



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103936999 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201410080556.6

C08G 59/32(2006.01)

(22)申请日 2008.04.21

C08L 83/14(2006.01)

(30)优先权数据

2007-112742 2007.04.23 JP

C08L 63/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

200880005677.7 2008.04.21

(73)专利权人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(56)对比文件

JP 2006213762 A, 2006.08.17, 说明书第 [0011]段, 第[0019]-[0034]段, 第[0085]段.

CN 1930245 A, 2007.03.14, 说明书第2页最后一段至说明书第3页第1段, 第19页第2段.

US 5086124 A, 1992.02.04, 说明书全文.

CN 1656152 A, 2005.08.17, 说明书第25-26页实施例8.

(72)发明人 末吉孝 原宪司 斋藤诚一

审查员 袁海宾

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51)Int. Cl.

C08G 77/50(2006.01)

C08G 59/30(2006.01)

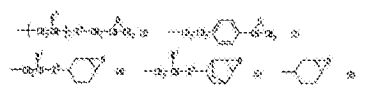
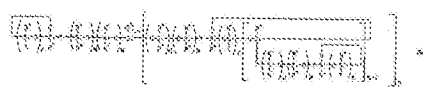
权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

含硅化合物、固化性组合物以及固化物

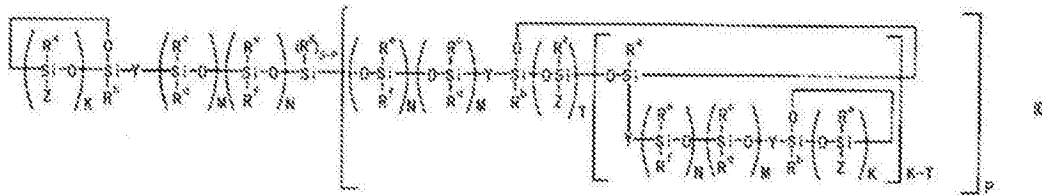
(57)摘要

本发明的含硅化合物由下述通式(0)表示。本发明的固化性组合物中,相对于该含硅化合物100质量份,含有0.01~20质量份的环氧固化性化合物,所得到的固化物具有优良的耐热性和柔软性。通式(0)中, R^a~R^g是碳原子数为1~12的饱和脂肪族烷基或碳原子数为1~12的芳香族烷基, Y是碳原子数为2~4的亚烷基, Z是式(2)~(6)中的任一个表示的基团, K是2~7的数, T是1~7的数, P是0~3的数。M和N是满足N:M=1:1~1:100且全部的M和全部的N的总数为15以上的数, 并且是使该化合物的质均分子量为3000~100万的数; 式(2)~(6)中, X^a~X^c表示碳原子数为1~8的链烷二基、-COO-或单键, R^h~R^j表示氢原子或甲基, r表示0或1,



CN 103936999 B

1. 一种下述通式(0)表示的含硅化合物,

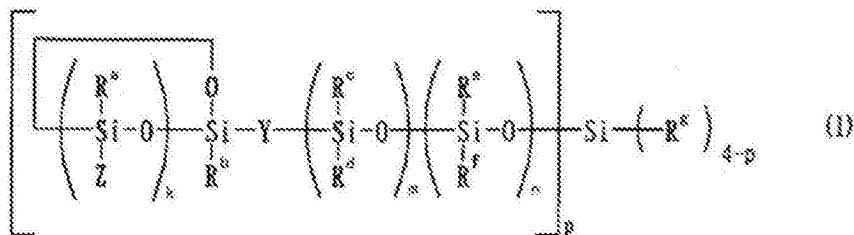


所述通式(0)中, R^a~R^g可以相同也可以不同,是碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基、或可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,且R^e和R^f是可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,该碳原子数为6~12是作为取代基的饱和脂肪族烃基也包括在内的碳原子数,Y是碳原子数为2~4的亚烷基,Z是下述式(5)表示的基团,k是2~7的数,t是1~7的数,以t为重复数的聚合部分和以k-t为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状;p是0~3的数,m和n是满足n:m=1:1~1:100且全部的m和全部的n的总数为15以上的数,并且是使通式(0)表示的含硅化合物的质均分子量为5000~50万的数;以m为重复数的聚合部分和以n为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状,

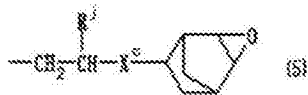


所述式(5)中, X^c表示碳原子数为1~8的链烷二基、-COO-或单键, R^j表示氢原子或甲基, 所述碳原子数为1~8的链烷二基为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-, 这些链烷二基中的亚甲基可以被氧原子和/或酯键取代。

2. 一种下述通式(1)表示的含硅化合物,



所述通式(1)中, R^a~R^g可以相同也可以不同,是碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基、或可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,且R^e和R^f是可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,该碳原子数为6~12是作为取代基的饱和脂肪族烃基也包括在内的碳原子数,Y是碳原子数为2~4的亚烷基,Z是下述式(5)表示的基团,k是2~7的数,p是1~4的数;m和n是满足n:m=1:1~1:100且m+n是大于等于15的数,并且是使通式(1)表示的含硅化合物的质均分子量为5000~50万的数;以m为重复数的聚合部分和以n为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状,



所述式(5)中, X^c表示碳原子数为1~8的链烷二基、-COO-或单键, R^j表示氢原子或甲基, 所述碳原子数为1~8的链烷二基为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-, 这些链烷二基中的亚甲基可以被氧原子和/或酯键取代。

3. 一种固化性组合物,其中,相对于权利要求1或2所述的含硅化合物100质量份,含有

0.01~20质量份的环氧固化性化合物。

4.一种固化性组合物,其中,相对于权利要求1或2所述的含硅化合物100质量份,含有0.01~30质量份的环氧固化性化合物和1~50质量份的环氧化合物。

5.根据权利要求3或4所述的固化性组合物,其中,进一步含有1~1000质量份的金属氧化物微粉末。

6.一种固化物,其是使权利要求3~5中任一项所述的固化性组合物固化而形成的。

含硅化合物、固化性组合物以及固化物

[0001] 本申请是申请日为2008年4月21日、中国申请号为200880005677.7的专利申请的
分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种具有特定结构的新型含硅化合物、含有该化合物的固化性组合物、以及使该固化性组合物固化而形成的固化物。该含硅化合物是具有导入了环氧基的环硅氧烷结构的高分子化合物,通过使用环氧固化性化合物来使其固化,可以形成作为密封材料、高压绝缘材料等而有用的固化物。

背景技术

[0003] 对于有机性原料和无机性原料组合而成的复合材料,进行了各种研究,工业上,在有机高分子中复合无机填充剂的方法、用有机高分子修饰金属表面的涂布的方法等也已经被加以利用。这些有机无机复合材料由于构成它们的原料具有微米级以上的大小,所以尽管能够出乎预料地提高一部分物性,但它的大多数性能或物性只不过显示出单纯从有机性原料和无机性原料各自的性能或物性的加和律所能预料到的值。

[0004] 另一方面,近年来,有机性原料和无机性原料的各种原料以纳米级进而以分子水平的区域(domain)大小组合而成的有机无机复合材料正在被广泛地研究。这种材料可以期待成为如下的材料:不仅同时具有作为各种原料的特性,而且还兼备各种原料的长处,进而还具有根据加和律所不能预料到的与各种原料自身完全不同的新的功能性。

[0005] 这种有机无机复合材料有:通过共价键将一种原料和另一种原料以分子水平结合而成的化学结合型;以及将一种原料作为基质,在其中微细地分散并复合另一种原料而成的混合型。作为用于这些有机无机复合材料的无机性原料的合成方法,常常利用溶胶凝胶法,该溶胶凝胶法是指通过前体分子的水解和紧接其后进行的缩聚反应而在低温下得到交联的无机氧化物的反应。用该溶胶凝胶法得到的无机性原料具有在短时期内发生凝胶化等保存稳定性差的问题。

