



(21)申請案號：108122606

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G77/44 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/29 日本 2018-124006

(71)申請人：日商捷恩智股份有限公司(日本) JNC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：諏訪和也 SUWA, KAZUYA (JP)；池野浩章 IKENO, HIRONORI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 47 頁

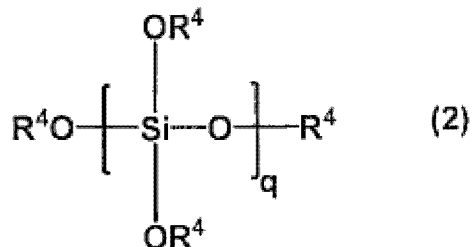
(54)名稱

矽氧烷聚合物交聯硬化物

(57)摘要

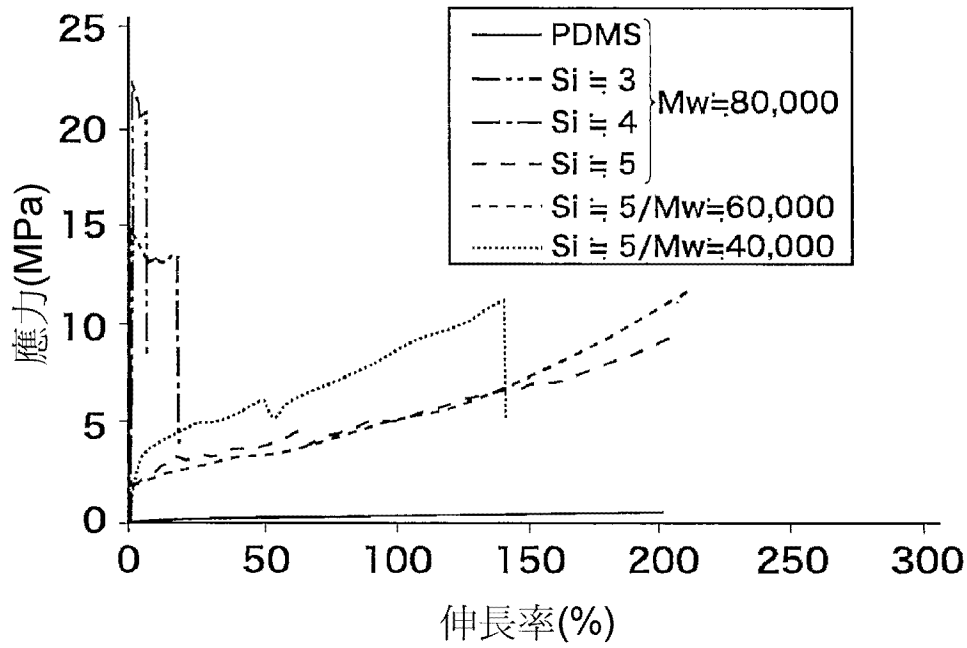
本發明提供一種在矽系聚合物的主鏈包含倍半矽氧烷骨架，且在長期耐熱性方面優異的矽氧烷聚合物交聯硬化物。一種矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，其為使用使在主鏈包含倍半矽氧烷骨架的特定的矽化合物與下述式(2)所表示的交聯性矽化合物反應而獲得的交聯硬化性組成物而成，且在溫度 200°C 下進行 500 小時耐熱試驗後的玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量為 40 kJ/mol 以下。

[化 14]



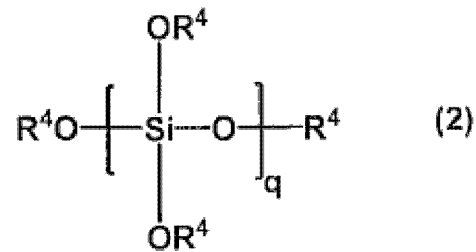
指定代表圖：

耐熱試驗前(200°C500小時)後



【圖1(b)】

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】矽氧烷聚合物交聯硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種矽氧烷聚合物交聯硬化物，其是自作為發光二極體（Light Emitting Diode，LED）密封材或透鏡等中所使用的光學材料的矽氧烷聚合物的交聯性組成物而獲得。

【先前技術】

【0002】 包含倍半矽氧烷骨架的聚合物具有特殊的結構，而且由此產生的特殊的效果受到期待，因此受到各種領域的關注。對於此種包含倍半矽氧烷骨架的聚合物，已知在主鏈包含倍半矽氧烷骨架的矽系聚合物（例如，參照專利文獻 1）。此矽系聚合物在透明性、皮膜成形性等方面優異，所以可用於薄膜、片材及成形體。然而，所述矽系聚合物具有熱塑性，所以向要求成形體具有耐熱性的領域的應用受到限制。如此，在所述矽系聚合物中留有在成形體的耐熱性方面進行研究的餘地。

因此，進行了如下研究，即，使交聯性矽化合物反應而製成交聯性組成物，形成由矽氧烷聚合物形成的矽氧烷聚合物交聯硬化物，提高成形體的耐熱性（例如，參照專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2006-22207 號公報

第 1 頁，共 37 頁(發明說明書)

[專利文獻 2]日本專利特開 2008-280420 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

然而，近年來，由光源即 LED 等的高輸出化而導致的 LED 密封材或透鏡等光學材料的樹脂劣化成為問題，從而要求在長期耐熱性方面優異。

本發明的課題在於提供一種在矽系聚合物的主鏈包含倍半矽氧烷骨架且在長期耐熱性方面優異的矽氧烷聚合物交聯硬化物。

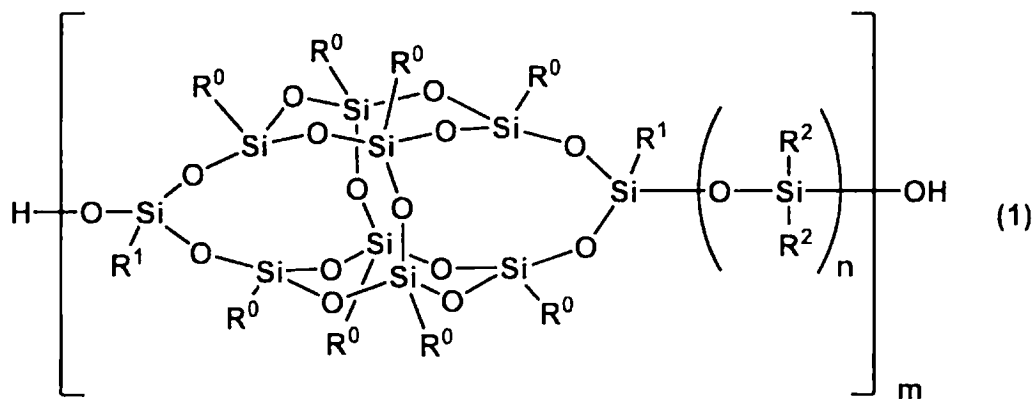
【0005】 [解決課題之手段]

本發明提供一種由矽氧烷聚合物形成的矽氧烷聚合物交聯硬化物，所述矽氧烷聚合物是使在主鏈包含倍半矽氧烷骨架的特定的矽化合物的末端的羥基與具有對此羥基的反應性的四官能以上的交聯性矽化合物反應而成。

【0006】 即，本發明提供下述[1]~[10]所示的發明。

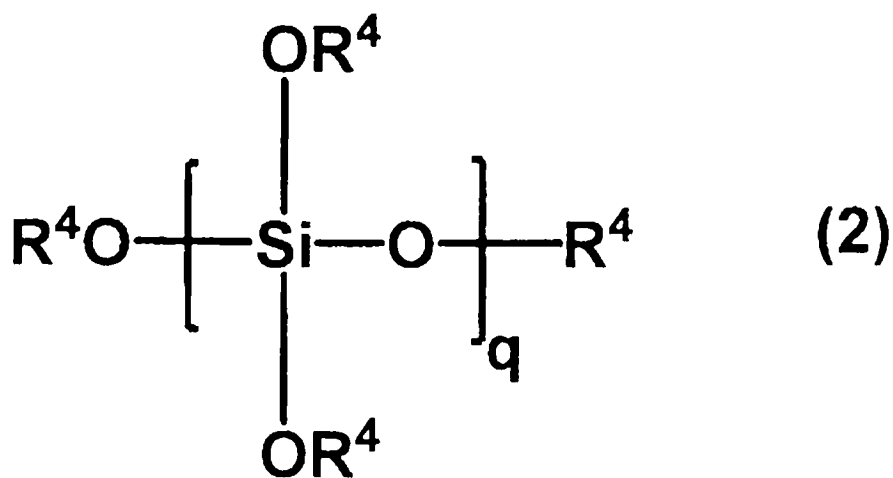
[1] 一種矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，其為使用交聯硬化性組成物而成，且在溫度 200°C 下進行 500 小時耐熱試驗後的玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量為 40 kJ/mol 以下，所述交聯硬化性組成物是使下述式（1）所表示的矽化合物與選自由下述式（2）所表示的交聯性矽化合物所組成的群組中的一者以上反應而獲得。

【0007】 [化 1]



【0008】（式（1）中，n 獨立地表示 1~30 的整數；m 表示滿足重量平均分子量 2,000~10,000,000 的數字；R⁰ 獨立地表示苯基或環己基；R¹ 及 R² 獨立地表示苯基、環己基或碳數 1~5 的烷基，所述苯基及環己基中，任意的氫可獨立地經鹵素或碳數 1~20 的烷基取代，所述碳數 1~5 的烷基中，任意的氫可獨立地經氟取代，任意的-CH₂-可獨立地經-O-或碳數 5~20 的伸環烷基取代）

【0009】 [化 2]



【0010】 (式(2)中， R^4 分別獨立地表示碳數 1~3 的烷基， q 表示 1~100 的整數)

【0011】 [2] 如[1]所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，式(2)所表示的交聯性矽化合物以官能基比計以 1 倍~15 倍的範圍具有與式(1)所表示的矽化合物中的羥基進行反應的基或原子。

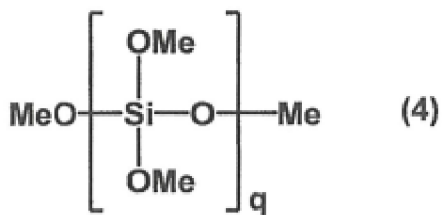
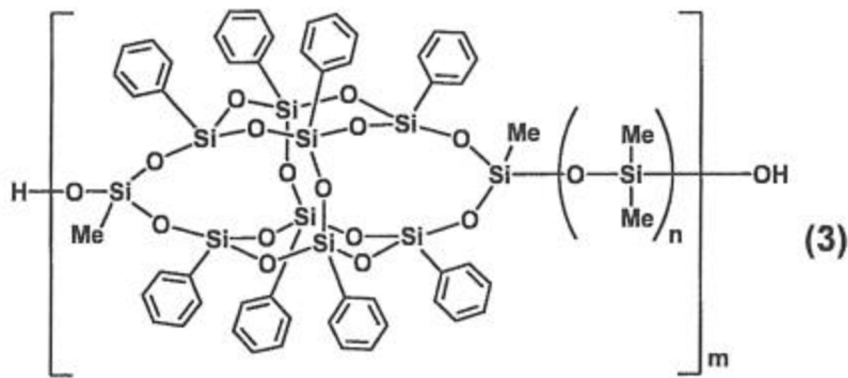
【0012】 [3] 如[1]或[2]所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，式(1)中的 n 平均為 5。

