

公 告 本

申請日期	89. 7. 14
案 號	89114096
類 別	cos956

A4
C4

483907

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物、矽烷改質樹脂、其等之組成物及其等之製造法
	英 文	GLYCIDYL ETHER GROUP-CONTAINING PARTIAL CONDENSATE OF ALKOXYSILANE, SILANE-MODIFIED RESINS, THEIR COMPOSITIONS AND THEIR PREPARING METHODS
二、發明 人	姓 名	(1)合田秀樹 (2)武田詔二 (3)東野哲二
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)日本國京都府京田邊市大住平谷8番190 (2)日本國大阪府東大阪市東鴻池町5-1-2 (3)日本國大阪府大阪市天王寺區上本町1-2-17-502
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・荒川化學工業股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府中央區平野町一丁目三番七號
	代 表 人 姓 名	石部修平

裝

訂

線

線

(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
	1999,07,15	特願平11-201446	
	1999,08,10	特願平11-225959	
	2000,03,01	特願2000-055552	
	2000,04,10	特願2000-108631	
	2000,04,17	特願2000-115588	

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

91年2月8日 修正
補充

五、發明說明 (1)

技術分野

本發明係有關一種含有縮水甘油醚基烷氧基矽烷部分縮合物、矽烷改質樹脂以及其等組成物與其等製造方法。

背景技術

近年來，在電氣・電子材料領域上要求受歡迎之環氧樹脂硬化物具有高度性能，特別希望在耐熱性上改進。

為了改進環氧樹脂之耐熱性，例如，在環氧樹脂及硬化劑中混合有玻璃纖維、玻璃粒子與雲母等填充劑係為一種方法。但如此的方法無法得到在耐熱性上充分改進。又，如此的方法，會使所得的硬化物透明性喪失，同時因填充劑環氧樹脂之界面的接著性差而變得不具有充分的機械特性。

又，改進環氧樹脂硬化物之耐熱性的方法係為在環氧樹脂中使反應矽烷偶合劑的方法。但是利用矽烷偶合劑的導入，不少反而會造成玻璃轉移點(Tg)的下降。又，矽烷偶合劑一般係為高價位，在成本方面並不佳。

再者，改進環氧樹脂硬化物之耐熱性的方法已揭示可為使用環氧樹脂與矽石之複合體的方法(特開平8-100107號公報)。該複合體其係利用下述方式得到：在環氧樹脂之部分硬化物的溶液中，加入水解性烷氧基矽烷，該硬化物進一步硬化，同時水解該烷氧基矽烷而溶膠化，再進一步聚合縮合而凝膠化。但是，所得到之複合體硬化物，雖有某種程度之耐熱性的改進，但是因複合體中的水、硬化時所生成的水、而在硬化物中發生有空隙(氣泡)。又，為進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線

五、發明說明（ 2 ）

一步改進耐熱性的目的，一旦增大該烷氧基矽烷之量，則利用溶膠-凝膠反應所生成的矽石會凝集，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。

另一方面，對環氧樹脂以外的各種高分子化合物，多數研究顯示，為耐熱性、強韌性、氣體障壁性等特性上改進之目的，可利用水解性烷氧基矽烷之溶膠-凝膠硬化反應而複合化矽石(特開平11-92623號公報、特開平6-192454號公報、特開平10-168386號公報、特開平10-152646號公報、特開平7-118543號公報等)。但是，由溶膠-凝膠硬化反應所得到的複合體，利用水解性烷氧基矽烷的水解所生成的矽烷醇基與高分子化合物中氫鍵性官能基之間的氫鍵作用，而將矽石分散於樹脂中，而對不具有氫鍵性官能基之高分子化合物或者容易凝集之高Tg高分子化合物無法應用如此的反應。

本發明之揭示內容

本發明的目的係為提供一種含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物、及其組成物與其製造方法，該縮合物係用於配製於環氧樹脂、聚醯胺醯亞胺、酚樹脂等樹脂中或改質該等樹脂，而可改進該等樹脂硬化物耐熱性。

本發明的其它目的係為提供一種經上述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物所改質之矽烷改質樹脂及其樹脂組成物與其製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

本發明的進一步其它的目的與特徵係可由下述載述內容而變得更為清楚。

本發明係提供一種含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物及其製造方法，其係利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應而得到。

又，本發明係揭示一種含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物的組成物。

又，本發明係提供一種含有烷氧基之矽烷改質聚亞醯胺樹脂及其製造方法，其係利用聚醯胺酸與上述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物進行環氧基開環酯化反應後，脫水、環化而得到者。

再者，本發明係提供一種含有烷氧基之矽烷改質聚亞醯胺樹脂及其製造方法，其係利用分子末端具有羧基以及/或酸酐之聚醯胺醯亞胺樹脂與上述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物進行環氧基開環酯化反應而得到者。

又，本發明係揭示一種上述含有矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂的組成物。

再者，本發明係提供一種含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂及其製造方法，其係利用酚樹脂與上述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物進行環氧基開環酯化反應而得到者。

本發明更進一步係提供一種含有上述經矽烷改質之酚樹脂的組成物。

本案發明人，對次前述習知技術的諸多問題的解消，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

五、發明說明 (4)

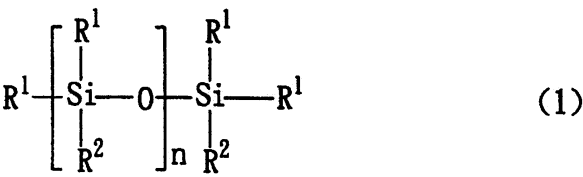
特意檢討。其結果為，利用一種配合有一含有上述特定之縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物的樹脂組成物，或者一種以該縮合物來改質聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、酚樹脂等高分子化合物所得之改質樹脂，其不但可增進耐熱性、機械強度，同時可獲致一種係屬不會生成空隙、裂縫之硬化物的樹脂·矽石雜合體。前述之本發明係基於該等新見識所完成者。

含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物

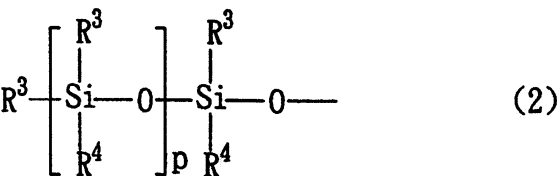
又，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物係為利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物的脫醇反應而得到者。

所得到的含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物，係以具有下列通式(1)者為其代表。

通式(1)



式中，R¹係為縮水甘油醚基，碳原子數係為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(2)者

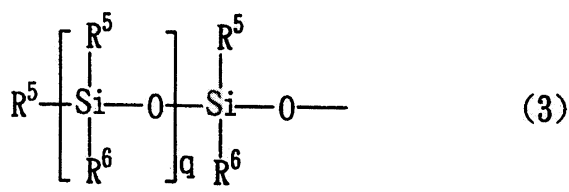


[在此，R³係為縮水甘油醚基，碳原子數為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(3)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 處

五、發明說明 (5)



(在此，R⁵係為縮水甘油醚基或碳原子數為1-3的烷氧基，R⁶係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，縮水甘油醚基或碳原子數係為1-3的烷氧基)，R⁴係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，縮水甘油醚基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(3)之基團]，R²係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、縮水甘油醚基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(2)之基團，

該R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶若為烷氧基時，其等亦可各自縮合而形成矽氧烷基，且

相對於R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶之總莫耳數，該R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶中所含有縮水甘油醚基之總莫耳數係至少為5莫耳百分比，n、p、q任一者係為0以上的整數，Si的平均個數係為2-300。

具有通式(1)之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物中，可為R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶之碳原子數係為1-3的烷氧基，舉列來說，可為甲氧基、乙氧基、n-丙氧基等。由於烷氧基的碳原子數係對烷氧基矽烷基部位的縮合速度具有相當大的影響，在低溫下硬化的情況下或是硬化速度要快的情況下，其較佳是甲氧基。又，可為R²、R⁴與R⁶之碳原子數為1-8的烷基或芳基，舉列來說，可為甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、異丁基、n-己基、環己基、n-辛基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (6)

苯基、苯乙基。長鏈的烷基，雖可給予硬化物經改進的柔軟性(伸縮率)，但因多會造成樹脂玻璃轉移點下降，故由耐熱點觀之， R^2 、 R^4 與 R^6 較佳係為甲基。又，如前所述， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 若為烷氧基時，其等亦可各自縮合而形成矽氧烷基。

又，相對於該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 之總莫耳數，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 中所含有縮水甘油醚基之總莫耳數係至少為5莫耳%， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各個基團亦可全部為縮水甘油醚基。即，縮水甘油醚基含有率((該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 中所含有縮水甘油醚基之總莫耳數)/(該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 之各基團的總莫耳數))之值係為0.05至1。

縮水甘油醚基含有率大，則其係為高官能性者。因此，由該經該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物所改質之改質樹脂所得到的樹脂·矽石雜合體中，微細的矽石係均勻地複合化，所得該雜合體之透明性、耐熱性相當良好，由此方面觀之，一般縮水甘油醚基含有率係以0.1以上為較佳。另一方面，縮水甘油醚基含有率變大，則縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物之脫醇反應所需的反應時間就長，由此點觀之，縮水甘油醚基含有率係在0.8以下為佳。

用以構成具有通式(1)之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物的各分子中，該縮水甘油醚基係並不一定要偶前述的比例存在著，而在通式(1)之部分縮合物係以前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

訂

五、發明說明 (7)

述比例存在為佳。

又，具有通式(1)之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，係為一種式中Si平均個數為2-300者。通常，Si平均個數係為多的情況下，其則傾向為一種具有如通式(2)基團或通式(3)基團之分支鏈的含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物。Si平均個數為2-100，由與縮水甘油之反應性的觀點來，是較佳的，又，Si平均個數為2-8程度之情況下，則幾乎或完全沒有分支構造，其黏度低、處理容易。

本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物係利用將縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應而得到的。

該烷氧基矽烷部分縮合物係利用將具有下列通式(4)之水解性烷氧基矽烷，在酸或鹼與水存在下水解並部分縮合而得到者：



(式中，m為0或1，R^a係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，R^b係為氫原子或低級烷基)。該等部分縮合物之Si的平均個數係為2-300。

烷氧基矽烷部分縮合物係以具有下列通式(5)者為其代表。

通式(5)

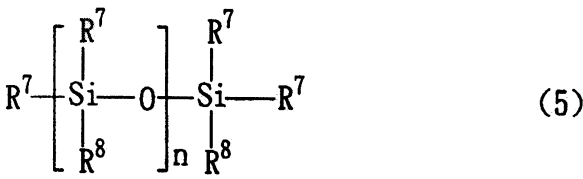
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

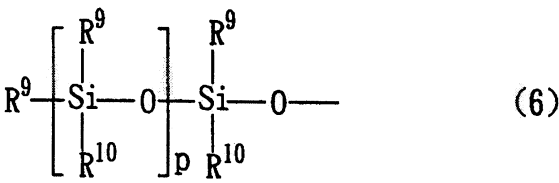
訂

4

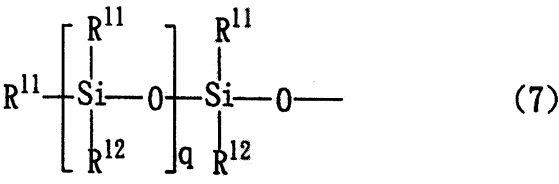
五、發明說明 (8)



式中， R^7 係為碳原子數係為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(6)者



[在此， R^9 係為碳原子數為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(7)



(在此， R^{11} 係為碳原子數為1-3的烷氧基， R^{12} 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基或碳原子數係為1-3的烷氧基)， R^{10} 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(7)之基團]， R^8 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(6)之基團，

該 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 若為烷氧基時，其等亦可各自縮合而形成矽氧烷基，且

n 、 p 、 q 任一者係為0以上的整數，Si的平均個數係為2-300。

前述通式(1)的 R^1 係對應於通式(5)之 R^7 ，同樣地， R^2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (9)

對應 R^8 ， R^3 對應 R^9 ， R^4 對應 R^{10} ， R^5 對應 R^{11} ， R^6 對應 R^{12} 。
即，通式(5)中之 R^7 至 R^{12} 之烷氧基係與縮水甘油起脫醇反應，而形成通式(1)中之 R^1 至 R^6 中的縮水甘油醚基。因此， R^7 至 R^{12} 之烷氧或烷氧基係可為 R^1 至 R^2 所例示之相同基團。

又， R^8 、 R^{10} 與 R^{12} 係為不含有烷基或芳基時，通式(5)所示的烷氧基矽烷縮合物係為四烷氧基矽烷之縮合物；而若 R^8 、 R^{10} 與 R^{12} 係為含有烷基或芳基時，其可為烷基(或芳基)三烷氧基矽烷之縮合物或烷基(或芳基)三烷氧基矽烷與四烷氧基矽烷之混合物的縮合物。

縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物所使用的比例係被適當地決定出，以得到含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物中縮水甘油醚基的比例是落在前述範圍者。通常，以縮水甘油之羥基當量/烷氧基矽烷部分縮合物之烷氧基當量=0.05-3/1的加入比率下，進行縮水油與烷氧基矽烷部分縮合物的脫醇反應。該等加入比率變小，則會增加未反應之烷氧基矽烷部分縮合物的比例，前述的加入比率，相對於1當量的烷氧基矽烷部分縮合物，係以縮水甘油之羥基當量在0.1以上為佳。又，該加入比率變大時，由於殘存有未反應之縮水甘油，而造成硬化物有耐熱性變差的傾向，故該加入比率，相對於1當量的烷氧基矽烷部分縮合物，係以縮水甘油之羥基當量在1以下為佳。

烷氧基矽烷部分縮合物與縮水甘油之反應係為，例如，加入各成分，加熱並蒸餾去除所生醇類同時進行脫醇反應，再進行矽酸酯之轉酯反應。該反應溫度係在50-150

五、發明說明 (10)

℃ 程度，較佳是在 70-11℃，且全部反應時間係為 1-15 小時。

又，超過 150℃ 的溫度下進行脫醇反應，伴著烷氧基矽烷的縮合反應，反應生成物之分子量過高，而發現有高黏度化與凝膠化傾向，而不佳。又，反應溫度在 50℃ 以下，無法自該反應系中去除醇類，反應無法進行。

又，在上述脫醇反縮合反應之際，為了促進反應，可使用習知觸媒中不會造成環氧基環開環之觸媒。該觸媒舉例來說係可為鋰、鈉、鉀、銣、銇、鎂、鈣、鋇、鋁、鋅、鋁、鈦、鈷、鎳、錫、鉛、銻、砒、銻、硼、鎘、錳等金屬；該等金屬的氧化物、有機酸鹽、鹵化物、烷氧化物等。在其等中，特別是有機錫、有機酸錫是較佳的，具體例係為二月桂酸二丁錫、辛酸錫等是有效的。

在上述的反應中，亦可在溶液中進行。該等溶劑若為溶解烷氧基矽烷部分縮合物與縮水甘油之溶液，則無特別的限制。此等有機溶劑舉例來說，可為，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯等等非質子性極性溶劑。

所得到之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物係不一定要在該用以構成該部分縮合物之全部分子上皆具有縮水甘油醚基，只要全部具有前述比例之縮水甘油醚基即可，亦其可含有未反應之烷氧基矽烷部分縮合物。

本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物係為一種可使用溶膠-凝膠方法且其中配合有下列具通式 (8) 之水解性烷氧基矽烷以及/或其縮合物的組成物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)



(式中，r係為0-2整數，R^c係為一可任擇地具有鍵結於碳原子上之官能基的烷基、芳基或不飽和烴基，r若為2時，則為可相同或不同者)。

具有通式(8)之水解性烷氧基矽烷的具體例係為四甲氧基矽烷、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類；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、乙烯基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧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、苯基三乙氧基矽烷、3,4-環氧基環己基乙基三甲氧基矽烷、3,4-環氧基環己基乙基三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷類；二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷等二烷氧基矽烷。在此等中，四烷氧基矽烷類以及/或三烷氧基矽烷類的縮合物、具該通式(5)之烷氧烷矽烷部分縮合物係為較佳者。

相對於1重量分之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，該水解性烷氧基矽烷以及其部分縮合物之使用量較佳係為50重量分以下的程度。

又，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮

(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)

合物，在含有未反應的烷氧基矽烷部分縮合物時或在進一步配合有水解性烷氧基矽烷以及/或其部分縮合物之組成物時，係可利用上述未反應物或其配合物水解、聚合縮合，而成為矽石。為了促進該水解與聚合縮合反應，在使用上，亦可使之含有少量的水。

本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物或者在其中配合有水解性烷氧基矽烷以及/或其部分縮合物之組成物，是可使用於各種用途上，例如，較佳係使用於組合有環氧樹脂用硬化劑之硬化性組成物中。

該硬化性組成物可對應用途而併用各種樹脂。可併用的樹脂較佳為環氧樹脂。併用得到的環氧樹脂舉列來說為雙酚型環氧樹脂、鄰甲苯酚醛清漆環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆環氧樹脂；酞酸、二聚體酸、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；烯鍵結以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。

因此，本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物之用途，舉例來說可為一種含有該部分縮合物，水解性烷氧基矽烷以及/或其部分縮合物、環氧樹脂用硬化劑與環氧樹脂之硬化性組成物。該此情況下，相對於環氧樹脂，含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物與水解性烷氧基矽烷以及/或其縮合物，相對於環氧樹脂可作為添加劑來使用，其使用量係為相對於100重量份的環氧樹脂呈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

份

五、發明說明 (13)

1-60重量份的程度。

再者，該環氧樹脂用之硬化劑，一般係使用的環氧樹脂之硬化劑，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醛清漆樹脂、雙酚醛清漆樹脂、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、二氟基二醯胺、聚醯胺胺類、聚醯胺樹脂、酮亞胺化合物、異冰片基胺、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、六氯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。在該等中，較佳係為多胺系硬化劑。該多胺系硬化劑除了可開環硬化外，對烷氧基矽烷基具有觸媒作用，而使其硬化成矽石。

環氧樹脂用硬化劑之使用比例，相對於硬化性組成物中1當量之環氧基(含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之環氧基或其與環氧樹脂之環氧基的總量)，係為一該硬化劑中具有活性氫之官能基係呈0.2至1.5當量的程度的比例來配合而調製出者。

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

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、二苯基銻、苯基銻化物等有機銻化物；四苯鏷、四苯基硼酸、2-乙基-4-甲基咪唑、四苯基硼酸、N-甲基嗎啉、四苯基硼酸等四苯硼酸鹽。相對於100份重量的環氧樹脂化合物，該硬化促進劑較佳係以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。該等溶劑可使用同於在製造含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物上所使用的溶劑。在其它方面，在不損及本發明之效果下，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、防黴劑、均化劑、消泡劑、著色劑、安定劑、偶合劑等。

又、本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物係為可使用於作為矽烷偶合劑之無機纖維強化樹脂、填料複合物、接合劑、密封劑等習知矽烷偶合劑所使用之用途上。

又，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，可改質各種含有可與環氧基起反應之官能基的高分子化合物，而較佳係可使用於製備各種矽烷質改的樹脂。又，利用硬化矽烷改質樹脂，可得到樹脂、矽石複合體。

可與環氧基起反應的官能基舉列來說，係為酸酐基、羧酸基、一級胺、二級胺、酚性羥基、硫醇基等。又，具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (15)

有此等官能基的高分子化合物，舉例來說，係可為聚醯胺、聚硫醇、聚苯胺、聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚酯醯亞胺、酚樹脂、羧酸終端化之聚酯、聚(苯乙烯-無水馬來酸)、馬來化聚丁二烯、乙烯-無水馬來酸共聚物、末端馬來化之聚丙烯、末端羧基化之丁二烯-丙烯腈共聚物、胺末端之聚胺基甲酸酯聚脲、酮亞胺-末端之聚胺基甲酸酯聚脲、聚己二酸酐等酸酐、聚胺改質之環氧樹脂等。

本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，在上述高分子化合物中，要變性該等屬於利用溶膠-凝膠法難以進行矽石複合化之不具有氫鍵之官能基的高分子化合物與該等凝集力強的之高Tg高分子化合物，是十分有效的。例如，在聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、馬來化聚丁二烯、乙烯-無水馬來酸共聚物、末端馬來化之聚丙烯、聚己二酸酐等聚酸酐等中，在將其用於改質具有酸酐基之高分子化合物的情況下，利用將得到的矽烷改質樹脂硬化，就可較佳地得到樹脂·矽石複合體。

本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，與一具有可與環氧基起反應之官能基的高分子化合物的反應比率並沒有特別的限定，考量具有該部分縮合物之環氧基之當量與高分子化合物官能基的當量，較佳是調整成得到矽烷改質樹脂不會凝膠化。又，反應溫度、時間等反應條件並沒有特別的限制，較佳是在低於烷氧基矽烷可縮合的溫度(甲氧基矽烷基係為110℃)下進行反應。又，該等反應中，亦可使用前述的環氧樹脂用硬化劑或硬化劑促

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位

五、發明說明 (16)

進劑。

又，所得到的矽烷改質樹脂中，對應其性質，在不會相分離的範圍下，若有必要，則可進一步配合有具有通式(8)之水解性烷氧基矽烷以及/或其縮合物。又，該矽烷改質樹脂中，在不損及本發明之效果的範圍內，若有必要可配合有溶劑、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、防黴劑、均化劑、消泡劑、著色劑、安定劑、偶合劑等。

本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，係為在烷氧基矽烷部分縮合物中導入縮水甘油基的新穎化合物，其硬化物在耐熱性上優良。又，配合使用於環氧樹脂中，可改進該硬化物等的耐熱性。

又，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，可加入至環氧樹脂等中，並進一步配合水解性烷氧基矽烷縮合物而形成組成物的情況下，其等硬化物亦不會呈白色混濁。再者，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，可使用作為矽烷偶合劑。

又，本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物可利用其與一種具有一可與環氧基起反應之官能基的高分子化合物起反應，而得到一矽烷改質樹脂，因而使得習知難以形成矽石複合體之高分子化合物形成樹脂·矽石複合體變成可能。

本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，亦可使用於含有環氧樹脂用硬化劑、環氧樹脂等之各

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

種硬化性組成物中，或者使用於該等經該部分縮合物改質各種樹脂之矽烷改質樹脂或其樹脂組成物。該等組成物可用於諸如，IC封裝材、環氧樹脂積層板、塗料、接著劑、電氣・電子材料的塗覆劑等各式各樣的用途中。

經含有烷氧基之矽烷改質的聚醯亞胺

屬於本發明之矽烷改質樹脂的一種之經含有烷氧基的矽烷改質的聚醯亞胺樹脂，係為利用一種聚醯胺酸與一種前述本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環化反應，而後脫水環化所得到者，本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。

上述聚醯胺酸係為係為四羧酸二酸酐類與二胺類在溶劑中反應所得到者。

該四羧酸二酸酐可使用，例如，1,2,4,5-苯四酸二酸酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酸酐、2,3,3',4-聯苯四羧酸二酸酐、2,2',3,3'-苯酮四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-苯酮四羧酸二酸酐、2,2-雙(3,4-二羧酸苯基)丙烷二酸酐、2,2-雙(2,3-二羧酸苯基)丙烷二酸酐、1,1-雙(3,4-二羧酸苯基)乙烷二酸酐、1,1-雙(2,3-二羧酸苯基)乙烷二酸酐、雙(3,4-二羧酸苯基)甲烷二酸酐、雙(2,3-二羧酸苯基)甲烷二酸酐、雙(3,4-二羧酸苯基)砒二酸酐(スルホンニ無水物)、雙(3,4-二羧酸苯基)醚二酸酐、1,2,3,4-環戊四羧酸二酸酐、2,2-雙(4-(4-胺苯氧基)苯基)丙烷二酸酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酸酐、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

2,3,6,7-萘四羧酸二酸酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酸酐、3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酸酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酸酐等已知的四羧酸二酸酐，其等可單獨或組合二種以上來使用。

二胺類，舉例來說可為，4,4'-二胺二苯醚、4,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯砜、4,4'-二胺二苯硫化物、聯苯胺、m-苯撐基二胺、p-苯撐基二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺苯氧基苯基)砜、雙(3-胺苯氧基苯基)砜、雙(4-胺苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺聯苯、2,2',3,3'-四乙基-4,4'-二胺聯苯、2,2'-二甲氧基-4,4'-二胺聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺聯苯、2,2'-二羥基-4,4'-二胺聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺聯苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺聯苯等芳香族胺化合物，該等任一者係可單獨使用或組合二種以上來使用。

又，溶劑係可為該等可溶解四羧酸二酸酐與二胺類及含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物者，而沒有特別限制，舉列來說，例如，N-甲基-2-吡咯烷、N-乙醯基-2-吡咯烷、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基亞砜、六甲基磷三醯胺、二甲基咪唑啉、N-乙醯基-ε-己內醯胺等。

聚醯胺酸的合成反應較佳係在四羧酸二酸酐之莫耳數/二胺之莫耳數=0.8-1.2的比率下進行者。未滿0.8或者超高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

