

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4347103号  
(P4347103)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 83/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 83/14
<b>CO8G 59/30</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/30
<b>CO8K 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/00
<b>CO8G 77/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 77/50
<b>CO8L 83/07</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 83/07

請求項の数 9 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-83681 (P2004-83681)
(22) 出願日	平成16年3月22日 (2004.3.22)
(65) 公開番号	特開2005-272492 (P2005-272492A)
(43) 公開日	平成17年10月6日 (2005.10.6)
審査請求日	平成18年2月20日 (2006.2.20)

(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
(72) 発明者	田部井 栄一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内

審査官 吉備永 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)

(A1) (a)ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するシロキサン化合物と、(b)付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素と、(c)エポキシ基および1分子中に1個の付加反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するエポキシ基含有シロキサン-多環式炭化水素系化合物、

(A2) (I) 前記(a)と(b)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するシロキサン-多環式炭化水素系化合物、および

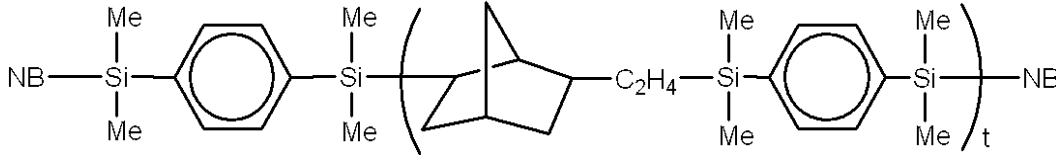
(II) 前記(a)と(c)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するエポキシ基含有シロキサン化合物の組み合わせ、

或いは、

(A3) 前記(A1)および(A2)の組み合わせ、

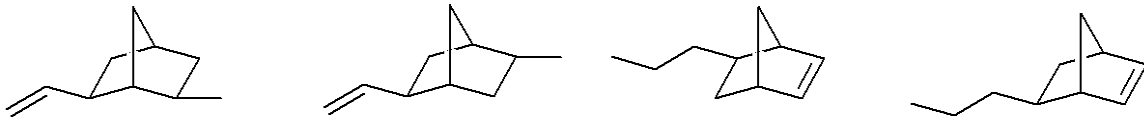
(B) 下記式：

## 【化1】



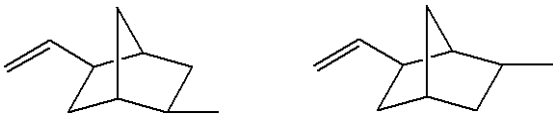
(式中、tは1～10の整数であり、Meはメチル基であり、NBは下記構造式：

## 【化2】



10

## 【化3】



で表される何れかの一価の基である。)

20

で表される付加反応性炭素 - 炭素二重結合を1分子中に2個有する化合物、

(C) アルコキシシリル基とケイ素原子に結合した水素原子とを有する化合物、アルコキシシリル基と付加反応性炭素 - 炭素二重結合とを有する化合物、またはこれらの組み合わせ、

(D) ヒドロシリル化反応触媒、並びに

(E) アルミニウムキレート化合物

を含む硬化性シリコーン組成物。

## 【請求項2】

請求項1に係る組成物であって、前記(A1)成分が、(a1)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと、(b1)5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはこれらの組み合わせと、(c1)アリルグリシジルエーテルとの付加反応生成物である、上記組成物。

30

## 【請求項3】

請求項1または2に係る組成物であって、前記(I)成分が、(a1)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと、(b1)5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはこれらの組み合わせとの付加反応生成物である、上記組成物。

## 【請求項4】

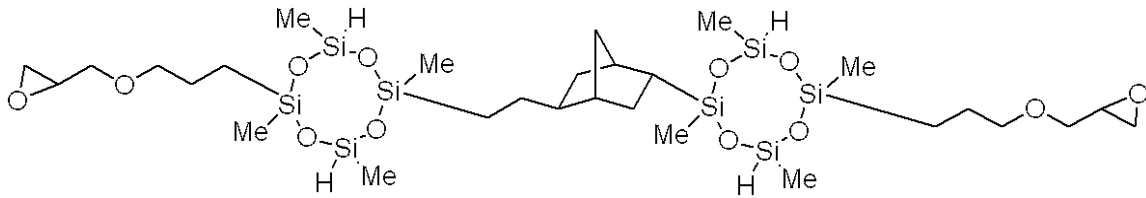
請求項1～3の何れか1項に係る組成物であって、前記(II)成分が、(a1)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと、(c1)アリルグリシジルエーテルとの付加反応生成物である上記組成物。

40

## 【請求項5】

請求項1または2に係る組成物であって、前記(A)成分が前記(A1)成分であり、該(A1)成分が下記式：

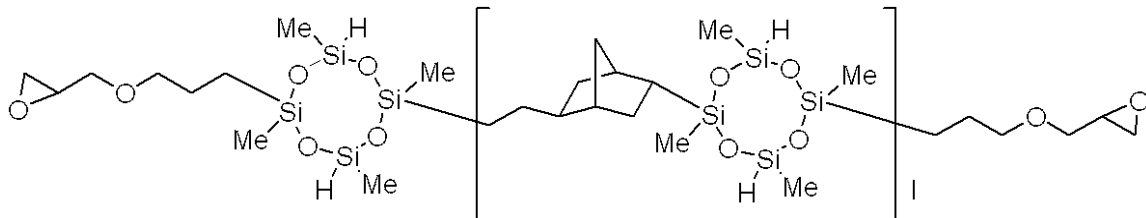
## 【化4】



(式中、Meは前記のとおりである。)

で表される化合物、および、下記式：

## 【化5】



(式中、lは2～100の整数であり、Meは前記のとおりである。)

で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、上記組成物。

## 【請求項6】

請求項1～5の何れか1項に係る組成物であって、前記(C)成分が、1-(2-トリメトキシシリルエチル)-3-(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ビニルトリメトキシシランまたはこれらの組み合わせである、上記組成物。

## 【請求項7】

請求項1～6の何れか1項に係る組成物であって、更に、  
(F) 前記(A)、(B)および(C)成分以外の、ケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素系化合物、付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物またはこれらの組み合わせを含む、上記組成物。

## 【請求項8】

請求項1～7の何れか1項に係る組成物であって、組成物中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の量が、組成物中に含まれる付加反応性炭素-炭素二重結合の量1モル当り0.5～3.0モルである、上記組成物。

## 【請求項9】

請求項1～8の何れか1項に係る組成物であって、前記(E)成分の量が、組成物100質量部に対して0.001～10質量部である、上記組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光学部品用材料、電子部品用絶縁材料またはコーティング材料として有用な多環式炭化水素構造含有成分を含む硬化性シリコン組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、光学部品用材料、特に発光ダイオード(LED)素子の封止材料としては、一般的にエポキシ樹脂が用いられている。また、シリコン樹脂に関しても、LED素子のモールド材料等として用いること(特許文献1、特許文献2参照)やカラーフィルター材料として用いること(特許文献3参照)が試みられているが、実際上の使用例は少ない。

## 【0003】

近年、白色LEDが注目される中で、これまで問題とされなかったエポキシ樹脂封止材

10

20

30

40

50

の紫外線等による黄変や、小型化に伴う発熱量の増加によるクラックの発生等に対する対応が急務となっている。これらの対応策としては、分子中に多量のフェニル基を有するシリコーン樹脂を封止材として用いることが検討されている。しかし、今後のLEDの光源としては、より短い波長の光線を生じるものが使用されるようになる傾向にあり、エポキシ樹脂封止材およびフェニル基含有シリコーン樹脂封止材は短波長域での光透過性が悪い  
ため、短波長領域の光線を生じるLEDへの適用には不適當であった。

