黏劑)中有效的本發明膠黏劑可由有效量(較佳總組合物之 20 至 80 重量%，更佳 30 至 70 重量%，最好 40 至 60 重量%之氰酸酯單體或齊聚物、氰酸酯之熟化觸媒、有效量(較佳總組合物之 80 至 20 重量%、更佳 70 至 30 重量%及最好 60 至 40 重量%)的乙烯型不飽和單體

五、發明說明 (27)

或預聚物，一種發生自由基的熟化劑，以及各種合宜添加劑如導電粒子、熱塑性塑膠及偶聯劑等混合製造。選擇氰酸酯樹脂與乙烯型不飽和樹脂（單體或部分聚合的樹脂）之組合俾得到均勻溶液有適供塗覆作業的黏度（較佳300至20,000 cps，最佳500至4000 cps）。

有機金屬熟化劑與自由基發生劑之觸媒系統可經加熱或光化學或以任何組合激活。較佳觸媒之一經光化學激活而另一經熱激活。最好、氰酸酯熟化劑為熱活化的觸媒如 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ，其中Cp為環戊二烯基，而自由基發生劑係光活性材料如苯偶醌二甲基縮酮。膠黏劑能用標準技術塗覆於二釋放襯如聚丙烯或矽酮處理的聚酯之間，乙烯型不飽和樹脂由加熱或較佳用光線熟化而得膠黏膜其中氰酸酯部分保留作能熱固的樹脂。當膜之乙烯型不飽和樹脂組份經光化學熟化時釋放襯中至少一項務必對實現熟化所用光的波長透明。或者可將組合物塗覆在單一釋放襯上而在惰性不含氧的氣氛如氮下加熱或光化學熟化。

本發明電子膠黏劑之塗覆及處理中宜不用溶劑。視所選的樹脂可係黏性或無黏性的膠黏膜使用中放在欲黏合的表面之間例如鬆緊回路及印刷電路板等，並由加熱及施壓疊合。靠欲黏合的底質上於黏合步驟期間凸出膠黏膜（如有“隆”塊）的金屬特色可作電接觸。或者、膠黏劑能裝填導電粒子如US專利5,143,785第7欄58行至第8欄15行內說明使膜的平面中無導電可能但經膜之厚度供應電導性；此等材料稱作Z-軸膜（ZAF）。

五、發明說明 (28)

本發明中可用幾種導電粒子之任一型，根據所期用途選擇。適用粒子型之例包括敷金屬的塑膠球、固體金屬粒子、貴金屬塗覆的金屬粒子、焊劑粒子及石墨粉。粒子直徑在2-30公忽範圍內較佳，以10-20公忽直徑最佳。粒子填料以膠黏劑體積比1-25%範圍為宜，最佳範圍2-10%。

丙烯酸酯為較佳乙烯型不飽和單體，丙烯酸異辛酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸丁酯及丙烯酸四氫糖酯特別適用。因聚醯亞胺鬆緊電路在電子工業上極為重要，對聚醯亞胺之黏附力係屬必要。因此附加要求摻併含鹼性或含氮官能度的丙烯酸酯如二甲基丙烯酸醯胺、N-乙烯替己內醯胺、N-異丁氧甲替丙烯酸醯胺、環己基馬來醯亞胺、及N-特丁替丙烯酸醯胺鹽於電子膠黏劑組合物內以促進黏附於聚醯亞胺底質。亦可期望摻併二或多官能的丙烯酸酯如1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯CN 962™(來自Sartomer Co.)，胺基甲酸酯異丁烯酸酯CN 974™(來自Sartomer Co.)，及環氧丙烯酸酯CN 104™(來自Sartomer Co.)以局部交聯組合物之丙烯酸酯部分。適用的氰酸酯樹脂前已說明。較佳氰酸酯樹脂包括B-30™，M-20™，RTX-366™，PT-30及Quatrex-7187™。膠黏劑配方可決定其性質。舉例當氰酸酯單體與多官能乙烯型不飽和單體的合併量在總單體含量之20至70重量%範圍內時，形成的鍵可經熱與溶劑處理脫鍵而不損害電子組份。部品隨後可再結合而恢復電聯接。較高濃度的氰酸酯單體產生

五、發明說明(29)

永久(即不能再加工)接合。接合較佳能再加工俾使氰酸酯單體與多官能乙烯型不飽和單體的合併量在30至60重量%範圍內。

其他添加物可因其期望目的加入，如偶聯劑、惰性填料及熱塑性樹脂等，通常用量最高50重量%。

由於本發明組合物之乙烯型不飽和部分能與氰酸酯部分實質上獨自熟化，可能以此等組合物製備可熟化的感壓膠黏劑。製備可熟化的感壓膠黏劑時丙烯酸酯特別適用作乙烯型不飽和單體。擇選乙烯型不飽和單體及氰酸酯單體使乙烯型不飽和單體熟化後得到黏性膜。亦能用無黏性膜祇要其在升高溫度時變成黏性遂能施用於欲黏合的表面上。膜能自由保持、塗覆在釋放襯上、或塗覆於背材如紙、布、聚合物或金屬上。於是可用以黏合二種底質於一起靠組合物之PSA性質，過後施加能量較佳加熱，熟化氰酸酯部分製成比含未熟化的氰酸酯樹脂之接合強度更高的接合。此等組合物貢獻PSA之方便而最後產生不能自標準PSA典型獲得的極高結合強度。本發明可熟化的PSA組合物內特別有效的丙烯酸酯及氰酸酯前/已說明。可熟化的PSA組合物可含5-95%氰酸酯單體與95-5%丙烯酸酯單體。較佳組合物含20-80%重量氰酸酯及80-20%丙烯酸酯，最佳組合物含35-65%重量氰酸酯與65-35%丙烯酸酯。

另一方法中氰酸酯/乙烯型不飽和組合物可經各種標準塗覆技術作塗料塗敷於第一底質上然後熟化。乙烯型不飽和組份於是暴露於成熟或光、較佳光式的能量經熟化產生

五、發明說明(30)

