

申請日期	85. 8. 14.
案 號	85109894
類 別	086 77/04

中文說明書修正頁

修正頁(89年1月) 月>4日
補充

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物
	英 文	CURABLE POLYMETHYLSILSESQUIOXANE COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.齊藤 章人 2.伊藤 真樹
	國 籍	均日本
	住、居所	1.日本國神奈川縣小田原市曾比1839番地之1和諧櫻井B-203號室 2.日本國神奈川縣秦野市澀澤3丁目4番10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商道康寧亞細亞股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區西新橋1丁目15番1號
	代 表 人 姓 名	松村 忠志

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

申請日期	85. 8. 14.
案 號	85109894
類 別	086 77/04

中文說明書修正頁(89年1月) 月>4日

A4
C4

補充

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物
	英 文	CURABLE POLYMETHYLSILSESQUIOXANE COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.齊藤 章人 2.伊藤 真樹
	國 籍	均日本
	住、居所	1.日本國神奈川縣小田原市曾比1839番地之1和諧櫻井B-203號室 2.日本國神奈川縣秦野市澀澤3丁目4番10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商道康寧亞細亞股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區西新橋1丁目15番1號
	代 表 人 姓 名	松村 忠志

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 日本 1995.8.15. 7-208143

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正 (10月)
本 年 月 > 0 日
補充

五、發明說明 (7)

(式4) : $m/(m+n)=0.034(M \times 10^{-3})$)

，此硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物可於實用硬化條件下，製得具上述(1)~(3)之特性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物。

本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物中，前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷之分子量於上述範圍外、或矽烷醇基含量超過上述上限時，硬化包含該硬化性聚甲基倍半矽氧烷之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物、而製得之硬化物會產生裂痕，而無法成為具足夠柔軟性之薄膜。另外，前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷之矽烷醇含量低於上述下限時，硬化包含該硬化性聚甲基倍半矽氧烷之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物、而製得之硬化物之硬化性會不足。

適合使用於本發明組合物之前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷，係藉由於包含含氧有機溶劑且包含具此溶劑50體積%以下之烴溶劑、或不包含烴溶劑之有機溶劑與水之二相系統中，加水分解表為 $MeSiX_3$ (Me: 甲基、X: 選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。將以此方法製造、於前述分子量範圍及矽烷醇含量範圍之硬化性聚甲基倍半矽氧烷使用於本發明之組合物，則經硬化後可發揮極佳柔軟性及耐熱性。

前述硬化觸媒係使用至少一種其中該硬化觸媒係至少一種二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫、二萘酸錫、二辛烯酸錫、二油酸錫、二丁酸錫、四乙酸錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二油酸二丁基錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其可製得具足夠柔軟性等之單獨薄膜、或不具會造成實用問題之裂縫之塊狀物。

技術背景

聚倍半矽氧烷為矽原子數對氧原子數比為1.5之矽樹脂總稱，其具優良耐熱性、電絕緣性及阻燃性等，用於半導體製造時，可做為無線材料及層間絕緣膜等[參見伊藤邦雄編著、日刊工業新聞社於1990年出版之「矽手冊」]。

關於聚苯基倍半矽氧烷，先前確立之聚合物製造方法係於鹼性觸媒存在下、平衡苯基三氯矽烷之加水分解物而得預聚物，再於高濃度下以鹼性觸媒將其平衡化後而得者[J. F. Brown, Jr.等, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, p.6194 (1960)]。然而下述之可合成可溶性聚甲基倍半矽氧烷之較新方法乃已知者：於胺存在下、將甲基三氯矽烷溶解於酮類與醚類之混合或單獨溶劑中，滴入水於其中以加水分解後加熱縮合而合成之方法[參見日本專利公報特公昭第60-17214號、日本專利公報特公平第1-43773號及美國專利第4399266號]；將具三官能基之甲基矽烷溶解於有機溶劑，且於-20°C至-50°C之溫度、1000~3000帕斯卡之惰性氣體加壓下、滴入水以加水分解後加熱縮合而合成之方法[參見歐洲專利案第0406911A1號]；於有機溶劑中反應甲基三乙醯氧矽烷及與其等量之醇類及/或水，而合成烷氧乙醯氧矽烷，於有機溶劑中、碳酸氫鈉存在下，將其聚合縮合而得預聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
補充
本89年5月9日

五、發明說明 (8)

、二甲氧基二丁基錫、二丁基錫氧化物、苄基馬來酸二丁基錫、二乙酸二苄基錫、二馬來酸二丁基錫、二苯甲酸二丁基錫、二己二酸二丁基錫、三-2-乙基辛酸二丁基錫、二乳酸二丁基錫、雙(三乙氧基甲矽環氧基)二丁基錫、二乙酸二苄基錫等錫化合物；四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦、四(2-乙基己氧基)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、鈦二丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二丁氧基雙(乙醯乙酸)鈦、三異丙基乙酸烯丙酯鈦、鈦異丙氧基辛二醇、雙(乙醯丙酮)鈦氧化物、四己氧基鈦、四辛氧基鈦、四癸氧基鈦、四苯氧基鈦、四(十八)基鈦、正-壬基鈦氧化物、鈦辛二醇、四(甲基纖維素)鈦、甲氧基丙氧化鈦、二-異丙基二乙醯氧基鈦、二-正-丁氧化物(雙-2,4-戊烷二酸)鈦、二異丙氧化物雙(四甲基庚烷二酸)鈦、乳酸鈦等鈦化合物；二乙酸鉛、雙(2-乙基己酸)鉛、二新癸酸鉛、四乙酸鉛、四(正丙酸)鉛、辛酸鉛、萘酸鉛、乙基馬來酸三苄基鉛、二-2-戊酸二苄基鉛、二-2-乙基己酸二烯丙基鉛、乙酸-三-正-丙基鉛、琥珀酸三硬脂酸鉛、雙(單氯乙酸)二環戊基鉛、環己烯基乙酸三苄基鉛、二乙酸鋅、雙(2-己酸乙酯)鋅、二新癸酸鋅、二-十一碳酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、二硬脂酸鋅、二萘酸鋅、二乙酸鐵、雙(2-乙基己酸)鐵、二油酸鐵四(2-己酸乙酯)銻、四(甲基丙烯酸)銻、辛酸銻、二萘酸銻、二辛酸銻、雙(2-乙基己酸)銻二乙酸銻等金屬脂肪酸類；胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

，再於至少一種選自鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬氟化物、鹼土金屬氟化物及三乙胺之觸媒存在下，加熱縮合該預聚物而合成之方法[參見日本專利公報特開平第3-20331號]；以及將鹼金屬碳酸鹽與低碳數醇類溶解於形成水及煙溶劑兩層之混合液中，於其中滴入甲基三鹵基矽烷以加水分解、加熱縮合而合成之方法。

以此等方法所得聚甲基倍半矽氧烷之共同特徵為硬度極脆。此等方法中有記述經悉心研究出應可解決該缺點之途徑，於日本專利公報特公平第1-43773號中，藉由凝膠滲透層析法之調整，使其標準聚苯乙烯對比分子量2000以下之部份占聚甲基倍半矽氧烷之15~30重量%，雖然如此仍無法製造膜厚超過1.8~2.0微米之塗膜，如歐洲專利案第0406911A1號亦無法製得最厚超過3~3.5微米而無裂縫之塗膜。較此為厚之膜即會產生裂縫，更是不具製得單獨薄膜所需之柔軟性。

文獻中報告，做為單獨薄膜之聚甲基倍半矽氧烷係以甲基三甲氧矽烷為起始原料，將其溶解於甲醇中、滴入含鹽酸之水以加水分解後，加熱縮合而得聚合物，再模塑該聚合物之丙酮溶液，且於80~120°C下將其加熱硬化而製造者[見阿部等人著，第12回無機聚合物研究討論會要旨集，第58頁(1993)]，惟以甲基三氯矽烷為起始原料之方法並非已知者。與甲基三氯矽烷相較，甲基三烷氧矽烷之價格較高，於合成該聚合物時，鹽酸與甲基三甲氧矽烷及水與甲基三甲氧矽烷之用量比必須經嚴密之調整，還有成膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

