

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-89671

(P2005-89671A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 83/07
C08K 5/5419
C08L 83/05

F I

C08L 83/07
C08K 5/5419
C08L 83/05

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-327372 (P2003-327372)
(22) 出願日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100084308
弁理士 岩見谷 周志
(72) 発明者 後藤 智幸
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材
料技術研究所内
(72) 発明者 田部井 栄一
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材
料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン樹脂組成物

(57) 【要約】

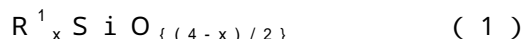
【課題】

透明であり、硬度と曲げ強度に優れた硬化物を与える硬化性シリコン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を有し、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合している芳香環含有炭化水素化合物、

(B) 下記平均組成式(1)：



[式中、R¹は、同一または異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、置換もしくは非置換のヒドロカルビルオキシ基または水酸基であり、全R¹のうち0.1~80mol%がアルケニル基であり、xは1 < x < 2の正数である]

で表される、25℃における粘度が1,000mPa・s以上の分岐状または三次元網状構造のオルガノポリシロキサン、

および、

(C) ヒドロシリル化反応用触媒、
を含有してなる硬化性シリコン樹脂組成物。

【選択図】 なし

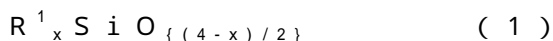
10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子に結合した水素原子を有し、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合している芳香環含有炭化水素化合物、

(B) 下記平均組成式 (1) :



[式中、 R^1 は、同一または異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、置換もしくは非置換のヒドロカルビルオキシ基または水酸基であり、全 R^1 のうち 0.1~80mol% がアルケニル基であり、 x は $1 < x < 2$ の正数である]

で表される、25 における粘度が 1,000mPa・s 以上の分岐状または三次元網状構造のオルガノポリシロキサン、

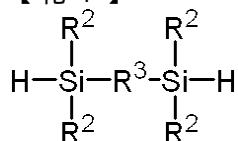
および、

(C) ヒドロシリル化反応用触媒、
を含有してなる硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (A) 成分の芳香環含有炭化水素化合物が、下記一般式 (2) :

【化 1】



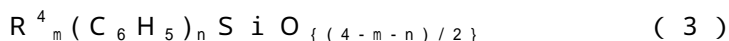
(2)

[式中、 R^2 は、同一または異なり、水素原子、置換もしくは非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の炭素原子数 1~12 の一価炭化水素基、または、置換もしくは非置換の炭素原子数 1~6 のアルコキシ基であり、 R^3 は置換または非置換の炭素原子数 6~12 の 2 価芳香環含有炭化水素基である]

で表される芳香環含有炭化水素化合物である請求項 1 に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (B) 成分のオルガノポリシロキサンが、下記平均組成式 (3) :

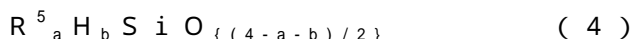


[式中、 R^4 は、同一または異なり、置換もしくは非置換のフェニル基以外の一価炭化水素基、置換もしくは非置換のアルコキシ基または水酸基であり、全 R^4 のうち 0.1~80mol% がアルケニル基であり、 m は $0.1 < m < 1.8$ の正数であり、 n は $0.2 < n < 1.9$ の正数であり、但し、 $1 < m+n < 2$ 、 $0.20 < n/(m+n) < 0.95$ である]

で表される、25 における粘度が 1,000mPa・s 以上のフェニル基含有オルガノポリシロキサンである請求項 1 または 2 に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに、(D) 下記平均組成式 (4) :



[式中、 R^5 は、同一または異なり、置換または非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の一価炭化水素基であり、 a は $0.5 < a < 2.1$ の正数であり、 b は $0.01 < b < 1.0$ の正数であり、但し、 $0.8 < a+b < 2.6$ である]

で表される、1 分子中に少なくとも平均 2 個のケイ素原子に結合した水素原子を有し、25 における粘度が 1,000mPa・s 以下のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有する請求項 1~3 のいずれか一項に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (D) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、

i) 前記平均組成式 (4) 中の R^5 がフェニル基を含み、全 R^5 と全 H との合計に対するフ

10

20

30

40

50

エニル基の割合が3 mol%以上であること、および、
ii) 分子量が500以下であること、
の少なくとも一方の条件を満たす請求項4に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明であり、硬度と曲げ強度に優れた硬化物を与える硬化性シリコーン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光学材料用部材、特に発光ダイオード(LED)素子の封止材料としては、一般的にエポキシ樹脂が用いられている。また、シリコーン樹脂に関しても、LED素子のモールド部材等として用いること(特許文献1、特許文献2)、カラーフィルター材料として用いること(特許文献3)等が試みられているが、実際上の使用例は少ない。

