

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4862032号
(P4862032)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05
CO8K 5/5425 (2006.01)	CO8K 5/5425
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30 R
HO1L 23/31 (2006.01)	HO1L 33/00 420
請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2008-310777 (P2008-310777)
 (22) 出願日 平成20年12月5日(2008.12.5)
 (65) 公開番号 特開2010-132795 (P2010-132795A)
 (43) 公開日 平成22年6月17日(2010.6.17)
 審査請求日 平成22年11月26日(2010.11.26)

前置審査

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100084308
 弁理士 岩見谷 周志
 (72) 発明者 木村 真司
 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
 化学工業株式会社 シリコン電子材料技
 術研究所内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

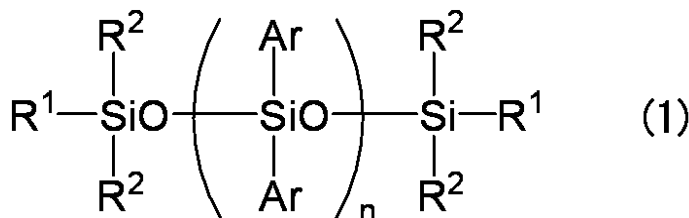
(54) 【発明の名称】 高屈折率を有する硬化物を与える付加硬化型シリコン組成物、及び該組成物からなる光学素子封止材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A. ジクロロジフェニルシラン又はジアルコキシジフェニルシランを加水分解・縮合させた後、または加水分解・縮合と同時に、脂肪族不飽和基含有の末端封止剤で末端を封止することにより得られた、下記式(1)で表される構造を有する化合物：

【化1】



(式中、R¹は脂肪族不飽和基であり、R²は同種または異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、Arはフェニル基であり、nは1~20の整数である。)、

B. 式：HR³₂SiO(HR³SiO)_cSiR³₂Hで示される化合物、及び式：HR³₂SiO(HR³SiO)_c(R³₂SiO)_dSiR³₂H(式中、R³は、脂肪族不飽和基以外の互いに同一又は異種の非置換もしくは置換の、ケイ素原子に結合した一価炭化水素基であり、c及びdは少なくとも1の数である)で示される化合物から選ばれる、1分子あたり少なくとも2つの珪素に結合した水素原子を有し、そして脂肪族不飽和基を有さない、下

記ヒドロシリル化触媒の存在下に本組成物を硬化させるに十分な量の有機ケイ素化合物、および

C.白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

を含む付加硬化型シリコーン組成物。

【請求項2】

A成分の式(1)において、 R^1 がビニル基、 R^2 がメチル基又はフェニル基である、請求項1に係る組成物。

【請求項3】

屈折率が1.54以上の硬化物を与える請求項1又は2に係る組成物。

【請求項4】

請求項1～3いずれか1項に記載の組成物からなる光学素子封止材。

【請求項5】

請求項4記載の封止材の硬化物で封止された光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、付加硬化型の硬化性シリコーン組成物に関し、特に、ゴムの性質および強度特性が良好であり、高い屈折率を有する硬化物を与える付加硬化型シリコーン組成物、及び該組成物からなる光学素子封止材に関する。

【背景技術】

【0002】

付加硬化性シリコーン組成物は、アルケニル基等の脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサンを含み、ヒドロシリル化反応によって硬化して硬化物を与える。このようにして得られる硬化物は、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性に優れ、また、透明であるため、各種の光学用途に用いられている。

【0003】

光学用途に使用するシリコーンゴムは、高い透明性および高屈折率が要求され、これを達成するために主骨格にジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体又はポリメチルフェニルシロキサンを使用する方法が一般に行われている。

【0004】

しかしながら、屈折率を1.54以上の硬化物を与える上記のポリシロキサンは合成上困難であった。また、ポリシロキサンを分岐状とし、フェニル基を導入したポリシロキサンの硬化物は、屈折率を1.53～1.54程度とすることができるが、得られる硬化物は硬い樹脂ライクで、弾性を有しないものとなる。そのため、分岐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を組み合わせた組成物も提案されているが、透明性、屈折率、弾性等十分満足するものではない。(特許文献1～7)

