

(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2010-37457

(P2010-37457A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L</b> 83/04 (2006.01)		CO8L 83/04	4J002
<b>CO8K</b> 9/06 (2006.01)		CO8K 9/06	

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2008-203048 (P2008-203048)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成20年8月6日 (2008.8.6)		日東電工株式会社
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
		(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	平野 敬祐
			大阪府茨木市下穂積 1-1-2 日東電工株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 CP031 DE096 DE106 DE116 DE136 DE146 DE186 DJ016 FB096 FD016 GH00 GJ00

(54) 【発明の名称】 無機微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】分散処理を行わなくとも、無機微粒子がシリコーン樹脂中に安定に分散され、高い屈折率および/または高い透明性を有することができるシリコーン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】無機微粒子分散液の存在下で、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させて得られる、前記無機微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

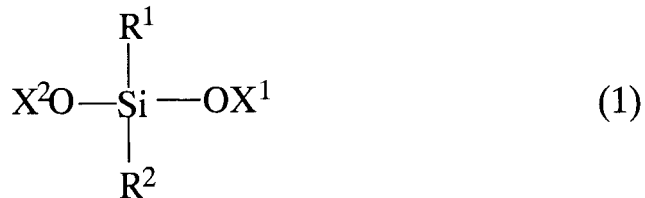
## 【請求項 1】

無機微粒子分散液の存在下で、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させて得られる、前記無機微粒子を含有するシリコン樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記2官能性アルコキシシランが式(1)で表される化合物である、請求項1記載のシリコン樹脂組成物。

## 【化 1】



10

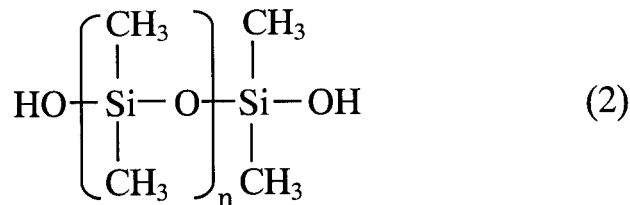
(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基又はフェニル基を示し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基を示す)

## 【請求項 3】

前記両末端型ジシラノールが式(2)で表される化合物である、請求項1又は2記載のシリコン樹脂組成物。

20

## 【化 2】



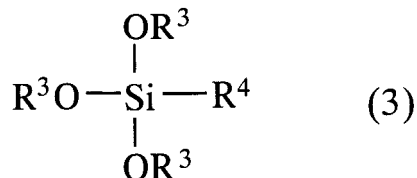
(式中、 $n$ は1以上の整数を示す)

30

## 【請求項 4】

前記分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物が、メトキシ基含有量が10~50重量%であるポリジメチルシロキサン化合物、式(3)で表される化合物、又は式(4)で表される化合物である、請求項1~3いずれか記載のシリコン樹脂組成物。

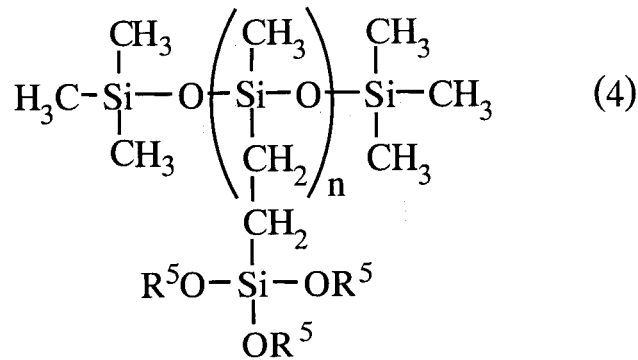
## 【化 3】



40

(式中、 $\text{R}^3$ はC1~4のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ は1価の有機基を示す)

【化 4】



10

(式中、R<sup>5</sup>はC 1～4のアルキル基を示し、nは1以上の整数を示す)

【請求項 5】

無機微粒子がシリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム、セレン化カドミウム、酸化銅、ヘマタイト、酸化鉄、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化ニオブ、アルミナ-チタニア共酸化物、アルミナ-ジルコニア共酸化物、チタン酸鉄、ケイ酸鉄、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化スズ、ジルコン酸バリウム、硫化亜鉛、硫化カドミウムセレン化カドミウム、およびリチウム酸コバルトからなる群より選択される1種以上である、請求項1～4いずれか記載のシリコーン樹脂組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は無機微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーン樹脂は、コーティング材、成形材、封止材、表面保護材、粘着剤、接着剤などに使用されている。また、皮膜の固さや強度を向上させるため、あるいは、屈折率を向上するために無機微粒子を樹脂に含有させることが考えられる(例えば、特許文献1～3等)。無機微粒子の表面は一般に親水性であり、シリコーン樹脂は疎水性であるので、無機微粒子の分散が困難であり、凝集したり、不透明になる。

