



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 046 837 A1** 2005.09.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 046 837.0**

(22) Anmeldetag: **27.09.2004**

(43) Offenlegungstag: **22.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 77/52**

**C08G 77/50, C08G 77/38, C08G 77/20,
 C08L 83/04**

(30) Unionspriorität:

2003-352714 10.10.2003 JP

(74) Vertreter:

Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

(71) Anmelder:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

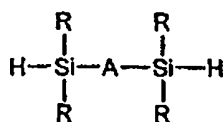
Tabei, Eiichi, Gunma, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

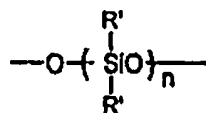
(54) Bezeichnung: **Härtbare Zusammensetzung**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine härtbare Zusammensetzung bereitgestellt, die (A) ein Additionsreaktionsprodukt von (a) einer Verbindung aus 2 mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb jedes Moleküls beinhaltet, die die folgende allgemeine Formel (1) aufweist:

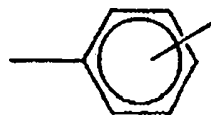
tungsmaterial geeignet.



wobei A eine zweiwertige Gruppe ist, die durch eine Formel (2) dargestellt wird:



(wobei R' eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n eine Ganzzahl zwischen 0 und 100 darstellt), oder eine Gruppe, die die folgende Strukturformel (3) aufweist:



und jedes R eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einer Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und (b) einem polyzyklischen Kohlenwasserstoff mit 2 additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls darstellt, wobei das besagte Additionsreaktionsprodukt mindestens zwei additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls, (B) eine Verbindung mit mindestens 3 mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb jedes Moleküls und (C) einen Hydrosilylierungsreaktionskatalysator enthält. Diese Zusammensetzung ist als Material für optische Geräte oder Teile, als Isoliermaterial für elektronische Bauelemente oder Teile oder als Beschich-

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Bereich der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine härtbare Zusammensetzung, die eine Komponente mit einem polyzyklischen Kohlenwasserstoffgerüst umfasst und als Material für optische Geräte oder Teile, als Isoliermaterial für elektronische Bauelemente oder Teile oder als Beschichtungsmaterial geeignet ist.

Stand der Technik

2. Beschreibung des bisherigen Stands der Technik

[0002] Traditionell sind Epoxidharze vor allem als Material für optische Geräte oder Teile und vor allem als Dichtungsmaterial für Leuchtdioden (LED)-Elemente verwendet worden. Im Falle von Silikonharzen sind außerdem Tests in Bezug auf deren Eignung als Formteile und Ähnlichem für LED-Elemente (siehe Patenthinweis 1 und Patenthinweis 2), oder ihrer Verwendung als Farbfiltermaterialien (siehe Patenthinweis 3) durchgeführt worden, wobei es jedoch nur wenige tatsächliche Anwendungen gibt.

[0003] Seit einigen Jahren verlangen aufgrund des wachsenden Interesses an weißen Leuchtdioden bestimmte Faktoren, die bis dahin als unwichtig galten, plötzlich nach dringenden Lösungen – so zum Beispiel die Vergilbung von Dichtungsmaterialien aus Epoxid durch den Einfluss ultravioletten Lichts oder Ähnlichem und das Auftreten von Rissen und Ähnlichem aufgrund einer Erhöhungszunahme als Begleiterscheinung der Miniaturisierung. Die Verwendung von härtbaren Produkten aus Silikonharzen mit einer großen Menge an Phenylgruppen innerhalb der Moleküle wird als eine der potentiellen Lösungen dieser Probleme untersucht. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass zukünftige LED-Lichtquellen dem Trend in Richtung der Verwendung von Geräten folgen, die Licht mit kürzeren Wellenlängen erzeugen, und da sowohl Dichtungsmaterialien aus Epoxid als auch auf Silikonharz mit Phenylgruppen basierende Dichtungsmaterialien im kürzeren Wellenlängenbereich eine schlechte Lichtdurchlässigkeit zeigen, hat sich ihre Anwendung auf solche LEDs, die Licht im kürzeren Wellenlängenbereich erzeugen, als problematisch erwiesen.

[0004] Außerdem sind Zusammensetzungen für optische Materialien vorgeschlagen worden, die als Hauptkomponenten eine organische Verbindung mit mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls und eine Siliziumverbindung mit mindestens 2 an Siliziumatome gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb jedes Moleküls umfassen (siehe Patenthinweis 4 bis Patenthinweis 8). Wenn diese Zusammensetzungen zur Erzeugung eines härtbaren Produkts allerdings erhitzt werden, treten Probleme wie Schaumbildung, Härtungsschrumpfen und Verfärbung des gehärteten Produkts auf.

[Patenthinweis 1]	JP10-228249A
[Patenthinweis 2]	JP10-242513A
[Patenthinweis 3]	JP2000-123981A
[Patenthinweis 4]	JP2002-324920A
[Patenthinweis 5]	JP2002-327114A
[Patenthinweis 6]	JP2002-327126A
[Patenthinweis 7]	JP2002-338833A
[Patenthinweis 8]	JP2002-341101A

Aufgabenstellung

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

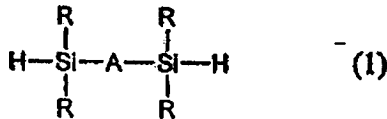
[0005] In Anbetracht der obigen Probleme in Verbindung mit der herkömmlichen Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine härtbare Zusammensetzung bereitzustellen, die als Material für optische Geräte oder Teile, als Isoliermaterial für elektronische Bauelemente oder Teile oder als Beschichtungsmaterial geeignet ist, und die ein gehärtetes Produkt hervorbringt, das nicht nur hervorragende Härte- und Festigkeitseigenschaften sondern auch eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit im kürzeren Wellenlängenbereich zeigt.

[Mittel zur Lösung der Probleme]

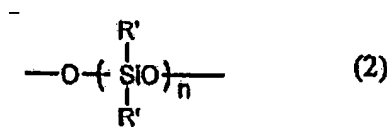
[0006] Nach intensiven Untersuchungen zum Erreichen des oben dargestellten Ziels ist es den Erfindern der vorliegenden Erfindung gelungen, die vorliegende Erfindung zu vollenden.

[0007] Mit anderen Worten stellt die vorliegende Erfindung eine härtbare Zusammensetzung bereit, die Folgendes umfasst:

(A) ein Additionsreaktionsprodukt von (a) einer Verbindung mit mindestens 2 an Siliziumatome gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb jedes Moleküls, dargestellt durch eine allgemeine Formel (1), die unten gezeigt ist:



[wobei A eine zweiwertige Gruppe ist, die aus einer Gruppe ausgewählt wurde, die aus Gruppen besteht, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (2) dargestellt sind:



(wobei jedes R¹ jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und n eine Ganzzahl zwischen 0 und 100 darstellt) und Gruppen, die durch eine unten gezeigte Strukturformel (3) dargestellt sind:



und jedes R jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt], und (b) einem polyzyklischen Kohlenwasserstoff mit 2 additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls ist, wobei das besagte Additionsreaktionsprodukt mindestens zwei additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül enthält,

(B) eine Verbindung, die mindestens mindestens 3 an Siliziumatome gebundene Wasserstoffatome innerhalb jedes Moleküls umfasst, und

(C) einen Hydrosilylierungsreaktionskatalysator.

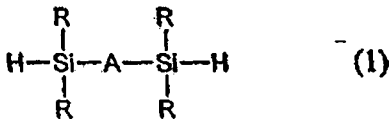
[0008] Eine der vorliegenden Erfindung entsprechende härtbare Zusammensetzung bringt ein gehärtetes Produkt hervor, das hervorragende Härte- und Festigkeitseigenschaften, kein Härtungsschrumpfen, einen höheren Durchlässigkeitsgrad von Licht aus dem kürzeren Wellenlängenbereich und hervorragende Transparenz zeigt. Dementsprechend kann die Zusammensetzung vorzugsweise in Anwendungen wie zum Beispiel dem Schutz, der Dichtung und des Zusammenfügens von Lichtdioden-Elementen als auch zur Modifizierung und Einstellung von Wellenlängen und für Linsen eingesetzt werden. Außerdem eignet sich die Zusammensetzung als Linsenmaterial, Dichtungsmaterial für optische Geräte oder optische Teile, eine Vielzahl von optischen Materialien wie zum Beispiel Materialien für Displays, als Isoliermaterial für elektronische Bauelemente oder elektronische Teile und als Beschichtungsmaterial.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

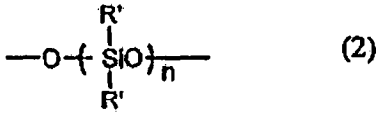
[0009] Es folgt eine detailliertere Beschreibung der vorliegenden Erfindung.

[Komponente (A)]

[0010] Die Komponente (A) einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung ist ein Additionsreaktionsprodukt (a) einer Verbindung mit 2 mit Wasserstoffatomen gebundenen Siliziumatomen innerhalb jedes Moleküls, die durch die unten gezeigte allgemeine Formel (1) dargestellt ist:



[wobei A eine zweiwertige Gruppe ist, die aus einer Gruppe ausgewählt wurde, die aus Gruppen besteht, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (2) dargestellt sind:



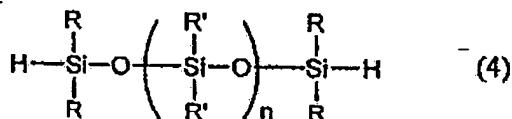
(wobei jedes R¹ jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und n eine Ganzzahl zwischen 0 und 100 darstellt) und Gruppen, die durch eine unten gezeigte Strukturformel (3) dargestellt sind:



und jedes R jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt], und (b) einem polyzyklischen Kohlenwasserstoff mit 2 additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls, wobei das besagte Additionsreaktionsprodukt mindestens zwei additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül enthält.

