



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981129 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200980110901. 3

(22) 申请日 2009. 03. 11

(30) 优先权数据

2008-091549 2008. 03. 31 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/055361 2009. 03. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/122917 EN 2009. 10. 08

(73) 专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 森田好次 须藤通孝

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 83/14(2006. 01)

C08G 77/50(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1767580 A1, 2007. 03. 28, 说明书 3 - 9 页.

WO 2007/148812 A1, 2007. 12. 27, 说明书第 2 - 13 页.

CN 101111565 A, 2008. 01. 23, 说明书第 2 - 10 页.

审查员 郑新艺

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

可固化的有机基聚硅氧烷组合物及其固化产物

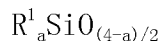
(57) 摘要

一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 它包含:(A) 通过在 (i) 用下述平均结构式表示的在一个分子内含有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷: $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$ (其中 R^1 表示取代或未取代的单价烃基, 在用 R^1 表示的所有基团内链烯基的含量范围为 0. 1-40mol%, 和 a 是满足下述条件的正数: $1 \leq a < 2$), 和 (ii) 用下述通式表示的二有机基聚硅氧烷: $HR^2_2 Si (R^2_2 SiO)_n R^2_2 SiH$ (其中 R^2 表示可以相同或不同且不含不饱和脂族键的取代或未取代的单价烃基, 和 n 是范围为 0-1000 的整数) 之间进行氢化硅烷化反应获得的溶剂可溶的有机基聚硅氧烷, 其中该反应在 (iii) 氢化硅烷化催化剂存在下进行;(B) 用下述平均结构式表示的有机基氢聚硅氧烷: $R^2_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$ (其中 R^2 与以上定义的相同, 和 b 与 c 是满足下述条件的正数: $0. 7 \leq b \leq 2. 1$; $0. 001 \leq c \leq 1. 0$; 和 $0. 8 \leq (b+c) \leq 2. 6$); 和 (C) 氢化硅烷化催化剂, 它适合于形成具有有利的弹性模量的固化产物。

CN 101981129 B

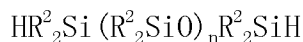
1. 一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物,它包含:

(A) 通过在 (i) 用下述平均结构式表示的在一个分子内含有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷:



其中 R^1 表示取代或未取代的单价烃基,在用 R^1 表示的所有基团内链烯基的含量范围为 0.1-40mol%,和 a 是满足下述条件的正数: $1 \leq a < 2$,和

(ii) 用下述通式表示的二有机基聚硅氧烷之间进行氢化硅烷化反应获得的溶剂可溶的有机基聚硅氧烷:

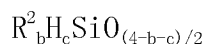


其中 R^2 表示可以相同或不同且不含不饱和脂族键的取代或未取代的单价烃基,和 n 是范围为 0-1000 的整数,

其中该反应在 (iii) 氢化硅烷化催化剂存在下进行,

其中成分 (ii) 参与和成分 (i) 的反应,其用量使得相对于 1mol 成分 (i) 中的链烯基,使用 0.05-0.95mol 成分 (ii) 中的与硅键合的氢原子;

(B) 用下述平均结构式表示的有机基氢聚硅氧烷:



其中 R^2 与以上定义的相同,和 b 与 c 是满足下述条件的正数: $0.7 \leq b \leq 2.1$; $0.001 \leq c \leq 1.0$;和 $0.8 \leq (b+c) \leq 2.6$,

组分 (B) 的用量使得这一组分中的与硅键合的氢原子的含量为相对于 1 摩尔组分 (A) 中的链烯基在 0.1-10 摩尔范围内;和

(C) 以催化量使用的氢化硅烷化催化剂。

2. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中在成分 (i) 中用 R^1 表示的所有基团中芳基的含量为至少 10mol%。

3. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中在成分 (ii) 中用 R^2 表示的基团是甲基。

4. 通过固化权利要求 1-3 任何一项的可固化有机基聚硅氧烷组合物获得的固化产物。

可固化的有机基聚硅氧烷组合物及其固化产物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的有机基聚硅氧烷组合物和通过固化该组合物获得的固化产物。

