



(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 I637020 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102135268

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01) C08L83/04 (2006.01)

C08G59/68 (2006.01) C08G59/70 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28 日本 2012-217279

2013/08/27 日本 2013-175645

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：渡部拓海 WATANABE, TAKUMI (JP)；安藤正人 ANDOU, MASATO (JP)；田中
俊行 TANAKA, TOSHIYUKI (JP)；木村章則 KIMURA, AKINORI (JP)；上野信
彥 UENO, NOBUHIKO (JP)；齊藤真紀 SAITO, MAKI (JP)；陶 方西金 DAO,
PHUONG THI KIM (VN)；笠井鐵夫 KASAI, TETSUO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

US 3812214A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 50 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物，其製造方法，樹脂硬化物之製造方法，及使環氧化合物之自身聚合發生的方法

HEAT CURABLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,
METHOD FOR MANUFACTURING RESIN CURED PRODUCT AND METHOD FOR GENERATING
SELF-POLYMERIZATION OF EPOXY COMPOUND

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種使用環氧化合物之新穎之熱硬化性樹脂組成物、其製造方法、使用環氧化合物之新穎之樹脂硬化物之製造方法、及用以使環氧化合物之自身聚合發生之新穎之方法的至少任一者，且熱硬化性樹脂組成物含有：環氧化合物、鎂化合物、以及矽烷醇源化合物。熱硬化性樹脂組成物之製造方法具有於環氧化合物中混合鎂化合物及矽烷醇源化合物之步驟。樹脂硬化物之製造方法包括於鎂化合物及矽烷醇之存在下對環氧化合物進行加熱之步驟。使環氧化合物之自身聚合發生的方法之特徵在於：使用鎂化合物及矽烷醇作為觸媒。

The aim of the invention is to provide at least one of a new heat curable resin composition using an epoxy compound, a method for manufacturing the same, a method for manufacturing a new resin cured product using an epoxy compound, and a new method for generating self-polymerization of an epoxy compound. The heat curable resin composition includes an epoxy compound, a gallium compound and a silanol source compound. The method for manufacturing the heat curable resin composition includes a step of mixing a gallium compound and a silanol source compound into epoxy compound. The method for manufacturing a resin cured product using an epoxy compound includes a step of heating an epoxy compound

in the presence of a gallium compound and a silanol. The method for generating self-polymerization of an epoxy compound is characterized by using a gallium compound and a silanol as catalysts.

指定代表圖：

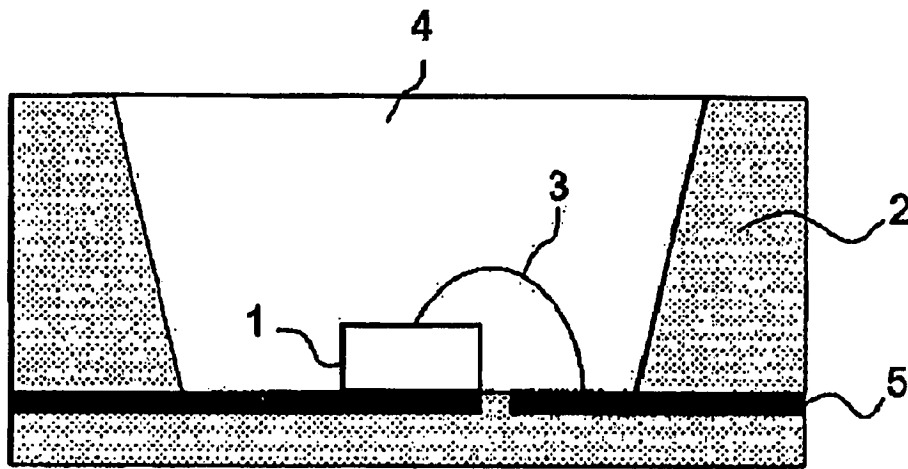


圖5

符號簡單說明：

1 . . . LED 元件

2 . . . 樹脂成形體

3 . . . 接合線

4 . . . 密封材料

5 . . . 引線框架

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性樹脂組成物，其製造方法，樹脂硬化物之製造方法，及使環氧化合物之自身聚合發生的方法

HEAT CURABLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME, METHOD FOR MANUFACTURING
RESIN CURED PRODUCT AND METHOD FOR GENERATING
SELF-POLYMERIZATION OF EPOXY COMPOUND

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種新穎之熱硬化性樹脂組成物、其製造方法、樹脂硬化物之製造方法、及使環氧化合物之自身聚合發生的方法。

【先前技術】

【0002】 作為發光二極體(LED, Light Emitting Diode)等半導體裝置之密封材料，又，作為於白色 LED 等中擔載螢光體之基質，可使用環氧樹脂或聚矽氧樹脂(亦稱為聚矽氧烷樹脂)。又，亦開發出將環氧樹脂於聚矽氧樹脂中混合化而成之環氧-聚矽氧樹脂(專利文獻 1、2、3)。進而，亦對視用途而於上述樹脂中混合二氧化矽等添加物進行研究。

【0003】 作為環氧樹脂之代表之硬化劑，眾所周知有聚胺系硬化劑、羧酸酐系硬化劑、酚樹脂系硬化劑。該等硬化劑係具有與環氧基進行反應之官能基之化合物。作為其他硬化劑，有催化環氧基之自身聚合反應(伴隨開環之陽離子聚合反應)之類型者。作為此種硬化劑，已知有將矽烷醇、與金屬錯合物(含 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al 或 Zr 之錯合物)組合者(專利文獻 4、5)。

作為用於縮合硬化型之聚矽氧樹脂之硬化觸媒，已知有鎳化合物(專利文獻 6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本專利特開平 8-41168 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2007-332314 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-92172 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開昭 56-18643 號公報

[專利文獻 5]日本專利特公昭 58-017537 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2010-111756 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】 本發明之主要目的在於提供一種使用環氧化合物之新穎之熱硬化性樹脂組成物、其製造方法、使用環氧化合物之新穎之樹脂硬化物之製造方法、及用以使環氧化合物之自身聚合發生之新穎之方法的至少任一者。進而，本發明之目的在於提供一種樹脂組成物，其有助於提供對新穎之熱硬化性樹脂組成物之提供重新賦予功能之硬化物。

(解決問題之技術手段)

【0006】 本發明者等人發現：對二官能之脂環式環氧化合物添加觸媒量之乙醯丙酮鎂、與含有矽烷醇之化合物而成之組成物顯示出熱硬化性，從而完成本發明。

即，本發明係如下所述。

(1)一種熱硬化性樹脂組成物，其含有：環氧化合物、鎂化合物、以及矽烷醇源化合物。

(2)一種熱硬化性樹脂組成物之製造方法，其具有：於環氧化合物

中混合鎂化合物及矽烷醇源化合物之步驟。

(3)一種樹脂硬化物之製造方法，其包括：於鎂化合物及矽烷醇之存在下對環氧化合物進行加熱之步驟。

(4)一種使環氧化合物之自身聚合發生之方法，其係使環氧化合物之自身聚合發生者，且包括：添加鎂化合物及矽烷醇作為觸媒之步驟。
(對照先前技術之功效)

【0007】 根據本發明，可提供一種使用環氧化合物之新穎之熱硬化性樹脂組成物、其製造方法、使用環氧化合物之新穎之樹脂硬化物之製造方法、及用以使環氧化合物之自身聚合發生之新穎之方法的至少任一者。藉由提供此種組成物，而可對硬化物賦予高強度、耐熱性、廣泛之溫度範圍內呈穩定之線膨脹率及彈性等功能。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 表示樣品 1 之 ^1H -NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)圖譜。

圖 2 表示樣品 2 之 ^1H -NMR 圖譜。

圖 3 表示樣品 3 之 ^1H -NMR 圖譜。

圖 4 表示樣品 4 之 ^1H -NMR 圖譜。

圖 5 表示可使用本發明之熱硬化性樹脂組成物而製造之半導體發光裝置之一態樣之剖面圖。

【實施方式】

【0009】 以下，結合實施形態對本發明進行說明，但本發明並不受本說明書中明示或默示地所記載之實施形態所限定，且只要不脫離其要旨，則可進行各種變更並進行實施。

【0010】

1. 熱硬化性樹脂組成物

本發明之熱硬化性樹脂組成物含有：(A)環氧化合物、(B)鎂化合物、及(C)矽烷醇源化合物。於該熱硬化性樹脂組成物中，亦可視需要含有上述(A)～(C)以外之成分。

【0011】 該熱硬化性樹脂組成物係藉由鎂化合物與由矽烷醇源化合物所供給之矽烷醇所催化之環氧化合物之自身聚合反應參與其硬化機構之至少一部分者。該熱硬化性樹脂組成物係可僅藉由該自身聚合反應而進行硬化者，並不限定。

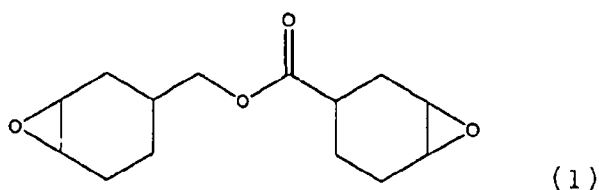
以下，對於該熱硬化性樹脂組成物之各成分進行說明。

【0012】

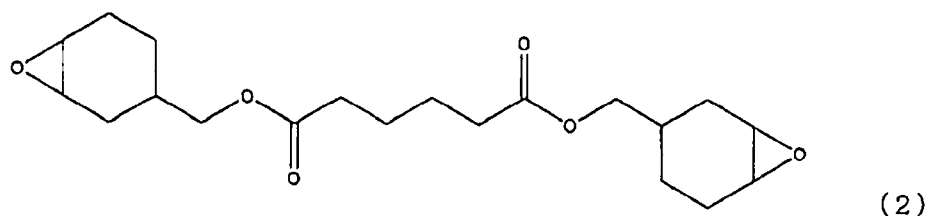
1.1 (A)環氧化合物

環氧化合物係於分子中具有環氧基之化合物，較佳為具有環己基環氧基之脂環式環氧化合物。將典型之脂環式環氧化合物之結構例示於式(1)～(3)。

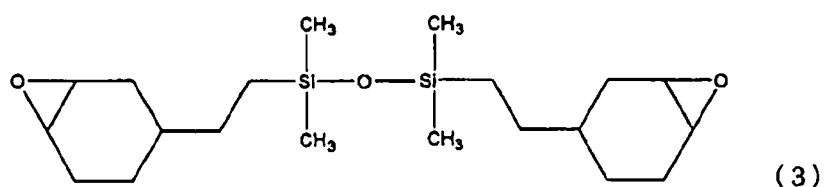
【0013】 [化 1]



【0014】 [化 2]



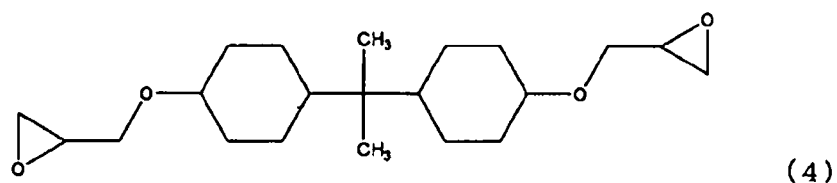
【0015】 [化 3]



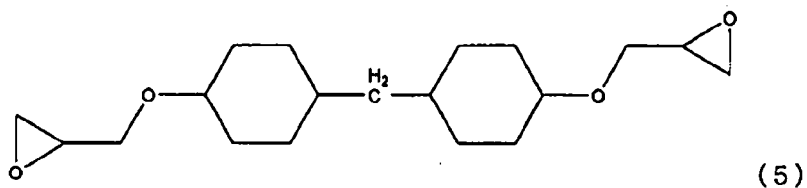
環氧化合物亦可為具有環氧丙基之化合物，但有與脂環式環氧化合物相比自身聚合反應之活性更低之情形。

【0016】 作為具有環氧丙基之環氧化合物之較佳例，有含有如式(4)～式(8)所示之脂環結構之環氧丙基醚、或酯化合物、不含如式(9)所示之脂環結構之環氧丙基醚化合物、具有如式(10)所示之二矽氧烷骨架之環氧丙基醚化合物、具有如式(11)所示之異三聚氰酸骨架之環氧丙基醯胺化合物。