【0013】 [4] 如[1]~[3]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，式(1)中的 R^0 ~ R^2 分別獨立地為甲基或苯基。

【0014】 [5] 如[1]~[4]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，式(2)所表示的交聯性矽化合物為矽酸甲酯寡聚物。

【0015】 [6] 如[1]~[5]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，所述式(1)由下述式(3)表示，所述式(2)由下述式(4)表示，而所述矽氧烷聚合物交聯硬化物是使式(3)所表示的矽化合物與式(4)所表示的交聯性矽化合物反應而獲得。

【0016】 [化 3]



【0017】（式（3）中， n 獨立地表示 1~30 的整數； m 表示滿足重量平均分子量 2,000~10,000,000 的數字；而且，式（4）中， q 表示 1~10 的整數）

【0018】 [7] 如[1]~[6]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，式（1）所表示的矽化合物的重量平均分子量為 40,000~80,000。

【0019】 [8] 如[1]~[7]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，在室溫下將 8 號啞鈴狀試驗片以拉伸速度 5 mm/min 進行了拉伸時的所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的伸長率在所述耐熱試驗之前及所述耐熱試驗之後均為 140%以上。

【0020】 [9] 如[1]~[8]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的斷裂應力在所述耐熱試驗之前及所述耐熱試驗之後均為 4 MPa 以上。

【0021】 [10] 如[1]~[9]中任一項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的總光線透過率在所述耐熱試驗之前及所述耐熱試驗之後均在 380 nm~780 nm 中為 99.0%以上。

【0022】 [發明的效果]

在本發明中，可藉由使式（1）所表示的矽化合物與式（2）所表示的交聯性矽化合物反應而獲得膜狀的矽氧烷聚合物，所以可提供一種在矽系聚合物的主鏈包含倍半矽氧烷骨架且在長期耐熱性及光學特性方面優異的矽氧烷聚合物交聯硬化物。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖 1(a)、圖 1(b)是表示與二甲基矽氧烷 (dimethylsiloxane, DMS) 單元數不同的矽氧烷聚合物交聯硬化物相關的耐熱試驗前與耐熱試驗後的應力-應變曲線的圖。

圖 2(a)、圖 2(b)是表示與官能基比不同的矽氧烷聚合物交聯硬化物相關的耐熱試驗前與耐熱試驗後的應力-應變曲線的圖。

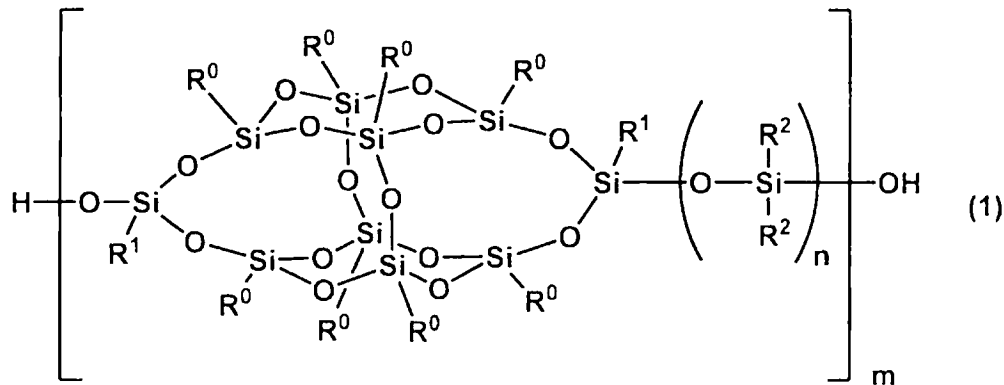
圖 3 是表示供於固體 ^{29}Si 核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 測定的矽氧烷聚合物交聯硬化物中結構的部位的說明圖。

圖 4 是表示耐熱試驗的前後的固體 ^{29}Si NMR 測定的結果的圖。

【實施方式】

【0024】 本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物是使下述式（1）所表示的矽化合物與下述式（2）所表示的交聯性矽化合物反應而獲得。所述矽化合物可為一種亦可為兩種以上。另外，關於交聯性矽化合物將後述。

【0025】 [化 4]



【0026】 式（1）中， R^0 獨立地表示苯基或環烷基。 R^0 的苯基及環烷基中，任意的氫可獨立地經鹵素或碳數 1~20 的烷基取代。

【0027】 式（1）中， R^1 及 R^2 獨立地表示苯基、環己基或碳數 1~5 的烷基。 R^1 及 R^2 的碳數 1~5 的烷基中，任意的氫可獨立地經氟取代，任意的 $-\text{CH}_2-$ 可獨立地經 $-\text{O}-$ 或碳數 5~20 的伸環烷基取代。

【0028】 R^1 及 R^2 的苯基及環己基中，任意的氫可獨立地經鹵素或碳數 1~20 的烷基取代。 R^1 及 R^2 的苯基及環己基的取代基即碳數 1~20 的烷基中，任意的氫可獨立地經氟取代，任意的 $-\text{CH}_2-$ 可

獨立地經 -O-、碳數 5~20 的伸環烷基或伸苯基取代。

【0029】 具體而言，較佳為 R^0 為苯基、 R^1 及 R^2 獨立地為甲基或苯基。就獲得光學特性等的諸特性的觀點及合成的容易性的觀點而言，尤佳為 R^0 為苯基、 R^1 及 R^2 為甲基。

【0030】 式 (1) 中， n 獨立地表示 1~30 的整數 (平均值)， m 表示滿足重量平均分子量 2,000~10,000,000 的整數。此處， n 有時會提供多個而非單一的整數。因此， n 有時以平均值來表示，例如在表示為「平均為 5」的情況下，是指大約為 5。就所獲得的矽氧烷聚合物交聯硬化物的物性等之觀點而言， n 較佳為 1~10 的整數，進而佳為 3~5 的整數，尤佳為平均為 5。若 n 過大，則在矽化合物的特性方面，存在與倍半矽氧烷的特性相比，矽氧烷的特性變得過於強的情況。在本發明中，就合成的容易性、所獲得的矽氧烷聚合物交聯硬化物的物性等之觀點而言， m 較佳為滿足矽化合物的重量平均分子量 5,000~2,000,000 的整數，更佳為滿足重量平均分子量 7,000~1,000,000 的整數。

【0031】 重量平均分子量如後述的實施例中所記載般，是利用藉由分子量標準樣本而獲得的校準曲線對藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 而獲得的層析圖進行計算而求出。

式 (1) 所表示的矽化合物的重量平均分子量較佳為 4,000~200,000，尤佳為 40,000~80,000。

【0032】 所述式 (1) 所表示的矽化合物如專利文獻 1 中所記載

一般是藉由使下述式(5)所表示的倍半矽氧烷與下述式(6)所表示的鏈狀矽氧烷在三乙基胺等鹼的存在下反應而獲得。式(1)中的 n 可根據所述鏈狀矽氧烷的種類來決定。式(1)中的 m 是根據反應條件(溫度、式(6)所表示的鏈狀矽氧烷的濃度等)來調整。 n 較佳為 3~5。

【0033】 或者，亦可藉由在觸媒及水的存在下，使下述式(6')所表示的環狀矽氧烷與下述式(5)所表示的倍半矽氧烷在通常的聚合反應的條件下回流，繼而利用熟化步驟(25°C ~ 90°C)平衡聚合而獲得。

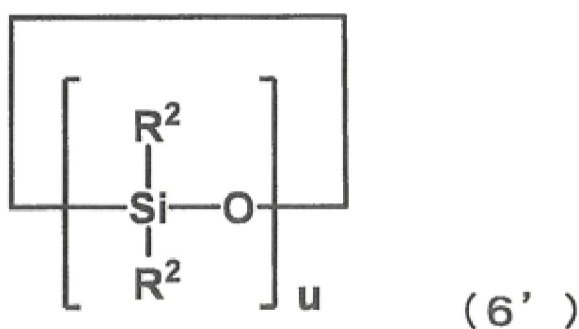
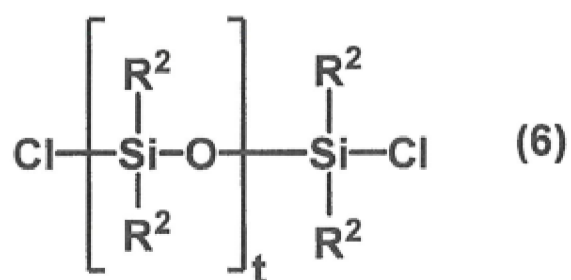
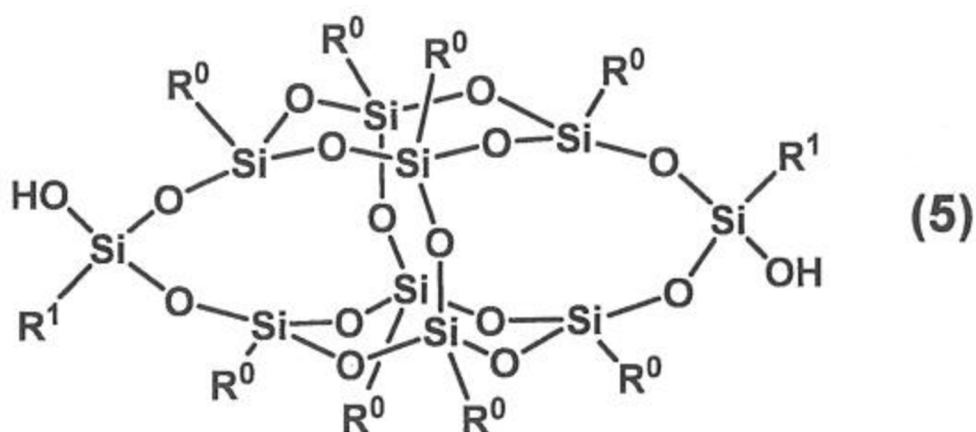
【0034】 在本反應系統中，作為觸媒通常使用強酸或強鹼。若考慮倍半矽氧烷的反應中的穩定性，則作為觸媒而較佳為強酸。作為此種觸媒，例如可列舉鹽酸、硫酸、氟硫酸、對甲苯磺酸-水合物、三氟甲磺酸-水合物、三氟甲磺酸、活性白土、磺酸系離子交換樹脂等。作為市售品，可使用 RCP-160M(強酸性陽離子交換樹脂，三菱化學(股)製造)等。

【0035】 而且，亦可使用溶劑來進行。作為溶劑，例如可列舉己烷或庚烷等烴系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、二乙基醚、四氫呋喃(THF)、二噁烷、環戊基甲基醚等醚系溶劑、二氯甲烷、四氯化碳等鹵化烴溶劑等。

【0036】 此反應通常是在強酸的存在下或三乙基胺等鹼的存在下以 40°C ~ 150°C 來進行。式(1)中的 n 可根據鏈狀矽氧烷的種類來決定。根據此反應，可獲得可具有交聯性官能基的倍半矽氧