背景技术

[0002] 日本未审专利申请公布(下文称为“Kokai”)2004-186168和2005-327777公开了可固化的有机基聚硅氧烷组合物,它包含:在一个分子内含有至少两个链烯基的支化有机基聚硅氧烷或具有三维网络结构的有机基聚硅氧烷(下文称为“三维网络的有机基聚硅氧烷”);在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基氢聚硅氧烷;和氢化硅烷化催化剂。由于这些可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化将形成高硬度的固化产物,因此这些组合物在制备光电耦合器、LED、固态图象传感器或在光学半导体器件中使用的类似半导体元件中可用作保护涂层剂。

[0003] 然而,由前述已知的组合物获得的固化产物具有高的弹性模量,因此具有低的抗热振性和差的粘合性能。正如Kokai 2007-063538、2007-084766和2007-182549中所公开的,提出了通过引入二有机基聚硅氧烷的线型链段到在一个分子内含有至少两个链烯基的支化或三维网络的有机基聚硅氧烷内,以降低固化产物的模量。为了引入二有机基聚硅氧烷的线型链段到一个分子内含有至少两个链烯基的支化或三维网络的有机基聚硅氧烷内,需要通过在乙烯基二有机基氯代硅烷和分子两端均用与硅键合的氢原子封端的二有机基聚硅氧烷之间引起氢化硅烷化反应,生产在分子两端均用二有机基氯代甲硅烷基封端的二有机基聚硅氧烷。在碱金属催化剂存在下,所得二有机基聚硅氧烷易于和有机基三氯硅烷或三有机基氯代硅烷或类似的氯代硅烷共水解和缩合。然而,通过上述方法获得的有机基聚硅氧烷含有残留的氯离子。此外,碱金属催化剂导致线型链段重排,同时固化产物的弹性模量仅仅不显著地下降。

[0004] 另一方面,Kokai 2002-088155公开了缩合可固化的有机基聚硅氧烷组合物,它包含:通过使在一个分子内具有至少一个链烯基和一个与硅键合的烷氧基的支化或三维网络的有机基聚硅氧烷和分子两端均用与硅键合的氢原子封端的二有机基聚硅氧烷进行氢化硅烷化反应获得的含有与硅键合的烷氧基的有机基聚硅氧烷;与硅键合的烷氧基硅烷;和缩合催化剂。然而,上述参考文献没有公开通过氢化硅烷化固化的可固化的有机基聚硅氧烷组合物。

[0005] 本发明的目的是提供可固化的有机基聚硅氧烷组合物以供形成具有有利的弹性模量的固化产物。本发明另一目的是提供具有有利的弹性模量的固化产物。

[0006] 发明公开

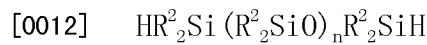
[0007] 本发明提供可固化的有机基聚硅氧烷组合物,它包含:

[0008] (A) 通过在(i)用下述平均结构式表示的在一个分子内含有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷:

[0009] $R_a^1 \text{SiO}_{(4-a)/2}$

[0010] (其中 R^1 表示取代或未取代的单价烃基,在用 R^1 表示的所有基团内链烯基的含量范围为 0.1-40mol%,和 a 是满足下述条件的正数: $1 \leq a \leq 2$),和

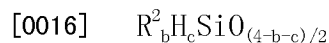
[0011] (ii) 用下述通式表示的二有机基聚硅氧烷之间进行氢化硅烷化反应获得的溶剂可溶的有机基聚硅氧烷:



[0013] (其中 R^2 表示可以相同或不同且不含不饱和脂族键的取代或未取代的单价烃基,和 n 是范围为 0-1000 的整数)

[0014] {成分 (ii) 的用量使得这一成分中与硅键合的氢原子的含量相对于 1mol 成分 (i) 中的链烯基小于 1mol},其中该反应在 (iii) 氢化硅烷化催化剂存在下进行;

[0015] (B) 用下述平均结构式表示的有机基氢聚硅氧烷:



[0017] (其中 R^2 与以上定义的相同,和 b 与 c 是满足下述条件的正数: $0.7 \leq b \leq 2.1$; $0.001 \leq c \leq 1.0$;和 $0.8 \leq (b+c) \leq 2.6$) {组分 (B) 的用量使得这一组分中与硅键合的氢原子的含量为相对于 1 摩尔组分 (A) 中的链烯基在 0.1-10 摩尔范围内};和