近年、白色LEDが注目される中で、これまで問題とされなかったエポキシ封止材の紫外線等による黄変や、小型化に伴う発熱量の増加によるクラック等の問題が発生しており、その解決が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】特開平10-228249号公報

【特許文献2】特開平10-242513号公報

【特許文献3】特開2000-123981号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

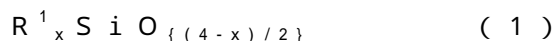
本発明は上記問題を解決し、透明であり、硬度と曲げ強度に優れた硬化物を与える硬化性シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を有し、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合している芳香環含有炭化水素化合物、

(B) 下記平均組成式(1)：



[式中、 R^1 は、同一または異なり、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、置換もしくは非置換のヒドロカルビルオキシ基または水酸基であり、全 R^1 のうち0.1~80mol%がアルケニル基であり、 x は $1 < x < 2$ の正数である]

で表される、25℃における粘度が1,000mPa・s以上の分岐状または三次元網状構造のオルガノポリシロキサン、

および、

(C) ヒドロシリル化反応用触媒、

を含有してなる硬化性シリコーン樹脂組成物を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の組成物を適用することにより、透明であり、硬度と曲げ強度に優れた硬化物を与える硬化性シリコーン樹脂組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物について詳細に説明する。該硬化性シリコーン樹脂組成物は、前記(A)~(C)成分を含有してなるものである。

〔(A) 芳香環含有炭化水素化合物〕

(A)成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子(以下、「

10

20

30

40

50

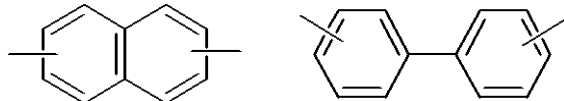
Si-H基」という)を有し、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合している芳香環含有炭化水素化合物である。前記芳香環含有炭化水素化合物は、前記Si-H基を一分子中に2~5個有していることが好ましく、2~3個有していることがより好ましい。このSi-H基が一分子中に2個未満の場合、組成物が十分に硬化しなくなる。

【0008】

前記芳香環としては、例えば、o-、m-、p-フェニレン基、トリレン基、o-、m-、p-キシリレン基、下記式：

【0009】

【化1】



10

【0010】

で表される2価のアリーレン基や、これらの芳香環の水素原子の一部(通常1~8個、特に1~4個)がメチル基等のアルキル基やフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された、置換アリーレン基等が挙げられ、好ましくは、o-、m-、p-フェニレン基、トリレン基、o-、m-、p-キシリレン基、ビフェニレン基、より好ましくは、o-、m-、p-フェニレン基が挙げられる。

【0011】

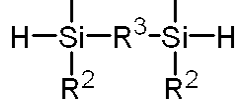
前記芳香環含有炭化水素化合物としては、上記条件を満たせば特に限定されないが、例

20

例えば、一般式(2)：

【0012】

【化2】



(2)

【0013】

[式中、 R^2 は、同一または異なり、水素原子、置換もしくは非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の炭素原子数1~12の一価炭化水素基、または、置換もしくは非置換の炭素原子数1~6のアルコキシ基であり、 R^3 は置換または非置換の炭素原子数6~12の2価芳香環含有炭化水素基である]

30

で表される化合物が好ましい。

【0014】

上記式(2)中、 R^2 は、水素原子、置換もしくは非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の炭素原子数が好ましくは1~8、より好ましくは1~6の一価炭化水素基、または、置換もしくは非置換の炭素原子数が好ましくは1~4、より好ましくは1~2のアルコキシ基である。

40

【0015】

R^2 で表される置換または非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、sec-ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、o-、m-、p-トリル等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；およびこれらの基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子、シアノ基、エポキシ基含有基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、2-シアノエチル基、3-グリシドキシプロピル基等が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基、より好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基が挙げられる。

50

【0016】

上記式(2)中、 R^2 で表される置換または非置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられ、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

