

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-509668

(P2014-509668A)

(43) 公表日 平成26年4月21日(2014.4.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/05 (2006.01)	C O 8 L 83/05	4 J 0 0 2
C O 8 K 5/5425 (2006.01)	C O 8 K 5/5425	
C O 8 K 5/5435 (2006.01)	C O 8 K 5/5435	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

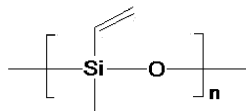
(21) 出願番号	特願2014-501389 (P2014-501389)	(71) 出願人	513109142
(86) (22) 出願日	平成23年3月28日 (2011. 3. 28)		ヘンケル・チャイナ・カンパニー・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成25年11月27日 (2013. 11. 27)		HENKEL CHINA CO. LTD.
(86) 国際出願番号	PCT/CN2011/072199		中華人民共和国201203シャanghai、
(87) 国際公開番号	W02012/129766		ブドン・ニュー・エリア、ジャンヘン・ロード・ナンバー928
(87) 国際公開日	平成24年10月4日 (2012. 10. 4)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100084146
			弁理士 山崎 宏
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

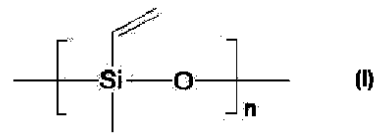
(54) 【発明の名称】 LED封入用硬化性シリコーン樹脂

(57) 【要約】

本発明は、(A)下記式(I)：



(I)

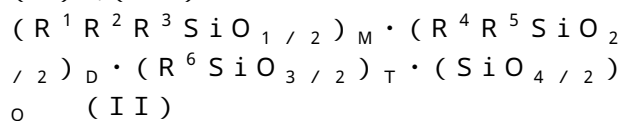


(II)

〔式中、nは3または4である〕

で示される少なくとも1つのオルガノシクロシロキサン；

(B)式(II)：



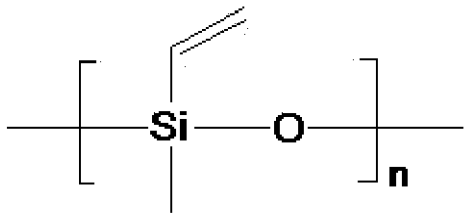
〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、有機基および水素原子から選択される同一または異なる基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ の少なくとも1つはケイ素原子に直接結合した水素原子であり、ケイ素原子に直接結合した平均して少なくとも2つの水素原子が1つのヒドロシリコーン樹脂分子に含まれてお

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記式 (I) :

【化 1】



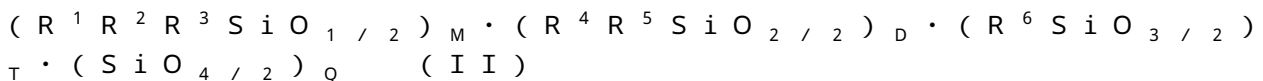
(I)

10

〔式中、n は 3 または 4 である〕

で示される少なくとも 1 つのオルガノシクロシロキサン；

(B) 式 (II) :



〔式中、 $R^1 \sim R^5$ は、有機基および水素原子から選択される同一または異なる基であり、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 1 つはケイ素原子に直接結合した水素原子であり、ケイ素原子に直接結合した平均して少なくとも 2 つの水素原子が 1 つのヒドロシリコン樹脂分子に含まれており、 R^6 は、 $R^1 \sim R^5$ と同一若しくは異なる有機基であり、有機基 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、それぞれ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝アルキル基またはアルケニル基、あるいはそのようなアルキル基若しくはアルケニル基のハロゲン化物、またはそれぞれ 5 ~ 25 個の炭素原子を有するシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、あるいはそのようなシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基のハロゲン化物であり；

20

M、T および Q は、それぞれ、0 から 1 未満の範囲の数であり、 $0 < D < 1$ 、 $M + D + T + Q = 1$ 、および $T + Q > 0$ である〕で示される少なくとも 1 つのヒドロシリコン樹脂；および

