

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/163333 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/08 (2006.01) *C09D 171/02* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *C09D 183/08* (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061007
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 4 日(04.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-079509 2015 年 4 月 8 日(08.04.2015) JP
- (71) 出願人: モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC) [JP/JP];
〒1076119 東京都港区赤坂五丁目 2 番 20 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 和久(ONO, Kazuhisa); 〒1076119 東京都港区赤坂五丁目 2 番 20 号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹

町 5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR ELECTRICAL/ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称: 電気・電子部品用樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition for electrical/electronic components, which contains (A) a polyorganosiloxane that has a viscosity of 20-3,000 cP at 23°C and contains a mercaptoalkyl group bonded to a silicon atom, (B) a polyorganosiloxane that contains an aliphatic unsaturated group and is composed of (B1) a linear polyorganosiloxane represented by formula (I), and optionally (B2) a branched polyorganosiloxane which is composed of an $\text{SiO}_{4/2}$ unit, an $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ unit and an $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ unit, and optionally an $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ unit, and wherein at least three R' moieties are aliphatic unsaturated groups in each molecule, (C) a photoreaction initiator, (D) a silica that has a chemically treated surface, a BET specific surface area of 50-250 m^2/g and a pH of 5.0-9.0, and (E) a polyoxyalkylene glycol, in which the alkylene unit is a linear or branched alkylene group having 2-4 carbon atoms, and/or a derivative of the polyoxyalkylene glycol. In this connection, the ratio of the number of mercaptoalkyl groups in the component (A) to the total number of aliphatic unsaturated groups in the component (B) is 0.45-2.00; the content of the component (D) is 0.5-26 parts by mass relative to 100 parts by mass of the component (B); the content of the component (E) is 0.001-1.0% by mass relative to the total mass of the components (A)-(E); and the viscosity of the resin composition at 23°C is 500-100,000 cP.

(57) 要約: 本発明は、(A) 23°Cにおける粘度が20~3,000 cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン; (B) (B1) 式(I)で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により (B2) $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、並びに場合によってはさらに $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 単位からなり、1分子当たり、少なくとも3個の R' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン; (C) 光反応開始剤; (D) 表面が化学処理されており、BET比表面積が50~250 m^2/g であり、pHが5.0~9.0であるシリカ; (E) アルキレン単位が炭素原子数2~4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であるポリオキシアルキレングリコール及び/又はその誘導体; を含み、ここで、(B)中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45~2.00であり、(D)の含有量が、(B)100質量部に対して0.5~26質量部であり、(E)の含有率が、(A)~(E)の全質量に対し0.001~1.0質量%であり、かつ、23°Cにおける粘度が、500~100,000 cPである、電気・電子部品用樹脂組成物に関する。

WO 2016/163333 A1

明 細 書

発明の名称：電気・電子部品用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電気・電子部品用樹脂組成物及びそれを用いた電気・電子部品に関する。

背景技術

[0002] 従来より、電気・電子部品の表面を保護し、汚れ、水の付着等を防止する目的で、各種樹脂組成物が用いられている。こうした用途に、耐熱性や耐候性といった優れた特性を活かしてシリコン樹脂組成物が使用されている（特許文献1～3参照）。これらのシリコン樹脂組成物は、電気・電子部品の表面を保護すべく、コーティング剤、ポッティング及び液状ガスケット剤等として、塗布、硬化して使用される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-024944号公報

特許文献2：特許第5497241号公報

特許文献3：特開平4-239563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、半導体装置、プリント基板、電池材料等の電気・電子部品においては、保護を必要とする範囲だけコーティングをし、その他の範囲には処理による悪影響を防止するためこれらの処理を施さないことが要求されてきている。特に、特許文献1～3に記載されているシリコン樹脂組成物を用いる場合は、その剥離性のため、次工程で貼り合わせをする際に接着特性が出ない問題が生じるため、接着に用いる部分に組成物が流れ出さない必要がある。樹脂組成物が保護を必要とする範囲外に流れ出した場合、拭き取り作業の負荷、工程が増える問題があった。

また、樹脂組成物をディスペンシング機の吐出ノズル等で吐出して、必要な範囲にだけコーティングをする際に、吐出ノズルの先端から組成物が糸引きを起こす場合がある。ノズルを移動させてコーティング作業を行う場合、こうした糸引きが顕著な場合、コーティングが不要な部位に液垂れを起こしたり、液垂れを起こさないようにノズルの移動速度を遅くすることにより作業効率の低下を招いたりする問題があった。

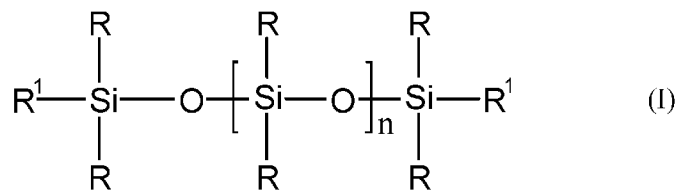
[0005] よって、本発明が解決しようとする課題は、糸引きが抑制され、吐出性が良好であるため作業性に優れ、かつ、塗布後は形状維持し範囲外への流動が抑制された電気・電子部品用樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の要旨は以下の通りである。

[0007] (1) (A) 23℃における粘度が20～3,000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；(B) (B1) 式(I)：

[化1]



(式中、R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、Rは、独立して、C1～C6アルキル基又はC6～C12アリール基であり、nは、23℃における粘度を100～12,000cPとする数である)で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2)SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位(式中、R'は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す)からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；(C)光反応開始剤；(D)表面が化学処理

されており、BET比表面積が $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、pHが $5.0 \sim 9.0$ であるシリカ；(E) アルキレン単位が炭素原子数 $2 \sim 4$ の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であるポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体；を含み、ここで、(B)中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、 $0.45 \sim 2.00$ であり、(D)の含有量が、(B)100質量部に対して $0.5 \sim 26$ 質量部であり、(E)の含有率が、(A)～(E)の全質量に対し $0.001 \sim 1.0$ 質量％であり、かつ、 23°C における粘度が、 $500 \sim 100,000 \text{ cP}$ である、電気・電子部品用樹脂組成物。

[0008] (2) (D)が、表面が化学処理されている煙霧質シリカである、(1)に記載の樹脂組成物。

[0009] (3) (D)がシラザン化合物、又は、炭素原子数 $6 \sim 18$ の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を有するアルコキシシラン化合物で化学処理されている、(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

[0010] (4) (D)がヘキサメチルジシラザン、又は、オクチルトリメトキシシランで化学処理されている、(1)～(3)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0011] (5) (D)の炭素含有量が $2.0 \sim 10.0$ 質量％である、(1)～(4)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0012] (6) (E)の数平均分子量が $500 \sim 10,000$ である、(1)～(5)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0013] (7) (E)が、ポリオキシエチレングリコール、又は、ポリオキシプロピレングリコールである、(1)～(6)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0014] (8) (E)が、ポリオキシプロピレングリコールである、(1)～(7)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[0015] (9) (C)の含有量が、(B)100質量部に対して $0.05 \sim 50$ 質量部である、(1)～(8)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

- [0016] (10) さらに、(F) 脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤を含有する、(1)～(9)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。
- [0017] (11) コーティング剤、ポッティング剤又は液状ガスケット剤である、(1)～(10)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。
- [0018] (12) (1)～(10)のいずれか1つに記載の樹脂組成物を用いて保護された電気・電子部品。

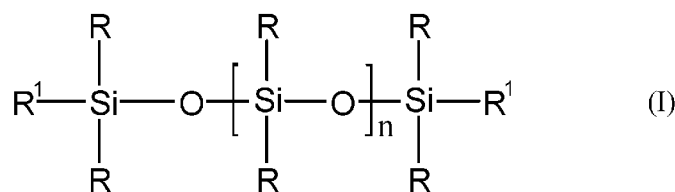
発明の効果

- [0019] 本発明によれば、糸引きが抑制され、吐出性が良好であるため作業性に優れ、かつ、塗布後は形状維持し範囲外への流動が抑制された電気・電子部品用樹脂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

- [0020] 電気・電子部品用樹脂組成物（以下、樹脂組成物ともいう）は、(A) 23℃における粘度が20～3,000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；(B) (B1) 式(1)：

[化2]



（式中、R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、Rは、独立して、C1～C6アルキル基又はC6～C12アリール基であり、nは、23℃における粘度を100～12,000cPとする数である）で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2) SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位（式中、R'は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す）からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を

有するポリオルガノシロキサン；（Ｃ）光反応開始剤；（Ｄ）表面が化学処理されており、ＢＥＴ比表面積が $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ｐＨが $5.0 \sim 9.0$ であるシリカ；（Ｅ）アルキレン単位が炭素原子数 $2 \sim 4$ の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であるポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体；を含み、ここで、（Ｂ）中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、（Ａ）中のメルカプトアルキル基の個数の比が、 $0.45 \sim 2.00$ であり、（Ｄ）の含有量が、（Ｂ） 100 質量部に対して $0.5 \sim 26$ 質量部であり、（Ｅ）の含有率が、（Ａ）～（Ｅ）の全質量に対し $0.001 \sim 1.0$ 質量％であり、かつ、 23°C における粘度が、 $500 \sim 100,000 \text{ cP}$ である。

[0021] 樹脂組成物は、（Ａ） 23°C における粘度が $20 \sim 3,000 \text{ cP}$ である、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサンを含有する。

[0022] （Ａ）において、１分子中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数は、架橋反応による安定した構造を確保しつつ、過度な硬化収縮を抑制する点から、平均で２個以上、 20 個以下とすることができる。中でも、 2 個超、 10 個以下が好ましく、より好ましくは $3 \sim 7$ 個である。

[0023] （Ａ）において、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基のアルキル部分は、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基であることができる。メルカプトアルキル基としては、メルカプトメチル、 2 －メルカプトエチル、 3 －メルカプトプロピル、 4 －メルカプトブチル、 6 －メルカプトヘキシル等が挙げられるが、合成の容易さ等の点から、メルカプトメチル、 3 －メルカプトプロピルが好ましく、より好ましくは 3 －メルカプトプロピルである。