[0018] (C) 以催化量使用的氢化硅烷化催化剂。

[0019] 在成分 (i) 中用 R^1 表示的所有基团中的芳基含量可以是至少 10mol%。成分 (ii) 中用 R^2 表示的基团可以是甲基。

[0020] 优选地,成分 (ii) 应当参与和成分 (i) 的反应,其用量使得相对于 1 摩尔成分 (i) 中的链烯基,使用 0.05-0.95 摩尔成分 (ii) 中的与硅键合的氢原子。

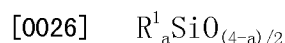
[0021] 通过固化以上提及的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,获得本发明的固化产物。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的特征在于可形成具有有利的弹性模量的固化产物。本发明的固化产物的特征在于具有有利的弹性模量。

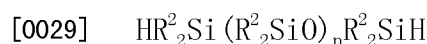
[0024] 发明详述

[0025] 溶剂可溶的有机基聚硅氧烷 (A) 是组合物中的主要组分。可通过在 (i) 用下述平均结构式表示的在一个分子内含有至少两个链烯基的有机基聚硅氧烷:



[0027] (其中 R^1 表示取代或未取代的单价烃基,在用 R^1 表示的所有基团内链烯基的含量范围为 0.1-40mol%,和 a 是满足下述条件的正数: $1 \leq a \leq 2$),和

[0028] (ii) 用下述通式表示的二有机基聚硅氧烷之间进行氢化硅烷化反应,获得这一组分:

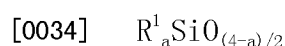


[0030] (其中 R^2 表示可以相同或不同且不含不饱和脂族键的取代或未取代的单价烃基,和 n 是范围为 0-1000 的整数)

[0031] {成分 (ii) 的用量使得这一成分中与硅键合的氢原子的含量相对于 1mol 成分 (i) 中的链烯基小于 1mol},

[0032] 其中该反应在 (iii) 氢化硅烷化催化剂存在下进行。

[0033] 用下述平均结构式表示成分 (i) 的有机基聚硅氧烷:

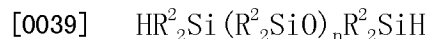


[0035] 在这一式中, R^1 表示具有 1-12 个碳原子和优选 1-8 个碳原子的取代或未取代的单价烃基。这一基团的具体实例是下述:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基或类似烷基;乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基、辛烯基或类似链烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基;苄基、苯乙基、苯丙基或类似芳烷基;以及其中氢原子被氟、溴、氯或其他卤素原子或氰基部分或全部取代的前述基团。具体实例是下述:氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基或类似的卤素取代的烷基或氰乙基。

[0036] 在一个分子中,用 R^1 表示的至少两个基团是链烯基。推荐链烯基的含量占用 R^1 表示的所有基团的 0.1-40mol%, 优选 0.5-40mol%, 和最优选 1-30mol%。这种链烯基可以用乙烯基或烯丙基为代表。为了改进通过固化该组合物获得的固化产物的透光性,推荐芳基的含量占用 R^1 表示的基团的至少 10mol%。优选的芳基是苯基。

[0037] 在上式中, a 是满足下述条件的正数: $1 \leq a \leq 2$, 优选 $1 \leq a \leq 1.8$, 和最优选 $1 \leq a \leq 1.5$ 。成分 (i) 具有支化或三维网络分子结构, 且对这一成分在 25°C 下的状态没有特别限制。例如, 它可以是固体物质或者粘度等于或超过 10mPa. s 的液体物质。

[0038] 成分 (ii) 的二有机基聚硅氧烷用下述通式表示:



[0040] 在这一式中, R^2 表示可以相同或不同且不含不饱和脂族键的取代或未取代的单价烃基。这些基团含有 1-12 个碳原子, 和优选 1-8 个碳原子。具体实例是下述:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基或类似烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基;苄基、苯乙基、苯丙基或类似芳烷基;以及其中氢原子被氟、溴、氯或其他卤素原子或氰基部分或全部取代的前述基团。具体实例是下述:氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基或类似卤素取代的烷基或氰乙基。 R^2 优选烷基, 最优选甲基。