30

【0003】

また、無機微粒子の分散を行うために、特許文献1では、油相中で無機酸化物の一次粒子径を特定の範囲までミルを用いて分散させる方法が開示されている。特許文献2では、特定の重量平均分子量と親水性官能基当量を有するオルガノポリシロキサンと、無機質微粒子とを特定の割合で配合して無機質微粒子を分散する方法が開示されている。さらに、特許文献3では、特定の多官能ポリシロキサンと金属酸化物微粒子とを有機溶媒中、金属キレート化合物の存在下で混合して、前記金属酸化物微粒子を有機溶媒中に分散させることにより得られる金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物等が開示されている。

【特許文献1】特開2004-35632号公報

【特許文献2】特開平5-111631号公報

40

【特許文献3】特開2007-270055号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1では、特定の一次粒子径とすることで透明性等の向上を図っているが、特定の一次粒子径とするためにミルを用いて分散を行っている。また、特許文献2では、実施例で十分な分散を図るために分散工程で超音波ホモジナイザー処理等を加えている。特許文献3でも同様に、実施例でビーズミルを用いた分散処理が行われている。以上により分散処理を行って無機微粒子の特性を発揮させるのが一般的であるが、分散処理に長い分散時間を必要とすることもあるので無機微粒子の結晶等が崩壊して性能などが低下

50

するという問題もある。そこで、分散処理を行わなくとも、樹脂中で無機微粒子が分散されることが望まれる。

【0005】

従って、本発明の課題は、分散処理を行わなくとも、無機微粒子がシリコン樹脂中に安定に分散され、高い屈折率および/または高い透明性を有することができるシリコン樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、無機微粒子分散液の存在下で、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させて得られる、前記無機微粒子を含有するシリコン樹脂組成物に関する。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明のシリコン樹脂組成物によれば、分散処理を行わなくとも、無機微粒子がシリコン樹脂中に安定に分散され、高い屈折率および/または高い透明性を有することができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のシリコン樹脂組成物は、無機微粒子分散液の存在下で、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させて得られることを特徴とする。該樹脂組成物は、シリコン樹脂中に無機微粒子を均一かつ分散された状態で含有してなるものである。

20

【0009】

かかる樹脂組成物は、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物とが、無機微粒子表面で反応すると同時に高分子量化してシリコン樹脂となるため、無機微粒子の分散性が良好になり、高い屈折率および/または高い透明性を有することができると考えられる。

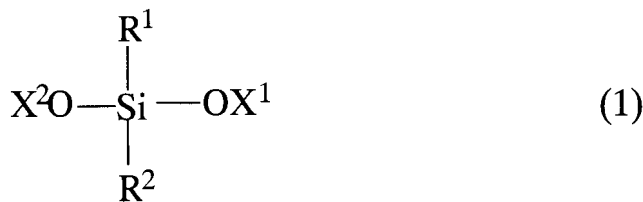
【0010】

2官能性アルコキシシランは、式(1)：

【0011】

30

【化1】



【0012】

(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基又はフェニル基を示し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基を示す)で表される化合物であることが好ましい。

40

【0013】

式(1)中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基又はフェニル基を示し、アルキル基の炭素数は、粒子表面の親・疎水性制御、アルコキシシランの重縮合反応の効率などの観点から、1~18が好ましく、1~12がより好ましく、1~6がさらに好ましい。アルキル基は具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が例示される。なかでも、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立してメチル基であることが好ましい。

【0014】

式(1)中の $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ独立してアルキル基を示し、アルキル基の炭素数は、粒子表面での反応性、加水分解速度の観点から、1~4が好ましく、1~2がより好ま

50

しい。具体的には、メチル基、エチル基等が例示される。なかでも  $X^1$  及び  $X^2$  は、いずれもメチル基であることが好ましい。

【0015】

かかる式(1)で表される2官能性アルコキシシランとしては、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせることができる。これらのなかでも、 $R^1$  及び  $R^2$  がメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  がメチル基であるジメチルジメトキシシランが好ましい。

10

【0016】

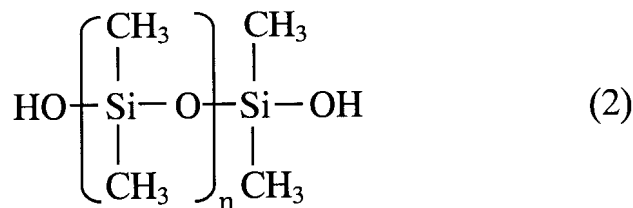
式(1)で表される2官能性アルコキシシランの市販品としては、信越化学工業社のKBM22(ジメチルジメトキシシラン)等が例示される。

【0017】

両末端型ジシラノールは、式(2)：

【0018】

【化2】



20

【0019】

(式中、 $n$ は1以上の整数を示す)

