

發明專利說明書 200418905

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93103224

※申請日期：93 年 02 月 11 日

※IPC 分類：C08G 07/38

壹、發明名稱：

(中) 含有環氧基之矽化合物及熱硬化性樹脂組成物

(外) エポキシ基含有ケイ素化合物及び熱硬化性樹脂組成物

Silicon compound containing epoxy group and thermosetting resin composition

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日本化藥股份有限公司

(英) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 中村輝夫

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區富士見一丁目一番二號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 中山幸治

(英) NAKAYAMA, KOJI

地 址：(中) 日本國埼玉縣埼玉市西堀八一七-八-二〇五

(英) 日本国埼玉県さいたま市西堀 8-17-8-205

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/02/12 ; 2003-033244 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200418905

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93103224

※申請日期：93 年 02 月 11 日

※IPC 分類：C08G 07/38

壹、發明名稱：

(中) 含有環氧基之矽化合物及熱硬化性樹脂組成物

(外) エポキシ基含有ケイ素化合物及び熱硬化性樹脂組成物

Silicon compound containing epoxy group and thermosetting resin composition

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日本化藥股份有限公司

(英) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 中村輝夫

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區富士見一丁目一番二號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 中山幸治

(英) NAKAYAMA, KOJI

地 址：(中) 日本國埼玉縣埼玉市西堀八一七-八-二〇五

(英) 日本国埼玉県さいたま市西堀 8-17-8-205

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/02/12 ; 2003-033244 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，新穎之含環氧基矽化合物，及賦予用在以各種電・電子構件絕緣材料、層合板（印刷配線板）、FRP（纖維強化塑料）為首之各種複合材料、黏著劑、塗料等的耐熱性優異之硬化物，含有上述新穎之含環氧基矽化合物的熱硬化性樹脂組成物者。

【先前技術】

環氧樹脂係，由於耐熱性、電特性、力學特性等優越之故，廣泛使用於各種電・電子構件、結構用材料、黏著劑、塗料等之領域；又，隨著近年來電・電子領域之發展，對環氧樹脂之要求亦越來越高，尤其是要求耐熱性之提升。

提升環氧樹脂之耐熱性的方法有，藉由提高環氧樹脂中之功能基密度而使硬化物的交聯密度提高之方法，在樹脂骨架中引進剛性骨架而使環氧樹脂本身之結構改良的方法、填充玻璃纖維、矽粒子、雲母等填料之方法；但是，如此之改良環氧樹脂本身的結構、黏加填料等之方法，並不能獲得充分的改善效果。

改良環氧樹脂本身之結構及添加填料以外的提升耐熱性的方法有，例如特開2001-59013號公報所揭示的，使用以雙酚A型環氧樹脂與水解性烷氧基矽烷進行脫醇反應而得之含烷氧基矽烷改性環氧樹脂的方法之提案；可是，

(2)

依此方法，被指出有容易產生因副產物之醇及水而導致硬化物中空等的缺點之問題。

又，特開平 10－324749 號公報上，有與上述含烷氧基矽烷改性環氧樹脂同樣的，分子中具有矽與環氧基之化合物的含環氧基聚有機的矽氧烷及其製造方法之提案；但是，此方法為提高安定性，必要有使主鏈末端之羥基及／或烷氧基末端罩蓋的步驟；而且，為獲得目標物，必要預先導入巰基，將此與含環氧基乙烯性不飽和化合物在游離基引發劑之存在下，進行麥凱爾反應等多階段的步驟，效率不佳；又，所得含環氧基有機矽氧烷之耐熱性，亦談不上多優越。

【發明內容】

〔發明之揭示〕

因此，本發明的目的之一為，提供不按照已往提升耐熱性之方法，能賦予優異耐熱性的硬化物之熱硬化性樹脂組成物者。

本發明之另一目的為，提供做為如此組成物的一種成份之新穎且安定的含環氧基矽化合物。

本發明之又一目的為，提供能有效的製造如此之環氧基矽化合物的方法。

本發明之工作同仁，為欲解決上述之先前技術的問題，經深入探討之結果，至此完成本發明；即是說，本發明為有關下列之構成者。

(3)

(1) 一種含有環氧基之矽化合物，其特徵為，使至少一種之以一般式 (1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的含環氧基之烷氧基矽化合物本身，於鹼性催化劑之存在下縮合而得者。

(2) 一種含有環氧基之矽化合物，其特徵為，使至少一種以一般式 (1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的含環氧基之烷氧基矽化合物、與至少一種以一般式 (1b)： $R_{1b}Si(OR_3)_3$ ，(式中， R_{1b} 為碳原子數 10 以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的取代烷氧基矽化合物，於鹼性催化劑之存在下縮合而得者。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 項記載之含有環氧基的矽化合物，其中在上述至少一種之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷基取代之烷基者。

(4) 如上述 (2) 記載之含有環氧基的矽化合物，其中在上述至少一種之一以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

(5) 如上述 (2) 記載之含有環氧基的矽化合物，其中在上述至少一種之一以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1

(4)

～C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數5～8的環烷基取代之烷基者；而且，在上述至少一種之以一般式(1b)所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數6以下之烷基或芳基者。

(6) 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有(i)上述(1)～(5)項中任一項記載之含有環氧基的矽化合物、及(ii)硬化劑者。

(7) 如上述(6)記載之熱硬化性樹脂組成物，其中更含有上述(i)以外之環氧樹脂。

(8) 如上述(6)或(7)記載之熱硬化性樹脂組成物，其中更含有硬化促進劑及／或有機溶劑。

(9) 一種硬化物，其特徵為將上述(6)～(8)項中任一項記載之熱硬化性樹脂組成物硬化而成者。

(10) 一種含有環氧基之矽化合物的製造方法，其特徵為，包含使至少一種之以一般式(1a)：

$R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數4以下之烷基)所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物其本身，於鹼性催化劑之存在下縮合者。

(11) 一種含有環氧基之矽化合物的製造方法，其特徵為，包含使至少一種之以一般式(1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數4以下之烷基)所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物、與至少一種之以一般式(1b)： $R_{1b}Si(OR_3)_3$ ，(式中， R_{1b} 為碳原子數10以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3

(5)

為碳原子數 4 以下烷基) 所示的取代烷氧基矽化合物，於鹼性催化劑之存在下縮合者。

(12) 如上述 (10) 或 (11) 項記載之製造方法，其中在上述至少一種之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷基取代之烷基者。