[0041] 在上式中, n 是范围为 0-1000 的整数, 优选 3-1000, 更优选 3-500, 最优选 3-100, 和甚至 3-50。若 n 低于推荐下限, 则难以获得弹性模量低的固化产物。另一方面, 若 n 值超过推荐上限, 则这或者损害所得有机基聚硅氧烷的可处理性或者降低由该组合物获得的固化产物的机械强度。尽管对成分 (ii) 在 25°C 下的粘度没有特别限制, 但推荐粘度范围为 0.1-10,000mPa. s。

[0042] 成分 (ii) 参与和成分 (i) 的反应, 其用量使得相对于 1 摩尔成分 (i) 中的链烯基, 使用 0.05-0.95mol, 优选 0.1-0.95mol, 和最优选 0.2-0.8mol 成分 (ii) 中的与硅键合的氢原子。这对于限制所得有机基聚硅氧烷胶凝和保护链烯基来说是必须的。

[0043] 成分 (iii) 的氢化硅烷化催化剂用作成分 (i) 和 (ii) 之间的氢化硅烷化反应的催化剂。成分 (iii) 用铂类催化剂、铑类催化剂或钯类催化剂为代表。铂类催化剂提供最显著的氢化硅烷化反应加速。铂类催化剂可用微细粉化的铂、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液, 铂-链烯基硅氧烷络合物、铂-烯基络合物或铂-羰基络合物为代表。最优选铂-链烯基硅氧烷络合物, 它可例举 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷, 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷, 其中它的一部分甲基被乙基、苯基或类似基团取代的前述链烯基硅氧烷, 或者其乙烯基被烯丙基、己烯基或类似基团取代的前述链烯基硅氧烷。

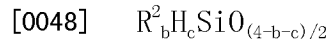
[0044] 以重量单位计, 成分 (iii) 的用量为相对于成分 (i) 和 (ii) 的总重量为

0.01-1000ppm 这一成分内包含的催化金属。更优选用量为 0.1-500ppm。若用量小于推荐下限的成分 (iii), 则难以加速氢化硅烷化反应。另一方面, 若成分 (iii) 的用量超过推荐上限, 则这可能引起所得有机基聚硅氧烷着色。

[0045] 对氢化硅烷化反应的条件没有特别限制, 和可通过加热加速反应。当反应体系含有溶剂, 例如甲苯、二甲苯或类似的芳烃类溶剂, 或庚烷、己烷或类似的脂族类溶剂时, 推荐反应温度是该溶剂的回流温度。若该体系不含有有机溶剂, 则反应温度可以等于或低于 200°C。通过添加有机溶剂, 可降低反应体系的粘度, 和通过共沸除去水, 而使反应体系脱水。

[0046] 可在没有重排二有机基聚硅氧烷中的线型链段的情况下, 将以上所述获得的组分 (A) 的有机基聚硅氧烷引入到支化或三维网络的有机基聚硅氧烷内。这一组分 (A) 可溶解在甲苯、二甲苯或类似的芳烃类溶剂; 或者庚烷、己烷或类似的脂族类溶剂中。对组分 (A) 在 25°C 下的状态没有特别限制, 和它可以是液体、粘稠或固体物质形式。更具体地, 组分 (A) 的外观随成分 (i) 和 (ii) 的相容性差别及其含量之比而不同。此外, 若成分 (i) 具有低分子量或者以降低的用量使用, 则组分 (A) 包括透明或半透明的固体。若成分 (i) 是大分子或者以增加的用量使用, 则组分 (A) 是半透明胶料状或具有白色浊度的胶料状。对组分 (A) 的分子量没有特别限制, 但为了更好的可处理性和在溶剂内的溶解性, 推荐通过凝胶渗透色谱法测定的以聚苯乙烯为基准的重均分子量范围为 500-100,000, 和优选范围为 1000-50,000。

[0047] 组分 (B) 的有机基氢聚硅氧烷是本发明组合物中的交联剂。这一组分用下述平均结构式表示:



[0049] 在这一式中, R^2 表示可以相同或不同的取代或未取代的单价烃基且可例举以上针对这一符号给出的相同的基团。在该式中, b 与 c 是满足下述条件的正数: $0.7 \leq b \leq 2.1$; $0.001 \leq c \leq 1.0$; 和 $0.8 \leq (b+c) \leq 2.6$, 和优选下述条件: $0.8 \leq b \leq 2$; $0.01 \leq c \leq 1$; 和 $1 \leq (b+c) \leq 2.4$ 。