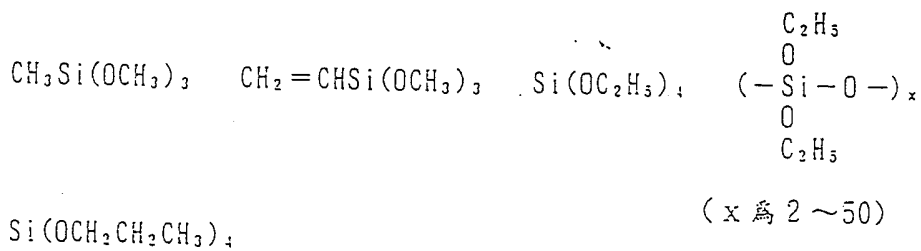
訂

評

五、發明說明 (8a)

丙基三甲氧矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、四甲基胍、四甲基胍丙基三甲氧矽烷、四甲基胍丙基二甲氧矽烷、四甲基胍丙基三(三甲基矽氧)矽烷，及1,8-二氮二環[5.4.0]-7-十一烷等含胺基化合物等。通常對聚甲基倍半矽氧烷100重量單位，係使用0.01~10重量單位，較佳0.1~5重量單位之範圍。

另外，做為交聯劑者例示為下示化合物，可至少使用一種此等化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

時間較長等問題。另外，阿部等人之報告中亦指出，單獨薄膜殘留大量OH/OCH₃，並非完全硬化之聚甲基倍半矽氧烷。而且硬化前之聚合物係部份加水分解物，無法視為可安定保存之化合物。

包含標準聚苯乙烯對比數量平均分子量於2000以下之低分子量聚甲基倍半矽氧烷之文獻中，於日本專利公報特開平第3-20331號之申請專利範圍內容中為26~1340000，而如歐洲專利案第0406911A1號之申請專利範圍中請求之聚苯乙烯對比重量平均分子量係6700~1340000。然而此二專利完全未提及於特定低分子量範圍之聚甲基倍半矽氧烷具何種效果，而且此二專利對產物之羥基含量亦完全未予述及。

有界定矽樹脂氫氧基含量之專利皆係由同一申請人申請者，於加拿大專利第0868996號、英國專利第1294196號、日本專利公報特開昭第48-101444號(美國專利第3759867號)及日本專利公報特開昭第53-10700號(美國專利第4056492號)中，揭示其包含3~12重量%之羥基量，惟各專利皆無記述分子量，因此完全未觸及發現與分子量相關之特定性質等情事。而且此等專利中於矽上之有機基與矽之莫耳比係1~1.8，故包含二有機矽氧烷單元之成份係其主要之目的。

日本專利公報特開昭第50-111198號係揭示使用酮類做為含氧有機溶劑，於其與水之二層系統(並非為二相)中之聚倍半矽氧烷進行合成反應，惟亦未特別說明產物之分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

第八五一〇九八九四號專利申請案

中文補充說明書(八十六年九月)

(實例 21)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 5 克中，於其中加入 0.1 毫克之二辛基酸錫，將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下於置 2 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱 10 分鐘之後，在 200 °C 下加熱交聯 2 小時。對製得之長 50 毫米、寬 10 毫米、厚 280 微米的單獨薄膜進行抗張試驗。使用英思多龍(Instron)公司製 4310 型萬能材料試驗機，拉伸速度為 20 毫米/分鐘，對 5 個試片進行測試，測得其抗張強度為 15 ~ 20 百萬帕斯卡。又對厚 70 微米的單獨薄膜用 JIS K-5400 彎曲試驗機進行彎曲試驗，結果用直徑 4 毫米的的軸棒，即使折彎至 180 ° 亦無法折斷該薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，用差分熱天平[理學(Rigaku)公司製 TG8010D 型，於空氣中，以 10 °C/分之昇溫速度測定]測定熱重量之減少，測定重量開始減少之溫度為 470 °C，減少 5% 重量之溫度 470 °C。

(實例 22)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 5 克中，於其中加入 50 毫克之二辛基酸錫，將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 2 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱 10 分鐘之後，在 100 °C 下加熱交聯 10 分鐘。對製得之長 50 毫米、寬 10 毫米、厚 280 微米的單獨薄膜進行抗張試驗。使用英思多龍(Instron)公司製 4310 型萬能材料試驗機，拉伸速度為 20 毫米/分鐘，對 5 個試片進行測試，測得

五、發明說明(4)

子量及羥基含量。另外，日本專利公報特公昭第60-17214號中記述，使用日本專利公報特開昭第50-111198號之方法以進行甲基三氯矽烷之合成，產物中係包含不可溶性之凝膠，可溶性之部份亦不甚安定，3日後會變為不可溶於溶劑中。日本專利公報特開平第3-227321號亦係如上述之二層系統反應，惟僅限於溶有醇類之烴溶劑及溶有鹼金屬碳酸鹽之水等特定系統；產物之分子量係表為聚苯乙烯對比數量平均分子量，於2000~6000之範圍內之部份占80%以上，亦未特別說明羥基含量。而且於各專利中，為保持反應時二層之存在，必須調整其攪拌速度，故操作性極差。於上述加拿大專利第0868996號、英國專利第1294196號、日本專利公報特開昭第48-101444號(美國專利第3759867號)中，係以酮類為共溶劑、於水及與水不互溶之有機溶劑混合物系統中，加水分解、縮合鹵矽烷。

發明揭示

本發明之目的係提供一種硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其對於製得具以下(1)~(4)特性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物而言係必要者。

- (1) 做為單獨薄膜時具充分之柔軟性。
- (2) 與膜狀硬化物之膜厚度無關而不具會造成實用問題之裂縫。
- (3) 具優良之抗張強度等物性。
- (4) 於實際之硬化條件下製得具(1)、(2)及(3)等特性之硬化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

其抗張強度為 15 ~ 20 百萬帕斯卡。又對厚 70 微米的單獨薄膜用 JIS K-5400 彎曲試驗機進行彎曲試驗，結果用直徑最小的 2 毫米的的軸棒，即使折彎至 180° 亦無法折斷該薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，用差分熱天平[理學(Rigaku)公司製 TG8010D 型，於空氣中，以 10 °C/分之昇溫速度測定]測定熱重量之減少，測定重量開始減少之溫度為 470 °C，減少 5%重量之溫度 523 °C。

(實例 23)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 4.5 克中，於其中加入 10 毫克之甲基三甲氧矽烷，在惰性氣體環境下攪拌 5 分鐘。將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 1 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 200 °C 下加熱交聯 2 小時。製得厚約 400 微米的單獨薄膜，抗張強度為 13 ~ 18 百萬帕斯卡。

(實施例 24)

將實例.1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 4.5 克中，於其中加入 700 毫克之甲基三甲氧矽烷，在惰性氣體環境下攪拌 5 分鐘。將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 1 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱交聯 2 小時。製得厚約 400 微米的單獨薄膜，抗張強度為 13 ~ 18 百萬帕斯卡。

五、發明說明(5)

又，使用非於本發明中硬化性聚甲基倍半矽氧烷之範圍內之聚甲基倍半矽氧烷時，無法獲得(1)~(4)之特性，特別關於(3)之特性，若非於本發明硬化性聚甲基倍半矽氧烷之範圍內之聚甲基倍半矽氧烷，很難製得符合抗張強度測定之聚甲基倍半矽氧烷硬化物。

本發明之發明者等針對聚甲基倍半矽氧烷之成膜性專心研究，結果發現係於若組合物係包含於特定分子量範圍間、具特定羧基含量之聚甲基倍半矽氧烷，及一種以上選自硬化用觸媒或交聯劑者，則經硬化後可製得做為薄膜時具充分柔軟性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物，而完成本發明。