(13) 如上述 (11) 記載之製造方法，其中在上述至少一種之以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

(14) 如上述 (11) 記載之製造方法，其中在上述至少之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷基取代之烷基者；而且在上述至少一種之以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

[用以實施發明之最佳型態]

說明用以實施本發明之最佳型態如下；在下述中「部」及「%」，除特別限定外，均以重量為基準。

如上所述，本發明之含有環氧基的矽化合物係，使至少一種之以一般式 (1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物其本身，於鹼性催化劑

(6)

之存在下縮合、或使至少一種之以一般式 (1a)：

$R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數4以下之烷基)所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物、與至少一種之以一般式 (1b)： $R_{1b}Si(OR_3)_3$ ，(式中， R_{1b} 為碳原子數10以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3 為碳原子數4以下烷基)所示的取代烷氧基矽化合物，於鹼性催化劑之存在下縮合而得者；其中所謂「至少一種之以一般式 (1a)～所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物」、及「至少一種之以一般式 (1b)～所示的取代烷氧基矽化合物」，係指以此等之式所示的化合物，可以單獨一種使用，亦可兩種以上混合使用之意；又，關於一般式 (1a)之化合物的縮合，所謂「以其本身」，係指不與一般式 (1b)之化合物組合，而以一般式 (1a)之一種化合物的同一分子之間、或以一般式 (1a)之二種以上化合物的不同分子之間縮合之意。

本發明中所使用式 (1a)之含環氧基烷氧基矽化合物中的含環氧基之基 R_{1a} ，為含有環氧基之取代基時，沒有特別的限制，有 β -環氧丙氧基乙基、 γ -環氧丙氧基丙基、 γ -環氧丙氧基丁基等之碳原子數4以下的環氧丙氧基結合而成之環氧丙氧基烷基；環氧丙基； β -(3,4-環氧環己基)乙基、 γ -(3,4-環氧環己基)丙基、 β -(3,4-環氧環庚基)乙基、 β -(3,4-環氧環己基)丙基、 β -(3,4-環氧環己基)丁基、 β -(3,4-環氧環己基)戊基等之以具有環氧乙烷基之碳原子數5～8

(7)

的環烷基取代之烷基等等；尤其以環氧丙氧基結合於碳原子數1~3之烷基而成的環氧丙氧基烷基，以具有環氧乙烷基之碳原子數5~8的環烷基取代之碳原子數3以下的烷基，例如， β -環氧丙氧基乙基、 γ -環氧丙氧基丙基、 β -(3,4-環氧環己基)乙基較為適合。

R_2 之例有，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等之碳原子數4以下的烷基等等； R_2 從相溶性、反應性、反應收率等之反應條件的觀點而言，以甲基或乙基最為理想。

可以使用為具有此等取代基 R_{1a} 及 R_2 之式(1a)的化合物之適合化合物具體例有， β -環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、 β -環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷等。

本發明中所使用式(1a)之取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 之例有，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等之碳原子數10以下之烷基、芳基或(甲基)丙烯醯基、丙烯醯基等之不飽和脂肪族殘基等； R_{1b} 以碳原子數6以下之烷基或芳香較為適合。

又，式(1b)之取代烷氧基矽化合物中， R_3 之例有，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等之碳原子數4以下的烷基等等； R_3 從相溶性、反應性、反應收率等之反應條件的觀點而言，以甲基或乙基最為理

(8)

想。

可以用爲具有此等取代基 R_{1b} 及 R_3 之式 (1b) 的化合物之適合化合物具體例有，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、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、癸基三乙氧基矽烷等之烷基三烷氧基矽烷類、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等之芳基烷氧基矽烷類等等。

在式 (1b) 之化合物中，使用具有上述適合之取代基做爲 R_{1b} (或 R_{1b} 與 R_3 之組合) 的化合物時，能改善與後述之本發明熱硬化性樹脂組成物中其他的成份之相溶性、組成物之硬化物的物性。

爲獲得本發明之含環氧基矽化合物，在併用式 (1a) 之含有環氧基烷氧基矽化合物、及式 (1b) 之取代烷氧基矽化合物的情況中，可以因應所期望之硬化物的物性，適當決定式 (1b) 之化合物的使用比率；即，式 (1b) 之化合物，對式 (1a) 之化合物與式 (1b) 之化合物的合計莫耳，通常在 95 莫耳 % 以下，以 90 莫耳 % 以下爲宜；式 (1b) 之化合物的使用比率過大時，硬化物之耐熱性有下降之傾向；因此，期望獲得耐熱性高之硬化物時，式 (1b) 之化合物，對式 (1a) 之化合物與式 (1b) 之化合物的合計莫耳，以 75 莫耳 % 以下爲宜，以 70 ~ 5 莫耳 % 之範圍較爲

(9)

適合；但是在另一方面，式（1b）之化合物的使用比率過大時，亦有改善硬化物之觸感性的優點；又，此情況下折射率升高，可設計所期望之不同折射率的硬化物，例如可使用於光波導。

在為獲得本發明之含有環氧基矽化合物的縮合反應中，以式（1a）之含有環氧基的烷氧基矽化合物為必要成份，可以使式（1a）之化合物（一種或兩種以上）本身，或因應需求式（1a）之化合物（一種或兩種以上）與式（1b）之取代烷氧基矽化合物（一種或兩種以上），在鹼性催化劑之存在下縮合而得；又，為促進縮合反應，因應需求可以添加水份；水份之添加量，對全體反應混合物之烷氧基1莫耳，通常為0.05～1.5莫耳，以0.07～1.2莫耳為佳；還有，在本發明中，以式（1a）之化合物（一種或兩種以上）其本身之縮合為佳。

上述縮合反應中所使用之催化劑為鹼性時，沒有特別的限制，可以使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鉍等之鹼金屬氫氧化物、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等之鹼金屬碳酸鹽等之無機鹼；氨、三乙胺、二乙烯三胺、正丁基胺、二甲基氨基乙醇、三乙醇胺、四甲基鉍氫氧化物等之有機鹼；其中，從容易由生成物去除催化劑之點而言，以無機鹼及氨特別理想；催化劑之添加量，對式（1a）之含有環氧基的烷氧基矽化合物與式（1b）之取代烷氧基矽化合物的合計重量，通常為， $5 \times 10^{-4} \sim 7.5$ 重量%，以 $1 \times 10^{-3} \sim 5$ 重量%為佳；使用鹼金屬氫氧

