



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101827891 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200880111757. 0

(22) 申请日 2008. 10. 06

(30) 优先权数据

2007-269034 2007. 10. 16 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068516 2008. 10. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02009/051084 EN 2009. 04. 23

(73) 专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 森田好次 植木浩

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C08K 3/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006118334 A1, 2006. 11. 09, 权利要求书.

WO 2006098493 A1, 2006. 09. 21, 权利要求书.

CN 1272858 A, 2000. 11. 08, 权利要求书.

审查员 马俊杰

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

可固化的硅氧烷组合物及其固化产物

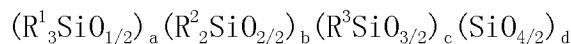
(57) 摘要

包含 (A) 一个分子内具有至少两个环氧基的液体有机基聚硅氧烷 ; (B) 含有与环氧基反应的基团的化合物 ; (C) 导热填料 ; 和 (D) 硅氧烷粉末, 优选含环氧基的硅氧烷粉末的可固化的硅氧烷组合物, 其拥有优良的可处理性和可操作性结合低粘度, 和当固化时, 形成具有优良弹性、粘合性和导热性的固化体。

1. 一种可固化的硅氧烷组合物,它包含:

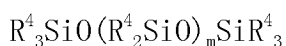
- (A) 一个分子内具有至少两个环氧基的液体有机基聚硅氧烷;
- (B) 含有与环氧基反应的基团的化合物;
- (C) 导热填料;和
- (D) 硅氧烷粉末;

其中组分 (A) 是用下述平均单元式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,且表示卤素取代或未取代的单价烃基或含环氧基的单价有机基团;然而,在一个分子内,用 R^1 、 R^2 和 R^3 表示的基团中的至少两个基团是含环氧基的单价有机基团,和大于或等于 20mol% 用 R^3 表示的基团是芳基;和 a 、 b 、 c 和 d 是满足下述条件的数: $0 \leq a \leq 0.8$; $0 \leq b \leq 0.8$; $0.2 \leq c \leq 0.9$; $0 \leq d < 0.8$; 和 $[a+b+c+d] = 1$; 和

其中组分 (B) 是用下述通式 (2) 表示的有机基硅氧烷:



其中 R^4 相同或不同,且表示卤素取代或未取代的单价烃基或含酚羟基的单价有机基团,然而,在每一分子中,至少两个 R^4 是含酚羟基的单价有机基团;和 m 是范围为 0-100 的整数。

2. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中在用平均单元式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷中,含环氧基的单价有机基团是环氧丙氧烷基或环氧基环烷基烷基。

3. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中在用平均单元式 (I) 表示的有机基聚硅氧烷中, a 和 b 是满足下述条件的数: $0 < a \leq 0.8$; 和 $b = 0$ 。

4. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中相对于 100 质量份组分 (A),包含用量为 0.1-500 质量份的组分 (B)。

5. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中组分 (C) 是选自金、银、铜和镍中的至少一类的金属导热填料。

6. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中相对于 100 质量份组分 (A) 和 (B) 之和,包含用量为 100-5000 质量份的组分 (C)。

7. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中组分 (D) 是硅橡胶粉末。

8. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中组分 (D) 是含有环氧基的硅氧烷粉末。

9. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中组分 (D) 的平均粒度范围为 0.01-500 微米。

10. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,其中相对于 100 质量份组分 (A)-(C) 之和,包含用量为 0.1-10 质量份的组分 (D)。

11. 权利要求 1 的可固化的硅氧烷组合物,进一步包含 (E) 固化促进剂。

12. 通过固化权利要求 1-11 任何一项的可固化硅氧烷组合物获得的固化产物。

可固化的硅氧烷组合物及其固化产物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的硅氧烷组合物和通过固化该组合物获得的固化产物。

背景技术

[0002] 含有导热填料且用作粘合剂与密封剂的能有效地传输电子器件产生的热量的可固化的环氧树脂组合物是本领域已知的。一般地,可固化环氧树脂组合物产生具有高弹性模量和因此高刚度的固化产物。如日本未审专利申请公布(下文称为“Kokai”)H05-295084和 KokaiH07-53870 中所公开的,其提出了通过掺入含环氧基的有机基聚硅氧烷的可固化环氧树脂组合物来解决这一问题。然而,使用这种组合物受到限制,因为它们产生或者仍然刚性、但挠性不足并易于翘曲或龟裂,或者脱层并在它们和电子器件的表面之间产生间隙的固化产物。

[0003] 另一方面, Kokai H05-320514 和 Kokai H2005-154766 公开了可固化的硅氧烷组合物,它包括固化剂和含环氧基的有机基聚硅氧烷。由这一组合物获得的固化产物柔软但仍然或者热膨胀系数高或者强度低和弹性模量低。Kokai 2006-306953 公开了含有导热填料的可固化的硅氧烷组合物。然而,为了获得高导热性的固化产物,该组合物应当含有大量导热金属粉末,尤其是银粉。另外,由这一组合物获得的固化产物的粘合性能差。

[0004] 本发明的目的是提供一种可固化的硅氧烷组合物,它具有优良的可处理性和可操作性结合低粘度,和当固化时,形成具有优良弹性、粘合性和导热性的固化体。

[0005] 发明公开

[0006] 本发明的可固化的硅氧烷组合物包含:

[0007] (A) 一个分子内具有至少两个环氧基的液体有机基聚硅氧烷;

