

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1999,06,17	特願平11-170406
1999,06,17	特願平11-170411
1999,07,23	特願平11-208481
2000,03,01	特願2000-055859

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術分野

本發明係有關於一種環氧樹脂組成物以及矽烷改質環氧樹脂之製造方法。

背景技術

習知技術，環氧樹脂一般係與硬化劑相組合成一組成物來使用，在電氣·電子材料關係的分野上，該組成物深受歡迎。但近年來伴隨著電氣·電子材料領域上的發展上，要求環氧樹脂組成物之硬化物具有高性質，特別是期望耐熱性改進。

為了改進環氧樹脂組成物之硬化物的耐熱性，可進行一種使用諸如將玻璃纖維、玻璃粒子、雲母等填充劑添加至環氧樹脂與硬化劑中並混合而形成組成物之方法。又，該等方法得到的硬化物會失去其透明性，且由於填充劑與環氧樹脂之間的界面接著性差，伸長率等機械的特性皆不足。

又，在改進環氧樹脂組成物之硬化物耐熱性的方法上業已提案出，使用環氧樹脂與矽烷之複合體的方法(特開平8-100107號公報)。其係利用在環氧樹脂之部分硬化物的溶液中，添加水解性烷氧基矽烷，將硬化物係進一步硬化，同時該烷氧基矽烷係水解而溶膠化，進一步的聚合縮合而凝膠化，因而得到該複合體。但是，由該複合體所得到的硬化物，與該環氧樹脂單獨之硬化物相比，雖然有某種程度的耐熱性的改進，但由於其會造成複合物中之水、硬化時所生的水、醇，而在硬化物中發生有空隙(氣泡)。又，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

為進一步改進耐熱性，一旦增大該烷氧基矽烷之量，則利用溶膠-凝膠反應所生成的氧化矽會凝集，而使所得到的硬化物之透明性會喪失，而得到白化者；為了要使多量烷氧基矽烷溶膠化，是需要多量的水，其結果係造成硬化物之彎曲、裂開。

又，習知技術亦曾揭示一種組成物，其係組合有一經在環氧樹脂中與矽酮化合物反應過之矽烷改質環氧樹脂以及一種作為硬化劑之酚類酚清漆(特開平 3-301466號公報)；以及一種組成物，其組合一種與雙酚A型環氧樹脂、四溴雙酚A以及含有甲氧基矽酮中間體反應而得之矽烷改質環氧樹脂以及一種作為硬化劑酚類酚清漆(特開平 61-272243號公報，特願昭 61-272244號公報等)。但是，該等環氧樹脂組成物之硬化物，其係以該矽酮化合物或含有甲氧基矽酮中間體為構成單位之二有機聚矽氧烷單位，其等雖不會生成氧化矽，但任一者的耐熱性皆不足。

發明之揭示內容

本發明之目的係為提供一種可解除上述習知技術問題點之新穎環氧樹脂組成物以及矽烷改質之環氧樹脂的製造方法。

本發明的其它目的係在於提供一種新穎環氧樹脂組成物以及該矽烷改質之環氧樹脂的製造方法，其係使用特定矽烷改質環氧樹脂，而可得到耐熱性優良、且不會生成空隙與裂縫等硬化物。

本發明的進一步之其它目的與特徵，係如下述所記載

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

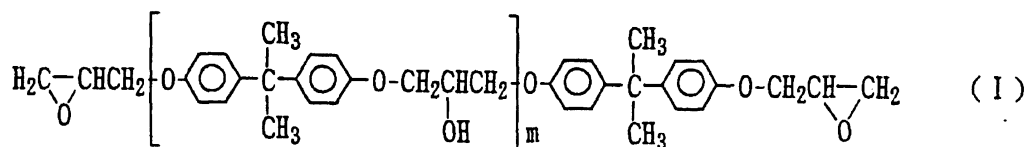
線

五、發明說明(4)

用。環氧當量一般係以180-5000g/eq的程度為佳。即，該環氧當量係小於180g/eq時，其用以與環氧樹脂分子中之水解性烷氧基矽烷(2)起反應的醇性羥基就變得太多，此就會減少利用脫醇反應所得到之環氧樹脂(1)與烷氧基矽烷(2)之間結合作用的生成。其結果係為在經含有烷氧基矽烷改質的環氧樹脂利用硬化劑(B)硬化所生成之環氧樹脂矽氧混合體中，氧化矽與環氧樹脂之間的結合不足夠，樹脂中氧化矽不會均勻地分散，而會傾向於形成氧化矽與環氧樹脂相分離、白濁化的硬化物，此係不佳的。在一方面，該環氧當量係高於於5000 g/eq時，該環氧樹脂分子中的羥基數目過多，其與多官能之水解性烷氧基矽烷(2)之脫醇縮合反應時容易凝膠化，而不佳。上述環氧樹脂當量180-5000g/eq係相當於360-10000的數平均分子量。