<Komponente (a)>

[0011] In den Fällen, in denen innerhalb der Verbindung (a), die, wie durch die oben gezeigte allgemeine Formel (1) dargestellt, zwei mit Wasserstoffatomen gebundene Siliziumatome (hiernach auch als "SiH" bezeichnet) innerhalb jedes Moleküls enthält, die eins der für die Reaktion benötigten Rohmaterialien für die Komponente (A) darstellt, die Gruppe A innerhalb der allgemeinen Formel (1) eine durch die oben gezeigte allgemeine Formel (2) dargestellte zweiwertige Gruppe ist, beinhaltet die Verbindung jene Verbindungen, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (4) dargestellt sind:



(wobei jedes R und jedes R¹ jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise zwischen 1 und 4 Kohlenstoffatomen und n eine Ganzzahl zwischen 0 und 100 und vorzugsweise zwischen 0 und 10 darstellt).

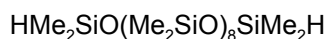
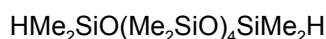
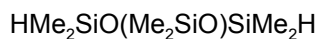
[0012] In der obigen Formel, in den Fällen, in denen R oder R¹ eine wie zuvor erwähnte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe darstellt, beinhalten geeignete Beispiele der Gruppe eine Alkylgruppe wie zum Beispiel eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Isopropylgruppe, Butylgruppe, tert.-Butylgruppe, Pentylgruppe, Isopentylgruppe, Hexylgruppe oder sec.-Hexylgruppe; eine Cycloalkylgruppe wie zum Beispiel eine Cyclopentylgruppe oder Cyclohexylgruppe; eine Arylgruppe wie zum Beispiel eine Phenylgruppe oder eine o-, m- oder p-Tolylgruppe; eine Aralkylgruppe wie zum Beispiel eine Benzylgruppe oder 2-Phenylethylgruppe; eine Alkenylgruppe wie zum Beispiel eine Vinylgruppe, Allylgruppe, 1-Butenylgruppe oder 1-Hexenylgruppe; eine Alkenylarylgruppe wie zum Beispiel eine p-Vinylphenylgruppe; oder eine Gruppe, in der mindestens ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom innerhalb einer der zuvor erwähnten Gruppen durch einen Substituent wie zum Beispiel ein Halogenatom, eine Cyangruppe oder eine Gruppe mit einem Epoxidring, einschließlich einer halogenisierten Alkylgruppe wie zum Beispiel einer Chlormethylgruppe, 3-Chlorpropylgruppe oder 3,3,3-Trifluorpropylgruppe substituiert worden ist; eine 2-Cyanethylgruppe; oder eine 3-Glycidoxypropylgruppe.

[0013] In den Fällen, wo R oder R¹ eine wie zuvor erwähnte Alkoxygruppe darstellt, gehören zu den geeigneten Beispielen der Gruppe eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, Propoxygruppe, Isopropoxygruppe, Butoxy-

gruppe, sec.-Butoxygruppe oder tert.-Butoxygruppen.

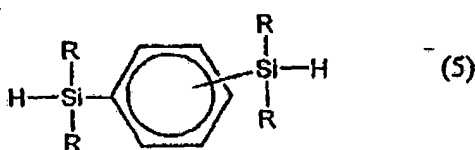
[0014] Von den oben erwähnten Verbindungen werden jene, in denen die Gruppen R und R¹ keine Alkenylgruppen oder Alkenylarylgruppen sind, bevorzugt, und Verbindungen, in denen alle Gruppen R und R¹ Methylgruppen sind, werden besonders bevorzugt, da sie sehr leicht industriell hergestellt werden können und deshalb stets verfügbar sind.

[0015] Spezifische Beispiele der bevorzugten Verbindungen, die durch die oben gezeigte allgemeine Formel (4) dargestellt sind, werden unten präsentiert, wobei die Verbindung nicht auf die gezeigten Strukturen beschränkt ist. In den Formeln stellt „Me“ eine Methylgruppe dar.



[0016] Die durch die oben gezeigte allgemeine Formel (4) dargestellte Verbindung kann entweder eine einzelne Verbindung oder eine Kombination von zwei oder mehr Verbindungen verwenden.

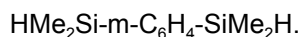
[0017] In den Fällen, in denen innerhalb der Verbindung (a), die wie durch die oben gezeigte allgemeine Formel (1) dargestellt 2 SiH-Gruppen innerhalb jedes Moleküls enthält, die eins der für die Reaktion benötigten Rohmaterialien für die Komponente (A) darstellt, die Gruppe A innerhalb der allgemeinen Formel (1) eine zweiwertige Gruppe ist, die durch die oben gezeigte allgemeine Formel (3) dargestellt ist, beinhaltet die Verbindung jene Verbindungen, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (5) dargestellt sind:



(wobei R so wie oben mit Bezug auf die allgemeine Formel (4) definiert wird).

[0018] Beispiele der Gruppen R in der oben gezeigten allgemeinen Formel (5) beinhalten dieselben Gruppen, die für die Gruppen R in der zuvor erwähnten allgemeinen Formel (4) beschrieben wurden, wobei Gruppen, die keine Alkenylgruppen oder Alkenylarylgruppen sind, bevorzugt werden, und Verbindungen, in denen alle Gruppen R Methylgruppen sind, besonders bevorzugt werden.

[0019] Spezifische Beispiele von Verbindungen, die durch die obige allgemeine Formel (5) dargestellt sind, beinhalten Silphenylenverbindungen wie zum Beispiel 1,4-bis(dimethylsilyl)benzen, dargestellt durch die Strukturformel: $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$, und 1,3-bis(dimethylsilyl)benzen, dargestellt durch die Strukturformel:



[0020] Die durch die oben gezeigte allgemeine Formel (5) dargestellte Verbindung kann entweder eine einzelne Verbindung oder eine Kombination von zwei oder mehr Verbindungen verwenden.

[0021] Außerdem kann die zuvor erwähnte Komponente (a), die eines der für die Reaktion benötigten Rohmaterialien für die Komponente (A) darstellt, entweder eine einzelne Verbindung oder eine Kombination von zwei oder mehr Verbindungen verwenden.

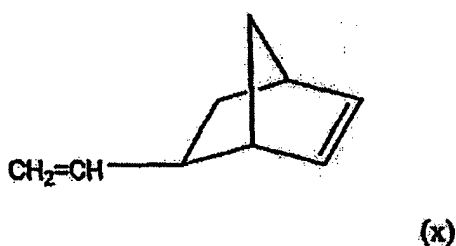
<Komponente (b)>

[0022] In dem polyzyklischen Kohlenwasserstoff (b) mit 2 additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls, der eines der für die Reaktion benötigten Rohmaterialien für die Komponente (A) darstellt, beschreibt der Begriff „additionsreaktiv“ die Eigenschaft, in der Lage zu sein, sich mit einem

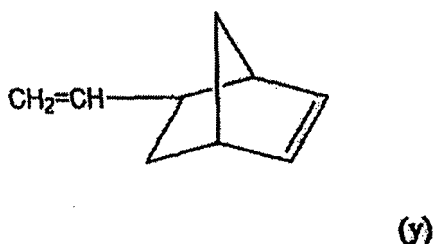
an ein Siliziumatom gebundenen Wasserstoffatom zu addieren, was sonst allgemein auch als Hydrosilylierungsreaktion bekannt ist.

[0023] Die Komponente (b) kann eines der Folgenden sein: (i) ein Kohlenwasserstoff in dem durch Additionsreaktionen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen zwischen zwei unter den Kohlenstoffatomen nebeneinander liegenden Kohlenstoffatomen geformt werden, die das polyzyklische Kohlenwasserstoffgerüst formen, (ii) ein Kohlenwasserstoff, in dem Wasserstoffatome, die mit Kohlenstoffatomen gebunden sind, die das polyzyklische Kohlenwasserstoffgerüst formen, durch Gruppen substituiert werden, die additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, oder (iii) ein Kohlenwasserstoff, in dem durch Additionsreaktion eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zwischen zwei unter den Kohlenstoffatomen nebeneinander liegenden Kohlenstoffatomen geformt wird, die das polyzyklische Kohlenwasserstoffgerüst formen und ein Wasserstoffatom, das mit einem Kohlenstoffatom gebunden ist, das das polyzyklische Kohlenwasserstoffgerüst formt, durch eine Gruppe substituiert wird, die eine additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält.

