

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 尾見 仁一
OMI, JINICHI
2. 坂卷 功一
SAKAMAKI, KOICHI
3. 森田 博
MORITA, HIROSHI
4. 齋藤 雅子
SAITO, MASAKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005 年 02 月 24 日；特願 2005-048747

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含矽之硬化性組合物及其硬化後的硬化物。更詳言之，係關於可用作電氣、電子材料的含矽硬化性組合物及其硬化物。

【先前技術】

先前對於含矽化合物已進行了各種研究，在工業上也從很早就使用了以矽氧樹脂為代表的聚矽氧烷化合物。然而，雖然矽氧樹脂的耐熱性、可彎曲性優異，卻因脫氣(out gas)成分(揮發性成分)多，對製造電子構材的製程造成污染而使其使用受到限制。

再者，近年隨著電子資訊領域的發展，要求材料的高性能，正在研究利用矽元素的特有性質獲得優異耐熱性、透明性、物理特性、電氣特性的技術。其中，正在研究多種利用含矽化合物的矽氫化反應製造有用化合物的技術。此外，由於電子資訊領域的構材製造製程中大多使用微影蝕刻製程，故要求具有高耐鹼性、耐溶劑性。因此，需要在保持高耐鹼性、耐溶劑性的同時滿足高耐熱性、耐破裂性、透明性的材料。對應該等要求，已揭示了各種含矽硬化性組合物(參照例如專利文獻1~3及非專利文獻1)。

然而，雖然該等已揭示的技術分別具有各自的特徵，但還沒有可同時滿足最近電子資訊領域對材料所要求的高耐熱性、耐鹼性、耐破裂性及脫氣成分極少等性能的技術。

例如，專利文獻1所揭示的材料不能充分滿足耐熱性、耐

破裂性、特別是耐鹼性；專利文獻2中所揭示的材料也不能充分滿足耐鹼性；專利文獻3所揭示的材料不能充分滿足耐破裂性、特別是耐鹼性。

專利文獻1：日本特開2002-241614號公報

專利文獻2：日本特開2002-241501號公報

專利文獻3：日本特開2002-194215號公報

非專利文獻1：European Polymer Journal 40 (2002) 615-622

【發明內容】

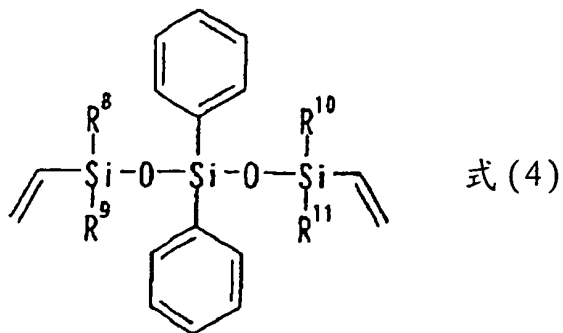
本發明的目的在於提供一種含矽之硬化性組合物，其脫氣成分少、透明性優異，其硬化物具有高耐熱性、耐鹼性、耐破裂性優異，可用作電氣、電子材料。

本發明者們為解決上述問題專心研究的結果，著眼於特定的含矽化合物構造與預聚合物，至此完成本發明。

即本發明提供一種含矽之硬化性組合物，其特徵為包含成分(A)之預聚合物(A)、成分(B)之環狀矽氧烷化合物(B)以及成分(C)之矽氫化催化劑(C)，預聚合物(A)為從下述(α)成分及(β)成分中各自選出的1種或1種以上成分經矽氫化反應所得到的1分子中含2個以上Si-H基者。環狀矽氧烷化合物(B)是1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵者。

其中(α)成分是如下式(1)所示的1分子中含2個以上Si-H基的環狀矽氧烷化合物。

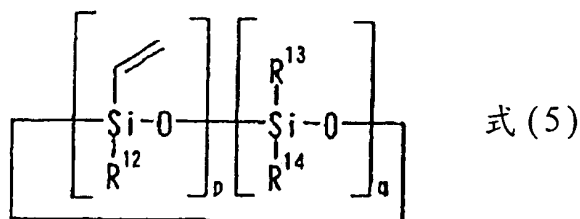
[化1]



[化學式(4)中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可相同也可不同]。

此外，本發明提供一種如上所述的含矽之硬化性組合物，其中上述(B)成分是如下述式(5)所示的1分子中含有2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物。

[化5]



[式(5)中， R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可相同也可不同。 p 表示2~10的整數， q 表示0~8的整數， $p+q \geq 2$]。

此外，本發明提供上述含矽之硬化性組合物硬化後的硬化物。

利用本發明可得到脫氣成分少、透明性優異、其硬化物具有高耐熱性、耐鹼性、耐破裂性、可用作電氣電子材料的絕緣膜、低常數材料、耐熱材料、透明材料的含矽之硬化性組合物。

【實施方式】

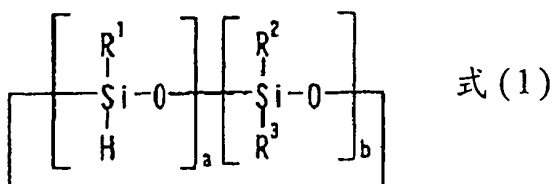
以下詳細說明本發明。

首先，說明本發明(A)成分之預聚合物。

本發明(A)成分之預聚合物，是從下述(α)成分及(β)成分中分別選出的1種或1種以上成分經矽氫化反應所得到的1分子中含有2個以上Si-H基者。

(α)成分是如下式(1)所示的1分子中含2個以上Si-H基的環狀矽氧烷化合物。該式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同。從工業上易得性觀點考慮，以 R^1 為甲基較佳；從減少脫氣的觀點考慮，以 R^2 及 R^3 為甲基或苯基較佳。a表示2~10的整數，b表示0~8的整數， $a+b \geq 2$ 。從製造的容易性考慮，以a為4~6較佳；從硬化反應的交聯密度考慮，以b為0~1較佳。

[化6]

