

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7009381号  
(P7009381)

(45)発行日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(24)登録日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 83/07 (2006.01)	C 0 8 L 83/07
C 0 8 L 83/05 (2006.01)	C 0 8 L 83/05
C 0 8 K 5/14 (2006.01)	C 0 8 K 5/14

請求項の数 4 (全15頁)

(21)出願番号	特願2018-548632(P2018-548632)	(73)特許権者	719000328 ダウ・東レ株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番24号
(86)(22)出願日	平成29年10月23日(2017.10.23)	(72)発明者	山崎 春菜 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/038184	(72)発明者	島 涼登 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
(87)国際公開番号	WO2018/084012	審査官	西山 義之
(87)国際公開日	平成30年5月11日(2018.5.11)		
審査請求日	令和2年10月7日(2020.10.7)		
(31)優先権主張番号	特願2016-214766(P2016-214766)		
(32)優先日	平成28年11月2日(2016.11.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反応性ホットメルトシリコーン充填容器および反応性ホットメルトシリコーンの製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

- (A) アルケニル基を有し、軟化点が50以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサン、
- (B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.01~10モルとなる量}、
- (C) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒、および
- (D) 反応抑制剤{(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して0.0001~5質量部}

を含む架橋性シリコーン組成物を、カートリッジ、フレキシブル容器、ペール缶、またはドラム缶から選ばれる容器に充填し、該組成物に含まれる低分子量成分や反応抑制剤の揮発を抑制した状態で該容器を加熱することにより前記組成物をB-ステージ状に架橋させ、25で非流動性であり、120での溶融粘度が5,000Pa・s以下の反応性ホットメルトシリコーンを形成することを特徴とする反応性ホットメルトシリコーン充填容器。

## 【請求項2】

架橋性シリコーン組成物が、さらに、(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して0.01~10質量部の(E)有機パーオキサイドを含む、請求項1に記載の反応性ホットメルトシリコーン充填容器。

## 【請求項3】

(A) アルケニル基を有し、軟化点が50以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.01~10モルとなる量}、

(C) 触媒量のヒドロシリル化反应用触媒、および

(D) 反応抑制剤{(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して0.0001~5質量部}

を含む架橋性シリコーン組成物を、カートリッジ、フレキシブル容器、ペール缶、またはドラム缶から選ばれる容器に充填し、該組成物に含まれる低分子量成分や反応抑制剤の揮発を抑制した状態で加熱してB-ステージ状に架橋させることを特徴とする、25で非流動性であり、120での熔融粘度が5,000 Pa・s以下の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法。

10

【請求項4】

架橋性シリコーン組成物が、さらに、(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して0.01~10質量部の(E)有機パーオキサイドを含む、請求項3に記載の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、反応性ホットメルトシリコーン充填容器、および反応性ホットメルトシリコーンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基板上にLED素子が多数配置されたチップアレイモジュールを製造する際、多数のLED素子を一括して封止あるいは被覆するため、シート状の反応性ホットメルトシリコーンが使用されている。例えば、特許文献1には、一分子中に少なくとも2個のアルケニルシリル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン、ヒドロシリル化反应用触媒、および反応抑制剤を含む架橋性シリコーン組成物をシート状に半硬化させてなる反応性ホットメルトシリコーンが提案されている。

30

【0003】

しかし、このシート状の反応性ホットメルトシリコーンは、LED素子と基板とのギャップのため、封止あるいは被覆の際にエアーを巻き込み易く、封止あるいは被覆されたLEDの外観不良や信頼性の低下等の課題がある。

【0004】

また、反応性ホットメルトシリコーンを調製する際、架橋性シリコーン組成物の加熱により成分の揮発やヒドロシリル化反応のエアインヒビションを生じるという課題もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【文献】特開2011-219597号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、加熱により、ギャップフィル性に優れる反応性ホットメルトシリコーンを取り出し可能な反応性ホットメルトシリコーン充填容器、および加熱時の成分の揮発やエアインヒビションが抑制され、加熱により流動性を有し、ギャップフィル性に優れる反応性ホットメルトシリコーンの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 7 】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器は、

