

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：96133900

※申請日期：96年09月11日

※IPC分類：C08L 83/04 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 田部井榮一
(英) Tabei, Eiichi

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/12 ; 2006-247210 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物

[課題]

提供作為光學元件等之封閉材料有用的高硬度且耐熱性、耐龜裂性優異的硬化性組成物。

[解決手段]

含有下述(A)~(D)：

(A)(a)有 2 個矽氫基之特定有機矽化合物和(b)於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之多環式烴的加成反應生成物；

(B)於 1 分子中有 3 個以上鍵結於矽原子上之氫原子之化合物；

(C)矽氫化反應觸媒

(D)於 1 分子中有阻滯胺構造與苯酚構造之安定劑。
之含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於作為光學元件等光學組件（device）用封閉材料、其他半導體元件等電子組件封閉材料之有用的含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物。

【先前技術】

近年來藍色、白色發光二極體（LED）之功率一直在提高，並已開始使用於行動電話用閃燈（flash）、液晶用背光與一般照明等。另一方面，藉由此等LED之高功率化，紫外線量及發熱量亦日益增大，故對構成組件之材料須要求耐光性、耐熱性、耐龜裂性。

LED之被覆與封閉材料須要求透明性，而以往所使用之環氧樹脂為高硬度者，耐龜裂性優異，然而，其被詬病者為因紫外線與熱而變色致使LED之功率降低之問題。

因此乃檢討使用聚矽氧樹脂以作為對策（專利文獻1）。通常，軟質聚矽氧樹脂有優異的耐熱性，然而加工性與易附著塵埃等是其問題。又，硬質聚矽氧樹脂雖加工性與取用性優異，卻有耐龜裂性差之問題。

[專利文獻1]日本專利特開2005-272697號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

鑑於上述以往技術之問題點，本發明之目的在於提供

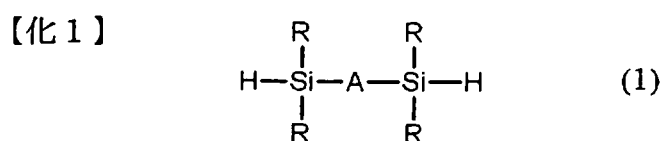
作為光學元件等光學組件用封閉材料、其他半導體元件等電子組件封閉材料之有用的高硬度且耐熱性、耐龜裂性優異的含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物。

本發明者等為達成上述目的而刻意進行研究之結果得以完成本發明。

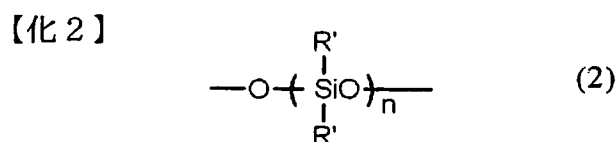
亦即，本發明提供一種含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物，其含有下述（A）～（D）：

（A）下述（a）和（b）之加成反應生成物，且為於1分子中有2個加成反應性碳-碳雙鍵之加成反應生成物，

（a）為以下述通式（1）：

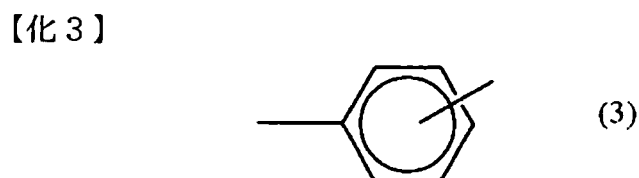


[式中，A為選自以下述通式（2）：



（式中，R'為獨立之未取代或取代之碳原子數1~12的1價烴基或碳原子數1~6的烷氧基，n為0~100之整數）

表示的基；及以下述構造式（3）：



表示的基所構成的群之2價基，

R 為獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12 的 1 價烴基或碳原子數 1~6 的烷氧基]

表示之於 1 分子中有 2 個鍵結於矽原子上之氫原子的化合物，和

(b) 於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之多環式烴；

(B) 於 1 分子中有 3 個以上鍵結於矽原子上之氫原子之化合物；

(C) 矽氫基反應觸媒

(D) 於 1 分子中有阻滯胺構造與苯酚構造之化合物。

(發明之效果)

本發明之硬化性組成物，可用以得到硬度高且耐熱變色性、耐龜裂性、透明性優異之硬化物。因而為較佳之使用於發光二極體元件之保護、封閉或接合等用途。且作為鏡片材料、各種光學材料用封閉材、顯示材料等各種光學用材料、電子材料用絕緣材料、乃至於塗覆材料亦甚有用。

【實施方式】

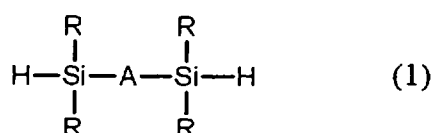
以下，就本發明詳細做說明。

[(A) 成分]

本發明組成物之 (A) 成分為下述 (a) 和 (b) 之加成反應生成物，且為於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之加成反應生成物，

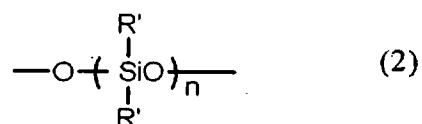
(a) 為以下述通式 (1)：

【化 4】



[式中，A 為選自以下述通式 (2)：

【化 5】



(式中，R' 為獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12 的 1 價烴基或碳原子數 1~6 的烷氧基，n 為 0~100 之整數) 表示的基；及以下述構造式 (3)：

【化 6】



表示的基所構成的群之 2 價基，

R 為獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12 的 1 價烴基或碳原子數 1~6 的烷氧基]

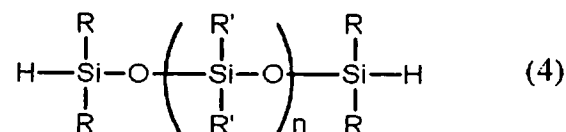
表示之於 1 分子中有 2 個鍵結於矽原子上之氫原子的化合物，和

(b) 於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之多環式烴；藉由導入多環式烴基，可得到高硬度且耐熱變色性、耐龜裂性、透明性優異之硬化物。

< (a) 成分 >

於作為 (A) 成分之反應原料的 (a) 為以上述通式 (1) 表示之於 1 分子中有 2 個鍵結於矽原子的氫原子（以下，亦稱為「SiH」）之化合物中，上述通式 (1) 中之 A 為以上述通式 (2) 表示之 2 價基的情況，作為該化合物，可舉出以下述通式 (4)

【化 7】



（式中，R 及 R' 為分別獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12（以 1~6 為佳）的 1 價烴基，或碳原子數 1~6（以 1~4 為佳）的烷氧基，n 為 0~100（以 0~10 為佳）的整數）