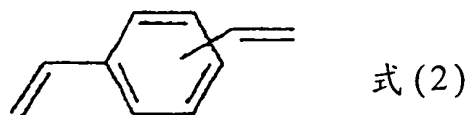


(α)成分的具體例，可列舉1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，1,3,5,7,9-五甲基環五矽氧烷，1,3,5,7,9,11-六甲基環六矽氧烷等，從工業上易得性及Si-H官能基數目適量的觀點考慮，以1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷為佳。(α)成分可單獨使用，也可2種以上組合使用。

(β)成分是1分子中含有2個以上與Si-H基有反應性的碳-

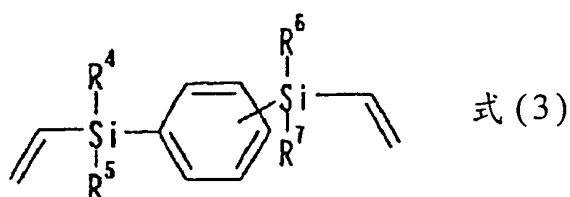
碳雙鍵的化合物。從耐熱性、耐破裂性觀點考慮，特佳的例子可列舉下述式(2)~(4)中任一所示的化合物。

[化7]



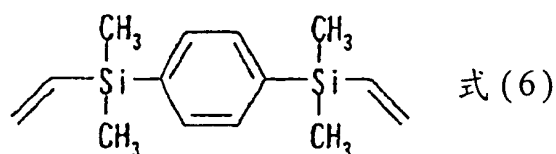
為(β)成分之上述式(2)所示的化合物表示二乙烯基苯，可為o-二乙烯基苯、m-二乙烯基苯、p-二乙烯基苯中的任一種，亦可為苯環上又鍵合有乙烯基以外的官能基(例如甲基等烷基)的化合物，亦可為該等的混合物。

[化8]

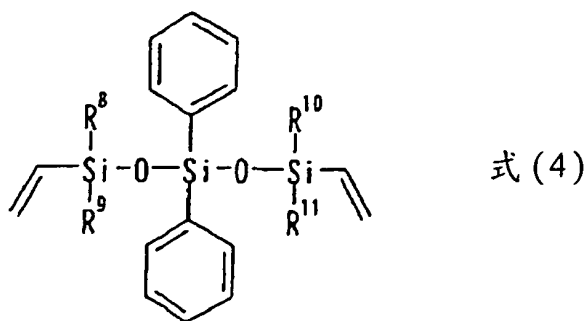


上述式(3)中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同。從製造的容易性及工業上易得性考慮，以甲基、乙基為佳。較佳的上述式(3)所示化合物的示例可列舉下述式(6)所示的化合物。

[化9]

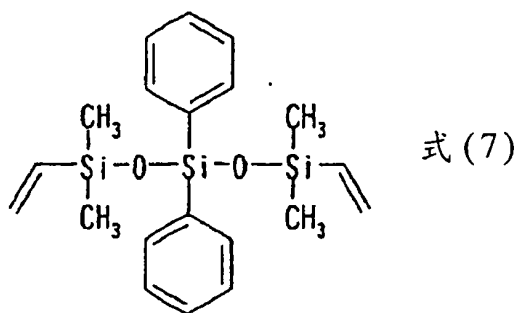


[化10]



上述式(4)中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同。從工業上易得性考慮，以甲基、乙基為佳。較佳的上述式(4)所示化合物的具體例可列舉下述式(7)所示的化合物。

[化11]



(β)成分，除上述已列舉的化合物之外，若為1分子中含有2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物皆可，具體例可列舉：丁二烯、異戊二烯、乙烯基環己烯、環戊二烯、二環戊二烯、環己二烯、癸二烯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、三(羥甲基)丙基二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、二乙烯基苯類(純度50~100%的化合物，較好為純度80~100%者)、二乙烯基聯苯類(純度50~100%的化合物，較好為純度80~100%者)、1,3-二異丙烯基苯、1,4-二異丙烯基苯、異三聚氰酸三烯丙酯、三乙烯基環己烷及該等的低聚物；1,2-聚丁二烯(1,2比例為10~100%的化合物，較好為1,2

比例為50~100%)；螺環骨架上含有2個碳-碳雙鍵的化合物(例如3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧雜-螺環[5,5]十一碳烷)等。(β)成分可單獨使用也可2種以上組合使用。

(β)成分中與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的數目平均為1分子中至少2個以上為佳，從交聯密度的觀點考慮，以2~3個為佳。

本發明(A)成分之預聚合物若使上述(α)成分與(β)成分可進行矽氫化反應即可，其中(α)成分與(β)成分的配合比並無特別限制，只要使得1分子的(A)成分之預聚合物中含有2個以上Si-H基即可。從預聚合物的黏度觀點考慮，較佳為(α)成分中的Si-H基的數目(X)與(β)成分中與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的數目(Y)的比值為 $X:Y=10:1\sim 2:1$ ，較佳為 $X:Y=4:1\sim 2:1$ 。

此外，從硬化性及保存穩定性的觀點考慮，本發明(A)成分之預聚合物中所具有的Si-H基濃度為0.0001 mmol/g~100 mmol/g為佳，更佳為0.01 mmol/g~20 mmol/g。

本發明(A)成分之預聚合物的重量平均分子量為500~50萬為佳，從耐熱性及易處理性考慮，為1000~30萬為佳。本預聚合物的重量平均分子量的測定使用GPC即可，可藉由換算為聚苯乙烯而求得。

(α)成分與(β)成分的矽氫化反應使用鉑系催化劑進行為佳，該鉑系催化劑若為含有一種以上可促進矽氫化反應的鉑、鈮及銨之金屬的公知催化劑即可。作為該等矽氫化反應的催化劑所使用的鉑系催化劑，首先可列舉鉑-羰基乙

烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛基醛錯合物等鉑系催化劑，其次是不含鉑、而含有同為鉑系金屬的鈀、銻等之化合物，該等可使用1種或並用2種以上。特別是從硬化性觀點考慮，含鉑的催化劑為佳，具體地說，鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)、鉑-羰基乙烯基甲基錯合物(Ossko催化劑)為佳。此外，氯化三(三苯基膦)銻(I)等之含有上述鉑系金屬的所謂Wilkinson催化劑，也包含於本發明的鉑系催化劑中。鉑系催化劑的使用量，從反應性觀點考慮，為(α)成分與(β)成分的總量的5質量%以下為佳，較佳為0.0001~1.0質量%。 (α) 成分與 (β) 成分的矽氫化反應條件未特別限制，若使用上述催化劑在先前習知的條件下可以進行即可，然而從硬化速度觀點考慮，在室溫~130°C下進行為佳，反應時也可使用甲苯、己烷、MIBK(甲基異丁基酮)、環戊酮、PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)等先前習知的溶劑。

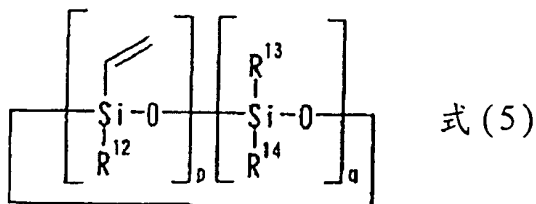
本發明(A)成分之預聚合物是環狀矽氧烷化合物之(α)成分與1分子中含有2個與Si-H基具有反應性的碳-碳雙鍵的化合物之(β)成分經矽氫化反應而得到的預聚合物，本發明的重要特徵在於(α)成分為環狀，此外特徵在於首先製成預聚合物、然後將其作為硬化性組合物的配合成分。由於是環狀結構，硬化收縮性小，因此可得到耐破裂性優異的硬化物。此外，由於預聚合化可以除去低沸點物質，因而可以得到不含脫氣成分的硬化組合物。進而由於低黏度而

矽含量高，可以得到耐熱性優異的硬化性組合物。

以下說明本發明之(B)成分。本發明之(B)成分是1分子中含有2個以上與Si-H基具有反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物。該雙鍵的數目為2~10為佳，從硬化物的交聯密度觀點考慮為2~6個為佳。此外，該與Si-H基具有反應性的碳-碳雙鍵可列舉烯基、乙烯基等，特別是從反應性觀點考慮，以與矽原子鍵合的乙烯基(Si-CH=CH₂)為佳。

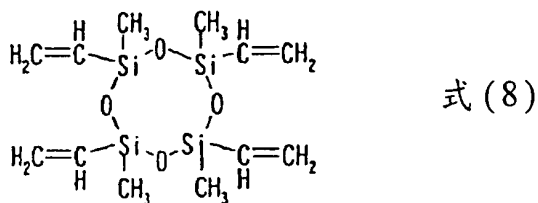
此外，從硬化物的物性觀點考慮，特佳的(B)成分可列舉下述式(5)所示的環狀矽氧烷化合物。

[化 12]

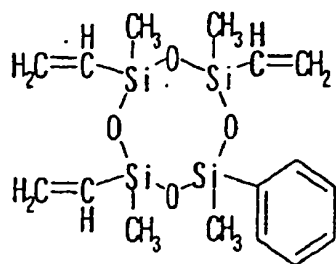


上述式(5)中，R¹²、R¹³及R¹⁴分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同。從工業上易得性考慮，R¹²、R¹³及R¹⁴為甲基或苯基為佳。p表示2~10的數，從交聯密度觀點考慮為2~4為佳，q表示0~8的數值，從減少脫氣以及黏度觀點考慮，較好為1~3。p+q≥2。從減少脫氣的觀點考慮，較佳的(B)成分的具體例可列舉下述式(8)~(11)所示的環狀矽氧烷化合物。

[化 13]

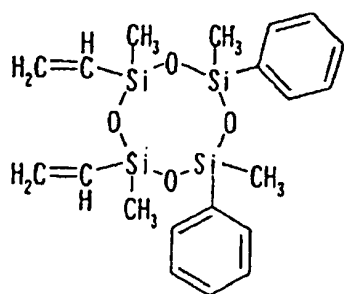


[化 14]



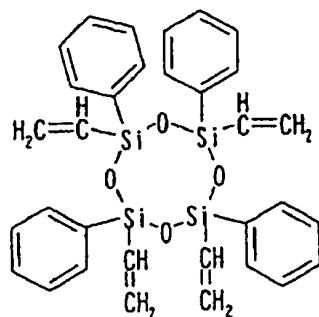
式 (9)

[化 15]



式 (10)

[化 16]



式 (11)

本發明之(B)成分是1分子中含有2個以上與Si-H基具有反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物，本發明的重要特徵為該(B)成分為環狀矽氧烷化合物。藉由使(B)成分為矽氧烷化合物，與不是矽氧烷化合物者相比，其耐熱性、透明性等優異；並且藉由為環狀化合物，與是鏈狀化合物的相比，硬化物的物理強度(剛性)、耐鹼性、耐破裂性等優異。

本發明之(B)成分為1分子中含有2個以上與Si-H基具有

反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物之特別優異之處進一步列舉如下：

(1)由於是環狀結構，硬化收縮小，因而成為高溫下耐破裂性優異的物質。

(2)可增加Si濃度，容易提昇耐熱性。

(3)仍然可表現出Si化合物本身具有的透明性、耐熱性等特長。

本發明的含矽之硬化性組合物中，(A)成分與(B)成分的含量，考慮Si-H基與具有與Si-H基反應性的碳-碳雙鍵的比而適宜決定即可，Si-H基與具有與Si-H基反應性的碳-碳雙鍵的當量比為0.9~10為佳，特佳為1.0~5.0。以質量%而言，(A)成分的含量為1~99質量%為佳，特佳為10~90質量%。(B)成分的含量為1~99質量%為佳，特佳為10~90質量%。

以下說明本發明(C)成分之矽氫化催化劑。

(C)成分之矽氫化催化劑，可列舉鉑系催化劑，其為含有一種以上可促進矽氫化反應的鉑、鈮及銨之金屬的習知催化劑即可。該等作為矽氫化反應用催化劑所使用的鉑系催化劑，首先可列舉鉑-羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛基醛錯合物等鉑系催化劑，其次是不含鉑、而含有同為鉑系金屬鈮、銨等之化合物，該等可使用1種或並用2種以上。特別是從硬化性觀點考慮，含鉑的催化劑為佳，具體地說，鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)、鉑-羰基乙烯基甲基錯合物(Ossko催化劑)為佳。此外，