( A ) アルケニル基を有し、軟化点が 5 0 以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサン、

( B ) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { ( A ) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.0 1 ~ 1 0 モルとなる量 }、および

( C ) 触媒量のヒドロシリル化反应用触媒

を含む架橋性シリコーン組成物を容器に充填し、該容器を加熱することにより前記組成物を B - ステージ状に架橋させ、 2 5 での非流動性であり、 1 2 0 での熔融粘度が 5 , 0 0 0 Pa · s 以下の反応性ホットメルトシリコーンを形成することを特徴とする。

10

## 【 0 0 0 8 】

上記架橋性シリコーン組成物は、さらに、( A ) 成分 ~ ( C ) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して、 0.0 0 0 1 ~ 5 質量部の ( D ) 反応抑制剤および / または 0.0 1 ~ 1 0 質量部の ( E ) 有機パーオキサイドを含むことが好ましい。

## 【 0 0 0 9 】

また、容器は、カートリッジ、フレキシブル容器、ペール缶、またはドラム缶であることが好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法は、 2 5 での非流動性であり、 1 2 0 での熔融粘度が 5 , 0 0 0 Pa · s 以下の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法であって、

20

( A ) アルケニル基を有し、軟化点が 5 0 以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサン、

( B ) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { ( A ) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.0 1 ~ 1 0 モルとなる量 }、および

( C ) 触媒量のヒドロシリル化反应用触媒

を含む架橋性シリコーン組成物を容器中で加熱して B - ステージ状に架橋させることを特徴とする。

30

## 【 0 0 1 1 】

上記架橋性シリコーン組成物は、さらに、( A ) 成分 ~ ( C ) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して、 0.0 0 0 1 ~ 5 質量部の ( D ) 反応抑制剤および / または 0.0 1 ~ 1 0 質量部の ( E ) 有機パーオキサイドを含むことが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

また、容器は、カートリッジ、フレキシブル容器、ペール缶、またはドラム缶であることが好ましい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器は、加熱により、ギャップフィル性に優れた反応性ホットメルトシリコーンを取り出し可能であるという特徴があり、また、本発明の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法は、加熱時の成分の揮発やエアインヒビションが抑制され、加熱により流動性を有し、ギャップフィル性に優れた反応性ホットメルトシリコーンを効率よく製造することができるという特徴がある。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器の一例であるカートリッジを示す一部破断面を有する斜視図

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

50

はじめに、本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器を詳細に説明する。

【0016】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器は、

(A) アルケニル基を有し、軟化点が50以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.01~10モルとなる量}、および

(C) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒

を含む架橋性シリコーン組成物を容器に充填し、該容器を加熱することにより前記組成物をB-ステージ状に架橋させることを特徴とする。なお、この「B-ステージ状」とは、JIS K 6800に定義されているB-ステージ(熱硬化性樹脂の硬化中間体)の状態をいい、架橋性シリコーン組成物を不完全に硬化させることにより、溶剤により膨潤するものの、完全に溶解することがなく、「反応性ホットメルト」とは、室温(25)では流動性を失ったような状態であるが、高温(例えば、120以上)に加熱すると再び溶解し、次いで硬化するものをいう。

10

【0017】

(A) 成分は、アルケニル基を有し、軟化点が50以上である分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを少なくとも含む、アルケニル基結合オルガノポリシロキサンである。軟化点を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンとは、分子鎖中に、式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および/または式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有し、式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位および/または式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位を有してもよいオルガノポリシロキサンである。式中、 $R^1$ は同じかまたは異なる一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~12のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~12のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7~12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部を塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示される。ただし、一分子中の少なくとも1つの $R^1$ は前記アルケニル基である。

20

30

【0018】

このような分岐鎖状のオルガノポリシロキサンは、その軟化点が50以上である。この軟化点とは、例えば、JIS K 6863-1994「ホットメルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される温度をいう。このような軟化点を有するオルガノポリシロキサンとしては、式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなり、一分子中の全 $R^1$ の50~80モル%がアリール基であるオルガノポリシロキサン、式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなり、一分子中の全 $R^1$ の50~80モル%がアリール基であるオルガノポリシロキサン、式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなり、一分子中の全 $R^1$ の50~80モル%がアリール基であるオルガノポリシロキサン、式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなり、一分子中の全 $R^1$ の50~80モル%がアリール基であるオルガノポリシロキサン、式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサンが例示される。

