



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111918928 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 201980020399.0

(22) 申请日 2019.02.26

(30) 优先权数据

2018-052673 2018.03.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/007230 2019.02.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/181381 JA 2019.09.26

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 松田刚 坂本隆文

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 何杨

(51) Int.Cl.

C08L 83/07 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

H01L 23/28 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

H01L 25/07 (2006.01)

H01L 25/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

有机硅凝胶组合物及其固化物以及功率模块

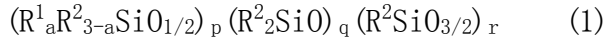
(57) 摘要

本发明涉及有机硅凝胶组合物,其含有(A)由(a-1):规定的只在分子链末端在1分子中具有3个以上的与硅原子结合的烯基的分支链状有机聚硅氧烷和(a-2):规定的只在分子链两末端在1分子中具有2个以上的与硅原子结合的烯基的直链状有机聚硅氧烷组成的在1分子中含有2个以上的与硅原子结合的烯基的有机聚硅氧烷、(B)规定的在1分子中含有2个以上的与硅原子结合的氢原子的直链状有机氢聚硅氧烷和(C)铂系固化催化剂作为必要成分,固化以给予JIS K2220中所规定的针入度为40~100、并且游离油的含量为15质量%以下的、为低弹性模量且低应力、不必担心经时的渗油的有机硅凝胶固化物。

1. 有机硅凝胶组合物,其含有:

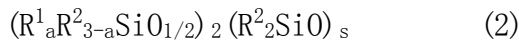
(A) 包含下述的(a-1)成分和(a-2)成分的在1分子中含有至少2个与硅原子结合的烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,其中,(A)成分中的(a-1)成分的质量比例 $(a-1) / \{(a-1) + (a-2)\}$ 为0.1~0.5,

(a-1)由下述通式(1)表示、在1分子中只在分子链末端具有至少3个与硅原子结合的烯基的分支链状有机聚硅氧烷



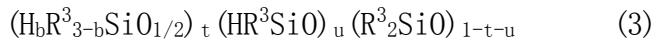
式中, R^1 为相同或不同的碳原子数2~10的烯基, R^2 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烷基, a 为1或2, p 、 q 、 r 各自为 $3 \leq p$ 、 $50 \leq q$ 、 $1 \leq r \leq 10$ 的整数, $r < p$,并且 $0.001 \leq r/q \leq 0.2$,

(a-2)由下述通式(2)表示、在1分子中只在分子链两末端具有至少2个与硅原子结合的烯基的直链状有机聚硅氧烷



式中, R^1 、 R^2 、 a 如上所述, s 为10~1000的整数,

(B)由下述平均组成式(3)表示、在1分子中含有至少2个与硅原子结合的氢原子的直链状有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于所述(A)成分中的烯基的合计1摩尔,(B)成分中的与硅原子结合的氢原子成为0.8~2摩尔,



式中, R^3 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烷基, b 为1或2, t 为0.001~0.3的正数, u 为0~0.2的数,

(C) 铂系固化催化剂:作为催化剂的有效量,

该有机硅凝胶组合物通过固化以给予JIS K2220中所规定的针入度为40~100并且游离油的含量为15质量%以下的有机硅凝胶固化物。

2. 根据权利要求1所述的有机硅凝胶组合物,其中,在(a-1)成分的通式(1)中, $0.003 \leq r/q \leq 0.015$ 。

3. 有机硅凝胶固化物,其为根据权利要求1或2所述的有机硅凝胶组合物的固化物,其中,JIS K2220中所规定的针入度为40~100,并且游离油的含量为15质量%以下。

4. 功率模块,其具有根据权利要求3所述的有机硅凝胶固化物的层。

有机硅凝胶组合物及其固化物以及功率模块

技术领域

[0001] 本发明涉及给予不存在经时的渗油的有机硅凝胶固化物的、有机硅凝胶组合物及其固化物(有机硅凝胶)等。

背景技术

[0002] 有机硅凝胶组合物为含有具有与硅原子结合的氢原子(即, SiH基)的有机氢聚硅氧烷和具有与硅原子结合的乙烯基等烯基的有机聚硅氧烷、进而含有铂系固化催化剂、通过上述与硅原子结合的氢原子的与烯基的加成反应而得到固化物的加成反应固化型有机聚硅氧烷组合物。通过将该有机聚硅氧烷组合物加热而得到的有机硅凝胶固化物的耐热性、耐候性、耐油性、耐寒性、电绝缘性优异,另外为低弹性模量且低应力,因此已用作功率器件等电子部件的密封材料。

