



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107429064 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680019412.7

(22)申请日 2016.04.04

(30)优先权数据

2015-079509 2015.04.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/061007 2016.04.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/163333 JA 2016.10.13

(71)申请人 迈图高新材料日本合同公司

地址 日本国东京都

(72)发明人 小野和久

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

C08L 83/08(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

C08L 83/07(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C09D 171/02(2006.01)

C09D 183/07(2006.01)

C09D 183/08(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称

电气/电子部件用树脂组合物

(57)摘要

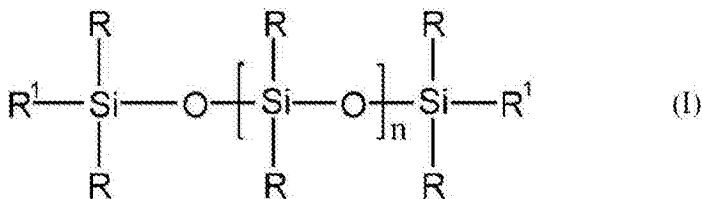
本发明涉及一种电气/电子部件用树脂组合物,包含:(A)23℃的粘度为20~3,000cP的、含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷;(B)包含(B1)和根据情况含有的(B2)的、含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷,所述(B1)是式(I)所示的直链状聚有机硅氧烷,所述(B2)为包含SiO_{4/2}单元、R'₃SiO_{1/2}单元和R'₂SiO_{2/2}单元、以及根据情况进一步含有的R'₃SiO_{3/2}单元、且每1分子中至少3个R'为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷;(C)光反应引发剂;(D)表面经过化学处理、BET比表面积为50~250m²/g、且pH为5.0~9.0的二氧化硅;(E)亚烷基单元为碳原子数2~4的直链或支链的亚烷基的聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物,其中,(A)中的巯基烷基的个数相对于(B)中的脂肪族不饱和基团的合计个数之比为0.45~2.00,(D)的含量相对于(B)100质量份为0.5~26质量份,(E)的含有率相对于(A)~(E)的总质量为0.001~1.0质量%,并且所述树脂组合

物在23℃的粘度为500~100,000cP。

1. 一种电气/电子部件用树脂组合物,包含:

(A) 23℃的粘度为20~3,000cP的、含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷;

(B) 包含(B1)和根据情况含有的(B2)的、含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷,所述(B1)是式(I)所示的直链状聚有机硅氧烷,



式中,R¹独立地为脂肪族不饱和基团,R独立地为C1~C6烷基或C6~C12芳基,n为使23℃的粘度为100~12,000cP的数值,

所述(B2)为包含SiO_{4/2}单元、R'₃SiO_{1/2}单元和R'₂SiO_{2/2}单元、以及根据情况进一步含有的R'₁SiO_{3/2}单元,且每1分子中至少3个R'为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷,式中,R'分别独立地表示C1~C6烷基或脂肪族不饱和基团;

(C) 光反应引发剂;

(D) 表面经过化学处理、BET比表面积为50~250m²/g、且pH为5.0~9.0的二氧化硅;

(E) 亚烷基单元为碳原子数2~4的直链或支链的亚烷基的聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物,

其中,(A)中的巯基烷基的个数相对于(B)中的脂肪族不饱和基团的合计个数之比为0.45~2.00,

(D)的含量相对于(B)100质量份为0.5~26质量份,

(E)的含有率相对于(A)~(E)的总质量为0.001~1.0质量%,并且

所述树脂组合物在23℃的粘度为500~100,000cP。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)为表面经过化学处理的烟雾质二氧化硅。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,用硅氮烷化合物、或者具有碳原子数6~18的直链或支链的烷基的烷氧基硅烷化合物对(D)进行化学处理。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物,其中,用六甲基二硅氮烷或辛基三甲氧基硅烷对(D)进行化学处理。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物,其中,(D)的碳含量为2.0~10.0质量%。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,(E)的数均分子量为500~10,000。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物,其中,(E)为聚氧乙二醇或聚氧丙二醇。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物,其中,(E)为聚氧丙二醇。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物,其中,(C)的含量相对于(B)100质量份为0.05~50质量份。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物,还含有(F)含脂肪族不饱和基团的

硅烷偶联剂。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物,为涂布剂、灌封剂或液状密封剂。
12. 一种电气/电子部件,使用权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物来加以保护。

电气/电子部件用树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电气/电子部件用树脂组合物和使用其的电气/电子部件。

背景技术

[0002] 一直以来,出于保护电气/电子部件的表面和防止污物、水的附着等目的,使用各种树脂组合物。在该用途中,充分利用耐热性、耐候性这样的优异特性而使用硅酮树脂组合物(参照专利文献1~3)。为了保护电气/电子部件的表面,将这些硅酮树脂组合物制成涂布剂、灌封剂及液状密封剂等进行涂布、固化来使用。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2008-024944号公报

[0006] 专利文献2:日本特许第5497241号公报

[0007] 专利文献3:日本特开平4-239563号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 另一方面,在半导体装置、印刷基板、电池材料等电气/电子部件中,要求仅对需要保护的范围内进行涂布、并对其他范围为了防止由处理所带来的不良影响而不实施这些处理。尤其在使用专利文献1~3记载的硅酮树脂组合物的情况下,因其剥离性而会在后续工序进行贴合时产生无法展现粘接特性的问题,因此需要使组合物不流出至用于粘接的部分。在树脂组合物流出至需要保护的范围内外的情况下,存在增加擦拭作业的负荷、工序的问题。

[0010] 另外,在将树脂组合物用分配机的排出喷嘴等排出而仅对所需的范围进行涂布时,有时组合物会从排出喷嘴的尖端产生拉丝。在使喷嘴移动而进行涂布作业的情况下,这样的拉丝变得显著时会有在不需涂布的部位产生滴液、或者由于为了不产生滴液而减慢喷嘴的移动速度而招致作业效率降低的问题。

[0011] 因此,本发明要解决的问题在于提供一种电气/电子部件用树脂组合物,其抑制拉丝、排出性良好,因此操作性优异,并且涂布后可维持形状而抑制其流动至范围外。

[0012] 用于解决问题的手段

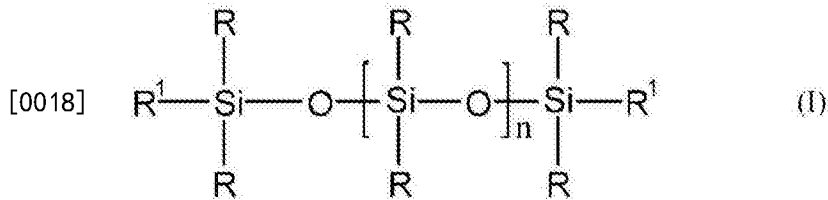
[0013] 本发明的主旨如以下所述。

[0014] (1) 一种电气/电子部件用树脂组合物,包含:

[0015] (A) 23℃的粘度为20~3,000cP的、含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷;

[0016] (B) 包含(B1)和根据情况含有的(B2)的、含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷,

[0017] 所述(B1)是式(I)所示的直链状聚有机硅氧烷,



[0019] (式中, R^1 独立地为脂肪族不饱和基团, R 独立地为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳基, n 为使 23°C 的粘度为 $100 \sim 12,000 \text{cP}$ 的数值),

[0020] 所述 (B2) 为包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元、 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元、以及根据情况进一步含有的 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 单元 (式中, R' 分别独立地表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基或脂肪族不饱和基团)、且每 1 分子中至少 3 个 R' 为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷;

[0021] (C) 光反应引发剂;

[0022] (D) 表面经过化学处理、BET 比表面积为 $50 \sim 250 \text{m}^2/\text{g}$ 、且 pH 为 $5.0 \sim 9.0$ 的二氧化硅;

[0023] (E) 亚烷基单元为碳原子数 $2 \sim 4$ 的直链或支链的亚烷基的聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物,

[0024] 其中, (A) 中的巯基烷基的个数相对于 (B) 中的脂肪族不饱和基团的合计个数之比为 $0.45 \sim 2.00$, (D) 的含量相对于 (B) 100 质量份为 $0.5 \sim 26$ 质量份, (E) 的含有率相对于 (A) \sim (E) 的总质量为 $0.001 \sim 1.0$ 质量%, 并且所述树脂组合物在 23°C 的粘度为 $500 \sim 100,000 \text{cP}$ 。

[0025] (2) 根据 (1) 所述的树脂组合物, 其中, (D) 为表面经过化学处理的烟雾质二氧化硅。

[0026] (3) 根据 (1) 或 (2) 所述的树脂组合物, 其中, 用硅氮烷化合物、或者具有碳原子数 $6 \sim 18$ 的直链或支链的烷基的烷氧基硅烷化合物对 (D) 进行化学处理。

[0027] (4) 根据 (1) \sim (3) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 用六甲基二硅氮烷或辛基三甲氧基硅烷对 (D) 进行化学处理。

[0028] (5) 根据 (1) \sim (4) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, (D) 的碳含量为 $2.0 \sim 10.0$ 质量%。

[0029] (6) 根据 (1) \sim (5) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, (E) 的数均分子量为 $500 \sim 10,000$ 。

[0030] (7) 根据 (1) \sim (6) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, (E) 为聚氧乙二醇或聚氧丙二醇。

[0031] (8) 根据 (1) \sim (7) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, (E) 为聚氧丙二醇。

[0032] (9) 根据 (1) \sim (8) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, (C) 的含量相对于 (B) 100 质量份为 $0.05 \sim 50$ 质量份。

