

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/137837 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/695 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059239
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)
- (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 2011-085067 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
化 薬 株 式 会 社 (NIPPONKAYAKU KA-
BUSHIKIKAIISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田
区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮川 直房
(MIYAGAWA Naofusa). 佐々木 智江 (SASAKI
Chie). 窪木 健一 (KUBOKI Kenichi). 川田 義浩
(KAWADA Yoshihiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所 (Shin-Ei
Patent Firm, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一
丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング
8 階 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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: POLYCARBOXYLIC ACID RESIN AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: 多価カルボン酸樹脂およびその組成物

(57) Abstract: A polycarboxylic acid composition containing a polycarboxylic acid resin having a siloxane structure of exceptional heat stability and an organic backbone imparting a cured product with exceptional strength. The polycarboxylic acid composition provides a resin composition that is useful for electrical and electronic materials, molding materials, casting materials, laminate materials, coatings, adhesives, resists, and a broad range of other applications; and, in particular, is extremely useful as a material where optical properties and properties of close adhesion to machinery are required; e.g., adhesives and sealing materials for optical semi-conductors (LED products and the like). This polycarboxylic acid composition contains an epoxy resin and a polycarboxylic acid resin having a siloxane structure and an organic backbone.

(57) 要約: 熱安定性に優れるシロキサン構造と、硬化物強度に優れる有機骨格を持つ多価カルボン酸樹脂を含有した多価カルボン酸組成物であり、該多価カルボン酸組成物は、電気・電子材料、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト等の広範囲の用途で有用であり、特に光学特性、機材との密着性が必要な材料、例えば、光半導体用 (LED 製品など) の接着材、封止材としてきわめて有用な樹脂組成物を提供する。シロキサン構造と有機骨格を有する多価カルボン酸樹脂とエポキシ樹脂を含有する多価カルボン酸組成物。



WO 2012/137837 A1

明 細 書

発明の名称：多価カルボン酸樹脂およびその組成物

技術分野

[0001] 本発明は電気電子材料用途、特に光半導体用途に好適な多価カルボン酸樹脂と、それを含有する多価カルボン酸組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂はこれを硬化させることにより、接着性、機械特性、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気特性等に優れた硬化物が得られることから、塗料、接着剤、コンポジット材、成形材、注形材料、各種コーティング材、レジスト等の幅広い分野で使用されている。エポキシ樹脂に用いられる硬化剤としては、例えば、アミン化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸無水物、フェノール化合物、チオール化合物等が一般的なものとして挙げられる。これらの硬化剤の中でも、その硬化物に高い透明性や耐熱性が求められる場合や、適度な可使時間が必要とされる場合等の用途には、種々のカルボン酸化合物やカルボン酸無水物が多く用いられ、特に液状組成物においては、該硬化剤として液状のカルボン酸無水物を使用するのが一般的となってきた。一方、カルボン酸化合物は分子間での水素結合が強く、結晶化してしまうだけでなく、他樹脂への相溶性がすこぶる悪いため、その使用は避けられているというのが実情である。

[0003] LED (Light Emitting Diode、発光ダイオード)等の光半導体封止用の樹脂として、機械強度、接着性に優れることからビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を用いた液状のエポキシ樹脂組成物が用いられていた(特許文献1を参照)。近年、LEDは自動車用ヘッドランプや照明用途など高い輝度が求められる分野で使用されるようになってきており、それに伴い、光半導体素子を封止する樹脂には、UV耐性、耐熱性が特に要求されるようになってきた。しかし、前述したような、ビスフェノール型エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂等では十分なUV耐性

、耐熱性があるとはいい難く、高輝度が求められる分野では使用できない場合があった。そこで、高いUV耐性、耐熱性等を有する封止材として、不飽和炭化水素基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いたシリコーン樹脂封止材が用いられている（特許文献2を参照）。しかしながら、このようなシリコーン樹脂を用いてなる封止材は、UV耐性、耐熱性が優れているものの、基材への密着性が低かったり、封止表面がべた付いてしまったりする問題をかかえていた。これらの問題を解決すべく、エポキシ基を有するケイ素化合物の縮合物と液状カルボン酸無水物を用いて、UV耐性、耐熱性に優れ、さらには密着性が良好な封止材の開発が進められている（特許文献3、特許文献4を参照）。

このような用途に用いられるカルボン酸無水物としては、無色透明であること、室温で液状であること、取り扱いが容易であること等の理由からヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物等のカルボン酸無水物やこれらの混合物が用いられている。しかし、これらのカルボン酸無水物は低分子量の化合物が多い。したがって、該カルボン酸無水物を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物においては、熱硬化時のカルボン酸無水物の揮発が問題となる。カルボン酸無水物の揮発は、硬化反応において、必要量のカルボン酸無水物（硬化剤）が存在しないことに起因するエポキシ樹脂組成物の硬化不良が起こるという問題だけでなく、その有害性による人体への悪影響、生産ラインの汚染、さらには大気汚染など、環境への影響も大きい。

そこで、揮発性が低く、室温にて液状である、シリコーン骨格カルボン酸化合物の検討がされている。しかしながら、満足できるような硬化物の強度が出せないため、光半導体封止材として用いた際の、鉛フリーハンダリフロー時におけるクラック発生等の問題を抱えている（特許文献5を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開2003-277473号公報
特許文献2：日本国特許第4636242号公報
特許文献3：日本国特開2008-174640号公報
特許文献4：日本国特開2008-255295号公報
特許文献5：国際公開第10/071168号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、室温で液状であり、高温での揮発性が小さく、特にエポキシ樹脂の硬化剤としてその硬化工程中における揮発性が小さく、透明性（無色透明）、硬化性に優れる硬化物を与え、硬化物が機械強度に優れる多価カルボン酸樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の骨格を有するシリコンオイル、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物、（必要により、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物）を反応させて得られる、多価カルボン酸樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

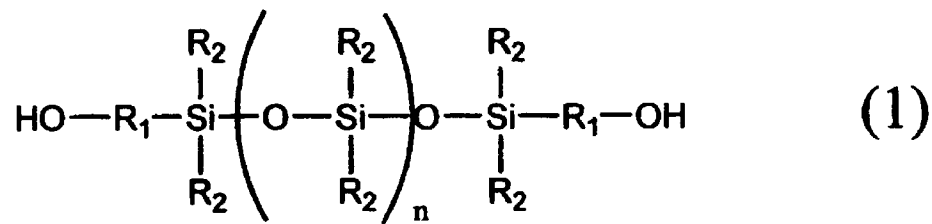
すなわち本発明は、

(1)

下記式(1)で表される両末端カルビノール変性シリコンオイル(a)と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)とを付加反応を行なうことで得られる、多価カルボン酸樹脂(A)。

[0007]

[化1]

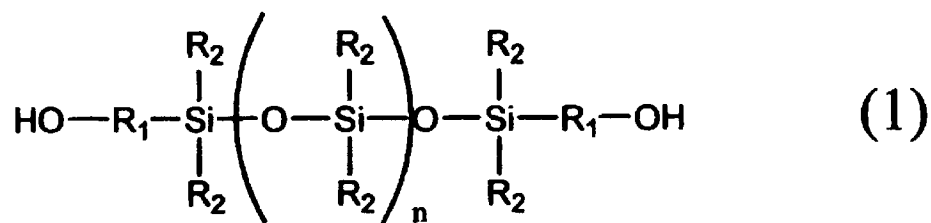


[0008] (式(1)において、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のエーテル結合を含むアルキレン基を、 R_2 はそれぞれ独立してメチル基又はフェニル基を、 n は平均値で1～100をそれぞれ表す。)

(2)

下記式(1)で表される両末端カルビノール変性シリコンオイル(a)と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)と、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)とを付加反応を行なうことで得られる、多価カルボン酸樹脂(A)。

[0009] [化2]



[0010] (式(1)において、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のエーテル結合を含むアルキレン基を、 R_2 はそれぞれ独立してメチル基又はフェニル基を、 n は平均値で1～100をそれぞれ表す。)

(3)

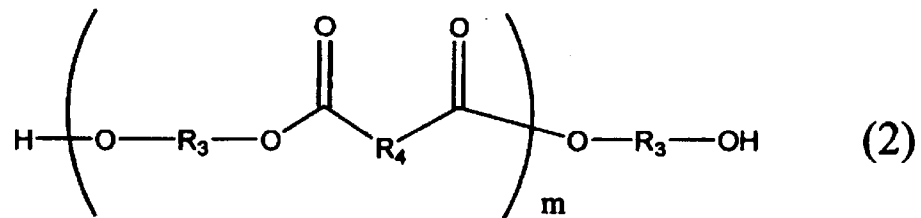
分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)が、末端

アルコールポリエステル化合物（b）である、（１）又は（２）のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

（４）

末端アルコールポリエステル化合物（b）が、式（２）で表される（３）に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

[0011] [化3]



[0012] （式（２）において、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して炭素数１～１０のアルキレン基を、 m は平均値で１～１００をそれぞれ表す。）

（５）

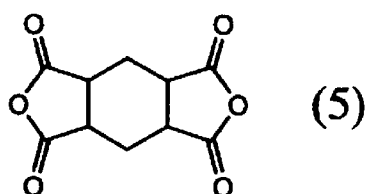
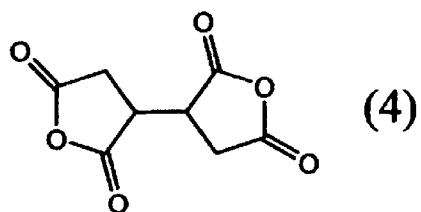
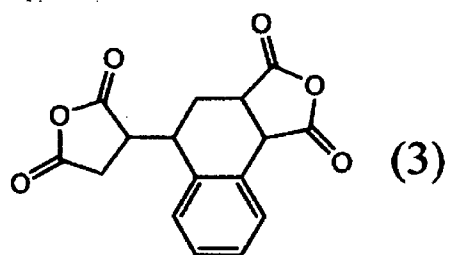
分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）が、炭化水素多価アルコール化合物（f）である、（１）又は（２）のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