1.2，則無法得到高分子量之聚醯胺酸。

因此，所得到的聚醯胺酸，其本身具有羧基，而可與本發明之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物進行環氧基開環酯化反應。此反應一般係在50-130℃溫度下進行1-15小時，因而得到一經含有烷氧基之矽烷改質的聚醯胺酸。反應溫度若在未滿50℃，則反應進行遲緩，而若超過130℃則會造成烷氧基矽烷部位的縮合反應，任一者情況皆是不好的。

在上述反應中的聚醯胺酸與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的反應比例，並沒有特別限定，較佳是含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物中的縮水甘油醚基當量/聚醯胺酸之羧基當量=0.1-1.0的範圍內。

在上述聚醯胺酸含有縮水甘油醚基烷氧基矽烷部分縮合物之反應中，亦可添加有用於促進反應的觸媒。其舉例來說可為，1,8-二氮雜-雙環[5.4.0]十一碳烯-7、三乙撐基二胺、苯甲基二甲胺、三乙醇胺、三甲胺乙醇、三(二甲胺甲基)酚等三級胺；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-咪唑、2-十七烷基咪唑等咪唑類；三丁基錳化物、甲基二苯基錳化物、三苯基錳化物、二苯基錳化物等有機錳化物；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重量份之聚醯胺酸亞胺樹脂，該等觸媒較佳係使用0.1-5重量份程度的比例。

上述反應所得的反應物，具有一經由聚醯胺酸之羧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

而將該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物環氧基開環酯化而得的構造。因此，利用該反應所得之經含有烷氧基矽烷改質之聚醯胺酸，係保持成該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物具有60%以上烷氧基，較佳係為90%以上烷氧基。

再者，上述矽烷改質之聚醯胺酸，若有必要，在成形後，在250℃-400℃程度之溫度下，脫水、環化，而為目的之經含有烷氧基之矽烷改質的聚醯亞胺樹脂。此時，烷氧基矽烷基部位，會生成溶膠-凝膠反應或脫醇縮合反應，因而形成聚醯亞·矽石複合體。

上述本發明之經含有烷氧基矽烷改質之聚醯亞胺樹脂在耐熱性、機械強度上具有顯著地改進。

在該等經含有烷氧基矽烷改質之聚醯亞胺樹脂中，若有必要，可配合前述各種添加劑。又，可使用於前述各種用途。

經含有烷氧基矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂

屬於本發明之矽烷改質樹脂之一種的經含有烷氧基矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂，其係為一種其分子末端具有羧基或羧酸酐基之聚醯胺醯亞胺樹脂與一種前述本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環化酯化反應所得到者，本發明之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。

上述聚醯胺醯亞胺樹脂係為分子中具有醯胺與醯亞胺

五、發明說明 (21)

鍵結之樹脂，且被調製成在其分子末端上存在有羧基以及/或酸酐。

該聚醯胺醯亞胺樹脂係利用與三羧酸類或二異氰酸酯類進行縮合反應，或者利用與三羧酸類與二胺類起反應而先導入醯亞胺，而後在其中使得二異氰酸酯反應而醯胺化，因而合成。

屬於聚醯胺醯亞胺樹脂的構成成份之三羧酸舉例來說可為，偏苯三酸酐、丁烷-1,2,4-三羧酸、萘-1,2,4-三羧酸等。二異氰酸酯類舉例來說可為，二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、二苯醚-4,4'-二異氰酸酯、三氯乙烯二異氰酸酯、二甲苯異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等。又，二胺類舉例來說可為對應於該等二異氰酸酯類的二胺類。

聚醯胺醯亞胺樹脂合成時，上述原料成分的反應比例，實質上在該羧基與/或酸酐基殘存於分子末端上的比例上並沒有特別限制。考量二異氰酸酯類會因在空氣中或溶劑中的水分而失去活性，較佳的是，相對於羧基以及/或酸酐基莫耳數之異氰酸酯莫耳數，或者相對於羧基以及/或酸酐基莫耳數之胺基莫耳數，係在0.85以上，但不超出1.05的範圍。

聚醯胺醯亞胺樹脂的分子量，利用GPC測定之苯乙烯換算值，其重量平均分子量較佳係為5000以上，但不滿100000。若未滿5000時，皮膜的伸張率變低，而降低柔軟性，若超過100000時則高黏度而有處理作業性差的傾向。

得到上述聚醯胺醯亞胺樹脂之時，上述三羧酸中，亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (22)

不妨併用二羧酸或者四羧酸類，該等併用的酸類之使用量，較佳是該三羧酸係在10莫耳%以下。

可與三羧酸併用的二羧酸類，舉例來說，可為草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸及其等酸酐之類的脂族二羧酸類；異酞酸、對苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二羧酸及其等酸酐之類的芳香族二羧酸類。又，可與三羧酸併用的四羧酸類，舉例來說，可為二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、苯-1,2,3,4-四羧酸、二苯-3,3',4,4'-四羧酸、萘-1,2,3,4-四羧酸及其等酸酐。

本發明之經含有烷氧基之矽烷改質的聚醯胺醯亞胺樹脂係為前述聚醯胺醯亞胺樹脂與前述含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部分縮合物起反應而得到者。在該反應主要係為該聚醯胺醯亞胺樹脂之羧基與/酸酐基與該烷氧基矽烷部份縮合物之縮水甘油基之間發生且係為環氧基開環酯化反應。因此，考慮到該烷氧基矽烷部分縮合物之烷氧基本身係為存在於反應系內所得的水分所消費，一般係與開環酯化反應無關，故其在經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂中殘存有60%以上。較佳的是該殘存比例係在80%以上。

上述經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂之製造，係利用，例如，加入前述聚醯胺醯亞胺樹脂與前述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，加熱進行開環酯化反應來進行。反應溫係在40-130℃的程度，且較佳係在70-110℃。反應溫度若未滿40℃時，則反應時間就長，而若超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

130°C 時，則為副反應之烷氧基矽烷部分彼此之間會進行縮合反應，此二者任一者皆是不佳的。反應溫度係40-130°C 的程度下時全部反應時間係一般係為1-7小時的程度。

又，該反應較佳係在溶劑存在下進行。該等溶劑若為可同時聚醯胺醯亞胺樹脂與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之有機溶劑，則沒有特別的限制。如此的有機溶液可使用，例如，N-甲基吡咯酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。又，在該等優良溶劑中不會有聚醯胺醯亞胺樹脂與烷氧基矽烷部分縮合物析出的範圍情況下，可使用全溶劑30%重量以下範圍內之二甲苯、甲苯等不佳溶劑(貧溶媒)。

在反應系中添加使用上述溶劑的方法並沒有特別的限制，亦可採用下列三種溶劑添加方法中的一種：(1)可使用在由三羧酸與二異氰酸或者由三羧酸與二胺來合成前述聚醯胺醯亞胺樹脂時所添加的溶劑。(2)可使用在由縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物合成含有縮水甘油醚之矽烷部份縮合物時添加溶劑。(3)可在前述聚醯胺醯亞胺樹脂與前述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物反應之前加入。

又，在前述聚醯胺醯亞胺樹脂與前述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物反應中，可添加有用以促進該反應的觸媒。該觸媒可為相同於前述聚醯胺酸與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物反應中所使用的觸媒，且可以相同量使用之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位

五、發明說明 (24)

因此，本發明之經矽烷改質的聚醯胺醯亞胺樹脂是可以得到。該經改質的聚醯胺醯亞胺樹脂一在其分子中具有一源自於該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的烷氧基。該烷氧基利用溶劑蒸發或加熱處理或者利用其與水分(濕氣)反應，而進行溶膠-凝膠反應或脫醇縮合反應，而形成相互結合硬化物。如此的硬化物係具有經凝膠化微細二氧化矽部分(矽氧烷鍵結之高次網目構造)。

本發明之矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂組成物係以含有該經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂為其特徵。在該樹脂組成物中，在未超年本發明之目的下，依所希望者，可適當地配合有習知聚醯胺醯亞胺、烷氧基矽烷部份縮合物與前述本發明之含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部份縮合物。

上述樹脂組成物一般含有經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂與載劑，而以固形分濃度10-40%重量程度之液態係為適當者。又，該等載劑係可為，例如，前述開環酯化反應中所使用的優良溶劑，亦可使用酯系、酮系、醇系、酚系等極性溶劑。又，該等優良溶劑亦可與二甲苯、甲苯等不佳溶劑(貧溶媒)相併用。

又，上述樹脂組成物中之經矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂的含有量並沒有特別的限定，一般較佳係為該組成物之固形分中50%以上者。

本發明之經矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂組成物，在不損及本發明之效果的範圍下，若有必要，可適當地適合有充填劑、離型劑、表面處理劑、難燃劑、黏度調節劑、可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (25)

塑劑、抗菌劑、防黴劑、均化劑、消泡劑、著色劑、安定劑、偶合劑等。

本發明之矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂組成物係利用塗覆或含浸等各種方法，而塗覆於各種基材後，加熱乾燥，而可形成所希望的硬化物。該硬化物係為具有由經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂上之烷氧基所形成之二氧化矽(SiO_2)部位，即矽氧烷鍵結之高次網目構造。因此，該硬化物，由於有二氧化矽部分，而可發揮出高彈性。又，在硬化中所存在的二氧化矽部份的比例並無特別的限制，為了使硬化物得到高柔軟性(伸張率)，一般較佳是在30%重量以下。

本發明之矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂及該樹脂組成物係可使用於耐熱纖維、薄膜等成形材、IC封裝材、耐熱塗、印耐電路板、耐熱接著劑等各種用途上。

利用本發明之經矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂及該樹脂組成物，可達成一可顯著滿足(1)機械強度、耐熱性等與(2)柔軟性、伸長率等之相反性能的功效。又，利用本發明之經矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂及該樹脂組成物樹脂，可實現獲得高彈性率。

經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂

為本發明之矽烷改質樹脂中之一種的經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂，係為酚樹脂與本發明前述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物進行環氧基開環反應而得到，而本發明之有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷縮合物則是利用

五、發明說明 (26)

縮水甘油酯與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應而得到者。

用以構成本發明之經含有烷氧基矽烷改質之酚樹脂的酚樹脂可使用一種在酸觸媒存在下酚類與醛類起反應而得到之酚醛清漆型酚樹脂，以及一種在鹼觸媒存在下酚類與醛類起反應而得到之甲階酚醛型酚樹脂。在此等樹脂中，甲階酚醛型酚樹脂一般含有縮合水，由於含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部分縮合物的烷氧基矽烷部分會有水解之虞，因此本發明較佳是使用酚醛清漆型酚樹脂。特別是，在得到富有柔軟的之酚樹脂，二氧化矽複合體硬化物的情況下，較佳是在該酚類酚醛清漆樹脂中使用有由甲酚或壬基酚基所得到之烷基酚之類的酚醛清漆樹。又，該酚樹脂較佳是一使用平均酚核數在3-8程度內者。

上述酚類，舉例來說，可為酚、甲酚、二甲苯酚、乙苯酚、異丁苯酚、第三丁基苯酚、胺苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、癸基苯酚、氯酚、溴酚等各種酚類，在該等酚類中之取代基的位置並沒有特別的限定。甲醛類，除福馬林外，係可使用多聚甲醛、三噁烷、四噁烷等之甲醛發生源物質。又，該酸性觸媒或鹼性觸媒係可使用習知中的任一者。

本發明之經含有烷氧基的矽烷改質酚樹脂，係利用將前述酚樹脂與前述含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物進行環氧基開環反應而得到者。利用此等反應，酚樹脂之羥基之一部分係利用含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位

五、發明說明 (27)

分縮合物而生成一種經改質之經含有烷氧基之矽烷改質的酚樹脂。

有關該反應之酚樹脂與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之使用比例，沒有特別的限制，含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之縮水甘油醚基的當量/酚樹脂之羥基當量比係在0.1-1的範圍內為較佳的。但是，若使用平均核數係在3核體以上的酚樹脂的情況下，縮水甘油醚基與羥基之當量比較佳係被調整成未滿0.5。

本發明之經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂的製造，係為例如，加入酚樹脂與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，加熱因而利用環氧基之開環反應來進行的。此反應為防止含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物本身的聚合縮合反應，較佳是在實質上無水的狀態下進行。該反應係以酚樹脂之羥基與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之環氧基起反應為其目的，在反應中，係具有含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之烷氧基矽烷部分的溶膠-凝膠反應所生成的二氧化矽之生成，且必須抑制烷氧基矽烷部位與酚樹脂之脫醇反應。在此，其反應溫度係為50-120℃的程度，較佳係為60-100℃的程度，全部反應時間較佳係為1-10小時的程度。