【0004】

また、炭素 - 炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物と、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するケイ素化合物とを必須成分として含む光学材料用組成物も提案されている（特許文献4～特許文献8参照）。しかし、これらの組成物を加熱硬化させて硬化物を得る際に発泡または硬化収縮を生じたり、硬化物が着色したり、硬化物とLEDの基板や容器との接着性が不十分である等の問題点があった。各種基材との接着性を改善することを目的として、エポキシ樹脂と非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤を併用し追加して配合した硬化性組成物（特許文献9参照）も提案されているが、その接着性は未だ不十分なものであった。

【0005】

【特許文献1】特開平10 - 228249号公報

【特許文献2】特開平10 - 242513号公報

【特許文献3】特開2000 - 123981号公報

【特許文献4】特開2002 - 324920号公報

【特許文献5】特開2002 - 327114号公報

【特許文献6】特開2002 - 327126号公報

【特許文献7】特開2002 - 338833号公報

【特許文献8】特開2002 - 341101号公報

【特許文献9】特開平6 - 116368号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記従来技術の問題点に鑑み、本発明は、光学部品用材料、電子部品用絶縁材料またはコーティング材料として有用な、硬度および強度が高く、さらに短波長域での光透過性に優れた硬化物を与え、特に得られる硬化物の各種基材に対する接着性に優れた硬化性シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行なった結果、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

【0008】

(A)

(A1) (a)ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するシロキサン化合物と、(b)付加反応性炭素 - 炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素と、(c)エポキシ基および1分子中に1個の付加反応性炭素 - 炭素二重結合を有する化合物との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するエポキシ基含有シロキサン - 多環式炭化水素系化合物、

(A2) (I) 前記(a)と(b)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するシロキサン - 多環式炭化水素系化合物、および

(II) 前記(a)と(c)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有するエポキシ基含有シロキサン化合物の組み合わせ、

或いは、

(A3) 前記(A1)および(A2)の組み合わせ、

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

(B) 付加反応性炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 2 個以上有する化合物、  
 (C) アルコキシシリル基とケイ素原子に結合した水素原子とを有する化合物、アルコキシシリル基と付加反応性炭素 - 炭素二重結合とを有する化合物、またはこれらの組み合わせ、

(D) ヒドロシリル化反応触媒、並びに

(E) アルミニウムキレート化合物

を含む硬化性シリコン組成物を提供するものである。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 0 】

10

本発明の硬化性シリコン組成物は、硬度および強度が高く、透明性に優れ、特に各種基材に対する接着性に優れた硬化物を与えることができる。従って、発光ダイオード素子の保護、封止もしくは接着、波長変更もしくは調整またはレンズ等の用途に好適に使用できる。また、レンズ材料、光学部品用封止材、ディスプレイ材料等の各種の光学用材料、電子部品用絶縁材料、更にはコーティング材料としても有用である。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明について詳しく説明する。

## 【 0 0 1 2 】

## 〔 (A) 成分 〕

20

本発明組成物の(A)成分は、

(A1) (a)ケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 3 個以上有するシロキサン化合物と、(b)付加反応性炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 2 個有する多環式炭化水素と、(c)エポキシ基および 1 分子中に 1 個の付加反応性炭素 - 炭素二重結合を有する化合物との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 2 個以上有するエポキシ基含有シロキサン - 多環式炭化水素系化合物、

(A2) (I) 前記(a)と(b)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 2 個以上有するシロキサン - 多環式炭化水素系化合物、および

(II) 前記(a)と(c)との付加反応生成物であって、かつケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 2 個以上有するエポキシ基含有シロキサン化合物の組み合わせ、

30

或いは、

(A3) 前記(A1)および(A2)の組み合わせである。

## 【 0 0 1 3 】

なお、前記「付加反応性」とは、ケイ素原子に結合した水素原子(以下、「SiH」という)と周知のヒドロシリル化反応により付加し得る性質を意味する。また、「付加反応性炭素 - 炭素二重結合」としては、例えば、ビニル基、アリル基等のアルケニル基; 脂環式炭化水素の環を構成しているビニレン基(-CH=CH-)等に含まれる炭素 - 炭素二重結合が挙げられる。

## 【 0 0 1 4 】

## - (A1) 成分 -

40

(A1) 成分は、上記(a)、(b)および(c)の付加反応生成物であって、かつSiHを 1 分子中に 2 個以上有するエポキシ基含有シロキサン - 多環式炭化水素系化合物である。

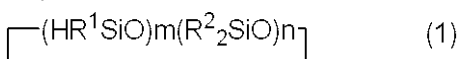
## 【 0 0 1 5 】

## &lt; (a) 成分 &gt;

上記(a)成分のSiHを 1 分子中に 3 個以上有するシロキサン化合物としては、例えば、下記一般式(1) :

## 【 0 0 1 6 】

## 【 化 1 】



50

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は独立に水素原子または非置換もしくは置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基であり、 $m$ は3~10、好ましくは3~8の整数であり、 $n$ は0~7、好ましくは0~2の整数であり、かつ $m+n$ の和は3~10、好ましくは3~6の整数である。)

で表される環状シロキサンが挙げられる。

【0017】

水素原子ではない場合の上記 $R^1$ および上記 $R^2$ としては、例えば、メチル基、エチル、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、sec-ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、o-, m-, p-トリル等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；およびこれらの基中の炭素原子に結合した1個以上の水素原子が、ハロゲン原子、シアノ基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；2-シアノエチル基等が挙げられる。これらの中でも、アルケニル以外の基であることが好ましく、工業的に入手が容易であることから特にメチル基が好ましい。

10

【0018】

上記環状シロキサンとしては、例えば、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられ、これらの中では1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

20

この(a)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0019】

<(b)成分>

上記(b)成分である付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素とは、(i)多環式炭化水素の環内に該二重結合を2個有するもの、(ii)多環式炭化水素の環内に該二重結合を1個有し、環を構成しない側鎖に該二重結合を1個有するもの、および(iii)多環式炭化水素の環を構成しない2個の側鎖に該二重結合を1個ずつ有するものを包含して意味する。

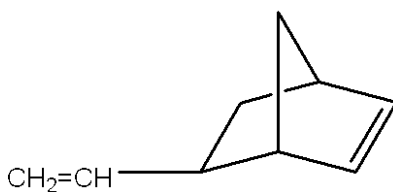
30

【0020】

この(b)成分の具体例としては、下記構造式(2)で表される5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0021】

【化2】



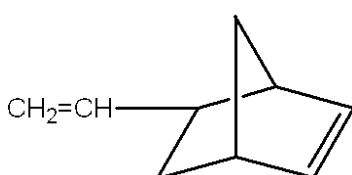
(2)

40

下記構造式(3)で表される6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0022】

【化3】



(3)

またはこれらの組み合わせ(以下、これらを区別せずに「ビニルノルボルネン」というこ

50

とがある)、ジシクロペンタジエン等が挙げられる。

【0023】

なお、前記ビニルノルボルネン中のビニル基の置換位置は、シス配置(エキソ形)またはトランス配置(エンド形)のいずれであってもよく、また、前記配置の相違によって、該成分の反応性等に特段の差異がないことから、前記両配置の異性体の組み合わせであっても差し支えない。

この(b)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0024】

<(c)成分>

上記(c)成分のエポキシ基および1分子中に1個の付加反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いて、前記(a)および(b)と付加反応させることにより、エポキシ基を含有する上記(A1)成分を得ることができる。この(c)成分としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