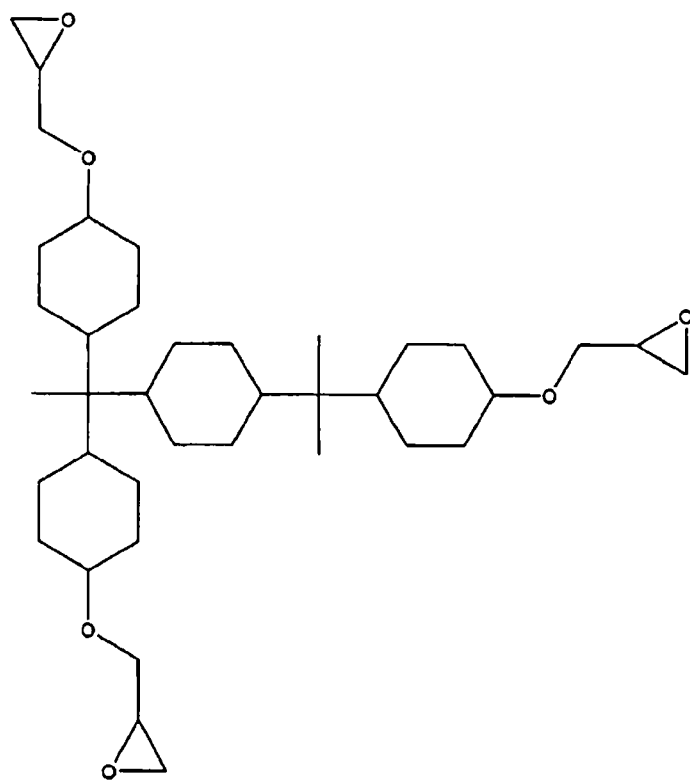
【0017】 [化 4]



【0018】 [化 5]

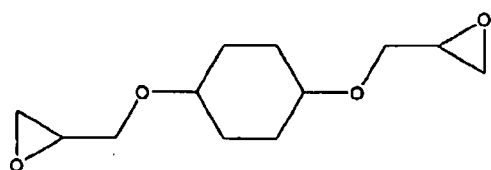


【0019】 [化 6]



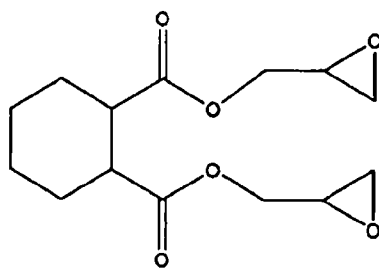
(6)

【0020】 [化 7]



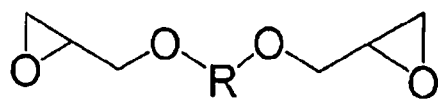
(7)

【0021】 [化 8]



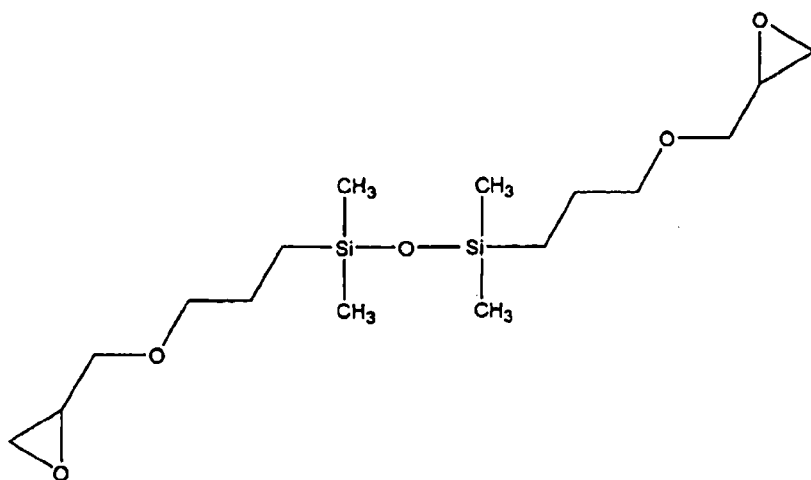
(8)

【0022】 [化 9]



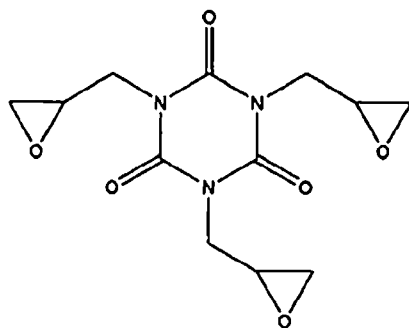
(9)

【0023】 [化 10]



(10)

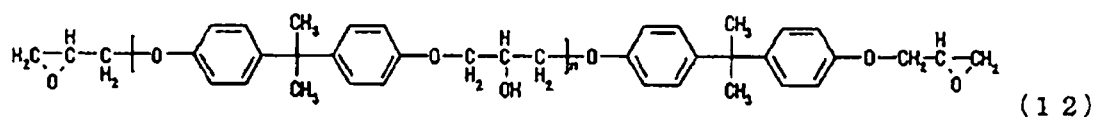
【0024】 [化 11]



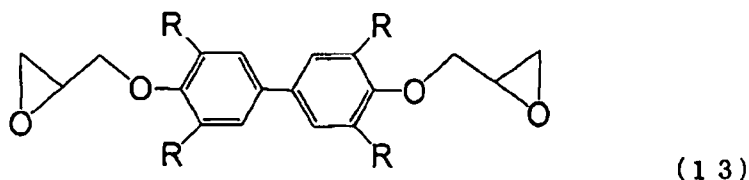
(11)

【0025】 又，環氧化合物亦可為芳香族環氧化合物。作為該環氧化合物之例，可列舉：將如式(12)所示之雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S、四甲基雙酚 A、四甲基雙酚 F、四甲基雙酚 AD、四甲基雙酚 S、四氟雙酚 A 等雙酚類進行環氧丙基化而成之雙酚型環氧樹脂、如式(13)所示之聯苯型之環氧樹脂、將二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)蒽等二酚類進行環氧丙基化而成之環氧樹脂、將 1,1,1-三(4-羥基苯基)甲烷等三苯酚類進行環氧丙基化而成之環氧樹脂、將 1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷等四苯酚類進行環氧丙基化而成之環氧樹脂、將苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚 A、酚醛清漆、溴化雙酚 A 酚醛清漆等酚醛清漆類進行環氧丙基化而成之酚醛清漆型環氧樹脂等。

【0026】 [化 12]



【0027】 [化 13]



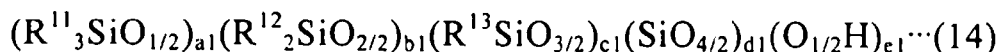
環氧化合物亦可為使芳香族環氧化合物氫化所獲得之具有脂環結構之環氧化合物。

環氧化合物亦可為具有環氧基之含矽之化合物。所謂含矽之化合物，係指矽烷化合物或矽氧烷化合物。

【0028】 於具有環氧基之含矽之化合物中，有 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲基)二甲氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙基)二甲氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲基)二乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙基)二乙氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲基)二甲氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二甲氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二乙氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲氧基)二甲基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲氧基)二乙基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙氧基)二甲基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲氧基)二甲基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙氧基)二甲基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](二甲基)二矽氧烷、3-環氧基丙基

(苯基)二甲氧基矽烷等。

又，於含有環氧基之矽化合物中，亦可含有式(14)所表示之有機聚矽氧烷。



【0029】 於式(14)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 分別獨立地表示一價之有機基，且於一分子中至少一個為含有環氧基之有機基。

【0030】 於式(14)中， $R^{11}_3SiO_{1/2}$ 表示 M 單元， $R^{12}_2SiO_{2/2}$ 表示 D 單元， $R^{13}SiO_{3/2}$ 表示 T 單元， $SiO_{4/2}$ 表示 Q 單元。 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 及 $d1$ 分別為 0 以上之整數，且 $a1 + b1 + c1 + d1 \geq 3$ 。

【0031】 於式(14)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 較佳為碳數 1~10 之烴基，作為其具體例，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、九氟丁基乙基等經取代之烷基。

【0032】 於式(14)中，作為含有環氧基之有機基，可例示：2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、4,5-環氧戊基等環氧烷基；2-環氧丙氧基乙基、3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基等環氧丙氧基烷基； β -(或 2-)(3,4-環氧環己基)乙基、 γ -(或 3-)(3,4-環氧環己基)丙基等環氧環己基烷基。

於式(14)中， $e1$ 為 0 以上之整數，且表示直接鍵結於矽原子之羥基(矽烷醇)之個數。

【0033】 環氧化合物為具有鍵結於矽原子之水解性基者，且亦可為將該水解性基水解時，生成式(14)所表示之有機聚矽氧烷(其中， $e1 \geq 1$)之化合物。換言之，亦可為於式(14)所表示之有機聚矽氧烷(其中，

el ≥ 1) 中，直接鍵結於矽原子之羥基之全部或一部分經水解性基取代之化合物。

【0034】 此處，所謂水解性基，係指藉由水解而生成鍵結於矽原子之羥基(矽烷醇)之基，作為具體例，可列舉：羥基、烷氧基、氫、乙醯氧基、苯氧基、肟基、鹵基。較佳之水解性基為烷氧基，尤佳為碳數 1~3 之烷氧基，即甲氧基、乙氧基、丙氧基。

【0035】 關於上述式(14)所表示之有機聚矽氧烷型之環氧化合物，例如可藉由如下之方法而製造。

(方法 1)使具有環氧基之矽烷化合物、與不具有環氧基之矽烷化合物及/或其低聚物共水解及聚縮合之方法。

(方法 2)使具有環氧基與碳-碳雙鍵基之有機化合物與具有氫矽烷基之聚矽氧烷加成之方法。

(方法 3)使具有含碳-碳雙鍵之有機基之聚矽氧烷之該雙鍵部分氧化，並轉換為環氧基之方法。

於上述方法 1 中，製造聚矽氧烷型之環氧化合物時可使用之原料為如下所述。

【0036】 作為用以導入 M 單元之原料，可例示：三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、三苯基矽烷醇等。

【0037】 作為用以導入 D 單元之原料，可例示：二甲基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷及其等之水解縮合物(低聚物)。

【0038】 作為於兩末端具有羥基之二烷基矽氧烷低聚物，市售有：將聚二甲基矽氧烷、聚甲基苯基矽氧烷、二甲基矽氧烷-二苯基矽

氧烷共聚合體、聚二苯基矽氧烷等兩末端進行矽烷醇改質而成之化合物。

【0039】 作為用以導入 T 單元之原料，可例示：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷及其等之水解縮合物。

【0040】 作為用以導入 Q 單元之原料，可例示：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷及其等之水解縮合物。

【0041】 作為用以導入環氧基之原料，可例示： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲基)二甲氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙基)二甲氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲基)二乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙基)二乙氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲基)二甲氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二甲氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二乙氧基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙基)二乙氧基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲氧基)二甲基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(甲氧基)二乙基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙氧基)二甲基矽烷、(γ -環氧丙氧基丙基)(乙氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲氧基)二甲基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](甲氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙氧基)二甲基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](乙氧基)二乙基矽烷、[2-(3,4-環氧環己基)乙基](二甲基)二矽氧烷、3-環氧丙基(苯基)二甲氧基矽烷等。

【0042】

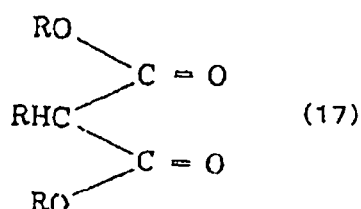
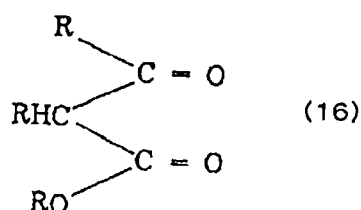
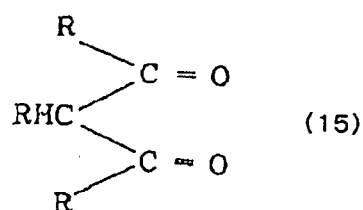
1.2 (B) 鎂化合物