[0050] 对组分 (B) 的分子结构没有特别限制, 它可以是直链、部分支化的直链、支链或三维网络分子结构。组分 (B) 在 25°C 下的状态可以是固体或液体。优选地, 这一组分的粘度应当等于或低于 10,000mPa. s, 更优选范围为 0.1-5000mPa. s, 和最优选范围为 0.5-1000mPa. s。

[0051] 组分 (B) 的有机基氢聚硅氧烷可以例举下述化合物: 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷, 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物, 分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷, 分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物, 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物, 分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物, 由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的共聚物, 和由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $(C_6H_5)_2SiO_{3/2}$ 单元组成的共聚物。

[0052] 组分 (B) 的用量使得相对于 1 摩尔组分 (A) 中的链烯基, 这一组分中与硅键合的氢原子的含量范围为 0.1-10 摩尔, 优选 0.1-5 摩尔, 和最优选 0.5-5 摩尔。若组分 (B) 的

用量小于推荐下限,则该组合物没有在充足的程度下固化。另一方面,若组分(B)的用量超过推荐上限,则这可能损害该组合物的固化产物的机械性能。

[0053] 组分(C)的氢化硅烷化催化剂用于加速组分(A)和(B)之间的氢化硅烷化反应引起的交联。这一催化剂例举以上对于成分(iii)给出的相同实例。在本发明的组合物中,使用催化量的组分(C)。更具体地,以组分(A)和(B)的总重量计,组分(C)的添加量以重量单位计为0.01-1000ppm,优选0.1-500ppm包含在这一成分内的催化金属。若包含小于推荐下限用量的组分(C),则难以加速氢化硅烷化反应。另一方面,若组分(C)的含量超过推荐上限,则这可能引起所得固化产物着色。

[0054] 本发明的组合物可含有有机基聚硅氧烷形式的任选的组分,例如在一个分子内含有至少两个链烯基的前述成分(i)。对这一有机基聚硅氧烷的用量没有特别限制。然而,可推荐相对于100重量份组分(A),添加用量为0.1-100重量份的这一化合物。

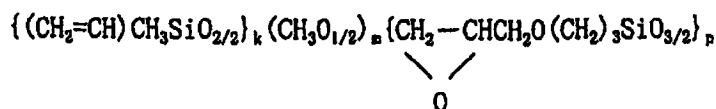
[0055] 该组合物中的其他任选的组分可例举3-甲基-1-丁炔-3-醇,3,5-二甲基-1-己炔-3-醇,苯基丁炔醇,或类似的炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔,3,5-二甲基-3-己烯-1-炔,或类似的烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷,1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷,和苯并三唑,或类似的反应抑制剂。对可在其内添加的这种反应抑制剂的用量没有特别限制,但一般地推荐相对于100重量份组分(A)和(B)之和,添加量范围为0.0001-5重量份。

[0056] 为了改进组合物的粘合性能,组合物可含有粘合促进剂。粘合促进剂可包括在一个分子中含有至少一个与硅键合的烷氧基的有机硅化合物。这种烷氧基可用甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和甲氧基乙氧基代表,其中尤其优选甲氧基。除了在有机硅化合物内包含的烷氧基以外的与硅键合的有机基团的实例是前述烷基、链烯基、芳基、芳烷基、卤素取代的烷基,或其他任选取代的单价烃基;3-环氧丙氧丙基、4-环氧丙氧丁基和其他环氧丙氧烷基,2-(3,4-环氧基环己基)乙基,3-(3,4-环氧基环己基)丙基和其他环氧基环己基烷基;4-环氧乙烷基丁基、8-环氧乙烷基辛基和其他环氧乙烷基烷基;或类似的含环氧基的单价有机基团;3-甲基丙烯酰氧基丙基或其他含丙烯酰基的单价有机基团。其他实例包括氢原子。优选地,这一有机硅化合物含有对组分(A)或(B)具有反应性的基团,例如链烯基或与硅键合的氢原子。从对各种基底的改进的粘合性角度考虑,推荐使用在一个分子内含有至少一个含环氧基的有机基团的有机硅化合物。