(10)

化物或鹼金屬碳酸鹽為催化劑時，以0.01～0.1重量%為佳。

上述縮合反應，可在無溶劑或溶劑中進行；溶劑為，可將式(1a)之含有環氧基的烷氧基矽化合物、及式(1b)之取代烷氧基矽化合物溶解之溶劑時，沒有特別的限制；如此之溶劑的例示有，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、甲乙酮、甲異丁酮等之非質子性極性溶，甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；其中尤其以非質子性極性溶媒為佳；溶劑之使用量，在能使反應順利進行之範圍，沒有特別的限制；使用量過多時，將使去除之時間延長、使操作效率惡化之故，對式(1a)與式(1b)之化合物的合計重量100重量份，通常以80～150重量份之範圍使用為宜。

反應為，將式(1a)之化合物及因應需求之式(1b)的化合物、以及溶劑混合，加熱至40～140℃後，添加鹼性催化劑而進行；還有，鹼性催化劑亦可在加熱前全量添加；又，鹼性催化劑，雖可以固體或0.05～0.3重量%之水溶液添加，但為避免反應之過度進行，以得水溶液緩慢滴加較為理想；滴加完成後，去除反應生成之醇類，同時在40～140℃下繼續反應1～12小時；還有，亦可不去除醇類，而繼續反應；反應完成後，水洗至生成物之洗淨液呈中性為止；還有，使用溶劑時，水洗後在減壓下去除。

依此而得之本發明的含有環氧基矽化合物之分子量，以重量平均分子量在400～50000者為宜，以750～30000者更佳，以1200～10000者更為理想，以2000～70000者特別

(11)

理想；重量平均分子量低於400時，缺乏提升耐熱性之效果；另一方面，大於50000時，調製熱硬化性樹脂組成物之際，對其他之成份的相溶性下降、黏度上升，導致組成物之物性降低，極為不適宜。

本發明之含有環氧基矽化合物，雖供應各種用途，但，通常與硬化劑組合，做為熱硬化性樹脂組成物使用；又，適用於各種用途，因應用途之需求，可以與本發明之含有環氧基矽化合物以外的各種環氧樹脂併用。

硬化劑，通常使用環氧樹脂之硬化劑，可以使用胺系化合物、醯胺系化合物、酸酐系化合物、苯酚系化合物、咪唑系化合物、路易斯酸等，沒有特別的限制；具體的有，二氨基二苯基甲烷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、二氨基二苯基嗎、異佛爾酮二胺、二甲基苯甲基胺、四乙烯五胺、酮亞胺化合物、脈衍生物等之胺系化合物，二氰基二醯胺、亞油酸之二聚物與乙烯二胺合成的聚醯胺樹脂等之醯胺系化合物，苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、馬來酸酐、四氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、甲基納吉庫酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐等之酸酐系化合物，雙酚類、酚類（苯酚、烷基取代苯酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯、二羥基萘等）與各種醛類之聚縮合物，酚類與各種二烯化合物之聚合物、酚類與芳香族二羥甲基之聚縮合物、或雙甲氧基甲基聯苯基與萘酚類或者酚類之縮合物等，雙酚類及此等之改性物等之酚系化合物、咪唑等之咪唑類、三氟化硼－胺配位化合物等之

(12)

路易斯酸類等等；硬化劑之使用量，對組成物中環氧基 1 當量，以 0.2 ~ 1.5 當量為宜，以 0.3 ~ 1.2 當量最為理想；又，硬化劑可以使用苯甲基二甲基胺等之第三級胺，使用其之使用量，對含有環氧基化合物，通常為 0.3 ~ 20 重量%，以 0.5 ~ 10 重量% 更佳。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中，因應需求可以含有硬化促進劑；硬化促進劑有，例如 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑類、2-(二甲基氨基甲基)酚、1,8-二吡-雙環(5,4,0)十一烯-7 等之第三級胺類、三苯基磷等之磷類，辛酸錫等之金屬化合物，第四級磷鹽等等；硬化促進劑，對組成物中之含環氧基化合物 100 重量份，因應需求可使用 0.01 ~ 15 重量份。

在本發明之熱硬化性樹脂組成物中，併用本發明含有環氧基矽化合物以外的其他環氧樹脂時，本發明之含有環氧基矽化合物，佔全部含有環氧基化合物中之比率，以 10 重量% 以上為宜；可使用之其他的環氧樹脂，為通常電子構件中使用之環氧樹脂時，沒有特別的限制，可以使用一般將具有二個以上酚性羥基環氧丙基化而得者；可使用之環氧樹脂的具體例有，四溴雙酚 A、四溴雙酚 F、雙酚 A、四甲基雙酚 F、雙酚 F、雙酚 S 或者雙酚 K 等之雙酚類，或聯酚或者四甲基聯酚等之聯酚類，或對苯二酚、甲基對苯二酚、二甲基對苯二酚、三甲基對苯二酚或者二叔丁基對苯二酚等之對苯二酚類，或間苯二酚或者甲基間苯二

(13)

酚等之間苯二酚類、或鄰苯二酚或者甲基鄰苯二酚等之鄰苯二酚類、或二羥基萘、二羥基甲基萘或者二羥基二甲基萘等之二羥基萘類的環氧丙基化物、酚類或者萘酚類與醛類之縮合物，或酚類或者萘酚類與苯二甲二醇之縮合物、或酚類與異丙炔基苯乙酮之縮合物，或酚類與二環戊二烯之反應物，或雙甲氧基甲基聯苯與萘酚或者酚類之縮合物的環氧丙基化物等等；此等可由市售品或以眾所周知的方法取得；此等可單獨使用、或兩種以上併用。

而且，在本發明之熱硬化性樹脂組成物中，因應需求可以添加矽、氧化鋁、玻璃纖維、滑石粉等之填充材料、脫模劑、顏料、表面處理劑、調整黏度劑、可塑劑、安定性、偶合劑等種種配合劑。

又，本發明之熱硬化性樹脂組成物中含有有機溶劑，可做為清漆使用；有機溶劑為可溶解組成物之各成份時，沒有特別的限制，可以使用甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、甲異丁酮、二甲基甲醯胺等等；將此等有機溶劑溶解之清漆、浸漬於玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、紙等之基材，加熱乾燥而得之預型物經熱壓成型，可以獲得本發明之硬化物。

