

(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2012-201706

(P2012-201706A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	4J002
CO8K 5/3477 (2006.01)	CO8K 5/3477	4J246
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30 R	4M109
HO1L 23/31 (2006.01)	CO8L 83/14	
CO8L 83/14 (2006.01)	CO8G 77/50	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-64640 (P2011-64640)
 (22) 出願日 平成23年3月23日 (2011. 3. 23)

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 杉山 智史
 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
 社カネカ内
 (72) 発明者 田中 裕之
 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
 社カネカ内
 (72) 発明者 眞鍋 貴雄
 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
 社カネカ内

最終頁に続く

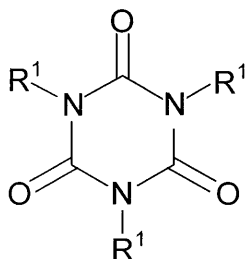
(54) 【発明の名称】 ポリシロキサン系組成物

(57) 【要約】

【課題】高い耐熱性、耐光性を有し、ガスバリア性および耐冷熱衝撃性に優れるポリシロキサン系組成物を提供する。

【解決手段】ヒドロシル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)、および、下記一般式(1)で表される有機化合物(B)

【化1】



(式中 R¹ は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基または水素原子を表し、それぞれの R¹ は異なっても同一であってもよい。)

からなることを特徴とするポリシロキサン系組成物に関する。

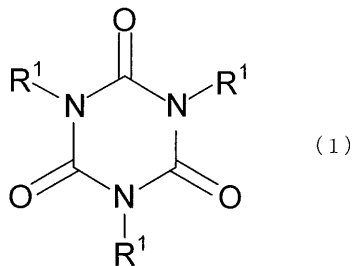
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン (A)、および、
下記一般式 (1) で表される有機化合物 (B)

【化 1】



10

(式中 R¹ は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基または水素原子を表し、それぞれの R¹ は異なっても同一であってもよい。)

からなることを特徴とするポリシロキサン系組成物。

【請求項 2】

有機化合物 (B) が、1 分子中にアルケニル基を 2 個以上含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 3】

有機化合物 (B) が、数平均分子量 900 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリシロキサン系組成物。

20

【請求項 4】

有機化合物 (B) が、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートからなる群において選ばれる少なくとも 1 種類の化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 5】

有機化合物 (B) が、ジアリルモノメチルイソシアヌレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

30

【請求項 6】

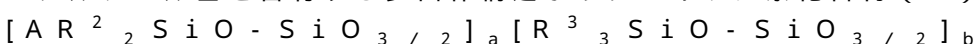
ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン (A) が、温度 20 において、液状であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 7】

ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン (A) が、アルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物 (a) とヒドロシリル基を含有する化合物 (b) をヒドロシリル化反応させて得ることができる多面体構造ポリシロキサン変性体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 8】

アルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物 (a) が、式



(a + b は 6 ~ 24 の整数、a は 1 以上の整数、b は 0 または 1 以上の整数；A は、アルケニル基；R² は、アルキル基またはアリール基；R³ は、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基)

で表されるシロキサン単位から構成されるアルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載のポリシロキサン系組成物。

40

【請求項 9】

ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) が、ヒドロシリル基を含有する環状シロキサン、および/または、分子末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状シロキサンであることを

50

特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 10】

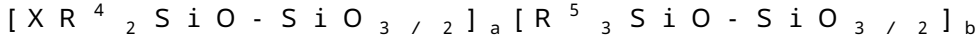
ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) が、ヒドロシリル基を含有する環状シロキサンであることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 11】

ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) が、1, 3, 5, 7-テトラヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることを特徴とする、請求項 10 に記載のポリシロキサン系組成物。

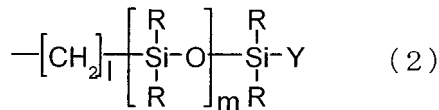
【請求項 12】

ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン (A) が、

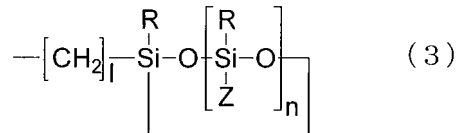


{ a + b は 6 ~ 24 の整数、a は 1 以上の整数、b は 0 または 1 以上の整数 ; R⁴ は、アルキル基またはアリール基 ; R⁵ は、アルケニル基、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基、X は、下記一般式 (2) あるいは一般式 (3) のいずれかの構造を有し、X が複数ある場合は一般式 (2) あるいは一般式 (3) の構造が異なっても良くまた一般式 (2) あるいは一般式 (3) の構造が混在していても良い。

【化 2】



【化 3】



(l は 2 以上の整数 ; m は 0 以上の整数 ; n は 2 以上の整数 ; Y は水素原子、アルケニル基、アルキル基、アリール基、もしくは、アルキレン鎖を介して多面体構造ポリシロキサンと結合している部位であり、同一であっても異なってもよい。 ; Z は、水素原子、アルケニル基、アルキル基、アリール基、もしくは、アルキレン鎖を介して多面体構造ポリシロキサンと結合している部位であり、同一であっても異なってもよい。ただし、Y あるいは Z の少なくとも 1 つは水素原子である ; R は、アルキル基またはアリール基) を構成単位とすることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 13】

ヒドロシリル化触媒を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 14】

硬化遅延剤を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物を硬化させてなる硬化物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン系組成物を封止剤として用いてな

10

20

30

40

50

る光半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い耐熱性、耐光性を有し、ガスバリア性および耐冷熱衝撃性に優れるポリシロキサン系組成物を提供する。

