

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196705 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/06 (2006.01) *H01L 21/56* (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C09J 183/06 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013529
- (22) 国際出願日: 2020年3月26日(26.03.2020)
- (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 2019-058614 2019年3月26日(26.03.2019) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 迪(MIURA Susumu); 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 宮脇 学(MIYAWAKI Manabu); 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目5番3号 児谷ビル1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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND METHOD FOR USING CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、及び、硬化性組成物の使用方法

(57) Abstract: The present invention is: a curable composition containing a component (A) and a component (B); a cured product obtained by curing this curable composition; and a method for using the curable composition as an adhesive for an optical element fixing material or as a sealing material for an optical element fixing material. This curable composition exhibits excellent curing properties. Component (A): A curable polysilsesquioxane compound which has a repeating unit represented by formula (a-1). Formula (a-1) $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 is at least one type of group selected from the group consisting of an unsubstituted alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkyl group having 1-10 carbon atoms and having a substituent group (excluding a group having an epoxy ring), an unsubstituted aryl group having 6-12 carbon atoms and an aryl group having 6-12 carbon atoms and having a substituent group (excluding a group having an epoxy ring).) Component (B): A specific silicone oligomer having a repeating unit derived from a trifunctional silane compound.

(57) 要約: 本発明は、下記(A)成分及び(B)成分を含有する硬化性組成物、この硬化性組成物が硬化してなる硬化物、並びに、前記硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤又は光素子固定材用封止材として使用する方法である。本発明の硬化性組成物は、硬化性に優れる。(A)成分: 下記式(a-1)で示される繰り返し単位を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 $R^1SiO_{3/2}$ (a-1) [R^1 は、無置換の炭素数1~10のアルキル基、置換基(エポキシ環を有する基を除く)を有する炭素数1~10のアルキル基、無置換の炭素数6~12のアリール基、及び、置換基(エポキシ環を有する基を除く)を有する炭素数6~12のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。](B)成分: 3官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する特定のシリコンオリゴマー

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化物、及び、硬化性組成物の使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性に優れる硬化性組成物、前記硬化性組成物が硬化してなる硬化物、及び、前記硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤又は光素子固定材用封止材として使用する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、硬化性組成物は用途に応じて様々な改良がなされ、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として産業上広く利用されてきている。

また、硬化性組成物は、光素子固定材用接着剤や光素子固定材用封止材等の光素子固定材用組成物としても注目を浴びてきている。

[0003] 光素子には、半導体レーザー（ＬＤ）等の各種レーザーや発光ダイオード（ＬＥＤ）等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等がある。

近年においては、発光のピーク波長がより短波長である青色光や白色光の光素子が開発され広く使用されてきている。このような発光のピーク波長の短い発光素子の高輝度化が飛躍的に進み、これに伴い、光素子の発熱量がさらに大きくなっていく傾向にある。

[0004] ところが、近年における光素子の高輝度化に伴い、光素子固定材用組成物の硬化物が、より高いエネルギーの光や光素子から発生するより高温の熱に長時間さらされ、接着力が低下するという問題が生じた。

[0005] この問題を解決するべく、特許文献１～３には、ポリシルセスキオキサン化合物を主成分とする光素子固定材用組成物が提案されている。

[0006] ところで、硬化性組成物を用いて光素子等を固定するような場合、作業時間の短縮化や、汚染の防止のために、より短時間で硬化させることができる硬化性組成物が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-359933号公報

特許文献2：特開2005-263869号公報

特許文献3：特開2006-328231号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記した従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、硬化性に優れる硬化性組成物、前記硬化性組成物が硬化してなる硬化物、及び、前記硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤又は光素子固定材用封止材として使用する方法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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を含有する硬化性組成物について鋭意検討を重ねた。

その結果、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物と、エポキシ環を有する特定のシリコンオリゴマーを含有する硬化性組成物は、硬化性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、本発明において、「硬化性に優れる」とは、硬化性組成物が短時間で硬化するという特性を意味する。

[0010] かくして本発明によれば、下記〔1〕～〔7〕の硬化性組成物、〔8〕、〔9〕の硬化物、及び〔10〕、〔11〕の硬化性組成物の使用方法が提供される。

[0011] 〔1〕下記（A）成分、及び、（B）成分を含有する硬化性組成物。

（A）成分：下記式（a-1）で示される繰り返し単位を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

[0012] [化1]



[0013] [R¹は、無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、及び、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。
]

（B）成分：3官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有し、かつ、4官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する、又は有しないシリコンオリゴマーであって、3官能シラン化合物由来の繰り返し単位と4官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計量が、全繰り返し単位中80mol%以上であり、前記3官能シラン化合物の少なくとも1種が、エポキシ環を有する基を有する3官能シラン化合物であるシリコンオリゴマー

〔2〕（A）成分の質量平均分子量（Mw）が、800～30,000である、〔1〕に記載の硬化性組成物。

〔3〕（B）成分の質量平均分子量（Mw）が、500～5,000である、〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

〔4〕（B）成分のエポキシ当量が、50～2,000g/eqである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔5〕（B）成分の含有量が、（A）成分100質量部に対して、0.1～100質量部である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔6〕（A）成分と（B）成分の合計量が、硬化性組成物の固形分中30～100質量%である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔7〕さらに、下記（C）成分を含有する、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

（C）成分：シランカップリング剤

〔8〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

〔9〕光素子固定材である〔8〕に記載の硬化物。

〔10〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固

定材用接着剤として使用する方法。

〔11〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固定材用封止材として使用する方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、硬化性に優れる硬化性組成物、前記硬化性組成物が硬化してなる硬化物、及び、前記硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤又は光素子固定材用封止材として使用する方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を、1) 硬化性組成物、2) 硬化物、及び、3) 硬化性組成物の使用方法、に項分けして詳細に説明する。

[0016] 1) 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、下記（A）成分、及び、（B）成分を含有する。

（A）成分：上記式（a-1）で示される繰り返し単位を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

（B）成分：3官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有し、かつ、4官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する、又は有しないシリコーンオリゴマーであって、3官能シラン化合物由来の繰り返し単位と4官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計量が、全繰り返し単位中80mol%以上であり、前記3官能シラン化合物の少なくとも1種が、エポキシ環を有する基を有する3官能シラン化合物であるシリコーンオリゴマー

本発明において、「硬化性ポリシルセスキオキサン化合物」とは、加熱等の所定の条件を満たすことにより、単独で硬化物に変化するポリシルセスキオキサン化合物、又は、硬化性組成物において硬化性成分として機能するポリシルセスキオキサン化合物をいう。

[0017] 〔（A）成分〕

本発明の硬化性組成物を構成する（A）成分は、下記式（a-1）で示される繰り返し単位を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物（以下、「

ポリシルセスキオキサン化合物（A）」と表すことがある。）である。

[0018] [化2]



[0019] 式（a - 1）中、R¹は、無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、及び、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

[0020] R¹で表される「無置換の炭素数1～10のアルキル基」の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

「無置換の炭素数1～10のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

[0021] R¹で表される「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基」の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。なお、この炭素数は、置換基を除いた部分（アルキル基の部分）の炭素数を意味するものである。したがって、R¹が「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基」である場合、R¹の炭素数は10を超える場合もあり得る。

「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基」のアルキル基としては、「無置換の炭素数1～10のアルキル基」として示したものと同様のものが挙げられる。

[0022] 「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアルキル基」の置換基の原子数（ただし水素原子の数を除く）は、通常1～30、好ましくは1～20である。

「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数1～10のアル

キル基」の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；式：OGで表される基；等が挙げられる。

ここで、Gは水酸基の保護基を表す。水酸基の保護基としては、特に制約はなく、水酸基の保護基として知られている公知の保護基が挙げられる。例えば、アシル系の保護基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等のシリル系の保護基；メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基等のアセタール系の保護基；*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル系の保護基；メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、アリル基、トリフェニルメチル基、ベンジル基、*p*-メトキシベンジル基、フルオレニル基、トリチル基、ベンズヒドリル基等のエーテル系の保護基；等が挙げられる。

[0023] R¹で表される「無置換の炭素数6～12のアリール基」の炭素数は6が好ましい。

「無置換の炭素数6～12のアリール基」としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

[0024] R¹で表される「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基」の炭素数は6が好ましい。なお、この炭素数は、置換基を除いた部分（アリール基の部分）の炭素数を意味するものである。したがって、R¹が「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基」である場合、R¹の炭素数は12を超える場合もあり得る。

「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基」のアリール基としては、「無置換の炭素数6～12のアリール基」として示したものと同様のものが挙げられる。

[0025] 「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基」の置換基の原子数（ただし水素原子の数を除く）は、通常1～30

、好ましくは1～20である。

「置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数6～12のアリール基」の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。

[0026] これらの中でも、 R^1 としては、無置換の炭素数1～10のアルキル基、フッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、又は、シアノ基を有する炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