有機溶劑，在熱硬化性樹脂組成物中所佔之比率，一般為10～70重量%，以可達15～65重量%之量使用更佳。

本發明之熱硬化性樹脂組成物係，藉由各成份均勻混合而得；本發明之熱硬化性樹脂組成物，能以與先前所知之方法同樣的方法，輕易的製成其硬化物；例如，將含有

(14)

環氧基之化合物、與硬化劑、及隨意之硬化促進劑，因應需求之其他配合劑，使用押出機、捏合機、滾壓機等充分均勻混合，可得環氧樹脂組成物；接著，將環氧樹脂組成物熔融後，注型或使用傳遞模塑機等成型，更藉由在80～200℃下加熱2～10小時，即得硬化物。

【實施方式】

〔實施例〕

以實施例更具體的說明本發明如下；本發明對此沒有任何之限制。

〔實施例1～17、及比較例1〕

實施例中各物性值，以下列之方法測定。

(1) 重量平均分子量：以凝膠滲透色譜(GPC)法測定。

(2) 環氧當量：依JIS-K-7236之標準方法測定。

<實施例1>

將 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷94.4重量份、甲異丁酮94.4重量份加入反應容器中，升溫至80℃；升溫後，將0.1重量%之氫氧化鉀水溶液21.6重量份，以30分鐘連續滴加；滴加完成後，去除生成之甲醇同時在80℃反應5小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止，接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合

(15)

物 (A) 67 重量份；所得化合物之環氧當量為 166 g / eq. 重量平均分子量為 3700；由本環氧化合物 (A) 之 ^1H -NMR (CDCl₃ 溶液) 可確認環氧環之次甲基尖峰 (3.2 ppm 附近) 保持有環氧環、及甲氧基之尖峰 (3.6 ppm 附近) 消失；又，於室溫下經過 1 個月，也沒有發現膠化。

< 實施例 2 >

將實施例 1 所得之含環氧基矽化合物 (A) 7.5 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂 (日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧當量 186 g / eq.) 7.5 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.1 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物倒入鋁杯，在 60℃、100℃、150℃、190℃ 下逐次各加熱 4 小時，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 3 >

將 β - (3, 4 - 環氧環己基) 乙基三甲氧基矽烷 100 重量份、甲異丁酮 100 重量份加入反應容器中，升溫至 80℃；升溫後，將 0.1 重量 % 之氫氧化鉀 21.6 重量份，以 30 分鐘連續滴加；滴加完成後，去除生成之甲醇同時在 80℃ 下反應 5 小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止；接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合物 (B) 72 重量份；所得化合物之環氧當量為 179 g / eq.，重量平均分子量為 6500；由本環氧化合物 (B) 之 ^1H -NMR (CDCl₃ 溶液)，可確認環氧環之次甲基尖峰 (

(16)

3.2 ppm附近) 保持有環氧環、及甲氧基之尖峰(3.6 ppm附近) 消失; 又, 於室溫下經過1個月, 亦沒有發現膠化。

< 實施例 4 >

將實施例3所得之含環氧基矽化合物(B) 7.5重量份、雙酚A型環氧樹脂(日本環氧樹脂股份有限公司製, 商品名為耶皮可特828, 環氧當量186 g/eq.) 7.5重量份、二氨基二苯基甲烷4.0重量份混合均勻, 即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物; 將調製成之組成物以與實施例2相同的方法硬化, 即得硬化物; 所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 5 >

除在實施例1中, 0.1重量%氫氧化鉀水溶液21.6重量份, 改變為0.1重量%氫氧化鈉水溶液10.8重量份以外, 其他都和實施例1同樣的製得本發明之含有環氧基的矽化合物(C) 67重量份; 所得化合物之環氧當量為169 g/eq., 重量平均分子量為3100; 由本環氧化合物(B)之¹H-NMR(CDCl₃溶液), 可確認環氧環之次甲基尖峰(3.2 ppm附近), 保持有環氧環、及甲氧基之尖峰(3.6 ppm附近) 消失; 又, 於室溫下經過1個月, 亦沒有發現膠化。

< 實施例 6 >

(17)

將實施例5所得之含環氧基矽化合物（C）10.0重量份、雙酚A型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特828，環氧烷量186 g/eq.）5.5重量份、二氨基二苯基甲烷4.4重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例2相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 7 >

將 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷85重量份、苯基三甲氧基矽烷7.9重量份、甲異丁酮92.9重量份，加入反應容器中，升溫至80℃；升溫後，將0.1重量%之氫氧化鉀水溶液10.8重量份，以30分鐘連續滴加；滴加完成後，去除生成之甲醇同時在80℃下反應5小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止；接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合物（D）65重量份；所得化合物之環氧當量為184 g/eq.，重量平均分子量為2900；由本環氧化合物（D）之¹H-NMR（CDCl₃溶液）可確認環氧環之次甲基尖峰（3.2 ppm附近）保持有環氧環、及甲氧基尖峰（3.6 ppm附近）消失；又，於室溫下經過1個月，亦沒發現膠化。

< 實施例 8 >

將實施例7所得之含環氧基矽化合物（D）10.0重量份

(18)

、雙酚 A 型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g/eq. ）5.5 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.2 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 9 >

除在實施例 1 中，0.1 重量 % 氫氧化鉀水溶液 21.6 重量份，改變為 0.5 重量 % 碳酸鉀水溶液 11.5 重量份以外，其他都和實施例 1 同樣的製得本發明之含有環氧基的矽化合物（E）66 重量份；所得化合物之環氧當量為 173 g/eq. ，重量平均分子量為 3200；由本環氧化合物（B）之 $^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 溶液），可確認環氧環之次甲基尖峰（3.2 ppm 附近），保持有環氧環、及甲氧基之尖峰（3.6 ppm 附近）消失；又，於室溫下經過 1 個月，亦沒發現膠化。

< 實施例 10 >

將實施例 9 所得之含環氧基矽化合物（E）10.5 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g/eq. ）6.0 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.6 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空

(19)