中でも、上記 R^2 の全てがメチル基であるものが、工業的に製造することが容易であり、入手しやすいことから好ましい。

【0017】

上記式(2)中、 R^3 は、置換または非置換の、炭素原子数が好ましくは6~10、より好ましくは6~8の2価芳香環含有炭化水素基である。 R^3 で表される2価芳香環含有炭化水素基としては、例えば、前記芳香環含有炭化水素化合物中の芳香環の具体例として例示したもの等が挙げられ、好ましくは、o-、m-、p-フェニレン基、o-、m-、p-キシリレン基、ピフェニレン基、より好ましくは、o-、m-、p-フェニレン基が挙げられる。

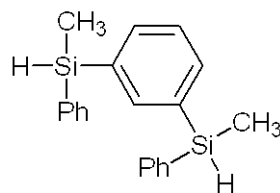
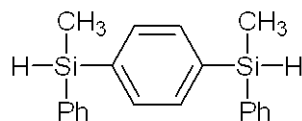
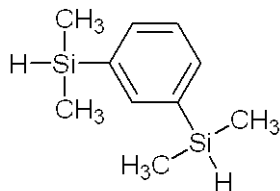
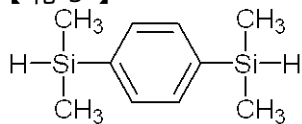
10

【0018】

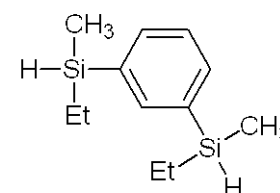
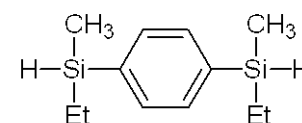
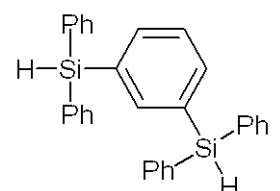
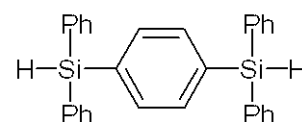
(A)成分の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。なお、以下において、「Et」はエチル基を、「Ph」はフェニル基を意味する。

【0019】

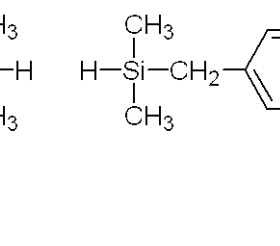
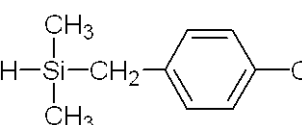
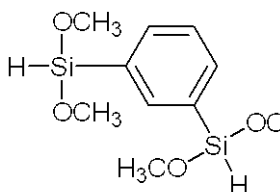
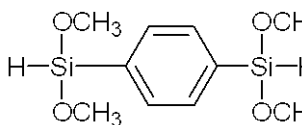
【化 3】



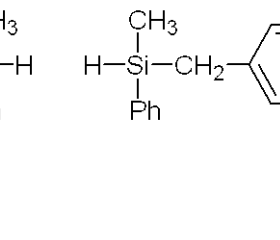
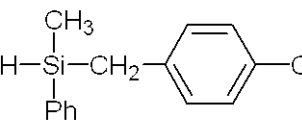
10