[0057] 以上提及的有机硅化合物可例举有机基硅烷化合物或有机基硅氧烷低聚物。有机基硅氧烷低聚物可具有直链、部分支化的直链、支链、环状或网状分子结构。最优选直链、支化或网状分子结构。这一有机硅化合物可例举3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或类似的硅烷化合物;在一个分子内含有至少一个链烯基或至少一个与硅键合的氢原子和与硅键合的烷氧基的硅氧烷化合物;或者硅烷化合物或含有至少一个与硅键合的烷氧基的硅氧烷化合物与在一个分子内含有至少一个与硅键合的羟基和至少一个链烯基的硅氧烷化合物的混合物;用下式表示的硅氧烷化合物:

[0058] [第一化学式]

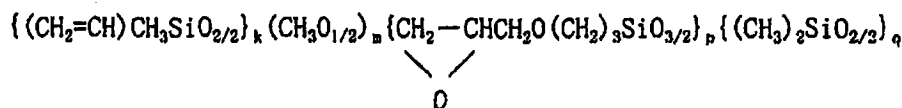
[0059]



[0060] (其中 k、m 和 p 是正数) 或用下式表示的硅氧烷化合物:

[0061] [第二化学式]

[0062]



[0063] (其中 k、m、p 和 q 是正数)。

[0064] 推荐粘合促进剂为低粘度液体形式。尽管对这一组分的粘度没有特别要求,但推荐在 25℃ 下的粘度范围为 1-500mPa. s。此外,对粘合促进剂可加入到组合物内的用量没有特别限制。然而,可推荐相对于 100 重量份组合物的总重量,添加用量为 0.01-10 重量份的这一组分。

[0065] 在不与本发明目的冲突的限制内,组合物可含有其他任意组分,例如二氧化硅、玻璃、氧化铝、氧化锌或类似的无机填料;聚甲基丙烯酸酯树脂或类似的微细粉化的有机树脂;耐热剂、染料、颜料、阻燃性赋予剂、溶剂等。

[0066] 可在室温下或者在加热下,固化本发明的组合物。加热用于加速固化。加热温度范围应当为 50-250℃。由该组合物获得的固化产物以橡胶、尤其是硬橡胶或拥有挠性的树脂形式获得。

[0067] 推荐在可见光 (589nm) 内,本发明的固化产物的折射指数 (在 25℃ 下) 应当等于或大于 1.5。还推荐本发明的固化产物的透光率 (在 25℃ 下) 等于或大于 80%。这是因为不可能保证可靠地操作含有用折射指数低于 1.5 或透光率低于 80% 的本发明固化体涂布的半导体元件的半导体器件。为了获得能形成具有高折射指数和高透光率的固化产物的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,需要组合物中的所有组分具有大致相同的折射指数。可例如采用 Abbe 折射仪,测量折射指数。通过调节 Abbe 折射仪中光的波长,可测量在任何波长下的折射指数。

[0068] 也可例如通过使用光度计,采用 1.0mm 的光学路径,测量固化产物的折射,从而测定固化产物的折射指数。推荐固化产物在 200nm-250nm 的波长范围内的紫外线透光率 (在 25℃ 下) 等于或低于 10%。在具有用本发明的固化体涂布的半导体元件的半导体器件接收在 200-250nm 的短波长范围内的紫外线情况下,不可能保护这一半导体器件中的材料劣化。可采用光度计,在 1.0mm 波长的固化体上测量这种紫外线透过率。

实施例

[0069] 参考实践例和对比例,进一步描述本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物和该组合物的固化产物。在这些实施例中,在 25℃ 下测量粘度值。通过使用 THF 作为溶剂,获得重均分子量,并以聚苯乙烯为参考再计算的数值形式列出,且使用凝胶渗透色谱法 (下文称为“GPC”) 测量。

[0070] [固化产物的弹性储能模量和玻璃化转变点 (T_g)]

[0071] 使可固化的有机基聚硅氧烷组合物脱气,倾倒在 10mm 宽、50mm 长和 2mm 深的模具

内,在 150℃ 的温度和 2.5MPa 的压力下进行压塑 60 分钟,然后,在烘箱内在 180℃ 下的随后的二次加热 2 小时之后,成型为固化产物的样品。

[0072] 使用 Rheometric Scientific, Inc. 的粘弹性分析仪 ARES(型号 RDA 700),测量所得样品固有的动态粘弹性指数。在 3℃ / 分钟的加热速度下,在 1Hz 的振动和 0.05% 的扭转下,在 -150℃ 到 +250℃ 的温度范围内,测定弹性储能模量和 $\text{tg } \delta$ 。由 $\text{tg } \delta$ 值确定固化产物的玻璃化转变点 (T_g)。

