

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97114890

※ 申請日期：97.4.23

一、發明名稱：(中文/英文)

含有矽之化合物、硬化性組合物及硬化物

二、申請人：(共 1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商艾迪科股份有限公司

ADEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

櫻井 邦彥

SAKURAI, KUNIHICO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號

2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME, ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

C08G 77/14, (2006.01)

※IPC 分類：C08L 83/05, (2006.01)

83/07, (2006.01)

C08K 3/20, (2006.01)

3/26 (2006.01)

三、發明人：(共 6人)

姓 名：(中文/英文)

1. 末吉 孝

SUEYOSHI, TAKASHI

2. 日渡 謙一郎

HIWATARI, KENICHIRO

3. 謝名堂 正

JANADO, TADASHI

4. 東海林 義和

SHOJI, YOSHIKAZU

5. 齋藤 誠一

SAITO, SEIICHI

6. 菅原 良孝

SUGAWARA, YOSHITAKA

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

4. 日本 JAPAN

5. 日本 JAPAN

6. 日本 JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年04月23日；特願2007-112738

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

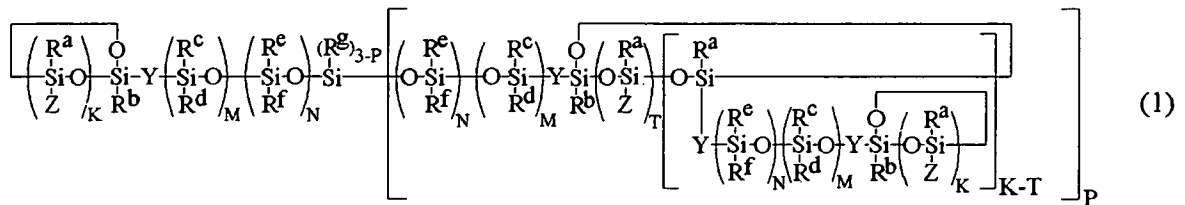
不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

102年8月13日 修正  
頁(本)

## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種操作性及硬化性優異、且所獲得之硬化物的耐熱性及可撓性優異的含有矽之硬化性組合物。本發明係一種以下述通式(1)表示之含有矽之化合物，以及含有下述通式(1)中之Z為氫原子的上述化合物、Z為C<sub>2-4</sub>烯基或炔基的上述化合物、及矽氫化反應觸媒而形成之硬化性組合物：



(式中，R<sup>a</sup>~R<sup>g</sup>為C<sub>1-12</sub>飽和脂肪族烴基或C<sub>6-12</sub>芳香族烴基(其中，R<sup>e</sup>及R<sup>f</sup>不同時為C<sub>1-12</sub>飽和脂肪族烴基)；Y為C<sub>2-4</sub>伸烷基，Z為氫原子或者C<sub>2-4</sub>烯基或炔基，K為2~7之數，T為1~7之數，P為0~3之數；M及N為N：M=1：1~1：100、且所有M與所有N之合計值為15以上之數，且為使該化合物之質量平均分子量為3000~100萬之數)。

## 六、英文發明摘要：

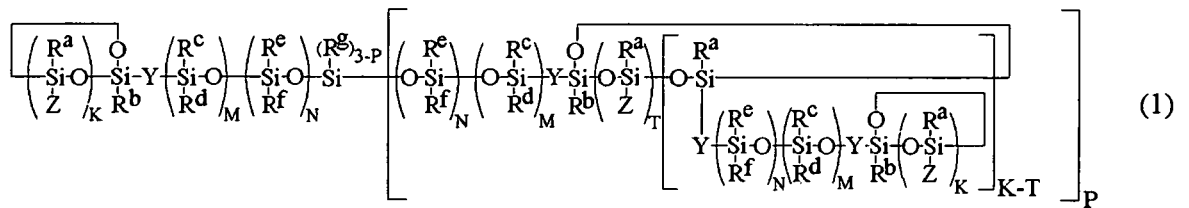
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

102年8月13日 修正頁(本)  
~~劃線~~

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有特定結構之新穎的含有矽之化合物、含有該化合物而形成之硬化性組合物、及使該組合物熱硬化而形成之硬化物，詳細而言，本發明係關於一種提供硬化性組合物的含有矽之化合物、含有該含有矽之化合物的硬化性組合物、以及耐熱性及可撓性優異之硬化物，上述硬化性組合物之操作性及硬化性優異，形成耐熱性及可撓性優異之硬化物。

### 【先前技術】

對於將有機原材料及無機原材料組合而成之複合材料，業者一直在進行各種研究，在工業上，亦利用使無機填充劑與有機高分子複合之方法、或以有機高分子對金屬表面加以修飾之塗佈的方法等。對於該等有機/無機複合材料而言，由於構成該等複合材料之原材料具有微米級以上之大小，故雖然可將一部分物性提高至預想值以上，但其他多數性能或物性僅表現出根據有機原材料及無機原材料各自之性能或物性之加成規則所預料的值。

另一方面，近年來，對以下有機/無機複合材料之研究較為盛行：有機原材料及無機原材料各原材料範疇(domain)之大小為奈米級，進而以分子水平(molecular level)組合而成之有機/無機複合材料。業者期望此類材料成為如下材料：不僅兼具各原材料之特性，而且兼具各原材料之優點，進而具有加成規則無法預料的與各原材料自

身完全不同之新功能性。

此種有機/無機複合材料中，存在一方之原材料及另一方之原材料以分子水平經由共價鍵而鍵結之化學鍵結型、以及以一方之原材料作為基質並使另一方之原材料細微地分散於此基質中並複合化的混合型。至於合成該等有機/無機複合材料所使用之無機原材料的方法，係使用溶膠-凝膠法，所謂該溶膠-凝膠法，係指藉由前驅物分子之水解及其後所進行之聚縮合反應，而在低溫下獲得交聯之無機氧化物的反應。由該溶膠-凝膠法所獲得之無機原材料，有在短期間內膠化等保存穩定性差之問題。

非專利文獻1中，藉由下述方法來嘗試改良保存穩定性：著眼於烷基三烷氧基矽烷之由烷基鏈長所致的縮合速度之差異，在甲基三甲氧基矽烷之聚縮合後，添加聚縮合速度較慢之長鏈烷基三烷氧基矽烷，對聚矽氧烷中之矽醇基進行封端；進而，使用鋁觸媒進行甲基三甲氧基矽烷之聚縮合反應，在達到特定分子量時添加乙醯丙酮，在反應系中進行配位基交換。然而，該等方法對保存穩定性之改善並不充分。又，由溶膠-凝膠法所獲得之無機原材料存在可撓性之問題。

相對於此，作為化學鍵結型之有機/無機複合材料，提出有含有特定的含有矽之聚合物的硬化性組合物。例如，專利文獻1中揭示有如下含有矽之硬化性組合物：含有具有交聯結構且具有烯基及炔基的含有矽之聚合物(A)、具有交聯結構且具有矽烷基的含有矽之聚合物(B)、及鉑系

觸媒(D)，且操作性及硬化性優異，所獲得之硬化物之耐熱性亦優異。然而，該含有矽之硬化性組合物有如下問題：硬化特性未必充分，無法在低溫下、在短時間內獲得具有充分之性能的硬化物。

[非專利文獻1]日本化學會雜誌，No. 9, 571 (1998)