烷基與可具有交聯性官能基的矽氧烷基交替配置的交聯性矽化合物。

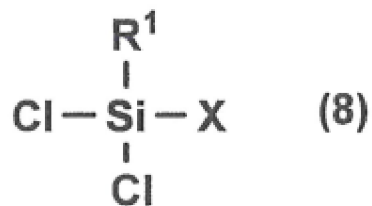
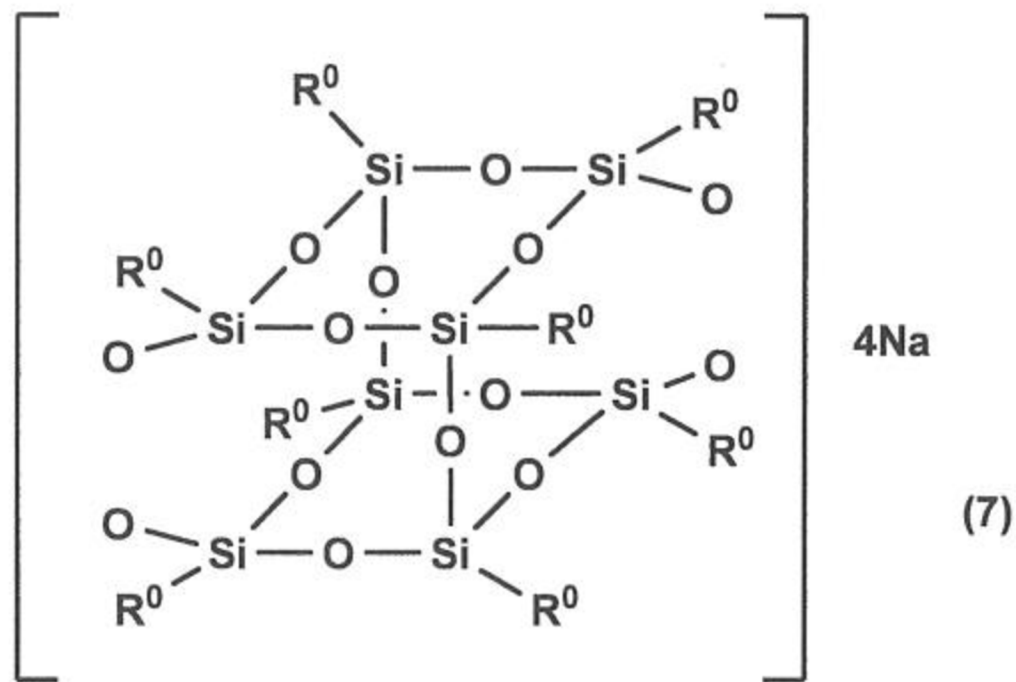
【0037】 [化 5]



【0038】 另外，式（5）所表示的倍半矽氧烷亦如專利文獻 1 中所記載般是藉由使下述式（7）所表示的化合物與下述式（8）所表示的化合物反應，進行水解而獲得。此處，X 表示鹵素或氫。

並且，下述式（7）所表示的化合物亦如所述專利文獻 1 中所記載般是藉由將下述式（9）所表示的化合物在氫氧化鈉及水的存在下水解、縮聚而獲得。此時的反應可在有機溶劑的存在下，亦可在有機溶劑的不存在下。

【0039】 [化 6]

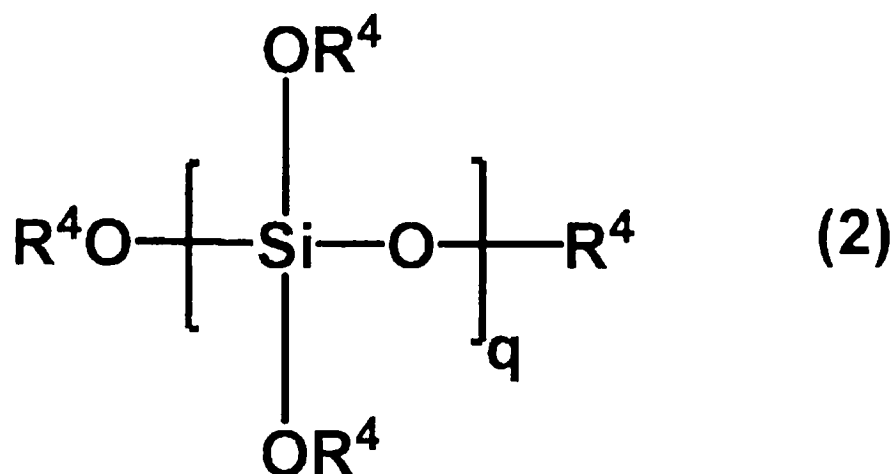


【0040】 所述式 (5)、式 (6)、式 (6')、式 (7) 或式 (8) 中的 R^0 、 R^1 、及 R^2 與式 (1) 相同。

【0041】 其次，對式 (2) 所表示的交聯性矽化合物進行說明。

在本發明中，自所獲得的矽氧烷聚合物交聯硬化物的機械性特性、耐熱性的提升、化合物的容易獲得性的觀點，交聯性矽化合物使用選自由具有 3 個以上的與矽化合物中的羥基進行反應的基或原子（以下，亦稱為「交聯性官能基」）的式 (2) 所表示的化合物及其寡聚物所組成的群組中的一個以上。交聯性矽化合物可為一種亦可為兩種以上的混合物。

【0042】 [化 7]



【0043】 式 (2) 中， R^4 獨立地表示碳數 1~3 的烷基， q 是表示重複結構的符號， q 為 1~100 的整數，較佳為 q 為 1~10。較佳為 R^4 全部分別獨立地表示選自由甲基及乙基所組成的群組中的基，更佳為 R^4 全部為甲基。作為式 (2) 所表示的化合物，更佳

為使用四甲氧基矽烷的部分水解縮合物。式(2)所表示的交聯性矽化合物藉由分子末端或側鏈的烷氧基與水分進行反應而水解，並進行脫醇反應而成為矽烷醇(silanol)基，繼而藉由此矽烷醇基與分子間或分子內的烷氧基進行反應，而藉由脫醇反應得到交聯。藉由進行此反應，可形成交聯度高的聚合物網路。作為市售品，所述交聯性矽化合物例如可列舉：三菱化學(股)製造的 MKC 矽酸酯 MS57 (商標)、MKC 矽酸酯 MS51 (商標)(四甲氧基矽烷平均五聚物)、MKC 矽酸酯 MS56、MS56S (均為商標)、可爾可特(COLCOAT)(股)製造的矽酸甲酯 51(四甲氧基矽烷四聚物)、矽酸甲酯 53(四甲氧基矽烷七聚物)、矽酸乙酯 40(四乙氧基矽烷五聚物)、矽酸乙酯 48(四乙氧基矽烷十聚物)等。

【0044】 式(1)所表示的矽化合物與式(2)所表示的交聯性矽化合物的交聯是藉由基於交聯性矽化合物所具有的與式(1)所表示的矽化合物中的羥基進行反應的交聯性的官能基的種類，使兩矽化合物在恰當的條件下共存來進行。

矽化合物與交聯性矽化合物的反應可視需要在觸媒的存在下進行。作為觸媒，例如可列舉乙酸、鹽酸等酸觸媒、有機錫系觸媒、或者鹼、有機鈦化合物等。觸媒的種類及使用量可視交聯性官能基的種類來決定，例如在交聯性的官能基為乙氧基的情況下，例如對於觸媒，使用相對於交聯性矽化合物 100 重量份而為 0.01 重量份~5 重量份的月桂酸二丁錫。

【0045】 關於是否成功生成了矽氧烷聚合物交聯硬化物，可藉由

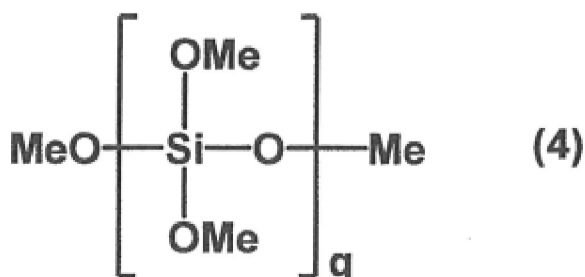
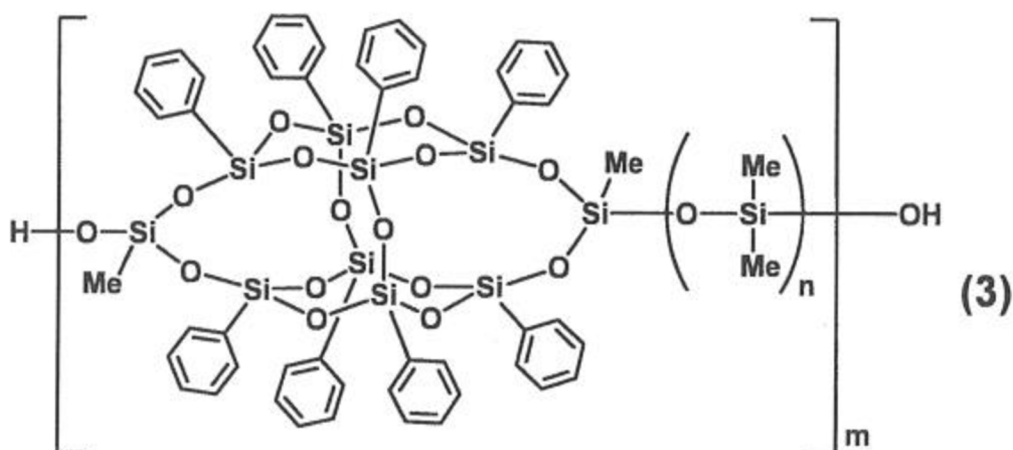
式(1)所表示的矽化合物與式(2)所表示的交聯性矽化合物的產物的耐熱性或對溶劑的溶解性的變化來確認。例如，可藉由加熱至 120°C 時產物不再熔解來確認生成了矽氧烷聚合物交聯硬化物。而且，可藉由產物對丙酮不溶來確認生成了矽氧烷聚合物交聯硬化物。

【0046】 就硬化物的熱特性等的提高的觀點而言，本發明中的交聯前的式(1)所表示的矽化合物與式(2)所表示的交聯性矽化合物的混合物(以下，有時稱為矽氧烷聚合物組成物)中的式(2)所表示的交聯性矽化合物的含量相對於式(1)所表示的矽化合物 100 重量份較佳為 0.1 重量份~50 重量份，更佳為 1 重量份~20 重量份，進而佳為 5 重量份~10 重量份。

【0047】 在本發明中，式(2)所表示的交聯性矽化合物較佳為以官能基比計具有 1 倍~30 倍的與式(1)所表示的矽化合物中的羥基進行反應的基或原子。在本發明中，官能基比是指式(1)所表示的矽化合物中的羥基(SiOH)與進行反應的基(SiOMe)的比(SiOMe/SiOH)，聚合物末端的 SiOH 是自數量平均分子量 Mn 算出，式(2)所表示的交聯性矽化合物的 SiOMe 是基於式(2)中的 q 的數值而算出。

【0048】 在本發明中，較佳為使用式(3)所表示的矽化合物與式(4)所表示的交聯性矽化合物來獲得交聯硬化性組成物。在此情況下，官能基比進而佳為 2 倍~15 倍，尤佳為 5 倍~10 倍。

【0049】 [化 8]



【0050】 式(3)及式(4)中，Me表示甲基(在本說明書中，在進行同樣的記載的情況下是指同樣的意思)，n、m分別與式(1)相同。而且，式(4)中的q表示1~10的整數，較佳為平均為5。

