



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I519559 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103140382

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08G18/34 (2006.01)

C08G18/72 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：莊貴貽 CHUANG, KUEI YI (TW) ; 曾峰柏 TSENG, FENG PO (TW) ; 邱國展 CHIOU, KUO CHAN (TW) ; 廖如仕 LIAO, LU SHIH (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

CN 102002317A

EP 0023610B1

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 40 頁

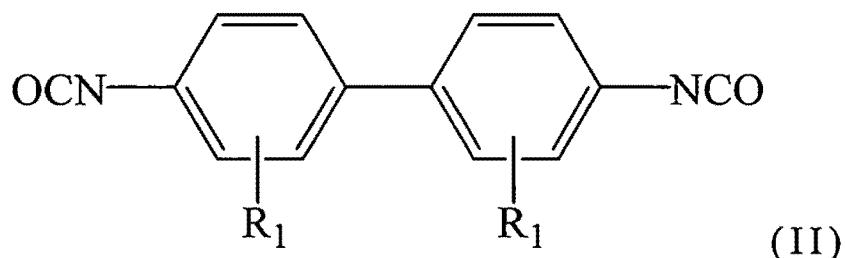
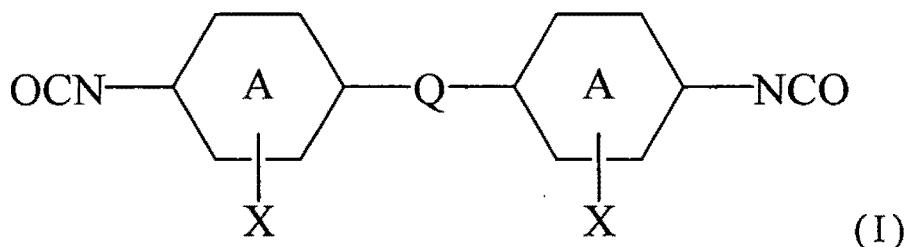
(54)名稱

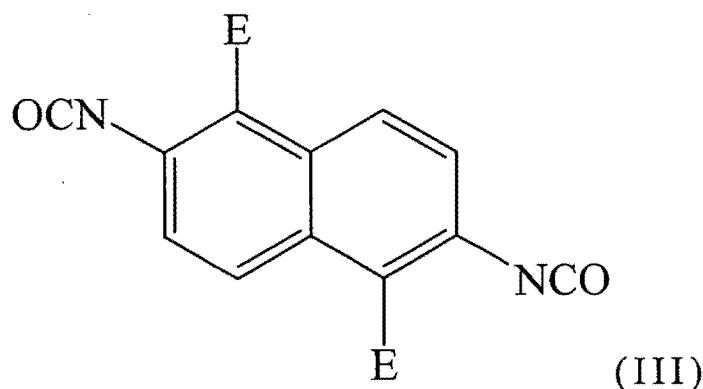
樹脂配方、樹脂聚合物及包含該聚合物之複合材料

RESIN FORMULATIONS, RESIN POLYMERS AND COMPOSITE MATERIALS COMPRISING THE RESIN POLYMERS

(57)摘要

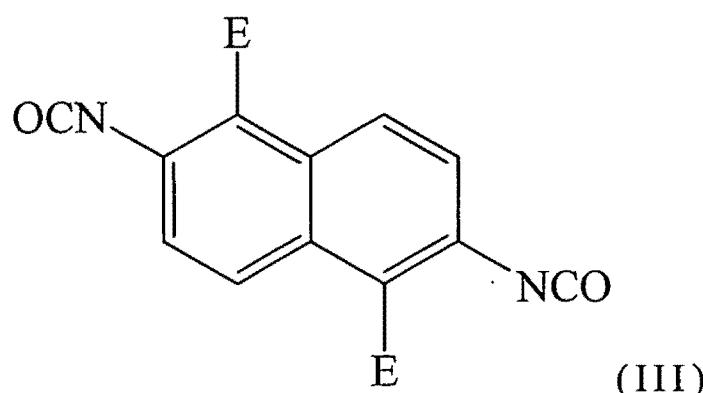
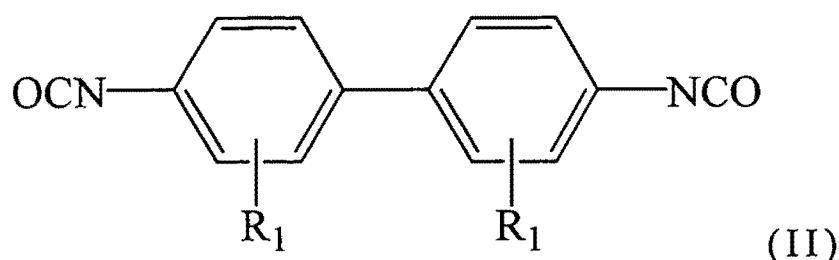
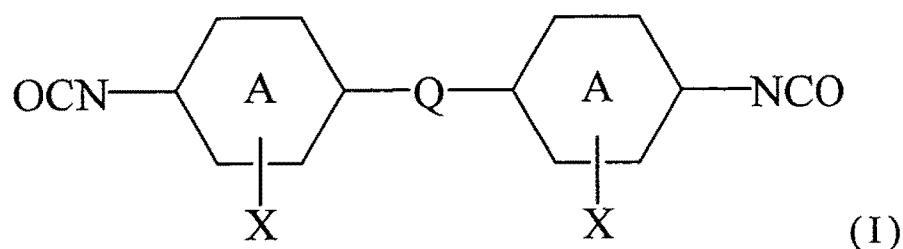
本揭露提供一種樹脂配方，包括：100 重量份之羧酸酐；20~90 重量份之第一二異氰酸酯，該第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)；45~103 重量份之第二二異氰酸酯，該第二二異氰酸酯係選自下列化學式(II)、(III)或上述之組合；50~200 重量份之雙馬來亞醯胺。本揭露亦提供一種樹脂聚合物及包含該聚合物之複合材料。





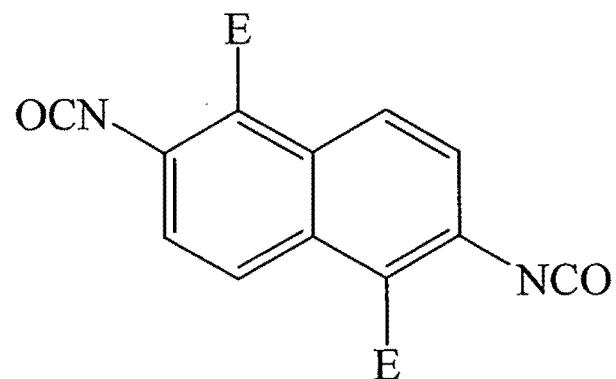
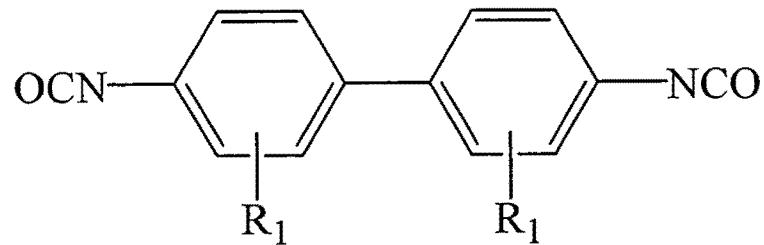
化學式(I)、(II)及(III)中，A 包括苯環或環己烷，Q 包括 C1~C12 亞烷基、-O-、-S-或-SO<sub>2</sub>-，X 包括-H、-CH<sub>3</sub> 或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub> 包括-H、-CH<sub>3</sub> 或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E 包括-H、-CH<sub>3</sub> 或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

The present disclosure provides a resin formulation including carboxy anhydride with 100 parts by weight, first diisocyanate having formula (I) with 20~90 parts by weight, second diisocyanate having formulas (II), (III) or a combination thereof with 45~103 parts by weight, and bismaleimide (BMI) with 50~200 parts by weight. The present disclosure also provides a resin polymer and a composite material including the resin polymer.