(C) 少なくとも 1 つの触媒量の硬化触媒を含むシロキサン樹脂組成物。

30

【請求項 2】

Si - H / Si - ビニルのモル比が 0.5 ~ 2.5、好ましくは 1.0 ~ 2.0 である、請求項 1 に記載のシロキサン樹脂組成物。

【請求項 3】

ヒドロシリコン樹脂の重量平均分子量が 10,000 ~ 300,000 g/mol、好ましくは 10,000 ~ 100,000 g/mol である、請求項 1 に記載のシロキサン樹脂組成物。

【請求項 4】

ヒドロシリコン樹脂の水素含量が 0.1 ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.2 ~ 0.6 重量% である、請求項 1 に記載のシロキサン樹脂組成物。

40

【請求項 5】

シリコン - ビニル成分および Si - H 成分のヒドロシリル化において用いられる触媒が、塩化白金酸、アリルシロキサン - 白金複合触媒、担持白金触媒、メチルビニルシロキサン - 白金複合触媒、ジカルボニルジクロロプラチナと 2, 4, 6 - トリエチル - 2, 4, 6 - トリメチルシクロトリシロキサンの反応生成物から選択される 1 種以上の触媒である、請求項 1 に記載のシロキサン樹脂組成物。

【請求項 6】

白金含量がシロキサン樹脂組成物の総重量に基づいて 1 ~ 500 ppm、より好ましくは 2 ~ 100 ppm である、請求項 1 に記載のシロキサン樹脂組成物。

50

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシロキサン樹脂組成物を加熱することにより得られる硬化シリコーン樹脂。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシロキサン樹脂組成物の半導体封入材料および / または電子素子パッケージング材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、簡易かつ容易に製造でき、電子素子において用いられる硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、光学装置（例えば導光装置など）の製造、半導体素子の保護コーティング、LED封入等において使用することができる。ヒドロシリル化反応により硬化したオルガノポリシロキサン組成物は、エポキシ系の組成物と比較して良好な熱安定性を有する。その高い透明性および高い硬度および硬化した際の種々の基材に対する接着性により、硬化性オルガノポリシロキサン組成物における徹底的な調査が行われている。

【0003】

20

CN100491470Cには、(1)式： $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I)で示されるポリオルガノシロキサン100重量部；(2)式： $R^1_d H^2_e R^3_f SiO_{(4-d-e-f)/2}$ (II)で示されるポリオルガノシロキサン50~200重量部；または(3)成分(1)および(2)に代えて使用し得る、式： $R^1_g R^2_h R^3_i H^k SiO_{(4-g-h-i-k)/2}$ (III)で示されるポリオルガノシロキサン200重量部；(4)式： $R^1_l R^2_m R^3_n SiO_{(4-l-m-n)/2}$ (IV)で示されるアルケニルを多く含むポリオルガノシロキサン1~100重量部；および(5)成分(4)に加えてまたは成分(4)の代わりに使用し得る、式： $R^1_o H^p R^3_q SiO_{(4-o-p-q)/2}$ (V)で示される水素を多く含むポリオルガノシロキサン1~100重量部；および(6)十分な量の触媒を含む付加架橋シロキサン樹脂の組成物が開示されている。

30

【0004】

EP1424363A1には、(A)1分子中に少なくとも2つのケイ素原子に直接結合したビニル基を含むシリコーン樹脂；(B)1分子中に少なくとも2つのケイ素原子に直接結合した水素原子を含むオルガノヒドロシランまたはヒドロポリシランの(C)ヒドロシリル化用触媒による硬化により得られる、熱安定性および耐色性を有する透明生成物が開示されている。この組成物は下記の必須成分を含む：ケイ素-ビニル基を含む成分、Si-Hを含む架橋剤、および触媒。この組成物は、保護、封入、結合、波長修正または波長調整およびレンズ形成のためにLED装置において用いられる。

【0005】

40

US20070249790A1には、シリコーン樹脂組成物を熱硬化させることにより製造される無色透明のポリシロキサンレンズが開示されている。シリコーン樹脂組成物は、(A) $R^1 SiO_{1.5}$ 単位、 $R^2_2 SiO$ 単位および $R^3_a R^4_b SiO_{(4-a-b)/2}$ 単位〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基またはフェニル基であり、 R^4 はビニル基またはアリル基であり、aは0、1または2であり、bは1または2であり、a+bは2または3であり、 $R^2_2 SiO$ 単位の数は5~300である〕を含む樹脂構造を有するオルガノポリシロキサン、(B) $R^1 SiO_{1.5}$ 単位、 $R^2_2 SiO$ 単位および $R^3_c H^d SiO_{(4-c-d)/2}$ 単位〔式中、cは0、1または2であり、dは1または2であり、c+dは2または3であり、 $R^2_2 SiO$ 単位の数は5~300である〕を含む樹脂構造を有するオル

