



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955900 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201480005966.2

(22)申请日 2014.01.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104955900 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据

2013-012062 2013.01.25 JP

2014-008423 2014.01.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/051183 2014.01.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/115742 JA 2014.07.31

(73)专利权人 中央硝子株式会社

地址 日本山口市

(72)发明人 秋山胜宏 松野佑 江口弘

山中一广 中辻惇也 河合亘

小川毅

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08L 83/07(2006.01)

C08L 83/05(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

H01L 23/29(2006.01)

H01L 23/31(2006.01)

H01L 33/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 1229818 A, 1999.09.29,

CN 1993427 A, 2007.07.04,

JP 特开2012-129315 A, 2012.07.05,

JP 特开2012-129316 A, 2012.07.05,

审查员 孙兴春

权利要求书3页 说明书26页

(54)发明名称

包含聚硅氧烷的固化性组合物及其固化物

(57)摘要

本发明公开一种固化性组合物,其包含:具有Si-OH基和Si-H基的特定结构和组成的聚硅氧烷(A);具有Si-OH基和Si-CH=CH₂基的特定结构和组成的聚硅氧烷(B);以及含有选自铂化合物、钨化合物和铪化合物组成的组中的至少1种金属化合物的催化剂量的氢化硅烷化催化剂。该固化性组合物中,由于调整了各聚硅氧烷的种类以及Si-OH基的含量,因此在聚硅氧烷固化时,相对于Si-CH=CH₂基与Si-H基进行反应的氢化硅烷化反应,可以抑制Si-OH基之间发生的脱水缩合反应,能够抑制固化体中的发泡。进而,在形成固化膜时,能够提供与半导体基板等基体的优异的密合性。

1. 一种固化性组合物,其包含:

(1) 具有Si-OH基和Si-H基的聚硅氧烷(A)、

(2) 具有Si-OH基和Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B)、以及

(3) 含有选自铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物的催化剂量的氢化硅烷化催化剂,其中,

(a) 聚硅氧烷(A)为下面所示的聚硅氧烷(A-1)和/或聚硅氧烷(A-2),聚硅氧烷(B)为下面所示的聚硅氧烷(B-1)和/或聚硅氧烷(B-2),聚硅氧烷(A)仅包含聚硅氧烷(A-1)时,聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-2),聚硅氧烷(A)仅包含聚硅氧烷(A-2)时,聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-1),

(b) 该固化性组合物所含有的聚硅氧烷(A)和聚硅氧烷(B)中的Si-H基:Si-CH=CH₂基以摩尔比表示为Si-H基:Si-CH=CH₂基=4:1~1:1的范围,

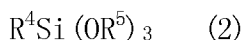
(c) 并且,该固化性组合物中,Si-OH基的含量相对于固化性组合物的总量为3.4质量%以上且9.8质量%以下,Si-H基的含量以相对于该固化性组合物的摩尔含量表示为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下,Si-CH=CH₂基的含量为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下,

(i) 聚硅氧烷(A-1)是如下的聚硅氧烷:

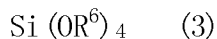
其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(4)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于聚硅氧烷(A-1)总量,包含10质量%以上的Si-OH基,



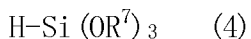
式(1)中,R¹、R²为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代,R³为甲基、乙基或异丙基,



式(2)中,R⁴为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代,R⁵为甲基、乙基或异丙基,



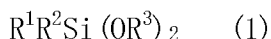
式(3)中,R⁶为甲基、乙基或异丙基,



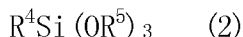
式(4)中,R⁷为甲基、乙基或异丙基;

(ii) 聚硅氧烷(A-2)是如下的聚硅氧烷:

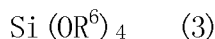
其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的具有Si-OH基的反应产物与选自通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)所表示的具有Si-H基的硅烷化合物组成的组中的至少1种具有Si-H基的硅烷化合物反应而获得的,相对于聚硅氧烷(A-2)总量,包含3.3质量%以下的Si-OH基,



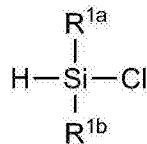
式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,



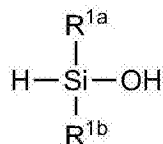
式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,



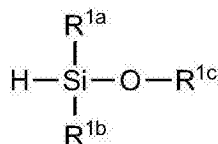
式(3)中, R^6 与上述相同,



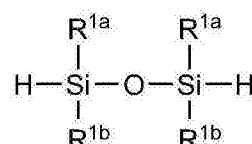
(5-1)



(5-2)



(5-3)

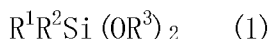


(5-4)

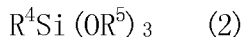
式(5-1)~(5-4)中, R^{1a} 和 R^{1b} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1c} 为甲基、乙基或异丙基;

(iii) 聚硅氧烷(B-1)是如下的聚硅氧烷:

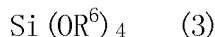
其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(6)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于聚硅氧烷(B-1)总量,包含10质量%以上的Si-OH基,



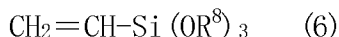
式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,



式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,



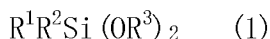
式(3)中, R^6 与上述相同,



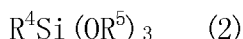
式(6)中, R^8 为甲基、乙基或异丙基;

(iv) 聚硅氧烷(B-2)是如下的聚硅氧烷:

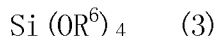
其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的包含Si-OH的反应产物与选自通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)所表示的具有Si-CH=CH₂基的硅烷化合物组成的组中的至少1种化合物反应而获得的,相对于聚硅氧烷(B-2)总量,包含3.3质量%以下的Si-OH基,



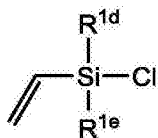
式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,



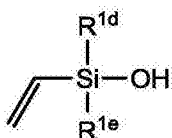
式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,



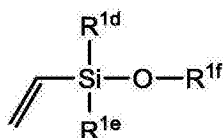
式(3)中, R^6 与上述相同,



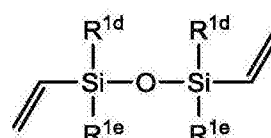
(7-1)



(7-2)



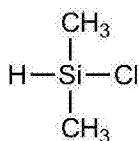
(7-3)



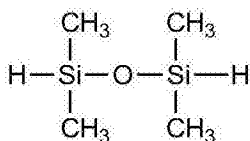
(7-4)

式(7-1)~(7-4)中, R^{1d} 和 R^{1e} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1f} 为甲基、乙基或异丙基。

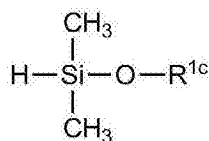
2. 根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,具有Si-H基的硅烷化合物为式(5-5)、(5-8)或(5-9)所表示的硅烷化合物,



(5-5)



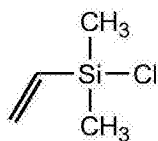
(5-8)



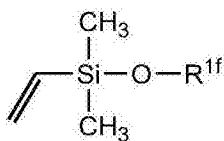
(5-9)

R^{1c} 为甲基、乙基或异丙基。

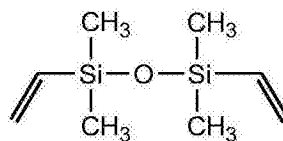
3. 根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,具有Si-CH=CH₂基的硅烷化合物为式(7-5)、(7-7)或(7-8)所表示的硅烷化合物,



(7-5)



(7-7)



(7-8)

R^{1f} 为甲基、乙基或异丙基。

4. 一种固化物,其是由权利要求1~权利要求3中任一项所述的固化性组合物固化而形成的。

5. 一种密封材料,其是使用权利要求4所述的固化物而形成的。

6. 一种固化物的制造方法,通过将权利要求1~权利要求3中任一项所述的固化性组合物加热至70℃以上且300℃以下而使其固化。

包含聚硅氧烷的固化性组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及要求耐热性的密封材料或粘接剂中所使用的包含聚硅氧烷的固化性组合物及其固化物。

[0002] 本发明的包含聚硅氧烷的固化性组合物及其固化物用于使用碳化硅(SiC)的耐电压性高的半导体即功率半导体用密封材料、或者要求透明性的光学构件、透镜、光学用薄膜、尤其是发光二极管(Light Emitting Diode;以下有时称为LED。)或半导体激光器等的半导体用密封材料。

背景技术

[0003] 对于半导体用密封材料,要求其具有用于耐受工作中的半导体元件和LED的发热耐热性。另外,对于LED等光学构件用的半导体用密封材料,除了耐热性还要求透明性。作为这些密封材料,一直以来使用环氧树脂或者使聚硅氧烷固化而成的固化物。需要说明的是,本说明书中,聚硅氧烷是指具有由硅氧烷键形成的主骨架的高分子化合物。

[0004] 然而已知,将以往的环氧树脂用作功率半导体或高亮度发光元件、例如汽车的头灯用或液晶电视的背光灯用高亮度LED或半导体激光器等的半导体用密封材料时,耐热性不充分,产生密封材料的加热劣化导致的电流的泄漏、以及密封材料的黄变等不良。

[0005] 另外,为了防止电流的泄漏或短路,要求半导体用密封材料较少通过水分、与基板或发光元件的密合性良好等。

[0006] 作为满足这种要求的半导体用密封材料,将聚硅氧烷的固化物用作LED的密封材料。在用半导体用密封材料密封LED时,使作为密封材料的前体的包含聚硅氧烷的固化性组合物固化而进行密封。此时的固化性组合物的固化方法分为以下2种。第1方法为通过将聚硅氧烷氢化硅烷化的加成聚合使聚硅氧烷固化的方法。第2方法为加热烷氧基硅烷,利用Si-OH基(硅烷醇基)的脱水缩合而进行固化的方法。

[0007] 第1方法主要在将聚硅氧烷用于LED密封材料等时使用。作为第1方法的利用氢化硅烷化反应的固化为Si-H基(氢硅基)和Si-CH=CH₂基(乙烯基硅基)的加成聚合反应,固化物的成型容易。然而,与第2方法相比,第1方法中固化物的耐热性低,由于长时间的加热而容易黄变。

[0008] 由于第2方法利用Si-OH基之间的脱水缩合(以下,有时简称为缩合)形成硅氧烷键(Si-O-Si)进行交联,因此与使用第1方法相比,可以获得耐热性更高的聚硅氧烷的固化物。另外,Si-OH基的含量越高,对玻璃和硅等基板的密合性越高。然而,第2方法中存在以下问题:由于在常温(本说明书中定义为约20℃)下Si-OH基进行反应而使固化性组合物容易凝胶化、在保存稳定性上存在担忧,以及成型固化时容易发泡、与第1方法相比固化时间长等。

[0009] 例如,据报道,专利文献1中公开的含硅的固化性组合物的保存稳定性优异、固化物的耐热性和可挠性优异。

[0010] 另外,专利文献2中公开了使特定的烷氧基硅烷脱水缩合的聚硅氧烷树脂具有高

耐热性。通过将该聚硅氧烷树脂涂布到基体上而容易获得薄膜。然而,不易进行利用灌注封装加工的块体的成型。这是由于在Si-OH基脱水缩合的过程中副产水,由于该水蒸气在固化前的块体的内部产生发泡,气泡残留在固化后的块体中的缘故。

[0011] 另外,专利文献3中公开了脱泡性优异的光半导体装置用密封剂。专利文献3中记载的光半导体装置用密封剂包含:第1聚硅氧烷树脂,所述第1聚硅氧烷树脂是利用碱催化剂将烷氧基硅烷化合物水解缩聚而合成的,具有芳基和烯基,且实质上不具有烷氧基(但不包括具有与硅原子键合的氢原子的聚硅氧烷树脂);第2聚硅氧烷树脂,所述第2聚硅氧烷树脂是利用酸催化剂将烷氧基硅烷化合物水解缩聚而合成的,具有芳基和与硅原子键合的氢原子,且实质上不具有烷氧基;以及氢化硅烷化反应应用催化剂。作为氢化硅烷化反应应用催化剂使用酸或碱,使烷氧基硅烷缩合而获得作为密封材料原料的聚硅氧烷树脂时,加入三甲基甲氧基硅烷等单官能的烷氧基硅烷而尽量减少聚硅氧烷树脂中所含有的烷氧基硅烷,从而在光半导体装置用密封剂固化时,减少烷氧基硅烷与Si-OH基缩合时产生的醇从而抑制发泡。然而,专利文献3中对于调整聚硅氧烷树脂中的Si-OH基的含量没有任何记载,且没有考虑固化时抑制发泡并提高密合性。由烷氧基硅烷的缩合而合成的聚硅氧烷存在难以细致地控制Si-OH基的含量的问题。