で表される化合物であることが好ましい。式(2)中の $n$ は1以上の整数を示し、2~10の整数であることが好ましい。

【0020】

式(2)で表される両末端型ジシラノールの市販品としては、信越化学工業社のX-21-3153等が例示される。

30

【0021】

式(1)で表される2官能性アルコキシシラン及び/又は式(2)で表される両末端型ジシラノールの使用量は、高屈折率の達成、粒子表面での反応効率、シラン同士の重縮合反応の効率の観点から、反応に供される混合物中に好ましくは5~20重量%、より好ましくは10~20重量%である。

【0022】

分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物は、1つの態様として、メトキシ基含有量が10~50重量%であるポリジメチルシロキサン化合物であることが好ましい。上記化合物は、例えば、1つ以上のジメチルシロキサン構造と、分子末端としてケイ素原子に1つ以上のメトキシ基が結合した構造とを少なくとも有する化合物であることが好ましい。

40

【0023】

また、上記ポリジメチルシロキサン化合物のメトキシ基含有量は、粒子表面での反応率、シラン同士の重合反応の効率の観点から、好ましくは10~50重量%、より好ましくは20~50重量%である。メトキシ基含有量とは、化合物全体に対するメトキシ基の分子量割合を表すものである。

【0024】

メトキシ基含有量が10~50重量%であるポリジメチルシロキサン化合物の市販品としては、KC-89(信越化学工業社製)、KR-500(信越化学工業社製)、X-4

50

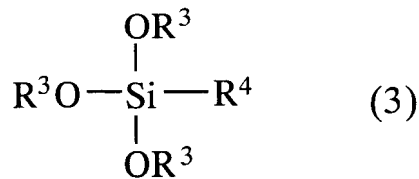
0 - 9 2 2 5 ( 信越化学工業社製 ) 等が例示される。

【 0 0 2 5 】

分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物は、他の態様として、式 ( 3 ) :

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】



10

【 0 0 2 7 】

( 式中、 $\text{R}^3$  は C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$  は 1 価の有機基を示す )  
で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

式 ( 3 ) 中の  $\text{R}^3$  は、C 1 ~ 4 のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基が挙げられ、これらのなかでも、 $\text{R}^3$  はメチル基であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

式 ( 3 ) 中の  $\text{R}^4$  は 1 価の有機基を示し、無機微粒子を分散したシリコーン樹脂組成物の用途に応じた物性の付与をするために、各種官能基とすることができる。例えば、アルキル基、フェニル基、グリシジル基、ビニル基、エポキシシクロヘキシル基、アミノ基、チオール基等が挙げられる。また、これらの基 ( 例えば、グリシジル基 ) は、任意に他の原子、例えば、酸素原子等を含むものであってもよい。また、 $\text{R}^4$  は上記の基を組み合わせた基であってもよい。具体的には、メタクリロキシプロピル基、グリシジドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基、アミノプロピル基等が挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

かかる式 ( 3 ) で表される化合物としては、2 - ( ( 3 , 4 ) - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジドキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、( 3 - アミノプロピル ) トリメトキシシラン等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【 0 0 3 1 】

式 ( 3 ) で表される化合物の市販品としては、信越化学工業社の KBM 5 0 3 ( 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン )、KBM 4 0 3 ( 3 - グリシジドキシプロピルトリメトキシシラン )、KBM 3 0 3 [ 2 - ( ( 3 , 4 ) - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン ]、KBM 9 0 3 [ ( 3 - アミノプロピル ) トリメトキシシラン ] 等が例示される。

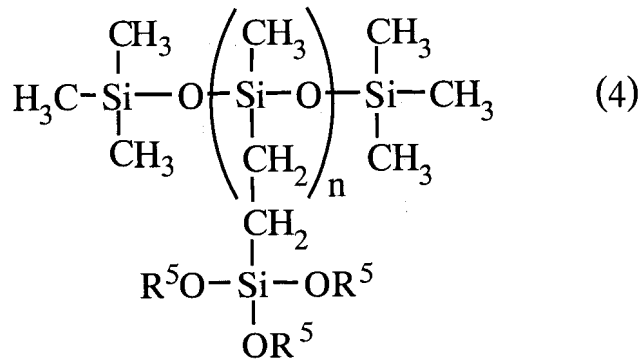
【 0 0 3 2 】

また、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物は、さらに他の態様として、式 ( 4 ) :

40

【 0 0 3 3 】

【化4】



10

【0034】

(式中、 $\text{R}^5$ はC1～4のアルキル基を示し、 $n$ は1以上の整数を示す)で表される化合物であることが好ましい。

【0035】

式(4)中の $\text{R}^5$ は、C1～4のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基が挙げられ、これらのなかでも $\text{R}^5$ は、メチル基であることが好ましい。式(4)中の $n$ は、1以上の整数を示し、1～10の整数であることが好ましい。