作為雙酚型-環氧樹脂(1)，特別是，使用作為雙酚類之雙酚A所得到的雙酚型-環氧樹脂是最廣泛使用、且低價格，而是較佳的。

上述雙酚型環氧樹脂(1)係為具有下列通式的化合物：



(式中，m係為平均為0.07-16.4的數值)。通式(I)之環氧樹脂若包含有m為1以上的分子，m為0之分子被包含其中。

又，在雙酚型-環氧樹脂(1)中，可合併有一種具有可與水解性烷氧基矽烷(1)起反應的環氧化合物。該等環氧化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

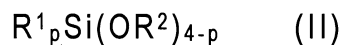
訂

線

五、發明說明(5)

物舉列來說係為酞酸、二聚體酸等多鹽基酸類與表氯醇反應而得到的縮水甘油酯型環氧樹脂或者縮水甘油等。該等環氧化合物之併用量係為相對於100重量份之雙酚型-環氧樹脂(1)，通常係為30重量份程度以下。

又，用以構成本發明的含有烷氧基矽烷改質環氧樹脂(A)的水解性烷氧基矽烷(2)舉列來說可為具有下列通式之化合物或其等部分縮合物等：



(式中，p係為0或1，R¹係為任擇地帶有一直接接在自身碳原子上之官能基的碳數1-8的烷基、芳基或不飽和脂族碳氫基。R²係為氫原子或低級烷基，R²彼此之間可為相同或相異者)。上述官能基舉列來說可為，例如，乙烯基、巰基、環氧基、縮水甘油醚基。又，低級烷基可為碳數6以下的直鏈或分支的烷基。

該等水解性的烷氧基矽烷(2)的具體例舉來說可為四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷等四烷氧基矽烷；甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、n-丙基三甲氧基矽烷、n-丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

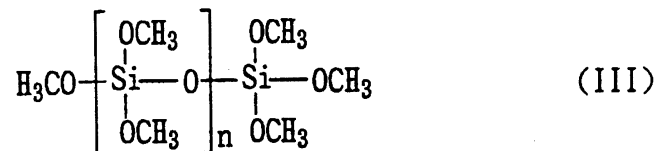
訂

線

五、發明說明(6)

丙基三乙氧基矽烷、3,4-環氧基環己基醚三甲氧基矽烷、3,4-環氧基環己基醚三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷類；或者其等的部分縮合物。

而在其中，四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等四烷氧基矽烷或其等的部分縮合物係為較佳的。特別是具有下列通式(III)之屬四烷氧基矽烷部分縮合物之聚(四甲氧基矽烷)係為更佳者



(式中，n平均係為1-7的數值)。在通式(III)之聚(四甲氧基矽烷)，若n為平均1以上數值，其可含有n為0的分子。又，該聚(四甲氧基矽烷)的數平均分子量較佳係為260-1200程度。又，聚(四甲氧基矽烷)不具有在四甲氧基矽烷所具有的毒性。

在通式(III)，n為平均重覆單元數，若n值平均不滿1，則該聚(四甲氧基矽烷)中含有多量具有毒性之四甲氧基矽烷，脫甲醇之時，容易排出有甲醇與四甲氧基矽烷，由安全衛生方面觀之並不佳。另一方面，若n值超過7時，溶解性變差，在雙酚型環氧樹脂(1)或有機溶劑中容易變得不溶解，而傾向於降低與雙酚型環氧樹脂(1)之反應性，故不佳。

水解性烷氧基矽烷(2)並不特別限定成前所例示者，若使用三烷氧基矽烷類或其等聚合縮合物時，一般較佳的是，在水解性烷氧基矽烷(2)中併用40%重量以下之比例的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

四烷氧基矽烷或其等部分縮合物。

本發明之含有烷氧基矽烷改質環氧樹脂(A)係利用將雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)之脫醇縮合反應所得到的。利用此等反應，該雙酚型環氧樹脂之羥基的一部分或全部係為水解性烷氧基矽烷所改質，因而得到該矽烷改質環氧樹脂。

雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)的使用比例係為，在得到之含有烷氧基矽烷改質環氧樹脂(A)中，該烷氧基會實質上有殘存的比列，而沒有特別的限制，較佳係為水解性烷氧基矽烷(2)之氧化矽換算重量/雙酚型環氧樹脂(1)之重量比例係為0.01-3範圍內的比列。在此，該氧化矽的換算重量係為水解性的烷氧基矽烷中Si原子的莫耳數乘以氧化矽($R^1SiO_{1.5}$ 或 SiO_2)之分子量，而換算出。

但是，若雙酚型環氧樹脂(1)係為環氧當量800以上的高分子量樹脂，且水解性的烷氧基矽烷(2)之烷氧基當量/雙酚型環氧樹脂(1)羥基當量的比列係為1左右(化學計量上係為等量左右)時，脫醇反應進行會容易造成溶液的高黏度化或凝膠化，在此情況下有必要調整脫醇反應的進行。亦即，雙酚型環氧樹脂(1)羥基當量或水解性的烷氧基矽烷(2)之烷氧基當量任一者增高，而調整成為前述當量比係未滿1或超過1。特別是，前述當量較佳是被調整成未滿0.8或1.2以上。

又，使用作為雙酚型環氧樹脂(1)之環氧當量400以上的高分子量樹脂，且使用作為水解性烷氧基矽烷之前述具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

烷(2)，且對其等不具有活性的有機溶劑，其並沒有特別的
限制。此等有機溶劑舉例來說，例如可為，二甲基甲醯胺、
二乙基乙醯胺、四氫呋喃、甲基乙基酮等非質子性極性溶
劑。

如此所得之本發明之含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂
(A)，係以雙酚型環氧樹脂(1)中的羥基係被矽烷所改質之環
氧樹脂作為主成份，但本發明之含有烷氧基的矽烷改質環
氧樹脂(A)中亦可含有未反應之雙酚型環氧樹脂(1)或水解
性烷氧基矽烷(2)。又，未反應之水解性烷氧基矽烷(2)可利
用水解、聚合縮合，而生成氧化矽，為了促進水解、聚合
縮合作用，在含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)使用下，
可含有少量的水。本發明之含有烷氧基的矽烷改質環氧樹
脂(A)係具有源自於水解性烷氧基矽烷(2)其分子中之烷氧
基。該等烷氧基的含有量並沒有特別的限制，該等烷氧基
係利用溶劑之蒸發或加熱處理，或者利用與水份(濕氣)起
反應，而形成網狀的矽氧烷鍵結，由於烷氧基在形成相互
結合之硬化物上必要的，一般而言，該含有烷氧基的矽烷
改質環氧樹脂(A)中，構成反應原料之水解性烷氧矽烷(2)
之烷氧基較佳是50-95%莫耳，更佳是60-95%莫耳，保持著
未反應的形式。該等硬化物係為具有經凝膠化之微細氧化
矽部份(矽氧烷結合之高次網目構造)。

本發明之含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)並沒有
特別的限制，可使用於各種用途上。特別是，含有烷氧基
的矽烷改質環氧樹脂(A)較佳是在其中結合有環氧樹脂硬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

化劑(B)而使用本發明環氧樹脂組成物。

本發明的環氧樹脂組成物係適用於各種用途，對應用途可併用各種環氧樹脂。該等併用而得的環氧樹脂係為舉列來說，該等為本發明之構成成份的前述的雙酚型環氧樹脂(1)、鄰甲苯酚清漆環氧樹脂、酚清漆型環氧樹脂等酚清漆環氧樹脂；酞酸、二聚酸、等多鹼基酸類以及表氯醇反應而得到的縮水甘油酯型環氧樹脂；二胺基二苯基甲烷、氰尿酸等多胺類與表氯醇反應而得到之縮水甘油胺型環氧樹脂；烯烴鍵綁之過氧醋酸等過氧化作用而氧化得到之線性脂族環氧樹脂或環脂族環氧樹脂。又，其亦可併用縮水甘油等低分子環氧化合物。

再者，環氧樹脂硬化劑(B)，即一般係使用的環氧樹脂硬化劑，其係可使用酚樹脂硬化劑、多胺硬化劑、多羧酸系硬化劑而無特別限制。具體來說，酚樹脂系硬化舉例來說係為酚清漆樹脂、雙酚清漆樹脂、聚p-乙烯酚等；多胺系硬化劑舉列來說可為二乙基三胺、三乙基四胺、四乙基五胺、二氨基二醯胺、聚醯胺胺類、聚醯胺樹脂、酮亞胺化合物、異冰片基二胺(p16L6)、m-二甲苯二胺、m-苯二胺、1,3-雙(胺甲基)環己烷、N-胺乙基哌啶、4,4'-二胺苯基甲烷、4,4'-二胺-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜等；多羧酸系硬化劑係為無水酞酸、四氫無水酞酸、甲基四氫無水酞酸、3,6-內甲撐基四氫無水酞酸、六氫內甲撐基四氫無水酞酸、甲基-3,6-內甲撐基四氫無水酞酸等。上述的環氧樹脂硬化劑(B)不僅是可與環氧環起反應而開環硬化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

