



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154145 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201180050103. 3

C08L 83/05(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 21

H01L 33/56(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-262919 2010. 11. 25 JP

(56) 对比文件

WO 2009154260 A1, 2009. 12. 23,

WO 2009154260 A1, 2009. 12. 23,

JP 2005068268 A, 2005. 03. 17,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/076792 2011. 11. 21

审查员 张子平

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/070525 JA 2012. 05. 31

(73) 专利权人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72) 发明人 禿惠明 井上庆三 不别博文

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 张永新

(51) Int. Cl.

C08L 83/07(2006. 01)

权利要求书3页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

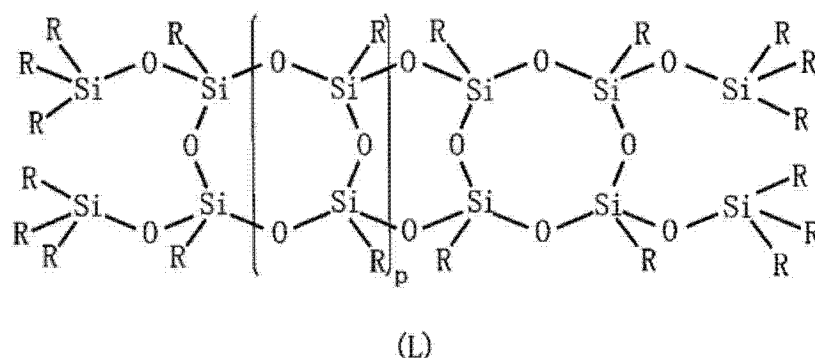
固化性树脂组合物及固化物

(57) 摘要

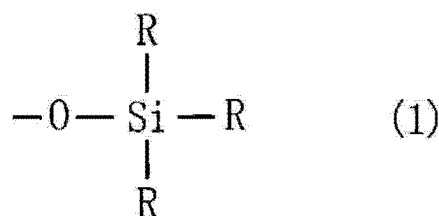
本发明的固化性树脂组合物含有可相互发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的梯型倍半硅氧烷(A)及分子量为100~9000的直链聚硅氧烷(B),和氢化硅烷化催化剂(C)。本发明的固化性树脂组合物可以进一步含有可通过与所述梯型倍半硅氧烷(A)和/或直链聚硅氧烷(B)反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的三聚异氰酸化合物(D)。通过本发明的固化性树脂组合物,可以得到具有高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性的固化物。

1. 固化性树脂组合物,其含有可相互发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的梯型倍半硅氧烷(A)及分子量100~9000的直链聚硅氧烷(B),和氢化硅烷化催化剂(C),其还含有可通过与所述梯型倍半硅氧烷(A)和/或直链聚硅氧烷(B)发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的三聚异氰酸化合物(D)。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,所述梯型倍半硅氧烷(A)是以下述式(L)表示的梯型倍半硅氧烷中的末端的R中的至少1个和/或侧链的R中的至少1个是具有脂肪族碳-碳双键的基团的乙烯基型梯型倍半硅氧烷,或以下述式(L)表示的梯型倍半硅氧烷中的末端的R中的至少1个和/或侧链的R中的至少1个为氢原子或具有Si-H键的基团的Si-H型梯型倍半硅氧烷,



在上述式(L)中,p为1以上的整数,各个R相同或不同,为氢原子、取代或未取代的烷基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、巯基、烷硫基、链烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基或取代氨基、环氧基、卤原子或下述式(1)所示的基团,



上述式(1)中的各个R相同或不同,为氢原子、取代或者非取代的烷基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、巯基、烷硫基、链烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基或取代氨基、环氧基或卤原子。

3. 根据权利要求2所述的固化性树脂组合物,其中,所述乙烯基型梯型倍半硅氧烷的式(L)中的具有脂肪族碳-碳双键基团以外的R相同或者不同,为C₁₋₂₀烷基或C₆₋₁₄芳基。

4. 根据权利要求2或3所述的固化性树脂组合物,其中,所述乙烯基型梯型倍半硅氧烷为液体。

5. 根据权利要求2或3所述的固化性树脂组合物,其中,所述乙烯基型梯型倍半硅氧烷的分子量为100~80万。

6. 根据权利要求2或3所述的固化性树脂组合物,其中,所述乙烯基型梯型倍半硅氧烷中的脂肪族碳-碳双键的含量为0.0010~0.0040mmol/g。

7. 根据权利要求2或3所述的固化性树脂组合物,其中,所述乙烯基型梯型倍半硅氧烷中含有的脂肪族碳-碳双键的重量基准比例,以乙烯基来计为3.0~9.0%。

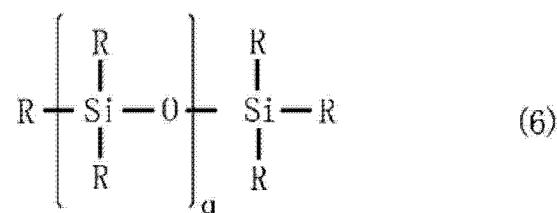
8. 根据权利要求 2 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述 Si-H 型梯型倍半硅氧烷的式 (L) 中的氢原子以及具有 Si-H 键的基团以外的 R 相同或者不同, 为 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基或 C₆₋₁₄ 芳基。

9. 根据权利要求 2 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述 Si-H 型梯型倍半硅氧烷的分子量为 100 ~ 80 万。

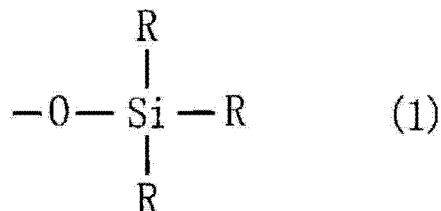
10. 根据权利要求 2 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述 Si-H 型梯型倍半硅氧烷中的 Si-H 键含量为 0.0001 ~ 0.005mmol/g。

11. 根据权利要求 2 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述 Si-H 型梯型倍半硅氧烷中含有的 Si-H 基团的重量基准比例为 0.01 ~ 0.30%。

12. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述直链聚硅氧烷 (B) 为下述式 (6) 表示的直链聚硅氧烷,

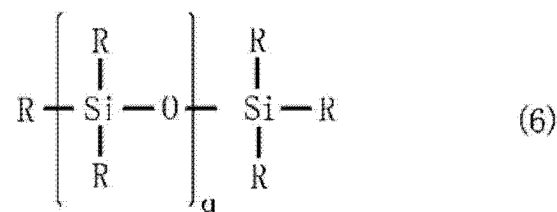


在上述式 (6) 中, 各个 R 相同或不同, 为氢原子、取代或未取代的烃基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、巯基、烷硫基、链烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基或取代氨基、环氧基、卤原子或下述式 (1) 所示的基团,



上述式 (1) 中的各个 R 相同或不同, 为氢原子、取代或者非取代的烃基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、巯基、烷硫基、链烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基或取代氨基、环氧基或卤原子, 其中, R 中的至少 1 个是具有脂肪族碳-碳双键的基团或氢原子, q 为 1 以上的整数。

13. 根据权利要求 2 或 3 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述直链聚硅氧烷 (B) 为下述式 (6) 表示的直链聚硅氧烷,



在上述式 (6) 中, R 与上述相同, 其中, R 中的至少 1 个是具有脂肪族碳-碳双键的基团或氢原子, q 为 1 以上的整数。

14. 根据权利要求 12 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述直链聚硅氧烷 (B) 的式 (6)

中的具有脂肪族碳-碳双键基团以及氢原子以外的 R, 分别为 C_{1-10} 烷基。

15. 根据权利要求 13 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述直链聚硅氧烷 (B) 的式 (6) 中的具有脂肪族碳-碳双键基团以及氢原子以外的 R, 分别为 C_{1-10} 烷基。

16. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述三聚异氰酸化合物 (D) 为二烯丙基三聚异氰酸或者二烯丙基 C_{1-10} 烷基三聚异氰酸。

17. 根据权利要求 2 或 3 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述三聚异氰酸化合物 (D) 为二烯丙基三聚异氰酸或者二烯丙基 C_{1-10} 烷基三聚异氰酸。

18. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述梯型倍半硅氧烷 (A) 的含量为 45 ~ 98 重量%。

19. 根据权利要求 2 或 3 所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述梯型倍半硅氧烷 (A) 的含量为 45 ~ 98 重量%。

20. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物, 其中, 相对于上述梯型倍半硅氧烷 (A) 100 重量份, 所述直链聚硅氧烷 (B) 为 3 ~ 200 重量份。

21. 根据权利要求 2 或 3 所述的固化性树脂组合物, 其中, 相对于上述梯型倍半硅氧烷 (A) 100 重量份, 所述直链聚硅氧烷 (B) 为 3 ~ 200 重量份。

