

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96105284

※申請日期：96年02月13日

※IPC分類：

C09J 11/06 (2006.01)

H06 (2006.01)

B33/10 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 以奈米級超順磁性聚(甲基)丙烯酸酯聚合物黏附性結合材料的方法

(英) Method of adhesively bonding materials with nanoscale,
superparamagnetic poly(meth)acrylate polymers

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 羅恩有限公司

(英) ROHM GMBH

代表人：(中) 1. 史特凡 雷特佐 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. RETZOW, STEFAN 2. WERNER, SABRINA

地址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓名：(中) 賽柏斯辛 盧斯

(英) ROOS, SEBASTIAN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 傑德 里歐登

(英) LOEHDEN, GERD

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 貞 夏特喀

(英) SCHATTKA, JAN HENDRIK

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 曼夫瑞德 布勞

國 籍：(英) BRAUM, MANFRED
(中) 德國
(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 馬可士 普雷朵
(英) PRIDOEHL, MARKUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓 名：(中) 凱多 新莫曼
(英) ZIMMERMANN, GUIDO
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

7. 姓 名：(中) 安卓亞 修特
(英) HUETHER, ANDREAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/02/16 ; 102006007563.3 ☒ 有主張優先權

國 籍：(英) BRAUM, MANFRED
(中) 德國
(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 馬可士 普雷朵
(英) PRIDOEHL, MARKUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓 名：(中) 凱多 新莫曼
(英) ZIMMERMANN, GUIDO
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

7. 姓 名：(中) 安卓亞 修特
(英) HUETHER, ANDREAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/02/16 ; 102006007563.3 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以混成材料黏附性結合各種材料的方法及其用途，該混成材料含有經聚(甲基)丙烯酸酯包封或部份未包封之奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末。

【先前技術】

在德國專利 100 37 883 號(Henkel 公司)中，爲了藉由微波輻射加熱基質，使用了 0.1 重量%-70 重量%的磁性粒子。所用之基質爲黏合劑，其因加熱而固著。也可利用黏合劑之加熱使黏合劑軟化。但粒子與聚合物之間的交互作用並未被揭示。

德國專利 100 40 325 號(Henkel 公司)係揭示一方法，其包含將可微波活化之底層塗料及熱熔性黏合劑施加在基質上，及利用微波進行加熱及結合。

德國專利 102 58 951 號(Sus Tech GmbH 公司)係揭示一黏附片，其包含肥粒鐵粒子(以油酸進行表面改質)之化合物及 PE、PP、EVA 及共聚物。該肥粒鐵粒子也可經矽烷、四級銨化合物及飽和/不飽和脂肪酸以及強無機酸改質。

德國專利 199 24 138 號(Henkel 公司)係揭示一具有奈米級粒子之黏附性組成物。

歐洲專利 498 998 號係揭示一藉由微波加熱聚合物之

(2)

方法，其中鐵磁性粒子分散於該聚合物基質中並以微波輻射。該鐵磁性粒子只分散於聚合物基質中。

WO 01/28 771 號 (Loctite 公司) 係揭示一可熟化組成物，其含有 10 重量 %-40 重量 % 之可吸收微波的粒子、可熟化組份、及熟化劑，這些組份只需混合。

WO 03/04 2315 號 (Degussa 公司) 係揭示一用於製造熱固性塑料之黏附性組成物，其含有聚合物摻合物及交聯劑粒子，該交聯劑粒子係由鐵磁性、次鐵磁性或超順磁性或順磁性的填充劑所組成，且交聯劑單元係與該等填充劑粒子化學鍵結。填充劑粒子也已進行表面改質。填充劑粒子可具有核心/殼體結構。所獲得之黏附性聯合可藉由加熱至比最高限制溫度還高的溫度，或加熱至足以破壞該等經表面改質之填充劑粒子中熱不穩定性基團的化學鍵而再次分開。