[0006] 在非专利文献1中,着眼于缩合速度因烷基三烷氧基硅烷的烷基的链长的不同而产生的差异,在甲基三甲氧基硅烷的缩聚后添加缩聚速度较慢的长链烷基三烷氧基硅烷,从而将聚硅氧烷中的硅烷醇基封端,进而使用铝催化剂进行甲基三甲氧基硅烷的缩聚反应,在达到规定分子量的时刻添加乙酰丙酮,从而在反应体系中进行配位体交换,由此尝试了保存稳定性的改良。但是,这些方法对于保存稳定性的改善并不充分。另外,用溶胶凝胶法得到的无机性原料在柔软性方面存在问题。

[0007] 与之对照,作为化学结合型的有机无机复合材料,提出了含有特定的含硅聚合物的固化性组合物。例如,在专利文献1中公开了如下的含硅固化性组合物,其含有:具有交联结构并具有链烯基或炔基的含硅聚合物(A)、具有交联结构并具有硅烷基的含硅聚合物(B)以及铂系催化剂(D),所述含硅固化性组合物的处理性和固化性优良,并且所得到的固化物的耐热性也优良。但是,该含硅固化性组合物的固化特性还未必称得上充分,具有不能在低

温、短时间内得到具有充分的性能的固化物的问题。

[0008] 另外,在专利文献2中,公开了一种导入了环氧基的环氧硅酮树脂组合物,该树脂组合物通过聚有机氢硅氧烷与含有链烯基的环氧化合物的加成反应而得到,并具有良好的机械强度、耐湿性、耐热性和作业性。但是其中公开的树脂组合物并不能提供具有充分的耐热性和柔软性的固化物。

[0009] 非专利文献1:日本化学会志、No.9、571(1998)

[0010] 专利文献1:日本特开2005-325174号公报

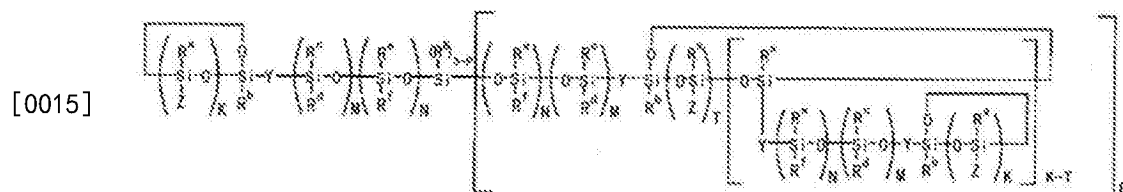
[0011] 专利文献2:日本特开平5-287077号公报

发明内容

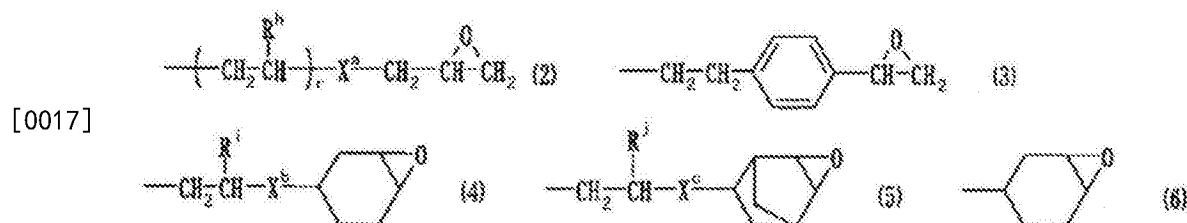
[0012] 本发明的目的是提供一种所得到的固化物具有优良的耐热性和柔软性的固化性组合物。

[0013] 本发明者等为了解决上述课题而进行了研究,结果发现,在环硅氧烷结构中导入了环氧基的含硅化合物可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明提供一种下述通式(0)表示的含硅化合物。



[0016] (式中,R^a~R^g可以相同也可以不同,是碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基、或可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,Y是碳原子数为2~4的亚烷基,Z是下述式(2)~(6)中的任一个表示的基团,K是2~7的数,T是1~7的数,以T为重复数的聚合部分和以K-T为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状。P是0~3的数。M和N是满足N:M=1:1~1:100且全部的M和全部的N的总数为15以上的数,并且是使通式(0)表示的含硅化合物的质均分子量为3000~100万的数。此外,以M为重复数的聚合部分和以N为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状。)



[0018] (式中,X^a~X^c表示亚甲基可以被氧原子和/或酯键取代的碳原子数为1~8的链烷二基、-COO-或单键,R^h~R^j表示氢原子或甲基,r表示0或1。)

[0019] 另外,本发明提供一种固化性组合物,其中,相对于上述含硅化合物100质量份,含有0.01~20质量份的环氧固化性化合物。

[0020] 另外,本发明提供一种固化性组合物,其中,相对于上述含硅化合物100质量份,含有0.01~30质量份的环氧固化性化合物和1~50质量份的环氧化合物。

[0021] 另外,本发明提供一种固化物,其是使上述固化性组合物固化而形成的。

具体实施方式

[0022] 首先,对上述通式(0)表示的本发明的含硅化合物进行说明。

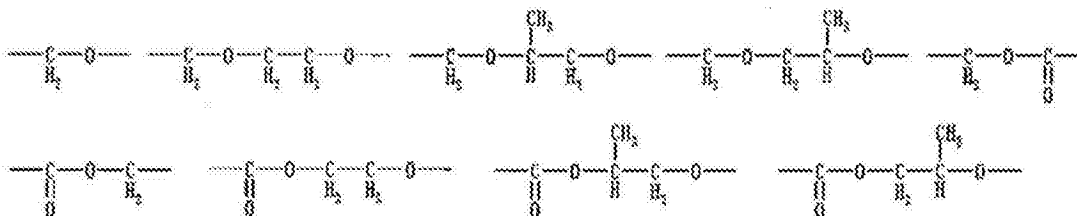
[0023] 上述通式(0)中,作为 $R^a \sim R^g$ 表示的碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基,可以列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、2-己基、3-己基、环己基、1-甲基环己基、庚基、2-庚基、3-庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基、十二烷基等。

[0024] 另外,作为 $R^a \sim R^g$ 表示的可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,作为取代基的饱和脂肪族烃基也包括在内的整体的碳原子数为6~12。作为取代基即饱和脂肪族烃基,可以采用例如上面列举的饱和脂肪族烃基中能够满足上述碳原子数的基团。因此,作为 $R^a \sim R^g$ 表示的可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基,可以列举出苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、3-异丙基苯基、4-异丙基苯基、4-丁基苯基、4-异丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-己基苯基、4-环己基苯基、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、环己基苯基、联苯基、2,4,5-三甲基苯基等。

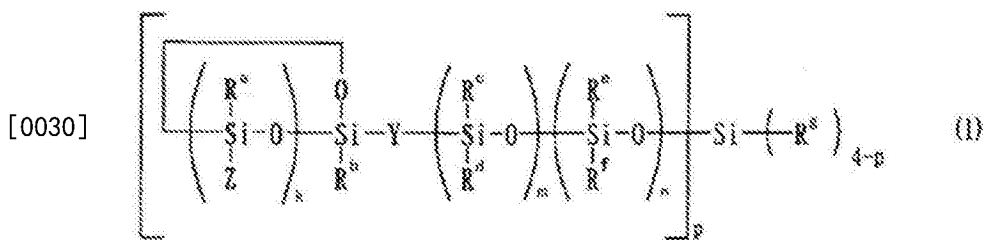
[0025] 另外,作为Y表示的碳原子数为2~4的亚烷基,可以列举出 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等。