22. 光半导体用密封剂, 其含有权利要求 1 ~ 21 中任一项所述的固化性树脂组合物。

23. 固化物, 其是将权利要求 1 ~ 21 中任一项所述的固化性树脂组合物固化而得到的。

24. LED, 其含有权利要求 23 所述的固化物。

25. 光半导体装置, 其含有权利要求 24 所述的 LED。

固化性树脂组合物及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及固化性树脂组合物及含有该组合物的密封剂、这些组合物的固化物、LED 和光半导体装置。

背景技术

[0002] 在高耐热、高耐电压的半导体装置中,寻求具有 150℃ 以上的耐热性的材料作为包覆半导体元件的材料。特别是作为包覆 LED 元件等光学材料的材料,除要求具备耐热性外,还要求具备柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性。对于现有的环氧树脂类、改性有机硅树脂而言,在作为密封剂使用的情况下,当进行 $T_j=180^\circ\text{C}$ 通电试验时,存在元件上被烧焦变黑之类的问题。另外,二甲基聚硅氧烷类树脂具有 150℃ 以下的耐热性,但加热至 180℃ 时则发生脆化,其结果是,进行 $T_j=180^\circ\text{C}$ 通电试验时产生裂纹,另外,存在水蒸气等的阻隔性低、可靠性也低的问题。

[0003] 作为耐热性高、散热性好的材料,报告(专利文献 1)有合成高分子化合物,所述合成高分子化合物含有:通过硅氧烷键将至少 1 种第 1 有机硅聚合物和至少 1 种第 2 有机硅聚合物连结而成的 1 种以上的分子量为 2 万~80 万的第 3 有机硅聚合物,所述第 1 有机硅聚合物具有通过硅氧烷(Si-O-Si 键合体)形成的交联结构,所述第 2 有机硅聚合物具有由硅氧烷形成的线性连结结构。但是,并未记载这些合成高分子化合物的具体的合成方法,另外,这些材料的物性也未能满足需求。

[0004] 作为透明性、耐 UV 性、耐热着色性优异的光学元件密封用树脂组合物,公开了一种选自下述中的至少 1 种倍半硅氧烷作为树脂成分的光学元件密封用树脂组合物:含有脂肪族碳-碳不饱和键且不含有 H-Si 键的笼型结构体的液态倍半硅氧烷,以及含有 H-Si 键且不含有脂肪族碳-碳不饱和键的笼型结构体的液态倍半硅氧烷(专利文献 2)。但是,笼形的倍半硅氧烷的固化物比较硬,缺乏柔软性,因此容易产生裂纹及破碎。

[0005] 另外,公开一种含有下述成分作为必需成分的固化性组合物:(A)1 分子中至少含有 2 个具有与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的三聚异氰酸三烯丙酯等有机化合物、(B)1 分子中至少含有 2 个 Si-H 基的链状和/或环状聚有机硅氧烷等化合物、(C) 氢化硅烷化催化剂(专利文献 3)。然而,这些材料的抗裂纹性等物性仍未满足需求。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本特开 2006-206721 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2007-31619 号公报

[0010] 专利文献 3:日本特开 2002-314140 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于,提供固化性树脂组合物,其可提供具有高温耐热性、柔软性、

透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性的固化物。

[0013] 本发明的其他的目的在于,提供固化后可得到高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性的光半导体用密封剂。

[0014] 另外,本发明的其他的目的在于,提供具有高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性的固化物。

[0015] 另外,本发明的其他的目的在于,提供具有高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性的 LED。

[0016] 本发明的又一目的在于,提供高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等诸物性优异的光半导体装置。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人等为了解决上述课题进行了潜心研究,结果发现,使含有梯型倍半硅氧烷、具有特定分子量的直链聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂的组合物固化时,可以得到高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异的固化物,于是完成了本发明。

[0019] 即,本发明提供固化性树脂组合物,其含有如下成分:可相互发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的梯型倍半硅氧烷(A)和分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷(B),以及氢化硅烷化催化剂(C)。

[0020] 本发明的固化性树脂组合物也可以进一步含有可通过与上述梯型倍半硅氧烷(A)和/或直链聚硅氧烷(B)反应并进行氢化硅烷化而形成碳-硅键的三聚异氰酸化合物(D)。

[0021] 本发明另外提供含有上述固化性树脂组合物的光半导体用密封剂。

[0022] 本发明还提供使上述固化性树脂组合物固化而得到的固化物。

[0023] 本发明进一步提供含有上述固化物的 LED 及含有该 LED 的光半导体装置。

[0024] 发明的效果

[0025] 按照本发明,固化性树脂组合物含有梯型倍半硅氧烷、具有特定分子量的直链聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂,因此使其热固化时,可进行氢化硅烷化反应,从而可以得到透明性优异、高温耐热黄变性及柔软性优异的固化物。该固化物即使长时间暴露在 150℃ 以上的高温下也不会黄变,另外,由于柔软性优异,故不易产生裂纹及破裂。因此,本发明的固化性树脂组合物作为新一代的光源用密封剂是有用的。另外,按照本发明,可以得到高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等诸物性均优异的 LED 和光半导体装置。

附图说明

[0026] 图 1 是示出实施例 1 中得到的固化物 1 的光线透射率的图。

具体实施方式

[0027] [固化性树脂组合物]

[0028] 本发明的固化性树脂组合物含有可相互发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的梯型倍半硅氧烷(A)和分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷(B),以及氢化硅烷化催化剂(C)。作为可以相互发生反应、通过氢化硅烷化而形成碳-硅键的梯型倍半硅氧烷(A)和分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷(B),可以举出:分子内具有脂肪族碳-碳双键的梯型倍半硅氧烷(以下称作乙烯基型梯型倍半硅氧烷)和分子内具有 Si-H 键的直链聚硅氧烷

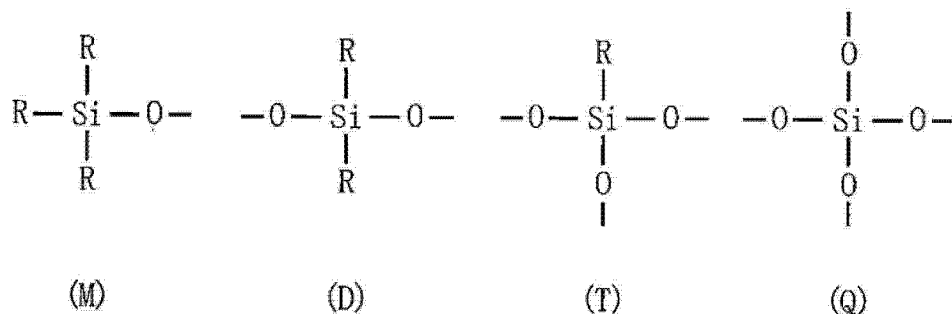
(以下称作 Si-H 型直链聚硅氧烷) 的组合, 或分子内具有 Si-H 键的梯型倍半硅氧烷 (以下称作 Si-H 型梯型倍半硅氧烷) 和分子内具有脂肪族碳-碳双键的直链聚硅氧烷 (以下称作乙烯基型直链聚硅氧烷) 的组合。

[0029] [梯型倍半硅氧烷 (A)]

[0030] 一般而言, 梯型倍半硅氧烷是具有交联了的三维结构的聚硅氧烷。聚硅氧烷是由硅氧烷键 (Si-O-Si) 构成的主链的化合物, 其基本构成单元可分类为下式 (M)、(D)、(T)、(Q) (以下分别称为 M 单元、D 单元、T 单元、Q 单元)。

[0031] [化学式 1]

[0032]



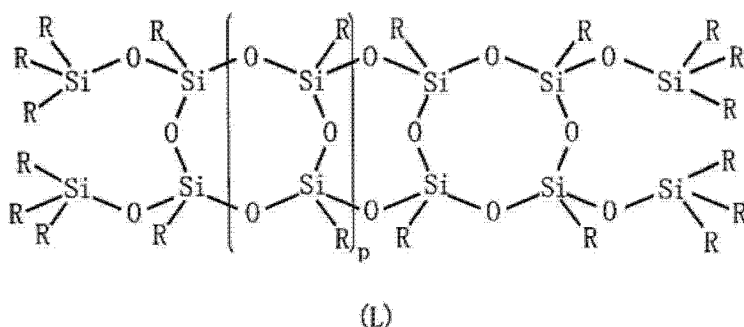
[0033] 上述式中, R 表示键合于硅原子上的原子或原子团。M 单元是由硅原子与 1 个氧原子键合而成的 1 价基团构成的单元, D 单元是由硅原子与 2 个氧原子键合的 2 价基团构成的单元, T 单元是由硅原子与 3 个氧原子键合的 3 价基团构成的单元, Q 单元是由硅原子与 4 个氧原子键合的 4 价基团构成的单元。