R^1 が、無置換の炭素数1～10のアルキル基であるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、耐熱性及び接着性により優れる硬化物となる硬化性組成物が得られ易くなる。

本明細書において、「接着性に優れる硬化物」とは、「接着強度が高い硬化物」を意味する。

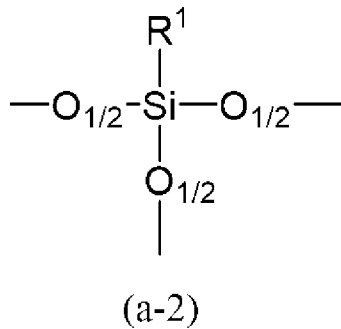
R^1 が、フッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基であるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、屈折率が低い硬化性組成物や硬化物が得られ易くなる。

R^1 が、無置換の炭素数6～12のアリール基であるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、屈折率が高い硬化性組成物や硬化物が得られ易くなる。

R^1 が、シアノ基を有する炭素数1～10のアルキル基であるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、高極性被着体に対する接着強度が高い硬化性組成物が得られ易くなる。

[0027] 前記式（a-1）で示される繰り返し単位は、下記式で示されるものである。本明細書において、 $O_{1/2}$ とは、酸素原子が隣接する繰り返し単位と共有されていることを表す。

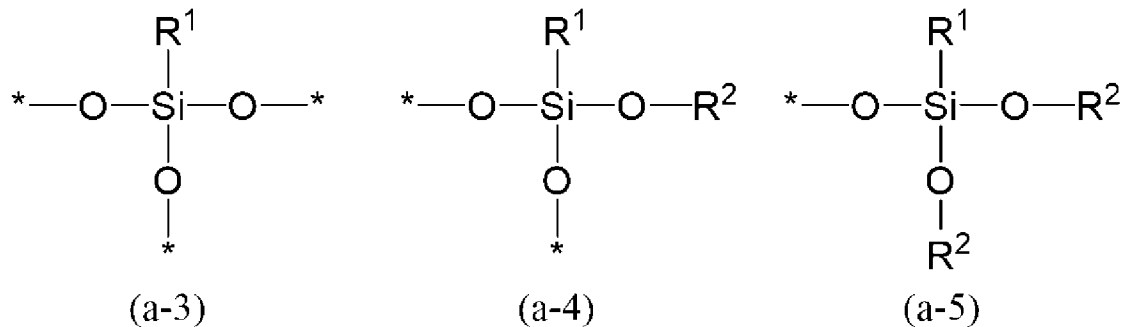
[0028] [化3]



[0029] 式 (a-2) で示されるように、ポリシルセスキオキサン化合物 (A) は、一般に T サイトと総称される、ケイ素原子に酸素原子が 3 つ結合し、それ以外の基 (R^1) が 1 つ結合してなる部分構造を有する。

ポリシルセスキオキサン化合物 (A) に含まれる T サイトとしては、下記式 (a-3) ~ (a-5) で示されるものが挙げられる。

[0030] [化4]



[0031] 式 (a-3) ~ (a-5) 中、 R^1 は、前記と同じ意味を表す。 R^2 は、酸素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。 R^2 の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。複数の R^2 同士は、すべて同一であっても相異なってもよい。また、上記式 (a-3) ~ (a-5) 中、* には、Si 原子が結合している。

[0032] ポリシルセスキオキサン化合物 (A) は、アセトン等のケトン系溶媒；ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒

；クロロホルム等の含ハロゲン系溶媒；及びこれらの2種以上からなる混合溶媒；等の各種有機溶媒に可溶であるため、これらの溶媒を用いて、ポリシルセスキオキサン化合物（A）の溶液状態での ^{29}Si -NMRを測定することができる。

[0033] ポリシルセスキオキサン化合物（A）の溶液状態での ^{29}Si -NMRを測定することにより、前記式（a-3）で示されるT3サイト、式（a-4）で示されるT2サイト、式（a-5）で示されるT1サイトの含有割合を求めることができる。

本発明で用いるポリシルセスキオキサン化合物（A）は、接着強度を向上させる観点から、T2サイトを、10～45mol%含有するものが好ましく、15～40mol%含有するものがより好ましく、20～35mol%含有するものがより更に好ましい。

また、本発明で用いるポリシルセスキオキサン化合物（A）は、硬く、耐熱性に優れる硬化物を得る観点から、T3サイトを、50～90mol%含有するものが好ましく、55～85mol%含有するものがより好ましく、60～80mol%含有するものがより更に好ましい。

[0034] ポリシルセスキオキサン化合物（A）中の前記式（a-1）で示される繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位に対して、40～100mol%が好ましく、70～100mol%がより好ましく、90～100mol%がさらに好ましく、100mol%が特に好ましい。

[0035] ポリシルセスキオキサン化合物（A）の溶液状態での ^{29}Si -NMRを測定すると、例えば R^1 がメチル基の場合、前記式（a-3）で示される構造中のケイ素原子に由来するピーク（T3）は、 -70 ppm 以上、 -61 ppm 未満の領域に観測され、式（a-4）で示される構造中のケイ素原子に由来するピーク（T2）は、 -60 ppm 以上、 -54 ppm 未満の領域に観測され、前記式（a-5）で示される構造中のケイ素原子に由来するピーク（T1）は、 -53 ppm 以上、 -45 ppm 未満の領域に観測される。

また、 R^1 がフェニル基の場合、T3は、 -82 ppm 以上、 -73 ppm

未満の領域に観測され、T2は、 -73 ppm 以上、 -65 ppm 未満の領域に観測され、T1は、 -65 ppm 以上、 -55 ppm 未満の領域に観測される。

本願発明のより優れた効果を得る観点から、ポリシルセスキオキサン化合物(A)は、T3の積分値が、T1、T2、およびT3の積分値の合計値に対して、60～90%のものが好ましい。

^{29}Si -NMRスペクトルは、例えば、実施例に記載の方法で測定することができる。

なお、本明細書において、「T1」、「T2」、「T3」等は、繰り返し単位の構造を表す場合と、その構造に対応するNMRのピークを表す場合とがある。

[0036] ポリシルセスキオキサン化合物(A)中の、前記式(a-1)で示される繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位に対して、40mol%以上が好ましく、70mol%以上がより好ましく、90mol%以上がさらに好ましく、100mol%が特に好ましい。

ポリシルセスキオキサン化合物(A)中の、前記式(a-1)で示される繰り返し単位の含有割合は、例えば、ポリシルセスキオキサン化合物(A)の ^{29}Si -NMRを測定することにより求めることができる。

[0037] なお、ポリシルセスキオキサン化合物(A)が、前記式(a-1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有する場合であっても、ポリシルセスキオキサン化合物(A)は、エポキシ環を有する基を有しないものである。この点で、ポリシルセスキオキサン化合物(A)と、(B)成分のシリコーンオリゴマーとは明確に区別される。

[0038] ポリシルセスキオキサン化合物(A)は、1種の R^1 を有するもの(単独重合体)であってもよく、2種以上の R^1 を有するもの(共重合体)であってもよい。

[0039] ポリシルセスキオキサン化合物(A)が共重合体である場合、ポリシルセスキオキサン化合物(A)は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラ

フト共重合体、交互共重合体等のいずれであってもよいが、製造容易性等の観点からは、ランダム共重合体が好ましい。

また、ポリシルセスキオキサン化合物（A）の構造は、ラダー型構造、ダブルデッカー型構造、籠型構造、部分開裂籠型構造、環状型構造、ランダム型構造のいずれの構造であってもよい。

[0040] ポリシルセスキオキサン化合物（A）の質量平均分子量（M_w）は特に限定されないが、通常800～30,000、好ましくは1,200～20,000、より好ましくは1,500～18,000、さらに好ましくは2,500～16,000、特に好ましくは4,000～14,000である。質量平均分子量（M_w）が上記範囲内にあるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、耐熱性及び接着性により優れる硬化物を与える硬化性組成物が得られ易くなる。

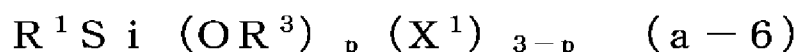
[0041] ポリシルセスキオキサン化合物（A）の分子量分布（M_w/M_n）は特に限定されないが、通常1.0～10.0、好ましくは1.1～6.0である。分子量分布（M_w/M_n）が上記範囲内にあるポリシルセスキオキサン化合物（A）を用いることで、耐熱性及び接着性により優れる硬化物を与える硬化性組成物が得られ易くなる。

質量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、例えば、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0042] 本発明において、ポリシルセスキオキサン化合物（A）は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0043] ポリシルセスキオキサン化合物（A）の製造方法は特に限定されない。例えば、下記式（a-6）

[0044] [化5]