【背景技術】

【0002】

ポリシロキサン系組成物は、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐光性、化学的安定性、電気特性、難燃性、耐水性、透明性、着色性、非粘着性、非腐食性に優れており、様々な産業で利用されている。中でも、多面体構造を有するポリシロキサンで構成された組成物は、その特異的な化学構造から、さらに優れた耐熱性、耐光性、化学的安定性、低誘電性等を示すことが知られており、その応用が期待されている。

10

【0003】

多面体構造を有するポリシロキサンを用いた応用例として、光素子封止剤用途への展開を意図したものがあり、例えば特許文献1において、2つ以上のオキセタニル基を含有する多面体構造を有するポリシロキサン樹脂と、1つ以上のエポキシ基を含有する脂肪族炭化水素とカチオン重合開始剤とを含有する多面体骨格を有するポリシロキサン系組成物が開示されており、この材料は高屈折で光の取り出し効率が高い。しかしながら、ここに記載されているポリシロキサン系組成物は、オキセタニル基やエポキシ基を有しているため、耐熱性、耐光性が低い問題があった。

20

【0004】

このような問題に対し、例えば、特許文献2では、エポキシ基を有するポリオルガノポリシロキサンのガラス転移温度を限定することで耐熱性、耐光性の課題を改善しており、さらに、この材料は耐冷熱衝撃試験後も、クラックが生じにくいとされている。しかしながら、依然、白色LEDのような高い耐熱性、耐光性が求められる用途での使用は困難であり、耐冷熱衝撃性も満足できる材料ではなかった。

【0005】

また、ポリシロキサン系組成物は優れた特性を持つ一方で、一般にガスバリア性が低いといった問題点を有している。そのためガスバリア性が低いポリシロキサン系組成物を封止材として用いた場合、リフレクターが硫化物によって黒色化する問題があり、この問題に対して、例えば、特許文献3では、予め金属部材をガスバリア性の高いアクリル系樹脂でコーティング処理を行い、そのうえで、シリコン樹脂で封止を行っている。しかしながら、該当技術で使用しているシリコン樹脂自体のガスバリア性は低く、アクリル系樹脂でコーティング処理を行った後に、別途シリコン樹脂で封止する等、手間がかかり、生産性に問題があった。

30

【0006】

また、特許文献4において、多面体構造を有するポリシロキサン系変性体を用いた組成物が開示されている。この組成物は、成型加工性、透明性、耐熱性、耐光性、接着性に優れており、光学用封止剤として用いることができる。しかしながら、ガスバリア性についてはさらなる改良の余地も残されていた。

40

【0007】

上記のように、ポリシロキサンを用いた材料の開示は見られるが、高い耐熱性、耐光性を維持し、ガスバリア性および耐冷熱衝撃性に優れた材料の例は見られず、新たな材料の開発が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-163260

50

【特許文献2】特開2007-169427

【特許文献3】特開2009-206124

【特許文献4】WO08/010545

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高い耐熱性、耐光性を有し、ガスバリア性および耐冷熱衝撃性に優れたポリシロキサン系組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

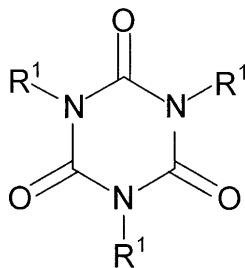
【0010】

10

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)、および、下記一般式(1)で表される有機化合物(B)

【0011】

【化1】



(1)

20

【0012】

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基または水素原子を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)

からなることを特徴とするポリシロキサン系組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は以下の構成を有するものである。

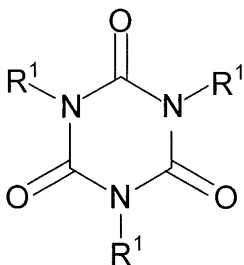
【0013】

30

(1)ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)、および、下記一般式(1)で表される有機化合物(B)

【0014】

【化2】



(1)

40

【0015】

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基または水素原子を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)

からなることを特徴とするポリシロキサン系組成物。

【0016】

(2)有機化合物(B)が、1分子中にアルケニル基を2個以上含有していることを特徴とする(1)に記載のポリシロキサン系組成物。

【0017】

50

(3) 有機化合物(B)が、数平均分子量900未満であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリシロキサン系組成物。

【0018】

(4) 有機化合物(B)が、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートからなる群において選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

【0019】

(5) 有機化合物(B)が、ジアリルモノメチルイソシアヌレートであることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載のポリシロキサン系組成物。

10

【0020】

(6) ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)が、温度20において、液状であることを特徴とする、(1)~(5)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

【0021】

(7) ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)が、アルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物(a)とヒドロシリル基を含有する化合物(b)をヒドロシリル化反応させて得ることができる多面体構造ポリシロキサン変性体であることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

【0022】

(8) アルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物(a)が、式
 $[AR^2_2SiO-SiO_{3/2}]_a[R^3_3SiO-SiO_{3/2}]_b$
 (a+bは6~24の整数、aは1以上の整数、bは0または1以上の整数；Aは、アルケニル基；R²は、アルキル基またはアリール基；R³は、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基)
 で表されるシロキサン単位から構成されるアルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物であることを特徴とする、(7)に記載のポリシロキサン系組成物。

20

【0023】

(9) ヒドロシリル基を含有する化合物(b)が、ヒドロシリル基を含有する環状シロキサン、および/または、分子末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状シロキサンであることを特徴とする、(7)または(8)に記載のポリシロキサン系組成物。

