



(21)申請案號：103143896

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/20 (2006.01)

C08G77/06 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

(30)優先權：2014/01/31 日本

2014-016703

2014/04/10 日本

2014-080654

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：北沢啓太 KITAZAWA, KEITA (JP)；山口貴大 YAMAGUCHI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 87 頁

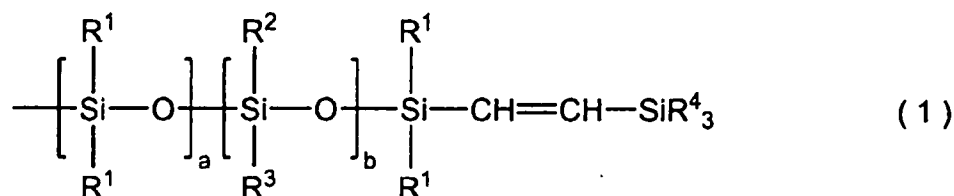
## (54)名稱

有機聚矽氧烷化合物及其製造方法以及加成硬化型聚矽氧組成物

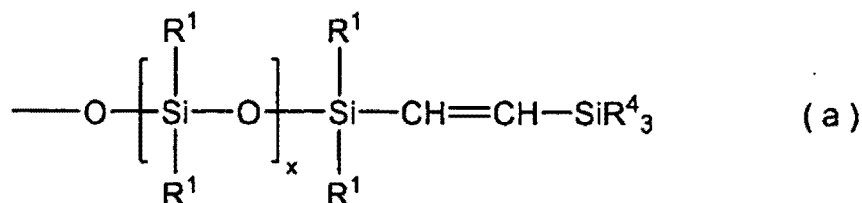
## (57)摘要

提供可適用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物的新穎之含有伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物、特別是含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物及其製造方法。

一種有機聚矽氧烷化合物，其特徵為，具有至少 1 個之下式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀或分支鏈狀。

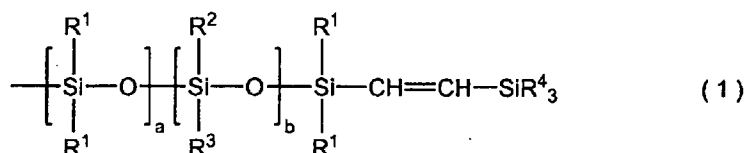


[R<sup>1</sup> 係獨立地為氫原子或碳數 1~20 之 1 價烴基、R<sup>2</sup> 係獨立地為氫原子、碳數 1~20 之 1 價烴基、或下式(a)



所示之基、x 為 0~1,998 之整數、R<sup>3</sup> 係獨立地為上式(a)所示之基、R<sup>4</sup> 係獨立地為碳數 1~20 之 1 價烴基、a 為 1~2,000 之整數、b 為 0~1,999 之整數]。

式 1



## 發明摘要

※申請案號：103143896

※申請日：103 年 12 月 16 日

※IPC 分類：  
C08G77/20(2006.01)  
C08G77/06(2006.01)  
C08L83/07(2006.01)

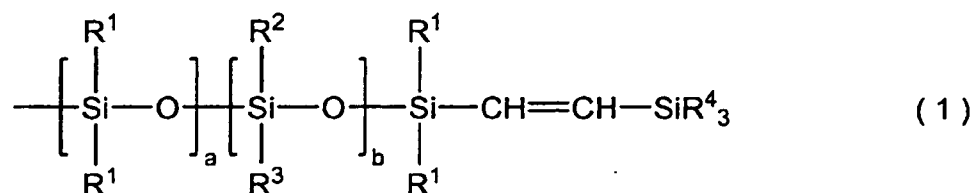
## 【發明名稱】(中文/英文)

有機聚矽氧烷化合物及其製造方法以及加成硬化型聚矽氧組成物

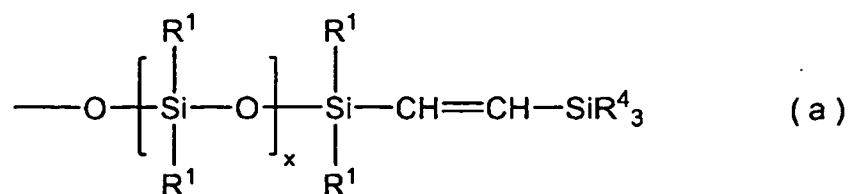
## 【中文】

提供可適用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物的新穎之含有伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物、特別是含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物及其製造方法。

一種有機聚矽氧烷化合物，其特徵為，具有至少 1 個之下式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀或分支鏈狀。



[R<sup>1</sup> 係獨立地為氫原子或碳數 1~20 之 1 價烴基、R<sup>2</sup> 係獨立地為氫原子、碳數 1~20 之 1 價烴基、或下式(a)



所示之基、x 為 0~1,998 之整數、R<sup>3</sup> 係獨立地為上式(a)所示之基、R<sup>4</sup> 係獨立地為碳數 1~20 之 1 價烴基、a 為 1~2,000 之整數、b 為 0~1,999 之整數]。

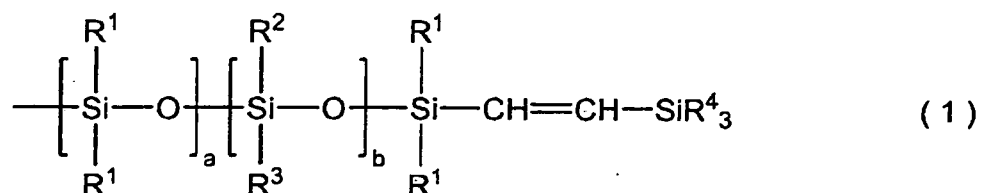
## 【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式 1



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

有機聚矽氧烷化合物及其製造方法以及加成硬化型聚矽氧組成物

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於新穎的有機聚矽氧烷化合物、特別是含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物及其製造方法。

又，本發明係關於藉由活用該有機聚矽氧烷化合物，而展現優良保存性或耐熱性之加成硬化型聚矽氧組成物。

## 【先前技術】

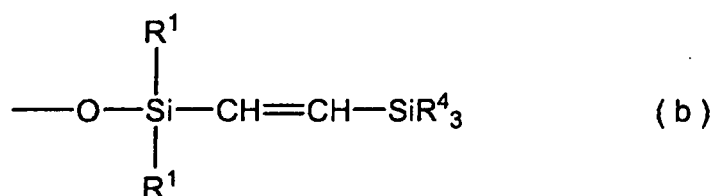
[0002] 於矽原子上具有脂肪族不飽和 1 價烴基之有機聚矽氧烷化合物，係有用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物。加成硬化型聚矽氧組成物，會硬化而形成電氣特性、耐寒性等優良的聚矽氧凝膠或聚矽氧橡膠，因此廣泛地被利用作為電氣/電子零件、半導體元件之密封劑、填充劑或塗覆劑、光半導體絕緣被覆保護劑等。

[0003] 作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物，大半為利用於矽原子上具有乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，藉由與有機氫(聚)矽氧烷之氫矽烷化反應，而獲得聚矽氧硬化物。

[0004] 但是，本來可適用於氫矽烷化(hydrosilylation)反應之脂肪族不飽和烴基，即不限於乙烯基，只要具有脂肪族碳-碳多重鍵作為部分構造，理論上即可適用於加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物。

[0005] 特別地，應用了至少具有 1 個之下述通式(b)所示之單位的基底聚合物作為部分構造時，係期待於乙烯基上所取代之三有機矽烷基的取代基效果所致之硬化反應速度的控制或組成物的特性提高等。

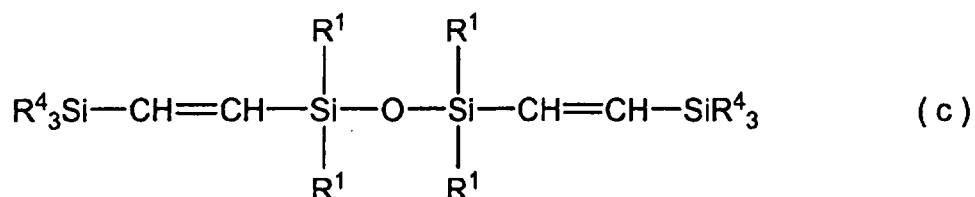
[化1]



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異)。

[0006] 具有 2 個之上述通式(b)單位作為部分構造的最單純之化合物，係以下述通式(c)所示。

[化2]

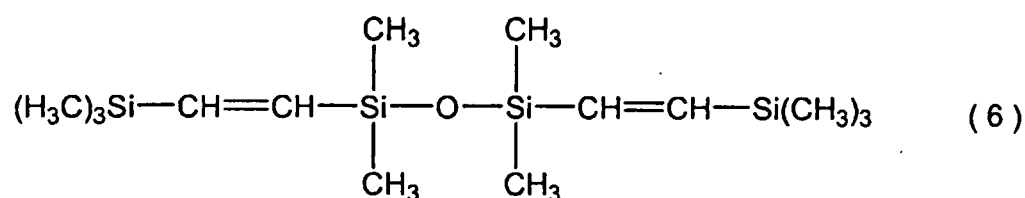


(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有

取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $R^4$  可相同亦可相異)。

[0007] 作為相當於上述通式(c)之化合物，已報告有下述式(6)所示之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙 烯 基 ]-(E,E)- 二 矽 氧 烷 之 合 成 例 (Org.Biomol.Chem.,2011,9,504：非專利文獻 1)。

[化3]



[0008] 但是，該化合物係有分子量小，難以適用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物的問題。

[0009] 此處，加成硬化型聚矽氧組成物，會硬化而形成電氣特性、耐寒性、耐熱性、化學安定性優良的聚矽氧凝膠或聚矽氧橡膠、硬塗覆膜等，因此廣泛地被利用作為電氣/電子零件、半導體元件之密封劑、填充劑、或塗覆劑、光半導體絕緣被覆保護劑等。又，藉由摻合各種無機填充劑，可提高組成物之強度、或賦予耐熱性。進一步地，亦作為半導體元件或 LED 基板等之電子零件之放熱材料或導電材料被活用。

此等加成硬化型聚矽氧組成物所要求的特性雖依技術領域或用途而多少有所不同，但不管於何種技術領域或用途，良好的保存性或耐熱性均為最被重視的特性之一。

[0010] 作為用以提高組成物之保存性的方法，例如

提出有將進行加成反應之氫矽烷化觸媒，包埋於具有特定熔點之熱可塑性樹脂或聚矽氧樹脂等中予以膠囊化，而摻合至組成物中，藉由以加熱使此等樹脂熔融或以溶劑溶解，使氫矽烷化觸媒放出於聚矽氧組成物中之方法(專利文獻 1~6：日本特開昭 58-37053 號公報、日本特開昭 64-51140 號公報、日本特開平 2-9448 號公報、日本特開平 2-14244 號公報、日本特開平 5-202193 號公報、日本特開平 7-196921 號公報等)。但是，以該微膠囊化所進行的方法，於組成物中不平均地存在有高濃度的鉑族金屬觸媒，因此會有容易發生部分硬化之問題。

[0011] 又，亦提出有使用乙炔醇等作為反應抑制劑之方法(專利文獻 7：日本特開平 4-46962 號公報等)，其記載了防止部分硬化反應。但是，該組成物當擴展至各種用途時亦可能產生數種不良狀況。例如，於組成物中摻合醇或水等之羥基供給源，於加熱管線中得到發泡體時，已知反應初期之少量去氫反應所致之發泡會成為其核，而可得到良好的發泡體，但會有上述反應抑制劑亦會抑制該初期發泡，而無法得到良好發泡體等之問題。進一步地，使用作為可混練(millable)型之加成硬化材料時，為了使電線或管路等成形，而高速進行加硫時，會有表面殘留有黏性(黏著感)，無法得到具有平滑表面之成形體等之問題。

[0012] 作為用以提高聚矽氧組成物之耐熱性的方法，例如提出有添加耐熱性賦予劑之手法。作為耐熱性賦予劑，例如舉例有受阻胺等之胺化合物(專利文獻 8：日本



特開 2004-190013 號公報)，但胺化合物會成為氫矽烷化反應之觸媒毒，故不佳，特別是無法使用於短時間的成形。

[0013] 又，亦提出有藉由添加氧化鐵、氧化鈦、氧化銻、氧化鎂、氧化鋁、氧化鋅等之金屬氧化物，而提高聚矽氧組成物之耐熱性的手法(專利文獻 9：日本特開 2006-225420 號公報)。但是，此等金屬氧化物之添加，會使組成物之透明性顯著降低，因此會有無法適用於要求透明性的材料之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0014]

[專利文獻 1]日本特開昭 58-37053 號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 64-51140 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 2-9448 號公報

[專利文獻 4]日本特開平 2-14244 號公報

[專利文獻 5]日本特開平 5-202193 號公報

[專利文獻 6]日本特開平 7-196921 號公報

[專利文獻 7]日本特開平 4-46962 號公報

[專利文獻 8]日本特開 2004-190013 號公報

[專利文獻 9]日本特開 2006-225420 號公報

[非專利文獻]

[0015]

[非專利文獻 1]Org.Biomol.Chem.,2011,9,504

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

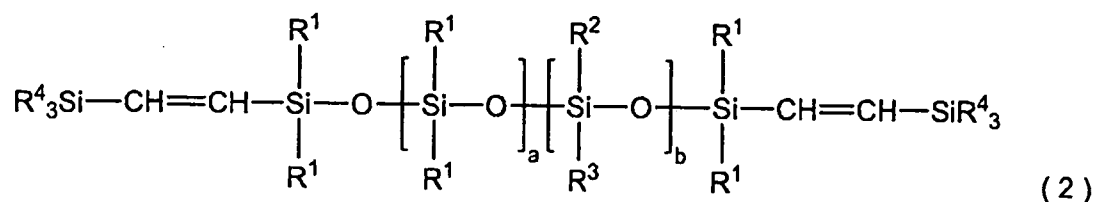
[0016] 本發明係有鑑於上述實情而為者，其目的在於提供可適用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物的新穎含有伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物、特別是含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物及其製造方法。

又，本發明之其他目的為藉由活用該有機聚矽氧烷化合物，而提供展現優良保存性或耐熱性之加成硬化型聚矽氧組成物。

[用以解決課題之手段]

[0017] 以往，應用具有上述式(b)所示之單位的化合物作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合時，延長了上述式(c)構造中之矽氧烷單位的下述通式(2)所示之有機聚矽氧烷化合物的應用係有效果的，但是如此之有機聚矽氧烷化合物的合成例，至今為止尚未被報導。

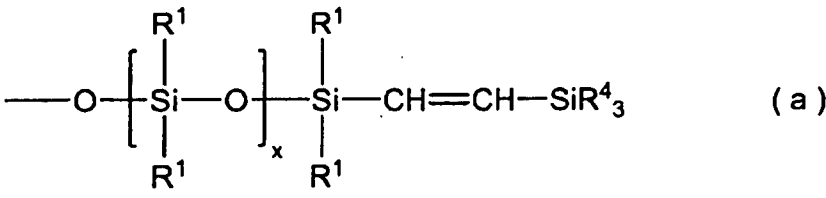
[化4]



[式中，R<sup>1</sup>表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20

之 1 價烴基，各自之  $R^1$  可相同亦可相異。 $R^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

[化5]



所示之基，各自之  $R^2$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $R^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $R^3$  可相同亦可相異。 $R^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $R^4$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數]。

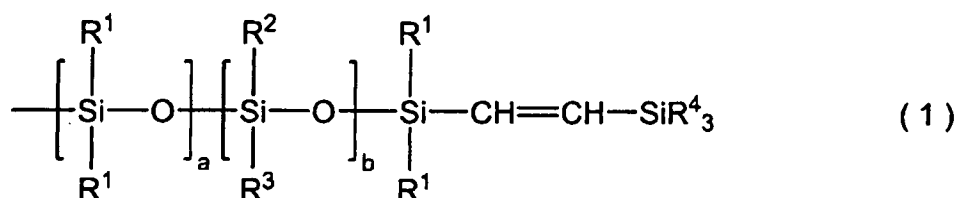
[0018] 因而，本發明者等人，為了達成上述目的而重複努力探討的結果，發現了具有至少 1 個之下述通式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀或分支鏈狀之新穎的有機聚矽氧烷化合物，特別是作為具有該單位之化合物而言，可藉由在酸性或鹼性觸媒存在下，使下述通式(3)表示之化合物、與下述通式(4)表示之化合物或下述通式(5)表示之化合物進行平衡化反應而製造之下述通式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，係可適合使用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物。

[0019] 進一步地，發現了以如上述之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物、1 分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子之氫原子(亦即 SiH 基)之有機氫聚矽氧烷化合

物、氫矽烷化觸媒為必須成分，且含有較佳為選自由乙炔化合物、氮化合物、有機磷化合物、脞化合物及有機氯化物所成群組之 1 種以上的控制劑之加成硬化型聚矽氧組成物，會展現優良的保存性或耐熱性，而完成了本發明。

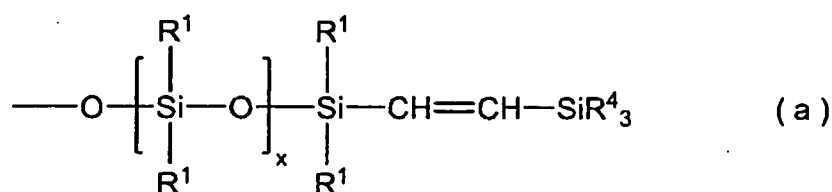
[0020] 因此，本發明提供有機聚矽氧烷化合物，其特徵為具有至少 1 個之下述通式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀或分支鏈狀，

[化6]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

[化7]

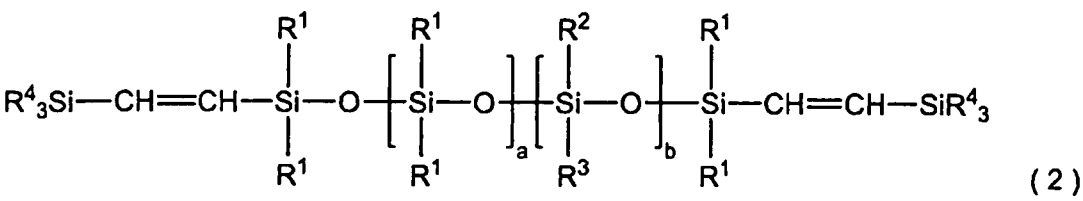


所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數]。

[0021] 又，本發明作為另一態樣，係提供下述通式

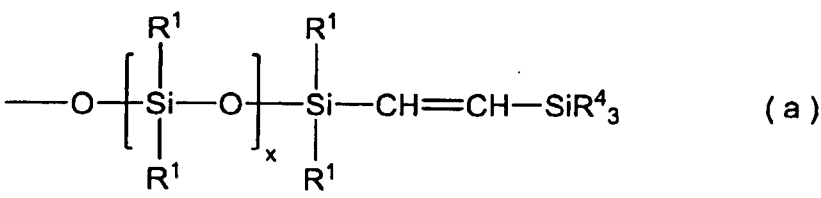
(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

[化8]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

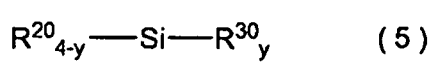
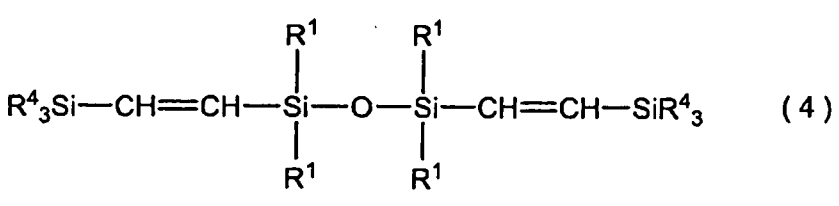
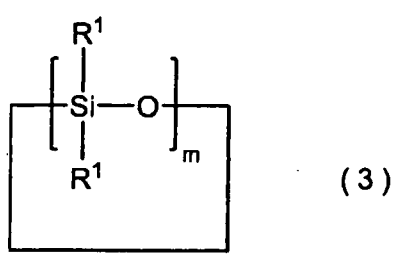
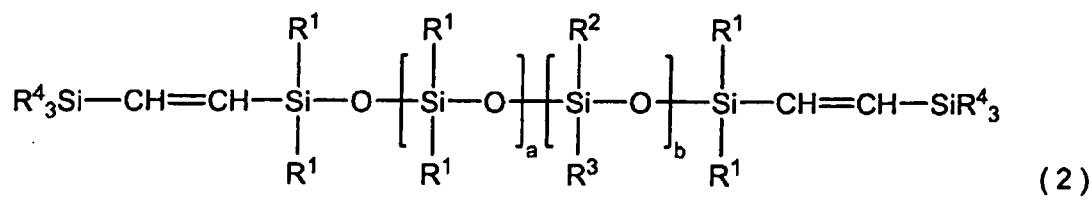
[化9]



所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數]。

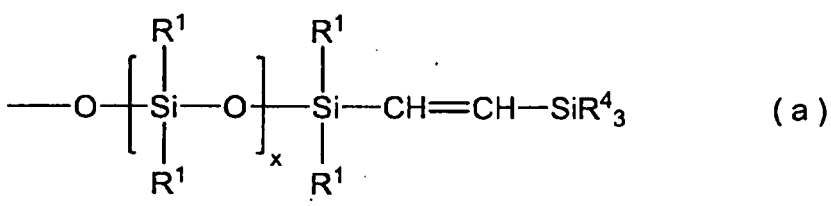
[0022] 再者，本發明提供下述通式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法，其特徵為，藉由在酸性或鹼性觸媒存在下，使下述通式(3)表示之化合物、與下述通式(4)表示之化合物或下述通式(5)表示之化合物進行平衡化反應而製造，

[化10]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

[化11]

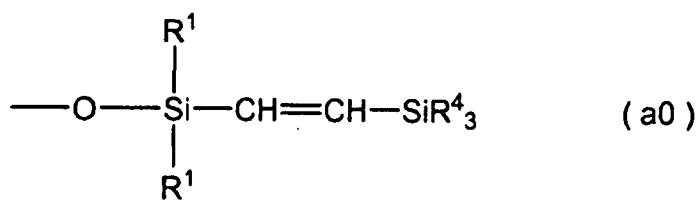


所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數。 $\text{R}^{20}$  表示氫原子、可具有取代基之碳數



1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a0)

[化12]

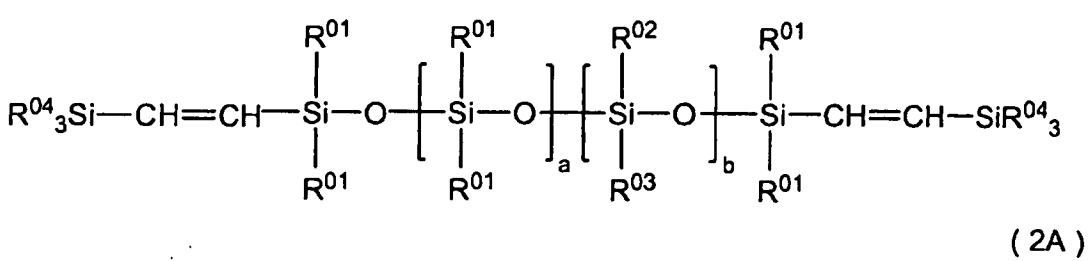


所示之基，各自之 R<sup>20</sup> 可相同亦可相異。R<sup>30</sup> 表示上述式(a0)所示之基，各自之 R<sup>30</sup> 可相同亦可相異。m 表示 3~20 之整數，y 表示 3 或 4]。

