



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I482818 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：103102780

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08L83/05 (2006.01)

C08L83/06 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/25 日本

2013-012062

2014/01/21 日本

2014-008423

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本(72)發明人：秋山勝宏 AKIYAMA, KATSUHIRO (JP)；松野佑 MATSUNO, YU (JP)；江口弘
EGUCHI, HIROSHI (JP)；山中一廣 YAMANAKA, KAZUHIRO (JP)；中十惇也
NAKATSUJI, JUNYA (JP)；河合亘 KAWAI, WATARU (JP)；小川毅 OGAWA,
TSUYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2009-062446A

JP 2012-129315A

JP 2012-129316A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

含聚矽氧之硬化性組合物及其硬化物

(57)摘要

本發明揭示一種硬化性組合物，其包含：具有 Si-OH 基及 Si-H 基的特定之結構及組成之聚矽氧(A)，具有 Si-OH 基及 Si-CH=CH₂ 基的特定之結構及組成之聚矽氧(B)，及觸媒量之含有選自由鉑化合物、鈹化合物及銦化合物所組成之群中之至少 1 種金屬化合物的矽氫化觸媒。於該硬化性組合物中，由於各聚矽氧之種類及 Si-OH 基之含量經調整，因此於聚矽氧硬化時，相對於 Si-CH=CH₂ 基與 Si-H 基反應之矽氫化反應可抑制 Si-OH 基彼此之脫水縮合反應，從而抑制硬化體中之發泡。進而，於製成硬化膜時可賦予與半導體基板等基體之優異之密接性。

發明摘要

※ 申請案號： 103102780

※ 申請日： 103.1.24

※IPC 分類：C08L 83/05 (2006.01)

83/06 (2006.01)

83/07 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

【發明名稱】

含聚矽氧之硬化性組合物及其硬化物

【中文】

本發明揭示一種硬化性組合物，其包含：具有Si-OH基及Si-H基的特定之結構及組成之聚矽氧(A)，具有Si-OH基及Si-CH=CH₂基的特定之結構及組成之聚矽氧(B)，及觸媒量之含有選自由鉑化合物、鈀化合物及銠化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物的矽氫化觸媒。於該硬化性組合物中，由於各聚矽氧之種類及Si-OH基之含量經調整，因此於聚矽氧硬化時，相對於Si-CH=CH₂基與Si-H基反應之矽氫化反應可抑制Si-OH基彼此之脫水縮合反應，從而抑制硬化體中之發泡。進而，於製成硬化膜時可賦予與半導體基板等基體之優異之密接性。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

含聚矽氧之硬化性組合物及其硬化物

【技術領域】

本發明係關於一種用於要求耐熱性之密封材料或接著劑之含聚矽氧之硬化性組合物及其硬化物。

本發明之含聚矽氧之硬化性組合物及其硬化物被用於作為使用碳化矽(SiC)且耐電壓性較高之半導體的功率半導體用、或要求透明性之光學構件、透鏡、光學用薄膜、尤其是發光二極體(Light Emitting Diode；以下有時稱為LED)或半導體雷射等之半導體用密封材料。

【先前技術】

對於半導體用密封材料，要求用以耐受動作中之半導體元件及LED之發熱的耐熱性。又，對於LED等光學構件用之半導體用密封材料，除耐熱性以外亦要求透明性。作為該等密封材料，一直使用使環氧樹脂、或聚矽氧硬化而成之硬化物。再者，於本說明書中，所謂聚矽氧，係指具有由矽氧烷鍵所形成之主骨架之高分子化合物。

然而已知，先前之環氧樹脂於用於功率半導體或高亮度發光元件、例如汽車之頭燈用或液晶電視之背光源用的高亮度LED或半導體雷射等之半導體用密封材料時，耐熱性不充分，產生由密封材料之加熱劣化所導致之電流之洩漏、及密封材料之黃變等不良情況。

又，對於半導體用密封材料，要求水分之通過較少以防止電流之洩漏或短路、且與基板或發光元件之密接性良好等。

作為滿足此種要求之半導體用密封材料，將聚矽氧之硬化物用

於LED之密封材料。於利用半導體用密封材料將LED密封時，使作為密封材料之前驅物的含聚矽氧之硬化性組合物硬化而進行密封。此時之硬化性組合物之硬化方法可分成以下2種。第1方法為藉由利用矽氫化之加成聚合使聚矽氧硬化之方法。第2方法為將烷氧基矽烷加熱，藉由Si-OH基(矽烷醇基)之脫水縮合而進行硬化之方法。

第1方法主要係於將聚矽氧用於LED密封材料等時使用。作為第1方法之利用矽氫化反應之硬化為Si-H基(氫矽烷基)與Si-CH=CH₂基(乙烯基矽烷基)的加成聚合反應，容易進行硬化物之成型。然而，第1方法中，硬化物之耐熱性低於第2方法，容易因長時間之加熱而產生黃變。

第2方法係藉由Si-OH基彼此之脫水縮合(以下有時簡稱為縮合)形成矽氧烷鍵(Si-O-Si)而進行交聯，因此相較於使用第1方法，可獲得耐熱性更高之聚矽氧之硬化物。又，Si-OH基之含量越多，對玻璃及矽等基板之密接性越高。然而，於第2方法中，有如下問題：於常溫(於本說明書中定義為約20℃)下Si-OH基進行反應，因此硬化性組合物容易產生凝膠化，於保存穩定性方面令人擔憂，及於成型硬化時容易發泡，硬化時間較第1方法更長等。

例如有報告稱，專利文獻1中所揭示之含矽之硬化性組合物之保存穩定性優異，且硬化物之耐熱性及可撓性優異。

又，專利文獻2中揭示，使特定之烷氧基矽烷脫水縮合而成之聚矽氧樹脂具有較高之耐熱性。藉由將聚矽氧樹脂塗佈於基體上，容易獲得薄膜。然而，難以進行利用灌封加工之塊體之成型。其原因在於，於Si-OH基進行脫水縮合之過程中會副產生水，因其水蒸氣而於硬化前之塊體之內部產生發泡，於硬化後之塊體中殘存氣泡。

又，專利文獻3揭示有脫泡性優異之光半導體裝置用密封劑。專利文獻3中所記載之光半導體裝置用密封劑包含：第1聚矽氧樹脂(其

中，將具有鍵結於矽原子之氫原子之聚矽氧樹脂除外)，其係藉由鹼觸媒使烷氧基矽烷化合物進行水解聚縮合而合成，具有芳基及烯基，且實質上不具有烷氧基；第2聚矽氧樹脂，其係藉由酸觸媒使烷氧基矽烷化合物進行水解聚縮合而合成，具有芳基及鍵結於矽原子之氫原子，且實質上不具有烷氧基；及矽氫化反應用觸媒。於使用酸或鹼作為矽氫化反應用觸媒使烷氧基矽烷縮合而獲得作為密封材料原料之聚矽氧樹脂時，添加三甲基甲氧基矽烷等單官能之烷氧基矽烷，儘力減少聚矽氧樹脂中所含之烷氧基矽烷，於光半導體裝置用密封劑進行硬化時，減少烷氧基矽烷與Si-OH基進行縮合時所產生之醇而抑制發泡。然而，專利文獻3中對聚矽氧樹脂中之Si-OH基之含量之調整未作任何記載，且未考慮於硬化時一面抑制發泡一面提高密接性。藉由烷氧基矽烷之縮合而合成之聚矽氧存在難以細微地控制Si-OH基之含量之問題。

對於含聚矽氧之硬化性組合物而言，較佳為容易調整所使用之聚矽氧之分子量。進而，只要於進行硬化時不會發泡，且所獲得之硬化物之耐熱性優異，則成為有用之半導體用密封劑。例如，對於LED、半導體雷射等高亮度發光元件之密封材料，要求更高之耐熱性。

又，對於半導體用密封材料，要求高溫下不會發生變質及著色等劣化而維持透明性、及用以保護半導體晶片之低透濕性。然而，於先前之使用環氧樹脂或聚矽氧樹脂之半導體用密封材料中，即便長時間暴露於150℃以上之高溫下亦維持充分之透明性、及同時滿足低透濕性之密封材料尚不為人所知。

藉由Si-OH基之縮合而獲得之聚矽氧(以下有時簡稱為聚矽氧)即便長時間暴露於高溫下亦維持透明性，透濕性較低，且對基板之密接性較高。然而，該聚矽氧存在加熱時產生發泡等難以進行塊體之成型

之問題。於進行加熱而Si-OH基縮合時，緩慢升溫，副產生之水以水蒸氣之形式形成氣泡，藉由以於塊體中不生成氣泡之方式選擇條件進行成型，可獲得無氣泡之塊體。然而，為了獲得無氣泡之塊體，必須於形成塊體時，自低溫起非常緩慢地升溫，最終於高溫下進行長時間加熱，因此存在生產性較低，難以用於LED、半導體雷射等高亮度發光元件等之半導體用密封材料之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開2005-325174號公報

專利文獻2：日本專利特開2009-215345號公報

專利文獻3：日本專利特開2012-129316號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種硬化性組合物，其於在加熱條件下進行硬化而製成硬化物時之聚矽氧之脫水縮合中，抑制副產生之水成為水蒸氣而於硬化物內發泡，除此以外，於製成硬化膜時賦予與半導體基板等基體之優異之密接性，且賦予不存在由加熱所導致之著色之耐熱性。

於本發明中，藉由以如下組合以特定之組成比進行混合，可獲得並無硬化時之發泡而形成與基體之密接性優異、不存在由加熱(於200℃下連續加熱200小時)所導致之著色的耐熱性優異之硬化物的硬化性組合物，上述組合係製法不同之2種含氫矽烷基之聚矽氧(A-1)及(A-2)、與同樣地製法不同之2種含乙烯基矽烷基之聚矽氧(B-1)及(B-2)之組合，且將僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、及僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合除外。

本發明之硬化性組合物包含：具有Si-OH基及Si-H基之聚矽氧(A)與具有Si-OH基及Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B)兩種結構不同的聚矽氧，

以及含有選自由鉑化合物、鈰化合物及銦化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物之矽氫化觸媒。

本發明之硬化性組合物同時使用具有Si-H基之聚矽氧(A)及具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B)，於硬化時，同時進行Si-OH基彼此產生反應之脫水縮合反應、與Si-H基與Si-CH=CH₂基反應之矽氫化反應之兩者。此時，以製成硬化物時不損及與基體之密接性之程度，控制硬化性組合物中之Si-OH基之含量，抑制副產生水而參與發泡之Si-OH基之縮合反應，且藉由調整Si-H基及Si-CH=CH₂基之含量，而提高由Si-H基及Si-CH=CH₂基之矽烷化反應所致之加成聚合反應之比率，抑制硬化體中之氣泡之形成。

即，本發明包括以下之發明1至6。

[發明1]

一種硬化性組合物，其係包含如下成分者：

(1)聚矽氧(A)，其具有Si-OH基及Si-H基；

(2)聚矽氧(B)，其具有Si-OH基及Si-CH=CH₂基；

及

(3)觸媒量之矽氫化觸媒，其含有選自由鉑化合物、鈰化合物及銦化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物；且

(a)聚矽氧(A)為如下所示之聚矽氧(A-1)及/或聚矽氧(A-2)，聚矽氧(B)為如下所示之聚矽氧(B-1)及/或聚矽氧(B-2)，且於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-1)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-2)，於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-2)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-1)，

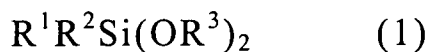
(b)該硬化性組合物中所含之聚矽氧(A)與聚矽氧(B)中之Si-H基：Si-CH=CH₂基以莫耳比表示，為Si-H基：Si-CH=CH₂基 = 4：1～1：1之範圍，