[專利文獻1]日本專利特開2005-325174號公報

### 【發明內容】

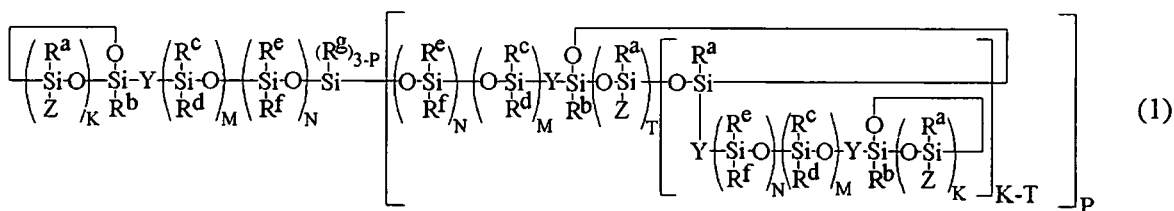
#### [發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種操作性及硬化性優異、所獲得之硬化物的耐熱性及可撓性優異的含有矽之硬化性組合物。

#### [解決問題之技術手段]

本發明者等人為解決上述課題而進行研究，結果發現，具有特定結構的含有矽之化合物及含有該含有矽之化合物而形成的硬化性組合物可解決上述課題，從而完成本發明。

亦即，本發明提供一種以下述通式(1)表示之含有矽之化合物：



(式中， $R^a \sim R^g$ 既可相同亦可不同，其係碳原子數為1~12之

飽和脂肪族烴基、或可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)；Y為碳原子數為2~4之伸烷基，Z為氫原子或碳原子數為2~4之烯基或炔基，K為2~7之數，T為1~7之數，以T為重複數之聚合部分與以K-T為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀；P為0~3之數；M及N為 $N:M=1:1\sim 1:100$ 、且所有M與所有N之合計值為15以上之數，且係使以通式(1)表示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數；又，以M為重複數之聚合部分與以N為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀)。

又，本發明提供一種硬化性組合物，其係含有(A1)上述通式(1)中之Z為氫原子的上述矽含有化合物、(B1)上述通式(1)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基的上述含有矽之化合物、及(C)矽氫化反應觸媒而形成者。

又，本發明提供一種使上述硬化性組合物硬化而形成之硬化物。

#### [發明之效果]

根據本發明，提供一種操作性及硬化性優異之硬化性組合物、耐熱性及柔軟性優異之硬化物、以及提供該等硬化性組合物及硬化物的含有矽之化合物。

#### 【實施方式】

首先，對以上述通式(1)表示之本發明的含有矽之化合物加以說明。

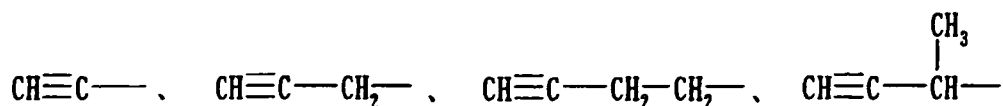
上述通式(1)中，作為以 $R^a \sim R^b$ 表示之碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己基、2-己基、3-己基、環己基、1-甲基環己基、庚基、2-庚基、3-庚基、異庚基、第三庚基、正辛基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、十二烷基等。

又，以 $R^c$ 表示之可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基，係亦包括取代基即飽和脂肪族烴基的整體之碳原子數為6~12者。作為取代基即飽和脂肪族烴基，例如，可採用以上所例示之飽和脂肪族烴基中可滿足上述碳原子數者。因此，作為以 $R^a \sim R^b$ 表示之可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、3-異丙基苯基、4-異丙基苯基、4-丁基苯基、4-異丁基苯基、4-第三丁基苯基、4-己基苯基、4-環己基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、環己基苯基、聯苯基、2,4,5-三甲基苯基等。

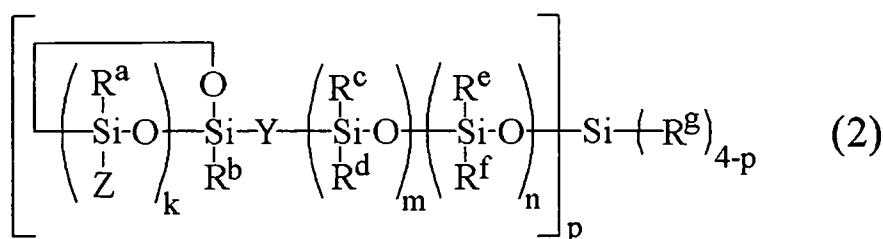
又，作為以Y表示之碳原子數為2~4之伸烷基，可列舉 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等。

作為以Z表示之碳原子數為2~4之烯基，可列舉 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、

CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>=CH-CH(CH<sub>3</sub>)-等，作為以 Z 表示之碳原子數為 2~4 之炔基，例如可列舉下述基。



以上述通式(1)表示之本發明的含有矽之化合物的較好形態為以下述通式(2)表示之含有矽之化合物。以下述通式(2)表示之含有矽之化合物，係以上述通式(1)表示之含有矽之化合物中 T=K 者。利用通常之合成方法所獲得者，係以下述通式(2)表示之含有矽之化合物，或複數種以上述通式(1)表示之含有矽之化合物的混合物，其係將以下述通式(2)表示之含有矽之化合物作為主成分者。例如，即便使用多官能之以 (R<sup>a</sup>SiHO)<sub>K</sub> 表示之環聚矽氧烷作為導入環聚矽氧烷環之化合物時，上述通式(1)之 K-T 為大於 1 之數的化合物之生成量亦極少。其原因在於，非環狀之聚矽氧烷經由 Y 而與環聚矽氧烷的 2 個以上之 Si-H 鍵結而成的化合物之生成在能量方面非常不利。



(式中，R<sup>a</sup>~R<sup>g</sup>既可相同亦可不同，係碳原子數為 1~12 之飽

和脂肪族烴基、或可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)，Y為碳原子數為2~4之伸烷基，Z為氫原子或碳原子數為2~4之烯基或炔基，k為2~7之數，p為1~4之數。m及n為 $n:m=1:1\sim 1:100$ 且 $m+n\geq 15$ 之數，且係使以通式(2)表示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數。又，以m為重複數之聚合部分與以n為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀)。

上述通式(1)或通式(2)中之 $R^a\sim R^g$ 中，若增大碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基之比例，則所獲得之硬化物之可撓性提高，若增大可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基之比例，則所獲得之硬化物之耐熱性及硬度提高。該飽和脂肪族烴基與該芳香族烴之比例，可根據硬化物所需求之物性而任意地設定。較好之比例(數)為，該飽和脂肪族烴基：該芳香族烴為100:1~1:2，更好的是20:1~1:1。又，作為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基，較好的是甲基，其原因在於耐熱性良好，作為可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基，較好的是苯基，其原因在於耐熱性良好。

上述通式(1)或通式(2)中，較好的是 $R^c$ 及 $R^d$ 為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基，尤其是甲基，且較好的是 $R^e$ 及 $R^f$ 中之至少一個為可由飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為1~12之芳香族烴基，尤其是苯基。

又，上述通式(2)中之k為2~7。若k大於7，則官能基數

過多，無法獲得所得硬化物所需之可撓性。k為2~5者在工業上可容易地獲取原料、且官能基數適當，故較好，最好的是k為3。

本發明之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬。若質量平均分子量小於3000，則所獲得之硬化物之耐熱性不充分，若質量平均分子量大於100萬則黏度會變大，而妨礙操作。質量平均分子量較好的是5000~50萬，更好的是1萬~10萬。

