

(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2007-270055

(P2007-270055A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/04 (2006.01)	C08G 77/04	4 F O 7 O
C08L 83/04 (2006.01)	C08L 83/04	4 J O O 2
C08K 3/22 (2006.01)	C08K 3/22	4 J 2 4 6
C08J 3/205 (2006.01)	C08J 3/205 C F H	4 M I O 9
H01L 23/29 (2006.01)	H01L 23/30 F	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-100012 (P2006-100012)
 (22) 出願日 平成18年3月31日 (2006. 3. 31)

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより
 (74) 代理人 100110917
 弁理士 鈴木 亨
 (72) 発明者 金森 太郎
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能ポリシロキサンおよび金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物、ならびにそれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性、耐紫外線性および耐湿熱性に優れた硬化体を与える、金属酸化物微粒子が高度に分散したポリシロキサン組成物およびその製造方法の提供。

【解決手段】 下記式 (1)

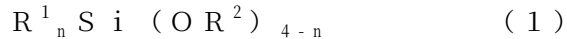
$R^1_n Si (OR^2)_{4-n}$ (1) (式中、 R^1 は、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～1の整数である。) で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物と、重量平均分子量が300～2000の範囲にあるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、さらに加水分解・縮合させて得られる、重量平均分子量が3,000～100,000の範囲にあることを特徴とする多官能ポリシロキサンと、金属酸化物微粒子とを、有機溶媒中、塩基性化合物、酸性化合物または金属キ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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)



(式中、 R^1 は、炭素数 1～8 の 1 価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～6 のアシル基を示し、 n は 0～1 の整数である。)

で表される少なくとも 1 種のオルガノシラン化合物と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 300～2000 の範囲にあるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、さらに加水分解・縮合させて得られる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 3,000～100,000 の範囲にあることを特徴とする多官能ポリシロキサン。 10

【請求項 2】

前記脱アルコール反応後、さらに前記式 (1) で表される少なくとも 1 種のオルガノシラン化合物を添加し、次いで加水分解・縮合することを特徴とする請求項 1 に記載の多官能ポリシロキサン。

【請求項 3】

前記脱アルコール反応における触媒が金属キレート化合物であり、前記加水分解・縮合における触媒が塩基性触媒であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多官能ポリシロキサン。 20

【請求項 4】

前記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー 100 重量部に対して、前記オルガノシラン化合物を、完全加水分解縮合物換算で 5～100 重量部脱アルコール反応させることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の多官能ポリシロキサン。

【請求項 5】

前記オルガノシラン化合物が、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランから選択される少なくとも 1 種のオルガノシラン化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の多官能ポリシロキサン。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載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、塩基性化合物、酸性化合物または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。 30

【請求項 7】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とを塩基性化合物の存在下で混合することを特徴とする請求項 6 に記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物。

【請求項 8】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とをビーズミルにより混合することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物。 40

【請求項 9】

前記金属酸化物微粒子 100 重量部に対して、前記多官能ポリシロキサンを完全加水分解縮合物換算で 1～1000 重量部混合することを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物。

【請求項 10】

請求項 6～9 のいずれかに記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物から得られる硬化体。

【請求項 11】

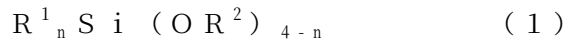
請求項 1～5 のいずれかに記載の多官能ポリシロキサンに蛍光体を混合して得られる LED 封止材。

【請求項 12】

請求項 6～9 のいずれかに記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物に、さらに蛍光体を混合して得られる LED 封止材。

【請求項 13】

下記式 (1)



(式中、 R^1 は、炭素数 1～8 の 1 価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～6 のアシル基を示し、 n は 0～1 の整数である。) で表される少なくとも 1 種のオルガノシラン化合物と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 300～2000 の範囲にあるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 3,000～100,000 の範囲になるまで、さらに加水分解・縮合させることを特徴とする多官能ポリシロキサンの製造方法。

【請求項 14】

前記脱アルコール反応後、前記式 (1) で表される少なくとも 1 種のオルガノシラン化合物をさらに添加し、次いで加水分解・縮合させることを特徴とする請求項 13 に記載の多官能ポリシロキサンの製造方法。

【請求項 15】

前記脱アルコール反応における触媒が金属キレート化合物であり、前記加水分解・縮合における触媒が塩基性触媒であることを特徴とする請求項 13 または 14 に記載の多官能ポリシロキサンの製造方法。

【請求項 16】

請求項 13～15 のいずれかに記載の方法により製造された、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 3,000～100,000 の範囲にある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、塩基性化合物、酸性化合物または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を特徴とする金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の製造方法。

【請求項 17】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とを塩基性化合物の存在下で混合することを特徴とする請求項 16 に記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の製造方法。

【請求項 18】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とをビーズミルにより混合することを特徴とする請求項 16 または 17 に記載の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物微粒子とジメチルシロキサンオリゴマーの加水分解縮合物とを含有し、金属酸化物微粒子が高分散したポリシロキサン組成物およびその硬化体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、耐久性に優れるシロキサン材料に各種機能を付与する手段として、シロキサン骨格を有するバインダー（以下、「シロキサン系バインダー」ともいう）と各種金属酸化物との複合化が検討されている。このシロキサン系バインダーの 1 つとして、ポリジメチルシロキサンが知られている。このポリジメチルシロキサンは通常 200℃ 以上の高温下でない限り劣化せず、耐熱性、耐紫外線性に優れたシロキサン系バインダーとして有用であり、さらに柔軟性にも優れている点で様々な用途に使用される。ところが、ポリジメ

10

20

30

40

50

チルシロキサンに各種機能を付与するために金属酸化物微粒子を配合した場合、その硬化体は耐熱性、耐湿熱性に劣るという問題があった。

【0003】

また、シロキサン系バインダーと金属酸化物とを複合化する場合、これらは分散液の形態で調製されることが多い。ところが、シロキサン系バインダーは水に溶け難いため、分散媒として有機溶剤を使用する必要がある、一方、金属酸化物微粒子は有機溶媒中で凝集しやすいため、水媒体中に分散させることが多い。このため、有機溶媒中に金属酸化物微粒子を微分散させるには、炭素数6以上の有機基を有するリン酸、スルホン酸またはカルボン酸（特許文献1参照）、オキシアルキレン基を有する有機化合物、オキシアルキレン基を有するリン酸等のエステル（特許文献2参照）、あるいはオキシアルキレン基を有するシラン化合物（特許文献3参照）を用いる必要があった。