表示之化合物。

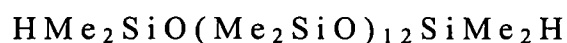
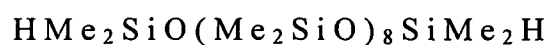
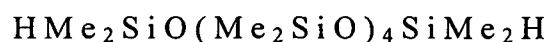
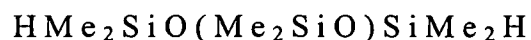
上述式中，於 R、R' 為上述 1 價烴基之情況，可舉出例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、第二己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基、鄰、間、對甲苯基等之芳基；呋基、2-苯基乙基等之芳烷基；乙烯基、烯丙基、1-丁烯基、1-己烯基等之鏈烯基；對乙烯苯基等之烯芳基；及鍵結於此

等基中的碳原子之 1 個以上的氫原子以鹵原子、氰基、含有環氧環之基取代的例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等之鹵化烷基；2-氰乙基；3-環氧丙烷基等。

又於 R、R' 爲上述 1 價烴基之情況，可舉出例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

上述式中，作爲上述 R 及 R'，以鏈烯基及烯芳基以外者爲佳，尤其，其全部皆爲甲基者，於工業上容易製造，且容易取得，故爲特佳。

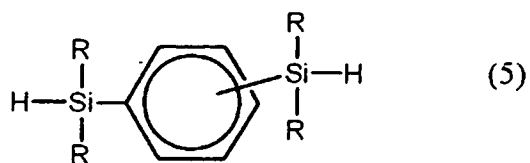
此等以上述通式（4）表示之化合物的較佳具體例之構造式示於下述，惟該化合物並非限定於下述構造式者。又，於下述之「Me」係指甲基。



又，此等以上述通式（4）表示之化合物，可 1 種單獨使用亦可 2 種以上組合使用。

於作爲（A）成分之反應原料的（a）爲以上述通式（1）表示之於 1 分子中有 2 個 SiH 之化合物中，上述通式（1）中之 A 爲以上述構造式（3）表示之 2 價基的情況，作爲該化合物，可舉出以下述通式（5）

【化8】



(式中，R 係與上述通式(4)中相關之定義相同)
表示之化合物。

作為上述通式(5)中之R，可舉出與上述通式(4)中之R所記述者相同的基，以鏈烯基及烯芳基以外者為佳，尤以全部皆為甲基為特佳。

作為以上述通式(5)表示之化合物可舉出例如：

以構造式： $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$

表示之1,4-雙(二甲基矽烷基)苯、

以構造式： $\text{HMe}_2\text{Si-m-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$

表示之1,3-雙(二甲基矽烷基)苯等之矽亞苯化合物。

又，上述以通式(5)表示之化合物可1種單獨使用亦可2種以上組合使用。

再者，此(A)成分的反應原料之上述(a)成分可1種單獨使用亦可2種以上組合使用。

<(b)成分>

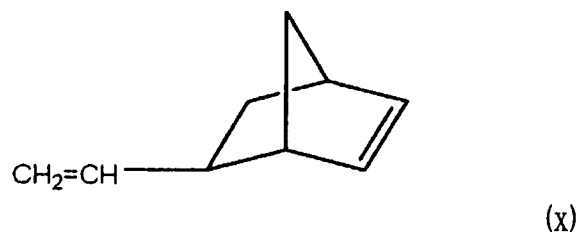
於此作為(A)成分之反應原料之(b)於1分子中有2個加成反應性碳-碳雙鍵之多環式烴中，所謂前述「加成反應性」係指可接受鍵結於矽原子的氫原子之加成的性質。

又，該（b）成分可為下述（i）～（iii）之任一者，其為：（i）於形成多環式烴之多環骨架的碳原子中，在鄰接之2個碳原子間形成有加成反應性碳-碳雙鍵者；（ii）鍵結於形成多環式烴之多環骨架之碳原子的氫原子以含有加成反應性碳-碳雙鍵的基取代者；或（iii）於形成多環式烴之多環骨架的碳原子中，在鄰接之2個碳原子間形成有加成反應性碳-碳雙鍵，且鍵結於形成多環式烴之多環骨架的碳原子上的氫原子以含有加成反應性碳-碳雙鍵的基取代者。

作為此（b）成分，可舉出例如：

以下述構造式（x）：

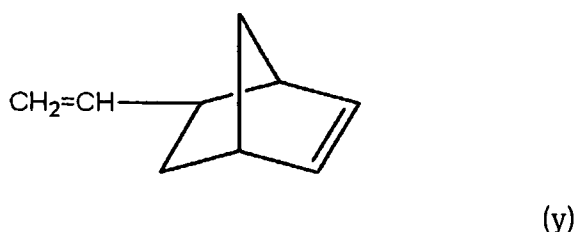
【化9】



表示之 5-乙炔基雙環[2,2,1]庚-2-烯、

以下述構造式（y）：

【化10】

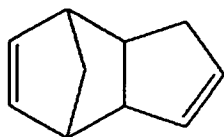


表示之 6-乙炔基雙環[2,2,1]庚-2-烯，前述兩種之組合（以下，於無必要區別此等3者之情況，亦總稱為「乙炔基

降冰片烯」)；

以下述構造式 (z)

【化 11】



(z)

表示之二環戊二烯等。

又，前述乙烯基降冰片烯之乙烯基的取代位置，可為順式（向內（endo）型）或反式（向外（exo）型）位置，由於前述配置之差異於該成分之反應性等並無特別的差異，故亦可為前述兩位置的異構物之組合。

< (A) 成分之調製 >

本發明之組成物之 (A) 成分，藉由相對於 1 分子中有 2 個 SiH 的上述 (a) 成分 1 莫耳，使用 1 莫耳以上、10 莫耳以下（以 1 莫耳以上 5 莫耳、以下為佳）之過剩量之 1 分子中有 2 個加成反應碳-碳雙鍵的上述 (b) 成分，在矽氫化反應觸媒存在下進行加成反應，可得到無 SiH 之加成反應生成物。

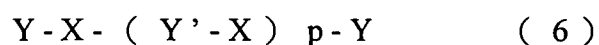
如此得到之 (A) 成分，由於除了來自 (b) 成分之加成反應性碳-碳雙鍵之外，亦含有來自 (a) 成分（具體而言，係來自通式 (1) 中之 R 及/或通式 (2) 中之 R'）之加成反應性碳-碳雙鍵，故於 1 分子中至少含有 2 個碳-碳雙鍵，此數目以 2~6 個為佳，尤以 2 個為更佳。此加成反

應性碳-碳雙鍵若過多，本發明之組成物硬化所得之硬化物容易產生裂痕。

作為前述矽氫化反應觸媒，以往所公知者皆可使用。可舉出例如：載持鉑金屬之碳粉末、鉑黑、氯化鉑、氯化鉑酸、氯化鉑酸與一價醇之反應生成物、氯化鉑酸與烯烴類之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等之鉑系觸媒；鈀系觸媒、銻系觸媒等之鉑族金屬系觸媒。又，有關加成反應條件、溶劑之使用等並無特別限定，以通常之條件即可。

如前述般，於調製（A）成分時，由於係使用對上述（a）成分為過剩莫耳量之上述（b）成分，故該（A）成分於1分子中有2個來自上述（b）成分之構造的加成反應性碳-碳雙鍵。再者，（A）成分亦可有來自上述（a）成分之殘基，該殘基含有來自上述（b）成分的構造，係藉由無加成反應性碳-碳雙鍵的多環式烴之二價殘基鍵結的構造。

