

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346415 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200680049049.X

(22) 申请日 2006.12.26

(30) 优先权数据

373458/2005 2005.12.26 JP

313190/2006 2006.11.20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/325890 2006.12.26

(87) PCT申请的公布数据

W02007/074813 JA 2007.07.05

(73) 专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 一柳典克 大内克哉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 范征

(51) Int. Cl.

C08G 77/54 (2006.01)

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 65/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 88103481 A, 1988.12.28, 实施例.

JP 平 3-2189 A, 1991.01.08, 权利要求
1-10.

JP 特开 2004-2783 A, 2004.01.08, 说明书
第 0006-0148 段.

审查员 任卫华

权利要求书 2 页 说明书 34 页

(54) 发明名称

固化性组合物

(57) 摘要

现有的环氧化合物形成的固化物在耐热耐光透明性、耐开裂性方面存在问题。本发明的目的是提供可获得耐热耐光透明性、耐开裂性良好的固化物的具有环氧基及 / 或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物、其固化性组合物及使其固化而获得的固化物。作为下述化合物的硅氢化反应生成物的 1 分子中具有 2 个以上的环氧基及 / 或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物 : (α 1) 1 分子中具有 2 ~ 6 个具备与 SiH 基的反应性的碳 - 碳双键的有机化合物, (β 1) 1 分子中具有至少 2 个 SiH 基的链状及 / 或环状的聚硅氧烷化合物, 以及 (γ 1) 1 分子中具有至少 1 个环氧基或氧杂环丁烷基和 1 个具备与 SiH 基的反应性的碳 - 碳双键的有机化合物。

1. 固化性组合物,其中,含有作为下述化合物的硅氢化反应生成物的1分子中具有2个以上的环氧基及/或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物及阳离子聚合引发剂:

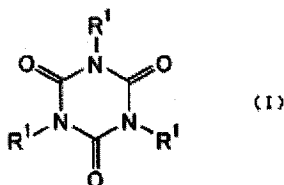
(α 1)1分子中具有2~6个具备与SiH基的反应性的碳-碳双键的有机化合物,

(β 1)1分子中具有至少2个SiH基的链状及/或环状的聚硅氧烷化合物,以及

(γ 1)1分子中具有至少1个环氧基或氧杂环丁烷基和1个具备与SiH基的反应性的碳-碳双键有机化合物,

所述阳离子聚合引发剂选自芳基铈络盐、含卤素的络离子的芳香族碘铈盐及II族、V族及VI族的芳香族铈盐的至少一种。

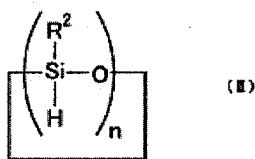
2. 如权利要求1所述的固化性组合物,其中,化合物(α 1)由下述通式(I):



表示,式中, R^1 表示碳数1~50的1价有机基团,各 R^1 可以不同也可以相同,至少2个 R^1 包含具备与SiH基的反应性的碳-碳双键。

3. 如权利要求1所述的固化性组合物,其中,化合物(α 1)为选自二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单苯甲基异氰脲酸酯、1,3-双(烯丙氧基)金刚烷、1,3-双(乙烯氧基)金刚烷、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二环戊二烯、二乙烯基苯、乙烯基环己烯、1,5-己二烯、1,9-癸二烯、二烯丙基醚、异氰脲酸三烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、1,2,4-三乙烯基环己烷、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、1,3,5-三(烯丙氧基)金刚烷、1,3,5-三(乙烯氧基)金刚烷及季戊四醇四烯丙基醚的至少1种。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物,其中,化合物(β 1)为下述通式(II):



表示的具有SiH基的环状聚硅氧烷化合物,式中, R^2 表示碳数1~6的有机基团, n 表示3~10的数。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物,其中,化合物(γ 1)为选自1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-乙基-3-烯丙氧基甲基氧杂环丁烷及1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷的至少1种。

6. 如权利要求1所述的固化性组合物,所述固化性组合物为光固化性组合物。

7. 如权利要求1所述的固化性组合物,其中,阳离子聚合引发剂为选自硼系芳香族碘铈盐、铈系芳香族碘铈盐及磷系芳香族碘铈盐的至少1种。

8. 如权利要求1或6所述的固化性组合物,其中,阳离子聚合引发剂的含量相对于100重量份改性聚硅氧烷化合物为0.01~1.0重量份。

9. 如权利要求1、6或7所述的固化性组合物,其中,还包含具有至少1个阳离子聚合性

官能团的有机化合物。

10. 如权利要求 9 所述的固化性组合物,其中,阳离子聚合性官能团为选自脂环式环氧基、缩水甘油基、氧杂环丁烷基及乙烯基醚基的至少 1 种。

11. 如权利要求 9 所述的固化性组合物,其中,具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物为选自 1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲醚及 3,4-环氧环己烯基甲基-3',4'-环氧环己烯羧酸酯的至少 1 种。

12. 如权利要求 9 所述的固化性组合物,其中,具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的含量相对于 100 重量份改性聚硅氧烷化合物为 1 ~ 100 重量份。

13. 固化物,其特征在于,将权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的固化性组合物固化而得。

固化性组合物

技术领域

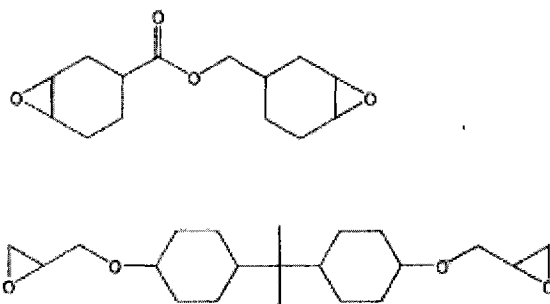
[0001] 本发明涉及固化性组合物,更具体涉及可获得光学透明性、耐热性、耐光性良好的固化物的具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物、固化性组合物、使其固化而得的固化物。

背景技术

[0002] 一般,光半导体装置通过用环氧树脂组合物对发光二极管、光电二极管等光半导体元件进行树脂密封而构成。近年来受到注目的蓝色LED及白色LED,除了要求密封树脂具有光学透明性和耐光性以外,还强烈要求其具备可承受通电时的发热的耐热性。

[0003] 作为密封树脂如果使用以往的环氧树脂组合物,则耐热耐光性不够充分,短时间内就会出现亮度下降。因此,例如在专利文献1及专利文献2中作为使耐光性提高的方法揭示了采用下述脂环式环氧树脂的研究。

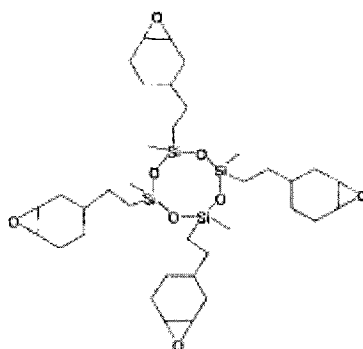
[0004]



[0005] 但是,使用这些脂环式环氧树脂的技术中,耐热透明性还不够充分,强烈要求耐热透明性的进一步提高。

[0006] 此外,例如在专利文献3中揭示了使用下述包含具有环氧基的有机硅树脂的环氧树脂组合物作为光半导体的密封树脂的研究。

[0007]



[0008] 但是,一般由于通过环氧基的阳离子聚合而生成的聚醚结构的耐热性较差,因此由具有大量的环氧基的固化性组合物形成的固化物的耐热耐光性存在问题,强烈要求进行具有光学透明性的耐热耐光性树脂的开发。

[0009] 专利文献1:日本专利特开2003-292568号公报

[0010] 专利文献 2 : 日本专利特开 2001-19742 号公报

[0011] 专利文献 3 : 日本专利特开 2004-238589 号公报

[0012] 发明的揭示

[0013] 本发明的目的是提供可获得耐热耐光透明性、耐开裂性良好的固化物的具有环氧基及 / 或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物、其固化性组合物及使其固化而获得的固化物。

[0014] 本发明者进行认真研究后发现, 通过使用具有碳-碳双键的有机化合物、含 SiH 基的聚硅氧烷化合物及具有环氧基或氧杂环丁烷基和碳-碳双键的有机化合物的硅氢化反应生成物, 可解决上述问题, 藉此完成了本发明。

[0015] 即, 本发明涉及作为下述化合物的硅氢化反应生成物的 1 分子中具有 2 个以上的环氧基及 / 或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物 :

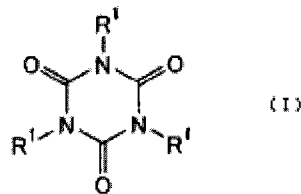
[0016] (α 1) 1 分子中具有 2 ~ 6 个具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的有机化合物 (以下简称为“化合物 (α 1)”),

[0017] (β 1) 1 分子中具有至少 2 个 SiH 基的链状及 / 或环状的聚硅氧烷化合物 (以下简称为“化合物 (β 1)”), 以及

[0018] (γ 1) 1 分子中具有至少 1 个环氧基或氧杂环丁烷基和 1 个具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的有机化合物 (以下简称为“化合物 (γ 1)”) (权利要求 1)。

[0019] 涉及化合物 (α 1) 由下述通式 (I) :

[0020]

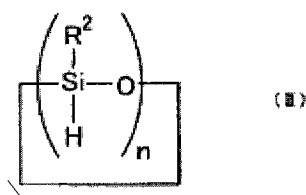


[0021] (式中, R^1 表示碳数 1 ~ 50 的 1 价有机基团, 各 R^1 可以不同也可以相同, 至少 2 个 R^1 包含具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键) 表示的权利要求 1 记载的改性聚硅氧烷化合物 (权利要求 2)。

[0022] 涉及化合物 (α 1) 为选自二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单苯甲基异氰脲酸酯、1,3-双(烯丙氧基)金刚烷、1,3-双(乙烯氧基)金刚烷、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二环戊二烯、二乙烯基苯、乙烯基环己烯、1,5-己二烯、1,9-癸二烯、二烯丙基醚、异氰脲酸三烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、1,2,4-三乙烯基环己烷、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、1,3,5-三(烯丙氧基)金刚烷、1,3,5-三(乙烯氧基)金刚烷及季戊四醇四烯丙基醚的至少 1 种的权利要求 1 记载的改性聚硅氧烷化合物 (权利要求 3)。

[0023] 涉及化合物 (β 1) 为下述通式 (II) :

[0024]



[0025] (式中, R^2 表示碳数 1 ~ 6 的有机基团, n 表示 3 ~ 10 的数) 表示的具有 SiH 基的环状聚硅氧烷化合物的权利要求 1 ~ 3 中任一项记载的改性聚硅氧烷化合物(权利要求 4)。

[0026] 涉及化合物 ($\gamma 1$) 为选自 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-乙基-3-烯丙氧基甲基氧杂环丁烷及 1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷的至少 1 种的权利要求 1 ~ 4 中任一项记载的改性聚硅氧烷化合物(权利要求 5)。

[0027] 涉及含有权利要求 1 ~ 5 中任一项记载的改性聚硅氧烷化合物及阳离子聚合引发剂的固化性组合物(权利要求 6)。

[0028] 涉及阳离子聚合引发剂为选自硼系芳香族碘鎓盐、铈系芳香族碘鎓盐及磷系芳香族碘鎓盐的至少 1 种的权利要求 6 记载的固化性组合物(权利要求 7)。

[0029] 涉及阳离子聚合引发剂的含量相对于 100 重量份改性聚硅氧烷化合物为 0.01 ~ 1.0 重量份的权利要求 6 或 7 记载的固化性组合物(权利要求 8)。

[0030] 还涉及包含具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的权利要求 6 ~ 8 中任一项记载的固化性组合物(权利要求 9)。

[0031] 涉及所述具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的阳离子聚合性官能团为选自脂环式环氧基、缩水甘油基、氧杂环丁烷基及乙烯基醚基的至少 1 种的权利要求 9 记载的固化性组合物(权利要求 10)。

[0032] 具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物为选自 1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲醚及 3,4-环氧环己烯基甲基-3',4'-环氧环己烯羧酸酯的至少 1 种的权利要求 9 或 10 记载的固化性组合物(权利要求 11)。

[0033] 具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的含量相对于 100 重量份改性聚硅氧烷化合物为 1 ~ 100 重量份的权利要求 9 ~ 11 中任一项记载的固化性组合物(权利要求 12)。

[0034] 将权利要求 6 ~ 12 中任一项记载的固化性组合物固化而得的固化物(权利要求 13)。

[0035] 本发明可提供光学透明性、耐热性、耐光性良好的通过在聚硅氧烷骨架中导入环氧基及/或氧杂环丁烷基而获得的可光固化及/或热固化的新的具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物,还可提供光学透明性、耐热性、耐光性良好的固化物。

[0036] 实施发明的最佳方式

[0037] (化合物 ($\alpha 1$))

[0038] 对本发明的化合物 ($\alpha 1$) 进行说明。

[0039] 化合物 ($\alpha 1$) 只要是 1 分子中包含 2 ~ 6 个具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的有机化合物即可,无特别限定。作为有机化合物,不是聚硅氧烷-有机嵌段共聚物或聚硅氧烷-有机接枝共聚物这样的含硅氧烷单元 (Si-O-Si) 的化合物,优选作为构成元素仅含有 C、H、N、O、S、卤素的化合物。有机化合物为含硅氧烷单元的化合物时,存在气体透过性和凹陷的问题。