亦即，本發明係關於一種硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其特徵在於包含聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)於380至2000範圍間、表為式 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$ 之硬化性聚甲基倍半矽氧烷，及一種以上選自硬化觸媒及交聯劑者；

(m, n為可達上述分子量之正數， $m/(m+n)$ 之值係如圖1中之A區域。於橫軸為 $1/(M \times 10^{-3})$ 、縱軸為 $m/(m+n)$ 之圖1圖中，此A區域係由表為下述式1~4之直線所包圍之區域，各直線亦包含在內，而且各直線之交點亦包含在內：

$$(式1) : m/(m+n) = 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$$

$$(式2) : 1/(M \times 10^{-3}) = 1,000/2,000$$

$$(式3) : 1/(M \times 10^{-3}) = 1,000/380$$

$$(式4) : m/(m+n) = 0.034(M \times 10^{-3})$$

藉由使用本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，可

(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)

容易地製得具優良實用性硬化條件之聚甲基倍半矽氧烷硬化物。此聚甲基倍半矽氧烷硬化物係具實用性者，其可做為至今未曾製得且具足夠柔軟性之厚膜塗膜、單獨薄膜或塊狀物，再者，其亦係具耐熱性、電絕緣性及阻燃性等特性，故可應用於廣泛之用途者。

其中尤其是本發明之聚甲基倍半矽氧烷硬化物之耐熱性及柔軟性，比通常由矽樹脂製得之硬化物優良，因此可用於過去矽類材料不易應用之用途。

圖示簡單說明

圖1係圖示表為 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$ 之本發明中硬化性聚甲基倍半矽氧烷於前式中之 m 、 n 範圍。

實施發明之最佳型態

本發明硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物之特徵在於包含聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)於380至2000範圍間、表為式 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$ 之硬化性聚甲基倍半矽氧烷，及一種以上選自硬化觸媒及交聯劑者；

(其中 m 、 n 為可達上述分子量之正數， $m/(m+n)$ 之值係對應於圖1中A區域之範圍。於橫軸為 $1/(M \times 10^{-3})$ 、縱軸為 $m/(m+n)$ 之圖1圖中，此A區域係由表為下述式1、式2、式3及式4之直線所包圍之區域，各直線亦包含在內，而且各直線之交點亦包含在內：

$$\text{(式1): } m/(m+n) = 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$$

$$\text{(式2): } 1/(M \times 10^{-3}) = 1,000/2,000$$

$$\text{(式3): } 1/(M \times 10^{-3}) = 1,000/380$$

修正 (10月)
本年 月 日
補充

五、發明說明 (7)

(式4) : $m/(m+n)=0.034(M \times 10^{-3})$)

，此硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物可於實用硬化條件下，製得具上述(1)~(3)之特性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物。

本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物中，前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷之分子量於上述範圍外、或矽烷醇基含量超過上述上限時，硬化包含該硬化性聚甲基倍半矽氧烷之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物、而製得之硬化物會產生裂痕，而無法成為具足夠柔軟性之薄膜。另外，前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷之矽烷醇含量低於上述下限時，硬化包含該硬化性聚甲基倍半矽氧烷之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物、而製得之硬化物之硬化性會不足。

適合使用於本發明組合物之前述硬化性聚甲基倍半矽氧烷，係藉由於包含含氧有機溶劑且包含具此溶劑50體積%以下之烴溶劑、或不包含烴溶劑之有機溶劑與水之二相系統中，加水分解表為 $MeSiX_3$ (Me: 甲基、X: 選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。將以此方法製造、於前述分子量範圍及矽烷醇含量範圍之硬化性聚甲基倍半矽氧烷使用於本發明之組合物，則經硬化後可發揮極佳柔軟性及耐熱性。

前述硬化觸媒係使用至少一種其中該硬化觸媒係至少一種二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫、二萘酸錫、二辛烯酸錫、二油酸錫、二丁酸錫、四乙酸錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二油酸二丁基錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正
補充
本 89 年 5 月 9 日

五、發明說明 (8)

、二甲氧基二丁基錫、二丁基錫氧化物、苄基馬來酸二丁基錫、二乙酸二苄基錫、二馬來酸二丁基錫、二苯甲酸二丁基錫、二己二酸二丁基錫、三-2-乙基辛酸二丁基錫、二乳酸二丁基錫、雙(三乙氧基甲矽環氧基)二丁基錫、二乙酸二苄基錫等錫化合物；四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦、四(2-乙基己氧基)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、鈦二丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二丁氧基雙(乙醯乙酸)鈦、三異丙基乙酸烯丙酯鈦、鈦異丙氧基辛二醇、雙(乙醯丙酮)鈦氧化物、四己氧基鈦、四辛氧基鈦、四癸氧基鈦、四苯氧基鈦、四(十八)基鈦、正-壬基鈦氧化物、鈦辛二醇、四(甲基纖維素)鈦、甲氧基丙氧化鈦、二-異丙基二乙醯氧基鈦、二-正-丁氧化物(雙-2,4-戊烷二酸)鈦、二異丙氧化物雙(四甲基庚烷二酸)鈦、乳酸鈦等鈦化合物；二乙酸鉛、雙(2-乙基己酸)鉛、二新癸酸鉛、四乙酸鉛、四(正丙酸)鉛、辛酸鉛、萘酸鉛、乙基馬來酸三苄基鉛、二-2-戊酸二苄基鉛、二-2-乙基己酸二烯丙基鉛、乙酸-三-正-丙基鉛、琥珀酸三硬脂酸鉛、雙(單氯乙酸)二環戊基鉛、環己烯基乙酸三苄基鉛、二乙酸鋅、雙(2-己酸乙酯)鋅、二新癸酸鋅、二-十一碳酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、二硬脂酸鋅、二萘酸鋅、二乙酸鐵、雙(2-乙基己酸)鐵、二油酸鐵四(2-己酸乙酯)銻、四(甲基丙烯酸)銻、辛酸銻、二萘酸銻、二辛酸銻、雙(2-乙基己酸)銻二乙酸銻等金屬脂肪酸類；胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

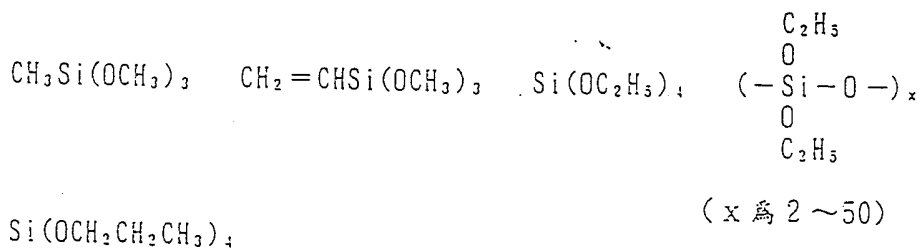
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8a)

丙基三甲氧矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、四甲基胍、四甲基胍丙基三甲氧矽烷、四甲基胍丙基二甲氧矽烷、四甲基胍丙基三(三甲基矽氧)矽烷，及1,8-二氮二環[5.4.0]-7-十一烷等含胺基化合物等。通常對聚甲基倍半矽氧烷100重量單位，係使用0.01~10重量單位，較佳0.1~5重量單位之範圍。