可熟化的 PSA 塗層。第一底質隨後經可熟化的 PSA 黏合於第二底質，然後施熱及加壓製成結合的物件。較佳可熟化的 PSA 在室溫(15-35℃)塗敷於第一底質上，但可用較低及較高溫度。可熟化的 PSA 之氰酸酯組份的較佳熟化溫度範圍係自約 20℃ 至 300℃，較佳範圍 30-200℃，最佳範圍 40-150℃。較低熟化溫度常須比較高溫度更長的熟化時間而熟化時間範圍自數秒鐘至幾天。舉例結合鬆緊回路時須要在 150-200℃ 時 5-20 秒之接合時間，而接合汽車體盤於框架時在 120℃ 可接受 30 分鐘之接合時間。

本發明組合物能通過罩曝露於光化輻射製造有圖案的塗料以光熟化組合物之一或二種組份。作花樣膠黏劑用時希望僅光熟化一種組份以產生影像；膠黏劑塗覆的底質放置與第二件作品接觸時然後較佳熱熟化此第二組份。以此方式可僅在欲接合的底質區塗敷膠黏劑，避免由於膠黏劑位置不正之可能損害。

作光電阻、焊罩、印刷板、保護塗料或印刷線路圖例如須用非 PSA 塗料時可能要求二種組份均能光激活。透過光罩曝光使乙烯型不飽和單體熟化同時活化曝光區內氰酸酯觸媒。隨後用烘箱加熱於 50 與 250℃ 間、較佳 80-150℃ 溫度熟化氰酸酯。或者、透過光罩於升溫(如上)照射已塗覆的底質，於是同時發生二種組份熟化。

以上所有情況中影像的塗層以適當溶劑如甲醇、乙醇、異丙醇、甲乙酮、環己酮、甲苯、四氫呋喃、或醋酸乙酯、或其混合物等洗滌顯影。顯影的塗層能就此使用或經加

五、發明說明 (31)

熱至比定影所須大致稍高的溫度使其後熟化，範圍自 50-300℃，較佳 100-200℃。

本發明之目的及優點進一步用以下實例說明，惟此等實例內列舉的特別材料及其用量以及其他條件與細節應不解釋為不適當限制本發明。

實例中 Me=甲基，Ph=苯基，Cp=環戊二烯基，Mes=苯。

全部漿液除非另外陳述，係由添加 0.05% 重量 KB-1 於單體並暴露於 350 nm UV 光製得。製漿設備容許不攪拌及旋轉連同 N₂ 沖洗冒泡通過混合物。UV 光放置離瓶的中心軸 20.3 cm (8 吋)，試驗證明在此距離之光能量為 67 mJ/cm²min。漿之 Brookfield 黏度自 1000 至 3000 cps。

實例

實例 1:

1 份 Quatrex-7187™ 氰酸酯樹脂 (Dow Chemical) 與 1 份丙烯酸異冰片酯 (Sartomer Co.) 漿及 1 份丙烯酸異辛酯 (Sartomer Co.) 混合得儲備樹脂 A。依下表 I 指示加氰酸酯觸媒及自由基觸媒於小份儲備樹脂 A 內。每小份用 Meyer 棒 (#28) 塗覆 0.025 mm 厚於鋼片 152 x 51 x 0.23 mm 上，將片切成 51 x 9.5 mm 的試片。放置第二 51 x 9.5 mm 鋼片於試片上，用二紙夾夾住夾心結構。鋼片於 105℃ 熟化 2 分鐘後立即於 180℃ 繼續 10 分鐘。所得熟化的強制層試樣經動態機械分析 (DMA) 以 Seiko Instruments DMS 110 電流計用 20 mm 撓性裝置之撓曲模式分析。試樣以 5℃ / 分自室溫躍升至 300℃ 並以冷 N₂ 氣驟冷在電流計內處理四次。第

五、發明說明 (32)

4 次作業中 $\tan \delta$ 尖峰之溫度範圍在 0.06 值以上認係試樣有效振動減震能力之衡量。數據表現於下表 I。

表 I 振動減震數據 (DMA)				
試樣	有機金屬 ^a 或傳統 氰酸酯觸媒	自由基 ^b 觸媒	減震範圍 ^c 起 / 迄	範圍
1	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	VR-110 ^(d)	1/277	276
2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{SbF}_6$	VR-160 ^(e)	198/236	38
3	$[(\text{Mes})_2\text{Fe}][\text{SbF}_6]_2$	VR-110	195/243	48
4	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$	VR-160	-4/151	155
5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	VR-160	26/82 206/254	56 48
6	Zn 辛酸鹽*	VR-110	17/60	43

(a) 0.5% bw 之 氰 酸 酯 樹 脂

(b) 1.0% bw 之 丙 烯 酸 酯 樹 脂

(c) $^{\circ}\text{C}$, $\tan \delta > 0.06$

(d) 偶 氮 雙 三 甲 基 戊 烷

(e) 偶 氮 -t-丁 烷

*對 照

數據證明在製備有自氰酸酯 / 丙烯酸酯組合物廣大有效減震範圍內的廣溫減震材料時有機金屬觸媒勝過傳統氰酸酯熱化觸媒。試樣的 $\tan \delta$ 曲線形狀之差異反映熱化組合物形態學上不同並說明靠選擇觸媒以控制形態的能力。試樣 1 與 4 有寬 $\tan \delta$ 峰指示微非均勻地相分離成分。試樣 2

五、發明說明(33)

及3在高溫有較尖 $\tan \delta$ 峰表示受羧酸酯相支配。試樣5表現二 $\tan \delta$ 峰表示有相分離系統。試樣6在低溫顯現 $\tan \delta$ 峰指出受丙烯酸酯相支配。試樣能渡過幾種溫度範圍至300℃之能力並證明其高溫安定性。

