

明 細 書

発明の名称：光拡散性シリコーン組成物および光拡散材

技術分野

[0001] 本発明は、光拡散性シリコーン組成物、およびそれを硬化して得られる光拡散材に関する。

背景技術

[0002] 照明やLCDバックライトにおいては、光源からの光を均一に拡散し、照度を高めるために光拡散材が用いられている。この光拡散材を形成するシリコーン組成物は公知である。例えば、特許文献1には、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するレジン状のオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、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ハイドロジェンポリシロキサン、ヒドロシリル化反応用触媒、およびBET法による比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のヒュームドシリカを含む硬化性シリコーン組成物が記載され、このヒュームドシリカを、予めヘキサメチルジシラザンで表面処理してもよいことが記載されている。

[0003] また、特許文献2には、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するジメチルポリシロキサン、表面疎水化処理または未処理のヒュームドシリカ、炭酸カルシウム等の補強性または非補強性の無機質充填剤、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の熱伝導性無機充填剤から選ばれる1種または2種以上の無機質充填剤、ジフェニルシランジオールや分子鎖両末端シラノール基封鎖オルガノシロキサンオリゴマー等のウェッターとからなる透明または半透明な未架橋ジメチルシリコーンゴム配合物に、光各散剤として、平均粒径が $1\sim150\text{ }\mu\text{m}$ の微小ガラスビーズを添加してなる光拡散性シリコーンゴム組成物が開示されている。

[0004] さらに、特許文献3には、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合ア

ルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有するレジン状のオルガノポリシロキサン、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ハイドロジェンポリシロキサン、ヒドロシリル化反応用触媒、および平均粒子径0.2～10 μ mの真球状シリカを含む硬化性シリコーン組成物が開示されている。

[0005] 近年、この光拡散性シリコーン組成物中の光拡散剤として、アルミナ等の球状光拡散剤を用いて、その光拡散性と光透過性を向上する検討がなされている。しかし、このようなシリコーン組成物を長期間に亘って貯蔵した場合には、前記光拡散剤が沈降・分離して、前記組成物を硬化して得られる光拡散材の特性を十分に発揮できないという課題がある。

[0006] 一方、アルミナ等の熱伝導性充填剤を大量に含有する熱伝導性シリコーンゴム組成物において、その特性を改良するため、シリカ充填剤を添加することは公知であり、例えば、特許文献4には、オルガノポリシロキサン、アルミナ充填剤、ヘキサメチルジシラザンで表面を疎水化处理したシリカ充填剤、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン、およびエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を含む熱伝導性シリコーン組成物が記載され、この組成物は垂直面に塗布されても、ずれ落ち難いという特徴がある。

[0007] しかし、光拡散性シリコーン組成物では、その光透過性を低下させないため、アルミナ等の光拡散剤の配合量が、熱伝導性シリコーン組成物の場合に比べて極めて少ないこと、また、熱伝導性シリコーン組成物では、光拡散性と光透過性のバランスについては無関心であることから、熱伝導性シリコーン組成物における技術手段を光拡散性シリコーン組成物に適用することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-018662号公報

特許文献2：特開2012-167253号公報

特許文献3：特開2015-129213号公報

特許文献4：特開2009-286855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、長期間に亘って球状無機系光拡散剤の沈降分離が抑制され、オルガノポリシロキサンがケイ素原子結合アルケニル基を有する場合には、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、オルガノハイドロジェンポリシロキサンにより硬化可能であり、硬化して、光拡散性および耐熱性に優れる光拡散材を形成する光拡散性シリコーン組成物、および光拡散性および耐熱性に優れる光拡散材を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の光拡散性シリコーン組成物は、
- (A) 25℃における粘度が100～1,000,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン、
 - (B) 平均粒子径1～10 μmの球状無機系光拡散剤、および
 - (C) BET法による比表面積が少なくとも50 m²/gであるシリカ充填剤を含む光拡散性シリコーン組成物であって、前記(A)成分～前記(C)成分の合計量に対して、前記(B)成分の含有量が、本組成物の30～85質量%であり、前記(C)成分の含有量が0.1～5質量%であり、前記(C)成分が、予めヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤であるか、または前記(A)の一部または全部の存在下で、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤であることを特徴とする。
- [0011] 上記組成物において、(B)成分は、球状アルミナ充填剤であることが好ましい。
- [0012] 上記組成物は、さらに、(D)一分子中に、少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基と、少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基または少なくとも1個のエポキシ基含有アルキル基を有するオルガノシランまたは