In formulas (I), (II) and (III), A includes benzene or cyclohexane, Q includes C1-C12 alkylidene, -O-, -S- or  $\text{SO}_2^-$ , X includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and E includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

特徵化學式：



(104年10月20日) 修正  
第 103140382 號

## 發明摘要

※ 申請案號：103140382

C08G 18/34 (2006.01)

※ 申請日：103.11.21

※ IPC 分類: C08G 18/72 (2006.01)

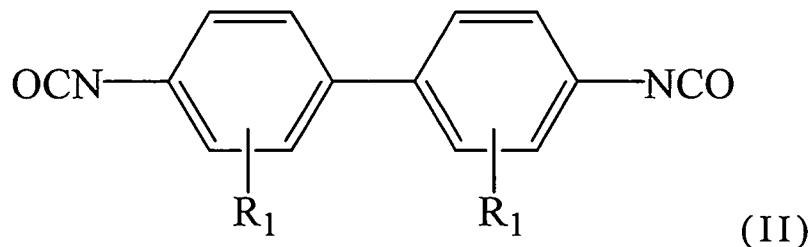
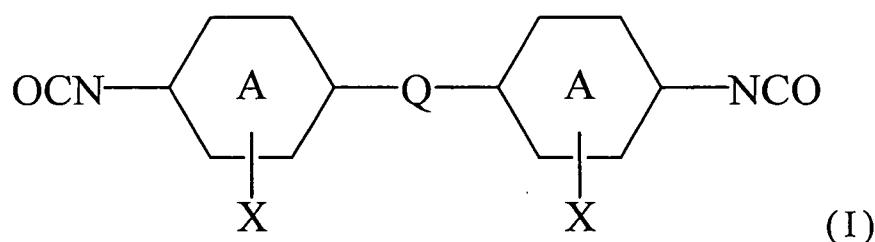
C08G 73/10 (2006.01)

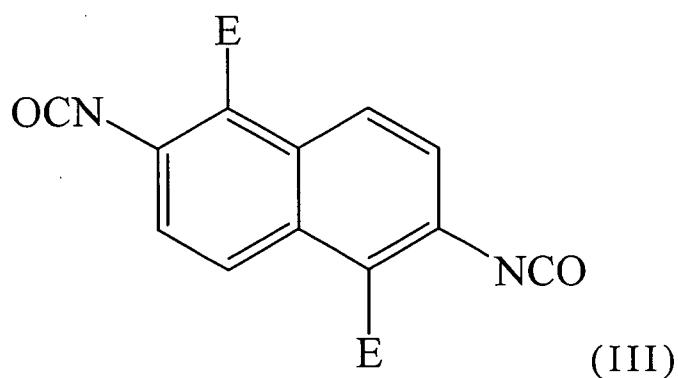
**【發明名稱】** 樹脂配方、樹脂聚合物及包含該聚合物之複合材料

Resin formulations, resin polymers and composite materials comprising the resin polymers

### 【中文】

本揭露提供一種樹脂配方，包括：100重量份之羧酸酐；20~90重量份之第一二異氰酸酯，該第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)；45~103重量份之第二二異氰酸酯，該第二二異氰酸酯係選自下列化學式(II)、(III)或上述之組合；50~200重量份之雙馬來亞醯胺。本揭露亦提供一種樹脂聚合物及包含該聚合物之複合材料。

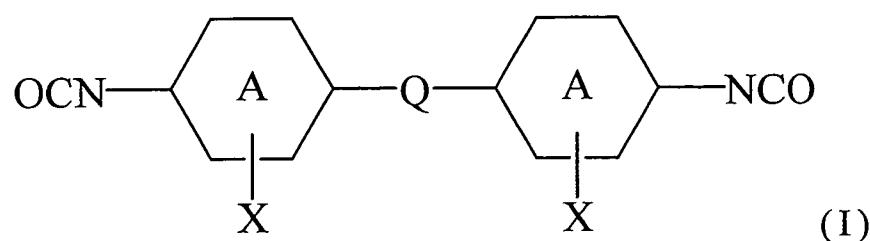


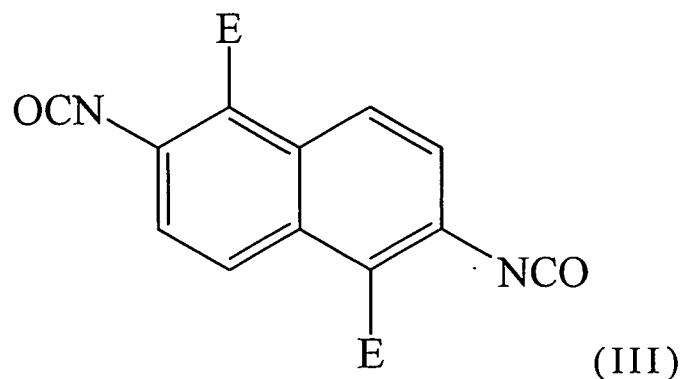
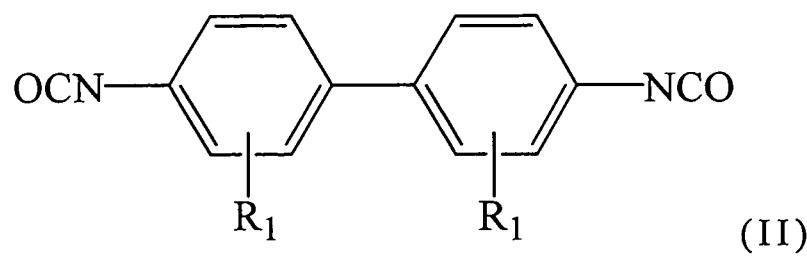


化學式(I)、(II)及(III)中，A包括苯環或環己烷，Q包括C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>亞烷基、-O-、-S-或-SO<sub>2</sub>-，X包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub>包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

### 【英文】

The present disclosure provides a resin formulation including carboxy anhydride with 100 parts by weight, first diisocyanate having formula (I) with 20-90 parts by weight, second diisocyanate having formulas (II), (III) or a combination thereof with 45~103 parts by weight, and bismaleimide (BMI) with 50-200 parts by weight. The present disclosure also provides a resin polymer and a composite material including the resin polymer.





In formulas (I), (II) and (III), A includes benzene or cyclohexane, Q includes C1-C12 alkylidene, -O-, -S- or -SO<sub>2</sub>-, X includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and E includes -H, -CH<sub>3</sub> or -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

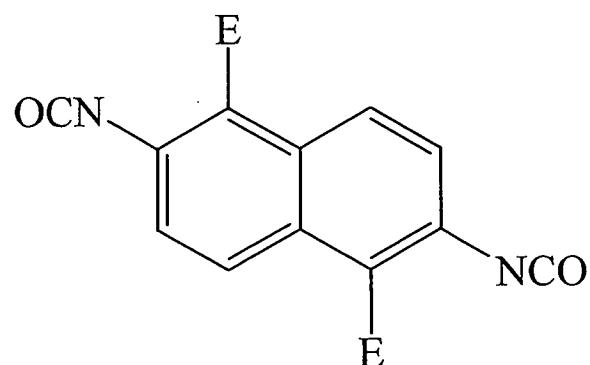
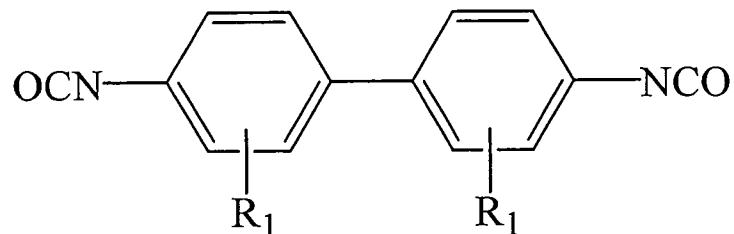
**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



104年10月20日  
修正  
頁(本)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 樹脂配方、樹脂聚合物及包含該聚合物之複合材料

Resin formulations, resin polymers and composite materials comprising the resin polymers

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭露係有關於一種樹脂配方，特別是有關於一種高耐熱、低膨脹係數之樹脂配方。