[0003] 有机硅凝胶固化物的低弹性模量且低应力的特征是在其他的弹性体制品中看不到的特征,其通过减少组合物中所含的有机氢聚硅氧烷的量或者配合不具反应性的所谓无官能有机聚硅氧烷油等来降低有机硅凝胶固化物中的交联密度而实现。

[0004] 其结果,在有机硅凝胶固化物中含有未反应的有机聚硅氧烷、未被交联收进的油成分等游离油。如果将含有这样的游离油的有机硅凝胶固化物用于电子部件的密封材料,有机硅凝胶固化物中的游离油由于振动、温度变化等而经时地渗出,根据电子部件外壳的材质、设计,有时将周围的电子基板、端子等电子部件污染,成为问题。

[0005] 作为减少这样的渗油的方法,例如可列举出1) 提高交联密度以减少游离油含量的方法、2) 将填料混合的方法、3) 将极端的高分子量成分的油混合的方法等。但是,对于1)的方法而言,不能赋予低弹性模量、低应力这样的有机硅凝胶固化物的特征的可能性高,另外,对于2)、3)的方法而言,虽然导致渗油的速度的降低,但粘度增加,作业性显著地降低。

[0006] 因此,希望开发给予具有低弹性模量且低应力这样的有机硅凝胶固化物的特征、进而不用担心经时的渗油的固化物的有机硅凝胶组合物。

[0007] 再有,作为与本发明关联的现有技术,有日本特开2017-14399号公报(专利文献1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2017-14399号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供给予有机硅凝胶固化物的有机硅凝胶组合物,该有机硅凝胶固化物为低弹性模量且低应力,不必担心经时的渗油。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现:作为有机硅凝胶组合物

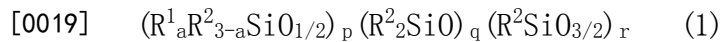
的主成分,如果将在分子链末端具有烯基的直链型和特定的分支型有机聚硅氧烷一起使用,能够解决上述课题,完成了本发明。

[0015] 即,本发明提供下述有机硅凝胶组合物及作为其固化物的有机硅凝胶以及功率模块等。

[0016] 1. 有机硅凝胶组合物,其含有:

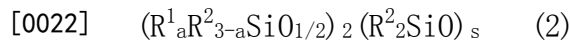
[0017] (A) 包含下述的 (a-1) 成分和 (a-2) 成分的在1分子中含有至少2个与硅原子结合的烯基的有机聚硅氧烷:100质量份(其中,(A)成分中的(a-1)成分的质量比例(a-1)/{(a-1)+(a-2)}为0.1~0.5。),

[0018] (a-1) 由下述通式(1)表示、在1分子中只在分子链末端具有至少3个与硅原子结合的烯基的分支链状有机聚硅氧烷,



[0020] (式中, R^1 为相同或不同的碳原子数2~10的烯基, R^2 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烃基,a为1或2,p、q、r各自为 $3 \leq p$ 、 $50 \leq q$ 、 $1 \leq r \leq 10$ 的整数, $r < p$,并且 $0.001 \leq r/q \leq 0.2$ 。)

[0021] (a-2) 由下述通式(2)表示、在1分子中只在分子链两末端具有至少2个与硅原子结合的烯基的直链状有机聚硅氧烷,



[0023] (式中, R^1 、 R^2 、a如上所述,s为10~1000的整数。)

[0024] (B) 由下述平均组成式(3)表示、在1分子中含有至少2个与硅原子结合的氢原子的直链状有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于上述(A)成分中的烯基的合计1摩尔,(B)成分中的与硅原子结合的氢原子成为0.8~2摩尔,



[0026] (式中, R^3 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烃基,b为1或2,t为0.001~0.3的正数,u为0~0.2的数。)

[0027] (C) 铂系固化催化剂:作为催化剂的有效量,

[0028] 固化以给予JIS K2220中所规定的针入度为40~100并且游离油的含量为15质量%以下的有机硅凝胶固化物。

[0029] 2. 1所述的有机硅凝胶组合物,其中,在(a-1)成分的通式(1)中, $0.003 \leq r/q \leq 0.015$ 。

[0030] 3. 有机硅凝胶固化物,为1或2所述的有机硅凝胶组合物的固化物,其中,JIS K2220中所规定的针入度为40~100,并且游离油的含量为15质量%以下。