[0040] 对具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的键合位置无特别限定,可存在于分子内的任何地方。

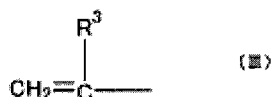
[0041] 化合物 (α 1) 的有机化合物可分类为有机聚合物系化合物和有机单体系化合物。

[0042] 作为有机聚合物系化合物,例如可使用聚醚系、聚酯系、聚烯丙酯系、聚碳酸酯系、饱和烃系、不饱和烃系、聚丙烯酸酯系、聚酰胺系、苯酚-甲醛系(酚树脂系)、聚酰亚胺系化合物。

[0043] 作为有机单体系化合物,例如可例举酚系、双酚系、苯、萘等芳烃系,直链系、脂环系等脂肪族烃系,杂环系化合物及它们的混合物等。

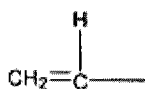
[0044] 对化合物 (α 1) 的具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键无特别限定,但从反应性的角度考虑,优选下述通式 (III)

[0045]



[0046] (式中, R^3 表示氢原子或甲基) 表示的基团。此外,从原料获得的难易性程度考虑,特好的是

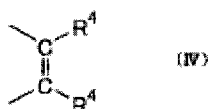
[0047]



[0048] 表示的基团。

[0049] 作为化合物 (α 1) 的具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键,从固化物的耐热性高这点考虑,优选环内具有下述通式 (IV)

[0050]



[0051] (式中, R^4 表示氢原子或甲基) 表示的部分结构的脂环式基团。此外,从原料获得的难易程度考虑,优选环内具有下述通式

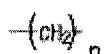
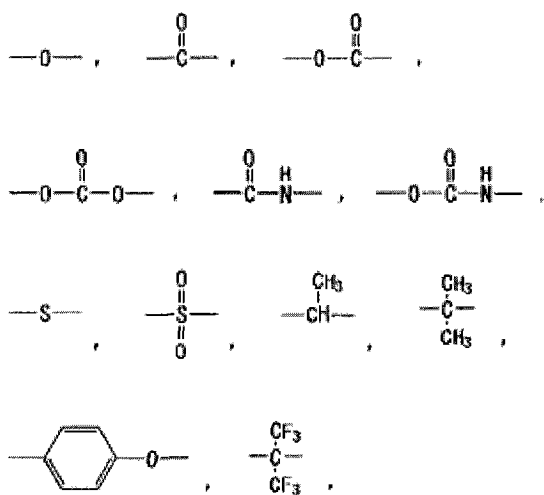
[0052]



[0053] 表示的部分结构的脂环式基团。

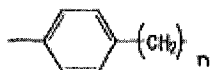
[0054] 具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键可直接与化合物 (α 1) 的骨架部分结合也可通过 2 价以上的取代基共价结合。作为 2 价以上的取代基,只要是碳数 0 ~ 10 的取代基即可,无特别限定,优选作为构成元素仅含有 C、H、N、O、S 及卤素的取代基。作为这些取代基的例子,可例举

[0055]



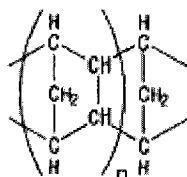
[0056] (n 表示 1 ~ 10 的数),

[0057]



[0058] (n 表示 0 ~ 4 的数),

[0059]



[0060] (n 表示 0 ~ 4 的数)。

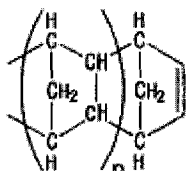
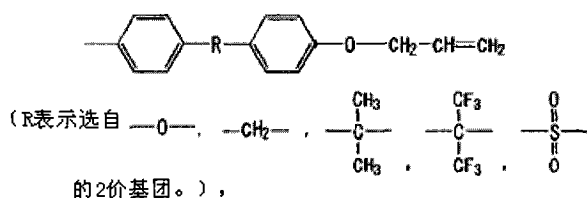
[0061] 此外, 2 个以上的所述 2 价以上的取代基可通过共价键结合而构成 1 个 2 价以上的取代基。

[0062] 作为与以上的骨架部分共价结合的基团的例子, 可例举乙烯基, 烯丙基, 甲代烯丙基, 丙烯酰基, 甲基丙烯酰基, 2-羟基-3-(烯丙氧基)丙基, 2-烯丙基苯基, 3-烯丙基苯基, 4-烯丙基苯基, 2-(烯丙氧基)苯基, 3-(烯丙氧基)苯基, 4-(烯丙氧基)苯基, 2-(烯丙氧基)乙基, 2,2-双(烯丙氧基甲基)丁基, 3-烯丙氧基-2,2-双(烯丙氧基甲基)丙基, 乙烯基醚基,

[0063] $\text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0064] (n 表示满足 $5 \geq n \geq 2$ 的数),

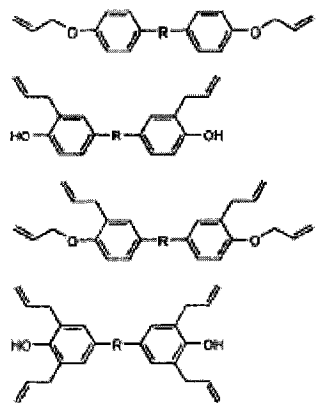
[0065]



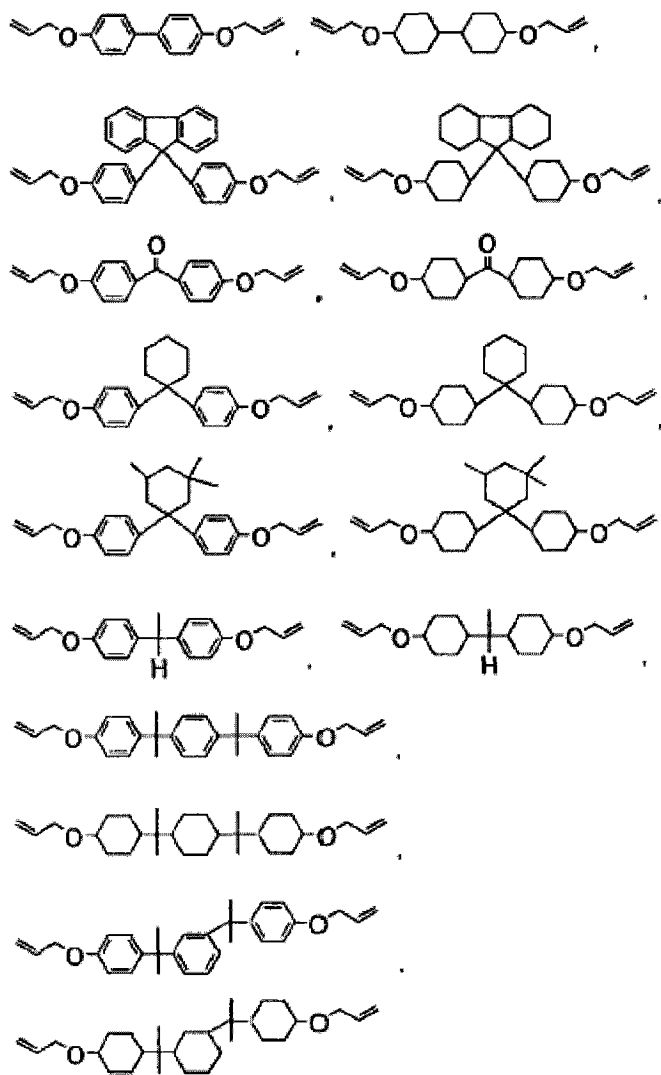
[0066] (n 表示 0 ~ 4 的数)。

[0067] 作为化合物 (α 1) 的具体例,除了可例举苯二甲酸二烯丙酯,三苯六甲酸三烯丙酯,二甘醇二烯丙基碳酸酯,三羟甲基丙烷二烯丙基醚,三羟甲基丙烷三烯丙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,季戊四醇四烯丙基醚,1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷,季戊四醇二亚丙烯酯,氰脲酸三烯丙酯,异氰脲酸三烯丙酯,二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯,二烯丙基单苯甲基异氰脲酸酯,1,2,4-三乙烯基环己烷,1,4-丁二醇二乙烯基醚,壬二醇二乙烯基醚,1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚,三甘醇二乙烯基醚,三羟甲基丙烷三乙烯基醚,季戊四醇四乙烯基醚,双酚 S 的二烯丙基醚,二乙烯基苯,二乙烯基联苯,1,3-二异丙烯基苯,1,4-二异丙烯基苯,1,3-双(烯丙氧基)金刚烷,1,3-双(乙烯氧基)金刚烷,1,3,5-三(烯丙氧基)金刚烷,1,3,5-三(乙烯氧基)金刚烷,二环戊二烯,乙烯基环己烯,1,5-己二烯,1,9-癸二烯,二烯丙基醚,双酚 A 二烯丙基醚,四烯丙基双酚 A,2,5-二烯丙基苯酚烯丙基醚及它们的低聚物,1,2-聚丁二烯(1,2 比例为 10 ~ 100%,1,2 比例优选为 50 ~ 100%),线型酚醛树脂的烯丙基醚,烯丙基化聚苯醚,

[0068]



(R表示选自 $-O-$, $-CH_2-$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CF_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CF_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{matrix}$ 的2个基因)



[0069] 以外,还可例举以往公知的环氧树脂的缩水甘油基的一部分或全部被烯丙基取代的化合物等。

[0070] 作为化合物(α 1),也可使用如上所述骨架部分和链烯基(具备与SiH基的反应性的碳-碳双键)难以分开表达的低分子量化合物。作为这些低分子量化合物的具体例,可列举丁二烯、异戊二烯、辛二烯、癸二烯等脂肪族链状多烯化合物系,环戊二烯、环己二烯、环辛二烯、二环戊二烯、三环戊二烯、降冰片二烯等脂肪族环状多烯化合物系,乙烯基环戊烯、乙烯基环己烯等取代脂肪族环状烯烃化合物等。

[0071] 化合物(α 1)的具备与SiH基的反应性的碳-碳双键的数目平均每1分子有2~6个即可,在希望进一步提高固化物的力学强度时,优选超过2个,更好的是3个以上。化合物(α 1)的具备与SiH基的反应性的碳-碳双键的数目每1分子中有1个以下时,即使与化合物(β 1)反应也仅形成为接枝结构而不会形成为交联结构。另一方面,化合物(α 1)的具备与SiH基的反应性的碳-碳双键的数目每1分子中多于6个时,在改性聚硅氧烷化合物的合成时,易凝胶化,且固化性组合物的贮藏稳定性劣化。

[0072] 作为化合物(α 1),从反应性良好的角度考虑,优选1分子中含有3个以上的碳-碳双键。此外,从贮藏稳定性易趋好的角度考虑,更好的是1分子中含有4个以下的碳-碳双键。

[0073] 作为化合物(α 1),从力学耐热性高的角度和原料液的拉丝性少、成形性、处理性和涂布性良好的角度考虑,较好是分子量不足900的化合物,更好是不足700的化合物,进一步更好为不足500的化合物。

[0074] 作为化合物(α 1),为了获得良好的作业性,较好的是23℃的粘度不足100Pa·s的化合物,更好是不足30Pa·s的化合物,进一步更好为不足3Pa·s的化合物。粘度可用E型粘度计测定。

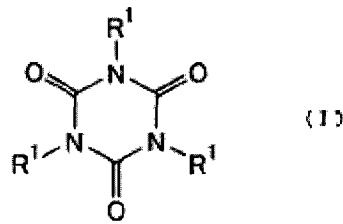
[0075] 作为化合物(α 1),从抑制着色,特别是抑制发黄的角度考虑,较好是具有酚性羟基及/或酚性羟基的衍生物的化合物的含量少的化合物,更好的是不含具有酚性羟基及/或酚性羟基的衍生物的化合物的化合物。本发明中的酚性羟基是指与苯环、萘环、蒽环等芳烃核直接结合的羟基,酚性羟基的衍生物是指所述酚性羟基的氢原子被甲基、乙基等烷基,乙烯基、烯丙基等链烯基,乙酰氧基等酰基等取代了的基团。

[0076] 从所得固化物的着色少、耐光性高的角度考虑,作为化合物(α 1),优选乙烯基环己烯、二环戊二烯、异氰脲酸三烯丙酯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的二烯丙基醚、1,2,4-三乙烯基环己烷,特好的是异氰脲酸三烯丙酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的二烯丙基醚、1,2,4-三乙烯基环己烷。

[0077] 化合物(α 1)还可具有其它的反应性基团。作为该情况下的反应性基团,可列举环氧基、氧杂环丁烷基、氨基、自由基聚合性不饱和基团、羧基、异氰酸酯基、羟基、烷氧基甲硅烷基等。具有这些官能团时所得的固化性组合物的粘接性易提高,所得固化物的强度也易提高。从粘接性可进一步提高的角度考虑,在这些官能团中优选环氧基。此外,从所得固化物的耐热性易提高的角度考虑,较好的是平均1分子中具有1个以上的反应性基团。

[0078] 作为化合物(α 1),特别从耐热性、耐光性高的角度考虑,特好的是下述通式(I)表示的异氰脲酸三烯丙酯及其衍生物,

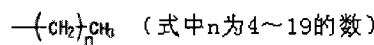
[0079]