實例2

加羧酸酯觸媒及自由基觸媒於小份的儲備樹脂A(實例1依下表II指示作試樣1至4)。

混合2份Quatrex 7187羧酸酯與1份IOA製備試樣5,預聚合至約2000 cps黏度,及1份IBA預聚合至約2000 cps黏度,將此混合物加進一種含0.002份 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 與0.01份KB-1溶解於0.01份甲基二氧噻吩內的觸媒溶液。

用刮刀塗覆此混合物於矽酮處理過的二聚酯釋放襯間至厚0.1 mm,在一350 nm燈泡(GE F15T8-BLB, 15瓦)下照射5分鐘,取去釋放襯得獨立膜。將膜疊置二鋼片間,放在DMA彎曲頭內,照實例1中分析。數據表現於下表II內。

表 II
振動減震數據(DMA)

試樣	有機金屬 ^a 或傳統羧酸酯觸媒	自由基 ^b 觸媒	減震範圍 ^c 起/迄	範圍
1	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2^{(d)}$	KB-1 ^(e)	25/129	104
2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{SbF}_6$	KB-1	12/39	27
3	$[(\text{Mes})_2\text{Fe}][\text{SbF}_6]_2$	KB-1	24/78	54
4	Zn 辛酸鹽*	KB-1	-5/20	25
5	$[(\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2^{(d)}$	KB-1	21/130	109

五、發明說明(34)

- (a) 0.5% bw之 氟酸酯 樹脂
- (b) 1.0% bw之 丙烯酸酯 樹脂
- (c) $^{\circ}\text{C}$, $\tan \delta > 0.06$
- (d) 0.1 wt% 之 氟酸酯 樹脂
- (e) 聯苯醌二甲基縮酮

*對照

本例數據證明可製備獨立能熟化的膜而氟酸酯組份並不妨礙丙烯酸酯光熟化。有機金屬試樣之光處理使丙烯酸酯相代替氟酸酯相支配。傳統的辛酸鋅觸媒製法變更並不提供此項形態控制。

與實例1對照、本例數據證明本發明組合物的形態能由選擇處理條件控制。

實例3

混合4份Dow Quatrex-7187(氟酸酯)、3份丙烯酸異冰片酯及1份丙烯酸苯氧乙酯(Sartomer Co., Exton, PA)製備儲備樹脂B。按表Ⅲ內所示比例加氟酸酯觸媒及KB-1光引發劑於多份樹脂B中。刮刀塗覆各份於矽酮塗覆的0.05 mm厚之聚丙烯膜(Toray)中間至0.04厚,以二個8瓦Sylvania黑光燈(350 nm)照射8分鐘得獨立膜。膜用DSC(每分鐘 10° 自室溫躍升至 225°C)分析,結果表現於下表Ⅲ。

五、發明說明(35)

表 III 差示掃描量熱術					
試樣	氧酸酯觸媒 (g)	KB-1 (g)	樹脂B (g)	DSC 放熱 (°C) 開始	高峰
1	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.025) ^e	0.051	5.00	94.5	130.5
2	$[\text{Cp}(\text{二甲基})\text{Fe}]\text{SbF}_6$ (0.027) ^a	0.048	4.99	105.4	127.4
3	$[(\text{Mes})_2\text{Fe}][\text{SbF}_6]_2$ (0.025) ^a	0.053	5.00	119.4	153.5
4	$[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{SbF}_6$ (0.026) ^a	0.049	4.95	99	177.3
5	Zn環烷酸鹽 ^b (0.048) [*]	0.055	4.98	109.2	156.4
6	Co環烷酸鹽 ^b (0.053) [*]	0.048	5.00	107.6	154.3
7	Mn環烷酸鹽 ^b (0.053) [*]	0.048	4.98	128	179.4
8	Cu Acac ^c (0.085) [*]	0.051	5.02	194.2	--d--

(a) 在0.08公克之甲基二氧噻吩內

(b) 在礦油精內

(c) 乙醯基醯酮酸銅在壬基酚內

(d) 未見尖峰

(e) 無溶劑

* 對照

五、發明說明 (16)

86年3月8日 修正
補充

數據表示填料較低時有機金屬觸媒比傳統氰酸酯觸媒為有效熟化劑。而且有機金屬觸媒並不須要傳統氰酸酯觸媒必要之分散劑及輔溶劑等。數據亦証明氰酸酯於丙烯酸酯光熟化後能熟固，且有機金屬觸媒特別 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 與 $[\text{CpFe}(\text{芳屬烯})]^+$ 為最活性觸媒。

於此組合物中，可加入一份丙烯酸羥基乙酯，其會對終聚合物之交聯有所貢獻。

實例 4

用實例 3 所製的膜按實例 2 所述製法製備表 IV 之強制層試樣。試樣如實例 1 與 2 內用 DMA 分析。所有情況中觀察 $\tan \delta$ 曲線內有至少二顯著畸峰代表相分離。0.045 以上的 $\tan \delta$ 曲線部分取作振動減震範圍供對照之用，數據表現於下表 IV 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(37)

表 IV
振動減震數據(DMA)

試樣	有機金屬觸媒 或傳統氧酸酯觸媒	減震範圍 ^a 起/終 (範圍)	低溫畸峰 (°C/強度)	高溫畸峰 (°C/強度)
1	[CpFe(CO) ₂] ₂	130/230 (100)	157/0.108	224/0.051
2	[Cp(二甲苯)Fe]SbF ₆	140/240 (100)	172/0.103	226/0.059
3	[(Mes) ₂ Fe][SbF ₆] ₂	128/180 (52)	151/0.115	248/0.057
4	[Cp ₂ Fe]SbF ₆	140/190 (50) 220/240 (20)	163/0.113	232/0.052
5	Zn環烷酸鹽*	150/210 (60)	171/0.111	275/0.035
6	Co環烷酸鹽*	135/240 (105)	158/0.118	223/0.052
7	Mn環烷酸鹽*	130/300 (170)	152/0.100	230/0.072 260/0.065
8	Cu Acac*	125/167 (42)	146/0.109	234/0.028

(a) °C, $\tan \delta > 0.045$
* 對照

五、發明說明(38)