DE-A-101 63 399 號係揭示奈米粒子之製備，其具有聯結相，且其中分散有至少一種超順磁性奈米級粒子之微粒相。該等粒子具有平均容積粒子直徑在 2 至 100 奈米範圍並含有至少一種通式 $M_1M_2M_3M_4O_4$ 之混合型金屬氧化物，其中 M_1M_2 表示含有至少兩種不同的二價金屬之第一金屬組份，及 M_3M_4 表示含有至少一種三價金屬之另一金屬組份。聯結相可由水、有機溶劑、可聚合單體、可聚合單體混合物、聚合物及混合物所組成。製備為黏附性組成物形式係較佳的。

德國專利 10116721 號 (BMW 公司) 係揭示用於車體建

(3)

結之二成份型黏合劑，特別是用在密封凸緣接縫上。此黏合劑以兩階段反應，第一個反應係在化學性兩成份型反應中發生，可產生有著堅固接觸及耐刷洗之產物。此反應在室溫下或溫和加熱下進行。加熱係感應性地或透過 IR 輻射而發生。第二個反應同樣也是化學反應，其係在點火烤箱中進行。

歐洲專利 1186642 號係揭示以樹脂組份及熟化組份為特徵之二成份型系統，舉例之，其部份熟化係經由 UV 輻射而進行以便提供所欲之初期強度及可操縱性。該系統經過兩次不一樣的熟化操作，熟化操作之一係室溫下在至少一種樹脂與至少一種熟化劑之間進行的反應，及至少一種藉由熟化操作進行交聯的另一交聯系統。

【發明內容】

本發明之目標係提供一種以黏附性結合不同材料的方法，較佳地為兩階段法。

此一目標係透過以含有經聚合物包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子之混成材料，或藉由含有經包封或未經包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子之混合物的混成材料而黏附性結合的方法來達成，該混成材料存在於黏合劑基質中。該等粒子較佳地係使用聚(甲基)丙烯酸酯包封。

【實施方式】

(4)

透過使用以聚合物封裝之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子，可增進粒子與聚合物包封的交互作用，所以，可以比先前技藝所需還少量的奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子達成黏合劑之加熱。

以本發明之含有混成材料的黏合劑可製備 2-階段黏合劑，其在一種材料中透過高能量的導入可實現簡易的黏附性結合效果(預先黏附性結合、固著)及最終之黏附性結合。第一階段是物理的，第二階段係化學轉化。本發明之混成材料較佳地係嵌入環氧黏合劑的環氧基質中。在環氧黏合劑中導入能量(較佳地係感應性能量)會產生兩個黏附階段，其係根據兩個事實即第一階段中本發明之經聚合物包住的奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子係進行凝膠化，因此提供了預先黏附性結合，以及第二階段中由於另外能量的導入使環氧基質進行交聯而發生最終之黏附性結合。

頃發現，可在不可感應性加熱之材料上進行顯著的黏附性結合。將感應性能量特定地用來加熱黏合劑，因此可引起其預膠化及/或熟化。在第一步驟(預膠化)中，能量的導入(較佳地係感應性能量)係用來引起聚合物之初期溶脹及溶解而封住奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子。連同存在於周遭基質中之增塑劑將形成一糊料，其具有像凝膠一樣的橡膠-彈性行為。預膠化在 50℃ 與 100℃ 之間的溫度進行。預膠化黏合劑在欲黏附性結合的

(5)

材料之間產生充分品質的結合。因此，舉例之，如汽車工業中所需求般，縱使在此一階段也可產生一堅固地接觸及耐洗刷之產品。在隨後的熟化步驟中，重新供應能量以引發交聯反應，可產生最終的整體材料系統。熟化步驟在140-200℃下進行。

加熱該欲黏附性結合之材料是不需要的。舉例之，如此可以避免因加熱所致的不必要現象，如材料(車體構件)的扭曲變形。此外，當然也可進行可感應性加熱之材料的黏附性結合。本文之利益依序地係，無需對欲結合之材料進行不必要的劇烈加熱也可使很厚的黏附性層活化，同樣地此類加熱也會導致變形的實例。特別是在有不同的尺寸公差時，相對厚之黏附性層的使用就很合乎需要。不充分的預膠化或因樹脂化油而過熱的實例都很難排除，此乃是已知之黏附性結合技術中的結果。