又，上述的環氧基開環反應時，係可使用該等用以促進反應的觸媒。舉例來說可為，例如，1,8-二雜氮-雙環[5.4.0]十一烯-7、三乙二胺、苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲胺乙醇、三(二甲基胺甲基)酚等三級胺類；2-甲基咪唑、2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-十七烷基咪唑等咪唑類；三丁基銻化物、甲基二苯基銻化物、三苯基銻化物、二苯基銻化物等有機銻；四苯基鎘、四苯基硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑、四苯基硼酸鹽、N-甲基吡嗪、四苯基硼酸鹽等等四苯基硼酸鹽等。相對於該環氧樹脂100份，該等反應的觸媒較佳係以0.01-5重量份的比例來使用。

又，上述反應，依使用的目的，在溶劑中或無溶劑下皆可進行。溶劑若為可溶解該酚樹脂與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物者，則無特別的限制。如此的有機溶液可使用，例如，N-甲基吡咯酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮與二甲苯等。

如此得到之經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂係其分子中具有源自於烷氧基矽烷縮合物之烷氧基與源自於酚樹脂的羥基，但沒有源自於縮水甘油之環氧基。當烷氧基之含有量並沒有特別的限定。該烷氧基利用溶劑之蒸發或加熱處理，或水與水分(濕氣)之反應造成之溶膠-凝膠反應或脫醇縮合反應，由於必須形成相互結合的硬化物，含有烷氧基之矽烷改質的酚樹脂一般保持有50-95莫耳%之烷氧基矽烷部分縮合物之烷氧基，較佳係為60-90莫耳%，是呈未反應狀態。又，該酚性羥基含有量則沒有特別的限定。

該經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂亦可依據習知酚醛清漆型酚樹脂同樣的反應機制，而與胺類或環氧樹脂相組合，而被硬化。該經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂係

五、發明說明 (29)

使用胺類來硬化時，或該經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂是與環氧樹脂相組合而使用時，為了能充分進行上述反應，該經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂必須具有酚莖羥基。亦即，經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂一般係有30-95莫耳%之酚樹脂，較佳係為60-90莫耳是保持在未反應的狀態下。

由一種經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂所製得之硬化物係具有源自於烷氧基矽烷縮合物所形成之凝膠化的微細二氧化矽部份(矽氧烷鍵結的高次網目構造)。又本發明之經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂，是以在酚樹脂中的一部分羥基係被矽烷所改質的酚樹脂作為主要成份。在本發明之經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂中，亦可含有未反應的酚樹脂或烷氧基矽烷部分縮合物(此等係為被含在縮水甘油基之烷氧基矽烷部份縮合物上之未反應物的意思)、含有縮水甘油基之烷氧基矽烷部分縮合物、反應中所使用的溶劑或觸媒等。又，未反應的部分縮合物或未反應的烷氧基矽烷部份縮合物，在硬化時，會水解或聚合縮合而形成二氧化矽，因而與經含有烷氧基之矽烷改質的酚樹脂一體化。

本發明之經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂組成物係以含有該經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂作為基特徵。

該樹脂組成物，一般係含有一經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂以及溶媒，且以10-40重量%之硬化殘餘成份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (30)

是呈液態者係為適當的。又，該等溶媒，可使用，例如，前述開環醚化反應中所使用的優良溶媒，亦可使用醚系、酮系、醇系、酚系等極性溶劑。再者，該優良溶劑係可與二甲苯與甲苯等不佳溶劑(貪溶媒)相併用。

在含有經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂的樹脂組成物中，該樹脂組成物之硬化殘餘分中的 Si含有量，以二氧化矽重量換算較佳係為2-50重量%。在此所稱之硬化殘餘分中的二氧化矽重量換算Si含有量係為經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂上的烷氧基矽烷部分經過溶膠-凝膠硬化反應，而形成高次的矽氧烷鍵結，當硬化成其接近於下述通式所示之二氧化矽部分時，則為該硬化殘餘分中的二氧化矽部份的重量百分比：

$$\text{RetSi(O)(4-t)/2} \quad (9)$$

(式中，t為0或1。R^e係為碳數1-8之烷基或芳基)。該Si含艱量未滿2重量%時，則難以得到耐熱性、強度上的改進，而若超過50重量%時，則硬化物過脆，強度反而有降低的傾向。

在此，硬化殘餘分係意指該等被蒸餾去除該經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂的溶媒，同時該烷氧基矽烷部分係經硬化成二氧化矽部份後所殘餘下來之硬化後的固形份。

前述樹脂組成物中因應使用目的，利用溶劑而調整成適當的濃度。該溶劑若為可溶解經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂時，則在使用上無特別的限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (31)

又，為了調整硬化物的力學強度或耐熱性之目的。若有必要調整硬化物之二氧化矽量的情況下時，在前述經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂組成物中，配合有烷氧基矽烷部分縮合物或酚樹脂亦沒關係。又，在經含有烷氧基之矽烷所改質之酚樹脂組成物中，使用該等在於習知酚樹脂硬化中所使用的各種硬化劑亦沒關係。具體來說，較佳係為六甲撐基四胺、馬來胺樹脂等。再者，在前述經矽烷改質之酚樹脂中，在低溫下，為促進該二氧化矽硬化反應，亦可含有習知之酸性或鹼性觸媒、金屬觸媒等溶膠-凝膠觸媒或水。但是，在加水的情況下，考慮到經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂組成物之黏度安定性，相對於含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂組成物中的1莫耳的烷氧基，水較佳係為對0.6莫耳以下。

本發明之經矽烷改質酚樹脂組成物，在不損及本發明之效果的範圍下，若有必要，可適當地適合有充填劑、離型劑、表面處理劑、難燃劑、黏度調節劑、可塑劑、抗菌劑、防黴劑、均化劑、消泡劑、著色劑、安定劑、偶合劑等。

本發明之含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂係適合使用作為環氧樹脂用硬化劑。因此，相對於習知環氧樹脂之1當量環氧基，該硬化劑中的羥基係以0.5-1.5當量的程度之比例來配合，而調製本發明之環氧樹脂組成物。

適用本發明環氧樹脂用硬化劑之環氧樹脂係為各種已知樹脂。舉例來說，例如，鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (32)

酚醛清漆酚型環氧樹等酚醛清漆型環氧樹脂；雙酚A、雙酚F等多鹼基酸類與表氯醇起反應而得到的縮水甘油酯型環氧樹脂；二胺二苯基甲烷、異氰酸等多胺類與表氯醇起反應而得到之縮水甘油胺型環氧樹脂；過乙酸等過氧化作用而氧化烯烴鍵結所得到的直鏈脂族環氧樹脂以及脂環族環氧樹脂，該等樹脂是可單獨使用或2種以上適當組合使用。

又，本發明之環氧樹脂組成物中，在硬化經含有烷氧基矽烷改質之酚樹脂時，為了促進水解與聚合縮合反應，該組成物中，可含有少量水、催化量之甲酸、乙酸、丙酸、對甲苯磺酸、甲烷磺酸等有機酸觸媒、硼酸、磷酸等無機酸觸媒等觸媒、有機錫、有機酸錫系觸媒。再者，本發明之環氧樹脂組成物中，可含有用以促進環氧樹脂與硬化劑之間硬化反應的硬化促進劑。該硬化促進劑可使用與前述經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂製造時所使用之同樣化合物。相對於100份重量之環氧樹脂，該硬化促進劑較佳係使用0.1-5重量份的比例。

又，環氧樹脂組成物係可利用溶劑而調整成適當的濃度。該等溶劑亦可可使用與前述經含有烷氧基之矽烷改質之酚樹脂製造時所使用之同樣者。另一方面，若有必要，該環氧樹脂組成物中亦可配合有充填劑、離型劑、表面處理劑、難燃劑、以及前述經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂組成物調製時所使用者。

若將前述含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂組成物或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

4

五、發明說明 (33)

環氧樹脂組成物使用作為塗料或塗覆劑時，相對於100份重量含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂組成物之硬化殘餘份，可配合使用0-15重量份之習知顏料。該塗料是使用噴霧或塗覆等習知塗覆機器，而塗覆於基材後，較佳是在60℃下燒焙以形成塗膜。前述塗料若是在屋外用時，較佳是配合有習知的酸或鹼性觸媒、金屬觸媒等溶膠-凝膠觸媒。該等觸媒的使用利依所使用觸媒的活性而被適當地決定出。一般相對於所使用之矽烷改質酚樹脂之烷氧基的比例，催化能力高的對甲苯磺酸或辛酸錫等係為0.01-5莫耳%的程度，而催化能力低的甲酸、乙酸等則使用0.1-50莫耳%的程度。再者，為使硬化膜柔軟化、強韌化，配合有環氧樹脂、醇酸樹脂、馬來化油亦可。

經含有烷氧基之矽烷基所改質之酚樹脂組成物或環氧樹脂組成物使用作為成形物時，則可不使用溶劑而合成含有烷氧基之矽烷基所改質之酚樹脂，上述胺系硬化劑或環氧樹脂依情況，而與硬化觸媒、各種填充劑、各種纖維以及水相組合而形成樹脂組成物。成形方法並沒有特別的限制，習知的熱硬化樹脂形成方法亦適用，舉例來說，例如，壓縮成形、轉移成形、射出成形。考量成形物的尺寸安定性，為了抑制因二氧化矽硬化反應時甲醇所造成的收縮作用。模具壓入之前必須完成了70%以上，較佳是90%以上的二氧化矽硬化反應，因此，在注入模具之前，要在100-150℃下預熱，使之進行形成二氧化矽形成之溶膠凝膠硬化反應。又，為可保持該樹脂流動性同時進行溶膠-凝膠反應，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

錄

五、發明說明 (34)

使用該等有使用 o-甲酚或壬基酚之經含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂為佳。

若使用該等有使用本發明之經含有烷氧基矽烷改質的樹脂的樹脂組成物或有使用經含有烷氧基矽烷改質的樹脂作為樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，則可得到一種在耐熱性、力學強度上優良且不會生成空隙(氣泡)之硬化物的樹脂·二氧化矽混合體。該等樹脂組成物或樹脂·二氧化矽混合物係適合使用作為，例如，IC封裝劑、環氧樹脂積板、電氣·電子材料的塗覆劑，以及且在其它方面諸如塗料、墨水等各種用途上。

圖式簡單說明

第1圖係為縮水甘油基¹H之NMR圖。

第2圖係為實施例1所得反應生成物之¹H NMR圖。

第3圖係為試驗例1、2與比較試驗例1所得之硬化膜的耐熱性評價結果。

第4圖係為試驗例3、4與比較試驗例1所得之硬化膜的耐熱性評價結果。

第5圖係為實施例15與比較例9所得之硬化膜的耐熱性評價結果。

第6圖係為實施例16與比較例10所得之硬化膜的耐熱性評價結果。

第7圖係為實施例17、18與比較例11所得之硬化膜的耐熱性評價結果。

第8圖係為實施例19與比較例12所得之硬化膜的耐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (35)

熱性評價結果。

實施本發明之最佳形態

以下舉例說明的實施例、比較例、試驗例與製造例，是用來進一步具體說明本發明。又，該等例子中，在有特別記述，以%為重量基準。

含有縮水甘油醚基之烷氧基路部分縮合物之實施例

實施例1

在具有攪拌器、分水器、溫度計與氮氣吹入口的1升容量之4號三角瓶中，加入350g縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及671.8g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製，商品名「メチルシリケート51」，在通式(5)中R⁷、R⁸任一者皆為甲氧基，Si平均個數為4)，在氮氣流下攪拌，同時升溫至80℃後，加入1g觸媒二月桂酸二丁基錫，並在80℃下使之反應。在該反應中，使用分水器而將甲醇蒸餾去除，其量達到約130g時，冷卻之。升溫後至冷卻的所需要的時間為6小時。在50℃下冷卻後，移除氮氣吹入栓與分水器，而連結減壓管線，在10kPa下約15分鐘，系統內殘存的甲醇利用減壓去除。在此期間，利用減壓可去除約25g的甲醇。而後，三角瓶冷卻至室溫，而得到反應生成物869.7g。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.33，1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為1.2，生成物的環氧基當量係為184g/eq。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (36)

利用乙酮-d6溶液來測定¹H-NMR圖，縮水甘油與實施例1之反應生成物係顯示於第1與2圖中。相較於第2圖，第1圖之縮水甘油基的環氧基之甲撐基峰a(2.56ppm附近，2.68ppm附近)以及甲烷峰b(3.02ppm附近)是與反應無關而被保持住的，而第1圖中的縮水甘油基中羥基峰d(3.86ppm附近)係消失的。又，第1圖中與縮水甘油基之羥基鄰接的甲撐基峰c(3.47ppm附近，6.75ppm附近)，係利用羥基與四甲氧基矽烷部分縮合物起反應的情事，而在第2圖之反應生成物朝向c'(3.78ppm附近)移動。又，第3圖中，可見到源自於新的烷氧基矽烷部分縮合物之甲氧基峰(3.6ppm附近)。因此，反應生成物係判斷係為以具有第2圖所示之化學構造式的化合物為主體者。