等之缺點。

< 實施例 11 >

除在實施例 1 中，0.1 重量 % 氫氧化鉀水溶液 21.6 重量份，改變為 0.5 重量 % 碳酸鈉水溶液 11.5 重量份以外，其他和實施例 1 同樣的製得本發明之含有環氧基的矽化合物 (F) 67 重量份；所得化合物之環氧當量為 168 g / eq.，重量平均分子量為 3400；由本環氧化合物之 ^1H -NMR (CDCl₃ 溶液)，可確認環氧環之次甲基尖峰 (3.2 ppm 附近)，保持有環氧環、及甲氧基之尖峰 (3.6 ppm 附近) 消失；又，於室溫下經過 1 個月，亦沒發現膠化。

< 實施例 12 >

將實施例 11 所得之含環氧基矽化合物 (F) 10.6 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂 (日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g / eq.) 6.0 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.7 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 13 >

將 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 33.1 重量份、苯基三甲氧基矽烷 55.5 重量份、甲異丁酮 88.6 重量份反應容

(20)

器中，升溫至 80℃；升溫後，將 0.1 重量 % 之氫氧化鉀水溶液 11.4 重量份，以 30 分鐘連續滴加；滴加完成後，在 80℃ 下反應 5 小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止；接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合物（G）60.3 重量份；所得化合物之環氧當量為 436 g / eq.，重量平均分子量為 3400；由本環氧化合物（G）之 ^1H -NMR（ CDCl_3 溶液），可確認環氧環之次甲基尖峰（3.2 ppm 附近），保持有環氧環、及甲氧基之尖峰（3.6 ppm 附近）消失；又，於室溫下經過 1 個月，亦沒發現膠化。

< 實施例 14 >

將實施例 13 所得之含環氧基矽化合物（G）10 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g / eq.）2.5 重量份、二氨基二苯基甲烷 3.6 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 15 >

將 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 41.4 重量份、 γ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 67.8 重量份、甲異丁酮 54.6 重量份加入反應容器中，升溫至 80℃；升溫

(21)

後，將 0.1 重量 % 之氫氧化鉀水溶液 14.2 重量份，以 30 分鐘連續滴加；滴加完成後，在 80℃ 下反應 5 小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止；接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合物（H）78.2 重量份；所得化合物之環氧當量 177 g / eq.，重量平均分子量為 4200；由本環氧化合物（H）之 ^1H -NMR（ CDCl_3 溶液），可確認環氧環之次甲基尖峰（3.2 ppm 附近），保持有環氧環、及甲氧基之尖峰（3.6 ppm 附近）消失；又，於室溫下經過 1 個月，亦沒發現膠化。

< 實施例 16 >

將實施例 15 所得之含環氧基矽化合物（H）10 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g / eq.）5.7 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.3 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物；所得硬化物確認沒有中空等之缺點。

< 實施例 17 >

將 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 25 重量份、苯基三甲氧基矽烷 75 重量份、甲異丁酮 100 重量份加入反應容器中，升溫至 80℃；升溫後，將 0.1 重量 % 之氫氧化鉀水溶液 13.1 重量份，以 30 分鐘連續滴加；滴加完成後，去除

(22)

生成之甲醇，同時在 80℃ 下反應 5 小時；反應完成後，重覆水洗至洗淨液呈中性為止；接著在減壓下去除溶媒，即得本發明之含有環氧基的矽化合物（I）69 重量份；所得化合物之環氧當量 626 g / eq.，重量平均分子量為 2400；由本環氧化合物（I）之 $^1\text{H}-\text{NMR}$ （ CDCl_3 溶液），可確認環氧環之次甲基尖峰（3.2 ppm 附近），保持有環氧環、及甲氧基之尖峰（3.6 ppm 附近）消失；又，於室溫下經過 1 個月，亦沒發現膠化。

< 比較例 1 >

將雙酚 A 型環氧樹脂（日本環氧樹脂股份有限公司製，商品名為耶皮可特 828，環氧烷量 186 g / eq.）15 重量份、二氨基二苯基甲烷 4.0 重量份混合均勻，即調製成本發明之熱硬化性樹脂組成物；將調製成之組成物以與實施例 2 相同的方法硬化，即得硬化物。

（耐熱性評估）

將實施例 2、4、6、8、10、12、14、16 及比較例 1 所得之硬化物，成型為寬 4 mm、厚 3 mm、長 40 mm 之大小，使用動態黏彈性測定裝置（TA 因斯茲魯勉茲公司製、DMA2980；測定條件為，振幅 15 μm 、振動數 10 Hz、昇溫速度 2℃ / 分鐘）測定動態儲藏彈性率，以評估耐熱性；測定結果如圖 1～4 所示。

由圖 1～4 可知，比較例 1 中，隨溫度之上升，彈性率

(23)

大幅度的下降；針對於此，實施例 2、4、6、8、10、12、14、16 之彈性率下降極小，確認係高溫時之彈性率高、耐熱性優異者；即是說，超過 150℃ 時，比較例之硬化物，其彈性率急速下降，而實施例之硬化物大略保持初期之值；此為本發明之硬化物不顯示玻璃轉移點、耐熱性優越之意。

〔產業上利用性〕

藉由使用本發明之含有含環氧基矽化合物的熱硬化性樹脂組成物，可以大幅度改善高溫時之彈性率，能獲得耐熱性優異的硬化物；本發明之熱硬化性樹脂組成物，可使用為以各種電・電子構件絕緣材料、印刷配線板、高功能鍍銅層壓板等之層合板、半導體密封板、纖維強化塑料（FRP）等為首之各種複合材料、塗料、黏著劑、塗佈劑；尤其是能賦予硬化物優越的耐熱性，極適合使用為近年來採用之無鉛焊條的熱硬化性樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

圖 1 為，實施例 2、4、及比較例 1 所得硬化物之耐熱性評估結果表示圖；其中縱座標為動態儲藏彈性率、橫座標為溫度。

圖 2 為，實施例 6、8 及比較例 1 所得硬化物之耐熱性評估結果表示圖；其中縱座標為動態儲藏彈性率、橫座標為溫度。

(24)

圖 3 爲，實施例 10、12 及比較例 1 所得硬化物之耐熱性評估結果表示圖；其中縱座標爲動態儲藏彈性率、橫座標爲溫度。

圖 4 爲，實施例 14、16 及比較例 1 所得硬化物之耐熱性評估結果表示圖；其中縱座標爲動態儲藏彈性率、橫座標爲溫度。

伍、中文發明摘要

發明名稱：含有環氧基之矽化合物及熱硬化性樹脂組成物

實施例係有關，使至少一種之以一般式（1a）：

$R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，（式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基）所示的含環氧基之烷氧基矽化合物本身、或該化合物與至少一種之以一般式（1b）：