者，其亦可為該等含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)中之烷氧基矽烷部位或未反應之水解性烷氧基矽烷中之烷氧基進行矽氧烷縮合反應用之觸媒。上述環氧樹脂用硬化劑(B)中，作為烷氧基矽烷部位或烷氧基之硬化觸媒之多胺系硬化劑是最適合者，其最適合作為含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)的硬化劑(B)。

環氧樹脂用硬化劑(B)之使用比例，一般而言，係被調製成為，相對於含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)中1當量的環氧基，硬化劑中所具有之活性氫官能基係為0.2-1.5當量的程度。該官能基舉例來說可為胺基、酸酐基、酚類羥基、羧酸基、磺酸基等。

又，前述環氧樹脂組成物中，可含有用以促進環氧樹脂與硬化劑之硬化反應的硬化促進劑。例如，1,8-二氮二環[5.4.0]十一烯-7，三乙基二胺、苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲胺乙醇、三(二甲基胺甲基)酚等三級胺；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基4-甲基咪唑、2-七癸基咪唑等咪唑類；三丁基銻化物、甲基二苯基銻化物、三苯基銻化物、二苯基硫化物、苯基銻化物等有機銻化物；四苯磷·四苯基硼酸、2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸、N-甲基嗎啉·四苯基硼酸等四苯基硼酸鹽。相對於100份重量的環氧樹脂，該硬化促進劑係以0.1-5%重量的比例來使用之。

再者，前述的環氧樹脂組成物係可利用溶劑調整成適當的濃度。該等溶劑可的使用在含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂(A)製造中所使用同樣溶劑。在其它方面，在不損及本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

發明之效果下，前述環氧樹脂組成物，若有必要，可配合有充填劑、離型劑、表面處理劑、難燃劑、黏度調節劑、可塑劑、抗菌劑、抗菌劑、防黴劑、均化劑、消泡劑、著色劑、安定劑、偶合劑等。

依據本發明，可提供出一種耐熱性優良且不會生成空隙(氣泡)之環氧樹脂硬化物。

本發明之環氧樹脂組成物較適合使用於IC封裝材、環氧樹脂系積板、塗料、接著劑、電氣·電子材料之電容材等各種用途上。

圖面的簡單說明

第1圖係顯示使用實施例10、11與比較例6之環氧樹脂組成物所得到之硬化薄膜的耐熱性評價結果。

第2圖係顯示使用實施例12與比較例9之環氧樹脂組成物所得到之硬化薄膜的耐熱性評價結果。

第3圖係顯示使用實施例14、15、16與比較例10之環氧樹脂組成物所得到之硬化薄膜的耐熱性評價結果。

各圖中之縱軸與橫軸分別表示貯藏彈性率 E' (dyn/cm²) 以及溫度(°C)。

實施本發明之最佳態樣

以下係舉出本發明實施例以及比較例來具體說明本發明。在各例中，%沒有特別記載則以重量為基準。

實施例1(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

一設有攪拌器、冷卻器、溫度計的反應裝置中，加入850g雙酚型環氧樹脂(東都化成(株)製，商品名「エポト一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

卜 YD-011」，通式(I)中的 $m=2.15$ ，環氧當量 475 g/eq 、數平均分子量 $=950$)與 850g 二甲基甲醯胺，在 90°C 下溶解。更進一步加入 419.4g 之聚(四甲氧基矽烷)(多摩化學(株)製造，商品名「甲基矽酸酯 51」，通式(III)中的 $n=4.0$)與 2g 為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在 90°C 下 5 小時，再進行脫甲醇反應，因而得到含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量) $=0.25$ 、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量) $=4.6$ 。此可確認出，該樹脂溶液之 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液)所獲之甲氧基的甲烷峰 (3.3ppm 附近)係 100% 保持，且環氧樹脂之羥基 (3.85ppm 附近)減少了約 55%。含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為 1.191g/eq 。