實施例2

與實施例1相同的反應裝置，350g縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及626.2g甲基三甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、試作品「MTMS-A」，在通式(5)中R⁷為甲氧基、R⁸為甲基，Si平均個數為4.5)，在氮氣流下攪拌，同時升溫至80℃後，加入1g觸媒二月桂酸二丁基錫，並在80℃下使之反應。在該反應中，使用分水器而將甲醇蒸餾去除，其量達到約130g時，冷卻之。升溫後至冷卻的所需要的時間為8小時。在50℃下冷卻後，移除氮氣吹入栓與分水器，而連結減壓管線，在10kPa下約15分鐘，系統內殘存的甲醇利用減壓去除。在此期間，利用減壓可去除約22g的甲醇。而後，三角瓶冷卻至室溫，而得

五、發明說明 (37)

到反應生成物825.0g。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.5，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為1.4，生成物的環氧基當量係為177g/eq。

與實施例1之情況一樣，比較利用乙酮-d₆溶液測定¹H-NMR圖。反應生成物中，環氧基之甲撐基峰(2.56ppm附近，2.68ppm附近)以及甲烷峰b(3.02ppm附近)是與反應無關而被保持住的。另一方面，縮水甘油基中羥基峰(3.86ppm附近)係消失的。又，與縮水甘油基之羥基鄰接的甲撐基峰(3.47ppm附近，6.75ppm附近)，係利用羥基與四甲氧基矽烷部分縮合物起反應的情事，朝向(3.78ppm附近、4.08ppm附近)移動。又，可見到源自於新的烷氧基矽烷部分縮合物之甲氧基峰(3.6ppm附近)以及甲基峰(0.15ppm)。因此，反應生成物係判斷係為所定量之甲基二甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基與縮水甘油醚基所構成的化合物。

實施例3

與實施例1相同的反應裝置，350g縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及636.4g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート56」，在通式(5)中R⁷、R⁸任一者為甲氧基，R⁷的一部分支為具有通式(6)或通式(7)者，Si平均個數為18)，在氮氣流下攪拌，同時升溫至80℃後，加入1g觸媒二月桂酸二丁基

五、發明說明 (38)

錫，並在80℃下使之反應。在該反應中，使用分水器而將甲醇蒸餾去除，其量達到約130g時，冷卻之。升溫後至冷卻的所需要的時間為7.5小時。在50℃下冷卻後，移除氮氣吹入栓與分水器，而連結減壓管線，在10kPa下約15分鐘，系統內殘存的甲醇利用減壓去除。在此期間，利用減壓可去除約20g的甲醇。而後，三角瓶冷卻至室溫，而得到反應生成物835.4g。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.4，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為1.2，生成物的環氧基當量係為175g/eq。

與實施例1之情況一樣，有關縮水甘油與實施例3的反應生成物，比較其利用乙酮-d₆溶液所測定¹H NMR圖，而得到與實施例1之各圖相同的結果。由此可知，反應生成物係判斷係為所定量之四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基與縮水甘油醚基所構成的化合物。

試驗例1-5與比較試驗例1-2

調製出溶解於二甲基甲醯胺中環氧樹脂溶液，以使該雙酚A系環氧樹脂(東都化成(株)製、商品名「エポトート YD-011」)構成50%固形分，以及調製出溶解於二甲基甲醯胺中之二氰基二醯胺，以使二氰基二醯胺構成20%固形分。該環氧樹脂係與實施例1、實施例2與實施例3之反應生成物以及二氰基二醯胺溶液係以第1表的比例來配製，而調製出硬化性樹脂組成物。又，試驗例3與比較試驗例3進一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

五、發明說明 (39)

步與四甲氧基矽烷部分縮合物相配製。

第 1 表

		試驗例					比較試驗例	
		1	2	3	4	5	1	2
環氧樹脂溶液		50	50	50	50	50	50	50
反應生成物	實施例1	10	30	10	0	0	0	0
	實施例2	0	0	0	10	0	0	0
	實施例3	0	0	0	0	10	0	0
二氰基二醯胺溶液		11.5	23.4	11.5	11.5	11.5	5.5	5.5
四甲氧基矽烷部分縮合物		0	0	20	0	0	0	20

試驗例與比較例所得到的各樹脂，注入經氟樹脂塗佈的容器中(縱× 黃× 深=10cm× 10cm× 1.5cm)，在150℃下30分鐘與175℃下1小時，進行溶劑去除與硬化。

試驗例1-5與比較試驗例1的硬化性樹脂組成物係可作成透明硬化膜(膜厚約0.4mm)，但由於比較實施例2之硬化性樹脂組成物係含有四甲氧基矽烷部分縮合物，硬化係會白濁，而為十分脆的材料，而無法獲到使用於下述耐熱性中的硬化物。

耐熱性試驗

試驗例1-5與比較試驗例1所得到的硬化膜係被切成6mm× 25mm，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1μm、振動數10Hz，斜率3℃/分)而測定動的貯藏彈性率，進而評價耐熱性。測定結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

合

五、發明說明 (40)

果係顯示於第3與4圖。

由第3與4圖可知，比較試驗例1的硬化物(環氧樹脂硬化物)中，認為有玻璃轉移作用。該硬化物在高溫下會軟弱化。另一方面，試驗例1、4的硬化物，在高溫下之彈性率高，且硬化物之玻璃轉移作用消失，而不會有在高溫下軟弱化作用。試驗例5的黏彈性測定結果係與試驗例1完全相同。又，試驗例2與3的硬化物係被認為呈玻璃轉移作用消失的狀態。此等情況，可判定出試驗例1-5的硬化物會大幅改進環氧樹脂硬化物之耐熱性。

實施例4

與實施例1相同的反應裝置，178.7g縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及892.6g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート56」，在通式(5)中 R^7 與 R^8 為甲氧基，但 R^7 之一部分係分支而成具有通式(6)或通式(7)者，Si平均個數為18)，在氮氣流下攪拌，同時升溫至80℃後，加入1g觸媒二月桂酸二丁基錫，並在80℃下使之反應。在該反應中，使用分水器而將甲醇蒸餾去除，其量達到約73g時，冷卻之。升溫後至冷卻的所需要的時間為8小時。在50℃下冷卻後，移除氮氣吹入栓與分水器，而連結減壓管線，在10kPa下約15分鐘，系統內殘存的甲醇利用減壓去除。在此期間，利用減壓可去除約10g的甲醇。而後，三角瓶冷卻至室溫，而得到反應生成物989.4g。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線

五、發明說明 (41)

分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.14，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為3.4，生成物的環氧基當量係為410g/eq。

與實施例1之情況一樣，有關縮水甘油與實施例4的反應生成物，比較其利用乙酮-d₆溶液所測定¹H NMR圖，而得到與實施例1之各圖相同的結果。由此可知，反應生成物係判斷係為所定量之四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基與縮水甘油醚基所構成的化合物。

有關經含有烷氧基之矽烷改質之聚醯亞胺樹脂的實施例
實施例5

在具有攪拌器、分水器、溫度計與氮氣吹入口的1.5升容量之4號三角瓶中，加入100g雙-(4-胺苯基)醚與879.6g二甲基乙醯胺同時攪拌，119.9g之苯四酸一邊攪拌，同時在室溫下緩慢加入。如此攪拌1小時，因而得到一末端具有酸酐基的聚醯胺酸。而後，加入61.5g實施例4所得到之含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，在95℃下反應3小時，因而得到經矽烷改質之聚醯胺酸。此時的(該縮合物之縮水甘油醚基當量/聚醯胺酸之羧酸當量)係為0.25。又，該溶液在玻璃板上流動，在100℃下加熱1小時，去除二甲基乙醯胺，而後在300℃下加熱，因而得到淡黃色透明之聚醯亞胺·二氧化矽混合膜。在該膜之(二氧化矽/聚醯亞胺)係為0.14。

比較例1

在與實施例5相同的反應裝置中，加入100g雙-(4-胺苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

五、發明說明 (42)

基)醚與836二甲基乙醯胺同時攪拌，109g之苯四酸一邊攪拌，同時在室溫下緩慢加入。如此攪拌1小時，因而得到一末端具有酸酐基的聚醯胺酸。而後，加入54.9g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」，在通式(5)中 R^7 、 R^8 任一者係為甲氧基，Si之平均個數為4)以及5.2g的水，在室溫下攪拌1小時。又，該溶液在玻璃板上流動，在100℃下加熱1小時，去除二甲基乙醯胺，而後在300℃下加熱，因而得到一二氧化矽係與聚醯亞胺分離之白濁薄膜。在該膜之(二氧化矽/聚醯亞胺)係為0.14。

經含有烷氧基之矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂的實施例

製造例1(聚醯胺醯亞胺樹脂的製造)

在具有攪拌器、分水器、溫度計與氮氣吹入口的1.5升容量之4號三角瓶中，加入1160g N-甲基吡咯啉、290g二甲苯、345.8g無水苯偏三酸以及425.0g 4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯，在氮氣流且90℃下反應2小時。而後，停止氮氣流，以1小時昇溫直至135℃，而後繼續反應3.5小時。而後，將之冷卻，以N-甲基吡咯啉/二甲苯=4/1(VD(重量比)來稀釋，因而得到25%不揮發生成的聚醯胺醯亞胺。該聚醯胺醯亞胺樹脂的重量平均分子量(利用GPC測定之苯乙烯換算值)係為12000。

製造例2(聚醯胺醯亞胺樹脂的製造)

在與製造例1相同的反應裝置中，加入1175g N-甲基吡咯啉、294g二甲苯、345.8g無水苯偏三酸以及437.3g 4,4-

五、發明說明（ 43）

二苯基甲烷二異氰酸酯，在氮氣流且90℃下反應2小時。而後，停止氮氣流，以1小時升溫直至135℃，而後繼續反應15小時。而後，將之冷卻，以N-甲基吡咯啉/二甲苯=4/1(VD(重量比)來稀釋，因而得到25%不揮發生成的聚醯胺醯亞胺。該聚醯胺醯亞胺樹脂的重量平均分子量(利用GPC測定之苯乙烯換算值)係為30000。

製造例3（含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之製造）

與實施例1相同的反應裝置，250.00g縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及799.81g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」)，在氮氣流下攪拌，同時升溫至90℃後，加入1g觸媒二月桂酸二丁基錫，進行脫甲醇反應。在該反應中，使用分水器而將甲醇蒸餾去除，其量達到約90g時，冷卻之。升溫後至冷卻的所需要的時間為6小時。在50℃下冷卻後，移除氮氣吹入栓與分水器，而連結減壓管線，在13kPa下約15分鐘，系統內殘存的甲醇利用減壓去除。在此期間，利用減壓可去除約21.0g的甲醇。而後，三角瓶冷卻至室溫，而得到929.81g含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部分縮合物。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.2，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為2，生成物的環氧基當量係為278g/eq。

五、發明說明 (44)

實施例6 (經矽烷改質之聚醯胺醯亞胺樹脂的製造)

在與製造例相同的反應裝置中，加入200g製造例1所得到的聚醯胺醯亞胺樹脂溶液與5.17g製造例3所得到之含有縮水甘油醚的烷氧基矽烷部分縮合物，昇溫至95℃，使其反應4小時。加入N-8.26g甲基吡咯啉，冷卻之，因而得到具有不揮發成分25%之經矽烷改質的聚醯胺醯亞胺樹脂。

實施例7-10

在實施例6中，除了聚醯胺醯亞胺樹脂溶液與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物之種類與使用量以及N-甲基吡咯啉之使用量係變更成如第2表所示者以外，進行與實施例6相同的反應，因而得到具有不揮發成分25%之經矽烷改質的聚醯胺醯亞胺樹脂。

第2表

實施例		6	7	8	9	10
聚醯胺醯亞胺溶液	製造例1	200	200			200
	製造例2			200	200	
含有縮水甘油醚基之烷 氧基矽烷部分縮合物	製造例3	5.17				
	實施例4		6.15	1.64	2.05	2.72
N-甲基吡咯啉		8.26	9.81	2.62	3.27	4.37

比較例2

製造例1得到之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液就如此作為為比較用樹脂溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (45)

比較例3

在200g製造例1得到之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液中混合5.51g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート56」)所構成的溶液作為比較用樹脂溶液。