本發明之黏合劑可藉由感應性能量而直接活化。既然欲結合之材料的可加熱性並沒有任何影響，因此，就可結合所有想得到的材料組合。使可感應性加熱之材料互相地結合或與不可感應性加熱之材料結合，或另外地使不可感應性加熱之材料互相地結合都是可行的。

在含有一或多種單體、水及惰性溶劑之系統中，無需先前技藝之活化或預先塗覆即可使奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子乳化，適當的話可經由乳化劑及/或疏水劑之協助，隨後之聚合作用係利用典型的方法來引發。奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁

(6)

性粒子可被具有一或多種聚合物或聚合物摻合物之殼體的核心/殼體結構包圍。該等核心可經一種殼體、或二或多種殼體、或具有梯度之殼體包封。該等殼體可具相似或不同之聚合物組成，或者聚合物組成可在一種殼體內變化(梯度)。

在第一步驟中係藉由迷你乳化聚合(minuemulsion polymerization)將該核心/殼體系統之第一殼體施加到核心上。若適當時，藉由計量添加單體流就可在原位上形成另外的殼體。

所用之單體係為(甲基)丙烯酸酯的混合物。

一般而言，聚甲基丙烯酸甲酯係藉由使含有甲基丙烯酸甲酯之混合物進行自由基聚合反應而獲得。通常這些混合物含有以單體重量計至少 40 重量%之甲基丙烯酸甲酯，而以至少 60 重量%為較佳，至少 80 重量%更佳。除了這些用於製備聚甲基丙烯酸甲酯之混合物外，還含有可與甲基丙烯酸甲酯共聚的另外之(甲基)丙烯酸酯。本文中(甲基)丙烯酸酯一詞不僅表示甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等，還可表示丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等，及二者之額外的混合物。

這些單體已廣泛知悉。彼等包括衍生自飽和醇之(甲基)丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正-丁酯、(甲基)丙烯酸第三-丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯及(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯；衍生自不飽和醇之(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸油

(7)

酯、(甲基)丙烯酸 2-丙炔酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯；(甲基)丙烯酸芳酯，如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯，在每一例子中對芳基而言，可為未經取代或至高經四次取代；(甲基)丙烯酸環烷酯，如(甲基)丙烯酸 3-乙基環己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯；(甲基)丙烯酸羧烷酯，如(甲基)丙烯酸 3-羧丙酯、(甲基)丙烯酸 3,4-二羧丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羧丙酯；二(甲基)丙烯酸甘醇酯，如(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯，醚醇之(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸乙基氧基乙基氧基乙酯；(甲基)丙烯酸之醯胺類及腈類，如 N-(3-二甲胺基丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(二乙基亞磷羧基)(甲基)丙烯酸醯胺、1-甲基丙烯酸醯基醯胺基-2-甲基-2-丙醇；含硫之甲基丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸乙基亞磺醯基乙酯、(甲基)丙烯酸 4-硫氰醯基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基磺醯基乙酯、(甲基)丙烯酸硫氰醯基甲酯、(甲基)丙烯酸甲基亞磺醯基甲酯、雙((甲基)丙烯酸醯基氧基乙基)硫化物；多官能(甲基)丙烯酸酯，如三羧甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

除了上述之(甲基)丙烯酸酯，用於聚合之組成物也可含有能與甲基丙烯酸甲酯及上述之(甲基)丙烯酸酯共聚的另外不飽和單體。此類單體包括 1-烯烴，如己-1-烯、庚-1-烯；支鏈烯烴，如乙基環己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二異丁烯、4-甲基戊-1-烯；丙烯腈；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯；苯乙烯、在側鏈中具有一個烷基取代基

(8)