30

【0024】

(10) ヒドロシリル基を含有する化合物(b)が、ヒドロシリル基を含有する環状シロキサンであることを特徴とする、(7)または(8)に記載のポリシロキサン系組成物。

【0025】

(11) ヒドロシリル基を含有する化合物(b)が、1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることを特徴とする、(10)に記載のポリシロキサン系組成物。

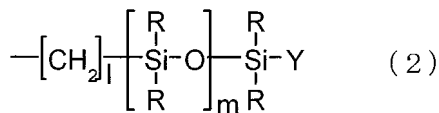
【0026】

(12) ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)が、
 $[XR^4_2SiO-SiO_{3/2}]_a[R^5_3SiO-SiO_{3/2}]_b$
 {a+bは6~24の整数、aは1以上の整数、bは0または1以上の整数；R⁴は、アルキル基またはアリール基；R⁵は、アルケニル基、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基、Xは、下記一般式(2)あるいは一般式(3)のいずれかの構造を有し、Xが複数ある場合は一般式(2)あるいは一般式(3)の構造が異なっても良くまた一般式(2)あるいは一般式(3)の構造が混在していても良い。

40

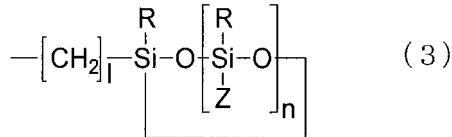
【0027】

【化3】



【0028】

【化4】



10

【0029】

(1は2以上の整数；mは0以上の整数；nは2以上の整数；Yは水素原子、アルケニル基、アルキル基、アリール基、もしくは、アルキレン鎖を介して多面体構造ポリシロキサンと結合している部位であり、同一であっても異なってもよい。；Zは、水素原子、アルケニル基、アルキル基、アリール基、もしくは、アルキレン鎖を介して多面体構造ポリシロキサンと結合している部位であり、同一であっても異なってもよい。ただし、YあるいはZの少なくとも1つは水素原子である；Rは、アルキル基またはアリール基) }を構成単位とすることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

20

【0030】

(13)ヒドロシリル化触媒を含有することを特徴とする、(1)~(12)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

【0031】

(14)硬化遅延剤を含有することを特徴とする、(1)~(13)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物。

【0032】

(15)(1)~(14)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物を硬化させてなる硬化物。

30

【0033】

(16)(1)~(15)のいずれかに記載のポリシロキサン系組成物を封止剤として用いてなる光半導体デバイス。

【発明の効果】

【0034】

高い耐熱性、耐光性を有し、ガスバリア性および耐冷熱衝撃性に優れるポリシロキサン系組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

【0036】

<ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)>

本発明におけるヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン(A)は、分子中にヒドロシリル基を含有し、かつ、多面体骨格を有するポリシロキサンであれば、特に限定はないが、耐熱性、耐光性、耐青色レーザー性、ガスバリア性、ハンドリング性などの観点から、アルケニル基含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物(a)と、ヒドロシリル基を含有する化合物(b)とをヒドロシリル化反応させて得ることができる多面体構造ポリシロキサン変性体を好適な具体例として例示することができる。この際、(A)成分のアルケニル基は、すべて反応する必要はなく、一部残存していてもよい。

50

【0037】

ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) の添加量は、(a) 成分のアルケニル基の個数 1 個あたり、Si 原子に直結した水素原子の数が 2.5 ~ 20 個になるように用いることが好ましい。添加量が少ないと、架橋反応によりゲル化が進行するため、合成して得られた (A) 成分のハンドリング性が劣る場合があり、添加量が多すぎると、硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。また、過剰量の (b) 成分を存在させているため、反応終了後に、例えば、減圧・加熱条件下にて、未反応の (b) 成分を取り除くことが好ましい。

【0038】

アルケニル基含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物 (a) と、ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) とをヒドロシリル化反応させる際に用いるヒドロシリル化触媒の添加量としては特に制限はないが、(a) 成分のアルケニル基 1 モルに対して $10^{-1} \sim 10^{-10}$ モルの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-8}$ モルの範囲で用いるのがよい。ヒドロシリル化触媒が多すぎると、ヒドロシリル化触媒の種類によっては、短波長の光に吸収を示すため、着色原因になったり、得られる硬化物の耐光性が低下する恐れがあり、また、硬化物が発泡する恐れもある。また、ヒドロシリル化触媒が少なすぎると、反応が進まず、目的物が得られない恐れがある。

【0039】

ヒドロシリル化反応の反応温度としては、30 ~ 400、さらに好ましくは、40 ~ 250 であることが好ましく、より好ましくは、45 ~ 140 である。温度が低すぎると反応が十分に進行せず、温度が高すぎると、ゲル化が生じ、ハンドリング性が悪化する恐れがある。

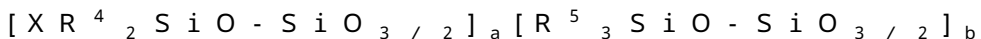
【0040】

(A) 成分として、アルケニル基含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物 (a) と、ヒドロシリル基を含有する化合物 (b) とをヒドロシリル化反応させて得ることができる多面体構造ポリシロキサン変性体を用いることで、シロキサン系化合物、あるいは、有機化合物、具体的には、後述の (B) 成分との相溶性を確保でき、さらに、分子内にヒドロシリル基を含有していることから、各種アルケニルを有する化合物と反応させることが可能となる。具体的には、後述の有機化合物 (B) と反応させることにより、硬化物を得ることができる。