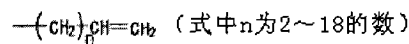
[0080] 式中, R^1 表示碳数 1 ~ 50 的 1 价有机基团, 各 R^1 可以不同也可以相同, 至少 2 个 R^1 包含具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键。

[0081] 作为上述通式 (I) 的 R^1 , 从所得固化物的耐热性可进一步提高的角度考虑, 优选碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, 更好的是碳数 1 ~ 10 的 1 价有机基团, 进一步更好的是碳数 1 ~ 4 的 1 价有机基团。作为这些优选 R^1 的例子, 可例举甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 苯基, 苯甲基, 苯乙基, 乙烯基, 烯丙基, 缩水甘油基,

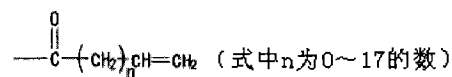
[0082]



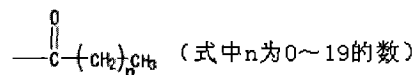
[0083]



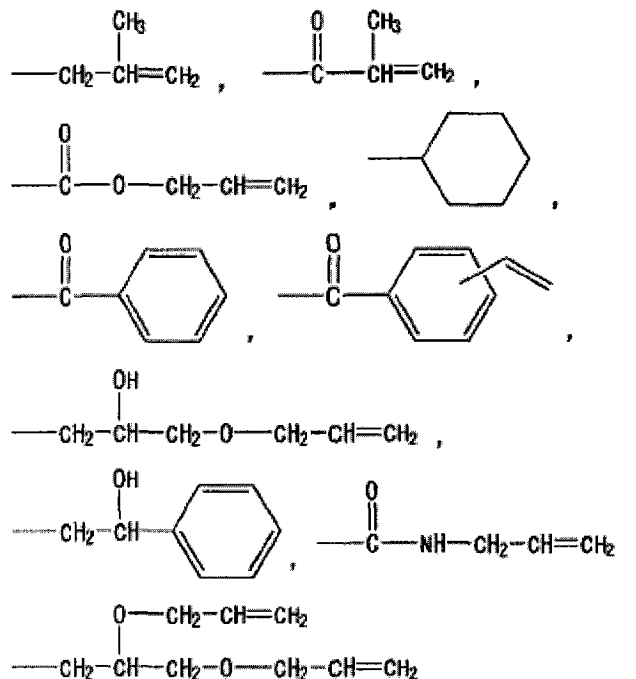
[0084]



[0085]



[0086]

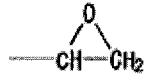


[0087] 等。

[0088] 作为上述通式 (I) 的 R^1 , 从可提高所得固化物与各种材料的粘接性的角度考虑, 较好是 3 个 R^1 中的至少 1 个是含有 1 个以上的环氧基的碳数 1 ~ 50 的 1 价有机基团。

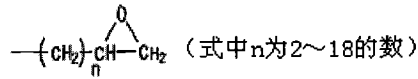
[0089] 更好的是含有 1 个以上的

[0090]



[0091] 表示的环氧基的碳数 1 ~ 50 的 1 价有机基团。作为这些优选 R¹ 的例子,可例举缩水甘油基,

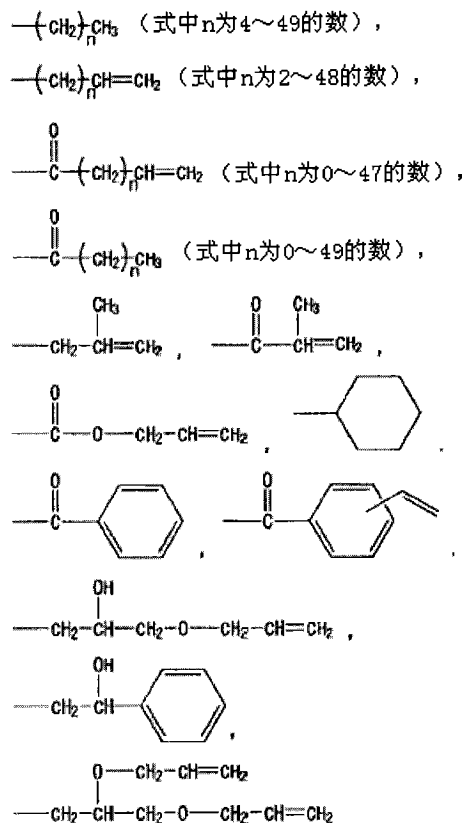
[0092]



[0093] 等。

[0094] 作为上述通式 (I) 的 R¹,从可使所得固化物的化学热稳定性趋好的角度考虑,较好的是含有 2 个以下的氧原子且作为构成元素仅含 C、H、O 的碳数 1 ~ 50 的 1 价有机基团,更好的是碳数 1 ~ 50 的 1 价烃基。作为这些优选 R¹ 的例子,可例举甲基,乙基,丙基,丁基,苯基,苯甲基,苯乙基,乙烯基,烯丙基,缩水甘油基,

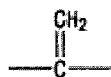
[0095]

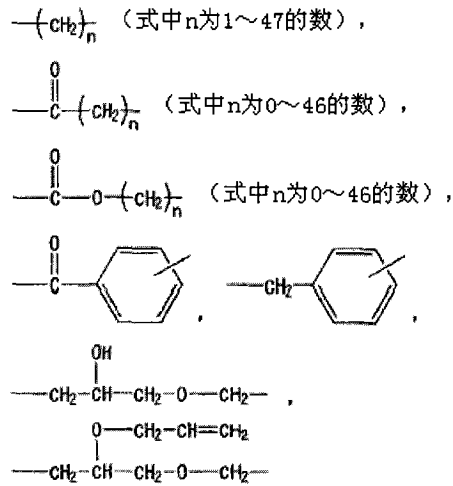


[0096] 等。

[0097] 作为上述通式 (I) 的 R¹,从反应性良好的角度考虑,较好的是 3 个 R¹ 中至少 1 个是含有 1 个以上

[0098]



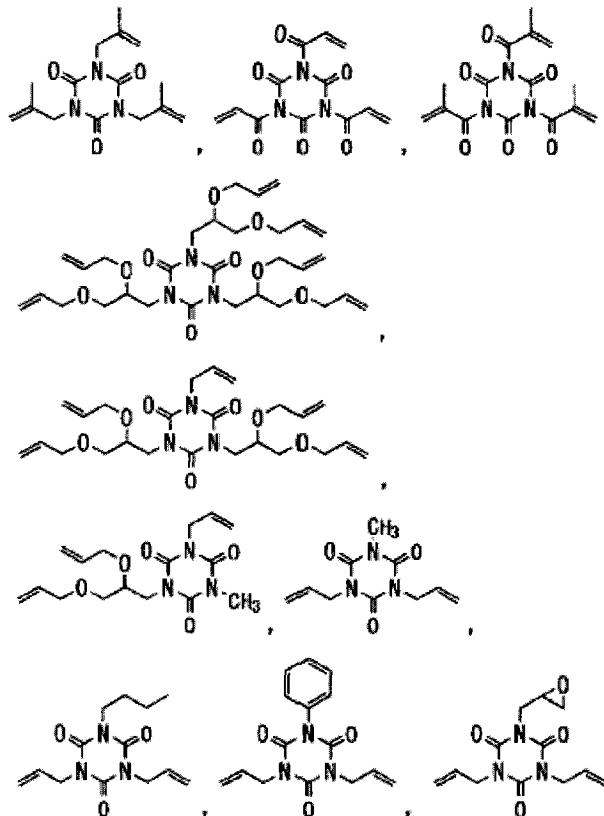


[0109] 上述通式 (VI) 的 R^7 为氢原子或甲基,从反应性良好的角度考虑,优选氢原子。

[0110] 但是,即使是上述通式 (I) 表示的有机化合物的优选例子,1 分子中也必须含有 2~6 个具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键。从可进一步提高耐热性的角度考虑,更好的是 1 分子中含有 3 个以上的具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键。

[0111] 作为以上的通式 (I) 表示的有机化合物的优选例子,可例举异氰脲酸三烯丙酯,

[0112]



[0113] 等。

[0114] 为了提高固化物的粘接性,作为化合物 (α 1) 优选二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯。

[0115] 可以将上述各种化合物 (α 1) 单独使用也可将 2 种以上混合使用。

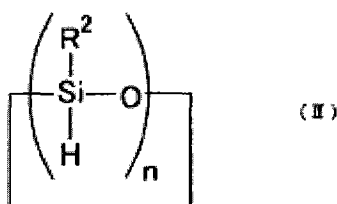
[0116] (化合物 (β 1))

[0117] 以下,对化合物 (β 1) 进行说明。

[0118] 作为化合物 (β 1),只要是 1 分子中具有至少 2 个 SiH 基的链状及 / 或环状的聚硅氧烷化合物即可,无特别限定,例如可使用国际公开 W0 96/15194 号记载的 1 分子中具有至少 2 个 SiH 基的化合物等。

[0119] 其中,从易获得和与化合物 (α 1) 的反应性良好的角度考虑,更好的是下述通式 (II)

[0120]



[0121] 表示的 1 分子中具有至少 3 个 SiH 基的环状聚硅氧烷化合物,式中, R² 表示碳数 1 ~ 6 的有机基团, n 表示 3 ~ 10 的数。

[0122] 通式 (II) 表示的化合物中的取代基 R² 较好是由 C、H、O 构成的基团,更好是烃基,进一步更好为甲基。

[0123] 作为通式 (II) 表示的化合物,从易获得和反应性的角度考虑,较好是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷。

[0124] 可以将上述各种化合物 (β 1) 单独使用也可将 2 种以上混合使用。

[0125] (化合物 (γ 1))

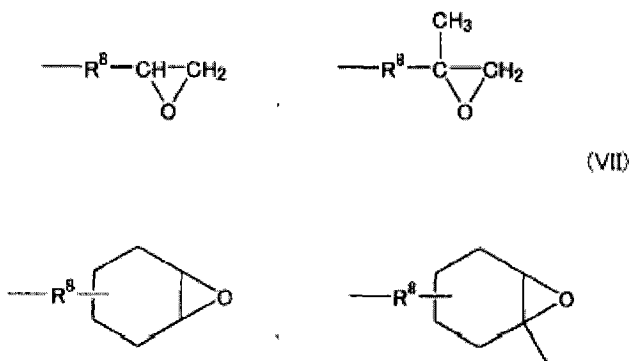
[0126] 以下,对化合物 (γ 1) 进行说明。

[0127] 作为化合物 (γ 1),只要是 1 分子中具有至少 1 个环氧基或氧杂环丁烷基和 1 个具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键的有机化合物即可,无特别限定。

[0128] 作为具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键,较好是与上述化合物 (α 1) 的具备与 SiH 基的反应性的碳-碳双键同样的双键。

[0129] 作为环氧基,可例举下述通式 (VII)

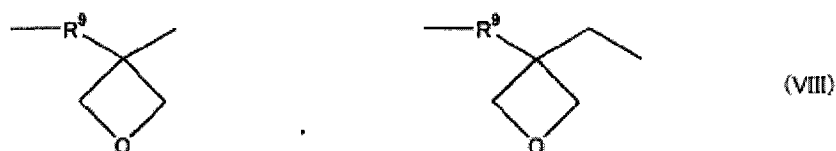
[0130]



[0131] 表示的基团,式中, R⁸ 为碳数 1 ~ 10、氧数 0 ~ 2 的 2 价有机基团。

[0132] 作为氧杂环丁烷基,可例举下述通式 (VIII)

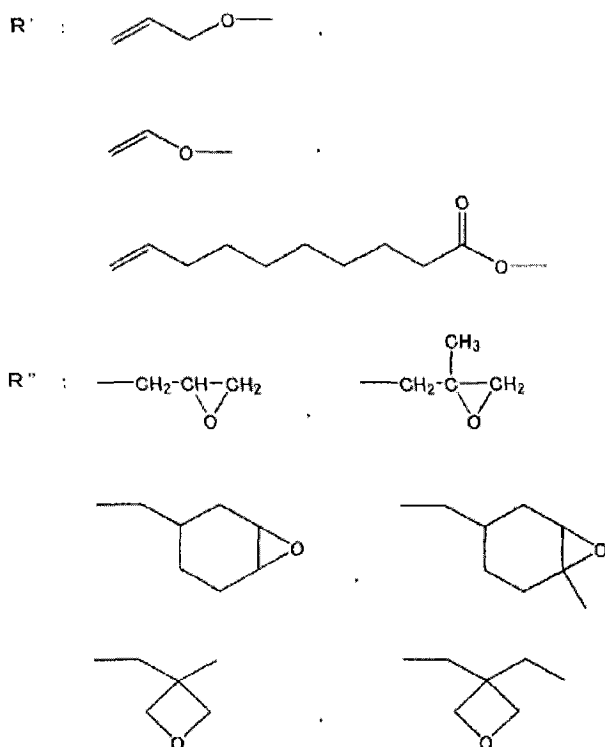
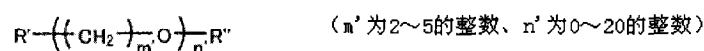
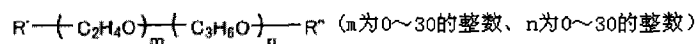
[0133]