之經取代苯乙烯，如 $[\alpha]$ -甲基苯乙烯及 $[\alpha]$ -乙基苯乙烯、在環上具有一個烷基取代基之經取代苯乙烯，如乙烯基甲苯及對-甲基苯乙烯、鹵化苯乙烯如一氯基苯乙烯、二氯基苯乙烯、三溴基苯乙烯及四溴基苯乙烯；雜環系乙烯基化合物，如2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙烯基咪唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基-吡咯烷酮、2-乙烯基-吡咯烷酮、N-乙烯基-吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基丁內醯胺、乙烯基四氫呋喃、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基四氫噻吩、乙烯基噻唑及氫化乙烯基噻唑、乙烯基噁唑及氫化乙烯基噁唑；乙烯基及異戊烯基酯；馬來酸衍生物，如馬來酐、甲基馬來酐、馬來醯亞胺、甲基馬來醯亞胺；及二烯類，如二乙烯基苯。

通常，這些共聚用單體係以單體重計0至60重量%的量使用，而以0至40重量%為較佳，0至20重量%特別佳，對這些化合物而言，可各別地使用或以混合物使用。

一般言之，聚合作用係利用已知之自由基引發劑來引發。較佳之引發劑包括此藝中廣泛知悉之偶氮引發劑，例如AIBN及1,1-偶氮雙環己烷腈，水溶性自由基引發劑如過氧硫酸鹽或過氧化氫，也可為過氧化合物如過氧化甲基乙基酮、過氧化乙醯丙酮、過氧化二月桂基、過-2-乙基己酸第三-丁酯、過氧化酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化

(9)

環己酮、二苯甲醯基化過氧、過氧苯甲酸第三-丁酯、過氧異丙基碳酸第三-丁酯、2,5-雙(2-乙基己醯過氧)-2,5-二甲基己烷、過氧-2-乙基己酸第三-丁酯、過氧-3,5,5-三甲基己酸第三-丁酯、過氧化二枯基、1,1-雙(第三-丁基過氧)-3,5,5-三甲基環己烷、氫過氧化枯基、氫過氧化第三-丁基、過氧二碳酸雙(4-第三-丁基環己酯)、二或多種上述化合物之混合物，以及上述化合物與同樣地可形成自由基之未述及化合物的混合物。

這些化合物經常係以單體重量計 0.01 重量%至 10 重量%的量使用，而以 0.1 重量%至 3 重量%為較佳。本文中也可使用分子量及單體組成不相同之不同的聚(甲基)丙烯酸酯。

最好是將疏水劑加入於混成材料中。適當之實例包括取自十六烷、四乙基矽烷、寡聚苯乙烯、聚酯或六氟苯之疏水物，而以可共聚之疏水物特別佳，因為彼等在隨後之使用過程中不會滲出。

特別佳地是衍生自具有 6-24 個 C 原子之飽和醇的(甲基)丙烯酸酯，且該醇基可為直鏈或支鏈。

因此，舉例說明之，一種單體組成物係含有式(I)之乙烯系不飽合單體



(10)

其中 R 為氫或甲基， R^1 表示具有 6 至 40 個碳原子(以 6 至 24 個碳原子為較佳)之直鏈或支鏈烷基， R^2 及 R^3 獨立地表示氫或式 -COOR' 之基團，其中 R' 表示氫或具有 6 至 40 個碳原子之直鏈或支鏈烷基。

舉例之，具有長鏈醇基之酯化合物可藉由使(甲基)丙烯酸鹽、富馬酸鹽、馬來酸鹽級/或相應之酸與長鏈脂肪醇反應而製得，此產物通常含有酯類之混合物，例如具有不同鏈長度之醇基的(甲基)丙烯酸酯。這些脂肪醇包括取自 Monsanto 公司之 Oxo Alcohol® 7911 及 Oxo Alcohol® 7900、Oxo Alcohol® 1100；取自 ICI 公司之 Alphanol® 79；取自 Condea 公司之 Nafol® 1620、Aafol® 610 及 Aafol® 810；取自 Ethyl Corporation 公司之 Epal® 610 及 Epal® 810；取自 Shell AG 公司之 Linevol® 79、Linevol® 911 及 Dobanol® 25L；取自 Augusta® Milan 公司之 Lial 125；取自 Henkel KGaA 公司之 Dehydad® 及 Lorol®，以及 UGINE Kuhlmann 公司之 Linopol® 7-11 及 Acropol® 91。