【0041】

また、本発明における (A) 成分は、温度 20 において液状とすることも可能である。このような液状の (A) 成分は、例えば、(a) 成分に、ヒドロシリル基を有する環状シロキサンまたは直鎖状ポリシロキサンで変性することで得ることができる。(A) 成分を液状とすることで、ハンドリング性に優れることから好ましい。

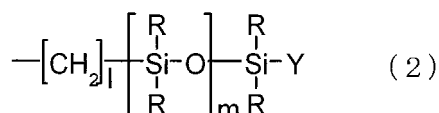
本発明においては、ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン (A) として、



{ a + b は 6 ~ 24 の整数、a は 1 以上の整数、b は 0 または 1 以上の整数 ; R⁴ は、アルキル基またはアリール基 ; R⁵ は、アルケニル基、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基、X は、下記一般式 (2) あるいは一般式 (3) のいずれかの構造を有し、X が複数ある場合は一般式 (2) あるいは一般式 (3) の構造が異なっても良くまた一般式 (2) あるいは一般式 (3) の構造が混在していても良い。

【0042】

【化 5】



【0043】

10

20

30

40

50

【0050】

アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が例示されるが、耐熱性・耐光性の観点から、ビニル基が好ましい。

【0051】

R²は、アルキル基またはアリール基である。アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が例示され、また、アリール基としては、フェニル基、トリル基等のアリール基が例示される。本発明におけるR²としては、耐熱性・耐光性の観点から、メチル基が好ましい。

【0052】

R³は、水素原子、アルキル基、アリール基、または、他の多面体骨格ポリシロキサンと連結している基である。アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が例示され、また、アリール基としては、フェニル基、トリル基等のアリール基が例示される。本発明におけるR³としては、耐熱性・耐光性の観点から、メチル基が好ましい。

10

aは1以上の整数であれば、特に制限はないが、化合物の取り扱い性や得られる硬化物の物性から、2以上が好ましく、3以上がさらに好ましい。また、bは、0または1以上の整数であれば、特に制限はない。

【0053】

aとbの和(=a+b)は、6~24の整数であるが、化合物の安定性、得られる硬化物の安定性の観点から、6~12、さらには、6~10であることが好ましい。

20

【0054】

(a)成分の合成方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いて合成することができる。合成方法としては、例えば、R⁹SiX^a₃(式中R⁹は、上述のR⁷、R⁸を表し、X^aは、ハロゲン原子、アルコキシ基等の加水分解性官能基を表す)のシラン化合物の加水分解縮合反応によって、得られる。または、R⁹SiX^a₃の加水分解縮合反応によって分子内に3個のシラノール基を有するトリシラノール化合物を合成したのち、さらに、同一もしくは異なる3官能性シラン化合物を反応させることにより閉環し、多面体構造ポリシロキサンを合成する方法も知られている。

【0055】

その他にも、例えば、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランを4級アンモニウムヒドロキシド等の塩基存在下で加水分解縮合させる方法が挙げられる。本合成方法においては、テトラアルコキシシランの加水分解縮合反応により、多面体構造を有するケイ酸塩が得られ、さらに得られたケイ酸塩をアルケニル基含有シリクロライド等のシリル化剤と反応させることにより、多面体構造を形成するSi原子とアルケニル基とが、シロキサン結合を介して結合した多面体構造ポリシロキサンを得ることが可能となる。本発明においては、テトラアルコキシシランの代わりに、シリカや稲籾殻等のシリカを含有する物質からも、同様の多面体構造ポリシロキサンを得ることが可能である。

30

【0056】

<ヒドロシリル基を有する化合物(b)>

本発明で用いるヒドロシリル基を有する化合物(b)は、分子中に1個以上のヒドロシリル基を有していれば特に制限はないが、得られる多面体構造ポリシロキサン変性体の透明性、耐熱性、耐光性の観点から、ヒドロシリル基を有するシロキサン化合物であることが好ましく、さらには、ヒドロシリル基を有する環状シロキサンあるいは直鎖状ポリシロキサンであることが好ましい。特に耐熱性、耐光性、耐青色レーザー性、ガスバリア性の観点からは、環状シロキサンであることが好ましい。

40

【0057】

ヒドロシリル基を有する直鎖状ポリシロキサンとしては、ジメチルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン単位及び末端トリメチルシロキシ単位との共重合体、ジフェニルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン単位及び末端トリメチルシロキシ単位との共重合体、メチルフェニルシロキサン単位とメチルヒドロジェンシロキサン

50

単位及び末端トリメチルシロキシ単位との共重合体、ジメチルヒドロジェンシリル基で末端が封鎖されたポリジメチルシロキサン、ジメチルヒドロジェンシリル基で末端が封鎖されたポリジフェニルシロキサン、ジメチルヒドロジェンシリル基で末端が封鎖されたポリメチルフェニルシロキサンなどが例示される。

【0058】

特に、ヒドロシリル基を有する直鎖状ポリシロキサンとしては、変性させる際の反応性や得られる硬化物の耐熱性、耐光性等の観点から、ジメチルヒドロジェンシリル基で分子末端が封鎖されたポリシロキサン、さらにはジメチルヒドロジェンシリル基で分子末端が封鎖されたポリジメチルシロキサンを好適に用いることができ、具体的に例えば、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルトリシロキサンなどが、好ましい例として例示される。

10

【0059】

ヒドロシリル基を有する環状シロキサンとしては、1, 3, 5, 7-テトラヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジヒドロジェン-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロジェン-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタヒドロジェン-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサヒドロジェン-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサンなどが例示される。本発明における環状シロキサンとしては、工業的入手性および反応性、あるいは、得られる硬化物の耐熱性、耐光性、強度等の観点から、具体的に例えば、1, 3, 5, 7-テトラヒドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを好適に用いることができる。