【0051】 在可獲得本發明的效果的範圍內，交聯前的矽氧烷聚合物組成物亦可進而含有式(1)所表示的矽化合物及式(2)所表示的交聯性矽化合物以外的其他成分。作為此種其他成分，例如可列舉溶劑、觸媒、本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物以外的其他聚合物及各種添加劑。對於觸媒，可使用在本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物的說明中所述的觸媒。

【0052】 溶劑較佳為會溶解包含矽化合物及交聯性矽化合物的

含有成分的溶劑，而且，較佳為對含有成分不具有反應性的溶劑。溶劑可為一種亦可為兩種以上的混合物。作為此種溶劑，例如可列舉己烷或庚烷等烴系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、二乙基醚、四氫呋喃（THF）、二噁烷等醚系溶劑、二氯甲烷、四氯化碳等鹵化烴系溶劑、及乙酸乙酯等酯系溶劑。

【0053】 自針對矽氧烷聚合物交聯硬化物的期望特性的賦予或提升的觀點，添加劑可利用公知的各種添加劑。作為此種添加劑，例如可列舉：界面活性劑；二氧化矽、雲母等的填充劑等。

【0054】 關於交聯前的矽氧烷聚合物組成物中溶劑的含量，就提高交聯性組成物塗佈性的觀點而言，較佳為調配於交聯性組成物中的固形的成分的含量在交聯性組成物中為 10 重量%~90 重量%的量，更佳為 30 重量%~70 重量%的量，進而佳為 40 重量%~60 重量%的量。

【0055】 關於交聯前的矽氧烷聚合物組成物中觸媒的含量，例如在使用錫系觸媒作為觸媒的情況下，較佳為相對於 SiOH 與 SiOMe 的官能基莫耳數而言的錫的莫耳濃度為 0.01%~10%，更佳為 0.2%~5%，進而佳為 0.1%~0.5%。

【0056】 關於交聯前的矽氧烷聚合物組成物中其他聚合物的含量，可自藉由其他聚合物的添加而提高矽氧烷聚合物交聯硬化物的特性的觀點任意地決定。

【0057】 就獲得由添加劑的添加帶來的效果的觀點而言，交聯前的矽氧烷聚合物組成物中添加劑的含量較佳為 0.1 重量%~40 重

量%，更佳為 0.5 重量%～20 重量%，進而佳為 1 重量%～10 重量%。

【0058】 作為添加劑，可利用：丙烯酸系、苯乙烯系、聚乙烯亞胺系或胺基甲酸酯系的高分子分散劑；陰離子系、陽離子系、非離子系或氟系的界面活性劑；矽系樹脂等的塗佈性改進劑；矽烷偶合劑等的密接性改進劑；酚系、硫系及磷系等的抗氧化劑；烷氧基二苯甲酮類等的紫外線吸收劑；聚丙烯酸鈉等的抗凝聚劑；環氧化合物、三聚氰胺化合物或雙疊氮化合物等的熱交聯劑；有機羧酸等的鹼溶解性促進劑；二氧化鈦、鉬紅、鐵藍、群青、鎘黃、鎘紅及有機色素等的著色劑；三氧化銻、溴化合物及磷化合物等的阻燃劑；金屬氧化物、二氧化矽、玻璃珠、金屬氫氧化物等的粉末狀的增強劑或填充劑等。

【0059】 交聯前的矽氧烷聚合物組成物的未硬化的膜可藉由如下方式而形成，即，藉由浸漬法或利用刮刀塗佈、棒塗機、敷料器等進行塗佈的方法等將交聯前的矽氧烷聚合物組成物塗佈至基板或薄膜。

【0060】 所述交聯前矽氧烷聚合物組成物的硬化可根據交聯性官能基的種類，藉由基於向含水氣體的環境中放置、加熱或光照射等的生成本發明的矽氧烷聚合物的所述條件進行處理來進行。例如，交聯前矽氧烷聚合物組成物的硬化是藉由放置於濕度 50% 左右的通常的空氣中，而藉由利用空氣中的水分的水解來硬化。此硬化的速度會因對所述交聯前矽氧烷聚合物組成物中的觸媒的

調配而增加，而且亦會因對組成物進行加熱而增加。例如，既可將矽氧烷聚合物組成物在烘箱內以 40°C、70°C、100°C 進行加熱，亦可在之後以 200°C 進行煅燒而獲得矽氧烷聚合物交聯硬化物。

【0061】 本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物在長期耐熱性方面優異。在本發明中，為了對長期耐熱性進行評價，而進行了耐熱試驗。

例如，當在 200°C 下對矽氧烷聚合物交聯硬化物進行了 500 小時耐熱試驗的情況下，耐熱試驗前與耐熱試驗後的矽氧烷聚合物交聯硬化物的玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量為 40 kJ/mol 以下，較佳為 35 kJ/mol 以下，進而佳為 30 kJ/mol。所述活化能是藉由動態黏彈性（DMA）測定而求出。玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量小表示即便在 200°C 或 250°C 下 500 小時這一嚴酷的耐熱試驗之後，由矽氧烷聚合物交聯硬化物的交聯引起的硬化劣化或由分子鏈切斷引起的軟化劣化等的物性變化亦少，表示在長期耐熱性方面優異。

【0062】 而且，為了對長期耐熱性進行評價，針對本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物進行規定的拉伸試驗，求出在 200°C 下進行 500 小時的耐熱試驗後的應力-應變曲線、與進行耐熱試驗前的應力-應變曲線，而對其變化進行比較。圖 1（a）中示出耐熱試驗前的應力-應變曲線，（b）中示出耐熱試驗後的應力-應變曲線。

使用圖 1（a）、圖 1（b）進行說明，例如可知：在由矽氧烷鏈長（DMS 的單元數）為 5（平均值）的矽化合物與官能基比為

15 倍的交聯性矽化合物而獲得的矽氧烷聚合物交聯硬化物中，伸長率大、其伸長率在耐熱試驗前、後均為 140%以上。特別是在使用重量平均分子量為 60,000 以上的矽化合物而成的矽氧烷聚合物交聯硬化物中，在耐熱試驗前、後均呈現 200%以上的伸長率。

進而而且，關於應力，亦可知：本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物在耐熱試驗前、後均呈現 5 MPa 以上，斷裂應力高。

即，本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物中，DMS 的單元數以平均值計為 5 的矽氧烷聚合物交聯硬化物在耐熱試驗前具有良好的機械特性，即便在 200°C 下 500 小時的耐熱試驗這一嚴酷的耐熱試驗後，亦保持著其良好的機械特性。即，若為本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物，則在 200°C 下 500 小時的這一長期耐熱試驗之後亦不會引起樹脂劣化等，可發揮良好的機械特性，所以，亦能夠應對高輸出化。另外，正作為柔性配線材料、壓電材料等的材料而受到研究的聚二甲基矽氧烷（PDMS）在耐熱試驗前、後，應力均小於 1 MPa，機械強度差。

【0063】 在圖 2（a）、圖 2（b）中，針對本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物（官能基比為 5 倍、15 倍），示出進行規定的拉伸試驗而獲得的應力-應變曲線。此處，示出進行 200°C 下 500 小時的耐熱試驗及 250°C 下 500 小時的耐熱試驗後的應力-應變曲線、與進行耐熱試驗前的應力-應變曲線。另外，圖 2（a）示出的是關於官能基比為 5 倍的矽氧烷聚合物交聯硬化物的耐熱試驗結果，圖 2（b）示出的是關於官能基比為 15 倍的矽氧烷聚合物交聯硬化物

的耐熱試驗結果。可知：圖 2 (a) 及圖 2 (b) 均表示出在耐熱試驗前後具有良好的伸長率及應力，並且即便在 250°C 下 500 小時這一非常嚴酷的耐熱試驗後，亦具有 150% 以上的伸長率及 7 MPa 以上的應力，而具有優異的機械特性。特別是可知：官能基比為 5 倍的矽氧烷聚合物交聯硬化物與耐熱試驗前相比幾乎無變化，與官能基比為 15 倍的矽氧烷聚合物交聯硬化物相比耐熱試驗後的變化少。

【0064】 本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物即便在耐熱試驗後亦在光學特性方面優異。針對本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物，進行 200°C 下 250 小時的耐熱試驗與 200°C 下 500 小時的耐熱試驗，並進行耐熱試驗前後透過率與耐黃變性的評價。

即，當針對矽氧烷聚合物交聯硬化物，藉由紫外可見光分光法求出波長 380 nm~780 nm 的總光線透過率時，耐熱試驗前、200°C 下 250 小時的耐熱試驗後及 200°C 下 500 小時的耐熱試驗後透過率均為 99.0% 以上，在透明性方面優異。而且，YI 值亦在耐熱試驗前後無變化，所以在耐黃變性方面亦優異。另外，關於光學特性，與 DMS 單元數 3~5 (平均值) 或矽化合物的重量平均分子量的數值 (40,000~80,000) 無關而呈現優異的結果，在耐熱性試驗的前後亦無變化，呈現優異的光學特性。

【0065】 針對本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物，為了調查結構部的變化，而對固體 ^{29}Si 的 NMR 進行了測定。結構變化是針對聚合物主結構中的 D 單元 (Me_2D^2) 與 T 單元 (MeT^3 、 PhT^3)、交聯部

中的 Q 單元 (Q^2 、 Q^3 、 Q^4) 進行 NMR 測定。具體而言是示出 D 單元、T 單元及 Q 單元的哪一部位在圖 3 中有所表示。即，在圖 3 中，關於 D、T、Q，根據鍵結於 Si 的氧的數量而示出 D 結構 ($O=2$)、T 結構 ($O=3$)、Q 結構 ($O=4$)，例如若針對 D 單元 (Me_2D^2) 進行說明，則左肩的 Me_2 表示取代基 (Me 基為 2 個)、右肩的數字 2 表示交叉 (crossing) 的氧的數量。

【0066】 測定對象是矽氧烷聚合物交聯硬化物 ($M_w=80,000$ 、矽氧烷鏈長=平均為 5、官能基比=平均為 5)。測定設備是使用核磁共振分光裝置 (瓦裡安 NMR 系統 (Varian NMR System 500) (瓦裡安 (Varian) 公司製造))，以測定條件 (交叉極化魔角旋轉接觸時間 5 ms，馳豫延遲 2.5 s，旋轉 8 kHz (CP-MAS contact time 5 ms, relaxation delay 2.5 s, spin 8 kHz)) 來進行。將其結果示於圖 4。如自圖 4 明確般，可知：本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物在耐熱試驗前、 200°C 500 小時的耐熱試驗後、 250°C 500 小時的耐熱試驗後，聚合物主結構部與交聯部均幾乎無變化，即便進行嚴酷的耐熱性試驗，結構亦穩定。

【0067】 根據本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物，藉由適當選擇 DMS 單元的數量或矽化合物的重量平均分子量等，可實現具有期望的物性，在長期耐熱性方面亦優異者。因此，期待用於廣泛的用途。

【0068】 作為本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物的用途，例如可列舉光學材料，更具體而言，可列舉以下：金屬溶出防止膜、阻