[0023] 進一步地，本發明提供加成硬化型聚矽氧組合物，其特徵為以下述(A)~(C)為必須成分：

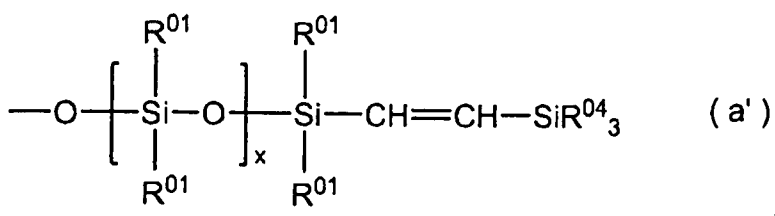
(A)下述通式(2A)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物：100 質量份、

[化13]



[式中，R<sup>01</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之 R<sup>01</sup> 可相同亦可相異。R<sup>02</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a')

[化14]



所示之基，各自之 R<sup>02</sup> 可相同亦可相異。x 表示

0~1,998 之整數。 $R^{03}$  表示上述式(a')所示之基，各自之 $R^{03}$ 可相同亦可相異。 $R^{04}$ 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之 $R^{04}$ 可相同亦可相異。 $a$ 表示 1~2,000 之整數， $b$ 表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數]。

(B)1 分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子之氫原子(亦即 SiH 基)之有機氫聚矽氧烷化合物：相對於(A)成分中之脂肪族不飽和烴基的個數合計而言，(B)成分中之 SiH 基個數成為 0.5~5 之量、

(C)氫矽烷化觸媒：有效量。

[0024] 此情況時，該加成硬化型聚矽氧組成物，能夠：

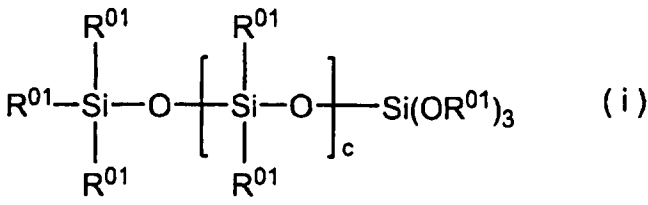
含有有效量之(D)選自由乙炔化合物、氮化合物、有機磷化合物、脞化合物及有機氯化物所成群組之 1 種以上的控制劑；

相對於(A)成分 100 質量份而言，進一步含有 1~2,000 質量份之(E)選自由金屬、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、碳之同素異形體所成群組之至少 1 種無機填充劑；

進一步含有如下含量之(F)、(G)之任一者或兩者

相對於(A)成分 100 質量份而言，為 1~200 質量份之(F)下述通式(i)

[化15]

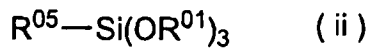


[式中， $\text{R}^{01}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{01}$  可相同亦可相異。 $c$  表示 5~100 之整數]

所示之水解性有機聚矽氧烷化合物、

相對於(A)成分 100 質量份而言，為 0.01~10 質量份之(G)下述通式(ii)

[化16]



[式中， $\text{R}^{01}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{01}$  可相同亦可相異。 $\text{R}^{05}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基]

所示之水解性有機矽烷化合物。

[發明之效果]

[0025] 本發明之新穎的含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，當應用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物時，係期待於乙烯基上所取代之三有機矽烷基的取代基效果所致之硬化反應速度的控制或組成物的特性提高等。

又，依照本發明之方法，當應用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物時，可穩定地製造期待於乙烯基上

所取代之三有機矽烷基的取代基效果所致之硬化反應速度的控制或組成物的特性提高等之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

進一步地，本發明之加成硬化型聚矽氧組成物，係展現優良保存性或耐熱性者。

### 【圖式簡單說明】

[0026]

[圖 1]係本發明之合成例 1 中得到之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜。

[圖 2]係本發明之合成例 1 中得到之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷之 FT-IR 光譜。

[圖 3]係本發明之實施例 2 中得到之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜。

[圖 4]係本發明之實施例 2 中得到之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之 FT-IR 光譜。

[圖 5]係本發明之實施例 2 中得到之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之 GPC 曲線。

### 【實施方式】

[0027] 以下，更詳細地說明本發明之有機聚矽氧烷化合物、特別是含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物

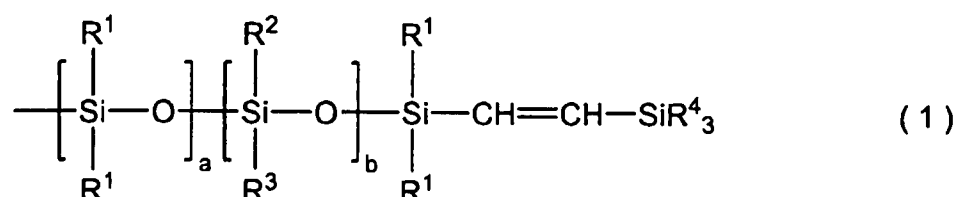
及含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法，但本發明並不限定於此等。

[0028]

有機聚矽氧烷化合物

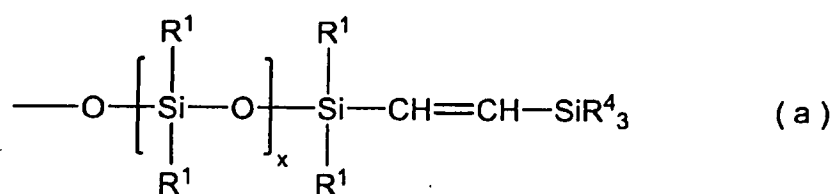
本發明之新穎的有機聚矽氧烷化合物，其特徵為具有至少 1 個之下述通式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀及分支鏈狀的任一者。

[化17]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異。 $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

[化18]



所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異。 $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數]。

[0029] 該有機聚矽氧烷化合物，其特徵為於末端矽原子上具有被三有機矽烷基所取代之乙烯基。

若為如此之有機聚矽氧烷化合物，則應用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物時，會期待於乙烷基上所取代之三有機矽烷基的取代基效果所致之硬化反應速度的控制或組成物的特性提高等。

[0030] 上述式(1)中之  $R^1$ ，為氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，較佳可列舉氫原子、可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)，更佳為氫原子、可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基，特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基。

[0031] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 者。

[0032] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

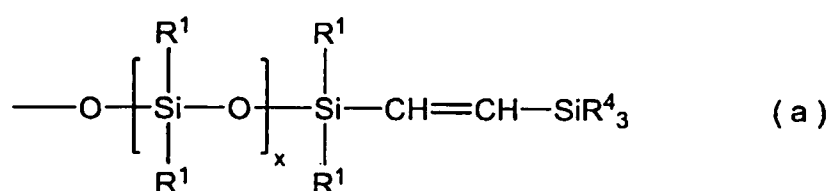
[0033] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳

烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

[0034] 作為  $R^1$ ，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基。

[0035] 上述式(1)中之  $R^2$ ，係氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

[化19]



(式中， $R^1, R^4$  係與上述相同。 $x$  為 0~1,998 之整數、較佳為 0~1,800 之整數、更佳為表示 0~1,500 之整數)

所示之基，較佳可列舉氫原子、可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)、式(a)所示之基，更佳為氫原子、可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基、式(a)所示之基，特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、式(a)所示之基。

[0036] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更

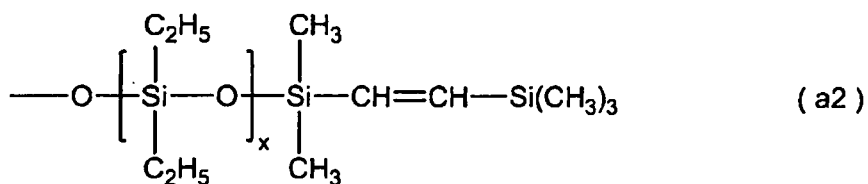
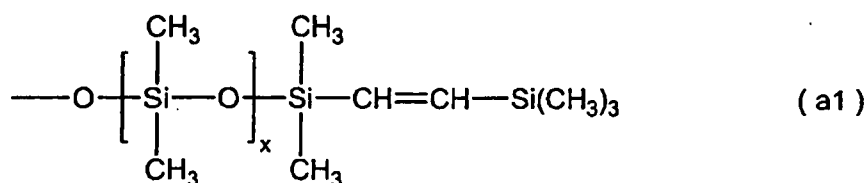
佳為碳數 1~6 者。

[0037] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

[0038] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

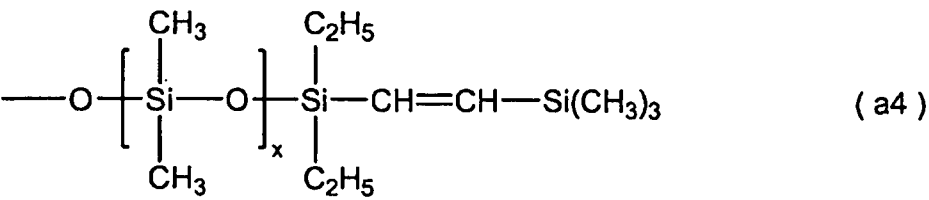
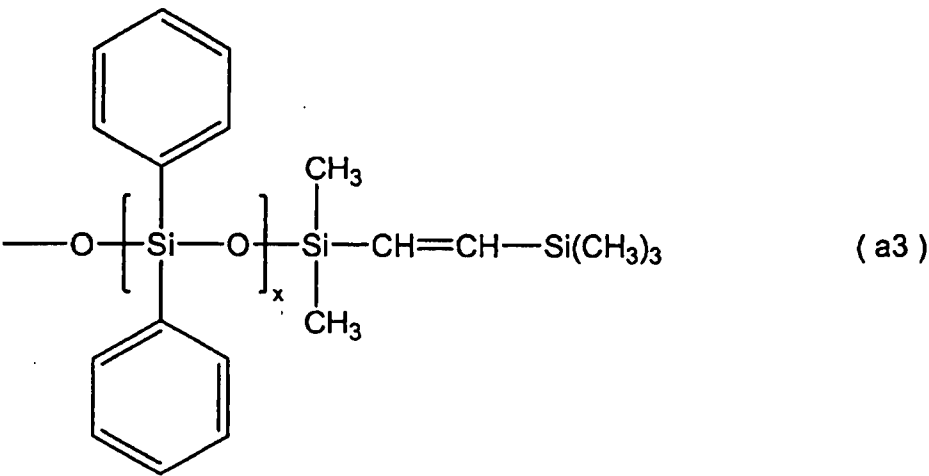
[0039] 式(a)所示之基，具體而言，可舉例下述所示者。

[化20]



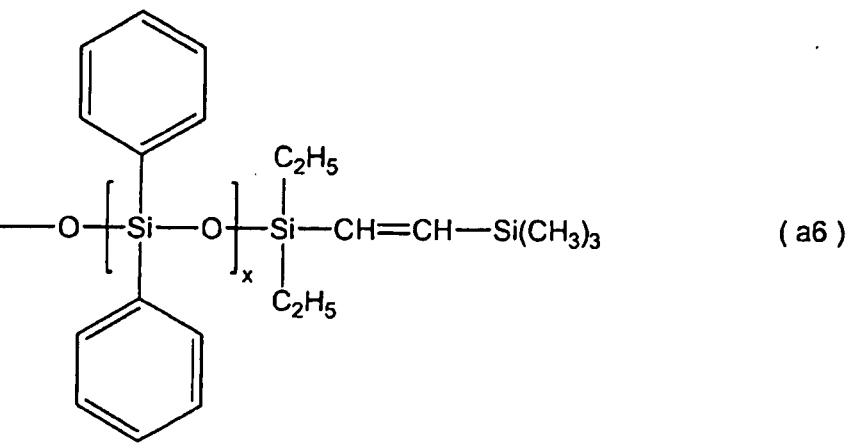
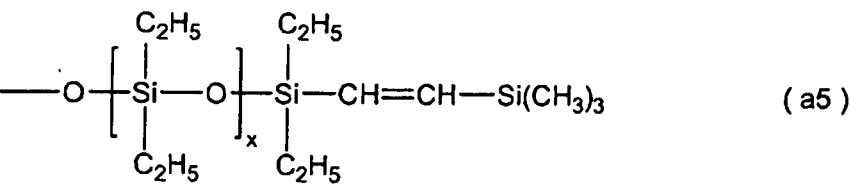
[0040]

[化21]

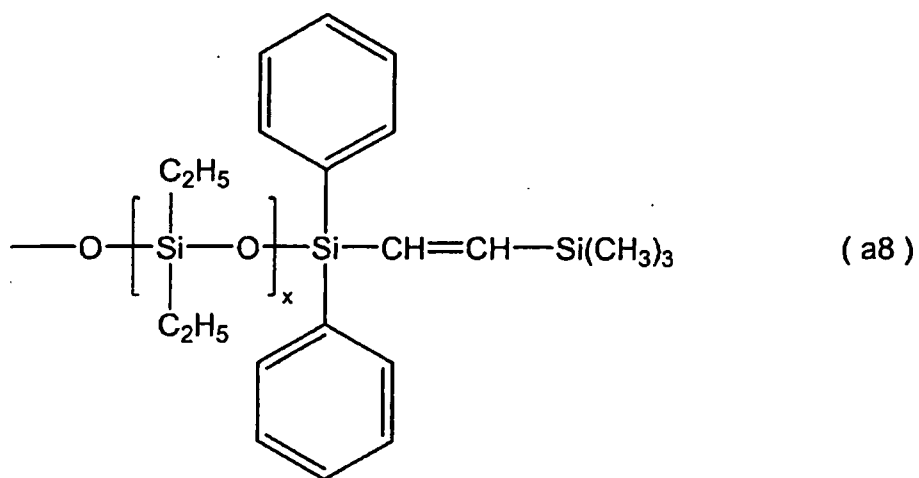
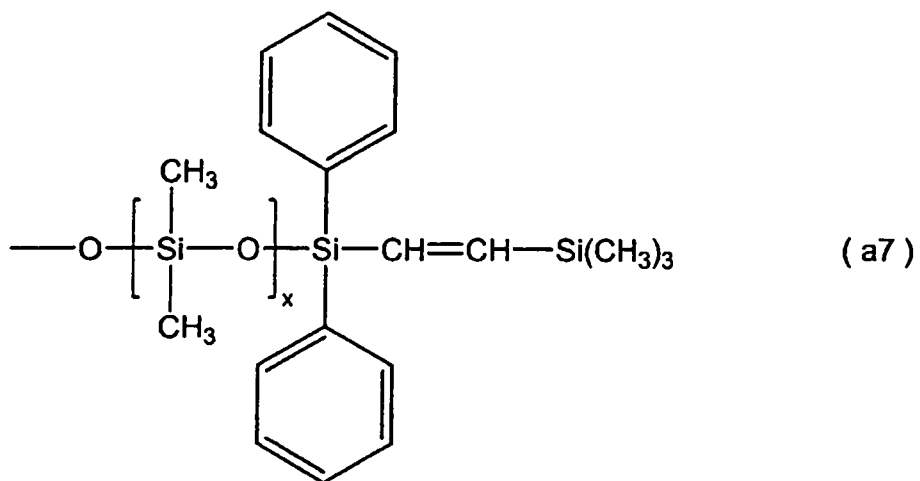


[0041]

[化22]

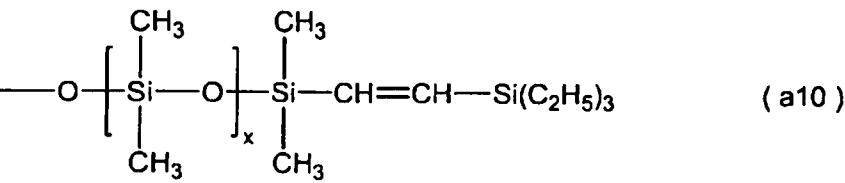
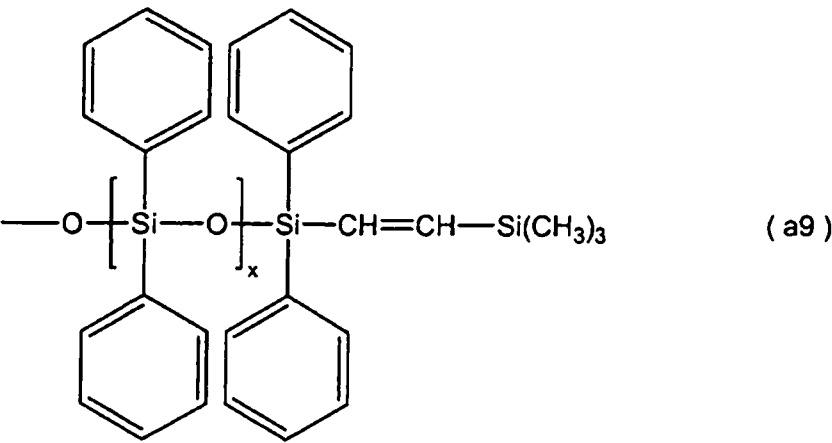


[0042]



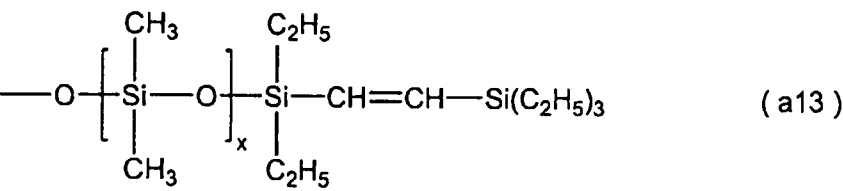
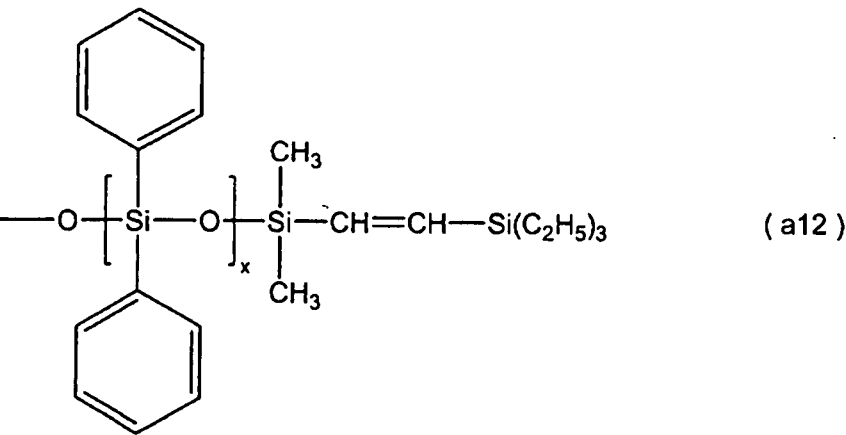
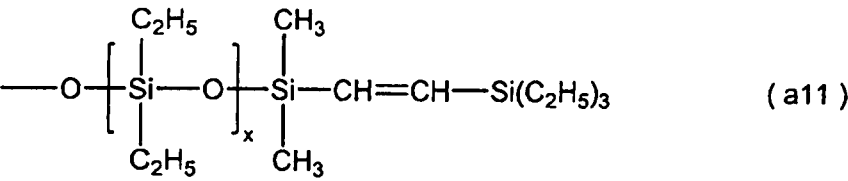
[0043]

[化24]



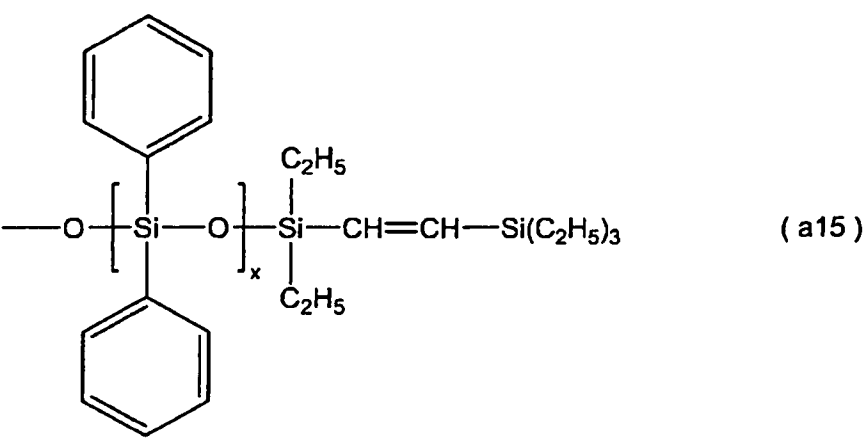
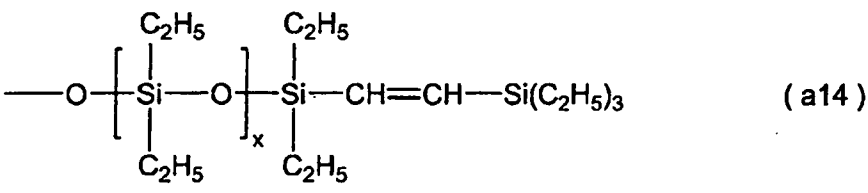
[0044]

[化25]



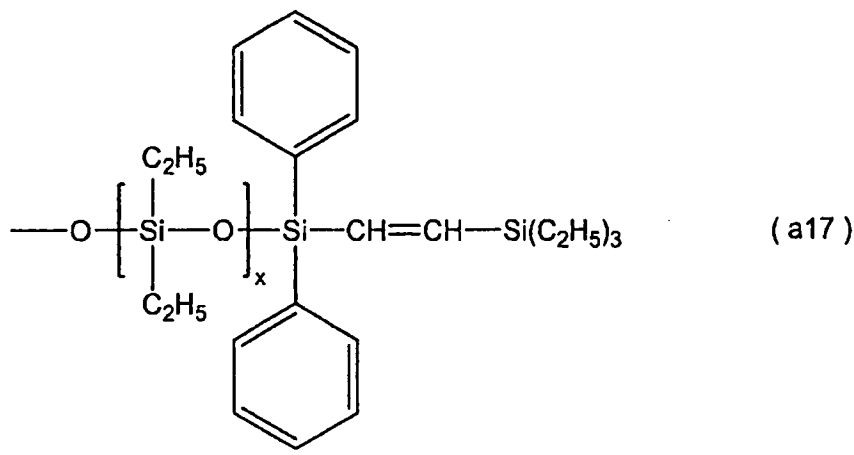
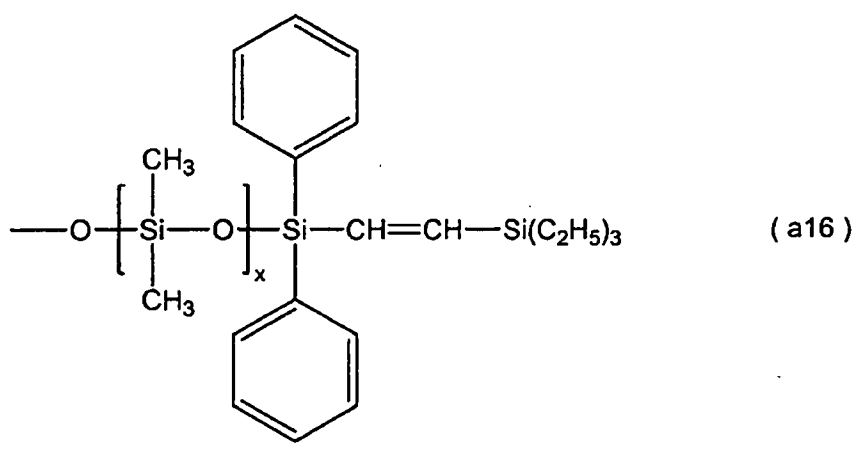
[0045]