オルガノシロキサンを、前記（Ａ）成分～前記（Ｃ）成分の合計量に対して、０．１～５質量％含有することが好ましい。

[0013] 上記組成物は、前記（Ａ）成分が、一分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、さらに、

（Ｅ）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ハイドロジェンポリシロキサン 前記（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０．１～１０モルとなる量、および

（Ｆ）触媒量のヒドロシリル化反応用触媒を含むことにより、硬化性の組成物とすることができる。

[0014] 本発明の光拡散材は、上記の硬化性の組成物を硬化してなることを特徴とする。

[0015] 本発明の光拡散材は、厚さ３０μmにおいて、波長５５０nmの光透過率が４０％以上であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明の光拡散性シリコーン組成物は、長期間に亘って球状無機系光拡散剤の沈降分離が抑制され、オルガノポリシロキサンがケイ素原子結合アルケニル基を有する場合には、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、オルガノハイドロジェンポリシロキサンにより硬化可能であり、硬化して、光拡散性および耐熱性に優れる光拡散材を形成するという特徴がある。また、本発明の光拡散材は、光拡散性および耐熱性が優れるという特徴がある。

発明を実施するための形態

[0017] ＜用語の定義＞

本明細書で使用する用語「粘度」は、ＪＩＳ Ｋ ７１１７－１：１９９９「プラスチック—液状、乳濁状又は分散状の樹脂—ブルックフィールド形回転粘度計による見掛け粘度の測定方法」に規定に準拠したＢ型回転粘度計により測定した２５℃における値（単位：ｍPa・sあるいはPa・s）を意味する。

[0018] <光拡散性シリコーン組成物>

はじめに、本発明の光拡散性シリコーン組成物について詳細に説明する。

[0019] (A) 成分は、25℃における粘度が100～1,000,000 mPa・sの範囲内、好ましくは、300～100,000 mPa・sの範囲内、あるいは300～50,000 mPa・sの範囲内であるオルガノポリシロキサンである。これは、25℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーン組成物の安定性が著しく低下する傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコーン組成物の流動性が著しく低下する傾向があるからである。このような(A)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状であり、(A)成分は、これらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、あるいはこれらの重合体の混合物であってもよい。

[0020] 本組成物を、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、オルガノハイドロジェンポリシロキサンにより硬化させる場合、前記(A)成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、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のアルケニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、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、ヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～12のシクロアルキル基；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；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。なお、本組成物をヒドロシリル化反応で硬化させるため、オ

ルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有する場合には、(A)成分はケイ素原子結合水素原子を有さず、また、本組成物が下記の(D)成分を含有する場合には、ケイ素原子結合のアルコキシ基またはエポキシ基含有アルキル基を有さない。

[0021] このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニル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ビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、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・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなるコポリマーが挙げられる。

[0022] (B)成分は、本組成物に光拡散性を付与するための球状無機系光拡散剤である。(B)成分としては、球状シリカ充填剤、球状アルミナ充填剤が例示され、好ましくは球状アルミナ充填剤である。(B)成分の平均粒子径は1～10 μm の範囲内、好ましくは2～5 μm の範囲内である。この平均粒子径は、例えば、コールター法またはレーザー回折散乱法によって測定した d_{50} の値である。

[0023] (B)成分の含有量は、(A)成分～(C)成分の合計量に対して、30～85質量%の範囲内であり、好ましくは、50～85質量%の範囲内、あるいは60～80質量%の範囲内である。これは、(B)成分の含有量が上