40

【0019】

(A) 成分は、前記の分岐鎖状のオルガノポリシロキサンのみであってもよく、また、前

50

記の分岐鎖状のオルガノポリシロキサンと直鎖状のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。この直鎖状のオルガノポリシロキサンは、反応性ホットメルトシリコーンを硬化して得られる硬化物の硬さを調整したり、その可とう性を付与するための成分であり、一般式：



で表される。

【0020】

式中、 $R^2$ は同じかまたは異なる一価炭化水素基であり、前記 $R^1$ と同様の基が例示される。ただし、一分子中の少なくとも2つの $R^2$ は前記アルケニル基である。また、式中、 $n$ は1～1,000の範囲内の整数、1～500の範囲内の整数、5～500の範囲内の整数、あるいは、10～500の範囲内の整数であることが好ましい。これは、 $n$ が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる架橋性シリコーン組成物の充填性が良好となるからである。

10

【0021】

(A)成分中、分岐鎖状のオルガノポリシロキサンと直鎖状のオルガノポリシロキサンの割合は限定されず、直鎖状のオルガノポリシロキサンは、(A)成分中の0～80質量%の範囲内となる量、0～70質量%の範囲内となる量、0～60質量%の範囲内となる量、5～80質量%の範囲内となる量、5～70質量%の範囲内となる量、5～60質量%の範囲内となる量、10～80質量%の範囲内となる量、10～70質量%の範囲内となる量、あるいは、10～60質量%の範囲内となる量であることが好ましい。これは、直鎖状のオルガノポリシロキサンの含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的特性が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる反応性ホットメルトシリコーンのホットメルト性が良好であるからである。

20

【0022】

(B)成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部を塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示される。(B)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が例示される。

30

【0023】

このような(B)成分としては、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、分子鎖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、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、式： $HMe_2SiO_{1/2}$ で表されるシロキサンと式： $C_6H_5SiO_{3/2}$ で表されるシロキサンからなるオルガノポリシロキサン、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

40

【0024】

(B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.01～10モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.

50

0.1 ~ 5モルの範囲内となる量、0.05 ~ 5モルの範囲内となる量、あるいは、0.01 ~ 5モルの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物のヒドロシリル化反応が十分に進行し、B - ステージ状の反応性ホットメルトシリコンを得ることができるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、反応性ホットメルトシリコンを硬化して得られる硬化物の耐熱性が良好であるからである。なお、本組成物に後述する有機過酸化物を配合する場合には、本組成物をB - ステージ状に架橋させるために(A)成分中のアルケニル基1モルに対して(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が1モル以下となる量、あるいは、1モル未満となる量であってもよい。これは、本組成物を架橋させるために(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が全て反応した場合であっても、得られる反応性ホットメルトシリコンを有機過酸化物により熱硬化させることができるからである。

10

#### 【0025】

(C)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられる。特に、本組成物のヒドロシリル化反応を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金 - アルケニルシロキサン錯体、白金 - オレフィン錯体、白金 - カルボニル錯体が例示され、特に、白金 - アルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3 - ジビニル - 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 - 1,3,5,7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。

20

#### 【0026】

(C)成分の含有量は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進する触媒量であり、好ましくは、(A)成分および(B)成分の合計量に対して、本成分中の金属原子が質量単位で0.01 ~ 1,000 ppmの範囲内となる量、0.01 ~ 500 ppmの範囲内となる量、0.01 ~ 200 ppmの範囲内となる量、0.01 ~ 100 ppmの範囲内となる量、あるいは、0.01 ~ 50 ppmの範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物のヒドロシリル化反応が促進されるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる反応性ホットメルトシリコンに着色等の問題が生じにくくなるからである。