20



30



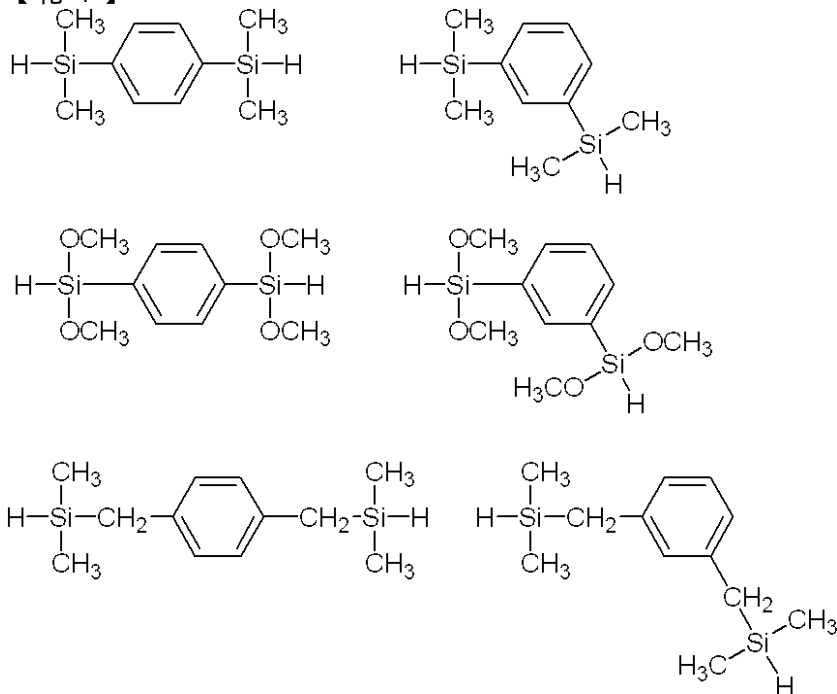
40

【0020】

上記例示の中でも、合成の容易さ等の点から、

【0021】

【化4】



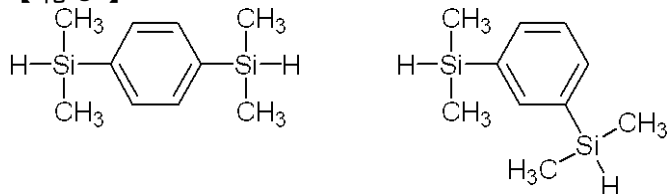
10

【0022】

が好ましく、

【0023】

【化5】



20

【0024】

がより好ましい。

上記芳香環含有炭化水素化合物は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0025】

(A)成分の配合量は、特に限定されないが、後述の(B)成分100重量部に対して、通常3~100重量部、好ましくは5~90重量部、より好ましくは10~80重量部である。この配合量が3~100重量部を満たすとき、得られる組成物は成形に適した粘度を有し、その組成物を硬化して得られる硬化物は十分な硬度と曲げ強度を有するものとなる。

上記条件を満たすものの中でも、(A)成分中のSi-H基が、(B)成分中のアルケニル基1molに対して、好ましくは0.1~6.0mol、より好ましくは0.2~3.0mol、特に好ましくは0.3~2.0molとなる量で配合したものが望ましい。前記0.1~6.0molの範囲を満たすと、非常に硬く、曲げ強度に優れた硬化物を与えることが可能となる。

40

【0026】

〔(B)オルガノポリシロキサン〕

(B)成分のオルガノポリシロキサンは、前記平均組成式(1)で表されるものである。前記オルガノポリシロキサンは、分子中に $R^1SiO_{3/2}$ 〔式中、 R^1 は、上記式(1)で定義したとおりである〕単位および SiO_2 単位のうちの少なくとも一種の単位を含有する分岐状または三次元網状の構造を有するものであり、好ましくは、 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位等の $R^1SiO_{3/2}$ 単位を含有する三次元網状の構造を有するものである。

【0027】

また、前記オルガノポリシロキサンの25における粘度は、1,000mPa・s以上であるこ

50

とが必要であり、好ましくは100,000mPa・s以上、より好ましくは500,000mPa・s以上、特に好ましくは1,000,000mPa・s以上である。この粘度が1,000mPa・s未満の場合、得られる硬化物の曲げ強度が低下してしまう恐れがある。なお、このオルガノポリシロキサンの粘度の上限は特に限定されず、室温(25℃)においてほとんど流動性を示さない水飴状～固体状のものであってもよい。

【0028】

上記式(1)中、R¹は、置換もしくは非置換の炭素原子数が通常1～20、好ましくは1～10の一価炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素原子数が通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基等のヒドロカルビルオキシ基、または、水酸基である。

10

【0029】

R¹で表される置換または非置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等の脂肪族飽和炭化水素基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、プテニル基等のアルケニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、あるいは、これらの基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子、シアノ基等により置換された3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基、より好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が挙げられる。

20

【0030】

R¹で表される置換または非置換のヒドロカルビルオキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等、あるいは、これらの基の水素原子の一部または全部がアルコキシ基等で置換されたメトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ置換ヒドロカルビルオキシ基等が挙げられ、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

【0031】

上記式(1)中、全てのR¹のうち0.1～80mol%がアルケニル基であることが必要であり、好ましくは0.3～70mol%、より好ましくは0.5～60mol%がアルケニル基である。このアルケニル基の含有量が0.1mol%より少ない場合、シリコーン樹脂硬化物として必要な硬度が得られ難く、80mol%より多い場合、架橋点が多過ぎるため得られるシリコーン樹脂硬化物が著しく脆いものとなる場合がある。