本發明之含有矽之化合物視其製造方法而不同，並無特別限制，可應用眾所周知之反應來製造。以下製造方法係將本發明的含有矽之化合物的以上述通式(2)表示者作為代表，對上述通式(2)中之Z為氫原子者、Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基者依序加以說明。

再者，以下，將上述通式(1)或(2)中之Z為氫原子者分別表述為含有矽之化合物(A1)或(A2)，將上述通式(1)或(2)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基者分別表述為含有矽之化合物(B1)或(B2)。

以下，對上述通式(2)中之Z為氫原子的含有矽之化合物(A2)之製造方法加以說明。

含有矽之化合物(A2)，例如，可藉由將具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)作為前驅物，並使之與環狀聚矽氧烷化合物(a2)反應而獲得。

上述具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)可藉由如下方式而獲得：使1種或2種以上之二官能矽烷化合物利

用水解進行縮合反應之後，當 $p$ 為1時與單官能單矽烷化合物反應，當 $p$ 為3時與三官能單矽烷化合物反應，當 $p$ 為4時與四官能單矽烷化合物反應，進而與具有不飽和基之單官能矽烷化合物反應而獲得。當 $p$ 為2時，可於縮合反應之後與具有不飽和基之單官能矽烷化合物反應而獲得。作為該等矽烷化合物之官能基，代表性者為烷氧基、鹵基或羥基。具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)與環狀聚矽氧烷化合物(a2)係藉由(a1)之不飽和鍵結碳與(a2)之Si-H基的反應而鍵結。

作為上述具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)之製造中所使用的上述二官能矽烷化合物之例，可列舉：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷等二烷氧基單矽烷化合物；將該等二烷氧基單矽烷化合物之1個或2個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物；由2個以上之該等單矽烷化合物縮合而成之二矽氧烷化合物及低聚矽氧烷化合物。

作為上述單官能單矽烷化合物，例如可列舉：三甲基乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三苯基乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、甲基二苯基乙氧基矽烷、二甲基苯基乙氧基矽烷等單烷氧基矽烷化合物；將該等單烷氧基矽烷化合物之烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述三官能單矽烷化合物，可列舉：三乙氧基甲基矽烷、三甲氧基甲基矽烷、三乙氧基苯基矽烷、三甲氧基苯基矽烷等三烷氧基矽烷化合物；將該等三烷氧基矽烷化合物之1~3個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述四官能單矽烷化合物，可列舉：四乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷等四烷氧基矽烷化合物；將該等四烷氧基矽烷化合物之1~4個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述具有不飽和基之單官能矽烷化合物，可列舉：二甲基乙烯基氯矽烷、二甲基乙烯基甲氧基矽烷、二甲基乙烯基乙氧基矽烷、二苯基乙烯基氯矽烷、二苯基乙烯基乙氧基矽烷、二苯基乙烯基甲氧基矽烷、甲基苯基乙烯基氯矽烷、甲基苯基乙氧基矽烷、甲基苯基甲氧基矽烷等。

作為上述環狀聚矽氧烷化合物(a2)，可列舉：1,3,5-三甲基環三矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、1,3,5,7,9-五甲基環五矽氧烷、1,3,5,7,9,11-六甲基環六矽氧烷、1,3,5,7,9,11,13-七甲基環七矽氧烷、1,3,5,7,9,11,13,15-八甲基環八矽氧烷、1,3,5-三乙基環三矽氧烷、1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷、1,3,5,7,9-五乙基環五矽氧烷、1,3,5,7,9,11-六乙基環六矽氧烷、1,3,5-三苯基環三矽氧烷、1,3,5,7-四苯基環四矽氧烷、1,3,5,7,9-五苯基環五矽氧烷、1,3,5,7,9,11-六苯基環六矽氧烷等。

再者，作為上述二官能矽烷化合物、單官能單矽烷化合

物、三官能單矽烷化合物、四官能單矽烷化合物、具有不飽和基之單官能矽烷化合物、或環狀聚矽氧烷化合物(a2)，若使用將各化合物所具有的一部分或全部氫原子取代為氘及/或氟者，則可獲得後述之將本發明的含有矽之化合物的一部分或全部氫原子取代為氘及/或氟之化合物。

用以獲得含有矽之化合物(A2)之前驅物即具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)的利用水解所進行之縮合反應，可藉由所謂之溶膠-凝膠反應來進行。二官能矽烷化合物之水解-縮合反應係藉由如下方式而進行：烷氧基或鹵基藉由水進行水解而生成矽醇基(Si-OH基)，該生成之矽醇基彼此、矽醇基與烷氧基、或矽醇基與鹵基進行縮合。為使該水解反應迅速進行，較好的是加入適量之水，亦可加入觸媒。又，該縮合反應亦可藉由空氣中之水分、或水以外之溶劑中所含的微量水而進行。該反應中亦可使用溶劑，溶劑並無特別限定，具體而言，例如可列舉：水，或甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、丙酮、甲基乙基酮、二噁烷、四氫呋喃等親水性有機溶劑，該等溶劑可使用1種或混合使用2種以上。

又，作為上述觸媒，可使用酸或鹼，具體而言，例如可列舉：鹽酸、磷酸、硫酸等無機酸類；乙酸、對甲苯磺酸、磷酸單異丙酯等有機酸類；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨等無機鹼類；三甲胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺等胺化合物(有機鹼)類；鈦酸四異丙酯、鈦酸四丁

酯等鈦化合物類；月桂酸二丁基錫、辛基錫酸等錫化合物類；三氟化硼等硼化合物類；三乙醯丙酮鋁等鋁化合物類；鐵、鈷、錳、鋅等金屬之氯化物，以及該等金屬之環烷酸鹽及辛酸鹽等金屬羧酸鹽類等，該等觸媒可使用1種或併用2種以上。又，由2種以上之二官能矽烷化合物進行水解-縮合反應時，既可分別單獨進行某種程度之水解後將兩者混合而進一步進行水解縮合反應，亦可將所有二官能矽烷化合物混合而一起進行水解-縮合反應。

如上所述，前驅物即具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)可藉由如下方式而獲得：在上述水解-縮合反應之後，當p為1時進一步與單官能單矽烷化合物反應，當p為3時進一步與三官能單矽烷化合物反應，當p為4時進一步與四官能單矽烷化合物反應，繼而與具有不飽和基之單官能矽烷化合物反應而獲得；當p為2時，可與具有不飽和基之單官能矽烷化合物反應而獲得。

前驅物即具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)與環狀聚矽氧烷化合物(a2)的反應，可使用利用矽氫化反應之方法。例如，含有矽之化合物(A2)可藉由如下方式而獲得：將非環狀聚矽氧烷化合物(a1)與環狀聚矽氧烷化合物(a2)混合，添加任意量之鉑觸媒後進行加熱。

以下，對上述通式(2)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基的含有矽之化合物(B2)之製造方法加以說明。

含有矽之化合物(B2)，例如，可藉由將非環狀聚矽氧烷化合物(b1)作為前驅物並使之與具有不飽和鍵的環狀聚矽

氧烷化合物(b2)反應而獲得。非環狀聚矽氧烷化合物(b1)可藉由如下方式而獲得：使1種或2種以上之二官能矽烷化合物利用水解進行縮合反應之後，當p為1時與單官能單矽烷化合物反應，當p為3時與三官能單矽烷化合物反應，當p為4時與四官能單矽烷化合物反應，進而與導入Si-H基之化合物反應。非環狀聚矽氧烷化合物(b1)與具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物(b2)，係藉由(b1)之Si-H基與(b2)之不飽和基的反應而鍵結。上述二官能矽烷化合物之代表性官能基為烷氧基、鹵基或羥基。