(c)且於該硬化性組合物中，相對於硬化性組合物之總量，Si-OH

基之含量為3.4質量%以上且9.8質量%以下，Si-H基之含量以相對於該硬化性組合物之莫耳含量表示，為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下，Si-CH=CH₂基之含量為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下。

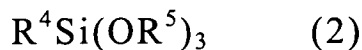
((i)聚矽氧(A-1)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



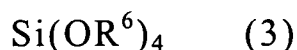
(式中，R¹、R²為氫原子、氟原子、羥基、碳數1～6之直鏈狀、碳數3～6之分支狀或者碳數3～6之環狀之烷基、或碳數6～15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代，R³為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

通式(2)



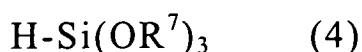
(式中，R⁴為氫原子、氟原子、羥基、碳數1～6之直鏈狀、碳數3～6之分支狀或者碳數3～6之環狀之烷基、或碳數6～15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代，R⁵為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

及通式(3)



(式中，R⁶為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷
所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

通式(4)



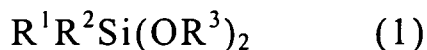
(式中，R⁷為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷

於酸性條件或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得，且相對於

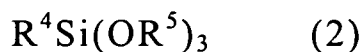
聚矽氧(A-1)總量，含有10質量%以上之Si-OH基；

(ii)聚矽氧(A-2)係如下聚矽氧：

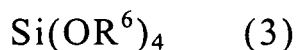
其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、
通式(2)

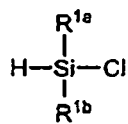


(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、
及
通式(3)

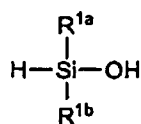


(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

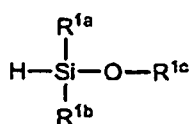
所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下
水解並進行聚縮合而獲得之具有Si-OH基的反應產物與
選自由通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)
[化1]



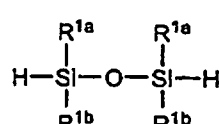
(5-1)



(5-2)



(5-3)



(5-4)

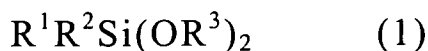
(式中， R^{1a} 及 R^{1b} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1c} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之具有Si-H基之矽烷化合物所組成之群中的至少1種具有

Si-H基之矽烷化合物進行反應而獲得，且相對於聚矽氧(A-2)總量，含有3.3質量%以下之Si-OH基；

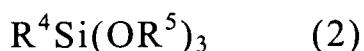
(iii)聚矽氧(B-1)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

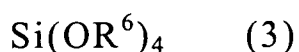
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

通式(3)



(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

通式(6)

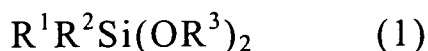


(式中， R^8 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得，且相對於聚矽氧(B-1)總量，含有10質量%以上之Si-OH基；

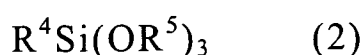
(iv)聚矽氧(B-2)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

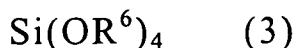
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

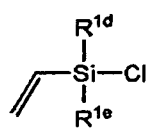
通式(3)



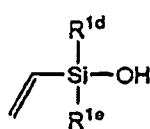
(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得之含有Si-OH的反應產物與

選自由通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)

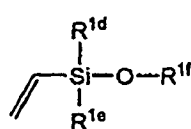
[化2]



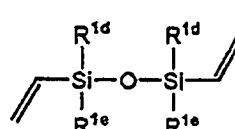
(7-1)



(7-2)



(7-3)



(7-4)

(式中， R^{1d} 及 R^{1e} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分歧狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1f} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之具有Si-CH=CH₂基之矽烷化合物所組成之群中的至少1種化合物進行反應而獲得，且相對於聚矽氧(B-2)總量，含有3.3質量%以下之Si-OH基)。

關於「(a)聚矽氧(A)為如上所示之聚矽氧(A-1)及/或聚矽氧(A-2)，聚矽氧(B)為如下所示之聚矽氧(B-1)及/或聚矽氧(B-2)，且於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-1)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-2)，於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-2)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-1)」之記載，換言之，係指「將僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、

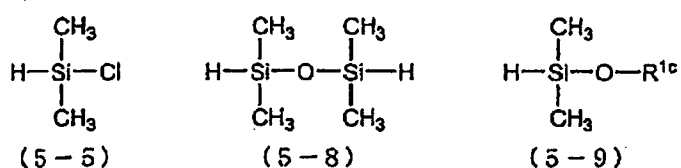
及僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合除外」。

僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、及僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合之組合物存在於硬化時發泡、或無法獲得與基板之密接性之情況。

[發明2]

如上述發明1之硬化性組合物，其中具有Si-H基之矽烷化合物為式(5-5)、(5-8)或(5-9)所表示之矽烷化合物，

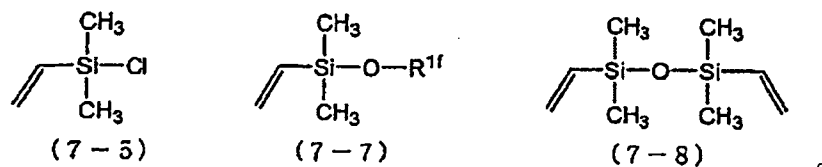
[化3]



[發明3]

如上述發明1之硬化性組合物，其中具有Si-CH=CH₂基之矽烷化合物為式(7-5)、(7-7)或(7-8)所表示之矽烷化合物，

[化4]



[發明4]

一種硬化物，其係如上述發明1至3之硬化性組合物進行硬化而成。

[發明5]

一種密封材料，其係使用如上述發明4之硬化物而成。

[發明6]

一種之硬化物之製造方法，其係藉由將如上述發明1至3之硬化性組合物加熱至70℃以上且300℃以下而使其硬化。

[發明之效果]

本發明之硬化性組合物使用具有Si-OH基及Si-H基之聚矽氧(A)、與具有Si-OH基及Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B)之結構不同之特定的2種聚矽氧，且將各聚矽氧中之Si-OH基之含量設定為可進行調整，藉此可於聚矽氧硬化時，相對於Si-CH=CH₂基與Si-H基反應之矽氫化反應，抑制Si-OH基彼此之脫水縮合反應，從而抑制硬化體中之發泡，並且獲得硬化物與硬化物所密封之基體之所需之密接性。

具體而言，本發明之硬化性組合物將含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-H基之聚矽氧(A-1)、含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-1)、含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-H基之聚矽氧(A-2)、及含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-2)四種結構不同之聚矽氧組合，且將Si-OH基之含量調整為3.4質量%以上且9.8質量%以下，藉此可於聚矽氧硬化時，相對於Si-OH基彼此之脫水縮合反應，Si-CH=CH₂基與Si-H基反應之矽氫化反應優先反應，抑制硬化體中之發泡，從而確保成形性，並且獲得硬化物與硬化物所密封之基體之所需之密接性。(其中，將僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、及僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合除外)

進而，本發明之硬化性組合物提供一種不存在由加熱(於200℃下連續加熱200小時)所導致之著色之耐熱性優異的硬化物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明之硬化性組合物包含：含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-H基之聚矽氧(A-1)、含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-1)、含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-H基之聚矽氧(A-2)、及含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-2)四種結構不同之聚矽氧之選擇，以及含有選自由鉑化合物、鈦化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物之矽氫化觸媒。

本發明之硬化性組合物藉由選擇上述聚矽氧(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2)進行組合，而將硬化性組合物中之Si-OH量調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下，且藉由在組合物中添加氫矽烷基觸媒，可兼具成形性與密接性。若於硬化性組合物中存在Si-H基、Si-CH=CH₂基及Si-OH基，則於硬化時，Si-OH基彼此反應之脫水縮合反應、及Si-H基與Si-CH=CH₂基反應之矽氫化反應之兩者同時進行。此時，藉由調節Si-OH基之量，能以製成硬化物時不損及與基體之密接性之程度，控制硬化性組合物中之Si-OH基之含量，抑制由因Si-OH基之縮合反應而副產生水所導致之硬化物中之發泡。又，藉由將Si-H基及Si-CH=CH₂基之莫耳比調整為4：1～1：1，而提高由Si-H基及Si-CH=CH₂基之矽烷化反應所致之加成聚合反應之比率，抑制硬化體中之氣泡之形成。

上述組合之中，包含僅上述聚矽氧(A-1)與(B-1)之組合之硬化性組合物由於硬化性組合物中之Si-OH量多於9.8質量%，故無法於製成硬化物時抑制發泡，因而欠佳。進而，包含僅上述聚矽氧(A-2)與(B-2)之組合之硬化性組合物由於硬化性組合物中之Si-OH量少於3.4質量%，故於製成硬化物時與基材之密接性變得不良，因而欠佳。

藉由將本發明之硬化性組合物加熱，Si-H基與Si-CH=CH₂基之矽

氫化反應與Si-OH基彼此之脫水縮合反應同時進行。將硬化性組合物中之Si-OH基之含量調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下，調整參與矽氫化反應之Si-H基及Si-CH=CH₂基之含量，而使Si-OH基之含量少於Si-H基及Si-CH=CH₂基之含量。於選擇聚矽氧(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2)並組合進行硬化時，於矽氫化反應與脫水縮合反應共存之反應系統中，可減少由因脫水縮合反應引起之水之副產生所導致之水蒸氣的產生，抑制作為硬化物之塊體內之發泡。

關於硬化性組合物之Si-OH基、Si-H基、Si-OH基及Si-CH=CH₂基之含量之調整、硬化性組合物之黏度調整，可藉由特別指定聚矽氧(A-1)、(A-2)及聚矽氧(B-1)、(B-2)之種類、組成比、分子量及製造方法而進行。

1.硬化性組合物

本發明之硬化性組合物係自含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-H基之聚矽氧(A-1)、含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-H基之(A-2)、及含有10質量%以上之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-1)、含有3.3質量%以下之Si-OH基且具有Si-CH=CH₂基之(B-2)中選擇並加以組合者，並且包含選自由鉑化合物、鈀化合物及銑化合物所組成之群中之至少1種矽氫化觸媒(C)。

於選自上述四種聚矽氧中、且將Si-OH基調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下之硬化性組合物中，Si-H基與Si-CH=CH₂基之比以莫耳比表示，Si-H：Si-CH=CH₂為4：1～1：1之範圍，相對於硬化性組合物之總量，矽氫化觸媒之含量為0.1質量ppm以上且200質量ppm以下，相對於硬化性組合物總質量，Si-OH基為3.4質量%以上且9.8質量%以下。以相對於硬化性組合物之莫耳含量表示，Si-H基之含量為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下，及Si-CH=CH₂基之含量為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下。

相對於Si-CH=CH₂基1莫耳比，若Si-H基多於4莫耳比，則未順利進行硬化，若少於1莫耳比，則所獲得之硬化物缺乏耐熱性，於高溫下硬化物容易黃變。

若Si-OH基少於3.4質量%，則對基板之密接性下降，若多於9.8質量%，則於硬化時容易發泡。若Si-H基少於0.1 mmol/g，則難以硬化而容易產生黏性。若Si-CH=CH₂基少於0.1 mmol/g，則難以硬化而容易產生黏性。若多於5.0 mmol/g，則耐熱性劣化，硬化物容易黃變。