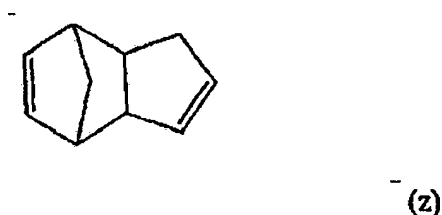
[0024] Beispiele dieser Komponente (b) beinhalten 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, dargestellt durch die Strukturformel (x), die unten gezeigt ist:



[0025] 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, dargestellt durch eine Strukturformel (y), die unten gezeigt ist:



oder eine Kombination dieser beiden Verbindungen (im Folgenden kann in den Fällen, in denen nicht die Notwendigkeit besteht, zwischen diesen drei Optionen zu unterscheiden, der allgemeine Begriff „Vinylnorbornen“ verwendet werden); als auch Dicyclopentadien, dargestellt durch eine Strukturformel (z), die unten gezeigt ist:



[0026] In den oben beschriebenen Vinylnorbornenen kann die Substitutionsposition für die Vinylgruppe entweder zu einer cis-Anordnung (der exo-Form) oder einer trans-Anordnung (der endo-Form) führen, oder alternativ dazu, da die Variation der Substitutionsposition bei der Komponente keinerlei wesentliche Veränderungen der Reaktivität oder Ähnliches verursacht, wäre auch eine Kombination beider Isomere geeignet.

<Präparation der Komponente (A)>

[0027] Die Komponente (A) einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung kann mithilfe einer Additionsreaktion als ein Produkt ohne SiH-Gruppen erzeugt werden, indem man in Gegenwart eines Hydrosilylierungsreaktionskatalysators eine Additionsreaktion zwischen 1 Mol der zuvor erwähnten Komponente (a), der 2 SiH-Gruppen innerhalb jedes Moleküls enthält und einem Überschuss von mehr als 1 Mol aber nicht mehr als 10 Mol, und vorzugsweise mehr als 1 Mol aber nicht mehr als 5 Mol, der zuvor erwähnten Komponente (b), der 2 additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls

enthält, durchführt.

[0028] Die so gewonnene Komponente (A) kann von der Komponente (a) abstammende additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten (genauer gesagt abstammend von R in der allgemeinen Formel (1) und/oder R¹ in der allgemeinen Formel (2)), zusätzlich zu den von der Komponente (b) abstammenden, additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen; deshalb enthält die Komponente (A) mindestens zwei additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül. Die Anzahl der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül liegt vorzugsweise zwischen 2 und 6, und beträgt im Idealfall zwei. Sollte ein Molekül der Komponente (A) zu viele additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, können in gehärteten Produkten, die aus der Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, Risse auftreten.

[0029] Für den zuvor erwähnten Hydrosilylierungsreaktionskatalysator können alle traditionell verfügbaren Materialien verwendet werden. Geeignete Beispiele beinhalten auf Platin basierende Katalysatoren wie zum Beispiel metallisches Platin mit Kohlepulver als Träger, Platinschwarz, Platin(IV)-chlorid, Chlorplatinsäure, Reaktionsprodukte von Chlorplatinsäure und einwertigen Alkoholen, Komplexe aus Chlorplatinsäure und Alkenen und Platin-Bisacetoacetat; als auch andere Metallkatalysatoren der Platingruppe, wie zum Beispiel auf Palladium und Rhodium basierende Katalysatoren. Darüber hinaus bestehen keine besonderen Beschränkungen, was die für die Additionsreaktion notwendigen Bedingungen oder die Verwendung von Lösungsmitteln angeht, weshalb normale Vorgehensweisen befolgt werden können.

[0030] Wie oben beschrieben enthält die Produktkomponente (A) während der Produktion der Komponente (A), weil die Komponente (b) im Verhältnis zu der Komponente (a) im molaren Überschuss verwendet wird, zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die von der Struktur der Komponente (b) innerhalb jedes Moleküls abstammen. Außerdem kann die Komponente (A) Strukturen umfassen, in denen von der Komponente (a) abstammende Reste durch von der Struktur der Komponente (b) abstammende zweiwertige polyzyklische Kohlenwasserstoffreste aneinander gebunden werden, die aber keine additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.

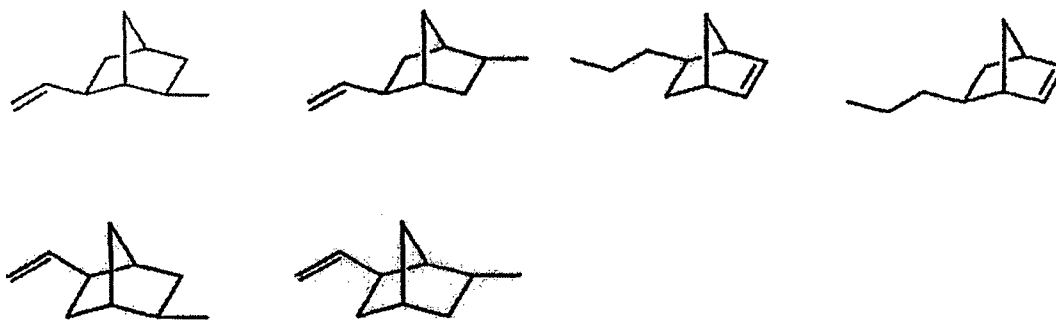
[0031] Mit anderen Worten gehören zu den möglichen Beispielen der Komponente (A) die durch eine allgemeine Formel (6) dargestellten und unten gezeigten Verbindungen:



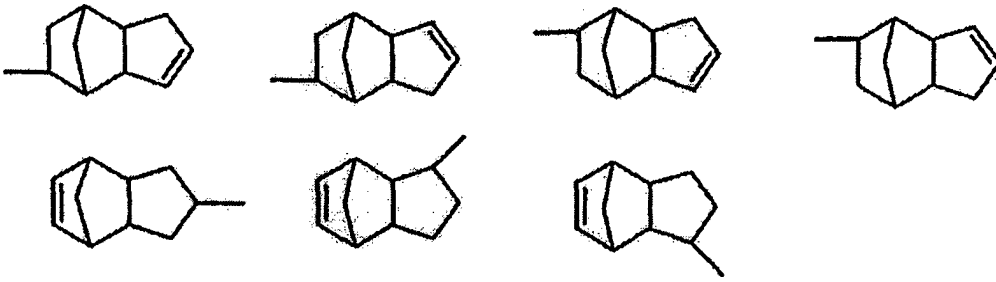
(wobei X ein zweiwertiger Rest einer Verbindung der Komponente (a) ist, Y ein einwertiger Rest eines polyzyklischen Kohlenwasserstoffs der Komponente (b) ist, Y' ein zweiwertiger Rest der Komponente (b) ist und p eine Ganzzahl zwischen 0 und 10 und vorzugsweise zwischen 0 und 5 ist).

[0032] Der Wert von p, der die Zahl der sich wiederholenden Einheit (Y'-X) darstellt, kann durch Anpassung der Quantität des molaren Überschusses der Komponente (b) gesteuert werden, die mit jedem Mol der Komponente (a) reagiert.

[0033] Spezifische Beispiele des Restes Y in der obigen allgemeinen Formel (6) beinhalten einwertige Reste, die durch die unten gezeigten Strukturformeln dargestellt sind:

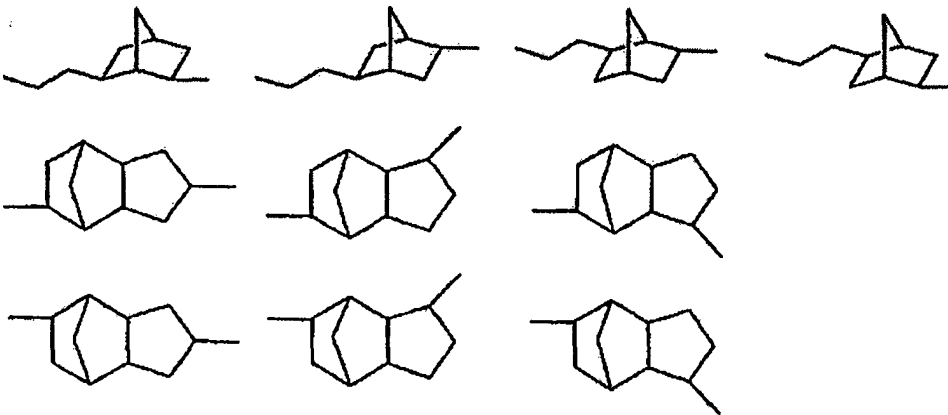


(im Folgenden kann in den Fällen, in denen nicht die Notwendigkeit besteht, zwischen den obigen 6 Resten zu unterscheiden, der allgemeine Begriff „NB-Gruppe“ verwendet werden, wobei die Abkürzung „NB“ für alle oben gezeigten 6 Strukturen gleichwertig verwendet werden kann);



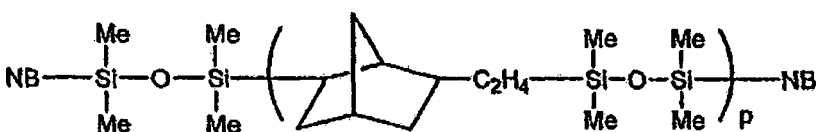
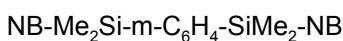
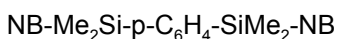
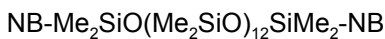
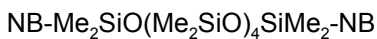
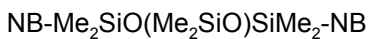
(im Folgenden kann in den Fällen, in denen nicht die Notwendigkeit besteht, zwischen den obigen 7 Resten zu unterscheiden, die Abkürzung „DCP“ für diese Strukturen verwendet werden).