作為上述非環狀聚矽氧烷化合物(b1)之製造中所使用的上述二官能矽烷化合物之例，可列舉：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷等二烷氧基單矽烷化合物；將該等二烷氧基單矽烷化合物之1個或2個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物；由2個以上之該等單矽烷化合物縮合而成之二矽氧烷化合物及低聚矽氧烷化合物。

作為上述單官能單矽烷化合物，例如可列舉：三甲基乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三苯基乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、甲基二苯基乙氧基矽烷、二甲基苯基乙氧基矽烷等單烷氧基矽烷化合物；將該等單烷氧基矽烷化合物之烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述三官能單矽烷化合物，例如可列舉：三乙氧基甲基矽烷、三甲氧基甲基矽烷、三乙氧基苯基矽烷、三甲氧基苯基矽烷等三烷氧基矽烷化合物；將該等三烷氧基矽烷化合物之1~3個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述四官能單矽烷化合物，例如可列舉：四乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷等四烷氧基矽烷化合物；將該等四烷氧基矽烷化合物之1~4個烷氧基取代為選自由氟、氯、溴及碘所組成之群中的鹵素原子或羥基之單矽烷化合物。

作為上述具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物(b2)，可列舉：1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基環三矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,3,5,7,9-五甲基-1,3,5,7,9-五乙烯基環五矽氧烷、1,3,5,7,9,11-六甲基-1,3,5,7,9,11-六乙烯基環六矽氧烷、1,3,5,7,9,11,13-七甲基-1,3,5,7,9,11,13-七乙烯基環七矽氧烷、1,3,5,7,9,11,13,15-八甲基-1,3,5,7,9,11,13,15-八乙烯基環八矽氧烷、1,3,5-三苯基-1,3,5-三乙烯基環三矽氧烷、1,3,5,7-四苯基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,3,5,7,9-五苯基-1,3,5,7,9-五乙烯基環五矽氧烷等。

作為上述導入Si-H基之化合物，可列舉：二甲基氯矽烷、二甲基甲氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷、二苯基氯矽烷、二苯基甲氧基矽烷、二苯基乙氧基矽烷、苯基甲基氯矽烷、苯基甲基甲氧基矽烷、苯基甲基乙氧基矽烷、羥基二甲基矽烷、羥基二苯基矽烷、羥基苯基甲基矽烷等。

再者，作為上述二官能矽烷化合物、單官能單矽烷化合物、三官能單矽烷化合物、四官能單矽烷化合物、導入Si-H基之化合物、或具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物(b2)，若使用將各化合物所具有的一部分或全部氫原子取代為氘及/或氟者，則可獲得後述之將本發明之含有矽之化合物的一部分或全部氫原子取代為氘及/或氟之化合物。

用以獲得含有矽之化合物(B2)之前驅物即非環狀聚矽氧烷化合物(b1)的利用水解所進行之縮合反應，可藉由所謂之溶膠-凝膠反應來進行，其與上述具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1)中所說明的溶膠-凝膠反應相同。

作為前驅物的非環狀聚矽氧烷化合物(b1)與具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物(b2)的反應，可使用利用矽氫化反應之方法。例如，混合非環狀聚矽氧烷化合物(b1)與具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物(b2)，添加任意量之鉑觸媒之後進行加熱，藉此可獲得含有矽之化合物(B2)。

本發明之含有矽之化合物除如下所述可用作硬化性組合物之主成分以外，亦可與其他高分子化合物或高分子組合物混合而用於樹脂、塑膠改質劑等用途中。

再者，雖然在本發明之含有矽之化合物的範圍之外，但上述通式(1)或(2)中之非環狀矽氧烷鏈中，可導入硼、鎂、鋁、磷、鈦、鋳、鉛、鐵、鋅、銻、鉭、錫、碲等矽以外之元素。作為其方法，例如可列舉如下方法：併用供給該等其他元素之衍生物而進行水解-縮合反應，於矽氧

烷鏈中組入矽以外之元素。又，亦可存在將上述含有矽之化合物的一部分或全部氫原子取代為氘及/或氟者。

繼而，對本發明之硬化性組合物加以說明。

本發明之硬化性組合物係含有上述通式(1)中之Z為氫原子的含有矽之化合物(A1)、上述通式(1)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基的含有矽之化合物(B1)、及矽氫化反應觸媒(C)作為必需成分的組合物。本發明之硬化性組合物，係藉由熱及矽氫化反應觸媒(C)之作用而使含有矽之化合物(A1)之Z基與含有矽之化合物(B1)之Z基反應而硬化。本發明之硬化性組合物所含有的含有矽之化合物(A1)及含有矽之化合物(B1)各自之較好形態為上述含有矽之化合物(A2)及含有矽之化合物(B2)。

本發明之硬化性組合物中，相對於100質量份之含有矽之化合物(A1)，較好的是含有5~5000質量份之含有矽之化合物(B1)，更好的是10~1000質量份。又，就硬化性及保存穩定性之觀點而言，在本發明之硬化性組合物中矽氫化反應觸媒(C)之含量較好的是5質量%以下，更好的是0.0001~1.0質量%。若矽氫化反應觸媒(C)之含量多於5質量%，則有時會影響硬化性組合物之穩定性。

本發明之矽氫化反應觸媒(C)，係含有選自由促進矽氫化反應之鉑、鈮及銻所組成之群中的一種以上金屬之眾所周知之觸媒。例如，作為鉑系觸媒，可列舉鉑-羧基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛醛錯合物等。作為鈮

系觸媒及銻系觸媒，例如，可列舉在該鉑系觸媒中代替鉑而含有同為鉑系金屬之鈀或銻等的化合物。該等矽氫化反應觸媒既可使用1種，亦可併用2種以上。尤其就硬化性之觀點而言，較好的是含有鉑者，具體而言，較好的是鉑-羧基乙烯基甲基錯合物。又，三(三苯基膦)氯化銻(I)等含有上述鉑系金屬的所謂之Wilkinson觸媒亦包含在矽氫化反應觸媒(C)中。

本發明之硬化性組合物中，可進一步含有可與上述含有矽之化合物(A1)或含有矽之化合物(B1)反應的化合物(D)。

該化合物(D)例如係以提高密著性為目的而可使用之任意成分。該化合物(D)係與上述含有矽之化合物(A1)中之Si-H基反應的化合物，或與上述含有矽之化合物(B1)中之烯基或炔基反應的化合物，可使用1種或混合使用2種以上。化合物種類並無特別限定，就硬化物之耐熱性之觀點而言較好的是聚矽氧烷化合物。作為該聚矽氧烷化合物，例如可列舉：在具有直鏈或支鏈之聚二甲基矽氧烷的兩末端具有乙烯基、乙炔基、Si-H基等基的聚矽氧；在具有直鏈或支鏈之二甲基矽氧烷與二苯基矽氧烷的隨機及/或嵌段物之兩末端，具有乙烯基、乙炔基、Si-H基等基的聚矽氧；將具有直鏈或支鏈之聚二甲基矽氧烷的一部分甲基取代為選自乙烯基、乙炔基及Si-H基中之基的聚矽氧；將具有直鏈或支鏈之二甲基矽氧烷與二苯基矽氧烷的隨機及/或嵌段物之一部分甲基或苯基，取代為選自乙烯基、乙炔基及Si-H基中之基的聚矽氧；具有乙烯基、乙炔基、Si-H