[0033] (10) 根据 (1) \sim (9) 中任一项所述的树脂组合物, 还含有 (F) 含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂。

[0034] (11) 根据 (1) \sim (10) 中任一项所述的树脂组合物, 为涂布剂、灌封剂或液状密封剂。

[0035] (12) 一种电气/电子部件, 使用 (1) \sim (10) 中任一项所述的树脂组合物来加以保护。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,可以提供一种电气/电子部件用树脂组合物,其抑制拉丝,排出性良好,因此操作性优异,并且涂布后可维持形状而抑制其流动至范围外。

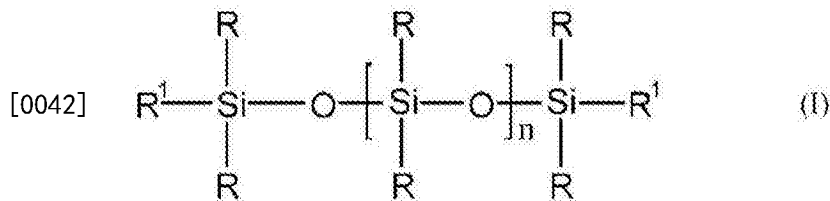
具体实施方式

[0038] 电气/电子部件用树脂组合物(以下也称为树脂组合物)包含:

[0039] (A) 23℃的粘度为20~3,000cP的、含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷;

[0040] (B) 包含(B1)和根据情况含有的(B2)的、含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷,

[0041] 所述(B1)是式(I)所示的直链状聚有机硅氧烷,



[0043] (式中, R^1 独立地为脂肪族不饱和基团, R 独立地为C1~C6烷基或C6~C12芳基, n 为使23℃的粘度为100~12,000cP的数值),

[0044] 所述(B2)为包含 $SiO_{4/2}$ 单元、 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元、以及根据情况进一步含有的 $R'SiO_{3/2}$ 单元(式中, R' 分别独立地表示C1~C6烷基或脂肪族不饱和基团)、且每1分子中至少3个 R' 为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷;

[0045] (C) 光反应引发剂;

[0046] (D) 表面经过化学处理、BET比表面积为50~250m²/g、且pH为5.0~9.0的二氧化硅;

[0047] (E) 亚烷基单元为碳原子数2~4的直链或支链的亚烷基的聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物,

[0048] 其中,(A)中的巯基烷基的个数相对于(B)中的脂肪族不饱和基团的合计个数之比为0.45~2.00,(D)的含量相对于(B)100质量份为0.5~26质量份,(E)的含有率相对于(A)~(E)的总质量为0.001~1.0质量%,并且所述树脂组合物在23℃的粘度为500~100,000cP。

[0049] 树脂组合物含有(A)23℃的粘度为20~3,000cP的、含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷。

[0050] 在(A)中,从既确保基于交联反应得到的稳定结构、又抑制过度的固化收缩的方面出发,1分子中的键合于硅原子的巯基烷基的个数按平均计可以为2个以上且20个以下。其中,优选超过2个且10个以下,更优选为3~7个。

[0051] 在(A)中,键合于硅原子的巯基烷基的烷基部分可以为C1~C6烷基。作为巯基烷基,可列举巯基甲基、2-巯基乙基、3-巯基丙基、4-巯基丁基、6-巯基己基等,但从合成的容易性等方面出发,优选巯基甲基、3-巯基丙基,更优选为3-巯基丙基。

[0052] 在(A)中,除键合于硅原子的巯基烷基以外的有机基团可以为未取代或取代的1价烃基(但是,不为脂肪族不饱和基团)。具体而言,可列举:烷基,例如C1~C6烷基(例如甲基、乙基、丙基等);环烷基,例如C3~C10环烷基(例如环己基等);芳基,例如C6~C12芳基(例如

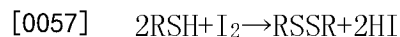
苯基、甲苯基、二甲苯基等)；芳烷基，例如C7~C13芳烷基(例如2-苯基乙基、2-苯基丙基等)；取代烃基，例如卤素取代烃基(例如氯甲基、氯苯基、3,3,3-三氟丙基等)。从合成的容易性等方面出发，优选烷基，其中，优选甲基、乙基、丙基，更优选为甲基。为了调整折射率，可以并用芳基，其中，从合成的容易性等的方面出发，优选苯基。

[0053] (A)的主链的结构可以为直链状、支链状、环状中的任一种，但优选支链状。可列举例如：包含R''SiO_{3/2}单元、R''₃SiO_{1/2}单元和R''₂SiO_{2/2}单元、以及根据需要进一步含有的SiO_{4/2}单元(式中，R''分别独立地表示未取代或取代的1价烃基(但是，不为脂肪族不饱和基团))、且每1分子中2个以上且20个以下的R''为巯基烷基的、含有巯基烷基的支链状聚有机硅氧烷。在本说明书中，也将R''SiO_{3/2}单元、R''₃SiO_{1/2}单元、R''₂SiO_{2/2}单元和SiO_{4/2}单元称为硅氧烷单元。作为巯基烷基和未取代或取代的1价烃基，可列举上述的基团。作为巯基烷基的R''可以以任意单元的R''的形式存在，但是优选以R''SiO_{3/2}单元的R''的形式存在。从操作性和交联反应性的方面出发，含有巯基烷基的硅氧烷单元与不含有巯基烷基的硅氧烷单元的个数之比优选为1:60~1:5，但是并不限于于此。

[0054] (A)在23℃的粘度为20~3,000cP。若为该范围，则使操作性、相容性、树脂组合物的保存性良好。粘度优选为20~1,500cP，更优选为30~1,000cP，特别优选为50~500cP。

[0055] 在本说明书中，(A)和后述(B1)的粘度是使用旋转粘度计(Vismetron VDA-L)(SHIBAURA SYSTEM株式会社制)测定得到的值。400cP以下的范围以No.2转子、60rpm进行测定，超过400~1,500cP的范围以No.3转子、60rpm进行测定，超过1,500cP~10,000cP的范围以No.4转子、60rpm进行测定，超过10,000~20,000cP的范围以No.4转子、30rpm进行测定，超过20,000cP的范围以No.4转子、12rpm进行测定。测定值为在23℃的值。

[0056] (A)中的巯基的个数可以通过采用碘的比色滴定进行测定。其是利用下述式的反应的方法，利用的是滴定中微量的过量碘使滴定液变成微黄色。

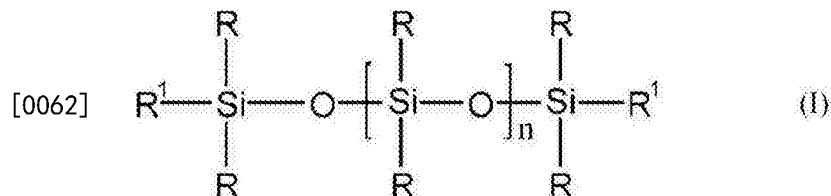


[0058] (A)的制备方法并无特别限定，例如可以通过将3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基乙氧基硅烷等巯基烷基烷氧基硅烷与所期望的烷基氯硅烷、烷基烷氧基硅烷、含硅烷醇的硅氧烷进行水解、缩聚、再平衡化来制造。

[0059] (A)可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0060] 树脂组合物含有(B)包含(B1)和根据情况含有的(B2)的、含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷，

[0061] 所述(B1)是式(I)所示的直链状聚有机硅氧烷，



[0063] (式中，R¹独立地为脂肪族不饱和基团，R独立地为C1~C6烷基或C6~C12芳基，n为使23℃的粘度为100~12,000cP的数值)，

[0064] 所述(B2)为包含SiO_{4/2}单元、R'₃SiO_{1/2}单元和R'₂SiO_{2/2}单元、以及根据情况进一步含有的R'SiO_{3/2}单元(式中，R'分别独立地表示C1~C6烷基或脂肪族不饱和基团)、且每1分

子中至少3个R'为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷。

[0065] 在(B)中,(B2)为任意成分,可以出于调整固化物的硬度等目的而配合(B2)。通过并用(B2),尤其可以提供与被粘物的粘接性,例如,(B2)优选以使(B2)中的脂肪族不饱和基团的个数在(B)中的脂肪族不饱和基团的总个数中所占据的比例达到0~95%的量进行使用。从快速固化性的方面出发,(B2)中的脂肪族不饱和基团的个数的比例更优选为30%~85%,特别优选为40%~70%。

[0066] 在有关(B1)的式(I)中, R^1 为脂肪族不饱和基团。两末端的 R^1 可以相同,也可以不同,但优选相同。

[0067] 作为脂肪族不饱和基团,可列举:烯基,例如C2~C6烯基(例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等)。更优选末端为不饱和的烯基,从合成的容易性等方面出发,优选乙烯基。

[0068] 在式(I)中,R为C1~C6烷基(例如甲基、乙基、丙基等)或C6~C12芳基(例如苯基、甲苯基、二甲苯基等)。R可以相同,也可以不同。

[0069] 从树脂组合物的粘性、触变性和储存稳定性的方面出发,并且从与(A)成分的折射率接近来提高与(A)成分的相容性的方面出发,在R中,C6~C12芳基的比例优选为0~20摩尔%,更优选为2~15摩尔%,特别优选为3~10摩尔%。