在此，該樹脂溶液之環氧當量係相對於 1 莫耳環氧基之該溶液 g 數來表示(以下亦相同)。

實施例 2(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例 1 之同樣反應裝置中，加入 800g 「エポ卜一卜 YD-011」與 800g 二甲基甲醯胺，在 90°C 下溶解。更進一步加入 523.5g 之「甲基矽酸酯 51」與 2g 為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在 90°C 下 5 小時，再進行脫甲醇反應，因而得到含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量) $=0.33$ 、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量) $=6.1$ 。此可確認出，該樹脂溶液之 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液)所獲之甲氧基的甲烷峰 (3.3ppm 附近)係 100% 保持，且環氧樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

脂之羥基(3.85ppm附近)減少了約50%。含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為1.269g/eq。

實施例3(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例1之同樣反應裝置中，加入850g「エポト一ト YD-011」與850g二甲基甲醯胺，在70℃下溶解。更進一步加入419.4g之「甲基矽酸酯51」與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在90℃下5小時，再進行脫甲醇反應，因而得到含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=0.25、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量)=4.6。此可確認出，該樹脂溶液之¹H-NMR (CDCl₃溶液)所獲之甲氧基的甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.85ppm附近)減少了約60%。含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為1.191g/eq。

實施例4(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在與實施例1相同之反應裝置中，加入950g雙酚型環氧樹脂(東都化成(株)製，商品名「エポト一ト YD-127」，通式(I)中的m=0.11，環氧當量185g/eq、數平均分子量=370)與950g二甲基甲醯胺，在90℃下溶解。更進一步加入304.6g之「甲基矽酸酯51」與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在90℃下6小時，再進行脫甲醇反應，因而得到含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=0.14、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量)=23.7。在本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

實施例中為進可進行完全地脫醇反應，去除所生成之甲醇同時使之起反應。如此可確認出，該樹脂溶液之¹H-NMR (CDCl₃溶液)所獲之甲氧基的甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.8ppm附近)完全消失。含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為431g/eq。

實施例5(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例1之同樣反應裝置中，加入450g「エポト一ト YD-011」與1000g甲基異丁酮，在90℃下溶解。更進一步加入1207g之「甲基矽酸酯51」與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在90℃下5小時，一邊去除甲醇，一邊反應再進行脫甲醇反應。冷卻直至50℃，在13.3pKa下減壓處理30分鐘，完全去除甲醇同時蒸餾去除500g甲基異丁酮，因而得到含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=1.41、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量)=25.0。此可確認出，該樹脂溶液之¹H-NMR (CDCl₃溶液)所獲之甲氧基的甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.85ppm附近)完全消失。含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為2300g/eq。

實施例6(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例1之同樣反應裝置中，加入800g「エポト一ト YD-011」與800g甲基異丁酮，在70℃下溶解。更進一步加入248.6g之「甲基矽酸酯51」、178.1g甲基三甲氧基矽烷與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在80℃下6小時，再進行脫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

甲醇反應，而得到矽烷改質環氧樹脂溶液。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=0.33、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量)=6.2。在本實施例中，為了有效地進行脫醇反應，在反應中，一邊自該反應系中去除生成甲醇，一邊進行反應。在反應中，蒸餾去除40g的甲醯於反應系外。與該樹脂溶液與原料雙酚A型環氧樹脂之¹H-NMR (CDCl₃溶液)相比較，可確認出，本發明之樹脂溶液中，環氧烷基之甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.85ppm附近)減少了約75%。又，會出現新的結合在Si上的甲氧基峰與甲基峰(3.6ppm、0.1ppm)。所得到之矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為1240 g/eq。

實施例7(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例1之同樣反應裝置中，加入950g「エポト一ト YD-011」與950g甲基乙酮，在70℃下溶解。更進一步加入208.8g甲基三甲氧基矽烷與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在80℃下7小時，再進行脫甲醇反應，而得到矽烷改質環氧樹脂溶液。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=0.11、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當量)=2.1。在本實施例中，為了有效地進行脫醇反應，在反應中，一邊自該反應系中去除生成甲醇，一邊進行反應。在反應中，蒸餾去除60g的甲醯於反應系外。與該樹脂溶液與原料雙酚A型環氧樹脂之¹H-NMR (CDCl₃溶液)相比較，可確認出，本發明之樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

脂溶液中，環氧烷基之甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.85ppm附近)減少了約90%。又，會出現新的結合在Si上的甲氧基峰與甲基峰(3.6ppm、0.1ppm)。所得到之矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為1035g/eq。

實施例8(含有烷氧基的矽烷改質環氧樹脂之製造)

在實施例1之同樣反應裝置中，加入950g「エポト一ト YD-011」與1000g甲基乙酮，在70°C下溶解。更進一步加入201.4g甲基三甲氧基矽烷縮合物(多摩化學(株)，試作品