氯化三(三苯基膦)鉑(I)等之含有上述鉑系金屬的所謂Wilkinson催化劑，也包含於本發明的鉑系催化劑中。

本發明的含矽之硬化性組合物中，(C)成分的含量，從硬化性及保存穩定性觀點考慮，為5質量%以下為佳，較佳為0.0001~1.0質量%。若含量高於5質量%，則含矽之硬化性組合物有穩定性不足的傾向；若含量低於0.0001質量%，則有時無法得到充分的硬化性。

本發明的含矽硬化性組合物，除上述(A)~(C)成分以外，也可含有金屬氧化物微粉(稱為金屬氧化物微粒)作為可選成分。本發明可選成分之金屬氧化物粉末是指被稱作填充劑、礦物等的無機材料或該等的有機改性物。例如，可以是膠體二氧化矽、二氧化矽填充劑、矽膠、雲母或蒙脫土等礦物、氧化鋁或氧化鋅、氧化鈹等金屬氧化物等，也可以是該等經有機變性處理後的改性物。添加該等金屬氧化物微粉末可獲得適當之各物性。特佳例可列舉二氧化矽微粉。該等金屬氧化物微粒的粒徑，從耐熱性觀點考慮為100 μm 以下為佳，較佳為50 μm 以下。本發明的含矽之硬化性組合物中金屬氧化物微粉的含量，從耐熱性及處理性觀點考慮為90質量%以下為佳，較佳為50質量%以下。

本發明的含矽之硬化性組合物中亦可配合自由基捕獲劑作為可選成分。此時的自由基捕獲劑可為抗氧化劑、穩定劑等抗氧化性物質，例如，三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、二丁基羥基甲苯(BHT)、2,6-二-第三丁基對甲酚(DBPC)等。本發明的含矽之硬化性組合物

中，自由基捕獲劑的含量，從耐熱性、電氣特性、硬化性、力學特性、保存穩定性及處理性觀點考慮，為0.1~50質量%為佳，較佳為1~30質量%。

以下描述本發明之硬化物。

本發明的含矽之硬化性組合物可藉由加熱而硬化，而得到硬化物。該硬化反應可以在使用前才將本發明的含矽之硬化性組合物的成分混合之方法、預先全部混合在進行硬化反應時藉由加熱而硬化的方法等任一方法而進行。

硬化時的加熱溫度為35~350°C為佳，較佳為50~250°C。硬化時間為0.1~10小時為佳，較佳為0.05~6小時。藉由在該等硬化反應條件下進行硬化反應，可由本發明的含矽之硬化性組合物得到具有耐熱性、耐破裂性、耐鹼性、低介電常數、脫氣成分少等優異性能的硬化物。特別是，本發明的硬化物的電氣特性優異，其最佳比介電常數在2.5~3.2的範圍內。

本發明的含矽之硬化性組合物在室溫(25°C)有良好的流動性，處理性優異，此外關於其硬化物的性能，特別是耐熱性、耐破裂性優異。詳言之，適於得到硬化物的重量減少5質量%的溫度為400°C以上、較佳為500°C以上的硬化物。此外，適於得到較少發生破裂的硬化物。關於流動性，室溫(25°C)下以E型黏度計測定的黏度為1 Pa·S以下為佳，較佳為0.1 Pa·S。

本發明的含矽之硬化性組合物，藉由作為(C)成分之矽氫化催化劑(例如鉑系催化劑)的硬化反應催化劑的催化效

果，藉由(A)成分之Si-H基與(B)成分之含有與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵(例如Si-CH=CH₂基)的反應迅速進行硬化反應。進而，因為本發明的含矽之硬化性組合物均一旦透明，紫外線等光透過性良好，也有可能添加光反應催化劑進行光硬化。當然，可以進一步配合光反應性單體或樹脂，也可以是含矽之硬化性組合物中各成分的任一種以上含有光反應性基。進而可以得到耐候性、硬度、耐污染性、難燃性、耐濕性、阻氣性、可彎曲性、拉伸強度、電氣絕緣性、低介電常數性等力學特性、光學特性、電氣特性等優異的材料。

此外，本發明的含矽之硬化性組合物中在不損害實現本發明之目的性能的範圍內，也可以添加其他習知的各種樹脂、填充劑、添加劑作為上述之外的可選成分。進一步，可以使(A)成分、(B)成分及(C)成分的任一種或一種以上結合各種有機官能基，進一步賦予功能。此外，本發明的含矽之硬化性組合物或其硬化物也可作為基體，製作其中分散其他有用的化合物的高功能複合材料。

作為可選擇配加的各种樹脂，可列舉聚醯亞胺樹脂、聚乙二醇或聚丙二醇等聚醚樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯硫醚樹脂等。

作為可選擇配加的添加劑，可列舉紫外線吸收劑、防靜電劑、防氧化劑等。

作為可選擇配加的填充劑，可列舉氮化矽、氮化鋁、氮

GC-MS分析結果上述含矽之二乙烯基化合物的分子量 $M_w = 384$ ，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得乙烯基的含量為 4.99 mmol/g 。

GC-MS管柱：HEWLETT PACKARD 公司製 HP-1， $30 \text{ m} \times 300 \text{ mm}$

接著，加入100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、130份1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷、500份環己烷及0.0005份鉑-二乙烯四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)，攪拌下回流處理2小時。反應液在 70°C 減壓蒸餾除去溶劑，得到含矽之矽氫型預聚合物-2。

GPC分析結果含矽之矽氫型預聚合物-2的分子量 $M_w = 2500$ ，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得矽氫基含量為 4.9 mmol/g 。

[合成例3](A)成分之預聚合物-3的合成

加入100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、50份二乙烯基苯、70份乙酸1-甲氧基-2-丙醇酯及0.0001份鉑-羰基乙烯基甲基錯合物(Ossko催化劑)，攪拌下回流處理6小時。反應液在 50°C 減壓蒸餾除去溶劑，得到(A)成分之預聚合物-3。

GPC分析結果預聚合物-3的分子量 $M_w = 140000$ ，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得矽氫基(Si-H基)的含量為 5.2 mmol/g 。