【特許文献1】特開2005-307015号公報

【特許文献2】特開2004-143361号公報

【特許文献3】特開2004-186168号公報

【特許文献4】特開2004-292807号公報

【特許文献5】特開2004-359756号公報

【特許文献6】特開2005-076003号公報

【特許文献7】特開2005-105217号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高い透明性および高屈折率を有し、強度特性が良好な硬化物を与える付加硬化型シリコーン組成物、及び該組成物からなる光学素子封止材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、主骨格をポリジアリアルシロキサンとすることにより、高透明、高屈折率、かつ強度特性の良好なシリコーン硬化物、特にシリコーンゴムが得られることを見出し、本発明に到達した。

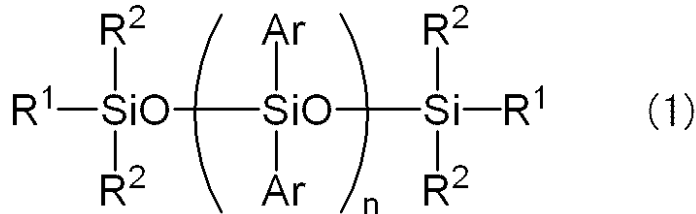
【 0 0 0 7 】

従って、本発明は第一に、

A. 下記式(1)で表される構造を有する化合物：

【 0 0 0 8 】

【化1】



10

(式中、 R^1 は脂肪族不飽和基であり、 R^2 は同種または異種の非置換もしくは置換の、一価炭化水素基であり、Arは同種または異種の、ヘテロ原子を有してもよいアリアル基であり、 n は1以上の整数である。)

B. 1分子あたり少なくとも2つの珪素に結合した水素原子を有し、そして脂肪族不飽和基を有さない、下記ヒドロシリル化触媒の存在下に本組成物を硬化させるに十分な量の有機ケイ素化合物、および

20

C. 白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

を含む付加硬化型シリコーン組成物を提供する。

本発明は第二に、上記組成物からなる光学素子封止材を提供する。

本発明は第三に、上記組成物の硬化物で封止された光学素子を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物を硬化させて得られるゲル、エラストマー等の硬化物は、高透明、高屈折率、かつ強度特性が良好であるので、光学素子封止材に使用することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明につき詳しく説明する。

【 0 0 1 1 】

[A成分]

A成分は、主鎖がジアリアルシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端が脂肪族不飽和基を含有するトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンである。A成分のオルガノポリシロキサンは、一種単独で用いてもよく、分子量、ケイ素原子に結合した有機基の種類等が相違する二種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 1 2 】

A成分において、式(1)中のArとしてのアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、またはフランキル基等のヘテロ原子(O, S, N)を含む芳香族基であることができ、更に該アリアル基はハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)等の置換基を有してもよい。Arは好ましくは非置換の芳香族炭化水素基であり、特に好ましくはフェニル基である。

【 0 0 1 3 】

式(1)中の R^1 としての脂肪族不飽和基は、付加反応開始前には本発明組成物を未硬化の状態に安定に維持することができ、かつ、付加反応開始後には該組成物を容易に硬化させることができるものである限り特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和基、及び

50

アセチレン性不飽和基が挙げられる。前記脂肪族不飽和基は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】

ここで、「エチレン性不飽和基」とは、炭素-炭素二重結合を含み、更に酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含むまたは含まない有機基をいい、その具体例としては、ビニル基、アリル基、5-ヘキセニル基、プロペニル基、ブテニル基等の炭素原子数2~20、好ましくは2~10のアルケニル基；1,3-ブタジエニル基等の炭素原子数4~10のアルカジエニル基；アクリロイルオキシ基(-O(O)CCH=CH₂)、メタクリロイルオキシ基(-O(O)CC(CH₃)=CH₂)等の、前記アルケニル基とカルボニルオキシ基との組み合わせ；アクリルアミド基(-NH(O)CCH=CH₂)等の、前記アルケニル基とカルボニルアミノ基との組み合わせが挙げられる。