基等基之樹脂等。

該化合物(D)之使用量相對於作為反應對象的(A)成分與(B)成分之總量為5~95質量%，尤其好的是10~75質量%。若該化合物(D)之使用量多於95質量%，則有時柔軟性及耐熱性會下降，若該化合物(D)之使用量少於5質量%，則無法充分地實現使用效果。

本發明之硬化性組合物中，可進一步含有金屬氧化物微粉末(E)。

該金屬氧化物微粉末(E)係以改善硬化後之各物性為目的而可使用之任意成分。作為該金屬氧化物微粉末(E)，例如可列舉：所謂之填充劑、礦物等無機材料，或藉由有機改性處理等對該等加以改性或改質者。具體而言，例如可列舉：膠體二氧化矽、二氧化矽填充料、二氧化矽凝膠等二氧化矽類；氧化鋁、氧化鋅、氧化鈦等金屬氧化物；雲母、蒙脫土、矽石、矽藻土類、絹雲母、高嶺石、燧石、長石粉、蛭石、厄帖浦石、滑石、鐵滑石、葉臘石等礦物類；藉由有機改性處理等對該等加以改性或改質者。當用作電子零件、電子電路等之密封材料或絕緣材料時等要求高度絕緣性時，該等之中較好的是二氧化矽類、氧化鋁。又，作為上述改性或改質之方法，可列舉利用以烷氧基矽烷、氯矽烷等作為官能基的有機矽烷偶合劑所進行之表面改質。

上述金屬氧化物微粉末(E)之平均粒徑就耐熱性之觀點而言較好的是500 μm以下，更好的是200 μm以下，越小越

好。又，就耐熱性及操作性之觀點而言，本發明之硬化性組合物中之金屬氧化物微粉末(E)的含量較好的是0.1~95質量%，更好的是1~90質量%。

又，藉由使用金屬氧化物微粉末(E)，亦可控制本發明之硬化性組合物之黏度及觸變性。例如，越增大金屬氧化物微粉末(E)之含量越可增加黏度，平均粒徑越小則越可增加觸變性。尤其是(一次)平均粒徑小於100 nm者，能以較少之添加量增加黏度，亦可賦予較高之觸變性，故較有用。

本發明之硬化性組合物，亦可進一步調配耐候性賦予劑作為任意成分。作為耐候性賦予劑，可使用光穩定劑、紫外線吸收劑、酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等眾所周知之通常所使用者。例如，光穩定劑可列舉受阻胺類，紫外線吸收劑可列舉2-羥基二苯甲酮類、2-(2-羥基苯基)苯并三唑類、2-(2-羥基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪類、苯甲酸酯類、氰基丙烯酸酯類，酚系抗氧化劑可列舉三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、二丁基羥基甲苯(BHT)、2,6-二-第三丁基-對甲酚(DBPC)等，硫系抗氧化劑可列舉二烷硫基二丙酸酯類、 $\beta$ -烷基巯基丙酸酯類，磷系抗氧化劑可列舉有機亞磷酸酯類。

使用上述耐候性賦予劑時，就耐熱性、電氣特性、硬化性、力學特性、保存穩定性、操作性之觀點而言，在本發明之硬化性組合物中其含量較好的是0.0001~50質量%，更

好的是0.001~10質量%。

本發明之硬化性組合物中，可於不損及本發明之目標性能之範圍內調配其他眾所周知之各種樹脂、添加劑、填充劑等。作為可任意地調配之各種樹脂之例，可列舉聚醯亞胺樹脂、聚乙二醇或聚丙二醇等聚醚樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯硫醚樹脂等，作為可任意地調配之添加劑之例，可列舉抗靜電劑等。

為了不損及本發明之目標性能，含有矽之化合物(A1)、含有矽之化合物(B1)、矽氫化反應觸媒(C)、化合物(D)及金屬氧化物微粉末(E)以外的任意成分之使用量較好的是，在本發明之硬化性組合物中合計量為10質量%以下。

本發明之硬化性組合物在室溫(25°C)下具有良好之流動性，因而操作性優異。關於流動性，在不含金屬氧化物微粉末(E)之狀態下於室溫(25°C)下用E型黏度計測定之黏度較好的是50 Pa·S以下，更好的是10 Pa·S以下。

又，本發明之硬化性組合物之硬化物的耐熱性、耐龜裂性等優異。詳細而言，由本發明之硬化性組合物可較好地獲得引起硬化物之5質量%之質量減少的溫度為300°C以上、更好的是400°C以上之硬化物。又，可較好地獲得龜裂之產生較少的硬化物。

本發明之硬化物係使本發明之硬化性組合物硬化而形成者。進行硬化時之加熱溫度較好的是0~300°C，更好的是100~200°C。硬化時間較好的是0.1~10小時，更好的是

0.5~6小時。藉由在該等硬化反應條件下進行硬化反應，可由本發明之硬化性組合物獲得具有耐熱性、耐龜裂性等優異之性能的硬化物。

本發明之硬化物係具有優異之物性，尤其是透明性、耐熱性、耐龜裂性、耐溶劑性、耐鹼性、耐候性、耐污染性、阻燃性、耐濕性、阻氣性、可撓性、伸長率或強度、電氣絕緣性、低介電常數性等力學特性、光學特性、電氣特性等優異之材料。

含有本發明之含有矽之化合物而形成的本發明之硬化性組合物，穩定性、硬化性等優異，進而其硬化物之耐龜裂性、耐熱性、耐溶劑性、耐鹼性、耐候性、光學特性、電氣特性等各物性優異。本發明之硬化性組合物可應用於電氣/電子材料領域之顯示材料/光材料/記錄材料/半導體等之密封材料、高電壓絕緣材料、以絕緣/抗振/防水/防濕為目的之灌注/密封材料、塑膠零件之試製母模、塗佈材料、層間絕緣膜、絕緣用封裝、熱收縮橡膠管、O環、顯示裝置用密封劑/保護材料、光波導管、光纖保護材料、光學透鏡、光學設備用接著劑、高耐熱性接著劑、高散熱性材料、高耐熱密封材料、太陽電池/燃料電池用構件、電池用固態電解質、絕緣包覆材料、影印機用感光鼓、氣體分離膜等。又，亦可應用於土木/建材領域之混凝土保護材料、襯砌、土壤注入劑、密封劑、蓄冷蓄熱材、玻璃鍍膜等，進而於醫療用材料領域中，亦可應用於試管、密封材料、塗佈材料、滅菌處理裝置用密封材料、隱形眼

鏡、富氧膜等。

[實施例]

以下，藉由實施例等進一步說明本發明，但本發明並不因該等實施例等而受到限定。又，實施例中之「份」或「%」係以質量為基準。

[合成例1]

混合90份之二氯二甲基矽烷與9份之二氯二苯基矽烷，滴加於100份之離子交換水、50份之甲苯及450份之48%氫氧化鈉水溶液的混合物中，使之於105°C下聚合5小時。用500份之離子交換水對所獲得之反應溶液進行水洗，其後使該甲苯溶液脫水，加入20份之吡啶，於其中進一步加入20份之二甲基乙烯基氯矽烷，於70°C下攪拌30分鐘。然後，以100份之離子交換水進行水洗之後，於150°C下減壓餾去溶劑。繼而以100份之乙腈進行清洗，其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-1)。下述條件下之GPC之分析結果為，具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-1)之分子量為Mw=20,000。再者，以下GPC均係在該條件下進行。