[0045] (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表す。 R^3 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^1 はハロゲン原子を表し、 p は0～3の整数を表す。複数の R^3 、及び複数の X^1 は、それぞれ、互いに同一であっても、相異なってもよい。)

で示されるシラン化合物(1)の少なくとも1種を重縮合させることにより、ポリシルセスキオキサン化合物(A)を製造することができる。

R^3 の炭素数1～10のアルキル基としては、 R^2 の炭素数1～10のアルキル基として示したものと同様のものが挙げられる。

X^1 のハロゲン原子としては、塩素原子、及び臭素原子等が挙げられる。

[0046] シラン化合物(1)の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン化合物類；

メチルククロジメトキシシラン、メチルククロジエトキシシラン、メチルジクロロメトキシシラン、メチルプロモジメトキシシラン、エチルククロジメトキシシラン、エチルククロジエトキシシラン、エチルジクロロメトキシシラン、エチルプロモジメトキシシラン等のアルキルハロゲノアルコキシシラン化合物類；

メチルトリクロロシラン、メチルトリプロモシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリプロモシラン等のアルキルトリハロゲノシラン化合物類；

[0047] 3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等の置換アルキルトリアルコキシシラン化合物類；

3, 3, 3-トリフルオロプロピルクロロジメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルクロロジエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロエトキシシラン、2-シアノエチルクロロジメトキシシラン、2-シ

アノエチルクロロジエトキシシラン、2-シアノエチルジクロロメトキシシラン、2-シアノエチルジクロロエトキシシラン等の置換アルキルハロゲノアルコキシシラン化合物類；

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリクロロシラン等の置換アルキルトリハロゲノシラン化合物類；

[0048] フェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン等の、置換基を有する、又は置換基を有さないフェニルトリアルコキシシラン化合物類；

フェニルクロロジメトキシシラン、フェニルジクロロメトキシシラン、4-メトキシフェニルクロロジメトキシシラン、4-メトキシフェニルジクロロメトキシシラン等の、置換基を有する、又は置換基を有さないフェニルハロゲノアルコキシシラン化合物類；

フェニルトリクロロシラン、4-メトキシフェニルトリクロロシラン等の、置換基を有する、又は置換基を有さないフェニルトリハロゲノシラン化合物類；等が挙げられる。

これらのシラン化合物（1）は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0049] 前記シラン化合物（1）を重縮合させる方法は特に限定されない。例えば、溶媒中、又は無溶媒で、シラン化合物（1）に、所定量の重縮合触媒を添加し、所定温度で攪拌する方法が挙げられる。より具体的には、（a）シラン化合物（1）に、所定量の酸触媒を添加し、所定温度で攪拌する方法、（b）シラン化合物（1）に、所定量の塩基触媒を添加し、所定温度で攪拌する方法、（c）シラン化合物（1）に、所定量の酸触媒を添加し、所定温度で攪拌した後、過剰量の塩基触媒を添加して、反応系を塩基性とし、所定温度で攪拌する方法等が挙げられる。これらの中でも、効率よく目的とするポリシルセスキオキサン化合物（A）を得ることができることから、（a）又は（c）の方法が好ましい。

[0050] 用いる重縮合触媒は、酸触媒及び塩基触媒のいずれであってもよい。また

、2以上の重縮合触媒を組み合わせてもよいが、少なくとも酸触媒を用いることが好ましい。

酸触媒としては、リン酸、塩酸、ホウ酸、硫酸、硝酸等の無機酸；クエン酸、酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸；等が挙げられる。これらの中でも、リン酸、塩酸、ホウ酸、硫酸、クエン酸、酢酸、及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0051] 塩基触媒としては、アンモニア水；トリメチルアミン、トリエチルアミン、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、アニリン、ピコリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、イミダゾール等の有機塩基；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩；等が挙げられる。

[0052] 重縮合触媒の使用量は、シラン化合物（1）の総mol量に対して、通常、0.05～10mol%、好ましくは0.1～5mol%の範囲である。

[0053] 重縮合時に溶媒を用いる場合、用いる溶媒は、シラン化合物（1）の種類等に応じて、適宜選択することができる。例えば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられる。これ

らの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記(c)の方法を採用する場合、酸触媒の存在下、水系で重縮合反応を行った後、反応液に、有機溶媒と過剰量の塩基触媒(アンモニア水など)を添加し、塩基性条件下で、更に重縮合反応を行うようにしてもよい。

[0054] 溶媒の使用量は、シラン化合物(1)の総mol量1mol当たり、0.1リットル以上10リットル以下、好ましくは0.1リットル以上2リットル以下である。

[0055] シラン化合物(1)を重縮合させるときの温度は、通常0℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは20℃以上100℃以下の範囲である。反応温度があまりに低いと重縮合反応の進行が不十分となる場合がある。一方、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。反応は、通常30分から30時間で完結する。

[0056] なお、用いるモノマーの種類によっては、高分子量化が困難な場合がある。例えば、R¹がフッ素原子を有するアルキル基であるモノマーは、R¹が通常のアルキル基であるモノマーよりも反応性に劣る傾向がある。このような場合、触媒量を減らし、かつ、穏やかな条件で長時間反応を行うことにより、目的の分子量のポリシルセスキオキサン化合物(A)が得られ易くなる。

[0057] 反応終了後は、酸触媒を用いた場合は、反応溶液に炭酸水素ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加することにより中和を行い、また、塩基触媒を用いた場合は、反応溶液に塩酸等の酸を添加することにより中和を行い、その際に生じる塩をろ別又は水洗等により除去し、目的とするポリシルセスキオキサン化合物(A)を得ることができる。

[0058] 上記方法により、ポリシルセスキオキサン化合物(A)を製造する際、シラン化合物(1)のOR³又はX¹のうち、脱アルコール等が起こらなかった部分は、ポリシルセスキオキサン化合物(A)中に残存する。このため、ポリシルセスキオキサン化合物(A)中に、前記式(a-3)で示される繰り返し単位以外に、前記式(a-4)、式(a-5)で示される繰り返し単位

が含まれることがある。

[0059] [(B) 成分]

本発明の硬化性組成物を構成する (B) 成分は、3 官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有し、かつ、4 官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する、又は有しないシリコンオリゴマーであって、3 官能シラン化合物由来の繰り返し単位と 4 官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計量が、(B) 成分の全繰り返し単位中 80 mol % 以上であり、前記 3 官能シラン化合物の少なくとも 1 種が、エポキシ環を有する基を有する 3 官能シラン化合物であるシリコンオリゴマー（以下、「シリコンオリゴマー (B)」と表すことがある。）である。

本発明において、シリコンオリゴマーとは、シラン化合物重合体であって重合度が高くないものをいう。シリコンオリゴマー (B) の重合度は、通常 2 ～ 100 である。

[0060] シリコンオリゴマー (B) は、3 官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する。

3 官能シラン化合物とは、ケイ素原子 1 個と、このケイ素原子に結合した加水分解性基 3 個とを有する化合物である。本明細書において、加水分解性基とは、アルコキシ基、ハロゲン原子等の加水分解・重縮合性を有する基をいう。

3 官能シラン化合物としては、ポリシルセスキオキサン化合物 (A) の製造原料として示した、式 (a-6) で示されるシラン化合物 (1) が挙げられる。

[0061] シリコンオリゴマー (B) は、4 官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有していてもよいし、有していなくてもよい。

4 官能シラン化合物とは、ケイ素原子 1 個と、このケイ素原子に結合した加水分解性基 4 個とを有する化合物である。

4 官能シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメ

トキシエトキシシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等が挙げられる。

[0062] シリコーンオリゴマー（B）に含まれる、3官能シラン化合物由来の繰り返し単位と4官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位中80mol%以上であり、好ましくは80～100mol%、より好ましくは90～100mol%である。

3官能シラン化合物由来の繰り返し単位と4官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計が全繰り返し単位中80mol%未満の硬化性組成物は硬化性に劣る。

[0063] シリコーンオリゴマー（B）に含まれる、3官能シラン化合物由来の繰り返し単位の量は、3官能シラン化合物由来の繰り返し単位と4官能シラン化合物由来の繰り返し単位の合計中、好ましくは5～40mol%であり、より好ましくは10～30mol%である。

3官能シラン化合物由来の繰り返し単位を多く含有することで、シリコーンオリゴマー（B）は、ポリシルセスキオキサン化合物（A）との相溶性が高まる。一方、4官能シラン化合物由来の繰り返し単位を多く含有するシリコーンオリゴマー（B）を含有する硬化性組成物を硬化させることで、硬く、耐熱性に優れる硬化物が得られ易くなる。

[0064] シリコーンオリゴマー（B）に含まれる各繰り返し単位の種類とその含有割合は、ポリシルセスキオキサン化合物（A）の構造決定方法として先に説明したものと同様の方法（ ^{29}Si -NMRの測定結果に基づく方法）により求めることができる。