30

#### 【0027】

本組成物には、本組成物のヒドロシリル化反応をコントロールするため、(D)反応抑制剤を含有してもよい。(D)成分としては、1 - エチニルシクロヘキサン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、3,5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、2 - フェニル - 3 - ブテン - 2 - オール等のアルキンアルコール；3 - メチル - 3 - ペンテン - 1 - イン、3,5 - ジメチル - 3 - ヘキセン - 1 - イン等のエンイン化合物；トリス(1,1 - ジメチルプロピノキシ)メチルシラン、ビス(1,1 - ジメチルプロピノキシ)ジメチルシラン等のアルキンオキシシラン；1,3,5,7 - テトラメチル - 1,3,5,7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7 - テトラメチル - 1,3,5,7 - テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等の(A)成分に該当しないアルケニル基含有シクロシロキサン；その他、ベンゾトリアゾールが例示される。

40

#### 【0028】

(D)成分の含有量は限定されないが、上記(A)成分 ~ (C)成分の合計100質量部に対して、0 ~ 5質量部の範囲内、あるいは0.0001 ~ 5質量部の範囲内であることが好ましい。これは、(D)成分の配合は任意であるが、(D)成分の含有量が上記範囲内であると、反応性ホットメルトシリコンを調製しやすいからである。

#### 【0029】

本組成物には、得られる反応性ホットメルトシリコンを熱硬化させるため、必要に応じ

50

て、さらに、(E)有機過酸化物を配合してもよい。(E)成分は、本組成物をB-ステージ状に架橋させる際には活性を有さず、得られる反応性ホットメルトシリコーンを加熱した際に活性を有するようなものが好ましく、例えば、10時間半減期温度が90以上であるものが好ましい。(E)成分としては、例えば、過酸化アルキル類、過酸化ジアシル類、過酸化エステル類、および過酸化カーボネート類が挙げられる。

【0030】

過酸化アルキル類としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、tert-ブチルクミル、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシノンが挙げられる。

10

【0031】

過酸化ジアシル類としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシドが挙げられる。

【0032】

過酸化エステル類としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、-クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-ブチルパーオキシトリメチルアディペートが挙げられる。

20

【0033】

過酸化カーボネート類としては、例えば、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネートが挙げられる。

30

【0034】

(E)成分としては、過酸化アルキル類が好ましく、特に、その10時間半減期温度が90以上、あるいは95以上のものが好ましい。このような(E)成分としては、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-(2-t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシノンが挙げられる。

40

【0035】

(E)成分の含有量は限定されないが、(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲内、0.05~10質量部の範囲内、0.05~5質量部の範囲内、あるいは、0.01~5質量部の範囲内が好ましい。これは、(E)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる反応性ホットメルトシリコーンを十分に熱硬化させることができるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物に気泡等を生じ難くなるからである。

【0036】

また、本組成物には、得られる反応性ホットメルトシリコーンに接着性を付与するために

50

接着付与剤を配合してもよい。この接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等のハロゲン置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；3,4-エポキシブチル基、7,8-エポキシオクチル基等のエポキシアルキル基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。なお、この接着付与剤の含有量は限定されないが、(A)成分～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部の範囲内であることが好ましい。これは、接着付与剤の含有量が上記範囲内であると、得られる反応性ホットメルトシリコーンの接着性が良好であるからである。

#### 【0037】

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、トリメチルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシ封鎖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、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン等のアルケニル基およびケイ素原子結合水素原子を有さないオルガノポリシロキサンを配合してもよい。このオルガノポリシロキサンの軟化点が50以上であるものが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンの配合量は限定されないが、(A)成分～(C)成分の合計100質量部に対して0～250質量部の範囲内であることが好ましい。これは、このようなオルガノポリシロキサンの含有量が上記範囲内であると、反応性ホットメルトシリコーンを調製しやすいからである。

#### 【0038】

さらに、本組成物には、その他任意の成分として、シリカ、酸化チタン、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；耐熱剤、蛍光体、染料、顔料、難燃性付与剤を配合してもよい。

#### 【0039】

上記(A)成分～(C)成分を含み、必要に応じてその他の成分を含む架橋性シリコーン組成物を容器に充填し、該容器を加熱する。本組成物を容器に充填する際、本組成物を脱気しておくことが好ましい。充填後、本組成物を充填した容器を加熱することにより、本