20

【0036】

式(4)で表される化合物は、例えば、トルエン中にメチルヒドロジェンシリコーンオイルとビニルトリメトキシシランを混合して窒素置換を十分に行い、白金触媒を添加して80で5時間反応させた後、室温まで冷却して溶媒を留去して製造することができるが、これに限定されない。

【0037】

無機微粒子分散液の存在下で反応に供される2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノールと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物(メトキシ基含有量が10～50重量%であるポリジメチルシロキサン化合物、式(3)で表される化合物、又は式(4)で表される化合物)との重量比[(2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノール)/分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物(メトキシ基含有量が10～50重量%であるポリジメチルシロキサン化合物、式(3)で表される化合物、又は式(4)で表される化合物)]は、溶媒への溶解性、および組成物を硬化して得られる皮膜の堅さ、強度の観点から、好ましくは3/1～1/3、より好ましくは3/1～1/2、さらに好ましくは2/1～1/2となるように配合されることが好ましい。

30

【0038】

本発明に用いられる無機微粒子は、本発明の効果を損なわないものであればよいが、親水性微粒子であることが好ましく、酸化物、硫化物、複合酸化物、またはこれらの複合化合物等の親水性微粒子であることがより好ましい。より詳細には、Si、Al、Ti、Zr、Fe、Ba、Zn、Cu、Cr、Nb、Ce、Mn、Sn、Cd、Se、Li、Co等の金属或いは非金属元素を含む、酸化物、硫化物、各種の複合酸化物、又はこれらの複合化合物等が例示される。

40

【0039】

具体的に、無機微粒子は、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム、セレン化カドミウム、酸化銅、ヘマタイト、酸化鉄、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化ニオブ、アルミナーチタニア共酸化物、アルミナージルコニア共酸化物、チタン酸鉄、ケイ酸鉄、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化スズ、ジルコン酸バリウム、硫化亜鉛、硫化カドミウムセレン化カドミウム、およびリチウム酸コバルト等からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。中でも、粒子径が小さく、粒度分布の狭い微粒子を合成しやすいという観点から、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、硫化亜鉛、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄を用いることが好

50

ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0040】

上記の無機微粒子の表面は、アルコキシシリル基と反応可能な表面官能基を有する構造になっているために本発明の反応を行うことができると考えられる。

【0041】

無機微粒子の平均一次粒子径は、シリコーン樹脂に高濃度に分散された状態でも優れた透明性を得るという観点から、好ましくは1~100nm、より好ましくは1~80nm、さらに好ましくは1~50nmである。平均一次粒子径は、動的光散乱法での粒子分散液の粒子径測定あるいは透過型電子顕微鏡による直接観察により測定することができる。

【0042】

本発明において、無機微粒子は、分散液中に調製されることが好ましい(「無機微粒子分散液」ともいう)が、無機微粒子を分散する媒体としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、プロピレングリコール等が挙げられ、なかでも水、メタノール、エタノール、2-プロパノールを用いることが好ましい。分散液中の無機微粒子の量(固形分濃度)は、効率的に粒子表面で反応を行う観点から、好ましくは1~60重量%、より好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは20~50重量%である。

【0043】

また、無機微粒子分散液は、以下のようにして製造することもできる。例えば、(1)シリカ微粒子分散液は、水とメタノール中のテトラエトキシシランの混合物を攪拌しながら、28%塩酸を加えて室温で一晩加水分解して得られる。(2)酸化チタン微粒子分散液は、エタノール中のチタニウムテトライソプロポキシドの混合物を攪拌しながら硝酸と水を添加して80℃で2時間反応して得られる。(3)チタン酸バリウム微粒子分散液は、2-プロパノール中のバリウムジイソプロポキシドの混合物に2-プロパノール中のチタニウムイソプロポキシドの混合物を添加して、アセチルアセトン添加して80℃で2時間反応させた後、酢酸、水、2-プロパノールを添加して、さらに80℃で48時間反応させて得られる。(4)硫化亜鉛微粒子分散液は、公知文献(J. Lumin., 92, 73, 2001)による共沈法を用いて得られる。(5)酸化セリウム微粒子分散液は、公知文献(Chem. Lett., 35(8), 944, 2006)による水熱合成法を用いて得られる。(6)酸化鉄微粒子分散液は、水中の $FeCl_2 \cdot nH_2O$ と $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ との混合物を攪拌しながら、pHを調製したアンモニア水を滴下する方法によって得られる。また、これら上記以外の方法で得られたものを用いてもよい。

【0044】

無機微粒子分散液の市販品は、例えば、酸化チタン微粒子分散液として触媒化成社のNEOSUNVEILあるいはQUEEN TITANICシリーズ、多木化学社のタイノック、酸化ジルコニウム微粒子分散液として第一希元素化学工業社のZSLシリーズ、住友大阪セメント社のNZDシリーズ、日産化学社のナノユースシリーズ、酸化亜鉛微粒子分散液として住友大阪セメント社のZnシリーズなどを用いることができる。