記範囲の下限以上であると、得られる組成物の光分散性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の光透過性が向上するからである。

[0024] (C) 成分は、本組成物を長期間貯蔵した場合であっても、上記 (B) 成分の沈降・分離を抑制して、本組成物の特性を安定させるためのシリカ充填剤である。(C) 成分は、その B E T 法による比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、あるいは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。一方、その比表面積の上限は特に限定されないが、(A) 成分との分散性や (B) 成分の沈降・分離を十分に抑制することができることから、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、あるいは $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

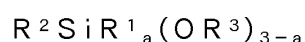
[0025] 本組成物において、(C) 成分は、予めヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤、または前記 (A) の一部または全部の存在下で、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤であることを特徴とする。このような予めヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤としては、日本アエロジル社製の R D X 200 として入手可能である。また、未処理のシリカ充填剤をヘキサメチルジシラザン溶液中で表面処理した後、これを (A) 成分に添加してよく、また、(A) 成分に未処理のシリカ充填剤を添加し、次いで、*i n - s i t u* でヘキサメチルジシラザンにより表面処理してもよい。

[0026] (C) 成分の含有量は、(A) 成分～(C) 成分の合計量に対して、0.1～5 質量%であり、好ましくは、0.1～3 質量%の範囲内、あるいは 0.1～1 質量%の範囲内である。これは、(B) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、(B) 成分の沈降・分離を十分に抑制す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、得られる組成物の光透過性が向上するからである。

[0027] 本組成物には、(A) 成分に対する (B) 成分の親和性を向上させ、本組成物を光学部材に塗工した場合には、その密着性を向上させるための任意の成分として、(D) 一分子中に、少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルコキ

シ基と、少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基または少なくとも 1 個のエポキシ基含有アルキル基を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンを含有してもよい。

[0028] このような(D)成分の内、一分子中に、少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基と、少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンとしては、一般式：



で表されるオルガノアルコキシシラン、および一般式：



で表されるオルガノシロキサンが例示される。

[0029] 上式中、R¹は炭素数1～2のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

[0030] また、上式中、 R^2 は炭素数2～12のアルケニル基であり、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

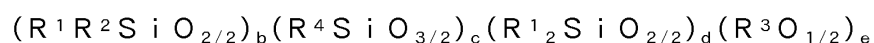
[0031] また、上式中、 R^3 は炭素数1～3のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

[0032] また、上式中、 a は0、1または2であり、好ましくは、0である。

[0033] また、上式中、 n は 0 ～ 10 の整数であり、好ましくは、0 ～ 5 の整数である。

[0034] 一方、(D)成分の内、一分子中に、少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基と、少なくとも1個のエポキシ基含有アルキル基を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンの場合は、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-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシ

シシラン等のオルガノアルコキシシラン、および平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。

[0035] 上式中、 $R^1 \sim R^3$ は前記と同じである。

[0036] また、上式中、 R^4 はエポキシ基含有アルキル基であり、具体的には、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-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(2,3-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が例示される。

[0037] また、上式中、 b 、 c 、 d はそれぞれ、 $0 < b \leq 0.4$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.6$ 、 $0 < e \leq 0.5$ 、かつ $b + c + d = 1.0$ を満たす数である。

[0038] (D)成分の含有量は、(A)成分～(C)成分の合計量に対して、0.1～5質量%であり、好ましくは、0.2～5質量%の範囲内、あるいは0.2～3質量%の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、(A)成分に対する(B)成分の親和性を向上させ、ひいては、(B)成分の沈降・分離の抑制に寄与するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の光学部材への密着性が向上するからである。

[0039] 上記の組成物には、さらに硬化剤として、有機過酸化物、あるいはケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金族金属系ヒドロシリル化反応用触媒を配合することにより、硬化性の組成物とすることができる。本組成物をヒドロシリル化反応で硬化する場合には、前記(A)成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、さらに、(E)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ハイドロジェンポリシロキサンと(F)ヒドロシリル化反応用触媒を含有する。