與實例2對照、本例數據表示改變丙烯酸酯成分縱於處理條件根本相同時亦能大加改變熟化材料之物理性質。

實例5

用實例3之膜作膜膠黏劑結合 $2 \times 2 \times 1.25$ mm 玻璃試驗片(自顯微鏡載片切出)成顯微鏡載片。將一片 10×10 mm 膠黏膜(如實例3所製)預先黏於顯微鏡載片，四試驗小片同時用一有加熱共面平台的虎頭鉗於 180°C 及 4.22 Kg/cm²歷20秒鐘結合於膠黏劑覆蓋區。任黏合片加壓下冷至 100°C ，於是自結合器中取出。用一模具剪切測試器(Semiconductor Equipment Corp. Die Shear Tester 6000型)分析小片的黏附力，取出小片必要的平均剪切能量數據表現於下表V。

表 V 剪切黏附力(玻璃片)		
試樣	氰酸酯觸媒	破裂前剪切 (g/mm ²)
1	[CpFe(CO) ₂] ₂	661
2	[Cp(二甲苯)Fe]SbF ₆	546
3	[(Mes) ₂ Fe][SbF ₆] ₂	423
4	[Cp ₂ Fe]SbF ₆	411
5	Zn環烷酸鹽*	554
6	Co環烷酸鹽*	535
7	Mn環烷酸鹽*	414
8	Cu Acac*	397

*對照

五、發明說明(39)

表 V 之數據表示乾膠黏膜與氰酸酯熱化用有機金屬觸媒特別 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 在小片黏結用途中產生有效黏附力。對照實例 3 之數據、表 V 數據與膠黏膜的 DSC 放熱性相關。有機金屬試樣特別 1 與 2 能於遠低於 180°C 的黏合溫度時在小片黏結用途中使用。

實例 6

一種商品可得的聚乙烯醇縮乙醛 (Butvar™, 孟山都化學廠, St. Louis, MO) 共聚物、29 莫耳 % 乙烯醇藉異丁烯酸異氰醯乙酯 (IEMA) 之縮合作用轉化為一種有乙烯醇羥基至 60% 程度之丙烯醯氧基衍生物。此聚合物與各種有機金屬化合物之塗料由含 2 g 聚合物 (20 wt % 之四氫呋喃 THF 液) 與 0.1 g 有機金屬化合物之溶液中澆注出。塗料以 #40 Meyer 棒播散於聚酯膜上並烘箱乾燥 (80°C 時 1 分鐘)。試樣在一 Berkey-Ascor 真空框內透過一種 2 的平方根之分段片曝光於一中壓 Hg 源 (Stouffer Sensitivity Guide, Stouffer Graphic Arts Equipment Company, South Bend, IN), 其後立即在異丙醇內顯影以揭發因光熱化聚合物在支座上已形成的任何負阻像。數據表現於下表 VI, 其中結果例如 "固體 1" 意謂曝光大於或等於達到經過分段片 #1 步的試樣時塗層完全不溶解。

五、發明說明(40)

表 VI 丙烯酸酯光成像			
試樣	觸媒	曝光時間	結果
1	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$	2 分	明確的阻礙；固體1； "幻影" 2-3
2	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	2 分	無像
3	$[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$	2 分	無像
4	$\text{CpFe}(\text{CO})_3\text{SnPh}_3$	2 分	無像
5	$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$	2 分	明確的阻礙；固體6； "幻影" 7
6	無	2 分	無像

數據表現含多烯配基及羰基的中性單環有機金屬錯合物(試樣1及5號)在自由基熱化中為有效光觸媒。

實例 7

製備一種丙烯酸酯(1 g., Aldrich Chemical Co.)與 $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ (0.1 g, Aldrich Chem. Co.)之四氫呋喃(1 ml)溶液，置石英小管內在中壓Hg弧燈前照射2分鐘。吸收分光術顯示一新光帶在照射溶液內集中於425 nm；當此照射過的溶液任置黑暗中時未察見進一步改變。一成分相同、同樣經照射的溶液以乾氮沖洗並密封以隔絕空氣；當任此去氧溶液靜置密封再在黑暗中歷96小時後丙烯酸酯完全轉化為不溶性聚合物，此光產物之特徵黃色已消失。

本例說明光反應產生其後空氣抑制的聚合作用引發劑。

實例 8

五、發明說明(41)

混合 5 份 Quatrex-7187 氰酸酯與 3 份黏度 2870 cps 的局部聚合之丙烯酸異冰片酯漿及 2 份由 9 份丙烯酸異辛酯與 1 份丙烯酸四氫糖酯單體黏度 400 cps 局部聚合之漿製備一種單體組合物。攪拌混合物於 100℃ 加熱 30 鐘。溶解丙烯酸酯組份重量比 1% 之苯偶醌二甲基縮酮 KB-1 於混合物內並將混合物分為二份。一份中溶解氰酸酯組份 0.5% 重量比之 $[CpFe(CO)_2]_2$ 。另一份中溶解氰酸酯組份 0.5% 重量比之辛酸鋅 (8% 礦油精液)。二混合物皆在二矽酮塗層的聚酯釋脫襯間塗覆至 0.025 mm 厚度，並曝露於二 GE F15T8/BLB 燈泡發出的光中光熟化 5 分鐘。取出各襯，層疊所得膠黏膜的 25 x 25 mm 試樣於於幾枝 25 x 152 x 0.30 mm 鋼棒之一端。置此等棒於 180℃ 爐內歷不同長度的時間 ("預熟化時間")，取出放冷。將第三片 25 x 25 膜未受任何熱處理者疊積於曾在爐中放置相等時期的二鋼棒中間使膠黏劑部分放在另一的上面得到鋼棒間有三層膠黏膜的重疊剪切試驗試樣。用紙夾挾持此等結構置於 180℃ 爐內經過相等於第一加熱處理時期之時間 ("黏合時間")。於室溫在標準活動十字頭承載架中用 1.27 mm/min. 之分離速度依重疊剪力評估試樣。結果表現於表 VII，每一記錄為 3 個別重疊剪切標本結果之平均。