[0008] (B) 含有与环氧基反应的基团的化合物;

[0009] (C) 导热填料;和

[0010] (D) 硅氧烷粉末。

[0011] 本发明固化产物的特征在于通过固化前述组合物而获得。

[0012] 发明效果

[0013] 本发明的可固化硅氧烷组合物具有优良的可处理性和可操作性并结合低粘度,和当固化时,形成具有优良弹性、粘合性和导热性的固化体。本发明的固化体是挠性的且具有优良的粘合性能和高导热性。

[0014] 发明详述

[0015] 构成组分(A)的有机基聚硅氧烷是组合物的主要组分。对这一组分没有特别限制,只要这一组分一个分子内含有至少两个环氧基即可。优选下述平均单元式(I)表示的有机基聚硅氧烷:

[0016] $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^2_2SiO_{2/2})_b(R^3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[0017] 在该式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,且表示卤素取代或未取代的单价烃基或含环氧基的单价有机基团。前述单价烃基可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或类似烷基;乙烯基、

烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或类似链烯基；苯基、甲基苯基、二甲苯基或类似芳基；苄基、苄乙基或类似芳烷基；氯甲基、3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基。优选烷基和芳基，特别是甲基和苯基。含环氧基的单价有机基团可例举 2-环氧丙氧乙基、3-环氧丙氧丙基、4-环氧丙氧丁基或类似的环氧丙氧烷基；2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基；2-(3,4-环氧基-3-甲基环己基)-2-甲基乙基或类似的环氧基环烷基烷基；或 4-环氧乙烷基丁基、8-环氧乙烷基辛基或类似的环氧乙烷基烷基。最优选环氧丙氧烷基和环氧基环烷基烷基，特别是 3-环氧丙氧丙基和 2-(3,4-环氧基环己基)乙基。在前式中，用 R^1 、 R^2 和 R^3 表示的基团中有至少两个基团是含环氧基的单价有机基团。

[0018] 此外，在上式中，大于或等于 20mol%，优选大于或等于 50mol%，和最优选大于或等于 80mol% 用 R^3 表示的基团是芳基。若在用 R^3 表示的基团当中，芳基的含量小于推荐下限，则这会损害与组分 (B) 的混溶性或者损害由该组合物获得的固化产物的粘合性和机械强度。最优选的用 R^3 表示的芳基是苯基。

[0019] 在上式中，a、b、c 和 d 是满足下述条件的数：

[0020] $0 \leq a \leq 0.8$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $0.2 \leq c \leq 0.9$ ； $0 \leq d < 0.8$ ；和 $[a+b+c+d] = 1$ 。此处 a 是表示用式 $R^1_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的比例。然而，若组分 (A) 仅仅由 $R^3SiO_{3/2}$ 单元组成，则组合物太粘稠和难以处理和加工。因此，推荐 a 满足下述条件： $0 < a \leq 0.8$ ；和优选下述条件 $0.3 \leq a \leq 0.8$ 。在上式中，b 是表示用式 $R^2_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的比例。为了防止这一组分在预定分子量下从所得固化产物中渗出并获得具有优良机械强度的产物，推荐维持 b 值在下述范围内： $0 \leq b \leq 0.6$ 。在上式中，c 是表示用式 $R^3SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的比例。为了提供组合物良好的可处理性和可操作性并获得具有良好粘合性、机械强度和挠性的固化产物，c 值应当在下述范围内： $0.4 \leq c \leq 0.9$ 。在上式中，d 是表示用式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的比例。为了提供组合物良好的可处理性和可操作性并获得具有良好粘合性、机械强度和挠性的固化产物，d 值应当在下述范围内： $0 \leq d < 0.2$ 。

[0021] 对组分 (A) 没有特别限制，只要它在室温下为液体即可。然而，推荐这一组分在 25℃ 下的粘度范围为 10-1,000,000mPa·s，和优选范围为 100-100,000mPa·s。若粘度低于推荐下限，则这会损害所得固化产物的机械强度和挠性。另一方面，若粘度超过推荐上限，则这会损害所得组合物的可处理性和可操作性。尽管对组分 (A) 的质均分子量没有特别限制，但推荐这一特征在 500-10,000 和优选 750-3000 范围内。对可存在于组分 (A) 内的环氧基的数量没有限制，但推荐这一组分的环氧当量（即这一组分的质均分子量与一个分子内包含的环氧基数量之比）范围为 100-2000，优选范围为 100-1000，和更优选范围为 100-700。若环氧值低于推荐下限，则这会损害所得固化产物的机械强度和挠性。另一方面，若环氧值超过推荐上限，则这会损害组合物的可模塑性，并降低固化产物的粘合性和机械强度。

[0022] 组分 (A) 是有机基聚硅氧烷，它可例举用以下给出的式表示的化合物，其中 a、b、c 和 d 具有与前定义相同的含义。然而，a 和 b 不可能等于 0，以及 e 和 f 是满足下述条件的数：

[0023] $0.1 < e < 0.8$ ； $0 < f < 0.2$ ； $0.2 \leq (e+f) \leq 0.9$ ；和 $0.2 \leq e/(e+f)$ 。在下式中，X 表示 3-环氧丙氧丙基，和 Y 表示 2-(3,4-环氧基环己基)乙基。

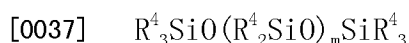
[0024] $[X(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$