鎂化合物係與後段中詳述之由矽烷醇源化合物所供給之矽烷醇進行組合，而作為環氧化合物之自身聚合反應之觸媒而發揮作用之成分。

【0043】 鎂化合物只要為顯示出上述作用者即可，可選自以下之候補化合物：具有螯合配位子之鎂錯合物、乙酸鎂、氧基乙酸鎂、三乙氧基鎂、三(8-羥基喹啉)鎂、草酸鎂、乙基黃原酸鎂、二乙基乙氧基鎂、順丁烯二酸鎂等。正辛酸、2-乙基己酸、環烷酸等長鏈羧酸之鎂鹽等。

【0044】 作為螯合配位子，可列舉： β -二酮型化合物、與鄰酮苯酚型化合物。於 β -二酮型化合物中，有具有下式(15)～式(17)所示之結構者。

【0045】 [化 14]



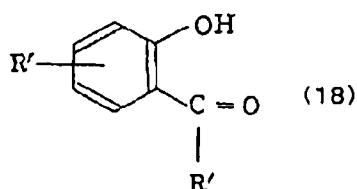
於式(15)～式(17)中，R 表示烷基、或鹵代烷基。

【0046】 作為式(15)之化合物之具體例，可列舉：乙醯丙酮、三

氟乙醯丙酮、五氟乙醯丙酮、六氟乙醯丙酮等，作為式(16)之化合物之具體例，可列舉：乙醯乙酸乙酯等，作為式(17)之化合物之具體例，可列舉：丙二酸二乙酯等。

鄰酮苯酚型化合物為下式(18)所表示之化合物。

【0047】 [化 15]



於式(18)中，R'表示氫原子、烷基、鹵代烷基或烷氧基。

作為式(18)之化合物之具體例，可列舉：柳醛、乙基-O-羟基苯基酮等。

具有螯合配位子之鎳錯合物為鎳化合物之較佳例，其中可尤佳地使用乙醯丙酮鎳。

若使用 Ga 觸媒，則與 Al 觸媒相比，因硬化物之加熱所引起之重量損失更少。尤其於硬化物為具有矽氧烷結構之情形時，與 Al 觸媒相比，因硬化物之加熱所引起之重量損失更少。

具體而言，於 150～200℃×500 小時內，重量損失較佳為加熱前之 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。

【0048】 (B)鎳化合物相對於(A)環氧化合物 100 重量份，通常為 0.001 重量份以上，較佳為 0.01 重量份以上，又，通常為 5.0 重量份以下，較佳為 1.0 重量份以下。

【0049】

1.3 (C)矽烷醇源化合物

矽烷醇源化合物係作為矽烷醇之供給源之化合物。矽烷醇係與上

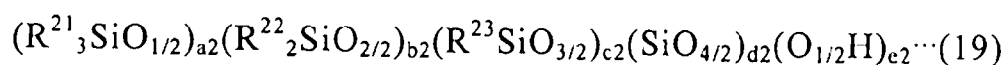
述之鎂化合物組合，而作為環氧化合物之自身聚合反應之觸媒發揮作用。

【0050】 矽烷醇之作用考慮為開始環氧化合物之自身聚合反應所必需之陽離子源。於矽烷醇源化合物之矽原子上鍵結有苯基等芳香族基之情形時，該芳香族基考慮為發揮提高矽烷醇羥基之酸性度之功能，即發揮提高矽烷醇作為陽離子源之作用之功能。

【0051】 矽烷醇源化合物亦可為潛在之矽烷醇源。例如為具有鍵結有水解性基之矽原子，且於該水解基被水解時生成矽烷醇之化合物。作為水解性基之具體例，可列舉：羥基、烷氧基、氫、乙醯氧基、苯氧基、胍基、鹵基。較佳之水解性基為烷氧基，尤佳為碳數 1~3 之烷氧基，即甲氧基、乙氧基、丙氧基。

【0052】 關於矽烷醇源化合物之一例，有苯基二甲基矽烷醇、二苯基甲基矽烷醇、三苯基矽烷醇、二羥基二苯基矽烷(二苯基二矽烷醇)、三甲基矽烷醇、三乙基矽烷醇、二羥基二甲基矽烷、三羥基甲基矽烷等具有鍵結有羥基之矽原子之單矽烷化合物。

關於矽烷醇源化合物之另一例，為具有鍵結有羥基之矽原子之式(19)所表示之有機聚矽氧烷。



於式(19)中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別獨立地表示一價之有機基。

【0053】 於式(19)中， $R^{21}_3SiO_{1/2}$ 表示 M 單元， $R^{22}_2SiO_{2/2}$ 表示 D 單元， $R^{23}SiO_{3/2}$ 表示 T 單元， $SiO_{4/2}$ 表示 Q 單元。 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 及 $d2$ 分別為 0 以上之整數，且 $a2 + b2 + c2 + d2 \geq 3$ 。 $e2$ 為 1 以上之自然數，且表示直接鍵結於矽原子之羥基(矽烷醇)之個數。

【0054】 式(19)之 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 通常為碳數 1~10 之羥基，作為

其具體例，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基、九氟丁基乙基等經取代之烷基。

【0055】 矽烷醇源化合物為具有鍵結於矽原子之水解性基者，且亦可為於將該水解性基水解時，生成式(19)所表示之有機聚矽氧烷之化合物。換言之，亦可為於式(19)所表示之有機聚矽氧烷中，將直接鍵結於矽原子之羥基之全部或一部分經水解性基取代之化合物。

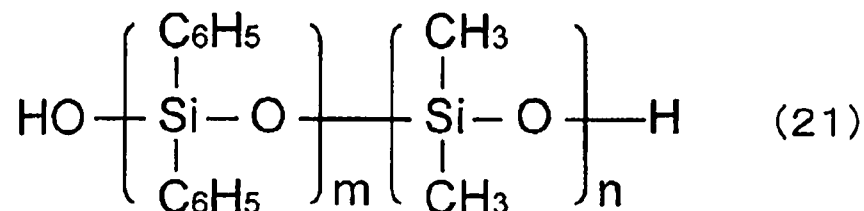
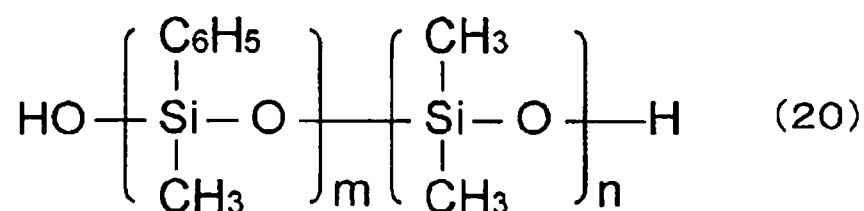
【0056】 矽烷醇源化合物為有機聚矽氧烷，於將其與不含矽氧烷結構之環氧化合物共同使用之情形時，就確保該有機聚矽氧烷與該環氧化合物之相溶性之觀點而言，該有機聚矽氧烷較佳為具有鍵結於矽原子上之芳香族基者。

【0057】 於矽烷醇源化合物為有機聚矽氧烷之情形時，關於其重量平均分子量，為了於熱硬化性樹脂組成物之硬化中或硬化後不揮發，而較佳為 500 以上，更佳為 700 以上。另一方面，若聚合度過高，則黏度變高而操作性變差，故而該重量平均分子量較佳為 20,000 以下，更佳為 15,000 以下。

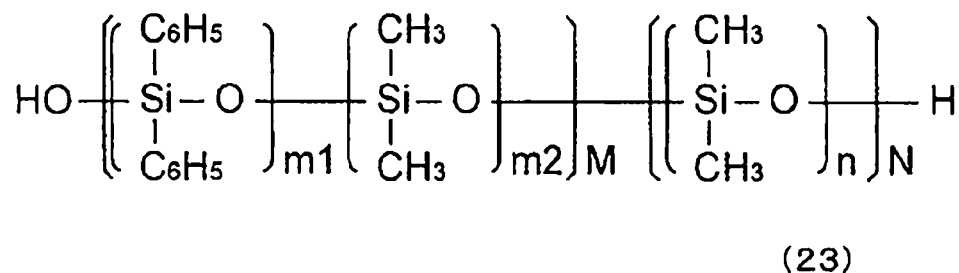
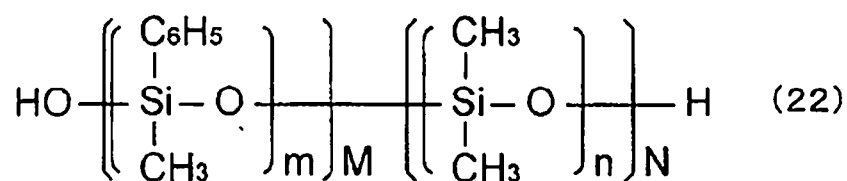
【0058】 於較佳之實施形態中，矽烷醇源化合物亦可為於一分子中具有 2 個以上鍵結有羥基或水解性基之矽原子之有機聚矽氧烷或矽烷化合物。該矽烷醇源化合物由於在加熱時藉由錄化合物之作用而聚縮合且高分子量化，故而於硬化後無滲入(bleed out)之情況。

【0059】 作為可較佳地用作矽烷醇源化合物之有機聚矽氧烷，可列舉：具有上述式(2)、式(20)～式(23)所表示之結構者。

【0060】 [化 16]



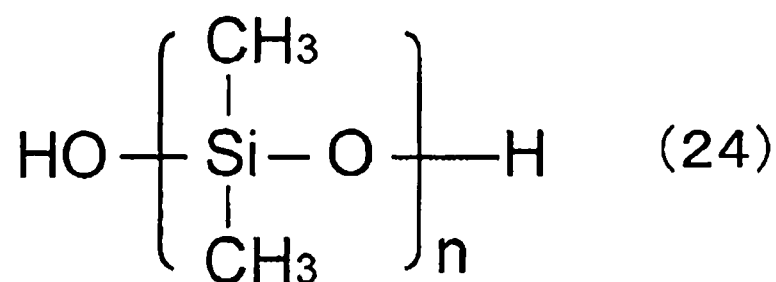
【0061】 [化 17]



【0062】 式(22)所表示之有機聚矽氧烷可藉由使式(2)所表示之化合物與式(24)所表示之化合物(二羟基二甲基矽烷或於兩末端具有羟基之聚二甲基矽氧烷)聚縮合而獲得。作為聚縮合觸媒，除酸、鹼以外，可使用金屬觸媒，亦可使用如乙醯丙酮鎂之鎂化合物。

【0063】 式(23)所表示之有機聚矽氧烷可藉由使式(21)所表示之化合物與式(24)所表示之化合物聚縮合而獲得。作為聚縮合觸媒，除酸、鹼以外，可使用金屬觸媒，亦可使用如乙醯丙酮鎂之鎂化合物。

【0064】 [化 18]



【0065】 於式(20)～式(24)中， m 、 n 、 M 、 N 、 m_1 、 m_2 分別為 1 以上之整數。於該等之數過大之情形時，即於聚矽氧烷之聚合度過高之情形時，應注意如下之情況：除了黏度變得過高而操作變得不容易以外，由於矽烷醇之含有率下降，故而產生觸媒能力降低之傾向。就操作性之觀點而言，較佳為設定其聚合度，以使該有機聚矽氧烷之黏度或使用該有機聚矽氧烷所獲得之熱硬化性樹脂組成物之黏度成為 10000 mPa·s 以下，尤佳為成為 5000 mPa·s 以下。

【0066】 使選自式(2)、式(20)～式(23)所表示之有機聚矽氧烷之 1 種以上與甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷等三官能矽烷化合物一同聚縮合所得之有機聚矽氧烷亦為(C)矽烷醇源化合物之較佳例。作為聚縮合觸媒，除酸、鹼以外，可使用金屬觸媒，亦可使用如乙醯丙酮鎂之鎂化合物。該有機聚矽氧烷進而具有藉由使酸、鹼或鎂化合物等金屬化合物之類之縮合觸媒發揮作用而硬化之性質。作為矽烷醇源，亦可併用單矽烷化合物與有機聚矽氧烷。

【0067】 (C)矽烷醇源化合物相對於(A)環氧化合物 100 重量份，通常為 0.05 重量份以上，較佳為 0.5 重量份以上，又，為 500 重量份以下，較佳為 200 重量份以下。