[0012] 包含聚硅氧烷的固化性组合物中,优选所使用的聚硅氧烷的分子量的调整容易。进而,若固化时不发泡且所得固化物的耐热性优异,则成为有用的半导体用密封剂。例如,对于LED、半导体激光器等高亮度发光元件的密封材料要求更进一步的高耐热性。

[0013] 另外,要求半导体用密封材料在高温下维持透明性而不发生变质和着色等劣化、以及用于保护半导体芯片的低透湿性。然而,在使用了以往的环氧树脂、聚硅氧烷树脂的半导体用密封材料中,尚不知即使长时间暴露于150℃以上的高温下也维持充分的透明性并且同时满足低透湿性的密封材料。

[0014] 利用Si-OH基的缩合而获得的聚硅氧烷(以下,有时简称为聚硅氧烷)即使长时间暴露于高温下也维持透明性、透湿性低,并且对基板的密合性高。然而,该聚硅氧烷存在加热时发泡等、块体的成型困难的问题。在加热使Si-OH基缩合时,缓慢升温,使副产的水以水蒸气形态形成气泡,选择使块体中不生成气泡的条件进行成型,由此可以获得没有气泡的块体。然而,为了获得没有气泡的块体,在形成块体时,需要从低温极其缓慢地升温,最终在高温下长时间加热,因此存在生产率低、难以用于LED、半导体激光器等高亮度发光元件等的半导体用密封材料的问题。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2005-325174号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2009-215345号公报

[0019] 专利文献3:日本特开2012-129316号公报

发明内容

[0020] 本发明的目的在于提供一种固化性组合物,在加热条件下使其固化而形成固化物时的聚硅氧烷的脱水缩合中,抑制副产的水成为水蒸气在固化物内发泡,还在形成固化膜时赋予与半导体基板等基体的优异的密合性,赋予不因加热而着色的耐热性。

[0021] 在本发明中,通过如下的组合且以特定的组成比进行混合,由此可以获得用于提供固化时不发泡、与基体的密合性优异、不因加热(在200℃下连续加热200小时)而着色的耐热性优异的固化物的固化性组合物,所述组合是制法不同的2种含氢硅基的聚硅氧烷(A-1)和(A-2)与同样制法不同的2种含乙烯基硅基的聚硅氧烷(B-1)和(B-2)的组合,但不包括仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合。

[0022] 本发明的固化性组合物包含:具有Si-OH基和Si-H基的聚硅氧烷(A)以及具有Si-OH基和Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B)这2种结构不同的聚硅氧烷;以及含有选自铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物的氢化硅烷化催化剂。

[0023] 本发明的固化性组合物同时使用具有Si-H基的聚硅氧烷(A)和具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B),在固化时使Si-OH基之间反应的脱水缩合反应以及Si-H基和Si-CH=CH₂基反应的氢化硅烷化反应这两者并列进行。此时,以在形成固化物时不有损与基体的密合性的程度抑制固化性组合物中的Si-OH基的含量,从而抑制参与副产水并发泡的Si-OH基的缩合反应,并且调整Si-H基和Si-CH=CH₂基的含量,从而提高基于Si-H基和Si-CH=CH₂基的硅烷化反应的加成聚合反应的比率,由此抑制固化体中的气泡的形成。

[0024] 即,本发明包括以下发明1~6。

[0025] [发明1]

[0026] 一种固化性组合物,其包含:

[0027] (1) 具有Si-OH基和Si-H基的聚硅氧烷(A)、

[0028] (2) 具有Si-OH基和Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B)、以及

[0029] (3) 含有选自铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物的催化剂的氢化硅烷化催化剂,其中,

[0030] (a) 聚硅氧烷(A)为下面所示的聚硅氧烷(A-1)和/或聚硅氧烷(A-2),聚硅氧烷(B)为下面所示的聚硅氧烷(B-1)和/或聚硅氧烷(B-2),聚硅氧烷(A)至少包含聚硅氧烷(A-1)时,聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-2),聚硅氧烷(A)至少包含聚硅氧烷(A-2)时,聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-1),

[0031] (b) 该固化性组合物所含有的聚硅氧烷(A)和聚硅氧烷(B)中的Si-H基:Si-CH=CH₂基以摩尔比表示为Si-H基:Si-CH=CH₂基=4:1~1:1的范围,

[0032] (c) 并且,该固化性组合物中,Si-OH基的含量相对于固化性组合物的总量为3.4质量%以上且9.8质量%以下,Si-H基的含量以相对于该固化性组合物的摩尔含量表示为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下,Si-CH=CH₂基的含量为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下。

[0033] ((i) 聚硅氧烷(A-1)是如下的聚硅氧烷:

[0034] 其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(4)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于聚硅氧烷(A-1)总量,包含10质量%以上的Si-OH基,

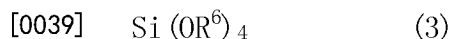
[0035]
$$R^1R^2Si(OR^3)_2 \quad (1)$$

[0036] 式(1)中,R¹、R²为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或

碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^3 为甲基、乙基或异丙基,



[0038] 式(2)中, R^4 为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^5 为甲基、乙基或异丙基,



[0040] 式(3)中, R^6 为甲基、乙基或异丙基,



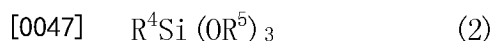
[0042] 式(4)中, R^7 为甲基、乙基或异丙基。

[0043] (ii) 聚硅氧烷(A-2)是如下的聚硅氧烷:

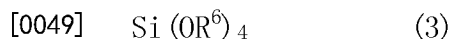
[0044] 其是使选自自由通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的具有Si-OH基的反应产物与选自自由通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)所表示的具有Si-H基的硅烷化合物组成的组中的至少1种具有Si-H基的硅烷化合物反应而获得的,相对于聚硅氧烷(A-2)总量,包含3.3质量%以下的Si-OH基,



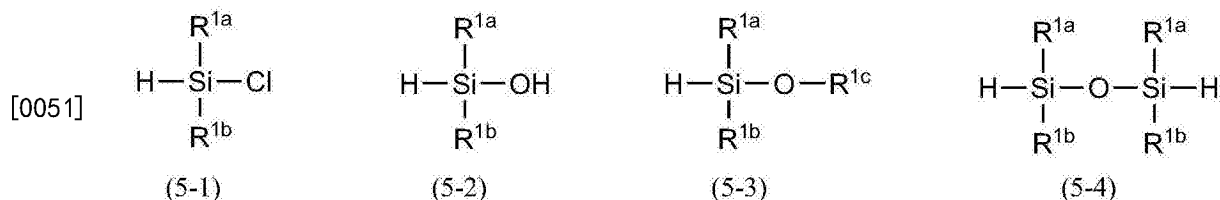
[0046] 式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,



[0048] 式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,



[0050] 式(3)中, R^6 与上述相同,



[0052] 式(5-1)~(5-4)中, R^{1a} 和 R^{1b} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1c} 为甲基、乙基或异丙基。

[0053] (iii) 聚硅氧烷(B-1)是如下的聚硅氧烷:

[0054] 其是使选自自由通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(6)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于聚硅氧烷(B-1)总量,包含10质量%以上的Si-OH基,



[0056] 式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,

[0057] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)

[0058] 式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,

[0059] $Si(OR^6)_4$ (3)

[0060] 式(3)中, R^6 与上述相同,

[0061] $CH_2=CH-Si(OR^8)_3$ (6)

[0062] 式(6)中, R^8 为甲基、乙基或异丙基。

[0063] (iv) 聚硅氧烷(B-2)是如下的聚硅氧烷:

[0064] 其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的包含Si-OH的反应产物与选自通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)所表示的具有Si-CH=CH₂基的硅烷化合物组成的组中的至少1种化合物反应而获得的, 相对于聚硅氧烷(B-2)总量, 包含3.3质量%以下的Si-OH基,

[0065] $R^1R^2Si(OR^3)_2$ (1)

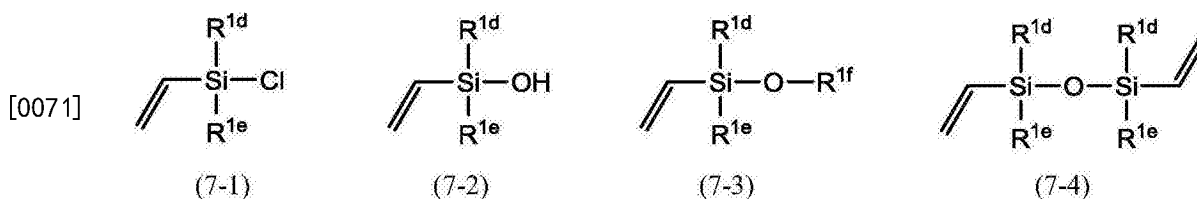
[0066] 式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同,

[0067] $R^4Si(OR^5)_3$ (2)

[0068] 式(2)中, R^4 和 R^5 与上述相同,

[0069] $Si(OR^6)_4$ (3)

[0070] 式(3)中, R^6 与上述相同,



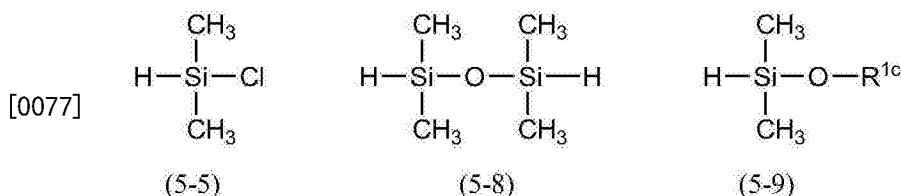
[0072] 式(7-1)~(7-4)中, R^{1d} 和 R^{1e} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基, 这些烷基或芳基的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1f} 为甲基、乙基或异丙基。

[0073] 关于“(a) 聚硅氧烷(A)为下面所示的聚硅氧烷(A-1)和/或聚硅氧烷(A-2), 聚硅氧烷(B)为下面所示的聚硅氧烷(B-1)和/或聚硅氧烷(B-2), 聚硅氧烷(A)至少包含聚硅氧烷(A-1)时, 聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-2), 聚硅氧烷(A)至少包含聚硅氧烷(A-2)时, 聚硅氧烷(B)至少包含聚硅氧烷(B-1)”的记载, 换言之其表示“不包括仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合”。

[0074] 仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组的固化物在固化时存在产生发泡或者无法获得与基板的密合性的情况。

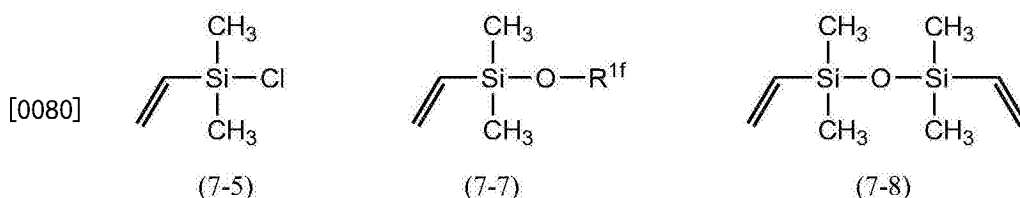
[0075] [发明2]

[0076] 根据发明1所述的固化性组合物, 其中, 具有Si-H基的硅烷化合物为式(5-5)、(5-8)或(5-9)所表示的硅烷化合物。



[0078] [发明3]

[0079] 根据发明1所述的固化性组合物,其中,具有Si-CH=CH₂基的硅烷化合物为式(7-5)、(7-7)或(7-8)所表示的硅烷化合物。



[0081] [发明4]

[0082] 一种固化物,其是由发明1~3的固化性组合物固化而形成的。

[0083] [发明5]

[0084] 一种密封材料,其是使用发明4的固化物而形成的。

[0085] [发明6]

[0086] 一种固化物的制造方法,通过将发明1~3的固化性组合物加热至70℃以上且300℃以下而使其固化。

[0087] 发明的效果

[0088] 本发明的固化性组合物通过使用具有Si-OH基和Si-H基的聚硅氧烷(A)以及具有Si-OH基和Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B)的结构不同的特定的2种聚硅氧烷,可以调整各聚硅氧烷中Si-OH基的含量,从而在聚硅氧烷固化时,相对于Si-CH=CH₂基与Si-H基反应的氢化硅烷化反应,抑制Si-OH基之间的脱水缩合反应,抑制固化体中的发泡,并且能够获得固化物与固化物所密封的基体的期望的密合性。