五、發明說明(42)

表 VII 重疊剪切黏附力			
預熱化時間 黏合時間 (180℃時分鐘)		[CpFe(CO) ₂] ₂ 之剪力值(g/mm ²)	Zn辛酸鹽
0.5	0.5	298	379
1.0	1.0	517	314
2.0	2.0	790	269
4.0	4.0	778	217
5.0	5.0	623	242

表 VII 中數據顯示本發明組合物為比用傳統氰酸酯觸媒者更優的膠黏劑；[CpFe(CO)₂]₂試樣的剪力值(601 g/mm²)平均比辛酸鋅試樣的平均剪力值(284 g/mm²)大2倍以上。數據亦證明用較長預熱化/黏合時間的[CpFe(CO)₂]₂試樣因升高剪力值變更處理誘導形態之有利影響。

實例 9

實例 8 所製二膠黏膜試樣於室溫陳化歷24小時後用以製備重疊剪切試驗標本。用辛酸鋅所製的膜老化後不再膠黏而用[CpFe(CO)₂]₂所製之膜保持黏著。製備標本後照實例 8 中評估，結果表現於表 VIII。

五、發明說明(43)

表 VIII 重疊剪切黏附力			
預熱化時間 黏合時間 (180℃時分鐘)		[CpFe(CO) ₂] ₂ 之剪力值(g/mm ²)	Zn辛酸鹽
0.5	3.0	439	351
1.0	3.0	589	338
2.0	3.0	629	306
3.0	3.0	602	255

表 VIII 內數據表現即使在膜老化後、以 [CpFe(CO)₂]₂ 可製膠黏膜保持其超過用傳統氰酸酯觸媒所製者的優越性。用辛酸鋅製的膜老化後喪失黏性證明用有機金屬氰酸酯觸媒製備的膠黏劑之優異擱置壽命。

實例 10

以預製的丙烯酸酯漿、觸媒、導電粒子及偶聯劑用表 IX 所示的量與氰酸酯經球磨製備膠黏膜試樣。製備丙烯酸酯漿時溶解 1 毫克之苯偶醌二甲基縮酮 (KB-1) 於一鈉鈣玻璃容器內的 100 公克丙烯酸酯單體中，以氮氣泡清洗系統 20 分鐘，繼續氮沖洗中用二支 8 瓦 350nm 燈 (Sylvania F8T5/350 BL) 發出的先透過玻璃容器壁照射 5 分鐘。刮刀塗覆組合物於 0.08 mm 習用聚丙烯釋脫襯中間至 0.04 mm 厚度，以 2 支 8w 350nm 燈發出的光照射 10 分鐘得表 IX 之獨立膠黏膜。

五、發明說明(44)

表 IX 膠粘膜配方						
組份	膜					
	A	B	C	D	E	F
二甲基丙烯醯胺	2.5	--	--	--	3.5	--
丙烯酸苯氧基乙酯	2.5	--	1.5	2.5	1.5	--
N-乙炔替己內醯胺	--	2.5	--	--	--	--
N-丁替丙炔醯胺	--	2.5	--	--	--	--
N-異丁氧甲替丙炔醯胺	--	--	3.5	2.5	--	5.0
Quatrex-7187 氧酸酯	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
鎳粒子 ^b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
KB-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[CpFe(CO) ₂] ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
2-(3,4-環氧環己)乙基三甲氧基甲矽烷	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

(a) 量以公克計

(b) Bell Pearl™ (Kanebo, 日本), 鎳在酚醛樹脂粒子上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(45)

本例數據表現含隨機分散導電粒子的獨立膠黏膜能用本發明組合物製備成100% 固體配方。

實例 11

製備電阻(4-線)試驗試樣係將鬆緊回路(Minco Products Inc., Fridley, MN)之聚醯亞胺膜上在35公忽厚的Cu跡外敷金)以實例10之膠黏膜黏合於氧化銻錫(ITO)玻璃板(日本Nippon Sheet Glass, 20 Ω /方塊電阻率)。每一鬆緊回路含0.2 mm寬、中心間隔0.4 mm的踪跡17處。加熱(100 $^{\circ}$ C)並微壓(用手以棉尖木敷藥器)摩擦2-5秒鐘先使膠黏劑預黏著於鬆緊回路。於2 MPa用Unitek (Monrovia, CA) Phasemaster-4熱棒接合器將熱模設定於300 $^{\circ}$ C製作黏結歷20秒;此等黏合條件加熱結合線內膠黏劑至180 $^{\circ}$ C。用寬1.5 mm之實心漿型熱模。用ASTM B 539-90所述原理之四線法測出每膠黏互連之電阻使非因互連之淨電阻儘量減至約150 m Ω 。在60 $^{\circ}$ C及95%相對濕度老化1000小時之前及後完成測量。結果表現於表X。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

表 X
互連電阻

膜	起始電阻 ^a			經久 ^b 後剝脫 ^a		
	平均	最小	最大	平均	最小	最大
A	0.502	0.454	0.609	0.674	0.619	0.755
B	0.475	0.440	0.533	1.902	1.086	7.169
C	0.456	0.412	0.501	0.473	0.435	0.502
D	0.509	0.469	0.581	0.536	0.489	0.605
E	0.505	0.464	0.549	4.974	2.285	11.029
F	0.443	0.413	0.514	0.555	0.504	0.634

(a) 歐姆

(b) 1000小時, 65°C, 95% RH

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(47)

本例數據表示實例10之全部膠黏膜在熱及溫度老化之前產生滿意的互連電阻，而含N-異丁氧甲代丙烯醯胺的配方於老化後表現最佳性能。

實例12

製備(90°)剝脫黏附力試驗試樣係將鬆緊回路以實例10膠黏膜用實例11之黏合法結合於ITO玻璃板。用標準活動十字頭承載架於60℃及95%相對濕度時老化500小時之前及其後以2.54 mm/min剝脫速度測量黏合之90°剝脫黏附力。結果表現於表XI，每一記錄為3個試驗標本之平均。