50

ガノヒドロポリシロキサン、および (C) 白金系触媒を含む。良好な柔軟性、透明性および表面低粘着性の可塑性を有するポリシロキサンレンズは提供されている。

【0006】

CN100363428Cには、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンを含み、ポリオルガノシロキサンの混合物の平均組成が、 $(R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2})_M \cdot (R^4 R^5 SiO_{2/2})_D \cdot (R^6 SiO_{3/2})_T \cdot (SiO_{4/2})_Q$ 〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、有機基、ヒドロキシル基および水素原子からなる群から選択される同一または異なる基であって、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは、多重結合および/または水素原子であり、M、D、TおよびQは、それぞれ0～1未満の範囲の数を表し、 $M + D + T + Q = 1$ 、 $Q + T > 0$ である〕で示されるポリオルガノシロキサン組成物(A)および(B)；(C)付加反応に対して効果的な量の触媒を含むLED封入組成物が開示されている。この文献には、いくつかのケイ素-ビニル成分およびいくつかのSi-H成分の混合物を含む組成物が開示されている。

10

【0007】

上記文献から、高度および透明性を要求する場合には種々の成分の複雑な組み合わせを使用する傾向にあることを理解することができる。しかしながら、組成物の複雑さ、特に硬化性オルガノポリシロキサン組成物におけるケイ素-ビニル成分の複雑さは、非常に高い費用および最終生成物において変動する粘度をもたらす複雑な製造工程を生じる。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】中国特許第100491470号明細書

【特許文献2】欧州特許出願第1424363号明細書

【特許文献3】米国特許出願第20070249790号明細書

【特許文献4】中国特許第100363428号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、ヒドロシリル化により硬化することができ、硬化後に高い透明性、高い硬度、光安定性および熱安定性を示す組成物を提供することである。さらに、この組成物は容易に製造できなければならない、組成物の粘度は容易に調整できなければならない。この課題は、下記に記載するような組成物により達成される。

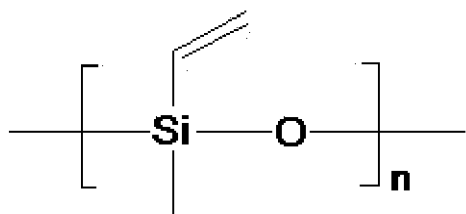
30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、(A)下記式(I)：

【化1】



(I)

40

〔式中、nは3または4である〕

で示される少なくとも1つのオルガノシクロシロキサン；

(B)式(II)：

$(R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2})_M \cdot (R^4 R^5 SiO_{2/2})_D \cdot (R^6 SiO_{3/2})_T \cdot (SiO_{4/2})_Q$ (II)

〔式中、 $R^1 \sim R^5$ は、有機基および水素原子から選択される同一または異なる基であり

50

、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 1 つはケイ素原子に直接結合した水素原子であり、ケイ素原子に直接結合した平均して少なくとも 2 つの水素原子が 1 つのヒドロシロコン樹脂分子に含まれており、 R^6 は、 $R^1 \sim R^5$ と同一若しくは異なる有機基であり、有機基 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、それぞれ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝アルキル基またはアルケニル基、あるいはそのようなアルキル基若しくはアルケニル基のハロゲン化物、またはそれぞれ 5 ~ 25 個の炭素原子を有するシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、あるいはそのようなシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基のハロゲン化物であり；

M、T および Q は、それぞれ、0 から 1 未満の範囲の数であり、 $0 < D < 1$ 、 $M + D + T + Q = 1$ 、および $T + Q > 0$ である〕で示される少なくとも 1 つのヒドロシロコン樹脂；および