上述之乙烯系不飽合單體可各別地使用或以混合物使用。在本發明方法之較佳具體實施例之一中，以乙烯系不飽合單體之總重量計有至少 50 重量%單體，以至少 60 重量%單體為較佳，80 重量%以上之單體特別佳。

而且，較佳的單體組成物含有以乙烯系不飽合單體總重量計至少 60 重量%(以 80 重量%以上特別佳)之具有至少 6 個碳原子之烷基或雜烷基鏈的(甲基)丙烯酸酯。

(11)

除了(甲基)丙烯酸酯之外，較合宜的是額外具有長鏈醇基之馬來酸酯及富馬酸酯。

經由實施例說明，也可使用衍生自具有 10 至 30 個碳原子醇基之(甲基)丙烯酸烷酯的疏水物，尤其是(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十六烷酯、(甲基)丙烯酸十七烷酯、(甲基)丙烯酸 5-異丙基十七烷酯、(甲基)丙烯酸 4-第三-丁基十八烷酯、(甲基)丙烯酸 5-乙基十八烷酯、(甲基)丙烯酸 3-異丙基十八烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸十九烷酯、(甲基)丙烯酸二十烷酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟基二十烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷酯、(甲基)丙烯酸二十二烷酯、(甲基)丙烯酸二十烷基四-三十烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萮酯及/或甲基丙烯酸酯及其混合物。

爲了控制聚合物之分子量，若需要時可在調節劑存在下進行聚合作用。適當之調節劑實例包括醛類，如甲醛、乙醛、丙醛、正-丁醛及異丁醛、甲酸、甲酸銨、硫酸羥基銨及磷酸羥基銨。此外，也可使用在有機鍵結形式中含有硫之調節劑，例如含 SH 之有機化合物，如硫代甘醇乙酸、巰基丙酸、巰基乙醇、巰基丙醇、巰基丁醇、巰基己醇、十二烷硫醇及第三-十二烷硫醇。關於調節劑，除此

之外還可使用胼之鹽類，如硫酸胼鎘。以欲聚合之單體計，調節劑之量為 0%至 5%，以 0.05%至 0.3 重量%為較佳。

本發明之核心，奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子，係由基質及域(domain)組成。該等粒子係由在非磁性金屬氧化物基質或金屬二氧化物基質中之具有 2 至 100 奈米直徑的磁性金屬氧化物域組成。磁性金屬氧化物域可選自肥粒鐵族群，以鐵氧化物族群特別佳。舉例之，彼等可依序被來自矽氧化物族群之非磁性基質完全地或部份地圍繞。奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子為粉末形式。該粉末可由聚集之初級粒子組成。本發明中聚集一詞乃表示初級粒子之三度空間結構。二或三個聚集體可加入而形成附聚物。這些附聚物可輕易地再次分散。對照下，將聚集體分解為初級粒子通常是不可行的。

該超順磁性粉末之聚集體直徑較佳地係大於 100 奈米且小於 1 微米。較合宜地該奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末之聚集體至少在一度空間方向中具有不大於 250 奈米之直徑。

域一詞係表示在基質內空間上互相分開的區域。該超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末之域具有 2 至 100 奈米的直徑。這些域也可含有對粉末之磁特性不起作用的非磁性區域。

再者，對這些域而言，也有可能是因其尺寸之故而不

會展現超順磁性的磁性域，及誘導剩磁感應的磁性域。此舉將導致比體積飽和磁化強度的增加。然而，相較於超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性域之數目，這些域之比例很低。根據本發明，存在於超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末中之超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性域的數目係使爲了讓本發明之製備能藉由磁性或電磁性交替場來加熱。超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末之域可被環繞的無機基質完全地或僅有部份地圍繞。部份地圍繞乃意謂各別的域可從聚集體表面伸出。