10

【0004】

しかしながら、これらの化合物を使用して金属酸化物微粒子を有機溶媒中に微分散させる方法で、金属酸化物微粒子とシロキサン系バインダーとを複合化させた場合、分散液の分散性は良好であるが、上記化合物とシロキサン系バインダーとの相溶性が悪く、たとえば、溶媒を除去して塗膜を形成した場合、塗膜が白化することがあった。また、製膜条件等を制御して透明な塗膜を形成しても、この塗膜には、炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物が残存するため、紫外線照射下や150℃以上の高温下等の過酷な環境下では塗膜の着色やクラック発生等の不具合が生じることがあった。

20

【0005】

また、従来の金属酸化物微粒子を含有するポリシロキサン組成物を用いて透明な塗膜を形成する場合、ポリシロキサン組成物は、通常30～90重量%の分散溶媒を含み、さらに、金属酸化物微粒子の分散安定性を確保するため、E型粘度計により測定した25℃、ローター回転数5rpmにおける粘度が通常15mPa・s以下と低粘度に調製される。このような低粘度の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物に比重の重い充填材を添加すると、充填材が沈降分離することがあった。このため、従来は、ポリエチレングリコール等の有機系増粘剤を配合して高粘度化されていたが、熱や紫外線で着色やクラックが発生し、耐熱性、耐紫外線性等の耐久性が劣っていた。また、ポリエチレングリコール等の有機系増粘剤を添加せず、たとえば、固形分濃度を増大させても粘度を上昇することができるが、シロキサン系バインダーがゲル化したり、金属酸化物微粒子が沈降したりすることがあった。

30

【特許文献1】特開2004-283822号公報

【特許文献2】特開2005-185924号公報

【特許文献3】特開2004-99879号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、耐熱性、耐紫外線性および耐湿熱性に優れたポリシロキサン系硬化体、ならびにこのような硬化体が得られる、金属酸化物微粒子が高度に分散したポリシロキサン組成物およびその製造方法を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、ポリジメチルシロキサンと金属酸化物微粒子とを配合した硬化体を多湿下で保持すると、ポリジメチルシロキサンが分解されて硬化体の劣化が起こることを見出した。この分解機構の詳細は明らかではないが、ポリジメチルシロキサンの加水分解劣化であると推測された。また、金属酸化物微粒子の一次粒子径が小さいほどポリジメチルシロキサンの加水分解劣化が起こりやすいことを見出した。そこで、金属酸化物微粒子をシランモノマー等のシランカップリング剤で表面

50

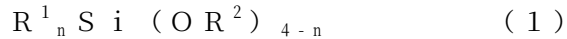
処理したが、ポリジメチルシロキサン加水分解劣化を十分に抑制することはできなかった。

【0008】

本発明者は、特定の分子量のヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーと3官能オルガノシランモノマーおよび／または4官能オルガノシランモノマーとを予め反応させた後、さらに加水分解・縮合させて得られる多官能ポリシロキサンと、金属酸化物微粒子とを混合して分散処理することによって、ポリジメチルシロキサンの分解劣化を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明に係る多官能ポリシロキサンは、下記式(1)



(式中、 R^1 は、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～1の整数である。)で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が300～2000の範囲にあるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、さらに加水分解・縮合させて得られる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が3,000～100,000の範囲にあることを特徴とする。

【0010】

前記脱アルコール反応後、さらに前記式(1)で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物を添加し、次いで加水分解・縮合することが好ましい。

前記脱アルコール反応における触媒が金属キレート化合物であり、前記加水分解・縮合における触媒が塩基性触媒であることが好ましい。

【0011】

前記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、前記オルガノシラン化合物を、完全加水分解縮合物換算で5～100重量部脱アルコール反応させることが好ましい。

【0012】

前記オルガノシラン化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランから選択される少なくとも1種のオルガノシラン化合物であることが好ましい。

【0013】

本発明に係る金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、上記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、塩基性化合物、酸性化合物または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。

【0014】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とを塩基性化合物の存在下で混合することが好ましい。

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とをビーズミルにより混合することが好ましい。

【0015】

前記金属酸化物微粒子100重量部に対して、前記多官能ポリシロキサンを完全加水分解縮合物換算で1～1000重量部混合することが好ましい。

本発明に係る硬化体は、上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物から得られる。

【0016】

本発明に係るLED封止材は、上記多官能ポリシロキサンに蛍光体を混合して得られる。また、上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物に、さらに蛍光体を混合しても

10

20

30

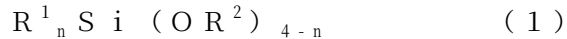
40

50

得られる。

【0017】

本発明に係る多官能ポリシロキサン製造方法は、下記式(1)



(式中、 R^1 は、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～1の整数である。)

で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が300～2000の範囲にあるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が3,000～100,000の範囲になるまで、さらに加水分解・縮合させることを特徴とする。 10

【0018】

前記脱アルコール反応後、前記式(1)で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物をさらに添加し、次いで加水分解・縮合させることが好ましい。

前記脱アルコール反応における触媒が金属キレート化合物であり、前記加水分解・縮合における触媒が塩基性触媒であることが好ましい。

【0019】

本発明に係る金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の製造方法は、上記方法により製造された、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が3,000～100,000の範囲にある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、塩基性化合物、酸性化合物または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を特徴とする。 20

【0020】

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とを塩基性化合物の存在下で混合することが好ましい。

前記多官能ポリシロキサンと前記金属酸化物微粒子とをビーズミルにより混合することが好ましい。

【発明の効果】

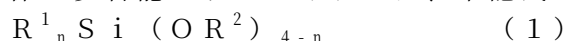
【0021】

本発明によると、炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物を使用せずに、ジメチルシロキサン連鎖を有するポリシロキサンを含む有機溶媒に金属酸化物微粒子が高度に分散した組成物が得られる。この組成物は分散安定性に優れているとともに、金属酸化物微粒子と上記ポリシロキサンとを含有する硬化体を形成できる。この硬化体は耐熱性、耐紫外線性および耐湿熱性に優れている。また、上記ポリシロキサンが、適度な長さのジメチルシロキサン連鎖を多く含有しているため、柔軟性に優れ、厚膜の硬化体を形成することができる。さらに、この硬化体は、実質的に炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物を含まないため、過酷な環境下に曝しても劣化せず、透明性に優れている。特に、金属酸化物微粒子として高屈折性の金属酸化物微粒子を用いた硬化体は、発光素子として青色LED素子や紫外線LED素子を用いたLED素子の封止材として用いることができ、特に高輝度のLED素子の封止材に有用である。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明に係る多官能ポリシロキサンは、下記式(1)