（６）

分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）が、下記式（３）～（５）からなる群から選択される一種以上である、（１）～（５）のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

[0013]

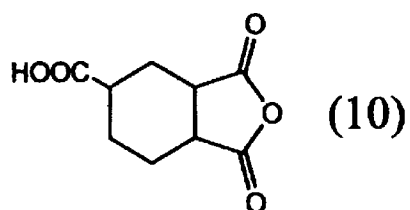
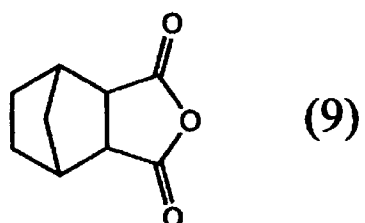
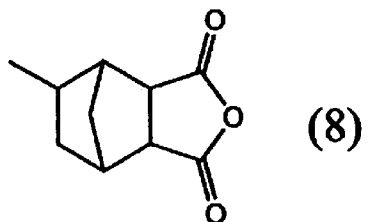
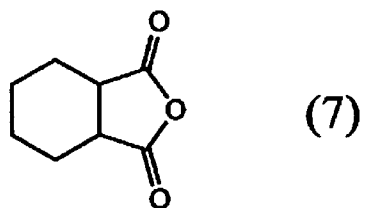
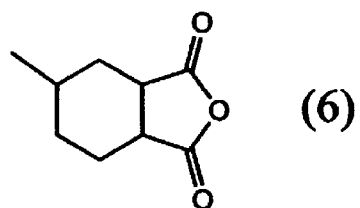
[化4]



[0014] (7)

分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）が、式（6）～（10）からなる群から選択される一種以上である、（2）～（6）のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

[0015] [化5]



[0016] (8)

(1) ~ (7) のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂 (A) と、エポキシ樹脂 (B) を含有することを特徴とする多価カルボン酸組成物。

(9)

(8) に記載の多価カルボン酸組成物を硬化してなる硬化物。

(10)

(9) に記載の硬化物を具備する発光ダイオード。

に関する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ポリシロキサン構造を有する多価カルボン酸樹脂は、液状であるため取り扱いが容易であり、耐熱性、硬度、透明性、耐光性に優れた硬化物を得ることができるため、本発明の多価カルボン酸樹脂を含有する多価カルボン酸組成物は、電気・電子材料、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト等の広範囲の用途で有用であり、特に光学特性が必要な材料、例えば、光半導体用 (LED 製品など) の接着材、封止材としてきわめて有用である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の多価カルボン酸樹脂 (A) は、両末端カルビノール変性シリコーンオイル (a) と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物 (e) と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物 (c) (および、必要により分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物 (d)) とで付加反応を行なうことで得られる、分子内にポリシロキサン構造 (Si-O 結合からなるポリシロキサンを主骨格とする) と、C、H、O からなる有機骨格を有する同一分子内に二つ以上のカルボン酸 (カルボキシル基) を有する樹脂である。本発明の多価カルボン酸樹脂は後述する両末端カルビノール変性シリコーンオイル (a) および分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物 (e) のアルコール性水酸基と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物 (c) (および、必要により分子

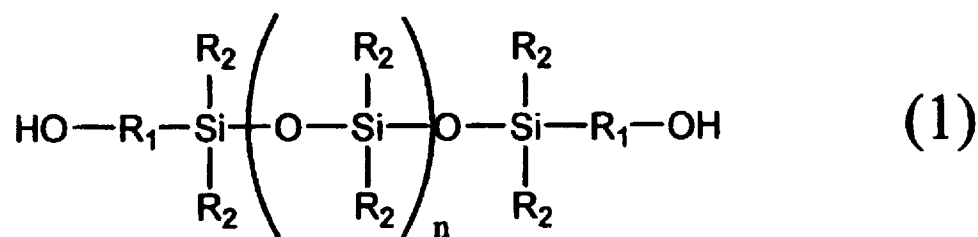
内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d））のカルボン酸無水物基が付加反応することによって得ることができる。分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）を付加反応させることにより、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）同士、および／又は分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）同士、および／又は両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）と分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）が同一分子として重合する。

[0019] ここからは、多価カルボン酸樹脂（A）の原料となる、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）と、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）について説明する。

[0020] まず、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）について説明する。

両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）は下記式（1）で示される両末端にアルコール性水酸基を有するシリコン化合物である。

[0021] [化6]



[0022] （式（1）において、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のエーテル結合を含むアルキレン基を、 R_2 はそれぞれ独立してメチル基又はフェニル基を、 n は平均値で1～100をそれぞれ表す。）

[0023] 式（1）において、 R_1 の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレ

ン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の炭素数 1 ～ 10 の直鎖アルキレン基、イソプロピレン、イソブチレン、イソペンチレン、等の炭素数 1 ～ 10 の分岐鎖を有するアルキレン基、エトキシエチレン基、プロポキシエチレン基、プロポキシプロピレン基、エトキシプロピレン基等の下記式 (11)

[0024] [化7]



[0025] (上記式 (11) において R₅ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基を表す。)

で示すことができる炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を含むアルキレン基などが挙げられる。この中でも好ましいものとしては、プロポキシエチレン基、エトキシプロピレン基である。

[0026] R₂ の具体例としては、メチル基又はフェニル基を表し、同一又は異種のいずれでもよいが、多価カルボン酸樹脂 (A) が室温で液状であるためには、フェニル基と比較し、メチル基が望ましい。

[0027] 式 (1) において n は平均値で 1 ～ 100 であるが、好ましくは 2 ～ 80、より好ましくは 5 ～ 30 である。

[0028] 式 (1) で示される両末端カルビノール変性シリコーンオイル (a) は、例えば、両末端にアルコール性水酸基をもつシリコーン系化合物が挙げられる。その具体例としては両末端カルビノール変性シリコーンオイルである、X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF6003 (いずれも信越化学工業 (株) 製) ; BY16-201、BY16-004、SF8427 (いずれも東レ・ダウコーニング (株) 製) ; XF42-B0970、XF42-C3294 (いずれもモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製) 等が挙げられ、いずれも市場から入手できる。これら両末端にアルコール性水酸基を持つ変性シリコーンオイルは 1 種又は 2 種

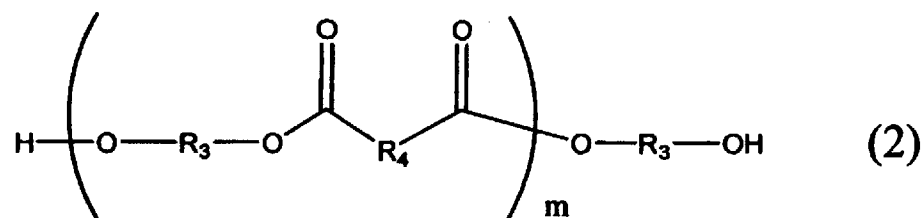
以上を混合して用いることが出来る。これらの中でもX-22-160AS、KF6001、KF6002、BY16-201またはXF42-B0970が好ましい。

[0029] 次に分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）について説明する。

分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）としては、例えば、末端アルコールポリエステル化合物（b）、炭化水素多価アルコール化合物（f）、末端アルコールポリカーボネート化合物が挙げられる。

[0030] 末端アルコールポリエステル化合物（b）としては、特に限定されないが、例えば下記式（2）で示される、末端に水酸基を有するポリエステル化合物等が挙げられる。

[0031] [化8]



[0032] （式（2）において、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基を、 m は平均値で1～100をそれぞれ表す。）

[0033] 式（2）において、 R_3 の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の炭素数1～10の直鎖アルキレン基、イソプロピレン、エチルブチルプロピレン、イソブチレン、イソペンチレン、ネオペンチレン、ジエチルペンチレン等の炭素数1～10の分岐鎖を有するアルキレン基、シクロペンタンジメチレン、シクロヘキサンジメチレン等の環状構造を有するアルキレン基が挙げられる。この中でも、炭素数1～10の分岐鎖を有するアルキレン基又は環状構造を有するアルキレン基が好ましく、特にエチルブチルプロピレン、イソブチレン、ネオペンチレン、ジエチルペンチレン、シクロヘキサンジメチレンが、硬化

物の耐熱透明性の観点から好ましい。

[0034] 式(2)において、 R_4 の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の炭素数1～10の直鎖アルキレン基、イソプロピレン、エチルブチルプロピレン、イソブチレン、イソペンチレン、ネオペンチレン、ジエチルペンチレン等の炭素数1～10の分岐鎖を有するアルキレン基、シクロペンタンジメチレン、シクロヘキサンジメチレン等の環状構造を有するアルキレン基が挙げられる。この中でも、炭素数1～10の直鎖アルキレン基が好ましく、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンが、硬化物の基材への密着性の観点から特に好ましい。

[0035] 式(2)において m は平均値で1～100であるが、好ましくは2～40、より好ましくは3～30である。

[0036] 末端アルコールポリエステル化合物(b)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500～20000であるが、より好ましくは500～5000、さらに好ましくは、500～3000である。重量平均分子量が500未満以上であれば、多価カルボン酸組成物の硬化物硬度が高くなり過ぎることがなくヒートサイクル試験等でクラックが入る懸念がなく好ましい。また、重量平均分子量が20000以下であれば硬化物のベトツキが発生する懸念がなく好ましい。本発明において重量平均分子量としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて、下記条件下で測定された値に基づき、ポリスチレン換算で算出した重量平均分子量(Mw)を意味する。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804
(3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