又，關於(B)鎂化合物與(C)矽烷醇源化合物之含有比，以重量比計較佳為 1：0.05～0.001：100，更佳為 1：10～0.01：100。

【0068】

1.4 環氧聚矽氧樹脂

於本發明之實施形態之熱硬化性樹脂組成物中，環氧化合物與矽烷醇源化合物中之任一者、或兩者可具有有機聚矽氧烷結構部分。於該情形時，若於有機聚矽氧烷結構部分導入矽烷醇，則由於鎂化合物作為矽烷醇間之脫水縮合觸媒發揮作用，故而可獲得環氧化合物之自身聚合反應與矽烷醇縮合反應之兩者參與硬化之耐熱性良好之熱硬化性樹脂組成物。鎂化合物由於亦成為矽烷醇與烷氧基之間之脫醇縮合反應之觸媒，故而亦於在有機聚矽氧烷結構部分導入矽烷醇與烷氧基之情形時，可獲得同樣之效果。

【0069】 於另一例中，藉由在環氧化合物具有之有機聚矽氧烷結構部分與矽烷醇源化合物具有之有機聚矽氧烷結構部分之一者中導入氫矽烷基、於另一者中導入乙烯基矽烷基，並添加如鉑化合物之矽氫化反應觸媒，而可獲得環氧化合物之自身聚合反應與矽氫化反應之兩者參與硬化之硬化性良好之熱硬化性樹脂組成物。

【0070】 或者，亦藉由在環氧化合物與矽烷醇源化合物中之任一者或兩者具有之有機聚矽氧烷結構部分導入氫矽烷基，並且添加具有乙烯基矽烷基之有機聚矽氧烷與矽氫化反應觸媒，而可獲得環氧化合物之自身聚合反應與矽氫化反應之兩者參與硬化之熱硬化性樹脂組成物。將該例進行變形，亦可於環氧化合物與矽烷醇源化合物中之任一者或兩者具有之有機聚矽氧烷結構部分導入乙烯基矽烷基，並將添加之有機聚矽氧烷製成導入有氫矽烷基者。

【0071】

1.5 其他成分

於本發明之實施形態之熱硬化性樹脂組成物中，除上述成分以

外，就改善物性、賦予功能等觀點而言，亦可進而含有：分散劑、抗氧化劑、消泡劑、著色劑、改質劑、調平劑、光擴散劑、導熱性、難燃劑、反應性或非反應性之稀釋劑、接著、密接性改善劑等添加劑或各種填料。

【0072】

1.5.1 填料

作為填料，亦可使用一般之有機填料、無機填料中之任一者。作為有機填料，可列舉：苯乙烯系聚合物粒子、甲基丙烯酸酯系聚合物粒子、乙烯系聚合物粒子、丙烯系聚合物粒子、聚醯胺系等合成聚合物粒子、澱粉、木粉等天然物、亦可經改質之纖維素、各種有機顏料等。作為無機填料，只要為無機物或含無機物之化合物，則並無特別限定，具體而言，例如可列舉：石英、煙熏二氧化矽(fumed silica)、沈澱性二氧化矽、矽酸酐、熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、超微粉無定形二氧化矽等二氧化矽系無機填料、氧化鋁、鋯英石、氧化鐵、氧化鋅、氧化鈦、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、碳化矽、玻璃纖維、玻璃碎片、氧化鋁纖維、碳纖維、雲母、石墨、碳黑、肥粒鐵、石墨、矽藻土、白土、黏土、滑石、氫氧化鋁、碳酸鈣、碳酸錳、碳酸鎂、硫酸鋇、鈦酸鉀、矽酸鈣、無機球狀體、銀粉等。

【0073】 該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。又，亦可適宜實施表面處理。作為表面處理，可列舉：烷基化處理、三甲基矽烷化處理、聚矽氧處理、藉由矽烷偶合劑之處理等，但並無特別限定。

關於填料之添加量，並無特別限定。

【0074】 藉由使用填料，而可改善所獲得之成形體之強度、硬度、彈性模數、熱膨脹率、熱導率、散熱性、電氣特性、光之反射率、

難燃性、耐火性、觸變性、及阻氣性等各種物性。

【0075】 作為填料之混合之順序，並無特別限定，但為了防止因混合時之發熱所引起之硬化反應之進行，而較理想為於鎂化合物、矽烷醇源化合物、其他環氧樹脂硬化中所使用之觸媒之非存在下與環氧化合物進行混合。

【0076】 作為混合填料之手段，並無特別限定，具體而言，例如可列舉：2 支輥或 3 支輥、行星式攪拌消泡裝置、均化器(homogenizer)、分散攪拌機、行星混合器(planetary mixer)等攪拌機、Plastomill 等熔融混練機等。混合可於常溫下進行亦可加熱而進行，又，可於常壓下進行亦可於減壓狀態下進行。若混合時之溫度較高，則有於進行成形前組成物硬化之情形。

【0077】 於使用本樹脂組成物作為密封材料之情形時，以抑制鄰接之構件之間所產生之熱膨脹率差作為主要目的，有添加無機填料尤其是二氧化矽微粒子之情形。藉由增加添加量而可獲得更高之效果，且相對於環氧樹脂 100 重量份，較理想為添加 40 重量份以上，較佳為添加 70 重量份以上，進而較佳為添加 80 重量份以上。作為增加添加量之手段，可較佳使用粒徑分佈之控制。藉由混合粒徑不同之填料，而可獲得更高之填充率。

【0078】 又，若增加添加量，則組成物之黏度上升變得顯著。根據用途、成形法，雖然必需抑制黏度上升，但於該情形時，填料之形狀、表面結構會產生較大影響。關於形狀，與纖維狀、不定形者相比，藉由選擇球狀者，而可將黏度抑制為更低。又，可根據粒子表面官能基之種類、量，而控制粒子間及包含粒子-環氧樹脂等之基質組成物間之相互作用，而獲得適當之黏度。

【0079】

1.5.2 抗氧化劑

於本發明之實施形態之熱硬化性樹脂組成物中，為了抑制使用環境下之黃變，而可含有抗氧化劑。

【0080】 可較佳地使用酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、受阻胺系等，其中，可尤佳地使用於酚羥基之單側或兩側之鄰位具有烷基之受阻酚系抗氧化劑。

【0081】

1.5.3 環氧樹脂之硬化觸媒

只要不妨礙矽化合物、與由矽烷醇源化合物所供給之矽烷醇之觸媒作用，而可併用通常之環氧樹脂硬化中所使用之觸媒。例如可列舉：除二甲苳胺、2,4,6-三(二甲胺甲基)苯酚、環己基二甲基胺、三乙醇胺等三級胺類；2-甲基咪唑、2-正庚基咪唑、2-正十一烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苳基-2-甲基咪唑、1-苳基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-甲基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-正十一烷基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二(羥基甲基)咪唑、1-(2-氰乙基)-2-苯基-4,5-二[(2'-氰基乙氧基)甲基]咪唑、偏苯三酸 1-(2-氰乙基)-2-正十一烷基咪唑鎗、偏苯三酸 1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑鎗、偏苯三酸 1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑鎗、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡、2,4-二胺基-6-(2'-正十一烷基咪唑基)-乙基-對稱三吡、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡、2-甲基咪唑之異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑之異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡之異三聚氰酸

加成物等咪唑類；二苯基磷、三苯基磷、亞磷酸三苯酯等有機磷系化合物；氯化苄基三苯基磷、溴化四正丁基磷、溴化甲基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷、溴化正丁基三苯基磷、溴化四苯基磷、碘化乙基三苯基磷、乙酸乙基三苯基磷、二甲基磷酸甲基三丁基磷、二乙基二硫代磷酸酯四丁基磷、四正丁基磷苯并三唑、四氟硼酸四正丁基磷、四苯基硼酸四正丁基磷、四苯基硼酸四苯基磷等四級磷鹽類；1,8-二氮雙環[5.4.0]十一烯-7 或其有機酸鹽等二氮雜雙環烯烴類；辛酸鋅、辛酸錫、乙醯丙酮鋁錯合物等有機金屬化合物，溴化四乙基銨、溴化四正丁基銨等四級銨鹽類；三氟化硼、硼酸三苯酯等硼化合物；氯化鋅、二氯化錫等金屬鹵化物以外，雙氰胺或胺與環氧樹脂之加成物等胺加成型促進劑等高熔點分散型潛伏性硬化促進劑；以聚合物被覆上述咪唑類、有機磷系化合物或四級磷鹽類等硬化促進劑之表面而成之微膠囊型潛伏性硬化促進劑；胺鹽型潛伏性硬化劑促進劑；除鎂化合物以外之路易斯酸鹽、布忍斯特酸鹽等高溫解離型之陽離子熱聚合型潛伏性硬化促進劑等潛伏性硬化促進劑等。

【0082】

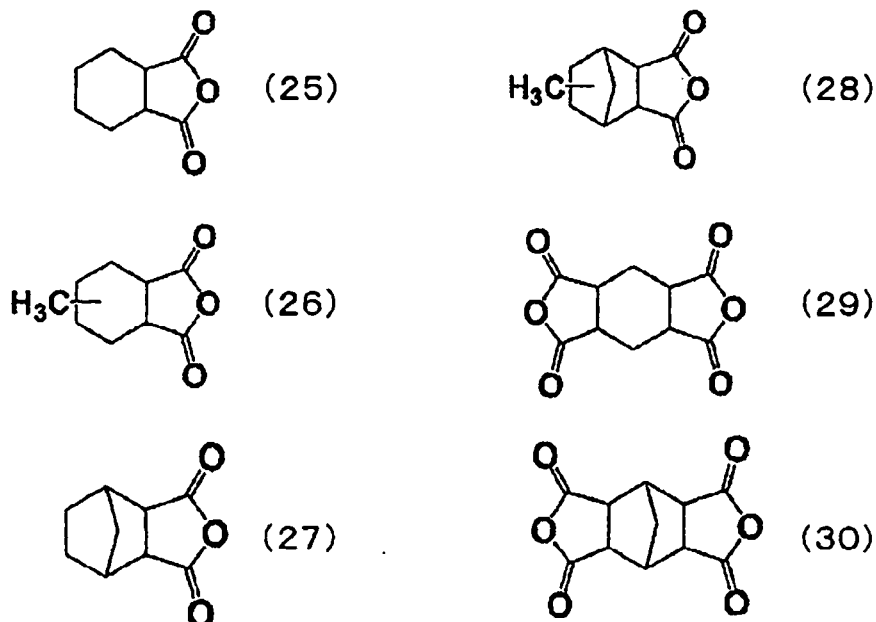
1.5.4 酸酐

於本發明之實施形態之熱硬化性樹脂組成物中，可含有酸酐作為硬化助劑。關於酸酐之種類，並無特別限制，於將該樹脂組成物用於光半導體裝置之情形時，就耐光性之觀點而言，較佳為使用脂環式羧酸酐。

【0083】 作為脂環式羧酸酐，例如除式(25)～式(30)所表示之化合物、或 4-甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基降冰片烯(nadic)酸酐、十二烯基丁二酸酐以外，可列舉： α -蒎品烯、別羅勒烯(Allo-ocimen)等具有

共軛雙鍵之脂環式化合物與順丁烯二酸酐之狄爾斯-阿爾德 (Diels-Alder)反應生成物或其等之氫化物等。

【0084】 [化 19]



再者，作為上述狄爾斯-阿爾德反應生成物或其等之氫化物，可使用任意之結構異構物及任意之幾何異構物。

又，關於上述脂環式羧酸酐，只要實質上不妨礙硬化反應，則亦可適宜地進行化學改質而使用。

藉由含有酸酐，而有可獲得控制環氧反應速度、提高操作、勻平、防著色等效果之情形。作為酸酐之含量，並無特別限制，較佳為相對於環氧量而為 1.5 當量以下。更佳為 1 當量以下，進而較佳為 0.8 當量以下。

