[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005638.9

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339408C

[22] 申请日 2004.3.22
[21] 申请号 200480005638.9
[30] 优先权
[32] 2003.3.27 [33] JP [31] 088739/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/003828 2004.3.22
[87] 国际公布 WO2004/085501 日 2004.10.7
[85] 进入国家阶段日期 2005.8.31
[73] 专利权人 新日铁化学株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 斋藤宪 矶崎正义 安藤秀树
[56] 参考文献
CN 1 031 237 A 1989.2.22
CN 1 151 411 A 1997.6.11
CN 1 192 444 A 1998.9.9
审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 健

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

硅树脂组合物及其模塑体

[57] 摘要

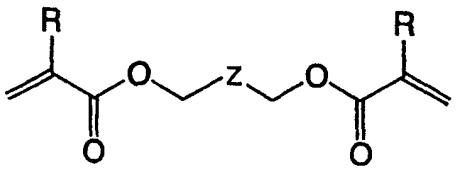
本发明涉及适用于透镜、光盘、光纤、平板显示基板等光学用途或者汽车窗材等的、带来高耐热、高透明性、高尺寸稳定性的硅树脂组合物。该硅树脂组合物是以 1∶99～99∶1 的重量比例将由通式 $[RSiO_{3/2}]_n$(其中，R 是具有(甲基)丙烯酰基的有机官能团，n 为 8、10 或 12)表示的，且以在结构单元中具有笼型结构的聚有机倍半硅氧烷作为主要成分的硅树脂、和分子中包含至少 1 个由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或者 $-CR^4=CH_2$(其中，R^3 表示亚烷基、次烷基或者 −OCO− 基，R^4 表示氢或烷基)表示的不饱和基团，并能够与上述硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物进行混合而得到。

1、一种硅树脂组合物，其特征在于：以 1：99～99：1 的重量比例，将由通式（1）

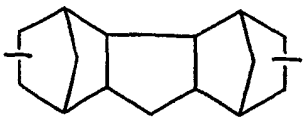
$[RSiO_{3/2}]_n$ （1）

表示的、以在结构单元中具有笼型结构的聚有机倍半硅氧烷作为主要成分的硅树脂，和分子中包含至少 1 个由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或者 $-CR^4=CH_2$ 表示的不饱和基团并能够与上述硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物进行混合而得到，其中，R 是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，n 为 8、10 或 12，R^3 表示 $-OCO-$ 基，R^4 表示氢或甲基。

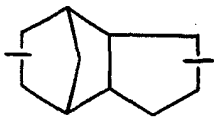
2、如权利要求 1 所述的硅树脂组合物，其中，能够与硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物的 10～100 重量％是由下述通式（2）表示的脂环式不饱和化合物，



（2）



（2a）



（2b）

通式（2）中，Z 表示（2a）或者（2b）表示的任何基团，R 表示氢或者甲基。

3、如权利要求 2 所述的硅树脂组合物，其中，当能够与硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物还含有非脂环式不饱和化合物时，以硅树脂：非脂环式不饱和化合物：脂环式不饱和化合物的重量比例为 5～80：0～80：0～80 的比例进行混合。

4、如权利要求 1～3 任一项所述的硅树脂组合物，其中，硅树脂通过以下过程制造：在极性溶剂以及碱性催化剂存在下，使由通式（3）

$RSiX_3$ （3）

表示的硅化合物水解，并且同时使之部分缩合而制得水解产物，在非极性溶剂以及碱性催化剂存在下使上述水解产物再次缩合，其中，R是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，X 表示水解性基团，所述硅树脂分子中硅原子数和（甲基）丙烯酰基数相等，而且是具有笼型结构的硅树脂。

5、使权利要求 1～4 任一项所述的硅树脂组合物进行自由基共聚而制得的硅树脂模塑体。

6、权利要求 5 所述的硅树脂模塑体，其中，满足下述条件（a）～（c），还满足条件（d）以及（e）的至少一个：

（a）玻璃化转变温度为 400℃以上，

（b）通过下式（I）计算的动态粘弹性下降率 $\Delta E'$ 为 60％以下，

$$\Delta E' = (E'_{30} - E'_{200}) / E'_{30} \qquad (I)$$

其中，30℃下的动态粘弹模量为 E'_{30} 以及 200℃下的动态粘弹性为 E'_{200}，

（c）400～800nm 波长的可见光的透光率为 85％以上，

（d）依照 JIS K 7209 的饱和吸水率为 1.0％以下，

（e）线性膨胀系数为 50ppm/K 以下。

7. 权利要求 6 所述的硅树脂模塑体，其中，条件（e）的线性膨胀系数为 40ppm/K 以下。

8. 硅树脂模塑体的制造方法，其特征在于：通过加热或者照射能量射线而使权利要求 1～4 任一项所述的硅树脂组合物进行自由基共聚合。

硅树脂组合物及其模塑体

技术领域

本发明涉及硅树脂组合物以及作为其三维交联体的硅树脂模塑体。

背景技术

无机玻璃具有高透明性、耐热性、尺寸稳定性，因而是即使隔开空间也能透过可见光而不妨碍目视性的结构体，自古以来都被应用于广泛的工业领域。即使是具有这样优异的特征的无机玻璃，也具有比重大到 2.5 以上、抗冲击性弱，容易破碎 2 大缺点。特别是近年在所有工业领域中，轻量、薄壁化那样的小型化的发展，结果，使用者发出的要求改善上述缺点的呼声越来越大。