[0024] （Ａ）において、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基以外の有機基は、非置換又は置換の 1 価の炭化水素基（ただし、脂肪族不飽和基ではないこととする）であることができる。具体的には、アルキル基、例えば $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル等）；シクロアルキル基、例えば $\text{C}3 \sim \text{C}10$ シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル等）

；アリール基、例えばC₆～C₁₂アリール基（例えば、フェニル、トリル、キシリル等）；アラルキル基、例えばC₇～C₁₃アラルキル基（例えば、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル等）；置換炭化水素基、例えばハロゲン置換炭化水素基（例えば、クロロメチル、クロロフェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル等）が挙げられる。合成の容易さ等の点からアルキル基が好ましく、中でもメチル、エチル、プロピルが好ましく、より好ましくはメチルである。屈折率を調整するために、アリール基を併用することができ、中でも、合成の容易さ等の点からフェニルが好ましい。

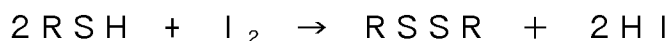
[0025] (A)の主鎖の構造は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、分岐状が好ましい。例えば、 $R''SiO_{3/2}$ 単位、 $R''_3SiO_{1/2}$ 単位及び $R''_2SiO_{2/2}$ 単位、並びに場合によってはさらに $SiO_{4/2}$ 単位（式中、 R'' は、それぞれ独立して、非置換又は置換の1価の炭化水素基（ただし、脂肪族不飽和基ではないこととする）を表す）からなり、1分子当たり、2個以上、20個以下の R'' がメルカプトアルキル基である、メルカプトアルキル基を含有する分岐状のポリオルガノシロキサンが挙げられる。本明細書において、 $R''SiO_{3/2}$ 単位、 $R''_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R''_2SiO_{2/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位をシロキサン単位ともいう。メルカプトアルキル基及び非置換又は置換の1価の炭化水素基としては、上記の基が挙げられる。メルカプトアルキル基である R'' は、いずれの単位の R'' としても存在してもよいが、好ましくは $R''SiO_{3/2}$ 単位の R'' として存在する。作業性と架橋反応性の点から、メルカプトアルキル基を含有するシロキサン単位とメルカプトアルキル基を含まないシロキサン単位の個数の比が、1:60～1:5のものが好ましいが、これに限定されない。

[0026] (A)において、23℃における粘度は、20～3,000cPである。この範囲であれば、作業性、相溶性、樹脂組成物の保管性が良好となる。粘度は20～1,500cPであることが好ましく、30～1,000cPであることがより好ましく、50～500cPであることが特に好ましい。

[0027] 本明細書において、(A)及び後述する(B1)粘度は、回転粘度計（ビ

スメトロン VDA-L) (芝浦システム株式会社製) を使用して測定した値である。400 cP以下の範囲はNo. 2ローター、60 rpmにて、400超～1,500 cPの範囲はNo. 3ローター、60 rpmにて、1,500 cP超～10,000 cPの範囲はNo. 4ローター、60 rpmにて、10,000超～20,000 cPの範囲はNo. 4ローター、30 rpmにて、20,000 cP超の範囲はNo. 4ローター、12 rpmにて測定した。測定値は23℃における値である。

[0028] (A) 中のメルカプト基の個数は、ヨウ素による比色滴定により測定することができる。これは、下記式：



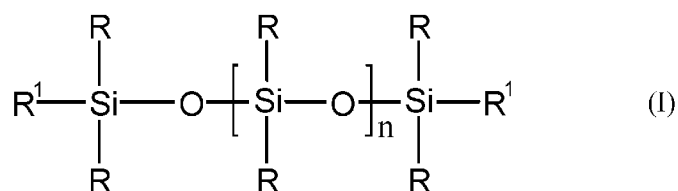
の反応を利用した方法であり、滴定中、微量の過剰ヨウ素で滴定液が微黄色になることを利用する。

[0029] (A) の調製方法は、特に限定されず、例えば、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-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルエトキシシラン等のメルカプトアルキルアルコキシシランと、所望のアルキルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、シラノール含有シロキサンとを加水分解、重縮合、再平衡化することにより製造できる。

[0030] (A) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0031] 樹脂組成物は、(B) (B1) 式 (I)：

[化3]



(式中、R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、Rは、独立して、C1～

C 6 アルキル基又はC 6 ～C 1 2 アリール基であり、n は、2 3℃における粘度を1 0 0 ～1 2, 0 0 0 c P とする数である) で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により (B 2) S i O _{4/2} 単位、R' ₃ S i O _{1/2} 単位及びR' ₂ S i O _{2/2} 単位、並びに場合によってはさらにR' S i O _{3/2} 単位 (式中、R' は、それぞれ独立して、C 1 ～C 6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも3 個のR' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、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有する。

[0032] (B) において、(B 2) は、任意成分であり、硬化物の硬度の調整等を目的として配合することができる。(B 2) を併用することにより、特に被着体との接着性を向上させることができ、例えば、(B 2) は、(B) 中の脂肪族不飽和基の全個数に占める (B 2) 中の脂肪族不飽和基の個数の割合が0 ～9 5 % となる量で使用する事が好ましい。(B 2) 中の脂肪族不飽和基の個数の割合は、速硬化性の点から、3 0 ～8 5 % であることがより好ましく、4 0 ～7 0 % が特に好ましい。

[0033] (B 1) に関する式 (1) において、R' は、脂肪族不飽和基である。両末端のR' は同一であっても、異なってもよいが、好ましくは同一である。

[0034] 脂肪族不飽和基としては、アルケニル基、例えばC 2 ～C 6 アルケニル基 (例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニル等) が挙げられる。末端が不飽和であるアルケニル基がより好ましく、合成の容易さ等の点から、ビニル基が好ましい。

[0035] 式 (1) において、R は、C 1 ～C 6 アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル等) 又はC 6 ～C 1 2 アリール基 (例えば、フェニル、トリル、キシリル等) である。R は同一であっても、異なってもよい。

[0036] 樹脂組成物の粘性、チキソトロピー性及び貯蔵安定性の点から、また、(A) 成分の屈折率と近づけ (A) 成分との相溶性を高める点から、R のうち、C 6 ～C 1 2 アリール基の割合は0 ～2 0 モル% であることが好ましく、より好ましくは2 ～1 5 モル%、特に好ましくは3 ～1 0 モル% である。

[0037] 合成の容易さ等の点から、C 1～C 6アルキル基としては、メチルが好ましく、C 6～C 12アリール基としては、フェニルが好ましい。

[0038] (B 1) は、樹脂組成物の作業性の観点から、23℃における粘度が100～12,000cPである。粘度が上記範囲であると、吐出ノズル等で吐出後、吐出口先端から残存材料が糸状に残りにくく（糸引き性）、先端を移動させる際に部材を汚すなどの問題を生じない。樹脂組成物を用いた製品の生産性に大きく影響する樹脂組成物の吐出性及び塗布後の形状保持の観点から、(B 1) の23℃における粘度は、500～10,000cPが好ましく、1,000～5,000cPが特に好ましい。

[0039] (B 1) の調製方法は、特に限定されず、例えば、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等の所望の構造に必要なクロロシラン類を重縮合、再平衡化を行う方法、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン等の所望の構造に必要なアルコキシシラン類を共加水分解し、重縮合、再平衡化反応を行なう方法、又はこれらを組み合わせる方法により得ることができる。また、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン等の所望の構造に必要なシロキサン類を、アルカリ触媒（水酸化アルカリ金属塩、アルカリ金属シラノレート、水酸化アンモニウム塩等）又は酸触媒（硫酸、硫酸シラノレート、トリフルオロメタンスルホン酸）の存在下で、開環重合、再平衡化を行うことにより得ることもできる。

[0040] (B 1) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。(B 1) が二種以上併用される場合、100～2,000cPの(B 1) と、2,000cP超5,000cP以下の(B 1) との組合せであってもよい。

[0041] (B 2) は、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、並びに場合によってはさらに $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 単位（式中、 R' は、それぞれ独

立して、C 1～C 6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも3 個のR' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンである。

[0042] (B 2) としては、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位 1 モルに対して、 $SiO_{4/2}$ 単位を 6～10 モル、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位を 4～8 モルの比率で有する分岐状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。(B 2) は、常温で固体ないし粘稠な半固体の樹脂状又は液状のものが好ましい。例えば、重量平均分子量 1,000～400,000 のものが挙げられ、好ましくは、2,000～200,000 のものである。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析 (GPC) により、ポリスチレンを検量線とした値である。

[0043] R' に関する脂肪族不飽和基としては、(B 1) において脂肪族不飽和基として挙げられた基が挙げられ、具体的にはアルケニル基、例えば C 2～C 6 アルケニル基 (例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニル等) が挙げられる。末端が不飽和であるアルケニル基がより好ましく、合成の容易さ等の点から、ビニル基が好ましい。脂肪族不飽和基である R' は、いずれの単位の R' としても存在してもよいが、好ましくは $R'_2SiO_{2/2}$ 単位の R' として存在する。

[0044] 脂肪族不飽和基以外の R' は、C 1～C 6 アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル等) であると好ましく、耐熱性を考慮すると、メチル基がより好ましい。

[0045] (B 2) を使用する場合、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0046] (B 1) 及び (B 2) 中の脂肪族不飽和基の個数は、NMR にて平均構造式を求め、分子量を計算し、得られた分子量から求めることができる。

[0047] 樹脂組成物は、(C) 光反応開始剤を含有する。(C) は、(A) と (B) とを光架橋させる際のラジカル開始剤として、又は増感剤として機能する成分である。(C) は、反応性の観点から、芳香族炭化水素、アセトフェノン及びその誘導体、ベンゾフェノン及びその誘導体、 α -ベンゾイル安息香酸エステル、ベンゾイン及びベンゾインエーテル並びにその誘導体、キサン