(GPC之測定條件)

管柱：TOSOH股份有限公司製造TSK-GEL MULTIPORE HXL M，7.8 mm×300 mm

展開溶劑：四氫呋喃

[實施例1]

將100份之合成例1中所獲得的具有不飽和鍵之非環狀聚

矽氧烷化合物(a1-1)溶解於200份之甲苯中，添加0.003份之鉑觸媒、及10份之作為環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(A-1)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(A-1)之分子量為 $M_w=22,000$ 。

#### [合成例2]

混合90份之二氯二甲基矽烷與9份之二氯二苯基矽烷，滴加於100份之離子交換水、50份之甲苯及450份之48%氫氧化鈉水溶液的混合物中，使之於105°C下聚合5小時。用500份之離子交換水對所獲得之反應溶液進行水洗，其後使該甲苯溶液脫水，加入20份之吡啶，於其中進一步加入20份之二甲基氯矽烷，於70°C下攪拌30分鐘。然後，以100份之離子交換水進行水洗之後，於150°C下減壓餾去溶劑。繼而以100份之乙腈進行清洗，其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得非環狀聚矽氧烷化合物(b1-1)。GPC之分析結果為非環狀聚矽氧烷化合物(b1-1)之分子量為 $M_w=20,000$ 。

#### [實施例2]

將100份之合成例2中獲得的非環狀聚矽氧烷化合物(b1-1)溶解於200份之甲苯中，添加0.003份之鉑觸媒、及10份之作為具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清

洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(B-1)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(B-1)之分子量為 $M_w=22,000$ 。

### [合成例3]

混合90份之二氯二甲基矽烷與9份之二氯二苯基矽烷，滴加於100份之離子交換水、50份之甲苯及450份之48%氫氧化鈉水溶液的混合物中，使之於105°C下聚合5小時。用500份之離子交換水對所獲得之反應溶液進行水洗，其後使該甲苯溶液脫水。加入20份之吡啶，進而加入0.5份之苯基三氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後將該溶液分為兩等份。

於其中一份溶液中，加入2.5份之作為具有不飽和鍵之單官能矽烷化合物的二甲基乙烯基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，獲得具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-2)。

於另一份溶液中，加入2.5份之作為導入Si-H基之化合物的二甲基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，獲得非環狀聚矽氧烷化合物(b1-2)。

### [實施例3]

將100份之合成例3中所獲得的具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-2)溶解於200份之甲苯中，加入0.003份之鉑觸媒、及10份之作為環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-

四甲基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(A-2)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(A-2)之分子量為 $M_w=42,000$ 。

[實施例4]

將100份之合成例3中所獲得之非環狀聚矽氧烷化合物(b1-2)溶解於200份之甲苯中，加入0.003份之鉑觸媒、及10份之作為具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(B-2)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(B-2)之分子量為 $M_w=42,000$ 。

[合成例4]

混合90份之二氯二甲基矽烷與9份之二氯二苯基矽烷，滴加於100份之離子交換水、50份之甲苯及450份之48%氫氧化鈉水溶液的混合物中，使之於105°C下反應5小時。用500份之離子交換水對所獲得之反應溶液進行水洗，其後使該甲苯溶液脫水。加入20份之吡啶，進而加入0.5份之四氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分，然後將該溶液分為兩等份。

於其中一份溶液中，加入25份之作為具有不飽和鍵之單官能矽烷化合物的二甲基乙烯基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行

水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，獲得具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-3)。

於另一份溶液中，加入2.5份之作為導入Si-H基之化合物的二甲基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，獲得非環狀聚矽氧烷化合物(b1-3)。

#### [實施例5]

將100份之合成例4中所獲得的具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-3)溶解於200份之甲苯中，加入0.003份之鉑觸媒、及10份之作為環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(A-3)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(A-3)之分子量為 $M_w=52,000$ 。

#### [實施例6]

將100份之合成例4中所獲得之非環狀聚矽氧烷化合物(b1-3)溶解於200份之甲苯中，加入0.003份之鉑觸媒、及10份之作為具有不飽和鍵之環狀聚矽氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-乙炔基環四矽氧烷，使之於105°C下反應2小時。於70°C下減壓餾去溶劑之後以100份之乙腈進行清洗。其後於70°C下減壓餾去溶劑，獲得含有矽之化合物(B-3)。GPC之分析結果為含有矽之化合物(B-3)之分子量為 $M_w=52,000$ 。

#### [實施例7]

於將50份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)與50份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)混合而成者中，混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 1。

[實施例8]

於將20份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、50份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、及30份之二氧化矽填充料(平均粒徑為10  $\mu\text{m}$ ，二氧化矽)混合而成者中，混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 2。

[實施例9]

於將15份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、25份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、15份之以二甲基二甲氧基矽烷及乙烯基甲基二甲氧基矽烷作為單體使之隨機縮合而成之聚矽氧烷(Mw: 30,000，乙烯基量: 3.5 mmol/g)、15份以二甲基二甲氧基矽烷及甲基二甲氧基矽烷作為單體使之隨機縮合而成之聚矽氧烷(Mw: 30,000，Si-H基量: 3.5 mmol/g)、以及30份之二氧化矽填充料(平均粒徑為10  $\mu\text{m}$ ，二氧化矽)混合而成者中，混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 3。

[實施例10]

於將15份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、25份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、15份之

以乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷及二甲基二甲氧基矽烷作為單體並以莫耳比為1:4:5之比例使之隨機縮合而成之聚矽氧烷樹脂(Mw: 30,000, 乙烯基量: 3.5 mmol/g)、15份之以三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷及二甲基二甲氧基矽烷作為單體並以莫耳比為1:4:5之比例使之隨機縮合而成之聚矽氧烷樹脂(Mw: 30,000, Si-H基量: 3.5 mmol/g)、以及30份之二氧化矽填充料(平均粒徑為10  $\mu\text{m}$ , 二氧化矽)混合而成者中, 混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物, 獲得硬化性組合物No. 4。

#### [實施例11]

於將50份之實施例3中所獲得的含有矽之化合物(A-2)與50份之實施例4中所獲得的含有矽之化合物(B-2)混合而成者中, 混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物, 獲得硬化性組合物No. 5。

#### [實施例12]

於將50份之實施例5中所獲得的含有矽之化合物(A-3)與50份之實施例6中所獲得的含有矽之化合物(B-3)混合而成者中, 混合0.005份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物, 獲得硬化性組合物No. 6。

#### [比較例1]

於將50份之上述合成例1中所獲得的具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷(a1-1)與50份之上述合成例3中所獲得的非環狀聚矽氧烷化合物(b1-1)混合而成者中, 混合0.005份之作

為硬化觸媒的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-1)。

[比較例2]

於將50份之以二甲基二甲氧基矽烷及乙烯基甲基二甲氧基矽烷作為單體使之隨機縮合而成之聚矽氧烷(Mw: 30,000, 乙烯基量: 3.5 mmol/g)、與50份之以二甲基二甲氧基矽烷及甲基二甲氧基矽烷作為單體使之隨機縮合而成之聚矽氧烷(Mw: 30,000, Si-H基量: 3.5 mmol/g)混合而成者中，混合0.005份之作為硬化觸媒的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-2)。