表 XI 剝脫黏附力數據		
膜	起始剝脫 ^a	經久 ^b 後剝脫 ^c
A	98.6	71.7
B	286.3	36.8
C	425.0	321.0
D	261.1	243.9
E	118.3	81.9
F	527.0	320.3

(a) gm/cm計，三件標本之平均

(b) 500小時，65℃，95% RH

本例數據表示實例10中不含二甲替丙烯醯胺之膠黏膜在熱及濕度老化前產生微電子用途之滿意黏附力，而含N-異

五、發明說明(48)

丙氧甲替丙烯醯胺的配方表現老化後最佳性能。

實例 13

用 155 份重量比 (pbw) 甲乙酮、B-30 氟酸酯 (100 pbw)、CN966H90™ 丙烯酸酯的胺基甲酸酯齊聚物 (100 pbw, Sartomer Co. 來)、KB-1 (1 pbw)、與 $\text{MeCpMN}(\text{CO})_3$ (1 pbw) 製備旋轉塗覆用溶液。此係於 2000 rpm 旋轉至一 102 mm 直徑、0.5 mm 厚矽晶片上，晶片曾以脫離子的水洗淨。置塗覆的晶片於 50℃ 烘箱內歷 15 分鐘驅出保留溶劑而得 9 公忽厚塗層。已乾晶片與一 0.05 mm 厚矽酮塗覆的聚酯釋脫觀疊層，用解析罩透過此觀在一 JBA 罩對準器 / 曝光單位 (Jerry Bachur Associates, San Jose, CA) 內光成像。JBA 曝光單位設有一照準的 500 瓦汞弧紫外光源。塗層在每 cm^2 15 毫瓦或每 cm^2 300 毫焦耳之光強度於波長 365 nm 曝露 20 秒鐘。解析罩為 152 mm x 152 mm 的銘玻璃罩。照相平板圖樣為一系列長 121 mm、寬度範圍自 2.5 mm 至 4 公忽之線。成像晶片隨後放入 120℃ 爐中 30 分鐘定影。以 1:1 丙酮與異丙醇混合物洗滌溶解未曝光區而影像。用光學顯微術檢查成像的晶片顯現平滑塗層甚少氣泡或針孔；完全解析橫越 20 公忽之未曝光區 (全部有機物已經顯影步驟除去) 並表現垂直的側壁。能目視更小特徵，但在顯影步驟中未完全解析。成像的塗層表示對矽晶片黏附性好。本例數據證明本發明組合物適合光電阻及照相平版術實用。

實例 14

五、發明說明(49)

分別自 IOA、IBA 及 1:1 IOA 與 IBA 混合物製備約 2000 cps 之三種漿。DMA 之試樣係由三種漿之每一種及含 1:1 獨立預聚合的 IOA 與 IBA 漿混合物約 2000 cps 之第四種漿等加 0.5% 重量 KB-1 於漿中，四種漿各傾入 50 x 6 x 1 mm 模內，用傳統矽酮 / 聚酯底質釋脫襯及一石英板（約 5 mm 厚）覆蓋各模，將模曝光於 350 nm 光徑 10 分鐘以完成聚合反應。試樣在 Seiko 張力 DMS 200 DMA 上用每分鐘 2℃ 加熱速率試驗。已熟化的 IOA 漿在 46℃ 前表現單一 T_g，熟化的 IBA 漿於 100℃ 表現單一 T_g，1:1 IOA 與 IBA 單體混合物之已熟化漿在 37℃ 表現單一 T_g，IOA 與 IBA 漿的 1:1 混合物熟化試樣於 4 及 91℃ 表現二不同 T_g。數據顯現於下表 XII 內。

表 XII
玻璃態化溫度

	成分 (a)	局部聚合後加引發劑	玻璃態化溫度 (T _g ℃)
1	局部聚合的 IOA (漿 A)	0.5 wt% KB-1	-46
2	局部聚合的 IBA (漿 B)	0.5 wt% KB-1	100
3	局部共聚的 IOA 與 IBA	0.5 wt% KB-1	37
4	漿 A 與 B 之混合物	0.5 wt% KB-1	4 與 91

五、發明說明(50)

(a) 各局部聚合的漿用 0.05 wt% KB-1 引發
表 XII 數據表示用漿的混合物使相分離增加，此乃由單獨
單獨無法獲得者。

Quatex-7187 氰酸酯及 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 可加至該混合物中
，以當熟化時產生 IPNs 及半 IPNs。

實例 15

在 3 g 氰酸酯單體 L-10 (Ciba-Geigy) 與 2 g 丙烯酸異丙
片酯內加 0.05 g $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ (Aldrich Chemical Co.,
Milwaukee, WI)。所得混合物用 #40 Meyer 棒塗覆於
0.075 mm 聚酯膜上。為易處理計塗層上覆以 0.050 mm 聚丙
烯膜。將此塗層試樣透過聚丙烯覆蓋片在 Berkey-Ascor 繪
圖藝術真空架內曝光 105 秒。曝光期間幾乎無色的塗層快
速變稻草色，然後呈現灰色調。同時明顯自尚係流體的塗
層中放出氣體，尤其在試樣邊周圍。曝光結束時取去蓋片
在聚酯支座上留下滑溜而不易流動的膜。

試樣隨後離一熱空氣吹風機(約 95°C)噴嘴 25 mm 加熱足
夠長久(約 15 秒鐘)消除塗層之色，想像由於熟化反應中生
成複合中間物，及照射期間放出氣體結果褪去氣泡花樣。
所得塗層均勻且不流動，惟稍黏滯。與單獨 UV 處理所得的
塗層不同者不用洗瓶噴乙醇取出支座。

同上製成塗層之相同熱處理但用 45 秒及 5 分鐘照射時間
產生相仿結果。不過最後塗層逐漸更硬，例如增加 UV 曝光
後更抗拒指印。

此等結果表示含多烯及羰配基的中性單環有機金屬複體
在熟化氰酸酯-乙烯型不飽和單體組合物時有效作唯一觸
媒。

五、發明說明 (51)