トン及びその誘導体、ジスルフィド化合物、キノン化合物、ハロゲン化炭化水素及びアミン類、有機過酸化物が挙げられる。樹脂組成物に含まれるシリコンである（A）及び（B）との相溶性、安定性の観点から、非置換又は置換のベンゾイル基を含有する化合物又は有機過酸化物がより好ましい。

[0048] （C）としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（IRGACURE 651：BASF社製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（DAROCUR 1173：BASF社製）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IRGACURE 184：BASF社製）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（IRGACURE 2959：BASF社製）、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン（IRGACURE 127：BASF社製）、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（IRGACURE 907：BASF社製）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1（IRGACURE 369：BASF社製）、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン（IRGACURE 379：BASF社製）；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド（LUCIRIN TP0：BASF社製）、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシサイド（IRGACURE 819：BASF社製）；1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]（IRGACURE OXE 01：BASF社製）、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)（IRGACURE OXE 02：BASF社製）；オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキ

シ) エチルエステルの混合物 (IRGACURE 754 : B A S F 社製)、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル (DAROCUR MBF : B A S F 社製)、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート (DAROCUR EDB : B A S F 社製)、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート (DAROCUR EHA : B A S F 社製)、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド (CGI 403 : B A S F 社製)、ベンゾイルペルオキシド、クメンペルオキシド等が挙げられる。

[0049] (C) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。(C) を二種以上併用する場合の例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン及び2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンの組合せ、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及びビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドの組合せ等が挙げられる。

[0050] 樹脂組成物は、(D) 表面が化学処理されており、B E T 比表面積が50～250 m²/gであり、p Hが5.0～9.0であるシリカを含有する。表面を化学処理することにより、樹脂組成物の相溶性及び/又はチキソトロピー性向上を図ることができる。本明細書において、化学処理とは、シリカ表面のシラノール基との反応性を有する化合物を用い、シラノール基を別種の基に共有結合的に処理することを指す。

また、シリカのp Hとは、50容積%メタノール/イオン交換水溶液を使用して、40 g/Lの濃度に調製したシリカ分散液の23℃におけるp Hを指す。

[0051] シリカは、製造法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカ等の湿式法シリカ、乾式法である煙霧質シリカ(気相法シリカ)等到大別することができる。これらの中で、チキソトロピー性付与、吐出性能への影響及び組成物の安定性の観点から、煙霧質シリカが好ましい。

[0052] 煙霧質シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素とともに

燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独又は四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。煙霧質シリカは日本アエロジル（株）からアエロジル、（株）トクヤマからQSタイプとして市販されている。

[0053] 表面が化学処理されたシリカのBET比表面積は $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、樹脂組成物のチキソトロピー性が出にくく、吐出時の糸引き性が悪化し、また塗布後に組成物が範囲外に流動する。BET比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、塗布後の組成物の流動は少なく良好だが、吐出口からの吐出性が低下し作業性が悪化する。BET比表面積は $80 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ であると好ましく、 $90 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるとより好ましく、 $110 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ であると特に好ましい。

[0054] (D)において、50容積%メタノール/イオン交換水溶液を使用して、 40 g/L の濃度に調製したシリカ分散液の 23°C におけるpHは $5.0 \sim 9.0$ である。通常、未処理のシリカは表面にシラノール基が多く残っており、水分散液のpHは酸性である。シリカ表面を化学処理し、シラノール基の数を減らし、シリカの水分散液のpHを $5.0 \sim 9.0$ とすることが、樹脂組成物のチキソトロピー性発現に寄与し、塗布後の範囲外への流動抑制に有効に働いているものと考えられる。pHは、 $5.5 \sim 9.0$ であると好ましく、 $6.0 \sim 9.0$ であるとより好ましい。

[0055] シリカ表面の化学処理の方法としては、50容積%メタノール/イオン交換水溶液を使用して、 40 g/L の濃度に調製したシリカ分散液の 23°C におけるpHを $5.0 \sim 9.0$ とする方法であれば、特に限定されない。表面処理としては、シラザン化合物（ヘキサメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（3,3,3-トリフルオロプロピル）-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、2,2,4,4,6,

6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリビニルシクロトリシラザン等)、アルコキシシラン化合物(メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、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、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、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン等)、クロロシラン化合物(メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等)、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジメチルシロキサンオリゴマー等による処理が挙げられる。これらの中で、シラザン化合物、又は炭素原子数6~18の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を有するアルコキシシラン化合物で化学処理されていると、少ない処理量で、シリカ分散液のpHを所望の範囲とすることができる点から好ましい。特に、ヘキサメチルジシラザン、オクチルトリメトキシシランが好ましい。また、処理度および処理した後の表面状態の安定性(不活性化)の点から、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。これらの表面処理剤は、樹脂組成物の調製時にシリカとともに配合し、混練することで、シリカの表面処理を行うようにしてもよい。また、市販の材料を用いてもよい。

[0056] (D)の炭素含有量は、2.0~10.0質量%であると、シリカの水分散液のpHを所望の範囲としやすいため、好ましく、より好ましくは2.5~8.0質量%である。シリカをヘキサメチルジシラザンにより処理した場合は、シリカの炭素含有量は2.0~5.0質量%であると好ましく、より好ましくは2.5~4.5質量%、特に好ましくは3.0~4.3質量%である。シリカの炭素含有量は、シリカを800℃で完全燃焼した後、燃焼ガス成分中の二酸化炭素をTCDガスクロマトグラフで検出・定量することにより算出された値である。

[0057] (D) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0058] 樹脂組成物は、(E) アルキレン単位が炭素数 2～4 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であるポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体を含む。(E) は、(D) 表面が化学処理されたシリカと組み合わせ、樹脂組成物のチキソトロピー性をコントロールし、特定の範囲内に吐出する際の組成物の吐出性と、塗布後の範囲外への流動抑制とのバランスを取るのに重要な働きをする。

[0059] ポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体としては、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等が挙げられる。ポリオキシアルキレングリコールの誘導体の場合、末端水酸基の置換は片方だけ行われていてもよく、両方とも行われていてもよいが、シリカとの相互作用が大きく、樹脂組成物のチキソトロピー性をコントロールしやすい点で、片方だけ置換された誘導体が好ましい。末端の置換基の炭素原子数は特に限定されないが、シリカとの相互作用が大きく、樹脂組成物のチキソトロピー性をコントロールしやすい点で、炭素原子数 1～4 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましい。

[0060] (E) ポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体の数平均分子量は、500～10,000 であると好ましく、より好ましくは 600～8,000 であり、さらに好ましくは 800～6,000 であり、特に好ましくは 800～4,000 である。数平均分子量がこの範囲であると、糸引き性及び塗布後の形状維持が良好となりやすい。

[0061] 中でも、(E) はポリオキシアルキレングリコールであると、樹脂組成物を吐出した際の糸引きが少ない点で、好ましい。より好ましくは、ポリオキシエチレングリコール、又はポリオキシプロピレングリコールであり、塗膜の防湿性の点で、ポリオキシプロピレングリコールが特に好ましい。複数のアルキレン基は同一であっても、異なってもよいが、少なくともプロピレン基を含んでいることが好ましい。

[0062] (E) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

- [0063] (A) 中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数を HS とし、(B) 中の脂肪族不飽和基の個数を ViB としたとき、適切な硬度及び弾性を硬化物にもたせる点から、 ViB に対する HS の比 (HS/ViB) は、 $0.45 \sim 2.00$ であり、好ましくは $0.50 \sim 1.80$ であり、さらに好ましくは $0.60 \sim 1.50$ であり、特に好ましくは $0.80 \sim 1.40$ である。(B) として、(B1) のみを使用する場合、(B) 中の脂肪族不飽和基の個数は、(B1) 中の脂肪族不飽和基の個数 $ViB1$ に等しく、一方、(B1) と (B2) を併用する場合は、(B) 中の脂肪族不飽和基の個数は、(B1) 中の脂肪族不飽和基の個数 $ViB1$ と (B2) 中の脂肪族不飽和基の個数 $ViB2$ の合計となる。
- [0064] 光反応開始作用、硬化時の耐熱性の点から、(C) は、(B) 100 質量部に対して、 $0.05 \sim 50$ 質量部が好ましく、より好ましくは、 $0.1 \sim 40$ 質量部、さらに好ましくは $0.2 \sim 10$ 質量部、特に好ましくは $0.3 \sim 5$ 質量部である。
- [0065] 樹脂組成物中における (D) の含有量は、(B) 100 質量部に対して、 $0.5 \sim 26$ 質量部である。(D) の含有量が 0.5 質量部より小さいと、樹脂組成物のチキソトロピー性向上の効果が得られない。(D) の含有量が 26 質量部より大きいと、樹脂組成物の吐出性が低下し、十分な作業性が得られない。(D) の含有量は、 $4 \sim 23$ 質量部が好ましく、 $8 \sim 20$ 質量部がより好ましく、 $11 \sim 20$ 質量部がさらに好ましく、 $14 \sim 20$ 質量部が特に好ましい。
- [0066] 樹脂組成物中における (E) の含有率は、(A) ～ (E) の全質量に対し $0.001 \sim 1.0$ 質量% である。(E) の含有率が 0.001 質量% より小さいと、樹脂組成物のチキソトロピー性向上の効果が得られない。(E) の含有率が 1.0 質量% より大きいと、樹脂組成物の流動性の低下が大きく、吐出した際に、細かな部品の間隙を組成物で埋めて空隙をなくしたい場合に、十分に空隙を埋めることができない場合がある。(E) の含有率は $0.002 \sim 0.5$ 質量% であると好ましく、 $0.003 \sim 0.1$ 質量% である。

とより好ましい。

[0067] 樹脂組成物は、さらに（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤を含有すると、硬化物の基材への密着性・接着性を向上できるため好ましい。

（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤の脂肪族不飽和基としては、好ましい例も含めて、（B1）において脂肪族不飽和基として挙げられた基が挙げられる。