20

【0060】

これら(b)成分である、ヒドロシリル基を有する化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】

<有機化合物(B)>

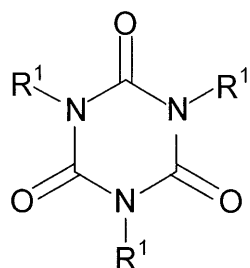
本発明における(B)成分は、具体的に例えば、(A)成分の架橋剤としての役割を果たし、耐熱性、耐光性、ガスバリア性を有する硬化物を与えることが可能となる。

30

本発明における有機化合物(B)は、下記一般式(1)で表される有機化合物であれば特に限定はされない。

【0062】

【化7】



(1)

40

【0063】

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基または水素原子を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)

本発明における(B)成分は、得られる硬化物の強度やガスバリア性、耐熱性、耐光性等の観点から、1分子中にアルケニル基を平均して2個以上含有していることが好ましく、より好ましくは2個含有することが好ましい。また、ガスバリア性の観点から、数平均分子量900未満であることが好ましい。

50

【0064】

(B)成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,1,2,2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジメチルイソシアヌレート、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、等が例示され、これらは単独で使用しても2種類以上を併用しても構わない。

【0065】

上記具体例のうち、例えば組成物を基材と硬化させた場合の基材との接着性の観点からイソシアヌル酸誘導体を用いることが好ましく、さらに、耐熱性・耐光性のバランスの観点から、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートを用いることがより好ましく、例えば、耐クラック性の観点からジアリルモノメチルイソシアヌレートがさらに好ましい。

【0066】

また、(B)成分の骨格中にアルケニル基以外の官能基を有していても構わないが、(A)成分との相溶性との観点から、メチル基、エチル基、プロピル基等の直鎖上の脂肪族炭化水素系基をはじめとする極性の低い官能基であるほうが好ましく、耐熱性、耐光性の観点から、特にメチル基が好ましい。

【0067】

(B)成分の添加量は種々設定できるが、(B)成分に含まれるアルケニル基1個あたり、前述の多面体構造ポリシロキサン変性体(A)に含まれるヒドロシリル基が0.3~5個、好ましくは、0.5~3個となる割合で添加されることが望ましい。アルケニル基の割合が少なすぎると、発泡等による外観不良が生じやすくなり、また、多すぎると、硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0068】

<ヒドロシリル化触媒>

本発明では、例えばアルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物(a)とヒドロシリル基を含有する化合物(b)とをヒドロシリル化反応させて、ヒドロシリル基を含有する多面体構造ポリシロキサン変性体(A)を合成する際に、ヒドロシリル化触媒を用いてもよい。また(A)成分と(B)成分からなる多面体構造ポリシロキサン系組成物を硬化させる際に、ヒドロシリル化触媒を用いることができる。

【0069】

本発明で用いるヒドロシリル化触媒としては、通常ヒドロシリル化触媒として公知のものを用いることができ特に制限はない。

【0070】

具体的には例示すれば、白金-オレフィン錯体、塩化白金酸、白金の単体、担体(アルミナ、シリカ、カーボンブラック等)に固体白金を担持させたもの;白金-ビニルシロキサン錯体、例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt\{(MeViSiO)_4\}_m$;白金-ホスフィン錯体、例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$;白金-ホスファイト錯体、例えば、 $Pt\{P(OPh)_3\}_4$ 、 $Pt\{P(OBu)_3\}_4$ (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラ-ト触媒も挙げられる。

【0071】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh

10

20

30

40

50

Al_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。

【0072】

<硬化遅延剤>

硬化遅延剤は、本発明の多面体構造ポリシロキサン系組成物の保存安定性を改良あるいは、硬化過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整するための成分である。本発明においては、硬化遅延剤としては、ヒドロシリル化触媒による付加型硬化性組成物で用いられている公知のものが使用でき、具体的には脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられる。これらを単独使用、または2種以上併用してもよい。

10

【0073】

前記の脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、具体的には3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチン、3-ヒドロキシ-3-フェニル-1-ブチン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のプロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸エステル類等が例示できる。

【0074】

有機リン化合物としては、具体的にはトリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示できる。

20

【0075】

有機イオウ化合物としては、具体的にはオルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示できる。

【0076】

窒素含有化合物としては、具体的にはN,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジブチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N,N,N-テトラエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチル-1,4-ブタンジアミン、2,2'-ビピリジン等が例示できる。

30

【0077】

スズ系化合物としては、具体的にはハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示できる。

【0078】

有機過酸化物としては、具体的にはジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸t-ブチル等が例示される。これらのうち、マレイン酸ジメチル、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノールが、特に好ましい硬化遅延剤として例示できる。

40

【0079】

硬化遅延剤の添加量は、特に限定するものではないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対して $10^{-1} \sim 10^3$ モルの範囲で用いるのが好ましく、 $1 \sim 100$ モルの範囲で用いるのがより好ましい。また、これらの硬化遅延剤は単独で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0080】

<ポリシロキサン系組成物>

本発明のポリシロキサン系組成物は、(A)成分および(B)成分、また、必要に応じて、ヒドロシリル化触媒、硬化遅延剤等を加えることにより得ることができる。本発明のポリシロキサン系組成物は、液状樹脂組成物として取り扱うことが可能である。液状樹脂