- [0025] $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$
 [0026] $[X(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$
 [0027] $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$
 [0028] $[XCH_3SiO_{2/2}]_b[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$
 [0029] $[YCH_3SiO_{2/2}]_b[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_c$
 [0030] $[X(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_e[CH_3SiO_{3/2}]_f$
 [0031] $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_e[CH_3SiO_{3/2}]_f$
 [0032] $[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_e[XSiO_{3/2}]_f$
 [0033] $[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_e[YSiO_{3/2}]_f$

[0034] 对组分 (A) 的制备方法没有特别限制。例如,可通过下述方法获得这一组分:对苯基三烷氧基硅烷和包括含环氧基的单价有机基团的烷氧基硅烷,例如 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷或 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷进行共水解和缩合;进行脱醇和缩合前述包括含环氧基的单价有机基团的烷氧基硅烷以及通过水解和缩合苯基三氯硅烷或苯基烷氧基硅烷制备的含硅烷醇的有机基聚硅氧烷;在二甲基氯代硅烷或含有与硅键合的氢原子的类似硅烷存在下,进行包括含环氧基的单价有机基团的烯烃和通过共水解与缩合苯基三氯硅烷或苯基三烷氧基硅烷获得的具有与硅键合的氢原子的有机基硅氧烷的氢化硅烷化反应;在通过水解和缩合苯基三烷氧基硅烷或苯基三氯硅烷获得的有机基聚硅氧烷和两个分子端基均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷与甲基(3-环氧丙氧丙基)硅氧烷的共聚物之间进行平衡反应,其中该反应在碱性催化剂存在下进行;在碱性催化剂存在下,在由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 单元组成的有机基聚硅氧烷和环状甲基(3-环氧丙氧丙基)硅氧烷或环状甲基{2-(3,4-环氧基环己基)乙基}硅氧烷之间进行平衡反应;或者在酸性或碱性催化剂存在下,通过在由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 单元组成的有机基聚硅氧烷和环状甲基(3-环氧丙氧丙基)硅氧烷或环状甲基{2-(3,4-环氧基环己基)乙基}硅氧烷和环状二甲基硅氧烷之间进行平衡反应。

[0035] 组分 (B) 是含有与环氧基反应的基团的化合物且用于固化该组合物。组分 (B) 中对环氧基具有反应性的基团可例举伯氨基、仲氨基、羟基、酚羟基、羧酸基、酸酐基、巯基或硅烷醇基。从反应性和货架期的角度考虑,优选使用酚羟基。更具体地,组分 (B) 可包括含有酚羟基的化合物。这种化合物的具体实例是下述:苯酚可溶可熔酚醛树脂、甲酚可溶可熔酚醛树脂、双酚 A 型化合物或类似的酚醛树脂;以及含有酚羟基的有机基聚硅氧烷。从固化产物改进的挠性的角度考虑,推荐使用一个分子内具有至少两个酚羟基的有机基聚硅氧烷。对组分 (B) 内可包含的酚羟基的数量没有特别限制,但推荐可以是酚当量(它是这一组分的质均分子量与一个分子内的酚羟基数量之比)不超过 1000,和为了更好的反应性,不超过 500。

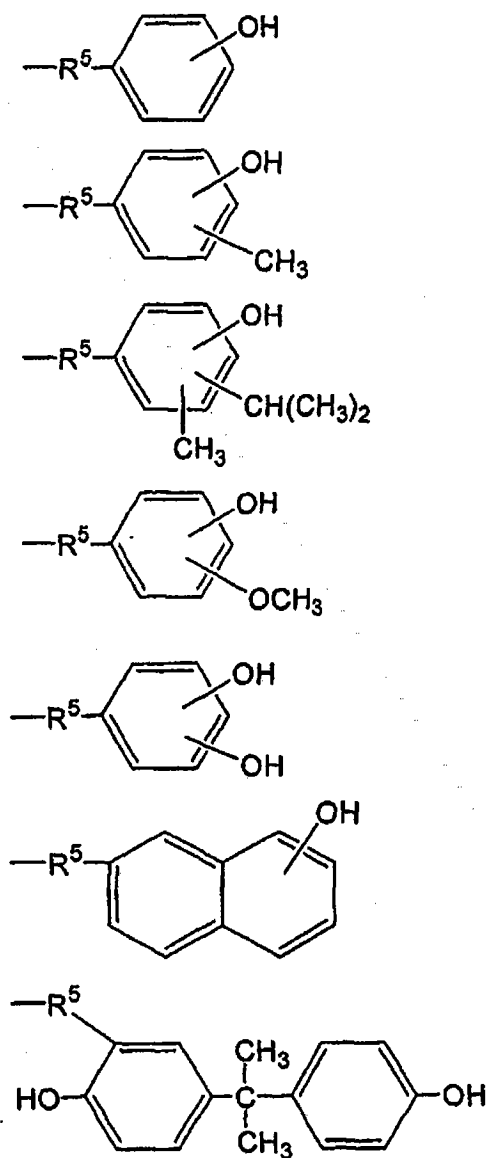
[0036] 组分 (B) 可以用下述通式表示的有机基硅氧烷:



[0038] 在该式中, R^4 相同或不同,且表示卤素取代或未取代的单价烃基或含酚羟基的单价有机基团。在每一分子中,至少两个用 R^4 表示的基团应当含有酚羟基。单价烃基可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或类似烷基;环戊基、环己基、环庚基或类似环烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基;苄基、苯乙基、苯丙基或类似芳烷基;3-氯丙基、3,3,3-三氟