[0037] 式（２）で示される末端アルコールポリエステル化合物（b）は、例えば、末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオール類が挙げられる。その具体例としてはポリエステルポリオールである、キョーワポール１０００PA、同２０００PA、同３０００PA、同２０００BA（いずれも協和発酵ケミカル（株）製）；アデカニューエースY9-10、同YT-101（いずれもADEKA（株）製）；プラクセル２２０EB、同２２０EC（いずれもダイセル化学工業（株）製）；ポリライトOD-X-286、同OD-X-102、同OD-X-355、同OD-X-2330、同OD-X-240、同OD-X-668、同OD-X-2554、同OD-X-2108、同OD-X-2376、同OD-X-2044、同OD-X-688、同OD-X-2068、同OD-X-2547、同OD-X-2420、同OD-X-2523、同OD-X-2555（いずれもDIC（株）製）；HS2H-201AP、HS2H-351A、HS2H-451A、HS2H-851A、HS2N-221A、HS2N-521A、HS2H-220S、HS2N-220S、HS2N-226P、HS2B-222A、HOKOKUOL HT-110、同HT-210、同HT-12、同HT-250、同HT-310、同HT-40M（いずれも豊国製油（株）製）等が挙げられ、いずれも市場から入手できる。これらポリエステルポリオール類は１種又は２種以上を混合して用いることが出来る。これらの中でもキョーワポール１０００PA、アデカニューエースY9-10、HS2N-221Aが好ましい。

[0038] 次に炭化水素多価アルコール化合物（f）について説明する。

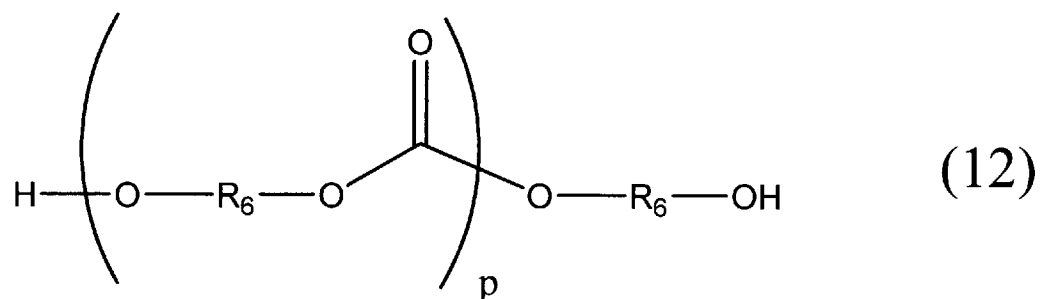
炭化水素多価アルコール化合物（f）は分子中に二つ以上の水酸基を有する炭化水素化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジメチルエタノール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、ジメチルブタンジ

オール、ヘプタンジオール、ジメチルペンタンジオール、ジエチルプロパンジオール、オクタンジオール、ジメチルヘキサンジオール、ジエチルブタンジオール、ノナンジオール、ジメチルヘプタンジオール、ジエチルペンタンジオール、デカンジオール、ジメチルオクタンジオール、ジエチルヘキサンジオール、エチルブチルプロパンジオール、3-メチロール-1,5-ペンタンジオール、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール等の鎖状炭化水素多価アルコール化合物や、シクロペンタンジオール、シクロペンタンジメタノール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルナンジオール、ノルボルナンジメタノール等の環状炭化水素多価アルコール化合物が挙げられる。これら炭化水素多価アルコール化合物（f）は1種又は2種以上を混合して用いることが出来る。これらの中でもプロピレングリコール、デカンジオール、ジエチルペンタンジオール、トリシクロデカンジメタノールが硬化物の強度、硬化物の透明性の観点から好ましい。

[0039] 次に末端アルコールポリカーボネート化合物について説明する。

末端アルコールポリカーボネート化合物としては、特に限定されないが、例えば下記式（12）で示される、末端に水酸基を有するポリカーボネート化合物等が挙げられる。

[0040] [化9]



[0041] （式（12）において、 R_6 は炭素数1～10のアルキレン基を、 p は平均値で1～100をそれぞれ表す。）

[0042] 式（12）において、 R_6 の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピ

レン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の炭素数1～10の直鎖アルキレン基、イソプロピレン、エチルブチルプロピレン、イソブチレン、イソペンチレン、ネオペンチレン、ジエチルペンチレン等の炭素数1～10の分岐鎖を有するアルキレン基、シクロペンタンジメチレン、シクロヘキサンジメチレン等の環状構造を有するアルキレン基が挙げられる。この中でも、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン等の炭素数4～7の直鎖アルキレン基が、末端アルコールポリカーボネート化合物の粘度が高すぎず、作業性の観点から好ましい。

[0043] 式(12)中に複数存在するR₆は同一であっても、異なっても構わない。

[0044] 式(12)においてpは平均値で1～100であるが、好ましくは2～40、より好ましくは3～30である。

[0045] 末端アルコールポリカーボネート化合物の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは500～20000であるが、より好ましくは500～5000、さらに好ましくは500～3000である。重量平均分子量が500以上であれば、多価カルボン酸組成物の硬化物硬度が高くなり過ぎることがなくヒートサイクル試験等でクラックが入る懸念がなく好ましい。また、重量平均分子量が20000以下であれば硬化物のベトツキが発生する懸念がなく好ましい。本発明において重量平均分子量としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて、下記条件下で測定された値に基づき、ポリスチレン換算で算出した重量平均分子量(M_w)を意味する。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804
(3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF(テトラヒドロフラン)

検出器：RI(示差屈折検出器)

[0046] 分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）の使用量は、特に限定されないが、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）100重量部に対し、好ましくは0.5～200重量部、より好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは10～30重量部である。0.5重量部以上であれば硬化物の機械強度がより向上するため好ましく、200重量部以下であれば硬化物の耐熱透明性がより向上したり得られる多価カルボン酸樹脂（A）の粘度がより適切になるため好ましい。

[0047] 次に分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）について説明する。

分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）は、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

また、化合物（c）の同一分子内のカルボン酸無水物基の数は、二つであることが多価カルボン酸樹脂（A）の粘度の過度な増大が生じにくいため、粘度制御の観点から好ましい。

分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）は1種又は2種以上混合して用いることができる。この中でも、多価カルボン酸樹脂（A）と後述するエポキシ樹脂（B）を含有する多価カルボン酸組成物を硬化してなる硬化物の耐熱性（耐熱透明性等）が優れるものとなることから、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフ

ラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物が好ましく、特に1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0048] 次に分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)について説明する。

分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)は、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、エチルコハク酸無水物、2, 3-ブタンジカルボン酸無水物、2, 4-ペンタンジカルボン酸無水物、3, 5-ヘプタンジカルボン酸無水物等の飽和脂肪族カルボン酸無水物、マレイン酸無水物、ドデシルコハク酸無水物等の不飽和脂肪族カルボン酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物等の環状飽和脂肪族カルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、4, 5-ジメチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-5-オクテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の環状不飽和脂肪族カルボン酸無水物、フタル酸無水物、イソフタル酸無水物、テレフタル酸無水物、トリメリット酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物等が挙げられる。

分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)は1種又は2種以上混合して用いることができる。この中でも、多価カルボン酸樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)とを含有する多価カルボン酸組成物を硬化してなる硬化物の透明性(耐熱透明性等)を優れるものとすることから、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナ

ン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物が好ましい。ここで、より好ましくはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物であり、特に好ましくはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物である。

[0049] 分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)の使用量は、特に限定されないが、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c) 100重量部に対し、好ましくは5~1500重量部、より好ましくは50~1000重量部、さらに好ましくは100~800重量部である。5重量部以上であれば、多価カルボン酸樹脂(A)の過剰な高分子量化を抑制でき粘度が過度に高くなりすぎず作業性がより良好になるため好ましく、1500重量部以下であれば、硬化物の機械強度が良好になるため好ましい。多価カルボン酸樹脂(A)の粘度、硬化物機械強度のバランスの観点から、特に好ましくは150~700重量部である。

[0050] 両末端カルビノール変性シリコーンオイル(a)、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)の使用量は、両末端カルビノール変性シリコーンオイル(a)と分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)の総アルコール性水酸基1当量に対し、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)と分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物(d)の総カルボン酸無水物基が0.5~2.0当量であることが好ましく、より好ましくは0.8~1.5当量である。0.5当量以上であれば硬化物の機械強度が良好になるため好ましく、2.0当量以下であればカルボン酸無水物基が多く残存することがなく保管安定性が良好になり好ましい。

[0051] 本発明の多価カルボン酸樹脂(A)の製造は、上記の両末端カルビノール変性シリコーンオイル(a)、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)を仕込んで、反応させることによって行うことができ、好ましくは

、さらに分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）を仕込んで行うことができる。ここで、（d）成分を添加することは、多価カルボン酸樹脂（A）の分子量の過度な増大を抑制するため、反応制御の観点から好ましい。

この場合において、上記各化合物を一度に纏めて仕込んで反応させても構わないし、上記各化合物を一定の順序に従って仕込んで反応させても構わない。

[0052] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）の製造は、溶剤中でも無溶剤でも行うことができる。溶剤としては、両末端カルビノール変性シリコーンオイル（a）、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）と反応しない溶剤であれば特に制限なく使用できる。使用しうる溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトニトリルの様な非プロトン性極性溶媒、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素等が挙げられ、これらの中で、芳香族炭化水素やケトン類が好ましい。

これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いても良い。溶剤を用いる場合の使用量は、両末端カルビノール変性シリコーンオイル（a）、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の合計100重量部に対して、0.5～300重量部が好ましい。

ここで、無溶剤で製造したほうが、製造の簡便性の観点からは好ましい。

[0053] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）は、無触媒でも、触媒を用いても製造する事ができる。触媒を用いる場合、用い得る触媒は、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、硝

酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等の酸性化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等のアミン化合物、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール等の複素環式化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラメチルアンモニウムアセテート、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトラメチル等のオルトチタン酸類、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ナトリウム、オクチル酸カリウム等の金属石鹸類が挙げられる。

触媒を用いる場合、1種または2種以上を混合して用いることもできる。

触媒を用いる場合の使用量は、両末端カルビノール変性シリコーンオイル（a）、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の合計100重量部に対して、0.05～10重量部が好ましい。

触媒の添加方法は、直接添加するか、可溶性の溶剤等に溶解させた状態で使用する。この際、メタノール、エタノール等のアルコール性の溶媒や水を用いることは、未反応の、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）や分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）と

反応してしまうため、避けることが好ましい。

本発明においては、得られる多価カルボン酸組成物の硬化物において、耐腐食ガス透過性、耐熱性を向上させる観点からはオクチル酸亜鉛等のカルボン酸亜鉛を触媒として好ましく使用することができ、得られる多価カルボン酸組成物の着色を低減させる観点からは無触媒で反応を行うことが好ましい。

中でも、透明性、耐硫化性に優れる硬化物を得るために、特にステアリン酸カルシウム、カルボン酸亜鉛（２－エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミスチリン酸亜鉛）やリン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛等）等の亜鉛化合物が好ましく使用できる。

[0054] 本発明の多価カルボン酸樹脂（Ａ）の製造時の反応温度は、触媒量、使用溶剤にもよるが、通常２０～１６０℃、好ましくは５０～１５０℃、特に好ましくは６０～１４５℃である。又、反応時間の総計は通常１～２０時間、好ましくは３～１８時間である。反応は２段階以上で行なっても良く、例えば２０～１００℃で１～８時間反応させた後に、１００～１６０℃で１～１２時間などで反応させても良い。これは特に分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（ｄ）は揮発性の高いものが多く、そのようなものを用いる場合、あらかじめ２０～１００℃で反応させた後に、１００～１６０℃で反応させることで、揮発を抑えることができる。これにより、大気中への有害物質の拡散を抑制するだけでなく、設計どおりの多価カルボン酸樹脂（Ａ）を得ることができる。

[0055] 触媒を用いて製造を行なった場合は必要に応じてクエンチ、および／又は水洗を行なうことで触媒を除くことができるが、そのまま残存させ、多価カルボン酸組成物の硬化促進剤として利用することもできる。

水洗工程を行なう場合、使用している溶剤の種類によっては水と分離可能な溶剤を加えることが好ましい。好ましい溶剤としては例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンのようなケトン類、酢

酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ブタン酸イソプロピルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素等が例示できる。

反応や水洗に溶剤を用いた場合、減圧濃縮などによって除くことができる。

[0056] このようにして得られる本発明の多価カルボン酸樹脂（A）は、通常25℃において流動性を有する液状である。また、その分子量はGPCで測定した重量平均分子量として800～80000のものが好ましく、1000～10000のものがより好ましく、さらに1500～8000のものが好ましく、特に3000～8000のものが好ましい。重量平均分子量が800以上であれば25℃における流動性が向上しエポキシ樹脂との相溶性も向上し好ましい。

重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて下記条件下測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）である。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804
(3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

[0057] 製造された本発明の多価カルボン酸樹脂（A）の酸価（JIS K-2501に記載の方法で測定した）は35～200 mg KOH/gのものが好ましく、50～180 mg KOH/gのものがより好ましく、特に60～150 mg KOH/gのものが好ましい。酸価が35 mg KOH/g以上であれば硬化物の機械特性が向上するため好ましく、150 mg KOH/g以下であ

れば、その硬化物が硬くなり過ぎず、弾性率が適度なものとなり好ましい。

また、本発明の多価カルボン酸樹脂（A）の官能基当量は、280～1600 g / eq のものが好ましく、350～1100 g / eq のものがより好ましく、特に400～950 g / eq が好ましい。

[0058] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）の粘度（E型粘度計、25℃で測定）は50～800,000 mPa・s のものが好ましく、500～100,000 mPa・s のものがより好ましく、特に800～30,000 mPa・s のものが好ましい。粘度が50 mPa・s を下回る場合は、粘度が低すぎて光半導体封止材用途としては適さない恐れがあり、800,000 mPa・s を上回る場合は、粘度が高すぎて作業性に劣る場合がある。

[0059] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）の保存安定性の向上、低粘度化、本発明の多価カルボン酸樹脂を含有する多価カルボン酸組成物の硬化物の機械強度、耐熱性（耐熱透明性等）、硬化性、耐光性のバランスに優れた多価カルボン酸樹脂（A）を得るための本発明の好ましい実施形態は、（i）分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）の使用量を、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）100重量部に対し5～50重量部とし、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の使用量を、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）100重量部に対し50～1000重量部とし、かつ、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）と分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）の総アルコール性水酸基1当量に対し、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）と分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の総カルボン酸無水物基を0.8～1.5当量として反応させることにより得られる多価カルボン酸樹脂（A）である。

また、より好ましい実施形態は、（ii）分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）の使用量を、両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）100重量部に対し10～30重量部とすることで得られる（i）に記載の多価カルボン酸樹脂（A）又は（iii）分子内に一つ

のカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の使用量を、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）100重量部に対し100～800重量部とすることで得られる（i）に記載の多価カルボン酸樹脂（A）である。

そして、特に好ましい実施形態は、（iv）分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）の使用量を両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）100重量部に対し、10～30重量部とし、かつ分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）の使用量を分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）100重量部に対し100～800重量部（特に好ましくは400～700重量部）とすることで得られる（i）に記載の多価カルボン酸樹脂（A）である。

[0060] 以下、本発明の多価カルボン酸組成物について記載する。

本発明の多価カルボン酸組成物は、本発明の多価カルボン酸樹脂（A）とエポキシ樹脂（B）を必須成分とする。

エポキシ樹脂（B）としては、例えばフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体等が挙げられる。

[0061] 前記フェノール類化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えば2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-ヒドロキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノール

F、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチルー4, 4'-ビフェノール、ジメチルー4, 4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレンビス(4-メチルー6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチルー6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0062] 前記各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。

[0063] 前記脂環式エポキシ樹脂としては、例えば3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー(3, 4-エポキシ)シクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等の脂肪族環骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

前記脂肪族系エポキシ樹脂としては、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。

前記複素環式エポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル環、ヒダントイ

ン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられる。

前記グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

前記グリシジルアミン系エポキシ樹脂としては、例えばアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

前記ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、例えばブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

- [0064] 前記エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物とは、例えばエポキシ基をもつアルコキシシラン化合物とメチル基やフェニル基を持つアルコキシシランとの加水分解縮合物や、エポキシ基をもつアルコキシシラン化合物とシラノール基をもつポリジメチルシロキサン、シラノール基をもつポリジメチルジフェニルシロキサンとの縮合物、またはそれらを併用し得られた縮合化合物のことである。エポキシ基をもつアルコキシシラン化合物としては、例えば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-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等が挙げられる。メチル基やフェニル基をもつアルコキシシラン化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチ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、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等が挙げられる。シラノール基をもつポリジメチルシロキサン、シラノール基をもつポリジメチルジフェニルシロキサンとしては、例えば市場から入手可能な製品では、X-21-5841、KF-9701（信越化学工業（株）製）BY16-873、PR

X413（東レ・ダウコーニング（株）製）XC96-723、YF3804、YF3800、XF3905、YF3057（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）DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、DMS-S31、PDS-0338、PDS-1615（Gelest社製）等が挙げられる。エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体としては、市場から入手可能な製品ではマーブルーフG-0115S、同G-0130S、同G-0250S、同G-1010S、同G-0150M、同G-2050M（日油（株）製）等が挙げられ、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1,2-エポキシド等が挙げられる。また他の重合性不飽和化合物としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エーテル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらエポキシ樹脂は1種又は2種以上を混合して用いても良い。

[0065] 本発明の多価カルボン酸組成物を特に光半導体封止材用途に用いる場合、前記したエポキシ樹脂（B）の中でも、エポキシ当量（JIS K-7236に記載の方法で測定）が150～1500g/eqのものが好ましく、350～1100g/eqがさらに好ましい。エポキシ当量が300g/eq以上であれば、硬化物が硬くなりすぎずクラック等のひび割れの発生が抑制され好ましく、1500g/eq以下であれば、表面のベタツキが発生し難くなり好ましい。

また、重量平均分子量は250～10000のものが好ましく、300～5000のものがさらに好ましい。重量平均分子量が250以上であれば、硬化物の靱性が向上し、例えばヒートサイクル試験などにおいてクラック等のひび割れが発生し難くなり好ましい。重量平均分子量が10000以下であれば粘度が高くなり難く、作業性が向上し好ましい。

前記したエポキシ当量と重量平均分子量であるエポキシ樹脂（Ｂ）の中でも、透明性、耐熱透明性、耐光透明性、耐ヒートサイクル性等の観点から、エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物がさらに好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて、下記条件等で測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量（ M_w ）の事である。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804（3本）

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

[0066] エポキシ樹脂（Ｂ）は、多価カルボン酸樹脂（Ａ）中のカルボン酸基１当量に対し、エポキシ基が0.5～3.0当量になる範囲で使用する事が好ましい。0.5当量以上であれば、硬化物の耐熱透明性が向上するため好ましく、3.0以下であれば硬化物の機械物性が向上するため好ましい。

[0067] 本発明の多価カルボン酸樹脂（Ａ）は、これ単独でエポキシ樹脂用の硬化剤として使用できるものであるが、多価カルボン酸樹脂（Ａ）と硬化促進剤を混合してエポキシ樹脂用の硬化剤として使用するのも好ましい態様である。多価カルボン酸樹脂（Ａ）に混合する硬化促進剤としてはエポキシ基とカルボン酸およびカルボン酸無水物との硬化反応を促進する能力のあるものは何れも使用可能であるが、使用できる硬化促進剤の例としては、アンモニウム塩系硬化促進剤、ホスホニウム塩系硬化促進剤、金属石鹼系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、ホスフィン系硬化促進剤、ホスファイト系硬化促進剤、ルイス酸系硬化促進剤等が挙げられる。