[0065] シリコーンオリゴマー（B）は、エポキシ環を有する基を有する3官能シラン化合物由来の繰り返し単位を有する。すなわち、シリコーンオリゴマー（B）を合成する際に用いる3官能シラン化合物のうち少なくとも1種は、エポキシ環を有する基を有する化合物である。

[0066] エポキシ環を有する基を有する3官能シラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0067] このように、シリコンオリゴマー(B)は、分子内にエポキシ環を有するものである。本発明においては、このようなオリゴマーを、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A)とともに用いることで、硬化性に優れる硬化性組成物を得ることができる。

このような効果は、シリコンオリゴマー(B)に代えて、エポキシ環含有基以外の官能基(例えば、チオール基)を有するシリコンオリゴマーや、エポキシ環を有するモノマーを用いても得ることはできない。

[0068] また、ポリシルセスキオキサン化合物(A)にエポキシ環を導入するよりも、ポリシルセスキオキサン化合物(A)とシリコンオリゴマー(B)を併用する方が、より少ないエポキシ環の導入量で、十分な硬化性を実現することができる。

[0069] シリコンオリゴマー(B)の質量平均分子量(Mw)は特に限定されないが、通常500~5,000、好ましくは1,000~4,500、より好ましくは1,500~4,000、さらに好ましくは2,000~3,500である。質量平均分子量(Mw)が上記範囲内にあるシリコンオリゴマー(B)を用いることで、硬化性により優れる硬化性組成物が得られ易くなる。さらに、そのような硬化性組成物の硬化物は、接着性に優れる傾向がある。

[0070] シリコンオリゴマー(B)の分子量分布(Mw/Mn)は特に限定されないが、通常1.0~10.0、好ましくは1.1~6.0である。分子量分布(Mw/Mn)が上記範囲内にあるシリコンオリゴマー(B)を用いることで、硬化性により優れる硬化性組成物が得られ易くなる。さらに、そ

のような硬化性組成物の硬化物は、接着性に優れる傾向がある。

質量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、例えば、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0071] シリコンオリゴマー (B) のエポキシ当量は特に限定されないが、通常 $50 \sim 2,000 \text{ g/eq}$ 、好ましくは $100 \sim 1,500 \text{ g/eq}$ 、より好ましくは $150 \sim 1,200 \text{ g/eq}$ 、さらに好ましくは $200 \sim 1,000 \text{ g/eq}$ である。エポキシ当量が上記範囲内にあるシリコンオリゴマー (B) を用いることで、硬化性により優れる硬化性組成物が得られ易くなる。さらに、そのような硬化性組成物の硬化物は、接着性に優れる傾向がある。

シリコンオリゴマー (B) のエポキシ当量は、JIS K7236 (2001) に従って測定することができる。

[0072] 本発明において、シリコンオリゴマー (B) は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0073] シリコンオリゴマー (B) の製造方法は特に限定されない。ポリシルセスキオキサン化合物 (A) の製造方法として説明したものと同様の方法において、適宜、反応条件等を変更することにより、目的のシリコンオリゴマー (B) を製造することができる。

また、シリコンオリゴマー (B) として、市販のシリコンオリゴマーを利用してよい。

[0074] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、ポリシルセスキオキサン化合物 (A) 及びシリコンオリゴマー (B) を含有する。

ポリシルセスキオキサン化合物 (A) とシリコンオリゴマー (B) の合計量は、硬化性組成物の固形分中、好ましくは $30 \sim 100$ 質量%であり、より好ましくは $40 \sim 95$ 質量%、さらに好ましくは $50 \sim 90$ 質量%、特

に好ましくは55～85質量%である。

本発明において、「固形分」とは、硬化性組成物中の溶媒以外の成分をいう。

[0075] シリコンオリゴマー（B）の含有量は、ポリシルセスキオキサン化合物（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～100質量部、より好ましくは0.5～80質量部、さらに好ましくは1.0～60質量部、特に好ましくは1.5～40質量部である。（B）成分の含有量が少な過ぎると、本発明の効果が得られないおそれがあり、多過ぎるとゲル化のおそれがある。

[0076] 本発明の硬化性組成物は、（C）成分として、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤を含有する硬化性組成物を用いることで、接着性により優れる硬化物を形成し易くなる。

シランカップリング剤とは、ケイ素原子と、官能基と、前記ケイ素原子に結合した加水分解性基とを有するシラン化合物をいう。

官能基とは、他の化合物（主に有機物）と反応性を有する基をいい、例えば、アミノ基、置換アミノ基、イソシアネート基、ウレイド基、イソシアヌレート骨格を有する基等の窒素原子を有する基；酸無水物基（酸無水物構造）；ビニル基；アリル基；エポキシ基；（メタ）アクリル基；メルカプト基；等が挙げられる。

本発明において、シランカップリング剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の硬化性組成物がシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

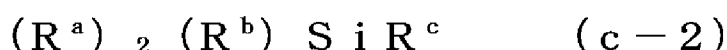
[0077] シランカップリング剤としては、分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤や分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤が好ましい。

[0078] 分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤や分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤を含有する硬化性組成物は、耐熱性及び接着

性により優れる硬化物を与える傾向がある。

[0079] 分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤としては、例えば、下記式（c-1）で表されるトリアルコキシシラン化合物、式（c-2）で表されるジアルコキシアルキルシラン化合物又はジアルコシアリアルシラン化合物等が挙げられる。

[0080] [化6]



[0081] 上記式中、 R^a は、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基を表す。複数の R^a 同士は同一であっても相異なってもよい。

R^b は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基；又は、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基等の、置換基を有する、又は置換基を有さないアリール基；を表す。

[0082] R^c は、窒素原子を有する、炭素数1～10の有機基を表す。また、 R^c は、さらに他のケイ素原子を含む基と結合していてもよい。

R^c の炭素数1～10の有機基の具体例としては、 N -2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、 N -（1, 3-ジメチル-ブチリデン）アミノプロピル基、3-ウレイドプロピル基、 N -フェニル-アミノプロピル基等が挙げられる。

[0083] 上記式（c-1）又は（c-2）で表される化合物のうち、 R^c が、他のケイ素原子を含む基と結合した有機基である場合の化合物としては、イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤（イソシアヌレート系シランカップリング剤）や、ウレア骨格を有するシランカップリング剤（ウレア系シランカップリング剤）が挙げられる。

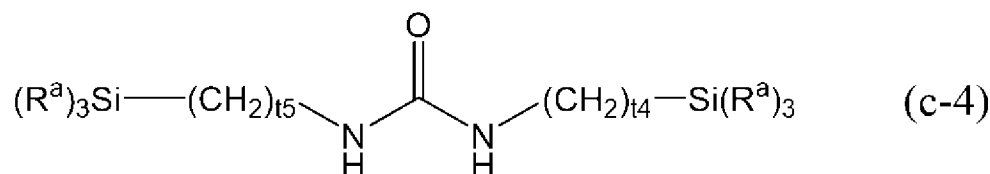
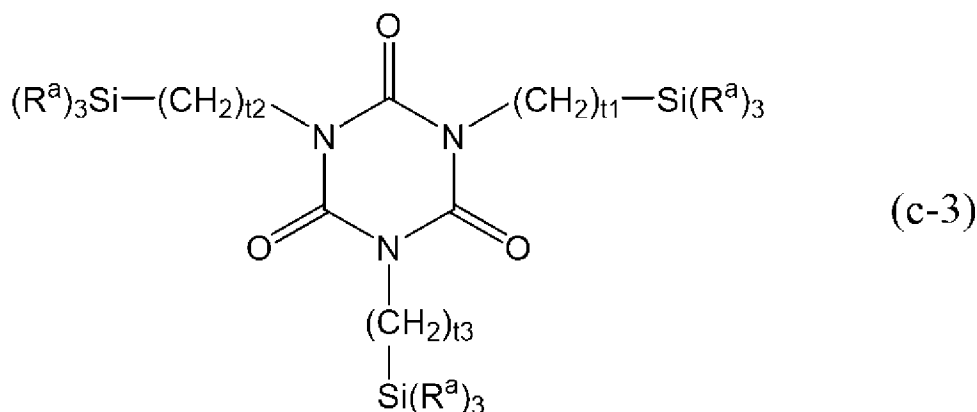
[0084] これらの中でも、分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤として

は、接着性により優れる硬化物が得られ易いことから、イソシアヌレート系シランカップリング剤、及びウレア系シランカップリング剤が好ましく、さらに、分子内に、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するものが好ましい。

ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するとは、同一のケイ素原子に結合したアルコキシ基と、異なるケイ素原子に結合したアルコキシ基との総合計数が4以上という意味である。

[0085] ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するイソシアヌレート系シランカップリング剤としては、下記式(c-3)で表される化合物が挙げられる。ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するウレア系シランカップリング剤としては、下記式(c-4)で表される化合物が挙げられる。