亦即，作為（A）成分可舉出例如以下述通式（6）



（式中，X為上述（a）成分的化合物之二價殘基，Y為上述（b）成分之多環式烴之一價殘基，Y'為上述（b）成分之二價殘基，p為0~10，以0~5之整數為佳）表示之化合物。

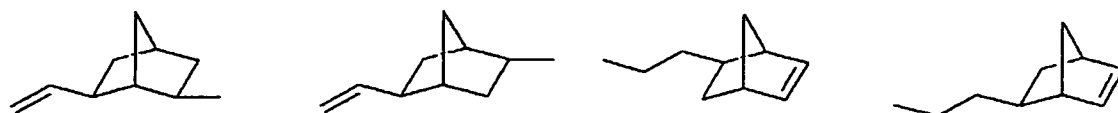
又，有關上述以（Y'-X）表示之反復單位的數目之p

值，可藉由對上述（a）成分 1 莫耳反應之上述（b）成分調整過剩莫耳量而設定。

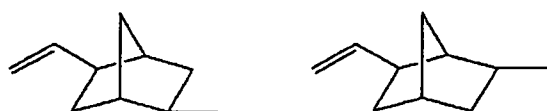
作為上述通式（6）中之 Y，具體而言，可舉出例如：

以下述構造式

【化 1 2】



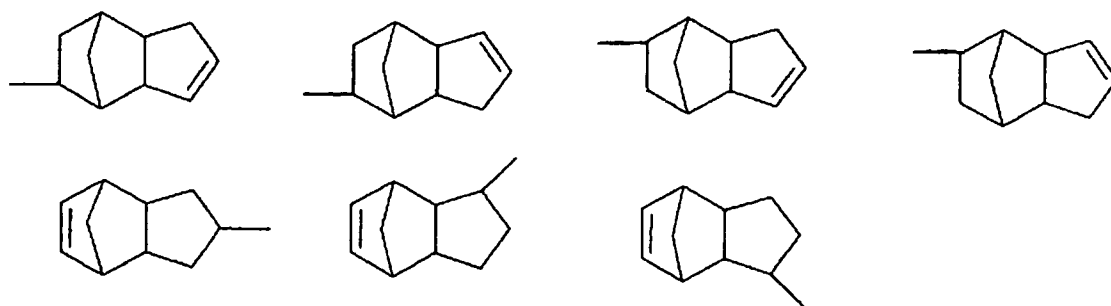
【化 1 3】



表示之一價殘基（以下，於無須區別前述 6 者之情況，總稱此等為「NB 基」，且亦有未對前述 6 者加以區別之下簡記為「NB」之情況）；

以下述構造式

【化 1 4】



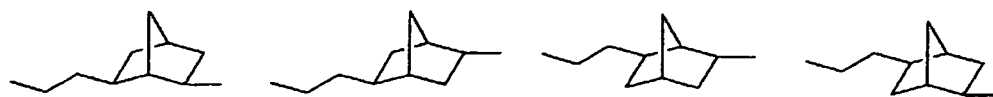
表示之一價殘基（以下，於無須區別前述 7 者之情況，有將此等構造略記為「DCP」之情況）。

作為上述通式（6）中之 Y'，具體而言，可舉出例如

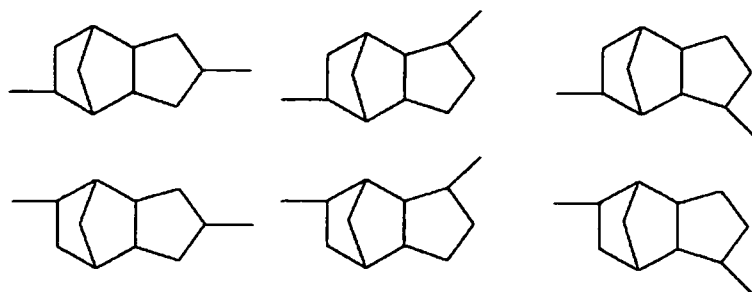
:

以下述構造式

【化15】



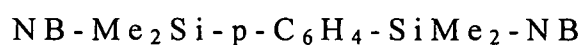
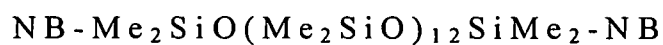
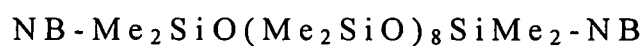
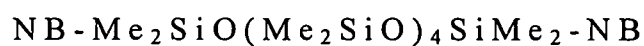
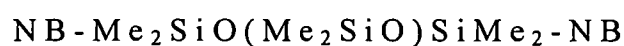
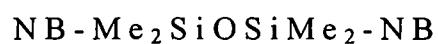
【化16】

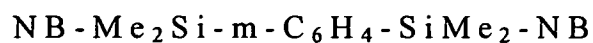


表示之二價殘基。

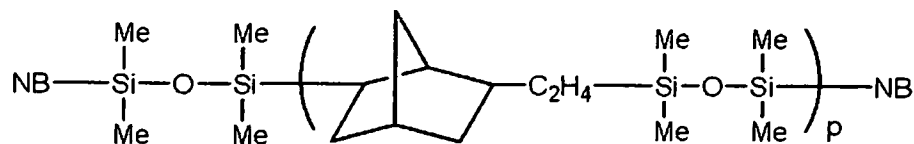
但，以上述構造式表示之非對稱二價殘基，其左右方向並非限定於上述記載之方向，上述構造式實質上係包含各個上述構造可於紙面上對垂直於紙面的軸之周圍進行180度旋轉的構造。

上述以通式(6)表示之(A)成分之較佳具體例如下述所示，惟並非限定於此等。(又，「NB」及「DCP」之意義係同上述)。



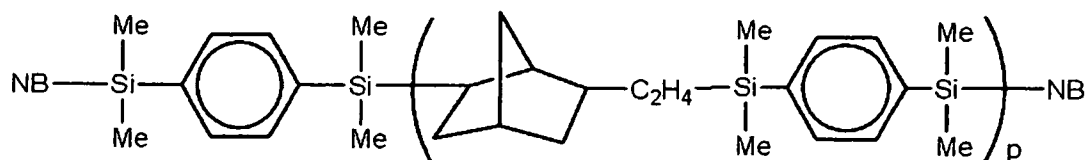


【化 1 7】

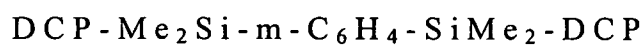
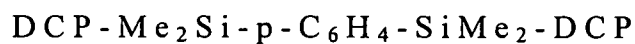
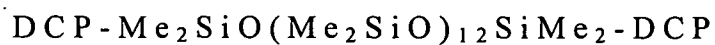
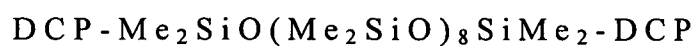
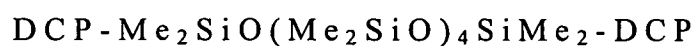
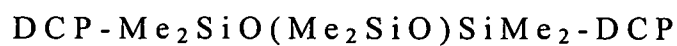
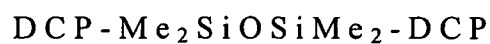