另外，做為交聯劑者例示為下示化合物，可至少使用一種此等化合物。

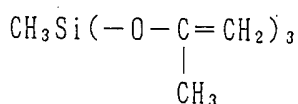
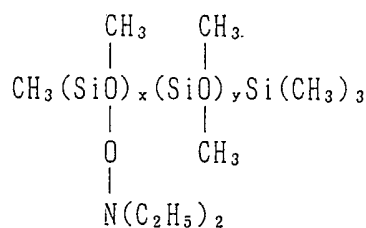
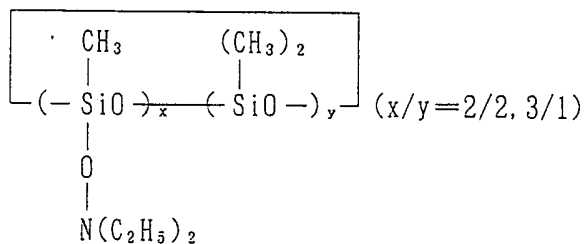
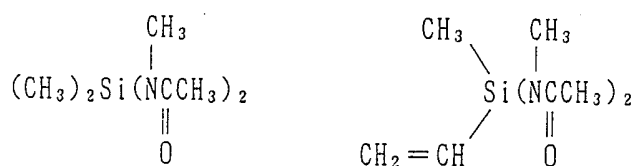
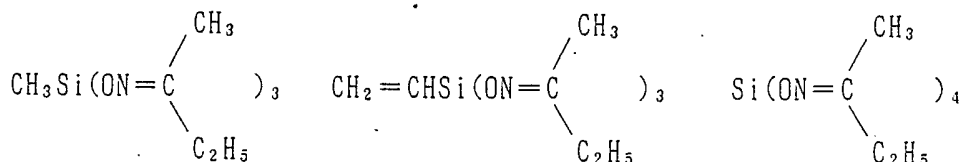
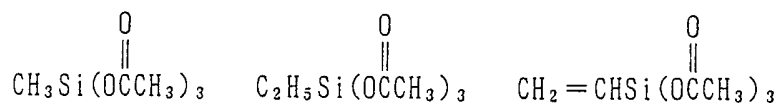


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)



通常，交聯劑之使用量係對100重量單位之聚甲基倍半矽氧烷具0.1~80重量單位之範圍、較佳係具1~70重量單位之範圍。於使用觸媒、交聯劑之一時，硬化溫度亦為20~350°C、較佳為20~250°C；高於350°C則有引起矽氧烷分解之虞。

於本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物中，可添加觸媒或交聯劑以外之各種添加劑。此等添加劑例如可為以改善硬化後之表面特性為目的者、以改善硬化後之接合性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

為目的者、以改善組合物之流動性為目的者等。

使用於本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷係可溶於有機溶劑者，故本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物通常係溶於有機溶劑中使用。

具體而言，可採用將本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物溶解於有機溶劑而得溶液後，經模塑、蒸發溶劑後再加熱之方法等，亦可採用加熱熔融硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物之方法。

可溶解本發明硬化性聚甲基倍半矽氧烷之溶劑係例如苯、甲苯、二甲苯等芳族烴溶劑；二乙醚、四氫呋喃等醚類溶劑；丁醇、己醇等醇類溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類溶劑；氯仿、三氯乙烯、四氯化碳等鹵化烴溶劑等。

具上述分子量範圍及羧基含量之聚甲基倍半矽氧烷之適當合成方法可為如下例示者。

(1)形成選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統，於其中滴入下述(A)或(B)，加水分解該甲基三鹵矽烷，並進行該加水分解產物之縮合反應之方法。

(A)表為式 MeSiX_3 (Me為甲基、X為選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷

(B)該甲基三鹵矽烷溶解於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑及具該溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者之溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

(2)除僅於水中滴入上述(1)之(B)所示溶液、於由是所得之二相系統中進行反應外，其餘係與上述(1)之方法相同。

(3)除於空反應容器中同時滴入水與上述(1)之(B)所示溶液、於由是所得之二相系統中進行反應外，其餘係與上述(1)之方法相同。

其中X較佳係溴、氯，更佳係氯。其中所謂水與有機溶劑形成二相，可指不混合水與有機溶劑而形成非均一溶液之狀態，亦可指藉由低速攪拌而保持有機層與水之分層狀態，亦可指經激烈攪拌而呈懸濁狀態。以下將前述者表為「形成二層」。

於此製造方法中使用之有機溶劑係可溶解甲基三鹵矽烷者，且稍微可溶解於水中者亦可，使用可與水形成二相之含氧有機溶劑，再包含50體積%以下之烴溶劑亦可。若烴溶劑之含量較上述為高時，將增加凝膠之生成量、減少目的產物之產率而不具實用性。

日本專利公報特開平第3-227321號中，亦記述於烴溶劑中添加少量特定低碳數醇類之系統中製造聚甲基倍半矽氧烷，惟其記述該反應並不限於二層系統，且若醇類之量過多，則生成聚甲基倍半矽氧烷之保存安定性會變差；該文獻中醇類係做為烴溶劑及水之共溶劑。然而本發明之有機溶劑組成與其相反，係以含氧有機溶劑為主成份之反應系統，於其與水之界面進行加水分解、縮合反應，同時藉由產物於有機溶劑層之溶解度等條件，以控制產物之分子量與羧基含量；烴溶劑之加入量係限於不會引起顯著凝膠化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

之範圍。可使用能無限度溶解於本發明有機溶劑及水中、且能與水溶性無機鹼溶劑或具緩衝能力之弱酸鹽水溶液形成二相之溶劑。

含氧有機溶劑可為甲基乙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、環己酮等酮類溶劑；二乙基醚、二正丙醚、二噁烷、二甘醇乙二醚、四氫呋喃等醚類溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯等酯類溶劑；正丁醇、己醇等醇類等，惟並不限於此等溶劑。其中更佳為酮類、醚類及醇類溶劑。此等溶劑亦可混合兩種以上使用。烴溶劑可為苯、甲苯、二甲苯等芳族烴溶劑；己烷、丁烷等脂族烴溶劑；氯仿、三氯乙烯、四氯化碳等鹵化烴溶劑等，惟並不限於此等溶劑。另外，有機溶劑之使用量並無特別限制，較佳係對100重量單位之甲基三鹵矽烷具50~2000重量單位之範圍。此乃因有機溶劑若對100重量單位之甲基三鹵矽烷具50重量單位以下時，無法充分溶解生成之聚甲基倍半矽氧烷，故無法製得以高分子量化為目的之分子量範圍之聚甲基倍半矽氧烷；另外若超過2000重量單位時，將無法製得以快速進行加水分解、縮合甲基三鹵矽烷為目的之分子量範圍之聚甲基倍半矽氧烷。水之使用量亦無特別限制，較佳係對100重量單位之甲基三鹵矽烷具10~2000重量單位之範圍。

使用於水相中完全不加入任何他物之水亦可進行反應，惟將無法提高生成之聚甲基倍半矽氧烷之分子量。此乃因氯矽烷生成之氯化氫可促進反應，故藉由添加可抑制酸度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

之水溶性無機鹼或具緩衝能力之弱酸鹽，以合成更低分子量之聚甲基倍半矽氧烷。另外，雖然使用胺亦可抑制酸度，惟若如日本專利公報特公昭第60-17214號中所述，使用日本專利公報特開昭第50-111198號之方法，於包含酮與胺之水二層系統(非為二相)中，進行自甲基三氯矽烷合成聚甲基倍半矽氧烷之作用，則產物中將包含不可溶性之凝膠，可溶性部份亦不安定，3日後亦將變得不可溶於溶劑，此為其缺點。

水溶性無機鹼可為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂等水溶性鹼；具緩衝能力之弱酸鹽可為碳酸化鈉、碳酸化鉀、碳酸化鈣、碳酸化鎂等碳酸鹽；碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等碳酸氫鹽；雙(草酸)三氫鉀等草酸鹽；酞酸氫鉀、乙酸鈉等羧酸鹽；磷酸氫二鈉、磷酸二氫鉀等磷酸鹽；四硼酸鈉等硼酸鹽等，惟並非限定於此等化合物。另外，此等之使用量需為對三鹵矽烷1分子中之鹵素原子1莫耳係具1.8克當量以下者；亦即，需為正好中和加水完全分解鹵矽烷時產生鹵化氫之1.8倍量以下。較此多量則不可溶性之凝膠將較易產生。若於上述量之範圍內，此等水溶性無機鹼或具緩衝能力之弱酸鹽可混合兩種以上使用。