[0089] 具体地,本发明的固化性组合物通过将包含10质量%以上的Si-OH基且具有Si-H基的聚硅氧烷(A-1)、包含10质量%以上的Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-1)、包含3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-H基的聚硅氧烷(A-2)、以及包含3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-2)这4种结构不同的聚硅氧烷进行组合,将Si-OH基的含量调整为3.4质量%以上且9.8质量%以下,从而在聚硅氧烷固化时,使Si-CH=CH₂基与Si-H基反应的氢化硅烷化反应相对于Si-OH基之间的脱水缩合反应优先反应,抑制固化体中的发泡,确保成形性,并且能够获得固化物与固化物所密封的基体的期望的密合性。(但不包括仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合)

[0090] 进而,本发明的固化性组合物提供不因加热(200℃下连续加热200小时)而着色的耐热性优异的固化物。

具体实施方式

[0091] 本发明的固化性组合物包含:选自包含10质量%以上的Si-OH基且具有Si-H基的

聚硅氧烷(A-1)、包含10质量%以上的Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-1)、包含3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-H基的聚硅氧烷(A-2)、和包含3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-2)这4种结构不同的聚硅氧烷;以及含有选自自由铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物的氢化硅烷化催化剂。

[0092] 对于本发明的固化性组合物,通过选择并组合前述聚硅氧烷(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2),将固化性组合物中的Si-OH量调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下,在组合物中加入氢化硅烷化催化剂从而能够兼有成形性和密合性。若固化性组合物中存在Si-H基、Si-CH=CH₂基和Si-OH基,则固化时, Si-OH基之间进行反应的脱水缩合反应和Si-H基与Si-CH=CH₂基进行反应的氢化硅烷化反应这两者并列进行。此时,通过调节Si-OH基的量,以在形成固化物时不有损与基体的密合性的程度抑制固化性组合物中的Si-OH基的含量,从而能够抑制由Si-OH基的缩合反应副产水导致的固化物中的发泡。另外,通过将Si-H基和Si-CH=CH₂基的摩尔比调整为4:1~1:1,由此提高基于Si-H基和Si-CH=CH₂基的硅烷化反应的加成聚合反应的比率,抑制固化体中的气泡的形成。

[0093] 在前述组合中,包含仅具有前述聚硅氧烷(A-1)和(B-1)的组合物固化性组合物的固化性组合物中的Si-OH量大于9.8质量%,因此形成固化物时无法抑制发泡,故不优选。进而,包含仅具有前述聚硅氧烷(A-2)和(B-2)的组合物固化性组合物的固化性组合物中的Si-OH量小于3.4质量%,因此形成固化物时与基材的密合性变差,故不优选。

[0094] 通过加热本发明的固化性组合物,基于Si-H基与Si-CH=CH₂基的氢化硅烷化反应与基于Si-OH基之间的脱水缩合反应并列进行。将固化性组合物中的Si-OH基的含量调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下,并调整参与氢化硅烷化反应的Si-H基和Si-CH=CH₂基的含量,相比于Si-H基和Si-CH=CH₂基的含量减少Si-OH基的含量。在选择并组合聚硅氧烷(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2)使其固化时,可以减少氢化硅烷化反应与脱水缩合反应共存反应体系中由脱水缩合反应副产水导致的水蒸气的产生,可以抑制作为固化物的块体内的发泡。

[0095] 固化性组合物的Si-OH基、Si-H基、Si-OH基和Si-CH=CH₂基的含量的调整、固化性组合物的粘度调整可以通过特定聚硅氧烷(A-1)、(A-2)以及聚硅氧烷(B-1)、(B-2)的种类、组成比、分子量和制造方法来进行。

[0096] 1. 固化性组合物

[0097] 本发明的固化性组合物从包含10质量%以上、3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-H基的聚硅氧烷(A-1)、(A-2)以及包含10质量%以上、3.3质量%以下的Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-1)、(B-2)中选择并进行组合,并且包含选自自由铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种的氢化硅烷化催化剂(C)。在从前述4种聚硅氧烷中选择并将Si-OH基调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下的固化性组合物中, Si-H基与Si-CH=CH₂基之比用摩尔比表示, Si-H:Si-CH=CH₂为4:1~1:1的范围,相对于固化性组合物的总量,氢化硅烷化催化剂的含量为0.1质量ppm以上且200质量ppm以下,相对于固化性组合物总质量, Si-OH基为3.4质量%以上且9.8质量%以下。以相对于固化性组合物的摩尔含量表示, Si-H基的含量为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下,以及Si-CH=CH₂基的含量为0.1mmol/g以上且5.0mmol/g以下。

[0098] 相对于Si-CH=CH₂基1摩尔比, Si-H基大于4摩尔比时,固化不能良好地进行,小于

1摩尔比时,所得固化物变得缺乏耐热性,在高温下固化物易黄变。

[0099] Si-OH基小于3.4质量%时,对基板的密合性降低,大于9.8质量%时,固化时容易发泡。Si-H基小于0.1mmol/g时,难以固化、容易产生粘性。Si-CH=CH₂基小于0.1mmol/g时,难以固化、容易产生粘性。大于5.0mmol/g时,耐热性劣化、固化物易黄变。

[0100] 2.聚硅氧烷(A-1)、(A-2)以及聚硅氧烷(B-1)、(B-2)的种类

[0101] 本发明的固化性组合选择选自聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(A-2)中的至少一种,并选择选自聚硅氧烷(B-1)和聚硅氧烷(B-2)中的至少一种,并进行固化性组合中的Si-OH基的含量以及Si-H基与Si-CH=CH₂基的摩尔比的调整。本发明的固化性组合中,通过使用选自聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(A-2)、聚硅氧烷(B-1)或聚硅氧烷(B-2)中的2种以上的聚硅氧烷,但不包括仅有聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅有聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合,将Si-OH基调整为3.4质量%以上且9.8质量%以下,将Si-H基与Si-CH=CH₂基之比用摩尔比表示并将Si-H:Si-CH=CH₂调节为4:1~1:1的范围,由此可以获得不发泡的固化物,并且可以获得固化物与基体的所期望的密合性。

[0102] 本发明的固化性组合中,使用选自前述通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷中的至少一种烷氧基硅烷与前述具有Si-H基的烷氧基硅烷(4)进行缩合反应,合成具有Si-H基的聚硅氧烷(A-1),另外,使用选自前述通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷中的至少一种烷氧基硅烷与前述具有Si-CH=CH₂基的烷氧基硅烷(6)进行缩合反应,合成具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-1)。

[0103] 聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)相对于这些聚硅氧烷总量,优选包含10质量%以上的Si-OH基。若超过该范围,则混合4种聚硅氧烷时的Si-OH基、Si-H基与Si-CH=CH₂基的摩尔比的调节变得困难。

[0104] 另外,使选自前述通式(1)所表示的烷氧基硅烷(1)、通式(2)所表示的烷氧基硅烷(2)和通式(3)所表示的烷氧基硅烷(3)中的至少一种烷氧基硅烷与前述具有Si-H基的、一氯硅烷化合物(5-1)、单烷氧基硅烷化合物(5-2)、单硅烷醇化合物(5-3)或二硅氧烷化合物(5-4)反应,由此合成具有Si-H基的聚硅氧烷(A-2),或者与前述具有Si-CH=CH₂基的、一氯硅烷化合物(7-1)、单烷氧基硅烷化合物(7-2)、单硅烷醇化合物(7-3)或二硅氧烷化合物(7-4)反应,由此合成具有Si-CH=CH₂基的聚硅氧烷(B-2)。聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)相对于这些聚硅氧烷总量,优选包含3.3质量%以下的Si-OH基。若超过该范围,则混合4种聚硅氧烷时的Si-OH基、Si-H基与Si-CH=CH₂基的摩尔比的调整困难。

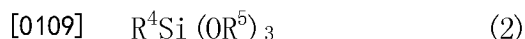
[0105] [聚硅氧烷(A-1)]

[0106] 聚硅氧烷(A-1)是如下的聚硅氧烷,其是使选自由通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(4)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于总量包含10质量%以上的Si-OH基。

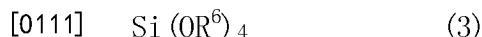
[0107]
$$R^1R^2Si(OR^3)_2 \quad (1)$$

[0108] (式中,R¹、R²为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者为碳数6~15的芳基,这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代,R³为甲基、乙基或异丙

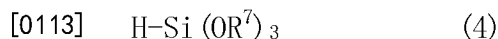
基。)



[0110] (式中, R^4 为氢原子、氟原子、羟基、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基, 这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^5 为甲基、乙基或异丙基。)



[0112] (式中, R^6 为甲基、乙基或异丙基。)



[0114] (式中, R^7 为甲基、乙基或异丙基。)

[0115] 对于 R^1 、 R^2 和 R^4 所表示的有机基团, 具体地可以例示出氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

[0116] [聚硅氧烷(A-2)]

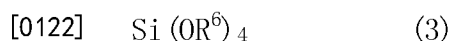
[0117] 聚硅氧烷(A-2)是如下的聚硅氧烷, 其是使选自由通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的具有Si-OH基的反应产物与选自由通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)所表示的组中的至少1种具有Si-H基的硅烷化合物反应而获得的, 相对于总量包含3.3质量%以下的Si-OH基。



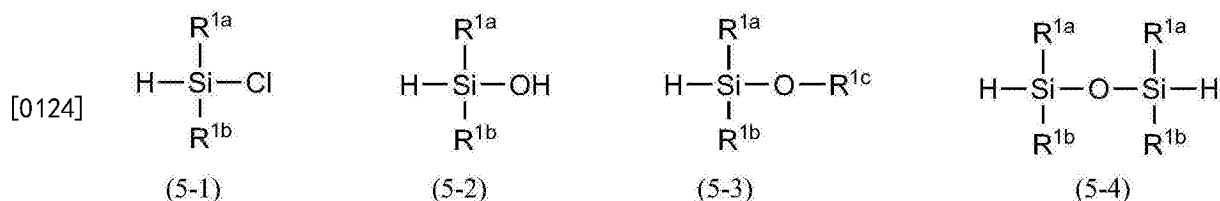
[0119] (式中, $R^1 \sim R^3$ 与上述相同),



[0121] (式中, R^4 和 R^5 与上述相同),



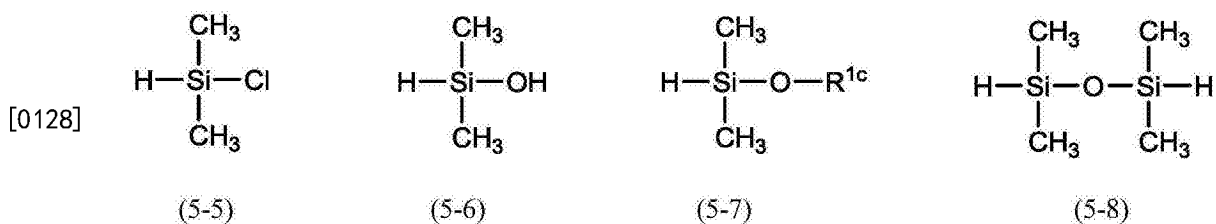
[0123] (式中, R^6 与上述相同),



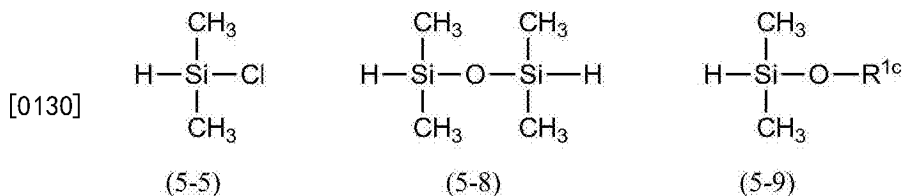
[0125] (式中, R^{1a} 和 R^{1b} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基, 这些烷基或芳基的氢原子的全部或一部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1c} 为甲基、乙基或异丙基)。

[0126] 对于 R^{1a} 和 R^{1b} 所表示的有机基团, 具体地可以例示出氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

[0127] R^{1a} 和 R^{1b} 所表示的有机基团优选为甲基, 可以例示出以下硅烷化合物。

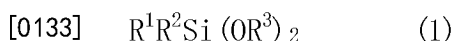


[0129] 根据获取的难易性和合成的难易性,具有Si-H基的硅烷化合物优选为式(5-5)、(5-8)或(5-9)所表示的硅烷化合物。



[0131] [聚硅氧烷(B-1)]

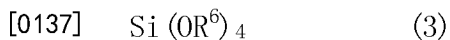
[0132] 聚硅氧烷(B-1)是如下的聚硅氧烷,其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷与通式(6)所表示的烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的,相对于总量包含10质量%以上的Si-OH基。