(式 中 , p 為 1~10 之 整 數) 。

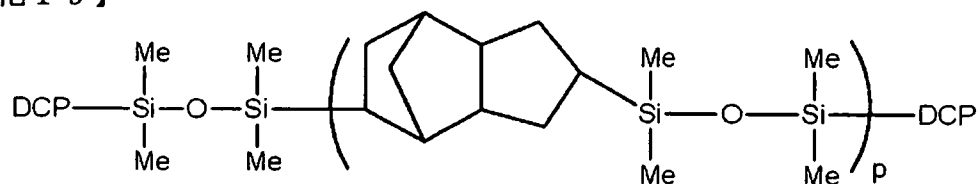
【化 1 8】



(式 中 , p 為 1~10 之 整 數) 。

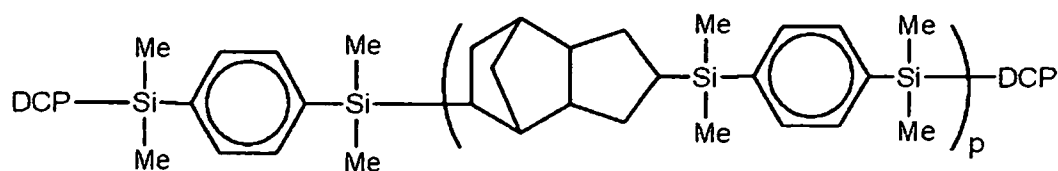


【化 1 9】



(式 中 , p 為 1~10 之 整 數) 。

【化 20】



(式中， p 為 1~10 之整數)。

再者，本發明之 (A) 成分可 1 種單獨使用亦可 2 種以上組合使用。

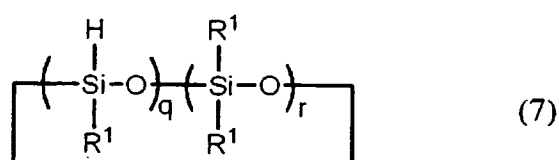
【(B) 成分】

本發明之 (B) 成分為 1 分子中有 3 個以上 SiH 之化合物。該 (B) 成分中之 SiH，藉由與上述 (A) 成分之 1 分子中有 2 個之加成反應性碳-碳雙鍵進行矽氫化反應而加成，可得到 3 維網狀構造之硬化物。

作為該 (B) 成分，可舉出例如：

以下述通式 (7)

【化 21】



(式中， R^1 為獨立之氫原子或鏈烯基以外之未取代或取代之碳原子數 1~12 (以 1~6 為佳) 之一價烴基， q 為 3~10 (以 3~8 為佳) 之整數， r 為 0~7 (以 0~2 為佳) 之整數，且 $q+r$ 之和為 3~10 (以 3~6 為佳) 之整數)

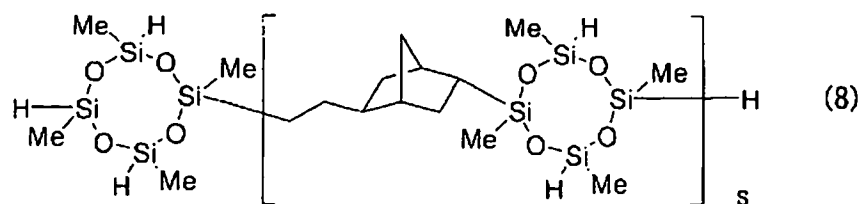
表示之環狀矽氧烷系化合物。

於上述通式 (7) 中之 R^1 為鏈烯基以外之未取代或取代之烴基的情況，可舉出例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、第二己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基、鄰、間、對甲苯基等之芳基；哌基、2-苯基乙基等之芳烷基；對乙烯苯基等之烯芳基；及鍵結於此等基中的碳原子之 1 個以上的氫原子以鹵原子、氰基、含有環氧環之基取代的例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等之鹵化烷基；2-氰乙基；3-環氧丙烷基等。

上述中，作為前述 R^1 ，尤其，其全部皆為甲基者，於工業上容易製造，且容易取得，故為特佳。

又，作為該 (B) 成分，可舉出例如：上述乙烯基降冰片烯與 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷進行矽氫化反應得到之 1 分子中有 3 個以上 SiH 之加成反應生成物，例如，以下述通式 (8)

【化 2 2】

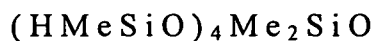
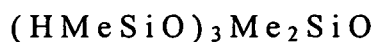


(式中， s 為 1~100 (以 1~10 為佳) 之整數)

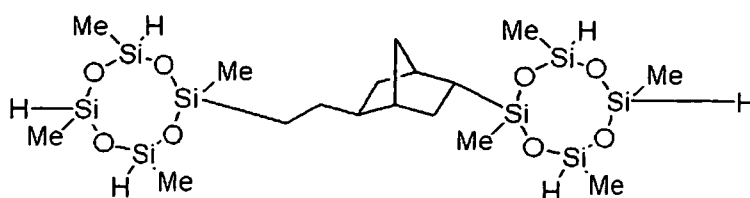
表示之化合物。藉由導入多環式烴基，可得到高硬度且耐熱變色性、耐龜裂性、透明性優異之硬化物。

上述 (B) 成分之較佳具體例如下述所示，惟並非限

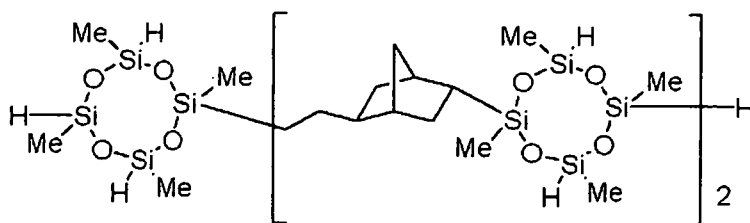
定於此等。



【化 2 3】



【化 2 4】



本發明之（B）成分可 1 種單獨使用亦可 2 種以上組合使用。

（B）成分之調配量以如後述般設定為佳。如後述般，本發明之組成物可含有（B）成分以外之具有鍵結於矽原子的氫原子的成分、及/或（A）成分以外之具有鍵結於矽原子之加成反應性碳-碳雙鍵的成分。因此，相對於本組成物中之鍵結於矽原子之加成反應性碳-碳雙鍵 1 莫耳，本組成物中之鍵結於矽原子之氫原子的量通常宜為 0.5~2.0 莫耳，以 0.8~1.5 莫耳為佳。又，本組成物中之鍵結於矽原子之氫原子中，前述（B）成分中之鍵結於矽原