10

20

30

40

50

組成物を B - ステージ状に架橋させる。

【0040】

このようにして得られる反応性ホットメルトシリコーンは 25 において非流動性で、120 の溶融粘度が 5,000 Pa・s 以下、好ましくは、10 ~ 3,500 Pa・s の範囲内である。ここで、非流動性とは、無負荷の状態流動しないことを意味し、例えば、JIS K 6863 - 1994「ホットメルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される軟化点未満での状態を示し、つまり、25 において非流動性であるためには、軟化点が 25 よりも高い必要がある。25 において非流動性であると、該温度での形状保持性が良好で、表面粘着性の低い反応性ホットメルトシリコーンが得られるからである。また、120 の溶融粘度が上記の範囲内であると、ホットメルト後、25 に冷却した後の密着性が良好な反応性ホットメルトシリコーンが得られる。

10

【0041】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器で使用できる容器は、耐熱性を有し、架橋性シリコーン組成物のヒドロシリル化反応を阻害しないものであれば特に限定されない。このような容器としては、プラスチック製または金属製のカートリッジ；プラスチックフィルムパック、金属箔積層フィルムパック、ジャバラ状容器、チューブ状容器等のフレキシブル容器；プラスチック製または金属製のペール缶；およびプラスチック製または金属製のドラム缶が例示され、特に、カートリッジが好ましい。このようなカートリッジとしては、例えば、武蔵エンジニアリング株式会社製の P S Y - 3 0 F H 2 - P や P S Y - 3 0 F H - P により入手可能である。

20

【0042】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器の一例であるカートリッジの一部破断面を有する斜視図を図 1 に示した。図 1 において、カートリッジ 1 中に反応性ホットメルトシリコーン 2 が充填されており、前記カートリッジ内部には該反応性ホットメルトシリコーンを溶融押し出しするためのプランジャー 3 が設けられている。一般に、カートリッジをメルトに装着し反応性ホットメルトシリコーンを溶融状態とし、機械力あるいはガス圧によりプランジャーを移動させることにより反応性ホットメルトシリコーンを押し出す。なお、反応性ホットメルトシリコーンの吐出量をコントロールすることにより、形状、膜厚、塗布面積等を制御することができる。

30

【0043】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器によれば、平坦な表面を有する基板上に搭載された光半導体素子をエアを巻き込むことなしに、半球状、半円筒形状、ドーム形状等の任意の形状で封止あるいは被覆することができる。

【0044】

次に、本発明の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法を詳細に説明する。

【0045】

本発明の反応性ホットメルトシリコーンの製造方法は、上記で説明したとおりであり、前記(A)成分～(C)成分、および必要に応じてその他任意の成分を含む架橋性シリコーン組成物を容器中で加熱して B - ステージ状に架橋させることを特徴とする。

40

【0046】

本発明の製造方法では、本組成物を容器中で加熱して B - ステージ状に架橋させるので、本組成物に含まれる低分子量成分や反応抑制等の揮発が抑制され、また、ヒドロシリル化反応で懸念されるエアインヒビション等の問題が生じ難い。

【実施例】

【0047】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器および反応性ホットメルトシリコーンの製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。また、反応性ホットメルトシリコーンの 120 における溶融粘度、初期トルク値が発現する時間、および硬化物の硬さを次のようにして測定し

50

た。

【0048】

[反応性ホットメルトシリコーンの溶融粘度]

反応性ホットメルトシリコーンの120の溶融粘度を、ティー・エイ・インスツルメント社製のAR550レオメーターにより、直径20mm、コーン角2°のコーンプレートを用いて、せん断速度1/sで測定した。

【0049】

[初期トルク値が発現するまでの時間]

所定温度に設定した測定装置(ALPHA TECHNOLOGIES Rheometer MDR 2000P)の固定された下ダイと昇降する上ダイから構成される円盤状のダイ中空部に6gの反応性ホットメルトシリコーンをセットし、上下のダイを密閉した後、振動数1.66Hz、振動角=1°の条件において、トルク値が1dNmに到達するまでの時間を測定し、これを初期トルク値が発現するまでの時間とした。