2.聚矽氧(A-1)、(A-2)及聚矽氧(B-1)、(B-2)之種類

本發明之硬化性組合物係選擇選自聚矽氧(A-1)及聚矽氧(A-2)中之至少一種，且選擇選自聚矽氧(B-1)及聚矽氧(B-2)中之至少一種，並且進行硬化性組合物中之Si-OH基之含量、及Si-H基與Si-CH=CH₂基之莫耳比之調整。本發明之硬化性組合物中，使用將僅聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、及僅聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合除外的選自聚矽氧(A-1)或聚矽氧(A-2)、聚矽氧(B-1)或聚矽氧(B-2)之2種以上的聚矽氧，將Si-OH基調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下，且以莫耳比表示Si-H基與Si-CH=CH₂基之比，將Si-H：Si-CH=CH₂調節為4：1～1：1之範圍，藉此可獲得無發泡之硬化物，且獲得硬化物與基體之所需之密接性。

本發明之硬化性組合物中，使用選自上述通式(1)所表示之烷氧基矽烷、通式(2)所表示之烷氧基矽烷、及通式(3)所表示之烷氧基矽烷中之至少一種烷氧基矽烷與上述具有Si-H基之烷氧基矽烷(4)進行縮合反應，而合成具有Si-H基之聚矽氧(A-1)，又，使用選自上述通式(1)所表示之烷氧基矽烷、通式(2)所表示之烷氧基矽烷、及通式(3)所表示之烷氧基矽烷中之至少一種烷氧基矽烷與上述具有Si-CH=CH₂基之烷氧基矽烷(6)進行縮合反應，而合成具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-1)。

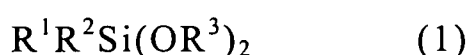
相對於該等聚矽氧總量，聚矽氧(A-1)及聚矽氧(B-1)較佳為含有10質量%以上之Si-OH基。若超過該範圍，則不易進行將四種聚矽氧混合時之Si-OH基、Si-H基與Si-CH=CH₂基之莫耳比之調節。

又，藉由使選自上述通式(1)所表示之烷氧基矽烷(1)、通式(2)所表示之烷氧基矽烷(2)、及通式(3)所表示之烷氧基矽烷(3)中之至少一種烷氧基矽烷與上述具有Si-H基之單氯矽烷化合物(5-1)、單烷氧基矽烷化合物(5-2)、單矽烷醇化合物(5-3)或二矽氧烷化合物(5-4)反應，而合成具有Si-H基之聚矽氧(A-2)，又，藉由使上述具有Si-CH=CH₂基之單氯矽烷化合物(7-1)、單烷氧基矽烷化合物(7-2)、單矽烷醇化合物(7-3)或二矽氧烷化合物(7-4)反應，而合成具有Si-CH=CH₂基之聚矽氧(B-2)。相對於該等聚矽氧總量，聚矽氧(A-2)及聚矽氧(B-2)較佳為含有3.3質量%以下之Si-OH基。若超過該範圍，則不易進行將四種聚矽氧混合時之Si-OH基、Si-H基與Si-CH=CH₂基之莫耳比之調整。

[聚矽氧(A-1)]

聚矽氧(A-1)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中，R¹、R²為氫原子、氟原子、羥基、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分支狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代，R³為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

通式(2)



(式中，R⁴為氫原子、氟原子、羥基、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分支狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等

烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^5 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

及

通式(3)



(式中， R^6 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷

所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

通式(4)



(式中， R^7 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷

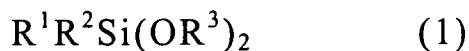
於酸性條件或鹼性條件下水解並聚縮合而獲得，且相對於總量，含有10質量%以上之Si-OH基。

R^1 、 R^2 及 R^4 所表示之有機基具體而言可例示：氫、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、異丙基、異丁基、第三丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

[聚矽氧(A-2)]

聚矽氧(A-2)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

通式(3)

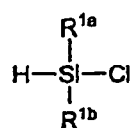


(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

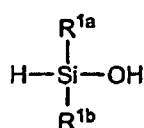
所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得之具有 Si-OH 基的反應產物與

選自通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)

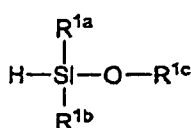
[化5]



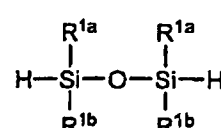
(5-1)



(5-2)



(5-3)



(5-4)

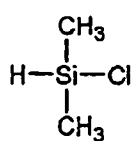
(式中， R^{1a} 及 R^{1b} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1c} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之群中之至少1種具有 Si-H 基之矽烷化合物進行反應而獲得，且相對於總量，含有3.3質量%以下之 Si-OH 基。

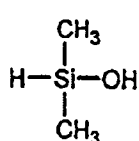
R^{1a} 及 R^{1b} 所表示之有機基具體而言可例示：氫、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、異丙基、異丁基、第三丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

R^{1a} 及 R^{1b} 所表示之有機基較佳為甲基，可例示以下矽烷化合物。

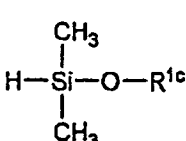
[化6]



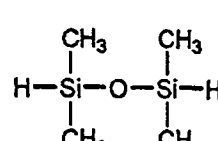
(5-5)



(5-6)



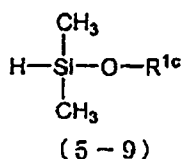
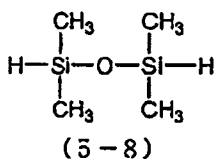
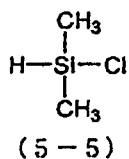
(5-7)



(5-8)

就獲取容易程度及合成容易程度而言，具有Si-H基之矽烷化合物較佳為式(5-5)、(5-8)、或(5-9)所表示之矽烷化合物。

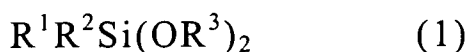
[化7]



[聚矽氧(B-1)]

聚矽氧(B-1)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)

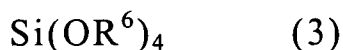


(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、
及

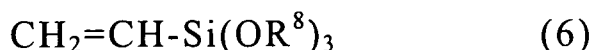
通式(3)



(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

通式(6)



(式中， R^8 為甲基、乙基或異丙基)

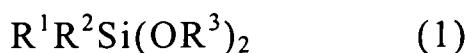
所表示之烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚

縮合而獲得，且相對於總量，含有10質量%以上之Si-OH基。

[聚矽氧(B-2)]

聚矽氧(B-2)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

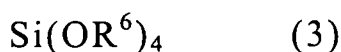
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

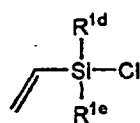
通式(3)



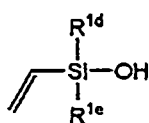
(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得之含有Si-OH的反應產物與

選自由通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)

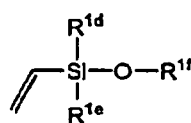
[化8]



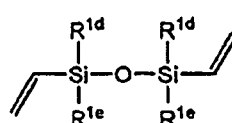
(7-1)



(7-2)



(7-3)



(7-4)

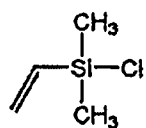
(式中， R^{1d} 及 R^{1e} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1f} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之具有Si-CH=CH₂基之矽烷化合物所組成之群中的至少1種化合物進行反應而獲得，且相對於總量，包含3.3質量%以下之Si-OH基。

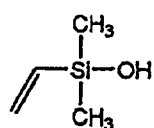
R^{1d}及R^{1e}所表示之有機基具體而言可例示：氫、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、異丙基、異丁基、第三丁基、苯基、萘基、三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基或九氟正丁基。

R^{1d}及R^{1e}所表示之有機基較佳為甲基，可例示以下矽烷化合物。

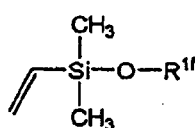
[化9]



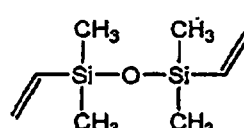
(7-5)



(7-6)



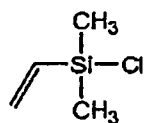
(7-7)



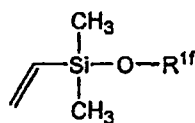
(7-8)

此時，就獲取容易程度及合成容易程度而言，具有Si-CH=CH₂基之矽烷化合物較佳為式(7-5)、式(7-7)或式(7-8)所表示之矽烷化合物(式中，R^{1f}為甲基、乙基或異丙基)。

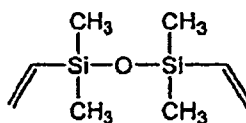
[化10]



(7-5)



(7-7)



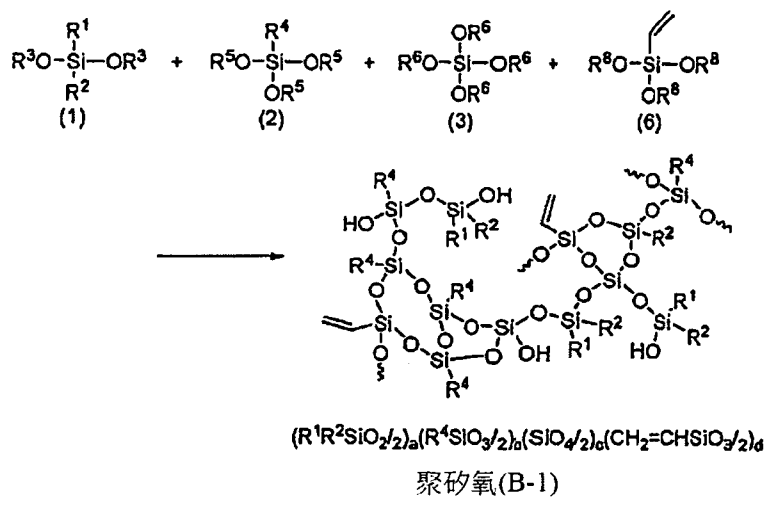
(7-8)

3. 聚矽氧(A-1)、(A-2)、聚矽氧(B-1)、(B-2)之製備方法

對本發明之硬化性組合物中所使用之聚矽氧(A-1)及(A-2)、聚矽氧(B-1)及(B-2)之製備方法的具體例進行說明。然而，該等之製備方法並不限定於以下製備方法。

解並進行聚縮合。

[化12]



< 製備 >

具體而言，選擇通式(1)～(3)中所示之烷氧基矽烷之至少1種，於室溫下於反應容器內添加特定量之通式(6)或通式(7)所表示之烷氧基矽烷後，添加用以使各烷氧基矽烷水解之水、作為反應溶劑之親水性有機溶劑較佳為醇、用以進行縮合反應之酸觸媒較佳為乙酸，繼而將反應溶液加熱至90℃以上且100℃以下並攪拌內容物，進行水解及縮合反應，獲得聚矽氧(A-1)或聚矽氧(B-1)。此時，為了防止反應系統中之未反應之烷氧基矽烷、水、醇或乙酸被蒸餾去除至反應系統外，較佳為於反應容器中具備作為回流裝置之冷凝器。

作為該反應之水解聚縮合觸媒，可使用酸性觸媒或鹼性觸媒。就容易控制水解縮合物之分子量之觀點而言，兩種觸媒中較佳為酸性觸媒。

作為該反應中所使用之酸性觸媒，可例示：乙酸、鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸或三氟乙酸。就容易去除之觀點而言，較佳為乙酸、鹽酸、硝酸、硫酸或氫氟酸，更佳為乙

酸。

作為本反應中所使用之鹼性觸媒，可列舉：作為無機鹼之氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鎂、碳酸鈉、碳酸鉀或碳酸銨等。

縮合反應所需之時間通常為3小時以上且15小時以下。於縮合反應後將反應溶液降溫至室溫後，為了取出存在於反應系統中之聚矽氧(A-1)或聚矽氧(B-1)，藉由使其與非水有機溶劑接觸而進行萃取，繼而利用水將反應系統中所含之乙酸洗淨去除。其後，添加固體乾燥劑，將溶解於反應系統中之微量之水去除後，添加固體乾燥劑進行過濾，藉此將水分完全去除。最後將非水有機溶劑減壓去除，藉此可獲得目標聚矽氧(A-1)或聚矽氧(B-1)。又，亦可不使用固體乾燥劑，而於將非水有機溶劑減壓去除之過程中，將水同時減壓去除。