[0068] これらの中でも高輝度の白色LEDなどの光半導体封止に用いられる多価カルボン酸組成物用硬化剤用途には、その透明性が優れることから、アンモニウム塩系硬化促進剤、ホスホニウム塩系硬化促進剤、金属石鹼系硬化促進剤が特に優れる。アンモニウム塩系硬化促進剤としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラメチルアンモニウムアセテート、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等が挙げられる。ホスホニウム塩系硬化促進剤としては、例えばエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、メチルトリブチルホスホニウムジエチルホスフェート等が挙げられる。金属石鹼系硬化促進剤としては、例えばオクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ナトリウム、オクチル酸カリウム等が挙げられる。これら硬化促進剤は1種又は2種以上を混合して用いても良い。これら硬化促進剤の中でもトリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガンが好ましい。

中でも、透明性、耐硫化性に優れる硬化物を得るために、特にステアリン酸カルシウム、カルボン酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミスチリン酸亜鉛）やリン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛等）等の亜鉛化合物が好ましく使用できる。

[0069] その他の汎用用途には、上記アンモニウム塩系硬化促進剤、ホスホニウム

塩系硬化促進剤、金属石鹼系硬化促進剤の他、イミダゾール系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、複素環化合物系硬化促進剤、ホスフィン系硬化促進剤、ホスファイト系硬化促進剤、ルイス酸系硬化促進剤等が使用できる。

[0070] イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール又は1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0071] アミン系硬化促進剤としては、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

複素環化合物系硬化促進剤としては、例えばピリジン、ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール等が挙げられる。

ホスフィン系硬化促進剤としては、例えばトリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

ホスファイト系硬化促進剤としては、例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト等が挙げられる。

ルイス酸系硬化促進剤としては、例えば BF_3 モノエチルアミン、 BF_3 ジエチルアミン、 BF_3 トリエチルアミン、 BF_3 ベンジルアミン、 BF_3 アニリン、 BF_3 ピペラジン、 BF_3 ピペリジン、 PF_5 エチルアミン、 PF_5 ブチルアミン、 PF_5 ラウリルアミン、 PF_5 ベンジルアミン、 AsF_5 ラウリルアミン等が挙げられる。これら硬化促進剤は1種又は2種以上を混合して用いても良い。これら硬化触媒のどれを用いるかは、例えば透明性、硬化速度、作業条件といった得られる透明樹脂組成物に要求される特性によって適宜選択される。

[0072] これら硬化促進剤は、多価カルボン酸樹脂（A）100重量部に対し、通常0.001～15重量部の範囲で使用される。

[0073] 本発明の多価カルボン酸組成物は前記各成分を常温もしくは加温下で均一に混合することにより得られる。例えば、押出機、ニーダー、三本ロール、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ホモディスパー、ビーズミル等を用いて均一になるまで十分に混合し、必要によりSUSメッシュ等によりろ過処理を行うことにより調製される。

[0074] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）及び多価カルボン酸組成物には、必要に応じて他のエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。

併用できるエポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、多価カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、ヒドラジン類、メルカプタン類等が挙げられる。

[0075] 前記多価カルボン酸類としては、脂肪族多価カルボン酸、環状脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸、複素環多価カルボン酸等が挙げられる。

前記脂肪族多価カルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタン

テトラカルボン酸等が挙げられる。

前記環状脂肪族多価カルボン酸としては、例えばヘキサヒドロフタル酸、1, 3-アダマンタン二酢酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、2, 3-ノルボルネンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 3-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 6-シクロヘキサントテトラカルボン酸等が挙げられる。

前記芳香族多価カルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、9, 10-アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、メロファン酸、プレーニト酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸等が挙げられる。

前記複素環多価カルボン酸としては、例えばトリス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート、トリス（3-カルボキシプロピル）イソシアヌレー

ト等が挙げられる。

[0076] 前記カルボン酸無水物類としては、脂肪族カルボン酸無水物、環状脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物等が挙げられる。

前記脂肪族カルボン酸無水物としては、例えばコハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、エチルコハク酸無水物、2, 3-ブタンジカルボン酸無水物、2, 4-ペンタンジカルボン酸無水物、3, 5-ヘプタンジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、マレイン酸無水物、ドデシルコハク酸無水物等が挙げられる。

環状脂肪族カルボン酸無水物としては、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、水素添加ナジック酸無水物、水素添加メチルナジック酸無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、4, 5-ジメチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]-5-オクテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

前記芳香族カルボン酸無水物としては、例えばフタル酸無水物、イソフタル酸無水物、テレフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物等が挙げられる。

その他、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の同一化合物内に脂肪族カルボン酸無水物、環状脂肪族カルボン酸無水物を持つ化合物等が挙げられる。

[0077] 前記フェノール類としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF

、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ジメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類；1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類；フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂；キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂等が挙げられる。

[0078] 前記ヒドラジン類としては、例えばイソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0079] 前記メルカプタン類としては、例えばトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル]、イソシアヌレート1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 3

， 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン等が挙げられる。

[0080] これらエポキシ樹脂硬化剤は1種又は2種以上を混合して併用しても良い。本発明の多価カルボン酸樹脂(A)とこれ以外の前記したような硬化剤とを併用する場合は、全硬化剤中に占める該多価カルボン酸樹脂(A)の割合が50重量%以上、好ましくは80重量%以上になるように使用量を調整する。

[0081] 次に、本発明の多価カルボン酸組成物には、必要に応じて、カップリング剤、蛍光体、無機充填剤、高熱伝導性微粒子、難燃剤としてのリン化合物充填剤、バインダー樹脂等を添加することができる。

使用できるカップリング剤としては、例えば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メチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチ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、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤；イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β-アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤；Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカ

ノイル) ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス (エチレンジアミノエチル) ジルコネート、ネオアルコキシトリス (m-アミノフェニル) ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、A1-アセチルアセトネート、A1-メタクリレート、A1-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

これらカップリング剤は1種又は2種以上を混合して用いても良い。

カップリング剤を使用する事により基材との密着性の向上や、硬化物の硬度の向上が見込める。カップリング剤は、本発明の多価カルボン酸組成物成分中において通常0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部が必要に応じて含有される。

[0082] 使用できる蛍光体としては、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられる。蛍光体を添加することにより多価カルボン酸組成物に蛍光性を付与することができる。

[0083] 使用できる無機充填剤としては、例えば結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられる。無機充填剤を添加することにより、耐熱性、耐光性を付与したり、粘度の調整等をしたりすることができる。これら無機充填剤の含有量は、本発明の多価カルボン酸組成物中において0~95重量部を占める量が用いられる。

[0084] 使用できる高熱伝導性微粒子としては、例えば金、銀、銅、鉄、ニッケル、すず、アルミニウム、コバルト、インジウム等の金属粒子やこれらの合金、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物、窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、黒鉛、ダイヤモンド、カーボンブラック等の炭素化合物、樹脂粒子に金属層を被覆した金属被覆粒子等が挙げられる。高熱伝導性微粒子を添加することにより、多価カルボン酸組成物の熱伝導性を向上させることができる。

[0085] 使用できるリン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物としては、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-ジキシリレニルホスフェート、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル類、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類、エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)またはリン含有エポキシ化合物が好ましい。

上記リン含有化合物の含有量は、リン含有化合物/エポキシ樹脂=0.1~0.6(重量比)が好ましい。0.1以上であれば難燃性が十分となり好ましく、0.6以下であれば硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響が及ぶことなく好ましい。

[0086] 使用できるバインダー樹脂としては、ブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂は、本発明の多価カルボン酸組成物成分中において通常0.05~50重量部、好ましくは0.05~20重量部が必要に応じて含有される。

[0087] 更に本発明の多価カルボン酸組成物には、ステアリン酸、パルミチン酸、

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、染料、顔料等の着色剤、酸化防止剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピー付与剤、消泡剤、粘着付与剤、耐衝撃性改良剤、イオントラップ剤、帯電防止剤、滑剤、レベリング剤、表面張力低下剤、消泡剤、沈降防止剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等の添加剤、各種熱硬化性樹脂、他の各種の樹脂を添加することができる。これらはそれ自体公知の方法により本発明の多価カルボン酸組成物に添加される。

[0088] 使用できる光安定剤としては、例えば、ビス（１－ウンデカンオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）カーボネート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）＝１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）＝１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシラート、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノール及び３，９－ビス（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカンとの混合エステル化物、デカン二酸ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート、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、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、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、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル－メタアクリレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）〔〔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、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－ピペリジニル

) 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、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と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物、2, 2, 4, 4-テトラメチル-20-(β-ラウリルオキシカルボニル)エチル-7-オキサー3, 20-ジアザジスピロ[5・1・11・2]ヘネイコサン-21-オン、β-アラニン、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-ドデシルエステル/テトラデシルエステル、N-アセチル-3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ピロリジン-2, 5-ジオン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサー3, 20-ジアザジスピロ[5, 1, 11, 2]ヘネイコサン-21-オン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-21-オキサー3, 20-ジアザジシクロ-[5, 1, 11, 2]-ヘネイコサン-20-プロパン酸ドデシルエステル/テトラデシルエステル、プロパンジオイックアシッド、[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールの高級脂肪酸エステル、1, 3-ベンゼンジカルボキシアミド、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)等のヒンダートアミン系、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系化合物、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、 2- (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 2- [2-ヒドロキシ-3- (3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド-メチル) -5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、 2- (3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、 2- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 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) プロピオネートとポリエチレングリコールの反応生成物、 2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -6-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化合物、 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、 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] フェノール等のトリアジン系化合物等が挙げられる。