50

組成物とすることにより、型、パッケージ、基板等に、注入あるいは塗布して硬化させることで、用途に応じた成型体を容易に得ることができる。

【0081】

硬化させる際に温度を加える場合は、好ましくは、30～400、さらに好ましくは50～250である。硬化温度が高くなり過ぎると、得られる硬化物に外観不良が生じる傾向があり、低すぎると硬化が不十分となる。また、2段階以上の温度条件を組み合わせることで硬化させてもよい。具体的には例えば、70、120、150の様子に段階的に硬化温度を引き上げていくことで、良好な硬化物を得ることができ好ましい。

【0082】

硬化時間は硬化温度、用いるヒドロシリル化触媒の量及び反応性基の量、その他、本願組成物のその他の配合物の組み合わせにより適宜選択することができるが、あえて例示すれば、1分～12時間、好ましくは10分～8時間行うことにより、良好な硬化物を得ることができる。

10

【0083】

本発明のポリシロキサン系組成物は、必要に応じて接着性付与剤を添加することができる。

【0084】

接着性付与剤は、例えば、本発明におけるポリシロキサン系組成物と基材との接着性を向上する目的で用いるものであり、その様な効果があるものであれば特に制限はないが、シランカップリング剤が好ましい例として例示できる。

20

【0085】

シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0086】

好ましいシランカップリング剤としては、具体的には3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。

30

40

【0087】

シランカップリング剤の添加量としては、(A)成分と(B)成分の混合物100重量部に対して、0.05～30重量部であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1～10重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0088】

本発明においては、接着性付与剤の効果を高めるために、公知の接着性促進剤を用いることができる。接着性促進剤としては、エポキシ含有化合物、エポキシ樹脂、ボロン酸工

50

ステル化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

本発明のポリシロキサン系組成物は、必要に応じて無機フィラーを添加することができる。

【0090】

本発明のポリシロキサン系組成物の組成分として無機フィラーを用いることにより、得られる成形体の強度、硬度、弾性率、熱膨張率、熱伝導率、放熱性、電気的特性、光の反射率、難燃性、耐火性、およびガスバリア性等の諸物性を改善することができる。

【0091】

無機フィラーは、無機物もしくは無機物を含む化合物であれば特に限定されないが、具体的に例えば、石英、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系無機フィラー、アルミナ、ジルコン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、ガラス繊維、ガラスフレーク、アルミナ繊維、炭素繊維、マイカ、黒鉛、カーボンブラック、フェライト、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マンガン、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、無機パール、銀粉等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。

10

【0092】

無機フィラーは、適宜表面処理をほどこしてもよい。表面処理としては、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理、シランカップリング剤による処理等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

20

【0093】

無機フィラーの形状としては、破碎状、片状、球状、棒状等、各種用いることができる。無機フィラーの平均粒径や粒径分布は、特に限定されるものではないが、ガスバリア性の観点から、平均粒径が $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらには $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。同様に、BET比表面積についても、特に限定されるものでないが、ガスバリア性の観点から、 $70 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、さらに $200 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。

30

【0094】

無機フィラーの添加量は特に限定されないが、(A)成分と(B)成分の混合物100重量部に対して、1~1000重量部、よりこの好ましくは、3~500重量部、さらに好ましくは、5~300重量部である。無機フィラーの添加量が多いと、流動性が悪くなる場合があり、無機フィラーの添加量が少ないと、所望の物性が得られない場合がある。

【0095】

無機フィラーの混合の順序としては、特に限定されないが、貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(B)成分に混ぜた後、(A)成分を混合する方法が望ましい。また、反応成分である(A)成分、(B)成分がよく混合され安定した成形物が得られやすいという点においては、(A)成分、(B)成分を混合したものに、無機フィラーを混合することが好ましい。

40

【0096】

これら無機フィラーを混合する手段としては、特に限定されるものではないが、具体的に例えば、2本ロールあるいは3本ロール、遊星式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリーミキサー等の攪拌機、プラストミル等の熔融混練機等が挙げられる。無機フィラーの混合は、常温で行ってもよいし加熱して行ってもよく、また、常圧下で行ってもよいし減圧状態で行ってもよい。混合する際の温度が高いと、成型する前に組成物が硬化する場合がある。

【0097】

50

また、本発明のポリシロキサン系組成物には、必要に応じて蛍光体、着色剤、耐熱性向上剤などの各種添加剤や反応制御剤、離型剤あるいは充填剤用分散剤などを任意で添加することができる。この充填剤用分散剤としては、例えば、ジフェニルシランジオール、各種アルコキシシラン、カーボンファンクショナルシラン、シラノール基含有低分子量シロキサンなどが挙げられる。なお、これら任意成分は、本発明の効果を損なわないように最小限の添加量に止めることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明のポリシロキサン系組成物には、上記した成分をロール、バンパリーミキサー、ニーダーなどの混練機を用いたり、遊星式攪拌脱泡機を用いて均一に混合し、必要に応じて加熱処理を施したりしてもよい。

10

【 0 0 9 9 】

本発明のポリシロキサン系組成物は、成形体として使用することができる。成形方法としては、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、射出成形、液状射出成形、注型成形などの任意の方法を使用することができる。

【 0 1 0 0 】

本発明において得られる成型体の用途としては、具体的に例えば、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、カラーフィルター、偏光子保護フィルム、パッシベーション膜などの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料が例示される。また、PDP（プラズマディスプレイ）の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、カラーフィルター、パッシベーション膜、またLED表示装置に使用されるLED素子のモールド材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、カラーフィルター、パッシベーション膜、またプラズマアドレス液晶ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、カラーフィルター、偏光子保護フィルム、パッシベーション膜、また有機ELディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、カラーフィルター、接着剤、パッシベーション膜、またフィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、カラーフィルター、パッシベーション膜が例示される。

