



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202409730 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112123160 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 20 日
(51)Int. Cl. : G03F7/027 (2006.01) G03F7/031 (2006.01)
G03F7/032 (2006.01) G03F7/038 (2006.01)
(30)優先權：2022/07/28 日本 2022-120760
(71)申請人：日商日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：前田涼平 MAEDA, RYOHEI (JP)；前田順啓 MAEDA, NOBUHIRO (JP)；中村潤
一 NAKAMURA, JUN-ICHI (JP)
(74)代理人：閻啓泰；林景郁
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱
組成物及其硬化物

(57)摘要

本發明提供一種組成物，該組成物能夠形成介電常數低且耐熱性及伸長度優異之硬化物。本發明係一種組成物，其特徵在於：含有含胺基之聚矽氧烷（A）、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元（U）的聚合物（B）。

無



【發明摘要】

【中文發明名稱】 組成物及其硬化物

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種組成物，該組成物能夠形成介電常數低且耐熱性及伸長度優異之硬化物。本發明係一種組成物，其特徵在於：含有含胺基之聚矽氧烷(A)、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)的聚合物(B)。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 組成物及其硬化物

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種組成物及其硬化物。更詳細而言，係關於一種含有含胺基之聚矽氧烷及特定之聚合物之組成物、及使該組成物硬化而成之硬化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，於行動電話等通訊機器、伺服器等網路相關、電腦等電子機器等電氣/電子裝置中，高頻化不斷發展，而要求使用於該等電氣/電子裝置之材料能夠因應高頻化。其中，對於使用於該等電氣/電子裝置之絕緣膜，就降低傳輸損耗之觀點，係使用介電常數低之材料，但隨著近年來之高頻化，而要求介電常數更低之材料。

【0003】 進而，絕緣膜於電氣/電子裝置之製造過程或使用時需具有耐熱性。於需求正在急速擴大之軟性顯示器等軟性裝置中，對於絕緣膜，亦要求針對拉伸或彎曲等變形之強度例如伸長度大之材料。以往，作為此種電氣/電子裝置用絕緣膜材料，提出有聚醯亞胺系材料等（例如專利文獻1、2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2015-130281號公報

專利文獻2：日本特開2008-195966號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0005】 然而，於專利文獻1，作為於多層絕緣電線中被覆導體之積層聚醯亞胺膜，於實施例僅揭示在測定頻率1 MHz之介電常數為3.5左右者、最低之例中為3.45者。於專利文獻2，於第3表等揭示了由使用特定之聚醯亞胺樹脂之熱硬化性聚醯亞胺樹脂組成物所構成之硬化塗膜之物性，雖揭示了玻璃轉移溫度（T_g），但作為耐熱性，難謂足夠。如此，尚未發現能夠因應電氣/電子裝置之高頻化、軟性化之絕緣膜所要求之耐熱性、高頻區域中之介電常數及伸長度中之任一者均令人滿意之材料。

【0006】 本發明係鑒於上述課題而完成者，其目的在於提供一種組成物，該組成物能夠形成介電常數低且耐熱性及伸長度優異之硬化物。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明人為了達成上述目的進行各種研究，而思及本發明。即，本發明之目的藉由下述[1]至[4]來達成。

[1]一種組成物，其特徵在於：含有含胺基之聚矽氧烷（A）、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元（U）的聚合物（B）。

[2]如上述[1]所記載之組成物，其進而含有無機粒子。

[3]一種硬化物，其係使如上述[1]或[2]所記載之組成物硬化而成。

[4]如上述[3]所記載之硬化物，其中，上述硬化物為絕緣膜。

[發明之效果]

【0008】 本發明之組成物由於含有含胺基之聚矽氧烷（A）、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元（U）的聚合物（B），故而能夠形成介電常數低且耐熱性及伸長度優異之硬化物。因此，本發明之組成物可較佳地用於以使用高頻率之電氣/電子裝置為代表之各種技術領域中之絕緣膜材料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 以下，詳細地對本發明進行說明。

再者，將以下所記載之本發明之各較佳形態組合2個以上而成者亦為本發明之較佳形態。又，於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」意指「丙烯酸酯」或「甲基丙烯酸酯」，「(甲基)丙烯酸 ((meth)acryl)」意指「丙烯酸」或「甲基丙烯酸」，「(甲基)丙烯醯基」意指「丙烯醯基」或「甲基丙烯醯基」。又，有時亦將(甲基)丙烯酸酯 ((meth)acrylate) 稱為(甲基)丙烯酸酯 ((meth)acrylic acid ester)。

【0010】 [本發明之組成物]

本發明之組成物之特徵在於：含有含胺基之聚矽氧烷 (A)、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元 (U) 的聚合物 (B)。

認為本發明之組成物能夠形成介電常數低且耐熱性及伸長度優異之硬化物之原因在於，兼具極化少之結構與來自矽氧烷之柔軟性。

【0011】 <含胺基之聚矽氧烷 (A)>

本發明之組成物中之含胺基之聚矽氧烷 (A) 意指主鏈具有聚矽氧烷骨架，且於構成該聚矽氧烷骨架之矽原子中之至少一個矽原子鍵結有含胺基之基而成之聚合物。

聚矽氧烷骨架可為直鏈狀、支鏈狀等鏈狀結構，亦可為環狀結構。其中，較佳為鏈狀結構，更佳為直鏈狀結構。

【0012】 含胺基之基只要為含有胺基之有機基，則並無特別限制。含胺基之基較佳為胺基經由二價有機基鍵結於構成聚矽氧烷骨架之矽原子。作為含胺

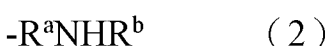
基之基，較佳為含有胺基作為取代基之烴基。作為上述烴基，較佳為烷基、芳基、芳烷基，更佳為烷基。

含胺基之基中之胺基可為一級胺基、二級胺基、三級胺基中之任一者。含胺基之基包含該等中之一種或兩種以上。於胺基中，較佳為一級胺基、二級胺基，更佳為一級胺基。

【0013】 含胺基之基例如較佳為選自由下述通式（1）所表示之含胺基之基、下述通式（2）所表示之含胺基之基、及下述通式（3）所表示之含胺基之基所組成之群中之至少一種。



（於通式（1）中， R^a 係二價烴基或 $-R-O-R-$ 所表示之基，2個 R 相同或不同，表示二價烴基）



（於通式（2）中， R^a 係二價烴基或 $-R-O-R-$ 所表示之基，2個 R 相同或不同，表示二價烴基。 R^b 係一價烴基或 $-R-O-R'$ 所表示之基， R 表示二價烴基， R' 表示一價烴基）



（於通式（3）中， R^a 及 R^c 相同或不同，為二價烴基或 $-R-O-R-$ 所表示之基，2個 R 相同或不同，表示二價烴基）

【0014】 於上述通式（1）～（3）中，作為 R^a 、 R^c 、 R 所表示之二價烴基，可舉：伸烷基、伸芳基、伸芳烷基等。其中，較佳為伸烷基，更佳為碳數1～18之伸烷基，進而較佳為碳數1～8之伸烷基，進而更佳為碳數1～6之伸烷基。