氣膜、防反射膜等的基板用塗佈劑、液狀密封劑、層間絕緣膜、防污用塗佈劑、微透鏡、導光板、光波導材料等光學元件、LED 密封材料、光透過性接著劑、顯示器基板及印刷配線用基板等的對於電氣、電子材料的用途。

[實施例]

【0069】 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限定於以下所例示的實施例。

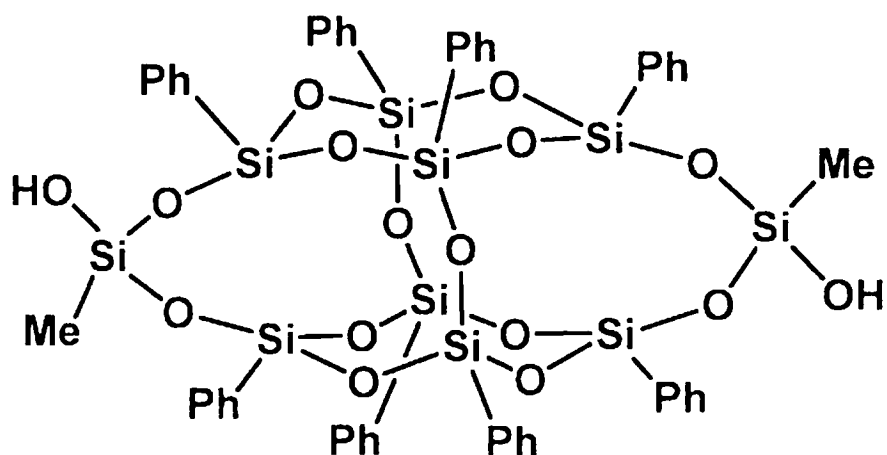
【0070】 [合成例 1]矽化合物 1 的製作

對 300 mL 燒瓶安裝冷卻管、機械攪拌機、溫度計保護管，並對燒瓶內部進行氮置換。將式 (1) 中的 R^0 為苯基、 R^1 為甲基的下述結構式所表示的化合物 48.0 g、八甲基環四矽氧烷 (D4) 12.0 g、乾燥 RCP-160M (強酸性陽離子交換樹脂，三菱化學(股)製造：含水量 23.4 質量%) 8.2 g、脫水甲苯 102 g、水 0.77 g 加入至燒瓶中。回流 1 小時，之後，在 50°C 下使其熟化。熟化結束後，冷卻至室溫，對 RCP-160M 進行過濾。將所獲得的濾液水洗多次。之後，自濾液餾去溶劑及低沸成分，利用甲醇使所獲得的粗產物再沈澱而進行精製。藉由在 40°C 下對所獲得的白色黏稠液體進行真空乾燥而獲得白色固體 49.2 g。

根據 $^1\text{H-NMR}$ 及 GPC 分析，可知：所獲得的白色固體為式 (3) 所表示的矽化合物，且為式 (3) 中的各構成單元 (倍半矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元) 交替鍵結而成的聚合物，DMS 單元數 n 平均為 3.2。根據 GPC 分析，矽化合物 1 的數量平均分子

量為 $M_n=27,800$ ，重量平均分子量為 $M_w=75,500$ 。

【0071】 [化 9]



【0072】 [合成例 2]矽化合物 2 的製作

對 300 mL 燒瓶安裝冷卻管、機械攪拌機、溫度計保護管，並對燒瓶內部進行氮置換。將式 (1) 中的 R^0 為苯基、 R^1 為甲基的合成例 1 中記載的結構式所表示的化合物 48.0 g、八甲基環四矽氧烷 (D4) 18.0 g、乾燥 RCP-160M (強酸性陽離子交換樹脂，三菱化學 (股) 製造：含水量 23.4 質量%) 9.0 g、脫水甲苯 112 g、水 0.96 g 加入至燒瓶中。回流 1 小時，之後，在 50°C 下使其熟化。熟化結束後，冷卻至室溫，對 RCP-160M 進行過濾。將所獲得的濾液水洗多次。之後，自濾液餾去溶劑及低沸成分，利用甲醇使所獲得的粗產物再沈澱而進行精製。藉由在 40°C 下對所獲得的白色黏稠液體進行真空乾燥而獲得白色固體 55.4 g。根據 $^1\text{H-NMR}$ 及 GPC 分析，可知：所獲得的白色固體為式 (3) 所表示的矽化

合物，且為式（3）中的各構成單元（倍半矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元）交替鍵結而成的聚合物，DMS 單元數 n 平均為 4.2。根據 GPC 分析，矽化合物 2 的數量平均分子量為 $M_n=31,400$ ，重量平均分子量為 $M_w=74,000$ 。

【0073】 [合成例 3]矽化合物 3 的製作

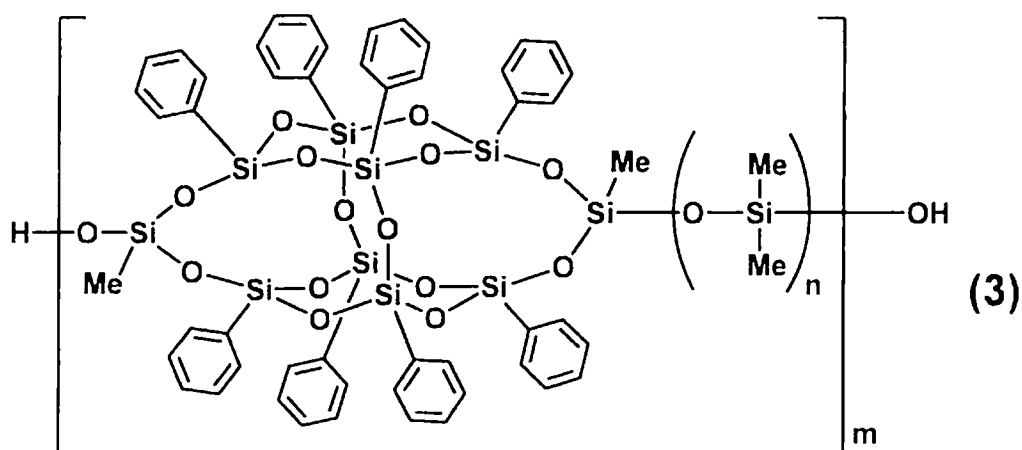
對 2000 mL 燒瓶安裝冷卻管、機械攪拌機、溫度計保護管，並對燒瓶內部進行氮置換。將式（1）中的 R^0 為苯基、 R^1 為甲基的合成例 1 中記載的結構式所表示的化合物 400.0 g、八甲基環四矽氧烷（D4）200.0 g、乾燥 RCP-160M（強酸性陽離子交換樹脂，三菱化學（股）製造：含水量 23.4 質量%）81.6 g、脫水甲苯 1023 g、水 9.57 g 加入至燒瓶中。回流 1 小時，之後，在 50°C 下使其熟化。熟化結束後，冷卻至室溫，對 RCP-160M 進行過濾。將所獲得的濾液水洗多次。之後，自濾液餾去溶劑及低沸成分，利用甲醇使所獲得的粗產物再沈澱而進行精製。藉由在 40°C 下對所獲得的白色黏稠液體進行真空乾燥而獲得白色固體 500.4 g。根據 ^1H-NMR 及 GPC 分析，可知：所獲得的白色固體為式（3）所表示的矽化合物，且為式（3）中的各構成單元（倍半矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元）交替鍵結而成的聚合物，DMS 單元數 n 平均為 5.5。根據 GPC 分析，矽化合物 3 的數量平均分子量為 $M_n=34,500$ ，重量平均分子量為 $M_w=79,400$ 。

【0074】 [合成例 4]矽化合物 4 的製作

對 300 mL 燒瓶安裝冷卻管、機械攪拌機、溫度計保護管，

並對燒瓶內部進行氦置換。將式 (1) 中的 R^0 為苯基、 R^1 為甲基的合成例 1 中記載的結構式所表示的化合物 40.0 g、八甲基環四矽氧烷 (D4) 20.0 g、乾燥 RCP-160M (強酸性陽離子交換樹脂，三菱化學 (股) 製造；含水量 23.4 質量%) 8.2 g、脫水甲苯 102 g、水 0.96 g 加入至燒瓶中。回流 1 小時，之後，在 50°C 下使其熟化。熟化結束後，冷卻至室溫，對 RCP-160M 進行過濾。將所獲得的濾液水洗多次。之後，自濾液餾去溶劑及低沸成分，利用甲醇使所獲得的粗產物再沈澱而進行精製。藉由在 40°C 下對所獲得的白色黏稠液體進行真空乾燥而獲得白色固體 42.7 g。根據 $^1\text{H-NMR}$ 及 GPC 分析，可知：所獲得的白色固體為式 (3) 所表示的矽化合物，且為式 (3) 中的各構成單元 (倍半矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元) 交替鍵結而成的聚合物，DMS 單元數 n 平均為 5.5。根據 GPC 分析，矽化合物 5 的數量平均分子量為 $M_n=22,400$ ，重量平均分子量為 $M_w=44,100$ 。

【0075】 [化 10]



【0076】 以下示出 GPC 測定的測定條件。

<測定條件>

管柱：Shodex KF-804L 300 mm×8.0 mm

Shodex KF-805L 300 mm×8.0 mm 2 根串聯

移動相：THF

流速：1.0 ml/min

溫度：40°C

檢測器：RI

分子量標準樣本：已知分子量的聚甲基丙烯酸甲酯
(polymethylmethacrylate, PMMA)

【0077】 [實施例 1]

在螺口管中，使所述合成例 1 中所獲得的矽化合物 1 的 3 g 溶解於甲苯 2.7 g 中，對獲得的溶液添加 MS-51（三菱化學（股）製造）120.3 μ L 進行混合，獲得預聚物 1。

【0078】 在所獲得的預聚物 1 的溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.4 μ L。攪拌 1 分鐘，脫泡後，使用敷料器將所獲得的交聯性組成物 1 塗佈至鐵氟龍（Teflon）板（3 mm 厚），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、之後以 100°C 加熱 1 小時，藉此使其硬化。將所獲得的硬化膜自鐵氟龍（Teflon）板剝離後吊掛在烘箱內，以 200°C 的熱風煅燒 2 小時而獲得矽氧烷聚合物交聯硬化物 1。獲得厚度約 230 μ m 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 1。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 1 的厚度是以膜厚

儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0079】 [實施例 2]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 2 中所獲得的矽化合物 2，使其溶解於甲苯 3.0 mL 中，添加 MS-51（三菱化學（股）製造）120.3 μ L 進行混合，獲得預聚物 2。

【0080】 在所獲得的預聚物 2 的溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.4 μ L。攪拌 1 分鐘，脫泡後，使用敷料器將所獲得的交聯性組成物 2 塗佈至鐵氟龍（Teflon）板（3 mm 厚），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、之後以 100°C 加熱 1 小時，藉此使其硬化。將所獲得的硬化膜自鐵氟龍（Teflon）板剝離後吊掛在烘箱內，以 200°C 的熱風煨燒 2 小時而獲得矽氧烷聚合物交聯硬化物 2。獲得厚度約 180 μ m 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 2。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 2 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0081】 [實施例 3]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 3 中所獲得的矽化合物 3，使其溶解於甲苯 2.0 mL 中，添加 MS-51（三菱化學（股）製造）162.1 μ L 進行混合，獲得預聚物 3。