で表される少なくとも1種のオルガノシラン化合物と、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとを脱アルコール反応させた後、さらに加水分解・縮合反応させることにより得られる。

【0023】

また、上記のようにして調製した、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が3,000～100,000の範囲にある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、塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物の存在下で混合することによって、炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物を使用せずに、金属酸化物微粒子が高度に分散した金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物を得ることができる。

【0024】

〔多官能ポリシロキサン〕

（オルガノシラン化合物）

10

本発明に用いられるオルガノシラン化合物は、上記式（1）で表される、3官能または4官能のオルガノシランである。

【0025】

式（1）中、 R^1 は、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～1の整数である。

【0026】

このようなオルガノシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i -プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；

20

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、 n -ペンチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘプチルトリメトキシシラン、 n -オクチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、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)エチルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が挙げられる。

30

【0027】

これらのオルガノシラン化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらのオルガノシラン化合物のうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましい。

40

【0028】

（ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー）

本発明に用いられるヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が300～2000、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1500の範囲にある。上記範囲の重量平均分子量を有するヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーを使用すると、適度な長さのジメチルシロキサン連鎖を多く含有する多官能ポリシロキサンが得られ、硬化体形成時におけるクラック発生の抑制と湿熱下における分解劣化の抑制とを両立できる。また、上記ポリシロキサンは柔軟性に優れるため、厚膜の硬化体も形成でき

50

る。

【0029】

このヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーは、たとえば、ジメチルジアルコキシシランまたはジメチルジクロロシランを加水分解・縮合させることによって製造できる。

【0030】

上記ジメチルジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-*i*-プロポキシシラン、ジメチルジ-*n*-ブトキシシランなどが挙げられる。これらのジメチルジアルコキシシランは1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0031】

また、上記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーは、環状オルガノシロキサンを開環縮合させることによっても製造できる。環状オルガノシロキサンとしては、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられる。

【0032】

また、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとして、GE東芝シリコン社製のXC96-723、YF-3057、YF-3800、YF-3802、YF-3807、YF-3897、XF-3905（以上、商品名）などの市販のヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンを用いることもできる。

20

【0033】

（多官能ポリシロキサンの製造方法）

本発明に係る多官能ポリシロキサンは、上記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーと4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランとを脱アルコール反応させた後、通常水を添加して、さらに加水分解・縮合させることにより製造できる。より好ましくは、前記脱アルコール反応時には、上記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーと効率よく反応し、脱アルコール反応生成物の官能基数を増やし、加水分解縮合により分子量を増大させやすいという点から、4官能オルガノシランと3官能オルガノシランとを4官能／3官能＝100／0～50／50の範囲で使用する事が好ましく、加水分解縮合時には耐クラック性と架橋密度向上のバランスの点から、4官能オルガノシランと3官能オルガノシランとを4官能／3官能＝0／100～50／50を使用することが望ましい。より好ましい製造方法として、上記ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーと4官能アルコキシシランを脱アルコール反応させた後、3官能アルコキシシランを追添加し、水の存在下で加水分解縮合をする方法が挙げられる。上記各反応は、通常、有機溶媒中で触媒を用いて行なわれる。

30

【0034】

ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーと4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランとの混合比は、これらを一括で混合する場合には、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー100重量部に対して4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランが、完全加水分解縮合物換算で、通常5～100重量部、好ましくは10～70重量部、より好ましくは10～60重量部である。一方、2回に分けて混合する場合、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランを、脱アルコール反応前には、完全加水分解縮合物換算で、通常1～25重量部、好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～15重量部混合し、加水分解・縮合前には、通常1～99重量部、好ましくは2～69重量部、より好ましくは5～58重量部混合する。4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランの配合量が上記範囲にあると、得られる多官能ポリシロキサ

40

50

ンは、柔軟性に優れ、かつ湿熱下においても分解劣化しない。

【0035】

(脱アルコール反応)

上記脱アルコール反応の温度は、好ましくは30～150℃、より好ましくは40～120℃、特に好ましくは50～100℃である。反応時間は、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～8時間、特に好ましくは1～5時間である。また、脱アルコール反応は、各成分を反応容器に一括で仕込んで実施してもよいし、一方の成分に他方の成分を間欠的にもしくは連続的に添加しながら実施してもよい。

【0036】

上記脱アルコール反応により、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーの両末端に、4官能オルガノシランおよび／または3官能オルガノシランが結合した構造のジメチルシロキサンオリゴマーが形成される。このジメチルシロキサンオリゴマーは、1分子中に少なくとも4つのアルコキシ基を有する。

10

【0037】

(加水分解・縮合反応)

本発明では、上記脱アルコール反応により生成した、1分子中に少なくとも4つのアルコキシ基を有するジメチルシロキサンオリゴマーに、通常水を添加して、加水分解・縮合させる。これにより、ジメチルシロキサンオリゴマーを高分子量化することができ、ジメチルシロキサン連鎖を有し、3次元構造を有する多官能ポリシロキサンが得られる。

【0038】

水の添加量は、ヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、通常50～500重量部、好ましくは60～300重量部、より好ましくは70～200重量部である。水の添加量が上記範囲にあると、加水分解・縮合反応が十分に進行するとともに、反応後に除去する水の量が少ないため好ましい。

20

【0039】

上記加水分解・縮合反応の温度は、好ましくは20～150℃、より好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～80℃である。反応時間は、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～8時間、特に好ましくは1～6時間である。

【0040】

(有機溶媒)

上記脱アルコール反応および加水分解・縮合反応において用いられる有機溶媒としては、たとえば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、i-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。また、芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられ、エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどが挙げられ、エステル類としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ノルマルプロピル、乳酸イソプロピル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶媒のうち、脱アルコール反応では、反応を促進する観点から、アルコール以外の有機溶媒、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどを使用することが好ましい。また、これらの有機溶媒は、予め脱水処理を施して、水分を除去した状態で使用することが好ましい。

30

40

50

上記有機溶媒は、脱アルコール反応および加水分解・縮合反応のコントロール、得られる多官能ポリシロキサンを含む溶液の濃度もしくは粘度の調整、または硬化体製造時の厚み調整などを目的として適宜使用することができる。有機溶媒を使用する場合、その使用量は所望の条件に応じて適宜設定することができるが、たとえば、得られる多官能ポリシロキサンの濃度が、完全加水分解縮合物換算で、好ましくは5～99重量%、より好ましくは7～95重量%、特に好ましくは10～90重量%となる量である。