[0070] 从合成的容易性等方面出发,作为C1~C6烷基,优选甲基,作为C6~C12芳基,优选苯基。

[0071] 从树脂组合物的操作性的观点出发,(B1)在23℃的粘度为100~12,000cP。若粘度为上述范围,则用排出喷嘴等排出后,残留材料不易从排出口尖端残留成丝状(拉丝性),使尖端移动时不产生污染构件等问题。从对使用树脂组合物的制品的生产率有很大影响的树脂组合物的排出性及涂布后的形状保持的观点出发,(B1)在23℃的粘度优选为500~10,000cP,特别优选为1,000~5,000cP。

[0072] (B1)的制备方法并无特别限定,例如可以通过以下方法得到:将二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、二甲基乙烯基氯硅烷等对所期望的结构而言所需的氯硅烷类进行缩聚、再平衡化的方法;将二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲基乙烯基甲氧基硅烷等对所期望的结构而言所需的烷氧基硅烷类共水解,并进行缩聚、再平衡化反应的方法;或将这些方法组合的方法。另外,也可以通过将1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基环四硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八苯基环四硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷等对所期望的结构而言所需的硅氧烷类在碱催化剂(氢氧化碱金属盐、碱金属硅烷醇盐、氢氧化铵盐等)或酸催化剂(硫酸、硫酸硅烷醇盐、三氟甲磺酸)的存在下进行开环聚合、再平衡化来得到。

[0073] (B1)可以单独使用,也可以并用两种以上。在(B1)并用两种以上的情况下,可以是100~2,000cP的(B1)与超过2,000cP且5,000cP以下的(B1)的组合。

[0074] (B2)为包含 $SiO_{4/2}$ 单元、 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元、以及根据情况进一步含有的 $R'SiO_{3/2}$ 单元(式中, R' 分别独立地表示C1~C6烷基或脂肪族不饱和基团)、且每1分子中至少3个R'为脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷。

[0075] 作为(B2),可列举相对于 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元1摩尔以6~10摩尔的比率具有 $SiO_{4/2}$ 单元并且以4~8摩尔的比率具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元的支链状聚有机硅氧烷。(B2)优选为在常温下为固体或粘稠的半固体的树脂状或液状的支链状聚有机硅氧烷。可列举例如重均分子量为1,

000~400,000的支链状聚有机硅氧烷,优选重均分子量为2,000~200,000的支链状聚有机硅氧烷。重均分子量为利用凝胶渗透色谱分析(GPC)以聚苯乙烯作为校准曲线的值。

[0076] 作为有关R'的脂肪族不饱和基团,可列举在(B1)中作为脂肪族不饱和基团所列举的基团,具体而言,可列举:烯基,例如C2~C6烯基(例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等)。更优选末端为不饱和的烯基,从合成的容易性等方面出发,优选乙烯基。作为脂肪族不饱和基团的R'可以以任意单元的R'的形式存在,但是优选以R'₂SiO_{2/2}单元的R'的形式存在。

[0077] 除脂肪族不饱和基团以外的R'优选为C1~C6烷基(例如甲基、乙基、丙基等),若考虑到耐热性,则更优选甲基。

[0078] 在使用(B2)的情况下,可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0079] 利用NMR求出平均结构式,计算分子量,并由所得的分子量可以求得(B1)和(B2)中的脂肪族不饱和基团的个数。

[0080] 树脂组合物含有(C)光反应引发剂。(C)是作为使(A)和(B)光交联时的自由基引发剂或者敏化剂发挥功能的成分。就(C)而言,从反应性的观点出发,可列举芳香族烃、苯乙酮及其衍生物、二苯甲酮及其衍生物、邻苯甲酰基苯甲酸酯、苯偶姻和苯偶姻醚及衍生物、咕吨酮及其衍生物、二硫醚化合物、醌化合物、卤代烃及胺类、有机过氧化物。从与树脂组合物中所含的作为硅酮的(A)及(B)的相容性、稳定性的观点出发,更优选含有未取代或取代的苯甲酰基的化合物或有机过氧化物。

[0081] 作为(C),可列举例如:苯乙酮、苯丙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(IRGACURE 651:BASF公司制)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(DAROCUR 1173:BASF公司制)、1-羟基-环己基-苯基-酮(IRGACURE 184:BASF公司制)、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959:BASF公司制)、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮(IRGACURE 127:BASF公司制)、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮(IRGACURE 907:BASF公司制)、2-苯基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1(IRGACURE 369:BASF公司制)、2-(二甲基氨基)-2-[4-(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(IRGACURE 379:BASF公司制);2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(LUCIRIN TPO:BASF公司制)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IRGACURE 819:BASF公司制);1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)]-,2-(0-苯甲酰基肟)(IRGACURE OXE 01:BASF公司制)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰基肟)(IRGACURE OXE 02:BASF公司制);羟苯乙酸2-[2-氧代-2-苯基乙酰氧基乙氧基]乙酯与羟苯乙酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯的混合物(IRGACURE 754:BASF公司制)、苯乙醛酸甲酯(DAROCUR MBF:BASF公司制)、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯(DAROCUR EDB:BASF公司制)、4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯(DAROCUR EHA:BASF公司制)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦(CGI 403:BASF公司制)、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯等。

[0082] (C)可以单独使用,也可以并用两种以上。作为(C)并用两种以上时的例子,可列举例如2-羟基-2-甲基苯丙酮和2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮的组合、1-羟基环己基苯基酮及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦的组合等。

[0083] 树脂组合物含有(D)表面经过化学处理、BET比表面积为50~250m²/g、且pH为5.0

~9.0的二氧化硅。通过对表面进行化学处理,从而可以谋求树脂组合物的相容性和/或触变性的提高。在本说明书中,化学处理是指:使用与二氧化硅表面的硅烷醇基具有反应性的化合物,进行使硅烷醇基与其他种类的基团以共价键键合的处理。

[0084] 另外,二氧化硅的pH是指:使用50容积%甲醇/离子交换水溶液而制备成40g/L的浓度的二氧化硅分散液在23℃的pH。

[0085] 二氧化硅根据制造法大致可分为:沉降法二氧化硅、凝胶法二氧化硅、溶胶法二氧化硅等湿法二氧化硅;作为干法的烟雾质二氧化硅(气相法二氧化硅)等。其中,从赋予触变性、对排出性能的影响及组合物的稳定性的观点出发,优选烟雾质二氧化硅。

[0086] 相对于湿法而言,烟雾质二氧化硅也被称作干法,一般利用火焰水解法来制作。具体而言,一般已知将四氯化硅与氢气及氧气一起燃烧来进行制作的方法,但是,也可以代替四氯化硅而单独地或以与四氯化硅混合的状态使用甲基三氯硅烷、三氯硅烷等硅烷类。烟雾质二氧化硅以购自日本Aerosil(株)的Aerosil、购自(株)Tokuyama的QS型市售。

[0087] 表面经过化学处理的二氧化硅的BET比表面积为 $50\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$,则不易展现树脂组合物的触变性,使排出时的拉丝性变差,并且在涂布后组合物流动至范围外。若BET比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$,则涂布后的组合物很少流动而较为良好,但是,从排出口的排出性降低,操作性变差。BET比表面积优选为 $80\sim 230\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $90\sim 200\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $110\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0088] 在(D)中,使用50容积%甲醇/离子交换水溶液而制备成40g/L的浓度的二氧化硅分散液在23℃的pH为5.0~9.0。通常,未处理的二氧化硅在表面残留很多硅烷醇基,水分散液的pH为酸性。认为对二氧化硅表面进行化学处理以减少硅烷醇基的数量、并使二氧化硅的水分散液的pH为5.0~9.0将有助于展现树脂组合物的触变性,有效地抑制涂布后流动至范围外。pH优选为5.5~9.0,更优选为6.0~9.0。

[0089] 作为二氧化硅表面的化学处理的方法,只要是使用50容积%甲醇/离子交换水溶液而制备成40g/L的浓度的二氧化硅分散液在23℃的pH为5.0~9.0的方法,则并无特别限定。作为表面处理,可列举采用硅氮烷化合物(六甲基二硅氮烷、1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-双(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二苯基四甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷、八甲基环四硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙炔基环三硅氮烷等)、烷氧基硅烷化合物(甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷等)、氯硅烷化合物(甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷等)、八甲基环四硅氧烷、二甲基硅氧烷低聚物等的处理。其中,若用硅氮烷化合物、或具有碳原子数6~18的直链或支链的烷基的烷氧基硅烷化合物进行化学处理,则以很少的处理量便可以使二氧化硅分散液的pH为所期望的范围,从这一点出发是优选的。特别优选六甲基二硅氮烷、辛基三甲氧基硅烷。另外,从处理度及处理后的表面状态的稳定性(非活化)的方面出发,优选六甲基二硅氮烷。这些表面处理剂也可以通过在树脂组合物的制备时与二氧化硅一起配合、混炼来进行二氧化硅的表面处理。另外,还可以使用市售的材料。

[0090] 若(D)的碳含量为2.0~10.0质量%,则容易使二氧化硅的水分散液的pH为所期望的范围,故优选,更优选为2.5~8.0质量%。在利用六甲基二硅氮烷对二氧化硅进行处理的情况下,二氧化硅的碳含量优选为2.0~5.0质量%,更优选为2.5~4.5质量%,特别优选为3.0~4.3质量%。二氧化硅的碳含量是将二氧化硅在800℃完全燃烧后,用TCD气相色谱对燃烧气体成分中的二氧化碳进行检测和定量从而计算得到的值。