[0040] (E)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ハイドロジェンポリシロキサンである。(E)成分中のケイ素

原子結合に結合している基としては、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、ヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～12のシクロアルキル基；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；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。なお、(B)成分は、ヒドロシリル化反応による自己架橋を防止するためケイ素原子結合アルケニル基を有さず、また、本組成物が上記(D)成分を含有する場合には、ケイ素原子結合のアルコキシ基またはエポキシ基含有アルキル基を有さない。また、(E)成分の25℃における粘度は限定されないが、好ましくは、1～100,000 mPa・sの範囲内、あるいは、1～5,000 mPa・sの範囲内である。このような(F)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状が挙げられ、(E)成分はこれらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物であってもよい。

[0041] このような(E)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 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シロキサンコポリマーが挙げられる。

[0042] (E)成分の含有量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～10モルの範囲内、あるいは0.5～5モルの範囲内となる量である。これは(E)成分の含有

量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、それを硬化して得られる光拡散材の耐熱性が良好となるからである。

[0043] (F) 成分は、本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示される。特に、本組成物の硬化を著しく促進できることから、(F) 成分は白金系触媒が好ましい。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、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のオレフィン錯体、白金のカルボニル錯体が例示され、好ましくは、白金のアルケニルシロキサン錯体である。

[0044] (F) 成分の含有量は触媒量であり、特に限定されないが、好ましくは、白金系金属が(A) 成分に対して質量単位で0.01～1,000ppmの範囲内、0.1～500ppmの範囲内、5～500ppmの範囲内、0.1～300ppmの範囲内、あるいは、5～300ppmの範囲内となる量である。これは、(F) 成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化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、得られる硬化物に着色等の問題を生じ難くなるからである。

[0045] 上記の組成物において、その硬化性や可使時間を調整するため、(G) ヒドロシリル化反応抑制剤を含有しても良い。この(G) 成分としては、1-エチニル-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシノール、および2-フェニル-3-ブチノ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、および3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；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アルケニル基含有シロキサンオリゴマー；その他、ヒドラジン、トリアゾール、ホスフィン、メルカプタン、有機窒素化合物、アセチレンアルコール、シリル化アセチレンアルコール、マレ

イン酸、フマル酸、エチレン性あるいは芳香属性不飽和アミド、エチレン性不飽和イソシアネート、オレフィン性シラン、オレフィン性シロキサン、不飽和炭化水素モノエステルおよびジエステル、ハイドロパーオキサイド、ニトリル、ジアジリジンが例示される。(G)成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、本組成物100質量部に対して0.0001～5質量部の範囲内である。

[0046] 上記の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でその他任意の成分として、有機溶剤、接着性付与剤、耐熱添加剤、染料、顔料、難燃性付与剤を配合してもよい。

[0047] 特に、上記の組成物を有機溶剤で希釈することにより、光学部材上に塗工し、光学部材に光拡散性を付与することができる。この有機溶剤は特に限定されず、例えば、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、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、メシチレン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、アニソール、4-メチルアニソール、エチルベンゼン、エトキシベンゼン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシエタノール(エチレングリコールモノメチルエーテル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロピルプロピオネート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-エトキシ-2-プロピルアセテート、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等の非ハロゲン系溶媒；トリフルオロメチルベンゼン、1,2-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルクロロベンゼン、トリフルオロメチルフルオロベンゼン、ハイドロフルオロエーテル等のハロゲン系溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して使用してもよい。

[0048] また、塗工方法は限定されず、例えば、グラビアコート、オフセットコー

ト、オフセットグラビア、オフセット転写ロールコーター等を用いたロールコート、リバースロールコート、エアナイフコート、カーテンフローコーター等を用いたカーテンコート、コンマコート、マイヤーバー、スピンコートが挙げられる。