[化26]



[0046]

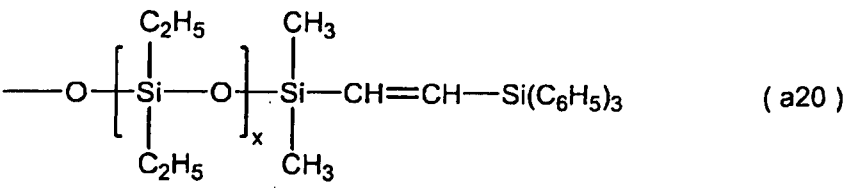
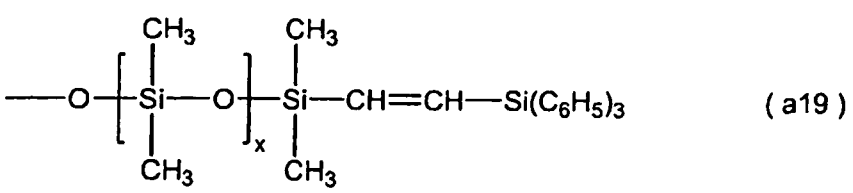
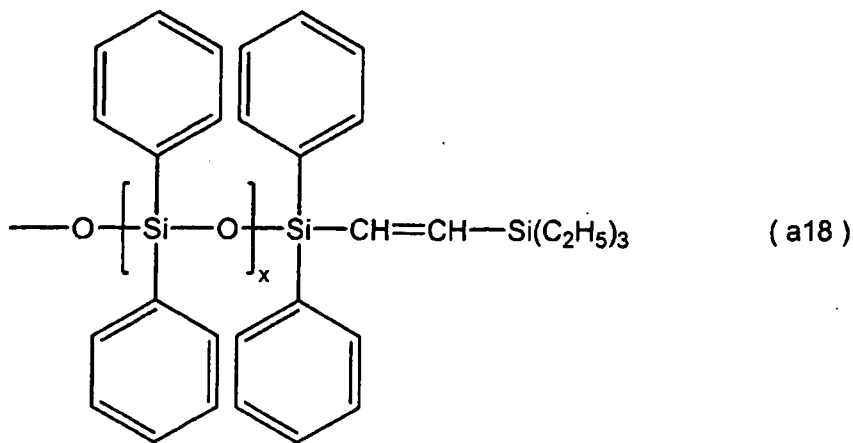
[化27]



[0047]

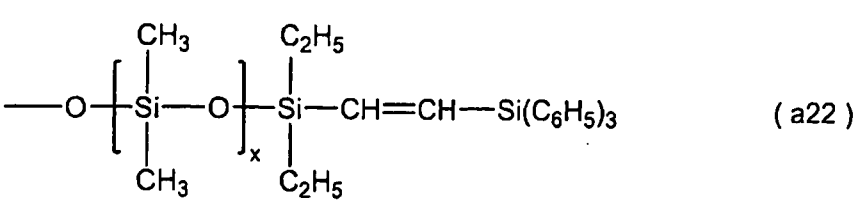
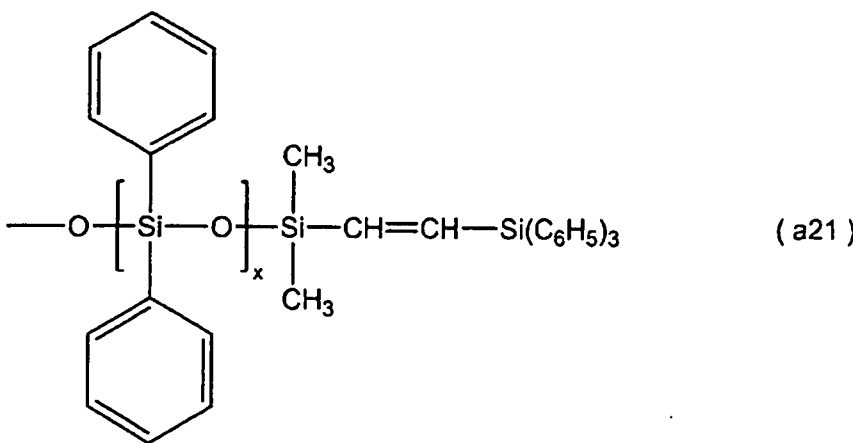


[化28]



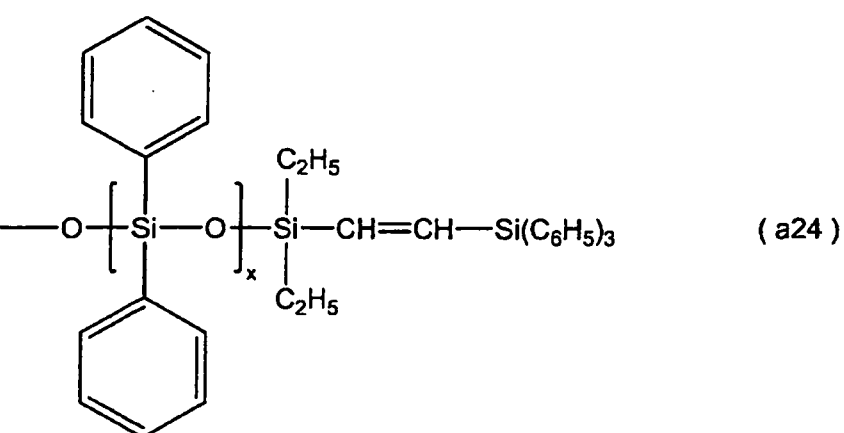
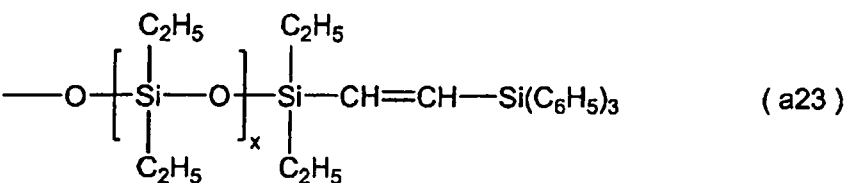
[0048]

[化29]



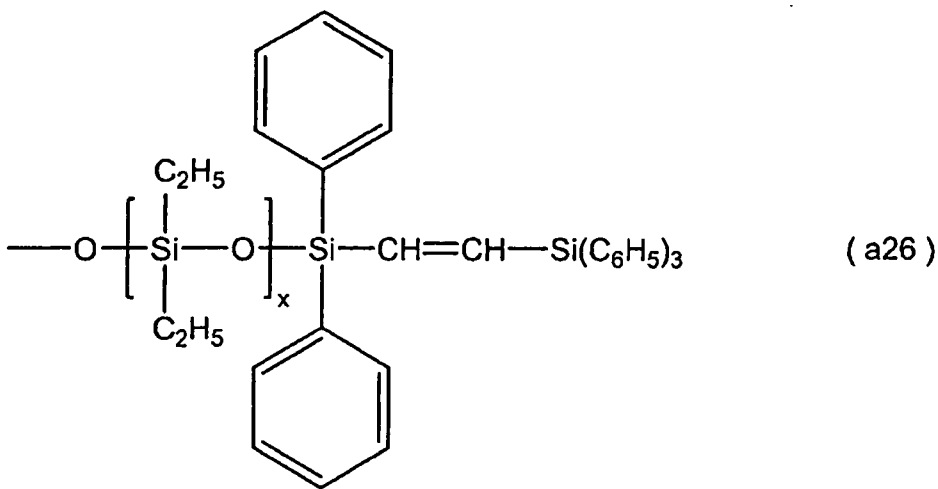
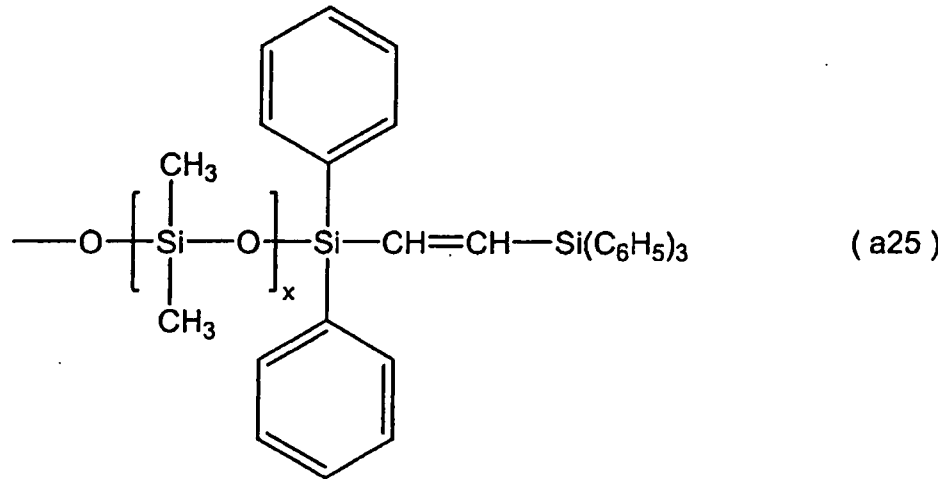
[0049]

[化30]



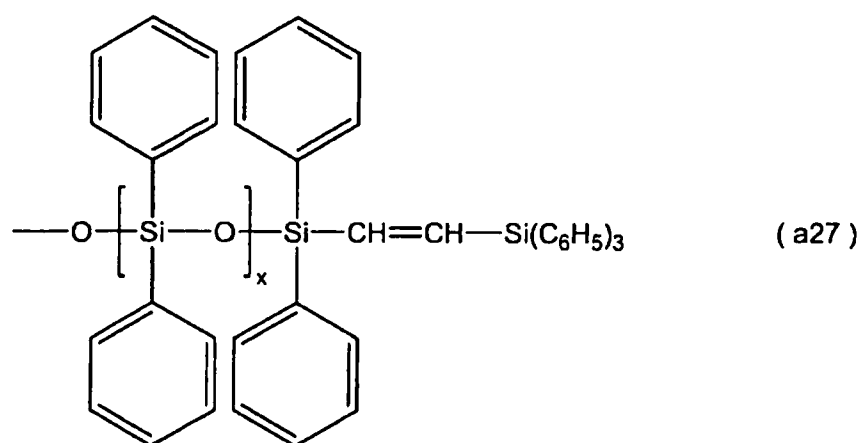
[0050]

[化31]



[0051]

[化32]



(式中，x 係與上述相同)。

[0052] 作為  $R^2$ ，於此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或在上述式(a)所示之基當中， $R^4$  為甲基者，更佳為甲基、乙基、苯基、或在上述式(a)所示之基當中， $R^4$  為甲基者。

[0053] 上述式(1)中之  $R^3$ ，係上述式(a)所示之基。作為式(a)所示之基，具體而言，可舉例與上述  $R^2$  中舉例之式(a)所示之基相同者。作為  $R^3$ ，於此等之中，較佳為在上述式(a)所示之基當中， $R^4$  為甲基者。

[0054] 上述式(1)中之  $R^4$ ，係可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，較佳可列舉可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)，更佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基，特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基。

[0055] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 者。

[0056] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

[0057] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

[0058] 作為  $R^4$ ，於此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基，更佳為甲基、乙基、苯基，特佳為甲基。

[0059] a 為 1~2,000 之整數、較佳為 10~1,800 之整數、更佳為 20~1,500 之整數。a 超過 2,000 時會成為高黏度，操作性變得困難。b 為 0~1,999 之整數、較佳為 0~1,000 之整數、更佳為 0~100 之整數。b 超過 1,999 時會成為高黏度，操作性變得困難。

再者，各重複單位可隨機地鍵結。

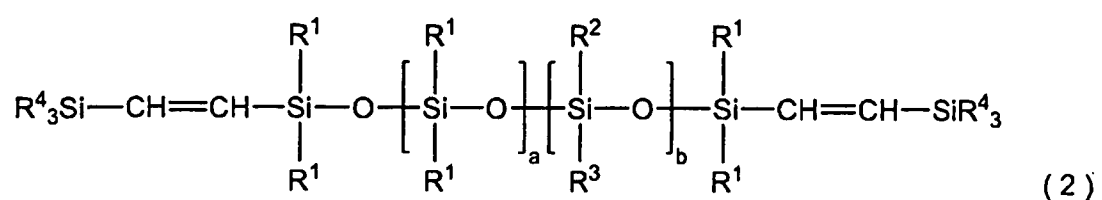


[0060]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物

具有至少 1 個之上述式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀及分支鏈狀之任一者的有機聚矽氧烷化合物，可列舉下述通式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

[化33]



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $a$ 、 $b$  係與上述相同， $a$ 、 $b$  及包含  $\text{R}^2$  或  $\text{R}^3$  之式(a)中之  $x$  的合計為 1~2,000 之整數)。

[0061] 若為如此之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，則應用作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物時，會更加期待於乙烯基上所取代之三有機矽烷基的取代基效果所致之硬化反應速度的控制或組成物的特性提高等。

[0062] 上述式(2)中之  $\text{R}^1$ ，可舉例與上述式(1)之  $\text{R}^1$  相同者，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基。

上述式(2)中之  $\text{R}^2$ ，可舉例與上述式(1)之  $\text{R}^2$  相同者，此等之中較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或在上述式(a)所示之基當中， $\text{R}^4$  為甲基者，更佳為甲基、乙基、苯基、或在上述式(a)所示之基當中， $\text{R}^4$  為甲基者。

[0063] 上述式(2)中之  $R^3$ ，可舉例與上述式(1)之  $R^3$  相同者，此等之中較佳為在上述式(a)所示之基當中， $R^4$  為甲基者。

上述式(2)中之  $R^4$ ，可舉例與上述式(1)之  $R^4$  相同者，此等之中較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基，更佳為甲基、乙基、苯基，特佳為甲基。

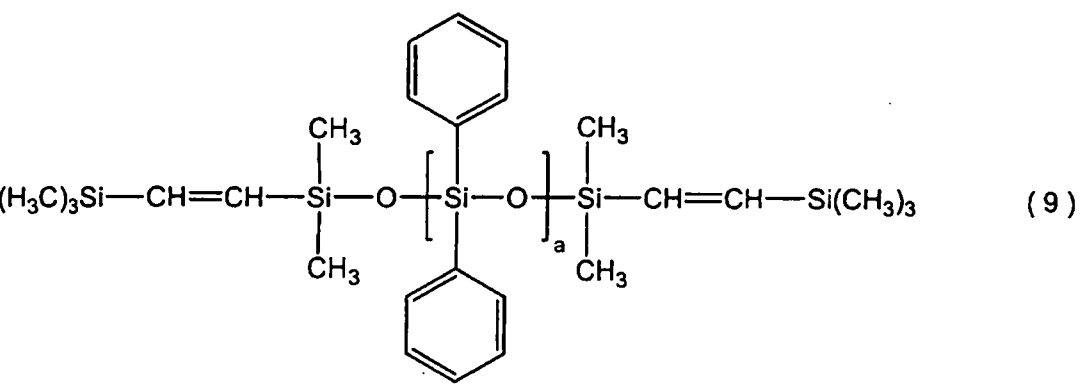
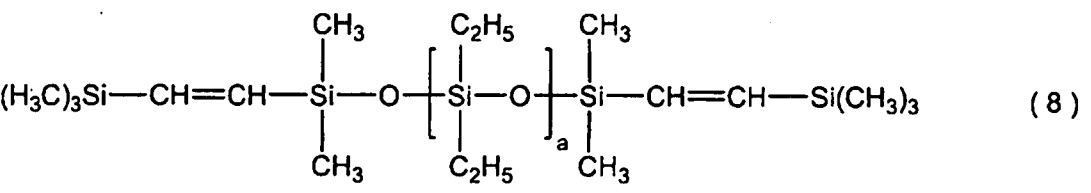
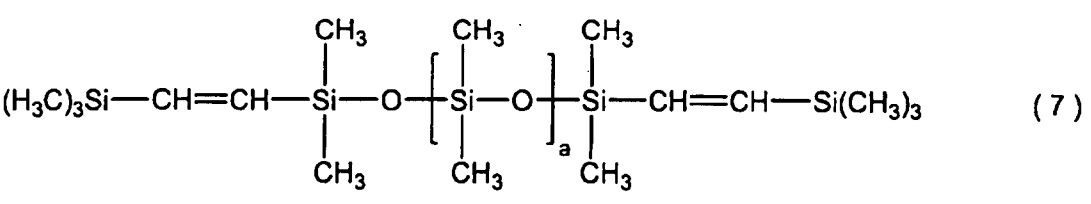
上述式(2)中之 a、b，係與上述式(1)之 a、b 相同。

又，式(2)中，a、b 及包含  $R^2$  或  $R^3$  之式(a)中之 x 的合計為 1~2,000 之整數、較佳為 10~1,800 之整數、更佳為 20~1,500 之整數。a、b 及 x 之合計超過 2,000 時，會成為高黏度，操作性變得困難。

再者，各重複單位可隨機地鍵結。

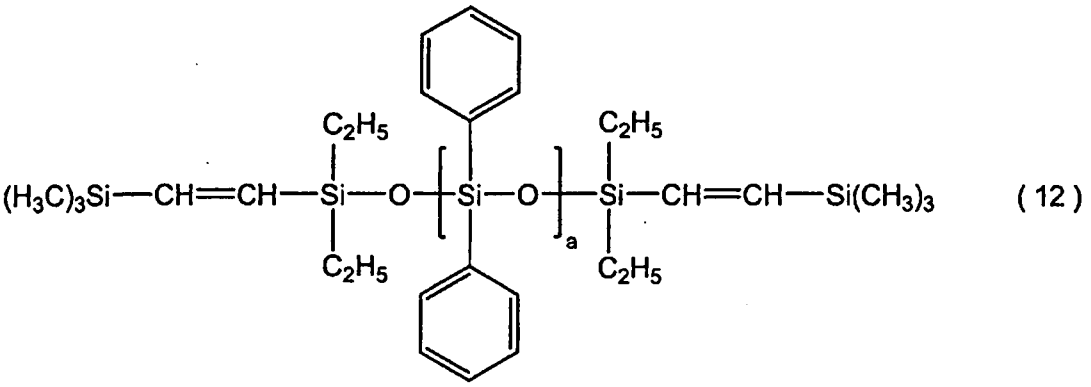
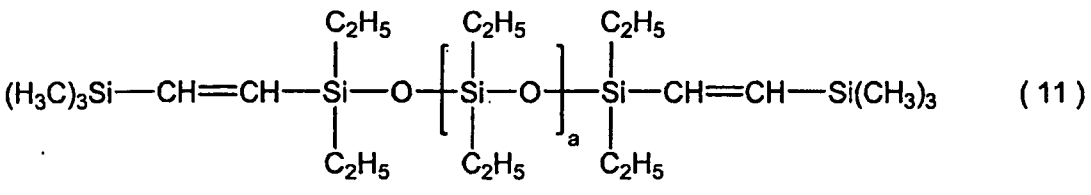
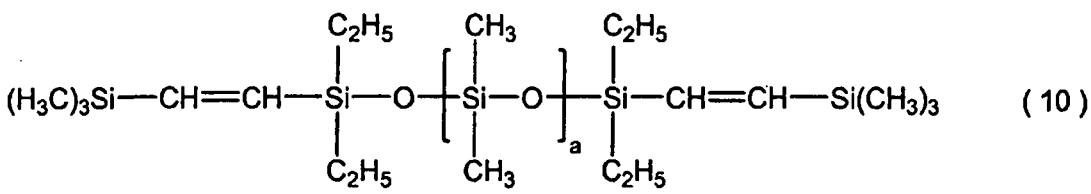
[0064] 式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之具體例子，可列舉以下者。

[化34]



[0065]

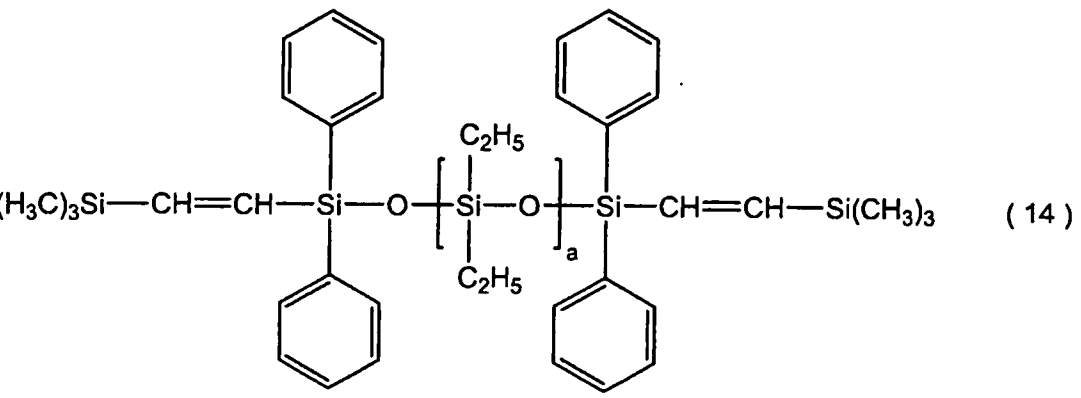
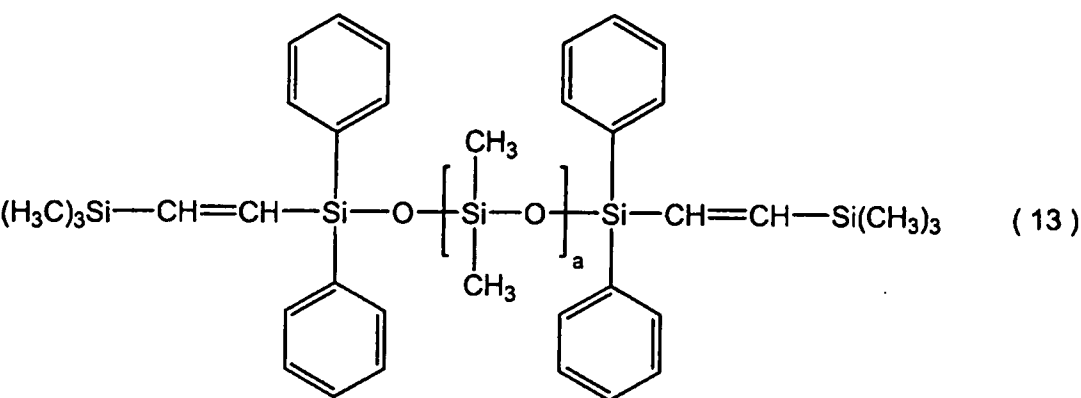
[化35]



[0066]