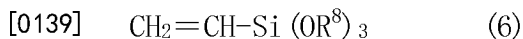
[0134] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 与上述相同),



[0136] (式中, R^4 和 R^5 与上述相同),



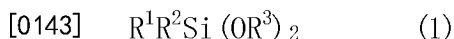
[0138] (式中, R^6 与上述相同),



[0140] (式中, R^8 为甲基、乙基或异丙基)。

[0141] [聚硅氧烷(B-2)]

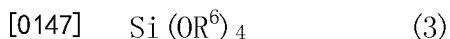
[0142] 聚硅氧烷(B-2)是如下的聚硅氧烷,其是使选自通式(1)所表示的烷氧基硅烷、通式(2)所表示的烷氧基硅烷和通式(3)所表示的烷氧基硅烷组成的组中的至少1种烷氧基硅烷在酸性条件下或碱性条件下水解缩聚而获得的包含Si-OH的反应产物与选自通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)所表示的具有Si-CH=CH₂基的硅烷化合物组成的组中的至少1种化合物反应而获得的,相对于总量包含3.3质量以下的Si-OH基。



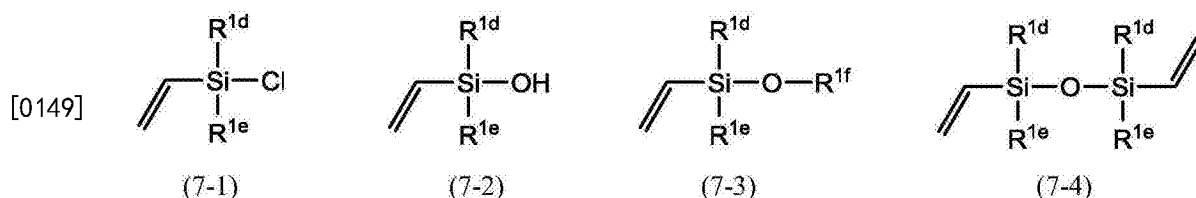
[0144] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 与上述相同),



[0146] (式中, R^4 和 R^5 与上述相同),



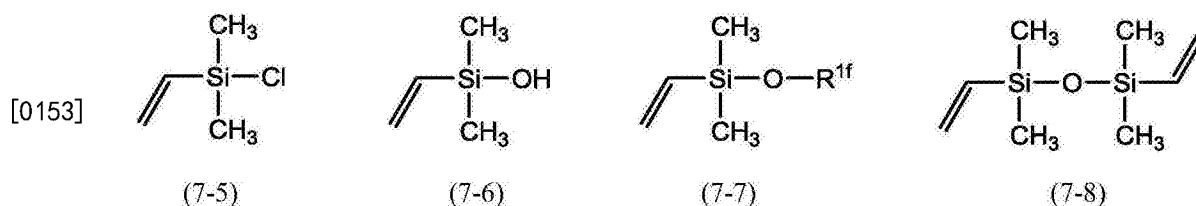
[0148] (式中, R^6 与上述相同),



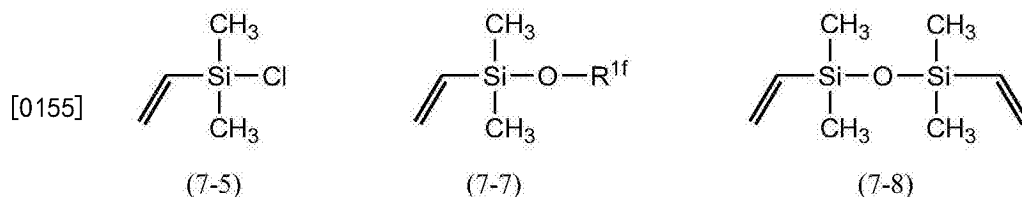
[0150] (式中, R^{1d} 和 R^{1e} 各自独立地为氟原子、碳数1~6的直链状、碳数3~6的支链状或碳数3~6的环状的烷基、或者碳数6~15的芳基, 这些烷基或芳基的氢原子的全部或部分任选被氟原子取代、碳原子的一部分任选被氧原子或氮原子取代, R^{1f} 为甲基、乙基或异丙基)。

[0151] 对于 R^{1d} 和 R^{1e} 所表示的有机基团, 具体地可以例示出氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

[0152] R^{1d} 和 R^{1e} 所表示的有机基团优选为甲基, 可以例示出以下的硅烷化合物。



[0154] 此时, 从获取的难易性和合成的难易性考虑, 具有 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基的硅烷化合物优选为式 (7-5)、式 (7-7) 或式 (7-8) 所表示的硅烷化合物 (式中, R^{1f} 为甲基、乙基或异丙基)。



[0156] 3. 聚硅氧烷 (A-1)、(A-2)、聚硅氧烷 (B-1)、(B-2) 的制备方法

[0157] 对本发明的固化性组合物所使用的聚硅氧烷 (A-1) 和 (A-2)、聚硅氧烷 (B-1) 和 (B-2) 的制备方法的具体例进行说明。然而, 它们的制备方法并不限定于以下的制备方法。

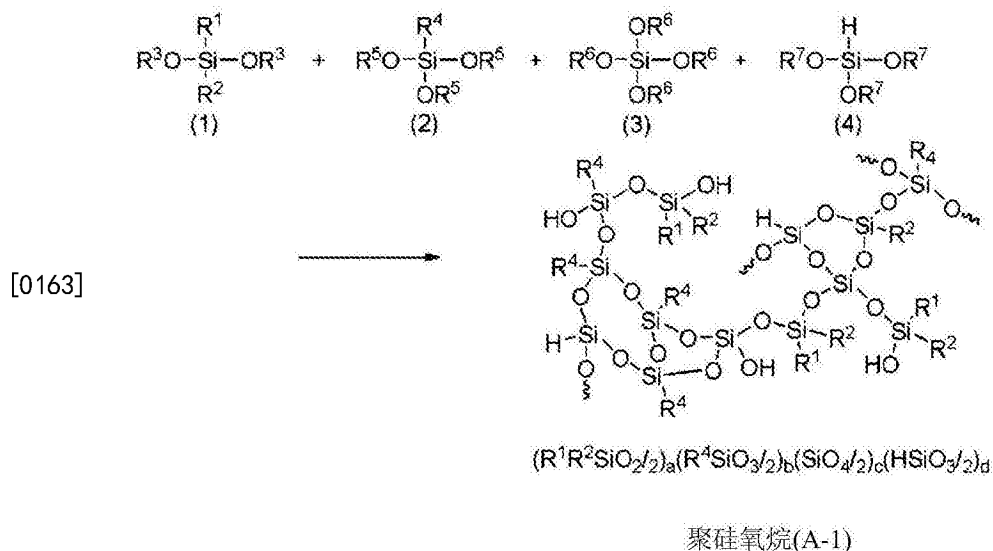
[0158] [聚硅氧烷 (A-1)、聚硅氧烷 (B-1) 的制备方法]

[0159] 在合成聚硅氧烷时, 通过在选自前述通式 (1) ~ (3) 所表示的烷氧基硅烷中的至少1种烷氧基硅烷中加入前述通式 (4) 所表示的具有 $\text{Si}-\text{H}$ 基的烷氧基硅烷并进行缩合, 从而获得聚硅氧烷 (A-1)。

[0160] 在合成聚硅氧烷时, 通过在选自前述通式 (1) ~ (3) 所表示的烷氧基硅烷中的至少1种烷氧基硅烷中加入前述通式 (6) 所表示的具有 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基的烷氧基硅烷并进行缩合, 从而获得聚硅氧烷 (B-1)。

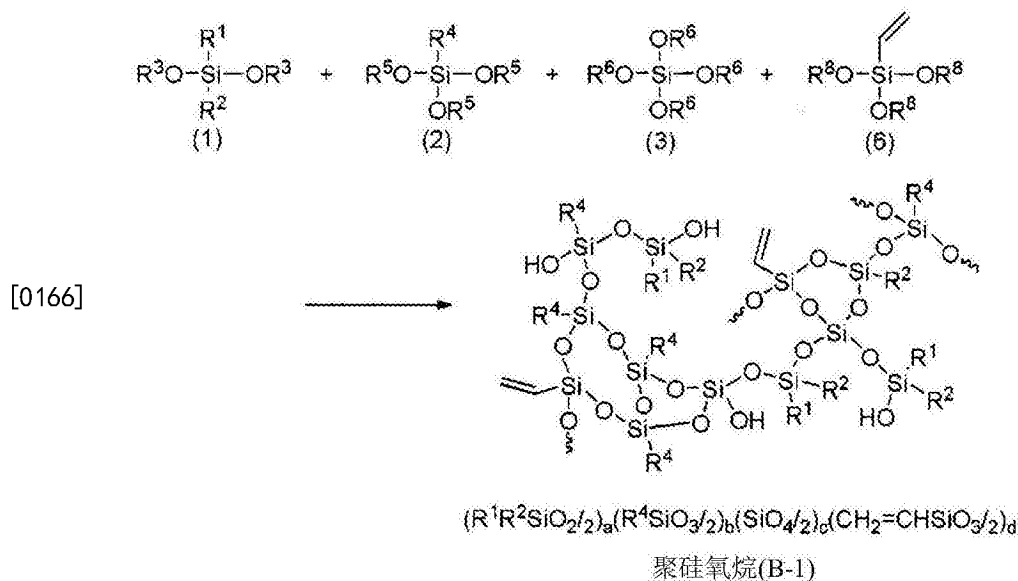
[0161] <聚硅氧烷 (A-1)>

[0162] 聚硅氧烷 (A-1) 由以下反应图式所示的反应来制备。其通过从前述通式 (1) ~ (3) 所表示的烷氧基硅烷中选取至少1种, 与通式 (4) 所表示的烷氧基硅烷一起在酸性条件或碱性条件下水解缩聚而获得。



[0164] <聚硅氧烷(B-1)>

[0165] 聚硅氧烷(B-1)由以下反应图式所示的反应来制备。其通过从前述通式(1)~(3)所示的烷氧基硅烷中选取至少1种,与通式(6)所表示的烷氧基硅烷一起在酸性条件或碱性条件下水解缩聚而获得。



[0167] <制备>

[0168] 具体地,选择通式(1)~(3)所表示的烷氧基硅烷中的至少1种,室温下在反应容器内加入规定量的通式(6)或通式(7)所表示的烷氧基硅烷,之后加入用于水解各个烷氧基硅烷的水、作为反应溶剂的亲水性有机溶剂、优选为醇、用于进行缩合反应的酸催化剂、优选为乙酸,接着将反应溶液加热至90℃以上且100℃以下并搅拌内容物,进行水解和缩合反应,获得聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(B-1)。此时,为了防止反应体系中未反应的烷氧基硅烷、水、醇或乙酸被蒸馏除去到反应体系外,优选反应容器具备作为回流装置的冷凝器。

[0169] 作为本反应的水解缩聚催化剂,可以使用酸性催化剂或碱性催化剂。2种催化剂中,从容易控制水解缩合物的分子量的观点考虑,优选酸性催化剂。

[0170] 作为本反应中所使用的酸性催化剂,可以例示出乙酸、盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、

三氟甲磺酸、对甲苯磺酸(tosylacid)或三氟乙酸。从容易除去考虑,优选为乙酸、盐酸、硝酸、硫酸或氢氟酸,更优选为乙酸。

[0171] 作为本反应中所使用的碱性催化剂,可以例举出属于无机盐的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化镁、碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯等。

[0172] 缩合反应所需要的时间通常为3小时以上且15小时以下。缩合反应后将反应溶液的温度降至室温,之后为了取出反应体系中存在的聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(B-1),通过使反应溶液接触非水有机溶剂来进行萃取,接着,用水洗涤除去反应体系中包含的乙酸。之后,通过加入固体干燥剂,除去溶解于反应体系中的微量的水之后,加入固体干燥剂进行过滤,从而完全地除去水分。最后减压除去非水有机溶剂,从而可以获得目标聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(B-1)。另外,在不使用固体干燥剂地减压除去非水有机溶剂的过程中,也可以将水同时减压除去。

[0173] 需要说明的是,用于获得聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的水解和缩合反应中使用的水的摩尔当量优选为,作为原料化合物的烷氧基硅烷所含有的烷氧基的总摩尔当量的1.5倍以上且5倍以下。小于1.5倍当量时,烷氧基硅烷的水解无法有效进行,保存时易产生经时引起的劣化。无需加入大于5倍摩尔当量。