10

【0015】

また、「アセチレン性不飽和基」とは、炭素-炭素三重結合を含み、更に酸素、窒素等のヘテロ原子を含むまたは含まない有機基をいい、その具体例としては、エチニル基、プロパルギル基等の炭素原子数2~20、好ましくは2~10のアルキニル基；エチニルカルボニルオキシ基(-O(O)CC≡CH)等の、前記アルキニル基とカルボニルオキシ基との組み合わせが挙げられる。

【0016】

中でも、A成分の原料を得るときの生産性およびコストならびにA成分の反応性等の観点から、前記脂肪族不飽和基としては、前記アルケニル基が好ましく、ビニル基、アリル基および5-ヘキセニル基がより好ましく、特にビニル基が好ましい。

20

【0017】

A成分の式(1)中のR²としての非置換または置換の1価炭化水素基としては、前記脂肪族不飽和基、及び前記脂肪族不飽和基以外の1価炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素原子数1~6のアルキル基；クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の炭素原子数1~4のハロアルキル基；フェニル基、トリル基等の炭素原子数6~10のアリール基が挙げられる。中でも、炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、ビニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0018】

A成分において、ジアリールシロキサン単位の重合度nは1~100であることが好ましく、1~20であることがより好ましく、2~10であることが更に好ましい。

30

【0019】

A成分は、例えばジクロロジフェニルシランやジアルコキシジフェニルシラン等の二官能性シランを加水分解・縮合させた後、または加水分解・縮合と同時に、脂肪族不飽和基含有の末端封止剤で末端を封止することにより得ることができる。

【0020】

[B成分]

B成分は、1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を有し、そして脂肪族不飽和基を有さない有機ケイ素化合物(SiH基含有有機化合物)であり、A成分とヒドロシリル化付加反応し、架橋剤として作用する。B成分は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。B成分としては、1分子当たり少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物である限り、公知のいかなる化合物でも使用することができるが、例えば、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、オルガノヒドロジェンシラン類、有機オリゴマーまたは有機ポリマーであって、1分子あたり少なくとも2個のSiH基を有するものが挙げられ、中でも1分子あたり少なくとも2個のSiH基を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンが好ましい。

40

【0021】

B成分中のケイ素に結合した有機基は、脂肪族不飽和基を有さない、非置換の1価炭化水素基又は本発明組成物の貯蔵安定性および硬化に悪影響を与えないハロゲン原子(例え

50

ば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、エポキシ基含有基(例えば、エポキシ基、グリシジル基、グリシドキシ基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)等で置換された1価炭化水素基である。このような1価炭化水素基としては、例えば、A成分の式(1)中の R^2 の非置換または置換の1価炭化水素基として具体的に例示した炭素原子数1~6のアルキル基;炭素原子数1~4のハロアルキル基;炭素原子数6~10のアリール基が挙げられる。該有機基は好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基、又は炭素原子数6~10のアリール基であり、より好ましくはメチル基、又はフェニル基である。また、該1価炭化水素基の置換基としてエポキシ基含有基および/またはアルコキシ基を有する場合、本発明組成物の硬化物に接着性を付与することができる。

10

【0022】

B成分が1分子あたり少なくとも2個のSiH基を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである限り、該オルガノヒドロジェンポリシロキサンの分子構造に特に制限はなく、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状構造(樹脂状)等の、従来製造されている各種のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用することができる。

【0023】

前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個(通常、2~300個程度)、好ましくは3個以上(通常、3~200個、好ましくは4~100個程度)のSiH基を有する。前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンが直鎖状構造または分岐鎖状構造を有する場合、これらのSiH基は、分子鎖末端及び分子鎖非末端部分のどちらか一方にのみ位置していても、その両方に位置していてもよい。

20

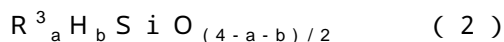
【0024】

前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンの1分子中のケイ素原子の数(重合度)は、好ましくは2~1,000個、より好ましくは3~200個、更により好ましくは4~100個程度である。更に、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンは25で液状であることが好ましく、回転粘度計により測定された25における粘度は、好ましくは1~1,000mPa·s、より好ましくは10~100mPa·s程度である。

【0025】

前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記平均組成式(2)で示されるものを用いることができる。