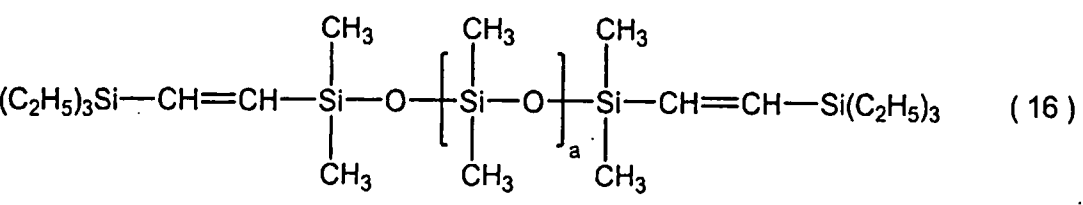
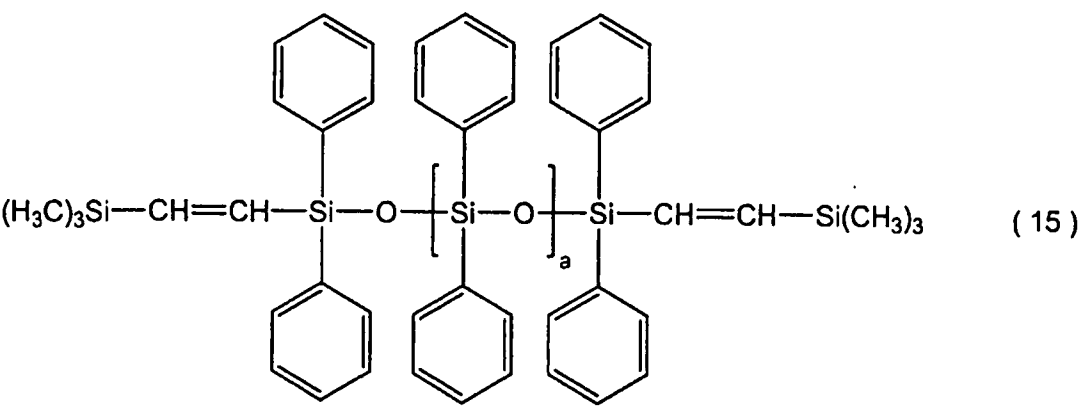


[化36]



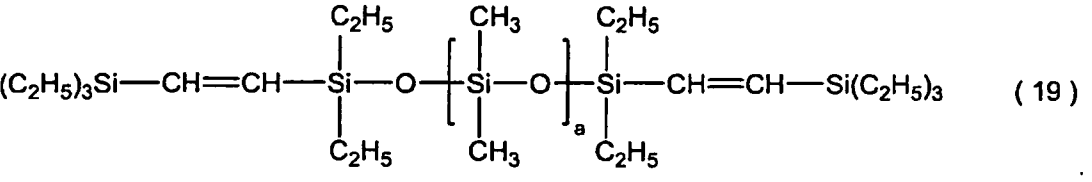
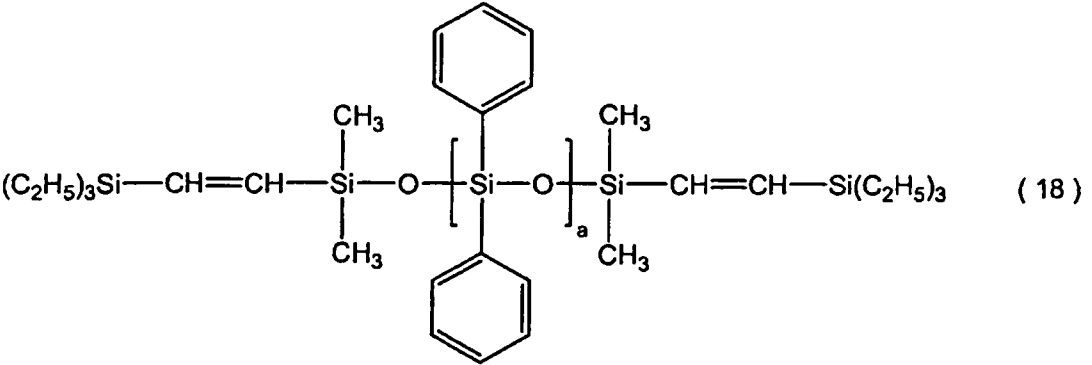
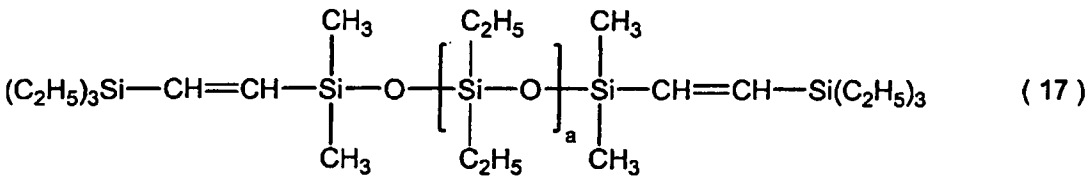
[0067]

[化37]



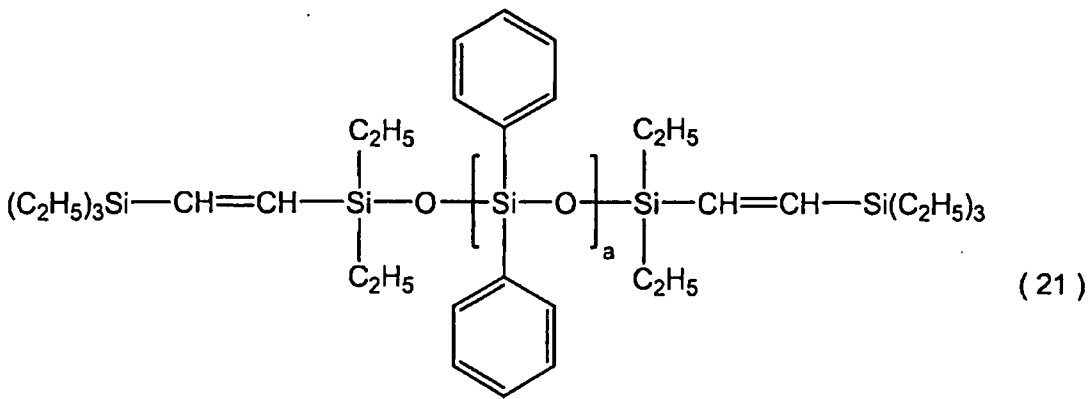
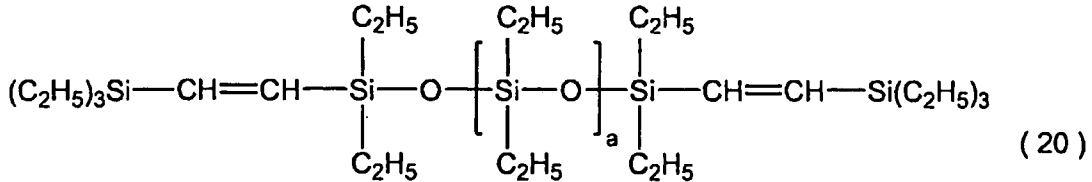
[0068]

[化38]



[0069]

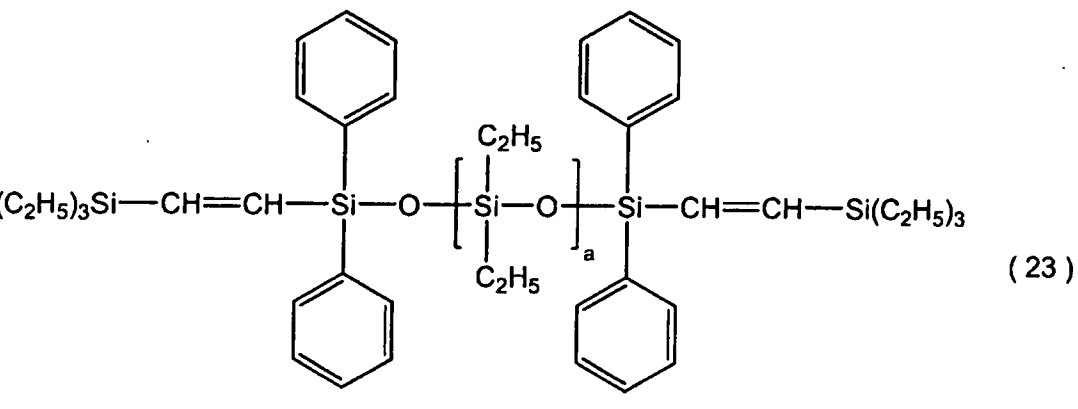
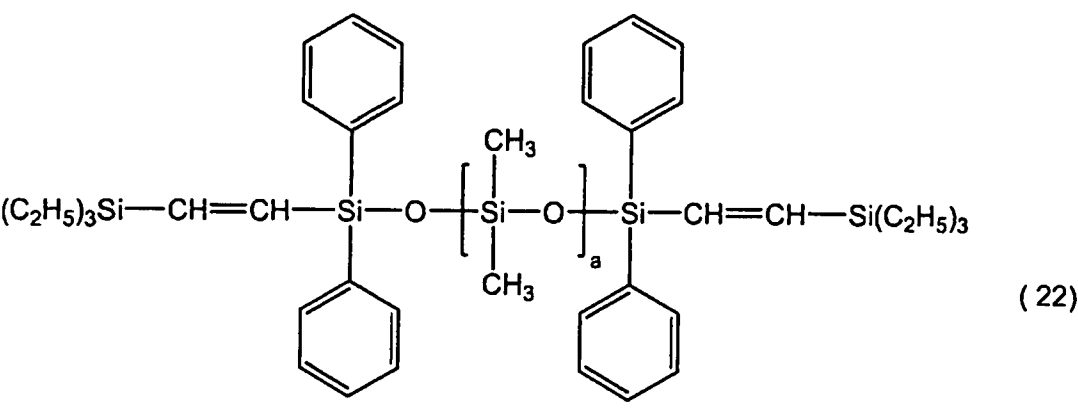
[化39]



[0070]

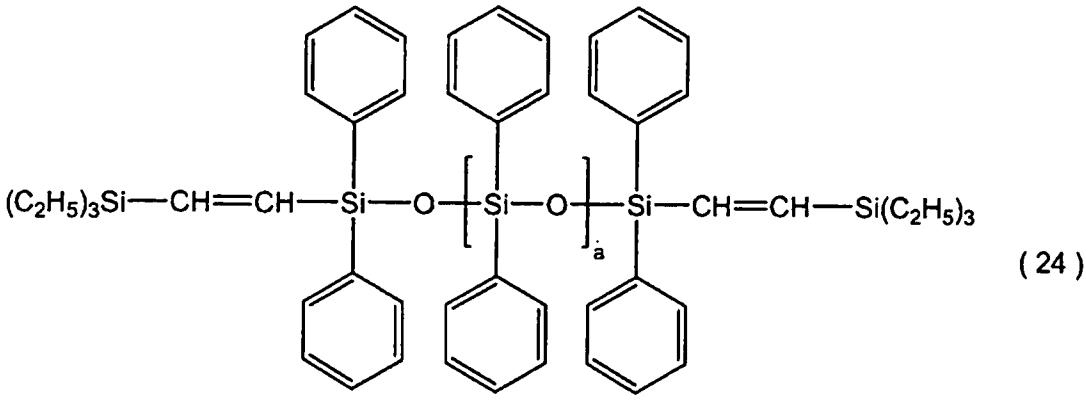


[化40]



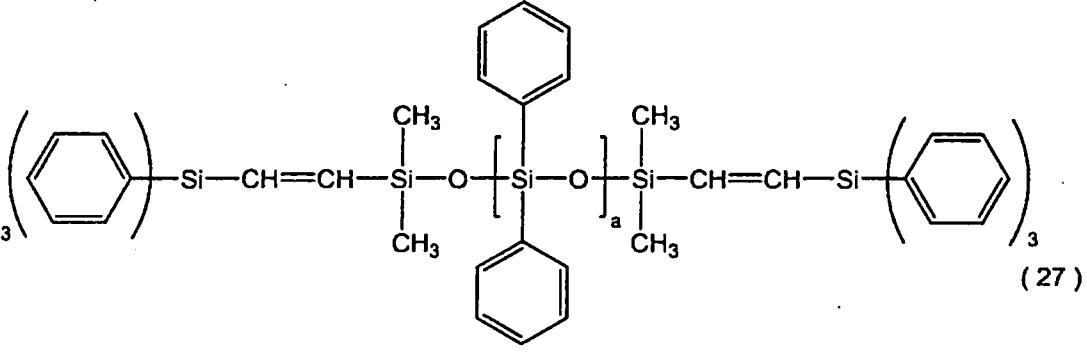
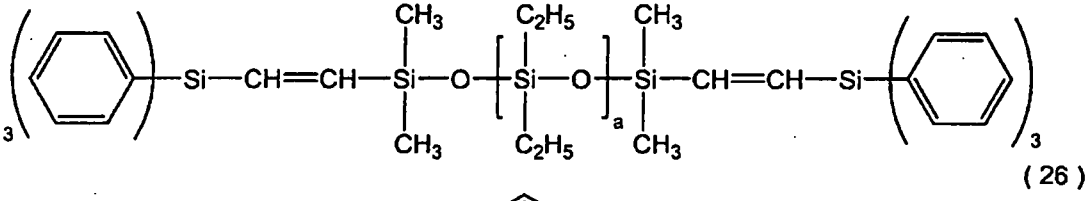
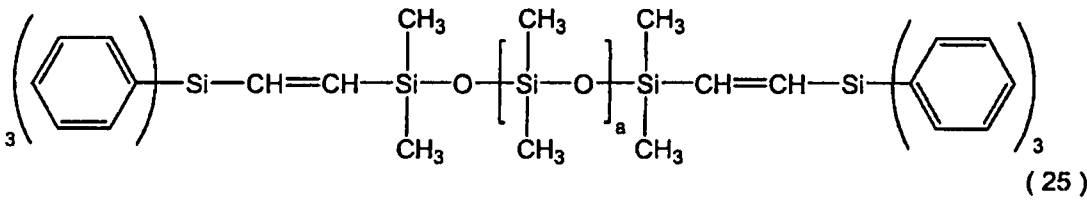
[0071]

[化41]



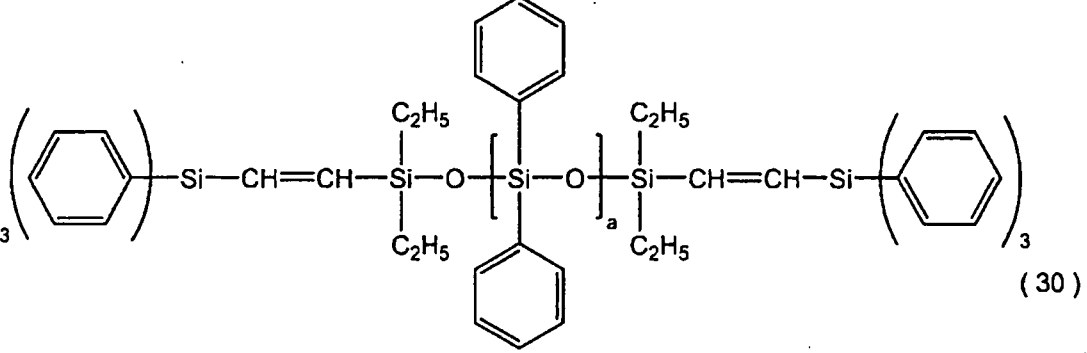
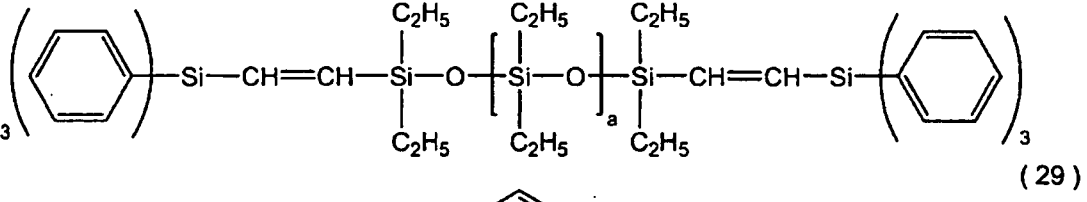
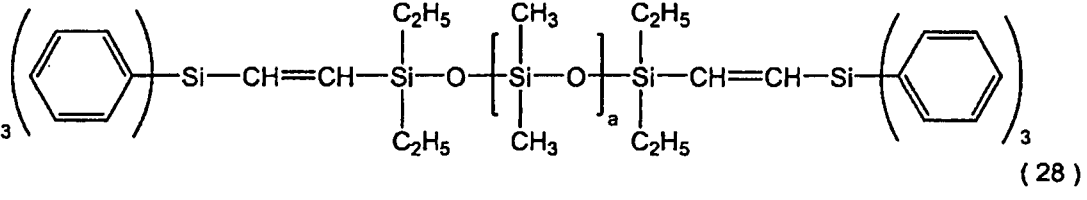
[0072]

[化42]



[0073]

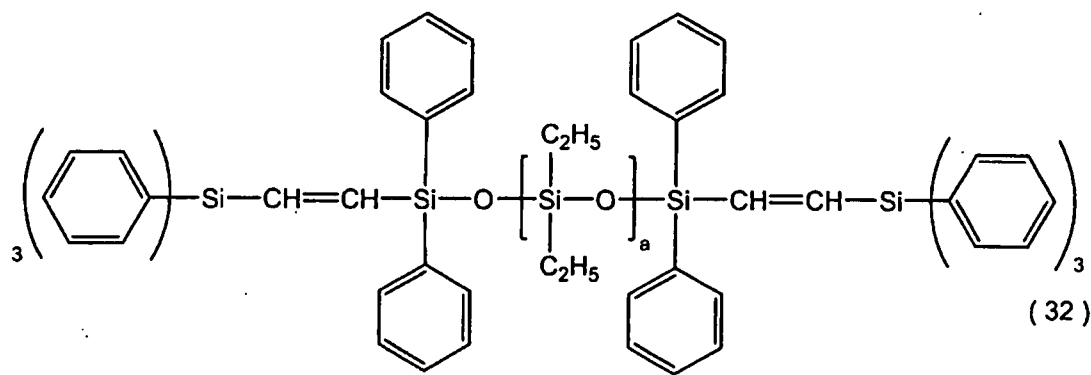
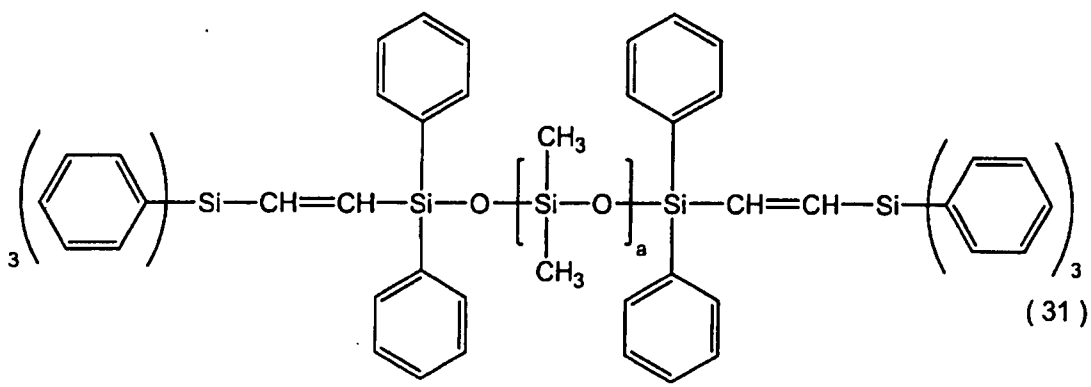
[化43]



[0074]

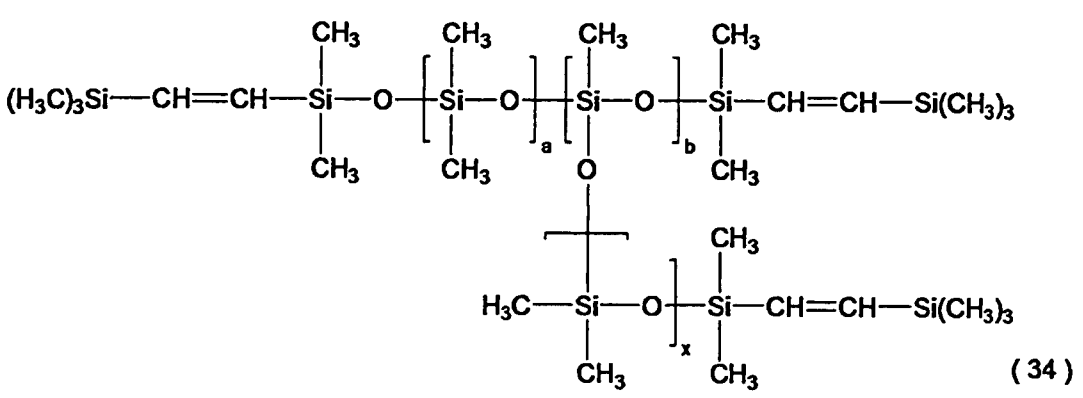
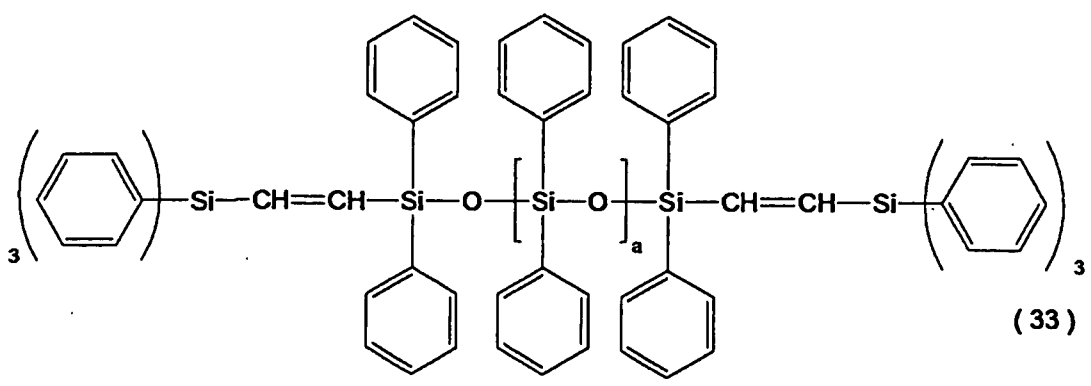


[化44]



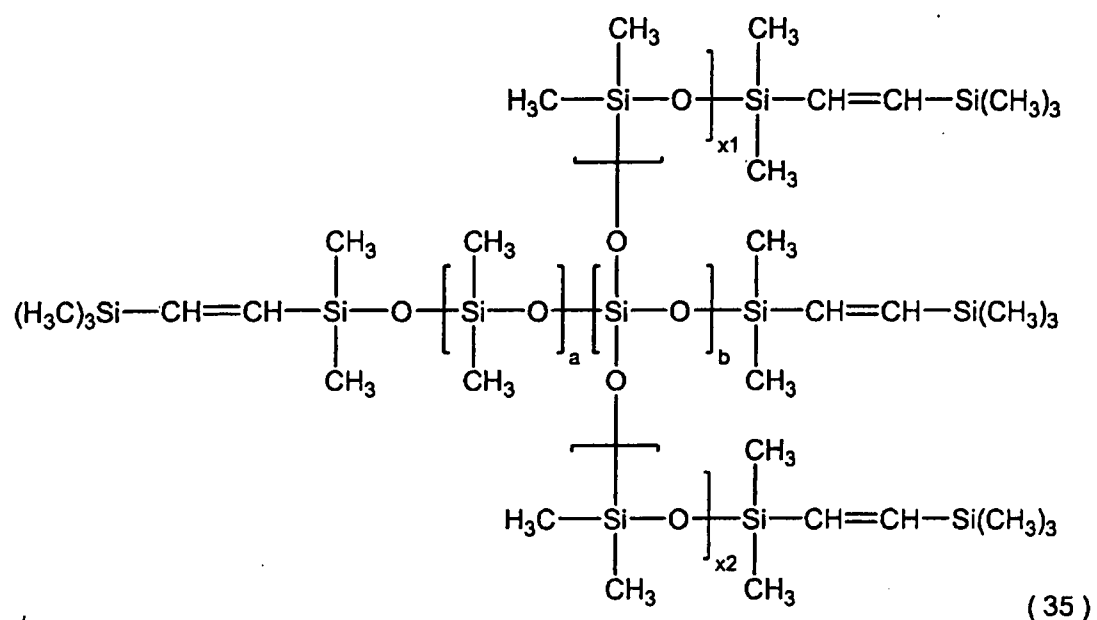
[0075]