【0082】 在所獲得的預聚物 3 的溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 4.6 μ L。攪拌 1 分鐘，脫泡後，使用敷料器將所獲得的交聯性組成物 3 塗佈至鐵氟龍（Teflon）板（3 mm 厚），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、之後以 100°C

加熱 1 小時，藉此使其硬化。將所獲得的硬化膜自鐵氟龍 (Teflon) 板剝離後吊掛在烘箱內，以 200°C 的熱風煨燒 2 小時而獲得厚度約 200 μm 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 3。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 3 的厚度是以膜厚儀 (尼康 (Nikon) 製造的 DIGIMICRO MFC-101A) 來進行測定。

【0083】 [實施例 4]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 4 中所獲得的矽化合物 4，使其溶解於甲苯 3.3 mL 中，添加 MS-51 (三菱化學 (股) 製造) 116.5 μL 進行混合，獲得預聚物 4。

【0084】 在所獲得的預聚物 4 的溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.3 μL 。攪拌 1 分鐘，脫泡後，使用敷料器將所獲得的交聯性組成物 4 塗佈至鐵氟龍 (Teflon) 板 (3 mm 厚)，之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、之後以 100°C 加熱 1 小時，藉此使其硬化。將所獲得的硬化膜自鐵氟龍 (Teflon) 板剝離後吊掛在烘箱內，以 200°C 的熱風煨燒 2 小時而獲得厚度約 220 μm 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 4。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 4 的厚度是以膜厚儀 (尼康 (Nikon) 製造的 DIGIMICRO MFC-101A) 來進行測定。

【0085】 [比較例 1]

在螺口管中，取 PDMS (格萊斯特 (Gelest) 製造的 DMS-S42) 1.0 g，使其溶解於甲苯 1.8 mL 中，添加 MS-51 (三菱化學 (股) 製造) 29.6 μL 進行混合，獲得 PDMS 清漆 1。

【0086】 在所獲得的 PDMS 清漆 1 的溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 0.8 μL 。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將所獲得的 PDMS 交聯性組成物 1 裝入至 PFA 培養皿（直徑 5 cm）中，並放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、之後以 100°C 加熱 1 小時，藉此使其硬化。將所獲得的硬化膜自 PFA 培養皿中取出，吊掛在烘箱內，以 200°C 的熱風煨燒 2 小時而獲得厚度約 230 μm 的透明的 PDMS 交聯硬化物 1。另外，PDMS 交聯硬化物 1 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0087】 [實施例 5]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 1 中所獲得的矽化合物 1，使其溶解於甲苯 11 mL 中，添加 MS-51（三菱化學（股）製造）120.3 μL 進行混合，獲得預聚物 5。

【0088】 在所獲得的預聚物 5 溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.4 μL 。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將所獲得的交聯性組成物 5 旋塗至玻璃板（康寧（Corning）製造的 EAGLE XG（700 μm 厚）），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、以 100°C 加熱 20 分鐘、以 200°C 加熱 2 小時，藉此使其硬化，獲得厚度約 12 μm 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 5。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 5 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0089】 [實施例 6]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 2 中所獲得的矽化合物 2，使其溶解於甲苯 11 mL 中，添加 MS-51（三菱化學（股）製造）120.3 μL 進行混合，獲得預聚物 6。

【0090】 在所獲得的預聚物 6 溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.4 μL 。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將所獲得的交聯性組成物 6 旋塗至玻璃板（康寧（Corning）製造的 EAGLE XG（700 μm 厚）），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、以 100°C 加熱 20 分鐘、以 200°C 加熱 2 小時，藉此使其硬化，獲得厚度約 13 μm 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 6。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 6 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0091】 [實施例 7]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 3 中所獲得的矽化合物 3，使其溶解於甲苯 8.6 mL 中，添加 MS-51（三菱化學（股）製造）162.1 μL 進行混合，獲得預聚物 7。

【0092】 在所獲得的預聚物 7 溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 4.6 μL 。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將所獲得的交聯性組成物 7 旋塗至玻璃板（康寧（Corning）製造的 EAGLE XG（700 μm 厚）），之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、以 100°C 加熱 20 分鐘、以 200°C 加熱 2 小時，藉此使其硬化，獲得厚度約 14 μm 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 7。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 7 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的

DIGIMICRO MFC-101A) 來進行測定。

【0093】 [實施例 8]

在螺口管中，取 3 g 所述合成例 4 中所獲得的矽化合物 4，使其溶解於甲苯 14.6 mL 中，添加 MS-51 (三菱化學(股)製造) 116.5 μ L 進行混合，獲得預聚物 8。

【0094】 在所獲得的預聚物 8 溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 3.3 μ L。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將所獲得的交聯性組成物 8 旋塗至玻璃板(康寧(Corning)製造的 EAGLE XG (700 μ m 厚))，之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、以 100°C 加熱 20 分鐘、以 200°C 加熱 2 小時，藉此使其硬化，獲得厚度約 14 μ m 的透明的矽氧烷聚合物交聯硬化物 8。另外，矽氧烷聚合物交聯硬化物 8 的厚度是以膜厚儀(尼康(Nikon)製造的 DIGIMICRO MFC-101A) 來進行測定。

【0095】 [比較例 2]

在螺口管中，取 PDMS(格萊斯特(Gelest)製造的 DMS-S42) 3 g，使其溶解於甲苯 12.5 mL 中，添加 MS-51 (三菱化學(股)製造) 88.8 μ L 進行混合，獲得 PDMS 清漆 2。

【0096】 在所獲得的 PDMS 清漆 2 溶液中添加作為觸媒的月桂酸二丁錫 2.5 μ L。攪拌 1 分鐘，脫泡後，將 PDMS 交聯性組成物 2 旋塗至玻璃板(康寧(Corning)製造的 EAGLE XG (700 μ m 厚))，之後放入至烘箱中，以 40°C 加熱 10 分鐘、以 70°C 加熱 30 分鐘、以 100°C 加熱 20 分鐘、以 200°C 加熱 2 小時，藉此使其硬化，獲

得 PDMS 交聯硬化物 2。獲得厚度約 14 μm 的透明的 PDMS 交聯硬化物 2。另外，PDMS 交聯硬化物 2 的厚度是以膜厚儀（尼康（Nikon）製造的 DIGIMICRO MFC-101A）來進行測定。

【0097】 針對實施例 1～實施例 8 及比較例 1～比較例 2 中所獲得的矽氧烷聚合物交聯硬化物 1～矽氧烷聚合物交聯硬化物 4 及 PDMS 交聯硬化物 1，進行以下所示的耐熱性的評價，針對矽氧烷聚合物交聯硬化物 5～矽氧烷聚合物交聯硬化物 8 及 PDMS 交聯硬化物 2 進行以下所示的光學特性的評價。將其結果示於表 3。

【0098】 （耐熱性的評價方法）

（1）玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量

玻璃轉移溫度下的表觀的活化能是藉由動態黏彈性測定（DMA）的頻率分散的同時測定，對測定頻率與 $\tan\delta$ 的峰值溫度進行阿瑞尼斯繪圖（Arrhenius plot），自其直線的斜率算出。在耐熱試驗前後的薄膜中，對玻璃轉移溫度下的表觀的活化能進行比較。

【0099】 （2）拉伸試驗

針對所獲得的試樣（矽氧烷聚合物交聯硬化物及 PDMS 交聯硬化物），以拉伸速度 5 mm/min、使用 8 號形啞鈴狀試驗片，在室溫下進行拉伸試驗，對應力（斷裂應力）及伸長率（斷裂伸長率）進行測定。

【0100】 （3）光學特性的評價

針對所獲得試樣，對 YI 值及光線透過率進行測定。

YI 值的測定是依據 JIS7373 來實施。在矽氧烷聚合物交聯硬化物 5~矽氧烷聚合物交聯硬化物 8、PDMS 交聯硬化物 2 中，藉由紫外可見分光硬度計（日本分光（股）製造的 V-660）對三刺激值 XYZ 進行測定，算出 YI。此時，將玻璃板（康寧（Corning）製造的 EAGLE XG（700 μm 厚））作為參考。

【0101】 [表 1]

	聚合物				溶媒	交聯性 矽化合 物添加 量	塗佈條件				熱硬化條件	硬化膜厚 (μm)
	種類	平均 DMS 單元數	Mw	Mn/10 ⁴			塗佈 方法	基板	NV%	濕式膜 厚 (μm)		
實 1	矽 化合物 1	3	75,500	27,800	甲苯	15	刮刀塗佈 敷料器	鐵氟龍板 (3mm)	57.5	500	40°C 10 min ↓ 70°C 30 min ↓ 100°C 20 min ↓ 200°C 2 hr	230
實 2	矽 化合物 2	4	74,000	31,400	甲苯	15			55	500		180
實 3	矽 化合物 3	5	79,400	34,500	甲苯	15			52.5	500		200
實 4	矽 化合物 5	5	44,100	22,400	甲苯	15			65	500		220
比 1	PDMS ^(*)	—	77,000	36,700	甲苯	15	流延	鐵氟龍培 養皿 ϕ 50 mm	40	聚合物 0.8 g		230

*1 DMS-S42

【0102】 [表 2]

	聚合物				溶媒	交聯性矽化合物添加量	塗佈條件				熱硬化條件	硬化膜厚 (μm)
	種類	平均 DMS 單元數	Mw	Mn/10 ⁴			塗佈 方法	基板	NV%	旋轉條件		
實 5	矽 化合物 1	3	75,500	27,800	甲苯	15	旋塗	玻璃 700 μm 康寧 (Corning) Eagle XG	25	500 rpm10 s ↓ 1000 rpm30 s	40°C 10 min	12
實 6	矽 化合物 2	4	74,000	31,400	甲苯	15			25		70°C 30 min	13
實 7	矽 化合物 3	5	79,400	34,500	甲苯	15			20		100°C 20 min	14
實 8	矽 化合物 5	5	44,100	22,400	甲苯	15			30		200°C 2 hr	16
比 2	PDMS (*1)	—	77,000	36,700	甲苯	15			22.5			13

*1 DMS-S42

【0103】 [表 3]

	活化能的 變化量 (kJ/mol)	斷裂伸長率 (%)		斷裂應力 (MPa)		YI 值	光線透過 率 (%)
		耐熱 試驗前	耐熱 試驗後	耐熱 試驗前	耐熱 試驗後		
實施例 1	-16.8	2.5/8.4		22.7/20.6		—	—
實施例 2	5.3	21.7/19.3		13.5/13.5		—	—
實施例 3	20.2	267/208		6.1/9.4		—	—
實施例 4	-0.6	266/141		11.4/11.2		—	—
比較例 1	-44.8	140/204		0.7/0.6		—	—
實施例 5	-16.8	—		—		0.1	99.7
實施例 6	5.3	—		—		0.1	99.8
實施例 7	20.2	—		—		0.1	99.9
實施例 8	-0.6	—		—		0.1	99.8
比較例 2	—	—		—		0	101