甲基三鹵矽烷之加水分解作用中，反應液之攪拌可為低速，以保持水相與有機溶劑之二層狀態，另外激烈攪拌而呈懸濁狀態亦無妨。適當之反應溫度係室溫(20°C)~120°C之範圍內、40~100°C較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

又，由於原料物質中包含不純物，本發明硬化性聚甲基倍半矽氧烷可能包含若干非為前述第一實施態樣所限定構造之單元；舉例而言，例如包含具甲基以外之低碳數烷基單元、如表為 $R_3SiO_{1/2}$ (R為低碳數烷基)之具一官能基單元、如表為 $R_2SiO_{2/2}$ (R為低碳數烷基)之具二官能基單元、如表為 $SiO_{4/2}$ 之具四官能基單元等。另外，該硬化聚甲基倍半矽氧烷係包含OH基者，其構造與前述構造式所示者相同，惟含極微量其他構造之具OH基單元亦可能存在。本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷係具有滿足前述第一實施態樣所述條件之構造者，惟關於因上述原因而產生之構造單元，只要不會對本發明之效果造成妨害，其未必不可存在。

本發明中推薦如下述之實施態樣。

(推薦例1)

一種硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其包含聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)於380至2000範圍間、表為式 $[CH_3SiO_{3/2}]_n[CH_3Si(OH)O_{2/2}]_m$ 之硬化性聚甲基倍半矽氧烷，及一種以上選自硬化觸媒及交聯劑者；

(其中m,n為可達上述分子量之正數， $m/(m+n)$ 之值係對應於圖1中A區域之範圍。)

(推薦例2)

藉由於包含含氧有機溶劑且包含具此溶劑50體積%以下之烴溶劑、或不包含烴溶劑之有機溶劑與水之二相系統中，加水分解表為式 $MeSiX_3$ (Me: 甲基、X: 選自F、Cl、Br

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應，而製造前述推薦例1之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物。

(推薦例3)

於推薦例1或2中記述之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其使用錫類觸媒以做為觸媒。

(推薦例4)

於推薦例1或2中記述之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其使用矽烷化合物或具加水分解性基團之有機聚矽氧烷以做為交聯劑。

以下藉由實例及比較例更詳細說明本發明，惟本發明並不限於此等例示者。

(實例1)

於裝有迴流冷卻管、滴液漏斗及攪拌器之反應容器中，放入並攪拌碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)與水80毫升，於其中加入甲基異丁基酮80毫升；攪拌速度為低速以保持有機層與水層之狀態。繼而以30分鐘之時間、自滴液漏斗緩慢滴入甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)；此時反應混合物之溫度上升至60°C。再於60°C之油浴上加熱攪拌反應混合24小時。反應結束後，以水洗淨有機層至變為中性，繼而使用乾燥劑乾燥有機層。去除乾燥劑後、減壓餾除溶劑，且進行一夜之真空乾燥而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以GPC[東售(股份有限公司)製HLC-3020](使用兩根東售(股份有限公司)製TSKgelGMH_{HR}-L(商標)之管柱，且以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

氯仿做為聚合物之溶劑]測定此聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，標準聚苯乙烯對比重量平均分子量為2700、數量平均分子量為870。另外自 ^{29}Si NMR光譜[以布魯克製ACP-300測定]求得羧基量，其對1原子矽係相當於具0.18個(此0.18係相當於 $m/(m+n)$ 之值)。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

將此聚甲基倍半矽氧烷1克溶解於氯仿5克中，於其中加入5毫克之二辛基酸錫，將所得之溶液塗於玻璃板上、於室溫下放置2小時。自玻璃板撕下形成之透明薄膜，繼而於 100°C 下加熱10分鐘以進行交聯。由是所製得之單獨薄膜長50毫米、寬10毫米、厚約280微米，對其進行抗張試驗。使用英思多龍(Instron)社製之4301型萬能材料試驗機，以20毫米/分鐘之抗張速度測定5片試驗片，測得其抗張強度係380~2000百萬帕斯卡。再以JIS K-5400彎曲試驗機進行70微米厚單獨薄膜之彎曲試驗，使用最細徑之直徑2毫米軸棒，即使折彎至 180° 亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，使用差熱天平[利佳克(Ligak)(股份有限公司)製TG8101D型，於空氣中、以 $10^{\circ}\text{C}/$ 分之升溫速度測定]測定熱重量之減少，測得重量開始減少之溫度為 470°C ，減少5%重量之溫度為 470°C 。

(實例2)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

進行反應，不過以氫氧化鈉13.5克(0.24莫耳)取代碳酸鈉，並使用水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2150、數量平均分子量為730。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.22個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係10~11百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例3)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中進行反應，不過不使用鹼，而使用水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為6520、數量平均分子量為1180。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.15個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

等皆無變化。

以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係16~19百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例4)

與實例1之反應順序相同，使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)進行反應，不過以激烈攪拌使有機相與水相無法形成二層，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為950、數量平均分子量為560。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.23個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係15~19百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

另外，粉碎此單獨薄膜，以實例1之相同方法測定熱重量之減少，測得重量開始減少之溫度為478°C，減少5%重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

量之溫度為519°C。

(實例5)

與實例1之方法相同，不過使用四氫呋喃80毫升做為有機溶媒，並使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)進行反應，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。反應中，有機層及水層與實例1一樣形成二層。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為5740、數量平均分子量為890。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.15個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係15~21百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例6)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中進行反應，不過使用1-丁醇80毫升做為有機溶劑，並使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為770、數量平均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

分子量為570。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.28個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係14~17百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例7)

與實例4相同，激烈攪拌使有機相與水相無法形成二層，於反應容器中之碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基異丁基酮60毫升之混合物中，滴入溶解於甲基異丁基酮20毫升中之甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為580、數量平均分子量為500。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.29個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法，而觸媒量為12毫升，將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係7~13百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至 180° 亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例8)

與實例4相同，高速攪拌使有機相與水相無法形成二層，最初於反應容器中僅有碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)溶解於水80毫升中之水溶液，於其中滴入溶解於甲基異丁基酮80毫升中之甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，而後以實例1之相同方法進行反應，製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為690、數量平均分子量為540。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.25個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法，而觸媒量為12毫升，將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係11~20百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至 180° 亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例9)

與實例8相同，高速攪拌使有機相與水相無法形成二層而反應，不過不使用碳酸鈉，反應容器僅有水80毫升，並加以激烈攪拌，於其中滴入溶解於甲基異丁基酮80毫升中之甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，而製得呈白色固體狀之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為850、數量平均分子量為600。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.23個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法，而觸媒量為12毫升，將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係15~18百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例10)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中，使用碳酸鈉15.9克(0.15莫耳)、水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2090、數量平均分子量為860。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.19個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係14~16百萬帕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至 180° 亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例11)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中，使用碳酸鈉19.1克(0.18莫耳)、水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2470、數量平均分子量為890。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.19個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法，而觸媒量為12毫升，將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係17~20百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至 180° 亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例12)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中，使用水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，不過碳酸鈉之量為3.18克(0.03莫耳)，再者反應溫度為 90°C 而反應時間為24小時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為13360、數量平均分子量為1350。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.14個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法，而觸媒量為12毫升，將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係16~18百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例13)

與實例1相同，於形成有機層與水層二層之反應系統中進行反應，不過以甲基異丁基酮64毫升與甲苯16毫升之混合溶劑做為有機溶劑，並使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)，滴入氯矽烷後於30°C下反應2小時，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2970、數量平均分子量為930。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.20個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置5個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，且對其進行抗張試驗，測得其抗張強度係19~21百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例14)

實例1所得硬化薄膜再於100°C下經1小時、於250°C下經3天時間加熱，以進行交聯。而後對已完全硬化之薄膜進行抗張試驗，其具足夠之柔軟性，而測得抗張強度係8~10百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，對70微米厚之單獨薄膜進行測定，使用直徑4毫米之軸棒，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。於使用直徑2毫米之軸棒時，折彎至100°亦未產生裂縫。