[化45]



[0076]

[化46]



(式中，a 表示 1~2,000 之整數，b 表示 0~1,999 之整數，x、x1、x2 表示 0~1,998 之整數，且 a、b、x、x1 及 x2 之合計分別表示 1~2,000 之整數)。

[0077] 又，該含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之黏度並無特殊限定，然於 25℃ 之黏度較佳為 10~1,000,000mPa·s、更佳為 100~100,000mPa·s。再者，本發明中，黏度可藉由旋轉黏度計來測定。

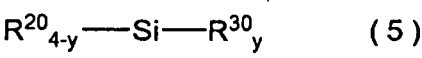
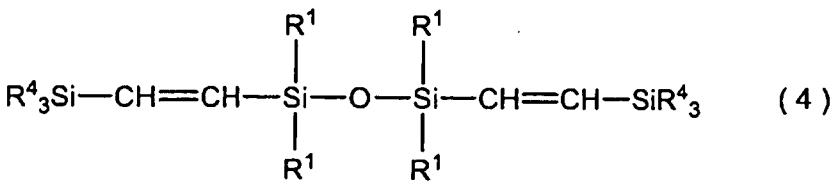
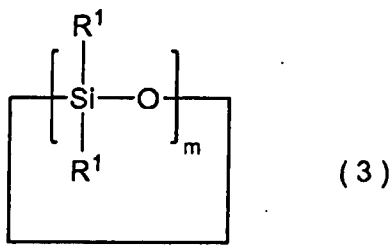
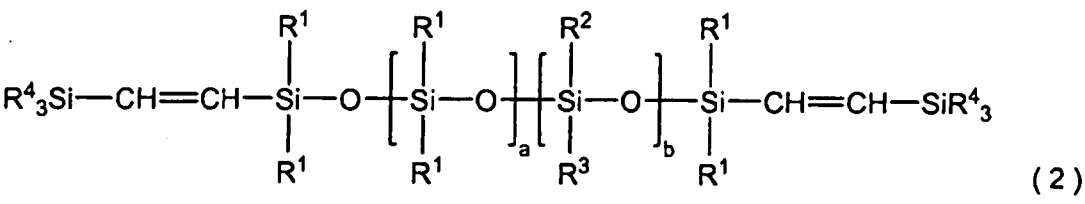
[0078] 本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，例如可藉由下述所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法來配製。

[0079] 含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法

本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物 (2)，係藉由在酸性或鹼性觸媒存在下，使下述通式(3)表

示之化合物、與下述通式(4)表示之化合物或下述通式(5)表示之化合物進行平衡化反應而製造。

[化47]



(式中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 、 $a$ 、 $b$  係與上述相同。 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{30}$  係如後述。 $m$  表示 3~20 之整數， $y$  表示 3 或 4)。

[0080] 依照如此之本發明之製造方法，可製造上述式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，進一步地，藉由使上述式(3)表示之環狀有機矽氧烷化合物、與上述式(4)表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物或上述式(5)表示之有機矽氧烷化合物的莫耳比變化，容易調整聚合度，生產性亦優良。

[0081] 作為本發明之主原料，可列舉上述式(3)表示之環狀有機矽氧烷化合物。

上述式(3)中之  $R^1$ ，可舉例與上述式(1)及(2)之  $R^1$  相同者，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基。

又， $m$  為 3~20 之整數、較佳為 3~15 之整數、更佳為 3~10 之整數。

[0082] 上述式(3)表示之環狀有機矽氧烷化合物之具體例子，可列舉六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十二甲基環六矽氧烷、六乙基環三矽氧烷、八乙基環四矽氧烷、六苯基環三矽氧烷、八苯基環四矽氧烷等。

[0083] 本發明之末端原料，可列舉上述式(4)表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物。

上述式(4)中之  $R^1$ ，可舉例與上述式(1)及(2)之  $R^1$  相同者，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基。

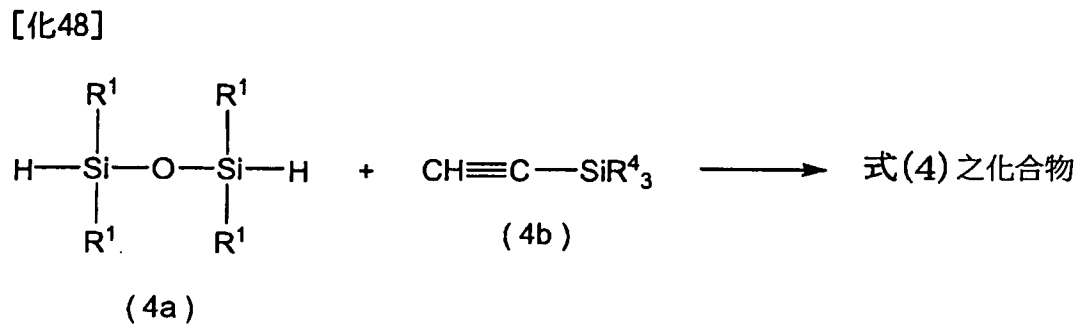
[0084] 上述式(4)中之  $R^4$ ，可舉例與上述式(1)及(2)之  $R^4$  相同者，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基。

[0085] 上述式(4)表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物之具體例子，可列舉 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三乙基矽烷基)乙烯基]-



(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-雙[2-(三乙基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙[2-(三乙基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三苯基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-雙[2-(三苯基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-雙[2-(三苯基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷等。

[0086] 再者，上述式(4)之化合物，可藉由下述式(4a)與式(4b)之氫矽烷化反應來製造。

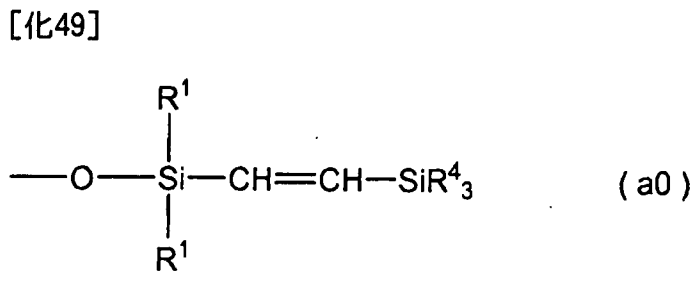


(式中，R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>係與上述相同)。

此時，上述氫矽烷化反應，可藉由一般方法進行。

[0087] 本發明之構成末端及分支鏈之原料，可列舉上述式(5)表示之有機矽氧烷化合物。

上述式(5)中之 R<sup>20</sup> 表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a0)



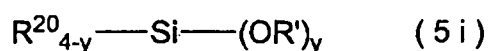
(式中，R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>係與上述相同)。

[0088]  $R^{20}$  之可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，可舉例與上述式(1)及(2)之  $R^2$  相同者，此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或在上述式(a0)所示之基當中， $R^4$  為甲基者，更佳為甲基、乙基、苯基、或在上述式(a0)所示之基當中， $R^4$  為甲基者。

上述式(5)中之  $R^{30}$ ，係上述式(a0)，其中  $R^4$  為甲基者較佳。

該式(5)之化合物，可藉由上述式(4)之化合物與下述式(5i)之化合物的反應而得到。

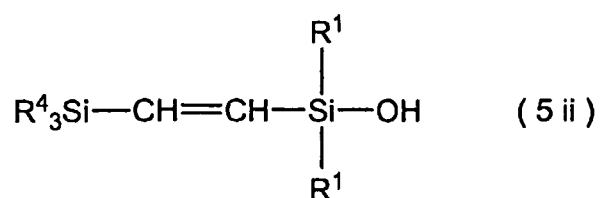
[化50]



(式中， $R^{20}$  係與上述相同。 $y$  為 3 或 4， $R'$  為碳數 1~4 之烷氧基)。

此時，反應係可藉由在甲醇等之醇的存在下，於 0~25℃ 左右之溫度下添加濃硫酸，由式(4)化合物生成下述式(5ii)

[化51]

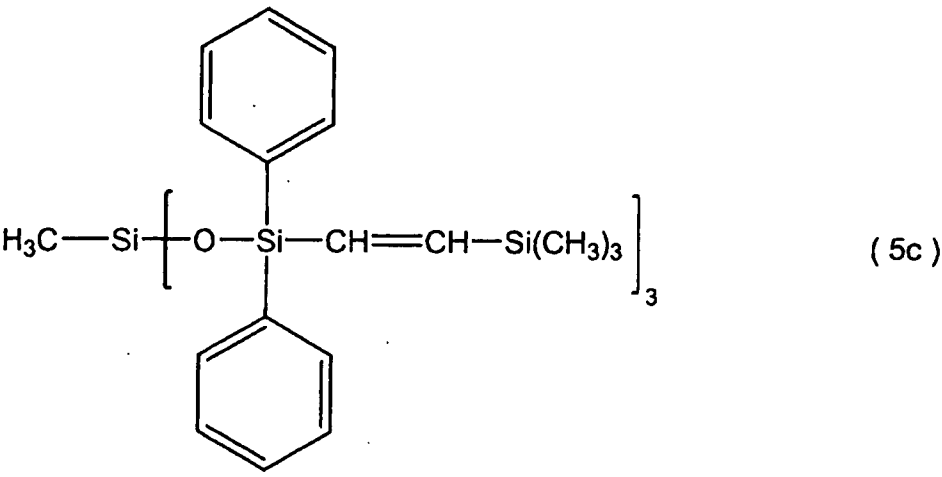
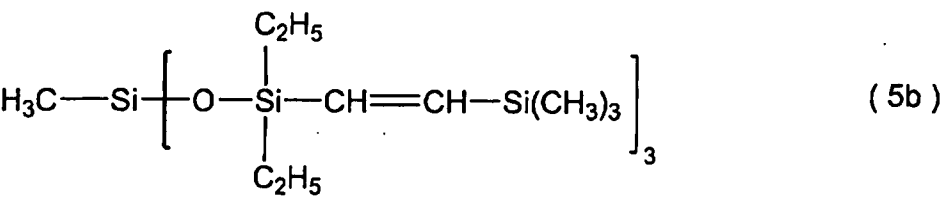
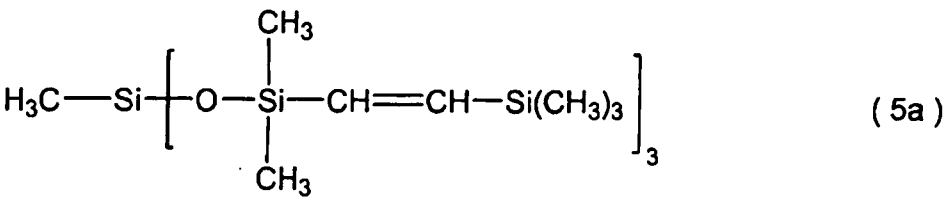


(式中， $R^1$ 、 $R^4$  係與上述相同)

之反應、及式(5i)之烷氧基矽烷的水解反應、伴隨與式(5ii)化合物之脫水、脫醇的縮合反應，來得到式(5)化合物。

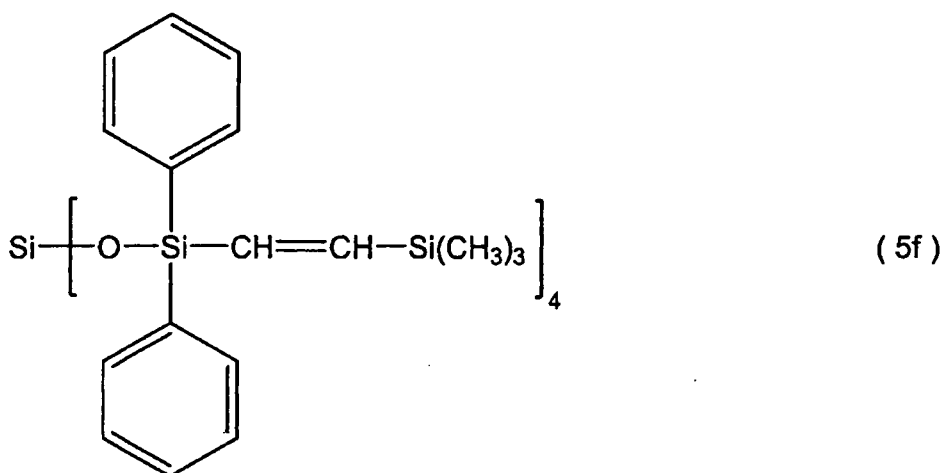
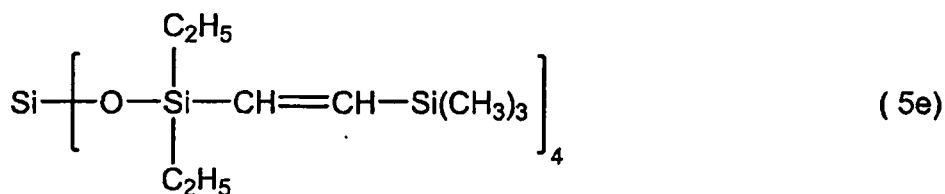
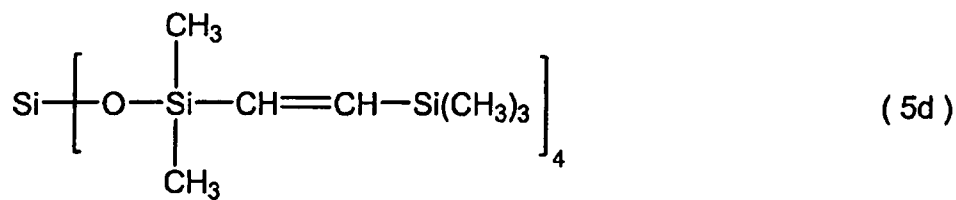
[0089] 上述式(5)表示之有機矽氧烷化合物之具體例子，可列舉下述所示者等。

[化52]



[0090]

[化53]



[0091] 原料之前述式(3)表示之環狀有機矽氧烷化合物、與前述式(4)表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物或前述式(5)表示之有機矽氧烷化合物之使用量(比例)，可依照如上述般設計之式(2)表示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之聚合度，來任意選擇。

[0092] 本發明之製造方法，使用前述式(4)表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物或前述式(5)表示之有機矽氧烷化合物作為末端原料，將其與前述式(3)表示之環狀有機矽氧烷化合物一起，除了使酸性或鹼性觸媒共存以外，係藉由其本身周知之平衡化反應來進行。平衡化反應例如亦可在 10~180℃，不使用溶劑來進行，又，

亦可使用甲苯或二甲苯等之適當溶劑來進行。

[0093] 酸性觸媒可列舉硫酸、或三氟甲磺酸等，鹼性觸媒可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉、矽酸鉀(potassium silicate)、矽酸鈉(sodium silicate)等。藉由使用此等觸媒，可穩定地進行平衡化反應。

[0094] 一般而言，使用硫酸、三氟甲磺酸等之酸性觸媒作為觸媒時，係在比較低溫、例如於 10~150℃、較佳為於 20~100℃ 進行 30 分鐘~12 小時、特別是 1 小時~8 小時平衡化反應，相對於全部原料之有機矽氧烷化合物而言，係以 1,000~100,000ppm、較佳為 10,000~100,000ppm 之質量比例使用酸性觸媒。

[0095] 另一方面，使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、矽酸鉀、矽酸鈉等之鹼性觸媒作為觸媒時，係在比較高溫、例如於 50~180℃、較佳為於 80~160℃ 進行 1 小時~24 小時、特別是 2 小時~12 小時平衡化反應，相對於全部原料之有機矽氧烷化合物而言，以氫氧化物計係以 1~1,000ppm、較佳為 10~500ppm 之質量比例來使用鹼性觸媒。

[0096] 反應結束後，可藉由進行觸媒之中和及過濾，隨後將濾液進行蒸餾等之精製，而得到目標之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

[0097] 依照本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法，作為典型的一例，所生成之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之分子組成為由

$R^1_2SiO_{2/2}$  單位 0.05~99.90 莫耳 %、 $R^2R^3SiO_{2/2}$  單位 0~99.85 莫耳 %、 $R^4_3SiHC=CH(R^1)_2SiO_{1/2}$  單位 0.1~66.67 莫耳 % (式中， $R^1 \sim R^4$  係與上述相同) 構成，以此等矽氧烷單位合計成為 100 莫耳 % 的方式，來選擇前述式 (3) 表示之環狀有機矽氧烷化合物、前述式 (4) 表示之含有末端伸乙烯基之有機二矽氧烷化合物或前述式 (5) 表示之有機矽氧烷化合物之量，藉此可得到具有如此分子組成之前述式 (2) 表示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

[0098] 藉由使用具有如此分子構造之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物作為加成硬化型聚矽氧組成物之基底聚合物，會期待硬化反應速度之控制或組成物之特性提高等。

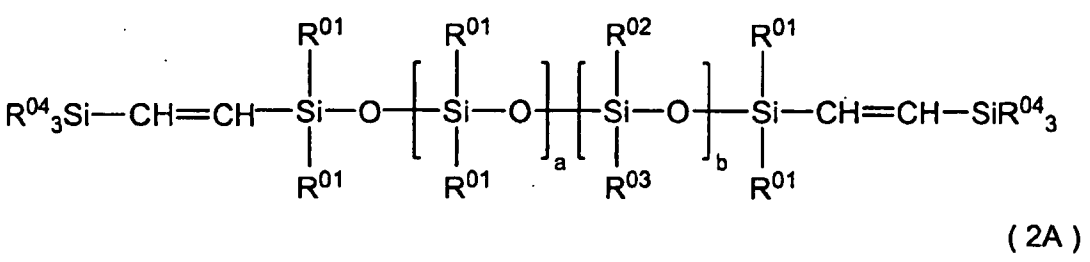
[0099] 又，上述製造方法，就可輕易地製造具有目標聚合度之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物的觀點而言係有用的。

[0100] 本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，可將之使用作為加成硬化型聚矽氧組成物之主材料。

使用了本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物的加成硬化型聚矽氧組成物，係以

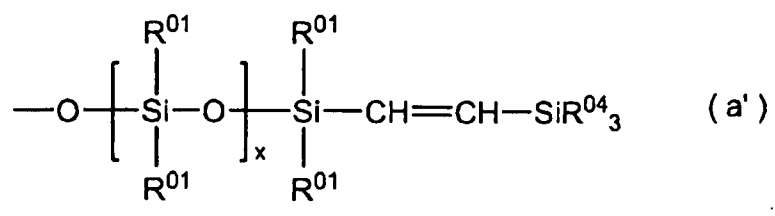
(A) 下述通式 (2A) 所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物：100 質量份

[化54]



[式中， $\text{R}^{\text{O}^1}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{\text{O}^1}$  可相同亦可相異。 $\text{R}^{\text{O}^2}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a')]

[化55]



所示之基，各自之  $\text{R}^{\text{O}^2}$  可相同亦可相異。 $x$  表示 0~1,998 之整數。 $\text{R}^{\text{O}^3}$  表示上述式(a')所示之基，各自之  $\text{R}^{\text{O}^3}$  可相同亦可相異。 $\text{R}^{\text{O}^4}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{\text{O}^4}$  可相同亦可相異。 $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數]；

(B)1 分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子之氫原子(亦即 SiH 基)之有機氫聚矽氧烷化合物：相對於(A)成分中之脂肪族不飽和烴基的個數合計而言，(B)成分中之 SiH 基個數成為 0.5~5 之量；

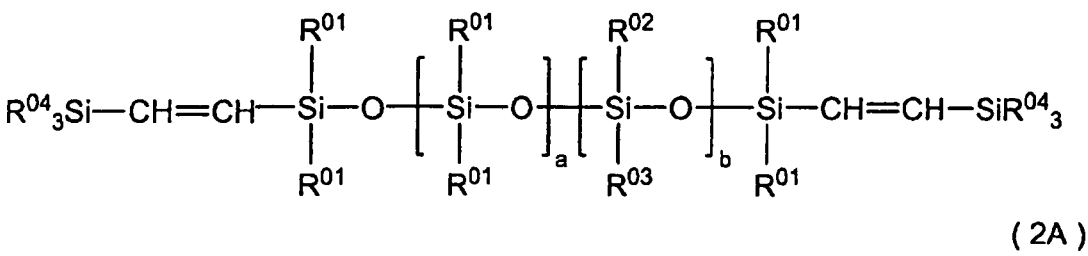
(C)氫矽烷化觸媒：有效量  
為必須成分，較佳為含有

(D)選自由乙炔化合物、氮化合物、有機磷化合物、

肪化合物及有機氯化物所成群組之 1 種以上的控制劑：  
有效量。

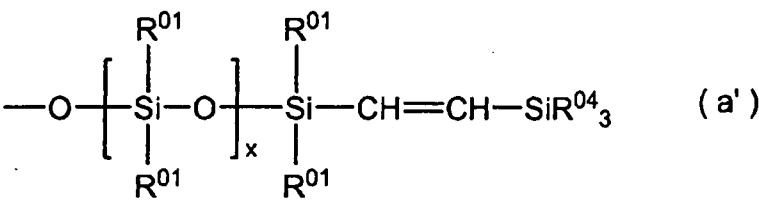
[0101] (A)成分係本組成物之基底聚合物，其係下述  
通式(2A)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物。

[化56]



[式中，R<sup>01</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價  
基，各自之 R<sup>01</sup> 可相同亦可相異。R<sup>02</sup> 表示可具有取代基  
之碳數 1~20 之 1 價基、或下述通式(a')

[化57]



所示之基，各自之 R<sup>02</sup> 可相同亦可相異。x 表示  
0~1,998 之整數。R<sup>03</sup> 表示上述式(a')所示之基，各自之  
R<sup>03</sup> 可相同亦可相異。R<sup>04</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20  
之 1 價基，各自之 R<sup>04</sup> 可相同亦可相異。a 表示 1~2,000  
之整數，b 表示 0~1,999 之整數，且 a、b 及 x 之合計係表  
示 1~2,000 之整數]。

[0102] 該有機聚矽氧烷化合物，其特徵為於末端矽  
原子上具有被三有機矽烷基取代之乙烯基。若為如此之有  
機聚矽氧烷化合物，則應用作為加成硬化型聚矽氧組成物



之基底聚合物時，則因為於乙烯基上所取代之三有機矽烷基之取代基效果，會展現優良的保存性或耐熱性。

[0103] 上述式(2A)中之  $R^{01}$  為可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，較佳可列舉可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)，更佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基、特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基。