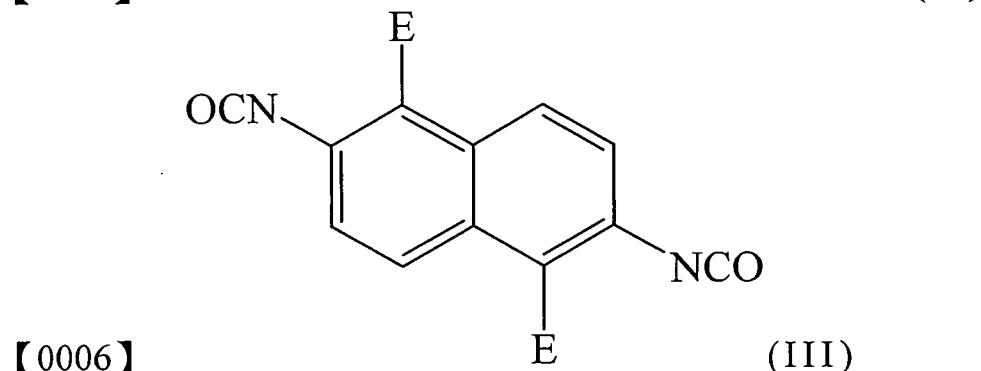
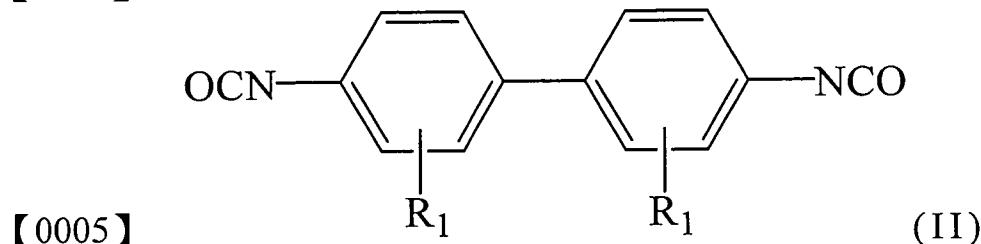
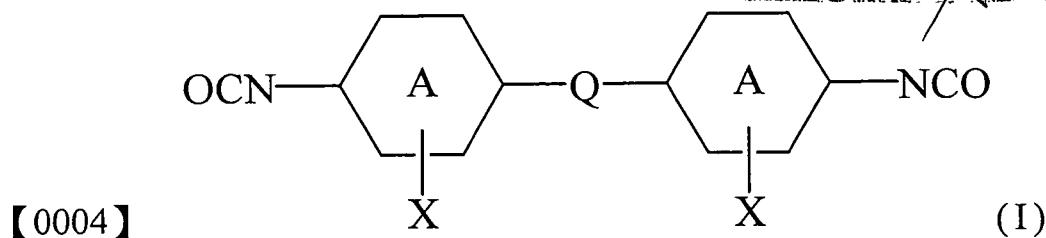
**【先前技術】**

**【0002】** 近年來，印刷電路板的佈線逐漸高密度化和薄型化。隨著載板薄型化，在高溫製程下，載板的翹曲會更易產生，此時，絕緣層用的樹脂的熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion)大小能愈趨近晶片愈好。然而，一般絕緣樹脂的熱膨脹係數都偏高。因此，開發低熱膨脹係數之絕緣樹脂為時勢所趨。

**【發明內容】**

**【0003】** 本揭露之一實施例，提供一種樹脂配方，包括：100重量份之羧酸酐(carboxy anhydride)；20~90重量份之第一二異氰酸酯(diisocyanates)，該第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)；45~103重量份之第二二異氰酸酯(diisocyanates)，該第二二異氰酸酯係選自下列化學式(II)、(III)或上述之組合；50~200重量份之雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)，其中化學式(I)、(II)和(III)如下所示：

104年10月  
修正  
完成



【0007】 上述化學式(I)、(II)及(III)中，A包括苯環或環己烷，Q包括C1~C12亞烷基、-O-、-S-或-SO<sub>2</sub>-，X包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub>包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

【0008】 本揭露之一實施例，提供一種樹脂聚合物，係由下列方法所製備，包括：混合羧酸酐(carboxy anhydride)、第一二異氰酸酯(diisocyanates)、第二二異氰酸酯以及雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)之反應物進行聚合反應，以製備一樹脂聚合物，其中該第一二異氰酸酯具有前述化學式(I)，該第二二異氰酸酯具有前述化學式(II)、(III)或上述之組合，該羧酸酐具有100重量份，該第一二異氰酸酯具有20~90重量份，該第二二異氰酸酯具有45~103重量份，以及該雙馬來亞醯胺具有50~200重量份。

104.10.20  
修正  
X

**【0009】** 本揭露之一實施例，提供一種複合材料，包括：

基材；以及上述之樹脂聚合物，形成於該基材上。

**【0010】** 為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一或實施例，並配合所附的圖式，作詳細說明如下。

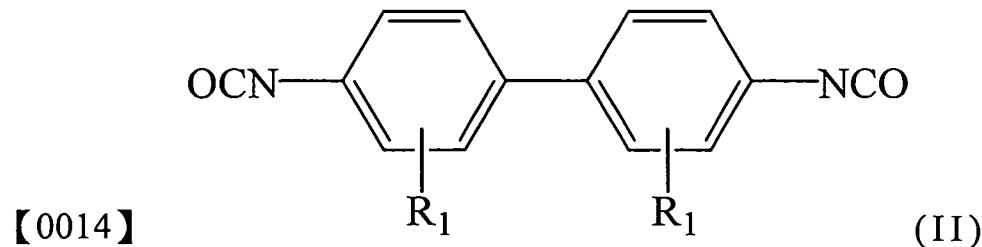
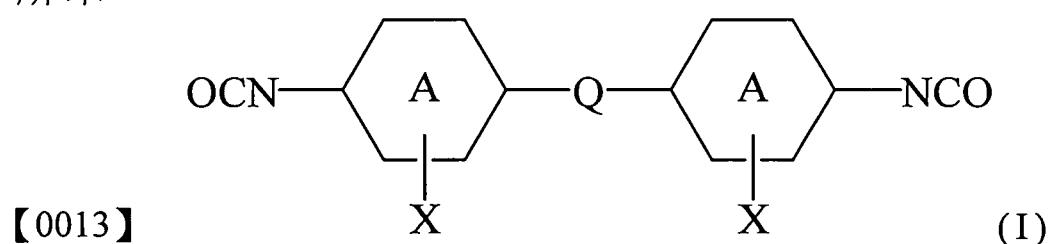
### 【圖式簡單說明】

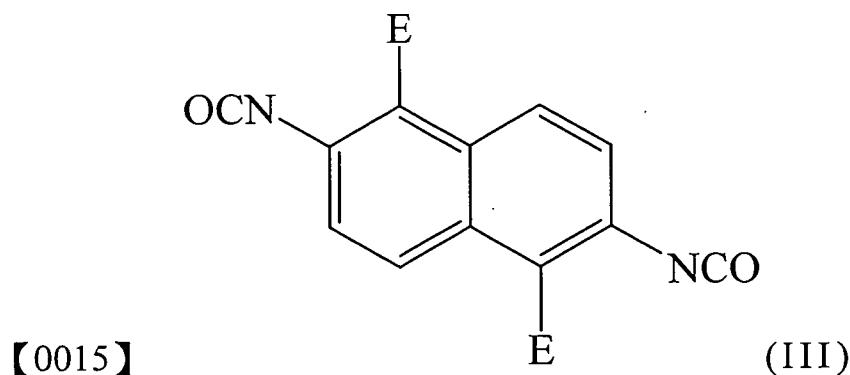
#### 【0011】

無。

### 【實施方式】

**【0012】** 本揭露之一實施例，提供一種樹脂配方，包括：100重量份之羧酸酐(carboxy anhydride)；20~90重量份之第一二異氰酸酯(diisocyanates)，第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)；45~103重量份之第二二異氰酸酯(diisocyanates)，第二二異氰酸酯選自下列化學式(II)、(III)或上述之組合；50~200重量份之雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)，化學式(I)、(II)和(III)如下所示：