作为满足来自这样的行业的要求的材料，期望都汇集在透明的热塑性或热固性塑料。这里作为透明的热塑性塑料，可以列举 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PC（聚碳酸酯）等。其中，PMMA 也被称为有机玻璃，透明性优异，并且作为克服玻璃的 2 大缺点的材料而受到关注。然而，这些透明塑料存在下列问题：与无机玻璃相比，耐热性和线性热膨胀系数明显更差，用途受到了限制。

另一方面，作为透明的热固性塑料，可以列举环氧树脂、固化型（甲基）丙烯酸酯树脂、硅树脂等，这些塑料一般具有高于上述热塑性塑料的耐热性。其中，环氧树脂的固化收缩率小，模塑特性优异，但是，具有模塑物的抗冲击性低，很脆的缺点。另外，固化型（甲基）丙烯酸酯树脂耐热性和模塑性、模塑物的物性等的平衡都很优异，但是，具有下列缺点：根据吸水率的尺寸变化率以及由热引起的线性热膨胀系数大。

在热固性塑料中，硅树脂在耐热性、耐候性以及耐水性方面优异，

因而是解决上述各塑料的问题、替代无机玻璃的可能性最高的材料。尤其已经知道：梯形结构的聚有机倍半硅氧烷表现出并不劣于聚酰亚胺的耐热性。

作为那样的聚有机倍半硅氧烷的一个例子，在特公昭 40－15989 号公报、特开昭 50－139900 号公报和 J.Polymer Sci.PartC,No.1, PP.83－97（1963）中公开了如下方法：在有机溶剂中，对苯基三氯硅烷进行水解而形成苯基三羟基硅烷，在无水溶剂中，使用碱性重排以及缩合催化剂，对该水解产物进行加热，使之进行脱水缩聚反应而得到笼型的八苯基倍半硅氧烷，分离该笼型的八苯基倍半硅氧烷 ，再次使用碱性重排以及缩合催化剂，进行加热聚合而制造固有粘度低的苯基硅氧烷预聚物或者进一步使用碱性重排以及缩合催化剂对这些预聚物进行加热聚合而制造固有粘度高的苯基倍半硅氧烷聚合物。

然而，包含这样的聚有机倍半硅氧烷的硅树脂的硅氧烷键柔韧性大，因此，为了表现出结构体所必需的弹性模量，必须增大交联密度。可是，如果增大交联密度，固化收缩率就会显著增大，模塑物变脆，因而不优选。另外，由于固化收缩会增大剩余应力，因此，制得壁厚的模塑物是非常困难的。根据上述理由，如今的状况是：交联密度大的硅树脂只限用于涂布，用于成型的只是交联密度低的硅橡胶。作为与成型加工性优异的丙烯酸树脂共聚合的方法，例如，在日本化学公报，571－580（1998）中公开了以下技术：使用侧链具有烷氧基甲硅烷基的丙烯酸聚合物作为非梯形硅树脂，使它与烷氧基硅烷共聚合，从而形成以丙烯酸聚合物作为有机成分、以聚硅氧烷作为无机成分的混合体。但是，硅树脂与原来的丙烯酸酯树脂的互溶性不够，因此，即使在机械强度等方面没有问题的情况下，大多会破坏透光率等光学特性。

另外，在特开平 10－251407 号公报中公开的使用不含硅烷醇基的硅树脂的模塑体显示出优异的耐热性、光学特性。但是，可以推测：在碱性重排以及缩合催化剂的存在下，使笼型聚有机倍半硅氧烷和具有反应性官能团的二硅氧烷化合物进行平衡化反应而制得的硅树脂，

其每个分子的反应性官能团数为平均 1.1 个，非常少，在模塑体中参与三维交联结构的数目很少。即，如果增加有助于耐热性、耐候性以及耐水性等特性的硅树脂的比例，模塑体中的反应性官能团数的绝对数量就减少，不能建立交联密度降低以及充分的三维交联结构体，于是就形成耐热性或者机械特性下降的模塑体。

发明内容

因而，本发明的目的在于提供能够形成保持透明性等光学特性、耐热性、耐候性那样的硅树脂拥有的特性，尺寸稳定（低线性膨胀）性、低吸水性等其他各种特性优异的硅树脂模塑体的硅树脂组合物。