【0104】 另外，可知：使用式（3）所表示的矽化合物（DMS 單元數 n 平均為 5.3、數量平均分子量為 $M_n=29,300$ 、重量平均分子量為 $M_w=57,900$ ），以與實施例 1 同樣的方式製作的矽氧烷聚合物交聯硬化物中，斷裂伸長率：耐熱試驗前為 296%、耐熱試驗後為 214%、斷裂應力：耐熱試驗前為 9.0 MPa、耐熱試驗後為 11.7 MPa，具有優異的耐熱特性。

【0105】 根據以上內容，可知：藉由使具有四個以上的與鍵結於矽的羥基進行反應的基的矽化合物在月桂酸二丁錫的存在下與矽化合物反應，可獲得具有非常優異的長期耐熱性與優異的光學特性的透明的膜。

[產業上之可利用性]

【0106】 根據本發明，藉由液狀的組成物的塗佈及其硬化這一簡易的方法，可獲得除了非常優異的長期耐熱性，亦具有高的光透過性的矽酮膜。而且，根據本發明，藉由液狀的組成物的硬化而獲得本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物，所以藉由使用適當的模具而能夠形成各種形狀的本發明的矽氧烷聚合物交聯硬化物。因此，能夠應用於用以形成各種顯示元件中的各種層的電氣、電子材料以及透鏡等的光學材料、或用於其他各種技術領域。

【符號說明】

無



202000746

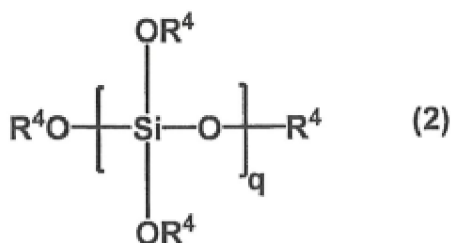
【發明摘要】

【中文發明名稱】矽氧烷聚合物交聯硬化物

【中文】

本發明提供一種在矽系聚合物的主鏈包含倍半矽氧烷骨架，且在長期耐熱性方面優異的矽氧烷聚合物交聯硬化物。一種矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，其為使用使在主鏈包含倍半矽氧烷骨架的特定的矽化合物與下述式(2)所表示的交聯性矽化合物反應而獲得的交聯硬化性組成物而成，且在溫度 200°C 下進行 500 小時耐熱試驗後的玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量為 40 kJ/mol 以下。

[化 14]

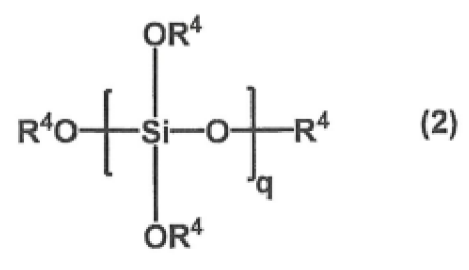


【指定代表圖】圖 1 (b)。

【代表圖之符號簡單說明】

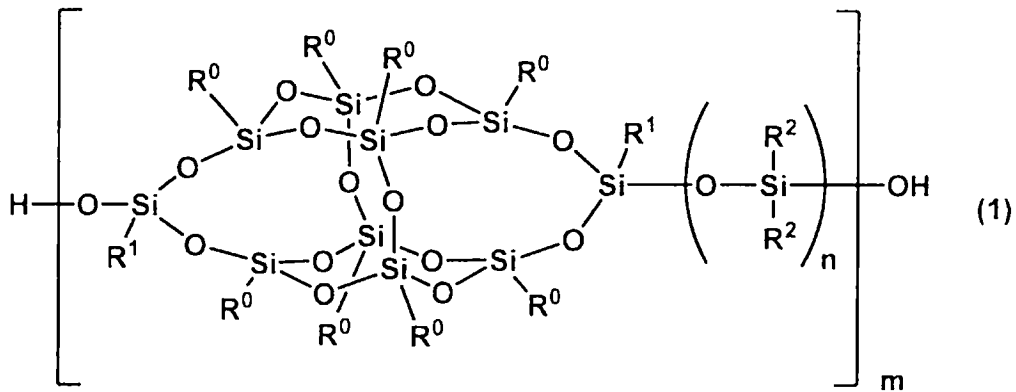
無

【特徵化學式】

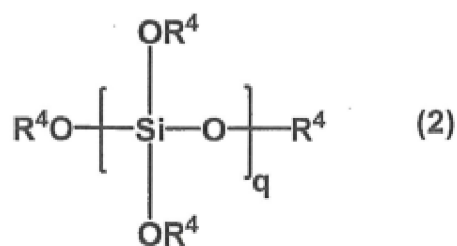


【發明申請專利範圍】

【第1項】一種矽氧烷聚合物交聯硬化物，其特徵在於，其為使用交聯硬化性組成物而成，且在溫度 200°C 下進行 500 小時耐熱試驗後的玻璃轉移溫度下的表觀的活化能的變化量為 40 kJ/mol 以下，所述交聯硬化性組成物是使下述式（1）所表示的矽化合物與選自由下述式（2）所表示的交聯性矽化合物所組成的群組中的一者以上反應而獲得；



式（1）中， n 獨立地表示 1~30 的整數； m 表示滿足重量平均分子量 2,000~10,000,000 的數字； R^0 獨立地表示苯基或環己基； R^1 及 R^2 獨立地表示苯基、環己基或碳數 1~5 的烷基，所述苯基及環己基中，任意的氫可獨立地經鹵素或碳數 1~20 的烷基取代，所述碳數 1~5 的烷基中，任意的氫可獨立地經氟取代，任意的 $-\text{CH}_2-$ 可獨立地經 $-\text{O}-$ 或碳數 5~20 的伸環烷基取代；



式(2)中， R^4 分別獨立地表示碳數1~3的烷基， q 表示1~100的整數。

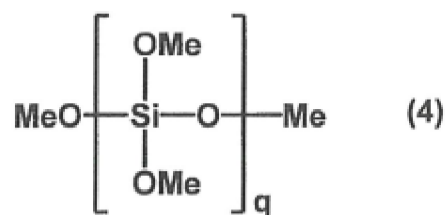
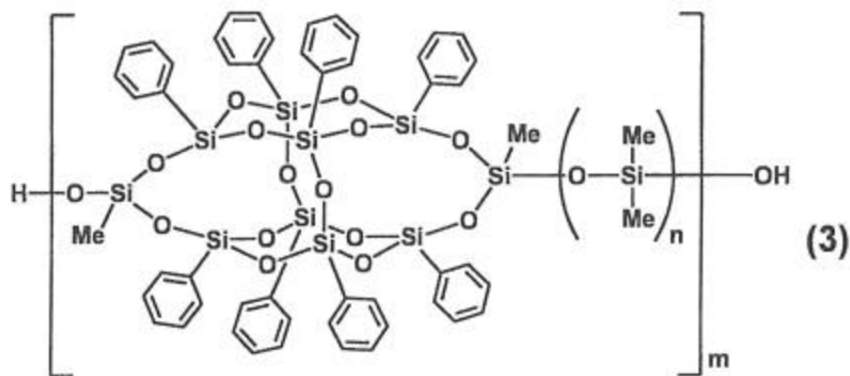
【第2項】如申請專利範圍第1項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中，式(2)所表示的交聯性矽化合物以官能基比計以1倍~15倍的範圍具有與式(1)所表示的矽化合物中的羥基進行反應的基或原子。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中式(1)中的 n 平均為5。

【第4項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中式(1)中的 $\text{R}^0 \sim \text{R}^2$ 分別獨立地為甲基或苯基。

【第5項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中式(2)所表示的交聯性矽化合物為矽酸甲酯寡聚物。

【第6項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中所述式(1)由下述式(3)表示，所述式(2)由下述式(4)表示，而所述矽氧烷聚合物交聯硬化物是使式(3)所表示的矽化合物與式(4)所表示的交聯性矽化合物反應而獲得；



式(3)中， n 獨立地表示 1~30 的整數； m 表示滿足重量平均分子量 2,000~10,000,000 的數字；而且，式(4)中， q 表示 1~10 的整數。

【第7項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中式(1)所表示的矽化合物的重量平均分子量為 40,000~80,000。

【第8項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中在室溫下將 8 號啞鈴狀試驗片以拉伸速度 5 mm/min 進行了拉伸時的所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的伸長率在所述耐熱試驗之前及所述耐熱試驗之後均為 140%以上。

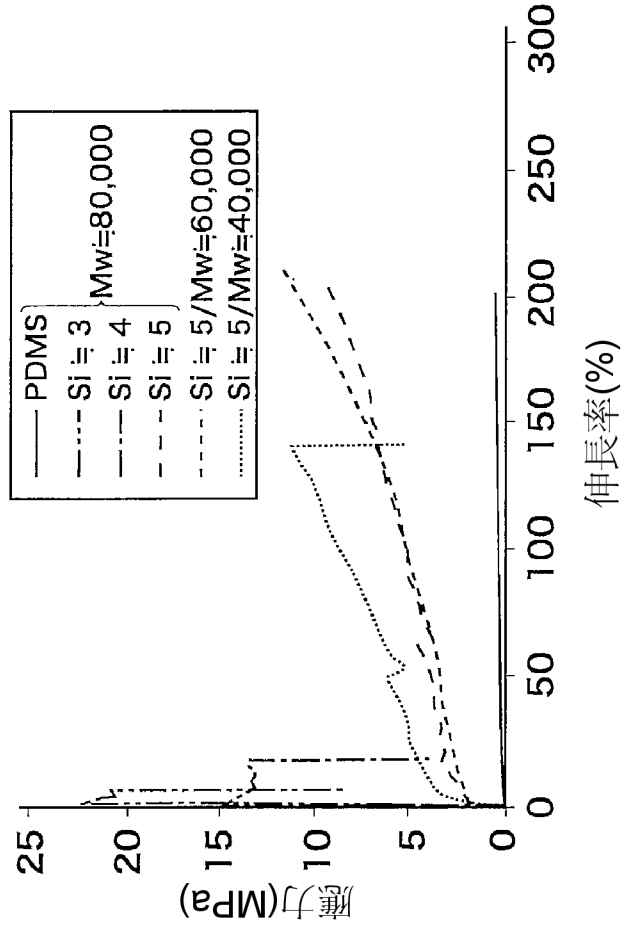
【第9項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的斷裂應力在所述

耐熱試驗之前及所述耐熱試驗之後均為 4 MPa 以上。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的矽氧烷聚合物交聯硬化物，其中所述矽氧烷聚合物交聯硬化物的總光線透過率在所述耐熱試驗前及所述耐熱試驗後均在 380 nm~780 nm 中為 99.0%以上。