[0086] [化7]



[0087] 式中、 R^a は上記と同じ意味を表す。 $t_1 \sim t_5$ はそれぞれ独立して、1～10の整数を表し、1～6の整数であるのが好ましく、3であるのが特に好ましい。

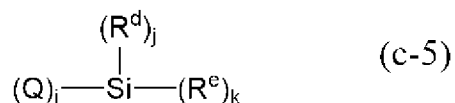
[0088] これらの中でも、分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤としては、1, 3, 5-N-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1, 3, 5-N-トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート(以下、「イソシアヌレート化合物」という。)、N, N'-ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ウレア、N, N'-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ウレア(以下、「ウレア化合物」という。)、及び、上記イソシアヌレート化合物とウレア化合物との組み合わせを用いるのが好ましい。

[0089] 本発明の硬化性組成物が分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は特に限定されないが、その量は、上記(A)成分と分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤の質量比〔(A)成分：分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤〕で、好ましくは100:0.1~100:90、より好ましくは100:0.3~100:60、より好ましくは100:1~100:50、さらに好ましくは100:3~100:40、特に好ましくは100:5~100:35となる量である。

このような割合で(A)成分及び分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤を含有する硬化性組成物の硬化物は、耐熱性及び接着性により優れたものになる。

[0090] 分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤は、一つの分子中に、酸無水物構造を有する基と、加水分解性基の両者を併せ持つ有機ケイ素化合物である。具体的には下記式(c-5)で表される化合物が挙げられる。

[0091] [化8]

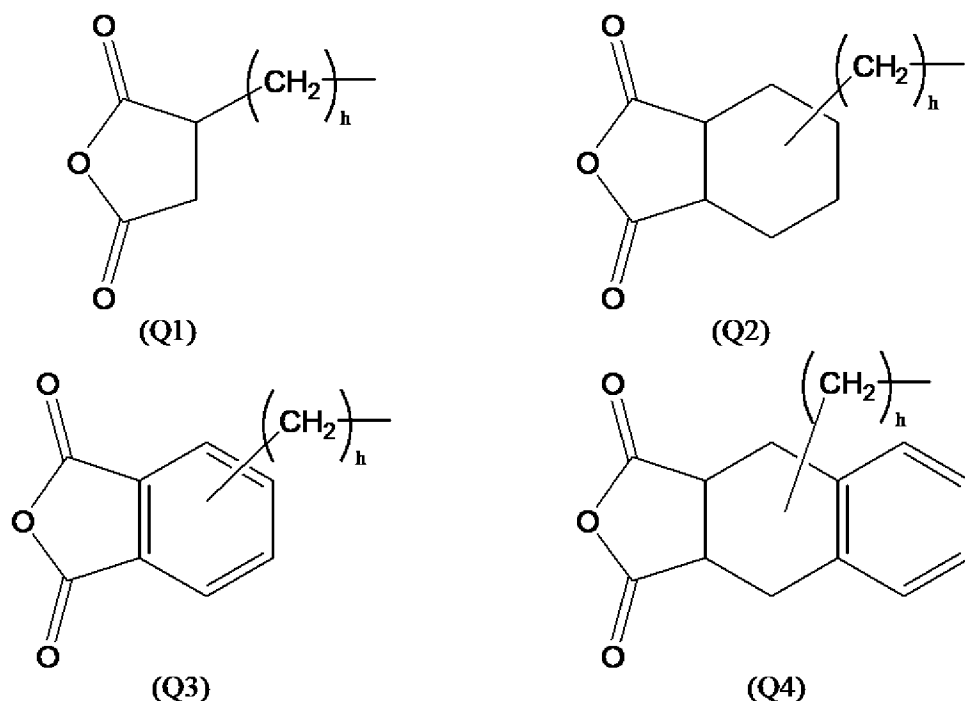


[0092] 式中、Qは酸無水物構造を有する基を表し、 R^d は炭素数1~6のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないフェニル基を表し、 R^e は炭素数1~6のアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、i、kは1~3

の整数を表し、 j は0～2の整数を表し、 $i + j + k = 4$ である。 j が2であるとき、 R^d 同士は同一であっても相異なってもよい。 k が2又は3のとき、複数の R^e 同士は同一であっても相異なってもよい。 i が2又は3のとき、複数の Q 同士は同一であっても相異なってもよい。

Q としては、下記式

[0093] [化9]



[0094] (式中、 h は0～10の整数を表す。)で表される基等が挙げられ、(Q1)で表される基が特に好ましい。

[0095] 分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤としては、2-（トリメトキシシリル）エチル無水コハク酸、2-（トリエトキシシリル）エチル無水コハク酸、3-（トリメトキシシリル）プロピル無水コハク酸、3-（トリエトキシシリル）プロピル無水コハク酸等の、トリ（炭素数1～6）アルコキシシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；
2-（ジメトキシメチルシリル）エチル無水コハク酸等の、ジ（炭素数1～6）アルコキシメチルシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；
2-（メトキシジメチルシリル）エチル無水コハク酸等の、（炭素数1～6）アルコキシジメチルシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；

[0096] 2-（トリクロロシリル）エチル無水コハク酸、2-（トリブロモシリル）エチル無水コハク酸等の、トリハロゲノシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；

2-（ジクロロメチルシリル）エチル無水コハク酸等の、ジハロゲノメチルシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；

2-（クロロジメチルシリル）エチル無水コハク酸等の、ハロゲノジメチルシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸；等が挙げられる。

[0097] これらの中でも、分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤としては、トリ（炭素数1～6）アルコキシシリル（炭素数2～8）アルキル無水コハク酸が好ましく、3-（トリメトキシシリル）プロピル無水コハク酸又は3-（トリエトキシシリル）プロピル無水コハク酸が特に好ましい。

[0098] 本発明の硬化性組成物が分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は特に限定されないが、その量は、上記（A）成分と分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤の質量比〔（A）成分：分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤〕で、好ましくは100：0.1～100：30、より好ましくは100：0.3～100：20、より好ましくは100：0.5～100：15、さらに好ましくは100：1～100：10となる量である。

このような割合で（A）成分及び分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤を含有する硬化性組成物の硬化物は、接着性により優れたものになる。

[0099] 本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の成分を含有してもよい。

他の成分としては、微粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

[0100] 微粒子を添加すると、塗布工程における作業性に優れる硬化性組成物を得ることができる場合がある。微粒子の材質としては、金属；金属酸化物；鉱物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；硫酸カルシウム、

硫酸バリウム等の金属硫酸塩；水酸化アルミニウム等の金属水酸化物；珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム等の金属珪酸塩；シリカ等の無機成分；シリコン；アクリル系重合体等の有機成分；等が挙げられる。

また、用いる微粒子は表面が修飾されたものであってもよい。

[0101] これらの微粒子は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。微粒子の含有量は特に限定されないが、(A)成分に対して、通常50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下がより更に好ましい。

[0102] 酸化防止剤は、加熱時の酸化劣化を防止するために添加される。酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

[0103] リン系酸化防止剤としては、ホスファイト類、オキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール類、ビスフェノール類、高分子型フェノール類等が挙げられる。硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0104] これらの酸化防止剤は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。酸化防止剤の含有量は特に限定されないが、(A)成分に対して、通常10質量%以下である。

[0105] 紫外線吸収剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

紫外線吸収剤としては、サリチル酸類、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、ヒンダードアミン類等が挙げられる。

紫外線吸収剤は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。紫外線吸収剤の含有量は特に限定されないが、(A)成分に対して、通常10質量%以下である。

[0106] 光安定剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

光安定剤としては、例えば、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-ピペリジン) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン) イミノ}] 等のヒンダードアミン類等が挙げられる。

これらの光安定剤は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。光安定剤の含有量は、(A)成分に対して、通常20質量%以下である。

[0107] 本発明の硬化性組成物は、溶媒を含有してもよい。溶媒は、本発明の硬化性組成物の成分を溶解又は分散し得るものであれば特に限定されない。

溶媒としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート等のアセテート類；トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル；グリセリンジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテル、ポリグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル類；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のトリグリシジルエーテル類；4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド等のビニルヘキセンオキサイド類；等が挙げられる。

溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0108] 本発明の硬化性組成物が溶媒を含有する場合、その含有量は、固形分濃度が、好ましくは50～95質量%、より好ましくは60～85質量%になる量である。固形分濃度がこの範囲内であることで、塗布工程における作業性

に優れる硬化性組成物が得られ易くなる。

[0109] 溶媒量に関するこれらの要件を満たす硬化性組成物は、接着性、及び、濡れ広がり性（前記した、液滴の広がりに関する特性）が適度にバランスされたものとなる。