[0091] (D)可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0092] 树脂组合物含有(E)亚烷基单元为碳数2~4的直链或支链的亚烷基的聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物。将(E)与(D)表面经过化学处理的二氧化硅组合,对于控制树脂组合物的触变性,取得排出至特定范围内时的组合物的排出性与涂布后向范围外流动的抑制性的平衡发挥重要的作用。

[0093] 作为聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物,可列举聚氧亚烷基二醇、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧亚烷基脂肪酸酯等。在聚氧亚烷基二醇的衍生物的情况下,末端羟基的取代可以仅在单侧进行,也可以在两侧均进行,但是,从与二氧化硅的相互作用大、容易控制树脂组合物的触变性的方面出发,优选仅单侧被取代的衍生物。末端的取代基的碳原子数并无特别限定,但是,从与二氧化硅的相互作用大、容易控制树脂组合物的触变性的方面出发,优选碳原子数1~4的直链或支链的烷基。

[0094] (E)聚氧亚烷基二醇和/或其衍生物为数均分子量优选为500~10,000,更优选为600~8,000,进一步优选为800~6,000,特别优选为800~4,000。若数均分子量为该范围,则容易使拉丝性及涂布后的形状维持良好。

[0095] 其中,若(E)为聚氧亚烷基二醇,则排出树脂组合物时的拉丝少,在这一点上是优选的。更优选为聚氧乙二醇或聚氧丙二醇,从涂膜的防湿性的方面出发,特别优选聚氧丙二醇。多个亚烷基可以相同,也可以不同,但是优选至少包含亚丙基。

[0096] (E)可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0097] 在将(A)中的键合于硅原子的巯基烷基的个数设为HS、并将(B)中的脂肪族不饱和基团的个数设为ViB时,从使固化物具有适当的硬度和弹性的方面出发,HS相对于ViB之比(HS/ViB)为0.45~2.00,优选为0.50~1.80,进一步优选为0.60~1.50,特别优选为0.80~1.40。在仅使用(B1)作为(B)的情况下,(B)中的脂肪族不饱和基团的个数与(B1)中的脂肪族不饱和基团的个数ViB1相同,另一方面,在并用(B1)和(B2)的情况下,(B)中的脂肪族不饱和基团的个数为(B1)中的脂肪族不饱和基团的个数ViB1与(B2)中的脂肪族不饱和基团的个数ViB2的合计。

[0098] 从光反应引发作用、固化时的耐热性的方面出发,(C)相对于(B)100质量份优选为0.05~50质量份,更优选为0.1~40质量份,进一步优选为0.2~10质量份,特别优选为0.3~5质量份。

[0099] 树脂组合物中的(D)的含量相对于(B)100质量份为0.5~26质量份。若(D)的含量小于0.5质量份,则无法得到提高树脂组合物的触变性的效果。若(D)的含量大于26质量份,则树脂组合物的排出性降低,无法得到充分的操作性。(D)的含量优选为4~23质量份,更优选为8~20质量份,进一步优选为11~20质量份,特别优选为14~20质量份。

[0100] 树脂组合物中的(E)的含有率相对于(A)~(E)的总质量为0.001~1.0质量%。若(E)的含有率小于0.001质量%,则无法得到提高树脂组合物的触变性的效果。若(E)的含有

率大于1.0质量%，则树脂组合物的流动性的降低较大，当想要在排出时以组合物填埋细小的部件间隙而消除空隙的情况下，有时无法充分地填埋空隙。(E)的含有率优选为0.002~0.5质量%，更优选为0.003~0.1质量%。

[0101] 若树脂组合物还含有(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂，则可以提高固化物对基材的密合性和粘接性，故优选。作为(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂的脂肪族不饱和基团，包括优选例在内，均可列举在(B1)中作为脂肪族不饱和基团所列举的基团。

[0102] 作为(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂，可列举选自3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基二烯丙基异氰脲酸酯、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)烯丙基异氰脲酸酯、三乙氧基甲硅烷基丙基二烯丙基异氰脲酸酯和双(三乙氧基甲硅烷基丙基)烯丙基异氰脲酸酯中的1种以上，优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0103] 在将(A)中的键合于硅原子的巯基烷基的个数设为HS、并将(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂中的脂肪族不饱和基团的个数设为ViF时，从固化物对基材的密合性、粘接性的方面出发，HS相对于ViF之比(HS/ViF)为1.0~10.0，优选为1.5~7.0，进一步优选为1.8~5.0。

[0104] 在将(A)中的键合于硅原子的巯基烷基的个数设为HS、将(B)中的脂肪族不饱和基团的个数设为ViB、并将(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂中的脂肪族不饱和基团的个数设为ViF时，从使固化物具有适当的硬度和弹性方面、以及固化物对基材的密合性、粘接性的方面出发，HS相对于ViB与ViF的合计之比(HS/(ViB+ViF))优选为0.4~1.5，更优选为0.5~1.4，进一步优选为0.6~1.3。

[0105] 树脂组合物可以还含有硅酮树脂系增粘剂(其中，(A)、(B)和(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂除外)。硅酮树脂系增粘剂是指具有粘合性的硅酮树脂，为了进一步强化树脂组合物的固化物的粘接性并使其稳定而根据需要配合该增粘剂。

[0106] 从粘合性和经济性的观点出发，作为硅酮树脂系增粘剂，优选选自MQ树脂、MDQ树脂、MT树脂、MDT树脂、MDTQ树脂、DQ树脂、DTQ树脂和TQ树脂中的1种以上的硅酮树脂系增粘剂(其中，不含有脂肪族不饱和基团和巯基)，从流动性、合成容易性出发，更优选选自MQ树脂、MDQ树脂、MDT树脂和MDTQ树脂中的1种以上的硅酮树脂系增粘剂，进一步优选选自MQ树脂、MDQ树脂和MDT树脂中的1种以上的硅酮树脂系增粘剂，从使粘合性变高和容易控制结构的方面出发，特别优选MQ树脂。

[0107] 上述树脂中使用的符号是指硅氧烷键合单元，M是指 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ，D是指 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ，T是指 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ ，Q是指 $\text{SiO}_{4/2}$ 。而且，MQ树脂是指由M单元和Q单元构成的树脂。MDQ树脂等其他树脂也同样。

[0108] 硅酮树脂系增粘剂的重均分子量优选为2,000~100,000，更优选为5,000~80,000，进一步优选为10,000~60,000。在此，重均分子量为利用凝胶渗透色谱分析(GPC)以聚苯乙烯作为校准曲线的值。

[0109] 相对于(B)100质量份，可以以100质量份以下的量使用硅酮树脂系增粘剂，从提高对基材的密合性的方面出发，硅酮树脂系增粘剂优选为5~50质量份，更优选为5~30质量

份,进一步优选为5~20质量份。

[0110] 在树脂组合物中可以在不损害本发明效果的范围内配合除(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂以外的硅烷偶联剂、除二氧化硅以外的无机填充剂、阻聚剂、抗氧化剂、光稳定剂、作为耐光性稳定剂的紫外线吸收剂等添加剂。树脂组合物可以在不损害本发明效果的范围内包含除(B)以外的含有脂肪族不饱和基团的聚有机硅氧烷(例如含有2个以下脂肪族不饱和基团的支链状聚有机硅氧烷),也可以不含有该聚有机硅氧烷。

[0111] 作为硅烷偶联剂,可列举例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、三(三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0112] 作为(G)阻聚剂,可列举对苯二酚、对甲氧基苯酚、叔丁基儿茶酚、吩噻嗪等。阻聚剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0113] 为了防止组合物的固化物的氧化而改善耐候性,可以使用抗氧化剂,可列举例如受阻胺系氧化剂、受阻酚系抗氧化剂等。作为受阻胺系抗氧化剂,可列举例如N,N',N'',N'''-四-(4,6-双(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁基胺·1,3,5-三嗪·N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺·N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基胺的缩聚物、聚[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基]{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物、[癸烷二酸双(2,2,6,6-四甲基-1(辛基氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基过氧化氢与辛烷的反应生成物(70%)]-聚丙烯(30%)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸甲酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1-[2-(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)乙基]-4-(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮等,但是并不限定于此。作为受阻酚系抗氧化剂,可列举例如季戊四醇-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、硫代二亚乙基-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基C7-C9侧链烷基酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸二乙酯、3,3',3'',5,5',5''-己烷-叔丁基-4-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-甲苯基)三-对甲酚、二乙基双[[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸]钙、4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚、亚乙基双(氧基亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯]、六亚甲基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺与2,4,4-三甲基戊烯的反应生成物、2,6-二-叔丁基-4-(4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚等,但是并不限定于此。抗氧化剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0114] 为了防止固化物的光氧化劣化,可以使用光稳定剂,可列举例如苯并三唑系、受阻

胺系、苯甲酸酯系化合物等。为了防止光劣化而改善耐候性,可以使用作为耐光性稳定剂的紫外线吸收剂,可列举例如苯并三唑系、三嗪系、二苯甲酮系、苯甲酸酯系等紫外线吸收剂等。作为紫外线吸收剂,可列举例如:2,4-二-叔丁基-6-(5-氯苯并三唑-2-基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-叔戊基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯/聚乙二醇300的反应生成物、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(直链及侧链十二烷基)-4-甲基苯酚等苯并三唑系紫外线吸收剂;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚等三嗪系紫外线吸收剂;奥他苯酮(Octabenzone)等二苯甲酮系紫外线吸收剂;3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二-叔丁基苯酯等苯甲酸酯系紫外线吸收剂等。但是并不限于此。紫外线吸收剂可以单独使用,也可以并用两种以上。作为光稳定化剂,优选受阻胺系。其中,为了改良组合物的保存稳定性,优选使用含叔胺的受阻胺系光稳定剂。作为含叔胺的受阻胺系光稳定剂,可列举:Tinuvin 622LD、Tinuvin 144、CHIMASSORB119FL(以上均为BASF公司制);MARK LA-57、LA-62、LA-67、LA-63(以上均为旭电化工株式会社制);Sano1 LS-765、LS-292、LS-2626、LS-1114、LS-744(以上均为三共株式会社制)等光稳定剂。