【0015】 於上述通式（2）中，作為 R^b 、 R' 所表示之一價烴基，可舉：烷基、芳基、芳烷基等。其中，較佳為烷基，更佳為碳數1～18之烷基，進而較佳為碳數1～8之烷基，進而更佳為碳數1～6之烷基。

【0016】 於上述通式(1)～(3)中， R^a 、 R^c 、 R 所表示之二價烴基、及 R^b 、 R' 所表示之一價烴基可分別具有取代基。取代基並無特別限制，例如較佳可舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；羥基、巰基等親水性基。

【0017】 上述含胺基之聚矽氧烷(A)中之含胺基之基之鍵結位置並無特別限制。含胺基之基可鍵結於聚矽氧烷骨架之末端之矽原子，亦可鍵結於除末端以外之矽原子，還可鍵結於末端之矽原子及除末端以外之矽原子。作為較佳之一形態，可舉：於聚矽氧烷骨架之至少一末端之矽原子鍵結有含胺基之基之形態(1)。於聚矽氧烷骨架為直鏈狀結構之情形時，於兩末端之各矽原子均鍵結有含胺基之基之形態係特佳之形態。作為較佳之另一形態，可舉：於聚矽氧烷骨架之除末端以外之矽原子之一部分或全部鍵結有含胺基之基之形態(2)，即含胺基之基以所謂聚矽氧烷骨架中之側鏈之形式進行鍵結之形態。作為上述形態(1)或(2)之形態中之更佳之形態，亦可舉：於聚矽氧烷骨架中之至少一末端之矽原子鍵結有含胺基之基，且於聚矽氧烷骨架之除末端以外之矽原子之一部分或全部鍵結有含胺基之基之形態。

【0018】 上述含胺基之聚矽氧烷(A)中之胺基之含量並無特別限制，就由本發明之組成物所獲得之硬化物之機械強度之觀點，胺基當量較佳為300～20000 g/mol。更佳為500～10000 g/mol，進而較佳為1000～5000 g/mol。上述胺基當量可採用藉由依據JIS K 2501:2003JIS K 7237所記載之方法之測定方法所獲得之值。具體而言，上述胺基當量可藉由下述方法求出，較佳為採用藉由下述方法所獲得之值。

【0019】 (胺基當量之測定方法)

將作為試樣之上述含胺基之聚矽氧烷(A)溶解於鄰硝基甲苯及乙酸之混合溶劑($v/v=9/2$)中，使用玻璃電極及參考電極，藉由0.1 mol/l過氯酸乙酸溶液進行滴定。將電位差計或pH計之讀數與和其對應之0.1 mol/l過氯酸乙酸溶液之滴定

量之關係進行繪圖，將滴定曲線上所獲得之反曲點設為終點。根據消耗之0.1 mol/l過氯酸乙酸溶液之量計算總胺值。根據總胺值計算每單位質量之胺基之莫耳數，取其倒數，藉此可求出胺基當量。

【0020】 上述含胺基之聚矽氧烷（A）之重量平均分子量並無特別限制，就於溶劑中之溶解性之觀點，較佳為100～1000000，更佳為500～500000，進而較佳為1000～100000。

上述重量平均分子量可藉由GPC（凝膠滲透層析）法進行測定，即藉由以聚苯乙烯作為標準物質，以1 mM三乙胺-四氫呋喃溶液作為溶析液，使用高效GPC裝置HLC-8320GPC（東曹公司製造），使用TSKgel Super HZ4000及TSKgel Super HZ2000（東曹公司製造）作為管柱之GPC（凝膠滲透層析）法進行測定。

【0021】 於上述含胺基之聚矽氧烷（A）中，較佳於構成聚矽氧烷骨架之矽原子之一部分或全部鍵結有除構成矽氧烷鍵之氧原子及含胺基之基以外之原子或官能基。於上述原子或官能基中，較佳為官能基。作為上述原子，可舉：氫原子、鹵素原子，較佳為鹵素原子。作為上述官能基，可舉：羥基、有機基。作為上述有機基，可舉：烴基、烷氧基，該等亦可具有取代基。作為上述烴基，較佳為烷基、芳基、芳烷基，更佳為烷基、芳基，進而較佳為甲基、苯基，特佳為甲基。

上述有機基之碳數較佳為1～12，更佳為1～6，進而較佳為1～4。

【0022】 於上述含胺基之聚矽氧烷（A）中，較佳於構成聚矽氧烷骨架之矽原子中之所有矽原子均鍵結有上述原子或官能基。較佳於構成聚矽氧烷骨架之矽原子中除含胺基之基所鍵結之矽原子以外之所有矽原子各者，鍵結有合計數量為2個或3個之除上述含胺基之基以外之原子或官能基。鍵結於構成聚矽氧烷骨架之矽原子之上述原子或官能基可相同亦可不同。

【0023】 於上述含胺基之聚矽氧烷（A）中，聚矽氧烷骨架之特佳之形態

係於構成聚矽氧烷骨架之各矽原子鍵結有2個甲基之結構（其中，於末端之矽原子鍵結有2個或3個甲基之結構）之二甲基聚矽氧烷骨架。

【0024】 作為上述含胺基之聚矽氧烷（A）之特佳之形態，係具有上述二甲基聚矽氧烷骨架，且於該骨架之兩末端鍵結含胺基之基而成之形態。

【0025】 上述含胺基之聚矽氧烷（A）之製法並無特別限制，可藉由以往公知之方法進行製造。例如，於含水醇中，在酸觸媒存在下，使具有含胺基之基之烷氧基矽烷化合物進行水解、縮合，藉此可獲得含胺基之聚矽氧烷（A）。亦可僅使具有含胺基之基之烷氧基矽烷化合物中之一種或兩種以上進行水解、縮合，但較佳使具有含胺基之基之烷氧基矽烷化合物中之一種或兩種以上、以及除具有含胺基之基之烷氧基矽烷化合物以外之烷氧基矽烷化合物（以下，亦稱為其他烷氧基矽烷化合物）中之一種或兩種以上進行共水解、縮合。

【0026】 作為上述具有含胺基之基之烷氧基矽烷化合物，例如可舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、(N-苯基胺基)甲基三甲氧基矽烷、二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷化合物；3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等二烷氧基矽烷化合物等。其中，較佳為二烷氧基矽烷化合物。

【0027】 上述其他烷氧基矽烷化合物並無特別限制，可舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等四烷氧基矽烷化合物；甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苄基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等三烷氧基矽烷化合物；二甲基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、環己基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、(3-巰基丙基)甲基二甲氧基矽烷、

二苯基二甲氧基矽烷等二烷氧基矽烷化合物等。其中，較佳為二烷氧基矽烷化合物，更佳為烴基鍵結於矽原子而成之二烷氧基矽烷化合物。

【0028】 作為使用於本發明之組成物之含胺基之聚矽氧烷(A)，可使用市售品。其中，較佳為作為胺基改質矽酮所周知之市售品。作為較佳之市售品，例如可舉：KF-8008、KF-8010、KF-8012、X-22-161A、X-22-161B、X-22-1660B-3、X-22-9409、KF-864、KF-865、KF-868、KF-859、KF-860、KF-880、KF-393、KF-8004、KF-8002、KF-8005、KF-867、KF-8021、KF-869、KF-861（以上為信越化學工業公司製造）、DOWSIL BY 16-853U、DOWSIL BY 16-871、DOWSIL BY 16-879B、DOWSIL BY 16-892（以上為陶氏東麗公司製造）等。