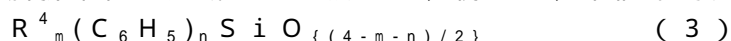
30

上記式(1)中、xは1 < x < 2の正数であることが必要であり、好ましくは1.1 < x < 1.95、より好ましくは1.2 < x < 1.9の正数である。xが1より小さい場合または2以上の場合、シリコーン樹脂硬化物として必要な硬度および強度が得られ難い。

【0032】

前記オルガノポリシロキサンとしては、上記の条件を満たすものであれば特に限定されないが、得られるシリコーン樹脂硬化物の曲げ強度が大幅に向上されるだけでなく、材料の高屈折率化も達成される点から、例えば、下記平均組成式(3)：

40



[式中、R⁴は、同一または異なり、置換もしくは非置換のフェニル基以外の一価炭化水素基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、または、水酸基であり、全R⁴のうち0.1～80mol%がアルケニル基であり、mは、0.1 < m < 1.8の正数であり、nは、0.2 < n < 1.9の正数であり、但し、1 < m + n < 2および0.20 < n / (m + n) < 0.95である]

で表される、25℃における粘度が1,000mPa・s以上のフェニル基含有オルガノポリシロキサンであることが好ましい。該フェニル基含有オルガノポリシロキサンの25℃における粘度は、1,000mPa・s以上であれば特に限定されないが、好ましくは10,000mPa・s以上、より好ましくは50,000mPa・s以上、特に好ましくは100,000mPa・s以上である。この粘度が1,000mPa・s未満の場合、硬化物の曲げ強度が低下する場合がある。

50

【0033】

上記式(3)中、 R^4 は、置換もしくは非置換の炭素原子数が通常1~20、好ましくは1~10のフェニル基以外の一価炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素原子数が通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルコキシ基、または、水酸基である。

上記式(3)中、 R^4 で表される置換または非置換のフェニル基以外の一価炭化水素基としては、例えば、前記 R^1 で表される置換または非置換の一価炭化水素基の例示したもののうち、フェニル基およびフェニル基の水素原子の一部または全部が置換されたもの以外のものが挙げられ、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基、より好ましくは、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が挙げられる。

10

【0034】

上記式(3)中、全ての R^4 のうち0.1~80mol%がアルケニル基であることが必要であり、好ましくは0.3~70mol%、より好ましくは0.5~60mol%がアルケニル基である。このアルケニル基の含有量が0.1mol%より少ない場合、シリコーン樹脂硬化物として必要な硬度が得られ難く、80mol%より多い場合、架橋点が多過ぎるため得られるシリコーン樹脂硬化物が著しく脆いものとなる場合がある。

【0035】

上記式(3)中、 m は0.1 $m < 1.8$ であることが必要であり、好ましくは0.2 $m < 1.6$ 、より好ましくは0.3 $m < 1.4$ の正数である。 n は0.2 $n < 1.9$ であることが必要であり、0.25 $n < 1.7$ 、より好ましくは0.3 $n < 1.5$ の正数である。但し、 $1 < m + n < 2$ を満たすことが必要であり、好ましくは $1.1 < m + n < 1.9$ 、より好ましくは $1.2 < m + n < 1.8$ を満たす正数であり、さらに、 $0.20 < n / (m + n) < 0.95$ を満たすことが必要であり、好ましくは $0.25 < n / (m + n) < 0.90$ 、より好ましくは $0.3 < n / (m + n) < 0.85$ を満たす正数である。 m が0.1より小さい場合、硬化物の硬度が低下する場合があり、1.8以上の場合、高屈折率化に関するフェニル基の効果が十分に発揮されない場合がある。 n が0.2より小さい場合、高屈折率化に対するフェニル基の効果が十分に発揮されない場合があり、1.9以上の場合、硬化物の硬度が低下する場合がある。 $m + n$ が1より小さい場合または2以上の場合、シリコーン樹脂硬化物として必要な硬度および強度が得られ難い。

20

これらのオルガノポリシロキサンは、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0036】

〔(C)ヒドロシリル化反応用触媒〕

(C)成分のヒドロシリル化反応用触媒は、得られるシリコーン樹脂組成物の硬化を促進するものである。該ヒドロシリル化反応用触媒としては、従来公知のものを全て使用することができる。その具体例としては、例えば、白金黒、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒；パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族系金属触媒等が挙げられ、好ましくは、白金系触媒、パラジウム系触媒、より好ましくは、白金系触媒が挙げられる。