この(c)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0025】

<(A1)成分の調製>

本発明組成物の(A1)成分は、上記(a)~(c)成分を白金等の後記ヒドロシリル化反応触媒の存在下で付加反応させることによって調製することができる。

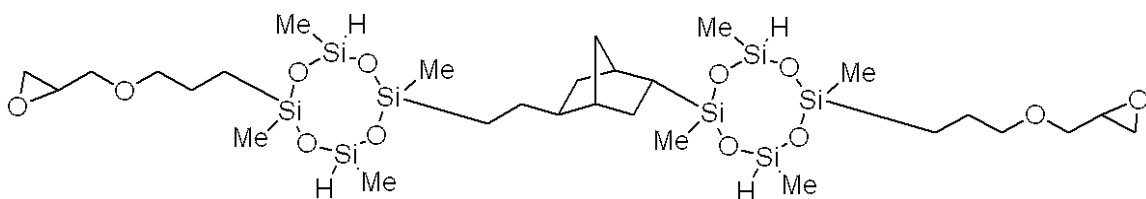
【0026】

具体的には、まず、ビニルノルボルネン等の上記(b)成分1モル当り、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の上記(a)成分の使用量が、通常、0.5~2モル、好ましくは1~1.5モル、特に好ましくは1.1~1.3モルとなるように調整して、上記(a)および(b)成分を付加反応させて、Si-Hを有するシロキサン-多環式炭化水素系化合物を調製する。次いで、該シロキサン-多環式炭化水素系化合物に、更に、上記(c)成分を付加反応させる。この際、(c)成分の使用量を、得られる付加反応生成物である(A1)成分の1分子中にSi-Hが2個以上残存するように調整する。こうして、(A1)成分のエポキシ基含有シロキサン-多環式炭化水素系化合物を調製することができる。

(A1)成分の具体例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0027】

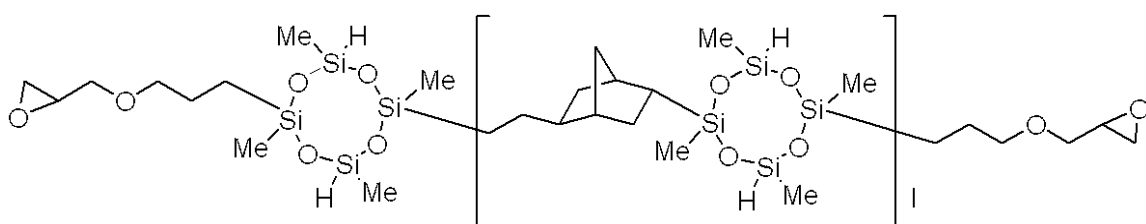
【化4】



(式中、「Me」はメチル基を意味する。以下、同じである。)

【0028】

【化5】



(式中、lは2~100の整数である。)

この(A1)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

## 【 0 0 2 9 】

- (A2) 成分 -

(A2)成分は、

(I) 上記(a)と(b)との付加反応生成物であって、かつSiHを1分子中に2個以上有するシロキサン - 多環式炭化水素系化合物、および

(II) 上記(a)と(c)との付加反応生成物であって、かつSiHを1分子中に2個以上有するエポキシ基含有シロキサン化合物との組み合わせである。

## 【 0 0 3 0 】

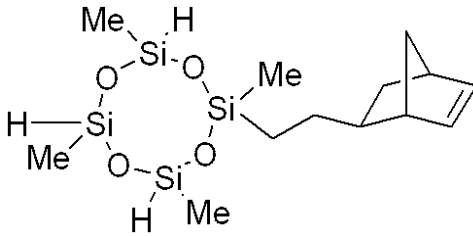
< (I) 成分 >

上記(I)成分のシロキサン - 多環式炭化水素系化合物としては、例えば、下記構造式：

10

## 【 0 0 3 1 】

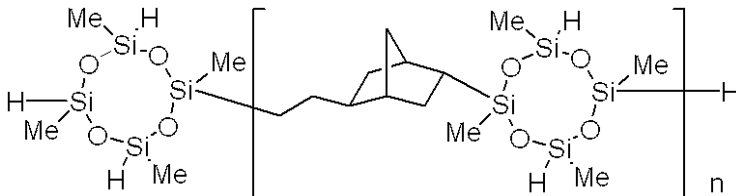
【化6】



## 【 0 0 3 2 】

20

【化7】



(式中、nは1~20の整数である)

で表されるものが挙げられる。

30

## 【 0 0 3 3 】

(I)成分は、ビニルノルボルネン等の上記(b)成分1モル当り、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の上記(a)成分の使用量が、通常、0.5~2モル、好ましくは1~1.5モル、特に好ましくは1.1~1.3モルとなるように調整して、上記(a)および(b)成分を付加反応させることにより調製することができる。

この(I)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

## 【 0 0 3 4 】

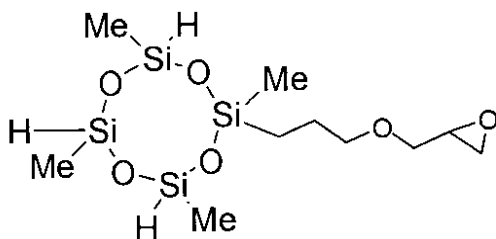
< (II) 成分 >

上記(II)成分のエポキシ基含有シロキサン化合物としては、例えば、下記構造式：

## 【 0 0 3 5 】

40

【化8】



で表される 1-(3-グリシドキシピロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン

50

、1-{2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル}-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-{2-(グリシドキシカルボニル)エチル}-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

【0036】

この(II)成分は、アリルグリシジルエーテル等の上記(c)成分1モル当り、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の上記(a)成分の使用量が、通常、0.5~2モル、好ましくは1~1.5モル、特に好ましくは1~1.3モルとなるように調整して、上記(a)および(b)成分を付加反応させることにより調製することができる。

この(II)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0037】

<(I)および(II)成分の使用量比>

本発明組成物において、上記(I)成分と(II)成分との組み合わせを用いる場合、上記(I)成分1モル当り、上記(II)成分の使用量が、通常、0.01~5モル、好ましくは0.1~3モル、特に好ましくは0.5~2モルとなるようにするのがよい。

【0038】

- (A3) 成分 -

(A3)成分は、上記(A1)および(A2)の組み合わせである。本発明組成物において、この組み合わせを用いる場合、上記(A1)および(A2)の使用量比には、特に制限はないが、上記(A1)1モル当り、上記(A2)(即ち、上記(I)と(II)との合計)の使用量が、通常、0.01~100モル、好ましくは0.1~10モル、特に好ましくは0.5~5モルとなるようにするのがよい。

【0039】

[(B)成分]

本発明組成物の(B)成分である付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個以上有する化合物は、上記(A)成分中に含まれるSi-Hと付加反応して硬化物を与えるために用いられる成分である。

この(B)成分は、有機炭素系化合物とケイ素系化合物とに大別される。

【0040】

有機炭素系化合物としては、例えば、炭化水素、エステル化合物、エーテル化合物、複素環式化合物等が挙げられる。

炭化水素としては、例えば、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、液状ポリブタジエン、1,9-デカジエン、1,5-ヘキサジエン等が挙げられる。エステル化合物としては、例えば、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。エーテル化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル等が挙げられる。複素環式化合物としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0041】

次に、ケイ素系化合物、即ち主鎖がケイ素系骨格からなる化合物としては、例えば、シロキサン系化合物と、ビニルノルボルネンとヒドロシリル基(Si-H基)を2個有する化合物(以下、「ヒドロシリル基含有化合物」という)との付加反応生成物とが挙げられる。

【0042】

上記シロキサン系化合物として、付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個以上有するシロキサン化合物を用いることができる。該シロキサン化合物としては、例えば、下記一般式(4)で表される環状シロキサン化合物および下記一般式(5)で表される鎖状シロキサン化合物が挙げられる。