[0034] Spezifische Beispiele des Rests Y' in der obigen allgemeinen Formel (6) beinhalten zweiwertige Reste, die durch die unten gezeigten Strukturformeln dargestellt sind.

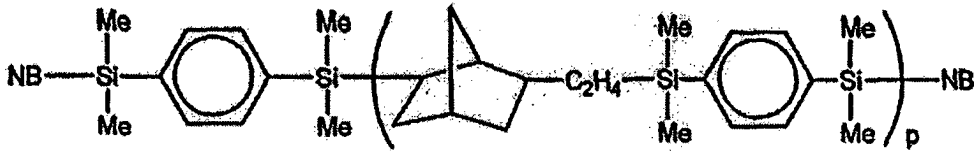


[0035] Im Falle von asymmetrischen zweiwertigen Resten, die durch die oben gezeigten Strukturformeln dargestellt sind, beschränkt sich die Links-Rechts-Richtung des Rests nicht auf die in der Formel gezeigte Orientierung und jede der Strukturformeln beinhaltet auch die Struktur, die durch eine 180 Grad Drehung innerhalb der Ebene des Papiers erzeugt wird.

[0036] Spezifische Beispiele der bevorzugten Formen der obigen Komponente (A), wie durch die obige allgemeine Formel (6) dargestellt, werden unten präsentiert, wobei sich die Komponente (A) nicht auf die gezeigten Strukturen beschränkt (und die Bedeutungen von „NB“ und „DCP“ oben beschrieben wurden).



(wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet)



(wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet)

DCP-Me₂SiOSiMe₂-DCP

DCP-Me₂SiO(Me₂SiO)SiMe₂-DCP

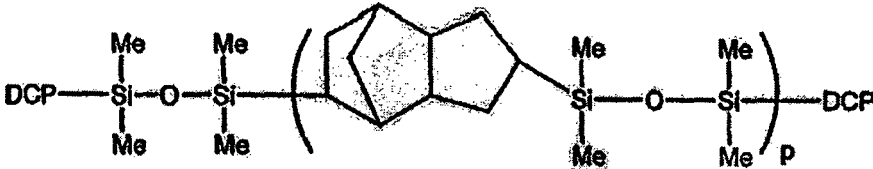
DCP-Me₂SiO(Me₂SiO)₄SiMe₂-DCP

DCP-Me₂SiO(Me₂SiO)₈SiMe₂-DCP

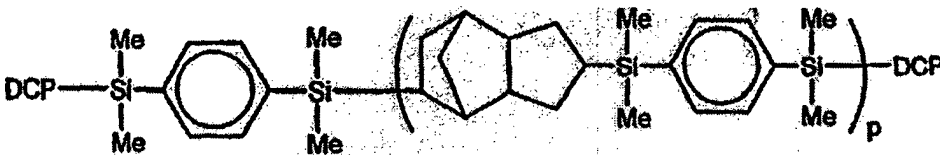
DCP-Me₂SiO(Me₂SiO)₁₂SiMe₂-DCP

DCP-Me₂Si-p-C₆H₄-SiMe₂-DCP

DCP-Me₂Si-m-C₆H₄-SiMe₂-DCP



(wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet)



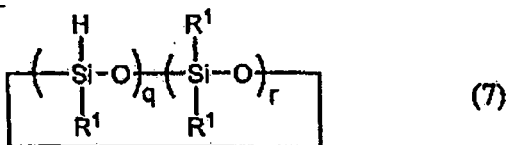
(wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet).

[0037] Außerdem kann die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung entweder eine einzelne Verbindung oder eine Kombination aus zwei oder mehr Verbindungen verwenden.

[Komponente (B)]

[0038] Die Komponente (B) der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die mindestens 3 SiH-Gruppen innerhalb jedes Moleküls umfasst. Die SiH-Gruppen innerhalb dieser Komponente (B) machen mithilfe einer Hydrosilylierungsreaktion eine Addition mit den mindestens 2 additionsreaktiven Kohlenstoff Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb jedes Moleküls der Komponente (A) durch, wodurch ein gehärtetes Produkt mit einer dreidimensionalen Netzstruktur geformt wird.

[0039] Beispiele der Komponente (B) beinhalten zyklische, auf Siloxan basierende Verbindungen, die durch die unten gezeigte allgemeine Formel (7) dargestellt sind:



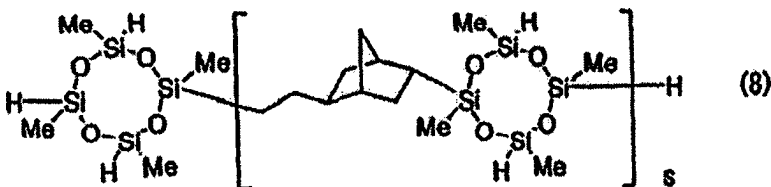
(wobei jedes R¹ jeweils entweder ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe außer einer Alkenylgruppe, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, q eine Ganzzahl zwischen 3 und 10 und vorzugsweise 3 und 8 darstellt, r eine Ganz-

zahl zwischen 0 und 7 und vorzugsweise 0 und 2 darstellt und die Summe von q + r eine Ganzzahl zwischen 3 und 10 und vorzugsweise 3 und 6 darstellt).

[0040] In den Fällen, in denen eine Gruppe R¹ in der obigen allgemeinen Formel (7) eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe aber keine Alkenylgruppe darstellt, gehören zu den geeigneten Beispielen eine Alkylgruppe wie zum Beispiel eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, Isopropylgruppe, Butylgruppe, tert.-Butylgruppe, Pentylgruppe, Isopentylgruppe, Hexylgruppe oder sec.-Hexylgruppe; eine Cycloalkylgruppe wie zum Beispiel eine Cyclopentylgruppe oder Cyclohexylgruppe; eine Arylgruppe wie zum Beispiel eine Phenylgruppe oder eine o-, m- oder p-Tolylgruppe; eine Aralkylgruppe wie zum Beispiel Benzylgruppe oder 2-Phenylethylgruppe; eine Alkenylarylgruppe wie zum Beispiel eine p-Vinylphenylgruppe; oder eine Gruppe, in der mindestens ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom innerhalb einer zuvor erwähnten Gruppe durch einen Substituent wie zum Beispiel ein Halogenatom, eine Cyangruppe oder eine einen Epoxidring enthaltende Gruppe, einschließlich einer halogenisierten Alkylgruppe wie zum Beispiel einer Chlormethylgruppe, 3-Chlorpropylgruppe oder 3,3,3-Trifluorpropylgruppe substituiert worden ist; eine 2-Cyanethylgruppe; oder eine 3-Glycidoxypropylgruppe.

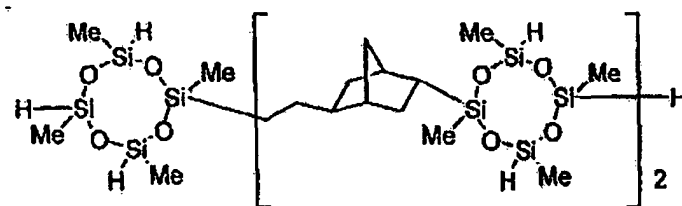
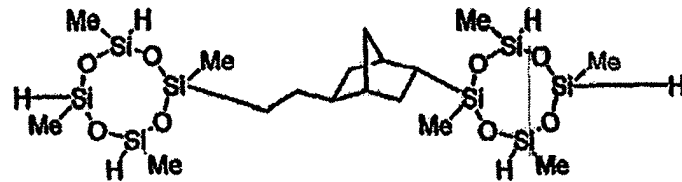
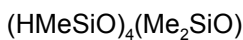
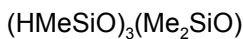
[0041] Von den erwähnten Verbindungen werden jene, in denen alle Gruppen R¹ Methylgruppen sind, bevorzugt, da sie sehr leicht industriell hergestellt werden können und deshalb stets verfügbar sind.

[0042] Spezifische Beispiele der Komponente (B) beinhalten Additionsreaktionsprodukte, die mindestens 3 SiH-Gruppen innerhalb jedes Moleküls enthalten, und die man gewinnt, indem man eine Hydrosilylierungsreaktion zwischen einem oder zwei oben beschriebenen Vinylbornanen und 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan durchführt, wie die Verbindungen, deren allgemeine Formel (8) unten gezeigt ist:



(wobei s eine Ganzzahl zwischen 1 und 100 und vorzugsweise zwischen 1 und 10 bezeichnet).

[0043] Spezifische Beispiele der bevorzugten Formen der Komponente (B) werden unten präsentiert, wobei die Komponente (B) nicht auf die gezeigten Strukturen beschränkt ist.



[0044] Die Komponente (B) der vorliegenden Erfindung kann entweder eine einzelne Verbindung oder eine

Kombination von zwei oder mehr Verbindungen verwenden.