【0045】

無機微粒子分散液の存在下で反応に供する際、上記の成分以外に、反応化合物の溶解度の観点から、水、エタノール、メタノール、2-プロパノール、メチルエチルケトン等の成分を含んでもよい。かかる成分の使用量は、反応に供される混合物中に好ましくは1~70重量%、より好ましくは30~60重量%である。

【0046】

本発明において、上記の成分を用いて反応に供するが、反応は、例えば、無機微粒子分散液の存在下で、2官能性アルコキシシラン及び/又は両末端型ジシラノール、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物、水等を混合して、好ましくは20~80℃、より好ましくは40~60℃、好ましくは1~6時間、より好ましくは2~4時間攪拌して反応させる方法が挙げられるが、これに限定されない。

10

20

30

40

50



## 【0047】

また、反応終了後に、室温に冷却して、及び/又は減圧若しくは非減圧下で溶媒を留去してシリコン樹脂組成物を得ることができる。また、溶媒を留去することで又は水を添加することで無機微粒子の固形分濃度を調整してもよい。

## 【0048】

シリコン樹脂組成物中の無機微粒子の固形分濃度は、組成物の強度、皮膜の堅さの点から、好ましくは10～50重量%、より好ましくは20～50重量%である。

## 【0049】

シリコン樹脂組成物の粘度(25 )は、例えば、好ましくは300～20000 mPa・s、より好ましくは3000～10000 mPa・sであることが好ましい。

10

## 【0050】

例えば、シリコン樹脂組成物は、ガラス板の上に、キャストリング、スピンコーティング、ロールコーティングなどの方法により適当な厚さにそのまま塗布し、好ましくは50～150 で、好ましくは1～3時間乾燥することによりシリコン樹脂組成物からなる硬化物を製造することができ、用途に応じて適宜処理することができる。シリコン樹脂組成物を用いて得られる膜厚は好ましくは1～500 μm、より好ましくは100～400 μmとなるように形成されることが好ましい。

## 【0051】

本発明のシリコン樹脂組成物は、封止材、コーティング材、成形材、表面保護材、粘着剤、接着剤等に好適に用いることができる。

20

## 【0052】

なかでも、封止材として使用する場合、シリコン樹脂組成物は、例えば、青色または白色LED素子を搭載した光半導体装置(液晶画面のバックライト、信号機、屋外の大型ディスプレイ、広告看板等)に好適に用いられ、光半導体装置は、上記の樹脂組成物を用いて、例えば、LED素子を封止することにより製造することができる。具体的には、シリコン樹脂組成物を、例えば、LED素子が搭載された基板の上に、上記方法により適切な厚さに塗布し、上記条件で加熱して、乾燥することにより、光半導体素子を封止して光半導体装置を製造することができる。

## 【0053】

また、シリコン樹脂組成物を粘着剤あるいは接着剤として用いる場合、基材に任意の膜厚で塗工し、20～150 で硬化させてもよい。

30

## 【実施例】

## 【0054】

## 実施例1

## (シリカ微粒子分散液の調製)

5%水を含むメタノール溶液100gにテトラエトキシシラン5gを加え、攪拌しながら28%塩酸を0.1g加え、室温で一晩加水分解反応させ、平均一次粒子径5～10nmのシリカ微粒子を合成して溶媒を減圧下で留去し、シリカ微粒子の固形分濃度を30重量%まで濃縮した。

## 【0055】

40

## (シリコン樹脂組成物の調製)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、上記シリカ微粒子分散液10g(固形分濃度30重量%)とメタノール10g、2-プロパノール10g、2官能性アルコキシシランとしてジメチルジメトキシシラン(商品名: KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はメチル基、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はメチル基)5gと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が45重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名: KC-89、信越化学工業社製)5gとを加え、60 で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、減圧にて溶媒を留去し、シリカ微粒子の固形分濃度を37重量%に濃縮してシリカ微粒子を含有するシリコン樹脂組成物を得た。

50

## 【0056】

(使用)

ガラス板上に乾燥後の膜厚が300 μmになるように、シリコーン樹脂組成物を塗工し、120 で1時間乾燥を行った。シリカ微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400 nmの光透過率は95%であった。

## 【0057】

実施例2

(酸化チタン微粒子分散液の調製)

チタニウムテトライソプロポキシド6.41 gをエタノール20 gに希釈し、攪拌しながら硝酸0.5 g、水0.2 gを添加して80 で2時間反応を行い、固形分濃度30重量%になるように溶媒を留去して酸化チタン微粒子分散液を得た(平均一次粒子径20 nm)。

10

## 【0058】

(シリコーン樹脂組成物の調製)

上記酸化チタン微粒子分散液5 gにメタノール5 g、2-プロパノール5 gを加え、2官能性アルコキシシランとしてジメチルジメトキシシラン(商品名: KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はメチル基、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はメチル基)5 gと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ含有量が45重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名: KC-89、信越化学工業社製)5 gを加え、80 で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、減圧にて溶媒を留去し、酸化チタン微粒子の固形分濃度を23重量%に濃縮して酸化チタン微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