[0049] <光拡散材>

次に、本発明の光拡散材を詳細に説明する。

本発明の光拡散材は、上記の硬化性の組成物を硬化してなるものである。

本発明の光拡散材は、厚さ（すなわち、光路長） $30\mu\text{m}$ において、波長 550nm の光透過率が 40% 以上であることが好ましい。この光透過率は、可視光の波長領域（全範囲）について紫外可視近赤外分光光度計に直径 150mm の積分級ユニットを搭載して測定した値である。さらに、この光拡散材は、白色光源（特に、青色LEDと黄色蛍光体の組み合わせによる白色LED）を搭載した双方向透過率分布関数測定用Scattering Profiler等を用いて光散乱特性を測定して、その双方向透過率分布関数において、その直進透過光強度を1とした場合に、測定試料を中心にして直進透過光に対して 45 度傾いた受光位置での透過光強度が 0.65 以上である光拡散性を有することが好ましい。なお、双方向透過率分布関数（BTDF）は、ある位置にある方向から光が入射した場合に、各方向にどの程度の光成分が透過及び進行するかを表す透過位置に固有の関数である。

[0050] また、本発明の光拡散材の硬度は限定されないが、そのショアD硬度が $30\sim 80$ の範囲であることが好ましい。この硬度は、上記組成物中の（B）成分の含有量や（A）成分と（E）成分のヒドロシリル化反応による架橋密度によって調整することができる。本発明の光拡散材は、柔軟性を有するシート状光拡散材として好適である。

[0051] また、本発明の光拡散材は、フィルム状あるいはシート状の光学部材表面に積層した状態のものであってもよい。このような積層体における光拡散材の膜厚は特に限定されないが、光透過性と光拡散性のバランスから、その膜厚が $5\sim 2000\mu\text{m}$ の範囲内、 $100\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内、 $100\sim$

500 μm の範囲内、あるいは、20～300 μm の範囲内であることが好ましい。

実施例

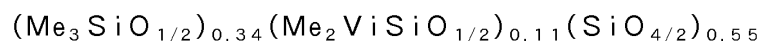
[0052] 以下、本発明の光拡散性シリコーン組成物および光拡散材を実施例により詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、式中、Me、Vi、Epは、それぞれメチル基、ビニル基、3-グリシドキシプロピル基を表す。また、実施例中の粘度は、JIS K 7117-1：1999「プラスチック-液状、乳濁状又は分散状の樹脂-ブルックフィールド形回転粘度計による見掛け粘度の測定方法」に規定に準拠したデジタル表示B型回転粘度計（芝浦システム株式会社製のビスメトロンVDA2型）を用いて測定した25℃における値である。また、光拡散材の厚みは、膜厚計（Nikon社製、DIGIMICRO MFC-101A）を用いて測定した。

[0053] <実施例1-2、比較例1-2>

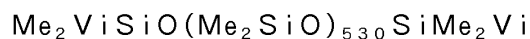
下記の成分を用いて、表1に示した組成（質量部）となるよう均一に混合して光拡散性シリコーン組成物を調製した。具体的には、（a1）成分、（a2）成分、（a3）成分、（d1）成分、（d2）成分、および（d3）成分の混合物に、（c1）成分、（c3）成分、あるいは（c4）成分を添加し、次いで、（f1）成分、（g1）成分、および（b1）成分を添加し、均一に混合することにより光拡散性シリコーン組成物を調製した。

[0054] （A）成分として、次の成分を用いた。

（a1）：25℃で白色固体状の平均単位式：

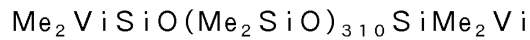


で表されるビニル基含有オルガノポリシロキサン 36質量%と粘度が9,000 mPa・sであり、式：



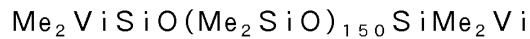
で表されるジメチルポリシロキサン 64質量%からなる、粘度が21,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン混合物

(a 2) : 粘度が $2,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、式 :



で表されるジメチルポリシロキサン

(a 3) : 粘度が $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、式 :