比較例4

製造例2得到之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液就如此作為為比較用樹脂溶液。

比較例5

在200g製造例2得到之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液中混合2.47g四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート56」)所構成的溶液作為比較用樹脂溶液。

而後，進行各實施例與比較例的聚醯胺醯亞胺之拉伸試驗，而調查出其線形彈性率與最大伸張率。

硬化膜的形成

實施例6-10與比較例2-5所得到矽烷改質與未改質之聚醯胺醯亞胺樹脂溶液，在玻璃板上利用塗佈器(溼式100 μ m)塗佈，置入乾燥器內，在80℃下30分鐘、150℃下30分鐘、250℃下30分鐘，分階段的乾燥，硬化後，以空氣冷卻至室溫，而得到硬化膜。

比較例3與5所得到的硬化膜，因白色而脆，自玻璃板剝離時，多數破裂，而無法使用於下述試驗中。

拉伸試驗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (46)

上述所得到的硬化膜(膜寬15mm)係使用テンシロン試驗機(オリエンテック(株)製、商品名「UCT-500」)，在25℃的氣壓下以20mm/分的拉伸速度來拉伸，而測定出其線形彈性率與其直到破裂時之薄膜拉伸長率(最大拉伸率)。第3表係顯示3次測定的平均值。

第3表

硬化膜種類	線形彈線率(kgf/mm ²)	最大伸張率(%)
比較例2	295	18
實施例6	307	20
實施例7	325	17
實施例10	388	22
比較例4	275	24
實施例8	335	22
實施例9	345	23

如第3表所示，可得知，利用矽烷的改質，聚醯亞醯亞胺膜係可維持其伸長率，且可增高其彈性率。

又，算出上述所得之硬化膜中的二氧化矽加入比率。亦即，為上述硬化膜之聚醯胺醯亞胺・二氧化混合膜中所含有之二氧化矽量係如第4表所示者。

(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)

第 4 表

經矽烷改質之 聚醯胺醯亞胺	二氧化矽 含有量(%)	經矽烷改質之 聚醯胺醯亞胺	二氧化矽 含有量(%)
實施例6	4.29	比較例2	0
實施例7	5.81	比較例3	5.81
實施例8	1.64	比較例4	0
實施例9	2.04	比較例5	2.69
實施例10	2.69		

有關含有烷氧基矽烷改質之酚樹脂之實施例
製造例 4 (含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷改質部分縮合物
之製造)

在設有攪拌機、分水器、溫度計與氮氣導入管的反應
裝置中，加入200g之縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エ
ピオールOH」)以及1997.6g之四甲氧基矽烷部分縮合物(多
摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート56」)，在氮氣
流下，攪拌同時升溫至90℃後，加入2g之二月桂酸二丁基
錫作為觸媒使之反應。在反應中，使用分水器而餾去反應
系內的甲醇，其量約達60g的時候冷卻之。昇溫後冷卻上所
需要的時間為6小時。而後，在50℃下冷卻後，去除氮氣吹
入栓與分水器，而與減壓管線相連，利用該反應系在13kPa
下保持約20分鐘，而蒸餾去除殘存的甲醇。而後，系內冷
卻至室溫，因而得到2110.2g之含有縮水甘油醚的烷氧基矽
烷部分縮合物。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (48)

分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.07，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為6.8，生成物的環氧基當量係為782g/eq。

製造例5 (含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷改質部分縮合物之製造)

在與製造例4同樣的反應裝置中，加入400g之縮水甘油(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」)以及1791.6g之四甲氧基矽烷部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」)在氮氣流下，攪拌同時升溫至90℃後，加入2g之二月桂酸二丁基錫作為觸媒使之反應。在反應中，使用分水器而餾去反應系內的甲醇，其量約達15g的時候冷卻之。升溫後冷卻上所需要的時間為6小時。而後，在50℃下冷卻後，去除氮氣吹入栓與分水器，而與減壓管線相連，利用該反應系在13kPa下保持約20分鐘，而蒸餾去除殘存的甲醇25g。而後，系內冷卻至室溫，因而得到2018.2g之含有縮水甘油醚的烷氧基矽烷部分縮合物。

又，加入時之(縮水甘油之羥基當量/四甲氧基矽烷部分縮合物之甲氧基當量)之比率係為0.14，(1分子生成物之Si平均個數/1分子量生成物之縮水甘油醚基的平均個數)係為2.8，生成物的環氧基當量係為374g/eq。

實施例11

在設有攪拌機、分水器、溫度計與氮氣導入管的反應裝置中，加入700g鄰甲苯酚酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「KP7516」)以及600g的甲基乙基酮，在85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

位

五、發明說明 (49)

℃下溶解。再者，加入683.9g之製造例4所製得的含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物與2.0g作為觸媒之2-甲基咪唑，在85℃下反應4小時，冷卻至80℃，因而得到硬化殘餘成為55%之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂(i)(該溶液的酚性羥基當量係為400g/eq)。

又，加入時之當量比(含有縮水甘油之烷氧基矽烷部分縮合之縮水甘油基之當量/上述酚樹脂之酚性羥基當量)=0.15。硬化殘餘成分中的Si含有量以二氧化矽重量來換算係為33%。

實施例12

在實施例11中，除了700g之鄰甲苯酚酚醛清漆樹脂變更成800g之t-丁基酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「タマノル100S」)，進一步，該甲基丁基酮的加入量變更成500g，且製造例4所得到的含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的加入量變成771.3g外，其係進行與實施例11同樣的反應，因而得到硬化殘餘成為60%之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂(ii)(該溶液的酚性羥基當量係為522g/eq)。

又，加入時之當量比(含有縮水甘油之烷氧基矽烷部分縮合之縮水甘油基之當量/上述酚樹脂之酚性羥基當量)=0.2。硬化殘餘成分中的Si含有量以二氧化矽重量來換算係為33%。

實施例13

在實施例11中，除了700g之鄰甲苯酚酚醛清漆樹脂變

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (50)

更成600g之t-丁基酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「タマノル100S」),進一步,該甲基丁基酮的加入量變更成500g,且製造例4所得到的含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的加入量變成867.7g外,其係進行與實施例11同樣的反應,因而得到硬化殘餘成為56%之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂(iii)(該溶液的酚性羥基當量係為758g/eq)。

又,加入時之當量比(含有縮水甘油之烷氧基矽烷部分縮合之縮水甘油基之當量/上述酚樹脂之酚性羥基當量)=0.3。硬化殘餘成分中的Si含有量以二氧化矽重量來換算係為42%。

實施例14

在實施例11中,除了700g之鄰甲苯酚醛清漆樹脂變更成800g之t-辛基酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「kp7515」),進一步,該甲基丁基酮的加入量變更成500g,且製造例4所得到的含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的加入量變成716.5g外,其係進行與實施例11同樣的反應,因而得到硬化殘餘成為60%之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂(vi)(該溶液的酚性羥基當量係為732g/eq)。

又,加入時之當量比(含有縮水甘油之烷氧基矽烷部分縮合之縮水甘油基之當量/上述酚樹脂之酚性羥基當量)=0.25。硬化殘餘成分中的Si含有量以二氧化矽重量來換算係為31%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (51)

比較例6

鄰甲苯酚酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「KP7516」)係溶解於甲基乙基酮中，具50%不揮發成分的比較樹脂溶液(v)。

比較例7

t-丁基酚酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「タマノル100S」)係溶解於甲基乙基酮中，具50%不揮發成分的比較樹脂溶液(vi)。

比較例8

t-辛基酚酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「KP7515」)係溶解於甲基乙基酮中，具50%不揮發成分的比較樹脂溶液(vii)。

實施例15-19與比較例9-12 (環氧樹脂組成物的調製)

以第5與6表所示的配合比率，混合前述的經含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂溶液、環氧樹脂溶液、觸媒與溶劑，調整出本發明與比較用的環氧樹脂組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (52)

第 5 表

環氧樹脂組成物		實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19
含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂溶液	(i)	30	50			
	(ii)			35		
	(iii)				45	
	(iv)					34
w環氧樹脂溶液	EP1	71.25		63.36	56.27	
	EP2		46.25			17.19
觸媒	SnL	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
溶劑	MEK	108.15	107.15	113.82	113.51	
	DMF					144.93
當量比		1	1	1	1	1

第 5 表中的縮寫與當量比係如下所示者。

EP1：雙酚 A 型環氧樹脂溶液(不揮發成分 50%)、東都化成(株)製、商品名「エポトート YD-011」，

EP2：雙酚 A 型環氧樹脂溶液(不揮發成分 50%)、東都化成(株)製、商品名「エポトート YD-127」，

SnL：二月桂酸二丁基錫，

DMF：二甲基甲醯胺，

當量比：(環氧樹脂之環氧基當量)/(含有烷氧基酚樹脂之酚羥性羥基當量)之值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (53)

第 6 表

環氧樹脂組成物		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
酚樹脂溶液	(v)	21	40		
	(vi)			27	
	(vii)				30
環氧樹脂 溶液	EP1	83.13		79.17	
	EP2		61.67		25.46
觸媒	SnL	0.30	0.30	0.30	0.30
溶	MEK	105.03	102.57	107.07	
	DMF				131.10
當量比		1	1	1	1

第6表中的縮寫與當量比係與前述者相同，當量比係顯示(環氧樹脂之環氧基當量)/(含有烷氧基酚樹脂之酚羥性羥基當量)之值。

實施例15-19與比較例9-12所得到的各環氧樹脂組成物注入鋁箔容器(縱×橫×深＝5cm× cm×1.5cm)，在90℃下1小時，且在210℃下2小時，去除溶劑並進行硬化，而作成硬化薄膜(膜厚約0.3mm)。

實施例15～19與比較例9～12之各個環氧樹脂組成物所得到的各個硬化薄膜，利用粘彈性測定器(レオロジ社製、商品名「DVE-V4」、測定條件：振幅1μm，振動數10Hz，斜率3℃/分)，而測定出動的貯藏彈性率，進而評價其耐熱性。測定結果係如第5～8圖所示者。由第5～8圖明顯可知，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (54)

各實施例之硬化膜係有玻璃轉移點(Tg)消失的傾向，而被認為耐熱性優良。

實施例20

在與實施例相同的反應裝置中，加入700g鄰甲苯酚酚醛清漆樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「KP7516」)，在90℃下溶解。而後加入218.1g製造例5所得到之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物、100g甲基乙基酮與1g作為觸媒之2-甲基咪唑，在90℃下反應1小時，因而得到含有烷氧基之矽烷所改質的酚樹脂溶液(該溶液的酚性羥基當量係為194e/eq)。

又，加入時之當量比(含有縮水甘油之烷氧基矽烷部分縮合之縮水甘油基之當量/上述酚樹脂之酚性羥基當量)=0.10。硬化殘餘成分中的Si含有量以二氧化矽重量來換算係為14%。

得到之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂在相同的溫度下一邊攪拌一邊加入10g辛酸錫，在該溫度下持續攪拌5分鐘。得到的矽烷改質酚樹脂組成物係被移至鋁製的容器，在150℃下30分鐘且在210℃下1小時而使之硬化。因而合成酚樹脂・二氧化矽混合體之預備硬化物。

所得到的酚樹脂・二氧化矽混合體在粉碎機中粉碎後，與200g的酚樹脂・二氧化矽混合體與15g六甲撐基四胺相混合，填充至模具(10mmx60mmx2mm)內。在180℃、40kg/cm²下壓製成形，因而得到的酚樹脂・二氧化矽混合體之硬化成形物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

竣

五、發明說明 (55)

比較例13

除使用清漆酚樹脂(荒川化学工業(株)製、商品名「タマノル759」)來取代酚樹脂・二氧化混合體外，進行與實施例20相同的步驟，因而得到成形物。

實施例20與比較例13所得到的各成形物，進行3點彎曲試驗，測定出該等成形物之力學物性，其結果係如第7表所示。

第7表

	伸張率(%)	彎曲強度(MPa)	彎 曲 (MPa)
實施例20	8.5	440	8200
比較例13	3.5	145	5000

(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：

含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物、矽烷改質樹脂、其等之組成物及其等之製造法

本發明係提供一種縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合之脫醇反應所得到之含有縮水甘油醚基烷氧基矽烷部分縮合物、其製造方法與含有其等的組成物。

又，本發明又提供利用上述含有縮水甘油醚基烷氧基矽烷部分縮合物來改質之含有烷氧基矽烷改質的聚亞胺樹脂、含有烷氧基矽烷改質的聚醯胺亞胺樹脂及含有烷氧基矽烷改質的酚樹脂與其等製造方法。

英文發明摘要（發明之名稱：

GLYCIDYL ETHER GROUP-CONTAINING PARTIAL CONDENSATE OF ALKOXYSILANE, SILANE-MODIFIED RESINS, THEIR COMPOSITIONS AND THEIR PREPARING METHODS

The present invention provides a glycidyl ether group-containing partial condensate of alkoxy silane obtained by dealcoholization reaction between glycidol and a partial condensate of alkoxy silane, a method for preparing the same and a composition containing the same.