[0115] 从抑制拉丝、确保排出性来提高操作性、抑制涂布后的流动的观点出发,树脂组合物在23℃的粘度为500~100,000cP。在此,粘度利用旋转粘度计(Vismetron VDH)(SHIBAURA SYSTEM株式会社制)进行测定,20,000cP以下的范围使用转子No.6,超过20,000cP的范围使用转子No.7,并以转速20rpm进行测定。树脂组合物的粘度优选为2,000~80,000cP,更优选为5,000~60,000cP。

[0116] 树脂组合物在23℃的由转速20rpm的粘度: V_{20rpm} 及使用与转速20rpm的测定时相同的转子以转速10rpm测定得到的粘度: V_{10rpm} 所求得的式: V_{10rpm}/V_{20rpm} 的值即触变比优选为1.55~1.68。若触变比为该范围,则容易抑制拉丝和确保排出性,且可以抑制涂布后的流动。触变比更优选为1.56~1.67,进一步优选为1.57~1.66。

[0117] 树脂组合物通过配合(A)~(E)、以及作为任意成分的(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂和各种添加剂而得到。制备方法并无特别限定,例如可以按照以下方式来制备。优选的是:通过根据需要对(B)、(D)及(E)进行加热从而使其均匀混合后,添加(A)成分,将其均匀地混合。之后,添加作为任意成分的(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂,将其均匀地混合后,在不存在紫外线的条件下添加(C)以及任意的阻聚剂。例如在万能混合搅拌机中加入(B)和(D),在室温(10~30℃)低速地均匀混合,之后,根据需要在例如120℃的加热下进行混合。(E)可以与(B)和(D)同时进行添加,也可以在上述工序的任意时刻进行添加。之后,添加(A)成分并混合后,在不存在紫外线的条件下,加入(C)和阻聚剂等,在冰水冷却下(10℃以下),在冷却减压下低速地均匀混合,进行脱泡后,根据需要进行过滤,由此可以得到树脂组合物。

[0118] 通过照射紫外线,可以使树脂组合物固化。作为(C)的能反应的范围的波长区域的灯,可列举例如USHIO电机株式会社制的高压汞灯(UV-7000)、金属卤化物灯(MHL-250、MHL-450、MHL-150、MHL-70)、韩国:JM tech公司制的金属卤化物灯(JM-MTL 2KW)、三菱电机株式会社制的紫外线照射灯(OSBL360)、日本电池株式会社制的紫外线照射机(UD-20-2)、株式会社东芝制荧光灯(FL-20BLB)、Fusion公司制的H型灯泡、H Plus型灯泡、D型灯泡、Q型灯泡、M型灯泡等。照射量优选为100~10,000mJ/cm²,更优选为300~5,000mJ/cm²,进一步优选

为500~3,500mJ/cm²。

[0119] 树脂组合物可以作为用于保护电气/电子部件免受污物、水、湿气等影响的涂布剂、灌封剂或液状密封剂来使用。将树脂组合物用作涂布剂、灌封剂或液状密封剂的方法可以使用现有公知的方法。例如可以使用以下方法：在需要保护电气/电子部件的部位涂布或灌封树脂组合物后，根据需要进行干燥，再照射紫外线，使树脂组合物固化。

[0120] 本发明还涉及使用树脂组合物保护的电气/电子部件。作为电气/电子部件，可列举半导体装置、印刷基板、电池材料等。

[0121] 树脂组合物及其固化物具有以下所述的适合物性。

[0122] (厚度)

[0123] 树脂组合物的涂布的厚度并无特别限定，但优选为0.05~5mm，更优选为0.1~5mm。

[0124] (固化后的E硬度)

[0125] 就树脂组合物而言，由于可使固化后的E硬度为30~70，因此可以容易将来自外部的应力适度松弛，且即使在高温高湿下也可以抑制水分渗透，在这一点上是优选的。E硬度优选为40~65，更优选为50~60。

[0126] (固化后的伸长率)

[0127] 就树脂组合物而言，由于可以使固化后的伸长率为30%以上，因此来自外部的应力的松弛性优异，可以确保耐变形性，在这一点上是优选的。固化后的伸长率优选为35%以上，更优选为40%以上，进一步优选为50%以上。

[0128] (流动性)

[0129] 在将树脂组合物以一定的厚度涂布于基板等的情况下，需要使向所涂布的范围外的流动小。在本说明书中，作为流动性的指标，使用的是：将基于JIS A 1439的坍落度(slump)垂直试验、ASTM D2202中的坍落度试验中所使用的夹具平放而进行评价的试验这两种流动性评价法。试验法的详细情况将在实施例中进行叙述。

[0130] (排出性)

[0131] 例如使用分配机的排出喷嘴(例如可以结合18G等排出量进行适当选择)将树脂组合物涂布在基板等的特定范围内来加以使用。使用排出喷嘴时的排出量越多，处理速度越快，是优选的。使用18G的针并以10秒排出时的排出量来评价排出性。排出量优选为0.4g以上，更优选为0.5g以上，进一步优选为0.7g以上。

[0132] (经时稳定性)

[0133] 树脂组合物优选在保存前后无排出性的变化。在本说明书中，在制造树脂组合物的4周后评价排出性，作为树脂组合物的经时稳定性的指标。评价基准与排出性相同。

[0134] (拉丝性)

[0135] 将树脂组合物用分配机的排出喷嘴排出后，若在针尖残留该组合物，则树脂组合物会有垂挂并附着于涂布部以外的风险。另外，为了使残留于针尖的树脂组合物不附着于涂布部以外，不得不使处理速度减慢。在本说明书中，在上述的排出性的试验后，以0.5mm为单位测定残留于针尖的树脂组合物的长度，作为拉丝性的指标。若拉丝性为3.0mm以下，则可以进行实用，若为1.0mm以下，则为良好。

[0136] 实施例

[0137] 以下,利用实施例和比较例对本发明进行更详细地说明。“份”、“%”只要没有特别说明均表示“质量份”、“质量%”。本发明并不受这些实施例的限定。实施例和比较例中制备的各组合物的固化使用USHIO电机株式会社制:UVL-4001M并且在 $120\text{w}/\text{cm}^2$ 的紫外线能量照射量下以累积光量 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 来进行。

[0138] (物性的评价条件)

[0139] (1) 巯基的个数的测定

[0140] 作为碘源,使用1/10规定碘溶液(特级试剂),通过比色滴定,对(A)含有键合于硅原子的巯基烷基的聚有机硅氧烷的每单位质量的巯基数进行定量。

[0141] 计算方法: $\text{SH含量}(\text{mmol}/\text{g}) = (\text{A} \times \text{P} \times 0.1) / (\text{W} \times \text{C})$

[0142] A:直至变色为止所需的碘溶液滴加量(mL)

[0143] P:碘溶液的补正系数(试剂中记载的补正系数):在需要补正时记载

[0144] W:样品质量(g)

[0145] C:样品的不挥发成分(%)

[0146] 进行预测定,求得碘溶液量,之后,精确测定3次,求得3次的平均值。

[0147] (2) 脂肪族不饱和基团的个数的测定

[0148] (B1)的聚有机硅氧烷中的脂肪族不饱和基团的个数按照以下方式来计算。将NMR测定中的各峰鉴定为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ (0.1ppm附近)、 $\text{Si}-\text{Ph}$ (Ph是指苯基)(7.3-7.7ppm附近)、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.7-6.3ppm附近),将其分别作为对应于 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元、 $\text{Ph}_2-\text{SiO}_{2/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}_{1/2}$ 单元的峰,由峰强度之比求得单元数,得到平均结构式,由此求得分子量,计算出(B1)的聚有机硅氧烷的脂肪族不饱和基团的个数。

[0149] 同样,关于(B2)的聚有机硅氧烷中的脂肪族不饱和基团的个数,将NMR测定中的各峰鉴定为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ (0.1ppm附近)、 $\text{Si}-\text{Ph}$ (7.3-7.7ppm附近)、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.2-6.2ppm附近),将其分别作为对应于 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元、 $\text{Ph}_2-\text{SiO}_{2/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}_{2/2}$ 单元的峰,由峰强度之比求得单元数,得到平均结构式,由此求得分子量,计算出(B2)的聚有机硅氧烷的脂肪族不饱和基团的个数。

[0150] (3) 粘度1

[0151] (A)和(B1)的聚有机硅氧烷的粘度按照以下方式进行测定。

[0152] 使用旋转粘度计(Vismetron VDA-L)(SHIBAURA SYSTEM株式会社制),400cP以下的范围以No.2转子、60rpm进行测定,超过400~1,500cP的范围以No.3转子、60rpm进行测定,超过1,500cP~10,000cp的范围以No.4转子、60rpm进行测定,超过10,000~20,000cP的范围以No.4转子、30rpm进行测定,超过20,000cP的范围以No.4转子、12rpm进行测定。测定值为在23°C的值。