[0073] [固化产物的外观]

[0074] 通过肉眼检测,评价固化产物的外观。

[0075] [固化产物的透光率]

[0076] 通过在热空气循环烘箱内,在 150℃ 下加热 1 小时来固化可固化的有机基聚硅氧烷组合物,制造固化产物。所得固化产物(具有 1.0mm 的光学路径)用于在 25℃ 下测量透光率。

[0077] [参考例 1]

[0078] 通过混合 183.69 重量份 54.4wt% 的在 25℃ 下为固体且用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷(重均分子量 = 1600 ; 乙烯基含量 = 5.6wt%) 的甲苯溶液:

[0079] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.75}[(\text{CH}_2 = \text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}$

[0080] 与 13.68 重量份用下式表示的二甲基聚硅氧烷,制备混合物:

[0081] $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷内包含的乙烯基,这一组分含有 0.08mol 与硅键合的氢原子)。通过加热该混合物,以与甲苯的共沸物形式,从混合物中除去水。在冷却混合物到室温之后,混合该产物与铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物(在组合物内包含的量使得以重量单位计,在络合物内金属铂的量为 5ppm)。然后缓慢地加热该混合物,并在 103℃ -107℃ 的温度下混合 1 小时。该溶液转变为介于透明和半透明之间的状态且具有白色浊度。在 130℃ 下,在 1mmHg-5mmHg 的减压下除去甲苯,然后冷却该产品,生产有机基聚硅氧烷,它在 25℃ 下为固体且半透明,和产率为 98% (重均分子量 = 2600, 乙烯基含量 = 4.8wt%)。

[0082] [参考例 2]

[0083] 通过混合 187.81 重量份 54.4wt% 的在 25℃ 下为固体且用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷(重均分子量 = 1600 ; 乙烯基含量 = 5.6wt%) 的甲苯溶液:

[0084] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.75}[(\text{CH}_2 = \text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}$

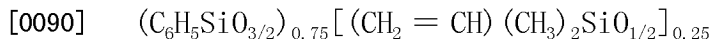
[0085] 与 27.55 重量份用下式表示的二甲基聚硅氧烷,制备混合物:

[0086] $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

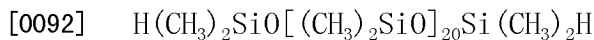
[0087] (相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷内包含的乙烯基,这一组分含有 0.16mol 与硅键合的氢原子)。通过加热该混合物,以与甲苯的共沸物形式,从混合物中除去水。在冷却混合物到室温之后,混合该产物与铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物(在组合物内包含的量使得以重量单位计,在络合物内金属铂的量为 5ppm)。然后缓慢地加热该混合物,并在 103℃ -107℃ 的温度下混合 1 小时。该溶液转变为介于透明和半透明之间的状态且具有白色浊度。在 130℃ 下,在 1mmHg-5mmHg 的减压下除去甲苯,然后冷却该产品,生产有机基聚硅氧烷,它在 25℃ 下为粘稠物质且半透明,和以 99% 的产率获得该产品 { 重均分子量 = 8400 和 1550 (在 16 : 68 的 GPC 面积比下), 乙烯基含量 = 4.4wt% }。

[0088] [参考例 3]

[0089] 通过混合 181.90 重量份 54.4wt% 的在 25℃ 下为固体且用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷（重均分子量 = 1600；乙烯基含量 = 5.6wt%）的甲苯溶液：