(C) 少なくとも 1 つの触媒量の硬化触媒を含むシロキサン樹脂組成物に関する。

【0011】

さらに、本発明は、本発明のシロキサン樹脂組成物を加熱することにより得られる硬化シリコン樹脂に関する。

【0012】

本発明によれば、小分子のシリコン - ビニル成分と Si - H 成分を用いるヒドロシリル化により巨大分子のシリコン樹脂が得られる。前記シリコン樹脂の製造方法は簡単であり、十分に再現可能である。

【0013】

本発明は、半導体封入材料および / または電子素子パッケージング材料としての本発明のシロキサン樹脂組成物の使用にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明によれば、シリコン樹脂は、メチルビニルシクロシロキサンをヒドロシリコン樹脂と均一に混合し、その後、触媒の存在下でこの混合物にヒドロシリル化反応を施すことにより得られる。本発明で使用するオルガノシクロシロキサンは、例えば Gelest company から商業的に入手可能である。

【0015】

本発明で使用するヒドロシリコン樹脂は、1 分子中に、ケイ素原子に直接結合する平均して少なくとも 2 つの水素原子を含む。式 (II) の R^6 は、 $R^1 \sim R^5$ と同一または異なる有機基である。有機基 $R^1 \sim R^6$ は独立して、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖 / 分枝のアルキル基若しくはアルケニル基またはそれらのハロゲン化物、あるいは 5 ~ 25 個の炭素原子を有するシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基またはそれらのハロゲン化物である。好ましくは、有機基 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基である。本発明のヒドロシリコン樹脂の分子量は、好ましくは 10,000 ~ 300,000 であり、より好ましくは 10,000 ~ 100,000 g/mol である (GPC、標準：ポリスチレン)。その粘度は、好ましくは 25 で 0.1 ~ 40 Pa·s であり、好ましくは 25 で 0.5 ~ 12 Pa·s である (ブルックフィールド DV - + デジタル粘度計 / LV、(スピンドル S64、回転速度 50 rpm))。

【0016】

本発明において使用するヒドロシリコン樹脂のケイ素原子に直接結合する水素原子の含量は、ヒドロシリコン樹脂の総重量に基づいて、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量% であり、より好ましくは 0.2 ~ 0.6 重量% である。

【0017】

本発明によれば、触媒は、好ましくはシリコン - ビニル成分と Si - H 成分のヒドロシリル化において一般的に用いられる触媒である。

【0018】

前記触媒は、好ましくは塩化白金酸、アリルシロキサン - 白金複合触媒、担持白金触媒、メチルビニルシロキサン - 白金複合触媒、ジカルボニルジクロロプラチナと2, 4, 6 - トリエチル - 2, 4, 6 - トリメチルシクロトリシロキサンの反応生成物からなる群から選択される反応生成物である。

【0019】

触媒の量は、好ましくは、シロキサン樹脂組成物の総重量に基づいて、白金含量が1 ~ 500 ppm、より好ましくは2 ~ 100 ppmとなるような量である。用語「白金含量」は、本発明のシロキサン樹脂組成物において複合体として存在している場合であっても白金自身の含量を意味する。

10

【0020】

本発明のシロキサン樹脂組成物において、ヒドロシリコーン樹脂のSi - H基とシリコーン - ビニル成分のビニル基とのモル比は、本発明によれば好ましくは0.5 ~ 2.5であり、より好ましくは1.0 ~ 2.0である。

【0021】

さらに、本発明は、ビニルシロキサン、ヒドロオルガノシリコーン樹脂および触媒を当該分野で一般的に用いられる混合装置を使用して混合する本発明のシロキサン樹脂組成物の製造方法を提供する。

【0022】

組成物を硬化させるための本発明のシロキサン樹脂組成物の加熱は、好ましくは80 ~ 180 で1時間以上行う。

20

【0023】

本発明において使用する試薬および出発物質は、有利には商業的に入手してもよい。

【0024】

本発明の利点は、1) シリコーン - ビニル成分が、簡易かつ容易に入手可能な有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の混合物である点、2) 組成物の処方が非常にシンプルである点、3) 最終組成物の粘度が安定であり、再現可能である点、および4) 硬化後、組成物が高い透明性、高い硬度、非常に良好な光安定性および熱安定性を有する点にある。