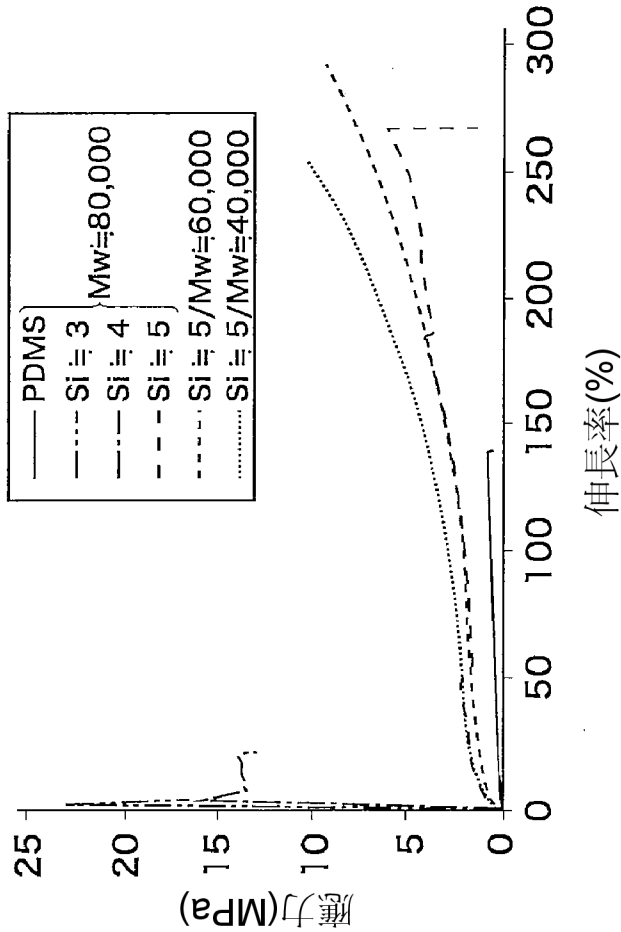
【發明圖式】

耐熱試驗前(200°C500小時)後



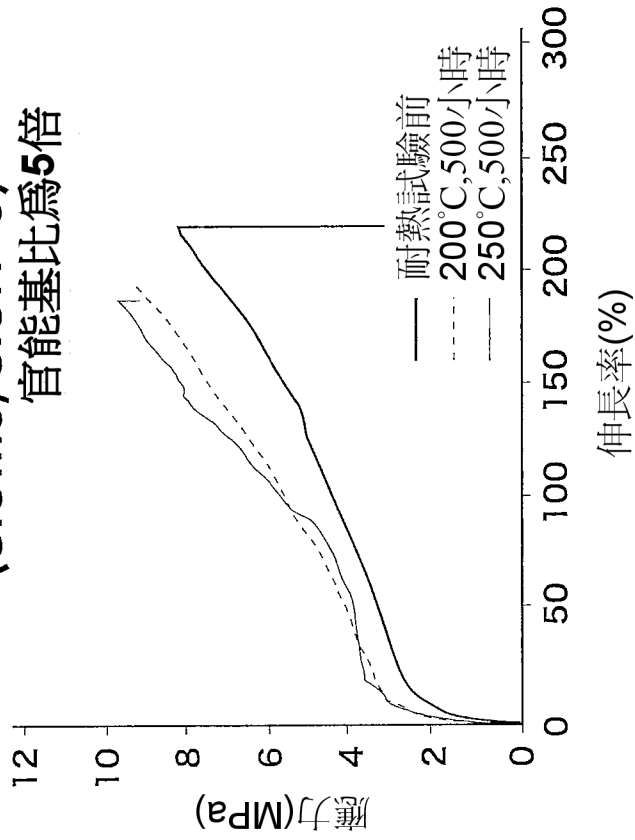
【圖1(b)】

耐熱試驗前



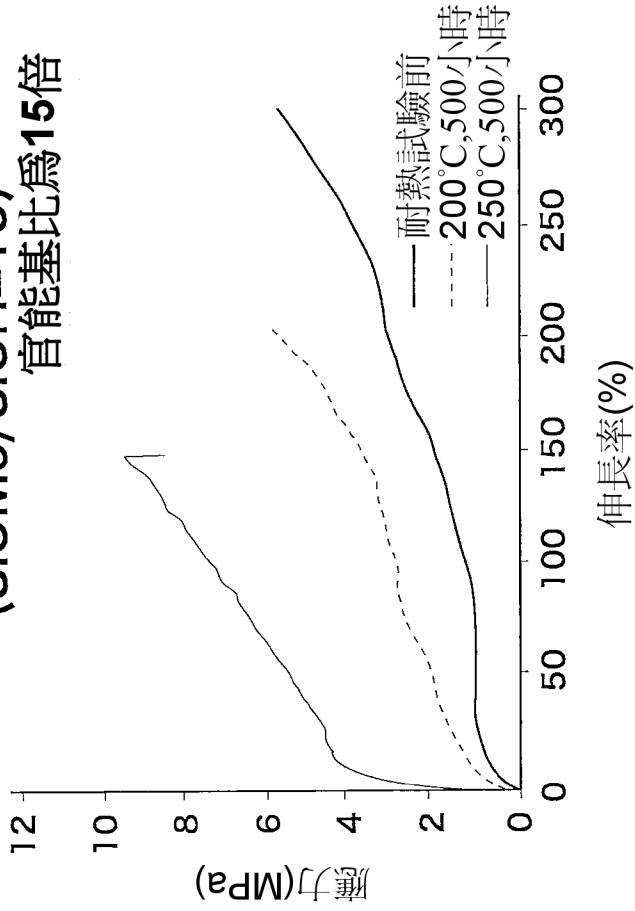
【圖1(a)】

(SiOMe/SiOH=5)
官能基比為5倍

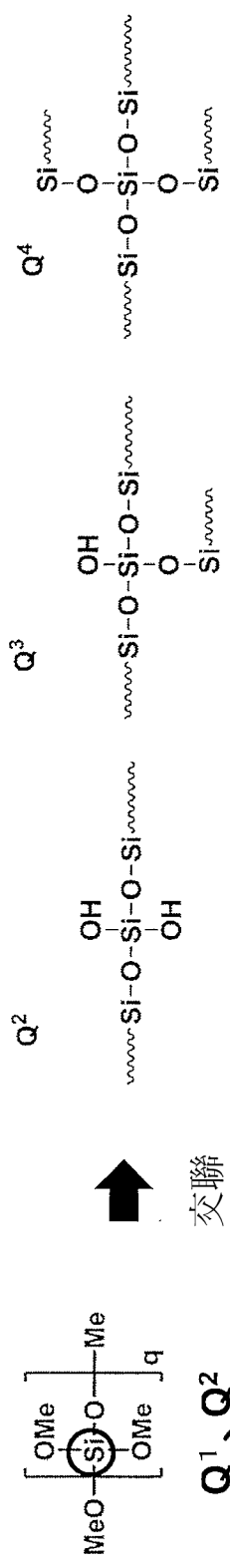
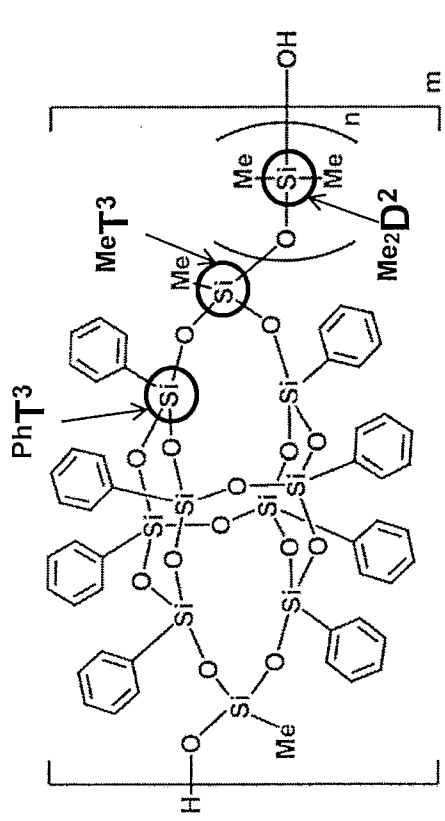


【圖2(a)】

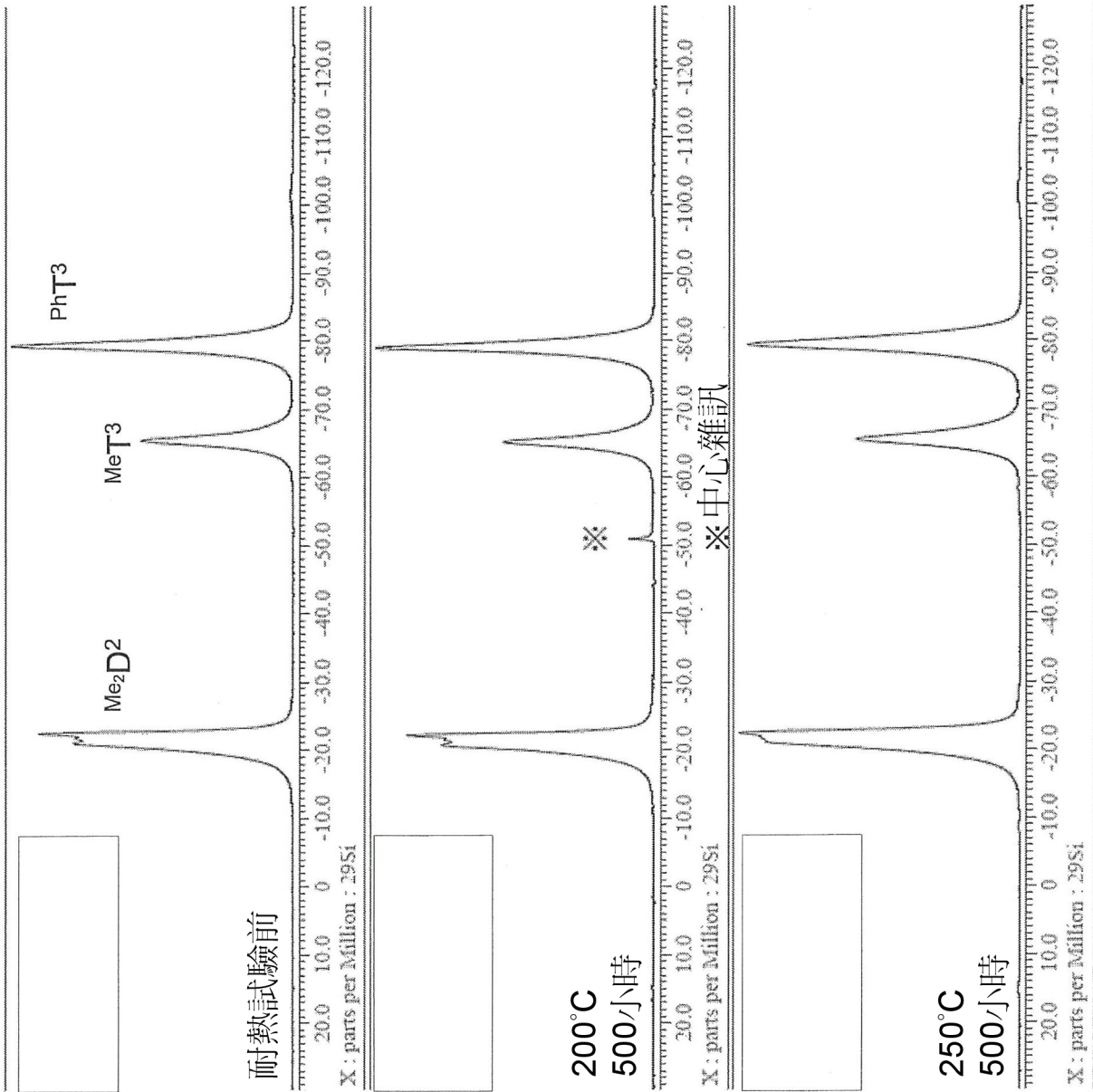
(SiOMe/SiOH=15)
官能基比為15倍



【圖2(b)】



【圖3】



【圖4】