「MTMS-A」、201.4g之「甲基矽酸酯51」與2g為觸媒之二月桂酸二丁基錫，在80°C下7小時，再進行脫甲醇反應，而得到矽烷改質環氧樹脂溶液。又加入時，(水解性甲氧基矽烷(2)之氧化矽的換算重量/環氧樹脂(1)之重量)=0.25、(水解性甲氧基矽烷(2)之甲氧基當量/環氧樹脂(1)之羥基當

量)=3.4。與該樹脂溶液與原料雙酚A型環氧樹脂之¹H-NMR(CDCl₃溶液)相比較，可確認出，本發明之樹脂溶液中，環氧烷基之甲烷峰(3.3ppm附近)係100%保持，且環氧樹脂之羥基(3.85ppm附近)減少了約50%。又，會出現新的結合在Si上的甲氧基峰與甲基峰(3.6ppm、0.1ppm)。所得到之矽烷改質環氧樹脂溶液之環氧當量係為1182 g/eq。

比較例1

「エポト一ト YD-011」溶解於二甲基甲醯胺，而成為具有50%不揮發成份之樹脂溶液。環氧樹脂溶液之環氧當量係為950g/eq。

比較例2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

在 85g 之「エポト一ト YD-011」中加入 85g 二甲基甲醯胺與 41.9g 之「甲基矽酸酯 51」，而得到環氧樹脂以及烷氧矽烷的混合物。此溶液之環氧當量係為 1200 g/eq。

比較例 3

在 85g 之「エポト一ト YD-011」中加入 68.6g 二甲基甲醯胺與 41.9g 之「甲基矽酸酯 51」，而得到環氧樹脂以及烷氧矽烷的混合物。此溶液之環氧當量係為 1090 g/eq。

比較例 4

「エポト一ト YD-127」溶解於二甲基甲醯胺，而成為具有 50% 不揮發成份之樹脂溶液。環氧樹脂溶液之環氧當量係為 370g/eq。

比較例 5

「エポト一ト YD-011」溶解於甲基乙酮，而成為具有 50% 不揮發成份之樹脂溶液。環氧樹脂溶液之環氧當量係為 950g/eq。

實施例 9-12

在在實施例 1-4 所得到的各種樹脂溶液中，加入二氰基二醯胺之 15% 二甲基甲醯胺溶液，以使該二氰基二醯胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧基當量=0.8，因而調製成為各環氧樹脂組成物。

實施例 13

實施例 5 與比較例 1 所得到的各種樹脂溶液中係以重量比 1:1 比例混合之，加入二氰基二醯胺之 15% 二甲基甲醯胺溶液，以使該二氰基二醯胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

基當量=0.8，因而調製成為氧樹脂組成物。

實施例 14-16

在實施例 6-8 所得到的樹脂溶液中所得到的樹脂溶液中，加入三乙基四胺，以使該三乙基四胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧基當量=0.8，因而調製成為各環氧樹脂組成物。

比較例 6、7 及 9

在比較例 1、2 及 4 的各個樹脂溶液中，加入二氰基二醯胺之 15% 二甲基甲醯胺溶液，以使該二氰基二醯胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧基當量=0.8，因而調製成為氧樹脂組成物。

比較例 8

在比較例 3 的樹脂溶液中，加入 20.1g 二氰基二醯胺之 15% 二甲基甲醯胺溶液(該二氰基二醯胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧基當量=0.8)以及 16.4g 水，在室溫下進行溶膠反應 2 小時。又，該反應溶液係被放置，在反應後 3 小時後凝膠化。

比較例 10

在比較例 5 的樹脂溶液中，加入溶液三乙基四胺，以使三乙基四胺之胺基當量/樹脂溶液中之環氧基當量=0.8，因而調製成為氧樹脂組成物。

硬化物之氣泡、收縮程度與外觀之評價

將實施例以及比較例所得之各種環氧樹脂組成物注入經氟樹脂塗覆之容器(長x寬x深=10cm x 10cm x 1.5cm)，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

135°C 下 1 小時且在 175°C 下 2 小時，進行溶劑去除以及硬化作用，而得到薄膜狀的硬化物。所得到的硬化之氣泡、收縮程度與外觀係以下述的基準來評價之。