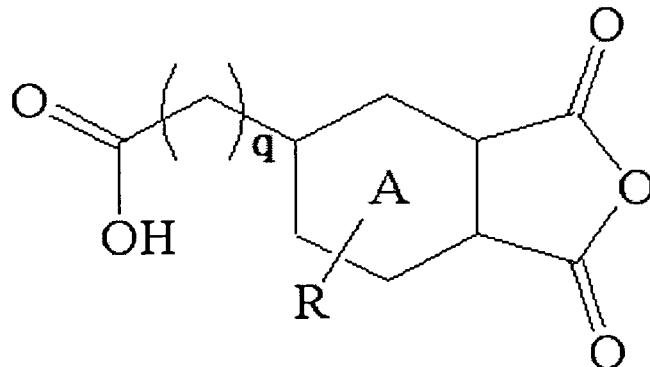




【0015】

【0016】 上述化學式(I)、(II)及(III)中，A可包括苯環或環己烷，Q可包括C1~C12亞烷基(例如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ )、-O-、-S-或 $-\text{SO}_2-$ ，X可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub>可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

【0017】 上述羧酸酐(carboxy anhydride)可具有下列化學式：



【0018】

【0019】 此化學式中，A可包括苯環或環己烷，R可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-COOH，q可介於0~8。本揭露樹脂配方中所添加的羧酸酐例如為苯三甲酸酐(trimellitic anhydride, TMA)、c-TMA(cyclohexane-1,2,4-tricarboxylic acid-1,2-anhydride)或前述之組合。

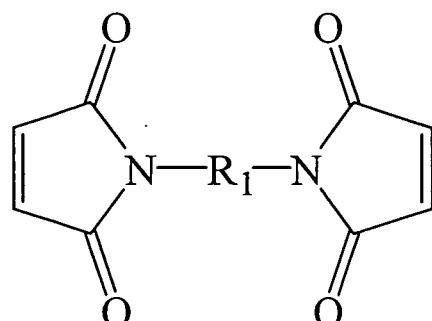
【0020】 值得注意的是，本揭露樹脂配方中，具有化學式(I)之第一二異氰酸酯與具有化學式(II)之第二二異氰酸酯兩者之重量比大體介於25~75：55~115，或介於30~65：65~105。

104.10.20  
修正頁(1)

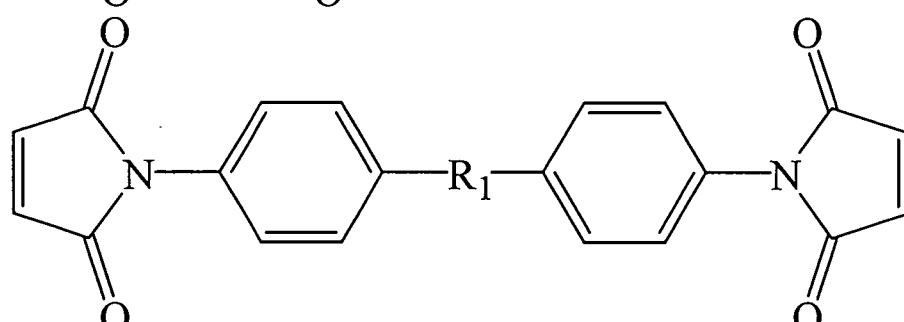
【0021】 具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於 25~75 : 40~100，或介於 30~65 : 50~90。

【0022】 具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯、具有化學(II)之該第二二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯三者之重量比介於 0.8~3 : 1 : 0.1~10，或介於 1.5~2 : 1 : 0.5~6。

【0023】 上述雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)可具有下列化學式：

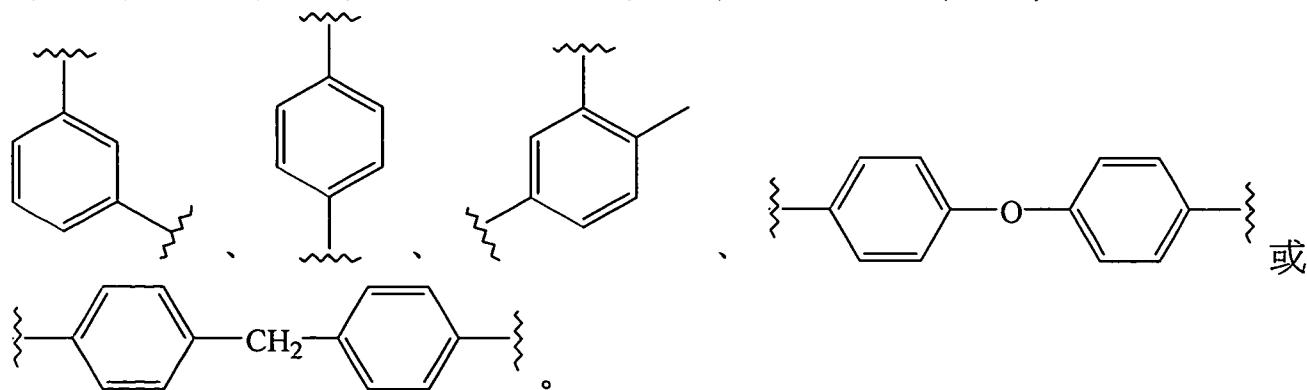


【0024】



【0025】

【0026】 該等化學式中，R<sub>1</sub>可獨立地包括 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-、-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、



【0027】 在一實施例中，本揭露樹脂配方中，第一二異氰

104年10月20日  
修正  
第 1 頁 (共 1 頁)

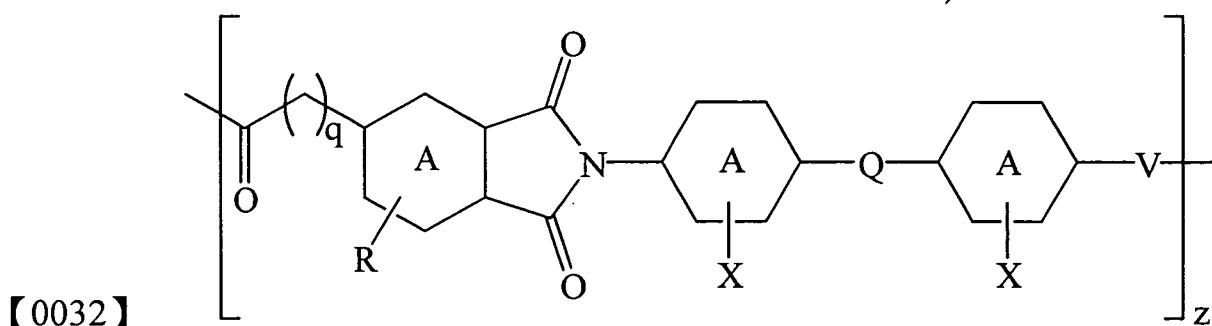
酸 酯 (diisocyanates) 具 有 25~70 重 量 份 , 第 二 二 異 氰 酸 酯 (diisocyanates) 具 有 50~103 重 量 份 , 以 及 雙 馬 來 亞 鹼 胺 (bismaleimide, BMI) 具 有 80~180 重 量 份 。

**【0028】** 本 揭 露 樹 脂 配 方 更 包 括 50~200 重 量 份 之 無 機 粉 體 。 前 述 添加 於 樹 脂 配 方 中 的 無 機 粉 體 可 包 括 氧 化 砂 (例 如 二 氧 化 砂 ) 、 氧 化 鋁 (例 如 三 氧 化 二 鋁 ) 、 氧 化 鎂 或 其 組 合 物 。