[0034] 倍半硅氧烷是以上述 T 单元作为基本构成单元的聚硅氧烷, 其实验式 (基本结构式) 用 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示。作为倍半硅氧烷的 Si-O-Si 骨架的结构, 已知有无规结构、梯形结构、笼形结构。本发明的固化性树脂组合物中所含的梯型倍半硅氧烷是具有梯形结构 Si-O-Si 骨架的倍半硅氧烷。

[0035] 梯型倍半硅氧烷例如可以由下述式 (L) 表示。

[0036] [化学式 2]

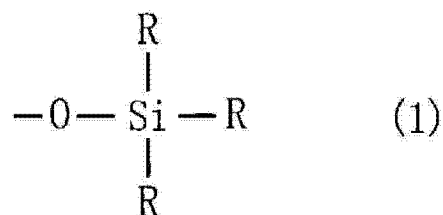
[0037]



[0038] 在上述式 (L) 中, p 为 1 以上的整数 (例如 1 ~ 5000, 优选 1 ~ 2000, 进一步优选 1 ~ 1000)。各个 R 相同或不同, 可以举出: 氢原子、取代或未取代的烃基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基、巯基 (硫醇基)、烷硫基、链烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基或取代氨基 (单或二烷基氨基、酰基氨基等)、环氧基、卤原子、下述式 (1) 所示基团等。

[0039] [化学式 3]

[0040]



[0041] 上述式 (1) 中的各个 R 可以相同或不同,与上述式 (L) 中的 R 相同。

[0042] 作为所述烃基,可以举出:脂肪族烃基、脂环族烃基、芳香族烃基、上述 2 种以上基团键合而成的基团。作为脂肪族烃基,可以举出烷基、链烯基、炔基。作为烷基,可以举出:例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、异辛基、癸基、十二烷基等 C_{1-20} 烷基(优选 C_{1-10} 烷基,进一步优选 C_{1-4} 烷基)等。作为链烯基,可以举出:例如,乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等 C_{2-20} 链烯基(优选 C_{2-10} 链烯基,进一步优选 C_{2-4} 链烯基)等。作为炔基,可以举出:例如,乙炔基、丙炔基等 C_{2-20} 炔基(优选 C_{2-10} 炔基,进一步优选 C_{2-4} 炔基)等。

[0043] 作为脂环族烃基,可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环十二烷基等 C_{3-12} 的环烷基;环己烯基等 C_{3-12} 的环烯基;双环庚基、双环庚烯基等 C_{4-15} 的交联环式烃基等。

[0044] 作为芳香族烃基,可以举出苯基、萘基等 C_{6-14} 芳基(特别是 C_{6-10} 芳基)等。

[0045] 作为脂肪族烃基和脂环族烃基键合而成的基团,可以举出:例如,环己基甲基、甲基环己基等。作为脂肪族烃基和芳香族烃基键合而成的基团,可以举出:苄基、苄乙基等 C_{7-18} 芳烷基(特别是 C_{7-10} 芳烷基)、肉桂基等 C_{6-10} 芳基- C_{2-6} 链烯基、甲苯基等 C_{1-4} 烷基取代芳基、苯乙烯基等 C_{2-4} 链烯基取代芳基等。

[0046] 所述烃基也可以具有取代基。取代基的碳原子数为 0 ~ 20,优选为 0 ~ 10。作为该取代基,可以举出:例如,氟原子、氯原子、溴原子等卤原子;羟基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;烯丙氧基等链烯氧基;苯氧基等芳氧基;苄氧基等芳烷氧基;乙酰氧基、丙酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基、苯甲酰氧基等酰氧基;巯基;甲硫基、乙硫基等烷硫基;烯丙硫基等链烯硫基;苯硫基等芳硫基;苄硫基等芳烷硫基;羧基;甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基;苯氧基羰基等芳氧基羰基;苄氧基羰基等芳烷氧基羰基;氨基;甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基等的单或二烷基氨基;乙酰基氨基、苯甲酰基氨基等酰基氨基;缩水甘油氧基等含有环氧基的基团;乙基氧杂环丁烷基氧基等含有氧杂环丁烷基的基团;乙酰基、丙酰基、苯甲酰基等酰基;氧基;根据需要由 C_{1-6} 亚烷基将 2 个以上的上述基团键合而成的基团。

[0047] 作为所述 R 中的烷氧基,可以举出,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基等 C_{1-6} 烷氧基(优选 C_{1-4} 烷氧基)等。作为链烯氧基,可以举出,例如烯丙氧基等 C_{2-6} 链烯氧基(优选 C_{2-4} 链烯氧基)等。作为芳氧基,可以举出,例如苯氧基、甲苯氧基、萘氧基等芳香环上任选具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 链烯基、卤原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基的 C_{6-14} 芳氧基等。作为芳烷氧基,可以举出,例如苄氧基、苄乙氧基等 C_{7-18} 芳烷氧基等。作为酰氧基,可以举出,例如乙酰氧基、丙酰氧基、苯甲酰氧基等 C_{1-12} 酰氧基等。

[0048] 作为烷硫基,可以举出,例如甲硫基、乙硫基等 C_{1-6} 烷硫基(优选 C_{1-4} 烷硫基)等。

作为链烯硫基,可以举出,例如烯丙硫基等 C_{2-6} 链烯硫基(优选 C_{2-4} 链烯硫基)等。作为芳硫基,可以举出,例如苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等芳香环上任选具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 链烯基、卤原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基的 C_{6-14} 芳硫基等。作为芳烷硫基,可以举出苄硫基、苯乙硫基等 C_{7-18} 芳烷硫基等。作为烷氧基羰基,可以举出,例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等 C_{1-6} 烷氧基羰基等。作为芳氧基羰基,可以举出,例如苯氧基羰基、甲氧基羰基、萘氧基羰基等 C_{6-14} 芳氧基羰基等。作为芳烷氧基羰基,可以举出,例如苄氧基羰基等 C_{7-18} 芳烷氧基羰基等。作为单或二烷基氨基,可以举出,甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基等单或二- C_{1-6} 烷基氨基等。作为酰基氨基,可以举出,例如乙酰基氨基、丙酰基氨基、苯甲酰基氨基等 C_{1-11} 酰基氨基等。作为卤原子,可以举出,氯原子、溴原子、碘原子等。

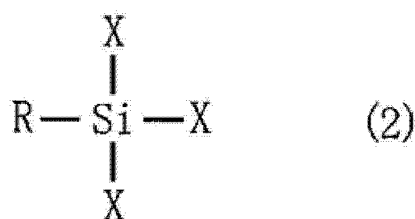
[0049] 在上述式(1)所示的基团中,作为各个 R,分别优选氢原子、 C_{1-10} 烷基(特别是 C_{1-4} 烷基)、 C_{2-10} 链烯基(特别是 C_{2-4} 链烯基)、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、芳香环上任选具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 链烯基、卤原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基的 C_{6-14} 芳基、 C_{7-18} 芳烷基、 C_{6-10} 芳基- C_{2-6} 链烯基、羟基、 C_{1-6} 烷氧基、卤原子。

[0050] 作为梯型倍半硅氧烷,式(L)中的 R 中取代或未取代的烃基优选占 50 摩尔%以上(更优选 80% 以上,特别优选 90% 以上)。特别是,优选取代或未取代的碳原子数 1~10 的烷基(特别是甲基、乙基等碳原子数 1~4 的烷基)、碳原子数 6~10 的芳基(特别是苯基)、碳原子数 7~10 的芳烷基(特别是苄基)总计为 50 摩尔%以上(更优选 80 摩尔%以上,特别优选 90% 摩尔以上)。

[0051] 梯型倍半硅氧烷可以通过公知的方法制造。例如,上述式(L)所示的梯型倍半硅氧烷,可以通过将下述式(2)所示的水解性硅烷化合物中的 1 种或 2 种以上,或上述式(1)所示的水解性硅烷化合物中的 1 种或 2 种以上和下述式(3)或(3')所示的硅烷化合物中的 1 种或 2 种以上进行水解、缩合反应(溶胶-凝胶反应)而得到,

[0052] [化学式 4]

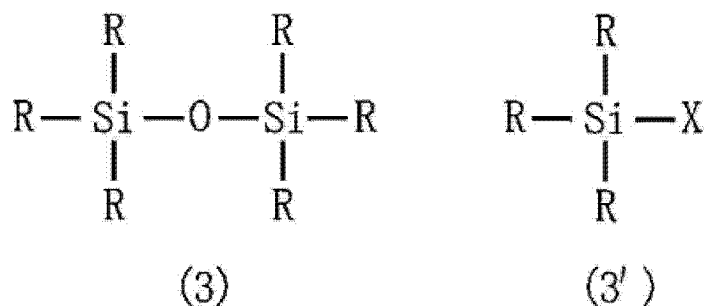
[0053]



[0054] (式中, R 与上述相同。3 个 X 相同或不同,表示水解性基团或羟基)

[0055] [化学式 5]

[0056]