30



(式中、 R^3 は、前記脂肪族不飽和基以外の互いに同一又は異種の非置換もしくは置換の、ケイ素原子に結合した1価炭化水素基であり、aおよびbは、0.7 a 2.1、0.001 b 1.0、かつ0.8 a + b 3.0、好ましくは1.0 a 2.0、0.01 b 1.0、かつ1.5 a + b 2.5を満足する正数である。)

【0026】

上記 R^3 としては、例えば、(A)成分における式(1)中の R^2 としての、脂肪族不飽和基以外の非置換または置換の1価炭化水素基として具体的に例示した炭素原子数1~6のアルキル基若しくはハロアルキル基、および炭素原子数6~10のアリール基が挙げられる。 R^3 は、好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基、又は炭素原子数6~10のアリール基であり、より好ましくはメチル基又はフェニル基である。

40

【0027】

上記平均組成式(2)で表されるオルガノヒドロジェンシロキサンとしては、例えば、式： $R^3 H Si O$ で示されるオルガノヒドロジェンシロキサン単位を少なくとも4個含む環状化合物、式： $R^3_3 Si O (HR^3 Si O)_c Si R^3_3$ で示される化合物、式： $HR^3_2 Si O (HR^3 Si O)_c Si R^3_2 H$ で示される化合物、式： $HR^3_2 Si O (HR^3 Si O)_c (R^3_2 Si O)_d Si R^3_2 H$ で示される化合物等が挙げられる。上記式中、 R^3 は前記のとおりであり、cおよびdは少なくとも1である。

【0028】

あるいは、上記平均組成式(2)で表されるオルガノヒドロジェンシロキサンは、式

50

： $\text{HSiO}_{1.5}$ で示されるシロキサン単位、式： R^3HSiO で示されるシロキサン単位及び / 又は式： $\text{R}^3_2\text{HSiO}_{0.5}$ で示されるシロキサン単位を含むものであってもよい。該オルガノヒドロジェンシロキサンは、 SiH 基を含まないモノオルガノシロキサン単位、ジオルガノシロキサン単位、トリオルガノシロキサン単位及び / 又は $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含んでいてもよい。上記式中の R^3 は前記のとおりである。

【 0 0 2 9 】

上記平均組成式 (2) で表されるオルガノヒドロジェンシロキサンに含まれる全オルガノシロキサン単位のうち、 3 0 ~ 1 0 0 モル % がメチルヒドロジェンシロキサン単位であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

B 成分が 1 分子あたり少なくとも 2 個の SiH 基を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである場合、その具体例としては、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン、 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス (ヒドロジェンジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (ヒドロジェンジメチルシロキシ) フェニルシラン、メチルヒドロジェンシクロポリシロキサン、メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン・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フェニルシロキサン・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、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェン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・ジフェニルシロキサン共重合体、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ジフェニルポリシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、これらの各例示化合物において、メチル基の一部又は全部がエチル基、プロピル基等の他のアルキル基で置換されたオルガノヒドロジェンポリシロキサン、式： $\text{R}^3_3\text{SiO}_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $\text{R}^3_2\text{HSiO}_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなるオルガノシロキサン共重合体、式： $\text{R}^3_2\text{HSiO}_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなるオルガノシロキサン共重合体、式： R^3HSiO で示されるシロキサン単位と式： $\text{R}^3\text{SiO}_{1.5}$ で示されるシロキサン単位および式： $\text{HSiO}_{1.5}$ で示されるシロキサン単位のどちらか一方または両方とからなるオルガノシロキサン共重合体、及び、これらのオルガノポリシロキサンの 2 種以上からなる混合物が挙げられる。上記式中の R^3 は、前記と同様の意味を有する。

【 0 0 3 1 】

B 成分の配合量は、C 成分のヒドロシリル化触媒の存在下に本組成物を硬化させるに十分な量であるが、通常、A 成分中の脂肪族不飽和基に対する B 成分中の SiH 基のモル比が 0 . 2 ~ 5 、好ましくは 0 . 5 ~ 2 となる量である。

【 0 0 3 2 】

[C 成分]