Further, the present invention provides an alkoxy group-containing silane-modified polyimide resin modified with said glycidyl ether group-containing partial condensate of alkoxy silane, an alkoxy group-containing silane-modified polyamide imide resin, an alkoxy-group containing silane-modified phenol resin and a method for preparing said resins.

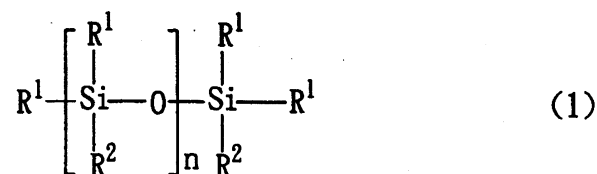
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

六、申請專利範圍

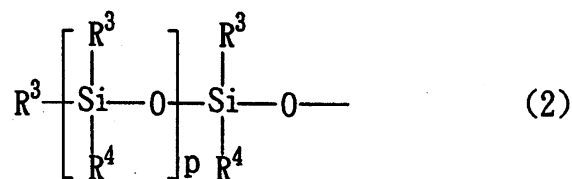
第89114096號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：91年2月

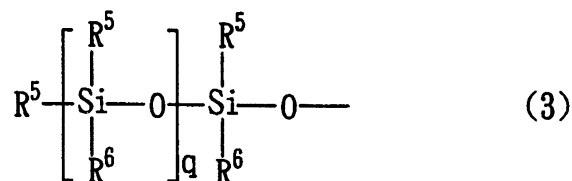
1. 一種含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，其係為利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物的脫醇反應而得，且具有下列通式(1)者，



式中， R^1 係為縮水甘油醚基，碳原子數係為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(2)者



[在此， R^3 係為縮水甘油基，碳原子數為1-3的氧基，或為具有下列通式(3)



(在此， R^5 係為縮水甘油醚基或碳原子數為1-3的烷氧基， R^6 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，縮水甘油醚基或碳原子數係為1-3的烷氧基)， R^4 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，縮水甘油醚基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(3)之基團]， R^2 係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、縮水甘油醚基、碳原子數係為1-3的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

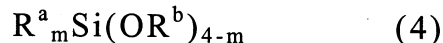
六、申請專利範圍

烷氧基，或為前述通式(2)之基團，

該R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶若為烷氧基時，其等亦可各自縮合而形成矽氧烷基，且

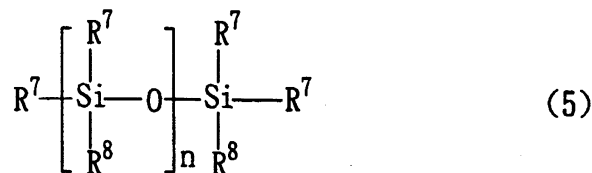
相對於R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶之總莫耳數，該R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶中所含有縮水甘油醚基之總莫耳數係至少為5莫耳%，n、p、q任一者係為0以上的整數，Si的平均個數係為2-300。

2. 如申請專利範圍第1項之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，其中該烷氧基矽烷部分縮合物係利用一種具有下列通式(4)之水解性烷氧基矽烷，在酸或鹼與水存在下水解並部分縮合而得到者：



(式中，m為0或1，R^a係為碳原子數為1-8的烷基或芳基，R^b係為氫原子或低級烷基)。該等部分縮合物之Si的平均個數係為2-300。

3. 如申請專利範圍第2項之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，其該烷氧基矽烷部分縮合物係以具有下列通式(5)者來表示：



式中，R⁷係為碳原子數係為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(6)者

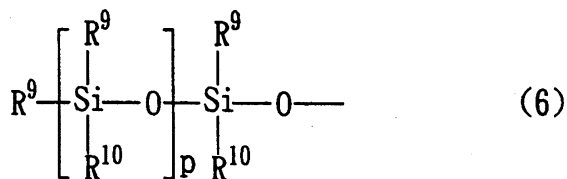
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

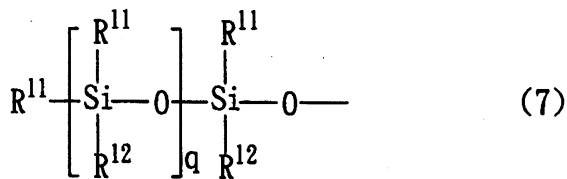
訂

線

六、申請專利範圍



[在此，R⁹係為碳原子數為1-3的烷氧基，或為具有下列通式(7)



(在此，R¹¹係為碳原子數為1-3的烷氧基，R¹²係為碳原子數為1-8的烷基或芳基或碳原子數係為1-3的烷氧基)，R¹⁰係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(7)之基團]，R⁸係為碳原子數為1-8的烷基或芳基、碳原子數係為1-3的烷氧基，或為前述通式(6)之基團，

該R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及R¹²若為烷氧基時，其等亦可各自縮合而形成矽氧烷基，且

n、p、q任一者係為0以上的整數，Si的平均個數係為2-300。

4. 如申請專利範圍第1項之含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物，其在該縮水甘油羥基當量/烷氧基縮合物之烷氧基當量=0.05/1-3/1的比率下，縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物起脫醇反應而得者。
5. 一種含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物的製造方法，其特徵在於其係使縮水甘油與烷氧基矽烷部分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

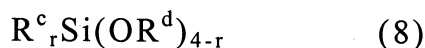
訂

線

六、申請專利範圍

縮合物起脫醇反應。

6. 一種組成物，其係在如申請專利範圍第1項之含有縮水甘油醚基的矽烷部分縮合物中，配合有具有通式(8)之水解性烷氧基矽烷以及/或其縮合物所組成：



(式中，r係為0-2整數，R^c係為一可任擇地具有鍵結於碳原子上之官能基的烷基、芳基或不飽和烴基，r若為2時，則為可相同或不同者)。

7. 一種硬化性組成物，其係在如申請專利範圍第6項之組成物中配合有環氧樹脂用硬化劑所組成。
8. 一種硬化性組成物，其係在如申請專利範圍第7項之組成物中配合有環氧樹脂所組成。
9. 一種經含有烷氧基矽烷改質聚醯亞胺樹脂，其係利用聚醯胺酸與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物進行環氧基開環酯化反應後，脫水、環化而得到者，該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物係利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物起反應而得到者。
10. 一種含有烷氧基矽烷改質聚醯亞胺樹脂的製造方法，其特徵在於其利用聚醯胺酸與含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物進行環氧基開環酯化反應後，脫水、環化而得到之，其中該含有縮水甘油醚基之烷氧基矽烷部分縮合物係利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物起反應而得到者。
11. 一種含有烷氧基之矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂，其係為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

一種其分子末端具有羧基或羧酸酐基之聚醯胺醯亞胺樹脂與一種含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環化酯化反應所得到者，該含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。

12. 一種矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂組成物，其包含有如申請專利範圍第11項之矽烷改質聚醯胺醯亞胺。
13. 如申請專利範圍第12項之樹脂組成物，其中該矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂含有量係佔該組成物之固形成分中的50重量%以上。
14. 一種含有烷氧基之矽烷改質聚醯胺醯亞胺樹脂的製造方法，其特徵在於其利用一種其分子末端具有羧基或羧酸酐基之聚醯胺醯亞胺樹脂與一種含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環化酯化反應所得到者，其中該含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。
15. 如申請專利範圍第14項之製造方法，其中該聚醯胺醯亞胺與該含有縮水甘油醚基之矽烷部分縮合物之開環酯化反應，係在溶劑存在下進行。
16. 如申請專利範圍第14項之製造方法，其中該聚醯胺醯亞胺樹脂與該含有縮水甘油醚基之矽烷部分縮合物之反應溫度係在室溫至150℃。
17. 一種含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂，其係為一種酚樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

與一種含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環酯化反應所得到者，該含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。

18. 如申請專利範圍第17項之含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂，其中該酚樹脂與該含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部分縮合物之使用比例，係在該含有縮水甘油醚之烷氧基矽烷部分縮合物的縮水甘油醚當量/酚樹脂之酚性羥基當量呈0.1-1的範圍內。
19. 如申請專利範圍第17項之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂，其中該酚樹脂係為酚醛清漆型樹脂。
20. 如申請專利範圍第19項之含有烷氧基矽烷改質酚樹脂，其中酚醛清漆型樹脂係為酚醛清型烷基酚樹脂。
21. 一種含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂的製造方法，其特徵在於其利用一種酚樹脂與一種含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物，進行環氧基開環酯化反應所得到者，該含有縮水甘油醚基的烷氧基矽烷部分縮合物則是利用縮水甘油與烷氧基矽烷部分縮合物進行脫醇反應所得到者。
22. 一種樹脂組成物，其係包含有如申請專利範圍第17項之含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂。
23. 一種環氧樹脂組成物，其係包含有如申請專利範圍第17項之含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂以及環氧樹脂。
24. 一種環氧樹脂用硬化劑，其係包含有如申請專利範圍第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

17項之含有烷氧基之矽烷改質酚樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

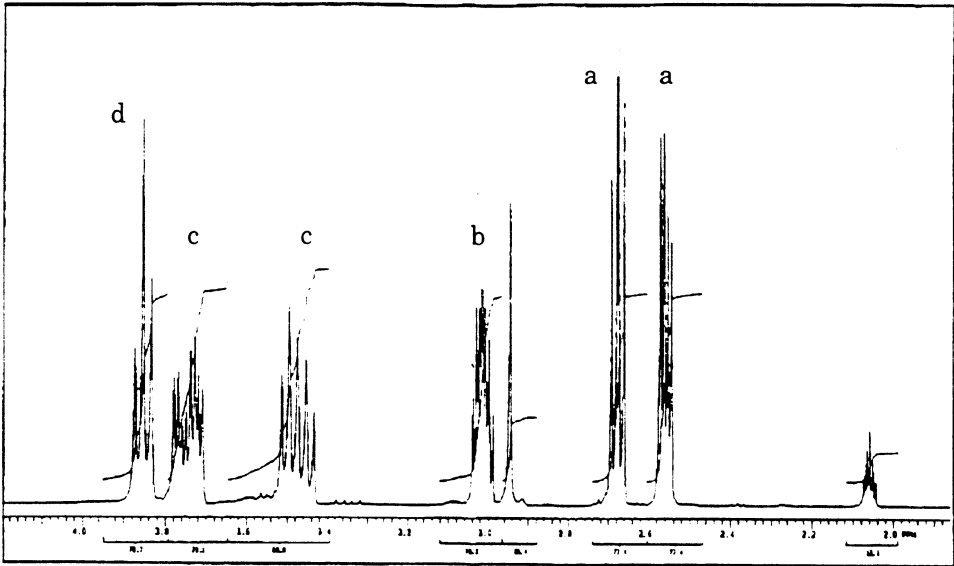
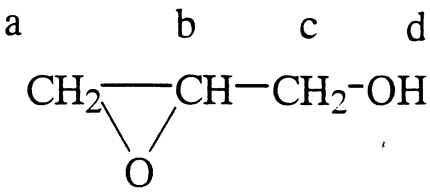
訂