[0057] (式中, R、X 与上述相同。多个 R 可以相同或不同)。

[0058] 需要说明的是,式(2)所示的水解性硅烷化合物用于梯型倍半硅氧烷的T单元的形成,式(3)或者(3')所示的硅烷化合物作为封端剂发挥作用,用于梯型倍半硅氧烷的M单元的形成。

[0059] 作为X中的水解性基团,只要是可以通过水解及硅烷醇缩合而形成硅氧烷键的基团即可,例如可以举出氯原子、溴原子、碘原子等卤原子;甲氧基、乙氧基、丙氧基等 C_{1-10} 烷氧基;乙酰氧基、丙酰氧基、苯甲酰氧基等 C_{1-10} 酰氧基等。其中优选氯原子、 C_{1-4} 烷氧基。

[0060] 水解、缩合反应可以通过如下操作进行,例如,在硅烷醇缩合催化剂的存在下,在水或者水和有机溶剂的混合溶剂中,对上述硅烷化合物进行硅烷醇缩合,在反应中或反应后蒸馏除去溶剂和/或副产物(醇等)。反应温度为 $-78^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$,优选为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。相对于硅烷化合物的总计1摩尔,水的使用量为1摩尔以上(例如为1~20摩尔,优选为1~10摩尔)。

[0061] 作为上述有机溶剂,可以举出,例如己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃;环己烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃;氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代烃;乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷等醚;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯等酯;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺;乙腈、丙腈、苯甲腈等腈;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等醇;这些溶剂的混合溶剂等。相对于硅烷化合物的总计1容量份,有机溶剂的使用量例如为0.5~30容量份。

[0062] 作为硅烷醇缩合催化剂,可以使用酸催化剂、碱催化剂。作为酸催化剂,可以举出,例如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等无机酸;磷酸酯;乙酸、三氟乙酸等羧酸;甲磺酸、三氟甲磺酸、p-甲苯磺酸等磺酸;活性白土等固体酸;氯化铁等路易斯酸等。作为碱催化剂,可以举出,例如氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;氢氧化钡、氢氧化镁等碱土金属氢氧化物;碳酸钠等碱金属碳酸盐;碳酸钡、碳酸镁等碱土金属碳酸盐;碳酸氢钠等碱金属碳酸氢盐;甲醇钠、乙醇钠等碱金属醇盐;甲醇钡等碱土类金属醇盐;酚钠等碱金属酚盐;四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵等四烷基氢氧化铵等季铵氢氧化物;四甲基氢氧化磷、四丁基氢氧化磷等的四烷基氢氧化磷等季磷氢氧化物;三乙基胺、N-甲基哌啶、4-二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)等叔胺等胺;吡啶等含氮芳香族杂环化合物等。另外,作为硅烷醇缩合催化剂,也可以使用四丁基氟化铵、氟化钾、氟化钠等氟化物。

[0063] 反应产物可以通过例如水洗、酸洗、碱洗、过滤、浓缩、蒸馏、萃取、晶析、重结晶、柱色谱等分离手段,或它们组合而成的分离手段进行分离纯化。

[0064] <乙烯基型梯型倍半硅氧烷>

[0065] 作为乙烯基型梯型倍半硅氧烷,只要是所述梯型倍半硅氧烷中的末端或侧链上具有脂肪族碳-碳双键的基团的化合物即可,没有特别限定,可以举出,例如在上述式(L)所示的梯型倍半硅氧烷中,末端的R中的至少1个和/或侧链的R中的至少1个是具有脂肪族碳-碳双键的基团的化合物。

[0066] 作为具有脂肪族碳-碳双键的基团,可以举出,例如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等 C_{2-20} 链烯基(优选 C_{2-10} 链烯基、更优选 C_{2-4} 链烯基);环己烯基等

C₃₋₁₂的环烯基；双环庚烯基等 C₄₋₁₅交联环式不饱和烃基；苯乙烯基等 C₂₋₄链烯基取代芳基；肉桂基等。需要说明的是，对于具有脂肪族碳-碳双键的基团而言，在上述式(1)所示的基团中也含有3个R中的至少有1个为上述的 C₂₋₂₀链烯基、C₃₋₁₂的环烯基、C₄₋₁₅的交联环式不饱和烃基、C₂₋₄链烯基取代芳基、肉桂基等基团。

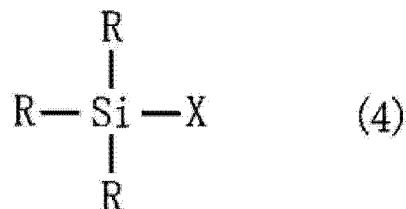
[0067] 作为乙烯基型梯型倍半硅氧烷的分子量，例如为100～80万，优选为200～10万，进一步优选为300～2万，特别优选500～4000。当乙烯基型梯型倍半硅氧烷的分子量处在该范围时，为液体且低粘度，因此，与Si-H型的分子量100～9000的直链聚硅氧烷的相溶性高，并且容易处理。乙烯基型梯型倍半硅氧烷也可以是具有上述范围的各种分子量的混合物。乙烯基型梯型倍半硅氧烷中的脂肪族碳-碳双键的含量例如为0.0010～0.0040mmol/g，优选为0.0012～0.0030mmol/g。另外，乙烯基型梯型倍半硅氧烷中含有的脂肪族碳-碳双键的比例（重量基准），以乙烯基来计例如为3.0～9.0%，优选为3.7～5.7%。

[0068] 乙烯基型梯型倍半硅氧烷可以通过如下方法来制造：在上述梯型倍半硅氧烷的制造法中，至少通过使用R为具有脂肪族碳-碳双键的基团的化合物作为式(2)所示的水解性硅烷化合物，或至少使用R中的至少1个是具有脂肪族碳-碳双键的基团的化合物作为式(3)或(3')所示的硅烷化合物。

[0069] 另外，乙烯基型梯型倍半硅氧烷可以通过使上述式(L)所示的梯型倍半硅氧烷中的R为具有1个以上水解性基团或羟基的梯型倍半硅氧烷(A1)（以下，简称为梯型倍半硅氧烷(A1)）与下述式(4)所示的硅烷化合物(S1)中的1种或2种以上进行反应来制造，

[0070] [化学式6]

[0071]



[0072] （式中，R与上述相同。3个R可以相同或不同。其中，R中的至少1个是具有脂肪族碳-碳双键的基团。X表示水解性基团或羟基）。

[0073] 梯型倍半硅氧烷(A1)的R中的水解性基团、式(4)所示的硅烷化合物(S1)的X中的水解性基团及R中的具有脂肪族碳-碳双键的基团，可以举出与上述的水解性基团、具有脂肪族碳-碳双键的基团相同的基团。作为梯型倍半硅氧烷(A1)的R中的水解性基团，特别优选甲氧基、乙氧基等C₁₋₄烷氧基。

[0074] 在上述式(4)所示的硅烷化合物(S1)中，作为除去具有脂肪族碳-碳双键的基团而剩余的R，可以相同或不同，优选取代或未取代的碳原子数1～10的烷基（特别是甲基、乙基等碳原子数1～4的烷基）、碳原子数6～10的芳基（特别是苯基）或碳原子数7～10的芳烷基（特别是苄基）。

[0075] 作为式(4)所示的硅烷化合物(S1)，更具体地，可以举出单卤代乙烯基硅烷、单卤代烯丙基硅烷、单卤代3-丁烯基硅烷、单烷氧基乙烯基硅烷、单烷氧基烯丙基硅烷、单烷氧基3-丁烯基硅烷等。

[0076] 作为单卤代乙烯基硅烷的代表例子,可以举出氯代二甲基乙烯基硅烷、氯乙基甲基乙烯基硅烷、氯代甲基苯基乙烯基硅烷、氯代二乙基乙烯基硅烷、氯乙基苯基乙烯基硅烷、氯代二苯基乙烯基硅烷等。

[0077] 作为单卤代烯丙基硅烷的代表例子,可以举出烯丙基氯代二甲基硅烷、烯丙基氯代乙基甲基硅烷、烯丙基氯代甲基苯基硅烷、烯丙基氯代二乙基硅烷、烯丙基氯代乙基苯基硅烷、烯丙基氯代二苯基硅烷等。

[0078] 作为单卤代3-丁烯基硅烷的代表例子,可以举出3-丁烯基氯代二甲基硅烷、3-丁烯基氯代乙基甲基硅烷、3-丁烯基氯代甲基苯基硅烷、3-丁烯基氯代二乙基硅烷、3-丁烯基氯代乙基苯基硅烷、3-丁烯基氯代二苯基硅烷等。