20

## 【0059】

(使用)

ガラス板上に乾燥後の膜厚が300 μmになるように、シリコーン樹脂組成物を塗工し、120 で1時間乾燥を行った。酸化チタン微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400 nmの光透過率は85%であった。

## 【0060】

実施例3

(シリコーン樹脂組成物の調製)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、平均一次粒子径15 nmの酸化チタン微粒子メタノール分散液(商品名: NT-1089TIV、触媒化成社製、固形分濃度30重量%)1.7 gに水0.3 g、2-プロパノール1.7 gを加えた。2官能アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン(商品名: KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はメチル基、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はメチル基)0.9 gと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ含有量が28重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名: KR-500、信越化学工業社製)0.9 gを加え、60 で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を留去して、酸化チタン微粒子の固形分濃度を34重量%に濃縮して酸化チタン微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

30

40

## 【0061】

(使用)

ガラス板上に乾燥後の膜厚が300 μmになるように、シリコーン樹脂組成物を塗工し、120 で1時間乾燥を行った。酸化チタン微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400 nmの光透過率は87%であった。

## 【0062】

実施例4

(シリコーン樹脂組成物の調製)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、平均一次粒子径5 nmの酸化ジルコニウム微粒子水分散液(商品名: NZD-3005、住友大阪セメント社製、固形分濃

50

度30重量%) 1.7gにメタノール1.7g、2-プロパノール1.7gを加えた。2官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン(商品名: KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ はメチル基、 $X^1$ 及び $X^2$ はメチル基) 0.9gと、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が45重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名: KC-89、信越化学工業社製) 0.9gを加え、60℃で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、最初に水を留去、次いでアルコール類を留去して、固形分濃度35重量%の酸化ジルコニウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0063】

(使用)

2枚の硝子板に膜厚300 $\mu$ mになるようにシリコーン樹脂組成物を挟み、ホットプレート上で150℃で1時間乾燥して、酸化ジルコニウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400nmの光透過率は84%であった。

【0064】

実施例5

(式(4)で表される化合物の合成)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に側鎖に水素を有するメチルヒドロジェンシリコーンオイル(商品名: KF9901、信越化学工業社製、官能基当量140g/mol) 14g、ビニルトリメトキシシラン(商品名: KBM1003、信越化学工業社製) 14.8g、トルエン10gを加えた。窒素置換を十分に行った後、白金触媒を3 $\mu$ l加えて、80℃で5時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、溶媒を留去し、分子末端にメトキシシリル基を有する式(4)で表される化合物を得た( $n$ は2~3、 $R^5$ はメチル基)。

【0065】

(シリコーン樹脂組成物の調製)

平均一次粒子径5nmの酸化ジルコニウム微粒子水分散液(商品名: NZD-3005、住友大阪セメント社製、固形分濃度30重量%) 1.7gにメタノール1.7g、2-プロパノール1.7gを加えた。2官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン(商品名: KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ はメチル基、 $X^1$ 及び $X^2$ はメチル基) 0.9gと分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が45重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名: KC-89、信越化学工業社製) 0.6gと上記で合成した式(4)で表される化合物0.3gを加え、60℃で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を留去して、酸化ジルコニウム微粒子の固形分濃度を34重量%に濃縮して酸化ジルコニウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0066】

(使用)

ガラス板上に乾燥後の膜厚が300 $\mu$ mになるように、シリコーン樹脂組成物を塗工し、120℃で1時間乾燥を行った。酸化ジルコニウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400nmの光透過率は93%であった。

【0067】

実施例6

(チタン酸バリウム微粒子分散液の調製)

2-プロパノール200gにバリウムジイソプロポキシド1.25gを溶解した。これに、チタニウムイソプロポキシド1.42gを2-プロパノール100gに溶解した液を攪拌しながら加えた。次いで、アセチルアセトン0.12gを加え、80℃で2時間反応を行った。酢酸8.84g、水0.135g、2-プロパノール300gを加え、80℃で48時間反応した。反応終了後、減圧下、溶媒を留去して、チタン酸バリウム微粒子の固形分濃度が50重量%になるように調整した。次いで水を加えて、チタン酸バリウム微粒子の固形分濃度30重量%になるように調整してチタン酸バリウム微粒子分散液を得た

10

20

30

40

50

(平均一次粒子径 40 nm)。

【0068】

(シリコーン樹脂組成物の調製)