【0029】 <具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)的聚合物(B)>

於本說明書中，有時亦將來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)簡稱為「結構單元(U)」，將具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)的聚合物(B)簡稱為「聚合物(B)」。

【0030】 上述聚合物(B)具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)作為結構單元。上述不飽和脂肪族二羧酸並無特別限制，例如較佳可舉：馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、2-戊烯二酸、亞甲基琥珀酸、2,4-己二烯二酸、乙炔二羧酸等碳數4~6之不飽和脂肪族二羧酸。其中，更佳為馬來酸。可使用該等中之一種或兩種以上。

【0031】 上述不飽和脂肪族二羧酸單酯並無特別限制，例如可舉：上述不飽和脂肪族二羧酸之單烷基酯、單芳基酯等。該等例如可藉由不飽和脂肪族二羧酸、不飽和脂肪族二羧酸酐與醇、酚等含烴基之化合物之反應來獲得。其中，較佳為單烷基酯。進而，該單烷基酯中之烷基較佳為碳數1~18之烷基，更佳為碳數1~12之烷基，進而較佳為碳數1~8之烷基，特佳為碳數1~6之烷基。

【0032】 作為上述聚合物(B)，較佳為具有複數個上述結構單元(U)作為結構單元之聚合物，又，亦較佳為具有上述結構單元(U)作為重複單元之聚合物。上述聚合物(B)更佳為具有複數個上述結構單元(U)作為重複單元之聚合物。

【0033】 上述聚合物(B)可為僅具有結構單元(U)作為結構單元之聚合物，較佳為進而具有其他結構單元。其他結構單元並無特別限制，較佳為來自具有乙烯性不飽和雙鍵之聚合性單體之結構單元，其中，更佳為來自不飽和脂肪族二羧酸之結構單元、來自不飽和脂肪族二羧酸酐之結構單元、來自苯乙烯系單體之結構單元、來自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元。上述聚合物(B)較佳為具有該等中之一種或兩種以上作為其他結構單元。

【0034】 作為上述不飽和脂肪族二羧酸，如上所述，較佳可舉碳數4~6之不飽和脂肪族二羧酸，其中，更佳為馬來酸，較佳包含該等中之一種或兩種以上。

作為上述不飽和脂肪族二羧酸酐，較佳可舉上述較佳之不飽和脂肪族二羧酸之酐，較佳包含該等中之一種或兩種以上。

【0035】 上述苯乙烯系單體並無特別限制，例如可舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、第三甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、2-苯乙基乙基三甲氧基矽烷等，較佳包含該等中之一種或兩種以上。苯乙烯系單體可為於苯環上存在甲基、第三丁基等烷基、硝基、腈基、烷氧基、醯基、磺基、羥基、鹵素原子等官能基者。作為上述苯乙烯系單體，亦可使用多官能苯乙烯系單體。作為多官能苯乙烯系單體，較佳可舉二乙烯苯。作為上述苯乙烯系單體，特佳為苯乙烯。

【0036】 上述(甲基)丙烯酸系單體並無特別限制，可舉：以往公知之(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯腈等，較佳包含該等中之一種或兩種以上。作為(甲基)丙烯酸酯，亦可使用多官能(甲基)丙烯酸酯。作為

上述(甲基)丙烯酸系單體，較佳為(甲基)丙烯酸。

【0037】 上述聚合物(B)中，作為上述其他結構單元，較佳具有來自苯乙烯系單體之結構單元，特佳具有來自苯乙烯之結構單元。藉由具有來自苯乙烯系單體之結構單元，有可抑制硬化時之硬化收縮之傾向。

【0038】 如上所述，上述聚合物(B)較佳為具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元(U)以及其他結構單元作為結構單元的聚合物，更佳為具有該結構單元(U)以及來自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元及/或來自苯乙烯系單體之結構單元的聚合物，進而較佳為具有該結構單元(U)以及來自苯乙烯系單體之結構單元的聚合物，特佳為具有該結構單元(U)以及來自苯乙烯之結構單元的聚合物。

【0039】 上述聚合物(B)中之上述結構單元(U)之含量相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為20質量份以上100質量份以下。就機械強度之觀點，下限值更佳為25質量份以上，進而較佳為30質量份以上。就抑制硬化收縮之觀點，上限值更佳為80質量份以下，進而較佳為70質量份以下。即，上述結構單元(U)之含量相對於聚合物(B)之全部結構單元100質量份，較佳為20～100質量份、25～80質量份、30～70質量份。

【0040】 上述聚合物(B)中之結構單元(U)與上述其他結構單元之比例並無特別限制，結構單元(U)相對於上述其他結構單元100質量份之比例較佳為20質量份以上500質量份以下。就機械強度之觀點，下限值更佳為25質量份以上，進而較佳為30質量份以上。就抑制硬化收縮之觀點，上限值更佳為400質量份以下，進而較佳為300質量份以下。即，結構單元(U)相對於上述其他結構單元100質量份之比例較佳為20～500質量份，更佳為25～400質量份，進而較佳為30～300質量份。

【0041】 上述聚合物(B)中之上述來自苯乙烯系單體之結構單元之含量

相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為0～80質量份，更佳為20～75質量份，進而較佳為30～70質量份。

【0042】 上述聚合物（B）中之上述來自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元之含量相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為0～80質量份，更佳為20～75質量份，進而較佳為30～70質量份。

【0043】 上述聚合物（B）中之上述來自不飽和脂肪族二羧酸之結構單元之含量相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為0～80質量份，更佳為20～75質量份，進而較佳為30～70質量份。

【0044】 上述聚合物（B）中之上述來自不飽和脂肪族二羧酸酐之結構單元之含量相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為0～90質量份，更佳為20～85質量份，進而較佳為30～80質量份。

【0045】 又，上述聚合物（B）亦可進而具有除上述結構單元（U）、來自不飽和脂肪族二羧酸之結構單元、來自不飽和脂肪族二羧酸酐之結構單元、來自苯乙烯系單體之結構單元、及來自(甲基)丙烯酸系單體之結構單元以外之其他結構單元。

於上述聚合物（B）進而具有其他結構單元之情形時，其含量相對於構成聚合物之全部結構單元100質量份，較佳為10質量份以下，更佳為7質量份以下，進而較佳為5質量份以下。

【0046】 上述來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元（U）具有羧基（COOH）及/或羧酸鹽（COOM），較佳具有羧基。換言之，於聚合物（B）所含之結構單元（U）中，不飽和脂肪族二羧酸之未被酯化之羧基為羧基或其鹽，較佳為羧基。上述聚合物（B）較佳含有具有羧基之結構單元（U）作為結構單元（U）。聚合物（B）中之具有羧基之結構單元（U）的比例並無特別限制，以相對於聚合物（B）中所含之結構單元（U）總量100莫耳之比例計，較佳為50莫耳