20

【 0 1 0 1 】

光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤が例示される。さらに具体的には、次世代DVD等の光ピックアップ用の部材、例えば、ピックアップレンズ、コリメータレンズ、対物レンズ、センサレンズ、保護フィルム、素子封止剤、センサー封止剤、グレーティング、接着剤、プリズム、波長板、補正板、スプリッタ、ホログラム、ミラー等が例示される。

30

【 0 1 0 2 】

光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部が例示される。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーが例示される。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などが例示される。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルムなどが例示される。

40

【 0 1 0 3 】

光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止剤、接着剤などが例示される。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルルール、封止剤、接着剤などが例示される。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LED素子の封止剤、接着剤などが例示される。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などが例示される。

【 0 1 0 4 】

50

光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーが例示される。

【0105】

半導体集積回路周辺材料では、層間絶縁膜、パッシベーション膜、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィ用のレジスト材料が例示される。

【0106】

自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品が例示される。また、鉄道車輛用の複層ガラスが例示される。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートが例示される。

10

【0107】

建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料が例示される。農業用では、ハウス被覆用フィルムが例示される。

【0108】

次世代の光・電子機能有機材料としては、次世代DVD、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などが例示される。

20

【実施例】

【0109】

次に本発明の組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0110】

(SiH価)

下記のSiH価は、その化合物とジプロモエタンの混合物を作り、重クロロホルムに溶解させ、バリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッド製 300MHz NMRを用いてNMR測定を行うことで、下記計算式(1)

$$\text{SiH価 (mol/kg)} = \frac{[\text{化合物のSiH基に帰属されるピークの積分値}]}{[\text{ジプロモエタンのメチル基に帰属されるピークの積分値}] \times 4 \times [\text{混合物中のジプロモエタン重量}]} \times \frac{[\text{混合物中のジプロモエタン分子量}]}{[\text{混合物中の化合物重量}]}$$
 (1)

30

を用いて計算した。

【0111】

(耐熱試験、耐光試験用サンプル作成)

組成物を型に充填し、対流式オーブンで80 × 2時間、100 × 1時間、150 × 5時間熱硬化させて、厚さ2mmのサンプルを作成した。

【0112】

(耐熱試験)

上記の通り作成したサンプルを、150 に温度設定した対流式オーブン内(空气中)で200時間養生し、目視にて観察した。着色などによる色目の変化が見られなかったものを、着色が見られたものをxと評価した。

40

【0113】

(耐光試験)

スガ試験機(株)社製、メタリングウェザーメーター(形式M6T)を用いた。上記の通り作成したサンプルを、ブラックパネル温度120、放射照度0.53kW/m²で、積算放射照度50MJ/m²まで照射し、目視にて観察した。着色などによる色目の変化が見られなかったものを、着色が見られたものをxと評価した。

【0114】

(耐冷熱衝撃試験用サンプル物作成)

50

株式会社エノモト製LEDパッケージ(品名:TOP LED 1-IN-1)に、0.4 mm × 0.4 mm × 0.2 mmの単結晶シリコンチップ1個を、株式会社ヘンケルジャパン製エポキシ系接着剤(品名:LOCTITE 348)で貼り付け、150 に温度設定した対流式オーブンで30分加熱して固定した。ここに組成物を注入し、対流式オーブンで80 × 2時間、100 × 1時間、150 × 5時間熱硬化させてサンプルを作成した。

【0115】

(耐冷熱衝撃試験)

上記の通り作成したサンプルを、熱衝撃試験機(エスベック製 TSA-71H-W)を用いて、高温保持100、30分間、低温保持-40、30分間のサイクルを200サイクル行った後、サンプルを観察した。試験後、目視で変化が無ければ、樹脂にクラックが入ったり、樹脂とパッケージとの間に剥離、あるいは樹脂の着色が起きたりした場合は×とした。

10

【0116】

(透湿性試験用サンプル作成)

(本発明では、得られた硬化物のガスバリア性の指標として、硬化物の透湿度を用いた。すなわち、透湿度が低いことはガスバリア性が高いことと同義となる。)多面体構造ポリシロキサン系組成物を型に充填し、対流式オーブンで80 × 2時間、100 × 1時間、150 × 5時間熱硬化させて、5 cm角、厚さ2 mmのサンプルを作成した。このサンプルを室温25、湿度55%RHの環境で24時間養生した。

20

【0117】

(透湿性試験)

5 cm角の板ガラス(0.5 mm厚)の上部に5 cm角のポリイソブチレンゴムシート(3 mm厚、口の字型になるように内部の3 cm角を切り取ったもの)を固定した治具を製作し、和光純薬工業製塩化カルシウム(水分測定用)1 gを口の字型内に充填する。さらに上部に、上記の5 cm角、厚さ2 mmのサンプルを固定し、これを試験体とする。試験体を恒温恒湿機(エスベック製 PR-2KP)内で温度60、湿度90%RHで24時間養生し、下記計算式(2)

透湿度($g/m^2/day$) = { (透湿性試験後の試験体総重量(g)) - (透湿性試験前の試験体総重量(g)) } × 10000 / 9 (2)

30

に従って透湿度(水蒸気透過率)を算出した。

【0118】

(耐硫化水素試験)