[0079] 作为单烷氧基乙烯基硅烷的代表例子,可以举出甲氧基二甲基乙烯基硅烷、乙基甲氧基甲基乙烯基硅烷、甲氧基甲基苯基乙烯基硅烷、二乙基甲氧基乙烯基硅烷、乙基甲氧基苯基乙烯基硅烷、甲氧基二苯基乙烯基硅烷、乙氧基二甲基乙烯基硅烷、乙氧基乙基甲基乙烯基硅烷、乙氧基甲基苯基乙烯基硅烷、乙氧基二乙基乙烯基硅烷、乙氧基乙基苯基乙烯基硅烷等。

[0080] 作为单烷氧基烯丙基硅烷的代表例子,可以举出烯丙基甲氧基二甲基硅烷、烯丙基乙基甲氧基甲基硅烷、烯丙基甲氧基甲基苯基硅烷、烯丙基二乙基甲氧基硅烷、烯丙基乙基甲氧基苯基硅烷、烯丙基甲氧基二苯基硅烷、烯丙基乙氧基二甲基硅烷、烯丙基乙氧基乙基甲基硅烷、烯丙基乙氧基甲基苯基硅烷、烯丙基乙氧基二乙基硅烷、烯丙基乙氧基乙基苯基硅烷等。

[0081] 作为单烷氧基3-丁烯基硅烷的代表例子,可以举出3-丁烯基甲氧基二甲基硅烷、3-丁烯基乙基甲氧基甲基硅烷、3-丁烯基甲氧基甲基苯基硅烷、3-丁烯基二乙基甲氧基硅烷、3-丁烯基乙基甲氧基苯基硅烷、3-丁烯基甲氧基二苯基硅烷、3-丁烯基乙氧基二甲基硅烷、3-丁烯基乙氧基乙基甲基硅烷、3-丁烯基乙氧基甲基苯基硅烷、3-丁烯基乙氧基二乙基硅烷、3-丁烯基乙氧基乙基苯基硅烷、3-丁烯基乙氧基二苯基硅烷等。

[0082] 梯型倍半硅氧烷(A1)与式(4)所示的硅烷化合物(S1)的反应,通常在溶剂中进行。作为溶剂,可以举出,例如己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃;环己烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃;氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代烃;乙醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷等醚;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯等酯;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺;乙腈、丙腈、苯甲腈等腈;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等醇等。这些溶剂可以单独使用或2种以上混合使用。

[0083] 相对于梯型倍半硅氧烷(A1)中的反应性基团(水解性基团、羟基)总计1摩尔,式(4)所示的硅烷化合物(S1)的使用量例如为1~20摩尔,优选2~10摩尔,进一步优选5~9摩尔左右。

[0084] 梯型倍半硅氧烷(A1)与式(4)所示的硅烷化合物(S1)的反应,是在硅烷醇缩合催化剂的存在下进行的。作为硅烷醇缩合催化剂,可以使用上述例示的催化剂。作为硅烷醇缩合催化剂,优选使用碱催化剂。

[0085] 相对于梯型倍半硅氧烷(A1)中的反应性基团(水解性基团、羟基)总计1摩尔,硅烷醇缩合催化剂的使用量例如为0.1~10摩尔,优选为0.1~1.0摩尔。硅烷醇缩合催化剂的使用量也可以为催化量。

[0086] 反应也可以在阻聚剂的存在下进行。反应温度可以根据反应成分及催化剂的种类等适宜选择,但通常为 0 ~ 200℃,优选 20 ~ 100℃,进一步优选 30 ~ 60℃。反应既可以在常压下进行,也可以在减压或加压下进行。反应环境的气氛,只要不阻碍反应就没有特别限定,例如空气气氛、氮气气氛、氩气气氛等任何气氛都可以。另外,反应可以通过批量式、半批量式、连续式等任何方法进行。

[0087] 在上述方法中,梯型倍半硅氧烷 (A1) 中的反应性基团 (烷氧基等的水解性基团、羟基) 与式 (4) 所示的硅烷化合物 (S1) 中的反应性基团 (烷氧基等的水解性基团、羟基) 进行水解 / 缩合 (或缩合),生成对应的分子内具有脂肪族碳 - 碳双键的乙烯基型梯型倍半硅氧烷。

[0088] 反应结束后,反应产物可以通过例如水洗、酸洗、碱洗、过滤、浓缩、蒸馏、萃取、晶析、重结晶、柱色谱等分离手段或它们组合成的分离手段进行分离纯化。

[0089] <Si-H 型梯型倍半硅氧烷>

[0090] 作为 Si-H 型梯型倍半硅氧烷,只要所述梯型倍半硅氧烷中的末端或侧链上具有 Si-H 键即可,则没有特别限制,可以举出,例如在上述式 (L) 所示的梯型倍半硅氧烷中,末端的 R 中的至少 1 个和 / 或侧链的 R 中的至少 1 个为氢原子或具有 Si-H 键的基团的化合物。作为具有 Si-H 键的基团,可以举出,例如在上述式 (1) 所示的基团中,3 个 R 中的至少 1 个为氢原子的基团等。

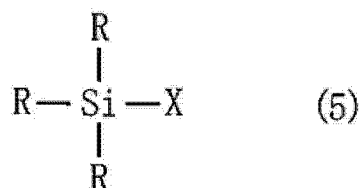
[0091] 作为 Si-H 型梯型倍半硅氧烷的分子量,例如为 100 ~ 80 万,优选 200 ~ 10 万,进一步优选 300 ~ 2 万,特别优选 500 ~ 4000。当 Si-H 型梯型倍半硅氧烷的分子量处在该范围时,与乙烯基型的分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷的相溶性优异,故优选。Si-H 型梯型倍半硅氧烷也可以为具有上述范围的各种分子量的混合物。Si-H 型梯型倍半硅氧烷中的 Si-H 键的含量,例如为 0.0001 ~ 0.005mmol/g,优选为 0.0005 ~ 0.002mmol/g。另外, Si-H 型梯型倍半硅氧烷中所含的 Si-H 基团的比例 (重量基准) 例如为 0.01 ~ 0.30%,优选 0.1 ~ 0.2%。

[0092] Si-H 型梯型倍半硅氧烷可以通过如下进行制造:在上述梯型倍半硅氧烷的制造方法中,至少使用 R 为氢原子的化合物作为式 (2) 所示的水解性硅烷化合物,或至少使用 R 中的至少 1 个为氢原子的化合物作为式 (3) 或 (3') 所示的硅烷化合物。

[0093] 另外, Si-H 型梯型倍半硅氧烷,可以通过使上述式 (L) 所示的梯型倍半硅氧烷中的 R 为具有 1 个以上水解性基团或羟基的梯型倍半硅氧烷 (A1) [梯型倍半硅氧烷 (A1)] 与下述式 (5) 所示的 1 种或 2 种以上的硅烷化合物 (S2) 进行反应来制造,

[0094] [化学式 7]

[0095]



[0096] (式中, R 与上述相同。3 个 R 可以相同或不同。但是, R 中的至少 1 个是氢原子。X 表示水解性基团或羟基)。

[0097] 梯型倍半硅氧烷 (A1) 的 R 中的水解性基团、式 (5) 所示的硅烷化合物 (S2) 的 X

中的水解性基团,可以举出与上述水解性基团相同的基团。作为梯型倍半硅氧烷(A1)的R中的水解性基团,特别优选甲氧基、乙氧基等 C_{1-4} 烷氧基。

[0098] 在上述式(5)所示的硅烷化合物(S2)中,作为除去氢原子而剩余的R,优选相同或不同的、取代或未取代的碳原子数1~10的烷基(特别是甲基、乙基等的碳原子数1~4的烷基)、碳原子数6~10的芳基(特别是苯基)或碳原子数7~10的芳烷基(特别是苄基)。

[0099] 作为式(5)所示的化合物(S2),更具体的可以举出单卤代硅烷、单烷氧基硅烷等。

[0100] 作为单卤代硅烷的代表例子,可以举出氯二甲基硅烷、氯乙基甲基硅烷、氯甲基苯基硅烷、氯二乙基硅烷、氯乙基苯基硅烷、氯二苯基硅烷等。

[0101] 作为单烷氧基硅烷的代表例子,可以举出甲氧基二甲基硅烷,乙基甲氧基甲基硅烷、甲氧基甲基苯基硅烷、二乙基甲氧基硅烷、乙基甲氧基苯基硅烷、甲氧基二苯基硅烷、乙氧基二甲基硅烷、乙氧基乙基甲基硅烷、乙氧基甲基苯基硅烷、乙氧基二乙基硅烷、乙氧基乙基苯基硅烷等。

[0102] 梯型倍半硅氧烷(A1)与式(5)所示的硅烷化合物(S2)的反应,通常在溶剂中进行。作为溶剂,可以使用与上述梯型倍半硅氧烷(A1)与式(4)所示的硅烷化合物(S1)的反应所使用的相同的溶剂。

[0103] 相对于梯型倍半硅氧烷(A1)中的反应性基团(水解性基团、羟基)的总计1摩尔,式(5)所示的硅烷化合物(S2)的使用量例如为1~30摩尔,优选为1~10摩尔,进一步优选为5~9摩尔左右。