以上，更佳為80莫耳以上，特佳為100莫耳。

【0047】 上述聚合物(B)之羧基當量並無特別限制，較佳為100~500 g/mol。就機械強度之觀點，下限值更佳為125 g/mol以上，進而較佳為150 g/mol以上。就抑制硬化收縮之觀點，上限值更佳為450 g/mol以下，進而較佳為400 g/mol以下。

即，上述聚合物(B)之羧基當量更佳為125~450 g/mol，進而較佳為150~400 g/mol。

上述羧基當量可採用藉由依據JIS K 2501:2003所記載之方法之測定方法所獲得之值。具體而言，上述羧基當量可藉由下述方法求出，較佳採用藉由下述方法所得之值。

【0048】 (羧基當量之測定方法)

準確地稱量欲測定酸值之試樣量，溶解於滴定溶劑中，將玻璃電極及參考電極浸漬於其中，藉由0.1 mol/L之2-丙醇性氫氧化鉀標準溶液進行滴定。將電位差計或pH計之讀數與其對應之2-丙醇性氫氧化鉀標準溶液之滴定量之關係進行繪圖，將滴定曲線上所獲得之反曲點設為終點。根據消耗之0.1 mol/L之2-丙醇性氫氧化鉀標準溶液之量計算總酸值。根據總酸值計算每單位質量之羧基之莫耳數，取其倒數，藉此可求出羧基當量。

【0049】 上述聚合物(B)之分子量並無特別限制，就機械強度及溶劑溶解性之觀點，重量平均分子量較佳為3000~120000。就機械強度之觀點，重量平均分子量之下限值更佳為4000以上，進而較佳為5000以上；就溶劑溶解性之觀點，上限值更佳為100000以下，進而較佳為80000以下。即，上述聚合物(B)之重量平均分子量更佳為4000~100000，進而較佳為5000~80000。

上述重量平均分子量可藉由GPC(凝膠滲透層析)法進行測定，即可藉由以聚苯乙烯作為標準物質，以四氫呋喃作為溶析液，使用高效GPC裝置HLC-

8320GPC（東曹公司製造），使用TSKgel Super HZ-N（東曹公司製造）作為管柱之GPC（凝膠滲透層析）法進行測定。

【0050】 上述聚合物（B）之製造方法並無特別限制，可藉由溶液聚合、乳化聚合、懸浮聚合等以往公知之聚合方法進行製造。其中，較佳為使用溶液聚合之方法。

例如，於二噁烷等醚類、甲苯等烴類、丙酮等酮類等單一或混合溶劑中，使用自由基聚合起始劑，使至少含有不飽和脂肪族二羧酸單酯之單體組成物進行自由基聚合反應，藉此可獲得具有結構單元（U）之聚合物（B）。

【0051】 上述單體組成物可為僅由一種或兩種以上之不飽和脂肪族二羧酸單酯構成者，亦可為進而含有不飽和脂肪族二羧酸酐、不飽和脂肪族二羧酸、(甲基)丙烯酸系單體、苯乙烯系單體等成為上述其他結構單元之原料之單體者。

【0052】 於上述聚合方法中，使用至少含有不飽和脂肪族二羧酸酐之單體組成物代替至少含有不飽和脂肪族二羧酸單酯之單體組成物，與上述同樣地操作，進行自由基聚合反應，藉此獲得具有來自不飽和脂肪族二羧酸酐之結構單元的聚合物（b）後，進行酯化反應以使該結構單元之一部分或全部成為結構單元（U），藉此可獲得聚合物（B）。此情形時之單體組成物可僅由一種或兩種以上之不飽和脂肪族二羧酸酐構成，亦可為進而含有(甲基)丙烯酸系單體、苯乙烯系單體等成為上述其他結構單元之原料的單體者。又，作為上述酯化反應，例如可舉：使聚合物（b）與醇、酚等含有羥基之化合物反應之方法。

【0053】 又，於上述方法中，使用至少含有不飽和脂肪族二羧酸之單體組成物代替至少含有不飽和脂肪族二羧酸酐之單體組成物，與上述同樣地操作，進行自由基聚合反應，藉此獲得具有來自不飽和脂肪族二羧酸之結構單元的聚合物（b）後，進行酯化反應以使該結構單元之一部分或全部成為結構單元（U），藉此亦可獲得聚合物（B）。

【0054】 作為使用於本發明之組成物之聚合物（B），亦可直接使用市售品，或者使用市售品之酸酐進行酯化而成者。

例如，作為聚合物（B）之市售品，可舉：Arastar 700（以上，荒川化學工業公司製造）、XIRAN1440、XIRAN2625、XIRAN17352、XIRAN3840（以上，POLYSCOPE公司製造）等，可較佳地使用該等中之一種或兩種以上。

【0055】 又，作為含有來自不飽和脂肪族二羧酸之酸酐之結構單元的聚合物之市售品，可舉：XIRAN1000、XIRAN2000、XIRAN2500、XIRAN3000、XIRAN3500、XIRAN3600、XIRAN4000、XIRAN6000、XIRAN9000、EF10、EF30、EF40、EF41、EF61、EF80（以上為POLYSCOPE公司製造）等，亦可將由該等中之一種或兩種以上進行單酯化而成者用作聚合物（B）。

【0056】 <摻合比等>

於本發明之組成物中，上述含胺基之聚矽氧烷（A）與上述聚合物（B）之摻合比並無特別限制，較佳以使聚合物（B）所具有之結構單元（U）相對於含胺基之聚矽氧烷（A）所具有之胺基之比例以莫耳數比表示，成為 $1/3 \sim 3/1$ 之方式，含有含胺基之聚矽氧烷（A）及聚合物（B）。上述莫耳數比更佳為 $1/2 \sim 2/1$ ，進而較佳為 $1/1$ 。

又，聚合物（B）所具有之羧基相對於含胺基之聚矽氧烷（A）所具有之胺基之比例亦較佳為與上述莫耳數比相同。

【0057】 本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量並無特別限制，相對於本發明之組成物100質量份，較佳為5～100質量份，更佳為10～80質量份，進而較佳為15～70質量份，特佳為20～60質量份。

【0058】 本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷（A）之含量並無特別限制，相對於本發明之組成物100質量份，較佳為1～70質量份。更佳為5～60

質量份，進而較佳為10～50質量份。

【0059】 <其他成分>

本發明之組成物中，除上述含胺基之聚矽氧烷(A)、上述聚合物(B)以外，還可含有溶劑。

上述溶劑並無特別限制。例如可舉：水、醇類、二醇類、二醇衍生物類、醚類、酯類、酮類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、 γ -丁內酯等極性溶劑；烴系溶劑。可使用該等中之一種或兩種以上。其中，較佳為包含極性溶劑及烴系溶劑。

【0060】 於上述極性溶劑中，較佳為醇類、二醇類、二醇衍生物類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、 γ -丁內酯，更佳為二醇衍生物類。

【0061】 上述醇類並無特別限制，較佳為甲醇、乙醇、異丙醇、1-丙醇、1-丁醇、環己醇等。上述二醇類並無特別限制，較佳為乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、甘油等。