(触媒)

上記脱アルコール反応または加水分解・縮合反応に用いられる触媒としては、たとえば 10、塩基性化合物、酸性化合物および金属キレート化合物が挙げられる。

(塩基性化合物)

上記塩基性化合物としては、アンモニア（アンモニア水溶液を含む）、有機アミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属のアルコキシドが挙げられる。これらのうち、アンモニアおよび有機アミン化合物が好ましい。

有機アミンとしては、アルキルアミン、アルコキシアミン、アルカノールアミン、アリールアミンなどが挙げられる。

アルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、N，N－ジメチルアミン、N，N－ジエチルアミン、N，N－ジプロピルアミン、N，N－ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルアミンなどが挙げられる。

アルコキシアミンとしては、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミンなどの炭素数 1～4 のアルコキシ基を有するアルコキシアミンなどが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N, N-ジメチルメタノールアミン、N, N-ジエチルメタノールアミン、N, N-ジプロピルメタノールアミン、N, N-ジブチルメタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジプロピルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N, N-ジエチルプロパノールアミン、N, N-ジプロピルプロパノールアミン、N, N-ジブチルプロパノールアミン、N, N-ジメチルブタノールアミン、N, N-ジエチルブタノールアミン、N, N-ジプロピルブタノールアミン、N, N-ジブチルブタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、

ールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N-(アミノメチル)メタノールアミン、N-(アミノメチル)エタノールアミン、N-(アミノメチル)プロパノールアミン、N-(アミノメチル)ブタノールアミン、N-(アミノエチル)メタノールアミン、N-(アミノエチル)エタノールアミン、N-(アミノエチル)プロパノールアミン、N-(アミノエチル)ブタノールアミン、N-(アミノプロピル)メタノールアミン、N-(アミノプロピル)エタノールアミン、N-(アミノプロピル)プロパノールアミン、N-(アミノプロピル)ブタノールアミン、N-(アミノブチル)メタノールアミン、N-(アミノブチル)エタノールアミン、N-(アミノブチル)プロパノールアミン、N-(アミノブチル)ブタノールアミンなどの炭素数1~4のアルキル基を有するアルカノールアミンが挙げられる。

10

【0047】

アリールアミンとしてはアニリン、N-メチルアニリンなどが挙げられる。

さらに、上記以外の有機アミンとして、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキサイド；テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミンなどのテトラアルキルエチレンジアミン；メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミンなどのアルキルアミノアルキルアミン；ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセンなども挙げられる。

20

【0048】

このような塩基性化合物は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、ピリジンが特に好ましい。

30

【0049】

(酸性化合物)

上記酸性化合物としては、有機酸および無機酸が挙げられる。有機酸としては、たとえば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、メタンスルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などが挙げられる。上記無機酸としては、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などが挙げられる。

40

【0050】

このような酸性化合物は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、マレイン酸、無水マレイン酸、メタンスルホン酸、酢酸が特に好ましい。

(金属キレート化合物)

上記金属キレート化合物としては、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて、「有機金属化合物類」という)が挙げられる。

50

【0051】

上記有機金属化合物類としては、たとえば、下記式 (a)



(式中、Mは、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムからなる群からを選択される少なくとも1種の金属原子を表し、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6個の1価の炭化水素基を表し、 R^9 は、前記炭素数1~6個の1価の炭化水素基、または、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16個のアルコキシ基を表し、*r*および*s*は、それぞれ独立に0~4の整数であって、 $(r+s) = (Mの原子価)$ の関係を満たす)

で表される化合物(以下、「有機金属化合物(a)」という)、

1つのスズ原子に炭素数1~10個のアルキル基が1~2個結合した4価のスズの有機金属化合物(以下、「有機スズ化合物」という)、あるいは、

これらの部分加水分解物などが挙げられる。

【0052】

有機金属化合物(a)として、たとえば、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物;

テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物;

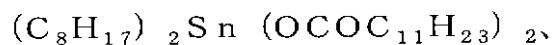
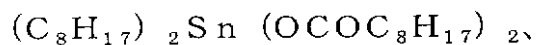
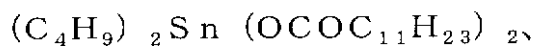
トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0053】

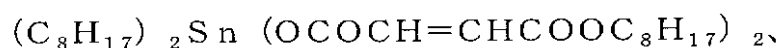
有機スズ化合物として、たとえば、

【0054】

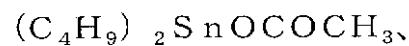
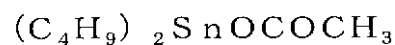
【化 1】



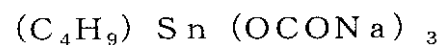
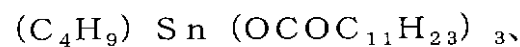
10