[0026] 上述通式(0)中的Z是上述式(2)~(6)中的任一个表示的环氧含有基。上述式(2)、(4)、(5)中的 $R^a \sim R^c$ 是亚甲基可以被氧原子和/或酯键取代的碳原子数为1~8的链烷二基、 $-\text{COO}-$ 或单键。作为该链烷二基,可以列举出例如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$,作为亚甲基被氧原子取代的基团、亚甲基被酯键取代的基团、亚甲基被氧和酯键取代的基团,可以列举出例如下述[化3]表示的基团。

[0027] [化3]



[0029] 上述通式(0)表示的本发明的含硅化合物的优选形态是下述通式(1)表示的含硅化合物。下述通式(1)表示的含硅化合物是上述通式(0)表示的含硅化合物中 $T=K$ 的化合物。用通常的合成方法得到的含硅化合物是下述通式(1)表示的含硅化合物或者是多种上述通式(0)表示的含硅化合物的混合物、并且是以下述通式(1)表示的含硅化合物为主要成分。例如,对于上述通式(0)的 $K-T$ 为大于1的数的化合物,即便在使用多官能的 $(R^a\text{SiHO})_k$ 表示的环状聚硅氧烷作为导入环状聚硅氧烷环的化合物时,其生成也是很少。这是因为在环状聚硅氧烷的2个以上的Si-H上介由Y而结合了非环状的聚硅氧烷的化合物的生成在能量上是大大不利的。



[0031] (式中, R^a~R^s可以相同也可以不同,是碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基、或可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基, Y是碳原子数为2~4的亚烷基, Z是与上述通式(0)同样的基团, k是2~7的数, p是1~4的数。m和n是满足n:m=1:1~1:100且m+n是大于等于15的数, 并且是使通式(1)表示的含硅化合物的质均分子量为3000~100万的数。此外, 以m为重复数的聚合部分和以n为重复数的聚合部分可以是嵌段状也可以是无规状。)

[0032] 作为上述通式(0)或通式(1)中的Z, 由于可使制造含硅化合物时的操作性、含硅化合物及后述的固化性组合物的保存稳定性、以及固化物的热性、电特性、固化性和力学特性良好, 因此最优选为下述结构。



[0034] 有关本发明的含硅化合物, 在R^a~R^s中, 当增大饱和脂肪族烃基的比例, 则所得到的固化物的柔软性提高, 当增大芳香族烃基的比例, 则所得到的固化物的耐热性和硬度提高。饱和脂肪族烃基和芳香族烃基的比例可以根据固化物所要求的物性来任意设定。本发明的含硅化合物中, R^e和R^f为可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基的含硅化合物由于能够容易控制饱和脂肪族烃基和芳香族烃基的比例, 所以是优选的。

[0035] 本发明的含硅化合物的R^a~R^s表示的基团中, 碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基与可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基的优选比例(数)为前者: 后者=100:1~1:2, 更优选为20:1~1:1。另外, 作为碳原子数为1~12的饱和脂肪族烃基, 因耐热性良好而优选甲基, 作为可以被饱和脂肪族烃基取代的碳原子数为6~12的芳香族烃基, 因耐热性良好而优选苯基。

[0036] 上述通式(1)中的k为2~7。如果大于7, 则官能团数过多, 所得到的固化物无法获得必要的柔软性。k为2~5时, 在工业上能够容易获得原料, 官能团数是适当的, 因而优选, 最优选为3。

[0037] 本发明的含硅化合物的质均分子量为3000~100万。如果小于3000, 则所得到的固化物的耐热性变得不充分, 如果大于100万, 则粘度变大, 给处理带来障碍。质均分子量优选为5000~50万, 更优选为1万~10万。

[0038] 本发明的含硅化合物的制造方法没有特别限制, 可以应用众所周知的反应来制造。以下的制造方法是以本发明的含硅化合物的上述通式(1)表示的化合物为代表来进行说明。

[0039] 含硅化合物例如可以通过下述方法得到: 以具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)为前体, 使环状聚硅氧烷化合物(a2)反应而得到聚硅氧烷中间体(a3), 再使导入Z基的环氧化物(a4)与上述聚硅氧烷中间体(a3)反应; 含硅化合物也可以通过下述方法得

到:使用于导入Z基的环氧化合物(a4)与环状聚硅氧烷化合物(a2)反应,再使具有不饱和和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)与所得到的含环氧基的环状聚硅氧烷化合物(a5)反应。考虑到制造上的作业性,优选前者的经过聚硅氧烷中间体(a3)的方法。

[0040] 上述的具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)可以通过下述方法得到:使1种或2种以上的双官能团硅烷化合物进行基于水解的缩合反应后,当p为1时使其与单官能团甲硅烷(monosilane)化合物、当p为3时使其与三官能团甲硅烷化合物、当p为4时使其与四官能团甲硅烷化合物反应,进而与具有不饱和基团的单官能团硅烷化合物反应。当p为2时,可以在缩合反应后,使其与具有不饱和基团的单官能团硅烷化合物反应而得到。作为这些硅烷化合物的官能团,代表性的是烷氧基、卤素基或羟基。具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)与环状聚硅氧烷化合物(a2)通过(a1)的不饱和键碳与(a2)的Si-H基的反应而结合。

[0041] 作为上述的具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)的制造中使用的上述双官能团硅烷化合物的例子,可以列举出二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷等二烷氧基甲硅烷化合物;将这些二烷氧基甲硅烷化合物的1个或2个烷氧基取代成选自氟、氯、溴和碘中的卤原子或羟基的甲硅烷化合物;这些甲硅烷化合物2个以上缩合而成的二硅氧烷化合物以及低聚硅氧烷化合物。

[0042] 作为上述单官能团甲硅烷化合物,可以列举出例如三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、甲基二苯基乙氧基硅烷、二甲基苯基乙氧基硅烷等单烷氧基硅烷化合物;将这些单烷氧基硅烷化合物的烷氧基取代成选自氟、氯、溴和碘中的卤原子或羟基的甲硅烷化合物。

[0043] 作为上述三官能团甲硅烷化合物,可以列举出三乙氧基甲基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三甲氧基苯基硅烷等三烷氧基硅烷化合物;将这些三烷氧基硅烷化合物的1~3个烷氧基取代成选自氟、氯、溴和碘中的卤原子或羟基的甲硅烷化合物。

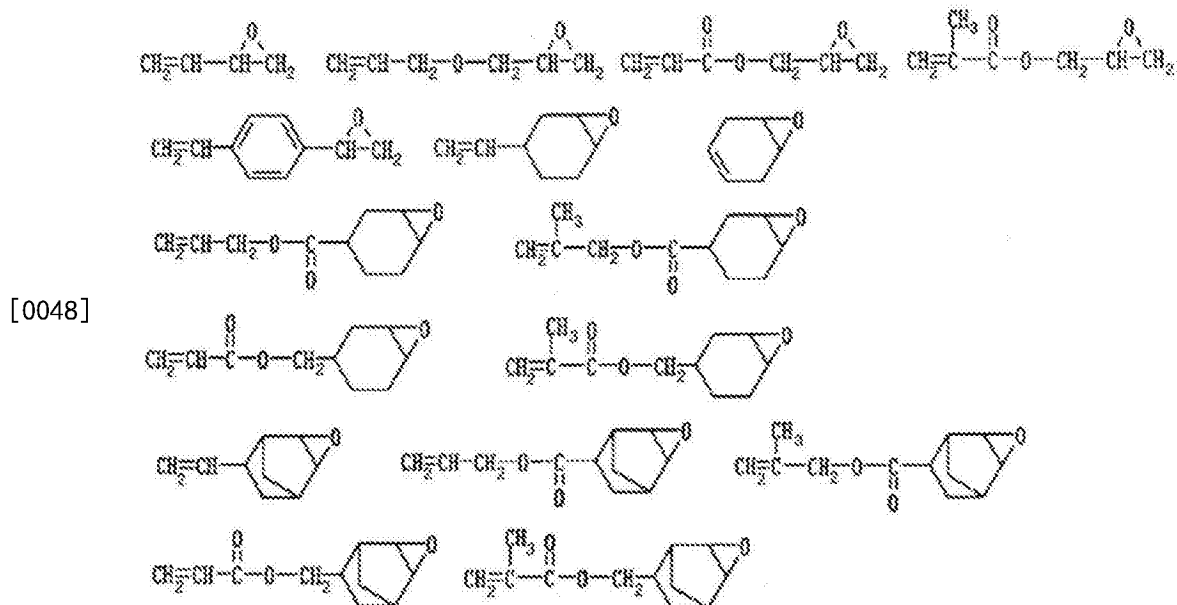
[0044] 作为上述四官能团甲硅烷化合物,可以列举出四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷等四烷氧基硅烷化合物;将这些四烷氧基硅烷化合物的1~4个烷氧基取代成选自氟、氯、溴和碘中的卤原子或羟基的甲硅烷化合物。