上述二醇衍生物類並無特別限制，可舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚等二醇單烷基醚；乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯等二醇單乙酸酯；乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等。於上述二醇衍生物類中，較佳為二醇單烷基醚。

【0062】 上述烴系溶劑並無特別限制，例如可舉：1-己烷、1-庚烷、環己烷等脂肪族烴；甲苯、二甲苯等芳香族烴；檸檬烯等萜烯類等。於該等之中，較佳為芳香族烴、萜烯類，更佳為萜烯類。

【0063】 本發明之組成物中之上述溶劑之含量並無特別限制，例如，以相對於本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷(A)及上述聚合物(B)之合

計含量100質量份之比例計，較佳為25～400質量份。更佳為50質量份以上，進而較佳為70質量份以上。上限更佳為250質量份以下，進而較佳為150質量份以下。即，上述溶劑之含量相對於上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量100質量份，更佳為50～250質量份，進而較佳為70～150質量份。藉由使本發明之組成物以上述範圍含有溶劑，於將本發明之組成物用作塗佈用組成物時，容易獲得膜厚均勻性優異之膜。

【0064】 本發明之組成物可含有無機粒子。藉由含有無機粒子，有可獲得機械強度經提升之硬化物之傾向。

上述無機粒子較佳為介電常數低者，於10 GHz之介電常數較佳為4.0以下。更佳為3.5以下，進而較佳為3.0以下。下限並無特別限制，例如為0.5以上。即，上述無機粒子於10 GHz之介電常數較佳為0.5～4.0，更佳為0.5～3.5，進而較佳為0.5～3.0。

上述介電常數可如下所述地求出。

【0065】 （無機粒子之介電常數之測定方法）

以填充有無機粒子之單元作為測定試樣，使用共振腔微擾法，於頻率10 GHz測定介電常數。測定時之環境係溫度25°C、濕度50%。上述測定試樣係將聚四氟乙烯製管體切斷為長10 cm，製作於單側裝填有3～5 mm之密封帶而塞緊之單元，於其中填充無機粒子而成者。根據無機粒子之真密度、重量及體積，計算無機粒子之填充率，將使用未填充無機粒子之單元進行測定所得之結果設為空白值，求出無機粒子之介電常數。

【0066】 上述無機粒子於X射線繞射學上可為晶質，亦可為非晶質，較佳為非晶質。上述無機粒子之結構並無特別限制，可為多孔質結構，亦可為緻密之結構。又，還可為中空形狀。上述無機粒子之形狀並無特別限定，可為不定形、粒狀、板狀、柱狀、針狀等中之任一者，較佳為粒狀，於粒狀中，較佳為球狀。

再者，上述粒狀意指縱橫比為1.5以下之無偏倚之形狀。

【0067】 上述無機粒子較佳為於表面導入有機基者。藉由導入有機基，有成為本發明之組成物中之無機粒子之分散性優異者之傾向。上述有機基並無特別限制，可舉：烷基、芳基等烴基、(甲基)丙烯醯基((meth) acryl group)、乙烯基、胺基等，其中，較佳為芳基、(甲基)丙烯醯基。

【0068】 向上述無機粒子之表面導入有機基之方法並無特別限制，可舉：使具有上述有機基之矽烷偶合劑、具有磷酸基之化合物及醇與無機粒子之表面進行反應之方法，較佳可舉：與存在於無機粒子之表面之羥基或烷氧基進行反應之方法。

【0069】 上述無機粒子之平均粒徑並無特別限制，較佳為1 nm～1000 nm之範圍。若上述無機粒子之平均粒徑為上述範圍，則有容易獲得介電常數等物性之均質性優異之薄膜之傾向。上述無機粒子之平均粒徑更佳為100 nm以下，進而較佳為50 nm以下，特佳為20 nm以下。下限值更佳為5 nm以上。即，上述無機粒子之平均粒徑更佳為5～100 nm，進而較佳為5～50 nm，特佳為5～20 nm。

【0070】 上述平均粒徑可藉由如下方式求出：利用SEM（倍率1000～10萬倍，較佳為1萬倍）觀察上述無機粒子，對所獲得之圖像進行圖像解析，藉此求出約10～1000個粒子（一次粒子）各者之粒徑（等面積圓直徑），評價個數基準之粒度分佈中之50%粒徑。上述圖像解析可使用公知之圖像解析軟體（例如，Mountech公司製造之Mac-View）。

【0071】 作為構成上述無機粒子之材質，例如可舉：無機氧化物、無機氮化物、無機碳化物、無機硫化物、無機氫氧化物等。上述無機粒子可由該等中之一種材質構成，亦可包含兩種以上。就容易獲得絕緣性優異之硬化物之觀點，作為構成無機粒子之材質，較佳為二氧化矽、氮化硼、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯，更佳為二氧化矽、氧化鋁等，特佳為二氧化矽。作為二氧化矽，可為晶質二氧化

矽，亦可為非晶質二氧化矽，較佳為非晶質二氧化矽。

【0072】 上述無機粒子之含量並無特別限定，例如就容易獲得機械強度得到提升之硬化物之觀點，上述無機粒子之含量以相對於本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量100質量份之比例計，較佳為5～100質量份。更佳為15質量份以上，進而較佳為25質量份以上。上限更佳為60質量份以下，進而較佳為50質量份以下。即，上述無機粒子之含量相對於上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量100質量份，更佳為15～60質量份，進而較佳為25～50質量份。

【0073】 本發明之組成物可含有抗氧化劑。抗氧化劑並無特別限定，可使用以往公知之抗氧化劑，例如可舉：酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、亞磷酸酯系抗氧化劑等。為了更加有效地發揮抗氧化性能，較佳為併用酚系抗氧化劑與硫醚系抗氧化劑。

於本發明之組成物含有抗氧化劑之情形時，抗氧化劑之含量相對於本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量100質量份，較佳為0.1～5質量份，更佳為0.5～2質量份。

【0074】 為了提高加工性或穩定性，本發明之組成物可含有增黏劑。作為增黏劑，可使用可溶或者分散於有機溶劑中之高黏度聚合物、或黏土，例如可舉：聚酯系增黏劑、聚醯胺系增黏劑、聚醯亞胺系增黏劑、聚醯胺酸（Polyamic acid）系增黏劑、蒙脫石黏土系增黏劑等。其中，就可維持或降低加熱後之硬化物之耐熱性及介電常數之觀點，較佳為聚醯亞胺系增黏劑、聚醯胺酸系增黏劑。

於本發明之組成物含有增黏劑之情形時，增黏劑之含量相對於本發明之組成物中之上述含胺基之聚矽氧烷（A）及上述聚合物（B）之合計含量100質量份，較佳為1～40質量份，更佳為2.5～35質量份，進而較佳為5～30質量份。

【0075】 本發明之組成物中，除上述成分以外，於不損害本發明之效果之

範圍內，還可含有硬化促進劑等添加劑。

【0076】 [本發明之組成物之製備方法]