[0104] 梯型倍半硅氧烷(A1)与式(5)所示的硅烷化合物(S2)的反应,是在硅烷醇缩合催化剂的存在下进行的。作为硅烷醇缩合催化剂,通常使用上述硅烷醇缩合催化剂中的酸催化剂。碱性催化剂与式(5)所示的硅烷化合物(S2)反应,故不优选。

[0105] 相对于梯型倍半硅氧烷(A1)中的反应性基团(水解性基团、羟基)的总计1摩尔,硅烷醇缩合催化剂的使用量例如为0.001~1摩尔,优选为0.002~0.01摩尔。硅烷醇缩合催化剂的使用量也可以为催化量。

[0106] 反应也可以在阻聚剂的存在下进行。反应温度可以根据反应成分及催化剂种类等适当选择,通常为 -78°C ~ 120°C ,优选 -30°C ~ 60°C ,进一步优选 -10°C ~ 30°C 。反应既可以在常压下进行,也可以在减压或加压下进行。反应的环境气氛,只要不阻碍反应就没有特别限定,例如空气气氛、氮气气氛、氩气气氛等中的任一种都可以。另外,反应可以通过批量式、半批量式、连续式等任何方法进行。

[0107] 在上述方法中,梯型倍半硅氧烷(A1)中的反应性基团(烷氧基等的水解性基团、羟基)与式(5)所示的硅烷化合物(S2)中的反应性基团(烷氧基等的水解性基团、羟基)进行水解/缩合(或缩合),生成对应的分子内具有Si-H键的Si-H型梯型倍半硅氧烷。

[0108] 反应结束后,反应产物可以通过例如水洗、酸洗、碱洗、过滤、浓缩、蒸馏、萃取、晶析、重结晶、柱色谱等分离手段或它们组合成的分离手段进行分离纯化。

[0109] 作为梯型倍半硅氧烷,由于末端具有脂肪族碳-碳双键或Si-H键的梯型倍半硅氧烷在组合物制备中具有相溶性优异的倾向,故优选。另外,侧链具有脂肪族碳-碳双键或Si-H键的梯型倍半硅氧烷具有廉价的倾向,故优选。

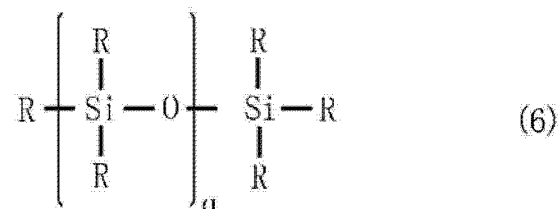
[0110] [分子量100~9000的直链聚硅氧烷(B)]

[0111] 本发明的固化性树脂组合物中所含的分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷 (B), 是具有由硅氧烷键 (Si-O-Si) 构成的主链的分子量 100 ~ 9000 的线性硅氧烷化合物, 可以举出分子内具有脂肪族碳-碳双键的直链聚硅氧烷 (乙烯基型直链聚硅氧烷) 和分子内具有 Si-H 键的直链聚硅氧烷 (Si-H 型直链聚硅氧烷)。

[0112] 分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷 (B), 例如可以用下述式 (6) 表示。

[0113] [化学式 8]

[0114]



[0115] 在上述式 (6) 中, R 与上述相同。但是, R 中的至少 1 个是具有脂肪族碳-碳双键的基团或氢原子。q 为 1 以上的整数 (例如 1 ~ 15, 优选 1 ~ 10, 进一步优选 1 ~ 5, 特别优选 1 ~ 3)。q 超过 15 时, 与梯型倍半硅氧烷 (A) 的相溶性有时变差, 故不优选。

[0116] 在上述式 (6) 所示的基团中, 作为各个 R 分别优选为氢原子、C₁₋₁₀烷基 (特别是 C₁₋₄烷基)、C₂₋₁₀链烯基 (特别是 C₂₋₄链烯基)、C₃₋₁₂环烷基、C₃₋₁₂环烯基、芳香环上任选具有 C₁₋₄烷基、C₂₋₄链烯基、卤原子、C₁₋₄烷氧基等取代基的 C₆₋₁₄芳基、C₇₋₁₈芳烷基、C₆₋₁₀芳基-C₂₋₆链烯基、羟基、C₁₋₆烷氧基、卤原子。

[0117] 作为直链聚硅氧烷 (B) 的具体例子, 可以举出 1, 1, 3, 3-四甲基硅氧烷、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基三硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二乙烯基三硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基三硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基-3-乙基三硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-八甲基四硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-八甲基-1, 7-二乙烯基四硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 7-九甲基四硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 7-九甲基-3-乙基四硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-九甲基-3, 5-二乙烯基四硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-十甲基五硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-十甲基-1, 9-二乙烯基五硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 9-十一甲基五硅氧烷、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 9-十一甲基-3-乙基五硅氧烷、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-十甲基-1, 9-二乙烯基五硅氧烷等的具有 1 ~ 10 个 (优选 1 ~ 5 个) (Si-O) 单元的 Si-H 型或乙烯基型线性聚二甲基硅氧烷、二甲基硅酮等的线性聚二烷基硅氧烷 (优选线性聚二 C₁₋₁₀烷基硅氧烷) 等。

[0118] 作为上述直链聚硅氧烷 (B), 还可以是上述示例的化合物的甲基等烷基的全部或部分由苯基等芳基 (优选 C₆₋₂₀芳基) 取代的化合物, 可以举出, 例如 Si-H 型或乙烯基型的线性聚二苯基硅氧烷等的聚二芳基硅氧烷 (优选聚二 C₆₋₂₀芳基硅氧烷); Si-H 型或乙烯基型的线性聚苯基甲基硅氧烷等聚烷基芳基硅氧烷 (优选聚 C₁₋₁₀烷基 C₆₋₂₀芳基硅氧烷); 由上述聚有机硅氧烷单元构成的共聚物 [二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基 (3, 3, 3-三氟丙基) 硅氧烷共聚物、二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物等] 等。

[0119] 上述直链聚硅氧烷 (B) 的分子量为 100 ~ 9000, 优选 100 ~ 7000、进一步优选

100 ~ 5000、特别优选 100 ~ 4000。当分子量处在该范围时,可得到与所述梯型倍半硅氧烷(A)的相溶性优异、且抗裂纹性优异的固化物。上述直链聚硅氧烷(B),可以单独使用或两种以上组合使用。

[0120] 本发明的固化性树脂组合物,还可以含有上述梯型倍半硅氧烷(A)及分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷(B)以外的聚硅氧烷。

[0121] [氢化硅烷化催化剂(C)]

[0122] 作为本发明的固化性树脂组合物中所含有的氢化硅烷化催化剂(C),可以例示铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂等周知的氢化硅烷化反应应用催化剂。具体地可以举出,铂微粉末、铂黑、负载铂的二氧化硅微粉末、负载铂的活性炭、氯铂酸、氯铂酸和醇、醛、酮等的络合物、铂的烯烃络合物、铂-羰基乙烯基甲基络合物等铂的羰基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物及铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物等的铂乙烯基甲基硅氧烷络合物、铂-膦络合物、铂-亚磷酸酯络合物等铂系催化剂,以及含有将上述铂系催化剂中的铂原子替换为钯原子或铑原子的钯系催化剂或铑系催化剂。这些催化剂可以使用 1 种,也可以并用 2 种以上。其中,铂乙烯基甲基硅氧烷络合物是反应速度良好的催化剂,故优选。

[0123] [三聚异氰酸化合物(D)]

[0124] 本发明的固化性树脂组合物,也可以含有可与上述梯型倍半硅氧烷(A)和/或直链聚硅氧烷(B)反应并通过氢化硅烷化形成碳-硅键的三聚异氰酸化合物(D)。作为这样的三聚异氰酸化合物(D),可以举出分子内含有脂肪族碳-碳双键的三聚异氰酸化合物,具体地可以举出,二烯丙基三聚异氰酸;三烯丙基三聚异氰酸;及二烯丙基甲基三聚异氰酸、二烯丙基乙基三聚异氰酸、二烯丙基甲基三聚异氰酸等二烯丙基 C_{1-10} 烷基三聚异氰酸等含有烯丙基的三聚异氰酸。三聚异氰酸化合物(D)即可以使用 1 种,也可以两种以上并用。其中,优选二烯丙基三聚异氰酸及二烯丙基 C_{1-10} 烷基三聚异氰酸。

[0125] 在本发明的固化性树脂组合物中,梯型倍半硅氧烷(A)的含量例如为 45 ~ 98 重量%,优选 50 ~ 95 重量%,进一步优选 60 ~ 90 重量%,特别优选 65 ~ 85 重量%。通过设为这样的范围,特别是在固化的情况下,可以得到抗裂纹性优异的固化物。