氣泡評價基準分別為 A 係為硬化物中沒有氣泡，B 係為硬化物存在有 1-4 個氣泡，而 C 則是硬化物中存在有 5 個以上的氣泡。

收縮評價基準分別為 A 係為硬化物中沒有裂縫，B 係為硬化物存在有裂縫，而 C 則是硬化物中有多個裂縫。

外觀評價基準分別為 A 係為透明，B 係為霧狀，而 C 則白化。

其結果顯示於表 1

	氣泡	收縮	外觀
實施例 9	A	A	A
實施例 10	A	A	A
實施例 11	A	A	A
實施例 12	A	A	A
實施例 13	A	A	A
實施例 14	A	A	A
實施例 15	A	A	A
實施例 16	A	A	A
比較例 6	A	A	A
比較例 7	B	B	C
比較例 8	C	C	C
比較例 9	A	A	A
比較例 10	A	A	A

由表 1 可知，各實施例的環氧樹脂組成物任一者皆可作成透明硬化薄膜(膜厚約 0.4mm)，而比較例 8 的環氧樹脂組成物硬化然有激例的發泡・收縮作用，而無法得到實用的硬化薄膜。又，比較例 7 的環氧樹脂組成物雖可得到硬化薄膜，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

但會有環氧樹脂與氧化相分離所造成之白化作用，而是十分脆弱的。

硬化物的耐熱性

實施例10-16、比較例6；9與10所得到的硬化薄膜係被切成6mmx25mm，使用黏彈性測定器(レオロジ社製，商品名「DVE-V4」，測定條件：振幅 1μ 、振動數10Hz，斜率 3° /分鐘)而測定出動的貯藏彈性率，評價出其耐熱性。測定結果係如第1、2與3圖所示者。

由第1圖可知，比較例6的硬化薄膜(環氧樹脂硬化物)是被認定有玻璃轉移作用，而實施例10的則硬化薄膜之玻璃轉移作用則完全消失。而實施例11亦被認為有硬化薄膜之玻璃轉移作用消失的傾向。因此，實施例之硬化薄膜在高溫下亦不會有玻璃轉移作用，而具有優良的耐熱性。又，雖在圖式中未顯示，實施例13亦得到與實施例10完全相同的結果。

由第2圖顯示，與比較例9相較，實施例12硬化膜的玻璃轉點(Tg)高，而被認為具有優良的高溫彈性且耐熱性優良。

又，由第3圖顯示，比較例10是被認為有硬化薄膜(環氧樹脂硬化物)之玻璃轉移作用，而實施例14、16則被認為有玻璃轉移作用消失的傾向。又，實施例15雖被認為有玻璃轉移溫度，但與比較例10相較，其硬化薄膜的玻璃轉移溫度(Tg)高，而被認為具有優良的高溫彈性且耐熱性優良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

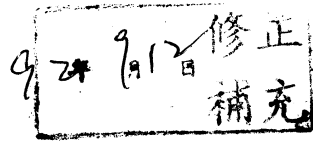
申請日期	89. 6. 16
案 號	89111841
類 別	C08G59/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

第89111841號 專利申請案	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p style="font-size: 2em; margin: 0;">新型</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p style="font-size: 2em; margin: 0;">發 明 專 利 說 明 書</p> </div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> 修正頁 92年9月12日 </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 5px;"> 修正 補充 </div>
一、發明 名稱	中 文 環氧樹脂組成物 英 文 EPOXY RESIN COMPOSITION	
二、發明 人	姓 名 (1)合田 秀樹 (GODA, HIDEKI) (2)東野 哲二 (HIGASHINO, TETSUJI) 國 籍 日 本 (JAPAN) 住、居所 (1)日本國京都府京田邊市大住平谷8番190 (8-190, Hiradani, Osumi, Kyotanabe-shi, Kyoto-fu, Japan) (2)日本國大阪府大阪市天王寺區上本町1-2-17-502 (1-2-17-502, Uehonmachi, Tennoji-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan)	
三、申請人	姓 名 (名稱) 日商·荒川化學工業股份有限公司 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 國 籍 日 本 (JAPAN) 住、居所 (事務所) 日本國大阪府中央區平野町一丁目三番7號 (3-7, Hiranomachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japan) 代 表 人 姓 名 石部 修平	

裝 訂 線



五、發明說明⁽³⁾

者，而變成明顯。

本發明係提供一種環氧樹脂組成物，其包含一種經含有烷氧基之矽烷改質的環氧樹脂(A)以及一種環氧樹脂硬化劑(B)，該環氧樹脂(A)係為雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)經脫醇縮合反應而得到者。