【実施例】

30

【0025】

実施例に本発明を限定することなく、本発明を実施例によりさらに説明する。下記実施例において、粘度は、25 の温度でブルックフィールド DV - + デジタル粘度計 / LV (スピンドル S64、回転速度 50 rpm) により測定し、重量平均分子量は、GPCにより測定し、ポリスチレンとして計算した。

【0026】

実施例で使用したメチルビニルシクロシロキサンは下記のとおりである：

トリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、SIT8737.0、Gel est Company 製、258.50の分子量、80 / 20 mmの沸点、1.4215のRI (25)を有する；

40

テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、SIT7900.0、Gel est Company 製、344.66の分子量、110 / 10 mm (- 43 mp) の沸点、1.4342のRI (20)を有する。

【0027】

実施例で使用したシラノール基を有するオルガノシリコーン樹脂は下記のとおりである：

KR 220L、Shinetsu Company 製のオルガノシリコーン樹脂；

MK、Wacker Company 製のオルガノシリコーン樹脂；

SQO - 299、Gel est Company 製のオルガノシリコーン樹脂。

【0028】

50

実施例で使用したヒドロシリコーン油は下記のとおりである：

Dow Corning製の7672、0.9%の水素含量、17,000の重量平均分子量、25で70mPa・Sの動的粘度を有する；

Dow Corning製の7048、1.58～1.60%の水素含量、4,000～5,000の重量平均分子量、25で30mPa・Sの動的粘度を有する；

Dow Corning製の1-3502、0.36%の水素含量、1,028の重量平均分子量、25で7.2mPa・Sの動的粘度を有する；

Dow Corning製の6-3570、0.78～0.82%の水素含量、747の重量平均分子量、25で5mPa・Sの動的粘度を有する。

【0029】

10

<合成例 HSR-1>

10.0gのMK、5.0gの6-3570、5.0gの1-3502および80.0gの酢酸エチルを三つ首フラスコ内に投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は0.5Pa・s/25であり、その水素含量は2.5mmol/gであった。得られた樹脂は15,462の重量平均分子量を有していた。

【0030】

<合成例 HSR-2>

10.0gのMK、10.0gの1-3502および80.0gの酢酸エチルを三つ首フラスコ内に投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は2.82Pa・s/25であり、その水素含量は1.6mmol/gであった。得られた樹脂は32,939の重量平均分子量を有していた。

20

【0031】

<合成例 HSR-3>

10.0gのMK、5gの7048、5.0gの1-3502および80.0gの酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は5.90Pa・s/25であり、その水素含量は4.4mmol/gであった。得られた樹脂は120,607の重量平均分子量を有していた。

30

【0032】

<合成例 HSR-4>

10.0gのMK、5gの7048、5.0gの7672および80.0gの酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は3.30Pa・s/25であり、その水素含量は5.66mmol/gであった。得られた樹脂は52,655の重量平均分子量を有していた。

40

【0033】

<合成例 HSR-5>

10.0gのKR220L、5gの7048、5.0gの7672および180.0gの酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は0.1Pa・s/25であり、その水素含量は6.0mmol/gであった。得られた樹脂は12,000の重量平均分子量を有していた。

【0034】

50

< 合成例 H S R - 6 >

10.0 g の K R 2 2 0 L、5 g の 7 0 4 8、5.0 g の 1 - 3 5 0 2 および 30.0 g の 酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。気体アンモニアを混合物に5分間吹き付けた後、混合物を60 で4時間加熱した。酢酸エチルを回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は2.34 Pa・s / 25 であり、その水素含量は3.782 mmol / g であった。得られた樹脂は96, 611 の重量平均分子量を有していた。

【0035】

< 合成例 H S R - 7 >

10.0 g の M K、5 g の 7 0 4 8、5.0 g の 7 6 7 2 および 80.0 g の 酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。0.3 g のアンモニア水を混合物に加えた後、混合物を60 で4時間加熱した。酢酸エチルおよび過剰のアンモニア水を回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は1.45 Pa・s / 25 であり、その水素含量は6.33 mmol / g であった。得られた樹脂は15, 301 の重量平均分子量を有していた。