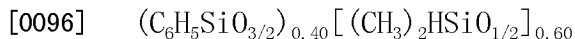
[0091] 与 47.89 重量份用下式表示的二甲基聚硅氧烷，制备混合物：



[0093] （相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷内包含的乙烯基，这一组分含有 0.28mol 与硅键合的氢原子）。通过加热该混合物，以与甲苯的共沸物形式，从混合物中除去水。在冷却混合物到室温之后，混合该产物与铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物（在组合物内包含的量使得以重量单位计，在络合物内金属铂的量为 5ppm）。然后缓慢地加热该混合物，并在 103℃ -107℃ 的温度下混合 1 小时。该溶液转变为介于透明和半透明之间的状态且具有白色浊度。在 130℃ 下，在 1mmHg-5mmHg 的减压下除去甲苯，然后冷却该产品，生产有机基聚硅氧烷，它在 25℃ 下为粘稠物质且半透明，和以 99% 的产率获得该产品 { 重均分子量 = 11,000 和 1400（在 43 : 48 的 GPC 面积比下），乙烯基含量 = 3.9wt% }。

[0094] [实践例 1]

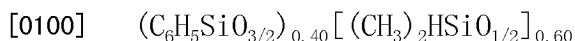
[0095] 通过均匀地混合 77.4 重量份参考例 1 中获得的有机基聚硅氧烷，22.6 重量份粘度为 950mPa. s 且用下述平均单元式表示的有机基氢聚硅氧烷：



[0097] （相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷，这一组分含有 1.1mol 与硅键合的氢原子）和铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物（在组合物内包含的量使得以重量单位计，在络合物内金属铂的量为 2ppm），制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。接着使用所得组合物，通过在合适的条件下固化该组合物，制备固化产物。表 1 中示出了所得固化产物的特征。

[0098] [实践例 2]

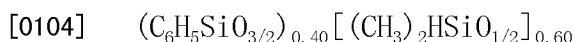
[0099] 通过均匀地混合 80.9 重量份参考例 2 中获得的有机基聚硅氧烷，19.1 重量份粘度为 950mPa. s 且用下述平均单元式表示的有机基氢聚硅氧烷：



[0101] （相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷内包含的乙烯基，这一组分含有 1.0mol 与硅键合的氢原子）和铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物（在组合物内包含的量使得以重量单位计，在络合物内金属铂的量为 2ppm），制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。接着使用所得组合物，通过在合适的条件下固化该组合物，制备固化产物。表 1 中示出了所得固化产物的特征。

[0102] [实践例 3]

[0103] 通过均匀地混合 85.2 重量份参考例 3 中获得的有机基聚硅氧烷，19.1 重量份粘度为 950mPa. s 且用下述平均单元式表示的有机基氢聚硅氧烷：



[0105] （相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷内包含的乙烯基，这一组分含有 0.8mol 与硅键合的氢原子）和铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物（在组合物内包含的量使得以重量单位计，在络合物内金属铂的量为 2ppm），制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。

物。接着使用所得组合物,通过在合适的条件下固化该组合物,制备固化产物。表 1 中示出了所得固化产物的特征。

[0106] [对比例 1]

[0107] 通过均匀地混合 73.5 重量份在 25°C 下为固体且用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷(重均分子量=1600):

[0108] $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{0.25}$

[0109] 26.5 重量份粘度为 950mPa·s 且用下述平均单元式表示的有机基氢聚硅氧烷:

[0110] $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.40}[(CH_3)_2HSiO_{1/2}]_{0.60}$

[0111] (相对于 1mol 前述有机基聚硅氧烷,这一组分含有 1.1mol 与硅键合的氢原子)和铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(在组合物内包含的量使得以重量单位计,在络合物内金属铂的量为 2ppm),制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。接着使用所得组合物,通过在合适的条件下固化该组合物,制备固化产物。表 1 中示出了所得固化产物的特征。

[0112] [表 1]

[0113]

实施例		本发明			对比例
		实践例 1	实践例 2	实践例 3	对比例 1
性能 弹性储能模量 (MPa)	25°C	410	222	120	468
	100°C	90	44	20	111
	200°C	72	27	16	130
Tg(°C)		49	52	57	59
外观		透明			
透光率(%)		98	98	98	98

[0114] 由于本发明的可固化的有机基聚硅氧烷在室温下或者在加热下固化可制备具有所需弹性模量的固化产物,因此本发明的组合物可用作粘合剂、封装剂、保护涂布剂、底层填充剂等用于电子和电气应用中。鉴于由本发明组合物获得的固化产物具有高的透光率,因此该组合物特别地适合于用作粘合剂、封装剂、保护涂布剂、底层填充剂用于光学应用的半导体元件中。