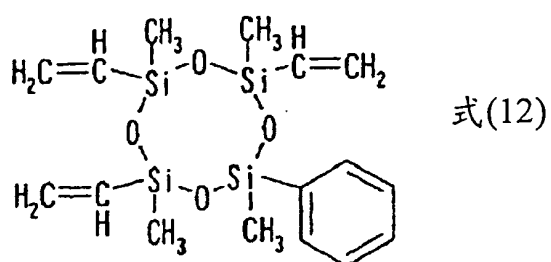
[合成例4](B)成分之環狀矽氧烷化合物-1的合成

加入300份1,4-二氧環己烷及300份鹽酸予以攪拌的混合液中，滴加210份甲基乙烯基二氯矽烷與90份苯基甲基二氯矽烷的混合物。持續回收水解反應產生的鹽酸、在室溫下反應30分鐘後， 70°C 下反應3小時。反應後，分離為2層的液層內，上層藉由真空泵減壓在 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 的條件下蒸餾精

製，得到如下式(12)所示的(B)成分之環狀矽氧烷化合物-1。

藉由GC-MS分析結果，環狀矽氧烷化合物-1中所含分子量 = 395的物質面積比為85%以上；FT-IR分析結果表明，環狀矽氧烷化合物-1中3200~3600 cm^{-1} 吸收區內歸屬於羥基的吸收消失了。此外， $^1\text{H-NMR}$ 分析結果確認乙烯基與苯基的莫耳比為3.3:1.0。

[化17]

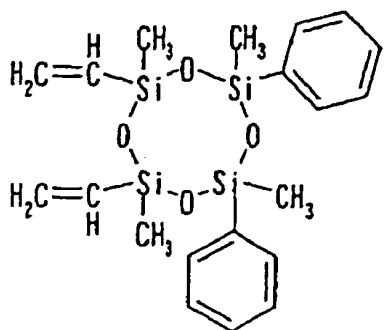


[合成例5] (B)成分之環狀矽氧烷化合物-2的合成

加入300份1,4-二氧環己烷及300份鹽酸予以攪拌的混合液中，滴加140份甲基乙烯基二氯矽烷與180份苯基甲基二氯矽烷的混合物。持續回收水解反應產生的鹽酸、在室溫下反應30分鐘後，70°C下反應3小時。反應後，分離為2層的液層內，上層藉由真空泵減壓在135~150°C的條件下蒸餾精製，得到如下式(13)所示的(B)成分之環狀矽氧烷化合物-2。

藉由GC-MS分析結果，環狀矽氧烷化合物-2中所含分子量 = 445的物質面積比為85%以上；FT-IR分析結果表明，環狀矽氧烷化合物-2中3200~3600 cm^{-1} 吸收區內歸屬於羥基的吸收消失了。此外， $^1\text{H-NMR}$ 分析結果確認乙烯基與苯基的莫耳比為1.2:1.0。

[化 18]



式(13)

[合成例 6] (B)成分之環狀矽氧烷化合物-3的合成

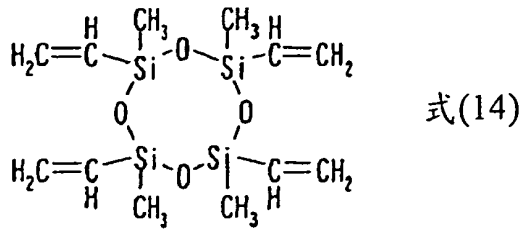
將 50 份合成例 4 中所得到的環狀矽氧烷化合物-1 與 50 份合成例 5 中所得到的環狀矽氧烷化合物-2 混合，得到 (B) 成分之環狀矽氧烷化合物-3。

[合成例 7] (B)成分之環狀矽氧烷化合物-4的合成

加入 300 份 1,4-二氧環己烷及 300 份鹽酸予以攪拌的混合液中，滴加 280 份甲基乙烯基二氯矽烷。持續回收水解反應產生的鹽酸、在室溫下反應 30 分鐘後，70℃ 下反應 3 小時。反應後，分離為 2 層的液層內，上層藉由真空泵減壓在 120℃ 以下的條件下蒸餾精製，得到如下式(14)所示的 (B) 成分之環狀矽氧烷化合物-4。

藉由 GC-MS 分析的結果，環狀矽氧烷化合物-4 的分子量 $M_w = 345$ ；FT-IR 分析結果表明，環狀矽氧烷化合物-4 中 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 吸收區內歸屬於羥基的吸收消失了。此外， $^1\text{H-NMR}$ 分析結果確認乙烯基的含量為 11.6 mmol/g 。

[化 19]



[實施例1]含矽之硬化性組合物-1

混合100份合成例1中所得到的(A)成分預聚合物-1、67份合成例4中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-1以及0.0001份(C)成分鉑-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-1。

所得到的含矽硬化性組合物-1以下述硬化方法硬化得到硬化物-1。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

<硬化方法>

1)用於硬化性確認及耐熱性試驗與脫氣試驗的試樣片的硬化方法

硬化性組合物均勻流入鐵氟龍(註冊商標)樹脂製的模具中，在調整至130°C的加熱板上預熱30分鐘後，進而在調整至200°C的加熱板上加熱1小時得到硬化物。

2)用於耐破裂性試驗及耐鹼性試驗的試樣片的硬化方法

將硬化性組合物旋轉塗布於洗淨乾燥的玻璃板上製成均勻的薄膜(SOG膜)，在調整至130°C的加熱板上預熱30分鐘後，進而在調整至200°C的加熱板上加熱1小時得到硬化物。

3)用於比介電常數試驗的試樣片用的硬化方法

將硬化性組合物均勻塗布於帶有透明電極的玻璃基板

上，在調整至130°C的加熱板上預熱30分鐘後，進而在調整至200°C的加熱板上加熱1小時得到硬化物。

[實施例2]含矽之硬化性組合物-2

混合100份合成例2中所得到的(A)成分預聚合物-2、62份合成例4中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-1以及0.0001份(C)成分鉍-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-2。

所得到的含矽硬化性組合物-2以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-2。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例3]含矽之硬化性組合物-3