子之氫原子所佔的比例通常宜為 20~100 莫耳%，以 40~100 莫耳%為佳。又，本組成物中之鍵結於矽原子之加成反應性碳-碳雙鍵中，前述（A）成分中之加成反應性碳-碳雙鍵的比例通常宜為 20~100 莫耳%，以 40~100 莫耳%為佳。若作成爲（B）成分之調配量滿足於此條件，於使用於塗覆材料等用途之情況，可得到有充分硬度之硬化物。

於未含上述任意的成分之情況，本發明組成物中之（B）成分的調配量，相對於上述（A）成分中之加成反應性碳-碳雙鍵 1 莫耳，該（B）成分中之 SiH 通常宜為 0.5~2.0 莫耳，以 0.8~1.5 莫耳之量為佳。

〔（C）成分〕

本發明之（C）成分之矽氫化反應觸媒係與上述「（A）成分之調製」中記載者相同。

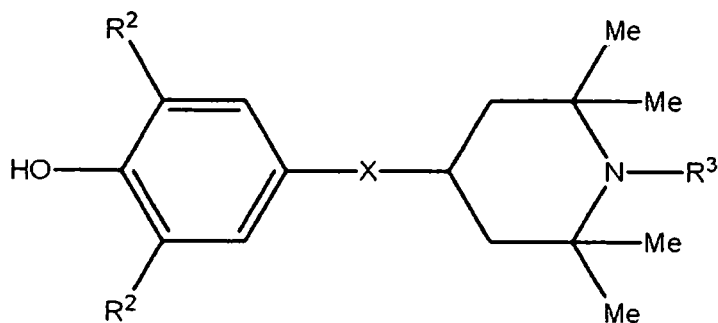
本發明組成物中之（C）成分的調配量只要為作為觸媒之有效量皆可，並無特別限制，相對於上述（A）成分與（B）成分之合計質量，作為鉑族金屬原子通常宜調配 1~500ppm，尤以 2~100ppm 之程度的量為佳。藉由作成為前述範圍內之調配量，可得到適當的硬化反應所要之時間，且不會發生硬化物之著色等問題。

〔（D）成分〕

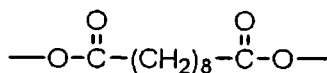
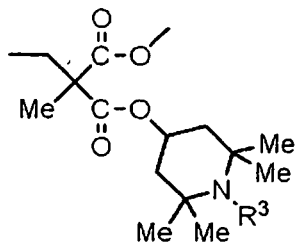
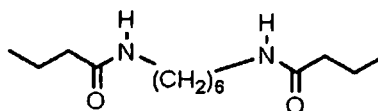
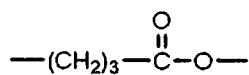
由於本發明之（D）成分之具有阻滯胺構造與苯酚構

造之化合物可發揮作為安定劑之作用，故可抑制變色的原因之多環式烴基的氧化。該化合物，更具體而言，可舉出以通式（9）

【化25】



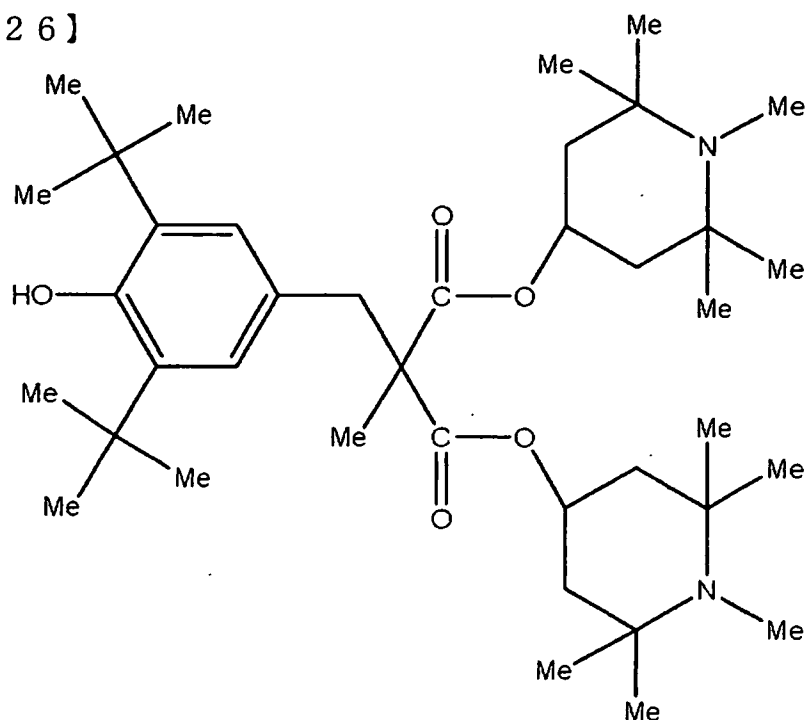
（式中， R^2 為獨立之甲基、乙基、第三丁基等之一價烴基， R^3 表示氫原子、甲基或乙基，X 表示 2 價殘基）
表示之構造者。作為以 X 表示之 2 價殘基之具體例，可舉出：



（此處， R^3 係如上述者，以甲基為佳）。

作為以通式（9）表示之化合物中之更佳的具體例可舉出以式（10）：

【化 26】



表示之化合物。該化合物可取得者為商品名 TINUVIN 144 (Ciba speciality 化學品公司製) 者。

該 (C) 成分之調配量只要為作為著色防止劑之有效量即可，並無特別限制，相對於上述 (A) 成分與 (B) 成分之合計質量，通常宜調配 10~10,000ppm，尤以 100~1,000ppm 之程度為佳。

[其他調配成分]

本發明之組成物中，於上述 (A) ~ (D) 成分之外，在無損於本發明之目的、效果的範圍內可任意調配其他成分。

<抗氧化劑>

本發明之硬化性組成物的硬化物中，會有殘留有未反

應之上述（A）成分中的加成反應性碳-碳雙鍵的情況，經由氧化而成爲著色的原因。

此情況下，以往公知者皆可併用，可舉出例如：2,6-二（第三丁基）-4-甲基苯酚、2,5-二（第三戊基）氫醌、2,5-二（第三丁基）氫醌、4,4'-亞丁基雙（3-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,2'-亞甲基雙（4-乙基-6-第三丁基苯酚）等。此等可1種單獨使用亦可2種以上組合使用。

又，於使用此抗氧化劑之情況，其調配量只要爲作爲抗氧化劑之有效量即可，並無特別限制，相對於上述（A）成分與（B）成分之合計質量，通常宜調配10~10,000ppm，尤以100~1,000ppm之程度爲佳。藉由調配爲前述範圍內之調配量，可得到可充分發揮抗氧化能力、且不會發生著色、白濁、氧化劣化等之光學特性優異的硬化物。

<黏度、硬度調整劑>

爲調整本發明組成物之黏度或由本發明組成物所得硬化物之硬度等之目的，亦可調配具有鍵結於矽原子之鏈烯基或SiH的直鏈狀二有機聚矽氧烷或網狀有機聚矽氧烷；非反應性（亦即，無鍵結於矽原子之鏈烯基及SiH）之直鏈狀或環狀二有機聚矽氧烷、矽化亞苯（silphenylene）系化合物等。