[0031] 4. 功率模块,其具有3所述的有机硅凝胶固化物层。

[0032] 发明的效果

[0033] 本发明的有机硅凝胶组合物给予维持作为有机硅凝胶固化物的特征的低弹性模量且低应力、并且不必担心经时的游离油的渗出的有机硅凝胶固化物。即,如果将通过使本发明的组合物固化而得到的有机硅凝胶固化物作为功率器件等电子部件的密封材料使用,则不依赖于其使用环境,不用担心渗油引起的污染。

具体实施方式

[0034] 本发明的有机硅凝胶组合物含有下述的(A)~(C)成分作为必要成分。再有,本发明中,所谓有机硅凝胶固化物(或有机硅凝胶),意指以有机聚硅氧烷为主成分的交联密度低的固化物,根据JIS K2220(1/4圆锥)的针入度为10~100。其相当于:在根据JIS K6301的橡胶硬度测定中测定值(橡胶硬度值)成为0、交联密度低到不显示有效的橡胶硬度值的程度、为低硬度(即柔软)且低应力性(低弹性),在这方面,与所谓的弹性体状的硅橡胶固化物(橡胶状弹性体)不同。另外,数值范围“A~B”包含该范围的两末端的数值(即,为A以上且B以下)。

[0035] 以下对本发明详细地说明。

[0036] [(A)成分]

[0037] 本发明中所使用的(A)成分的有机聚硅氧烷为有机硅凝胶组合物的主剂(基础聚合物),为在1分子中具有至少2个与硅原子结合的烯基(以下也称为“硅原子结合烯基”)的有机聚硅氧烷。另外,(A)成分由2种有机聚硅氧烷(a-1)、(a-2)成分组成。

[0038] (a-1)成分为由下述通式(1)表示、在1分子中只在分子链末端具有至少3个与硅原子结合的烯基的分支链状的有机聚硅氧烷。

[0039] $(R^1_a R^{2}_{3-a} SiO_{1/2})_p (R^2_2 SiO)_q (R^2 SiO_{3/2})_r$ (1)

[0040] (式中, R^1 为相同或不同的碳原子数2~10的烯基, R^2 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烷基, a 为1或2, p 、 q 、 r 各自为 $3 \leq p$ 、 $50 \leq q$ 、 $1 \leq r \leq 10$ 的整数, $r < p$ 、且 $0.001 \leq r/q \leq 0.2$ 。)

[0041] (a-1)成分的有机聚硅氧烷为分支链状的有机聚硅氧烷,在1分子中具有至少3个(通常3~10个、优选3~8个、更优选3~6个左右)与硅原子结合的烯基(R^1 ,以下称为“硅原子结合烯基”)的有机聚硅氧烷,除了只在分子链末端含有该硅原子结合烯基作为由 $(R^1_a R^{2}_{3-a} SiO_{1/2})$ 表示的1官能性的有机硅氧烷单元以外,并无限制。

[0042] 作为(a-1)成分中的硅原子结合烯基,具体地,可列举出碳原子数2~10的、乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基等,特别优选为乙烯基。

[0043] (a-1)成分中,上述硅原子结合烯基的含量在本成分100g中,优选为0.001~1摩尔,特别优选为0.005~0.5摩尔。

[0044] 上述式(1)中, R^2 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的一价烷基,优选碳原子数通常为1~10、优选为1~6的未取代或取代一价烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;环己基等环烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;将这些基团的氢原子的一部分或全部用氯原子、氟原子、溴原子等卤素原子取代的、氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基等,优选为烷基、芳基等不具有脂肪族不饱和键的未取代一价烷基,更优选为甲基、苯基。

[0045] 另外,在上述式(1)中, a 为1或2。进而, p 、 q 、 r 、 r/q 为满足 $3 \leq p$ 、 $50 \leq q$ 、 $1 \leq r \leq 10$ 、 $r < p$ (通常 $r = p - 2$)的整数,为 $0.001 \leq r/q \leq 0.2$,优选地, p 为3~7的整数, q 为50~800的整数, r 为1~5的整数,为 $0.002 \leq r/q \leq 0.1$,更优选地, p 为3~5的整数, q 为100~500的整数, r 为1~3的整数,为 $0.003 \leq r/q \leq 0.05$,进一步优选地, p 为3~5的整数, q 为100~300的整数, r 为1或2,为 $0.003 \leq r/q \leq 0.015$ 。再有,如果 r 不到1,得不到有机硅凝胶固化物,另外,在超