(實例15)

將實例1製得之聚甲基倍半矽氧烷1克溶解於氯仿5克中，其中以22毫克之二月桂酸二丁基錫取代二辛基酸錫做為觸媒，以實例1相同之方法製成薄膜，並進行抗張試驗，測得其抗張強度係9~13百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例16)

將實例1製得之聚甲基倍半矽氧烷1克溶解於氯仿5克中，其中以22毫克之二乙酸二丁基錫取代二辛基酸錫做為觸媒，與實例1相同之方法製成薄膜，並進行抗張試驗，測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

得其抗張強度係11~19百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(實例17)

將實例1製得之聚甲基倍半矽氧烷1克溶解於氯仿4.5克中，於其中加入做為交聯劑之445毫克甲基三(甲基乙基酮肟)矽烷，與做為觸媒之22毫克二乙酸二辛基錫，於惰性氣體之周圍氣體下攪拌5分鐘。將所得溶液塗於玻璃板上、於室溫下放置1小時後，自玻璃板撕下形成之透明薄膜。由是製得厚約400微米之單獨薄膜，其抗張強度為13~18百萬帕斯卡。

(實例18)

將實例1製得之聚甲基倍半矽氧烷2.5克溶解於氯仿2.5克中，於其中加入25毫克之二辛基酸錫，將製得溶液灌入金屬製模型中，於室溫下放置2天。而後製得寬及厚各4毫米、長4.5釐米之硬化物。使用英思多龍(Instron)社製之4301型萬能材料試驗機，依照JIS K-5400之試驗速度20毫米/分鐘進行3點彎曲試驗，測得其彎曲彈性及強度各為500及16百萬帕斯卡。

(實例19)

於設有迴流冷卻管、兩個滴液漏斗及攪拌器之反應容器中，於其中一個滴液漏斗中加入甲基異丁基酮40毫升及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)之混合液、於另一個滴液漏斗中加入水40毫升，兩個滴液漏斗同時開始向於冰浴上冷卻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

之反應容器內滴入液體；激烈攪拌使二層無法形成。滴入10分鐘後結束，再於50°C之油浴上加熱攪拌反應混合物2小時。反應結束後，未進行與實例1相同之處理，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為1320、數量平均分子量為600。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.24個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置6個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，並進行抗張試驗，測得其抗張強度係13~15百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，以實例1之相同方法測定熱重量之減少，測得重量開始減少之溫度為460°C，減少5%重量之溫度為511°C。

(實例20)

於追加實例1相同之反應裝置及反應系統中反應，不過攪拌速度為低速以保持有機層與水層之狀態，滴入結束後，於50°C之油浴上加熱攪拌4小時。反應結束後，未進行與實例1相同之處理，而製得呈白色固體狀之聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析由是製得聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為1830、數量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

平均分子量為670。另外羧基量對1原子矽係相當於具0.22個。此聚甲基倍半矽氧烷可溶於氯仿、二氯甲烷、甲基異丁基酮、丙酮、四氫呋喃等中，於室溫下之空氣中放置6個月，而其分子量分佈及溶解性等皆無變化。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，並進行抗張試驗，測得其抗張強度係11~16百萬帕斯卡。至於其彎曲性，與實例1相同，將直徑2毫米之軸棒使用於70微米厚之單獨薄膜，即使折彎至180°亦無法折斷薄膜，且未產生裂縫。

(比較例1)

以實例1之相同方法，使用碳酸鈉31.8克(0.3莫耳)、水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，製得包含不可溶凝膠之白色固體。

(比較例2)

以實例2之相同方法，使用氫氧化鈉33.7克(0.6莫耳)、水80毫升、甲基異丁基酮80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，製得包含不可溶凝膠之白色固體。

(比較例3)

以實例1之相同方法，不過氯矽烷之滴入係於冰浴上進行，其後於0°C下反應1小時，由是製得重量平均分子量為350、數量平均分子量為320之聚甲基倍半矽氧烷。其羧基量對1原子矽係相當於具0.33個。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，於薄膜中產生裂縫而無法形成單獨薄膜。

(比較例4)

以實例13之相同方法，不過以甲基異丁基酮16毫升與甲苯64毫升之混合溶劑做為有機溶劑，並使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，滴入氯矽烷後於30°C下反應1小時即產生凝膠化，僅製得25%產率之白色固體狀聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析此聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2740、數量平均分子量為670，而羧基量對1原子矽係相當於具0.35個。

以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，於薄膜中產生裂縫而無法形成單獨薄膜。

(比較例5)

依照日本專利公報特公昭第60-17214號之實例1，使用甲基異丁基酮50毫升與四氫呋喃50毫升之混合溶劑做為溶劑，於該混合溶劑中加入甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)及三乙胺4.8克(0.047莫耳)，在冰浴上、於所得均勻溶液中滴入水16.7克。再於100°C之油浴上加熱攪拌反應混合物4小時。以實例1之相同方法處理該反應混合物，而合成重量平均分子量為59100、數量平均分子量為5010之可溶性高分子量聚甲基倍半矽氧烷。其羧基量對1原子矽係相當於具0.16個。

以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

製成薄膜，於薄膜中產生裂縫而無法形成單獨薄膜。另外，粉碎此硬化物，以實例1之相同方法測定熱重量之減少，測得重量開始減少之溫度為407°C，減少5%重量之溫度為471°C，熱安定性較實例之硬化物為低。

(比較例6)

以比較例5之相同方法，不過使用甲基異丁基酮200毫升做為溶劑，並使用甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)、三乙胺15.2克(0.15莫耳)，及水5.4克，滴入水後於0°C下反應1小時，合成重量平均分子量為650、數量平均分子量為480之聚甲基倍半矽氧烷。其羧基量對1原子矽係相當於具0.44個。以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，於薄膜中產生裂縫而無法形成單獨薄膜。

(比較例7)

以比較例5之相同方法，不過使用甲基異丁基酮200毫升做為溶劑，並使用甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)、三乙胺10.1克(0.1莫耳)，及水5.4克，滴入水後於20°C下反應2小時，合成重量平均分子量為3520、數量平均分子量為950之聚甲基倍半矽氧烷。其羧基量對1原子矽係相當於具0.29個。以實例1之相同方法將由是製得之聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，於薄膜中產生裂縫而無法形成單獨薄膜。

(比較例8)

以實例1之相同方法，不過以四氫呋喃80毫升取代甲基異丁基酮做為溶劑，且不使用鹼等，結果反應系統變為均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

勻溶液並凝膠化。

(比較例9)

以實例1之相同方法，不過以甲苯80毫升取代甲基異丁基酮做為溶劑，此外與實例1相同使用碳酸鈉12.7克(0.12莫耳)、水80毫升，及甲基三氯矽烷14.9克(0.1莫耳)以進行反應，結果係形成凝膠化。

(比較例10)

根據文獻(S. Nakahama等, *Contemp. Top. Polym. Sci.*, 4, p.105 (1984); Y. Abe等, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 33, p.751 (1995)等)記述之方法、使用鹽酸以加水分解、縮合甲基三甲氧矽烷，而製得聚甲基倍半矽氧烷。以實例1之相同方法分析此聚甲基倍半矽氧烷之分子量分佈，測得其重量平均分子量為2150、數量平均分子量為660。此聚甲基倍半矽氧烷具羧基及甲氧基，自²⁹SiNMR光譜與¹HNMR光譜求得羧基及甲氧基之量對1原子矽係相當於各具0.216個及0.057個。

以實例1之相同方法將此聚甲基倍半矽氧烷1克製成薄膜，可製得無裂縫之單獨薄膜。與實例1相同，進行70微米厚單獨薄膜之彎曲性試驗，不過即使使用直徑10毫米之軸棒亦很難折彎至180°。2~6百萬帕斯卡之抗張強度亦極低。另外，粉碎此單獨薄膜，以實例1之相同方法測定熱重量之減少，測得重量開始減少之溫度為348°C，減少5%重量之溫度為469°C，熱安定性較實例之硬化物低極多。