【0043】

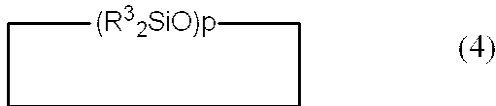
10

20

30

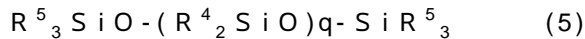
40

## 【化9】



(式中、 $R^3$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基であり、かつ、複数ある $R^3$ のうち少なくとも2個はアルケニル基であり、 $p$ は3~20、好ましくは3~8の整数である。)

## 【0044】



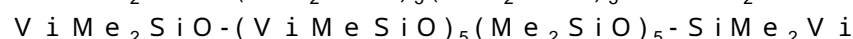
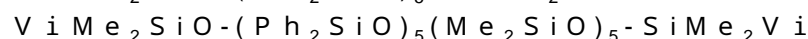
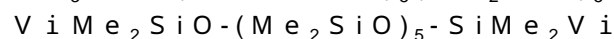
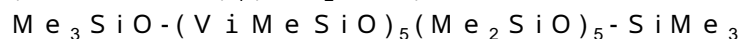
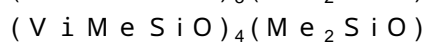
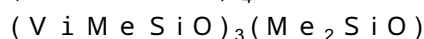
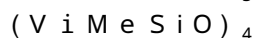
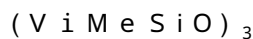
(式中、 $R^4$ および $R^5$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基であり、かつ、複数ある $R^4$ もしくは $R^5$ またはこれらのうち、少なくとも2個はアルケニル基であり、全ての $R^4$ がアルケニル基ではない場合、 $q$ は0~100、好ましくは1~20の整数であり、全ての $R^5$ がアルケニル基ではないか、もしくは1個のみがアルケニル基である場合、 $q$ は2~100、好ましくは2~20の整数である。)

## 【0045】

上記 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。これらの中でも、工業的に入手容易であることから、アルケニル基である場合にはビニル基が好ましく、また、アルケニル基でない場合にはメチル基が好ましい。

## 【0046】

シロキサン化合物の好適な具体例を、以下に示すが、これらに限定されるものではない。(なお、下記において「Vi」はビニル基を、「Ph」はフェニル基を意味する。以下、同じである。)



このシロキサン化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

## 【0047】

上記ビニルノルボルネンとヒドロシリル基含有化合物との付加反応生成物としては、例えば、ビニルノルボルネンと、式： $-\text{SiR}_2\text{H}$  (式中、 $R$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基である)で表される基を1分子中に2個有する(好ましくは、2個の基の両端に有する)化合物との付加反応生成物を用いることができる。該付加反応生成物は、多環式炭化水素構造を有する上記(A)成分との相溶性や、本発明組成物から得られる硬化物の透明性、耐熱性等が良好であるので、好ましく使用される。

## 【0048】

上記ヒドロシリル基含有化合物としては、例えば、下記一般式(6)：

## 【0049】

10

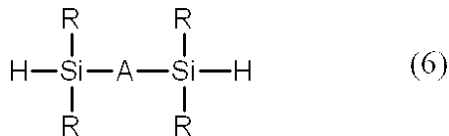
20

30

40

50

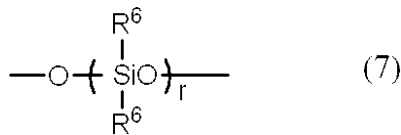
【化10】



[式中、Rは独立に非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の1価炭化水素基であり、Aは下記一般式(7)：

【0050】

【化11】



10

(式中、R<sup>6</sup>は独立に非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の1価炭化水素基であり、rは0~100、好ましくは0~10の整数である。)

で表される基、および下記構造式(8)：

【0051】

【化12】



20

で表される基から成る群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。]

で表されるSiHを1分子中に2個有する化合物が挙げられる。

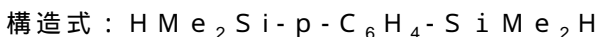
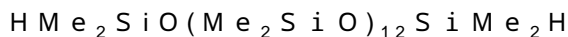
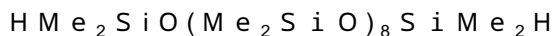
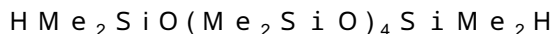
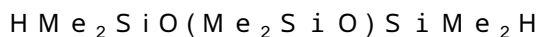
【0052】

上記RおよびR<sup>6</sup>の具体例としては、上記R<sup>3</sup>~R<sup>5</sup>に関して例示したものと同一基が挙げられる。

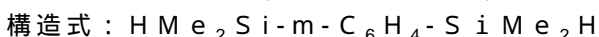
30

このヒドロシリル基含有化合物の具体例としては、下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0053】



で表される1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、



で表される1,3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン

40

このヒドロシリル基含有化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0054】

上記付加反応生成物は、SiHを1分子中に2個有する上記ヒドロシリル基含有化合物の1モル当り、ビニルノルボルネンの1モルを越え10モル以下、好ましくは1モルを越え5モル以下の過剰量を、ヒドロシリル化反応触媒の存在下で付加反応させることにより、SiHを有しないものとして調製することができる。

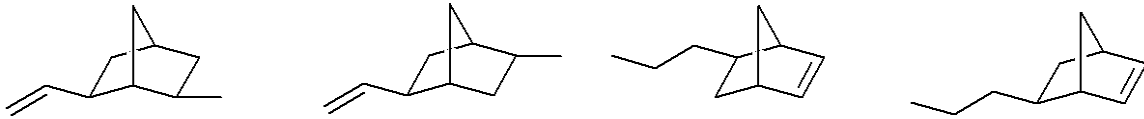
該付加反応生成物は、上記一般式(6)で表される構造中の水素原子に代えて、下記構造

50

式：

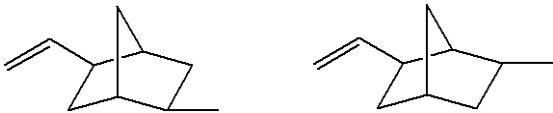
【0055】

【化13】



【0056】

【化14】

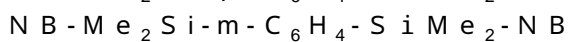
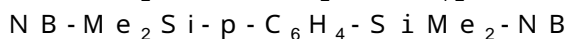
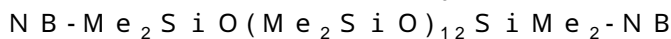
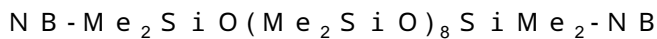
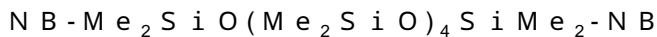
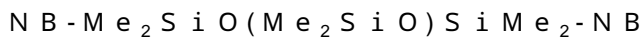
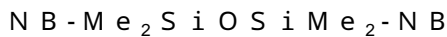


10

で表される何れかの一価の基（以下、これらの基を、その構造を区別せずに「NB」と略記する。）がケイ素原子に結合しているものである。

【0057】

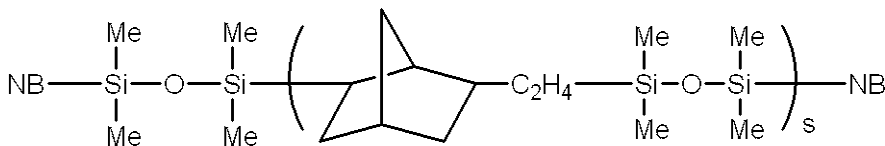
この付加反応生成物としては、例えば、下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。