本發明之組成物之製備方法並無特別限制，可藉由使用以往公知之方法混合各成分而進行製備。例如，藉由以規定之比例將上述含胺基之聚矽氧烷（A）與上述聚合物（B）混合，可獲得本發明之組成物，但於上述含胺基之聚矽氧烷為液狀之情形時，可直接供於混合，亦可以溶解於上述較佳之溶劑中而成之溶液之形態供於混合。於上述含胺基之聚矽氧烷為固體之情形時，較佳為以溶解於上述較佳之溶劑中而成之溶液之形態供於混合。上述聚合物（B）亦同樣。上述混合之方法並無特別限定，可採用攪拌等以往公知之混合方法。

【0077】 於本發明之組成物含有上述無機粒子之形態之情形時，無機粒子較佳為以分散於溶劑而成之分散體之形態，混合於上述含胺基之聚矽氧烷（A）與上述聚合物（B）之混合物。作為使上述無機粒子分散之溶劑，較佳使用上述較佳之溶劑。於使上述無機粒子分散時，分散方法並無特別限制，例如可舉：熔融混練法；使用了攪拌機、球磨機、噴射磨機、分散機、砂磨機、輥磨機、罐磨機、塗料振盪機等之方法等以往公知之混合、分散方法。亦可視需要適當添加分散劑等。於本發明之組成物含有抗氧化劑、硬化促進劑等添加劑之形態之情形時，該等添加劑直接或者以溶解於溶劑中而成之溶液之形式，於將上述含胺基之聚矽氧烷（A）與上述聚合物（B）混合時或於混合後進行混合即可。

【0078】 藉由上述之方法，可製備本發明之組成物。

於本發明之組成物之製備中，較佳進而進行消泡處理。藉由進行消泡處理，可抑制氣泡朝本發明之組成物經硬化而成之硬化物混入。又，為了去除上述製備時所混入之異物等，例如較佳使用孔徑 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 左右之過濾器等進行過濾。藉由進行過濾，可抑制本發明之組成物及使用該組成物所獲得之硬化物因異物所造成之品質降低之情況。

【0079】 [本發明之硬化物、絕緣膜]

本發明之組成物較佳用作硬化性組成物。

本發明之硬化物係使上述本發明之組成物硬化而成之硬化物。本發明之硬化物之製造方法若為使本發明之組成物硬化而製造硬化物之方法，則並無特別限制，較佳為依序包括以下步驟1及步驟2。

步驟1：將本發明之組成物塗佈於基材之塗佈步驟

步驟2：使所塗佈之組成物硬化之硬化步驟

【0080】 上述步驟1中之對基材之塗佈方法並無特別限定。例如可使用：旋轉塗佈法、狹縫式塗佈法、噴霧法、輥塗法、噴墨法、網版印刷法、凹版印刷法、軟版印刷法、浸漬等方法。塗佈膜之厚度並無特別限制，較佳為10~250 μm 。更佳為20 μm 以上，進而較佳為30 μm 以上。上限更佳為200 μm 以下，進而較佳為150 μm 以下。即，塗佈膜之厚度更佳為20~200 μm ，進而較佳為30~150 μm 。塗佈膜之厚度較佳為以成為作為下述硬化物而言較佳之膜厚之方式進行調整。

【0081】 作為上述基材，可舉：金屬基材、矽-無機基材、複合材料等。作為上述金屬基材，可舉：表面以鋁、銅、金、銀、鈦、鉬等金屬作為主成分之基材。作為上述矽-無機基材，例如可舉：以矽、氮化矽、氧化矽等矽相關材料、玻璃、石英等無機材料作為主成分之基材。作為上述複合基材，可舉：於由樹脂、矽、氮化矽、氧化矽、玻璃、石英等構成之基材之表面之一部分或全部設置有金屬之薄膜等而成之基材。上述基材之形狀並無特別限制。例如，較佳為板狀、線狀等。於上述基材中，就有可獲得與本發明之硬化物之密接性優異之硬化物之傾向之觀點，較佳為矽-無機基材、及金屬基材，更佳為金屬基材。

【0082】 上述步驟2中之硬化之方法較佳為利用加熱之方法。加熱溫度可根據基材之種類、加熱時間等進行適當選擇，通常較佳為100~400℃之範圍，更

佳為150～350°C之範圍。上述加熱時間可根據基材之種類、加熱溫度等進行適當選擇，通常較佳為1分鐘～10小時，更佳為10分鐘以上，進而較佳為30分鐘以上。上限更佳為5小時以下。又，加熱可藉由以規定之升溫速度連續升溫，並於規定之溫度下進行加熱保持之方法來進行，亦可採用例如以如下方式階段性地提高加熱溫度之方法：於100°C以上且未達200°C之溫度下進行規定時間之第一加熱，於200°C以上且未達300°C之溫度下進行規定時間之第二加熱，進而於300°C以上且未達400°C之溫度下進行規定時間之第三加熱。加熱時之環境並無特別限制，較佳於氮氣環境等非活性環境或者空氣等氧化性環境下進行。

【0083】 上述步驟2通常較佳於上述步驟1之後進行，亦可採用與步驟1同時進行之方法。該方法例如藉由在步驟1中一面對基材進行加熱一面進行塗佈來實現。

【0084】 於本發明之組成物含有溶劑之情形時，較佳進行下述步驟3。

步驟3：自所塗佈之組成物中將溶劑之一部分或全部去除之溶劑去除步驟

於上述溶劑去除步驟中，作為去除溶劑之方法，可較佳地採用利用加熱之方法、利用減壓（除氣）之方法、或將該等組合而成之方法。因此，於上述溶劑去除步驟中，藉由加熱及/或減壓（除氣）等，自塗佈於基材之組成物之膜將溶劑之一部分或全部蒸餾去除。溶劑去除步驟中之加熱溫度較佳為50～150°C，更佳為120°C以下，進而較佳為未達100°C。加熱時間較佳為30秒～2小時，更佳為10分鐘～1小時。

【0085】 上述步驟3較佳於上述步驟1之後進行，亦可與步驟1同時進行。又，上述步驟3較佳於上述步驟2之前進行，亦可與步驟2同時進行。較佳為於進行過上述步驟1之後，對基材及塗佈於基材之組成物進行加熱，連續進行步驟2及3之方法。如上所述，於各種基材之表面及/或內部形成使本發明之組成物硬化而成之硬化物。

【0086】 上述硬化物之膜厚並無特別限制，較佳為5～500 μm 。更佳為10 μm 以上，進而較佳為15 μm 以上。上限更佳為400 μm 以下，進而較佳為300 μm 以下。即，上述硬化物之膜厚更佳為10～400 μm ，進而較佳為15～300 μm 。

上述膜厚可使用測微計進行測定。

【0087】 上述硬化物之介電常數並無特別限制，於10 GHz之介電常數較佳為2.0以上2.9以下。更佳為2.7以下，進而較佳為2.6以下，特佳為2.5以下。下限更佳為2.1以上。即，上述硬化物於10 GHz之介電常數更佳為2.1～2.7，進而較佳為2.1～2.6，特佳為2.1～2.5。

上述介電常數可使用Network analyzer E8361A（Agilent Technologies公司製造），藉由共振腔微擾法，於溫度25°C、濕度50%、頻率10 GHz之條件下進行測定，較佳為採用藉由該方法所獲得之值。