再者，關於用以獲得聚矽氧(A-1)及聚矽氧(B-1)之水解及縮合反應中使用之水之莫耳當量，較佳為作為原料化合物之烷氧基矽烷所含之烷氧基之合計莫耳當量的1.5倍以上且5倍以下。若少於1.5倍當量，則未高效率地進行烷氧基矽烷之水解，於保存時容易產生由時間經過所導致之劣化。無需添加多於5倍莫耳當量。

上述親水性溶劑較佳為醇，可例示：乙醇、正丙醇、異丙醇或丁醇。作為上述非水有機溶劑，可例示：二乙醚、異丙醚或二丁醚。關於為了於用以獲得聚矽氧(A-1)或聚矽氧(B-1)之縮合反應後自上述非水有機溶劑中去除水之固體乾燥劑，可列舉硫酸鎂。

亦可對所獲得之聚矽氧(A-1)或聚矽氧(B-1)進行加熱攪拌，而增加分子量(以下有時稱為分子量增加處理)。將未進行分子量增加處理者稱為聚矽氧(A-1-1)或聚矽氧(B-1-1)，將進行了分子量增加處理者稱為聚矽氧(A-1-2)或聚矽氧(B-1-2)。

於獲得聚矽氧(A-1-2)或聚矽氧(B-1-2)之方法中，存在於無溶劑

下將縮合物加熱之方法、及於甲苯中將縮合物加熱回流之方法。關於前者之方法，首先將縮合物添加至反應容器中。為了於加熱時抑制聚矽氧之組成比之變化，較佳為使反應容器具備冷凝器。將縮合物加熱至100℃以上且150℃以下並攪拌6~18小時。反應後使反應溶液降溫至室溫。該方法係進行該操作1~4次，調整黏度及Si-OH之含量之方法。關於後者之方法，將縮合物添加至反應容器中，並使其溶解於甲苯溶劑中。該方法係使反應容器具備丁史塔克分水器，將甲苯溶液加熱回流，使其與溶液中之水共沸之方法。此時亦可於溶液中添加對甲苯磺酸等。由於硬化性組合物之較佳黏度為50厘泊以上且1000000厘泊以下，因此較佳為以成為50厘泊以上且1000000厘泊以下之方式調整聚矽氧(A-1-2)或聚矽氧(B-1-2)之黏度。黏度偏離本範圍之硬化性組合物不易進行灌封(澆鑄成型密封)成型。所謂黏度，係指使用旋轉黏度計(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.製造，品名：DV-II+PRO)與溫度控制單元(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.製造，品名：THERMOSEL)測定之硬化性組合物之25℃下之黏度。

[聚矽氧(A-2)、聚矽氧(B-2)之製備方法]

除了不使用通式(4)及通式(6)所表示之烷氧基矽烷以外，與聚矽氧(A-1)及聚矽氧(B-1)之製備同樣地，由選自上述通式(1)~(3)所表示之烷氧基矽烷中之至少2種烷氧基矽烷合成作為聚矽氧(A-2)或聚矽氧(B-2)之前驅物的前驅物聚矽氧。繼而，藉由使前驅物聚矽氧與具有Si-H基之通式(5-1)、式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)反應，而獲得聚矽氧(A-2)，藉由使前驅物聚矽氧與具有Si-CH=CH₂基之通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)所表示之矽烷化合物反應，而獲得上述聚矽氧(B-2)。

[聚矽氧(A-2)、聚矽氧(B-2)之製備方法]

具體例示聚矽氧(A-2)、聚矽氧(B-2)之製備方法。合成方法存在

如下2種：使具有Si-H基或Si-CH=CH₂基之氯矽烷與縮合物之Si-OH基反應之方法，或使具有Si-OH基之氯矽烷與具有Si-H基或者Si-CH=CH₂基之二矽氧烷或烷氧基矽烷於酸性條件下水解、脫水縮合之方法。以下，將藉由前者之方法合成之聚矽氧記載為(A-2-1)或(B-2-1)，將藉由後者之方法合成之聚矽氧記載為(A-2-2)或(B-2-2)。

[聚矽氧(A-2-1)或聚矽氧(B-2-1)之合成方法]

於反應容器中添加縮合物，於反應容器內添加特定量之作為反應所使用之反應溶劑之非水性有機溶劑較佳為二乙醚、四氫呋喃或二異丙醚，使縮合物溶解。繼而，一面利用冰浴將反應系統冷卻，一面攪拌內容物，於內容物中滴加具有Si-H基或Si-CH=CH₂基之矽烷化合物、具體而言通式(5-1)所表示之具有Si-H基之氯矽烷、或通式(7-1)所表示之具有Si-CH=CH₂基之氯矽烷。滴加結束後，於室溫下將內容物攪拌數小時而進行反應。分取反應物非水性有機溶劑層。繼而利用酸水溶液、較佳為鹽酸將該非水性有機溶劑層洗淨，進而利用水洗淨。進而使用固體乾燥劑將溶解於非水性有機溶劑層中之微量之水去除後，藉由過濾將固體乾燥劑去除。

最後將非水性有機溶劑減壓去除，藉此可獲得目標聚矽氧(A-2-1)或聚矽氧(B-2-1)。或者亦可不使用固體乾燥劑，而於將非水性有機溶劑減壓去除之過程中，將水同時減壓去除。其後，將聚矽氧(A-2-1)或聚矽氧(B-2-1)於無溶劑條件下加熱攪拌，去除聚矽氧中之水分。由於硬化性組合物之較佳黏度為50厘泊以上且1000000厘泊以下，故較佳為以成為50厘泊以上且1000000厘泊以下之方式調整聚矽氧(A-2-1)或聚矽氧(B-2-1)之黏度。黏度偏離本範圍之硬化性組合物不易進行灌封成型。

[聚矽氧(A-2-2)或聚矽氧(B-2-2)之合成方法]

於反應容器中添加縮合物，將特定量之作為反應所使用之反應

溶劑之非水性有機溶劑、較佳為甲苯或二甲苯與醇系溶劑、較佳為甲醇、乙醇或2-丙醇添加至反應容器內，使縮合物溶解。繼而，添加具有Si-H基或Si-CH=CH₂基之二矽氧烷或烷氧基矽烷、具體而言通式(5-2)、式(5-3)、式(5-4)所表示之具有Si-H基之矽烷醇、烷氧基矽烷、二矽氧烷化合物或通式(7-2)、(7-3)、(7-4)所表示之具有Si-CH=CH₂基之矽烷醇、烷氧基矽烷、二矽氧烷化合物。將作為水解及脫水縮合觸媒之無機酸、較佳為硝酸、鹽酸、硫酸添加至反應系統中，於室溫下攪拌內容物而進行反應。反應後添加水進行攪拌，分取非水性有機溶劑層。繼而利用離子交換水洗淨該非水性有機溶劑層。進而使用固體乾燥劑將溶解於非水性有機溶劑層中之微量之水去除後，藉由過濾將固體乾燥劑去除。

最後將非水性有機溶劑減壓去除，藉此可獲得目標聚矽氧(A-2-2)或聚矽氧(B-2-2)。或者亦可不使用固體乾燥劑，而於將非水性有機溶劑減壓去除之過程中，將水同時減壓去除。其後，將聚矽氧(A-2-2)及聚矽氧(B-2-2)於無溶劑條件下加熱攪拌，進行聚矽氧中之水分之去除。由於硬化性組合物之較佳黏度為50厘泊以上且1000000厘泊以下，故較佳為以成為50厘泊以上且1000000厘泊以下之方式調整聚矽氧(A-2-2)或聚矽氧(B-2-2)之黏度。黏度偏離本範圍之硬化性組合物不易進行灌封成型。

<具有Si-H基之氯矽烷>

若具體地示出式(5-1)所表示之具有Si-H基之氯矽烷，則可例示：氯矽烷、氯甲基矽烷、氯二甲基矽烷、乙基甲基氯矽烷、二乙基氯矽烷、二異丙基氯矽烷、氯(氯甲基)甲基矽烷、氯苯基矽烷、苯基甲基氯矽烷、氯(2-氯乙基)矽烷、氯(3-氯丙基)矽烷或氯二乙氧基矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(A-2-1)之方面而言，較佳為使用氯二甲基矽烷(ClSi(Me)₂-H)。(Me表示甲基)

< 具有Si-CH=CH₂基之氯矽烷 >

若具體地示出式(7-1)所表示之具有Si-CH=CH₂基之氯矽烷，則可例示：氯二甲基乙烯基矽烷、三乙烯基氯矽烷、氯二乙基乙烯基矽烷、氯二異丙基乙烯基矽烷、氯(氯甲基)乙烯基甲基矽烷、氯(氯甲基)二乙烯基矽烷、乙烯基苯基甲基氯矽烷、或乙烯基二苯基氯矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(B-2-1)之方面而言，較佳為使用氯二甲基乙烯基矽烷(ClSi(Me)₂-CH=CH₂)。

除了上述氯矽烷以外，藉由使用通式(5-2)及通式(7-2)所表示之矽烷醇、通式(5-3)及通式(7-3)所表示之烷氧基矽烷、通式(5-4)及通式(7-4)所表示之二矽氧烷，亦可獲得目標聚矽氧(A-2-2)或聚矽氧(B-2-2)。將該矽烷醇、烷氧基矽烷、及二矽氧烷之具體化合物例示於以下。

< 具有Si-H基之矽烷醇 >

若具體地示出式(5-2)所表示之具有Si-H基之矽烷醇，則可例示：羟基矽烷、羟基甲基矽烷、羟基二甲基矽烷、乙基甲基羟基矽烷、二乙基羟基矽烷、二異丙基羟基矽烷、羟基(氯甲基)甲基矽烷、羟基苯基矽烷、苯基甲基羟基矽烷、羟基(2-氯乙基)矽烷、羟基(3-氯丙基)矽烷或羟基二乙氧基矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(A-2-2)之方面而言，較佳為使用羟基二甲基矽烷(HO-Si(Me)₂-H)。

< 具有Si-CH=CH₂基之矽烷醇 >

若具體地示出式(7-2)所表示之具有Si-CH=CH₂基之矽烷醇，則可例示：羟基二甲基乙烯基矽烷、三乙烯基羟基矽烷、羟基二乙基乙烯基矽烷、羟基二異丙基乙烯基矽烷、羟基(氯甲基)乙烯基甲基矽烷、羟基(氯甲基)二乙烯基矽烷、乙烯基苯基甲基羟基矽烷或乙烯基二苯基羟基矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(B-2-2)之方面而言，較佳為使用羟基二甲基乙烯基矽烷(HO-Si(Me)₂-CH=CH₂)。

< 具有Si-H基之烷氧基矽烷 >

若具體地示出式(5-3)所表示之具有Si-H基之烷氧基矽烷，則可例示：甲氧基矽烷、乙氧基矽烷、異丙氧基矽烷、甲氧基甲基矽烷、乙氧基甲基矽烷、異丙氧基甲基矽烷、甲氧基二甲基矽烷、乙氧基二甲基矽烷、異丙氧基二甲基矽烷、乙基甲基甲氧基矽烷、乙基甲基乙氧基矽烷、乙基甲基異丙氧基矽烷、二乙基甲氧基矽烷、二乙基乙氧基矽烷、二乙基異丙氧基矽烷、二異丙基甲氧基矽烷、二異丙基乙氧基矽烷、二異丙基異丙氧基矽烷、甲氧基(氯甲基)甲基矽烷、乙氧基(氯甲基)甲基矽烷、異丙氧基(氯甲基)甲基矽烷、甲氧基苯基矽烷、乙氧基苯基矽烷、異丙氧基苯基矽烷、苯基甲氧基矽烷、苯基乙氧基矽烷、苯基異丙氧基矽烷、甲氧基(2-氯乙基)矽烷或乙氧基(2-氯乙基)矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(A-2-2)之方面而言，較佳為使用甲氧基二甲基矽烷($\text{MeO-Si(Me)}_2\text{-H}$)或者乙氧基二甲基矽烷($\text{EtO-Si(Me)}_2\text{-H}$)。