[0045] 作为上述的具有不饱和基团的单官能团的硅烷化合物,可以列举出二甲基乙烯基氯硅烷、二甲基乙烯基甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、二苯基乙烯基乙氧基硅烷、二苯基乙烯基甲氧基硅烷、甲基苯基乙烯基氯硅烷、甲基苯基乙氧基硅烷、甲基苯基甲氧基硅烷等。

[0046] 作为上述环状聚硅氧烷化合物(a2),可以列举出1,3,5-三甲基环三硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基环五硅氧烷、1,3,5,7,9,11-六甲基环六硅氧烷、1,3,5,7,9,11,13-七甲基环七硅氧烷、1,3,5,7,9,11,13,15-八甲基环八硅氧烷、1,3,5-三乙基环三硅氧烷、1,3,5,7-四乙基环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五乙基环五硅氧烷、1,3,5,7,9,11-六乙基环六硅氧烷、1,3,5-三苯基环三硅氧烷、1,3,5,7-四苯基环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五苯基环五硅氧烷、1,3,5,7,9,11-六苯基环六硅氧烷等。

[0047] 作为导入Z基的上述环氧化合物(a4),可以列举出例如具有与上述聚硅氧烷中间体(a3)或上述环状聚硅氧烷(a2)中的环状聚硅氧烷结构中的Si-H基反应的不饱和键的环

氧化合物,作为具体例子,可以列举出以下所示的化合物。



[0049] 为了得到含硅化合物的前体即具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)所进行的基于水解的缩合反应通过所谓溶胶凝胶反应来进行即可。双官能团硅烷化合物的水解、缩合反应通过如下方式进行:烷氧基或卤素基通过水而发生水解并生成硅烷醇基(Si-OH基),该生成的硅烷醇基之间、硅烷醇基与烷氧基或硅烷醇基与卤素基进行缩合。为了使该水解反应迅速进行,优选加入适量的水,也可以加入催化剂。此外,该缩合反应也可以通过空气中的水分、或水以外的溶剂中所含的少量的水而进行。该反应中也可以使用溶剂,作为溶剂,没有特别限定,具体可以列举出例如水或甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、丙酮、甲乙酮、二噁烷、四氢呋喃等亲水性有机溶剂,它们可以使用1种或混合2种以上来使用。

[0050] 另外,作为上述的催化剂,可以使用酸或碱,具体可以列举出例如盐酸、磷酸、硫酸等无机酸类;乙酸、对甲苯磺酸、磷酸单异丙酯等有机酸类;氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等无机碱类;三甲基胺、三乙基胺、单乙醇胺、二乙醇胺等胺化合物(有机碱)类;四异丙基钛酸酯、四丁基钛酸酯等钛化合物类;月桂酸二丁基锡、锡酸辛酯等锡化合物类;三氟硼烷等硼化合物类;三乙酰丙酮铝等铝化合物类;铁、钴、锰、锌等金属的氯化物、以及这些金属的环烷酸盐及辛酸盐等金属羧酸盐类,它们可以使用1种或2种以上组合使用。另外,当由2种以上的双官能团硅烷化合物进行水解、缩合反应时,可以分别单独进行某一程度的水解之后,再混合两者进一步进行水解、缩合反应,也可以将所有化合物混合后一次性地进行水解、缩合反应。

[0051] 对于作为前体的具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1),如上所述可以在上述的水解、缩合反应后,进一步当p为1时使其与单官能团甲硅烷化合物、当p为3时使其与三官能团甲硅烷化合物、当p为4时使其与四官能团甲硅烷化合物反应,然后与具有不饱和基团的单官能团硅烷化合物反应,从而得到上述的非环状聚硅氧烷化合物(a1);当p为2时,可以使其与具有不饱和基团的单官能团硅烷化合物反应而得到。

[0052] 对于作为前体的具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1)与环状聚硅氧烷化合物(a2)的反应,使用硅氢化反应的方法即可。例如,聚硅氧烷中间体(a3)可以通过将非环

状聚硅氧烷化合物(a1)与环状聚硅氧烷化合物(a2)混合,添加任意量的硅氢化反应催化剂后进行加热来得到。另外,用于导入Z基的环氧化合物(a4)与环状聚硅氧烷结构中的Si-H基的反应也同样可以使用硅氢化反应。

[0053] 作为上述的硅氢化反应催化剂,可以列举出例如含有选自铂、钯和铑中的一种以上的金属的公知的催化剂。例如,作为铂系催化剂,可以列举出铂-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、铂-辛醛络合物等铂系催化剂。作为钯系催化剂和铑系催化剂,可以列举出例如在该铂系催化剂中,含有同是铂系金属的钯或铑来代替铂的化合物。它们可以使用一种,也可以二种以上并用。特别是从固化性的观点出发,优选含有铂的催化剂,具体优选铂-羰基乙烯基甲基络合物。另外,三(三苯基膦)氯化铑(I)等含有上述铂系金属的所谓Wilkinson催化剂也包含在上述硅氢化反应催化剂中。它们的使用量优选为反应物总量的5质量%以下,更优选为0.0001~1.0质量%。

[0054] 本发明的含硅化合物除了如后述那样可以用作固化性组合物的主成分之外,还可以与其它的高分子化合物或高分子组合物混合,用于树脂、塑料改质剂等用途。

[0055] 另外,尽管在本发明的含硅化合物的范围外,但在上述通式(0)或(1)中的非环状的硅氧烷链中可以导入硼、镁、铝、磷、钛、锆、钆、铁、锌、铋、钼、锡、碲等硅以外的元素。作为其方法,可以列举出例如并用这些其它元素供给衍生物并进行水解、缩合反应,从而在硅氧烷链中插入硅以外的元素的方法。另外,也可以存在上述的含硅化合物的一部分或全部氢原子被取代成氘和/或氟的化合物。

[0056] 下面,对本发明的固化性组合物进行说明。

[0057] 本发明的固化性组合物含有上述含硅化合物和环氧固化性化合物。在本发明的固化性组合物中,环氧固化性化合物的含量是,当作为环氧基含有成分而仅仅含有上述的含硅化合物时,相对于100质量份含硅化合物优选为0.01~20质量份。另外,当作为环氧基含有成分而含有含硅化合物和后述的环氧化合物时,相对于100质量份两者的总质量,优选为0.01~20质量份。如果小于0.01质量份,则有可能不能充分固化,如果超过20质量份,则有可能对所得到的固化物的耐热性产生影响。

[0058] 上述环氧固化性化合物可以是众所周知一般的环氧固化剂,但优选使用可通过热、能量射线等的作用使环氧树脂固化的化合物。作为环氧固化性化合物,可以使用酚系固化剂、胺系固化剂、酰胺系固化剂、酰亚胺系固化剂、咪唑络合物系固化剂、酸酐系固化剂、有机镧盐系固化剂、茂金属系固化剂、芳茂铁系固化剂等,也可以使用市售的环氧固化剂或阳离子聚合引发剂。