【0088】 上述硬化物之耐熱性優異。例如較佳為於空氣中，重量減少開始之溫度較高。具體而言，於在空氣環境下使硬化物以升溫速度10°C/分鐘自室溫起升溫時，將重量減少成為5質量%之溫度稱為5%重量減少溫度。上述硬化物之該5%重量減少溫度較佳為340°C以上。更佳為360°C以上，進而較佳為380°C以上。上限並無特別限制，通常為450°C以下。即，上述硬化物之5%重量減少溫度較佳為340～450°C，更佳為360～450°C，進而較佳為380～450°C。

上述5%重量減少溫度之測定可使用TG-DTA裝置來進行，較佳採用藉由該方法所獲得之值。作為TG-DTA裝置，推薦TG-DTA2000SR（NESZTCH公司製造）、MTC1000SA（Bruker公司製造）。

【0089】 上述硬化物之伸長度並無特別限制，較佳為5～100%。更佳為10%以上，進而較佳為20%以上，進一步較佳為30%以上，特佳為40%以上。上限更佳為150%以下。即，上述硬化物之伸長度更佳為10～150%，進而較佳為20～150%，進一步較佳為30～150%，特佳為40～150%。

上述伸長度意指進行拉伸試驗時之斷裂伸長度，可藉由下述方法進行測定，較佳為採用藉由該方法所獲得之值。

（伸長度之測定方法）

以使進行拉伸試驗之部分成為寬1 cm、長3 cm之方式，將硬化物膜沖裁成啞鈴形狀，以沖裁而成者作為試樣。使用Autograph（島津製作所製造，AG-X plus），以5 mm/分鐘進行拉伸，測定斷裂時之試樣之長度，根據下式計算伸長度（%）。

$$\text{伸長度（\%）} = \{(\text{斷裂時之長度（cm）} - 3 \text{ cm}) / 3 \text{ cm}\} \times 100$$

【0090】 上述硬化物較佳為絕緣膜。絕緣膜之膜厚、介電常數、伸長度、5%重量減少溫度等之較佳之態樣與上述硬化物之各者之較佳之態樣相同。

【0091】 [本發明之組成物之用途]

本發明之組成物、使該組成物硬化而成之硬化物、及絕緣膜之用途並無特別限制，可用於各種用途。本發明之組成物例如可較佳地用以形成電腦等電子機器、行動電話等通訊機器、伺服器等網路相關之電子機器等所具有之電氣/電子裝置用絕緣膜。其中，較佳用以形成使電氣/電子裝置中之矽等基板上所具有之金屬配線或其他金屬配線、導電構件等絕緣之絕緣膜。又，於高電壓下所使用之馬達等適用電壓高之電氣機器中之絕緣電線中，謀求電暈放電起始電壓之提升，可以說絕緣電線中之絕緣層之低介電常數化較為有效。因此，本發明之組成物可較佳地用以形成構成上述馬達所具有之電氣線圈之絕緣電線之絕緣層。

[實施例]

【0092】 以下，舉出實施例，進而詳細地對本發明進行說明，但本發明並不僅限於該等實施例。再者，只要無特別說明，則「份」意指「質量份」，「%」意指「質量%」。

【0093】 <介電常數之評價>

以各實施例、比較例中所獲得之硬化物膜作為試樣，使用Network analyzer

E8361A (Agilent Technologies公司製造)，藉由共振腔微擾法，於溫度25°C、濕度50%、頻率10 GHz之條件下，測定介電常數。

【0094】 <耐熱性之評價：5%重量減少溫度之測定>

以各實施例、比較例中所獲得之硬化物膜作為試樣，利用TG-DTA2000SR (NESZTCH公司製造)、MTC1000SA (Bruker公司製造)，於空氣流通下，以每分鐘10°C自室溫加熱至500°C，測定重量減少成為5%之溫度，將該溫度設為5%重量減少溫度。

【0095】 <伸長度之評價>

以各實施例、比較例中所獲得之硬化物膜作為試樣。

以使進行拉伸試驗之部分成為寬1 cm、長3 cm之方式，將硬化物膜沖裁成啞鈴形狀，以沖裁而成者作為試樣。使用Autograph (島津製作所製造，AG-X plus)，以5 mm/分鐘進行拉伸，測定斷裂時之伸長度。伸長度(%)係根據下式進行計算。

$$\text{伸長度}(\%) = \{(\text{斷裂時之長度}(\text{cm}) - 3 \text{ cm}) / 3 \text{ cm}\} \times 100$$

【0096】 [合成例1]

(步驟1A)

藉由在具備攪拌機、滴液口、溫度計之50 L之SUS製容器添加甲醇16500 g、水3200 g、25%氨水1300 g、及丙酮110 g，攪拌30分鐘，而獲得均勻之混合溶液。一面將上述混合溶液之液溫調整為49~51°C進行攪拌，一面自滴液口歷時90分鐘滴加原矽酸四甲酯(TMOS) 5700 g。於滴加結束後仍繼續維持上述液溫並且攪拌30分鐘，藉此獲得二氧化矽粒子之醇性溶液懸浮體(懸浮體1A)。

【0097】 (步驟1B)

將上述步驟1A中所獲得之懸浮體1A再次攪拌並升溫至50°C，一面維持液溫及攪拌，一面自滴液口歷時260分鐘滴加3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信

越化學工業製造之KBM-503) 1620 g。於滴加結束後仍繼續維持上述液溫並且攪拌15小時，藉此獲得於粒子表面具有甲基丙烯醯基之二氧化矽粒子之醇性溶液懸浮體(懸浮體1B)。

【0098】 (步驟1C)

針對上述步驟1B中所獲得之懸浮體1B，使用安裝有區分分子量約10000之陶瓷製管狀超濾膜之市售之超濾膜，於室溫一面適當添加甲醇一面進行溶劑置換，進行濃縮直至SiO₂濃度成為約11%為止，藉此獲得於粒子表面具有甲基丙烯醯基之二氧化矽粒子之甲醇懸浮體(懸浮體1C)。

【0099】 (步驟1D)

於室溫條件下，使上述步驟1C中所獲得之懸浮體1C以每小時之空間速度為3之通液速度通過填充有氫型強酸性陽離子交換樹脂Amberlite IR-120B (Organo公司製造)之管柱，藉此獲得於粒子表面具有甲基丙烯醯基之二氧化矽粒子之甲醇懸浮體(懸浮體1D)。

【0100】 (步驟1E)

稱量1800 g之上述步驟1D中所獲得之懸浮體1D，一面藉由旋轉蒸發器於減壓度30~300 hPa、40°C藉由減壓蒸餾使溶劑濃縮，一面藉由逐次添加丙二醇單甲醚(PGM)而將懸浮體之溶劑置換成PGM，以使SiO₂濃度成為約50%之方式進行濃縮，藉此獲得於粒子表面具有甲基丙烯醯基之二氧化矽粒子之PGM分散體(分散體1)。分散體中之二氧化矽粒子之平均粒徑為24 nm。再者，平均粒徑係藉由日本電子公司製造之掃描式電子顯微鏡JSM-7600F進行拍攝，以游標卡尺從所拍攝之SEM圖像測定任意50個粒子之直徑，採用50個直徑之算術平均值。再者，於利用掃描式電子顯微鏡之照片拍攝中，以使每1張照片之視野中粒子成為50~100個之方式設定測定倍率而進行。