[0045] Die Quantität der Komponente (B) sollte vorzugsweise wie unten beschrieben 1 ausgewählt werden. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann wahlweise Komponenten enthalten, die an Siliziumatome gebundene Wasserstoffatome aufweisen, die nicht zur Komponente (B) gehören, und/oder Komponenten, die additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, die nicht zur Komponente (A) gehören. Die Quantität der mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatome pro Mol in den additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Zusammensetzung liegt normalerweise in einem Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Mol, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,5 Mol. Wobei das Verhältnis der in der Komponente (B) enthaltenen mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatome normalerweise 20 bis 100 Mol-% und vorzugsweise 40 bis 100 Mol-% der gesamten mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatome in der gesamten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung beträgt. Ferner beträgt das Verhältnis der in der Komponente (A) enthaltenen additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen normalerweise 20 bis 100 Mol-% und vorzugsweise 40 bis 100 Mol-% aller in der gesamten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthaltenen additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Dann, wenn die Zusammensetzung keine der oben aufgezählten optionalen Komponenten enthält, wird die Quantität der Komponente (B) normalerweise so angepasst, dass relativ zu jedem Mol der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb der Komponente (A) die Anzahl der Mol von SiH-Gruppen innerhalb der Komponente (B) typischerweise in einen Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Mol fällt und vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,5 Mol. Indem die Quantität der Komponente (B) in dem oben beschriebenen Bereich festgelegt wird, kann ein gehärtetes Produkt gewonnen werden, das ausreichende Härteeigenschaften zeigt, um für Anwendungen wie zum Beispiel Beschichtungsmaterialien geeignet zu sein.

[Komponente (C)]

[0046] Der Hydrosilylierungskatalysator der Komponente (C) der vorliegenden Erfindung kann derselbe sein wie der Katalysator, der im obigen Abschnitt unter dem Titel „Präparation der Komponente (A)“ beschrieben wurde.

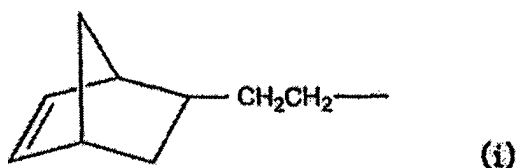
[0047] Es gibt keine besonderen Beschränkungen der Quantität der Komponente (C), der einer Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zugegeben wird und jede Quantität, solange sie katalytisch effektiv ist, reicht aus, wobei eine typische Quantität, die als das Gewicht der zur Platingruppe gehörenden Metallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponente (A) und der Komponente (B) berechnet wird, zwischen 1 und 500 ppm und vorzugsweise zwischen 2 und 100 ppm liegt. Indem die Quantität innerhalb dieses Bereichs festgelegt wird, bleibt die für die Härtingsreaktion benötigte Zeit angemessen kurz, wodurch Probleme, wie die Verfärbung des gehärteten Produkts, nicht mehr auftreten.

[Andere Komponenten]

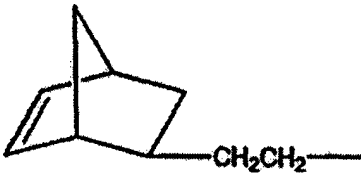
[0048] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten (A) bis (C) können einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung auch andere Komponenten zugegeben werden, vorausgesetzt, dass diese Addition die Ziele und Auswirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

<Antioxidationsmittel>

[0049] Ein gehärtetes Produkt einer härtbaren Harzzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann Reste von reaktionslosen, additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der Komponente (A) enthalten oder auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die durch ringöffnende Metathesereaktionen wie zum Beispiel 2-(bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yl)Ethylgruppen, die durch eine unten gezeigte Strukturformel (i) dargestellt sind, erzeugt wurden:



und/oder 2-(bicyclo[2.2.1]hept-2-en-6-yl)Ethylgruppen, die durch eine unten gezeigte Strukturformel (ii) dargestellt sind.



(ii)

[0050] Sollte das gehärtete Produkt solche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, kommt es zur Oxidation der Doppelbindungen in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff, was zur Verfärbung des gehärteten Produkts führt.

[0051] Dementsprechend können einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung wenn nötig Antioxidationsmittel zugegeben werden, um diese Art der Verfärbung zu verhindern.

[0052] Alle traditionell verfügbaren Antioxidationsmittel können verwendet werden und zu den geeigneten Beispielen gehören 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, 2,5-di-t-amylhydroquinon, 2,5-di-t-butylhydroquinon, 4,4'-butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und 2,2'-methylene-bis-(4-ethyl-6-t-butylphenol). Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombinationen von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden.

[0053] In den Fällen, in denen ein Antioxidationsmittel verwendet wird, gibt es keine besonderen Beschränkungen der zugegebenen Quantität, und jede Quantität, solange sie die Oxidation wirksam verhindert, reicht aus, wobei eine typische Quantität, die relativ zum kombinierten Gewicht der Komponente (A) und der Komponente (B) berechnet wird, zwischen 10 und 10.000 ppm und vorzugsweise zwischen 100 und 1.000 ppm liegt. Indem die Quantität innerhalb dieses Bereichs festgelegt wird, erfolgt die Verhinderung der Oxidation auf befriedigende Weise und es kann ein gehärtetes Produkt mit besseren optischen Eigenschaften, ohne die Probleme der Verfärbung, Trübung oder Qualitätsverlust durch Oxidation gewonnen werden.

< Agenzien zur Regulierung von Viskosität und Härte >

[0054] Um die Viskosität einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung oder die Härte eines gehärteten Produkts, das aus einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, zu regulieren, können geradkettige Diorganopolysiloxane oder vernetzte Organopolysiloxane, die entweder an Siliziumatome gebundene Alkenylgruppen oder SiH-Gruppen enthalten, und/oder reaktionslose (das heißt, ohne mit Siliziumatomen gebundene Alkenylgruppen oder SiH-Gruppen) geradkettige oder zyklische Diorganopolysiloxane oder auf Silphenylen basierende Verbindungen zugegeben werden.

[0055] Sollte ein Organopolysiloxan (D1) mit einer von vielzähligen Strukturen, die mit Siliziumatomen gebundene Alkenylgruppen enthalten, einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung zugegeben werden, muss die Quantität dieses Organopolysiloxans so festgelegt werden, dass im Verhältnis zu 1 Mol der kombinierten Gesamtmenge der Alkenylgruppen innerhalb dieses Organopolysiloxans und der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb der Komponente (A), die Quantität der SiH-Gruppen innerhalb der Komponente (B) typischerweise im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Mol, und vorzugsweise im Bereich zwischen 0,8 und 1,5 Mol liegt. Außerdem muss, wenn ein Organopolysiloxan (D2) mit einer von vielzähligen Strukturen mit SiH-Gruppen einer der vorliegenden Erfindung entsprechenden Zusammensetzung zugegeben wird, die Quantität dieses Organopolysiloxans so festgelegt werden, dass im Verhältnis zu 1 Mol der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb der Komponente (A), die kombinierte Quantität der SiH-Gruppen innerhalb dieses Organopolysiloxans und der SiH-Gruppen innerhalb der Komponente (B) typischerweise in einem Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Mol und vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,5 Mol liegt.

< Sonstige Zugabestoffe >

[0056] Ferner können, um die Topfzeit des Produkts zu verlängern, Additionsreaktionssteuermittel zugegeben werden, wie zum Beispiel 1-Ethynylcyclohexanol und 3,5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol. Darüber hinaus können, zur Verbesserung der Festigkeit, anorganische Füllstoffe wie zum Beispiel abgerauchte Silica zugegeben werden, vorausgesetzt, dass eine solche Zugabe nicht die Transparenz beeinträchtigt, und bei Bedarf können auch Farbstoffe, Pigmente, flammenhemmende Mittel und Ähnliches zugegeben werden.

[0057] Zusätzlich können Lichtstabilisatoren verwendet werden, um dem Produkt Beständigkeit gegen eine Verschlechterung durch Licht zu verleihen, die durch Lichtenergie von Sonnenlicht oder fluoreszierenden Lampen oder dergleichen verursacht wird. Behinderte Stabilisatoren auf Aminbasis, die die Radikale erfassen, die erzeugt werden, wenn ein gehärtetes Produkt aus einer Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung oxidiert und sich bei Belichtung verschlechtert, sind als solche Lichtstabilisatoren ideal geeignet, und durch Verwenden solcher Lichtstabilisatoren in Kombination mit den oben beschriebenen Antioxidationsmitteln kann der Oxidationsverhütungseffekt weiter verbessert werden. Spezifische Beispiele dieser Lichtstabilisatoren sind u. a. bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacinsäureester und 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

[0058] Zusätzlich kann in den Fällen, in denen eine der vorliegenden Erfindung gemäßige Zusammensetzung als ein Dichtungsmaterial verwendet wird, ein Silan-Kupplungsagens zugegeben werden, um die Haftung auf Substraten zu verbessern und ein Weichmacher, um dem Entstehen von Rissen vorzubeugen.

[0059] Es gibt keine besonderen Beschränkungen in Bezug auf die Härtingsbedingungen für eine Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, die von der Menge der Zusammensetzung abhängig ist, aber gewöhnlich wird eine Härtung bei 60 bis 180°C für einen Zeitraum von 5 bis 180 Minuten bevorzugt.

Ausführungsbeispiel

[0060] Es folgt eine detaillierte Beschreibung der vorliegenden Erfindung, die auf einer Reihe von Beispielen und vergleichenden Beispielen basiert, wobei die vorliegende Erfindung keineswegs auf die unten präsentierten Beispiele beschränkt ist.