[0153] (4) 粘度2

[0154] 树脂组合物的粘度按照以下方式进行测定。

[0155] 利用旋转粘度计(Vismetron VDH)(SHIBAURA SYSTEM株式会社制)进行测定,20,000cP以下的范围使用转子No.6,超过20,000cP的范围使用转子No.7,并以20rpm进行测定。另外,树脂组合物的触变比为由在转速20rpm下的粘度: $V_{20\text{rpm}}$ 及使用与转速20rpm的测定时相同的转子以转速10rpm测定得到的粘度: $V_{10\text{rpm}}$ 求得的式: $V_{10\text{rpm}}/V_{20\text{rpm}}$ 的值。测定值为在23°C测定得到的值。

[0156] (5) 固化后的E硬度

[0157] 使用USHIO电机株式会社制:UVL-4001M,以 $120\text{w}/\text{cm}^2$ 的紫外线能量照射量、累积光量 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 对树脂组合物进行固化后,依据JIS K 6250,制作哑铃状试验片(哑铃状2号形)。使用这样得到的试验片,依据JIS K 6253 E,测定在 23°C 的固化后的E硬度。

[0158] (6) 固化后的伸长率

[0159] 使用USHIO电机株式会社制:UVL-4001M,以 $120\text{w}/\text{cm}^2$ 的紫外线能量照射量、累积光量 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 对树脂组合物进行固化后,依据JIS K 6250,制作哑铃状试验片(哑铃状2号形)。使用这样得到的试验片,依据JIS K 6251,利用肖伯(schooper)拉伸试验机(株式会社东洋精机制作所制)测定在 23°C 的固化后的伸长率。

[0160] (7) 比重

[0161] 树脂组合物的固化物的比重利用电子比重计(MIRAGE公司制SD-120L)在 23°C 进行了测定。

[0162] (8) 凝聚破坏率

[0163] 以厚度成为 0.1mm 的方式将树脂组合物以宽度 25mm 、长度 10mm 以上涂布在宽度 25mm 的各被粘物上,对组合物以重叠宽度为 10mm 的方式重叠厚度 2mm 、宽度 25mm 的强化玻璃板后,从强化玻璃侧以 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线能量照射量使其固化,制作试样。

[0164] 对试样制作1天后的试样,使用岛津制作所(株)公司制自动绘图仪,以测定速度 $10\text{mm}/\text{分钟}$ 的拉伸速度进行拉伸,进行使被粘物与玻璃板剥离的剪切粘接试验。

[0165] 求出被粘物上的树脂组合物的固化物的凝聚破坏部分的面积 S_{mm^2} ,计算 $(100 \times S) / (10 \times 25)$,作为凝聚破坏率(%)。凝聚破坏率越接近 100% ,粘接性越良好。

[0166] (9) 流动性1

[0167] 利用基于JIS A 1439的坍落度垂直试验评价了流动性1。试验在 23°C 的环境下实施。在将JIS A 1439中的槽型容器的宽度变更为 5mm 、深度变更为 5mm 的槽型容器中填充树脂组合物。将试验体垂直地悬垂,30分钟后,以 0.5mm 为单位测定从槽型容器的槽部分的最下端到树脂组合物所垂下的最前端的距离。若流动性1为 3.0mm 以下,则流动性的平衡良好,若流动性1为 $1.0 \sim 2.0\text{mm}$,则在排出性、维持涂布后的形状的方面,特别良好。需要说明的是,在树脂组合物从槽型容器流出至可测量范围外的情况下,视为不能测定。

[0168] (10) 流动性2

[0169] 利用依据ASTM D2202中的坍落度试验记载的夹具的、将夹具平放的试验评价了流动性2。试验在 23°C 的环境下实施。将直径 38.1mm 的流动夹具的可动式模槽的深度设定为 5mm ,在模槽中填充树脂组合物。在将夹具平放的状态下,使模槽的底面上升 5mm ,使树脂组合物完全露出模槽外。1小时后,以 0.5mm 为单位测定树脂组合物从模槽的圆周移动的最大长度。若流动性2为 0.5mm 以下,则可以实用,若流动性2为 0mm ,则为良好。需要说明的是,在树脂组合物流出至夹具的可测量范围外的情况下,视为不能测定。

[0170] (11) 排出量

[0171] 使用2条螺纹塑料针(武藏工程株式会社制:针长 12.7mm 、规格:18G(内径 0.84mm 、外径 1.27mm),将以10秒排出树脂组合物时的质量(g)作为排出量。若排出量为 0.4g 以上,则可以实用,优选为 0.5g 以上,进一步优选为 0.7g 以上。对刚制造后及在室温保存4周后的树脂组合物测定了排出量。

[0172] (12) 拉丝性

[0173] 使用刚制造后的树脂组合物,在(9)排出量的测定之后,以0.5mm为单位测定残留在塑料针尖端的树脂组合物的长度,作为拉丝性。若拉丝性为3.0mm以下,则可以实用,若拉丝性为1.0mm以下,则为良好。需要说明的是,在排出量测定后,若从塑料针尖发生树脂组合物的滴落而无法测定残留在尖端的树脂组合物的长度,则视为不能测定。

[0174] 实施例和比较例中的(A)如以下所示。

[0175] (a-1) 含巯基丙基的聚甲基硅氧烷

[0176] 在装备有冷却用回流管、滴液漏斗、作为搅拌装置的Three-One Motor的5L的可拆分式烧瓶中的、二甲基二氯硅烷1,550g (12mol)、三甲基氯硅烷22g (0.2mol)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷196g (1.0mol)及甲苯1,500g中,从滴液漏斗以约1小时滴加水1,000g与甲苯500g的混合物。边在70℃加热搅拌2小时,边进行水解。反应结束后,将水相分离,进行水洗,接着,通过在100℃~125℃进行加热而进行脱水。脱水结束后,添加50%氢氧化钾水溶液1.5g,在115~125℃加热搅拌5小时,由此进行缩合反应。用氯乙醇中和后,将甲苯脱溶1,200~1,300g,使用Super Celite Floss作为助滤剂进行过滤,之后,在定压及减压下除去所残留的甲苯,得到含巯基丙基的聚甲基硅氧烷932g。

[0177] (a-1)的平均结构式、物性如以下所示。

[0178] 平均结构式: $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\} \{ \text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2} \}_5 \{ (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2} \}_{60}$

[0179] 粘度:230cP;No.2转子、60rpm

[0180] 每单位质量的巯基数:0.96mmol/g

[0181] (a-2) 含巯基丙基的聚甲基硅氧烷

[0182] (a-2)是在(a-1)的合成中变更加热搅拌时间来合成的。(a-2)的平均结构式与(a-1)相同,粘度不同。

[0183] (a-2)的物性如以下所示。

[0184] 粘度:1090cP;No.3转子、60rpm

[0185] 每单位质量的巯基数:0.95mmol/g

[0186] 实施例和比较例中的(B1)如以下所示。

[0187] (b1-2) 乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷的合成

[0188] 在装备有冷却用回流管、作为搅拌装置的Three-One Motor的3L的可拆分式烧瓶中,将1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基环四硅氧烷1,800g、1,1,3,3,5,5,7,7-八苯基环四硅氧烷260g、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷7.6g在150~160℃、并且在氮气0.5Nm³/h中加热搅拌3小时,由此进行脱水,之后,加入氢氧化钾0.1g,进行加热搅拌。加热搅拌持续进行至烧瓶内的氢氧化钾溶解均匀、且粘度增粘至15,000cP~18,000cP为止。之后,用氯乙醇10g在100℃进行中和后,使用Super Celite Floss作为助滤剂进行过滤,之后,在170~180℃、2mmHg的减压下除去低沸点成分,由此得到末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端、二苯基硅氧基单元为5摩尔%、其余为二甲基硅氧基单元的乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷1,832g。

[0189] (b1-1)、(b1-3)及(b1-4)是在(b1-2)的合成中分别变更加热搅拌的时间而合成的。(b1-1)~(b1-4)的平均结构式、物性如以下所示。

[0190] (b1-1) 乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷

- [0191] 基于NMR测定得到的平均结构式：
- [0192] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{159}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_8-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0193] 1分子中的脂肪族不饱和基团的平均个数：2
- [0194] 粘度：1,050cP;No.3转子、60rpm
- [0195] 分子量：13,800
- [0196] (b1-2) 乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷
- [0197] 基于NMR测定的平均结构式：
- [0198] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{242}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_{13}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0199] 1分子中的脂肪族不饱和基团的平均个数：2
- [0200] 粘度：3,280cP;No.4转子、60rpm
- [0201] 分子量：21,000
- [0202] (b1-3) 乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷
- [0203] 基于NMR测定的平均结构式：
- [0204] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{393}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_{21}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0205] 1分子中的脂肪族不饱和基团的平均个数：2
- [0206] 粘度：11,050cP;No.4转子、30rpm
- [0207] 分子量：34,000
- [0208] (b1-4) 的合成
- [0209] 基于NMR测定的平均结构式：
- [0210] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{600}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_{30}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0211] 1分子中的脂肪族不饱和基团的平均个数：2
- [0212] 粘度：20,450cP;No.4转子、12rpm
- [0213] 分子量：50,400
- [0214] 实施例及比较例中的(B2)如以下所示。
- [0215] (b2-1) 是平均结构式为 $\{(\text{CH}_3)_3-\text{SiO}_{1/2}\}_6\{\text{SiO}_2\}_8\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)-\text{SiO}\}$ 的M₆D^v₁Q₈树脂。
- [0216] 重均分子量：22,450
- [0217] 重均分子量是利用凝胶渗透色谱分析(GPC)以聚苯乙烯作为校准曲线的值。
- [0218] 实施例及比较例中的(C)如以下所示。
- [0219] (c-1) 2-羟基-2-甲基苯丙酮
- [0220] (c-2) 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮
- [0221] (c-3) 1-羟基环己基苯基酮
- [0222] (c-4) 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦
- [0223] 实施例和比较例中的(D)如以下所示。需要说明的是,pH是使用50容积%甲醇/离子交换水溶液制备成40g/L的浓度的二氧化硅分散液在23℃的pH的值。
- [0224] (d-1) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积137m²/g、pH 6.8、碳含量3.9质量%
- [0225] (d-2) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积140m²/g(AEROSIL RX200、日本Aerosil制)、pH 6.7、碳含量2.6质量%