本發明之各種修飾與更改而不脫離本發明範圍及精神當為業界技術人士所顯知，應了解本發明將不過度限制文內說明的示範具體例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

311924

說明書修正頁 (86年 5月)

修正
86.5.13 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：能量可熟化之氰酸酯 / 乙烯不飽和組合物及聚合組合物之製法)

一種物質組合物包括含 1 至 99 重量 % 第一單體及其引發劑與 99 至 1 重量 % 第二單體及其引發劑之可聚合的混合物；而第一單體為 1) 至少一種自由基可聚合的單體或 2) 至少一種氰酸酯單體中之一項；第二單體係 1) 或 2) 內未選作第一單體之成員；其中氰酸酯之熟化劑係一含過渡金屬的有機金屬化合物熟化劑，而自由基可聚合的單體之熟化劑係一產生自由基的熟化劑或一含過渡金屬的有機金屬化合物。聚合型混合物舉例適用於需要高功效之用途如高溫度性能；在複合物特別是建築複合物；結構膠黏劑；振動減震材料；電子用途如印刷線路板，半導體囊封劑及電子膠黏劑；光電阻；注射模塑及預浸物；護層；堅韌的自承膜；

英文發明摘要 (發明之名稱："ENERGY-CURABLE CYANATE/ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PREPARING POLYMERIZED COMPOSITIONS")

A composition of matter includes a polymerizable mixture comprising 1 to 99 weight percent of a first monomer and an initiator therefor, the first monomer being one of 1) at least one free-radically polymerizable monomer or 2) at least one cyanate ester monomer, and 99 to 1 weight percent of a second monomer and an initiator therefor, the second monomer being the member of 1) or 2) that is not selected as the first monomer, wherein the curative for the cyanate ester is a transition metal-containing organometallic compound curing agent and the curative for the free-radically polymerizable monomer is a free-radical generating curing agent or a transition metal-containing

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

與高效結合劑。此外、可熟化的組合物包括(1) 乙烯型不飽和單體或(2) 乙烯型不飽和單體與一氰酸酯單體, 某些有機金屬中性化合物在圖解術中 useful。

英文發明摘要(發明之名稱:)

organometallic compound. The polymeric mixtures are useful, for example, in applications requiring high performance, such as high temperature performance; in composites, particularly structural composites; structural adhesives; vibration damping materials; electronic applications such as printed wiring boards, semiconductor encapsulants and electronic adhesives; photoresists; injection molding and prepregs; protective coatings; tough self-supporting films; and high performance binders. In addition, a curable composition including (1) an ethylenically unsaturated monomer or (2) an ethylenically unsaturated monomer and a cyanate ester monomer, and certain organometallic neutral compounds is useful in the graphic arts.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

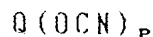
裝

訂

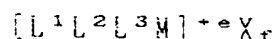
線

六、申請專利範圍

1. 一種能量可熟化之氰酸酯／乙烯不飽和組合物，含一可熟化的混合物，包括1至99重量％之第一單體及其起始劑，第一單體係1)至少一種乙烯型不飽和單體或2)至少一種氰酸酯單體中之一；與99至1重量％之第二單體及其起始劑，第二單體係1)或2)內未選作第一單體之成員；其中氰酸酯之熟化劑係一含過渡金屬的有機金屬化合物熟化劑，而乙烯型不飽和單體之熟化劑為一產生自由基的熟化劑或含過渡金屬的有機金屬化合物；該組合物當至少部份熟化時，包括至少互相貫穿之聚合網絡及半互相貫穿之聚合網絡之一，該網絡包括半相分離形態，其包括連續之相組成物；該熟化劑存在量係基於組合物總重之0.01至20重量百分比；該氰酸酯單體具有如下化學式



其中Q含1)與2)中之至少一項：1)一種芳屬烴二、三、或四個含5至30個碳原子的基團者，其中1)隨意含(a) 1至5個脂屬或多環脂屬含7至20個碳原子的二價烴基及(b) 0至10個雜原子之至少一項；及2)二價氟碳基有3至12,500個碳原子與5至25,000個氟原子者；又p係2至7範圍內的整數；及該有機金屬化合物具有化學式：



其中 L^1 代表無、或1至12個貢獻 π -電子之配位基，其係自無環及環狀不飽和化合物與官能基及破環芳屬與

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

雜環芳屬化合物等中選出之相同或不同者，各貢獻 2 至 24 個 π - 電子予 M 之價電子層；

L^2 代表無、或 1 至 24 個係相同或不同，貢獻偶數 σ - 電子之配位基，選自一 - 、二 - 、及三 - 配位基，各捐輸 2、4、或 6 個 σ - 電子予 M 之價電子層；

L^3 代表無、或 1 至 12 個係相同或不同的配位基，各貢獻不超過一個 σ - 電子至每 M 之每價電子層，；

M 代表 1 至 6 個自週期表第 IV B、V B、VI B、VII B 及 VIII 族（通稱作過渡金屬）之元素中選出的相同或不同金屬原子；

e 係有 0、1 或 2 值的整數，使分子的有機金屬部分呈中性、陽離子性或二陽離子性；

各 X 係自包括有機磺酸酯、鹵化金屬或準金屬、及烷化或芳化的金屬或準金屬等群中選出；和對甲苯磺酸酯，對氯苯磺酸酯， BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- ， $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、 SbF_5^- 、 AlF_6^- 、 $GaCl_4^-$ 、 InF_4^- ， TiF_6^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ ， SbF_6OH^- 、及 $SbCl_6^-$ ；

f 為 0、1 或 2 之整數，需要此陰離子數以平衡有機金屬部分上的電荷 e；

附帶條件為有機金屬化合物含至少一個過渡金屬 - 碳鍵；又附帶條件係選擇 L^1 、 L^2 、 L^3 、M、e、X 與 f 使達到穩定配列。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，係一可熟化的膠黏