[0059] 其中,胺系固化剂、有机镧盐系固化剂由于与上述含硅化合物的相容性良好而优选。

[0060] 作为上述胺系固化剂,可以列举出二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、二乙基氨基丙胺、N-氨基乙基哌嗪、间苯二胺、聚(氧化丙烯)二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基醚、苯胺·BF₃、对甲苯胺·BF₃、邻甲苯胺·BF₃、二甲基苯胺·BF₃、N-甲基苯胺·BF₃、N-乙基苯胺·BF₃、N,N-二甲基苯胺·BF₃、N,N-二乙基苯胺·BF₃、乙基胺·BF₃、正丁基胺·BF₃、哌啶·BF₃、二苯基胺·BF₃、邻二甲基氨基甲基苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、三乙醇胺·硼酸盐等。

[0061] 作为上述有机镧盐系固化剂,可以列举出重氮镧盐、碘镧盐、铈盐等,它们可以是

通过热引起的阳离子聚合而产生固化的固化剂,也可以是通过光等能量射线的照射而产生固化的固化剂。一般来说,前者使用脂肪族镱盐,后者使用芳香族镱盐。有机镱盐系固化剂由于能够以较少的使用量得到良好的固化,所以主要在进行能量射线照射的固化时有用,作为本发明中使用的固化剂,芳香族碘镱盐、芳香族铊盐由于与含硅化合物的相容性良好而优选。

[0062] 作为上述芳香族碘镱盐,可以列举出4-异丙氧基-4'-甲基二苯基碘镱四(五氟苯基)硼酸盐、4-异丙氧基-4'-甲基二苯基碘镱六氟磷酸盐、4-异丙氧基-4'-甲基二苯基碘镱六氟铊酸盐、(甲苯基枯基)碘镱六氟磷酸盐、(甲苯基枯基)碘镱六氟铊酸盐、(甲苯基枯基)碘镱四(五氟苯基)硼酸盐、双(叔丁基苯基)碘镱六氟磷酸盐、双(叔丁基苯基)碘镱六氟铊酸盐、双(叔丁基苯基)碘镱四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0063] 作为上述芳香族铊盐,可以列举出4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)铊基苯基]硫醚双六氟铊酸盐、4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)铊基苯基]硫醚双六氟磷酸盐、4-(4-苯甲酰基-苯基硫)苯基-二(4-氟代苯基)铊六氟磷酸盐、4,4'-双[双((β -羟基乙氧基)苯基)铊基]苯基硫醚双六氟磷酸盐、4,4'-双[双((β -羟基乙氧基)苯基)铊基]苯基硫醚双六氟铊酸盐、4,4'-双[双((氟代苯基)铊基)苯基硫醚双六氟磷酸盐、4,4'-双[双((氟代苯基)铊基)苯基硫醚双六氟铊酸盐、4,4'-双[二苯基铊基]苯基硫醚双六氟磷酸盐、4,4'-双[二苯基铊基]苯基硫醚双六氟铊酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二(4-(β -羟基乙氧基)苯基)铊六氟磷酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二(4-(β -羟基乙氧基)苯基)铊六氟铊酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二(4-氟代苯基)铊六氟磷酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二(4-氟代苯基)铊六氟铊酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二苯基铊六氟磷酸盐、4-(4-苯甲酰基苯基硫)苯基-二苯基铊六氟铊酸盐、4-(苯基硫)苯基-二(4-(β -羟基乙氧基)苯基)铊六氟磷酸盐、4-(苯基硫)苯基-二(4-氟代苯基)铊六氟磷酸盐、4-(苯基硫)苯基-二(4-氟代苯基)铊六氟铊酸盐、4-(苯基硫)苯基-二苯基铊六氟磷酸盐、4-(苯基硫)苯基-二苯基铊六氟铊酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯基硫)苯基双(4-氟代苯基)铊六氟磷酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯基硫)苯基双(4-氟代苯基)铊六氟铊酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯基硫)苯基二苯基铊六氟磷酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯基硫)苯基二苯基铊六氟铊酸盐、4-(2-氯-4-苯甲酰基苯基硫)苯基双(4-羟基苯基)铊六氟磷酸盐、三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊六氟铊酸盐、4-乙酰氧基苯基二甲基铊六氟磷酸盐、4-乙酰氧基苯基二甲基铊六氟铊酸盐、4-甲氧基羰氧基苯基二甲基铊六氟磷酸盐、4-甲氧基羰氧基苯基二甲基铊六氟铊酸盐、4-乙氧基羰氧基苯基二甲基铊六氟磷酸盐、4-乙氧基羰氧基苯基二甲基铊六氟铊酸盐等。

[0064] 另外,作为上述酰胺系固化剂,可以列举出聚酰胺树脂、二丙酮丙烯酰胺络合物、二氰基二酰胺等。作为上述酸酐系固化剂,可以列举出邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、马来酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、戊二酸酐、均苯四酸酐、亚苯基-双(3-丁烷-1,2-二羧酸)酐、四溴邻苯二甲酸酐等。

[0065] 下面,对本发明的固化性组合物中作为任意成分配合的环氧化合物进行说明。

[0066] 本发明的固化性组合物中,如果使用环氧化合物,则使固化性组合物固化而得到的固化物的机械强度能够得到提高。在用于上述目的时,该环氧化合物的含量是,相对于含

硅化合物100质量份优选为1~50质量份。进一步优选的使用量是5~25质量份,更优选为10~20质量份。另外,使用环氧化合物时,上述环氧固化性化合物的含量是,相对于上述含硅化合物100质量份优选为0.01~30质量份。

[0067] 上述环氧化合物是分子中具有1个或2个以上的环氧基的化合物,是单体性、二聚性、低聚性或聚合物性的化合物。另外,这些环氧化合物的环氧基可以作为末端基而存在,也可以作为侧基而存在。作为上述环氧化合物,可以列举出2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷、3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧)环己基-5,1-螺(3,4-环氧)环己基-间二噁烷、双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯、6-(3,4-环氧环己烷羧基)己酸(3,4-环氧环己基)甲基酯等脂环式环氧化合物;双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、双酚S的二缩水甘油醚等双酚型环氧树脂;苯酚酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、羟基苯甲醛苯酚酚醛清漆环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;四羟基苯基甲烷的缩水甘油醚、四羟基二苯甲酮的缩水甘油醚、环氧化聚乙烯苯酚等多官能型的环氧树脂等芳香族环氧树脂;脂肪族多元醇的聚缩水甘油醚;脂肪族多元醇的氧化烯加成物的聚缩水甘油醚;脂肪族多元醇与脂肪族多元羧酸的聚酯多元醇的聚缩水甘油醚;脂肪族多元羧酸的聚缩水甘油醚;脂肪族多元醇与脂肪族多元羧酸的聚酯多元羧酸的聚缩水甘油醚;通过缩水甘油丙烯酸酯或缩水甘油甲基丙烯酸酯的乙烯基聚合而得到的二聚物、低聚物、聚合物;通过缩水甘油丙烯酸酯或缩水甘油甲基丙烯酸酯与其它的乙烯基单体的乙烯基聚合而得到的低聚物、聚合物;环氧化植物油;环氧化植物油的酯交换体;环氧化聚丁二烯等。

[0068] 作为上述环氧化合物,优选分子量为100~1000的环氧化合物,其原因是所得到的固化物的机械强度的提高变得显著,另外,环氧当量优选为100~2000g/mol。