10

【0050】

[硬化物の硬さ]

反応性ホットメルトシリコーンを150で2時間プレス成形することによりシート状の硬化物を作製した。このシート状硬化物の硬さをJIS K 6253に規定されるタイプDデュロメータにより測定した。

【0051】

[実施例1~5]

下記の成分を表1に示した組成(質量部)で均一に混合して架橋性シリコーン組成物を調製した。なお、表1中、SiH/Viは、(A)成分中のビニル基1モルに対する、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル数を示す。その後、この架橋性シリコーン組成物を容量30ccのカートリッジ中に充填し、表1に示した条件で加熱し、次いで、室温まで冷却することにより反応性ホットメルトシリコーン充填容器を作製した。

20

【0052】

(A)成分として、次の成分を用いた。

(a-1)成分：式：



で表されるメチルフェニルポリシロキサン

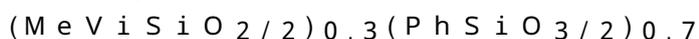
30

(a-2)成分：式：



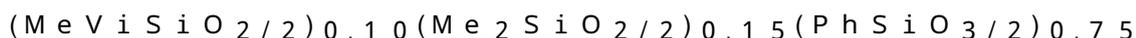
で表されるメチルフェニルポリシロキサン

(a-3)成分：軟化点が100である、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン

(a-4)成分：軟化点が150である、平均単位式



で表されるオルガノポリシロキサン

【0053】

(B)成分として、次の成分を用いた。

(b-1)成分：式：



で表されるオルガノポリシロキサン

40

【0054】

(C)成分として、次の成分を用いた。

(c-1)成分：白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン溶液(白金金属を0.1重量%含有する溶液)

【0055】

50

その他の成分として、次の成分を用いた。

(f-1)成分：粘度が30 mPa・sである分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物からなる接着付与剤

【0056】

【表1】

		実施例				
		1	2	3	4	5
架橋性シリコーン組成物 (質量部)	(a-1)成分	—	—	—	—	23.13
	(a-2)成分	—	10.00	40.00	20.00	10.20
	(a-3)成分	69.72	61.88	38.13	46.42	34.95
	(a-4)成分	—	—	—	9.74	11.92
	(b-1)成分	30.28	28.12	21.81	23.34	19.30
	(c-1)成分	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
	(f-1)成分	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
SiH/Vi		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
B-ステージ化の条件(温度/時間)		120°C/ 20分	120°C/ 20分	120°C/ 50分	120°C/ 20分	120°C/ 20分
反応性ホットメルトシリコーンの120°Cにおける熔融粘度(Pa・s)		29.3	37.2	210	20.6	87.5
反応性ホットメルトシリコーンの150°Cで初期トルク値が発現するまでの時間(分)		4	4	10	6	7
硬化物の硬さ		75	72	38	58	50

【0057】

[実施例6~9]

上記および下記の成分を表2に示した組成(質量部)で均一に混合して架橋性シリコーン組成物を調製した。なお、表2中、SiH/Viは、(A)成分中のビニル基1モルに対する、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル数を示す。その後、この架橋性シリコーン組成物を容量30ccのカートリッジ中に充填し、表2に示した条件で加熱し、次いで室温まで冷却することにより反応性ホットメルトシリコーン充填容器を作製した。

【0058】

(A)成分として、前記の他、次の成分を用いた。

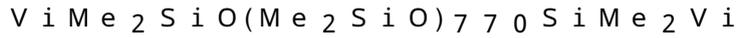
(a-5)成分：軟化点が300である、平均単位式：

$(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.10}(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(SiO_{4/2})_{0.50}$   
で表されるオルガノポリシロキサン

(a-6)成分：軟化点が300である、平均単位式

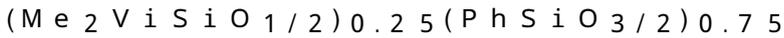
$(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.04}(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(SiO_{4/2})_{0.56}$   
で表されるオルガノポリシロキサン