[0110] 本発明の硬化性組成物は、例えば、上記（A）成分と（B）成分、及び、所望により他の成分を所定割合で混合し、脱泡することにより調製することができる。

混合方法、脱泡方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。

[0111] 本発明の硬化性組成物は、ポリシルセスキオキサン化合物（A）及びシリコーンオリゴマー（B）を含有する。このため、本発明の硬化性組成物は硬化性に優れる。

本発明の硬化性組成物が硬化性に優れることは、例えば、次のようにして確認することができる。

すなわち、自動硬化時間測定装置（株式会社サイバー製、商品名「まどか」）を用い、150℃に加熱されたステンレス板上に、硬化性組成物のサンプルを投入してから、投入したサンプルを攪拌し、攪拌トルクが上昇して、0.049 N・cmとなるまでの時間を測定する。

0.049 N・cmとなるまでの時間は、通常1200秒以下であるのが好ましく、1000秒以下であるのがより好ましく、600秒以下であるのがより好ましい。

[0112] 上記のように、本発明の硬化性組成物は硬化性に優れる。したがって、本発明の硬化性組成物を使用することで、従来の硬化性組成物を使用する場合に比べて、作業時間を短縮することができる。

[0113] 2) 硬化物

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られるものである。

本発明の硬化性組成物を硬化させる方法としては加熱硬化が挙げられる。

硬化させるときの加熱温度は、通常100～200℃であり、加熱時間は、通常10分から20時間、好ましくは30分から10時間である。

[0114] 本発明の硬化物は、耐熱性及び接着性に優れるものである。

本発明の硬化物がこれらの特性を有することは、例えば、次のようにして確認することができる。すなわち、シリコンチップのミラー面に、本発明の硬化性組成物を所定量塗布し、塗布面を被着体の上に載せ、圧着し、加熱処理して硬化させる。これを、予め所定温度（例えば、100℃）に加熱したボンドテスターの測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から100μmの高さの位置より、接着面に対し水平方向（せん断方向）に応力をかけ、試験片と被着体との接着力を測定する。

[0115] 本発明の硬化物の接着力は、100℃において30N/4mm²以上であることが好ましく、35N/4mm²以上であることがより好ましく、40N/4mm²以上であることがさらに好ましい。

本明細書において、「4mm²」とは、「2mm square」、すなわち、2mm×2mm（1辺が2mmの正方形）を意味する。

[0116] 上記特性を有することから、本発明の硬化物は、光素子固定材として好ましく用いられる。

[0117] 3) 硬化性組成物の使用方法

本発明の方法は、本発明の硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤又は光素子固定材用封止材として使用する方法である。

光素子としては、LED、LD等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等が挙げられる。

[0118] 〈光素子固定材用接着剤〉

本発明の硬化性組成物は、光素子固定材用接着剤として好適に使用することができる。

本発明の硬化性組成物を光素子固定材用接着剤として使用する方法としては、接着の対象とする材料（光素子とその基板等）の一方又は両方の接着面に該組成物を塗布し、圧着した後、加熱硬化させ、接着の対象とする材料同

士を強固に接着させる方法が挙げられる。本発明の硬化性組成物の塗布量は、特に限定されず、硬化させることにより、接着の対象とする材料同士を強固に接着することができる量であればよい。通常、硬化性組成物の塗膜の厚みが0.5～5 μm 、好ましくは1～3 μm となる量である。

[0119] 光素子を接着するための基板材料としては、ソーダライムガラス、耐熱性硬質ガラス等のガラス類；セラミックス；サファイア；鉄、銅、アルミニウム、金、銀、白金、クロム、チタン及びこれらの金属の合金、ステンレス（SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309等）等の金属類；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、ガラスエポキシ樹脂等の合成樹脂；等が挙げられる。

[0120] 加熱硬化させる際の加熱温度は、用いる硬化性組成物等にもよるが、通常100～200℃である。加熱時間は、通常10分から20時間、好ましくは30分から10時間である。

[0121] 〈光素子固定材用封止材〉

本発明の硬化性組成物は、光素子固定材用封止材として好適に用いることができる。

本発明の硬化性組成物を光素子固定材用封止材として使用方法としては、例えば、該組成物を所望の形状に成形して、光素子を内包した成形体を得た後、このものを加熱硬化させることにより、光素子封止体を製造する方法等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物を所望の形状に成形する方法としては、特に限定されるものではなく、通常のトランスファー成形法や、注型法等の公知のモールド法を採用できる。

[0122] 加熱硬化させる際の加熱温度は、用いる硬化性組成物等にもよるが、通常

、100～200℃である。加熱時間は、通常10分から20時間、好ましくは30分から10時間である。

[0123] 得られる光素子封止体は、本発明の硬化性組成物を用いているので、耐熱性及び接着性に優れる。

実施例

[0124] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

[0125] (平均分子量測定)

製造例で得た硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及び、B成分のシリコンオリゴマーの質量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、標準ポリスチレン換算値とし、以下の装置及び条件にて測定した。

装置名：HLC-8220GPC、東ソー株式会社製

カラム：TSKgelGMHXL、TSKgelGMHXL、及び、TSKgel2000HXLを順次連結したもの

溶媒：テトラヒドロフラン

注入量：80μl

測定温度：40℃

流速：1ml/分

検出器：示差屈折計

[0126] (IRスペクトルの測定)

製造例で得た硬化性ポリシルセスキオキサン化合物のIRスペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(パーキンエルマー社製、Spectrum100)を使用して測定した。

[0127] (²⁹Si-NMR測定)

シラン化合物重合体〔(A)成分及び(B)成分〕の繰り返し単位とその量を調べるために、以下の条件で²⁹Si-NMR測定を行った。

装置：ブルカー・バイオスピンのAV-500

²⁹Si-NMR共鳴周波数：99.352MHz

プローブ：5 mm ϕ 溶液プローブ

測定温度：室温（25℃）

試料回転数：20 kHz

測定法：インバースゲートデカップリング法

^{29}Si フリップ角：90°

^{29}Si 90° パルス幅：8.0 μs

繰り返し時間：5 s

積算回数：9200回

観測幅：30 kHz

[0128] (^{29}Si - NMR 試料作製方法)

緩和時間短縮のため、緩和試薬として $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を添加し測定した。

シラン化合物重合体濃度：30質量%

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ 濃度：0.7質量%

測定溶媒：アセトン

内部標準：TMS

[0129] (波形処理解析)

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについて、ピークトップの位置によりケミカルシフトを求め、積分を行った。

[0130] (製造例1)

300 ml のナス型フラスコに、メチルトリエトキシシラン 71.37 g (400 mmol) を仕込んだ後、これを攪拌しながら、蒸留水 21.6 ml に 35 質量%塩酸 0.10 g (メチルトリエトキシシランに対して 0.25 mol%) を溶解した水溶液を加え、全容を 30℃ にて 2 時間、次いで 70℃ に昇温して 5 時間攪拌した。

内容物の攪拌を継続しながら、そこに、酢酸プロピル 140 g と、28 質量%アンモニア水 0.12 g (メチルトリエトキシシランに対して 0.5 mol%) を加え、そのまま 70℃ で 3 時間攪拌した。

反応液を室温まで放冷した後、そこに精製水を加えて分液処理を行い、水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。有機層をエバポレーターで濃縮し、濃縮物を真空乾燥することにより、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A1)を55.7g得た。このものの質量平均分子量(Mw)は7,800、分子量分布(Mw/Mn)は4.52であった。

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A1)のIRスペクトルデータを以下に示す。

Si-CH₃: 1272 cm⁻¹, 1409 cm⁻¹, Si-O: 1132 cm⁻¹

また、²⁹Si-NMRスペクトル測定を行った結果、T1、T2、T3のピーク積分値比は、0:24:76であった。

[0131] (製造例2)

300mLのナス型フラスコに、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン17.0g(77.7mmol)、及び、メチルトリエトキシシラン32.33g(181.3mmol)を仕込んだ後、これを攪拌しながら、蒸留水14.0gに35質量%塩酸0.0675g(HClの量が0.65mmol, シラン化合物の合計量に対して、0.25mol%)を溶解して得られた水溶液を加え、全容を30℃にて2時間、次いで70℃に昇温して20時間攪拌した。

内容物の攪拌を継続しながら、そこに、28質量%アンモニア水0.0394g(NH₃の量が0.65mmol)と酢酸プロピル46.1gの混合溶液を加えて反応液のpHを6.9にし、そのまま70℃で40分間攪拌した。

反応液を室温まで放冷した後、そこに、酢酸プロピル50g及び水100gを加えて分液処理を行い、反応生成物を含む有機層を得た。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥処理を行った。硫酸マグネシウムを濾別除去した後、有機層をエバポレーターで濃縮し、次いで、得られた濃縮物を真空乾燥することにより、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A2)を得た。