工業上之利用可能性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

本發明之硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物經硬化後，係具優良物理性、化學性之特性，且可用於做為各種材料之表面保護塗層及耐熱性塗層之原料使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

第八五一〇九八九四號專利申請案

中文補充說明書(八十六年九月)

(實例 21)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 5 克中，於其中加入 0.1 毫克之二辛基酸錫，將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下於置 2 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱 10 分鐘之後，在 200 °C 下加熱交聯 2 小時。對製得之長 50 毫米、寬 10 毫米、厚 280 微米的單獨薄膜進行抗張試驗。使用英思多龍(Instron)公司製 4310 型萬能材料試驗機，拉伸速度為 20 毫米/分鐘，對 5 個試片進行測試，測得其抗張強度為 15 ~ 20 百萬帕斯卡。又對厚 70 微米的單獨薄膜用 JIS K-5400 彎曲試驗機進行彎曲試驗，結果用直徑 4 毫米的的軸棒，即使折彎至 180 ° 亦無法折斷該薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，用差分熱天平[理學(Rigaku)公司製 TG8010D 型，於空氣中，以 10 °C/分之昇溫速度測定]測定熱重量之減少，測定重量開始減少之溫度為 470 °C，減少 5% 重量之溫度 470 °C。

(實例 22)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 5 克中，於其中加入 50 毫克之二辛基酸錫，將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 2 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱 10 分鐘之後，在 100 °C 下加熱交聯 10 分鐘。對製得之長 50 毫米、寬 10 毫米、厚 280 微米的單獨薄膜進行抗張試驗。使用英思多龍(Instron)公司製 4310 型萬能材料試驗機，拉伸速度為 20 毫米/分鐘，對 5 個試片進行測試，測得

其抗張強度為 15 ~ 20 百萬帕斯卡。又對厚 70 微米的單獨薄膜用 JIS K-5400 彎曲試驗機進行彎曲試驗，結果用直徑最小的 2 毫米的的軸棒，即使折彎至 180° 亦無法折斷該薄膜，且未產生裂縫。另外，粉碎此單獨薄膜，用差分熱天平[理學(Rigaku)公司製 TG8010D 型，於空氣中，以 10 °C/分之昇溫速度測定]測定熱重量之減少，測定重量開始減少之溫度為 470 °C，減少 5%重量之溫度 523 °C。

(實例 23)

將實例 1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 4.5 克中，於其中加入 10 毫克之甲基三甲氧矽烷，在惰性氣體環境下攪拌 5 分鐘。將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 1 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 200 °C 下加熱交聯 2 小時。製得厚約 400 微米的單獨薄膜，抗張強度為 13 ~ 18 百萬帕斯卡。

(實施例 24)

將實例.1 製得之聚甲基倍半矽氧烷 1 克溶解於氯仿 4.5 克中，於其中加入 700 毫克之甲基三甲氧矽烷，在惰性氣體環境下攪拌 5 分鐘。將製得溶液塗布在玻璃板上於室溫下放置 1 小時。從玻璃板剝下透明薄膜，在 100 °C 下加熱交聯 2 小時。製得厚約 400 微米的單獨薄膜，抗張強度為 13 ~ 18 百萬帕斯卡。

四、中文發明摘要(發明之名稱: 補充)

硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物

本發明之目的係提供硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其對於製得做為單獨薄膜使用時具充分柔軟性、與膜狀硬化物之膜厚度無關而不具會造成實用問題之裂縫、且具優良抗張強度等物性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物而言係必要者。此硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物係包含聚苯乙烯對分子量範圍為 380 ~ 2000、表為式： $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$ (m, n 為可達上述分子量之正數， $0.034(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$) 之聚甲基倍半矽氧烷、硬化觸媒及/或交聯劑。此組合物經硬化後具優良物理性及化學性之特性，且可用於做為各種材料之表面保護塗層及耐熱性塗層之原料使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱:)

CURABLE POLYMETHYLSILSESQUOXANE
COMPOSITION

The object of this invention is to provide a polymethylsilsesquioxane composition necessary for obtaining a polymethylsilsesquioxane cured material having sufficient flexibility for use as an independent film, not having enough cracks to cause practical problems independent of the thickness of the cured material film and having excellent properties such as tensile strength. The curable polymethylsilsesquioxane composition comprises a curable polymethylsilsesquioxane having a polystyrene conversion molecular weight of 380 to 2000 and represented by the formula: $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$, wherein, m and n are a positive number providing the above molecular weight and satisfying the formula: $0.034/(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$, and a curing catalyst and/or a crosslinking agent. The composition is usable for a raw material for a cured material having excellent physical and chemical properties, and forming surface protecting coatings and thermal resistant coatings for various kinds of materials.

四、中文發明摘要(發明之名稱: 補充)

硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物

本發明之目的係提供硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其對於製得做為單獨薄膜使用時具充分柔軟性、與膜狀硬化物之膜厚度無關而不具會造成實用問題之裂縫、且具優良抗張強度等物性之聚甲基倍半矽氧烷硬化物而言係必要者。此硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物係包含聚苯乙烯對分子量範圍為 380 ~ 2000、表為式： $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$ (m, n 為可達上述分子量之正數， $0.034(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$) 之聚甲基倍半矽氧烷、硬化觸媒及/或交聯劑。此組合物經硬化後具優良物理性及化學性之特性，且可用於做為各種材料之表面保護塗層及耐熱性塗層之原料使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱:)

CURABLE POLYMETHYLSILSESQUOXANE
COMPOSITION

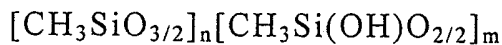
The object of this invention is to provide a polymethylsilsesquioxane composition necessary for obtaining a polymethylsilsesquioxane cured material having sufficient flexibility for use as an independent film, not having enough cracks to cause practical problems independent of the thickness of the cured material film and having excellent properties such as tensile strength. The curable polymethylsilsesquioxane composition comprises a curable polymethylsilsesquioxane having a polystyrene conversion molecular weight of 380 to 2000 and represented by the formula: $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_m$, wherein, m and n are a positive number providing the above molecular weight and satisfying the formula: $0.034/(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10$, and a curing catalyst and/or a crosslinking agent. The composition is usable for a raw material for a cured material having excellent physical and chemical properties, and forming surface protecting coatings and thermal resistant coatings for various kinds of materials.

六、申請專利範圍

公 告 本

89年5月9日

1. 一種硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其為液態或固態，且包含硬化性聚甲基倍半矽氧烷及相對於該聚甲基倍半矽氧烷100重量單位之選自含氧之錫化合物，具烷氧基及／或羧基之鈦化合物，羧酸之Pb、Zn、Fe、Zr或Co鹽類及含胺基化合物之至少一種硬化觸媒，0.01至5重量單位及／或1分子中有2個以上水解基之縮合用矽氧烷交聯劑，1至70重量單位、其中上述聚甲基倍半矽氧烷之聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)為380至2000，表為式



(m, n 為可達上述分子量之正數，滿足

$$0.034/(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10)。$$

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該硬化觸媒係至少一種二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫、二苯酸錫、二辛烯酸錫、二油酸錫、二丁酸錫、四乙酸錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二油酸二丁基錫、二甲氧基二丁基錫、二丁基錫氧化物、苄基馬來酸二丁基錫、二乙酸二苄基錫、二馬來酸二丁基錫、二苯甲酸二丁基錫、二己二酸二丁基錫、三-2-乙基辛酸二丁基錫、二乳酸二丁基錫、雙(三乙氧基甲矽環氧基)二丁基錫、二乙酸二苄基錫等錫化合物；四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