で表されるジメチルポリシロキサン

[0055] (B) 成分として、次の成分を用いた。

(b 1) : 平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ である球状アルミナフィラー (日鉄ケミカル & マテリアル株式会社製の AZ 4-10)

[0056] (C) 成分として、次の成分を用いた。

(c 1) : ヘキサメチルジシラザンにより表面処理した、BET 法による比表面積が $115 \sim 165 \text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性ヒュームドシリカ微粒子 (日本エアロジル株式会社製の RX 200)

(c 2) : (A) 成分中で、BET 法による比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるヒュームドシリカ微粒子 (日本エアロジル株式会社製の Aerosil 200) をヘキサメチルシラザンにより表面処理したシリカ微粒子 (調製方法は、下記の実施例 3 参照)

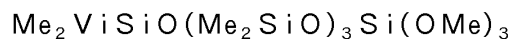
[0057] また、(C) 成分の比較として、次の成分を用いた。

(c 3) : BET 比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるヒュームドシリカ微粒子 (日本エアロジル株式会社製の Aerosil 200)

(c 4) : ジメチルジクロロシランで表面処理した疎水性ヒュームドシリカ微粒子 (株式会社トクヤマ製のレオロシール DM30S)

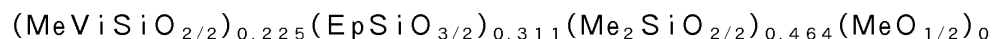
[0058] (D) 成分として、次の成分を用いた。

(d 1) : 式 :



で示されるジメチルシロキサンオリゴマー

(d 2) : 平均単位式 :



.01~0.5

で表される3-グリシドキシプロピル基含有オルガノポリシロキサン

(d3) : 3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

[0059] (F) 成分として、次の成分を用いた。

(f1) : 白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液 (白金の含有量4,000ppm)

[0060] (G) 成分として、次の成分を用いた。

(g1) : 3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール

[0061] <実施例3>

上記の成分を表1に示した組成(質量部)となるよう均一に混合して光拡散性シリコーン組成物を調製した。具体的には、(a2)成分 100質量部、ヘキサメチルジシラザン 6質量部、およびBET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ であるヒュームドシリカ微粒子(日本アエロジル株式会社製のAerosil 200) 40質量部を均一に混合した後、水 2質量部を添加し、さらに混合し、減圧下、 170°C で1時間加熱混合した後、常温まで冷却し、シリコーンベースを調製した。なお、このシリコーンベース中のヘキサメチルシラザンで表面処理したシリカ微粒子を(c2)成分とした。次に、このシリコーンベースに、(a1)成分、残余の(a2)成分、(a3)成分、(d1)成分、(d2)成分、および(d3)成分を添加し、次いで、(f1)成分、(g1)成分、および(b1)成分を添加し、均一に混合することにより光拡散性シリコーン組成物を調製した。

[0062] <比較例3>

上記の成分を表1に示した組成(質量部)となるよう均一に混合して光拡散性シリコーン組成物を調製した。具体的には、(a1)成分、(a2)成分、(a3)成分、(d1)成分、(d2)成分、および(d3)成分の混合物に、(f1)成分、(g1)成分、および(b1)成分を添加し、均一に混合することにより光拡散性シリコーン組成物を調製した。

[0063] <光拡散性シリコーン組成物の外観>

実施例 1－3、比較例 1－3 の光拡散性シリコーン組成物を透明ガラス瓶
中に入れ、25℃で静置し、(b1) 成分の沈降・分離による組成物除面が
沈降するか所定期間後に観察し、次のように評価した。

- ：組成物の表面に透明層が観察されない。
- △：組成物の表面にわずかに透明層が観察される。
- ×：組成物の表面に透明層が観察される。

[0064] <光拡散性シリコーン組成物の粘度>

実施例 1－3、比較例 1－3 の光拡散性シリコーン組成物を透明ガラス瓶
中に入れ、25℃で静置し、所定期間後に表面付近の組成物をスパチュラで
採取し、その粘度をアントンパール社製レオメーターMCR 301 により測
定した。その結果を表 1 に示した。