[0089] 本発明の多価カルボン酸組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合は、特に、酸化防止材としてのリン系化合物を含有することは好ましい。

[0090] 前記リン系化合物としては特に限定されないが、例えば、 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (ジエチルフェニル) ホスファイト、トリス (ジイソプロピルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ-n-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (

2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙

げられる。

[0091] 上記リン系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているリン系化合物としては特に限定されず、例えば、アデカ製として、アデカスタブ PEP-4C、アデカスタブ PEP-8、アデカスタブ PEP-24G、アデカスタブ PEP-36、アデカスタブ HP-10、アデカスタブ 2112、アデカスタブ 260、アデカスタブ 522A、アデカスタブ 1178、アデカスタブ 1500、アデカスタブ C、アデカスタブ 135A、アデカスタブ 3010、アデカスタブ TPP が挙げられる。

[0092] ここで、リン化合物の比率は多価カルボン酸樹脂（A）に対し、重量比で 0.005～5 重量%、より好ましくは 0.01～4 重量%、さらに好ましくは 0.1～2 重量%である。

[0093] 本発明の多価カルボン酸組成物はリン系化合物以外の酸化防止材としてフェノール系化合物を含有することができる。

[0094] フェノール系化合物としては特に限定はされず、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-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、テトラキス[メチレン-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]メタン、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェノール、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ペンタエリスリチル-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〕、3, 9-ビス-〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-

メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2'-ブチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス-[3, 3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)-ブタノイックアシッド]-グリコールエステル、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、ビス-[3, 3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)-ブタノイックアシッド]-グリコールエステル等が挙げられる。

[0095] 上記フェノール系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているフェノール系化合物としては特に限定されず、例えば、チバスペシャルティケミカルズ製としてIRGANOX1010、IRGANOX1035、IRGANOX1076、IRGANOX1135、IRGANOX245、IRGANOX259、IRGANOX295、IRGANOX3114、IRGANOX1098、IRGANOX1520L、アデカ製としては

、アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-90、アデカスタブAO-330、住友化学工業製として、SumilizerGA-80、SumilizerMDP-S、SumilizerBBM-S、SumilizerGM、SumilizerGS(F)、SumilizerGPなどが挙げられる。

[0096] このほか、樹脂の着色防止剤として市販されている添加材を使用することができる。例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、THINUVIN328、THINUVIN234、THINUVIN326、THINUVIN120、THINUVIN477、THINUVIN479、CHIMASSORB2020FDL、CHIMASSORB119FLなどが挙げられる。

[0097] 上記フェノール系化合物を添加する場合、その配合量としては特に限定されないが、本発明の多価カルボン酸組成物に対して、0.005～5.0重量%の範囲であることが好ましい。

[0098] 本発明の多価カルボン酸組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合、必要に応じて、蛍光体を添加することができる。蛍光体は、例えば、青色LED素子から発せられた青色光の一部を吸収し、波長変換された黄色光を発することにより、白色光を形成する作用を有するものである。蛍光体を、多価カルボン酸組成物に予め分散させておいてから、光半導体を封止する。蛍光体としては特に制限がなく、従来公知の蛍光体を使用することができ、例えば、希土類元素のアルミン酸塩、チオ没食子酸塩、オルトケイ酸塩等が例示される。より具体的には、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられ、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $(SrEu)O \cdot Al_2O_3$ などが例示される。係る蛍光体の粒径としては、この分野で公知の粒径のものが使用

されるが、平均粒径としては、 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。これらの蛍光体を使用する場合、その添加量は、その樹脂成分100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは、5～60重量部が好ましい。

[0099] 本発明の多価カルボン酸組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合、各種蛍光体の硬化時沈降を防止する目的で、シリカ微粉末（アエロジルまたはアエロゾルとも呼ばれる）をはじめとするチクソトロピック性付与剤を添加することができる。このようなシリカ微粉末としては、例えば、Aerosil 50、Aerosil 90、Aerosil 130、Aerosil 200、Aerosil 300、Aerosil 380、Aerosil OX50、Aerosil TT600、Aerosil R972、Aerosil R974、Aerosil R202、Aerosil R812、Aerosil R812S、Aerosil R805、RY200、RX200（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

[0100] 本発明の多価カルボン酸組成物は、必要に応じて溶剤を混合させてワニスやインクとして使用することもできる。溶剤は本発明の多価カルボン酸樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）、硬化促進剤、その他添加剤等の各成分に対して高い溶解性を有し、これらと反応しないものであれば使用でき、その具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオラート等のアルキレングリコールエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キ

シレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸プロピル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、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、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。その他、非プロトン性極性溶媒としてジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等も使用できる。

これら溶剤は、本発明の多価カルボン酸組成物成分中において通常2～8重量部が必要に応じて含有される。溶剤を用いてワニス又はインクとした場合の本発明の多価カルボン酸組成物は、必要により、例えば0.05～2 μm のフィルターを用いて精密濾過を行ってもよい。

[0101] 次に本発明の多価カルボン酸組成物を光半導体の封止材又はダイボンド材として用いる場合について詳細に説明する。

[0102] 本発明の多価カルボン酸組成物が高輝度白色LED等の光半導体の封止材、またはダイボンド材として用いる場合には、本発明の多価カルボン酸樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）の他、その他の硬化剤、硬化促進剤、カップリング材、酸化防止剤、光安定剤、蛍光体、シリカ微粉末等の添加物を充分に混合することにより多価カルボン酸組成物を調製し、封止材として、またはダイボンド材と封止材の両方に使用される。混合方法としては、ニーダー、三本ロール、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ホモディスパー、ビーズミル等を用いて常温または加温して混合する。

[0103] 高輝度白色LED等の光半導体素子は、一般的にサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO等の基板上に積層させたGaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGa、InP、GaN、InN、AlN、InGaN等の半導体チップを、接着剤（ダイボンド材）を用いてリードフレームや放熱板、パッケージに接着させてなる。電流を流すために金ワイヤ等のワイヤが接続されているタイプもある。その半導体チップを、熱や湿気から守り、かつレンズ機能の役割を果たすためにエポキシ樹脂等の封止材で封止されている。本発明の多価カルボン酸組成物はこの封止材やダイボンド材として用いる事ができる。工程上からは本発明の多価カルボン酸組成物をダイボンド材と封止材の両方に使用するのが好都合である。

[0104] 半導体チップを、本発明の多価カルボン酸組成物を用いて、基板に接着する方法としては、本発明の多価カルボン酸組成物をディスペンサー、ポットティング、スクリーン印刷により塗布した後、半導体チップをのせて加熱硬化を行い、半導体チップを接着させることができる。加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～180℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0105] 封止材の成形方式としては上記のように半導体チップが固定された基板を

挿入した型枠内に封止材を注入した後に加熱硬化を行い成形する注入方式、金型上に封止材をあらかじめ注入し、そこに基板上に固定された半導体チップを浸漬させて加熱硬化をした後に金型から離形する圧縮成形方式等が用いられている。

注入方法としては、ディスペンサー、トランスファー成形、射出成形等が挙げられる。

加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～80℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0106] 本発明の多価カルボン酸樹脂（A）は、特定の構造を有し、室温（25℃）で液状であり、エポキシ樹脂の硬化能に優れ、エポキシ樹脂を硬化させるのに通常採用される温度域での揮発性が極めて少ない。本発明の多価カルボン酸樹脂（A）を含む多価カルボン酸組成物は、通常のエポキシ樹脂組成物が使用される光学部品材料をはじめ各種用途に使用できる。

光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ランプタイプ、SMDタイプ等の光半導体封止材、光半導体ダイボンド材の他、以下のようなものが挙げられる。液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLEDのモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリ

ズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD／CD-ROM、CD-R／RW、DVD-R／DVD-RAM、MO／MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

[0107] 光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LEDの封止材、CCDの封止材、接着剤などである。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料である。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。ま

た、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

[0108] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のポッティング、ディッピング、トランスファーマールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィル）などを挙げることができる。

[0109] 光学用材料の他の用途としては、エポキシ樹脂組成物が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。とりわけ、これから得られる硬化物の透明度が優れるので、高輝度の白色LEDや他の光半導体の封止用のエポキシ樹脂の硬化剤として極めて有用である。その他の用途としてはポリイミド樹脂などの原料や改質剤、可塑剤、潤滑油原料、基板用のシアネート樹脂組成物や、他樹脂等への添加剤、塗料用樹脂の原料、トナー用樹脂、医薬品中間体として有用である。

実施例

[0110] 以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら合成例、実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各物性値は以下の方法で測定した。ここで、部は特に断りのない限り重量部を表す。

○重量平均分子量：GPC法により、下記条件下測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量を算出した。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804 (3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

○酸価：JIS K-2501に記載の方法で測定した。

○エポキシ当量：JIS K-7236に記載の方法で測定した。

○粘度：25℃においてE型粘度計を使用して測定した。

○熱重量減少：島津製作所製TG/DTA6200を用い、30℃から20℃/分で昇温させ、120℃まで加熱し、120℃で60分保持した後の重量減少率を測定した。空気流量は200 ml/minで行った。

[0111] 実施例 1

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS（信越化学工業（株）製）47.1部、ポリエステルポリオールであるアデカニューエースY9-10（ADEKA（株）製、上記式（2）において R_3 がネオペンチル基で R_4 がブチル基であるポリエステルポリオール）11.8部、リカシッドTDA-100（4-（2，5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イ

ル)－1, 2, 3, 4－テトラヒドロナフタレン－1, 2－ジカルボン酸無水物、新日本理化(株)製) 7. 4部、リカシッドMH(メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化(株)製) 12. 5部を仕込み、140℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂(A－1) 78. 5部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドTDA－100および、リカシッドMHのピークは消失していた。得られた化合物の酸価は86. 8 mg KOH/g、重量平均分子量は3483、粘度は、20480 mPa・s、外観は無色透明液体であった。