$R_{1b}Si(OR_3)_3$ ，（式中， R_{1b} 為碳原子數 10 以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3 為碳原子數 4 以下之烷基）所示的取代烷氧基矽化合物，在鹼性催化劑之存在下縮合而得的含環氧基矽化合物者。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種含有環氧基之矽化合物，其特徵為，使至少一種之以一般式 (1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物其本身，於鹼性催化劑之存在下縮合而得者。

2. 一種含有環氧基之矽化合物，其特徵為，使至少一種之以一般式 (1a)： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，(式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物、與至少一種之以一般式 (1b)：

$R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中， R_{1b} 為碳原子數 10 以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3 為碳原子數 4 以下之烷基) 所示的取代烷氧基矽化合物，於鹼性催化劑之存在下縮合而得者。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之含有環氧基之矽化合物，其中在該至少一種之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷取代基之烷基者。

4. 如申請專利範圍第 2 項之含有環氧基之矽化合物，其中在該至少一種之以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

5. 如申請專利範圍第 2 項之含有環氧基的矽化合物，其中在上述至少一種之以一般式 (1a) 所示的各別含有環

(2)

氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基（C1～C3）烷基、或環氧乙烷基之碳原子數5～8的環烷基取代之烷基；而且，在該至少一種之以一般式（1b）所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數6以下之烷基或芳基者。

6. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有（i）申請專利範圍第1～5項中任一項之含有環氧基的矽化合物、及（ii）硬化劑者。

7. 如申請專利範圍第6項之熱硬化性樹脂組成物，其中更含有上述（i）以外之環氧樹脂。

8. 如申請專利範圍第6或7項之熱硬化性樹脂組成物，其中更含有硬化促進劑及／或有機溶劑。

9. 一種硬化物，其特徵為，將申請專利範圍第6～8項中任一項之熱硬化性樹脂組成物硬化而成者。

10. 一種含有環氧基之矽化合物的製造方法，其特徵為，包含使至少一種之以一般式（1a）： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，（式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數4以下之烷基）所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物其本身，於鹼性催化劑之存在下縮合者。

11. 一種含有環氧基之矽化合物的製造方法，其特徵為，包含使至少一種之以一般式（1a）： $R_{1a}Si(OR_2)_3$ ，（式中， R_{1a} 為含有環氧基之取代基； R_2 為碳原子數4以下之烷基）所示的含有環氧基之烷氧基矽化合物、與至少一種之以一般式（1b）： $R_{1b}Si(OR_3)_3$ ，（式中， R_{1b} 為碳原子數10以下之烷基、芳基或不飽和脂肪族殘基； R_3 為

(3)

碳原子數 4 以下烷基) 所示的取代烷氧基矽化合物，於鹼性催化劑之存在下縮合者。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之製造方法，其中在該至少一種之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷基取代之烷基者。

13. 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中在上述至少一種之以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

14. 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中在上述至少之以一般式 (1a) 所示的各別含有環氧基之烷氧基矽化合物中， R_{1a} 為以具有環氧丙氧基 (C1~C3) 烷基、或環氧乙烷基之碳原子數 5~8 的環烷基取代之烷基者；而且在上述至少一種之以一般式 (1b) 所示的各別取代烷氧基矽化合物中， R_{1b} 為碳原子數 6 以下之烷基或芳基者。