[0065] [表1]

			実施例			比較例		
			1	2	3	1	2	3
光の組成 拡散性シリコーン組成物 (質量部)	(A)	(a1)	18.57	18.48	18.58	18.57	18.57	18.66
		(a2)	2.14	2.13	2.15	2.14	2.14	2.15
		(a3)	2.71	2.70	2.71	2.71	2.71	2.73
	(B)	(b1)	74.40	74.02	74.40	74.40	74.40	74.78
	(C)	(c1)	0.50	1.00	0	0	0	0
		(c2)	0	0	0.50	0	0	0
		(c3)	0	0	0	0.50	0	0
		(c4)	0	0	0	0	0.50	0
	(D)	(d1)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
		(d2)	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12
		(d3)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	(F)	(f1)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	(G)	(g1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(B)成分の沈降・分離		1ヶ月後	○	○	○	×	×	×
		12ヶ月後	△	○	△	×	×	×
粘度(Pa・s)		初期	293	301	431	216	153	209
		12ヶ月後	319	279	356	—※	—※	—※

※不均一なため、粘度の測定が不能

[0066] 表 1 の結果から、実施例 1－3 の光拡散性シリコーン組成物は、長時間の
貯蔵において、(B) 成分の沈降・分離が極めて少ないのに対して、比較例
3 の光拡散性シリコーン組成物では、1ヶ月の貯蔵で早くも(B) 成分の沈

降分離が観察され、安定性が乏しいことがわかった。

[0067] <実施例 4－6、比較例 4－6>

実施例 1－3、比較例 1－3 で調製した光拡散性シリコン組成物に、さらに、下記の (E) 成分を表 2 に示した組成 (質量部) となるよう均一に混合することにより、硬化性の光拡散性シリコン組成物を調製した。なお、この (E) 成分の配合量は、(A) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基 1 モルに対して、(E) 成分中のケイ素原子結合水素原子が 1 モルとなる量である。

[0068] (E) 成分として、次の成分を用いた。

(e 1) : 式 :



で表される分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン

[0069] [30 μm 厚の硬化物の作製]

実施例 4－6、比較例 4－6 の硬化性の光拡散性シリコン組成物 60 g にプロピオン酸プロピル 9 g を加え、脱気しながら均一に攪拌してコーティング剤を調製した。得られたコーティング剤を 75 μm 厚のアプリーターを用いてショット製 D263 Teco ガラス (77 mm×77 mm×0.2 mm) 上に塗工し、その後 150℃ のオーブンで 1 時間加熱して、厚さ 30 μm の硬化物からなるガラス一体化物を作製した。

[0070] [硬化物の透過率]

上記のガラス一体化物に 150 mm φ 積分球ユニットを取り付けて、紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製の V-770) により、その全光線透過率を測定した。この値が 45% 以上の場合を、透過性が良好であるとして、表 2 中に “◎” で示した。

[0071] [硬化物の耐熱性]

また、上記のガラス一体化物を、マルコム社製リフロー装置 RDT-250℃ を用い、160～200℃ の間で 3 分間加熱した後、急激に加熱して 2

60℃以上に10秒間保持し、その後150℃まで空冷した。この操作を3回繰り返した後、波長550nmの透過率の初期値に対する変化の割合を求め、0.5%未満のものを、耐熱性が良好であるとして“◎”で示し、0.5%以上のものを、耐熱性が不良であるとして“×”で示した。

[0072] <硬化物の光拡散性>

上記のガラス一体化物の光透過散乱測定を、ジェネシア製 Genesia Gonio/Far Filed Profilerを用いて測定した。双方向透過率分布関数の45度を用い、測定試料面に垂直に入射した白色光の透過光強度、つまり直線透過光強度を1としたときに、測定試料を中心にしてその入射光軸に対して受光ユニットが45度傾いた位置における受光強度が0.65以上であった場合を、光拡散性が良好であるとして、“◎”で示した。