[0174] 前述亲水性溶剂优选为醇,可以例示出乙醇、正丙醇、异丙醇或丁醇。作为前述非水有机溶剂,可以例示出乙醚、异丙醚或二丁醚。作为在用于获得聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(B-1)的缩合反应之后为了从前述非水有机溶剂中除去水而使用的固体干燥剂,可以例举出硫酸镁。

[0175] 也可以对所得聚硅氧烷(A-1)或聚硅氧烷(B-1)进行加热搅拌而使分子量增加(以下,有时称为分子量增加处理)。将没有进行分子量增加处理的聚硅氧烷称为聚硅氧烷(A-1-1)或聚硅氧烷(B-1-1),将进行了分子量增加处理的称为聚硅氧烷(A-1-2)或聚硅氧烷(B-1-2)。

[0176] 获得聚硅氧烷(A-1-2)或聚硅氧烷(B-1-2)的方法有无溶剂中对缩合物进行加热的方法以及在甲苯中对缩合物进行加热回流的方法。前者的方法为以下方法:首先将缩合物投入反应容器中。加热时,为了抑制聚硅氧烷的组成比的变化,优选使反应容器具备冷凝器。将缩合物加热至100℃以上且150℃以下,搅拌6~18小时。反应后,将反应溶液降至室温。将该操作进行1~4次,调整粘度和Si-OH的含量。后者的方法为以下方法:将缩合物投入反应容器中,使其溶解于甲苯溶剂,使反应容器具备迪安-斯达克榻分水器,将甲苯溶液加热回流,使其与溶液中的水共沸。此时溶液中可以加入对甲苯磺酸等。固化性组合物的优选粘度为50厘泊以上且1000000厘泊以下,因此调整聚硅氧烷(A-1-2)或聚硅氧烷(B-1-2)的粘度使其成为50厘泊以上且1000000厘泊以下是优选的。粘度脱离本范围的固化性组合物难以灌注封装(浇铸密封)成型。粘度是指使用旋转粘度计(ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク制造,品名,DV-II+PRO)和温度控制单元(ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク制造,品名,THERMOSEL)测定的固化性组合物的25℃下的粘度。

[0177] [聚硅氧烷(A-2)、聚硅氧烷(B-2)的制备方法]

[0178] 除了不使用通式(4)和通式(6)所表示的烷氧基硅烷以外,与聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的制备同样地,由选自前述通式(1)~(3)所表示的烷氧基硅烷中的至少2种烷

氧基硅烷合成作为聚硅氧烷(A-2)或聚硅氧烷(B-2)的前体的前体聚硅氧烷。接着,通过使前体聚硅氧烷与具有Si-H基的通式(5-1)、式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)反应而获得聚硅氧烷(A-2),通过使前体聚硅氧烷与具有Si-CH=CH₂基的通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)所表示的硅烷化合物反应而获得前述聚硅氧烷(B-2)。

[0179] [聚硅氧烷(A-2),聚硅氧烷(B-2)的制备方法]

[0180] 具体地例示聚硅氧烷(A-2)、聚硅氧烷(B-2)的制备方法。合成方法有使具有Si-H基或Si-CH=CH₂基的氯硅烷与缩合物的Si-OH基反应的方法,或者使具有Si-OH基的氯硅烷与具有Si-H基或Si-CH=CH₂基的二硅氧烷或烷氧基硅烷在酸性条件下水解、脱水缩合的方法这2种。以下,将用前者的方法合成的聚硅氧烷记载为(A-2-1)或(B-2-1),将用后者的方法合成的聚硅氧烷记载为(A-2-2)或(B-2-2)。

[0181] [聚硅氧烷(A-2-1)或聚硅氧烷(B-2-1)的合成方法]

[0182] 在反应容器中投入缩合物,在反应容器内加入规定量的作为反应中所使用的反应溶剂的非水性有机溶剂、优选为二乙醚、四氢呋喃或二异丙醚,使缩合物溶解,接着一边在冰浴中冷却反应体系一边搅拌内容物,在内容物中滴加具有Si-H基或Si-CH=CH₂基的硅烷化合物,具体为通式(5-1)所表示的具有Si-H基的氯硅烷或者通式(7-1)所表示的具有Si-CH=CH₂基的氯硅烷。滴加结束后,在室温下搅拌内容物数小时使其反应。分离反应物非水性有机溶剂层。接着,将该非水性有机溶剂层用酸水溶液、优选为盐酸洗涤,进一步用水洗涤。进一步使用固体干燥剂除去溶解于非水性有机溶剂层中的微量的水之后,通过过滤除去固体干燥剂。

[0183] 最后通过减压除去非水性有机溶剂从而能够获得目标聚硅氧烷(A-2-1)或聚硅氧烷(B-2-1)。或者,在不使用固体干燥剂地减压除去非水性有机溶剂的过程中,也可以将水同时减压除去。之后,在无溶剂条件下加热搅拌聚硅氧烷(A-2-1)或聚硅氧烷(B-2-1),除去聚硅氧烷中的水分。固化性组合物的优选粘度为50厘泊以上且1000000厘泊以下,因此调整聚硅氧烷(A-2-1)或聚硅氧烷(B-2-1)的粘度使其成为50厘泊以上且1000000厘泊以下是优选的。脱离本范围的粘度的固化性组合物难以灌注封装成型。

[0184] [聚硅氧烷(A-2-2)或聚硅氧烷(B-2-2)的合成方法]

[0185] 在反应容器中投入缩合物,在反应容器内加入规定量的作为反应中所使用的反应溶剂的非水性有机溶剂、优选为甲苯或二甲苯以及醇系溶剂、优选为甲醇、乙醇或2-丙醇,使缩合物溶解。接着,加入具有Si-H基或Si-CH=CH₂基的二硅氧烷或烷氧基硅烷,具体为通式(5-2)、式(5-3)、式(5-4)所表示的具有Si-H基的硅烷醇、烷氧基硅烷、二硅氧烷化合物或者通式(7-2)、(7-3)、(7-4)所表示的具有Si-CH=CH₂基的硅烷醇、烷氧基硅烷、二硅氧烷化合物。将作为水解和脱水缩合催化剂的无机酸、优选为硝酸、盐酸、硫酸添加到反应体系中,将内容物在室温下搅拌使其反应。反应后加入水进行搅拌,分离非水性有机溶剂层。接着用离子交换水洗涤该非水性有机溶剂层。进一步使用固体干燥剂除去溶解于非水性有机溶剂层中的微量的水之后,过滤从而除去固体干燥剂。

[0186] 最后通过减压除去非水性有机溶剂从而能够获得目标聚硅氧烷(A-2-2)或聚硅氧烷(B-2-2)。或者,在不使用固体干燥剂地减压除去非水性有机溶剂的过程中,也可以将水同时减压除去。之后,在无溶剂条件下加热搅拌聚硅氧烷(A-2-2)或聚硅氧烷(B-2-2),进行聚硅氧烷中的水分的去除。固化性组合物的优选粘度为50厘泊以上且1000000厘泊以下,因

此调整聚硅氧烷(A-2-2)或聚硅氧烷(B-2-2)的粘度使其成为50厘泊以上且1000000厘泊以下是优选的。脱离本范围的粘度的固化性组合物难以灌注封装成型。

[0187] <具有Si-H基的氯硅烷>

[0188] 若具体地示出式(5-1)所表示的具有Si-H基的氯硅烷,则可以例示出氯硅烷、氯甲基硅烷、氯二甲基硅烷、乙基甲基氯硅烷、二乙基氯硅烷、二异丙基氯硅烷、氯(氯甲基)乙基硅烷、氯苯基硅烷、苯基甲基氯硅烷、氯(2-氯乙基)硅烷、氯(3-氯丙基)硅烷或氯二乙氧基硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(A-2-1)考虑,优选使用氯二甲基硅烷($\text{ClSi}(\text{Me})_2\text{H}$)。(Me表示甲基。)

[0189] <具有Si-CH=CH₂基的氯硅烷>

[0190] 若具体地示出式(7-1)所表示的具有Si-CH=CH₂基的氯硅烷,则可以例示出氯二甲基乙烯基硅烷、三乙烯基氯硅烷、氯二乙基乙烯基硅烷、氯二异丙基乙烯基硅烷、氯(氯甲基)乙烯基甲基硅烷、氯(氯甲基)二乙烯基硅烷、乙烯基苯基甲基氯硅烷、或乙烯基二苯基氯硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(B-2-1)考虑,优选使用氯二甲基乙烯基硅烷($\text{ClSi}(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。

[0191] 除了前述氯硅烷以外,使用通式(5-2)和通式(7-2)所表示的硅烷醇、通式(5-3)和通式(7-3)所表示的烷氧基硅烷、通式(5-4)和通式(7-4)所表示的二硅氧烷,也可以获得目标聚硅氧烷(A-2-2)或聚硅氧烷(B-2-2)。以下例示出该硅烷醇、烷氧基硅烷和二硅氧烷的具体的化合物。

[0192] <具有Si-H基的硅烷醇>

[0193] 若具体地示出式(5-2)所表示的具有Si-H基的硅烷醇,则可以例示出羟基硅烷、羟基甲基硅烷、羟基二甲基硅烷、乙基甲基羟基硅烷、二乙基羟基硅烷、二异丙基羟基硅烷、羟基(氯甲基)甲基硅烷、羟基苯基硅烷、苯基甲基羟基硅烷、羟基(2-氯乙基)硅烷、羟基(3-氯丙基)硅烷或羟基二乙氧基硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(A-2-2)考虑,优选使用羟基二甲基硅烷($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{H}$)。

[0194] <具有Si-CH=CH₂基的硅烷醇>

[0195] 若具体地示出式(7-2)所表示的具有Si-CH=CH₂基的硅烷醇,则可以例示出羟基二甲基乙烯基硅烷、三乙烯基羟基硅烷、羟基二乙基乙烯基硅烷、羟基二异丙基乙烯基硅烷、羟基(氯甲基)乙烯基甲基硅烷、羟基(氯甲基)二乙烯基硅烷、乙烯基苯基甲基羟基硅烷或乙烯基二苯基羟基硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(B-2-2)考虑,优选使用羟基二甲基乙烯基硅烷($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。

[0196] <具有Si-H基的烷氧基硅烷>

[0197] 若具体地示出式(5-3)所表示的具有Si-H基的烷氧基硅烷,则可以例示出甲氧基硅烷、乙氧基硅烷、异丙氧基硅烷、甲氧基甲基硅烷、乙氧基甲基硅烷、异丙氧基甲基硅烷、甲氧基二甲基硅烷、乙氧基二甲基硅烷、异丙氧基二甲基硅烷、乙基甲基甲氧基硅烷、乙基甲基乙氧基硅烷、乙基甲基异丙氧基硅烷、二乙基甲氧基硅烷、二乙基乙氧基硅烷、二乙基异丙氧基硅烷、二异丙基甲氧基硅烷、二异丙基乙氧基硅烷、二异丙基异丙氧基硅烷、甲氧基(氯甲基)甲基硅烷、乙氧基(氯甲基)甲基硅烷、异丙氧基(氯甲基)甲基硅烷、甲氧基苯基硅烷、乙氧基苯基硅烷、异丙氧基苯基硅烷、苯基甲氧基硅烷、苯基乙氧基硅烷、苯基异丙氧基硅烷、甲氧基(2-氯乙基)硅烷或乙氧基(2-氯乙基)硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚

硅氧烷(A-2-2)考虑,优选使用甲氧基二甲基硅烷($\text{MeO-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$)或乙氧基二甲基硅烷($\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$)。

[0198] <具有 Si-CH=CH_2 基的烷氧基硅烷>

[0199] 若具体地示出式(7-3)所表示的具有 Si-CH=CH_2 基的烷氧基硅烷,则可以例示出甲氧基乙烯基硅烷、乙氧基乙烯基硅烷、异丙氧基乙烯基硅烷、甲氧基甲基乙烯基硅烷、乙氧基甲基乙烯基硅烷、异丙氧基甲基乙烯基硅烷、甲氧基二甲基乙烯基硅烷、乙氧基二甲基乙烯基硅烷、异丙氧基二甲基乙烯基硅烷、乙基甲基甲氧基乙烯基硅烷、乙基甲基乙氧基乙烯基硅烷、乙基甲基异丙氧基乙烯基硅烷、二乙基甲氧基乙烯基硅烷、二乙基乙氧基乙烯基硅烷、二乙基异丙氧基乙烯基硅烷、二异丙基甲氧基乙烯基硅烷、二异丙基乙氧基乙烯基硅烷、二异丙基异丙氧基乙烯基硅烷、甲氧基(氯甲基)甲基乙烯基硅烷、乙氧基(氯甲基)甲基乙烯基硅烷、异丙氧基(氯甲基)甲基乙烯基硅烷、甲氧基苯基乙烯基硅烷、乙氧基苯基乙烯基硅烷、异丙氧基苯基乙烯基硅烷、苯基甲氧基乙烯基硅烷、苯基乙氧基乙烯基硅烷、苯基异丙氧基乙烯基硅烷、甲氧基(2-氯乙基)乙烯基硅烷或乙氧基(2-氯乙基)乙烯基硅烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(B-2-2)考虑,优选使用甲氧基二甲基乙烯基硅烷($\text{MeO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)或乙氧基二甲基乙烯基硅烷($\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)。