过10的情况下,不仅难以得到低弹性模量且低应力的有机硅凝胶固化物,而且在均匀的固化物表面产生疏密,因此固化物的位移耐久性降低。

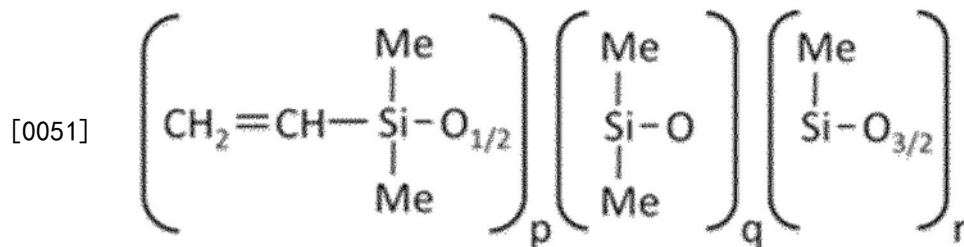
[0046] 再有,本发明中,聚合度(或分子量)通常能够以甲苯等作为展开溶剂,作为凝胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度(或数均分子量)等求出(下同)。

[0047] 就(a-1)成分的分子结构而言,只要是满足上述要件的分枝链状,则并无特别限定,另外,(a-1)成分采用现有公知的方法合成。

[0048] (a-1)成分的分枝链状有机聚硅氧烷的25℃下的粘度通常为10~10000mPa·s,优选为30~2000mPa·s,更优选为50~1000mPa·s,优选在室温(25℃)下为液体。应予说明,本发明中,粘度能够采用旋转粘度计(例如BL型、BH型、BS型、锥板型、流变仪等)测定(下同)。

[0049] 作为(a-1)成分的分枝链状有机聚硅氧烷,具体地,例如可列举出由下述的通式表示的分枝链状有机聚硅氧烷等。

[0050] [化1]



[0052] 上述式中,Me表示甲基,p、q、r为 $3 \leq p$ 、 $50 \leq q$ 、 $1 \leq r \leq 10$ 的整数, $r < p$ 且 $0.001 \leq r/q \leq 0.2$ 。

[0053] (a-1)成分的分枝链状有机聚硅氧烷可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0054] (a-2)成分是由下述通式(2)表示、在1分子中只在分子链两末端具有至少2个与硅原子结合的烯基、在分子中不含分支结构的直链状的有机聚硅氧烷。

[0055] $(\text{R}^1_a \text{R}^{2}_{3-a} \text{SiO}_{1/2})_2 (\text{R}^2_2 \text{SiO})_s$ (2)

[0056] (式中, R^1 、 R^2 、a如上所述,s为10~1000的整数。)

[0057] (a-2)成分的有机聚硅氧烷为直链状的有机聚硅氧烷,为在1分子中具有至少2个(通常2~4个、优选2或3个左右)硅原子结合烯基的有机聚硅氧烷,除了只在分子链两末端含有该硅原子结合烯基作为由 $(\text{R}^1_a \text{R}^{2}_{3-a} \text{SiO}_{1/2})$ 表示的1官能性的有机甲硅烷氧基单元以外,没有限制。

[0058] 作为(a-2)成分中的硅原子结合烯基,具体地,可列举出碳原子数2~10的、乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基等,特别优选为乙烯基。

[0059] 上述式(2)中,s为10~1000的整数,优选为50~900的整数,更优选为100~600的整数。如果s超过1000,得不到有机硅凝胶固化物,另外,在不到10的情况下,在固化物的表面产生疏密,因此固化物的位移耐久性降低。

[0060] (a-2)成分的分子结构只要满足上述要件(即,含有分子链两末端烯基的有机甲硅烷氧基封端的直链状二有机聚硅氧烷),则并无特别限定,另外,(a-2)成分采用现有公知的方法合成。

[0061] (a-2) 成分的直链状有机聚硅氧烷的25℃下的粘度通常为100~10000mPa·s, 优选为200~8000mPa·s, 更优选为400~5000mPa·s, 优选室温(25℃)下为液体。另外, 出于同样的原因, (a-2) 成分中的硅原子数(或聚合度)通常可为10~1000个, 优选可为50~900个, 更优选可为100~600个左右。