圖1

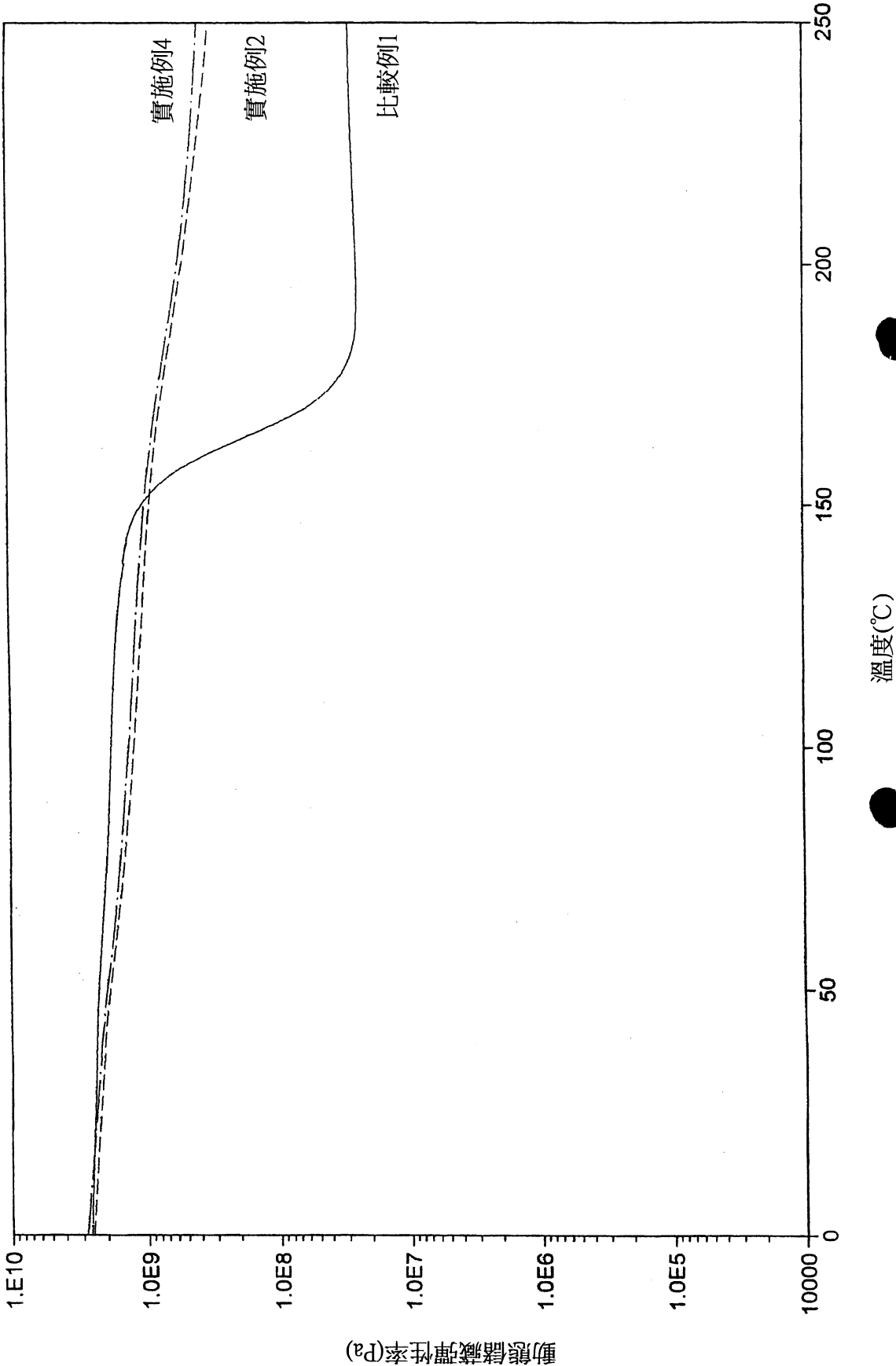


圖2

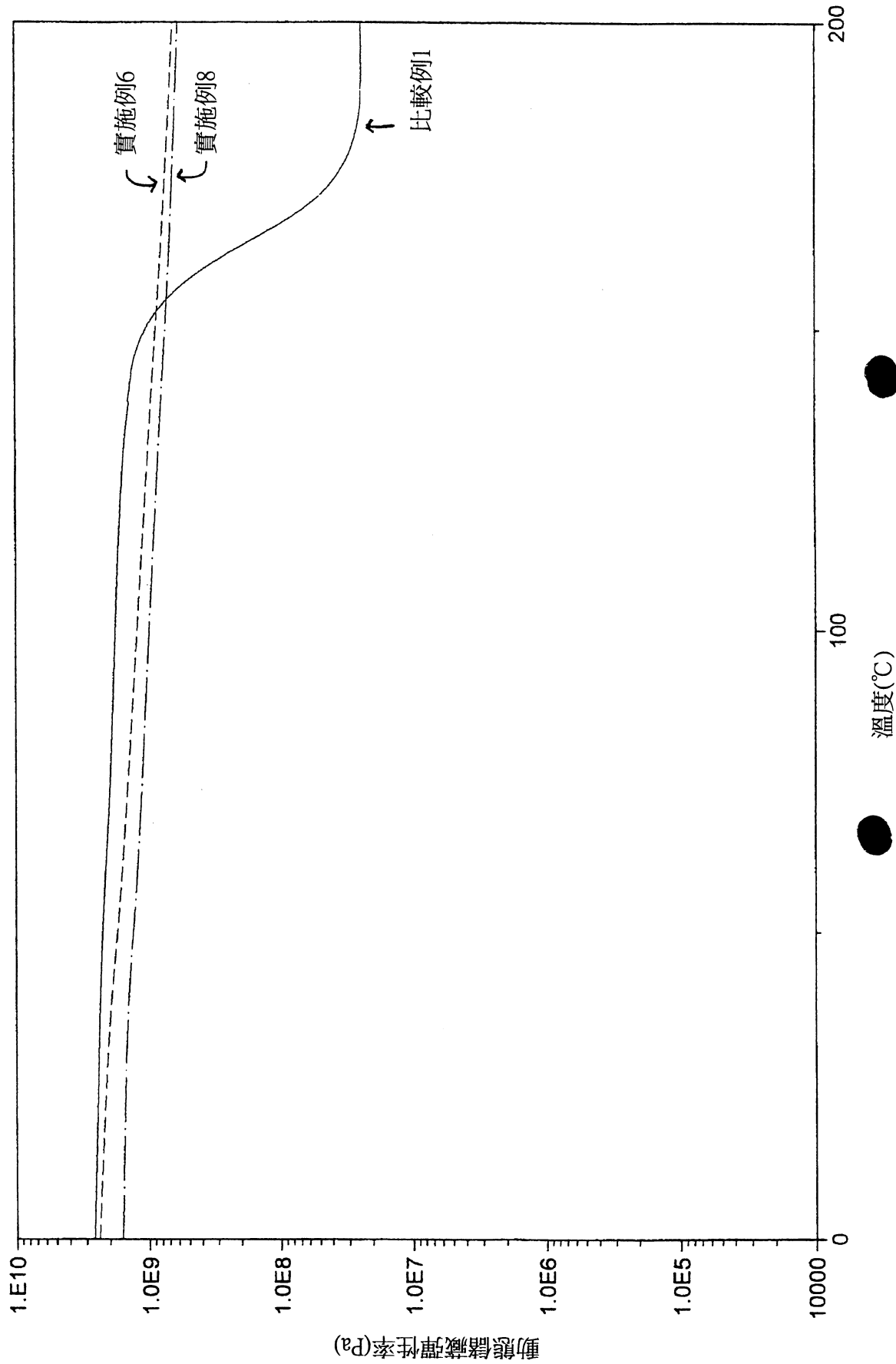


圖3

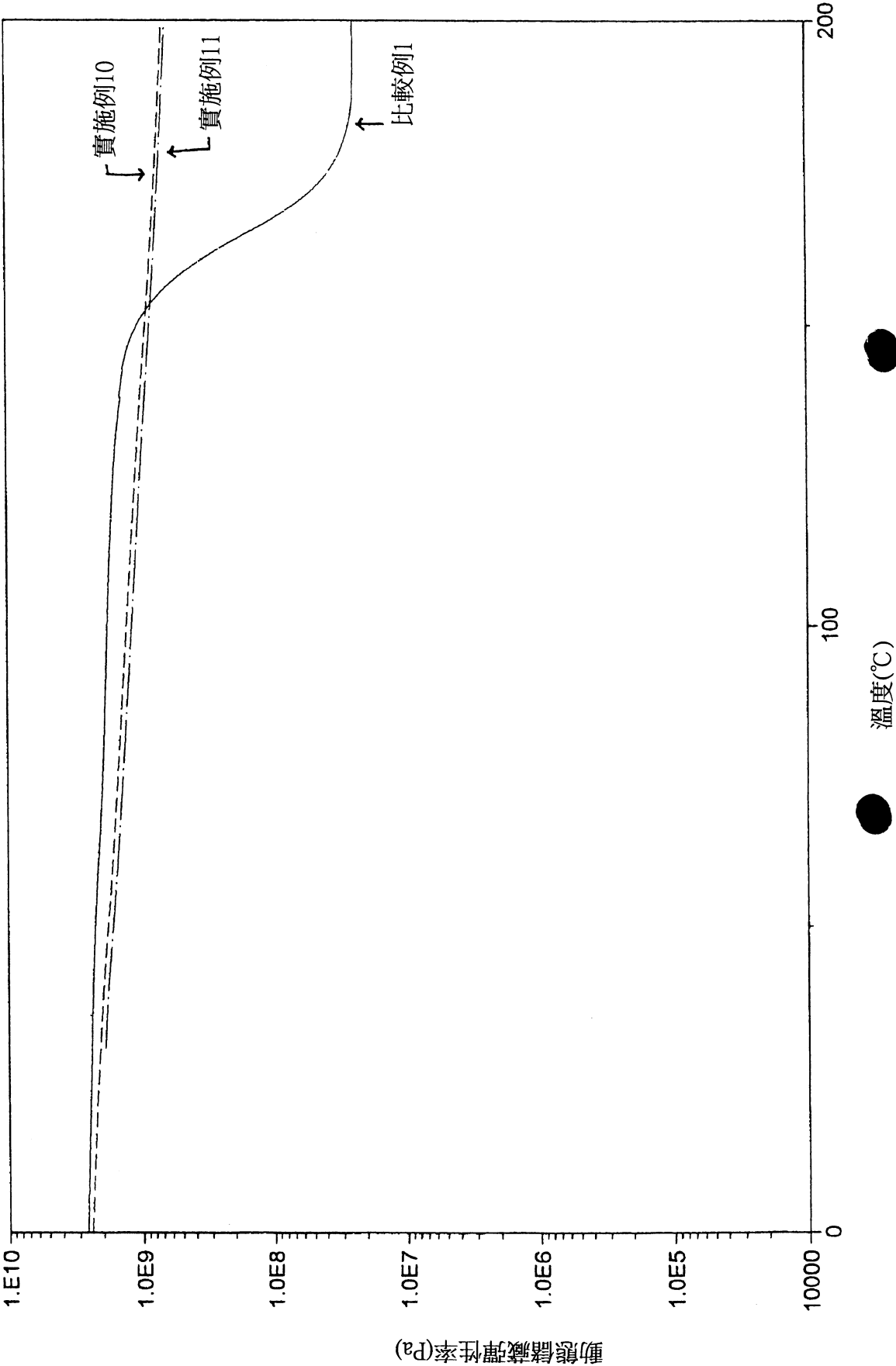