混合100份合成例3中所得到的(A)成分預聚合物-3、66份合成例4中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-1以及0.0001份(C)成分鉍-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-3。

所得到的含矽硬化性組合物-3以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-3。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例4]含矽之硬化性組合物-4

混合100份合成例1中所得到的(A)成分預聚合物-1、110份合成例5中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-2以及0.0001份(C)成分鉍-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-4。

所得到的含矽硬化性組合物-4以與實施例1同樣的硬化

方法硬化得到硬化物-4。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例5]含矽之硬化性組合物-5

混合100份合成例1中所得到的(A)成分預聚合物-1、83.5份合成例6中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-3以及0.0001份(C)成分鉑-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-5。

所得到的含矽硬化性組合物-5以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-5。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例6]含矽之硬化性組合物-6

混合100份合成例1中所得到的(A)成分預聚合物-1、46份合成例7中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-4以及0.0005份(C)成分鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)，得到本發明之含矽硬化性組合物-6。

所得到的含矽硬化性組合物-6以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-6。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例7]含矽之硬化性組合物-7

混合100份合成例3中所得到的(A)成分預聚合物-3、108份合成例5中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-2以及0.0001份(C)成分鉑-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-7。

所得到的含矽硬化性組合物-7以與實施例1同樣的硬化

方法硬化得到硬化物-7。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例8]含矽之硬化性組合物-8

混合100份合成例3中所得到的(A)成分預聚合物-3、82份合成例6中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-3以及0.0001份(C)成分鉑-羰基乙烯基甲基錯合物，得到本發明之含矽硬化性組合物-8。

所得到的含矽硬化性組合物-8以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-8。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例9]含矽之硬化性組合物-9

混合100份合成例3中所得到的(A)成分預聚合物-3、45份合成例7中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-4以及0.0005份(C)成分鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)，得到本發明之含矽硬化性組合物-9。

所得到的含矽硬化性組合物-9以與實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物-9。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[實施例10]含矽之硬化性組合物-10

混合100份合成例1中所得到的(A)成分預聚合物-1、67份合成例4中所得到的(B)成分環狀矽氧烷化合物-1、0.0001份(C)成分鉑-羰基乙烯基甲基錯合物及19份任意成分二氧化矽微粉，得到本發明之含矽硬化性組合物-10。

所得到的含矽硬化性組合物-10以與實施例1同樣的硬化

方法硬化得到硬化物-10。硬化過程中沒有任何發煙，得到無色透明堅硬的硬化物。

[比較例1]

混合100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、205份1,4-雙(二甲基乙烯基矽烷基)苯及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt催化劑)，得到硬化性組合物比較品-1。所得到的硬化性組合物比較品-1以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-1。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例2]

混合100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、108份二乙烯基苯及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-2。所得到的硬化性組合物比較品-2以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-2。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例3]

混合100份合成例1中所得到的預聚合物-1、65份1,4-雙(二甲基乙烯基矽烷基)苯及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-3。所得到的硬化性組合物比較品-3以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-3。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例4]

混合100份合成例2中所得到的預聚合物-2、60份1,4-雙

(二甲基乙烯基矽烷基)苯及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-4。所得到的硬化性組合物比較品-4以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-4。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例5]

混合100份合成例3中所得到的預聚合物-3、64份1,4-雙(二甲基乙烯基矽烷基)苯及0.0005份鉑-羰基乙烯基甲基錯合物，得到硬化性組合物比較品-5。所得到的硬化性組合物比較品-5以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-5。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例6]

混合100份合成例3中所得到的預聚合物-3、34份二乙烯基苯及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-6。所得到的硬化性組合物比較品-6以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-6。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例7]

混合100份合成例3中所得到的預聚合物-3、43份異三聚氰酸三烯丙酯，得到硬化性組合物比較品-7。所得到的硬化性組合物比較品-7以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-7。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例8]

混合100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、211份合成例4中所得到的環狀矽氧烷化合物-1及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-8。所得到的硬化性組合物比較品-8以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-8。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[比較例9]

混合100份1,4-雙(二甲基矽烷基)苯、130份環狀矽氧烷化合物-1及0.0005份鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，得到硬化性組合物比較品-9。所得到的硬化性組合物比較品-9以實施例1同樣的硬化方法硬化得到硬化物比較品-9。硬化反應中產生白煙，認為有揮發成分逸出。

[耐熱性試驗]

實施例1~10中所得到的硬化物-1~10以及比較例1~9的硬化物比較品1~9以下述所示測試方法進行耐熱試驗。試驗結果如表1所示。1%減量溫度示於上段、5%減量溫度示於下段。結果表明本發明的硬化物1~10具有較高的耐熱溫度。與此相對，由於硬化物比較品1~9揮發性成分逸出，乙烯基與Si-H基的當量比失衡，預想僅有低耐熱溫度。

<耐熱試驗的測定方法>

以熱分析裝置(TG-DTA)測定各硬化物的1%減量溫度及5%減量溫度。

測定機器：Seiko Instruments (股)公司製SSC/5200。

測定條件：溫度範圍100~550°C，升溫速度10°C/分。

[耐破裂性試驗]

實施例1~10中所得到的硬化物-1~10以及比較例1~9的硬化物比較品1~9以下述所示測試方法進行耐破裂性試驗。試驗結果示於表1。

藉此表明本發明的硬化物-1~10具有高溫耐破裂性。

<耐破裂性試驗的測定方法>

將玻璃上的薄膜(SOG膜)硬化物放置於加熱板上的玻璃容器內，在氮氣流下加熱至350℃，保持1小時。仍然在氮氣環境下停止加熱、冷卻至室溫，目視觀察薄膜的表面。

若沒有裂紋判定為○，有裂紋的判定為×。

[耐鹼性試驗]

實施例1~10中所得到的玻璃板上的硬化物-1~10(SOG薄膜)以及比較例1~9的硬化物比較品1~9(SOG薄膜)以下述所示測試方法進行耐鹼性試驗。試驗結果示於表1。