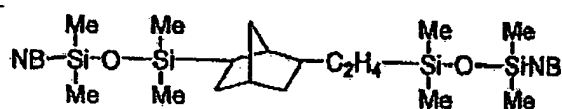
[Synthetisches Beispiel 1] Präparation einer Komponente (A)

[0061] In einem 500 ml Vierhalskolben, der mit einem Rührgerät, einer Kühlschlange, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 156 g (1,3 Mol) eines Vinylbornens vorgelegt (Markenname: V0062, hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., eine ungefähr äquimolare isomere Mischung von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene), woraufhin der Kolben mithilfe eines Ölbad auf 85°C erhitzt wird.

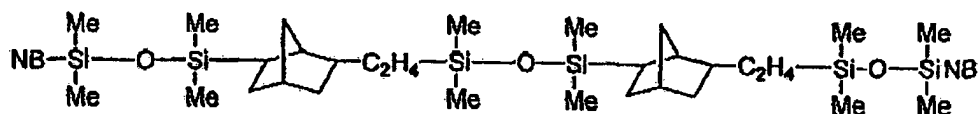
[0062] Dann werden 0,05 g Kohlenstoffpulver als Trägermaterial für 5 Gew.-% Platinmetall zugegeben und unter ständigem Rühren der Mischung werden über eine Zeitspanne von 60 Minuten tröpfchenweise 67 g (0,5 Mol) 1,1,3,3-tetramethyldisiloxan zugegeben. Nachdem die tröpfchenweise Zugabe vollendet ist, wird die Reaktionsmischung erhitzt, bei 90°C 24 Stunden lang gerührt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird das Platinmetall mit Kohlenstoff als Trägermaterial mithilfe von Filtration und das überschüssige Vinylbornen unter reduziertem Druck entfernt, wodurch 170 g eines farblosen, transparenten, öligen Reaktionsprodukts hervorgebracht werden (Viskosität bei 25°C: 110 mm²/s).

[0063] Auf der Basis von FT-IR-, NMR- und GPC-Analysen dieses Reaktionsprodukts wurde es als folgende Mischung bestätigt:

- (1) eine Verbindung, die 1 -Si-O-Si- Verknüpfung enthält: NBMe₂SiOSiMe₂NB, ungefähr 70 Mol-%,
- (2) Verbindungen, die 2 -Si-O-Si- Verknüpfungen enthalten: ungefähr 25 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt)



- und (3) Verbindungen, die 3 -Si-O-Si- Verknüpfungen enthalten: ungefähr 5 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



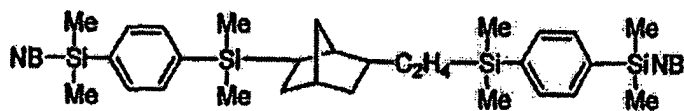
Außerdem beträgt die Quantität der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen innerhalb der Mischung 0,46 Mol/100 g.

[Synthetisches Beispiel 2] Präparation einer Komponente (A)

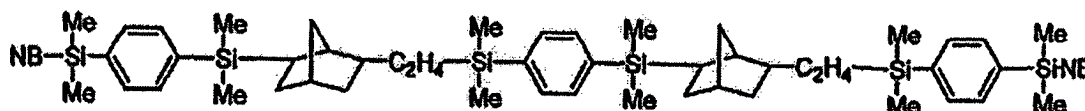
[0064] In einem 500 ml Vierhalskolben, der mit einem Rührgerät, einem Kühlschlauch, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 60 g (0,5 Mol) eines Vinylnorbornens vorgelegt (Markenname: V0062, hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., eine ungefähr äquimolare isomere Mischung von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene), woraufhin der Kolben mithilfe eines Öl-bads auf 85°C erhitzt wird. Dann werden 0,02 g Kohlenstoffpulver als Trägermaterial für 5 Gew-% Platinmetall zugegeben und unter ständigem Rühren der Mischung werden über eine Zeitspanne von 25 Minuten tröpfchenweise 38,8 g (0,2 Mol) 1,4-bis(dimethylsilyl)benzen zugegeben. Nachdem die tröpfchenweise Zugabe vollendet ist, wird die Reaktionsmischung erhitzt, bei 90°C 24 Stunden lang gerührt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird das Platinmetall mit Kohlenstoff als Trägermaterial mithilfe von Filtration und das überschüssige Vinylnorbornen unter reduziertem Druck entfernt, wodurch 79 g eines farblosen, transparenten, öligen Reaktionsprodukts hervorgebracht werden (Viskosität bei 25°C: 1220 mm²/s).

[0065] Auf der Basis von FT-IR-, NMR- und GPC-Analysen dieses Reaktionsprodukts wurde es als folgende Mischung bestätigt:

- (1) eine Verbindung, die 1 p-phenylen-Gruppe enthält: NBMe₂Si-p-C₆H₄-SiMe₂NB, ungefähr 72 Mol-%,
- (2) Verbindungen, die 2 p-phenylen-Gruppen enthalten: ungefähr 24 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



- und (3) Verbindungen, die 3 p-phenylen-Gruppen enthalten: ungefähr 4 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



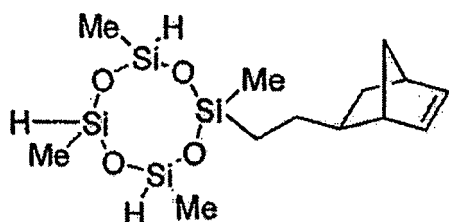
Außerdem beträgt die Quantität der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb der Mischung 0,40 Mol/100 g.

[Synthetisches Beispiel 3] Präparation einer Komponente (B)

[0066] In einem 500 ml Vierhalskolben, der mit einem Rührgerät, einem Kühlschlauch, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 80 g Toluol und 115,2 g (0,48 Mol) 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan vorgelegt, woraufhin der Kolben mithilfe eines Öl-bads auf 117°C erhitzt wird. Dann werden 0,05 g Kohlenstoffpulver als Trägermaterial für 5 Gew-% Platinmetall zugegeben und unter ständigem Rühren der Mischung werden über eine Zeitspanne von 16 Minuten tröpfchenweise 48 g (0,4 Mol) eines Vinylnorbornens zugegeben (Markenname: V0062, hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., eine ungefähr äquimolare isomere Mischung von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene). Nachdem die tröpfchenweise Zugabe vollendet ist, wird die Reaktionsmischung erhitzt, bei 125°C 16 Stunden lang gerührt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird das Platinmetall mit Kohlenstoff als Trägermaterial durch Filtration und das Toluol unter reduziertem Druck entfernt, wodurch 152 g eines farblosen, transparenten, öligen Reaktionsprodukts hervorgebracht werden (Viskosität bei 25°C: 2.500 mm²/s).

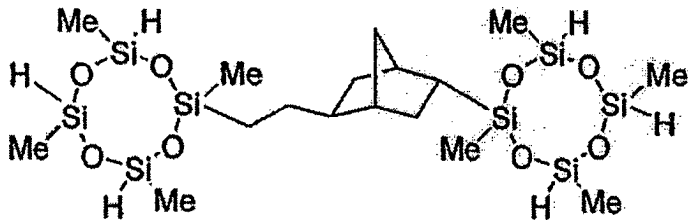
[0067] Auf der Basis von FT-IR-, NMR- und GPC-Analysen dieses Reaktionsprodukts, wurde es als folgende Mischung bestätigt:

- (1) Verbindungen, die 1 Tetramethylcyclotetrasiloxanring enthalten: ungefähr 6 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),

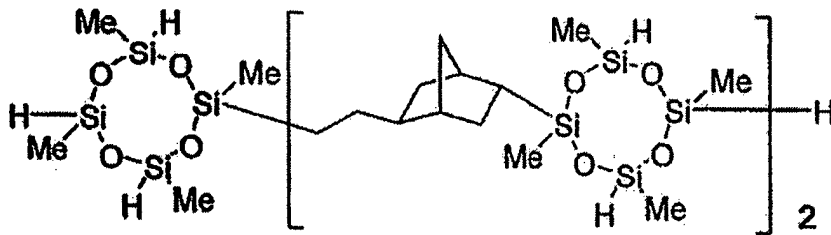


- (2) Verbindungen, die 2 Tetramethylcyclotetrasiloxanringe enthalten: ungefähr 25 Mol-% (ein Beispiel einer

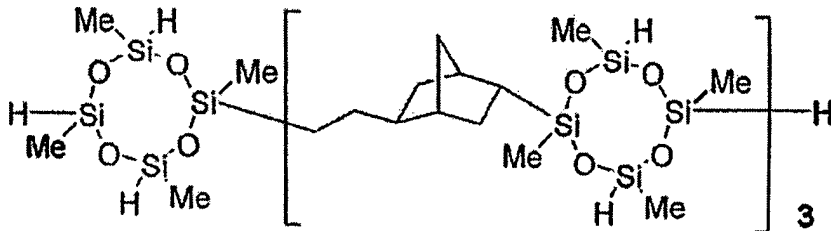
repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



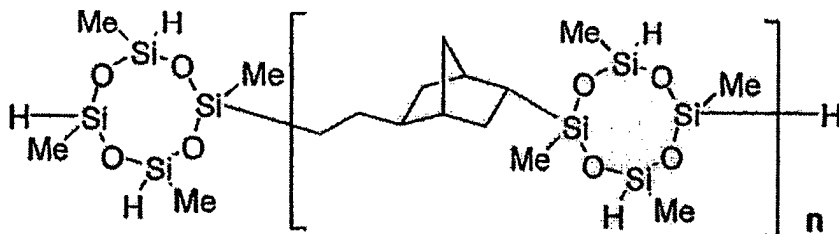
(3) Verbindungen, die 3 Tetramethylcyclotetrasiloxanringe enthalten: ungefähr 16 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



(4) Verbindungen, die 4 Tetramethylcyclotetrasiloxanringe enthalten: ungefähr 11 Mol-% (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



und (5) Verbindungen, die zwischen 5 und 12 Tetramethylcyclotetrasiloxanringe enthalten: den Überrest (ein Beispiel einer repräsentativen Strukturformel wird unten gezeigt),



(wobei n eine Ganzzahl zwischen 4 und 11 ist).