[0200] <具有 Si-H 基的二硅氧烷>

[0201] 若具体地示出式(5-4)所表示的具有 Si-H 基的二硅氧烷,则可以例示出六羟基二硅氧烷、1,3-二甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙基-1,3-二甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙基二硅氧烷、1,1,3,3-四丙基二硅氧烷、1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二苯基-1,3-二甲基二硅氧烷或1,1,3,3-四苯基二硅氧烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(A-2-2)考虑,优选使用1,1,3,3-四甲基二硅氧烷($\text{H-Si}(\text{Me})_2\text{-O-Si}(\text{Me})_2\text{-H}$)。

[0202] <具有 Si-CH=CH_2 基的二硅氧烷>

[0203] 若具体地示出式(7-4)所表示的具有 Si-CH=CH_2 基的二硅氧烷,则可以例示出1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,3-二乙基-1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四丙基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,3-二苯基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,3-二苯基-1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷或1,1,3,3-四苯基-1,3-二乙烯基二硅氧烷。从易于反应、容易获得期望的聚硅氧烷(B-2-2)考虑,优选使用1,1,3,3-四甲基二硅氧烷($\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{Me})_2\text{-O-Si}(\text{Me})_2\text{-CH=CH}_2$)。

[0204] 对于本发明的固化性组合物,从(A-1)、(A-2)、(B-1)和(B-2)的聚硅氧烷中选择并进行混合,将 Si-OH 量设定为3.4质量%以上且9.8质量%以下,将 Si-H 基与 Si-CH=CH_2 基的摩尔比调节为4:1~1:1。

[0205] 仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合在固化时发泡,或者仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合在形成密封材料时无法获得与基体的密合性。因此,本发明的固化性组合物使用不包括仅包含聚硅氧烷(A-1)和聚硅氧烷(B-1)的组合以及仅包含聚硅氧烷(A-2)和聚硅氧烷(B-2)的组合物。

[0206] 4.氢化硅烷化催化剂

[0207] 接着,对于本发明的固化性组合物所必须的、包含选自由铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物的氢化硅烷化催化剂进行说明。

[0208] 本发明的固化性组合中,金属化合物在固化时作为氢化硅烷化催化剂起作用,即,促进固化,可以获得硬度和耐热性优异的固化物。金属化合物是选自铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种金属化合物,具体地,作为铂化合物,可以例示出铂-羰基乙烯基甲基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、或铂-辛醛络合物。作为钯化合物,可以例示出钯-羰基乙烯基甲基络合物、钯-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、钯-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、或钯-辛醛络合物。作为铑化合物,可以例示出铑-羰基乙烯基甲基络合物、铑-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铑-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、或铑-辛醛络合物。本发明的固化性组合中,可以单独使用这些的金属化合物或将两种以上组合使用。本发明的固化性组合中,从易获得性、固化物的硬度优异、固化物的劣化少考虑,优选使用铂化合物。

[0209] 本发明的固化性组合中,氢化硅烷化催化剂的含量相对于将聚硅氧烷(A)和聚硅氧烷(B)加在一起的聚硅氧烷的总量,为0.1ppm以上且200ppm以下,优选为0.5ppm以上且30ppm以下。氢化硅烷化催化剂小于0.1ppm时,固化无法良好地进行,大于200ppm时,耐热性降低、加热导致固化物易黄变。

[0210] 5.添加物

[0211] 另外,在不阻碍本发明的固化性组合物的固化、不有损固化物的性能的范围内,也可以加入作为填充剂的各种树脂、无机细颗粒和添加剂等添加物。作为加入添加物的目的,可以举出机械强度的提高以及阻水性的提高等。

[0212] 作为树脂,可以例示出聚酰亚胺树脂、聚醚树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、三聚氰胺树脂、聚酰胺树脂或聚苯硫醚树脂。

[0213] 另外,以本发明的固化性组合物的灌注封装成型中的粘度调整以及提高固化物的耐热性、透明性等为目的,也可以添加无机细颗粒。作为这样的无机细颗粒,可以例示出二氧化硅细颗粒、胶体二氧化硅、二氧化硅填料、氧化铝、氧化锌或磷酸钨钙。优选地,二氧化硅细颗粒是优选的。为了不有损前述固化物的透明性,这些无机细颗粒的粒径优选为最大径50 μ m以下。对于这些无机细颗粒,可以例示出モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社生产,商品名トスパール;旭化成ワッカーシリコン株式会社生产,商品名ワツカーHDK;日本アエロジル株式会社生产,商品名アエロジル;电气化学工业株式会社生产,熔融二氧化硅FB。

[0214] 作为添加剂,可以例示出紫外线吸收剂、抗静电剂、抗氧化剂或防黄变剂等。

[0215] 可以在不有损光学系的密封材料的透明性的范围内添加添加物。添加量以相对于固化性组合总质量的质量比来表示,优选为50%以下,更优选为20%以下。

[0216] 6.固化性组合物的固化

[0217] 本发明的固化性组合物通过加热,相对于Si-OH基之间的脱水缩合反应,以Si-H基与Si-CH=CH₂基键合的硅烷化反应作为主反应进行固化。为了进行硅烷化反应,从(A-1)、(A-2)、(B-1)和(B-2)这4种聚硅氧烷中选择仅具有(A-1)和(B-2)、仅具有(A-2)和(B-1)、或3种以上的聚硅氧烷,但不包括仅具有(A-1)和(B-1)的组合以及仅具有(A-2)和(B-2)的组合,以相对于固化性组合物总量使Si-OH基的含量成为3.4质量%以上且9.8质量%以下、使Si-H基与Si-CH=CH₂基的摩尔比成为4:1~1:1的方式进行调整。

[0218] 另外,通过使用含有选自铂化合物、钯化合物和铑化合物组成的组中的至少1种

金属化合物的氢化硅烷化催化剂,即使固化温度为200℃以下,也可以获得物性不随时间经过而劣化的固化物。

[0219] 使固化性组合物固化时的固化温度为70℃以上且300℃以下,固化温度低于70℃时,有时显示固化物难以获得硬度的粘性。虽然越升高温度,固化越进行,但固化温度高于300℃时,有可能产生发泡、不实用。优选为80℃以上且200℃以下。加热时间为0.5小时以上且12小时以下。加热时间小于0.5小时时,固化有可能不完全进行,并且加热不必大于12小时。更优选为1小时以上且10小时以下。

[0220] 7. 固化物

[0221] 本发明的固化物具有良好的耐热性、透明性、低透湿性和密合性,可以适宜地用于面向LED、半导体激光器用等的光学构件的密封材料、面向功率半导体的密封剂。

[0222] 实施例

[0223] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明并不由这些实施例而被限定。

[0224] <重均分子量(Mw)测定>

[0225] 缩合物的重均分子量(Mw)使用凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatography,以下略称为GPC,東ソ一株式会社制造,产品名,HLC-8320GPC;柱,東ソ一株式会社制造,产品名,TSK gel Super HZ 2000x4、3000x2),使用四氢呋喃作为溶剂,采用聚苯乙烯换算来测定。

[0226] <NMR(核磁共振)测定>

[0227] 使用共振频率400MHz的核磁共振装置(日本电子株式会社制造),进行¹H-NMR,²⁹Si-NMR的测定。根据²⁹Si-NMR确定Si-OH量。

[0228] <Si-H基以及Si-Vinyl基的定量方法>

[0229] 将测定材料20~30mg移取至6mL的试管中,加入0.8mL的氘代二氯甲烷,使试样溶解。用微量注射器将2.0μL的DMSO(0.0282mmol)添加到溶液中,堵住试管,搅拌溶液。用¹H-NMR测定溶液,计算出DMSO的质子比以及Si-H基、乙烯基的质子比,确定所移取的试样中的Si-H基以及Si-vinyl摩尔数,用以下式计算出1g试样中的官能团量。

[0230] 计算出的官能团的摩尔数(mmol)/移取的试样量(mg)×1000=1g试样中的官能团量(mmol/g)。

[0231] <Si-OH基的定量方法>

[0232] 移取测定试样200mg,加入0.8mL的氘代氯仿使试样溶解,作为缓和剂加入乙酰丙酮基配位铬(III)络合物10mg。用²⁹Si-NMR测定所制备的溶液。按照以下方式将峰归类,用百分率计算出各个峰的积分比。

[0233] -5~-15ppm:Me₂SiO_{1/2}(OH),-15~-25ppm:Me₂SiO_{2/2},-55~-65ppm:PhSiO_{1/2}(OH)₂,-65~-75ppm:PhSiO_{2/2}(OH),-75~-80ppm:PhSiO_{3/2},-85~-95ppm:Si(OH)₂O_{2/2},-95~-105ppm:Si(OH)_{3/2},-105~-115ppm:SiO_{4/2},0~-5ppm:Me₂Si(H)O_{1/2},-5~-10ppm:Me₂Si(CH=CH₂)O_{1/2}

[0234] 根据以下式由计算出的积分比求出Si-OH量。

[0235] (A)=(Me₂SiO_{1/2}(OH)积分比+PhSiO_{1/2}(OH)₂积分比×2+PhSiO_{2/2}(OH)积分比+Si(OH)₂O_{2/2}积分比×2+Si(OH)_{3/2}积分比)×OH分子量(17.01)

[0236] (B)=Me₂SiO_{1/2}(OH)积分比×Me₂SiO_{1/2}(OH)分子量(83.16)+Me₂SiO_{2/2}积分比×

$\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 分子量(74.15)+ $\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$ 积分比 $\times$ $\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$ 分子量(147.2)+ $\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 积分比 $\times$ $\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 分子量(138.2)+ $\text{PhSiO}_{3/2}$ 积分比 $\times$ $\text{PhSiO}_{3/2}$ 分子量(129.2)+ $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$ 积分比 $\times$ $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$ 分子量(61.09)+ $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$ 积分比 $\times$ $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$ 分子量(69.10)+ $\text{SiO}_{4/2}$ 积分比 $\times$ $\text{SiO}_{4/2}$ 分子量(60.09)+ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 积分比 $\times$ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 分子量(67.16)+ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 积分比 $\times$ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 分子量(93.20)

[0237] Si-OH 基量wt% = (A) / (B) $\times$ 100

[0238] $^{29}\text{Si-NMR}$ 的 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 以及 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 的峰与 $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 的峰重叠时,根据 $^1\text{H-NMR}$ 求出 $\text{PhSi}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 和 $\text{PhSi}:\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$,由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的 $\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$ 积分比+ $\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 积分比+ $\text{PhSiO}_{3/2}$ 积分比的值求出 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的积分比,由 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 以及 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$ 峰与 $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 峰重叠的积分值减去 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 的积分比,计算出 $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 的峰。

[0239] <粘度测定>

[0240] 使用旋转粘度剂(ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク生产,品名,DV-II+PRO)和温度控制单元(ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク制造,品名,THERMOSEL)测定25℃下的粘度。

[0241] <透光率>

[0242] 使用紫外可见分光光度计(株式会社岛津制作所制造型号UV-3150)进行测定。

[0243] 1.利用烷氧基硅烷的缩合反应的聚硅氧烷的合成

[0244] 1.1聚硅氧烷(A-1-1A)的制备

[0245] 将作为前述通式(1)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{Me}_2\text{-Si}(\text{OEt})_2$ 148.3g(1.00mol)、作为前述通式(2)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{Ph-Si}(\text{OEt})_3$ 187.0g(0.778mol)、作为前述通式(4)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{H-Si}(\text{OEt})_3$ 73.0g(0.444mol)移取至具备氟树脂制的搅拌桨、迪姆罗型回流器的容积2L的三口烧瓶中。需要说明的是,Me为甲基,Et为乙基,Ph为苯基。以下相同。