[0104] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 者。

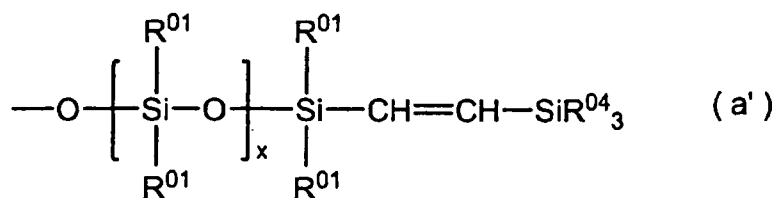
[0105] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

[0106] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

[0107]  $R^{01}$ ，於此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基，更佳為甲基、乙基、苯基，特佳為甲基。

[0108] 上述式(2A)中之  $R^{02}$  為可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a')

[化58]



(式中， $R^{01}$ 、 $R^{04}$  係與上述相同。 $x$  為 0~1,998 之整數、較佳為 0~1,800 之整數、更佳為表示 0~1,500 之整數)

所示之基，較佳可列舉可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)、式(a')所示之基，更佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基、式(a')所示之基，特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、式(a')所示之基。

[0109] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 者。

[0110] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

[0111] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

[0112]  $R^{02}$ ，於此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或在式(a')所示之基當中， $R^{04}$  為甲基者，更佳為甲基、乙基、苯基、或在式(a')所示之基當中， $R^{04}$  為甲基者，特佳為甲基、或在式(a')所示之基當中， $R^{04}$  為甲基者。

[0113] 上述式(2A)中之  $R^{03}$ ，係上述式(a')所示之基。 $R^{03}$ ，於此等之中，較佳為在上述式(a')所示之基當中， $R^{04}$  為甲基者。

[0114] 上述式(2A)中之  $R^{04}$  為可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，較佳可列舉可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基(包含芳香族雜環)，更佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基、可具有取代基之 1 價芳香族烴基，特佳為可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基。

[0115] 可具有取代基之 1 價飽和脂肪族烴基，具體

而言，係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈烷基；異丙基、異丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基等之分支鏈烷基；環戊基、環己基、環庚基等之環烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等之鹵素取代烷基等之碳數 1~20、較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 者。

[0116] 可具有取代基之 1 價不飽和脂肪族烴基，具體而言，係乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等之烯基；乙炔基、2-丙炔基等之炔基等之碳數 2~20、較佳為碳數 2~12、更佳為碳數 2~6 者。

[0117] 可具有取代基之 1 價芳香族烴基，具體而言，係苯基、甲苯基等之芳基；苄基、2-苯基乙基等之芳烷基； $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯基、氯苄基等之鹵素取代芳基等之碳數 6~20、較佳為碳數 6~12、更佳為碳數 6 者。

[0118]  $R^{04}$ ，於此等之中，較佳為甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基，更佳為甲基、乙基、苯基，特佳為甲基。

[0119] 上述式(2A)中、a 為 1~2,000 之整數、較佳為 10~1,800 之整數、更佳為 20~1,500 之整數。a 超過 2,000 時會成為高黏度，操作性變得困難。b 為 0~1,999 之整數、較佳為 0~1,000 之整數、更佳為 0~100 之整數。b 超過 1,999 時會成為高黏度，操作性變得困難。a、b 及包含  $R^{02}$  或  $R^{03}$  之式(a')中之 x 的合計為 1~2,000 之整數、較佳為 10~1,800 之整數、更佳為 20~1,500 之整數。又，a、b

及包含  $R^{02}$  或  $R^{03}$  之式(a')中之  $x$  的合計為 1~2,000 之整數、較佳為 10~1,800 之整數、更佳為 20~1,500 之整數。  
a、b 及  $x$  之合計超過 2,000 時會成為高黏度，操作性變得困難。再者，各重複單位可隨機地鍵結。

[0120] 式(2A)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之具體例子，可列舉例如前述式(7)~(9)者。

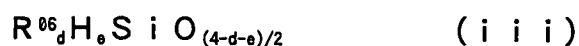
[0121] (B)成分為本組成物之交聯劑，且係 1 分子中具有 2 個以上、較佳為 3 個以上、特別是 3~100 個、更特別是 3~20 個之鍵結於矽原子之氫原子(亦即 SiH 基)的有機氫聚矽氧烷。該有機氫聚矽氧烷，只要係分子中之 SiH 基與上述(A)成分可在後述之鉑族金屬觸媒的存在下進行加成反應，而形成交聯構造者即可。該有機氫聚矽氧烷，只要係具有上述性質者，其分子構造並無特殊限定，可列舉直鏈狀、分支鏈狀、環狀、具有一部分分支或環狀構造的直鏈狀等。較佳為直鏈狀、環狀。

[0122] 該有機氫聚矽氧烷，係具有 25℃ 之動黏度 1.0~1,000mm<sup>2</sup>/s、較佳為 10~100mm<sup>2</sup>/s 者為佳。該動黏度未達上述下限值時，組成物之物理特性會有降低之情況，超過上述上限值時，組成物之伸展性會有變得缺乏的情況。本發明中，動黏度係藉由烏伯羅德(Ubbelohde)型奧士華黏度計所測定之於 25℃ 的值。

[0123] 鍵結於該有機氫聚矽氧烷之矽原子的有機基，可列舉脂肪族不飽和烴基以外之 1 價烴基。特別是碳數 1~20、較佳為 1~12 之非取代或取代的 1 價烴基。可列

舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、十二基等之烷基；苯基等之芳基；2-苯基乙基、2-苯基丙基等之芳烷基；此等之氫原子的一部分或全部被氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等；及 2-環氧丙氧基乙基、3-環氧丙氧基丙基、4-環氧丙氧基丁基等之含有環氧基環之有機基（環氧丙基或環氧丙氧基取代之烷基）。該有機氫聚矽氧烷可 1 種單獨亦可混合 2 種以上使用。

[0124] 上述有機氫聚矽氧烷，例如係以下述平均組成式(iii)表示。



式中， $R^{06}$  係互相獨立地為脂肪族不飽和烴基以外的碳數 1~20、較佳為 1~12 之非取代或取代之 1 價烴基，可列舉上述之有機基。 $d$  為 0.7~2.1、較佳為 0.8~2.05 之正數， $e$  為 0.001~1.0、較佳為 0.005~1.0 之正數，且  $d+e$  為 0.8~3.0、較佳為滿足 1.0~2.5 之數。該有機氫聚矽氧烷之重量平均分子量（以凝膠滲透層析所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量），較佳為 100~30,000、更佳為 500~10,000。該有機氫聚矽氧烷之構造並無特殊限制，可為直鏈狀、分支鏈狀、環狀、具有一部分分支或環狀構造之直鏈狀。

[0125] (B)有機氫聚矽氧烷之量，相對於(A)成分中之脂肪族不飽和烴基之個數合計而言，較佳係使(B)成分中之 SiH 基個數成為 0.5~5、較佳為 0.8~3 之量；更佳為

1~2 之量。(B)成分之量未達上述下限值時，會有加成反應未充分進行，交聯變得不充分之虞。又，超過上述上限值時，會有交聯構造變得不均勻、或組成物之保存性顯著惡化之虞。

[0126] (C)成分為氫矽烷化觸媒，發揮用以促進上述加成反應之功能。氫矽烷化觸媒，可使用加成反應所用之以往周知者。可列舉例如鉑系、鈀系、銨系之觸媒，其中尤以比較容易獲得的鉑或鉑化合物較佳。可列舉例如鉑之單質、鉑黑、氯化鉑酸、鉑-烯烴錯合物、鉑-醇錯合物、鉑配位化合物等。氫矽烷化觸媒可 1 種單獨亦可組合 2 種以上使用。

(C)成分之摻含量只要係作為觸媒之有效量、亦即用以促進加成反應而使本發明之組成物硬化所必須的有效量即可。特別地，相對於(A)成分而言，以換算為鉑族金屬原子之質量基準計，為 0.1~500ppm、更佳為 1~200ppm。觸媒之量小於上述下限值時，會有無法得到作為觸媒的效果之虞。又，超過上述上限值，亦不會增大觸媒效果，為不經濟，故不佳。

[0127] (D)成分為控制劑，其發揮用以抑制於室溫之氫矽烷化反應進行，延長儲架期限(shelf life)、可使用期限(pot life)之功能。該控制劑可使用加成硬化型聚矽氧組成物所使用之以往周知的控制劑。可列舉例如乙炔醇類(例如 1-乙炔基-1-環己醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇)等之乙炔化合物；三丁基胺、四甲基乙二胺、苯并三唑等之各

種氮化合物；三苯基膦等之有機磷化合物；脞化合物、有機氮化合物等。

[0128] (D)成分之量，相對於(A)成分 100 質量份而言，係 0.05~0.6 質量份、較佳為 0.1~0.5 質量份。控制劑之量未達上述下限值時，會有無法得到所期望之充分的儲架期限、可使用期限之虞，又，超過上述上限值時，會有聚矽氧組成物之硬化性降低之虞。為了使對聚矽氧組成物之分散性變佳，控制劑亦能夠以甲苯等稀釋來使用。

[0129] 本發明之聚矽氧組成物，可進一步含有(E)成分之選自由金屬、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、碳之同素異形體所成群組之至少 1 種無機填充劑。

[0130] (E)成分之無機填充劑，係用以對本發明之組成物賦予熱傳導性或耐熱性、補強性或導電性等之各種特性者，較佳為由選自由金屬、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、碳之同素異形體所成群組之至少 1 種材料所成者，可列舉例如鋁、銀、銅、金屬矽、氧化鋁、氧化鋅、氧化鎂、二氧化矽、氧化鈾、氧化鐵、氫氧化鋁、氫氧化鈾、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、金剛石、石墨、碳奈米管、石墨烯等，為了對組成物賦予熱傳導性，較佳為使用鋁、氧化鋁、氧化鋅、氮化硼，為了賦予耐熱性，較佳為使用氧化鈾、氫氧化鈾、氧化鐵，為了賦予補強性，較佳為使用二氧化矽，為了賦予導電性，較佳為使用銀、銅。

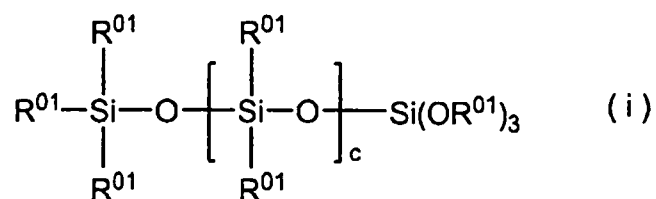
[0131] 無機填充劑之平均粒徑大於  $100\mu\text{m}$  時，會有所得組成物變得不均勻之虞，因此係  $100\mu\text{m}$  以下之範圍、較佳為  $40\mu\text{m}$  以下之範圍為佳。再者，平均粒徑可作為例如以雷射光繞射法測定粒度分布時的質量平均值(或中位直徑)來求出。

又，無機填充劑之形狀，係球狀、不定形狀、針狀、板狀等，並無特殊限定。

[0132] 此等(E)成分之摻含量，相對於(A)成分 100 質量份而言，多於 2,000 質量份時，可能變得高黏度，使操作性產生困難，又，亦有不會成為均勻組成物的情況，因此係 2,000 質量份以下之範圍、較佳為 1,500 質量份以下之範圍為佳。再者，摻合時，係 0.1 質量份以上、特別以 1.0 質量份以上為佳。

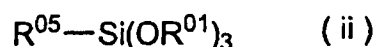
[0133] 本發明之聚矽氧組成物，可進一步含有下述通式(i)所示之(F)成分之水解性有機聚矽氧烷化合物、及下述通式(ii)所示之(G)成分之水解性有機矽烷化合物之任一者或兩者。

[化59]



[式中， $\text{R}^{01}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{01}$  可相同亦可相異。 $c$  表示 5~100 之整數]。

[化60]



[式中， $R^{01}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $R^{01}$  可相同亦可相異。 $R^{05}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基]。

[0134] (F)成分之水解性有機聚矽氧烷化合物及(G)成分之水解性有機矽烷化合物，係使用於處理無機填充劑之表面者，但不僅輔助填充劑之高填充化，藉由覆蓋填充劑表面，使填充劑彼此的凝集不易發生，於高溫下亦會持續該效果，因此具有提高本發明之聚矽氧組成物之耐熱性的作用。

[0135] 上述式(i)及(ii)中之  $R^{01}$ ，可舉例與上述之  $R^{01}$  為相同者，此等之中尤以甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基較佳，更佳為甲基、乙基、苯基，特佳為甲基。

[0136] 上述式(ii)中之  $R^{05}$ ，可舉例與上述之  $R^{01}$  為相同者，此等之中尤以碳數 4~20 之無取代之直鏈 1 價飽和脂肪族烴基較佳，更佳為碳數 6~14 之無取代之直鏈 1 價飽和脂肪族烴基，特佳為碳數 6~12 之無取代之直鏈 1 價飽和脂肪族烴基。

[0137] 摻合(F)成分之水解性有機聚矽氧烷化合物時的添加量，在聚矽氧組成物中，太多時會有容易發生油滲出、或不充分進行硬化反應的情況，因此相對於(A)成分 100 質量份而言，較佳為 1~200 質量份、特佳為 5~100 質量份。

[0138] 又，摻合(G)成分之水解性有機矽烷化合物時的添加量，在聚矽氧組成物中，太多時會有容易發生油滲出、招致孔隙產生的情況，因此相對於(A)成分 100 質量份而言，較佳為 0.01~10 質量份、特佳為 0.1~8 質量份。

[0139] 本發明之聚矽氧組成物，為了調整組成物之彈性率或黏度，亦可含有甲基聚矽氧烷等之不具反應性的有機(聚)矽氧烷。進一步地，為了防止聚矽氧組成物之劣化，亦可依需要含有 2,6-二-t-丁基-4-甲基酚等之以往周知的抗氧化劑。進一步地，可依需要摻合接著助劑、染料、顏料、難燃劑、抗沈降劑或搖變性提高劑等。

[0140] 接著說明本發明中之聚矽氧組成物之製造方法，但不限定於此等。

欲製造本發明之聚矽氧組成物，可採用將(A)~(C)成分、及依需要之(D)、(E)、(F)、(G)成分、其他成分，以 Awatori 練太郎(Thinky(股)之註冊商標)、Tri-mix、Twin-mix、行星式混合器(均為井上製作所(股)製混合機之註冊商標)、UltraMixer(Mizuho 工業(股)製混合機之註冊商標)、Hivis Disper Mix(特殊機化工業(股)製混合機之註冊商標)等之混合機、或使用了藥刀等之手工混合來混合的方法。

[0141] 本發明之聚矽氧組成物，與以往之一的聚矽氧組成物同樣地，可適合使用於廣泛的用途，特別是對要求良好的保存性或耐熱性之用途係為有效。將本發明之聚矽氧組成物予以加熱硬化時的硬化條件，並無特殊限制，通常於 80~200℃、較佳為於 90~180℃、特佳為於

100~170℃，10 分~24 小時、較佳為 30 分~12 小時、特佳為 1~6 小時。

[實施例]

[0142] 以下顯示合成例、實施例及比較例，以具體說明本發明，但本發明不限制於下述實施例。再者，關於合成例及實施例中得到之化合物，係使用下述裝置來進行黏度與平均分子量之測定、及構造解析。

[0143]

[黏度]

使用東機產業 TVB10 型黏度計於 25℃ 測定。

[0144]

[平均分子量]

使用東曹 高速 GPC 裝置 HLC-8220GPC 來測定。

(溶出溶劑：甲苯、流量：0.3ml/min、管柱烘箱溫度：40℃、管柱：TSKgel superH2000、TSKgel superH3000、TSKgel superH4000、TSKgel superH5000、檢測器：RI)

[0145]

[構造解析]

使用 BRUKER 核磁共振裝置 AVANCEIII HD NanoBay 400MHz 及 PerkinElmer 傅立葉轉換紅外分光分析裝置 Spectrum One 來進行化合物之構造解析。

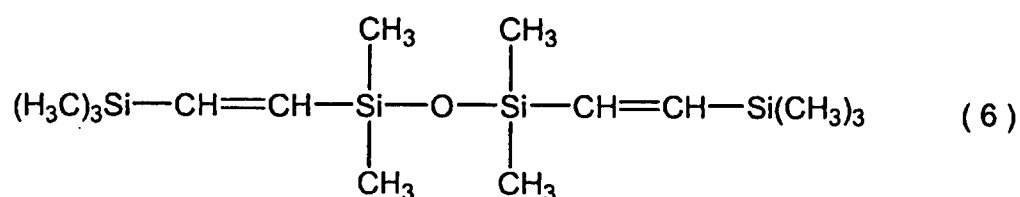
[0146]

## [合成例 1]

1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷之配製

首先，準備作為本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之末端原料的下述式(6)表示之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷。

[化61]



[0147] 於具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計及滴液漏斗之 500mL 四口燒瓶中，添加乙炔基三甲基矽烷 61.4g(0.62mol)、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之 50 質量%甲苯溶液 0.1g，一邊攪拌同時將溫度提高至 75℃。接著，一邊攪拌同時滴下 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 34.2g(0.25mol)時，反應溫度上昇至 80~85℃。保持反應系 5 小時後，藉由進行減壓蒸餾，以無色透明之餾分的形式，得到目標之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 55.3g(產率 67%)。所得之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜及 FT-IR 光譜，分別示於圖 1 及圖 2。

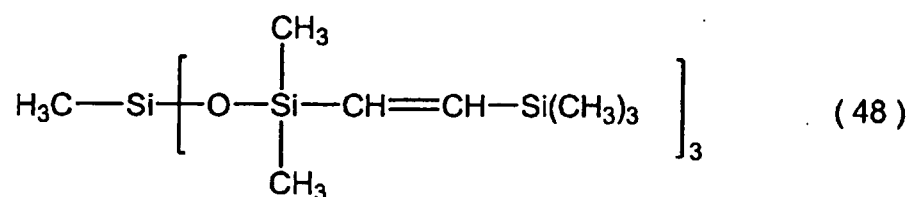
[0148]

## [合成例 2]

分支末端原料之配製(1)

準備作為本發明之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之分支末端原料的下述式(48)表示之化合物。

[化62]



[0149] 於具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計及滴液漏斗之 500mL 四口燒瓶中，添加上述式(6)表示之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 33.0g(100mmol)、甲基三甲氧基矽烷 4.5g(33.1mmol)、甲醇 2.1g，一邊攪拌，同時冷卻至 10℃ 以下。接著，一邊將系內保持於 10℃ 以下，同時一邊攪拌同時滴下濃硫酸 0.65g(6.63mmol)。進一步地，一邊將系內保持於 10℃ 以下，同時滴下水 1.1g(61.1mmol)與甲醇 1.1g 之混合溶液。將系統昇溫至 25℃ 後，保持反應系 1 小時後，進一步一邊將系內保持於 25℃ 以下，同時滴下水 2.4g(133mmol)，保持反應系 3 小時。之後進行廢酸分離，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。接著藉由進行減壓蒸餾，以無色透明之餾分的形式，得到目標之上述式(48)表示之分支末端原料 11.2g(產率 60%)。

[0150]

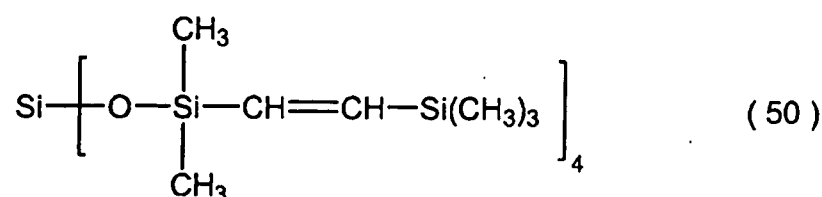
[合成例 3]

分支末端原料之配製(2)

進一步，準備作為本發明之含有末端伸乙烯基之有機

聚矽氧烷化合物之分支末端原料的下述式(50)表示之化合物。

[化63]



[0151] 於具備攪拌機、回流冷卻管、溫度計及滴液漏斗之 500mL 四口燒瓶中，添加上述式(6)表示之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 33.0g(100mmol)、四甲氧基矽烷 3.8g(25.0mmol)、甲醇 2.1g，一邊攪拌，同時冷卻至 10℃ 以下。接著，一邊攪拌同時一邊將系內保持於 10℃ 以下，同時滴下濃硫酸 0.65g(6.63mmol)。進一步地，一邊將系內保持於 10℃ 以下，同時滴下水 1.1g(61.1mmol)與甲醇 1.1g 之混合溶液。將系統昇溫至 25℃ 後，保持反應系 1 小時後，進一步一邊將系內保持於 25℃ 以下，同時滴下水 2.4g(133mmol)，保持反應系 3 小時。之後進行廢酸分離，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。接著藉由進行減壓蒸餾，以無色透明之餾分的形式，得到目標之上述式(50)表示之分支末端原料 8.6g(產率 48%)。

[0152]

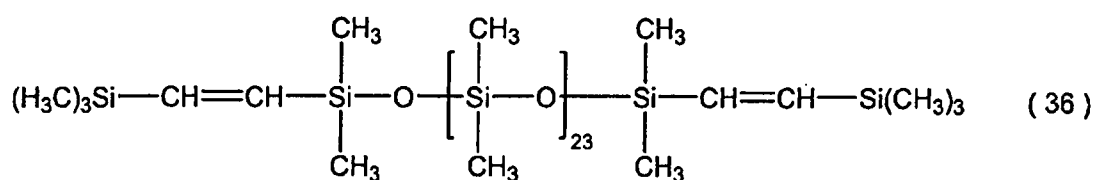
[實施例 1]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 1

於具備攪拌機及溫度計之 300mL 四口燒瓶中，置入

八甲基環四矽氧烷 50g(169mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.2g(27mmol)、作為氫氧化鉀之 3 質量%之矽酸鉀 0.12g，於 150℃ 攪拌 8 小時。將系統放冷至室溫後，添加氯乙醇 0.03g(0.4mmol)，於 150℃ 攪拌 2 小時，使系統中和。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提(stripping)，藉由進行加壓過濾，得到下述式(36)表示之無色透明之聚合物(黏度：30mPa·s)。

[化64]



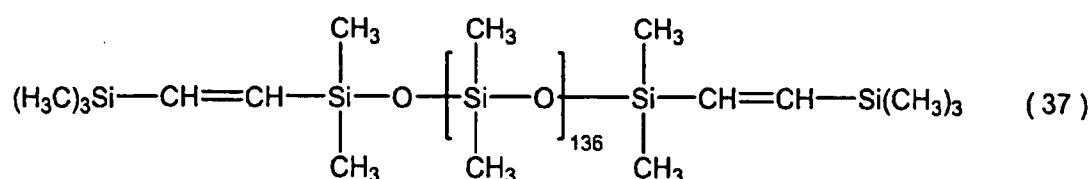
[0153]

[實施例 2]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 2

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.7g(29mmol)、作為氫氧化鉀之 3 質量%之矽酸鉀 0.64g，於 150℃ 攪拌 8 小時。將系統放冷至室溫後，添加氯乙醇 0.14g(1.7mmol)，於 150℃ 攪拌 2 小時，使系統中和。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(37)表示之無色透明之聚合物(黏度：930mPa·s)。

[化65]