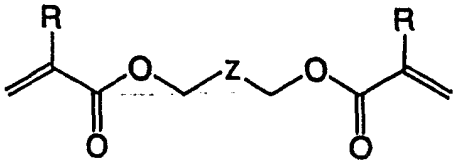
本发明者们为了达成上述课题，反复地进行研究，结果发现，增加硅树脂组合物中的笼型硅树脂所具有的反应性官能团数，并以特定比例混合能够与这些官能团进行自由基共聚合的不饱和化合物，就能够产生耐热性、机械特性、尺寸稳定性等的平衡优异的、能够最佳地替代无机玻璃而应用的透明硅树脂模塑体，从而完成本发明。

即，本发明是一种硅树脂组合物，其特征在于：以 1：99～99：1 的重量比例，对由通式（1）

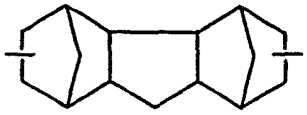
$[RSiO_{3/2}]_n$ （1）

（其中，R 是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，n 为 8、10 或 12）表示的，且以在结构单元中具有笼型结构的聚有机倍半硅氧烷作为主要成分的硅树脂、和分子中包含至少 1 个由 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或者 $-CR^4=CH_2$（其中，R^3 表示亚烷基、次烷基或者 $-OCO-$ 基，R^4 表示氢或烷基）表示的不饱和基团，并能够与上述硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物进行混合而得到。

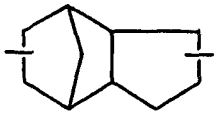
组合物中能够与硅树脂进行自由基共聚合的不饱和化合物的 10～100 重量％是由下述通式（2）表示的脂环式不饱和化合物是本发明优选的方式之一。在通式（2）中，Z 是下述（2a）或（2b）表示的基团。



（2）



（2a）



（2b）

另外，当由上述硅树脂、非脂环式不饱和化合物以及脂环式不饱和化合物构成硅树脂组合物时，优选以硅树脂：非脂环式不饱和化合物：脂环式不饱和化合物的重量比例为 5～80：0～80：0～80 的比例进行混合。

在此使用的硅树脂优选通过以下过程制造：在极性溶剂以及碱性催化剂存在下，使由通式（3）

$RSiX_3$ （3）

（R 是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，X 表示水解性基团）表示的硅化合物水解，并且同时使之部分缩合而制得水解产物，在非极性溶剂以及碱性催化剂存在下使上述水解产物再次缩合。其分子中硅原子数和（甲基）丙烯酰基数相等，而且上述硅树脂可以是具有笼型结构的硅树脂。

另外，本发明是使上述硅树脂组合物进行自由基共聚而获得的硅树脂模塑体。

此外，本发明是满足下述（a）-（c）的要求，而且满足（d）以及（e）中的至少 1 个要求的硅树脂模塑体。

（a）玻璃化转变温度为 400℃以上

（b）通过以下公式计算的动态粘弹性下降率 $\Delta E'$ 为 60％以下

$$\Delta E' = (E'_{30} - E'_{200}) / E'_{30} \qquad (I)$$

（其中，30℃下的动态粘弹模量为 E'_{30} 以及 200℃下的动态粘弹模量

为 E'_{200}）

（c）400～800nm 波长的可见光的透光率为 85％以上

（d）饱和吸水率（依照 JIS K 7209）为 1.0％以下

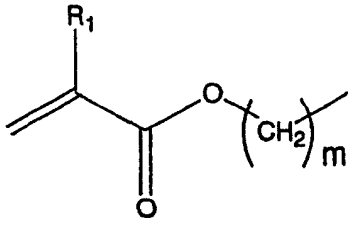
（e）线性膨胀系数为 50ppm/K 以下，优选为 40ppm/K 以下

下面对本发明进行详细描述。

本发明的硅树脂组合物是以硅树脂和能够与之进行共聚合的不饱和化合物作为主要成分。本发明的硅树脂共聚物是使该硅树脂组合物进行自由基共聚合而制得的。本发明的模塑体是通过对该硅树脂组合物进行成型固化或者对该硅树脂共聚物进行成型而制得的。本发明的硅树脂共聚物是交联聚合物，在该情况下可以采用与热固化树脂相同的成型固化法。

本发明使用的硅树脂是由上述通式（1）表示的，以在结构单元中具有笼型结构的聚有机倍半硅氧烷（也称为笼型聚有机倍半硅氧烷）为主要成分。

在通式（1）中，R 是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，n 为 8、10 或 12，R 优选为由以下通式（4）表示的有机官能团。在通式（4）中，m 为 1～3 的整数，R_1 为氢原子或甲基。