C 成分の白金族金属系ヒドロシリル化触媒としては、A 成分中のケイ素原子結合脂肪族不飽和基と B 成分中の SiH 基とのヒドロシリル化付加反応を促進するものであればい

10

20

30

40

50

なる触媒を使用してもよい。C成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。C成分としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の白金族金属や、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等の白金族金属化合物が挙げられるが、特に好ましくは白金化合物である。

【0033】

C成分の配合量は、ヒドロシリル化触媒としての有効量でよく、好ましくはAおよびB成分の合計質量に対して白金族金属元素の質量換算で0.1~1000ppmの範囲であり、より好ましくは1~500ppmの範囲である。

10

【0034】

[その他の成分]

本発明の組成物には、前記A~C成分以外にも、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の任意の成分を配合することができる。その具体例としては、以下のものが挙げられる。これらのその他の成分は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0035】

・A成分以外の脂肪族不飽和基含有化合物

本発明の組成物には、A成分以外にも、B成分と付加反応する脂肪族不飽和基含有化合物を配合してもよい。A成分以外のこのような脂肪族不飽和基含有化合物としては、硬化物の形成に關与するものが好ましく、1分子あたり少なくとも2個の脂肪族不飽和基を有するA成分以外のポリオルガノシロキサンが挙げられる。その分子構造は、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状等、いずれでもよい。

20

【0036】

上記ポリオルガノシロキサン以外の脂肪族不飽和基含有有機化合物を配合することが可能である。該脂肪族不飽和基含有化合物の具体例としては、ブタジエン、多官能性アルコールから誘導されたジアクリレートなどのモノマー；ポリエチレン、ポリプロピレンまたはスチレンと他のエチレン性不飽和化合物(例えば、アクリロニトリルまたはブタジエン)とのコポリマーなどのポリオレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、又はマレイン酸のエステル等の官能性置換有機化合物から誘導されたオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。A成分以外の脂肪族不飽和基含有化合物は室温で液体であっても固体であってもよい。

30

【0037】

・付加反応制御剤

ポットライフを確保するために、付加反応制御剤を本発明組成物に配合することができる。付加反応制御は、上記C成分のヒドロシリル化触媒に対して硬化抑制効果を有する化合物であれば特に限定されず、従来から公知のものを用いることもできる。その具体例としては、トリフェニルホスフィンなどのリン含有化合物；トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾールなどの窒素含有化合物；硫黄含有化合物；アセチレンアルコール類(例えば、1-エチニルシクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール)等のアセチレン系化合物；アルケニル基を2個以上含む化合物；ハイドロパーオキシ化合物；マレイン酸誘導体などが挙げられる。

40

【0038】

付加反応制御剤による硬化抑制効果の度合は、その付加反応制御剤の化学構造によって異なる。よって、使用する付加反応制御剤の各々について、その添加量を最適な量に調整することが好ましい。最適な量の付加反応制御剤を添加することにより、組成物は室温での長期貯蔵安定性および加熱硬化性に優れたものとなる。

【0039】

・その他の任意成分

硬化物の着色、白濁、酸化劣化等の発生を抑えるために、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等の従来公知の酸化防止剤を本発明組成物に配合することができる。また、光

50

劣化に対する抵抗性を付与するために、ヒンダードアミン系安定剤等の光安定剤を本発明組成物に配合することもできる。更に、本発明組成物から得られる硬化物の透明性に影響を与えない範囲で、強度を向上させるためにヒュームドシリカ等の無機質充填剤を本発明組成物に配合してもよいし、必要に応じて、染料、顔料、難燃剤等を本発明組成物に配合してもよい。

【0040】

[硬化物]

本発明のシリコン組成物は、公知の硬化条件下で公知の硬化方法により硬化させることができる。具体的には、通常、80～200、好ましくは100～160で加熱することにより、該組成物を硬化させることができる。加熱時間は、0.5分～5時間程度、特に1分～3時間程度でよいが、LED封止用等精度が要求される場合は、硬化時間を長めにすることが好ましい。得られる硬化物の形態は特に制限されず、例えば、ゲル硬化物、エラストマー硬化物および樹脂硬化物のいずれであってもよい。該硬化物は、通常、無色透明かつ高屈折率（屈折率1.54以上、特に1.54～1.65）である。