【0037】

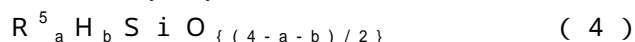
(C)成分の配合量は、触媒としての有効量であればよく、特に制限されないが、(A)成分と(B)成分の合計(後述の(D)成分を配合する場合には(D)成分も前記の合計に含む)に対して、白金族金属原子として重量換算で0.01~1,000ppmとなる量が好ましく、好ましくは0.05~500ppmとなる量、特に好ましくは0.1~500ppmとなる量である。

40

【0038】

〔(D)オルガノヒドロジェンポリシロキサン〕

(D)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、得られる組成物の硬度および曲げ強度をより向上させるために、必要により配合することができる。(D)成分は、下記平均組成式(4)：



50

[式中、 R^5 は、同一または異なり、置換または非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外の一価炭化水素基であり、 a は0.5 a 2.1の正数であり、 b は0.01 b 1.0の正数であり、但し、 $0.8 < a + b < 2.6$ である]

で表される、1分子中に少なくとも平均2個のSi-H基を有し、25℃における粘度が1,000mPa・s以下のオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0039】

該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、前記Si-H基を1分子中に好ましくは平均3個以上(通常、3~200個)、より好ましくは平均3~100個有するものである。1分子中に少なくとも平均2個、好ましくは平均3個以上含有されるSi-H基は、分子鎖末端、分子鎖途中のいずれに位置していてもよく、またこの両方に位置するものであってもよい。また、25℃における粘度は、好ましくは0.5~1000mPa・s、より好ましくは1~500mPa・sである。

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、分岐状、環状または三次元網状構造のいずれであってもよく、また1分子中のケイ素原子の数(または、重合度)は、通常2~300個、好ましくは4~150個程度である。

【0040】

上記式(4)中、 R^5 は、置換または非置換の脂肪族不飽和炭化水素基以外、好ましくは炭素原子数が1~20、より好ましくは1~10、特に好ましくは1~6の一価炭化水素基である。 R^5 で表される一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等の飽和炭化水素基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、あるいは、これらの分子中の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子、シアノ基等で置換された3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換またはシアノ置換一価炭化水素基等が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換一価炭化水素基、より好ましくは、メチル基、フェニル基が挙げられる。

【0041】

a は0.5 a 2.1の正数であることが必要であり、好ましくは0.7 a 2.0、より好ましくは1.0 a 1.8の正数である。 b は0.01 b 1.0の正数であることが必要であり、好ましくは0.02 b 1.0、より好ましくは0.10 b 1.0の正数である。但し、 $0.8 < a + b < 2.6$ を満たすことが必要であり、好ましくは1.01 $a + b < 2.4$ 、より好ましくは1.6 $a + b < 2.2$ を満たすものである。 b が0.01未満であると、逆に得られるシリコーン樹脂硬化物の硬度が低下する場合がある。

【0042】

さらに、上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンが、
i) 前記平均組成式(4)中の R^5 がフェニル基を含み、全 R^5 と全Hとの合計に対するフェニル基の割合が3mol%以上、好ましくは5mol%以上、より好ましくは10~60mol%であること、および、
ii) 分子量が500以下、好ましくは100~450、より好ましくは130~400であること、の少なくとも一方の条件を満たすことが望ましい。上記i)またはii)のいずれかの条件を満たすと、(B)成分との相溶性が良好となる。前記 R^5 のうちフェニル基でないものは、合成上の容易さの点から、メチル基であることが好ましい。

【0043】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体例としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス(ハイドロジェンジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(ハイドロジェンジメチルシロキシ)フェニルシラン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基

10

20

30

40

50

封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位とからなる共重合体等が挙げられる。

10

【0044】

(D)成分の配合量は、(B)成分100重量部に対して、好ましくは0~60重量部、より好ましくは1~45重量部、特に好ましくは1~30重量部である。さらに、得られる組成物の粘度を成形に適したものとし、その組成物を硬化して得られる硬化物の硬度および曲げ強度が十分なものとなることから、(D)成分と前記(A)成分との合計の配合量は、(B)成分100重量部に対して3~100重量部であることが好ましく、5~90重量部であることがより好ましく、10~80重量部であることが特に好ましい。

20

【0045】

上記条件を満たすものの中でも、(A)成分と(D)成分中のSi-H基の合計は、(B)成分中のアルケニル基1molに対して、好ましくは0.3~5.0mol、より好ましくは0.4~4.0mol、特に好ましくは0.5~3.0molとなる量で配合したものが望ましい。前記0.3~5.0molの範囲を満たすと、得られる硬化物の曲げ強度がさらに強くなる。