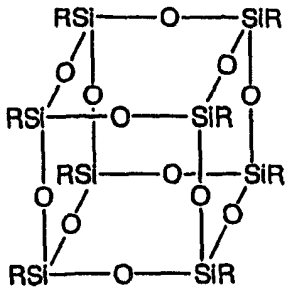


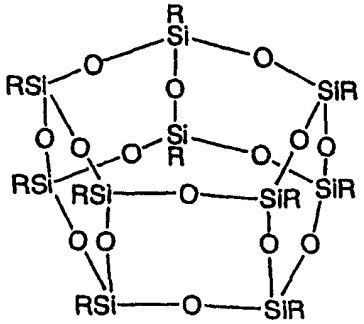
（4）

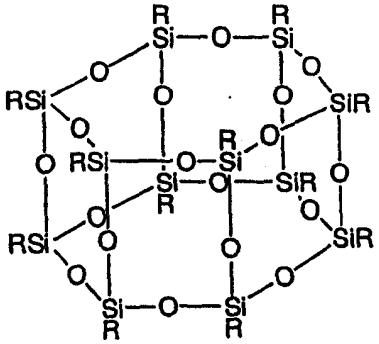
以前的硅树脂不论梯形、非梯形，与丙烯酸树脂那样的具有官能团的有机化合物的互溶性都很低，由这些组合物不能制得透明的模塑体。然而，本发明的硅树脂与有机化合物互溶性高的反应性官能团凸出于笼的外部，相反，与有机化合物相溶性低的硅氧烷骨架部分被接受在笼的内部，从而形成假的微团结构，因此，能够以任意的比例与丙烯酸单体、低聚物等不饱和化合物混合。

由上述通式（1）表示的笼型聚有机倍半硅氧烷在分子中的硅原子

上具有反应性官能团。作为通式（1）中的 n 为 8、10、12 的笼型聚有机倍半硅氧烷的具体结构，可以列举下述结构式（5）、（6）以及（7）所示的笼型结构体。而且，下述式中的 R 表示与通式（1）中的 R 相同的意义。


(5)


(6)


(7)

由通式(1)表示的笼型聚有机倍半硅氧烷可以通过以下步骤制得：在极性溶剂以及碱性催化剂存在下，使上述通式（3）表示的硅化合物发生水解反应，并且同时使之部分缩合而制得水解产物，在非极性溶剂以及碱性催化剂存在下，使所得水解产物再次缩合。在通式（3）中，R 是具有（甲基）丙烯酰基的有机官能团，X 表示水解性基团，优选的是 R 为通式（4）表示的基团。如果要指出优选的 R 的具体例子，可以

列举 3－甲基丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基、3－丙烯酰氧基丙基。

在通式（3）中，水解性基团 X 只要是具有水解性的基团，就没有特别限定，可以列举烷氧基、乙酰氧基等，优选为烷氧基。作为烷氧基，可以列举甲氧基、乙氧基、正以及异丙氧基、正、异以及叔丁氧基等。其中，优选反应性高的甲氧基。

在通式（3）表示的硅化合物中，如果要指出优选的化合物，可以列举甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3－甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3－丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3－丙烯酰氧基丙基三氯硅烷等。其中，优选使用容易获得原料的 3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

作为水解反应中使用的碱性催化剂，可以列举氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯等碱金属氢氧化物或者四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵等氢氧化铵盐。其中，从催化剂活性高的角度考虑，优选使用四甲基氢氧化铵。碱性催化剂通常以水溶液形式使用。

关于水解反应条件，反应温度优选为 0～60℃，更优选为 20～40℃。如果反应温度低于 0℃，反应速度减慢，水解性基团以未反应的状态而残留，结果大大耗费反应时间。另一方面，如果高于 60℃，反应速度过快，就会进行复杂的缩合反应，结果促进了水解产物的高分子量化。另外，反应时间优选为 2 小时以上。如果反应时间不足 2 小时，水解反应就会进行地不充分，水解性基团就以未反应的状态而残留下来。

水解反应必需有水的存在，水可以通过碱性催化剂的水溶液提供，或者还可以另外添加水。水的量是足以对水解性基团进行水解的量以上，优选为理论量的 1.0～1.5 倍。另外，在水解时，需要使用有机极性溶剂，作为有机极性溶剂，可以使用甲醇、乙醇、2－丙醇等醇类或者其他有机极性溶剂。优选为与水具有溶解性的碳原子数 1～6 的低级

醇类，更优选使用 2－丙醇。如果使用非极性溶剂，反应体系会变得不均匀，水解反应进行地不够充分，未反应的烷氧基会残留下来，因而不优选。

水解反应结束后，对水或者含水反应溶剂进行分离。水或者含水反应溶剂的分离可以采用减压蒸发等手段。为了充分除去水分或者其他杂质，可以采用添加非极性溶剂，使水解反应产物溶解，利用食盐水等洗涤该溶液，然后利用无水硫酸镁等干燥剂使溶液干燥等方法。如果非使用蒸发等方法分离非极性溶剂，能够回收水解反应产物，但是，如果非极性溶剂可以作为下一步反应所使用的非极性溶剂，就无需分离该非极性溶剂。