10

【0041】

[光学素子封止材]

本発明組成物の硬化物は、通常の付加硬化性シリコン組成物の硬化物と同様に耐熱性、耐寒性、電気絶縁性に優れる。本発明の組成物から成る封止材によって封止される光学素子としては、例えば、LED、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、CCD等が挙げられる。このような光学素子は、該光学素子に本発明の組成物から成る封止材を塗布し、塗布された封止剤を公知の硬化条件下で公知の硬化方法により、具体的には上記したとおりに硬化させることによって封止することができる。

20

【実施例】

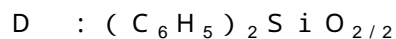
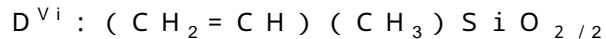
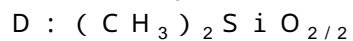
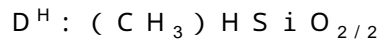
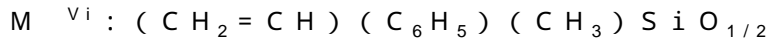
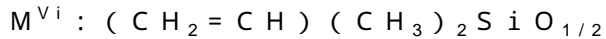
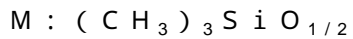
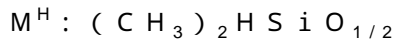
【0042】

以下、調製例、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、下記の例で、粘度は回転粘度計を用いて25で測定した値である。屈折率はATAGO製デジタル屈折計RX-5000を用いて589nmの屈折率を25で測定し、硬度、切断時伸び、引張り強さはJIS-K6249に準じて測定した。

また、下記の例において、シリコンオイルまたはシリコンレジン₂の平均組成を示す記号は以下の通りの単位を示す。又、各シリコンオイルまたは各シリコンレジン₂のモル数は、各成分中に含有されるビニル基又はSiH基のモル数を示すものである。

30



40

【0043】

[調製例1]白金触媒の調製

六塩化白金酸とsym-テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物を、白金含量が1.0質量%となるように、粘度0.7Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}_2D_{19}D_9$ のシリコンオイルで希釈して、本実施例および比較例で使用する白金触媒（触媒A）を調製した。

【0044】

[調製例2]平均組成式： $M^{Vi}_2D_{2.8}$ のシリコンオイルの合成

2Lのフラスコに水1000g、およびトルエン585gを入れ、75に加温し、そこへジクロロジフェニルシラン500gを滴下し、80で5時間攪拌を続けた。室温に冷

50

却した後、水相を分離した。有機相を無水硫酸ナトリウム 50g で乾燥、ろ別し、ジクロロジフェニルシラン加水分解オリゴマーのトルエン溶液を得た。5L フラスコにクロロジメチルビニルシラン 357g、トリエチルアミン 300g、およびトルエン 650g を入れ、10 に冷却し、先に得られたジクロロジフェニルシラン加水分解オリゴマーのトルエン溶液を滴下し、その後 80 で 5 時間撹拌を続けた。室温に冷却した後、希塩酸 2250g を混合し、水相を分離した。有機相を重曹水洗浄および水洗浄し、その後減圧濃縮によりトルエンを除去した。活性炭処理を行い、無色透明の平均組成式： $M^{Vi}_2D_{2.8}$ のシリコーンオイルを得た。

【0045】

[調製例 3] 平均組成式： $M^{Vi}_2D_{3.6}$ のシリコーンオイルの合成

500 mL のフラスコに水 200g、およびトルエン 117g を入れ、75 に加温し、そこへジクロロジフェニルシラン 100g を滴下し、80 で 3 時間撹拌を続けた。室温に冷却した後、水相を分離した。有機相を無水硫酸ナトリウム 10g で乾燥、ろ別し、ジクロロジフェニルシラン加水分解オリゴマーのトルエン溶液を得た。減圧濃縮によりトルエンを除去し、ジメチルジフェニルジビニルジシロキサン 30.6g を加え混合した。更に濃硫酸 5.0g を添加し、50 / 15 mmHg の条件下、5 時間縮合反応を行った。トルエン 100g、10 重量% ぼう硝水 100g を加えて混合した後、水相を分離した。有機相を重曹水洗浄および水洗浄し、その後減圧濃縮によりトルエンを除去した。得られた白濁液体をろ過し、無色透明の平均組成式： $M^{Vi}_2D_{3.6}$ のシリコーンオイルを得た。