丙基或类似卤代烷基。最优选烷基和芳基,特别是甲基和苯基。在上式中,以下列举并用下式示出了含有酚羟基的单价有机基团,其中 R^5 表示二价有机基团:亚乙基、甲基亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基或类似的亚烷基;或亚乙基氧基亚乙基、亚乙基氧基亚丙基、亚乙基氧基亚丁基、亚丙基氧基亚丙基或类似的亚烷基氧基亚烷基。最优选亚烷基,特别是亚丙基。

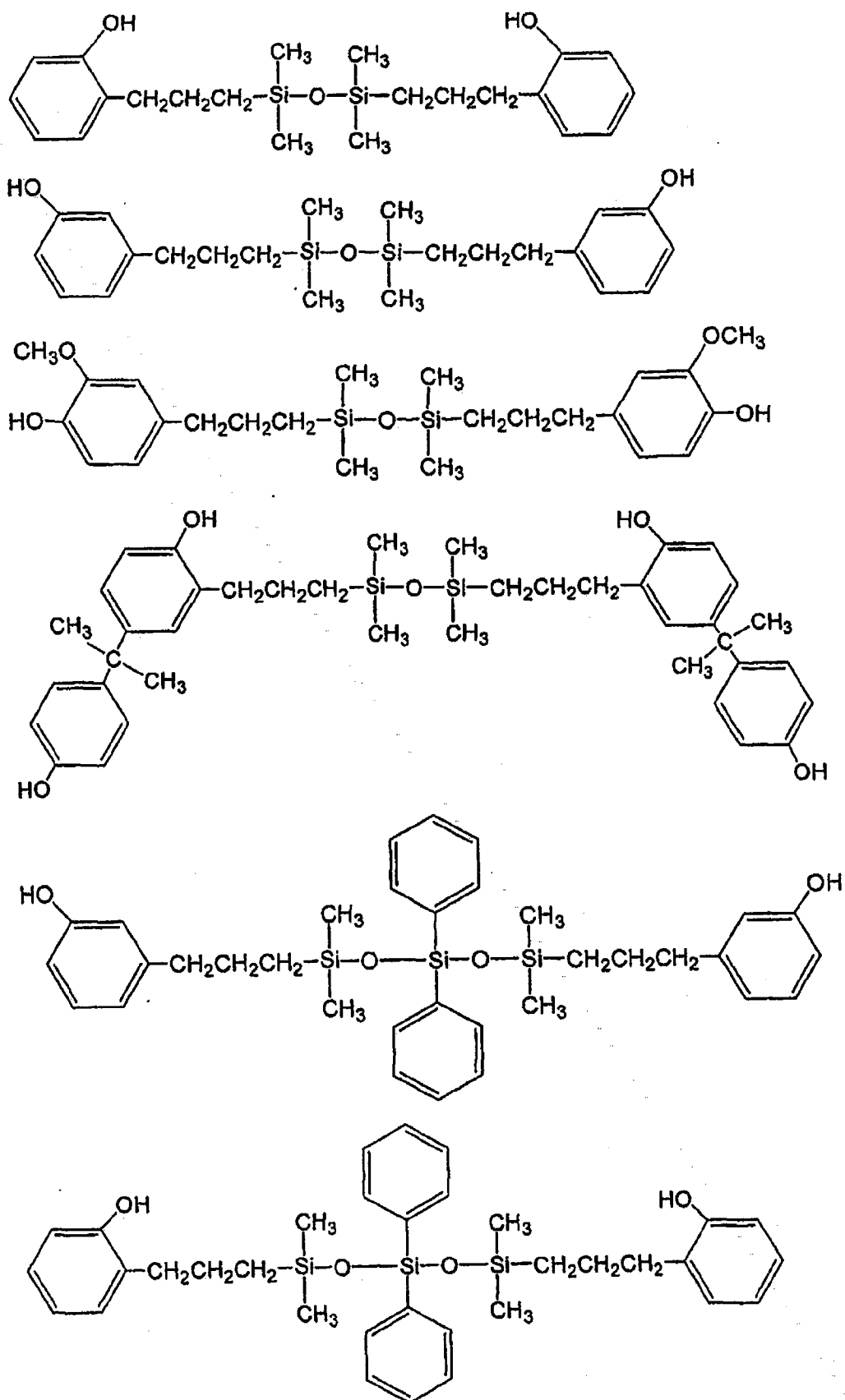
[0039]