[0246] 接着,将2-丙醇224.0g、水168.0g、以及乙酸0.12g加入到三口烧瓶内,在100℃下将烧瓶内连续地加温19小时,进行水解和缩合反应,获得反应液。使反应液恢复至室温,将其移至2L的分液漏斗。在分液漏斗中加入异丙醚400mL和水400mL、搅拌之后,回收分离成两层的反应液的上层侧的有机层,使用水400mL进行洗涤。接着,用硫酸镁吸附溶解于异丙醚中的微量的水分而将其除去之后,将硫酸镁滤出。用旋转蒸发器,从有机层将异丙醚减压蒸馏除去,结果获得无色的粘性液体形式的聚硅氧烷(A-1-1A)。聚硅氧烷(A-1-1A)的收率为182.3g,Mw为980,粘度为4000cP,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.34}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.48}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$,Si-H基的含量为1.79mmol/g,Si-OH基的含量为12质量%。

[0247] 1.2聚硅氧烷(A-1-1A)的高分子量化、(A-1-2A)的制备

[0248] 将聚硅氧烷(A-1-1A)95g移取至300mL的烧杯,在油浴中使试样温度成为92℃,搅拌10小时制备(A-1-2A)。通过本操作,重均分子量从980上升至7500、粘度由4000Cp上升至60000Cp。产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.47}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$,Si-H基的含量为1.81mmol/g,Si-OH基的含量为10质量%。

[0249] 1.3聚硅氧烷(A-1-1B)的制备

[0250] 将作为前述通式(3)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 10.4g(0.05mol)加入1.1的

配方,按照与制备聚硅氧烷(A-1-1A)时同样的步骤进行操作,结果获得无色透明的聚硅氧烷(A-1-1B)。聚硅氧烷(A-1-1B)的收率为205.3g,Mw为1050,粘度为7000cP,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.32}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.46}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}(\text{SiO}_{4/2})_{0.04}$,Si-H基的含量为1.75mmol/g,Si-OH基的含量为13质量%。

[0251] 1.4聚硅氧烷(B-1-1A)的制备

[0252] 在1.1中所记载的原料中,使用作为前述通式(6)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 65.8g(0.444mol)代替H-Si(OEt)₃,按照与制备聚硅氧烷(A-1-1A)时同样的步骤进行操作,结果获得无色透明的聚硅氧烷(B-1-1A)。聚硅氧烷(B-1-1A)的收率为201.2g,Mw为980,粘度为2900cP,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.22}$,Si-CH=CH₂基的含量为2.06mmol/g,Si-OH基的含量为13质量%。

[0253] 1.5聚硅氧烷(B-1-1A)的高分子量化、(B-1-2A)的制备

[0254] 对聚硅氧烷(B-1-1A)进行与前述1.2的步骤同样的操作,制备(B-1-2A)。重均分子量由890上升至2600,粘度由2900Cp上升至6100Cp。产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.23}$,Si-CH=CH₂基的含量为2.16mmol/g,Si-OH基的含量为11质量%。

[0255] 1.6聚硅氧烷(B-1-1B)的制备

[0256] 使用作为前述通式(6)所表示的烷氧基硅烷的 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 65.8g(0.444mol)来代替H-Si(OEt)₃,将作为前述通式(3)所表示的烷氧基硅烷的Si(OEt)₄10.4g(0.05mol)加入1.1中所记载的配方,按照与制备聚硅氧烷(A-1-1A)时同样的步骤进行操作,结果获得无色透明的聚硅氧烷(B-1-1B)。聚硅氧烷(B-1-1B)的收率为203.6g,Mw为1030,粘度为8000cP,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.21}(\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$,Si-CH=CH₂基的含量为2.02mmol/g,Si-OH基的含量为14质量%。

[0257] 2.利用氯硅烷的Si-H或Si-CH=CH₂基的导入,聚硅氧烷(A-2-1A)、(B-2-1A)的制备

[0258] 首先,使烷氧基硅烷缩合而制备前体聚硅氧烷(A-2-I)之后,在100~150℃下加热搅拌,调整分子量和粘度而得到前体(A-2-II),进而使其与具有Si-H或Si-CH=CH₂基的氯硅烷反应,由此合成聚硅氧烷(A-2-1A)、(B-2-1A)。

[0259] 2.1前体(A-2-I)的制备

[0260] 制备了聚硅氧烷(A-2-A1)的前体(A-2-I)。

[0261] 将作为前述通式(1)的烷氧基硅烷的 $\text{Me}_2\text{-Si}(\text{OEt})_2$ 148.3g(1.00mol)、作为通式(4)的烷氧基硅烷的 $\text{Ph-Si}(\text{OEt})_3$ 240.1g(1.00mol)移取至具备氟树脂制的搅拌桨和迪姆罗型回流器的容积2L的4口烧瓶中。接着,在4口烧瓶内加入2-丙醇240.51g、水181.01g(10.0mol)、以及乙酸0.13g,将烧瓶内加温至100℃,进行水解以及缩合反应。18小时后,使反应液(反应体系)恢复至室温,移至2L的分液漏斗中。在分液漏斗中加入异丙醚400mL、水400mL,搅拌之后,回收分离成两层的反应液的上层侧(有机层),用水200mL洗涤2次。接着,用硫酸镁除去溶解于异丙醚中的微量的水分之后,将硫酸镁滤出。用旋转蒸发器,将异丙醚减压蒸馏除去,结果获得缩合物为无色的粘性液体形式的前体(A-2-I)。前体(A-2-I)的收率为204.40g,Mw=900,粘度为2600Cp。产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.44}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56}$,Si-OH基的含量为13.7质量%。

[0262] 2.2前体(A-2-II)的制备

[0263] 利用前体(A-2-I)制备前体(A-2-II)。

[0264] 前述,将前体(A-2-I) 170g移取至500mL的烧杯,在油浴中,一边将温度调整至93℃一边连续加温10小时。接着,一边调整使温度为110℃,一边连续搅拌,加温10小时。通过本操作,重均分子量由900上升为3700,粘度由2600Cp上升为2,376,000Cp, Si-OH基的含量为8.7质量%。产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.63}$ 。

[0265] 2.3聚硅氧烷(A-2-1A)的合成

[0266] 在具备滴液漏斗、隔膜、三通管的加入搅拌子的1L 3口茄形烧瓶中加入前述经高分子量化的前体(A-2-II)(分子量3700,粘度2,376,000Cp, Si-OH基,8.7质量%) 80g,用真空泵使容器中的空气脱气之后,充满氮气。在反应容器中加入脱水乙醚600mL,使基质溶解之后,加入三乙胺86.4mL (620mmol)。之后,用冰浴将溶液冷却至0℃,滴加氯二甲基硅烷65.3mL (600mmol)。一边保持5℃一边搅拌2小时之后,将反应溶液倒入装有蒸馏水400mL的2L三角烧瓶中。使用蒸馏水400mL洗涤反应容器,接着使用乙醚100mL洗涤反应容器。将这些溶液合并至分液漏斗中,回收分离成两层的反应液的上层侧(有机层),用1NHCl水溶液200mL洗涤,接着用饱和 NaHCO_3 水溶液100mL洗涤,进一步用蒸馏水200mL洗涤2次。用硫酸镁除去溶解于乙醚中的微量的水分之后,将硫酸镁滤出,使用旋转蒸发器,将乙醚减压蒸馏除,并获得无色的粘性液体形式的聚硅氧烷(A-2-1A)。缩合物的收率为82.53g, $M_w=3700$,粘度为6000Cp,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.17}$, Si-H基的含量为1.58mmol/g, Si-OH基的含量为3.0质量%。

[0267] 2.4使用氯硅烷的聚硅氧烷(B-2-1A)的合成

[0268] 使用氯二甲基乙烯基硅烷40.7mL (300mmol)代替氯二甲基硅烷,进行与制备聚硅氧烷(A-2-1A)时同样的操作,由此获得无色透明的聚硅氧烷(B-2-1A)。聚硅氧烷(B-2-1A)的收率为44.7g, $M_w=3700$,粘度为12000,产物的组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.15}$, Si-CH=CH₂基的含量为1.74mmol/g, Si-OH基的含量为3.0质量%。

[0269] 3.二硅氧烷的酸裂解反应中的Si-H或Si-CH=CH₂基的导入,聚硅氧烷(A-2-2A)、(B-2-2A)、(A-2-2B)、(B-2-2B)的制备

[0270] 3.1聚硅氧烷(A-2-2A)的合成

[0271] 按照与前项同样的步骤使烷氧基硅烷缩合而制备前体聚硅氧烷(A-2-I)之后,在100~150℃下加热搅拌,调整分子量和粘度而得到前体(A-2-II),进而使其与具有Si-H基的二硅氧烷反应,由此合成聚硅氧烷(A-2-2A)。

[0272] 将前体(A-2-II) 28.91g、甲苯71.6g、甲醇25.12g、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷5.91g (0.044mol)、浓硝酸0.1mL加入到4口烧瓶内,在室温下进行反应。4小时后,移至1L的分液漏斗中。在分液漏斗中加入水75mL,搅拌之后,回收分离成两层的反应液的上层侧(有机层)。连续重复进行同样的操作4次,进行洗涤。之后,进行减压蒸馏除去,结果获得无色的粘性液体形式的聚硅氧烷(A-2-2A)。聚硅氧烷(A-2-2A)的收率为26.8g, $M_w=3000$,粘度为2400cP,组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}\text{H})_{0.19}$, Si-H为2.18mmol/g, Si-OH基的含量为2.2质量%。

[0273] 3.2聚硅氧烷(B-2-2A)的合成

[0274] 使用1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷5.83g (0.031mol)代替1,1,3,3-

四甲基二硅氧烷,进行与制备聚硅氧烷(A-2-2A)时同样的操作,由此获得无色透明的聚硅氧烷(B-2-2A)。聚硅氧烷(B-2-2A)的收率为28.0g, $M_w = 2800$, 粘度为8500cP, 组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56} (\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{1/2})$, Si-CH=CH₂为1.10mmol/g, Si-OH基的含量为2.7质量%。

[0275] 3.3 (A-2-2B) 的合成

[0276] 在前述2.1中合成A-2-I时,将作为前述通式(3)所表示的烷氧基硅烷的Si(OEt)₄10.4g(0.05mol)加入配方,按照以下2.1、2.2、3.1中记载的步骤进行同样的操作,由此合成无色透明的聚硅氧烷(A-2-2B)。产物的粘度为10000Cp, 组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50} (\text{HSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15} (\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$, Si-H基的含量为1.80mmol/g, Si-OH基的含量为3.1质量%。

[0277] 3.4 (B-2-2B) 的合成

[0278] 在前述2.1中合成A-2-I时,将作为前述通式(3)所表示的烷氧基硅烷的Si(OEt)₄10.4g(0.05mol)加入配方,按照以下2.1、2.2、3.2中记载的步骤进行同样的操作,由此合成无色透明的聚硅氧烷(B-2-2B)。产物的粘度为12000Cp, 组成比为 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.31} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.49} (\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15} (\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$, Si-H基的含量为1.77mmol/g, Si-OH基的含量为3质量%。

[0279] 6. 实施例和比较例

[0280] 实施例1~19

[0281] 将所合成的聚硅氧烷(A-1-1A)、(A-1-2A)、(A-1-1B)、(B-1-1A)、(B-1-2A)、(B-1-1B)、以及聚硅氧烷(A-2-1A)、(A-2-2A)、(A-2-2B)、(B-2-1A)、(B-2-2A)、(B-2-2B)这12种聚硅氧烷进行组合,加入作为氢化硅烷化催化剂的铂(0)-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物0.03质量%二甲苯溶液(铂络合物(Karstedt)催化剂),制备表1所示配合的实施例1~19的固化性组合物。将固化性组合物中的硅烷醇量调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下。

[0282] 比较例1~19

[0283] 如表2所示,制备不在本发明范畴的比较例1~19的固化性组合物。比较例1中,使用前述聚硅氧烷前体(A-2-I)进行了加热固化。比较例2~4中,采用聚硅氧烷(A-2-1A)与聚硅氧烷(B-2-1A)、(A-2-2A)与聚硅氧烷(B-2-2A)、以及聚硅氧烷(A-2-2B)与聚硅氧烷(A-2-2B)的组合,无催化剂下加热使它们固化。比较例5~7中,采用聚硅氧烷(A-2-1A)与聚硅氧烷(B-2-1A)、聚硅氧烷(A-2-2A)与聚硅氧烷(B-2-2A)、以及聚硅氧烷(A-2-2B)与聚硅氧烷(A-2-2B)的组合,使用氢化硅烷化催化剂使它们固化。比较例8~10中,采用聚硅氧烷(A-1-1A)与聚硅氧烷(B-1-1A)、聚硅氧烷(A-1-2A)与聚硅氧烷(B-1-2A)、以及聚硅氧烷(A-1-1B)与聚硅氧烷(B-1-1B)的组合,无催化剂下加热使它们固化。比较例11~13中,采用聚硅氧烷(A-1-1A)与聚硅氧烷(B-1-1A)、聚硅氧烷(A-1-2A)与聚硅氧烷(B-1-2A)、以及聚硅氧烷(A-1-1B)与聚硅氧烷(B-1-1B)的组合,使用氢化硅烷化催化剂,加热使它们固化。将比较例1~13的混合后的硅烷醇量调节为小于3.4质量%或者大于9.8质量%。对于比较例14~19,虽然将Si-OH基调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下,但Si-H基:Si-CH=CH₂基的摩尔比脱离了4:1~1:1的范围。