。このものの質量平均分子量（Mw）は5,500、分子量分布は3.40であった。

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物（A2）のIRスペクトルデータを以下に示す。

Si-CH₃: 1272 cm⁻¹, 1409 cm⁻¹, Si-O: 1132 cm⁻¹, C-F: 1213 cm⁻¹

また、²⁹Si-NMRスペクトル測定を行った結果、T1、T2、T3のピーク積分値比は、2:27:71であった。

[0132]（製造例3）

300 ml のナス型フラスコに、フェニルトリメトキシシラン20.2 g（102 mmol）、2-シアノエチルトリメトキシシラン3.15 g（18 mmol）、並びに、溶媒として、アセトン96 ml 及び蒸留水24 ml を仕込んだ後、内容物を攪拌しながら、触媒としてリン酸0.15 g（1.5 mmol）を加え、25℃でさらに16時間攪拌した。

反応終了後、反応液をエバポレーターで50 ml まで濃縮し、濃縮物に酢酸エチル100 ml を加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて中和した。しばらく静置した後、有機層を分取した。次いで、有機層を蒸留水にて2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液をエバポレーターにて50 ml まで濃縮し、得られた濃縮物を多量のn-ヘキサン中に滴下して沈殿させ、沈殿物をデカンテーションにより分離した。得られた沈殿物をメチルエチルケトン（MEK）に溶解させて回収し、エバポレーターで溶媒を減圧留去した。残留物を真空乾燥することにより、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物（A3）を13.5 g 得た。このものの質量平均分子量（Mw）は1,870、分子量分布（Mw/Mn）は1.42であった。

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物（A3）のIRスペクトルデータを以下に示す。

Si-Ph: 698 cm⁻¹, 740 cm⁻¹, Si-O: 1132 cm⁻¹, -

C N : 2 2 5 9 c m⁻¹

また、²⁹S i -NMRスペクトル測定を行った結果、T 1、T 2、T 3のピーク積分値比は、0 : 3 3 : 6 7であった

[0133] 実施例及び比較例で用いた化合物を以下に示す。

(A成分)

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A 1) [硬化性P S Q (A 1)] :

製造例 1 で得られた硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A 2) [硬化性P S Q (A 2)] :

製造例 2 で得られた硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A 3) [硬化性P S Q (A 3)] :

製造例 3 で得られた硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

[0134] (B成分及び比較用化合物)

シリコーンオリゴマー (B 1) : 市販のエポキシ環含有シリコーンオリゴマー、

質量平均分子量 (Mw) 2, 4 0 0、分子量分布 (Mw/Mn) 1. 5

3、エポキシ当量 8 3 0 g / e q

シリコーンオリゴマー (B 2) : 市販のエポキシ環含有シリコーンオリゴマー、

質量平均分子量 (Mw) 2, 3 0 0、分子量分布 (Mw/Mn) 1. 4

8、エポキシ当量 3 5 0 g / e q

シリコーンオリゴマー (B 3) : 市販のメルカプト基含有シリコーンオリゴマー、

質量平均分子量 (Mw) 1, 8 0 0、分子量分布 (Mw/Mn) 1.

7 9、メルカプト当量 8 0 0 g / e q

シリコーンオリゴマー (B 4) : 市販のエポキシ環を含有しないシリコーン

オリゴマー、質量平均分子量 (Mw) 2, 2 0 0、分子量分布 (Mw/Mn

) 2. 2 4

シリコーンオリゴマー (B 5) : 市販のエポキシ環含有シリコーンオリゴマー、

質量平均分子量 (Mw) 1, 5 0 0、分子量分布 (Mw/Mn) 1. 3

9、エポキシ当量 4 9 0 g / e q

シリコーンオリゴマー (B 6) : 市販のエポキシ環含有シリコーンオリゴマー

ー〔2ー(3, 4ーエポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランの重縮合物(環状4量体)〕、エポキシ当量200g/eq
シランカップリング剤(B7): 3ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[0135] ^{29}Si ーNMR測定結果から算出した、シリコーンオリゴマー(B1)～(B6)の繰返し単位の種類とその含有割合を以下に示す。

[0136] [表1]

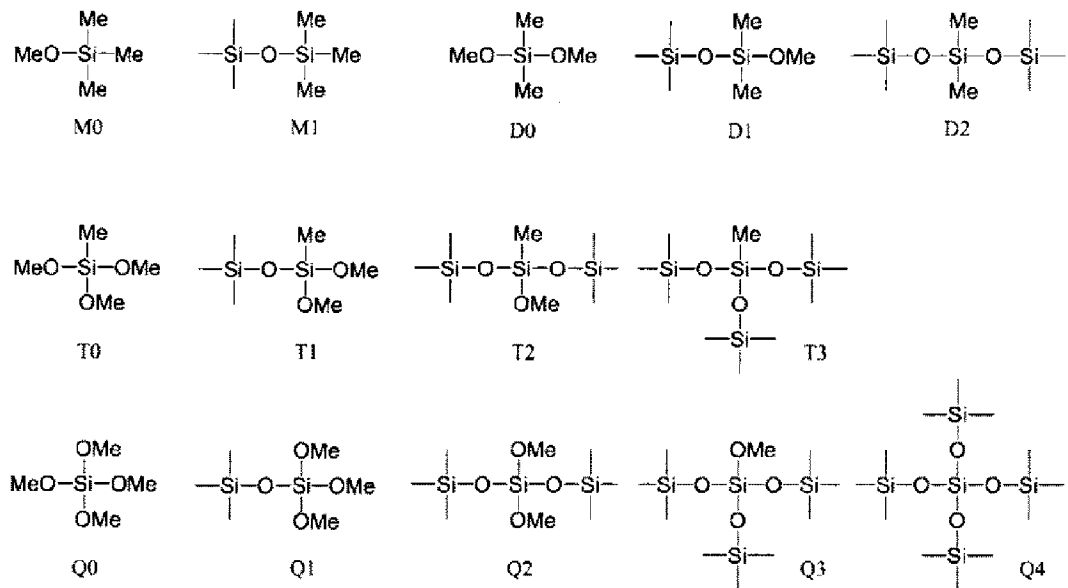
第1表

	繰返し単位の含有割合(mol%)													
	Mサイト		Dサイト			Tサイト				Qサイト				
	M0	M1	D0	D1	D2	T0	T1	T2	T3	Q0	Q1	Q2	Q3	Q4
シリコーンオリゴマー(B1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	5.0	7.5	0.0	13.8	25.1	28.0	18.6
	0.0		0.0			14.5				85.5				
シリコーンオリゴマー(B2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	6.3	9.7	6.3	0.0	8.3	16.4	22.7	29.1
	0.0		0.0			23.5				76.5				
シリコーンオリゴマー(B3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	5.0	7.5	0.0	8.9	14.0	25.7	37.5
	0.0		0.0			13.9				86.1				
シリコーンオリゴマー(B4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.3	51.0	31.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0		0.0			100.0				0.0				
シリコーンオリゴマー(B5)	0.0	0.0	0.0	4.0	96.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0		100.0			0.0				0.0				
シリコーンオリゴマー(B6)	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0		100.0			0.0				0.0				

[0137] なお、上記表中、M、D、T及びQは、ケイ素原子に結合している酸素原子の数が、それぞれ、1、2、3、4であることを表す。また、M、D、T及びQの後の数字は、ケイ素原子に結合している、SiーOー結合の数を表す。したがって、例えば、非加水分解性基がメチル基であり、加水分解性基がメトキシ基であるシリコーンオリゴマーの場合、具体的な構造は以下の通りである。式中、「Me」はメチル基を表す。

[0138]

[化10]



[0139] (C成分)

シランカップリング剤 (C 1) : 1, 3, 5-N-トリス〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕イソシアヌレート

シランカップリング剤 (C 2) : 3-(トリメトキシシリル)プロピルコハク酸無水物

[0140] (実施例 1)

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A 1) 100質量部に、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート：トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル＝40：60（質量比）の混合溶剤を加え、全容を攪拌した。このものに、シリコーンオリゴマー (B 1) 5質量部、シランカップリング剤 (C 1) 30質量部、シランカップリング剤 (C 2) 3質量部を加え、全容を十分に混合、脱泡することにより、硬化性組成物を得た。

[0141] (実施例 2～8、比較例 1～8)

実施例 1 において、各成分を第 2 表に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0142] 実施例、及び比較例で得た硬化性組成物を用いて、それぞれ以下の測定、試験を行った。結果を第 2 表に示す。

[0143] [硬化性評価]

以下に記載するように、自動硬化時間測定装置「まどか」（株式会社サイバー製）を用いて硬化性組成物の硬化時間を測定した。

150℃に加熱されたステンレス板上に、0.30mLのサンプルを投入し、攪拌した。経時的に攪拌トルクが上昇するため、攪拌トルクが0.049N・cmとなるまでの時間（秒）を測定した。攪拌条件は以下のとおりである。