20



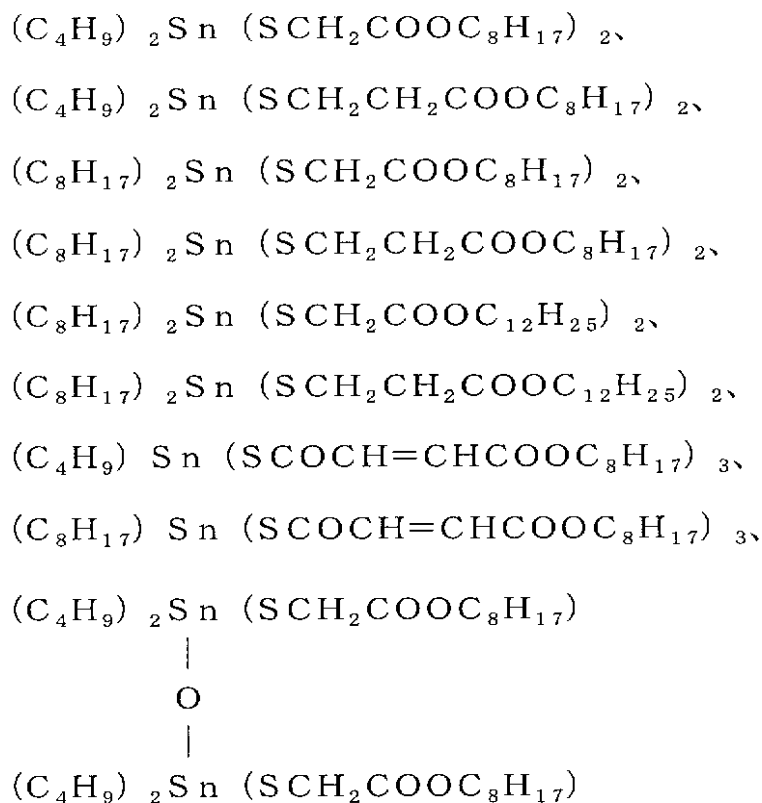
30



などのカルボン酸型有機スズ化合物；

【 0 0 5 5 】

【化 2】



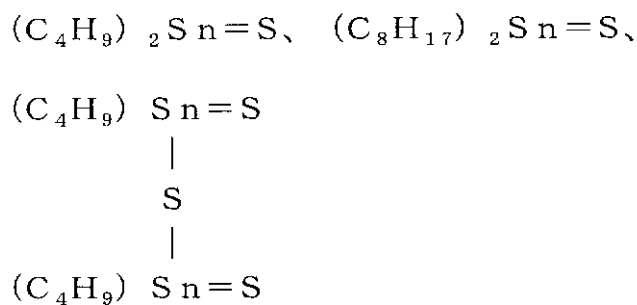
10

20

などのメルカプチド型有機スズ化合物；

【0056】

【化 3】



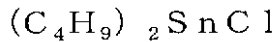
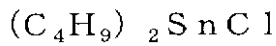
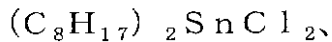
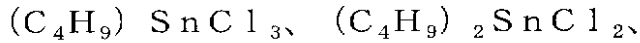
30

などのスルフィド型有機スズ化合物；

40

【0057】

【化 4】



10

【0058】

などのクロライド型有機スズ化合物；

$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ などの有機スズオキシドや、これらの有機スズオキシドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物；

などが挙げられる。

【0059】

このような金属キレート化合物は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、あるいはこれらの部分加水分解物が好ましい。

20

【0060】

塩基性化合物、酸性化合物および金属キレート化合物のうち、脱アルコール反応では金属キレート化合物が好ましく、加水分解・縮合では塩基性化合物が好ましい。金属キレート化合物は他の化合物に比べて脱アルコール反応性に優れ、また、水分存在下で塩基性化合物を触媒として使用すると縮合反応速度に比較して加水分解反応速度が早いため、得られるポリシロキサンに残存アルコキシ基を低減することができ、結果として得られるポリシロキサンの体積収縮を低減できるため、耐クラック性に優れる硬化体を形成できる。

30

【0061】

上記脱アルコール反応において、上記塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物は、4官能オルガノシランおよび3官能オルガノシランとヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとの合計100重量部に対して、通常0.001～20重量部、好ましくは0.005～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部添加される。

【0062】

上記加水分解・縮合反応において、上記塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物は、4官能オルガノシランおよび3官能オルガノシランとヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとの合計100重量部に対して、通常1～50重量部、好ましくは2～40重量部、より好ましくは3～30重量部添加される。

40

【0063】

上記方法によると、ジメチルシロキサンオリゴマーを高分子量化することができるとともに、ジメチルシロキサンの高配合と架橋密度の向上の両立を図った多官能ポリシロキサンを得ることができる。

【0064】

上記で得られた多官能ポリシロキサンの貯蔵安定性、および以降の金属酸化物微粒子分散安定性確保の点から、加水分解縮合後に脱触媒工程として水洗を行うことが好ましい。特に加水分解縮合触媒として塩基性化合物を使用した場合、反応後に酸性化合物による中和を行った上で、水洗を行うことがより好ましい。

50

【0065】

中和に使用する酸性化合物は上記例示した酸性化合物を使用することができる。酸性化合物の使用量は加水分解縮合に使用した塩基性化合物1モルに対し、通常0.5～2.0モル、好ましくは0.8～1.5モル、さらに好ましくは0.9～1.3モルである。酸性化合物を水に溶解して使用する場合は、酸性化合物を水に溶解して使用する場合は、4官能オルガノシランおよび3官能オルガノシランとヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとの合計100重量部に対して、通常10～500重量部、好ましくは20～300部、より好ましくは30～200部の水に溶解する。中和後、十分に攪拌混合して静置し、水相と有機溶媒相との相分離を確認後、下層の水分を除去する。

【0066】

10

中和後の水洗に使用する水は、4官能オルガノシランおよび3官能オルガノシランとヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーとの合計100重量部に対して、通常10～500重量部、好ましくは20～300部、より好ましくは30～200部である。

【0067】

水洗は、水を添加して十分に攪拌した後、静置し、水相と有機溶媒相との相分離を確認後、下層の水分を除去することにより行う。水洗回数は好ましくは1回以上、さらに好ましくは2回以上である。

【0068】

上記方法により得られる多官能ポリシロキサンの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算値で3,000～100,000、好ましくは4,000～80,000、より好ましくは5,000～70,000である。

20

【0069】

〔金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物およびその用途〕

本発明に係る金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、金属酸化物微粒子と分子中に複数の末端アルコキシ基とジメチルシロキサン連鎖を有する多官能ポリシロキサンとを、炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物を使用せずに、有機溶媒中、塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物の存在下で混合して分散処理を施すことにより得ることができる。

【0070】

30

（金属酸化物微粒子）

本発明に用いられる金属酸化物微粒子は、金属元素の酸化物微粒子であればその種類は特に限定されないが、たとえば、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビニウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、酸化ルテチウム、酸化カルシウム、酸化ガリウム、酸化リチウム、酸化ストロンチウム、酸化タングステン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、およびこれらの複合体、ならびにインジウムスズ複合酸化物などの上記金属2種以上の複合体の酸化物などの金属酸化物微粒子が挙げられる。

40

【0071】

本発明において、金属酸化物微粒子は、1種単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。金属酸化物微粒子は、付与する機能に応じて適宜選択することができるが、たとえば、高屈折性を付与する場合には TiO_2 微粒子が好ましく、紫外領域の透明性と高屈折性を両立させる場合には ZrO_2 微粒子が好ましい。UVカット機能を付与する場合は、酸化セリウム微粒子、酸化亜鉛微粒子が好ましい。

【0072】

本発明において、金属酸化物微粒子は、1種単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。金属酸化物微粒子は、付与する機能に応じて適宜選択することができるが、た

50

たとえば、高屈折性を付与する場合には TiO_2 微粒子が好ましく、紫外領域の透明性と高屈折性を両立させる場合には ZrO_2 微粒子が好ましい。UV カット機能を付与する場合は、酸化セリウム微粒子、酸化亜鉛微粒子が好ましい。