[0068] （F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤としては、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジアリルイソシアヌレート、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アリルイソシアヌレート、トリエトキシシリルプロピルジアリルイソシアヌレート及びビス（トリエトキシシリルプロピル）アリルイソシアヌレートからなる群より選択される1種以上が挙げられ、好ましくは3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0069] （A）中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数をHSとし、（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤中の脂肪族不飽和基の個数をViFとしたとき、硬化物の基材への密着性・接着性の点から、ViFに対するHSの比（ HS/ViF ）は、1.0～10.0であり、好ましくは1.5～7.0であり、さらに好ましくは1.8～5.0である。

[0070] （A）中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数をHS、（B）中の脂肪族不飽和基の個数をViB、（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤中の脂肪族不飽和基の個数をViFとしたとき、適切な硬度及び弾性を硬化物にもたせる点、硬化物の基材への密着性・接着性の点から、ViBとViFの合計に対するHSの比（ $HS/(ViB+ViF)$ ）は、0.4～1.5であることが好ましく、より好ましくは0.5～1.4であり、さらに好ましくは0.6～1.3である。

- [0071] 樹脂組成物は、さらにシリコン樹脂系接着向上剤（ただし、（A）、（B）及び（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤は除くこととする）を含有することができる。シリコン樹脂系接着向上剤とは、粘着性を有するシリコン樹脂をいい、樹脂組成物の硬化物の接着性をさらに強化し安定にするために必要に応じて配合する。
- [0072] 粘着性と経済性の観点から、シリコン樹脂系接着向上剤としては、MQ樹脂、MDQ樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、DTQ樹脂及びTQ樹脂からなる群から選ばれる1種以上のシリコン樹脂系接着向上剤（ただし、脂肪族不飽和基及びメルカプト基を含有しないこととする）が好ましく、流動性、合成の容易さからMQ樹脂、MDQ樹脂、MDT樹脂及びMDTQ樹脂からなる群から選ばれる1種以上のシリコン樹脂系接着向上剤がより好ましく、MQ樹脂、MDQ樹脂及びMDT樹脂からなる群から選ばれる1以上のシリコン樹脂系接着向上剤がさらに好ましく、粘着性の高さで構造制御が容易な点からMQ樹脂が特に好ましい。
- [0073] 前記樹脂に用いられる記号はシロキサン結合単位を指し、M： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、D： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、T： $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 、Q： $\text{SiO}_{4/2}$ を意味する。そして、MQ樹脂とは、M単位とQ単位からなる樹脂を意味する。MDQ樹脂等、その他の樹脂も、同様である。
- [0074] シリコン樹脂系接着向上剤の重量平均分子量は、2,000～100,000が好ましく、より好ましくは5,000～80,000であり、さらに好ましくは10,000～60,000である。ここで、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析（GPC）により、ポリスチレンを検量線とした値とする。
- [0075] シリコン樹脂系接着向上剤は、（B）100質量部に対して、100質量部以下で使用するができ、基材への密着性を向上させる点から、シリコン樹脂系接着向上剤は、5～50質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましい。
- [0076] 樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、（F）脂肪族不飽和

基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤、シリカ以外の無機充填剤、重合禁止剤、酸化防止剤、光安定化剤、耐光性安定剤である紫外線吸収剤等の添加剤を配合することができる。樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、(B)以外の脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン（例えば、脂肪族不飽和基を2個以下含有する分岐状ポリオルガノシロキサン）を含んでいてもよく、含まなくてもよい。

[0077] シランカップリング剤としては、例えば、3-アミノ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-メルカプト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-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、トリス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリス（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートが挙げられる。

[0078] (G) 重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられる。重合禁止剤は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0079] 酸化防止剤は、組成物の硬化物の酸化を防止して、耐候性を改善するために使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系やヒンダードフェノール系の酸化防止剤等が挙げられる。ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、N, N', N'', N'''-テトラキス-（4, 6-ビス（ブチル-（N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）アミノ）-トリアジン-2-イル）-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）-1, 6-ヘキサメチレンジアミン・N-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンの重縮合物、ポリ[{6-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ} ヘキサメチレン {（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}]、コハク酸ジメチルと4-ヒ

ドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合体、[デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジル)エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物(70%)]-ポリプロピレン(30%)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、メチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスツール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレン-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオアミド]、ベンゼンプロパン酸3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシC7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-4-a, a', a''-(メシチレン-2

、4,6-トリル) トリーp-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[[3,5-ビス-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート]、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、N-フェニルベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸化防止剤は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

[0080] 光安定剤は、硬化物の光酸化劣化を防止するために使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が挙げられる。耐光性安定剤である紫外線吸収剤は、光劣化を防止して、耐候性を改善するために使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、メチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート/ポリエチレングリコール300の反応生成物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(

ヘキシル) オキシ] ーフェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。紫外線吸収剤は単独でも、二種以上を併用してもよい。光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が好ましい。中でも、第3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いることが、組成物の保存安定性改良のために好ましい。第3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としては、チヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB119FL (以上いずれもBASF社製); MARK LA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれも旭電化工業株式会社製); サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共株式会社製) 等の光安定剤が挙げられる。

[0081] 樹脂組成物は、糸引きの抑制、吐出性の確保による作業性向上、塗布後の流動抑制の観点から、23℃における粘度が、500~100,000cPである。ここで、粘度は、回転粘度計(ビスメترون VDH)(芝浦システム株式会社製)にて、20,000cP以下の範囲はローターNo. 6を使用し、20,000cP超の範囲はローターNo. 7を使用し、回転数20rpmで測定した。樹脂組成物の粘度は、好ましくは2,000~80,000cPであり、より好ましくは5,000~60,000cPである。

[0082] 樹脂組成物は、23℃における、回転数20rpmにおける粘度： V_{20rpm} 、及び、回転数20rpmの測定時と同一のローターを使用し、回転数10rpmにて測定した粘度： V_{10rpm} から求めた、式： V_{10rpm}/V_{20rpm} の値であるチキソトロピー比が、1.55~1.68であることが好ましい。チキソトロピー比が、この範囲にあると、糸引きの抑制、吐出性の確保が容易で、かつ塗布後の流動抑制が可能である。チキソトロピー比は、より好ましくは、1.56~1.67であり、さらに好ましくは、1.57~1.66である。

[0083] 樹脂組成物は、(A)~(E)、並びに任意成分である(F)脂肪族不飽

和基含有シランカップリング剤及び各種添加剤を配合することにより得られる。調製方法は特に限定されないが、例えば、以下のようにして調製することができる。(B)、(D)および(E)を必要に応じて加熱することにより均一に混合した後、(A)成分を添加して均一に混合する。その後、任意成分である(F)脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤を添加、均一に混合後、紫外線の不存在下で、(C)並びに任意の重合禁止剤を添加することが好ましい。例えば、万能混合攪拌機に(B)及び(D)を入れ、室温(10~30℃)、低速にて均一に混合し、その後、必要に応じて、例えば120℃の加熱下で混合する。(E)は、(B)及び(D)と同時に添加してもよく、前記工程の任意の時点で添加してもよい。その後、(A)成分を添加、混合後、紫外線の不存在下で、(C)及び重合禁止剤等を加え、氷水冷却下(10℃以下)、低速にて、冷却減圧にて均一に混合し、脱泡した後、所望により濾過することにより、樹脂組成物を得ることができる。

[0084] 樹脂組成物は、紫外線を照射することによって、硬化させることができる。(C)の反応可能な範囲の波長領域のランプとしては、例えば、ウシオ電機株式会社製の高圧水銀ランプ(UV-7000)、メタルハライドランプ(MHL-250、MHL-450、MHL-150、MHL-70)、韓国: J M t e c h社製のメタルハライドランプ(JM-MTL 2KW)、三菱電機株式会社製の紫外線照射灯(OSBL360)、日本電池株式会社製 紫外線照射機(UD-20-2)、株式会社東芝製蛍光ランプ(FL-20BLB))、F u s i o n社製のHバルブ、Hプラスバルブ、Dバルブ、Qバルブ、Mバルブ等が挙げられる。照射量は、100~10,000 mJ/cm²が好ましく、より好ましくは300~5,000 mJ/cm²であり、さらに好ましくは500~3,500 mJ/cm²である。

[0085] 樹脂組成物は、電気・電子部品を汚れ、水、湿気等から保護するためのコーティング剤、ポッティング剤又は液状ガスケット剤として使用することができる。樹脂組成物をコーティング剤、ポッティング剤又は液状ガスケット剤として使用する方法は、従来公知の方法を使用することができる。例えば

、電気・電子部品の保護を必要とする箇所に樹脂組成物をコーティング又はポッティングした後、必要に応じ乾燥し、さらに紫外線を照射し樹脂組成物を硬化させる方法を用いることができる。

[0086] 本発明は、樹脂組成物を用いて保護された電気・電子部品にも関する。電気・電子部品としては、半導体装置、プリント基板、電池材料等が挙げられる。

樹脂組成物及びその硬化物は、以下のような好適な物性を有する。

[0087] [厚み]

樹脂組成物の塗布の厚みは、特に限定されないが、0.05～5mmが好ましく、0.1～5mmであるとより好ましい。

[0088] [硬化後のE硬度]

樹脂組成物は、硬化後のE硬度を30～70とすることができるため、容易に外部からの応力を適度に緩和することができ、かつ高温高湿下でも水分の浸透を抑止できる点で好ましい。E硬度は、好ましくは40～65であり、より好ましくは50～60である。

[0089] [硬化後の伸び]

樹脂組成物は、硬化後の伸びを30%以上とすることができるため、外部からの応力緩和に優れ、耐変形性を確保することができる点で好ましい。硬化後の伸びは、好ましくは35%以上であり、40%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましい。

[0090] [流動性]

樹脂組成物を基板等に一定の厚みを持って塗布した場合に、塗布した範囲外への流動が小さいことが必要である。本明細書では、流動性の指標として、JIS A 1439に準拠したスランプ縦試験、ASTM D2202におけるスランプ試験で用いる冶具を平置きにして評価した試験の2種類の流動性評価法を用いる。試験法の詳細は実施例で述べる。