- ・攪拌翼の自転回転数： 200rpm
- ・攪拌翼の公転回転数： 80rpm
- ・ギャップ（加熱板と攪拌翼間の距離）： 0.3mm

[0144] [接着強度評価]

一辺の長さが2mmの正方形（面積が4mm²）のシリコンチップのミラー面に、実施例及び比較例で得た硬化性組成物を、それぞれ、厚さが約2μmになるように塗布し、塗布面を被着体（銀メッキ銅板）の上に載せ圧着した。その後、130℃で2時間加熱処理して硬化させて試験片付被着体を得た。この試験片付被着体を、予め100℃に加熱したボンドテスター（ダイジ社製、シリーズ4000）の測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から100μmの高さの位置より、スピード200μm/sで接着面に対し水平方向（せん断方向）に応力をかけ、100℃における、試験片と被着体との接着力（N/4mm²）を測定した。

[0145] [加熱後透過率]

実施例及び比較例で得た硬化性組成物を、それぞれ、長さ25mm、幅20mmの型内に、厚みが1mmとなるように流し込み、150℃で3時間加熱して硬化させて試験片を得た。この試験片を200℃で100時間加熱した後、分光光度計を用いて波長450nmの透過率を測定した。

[0146]

[表2]

第2表

	(A)成分: 硬化性PSQ (質量部)			(B)成分又は 比較用化合物		(C)成分 (質量部)		硬化性 (秒)	接着強度 (N/4mm ²)	加熱後 透過率 (%)
	(A1)	(A2)	(A3)	番号 〔官能基〕	添加量 (質量部)	(C1)	(C2)			
実施例1	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B1) 〔エポキシ基〕	5	30	3	913	40	92
実施例2	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B1) 〔エポキシ基〕	10	30	3	850	32	92
実施例3	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B1) 〔エポキシ基〕	30	30	3	560	34	93
実施例4	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B2) 〔エポキシ基〕	5	30	3	467	48	89
実施例5	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B2) 〔エポキシ基〕	10	30	3	428	41	86
実施例6	—	100	—	シリコーン オリゴマー(B1) 〔エポキシ基〕	10	30	3	575	36	—
実施例7	—	100	—	シリコーン オリゴマー(B2) 〔エポキシ基〕	10	30	3	490	38	—
実施例8	—	—	100	シリコーン オリゴマー(B2) 〔エポキシ基〕	10	30	3	466	30	—
比較例1	100	—	—	—	—	30	3	1203	23	93
比較例2	—	100	—	—	—	30	3	1025	22	94
比較例3	—	—	100	—	—	30	3	2251	5	—
比較例4	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B3) 〔チオール基〕	10	30	3	1356	27	—
比較例5	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B4)	10	30	3	1277	13	—
比較例6	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B5) 〔エポキシ基〕	10	30	3	1316	12	—
比較例7	100	—	—	シリコーン オリゴマー(B6) 〔エポキシ基〕	10	30	3	1285	8	—
比較例8	100	—	—	シラン カップリング剤(B7) 〔エポキシ基〕	10	30	3	1659	15	—

[0147] 第2表から以下のことが分かる。

実施例1～8の硬化性組成物は硬化性評価試験において、1000秒以下という短い時間で硬化物が得られており、硬化性に優れている。

また、実施例1～8で得られた硬化物の接着強度の評価試験では、接着強度は30N/4mm²以上であり、接着性に優れている。

さらに、実施例の硬化性組成物の硬化物は、加熱後においても十分な光透過性を有している。

一方、比較例1～8の硬化性組成物は硬化性評価試験において、1000秒を超える硬化時間が必要であり、硬化性に劣っている。

また、比較例1～8で得られた硬化物の接着強度の評価試験では、接着強度は30N/4mm²未満であり、接着性に劣っている。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）成分、及び、（Ｂ）成分を含有する硬化性組成物。

（Ａ）成分：下記式（ $a-1$ ）で示される繰返し単位を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

[化1]



〔 R^1 は、無置換の炭素数１～１０のアルキル基、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数１～１０のアルキル基、無置換の炭素数６～１２のアリール基、及び、置換基（エポキシ環を有する基を除く）を有する炭素数６～１２のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも１つである。〕

（Ｂ）成分：３官能シラン化合物由来の繰返し単位を有し、かつ、４官能シラン化合物由来の繰返し単位を有する、又は有しないシリコンオリゴマーであって、３官能シラン化合物由来の繰返し単位と４官能シラン化合物由来の繰返し単位の合計量が、全繰返し単位中８０ｍｏｌ％以上であり、前記３官能シラン化合物の少なくとも１種が、エポキシ環を有する基を有する３官能シラン化合物であるシリコンオリゴマー

[請求項2] （Ａ）成分の質量平均分子量（ M_w ）が、８００～３０，０００である、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] （Ｂ）成分の質量平均分子量（ M_w ）が、５００～５，０００である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] （Ｂ）成分のエポキシ当量が、５０～２，０００ｇ／eqである、請求項１～３のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項5] （Ｂ）成分の含有量が、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．１～１００質量部である、請求項１～４のいずれかに記載の硬化性組成物。

- [請求項6] (A)成分と(B)成分の合計量が、硬化性組成物の固形分中30～100質量%である、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項7] さらに、下記(C)成分を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。
- (C)成分：シランカップリング剤
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。
- [請求項9] 光素子固定材である請求項8に記載の硬化物。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固定材用接着剤として使用する方法。
- [請求項11] 請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固定材用封止材として使用する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L83/06(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J183/06(2006.01)i, H01L21/56(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i
FI: C08L83/06, C08K5/54, C09J183/06, C09J11/06, H01L23/30F, H01L21/56J, H01L33/56

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)

Int.Cl. C08L83/06, C08K5/54, C09J11/06, C09J183/06, H01L21/56, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/56

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2015-515529 A (LG CHEMICAL LTD.) 28.05.2015 (2015-05-28), entire text	1-11
A	JP 2015-503005 A (LG CHEMICAL LTD.) 29.01.2015 (2015-01-29), entire text	1-11
A	JP 2018-178003 A (DAICEL CORPORATION) 15.11.2018 (2018-11-15), entire text	1-11
A	WO 2018/212233 A1 (DAICEL CORPORATION) 22.11.2018 (2018-11-22), entire text	1-11
A	WO 2017/110948 A1 (LINTEC CORPORATION) 29.06.2017 (2017-06-29), entire text	1-11

☐ 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
02.06.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/013529

JP 2015-515529 A	28.05.2015	US 8946350 B2 entire text EP 2878638 A1 KR 10-2014-0015215 A TW 201420681 A CN 104321384 A
JP 2015-503005 A	29.01.2015	US 9177883 B2 entire text EP 2784127 A1 KR 10-2013-0058639 A TW 201339211 A CN 104066794 A
JP 2018-178003 A	15.11.2018	(Family: none)
WO 2018/212233 A1	22.11.2018	CN 110637074 A TW 201903111 A
WO 2017/110948 A1	29.06.2017	US 2018/0355111 A1 entire text CN 108368346 A KR 10-2018-0097619 A TW 201738319 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/06(2006.01)i; C08K 5/54(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 183/06(2006.01)i; H01L 21/56(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; H01L 33/56(2010.01)i FI: C08L83/06; C08K5/54; C09J183/06; C09J11/06; H01L23/30 F; H01L21/56 J; H01L33/56		
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）） C08L83/06; C08K5/54; C09J11/06; C09J183/06; H01L21/56; H01L23/29; H01L23/31; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2015-515529 A（エルジー・ケム・リミテッド）28.05.2015（2015-05-28） 全文	1-11
A	JP 2015-503005 A（エルジー・ケム・リミテッド）29.01.2015（2015-01-29） 全文	1-11
A	JP 2018-178003 A（株式会社ダイセル）15.11.2018（2018-11-15） 全文	1-11
A	WO 2018/212233 A1（株式会社ダイセル）22.11.2018（2018-11-22） 全文	1-11
A	WO 2017/110948 A1（リンテック株式会社）29.06.2017（2017-06-29） 全文	1-11
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 02.06.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/013529

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-515529	A	28.05.2015	US	8946350	B2	
				全文			
				EP	2878638	A1	
				KR	10-2014-0015215	A	
				TW	201420681	A	
JP	2015-503005	A	29.01.2015	CN	104321384	A	
				US	9177883	B2	
				全文			
				EP	2784127	A1	
				KR	10-2013-0058639	A	
JP	2018-178003	A	15.11.2018	TW	201339211	A	
				CN	104066794	A	
				(ファミリーなし)			
				WO	2018/212233	A1	
				CN	110637074	A	
WO	2017/110948	A1	29.06.2017	TW	201903111	A	
				US	2018/0355111	A1	
				全文			
				CN	108368346	A	
				KR	10-2018-0097619	A	
WO	2017/110948	A1	29.06.2017	TW	201738319	A	