20

【0058】

【化15】

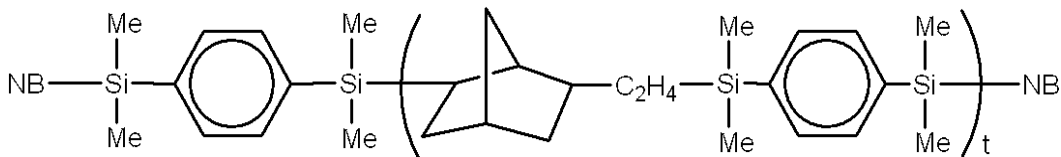


30

（式中、 $s$  は 1 ~ 10 の整数である。）

【0059】

【化16】



40

（式中、 $t$  は 1 ~ 10 の整数である。）

この付加反応生成物は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

。

更に、本発明の(B)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0060】

〔(C)成分〕

本発明組成物の(C)成分である、アルコキシシリル基とSiHとを有する化合物、アルコキシシリル基と付加反応性炭素-炭素二重結合とを有する化合物、またはこれらの組み

50

合わせは、本発明組成物に加熱処理を施して硬化物を得る工程において、上記(A)成分乃至(B)成分と付加反応して、一体化される成分である。また、前記工程において、前記アルコキシシリル基は加水分解されて、ケイ素原子に結合したヒドロキシ基(SiOH、以下「シラノール基」という)を与え、該シラノール基は、後記のとおり上記(A)成分に由来するエポキシ環の開環反応に参与する。

【0061】

この(C)成分としては、例えば、1-(2-トリメトキシシリルエチル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-(2-トリメトキシシリルエチル)-3-(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

10

【0062】

この(C)成分の配合量は、(i)(C)成分が、アルコキシシリル基とSiHとを有する化合物である場合、上記(A)成分中のSiH 1モル当り、該(C)成分中のSiHの量が、通常、0.01~1モル、好ましくは0.01~0.5モルとなる量である。

【0063】

また、(ii)(C)成分が、アルコキシシリル基と付加反応性炭素-炭素二重結合とを有する化合物である場合、上記(B)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合 1モル当り、該(C)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合の量が、通常、0.01~1モル、好ましくは0.01~0.5モルとなる量である。

20

【0064】

なお、(iii)(C)成分として、アルコキシシリル基とSiHとを有する化合物と、アルコキシシリル基と付加反応性炭素-炭素二重結合とを有する化合物との組み合わせを用いる場合には、アルコキシシリル基とSiHとを有する化合物の量が前記条件(i)を満たし、かつ、アルコキシシリル基と付加反応性炭素-炭素二重結合とを有する化合物の量が前記条件(ii)を満たす量である。

この(C)成分の配合量が多すぎると得られる硬化物の強度が低下し、少なすぎると生成するシラノール基の量が低減するため、得られる硬化物の接着性が不良となる。

【0065】

[(A),(B)および(C)成分の配合量]

30

また、上記(A)、(B)および(C)成分の配合量は、これら各成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合の合計 1モル当り、同じく各成分中のSiHの合計の量が、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.6~3.0モルとなる量とするのがよい。前記範囲内の配合量とすることで、コーティング材料等の用途に十分な硬度を有する硬化物を得ることができる。

【0066】

なお、後記任意配合成分として、(F)上記(A)、(B)および(C)成分以外の、SiHを有するケイ素系化合物、付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物またはこれらの組み合わせを配合する場合には、組成物中に含まれる付加反応性炭素-炭素二重結合の合計 1モル当り、組成物中に含まれるSiHの合計の量が、上記と同じく、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.6~3.0モルの範囲となるようにするのがよい。

40

【0067】

[(D)成分]

本発明組成物の(D)成分であるヒドロシリル化反応触媒としては、従来から公知のものが全て使用することができる。例えば、白金金属を担持したカーボン粉末、白金黒、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金(II)アセチルアセトネート等の白金系触媒；パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が挙げられる。

【0068】

この(D)成分の配合量は、触媒としての有効量であればよく、特に制限されないが、上記(A)、(B)および(C)成分の合計質量(なお、後記任意配合成分として(F)成分を配合

50

する場合は、更にもその質量を加算する) に対して、白金族金属原子の質量として、通常、1 ~ 500 ppm、特に 2 ~ 100 ppm 程度の量を配合することが好ましい。前記範囲内の配合量とすることで、硬化反応に要する時間が適度のものとなり、硬化物が着色する等の問題を生じることがない。

【0069】

〔(E) 成分〕

本発明組成物の(E)成分であるアルミニウムキレート化合物は、上記(C)成分との組み合わせにより、上記(A)成分に由来するエポキシ環の開環反応に参与する成分である。そして、上記(C)および該(E)成分の配合により、本発明組成物から得られる硬化物の基材に対する接着性を顕著に向上させることができる。

10

【0070】

即ち、本発明組成物を加熱処理して硬化物を得る工程において、この(E)成分は、上記(C)成分中に含まれるアルコキシシリル基の加水分解により生成するシラノール基と反応してプレステッド型の酸を形成させ、このプレステッド型の酸が上記エポキシ環にプロトンを供与して、エポキシ環を開環させ、基材表面との化学的結合が生じるものと推定される。

【0071】

このアルミニウムキレート化合物としては、例えば、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-sec-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスプロピルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

20

この(E)成分の配合量としては、組成物の合計100質量部に対して、通常、0.001 ~ 10質量部、好ましくは0.01 ~ 0.1質量部である。

【0072】

〔他の配合成分〕

本発明組成物に、上記(A) ~ (E)成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を配合することは任意である。

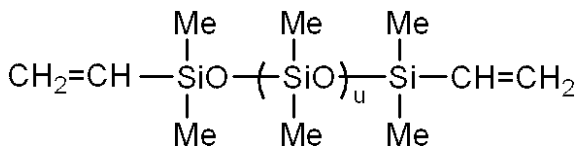
【0073】

組成物の粘度、硬化物の硬度等を調整するために、(F)上記(A)、(B)および(C)成分以外の、Si-Hを有するケイ素系化合物や付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物を配合することができる。この(F)成分としては、鎖状もしくは環状ジオルガノポリシロキサンまたは網状オルガノポリシロキサンが挙げられ、例えば、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、下記構造式：

30

【0074】

【化17】



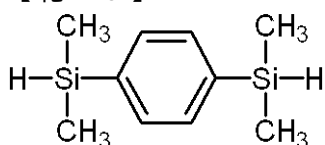
40

(式中、uは0 ~ 1,000の整数である。)

で表される、1,3-ビス(ジメチルビニル)ジシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基停止ポリジメチルシロキサン等、下記構造式：

【0075】

【化18】



50

で表されるシルフェニレン化合物等が挙げられる。この(F)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0076】

この(F)成分を配合する場合、その配合量は、(iv)(F)成分が、SiHを有するケイ素系化合物である場合、上記(A)成分中のSiH1モル当り、該(F)成分中のSiHの量が、通常、5モル以下、好ましくは0.1~2モル程度とするのがよい。

【0077】

また、(v)(F)成分が、付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物である場合、上記(B)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合1モル当り、該(F)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合の量が、通常、5モル以下、好ましくは0.1~2モル程度とするのがよい。

10

【0078】

なお、(vi)(F)成分として、SiHを有するケイ素系化合物と付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物との組み合わせを用いる場合には、SiHを有するケイ素系化合物の量が前記条件(iv)を満たし、かつ、付加反応性炭素-炭素二重結合を有するケイ素系化合物の量が前記条件(v)を満たす量とするのがよい。

【0079】

また、更に、上述のとおり、組成物中に含まれる付加反応性炭素-炭素二重結合の合計1モル当り、組成物中に含まれるSiHの合計の量が、上記と同じく、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.6~3.0モルの範囲となるようにする必要がある。

20

【0080】

上記と同様に組成物の粘度、硬化物の硬度等を調整するために、ケイ素原子に結合したアルケニル基およびSiHを有しない非反応性の鎖状もしくは環状ジオルガノポリシロキサンまたは網状オルガノポリシロキサン、シルフェニレン化合物等を配合することもできる。