株式会社エノモト製LEDパッケージ(品名:TOP LED 1-IN-1)に多面体構造ポリシロキサン系組成物を注入し、対流式オーブンで80 × 2時間、100 × 1時間、150 × 5時間熱硬化させてサンプルを作成した。このサンプルを、フロー式ガス腐食試験機(ファクトケイ製KG130S)内に入れ、40、80%RH、硫化水素3 ppmの条件下で、96時間、硫化水素暴露試験を行った。試験後、パッケージのリフレクターが変色していなければ、わずかに変色が見られた場合は、黒くなっている場合は×とした。

40

【0119】

(製造例1)

48%コリン水溶液(トリメチル-2ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシサイド水溶液)1262 gにテトラエトキシシラン1083 gを加え、室温で2時間激しく攪拌した。反応系内が発熱し、均一溶液になった段階で、攪拌を緩め、さらに12時間反応させた。次に、反応系内に生成した固形物に、メタノール1000 mLを加え、均一溶液とした。

【0120】

ジメチルビニルクロロシラン537 g、トリメチルシリクロリド645 gおよびヘキサシロキサン1942 mLの溶液を激しく攪拌しながら、メタノール溶液をゆっくりと滴下した。滴

50

下終了後、1時間反応させた後、有機層を抽出、濃縮することにより、固形物を得た。次に、生成した固形物をメタノール中で激しく攪拌することにより洗浄し、ろ別することにより、Si原子16個と、ビニル基3個を有するアルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物であるトリス(ビニルジメチルシロキシ)ペンタキス(トリメチルシロキシ)オクタシルセスキオキサン(Fw = 1166.2)を白色固体として536g得た。

【0121】

(製造例2)

製造例1で得られたアルケニル基を含有する多面体構造ポリシロキサン系化合物であるトリス(ビニルジメチルシロキシ)ペンタキス(トリメチルシロキシ)オクタシルセスキオキサン20.0gをトルエン30.0gに溶解させ、さらに白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有する白金ビニルシロキサン錯体、ユミコアプレシャスメタルズジャパン製、Pt-VTSC-3X)1.93μLを溶解させた。このようにして得られた溶液を、1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン30.94g、トルエン30.94gの溶液に30分かけて滴下し、105℃で3時間反応させ、室温まで冷却した。

10

【0122】

反応終了後、エチルシクロヘキサノール8.00μL、マレイン酸ジメチル1.84μLを加え、トルエンと過剰量加えた1,3,5,7-テトラヒドロジェン-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを留去することにより、液状の多面体構造ポリシロキサン変性体22.0g(SiH価3.90mol/kg)を得た。

20

【0123】

(実施例1)

製造例2で得られた多面体構造ポリシロキサン変性体10.00gに、ジアリルメチルイソシアヌレート2.90gを加えて攪拌し、多面体構造ポリシロキサン系組成物を作成した。このようにして得られた組成物を用いて、上述の各種評価を行い、その結果を表1に記載した。

【0124】

(実施例2)

製造例2で得られた多面体構造ポリシロキサン変性体10.00gに、ジアリルメチルイソシアヌレート2.00g、1,5-ジビニル-3,3-ジフェニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン1.82gを加えて攪拌し、多面体構造ポリシロキサン系組成物を作成した。このようにして得られた組成物を用いて、上述の各種評価を行い、その結果を表1に記載した。

30

【0125】

(実施例3)

製造例2で得られた多面体構造ポリシロキサン変性体10.00gに、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート3.45gを加えて攪拌し、多面体構造ポリシロキサン系組成物を作成した。このようにして得られた組成物を用いて、上述の各種評価を行い、その結果を表1に記載した。

40

【0126】

(比較例1)

製造例2で得られた多面体構造ポリシロキサン変性体10.00gに、1,5-ジビニル-3,3-ジフェニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン4.80gを加えて攪拌し、多面体構造ポリシロキサン系組成物を得た。このようにして得られた組成物を用いて、上述の各種評価を行い、その結果を表1に記載した。

【0127】

(比較例2)

製造例2で得られた化合物10.00gに、ビニル基を両末端に含有する直鎖状ポリジメチルシロキサン(ゲレスト社製DMS-V03)6.50gを加えて攪拌し、組成物を得

50

た。このようにして得られた組成物を用いて、上述の各種評価を行い、その結果を表1に記載した。

【0128】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
耐熱試験	○	○	○	○	○
耐光試験	○	○	○	○	○
耐冷熱衝撃試験	○	○	○	○	○
透湿度	19.8	26.2	22.3	35.1	55.4
耐硫化水素試験	○	○	○	△	×

10

【0129】

表1に示すように、本発明の多面体構造ポリシロキサン系組成物は、高い耐熱性、耐光性を有し、耐冷熱衝撃性およびガスバリア性に優れることが分かった。このような特徴を有していることから、本発明のポリシロキサン系組成物は各種封止剤としても好適に用いることができ、当該封止剤を用いて光学デバイス、光半導体デバイス等を作成することも可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 77/50 (2006.01)

Fターム(参考) 4J002 CP041 DA117 DD007 DG028 EC038 EH108 EJ028 EK038 EK058 EN038
EU196 EV028 EV048 EV328 EW028 EW068 FD157 FD208 GJ02 GP00
4J246 AA11 AB07 AB11 BA04X BA040 BB02X BB020 BB022 BB14X BB140
BB143 CA01M CA01X CA010 CA24E CA24X CA240 FA101 FA131 FA151
FA221 FA371 FA431 FA451 FC161
4M109 AA01 EA10 EB01 EC01 EC05 EC20 GA01