- [0226] (d-3) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL RX300、日本Aerosil制)、pH 7.0、碳含量3.6质量%
- [0227] (d-4) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $220\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R812S、日本Aerosil制)、pH 6.4、碳含量3.5质量%
- [0228] (d-5) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $260\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R812、日本Aerosil制)、pH 6.5、碳含量2.4质量%
- [0229] (d-6) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $160\text{m}^2/\text{g}$ 、pH 5.6、碳含量1.5质量%
- [0230] (d-7) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $310\text{m}^2/\text{g}$ 、pH 6.8、碳含量3.5质量%
- [0231] (d-8) 未处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $140\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL130、日本Aerosil制)、pH 4.1、碳含量0质量%
- [0232] (d-9) 二甲基二氯硅烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $120\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R972、日本Aerosil制)、pH 4.9、碳含量0.8质量%
- [0233] (d-10) 二甲基二氯硅烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $170\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R974、日本Aerosil制)、pH 4.7、碳含量1.1质量%
- [0234] (d-11) 八甲基环四硅氧烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R104、日本Aerosil制)、pH 4.7、碳含量1.4质量%
- [0235] (d-12) 硅油处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $110\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL RY200、日本Aerosil制)、pH 5.2、碳含量5.2质量%
- [0236] (d-13) 硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $40\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL NAX50、日本Aerosil制)、pH 6.8、碳含量0.7质量%
- [0237] (d-14) 辛基三甲氧基硅烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R805、日本Aerosil制)、pH 4.7、碳含量5.4质量%
- [0238] (d-15) 辛基三甲氧基硅烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $93\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL VP NKC130、日本Aerosil制)、pH 6.8、碳含量8.8质量%
- [0239] (d-16) 十六烷基三甲氧基硅烷处理烟雾质二氧化硅:BET比表面积 $180\text{m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R816、日本Aerosil制)、pH 4.6、碳含量1.3质量%
- [0240] 实施例及比较例中的(E)如以下所示。
- [0241] (e-1) 聚丙二醇(数均分子量:1,000):SANNIX PP-1000(三洋化成工业株式会社制)
- [0242] (e-2) 聚丙二醇(数均分子量:2,000):SANNIX PP-2000(三洋化成工业株式会社制)
- [0243] (e-3) 聚丙二醇(数均分子量:3,000):SANNIX PP-3000(三洋化成工业株式会社制)
- [0244] (e-4) 聚乙二醇(数均分子量:1,000):PEG-1000(三洋化成工业株式会社制)
- [0245] (e-5) 二乙二醇二甲醚:试剂:B0498(东京化成工业株式会社制)
- [0246] (e-6) 聚亚烷基二醇衍生物(非水溶性型):UNILUB MB-38(日油株式会社制)
- [0247] (e-7) 聚丙二醇(数均分子量:200):SANNIX PP-200(三洋化成工业株式会社制)

[0248] 实施例和比较例中的(F)含脂肪族不饱和基团的硅烷偶联剂为(f-1)3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0249] 实施例和比较例中的阻聚剂为(g-1)对叔丁基儿茶酚。

[0250] (实施例1)

[0251] 将(b1-2)乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷41.3质量份(413g)、(b2-1)M₆D^{vi}Q₈树脂13.1质量份(131g)、(d-1)硅氮烷(六甲基二硅氮烷)处理烟雾质二氧化硅19.2质量份(192g)加入到5L的万能混合搅拌机(Dalton公司制)中,在室温(22℃)下,以低速的旋转条件均匀混合30分钟。均匀混合后,加入(b1-1)乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷58.7质量份(587g),均匀地混合,在120℃下进行2小时加热混合。冷却后,加入(a-1)含巯基丙基的聚甲基硅氧烷35.6质量份(356g),均匀地混合后,再在紫外线隔绝下加入由(g-1)对叔丁基儿茶酚0.07质量份(0.7g)、(c-1)2-羟基-2-甲基苯丙酮0.77质量份(7.7g)及(c-2)2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮0.39质量份(3.9g)构成的溶解混合物、(f-1)3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷2.34质量份(23.4g)、(e-2)聚丙二醇(SANNIX PP-2000、三洋化成工业株式会社制)0.0084质量份(0.084g),在冰水冷却下(8℃),以低速的旋转条件下在冷却减压下均匀混合30分钟。之后,用经过清洗的200目的金属网除去异物等,得到树脂组合物。

[0252] 与实施例1同样,按照表1、3、5、7及9所示的配方,制备实施例、比较例的组合物,评价了物性。结果示于表2、4、6、8及10。

[0253] [表1]

[0254]

名称	制备法	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
(6-1)	含羟基的聚甲基丙烯酸酯 (3300gF)	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2
(6-2)	含羟基的聚甲基丙烯酸酯 (10900gF)								
(6-1)	乙氧基封端的聚甲基丙烯酸酯 (19500gF)	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9		34.9
(6-2)	乙氧基封端的聚甲基丙烯酸酯 (52800gF)	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6		24.6
(6-3)	乙氧基封端的聚甲基丙烯酸酯 (118500gF)							59.5	
(6-1)	聚D,L-乳酸	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
(6-1)	2-羟基-1-丙氨酸内酯	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
(6-2)	2,2-二甲基-1,2-丙二醇衍生物	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
(6-1)	羟基封端的聚二氧六环 (BET比表面积 137m ² /g)	11.4	11.4						11.4
(6-2)	羟基封端的聚二氧六环 (BET比表面积 140m ² /g)								
(6-3)	羟基封端的聚二氧六环 (BET比表面积 200m ² /g)								
(6-4)	羟基封端的聚二氧六环 (BET比表面积 220m ² /g)								
(6-5)	羟基封端的聚二氧六环 (BET比表面积 168m ² /g)								
(6-15)	甲基三甲氧基硅烷的聚二氧六环 (BET比表面积 33m ² /g)								
(6-2)	聚丙烯 (2500)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
(6-1)	3-甲基丙烯酸甲酯与三甲基丙烯酸酯	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(6-1)	对苯二酚	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
MS :	(A) 中的总羟基的个数 mmol	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.15
MS1 :	(B) 中的总羟基的个数 mmol	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40
MS2 :	(B) 中的总羟基的个数 mmol	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85
MS3 :	(B) 中的总羟基的个数 mmol	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25
(6)	中的羟基的个数 mmol	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%
MF :	(F) 中的羟基的个数 mmol	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
MF + MF :	(F) 中的羟基的个数 mmol	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87
MS(MB+MF)		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.20	0.87
MSAF		3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.58
MSME		1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.32
MSMBF		2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.72

[0255]

[表2]

[0256]

实验例1	实验例2	实验例3	实验例4	实验例5	实验例6	实验例7	实验例8
21,000	22,000	28,000	29,000	19,000	22,000	51,000	27,000
31,000	35,000	45,000	47,000	31,000	35,000	84,000	44,000
1.62	1.59	1.61	1.62	1.63	1.59	1.65	1.63
55	55	57	58	54	53	50	54
110	110	120	120	90	130	130	130
1.075	1.075	1.072	1.076	1.075	1.075	1.076	1.076
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	95	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	95	90	100	100	100	100
100	100	95	95	100	100	100	100
2.0	3.0	0.5	0.5	3.0	0.0	1.0	2.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.00	0.94	0.78	0.83	0.95	1.00	0.44	0.77
0.97	0.90	0.63	0.55	0.63	1.01	0.40	0.60
1.0	1.0	0.5	1.0	3.0	1.0	1.5	1.0

[0257]

[表3]

[0260]

	实施例19	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
树脂组合物总质量 / g	21,700	27,800	20,800	19,500	21,200	20,100	32,700	28,100
50ppm	30,000	37,800	28,800	26,500	31,200	29,100	44,200	44,200
10ppm	32,800	46,200	33,200	31,200	33,900	31,200	39,200	44,200
100ppm	1,600	1,600	1,250	1,600	1,600	1,250	1,600	1,700
固含量	55	54	56	54	52	54	55	56
固含量的标准差	100	110	110	100	120	110	110	100
固含量的标准差 %	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075
比重	100	100	100	100	100	100	100	100
不挥发物	100	100	100	100	100	100	100	100
挥发物	100	100	100	100	100	100	100	100
挥发物种类	100	100	100	100	100	100	100	100
PET	100	100	100	100	100	100	100	100
挥发力	100	100	100	100	100	100	100	100
挥发物种类	100	100	100	100	100	100	100	100
挥发物1 mm	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0
挥发物2 mm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
挥发物3 mm	1.02	0.98	0.92	1.02	0.97	0.97	1.05	0.97
挥发物4 mm	0.98	0.94	0.88	0.97	0.92	0.92	1.01	0.93
挥发物	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