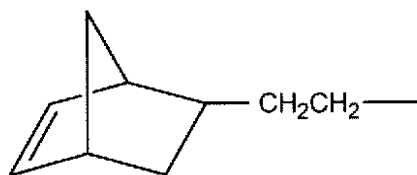
【0081】

本発明組成物から得られる硬化物中には、未反応の反応性炭素-炭素二重結合(下記構造式(i)):

【0082】

【化19】

30

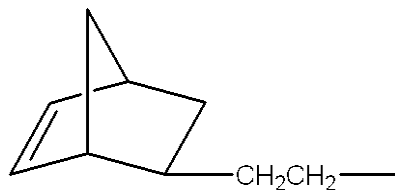


で表される 2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-イル)エチル基および/または下記構造式(ii):

40

【0083】

【化20】



で表される 2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-6-イル)エチル基の開環メタセシス反応により生じる炭素-炭素二重結合を含む)が残存している場合があり、大気中の酸素により

50

酸化されて着色を生じる原因となる。これに対して、必要に応じ酸化防止剤を配合しておくことにより前記着色を未然に防止することができる。

【0084】

この成分としては、従来から公知の酸化防止剤が全て使用することができ、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-t-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0085】

この酸化防止剤の配合量は、有効量であればよく、特に制限されないが、組成物の合計質量に対して、通常、10~10,000 ppm、特に100~1,000 ppm程度を配合することが好ましい。前記範囲内の配合量とすることによって、酸化防止能力が十分発揮され、着色、白濁、酸化劣化等の発生がなく光学的特性に優れた硬化物が得られる。

【0086】

本発明組成物のポットライフを確保するために、1-エチニルシクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等の付加反応制御剤を配合してもよい。更に、硬化物の透明性に影響を与えない範囲で、強度を向上させるためにヒュームドシリカ等の無機質充填剤を配合してもよいし、必要に応じて、染料、顔料、難燃剤等を配合してもよい。

【0087】

更に、太陽光線、蛍光灯等の光エネルギーによる光劣化に対する抵抗性を付与するための成分として耐光安定剤を用いてもよい。この耐光安定剤としては、光酸化劣化で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系安定剤が適しており、また、上記酸化防止剤と併用することで、酸化防止効果をより向上させることができる。この耐光安定剤の具体例としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

【0088】

本発明組成物を封止材料として用いる場合には、基材との接着性を向上させることを目的として公知のアクリロキシプロピルメトキシシラン等のシランカップリング剤を配合してもよいし、クラック発生防止のためアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の可塑剤を配合してもよい。

なお、本発明組成物の硬化条件については、その量等により異なり、特に制限されないが、通常、60~180 で5~180分程度の条件とすることが好ましい。

【実施例】

【0089】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0090】

[合成例1] <(A1) 成分の調製>

攪拌装置、冷却管、滴下口および温度計を備えた500mLの4つ口フラスコに、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの115.2g(0.48モル)およびトルエン50gを加えオイルバスを用いて110に加熱した。これに、5質量%の白金金属を担持したカーボン粉末0.05gを添加し、攪拌しながらビニルノルボルネン(商品名:V0062、東京化成社製;5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの約等モル量の異性体混合物)48.0g(0.40モル)を17分間かけて滴下した。滴下終了後、更に118に昇温し該温度を保持して24時間攪拌した後、82まで冷却した。

【0091】

次いで、該温度を保持しつつ攪拌しながらアリルグリシジルエーテル27.4g(0.24モル)を10分間かけて滴下し、滴下終了後、105に昇温し該温度を保持して24時間攪拌した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、トルエンを減圧留去して、無色透

10

20

30

40

50

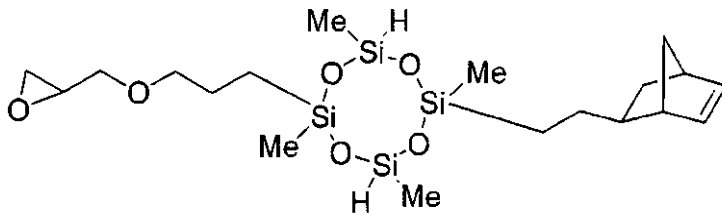
明なオイル状の反応生成物（粘度(25 ) : 5,500mPa・s) 177 g を得た。

該反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 1 個有する化合物：約 5 モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【 0 0 9 2 】

【 化 2 1 】

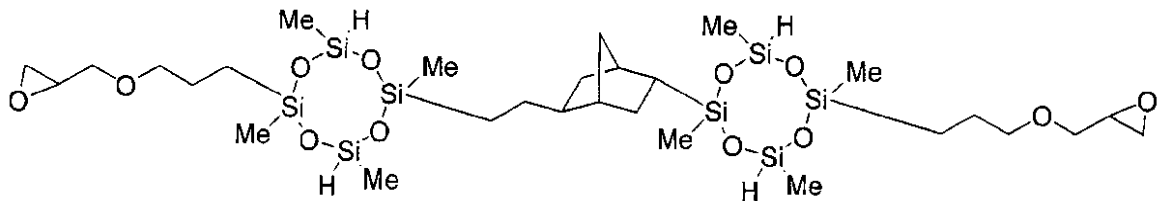


10

(2) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 2 個有する化合物：約26モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【 0 0 9 3 】

【 化 2 2 】

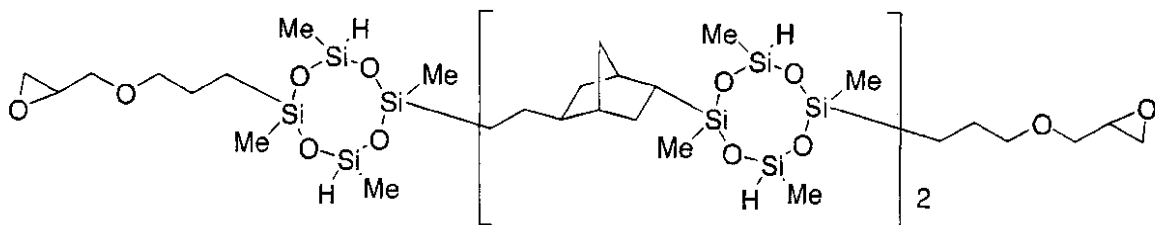


20

(3) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 3 個有する化合物：約15モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【 0 0 9 4 】

【 化 2 3 】



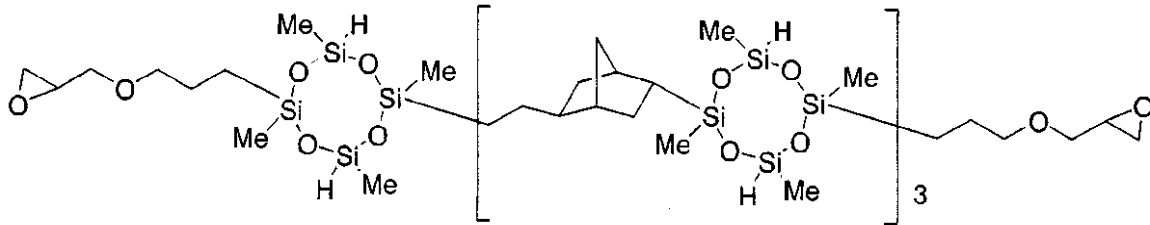
30

(4) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 4 個有する化合物：約13モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【 0 0 9 5 】