チタン酸バリウム微粒子分散液 1.7 g にメタノール 1.7 g、2-プロパノール 1.7 g を加えた。2 官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン (商品名: KBM22、信越化学工業社製、式 (1) において、 $R^1$  及び  $R^2$  はメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  はメチル基) 0.9 g と分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が 45 重量% であるポリジメチルシロキサン (商品名: KC-89、信越化学工業社製) 0.9 g を加え、60 で 3 時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を除去して、チタン酸バリウム微粒子の固形分濃度を 35 重量% に濃縮してチタン酸バリウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

10

【0069】

(使用)

ガラス板上に乾燥後の膜厚が 100  $\mu\text{m}$  になるように、シリコーン樹脂組成物を塗工し、120 で 1 時間乾燥を行った。チタン酸バリウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長 400 nm の光透過率は 80% であった。

【0070】

実施例 7

(硫化亜鉛微粒子分散液の調製)

公知文献 (J. Lumin., 92, 73, 2001) の共沈法にて合成したマンガンドープ硫化亜鉛微粒子分散液 (固形分濃度 10 重量%) を得た (平均一次粒子径 80 nm)。

20

【0071】

(シリコーン樹脂組成物の調製)

上記硫化亜鉛微粒子分散液 5 g にメタノール 10 g を加え、2 官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン (商品名: KBM22、信越化学工業社製、式 (1) において、 $R^1$  及び  $R^2$  はメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  はメチル基) 1.2 g、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物として 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM503、信越化学工業社製、式 (3) で表される化合物、 $R^3$  はメチル基、 $R^4$  はメタクリロキシプロピル基) 0.6 g を加え、60 で 3 時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を除去して、硫化亜鉛微粒子の固形分濃度を 34 重量% に濃縮して硫化亜鉛微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

30

【0072】

(使用)

シリコーン樹脂組成物をメタノール/テトラヒドロフラン (1/1) の混合溶剤に 20 重量% で溶解した溶液を、ガラス板上に乾燥後の膜厚が 300  $\mu\text{m}$  になるように、塗工し、120 で 1 時間乾燥を行った。硫化亜鉛微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。得られた皮膜の 400 nm での光透過率は 82% であった。得られた皮膜の屈折率をアッペの屈折率計で測定したところ、1.46 であった。また、シリコーン樹脂組成物を、青色発光ダイオードが実装された基板上にアプリケーションで塗布して、150 で 2 時間加熱して、青色発光ダイオードを封止して青色発光ダイオード装置を得た。

40

【0073】

実施例 8

(酸化セリウム微粒子分散液の調製)

公知文献 (Chem. Lett., 35(8), 944, 2006) の水熱合成法にて酸化セリウム微粒子分散液 (固形分濃度 10 重量%) を得た (平均一次粒子径 45 nm)。

【0074】

(シリコーン樹脂組成物の調製)

50

上記酸化セリウム微粒子分散液 5 g にメタノール 10 g を加え、2 官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン（商品名：K B M 2 2、信越化学工業社製、式（1）において、 $R^1$  及び  $R^2$  はメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  はメチル基）1.2 g、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物として（3 - グリシジドキシプロピル）トリメトキシシラン（商品名：K B M 4 0 3、信越化学工業社製、式（3）で表される化合物、 $R^3$  はメチル基、 $R^4$  はグリシジドキシプロピル基）0.6 g を加え、60 で 3 時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を留去して、酸化セリウム微粒子の固形分濃度を 35 重量% に濃縮して酸化セリウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0075】

（使用）

シリコーン樹脂組成物をメタノール/テトラヒドロフラン（1/1）の混合溶剤に 80 重量% で溶解した溶液を、ガラス板上に乾燥後の膜厚が 100  $\mu\text{m}$  になるように、塗工し、120 で 1 時間乾燥を行った。酸化セリウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。

【0076】

実施例 9

（シリコーン樹脂組成物の調製）

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、平均一次粒子径 15 nm の酸化亜鉛微粒子水分散液（商品名：Z W - 1 4 3、住友大阪セメント社製、固形分濃度 30 重量%）1.7 g にメタノール 1.7 g、2 - プロパノール 1.7 g を加えた。2 官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン（商品名：K B M 2 2、信越化学工業社製、式（1）において、 $R^1$  及び  $R^2$  はメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  はメチル基）0.9 g と分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物として 2 - ((3, 4) - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン（商品名：K B M 3 0 3、信越化学工業社製、式（3）で表される化合物、 $R^3$  はメチル基、 $R^4$  はエポキシクロヘキシルエチル基）0.9 g を加え、60 で 3 時間攪拌して反応させた。反応終了後、溶媒を留去して、酸化亜鉛微粒子の固形分濃度を 34 重量% に濃縮して酸化亜鉛微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0077】

（使用）

シリコーン樹脂組成物をメタノール/テトラヒドロフラン（1/1）の混合溶剤に 80 重量% で溶解した溶液を、ガラス板上に乾燥後の膜厚が 300  $\mu\text{m}$  になるように、塗工し、120 で 1 時間乾燥を行った。酸化亜鉛微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。得られた皮膜の 400 nm での光透過率は 85% であり、ヘイズは 1.5% であった。