在本发明的水解反应中，除了水解，同时还发生水解产物的缩合反应。伴随水解物质的缩合反应的水解产物通常变成数均分子量为 1400～5000 的无色粘性液体。水解产物根据反应条件而不同，是数均分子量为 1400～3000 的低聚物，通式（3）表示的水解性基团 X 的大部分、优选几乎全部被取代成 OH 基，该 OH 基的大部分，优选为 95％以上进一步缩合。关于水解产物的结构，是多种笼型、梯形、随意型的倍半硅氧烷，关于占据笼型结构的化合物，完全笼型结构的比例也很少，主要是笼型的一部分敞开的不完全笼型结构。因此，在碱性催化剂存在下，在有机溶剂中，对通过该水解制得的水解产物进一步进行加热，而使硅氧烷键缩合（称为二次缩合），从而选择性地制造笼型结构的倍半硅氧烷。

分离水或者含水反应溶剂后，在非极性溶剂以及碱性催化剂的存在下，进行二次缩合反应。关于二次缩合反应的反应条件，反应温度优选为 100～200℃，更优选为 110～140℃。另外，如果反应温度过低，不能获得进行二次缩合反应足够的驱动力，反应就不进行。如果反应温度过高，（甲基）丙烯酰基可能会发生自聚合反应，因此，需要抑制反应温度或者添加聚合抑制剂等。反应时间优选为 2～12 小时。非极性溶剂的使用量最好是足以溶解水解产物的量，相对水解产物，碱性催化剂的使用量为 0.1～10wt％。

作为非极性溶剂，只要是与水没有溶解性或者几乎没有溶解性的物质即可，优选烃类溶剂。作为所涉及的烃类溶剂，有甲苯、苯、二甲苯等沸点低的非极性溶剂。其中，优选使用甲苯。作为碱性催化剂，可以使用在水解反应中应用的碱性催化剂，可以列举氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯等碱金属氢氧化物或者四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵等氢氧化铵盐，优选四烷基铵等可溶于非极性溶剂的催化剂。

另外，用于二次缩合的水解产物优选使用经过水洗、脱水、浓缩的物质，但是，不进行水洗、脱水也可以使用。在进行该反应时，水可以存在，但无需积极地添加，仅仅使用从碱性催化剂溶液吸收的水分就可以。另外，当水解产物的水解没有充分进行时，对残留的水解性基团进行水解所需的理论值以上的水分是必要的，但是，通常水解反应是能够充分进行的。二次缩合反应后，对催化剂进行水洗，并将其去除，进行浓缩，从而制得倍半硅氧烷混合物。

这样制得的倍半硅氧烷根据反应条件或者水解产物的状态而不同，构成成分是多种笼型倍半硅氧烷为总量的70%以上，多种笼型倍半硅氧烷的构成成分如下：由通式（5）表示的T8为20～40%，由通式（6）表示的T10为40～50%，其他成分是由通式（7）表示的T12。对于T8，通过在20℃以下静置硅氧烷混合物，使之以针状晶体形式析出，从而能够将其分离。

在本发明的硅树脂组合物中，与硅树脂共同使用的不饱和化合物是在分子中至少含有1个由$-R^3-CR^4=CH_2$或者$-CR^4=CH_2$表示的不饱和基团，且能够与上述硅树脂进行自由基共聚的不饱和化合物。在这里，R^3表示亚烷基、次烷基或者-OCO-基，作为亚烷基以及次烷基，优选碳原子数1～6的低级亚烷基以及次烷基。R^4表示氢或者烷基，优选为氢或者甲基。作为优选的不饱和基团，可以列举至少1种选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基以及乙烯基的基团。

本发明的硅树脂组合物以A）硅树脂以及B）具有不饱和基，且能够与硅树脂进行共聚合的不饱和化合物作为主成分。其混合比例为1:

99～99：1，如果把硅树脂含量记作 A，把不饱和化合物含量记作 B，优选 10/90≤A/B≤80/20，更优选为 20/80≤A/B≤60/40。如果硅树脂比例不足 10%，固化后的模塑体的耐热性、透明性、吸水性等物性值下降，因而不优选。另外，如果硅树脂比例超过 80%，组合物的粘度增大，因此，难以制造模塑体，因此，同样不优选。