40

## 【化24】

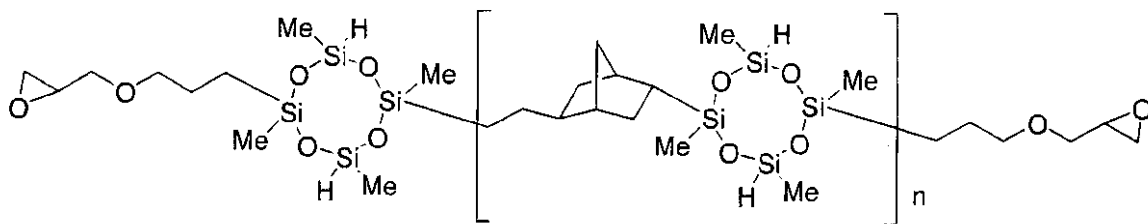


および、

(5) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を5~12個有する化合物：残余（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0096】

【化25】



（式中、nは4~11の整数である）

の混合物であることが判明した。また、該混合物全体としてのSiHの含有割合は、0.55モル/100gであった。

【合成例2】<(I) 成分の調製>

攪拌装置、冷却管、滴下口および温度計を備えた500mLの4つ口フラスコに、トルエン80gおよび1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン115.2g(0.48モル)を加え、オイルバスを用いて117に加熱した。これに、5重量%の白金金属を担持したカーボン粉末0.05gを添加し、攪拌しながらビニルノルボルネン（商品名：V0062、東京化成社製；5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの略等モル量の異性体混合物）48g(0.4モル)を16分間かけて滴下した。滴下終了後、更に125で加熱攪拌を16時間行った後、室温まで冷却した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、トルエンを減圧留去して、無色透明なオイル状の反応生成物（粘度(25)：2,500mPa・s）155gを得た。

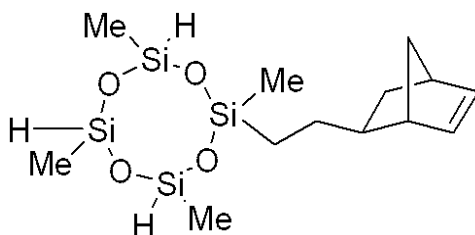
【0097】

反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を1個有する化合物：約6モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0098】

【化26】



10

20

30

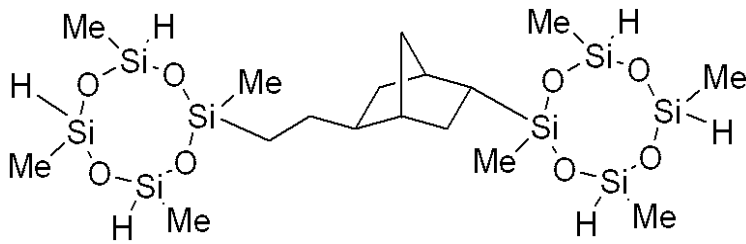
40

50

(2) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 2 個有する化合物：約 25モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0099】

【化27】

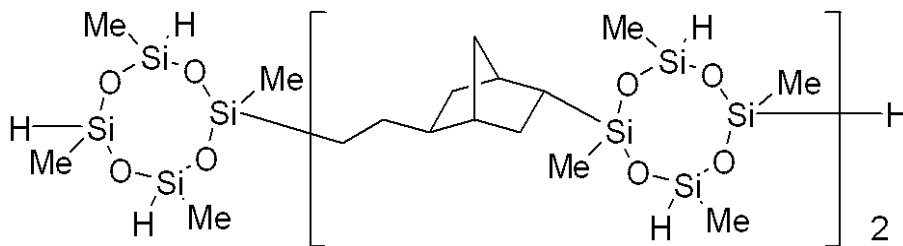


10

(3) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 3 個有する化合物：約 16モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0100】

【化28】

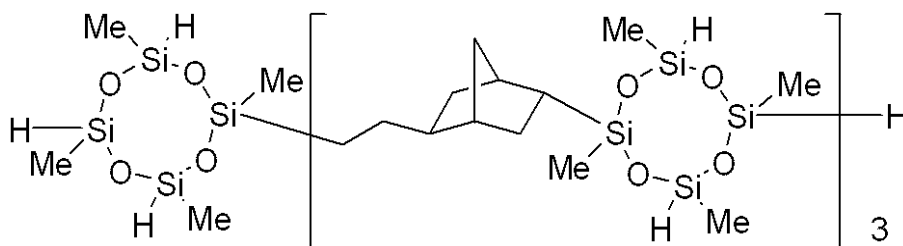


20

(4) テトラメチルシクロテトラシロキサン環を 4 個有する：約 11モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0101】

【化29】



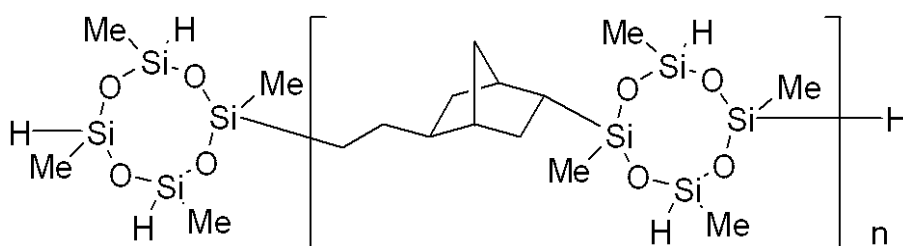
30

および、

(5) シクロテトラシロキサン環を 5 ~ 12個有する化合物：残余（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0102】

【化30】



40

（式中、nは4～11の整数である。）

50

の混合物であることが判明した。また、該混合物全体としての S i H の含有割合は、0.63 モル/100 g であった。

【 0 1 0 3 】

[ 合成例 3 ] < (B1) 成分の調製 >

攪拌装置、冷却管、滴下口および温度計を備えた 500mL の 4 つ口フラスコに、ビニルノルボルネン（商品名：V0062、東京化成社製；5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと 6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの略等モル量の異性体混合物）60 g（0.5 モル）を加えオイルバスを用いて 85 に加熱した。これに、5 質量%の白金金属を担持したカーボン粉末 0.02 g を添加し、攪拌しながら 1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン 3 8.8 g（0.2モル）を 25分間かけて滴下した。滴下終了後、更に 90 に昇温し該温度を保持して 24時間攪拌した後、室温まで冷却した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、過剰のビニルノルボルネンを減圧留去して、無色透明なオイル状の反応生成物（粘度(25 )：1,536mPa・s）79 g を得た。

10

【 0 1 0 4 】

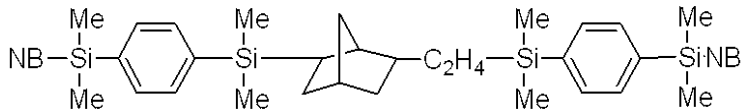
反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1) p-フェニレン基を 1 個有する式：NBMe<sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>2</sub>NB で表される化合物：約 72モル%、

(2) p-フェニレン基を 2 個有する化合物：約24モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【 0 1 0 5 】

【 化 3 1 】

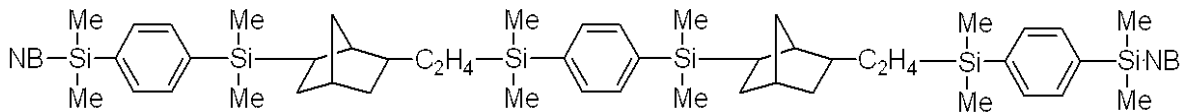


20

(3) p-フェニレン基を 3 個有する化合物：約4モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【 0 1 0 6 】

【 化 3 2 】



30

の混合物であることが判明した。また、前記混合物全体としての付加反応性炭素 - 炭素二重結合の含有割合は、0.46モル/100 g であった。

【 0 1 0 7 】

[ 実施例 1 ]