( a - 7 ) 成分：式：



で表されるジメチルポリシロキサン

( a - 8 ) 成分：軟化点が 100 である、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン

【 0059 】

( B ) 成分として、前記の他、次の成分を用いた。

( b - 2 ) 成分：式：



で表されるオルガノポリシロキサン

【 0060 】

( D ) 成分として、次の成分を用いた。

( d - 1 ) 成分：1,3,5,7 - テトラメチル - 1,3,5,7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン

( d - 2 ) 成分：トリス(1,1 - ジメチルプロピオキシ)メチルシラン

【 0061 】

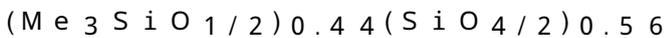
( E ) 成分として、前記の他、次の成分を用いた。

( e - 1 ) 成分：2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(t - ブチルパオキシ)ヘキサン

【 0062 】

その他の成分として、次の成分を用いた。

( g - 1 ) 成分：軟化点 100 である、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン

【 0063 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実 施 例			
		6	7	8	9
架橋性シリコーン組成物の組成(質量部)	(a-1)成分	—	—	18.19	15.83
	(a-5)成分	44.0	33.2	—	—
	(a-6)成分	—	24.6	—	—
	(a-7)成分	3.10	2.30	—	—
	(a-8)成分	—	—	64.89	56.49
	(b-1)成分	—	—	14.66	24.45
	(b-2)成分	11.40	8.60	—	—
	(c-1)成分	0.06	0.04	0.07	0.14
	(d-1)成分	—	—	1.82	2.85
	(d-2)成分	—	—	—	0.63
	(e-1)成分	1.0	0.7	0.36	0.32
	(g-1)成分	40.5	30.5	—	—
SiH/Vi		0.3	0.2	0.5	0.9
B-ステージ化の条件 (温度/時間)		120°C/ 30分	120°C/ 30分	120°C/ 30分	120°C/ 30分
反応性ホットメルトシリコーンの120°Cにおける 熔融粘度(Pa·s)		250	2580	170	50
反応性ホットメルトシリコーンの180°Cで初期 トルク値が発現するま での時間(秒)		10	71	30	10
硬化物の硬さ		30	48	56	25

## 【産業上の利用可能性】

## 【0064】

本発明の反応性ホットメルトシリコーン充填容器は、加熱により、ギャップフィル性の良好な反応性ホットメルトシリコーンを取り出し可能であるので、基板上にLED等の光半導体素子が搭載されたチップアレイモジュールにおける前記光半導体素子の封止や被覆を効率的に行うことができる。

## 【符号の説明】

## 【0065】

- 1 カートリッジ
- 2 反応性ホットメルトシリコーン
- 3 ブランジャー

10

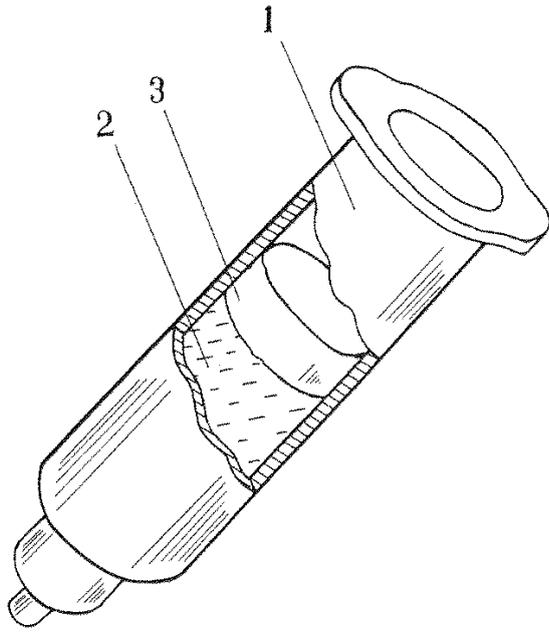
20

30

40

50

【図面】  
【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2016-504461(JP,A)  
特開2016-124967(JP,A)  
国際公開第2016/103654(WO,A1)  
国際公開第2015/093329(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08