[0261]

[表5]

[0262]

名称	实验例18	实验例19	实验例20	实验例21	实验例22	实验例23	实验例24	实验例25
(a-1) 含羟基丙基的聚甲基丙烯酸酯 (2300gP)	14.3	14.3	14.3	14.3	14.6	14.9	15.4	12.1
(a-2) 含羟基丙基的聚甲基丙烯酸酯 (1050gP)	40.6	11.5	64.8	49.6	66.1	67.4	69.4	62.0
(b-1-1) 乙炔基硅烷的聚甲基丙烯酸酯 (1050gP)	36.1	53.3		24.6				
(b-1-2) 乙炔基硅烷的聚甲基丙烯酸酯 (3230gP)	7.0	7.7	7.7					
(b-1-3) 乙炔基硅烷的聚甲基丙烯酸酯 (11050gP)		0.46	0.46					
(b-1-4) Me ⁿ Si _{4-n} 树脂		0.46	0.46					
(b-1) 2-羟基-2-甲基丙醇						7.8	8.0	8.2
(b-2) 2,2-二甲氧基-1,2-二乙氧乙烷-1-醇								0.46
(c-1) 1-羟基环己基丙烯酸	0.36			0.36			0.36	0.46
(c-2) 双(3,4,6-三甲基苯甲酰基)-二苯基氧化物	0.10			0.10			0.10	
(c-3) 双(3,4,6-三甲基苯甲酰基)-二苯基氧化物 (BET比表面积 127m ² /g)	11.5	13.2	13.2	11.4	11.5	9.8	7.1	17.7
(d-1) 聚丙二醇 (200)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.003
(d-2) 3-甲基丙基丙烯酸三甲氧基丙醇	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
(e-1) 对叔丁基苯酚	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(f-1) (A) 中的脂肪族不饱和基团的个数 mmol	13.73	13.77	13.77	13.77	14.03	14.29	14.75	11.57
(f-2) (B1) 中的脂肪族不饱和基团的个数 mmol	8.34	6.73	9.40	9.53	9.58	9.77	10.08	8.98
(f-3) (B2) 中的脂肪族不饱和基团的个数 mmol	7.69	7.71	7.71	0.00	7.85	8.01	8.25	8.36
(f-4) (C) 中的脂肪族不饱和基团的个数 mmol	10.03	14.44	17.11	9.53	17.43	17.78	18.31	17.25
(g) 中的脂肪族不饱和基团在 (g) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	48.0%	53.4%	45.1%	0.0%	45.0%	45.1%	45.1%	47.9%
(h) 中的脂肪族不饱和基团在 (h) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	5.52	5.64	5.84	5.52	5.76	5.84	6.05	6.05
(i) 中的脂肪族不饱和基团在 (i) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	31.56	20.08	27.76	16.06	23.19	23.67	24.36	23.20
(j) 中的脂肪族不饱和基团在 (j) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	0.64	0.69	0.61	0.81	0.61	0.60	0.61	0.50
(k) 中的脂肪族不饱和基团在 (k) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	2.49	2.44	2.44	2.49	2.44	2.45	2.44	1.91
(l) 中的脂肪族不饱和基团在 (l) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	0.80	0.95	0.80	1.44	0.80	0.80	0.81	0.67
(m) 中的脂肪族不饱和基团在 (m) 中的脂肪族不饱和基团中占比的比例 (%)	1.65	2.05	1.46	1.44	1.46	1.46	1.47	1.28

[0263]

[表6]

[0264]

	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
玻璃化转变温度 $T_g/23^{\circ}\text{C}$	30,200	27,200	17,200	21,300	17,200	14,500	11,800	54,100
重量比	33,100	42,300	27,200	33,300	27,300	22,800	18,300	88,900
伸长率 @ 100% 应变	1.62	1.55	1.58	1.56	1.59	1.57	1.55	1.64
伸长率 @ 200% 应变	38	35	40	32	44	41	37	63
伸长率 @ 300% 应变	139	150	110	110	110	110	100	120
伸长率 @ 400% 应变	1,074	1,074	1,074	1,074	1,074	1,072	1,069	1,083
伸长率 @ 500% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 600% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 700% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 800% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 900% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 1000% 应变	100	100	100	100	100	100	100	100
伸长率 @ 1100% 应变	2.0	1.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
伸长率 @ 1200% 应变	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
伸长率 @ 1300% 应变	0.99	0.88	0.83	1.02	1.01	1.22	1.33	0.55
伸长率 @ 1400% 应变	0.95	0.85	0.80	1.00	0.98	1.20	1.29	0.52
伸长率 @ 1500% 应变	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.5	2.0	0.0

[0265]

[表7]

[0266]

名称	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
(a-1) 含氮基团的聚甲基丙烯酸酯 (2000P)	21.2	21.2	17.8	21.2	16.7	21.2	16.7	21.2	21.2
(a-2) 含氮基团的聚甲基丙烯酸酯 (10000P)									
(b1-1) 2-羟基丙酮的聚甲基丙烯酸酯 (10200P)	34.9							24.9	34.9
(b1-2) 乙基羟甲基的聚甲基丙烯酸酯 (10200P)	24.9							24.9	24.9
(b1-3) 乙基羟丙基的聚甲基丙烯酸酯 (110000P)		59.5	62.9						
(b1-4) 乙基羟丙基的聚甲基丙烯酸酯 (204500P)				59.5	64.0				
(b2-1) MeD ₂ 树脂	7.0	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
(b-1) 2-羟基-2-甲基丙酮	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
(c-2) 2,2-二羟基-1,2-二氧杂乙烷-1-酮	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
(c-3) 2,2-二羟基-1,2-二氧杂乙烷-1-酮 (BET比表面积12.7m ² /g)	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
(c-4) 硅烷化处理的聚甲基丙烯酸酯 (BET比表面积280m ² /g)									
(c-5) 硅烷化处理的聚甲基丙烯酸酯 (BET比表面积310m ² /g)									
(d-1) 聚乙二醇 (2000)									
(d-2) 聚乙二醇 (5000)									
(e-1) 3-甲基丙酮的聚甲基丙烯酸酯	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(e-2) 对叔丁基苯酚	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(f-1) (A) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	20.36	20.36	17.06	20.36	18.00	20.36	18.00	20.36	20.36
(f-2) (B) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	7.40	3.51	3.71	2.44	3.62	2.44	2.92	7.40	7.40
(f-3) (C) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85
(f-4) (D) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	15.25	11.36	11.26	10.29	10.47	10.29	10.47	15.25	15.25
(f-5) (E) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	51.5%	69.1%	67.9%	76.3%	75.0%	76.3%	75.0%	51.5%	51.5%
(f-6) (F) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
(f-7) (G) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	20.87	16.98	17.18	15.91	18.09	15.91	18.09	20.87	20.87
(f-8) (H) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	0.98	1.20	0.99	1.28	0.99	1.28	0.99	0.98	0.98
(f-9) (I) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62
(f-10) (J) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	1.34	1.79	1.48	1.98	1.53	1.98	1.53	1.34	1.34
(f-11) (K) 中的聚甲基丙烯酸酯的个数 mmol	2.75	5.80	4.80	8.34	6.11	8.34	6.10	2.75	2.75

[0267]

[表8]

[0268]

比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
30,000	48,000	50,000	65,000	73,000	73,000	75,000	35,000	30,000
28,000	71,000	73,000	97,000	107,000	107,000	123,000	55,000	48,000
1.45	1.48	1.46	1.42	1.47	1.47	1.64	1.57	1.60
55	51	48	54	45	45	51	57	58
110	130	150	140	160	160	180	130	100
1.075	1.076	1.075	1.076	1.075	1.075	1.075	1.075	1.077
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	100	100	100
不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定
不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定
1.05	0.49	0.43	0.24	0.33	0.31	0.27	0.33	0.31
1.02	0.44	0.40	0.34	0.29	0.26	0.22	0.27	0.19
不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	3.0	3.5	0.0
不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定

[0269] [表9]

[0272]

	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14	比较例15	比较例16	比较例17	比较例18
树脂组合物的粘度 (模数)	18,000	24,000	33,000	22,000	21,000	13,000	23,000	28,000	52,000
20rpm									
10rpm	39,000	40,000	55,000	35,000	33,000	18,000	37,000	46,000	82,000
1rpm	120	167	187	159	150	138	161	158	157
树脂比	52	54	57	55	52	43	55	55	52
硬化剂的含量	80	80	100	120	110	70	110	80	120
硬化剂的种类	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075
比容	100	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂	70	100	80	100	80	100	100	100	100
树脂	50	100	100	100	90	100	100	100	100
树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂	0	80	20	70	50	100	100	90	100
树脂	5	95	40	60	80	100	100	95	100
树脂	4.0	0.0	0.0	0.0	3.0	15.0	0.0	0.0	11.0
树脂	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0	4.0
树脂	0.88	0.70	0.30	0.77	0.80	1.33	0.74	0.87	0.56
树脂	0.18	0.21	0.15	0.16	0.19	0.67	0.33	0.19	0.52
树脂	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	5.0	2.0	3.0	7.0
树脂									

[0273]

产业上的可利用性

[0274]

本发明为一种电气/电子部件用树脂组合物,其抑制拉丝、排出性良好,因此操作

性优异,并且涂布后可维持形状而抑制其流动至范围外。尤其可以适合用于半导体装置、印刷基板、电池材料等电气/电子部件中。