【0085】

1.5.5 矽烷偶合劑

於本發明之熱硬化性樹脂組成物中，可含有矽烷偶合劑以使對金屬零件或無機填料之接著性良好。

【0086】 作為具體例，可列舉：2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等。

【0087】

1.5.6 矽烷醇之縮合觸媒

只要不阻礙藉由鎔化合物、與由矽烷醇源化合物所供給之矽烷醇之觸媒作用所獲得之環氧之反應，而可併用通常之矽烷醇硬化中所使用之觸媒。

作為具體例，可列舉：脫水・脫醇縮合反應觸媒。於上述反應觸媒中，較佳為含有選自由有機金屬錯合物觸媒、金屬與有機酸之鹽、路易斯酸、路易斯鹼觸媒所組成之群中之至少一種。作為脫水・脫醇縮合反應觸媒中所含之金屬成分，較佳為使用選自 Sn、Zn、Fe、Ti、Zr、Bi、Hf、Y、Al、B、Ga 等中之一種以上，其中，就反應活性較高之方面而言，較佳為 Sn、Ti、Al、Zn、Zr、Hf、Ga，且於用作發光裝置用構件之情形時，尤佳為電極腐蝕或光吸收較少且具有適度之觸媒活性、且不易引起二甲基聚矽氧烷鏈之不必要之切斷劣化之 Zr 或 Hf。

【0088】

2. 熱硬化性樹脂組成物之製造方法

關於本發明之實施形態之上述熱硬化性樹脂組成物，可藉由混合上述成分(A)~(C)、與視需要之填料、稀釋劑、抗氧化劑等其他成分而製造。

關於該熱硬化性樹脂組成物，考慮到保存穩定性而亦可製成二液硬化型。

【0089】 於製成二液硬化型之情形時，例如，可將 A 液製成含環氧化合物之液，將 B 液製成含鎂化合物與矽烷醇源化合物之液。又，亦可將 A 液製成含環氧化合物與矽烷醇源化合物之液，將 B 液製成含鎂化合物之液。又，亦可將 A 液製成含環氧化合物與鎂化合物之液，將 B 液製成含矽烷醇源化合物之液。

【0090】

3.熱硬化性樹脂組成物之硬化方法

關於用以使本發明之實施形態之上述熱硬化性樹脂組成物硬化而進行之加熱之方法，並無特別限制，例如可採用熱風循環式加熱、紅外線加熱、高頻加熱等習知公知之方法。

關於熱處理條件，只要可使熱硬化性樹脂組成物成為所需之硬化狀態即可，並無特別限制。

【0091】

4.熱硬化性樹脂組成物之用途

關於本發明之實施形態之上述熱硬化性樹脂組成物之用途，並無特別限定，可於如 LED 裝置之含發光裝置之各種半導體裝置中作為密封材料等使用。

【0092】 於發光裝置中，例如，可用於半導體發光元件之密封材料、用以將半導體發光元件固定於封裝體、引線框架等之接著劑(晶片接合劑)、構成封裝體之結構材料、高反射塗佈材料等各種用途。

【0093】 視用途，亦可添加其他成分，例如於用作波長轉換元件之情形時，可添加：螢光體、煙熏二氧化矽、球狀二氧化矽等。於用作晶片接合劑之情形時，可添加：熱導劑、煙熏二氧化矽等。於用作封裝體用之結構材料或高反射塗佈材料之情形時，可添加氧化鈦粒子

或氧化鋁粒子等。

【0094】 關於 LED 裝置，例如，如圖 5 中所顯示之剖面圖般，包含：LED 元件 1、樹脂成形體 2、接合線 3、含有螢光體之密封材料 4、引線框架 5。

LED 元件 1 為發出近紫外線區域、紫區域或藍區域之波長之光之 InGaN(氮化鎵鎵)系 LED。

樹脂成形體 2 係與引線框架 5 共同成形，且呈杯型。

引線框架 5 包含導電性之金屬，且作為結構構件之同時，亦發揮將自外部供給至 LED 裝置之電流傳導至 LED 元件 1 之作用。

接合線 3 係將 LED 元件 1 與引線框架之一側電性連接。

【0095】 關於 LED 元件 1，其不僅使用藉由添加導電性粒子而賦予導電性而成之晶片接合劑，而被接著固定於引線框架之另一側，且藉由混合有螢光體之密封材料 4 而被密封。

關於本發明之實施形態之熱硬化性樹脂組成物，於圖 5 所示之 LED 裝置中，可用作樹脂成形體 2、密封材料 4、及晶片接合劑(未圖示)之材料。

[實施例]

【0096】 以下，根據實施例對本發明詳細地進行說明。首先，進行熱硬化性樹脂組成物之硬化機構之鑑定。

【0097】

1.硬化機構之鑑定

嘗試對在鎵化合物及矽烷醇源化合物之存在下加熱環氧化合物時產生之反應進行鑑定。於下文中記載詳細情況。

【0098】

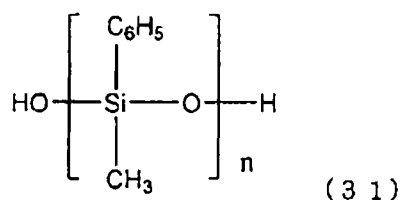
1.1 材料

作為環氧化合物，使用環氧環己烷(和光純藥工業公司製造)。該化合物為單官能環氧化合物，且於聚合時不形成三維交聯結構。

作為鎂化合物，使用乙醯丙酮鎂。

【0099】 作為矽烷醇，使用式(31)所表示之於兩末端具有鍵結有羟基之矽原子之聚苯乙烯換算之重量平均分子量約為 900 之聚甲基苯基矽氧烷(BLUESTARS SILICONES 公司製造之 FLD516：以下，稱為 SOL-1)。

【0100】 [化 20]



【0101】

1.2 樣品

如下所述，準備樣品 1~4。

藉由在 5.03 g 之環氧環己烷中加入 0.59 g 之 SOL-1 並進行混合而獲得樣品 1。

【0102】 使用舒倫克(Schlenk)管，並藉由將樣品 1(5.03 g 之環氧環己烷與 0.59 g 之 SOL-1 之混合物)於氮氣氣流下、於 120℃ 下攪拌 7 小時，而獲得樣品 2。

【0103】 使用舒倫克管，並藉由將於 5.00 g 之環氧環己烷中加入 0.002 g 之乙醯丙酮鎂($\text{Ga}(\text{acac})_3$)而成之混合物於氮氣氣流下、於 120℃ 下攪拌 7 小時，而獲得樣品 3。

【0104】 將 0.047 g 之乙醯丙酮鎂溶解於 2.36 g 之 SOL-1 中，而

獲得 2.0% 之 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 溶液。

使用舒倫克管，並藉由將於 5.02 g 之環氧環己烷中加入上述之 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 溶液 0.104 g、與 0.498 g 之 SOL-1 而成之混合物於氮氣氣流下、於 120°C 下攪拌 7 小時，而獲得樣品 4。

【0105】 樣品 4 中之 SOL-1 之含量與樣品 1 及 2 相同，相對於環氧環己烷 100 重量份而為 12 重量份。又，樣品 4 中之 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 之含量與樣品 3 相同，相對於環氧環己烷 100 重量份而為 0.04 重量份。

【0106】

1.3 測定

對各個樣品 1~4，使用 ^1H -NMR 分光法對環氧基之反應率進行評價，並藉由 GPC(凝膠滲透層析法)檢查是否含有環氧環己烷之聚合體。

【0107】 關於 ^1H -NMR 圖譜之測定，係使用 Bruker BioSpin(股)製造之 AVANCE400，並於磁場 400 MHz、溫度 25°C 之條件下進行。使用氘代氯仿(CDCl_3)作為溶劑，並將試樣濃度設為約 5 wt%。使用四甲基矽烷作為基準物質。

1.4 ^1H -NMR 分光分析結果

將樣品 1~4 之 ^1H -NMR 圖譜分別示於圖 1~4。

【0108】 於全部 4 個樣品中，觀察到來自環氧環己烷之環氧次甲基之 3.1 ppm 之訊號、及來自環氧環己烷之亞甲基之 1~2 ppm 之訊號群。

【0109】 於樣品 1、2 及 4 中，觀察到來自 SOL-1 之甲基之 0~0.4 ppm 之訊號、及來自 SOL-1 之苯基之 7.0~7.6 ppm 之訊號。

【0110】 於樣品 4 中，觀察到來自氧基次甲基之 3.4 ppm 之訊號。由 3.1 ppm 之訊號與 3.4 ppm 之訊號之積分強度比，亦估計環氧環己烷

之環氧基之反應率(自環氧次甲基至氧基次甲基之轉化率)為 38%。

【0111】

1.5 GPC 結果

於樣品 1 及 2 中，於 GPC 圖中顯示出環氧環己烷單體之峰與 SOL-1 之峰。又，於樣品 3 中，僅觀察到環氧環己烷單體之峰。

另一方面，於樣品 4 中，於 GPC 圖中觀察到環氧環己烷之聚合體之峰，且其重量平均分子量(Mw)為 1800。

【0112】

1.6 考察

GPC 結果為，僅於在乙醯丙酮鎂及 SOL-1 之存在下進行加熱處理而成之樣品 4 中，顯示出發生環氧環己烷之聚合。而且，於 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中觀察到來自氧基次甲基之訊號(3.4 ppm)之情況僅為該樣品 4。該情況顯示：於乙醯丙酮鎂及 SOL-1 之存在下所產生之環氧環己烷之聚合反應為伴隨環氧基之開環之自身聚合反應的可能性較高。

【0113】

[實施例 1~4、比較例 1~3]

1.硬化性之評價

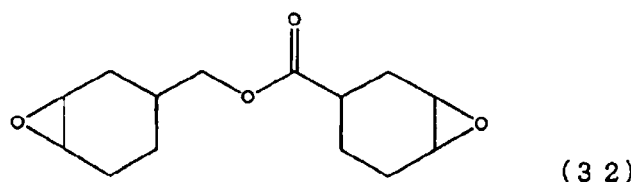
1.1 材料

於該實驗中，使用以下所記之材料。

<二官能環氧化合物>

作為二官能環氧化合物，使用具有式(32)所表示之結構之 3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷羧酸酯[Dai-CEL(股)製造之 CEL2021P](於下文中，將該化合物略稱為 EPC-1)。

【0114】 [化 21]



【0115】

< 鎔化合物 >

作為鎔化合物，使用作為三價鎔之乙醯丙酮錯合物之乙醯丙酮鎔 (Strem Chemicals, Inc.製造)。該化合物有時亦被稱為三乙醯丙酮鎔、三(乙醯丙酮)鎔、三(2,4-戊二酮)鎔等。又，有記載為 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 之情況。

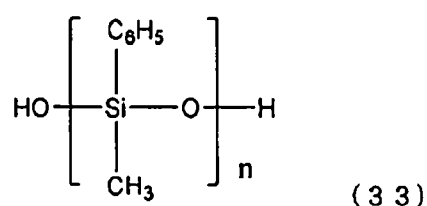
【0116】

< 矽烷醇 >

使用 3 種矽烷醇化合物。

第一種矽烷醇化合物為式(33)所表示之於兩末端具有鍵結有羥基之矽原子之聚苯乙烯換算之重量平均分子量約為 900 之聚甲基苯基矽氧烷(BLUESTAR SILICONES 公司製造之 FLD516)(於下文中，將該化合物略稱為 SOL-1)。

【0117】 [化 22]

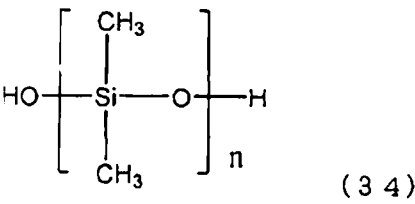


【0118】 第二種矽烷醇化合物為二羥基二苯基矽烷[信越化學工業(股)製造之 LS-4320](於下文中，將該化合物略稱為 SOL-2)。

【0119】 第三種矽烷醇化合物為式(34)所表示之於兩末端具有鍵結有羥基之矽原子之聚苯乙烯換算之重量平均分子量約為 500 之聚二甲基矽氧烷 [Momentive · Performance · Materials · Japan(同)製造之

XC96-723](於下文中，將該化合物略稱為 SOL-3)。

【0120】 [化 23]



【0121】

1.2 組成物

組合上述材料，製備表 1 中表示組成之 7 種環氧組成物(組成物 1~7)。

[表 1]