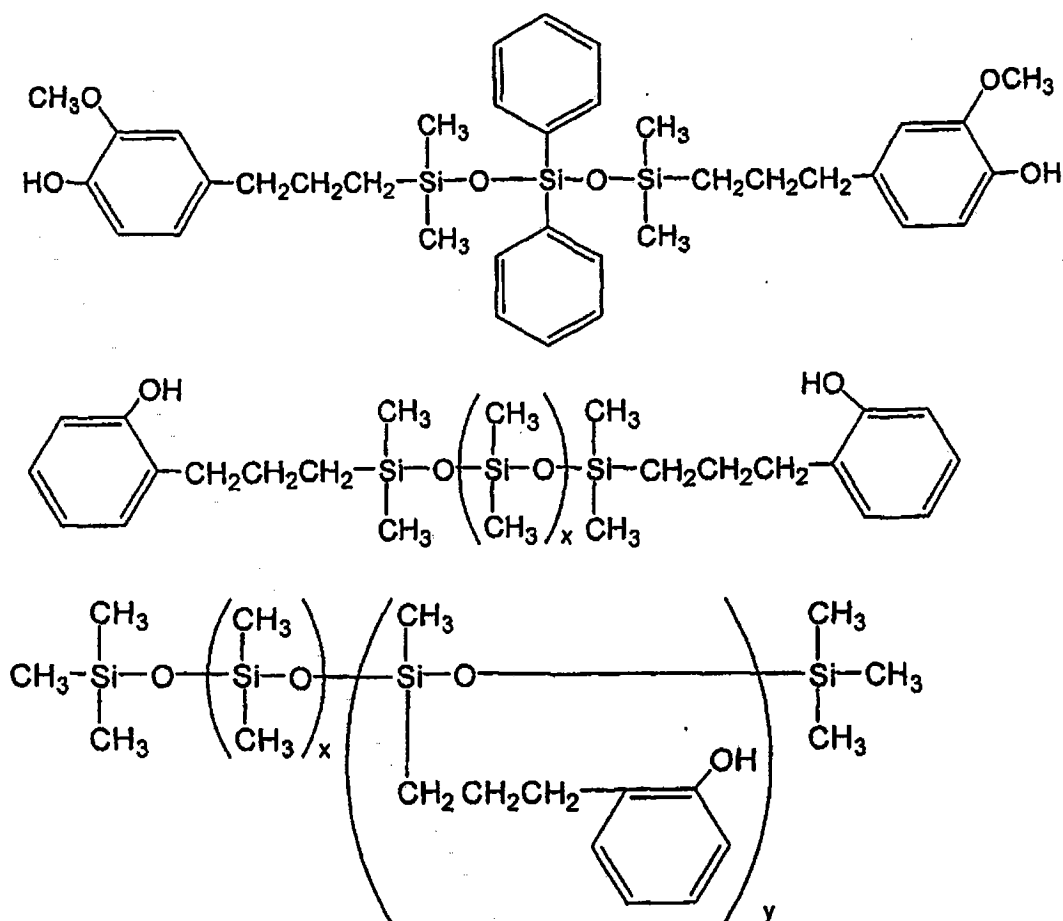
[0040] 此外,在上式中, m 是范围为 0-1000, 优选范围为 0-100, 和最优选范围为 0-20 的整数。若 m 超过推荐上限,则这会损害组分 (B) 与组分 (A) 的混溶性,且会妨碍组合物的可处理性和可操作性。此外,为了稀释组合物,要求较大量的溶剂。

[0041] 可用作组分 (B) 的有机基聚硅氧烷列举下式的化合物,其中 x 是范围为 1-20 的整数,和 y 是范围为 2-10 的整数。

[0042]



[0043]



[0044] 对适合于制备组分 (B) 的方法没有特别限制。然而,可推荐通过含链烯基的苯酚化合物和含与硅键合的氢原子的有机基硅氧烷之间的氢化硅烷化反应,制备这一组分。

[0045] 对组分 (B) 在 25℃ 下的状态没有特别限制,和这一组分可以是液态或固态,但从容易处理的角度考虑,优选液态。当组分 (B) 在 25℃ 下为液体时,推荐粘度范围为 1-1,000,000mPa·s,优选范围为 10-5000mPa·s。这是因为低于推荐下限的粘度会降低由该组合物获得的固化产物的机械强度。另一方面,若粘度超过推荐上限,则这会损害组合物的可处理性和可操作性。

[0046] 对可加入到组合物中的组分 (B) 的用量没有特别限制。然而,可推荐添加用量为 0.1-500 质量份和优选 0.1-200 质量份的这一组分 /100 质量份组分 (A)。若组分 (B) 含有酚羟基,则推荐在组分 (B) 内包含的酚羟基与组合物内包含的所有环氧基的摩尔比范围为 0.2-5,优选 0.3-2.5,和最优选 0.8-1.5。若在组分 (B) 内包含的酚羟基与组合物内包含的所有环氧基的摩尔比低于推荐下限,则难以提供组合物的完全固化。另一方面,若前述比值超过推荐上限,则这会显著损害由该组合物获得的固化产物的机械强度。

[0047] 组分 (C) 是赋予固化产物导热性和阻燃性能的导热填料。这一组分可以例举诸如金、银、铜、镍之类金属、黄铜、形状记忆合金、焊料等的金属粉末;在陶瓷、玻璃、石英、有机树脂等的表面上用诸如金、银、铜等金属电镀或气相沉积的微粉;氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化钛、结晶二氧化硅或类似金属氧化物粉末;氮化铝、氮化硼或类似的金属氮化物粉末;碳化硅或类似的金属碳化物粉末;氢氧化铝、氢氧化镁或类似的金属氢氧化物粉末;碳纳米管、碳微纤维、金刚石、石墨或类似的碳类粉末。这些填料可以是两种或更多种的组合。最

优选选自金、银、铜和镍中的至少一类的金属粉末。对组分 (C) 的颗粒形状没有特别限制, 和这些颗粒可以是粉碎的颗粒、不规则形状、球形、纤维、棒状、薄片状、鳞片状或硬币状。从模塑具有高导热性的固化产物的角度考虑, 组分 (C) 应当由银粉, 优选具有薄片状颗粒的银粉组成。此外, 对组分 (C) 的颗粒大小也没有限制, 但推荐最大尺寸不超过 200 微米, 和颗粒的平均尺寸范围为 0.001-50 微米。