在本发明的硅树脂组合物中，与硅树脂共同使用的不饱和化合物通过在不饱和化合物中至少含有 10～100wt%的脂环式不饱和化合物，从而能够形成低吸水性的模塑体。当使不饱和化合物含有脂环式不饱和化合物与非脂环式不饱和化合物时，优选以硅树脂：非脂环式不饱和化合物：脂环式不饱和化合物的重量比例为 5～80：0～80：0～80 的比例进行混合，为了获得低吸水率和低线性膨胀性时，不饱和化合物中的脂环式不饱和化合物的优选含率为 20～50wt%。作为脂环式不饱和化合物，优选为上述通式（2）表示的化合物。另一方面，作为脂环式不饱和化合物以外的其它不饱和化合物的非脂环式不饱和化合物，优选列举链式不饱和化合物或芳香族不饱和化合物。如果硅树脂的比例多，所得共聚物主要表现出硅树脂的物性。如果不饱和化合物的比例多，所得共聚物主要表现出由不饱和化合物获得的树脂的物性，但是，改进了一些缺点。另外，如果脂环式不饱和化合物的比例多，所得共聚物的低吸湿性优异，如果非脂环式多官能不饱和化合物的比例多，所得共聚物的低线性膨胀性优异。

在由上述（2）表示的脂环式不饱和化合物中，作为 Z 是（2a）表示的基团时的具体化合物，有 R 为氢的双环戊基二丙烯酸酯（dicyclopentanyl diacrylate）（或者三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二丙烯酸酯），作为 Z 是（2b）表示的基团时的具体化合物，有 R 为氢的五环[6.5.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$.$0^{9,13}$]十五烷二丙烯酸酯。

不饱和化合物大致分成作为结构单元的重复数为约 2～20 的聚合物的反应性低聚物和低分子量、低粘度的反应性单体。另外，还分为具有 1 个不饱和基团的单官能团不饱和化合物和具有 2 个以上不饱和基团的多官能团不饱和化合物。为了制得良好的三维交联体，最好含

有极少量（1％以下左右）的多官能团不饱和化合物，但是，当期望共聚物的耐热性、强度等时，每分子平均1.1个以上，优选为1.5个以上，更优选为1.6～5个。因此，混合使用单官能团不饱和化合物和具有2～5个不饱和基团的多官能团不饱和化合物，可以调节平均官能团数。

作为反应性低聚物，可以列举环氧丙烯酸酯、环氧化油丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、不饱和聚酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、乙烯基丙烯酸酯、聚烯/硫醇、硅氧烷丙烯酸酯、聚丁二烯、聚苯乙烯甲基丙烯酸乙酯等。在这些中有单官能团不饱和化合物和多官能团不饱和化合物。

作为反应性的单官能团单体，可以列举苯乙烯、乙酸乙烯酯、N－乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸丁酯、丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸三氟乙酯等。

作为反应性的多官能团单体，可以列举作为通式（2）以外的不饱和化合物的三丙二醇二丙烯酸酯、1，6－己二醇二丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。

作为本发明使用的不饱和化合物，除了上述列举的物质以外，可以使用各种反应性低聚物、单体。另外，这些反应性低聚物或单体可以各自单独使用，也可以混合2种以上而使用。然而，当使用A）硅树脂、B）不饱和化合物、和C）这些以外的不饱和化合物、单体或者低聚物时，将C/(B＋C)计算的重量百分比控制在50重量％以下，优选为20重量％以下。

本发明的硅树脂组合物通过进行自由基共聚合，可以制得硅树脂共聚物。为了改善硅树脂共聚物的物性或者为了促进自由基共聚等目的，可以向本发明的硅树脂组合物混合各种添加剂。作为促进反应的添加剂，可以列举热聚合引发剂、热聚合促进剂、光聚合引发剂、光

引发助剂、敏化剂等。当混合光聚合引发剂或者热聚合引发剂时，相对 100 重量的硅树脂和不饱和化合物的总量，最好将它们的添加量控制在 0.1～5 重量份，更优选控制在 0.1～3 重量份的范围。如果该添加量不足 0.1 重量份，固化就会不充分，所得模塑体的强度、刚性下降，另一方面，如果超过 5 重量份，可能会产生模塑体的着色等问题。

作为在将硅树脂组合物形成光固化性组合物时所使用的光聚合引发剂，可以最佳地使用苯乙酮类、安息香类、二苯酮类、噻吨酮类、酰基氧化膦等化合物。具体地可以列举三氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1－苯基－2－羟基－2－甲基丙烷－1－酮、1－羟基环己基苯基酮、2－甲基－1－（4－甲基硫苯）－2－吗啉代丙－1－酮、安息香甲基醚、苄基二甲基酮缩醇、二苯酮、噻吨酮、2，4，6－三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、甲基苯基乙醛酸酯、樟脑醌、偶苯酰、蒽醌、米蚩酮等。另外，还可以并用与光聚合引发剂组合发挥效果的光引发助剂或者敏化剂。