[0134] 表示的基团,式中, R^9 为碳数 1 ~ 10、氧数 0 ~ 2 的 2 价有机基团。

[0135] 作为化合物 (γ 1) 的具体例,可例举 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷,3-乙基-3-烯丙氧基甲基氧杂环丁烷,1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷,单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯,

[0136]



[0137] 作为化合物 (γ 1),从易获得和耐热性的角度考虑,优选 1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷。

[0138] 作为化合物 (γ 1),从易获得和阳离子聚合性良好的角度考虑,优选 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷。

[0139] 作为化合物 (γ 1),从与化合物 (β 1) 的 SiH 基的硅氢化反应性良好的角度考虑,优选 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、3-乙基-3-烯丙氧基甲基氧杂环丁烷、1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷。

[0140] 上述各种化合物 (γ 1) 可以单独使用也可 2 种以上混合使用。

[0141] (硅氢化催化剂)

[0142] 作为使化合物 (β 1)、化合物 (α 1)、化合物 (γ 1) 进行硅氢化反应时的催化剂,例如可使用以下的催化剂。可例举铂的单体,在氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体上载有固体铂的催化剂,氯铂酸、氯铂酸和醇、醛、酮等的络合物,铂-烯烃络合物(例如, $Pt(CH_2 =$

$\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2 = \text{CH}_2)\text{Cl}_2$), 铂 - 乙烯基硅氧烷络合物 (例如, $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$), 铂 - 膦络合物 (例如, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$), 铂 - 亚磷酸酯络合物 (例如, $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$) (式中, Me 为甲基, Bu 为丁基, Vi 为乙烯基, Ph 为苯基, n、m 为整数), 二羰基二氯铂, 卡尔斯特德 (karstedt) 催化剂, 阿什比 (Ashby) 的美国专利第 3159601 号及 3159662 号说明书中记载的铂 - 烃复合体以及拉莫洛 (Lamoreaux) 的美国专利第 3220972 号说明书中记载的烷氧基铂催化剂。此外, 莫迪克 (Modic) 的美国专利第 3516946 号说明书中记载的氯化铂 - 烯烃复合体在本发明中也有用。

[0143] 另外, 作为铂化合物以外的催化剂的例子, 可例举 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等。

[0144] 其中, 从催化活性的角度考虑, 优选氯铂酸、铂 - 烯烃络合物、铂 - 乙烯基硅氧烷络合物等。此外, 这些催化剂可单独使用也可 2 种以上并用。

[0145] 对催化剂的添加量无特别限定, 但为了具有足够的固化性且将固化性组合物的成本控制得较低, 优选添加量的下限相对于化合物 (β 1) 的 SiH 基 1 摩尔为 10^{-8} 摩尔, 更好为 10^{-6} 摩尔, 优选添加量的上限相对于化合物 (β 1) 的 SiH 基 1 摩尔为 10^{-1} 摩尔, 更好为 10^{-2} 摩尔。

[0146] 此外, 可与上述催化剂并用催化助剂, 其例子可例举三苯膦等磷系化合物, 马来酸二甲酯等 1,2-二酯系化合物、2-羟基-2-甲基-1-丁炔、1-乙炔基-1-环己醇等乙炔醇系化合物、单体的硫等硫系化合物等。对催化助剂的添加量无特别限定, 相对于硅氢化催化剂 1 摩尔的优选添加量的下限为 10^{-2} 摩尔, 更好为 10^{-1} 摩尔, 优选添加量的上限为 10^2 摩尔, 更好为 10 摩尔。

[0147] (化合物 (α 1)、化合物 (β 1) 及化合物 (γ 1) 的反应)

[0148] 1 分子中合计有 2 个以上的环氧基及 / 或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物是在硅氢化催化剂的存在下, 使 1 分子中具有 2 ~ 6 个具备与 SiH 基的反应性的碳 - 碳双键的有机化合物 (化合物 (α 1))、1 分子中具有至少 2 个 SiH 基的链状及 / 或环状的聚硅氧烷化合物 (化合物 (β 1)) 及 1 分子中具有至少 1 个环氧基或氧杂环丁烷基和 1 个具备与 SiH 基的反应性的碳 - 碳双键的有机化合物 (化合物 (γ 1)) 反应而获得的化合物。

[0149] 作为化合物 (α 1)、化合物 (β 1) 及化合物 (γ 1) 的反应方法, 可例举各种方法, 作为优选合成方法, 揭示 2 种合成方法。

[0150] 方法 1 是使过量的化合物 (β 1) 和化合物 (α 1) 进行硅氢化反应后, 一次除去未反应的化合物 (β 1), 再使化合物 (γ 1) 与所得的化合物 (β 1) 和化合物 (α 1) 的反应物进行硅氢化反应的合成方法 (A)。

[0151] 方法 2 是使化合物 (β 1) 和化合物 (γ 1) 进行硅氢化反应后, 继续使化合物 (α 1) 进行硅氢化反应, 再除去未反应的化合物的合成方法 (B)。

[0152] 作为合成方法, 从因为低分子量体较少而使反应性良好, 固化物的耐热性、耐光性良好的角度考虑, 优选合成方法 (A)。

[0153] 作为合成方法, 从可单罐合成且制造成本低的角度考虑, 优选合成方法 (B)。

[0154] 合成方法 (A) 中, 对使化合物 (α 1) 和化合物 (β 1) 进行硅氢化反应时的化合物 (α 1) 和化合物 (β 1) 的混合比例无特别限定, 但从所得化合物的粘度低、处理性良好的角度考虑, 化合物 (α 1) 中的具备与 SiH 基的反应性的碳 - 碳双键的总数 (X) 和所混合的化

合物(β 1)中的SiH基的总数(Y)的比值较好为 $Y/X \geq 3$,更好为 $Y/X \geq 6$,进一步更好为 $Y/X \geq 9$ 。

[0155] 使化合物(α 1)和化合物(β 1)进行硅氢化反应后,作为除去未反应的化合物(β 1)及/或溶剂的方法,例如可例举减压脱挥。减压脱挥时以低温处理为宜。此时的优选温度上限为100℃,更好为80℃。如果在高温下进行处理,则易伴随增粘等变质。

[0156] 对使除去了未反应的化合物(β 1)的化合物(α 1)和化合物(β 1)的反应物与化合物(γ 1)进行硅氢化反应时的该反应物和化合物(γ 1)的混合比例无特别限定,从该反应物和化合物(γ 1)的硅氢化反应性良好、所得反应物的粘度低处理性良好、所得反应物的固化物的耐热耐光性易趋好、所得固化物的交联密度变低而易得到低收缩性的固化物的角度考虑,化合物(γ 1)中的具备与SiH基的反应性的碳-碳双键的总数(X')和除去了未反应的化合物(β 1)的化合物(α 1)和化合物(β 1)的反应物中的SiH基的总数(Y')的比值较好为 $X'/Y' \leq 2/3$,更好为 $X'/Y' \leq 1/3$ 。另一方面,从所得反应物的固化性良好、所得反应物的固化物的交联密度易提高的角度考虑,较好是 $X'/Y' \geq 1/3$,更好是 $X'/Y' \geq 2/3$ 。

[0157] 合成方法(B)中,对化合物(α 1)、化合物(β 1)及化合物(γ 1)进行硅氢化反应时的混合比例无特别限定,在反应的装料量的计算中,如果假定相对于化合物(α 1)仅1分子化合物(β 1)反应,将与1分子化合物(β 1)中的SiH基进行硅氢化反应的化合物(γ 1)的平均数设为X",将1分子化合物(β 1)中的SiH基的数设为Y",则从所得反应物不会凝胶化,硅氢化反应结束后反应液中以未反应状态残留的化合物(β 1)为用于反应的化合物(β 1)的5.0%以下的角度考虑,该X"和Y"的关系较好是满足 $(Y"-X") \leq 3.5$,更好是 $(Y"-X") \leq 3.0$,最好是 $(Y"-X") \leq 2.5$ 。X"和Y"可由各化合物装料时的称量值计算。

[0158] 合成方法中,作为化合物(α 1)、化合物(β 1)、化合物(γ 1)的混合方法,可例举各种方法,优选将化合物(α 1)及/或化合物(γ 1)中混入了催化剂的混合物再混入化合物(β 1)的方法。如果是在化合物(α 1)及/或化合物(γ 1)和化合物(β 1)的混合物中混入催化剂的方法,则很难对反应进行控制。采用在混合了化合物(β 1)和催化剂的混合物中混合化合物(α 1)及/或化合物(γ 1)的方法时,由于催化剂的原因化合物(β 1)与混入的水分具有反应性,因此有时会变质。

[0159] 反应温度可设定为各种值,但此时的优选温度范围的下限为30℃,更好为50℃,优选温度范围的上限为200℃,更好为150℃。反应温度如果低,则充分反应所需的反应时间变长,反应温度如果高,则不利于实用。反应既可以恒定温度进行,也可根据需要使温度多阶段地或连续地进行变化。

[0160] 反应时间、反应时的压力也可根据需要设定为各种值。

[0161] 在硅氢化反应时可使用氧。通过在反应容器的气相部添加氧,可促进硅氢化反应。从将氧的添加量设定为爆炸界限的下限以下的角度考虑,必须将气相部的氧体积浓度控制在3%以下。从通过氧的添加显现硅氢化反应的促进效果的角度考虑,气相部的氧体积浓度较好为0.1%以上,更好为1%以上。

[0162] 硅氢化反应时也可使用溶剂。可使用的溶剂只要不会阻碍硅氢化反应即可,无特别限定,具体可使用苯、甲苯、己烷、庚烷等烃类溶剂,四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、乙醚等醚系溶剂,丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂,氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤素

系溶剂。溶剂也能以 2 种以上的混合溶剂使用。作为溶剂,优选甲苯、四氢呋喃、1,3- 二氧戊环、氯仿。所用溶剂量适当设定。

[0163] 也可在化合物 (α 1)、化合物 (β 1)、化合物 (γ 1) 进行硅氢化反应后除去溶剂及/或未反应的化合物。由于通过除去这些挥发成分可使所得反应物不含挥发成分,因此使用该反应物制造固化物时,不易出现因挥发成分的挥发而导致的空隙、开裂的问题。作为除去方法,例如可例举减压脱挥。减压脱挥时以低温处理为宜。此时的优选温度上限为 100℃,更好为 80℃。如果在高温下进行处理,则易伴随增粘等变质。

[0164] 本发明的制造方法中,可根据目的使用各种添加剂。

[0165] (凝胶化抑制剂)

[0166] 以改善所得反应物的保存稳定性为目的,或者以抑制使化合物 (α 1)、化合物 (β 1)、化合物 (γ 1) 进行硅氢化反应后通过减压脱挥除去溶剂及/或未反应的化合物时的加热处理而导致的增粘等变质为目的,可使用凝胶化抑制剂。作为凝胶化抑制剂,可例举含有脂肪族不饱和键的化合物、有机磷化合物、有机硫化合物、含氮化合物、锡系化合物、有机过氧化物等,它们也可并用。

[0167] 作为含有脂肪族不饱和键的化合物,可例示 3- 羟基 -3- 甲基 -1- 丁炔、3- 羟基 -3- 苯基 -1- 丁炔、1- 乙炔基 -1- 环己醇等丙炔醇类,烯 - 炔化合物类,马来酸二甲酯等马来酸酯类。作为有机磷化合物,可例示三有机磷类、二有机磷类、有机磷类、亚磷酸三有机基酯类等。作为有机硫化合物,可例示有机硫醇类、二有机硫醚类、硫化氢、苯并噻唑、噻唑、二硫化苯并噻唑等。作为锡系化合物,可例示卤化亚锡 2 水合物、羧酸亚锡等。作为有机过氧化物,可例示过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯等。

[0168] 这些凝胶化抑制剂中,从延迟活性良好且原料获得性良好的角度考虑,优选苯并噻唑、噻唑、马来酸二甲酯、3- 羟基 -3- 甲基 -1- 丁炔、1- 乙炔基 -1- 环己醇、三苯膦。

[0169] 凝胶化抑制剂的添加量可设定为各种值,但相对于 1 摩尔所用硅氢化催化剂的优选添加量的下限为 10^{-1} 摩尔,更好为 1 摩尔,优选添加量的上限为 10^3 摩尔,更好为 10^2 摩尔。添加量如果少,则无法获得所希望的保存稳定性和减压脱挥时的凝胶化抑制效果。添加量如果多,则会变为固化反应时的固化抑制剂。

[0170] 此外,这些凝胶化抑制剂可以单独使用也可 2 种以上并用。

[0171] 作为以上的化合物 (α 1)、化合物 (β 1) 及化合物 (γ 1) 的硅氢化反应物的改性聚硅氧烷化合物的例子,可例举异氰脲酸三烯丙酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、异氰脲酸三烯丙酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、异氰脲酸三烯丙酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、二乙烯基苯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、二乙烯基苯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、二乙烯基苯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、双酚 A 二烯丙基醚和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环