[0062] 作为(a-2)成分的直链状二有机聚硅氧烷(含有分子链两末端烯基的有机甲硅烷氧基封端的直链状二有机聚硅氧烷), 具体地, 例如可列举出由下述的通式表示的直链状二有机聚硅氧烷。

[0063] $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$

[0064] 上述式中, s为10~1000的整数。

[0065] (a-2) 成分的直链状有机聚硅氧烷可单独使用1种, 也可将2种以上并用。

[0066] 作为(A)成分, 上述(a-1)成分与(a-2)成分的使用比例用质量比表示, (a-1):(a-2)为1:1~1:9, 优选为1:2~1:4。即, (A)成分中的(a-1)成分的质量比例(a-1)/{(a-1)+(a-2)}为0.1~0.5, 优选为0.2~0.33。如果(a-1)成分过多, 针入度显著升高, 有时不能调整到所期望的针入度, 如果过少, 有时没有固化为有机硅凝胶。应予说明, (A)成分中的(a-1)成分与(a-2)成分的合计为100质量%。

[0067] [(B)成分]

[0068] 本发明中所使用的(B)成分的有机氢聚硅氧烷是在与(A)成分的氢化硅烷化加成固化反应中作为交联剂(固化剂)发挥作用的成分。(B)成分是由下述平均组成式(3)表示、在1分子中含有至少2个、优选3个以上与硅原子结合的氢原子(以下也称为“硅原子结合氢原子”(即SiH基))的直链状的有机氢聚硅氧烷。即, (B)成分的直链状有机氢聚硅氧烷为在分子链两末端的硅原子上各自具有1个或2个(即, 在分子中为2~4个)的硅原子结合氢原子(SiH基)并且在构成主链的2官能性硅氧烷单元中(分子链非末端或分子链中途)的硅原子上可含1个以上的硅原子结合氢原子(SiH基)的直链状有机氢聚硅氧烷。

[0069] $(\text{H}_b\text{R}^{3-b}\text{SiO}_{1/2})_t(\text{HR}^3\text{SiO})_u(\text{R}^3_2\text{SiO})_{1-t-u}$ (3)

[0070] (式中, R^3 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的碳原子数1~10的一价烃基, b为1或2, t为0.001~0.3的正数, u为0~0.2的数。)

[0071] 应予说明, 在平均组成式(3)中, $(\text{H}_b\text{R}^{3-b}\text{SiO}_{1/2})$ 单元、 (HR^3SiO) 单元和 (R^3_2SiO) 单元的在(B)成分的分子中的比率的合计(即, $t+u+(1-t-u)$)为1。

[0072] 在上述平均组成式(3)中, R^3 为相同或不同的除脂肪族不饱和基以外的一价烃基, 优选碳原子数通常为1~10、优选为1~6的未取代或取代一价烃基, 例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基; 环己基等环烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基; 苄基、苯乙基等芳烷基; 将这些基团的氢原子的一部分或全部用氯原子、氟原子、溴原子等卤素原子取代的、氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基等, 优选为烷基、芳基等不具有脂肪族不饱和键的未取代一价烃基, 更优选为甲基、苯基。

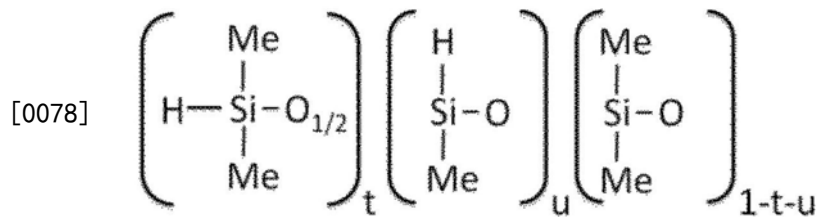
[0073] 上述式(3)中, b为1或2。进而, t为0.001~0.3的正数, 优选为0.006~0.2的正数, 更优选为0.013~0.1的正数, u为0~0.2的数, 优选为0~0.12的数。如果t不到0.001, 得不到成为所期望的针入度的有机硅凝胶固化物, 另外, 在超过0.3的情况下, 不仅难以得到低弹性模量且低应力的有机硅凝胶固化物, 而且在固化物表面产生疏密, 因此固化物的位移耐久性降低。