[0069] 下面,对本发明的固化性组合中作为任意成分配合的金属氧化物微粉末进行说明。

[0070] 该金属氧化物微粉末例如可以用于改善固化后的各种物性或作为填充剂使用必要量。当用于上述目的时,该金属氧化物微粉末的含量是,相对于上述含硅化合物100质量份优选为1~1000质量份。进一步优选的使用量是5~500质量份,更优选为10~100质量份。

[0071] 作为上述金属氧化物微粉末,可以列举出例如矿物等无机材料。具体而言,可以列举出胶体二氧化硅、二氧化硅填料、硅胶等二氧化硅类;氧化铝、氧化锌、氧化钛等金属氧化物;云母、蒙脱石、硅石、硅藻土类、绢云母、高岭土、火石、长石粉、蛭石、石绒、滑石、铁滑石、叶蜡石等矿物类等,另外,也可以是通过有机改性处理等将它们进行改质而得到的材料。其中,优选二氧化硅类。

[0072] 从耐热性的观点出发,上述金属氧化物微粒的粒径优选为100 μm 以下,更优选为50 μm 以下。

[0073] 在本发明的含硅固化性组合中还可以进一步配合耐气候性赋予剂作为任意成分。作为耐气候性赋予剂,可以使用光稳定剂、紫外线吸收剂、酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等众所周知一般使用的化合物。例如,作为光稳定剂,可以列举出受阻胺类,作为紫外线吸收剂,可以列举出2-羟基二苯甲酮类、2-(2-羟基苯基)苯并三唑类、2-(2-羟基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类、苯甲酸酯类、氰基丙烯酸酯类,作为酚系抗氧化剂,可以列举出三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、二丁基羟基甲苯(BHT)、2,6-二叔丁基-对甲酚(DBPC)等,作为硫系抗氧化剂,可以列举出二烷基硫代二丙酸

酯类、 β -烷基巯基丙酸酯类,作为磷系抗氧化剂,可以列举出有机亚磷酸酯(有機ホスファイト)类。

[0074] 使用上述耐气候性赋予剂时,从耐热性、电特性、固化性、力学特性、保存稳定性、处理性的观点出发,其含量在本发明的固化性组合中优选为0.0001~50质量%,更优选为0.001~10质量%。

[0075] 在本发明的固化性组合中,在不损害作为本发明目的的性能的范围内还可以配合其它公知的各种树脂、填充剂、添加剂等。作为可以任意配合的各种树脂的例子,可以列举出聚酰亚胺树脂、聚乙二醇或聚丙二醇等聚醚树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、密胺树脂、聚酰胺树脂、聚苯硫醚树脂等,作为可以任意配合的添加剂的例子,可以列举出抗静电剂、光增感剂、酸增殖剂等。

[0076] 为了不损害作为本发明目的的性能,上述任意成分(其中,上述环氧化合物和上述金属氧化物微粉末除外)的配合量是,相对于含硅化合物100质量份优选总计为10质量份以下。

[0077] 本发明的固化性组合在室温(25℃)下具有良好的流动性,并且处理性优良。有关流动性,在不含金属氧化物微粉末的状态下,在室温(25℃)下用E型粘度计测定的粘度优选为50Pa·S以下,更优选为10Pa·S以下。

[0078] 本发明的固化性组合通过选择上述的环氧固化性化合物,则作为固化的种类可以选择热固化、光固化、或利用光和热这两者的固化。热固化时的固化温度优选为60~200℃,更优选为80~150℃。固化时间优选为0.1~10小时,更优选为1~6小时。进行光固化时,作为能够使用的活性能量射线,有紫外线、电子束、X射线、放射线、高频等,从经济方面考虑最优选紫外线。作为紫外线的光源,有紫外线激光、水银灯、高压水银灯、氙灯、钠灯、碱金属灯等。作为这里使用的紫外线光源,优选高压水银灯。照射能量根据涂布的膜厚的不同则最适宜条件也不同,但通常为100~10000mJ/cm²的范围内。另外,在光固化后进行热固化时,通常在60~150℃的范围内加热即可。

[0079] 使本发明的固化性组合在上述的条件下固化而形成的固化物成为具有优良的透明性、耐开裂性、耐热性、耐溶剂性、耐碱性、耐气候性、耐污染性、阻燃性、耐湿性、气体阻挡性、柔软性、伸长性或强度、电绝缘性、低介电常数性等力学特性、光学特性、电特性等的材料。

[0080] 含有本发明的含硅化合物的固化性组合具有优良的稳定性、固化性等,进而其固化物具有优良的耐开裂性、耐热性、耐溶剂性、耐碱性、耐气候性、光学特性、电特性等各种物性。本发明的固化性组合可以应用于电气和电子材料领域的显示材料、光材料、记录材料、半导体等的密封材料、高压绝缘材料、以绝缘、防振、防水、防湿为目的的浇注封装和密封材料、塑料部件的试制阴模、涂布材料、层间绝缘膜、绝缘用密封垫、热收缩橡胶管、O形环、显示设备用密封剂和保护材、光波导、光纤保护材、光学透镜、光学机器用粘接剂、高耐热性粘接剂、高放热性材料、高耐热密封材、太阳电池和燃料电池用构件、电池用固体电解质、绝缘覆盖材、复印机用感光鼓、气体分离膜等。另外,还可以应用于土木和建材领域的混凝土保护材、内衬、土壤注入剂、密封剂、蓄冷热材、玻璃涂层等,进而在医疗用材料领域中,还可以应用于管、密封材、涂布材料、灭菌处理装置用密封材、隐形眼镜、富氧膜等。

[0081] 实施例

[0082] 以下,通过实施例等来进一步说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。另外,只要没有特别说明,实施例中的“份”或“%”是以质量为基准。

[0083] [合成例1]

[0084] 向100份的离子交换水、50份的甲苯和450份的48%氢氧化钠水溶液的混合物中滴加100份二氯二甲基硅烷,在105℃使其聚合5小时。用500份的离子交换水洗涤所得到的反应溶液,然后将该甲苯溶液脱水,加入20份吡啶,向其中进一步加入10份二甲基乙烯基氯硅烷,在70℃下搅拌30分钟。然后,用100份的离子交换水洗涤后,在150℃减压馏去溶剂。接着用100份的乙腈洗涤,然后,在70℃减压馏去溶剂,得到具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1-0)。下述条件下的GPC的分析结果是,非环状聚硅氧烷化合物(a1-0)的分子量是 $M_w=20000$ 。此外,以下的GPC均在该条件下进行。

[0085] (GPC的测定条件)

[0086] 柱子:東ソー株式会社制TSK-GEL MULTIPORE HXL M、7.8mm×300mm

[0087] 展开溶剂:四氢呋喃

[0088] [合成例2]

[0089] 将合成例1中得到的非环状聚硅氧烷化合物(a1-0)100份溶解于200份甲苯中,加入铂催化剂0.003份和作为环状聚硅氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷10份,在105℃使其反应2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤。然后在70℃减压馏去溶剂,得到聚硅氧烷中间体(a3-0)。GPC的分析结果是,聚硅氧烷中间体(a3-0)的分子量是 $M_w=22000$ 。

[0090] [实施例1]含硅化合物(A-0)的制造

[0091] 将合成例2中得到的聚硅氧烷中间体(a3-0)100份溶解于200份甲苯中,加入导入Z的环氧化物即3-乙基-7-氧杂双环[4,1,0]庚烷19份,在105℃搅拌2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到含硅化合物(A-0)。GPC的分析结果是,含硅化合物(A-0)的分子量是 $M_w=30000$,由按照JIS标准K7236的电位滴定法求得环氧当量(每单位环氧基数量的分子量)为3000g/mmol。另外,以下的环氧当量的测定均用该方法。

[0092] [合成例3]