**【0029】** 本 揭 露 添加 於 樹 脂 配 方 中 之 溶 劑 可 依 所 使 用 之 二 異 氰 酸 酯 (diisocyanates) 與 雙 馬 來 亞 鹼 胺 (BMI) 作 適 當 選 擇 , 包 括 但 不 限 定 於 , 丙 酮 (acetone) 、 丁 酮 (methyl ethyl ketone) 、 丙 二 醇 甲 醣 (1-methoxy-2-propanol) 、 丙 二 醇 甲 醣 醋 酸 酯 (1,2-Propanediol monomethyl ether acetate) 、 甲 苯 (toluene) 、 二 甲 苯 (xylene) 、 二 甲 基 甲 鹼 胺 (dimethyl formamide, DMF) 、 二 甲 基 乙 鹼 胺 (dimethyl acetamide, DMAc) 、 甲 基 咯 烷 酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 、 二 甲 基 亞 碲 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 或 其 組 合 。

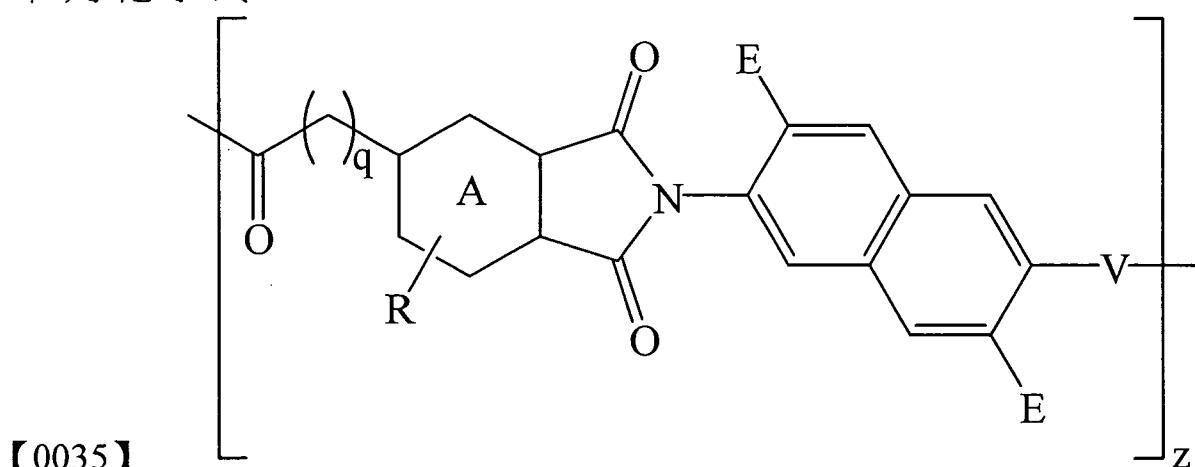
**【0030】** 在 一 實 施 例 中 , 混 合 上 述 羧 酸 酐 (carboxy anhydride) 、 第 一 與 第 二 二 異 氰 酸 酯 (diisocyanates) 及 溶 劑 並 加 热 , 以 進 行 一 預 聚 合 反 應 , 形 成 一 預 聚 合 物 , 其 反 應 溫 度 大 體 介 於 80°C 至 150°C , 例 如 約 100°C 至 130°C ; 反 應 時 間 大 髩 介 於 0.5~6 小 時 , 例 如 約 1.5~3.5 小 時 。

**【0031】** 本 揭 露 之 一 實 施 例 , 提 供 一 種 樹 脂 預 聚 合 物 , 具 有 下 列 化 學 式 :



【0033】此化學式中，A可包括苯環或環己烷，R可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-COOH，X可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，Q可包括C1~C12亞烷基（例如-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-）、-O-、-S-或-SO<sub>2</sub>-，V可包括-NH-，q可介於0~8，以及z可介於1~20,000。

【0034】本揭露之另一實施例，提供一種樹脂預聚合物，具有下列化學式：

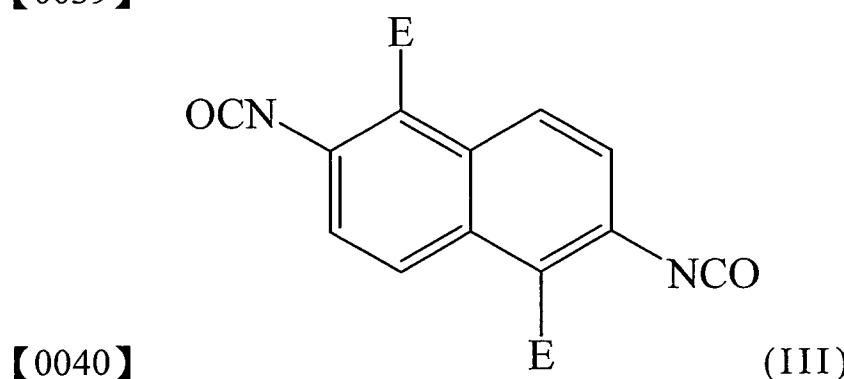
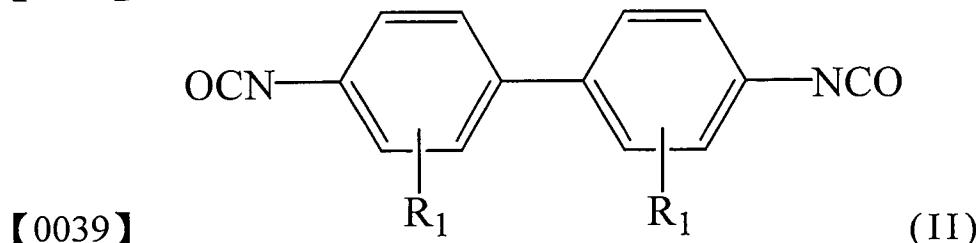
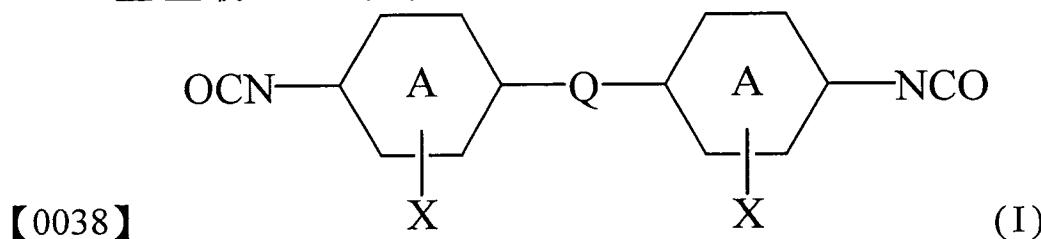


【0036】此化學式中，A可包括苯環或環己烷，R可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-COOH，E可包括-H、-CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，V可包括-NH-，q可介於0~8，以及z可介於1~20,000。

【0037】本揭露之一實施例，提供一種樹脂聚合物，可由下列方法所製備，包括：混合羧酸酐(carboxy anhydride)、第一二異氰酸酯(diisocyanates)、第二二異氰酸酯以及雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)之反應物進行聚合反應，以製備一樹

修正  
[104.10月20日]  
X

脂聚合物，第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)，第二二異氰酸酯具有下列化學式(II)、(III)或上述之組合，羧酸酐具有100重量份，第一二異氰酸酯具有20~90重量份，第二二異氰酸酯具有45~103重量份，以及雙馬來亞醯胺具有50~200重量份。



【0041】 上述化學式(I)、(II)及(III)中，A可包括苯環或環己烷，Q可包括C1~C12亞烷基(例如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{12}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ )、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ ，X可包括 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，R<sub>1</sub>可包括 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，E可包括 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

【0042】 值得注意的是，在本揭露樹脂聚合物製備方法的混合步驟中，具有化學式(I)之第一二異氰酸酯與具有化學式(II)之第二二異氰酸酯兩者之重量比大體介於25~75：55~115，或介於30~65：65~105。

【0043】具有化學式(I)之第一二異氰酸酯與具有化學式(III)之第二二異氰酸酯兩者之重量比大體25~75：40~100，或介於30~65：50~90。

【0044】具有化學式(I)之第一二異氰酸酯、具有化學(II)之第二二異氰酸酯與具有化學式(III)之第二二異氰酸酯三者之重量比大體介於0.8~3：1：0.1~10，或介於1.5~2：1：0.5~6。