[0074] 就(B)成分的分子结构而言,只要满足上述要件,则并无特别限定,另外,(B)成分采用现有公知的方法合成。

[0075] 就(B)成分的有机氢聚硅氧烷的25℃下的粘度而言,由于组合物的作业性、固化物的光学或力学特性变得更优异,因此优选如下的在室温(25℃)下为液体的范围:优选满足0.1~5000mPa·s的范围,更优选满足0.5~1000mPa·s的范围,特别优选满足2~500mPa·s的范围。在满足该粘度的情况下,有机氢聚硅氧烷1分子中的硅原子数(或聚合度)通常为2~1000个,优选为3~300个,更优选为5~150个左右。

[0076] 作为(B)成分直链状有机氢聚硅氧烷,具体地,例如可列举出由下述的一般组成式表示的直链状有机氢聚硅氧烷。

[0077] [化2]



[0079] 上述式中,Me表示甲基,t为0.001~0.3的正数,u为0~0.2的数。

[0080] (B)成分的有机氢聚硅氧烷可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0081] 就(B)成分的添加量而言,相对于上述(A)成分中的硅原子结合烯基的合计1摩尔,为(B)成分中的硅原子结合氢原子(SiH基)的合计成为0.8~2摩尔、优选0.8~1.8摩尔、更优选0.9~1.5摩尔、进一步优选0.9~1.2摩尔的量。来自该(B)成分的硅原子结合氢原子相对于(A)成分中的硅原子结合烯基1摩尔,如果变得比0.8摩尔少,则得不到充分的渗油减轻的效果。另外,在比2摩尔多的情况下,由于未被收进交联的成分增加,因此也不再获得充分的渗油减轻的效果。

[0082] [(C)成分]

[0083] 本发明的(C)成分作为用于促进上述(A)成分中的硅原子结合烯基与上述(B)成分中的硅原子结合氢原子的加成反应的催化剂使用。该(C)成分为铂系固化催化剂(铂或铂系化合物),能够使用公知的铂系固化催化剂。作为其具体例,可例示铂黑、氯铂酸、氯铂酸等的醇改性物;氯铂酸与烯烃、醛、乙烯基硅氧烷或炔属醇类等的络合物等铂族金属催化剂。

[0084] (C)成分的配合量可为有效量,能够根据所期望的固化速度适当地增减,通常,相对于(A)成分和(B)成分的合计量,用铂族金属原子的质量表示,为0.1~1000ppm,优选为1~300ppm的范围。如果该配合量过多,有时得到的固化物的耐热性降低。

[0085] 在本发明的有机硅凝胶组合物中,除了上述(A)~(C)成分以外,在不损害本发明的目的的范围内能够配合任意成分。作为该任意成分,例如可列举出反应抑制剂、无机填充剂、不含硅原子结合氢原子和硅原子结合烯基的有机聚硅氧烷、有助于粘接性乃至粘着性的提高的烷氧基有机硅烷等粘接性赋予剂、耐热添加剂、阻燃赋予剂等、触变性赋予剂、颜料、染料等。

[0086] 反应抑制剂为用于抑制上述组合物的反应的成分,具体地,例如可列举出炔系、胺系、羧酸酯系、亚磷酸酯系等的反应抑制剂。

[0087] 作为无机填充剂,例如可列举出气相法二氧化硅、结晶性二氧化硅、沉降性二氧化

硅、中空填料、硅倍半氧烷、气相法二氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化铁、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌、层状云母、硅藻土、玻璃纤维等无机填充剂；将这些填充剂用有机烷氧基硅烷化合物、有机氯硅烷化合物、有机硅氮烷化合物、低分子量硅氧烷化合物等有机硅化合物进行了表面疏水化处理的填充剂等。另外，可配合硅橡胶粉末、有机硅树脂粉末等。

[0088] 本发明的有机硅凝胶组合物能够通过将规定量的(A)~(C)成分和其他的任意的成分均匀混合而得到。此时，根据需要可将待混合的成分分割为两部分或其以上的部分来混合，例如，也可分割为由(A)成分的一部分和(C)成分组成的部分与由(A)成分的剩余部分和(B)成分组成的部分来混合。其中，作为使用的混合手段，可例示均相混合机、桨式混合机、HOMO DISPER、胶体磨、真空混合搅拌混合机和行星式混合机，只要能够至少将(A)~(C)成分均匀地混合，则并无特别限定。