[0048] 对可加入到组合物中的组分 (C) 的用量没有特别限制, 但一般地, 添加量范围为 100-5000 质量份, 优选 500-5000 质量份, 和最优选 500-4000 质量份 /100 质量份组分 (A) 与 (B) 之和。若组分 (C) 的添加量低于推荐下限, 则难以赋予组合物的固化产物充足的导热性。另一方面, 若添加量超过推荐上限, 则组合物会丧失流动性。

[0049] 组分 (D) 的硅氧烷粉末用于改进通过固化本发明组合物获得的固化产物的粘合性能。对组分 (D) 的形式没有特别限制, 它可以是橡胶或树脂形式。然而, 从固化产物挠性的改进角度考虑, 优选橡胶状形式。此外, 对组分 (D) 的颗粒的平均尺寸没有限制, 但可推荐颗粒的平均尺寸范围为 0.01-500 微米, 优选 0.01-100 微米, 和最优选 0.01-50 微米。若平均粒度低于推荐下限, 则难以制备硅氧烷粉末。另一方面, 若平均粒度超过推荐上限, 则难以在组合物内均匀地分散粉末。优选组分 (D) 含有对组分 (A) 或组分 (B) 具有反应性的基团。这种反应性基团可例举环氧基、氨基或烷氧基, 其中优选环氧基。当组分 (B) 含有环氧基时, 推荐通过滴定测定的环氧当量低于 10,000。若硅氧烷粉末的环氧当量超过 10,000, 则这会损害该粉末对组分 (A) 或组分 (B) 的反应性。通过在盐酸的二噁烷溶液内均匀地分散组分 (D), 引起环氧基与盐酸反应, 并对过量盐酸进行反滴定, 从而测定组分 (D) 的环氧当量。

[0050] 可通过下述方法之一制备组分 (D): 在水中分散缩合可固化或氢化硅烷化可固化的硅氧烷组合物; 在水中分散包括含环氧基的烷氧基硅烷的氢化硅烷化可固化或缩合可固化的硅氧烷组合物; 在水中分散包括含氨基的烷氧基硅烷的缩合可固化的硅氧烷组合物; 在水中分散含有烯丙基缩水甘油醚或类似的含链烯基的环氧基化合物的氢化硅烷化可固化的硅氧烷组合物; 或者通过用含环氧基的烷氧基硅烷或含氨基的烷氧基硅烷处理硅氧烷粉末的表面。前述组分 (D) 也可以 **Torefil®** E-500、E-600、E-601、E-606 等商购于 Dow Corning Toray Co., Ltd., 其中最合适的是 **Torefil®** E-601, 一种含环氧基的硅橡胶粉末。

[0051] 对可加入到组合物中的组分 (D) 的用量没有特别限制, 但为了组合物不丧失流动性, 添加量范围应当是 0.1-10 质量份, 优选 0.5-5 质量份, 和最优选 1-3 质量份 /100 质量份组分 (A)-(C) 之和。若组分 (D) 的添加量低于推荐下限, 则难以赋予该组合物的固化产物充足的粘合性能。另一方面, 若添加量超过推荐上限, 则该组合物将丧失流动性和难以处理和加工。

[0052] 可结合本发明的组合物与作为任意组分的 (E) 固化促进剂。组分 (E) 可例举叔胺化合物、诸如铝、锆或类似金属的金属-有机化合物; 磷或类似的磷化合物; 以及杂胺化合物、硼络合物化合物、有机铵盐、有机铈盐、有机过氧化物、或者前述化合物的反应产物。具体实例是下述: 三苯基膦、三丁基膦、三(对甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、三苯基膦-三苯基硼酸酯、四苯基膦-四苯基硼酸酯和类似的磷化合物; 三乙胺、苄基二甲胺、 α -甲基苄基二甲胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7 或类似的叔胺化合物; 2-甲基咪唑、2-苯基

咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑或类似的咪唑化合物。从组合物延长的货架期考虑,推荐使用微胶囊化形式的固化促进剂。这一微胶囊化的胺类固化促进剂的实例是含有胺类固化促进剂的双酚 A 型环氧树脂 (HX-3088, Asahi Kasei Corp. 的产品)。

[0053] 对可加入到组合物中的组分 (E) 的用量也没有限制,但可推荐这一组分的添加量不大于 50 质量份,优选范围为 0.01-50 质量份,和最优选范围为 0.1-5 质量份/100 质量份组分 (A)。若组分 (E) 的用量低于推荐下限,则这提供不了充足的加速固化。另一方面,若组分 (E) 的含量超过推荐上限,则这会损害固化产物的机械强度。

[0054] 为了进一步改进固化体的机械强度,该组合物中可掺入除了组分 (C) 以外的额外的填料。这一填料可例举玻璃纤维、由氧化铝和二氧化硅组成的陶瓷纤维、硼纤维、氧化锆纤维或类似的纤维填料;热解法二氧化硅、结晶二氧化硅、沉淀二氧化硅、熔凝硅石、烘烤二氧化硅、炭黑、玻璃珠、滑石、碳酸钙、粘土、硫酸钡、硫酸铍、高岭土、云母、氧化锆或类似的粉化填料。可组合两种或更多种使用前述填料。对填料颗粒的尺寸与形状没有特别限制,但从改进的可模塑性的角度考虑,优选使用平均粒度范围为 0.1-40 微米的球形颗粒。对可加入到组合物中的这一填料的用量也没有特别限制,但可推荐添加用量为不大于 10 质量份,优选范围为 0.01-10 质量份的这一组分/100 质量份组分 (A)。