10

【0036】

< 合成例 H S R - 8 >

10.0 g の M K、10.0 g の 7 6 7 2 および 80.0 g の 酢酸エチルを三つ首フラスコに投入した。0.075 g のアンモニア水を混合物に加えた後、混合物を60 で4時間加熱した。酢酸エチルおよび過剰のアンモニア水を回転蒸発により除去し、ヒドロシリコーン樹脂を得た。得られたヒドロシリコーン樹脂の粘度は0.29 Pa・s / 25 °C であり、その水素含量は8.34 mmol / g であった。得られた樹脂は14, 276 の重量平均分子量を有していた。

20

【0037】

< 実施例 1 >

1.32 g のトリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、合成例 H S R - 1 で調製され、2.5 mmol / g の水素含量および1.5の Si - H / Si - ビニル比を有する9.0 g のヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 g の3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、および触媒として白金含量が80 ppm (重量による) に制御された白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150 、5時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショア A 80 であり、400 nm での透明性は86%であった。

30

【0038】

< 実施例 2 >

1.26 g のトリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、合成例 H S R - 2 で調製され、1.6 mmol / g の水素含量および1.0の Si - H / Si - ビニル比を有する9.0 g のヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 g の3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、および触媒として白金含量が60 ppm (重量による) に制御された白金 - ジエチルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150 、16時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショア A 87 であり、400 nm での透明性は78%であった。

40

【0039】

< 実施例 3 >

4.64 g のテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、合成例 H S R - 3 で調製され、4.4 mmol / g の水素含量および0.5の Si - H / Si - ビニル比を有する6.0 g のヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 g の3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、および触媒として白金含量が30 ppm (重量による) に制御された白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150 、3時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショア A 83 であり、400 nm での透明性は92.0%であった。

50

【0040】

<実施例4>

2.4 gのトリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、合成例HSR-4で調製され、5.5 mmol/gの水素含量およびの2.0のSi-H/Si-ビニル比を有する10.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および触媒として白金含量が15 ppm(重量による)に制御された白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150℃、1.5時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショアA94であり、400 nmでの透明性は95.6%であった。

10

【0041】

<実施例5>

2.1 gのトリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、合成例HSR-5で調製され、6.0 mmol/gの水素含量およびの2.5のSi-H/Si-ビニル比を有する10.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および触媒として白金含量が2 ppm(重量による)に制御された白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150℃、1.8時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショアA93であり、400 nmでの透明性は94.9%であった。

【0042】

<実施例6>

2.1 gのテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、合成例HSR-6で調製され、3.8 mmol/gの水素含量および1.5のSi-H/Si-ビニル比を有する10.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および触媒として白金含量が100 ppm(重量による)に制御された白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150℃、2時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショアA93であり、400 nmでの透明性は94.2%であった。

20

【0043】

<実施例7>

4.4 gのテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、合成例HSR-7で調製され、6.3 mmol/gの水素含量および1.0のSi-H/Si-ビニル比を有する8.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および触媒として白金含量が45 ppm(重量による)に制御された白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を180℃、1時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショアA94であり、400 nmでの透明性は94.8%であった。

30

【0044】

<実施例8>

3.88 gのテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、合成例HSR-8で調製され、8.3 mmol/gの水素含量および1.5のSi-H/Si-ビニル比を有する8.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および触媒として白金含量が30 ppm(重量による)に制御された白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を150℃、1.5時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショアA90であり、400 nmでの透明性は94.5%であった。

40

【0045】

<実施例9>

3.24 gのテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、合成例HSR-5で調製され、6.0 mmol/gの水素含量およびの1.3のSi-H/Si-ビニル比を有する8.0 gのヒドロシリコーン樹脂、反応阻害剤として0.01 gの3,5-ジメチ

50

ル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、および触媒として白金含量が 30 ppm (重量による) に制御された白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体を、十分に攪拌、混合し、脱泡した。混合物を 80℃、15 時間で硬化させた。硬化後に得られたシリコーン樹脂の硬度はショア A 75 であり、400 nm での透明性は 93.2% であった。