己烷的反应物、双酚 A 二烯丙基醚和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、双酚 A 二烯丙基醚和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、1,2,4- 三乙烯基环己烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、1,2,4- 三乙烯基环己烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、1,2,4- 三乙烯基环己烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、二环戊二烯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、二环戊二烯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、二环戊二烯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物、1,3,5- 三 (烯丙氧基) 金刚烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、1,3,5- 三 (烯丙氧基) 金刚烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、1,3,5- 三 (烯丙氧基) 金刚烷和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 3- 乙基 -3- 烯丙氧基甲基氧杂环丁烷的反应物等。

[0172] 这些反应物中,从固化物的耐热耐光性良好的角度考虑,优选异氰脲酸三烯丙酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、异氰脲酸三烯丙酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯和 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷和 1- 烯丙氧基 -2,3- 环氧丙烷的反应物。

[0173] 这些反应物可单独使用也可 2 种以上混合使用。

[0174] (固化性组合物)

[0175] 本发明的固化性组合物含有本发明的改性聚硅氧烷化合物及阳离子聚合引发剂。作为改性聚硅氧烷化合物,可使用上述改性聚硅氧烷化合物,这些化合物可单独使用也可 2 种以上组合使用。

[0176] (阳离子聚合引发剂)

[0177] 作为阳离子聚合引发剂,只要是利用活性能量射线产生阳离子种或路易斯酸的活性能量射线阳离子聚合引发剂或利用热产生阳离子种或路易斯酸的热阳离子聚合引发剂即可,无特别限定。

[0178] 作为活性能量射线阳离子聚合引发剂,包括美国专利第 3379653 号记载的金属氟硼络盐及三氟化硼络合物,美国专利第 3586616 号记载的双 (全氟烷基磺酰) 甲烷金属盐,美国专利第 3708296 号记载的芳基重氮化合物,美国专利第 4058400 号记载的 VIa 族元素的芳香族鎓盐,美国专利第 4069055 号记载的 Va 族元素的芳香族鎓盐,美国专利第 4068091 号记载的 IIIa ~ Va 族元素的二羰基螯合物,美国专利第 4139655 号记载的硫代吡喃鎓盐,美国专利第 4161478 号记载的 MF^{6-} 阴离子 (这里, M 选自磷、锑及砷) 型 VIb 元素,美国专利第 4231951 号记载的芳基铊络盐,美国专利第 4256828 号记载的芳香族碘鎓络盐及芳香族铊络盐,W. R. Watt 等在 Journal of Polymer Science Polymer Chemistry 版的第 22 卷的 1798 页 (1984 年) 中记载的双 [4- (二苯基磺酰) 苯基] 硫醚 - 双 - 六氟金属盐 (例如,磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐等), 阴离子为 $B(C_6F_5)_4^-$ 的芳香族碘鎓络盐及芳香族铊络盐的 1 种以上。

[0179] 优选的阳离子系活性能量射线阳离子聚合引发剂包括芳基铊络盐、含卤素的络离子的芳香族铊络盐或碘铊盐及 II 族、V 族及 VI 族的芳香族铊盐。这些盐中的数种可以商品 FX-512(3M 公司), UVR-6990 及 UVR-6974(联合电石(Union Carbide)公司), UVE-1014 及 UVE-1016(通用电气公司), KI-85(德固瑟(デグッサ)公司), SP-152 及 SP-172(旭电化公司)及サンエイド SI-60L、SI-80L 及 SI-100L(三新化学工业株式会社), WPI113 及 WPI116(和光纯药工业株式会社), RHODORSIL PI2074(勒德尔(ローディア)公司)获得。

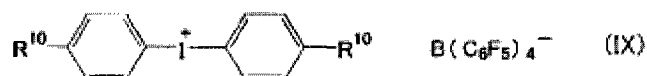
[0180] 作为热阳离子聚合引发剂,可使用铊盐、铊盐、吡啶铊盐、磷盐、碘铊盐、三氟甲磺酸盐、三氟化硼醚络合物、三氟化硼等阳离子系或质子酸催化剂。该催化剂由于在通过加热产生阳离子种之前一直保持高稳定性,所以被称为潜伏性固化催化剂。聚合活性随取代基的种类或铊盐的阴离子的种类而发生变化,特别是已知阴离子的聚合活性为 $\text{BF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。另外,已知铝络合物和硅烷醇化合物、铝络合物和双酚 S 等特定酚化合物可成为阳离子聚合引发剂。

[0181] 此外,可作为活性能量射线阳离子聚合引发剂使用的芳香族铊盐中也有利用热产生阳离子种的铊盐,它们也可作为热阳离子聚合引发剂使用。其例子有サンエイド SI-60L、SI-80L 及 SI-100L(三新化学工业株式会社), WPI116(和光纯药工业株式会社), RHODORSIL PI2074(勒德尔(ローディア)公司)等。

[0182] 上述阳离子聚合引发剂中,从对具有环氧基及/或氧杂环丁烷基的改性聚硅氧烷化合物的相溶性和固化性良好的角度考虑,优选硼系芳香族碘铊盐或铊系芳香族碘铊盐。

[0183] 作为硼系芳香族碘铊盐,可使用下述通式 (IX)

[0184]

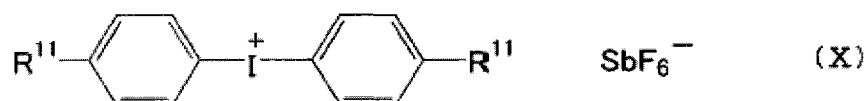


[0185] 表示的碘铊盐,式中, R^{10} 表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 0 \sim 20$)、 $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1 \sim 20$), 各 R^{10} 可以不同也可以相同。

[0186] 硼系芳香族碘铊盐中,从易获得的角度考虑,优选 RHODORSIL PI2074(勒德尔公司)。

[0187] 作为铊系芳香族碘铊盐,可使用下述通式 (X)

[0188]



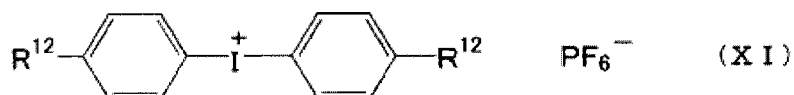
[0189] 表示的碘铊盐,式中, R^{11} 表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 0 \sim 20$)、 $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1 \sim 20$), 各 R^{11} 可以不同也可以相同。

[0190] 铊系芳香族碘铊盐中,从易获得的角度考虑,优选 WPI116(和光纯药工业株式会社)。

[0191] 上述阳离子聚合引发剂中,从有害性低适用性广的角度考虑,优选磷系芳香族碘铊盐。

[0192] 作为磷系芳香族碘铊盐,可使用下述通式 (XI)

[0193]



[0194] 表示的碘鎓盐,式中, R^{12} 表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 0 \sim 20$)、 $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1 \sim 20$),各 R^{12} 可以不同也可以相同。

[0195] 磷系芳香族碘鎓盐中,从易获得的角度考虑,优选 WPI113(和光纯药工业株式会社)。

[0196] 阳离子聚合引发剂的用量相对于 100 重量份改性聚硅氧烷化合物较好为 0.01 ~ 1.0 重量份,更好为 0.05 ~ 0.5 重量份的量。阳离子聚合引发剂量如果少,则固化所需时间长,无法获得充分固化的固化物。阳离子聚合引发剂量如果多,则引发剂的颜色残留于固化物,或者因快速固化而出现着色或隆起,有损固化物的耐热耐光性,因此不理想。

[0197] (具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物)

[0198] 本发明的固化性组合物除了本发明的改性聚硅氧烷化合物及阳离子聚合引发剂以外还可含有具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物。这些化合物可作为反应性稀释剂、树脂强度赋予剂、粘接性改良剂等使用,可根据目的起到低粘度化、赋予树脂强度、改良粘接性等效果。

[0199] 作为具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物,可例举环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、乙烯基醚化合物。

[0200] 作为阳离子聚合性官能团,可例举脂环式环氧基、缩水甘油基、氧杂环丁烷基、乙烯基醚基等。

[0201] 这些阳离子聚合性官能团中,作为包含于本发明的改性聚硅氧烷化合物中且阳离子固化性良好的官能团,优选脂环式环氧基、氧杂环丁烷基。

[0202] 作为上述阳离子聚合性官能团的每 1 分子的官能团数,从提高树脂强度、提高玻璃化温度、无损固化物的耐热耐光透明性的角度考虑,每 1 分子的官能团数优选 2 个以上,更好为 3 个以上。

[0203] 作为具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的具体例,可例举线型酚醛型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、环氧化聚丁二烯、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、2,2'-双(4-环氧丙氧基环己基)丙烷、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、二氧化乙烯基环己烯、1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷、2-(3,4-环氧环己基)-5,5-螺-(3,4-环氧环己烷)-1,3-二噁烷、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯、1,2-环丙烷二羧酸二缩水甘油酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、环己基乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、壬二醇二乙烯基醚、环己烷二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚等。

[0204] 这些具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物中,从与本发明的改性聚硅氧烷化合物的相容性良好、可将固化性组合物低粘度化、阳离子固化性良好的角度考虑,优选 1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚、3,4-环氧环己烯基甲基-3',4'-环氧环己烯羧酸酯。

[0205] 具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物的添加量可设定为各种值,相对于 100 重量份改性聚硅氧烷化合物,优选添加量为 1 ~ 100 重量份,更好为 10 ~ 50 重量份。添加量如果少,则所希望的低粘度化效果、树脂强度赋予效果、粘接性改良效果未显现,添加量如果多,则有时会对固化物物性产生不良影响。

[0206] 此外,这些具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物可单独使用也可 2 种以上并用。

[0207] (添加剂)

[0208] 本发明的固化性组合物除了上述改性聚硅氧烷化合物、上述阳离子聚合引发剂及上述具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物以外,还可在不影响本发明的目的及效果的范围内含有各种添加剂。

[0209] (磷化合物)

[0210] 本发明的固化性组合物在用于通过光或热使其固化、特别是对透明性有要求的用途时,为了改善通过光或热进行固化后的色相,优选使用磷化合物。作为磷化合物的具体例,可优选使用选自亚磷酸三苯基酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(十八烷基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、双[2-叔丁基-6-甲基-4-{2-(十八烷氧基羰基)乙基}苯基]亚磷酸氢酯等亚磷酸酯类的抗氧化剂,或者选自 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等氧杂磷杂菲氧化物类的防着色剂。

[0211] 磷化合物的用量相对于改性聚硅氧烷化合物 100 重量份,较好为 0.01 ~ 10 重量份,更好为 0.1 ~ 5 重量份。磷化合物的用量如果少于 0.01 重量份,则色相的改善效果不佳。用量如果多于 10 重量份,则有时会对固化性或固化物物性产生不良影响。

[0212] (粘接性改良剂)

[0213] 本发明的组合物中还可添加粘接性改良剂。作为粘接性改良剂,除了常用的粘接剂以外,还可例举例如各种偶联剂、酚醛树脂、香豆酮-茛树脂、松香酯树脂、萘烯-酚醛树脂、 α -甲基苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、聚乙基甲基苯乙烯、芳香族聚异氰酸酯等。如上所述,作为具有至少 1 个阳离子聚合性官能团的有机化合物例举的环氧化合物或氧杂环丁烷化合物也可作为粘接性改良剂发挥作用,还可与上述粘接性改良剂并用。

[0214] 作为偶联剂,例如可例举硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,只要是分子中具有至少各 1 个具备与有机基团的反应性的官能团和水解性硅基的化合物即可,无特别限定。作为具备与有机基团的反应性的基团,从处理性方面考虑,较好的是选自环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基、氨基甲酸酯基的至少 1 个官能团,从固化性及粘接性的角度考虑,特好的是环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基。作为水解性硅基,从处理性的角度考虑,优选烷氧基甲硅烷基,从反应性的角度考虑,特好的是甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基。

[0215] 作为优选的硅烷偶联剂,可例示 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)

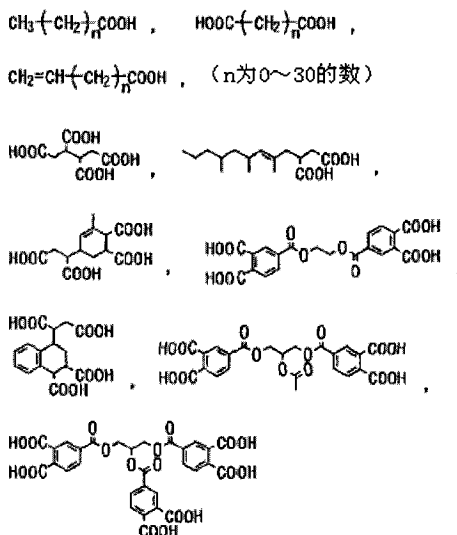
乙基三乙氧基硅烷等具有环氧官能团的烷氧基硅烷类,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷等具有甲基丙烯酰基或丙烯酰基的烷氧基硅烷类。

[0216] 硅烷偶联剂的添加量可设定为各种值,但相对于改性聚硅氧烷化合物 100 重量份,较好为 0.1 ~ 20 重量份,更好为 0.3 ~ 10 重量份,进一步更好为 0.5 ~ 5 重量份。添加量如果少,则不显现粘接性改良效果,添加量如果多,则有时会对固化性或固化物物性产生不良影响。