[0126] 作为梯型倍半硅氧烷(A)和分子量 100 ~ 9000 的直链聚硅氧烷(B)的比率,优选为如下所述的比率:相对于乙烯基型梯型倍半硅氧烷中的脂肪族碳-碳双键 1 摩尔, Si-H 型直链聚硅氧烷中的 Si-H 键优选为 0.2 ~ 2 摩尔,特别优选为 0.3 ~ 1.5 摩尔、尤其优选为 0.8 ~ 1.2 摩尔,或者,相对于 Si-H 型梯型倍半硅氧烷中的 Si-H 键 1 摩尔,乙烯基型直链聚硅氧烷中的脂肪族碳-碳双键优选为 0.2 ~ 2 摩尔、特别优选 0.3 ~ 1.5 摩尔,尤其优选 0.8 ~ 1.2 摩尔的比率。另外,作为重量比,相对于梯型倍半硅氧烷(A) 100 重量份,直链聚硅氧烷(B)例如为 3 ~ 200 重量份,优选 5 ~ 150 重量份,进一步优选 10 ~ 100 重量份。

[0127] 在本发明的固化性树脂组合物中,作为三聚异氰酸化合物(D)的含量,相对于梯型倍半硅氧烷(A) 100 重量份,例如为 0 ~ 10 重量份,优选为 0 ~ 8 重量份、进一步优选为 0.1 ~ 6 重量份。三聚异氰酸化合物(D)的含量在这样的范围时,特别是在固化性树脂组合物的相溶性优异,在进行了固化的情况下,可以得到抗裂纹性优异的固化物。

[0128] 在本发明的固化性树脂组合物中,相对于固化性树脂组合物中所含的聚硅氧烷的总量,梯型倍半硅氧烷(A)和直链聚硅氧烷(B)的总量例如为 20 重量%以上,优选为 50 重

量 % 以上,进一步优选为 80 重量 % 以上,特别优选为 90 重量 % 以上。梯型倍半硅氧烷 (A) 和直链聚硅氧烷 (B) 的总量在该范围时,特别是可以得到柔软性优异的固化物。另外,在本发明的固化性树脂组合物中,含有梯型倍半硅氧烷 (A) 和直链聚硅氧烷 (B) 的聚硅氧烷的总量所占的比例,例如为 50 重量 % 以上,优选为 80 重量 % 以上,进一步优选为 90 重量 % 以上。聚硅氧烷的总量所占比例在该范围时,特别是可以得到耐热性高的固化物。

[0129] 在本发明的固化性树脂组合物中,所述氢化硅烷化催化剂 (C) 的含量,以重量单位计,优选催化剂中的铂、钯、或铑为达到 0.01 ~ 1,000 重量 ppm 范围内的量,进一步优选为 0.1 ~ 500 重量 ppm 的范围内的量。如氢化硅烷化催化剂 (C) 的含量在这样的范围时,交联速度不会显著地变慢,交联物中产生着色等问题少,故优选。

[0130] 另外,为了调整氢化硅烷化反应的速度,在本发明的固化性树脂组合物中可以含有氢化硅烷化反应抑制剂。作为该氢化硅烷化反应抑制剂,可以例示 3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、苯基丁炔醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、噻唑、苯并噻唑、苯并三唑等。作为该氢化硅烷化反应抑制剂的含量,根据上述组合物的交联条件而异,从实用的观点考虑,作为固化性树脂组合物中的氢化硅烷化反应抑制剂的含量优选为 0.00001 ~ 5 重量 % 的范围。

[0131] 另外,本发明的固化性树脂组合物中,作为其他的任意成分,可以含有沉淀二氧化硅、湿式二氧化硅、气相二氧化硅、烧制二氧化硅、氧化钛、氧化铝、玻璃、石英、硅酸铝、氧化铁、氧化锌、碳酸钙、炭黑、碳化硅、氮化硅、氮化硼等无机填充剂、这些填充剂可以是有有机卤硅烷、有机烷氧基硅烷、有机硅氢烷等有机硅化合物进行处理而得到的无机填充剂;有机硅树脂、环氧树脂、氟树脂等有机树脂微粉末;银、铜等导电性金属粉末等填充剂、溶剂、稳定剂(抗氧化剂、紫外线吸收剂、耐光稳定剂、热稳定剂等)、阻燃剂(磷类阻燃剂、卤素类阻燃剂、无机类阻燃剂等)、助阻燃剂、交联剂、增强材料(其他的填充剂等)、成核剂、偶联剂、硅烷偶联剂、润滑剂、蜡、增塑剂、脱模剂、抗冲击改良剂、色相改良剂、流动性改良剂、着色剂(染料、颜料等)、分散剂、消泡剂、脱泡剂、抗菌剂、防腐剂、粘度调节剂、增稠剂等常用的添加剂。这些添加剂,既可单独使用,也可二种以上组合使用。

[0132] 本发明的固化性树脂组合物,例如是通过在室温下对上述各成分进行搅拌、混合得到的。本发明的固化性树脂组合物可以是包含多液系的组合物,也可以为 1 液系,作为 2 液系或多液系也可以分别单独保存,在使用前进行混合。

[0133] [密封剂]

[0134] 本发明的密封剂含有上述固化性树脂组合物。本发明的密封剂的高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异,适于作为光半导体元件等的密封剂使用。

[0135] [固化物]

[0136] 本发明的固化性树脂组合物,可以通过使用上述氢化硅烷化催化剂 (C) 进行氢化硅烷化反应而固化。氢化硅烷化反应的条件没有特别限定,可以使用上述催化剂在现有公知的条件下进行,但是为了高效地进行脱泡,并且为了降低表面的凹凸,优选在 40 ~ 100℃ [优选 60 ~ 100℃] 下进行 1 ~ 5 小时的预焙,在 100 ~ 180℃ [优选 120 ~ 150℃] 下进行 3 小时 ~ 10 小时左右的固化。对得到的固化物即使进行 Tj=180℃ 通电试验,透明性

也不变,并且没有裂纹,高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异。另外,水蒸汽阻隔性与现有的二甲基有机硅树脂相比大约优异 1/3。

[0137] [LED 和光半导体装置]

[0138] 本发明的 LED 通过采用高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异的上述固化物密封,因此,其高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异。另外,本发明的光半导体装置含有上述的高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异的 LED,因此,高温耐热性、柔软性、透明性、耐热黄变性、耐光黄变性等物性优异。

[0139] 实施例

[0140] 以下通过实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,¹H-NMR 分析,通过 JEOL ECA500 (500MHz) 进行。

[0141] 合成例 1 [梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷的合成]

[0142] 向 300ml 的四口烧瓶中加入梯型末端乙氧基苯基甲基倍半硅氧烷 (重均分子量 Mw 为 2200、每 1 分子中乙氧基的含有重量为 1.5 重量%,苯基/甲基 (摩尔比)=1/1) 10g、10 重量% 四甲基氢氧化铵 3.0g、甲基异丁基酮 200g、二甲基乙氧基乙烯基硅烷 5.5g。在 45℃ 加热 1 小时,使反应结束。加入乙酸乙酯 100g 后,用 500g 水进行五次水洗。用蒸发器对清洗后的上层进行浓缩后,用真空泵进行 30 分钟抽吸减压。得到重量 7.8g 的液体梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷 (相当于乙烯基型梯型倍半硅氧烷化合物)。重均分子量 Mw 为 1700,每 1 分子中乙烯基的含量 (平均) 为 4.6 重量%。

[0143] [梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷的 ¹H-NMR 光谱]

[0144] ¹H-NMR (CDCl₃) δ :0.1 (br), 5.4-6.2 (br), 6.8-7.8 (br)

[0145] 需要说明的是,作为原料使用的梯型末端乙氧基苯基甲基倍半硅氧烷,是通过常法对三乙氧基甲基硅烷和三乙氧基苯基硅烷 (摩尔比 1:1) 进行水解、缩合制备的。

[0146] 实施例 1 [含有含三聚异氰酸的梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 1 及其固化物 1 的制造]

[0147] 称量合成例 1 中得到的梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷 6.00g 与二烯丙基甲基三聚异氰酸 0.30g (四国化成制) 与 1,1,3,3,5,5- 六甲基三硅氧烷 1.41g (Gelest 制),放入 6ml 螺管内,在室温下搅拌 2 小时,得到相溶性良好、透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙氧基甲基硅氧烷络合物 (和光纯药制;铂 1.6 重量%) 3 μL,再次搅拌,得到固化性树脂组合物 1。

[0148] 将得到的固化性树脂组合物 1 涂布在玻璃板上,在烘箱中,于 60℃ 加热 1 小时,150℃ 加热 5 小时,得到无色透明的固化物 1。将固化物 1 的物性示于表 1,光线透射率示于图 1。

[0149] 表 1 固化物 1 的物性

[0150]