在不脱离本发明目的的范围内，还可以向本发明的硅树脂组合物添加各种添加剂。作为各种添加剂，还可以列举有机/无机填充物、增塑剂、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、抗静电剂、脱模剂、发泡剂、成核剂、着色剂、交联剂、分散助剂、树脂成分等。

通过对本发明的硅树脂组合物进行自由基共聚，可以制得硅树脂共聚物，另外，将硅树脂组合物形成规定的形状，并对其进行自由基共聚，可以制得硅树脂共聚物的模塑体。当所得硅树脂共聚物为热塑性时，可以采用各种成型法，当每分子的反应性取代基或者不饱和基的数目超过 1.0 时，为了形成具有三维交联结构体的共聚物，一般采用成型固化。在这里，自由基共聚合也称为固化。为了进行自由基共聚合，加热或者照射电子束、紫外线等能量射线是合适的。

本发明的硅树脂共聚物可以通过对含自由基聚合引发剂的硅树脂组合物进行加热或者光照，使之固化而制造。当通过加热制造共聚物（模塑体）时，其成型温度可以根据热聚合引发剂和促进剂的选择而

从室温～200℃左右的大范围内选择。此时，通过在铸型内或者钢带上使之聚合固化，能够制得所期望的形状的硅树脂模塑体。

另外，当通过光照射制造共聚物（模塑体）时，通过照射波长 10～400nm 的紫外线或者波长 400～700nm 的可见光，能够制得模塑体。所用光的波长没有特别地限制，特别合适地使用波长 200～400nm 近紫外线。作为用作紫外线发生源的灯，可以列举低压水银灯（输出功率：0.4～4W/cm）、高压水银灯（40～160W/cm）、超高压水银灯（173～435W/cm）、金属卤化物灯（80～160W/cm）、脉冲氙灯（80～120 W/cm）、无极放电灯（80～120 W/cm）等。这些紫外线灯在各自的光谱分布上具有特点，因此，可以根据使用的光引发剂的种类而选择。

作为通过光照射制得硅树脂共聚物（模塑体）的方法，可以列举如下方法，例如，注入具有任意的模腔形状的、由石英玻璃等透明材料构成的模具内，使用上述的紫外线灯照射紫外线，进行聚合固化，并使之从模具脱模，从而制造具有所需形状的模塑体的方法，或者当不使用模具时，例如，使用刮片或者辊状的涂布器，将本发明的硅树脂组合物涂布于移动的钢带上，利用上述紫外线灯使之进行聚合固化，从而制造片状模塑体。

这样制得的本发明的硅树脂共聚物（模塑体）的由动态热机械分析装置（DMA）测定的玻璃化转变温度没有一个显示为 400℃以下，而且动态粘弹模量的下降较少，400～800nm 波长的可见光的透光率为 85％以上，饱和吸水率（依照 JIS K 7209）为 1.0％以下，或者线性膨胀系数为 50ppm/K 以下。

即，所得硅树脂模塑体根据硅树脂组合物的混合组成而提供 2 种独特的模塑体。1 种是满足上述（a）～（d）要素的硅树脂模塑体。另 1 种是满足上述（a）～（c）以及（e）的条件的硅树脂模塑体。

在这里，要素（a）是指玻璃化转变温度为 400℃以上，要素（b）是指由公式（I）计算的动态粘弹性下降率ΔE'为 60%以下，要素（c）是指 400nm～800nm 波长的可见光的透光率为 85％以上，优选的是条件（b）的动态粘弹性下降率ΔE'为 50%以下，条件（c）的可见光的

透光率为 90％以上。

另外，要素（d）是指饱和吸水率（依照 JIS K 7209）为 1.0％以下，要素（e）是指线性膨胀系数为 50ppm/K 以下，优选为 40 ppm/K 以下，满足条件（d）以及（e）中的任一条件就够了。

实施发明的最佳方式

下面描述本发明的实施例。另外，用于下述实施例的硅树脂是通过下述合成例所示的方法制得的。

合成例 1

向装有搅拌机、滴液漏斗、温度计的反应容器内，放入作为溶剂的 40ml 的 2－丙醇（IPA）和作为碱性催化剂的 5％的四甲基氢氧化铵水溶液（TMAH 水溶液）。向滴液漏斗加入 15ml IPA 和 12.69g 3－甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（MTMS：東丽·道康宁·硅氧烷株式会社制造 SZ－6300），一边搅拌反应容器，一边在室温下滴入 MTMS 的 IPA 溶液，历时 30 分钟。MTMS 滴加结束后，不进行加热，搅拌 2 小时。搅拌 2 小时后，在减压下除去溶剂，利用 50ml 甲苯进行溶解。利用饱和食盐水，将反应溶液洗涤至中性后，利用无水硫酸镁进行脱水。过滤无水硫酸镁，进行浓缩，制得 8.6g 水解产物（倍半硅氧烷）。该倍半硅氧烷是可溶于各种有机溶剂的无色粘性液体。