【0045】本揭露之一實施例，提供一種複合材料，包括：基材；以及上述之樹脂聚合物，形成於基材上。

【0046】上述基材可包括纖維或金屬。

【0047】本揭露先以羧酸酐(carboxy anhydride)與二苯基甲烷二異氰酸酯(methylene diphenyl isocyanate, MDI)與具有對稱性(symmetrical)及剛硬性(rigid)之二異氰酸酯例如奈二異氰酸酯(1,5-naphthalene diisocyanate, NDI)或二甲基聯苯二異氰酸酯(bitolylenne diisocyanate, TODI)至少其中之一的二異氰酸酯進行反應形成具有低熱膨脹性且反應性佳的聚醯胺醯亞胺(polyamide imide, PAI)樹脂，再導入具有高耐熱及耐燃特性的雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)，使得此低熱膨脹性樹脂材料相容於含浸及熱壓合製程。此外，本揭露複合材料配方組成可應用於IC載板及多層電路板，對於板材的低翹曲需求提供助益。

【0048】實施例1

【0049】複合材料之製備(1)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/BMI)

【0050】使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪

拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、69g TODI (二甲基聯苯二異氰酸酯)(bitolylenediisocyanate, 朝登代理商)、65g MDI (二苯基甲烷二異氰酸酯)(methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 1。

**【0051】 實施例 2**

**【0052】 複合材料之製備 (2)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/BMI)**

**【0053】** 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、103g TODI (bitolylenediisocyanate, 朝登代理商)、32.6g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 157g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物

理特性載於下表1。

#### 【0054】 實施例3

#### 【0055】 複合材料之製備(3)(原料配方組成： TMA/MDI/NDI/BMI)

【0056】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、54.7g NDI (奈二異氰酸酯)(1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、65g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入160g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表1。

#### 【0057】 實施例4

#### 【0058】 複合材料之製備(4)(原料配方組成： TMA/MDI/NDI/BMI)

【0059】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、82g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、32g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入156g

BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 1。

**【0060】 實施例 5**

**【0061】 複合材料之製備 (5)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0062】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、103g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、32.6g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 157g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 85g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 85g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 1。

**【0063】 實施例 6**

**【0064】 複合材料之製備 (6)(原料配方組成：  
TMA/MDI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0065】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪

拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、82g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、32g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 80g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 80g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方-膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 1。

### 【0066】

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
複合 材 料 組 成	MDI	65g	32.6g	65g	32g	32.6g	32g
	TODI	69g	103g	-	-	103g	-
	NDI	-	-	54.7g	82g	-	82g
	TMA	100g	100g	100g	100g	100g	100g
	BMI	156g	157g	160g	156g	157g	156g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	85g	80g
	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	85g	80g
複合 材 料 特 性	T <sub>g</sub> (°C)	265	278	275	292	258	261
	T <sub>d</sub> 5% (°C)	415	438	428	426	474	443
	x <sub>y</sub> -CTE	30	27	28	25	11	8

	(ppm/°C )						
	z-CTE (ppm/°C )	48	40	46	37	32	16
	UL-94	V0	V0	V0	V0	V0	V0

Tg: 玻璃轉換溫度(glass transition temperature)

Td<sub>5%</sub>: 分解溫度(decomposition temperature)

### 【0067】 實施例 7

### 【0068】 複合材料之製備(7)(原料配方組成：

**TMA/MDI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0069】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、82g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、32g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入46g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及46.5g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方-膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

### 【0070】 實施例 8

### 【0071】 複合材料之製備(8)(原料配方組成：

**TMA/MDI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0072】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、82g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、32g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 94g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 65g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 66g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方-膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 2。

### 【0073】 實施例 9

### 【0074】 複合材料之製備 (9)(原料配方組成： TMA/MDI/TODI/NDI/BMI)

【0075】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、34.3g TODI (bitolylene diisocyanate, 朝登代理商)、27.3g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、65g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖

維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

**【0076】 實施例10**

**【0077】 複合材料之製備(10)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/NDI/BMI)**

**【0078】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、13.7g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、76.5g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、26g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

**【0079】 實施例11**

**【0080】 複合材料之製備(11)(原料配方組成：  
TMA/TODI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

**【0081】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、34.3g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、27.3g

NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、65g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入156g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入80g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及80g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

#### 【0082】 實施例12

#### 【0083】 複合材料之製備(12)(原料配方組成： TMA/MDI/TODI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)

【0084】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入100g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、13.7g TODI (bitolylenediiisocyanate, 朝登代理商)、76.5g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、26g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入148g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入79g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及79g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表2。

**【0085】**

表 2

		實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12
複合 材料 組成	MDI	32g	32g	65g	26g	65g	26g
	TODI	-	-	34.3g	13.7g	34.3g	13.7g
	NDI	82g	82g	27.3g	76.5g	27.3g	76.5g
	TMA	100g	100g	100g	100g	100g	100g
	BMI	156g	94g	156g	156g	156g	156g
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	46g	65g	-	-	80g	79g
	$\text{SiO}_2$	46.5g	66g	-	-	80g	79g
複合 材料 特性	$T_g$ (°C)	268	255	268	287	263	270
	$T_d 5\%$ (°C)	440	420	425	430	451	455
	xy-CTE (ppm/°C)	11	12	30	26	18	11
	z-CTE (ppm/°C)	25	20	47	38	35	20
	UL-94	V0	V0	V0	V0	V0	V0

**【0086】 比較實施例1**

**【0087】 複合材料之製備(1)(原料配方組成：**

**TMA/MDI/BMI)**

**【0088】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical**

Co.)、65g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入172g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表3。

### 【0089】比較實施例2

### 【0090】複合材料之製備(2)(原料配方組成： TMA/MDI/NDI/BMI)

【0091】使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、11g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、52g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表3。

### 【0092】比較實施例3

### 【0093】複合材料之製備(3)(原料配方組成：

**TMA/MDI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0094】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、11g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、52g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 40g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 40g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 3。

**【0095】 比較實施例 4****【0096】 複合材料之製備 (4)(原料配方組成：  
TMA/MDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0097】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、65g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 172g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 86.3g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 53.6g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可

獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表3。

**【0098】比較實施例5**

**【0099】複合材料之製備(5)(原料配方組成：  
TMA/MDI/NDI/BMI)**

**【0100】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、52g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表3。

**【0101】比較實施例6**

**【0102】複合材料之製備(6)(原料配方組成：  
TMA/MDI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

**【0103】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、52g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical

Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入39g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及40g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表3。

【0104】

表 3

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
複合 材料 組成	MDI	65g	52g	52g	65g	3.2g	3.2g
	TODI	-	-	-	-	-	-
	NDI	-	11g	11g	-	52g	52g
	TMA	50g	50g	50g	50g	50g	50g
	BMI	172g	80g	80g	172g	80 g	80g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	40g	54g	-	39 g
	SiO <sub>2</sub>	-	-	40g	86g	-	40g
複合 材料 特性	T <sub>g</sub> (°C)	295	260	272	280	N.D.	N.D.
	T <sub>d</sub> 5% (°C)	435	408	415	425	415	425
	x-y-CTE (ppm/°C)	45	41	35	38	N.D.	N.D.
	z-CTE (ppm/°C)	65	61	51	54	N.D.	N.D.

	UL-94	V0	V0	V0	V0	V1	V1
--	-------	----	----	----	----	----	----

(比較例5，6含浸壓合後的板材玻纖無法緊密接合，無法量測(ND))

**【0105】 比較實施例7**

**【0106】 複合材料之製備(7)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/BMI)**

**【0107】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、20.6g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、45.5g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表4。

**【0108】 比較實施例8**

**【0109】 複合材料之製備(8)(原料配方組成：  
TMA/MDI/TODI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

**【0110】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、20.6g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、45.5g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、

550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入41g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及42g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表4。

#### 【0111】 比較實施例9

#### 【0112】 複合材料之製備(9)(原料配方組成： TMA/MDI/TODI/BMI)

【0113】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、65g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表4。

#### 【0114】 比較實施例10

#### 【0115】 複合材料之製備(10)(原料配方組成：

**TMA/MDI/TODI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

【0116】 使用 1000 毫升，3 口之玻璃反應器，2 片葉輪的攪拌棒，加入 50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、65g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於 90~150°C 下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入 80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於 90~135°C 下攪拌進行反應，之後，加入 41g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2 μm; SHOWA) 及 42g SiO<sub>2</sub> (<5 μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於 200°C 下加熱、加壓 3 小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表 4。

【0117】

表 4

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
複合 材料 組成	MDI	45.5 g	45.5 g	3.2 g	3.2 g
	TODI	20.6 g	20.6 g	65 g	65 g
	NDI	-	-	-	-
	TMA	50 g	50 g	50 g	50 g
	BMI	80 g	80 g	80 g	80 g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	41 g	-	41 g
	SiO <sub>2</sub>	-	42 g	-	42 g
複合	Tg (°C)	278	265	N.D.	N.D.