特性项目		试验方法	单位	物性值	备注
玻璃化转变温度		DSC (JISK7121)	℃	10	
线膨胀率	α_1	TMA (JIS K7197)	1/℃	150×10^{-6}	升温速度 5℃/分钟
	α_2			250×10^{-6}	
光线透射率		分光光度	%	90.8	450nm 2mm 厚
杨氏模量		JIS K7113	MPa	130	25℃
拉伸强度				4	25℃
拉伸伸长率			%	110	25℃
吸水率		JIS K6911	重量%	<0.1%	23℃/24 小时 浸渍
硬度		硬度计		74	A 硬度
折射率		折射率计		1.49	633nm

[0151] 实施例 2[含有含三聚异氰酸的梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 2 及其固化物 2 的制造]

[0152] 称量合成例 1 中得到的梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷 0.60g、二烯丙基甲基三聚异氰酸 0.030g(四国化成制)、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7- 八甲基四硅氧烷 0.14g(fluorochem 制) 放入 6ml 螺管内, 在室温搅拌 2 小时, 得到相溶性良好、透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙烯基甲基硅氧烷络合物(和光纯药制 ; 铂 1.6 重量 %)0.6 μ L, 再次搅拌, 得到固化性树脂组合物 2。

[0153] 将得到的固化性树脂组合物 2 涂布在玻璃板上, 在烘箱中, 于 60℃ 加热 1 小时, 150℃ 加热 5 小时, 得到无色透明的固化物 2。

[0154] 实施例 3[含有梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 3 及其固化物 3 的制造]

[0155] 称量合成例 1 中得到的梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷 (6.00g) 和 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7- 八甲基四硅氧烷 (1.53g, fluorochem) 放入 6ml 螺管内, 室温下搅拌 2 小时, 得到相溶性良好, 透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙烯基甲基硅氧烷络合物(和光纯药制 ; 铂 1.6 重量 %)6 μ L, 再次搅拌, 得到固化性树脂组合物 3。

[0156] 将得到的固化性树脂组合物 3 涂布在玻璃板上, 在烘箱中, 于 60℃ 加热 1 小时, 150℃ 加热 5 小时, 得到无色透明的固化物 3。

[0157] 实施例 4[含有梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 4 及其固化物 4 的制造]

[0158] 称量合成例 1 中得到的梯型乙烯基苯基甲基倍半硅氧烷 (0.60g) 和 1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷 0.10g(东京化成制) 放入 6ml 螺管内, 在室温搅拌 2 小时, 得到相溶性良好, 透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙烯基甲基硅氧烷络合物(和光纯药制 ; 铂

1.6 重量 %)0.6 μ L,再次搅拌,得到固化性树脂组合物 4。

[0159] 将得到的固化性树脂组合物 4 涂布在玻璃板上,在烘箱中,于 60℃加热 1 小时,120℃加热 3 小时,得到无色透明的固化物 4。

[0160] 实施例 5[含有梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 5 及其固化物 5 的制造]

[0161] 称量合成例 1 中得到的梯型苯基甲基倍半硅氧烷乙烯基衍生物 A(0.60g)和 Si-H 末端聚硅氧烷 0.28g(Gelest 制,分子量 400 ~ 500)放入 6ml 螺管内,在室温搅拌 2 小时,得到相溶性良好,透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙烯基甲基硅氧烷络合物(和光纯药制;铂 1.6 重量 %)0.6 μ L,再次搅拌,得到固化性树脂组合物 5。

[0162] 将得到的固化性树脂组合物 5 涂布在玻璃板上,在烘箱中,于 60℃加热 1 小时,120℃加热 3 小时,得到无色透明的固化物 5。

[0163] 实施例 6[含有梯型倍半硅氧烷的固化性树脂组合物 6 及其固化物 6 的制造]

[0164] 称量梯型末端三甲基甲硅烷基苯基甲基乙烯基倍半硅氧烷(0.60g)和 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 0.14g(东京化成制)放入 6ml 螺管内,在室温搅拌 2 小时,得到相溶性良好、透明且均匀的溶液。向得到的混合液中加入铂乙烯基甲基硅氧烷络合物(和光纯药制;铂 1.6 重量 %)0.6 μ L,再次搅拌,得到固化性树脂组合物 6。

[0165] 将得到的固化性树脂组合物 6 涂布在玻璃板上,在烘箱中,于 60℃加热 1 小时,120℃加热 3 小时,得到无色透明的固化物 6。

[0166] 需要说明的是,作为实施例 6 的原料使用的梯型末端三甲基甲硅烷基苯基甲基乙烯基倍半硅氧烷,是通过常法对三乙氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷(摩尔比 35:35:30)进行水解、缩合,并用氯三甲基硅烷进行末端保护而制备的(乙烯基平均含量 8.0 重量 %,分子量 Mw4200)。

[0167] [Tj=180℃ LED 通电试验]

[0168] 实施例 7

[0169] 使用 3×2AI203 封装体(Kyocera 制)作为封装体、用 OBL-CH2424((Genelite)制)作为 LED 元件,使用 KJR-3000M2(信越 Silicone)制)作为模具接合材料、使用 SR-30(田中贵金属制)作为金属线,组装 LED 封装体。

[0170] 将实施例 1 ~ 6 中得到的固化性树脂组合物 1 ~ 6 在该封装体中进行固化(60℃、1 小时,150℃、5 小时),焊接固定在通用基板的引线上,制成通电试验用试料(树脂 1 ~ 6)。

[0171] 比较例

[0172] 除将固化性树脂组合物改为环氧树脂(CELVENUS W0910, Daicel 化学工业株式会社制)以外,与实施例 7 同样地制作通电试验用试料(环氧树脂)。

[0173] 评价条件为假定 Tj=180℃的环境温度(90℃)、电流条件(150mA),在电路上安装恒定电流电源,向上述实施例 7 中得到的树脂 1 ~ 6 及比较例中得到的环氧树脂连续通电。肉眼确认 1 周后(168 小时后)的树脂变色、光输出的变化、Vf(元件的劣化程度)、固化物(树脂)裂纹、剥离的有无。将结果示于表 2。

[0174] 表 2

[0175]

	透明性的 变化	光输出的 变化率	Vf 变化率	裂纹产生数	剥离产生数
树脂 1	无变化	113%	102%	0/5	0/5
树脂 2	无变化	107%	102%	0/6	0/6
树脂 3	无变化	113%	102%	0/6	0/6
树脂 4	无变化	93%	105%	0/3	0/3
树脂 5	无变化	103%	104%	0/3	0/3
树脂 6	无变化	80%	104%	0/3	0/3
比较例: 环氧树脂	元件周围 烧焦发黑	无法照明 (52 小时)	无法照明 (52 小时)	0/3	0/3

[0176] 对树脂 1 ~ 6 进行 1 周的通电也不会产生裂纹、剥离。环氧树脂在 52 小时无法照明。

[0177] 工业实用性

[0178] 当对本发明的固化性树脂组合物进行热固化时,则进行氢化硅烷化反应,得到透明性优异,高温耐热黄变性及柔软性优异的固化物。该固化物长期暴露在高温下也不黄变,另外,由于柔软性优异,且不易产生裂纹及破裂,因此,作为次世代的光源用密封剂是有用的。

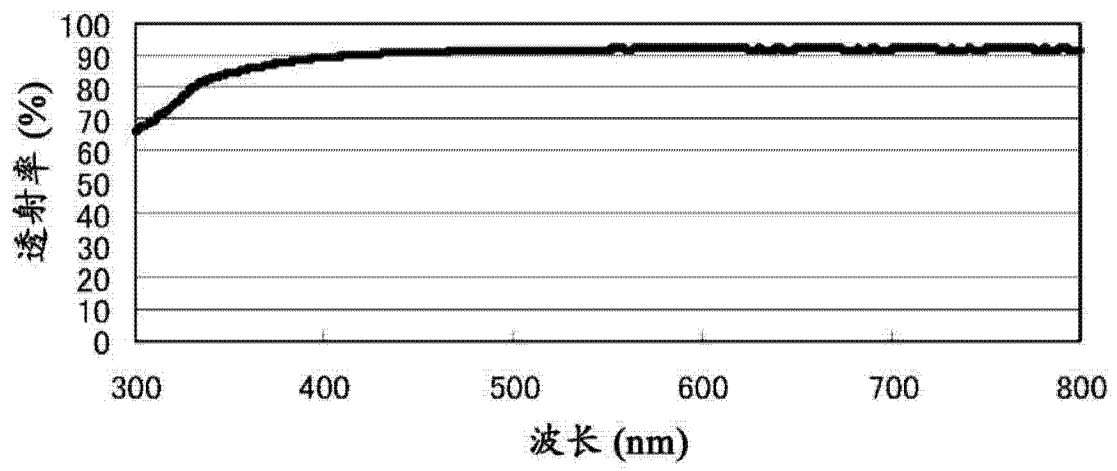


图 1