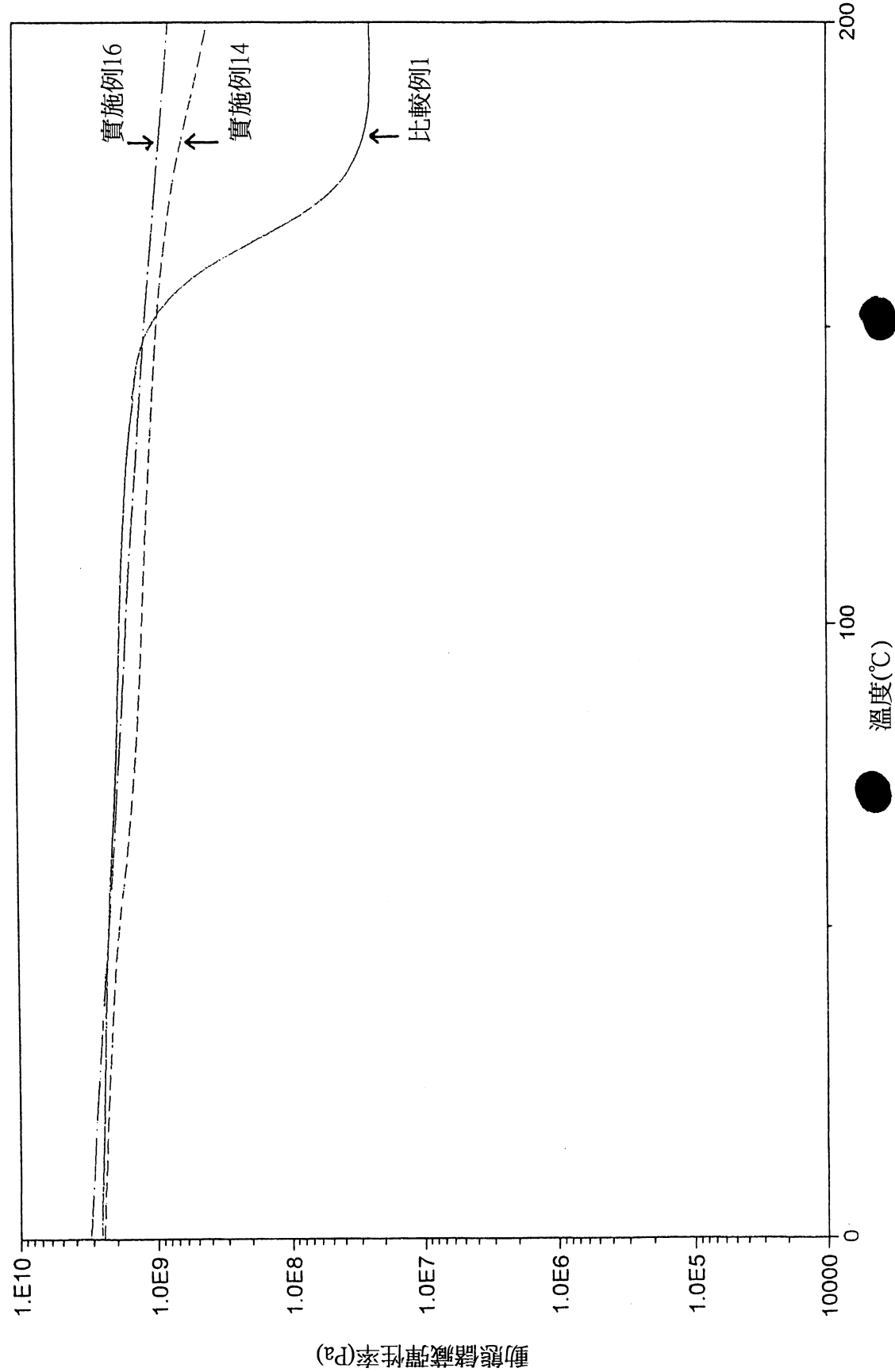


圖4



柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：