【0046】

〔その他の任意成分〕

本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記(A)~(C)成分(場合により(D)成分も含む)以外に、得られる組成物の硬化速度、保存安定性等を調節するために、必要に応じて、その他の任意成分を配合してもよい。その具体例としては、例えば、メチルビニルシクロテトラシロキサン等のビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アセチレンアルコールまたはそのシロキサン変性物等の反応制御剤、例えば、直鎖状の反応性オルガノポリシロキサン、ケイ素原子数が2~10個の直鎖状または環状の低分子オルガノポリシロキサン等の硬度、粘度等の調整剤を配合してもよい。

30

【0047】

また、得られる硬化物の透明性を損なわない範囲であれば、該硬化物の強度を向上させるために、ヒュームドシリカ等の無機質充填剤を配合してもよい。その他にも、例えば、接着性付与剤、波長調整剤、顔料、難燃剤、耐熱剤、耐酸化劣化剤等を必要に応じて配合することができる。

40

【0048】

〔硬化方法〕

本発明のシリコーン樹脂組成物を硬化させる方法は特に限定されず、例えば、該組成物を調製し、成形した後、室温(20~40)で放置することにより硬化させる方法、該組成物を調製し、成形した後、50~200に加熱することにより硬化させる方法等が挙げられる。また、本発明の組成物を用いて所望の成形品を得る場合、その成形法は特に制限されないが、好ましくは注型法である。

【実施例】

【0049】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限

50

定されるものではない。なお、以下の実施例中、(B)成分のオルガノポリシロキサンを表す平均組成式を構成する各単位の比率は小数点第3位以下を四捨五入したものである。

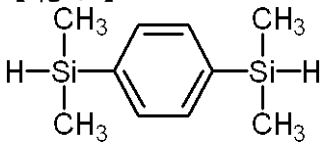
【0050】

<実施例1>

(A)下記式(5)：

【0051】

【化6】

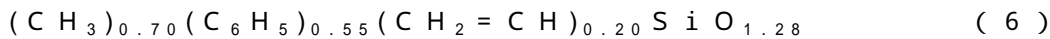


10

(5)

で表される芳香環含有炭化水素化合物：10重量部、

(B)フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシランおよびジメチルジクロロシランを同時に加水分解すること(以下、「共加水分解」という)によって得られた下記平均組成式(6)：



で表される、25において水飴状(粘度：100,000mPa・s以上)の三次元網状構造のオルガノポリシロキサン：100重量部、

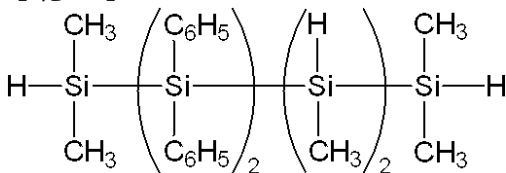
20

(C)塩化白金酸のイソプロパノール溶液：(A)成分と(B)成分と(D)成分の合計に対して、白金金属原子として重量換算で40ppmとなる量、および、

(D)下記平均組成式(7)：

【0052】

【化7】



30

(7)

で表される、25における粘度が20mPa・sのオルガノハイドロジェンポリシロキサン：10重量部、

を配合した後、均一となるように混合してシリコーン樹脂組成物1を得た。このシリコーン樹脂組成物1を脱泡した後、厚さ4mm、10mm×100mmの金型に流し込み、120で1時間、さらに150で1時間加熱することにより、シリコーン樹脂硬化物1を得た。

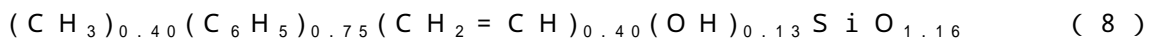
【0053】

<実施例2>

(A)上記式(5)で表される芳香環含有炭化水素化合物：25重量部、

40

(B)フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシランおよびジフェニルジクロロシランの共加水分解によって得られた下記平均組成式(8)：