[0055] 为了改进组合物的可操作性,可配混该组合物与溶剂。这一溶剂可包括二甲苯、甲基异丁基酮、双丙酮醇、乙酸正丁酯或丙二醇单甲醚组成。最优选下述溶剂:乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-丁氧基乙酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯(卡必醇乙酸酯)、二甘醇乙醚乙酸酯或二甘醇丁醚乙酸酯。对可加入到组合物中的溶剂用量没有特别限制,但可推荐添加量不超过 100 质量份/100 质量份组分 (A) 和 (B) 之和。

[0056] 为了改进在组分 (A) 或 (B) 或者在组分 (A) 和 (B) 的混合物内组分 (C) 的分散性,以及为了改进在固化过程中组合物对基底的粘合性,该组合物可进一步与硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂类似的偶联剂结合。硅烷偶联剂可例举 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷或类似的含环氧基的烷氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷或类似的含氨基的烷氧基硅烷;3-巯丙基三甲氧基硅烷或类似的含巯基的烷氧基硅烷。钛酸酯偶联剂可用异丙氧基钛三(异硬脂酸酯)为代表。可在组合物中使用的这些偶联剂的用量没有特别限制,但可推荐添加量不大于 10 质量份,优选范围为 0.01-10 质量份/100 质量份组分 (A)。

[0057] 可通过均匀地混合组分 (A)-(D) 和视需要的其他任意组分,制备本发明的组合物。对混合方法没有特别限制。例如,可同时混合组分 (A)-(D) 和视需要的其他任意组分;可预混组分 (A) 和 (C),然后结合并混合它们的混合物与组分 (B) 和 (D) 以及视需要的其他任意组分;或者可预混组分 (A)、(C) 和 (D) 与视需要的其他任意组分,然后可结合并混合它们的混合物与组分 (B)。对混合组分 (A)-(D) 和视需要的其他任意组分可使用的设备没有限制。制备组合物所使用的设备例举单或双锭子的连续混合器、双辊磨、**Ross®**混合器、**Hobart®**混合器、齿状混合器、行星式混合器或捏合混合器。

[0058] 由于本发明的组合物具有优良的可处理性和可操作性,因此它适合于转移模塑、注塑、封装、铸塑、浸渍涂布、逐滴施加等。通过选择用作诸如封装、筛网印刷或类似方法,可最小化组合物的消耗。

[0059] 以下是本发明固化产物的更加详细的说明。通过固化以上所述的组合物,获得本发明的固化产物。该固化产物适合于用作置于半导体器件和热辐射板之间的传热材料,或者用作电学和电子器件的密封剂树脂。特别地,鉴于其优良的导热性、挠性和阻燃性能,因此该固化产物尤其可用作半导体器件和热辐射板的粘合剂。

实施例

[0060] 可参考实践例和对比例,进一步更加详细地描述可固化的硅氧烷组合物和由该组合物获得的固化产物。在这些实施例中,粘度值对应于 25℃。下述方法用于测量可固化硅氧烷组合物与固化产物的性能。

[0061] [可固化硅氧烷组合物的粘度]

[0062] 借助 Rheometer AR 550 (TA-Instruments Corp. 的产品),采用平行板几何形状,200 微米的样品厚度,以及在 1s^{-1} 和 10s^{-1} 的剪切速度下,测量可固化硅氧烷组合物的粘度。

[0063] [耐热性]

[0064] 将可固化的硅氧烷组合物夹在两个硅芯片 ($7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.75\text{mm}$) 之间,使得组合物层的厚度等于 50 微米,然后通过热空气循环烘箱内,在 130℃ 下加热 1 小时,固化该组合物。接着在热空气循环烘箱内,在 180℃ 下后固化该产物另外 2 小时。结果,获得用于测量耐热性的样品。通过 Hitachi Ltd. 的耐热性测量仪器,测量这一样品的耐热性。所得结果被视为本发明固化产物的耐热性。

[0065] [粘合性能]

[0066] 通过 50 微米厚的可固化硅氧烷层,将硅片 ($10\text{mm} \times 10\text{mm}$) 粘合性固定到镍或铝板上,从而形成测试样片,然后通过 150℃ 下加热该组合件 1 小时来固化组合物。在粘合测试机 (MODEL-SS0100KP, Seishin Trading Co., Ltd. 的产品) 上,在 25℃ 下,在 50mm/min 的剥离速率下,测试所得测试样片的抗剥离强度 (kgf/cm^2)。

[0067] [固化产物的复合弹性模量]

[0068] 在 70mmHg 的压力下,使可固化硅氧烷组合物消泡,并倾倒在 10mm 宽、50mm 长和 2mm 深的模腔内。然后在 130℃ 下,将该组合物置于 2.5MPa 的压力下进行压力固化 60 分钟。然后在烘箱内,在 150℃ 下对该产物进行辅助加热 2 小时。结果获得固化样品。使用 ARES 型粘弹仪 (RDA700, RHEOMETRIC Scientific Co., Inc. 的产品),采用 0.05% 扭转 (twisting)、1Hz 的频率和在 0℃ 和 50℃ 的温度下,将所得样品用于测量复合弹性系数。