[0284] 对于固化条件,相对于固化性组合物总量的Si-OH基的含量小于5.0质量%时,在

温度150℃下连续加热6小时。在表1和表2中将该条件记作固化条件A。相对于固化性组合物总量的Si-OH基的含量为5.0质量%以上时,分段地在温度90℃下连续加热7小时之后升温,在150℃下加热1小时,进一步升温,在200℃下连续加热1小时。在表1和表2中将该条件记作固化条件B。

[0285] 详细地,在室温下将表1的实施例1~19和表2的比较例1~19所示固化性组合物倒在直径22mm的玻璃制培养皿上,对于实施例1~3、6~8、15~17以及比较例2~7、14~19的固化性组合物,采用固化条件A获得固化物,对于实施例4~5、9~14、18~19以及比较例1、8~13的固化性组合物,采用固化条件B获得固化物。组合物在室温下均具有流动性,容易注入模具。关于表1和表2所记载的Si-OH基、Si-H基、Si-CH=CH₂基,由各聚硅氧烷的测定值计算得出的质量%或mmol/g的将各种聚硅氧烷混合之后的聚硅氧烷中包含的Si-OH基、Si-H基、Si-CH=CH₂基的含量。

[0286] [表1]

固化性 组合物	聚硅氧烷(质量%)				氢化 硅烷 化催 化剂 (ppm)	Si-OH 基 质量%	Si-H 基 mmol/g	Si-CH=CH ₂ 基 mmol/g	固 化 条 件
	A-1	A-2	B-1	B-2					
实施例 1	A-1-1A 3	A-2-1A 64	B-1-1A 2	B-2-1A 31	2	3.47	1.06	0.58	A
" 2	A-1-1A 15	A-2-1A 52	无	B-2-1A 33	2	4.35	1.09	0.57	A
" 3	无	A-2-1A 66	B-1-1A 10	B-2-1A 24	2	4.00	1.04	0.62	A
" 4	无	A-2-1A 67	B-1-1A 33	无	2	6.30	1.06	0.68	B
" 5	无	A-2-1A 67	B-1-2A 33	无	2	5.64	1.06	0.71	B
" 6	A-1-1A 10	A-2-2A 57	B-1-1A 3	B-2-2A 30	2	3.65	1.42	0.39	A
" 7	A-1-1A 15	A-2-2A 52	无	B-2-2A 33	2	3.84	1.40	0.36	A
" 8	无	A-2-2A 66	B-1-1A 10	B-2-2A 24	2	3.40	1.44	0.47	A
" 9	无	A-2-2A 67	B-1-1A 33	无	2	5.76	1.46	0.68	B
" 10	无	A-2-2A 67	B-1-2A 33	无	2	5.10	1.46	0.71	B
" 11	A-1-1A 67	无	无	B-2-1A 33	2	9.03	1.20	0.57	B
" 12	A-1-1A 67	无	无	B-2-2A 33	2	8.93	1.20	0.36	B
" 13	A-1-2A 67	无	无	B-2-1A 33	2	7.69	1.21	0.57	B
" 14	A-1-2A 67	无	无	B-2-2A 33	2	7.59	1.21	0.36	B
" 15	A-1-1B 3	A-2-2B 64	B-1-1B 2	B-2-2B 31	2	3.58	1.20	0.59	A
" 16	A-1-1B 7	A-2-2B 60	无	B-2-2B 33	2	3.76	1.20	0.58	A
" 17	无	A-2-2B 66	B-1-1B 10	B-2-2B 24	2	4.17	1.19	0.63	A
" 18	无	A-2-2B 67	B-1-1B 33	无	2	6.70	1.21	0.67	B
" 19	A-1-1A 67	无	无	B-2-2B 33	2	9.70	1.17	0.58	B

[0288] 固化方法A:150℃下加热6小时

[0289] 固化方法B:90℃下加热7小时后,150℃下加热1小时,进一步在200℃下加热1小时

[0290] [表2]

固化性 组合物	聚硅氧烷(质量%)				氢化 硅烷 化催 化剂 (ppm)	Si-OH 基 质量%	Si-H 基 mmol/g	Si-CH ₂ -CH ₂ 基 mmol/g	固 化 条 件
	A-1	A-2	B-1	B-2					
比较例 1	无	A-2-1 100	无	无	无	10.0	0	0	B
" 2	无	A-2-1A 67	无	B-2-1A 33	无	3.00	1.06	0.57	A
" 3	无	A-2-2A 67	无	B-2-2A 33	无	2.37	1.46	0.36	A
" 4	无	A-2-2B 67	无	B-2-2B 33	无	3.07	1.21	0.58	A
" 5	无	A-2-1A 67	无	B-2-1A 33	2	3.00	1.06	0.57	A
" 6	无	A-2-2A 67	无	B-2-2A 33	2	2.37	1.46	0.36	A
" 7	无	A-2-2B 67	无	B-2-2B 33	2	3.07	1.21	0.58	A
" 8	A-1-1A 67	无	B-1-1A 33	无	无	12.3	1.20	0.68	B
" 9	A-1-2A 67	无	B-1-2A 33	无	无	10.3	1.21	0.71	B
" 10	A-1-1B 67	无	B-1-1B 33	无	无	13.3	1.17	0.67	B
" 11	A-1-1A 67	无	B-1-1A 33	无	2	12.3	1.20	0.68	B
" 12	A-1-2A 67	无	B-1-2A 33	无	2	10.3	1.21	0.71	B
" 13	A-1-1B 67	无	B-1-1B 33	无	2	13.3	1.17	0.67	B
" 14	A-1-1A 10	A-2-1A 80	无	B-2-1A 10	2	3.90	1.44	0.17	A
" 15	A-1-1A 10	A-2-2A 80	无	B-2-2A 10	2	3.23	1.92	0.11	A
" 16	A-1-1B 10	A-2-2B 80	无	B-2-2B 10	2	4.08	1.62	0.18	A
" 17	A-1-1A 20	A-2-1A 20	无	B-2-1A 60	2	4.80	0.67	1.04	A
" 18	A-1-1A 20	A-2-2A 10	无	B-2-2A 70	2	4.51	0.58	0.77	A
" 19	A-1-1B 20	A-2-2B 20	无	B-2-2B 60	2	5.02	0.71	1.06	A

[0292] 固化方法A:150℃下加热6小时

[0293] 固化方法B:90℃下加热7小时后,150℃下加热1小时,进一步在200℃下加热1小时

[0294] [固化物的透明性・耐热性评价]

[0295] 确认在表3中记载的配合和固化条件下获得的、实施例1~19的固化物的外观,评价波长400nm时的透光率、粘性、以及固化物与玻璃模子的密合性。另外,为了评价固化物的耐热性,在温度200℃下连续加热200小时,确认加热后的外观,测定波长400nm时的透光率。需要说明的是,关于表2的外观,良好是指透明且没有观测到发泡和裂纹的状态,发泡是指在固化物中观测到气泡的状态,未固化是指固化没有完全地进行且为粘着状的固体。另外,关于密合性,良好是指,将固化后的固化物从模具取出时容易剥落的情况评价为“易剥落”,将未剥落的情况评价为“密合”。

[0296] [表3]

[0297]

固化物	固化产物(耐热试验前)				耐热试验后	
	外观	透射率 400nm	粘性	密合性	外观	透射率 400nm
实施例 1	良好	89	无	密合	良好	83
" 2	良好	89	无	密合	良好	83
" 3	良好	89	无	密合	良好	83
" 4	良好	89	无	密合	良好	84
" 5	良好	89	无	密合	良好	83
" 6	良好	89	无	密合	良好	85
" 7	良好	89	无	密合	良好	83
" 8	良好	89	无	密合	良好	83
" 9	良好	89	无	密合	良好	84
" 10	良好	89	无	密合	良好	84
" 11	良好	89	无	密合	良好	84
" 12	良好	89	无	密合	良好	84
" 13	良好	89	无	密合	良好	84
" 14	良好	89	无	密合	良好	85
" 15	良好	89	无	密合	良好	84
" 16	良好	89	无	密合	良好	84
" 17	良好	89	无	密合	良好	83
" 18	良好	89	无	密合	良好	84
" 19	良好	89	无	密合	良好	85
比较例 1	发泡		有	密合		
" 2	发泡		有	密合		
" 3	发泡		有	密合		
" 4	发泡		有	密合		
" 5	良好	89	无	易剥落		
" 6	良好	89	无	易剥落		
" 7	良好	89	无	易剥落		
" 8	发泡		有	密合		
" 9	发泡		有	密合		
" 10	发泡		有	密合		
" 11	发泡		无	密合		
" 12	发泡		无	密合		
" 13	发泡		无	密合		
" 14	未固化		有	密合		
" 15	未固化		有	密合		
" 16	未固化		有	密合		
" 17	良好	89	无	密合	发黄	50
" 18	良好	89	无	密合	发黄	65
" 19	良好	89	无	密合	发黄	55

[0298] 如表3所示,对于所得实施例1~19的固化物,在耐热性试验前均未观察到发泡和裂纹,为外观良好的状态。另外,没有粘性,具有透明性,波长400nm时的透光率均为89%。另外,即使在200℃下将固化物连续加热200小时的耐热性试验之后,外观仍保持良好的状态,波长400nm时的透光率维持高达83%~85%的值。

[0299] 如此,本发明的实施例1~19的固化性组合物固化而形成的固化物在固化时未发生发泡和裂纹这两者、为透明的,粘性、密合性也良好。耐热试验之后外观仍良好,还维持着透明性。

[0300] 对于比较例1的固化性组合物,发现固化物发泡和粘性。得知仅由Si-OH基的脱水

缩合而固化的比较例1的固化性组合物的成形性差。比较例2、3、4的固化性组合物为将Si-OH量调节为小于3.4质量%的聚硅氧烷,虽然存在参与氢化硅烷化的Si-H基、Si-CH=CH₂基,但条件为无催化剂。在该条件下,脱水缩合优先进行,观测到固化物发泡和粘性。比较例8、9、10为将Si-OH量调节为大于9.8质量%的聚硅氧烷,条件为不存在催化剂,观测到发泡和粘性。

[0301] 由于比较例5、6、7中存在氢化硅烷化催化剂,因此氢化硅烷化优先进行,获得了外观良好的固化物,但密合性弱,固化物易从模子剥落。认为比较例8、9、10中产生发泡是由于,虽然存在氢化硅烷化催化剂,但Si-OH量大于9.8质量%,因此相对于氢化硅烷化反应,Si-OH基的脱水缩合的影响变强。

[0302] 比较例14、15、16获得了外观未固化、有粘性的粘性固体。认为在Si-H基:Si-Vinyl基的摩尔比为8:1~17:1的这些条件下,氢化硅烷化不优先进行,导致未固化。

[0303] 比较例17、18、19中获得了良好的固化物,且与玻璃模子密合。然而,耐热试验后的固化物发黄。认为在Si-H基:Si-Vinyl基的摩尔比处于1:0.6~1:0.8的范围的这些条件下,固化物的耐热性降低。

[0304] 从这些结果可知,通过将固化性组合物中的Si-OH基的含量调节为3.4质量%以上且9.8质量%以下,可以获得固化物的成型性以及和基板的密合性,对于玻璃基板,只要Si-OH基为3.4质量%以上,即可获得良好的密合性。因此,为了获得不发泡的良好的固化物,如实施例1~19的本发明的固化性组合物那样,将固化性组合物Si-OH基的含量调整为3.4质量%以上且9.8质量%以下的范围,并且将Si-H基:Si-Vinyl基的摩尔比调节为4:1~1:1,进行基于氢化硅烷化的固化是有效的。另外可知,对于固化物对基板的密合性,优选相对于固化性组合物总量的Si-OH基的含量为3.4质量%以上。