【 国际調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08L 83/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CPRS, CNKI: cyclic siloxane, cyclo siloxane, ?????methyl????vinylcyclo????siloxane?, vinyl, ethenyl, catalyst, platinum, +silicone?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1798810A (WACKER CHEM GMBH) 05 July 2006 (05.07.2006) The whole document	1-8
A	CN1171415A (DOW CORNING CORP) 28 January 1998 (28.01.1998) The whole document	1-8
A	US2007249790A1 (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 25 October 2007 (25.10.2007) The whole document	1-8
A	US2004116640A1 (SHINETSU CHEM CO LTD) 17 June 2004 (17.06.2004) The whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 December 2011 (20.12.2011)Date of mailing of the international search report
12 Jan. 2012 (12.01.2012)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
LIANG, Shuang
Telephone No. (86-10)62084228

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/072199

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1798810A	05.07.2006	EP1651724A2	03.05.2006
		IN200503238P4	27.07.2007
		KR20060016107A	21.02.2006
		JP2004359756A	24.12.2004
		CN100363428C	23.01.2008
		WO2004107458A2	09.12.2004
		KR100704883BB1	09.04.2007
		US2006081864A1	20.04.2006
CN1171415A	28.01.1998	US5629399A	13.05.1997
		KR459526B	13.04.2005
		KR97065645A	13.10.1997
		EP0794217A1	10.09.1997
		JP9324122A	16.12.1997
US2007249790A1	25.10.2007	JP2007316612A	06.12.2007
		CN101295032A	29.10.2008
		TW200745612A	16.12.2007
		KR20070104838A	29.10.2007
		US7737194B2	15.06.2010
		CN101295032B	15.12.2010
		KR100902852B1	16.06.2009
		JP2004186168A	02.07.2004
US2004116640A1	17.06.2004	EP1424363A1	02.06.2004
		KR20040047716A	05.06.2004
		US7595113B2	29.09.2009
		KR998802B1	06.12.2010
		US2005212008A1	29.09.2005
		EP1424363B1	14.02.2007
		DE60311733T2	31.10.2007
		DE60311733D1	29.03.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/072199

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 83/07 (2006.01) i

C08L 83/05 (2006.01) i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 タン・ウェンジュエン

ドイツ 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ、ヒューゲルシュトラッセ 3 2 番、アパートメント・ナンバー 3 0 6

(72)発明者 リ・ジーミン

中華人民共和国 2 0 1 2 0 9 シャンハイ、ブドン・ニュー・エリア、ミンヤオ・ロード・ナンバー 9 7、ルーム 9 - 4 0 2

(72)発明者 シン・ウェンタオ

中華人民共和国 2 0 1 1 0 0 シャンハイ、ミンハン・ディストリクト、シェンリン・ロード・ナンバー 2 8 5、ルーム 3 6 - 2 0 1

(72)発明者 ジャン・リウェイ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 3 シャンハイ、ブドン・ニュー・エリア、ウエスト・チュアンシン・ロード・ナンバー 3 0 0、ルーム 2 2 - 1 2 0 1

(72)発明者 ジャン・ヨン

中華人民共和国 2 0 0 1 2 5 シャンハイ、ブドン・ニュー・エリア、ベイアイ・ロード・ナンバー 1 0 7 7、ルーム 7 2 - 1 1 0 1

F ターム(参考) 4J002 CP041 EX016 EX056 GJ02 GQ05

【要約の続き】

り、 R^6 は、 $R^1 \sim R^5$ と同一若しくは異なる有機基であり、有機基 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、1～20個の炭素原子を有する直鎖/分枝アルキル基若しくはアルケニル基またはそれらのハロゲン化物、あるいは5～25個の炭素原子を有するシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基またはそれらのハロゲン化物であり；

M、TおよびQは、それぞれ、0から1未満の範囲の数であり、 $0 < D < 1$ 、 $M + D + T + Q = 1$ 、および $T + Q > 0$ である〕で示される少なくとも1つのヒドロシリコン樹脂；および

(C)白金系触媒

を含む硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物に関する。本発明は、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンまたはトリメチルトリビニルシクロトリシロキサンのヒドロシリル化による透明シリコン樹脂を製造する方法も提供する。硬化後に得られる本発明のシリコン樹脂は、良好な高度、透明性、UV安定性および熱安定性を有する。