[0091] [吐出性]

樹脂組成物は、例えば、ディスペンシング機の吐出ノズル(例えば18Gな

ど吐出量に合わせて適宜選択可能)を用い、基板等の特定の範囲内に塗布して使用される。吐出ノズルを使用した際の吐出量が多いほど、処理速度が速く好ましい。吐出性は、18 Gのニードルを用い、10秒間吐出した場合の吐出量で評価する。吐出量は0.4 g以上であることが好ましく、0.5 g以上であることがより好ましく、0.7 g以上がさらに好ましい。

[0092] 〔経時安定性〕

樹脂組成物は、保管前後で吐出性の変化がないことが好ましい。本明細書では、樹脂組成物の製造4週間後に、吐出性を評価し、樹脂組成物の経時安定性の指標とする。評価基準は吐出性と同様である。

[0093] 〔糸引き性〕

樹脂組成物をディスペンシング機の吐出ノズルで吐出した後、ニードルの先に該組成物が残ると、樹脂組成物が塗布部以外に垂れて付着する恐れがある。また、ニードルの先に残った樹脂組成物が塗布部以外に付着しないようにするために、処理速度を遅くせざると得ないことが生じ得る。本明細書では、前述の吐出性の試験後に、ニードルの先に残った樹脂組成物の長さを0.5 mm単位で測定し、糸引き性の指標とした。糸引き性は3.0 mm以下であれば実用可能であり、1.0 mm以下であれば良好である。

実施例

[0094] 以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。部、％は、他に断りのない限り、質量部、質量％を表す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例で調製した各組成物の硬化は、ウシオ電機株式会社製：UVL-4001Mを用い、120 w/cm²の紫外線エネルギー照射量にて、積算光量3,000 mJ/cm²で行った。

[0095] 〔物性の評価条件〕

(1) メルカプト基の個数の測定

ヨウ素源として、1/10規定ヨウ素溶液（特級試薬）を使用し、比色滴定により、(A) ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポ

リオルガノシロキサンの単位質量当りのメルカプト基数を定量した。

計算方法： $\text{SH含有量}(\text{mmol/g}) = (A \times P \times 0.1) / (W \times C)$

A：変色するまでに要したヨウ素溶液滴下量（mL）

P：ヨウ素溶液の補正係数（試薬に記載されている補正係数）：補正が必要な場合に記載

W：サンプル質量（g）

C：サンプルの不揮発分（%）

予備測定を行ないヨウ素溶液量を求め、その後精度よく3回測定し、3回の平均値を求めた。

[0096] (2) 脂肪族不飽和基の個数の測定

(B1) のポリオルガノシロキサン中の脂肪族不飽和基の個数は、以下のようにして算出した。NMR測定における各ピークを、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ (0.1 ppm付近)、 $\text{Si}-\text{Ph}$ (Phはフェニル基を意味する) (7.3-7.7 ppm付近)、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.7-6.3 ppm付近) と同定し、それぞれを $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{Ph}_2-\text{SiO}_{2/2}$ 単位及び $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}_{1/2}$ 単位に対応するものとして、ピーク強度の比より単位数を求め、平均構造式を得て、そこから分子量を求め、(B1) のポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和基の個数を算出した。

同様に、(B2) のポリオルガノシロキサン中の脂肪族不飽和基の個数は、NMR測定における各ピークを、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ (0.1 ppm付近)、 $\text{Si}-\text{Ph}$ (7.3-7.7 ppm付近)、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.2-6.2 ppm付近) と同定し、それぞれを $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{Ph}_2-\text{SiO}_{2/2}$ 単位及び $(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{O}_{2/2}$ 単位に対応するものとして、ピーク強度の比より単位数を求め、平均構造式を得て、そこから分子量を求め、(B2) のポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和基の個数を算出した。

[0097] (3) 粘度1

(A) 及び (B1) のポリオルガノシロキサンの粘度は以下のようにして

測定した。

回転粘度計（ビスメトロン VDA-L）（芝浦システム株式会社製）を使用して、400 cP以下の範囲はNo. 2ローター、60 rpmにて、400超～1,500 cPの範囲はNo. 3ローター、60 rpmにて、1,500 cP超～10,000 cPの範囲はNo. 4ローター、60 rpmにて、10,000超～20,000 cPの範囲はNo. 4ローター、30 rpmにて、20,000 cP超の範囲はNo. 4ローター、12 rpmにて測定した。測定値は23℃における値である。

[0098] (4) 粘度2

樹脂組成物の粘度は以下のようにして測定した。

回転粘度計（ビスメトロン VDH）（芝浦システム株式会社製）にて、20,000 cP以下の範囲はローターNo. 6を使用し、20,000 cP超の範囲はローターNo. 7を使用し、20 rpmで測定した。また、樹脂組成物のチキソトロピー比は、回転数20 rpmにおける粘度： V_{20rpm} 、及び、回転数20 rpmの測定時と同一のローターを使用し、回転数10 rpmにて測定した粘度： V_{10rpm} から求めた、式： V_{10rpm}/V_{20rpm} の値である。測定値は23℃で測定した値である。

[0099] (5) 硬化後のE硬度

樹脂組成物をウシオ電機株式会社製：UVL-4001Mを用い、120 W/cm²の紫外線エネルギー照射量、積算光量3,000 mJ/cm²にて硬化を行った後、JIS K 6250に準拠し、ダンベル状試験片（ダンベル状2号形）を作製した。こうして得た試験片を用い、JIS K 6253 Eに準拠し、23℃における硬化後のE硬度を測定した。

[0100] (6) 硬化後の伸び

樹脂組成物をウシオ電機株式会社製：UVL-4001Mを用い、120 W/cm²の紫外線エネルギー照射量、積算光量3,000 mJ/cm²にて硬化を行った後、JIS K 6250に準拠し、ダンベル状試験片（ダンベル状2号形）を作製した。こうして得た試験片を用い、JIS K 625

1に準拠し、ショッパー引張り試験機（株式会社東洋精機製作所製）にて23℃における硬化後の伸びを測定した。

[0101] (7) 比重

樹脂組成物の硬化物の比重は、電子比重計（MIRAGE社製SD-120L）により23℃にて測定した。

[0102] (8) 凝集破壊率

幅25mmの各被着体上に、樹脂組成物を厚み0.1mmとなるように、幅25mmで長さ10mm以上塗布し、組成物を重ね幅が10mmとなるように厚さ2mm、幅25mmの強化ガラス板を重ねた後、強化ガラス側から3,000mJ/cm²の紫外線エネルギー照射量にて、硬化させて、試料を作製した。

試料作製1日後の試料について、島津製作所(株)社製オートグラフを用い、測定速度10mm/分の引張り速度で引っ張り、被着体とガラス板を剥離させる剪断接着試験を行なった。

被着体上の樹脂組成物の硬化物における凝集破壊部分の面積Smm²を求め、

$$(100 \times S) / (10 \times 25)$$

を計算して凝集破壊率(%)とした。凝集破壊率は100%に近いほど、接着性が良好である。

[0103] (9) 流動性1

JIS A 1439に準拠したスランプ縦試験にて流動性1を評価した。試験は23℃の環境で実施した。JIS A 1439における溝型容器の幅を5mm、深さを5mmに変更した溝型容器に、樹脂組成物を充填した。試験体を鉛直に懸垂し、30分後に、溝型容器の溝部分の最下端から樹脂組成物が垂れ下がった先端までの距離を0.5mm単位で測定した。流動性1は3.0mm以下であれば流動性のバランスが良好であり、1.0~2.0mmであると、吐出性、塗布後の形状維持の点で、特に良好である。なお、樹脂組成物が溝型容器から計測可能範囲外に流出した場合は、測定不能と

した。

[0104] (10) 流動性2

A S T M D 2 2 0 2におけるスランプ試験に記載の治具に準拠した治具を平置きにした試験にて流動性2を評価した。試験は23℃の環境で実施した。直径38.1mmのフロー治具の可動式キャビティーの深さを5mmにセットし、キャビティーに樹脂組成物を充填した。治具を平置きにしたまま、キャビティーの底面を5mm上昇させ、樹脂組成物を完全にキャビティー外に露出させた。1時間後に、樹脂組成物がキャビティーの円周から最も移動した長さを0.5mm単位で測定した。流動性2は、0.5mm以下であれば実用可能であり、0mmであると良好である。なお、樹脂組成物が治具の計測可能範囲外に流出した場合は、測定不能とした。

[0105] (11) 吐出量

2条ネジプラスチックニードル（武蔵エンジニアリング株式会社製：針長12.7mm、ゲージ：18G（内径0.84mm、外径1.27mm）を用いて、樹脂組成物を10秒間吐出した際の質量（g）を吐出量とした。吐出量は0.4g以上であれば実用可能であり、0.5g以上であることが好ましく、0.7g以上がさらに好ましい。製造直後及び室温で4週間保管後の樹脂組成物について、吐出量を測定した。

[0106] (12) 糸引き性

製造直後の樹脂組成物を用い、(9) 吐出量の測定した後、プラスチックニードルの先端に残った樹脂組成物の長さを0.5mm単位で測定し、糸引き性とした。糸引き性は3.0mm以下であれば実用可能であり、1.0mm以下であれば良好である。なお、吐出量測定後に、プラスチックニードルの先から樹脂組成物の液垂れが生じ、先端に残った樹脂組成物の長さを測定できなかったものは、測定不能とした。