[0112] 実施例2

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS(信越化学工業(株)製) 47. 1部、ポリエステルポリオールであるアデカニューエースY9-10(ADEKA(株)製、上記式(2)においてR₃がネオペンチル基でR₄がブチル基であるポリエステルポリオール) 11. 8部、リカシッドBT-100(ブタンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化(株)製) 2. 5部、リカシッドMH(メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化(株)製) 16. 6部を仕込み、140℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂(A－2) 77. 5部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドBT-100および、リカシッドMHのピークは消失していた。この多価カルボン酸樹脂は、反応終了時は無色透明の液体であったが、反応液の温度が下がるにつれて外観は白濁した液体になった。得られた化合物の酸価は76. 7 mg KOH/g、重量平均分子量は3452、粘度は、5730 mPa・sであった。

[0113] 実施例3

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS(信越化学工業(株)製) 47. 1部、ポリエステルポリオールであるアデカニューエースY9-10(ADEKA(株)製、上記式(2)においてR₃がネオペ

ンチル基で R_4 がブチル基であるポリエステルポリオール) 11.8部、リカシッドBT-100 (ブタンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化(株)製) 4.9部、リカシッドMH (メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化(株)製) 12.5部を仕込み、140℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂(A-3) 74.0部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドBT-100および、リカシッドMHのピークは消失していた。得られた化合物の酸価は79.9 mg KOH/g、重量平均分子量は6960、粘度は18600 mPa·s、外観は無色透明液体であった。

[0114] 実施例4

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS (信越化学工業(株)製) 47.1部、炭化水素ポリオールである1,10-デカンジオール11.8部、リカシッドBT-100 (ブタンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化(株)製) 9.8部、リカシッドMH (メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化(株)製) 24.9部を仕込み、140℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂(A-4) 90.8部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドBT-100および、リカシッドMHのピークは消失していた。得られた化合物の酸価は89.3 mg KOH/g、重量平均分子量は5604、粘度は23296 mPa·s、外観は無色透明液体であった。

[0115] 実施例5

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS (信越化学工業(株)製) 47.1部、炭化水素ポリオールであるトリシクロデカンジメタノール11.8部、リカシッドBT-100 (ブタンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化(株)製) 8.7部、リカシッドMH (メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化(株)製) 22.2部を仕込み、14

0℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂（A-5）87.1部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドBT-100および、リカシッドMHのピークは消失していた。得られた化合物の酸価は79.1 mg KOH/g、重量平均分子量は4777、外観は無色透明液体であったが、粘度が高いため粘度測定はできなかった。

[0116] 実施例6

攪拌装置、ジムロートコンデンサ、温度計を設置したガラス製セパラブルフラスコに、両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS（信越化学工業（株）製）47.1部、炭化水素ポリオールである2，4-ジエチルペンタン-1，5-ジオール11.8部、リカシッドBT-100（ブタンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化（株）製）9.7部、リカシッドMH（メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化（株）製）24.9部を仕込み、140℃で10時間反応させ、本発明の多価カルボン酸樹脂（A-6）90.7部を得た。この時にGPC測定において、リカシッドBT-100および、リカシッドMHのピークは消失していた。得られた化合物の酸価は81.1 mg KOH/g、重量平均分子量は5203、粘度は593920 mPa・s、外観は無色透明液体であった。

[0117] 物性試験

実施例1～6で得られた多価カルボン酸樹脂A-1～A-6と、比較例1として、液状酸無水物化合物であるリカシッドMH（メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化（株）製）の性状を表1にまとめた。

[0118] [表1]

表1 物性試験

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
化合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	リカシッドMH
重量平均分子量	3483	3452	6960	5604	4777	5203	—
酸価(mgKOH/g)	86.8	76.7	79.9	89.3	79.1	81.1	—
粘度(25℃、mPa・s)	20480	5730	18600	23296	—	593920	60
熱重量減少(%)	-1.0	-1.1	-1.3	-1.9	-1.5	-1.4	-42.8

[0119] 合成例1（エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物の合成）

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394部、分子量1700（GPC測定値）のシラノール基をもつポリジメチルジフェニルシロキサン475部、0.5%KOHメタノール溶液4部、イソプロピルアルコール36部を反応容器に仕込み、75℃に昇温した。昇温後、還流下にて10時間反応させた。反応後、メタノールを656部追加後、50%蒸留水メタノール溶液172.8部を60分かけて滴下し、還流下さらに10時間反応させた。反応終了後、5%第1水素ナトリウムリン酸水溶液で中和後、80℃でメタノールの蒸留回収を行った。その後、洗浄のために、メチルイソブチルケトン（MIBK）780部を添加後、水洗を3回繰り返した。次いで有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することによりエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-1）731部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は491 g/eq、重量平均分子量は2090、外観は無色透明であった。

[0120] 合成例2（エポキシ基をもつケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物の合成）

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197部、分子量1700（GPC測定値）のシラノール基をもつポリジメチルジフェニルシロキサン534部、0.5%KOHメタノール溶液4部、イソプロピルアルコール36部を反応容器に仕込み、75℃に昇温した。昇温後、還流下にて10時間反応させた。反応後、メタノールを576部追加後、50%蒸留水メタノール溶液86.4部を60分かけて滴下し、還流下さらに10時間反応させた。反応終了後、5%第1水素ナトリウムリン酸水溶液で中和後、80℃でメタノールの蒸留回収を行った。その後、洗浄のために、MIBK660部を添加後、水洗を3回繰り返した。次いで有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することによりエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-2）648部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は857 g/eq、重量平均分子量は1860、外観は無色透明であった。

[0121] 合成例3（シリコーン骨格を有する液状カルボン酸化合物）

両末端カルビノール変性シリコーンX22-160AS（信越化学工業（株）製）50部、リカシッドMH（メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、新日本理化（株）製）15.4部を反応容器に仕込み、80℃に昇温し、4時間後にGPCを測定したところリカシッドMHのピークが消失していた。その後さらに2時間反応させることによりカルボン酸化合物（A-7）65.0部を得た。得られた化合物の酸価は80.0mg KOH/g、重量平均分子量は1700、粘度は750mPa・sであった。

[0122] 実施例7

実施例1で得られた多価カルボン酸樹脂（A-1）100部、エポキシ樹脂として合成例1で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-1）71部、合成例2で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-2）71部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0123] 実施例8

実施例2で得られた多価カルボン酸樹脂（A-2）100部、エポキシ樹脂として合成例1で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-1）110部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0124] 実施例9

実施例3で得られた多価カルボン酸樹脂（A-3）100部、合成例3で得られた液状カルボン酸化合物（A-7）100部、エポキシ樹脂として合成例1で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-1）220部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0125] 実施例10

実施例4で得られた多価カルボン酸樹脂（A-4）100部、合成例3で得られた液状カルボン酸化合物（A-7）100部、エポキシ樹脂として合成例1で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-1）121.5部、合成例2で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物（B-2）

121. 5部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0126] 実施例 1 1

実施例 5 で得られた多価カルボン酸樹脂 (A-5) 100部、合成例 3 で得られた液状カルボン酸化合物 (A-7) 100部、エポキシ樹脂として合成例 1 で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物 (B-1) 206部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0127] 実施例 1 2

実施例 6 で得られた多価カルボン酸樹脂 (A-6) 100部、合成例 3 で得られた液状カルボン酸化合物 (A-7) 100部、エポキシ樹脂として合成例 1 で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物 (B-1) 210部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、多価カルボン酸組成物を得た。

[0128] 比較例 2

合成例 3 で得られた液状カルボン酸化合物 (A-7) 100部、エポキシ樹脂として合成例 1 で得られたエポキシ基を有するシロキサン化合物 (B-1) 100部を入れ、混合、5分間脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0129] 評価試験

実施例 7 ~ 12、比較例 2 で得られた多価カルボン酸組成物の配合比とその硬化物の、デュロメータ硬さ、透過率、硬化物揮発に伴う硬化物の凹み、表面タックの結果を表 2 に示す。表 2 における試験は以下のように行った。

[0130] (1) 混合後粘度；

実施例 7 ~ 12、比較例 2 で得られた多価カルボン酸組成物を真空脱泡 5 分間実施後、25℃において E 型粘度計を使用して測定した。

(2) デュロメータ硬さ；

実施例 7 ~ 12、比較例 2 で得られた多価カルボン酸組成物を真空脱泡 5 分間実施後、直径 30 mm、高さ 70 mm になるように、アルミフォイルを用いた型に注型した。その注型物を、120℃×1時間の予備硬化の後 15

0℃×3時間で硬化させ、厚さ7mmのデュロメータ硬さ用試験片を得た。得られた試験片をJIS K-6253に記載の方法でデュロメータ硬さ（タイプA）を測定した。

（3）硬化物透過率；

実施例7～12、比較例2で得られた多価カルボン酸組成物を真空脱泡5分間実施後、30mm×20mm×高さ0.8mmになるように耐熱テープでダムを作成したガラス基板上に静かに注型した。その注型物を、120℃×1時間の予備硬化の後150℃×3時間で硬化させ、厚さ0.8mmの透過率用試験片を得た。得られた試験片を下記条件にて400nmの光線透過率を測定した。

分光光計測定条件

メーカー：株式会社日立ハイテクノロジーズ

機種：U-3300

スリット幅：2.0nm

スキャン速度：120nm/分

（4）凹み試験；

実施例7～12、比較例2で得られた多価カルボン酸組成物を真空脱泡5分間実施後、シリンジに充填し精密吐出装置を使用して、発光波長450nmを持つ発光素子を搭載した表面実装型LEDに開口部が平面になるように注型した。120℃×1時間の予備硬化の後、150℃×3時間で硬化し、表面実装型LEDを封止した。このように封止した後の硬化剤の揮発に伴う樹脂表面の凹みの有無を目視で評価した。表中、○；凹みが認められない、△；凹みが多少認められる、×；凹みが多く認められる。