[0089] 作为本发明的有机硅凝胶组合物的固化条件，能够设为23~150℃、特别是60~120℃下10分~8小时、特别是30分~5小时。

[0090] 将本发明的有机硅凝胶组合物固化而得到的有机硅凝胶组合物的固化物是JIS K2220中所规定的针入度为40~100、优选为50~80、在有机硅凝胶固化物全部中为软质的(即，针入度值大，低应力性更优异的)有机硅凝胶固化物。另外，得到的有机硅凝胶固化物中的游离油含量(由未交联的、即、未参与基于氢化硅烷化加成反应的交联反应的(A)成分和/或(B)成分组成的有机聚硅氧烷成分的量)从经时的渗油抑制的观点出发，相对于有机硅凝胶固化物全部的质量，优选为15质量%以下(0~15质量%，特别是0~10质量%)。再有，有机硅凝胶固化物中的游离油含量能够采用在甲苯等有机溶剂中将固化物浸渍以抽提游离油成分的方法等进行评价。即，在本发明中，“有机硅凝胶固化物中的游离油的含量”意指从有机硅凝胶固化物中在下述的条件(后述的实施例的游离油含量的测定中的处理条件)下抽提的游离油成分的抽提量。

[0091] 如果使用本发明的有机硅凝胶组合物的固化物(有机硅凝胶)作为功率器件等电子部件的密封材料，则不依赖于其使用环境，不会担心渗油导致的污染。

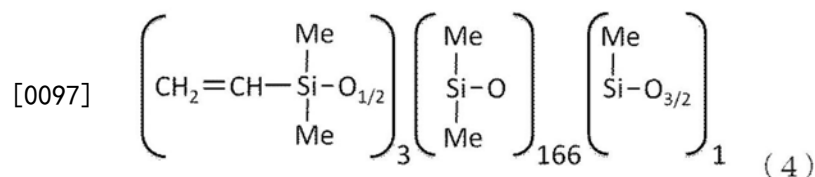
[0092] 实施例

[0093] 以下示出实施例和比较例，对本发明具体地说明，但本发明并不受下述的实施例限制。应予说明，下述的例子中份表示质量份，粘度表示25℃下的采用旋转粘度计的测定法的测定值。Me表示甲基。另外，聚合度表示以甲苯作为展开溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度。

[0094] (A)成分

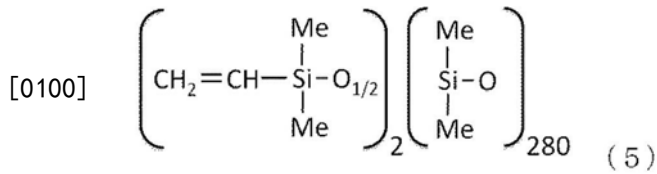
[0095] (A-1)由下述式(4)表示的、25℃下的粘度为约0.3Pa·s的分支链状的分子链末端二甲基乙烯基甲硅烷基封端聚硅氧烷

[0096] [化3]



[0098] (A-2)由下述式(5)表示的、25℃下的粘度为约1.0Pa·s的分子链两末端二甲基乙烯基甲硅烷基封端聚硅氧烷

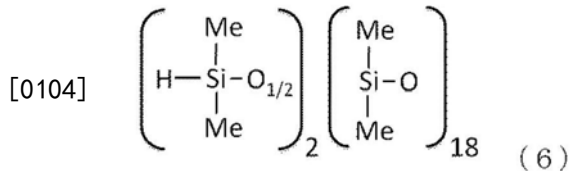
[0099] [化4]



[0101] (B) 成分

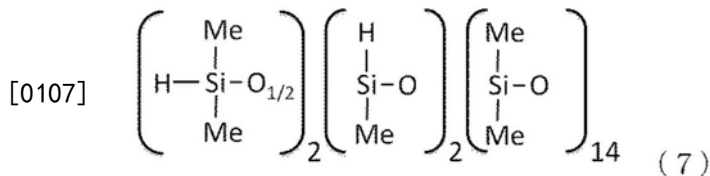
[0102] (B-1) 由下述式 (6) 表示的、25℃下的粘度为20mPa·s的有机氢聚硅氧烷

[0103] [化5]



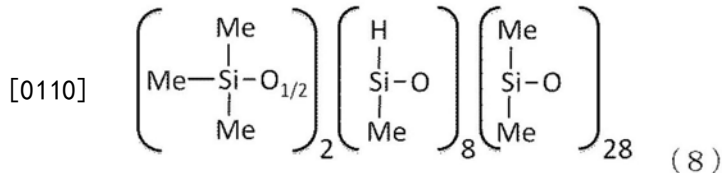
[0105] (B-2) 由下述式 (7) 表示的、25℃下的粘度为10mPa·s的有机氢聚硅氧烷