表 1

		組成(括號內之數值為將 EPC-1 之重量設為 100 時之重量比)					
		EPC-1	Ga(acac) ₃ 溶液	Ga(acac) ₃	SOL-1	SOL-2	SOL-3
		重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)
實施例 1	組成物 1	3.003(100)	0.060(2.0)	- (-)	0.122(4.1)	- (-)	- (-)
實施例 2	組成物 2	3.000(100)	0.060(2.0)	- (-)	0.298(9.9)	- (-)	- (-)
實施例 3	組成物 3	4.995(100)	- (-)	0.002(0.04)	- (-)	0.100(2.0)	- (-)
實施例 4	組成物 4	4.997(100)	- (-)	0.002(0.04)	- (-)	- (-)	0.300(6.00)
比較例 1	組成物 5	4.997(100)	- (-)	0.002(0.04)	- (-)	- (-)	- (-)
比較例 2	組成物 6	3.018(100)	- (-)	- (-)	0.059(2.0)	- (-)	- (-)
比較例 3	組成物 7	4.992(100)	- (-)	- (-)	- (-)	0.101(2.0)	- (-)

【0122】 再者，於表 1 中，作為 Ga(acac)₃ 溶液，係指將 0.047 g 之乙醯丙酮鎂溶解於 2.36 g 之 SOL-1 中所得之 2.0 重量%之乙醯丙酮鎂溶液。

【0123】 於製備組成物 1 及 2 時，將該 Ga(acac)₃ 溶液與 EPC-1 進行混合，與此相對，於製備組成物 3~5 時，將固體之乙醯丙酮鎂直接溶解於 EPC-1 中。再者，以 EPC-1 之量作為基準之乙醯丙酮鎂之使用量即便關於組成物 1~5 中任一者，亦相同。

【0124】

1.3 硬化性之評價

為了對硬化性進行評價，而對表 1 所示之 7 種環氧組成物進行下述之熱處理並測定凝膠化率。

關於凝膠化率，由於 EPC-1 對 THF(四氫呋喃)顯示出較高之溶解性，故而設為熱處理後之環氧組成物中所含之 THF 不溶成分之重量比。

熱處理及凝膠化率測定之步驟為如下所述。

【0125】

< 熱處理 >

將約 2 g 之環氧組成物放入內徑為 5 cm 之鋁杯中，並於恆溫槽中，首先於 120℃ 下保持 30 分鐘，其次於 150℃ 下保持 150 分鐘。

【0126】

< 凝膠化率之測定 >

對上述熱處理後之環氧組成物 1.0 g 添加 50 g 之 THF(四氫呋喃)，並於室溫下進行攪拌。攪拌 1 小時後，藉由抽氣過濾回收未溶解於 THF 中之成分，並於 80℃ 下進行真空乾燥後，測定其重量。藉由進行該 THF 不溶成分之重量除以加入 THF 前之環氧組成物之重量(1.0 g)之除法運算，而算出凝膠化率。

【0127】

< 熱處理後之流動性之評價 >

將加入有環氧組成物之鋁杯自恆溫槽取出，於在溫度下降至室溫時使該鋁杯傾斜約 45 度時，於內部之環氧組成物流動之情形時，判定為「有流動性」，於未流動之情形時，判定為「無流動性」。

將結果示於表 2。

【0128】 [表 2]

表 2

		熱處理後之流動性	凝膠化率(%)
實施例 1	組成物 1	×	94
實施例 2	組成物 2	×	99
實施例 3	組成物 3	×	98
實施例 4	組成物 4	×	98
比較例 1	組成物 5	○	0
比較例 2	組成物 6	○	0
比較例 3	組成物 7	○	0

【0129】

1.4 考察

如表 2 所示，由於熱處理而流動性喪失者為組成物 1～4，且於該等組成物中，凝膠化率成為超過 90%之值。

組成物 1～4 之共通點為含有乙醯丙酮鎂與矽烷醇兩者。

【0130】 與此相對照，含有乙醯丙酮鎂但不含矽烷醇之組成物 5、含有矽烷醇但不含乙醯丙酮鎂之組成物 6 及 7 均於熱處理後保持流動性之狀態，且凝膠化率亦為 0%。

【0131】 其結果，可謂對乙醯丙酮鎂及矽烷醇兩者之存在係用以使二官能環氧化合物之 EPC-1 聚合而形成三維交聯結構必需充分之條件提供證據。

【0132】 若進行補充，則考慮到由乙醯丙酮鎂所催化之 SOL-1、SOL-2 及 SOL-3 之聚縮合成為主要因素，而組成物 1～4 無被熱硬化之可能性。作為其理由，可列舉：組成物 1～4 中之 SOL-1、SOL-2 及 SOL-3 之含量為以重量比計為 EPC-1 之 10 分之 1 以下。又，可列舉：SOL-1、SOL-2 及 SOL-3 中之任一者均於一分子中之矽烷醇羟基之數為 2 個，且即便聚縮合亦不形成三維交聯結構之化合物。然而，於組成物 1～4 中，並非否定 SOL-1、SOL-2 及 SOL-3 產生聚縮合之可能性。

【0133】

[實施例 5~9]

<合成例 1>

將 $M_w=900$ 之羟基末端之甲基苯基聚矽氧烷 23.0 g、作為含環氧基之烷氧基矽烷之 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 60 g、1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烯 0.250 g、甲苯 50 g 進行混合後，進行於 50℃ 下 9 小時加熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%)中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得聚矽氧烷 EPSi-1。

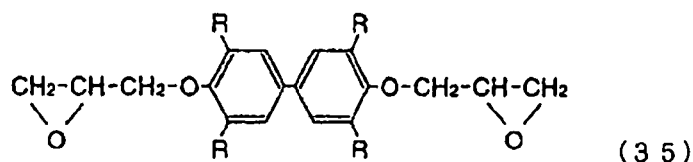
【0134】

<合成例 2>

將 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 64.8 g、三甲基乙氧基矽烷 40.1 g、異丙醇 45 g 及 1 N 鹽酸 24.39 g 進行混合，並於室溫下攪拌 3 h，進而加入氫氧化鉀 1.51 g 與異丙醇 148 g 並於異丙醇之回流條件下進行 4 小時過熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%)中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得 $M_w=1000$ 之聚矽氧烷 EPSi-2。

又，使用具有式(35)所表示之結構之 YX-4000H(三菱化學股份有限公司製造)。(於下文中，將該化合物稱為 EPC-2)

【0135】 [化 24]



組合上述材料，製備表 3 中表示組成之 5 種環氧組成物(組成物 8~12)。

【0136】 [表 3]

表 3

		組成(括號內之數值為將 EPSi-1 或 EPSi-2 之重量設為 100 時之重量比)					
		EPSi-1	EPSi-2	EPC-2	Ga(acac) ₃ 溶液	酸酐 MH-700 (新日本理化 RIKACID MH-700)	填料 球狀二 氧化矽
		重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)
實施例 5	組成物 8	0.900(100)	- (-)	0.090(10)	0.025(2.8)	- (-)	- (-)
實施例 6	組成物 9	0.760(100)	- (-)	0.090(12)	0.025(3.3)	0.140(18)	- (-)
實施例 7	組成物 10	0.900(100)	- (-)	0.090(10)	0.025(2.8)	- (-)	3.000(333)
實施例 8	組成物 11	- (-)	3.000(100)	- (-)	0.025(0.8)	- (-)	- (-)
實施例 9	組成物 12	- (-)	0.760(100)	0.027(4)	0.025(3.3)	0.140(18)	3.000(395)

填料係使用真球狀填料 MSR-SF630(龍森股份有限公司製造)。

【0137】 流動性之評價係基於上述實施例 1 而進行。又，於本實施例中，亦對熱處理後之硬度進行測定。硬度之測定係依據 JIS K6253，並使用作為硬度計之 ASKER 橡膠硬度計 A 型(高分子計器股份有限公司製造之測量儀)、作為負重器之橡膠硬度計用定壓負重器 CL-150(高分子計器股份有限公司製造)，測定蕭氏 A 硬度。

【0138】 [表 4]

表 4

實施例	組成物	熱處理後之流動性	熱處理後之硬度 shoreA
實施例 5	組成物 8	×	> 90
實施例 6	組成物 9	×	> 90
實施例 7	組成物 10	×	> 90
實施例 8	組成物 11	×	> 90
實施例 9	組成物 12	×	> 90

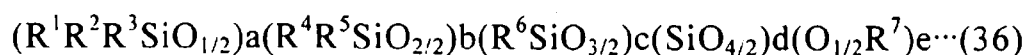
如表 4 所示，由於熱處理而組成物 8~12 喪失流動性，且該等組成物之熱處理後之硬度(shoreA)成為超過 90 之值。

【0139】

<合成例 3>

將 $M_w=900$ 之羥基末端之甲基苯基聚矽氧烷 50.0 g、作為含環氧基之烷氧基矽烷之 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 3.45 g、1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烯 0.250 g、甲苯 5.94 g 進行混合後，於 50°C 下進行 9 小時加熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%)中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得 $M_w=20000$ 之聚矽氧烷(A)-1。

所獲得之聚矽氧烷(A)-1 於式(36)中， $a=0$ ， $b=0.963$ ， $c=0.0367$ ， $d=0$ 。

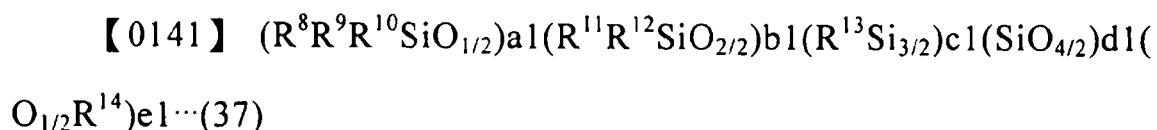


【0140】

<合成例 4>

將 $M_w=900$ 之羥基末端之甲基苯基聚矽氧烷 50.0 g、苯基三甲氧基矽烷 0.91 g、1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烯 0.25 g、甲苯 21.8 g 進行混合後，於 80°C 下進行 6 小時加熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%)中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得 $M_w=13000$ 之聚矽氧烷(B)-1。

所獲得之聚矽氧烷(B)-1 於式(37)中， $a_1=0$ ， $b_1=0.987$ ， $c_1=0.0132$ ， $d_1=0$ 。



【0142】

<合成例 5>

將 $M_w=900$ 之羥基末端之甲基苯基聚矽氧烷 40.0 g、作為含環氧基之烷氧基矽烷之 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 7.90 g、1,8-

二氫雙環[5.4.0]-7-十一烯 0.400 g、2-丙醇 17.0 g 進行混合後，於 80℃ 下進行 5 小時加熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%) 中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得 $M_w = 2500$ 之聚矽氧烷(A)-2。

所獲得之聚矽氧烷(A)-2 於上述式(36)中，為 $a = 0$ ， $b = 0.902$ ， $c = 0.0984$ ， $d = 0$ 。

【0143】

[實施例 10~14、比較例 4、5]

將以下所示之各成分以表 5 所示之比例進行調配，並根據以下所示之方法製備熱硬化性樹脂組成物。再者，作為各成分，使用以下所示者。

(A)具有環氧基之聚矽氧烷

(A)-1：合成例 3 中所製作之聚矽氧烷

(A)-2：合成例 5 中所製作之聚矽氧烷

(B)具有芳香族基之聚矽氧烷

(B)-1：合成例 4 中所製作之聚矽氧烷

(B)-2：羥基末端之甲基苯基聚矽氧烷($M_w = 900$)

(C)鎂化合物((C)-2 為其他硬化觸媒)

(C)-1：乙醯丙酮鎂

(C)-2：乙基乙醯丙酮鋁

(D)酸酐化合物

(D)-1：4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐/六氫鄰苯二甲酸酐混合物
MH700(新日本理化股份有限公司)

(於表 5 中， f 之值表示酸酐相對於組成物中之環氧總量之莫耳比)

(E)環氧化合物

(E)-1：3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷羧酸酯

【0144】 將上述具有環氧基之聚矽氧烷、具有芳香族基之聚矽氧烷、酸酐化合物、環氧化合物以表 5 所示之比例(重量比)進行調配，並於室溫、大氣環境氣體下進行混合，進行攪拌直至整體變得均勻後，加入(C)鎂化合物並進而實施攪拌。