[比較例3]

於將50份之以乙烯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷及二甲基二甲氧基矽烷作為單體並以莫耳比為1:4:5之比例使之隨機縮合而成之聚矽氧烷樹脂(Mw: 30,000, 乙烯基量: 3.5 mmol/g)、與50份之以三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷及二甲基二甲氧基矽烷作為單體並以莫耳比為1:4:5之比例使之隨機縮合而成之聚矽氧烷樹脂(Mw: 30,000, Si-H基量: 3.5 mmol/g)混合而成者中，混合0.005份之作為硬化觸媒的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-3)。

[比較例4]

於將50份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)與50份之兩末端為乙烯基的聚二甲基矽氧烷(Mw: 20,000)混合而成者中，混合0.005份之作為硬化觸媒的鉑-羧基乙烯

基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-4)。

[比較例5]

於將50份實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)與50份之兩末端為Si-H基的聚二甲基矽氧烷(Mw: 20,000)混合而成者中，混合0.005份之作為硬化觸媒的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-5)。

[比較例6]

混合90份之二氯二甲基矽烷與9份之二氯二苯基矽烷，滴加於100份之離子交換水、50份甲苯及450份之48%氫氧化鈉水溶液的混合物中，使之於105°C下聚合5小時。用500份之離子交換水對所獲得之反應溶液進行水洗，其後使該甲苯溶液脫水。加入20份之吡啶，於其中加入0.005份之苯基三氯矽烷，於70°C下攪拌120分鐘，然後將該溶液分為兩等份。

於其中一份溶液中，加入10份之作為具有不飽和鍵之單官能矽烷化合物的二甲基乙烯基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，繼而於150°C下減壓餾去溶劑，獲得具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-4)。

於另一份溶液中，加入10份之作為導入Si-H基之化合物的二甲基氯矽烷，於室溫下攪拌30分鐘，進而於70°C下攪拌30分鐘，然後以離子交換水進行水洗，由此去除吡啶鹽酸鹽，繼而於150°C下減壓餾去溶劑，獲得具有Si-H基之非環狀聚矽氧烷化合物(b1-4)。

具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-4)及非環狀聚矽氧烷化合物(b1-4)各自的GPC之分析結果為，分子量均為 $M_w=20,000$ 。

於將50份之具有不飽和鍵之非環狀聚矽氧烷化合物(a1-4)及50份之非環狀聚矽氧烷化合物(b1-4)混合而成者中，混合0.005份之作為硬化觸媒之鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得比較用之硬化性組合物(比-6)。

[實施例13~18、比較例7~12]

於鋁板上將上述實施例7~12中所獲得的硬化性組合物No. 1~6及比較例1~6中所獲得的比較用硬化性組合物(比-1)~(比-6)分別製成膜厚約為1 mm之膜，於 $150^{\circ}\text{C}$ 下加熱30分鐘使之硬化，獲得硬化物No. 1~6及硬化物比1~6。再者，所使用之硬化性組合物之編號與所獲得之硬化物之編號分別相對應。以如下方式，對該等硬化物進行硬化狀態之評價、耐熱性試驗及180度彎曲試驗。

硬化狀態係根據特定硬化時間後硬化膜有無黏著感來判斷，具有流動性之狀態評價為 $\times$ ，雖並無流動性但有黏著感者視其程度而評價為 $\triangle\sim\bigcirc$ ，無黏著感時評價為 $\odot$ 。

耐熱性試驗中，測定空氣環境下之TG/DTA的5質量%減少溫度。

180度彎曲試驗中，對在鋁板上製作膜厚約為1 mm之膜而獲得之硬化膜觀察彎曲180度時之膜的狀態。將彎折180度時膜並無龜裂及剝離之樣品評價為 $\bigcirc$ ，將彎折180度時產生龜裂但彎折90度時並未產生龜裂及剝離之樣品評價為

△，將彎折90度時產生龜裂之樣品評價為×。

將結果示於表1中。

[表1]

	硬化物	硬化狀態	5質量%減少溫度	180度彎曲試驗
實施例13	No. 1	◎	375°C	○
實施例14	No. 2	◎	405°C	○
實施例15	No. 3	◎	400°C	○
實施例16	No. 4	◎	410°C	○
實施例17	No. 5	◎	380°C	○
實施例18	No. 6	◎	380°C	○
比較例7	比1	×	未評價	未評價
比較例8	比2	◎	330°C	×
比較例9	比3	◎	340°C	△
比較例10	比4	○	350°C	△
比較例11	比5	○	350°C	△
比較例12	比6	△	370°C	○

實施例13~18之硬化物No. 1~6與比較例7~12之硬化物比1~6相比，硬化狀態為同等程度或有所提高，5質量%減少溫度均有所提高，180度彎曲試驗之評價結果為同等程度或有所提高。又，由硬化性組合物(比-1)無法獲得充分之固體硬化物。由此可確認，藉由採用本發明之構成，硬化狀態、耐熱性及柔軟性會提高。尤其是，由實施例13與比較例7、12之比較可確認，作為本發明之特徵的使環聚矽氧烷骨架具有反應部位之構成，非常有助於硬化狀態。又，實施例14~16係加入有金屬氧化物微粉末(二氧化矽填

充料)者，可確認，該等於保持良好之硬化性及柔軟性之狀態下，耐熱性進一步提高。

[實施例19]

於將25份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、25份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、及50份之二氧化矽填充料(平均粒徑為10 μm，二氧化矽)混合而成者中，混合0.0025份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 7。

[實施例20]

於將10份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、10份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、及50份之氧化鋁填充料(40質量%之平均粒徑為5 μm者、20質量%之平均粒徑為20 μm者、及40質量%之平均粒徑為100 μm者的混合物)混合而成者中，混合0.001份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 8。

[實施例21]

於將47份之實施例1中所獲得的含有矽之化合物(A-1)、47份之實施例2中所獲得的含有矽之化合物(B-1)、及6份之二氧化矽填充料(一次平均粒徑為12 nm，辛基矽烷表面處理二氧化矽：日本AEROSIL公司製造之AEROSIL R805)混合而成者中，混合0.0047份之作為矽氫化反應觸媒(C)的鉑-羧基乙烯基甲基錯合物，獲得硬化性組合物No. 9。

[實施例22~25]

針對上述實施例7、19~21中所獲得的硬化性組合物No. 1、No. 7~9，進行25°C下之E型黏度計之黏度測定、及於25°C下由E型黏度計測定的5 rpm黏度與20 rpm黏度之比(5 rpm黏度/20 rpm黏度)所得的觸變指數之測定。

又，利用點滴器將0.5 g之各硬化性組合物澆鑄於玻璃基材上之後，以25°C/min之升溫速度升溫至200°C為止，然後於200°C下保持1小時而獲得硬化物No. 7~10。測定硬化物No. 7~10之直徑及TMA(Thermomechanical analysis，熱機械分析)之線膨脹係數。將結果示於表2中。

[表 2]