(A1) 合成例 1 で得られた反応生成物：40質量部、

(B1) 合成例 3 で得られた反応生成物：38質量部、

(B2) トリアリルイソシアヌレート：10質量部、

(C1) 1-(2-トリメトキシシリルエチル)-3-(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン：7 質量部（該(C1)中の S i H/(A1)中の S i H(モル比)：0.13）、

40

(D) 白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として組成物の合計質量に対して 20 ppm、

(E) アルミニウムジ-sec-ブトキシドエチルアセトアセテート：0.01質量部、

(F) 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン：5 質量部（該(F)中の S i H/(A1)中の S i H(モル比)：0.38）、および

(G) 1-エチルシクロヘキサノール：0.03質量部

を均一に混合して組成物（組成物中の全 S i H / 全 C=C(モル比)：0.93。以下、前記モ

50

ル比を「 $SiH/C=C$ 」と略記する)を得た。

この組成物を、ガラス板で組んだ型の中に4mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0108】

[参考例1]

実施例1に記載の(A1)成分：58質量部、(B3) 1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン ( $ViMeSiO$ )<sub>4</sub>：32質量部、(C1)成分：10質量部(該(C1)中の $SiH/(A1)$ 中の $SiH$ (モル比)：0.12)、(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：0.97)を得た。この組成物を、実施例1と同じにして硬化物を得た。

10

【0109】

[実施例2]

実施例1に記載の(A1)成分：22質量部、(B1)成分：60質量部、(C1)成分：15質量部(該(C1)中の $SiH/(A1)$ 中の $SiH$ (モル比)：0.49)、(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、(F)成分：3質量部(該(F)中の $SiH/(A1)$ 中の $SiH$ (モル比)：0.41)、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：0.89)を得た。この組成物を用いて、実施例1と同じにして硬化物を得た。

20

【0110】

[実施例3]

実施例1に記載の(A1)成分：45質量部、(B1)成分：50質量部、(C2) ビニルトリメトキシシラン：5質量部(該(C2)中の $C=C/(B1)$ 中の $C=C$ (モル比)：0.16)、(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：0.95)を得た。この組成物を用いて、実施例1と同じにして硬化物を得た。

【0111】

[実施例4]

実施例1に記載の(A1)成分：40質量部、(B1)成分：38質量部、(B4) 1,2,4-トリビニルシクロヘキサン：10質量部、(C1)成分：7質量部(該(C1)中の $SiH/(A1)$ 中の $SiH$ (モル比)：0.13)、(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：1.00)を得た。この組成物を用いて、実施例1と同じにして硬化物を得た。

30

【0112】

[参考例2]

(I) 合成例2で得られた反応生成物：60質量部、

(II) 1-(3-グリシドキシプロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン：18質量部((II)/(I)(モル比)=1.76)、

(B3)成分：20質量部、(C1)成分：2質量部(該(C1)中の $SiH/[(I)+(II)]$ 中の $SiH$ の合計)(モル比)：0.015)、(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：2.30)を得た。この組成物を用いて、実施例1と同じにして硬化物を得た。

40

【0113】

[比較例1]

(A') 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン( $MeHSiO$ )<sub>4</sub>：41質量部、

(B') 1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン ( $ViMeSiO$ )<sub>4</sub>：59質量部、

(D)成分：白金金属原子として組成物の合計質量に対して20 ppm、(E)成分：0.01質量部、および(G)成分：0.03質量部を均一に混合して組成物( $SiH/C=C$ ：1.00)を得た。この組成物を用いて、実施例1と同じにして硬化物を得た。

50

## 【 0 1 1 4 】

## [ 比較例 2 ]

フェニルシリコーンレジン系硬化性組成物（商品名：X-34-1195、信越化学工業社製、フェニル基含有量：約50モル%）を、ガラス板で組んだ型の中に4mm厚になるように流し込み、150℃で8時間加熱して硬化物を得た。

## 【 0 1 1 5 】

## &lt; 性能評価手法 &gt;

(1) 上記各実施例、参考例および比較例で得られた硬化物について、下記手法に従い、性能を評価した。

## ・ 外観

各硬化物の外観を目視により観察した。観察結果を表1に示す。

## ・ 硬度

ASTM D 2240 に準じて、各硬化物の硬度（Shore D）を測定した。測定結果を表1に示す。

## ・ 弾性率

4mm厚の各硬化物から、10mm×100mmの試験片を作製し、JIS K-66911 に準じて、3点曲げ試験により、弾性率（MPa）を測定した。測定結果を表1に示す。

## 【 0 1 1 6 】

## (2) 収縮率の測定

上記各実施例、参考例および比較例で得られた組成物（比較例2については、上記フェニルシリコーンレジン系硬化性組成物）を、4mm×10mm×100mmの金型に流し込み、150℃で2時間加熱して硬化させ、冷却した後に硬化物を取り出した。

硬化に際する収縮率を下式によって求めた。測定結果を表1に示す。

$$\text{収縮率}(\%) = [(100\text{mm} - \text{硬化物の長さ}(\text{mm})) / 100\text{mm}] \times 100$$

## 【 0 1 1 7 】

## (3) 接着性

上記各実施例、参考例および比較例で得られた組成物を、エポキシ板またはポリフタルアミド（PPA）板面上にパーコーター#16を用いて製膜し、150℃で8時間加熱して硬化させて、厚さ35μmの硬化膜を形成させた。JIS K-5600-5-6 に準じて、硬化膜に1mm間隔で切れ目をいれて、碁盤目状のマス（1mm×1mm、計100個）を形成させた。次いで、セロファンテープを密着させた後、剥離した。板面から剥がれずに残存しているマス数を数え、初期のマス数（100個）とともに、表1に示す。

## 【 0 1 1 8 】

## (4) 光透過率

各硬化物の光透過率を分光光度計を用いて、測定波長：800、600、400（可視領域）および300nm（紫外線領域）の4点について測定した。測定結果を表2に示す。

## 【 0 1 1 9 】

10

20

30

【表 1】

項目	実施例	参考例	実施例	実施例	実施例	参考例	比較例	
	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>2</u>	1	2
外観	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明
硬度 (Shore D)	5 4	5 5	5 5	5 3	5 1	5 0	0	6 4
弾性率 (MPa)	1670	1100	1923	1720	1050	950	350	1520
収縮率 (%)	2.0	2.0	0.2	0.2	2.0	0.2	2.2	1.2
接着性 (エポキシ)	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	0 /100	0 /100
接着性 (PPA)	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	100 /100	0 /100	0 /100

10

20

【0120】

【表 2】

波長(nm)	実施例	参考例	実施例	実施例	実施例	参考例	比較例	
	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>2</u>	1	2
800	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
600	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
400	89%	89%	90%	88%	87%	89%	89%	87%
300	48%	58%	47%	55%	44%	60%	45%	0%

30

【0121】

[評価]

比較例のものと対比するに、実施例の硬化物は、硬度、弾性率、収縮率および光透過率が良好であるとともに、特に接着性に優れていることが分かる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 83/05 (2006.01) C 0 8 L 83/05

(56)参考文献 特開平06 - 263989 (JP, A)  
特開2003 - 321484 (JP, A)  
特開2003 - 261783 (JP, A)  
特開2000 - 230091 (JP, A)  
特開2002 - 235005 (JP, A)  
特開2004 - 292779 (JP, A)  
特開平07 - 196806 (JP, A)  
特開平07 - 149907 (JP, A)  
特開平08 - 041144 (JP, A)  
特開平06 - 166752 (JP, A)  
特開2004 - 162036 (JP, A)  
特開2005 - 133073 (JP, A)  
特開2005 - 089733 (JP, A)  
特開2005 - 015666 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 77/00 - 77/62  
C 0 8 K 3/00 - 13/08  
C 0 8 L 1/00 - 101/16  
CA/REGISTRY (STN)