【0046】

[実施例 1]

粘度 0.4 Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}_2D_{2.8}$ のシリコーンオイル 100g (272 ミリモル)、および粘度 0.02 Pa·s、平均組成式： $M^{H_2}D^{H_2}D_2$ のシリコーンオイル 51.3g (305 ミリモル) の混合物を、制御剤としてのエチニルシクロヘキサノール 0.075g 及び触媒 A 0.15g と混合してシリコーン組成物を得た。この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化させ、得られたエラストマーの物性を測定した。各測定結果を表 1 に示す。

【0047】

[実施例 2]

粘度 3.1 Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}_2D_{3.6}$ のシリコーンオイル 100g (197 ミリモル)、および粘度 0.02 Pa·s、平均組成式： $M^{H_2}D^{H_2}D_2$ のシリコーンオイル 37.5g (223 ミリモル) の混合物を、制御剤としてのエチニルシクロヘキサノール 0.075g 及び触媒 A 0.15g と混合してシリコーン組成物を得た。この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化させ、得られたエラストマーの物性を測定した。各測定結果を表 1 に示す。

【0048】

[比較例 1]

粘度 4.0 Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}_2D_{68}D_{30}$ のシリコーンオイル 100g (20.0 ミリモル)、および粘度 0.02 Pa·s、平均組成式： $M^{H_2}D^{H_2}D_2$ のシリコーンオイル 3.8g (22.6 ミリモル) の混合物を、制御剤としてのエチニルシクロヘキサノール 0.05g 及び触媒 A 0.10g と混合してシリコーン組成物を得た。この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化させ、得られたエラストマーの物性を測定した。各測定結果を表 1 に示す。

【0049】

[実施例 3]

粘度 0.4 Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}_2D_{2.8}$ のシリコーンオイル 50g (136 ミリモル)、粘度 2.0 Pa·s、平均組成式： $M_2D_{3.4}D^{Vi}_{6.5}D_{8.6}$ のシリコーンオイル 50g (115 ミリモル)、および粘度 0.02 Pa·s、平均組成式： $M^{H_2}D^{H_2}D_2$ のシリコーンオイル 38g (226 ミリモル) の混合物を、制御剤としてのエチニルシ

10

20

30

40

50

クロヘキサノール 0.05 g 及び触媒 A 0.10 g と混合してシリコーン組成物を得た。この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化させ、得られたエラストマーの物性を測定した。各測定結果を表 1 に示す。

【0050】

[比較例 2]

粘度 4.0 Pa·s、平均組成式： $M^{Vi}D_{68}D_{30}$ のシリコーンオイル 50 g (10 ミリモル)、粘度 2.0 Pa·s、平均組成式： $M_2D_{3.4}D^{Vi}_{6.5}D_{8.6}$ のシリコーンオイル 50 g (115 ミリモル)、および粘度 0.02 Pa·s、平均組成式： $M^H_2D^H_2D_2$ のシリコーンオイル 19 g (113 ミリモル) の混合物を、制御剤としてのエチニルシクロヘキサノール 0.05 g 及び触媒 A 0.10 g と混合してシリコーン組成物を得た。この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化させ、得られたエラストマーの物性を測定した。各測定結果を表 1 に示す。

10

【0051】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	比較例 2
外観	無色透明	無色透明	淡黄色透明	無色透明	無色透明
屈折率 (n_D^{25})	1.54	1.57	1.51	1.54	1.53
硬度 (Type A)	65	68	12	54	38
切断時伸び (%)	40	100	60	30	30
引張り強さ (MPa)	1.6	2.5	0.2	0.7	0.4

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 33/52 (2010.01)

(56)参考文献 特開平08-127657(JP,A)
特開2003-128922(JP,A)
特開2004-292807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6

C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9

H 0 1 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 5 6

3 3 / 0 0