[0073] <硬化物のショアD硬さ>

実施例4-6、比較例4-6の硬化性の光拡散性シリコーン組成物を脱気した後、これを幅10mm、長さ50mm、厚さ2mmの金型を用いて125℃のプレスで15分間加熱し、次いで、150℃のオーブンで1時間加熱することにより硬化物を作製した。この硬化物を3枚重ねて、高分子計器製自動ゴム硬度計P2を用いて、そのショアD硬さを測定した。

[0074]

[表2]

			実施例			比較例		
			4	5	6	4	5	6
硬化性の光拡散性シリコーン組成物 (質量部)	(A)	(a1)	18.57	18.48	18.58	18.57	18.57	18.66
		(a2)	2.14	2.13	2.15	2.14	2.14	2.15
		(a3)	2.71	2.70	2.71	2.71	2.71	2.73
	(B)	(b1)	74.40	74.02	74.40	74.40	74.40	74.78
	(C)	(c1)	0.50	1.00	0	0	0	0
		(c2)	0	0	0.50	0	0	0
		(c3)	0	0	0	0.50	0	0
		(c4)	0	0	0	0	0.50	0
	(D)	(d1)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
		(d2)	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12
		(d3)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	(E)	(e1)	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17
	(F)	(f1)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	(G)	(g1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
硬化物の厚さ(μm)			30	30	30	31	31	30
全光線透過率(%)			48.2	47.7	47.6	48.2	48.9	48.3
透過率			◎	◎	◎	◎	◎	◎
リフロー後の透過率の変化率(%)			-0.25	-0.02	-0.38	-0.87	-0.74	-0.11
耐熱性			◎	◎	◎	×	×	◎
光拡散特性値			0.678	0.678	0.679	0.678	0.679	0.677
光拡散性			◎	◎	◎	◎	◎	◎
ショアD硬さ			44	45	44	44	44	50

産業上の利用可能性

[0075] 本発明の光拡散性シリコーン組成物は、長期間に亘って光拡散性球状フィラーの沈降分離が抑制され、オルガノポリシロキサンがケイ素原子結合アルケニル基を有する場合には、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、オルガノハイドロジェンポリシロキサンにより硬化可能であり、硬化して、光拡散性および耐熱性に優れる光拡散材を形成するので、照明やLCDバックライトの光拡散材を形成するためのコーティング剤として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 25℃における粘度が100～1,000,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン、
(B) 平均粒子径1～10 μmの球状無機系光拡散剤、および
(C) BET法による比表面積が少なくとも50 m²/gであるシリカ充填剤
を含む光拡散性シリコン組成物であって、前記(A)成分～前記(C)成分の合計量に対して、前記(B)成分の含有量が、本組成物の30～85質量%であり、前記(C)成分の含有量が、0.1～5質量%であり、前記(C)成分が、予めヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤であるか、または前記(A)の一部または全部の存在下で、ヘキサメチルジシラザンにより表面処理されたシリカ充填剤であることを特徴とする、光拡散性シリコン組成物。
- [請求項2] (B)成分が球状アルミナ充填剤である、請求項1に記載の光拡散性シリコン組成物。
- [請求項3] さらに(D)一分子中に、少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基と、少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基または少なくとも1個のエポキシ基含有アルキル基を有するオルガノシランまたはオルガノシロキサンを、前記(A)成分～前記(C)成分の合計量に対して、0.1～5質量%含有する。請求項1に記載の光拡散性シリコン組成物。
- [請求項4] 前記(A)成分が、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、さらに、
(E)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ハイドロジェンポリシロキサン 前記(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0.1～10モルとなる量、および
(F)触媒量のヒドロシリル化反应用触媒

を含む、請求項 1 に記載の光拡散性シリコン組成物。

[請求項5] 請求項 4 に記載の光拡散性シリコン組成物を硬化してなる光拡散材。

[請求項6] 厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ において、波長 550 nm の光透過率が 40% 以上である、請求項 5 に記載の光拡散材。