[0107] 実施例及び比較例における(A)は、以下のとおりである。

(a-1) メルカプトプロピル基を含有するポリメチルシロキサン

冷却用還流管、滴下ロート、攪拌装置としてスリーワンモーターを装備し

た5 Lのセパルブルフラスコ中の、ジメチルジクロロシラン1, 550 g (12 mol)、トリメチルクロロシラン22 g (0.2 mol)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン196 g (1.0 mol)及びトルエン1, 500 gに、水1, 000 gとトルエン500 gの混合物を、滴下ロートから約1時間かけて滴下した。70℃で2時間加熱攪拌しながら加水分解を行なった。反応終了後、水相を分離し、水洗し、次いで100℃～125℃にて加熱により脱水を行なった。脱水終了後、50%水酸化カリウム水溶液1.5 gを加え、115～125℃で5時間加熱攪拌することにより縮合反応を行った。エチレンクロロヒドリンにて中和後、トルエンを1, 200～1, 300 g脱溶し、スーパーセライトフロスを濾過助剤に用いて濾過し、その後残存するトルエンを定圧及び減圧下にて除去し、メルカプトプロピル基を含有するポリメチルシロキサン932 gを得た。

[0108] (a-1)の平均構造式、物性は以下の通りである。

平均構造式： $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\} \{ \text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2} \}_5 \{ (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2} \}_{60}$

粘度：230 cP；No. 2ローター、60 rpm

単位質量当りのメルカプト基数：0.96 mmol/g

[0109] (a-2)メルカプトプロピル基を含有するポリメチルシロキサン

(a-2)は、(a-1)の合成において、加熱攪拌の時間を変更して合成した。(a-2)は、平均構造式が(a-1)と同じで、粘度が異なっている。

(a-2)の物性は以下の通りである。

粘度：1090 cP；No. 3ローター、60 rpm

単位質量当りのメルカプト基数：0.95 mmol/g

[0110] 実施例及び比較例における(B1)は、以下のとおりである。

(b1-2)ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサンの合成

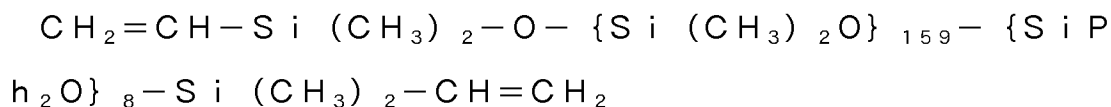
冷却用還流管、攪拌装置としてスリーワンモーターを装備した3 Lのセパルブルフラスコに、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロ

テトラシロキサン 1, 800 g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン 260 g、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン 7.6 g を 150～160℃ にて窒素ガス 0.5 Nm³/h にて 3 時間加熱攪拌することにより脱水を行い、その後水酸化カリウム 0.1 g を加えて加熱攪拌を行った。加熱攪拌は、フラスコ内で水酸化カリウムが溶解し均一になり、かつ粘度が 15, 000 cP～18, 000 cP に増粘するまで継続した。その後、エチレンクロロヒドリン 10 g にて 100℃ にて中和後、スーパーセライトフロスを濾過助剤に用いて濾過した後、170～180℃、2 mmHg の減圧下にて低沸分を除去することにより、末端がジメチルビニルシロキシ基で閉塞され、ジフェニルシロキシ単位が 5 モル%、残余がジメチルシロキシ単位であるビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン 1, 832 g を得た。

[0111] (b 1-1)、(b 1-3) 及び (b 1-4) は、(b 1-2) の合成において、加熱攪拌の時間をそれぞれ変更して合成した。(b 1-1)～(b 1-4) の平均構造式、物性は以下の通りである。

[0112] (b 1-1) ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン

NMR 測定による平均構造式：



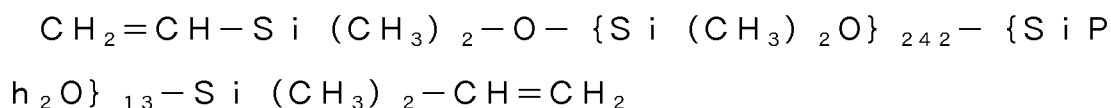
1 分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

粘度：1, 050 cP；No. 3 ローター、60 rpm

分子量：13, 800

[0113] (b 1-2) ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン

NMR 測定による平均構造式：



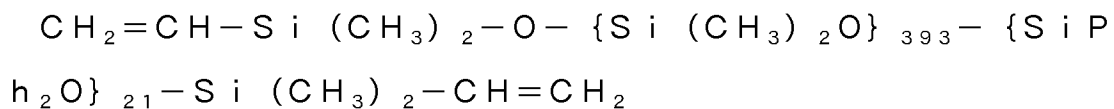
1 分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

粘度：3, 280 cP；No. 4 ローター、60 rpm

分子量：21,000

[0114] (b1-3) ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン

NMR測定による平均構造式：



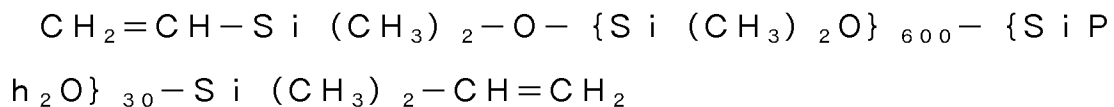
1分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

粘度：11,050 cP；No. 4ローター、30 rpm

分子量：34,000

[0115] (b1-4) の合成

NMR測定による平均構造式：



1分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

粘度：20,450 cP；No. 4ローター、12 rpm

分子量：50,400

[0116] 実施例及び比較例における(B2)は、以下のとおりである。

(b2-1)は、平均構造式が $\{(\text{CH}_3)_3-\text{SiO}_{1/2}\}_6 \{\text{SiO}_2\}_8 \{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)-\text{SiO}\}$ のM₆D^{vi}Q₈樹脂である。

重量平均分子量：22,450

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析(GPC)により、ポリスチレンを検量線とした値である。

[0117] 実施例及び比較例における(C)は、以下のとおりである。

(c-1) 2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオフェノン

(c-2) 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン

(c-3) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(c-4) ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド

[0118] 実施例及び比較例における(D)は、以下のとおりである。なお、pHは

、50容積%メタノール／イオン交換水溶液を使用して、40g／Lの濃度に調製したシリカ分散液の23℃におけるpHの値である。

(d-1) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 137m²／g、pH 6.8、炭素含有量 3.9質量%

(d-2) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 140m²／g (AEROSIL RX200、日本アエロジル製)、pH 6.7、炭素含有量 2.6質量%

(d-3) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 200m²／g (AEROSIL RX300、日本アエロジル製)、pH 7.0、炭素含有量 3.6質量%

(d-4) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 220m²／g (AEROSIL R812S、日本アエロジル製)、pH 6.4、炭素含有量 3.5質量%

(d-5) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 260m²／g (AEROSIL R812、日本アエロジル製)、pH 6.5、炭素含有量 2.4質量%

(d-6) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 160m²／g、pH 5.6、炭素含有量 1.5質量%

(d-7) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 310m²／g、pH 6.8、炭素含有量 3.5質量%

(d-8) 未処理煙霧質シリカ：BET比表面積 140m²／g (AEROSIL 130、日本アエロジル製)、pH 4.1、炭素含有量 0質量%

(d-9) シメチルジクロロシラン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 120m²／g (AEROSIL R972、日本アエロジル製)、pH 4.9、炭素含有量 0.8質量%

(d-10) シメチルジクロロシラン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 170m²／g (AEROSIL R974、日本アエロジル製)、pH 4

． 7、炭素含有量 1． 1 質量%

(d-11) オクタメチルシクロテトラシロキサン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R104、日本アエロジル製)、pH 4． 7、炭素含有量 1． 4 質量%

(d-12) シリコンオイル処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $110\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL RY200、日本アエロジル製)、pH 5． 2、炭素含有量 5． 2 質量%

(d-13) シラザン (ヘキサメチルジシラザン) 処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL NAX50、日本アエロジル製)、pH 6． 8、炭素含有量 0． 7 質量%

(d-14) オクチルトリメトキシシラン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R805、日本アエロジル製)、pH 4． 7、炭素含有量 5． 4 質量%

(d-15) オクチルトリメトキシシラン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $93\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL VP NKC130、日本アエロジル製)、pH 6． 8、炭素含有量 8． 8 質量%

(d-16) ヘキサデシルトリメトキシシラン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R816、日本アエロジル製)、pH 4． 6、炭素含有量 1． 3 質量%

[0119] 実施例及び比較例における (E) は、以下のとおりである。

(e-1) ポリプロピレングリコール (数平均分子量：1, 000)：サンニックス PP-1000 (三洋化成工業株式会社製)

(e-2) ポリプロピレングリコール (数平均分子量：2, 000)：サンニックス PP-2000 (三洋化成工業株式会社製)

(e-3) ポリプロピレングリコール (数平均分子量：3, 000)：サンニックス PP-3000 (三洋化成工業株式会社製)

(e-4) ポリエチレングリコール (数平均分子量：1, 000)：PEG-1000 (三洋化成工業株式会社製)

(e-5) ジエチレングリコールジメチルエーテル：試薬：B0498（東京化成工業株式会社製）

(e-6) ポリアルキレングリコール誘導体（非水溶性タイプ）：ユニルーブMB-38（日油株式会社製）

(e-7) ポリプロピレングリコール（数平均分子量：200）：サンニックス PP-200（三洋化成工業株式会社製）

[0120] 実施例及び比較例における（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤は、（f-1）3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

[0121] 実施例及び比較例における重合禁止剤は、（g-1）p-t-ブチルカテコールである。

[0122] [実施例1]

（b1-2）ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン41.3質量部（41.3g）、（b2-1）M₆D^{vi}Q₈樹脂 13.1質量部（13.1g）、（d-1）シラザン（ヘキサメチルジシラザン）処理煙霧質シリカ19.2質量部（19.2g）を5Lの万能混合攪拌機（ダルトン社製）に入れ、室温（22℃）、低速レバーによる回転条件で30分間、均一に混合した。均一に混合した後、（b1-1）ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン58.7質量部（58.7g）を加え、均一に混合し、120℃で加熱混合を2時間行った。冷却後、（a-1）メルカプトプロピル基を含有するポリメチルシロキサン35.6質量部（35.6g）を加え、均一に混合した後、さらに、紫外線遮断下で（g-1）p-t-ブチルカテコール0.07質量部（0.07g）、（c-1）2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン0.77質量部（0.77g）及び（c-2）2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.39質量部（0.39g）からなる溶解混合物、（f-1）3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.34質量部（2.34g）、（e-2）ポリプロピレングリコール（サンニックス PP-2000、三洋化成工業株式会社製）0.0084質量部（0.0084g）を加え、氷水冷却下（8℃）、低速レバーによる回転条件で30分間、冷