[0217] 这些偶联剂、硅烷偶联剂等可单独使用也可 2 种以上并用。

[0218] 本发明中,为了提高偶联剂、环氧化合物、氧杂环丁烷化合物等的效果,可使用羧酸类及 / 或酸酐类以提高粘接性及 / 或实现稳定化。该羧酸类、酸酐类无特别限定,可例举

[0219]



[0220] , 2-乙基己酸,环己烷羧酸,环己烷二羧酸,甲基环己烷二羧酸,四氢邻苯二甲酸,甲基四氢邻苯二甲酸、甲基降冰片烯二酸、降冰片烯二羧酸、氢化甲基 3,6-内亚甲基 1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸、马来酸、乙炔二羧酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、肉桂酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、萘羧酸、萘二羧酸及它们的单独或复合酸酐。

[0221] 这些羧酸类及 / 或酸酐类中,从不易破坏所得固化物的物性的角度考虑,作为优选的羧酸类及 / 或酸酐类,可例举例如四氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸及它们的单独或复合酸酐等。

[0222] 使用羧酸类及 / 或酸酐类时的用量可设定为各种值,相对于偶联剂及 / 或环氧化合物及 / 或氧杂环丁烷化合物 100 重量份的优选添加量的范围为 0.1 ~ 50 重量份,更好为 1 ~ 10 重量份。添加量如果少,则不显现粘接性改良效果,添加量如果多,则有时会对固化物物性产生不良影响。

[0223] 这些羧酸类及 / 或酸酐类可单独使用也可 2 种以上并用。

[0224] (热塑性树脂)

[0225] 以改善固化性组合物的特性等为目的,还可添加各种热塑性树脂。作为热塑性树

脂可使用各种树脂,例如可例示以甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯和其它单体的无规、嵌段或接枝聚合物等聚甲基丙烯酸甲酯系树脂(例如,日立化成株式会社制)、丙烯酸丁酯的均聚物或丙烯酸丁酯和其它单体的无规、嵌段或接枝聚合物等聚丙烯酸丁酯系树脂等为代表的丙烯酸系树脂,作为单体结构含有双酚 A、3,3,5-三甲基亚环己基双酚等的聚碳酸酯树脂等聚碳酸酯系树脂(例如帝人株式会社制 APEC 等),将降冰片烯衍生物、乙烯基单体等均聚或共聚而得的树脂,使降冰片烯衍生物开环易位聚合而得的树脂或其氢化物等环烯烃系树脂(例如,三井化学株式会社制 APEL,日本瑞翁(ZEON)公司制 ZEONOR、ZEONEX,JSR 公司制 ARTON 等),乙烯和马来酰亚胺的共聚物等烯烃-马来酰亚胺系树脂(例如,日本东曹公司制 TI-PAS 等),使双酚 A、双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴等双酚类或二甘醇等二醇类与对苯二甲酸、间苯二甲酸等苯二甲酸类或脂肪族二羧酸类缩聚而获得的聚酯等聚酯系树脂(例如,日本钟纺公司制 O-PET 等),聚醚砜树脂,聚芳酯树脂,聚乙烯醇缩乙醛树脂,聚乙烯树脂,聚丙烯树脂,聚苯乙烯树脂,聚酰胺树脂,有机硅树脂,氟树脂等,除此以外还可例示天然橡胶、被称为 EPDM 的橡胶状树脂,但并不限于此。

[0226] 作为热塑性树脂,分子中可含有具备与环氧基或氧杂环丁烷基的反应性的官能团(环氧基、羟基、羧基、酸酐、烷氧基硅烷)。从所得固化物更易变得强韧的角度考虑,最好平均 1 分子中含有 1 个以上的具备与环氧基或氧杂环丁烷基的反应性的官能团(环氧基、羟基、羧基、酸酐、烷氧基硅烷)。

[0227] 作为热塑性树脂还可含有其它的交联性基团。作为该交联性基团,可例举环氧基、氨基、自由基聚合性不饱和基、羧基、异氰酸酯基、羟基、烷氧基甲硅烷基等。从所得固化物的耐热性易提高的角度考虑,平均 1 分子中最好具有 1 个以上的交联性基团。

[0228] 对热塑性树脂的分子量无特别限定,从与改性聚硅氧烷化合物的相容性易趋好的角度考虑,数均分子量较好在 10000 以下,更好在 5000 以下。相反地,从所得固化物更易变得强韧的角度考虑,数均分子量较好在 10000 以上,更好在 100000 以上。对分子量分布无特别限定,从混合物的粘度降低、成形性易趋好的角度考虑,分子量分布较好在 3 以下,更好在 2 以下,进一步更好在 1.5 以下。

[0229] 对热塑性树脂的掺含量无特别限定,优选的用量范围为全部固化性组合物的 5~50 重量%,更好为 10~30 重量%。添加量如果少,则所得固化物易变脆。添加量如果多,则耐热性(高温下的弹性率)易下降。

[0230] 热塑性树脂可以 1 种单独使用也可多种组合使用。

[0231] 热塑性树脂可溶于改性聚硅氧烷化合物以均一的状态混合,也可粉碎以粒子状态混合,还可溶于溶剂并混合等形成为分散状态。从所得固化物更易变得透明的角度考虑,最好是溶于改性聚硅氧烷化合物以均一的状态混合。这种情况下,可直接将热塑性树脂溶于改性聚硅氧烷化合物,也可用溶剂等将其均一混合,然后除去溶剂形成为均一的分散状态及/或混合状态。

[0232] 使热塑性树脂分散后使用的情况下,平均粒径可设定为各种值,优选的平均粒径的下限为 10nm,优选的平均粒径的上限为 10 μ m。可以是粒子系的分布,也可以单一分散,还可以具有多种峰粒径,但从固化性组合物的粘度低成形性良好的角度考虑,粒径的变动系数最好为 10% 以下。

[0233] (填充材料)

[0234] 固化性组合中可根据需要添加填充材料。

[0235] 可使用各种填充材料,作为代表例可例举例如石英、热解法二氧化硅、沉降性二氧化硅、硅酸酐、熔凝硅石、结晶性二氧化硅、超微粉无定形二氧化硅等二氧化硅系填充材料,氮化硅、银粉、氧化铝、氢氧化铝、氧化钛、玻璃纤维、碳纤维、云母、炭黑、石墨、硅藻土、白土、粘土、滑石粉、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、无机球(balloon)等无机填充材料,还可例举环氧系填充材料等已知的作为密封材料的填充材料被常用或/及被提及的填充材料等。

[0236] (防老化剂)

[0237] 还可在本发明所得的固化性组合中添加防老化剂。作为防老化剂,除了使用受阻酚系等常用的防老化剂以外,还可例举柠檬酸或磷酸、硫系防老化剂等。

[0238] 作为受阻酚系防老化剂,能够使用以可从汽巴精化有限公司获得的 IRGANOX1010 为代表的各种试剂。

[0239] 作为硫系防老化剂,可例举硫醇类、硫醇的盐类、含有硫化物羧酸酯类或受阻酚系硫化物类的硫化物类、聚硫化物类、二硫代羧酸类、硫脲类、硫代磷酸盐类、钼化合物、硫醚类、硫酮类、缩硫醛类、缩硫醇类、一硫代酸类、聚硫羧酸类、硫代酰胺类、亚砷类等。

[0240] 这些防老化剂可单独使用也可 2 种以上并用。

[0241] (自由基终止剂)

[0242] 还可在本发明获得的固化性组合中添加自由基终止剂。作为自由基终止剂,例如可例举 2,6-二叔丁基-3-甲基苯酚(BHT)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、四(亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷等酚系自由基终止剂,或苯基-β-萘胺、α-萘胺、N,N'-仲丁基-对苯二胺、吩噻嗪、N,N'-二苯基-对苯二胺等胺系自由基终止剂等。

[0243] 这些自由基终止剂可单独使用也可 2 种以上并用。

[0244] (紫外线吸收剂)

[0245] 还可在本发明获得的固化性组合中添加紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,例如可例举 2(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯等。

[0246] 这些紫外线吸收剂可单独使用也可 2 种以上并用。

[0247] (溶剂)

[0248] 所得反应物的粘度高时,可将其溶于溶剂后使用。对可使用的溶剂无特别限定,作为具体例可使用苯、甲苯、己烷、庚烷等烃系溶剂,四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、乙醚等醚系溶剂,丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂,丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯(PGMEA)、乙二醇二乙醚等二醇系溶剂,氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤系溶剂。

[0249] 作为溶剂,优选甲苯、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、氯仿。

[0250] 可适当设定所用溶剂量,相对于所用固化性组合 1g 的优选用量的下限为 0.1mL,优选用量的上限为 10mL。如果用量少,则难以获得低粘度化等使用溶剂的效果,如果用量多,则溶剂残留于材料,易产生热开裂等问题,且成本提高,工业利用价值下降。

[0251] 这些溶剂可单独使用也可作为 2 种以上的混合溶剂使用。

[0252] (其它添加剂)

[0253] 在无损本发明的目的和效果的范围内,还可在本发明的固化性组合中添加着色剂、脱模剂、阻燃剂、阻燃助剂、表面活性剂、消泡剂、乳化剂、均化剂、防凹陷剂、铋-铋等离子捕集剂、触变性赋予剂、粘接性赋予剂、保存稳定性改良剂、防臭氧劣化剂、光稳定剂、增粘剂、增塑剂、反应性稀释剂、抗氧化剂、热稳定化试剂、导电性赋予剂、防静电剂、放射线阻断剂、成核剂、磷系过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、金属惰性化试剂、热传导性赋予剂、物性调节剂等。

[0254] (固化性组合物的调制方法及固化方法)

[0255] 对固化性组合物的调制方法无特别限定,可通过各种方法调制。可在临固化前混合调制各种成分,也可以预先将全部成分混合调制而形成的单液状态在低温下贮藏。除了改性聚硅氧烷化合物以外,为了改善物性而使用热塑性树脂等添加剂的情况下,可预先将这些添加剂与阳离子聚合引发剂混合贮藏,在临固化前混合规定量的上述各成分进行调制。通过使阳离子聚合引发剂预先溶于热塑性树脂等添加剂中,可缩短混合时间,无需将阳离子聚合引发剂溶于挥发性溶剂。将阳离子聚合引发剂混合于改性聚硅氧烷化合物中进行调制并保存时,由于环氧基或氧杂环丁烷基具有反应性,所以在贮藏中可能会发生变质。

[0256] 热固化温度可以设定为各种值,但优选温度的下限为 30℃,更好为 60℃,进一步更好为 90℃。优选温度的上限为 250℃,更好为 200℃,进一步更好为 150℃。反应温度如果低,则充分反应所需的反应时间有时变长。反应温度如果高,则有时会发生着色或隆起。

[0257] 固化可在恒定温度下进行,但也可使温度根据需要多阶段或连续地发生变化。与以恒定温度进行固化的情况相比,多阶段或连续地使温度上升的同时进行反应时易获得着色少、变形少的固化物,因此更为理想。

[0258] 作为实现光固化的光源,通常可使用含 200 ~ 450nm 的范围的波长的光源,例如高压水银灯、超高压水银灯、金属卤素灯、高功率金属卤素灯、氙气灯、碳弧灯、发光二极管等。只要使用发出所用阳离子聚合引发剂或敏化剂的吸收波长的光的光源即可。对曝光量无特别限定,优选曝光量的范围为 10 ~ 5000mJ/cm²,更好为 20 ~ 1000mJ/cm²。曝光量如果少,则无法固化。曝光量如果多,则有时因快速固化会发生变色。优选固化时间的范围为 30 ~ 120 秒,更好为 1 ~ 60 秒。固化时间如果长,则有无法发挥光固化的快速固化的特征的倾向。

[0259] (用途)

[0260] 本发明的固化性组合物或固化物可用于各种用途。可应用于以往的使用环氧树脂粘接剂的各种用途。

[0261] 例如,可应用于透明材料、光学材料、光学透镜、光学膜、光学片材、光学零部件用粘接剂、光波导结合用光学粘接剂、光波导周边部件固定用粘接剂、DVD 贴合用粘接剂、粘合剂、计时带、电子材料、绝缘材料(包括印刷基板、电线包覆等)、高电压绝缘材料、层间绝缘膜、绝缘用包装、绝缘包覆材料、粘接剂、高耐热性粘接剂、高放热性粘接剂、光学粘接剂、LED 元件的粘接剂、各种基板的粘接剂、吸热部件的粘接剂、涂料、UV 粉体涂料、油墨、着色油墨、UV 喷墨用油墨、涂敷材料(包括硬涂、片、膜、剥离纸用涂敷、光盘用涂敷、光纤用涂敷等)、成形材料(包括片、膜、FRP 等)、密封材料、灌注材料、封装材料、发光二极管用封装材料、光半导体封装材料、液晶密封剂、显示装置用密封剂、电气材料用封装材料、太阳能电池

的封装材料、高耐热密封材料、抗蚀材料、液状抗蚀材料、着色保护剂、干膜抗蚀材料、阻焊材料、滤色膜用材料、光造形、电子纸用材料、全息照片用材料、太阳能电池用材料、燃料电池用材料、显示材料、记录材料、防振材料、防水材料、防湿材料、热收缩橡胶管、O 型密封圈、复印机用感光辊、电池用固体电解质、气体分离膜。此外,可作为混凝土保护材料、衬片、土壤注入剂、蓄冷热材料、灭菌处理装置用密封材料、隐形眼镜镜片、富氧膜及其它树脂等的添加剂等使用。