材料 特性	Td <sub>5%</sub> (°C)	420	430	410	415
xy-CTE (ppm/°C)	43	38	N.D.	N.D.	
z-CTE (ppm/°C)	63	57	N.D.	N.D.	
UL-94	V0	V0	V1	V1	

(比較例9，10含浸壓合後的板材玻纖無法緊密接合，無法量測(ND))

#### 【0118】 比較實施例11

#### 【0119】 複合材料之製備(11)(原料配方組成： TMA/MDI/TODI/NDI/BMI)

【0120】 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、6.9g TODI (bitolylene diisocyanate, 朝登代理商)、10.9g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、45.5g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表6。

#### 【0121】 比較實施例12

【0122】複合材料之製備(12)(原料配方組成：  
**TMA/MDI/TODI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>**)

【0123】使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、6.9g TODI (bitolylenediisocyanate, 朝登代理商)、10.9g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、45.5g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入40g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及41g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表6。

## ● 【0124】比較實施例13

【0125】複合材料之製備(13)(原料配方組成：  
**TMA/MDI/TODI/NDI/BMI**)

【0126】使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、3.4g TODI (bitolylenediisocyanate, 朝登代理商)、49.2g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪

拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得具備高耐熱、低熱膨脹係數的複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表6。

**【0127】 比較實施例14**

**【0128】 複合材料之製備(14)(原料配方組成：TMA/MDI/TODI/NDI/BMI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>)**

**【0129】** 使用1000毫升，3口之玻璃反應器，2片葉輪的攪拌棒，加入50g TMA (trimellitic anhydride, Fu-Pao Chemical Co.)、3.4g TODI (bitolylen diisocyanate, 朝登代理商)、49.2g NDI (1,5-naphthalene diisocyanate, 茂順代理商)、3.2g MDI (methylene diphenyl isocyanate, Fu-Pao Chemical Co.)、550g NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, TEDIA Inc.)，於90~150°C下攪拌進行反應，反應結束後，待溫度降至室溫，再加入80g BMI (bismaleimide, KI Chemical Co.)，於90~135°C下攪拌進行反應，之後，加入39g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1~2μm; SHOWA)及40g SiO<sub>2</sub> (<5μm; Tatsumori)，經研磨攪拌後，即可獲得配方膠水。最後，將此配方膠水含浸於玻璃纖維布，經疊層於200°C下加熱、加壓3小時後，即可獲得複合材料。此複合材料的組成及各項物理特性載於下表5。

**【0130】**

表 5

		比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
複合 材料 組成	MDI	45.5g	45.5g	3.2g	3.2g
	TODI	6.9g	6.9g	3.4g	3.4g
	NDI	10.9g	10.9g	49.2g	49.2g
	TMA	50g	50g	50g	50g
	BMI	80g	80g	80g	80g
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	40g	-	39g
	SiO <sub>2</sub>	-	41g	-	40g
複合 材料 特性	T <sub>g</sub> (°C)	278	268	N.D.	N.D.
	T <sub>d</sub> 5% (°C)	438	435	418	421
	x-y-CTE (ppm/°C)	43	38	N.D.	N.D.
	z-CTE (ppm/°C)	62	52	N.D.	N.D.
	UL-94	V0	V0	V1	V1

● (比較例 13，14 含浸壓合後的板材玻纖無法緊密接合，無法量測(ND))

【0131】由表 1~5 可看出，本揭露由特定樹脂配方(包括羧酸酐、至少兩二異氰酸酯及雙馬來亞醯胺)及特定二異氰酸酯比例所聚合而成的複合材料在僅添加少量無機填充物(<30%)的情況下，即可達到低熱膨脹特性(例如 xy-CTE 的範圍落在 8~30 ppm/°C)，且具有高玻璃轉化溫度(>250°C)。

【0132】雖然本發明已以數個或實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在

不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

**【符號說明】**

**【0133】**

無。

104.10.20  
X(4)

## 申請專利範圍

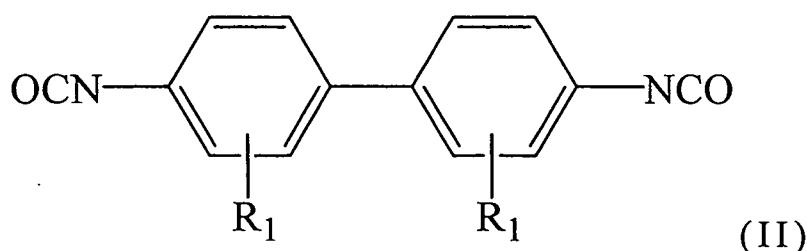
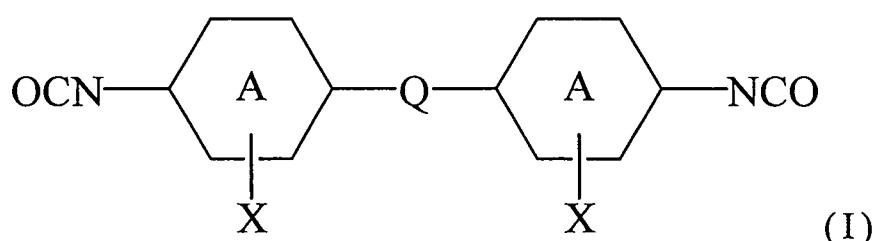
1. 一種樹脂配方，包括：

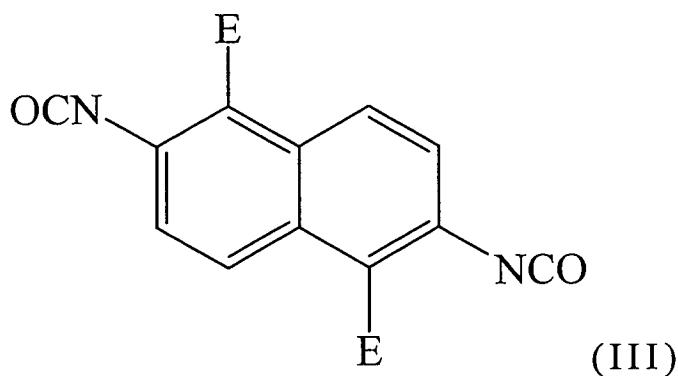
100重量份之羧酸酐(carboxy anhydride)；

20~90重量份之第一二異氰酸酯(diisocyanates)，該第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)；

45~103重量份之第二二異氰酸酯(diisocyanates)，該第二二異氰酸酯係選自下列化學式(II)、(III)或上述之組合，其中具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(II)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於25~75：55~115，具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於25~75：40~100，以及具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯、具有化學(II)之該第二二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯三者之重量比介於0.8~3：1：0.1~10；以及

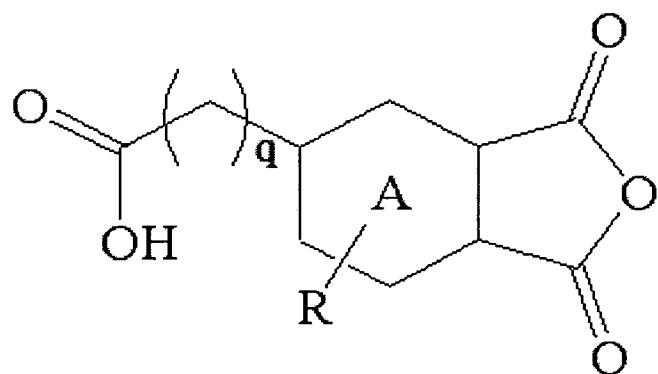
50~200重量份之雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)，其中化學式(I)、(II)和(III)如下所示：