藉此，表明本發明的硬化物-1~10具有耐鹼性。

<耐鹼性試驗的測定方法>

玻璃板上薄膜(SOG膜)硬化物浸漬於胺試驗液中。浸漬結束後以離子交換水洗淨試驗片、風乾，顯微鏡下判定裂紋的有無。

若沒有裂紋判定為○，有裂紋的判定為×。

胺試驗液：26%氫氧化四甲基銨水溶液

浸漬條件：80℃×1小時

[比介電常數試驗]

實施例1~10中所得到的在帶有透明電極的玻璃板上的硬

化物-1~10以及在同樣的帶有透明電極的玻璃板上的比較例1~9的硬化物比較品1~9以下述所示測試方法進行比介電常數試驗。試驗結果示於表1。1 kHz的介電常數示於上段、10 kHz的介電常數示於下段。

藉此，表明本發明的硬化物-1~10的比介電常數為2.7~2.9，為低介電常數化合物。

<比介電常數的測定方法>

塗布於帶有透明電極的玻璃基板上並硬化的各硬化物放置於真空蒸鍍裝置中，在 10^{-3} Pa以下的減壓下蒸鍍200 nm厚的高純度鋁，作為相對電極。從蒸鍍裝置中取出後，以橫河Hewlett-Packard公司製LCR測量計4262A測定1 kHz、10 kHz下的電荷量，由膜厚與鋁的面積算出比介電常數。

[脫氣量試驗]

實施例1~10中所得硬化物-1~10以及比較例1~9的硬化物比較品1~9以下述所示測試方法進行脫氣量試驗。試驗結果示於表1。

藉此確認本發明的硬化物-1~10的脫氣量少。與此相對，由於硬化物比較品1~9的揮發成分殘留多，脫氣量多。

<脫氣量試驗的測定方法>

使用與耐熱性測定相同的裝置(TG/DTA)，將各硬化物在350°C下連續運行1小時檢視質量變化情況。質量的減少部分認為與脫氣量相當。單位：質量%，測定機器：Seiko Instruments (股)公司製SSC/5200。

[表 1]

	耐熱性試驗(°C)	耐破裂性試驗	耐鹼性試驗	比介電常數試驗	脫氣量試驗 wt%
實施例1 硬化物-1	512 542	○	○	2.7 2.7	0.1>
實施例2 硬化物-2	420 546	○	○	2.8 2.8	0.1
實施例3 硬化物-3	502 546	○	○	2.9 2.9	0.1>
實施例4 硬化物-4	443 528	○	○	2.8 2.8	0.1>
實施例5 硬化物-5	464 524	○	○	2.7 2.7	0.2
實施例6 硬化物-6	420 510	○	○	2.7 2.7	0.1
實施例7 硬化物-7	498 532	○	○	2.9 2.9	0.1>
實施例8 硬化物-8	470 525	○	○	2.8 2.8	0.1>
實施例9 硬化物-9	422 513	○	○	2.8 2.8	0.2
實施例10 硬化物-10	520 551	○	○	2.7 2.7	0.1>
比較例1 比較品-1	438 491	×	×	2.8 2.8	1.1
比較例2 比較品-2	270 330	×	×	2.9 2.9	6.1
比較例3 比較品-3	351 454	×	×	2.8 2.8	2.1
比較例4 比較品-4	348 450	×	×	2.8 2.8	3.2
比較例5 比較品-5	350 455	×	×	2.9 2.9	2.0
比較例6 比較品-6	298 340	×	×	3.0 3.0	6.5
比較例7 比較品-7	395 440	×	○	3.0 3.0	1.7
比較例8 比較品-8	440 490	×	×	2.8 2.8	1.1
比較例9 比較品-9	275 338	○	○	2.9 2.9	6.3

表 1 中的數值及符號表示的意義如下：

耐熱性試驗：上段 = 1%減量溫度、下段 = 5%減量溫度

耐破裂性試驗：○無破裂發生，×有破裂發生

耐鹼性試驗：○無破裂發生，×有破裂發生

比介電常數：上段 = 1 kHz下的比介電常數、上段 = 10 kHz下的比介電常數

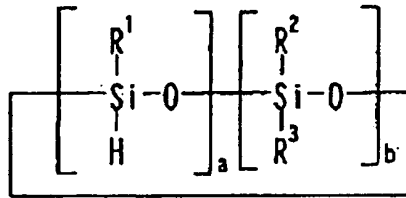
脫氣量試驗：單位 = 質量%

產業上利用可行性

本發明的含矽之硬化性組合物儲存穩定性、透明性、操作性、硬化性等優異，進一步其硬化物的耐熱性、耐鹼性、光學特性、電氣特性、低脫氣性等各物性優異，可作為硬化性組合物使用。此外，也可用於電氣電子材料領域中顯示材料、光材料、記錄材料、半導體等的封裝材料、高壓絕緣材料；為絕緣、防振、防水、防濕之目的，藉由旋轉塗布、灌注、浸漬等成膜方法製作塑膠部件的試作模型、塗料、層間絕緣膜、絕緣用包裝、熱縮橡膠管、O型環、顯示裝置用封裝劑、保護劑、光波導、光纖維保護材料、光學透鏡、光學機器用粘接劑、高耐熱性粘接劑、高放熱性材料、高耐熱封裝材料、太陽能電池、燃料電池用構材、電池用固體電解質、絕緣用包覆材料、影印機用感光鼓、氣體分離膜。此外，在土木、建材領域可作為混凝土保護材料、內襯、土壤注入劑、密封劑、蓄冷熱劑、玻璃塗膜等。進一步在醫療用材料領域可應用於導管、封裝材料、塗布材料、滅菌處理裝置用封裝材料、隱形眼鏡、氧富集化膜等。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種含矽之硬化性組合物，包含(A)成分：從下述(α)成分及(β)成分中各自選出的1種或1種以上成分經矽氫化反應所得到的1分子中含2個以上Si-H基的預聚合物(A)；(B)成分：1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物(B)；以及(C)成分：矽氫化催化劑(C)。其中，(α)成分是如下述式(1)所示的1分子中含2個以上Si-H基的環狀矽氧烷化合物：



式(1)

[式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其可以相同也可不同。a表示2~10的整數，b表示0~8的整數， $a+b \geq 2$];