[0262] 实施例

[0263] 以下所示为本发明的实施例及比较例,但本发明并不限于以下所述内容。

[0264] 本发明的实施例及比较例制得的改性聚硅氧烷化合物的中间反应物的 SiH 基价及残存的烯丙基价、改性聚硅氧烷化合物的残存 SiH 基价及环氧基价及改性聚硅氧烷化合物的分子量如下测定。

[0265] (NMR)

[0266] 采用日本贝利尔技术有限公司 (Bailla Technologies Japan Limited.) 制 300MHz NMR 装置。

[0267] 用氘代氯仿将反应液稀释至 1% 左右,将该反应液的稀释液装入 NMR 用管中测定 (B) 成分合成时的烯丙基的反应率,该反应率由来自未反应的烯丙基的亚甲基的峰和来自自己反应的烯丙基的亚甲基的峰求得。

[0268] 改性聚硅氧烷化合物的官能团价是求出二溴乙烷换算的环氧基价 (mmol/g) 和 SiH 基价 (mmol/g)。

[0269] (GPC)

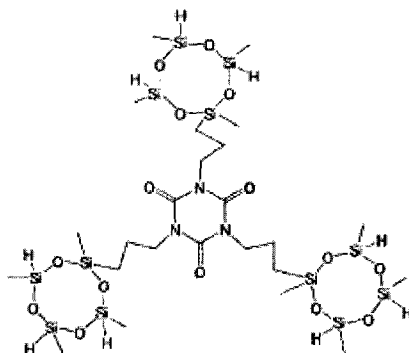
[0270] 采用沃特世 (WATERS) 公司制 LC 模块 (MODULE) 1、柱 4 根、RI 检测器。调制约 1 重量%的甲苯溶液,用甲苯溶剂,以 1ml/ 分钟的流量、40℃ 的柱温求出标准聚苯乙烯换算的分子量。

[0271] (合成实施例 1)

[0272] 在 2L 高压釜中加入甲苯 602g、1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷 626g,气相部用氮气置换后,在内温 105℃ 加热,搅拌。用 40 分钟滴加异氰脲酸三烯丙酯 90.0g、甲苯 90.0g 及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液 (含有 3wt% 铂) 0.0570g 的混合液。滴加结束 4 小时后用 ¹H-NMR 确认烯丙基的反应率为 95% 以上,通过冷却终止反应。减压蒸除未反应的 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷及甲苯,获得无色透明的液体反应物 1。

[0273] 反应物 1 通过 ¹H-NMR 确认是 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷的 SiH 基的一部分与异氰脲酸三烯丙酯的烯丙基反应而得的反应物, SiH 基价为 9.2mmol/g。此外,通过反应物 1 的 GPC 测定获得多峰性色谱图,这表示它是不含分子量 600 以下的化合物群的混合物。

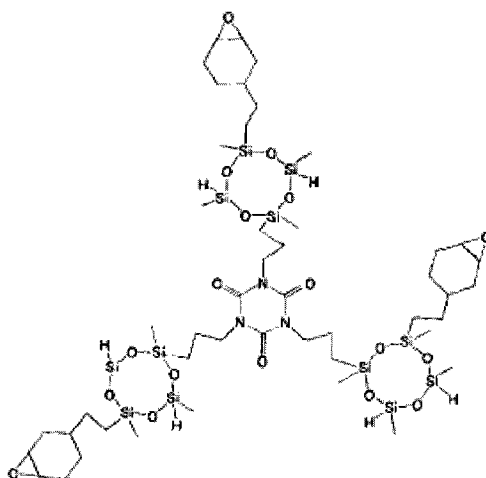
[0274]



[0275] 接着,在 2L 高压釜中加入 600g 甲苯和 200g 反应物 1,气相部用氮气置换后,在内温 105℃下加热,搅拌。用 30 分钟滴加 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷 76.2g、甲苯 76.2g 及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt%铂)0.0200g 的混合液。滴加结束 30 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认乙烯基的反应率为 95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.0403g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却反应液。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0276] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是反应物 1 的 SiH 基的一部分与 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷的乙烯基反应而得的反应物,环氧基价为 2.5mmol/g,残存 SiH 基价为 4.5mmol/g。所得改性聚硅氧烷化合物的 GPC 测定的结果显示不含分子量 600 以下的化合物群的多峰性色谱图,表示它是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0277]



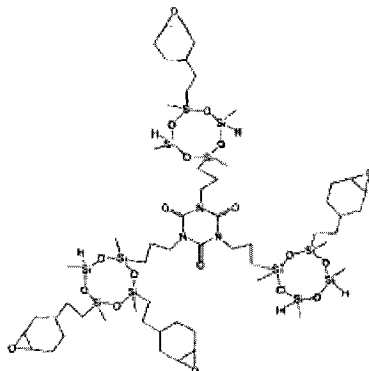
[0278] (合成实施例 2)

[0279] 在 1L 的烧瓶中装入 450g 甲苯、150g 合成实施例 1 的反应物 1,气相部用氮气置换后,在内温 100℃下加热,搅拌。用 90 分钟滴加 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷 85.8g、甲苯 85.8g 及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt%铂)0.0090g 的混合液。滴加结束 60 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认乙烯基的反应率为 95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.0363g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却反应液。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0280] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是反应物 1 的 SiH 基的一部分与 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷的乙烯基反应而得的反应物,环氧基价为 3.3mmol/g,残存 SiH

基价为 3.0mmol/g。所得改性聚硅氧烷化合物的 GPC 测定的结果显示不含分子量 600 以下的化合物群的多峰性色谱图,表示它是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0281]

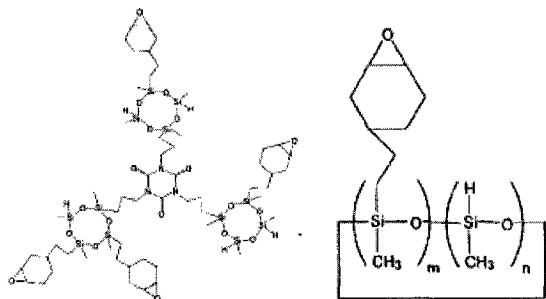


[0282] (合成实施例 3)

[0283] 在 1L 的烧瓶中装入 381g 甲苯、136g 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,气相部用氮气置换后,在内温 65℃下加热,搅拌。用 90 分钟滴加 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷 100g、甲苯 100g 及铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt%铂)0.0105g 的混合液。滴加结束 60 分钟后用 ¹H-NMR 确认乙烯基的反应率为 95%以上。内温升至 108℃,用 30 分钟滴加 44.5g 异氰脲酸三烯丙酯、44.5g 甲苯和铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt%铂)0.0174g 的混合液。滴加结束 60 分钟后用 ¹H-NMR 确认烯丙基的反应率为 95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.0551g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0284] 通过 ¹H-NMR 测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的 SiH 基的一部分与 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷的乙烯基及异氰酸三烯丙酯的烯丙基反应而得的反应物,环氧基价为 3.0mmol/g, SiH 基价为 3.4mmol/g。所得改性聚硅氧烷化合物的 GPC 测定的结果显示含有分子量 600 以下的化合物群的多峰性色谱图,表示它是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷反应而得的化合物与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0285]



[0286] $(m+n = 4, m \text{ 为 } 2 \sim 4 \text{ 的整数})$

[0287] (合成实施例 4)

[0288] 在 2L 的高压釜中装入 381g 甲苯、136g 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,气相部用氮气置换后,在内温 60℃下加热,搅拌。用 60 分钟滴加乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)100g、甲苯 100g 及铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt%

铂)0.0262g的混合液。滴加结束后将内温升至70℃,反应60分钟,用¹H-NMR确认乙烯基的反应率为95%以上。然后,内温升至105℃,用40分钟滴加44.5g异氰脲酸三烯丙酯、44.5g甲苯和铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有3wt%铂)0.0174g的混合液。滴加结束后,将内温升至110℃,反应180分钟后用¹H-NMR确认烯丙基的反应率为95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦0.176g的甲苯100倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0289] 通过¹H-NMR测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的SiH基的一部分与乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)的乙烯基及异氰脲酸三烯丙酯的烯丙基反应而得的反应物,环氧基价为3.1mmol/g,残存SiH基价为3.1mmol/g。由该化合物的GPC测定可知,获得含有分子量600以下的化合物群的多峰性色谱图,与合成实施例3同样,表示它是1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)反应而得的化合物与1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0290] (合成实施例5)

[0291] 在1L的烧瓶中装入300g甲苯、100g合成实施例1调制的反应物1,气相部用氮气置换后,在内温105℃下加热,搅拌。用60分钟滴加乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)57.2g、甲苯57.2g及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有3wt%铂)0.0150g的混合液。滴加结束60分钟后用¹H-NMR确认乙烯基的反应率为95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦0.0605g的甲苯100倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0292] 通过¹H-NMR测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是反应物1的SiH基的一部分与乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)的乙烯基反应而得的反应物,环氧基价为3.0mmol/g,残存SiH基价为3.1mmol/g。由该化合物的GPC测定可知,获得不含分子量600以下的化合物群的多峰性色谱图,与合成实施例2同样,表示它是1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0293] (合成实施例6)

[0294] 在2L的烧瓶中装入600g甲苯、150g合成实施例1调制的反应物1,气相部用氮气置换后,在内温105℃下加热,搅拌。用20分钟滴加乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)57.2g、甲苯57.2g及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有3wt%铂)0.0150g的混合液。滴加结束60分钟后用¹H-NMR确认乙烯基的反应率为95%以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦0.0303g的3g甲苯溶液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

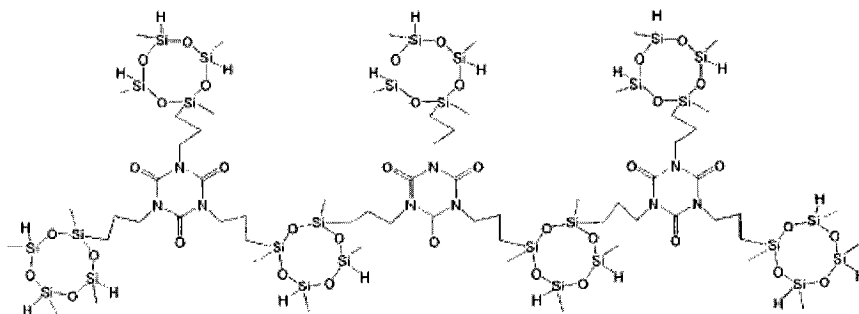
[0295] 通过¹H-NMR测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是反应物1的SiH基的一部分与乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)的乙烯基反应而得的反应物,环氧基价为2.6mmol/g,残存SiH基价为4.5mmol/g。由该化合物的GPC测定可知,获得不含分子量600以下的化合物群的多峰性色谱图,与合成实施例1同样,表示它是1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0296] (合成实施例 7)

[0297] 在 5L 的可拆式烧瓶 (separable flask) 中装入 2330g 甲苯、709g 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,气相部用氮气置换后,在内温 105℃ 下加热,搅拌。用 60 分钟滴加异氰脲酸三烯丙酯 300g、甲苯 300g 及铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液 (含有 3wt% 铂) 0.188g 的混合液。滴加结束 60 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认烯丙基的反应率为 95% 以上,通过冷却终止反应。减压蒸除未反应的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷及甲苯,获得无色透明的液体反应物 2。

[0298] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,确认反应物 2 是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的 SiH 基的一部分与异氰脲酸三烯丙酯的烯丙基反应而得的反应物。此外,通过反应物 2 的 GPC 测定可知,获得多峰性色谱图,表示它是不含分子量 600 以下的化合物群的混合物。

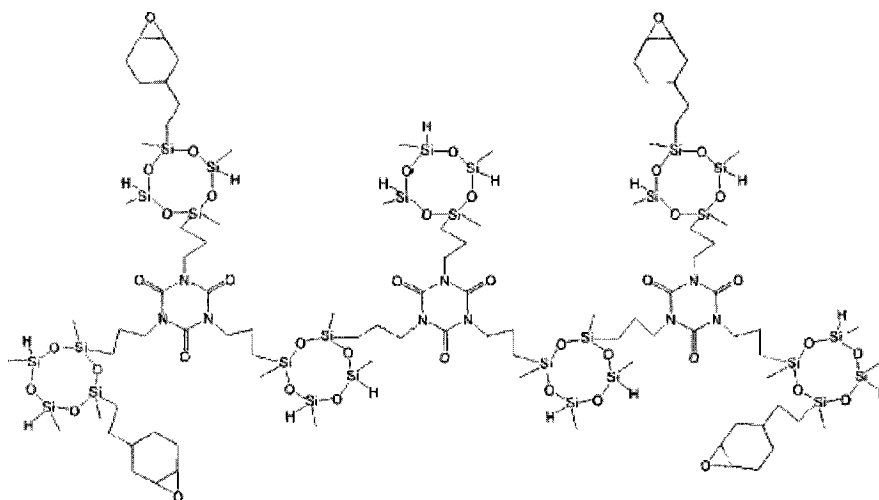
[0299]