[0106] [化6]



[0108] (B-3) 由下述式 (8) 表示的、25℃下的粘度为110mPa·s的有机氢聚硅氧烷

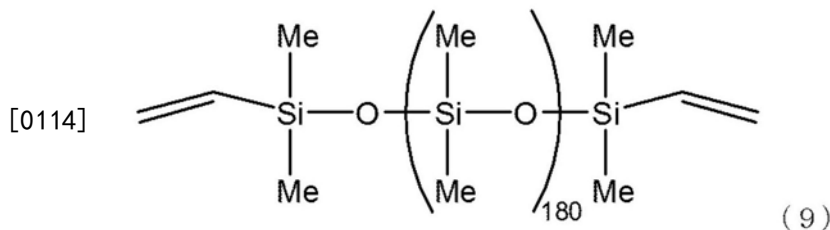
[0109] [化7]



[0111] (C) 成分

[0112] 将由下述式 (9) 表示的有机聚硅氧烷作为溶剂的氯铂酸-乙烯基硅氧烷络合物的溶液(铂原子含量:1质量%)

[0113] [化8]



[0115] (D-1) 催化剂活性(反应速度)的控制剂:乙炔基甲基癸基甲醇的100%溶液

[0116] [实施例1~3、比较例1~4]

[0117] 将上述成分(A)~(C)如表1所示配合混合,制备了有机硅凝胶组合物S1~S7。表1中,“(B) SiH/(A) SiVi”为该有机硅凝胶组合物中的(B)成分中的与硅原子结合的氢原子的摩尔数(SiH(摩尔))对于(A)成分中的与硅原子结合的乙烯基的合计摩尔数(SiVi(摩尔))之比。将制备的有机硅凝胶组合物S1~S7在120℃下加热30分钟,得到了有机硅凝胶固化

物。测定了得到的固化物的针入度。应予说明,针入度采用JIS K2220中规定的试验方法进行了测定。进而,采用下述所示的方法进行了有机硅凝胶固化物中的游离油(未交联油)成分量的测定以及渗油评价。将它们的结果一并记载于表1。

[0118] [游离油含量的测定]

[0119] 使用上述实施例和比较例中得到的7种有机硅凝胶固化物,将有机硅凝胶固化物2g放入圆筒滤纸内,将这些在甲苯100g中23℃下浸渍1天(24小时),从该有机硅凝胶固化物中将游离油成分抽提。将装有有机硅凝胶固化物的圆筒滤纸取出,将它们在120℃的干燥机内静置半日(12小时),将甲苯成分除去。通过测定甲苯浸渍前后的有机硅凝胶固化物的重量变化(即,游离油成分抽提量),从而将来自该有机硅凝胶固化物的游离油成分抽提量定量为该有机硅凝胶固化物中的游离油含量。

[0120] [渗油评价]

[0121] 将上述实施例和比较例中得到的有机硅凝胶固化物(一边约1cm的立方体)分别放置在毛玻璃上,在室温(23℃)下放置了1个月。放置后,将没有发现有机硅凝胶固化物中的游离油成分的渗出的情形评价为○,将发现渗出的情形评价为×。

[0122] 根据表1,实施例1~3的组合物满足本发明的要件,结果为:虽然是低弹性模量的有机硅凝胶,但是固化物中所含的游离油量与比较例1~4相比,相当少。另外,对于实施例1~3中得到的固化物,未确认到游离油成分向毛玻璃渗出。

[0123] [表1]

[0124]

		实施例			比较例			
		1	2	3	1	2	3	4
有机硅凝胶组合物		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
配合量 (质量份)	(A-1)	50	20	20	80	100	-	-
	(A-2)	50	80	80	20	-	100	100
	(B-1)	14	11.4	-	16	17.6	6.1	3
	(B-2)	-	-	7	-	-	-	-
	(B-3)	-	-	-	-	-	0.3	0.5
	(C-1)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	(D-1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(B) SiH/(A)SiVi (摩尔/摩尔)		0.93	0.98	0.91	0.86	0.84	0.80	0.56
针入度		60	58	55	62	58	60	50
游离油 (%)		10	4.8	5.3	19	20	27	28
渗油评价		○	○	○	×	×	×	×