將所獲得之液於 80℃ 下加熱 0.5 小時，其次於 150℃ 下加熱 2.5 小時，並進行硬化試驗。

【0145】 [表 5]

表 5

	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 4	比較例 5
(A)-1	-	-	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
(A)-2	0.55	0.55	-	-	-	-	-
(B)-1	-	0.5225	-	1.054	-	1.054	-
(B)-2	0.011	0.011	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
(C)-1	0.00022	0.00022	0.00086	0.00086	0.00086	-	-
(C)-2	-	-	-	-	-	0.00086	0.00086
(D)-1	0.0154 f=0.25	0.0154 f=0.25	0.120 f=0.25	0.129 f=0.25	0.463 f=0.9	0.129 f=0.25	-
(E)-1	-	-	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34

表 5 中所記載之熱硬化性樹脂組成物係藉由上述之方法而硬化，並觀察所獲得之硬化物之硬化狀態。將結果示於表 6。

【0146】 [表 6]

表 6

	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 4	比較例 5
硬化狀態	硬化良好	硬化良好	硬化良好	硬化良好	硬化良好	未硬化	凝膠化

【0147】 如表 6 之結果可知，於使用(C)-2：乙基乙醯丙酮鋁代替(C)-1：乙醯丙酮鎂之組成物中，膜之硬化不良，且硬化反應過快，而於室溫下之攪拌時確認到凝膠化。

【0148】

<合成例 6>

將 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 37.6 g、Mw=700 之羥基末端之二甲基聚矽氧烷 14.6 g、異丙醇 22.5 g 及 1 N 鹽酸 11.00 g 進行混合，並於室溫下攪拌 3 h，進而加入氫氧化鉀 0.74 g 與異丙醇 160 g 並於異丙醇之回流條件下進行 4 小時過熱攪拌操作。其後，以磷酸二氫鈉水溶液(10 質量%)中和反應液後，進行水洗直至清洗後之水成為中性後，於減壓下去除揮發成分，而獲得 Mw=2000 之聚矽氧烷 EPSi-3。

如表 7 所示將上述之聚矽氧烷、酸酐化合物進行調配，並於室溫、大氣環境氣體下進行混合，進行攪拌直至整體變得均勻後，添加鎵化合物或鋁化合物並進而實施攪拌。

【0149】 [表 7]

表 7

	EPSi-2	EPSi-3	SOL-1	乙酸鎵	Ga(acac) ₃	Al(acac) ₃	MH700
實施例 15	3.000		0.120		0.002		
實施例 16		3.000	0.120		0.002		
實施例 17	3.000		0.120	0.002			
實施例 18	3.000		0.120		0.002		0.553
比較例 6	3.000		0.120				
比較例 7	3.000		0.120			0.002	

將所獲得之液於 80℃ 下加熱 0.5 小時，其次於 150℃ 下加熱 2.5 小時，並進行硬化試驗。流動性及凝膠化率之評價係基於上述之實施例 1 而進行。

將結果示於表 8。

【0150】 [表 8]

表 8

	加熱後之流動性	凝膠化率(%)	硬化狀態
實施例 15	×	100	硬化良好
實施例 16	×	99	硬化良好
實施例 17	×	95	硬化良好
實施例 18	×	99	硬化良好
比較例 6	○	0	未硬化
比較例 7	×		於室溫下凝膠化

如表 8 之結果可知，即便使用乙酸鎔代替乙醯丙酮鎔而硬化狀態亦為良好，但於使用乙基乙醯丙酮鋁之組成物中，硬化反應過快，且於室溫下之攪拌時確認到凝膠化。又，於將乙醯丙酮鎔去除之情形時，亦於加熱後保持流動性之狀態，且凝膠化率亦為 0%。

【符號說明】

【0151】

- 1 LED 元件
- 2 樹脂成形體
- 3 接合線
- 4 密封材料
- 5 引線框架

I637020

發明摘要

※ 申請案號：102135268

※ 申請日：102/09/27

※IPC 分類：
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/70 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性樹脂組成物，其製造方法，樹脂硬化物之製造方法，及使環氧化合物之自身聚合發生的方法

HEAT CURABLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME, METHOD FOR MANUFACTURING
RESIN CURED PRODUCT AND METHOD FOR GENERATING
SELF-POLYMERIZATION OF EPOXY COMPOUND

【中文】

本發明之課題在於提供一種使用環氧化合物之新穎之熱硬化性樹脂組成物、其製造方法、使用環氧化合物之新穎之樹脂硬化物之製造方法、及用以使環氧化合物之自身聚合發生之新穎之方法的至少任一者，且熱硬化性樹脂組成物含有：環氧化合物、鎂化合物、以及矽烷醇源化合物。熱硬化性樹脂組成物之製造方法具有於環氧化合物中混合鎂化合物及矽烷醇源化合物之步驟。樹脂硬化物之製造方法包括於鎂化合物及矽烷醇之存在下對環氧化合物進行加熱之步驟。使環氧化合物之自身聚合發生的方法之特徵在於：使用鎂化合物及矽烷醇作為觸媒。

【英文】

The aim of the invention is to provide at least one of a new heat curable resin composition using an epoxy compound, a method for manufacturing the same, a method for manufacturing a new resin cured product using an epoxy compound, and a new method for generating self-polymerization of an epoxy compound. The heat curable resin composition includes an epoxy compound, a gallium compound and a silanol source compound. The method for manufacturing the heat curable resin composition includes a step of mixing a gallium compound and a silanol source compound into epoxy compound. The method for manufacturing a resin cured product using an epoxy compound includes a step of heating an epoxy compound in the presence of a gallium compound and a silanol. The method for generating self-polymerization of an epoxy compound is characterized by using a gallium compound and a silanol as catalysts.