【0073】

上記金属酸化物微粒子の1次平均粒子径は、好ましくは0.1~100nm、より好ましくは0.1~70nm、特に好ましくは0.1~50nmである。金属酸化物微粒子の1次平均粒子径が上記範囲にあると、光透過性に優れた硬化体を得ることができる。このような金属酸化物微粒子は、溶媒に分散されていない粉体の状態で添加しても、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒中やトルエンなどの非極性溶媒中に分散した分散体の状態で添加してもよい。添加前の金属酸化物微粒子は、凝集して二次粒子を形成していてもよい。本発明では、多官能ポリシロキサンを溶解性を考慮して適切な有機溶媒を適宜選択できる点で、粉体を使用することが好ましい。また、本発明の製造方法は、粉体の状態で添加する場合に、特に有効である。

10

【0074】

(有機溶媒)

上記有機溶媒としては、上記多官能ポリシロキサン製造時の脱アルコール反応や加水分解・縮合反応において例示した有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒のうち、金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の分散安定性および高粘度化が図れるという点でアルコール以外の有機溶媒、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが好ましい。また、これらの有機溶媒は、予め脱水処理を施して、水分を除去した状態で使用することが好ましい。

20

【0075】

上記有機溶媒の使用量は、金属酸化物微粒子を均一に分散できる量であれば特に制限されないが、得られる金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の固形分濃度が、好ましくは5~80重量%、より好ましくは7~70重量%、特に好ましくは10~60重量%となる量である。

【0076】

(塩基性化合物、酸性化合物および金属キレート化合物)

上記塩基性化合物、酸性化合物および金属キレート化合物としては、上記多官能ポリシロキサン製造時の脱アルコール反応や加水分解・縮合反応において例示した化合物が挙げられる。これらの塩基性化合物、酸性化合物および金属キレート化合物のうち、塩基性化合物および酸性化合物が好ましく、塩基性化合物がより好ましく、有機アミン化合物がさらに好ましく、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、ピリジンが特に好ましい。

30

【0077】

上記塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物は、本発明の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物に、上記金属酸化物微粒子100重量部に対して、通常0.001~20重量部、好ましくは0.005~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部含有されていることが望ましい。上記範囲にあると金属酸化物微粒子の分散安定性と金属酸化物微粒子含有ポリシロキサンの組成物の粘度を容易に制御できる。

40

【0078】

(金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の製造方法)

上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、有機溶媒に金属酸化物微粒子とジメチルシロキサン連鎖を有する上記多官能ポリシロキサンと、塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物とを添加し、これらを十分に混合して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調製することができる。このとき、ボールミル、サンドミル(ビーズミル、ハイシェアビーズミル)、ホジナイザー、超音波ホジナイザー、ナノマイザー、プロペラミキサー、ハイシェアミキサー、ペイントシェーカーなどの公知の分

50

散機を用いることが好ましく、特に高分散の微粒子分散体ボールミル、サンドミル（ビーズミル、ハイシェアビーズミル）が好適に使用される。上記のように、塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物の存在下で金属酸化物微粒子と上記多官能ポリシロキサンとを混合すると、塩基性化合物、酸性化合物または金属キレート化合物の触媒作用により金属酸化物微粒子の表面で上記多官能ポリシロキサンの縮合反応が進行し、金属酸化物微粒子の表面が疎水性となり、有機溶媒中に微分散しやすくなると推測される。

【0079】

本発明の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、上記金属酸化物微粒子100重量部に対して、上記多官能ポリシロキサンを完全加水分解縮合物換算で、好ましくは1～1000重量部、より好ましくは5～900重量部、特により好ましくは10～800重量部含有することが望ましい。

【0080】

また、上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、金属酸化物微粒子が、体積平均分散粒径が300nm以下、好ましくは200nm以下で高度に分散した組成物である。

【0081】

また、本発明の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、ポリエチレングリコール等の有機系増粘剤を使用せずに分散処理時間を延長することで高粘度化することができ、ゲル化や金属酸化物微粒子の沈降も発生せず、高比重の添加剤を混合した場合にも沈降分離を抑制できる。

【0082】

上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、東機産業（株）製のRE80型粘度計により測定した25℃、ローター回転数5rpm、固形分濃度20重量%における粘度が、好ましくは20mPa・s以上、より好ましくは30mPa・s以上、特に好ましくは50mPa・s以上である。金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物の粘度が上記範囲にあると、高比重の充填剤を配合した場合にも分離することなく、容易に厚膜の硬化体を製造することができる。

【0083】

上記金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、金属酸化物微粒子とジメチルシロキサン連鎖を有するポリシロキサンとを含有するが、当該ポリシロキサンは低分子量のジメチルシロキサンオリゴマーを4官能オルガノシランまたは3官能オルガノシランを架橋点として高分子量化しており、その主鎖（Si-O-Si結合）が立体障害効果で保護されている3次元構造を有するため、湿熱下でも加水分解反応（Si-O-Si結合の切断）が起こりにくく、その硬化体は耐熱性、耐湿熱性に優れている。また、上記ポリシロキサンが柔軟性に優れるため、厚さが10μm～1mmの硬化体も形成できる。

【0084】

さらに、上記ポリシロキサンが複数の末端アルコキシ基を有するため、上記組成物中では、金属酸化物微粒子が、炭素数6以上の有機基を有するリン酸等やオキシアルキレン基を有する化合物を使用せずに、高度に分散されている。これにより、過酷な環境下に曝しても劣化せず、透明性に優れた硬化体を形成できる。また、この硬化体には、架橋構造に炭素-炭素結合が存在せず、耐紫外線性にも優れている。たとえば、上記硬化体は、5000mW/m²、200時間の紫外線照射によっても黄変（黄色化）しない。

【0085】

また、本発明の多官能ポリシロキサン、及び金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、さらに蛍光体を含有することができ、この硬化体はLED封止材として使用できる。

【0086】

さらに、本発明の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物は、硬化体の収縮-膨張を緩和するためにガラス繊維を含有していてもよい。ガラス繊維を含有する組成物を使用するとさらに厚膜の硬化体を形成することができる。また、硬化体の透明性を確保するた

10

20

30

40

50

めに、上記多官能ポリシロキサンと上記ガラス繊維との屈折率差は0.01以下が好ましい。

【0087】

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特記しない限り、「重量部」および「重量%」を示す。また、実施例および比較例における各種測定は、下記の方法により行なった。

【0088】

〔GPC測定〕

シロキサンの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより下記条件で測定したポリスチレン換算値として示した。

装置：HLC-8120C（東ソー（株）製）

カラム：TSK-gel Multipore H_{XL}-M（東ソー社製）

溶離液：THF、流量0.5mL/min、負荷量5.0%、100μL

〔分散性〕

得られた組成物の外観を目視により観察した。微粒子の沈降が見られなかった組成物の体積平均分散粒径を、マイクロトラック超微粒子粒度分布計（日機装（株）製「UPA150」）により測定し、下記基準で評価した。

A：分離沈降なし。体積平均分散粒径 $\leq 200\text{nm}$ 。

B：分離沈降なし。 $200\text{nm} < \text{体積平均分散粒径} \leq 300\text{nm}$ 。

C：分離沈降なし。 $300\text{nm} < \text{体積平均分散粒径}$ 。

D：分離沈降あり。

【0089】

〔製膜性〕

得られた組成物を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように石英ガラス板上に塗布した後、 100°C で1時間乾燥硬化させ、次いで、 200°C で1時間乾燥硬化させて石英ガラス板上に膜厚 $20\mu\text{m}$ の硬化体を作製した。この硬化体の外観を目視で観察して下記基準で評価した。

A：クラックなし。

B：クラック発生。

【0090】

〔塗膜透明性〕

得られた組成物を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように石英ガラス板上に塗布した後、 100°C で1時間乾燥硬化させ、次いで、 200°C で1時間乾燥硬化させて石英ガラス板上に膜厚 $20\mu\text{m}$ の硬化体を作製した。この硬化体の波長 $500\sim 700\text{nm}$ における分光透過率を紫外可視分光光度計により測定し、下記基準で評価した。

A：光透過率が90%超。

B：光透過率が85%以上90%以下。

C：光透過率が70%以上85%未満。

D：光透過率が70%未満。

【0091】

〔黄色度〕

得られた分散体を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように石英ガラス板上に塗布した後、 100°C で1時間乾燥硬化させ、次いで、 200°C で1時間乾燥硬化させて石英ガラス板上に膜厚 $20\mu\text{m}$ の硬化体を作製した。この硬化体の波長 450nm の光透過率を紫外可視分光光度計により測定して、下記基準で評価した。

A：光透過率が90%超。

B：光透過率が70%～90%。

C：光透過率が70%未満。

【0092】

〔耐紫外線性〕

得られた組成物を、乾燥膜厚が20 μmになるように石英製ガラス板上に塗布した後、100℃で1時間乾燥硬化させた。次いで、200℃で1時間乾燥硬化させて石英製ガラス板上に膜厚20 μmの硬化体を形成した。この硬化体にスポットUV照射装置（ウシオ電機（株）製「SP-V」）を使用して波長365 nmの紫外線照度が5000 mW/cm²の条件で紫外線を200時間照射した後、膜の外観を目視観察して下記基準で評価した。

- A：着色なし。クラックなし。
 B：わずかに着色。クラックなし。
 C：着色あり。クラックなし。
 D：着色あり。クラック発生。

10

【0093】

〔耐熱性〕

得られた組成物を、アルミ皿に約2 g（下四桁まで正確に秤量）採取し、100℃で1時間、次いで、200℃で1時間乾燥硬化させて硬化体を形成した。この硬化体を150℃で70時間保管し、150℃保管前後の硬化体の重量を測定し、下記式

$$\text{重量保持率 (\%)} = \text{保管後の硬化体重量} / \text{保管前の硬化体重量} \times 100$$

により重量保持率を算出し、下記基準で評価した。

- A：重量保持率が95%超。
 B：重量保持率が90%以上95%未満。
 C：重量保持率が70%以上90%未満。
 D：重量保持率が70%未満。

20

【0094】

〔耐湿熱性〕

得られた組成物を、アルミ皿に約2 g（下四桁まで正確に秤量）採取し、100℃で1時間、次いで、200℃で1時間乾燥硬化させて硬化体を形成した。この硬化体を温度85℃、湿度85% RHで70時間保管し、保管前後の硬化体の重量を測定し、下記式

$$\text{重量保持率 (\%)} = \text{保管後の硬化体重量} / \text{保管前の硬化体重量} \times 100$$

により重量保持率を算出し、下記基準で評価した。

- A：重量保持率が95%超。
 B：重量保持率が90%以上95%未満。
 C：重量保持率が70%以上90%未満。
 D：重量保持率が70%未満。

30

【実施例1】

【0095】

攪拌機および還流冷却器を備えた反応器に、テトラメトキシシラン20重量部と、Mw = 800のヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー（GE東芝シリコン（株）製、商品名：XC96-723）85重量部と、メチルイソブチルケトン81重量部と、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウムのイソプロピルアルコール75%希釈液0.2重量部とを入れて混合し、攪拌しながら80℃で3時間脱アルコール反応を行なった。次いで、メチルトリメトキシシラン14重量部を添加して混合した後、水27重量部とトリエチルアミン10重量部とを添加して、60℃で3時間加水分解・縮合反応を行なった。その後、得られた反応液をシュウ酸で中和し、水相（下層）を除去した後、水洗と水相除去を3回実施後、溶媒を留去してMw = 8,000の多官能ポリシロキサンを得た。この多官能ポリシロキサンにメチルイソブチルケトン100重量部を添加し、固形分濃度50重量%のポリシロキサン溶液（I）を得た。

40

【実施例2】

【0096】

攪拌機および還流冷却器を備えた反応器に、テトラメトキシシラン20重量部と、Mw

50

＝ 800 のヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマー（GE 東芝シリコーン（株）製、商品名：XC96-723）85 重量部と、メチルイソブチルケトン 81 重量部と、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウムのイソプロピルアルコール 75 % 希釈液 0.2 重量部とを入れて混合し、攪拌しながら 80 °C で 3 時間脱アルコール反応を行なった。次いで、水 30 重量部とトリエチルアミン 10 重量部とを添加して、60 °C で 3 時間加水分解・縮合反応を行なった。その後、得られた反応液をシュウ酸で中和し、水相（下層）を除去した後に、水洗と水相除去を 3 回実施後、溶媒を留去して Mw = 7,000 の多官能ポリシロキサンを得た。この多官能ポリシロキサンにメチルイソブチルケトン 93 重量部を添加し、固形分濃度 50 重量 % のポリシロキサン溶液（II）を得た。

【0097】

10

〔参考例 1〕

Mw = 800 のヒドロキシ末端ジメチルシロキサンオリゴマーの代わりに、Mw = 4000 のヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン（GE 東芝シリコーン（株）製、商品名：YF-3800）85 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして、Mw = 8,000 の多官能ポリシロキサンを含む、固形分濃度 50 重量 % のポリシロキサン溶液（i）を得た。