<其他>

又，為確保可使用時間（pot life），可調配以 1-乙炔基環己醇、3,5-二甲基-1-己基-3-醇等之加成反應控制劑。再者，於不影響透明性之範圍內，為提高強度亦可調配以薰製二氧化矽（fumed silica）等之無機填充劑，視需要亦可調配以染料、顏料、防火劑等。

又，為賦予因太陽光線、螢光燈等之光能所致之劣化的耐性亦可用光安定劑。作為此安定劑，適用者為可捕捉光劣化所生成之自由基的阻滯胺系安定劑，藉由與抗氧化劑併用可更加提高抗氧化效果。作為光安定劑之具體例可舉出：雙（2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基）癸二酸酯、4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基-4-吡啶等。

於用本發明組成物作為封閉材料使用之情況，為提高與基材之接合性亦可調配矽烷偶合劑，為防止龜裂亦可添加可塑劑。

又，有關本發明組成物之硬化條件依其量而異，並無特別限制，通常以 60~180℃、5~180 分鐘之條件為佳。

[實施例]

茲揭示實施例及比較例如下述，就本發明具體地作說明，惟本發明並非限定於下述之實施例者。

[合成例 1] (A) 成分之調製

於裝置有攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計之

500mL 四口燒瓶中，加入乙烯基降冰片烯（商品名：V0062，東京化成公司製；5-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯與6-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯之大致等莫耳量之異構物混合物）156g（1.3 莫耳），用油浴加熱至 85℃。對其添加載持有 5 質量%鉑金屬之碳粉末 0.05g，邊攪拌下於 60 分鐘之間滴入 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 67g（0.5 莫耳）。滴入完成後再於 90℃ 進行加熱攪拌 24 小時後，使其冷卻至室溫。然後，將載持有鉑金屬之碳過濾除去，將過剩的乙烯基降冰片烯減壓餾除，得到無色透明的油狀反應生成物（於 25℃ 之黏度：110mm²/s）170g。

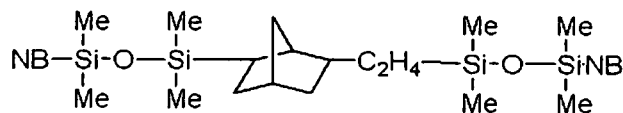
對反應生成物以 FT-IR、NMR、GPC 等分析之結果，得知其為

（1）有 1 個 -Si-O-Si-鍵之化合物：

NBMe₂SiOSiMe₂NB 約 70 莫耳%，

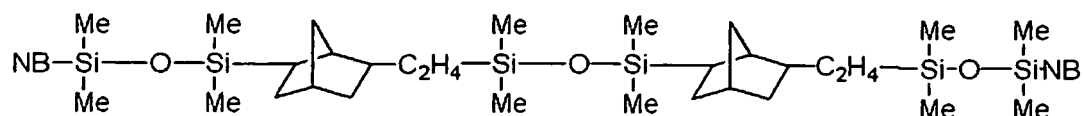
（2）有 2 個 -Si-O-Si-鍵之化合物：約 25 莫耳%（下述者表示代表性構造式之一例）

【化 2 7】



及（3）有 3 個 -Si-O-Si-鍵之化合物：約 5 莫耳%（下述者表示代表性構造式之一例）

【化 28】



之混合物。又，前述混合物全體之加成反應性碳-碳雙鍵之含有比例為 0.46 莫耳/100g。

【合成例 2】(A) 成分之調製

於裝置有攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，加入乙烯基降冰片烯（商品名：V0062，東京化成公司製；5-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯與 6-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯之大致等莫耳量之異構物混合物）60g（0.5 莫耳），用油浴加熱至 85℃。對其添加載持有 5 質量%鉑金屬之碳粉末 0.02g，邊攪拌下於 25 分鐘之間滴入 1,4-雙（二甲基矽烷基）苯 38.8g（0.2 莫耳）。滴入完成後再於 90℃ 進行加熱攪拌 24 小時後，使其冷卻至室溫。然後，將載持有鉑金屬之碳過濾除去，將過剩的乙烯基降冰片烯減壓餾除，得到無色透明的油狀反應生成物（於 25℃ 之黏度：1220mm²/s）79g。

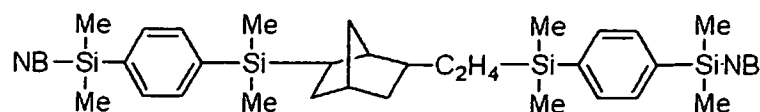
對反應生成物以 FT-IR、NMR、GPC 等分析之結果，得知其為

(1) 有 1 個對亞苯基之化合物：NBMe₂Si-p-C₆H₄-SiMe₂NB 約 72 莫耳%、

(2) 有 2 個對亞苯基之化合物：約 24 莫耳%（下述

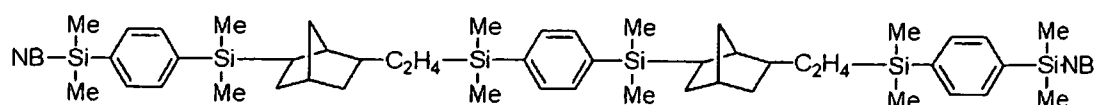
者表示代表性構造式之一例)

【化29】



及(3)有3個對亞苯基之化合物：約4莫耳%(下述者表示代表性構造式之一例)

【化30】



之混合物。又，前述混合物全體之加成反應性碳-碳雙鍵之含有比例為0.40莫耳/100g。

【合成例3】(B)成分之調製

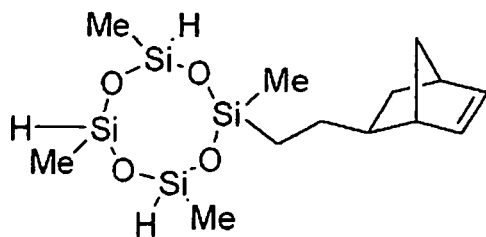
於裝置有攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計之500mL四口燒瓶中，加入甲苯80g及1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷115.2g(0.48莫耳)，用油浴加熱至117℃。對其添加載持有5質量%鉑金屬之碳粉末0.05g，邊攪拌下於16分鐘之間滴入乙烯基降冰片烯(商品名：V0062，東京化成公司製；5-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯與6-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯之大致等莫耳量之異構物混合物)48g(0.4莫耳)。滴入完成後再於125℃進行加熱攪拌16小時後，使其冷卻至室溫。然後，將載持有鉑金屬之碳過濾除去，將甲苯減壓餾除，得到無色透明的油狀反應生成物(於25