圖式

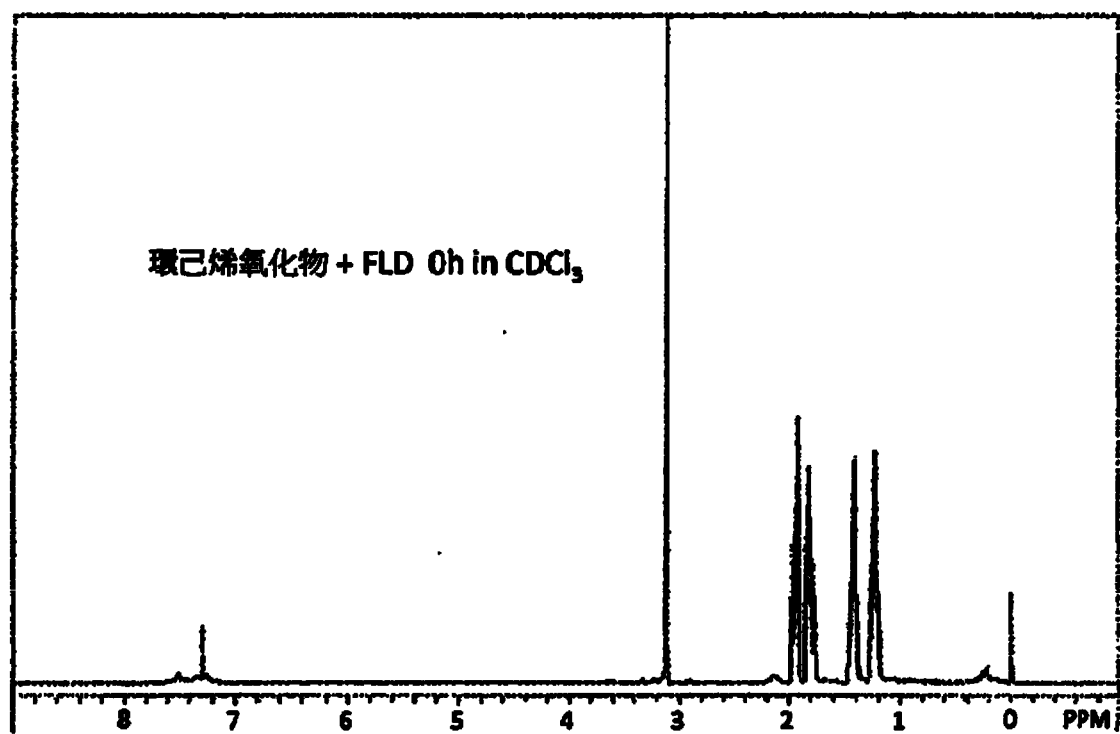


圖1

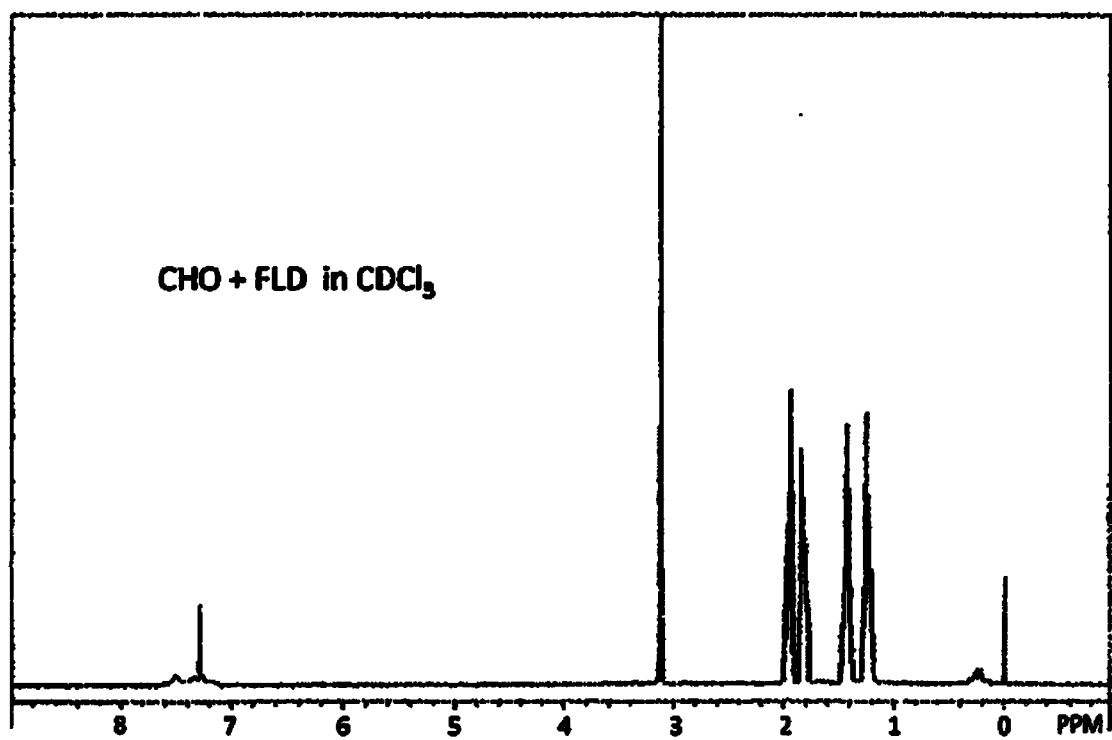


圖2

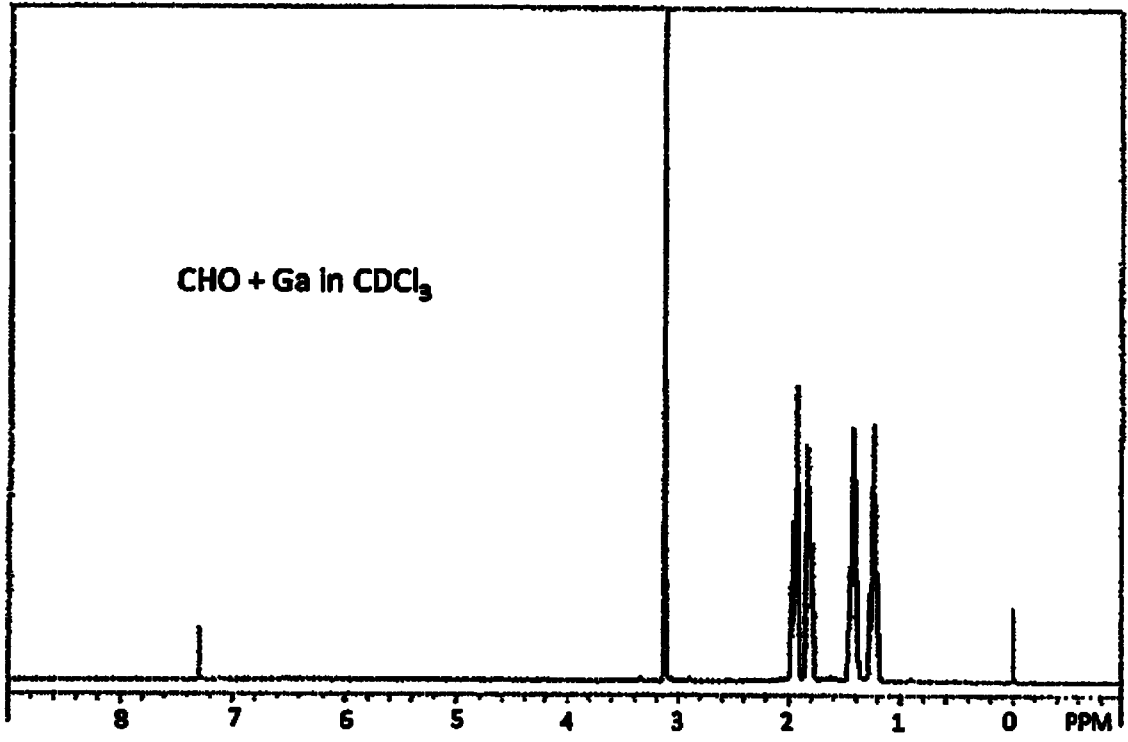


圖3

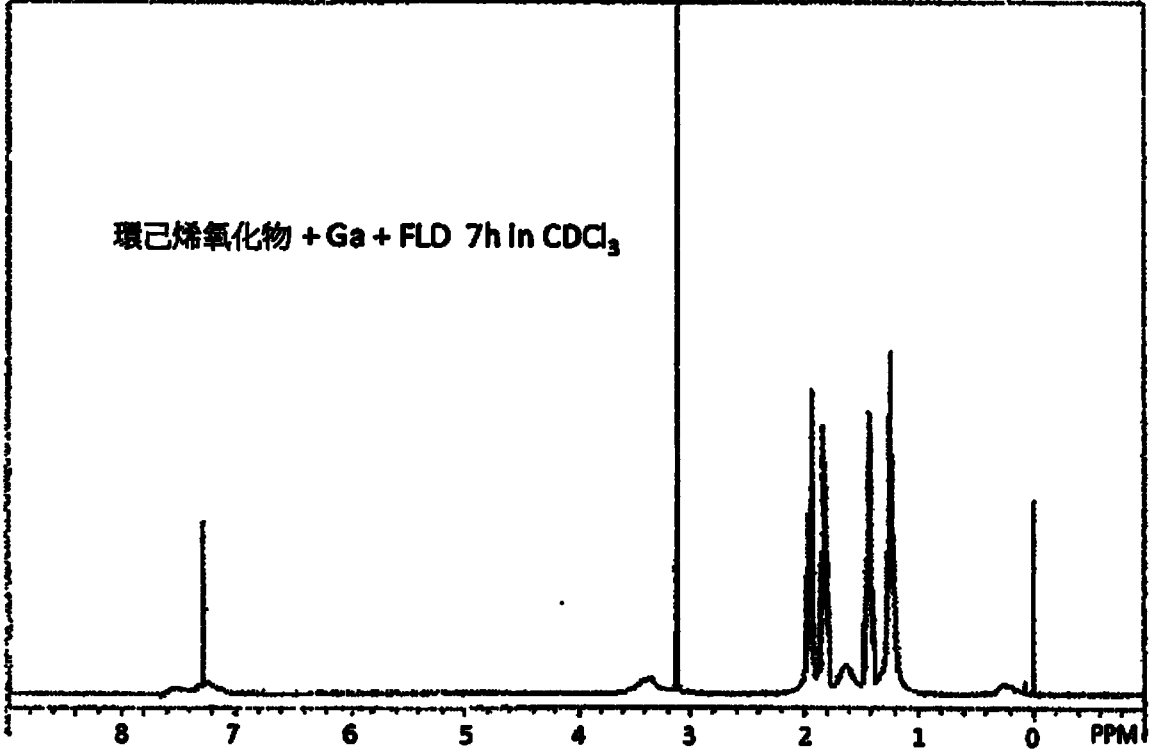


圖4

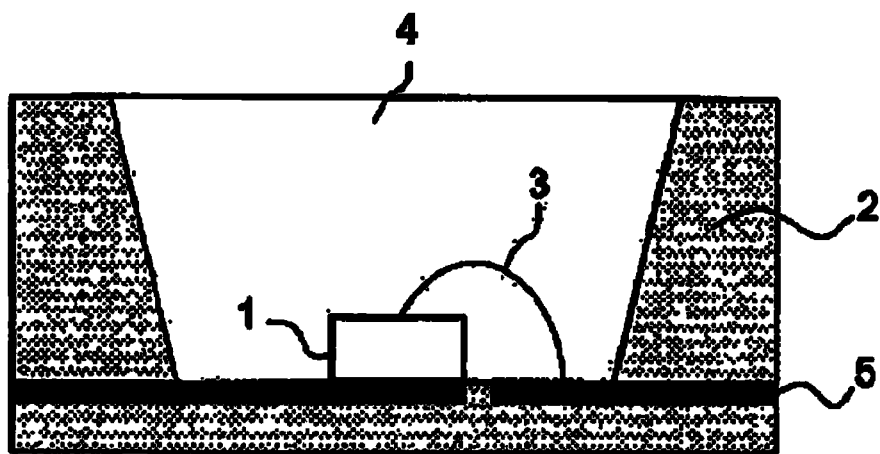


圖5

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|--------|
| 1 | LED 元件 |
| 2 | 樹脂成形體 |
| 3 | 接合線 |
| 4 | 密封材料 |
| 5 | 引線框架 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

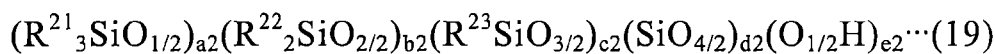
申請專利範圍

申請專利範圍替換本

1. 一種熱硬化性樹脂組成物，係含有環氧化合物、鎂化合物、以及矽烷醇源化合物；

上述鎂化合物係選自由具有螯合配位子之鎂錯合物、乙酸鎂、氧基乙酸鎂、三乙氧基鎂、三(8-羥基喹啉)鎂、草酸鎂、乙基黃原酸鎂、二乙基乙氧基鎂、順丁烯二酸鎂、長鏈羧酸之鎂鹽所構成群；

上述矽烷醇源化合物係具有鍵結有羥基之矽原子的單矽烷化合物或式(19)所表示之有機聚矽氧烷：



(於式(19)中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別獨立地表示一價之有機基；)

上述矽烷醇源化合物相對於上述環氧化合物 100 重量份，為 0.5 重量份以上且 200 重量份以下；且

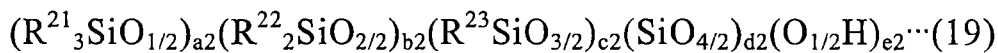
上述鎂化合物與上述矽烷醇源化合物之含有比，以重量比計為 1：10～0.01：100。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，上述環氧化合物包含脂環式環氧化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，上述矽烷醇源化合物包含有機聚矽氧烷。
4. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，上述矽烷醇源化合物包含單矽烷化合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，上述鎂化合物包含具有螯合配位子之鎂錯合物。
6. 如申請專利範圍第 5 項之熱硬化性樹脂組成物，其中，上述具有螯合配位子之鎂錯合物包含三乙醯丙酮鎂。
7. 一種熱硬化性樹脂組成物之製造方法，係具有於環氧化合物中混合

鎂化合物及矽烷醇源化合物之步驟；

上述鎂化合物係選自由具有螯合配位子之鎂錯合物、乙酸鎂、氧基乙酸鎂、三乙氧基鎂、三(8-羥基喹啉)鎂、草酸鎂、乙基黃原酸鎂、二乙基乙氧基鎂、順丁烯二酸鎂、長鏈羧酸之鎂鹽所構成群；

上述矽烷醇源化合物係具有鍵結有羥基之矽原子的單矽烷化合物或式(19)所表示之有機聚矽氧烷：



(於式(19)中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別獨立地表示一價之有機基；)

上述矽烷醇源化合物相對於上述環氧化合物 100 重量份，為 0.5 重量份以上且 200 重量份以下；且

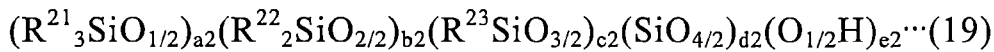
上述鎂化合物與上述矽烷醇源化合物之含有比，以重量比計為 1：10～0.01：100。

8. 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中，上述環氧化合物包含脂環式環氧化合物。
9. 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中，上述矽烷醇源化合物含有有機聚矽氧烷。
10. 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中，上述矽烷醇源化合物包含單矽烷化合物。
11. 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中，上述鎂化合物包含具有螯合配位子之鎂錯合物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中，上述具有螯合配位子之鎂錯合物包含三乙醯丙酮鎂。
13. 一種樹脂硬化物之製造方法，係包括於鎂化合物及矽烷醇之存在下對環氧化合物進行加熱之步驟；

上述鎂化合物係選自由具有螯合配位子之鎂錯合物、乙酸鎂、氧基

乙酸鎔、三乙氧基鎔、三(8-羥基喹啉)鎔、草酸鎔、乙基黃原酸鎔、二乙基乙氧基鎔、順丁烯二酸鎔、長鏈羧酸之鎔鹽所構成群；

以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇係具有鍵結有羥基之矽原子的單矽烷化合物或式(19)所表示之有機聚矽氧烷：



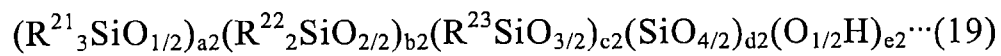
(於式(19)中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別獨立地表示一價之有機基；)

以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇相對於上述環氧化合物 100 重量份，為 0.5 重量份以上且 200 重量份以下；且

上述鎔化合物與以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇之含有比，以重量比計為 1：10～0.01：100。

14. 如申請專利範圍第 13 項之製造方法，其中，上述環氧化合物包含脂環式環氧化合物。
15. 如申請專利範圍第 13 項之製造方法，其中，使用有機聚矽氧烷作為上述矽烷醇之供給源。
16. 如申請專利範圍第 13 項之製造方法，其中，使用單矽烷化合物作為上述矽烷醇之供給源。
17. 如申請專利範圍第 13 項之製造方法，其中，使用具有螯合配位子之鎔錯合物作為上述鎔化合物。
18. 如申請專利範圍第 17 項之製造方法，其中，上述具有螯合配位子之鎔錯合物包含三乙醯丙酮鎔。
19. 一種使環氧化合物之自身聚合發生的方法，其係使環氧化合物之自身聚合發生者，且包括添加鎔化合物及矽烷醇作為觸媒之步驟；
上述鎔化合物係選自由具有螯合配位子之鎔錯合物、乙酸鎔、氧基乙酸鎔、三乙氧基鎔、三(8-羥基喹啉)鎔、草酸鎔、乙基黃原酸鎔、二乙基乙氧基鎔、順丁烯二酸鎔、長鏈羧酸之鎔鹽所構成群；

以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇係具有鍵結有羥基之矽原子的單矽烷化合物或式(19)所表示之有機聚矽氧烷：



(於式(19)中， R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 分別獨立地表示一價之有機基；)

以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇相對於上述環氧化合物 100 重量份，為 0.5 重量份以上且 200 重量份以下；且

上述鎳化合物與以上述矽烷醇源化合物作為供給源的矽烷醇之含有比，以重量比計為 1：10～0.01：100。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，上述環氧化合物包含脂環式環氧化合物。
21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，使用有機聚矽氧烷作為上述矽烷醇之供給源。
22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，使用單矽烷化合物作為上述矽烷醇之供給源。
23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，上述鎳化合物包含具有螯合配位子之鎳錯合物。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，上述具有螯合配位子之鎳錯合物包含三乙醯丙酮鎳。