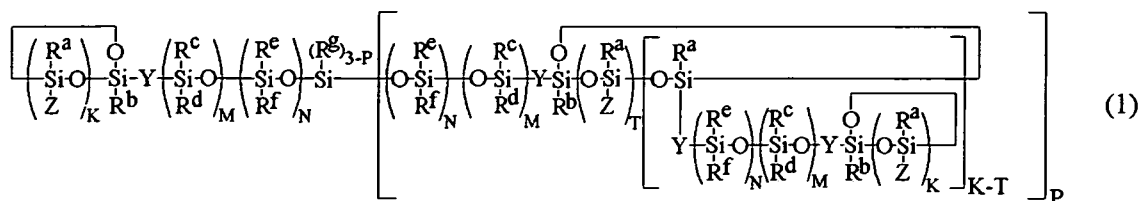
	硬化性 組合物	黏度 (mPas)	觸變指數	硬化物	直徑 (mm)	線膨脹係數 (ppm)
實施例22	No. 1	2000	1.0	No. 7	50	400
實施例23	No. 7	15000	1.1	No. 8	40	300
實施例24	No. 8	21000	1.2	No. 9	35	150
實施例25	No. 9	10000	1.5	No. 10	20	400

由上述表2可確認，對不使用金屬氧化物微粉末(E)之硬化性組合物No. 1之結果與使用金屬氧化物微粉末(E)之硬化性組合物No. 7~9之結果進行比較，可確認藉由使用金屬氧化物微粉末(E)，可使黏度及觸變性增大。又，亦可確認，藉由使用金屬氧化物微粉末(E)，可使硬化物之線膨脹係數下降。

102年8月13日修正頁(本)  
劃線

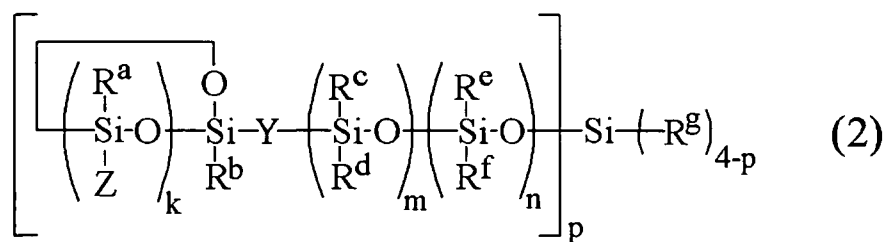
## 十、申請專利範圍：

1. 一種含有矽之化合物，其係以下述通式(1)所表示者，其中Z為碳原子數2~4之烯基或炔基；



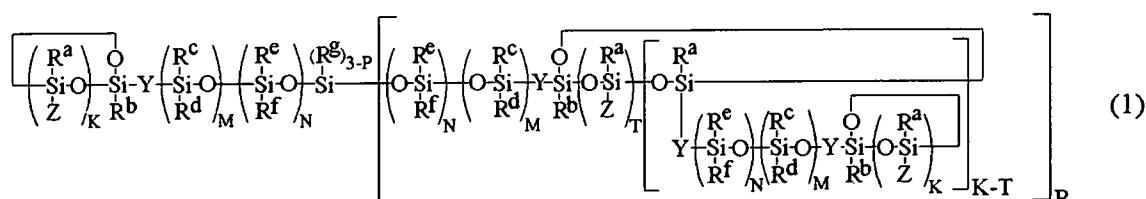
(式中， $R^a \sim R^g$ 既可相同亦可不同，其係碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基、或可以飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)；Y為碳原子數為2~4之伸烷基，K為2~7之數，T為1~7之數，以T為重複數之聚合部分與以K-T為重複數之聚合部分既可是為嵌段狀亦可為隨機狀；P為0~3之數；M及N為N:M=1:1~1:100、且所有M與所有N之合計值為15以上之數，且係使以通式(1)表示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數；又，以M為重複數之聚合部分與以N為重複數之聚合部分既可是為嵌段狀亦可為隨機狀)。

2. 一種含有矽之化合物，其係以下述通式(2)所表示者，其中Z為碳原子數2~4之烯基或炔基；



(式中， $R^a \sim R^g$ 既可相同亦可不同，其係碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基、或可以飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)；Y為碳原子數為2~4之伸烷基，k為2~7之數，p為1~4之數；m及n為 $n:m=1:1 \sim 1:100$ 、且 $m+n \geq 15$ 之數，且係使以通式(2)表示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數；又，以m為重複數之聚合部分與以n為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀)。

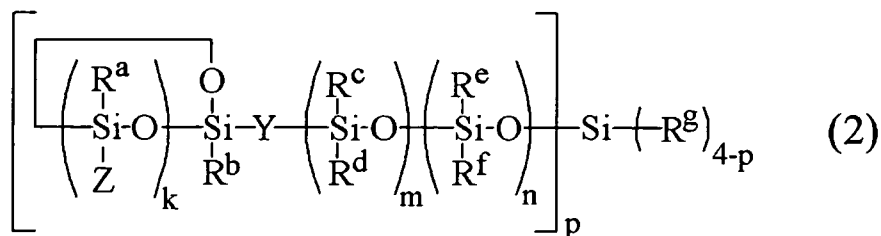
3. 一種硬化性組合物，其係含有(A1)下述通式(1)中之Z為氫原子之含有矽之化合物、(B1)下述通式(1)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基之含有矽之化合物、及(C)矽氫化反應觸媒者；



(式中， $R^a \sim R^g$ 既可相同亦可不同，其係碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基、或可以飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)；Y為碳原子數為2~4之伸烷基，K為2~7之數，T為1~7之數，以T為重複數之聚合部分與以K-T為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀；P為0~3之數；M及N為 $N:M=1:1 \sim 1:100$ 、且所有M與所有N之合計值為15以上之數，且係使以通式(1)表

示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數；又，以M為重複數之聚合部分與以N為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀)。

4. 一種硬化性組合物，其係含有(A2)下述通式(2)中之Z為氫原子之含有矽之化合物、(B2)下述通式(2)中之Z為碳原子數為2~4之烯基或炔基之含有矽之化合物、及(C)矽氫化反應觸媒者；



(式中， $R^a \sim R^g$ 既可相同亦可不同，其係碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基、或可以飽和脂肪族烴基取代的碳原子數為6~12之芳香族烴基(其中， $R^e$ 及 $R^f$ 不同時為碳原子數為1~12之飽和脂肪族烴基)；Y為碳原子數為2~4之伸烷基，k為2~7之數，p為1~4之數；m及n為n:m=1:1~1:100、且 $m+n \geq 15$ 之數，且係使以通式(2)表示之含有矽之化合物的質量平均分子量為3000~100萬之數；又，以m為重複數之聚合部分與以n為重複數之聚合部分既可為嵌段狀亦可為隨機狀)。

5. 如請求項3或4之硬化性組合物，其係進一步含有可與上述(A1)或(B1)成分的含有矽之化合物或上述(A2)或(B2)成分的含有矽之化合物反應的化合物(D)而形成者。
6. 如請求項3或4之硬化性組合物，其係進一步含有金屬氧

化物微粉末(E)者。

7. 如請求項6之硬化性組合物，其中上述金屬氧化物微粉末(E)為二氧化矽類。
8. 如請求項6之硬化性組合物，其中上述金屬氧化物微粉末(E)為氧化鋁。
9. 如請求項5之硬化性組合物，其係進一步含有金屬氧化物微粉末(E)者。
10. 如請求項9之硬化性組合物，其中上述金屬氧化物微粉末(E)為二氧化矽類。
11. 如請求項9之硬化性組合物，其中上述金屬氧化物微粉末(E)為氧化鋁。
12. 一種硬化物，其係使如請求項3至11中任一項之硬化性組合物硬化者。