< 具有Si-CH=CH₂基之烷氧基矽烷 >

若具體地示出式(7-3)所表示之具有Si-CH=CH₂基之烷氧基矽烷，則可例示：甲氧基乙烯基矽烷、乙氧基乙烯基矽烷、異丙氧基乙烯基矽烷、甲氧基甲基乙烯基矽烷、乙氧基甲基乙烯基矽烷、異丙氧基甲基乙烯基矽烷、甲氧基二甲基乙烯基矽烷、乙氧基二甲基乙烯基矽烷、異丙氧基二甲基乙烯基矽烷、乙基甲基甲氧基乙烯基矽烷、乙基甲基乙氧基乙烯基矽烷、乙基甲基異丙氧基乙烯基矽烷、二乙基甲氧基乙烯基矽烷、二乙基乙氧基乙烯基矽烷、二乙基異丙氧基乙烯基矽烷、二異丙基甲氧基乙烯基矽烷、二異丙基乙氧基乙烯基矽烷、二異丙基異丙氧基乙烯基矽烷、甲氧基(氯甲基)甲基乙烯基矽烷、乙氧基(氯甲基)甲基乙烯基矽烷、異丙氧基(氯甲基)甲基乙烯基矽烷、甲氧基苯基乙烯基矽烷、乙氧基苯基乙烯基矽烷、異丙氧基苯基乙烯基矽

烷、苯基甲氧基乙烯基矽烷、苯基乙氧基乙烯基矽烷、苯基異丙氧基乙烯基矽烷、甲氧基(2-氯乙基)乙烯基矽烷或乙氧基(2-氯乙基)乙烯基矽烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(B-2-2)之方面而言，較佳為使用甲氧基二甲基乙烯基矽烷($\text{MeO-Si(Me)}_2\text{-CH=CH}_2$)或者乙氧基二甲基乙烯基矽烷($\text{EtO-Si(Me)}_2\text{-CH=CH}_2$)。

<具有Si-H基之二矽氧烷>

若具體地示出式(5-4)所表示之具有Si-H基之二矽氧烷，則可例示：六氫基二矽氧烷、1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基二矽氧烷、1,1,3,3-四丙基二矽氧烷、1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二苯基-1,3-二甲基二矽氧烷或1,1,3,3-四苯基二矽氧烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(A-2-2)之方面而言，較佳為使用1,1,3,3-四甲基二矽氧烷($\text{H-Si(Me)}_2\text{-O-Si(Me)}_2\text{-H}$)。

<具有Si-CH=CH₂基之二矽氧烷>

若具體地示出式(7-4)所表示之具有Si-CH=CH₂基之二矽氧烷，則可例示：1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,3-二乙基-1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,1,3,3-四丙基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,3-二苯基-1,3-二乙烯基二矽氧烷、1,3-二苯基-1,3-二甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷或1,1,3,3-四苯基-1,3-二乙烯基二矽氧烷。就反應容易且容易獲得所需之聚矽氧(B-2-2)之方面而言，較佳為使用1,1,3,3-四甲基二矽氧烷($\text{CH}_2=\text{CH-Si(Me)}_2\text{-O-Si(Me)}_2\text{-CH=CH}_2$)。

本發明之硬化性組合物中，自(A-1)、(A-2)、(B-1)及(B-2)之聚矽氧中選擇並加以混合，將Si-OH量設為3.4質量%以上且9.8質量%以下，將Si-H基與Si-CH=CH₂基之莫耳比調節為4：1～1：1。

僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合於硬化時發泡，或僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合於製成密封材料時無法獲得與基體之密接性。因此，於本發明之硬化性組合物中，使用將僅包含聚矽氧(A-1)與聚矽氧(B-1)之組合、及僅包含聚矽氧(A-2)與聚矽氧(B-2)之組合除外之硬化性組合物。

4.矽氫化觸媒

繼而，對本發明之硬化性組合物中必需之包含選自由鉑化合物、鈀化合物及銠化合物所組成之群中的至少1種金屬化合物之矽氫化觸媒進行說明。

本發明之硬化性組合物中，金屬化合物於硬化時作為矽氫化觸媒發揮作用，即，促進硬化，獲得硬度及耐熱性優異之硬化物。金屬化合物為選自由鉑化合物、鈀化合物及銠化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物，具體而言，作為鉑化合物，可例示：鉑-羰基乙炔基甲基錯合物、鉑-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙炔基甲基矽氧烷錯合物、或鉑-辛醛錯合物。作為鈀化合物，可例示：鈀-羰基乙炔基甲基錯合物、鈀-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物、鈀-環乙炔基甲基矽氧烷錯合物、或鈀-辛醛錯合物。作為銠化合物，可例示：銠-羰基乙炔基甲基錯合物、銠-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物、銠-環乙炔基甲基矽氧烷錯合物、或銠-辛醛錯合物。本發明之硬化性組合物中，該等金屬化合物可單獨使用或併用兩種以上。本發明之硬化性組合物中，就獲取容易、硬化物之硬度優異、硬化物之劣化較少之方面而言，較佳為使用鉑化合物。

本發明之硬化性組合物中，相對於將聚矽氧(A)及聚矽氧(B)合計之聚矽氧的總量，矽氫化觸媒之含量為0.1 ppm以上且200 ppm以下，較佳為0.5 ppm以上且30 ppm以下。若矽氫化觸媒少於0.1 ppm，則未順利進行硬化，若多於200 ppm，則耐熱性下降，容易因加熱導致硬

化物黃變。

5. 添加物

又，亦可於不對本發明之硬化性組合物之硬化造成影響、且不損及硬化物之性能之範圍內，添加作為填充劑之各種樹脂、無機微粒子及添加劑等添加物。作為添加添加物之目的，可列舉提高機械強度、及提高阻水性等。

作為樹脂，可例示：聚醯亞胺樹脂、聚醚樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、酚系樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂或聚苯硫醚樹脂。

又，為了調整本發明之硬化性組合物之灌封成型中的黏度、另外提高硬化物之耐熱性或透明性等，亦可添加無機微粒子。作為此種無機微粒子，可例示：二氧化矽微粒子、膠體二氧化矽、二氧化矽填料、氧化鋁、氧化鋅或磷酸鎢鋯。較佳為二氧化矽微粒子。為了不損及上述硬化物之透明性，該等無機微粒子之粒徑較佳為最大徑50 μm以下。該等無機微粒子可例示：日本邁圖高新材料有限公司製造之商品名Tospearl、旭化成瓦克矽酮股份有限公司製造之商品名Wacker HDK、日本艾羅技股份有限公司製造之商品名艾羅技、電氣化學工業股份有限公司製造之熔融二氧化矽FB。

作為添加劑，可例示：紫外線吸收劑、防靜電劑、抗氧化劑或抗黃變劑等。

添加物可於光學系統之密封材料中以不損及透明性之範圍添加。添加量以相對於硬化性組合物總質量之質量比表示，較佳為50%以下，進而較佳為20%以下。

6. 硬化性組合物之硬化

本發明之硬化性組合物藉由進行加熱，相對於Si-OH基彼此之脫水縮合反應，以Si-H基與Si-CH=CH₂基鍵結之矽烷化反應作為主反應

而進行硬化。為了使矽烷化反應進行，自(A-1)、(A-2)、(B-1)及(B-2)四種聚矽氧中，選擇將僅(A-1)與(B-1)之組合及僅(A-2)與(B-2)之組合除外的僅(A-1)與(B-2)、僅(A-2)與(B-1)、或3種以上的聚矽氧，以相對於硬化性組合物總量而Si-OH基之含量成為3.4質量%以上且9.8質量%以下，且使Si-H基與Si-CH=CH₂基之莫耳比成為4：1～1：1之方式加以調整。

又，藉由使用含有選自由鉑化合物、鈀化合物及銠化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物之矽氫化觸媒，可獲得即便硬化溫度為200℃以下，物性亦不會因時間經過而劣化之硬化物。

使硬化性組合物硬化時之硬化溫度為70℃以上且300℃以下，若硬化溫度低於70℃，則存在硬化物難以獲得硬度而顯示出黏性之情況。雖越提高溫度則越進行硬化，但若硬化溫度高於300℃，則有產生發泡之虞而不實用。較佳為80℃以上且200℃以下。加熱時間為0.5小時以上且12小時以下。若加熱時間短於0.5小時，則有硬化未完全進行之虞，且無需加熱長於12小時。進而較佳為1小時以上且10小時以下。

7.硬化物

本發明之硬化物具有良好之耐熱性、透明性、低透濕性及密接性，可較佳地用於適於LED或半導體雷射用等光學構件之密封材料或適於功率半導體之密封劑。

[實施例]

以下，藉由實施例具體地說明本發明，但本發明並不受該等實施例之限定。

<重量平均分子量(Mw)測定>

縮合物之重量平均分子量(Mw)係使用凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography，以下簡稱為GPC，東曹股份有限公司製

造，製品名：HLC-8320GPC；管柱，東曹股份有限公司製造，製品名：TSK gel Super HZ 2000×4、3000×2)，溶劑使用四氫呋喃，藉由聚苯乙烯換算進行測定。

< NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)測定 >

使用共振頻率400 MHz之核磁共振裝置(日本電子股份有限公司製造)，進行 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR之測定。根據 ^{29}Si -NMR確定Si-OH量。

< Si-H基及Si-Vinyl基之定量方法 >

將測定資料20～30 mg採取至6 mL之樣品管中，添加0.8 mL之氘化二氯甲烷，使試樣溶解。藉由微量注射器於溶液中添加2.0 μL 之DMSO(dimethylsulfoxide，二甲基亞砜)(0.0282 mmol)，閉合樣品管，攪拌溶液。藉由 ^1H -NMR測定溶液，算出DMSO之質子比與Si-H基、乙烯基之質子比，確定所採取之試樣中之Si-H基及Si-vinyl莫耳數，藉由以下之式算出試樣1 g中之官能基量。

所算出之官能基之莫耳數(mmol)/採取試樣量(mg)×1000 = 試樣1 g中之官能基量(mmol/g)。

< Si-OH基之定量方法 >

採取測定試樣200 mg，添加0.8 mL之氘代氯仿使試樣溶解，添加乙醯丙酮鉻(III)錯合物10 mg作為緩和劑。藉由 ^{29}Si -NMR測定所製備之溶液。如下所述般對峰值進行歸屬，以百分率算出各峰值之積分比。

-5～-15 ppm： $\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH})$ 、-15～-25 ppm： $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、-55～-65 ppm： $\text{PhSiO}_{1/2}(\text{OH})_2$ 、-65～-75 ppm： $\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH})$ 、-75～-80 ppm： $\text{PhSiO}_{3/2}$ 、-85～-95 ppm： $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$ 、-95～-105 ppm： $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$ 、-105～-115 ppm： $\text{SiO}_{4/22}$ 、0～-5 ppm： $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{O}_{1/2}$ 、-5～-10 ppm： $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_{1/2}$

根據所算出之積分比藉由以下之式求出Si-OH量。

(A) = (Me₂SiO_{1/2}(OH) 積分比 + PhSiO_{1/2}(OH)₂ 積分比 × 2 + PhSiO_{2/2}(OH)積分比 + Si(OH)₂O_{2/2}積分比 × 2 + Si(OH)O_{3/2}積分比) × OH 分子量(17.01)