該等域可含有一或多種金屬氧化物。磁性域較佳地可含有鐵、鈷、鎳、鉻、鎘、釷、釷或釷之氧化物。在這些域中該等金屬氧化物可以一致的變型或不同的變型存在。一種特別佳的磁性域係爲伽瑪- Fe_2O_3 (γ - Fe_2O_3)、 Fe_3O_4 、伽瑪- Fe_2O_3 (γ - Fe_2O_3)及/或 Fe_3O_4 混合物形式的鐵氧化物。

該等磁性域可進一步存在於由至少兩種金屬所組成之混合型氧化物的形式中，該混合型氧化物具有金屬組份鐵、鈷、鎳、錫、鋅、鎘、鎂、錳、銅、鋁、鎂、鋰或釷。

該等磁性域又可爲通式 MIIFe_2O_4 之物質，其中 MII 表示含有至少兩種不同之二價金屬的金屬組份。較佳之二價金屬之一可爲錳、鋅、鎂、鈷、銅、鎘或鎳。

另外，可能地該等磁性域也可由通式 $(\text{Ma}_{1-x-y}\text{Mb}_x\text{Fe}_y)\text{IIFe}_2\text{IIIO}_4$ 之三級系統所組成，其中 Ma 和 Mb 各別地爲金屬錳、鈷、鎳、鋅、銅、鎂、鋁、釷、錫、鋰、

(14)

鎘、鎂、鈣、鋇、鈦、鉻、釩、鈮、鉬，且 $x = 0.05$ 至 0.95 ， $y = 0$ 至 0.95 及 $x + y \leq 1$ 。

特別佳係為 ZnFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ 或 $\text{Mn}_{0.39}\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{2.34}\text{O}_4$ 、 MgFe_2O_3 、 $\text{Mg}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{1.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 。

非磁性基質之金屬氧化物的選擇並無進一步的限制。較佳地為鈦、鋅、鋅、鋁、矽、鈾或錫之氧化物。

為了本發明，這些金屬氧化物也可包括金屬二氧化物，如二氧化矽。

此外，對於基質及/或域而言，也可為無定形及/或結晶形式。

假若有空間上分開之基質及域，則磁性域在粉末中之比例並不受限制。磁性域在超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末中的比例較佳地為 10% 至 100 重量%。

舉例之，適當之超順磁性粉末係揭示於 EP-A-1284485 號及 DE 10317067 號，彼等之全部內容將併入本文供參考。

本發明之製備較佳地係具有超順磁性粉末比例在 0.01% 至 60 重量%之範圍內，以 0.05% 至 50 重量%之範圍為較佳，0.1% 至 10 重量%之範圍特別佳。

該等超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末係以迷你乳化聚合法進一步處理以獲得本發明之混成材料。

(15)

迷你乳化聚合可如下進行：

a)

在第一步驟中，將奈米級粉末分散在單體或單體混合物中或分散於水中。

b)

在第二步驟中，將單體或單體混合物分散在溶於水之疏水劑及乳化劑中。

c)

在第三步驟中，經由超音波、薄膜、轉子/定子系統、攪拌器或高壓並藉助於乳化劑分散來自 a)和 b)之分散液。

d)

以熱引發 c)之分散液的聚合。

超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末在聚合物中的比例可在 1-99 重量 % 之間。

下文之實施例係爲了更佳地解說本發明，但並不依此使本發明限制在本文所說明的特徵中。

實施例

以研究黏度之變化作爲黏合劑特性的重要參數。將習知之黏合劑 (Betamate 1020, Dow, Switzerland 公司) 從室溫緩慢地加熱至 93°C，再冷卻回到室溫。此乃相應於 2-階段黏合劑例子中的預凝膠化之溫度曲線圖。經由特殊裝置以習知之電熱功率導入能量。研究在 35°C 及 65°C 之黏

(16)