[0093] 混合二氯二甲基硅烷90份和二氯二苯基硅烷9份,将它们滴加到100份的离子交换水、50份的甲苯和450份的48%氢氧化钠水溶液的混合物中,在105℃使其聚合5小时。用500份的离子交换水洗涤所得到的反应溶液,然后将该甲苯溶液脱水,加入20份吡啶,向其中进一步加入10份二甲基乙烯基氯硅烷,在70℃下搅拌30分钟。然后,用100份的离子交换水洗涤后,在150℃减压馏去溶剂。接着用100份的乙腈洗涤,然后,在70℃减压馏去溶剂,得到具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1-1)。非环状聚硅氧烷(a1-1)的分子量是 $M_w=20000$ 。

[0094] [合成例4]

[0095] 将合成例3中得到的非环状聚硅氧烷(a1-1)100份溶解于200份甲苯中,加入铂催化剂0.003份和作为环状聚硅氧烷化合物的1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷10份,在105℃使其反应2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤。然后在70℃减压馏去溶剂,得到聚硅氧烷中间体(a3-1)。GPC的分析结果是,聚硅氧烷中间体(a3-1)的分子量是 $M_w=22000$ 。

[0096] [实施例2]含硅化合物(A-1)的制造

[0097] 将合成例4中得到的聚硅氧烷中间体(a3-1)100份溶解于200份甲苯中,加入导入Z的环氧化合物即3-乙基-7-氧杂双环[4,1,0]庚烷19份,在105℃搅拌2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到含硅化合物(A-1)。GPC的分析结果是,含硅化合物(A-1)的分子量是 $M_w=30000$,环氧当量(每单位环氧基数量的分子量)为3000g/mmol。

[0098] [实施例3]含硅化合物(A-2)的制造

[0099] 将合成例4中得到的聚硅氧烷中间体(a3-1)100份溶解于200份甲苯中,加入导入Z的环氧化合物即烯丙基缩水甘油醚19份,在105℃搅拌2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到含硅化合物(A-2)。GPC的分析结果是,含硅化合物(A-2)的分子量是 $M_w=30000$,环氧当量(每单位环氧基数量的分子量)为3000g/mmol。

[0100] [合成例5]

[0101] 混合二氯二甲基硅烷90份和二氯二苯基硅烷9份,将它们滴加到100份的离子交换水、50份的甲苯和450份的48%氢氧化钠水溶液的混合物中,在105℃使其聚合5小时。用500份的离子交换水洗涤所得到的反应溶液,然后将该甲苯溶液脱水,加入20份吡啶和0.5份苯基三氯硅烷,在室温下搅拌30分钟,然后在70℃下搅拌30分钟。向其中加入15份二甲基乙烯基氯硅烷,在室温下搅拌30分钟,然后在70℃下搅拌30分钟。然后,用100份的离子交换水洗涤后,在150℃减压馏去溶剂。接着用100份的乙腈洗涤,然后,在70℃减压馏去溶剂,得到具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1-2)。GPC的分析结果是,非环状聚硅氧烷化合物(a1-2)的分子量是 $M_w=33000$ 。

[0102] [合成例6]

[0103] 将合成例5中得到的作为前体的非环状聚硅氧烷化合物(a1-2)100份溶解于200份甲苯中,加入铂催化剂0.003份和1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷10份,在105℃使其反应2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤。然后在70℃减压馏去溶剂,得到聚硅氧烷中间体(a3-2)。GPC的分析结果是,聚硅氧烷中间体(a3-2)的分子量是 $M_w=36000$ 。

[0104] [实施例4]含硅化合物(A-3)的制造

[0105] 将合成例6中得到的聚硅氧烷中间体(a3-2)100份溶解于200份甲苯中,加入烯丙基缩水甘油醚19份,在105℃搅拌2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到含硅化合物(A-3)。GPC的分析结果是,含硅化合物(A-3)的分子量是 $M_w=36000$,环氧当量(每单位环氧基数量的分子量)为2000g/mmol。

[0106] [合成例7]

[0107] 混合二氯二甲基硅烷90份和二氯二苯基硅烷9份,将它们滴加到100份的离子交换水、50份的甲苯和450份的48%氢氧化钠水溶液的混合物中,在105℃使其聚合5小时。用500份的离子交换水洗涤所得到的反应溶液,然后将该甲苯溶液脱水,加入20份吡啶和0.5份四氯硅烷,在室温下搅拌30分钟,然后在70℃下搅拌30分钟。向其中加入15份二甲基乙烯基氯硅烷,在室温下搅拌30分钟,然后在70℃下搅拌30分钟。然后,用100份的离子交换水洗涤后,在150℃减压馏去溶剂。接着用100份的乙腈洗涤,然后,在70℃减压馏去溶剂,得到具有不饱和键的非环状聚硅氧烷化合物(a1-3)。GPC的分析结果是,非环状聚硅氧烷(a1-3)的分子量是 $M_w=40000$ 。

[0108] [合成例8]

[0109] 将合成例7中得到的作为前体的非环状聚硅氧烷化合物(a1-3)100份溶解于200份甲苯中,加入铂催化剂0.003份和1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷10份,在105℃使其反应2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到聚硅氧烷中间体(a3-3)。GPC的分析结果是,聚硅氧烷中间体(a3-3)的分子量是 $M_w=44000$ 。

[0110] [实施例5]含硅化合物(A-4)的制造

[0111] 将合成例8中得到的聚硅氧烷中间体(a3-3)100份溶解于200份甲苯中,加入烯丙基缩水甘油醚19份,在105℃搅拌2小时。在70℃减压馏去溶剂后,用100份乙腈洗涤,然后在70℃减压馏去溶剂,得到含硅化合物(A-4)。GPC的分析结果是,含硅化合物(A-4)的分子量是 $M_w=44000$,环氧当量(每单位环氧基数量的分子量)为1000g/mmol。

[0112] [实施例6]固化性组合物No.1的制造

[0113] 将上述实施例1中得到的含硅化合物(A-0)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合物No.1。

[0114] [实施例7]固化性组合物No.2的制造

[0115] 将上述实施例1中得到的含硅化合物(A-0)90份和JEFFAMIN D-2000(ハンツマン公司制、二胺系固化剂)10份进行混合,得到固化性组合物No.2。

[0116] [实施例8]固化性组合物No.3的制造

[0117] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合物No.3。

[0118] [实施例9]固化性组合物No.4的制造

[0119] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)99.9份和4-异丙氧基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合物No.4。

[0120] [实施例10]固化性组合物No.5的制造

[0121] 将上述实施例4中得到的含硅化合物(A-3)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合物No.5。

[0122] [实施例11]固化性组合物No.6的制造

[0123] 将上述实施例3中得到的含硅化合物(A-4)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合物No.6。

[0124] [实施例12]固化性组合物No.7的制造

[0125] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)99.9份、4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份和二氧化硅填料(FB-7SDC、电气化学工业制造)5份进行混合,得到固化性组合物No.5。

[0126] [实施例13]固化性组合物No.8的制造

[0127] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)84份、4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟锑酸盐0.1份和2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷15份进行混合,得到固化性组合物No.8。

[0128] [实施例14]固化性组合物No.9的制造

[0129] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)90份和JEFFAMIN D-2000(ハンツマン公司制、二胺系固化剂)10份进行混合,得到固化性组合物No.9。

[0130] [实施例15]固化性组合No.10的制造

[0131] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)85份、JEFFAMIN D-2000(ハンツマン公司制、二胺系固化剂)10份和二氧化硅填料(FB-7SDC、电气化学工业制造)5份进行混合,得到固化性组合No.10。

[0132] [实施例16]固化性组合No.11的制造

[0133] 将上述实施例2中得到的含硅化合物(A-1)90份和アデカハードナーEH-220(艾迪科株式会社制造、混合系环氧固化剂)10份进行混合,得到固化性组合No.11。