取

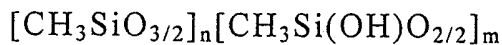
訂

六、申請專利範圍

公 告 本

89年5月9日

1. 一種硬化性聚甲基倍半矽氧烷組合物，其為液態或固態，且包含硬化性聚甲基倍半矽氧烷及相對於該聚甲基倍半矽氧烷100重量單位之選自含氧之錫化合物，具烷氧基及／或羧基之鈦化合物，羧酸之Pb、Zn、Fe、Zr或Co鹽類及含胺基化合物之至少一種硬化觸媒，0.01至5重量單位及／或1分子中有2個以上水解基之縮合用矽氧烷交聯劑，1至70重量單位、其中上述聚甲基倍半矽氧烷之聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)為380至2000，表為式



(m, n 為可達上述分子量之正數，滿足

$$0.034/(M \times 10^{-3}) \leq m/(m+n) \leq 0.152/(M \times 10^{-3}) + 0.10)。$$

2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該硬化觸媒係至少一種二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫、二苯酸錫、二辛烯酸錫、二油酸錫、二丁酸錫、四乙酸錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二油酸二丁基錫、二甲氧基二丁基錫、二丁基錫氧化物、苄基馬來酸二丁基錫、二乙酸二苄基錫、二馬來酸二丁基錫、二苯甲酸二丁基錫、二己二酸二丁基錫、三-2-乙基辛酸二丁基錫、二乳酸二丁基錫、雙(三乙氧基甲矽環氧基)二丁基錫、二乙酸二苄基錫等錫化合物；四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

取

訂

六、申請專利範圍

鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦、四(2-乙基己氧基)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、鈦二丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二異丙氧基雙(乙醯乙酸)鈦、二丁氧基雙(乙醯乙酸)鈦、三異丙基乙酸烯丙酯鈦、鈦異丙氧基辛二醇、雙(乙醯丙酮)鈦氧化物、四己氧基鈦、四辛氧基鈦、四癸氧基鈦、四氧基鈦、四(十八)基鈦、正-壬基鈦氧化物、鈦辛二醇、四(甲基纖維素)鈦、甲氧基丙氧化鈦、二-異丙基二乙醯氧基鈦、二-正-丁氧化物(雙-2,4-戊烷二酸)鈦、二異丙氧化物雙(四甲基庚烷二酸)鈦、乳酸鈦等鈦化合物；二乙酸鉛、雙(2-乙基己酸)鉛、二新癸酸鉛、四乙酸鉛、四(正丙酸)鉛、辛酸鉛、萘酸鉛、乙基馬來酸三苯基鉛、二-2-戊酸二苄基鉛、二-2-乙基己酸二烯丙基鉛、乙酸-三-正-丙基鉛、琥珀酸三硬脂酸鉛、雙(單氯乙酸)二環戊基鉛、環己烯基乙酸三苯基鉛、二乙酸鋅、雙(2-己酸乙酯)鋅、二新癸酸鋅、二-十一碳酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、二硬脂酸鋅、二萘酸鋅、二乙酸鐵、雙(2-乙基己酸)鐵、二油酸鐵四(2-己酸乙酯)銻、四(甲基丙烯酸)銻、辛酸銻、二萘酸銻、二辛酸銻、雙(2-乙基己酸)銻二乙酸銻等金屬脂肪酸類；胺丙基三甲氧矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、四甲基胍、四甲基胍丙基三甲氧矽烷、四甲基胍丙基二甲氧矽烷、四甲基胍丙基三(三甲基矽氧)矽烷，及1,8-二氮二環[5.4.0]-7-十一烷等含胺基化合

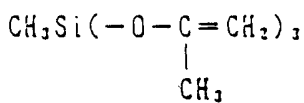
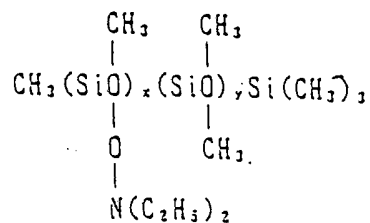
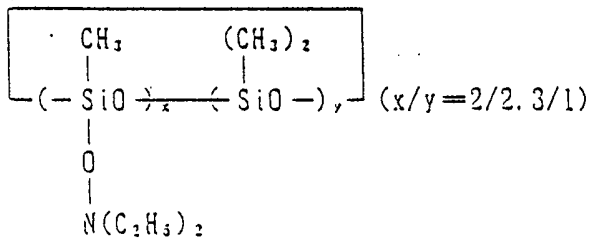
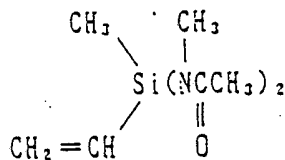
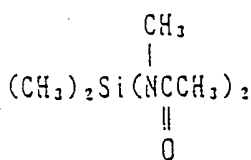
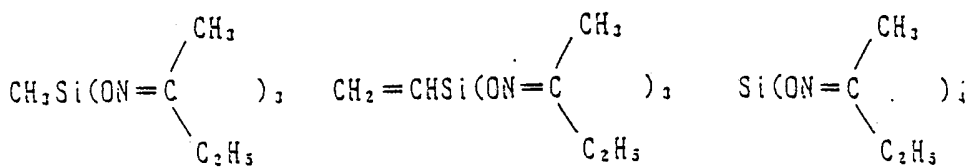
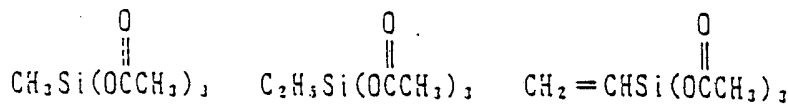
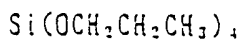
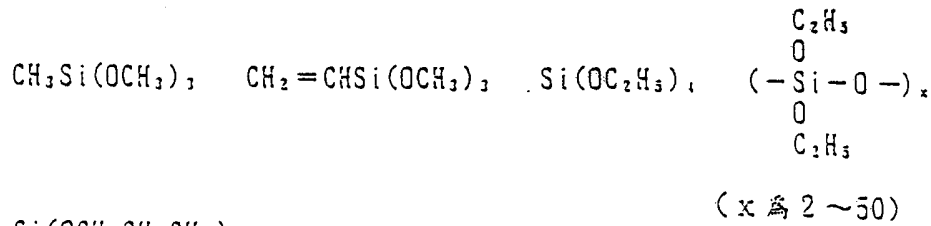
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

物。

3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯劑係至少一種如下所示之化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統中，加水分解表為式 MeSiX_3 (Me為甲基、X為選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。
5. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統中，加水分解表為式 MeSiX_3 (Me為甲基、X為選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。
6. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統中，加水分解表為式 MeSiX_3 (Me為甲基、X為選自F、Cl、Br及I之鹵素原子)之甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。
9. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。
10. 根據申請專利範圍第8項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統中，滴入下示之(A)或(B)之一後，加水分解該甲基三鹵矽烷，並進行該加水分解產物之縮合反應而製造者：
- (A)該甲基三鹵矽烷
- (B)該甲基三鹵矽烷溶解於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者之溶液。
11. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係僅於水中滴入該甲基三鹵矽烷溶解於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者之溶液、加水分解該甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。
12. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於空反應容器中同時滴入水與該甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

三鹵矽烷溶解於選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者之溶液、加水分解該甲基三鹵矽烷，及進行該加水分解產物之縮合反應而製造者。

13. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其中該硬化性聚甲基倍半矽氧烷係於呈懸濁狀態之選自(甲)含氧有機溶劑或(乙)包含含氧有機溶劑與具此溶劑50體積%以下之烴溶劑之混合溶劑之一者與水之二相系統中，進行該甲基三鹵矽烷之加水分解，及該加水分解產物之縮合反應而製造者。
14. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。
15. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。
16. 根據申請專利範圍第6項之組合物，其中該聚苯乙烯對比數量平均分子量(M)係於380以上、1,8000以下之範圍間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

85109894

圖 1