又，本發明係提供一種經含有烷氧基之矽烷改質的環氧樹脂(A)的製造方法，其特徵在於雙酚型環氧樹脂(1)係與水解性烷氧基矽烷(2)起脫醇縮合反應。

本發明人為解決前述習知技術的問題，特意檢討。其結果發現，在作為環氧樹脂之由雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)起脫醇縮合反應所得到的特定矽烷改質之環氧樹脂(A)中，配合有環氧樹脂用硬化劑(B)得到環氧樹脂組成物，利用此組成物作為硬化物，可獲得熱性優良且不會生成空隙、裂縫等的環氧樹脂·矽氧混合體。本發明係基於前述的新發現而完成的。

作為本發明之經含有烷氧基矽烷改質之環氧樹脂(A)的原料，該雙酚型環氧樹脂(1)係為雙酚類與表氯醇或 β -甲基表氯醇等鹵化環氧化物等反應所得到的物質，與列來說可為酚或2、6-二鹵酚等雙酚類與甲醛、乙醛、丙酮、苯乙酮、環己酮、苯並酚酮等醛類或酮類反應而得到者；羥基苯基亞硫酸鹽利用過氧化之氧化作用而得到者；氫醌彼此之間的醚化反應所得到者。

再者，雙酚型環氧樹脂(1)係經由與水解性烷氧基矽烷(2)之脫醇縮合反應，而具有可形成矽酸酯的羥基。該羥基不必具有構成雙酚型環氧樹脂(1)之全部分子，對於雙酚型環氧樹脂(1)而言，若有羥基的話較好。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 環氧樹脂組成物)

本發明係提供一種環氧樹脂組成物，其包含一種含有烷氧基之矽烷改質的環氧樹脂(A)以及一種環氧樹脂硬化劑(B)，該環氧樹脂(A)係為雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)經脫醇縮合反應而得到者。

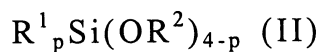
英文發明摘要 (發明之名稱： EPOXY RESIN COMPOSITION)

The present invention provides an epoxy resin composition comprising an alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (A) obtained by dealcoholization condensation reaction between a bisphenol epoxy resin (1) and hydrolysable alkoxy silane (2); and a curing agent for epoxy resin (B).

六、申請專利範圍

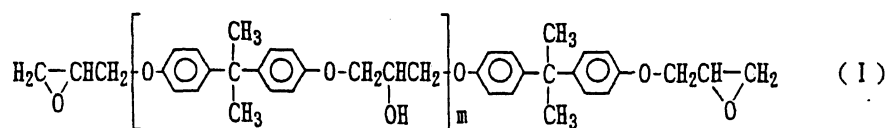
第 89111841 號專利申請案 申請專利範圍修正本 93 年 11 月 1 日

1. 一種環氧樹脂組成物，其包含一種含有烷氧基之矽烷改質的環氧樹脂(A)以及一種環氧樹脂硬化劑(B)，且不含氟樹脂、聚烯烴及耦合劑，該環氧樹脂(A)係為雙酚型環氧樹脂(1)與水解性烷氧基矽烷(2)以如下之使用比例經脫醇縮合反應而得到者，即水解性烷氧基矽烷(2)中氧化矽之換算重量/雙酚型環氧樹脂(1)之重量比率為 0.01~3，且，原料之水解性烷氧基矽烷(2)的烷氧基中，50~95%莫耳係保持著未反應的形式，又該水解性烷氧基矽烷(2)係為具有下列通式(II)之化合物或其等之部分縮合物：



(式中，p 係為 0 或 1；R¹ 係為一任擇地帶有一直接接在自身碳原子上之官能基的碳數 1~8 的烷基、芳基或不飽和脂族碳氫基；R² 係為氫原子或低級烷基，R² 彼此之間可為相同或相異者)。

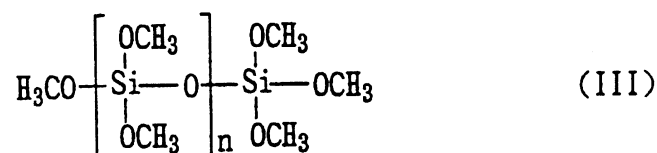
2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該雙酚型環氧樹脂(1)環氧當量係為 180~5000g/eq 的程度。
3. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該雙酚型環氧樹脂(1)係為具有下列通式的化合物：



(式中，m 係為平均為 0.07~16.4 的數值)。

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該水解性烷氧基矽烷(2)係具有下列通式(III)之聚(四甲氧基矽烷)：



(式中，n 係平均為 1~7 的數值)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該聚(四甲氧基矽烷)的數平均分子量係為 260~1200 的程度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組成物，其中該環氧樹脂硬化劑(B)係為多胺系硬化劑。