六、申請專利範圍

劑或光電阻。

3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中已添加能量，供完成聚合作用。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其係用於振動減震的強制層結構，含一或多種堅硬底質與一或多種聚合型混合物之積層物。
5. 根據申請專利範圍第1、2或3項之組合物，其係用於電子膠黏劑，或在柔韌襯背上一層以製作一感壓膠帶或一移轉膠帶，其中該乙烯型不飽和單體在該至少一種氰酸酯單體聚合作用之前聚合。
6. 一種製備聚合的氰酸酯單體與聚合的乙烯型不飽和單體之混合物的方法，包括步驟有
 - (a) 製作一種根據申請專利範圍第1項之可聚合的混合物，該混合物隨意另含至少一種雙反應性交聯單體，及
 - (b) 令混合物聚合或加能量至混合物，使完成聚合作用，該熟化劑以同時之方式，或以任何順序之接續方式，由能量激活。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該聚合反應係由聚合反應速度及各組份單體之擴散率中至少一項控制，而產生至少一種相分離或相混合形態。
8. 一種製備具兩種不同乙烯不飽和單體及異氰酸酯單體之聚合組合物之方法，包括步驟有：
 - (a) 提供一種根據申請專利範圍第1項之組合物，其

六、申請專利範圍

包含至少一種乙烯型不飽和單體、自由基發生劑，氰酸酯單體及作熟化劑之含過渡金屬有機金屬化合物，

(b) 部份聚合乙烯不飽和單體，

(c) 提供一種包含自由基發生劑之第二部份預聚合乙烯不飽和單體，及

(d) 合併該等局部預聚合混合物，並完成氰酸酯單體的聚合作用；

其中當所有該成份部份或全部聚合時，混合物包括互相貫穿之聚合網絡及半互相貫穿之聚合網絡之一或二者，該網絡包括半相分離形態，其包括連續之相組成物。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該含過渡金屬的有機金屬化合物有申請專利範圍第1項內定義的化學式 $[L^1L^2L^3M]^{+n}X^-$ 。

10. 一種根據申請專利範圍第8項之方法所製備之聚合組合物，其包括1至99重量百分比之乙烯不飽和單體及其起始劑，及99至1重量百分比之氰酸酯單體及其起始劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

311924

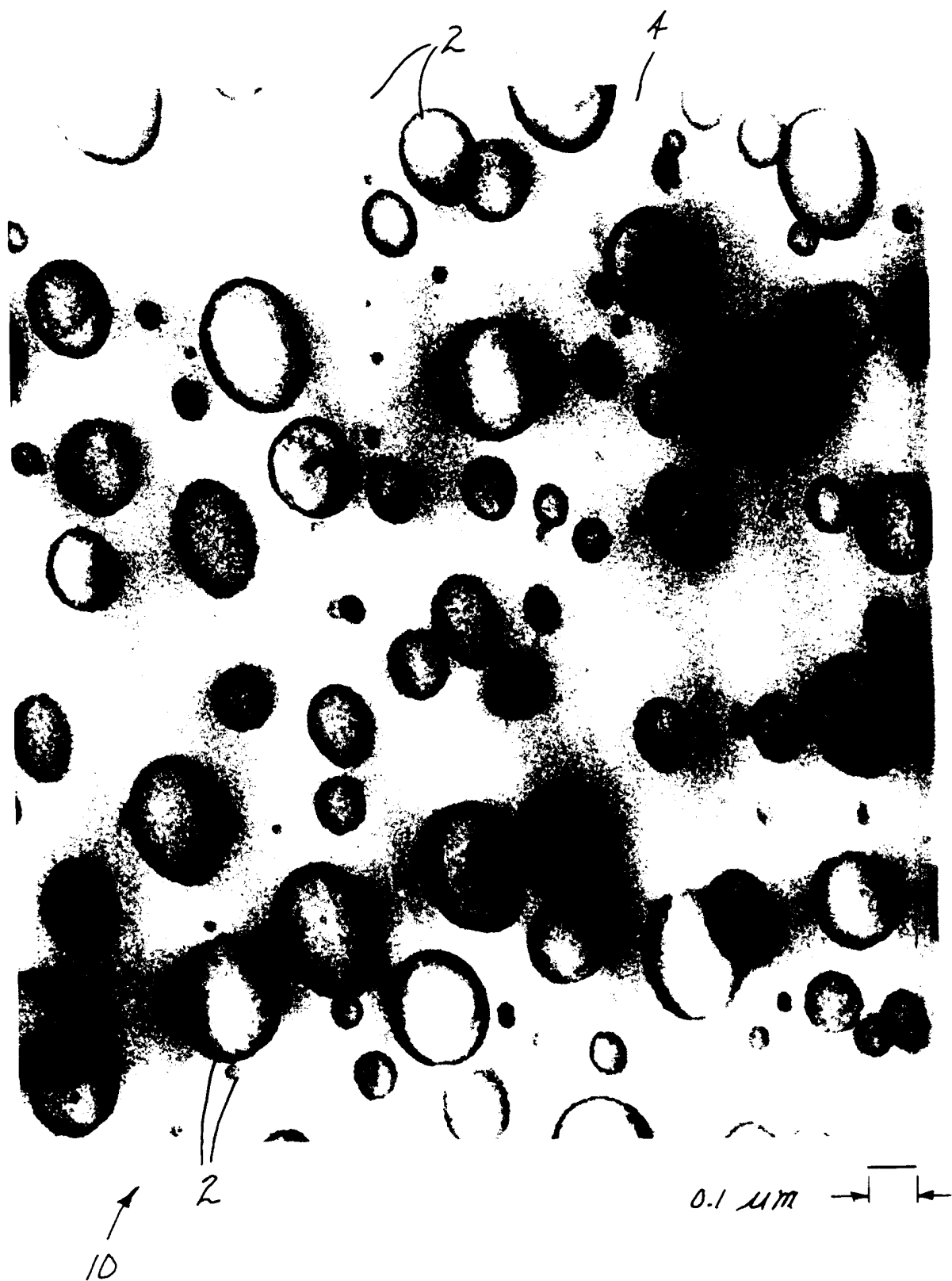


圖 1