【実施例 3】

【0098】

粉体状のルチル型酸化チタン微粒子（一次平均粒径：30 nm）120 重量部と、ポリシロキサン成分として上記ポリシロキサン溶液（I）160 重量部（固形分換算で 80 重量部）と、トリエチルアミン 0.1 重量部と、ジイソブチルケトン 720 重量部とを容器に入れ、この混合物に 0.1 mm 径のジルコニアビーズ 2000 重量部を添加して、ビーズミルを用いて 1500 rpm で 1 時間攪拌して微粒子を分散させ、固形分濃度 20 重量 % の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（1）を得た。この組成物の特性を評価した結果を表 1 に示す。

20

【実施例 4】

【0099】

ポリシロキサン溶液（I）の代わりにポリシロキサン溶液（II）160 重量部（固形分換算で 80 重量部）を使用した以外は実施例 3 と同様にして固形分濃度 20 重量 % の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（2）を調製した。この組成物の特性を評価した結果を表 1 に示す。

30

【実施例 5】

【0100】

トリエチルアミンの代わりにメタンスルホン酸 0.1 重量部を使用した以外は、実施例 3 と同様にして固形分濃度 20 重量 % の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（3）を調製した。この組成物の特性を評価した結果を表 1 に示す。

【実施例 6】

【0101】

ルチル型酸化チタン微粒子の代わりに粉体状の酸化亜鉛微粒子（一次平均粒径：20 nm）120 重量部を使用した以外は、実施例 3 と同様にして固形分濃度 20 重量 % の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（4）を調製した。この組成物の特性を評価した結果を表 1 に示す。

40

【実施例 7】

【0102】

ルチル型酸化チタン微粒子の代わりに粉体状の酸化ジルコニウム微粒子（一次平均粒径：20 nm）120 重量部を使用した以外は、実施例 3 と同様にして固形分濃度 20 重量 % の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（5）を調製した。この組成物の特性を評価した結果を表 1 に示す。

【0103】

〔比較例 1〕

50

粉体状のルチル型酸化チタン微粒子（一次平均粒径：30 nm）120重量部とMw＝4000のヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン（GE東芝シリコン（株）製、商品名：YF-3800）80重量部とジイソブチルケトン800重量部とを容器に入れ、この混合物に0.1 mm径のジルコニアビーズ2000重量部を添加して、ビーズミルを用いて1500 rpmで1時間攪拌して微粒子を分散させ、固形分濃度20重量%の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（C1）を得た。この組成物の特性を評価した結果を表1に示す。

【0104】

〔比較例2〕

粉体状のルチル型酸化チタン微粒子（一次平均粒径：30 nm）120重量部と、テトラメトキシシラン52重量部と、ジメチルジメトキシシラン53重量部と、メチルトリメトキシシラン53重量部と、ジイソブチルケトン722重量部とを容器に入れ、この混合物に0.1 mm径のジルコニアビーズ2000重量部を添加して、ビーズミルを用いて1500 rpmで1時間攪拌して微粒子を分散させたが、固形分濃度13%の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物しか得られなかった。これは、固形分濃度測定時にアルコキシシラン成分が蒸発したためと推測された。

10

【0105】

〔比較例3〕

粉体状のルチル型酸化チタン微粒子（一次平均粒径：30 nm）120重量部と、ポリシロキサン成分として上記ポリシロキサン溶液（I）160重量部（固形分換算で80重量部）と、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル（楠本化成（株）製、商品名：PLADD ED151）9重量部と、アセチルアセトン5重量部と、メチルエチルケトン720重量部とを容器に入れ、この混合物に0.1 mm径のジルコニアビーズ2000重量部を添加して、ビーズミルを用いて1500 rpmで1時間攪拌して微粒子を分散させ、固形分濃度20重量%の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（C3）を得た。この組成物の特性を評価した結果を表1に示す。

20

【0106】

〔比較例4〕

トリエチルアミンを使用しなかった以外は実施例3と同様にして固形分濃度20重量%の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（C4）を調製した。この組成物の特性を

30

【0107】

〔比較例5〕

ポリシロキサン成分として上記ポリシロキサン溶液（I）の代わりにポリシロキサン溶液（i）160重量部（固形分換算で80重量部）を使用した以外は、実施例3と同様にして固形分濃度20重量%の金属酸化物微粒子含有ポリシロキサン組成物（C5）を調製した。この組成物の特性を評価した結果を表1に示す。

【0108】

【表 1】

表 1

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
金属酸化物 微粒子	ルリ型 酸化チタン (I)	ルリ型 酸化チタン (II)	ルリ型 酸化チタン (I)	酸化亜鉛 (I)	酸化ジ・ルニウム (I)	ルリ型 酸化チタン YF-3800	ルリ型 酸化チタン テトラメキシラン メチルトリメキシラン ジ・メチル・メキシラン	ルリ型 酸化チタン (I)	ルリ型 酸化チタン (I)	ルリ型 酸化チタン (i)
添加剤	トリエチルアミン	トリエチルアミン	メタンスルホン酸	トリエチルアミン	トリエチルアミン	トリエチルアミン	トリエチルアミン	PLADD ED151 アセチルアセトン	—	トリエチルアミン
分散性	A	A	A	A	A	D	—	A	D	A
製膜性	A	A	A	A	A	—	—	A	—	A
塗膜透明性	A	A	A	A	A	—	—	D	—	A
黄色度	A	A	A	A	A	—	—	C	—	A
耐紫外線性	A	A	A	A	A	—	—	—	—	C (白化)
耐熱性	A	B	A	A	A	—	—	—	—	C
耐湿熱性	A	B	A	A	A	—	—	—	—	D

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H01L 23/31 (2006.01)

(72)発明者 八島 啓介

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 清水 達也

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA60 AB22 AC14 AC15 AC46 AE01 AE28 FA04 FB06

4J002 CP031 DE056 DE066 DE076 DE086 DE096 DE106 DE126 DE136 DE146

FA086 FD016 FD207 GQ05

4J246 AA03 AB14 BA07X BA070 BB02X BB020 BB022 BB023 CA12E CA12U

CA12X CA120 CA13M CA13U CA13X CA130 CA24X CA240 FA021 FA081

FA131 FA371 GA01 GB11 GC12 GC22 GC23 GD05 HA29

4M109 AA01 CA01 CA05 EA10 EB12 EC01 EC05 EC15 GA01