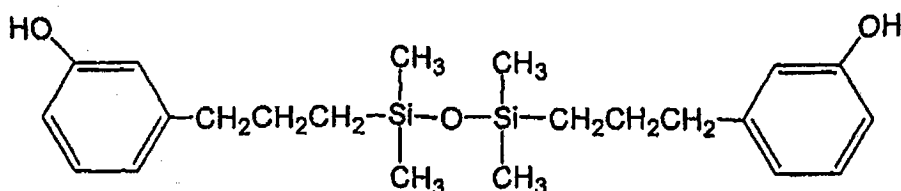
[0069] [实践例 1]

[0070] 通过混合下述组分,制备可固化的硅氧烷组合物:5.0 质量份质均分子量为 1000、粘度为 9630mPa·s、环氧当量为 345 的用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷:

[0071] $[\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.4}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}]_{0.6}$

[0072] (其中 X 是 3-环氧丙氧丙基);4.0 质量份粘度为 3050mPa·s 且用下式表示的有机基聚硅氧烷:

[0073]



[0074] 1.0 质量份微胶囊型胺催化剂 (HX-3941HP ;Asahi Kasei Corp. 的产品,胺含量为 40 质量%);90 质量份薄片型银粉 (Fukuda Metal Foil &Powder Co., Ltd. 的产品,平均粒度为 6.4 微米,振实密度 = 4.6g/cm³);2 质量份含环氧基的硅橡胶粉末 (**Torefil®** E-601 ;Dow Corning TorayCo.,Ltd. 的产品 ;环氧当量 = 5000,平均粒度范围为 1-5 微米);和 5 质量份卡必醇乙酸酯。在以上所述的条件下,测量在真空消泡之后组合物的粘度和固化产物的复合弹性模量和粘合性能。表 1 中示出了结果。

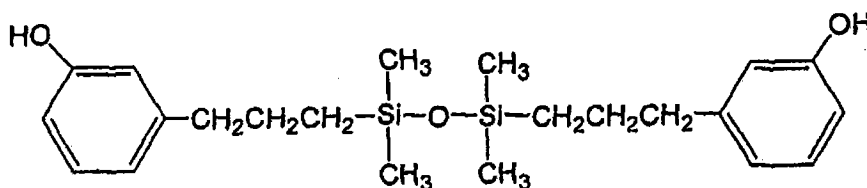
[0075] [实践例 2]

[0076] 通过混合下述组分,制备可固化的硅氧烷组合物:3.9 质量份质均分子量为 1000、粘度为 9630mPa · s、环氧当量为 345 的用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷:

[0077] $[X(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{0.4}[C_6H_5SiO_{3/2}]_{0.6}$

[0078] (其中 X 是 3- 环氧丙氧丙基);3.1 质量份粘度为 3050mPa · s 且用下式表示的有机基聚硅氧烷:

[0079]



[0080] 1.0 质量份微胶囊型胺催化剂 (HX-3941HP ;Asahi Kasei Corp. 的产品,胺含量为 40 质量%);90 质量份薄片型银粉 (Fukuda Metal Foil &Powder Co., Ltd. 的产品,平均粒度为 6.4 微米,振实密度 = 4.6g/cm³);2 质量份含环氧基的硅橡胶粉末 (**Torefil®** E-601 ;Dow Corning TorayCo.,Ltd. 的产品 ;环氧当量 = 5000,平均粒度范围为 1-5 微米);和 6 质量份卡必醇乙酸酯。在以上所述的条件下,测量在真空消泡之后组合物的粘度和固化产物的复合弹性模量和粘合性能。表 1 中示出了结果。

[0081] [对比例 1]

[0082] 通过与实践例 1 相同的方法,制备导热可固化的硅氧烷组合物,所不同的是组合物不包括含环氧基的硅橡胶粉末,并且添加用量为 4 质量份的卡必醇乙酸酯。以与实践例 1 相同的方式评价组合物的性能。表 1 中示出了结果。

[0083] [对比例 2]

[0084] 通过与实践例 2 相同的方法,制备导热可固化的硅氧烷组合物,所不同的是组合物不包括含环氧基的硅橡胶粉末。以与实践例 1 相同的方式评价组合物的性能。表 1 中示出了结果。

[0085] [表 1]

[0086]

性能	本发明		对比例	
	实践例 1	实践例 2	对比例 1	对比例 2
粘度 (Pa. s)	31	34	18	17.5
耐热性 (°C/W)	0.12	0.11	0.14	0.10
粘合性能 (kgf/cm ²):				
镍板	11	13	12	7
铝板	11	12	2	4
复合弹性模量 G* (GPa)				
0°C	2.5	2.5	3.3	2.6
50°C	0.8	1.1	1.0	1.1

[0087] 由于本发明的可固化硅氧烷组合物具有低的粘度且特征在于优良的可处理性和可操作性,因此它适合于转移模塑、注塑、封装、铸塑、浸渍涂布、逐滴施加等。当组合物固化时,它形成具有优良弹性、粘合性和导热性能的固化产物。因此,这一产品可用作密封剂、注塑剂、涂布剂、粘合剂等用于电学和电子器件中。特别地,本发明的组合物对难以粘合材料,例如镍和铝显示出良好的粘合性。因此,该组合物可用作电学和电子器件的导热部件用结构材料,尤其用作热界面材料 (TIM)。