却減圧にて均一に混合した。その後、洗浄した200メッシュの金網にて異物等を除去し、樹脂組成物を得た。

[0123] 実施例1と同様にして、表1、3、5、7及び9に示す配合で、実施例・比較例の組成物を調製し、物性を評価した。結果を表2、4、6、8及び10に示す。

[0124]

[表1]

	製品名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(a-1)	如カ「トリ」ル基含有ポリシリキサン(230cP)	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	
(a-2)	如カ「トリ」ル基含有ポリシリキサン(1090cP)								21.2
(b1-1)	ビニル末端シリキサン(1050cP)	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9		34.9
(b1-2)	ビニル末端シリキサン(3280cP)	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6		24.6
(b1-3)	ビニル末端シリキサン(11050cP)							59.5	
(b2-1)	MeDQ樹脂	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
(c-1)	2,2,2-トリフルオロエチレン	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
(c-2)	2,2,2-トリフルオロエチレン(1-3)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
(d-1)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積137m ² /g)	11.4						11.4	11.4
(d-2)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積140m ² /g)		11.4						
(d-3)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積200m ² /g)			11.4					
(d-4)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積220m ² /g)				11.4				
(d-6)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積160m ² /g)					11.4			
(d-15)	シリキサン処理層質シカ (BET比表面積93m ² /g)						11.4		
(e-2)	シリキサン処理層質シカ (2000)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
(f-1)	3-メチルトリフルオロシリキサン	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(g-1)	ポリシリキサン	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
HS:	(A)中のシリキサンアルキル基の個数mmol	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.15
VIB1:	(B1)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	3.51	7.40
VIB2:	(B2)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85
VIB:	(B)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	11.36	15.25
(B)中の脂肪族不飽和基に占める、(B2)中の脂肪族不飽和基の割合(%)									
VIF:	(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	69.1%	51.5%
VIF:	(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
VIB+VIF:	(B)及び(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	16.98	20.87
HS/(VIB+VIF)		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.20	0.97
HS/VIF		3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.59
HS/VIB		1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.79	1.32
HS/VIB1		2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	5.80	2.72

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂組成物の粘度 cP/23℃	20rpm	21,000	22,000	28,000	29,000	22,000	51,000	27,000
	10rpm	34,000	35,000	45,000	47,000	35,000	84,000	44,000
	10rpm/20rpm	1.62	1.59	1.61	1.62	1.63	1.65	1.63
チキソトロピー比		55	55	57	58	54	50	54
硬化後の硬度		110	110	120	120	90	130	130
硬化後の伸び %		1.075	1.075	1.076	1.076	1.075	1.076	1.076
比重		100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率 %	ポリエチレン	100	100	100	100	100	100	100
	銅	100	100	100	95	100	100	100
	アルミ	100	100	100	100	100	100	100
	EP*均質液	100	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル	100	100	95	90	100	100	100
	ポリカーボネート	100	100	95	95	100	100	100
流動性	流動性1 mm	2.0	3.0	0.5	0.5	3.0	0.0	2.0
	流動性2 mm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	製造直後	1.00	0.94	0.70	0.63	0.95	1.09	0.77
吐出量.g/18G needle,10sec	室温+通開保管後	0.97	0.90	0.63	0.55	0.63	1.01	0.69
糸引き性	mm	1.0	1.0	0.5	1.0	3.0	1.0	1.0

[0126] [表3]

	製品名	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(a-1)	メチルトリメチルシリルジメチル(230cP)	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2
(a-2)	メチルトリメチルシリルジメチル(1090cP)									
(b1-1)	ジメチルトリメチルシリル(1050cP)	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9
(b1-2)	ジメチルトリメチルシリル(3280cP)	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
(b1-3)	ジメチルトリメチルシリル(11050cP)									
(b2-1)	メチルトリメチルシリル	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
(c-1)	2-メチル-2-メチルプロピル	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
(c-2)	2,2,3,3-テトラメチルプロピル	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
(d-1)	シリル処理珪素ナノ粒子(表面積137m ² /g)	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
(e-1)	シリルトリメチルシリル(1000)	0.005								
(e-2)	シリルトリメチルシリル(2000)			0.10					0.50	1.0
(e-3)	シリルトリメチルシリル(3000)		0.005							
(e-4)	シリルトリメチルシリル(1000)				0.005					
(e-5)	ジメチルトリメチルシリル					0.005				
(e-6)	シリルトリメチルシリル(非水溶性タイプ)						0.005			
(e-7)	シリルトリメチルシリル(200)							0.005		
(f-1)	3-メチルトリメチルシリル	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(g-1)	シリルトリメチルシリル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
HS:	(A)中のメチルプロピル基の個数mmol	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36
VB1:	(B1)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40	7.40
VB2:	(B2)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85
VB:	(B)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25	15.25
(B)中の脂肪族不飽和基に占める、(B2)中の脂肪族不飽和基の割合(%)		51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%	51.5%
VIF:	(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
VB+VIF:	(B)及び(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87	20.87
HS(VB+VIF)		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
HSVIF		3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62
HSVIB		1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
HSVIB1		2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75

[0127]

[表4]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
樹脂組成物の粘度 cP/23℃	20rpm	21,700	27,800	20,900	19,500	21,200	20,100	22,700	26,100
	10rpm	32,900	35,200	46,200	33,200	33,900	31,200	38,200	44,300
	10rpm/20rpm	1.60	1.62	1.66	1.59	1.60	1.55	1.68	1.70
チキソトロピー比		55	54	54	55	52	54	55	56
硬化後の硬度		100	110	110	110	100	110	110	100
硬化後の伸び %									
比重									
凝集破壊率 %	列に% 銅	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075	1.075
	銅	100	100	100	100	100	100	100	100
	ステンレス	100	100	100	100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル	100	100	100	100	85	100	95	100
	ポリカーボネート	100	100	100	100	90	100	90	100
流動性	流動性1 mm	2.0	2.0	0.5	2.0	3.0	2.0	3.0	0.5
	流動性2 mm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0
	製造直後	1.02	0.98	0.92	1.02	1.03	0.97	1.05	0.97
	室温4週間保管後	0.98	0.94	0.88	0.97	0.92	0.92	1.01	0.82
吐出量 g/18G needle :10sec									
糸引き性	mm	1.0	1.0	0.0	1.0	2.0	2.0	2.0	0.0

[0128]

[表5]

	製品名	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
(a-1)	メカノプロピル基含有ポリアリルエーテル(230cP)	14.3	14.3	14.3	14.3	14.6	14.9	15.4	12.1
(a-2)	メカノプロピル基含有ポリアリルエーテル(1090cP)								
(b1-1)	ビニル末端ポリアリルエーテル(1050cP)	40.5	11.5	64.8	49.6	66.1	67.4	69.4	62.0
(b1-2)	ビニル末端ポリアリルエーテル(3280cP)	26.1	53.3		24.6				
(b1-3)	ビニル末端ポリアリルエーテル(11050cP)								
(b2-1)	M ₆ D ⁹ Q ₄ 樹脂	7.6	7.7	7.7		7.8	8.0	8.2	8.2
(c-1)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルエーテル		0.46	0.46					0.46
(c-2)	2,2-ジメチル-1,2-ジエチルエーテル		0.46	0.46					0.46
(c-3)	1-ヒドロキシ-2-メチルエーテル	0.36			0.36	0.36	0.36	0.36	
(c-4)	ビス(2,4,6-トリメチルベンジル)エーテル(アクリル系モノマー)	0.10			0.10	0.10	0.10	0.10	
(d-1)	シリコーン処理露骨シリコーン(BET比表面積137m ² /g)	11.5	13.2	13.2	11.4	11.5	9.8	7.1	17.7
(e-2)	シリコーン樹脂(シリコーン)(2000)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.003
(f-1)	3-メチルブチルエーテル	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
(g-1)	メチルエーテル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
HS:	(A)中のメルカプトアルキル基の個数mmol	13.73	13.77	13.77	13.77	14.03	14.29	14.75	11.57
VB1:	(B)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	8.34	6.73	9.40	9.53	9.58	9.77	10.06	8.99
VB2:	(B2)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.69	7.71	7.71	0.00	7.85	8.01	8.25	8.26
VB:	(B)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	16.03	14.44	17.11	9.53	17.43	17.78	18.31	17.25
(B)中の脂肪族不飽和基に占める、(B2)中の脂肪族不飽和基の割合(%)		48.0%	53.4%	45.1%	0.0%	45.0%	45.1%	45.1%	47.9%
VIF:	(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	5.52	5.64	5.64	5.52	5.76	5.84	6.05	6.05
VB+VIF:	(B)及び(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	21.55	20.08	22.75	15.05	23.19	23.62	24.36	23.30
HS/(VB+VIF)		0.64	0.69	0.61	0.91	0.61	0.60	0.61	0.50
HSM/F		2.49	2.44	2.44	2.49	2.44	2.45	2.44	1.91
HSM/B		0.86	0.95	0.80	1.44	0.80	0.80	0.81	0.67
HSM/B1		1.65	2.05	1.46	1.44	1.46	1.46	1.47	1.29