接着，向装有搅拌机、Dean-Stark 分水器、冷凝管的反应容器内装入 20.65g 所得倍半硅氧烷和 82ml 甲苯和 3.0g10％TMAH 水溶液，缓慢加热，蒸馏除去水。此外，加热至 130℃，在回流甲苯的温度下，进行二次缩合反应。此时的反应溶液的温度为 108℃。甲苯回流后，搅拌 2 小时后，结束反应。利用饱和食盐水，将反应溶液洗涤至中性后，利用无水硫酸镁进行脱水。过滤无水硫酸镁，进行浓缩，制得 18.77g 作为目标产物的笼型倍半硅氧烷（混合物）。所得笼型的倍半硅氧烷是可溶于各种有机溶剂的无色粘性液体。

二次缩合反应后的反应物的液相色谱法分离后，进行质量分析，

结果，能够确认在上述结构式（5）、（6）以及（7）的分子结构中带有铵离子的分子离子，并能够确认构成比例 T8：T10：T12：其他约为 2：4：1：3，且以笼型结构为主要成分的硅树脂。另外，T8、T10 以及 T12 分别对应于式（5）、（6）以及（7）。

实施例 1

混合 25 重量份的合成例 1 制得的全部硅原子上具有甲基丙烯酰基的笼型硅树脂、75 重量份的二环戊基二丙烯酸酯、作为光聚合引发剂的 2.5 重量份的 1－羟基环己基苯酮，制得透明的硅树脂组合物。

接着，使用辊涂器，浇铸（流延）成厚度为 0.4mm，使用 30W/cm 的高压水银灯，以 2000mJ/cm^2 的累积曝光量使之固化，制得规定厚度的片状硅树脂模塑体。

实施例 2～5 以及比较例 1～7

除了使混合组成为表 1 所示的比例之外，与实施例 1 同样地制得树脂模塑体。所得模塑体的物性值汇总于表 2。

表中的缩写表示如下意义。

A：合成例 1 制得的化合物

B：由 JP10－251407－A 所述的方法制得的不含硅烷醇基的硅树脂。

C：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

D：二环戊烯基二丙烯酸酯（共荣社化学（株）制 Light Acrylate DCP－A：在通式（2）中，Z 为（a^2），R 为 H）

E：二季戊四醇六丙烯酸酯

F：1－羟基环己基苯酮（聚合引发剂）

（表 1）

	A	B	C	D	E	F
实施例 1	25	—	—	75	—	2.5
2	50	—	—	50	—	2.5
3	50	—	50	—	—	2.5
4	20	—	50	30	—	2.5
5	50	—	—	—	50	2.5
6	25	—	—	10	65	2.5
7	25	—	—	—	75	2.5
比较例 1	—	20	80	—	—	2.5
2	—	20	50	30	—	2.5
3	—	20	40	40	—	2.5

（表 2）

	弯曲弹性模量（Mpa）	吸水率（%）	Tg（℃）	ΔE'（%）	全光线透光率（%）	线性膨胀系数（ppm/K）
实施例 1	3150	0.5	>400	57.0	91.2	75
2	3090	0.8	>400	43.8	91.5	71
3	3380	1.8	>400	28.4	91.8	48
4	3430	0.9	>400	37.0	91.2	71
5	3120	2.4	>400	29.1	90.2	47
6	3580	2.8	>400	26.4	89.5	37
7	3220	2.9	>400	27.0	90.0	42
比较例 1	2730	1.2	385	57.0	92.0	78
2	2620	1.0	380	66.6	92.0	87
3	2750	0.9	372	76.8	91.9	98

1）弯曲弹性模量（参照标准依照 JIS K 7171）：实验速度 0.3mm/min、支点间距 12mm、支点半径 0.5mm、压头半径 1.5mm

2）吸水率（参照标准依照 JIS K 7209）：试样预备干燥条件 50℃，24hr

3）玻璃化转变温度（Tg）：动态热机械分析法，升温速度 5℃/min，卡盘间距 10mm

4）ΔE'：由 30℃的动态粘弹模量（$\Delta E'_{30}$）和 200℃的动态粘弹模量（$\Delta E'_{200}$），并通过公式（I）计算的值

5）全光线透过率（参照标准依照 JIS K 7361－1）：试样厚度 0.4mm

6）线性膨胀系数：热机械分析法，升温速度 5℃/min，压缩负荷 0.1N

工业实用性

通过本发明，能够制得高耐热、高透明性，且具有高尺寸稳定性的模塑体，例如，能够用于透镜、光盘、光纤以及平板显示基板等光学用途或者各种运输机械或者住宅等的窗材等各种用途。模塑体是轻便、高冲击强度的透明部件，作为玻璃的替代材料，其应用范围广阔，工业利用价值高。