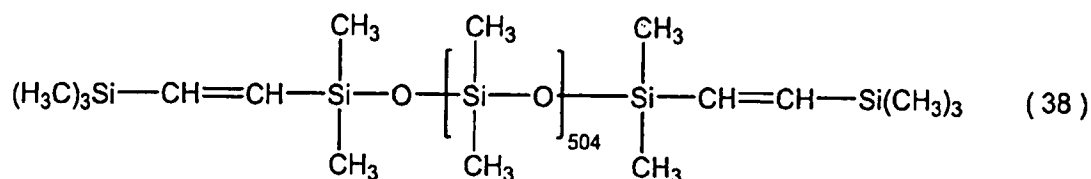
[0154]

[實施例 3]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 3

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、作為氫氧化鉀之 3 質量%之矽酸鉀 0.64g，於 150℃ 攪拌 8 小時。將系統放冷至室溫後，添加氯乙醇 0.14g(1.7mmol)，於 150℃ 攪拌 2 小時，使系統中和。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(38)表示之無色透明之聚合物(黏度：6,700mPa·s)。

[化66]



[0155]

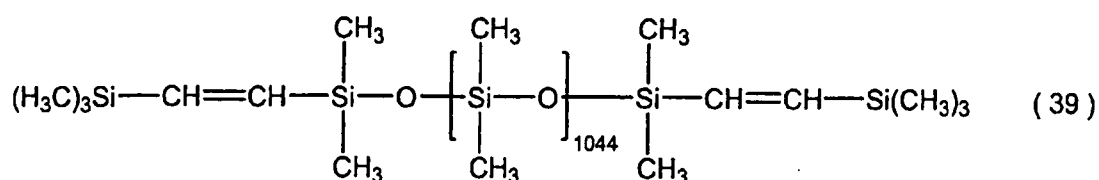
[實施例 4]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 4

於具備攪拌機及溫度計之 1L 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 614g(2,074mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-

(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、作為氫氧化鉀之 3 質量%之矽酸鉀 1.31g，於 150℃ 攪拌 8 小時。將系統放冷至室溫後，添加氯乙醇 0.29g(3.6mmol)，於 150℃ 攪拌 2 小時，使系統中和。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(39)表示之無色透明之聚合物(黏度：76,200mPa·s)。

[化67]



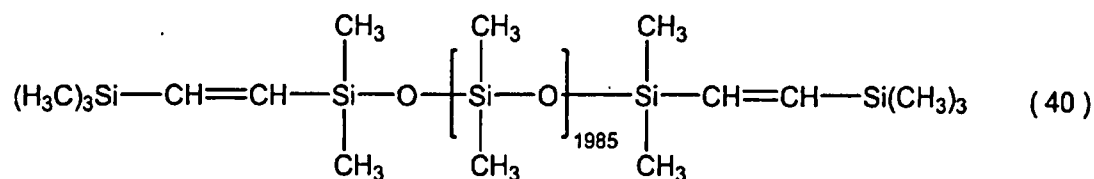
[0156]

[實施例 5]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 5

於具備攪拌機及溫度計之 2L 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 1,166g(3,939mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、作為氫氧化鉀之 3 質量%之矽酸鉀 2.49g，於 150℃ 攪拌 8 小時。將系統放冷至室溫後，添加氯乙醇 0.55g(6.8mmol)，於 150℃ 攪拌 2 小時，使系統中和。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(40)表示之無色透明之聚合物(黏度：980,500mPa·s)。

[化68]



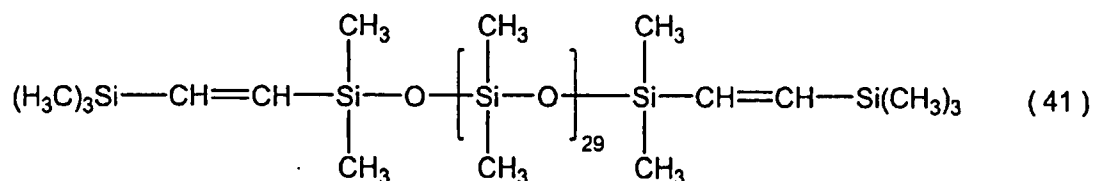
[0157]

[實施例 6]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 6

於具備攪拌機及溫度計之 300mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 50g(169mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.2g(27mmol)、濃硫酸 1.7g，於室溫攪拌 3 小時。接著添加水 0.9g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 30mL 進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃/8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(41)表示之無色透明之聚合物(黏度：42mPa·s)。

[化69]



[0158]

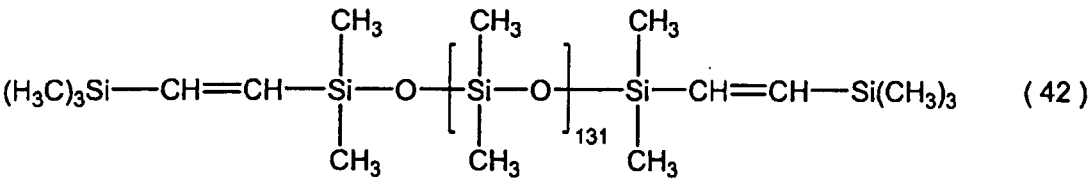
[實施例 7]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 7

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.7g(29mmol)、

濃硫酸 9.1g，於室溫攪拌 3 小時。接著添加水 3.6g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 150mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(42)表示之無色透明之聚合物(黏度：916mPa·s)。

[化70]



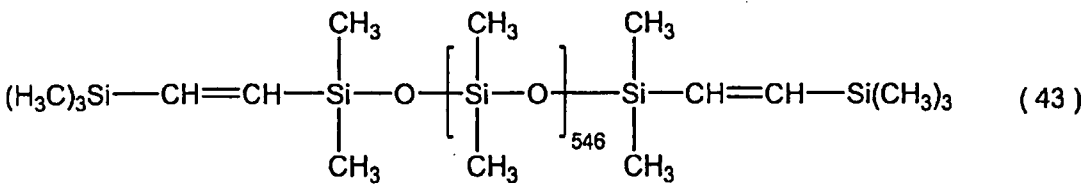
[0159]

[實施例 8]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 8

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、濃硫酸 9.1g，於室溫攪拌 3 小時。接著添加水 3.6g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 150mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(43)表示之無色透明之聚合物(黏度：7,180mPa·s)。

[化71]



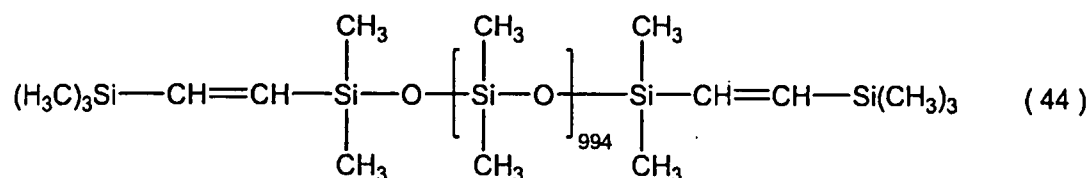
[0160]

[實施例 9]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 9

於具備攪拌機及溫度計之 1L 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 614g(2,074mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、濃硫酸 18.5g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 7.4g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 300mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃/8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(44)表示之無色透明之聚合物(黏度：74,300mPa·s)。

[化72]



[0161]

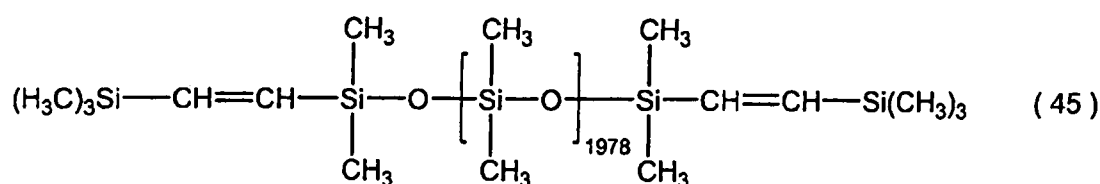
[實施例 10]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 10

於具備攪拌機及溫度計之 2L 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 1,166g(3,939mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 2.2g(8.3mmol)、濃硫酸 35.0g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 14.0g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 600mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃/8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行

加壓過濾，得到下述式(45)表示之無色透明之聚合物(黏度：966,200mPa·s)。

[化73]



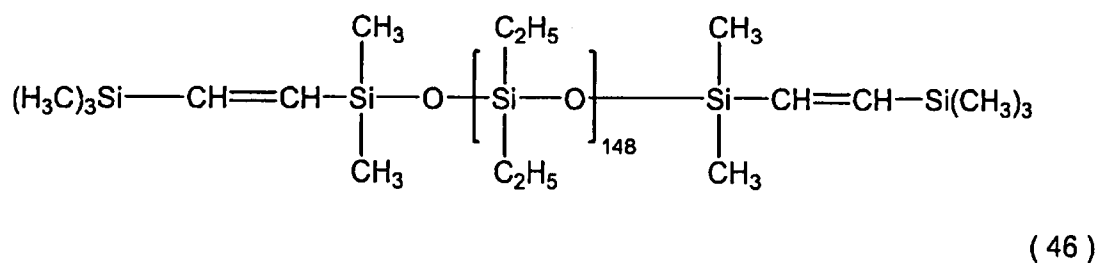
[0162]

[實施例 11]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 11

於具備攪拌機及溫度計之 1L 四口燒瓶中，置入八乙基環四矽氧烷 407g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.7g(29mmol)、濃硫酸 12.5g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 5.0g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 300mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃/8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(46)表示之無色透明之聚合物(黏度：2,280mPa·s)。

[化74]



[0163]

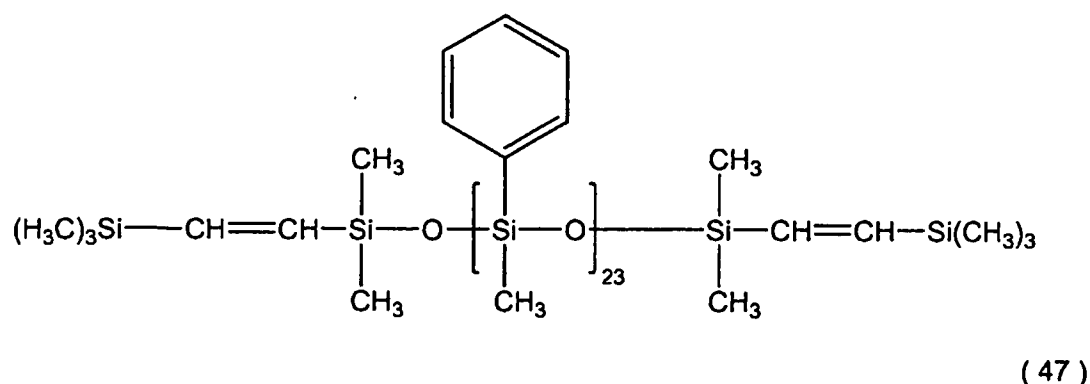
[實施例 12]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 12



於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四苯基環四矽氧烷 92g(169mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 7.2g(27mmol)、濃硫酸 3.0g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 1.2g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 100mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150°C /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(47)表示之無色透明之聚合物(黏度：2,500mPa·s)。

[化75]



[0164]

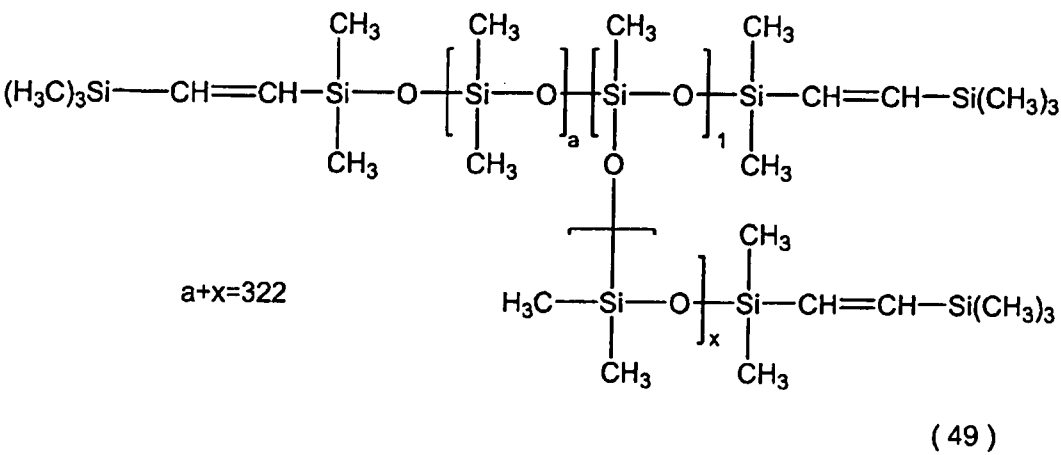
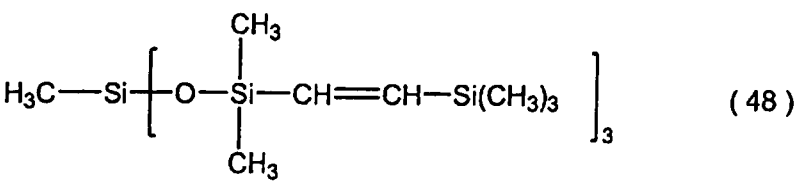
[實施例 13]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 13

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、下述式(48)表示之矽氧烷化合物 6.8g(12mmol)、濃硫酸 9.1g，於室溫攪拌 3 小時。接著添加水 3.6g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 300mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150°C /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行

加壓過濾，得到下述式(49)表示之無色透明之聚合物(黏度：4,420mPa·s)。

[化76]



[0165]

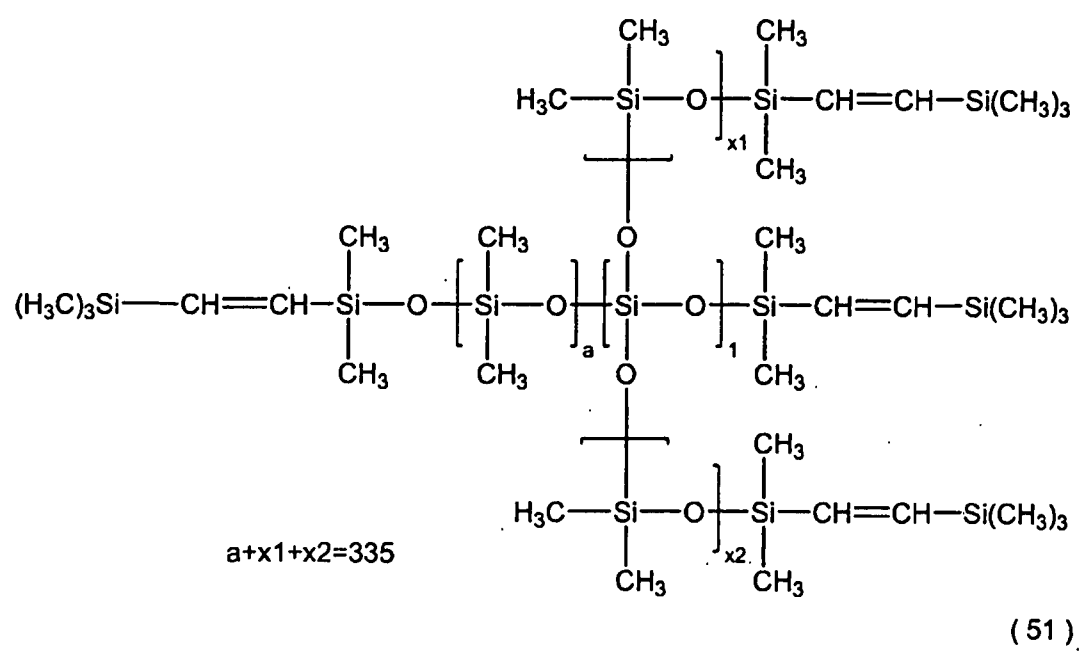
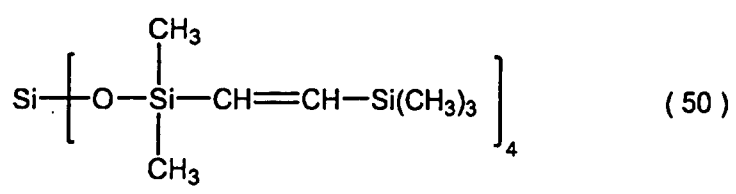
[實施例 14]

含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之配製 14

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、下述式(50)表示之矽氧烷化合物 8.3g(12mmol)、濃硫酸 9.1g，於室溫攪拌 3 小時。接著添加水 3.6g，攪拌 1 小時，進一步添加甲苯 300mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃/8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(51)表示之無色透明之聚合物(黏度：4,100mPa·s)。



[化77]



[0166] 於圖 3~圖 5，分別表示實施例 2 中得到之含有末端伸乙烯基之甲基聚矽氧烷化合物之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜、FT-IR 光譜及 GPC 曲線，作為代表例。

[0167] 接著，顯示本發明之加成硬化型聚矽氧組成物之實施例及比較例。

首先準備下述成分。

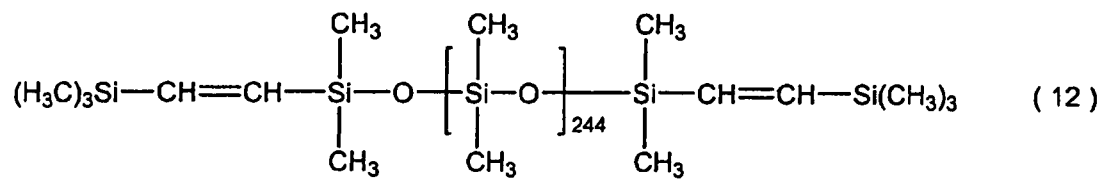
(A)成分

A-1：

於具備攪拌機及溫度計之 500mL 四口燒瓶中，置入八甲基環四矽氧烷 295g(997mmol)、上述合成例 1 中得到之 1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-

二矽氧烷 5.5g(17mmol)、濃硫酸 9.0g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 3.0g，攪拌 30 分鐘，進一步添加甲苯 150mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(12)表示之無色透明之聚合物(於 25℃ 之黏度：924mPa·s)。

[化78]

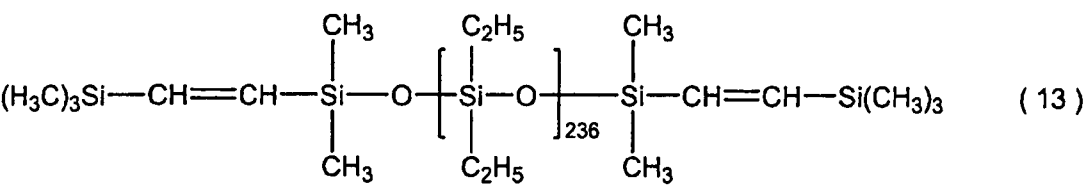


[0168]

A-2：

於具備攪拌機及溫度計之 1L 四口燒瓶中，置入八乙基環四矽氧烷 407g(997mmol)、1,1,3,3-四甲基-1,3-雙[2-(三甲基矽烷基)乙烯基]-(E,E)-二矽氧烷 5.5g(17mmol)、濃硫酸 9.0g，於室溫攪拌 3 小時。接著，添加水 3.0g，攪拌 30 分鐘，進一步添加甲苯 150mL，進行廢酸分離後，進行水洗洗淨至系統成為中性為止。之後於 150℃ /8mmHg 進行減壓下氣提，藉由進行加壓過濾，得到下述式(13)表示之無色透明之聚合物(於 25℃ 之黏度：1,330mPa·s)。

[化79]



[0169]



A-3：

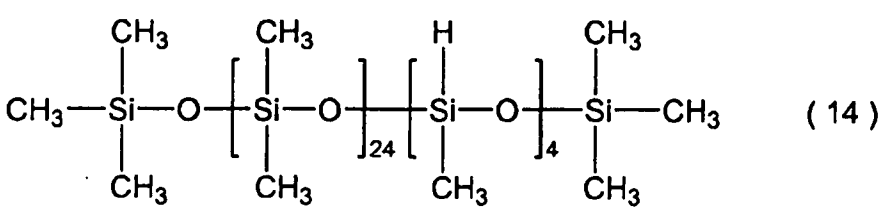
兩末端被二甲基乙烯基矽烷基封端，於 25℃ 之黏度為 1,000mPa·s 之二甲基聚矽氧烷。

[0170]

(B)成分

B-1：

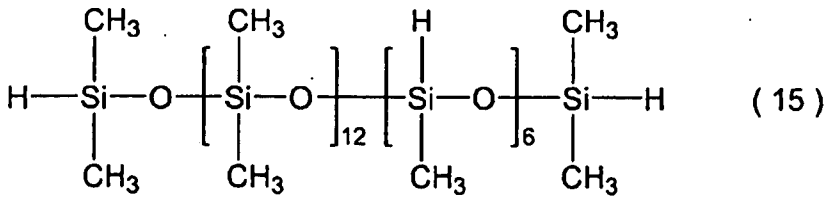
[化80]



[0171]

B-2：

[化81]



[0172]

(C)成分

C-1：

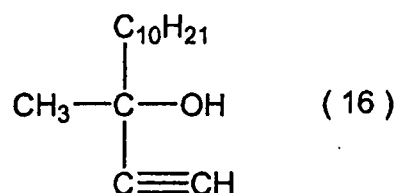
將鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物溶解於與上述 A-3 相同之二甲基聚矽氧烷而得的溶液(鉑原子含量：以鉑原子計為 1 質量%)。

[0173]

(D)成分

D-1 :

[化82]



[0174]

(E)成分

E-1 : 平均粒徑 10.0 $\mu\text{m}$  之鋁粉末

E-2 : 平均粒徑 1.0 $\mu\text{m}$  之氧化鋅粉末

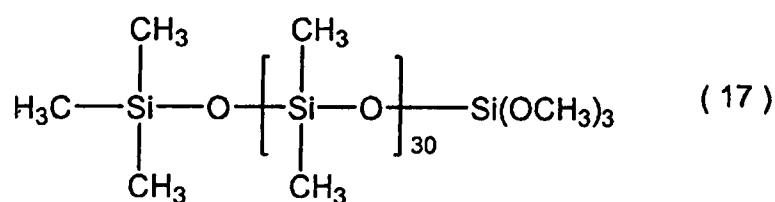
E-3 : 平均粒徑 30nm 之疏水性發煙二氧化矽粉末

[0175]

(F)成分

F-1 :

[化83]



[0176]

(G)成分

G-1 :

[化84]



[0177] 將上述(A)~(F)成分以如以下方式混合，得到實施例 15~20 及比較例 1~6 之組成物。

亦即，於 Awatori 練太郎(Thinky(股)製)中，以表 1、

2 所示之摻合量添加(A)成分、依需要之(E)、(F)、(G)成分，混合至成為均勻。接著添加(D)、(C)、(B)成分，進一步混合至成為均勻。

將所得之實施例 15~20 及比較例 1~6 之組成物的(B)成分中之 SiH 基/(A)成分中之脂肪族不飽和烴基(個數比)、及下述所示之保存性試驗、耐熱性試驗的結果，一併記於表 1、2。

[0178]

[保存性試驗]

將聚矽氧組成物投入 40℃ 之乾燥機中，追蹤至聚矽氧組成物硬化為止的日數。

[耐熱性試驗]

將聚矽氧組成物於空氣中，由 30 至 600℃ 以 10℃ /分之昇溫速度加熱，測定重量減少率。再者，於添加有無機填充劑等之於此溫度區域為穩定之成分的組成物中，相對於僅其他成分而言，算出重量減少率。測定係使用示差熱重重量同時測定裝置(TG/DTA7200：SII Nanotechnology 製)。

[0179]