(B) = Me₂SiO_{1/2}(OH) 積分比 × Me₂SiO_{1/2}(OH) 分子量 (83.16) + Me₂SiO_{2/2} 積分比 × Me₂SiO_{2/2} 分子量 (74.15) + PhSiO_{1/2}(OH)₂ 積分比 × PhSiO_{1/2}(OH)₂分子量 (147.2) + PhSiO_{2/2}(OH)積分比 × PhSiO_{2/2}(OH)分子量 (138.2) + PhSiO_{3/2}積分比 × PhSiO_{3/2}分子量 (129.2) + Si(OH)₂O_{2/2}積分比 × Si(OH)₂O_{2/2}分子量 (61.09) + Si(OH)O_{3/2}積分比 × Si(OH)O_{3/2}分子量 (69.10) + SiO_{4/2} 積分比 × SiO_{4/2} 分子量 (60.09) + Me₂Si(H)O_{1/2} 積分比 × Me₂Si(H)O_{1/2} 分子量 (67.16) + Me₂Si(CH=CH₂)O_{1/2} 積分比 × Me₂Si(CH=CH₂)O_{1/2}分子量 (93.20)

Si-OH基量 wt% = (A)/(B) × 100

於 ²⁹Si-NMR 之 Me₂Si(H)O_{1/2}、及 Me₂Si(CH=CH₂)O_{1/2} 之峰值與 Me₂SiO_{1/2}(OH)之峰值重疊時，藉由 ¹H-NMR 求出 PhSi : Me₂Si(H)及 PhSi : Me₂Si(CH=CH₂)，根據 ²⁹Si-NMR 之 PhSiO_{1/2}(OH)₂ 積分比 + PhSiO_{2/2}(OH) 積分比 + PhSiO_{3/2} 積分比 之值 求出 Me₂Si(H) 及 Me₂Si(CH=CH₂) 之 ²⁹Si-NMR 之 積分比，由 Me₂Si(H)O_{1/2}、及 Me₂Si(CH=CH₂)O_{1/2} 峰值與 Me₂SiO_{1/2}(OH) 峰值重疊之積分值減去 Me₂Si(H)及 Me₂Si(CH=CH₂)之積分比，算出 Me₂SiO_{1/2}(OH)之峰值。

< 黏度測定 >

使用旋轉黏度計(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.製造，品名：DV-II + PRO) 與溫度控制單元(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.製造，品名：THERMOSEL)，測定25℃下之黏度。

< 光透過率 >

使用紫外可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製造，型號

UV-3150)進行測定。

1. 利用烷氧基矽烷之縮合反應的聚矽氧之合成

1.1 聚矽氧(A-1-1A)之製備

將上述通式(1)所表示之烷氧基矽烷 $\text{Me}_2\text{-Si(OEt)}_2$ 148.3 g(1.00 mol)、上述通式(2)所表示之烷氧基矽烷 Ph-Si(OEt)_3 187.0 g(0.778 mol)、上述通式(4)所表示之烷氧基矽烷 H-Si(OEt)_3 73.0 g(0.444 mol)採取至具備氟樹脂製之攪拌翼、及戴氏回流器之容積2 L之3口燒瓶中。再者，Me為甲基、Et為乙基、Ph為苯基。以下相同。

繼而，將2-丙醇224.0 g、水168.0 g、及乙酸0.12 g添加至3口燒瓶內，將燒瓶內連續地以100℃加熱19小時，進行水解及縮合反應，獲得反應液。使反應液回到室溫，移至2 L之分液漏斗中。於分液漏斗中添加異丙醚400 mL及水400 mL並攪拌後，將經二層分離之反應液之上層側有機層回收，使用水400 mL洗淨。繼而，使溶解於異丙醚中之微量之水分吸附於硫酸鎂而將其去除後，將硫酸鎂過濾分離。利用蒸發器，自有機層中將異丙醚減壓蒸餾去除，結果以無色之黏性液體之形式獲得了聚矽氧(A-1-1A)。聚矽氧(A-1-1A)之產量為182.3 g， M_w 為980，黏度為4000 cP，產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.34}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.48}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$ ，Si-H基之含量為1.79 mmol/g，Si-OH基之含量為12質量%。

1.2 聚矽氧(A-1-1A)之高分子量化、(A-1-2A)之製備

將聚矽氧(A-1-1A)95 g採取至300 mL之燒杯中，於油浴中以使試樣溫度成為92℃之方式，攪拌10小時而製備(A-1-2A)。藉由該操作，重量平均分子量自980上升至7500、且黏度自4000 cP上升至60000 cP之產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.47}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}$ ，Si-H基之含量為1.81 mmol/g，Si-OH基之含量為10質量%。

1.3 聚矽氧(A-1-1B)之製備

將作為上述通式(3)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 10.4 g(0.05 mol)添加至1.1之配方中，以與製備聚矽氧(A-1-1A)時同樣之順序進行操作，結果獲得了無色透明之聚矽氧(A-1-1B)。聚矽氧(A-1-1B)之產量為 205.3 g， M_w 為 1050，黏度為 7000 cP，產物之組成比為 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.32}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.46}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.18}(\text{SiO}_{4/2})_{0.04}$ ，Si-H基之含量為 1.75 mmol/g，Si-OH基之含量為13質量%。

1.4聚矽氧(B-1-1A)之製備

於1.1中所記載之原料中，使用作為上述通式(6)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 65.8 g(0.444 mol)代替H-Si(OEt)₃，以與製備聚矽氧(A-1-1A)時同樣之順序進行操作，結果獲得了無色透明之聚矽氧(B-1-1A)。聚矽氧(B-1-1A)之產量為 201.2 g， M_w 為 980，黏度為 2900 cP，產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.22}$ ，Si-CH=CH₂基之含量為 2.06 mmol/g，Si-OH基之含量為13質量%。

1.5聚矽氧(B-1-1A)之高分子量化、(B-1-2A)之製備

對聚矽氧(B-1-1A)進行與上述1.2之順序同樣之操作，製備(B-1-2A)。重量平均分子量自 890 上升至 2600，黏度自 2900 cP 至上升至 61000 cP。產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.23}$ ，Si-CH=CH₂基之含量為 2.16 mmol/g，Si-OH基之含量為11質量%。

1.6聚矽氧(B-1-1B)之製備

使用作為上述通式(6)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 65.8 g(0.444 mol)代替H-Si(OEt)₃，將作為上述通式(3)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 10.4 g(0.05 mol)添加至1.1中所記載之配方中，以與製備聚矽氧(A-1-1A)時同樣之順序進行操作，結果獲得了無色透明之聚矽氧(B-1-1B)。聚矽氧(B-1-1B)之產量為 203.6 g， M_w 為 1030，黏度

為 8000 cP，產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.21}(\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$ ，Si-CH=CH₂基之含量為2.02 mmol/g，Si-OH基之含量為14質量%。

2.利用氯矽烷之Si-H、或Si-CH=CH₂基之導入，聚矽氧(A-2-1A)、(B-2-1A)之製備

首先，使烷氧基矽烷縮合而製備前驅物聚矽氧(A-2-I)，其後於100～150℃下進行加熱攪拌，調整分子量及黏度而獲得前驅物(A-2-II)，進而，使其與具有Si-H、或Si-CH=CH₂基之氯矽烷反應，藉此合成聚矽氧(A-2-1A)、(B-2-1A)。

2.1前驅物(A-2-I)之製備

製備聚矽氧(A-2-A1)之前驅物(A-2-I)。

將作為上述通式(1)之烷氧基矽烷之 $\text{Me}_2\text{-Si(OEt)}_2$ 148.3 g(1.00 mol)、及作為通式(4)之烷氧基矽烷之 Ph-Si(OEt)_3 240.1 g(1.00 mol)採取至具備氟樹脂製之攪拌翼及戴氏回流器之容積2 L的4口燒瓶中。繼而，將2-丙醇240.51 g、水181.01 g(10.0 mol)、及乙酸0.13 g添加至4口燒瓶內，將燒瓶內加熱至100℃，進行水解及縮合反應。18小時後，將反應液(反應系統)恢復至室溫，移至2 L之分液漏斗中。於分液漏斗中添加異丙醚400 mL、水400 mL，攪拌後，將經二層分離之反應液之上層側(有機層)回收，利用水200 mL洗淨2次。繼而，利用硫酸鎂將溶解於異丙醚中之微量之水分去除後，將硫酸鎂過濾分離。利用蒸發器，將異丙醚減壓蒸餾去除，結果縮合物係以無色之黏性液體之形式獲得前驅物(A-2-I)。前驅物(A-2-I)之產量為204.40 g， $M_w=900$ ，黏度為2600 cP。產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.44}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56}$ ，Si-OH基之含量為13.7質量%。

2.2前驅物(A-2-II)之製備

由前驅物(A-2-I)製備前驅物(A-2-II)。

將上述前驅物(A-2-I)170 g採取至500 mL之燒杯中，於油浴中，一面將溫度調整為93℃一面連續地加熱10小時。繼而，一面以溫度成為110℃之方式進行調整，一面連續地攪拌並加熱10小時。藉由該操作，重量平均分子量自900上升至3700，黏度自2600 cP上升至2,376,000 cP，Si-OH基之含量為8.7質量%。產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.37}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.63}$ 。

2.3聚矽氧(A-2-1A)之合成

於具備滴液漏斗、隔片、三通管且裝入有攪拌子之1 L之3口茄型燒瓶中，添加上述經高分子量化之前驅物(A-2-II)(分子量3700，黏度2,376,000 cP，Si-OH基8.7質量%)80 g，利用真空泵將容器中之空氣脫氣後，充滿氮氣。於反應容器中添加脫水二乙醚600 mL，使基質溶解後，添加三乙胺86.4 mL(620 mmol)。其後，藉由冰浴將溶液冷卻至0℃，滴加氯二甲基矽烷65.3 mL(600 mmol)。一面保持於5℃一面攪拌2小時後，將反應溶液流入至添加有蒸餾水400 mL之2 L錐形瓶中。使用蒸餾水400 mL，繼而使用二乙醚100 mL將反應容器洗淨。將該等溶液合併至分液漏斗中，將經二層分離之反應液之上層側(有機層)回收，利用1 N之HCl水溶液200 mL、繼而利用飽和 NaHCO_3 水溶液100 mL進行洗淨，進而利用蒸餾水200 mL洗淨2次。利用硫酸鎂將溶解於二乙醚中之微量之水分去除後，將硫酸鎂過濾分離，使用蒸發器將二乙醚減壓蒸餾去除，結果以無色之黏性液體之形式獲得了聚矽氧(A-2-1A)。縮合物之產量為82.53 g， $M_w = 3700$ ，黏度為6000 cP，產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.17}$ ，Si-H基之含量為1.58 mmol/g，Si-OH基之含量為3.0質量%。

2.4使用氯矽烷之聚矽氧(B-2-1A)之合成

使用氯二甲基乙基矽烷40.7 mL(300 mmol)代替氯二甲基矽烷，進行與製備聚矽氧(A-2-1A)時相同之操作，藉此獲得無色透明之

聚矽氧(B-2-1A)。聚矽氧(B-2-1A)之產量為44.7 g， $M_w = 3700$ ，黏度為12000，產物之組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.15}$ ，Si-CH=CH₂基之含量為1.74 mmol/g，Si-OH基之含量為3.0質量%。

3.利用二矽氧烷之酸裂解反應的Si-H、或Si-CH=CH₂基之導入，聚矽氧(A-2-2A)、(B-2-2A)、(A-2-2B)、(B-2-2B)之製備

3.1聚矽氧(A-2-2A)之合成

以與前項相同之順序使烷氧基矽烷縮合而製備前驅物聚矽氧(A-2-I)後，於100～150℃下進行加熱攪拌，調整分子量及黏度而獲得前驅物(A-2-II)，進而使其與具有Si-H基之二矽氧烷反應，藉此合成聚矽氧(A-2-2A)。