[0300] 接着,在 0.5L 烧瓶中加入 200g 甲苯、100g 反应物 2,气相部用氮气置换后,在内温 105℃ 下加热,搅拌。用 30 分钟滴加乙炔基环己烯化氧 (1,2-环氧-4-乙炔基环己烷) 16.2g、甲苯 16.2g 及铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液 (含有 3wt% 铂) 0.00423g 的混合液。滴加结束 60 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认乙炔基的反应率为 95% 以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.0373g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得无色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0301] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是反应物 2 的 SiH 基的一部分与乙炔基环己烯化氧 (1,2-环氧-4-乙炔基环己烷) 的乙炔基反应而得的反应物,环氧基价为 1.4mmol/g,残存 SiH 基价为 4.3mmol/g。由该化合物的 GPC 测定可知,获得不含分子量 600 以下的化合物群的多峰性色谱图,表示它是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和乙炔基环己烯化氧 (1,2-环氧-4-乙炔基环己烷) 和异氰脲酸三烯丙酯反应而得的化合物的混合物。

[0302]

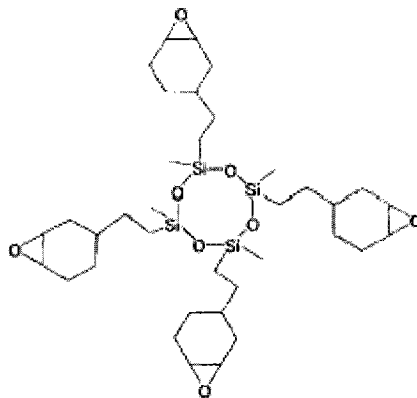


[0303] (合成比较例 1)

[0304] 在 2L 高压釜中加入 719g 甲苯、153g 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,气相部用氮气置换后,在内温 60°C 下稳定,搅拌。用 100 分钟滴加 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷 315g、甲苯 315g 及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt% 铂)0.0330g 的混合液。滴加结束后,内温升至 80°C。滴加结束 180 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷的乙烯基反应 95% 以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.133g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得微黄色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0305] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,确认所得改性聚硅氧烷化合物是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的 SiH 基和 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷的乙烯基的反应物,环氧基价为 6.45mmol/g。所得改性聚硅氧烷化合物的 GPC 测定的结果显示单峰性的色谱图,表示它是 4 个 1,2-环氧-4-乙烯基环己烷与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷反应而得的化合物。

[0306]



[0307] (合成比较例 2)

[0308] 在 1L 烧瓶中加入 327g 甲苯、69.2g 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,气相部用氮气置换后,在内温 95°C 下稳定,搅拌。用 100 分钟滴加乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)150g、甲苯 150g 及铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含有 3wt% 铂)0.0390g 的混合液。滴加中内温升至最高 100°C。滴加结束后,在内温稳定后使内温升至 110°C,稳定。滴加开始 300 分钟后用 $^1\text{H-NMR}$ 确认乙烯基环己烯化氧(1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)的乙烯基反应 95% 以上。作为凝胶化抑制剂添加三苯膦 0.0630g 的甲苯 100 倍稀释液后,冷却。通过将该反应液脱挥,获得微黄色透明的改性聚硅氧烷化合物。

[0309] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定, 确认所得改性聚硅氧烷化合物是 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷的 SiH 基和乙烯基环己烯化氧 (1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷) 的乙烯基的反应物, 环氧基价为 6.3mmol/g。由该化合物的 GPC 测定可知, 获得分子量 470 的单峰性色谱图, 与合成比较例 1 同样, 表示它是 4 个乙烯基环己烯化氧 (1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷) 与 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷反应而得的化合物。

[0310] (实施例 1 ~ 4)

[0311] 按照表 1 所示配比, 由作为具有环氧基的改性聚硅氧烷化合物的合成实施例 1 ~ 3 获得的改性聚硅氧烷化合物、作为阳离子聚合引发剂的硼系芳香族碘鎓盐 (勒德尔公司, 商品名 RHODORSIL PI2074) 的 50wt% PGMEA 溶液和氧杂环丁烷化合物 (东亚合成株式会社, 商品名 OXT-121) 制得固化性组合物。掺合方法是混合规定量的具有环氧基或氧杂环丁烷基的化合物和阳离子聚合引发剂, 搅拌, 脱泡, 将所得组合物作为固化性组合物。

[0312] 用 2 块玻璃板夹住作为隔片的厚 3mm 的硅橡胶片制得一个单元 (cell), 将固化性组合物注入该单元中, 于 70°C 1 小时、90°C 1 小时、110°C 1 小时、130°C 1 小时、150°C 2 小时加热后慢慢冷却, 获得固化物。

[0313] 按照以下方法对所得各固化物进行外观观察、玻璃化温度测定、透光率测定、耐热试验、耐光试验及冷热冲击试验, 其结果示于表 1。

[0314] (固化物外观)

[0315] 将制得的固化物置于白纸上, 通过目视进行评价。

[0316] (玻璃化温度)

[0317] 从制得的固化物切出 3mm×5mm×30mm 的试验片, 用阿伊特 (アイテ) 计测控制株式会社制 DVA-200, 以拉伸模式、测定频率 10Hz、变形 0.01%、静 / 动力比 1.5、升温速度 5°C / 分钟的条件, 测定试验片的动态粘弹性。将 $\tan \delta$ 的峰温度作为固化物的玻璃化温度。

[0318] (透光率)

[0319] 从制得的固化物切出 3mm×10mm×30mm 的试验片, 用株式会社日立制作所制 U-3300, 以扫描速度 300nm / 分钟的条件, 测定试验片的透光率。

[0320] (耐热试验)

[0321] 将从制得的固化物切出的 3mm×10mm×30mm 的试验片在炉中于 200°C 保存 24 小时后, 测定透光率 (仪器 : 株式会社日立制作所 U-3300, 条件 : 扫描速度 300nm / 分钟)。

[0322] (耐光试验)

[0323] 用须贺试验机株式会社制耐候性测定仪 (メタリングウエザ-メータ) 型号 M6T, 在仪器内温度 105°C 下以照度 0.53kW/m² 对从制得的固化物切出的 3mm×10mm×30mm 的试验片进行照射直至累计照度达到 50MJ/m² 为止, 测定透光率 (仪器 : 株式会社日立制作所 U-3300, 条件 : 扫描速度 300nm / 分钟)。

[0324] (冷热冲击试验)

[0325] 从制得的固化物切出 3mm×5mm×30mm 的试验片, 将试验片在 260°C 的焊锡浴中浸渍 10 秒后马上在 20°C 以下的水浴中浸渍 10 秒, 然后目视观察试验片有无开裂。试验片中的裂缝数为 0 ~ 3 的记为 ○, 4 ~ 10 的记为 △, 11 以上的记为 ×。

[0326] (比较例 1 ~ 4)

[0327] 除了使用作为具有环氧基的改性聚硅氧烷化合物的合成比较例 1 获得的改性聚

硅氧烷化合物、含有氧杂环丁烷基的硅倍半氧烷 (silsesquioxane) (东亚合成株式会社, 商品名 OX-SQ、OX-SQ SI20)、作为阳离子聚合引发剂的铈系碘鎓盐 (株式会社阿德卡 (アデカ), 商品名 アデカオプトン CP-77) 以外, 其它与实施例 1~4 同样, 制造固化性组合物, 获得固化物。

[0328] 与实施例 1~4 同样对所得各固化物进行外观观察、玻璃化温度测定、透光率测定、耐热试验、耐光试验及冷热冲击试验, 其结果示于表 1。

[0329] 表 1

[0330]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
配 比 重 量 份	合成实施例 1 的合成物	100			80.0				
	合成实施例 2 的合成物		100						
	合成实施例 3 的合成物			100					
	合成比较例 1 的合成物					100	100	80.0	80.0
	OX-SQ							20.0	
	OX-SQ SI20								20.0
	OXT-121				20.0				
	アデカオプトン CP-77					0.15		0.15	0.15
RHODORSIL PI2074 50wt%PGMEA	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10			
测 定 · 评 价 结 果	固化后外观	无色 透明	无色 透明	无色 透明	无色 透明	微黄色 透明	褐色 透明	微黄色 透明	微黄色 透明
	玻璃化温度(°C)	96	133	131	97	66	无法 测定*1	82	87
	试验前的透光率(%T) (400nm) (430nm) (450nm)	90	91	89	91	82	62	80	83
		91	92	90	92	89	71	89	88
		91	92	90	92	91	71	91	90
	200°C 24 小时	45	28	33	21	4	0	3	2
		66	52	57	46	18	5	15	12
		74	63	67	59	30	11	26	23
	计量 50MJ	83	82	84	78	77	62	78	74
		87	87	88	85	84	74	85	82
89		89	89	88	87	79	87	85	
冷热冲击试验	○	○	△	○	×	×	×	×	

[0331] *1 动态粘弹性测定中, 在达到 $\tan \delta$ 峰温度前试样切断。

[0332] 使用本发明的改性聚硅氧烷化合物而得的热固化物与比较例中制得的固化物相比, 耐热耐光透明性、冷热冲击试验中的耐开裂性更佳。

[0333] (实施例 5~8)

[0334] 按照表 2 所示的配比, 由作为具有环氧基的化合物的合成实施例 4~7 获得的改性聚硅氧烷化合物和作为阳离子聚合引发剂的铈系芳香族碘鎓盐 (勒德尔公司, 商品名 RHODORSIL PI2074) 的 50wt% PGMEA 溶液制得固化性组合物。掺合方法是混合规定量的具有环氧基的化合物和阳离子聚合引发剂, 搅拌, 脱泡, 将所得组合物作为固化性组合物。此外, 对于合成实施例 7 获得的高粘度的改性聚硅氧烷化合物, 使用 80wt% 的 PGMEA 溶液。

[0335] 用给料器将通过上述方法制得的各固化性组合物涂布于厚 130 μm 的 PET 膜上, 涂布厚度为 80~100 μm , 通过光照射使其固化 (光固化)。对作为溶剂使用了 PGMEA 的涂膜在 70°C 加热 1 小时除去溶剂, 使除去溶剂后的涂膜光固化。这里, 光固化时采用的曝光装置、曝光条件及光量计如下所述。

[0336] •曝光装置: アイグランページ 3kW 标准传送带型曝光装置 (阿伊古拉福克斯 (アイグラフィックス) 公司制)。作为光源使用 3kW 金属卤素灯。

[0337] •曝光条件: 集光型反射板、传送带速度 3 米/分钟、照度 210mW/cm²、光量 2400mJ/

cm²。

[0338] • UV 累计光量计 :UIT-150(乌西奥(ウシオ)电机株式会社制)。受光器采用 UVD-C365(乌西奥(ウシオ)电机株式会社制)。

[0339] 按照以下方法对制得的固化性组合物及所得固化物进行固化性组合物的光固化性试验、耐热试验及耐光试验,这些光固化物的评价结果示于表 2。

[0340] (光固化性试验)

[0341] 将制得的固化性组合物涂于 PET 膜,厚度为 80 ~ 100 μm,曝光后将 PET 膜在涂膜上按压,将 PET 膜可无障碍地剥离的记为无粘着(tack)。

[0342] 对于表 2 的评价项目,评价光固化性时将无粘着的记为○。

[0343] (耐热试验)

[0344] 将所得固化物在炉中于 150℃保存 24 小时后,通过目视评价着色。

[0345] 耐热试验后通过目视评价着色的情况按照以下标准实施。

[0346] ○:无色透明,△:微着色透明,×:比黄色更深的颜色。

[0347] (耐光试验)

[0348] 用耐候性测定仪(型号 M6T,须贺试验机株式会社制),在仪器内温度 105℃下以照度 0.53kW/m²对所得固化物进行照射直至累计照度达到 50MJ/m²后,通过目视评价着色。

[0349] 耐光试验后通过目视评价着色的情况按照以下标准实施。

[0350] ○:无色透明,△:微着色透明,×:比黄色更深的颜色。

[0351] (比较例 5 ~ 6)

[0352] 除了使用作为具有环氧基的化合物的合成比较例 2 获得的改性聚硅氧烷化合物或 3,4-环氧环己烯基甲基-3',4'-环氧环己烯羧酸酯(戴塞尔化学工业株式会社制,商品名セロキサイド 2021P)以外,其它与实施例 5 ~ 8 同样,制造固化性组合物,获得光固化物。与实施例 5 ~ 8 同样,实施各固化性组合物的光固化性及光固化物的耐热试验及耐光试验的评价。表 2 所示为评价结果。

[0353] 表 2

[0354]

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 5	比较例 6
掺合物 重量份	合成实施例 4 的合成物	100					
	合成实施例 5 的合成物		100				
	合成实施例 6 的合成物			100			
	合成实施例 7 的合成物				100		
	合成比较例 2 的合成物					100	
	セロキサイド 2021P						100
评价	RHODORSIL PI2074 50wt%PGMEA 溶液	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	固化性组合物的光固化性	○	○	○	○	○	○
	固化物的试验前的外观	○	○	○	○	○	○
	固化物的耐热试验后的外观	○	○	○	○	×	×
	固化物的耐光试验后的外观	△	○	△	○	△	×

[0355] 使用本发明的改性聚硅氧烷化合物而获得的光固化物与比较例中制得的光固化物相比,光学透明性、耐热性和耐光性更好。