℃ 之黏度：2500mm²/s) 152g。

對反應生成物以 FT-IR、NMR、GPC 等分析之結果，
得知其為

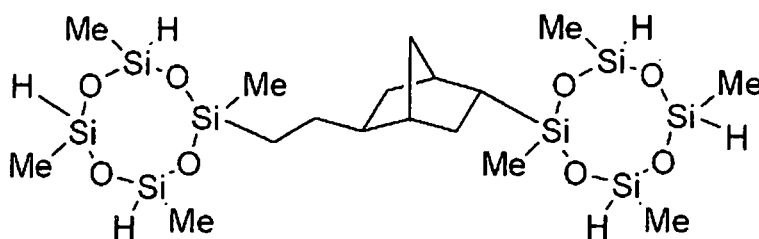
(1) 有 1 個四甲基環四矽氧烷環之化合物：約 6 莫耳 % (下述者表示代表性構造式之一例)

【化 3 1】



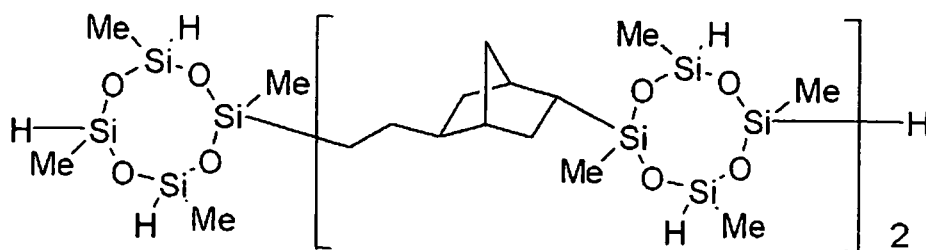
(2) 有 2 個四甲基環四矽氧烷環之化合物：約 25 莫耳 % (下述者表示代表性構造式之一例)

【化 3 2】



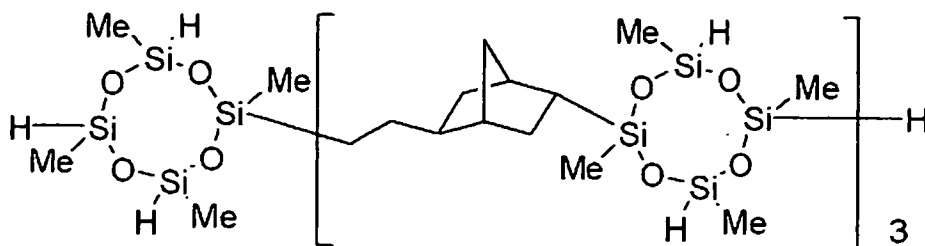
(3) 有 3 個四甲基環四矽氧烷環之化合物：約 16 莫耳 % (下述者表示代表性構造式之一例)

【化 3 3】



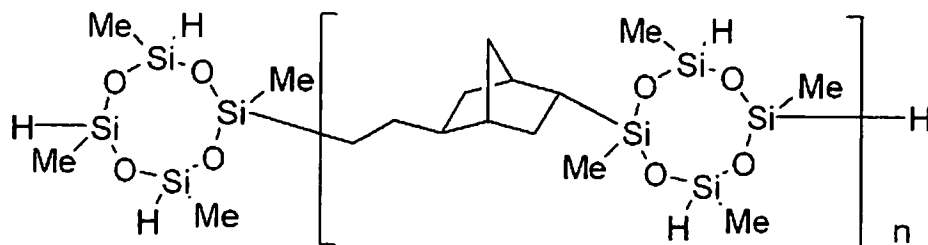
(4) 有 4 個四甲基環四矽氧烷環之化合物：約 11 莫耳 % (下述者表示代表性構造式之一例)

【化 3 4】



及 (5) 有 5~12 個四甲基環四矽氧烷環之化合物：其餘 (下述者表示代表性構造式之一例)

【化 3 5】



(式中，n 為 4~11 之整數)

之混合物。又，前述混合物全體之 SiH 之含有比例為 0.63 莫耳 / 100 g。

[實施例 1]

均一地混合下述者：

(A1) 於合成例 1 得到之反應生成物：5 質量份、

(A2) 於合成例 2 得到之反應生成物：60 質量份、

(B1) (MeHSiO)₄：5 質量份、(B2) 於合成例 3 得

到之反應生成物：30 質量份（又，前述（B1）與（B2）成分中之合計之 SiH/前述（A1）與（A2）成分中之合計之加成反應性碳-碳雙鍵（莫耳比）=1.03。以下，與前述同樣地，將 SiH/碳-碳雙鍵之莫耳比以「SiH/C=C（莫耳比）」記述），

（C）鉑-乙炔基矽氧烷錯合物：以鉑金屬原子計為對（A1）、（A2）、（B1）及（B2）的合計質量之 20ppm 的量，

（D）具有阻滯胺構造與苯酚構造之安定化劑（Ciba speciality 化學品公司製，TINUVIN 144）0.05 質量份、及 1-乙炔基環己醇：0.03 質量份，
得到組成物。使此組成物流入以玻璃板組裝之模中使厚度成為 2mm，於 150℃ 加熱 2 小時得到硬化物。

[實施例 2]

均一地混合下述者：

（A2）於合成例 2 得到之反應生成物：81 質量份，

（B1）（MeHSiO）₄：19 質量份（SiH/C=C（莫耳比）=0.98），

（C）鉑-乙炔基矽氧烷錯合物：以鉑金屬原子計為對（A2）及（B1）的合計質量之 20ppm 的量，

（D）具有阻滯胺構造與苯酚構造之安定化劑（Ciba speciality 化學品公司製，TINUVIN 144）0.05 質量份、及 1-乙炔基環己醇：0.03 質量份，

得到組成物。使此組成物流入以玻璃板組裝之模中使厚度成爲 2mm，於 150℃ 加熱 2 小時得到硬化物。

[實施例 3]

均一地混合下述者：

(A1) 於合成例 1 得到之反應生成物：58 質量份，

(B2) 於合成例 3 得到之反應生成物：42 質量份 (SiH/C=C (莫耳比) = 0.99)，

(C) 鉑-乙炔基矽氧烷錯合物：以鉑金屬原子計爲對 (A1) 及 (B2) 的合計質量之 20ppm 的量，

(D) 具有阻滯胺構造與苯酚構造之安定化劑 (Ciba speciality 化學品公司製，TINUVIN 144) 0.05 質量份、及 1-乙炔基環己醇：0.03 質量份，

得到組成物。使此組成物流入以玻璃板組裝之模中使厚度成爲 2mm，於 150℃ 加熱 2 小時得到硬化物。

[實施例 4]

均一地混合下述者：

(A2) 於合成例 2 得到之反應生成物：61 質量份，

(B2) 於合成例 3 得到之反應生成物：39 質量份 (SiH/C=C (莫耳比) = 1.00)，

(C) 鉑-乙炔基矽氧烷錯合物：以鉑金屬原子計爲對 (A2) 及 (B2) 的合計質量之 20ppm 的量，

(D) 具有阻滯胺構造與苯酚構造之安定化劑 (Ciba

speciality 化學品公司製，TINUVIN 144) 0.05 質量份、
及 1-乙炔基環己醇：0.03 質量份，
得到組成物。使此組成物流入以玻璃板組裝之模中使厚度
成為 2mm，於 150℃ 加熱 2 小時得到硬化物。