將前驅物(A-2-II)28.91 g、甲苯71.6 g、甲醇25.12 g、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷5.91 g(0.044 mol)、濃硝酸0.1 mL添加至4口燒瓶內，於室溫下進行反應。4小時後，移至1 L之分液漏斗中。於分液漏斗中添加水75 mL，進行攪拌，其後將經二層分離之反應液之上層側(有機層)回收。繼而將相同之操作重複4次並進行洗淨。其後，進行減壓蒸餾去除，結果以無色之黏性液體之形式獲得了聚矽氧(A-2-2A)。聚矽氧(A-2-2A)之產量為26.8 g， $M_w = 3000$ ，黏度為2400 cP，組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.36}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}\text{H})_{0.19}$ ，Si-H為2.18 mmol/g，Si-OH基之含量為2.2質量%。

3.2聚矽氧(B-2-2A)之合成

使用1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷5.83 g(0.031 mol)代替1,1,3,3-四甲基二矽氧烷，進行與製備聚矽氧(A-2-2A)時相同之操作，藉此獲得無色透明之聚矽氧(B-2-2A)。聚矽氧(B-2-2A)之產量為28.0 g， $M_w = 2800$ ，黏度為8500 cP，組成比為 $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56}(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{1/2})$ ，SiCH=CH₂為1.10

mmol/g，Si-OH基之含量為2.7質量%。

3.3(A-2-2B)之合成

於上述2.1中合成A-2-I時，將作為上述通式(3)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 10.4 g(0.05 mol)添加至配方中，按以下2.1、2.2、3.1中所記載之順序進行相同之操作，藉此合成無色透明之聚矽氧(A-2-2B)。產物之黏度為10000 cP，組成比為 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{HSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05})$ ，Si-H基之含量為1.80 mmol/g，Si-OH基之含量為3.1質量%。

3.4(B-2-2B)之合成

於上述2.1中合成A-2-I時，將作為上述通式(3)所表示之烷氧基矽烷之 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 10.4 g(0.05 mol)添加至配方中，按以下2.1、2.2、3.2中所記載之順序進行相同之操作，藉此合成無色透明之聚矽氧(B-2-2B)。產物之黏度為12000 cP，組成比為 $((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.31}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.49}(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O}_{3/2})_{0.15}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05})$ ，Si-H基之含量為1.77 mmol/g，Si-OH基之含量為3質量%。

6.實施例及比較例

實施例1～19

將所合成之聚矽氧(A-1-1A)、(A-1-2A)、(A-1-1B)、(B-1-1A)、(B-1-2A)、(B-1-1B)、及聚矽氧(A-2-1A)、(A-2-2A)、(A-2-2B)、(B-2-1A)、(B-2-2A)、(B-2-2B)之12種聚矽氧組合，添加作為矽氫化觸媒之鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物0.03質量%二甲苯溶液(卡氏觸媒(Karstedt's catalyst))，製備表1所示之配方之實施例1～19之硬化性組合物。硬化性組合物中之矽烷醇量係經調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下。

比較例1～19

如表2所示，製備不屬於本發明之範疇之比較例1～19之硬化性

組合物。比較例1中，使用上述聚矽氧前驅物(A-2-I)進行加熱硬化。比較例2～4中，以聚矽氧(A-2-1A)與聚矽氧(B-2-1A)、(A-2-2A)與聚矽氧(B-2-2A)、及聚矽氧(A-2-2B)與聚矽氧(A-2-2B)之組合，於無觸媒條件下進行加熱硬化。比較例5～7中，以聚矽氧(A-2-1A)與聚矽氧(B-2-1A)、聚矽氧(A-2-2A)與聚矽氧(B-2-2A)、及聚矽氧(A-2-2B)與聚矽氧(A-2-2B)之組合，使用矽氫化觸媒進行硬化。比較例8～10中，以聚矽氧(A-1-1A)與聚矽氧(B-1-1A)、聚矽氧(A-1-2A)與聚矽氧(B-1-2A)、及聚矽氧(A-1-1B)與聚矽氧(B-1-1B)之組合，於無觸媒條件下進行加熱硬化。比較例11～13中，以聚矽氧(A-1-1A)與聚矽氧(B-1-1A)、聚矽氧(A-1-2A)與聚矽氧(B-1-2A)、及聚矽氧(A-1-1B)與聚矽氧(B-1-1B)之組合，使用矽氫化觸媒進行加熱硬化。以使比較例1～13之混合後之矽烷醇量少於3.4質量%、或多於9.8質量%之方式進行調節。比較例14～19中，雖然Si-OH基係經調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下，但Si-H基：Si-CH=CH₂基之莫耳比偏離4：1～1：1之範圍。

關於硬化條件，於Si-OH基之含量相對於硬化性組合物總量而未達5.0質量%之情形時，於溫度150℃下連續加熱6小時。於表1及表2中將該條件設為硬化條件A。於Si-OH基之含量相對於硬化性組合物總量而為5.0質量%以上之情形時，階段性地於溫度90℃下連續加熱7小時後進行升溫，於150℃下加熱1小時，進而進行升溫，於200℃下連續加熱1小時。於表1及表2中將該條件設為硬化條件B。

詳細而言，將表1之實施例1～19及表2之比較例1～19所示之硬化性組合物於室溫下流入至直徑 22mm的玻璃製培養皿中，關於實施例1～3、6～8、15～17及比較例2～7、14～19之硬化性組合物，於硬化條件A下獲得硬化物，關於實施例4～5、9～14、18～19及比較例1、8～13之硬化性組合物，於硬化條件B下獲得硬化物。組合物均於

室溫下具有流動性，容易流入至模具中。關於表1及表2中所記載之Si-OH基、Si-H基、Si-CH=CH₂基，混合各種聚矽氧後之聚矽氧中所含之Si-OH基、Si-H基、Si-CH=CH₂基之含量係根據各聚矽氧之測定值以質量%、或mmol/g算出。

[表1]

硬化性組合物	聚矽氧(質量%)				矽氫化觸媒(ppm)	Si-OH基 質量%	Si-H基 mmol/g	Si-CH=CH ₂ 基 mmol/g	硬化條件
	A-1	A-2	B-1	B-2					
實施例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
實施例2	A-1-1A 15	A-2-1A 52	無	B-2-1A 33	2	4.35	1.09	0.57	A
實施例3	無	A-2-1A 66	B-1-1A 10	B-2-1A 24	2	4.00	1.04	0.62	A
實施例4	無	A-2-1A 67	B-1-1A 33	無	2	6.30	1.06	0.68	B
實施例5	無	A-2-1A 67	B-1-2A 33	無	2	5.64	1.06	0.71	B
實施例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
實施例7	A-1-1A 15	A-2-2A 52	無	B-2-2A 33	2	3.84	1.40	0.36	A
實施例8	無	A-2-2A 66	B-1-1A 10	B-2-2A 24	2	3.40	1.44	0.47	A
實施例9	無	A-2-2A 67	B-1-1A 33	無	2	5.76	1.46	0.68	B
實施例10	無	A-2-2A 67	B-1-2A 33	無	2	5.10	1.46	0.71	B
實施例11	A-1-1A 67	無	無	B-2-1A 33	2	9.03	1.20	0.57	B
實施例12	A-1-1A 67	無	無	B-2-2A 33	2	8.93	1.20	0.36	B
實施例13	A-1-2A 67	無	無	B-2-1A 33	2	7.69	1.21	0.57	B
實施例14	A-1-2A 67	無	無	B-2-2A 33	2	7.59	1.21	0.36	B
實施例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
實施例16	A-1-1B 7	A-2-2B 60	無	B-2-2B 33	2	3.76	1.20	0.58	A
實施例17	無	A-2-2B 66	B-1-1B 10	B-2-2B 24	2	4.17	1.19	0.63	A
實施例18	無	A-2-2B 67	B-1-1B 33	無	2	6.70	1.21	0.67	B
實施例19	A-1-1A 67	無	無	B-2-2B 33	2	9.70	1.17	0.58	B

硬化方法A：於150℃下加熱6小時，

硬化方法B：於90℃下加熱7小時後，於150℃下加熱1小時，進而於200℃下加熱1小時。

[表2]

硬化性組合物	聚矽氧(質量%)				矽氫化觸媒(ppm)	Si-OH基質量%	Si-H基mmol/g	Si-CH=CH ₂ 基mmol/g	硬化條件
	A-1	A-2	B-1	B-2					
比較例1	無	A-2-1 100	無	無	無	10.0	0	0	B
比較例2	無	A-2-1A 67	無	B-2-1A 33	無	3.00	1.06	0.57	A
比較例3	無	A-2-2A 67	無	B-2-2A 33	無	2.37	1.46	0.36	A
比較例4	無	A-2-2B 67	無	B-2-2B 33	無	3.07	1.21	0.58	A
比較例5	無	A-2-1A 67	無	B-2-1A 33	2	3.00	1.06	0.57	A
比較例6	無	A-2-2A 67	無	B-2-2A 33	2	2.37	1.46	0.36	A
比較例7	無	A-2-2B 67	無	B-2-2B 33	2	3.07	1.21	0.58	A
比較例8	A-1-1A 67	無	B-1-1A 33	無	無	12.3	1.20	0.68	B
比較例9	A-1-2A 67	無	B-1-2A 33	無	無	10.3	1.21	0.71	B
比較例10	A-1-1B 67	無	B-1-1B 33	無	無	13.3	1.17	0.67	B
比較例11	A-1-1A 67	無	B-1-1A 33	無	2	12.3	1.20	0.68	B
比較例12	A-1-2A 67	無	B-1-2A 33	無	2	10.3	1.21	0.71	B
比較例13	A-1-1B 67	無	B-1-1B 33	無	2	13.3	1.17	0.67	B
比較例14	A-1-1A 10	A-2-1A 80	無	B-2-1A 10	2	3.90	1.44	0.17	A
比較例15	A-1-1A 10	A-2-2A 80	無	B-2-2A 10	2	3.23	1.92	0.11	A
比較例16	A-1-1B 10	A-2-2B 80	無	B-2-2B 10	2	4.08	1.62	0.18	A
比較例17	A-1-1A 20	A-2-1A 20	無	B-2-1A 60	2	4.80	0.67	1.04	A
比較例18	A-1-1A 20	A-2-2A 10	無	B-2-2A 70	2	4.51	0.58	0.77	A
比較例19	A-1-1B 20	A-2-2B 20	無	B-2-2B 60	2	5.02	0.71	1.06	A

硬化方法A：於150℃下加熱6小時，

硬化方法B：於90℃下加熱7小時後，於150℃下加熱1小時，進而於200℃下加熱1小時。

[硬化物之透明性、耐熱性評價]

對在表3中所記載之配方及硬化條件下獲得之實施例1～19之硬化物的外觀進行確認，評價波長400 nm時之光透過率、黏性、及硬化物與玻璃模具之密接性。又，為了評價硬化物之耐熱性，於溫度

200℃下連續加熱200小時，確認加熱後之外觀，測定波長400 nm時之光透過率。再者，於表2之外觀中，所謂良好，係指透明且未觀測到發泡及龜裂之狀態，所謂發泡，係指於硬化物中觀測到氣泡之狀態，所謂未硬化，係指硬化未完全進行而為黏著狀之固體。又，於密接性方面，所謂良好，於將硬化後之硬化物自模具中取出時，將容易地剝離者評價為「容易剝離」，將未剝離者評價為「密接」。

[表3]