度（實施例 C）。

爲了有相同的研究組，使此黏合劑與 12 重量 % 之本發明經聚(甲基)丙烯酸酯包封的奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子混合。再次地，在 35℃ 及 65℃ 下研究黏度（實施例 I1）。

在另一實驗組中，將變少之觸變劑及再次地 12 重量 % 之本發明經聚(甲基)丙烯酸酯包封的奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子加入於該習知之黏合劑 (Betamate 1020, Dow, Switzerland 公司) 中（實施例 I2）。

	35℃ 之黏度 [Pa s]		65℃ 之黏度 [Pa s]	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
實施例 C	300	400	45	45
實施例 I1	750	1100	100	400
實施例 I2	350	1050	50	380

在習知之黏合劑 (C) 例子中，加熱前及加熱後的黏度非常接近。伴隨添加本發明之經聚(甲基)丙烯酸酯包封的奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子，則黏度顯著地增加。若省略掉觸變劑 (I2)，最初之黏度仍相對低，但在加熱後則維持在相當高的值。在使用觸變劑及本發明之經聚(甲基)丙烯酸酯包封的奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子之例子 (I1) 中，加熱前及加熱後之黏度都遠高於習知黏合劑的黏度。

在 35℃ 及 65℃ 下，由於較高的黏度，所以可達成增進之預先黏附性結合。

藉由供應感應性能量之結合

將 12 重量 % 之混成材料摻合到習知之環氧黏合劑基質中。將含有此黏合劑混合物之黏合劑壓條(寬度 1 公分及高度為 0.5 公分)施加到不可感應性加熱的材料上。為了導入感應性能量，使用裝配有 STS M260S 形式發生器(具有 100% 功率)之三重-纏繞的圓筒線圈(IFF, Ismaning)。以 1.25 公釐/秒之速度及 5 公釐之距離使該線圈從黏合劑壓條上通過一次。利用纖維光學溫度計測試溫度曲線圖，此溫度計係安排在黏合劑壓條中心。可顯示出，該黏合劑藉由感應性能量可在 20 秒內從 25℃ 加熱至 90℃。

五、中文發明摘要

發明之名稱：以奈米級超順磁性聚(甲基)丙烯酸酯聚合物黏附性結合材料的方法

本發明係關於以混成材料黏附性結合不同材料的方法及其用途，該混成材料含有經聚(甲基)丙烯酸酯包封或部份未包封之奈米級、超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粉末。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Method of adhesively bonding materials with nanoscale, superparamagnetic poly(meth)acrylate polymers

The invention relates to a method of adhesively bonding different materials with hybrid materials comprising nanoscale, superparamagnetic, ferromagnetic, ferri-magnetic or paramagnetic powders enveloped or in part not enveloped by poly(meth)acrylates, and to their use.

(1)

十、申請專利範圍

1.一種黏合劑，其含有經聚(甲基)丙烯酸酯包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子。

2.如申請專利範圍第 1 項之黏合劑，其含有經聚(甲基)丙烯酸酯包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子及未經聚(甲基)丙烯酸酯包封之奈米級超順磁性、次鐵磁性、鐵磁性或順磁性粒子。

3.如申請專利範圍第 1 項之黏合劑，其在環氧樹脂基質中含有經聚(甲基)丙烯酸酯包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子及未經聚(甲基)丙烯酸酯包封之奈米級超順磁性、鐵磁性、次鐵磁性或順磁性粒子。

4.一種以申請專利範圍第 1 至 3 項之黏合劑黏附性結合材料之方法。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中在第一步驟中該黏合劑係藉由透過溫度升高之感應性能量而預膠化，及在第二步驟中該黏合劑係經由進一步的升高溫度而熟化。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中預膠化係在 50-100℃ 溫度進行。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中熟化係在 140-200℃ 溫度進行。

8.一種如申請專利範圍第 4 項之方法的用途，其係用於將材料黏附性結合到至少一種不能感應性受熱的材料。

9.一種如申請專利範圍第 4 項之方法的用途，其係用於汽車建結、飛機建結、造船、有軌車輛建結及太空旅行

200804550

(2)

技 術 中 。



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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