（5）表面タック；

前記硬化物透過率用試験と同様の試験片を作成し、その試験片の表面タック性（表面のベタツキ）を指触にて確認した。表中、○；ベタツキがない、×；ベタツキがある。

[表2]

表2 評価試験		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2
多価カルボン酸化合物	A-1	100	100	100	100	100	100	
	A-2							
	A-3							
	A-4							
	A-5							
	A-6							
カルボン酸化合物	A-7			100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂(B-1)	71	110	220	121.5	206	210	100
	エポキシ樹脂(B-2)	71			121.5			
物性評価	(1)混合後粘度(mPa・s)	3686	3891	3789	1971	7168	6592	1560
	(2)デュロメータ硬さ	A-57	A-53	A-55	A-48	A-65	A-61	A-41
	(3)硬化物透過率(%)	92	91	92	91	92	92	91
	(4)凹み	○	○	○	○	○	○	○
	(5)表面タック	○	○	○	○	○	○	○

[0132] 表1に示す結果から明らかなように、液状カルボン酸無水物である比較例1のリカシッドMHは120℃の条件で大幅に熱重量減少が見られるのに対し、実施例1～6の多価カルボン酸樹脂A-1～A-6では液状でありながら重量減少は殆ど見られなかった。また表2に示す結果から明らかなように、比較例2では硬化物のデュロメータ硬さ（タイプA）が小さく、強度が劣るのに対し、実施例7～12ではデュロメータ硬度が高く強度に優れることが分かった。さらに、凹み、表面のベタツキもないものであった。また、実施例8において使用した、多価カルボン酸樹脂A-2は室温にて白濁していたものの、実施例7、9～12と同様に硬化物の透過率に優れていた。

[0133] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2011年4月7日付で出願された日本特許出願（特願2011-85067）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

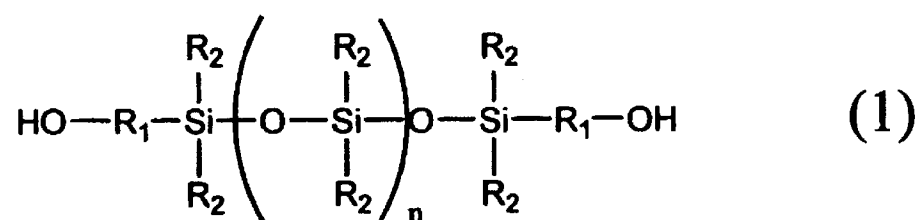
[0134] 本発明の多価カルボン酸樹脂は、エポキシ樹脂と共に含有させることにより、エポキシ樹脂用の硬化剤として使用することができる。また、多価カルボン酸樹脂とエポキシ樹脂とを含有する組成物は、電気・電子材料、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト等の広範囲の用途で有用

であり、特に光学特性、機材との密着性が必要な材料、例えば、光半導体用（ＬＥＤ製品など）の接着材、封止材としてきわめて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）とを付加反応を行なうことで得られる、多価カルボン酸樹脂（A）。

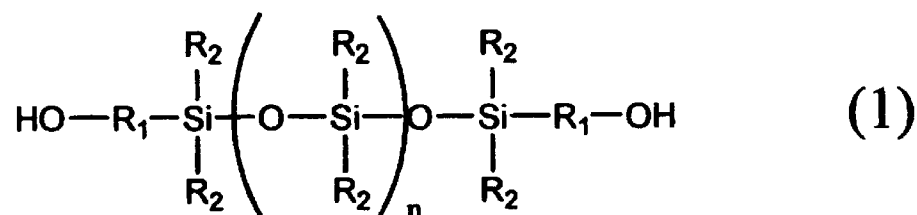
[化1]



（式（１）において、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数１～１０のアルキレン基又は炭素数１～１０のエーテル結合を含むアルキレン基を、 R_2 はそれぞれ独立してメチル基又はフェニル基を、 n は平均値で１～１００をそれぞれ表す。）

[請求項2] 下記式（１）で表される両末端カルビノール変性シリコンオイル（a）と、分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物（e）と、分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物（c）と、分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）とを付加反応を行なうことで得られる、多価カルボン酸樹脂（A）。

[化2]



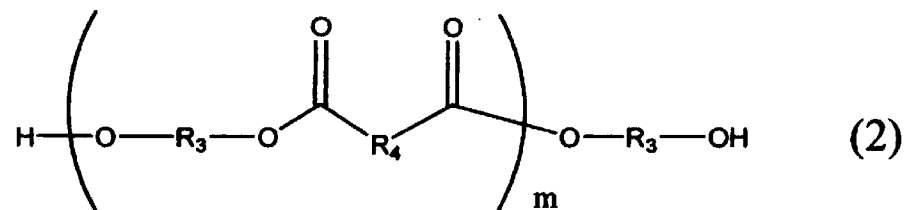
（式（１）において、 R_1 はそれぞれ独立して炭素数１～１０のアルキレン基又は炭素数１～１０のエーテル結合を含むアルキレン基を、

R_2 はそれぞれ独立してメチル基又はフェニル基を、 n は平均値で1～100をそれぞれ表す。)

[請求項3] 分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)が、末端アルコールポリエステル化合物(b)である、請求項1又は請求項2のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂(A)。

[請求項4] 末端アルコールポリエステル化合物(b)が、式(2)で表される請求項3に記載の多価カルボン酸樹脂(A)。

[化3]

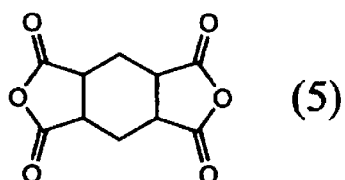
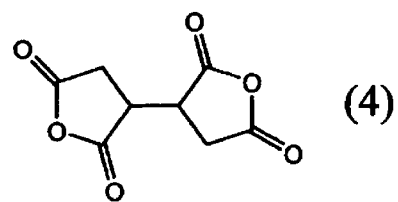
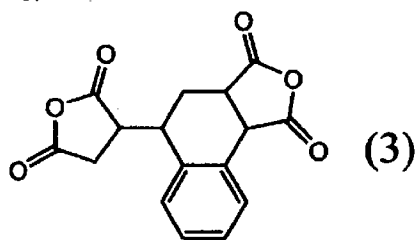


(式(2)において、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基を、 m は平均値で1～100をそれぞれ表す。)

[請求項5] 分子内に二つ以上の水酸基を有する多価アルコール化合物(e)が、炭化水素多価アルコール化合物(f)である、請求項1又は請求項2のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂(A)。

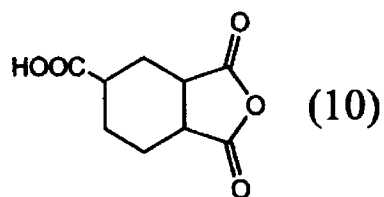
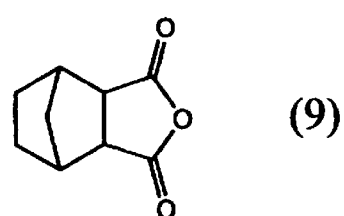
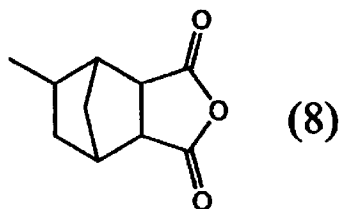
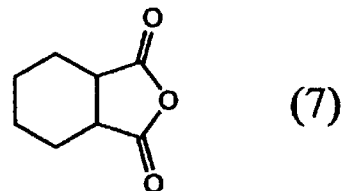
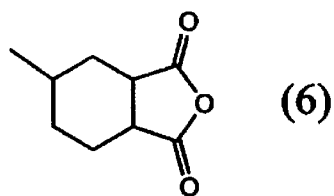
[請求項6] 分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物(c)が、下記式(3)～(5)からなる群から選択される一種以上である、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂(A)。

[化4]



[請求項7] 分子内に一つのカルボン酸無水物基を有する化合物（d）が、式（6）～（10）からなる群から選択される一種以上である、請求項2～請求項6のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）。

[化5]



[請求項8] 請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の多価カルボン酸樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）を含有することを特徴とする多価カルボ

ン酸組成物。

[請求項9] 請求項8に記載の多価カルボン酸組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項10] 請求項9に記載の硬化物を具備する発光ダイオード。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/695(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)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)

C08G63/695, C08G59/42, C08G77/38, H01L33/56

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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	JP 63-62363 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 18 March 1988 (18.03.1988), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 5-51558 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 6-100762 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 April 1994 (12.04.1994), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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
03 July, 2012 (03.07.12)Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/71168 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text & CN 102257039 A & SG 172173 A & TW 201033254 A & KR 10-2011-0101139 A	1-10
P,A	WO 2011/43400 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text & TW 201116555 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/695 (2006.01)i, C08G59/42 (2006.01)i, C08G77/38 (2006.01)i, H01L33/56 (2010.01)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 (I P C))

Int.Cl. C08G63/695, C08G59/42, C08G77/38, H01L33/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 63-62363 A (日東電工工業株式会社) 1988.03.18, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-51558 A (日本ペイント株式会社) 1993.03.02, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-100762 A (日本化薬株式会社) 1994.04.12, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤井 勲

4 J

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	WO 2010/71168 A1 (日本化薬株式会社) 2010.06.24, 全文 & CN 102257039 A & SG 172173 A & TW 201033254 A & KR 10-2011-0101139 A	1-10
P, A	WO 2011/43400 A1 (日本化薬株式会社) 2011.04.14, 全文 & TW 201116555 A	1-10