(β)成分是1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物。

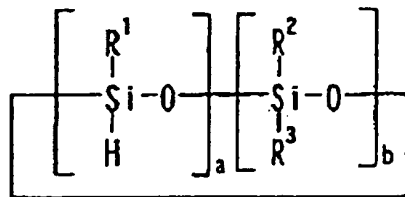
六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



公告本

發明專利說明書

中華民國九十五年八月一日

1-8839

中文說明書替換頁(95年X月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：095105984

※ 申請日期：95.2.22

※IPC 分類：C08L;C08K ; H01L

一、發明名稱：(中文/英文)

83/05 5/00 23/28
(2006.01) (2006.01) (2006.01)

含矽之硬化性組合物及其硬化物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商艾迪科股份有限公司

ADEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中島 宏元

NAKAJIMA, HIROYUKI

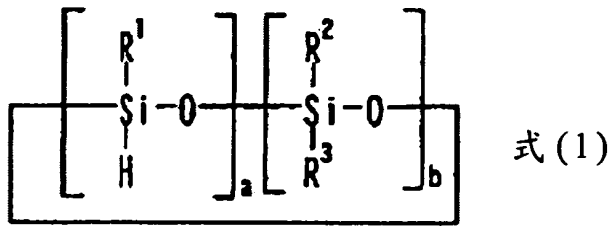
住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號

2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME, ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN



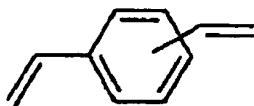
式(1)

[式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同。 a 表示2~10的整數， b 表示0~8的整數， $a+b \geq 2$]。

(β)成分是如下式(2)或(4)所示的1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物。

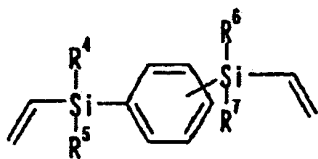
此外，本發明提供一種如上所述的含矽之硬化性組合物，其中上述(β)成分是如下述式(2)~(4)中任一所示的1分子中含有2個與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物。

[化2]



式(2)

[化3]



式(3)

[式(3)中， R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可相同也可不同]。

[化4]

化硼、碳化矽等陶瓷，也可以是該等經有機變性處理後的改性物質。

實施例

以下藉由實施例進一步說明本發明，然而本發明並不受該等實施例限制。此外，實施例中的"份"或"%"以質量為基準。下述實施例1、4、5、6及10為參考例。

[合成例1] (A)成分之預聚合物-1的合成

加入100份1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、100份1,4-雙(二甲基乙烯基矽烷基)苯、60份甲苯及0.0005份鉑-羰基乙烯基甲基錯合物(Ossko催化劑)，攪拌下回流處理5小時。反應液在70°C減壓蒸餾除去溶劑，得到(A)成分之預聚合物-1。

GPC分析結果預聚合物-1的分子量 $M_w=3000$ ，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得氫矽基(Si-H基)的含量為5.3 mmol/g。

[合成例2] (A)成分之預聚合物-2的合成

[前驅體] 1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷的合成

首先，合成1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷作為預聚合物-2的前驅體。即，100份二苯基矽烷二醇分散於450份甲苯中，加入120份吡啶並攪拌。50°C下，於該懸濁液中加入170份乙烯基二甲基矽烷，反應2小時，加入離子交換水、終止反應。

從該反應液中除去水層留下溶劑，得到含矽之二乙烯基化合物(1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷)。

十、申請專利範圍：

1. 一種含矽之硬化性組合物，包含：

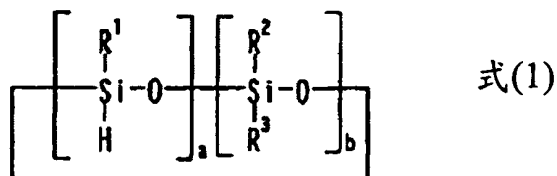
(A)成分：從下述(α)成分及(β)成分中各自選出的1種或1種以上成分經矽氫化反應所得到的1分子中含2個以上Si-H基的預聚合物(A)；

(B)成分：1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物(B)；以及

(C)成分：矽氫化催化劑(C)，

其中(α)成分是如下式(1)所示的1分子中含2個以上Si-H基的環狀矽氧烷化合物：

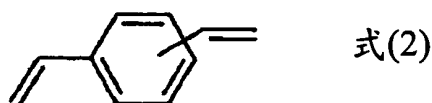
[化1]



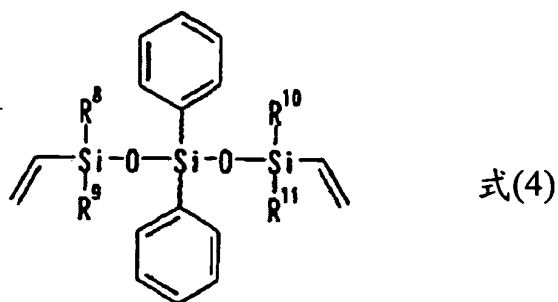
[式(1)中，R¹、R²及R³分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可以相同也可不同；a表示2~10的整數，b表示0~8的整數，a+b≥2]；

(β)成分是如下式(2)或(4)所示的1分子中含2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的化合物：

[化2]



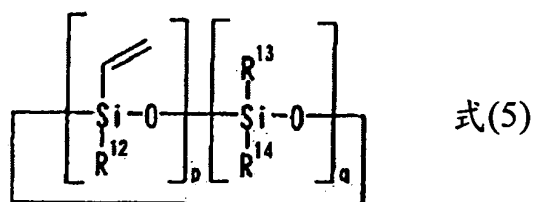
[化3]



[式(4)中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可相同也可不同]。

2. 如請求項1之含矽之硬化性組合物，其中上述(B)成分為下式(5)所示的1分子中含有2個以上與Si-H基有反應性的碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷化合物：

[化4]



[式(5)中， R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 分別表示碳數1~6的烷基或苯基，其彼此可相同也可不同； p 表示2~10的整數， q 表示0~8的整數， $p+q \geq 2$]。

3. 一種硬化物，其係由如請求項1或2之含矽之硬化性組合物硬化而得者。