[表1]

| 組成 (質量份)                                 | 實施例<br>15 | 實施例<br>16 | 實施例<br>17 | 實施例<br>18 | 實施例<br>19 | 實施例<br>20 |
|------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A-1                                      | 100       | 100       | 100       |           | 100       | 100       |
| A-2                                      |           |           |           | 100       |           |           |
| A-3                                      |           |           |           |           |           |           |
| B-1                                      | 9.5       |           |           | 6.3       | 9.5       | 9.5       |
| B-2                                      |           | 1.0       | 10        |           |           |           |
| C-1                                      | 0.2       | 0.2       | 0.2       | 0.2       | 0.2       | 0.2       |
| D-1                                      | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       |
| E-1                                      |           |           |           |           | 600       |           |
| E-2                                      |           |           |           |           | 150       |           |
| E-3                                      |           |           |           |           |           | 7         |
| F-1                                      |           |           |           |           | 10        |           |
| G-1                                      |           |           |           |           | 5         |           |
| (B)成分中之SiH基/<br>(A)成分中之脂肪族不飽和烴基<br>(個數比) | 1.5       | 0.5       | 5.0       | 1.5       | 1.5       | 1.5       |
| 保存性試驗結果<br>(至組成物硬化為止之日數、日)               | 22        | 35        | 20        | 24        | 26        | 22        |
| 耐熱性試驗結果<br>(由30至600℃加熱時之重量減少率、%)         | 45        | 48        | 44        | 43        | 48        | 45        |

[0180]



[表2]

| 組成 (質量份)                                 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| A-1                                      |          |          | 100      | 100      | 100      | 100      |
| A-2                                      |          |          |          |          |          |          |
| A-3                                      | 100      | 100      |          |          |          |          |
| B-1                                      | 9.5      | 12.7     |          | 2.3      |          | 32       |
| B-2                                      |          |          | 0.8      |          | 11       |          |
| C-1                                      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| D-1                                      | 0.4      | 0.4      | 0.4      | 0.4      | 0.4      | 0.4      |
| E-1                                      |          |          |          |          |          |          |
| E-2                                      |          |          |          |          |          |          |
| E-3                                      |          |          |          |          |          |          |
| F-1                                      |          |          |          |          |          |          |
| G-1                                      |          |          |          |          |          |          |
| (B)成分中之SiH基/<br>(A)成分中之脂肪族不飽和烴基<br>(個數比) | 1.5      | 2.0      | 0.4      | 0.4      | 5.5      | 5.5      |
| 保存性試驗結果<br>(至組成物硬化為止之日數、日)               | 14       | 10       | 未<br>硬化  | 未<br>硬化  | 11       | 12       |
| 耐熱性試驗結果<br>(由30至600℃加熱時之重量減少率、%)         | 56       | 57       |          |          | 47       | 49       |

[0181] 由表 1、2 之結果，可知滿足本發明之要件的實施例 15~20，相較於比較例 1~6，由保存性試驗結果可知至組成物硬化為止的日數長、且由耐熱性試驗之結果可知由 30 至 600℃ 加熱時的重量減少率低。因此，可確認本發明之聚矽氧組成物具有優良的保存性及耐熱性。

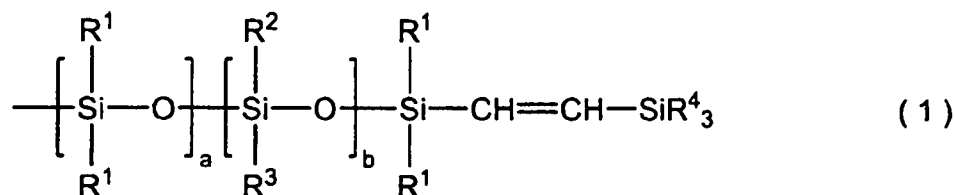
亦即，本發明之加成硬化型聚矽氧組成物，係保存性及耐熱性優良者。

[0182] 再者，本發明不限定於上述實施形態。上述實施形態係為例示，只要具有與本發明之申請專利範圍記載的技術思想實質上相同之構成，且發揮同樣的作用效果者，不管何者均包含於本發明之技術範圍中。

# 申請專利範圍

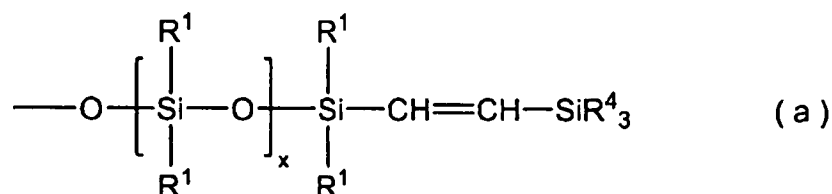
1.一種有機聚矽氧烷化合物，其特徵為，具有至少 1 個之下述通式(1)所示之單位作為部分構造，且係直鏈狀或分支鏈狀，

[化1]



[式中， $R^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $R^1$  可相同亦可相異； $R^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a)

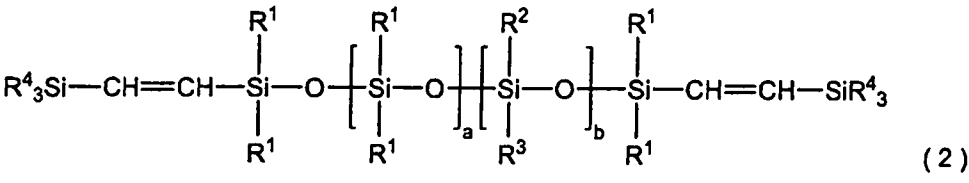
[化2]



所示之基，各自之  $R^2$  可相同亦可相異； $x$  表示 0~1,998 之整數； $R^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $R^3$  可相同亦可相異； $R^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $R^4$  可相同亦可相異； $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數]。

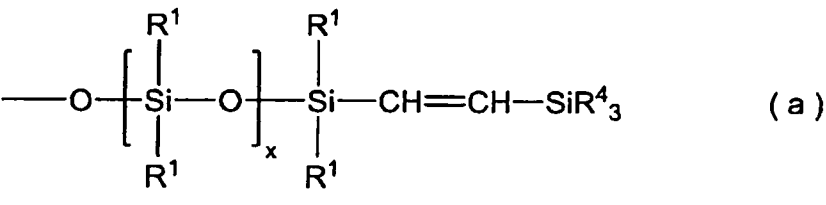
2.一種含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物，其係以下述通式(2)所示，

[化3]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異； $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式 (a)

[化4]

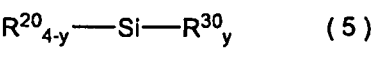
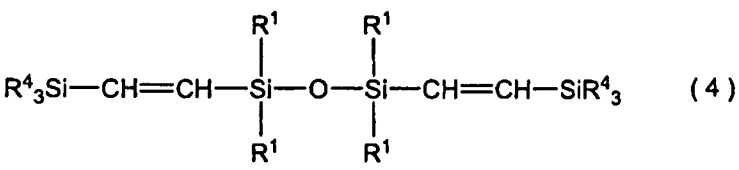
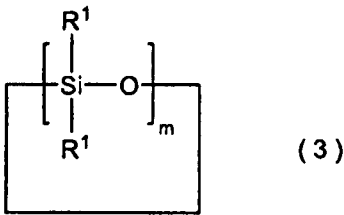
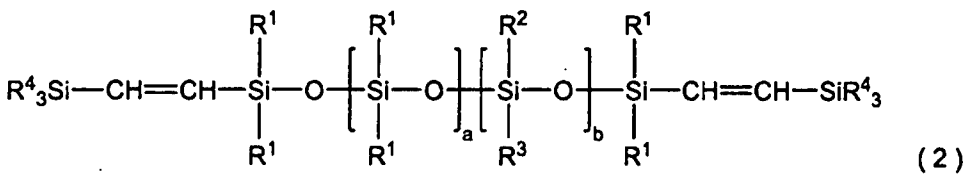


所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異； $x$  表示 0~1,998 之整數； $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異； $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異； $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數]。

3.一種下述通式(2)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物之製造方法，其特徵為，藉由在酸性或鹼性觸媒存在下，使下述通式(3)表示之化合物、與下述通式(4)表示之化合物或下述通式(5)表示之化合物進行平衡化反應而製造，

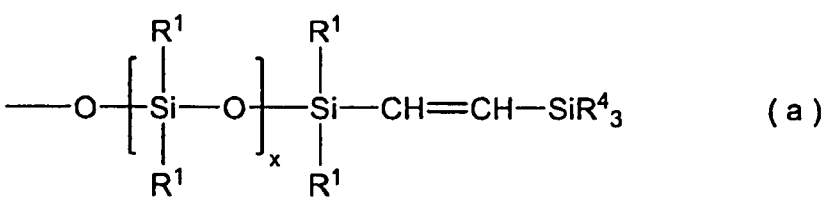


[化5]



[式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、或可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^1$  可相同亦可相異； $\text{R}^2$  表示氫原子、可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式 (a)

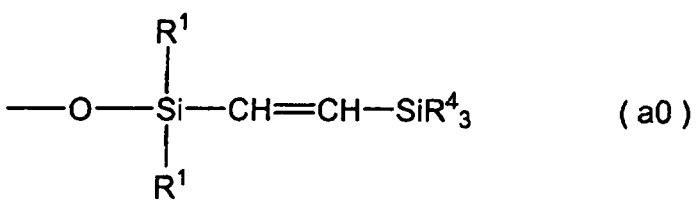
[化6]



所示之基，各自之  $\text{R}^2$  可相同亦可相異； $x$  表示 0~1,998 之整數； $\text{R}^3$  表示上述式(a)所示之基，各自之  $\text{R}^3$  可相同亦可相異； $\text{R}^4$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^4$  可相同亦可相異； $a$  表示 1~2,000 之整數， $b$  表示 0~1,999 之整數，且  $a$ 、 $b$  及  $x$  之合計係表示 1~2,000 之整數； $\text{R}^{20}$  表示氫原子、可具有取代基之碳數

1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a0)

[化11]

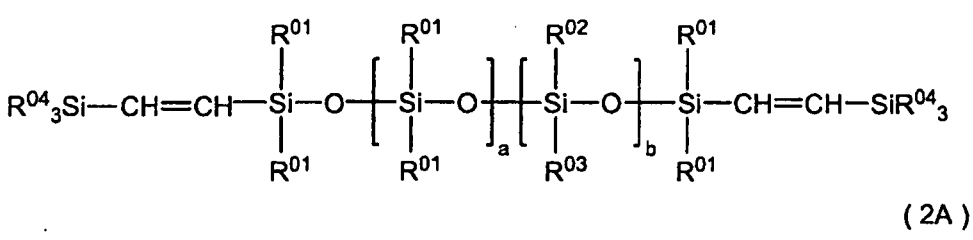


所示之基，各自之  $\text{R}^{20}$  可相同亦可相異； $\text{R}^{30}$  表示上述式(a0)所示之基，各自之  $\text{R}^{30}$  可相同亦可相異；m 表示 3~20 之整數，y 表示 3 或 4]。

4.一種加成硬化型聚矽氧組成物，其特徵為以下述(A)~(C)為必須成分，

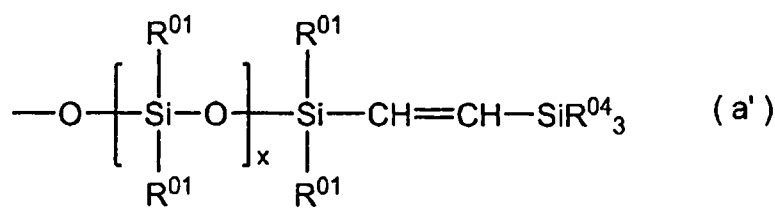
(A)下述通式(2A)所示之含有末端伸乙烯基之有機聚矽氧烷化合物：100 質量份

[化7]



[式中， $\text{R}^{01}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之  $\text{R}^{01}$  可相同亦可相異； $\text{R}^{02}$  表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基、或下述通式(a')

[化8]



所示之基，各自之  $\text{R}^{02}$  可相同亦可相異；x 表示

0~1,998 之整數； $R^{03}$  表示上述式(a')所示之基，各自之 $R^{03}$ 可相同亦可相異； $R^{04}$ 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之 $R^{04}$ 可相同亦可相異；a 表示 1~2,000 之整數，b 表示 0~1,999 之整數，且 a、b 及 x 之合計係表示 1~2,000 之整數]、

(B)1 分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子之氫原子(亦即 SiH 基)之有機氫聚矽氧烷化合物：相對於(A)成分中之脂肪族不飽和烴基的個數合計而言，(B)成分中之 SiH 基個數成為 0.5~5 之量、

(C)氫矽烷化觸媒：有效量。

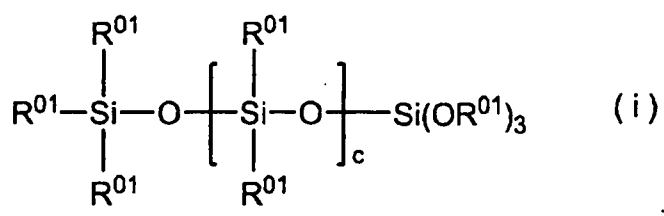
5.如請求項 4 之加成硬化型聚矽氧組成物，其係含有有效量之(D)選自由乙炔化合物、氮化合物、有機磷化合物、脲化合物及有機氯化物所成群組之 1 種以上的控制劑。

6.如請求項 4 或 5 之加成硬化型聚矽氧組成物，其係進一步含有相對於(A)成分 100 質量份而言，為 1~2,000 質量份之(E)選自由金屬、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、碳之同素異形體所成群組之至少 1 種無機填充劑。

7.如請求項 4 或 5 之加成硬化型聚矽氧組成物，其係進一步含有下述含量之(F)、(G)之任一者或兩者，

(F)下述通式(i)

[化9]

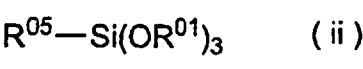


[式中，R<sup>01</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之 R<sup>01</sup> 可相同亦可相異；c 表示 5~100 之整數]

所示之水解性有機聚矽氧烷化合物：相對於(A)成分 100 質量份而言，為 1~200 質量份；

(G)下述通式(ii)

[化10]



[式中，R<sup>01</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基，各自之 R<sup>01</sup> 可相同亦可相異；R<sup>05</sup> 表示可具有取代基之碳數 1~20 之 1 價烴基]

所示之水解性有機矽烷化合物：相對於(A)成分 100 質量份而言，為 0.01~10 質量份。



圖式

圖 1

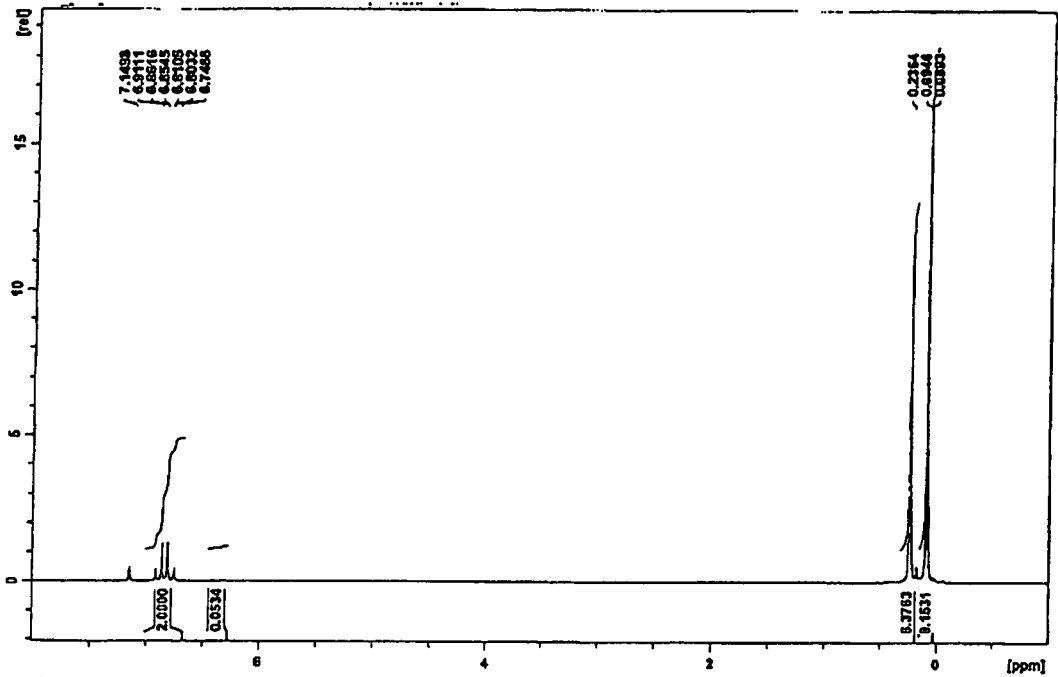


圖 2

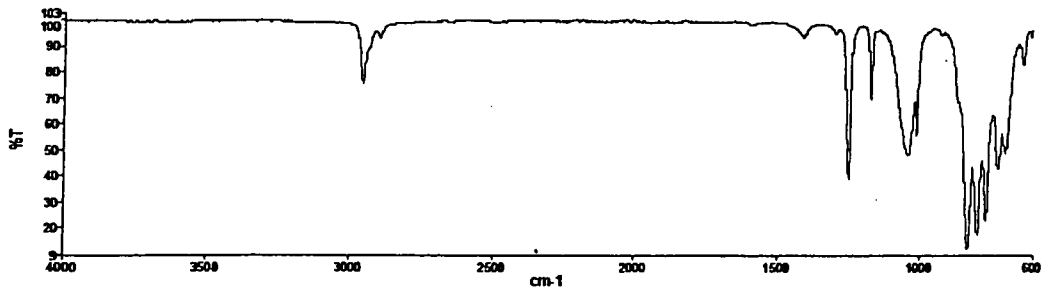


圖 3

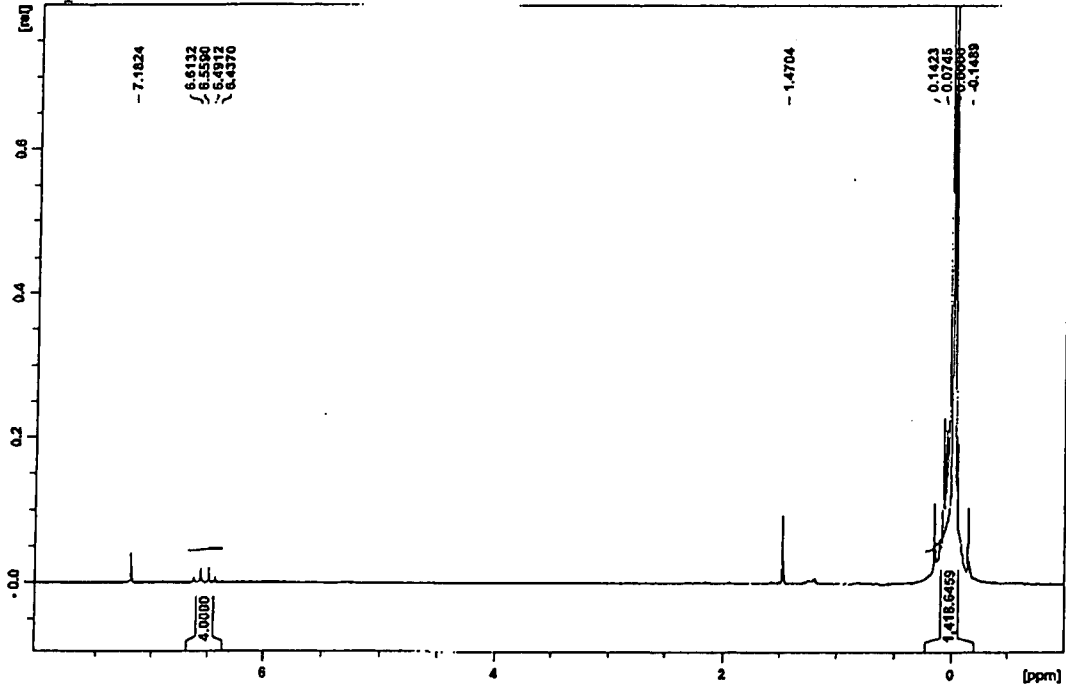


圖 4

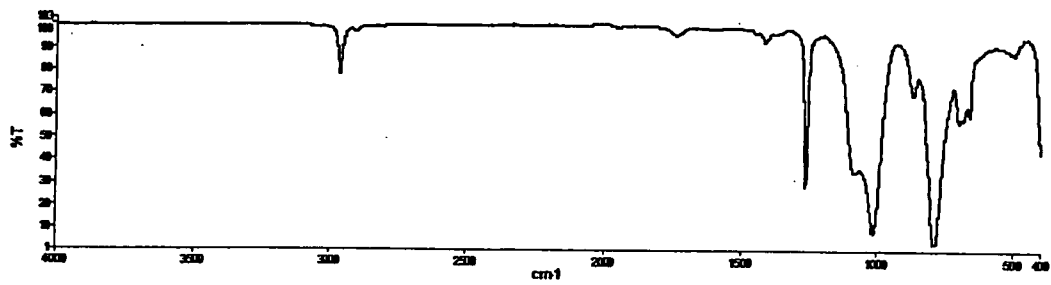
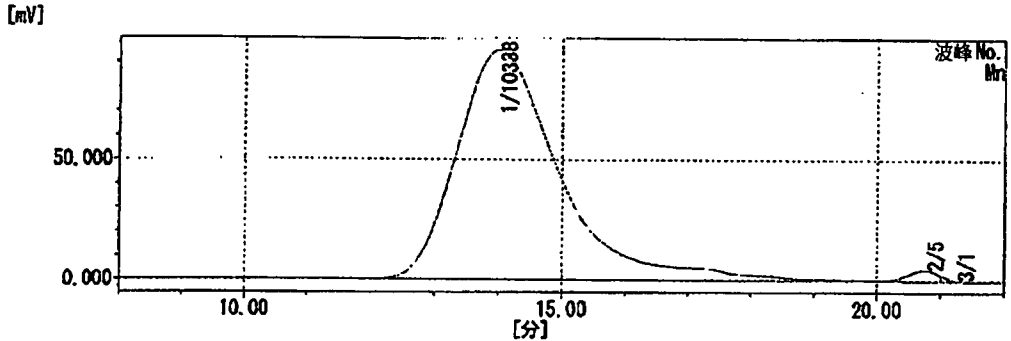


圖 5



<Ch1 分子量計算結果>

波峰 1 基峰

|          | [分]          | [mV]   | [MOL]   |
|----------|--------------|--------|---------|
| 波峰開始 :   | 11.94        | 0.150  | 259,418 |
| 波峰頂 :    | 14.00        | 94.992 | 31,108  |
| 波峰結束 :   | 19.93        | 0.086  | 62      |
| 面積[mV·秒] | 10,638.764   |        |         |
| 面積比[%]   | 98.406       |        |         |
| 高度[mV]   | 94.963       |        |         |
| [η]      | 30,961.83511 |        |         |

|         |   |        |
|---------|---|--------|
| Mn      | : | 10,338 |
| Mw      | : | 30,962 |
| Mz      | : | 47,868 |
| Mz+1    | : | 64,958 |
| Mv      | : | 30,962 |
| Mp      | : | 30,498 |
| Mz/Mw   | : | 1.546  |
| Mw/Mn   | : | 2.995  |
| Mz+1/Mw | : | 2.098  |