[0134] [比较例1]固化性组合比较用1的制造

[0135] 将KF-102(信越化学制、3,4-环氧环己烷基以侧基型结合的聚甲基硅氧烷、环氧当量为3600g/mmol)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟铋酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合比较用1。

[0136] [比较例2]固化性组合比较用2的制造

[0137] 将X-22-169B(信越化学制、末端3,4-环氧环己烷的聚二甲基硅氧烷、环氧当量为1700g/mmol)99.9份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟铋酸盐0.1份进行混合,得到固化性组合比较用2。

[0138] [比较例3]固化性组合比较用3的制造

[0139] 将KF-101(信越化学制、缩水甘油基以侧基型结合的聚二甲基硅氧烷、环氧当量为350g/mmol)90份和アデカハードナーEH-220(艾迪科株式会社制造、混合系环氧固化剂)10份进行混合,得到固化性组合比较用3。

[0140] [比较例4]固化性组合比较用4的制造

[0141] 将1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四(3,4-环氧环己基乙基)环四硅氧烷99.0份和4,4'-双[二(4-庚氧基苯基)硫基苯基]硫醚双六氟铋酸盐1份进行混合,得到固化性组合比较用4。

[0142] [实施例17~27、比较例5~8]

[0143] 将上述实施例6~16中得到的固化性组合No.1~11和比较例1~4中得到的固化性组合比较用1~4分别在铝板上制成膜厚约为1mm的膜,在表1、2的条件下使其固化,得到固化物1~11和固化物比较1~4。另外,表1中固化条件表示,使用高压水银灯在表1的“固化条件”栏的上行记载的条件下使其光固化后,在下行记载的条件下进行加热处理。

[0144] 对这些固化物如下地进行固化状态的评价、耐热性试验以及180度弯曲试验。

[0145] 有关固化状态,根据规定固化时间后的固化膜有无粘着感来判断,将有流动性的状态设定为×,将即使无流动性也有粘着感的根据其程度设定为△~○,将无粘着感的设定为◎。

[0146] 在耐热性试验中,测定空气气氛下的基于TG/DTA的5质量%减量温度。

[0147] 在180度弯曲试验中,观察将铝板上制成的膜厚约为1mm的固化膜弯曲180度时的膜的状态。将弯曲180度时膜上无裂纹或剥离的样品设定为○,将弯曲180度时产生裂纹、但弯曲90度时不产生裂纹或剥离的样品设定为△,将弯曲90度时产生裂纹的样品设定为×。

[0148] 结果示于表1、2中。此外,表1中对于使用了有机铋盐系固化剂作为环氧固化性化合物的固化性组合的固化物进行了记载,表2中对于使用胺系固化剂或混合系固化剂作为环氧固化性化合物的固化性组合的固化物进行了记载。

[0149]

表 1

	固化物	固化性 组合物	含硅化合物	环氧固化性 化合物	备注	固化条件	固化状态	5 质量% 减量温度(°C)	180 度弯曲 试验
实施例 17	1	No.1 (实施例 6)	(A-0)	硫盐 ^(*)4)	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	400	○
实施例 18	2	No.3 (实施例 8)	(A-1)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	420	○
实施例 19	3	No.4 (实施例 9)	(A-1)	碘镧盐 ^(*)5)	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	420	○
实施例 20	4	No.5 (实施例 10)	(A-3)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	430	○
实施例 21	5	No.6 (实施例 11)	(A-4)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	420	○
实施例 22	6	No.7 (实施例 12)	(A-1)	硫盐	使用金属氧化 物微粉末 ^(*)6)	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	430	○
实施例 23	7	No.8 (实施例 13)	(A-1)	硫盐	使用环氧化合 物 ^(*)7)	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	380	○
比较例 5	比较 1	比较用 1 (比较例 1)	比较化合物 1 ^(*)1)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	△	390	○
比较例 6	比较 2	比较用 2 (比较例 2)	比较化合物 2 ^(*)2)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	×	—	—
比较例 7	比较 3	比较用 4 (比较例 4)	比较化合物 3 ^(*)3)	硫盐	—	365nm、1000mJ 150°C、30 分	◎	372	×

*1) KF-102 (信越化学制、3, 4-环氧环己烷基以侧基型结合的聚甲基硅氧烷)

*2) X-22-169B (信越化学制、末端 3, 4-环氧环己烷的聚二甲基硅氧烷)

*3) 1, 3, 5, 7-四甲基-1, 3, 5, 7-四 (3, 4-环氧环己基) 环四硅氧烷

*4) 4, 4'-双[二 (4-庚氧基苯基) 硫基苯基]硫酸双六氟锑酸盐 (实施例 17 以外所使用的硫盐也相同)

*5) 4-异丙氧基-4'-甲基二苯基碘镧四 (五氟苯基) 硼酸盐

*6) FB-7SDC (电气化学工业制造、二氧化硅填料) (表 2 中的金属氧化物微粉末(D)也相同)

*7) 2, 2-双 (3, 4-环氧环己基) 丙烷

[0150]

表 2

固化物	固化性组合物	含硅化合物	环氧固化性化合物	备注	固化条件	固化状态	5 质量% 减量温度(℃)	180 度 弯曲试验
实施例 24	8 No.2 (实施例 7)	(A-0)	胺系固化剂 ^(*)8)	—	150℃、3 小时	◎	350	○
实施例 25	9 No.9 (实施例 14)	(A-1)	胺系固化剂	—	150℃、3 小时	◎	360	○
实施例 26	10 No.10 (实施例 15)	(A-1)	胺系固化剂	使用金属氧化物微粉末	150℃、3 小时	◎	370	○
实施例 27	11 No.11 (实施例 16)	(A-1)	混合系固化剂 ^(*)9)	—	150℃、3 小时	◎	380	○
比较例 8	比较 4 比较用 3 (比较例 3)	比较化合物 1	混合系固化剂	—	150℃、3 小时	◎	340	×

*8) JEFFAMIN D-2000 (ハンツマン公司制、二胺系固化剂、聚(氧化丙烯)二胺)、实施例 25、26 中使用的胺系固化剂也相同

*9) アデカハーダナーEH-220 (艾迪科株式会社制造、混合系环氧固化剂)、比较例 8 中使用的混合系固化剂也相同

[0151] 从表1可确认,作为本发明的固化性组合物的固化性组合物No.1、No.3~8与固化性组合物比较用1、2相比,显示出良好的固化状态。另外可以确认,使本发明的固化性组合

物即固化性组合No. 1、No. 3~8固化而得到的本发明的固化物即固化物1~7的耐热性比固化物比较3更良好,柔软性也比固化物比较3更良好。由此可知,通过导入作为本发明的含硅化合物的特征的环硅氧烷环环氧基,可以提高固化性组合物的固化性、以及固化物的耐热性和柔软性。

[0152] 另外,通过固化物1与固化物2的比较可确认,通过向含硅化合物的R^e、R^f导入芳香族基团,可以进一步提高所得到的固化物的耐热性。此外,通过固化物2与固化物6的比较可确认,通过使用金属氧化物微粉末,也能够赋予更高的耐热性。

[0153] 从表2可确认,仅通过热固化使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物8~11与固化物比较4相比,耐热性和柔软性良好。由此可知,通过导入作为本发明的含硅化合物的特征的环硅氧烷环环氧基,可以提高固化物的耐热性和柔软性。

[0154] 另外,通过固化物8与固化物9的比较可确认,通过向含硅化合物的R^e、R^f导入芳香族基团,可以进一步提高所得到的固化物的耐热性。此外,通过固化物9与固化物10的比较可确认,通过使用金属氧化物微粉末,也能够赋予更高的耐热性。

[0155] 根据本发明,可以提供新型的含硅化合物,该含硅化合物与环氧固化性化合物一起使用时,成为固化性优良的固化性组合物,可以形成耐热性和柔软性优良的固化物。