其中 A 包括苯環或環己烷，Q 包括 C1~C12 亞烷基、-O-、-S- 或 -SO<sub>2</sub>-，X 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub> 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中該羧酸酐具有下列化學式：



其中 A 包括苯環或環己烷，R 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -COOH，q 介於 0~8。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(II)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於 30~65 : 65~105。

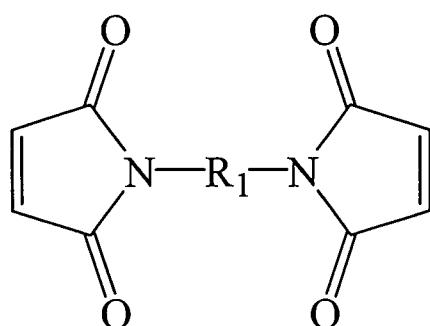
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於 30~65 : 50~90。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中具有

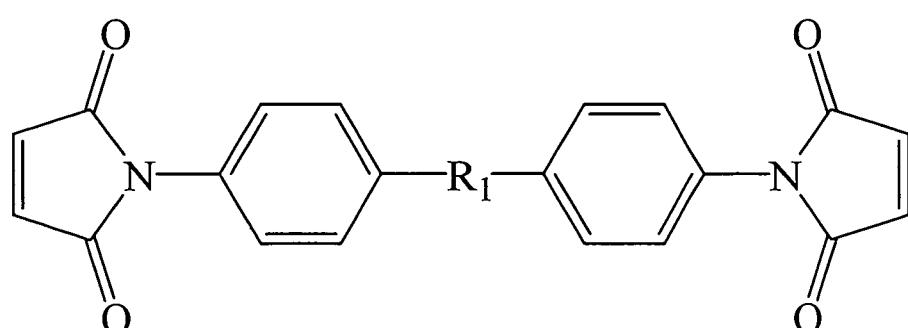
化學式(I)之該第一二異氰酸酯、具有化學(II)之該第二二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯三者之重量比介於 1.5~2 : 1 : 0.5~6。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中 Q 包括 -CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

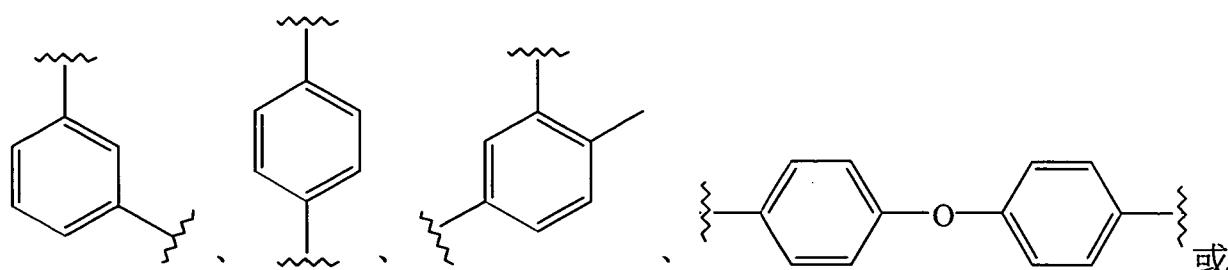
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂配方，其中該雙馬來亞醯胺具有下列化學式：



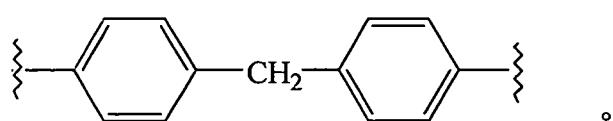
或



其中 R<sub>1</sub> 獨立地包括 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-、-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、



或



8. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂配方，更包括50~200重量份之無機粉體。

9. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂配方，其中該第一二異氰酸酯(diisocyanates)係25~70重量份，該第二二異氰酸酯(diisocyanates)係50~103重量份，以及該雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)係80~180重量份。

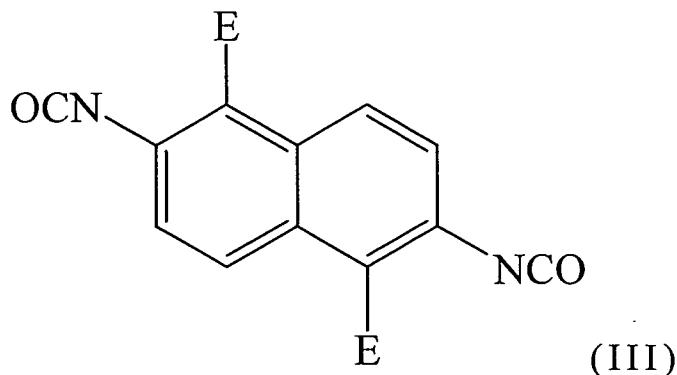
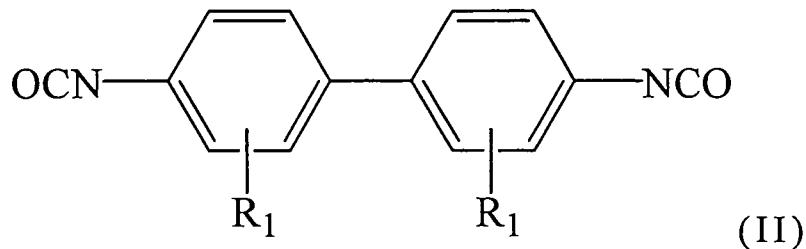
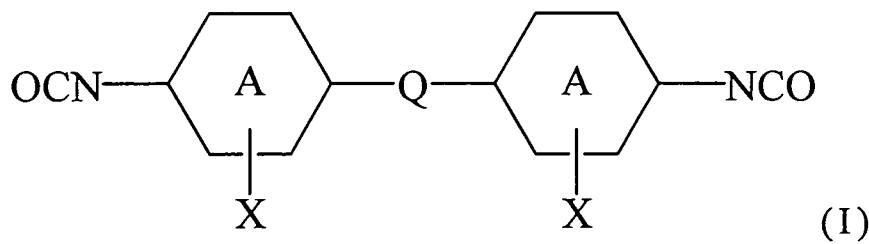
10. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂配方，其中該無機粉體包括氧化矽、氧化鋁、氧化鎂或其組合物。

11. 一種樹脂聚合物，係由下列方法所製備，包括：

混合羧酸酐(carboxy anhydride)、第一二異氰酸酯(diisocyanates)以及第二二異氰酸酯，以形成一第一樹脂；以及

混合雙馬來亞醯胺(bismaleimide, BMI)與該第一樹脂，以製備一樹脂聚合物，其中該第一二異氰酸酯具有下列化學式(I)，該第二二異氰酸酯具有下列化學式(II)、(III)或上述之組合，該羧酸酐具有100重量份，該第一二異氰酸酯具有20~90重量份，該第二二異氰酸酯具有45~103重量份，以及該雙馬來亞醯胺具有50~200重量份，其中具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(II)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於25~75：55~115，具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯兩者之重量比介於25~75：40~100，以及具有化學式(I)之該第一二異氰酸酯、具有化學(II)之該第二二異氰酸酯與具有化學式(III)之該第二二異氰酸酯三者之重量比介於0.8~3：1：

0.1~10，



其中 A 包括苯環或環己烷，Q 包括 C1~C12 亞烷基、-O-、-S- 或 -SO<sub>2</sub>-，X 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub> 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，E 包括 -H、-CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之樹脂聚合物，其中 Q 包括 -CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

13. 一種複合材料，包括：

基材；以及

如申請專利範圍第 11 項所述之樹脂聚合物，形成於該基材上。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之複合材料，其中該

基材包括纖維或金屬。

15. 如申請專利範圍第11項所述之樹脂聚合物，其中該第一樹脂為一聚醯胺醯亞胺(polyamide imide, PAI)樹脂。