硬化物	硬化產物(耐熱試驗前)				耐熱試驗後	
	外觀	透過率 400 nm	黏性	密接性	外觀	透過率 400 nm
實施例1	良好	89	無	密接	良好	83
實施例2	良好	89	無	密接	良好	83
實施例3	良好	89	無	密接	良好	83
實施例4	良好	89	無	密接	良好	84
實施例5	良好	89	無	密接	良好	83
實施例6	良好	89	無	密接	良好	85
實施例7	良好	89	無	密接	良好	83
實施例8	良好	89	無	密接	良好	83
實施例9	良好	89	無	密接	良好	84
實施例10	良好	89	無	密接	良好	84
實施例11	良好	89	無	密接	良好	84
實施例12	良好	89	無	密接	良好	84
實施例13	良好	89	無	密接	良好	84
實施例14	良好	89	無	密接	良好	85
實施例15	良好	89	無	密接	良好	84
實施例16	良好	89	無	密接	良好	84
實施例17	良好	89	無	密接	良好	83
實施例18	良好	89	無	密接	良好	84
實施例19	良好	89	無	密接	良好	85
比較例1	發泡		有	密接		
比較例2	發泡		有	密接		
比較例3	發泡		有	密接		
比較例4	發泡		有	密接		
比較例5	良好	89	無	容易剝離		
比較例6	良好	89	無	容易剝離		
比較例7	良好	89	無	容易剝離		
比較例8	發泡		有	密接		
比較例9	發泡		有	密接		
比較例10	發泡		有	密接		

比較例11	發泡		無	密接		
比較例12	發泡		無	密接		
比較例13	發泡		無	密接		
比較例14	未硬化		有	密接		
比較例15	未硬化		有	密接		
比較例16	未硬化		有	密接		
比較例17	良好	89	無	密接	著色為黃色	50
比較例18	良好	89	無	密接	著色為黃色	65
比較例19	良好	89	無	密接	著色為黃色	55

如表3所示，關於所獲得之實施例1～19之硬化物，於耐熱性試驗前均未觀察到發泡及龜裂，為外觀良好之狀態。又，亦無黏性，具有透明性，波長400 nm時之光透過率均為89%。又，於將硬化物於200℃下連續加熱200小時之耐熱性試驗後，外觀亦保持良好之狀態，波長400 nm時之光透過率為83%～85%而維持較高之值。

如此，本發明之實施例1～19之硬化性組合物進行硬化而成之硬化物於硬化時均不會產生發泡及龜裂而為透明，且黏性、密接性亦良好。於耐熱試驗後外觀亦良好，且亦維持透明性。

關於比較例1之硬化性組合物，硬化物中可見發泡及黏性。得知，僅藉由Si-OH基之脫水縮合進行硬化之比較例1之硬化性組合物的成形性較差。比較例2、3、4之硬化性組合物係以使Si-OH量少於3.4質量%之方式調節之聚矽氧，雖存在參與矽氫化之Si-H基、Si-CH=CH₂基，但為無觸媒之條件。於該條件下，脫水縮合優先進行，於硬化物中觀測到發泡及黏性。比較例8、9、10係以使Si-OH量多於9.8質量%之方式調節之聚矽氧，且為不存在觸媒之條件，觀測到發泡與黏性。

比較例5、6、7中存在矽氫化觸媒，因此矽氫化優先進行，可獲得外觀良好之硬化物，但密接性較弱，硬化物容易自模具剝離。比較例8、9、10中雖存在矽氫化觸媒，但Si-OH量多於9.8質量%，因此可認為相對於矽氫化反應，Si-OH基之脫水縮合之影響增強，產生發

泡。

比較例14、15、16中，可獲得外觀未硬化且具有黏性之黏著性之固體。可認為，於Si-H基：Si-Vinyl基之莫耳比處於8：1～17：1之該等條件下，矽氫化未優先進行，並未硬化。

比較例17、18、19中可獲得良好之硬化物，且亦密接於玻璃模具。然而，耐熱試驗後之硬化物著色為黃色。可認為，Si-H基：Si-Vinyl基之莫耳比處於1：0.6～1：0.8之範圍之該等條件下，硬化物之耐熱性下降。

根據該等結果得知，藉由將硬化性組合物中之Si-OH基之含量調節為3.4質量%以上且9.8質量%以下，可獲得硬化物之成型性及與基板之密接性，玻璃基板之情況下只要Si-OH基為3.4質量%以上，則可獲得良好之密接性。因此得知，為了獲得無發泡之良好之硬化物，有效的是如實施例1～19之本發明之硬化性組合物般，於3.4質量%以上且9.8質量%以下之範圍內調整硬化性組合物Si-OH基之含量，並且將Si-H基：Si-Vinyl基之莫耳比調節為4：1～1：1，進行由矽氫化所致之硬化。又得知，關於硬化物之對基板之密接性，Si-OH基之含量相對於硬化性組合物總量較佳為3.4質量%以上。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種硬化性組合物，其係包含如下成分者：

(1)聚矽氧(A)，其具有Si-OH基及Si-H基；

(2)聚矽氧(B)，其具有Si-OH基及Si-CH=CH₂基；

及

(3)觸媒量之矽氫化觸媒，其含有選自由鉑化合物、鈀化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種金屬化合物，且

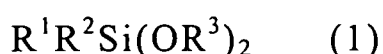
(a)聚矽氧(A)為如下所示之聚矽氧(A-1)及/或聚矽氧(A-2)，聚矽氧(B)為如下所示之聚矽氧(B-1)及/或聚矽氧(B-2)，且於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-1)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-2)，於聚矽氧(A)至少包含聚矽氧(A-2)時聚矽氧(B)至少包含聚矽氧(B-1)，

(b)該硬化性組合物中所含之聚矽氧(A)與聚矽氧(B)中之Si-H基：Si-CH=CH₂基以莫耳比表示，為Si-H基：Si-CH=CH₂基=4：1～1：1之範圍，

(c)且於該硬化性組合物中，相對於硬化性組合物之總量，Si-OH基之含量為3.4質量%以上且9.8質量%以下，Si-H基之含量以相對於該硬化性組合物之莫耳含量表示，為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下，Si-CH=CH₂基之含量為0.1 mmol/g以上且5.0 mmol/g以下，

((i)聚矽氧(A-1)係如下聚矽氧：

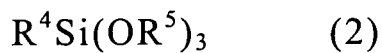
其係使選自由通式(1)



(式中，R¹、R²為氫原子、氟原子、羥基、碳數1～6之直鏈狀、碳數3～6之分支狀或者碳數3～6之環狀之烷基、或碳數6～

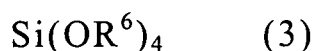
15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^3 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

通式(2)



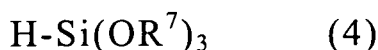
(式中， R^4 為氫原子、氟原子、羥基、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^5 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷、

及通式(3)



(式中， R^6 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

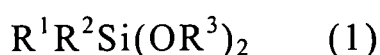
通式(4)



(式中， R^7 為甲基、乙基或異丙基)所表示之烷氧基矽烷於酸性條件或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得，且相對於聚矽氧(A-1)總量，含有10質量%以上之Si-OH基；

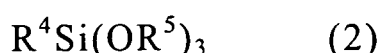
(ii)聚矽氧(A-2)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

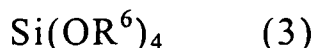
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

通式(3)

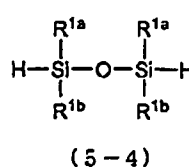
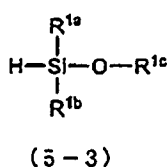
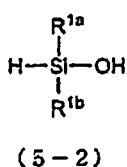
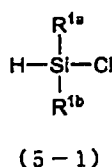


(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得之具有Si-OH基之反應產物與

選自由通式(5-1)、通式(5-2)、通式(5-3)或通式(5-4)

[化13]

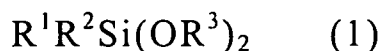


(式中， R^{1a} 及 R^{1b} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1c} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之具有Si-H基之矽烷化合物所組成之群中之至少1種具有Si-H基的矽烷化合物進行反應而獲得，且相對於聚矽氧(A-2)總量，含有3.3質量%以下之Si-OH基；

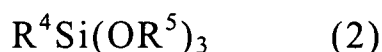
(iii)聚矽氧(B-1)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



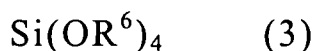
(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、
及

通式(3)



(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷

所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷與

通式(6)

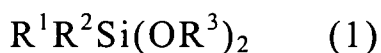


(式中， R^8 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得，且相對於聚矽氧(B-1)總量，含有10質量%以上之Si-OH基；

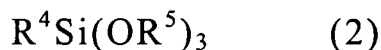
(iv)聚矽氧(B-2)係如下聚矽氧：

其係使選自由通式(1)



(式中， $R^1 \sim R^3$ 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

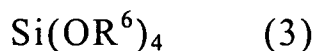
通式(2)



(式中， R^4 及 R^5 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷、

及

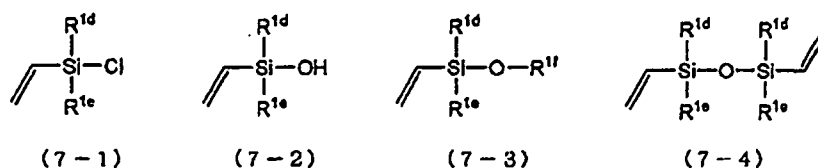
通式(3)



(式中， R^6 與上述相同)所表示之烷氧基矽烷所組成之群中之至少1種烷氧基矽烷於酸性條件下或鹼性條件下水解並進行聚縮合而獲得之含有Si-OH的反應產物與

選自由通式(7-1)、通式(7-2)、通式(7-3)或通式(7-4)

[化14]

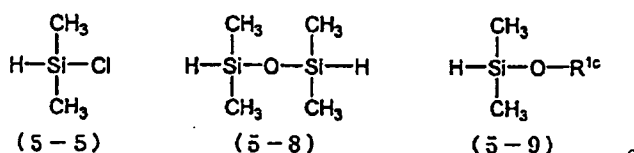


(式中， R^{1d} 及 R^{1e} 分別獨立為氟原子、碳數1~6之直鏈狀、碳數3~6之分枝狀或者碳數3~6之環狀之烷基、或碳數6~15之芳基，該等烷基或芳基中，氫原子之全部或一部分可經氟原子取代，碳原子之一部分可經氧原子或氮原子取代， R^{1f} 為甲基、乙基或異丙基)

所表示之具有 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基之矽烷化合物所組成之群中的至少1種化合物進行反應而獲得，且相對於聚矽氧(B-2)總量，含有3.3質量%以下之 $\text{Si}-\text{OH}$ 基)。

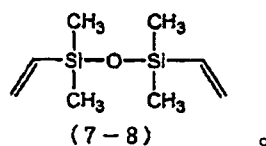
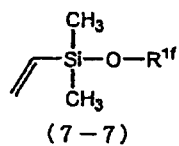
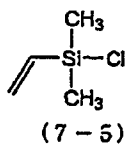
- 如請求項1之硬化性組合物，其中具有 $\text{Si}-\text{H}$ 基之矽烷化合物為式(5-5)、(5-8)或(5-9)所表示之矽烷化合物，

[化15]



- 如請求項1之硬化性組合物，其中具有 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基之矽烷化合物為式(7-5)、(7-7)或(7-8)所表示之矽烷化合物，

[化16]



4. 一種硬化物，其係如請求項1至3中任一項之硬化性組合物進行硬化而成。
5. 一種密封材料，其係使用如請求項4之硬化物而成。
6. 一種硬化物之製造方法，其係藉由將如請求項1至3中任一項之硬化性組合物加熱至70°C以上且300°C以下而使其硬化。