【0101】 [實施例1]

於小瓶投入作為含胺基之聚矽氧烷（A）之胺基改質矽酮即KF-8012（信越化學工業公司製造，官能基當量2200 g/mol）3.44 g、作為聚合物（B）之苯乙烯/馬來酸半酯共聚物即由Arastar 700（荒川化學工業公司製造，羧基當量175～200 g/mol）以成為50質量%之方式溶解於丙二醇單丙醚中而成之溶液1.00 g、作為溶劑之丙二醇單丙醚3.20 g、及二甲苯2.95 g，進行攪拌，藉此獲得均勻之溶液。於所獲得之溶液添加3.38 g之上述合成例1中所獲得之分散體1、以及分別作為抗氧化劑之由Adekastab AO-30（ADEKA公司製造）以成為20質量%之方式溶解於1-丁醇而成之溶液0.1 g及由Adekastab AO-503（ADEKA公司製造）以成為20質量%之方式溶解於1-丁醇而成之溶液0.1 g，使用去泡混練機（Thinky公司製造，ARE-300），以2000 rpm混練3分鐘，作為除氣步驟係以2200 rpm混練2分鐘，藉此獲得組成物（1）。

【0102】 將所獲得之組成物（1）以一定之厚度塗佈於平坦之PTFE板上，藉由在100℃加熱30分鐘，於200℃加熱30分鐘，於250℃加熱30分鐘，於300℃加熱1小時使之熱硬化，於PTFE板上形成膜厚100～150 μm之硬化物膜（1），將PTFE板剝離，藉此獲得硬化物膜（1）之獨立膜。

進行硬化物膜（1）之介電常數等之評價。將其結果示於表2。

【0103】 [實施例2～7、比較例1～2]

將實施例1中之含胺基之聚矽氧烷（A）、聚合物（B）等各成分之種類、量變更為如表1所示，除此以外，與實施例1同樣地操作，分別製備實施例2～7之組成物。使用所獲得之各組成物，與實施例1同樣地操作，分別獲得硬化物膜（2）～（7）。

另一方面，於比較例1～2之組成物中，產生了相分離或凝膠化，未能獲得均勻之組成物，未能製成硬化物膜。

針對該等各實施例中所獲得之各硬化物膜，進行介電常數、5%重量減少溫

度、伸長度之評價。將其結果示於表2中。

【0104】 [表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2
KF-8012 (質量份)	24.3	31.9	18.7	0	0	25.9	24.3	0	24.5
KF-8010 (質量份)	0	0	3.7	0	0	0	0	0	0
KF-864 (質量份)	0	0	0	25.7	0	0	0	0	0
DOWSIL BY 16-879B (質量份)	0	0	0	0	26.7	0	0	0	0
1,6-己二胺 (質量份)	0	0	0	0	0	0	0	4.2	0
Arastar 700 (質量份)	3.5	4.6	5.4	2.2	1.1	1.9	3.5	23.6	0
XIRAN3500 (質量份)	0	0	0	0	0	0	0	0	3.3
分散體 1 (質量份)	23.9	0	23.8	23.8	23.9	23.8	23.9	23.8	23.8
丙二醇單丙醚 (質量份)	26.1	34.3	27.1	25.4	25.0	25.3	26.1	35.7	26.0
(R)-(+)-檸檬烯 (質量份)	0	0	0	0	0	0	20.8	0	0
二甲苯 (質量份)	20.8	27.3	20.0	21.5	22.0	21.6	0	11.3	21.0
1-丁醇 (質量份)	1.1	1.5	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Adekastab AO-30 (質量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Adekastab AO-503 (質量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計 (質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0105】 各實施例、比較例中所使用之市售品等（記載於表1中）如下所述。

·KF-8012：信越化學工業公司製造，胺基改質聚矽氧油（兩末端型），胺基當量2200 g/mol。

·KF-8010：信越化學工業公司製造，胺基改質聚矽氧油（兩末端型），胺基當量430 g/mol。

·KF-864：信越化學工業公司製造，胺基改質聚矽氧油（側鏈型），胺基當量3800 g/mol。

·DOWSIL BY 16-879B：陶氏東麗公司製造，胺基改質聚矽氧油，胺基當量7500 g/mol。

·Arastar 700：荒川化學工業公司製造，苯乙烯-馬來酸樹脂半酯，酸值175～200。

·XIRAN3500：Polyscope Polymers公司製造，苯乙烯-馬來酸酐共聚物（來自苯乙烯之結構單元/來自馬來酸之結構單元＝莫耳比3/1），重量平均分子量80000。

·Adekastab AO-30：ADEKA公司製造，酚系抗氧化劑

·Adekastab AO-503：ADEKA公司製造，硫醚系抗氧化劑

又，表1中之合計（質量份）之值（100）係對小數點後第1位進行四捨五入所得之值。

【0106】 [表2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
介電常數	2.7	2.1	2.3	2.7	2.6	2.9	2.7
5%重量減少溫度（℃）	381	388	371	364	388	378	381
伸長度(%)	69	27	38	7	46	13	69

【0107】 如表2所示，確認到實施例1～7中所獲得之硬化物膜之5%重量減少溫度皆高，於頻率10 GHz之介電常數皆低，伸長度皆高。因此，可知藉由使用本發明之組成物，可獲得耐熱性優異，於高頻區域測得之介電常數低，且伸長度高之硬化物。

【0108】 （增黏劑合成例1）

向小瓶中添加XIRAN3500（POLYSCOPE公司製造，苯乙烯-馬來酸酐共聚物）2.5 g及乙酸丁酯2.5 g，一面於60℃加熱攪拌一面使其溶解。於所獲得之溶液滴加使2-乙基己基胺0.8 g溶解於乙酸丁酯0.8 g及丙二醇單丙醚2.0 g而成之溶液，獲得增黏劑（1）。

【0109】 （實施例8）

於實施例1中所獲得之組成物（1）100質量份添加上述中所獲得之增黏劑（1）4質量份，進行攪拌，藉此獲得組成物（8）。使用E型黏度計（TPE-100，東機產

業公司製造)，於25°C測定所獲得之組成物（8）及組成物（1）之黏度，結果分別為1010 mPa·s及300 mPa·s。

將所獲得之組成物（8）以一定之厚度塗佈於平坦之PTFE板上，藉由在100°C加熱30分鐘，於200°C加熱30分鐘，於250°C加熱30分鐘，於300°C加熱1小時而進行熱硬化，於PTFE板上形成膜厚150 μm 之硬化物膜（8），將PTFE板剝離，藉此獲得硬化物膜（8）之獨立膜。

硬化物膜（8）之介電常數為2.69，5%重量減少溫度為380°C。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種組成物，其特徵在於：含有含胺基之聚矽氧烷（A）、及具有來自不飽和脂肪族二羧酸單酯之結構單元（U）的聚合物（B）。

【請求項2】如請求項1之組成物，其進而含有無機粒子。

【請求項3】一種硬化物，其係使如請求項1或2之組成物硬化而成。

【請求項4】如請求項3之硬化物，其中，該硬化物為絕緣膜。