[表6]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
樹脂組成物の粘度、 α P23℃	20,200	27,200	17,200	21,300	17,200	14,500	11,800	54,100
	32,700	42,200	27,200	33,300	27,300	22,800	18,300	88,900
	162	155	158	156	159	157	155	164
	38	35	40	32	44	41	37	63
チキソロピー比	130	150	110	110	110	110	100	120
硬化後の硬度	1.074	1.074	1.074	1.074	1.074	1.072	1.069	1.083
硬化後の伸び、%								
比重								
凝集破壊率 %	ポリエチレン	100	100	100	100	100	100	100
	銅	100	100	100	100	100	100	100
	スチール	100	100	100	100	100	100	100
	球状ポリスチレン	100	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル	100	100	100	100	100	100	100
	ポリカーボネート	100	100	100	100	100	100	100
流動性	流動性1 mm	2.0	1.0	3.0	2.0	3.0	3.0	3.0
	流動性2 mm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	製造直後	0.99	0.88	0.83	1.02	1.01	1.22	1.33
吐出量、g/18G needle;10sec	0.95	0.65	0.80	1.00	0.98	1.20	1.29	0.52
糸引き性	0.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.5	2.0	0.0

[0130] [表7]

	製品名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(a-1)	シリカゲル含有シリカゲル(2300P)	21.2	21.2	17.8	21.2	16.7	21.2	16.7	21.2	21.2
(a-2)	シリカゲル含有シリカゲル(1090cP)									
(b1-1)	ヒト末端シリカゲル(1050cP)	34.9							34.9	34.9
(b1-2)	ヒト末端シリカゲル(3280cP)	24.6							24.6	24.6
(b1-3)	ヒト末端シリカゲル(11050cP)		59.5	62.9						
(b1-4)	ヒト末端シリカゲル(20450cP)				59.5	64.0	59.5	64.0		
(b2-1)	Md ²⁺ 油脂	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
(c-1)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
(c-2)	2,2-ジメチル-1,2-ジフェニルエーテル	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
(d-1)	シリカ処理層構造体(BET比表面積137m ² /g)	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4		
(d-5)	シリカ処理層構造体(BET比表面積260m ² /g)									
(d-7)	シリカ処理層構造体(BET比表面積310m ² /g)									
(e-2)	シリカゲル(2000)						0.005	0.005	0.005	0.005
(f-1)	3-メチルプロピル	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
(g-1)	シリカゲル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
HS:	(A)中のシリカゲル含有シリカゲルの個数mmol	20.36	20.36	17.06	20.36	16.00	20.36	16.00	20.36	20.36
VB1:	(B1)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.40	3.51	3.71	2.44	2.62	2.44	2.62	7.40	7.40
VB2:	(B2)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85
VB:	(B)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	15.25	11.36	11.56	10.29	10.47	10.29	10.47	15.25	15.25
(B)中の脂肪族不飽和基に占める、(B2)中の脂肪族不飽和基の割合(%)		51.5%	69.1%	67.9%	76.3%	75.0%	76.3%	75.0%	51.5%	51.5%
VIF:	(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62	5.62
VB + VIF:	(B)及び(F)中の脂肪族不飽和基の個数mmol	20.87	16.98	17.18	15.91	16.09	15.91	16.09	20.87	20.87
HS(VB+VIF)		0.98	1.20	0.99	1.28	0.99	1.28	0.99	0.98	0.98
HS(VIF)		3.62	3.62	3.04	3.62	2.85	3.62	2.85	3.62	3.62
HS(VB)		1.34	1.79	1.48	1.98	1.53	1.98	1.53	1.34	1.34
HS(VB1)		2.75	5.80	4.60	8.34	6.11	8.34	6.10	2.75	2.75

[0131] [表8]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
樹脂組成物の粘度 cP/23℃	20rpm	48,000	50,000	65,000	73,000	69,000	75,000	35,000	30,000
	10rpm	29,000	71,000	73,000	97,000	107,000	123,000	55,000	48,000
	10rpm/20rpm	1.45	1.48	1.46	1.49	1.47	1.64	1.57	1.60
チャットロペー比		55	48	50	45	44	51	57	58
	硬化後の硬度	110	130	150	140	160	160	130	100
硬化後の伸び %		1.075	1.078	1.075	1.076	1.075	1.075	1.076	1.077
	比重	100	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率 %	ポリエチレン	100	100	100	100	100	100	100	100
	銅	100	100	100	100	100	100	100	90
	スチール	100	100	100	100	100	100	100	100
	100℃油中	100	100	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100	100	60
	アクリル	100	100	100	100	100	100	100	50
	40℃水溶液中	100	100	100	100	100	100	100	60
	流動性	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	1.0	1.0	0.0
吐出量 g/18G needle ; 10sec	流動性1 mm	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	0.0	0.0	0.0
	流動性2 mm	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	0.0	0.0	0.0
	製造直後	1.05	0.49	0.43	0.38	0.33	0.31	0.27	0.31
糸引き性	室温+時間経過後	1.02	0.44	0.40	0.34	0.29	0.26	0.22	0.19
	mm	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	3.0	3.5	0.0

産業上の利用可能性

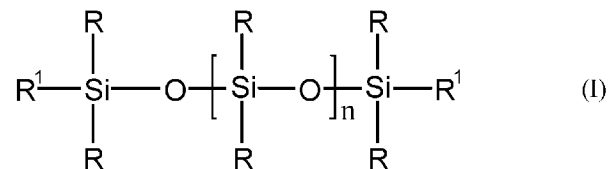
[0134] 本発明は、糸引きが抑制され、吐出性が良好であるため作業性に優れ、かつ、塗布後は形状維持し範囲外への流動が抑制された電気・電子部品用樹脂組成物であり、特に、半導体装置、プリント基板、電池材料等の電気・電子部品に好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 23℃における粘度が20～3,000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

(B) (B1) 式(I)：

[化1]



(式中、

R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

Rは、独立して、C1～C6アルキル基又はC6～C12アリール基であり、

nは、23℃における粘度を100～12,000cPとする数である)で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンと、

場合により(B2) SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位(式中、R'は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す)からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；

(C) 光反応開始剤；

(D) 表面が化学処理されており、BET比表面積が50～250m²/gであり、pHが5.0～9.0であるシリカ；

(E) アルキレン単位が炭素原子数2～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であるポリオキシアルキレングリコール及び／又はその誘導体；

を含み、ここで、

(B) 中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A) 中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45～2.00であり、

(D) の含有量が、(B) 100質量部に対して0.5～26質量部であり、

(E) の含有率が、(A)～(E) の全質量に対し0.001～1.0質量%であり、

かつ、23℃における粘度が、500～100,000cPである、電気・電子部品用樹脂組成物。

[請求項2] (D) が、表面が化学処理されている煙霧質シリカである、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] (D) がシラザン化合物、又は、炭素原子数6～18の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を有するアルコキシシラン化合物で化学処理されている、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] (D) がヘキサメチルジシラザン、又は、オクチルトリメトキシシランで化学処理されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] (D) の炭素含有量が2.0～10.0質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] (E) の数平均分子量が500～10,000である、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] (E) が、ポリオキシエチレングリコール、又は、ポリオキシプロピレングリコールである、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] (E) が、ポリオキシプロピレングリコールである、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] (C) の含有量が、(B) 100質量部に対して0.05～50質量部である、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] さらに、（F）脂肪族不飽和基含有シランカップリング剤を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] コーティング剤、ポッティング剤又は液状ガスケット剤である、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物を用いて保護された電気・電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/08(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/08, C08K9/04, C08L71/02, C08L83/07, C09D7/12, C09D171/02, C09D183/07, C09D183/08, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/181609 A1 (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 13 November 2014 (13.11.2014), entire text & JP 2014-237807 A & US 2015/0232666 A1 entire text & EP 2860223 A1 & CN 104736642 A & TW 201500472 A & KR 10-2016-0004990 A	1-12
A	JP 2005-171189 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), entire text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-100166 A (Shonan Design Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), entire text & US 2002/0113334 A1 entire text & EP 832726 A2 & KR 10-1998-0024941 A	1-12
A	JP 60-110752 A (Dow Corning Corp.), 17 June 1985 (17.06.1985), entire text & US 4780486 A entire text & EP 141380 A2 & KR 10-1985-0003157 A	1-12
A	JP 5524424 B1 (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 18 June 2014 (18.06.2014), entire text & WO 2014/050318 A1 & TW 201422722 A & CN 104662100 A & KR 10-2015-0065672 A	1-12
A	JP 52-105998 A (Dow Corning Corp.), 06 September 1977 (06.09.1977), entire text & GB 1577894 A entire text & DE 2709372 A & FR 2343028 A & CA 1078325 A	1-12
A	JP 58-129053 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 August 1983 (01.08.1983), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 52-110762 A (Dow Corning Corp.), 17 September 1977 (17.09.1977), entire text & US 4066603 A entire text & GB 1575212 A & DE 2702046 A1 & FR 2343027 A & CA 1067641 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/08(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/08, C08K9/04, C08L71/02, C08L83/07, C09D7/12, C09D171/02, C09D183/07, C09D183/08, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	W0 2014/181609 A1 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2014.11.13, 全文 & JP 2014-237807 A & US 2015/0232666 A1 全文 & EP 2860223 A1 & CN 104736642 A & TW 201500472 A & KR 10-2016-0004990 A	1-12
A	JP 2005-171189 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2005.06.30, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 周平

4 J

5282

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-100166 A (湘南デザイン株式会社) 1998. 04. 21, 全文 & US 2002/0113334 A1 全文 & EP 832726 A2 & KR 10-1998-0024941 A	1-12
A	JP 60-110752 A (ダウ コーニング コーポレーション) 1985. 06. 17, 全文 & US 4780486 A 全文 & EP 141380 A2 & KR 10-1985-0003157 A	1-12
A	JP 5524424 B1 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2014. 06. 18, 全文 & WO 2014/050318 A1 & TW 201422722 A & CN 104662100 A & KR 10-2015-0065672 A	1-12
A	JP 52-105998 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1977. 09. 06, 全文 & GB 1577894 A 全文 & DE 2709372 A & FR 2343028 A & CA 1078325 A	1-12
A	JP 58-129053 A (信越化学工業株式会社) 1983. 08. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 52-110762 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1977. 09. 17, 全文 & US 4066603 A 全文 & GB 1575212 A & DE 2702046 A1 & FR 2343027 A & CA 1067641 A	1-12