[實施例 5]

均一地混合下述者：

(A1) 於合成例 1 得到之反應生成物：10 質量份、
(A2) 於合成例 2 得到之反應生成物：55 質量份，

(B1) (MeHSiO)₄：5 質量份、(B2) 於合成例 3 得
到之反應生成物：30 質量份 (SiH/C=C (莫耳比) =1.02)

(C) 鉑-乙炔基矽氧烷錯合物：以鉑金屬原子計為對
(A1)、(A2)、(B1) 及 (B2) 的合計質量之 20ppm
的量，

(D) 具有阻滯胺構造與苯酚構造之安定化劑 (Ciba
speciality 化學品公司製，TINUVIN 144) 0.05 質量份、
及 1-乙炔基環己醇：0.03 質量份，
得到組成物。使此組成物流入以玻璃板組裝之模中使厚度
成為 2mm，於 150℃ 加熱 2 小時得到硬化物。

[比較例 1]

除了未使用上述實施例 1 中所記載之 (D) 成分以外
，係以與實施例 1 同樣的做法得到組成物及硬化物。

[比較例 2]

將上述實施例 1 中所記載之 (D) 成分使用具有苯酚構造的 2,6-第三丁基-4-甲基苯酚 0.05 質量份代替，與實施例 1 同樣地得到組成物及硬化物。

[比較例 3]

將上述實施例 1 中所記載之 (D) 成分使用具有阻滯胺構造的雙 (2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基) 癸二酸酯 0.05 質量份代替，與實施例 1 同樣地得到組成物及硬化物。

[比較例 4]

將上述實施例 1 中所記載之 (D) 成分使用具有阻滯胺構造的雙 (2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基) 癸二酸酯 0.05 質量份代替，與實施例 1 同樣地得到組成物及硬化物。

<性能評估作法>

(1) 對上述各實施例及比較例中得到之硬化物，依據下述作法進行性能評估。

-外觀-

就各硬化物之外觀以目視觀察。觀察結果示於表 1。

-硬度-

依據 ASTM D 2240 測定各硬化物之硬度 (Shore D)。
測定結果示於表 1。

-耐 龜 裂 性 -

將各實施例及比較例中得到之樹脂組成物裝入到 LED 晶片以金線作引線接合的 PPA 杯中，於 100℃ 加熱 1 小時，150℃ 加熱 5 小時使其硬化。用冷熱衝擊試驗機，觀察其於 -40℃ /30 分鐘與 120℃ /30 分鐘之環境下進行 100 循環時之龜裂之情況。得到之結果以下述記號示於表 1。

- ◎：無異常
- ：於引線（wire）部有微裂
- △：於引線部、晶片部有微裂
- x：封閉樹脂整體龜裂或剝離

-耐 熱 性 -

使各實施例及比較例中製作之 2mm 厚之硬化物於 150℃ /240 小時及 180℃ /240 小時放置後，測定於 400nm 之透過率。

[表 1]

	實施例					比較例			
項目	1	2	3	4	5	1	2	3	4
外觀	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明
硬度 (Shore D)	60	75	55	77	50	60	60	60	60
耐龜裂性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
初期透過率 (%)	89.1	88.6	89.5	88.1	89.9	89.0	88.5	88.8	88.0
150℃/240 小時後 之透過率 (%)	85.2	85.3	84.5	86.2	82.3	10.5	40.2	45.2	62.0
180℃/240 小時後 之透過率 (%)	86.5	86.2	85.2	85.1	83.3	9.3	35.3	43.0	55.2

[評 估]

與 比 較 例 者 對 比 ， 實 施 例 之 硬 化 物 有 優 異 的 耐 熱 變 色
性 。

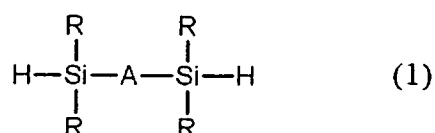
十、申請專利範圍

1. 一種含多環式烴基之聚矽氧系硬化性組成物，其特徵在於，含有：

(A) 下述 (a) 和 (b) 之加成反應生成物，且為於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之加成反應生成物，

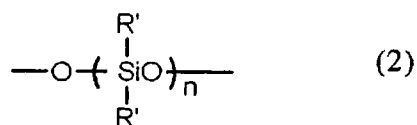
(a) 為以下述通式 (1)：

【化 1】



[式中，A 為選自以下述通式 (2)：

【化 2】



(式中，R' 為獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12 的 1 價烴基或碳原子數 1~6 的烷氧基，n 為 0~100 之整數) 表示的基；及以下述構造式 (3)：

【化 3】



表示的基所構成的群之 2 價基，

R 為獨立之未取代或取代之碳原子數 1~12 的 1 價烴基或碳原子數 1~6 的烷氧基]

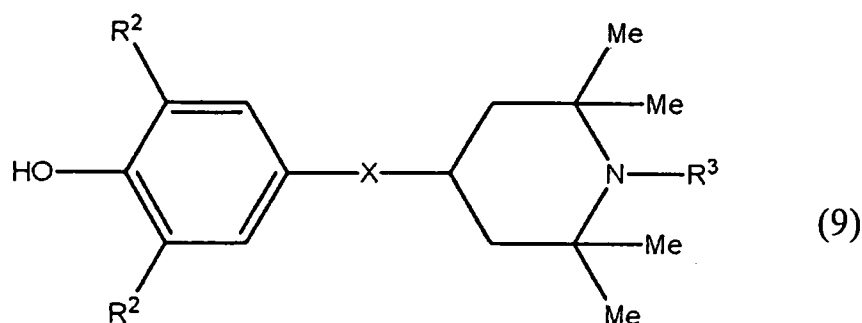
表示之於 1 分子中有 2 個鍵結於矽原子上之氫原子的化合物，和

(b) 於 1 分子中有 2 個加成反應性碳-碳雙鍵之多環式烴；

(B) 於 1 分子中有 3 個以上鍵結於矽原子上之氫原子之化合物；

(C) 矽氫基反應觸媒；

(D) 下通式 (9) 所示於 1 分子中有阻滯胺構造與苯酚構造之化合物，



(式中， R^2 為獨立之甲基、乙基、第三丁基等之一價烴基， R^3 表示氫原子、甲基或乙基，X 表示 2 價殘基)。

2. 一種如申請專利範圍第 1 項之硬化性組成物，其特徵係該 (b) 之多環式烴為 5-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯、6-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯，或該兩者之組合。

3. 一種如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其中該 (B) 成分為 5-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯、6-乙烯基雙環[2,2,1]庚-2-烯或該兩者之組合和 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷的加成反應生成物。

4. 一種如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其中 (D) 成分之具有阻滯胺構造與苯酚構造的化合物之含有量相對於 (A) 成分與 (B) 成分之合計質量為 10ppm

I410461

第 096133900 號

民國 102 年 4 月 17 日修正

至 10,000ppm。