【0078】

実施例 10

（酸化鉄微粒子分散液の調製）

1.85 g の  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （アルドリッチ製）と 5.0 g の  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （アルドリッチ製）を 150 ml の脱イオン水に溶解させた。150 ml の 6 mol/l のアンモニア水を攪拌しながら滴下した。水を留去して酸化鉄微粒子分散液（固形分濃度 15 重量%）を得た（平均一次粒子径 20 nm）。

【0079】

（シリコーン樹脂組成物の調製）

上記酸化鉄微粒子分散液 5 g にエタノール 10 g を加え、2 官能性アルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン（商品名：K B M 2 2、信越化学工業社製、式（1）において、 $R^1$  及び  $R^2$  はメチル基、 $X^1$  及び  $X^2$  はメチル基）1.5 g、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物として（3 - アミノプロピル）トリメトキシシラン（商品名：K B M 9 0 3、信越化学工業社製、式（3）で表される化合物、 $R^3$  はメチル基、 $R^4$  はアミノプロピル基）0.8 g を加え、60 で 3 時間攪拌して反応させた。反応終了

10

20

30

40

50

後、溶媒を留去して、酸化鉄微粒子の固形分濃度を41重量%に濃縮して酸化鉄微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0080】

(使用)

シリコーン樹脂組成物をメタノール/テトラヒドロフラン(1/1)の混合溶剤に80重量%で溶解した溶液を、ガラス板上に乾燥後の膜厚が300 $\mu$ mになるように、塗工し、120で1時間乾燥を行った。酸化鉄微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。

【0081】

実施例11

(シリコーン樹脂組成物の調製)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、平均一次粒子径5nmの酸化ジルコニウム微粒子水分散液(商品名:NZD-3005、住友大阪セメント社製、固形分濃度30重量%)1.7gにメタノール1.7g、2-プロパノール1.7gを加えた。ジシラノール誘導体(商品名:X-21-3153、信越化学工業社製、式(2)で表される両末端型ジシラノール、 $n=2$ )0.9gと分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が24重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名:X-40-9225、信越化学工業社製)0.9gを加え、60で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、最初に水を留去、次いでアルコール類を留去して、固形分濃度25重量%の酸化ジルコニウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0082】

(使用)

2枚の硝子板に膜厚300 $\mu$ mになるようにシリコーン樹脂組成物を挟み、ホットプレート上で150で1時間乾燥して、酸化ジルコニウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400nmの光透過率は97%であった。

【0083】

実施例12

(シリコーン樹脂組成物の調製)

攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、平均一次粒子径5nmの酸化ジルコニウム微粒子水分散液(商品名:NZD-3005、住友大阪セメント社製、固形分濃度30重量%)1.7gにメタノール1.7g、2-プロパノール1.7gを加えた。ジメチルジメトキシシラン(商品名:KBM22、信越化学工業社製、式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ はメチル基、 $X^1$ 及び $X^2$ はメチル基)0.6g、ジシラノール誘導体(商品名:X-21-3153、信越化学工業社製、式(2)で表される両末端型ジシラノール、 $n=2$ )0.4g、分子末端にアルコキシシリル基を有する化合物としてメトキシ基含有量が28重量%であるポリジメチルシロキサン化合物(商品名:KR-500、信越化学工業社製)0.9gを加え、60で3時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、最初に水を留去、次いでアルコール類を留去して、固形分濃度28重量%の酸化ジルコニウム微粒子を含有するシリコーン樹脂組成物を得た。

【0084】

(使用)

2枚の硝子板に膜厚300 $\mu$ mになるようにシリコーン樹脂組成物を挟み、ホットプレート上で150で1時間乾燥して、酸化ジルコニウム微粒子がシリコーン樹脂中に分散された非常に透明な皮膜が得られた。波長400nmの光透過率は96%であった。

【0085】

(評価)

光透過率、ヘイズ、または屈折率は以下の方法により評価された。

【0086】

(光透過率)

10

20

30

40

50

分光光度計（U - 4 1 0 0、日立ハイテック社製）を用いて、波長 4 0 0 n mにおける光透過率を実施例 1 ~ 1 2 で得られた皮膜について測定した。

【 0 0 8 7 】

（ヘイズ）

反射・透過率計（HR - 1 0 0、村上色彩技術研究所製）を用いて、ヘイズを実施例 1 ~ 1 2 で得られた皮膜について測定した。

【 0 0 8 8 】

（屈折率）

アッペの屈折率計（NAR - IT型、アタゴ社製）を用いて、2 5 における屈折率を実施例 1 ~ 1 2 で得られた皮膜について測定した。

10

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 8 9 】

本発明のシリコーン樹脂組成物は、封止材、コーティング材、成形材、表面保護材、粘着剤、接着剤等に好適に用いることができる。