[0068] Die Quantität der SiH-Gruppen innerhalb der Mischung beträgt 0,63 Mol/100 g.

[Beispiel 1]

[0069] (A1) Das im synthetischen Beispiel 1 gewonnene Reaktionsprodukt: 5 Gewichtsteile, (A2) das im synthetischen Beispiel 2 gewonnene Reaktionsprodukt: 60 Gewichtsteile, (B1) $(\text{MeHSiO})_4$: 5 Gewichtsteile, (B2) das im synthetischen Beispiel 3 gewonnene Reaktionsprodukt: 30 Gewichtsteile (das Molverhältnis [sämtliche SiH-Gruppen innerhalb der Komponenten (B1) und (B2)]/[sämtliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen innerhalb der Komponenten (A1) und (A2)] = 1,03, im Folgenden, wie oben bereits verwendet, wird dieses Molverhältnis von SiH-Gruppen/Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit „SiH/C=C (Molverhältnis)“ abgekürzt), (C) Platin-Vinylsiloxankomplex: 20 ppm Platinmetallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponenten (A1), (A2), (B1) und (B2) und 1-Ethynylcyclohexanol: 0,03 Gewichtsteile, werden gleichförmig vermischt, um eine Zusammensetzung zu formen. Die Zusammensetzung wird dann in eine aus Glastafeln geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4 mm zu erzielen und dann bei 150°C 2 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

[Beispiel 2]

[0070] (A1) Das im synthetischen Beispiel 2 gewonnene Reaktionsprodukt: 81 Gewichtsteile, (B1) (MeH-SiO)₄: 19 Gewichtsteile (SiH/C=C(Molverhältnis) = 0,98), (C) Platin-Vinylsiloxankomplex: 20 ppm Platinmetallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponenten (A2) und (B1) und 1-Ethynylcyclohexanol: 0,03 Gewichtsteile, werden gleichförmig vermischt, um eine Zusammensetzung zu formen. Die Zusammensetzung wird dann in eine aus Glastafeln geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4 mm zu erzielen und dann bei 150°C 2 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

[Beispiel 3]

[0071] (A1) Das im synthetischen Beispiel 1 gewonnene Reaktionsprodukt: 58 Gewichtsteile, (B2) das im synthetischen Beispiel 3 gewonnene Reaktionsprodukt: 42 Gewichtsteile (SiH/C=C(Molverhältnis) = 0,99), (C) Platin-Vinylsiloxankomplex: 20 ppm Platinmetallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponenten (A1) und (B2) und 1-Ethynylcyclohexanol: 0,03 Gewichtsteile, werden gleichförmig vermischt, um eine Zusammensetzung zu formen. Die Zusammensetzung wird dann in eine aus Glastafeln geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4 mm zu erzielen und dann bei 150°C 2 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

[Beispiel 4]

[0072] (A2) Das im synthetischen Beispiel 2 gewonnene Reaktionsprodukt: 61 Gewichtsteile, (B2) das im synthetischen Beispiel 3 gewonnene Reaktionsprodukt: 39 Gewichtsteile (SiH/C=C(Molverhältnis) = 1,00), (C) Platin-Vinylsiloxankomplex: 20 ppm Platinmetallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponenten (A2) und (B2) und 1-Ethynylcyclohexanol: 0,03 Gewichtsteile, werden gleichförmig vermischt, um eine Zusammensetzung zu formen. Die Zusammensetzung wird dann in eine aus Glastafeln geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4 mm zu erzielen und dann bei 150°C 2 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

[Beispiel 5]

[0073] (A1) Das im synthetischen Beispiel 1 gewonnene Reaktionsprodukt: 10 Gewichtsteile, (A2) das im synthetischen Beispiel 2 gewonnene Reaktionsprodukt: 55 Gewichtsteile, (B1) (MeHSiO)₄: 5 Gewichtsteile, (B2) das im synthetischen Beispiel 3 gewonnene Reaktionsprodukt: 30 Gewichtsteile (SiH/C=C(Molverhältnis) = 1,02), (C) Platin-Vinylsiloxankomplex: 20 ppm Platinmetallatome relativ zum kombinierten Gewicht der Komponenten (A1), (A2), (B1) und (B2) und 1-Ethynylcyclohexanol: 0,03 Gewichtsteile, werden gleichförmig vermischt, um eine Zusammensetzung zu formen. Die Zusammensetzung wird dann in eine aus Glastafeln geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4 mm zu erzielen und dann bei 150°C 2 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

[Vergleichendes Beispiel 1]

[0074] Mit der Ausnahme des Ersetzens der Komponente (A1) und der Komponente (A2) im Beispiel 1 durch 59 Gewichtsteile von (A') (ViMeSiO)₄ (wobei Vi eine Vinylgruppe darstellt) und dem Ändern der Quantität des (MeHSiO)₄ der Komponente (B1) von 5 Gewichtsteilen auf 41 Gewichtsteile und der Nicht-Verwendung der Komponente (B2) (nämlich (SiH/Vi(Molverhältnis) = 1,0), werden eine Zusammensetzung und ein gehärtetes Produkt auf dieselbe Weise wie im Beispiel 1 hergestellt.

[Vergleichendes Beispiel 2]

[0075] Eine härtbare Zusammensetzung auf der Basis von Phenylsilikonharz (Markenname: X-34-1195, Hersteller: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Phenylgruppengehalt: ungefähr 50 Mol-%) wird ähnlich wie im Beispiel 1 in eine aus Glasplatten geformte Gießform gegossen, um eine Dicke von 4mm zu erzielen und dann bei 150°C 8 Stunden lang erhitzt, wodurch ein gehärtetes Produkt hervorgebracht wird.

<Leistungsbeurteilungsmethoden>

[0076] (1) Die Leistung der gehärteten Produkte, die in jedem der oben beschriebenen Beispiele und vergleichenden Beispiele präpariert wurden, wurde unter Verwendung der folgenden Techniken bewertet.

Äußerliches Erscheinungsbild

[0077] Das äußerliche Erscheinungsbild jedes einzelnen gehärteten Produkts wurde visuell beurteilt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Härte

[0078] Die Härte (Shore D) jedes einzelnen gehärteten Produkts wurde gemäß ASTM D 2240 gemessen. Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 1 gezeigt.

Elastizitätsmodul

[0079] Ein Prüfling mit den Abmessungen 10 mm × 100 mm wurde für jedes 4 mm dicke gehärtete Produkt vorbereitet, und das Elastizitätsmodul (MPa) des Prüflings wurde mit einem 3-Punkt-Biegetest gemäß JIS K-6911 gemessen. Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 1 gezeigt.

(2) Messung des Schrumpfungsfaktors

[0080] Jede der in den obigen Beispielen und dem vergleichenden Beispiel 1 gewonnenen Zusammensetzungen (und im Fall des vergleichenden Beispiels 2 die zuvor erwähnte auf Phenylsilikonharz basierende Zusammensetzung) wurde in eine Gießform mit den Maßen 4 mm × 10 mm × 100 mm gegossen, dann durch Erhitzung bei 150°C 2 Stunden lang gehärtet und anschließend abgekühlt, und das gehärtete Produkt wurde dann aus der Gießform entfernt.

[0081] Der Schrumpfungsfaktor bei der Härtung wurde mithilfe der folgenden Gleichung berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Schrumpfungsfaktor (%) = (Länge des gegossenen Produkts/Länge der Gießform) × 100

(3) Lichtdurchlässigkeit

[0082] Die Lichtdurchlässigkeit jedes einzelnen gehärteten Produkts wurde bei vier Messwellenlängen mit einem Spektrophotometer gemessen: 800, 600, 400 und 300 nm (UV-Lichtbereich). Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 2 gezeigt.

[Tabelle 1]

Position	Beispiele					Vergleichende Beispiele	
	1	2	3	4	5	1	2
Äußerliches Erscheinungsbild	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig	farblos, durchsichtig
Härte (Shore D)	53	55	40	55	57	0	64
Elastizitätsmodul (MPa)	1802	1901	1081	1859	1824	350	1520
Schrumpfungsfaktor (%)	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	2,2	1,2

[Tabelle 2]

Wellenlänge (nm)	Beispiele					Vergleichende Beispiele	
	1	2	3	4	5	1	2
800	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
600	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
400	89%	89%	90%	90%	89%	89%	87%
300	63%	60%	64%	60%	60%	45%	0%

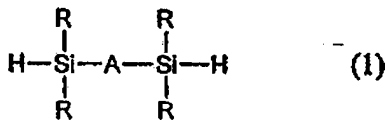
[Beurteilungen]

[0083] Es ist offensichtlich, dass die gehärteten Produkte der Beispiele im Vergleich zu den vergleichenden Beispielen hervorragende Härte- und Elastizitätsmodulwerte zeigen und beim Aushärten nur extrem wenig schrumpfen. Außerdem steht fest, dass diese gehärteten Produkte im kurzen Wellenlängenbereich von 300 nm (UV-Lichtbereich) eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit bieten.