で表される、25において水飴状(粘度：100,000mPa・s以上)の三次元網状構造のオルガノポリシロキサン：100重量部、

(C)塩化白金酸のイソプロパノール溶液：(A)成分と(B)成分と(D)成分の合計に対して、白金金属原子として重量換算で40ppmとなる量、および、

(D)上記平均組成式(7)で表される25における粘度が20mPa・sのオルガノハイドロジェンポリシロキサン：10重量部、

を配合した後、均一となるように混合してシリコーン樹脂組成物2を得た。その後、実施

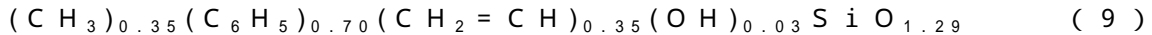
50

例 1 と同様にして、シリコーン樹脂硬化物 2 を得た。

【 0 0 5 4 】

< 実施例 3 >

(A) 上記式 (5) で表される芳香環含有炭化水素化合物：30重量部、
(B) フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシランおよびジフェニルジクロロシランの共加水分解によって得られた下記平均組成式 (9) :



で表される、25 において水飴状 (粘度：100,000mPa・s以上) の三次元網状構造のオルガノポリシロキサン：100重量部、および、

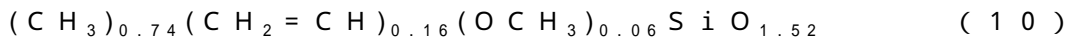
(C) 塩化白金酸のイソプロパノール溶液：(A) 成分と (B) 成分の合計に対して、白金金属原子として重量換算で40ppmとなる量、

を配合した後、均一となるように混合してシリコーン樹脂組成物 3 を得た。その後、実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂硬化物 3 を得た。

【 0 0 5 5 】

< 比較例 1 >

(B) ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンおよびテトラメチルジビニルジシロキサンを、酸触媒 (硫酸) を用いて平衡化反応することにより得られた下記平均組成式 (1 0) :



で表される、25 においてほとんど流動性のない固体状の三次元網状構造のオルガノポリシロキサン：100重量部、

(C) 塩化白金酸のイソプロパノール溶液：(B) 成分と (D) 成分の合計に対して、白金金属原子として重量換算で40ppmとなる量、および、

(D) 上記平均組成式 (7) で表される 25 における粘度が20mPa・sのオルガノハイドロジェンポリシロキサン：30重量部、

を配合した後、均一となるように混合してシリコーン樹脂組成物 C 1 を得た。その後、実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂硬化物 C 1 を得た。

【 0 0 5 6 】

< 比較例 2 >

(B) フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシランおよびジメチルジクロロシランの共加水分解によって得られた上記平均組成式 (6) で表される、実施例 1 で使用したものと同一オルガノポリシロキサン：100重量部、

(C) 塩化白金酸のイソプロパノール溶液：(B) 成分と (D) 成分の合計に対して、白金金属原子として重量換算で40ppmとなる量、および、

(D) 上記平均組成式 (7) で表される 25 における粘度20mPa・sのオルガノハイドロジェンポリシロキサン：30重量部、

を配合した後、均一となるように混合してシリコーン樹脂組成物 C 2 を得た。その後、実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂硬化物 C 2 を得た。

【 0 0 5 7 】

< 評価・測定方法 >

上記の実施例および比較例で得られたシリコーン樹脂硬化物の特性を、以下の評価・測定方法に従って評価・測定した。得られた結果を表 1 に示す。

1 . 外観

上記で得られた硬化物の外観を目視により観察した。

2 . 硬度

ASTM D 2240に準じて、上記で得られた硬化物の硬度 (Shore D) を測定した。

3 . 曲げ強度

上記で得られた厚さ 4 mm、10mm×100mmの硬化物を用いて、JIS K-6911に準じた 3 点曲げ試験を行うことにより、曲げ強度 (N) を測定した。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
硬度 (shore D)	74	78	73	45	73
曲げ強度 [N]	34	50	50	4	16

【 0 0 5 9 】

< 評価 >

実施例 1 ~ 3 は、本発明の要件を満たすシリコーン樹脂組成物であり、該組成物は、外観が透明であり、硬度と曲げ強度に優れた硬化物を与えるものである。

比較例 1 は、(A) 成分を配合しなかったシリコーン樹脂組成物であり、該組成物は、硬度および曲げ強度が著しく劣るものである。

比較例 2 は、(A) 成分を配合しなかったシリコーン樹脂組成物であり、該組成物は、曲げ強度が著しく劣るものである。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 0 】

この組成物は、光学材料用部材、電子材料用絶縁材、キートップ等として有用であり、これらへの応用が期待できる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 山本 昭

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所
内

Fターム(参考) 4J002 CP042 CP131 CP141 DE177 EX006 FD147

【要約の続き】