線

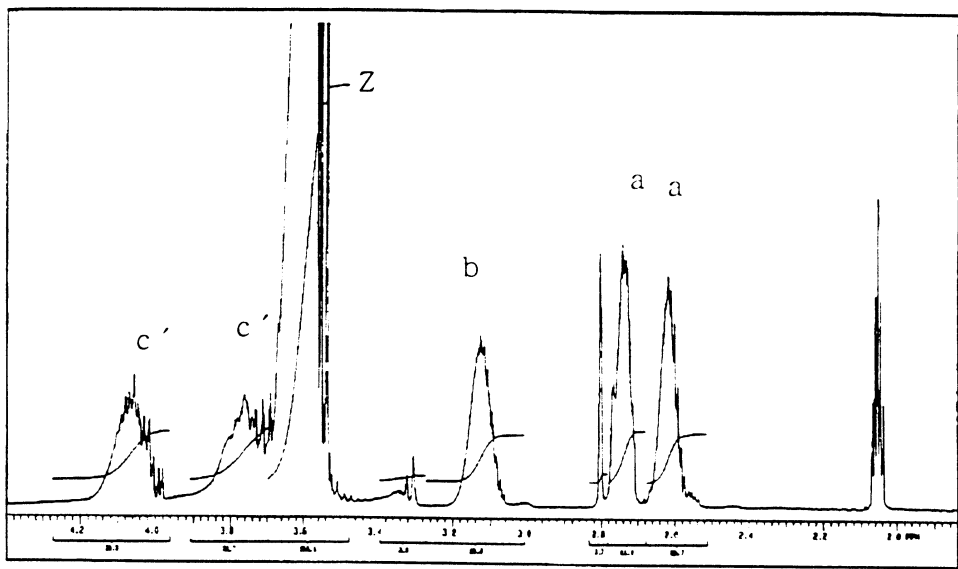
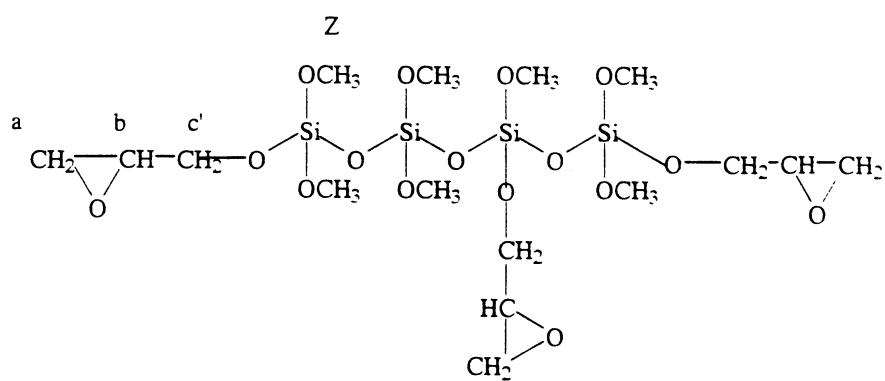
8114096

公 告 本

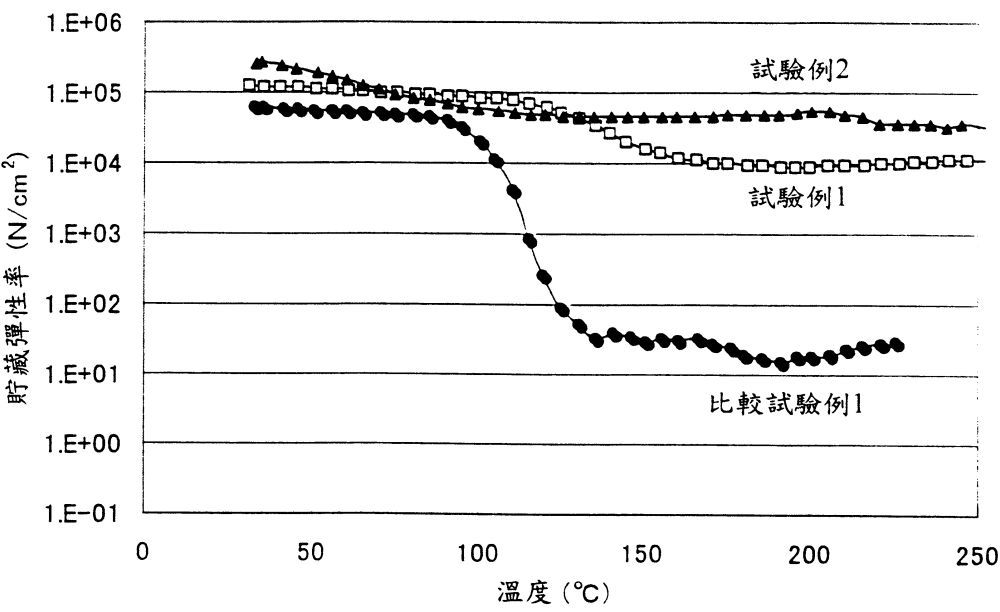
第 1 圖



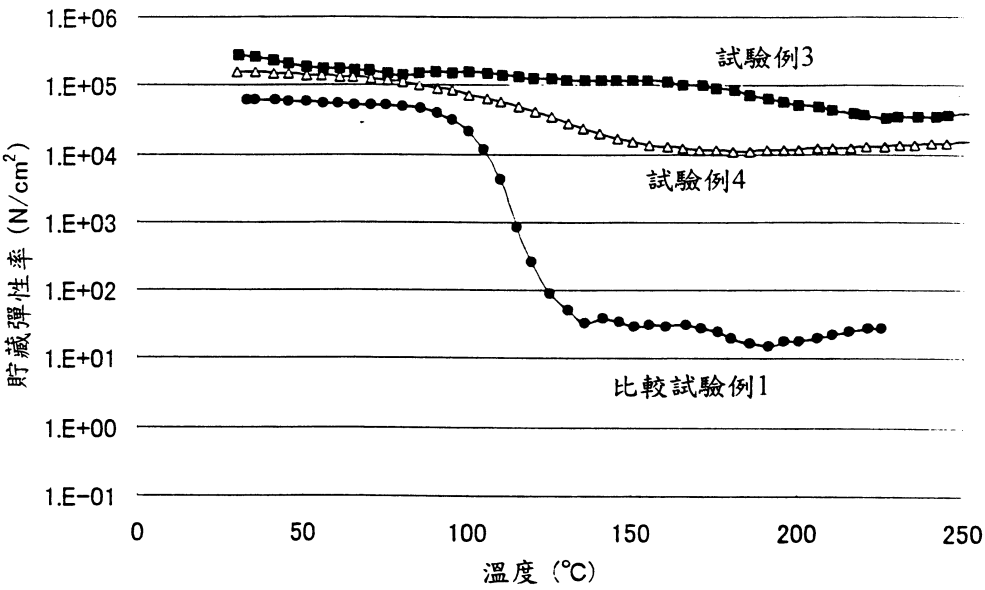
第 2 圖



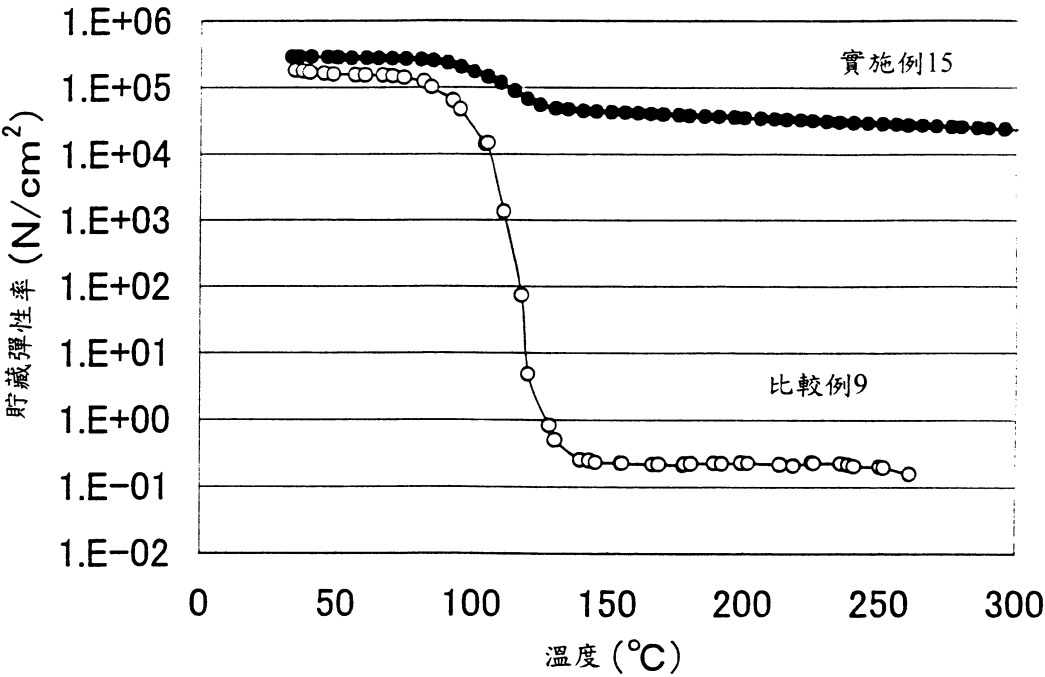
第 3 圖



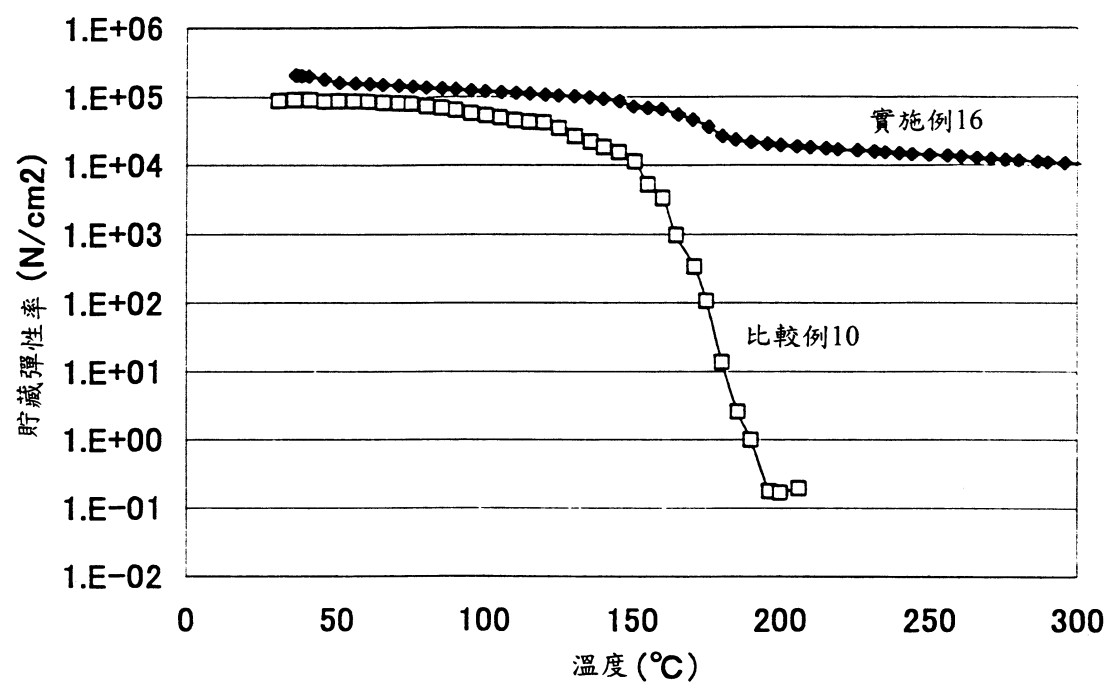
第 4 圖



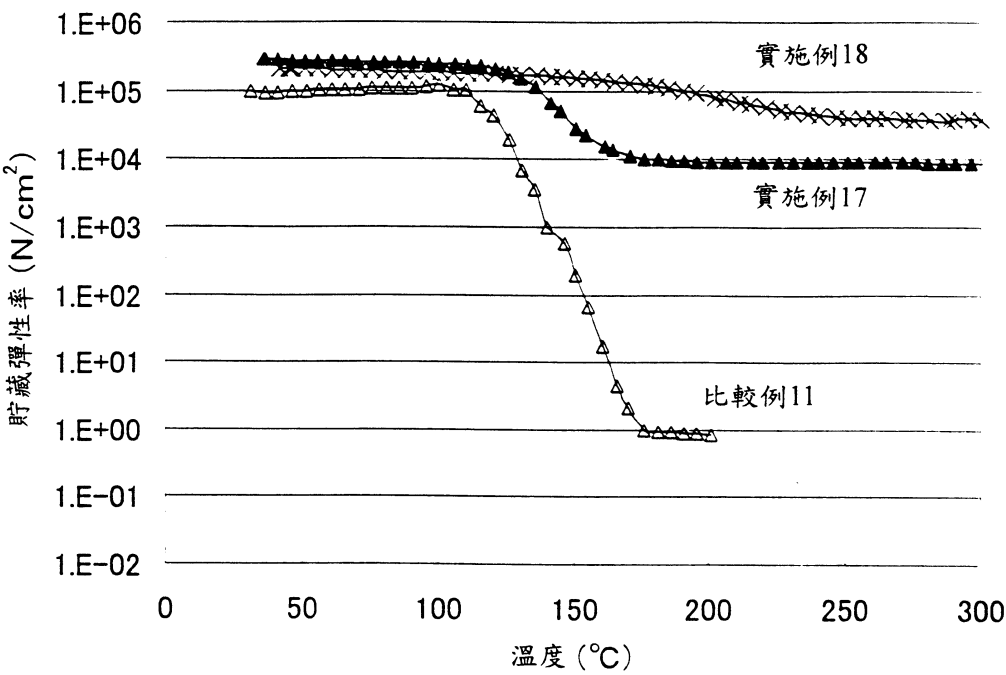
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖