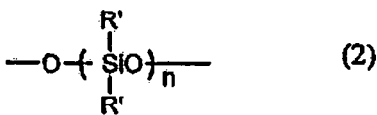
Patentansprüche

1. Eine härtbare Zusammensetzung, die folgendes umfasst:

(A) ein Additionsreaktionsprodukt von (a) einer Verbindung mit 2 an Siliziumatome gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb jedes Moleküls, dargestellt durch eine allgemeine Formel (1), die unten gezeigt ist:



[wobei A eine zweiwertige Gruppe ist, die aus einer Gruppe ausgewählt wurde, die aus Gruppen besteht, die durch eine allgemeine Formel (2), die unten gezeigt ist, dargestellt sind:



(wobei jedes R¹ jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und n eine Ganzzahl zwischen 0 und 100 darstellt) und Gruppen, die durch eine unten gezeigte Strukturformel (3) dargestellt sind:



und jedes R jeweils eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt], und (b) einem polyzyklischen Kohlenwasserstoff mit 2 additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül, wobei das besagte Additionsreaktionsprodukt mindestens zwei additionsreaktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in jedem Molekül enthält,

(B) eine Verbindung, die mindestens 3 an Siliziumatome gebundene Wasserstoffatome innerhalb jedes Moleküls umfasst, und

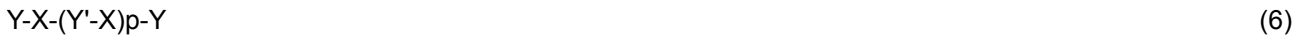
(C) einen Hydrosilylierungskatalysator.

2. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Verbindung mit 2 an Siliziumatome gebundenen Wasserstoffatomen der Komponente (a) $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_8\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$,

$\text{HMe}_2\text{Si-m-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$ ist, wobei in den Formeln Me für eine Methylgruppe oder eine Kombination von zwei oder mehr dieser steht.

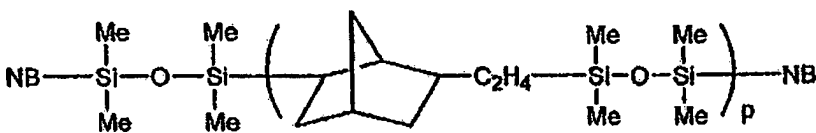
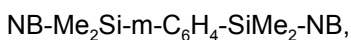
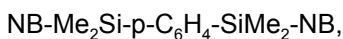
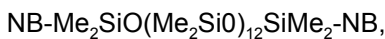
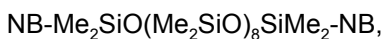
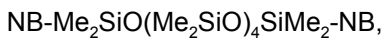
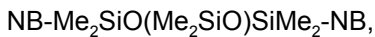
3. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der besagte polyzyklische Kohlenwasserstoff der besagten Komponente (b) 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, Dicyclopentadien oder eine Kombination davon ist.

4. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (A) eine Verbindung umfasst, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (6) dargestellt wird:

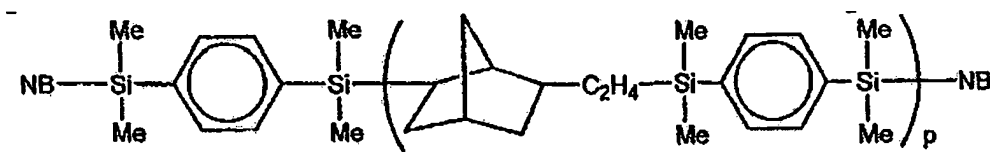


wobei X ein zweiwertiger Rest einer Verbindung der Komponente (a) ist, Y ein einwertiger Rest eines polyzyklischen Kohlenwasserstoffs der besagten Komponente (b) ist, Y' ein zweiwertiger Rest der besagten Komponente (b) ist und p eine Ganzzahl zwischen 0 und 10 ist.

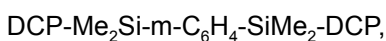
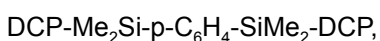
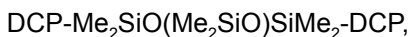
5. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (A) folgendes umfasst:

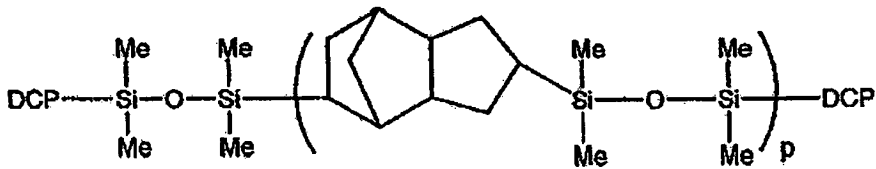


wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet,



wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet,



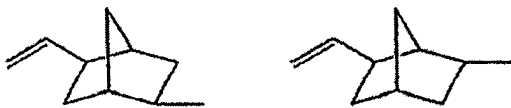
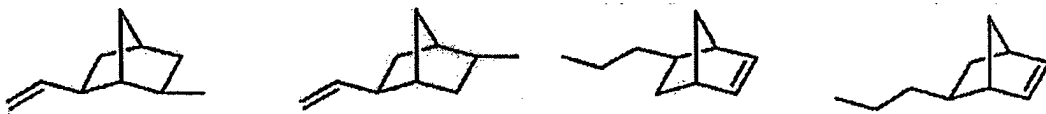


wobei p eine Ganzzahl zwischen 1 und 10 bezeichnet,

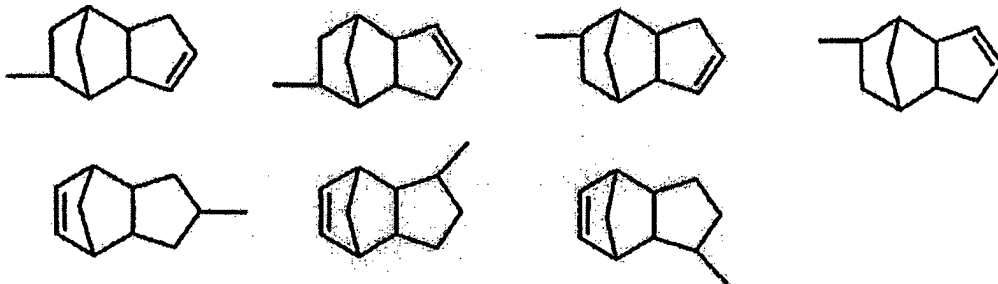


wobei p eine Ganzzahl von 1 bis 10 bezeichnet,

wobei in den obigen Formeln Me für eine Methylgruppe steht, NB für einen einwertigen Rest steht, der durch eine der unten gezeigten Strukturformeln dargestellt wird:

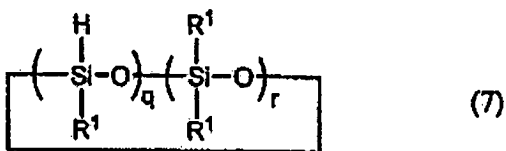


und DCP für einen einwertigen Rest steht, der durch eine der unten gezeigten Strukturformeln dargestellt wird:

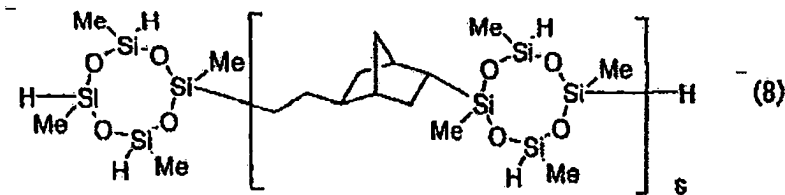


oder eine Kombination von zwei oder mehr davon.

6. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (B) ein zyklisches Siloxan umfasst, das durch die unten gezeigte allgemeine Formel (7) dargestellt wird:



(wobei jedes R¹ jeweils entweder ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe außer einer Alkenylgruppe, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, q eine Ganzzahl zwischen 3 und 10 ist, r eine Ganzzahl zwischen 0 und 7 ist und die Summe von q + r eine Ganzzahl zwischen 3 und 10 ist), eine Verbindung, die durch eine unten gezeigte allgemeine Formel (8) dargestellt wird:



(wobei s eine Ganzzahl zwischen 1 und 100 ist), oder eine Kombination dieser.

7. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (B) ein 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan ist.

8. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (B) ein Additionsreaktionsprodukt von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 6-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene oder einer Kombination davon mit 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan ist.

9. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die besagte Komponente (B) in solcher Menge vorhanden ist, dass die Quantität der mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatome pro Mol der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Zusammensetzung in einem Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Mol liegt und das Verhältnis von mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatomen, die in der Komponente (B) enthalten sind, 20 bis 100 Mol-% der gesamten mit Siliziumatomen gebundenen Wasserstoffatome in der gesamten Zusammensetzung ausmacht und das Verhältnis der additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Komponente (A) 20 bis 100 Mol-% der gesamten additionsreaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der gesamten Zusammensetzung ausmacht, und dass die besagte Komponente (C) in effektiver Quantität vorhanden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen