

(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
2017年7月27日(27.07.2017)

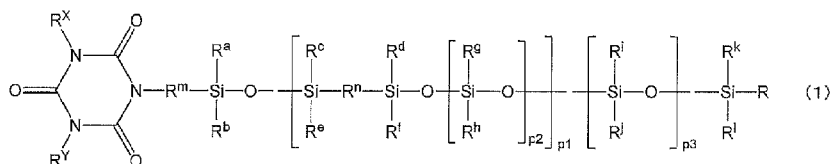


(10) 国際公開番号
WO 2017/126538 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/10 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
C08G 59/38 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 63/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001515
- (22) 国際出願日: 2017年1月18日(18.01.2017)
- (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 2016-007325 2016年1月18日(18.01.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中川泰伸(NAKAGAWA, Yasunobu); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 禰恵明(KAMURO, Shigeaki); 〒9448550 新潟県妙高市新工町1番1号株式会社ダイセル内 Niigata (JP). 富田裕一(TOMITA, Yuichi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL POLYORGANOSILOXYSILALKYLENE, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 新規ポリオルガノシロキシシルアルキレン、硬化性樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a curable resin composition having excellent storage stability which, as a result of curing, can form a material that has low surface tack and that has excellent barrier properties against, in particular, corrosive gas. Provided is a polyorganosiloxysilalkylene (C) having a structure represented by formula (1) (the definitions of the symbols in the formula being as disclosed in the description) and a curable resin composition characterized by including, a polysiloxane (A) having two or more alkenyl groups in the molecule, a polysiloxane (B) having two or more hydrosilyl groups in the molecule, and the polyorganosiloxysilalkylene (C).

(57) 要約: 本発明は、硬化させることにより特に腐食性ガスに対するバリア性に優れ、表面粘着性が低い材料を形成でき、保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。下記式(1)〔式中、各記号の定義は、明細書に記載の通りである〕で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)、並びに分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリシロキサン(A)と、分子内に2個以上のヒドロシル基を有するポリシロキサン(B)と、上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称：

新規ポリオルガノシロキシシルアルキレン、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、新規ポリオルガノシロキシシルアルキレン、それを含む硬化性樹脂組成物及びその硬化物、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、並びに上記封止剤を使用して半導体素子（特に光半導体素子）を封止して得られる半導体装置（特に光半導体装置）に関する。本願は、2016年1月18日に日本に出願した、特願2016-007325号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体装置において半導体素子を被覆して保護するための封止材としては、各種の樹脂材料が使用されている。特に、光半導体装置における封止材には、 SO_x や H_2S 等の硫黄化合物を代表とする腐食性ガスに対するバリア性に優れることが求められる。

[0003] 光半導体装置における封止材として、特に照明用途には、耐熱性の優れるメチルシリコーン（メチルシリコーン系封止材）が主流で使用されている。例えば、メチルシリコーンにラダー型シルセスキオキサン、イソシアヌレート化合物、及びシランカップリング剤を配合した樹脂組成物を封止剤として用いることで、 SO_x に対する耐硫化性が向上することが知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/109349号

特許文献2：特開2011-219576号

特許文献3：特開2009-275206号

特許文献4：特開2011-184509号

特許文献5：特開2011-168701号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載の樹脂組成物においては、イソシアヌレート化合物（特に、モノアリルジグリシジルイソシアヌール酸）は固体であり、シリコン樹脂に対する溶解性が比較的低いため、溶解させるために加熱や攪拌などの煩雑な工程が必要であった。また、溶解させた場合でも配合量が多い場合には保存中に析出することがあり、保存安定性に問題があった。

[0006] 一方、ポリオルガノシロキサンにイソシアヌル骨格を導入した変性シリコン樹脂を含む光半導体封止用樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献2～5）。しかし、該特許文献2～5に記載の樹脂組成物においては、イソシアヌル変性シリコン樹脂が硬化物の表面からブリードアウトしやすく、表面粘着性が高くなるという問題があった。

[0007] 従って、本発明の目的は、硬化させることにより特に腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス）に対するバリア性に優れ、且つ表面粘着性が低い材料（硬化物）を形成でき、さらに保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、特に腐食性ガスに対するバリア性に優れ、且つ表面粘着性が低い材料（硬化物）を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、及び該封止剤を使用して半導体素子（特に光半導体素子）を封止することにより得られる、品質と耐久性に優れた半導体装置（特に光半導体装置）を提供することにある。

課題を解決するための手段

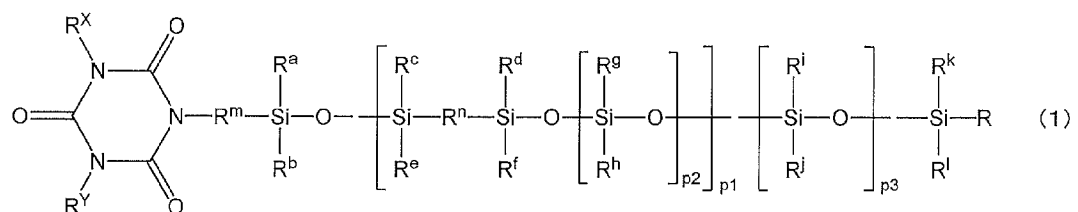
[0008] 本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、ポリオルガノシロキシルアルキレンにイソシアヌル骨格が導入され、さらに、該ポリオルガノ

シロキシシルアルキレンが構造中に、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基又はヒドロシル基の何れかを有するイソシアヌル変性ポリオルガノシロキシシルアルキレンが液状であり、シリコーン樹脂と容易に相溶し、溶解させる工程を要することなく、保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物を製造できることを見出した。

さらに、分子内に２個以上のアルケニル基を有する特定のポリシロキサンと、分子内に２個以上のヒドロシル基を有する特定のポリシロキサンと、上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンとを必須成分として含む硬化性樹脂組成物によると、硬化させることにより特に腐食性ガスに対するバリア性に優れると共に、表面粘着性も低い、優れた硬化物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

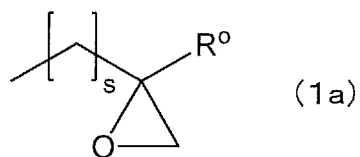
[0009] すなわち、本発明は、下記式（１）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｃ）を提供する。

[0010] [化1]



〔式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} 、 R^{g} 、 R^{h} 、 R^{i} 、 R^{j} 、 R^{k} 、及び R^{l} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。 R^{m} 及び R^{n} は、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。 R は、水素原子、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。 $\text{p}1$ は、０又は１以上の整数を示す。 $\text{p}2$ 、及び $\text{p}3$ は、同一又は異なって、１以上の整数を示す。 R^{x} 及び R^{y} は、同一又は異なって、下記式（１a）で表される基、下記式（１b）で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^{x} 及び R^{y} のうち少なくとも１個は、式（１a）で表される基である。

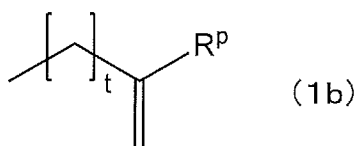
[化2]



[式(1a)中、 R^O は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。 s は1～10の整数(好ましくは2～10)を示す。

]

[化3]



[式(1b)中、 R^P は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。 t は1～10の整数を示す。]

[0011] また、本発明は、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(A1)及び

分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)(但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を除く)

からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン(A)と、

分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン(B1)及び

分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(B2)(但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を除く)

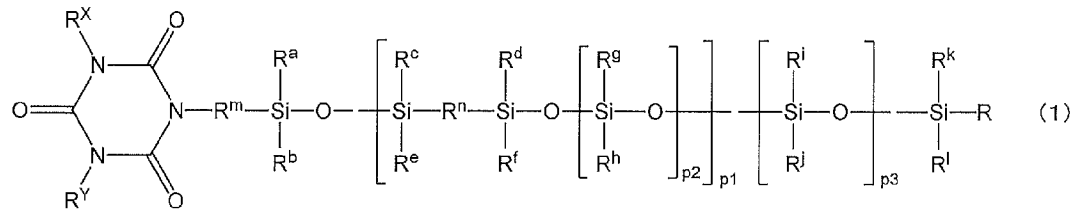
からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン(B)と、

下記式(1)で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン

(C) と

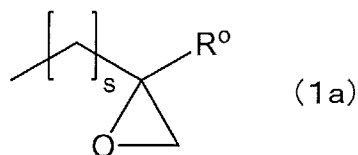
を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

[0012] [化4]



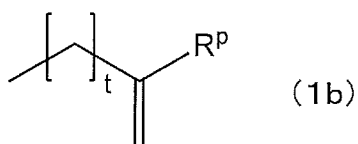
[式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} 、 R^{g} 、 R^{h} 、 R^{i} 、 R^{j} 、 R^{k} 、及び R^{l} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。 R^{m} 及び R^{n} は、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。 R は、水素原子、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。 p1 は、0又は1以上の整数を示す。 p2 、及び p3 は、同一又は異なって、1以上の整数を示す。 R^{x} 及び R^{y} は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^{x} 及び R^{y} のうち少なくとも1個は、式(1a)で表される基である。

[化5]



[式(1a)中、 R^{o} は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。 s は1～10の整数を示す。]

[化6]



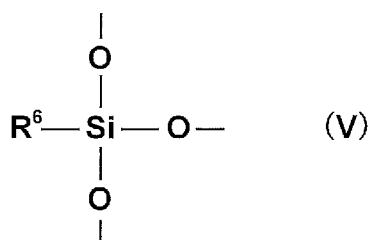
[式(1b)中、R^pは、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。tは1～10の整数を示す。]

[0013] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、ヒドロシリル化触媒(D)を含んでもよい。

[0014] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(E)を含んでもよい。

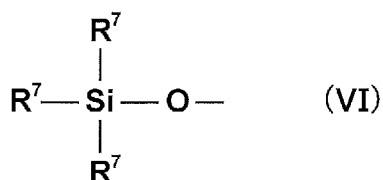
[0015] 前記硬化性樹脂組成物は、前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(E)として、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、下記式(V)

[化7]



[式(V)中、R⁶は、脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基を示す。]
で表される単位構造及び下記式(VI)

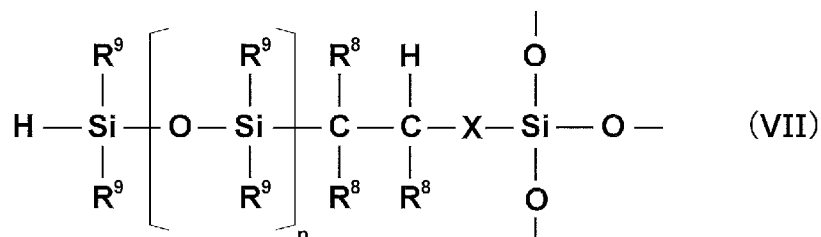
[化8]



[式(VI)中、R⁷は、同一又は異なって、炭化水素基を示す。]
で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基を有するラダー型シルセスキオキサン(F)を含んでもよい。

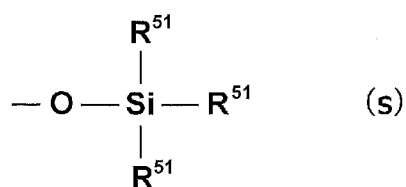
[0016] 前記硬化性樹脂組成物は、前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンとして、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、下記式(VII)

[化9]



[式 (VII) 中、Xは単結合、二価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、アミド基、又は、これらが複数個連結した基を示す。R⁸及びR⁹は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基若しくは置換アミノ基、メルカプト基、スルホ基、又は下記式 (s)

[化10]



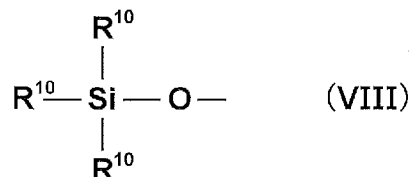
[式 (s) 中、R⁵¹は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基

若しくは置換アミノ基、メルカプト基、又はスルホ基を示す。]

で表される基を示す。nは1～100の整数を示す。]

で表される単位構造及び下記式 (VIII)

[化11]



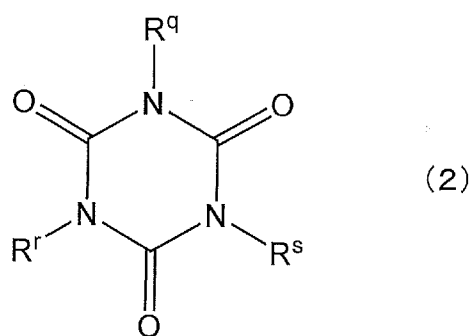
[式 (VIII) 中、 R^{10} は、同一又は異なって、炭化水素基を示す。]

で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基を有するラダー型シルセスキオキサン (G) を含んでいてもよい。

[0017] 前記硬化性樹脂組成物において、前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンは、側鎖の一部又は全部が置換若しくは無置換のアリール基のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンであってもよい。

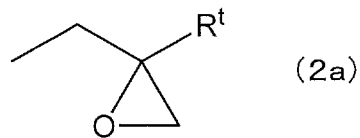
[0018] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記式 (2)

[化12]



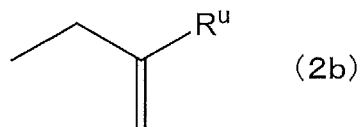
[式 (2) 中、 R^q 、 R^r 、及び R^s は、同一又は異なって、式 (2 a) で表される基、又は式 (2 b) で表される基を示す。但し、 R^q 、 R^r 、及び R^s のうち少なくとも1個は、式 (2 b) で表される基である。

[化13]



[式(2a)中、 R^t は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

[化14]



[式(2b)中、 R^u は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含んでもよい。

[0019] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、シランカップリング剤(I)を含んでもよい。

[0020] また、本発明は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物を提供する。

[0021] 前記硬化性樹脂組成物は、封止剤であってもよい。

[0022] また、本発明は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、

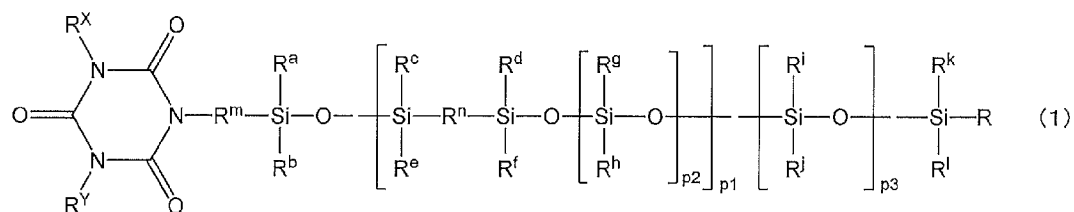
前記封止材が、前記封止剤である硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0023] 前記半導体装置は、好ましくは光半導体装置である。

[0024] より具体的には、本発明は、以下に関する。

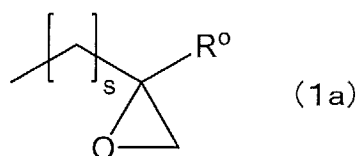
[1] 下記式(1)で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)。

[化15]



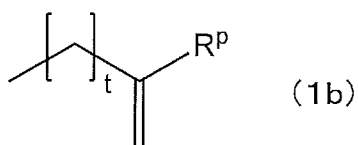
[式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} 、 R^{g} 、 R^{h} 、 R^{i} 、 R^{j} 、 R^{k} 、及び R^{l} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。 R^{m} 及び R^{n} は、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。 R は、水素原子、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。 $p1$ は、0又は1以上（好ましくは0～100）の整数を示す。 $p2$ 、及び $p3$ は、同一又は異なって、1以上（好ましくは1～100）の整数を示す。 R^{X} 及び R^{Y} は、同一又は異なって、下記式（1a）で表される基、下記式（1b）で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^{X} 及び R^{Y} のうち少なくとも1個は、式（1a）で表される基である。

[化16]



[式（1a）中、 R^0 は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。 s は1～10の整数（好ましくは1～8の整数、より好ましくは1～6の整数、さらに好ましくは1～4の整数）を示す。]

[化17]



[式(1b)中、 R^p は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。 t は1～10の整数（好ましくは1～6の整数）を示す。]

[2] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、及び R^l が、同一又は異なって、 C_{1-10} アルキル基（より好ましくはメチル基）、及び C_{6-14} アリール基（好ましくはフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種（好ましくは、 C_{1-10} アルキル基、より好ましくはメチル基）である、上記[1]に記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[3] R^m 及び R^n が、同一又は異なって、炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（ R^m として好ましくはトリメチレン基、 R^n として好ましくはエチレン基）である、上記[1]又は[2]に記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[4] R が、水素原子、又は C_{2-20} アルケニル基（好ましくは水素原子、又はビニル基）である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[5] R^x 、及び R^y の全てが式(1a)で表される基である、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[6] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の分子量が、100～80万（好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000）である、上記[1]～[5]のいずれか1つに記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[7] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の23℃における粘度が、10～10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ （好ましくは50～1万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは100～8000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載のポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[0025] [8] 分子内に2個以上のアルケニル基（好ましくはビニル基）を有するポリオルガノシロキサン(A1)及び

分子内に2個以上のアルケニル基（好ましくはビニル基）を有するポリオ

ルガノシロキシシルアルキレン (A 2) (但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を除く)

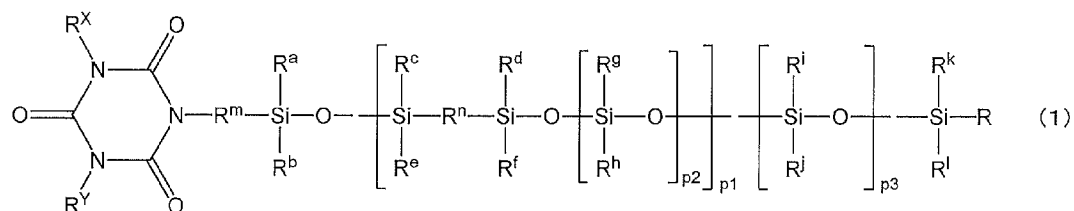
からなる群より選択される少なくとも 1 種であるポリシロキサン (A) と、
分子内に 2 個以上のヒドロシル基を有するポリオルガノシロキサン (B 1) 及び

分子内に 2 個以上のヒドロシル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) (但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を除く)

からなる群より選択される少なくとも 1 種であるポリシロキサン (B) と、
下記式 (1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) と

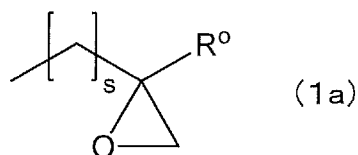
を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[化18]



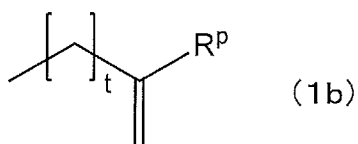
[式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} 、 R^{g} 、 R^{h} 、 R^{i} 、 R^{j} 、 R^{k} 、及び R^{l} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。 R^{m} 及び R^{n} は、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。 R は、水素原子、又は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。 $\text{p}1$ は、0又は1以上（好ましくは0～100）の整数を示す。 $\text{p}2$ 、及び $\text{p}3$ は、同一又は異なって、1以上（好ましくは1～100）の整数を示す。 R^{X} 及び R^{Y} は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^{X} 及び R^{Y} のうち少なくとも1個は、式(1a)で表される基である。

[化19]



[式(1a)中、 R^o は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。 s は1～10の整数（好ましくは1～8の整数、より好ましくは1～6の整数、さらに好ましくは1～4の整数）を示す。]

[化20]



[式(1b)中、 R^p は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。 t は1～10の整数（好ましくは1～6の整数）を示す。]

[9] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、及び R^l が、同一又は異なって、 C_{1-10} アルキル基（より好ましくはメチル基）、及び C_{6-14} アリール基（好ましくはフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種（好ましくは、 C_{1-10} アルキル基、より好ましくはメチル基）である、上記[8]に記載の硬化性樹脂組成物。

[10] R^m 及び R^n が、同一又は異なって、炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（ R^m として好ましくはトリメチレン基、 R^n として好ましくはエチレン基）である、上記[8]又は[9]に記載の硬化性樹脂組成物。

[11] R が、水素原子、又は C_{2-20} アルケニル基（好ましくは水素原子、又はビニル基）である、上記[8]～[10]のいずれか1つに記載の硬化性

樹脂組成物。

[12] R^x 、及び R^y の全てが式(1a)で表される基である、上記[8]～[11]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

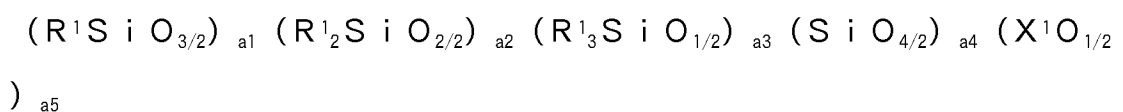
[13] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の分子量は、100～80万(好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000)である、上記[8]～[12]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[14] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の23℃における粘度が、10～10万mPa・s(好ましくは50～1万mPa・s、さらに好ましくは100～8000mPa・s)である、上記[8]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[15] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.01～10重量%(好ましくは0.03～5重量%、さらに好ましくは0.05～3重量%、特に好ましくは0.1～2重量%)である、上記[8]～[14]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[16] ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)の使用量が、ポリシロキサン(A)及びポリシロキサン(B)の合計量100重量部に対して、0.01～10重量部(好ましくは0.03～5重量部、さらに好ましくは0.05～3重量部、特に好ましくは0.1～2重量部)である、上記[8]～[15]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0026] [17] ポリオルガノシロキサン(A1)が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキサンを含む、上記[8]～[16]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^1 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基、及び

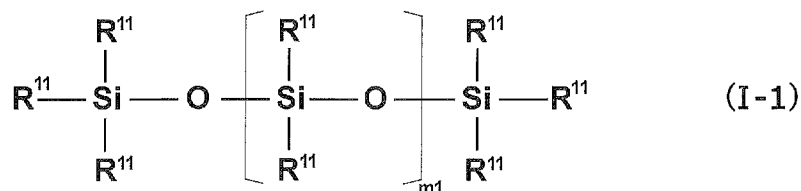
アルケニル基)である。但し、 R^1 の一部はアルケニル基(特にビニル基)であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。 X^1 は、水素原子又はアルキル基(好ましくはメチル基)である。 a_1 は0又は正数、 a_2 は0又は正数、 a_3 は0又は正数、 a_4 は0又は正数、 a_5 は0又は正数であり、かつ、 $(a_1 + a_2 + a_3)$ は正数である。]

[18] R^1 の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が、0.1～40モル%である、上記[17]に記載の硬化性樹脂組成物。

[19] アルケニル基以外の R^1 が、アルキル基(特にメチル基)、及びアール基(特にフェニル基)からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記[17]又は[18]に記載の硬化性樹脂組成物。

[20] ポリオルガノシロキサン(A1)が、下記式(I-1)で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記[8]～[19]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化21]

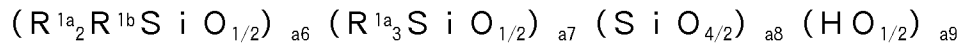


[上記式中、 R^{11} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、 R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基である。 m_1 は、5～1000の整数である。]

[21] ポリオルガノシロキサン(A1)が、 a_1 が正数である上記[16]に記載の平均単位式で表される分岐鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記[17]～[20]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

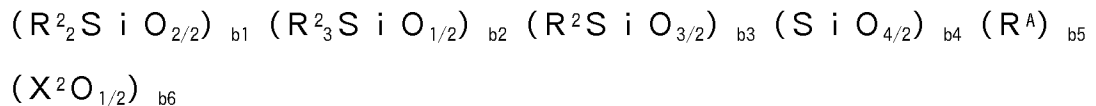
[22] a_2/a_1 が0～10の数、 a_3/a_1 が0～0.5の数、 $a_4/(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$ が0～0.3の数、 $a_5/(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$ が0～0.4の数である、上記[21]に記載の硬化性樹脂組成物。

[23] ポリオルガノシロキサン (A1) が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキサンを含む、上記 [8] ~ [22] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^{1a} は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (中でもメチル基) である。 R^{1b} は、同一又は異なって、アルケニル基 (中でもビニル基) である。 $a6$ 、 $a7$ 、 $a8$ 及び $a9$ はいずれも、 $a6 + a7 + a8 = 1$ 、 $a6 / (a6 + a7) = 0.15 \sim 0.35$ 、 $a8 / (a6 + a7 + a8) = 0.53 \sim 0.62$ 、 $a9 / (a6 + a7 + a8) = 0.005 \sim 0.03$ を満たす正数である。但し、 $a7$ は 0 であってもよい。]

[0027] [24] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記 [8] ~ [23] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。



[R^2 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基 (例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基、及びアルケニル基) である。但し、 R^2 の一部はアルケニル基 (特にビニル基) であり、その割合は、分子内に 2 個以上となる範囲に制御される。 R^A は、アルキレン基 (特にエチレン基) である。 X^2 は、水素原子又はアルキル基 (特にメチル基) である。 $b1$ は正数 (好ましくは 1 ~ 200) である。 $b2$ は正数 (好ましくは 1 ~ 200) である。 $b3$ は 0 又は正数 (好ましくは 0 ~ 10) である。 $b4$ は 0 又は正数 (好ましくは 0 ~ 5) である。 $b5$ は正数 (好ましくは 1 ~ 100) である。 $b6$ は 0 又は正数である。]

[25] R^2 の全量 (100 モル%) に対するアルケニル基の割合が、0.1 ~ 40 モル% である、上記 [24] に記載の硬化性樹脂組成物。

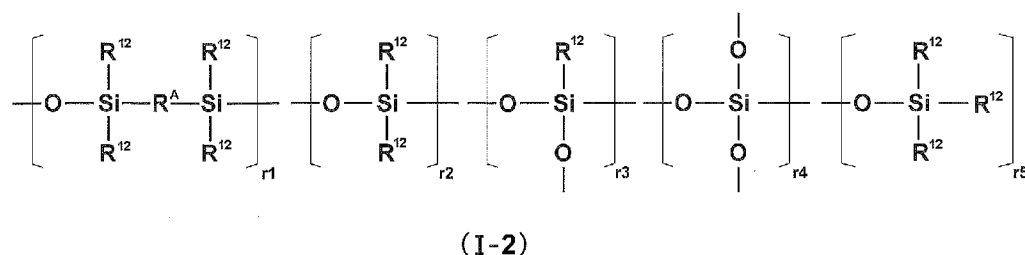
[26] アルケニル基以外の R^2 が、アルキル基 (特にメチル基)、及びアリール基 (特にフェニル基) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、

上記〔24〕又は〔25〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔27〕(b3+b4)が正数である、上記〔24〕～〔26〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔28〕ポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)が、下記式(1-2)で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記〔8〕～〔26〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化22]

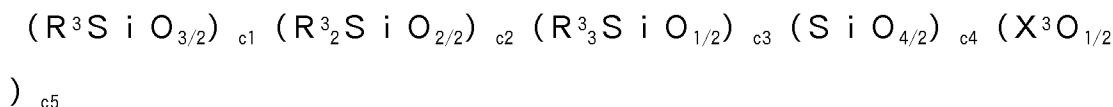


〔式(1-2)中、R¹²は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基、及びアルケニル基）である。但し、R¹²の少なくとも2個はアルケニル基（特にビニル基）である。R^Aは、アルキレン基（好ましくはC₂₋₄アルキレン基、特にエチレン基）である。r1は1以上の整数（好ましくは1～100）を示す。r2は1以上の整数（好ましくは1～400）を示す。r3は0又は1以上の整数（好ましくは0～50）を示す。r4は0又は1以上の整数（好ましくは0～50）を示す。r5は0又は1以上の整数（好ましくは0～50）を示す。〕

〔29〕アルケニル基以外のR¹²が、アルキル基（特にメチル基）、及びアリール基（特にフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記〔28〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔30〕ポリシロキサン(A)の含有量（配合量）（総量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、50～99重量%（好ましくは60～97重量%、さらに好ましくは70～95重量%）である、上記〔8〕～〔29〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0028] [31] ポリオルガノシロキサン (B1) が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキサンを含む、上記 [8] ~ [30] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。



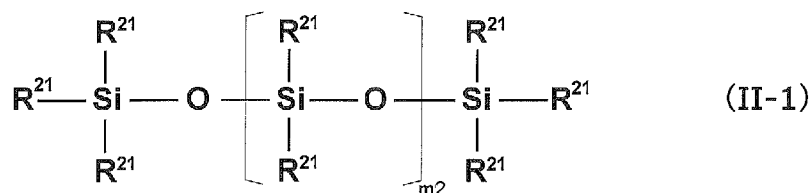
[式中、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルケニル基）である。但し、 R^3 の一部は水素原子（ヒドロシリル基を構成する水素原子）であり、その割合は、ヒドロシリル基が分子内に 2 個以上となる範囲に制御される。 X^3 は、水素原子又はアルキル基（特にメチル基）である。 $c1$ は 0 又は正数、 $c2$ は 0 又は正数、 $c3$ は 0 又は正数、 $c4$ は 0 又は正数、 $c5$ は 0 又は正数であり、かつ、 $(c1 + c2 + c3)$ は正数である。]

[32] R^3 の全量（100モル%）に対する水素原子の割合は、0.1～40モル%である、上記 [31] に記載の硬化性樹脂組成物。

[33] 水素原子以外の R^3 が、アルキル基（特にメチル基）、及びアリール基（特にフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記 [31] 又は [32] に記載の硬化性樹脂組成物。

[34] ポリオルガノシロキサン (B1) が、下記式 (II-1) で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記 [8] ~ [33] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化23]



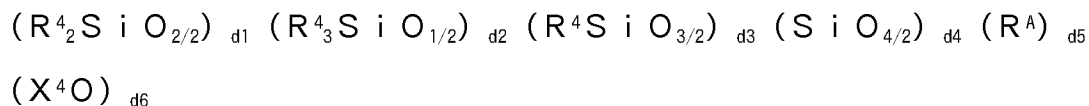
[上記式中、 R^{21} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。但し、 R^{21} の少なくとも 2 個は水素原子である。

m_2 は、5～1000の整数である。]

[35] ポリオルガノシロキサン (B1) が、 c_1 が正数である上記 [31] 記載の平均単位式で表される分岐鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記 [31] ～ [34] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[36] c_2/c_1 は0～10の数、 c_3/c_1 は0～0.5の数、 $c_4/(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ は0～0.3の数、 $c_5/(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ は0～0.4の数である、上記 [35] に記載の硬化性樹脂組成物。

[0029] [37] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2) が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記 [8] ～ [36] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



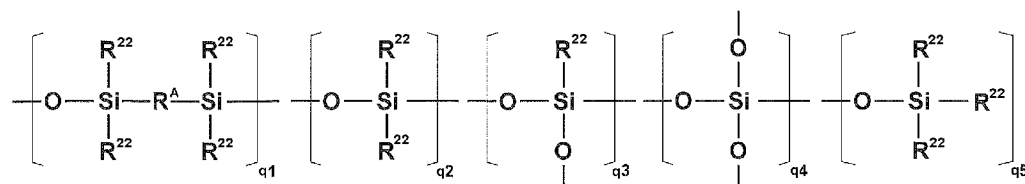
[式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、及びアルケニル基）である。但し、 R^4 の一部は水素原子であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。 R^A は、アルキレン基（特にエチレン基）である。 X^4 は、水素原子又はアルキル基（特にメチル基）である。 d_1 は正数（好ましくは1～50）である。 d_2 は正数（好ましくは1～50）である。 d_3 は0又は正数（好ましくは0～10）である。 d_4 は0又は正数（好ましくは0～5）である。 d_5 は正数（好ましくは1～30）である。 d_6 は0又は正数である。

[38] R^4 の全量（100モル%）に対する水素原子の割合が、0.1～50モル%（好ましくは5～35モル%）である、上記 [37] に記載の硬化性樹脂組成物。

[39] 水素原子以外の R^4 が、アルキル基（特にメチル基）、及びアリール基（特にフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記 [37] 又は [38] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[40] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2) が、下記式 (II-2) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記 [8] ~ [39] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化24]



(II-2)

[式 (II-2) 中、 R^{22} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基、及びアルケニル基）である。但し、 R^{22} の少なくとも 2 個は水素原子である。 R^A は、アルキレン基（好ましくは C_{2-4} アルキレン基、特にエチレン基）である。 $q1$ は 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 100）を示す。 $q2$ は 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 400）を示す。 $q3$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。 $q4$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。 $q5$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。]

[41] 水素原子以外の R^{22} が、アルキル基（特にメチル基）、及びアリール基（特にフェニル基）からなる群から選ばれる少なくとも一種である、上記 [40] に記載の硬化性樹脂組成物。

[42] ポリシロキサン (B) の含有量（配合量）が、ポリシロキサン (A) の全量 100 重量部に対して、1 ~ 200 重量部である、上記 [8] ~ [41] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[43] ポリシロキサン (A) とポリシロキサン (B) の含有量の合計（合計含有量）が、硬化性樹脂組成物（100 重量%）に対して、60 ~ 99 重量%（好ましくは 70 ~ 96 重量%、さらに好ましくは 80 ~ 90 重量%）である、上記 [8] ~ [42] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0030] [44] さらに、ヒドロシリル化触媒 (D) を含む、上記 [8] ~ [43] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[45] ヒドロシリル化触媒 (D) が、白金系触媒、ロジウム系触媒、及びパラジウム系触媒からなる群より選択される少なくとも 1 種のヒドロシリル化反応用触媒である、上記 [44] に記載の硬化性樹脂組成物。

[46] ヒドロシリル化触媒 (D) が、白金系触媒（好ましくは、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、又はケトンとの錯体、白金のオレフィン錯体、白金のカルボニル錯体（好ましくは、白金-カルボニルビニルメチル錯体）、白金-ビニルメチルシロキサン錯体（好ましくは、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体）、白金-ホスフィン錯体、及び白金-ホスファイト錯体）、パラジウム系触媒（好ましくは、上記白金系触媒において白金原子の代わりにパラジウム原子を含有する触媒）、及びロジウム系触媒（好ましくは、上記白金系触媒において白金原子の代わりにロジウム原子を含有する触媒）からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである、上記 [44] 又は [45] に記載の硬化性樹脂組成物。

[47] ヒドロシリル化触媒 (D) の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物に含まれる脂肪族炭素-炭素二重結合（特に、アルケニル基）の全量 1 モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル（好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル）である、上記 [44] ~ [46] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[48] 硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒 (D) の含有量が、ヒドロシリル化触媒 (D) 中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、 $0.01 \sim 1,000$ ppm の範囲内となる量（好ましくは $0.1 \sim 500$ ppm の範囲内となる量）である、上記 [44] ~ [47] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

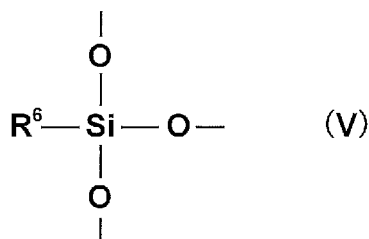
[0031] [49] さらに、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) を含む、

上記〔８〕～〔４８〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔５０〕側鎖〔主骨格（主鎖）であるラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン骨格（Ｓｉ－Ｏ結合で形成された骨格）から枝分かれしている部分〕の一部又は全部が、置換若しくは無置換のアリール基（芳香族炭化水素基）である、上記〔４９〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔５１〕前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（Ｅ）として、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、下記式（Ｖ）

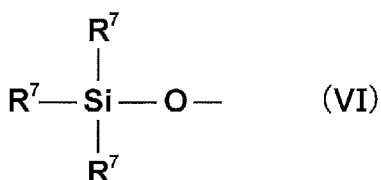
〔化２５〕



〔式（Ｖ）中、 R^6 は、脂肪族炭素－炭素二重結合（好ましくは C_{2-20} アルケニル基、より好ましくはビニル基）を有する基を示す。〕

で表される単位構造及び下記式（Ⅵ）

〔化２６〕

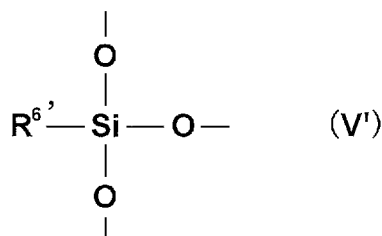


〔式（Ⅵ）中、 R^7 は、同一又は異なって、炭化水素基（好ましくは C_{1-20} アルキル基、より好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基、特に好ましくはメチル基）を示す。〕

で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基（「ポリオルガノシルセスキオキサン残基（ａ）」と称する場合がある）を有するラダー型シルセスキオキサン（Ｆ）を含む、上記〔４９〕又は〔５０〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔52〕ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）が、式（V）で表される単位構造と式（VI）で表される単位構造以外にも、下記式（V'）で表される単位構造（シロキサン単位構造）を有する、上記〔51〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔化27〕



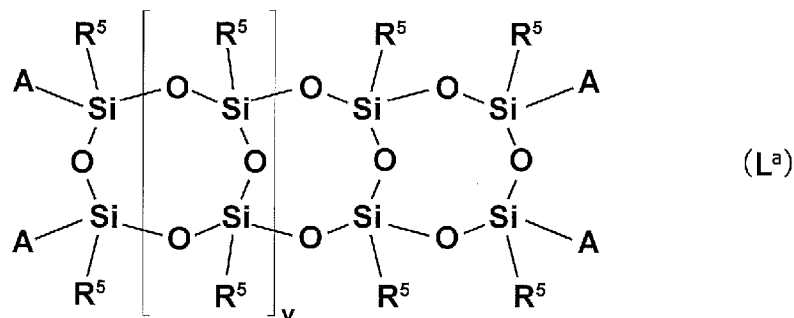
〔式（V'）中のR^{6'}は、脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基を除く一価の基を示す。〕

〔53〕ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）における式（V）に表された3つの酸素原子が結合したケイ素原子の量が、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を構成するケイ素原子の全量（100モル％）に対して、20～80モル％（好ましくは25～60モル％）である、上記〔51〕又は〔52〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔54〕ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）における式（VI）に表された1つの酸素原子が結合したケイ素原子の量が、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を構成するケイ素原子の全量（100モル％）に対して、20～85モル％（好ましくは30～75モル％）である、上記〔51〕～〔53〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔55〕ラダー型シルセスキオキサン（F）が、下記式（L^a）で表される、上記〔51〕～〔54〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化28]



[式中、 v は1以上の整数（好ましくは1～5000、より好ましくは1～2000の整数、さらに好ましくは1～1000の整数）である。 R^5 は、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基である。 A は、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（ a ）、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、若しくはアシルオキシ基を示し、 A の一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基（ a ）である。]

[56] ラダー型シルセスキオキサン（F）における、分子内の脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の数が、2個以上（好ましくは2～50個、より好ましくは2～30個）である、上記[51]～[55]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

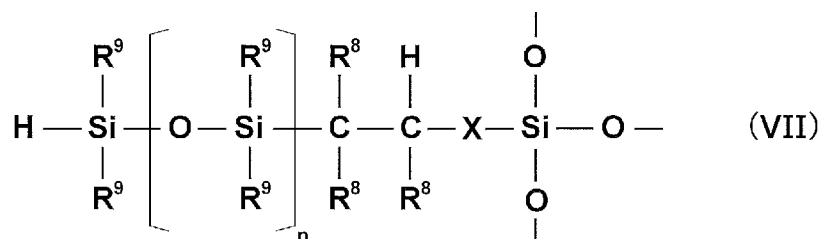
[57] ラダー型シルセスキオキサン（F）中の脂肪族炭素－炭素二重結合の含有量が、0.7～5.5 mmol/g（好ましくは1.1～4.4 mmol/g）である、上記[51]～[56]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[58] ラダー型シルセスキオキサン（F）の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、1～40重量%（好ましくは5～30重量%、さらに好ましくは10～20重量%）である、上記[51]～[57]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0032] [59] 前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンとして、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、

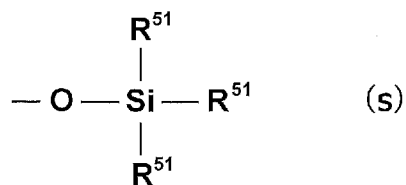
下記式 (VII)

[化29]



[式 (VII) 中、Xは単結合、二価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、アミド基、又は、これらが複数個連結した基を示す。R⁸及びR⁹は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基若しくは置換アミノ基、メルカプト基、スルホ基、又は下記式 (s)

[化30]



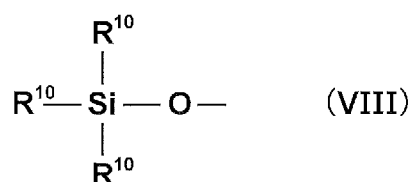
[式 (s) 中、R⁵¹は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチ

オシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基若しくは置換アミノ基、メルカプト基、又はスルホ基を示す。]

で表される基（上記式（VII）で表される単位構造中の有機基（ $-X-CHR^8-CH_2-[SiR^9-O-]_n-SiHR^9$ ）を、「SiH含有基」と称する場合がある。）を示す。nは1～100（好ましくは1～30の整数、より好ましくは1～10の整数、さらに好ましくは1～5の整数）の整数を示す。]

で表される単位構造及び下記式（VIII）

[化31]



[式（VIII）中、 R^{10} は、同一又は異なって、炭化水素基（好ましくは C_{1-20} アルキル基、より好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基、特に好ましくはメチル基）を示す。]

で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基（「ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）」と称する場合がある）を有するラダー型シルセスキオキサン（G）を含む、上記[49]～[58]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[60] R^8 が、それぞれ、水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭化水素基（好ましくは水素原子）である、上記[59]に記載の硬化性樹脂組成物。

[61] R^9 が、それぞれ、水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭化水素基（好ましくは置換又は無置換の炭化水素基、さらに好ましくは脂肪族炭化水素基（特に、メチル基）、芳香族炭化水素基（特に、フェニル基））である、上記[59]又は[60]に記載の硬化性樹脂組成物。

[62] ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）が、式（VII）で表され

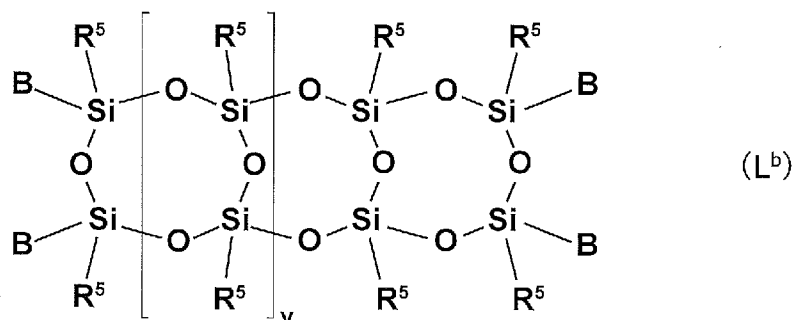
る単位構造と式 (VIII) で表される単位構造以外にも、上記式 (V') で表される単位構造等を有する、上記 [59] ~ [61] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[63] ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) における式 (VII) 中の 3 つの酸素原子が結合したケイ素原子 (Si H 含有基中のケイ素原子は含まない) の量が、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) を構成するケイ素原子の全量 (100 モル%) に対して、20 ~ 80 モル% (好ましくは 25 ~ 60 モル%) である、上記 [59] ~ [62] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[64] ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) における式 (VIII) 中の 1 つの酸素原子が結合したケイ素原子の量が、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) を構成するケイ素原子の全量 (100 モル%) に対して、20 ~ 85 モル% (好ましくは 30 ~ 75 モル%) である、上記 [59] ~ [63] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[65] ポリオルガノシルセスキオキサン (G) が、下記式 (L^b) で表される、上記 [59] ~ [64] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化32]



[式中、v は 1 以上の整数 (好ましくは 1 ~ 5000、より好ましくは 1 ~ 2000 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 1000 の整数) である。R⁵ は、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基である。B は、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b)、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ

基、若しくはアシルオキシ基を示し、式 (L^b) 中の B の一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) である。]

[66] ラダー型シルセスキオキサン (G) における、分子内 (一分子中) の上記 SiH 含有基の数が、2 個以上 (好ましくは 2~50 個、より好ましくは 2~30 個) である、上記 [59] ~ [65] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[67] ラダー型シルセスキオキサン (G) が有するヒドロシリル基の含有量が、0.01~0.5 mmol/g (好ましくは 0.08~0.28 mmol/g) である、上記 [59] ~ [66] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[68] ラダー型シルセスキオキサン (G) が有するヒドロシリル基の重量基準の含有量が、ヒドロシリル基における H (ヒドリド) の重量換算 (H 換算) で、0.01~0.50 重量% (好ましくは 0.08~0.28 重量%) である、上記 [59] ~ [67] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[69] ラダー型シルセスキオキサン (G) が有するヒドロシリル基の全量 (100 モル%) に対する SiH 含有基の割合が、50~100 モル% (好ましくは 80~100 モル%) である、上記 [59] ~ [68] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[70] ラダー型シルセスキオキサン (G) の分子量が、100~80 万 (好ましくは 200~10 万、さらに好ましくは 300~1 万、特に好ましくは 500~9000) である、上記 [59] ~ [69] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[71] ラダー型シルセスキオキサン (G) の重量平均分子量 (M_w) が、100~80 万 (好ましくは 200~10 万、さらに好ましくは 300~1 万、特に好ましくは 500~9000) である、上記 [59] ~ [70] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[72] ラダー型シルセスキオキサン (G) の 23℃ における粘度が、10

0～10万mPa・s（好ましくは500～1万mPa・s、さらに好ましくは1000～8000mPa・s）である、上記〔59〕～〔71〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

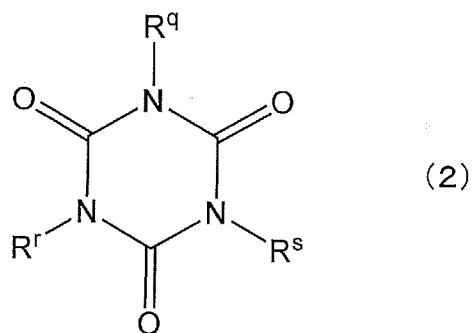
〔73〕ラダー型シルセスキオキサン（G）の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物（100重量％）に対して、1～30重量％（好ましくは3～20重量％、さらに好ましくは5～15重量％）である、上記〔59〕～〔72〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔74〕ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物（100重量％）に対して、1～50重量％（好ましくは5～40重量％、さらに好ましくは10～30重量％）である、上記〔49〕～〔73〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔75〕前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンが、側鎖の一部又は全部が置換若しくは無置換のアリール基のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンである、上記〔49〕～〔74〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

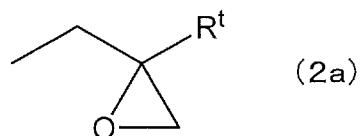
[0033] 〔76〕さらに、下記式（2）

[化33]



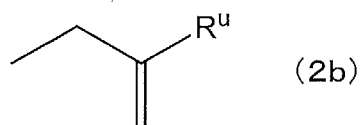
〔式（2）中、 R^q 、 R^r 、及び R^s は、同一又は異なって、式（2a）で表される基、又は式（2b）で表される基を示す。但し、 R^q 、 R^r 、及び R^s のうち少なくとも1個は、式（2b）で表される基である。

[化34]



[式(2a)中、 R^t は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。]

[化35]



[式(2b)中、 R^u は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（好ましくは水素原子）を示す。]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含む、上記[8]～[75]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[77] イソシアヌレート化合物(H)の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.01～6重量%(好ましくは0.05～4重量%、さらに好ましくは0.08～3重量%)である、上記[76]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0034] [78] さらに、シランカップリング剤(I)（好ましくは、エポキシ基含有シランカップリング剤、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）を含む、上記[8]～[77]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[79] シランカップリング剤(I)の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.01～15重量%(好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%)である、上記[78]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0035] [80] 硬化性樹脂組成物中に存在するヒドロシル基1モルに対して、脂

肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）が0.2～4モル（好ましくは0.5～3.0モル、さらに好ましくは0.8～2.0モル）となるような組成（配合組成）である、上記〔8〕～〔79〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔81〕硬化性樹脂組成物の23℃における粘度が、300～2万mPa・s（好ましくは500～1万mPa・s、さらに好ましくは1000～8000mPa・s）である、上記〔8〕～〔80〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔82〕上記〔8〕～〔81〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

〔83〕封止剤である、上記〔8〕～〔81〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔84〕半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、

前記封止材が、上記〔83〕に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

〔85〕光半導体装置である、上記〔84〕に記載の半導体装置。

発明の効果

[0036] 本発明のイソシアヌル骨格が導入されたポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は、常温で液状であり、各種シリコーン樹脂と容易に相溶するため、ポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）に溶解させる工程が不要である。また、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を含む本発明の硬化性樹脂組成物は、保存中に固体が析出することもなく、保存安定性が高い。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を含むため、硬化させることによって、特に腐食性ガス（例えば、SO_xガス）に対するバリア性に優れ、さらに表面粘着性が低い硬化物を形成できる。このため、上記硬化物を半導体装置における半導体素子の封止材として使用した場合、上記半導体装置の電極の腐食が高度

に抑制され、上記半導体装置の耐久性が著しく向上し、さらに表面粘着性が低いことにより埃の付着などによる光透過性の低下を防止することができる。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に光半導体装置における光半導体素子（LED素子）の封止材を形成するための材料（封止剤）として好ましく使用することができる。本発明の硬化性樹脂組成物を封止剤として使用して得られる光半導体装置は、優れた品質と耐久性とを備える。

図面の簡単な説明

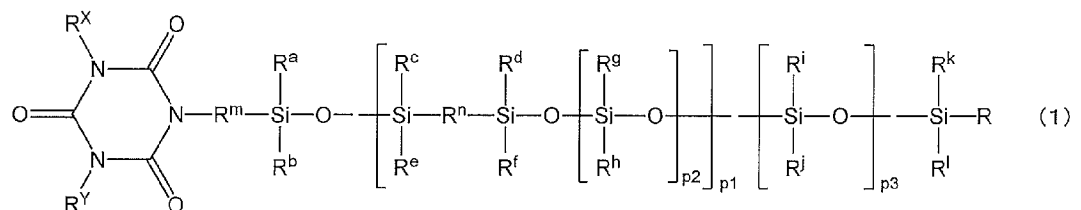
[0037] [図1]本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0038] <ポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）>

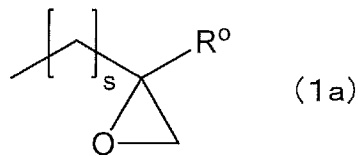
本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は、下記式（1）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンである。

[0039] [化36]



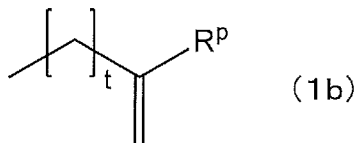
[式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} 、 R^{g} 、 R^{h} 、 R^{i} 、 R^{j} 、 R^{k} 、及び R^{l} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。 R^{m} 及び R^{n} は、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。 R は、水素原子、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。 $\text{p}1$ は、0又は1以上の整数を示す。 $\text{p}2$ 、及び $\text{p}3$ は、同一又は異なって、1以上の整数を示す。 R^{x} 及び R^{y} は、同一又は異なって、下記式（1a）で表される基、下記式（1b）で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^{x} 及び R^{y} のうち少なくとも1個は、式（1a）で表される基である。

[化37]



[式(1a)中、R^Oは、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。sは1～10の整数を示す。]

[化38]



[式(1b)中、R^Pは、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。tは1～10の整数を示す。]

[0040] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)は、一方の末端にイソシアヌル骨格を有するため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物中には、イソシアヌレート構造が取り込まれ、それに由来する様々な特性が期待される。例えば、ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を含む硬化性シリコーン樹脂組成物は、腐食性ガス(例えば、SO_xガス)に対するバリア性、密着性等に優れる硬化物を与えることができる。

[0041] また、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)は、ポリシロキサン構造を有するため、常温で液状であり、各種シリコーン樹脂との相溶性に優れる。従って、ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)をシリコーン樹脂と混合するのみで容易に相溶して、保存安定性に優れる硬化性樹脂組成物とすることができる。

[0042] さらに、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)は、他方の末端に、ケイ素原子に結合する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基

又は水素原子を有するために、ヒドロシリル化反応によりシリコーン樹脂を硬化させる場合に硬化物の構造中に取り込まれるためにブリードアウトしにくく、表面粘着性が低い硬化物を得ることができる。

[0043] さらに、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) はシルアルキレン構造を有し、ポリオルガノシロキサンと比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基 ($-\text{SiOH}$) を生じ難いため、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

[0044] 上記式 (1) 中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、及び R^l ($R^a \sim R^l$) は、それぞれ、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。

上記一価の炭化水素基としては、例えば、一価の脂肪族炭化水素基；一価の脂環式炭化水素基；一価の芳香族炭化水素基；脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基の2以上が結合した一価の基等が挙げられる。

[0045] 上記一価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-4} アルキル基）等が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニル基）等が挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基（好ましくは C_{2-10} アルキニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルキニル基）等が挙げられる。

[0046] 上記一価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シク

ロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプタニル基、ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0047] 上記一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の C_{6-14} アリール基（特に、 C_{6-10} アリール基）等が挙げられる。

[0048] また、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基として、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基として、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

[0049] 上記一価の炭化水素基は置換基を有していてもよい。即ち、上記一価の炭化水素基は、上記で例示した一価の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子が置換基と置き換わった一価の炭化水素基であってもよい。上記置換基の炭素数は0~20が好ましく、より好ましくは0~10である。上記置換基としては、具体的には、例えば、ハロゲン原子；ヒドロキシル基；アルコキシ基；アルケニルオキシ基；アリールオキシ基；アラルキルオキシ基；アシルオキシ基；メルカプト基；アルキルチオ基；アルケニルチオ基；アリールチオ基；アラルキルチオ基；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アラルキルオキシカルボニル基；アミノ基；モノ又はジアルキルアミノ基；モノ又はジフェニルアミノ基；アシルアミノ基；エポキシ基含有基；オキセタニル基含有基；アシル基；オキソ基；イソシアネート基；これらの2以上が必要に応じて C_{1-6} アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。

[0050] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の C_{1-6} アル

コキシ基（好ましくは C_{1-4} アルコキシ基）等が挙げられる。上記アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基等の C_{2-6} アルケニルオキシ基（好ましくは C_{2-4} アルケニルオキシ基）等が挙げられる。上記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していても良い C_{6-14} アリールオキシ基等が挙げられる。上記アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等の C_{7-18} アラルキルオキシ基等が挙げられる。上記アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の C_{1-12} アシルオキシ基等が挙げられる。

[0051] 上記アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等の C_{1-6} アルキルチオ基（好ましくは C_{1-4} アルキルチオ基）等が挙げられる。上記アルケニルチオ基としては、例えば、アリルチオ基等の C_{2-6} アルケニルチオ基（好ましくは C_{2-4} アルケニルチオ基）等が挙げられる。上記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していても良い C_{6-14} アリールチオ基等が挙げられる。上記アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等の C_{7-18} アラルキルチオ基等が挙げられる。上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の C_{1-6} アルコキシカルボニル基等が挙げられる。上記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の C_{6-14} アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。上記アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基等の C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。上記モノ又はジアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジ

エチルアミノ基等のモノ又はジ- C_{1-6} アルキルアミノ基等が挙げられる。上記アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の C_{1-11} アシルアミノ基等が挙げられる。上記エポキシ基含有基としては、例えば、グリシジル基、グリシジロキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。上記オキセタニル基含有基としては、例えば、エチルオキセタニロキシ基等が挙げられる。上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。上記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0052] 上記一価の炭化水素基としては、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-4} アルキル基、さらに好ましくはメチル基）、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の C_{6-14} アリール基（好ましくは C_{6-10} アリール基、より好ましくはフェニル基）、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、スチリル基（例えば、p-スチリル基）、置換基を有する炭化水素基（例えば、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、3-グリシジルプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、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-フェニル-3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等）等が挙げられ、好ましくは C_{1-10} アルキル基（より好ましくはメチル基）、 C_{6-14} アリール基（好ましくはフェニル基）が挙げられ、特に好ましくは、 C_{1-10} アルキル基（より好ましくはメチル基）である。

[0053] 上記式（1）における $R^a \sim R^i$ は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0054] 上記式（1）中、 R^m 及び R^n は、それぞれ、二価の炭化水素基を示す。上記式（1）における R^m 及び R^n は、それぞれ同一であってもよいし、異なってい

てもよい。上記二価の炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、 $-\text{[CH}_2\text{]}_u-$ で表される基等：uは1以上の整数を示す）、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基等が挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。中でも、 R^m 及び R^n としては、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、 R^m としてはトリメチレン基、 R^n としてはエチレン基がより好ましい。

[0055] 上記式(1)中、 p_1 は、0又は1以上の整数（好ましくは、0～100）を示す。なお、 p_1 が2以上の整数の場合、 p_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 p_1 が付された括弧内の構造として二種以上を有する場合には、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0056] 上記式(1)中、 p_2 は、1以上の整数（好ましくは、1～100）を示す。なお、 p_2 が2以上の整数の場合、 p_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 p_2 が付された括弧内の構造として二種以上を有する場合には、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0057] 上記式(1)中、 p_3 は、1以上の整数（好ましくは、1～100）を示す。なお、 p_3 が2以上の整数の場合、 p_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 p_3 が付された括弧内の構造として二種以上を有する場合には、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0058] また、上記式(1)において、 p_1 が付された括弧内の構造と p_3 が付さ

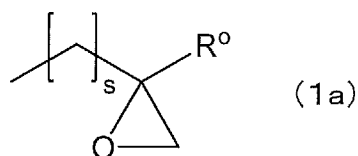
れた括弧内の構造の付加形態も特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0059] 上記式(1)中、Rは、水素原子、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。

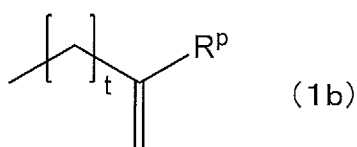
上記脂肪族炭素－炭素二重結合を含む基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1－プロペニル基、イソプロペニル基、1－ブテニル基、2－ブテニル基、3－ブテニル基、1－ペンテニル基、2－ペンテニル基、3－ペンテニル基、4－ペンテニル基、5－ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基(好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニル基)；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式不飽和炭化水素基；スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基；シンナミル基等が挙げられる。中でも、アルケニル基が好ましく、より好ましくは C_{2-20} アルケニル基、さらに好ましくはビニル基である。

[0060] 上記式(1)中、 R^x 及び R^y は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、 R^x 及び R^y のうち少なくとも1個は、式(1a)で表される基である。

[0061] [化39]



[化40]



[0062] 式(1a)中、 R^O は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状

のアルキル基（直鎖又は分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基）を示す。直鎖又は分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^o としては、水素原子が特に好ましい。

[0063] 式（1 a）中、 s は、1～10の整数を示す。中でも、1～8の整数が好ましく、より好ましくは1～6の整数、さらに好ましくは1～4の整数である。 s が上記範囲にあることにより、硬化性樹脂組成物の硬化物の腐食性ガスに対する優れたバリア性が改善される傾向がある。

なお、式（1）における R^x 、及び R^y が式（1 a）で表される基である場合、これらの式（1 a）で表される基は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0064] 式（1 b）中、 R^p は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（直鎖又は分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基）を示す。直鎖又は分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^p としては、水素原子が特に好ましい。

[0065] 式（1 b）における t は、1～10の整数を示す。中でも1～6の整数が好ましい。

なお、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は、式（1 b）で表される基を有していなくてもよい。

[0066] R^x 、及び R^y としてのアルキル基は、直鎖、分岐鎖、環状のいずれであってもよく、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、

イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基（例えば、直鎖又は分岐鎖状のC₁₋₈アルキル基）；シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の環状のアルキル基（シクロアルキル基）等が挙げられる。

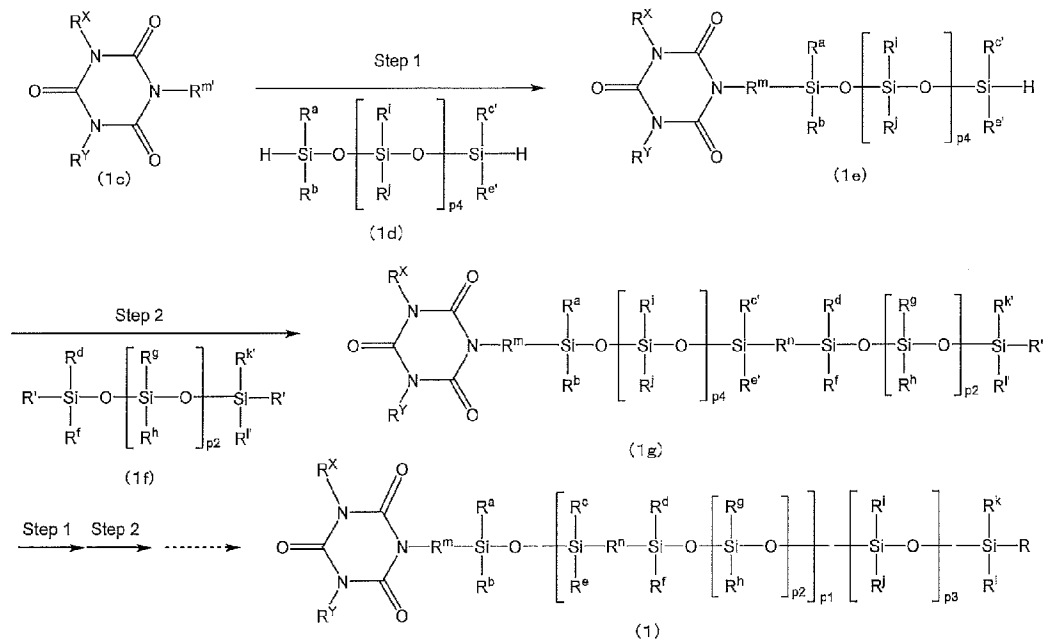
[0067] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）としては、例えば、式（1）におけるR^x、及びR^yのうち1個が式（1 a）で表される基である化合物、式（1）におけるR^x、及びR^yの全てが式（1 a）で表される基である化合物が挙げられる。より好ましくは、式（1）におけるR^x、及びR^yの全てが式（1 a）で表される基である化合物である。

[0068] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）の分子量は、特に限定されないが、100～80万が好ましく、より好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000である。本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）の分子量がこの範囲にあると、室温で液体となりやすく、なおかつその粘度が比較的低くなりやすいため、シリコーン樹脂と混合することにより、より相溶させやすくなる傾向がある。なお、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は、上記範囲の種々の分子量を有するものの混合物であってもよい。なお、上記分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量として測定される。

[0069] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）の23℃における粘度は、特に限定されないが、10～10万mPa・sが好ましく、より好ましくは50～1万mPa・s、さらに好ましくは100～8000mPa・sである。粘度が10万mPa・s以下であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、23℃における粘度は、レオメーター（商品名「Physica UDS-200」、Anton Paar社製）とコーンプレート（円錐直径：16mm、テーパ角度＝0°）を用いて、温度：23℃、回転数：20rpmの条件で測定される。

[0070] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) は、以下の反応スキームに示す方法によって、製造することができる。

[0071] [化41]



[0072] [上記スキーム中、R^mは、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基であって、ヒドロシリル化反応によりRⁿで表される二価の炭化水素基に変換する基である。R^rは、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基であって、ヒドロシリル化反応によりRⁿで表される二価の炭化水素基に変換する基である。R^c及びR^eは、それぞれ、一価の炭化水素基を示し、式(1)中のR^c及びR^e、或いはR^k及びR^lに相当する基である。R^k及びR^lは、それぞれ、一価の炭化水素基を示し、式(1)中のR^c及びR^e、或いはR^k及びR^lに相当する基である。p₄は、0又は1以上の整数を示す。他の記号は、上記式(1)と同義である。]

[0073] R^m及びR^rにおける「脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基」としては、上記Rにおける「脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基」と同様のものが挙げられる。

R^c、R^e、R^k、及びR^lにおける「一価の炭化水素基」としては、上記R^a～R^lにおける「一価の炭化水素基」と同様のものが挙げられる。

[0074] 上記スキーム中、 p_4 は、0又は1以上の整数（好ましくは、0～100）を示す。なお、 p_4 が2以上の整数の場合、 p_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。 p_4 が付された括弧内の構造として二種以上を有する場合には、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0075] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は、以下の工程1（Step 1）、及び所望により以下の工程2（Step 2）、さらには所望により工程1及び／又は工程2を繰り返すことにより製造することができる。

[0076] 工程1：式（1c）で表されるイソシアヌレート化合物（以下、「イソシアヌレート化合物（1c）」と称する場合がある）と、式（1d）で表される化合物（以下、「化合物（1d）」と称する場合がある）とを、ヒドロシリル化触媒の存在下で反応させて、式（1e）で表される化合物（以下、「化合物（1e）」と称する場合がある）を得る。

工程2：化合物（1e）と、式（1f）で表される化合物（以下、「化合物（1f）」と称する場合がある）とを、ヒドロシリル化触媒の存在下で反応させて、式（1g）で表される化合物（以下、「化合物（1g）」と称する場合がある）を得る。

[0077] なお、化合物（1e）は、式（1）において、 p_1 が0であり、 p_4 が p_3 と同じである本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）である。化合物（1g）は、式（1）において、 p_1 が1であり、 p_4 が p_3 と同じである本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）である。

また、化合物（1g）を原料として、工程1及び／又は工程2を所望の回数繰り返すことにより、式（1）において所望の p_1 、及び p_3 を有する本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を製造することができる。その場合、工程1により、式（1）においてRが水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）が得られ、工程2により、式（1）においてRが脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基であるポリオルガノシ

ロキシシルアルキレン (C) が得られる。

[0078] イソシアヌレート化合物 (1 c) は、自体公知の方法により製造することができ、例えば、後掲のイソシアヌレート化合物 (H) のうち、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3, 5-ビス (2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート、1- (2-メチルプロペニル) -3, 5-ジグリシジルイソシアヌレート、1- (2-メチルプロペニル) -3, 5-ビス (2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート等)、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物 (例えば、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル-5- (2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート、1, 3-ビス (2-メチルプロペニル) -5-グリシジルイソシアヌレート、1, 3-ビス (2-メチルプロペニル) -5- (2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート等) を使用することができる。また、イソシアヌレート化合物 (1 c) は、例えば、市販品 (例えば、商品名「MA-D G I C」、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、四国化成工業 (株) 製) として入手することが可能である。

[0079] 化合物 (1 d) は、自体公知の方法により製造することができ、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンなどの両末端に Si H 基を有する (Si-O) 単位を 1 ~ 10 個 (好ましくは 2 ~ 5 個) 有する直鎖状ポリジメチルシロキサン、両末端に Si H 基を有する直鎖状ポリジアルキルシロキサン (好ましくは直鎖状ポリジ C₁₋₁₀ アルキルシロキサン) などが挙げられる。また、化合物 (1 d) は、例えば、市販品として入手することが可能である。

また、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を製造する際に、工程 1 を 2 回以上実施する場合、各工程 1 に使用される化合物 (1 d) は、同一であっても、異なってもよい。

[0080] 化合物(1 f)は、自体公知の方法により製造することができ、例えば、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ジビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 7-ジビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 9-ジビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンなどの両末端にビニル基を有する(Si-O)単位を1~10個(好ましくは2~5個)有する直鎖状ポリジメチルシロキサン、両末端にビニル基を有する直鎖状ポリジアルキルシロキサン(好ましくは直鎖状ポリジC₁₋₁₀アルキルシロキサン)などが挙げられる。また、化合物(1 f)は、例えば、市販品として入手することが可能である。

また、本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を製造する際に、工程2を2回以上実施する場合、各工程2に使用される化合物(1 f)は、同一であっても、異なってもよい。

[0081] 工程1において、化合物(1 d)の使用量は、特に限定されないが、イソシアヌレート化合物(1 c)1モルに対して、化合物(1 d)が、3モル以上(例えば、3~500モル)となるような使用量とすることが好ましく、より好ましくは4~300モル、さらに好ましくは5~100モル、特に好ましくは5~20モルである。化合物(1 d)の使用量が3モル未満であると、得られる化合物(1 e)にさらにイソシアヌレート化合物(1 c)がヒドロシリル化する副反応が進行して、化合物(1 e)の収率が低下する場合がある。一方、化合物(1 d)の使用量が500モルを超えると、コスト面で不利となる場合がある。

[0082] 工程1における各原料の添加順序は特に限定されるものではないが、化合物(1 d)またはその溶液に、イソシアヌレート化合物(1 c)またはその溶液を滴下する順序が好ましい。この順序で工程1を実施することにより、得られる化合物(1 e)にさらにイソシアヌレート化合物(1 c)がヒドロシリル化する副反応が抑制され、化合物(1 e)の収率が向上する傾向がある。滴下時間は、反応スケール等により変動し、特に限定されないが、10

分から10時間が好ましく、より好ましくは30分から5時間、さらに好ましくは40分～2時間である。

[0083] 工程2において、化合物(1f)の使用量は、特に限定されないが、化合物(1e)1モルに対して、化合物(1f)が、3モル以上(例えば、3～500モル)となるような使用量とすることが好ましく、より好ましくは4～300モル、さらに好ましくは5～100モル、特に好ましくは5～20モルである。化合物(1f)の使用量が3モル未満であると、得られる化合物(1g)にさらに化合物(1e)がヒドロシリル化する副反応が進行して、化合物(1g)の収率が低下する場合がある。一方、化合物(1f)の使用量が500モルを超えると、コスト面で不利となる場合がある。

[0084] 工程2における各原料の添加順序は特に限定されるものではないが、化合物(1f)またはその溶液に、化合物(1e)またはその溶液を滴下する順序が好ましい。この順序で工程1を実施することにより、得られる化合物(1g)にさらに化合物(1e)がヒドロシリル化する副反応が抑制され、化合物(1g)の収率が向上する傾向がある。滴下時間は、反応スケール等により変動し、特に限定されないが、10分から10時間が好ましく、より好ましくは30分から5時間、さらに好ましくは40分～2時間である。

[0085] 工程1及び2において使用されるヒドロシリル化触媒としては、後述のヒドロシリル化触媒(D)を使用することができる。

ヒドロシリル化触媒の使用量は、特に限定されないが、工程1ではイソシアヌレート化合物(1c)1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルである。工程2では化合物(1e)1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルである。工程1及び2において、上記ヒドロシリル化触媒の使用量を 1×10^{-8} モル以上とすることにより、より効率的に化合物(1e)又は化合物(1g)を生成させることができる傾向がある。一方、ヒドロシリル化触媒の使用量を 1×10^{-2} モル以下とすることにより、コストが有利になる傾向がある。

- [0086] 工程 1 及び 2 において、必要に応じて、その他の添加剤を反応系中に添加してもよい。また、上記反応は、必要に応じて、溶媒中で実施してもよい。溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコールなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で、又は 2 種以上を混合して用いられる。
- [0087] また、工程 1 及び 2 を実施する雰囲気は、反応を阻害しないものであればよく、特に限定されないが、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などのいずれであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などいずれの方法で行うこともできる。
- [0088] 上記工程 1 及び 2 における反応温度は、特に限定されないが、0～200℃が好ましく、より好ましくは20～150℃、さらに好ましくは30～130℃である。反応温度が0℃未満であると、反応の進行が遅く、生産性が低下する場合がある。一方、反応温度が200℃を超えると、反応物の分解や副反応が併発し、収率が低下する場合がある。なお、反応温度は、反応の間一定に制御してもよいし、逐次的又は連続的に変化させてもよい。
- [0089] また、上記工程 1 及び 2 における反応時間は、特に限定されないが、10～1400分が好ましく、より好ましくは60～720分である。なお、上記の滴下時間は、反応時間に含まれ、滴下終了後、さらに反応させてもよい。

反応時間が10分未満であると、十分に反応を進行させることができず、収率が低下する場合がある。一方、反応時間が1400分を超えると、反応物の分解や副反応が併発し、収率が低下したり、濃く着色する場合がある。

[0090] 上記工程1及び2における圧力（反応圧力）は、特に限定されず、常圧下、加圧下、減圧下などいずれにおいても反応を実施することができる。

[0091] 本発明のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）の製造では、上記工程1及び2以外のその他の工程を含んでいてもよい。上記その他の工程としては、例えば、原料を調製する工程、反応生成物を精製、単離する工程などが挙げられる。なお、反応生成物の精製や単離においては、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段などの、公知乃至慣用の方法を利用することができる。ポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）の精製、単離においては、反応混合物から化合物（d）、化合物（f）、溶媒などを減圧留去する方法が好ましい。

[0092] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（A1）及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）（但し、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を除く）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（A）（単に「ポリシロキサン（A）」と称する場合がある）と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン（B1）及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）（但し、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を除く）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（B）（単に「ポリシロキサン（B）」と称する場合がある）と、上述のポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）とを必須成分として含むことを特徴とする硬化性組成物である。本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の必須成分以外にも、さらに例えば、後述のヒドロシリル化触媒等の

その他の成分を含んでいてもよい。

[0093] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を含む本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物が腐食性ガスに対するバリア性を発揮できるのは、硬化物中におけるイソシアヌレート骨格がSO_xガス等の腐食性ガスをトラップするためであると推測される。

[0094] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) は、常温で液状であり、本発明の硬化性樹脂組成物における他の成分（特に、上記ポリシロキサン (A)、ポリシロキサン (B)）との相溶性が非常に良好であり、その結果、硬化性樹脂組成物における固体析出の問題が生じることなく、また、調製時にも他の成分に対して容易に溶解させることができる。そのため、本発明の硬化性樹脂組成物は、イソシアヌレート化合物（例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等）がそのまま配合された硬化性樹脂組成物と同等以上の腐食性ガスに対するバリア性の向上効果を有しながら、硬化性樹脂組成物の生産性が格段に向上する。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) の含有量を多くした場合であっても固体析出の問題が生じないため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) の増量による硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の著しい向上が可能となる。

[0095] さらに、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) は、ケイ素原子に結合する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基又は水素原子を有するために、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させる際に、ポリシロキサン (A) 及び／又はポリシロキサン (B) とのヒドロシリル化反応により硬化物の構造中に取り込まれるためにブリードアウトしにくく、表面粘着性が低い硬化物を得ることができる。即ち、式 (1) においてRが水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) はポリシロキサン (A) とヒドロシリル化反応によりシルアルキレンを形成することができ、式 (1) においてRが脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) はポリシロキサン (B) とヒドロシリル化反応によりシル

アルキレンを形成することができ、それぞれ硬化物のポリマー中にシラルキレン結合を介して取り込まれる。

[0096] 本発明の硬化性樹脂組成物においてポリオルガノシロキシシラルキレン (C) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせで使用することもできる。

[0097] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリオルガノシロキシシラルキレン (C) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、0.01～10 重量%が好ましく、より好ましくは 0.03～5 重量%、さらに好ましくは 0.05～3 重量%、特に好ましくは 0.1～2 重量%である。ポリオルガノシロキシシラルキレン (C) の含有量を 0.01 重量%以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。一方、ポリオルガノシロキシシラルキレン (C) の含有量を 10 重量%以下とすることにより、耐熱性、強靱性、透明性等により優れる硬化物が得られる傾向がある。

[0098] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリオルガノシロキシシラルキレン (C) のポリシロキサン (A) 及びポリシロキサン (B) の合計量に対する使用量は、特に限定されないが、ポリシロキサン (A) 及びポリシロキサン (B) の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部が好ましく、より好ましくは 0.03～5 重量部、さらに好ましくは 0.05～3 重量部、特に好ましくは 0.1～2 重量部である。ポリオルガノシロキシシラルキレン (C) の使用量を 0.01 重量部以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。一方、ポリオルガノシロキシシラルキレン (C) の使用量を 10 重量部以下とすることにより、耐熱性、強靱性、透明性等により優れる硬化物が得られる傾向がある。

[0099] [ポリシロキサン (A)]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるポリシロキサン (A) は、上述のように、分子内に 2 個以上のアルケニル基を有するポリシロキサンである。即ち、ポリシロキサン (A) は、アルケニル基を有するポリシロキサン

であり、ヒドロシリル基を有する成分（例えば、式（１）でRが水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）、後述のポリシロキサン（B）等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。但し、ポリシロキサン（A）には、式（１）でRが脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）、後述の「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）」に当たるものは含まれない。

[0100] ポリシロキサン（A）は、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（A1）（単に「ポリオルガノシロキサン（A1）」と称する場合がある）及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）（但し、式（１）でRが脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を除く。単に「ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）」と称する場合がある）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサンである。

[0101] 本明細書におけるポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）とは、主鎖として $-Si-O-Si-$ （シロキサン結合）に加えて、 $-Si-R^A-Si-$ （シルアルキレン結合： R^A はアルキレン基を示す）を含むポリオルガノシロキサン（但し、式（１）でRが脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）を除く）である。そして、本明細書におけるポリオルガノシロキサン（A1）は、主鎖として上記シルアルキレン結合を含まないポリオルガノシロキサンである。

[0102] （ポリオルガノシロキサン（A1））

ポリオルガノシロキサン（A1）としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキサン（A1）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なるポリオルガノシロキサン（A1）の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキサン（A1）と分岐鎖状のポリオルガノシ

ロキサン（A1）とを併用することもできる。

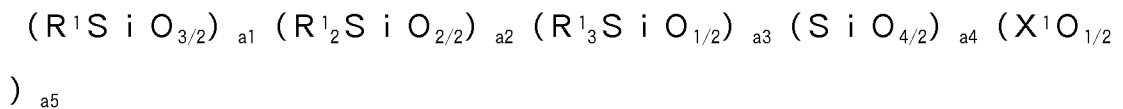
[0103] ポリオルガノシロキサン（A1）が分子内に有するアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の置換又は無置換アルケニル基が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。中でも、ビニル基が好ましい。また、ポリオルガノシロキサン（A1）は、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。ポリオルガノシロキサン（A1）が有するアルケニル基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

[0104] ポリオルガノシロキサン（A1）が有するアルケニル基以外の基は、特に限定されないが、例えば、水素原子、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、アルキル基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等〕、シクロアルキル基〔例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等〕、アリール基〔例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等〕、シクロアルキル-アルキル基〔例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等〕、アラルキル基〔例えば、ベンジル基、フェネチル基等〕、炭化水素基における1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素基〔例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等〕等の一価の置換又は無置換炭化水素基等が挙げられる。なお、本明細書において「ケイ素原子に結合した基」とは、通常、ケイ素原子を含まない基を指すものとする。

[0105] また、ポリオルガノシロキサン（A1）は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0106] ポリオルガノシロキサン（A1）の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0107] ポリオルガノシロキサン（A1）としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。上記平均単位式中、 R^1 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）、及び上述のアルケニル基が挙げられる。但し、 R^1 の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合は、0.1～40モル%が好ましい。アルケニル基の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、アルケニル基以外の R^1 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0108] 上記平均単位式中、 X^1 は、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0109] 上記平均単位式中、 a_1 は0又は正数、 a_2 は0又は正数、 a_3 は0又は正数、 a_4 は0又は正数、 a_5 は0又は正数であり、かつ、 $(a_1 + a_2 + a_3)$ は正数である。

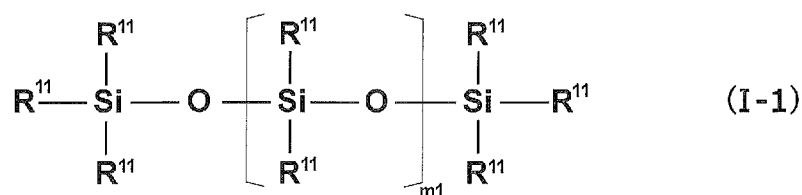
[0110] ポリオルガノシロキサン（A1）の一例としては、例えば、分子内に2個以上のアルケニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。この直鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述のアルケニル基の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0111] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の

全量（１００モル％）に対するアルケニル基の割合は、特に限定されないが、０．１～４０モル％が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合は、特に限定されないが、１～２０モル％が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、３０～９０モル％が好ましい。特に、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が４０モル％以上（例えば、４５～８０モル％）であるものを使用することにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が９０モル％以上（例えば、９５～９９モル％）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0112] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（Ⅰ－１）で表される。

[化42]



[上記式中、 R^{11} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、 R^{11} の少なくとも２個はアルケニル基である。 $m1$ は、５～１００の整数である。]

[0113] ポリオルガノシロキサン（Ａ１）の他の例としては、分子内に２個以上のアルケニル基を有し、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（Ｔ単位）を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。但し、上述のように、当該分岐鎖状ポリオルガノシロキサンには、後述の「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（Ｅ）」に当たるものは含まれない。なお、 R は、一価の

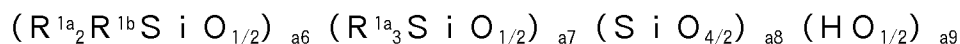
置換又は無置換炭化水素基である。この分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述のアルケニル基の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。さらに、上記T単位中のRとしては、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0114] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、0.1～40モル%が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合は、特に限定されないが、10～40モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、5～70モル%が好ましい。特に、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が40モル%以上（例えば、45～60モル%）であるものを使用することにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が50モル%以上（例えば、60～99モル%）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0115] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、 a_1 が正数である上記平均単位式で表すことができる。この場合、特に限定されないが、 a_2/a_1 は0～10の数、 a_3/a_1 は0～0.5の数、 $a_4/(a_1+a_2+a_3+a_4)$

)は0～0.3の数、 $a_5 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$ は0～0.4の数であることが好ましい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは特に限定されないが、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が500～1万であることが好ましく、より好ましくは700～3000である。

[0116] ポリオルガノシロキサン(A1)のさらに他の例としては、例えば、上記平均単位式中、 a_1 及び a_2 が0であり、 X^1 が水素原子である下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記平均単位式中、 R^{1a} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基(C_{1-10} アルキル基)を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。また、 R^{1b} は、同一又は異なって、アルケニル基を示し、中でもビニル基が好ましい。さらに、 a_6 、 a_7 、 a_8 及び a_9 はいずれも、 $a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $a_6 / (a_6 + a_7) = 0.15 \sim 0.35$ 、 $a_8 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.53 \sim 0.62$ 、 $a_9 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.005 \sim 0.03$ を満たす正数である。但し、 a_7 は0であってもよい。硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、 $a_6 / (a_6 + a_7)$ は0.2～0.3であることが好ましい。また、硬化物の硬度や機械強度の観点で、 $a_8 / (a_6 + a_7 + a_8)$ は0.55～0.60であることが好ましい。さらに、硬化物の接着性や機械強度の観点で、 $a_9 / (a_6 + a_7 + a_8)$ は0.01～0.025であることが好ましい。このようなポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $Si O_{4/2}$ 単位と $(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O_{1/2}$ 単位とで構成されるポリオルガノシロキサン、 $Si O_{4/2}$ 単位と $(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O_{1/2}$ 単位と $(CH_3)_3 Si O_{1/2}$ 単位とで構成されるポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0117] (ポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2))

ポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)は、上述のように、分子内

に2個以上のアルケニル基を有し、主鎖としてシロキサン結合に加えて、シルアルキレン結合 $-Si-R^A-Si-$ （シルアルキレン結合： R^A はアルキレン基を示す）を含むポリオルガノシロキサンである。即ち、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）には、上述のポリオルガノシロキサン（A1）のようなシルアルキレン結合を有しないポリオルガノシロキサンは含まれない。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）には、式（1）でRが脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は含まれない。本発明の硬化性樹脂組成物はこのようなポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）を含むと、腐食性ガスに対するバリア性と耐熱衝撃性により優れた硬化物を形成できる。

[0118] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）が分子内に有するシルアルキレン結合におけるアルキレン基（ R^A ）としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-12} アルキレン基等が挙げられ、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）は、ポリオルガノシロキサン（A1）と比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基（ $-SiOH$ ）を生じ難いため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

[0119] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。具体的には、分子構造が異なるポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）と分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）とを併用することもできる。

[0120] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）が分子内に有するアルケニ

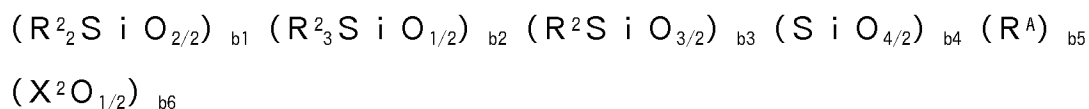
ル基としては、上述の置換又は無置換アルケニル基が挙げられ、中でも、ビニル基が好ましい。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）は、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）が有するアルケニル基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

[0121] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）が有するアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基は、特に限定されないが、例えば、水素原子、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、上述の有機基（例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルーアルキル基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等の置換又は無置換炭化水素等）が挙げられる。

[0122] また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0123] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）の性状は、特に限定されず、例えば25℃において、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0124] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。上記平均単位式中、 R^2 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）、及び上述のアルケニル基が挙げられる。但し、 R^2 の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^2 の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合は、0.1～40モル%が好ましい。アルケニル基の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹

脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、アルケニル基以外の R^2 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

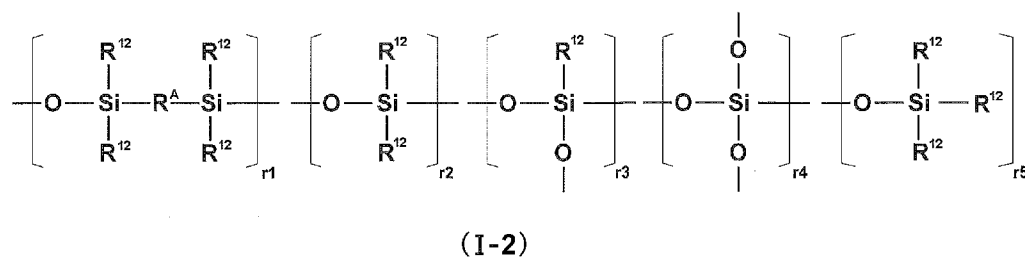
[0125] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のようにアルキレン基である。特にエチレン基が好ましい。

[0126] 上記平均単位式中、 X^2 は、上記 X^1 と同じく、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0127] 上記平均単位式中、 b_1 は正数、 b_2 は正数、 b_3 は0又は正数、 b_4 は0又は正数、 b_5 は正数、 b_6 は0又は正数である。中でも、 b_1 は1～200が好ましく、 b_2 は1～200が好ましく、 b_3 は0～10が好ましく、 b_4 は0～5が好ましく、 b_5 は1～100が好ましい。特に、 $(b_3 + b_4)$ が正数の場合には、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）が分岐鎖（分岐状の主鎖）を有し、硬化物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0128] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）としては、より具体的には、例えば、下記式（I-2）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[化43]



[0129] 上記式（I-2）中、 R^{12} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{12} としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）、及び上述のアルケニル基が挙げられる。但し

、 R^{12} の少なくとも2個はアルケニル基（特にビニル基）である。また、アルケニル基以外の R^{12} としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0130] 上記式（1-2）中、 R^A は、上記と同じく、アルキレン基を示し、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。なお、複数の R^A が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0131] 上記式（1-2）中、 r_1 は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 r_1 が2以上の整数の場合、 r_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0132] 上記式（1-2）中、 r_2 は1以上の整数（例えば、1～400）を示す。なお、 r_2 が2以上の整数の場合、 r_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0133] 上記式（1-2）中、 r_3 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_3 が2以上の整数の場合、 r_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0134] 上記式（1-2）中、 r_4 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_4 が2以上の整数の場合、 r_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0135] 上記式（1-2）中、 r_5 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_5 が2以上の整数の場合、 r_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0136] また、上記式（1-2）における各構造単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。また、各構造単位の配列の順番も特に限定されない。

[0137] 式（1-2）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端構造は、特に限定されないが、例えば、シラノール基、アルコキシシル基、トリアルキルシリル基（例えば、 r_5 が付された括弧内の構造、トリメチルシリル基等）等が挙げられる。上記ポリオルガノシロキシシルア

ルキレンの末端には、アルケニル基やヒドロシリル基等の各種の基が導入されていてもよい。

[0138] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）は公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、特開 2012-140617 号公報に記載の方法により製造できる。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）を含む製品として、例えば、商品名「ETERLED GD1130」、「ETERLED GD1125」、「ETERLED GS5145」、「ETERLED GS5135」、「ETERLED GS5120」、「ETERLED AS9070」（いずれも長興材料工業製）等が入手可能である。

[0139] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてポリシロキサン（A）は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。

[0140] なお、ポリシロキサン（A）は、分子内に 2 個以上のアルケニル基を有していればよく、さらにヒドロシリル基を有していてもよい。この場合、ポリシロキサン（A）は、後述のポリシロキサン（B）でもあり得る。

[0141] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン（A）の含有量（配合量）（総量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100 重量%）に対して、50～99 重量%が好ましく、より好ましくは 60～97 重量%、さらに好ましくは 70～95 重量%である。含有量を 50 重量%以上とすることにより、硬化物の強靱性、透明性がより向上する傾向がある。

[0142] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン（A）としては、ポリオルガノシロキサン（A 1）のみを使用することもできるし、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）のみを使用することもできるし、また、ポリオルガノシロキサン（A 1）とポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）とを併用することもできる。ポリオルガノシロキサン（A 1）とポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）とを併用する場合、これらの割合は特に限定されず、適宜設定可能である。

[0143] [ポリシロキサン (B)]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるポリシロキサン (B) は、上述のように、分子内に2個以上のヒドロシリル基 ($\text{Si}-\text{H}$) を有するポリオルガノシロキサンである。即ち、ポリシロキサン (B) は、ヒドロシリル基を有するポリシロキサンであり、アルケニル基を有する成分（例えば、式 (1) で R が脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C)、ポリシロキサン (A) 等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。但し、ポリシロキサン (B) には、式 (1) で R が水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C)、後述の「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E)」に当たるものは含まれない。

[0144] ポリシロキサン (B) は、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン (B1)（単に「ポリオルガノシロキサン (B1)」と称する場合がある）及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2)（但し、式 (1) で R が水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を除く。単に「ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2)」と称する場合がある）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリオルガノシロキサンである。

[0145] 本明細書におけるポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2) とは、主鎖として $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ （シロキサン結合）に加えて、 $-\text{Si}-\text{R}^A-\text{Si}-$ （シルアルキレン結合： R^A はアルキレン基を示す）を含むポリオルガノシロキサン（但し、式 (1) で R が水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) を除く）である。そして、本明細書におけるポリオルガノシロキサン (B1) は、主鎖として上記シルアルキレン結合を含まないポリオルガノシロキサンである。なお、上記シルアルキレン結合における R^A （アルキレン基）としては、上記と同じく、例えば、直鎖又は分岐鎖状の C_{1-12} アルキレン基が挙げられ、好ましくは直鎖又は分岐鎖状の C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）である。

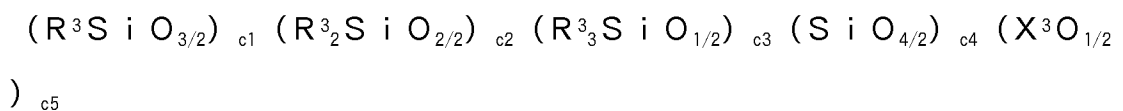
[0146] (ポリオルガノシロキサン (B 1))

ポリオルガノシロキサン (B 1) としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキサン (B 1) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なるポリオルガノシロキサン (B 1) の 2 種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキサン (B 1) と分岐鎖状のポリオルガノシロキサン (B 1) とを併用することもできる。

[0147] ポリオルガノシロキサン (B 1) が有するケイ素原子に結合した基の中でも水素原子以外の基は、特に限定されないが、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基、より詳しくは、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等が挙げられる。中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。また、ポリオルガノシロキサン (B 1) は、水素原子以外のケイ素原子に結合した基として、アルケニル基（例えばビニル基）を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0148] ポリオルガノシロキサン (B 1) の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。中でも液状であることが好ましく、25℃における粘度が0.1～10億mPa・sの液状であることがより好ましい。

[0149] ポリオルガノシロキサン (B 1) としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。上記平均単位式中、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、水素原子、上述の一価の置換若しくは無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等）、及び上述のアルケニル基が挙げられる。但し、 R^3 の一部は水素原子（ヒ

ドロシリル基を構成する水素原子)であり、その割合は、ヒドロシリル基が分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^3 の全量(100モル%)に対する水素原子の割合は、0.1~40モル%が好ましい。水素原子の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、水素原子以外の R^3 としては、アルキル基(特にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0150] 上記平均単位式中、 X^3 は、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0151] 上記平均単位式中、 c_1 は0又は正数、 c_2 は0又は正数、 c_3 は0又は正数、 c_4 は0又は正数、 c_5 は0又は正数であり、かつ、($c_1 + c_2 + c_3$)は正数である。

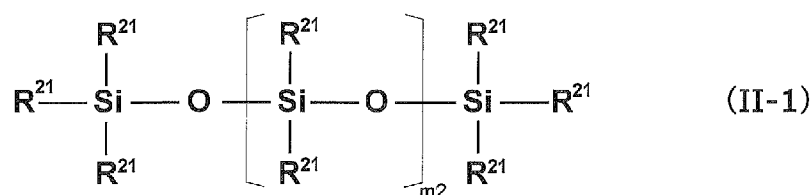
[0152] ポリオルガノシロキサン(B1)の一例としては、例えば、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基及び上述のアルケニル基が挙げられるが、中でも、アルキル基(特にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0153] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対する水素原子(ケイ素原子に結合した水素原子)の割合は、特に限定されないが、0.1~40モル%が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルキル基(特にメチル基)の割合は、特に限定されないが、20~99モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアリール基(特にフェニル基)の割合は、特に限定されないが、40~80モル%が好ましい。特に、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアリール基(特にフェニル基)の割合が40モル%以上(例えば、45~70モル%)であるものを使用する

ことにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が９０モル％以上（例えば、９５～９９モル％）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0154] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（II-1）で表される。

[化44]



[上記式中、 R^{21} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。但し、 R^{21} の少なくとも２個は水素原子である。 $m2$ は、５～１０００の整数である。]

[0155] ポリオルガノシロキサン（B1）の他の例としては、分子内に２個以上のヒドロシリル基を有し、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。但し、上述のように、当該分岐鎖状ポリオルガノシロキサンには、後述の「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）」に当たるものは含まれない。なお、Rは、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基、及び上述のアルケニル基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。さらに、上記T単位中のRとしては、水素原子、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基、及び上述のアルケニル基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。上記T単位中のRの全量（１００モル％）に対する

アリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、30モル%以上が好ましい。

[0156] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合は、特に限定されないが、70～95モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、10～70モル%が好ましい。特に、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が10モル%以上（例えば、10～70モル%）であるものを使用することにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が50モル%以上（例えば、50～90モル%）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0157] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、 c_1 が正数である上記平均単位式で表すことができる。この場合、特に限定されないが、 c_2/c_1 は0～10の数、 c_3/c_1 は0～0.5の数、 $c_4/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は0～0.3の数、 $c_5/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は0～0.4の数であることが好ましい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンの分子量は特に限定されないが、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が300～1万であることが好ましく、より好ましくは500～3000である。

[0158] （ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2））

ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）は、上述のように、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有し、主鎖としてシロキサン結合に加えて、シルアルキレン結合を含むポリオルガノシロキサンである。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）には、式（1）でRが水素原子であるポリオルガノシロキシシルアルキレン（C）は含まれない。なお、上記シル

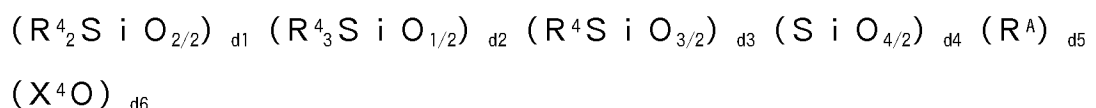
アルキレン結合におけるアルキレン基としては、例えば、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）は、ポリオルガノシロキサン（B 1）と比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基（ $-SiOH$ ）を生じ難いため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

[0159] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なるポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）と分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）とを併用することもできる。

[0160] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）が有する水素原子以外のケイ素原子に結合した基は、特に限定されないが、例えば、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基及び上述のアルケニル基等が挙げられる。中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。また、ポリオルガノシロキサン（B 2）は、水素原子以外のケイ素原子に結合した基として、アルケニル基（例えばビニル基）を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0161] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）の性状は、特に限定されず、例えば25℃において、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0162] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。上記平均単位式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、水素原子、上述の一価の置換若しくは無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等）、及び上述のアルケニル基等が挙げられる。但し、 R^4 の一部は水素原子であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^4 の全量（100モル%）に対する水素原子の割合は、0.1～50モル%が好ましく、より好ましくは5～35モル%である。水素原子の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、水素原子以外の R^4 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

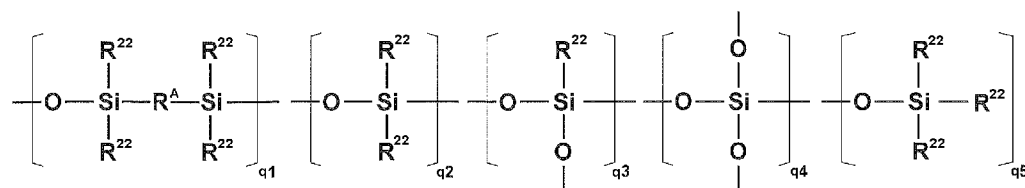
[0163] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のようにアルキレン基である。特にエチレン基が好ましい。

[0164] 上記平均単位式中、 X^4 は、上記 X^3 と同じく、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0165] 上記平均単位式中、 d_1 は正数、 d_2 は正数、 d_3 は0又は正数、 d_4 は0又は正数、 d_5 は正数、 d_6 は0又は正数である。中でも、 d_1 は1～50が好ましく、 d_2 は1～50が好ましく、 d_3 は0～10が好ましく、 d_4 は0～5が好ましく、 d_5 は1～30が好ましい。

[0166] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）としては、より具体的には、例えば、下記式（II-2）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[化45]



(II-2)

- [0167] 上記式 (II-2) 中、 R^{22} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{22} としては、水素原子、上述の一価の置換若しくは無置換炭化水素基の具体例（例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）、及び上述のアルケニル基が挙げられる。但し、 R^{22} の少なくとも2個は水素原子である。また、水素原子以外の R^{22} としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。
- [0168] 上記式 (II-2) 中、 R^A は、式 (I-2) における R^A と同じく、アルキレン基を示し、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。なお、複数の R^A が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0169] 上記式 (II-2) 中、 q_1 は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 q_1 が2以上の整数の場合、 q_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0170] 上記式 (II-2) 中、 q_2 は1以上の整数（例えば、1～400）を示す。なお、 q_2 が2以上の整数の場合、 q_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0171] 上記式 (II-2) 中、 q_3 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_3 が2以上の整数の場合、 q_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0172] 上記式 (II-2) 中、 q_4 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_4 が2以上の整数の場合、 q_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0173] 上記式 (II-2) 中、 q_5 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_5 が2以上の整数の場合、 q_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0174] また、上記式 (II-2) における各構造単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0175] 式 (II-2) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端構造は、特に限定されないが、例えば、シラノール基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基（例えば、q 5 が付された括弧内の構造、トリメチルシリル基等）等が挙げられる。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端には、ヒドロシリル基等の各種の基が導入されていてもよい。

[0176] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) は公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、特開 2012-140617 号公報に記載の方法により製造できる。

[0177] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてポリシロキサン (B) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0178] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン (B) の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ポリシロキサン (A) の全量 100 重量部に対して、1 ~ 200 重量部が好ましい。ポリシロキサン (B) の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上し、効率的に硬化物を形成することができる傾向がある。ポリシロキサン (B) の含有量が上記範囲内であると、硬化反応が十分に進行すること等により、硬化物の耐熱性、耐熱衝撃性、耐リフロー性等の特性がより向上する傾向がある。

[0179] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン (B) としては、ポリオルガノシロキサン (B 1) のみを使用することもできるし、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) のみを使用することもできるし、また、ポリオルガノシロキサン (B 1) とポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) とを併用することもできる。ポリオルガノシロキサン (B 1) とポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) とを併用する場合、これらの割合は特に限定されず、適宜設定可能である。

[0180] 本発明の硬化性樹脂組成物 (100 重量%) におけるポリシロキサン (A

）とポリシロキサン（B）の含有量の合計（合計含有量）は、特に限定されないが、60～99重量%が好ましく、より好ましくは70～96重量%、さらに好ましくは80～90重量%である。上記合計含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の強靱性、耐熱性、透明性がより向上する傾向がある。

[0181] [ヒドロシリル化触媒（D）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、ヒドロシリル化触媒（D）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物がヒドロシリル化触媒（D）を含むことにより、加熱することで、硬化性樹脂組成物中の脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）とヒドロシリル基の間のヒドロシリル化反応をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0182] 上記ヒドロシリル化触媒（D）としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等の周知のヒドロシリル化反応用触媒が例示され、具体的には、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金のオレフィン錯体、白金－カルボニルビニルメチル錯体等の白金のカルボニル錯体、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体や白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体等の白金ビニルメチルシロキサン錯体、白金－ホスフィン錯体、白金－ホスファイト錯体等の白金系触媒、並びに上記白金系触媒において白金原子の代わりにパラジウム原子又はロジウム原子を含有するパラジウム系触媒又はロジウム系触媒が挙げられる。中でも、ヒドロシリル化触媒としては、白金－ビニルメチルシロキサン錯体や白金－カルボニルビニルメチル錯体や塩化白金酸とアルコール、アルデヒドとの錯体が、反応速度が良好であるため好ましい。

[0183] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてヒドロシリル化触媒（D）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0184] 本発明の硬化性樹脂組成物がヒドロシリル化触媒（D）を含む場合、本発

明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒（D）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物に含まれる脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の全量 1 モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルである。含有量を 1×10^{-8} モル以上とすることにより、より効率的に硬化物を形成させることができる傾向がある。一方、含有量を 1×10^{-2} モル以下とすることにより、より色相に優れた（着色の少ない）硬化物を得ることができる傾向がある。

[0185] また、本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒（D）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、例えば、ヒドロシリル化触媒（D）中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、 $0.01 \sim 1000$ ppm の範囲内となる量が好ましく、 $0.1 \sim 500$ ppm の範囲内となる量がさらに好ましい。ヒドロシリル化触媒の含有量がこのような範囲にあると、より効率的に硬化物を形成させることができ、また、より色相に優れた硬化物を得ることができる傾向がある。

[0186] [ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）を含む場合には、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより高くなる傾向がある。上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）は、実験式（基本構造式） $\text{RSiO}_{1.5}$ で表されるポリシロキサンであって、分子内にラダー状の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 構造（ラダー構造）を少なくとも含むポリオルガノシルセスキオキサンである。

[0187] 上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）としては、上記構造を有する公知乃至慣用のポリオルガノシルセスキオキサンを使用することができ、特に限定されないが、分子内に 1 以上（特に 2 以上）の脂肪族炭素－炭素二重結合を有するもの、分子内に 1 以上（特に 2 以上）のヒドロシリル基を有するものが好ましい。また、上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオ

キサンの(E)としては、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、側鎖〔主骨格(主鎖)であるラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン骨格(Si-O結合で形成された骨格)から枝分かれしている部分〕の一部又は全部が、置換若しくは無置換のアリール基(芳香族炭化水素基)であるものが好ましい。置換若しくは無置換のアリール基としては、例えば、後述のR⁵として例示する置換若しくは無置換のアリール基等が挙げられる。

[0188] 中でも、上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(E)としては、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性、機械強度等の観点で、以下に説明するラダー型シルセスキオキサン(F)、ラダー型シルセスキオキサン(G)が特に好ましい。

[0189] (ラダー型シルセスキオキサン(F))

上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(E)としてのラダー型シルセスキオキサン(F)は、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン(ポリオルガノシルセスキオキサン骨格)の分子鎖末端の一部又は全部に、後述の式(V)で表される単位構造及び式(VI)で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基(「ポリオルガノシルセスキオキサン残基(a)」と称する場合がある)を有するポリオルガノシルセスキオキサンである。

[0190] ラダー型シルセスキオキサン(F)におけるポリオルガノシルセスキオキサン(ポリオルガノシルセスキオキサン骨格)は、実験式(基本構造式)R⁵SiO_{1.5}で表されるポリシロキサンである。なお、R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基を示し、R⁵(上記ポリオルガノシルセスキオキサン中のR⁵)の少なくとも一部は、一価の有機基である。上記ポリオルガノシルセスキオキサン中のR⁵は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0191] 上記R⁵におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。上記R⁵における一価の有機基として

は、例えば、置換又は無置換の炭化水素基（一価の炭化水素基）、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基等が挙げられる。

[0192] 上記R⁵における炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが2以上結合した基が挙げられる。

[0193] 上記R⁵における脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等のC₁₋₂₀アルキル基（好ましくはC₁₋₁₀アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₄アルキル基）等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等のC₂₋₂₀アルケニル基（好ましくはC₂₋₁₀アルケニル基、さらに好ましくはC₂₋₄アルケニル基）等が挙げられる。アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等のC₂₋₂₀アルキニル基（好ましくはC₂₋₁₀アルキニル基、さらに好ましくはC₂₋₄アルキニル基）等が挙げられる。

[0194] 上記R⁵における脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等のC₃₋₁₂のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等のC₃₋₁₂のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプタニル基、ビスシクロヘプテニル基等のC₄₋₁₅の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0195] 上記R⁵における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基（例えば、C₆₋₁₄アリール基、特にC₆₋₁₀アリール基）等が

挙げられる。

[0196] また、上記 R^5 における脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

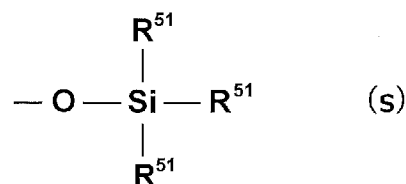
[0197] 上記 R^5 における炭化水素基は置換基を有する炭化水素基（置換炭化水素基）であってもよい。上記置換炭化水素基における置換基の炭素数は 0 ~ 20 が好ましく、より好ましくは 0 ~ 10 である。該置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のアルコキシ基（好ましくは C_{1-6} アルコキシ基、より好ましくは C_{1-4} アルコキシ基）；アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基（好ましくは C_{2-6} アルケニルオキシ基、より好ましくは C_{2-4} アルケニルオキシ基）；フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくは C_{6-14} アリールオキシ基）；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基（好ましくは C_{7-18} アラルキルオキシ基）；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基（好ましくは C_{1-12} アシルオキシ基）；メルカプト基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（好ましくは C_{1-6} アルキルチオ基、より好ましくは C_{1-4} アルキルチオ基）；アリルチオ基等のアルケニルチオ基（好ましくは C_{2-6} アルケニルチオ基、より好ましくは C_{2-4} アルケニルチオ基）；フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していてもよ

いアリールチオ基（好ましくは C_{6-14} アリールチオ基）；ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のアラルキルチオ基（好ましくは C_{7-18} アラルキルチオ基）；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（好ましくは C_{1-6} アルコキシカルボニル基）；フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基（好ましくは C_{6-14} アリールオキシカルボニル基）；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基（好ましくは C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基）；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基（好ましくはモノ又はジ- C_{1-6} アルキルアミノ基）；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基（好ましくは C_{1-11} アシルアミノ基）；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキセタニルオキシ基等のオキセタニル基含有基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基；オキソ基；これらの2以上が必要に応じて C_{1-6} アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。置換炭化水素基が有する置換基の数は、特に限定されない。

- [0198] 上記 R^5 における一価の酸素原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、イソシアナート基、スルホ基、カルバモイル基等が挙げられる。上記一価の窒素原子含有基としては、例えば、アミノ基又は置換アミノ基（モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、シアノ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルバモイル基等が挙げられる。また、上記一価の硫黄原子含有基としては、例えば、メルカプト基（チオール基）、スルホ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、イソチオシアナート基等が挙げられる。なお、上述の一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、一価の硫黄原子含有基は、相互に重複し得る。

[0199] さらに、上記 R^5 としては、下記式 (s) で表される基が挙げられる。

[化46]



[0200] 上記式 (s) 中の R^{51} (3つの R^{51}) は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基を示し、これらの基としては、上記 R^5 として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0201] 上記式 (s) で表される基において、各 R^{51} としては、それぞれ、水素原子； C_{1-10} アルキル基 (特に、 C_{1-4} アルキル基)； C_{2-10} アルケニル基 (特に、 C_{2-4} アルケニル基)； C_{3-12} シクロアルキル基； C_{3-12} シクロアルケニル基；芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置換基を有していてもよい C_{6-14} アリール基； C_{7-18} アラルキル基； C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基；ヒドロキシ基； C_{1-6} アルコキシ基；ハロゲン原子が好ましい。

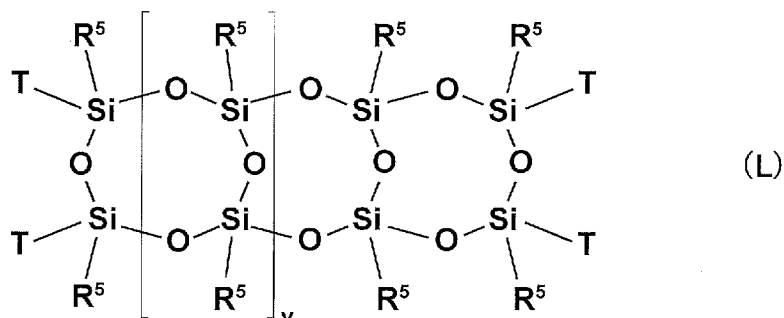
[0202] 上記の中でも、 R^5 としては、水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭化水素基が好ましく、より好ましくは置換又は無置換の炭化水素基、さらに好ましくは脂肪族炭化水素基 (特に、アルキル基)、芳香族炭化水素基 (特に、フェニル基) である。

[0203] 一般に、ポリオルガノシルセスキオキサンの構造としては、ラダー状の $Si-O-Si$ 構造 (ラダー構造)、カゴ状の $Si-O-Si$ 構造 (カゴ構造)、ランダム状の $Si-O-Si$ 構造 (ランダム構造) 等が挙げられるが、ラダー型シルセスキオキサン (F) におけるポリオルガノシルセスキオキサンは、上記ラダー構造を少なくとも含むポリオルガノシルセスキオキサン (ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン) である。

[0204] ラダー型シルセスキオキサン (F) におけるポリオルガノシルセスキオキ

サンは、例えば、下記式（L）で表される。

[化47]



[0205] 上記式（L）において、 v は1以上の整数（例えば、1～5000）を表し、好ましくは1～2000の整数、さらに好ましくは1～1000の整数である。式（L）中の R^5 は、上記 R^5 と同じものを示す。Tは末端基を示す。

[0206] ラダー型シルセスキオキサン（F）におけるポリオルガノシルセスキオキサン中のケイ素原子に直接結合した基（上記実験式における R^5 、例えば、式（L）における R^5 （側鎖））は、特に限定されないが、上記基の全量（100モル％）に対する置換又は無置換の炭化水素基の占める割合が50モル％以上であることが好ましく、より好ましくは80モル％以上、さらに好ましくは90モル％以上である。特に、上記基の全量（100モル％）に対する、置換又は無置換の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-10} アルキル基（特に、メチル基、エチル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-4} アルキル基）、置換又は無置換の C_{6-10} アリール基（特に、フェニル基）、置換又は無置換の C_{7-10} アラルキル基（特に、ベンジル基）の合計量が、50モル％以上であることが好ましく、より好ましくは80モル％以上、さらに好ましくは90モル％以上である。

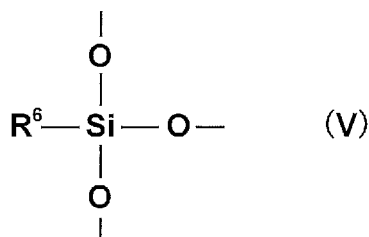
[0207] 特に、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、ラダー型シルセスキオキサン（F）は、側鎖〔主骨格（主鎖）であるラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン骨格から枝分かれしている部分、例えば、上記式（L）における R^5 〕の一部又は全部が置換若しくは無置換のアリール基（芳香族炭化水素基）であることが好ましい。

[0208] ラダー型シルセスキオキサン（F）は、上記ラダー構造を有するポリオル

ガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を少なくとも有する。上記ポリオルガノシルセスキオキサンが上記式（L）で表される場合、ラダー型シルセスキオキサン（F）は、式（L）中のTの一部又は全部が以下のポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）で置換された構造を有する。

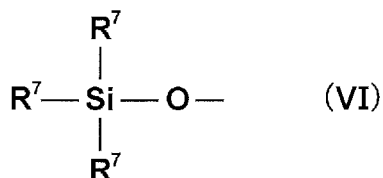
[0209] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、下記式（V）

[化48]



で表される単位構造（シロキサン単位構造）及び下記式（VI）

[化49]



で表される単位構造（シロキサン単位構造）を少なくとも含む残基である。

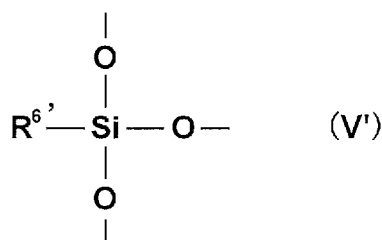
[0210] 上記式（V）中の R^6 は、脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基を示す。上記脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニル基）；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式不飽和炭化水素基；スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基；シンナミル基等が挙げられる。なお、上記脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基には、上記式（s）で表される基において、3つの R^{51} の

うち少なくとも1つが上記の C_{2-20} アルケニル基、 C_{3-12} のシクロアルケニル基、 C_{4-15} の架橋環式不飽和炭化水素基、 C_{2-4} アルケニル置換アリール基、シンナミル基等である基も含まれる。中でも、 R^6 としては、アルケニル基が好ましく、より好ましくは C_{2-20} アルケニル基、さらに好ましくはビニル基である。

[0211] 上記式(VI)中の R^7 は、同一又は異なって、炭化水素基(一価の炭化水素基)を示す。上記炭化水素基としては、上記 R^5 として例示したものと同様の炭化水素基が例示される。中でも、 R^7 としては、 C_{1-20} アルキル基が好ましく、より好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基、特に好ましくはメチル基である。特に、式(VI)中の R^7 がいずれもメチル基であることが好ましい。

[0212] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基(a)は、式(V)で表される単位構造と式(VI)で表される単位構造以外にも、例えば、下記式(V')

[化50]



で表される単位構造(シロキサン単位構造)を有していてもよい。

[0213] 上記式(V')中の $R^{6'}$ は、脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基を除く一価の基を示す。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基を除く一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基等が挙げられる。

[0214] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基(a)における式(V)に表された3つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基(a)を構成するケイ素原子の全量(100モル%)に対して、20~80モル%が好ましく、より好ましくは25~60モル%である。含有量が20モル%未満であると、ラダー型シルセス

キオキサン（F）が有する脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。一方、含有量が80モル%を超えると、ラダー型シルセスキオキサン（F）中にシラノール基や加水分解性シリル基が多く残存するため、ラダー型シルセスキオキサン（F）が液状で得られない場合がある。さらに縮合反応が進行して分子量が変化しやすくなるため、保存安定性が悪化する場合がある。

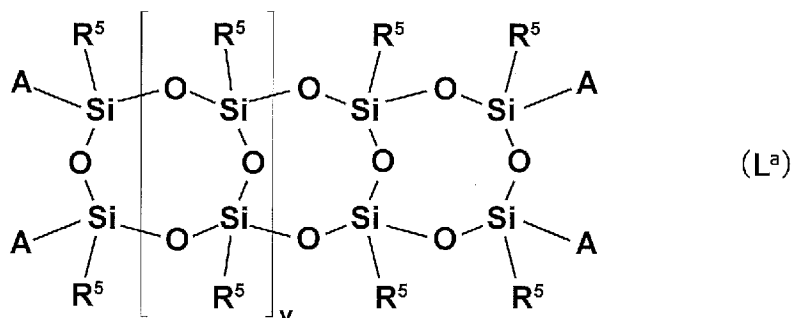
[0215] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）における式（VI）に表された1つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を構成するケイ素原子の全量（100モル%）に対して、20～85モル%が好ましく、より好ましくは30～75モル%である。含有量が20モル%未満であると、ラダー型シルセスキオキサン（F）中にシラノール基や加水分解性シリル基が残存しやすく、ラダー型シルセスキオキサン（F）が液状で得られない場合がある。さらに縮合反応が進行して分子量が変化しやすくなるため、保存安定性が悪化する場合がある。一方、含有量が85モル%を超えると、ラダー型シルセスキオキサン（F）が有する脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。

[0216] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）が有するSi－O－Si構造（骨格）としては、特に限定されず、例えば、ラダー構造、カゴ構造、ランダム構造等が挙げられる。

[0217] ラダー型シルセスキオキサン（F）は、例えば、下記式（L^a）で表すことができる。式（L^a）中のv、R⁵としては、上記式（L）と同様のものが例示される。式（L^a）中のAは、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、若しくはアシルオキシ基を示し、Aの一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）である。なお、式（L^a）中の複数（2～4個）のAがポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）である場合、それぞれのAは互いに又は他の式（L^a）で表される分子が有するAと1以上のSi－O－Si結合を介して結合して

いてもよい。

[化51]



[0218] なお、ラダー型シルセスキオキサン（F）におけるポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、さらに、後述のラダー型シルセスキオキサン（G）における式（VII）で表される単位構造を有するものであってもよい。この場合、ラダー型シルセスキオキサン（F）は、ラダー型シルセスキオキサン（G）として使用することも可能な場合がある。

[0219] ラダー型シルセスキオキサン（F）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ラダー構造を有し、分子鎖末端にシラノール基及び／又は加水分解性シリル基（シラノール基及び加水分解性シリル基のいずれか一方又は両方）を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端に対して、上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を形成する方法が挙げられる。具体的には、国際公開第2013／176238号等の文献に開示された方法等により製造できる。

[0220] ラダー型シルセスキオキサン（F）における、分子内の脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の数は、特に限定されないが、2個以上（例えば、2～50個）が好ましく、より好ましくは2～30個である。上述の範囲で脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）を有することにより、耐熱性等の各種物性、耐クラック性、腐食性ガスに対するバリア性に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。

[0221] ラダー型シルセスキオキサン（F）中の脂肪族炭素－炭素二重結合の含有量は、特に限定されないが、0.7～5.5 mmol/gが好ましく、より

好ましくは 1. 1 ~ 4. 4 mmol/g である。また、ラダー型シルセスキオキサン (F) に含まれる脂肪族炭素-炭素二重結合の割合 (重量基準) は、特に限定されないが、ビニル基換算で、2. 0 ~ 15. 0 重量% が好ましく、より好ましくは 3. 0 ~ 12. 0 重量% である。

[0222] 本発明の硬化性樹脂組成物においてラダー型シルセスキオキサン (F) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0223] 本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型シルセスキオキサン (F) を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるラダー型シルセスキオキサン (F) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、1 ~ 40 重量% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 20 重量% である。含有量を 1 重量% 以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。一方、含有量を 40 重量% 以下とすることにより、硬化物が硬くなりすぎず、柔軟性に優れる硬化物が得られる傾向がある。

[0224] (ラダー型シルセスキオキサン (G))

本発明の硬化性樹脂組成物におけるラダー型シルセスキオキサン (G) は、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサン (ポリオルガノシルセスキオキサン骨格) の分子鎖末端の一部又は全部に、後述の式 (VII) で表される単位構造及び式 (VIII) で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基 (「ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b)」と称する場合がある) を有するポリオルガノシルセスキオキサンである。

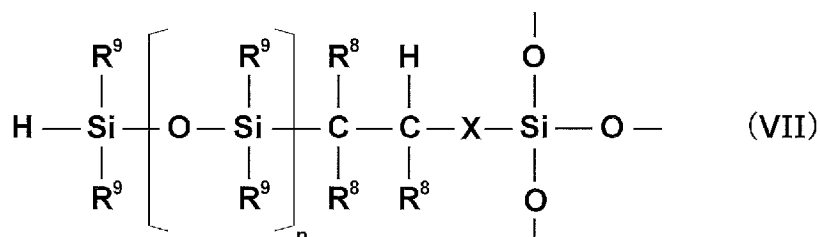
[0225] ラダー型シルセスキオキサン (G) におけるポリオルガノシルセスキオキサンは、実験式 (基本構造式) $R^5SiO_{1.5}$ で表されるポリシロキサンである。ラダー型シルセスキオキサン (G) におけるポリオルガノシルセスキオキサンとしては、ラダー型シルセスキオキサン (F) におけるポリオルガノシルセスキオキサン (例えば、上記式 (L) で表されるポリオルガノシルセスキオキサン) と同様のものが例示される。

[0226] ラダー型シルセスキオキサン（G）は、ラダー型シルセスキオキサン（F）と同様に、特に、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、側鎖の一部又は全部が置換若しくは無置換のアリール基であることが好ましい。

[0227] 上記ポリオルガノシルセスキオキサンが上記式（L）で表される場合、ラダー型シルセスキオキサン（G）は、式（L）中のTの一部又は全部が以下のポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）で置換された構造を有する。

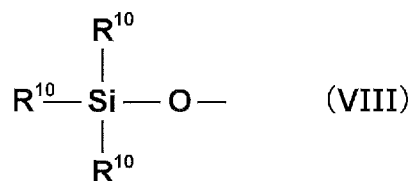
[0228] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）は、下記式（VII）

[化52]



で表される単位構造（シロキサン単位構造）及び下記式（VIII）

[化53]



で表される単位構造（シロキサン単位構造）を少なくとも含む残基である。

なお、上記式（VII）で表される単位構造中の有機基（ $-\text{X}-\text{CH}^{\text{R}^8}-\text{C}^{\text{R}^8}_2-$
 $-\left[\text{Si}^{\text{R}^9}_2-\text{O}-\right]_n-\text{Si}^{\text{H}^{\text{R}^9}_2}$ ）を、「SiH含有基」と称する場合がある。

[0229] 上記式（VII）中、Xは、単結合又は連結基（1以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル基（エーテル結合）、チオエーテル基（チオエーテル結合）、エステル基（エステル結合）、カーボネート基（カーボネート結合）、アミド基（アミド結合）、これらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0230] 上記二価の炭化水素基としては、例えば、炭素数が1～18の直鎖又は分

岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

[0231] 上記式 (VII) における R^8 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基を示す。 R^8 としては、上記 R^5 として例示したものと同様の基が挙げられる。中でも、 R^8 としては、それぞれ、水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭化水素基が好ましく、より好ましくは水素原子である。

[0232] 上記式 (VII) における R^9 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基を示す。 R^9 としては、上記 R^5 として例示したものと同様の基が挙げられる。なお、式 (VII) 中の n が2以上の整数の場合、 n が付された各括弧内における R^9 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0233] 上記の中でも、 R^9 としては、それぞれ、水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭化水素基が好ましく、より好ましくは置換又は無置換の炭化水素基、さらに好ましくは脂肪族炭化水素基（特に、メチル基）、芳香族炭化水素基（特に、フェニル基）である。

[0234] 上記式 (VII) における n は、1～100の整数を示し、好ましくは1～30の整数、より好ましくは1～10の整数、さらに好ましくは1～5の整数である。 n が大きすぎる場合、硬化物のガス（特に、腐食性ガス）に対するバリア性が低下する傾向があるため、例えば、光半導体素子の封止剤としては適さない場合がある。

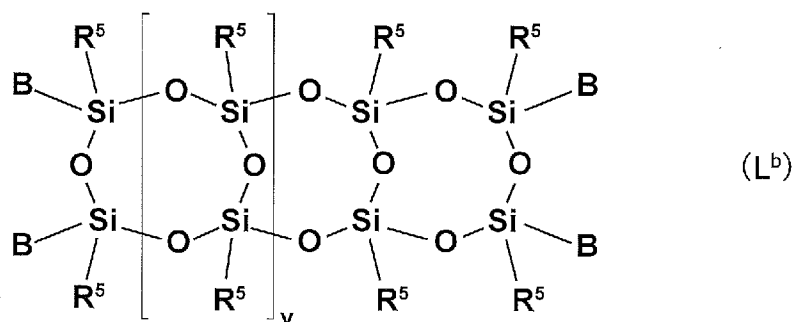
- [0235] 上記式 (VIII) における R^{10} は、同一又は異なって、炭化水素基（一価の炭化水素基）を示す。上記炭化水素基としては、上記 R^5 において例示したものと同様の炭化水素基が例示される。中でも、 R^{10} としては、 C_{1-20} アルキル基が好ましく、より好ましくは C_{1-10} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-4} アルキル基、特に好ましくはメチル基である。特に、式 (VIII) 中の R^{10} がいずれもメチル基であることが好ましい。
- [0236] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) は、式 (VII) で表される単位構造と式 (VIII) で表される単位構造以外にも、例えば、上記式 (V') で表される単位構造等を有していてもよい。
- [0237] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) における式 (VII) 中の 3 つの酸素原子が結合したケイ素原子 (Si H 含有基中のケイ素原子は含まない) の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) を構成するケイ素原子の全量 (100 モル%) に対して、20~80 モル%が好ましく、より好ましくは 25~60 モル%である。含有量が 20 モル%未満であると、ラダー型シルセスキオキサン (G) が有するヒドロシリル基の量が不十分となって、硬化物の十分な硬度が得られない場合がある。一方、含有量が 80 モル%を超えると、ラダー型シルセスキオキサン (G) 中にシラノール基や加水分解性シリル基が多く残存するため、ラダー型シルセスキオキサン (G) が液状で得られない場合がある。さらに縮合反応が進行して分子量が変化しやすくなるため、保存安定性が悪化する場合がある。
- [0238] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) における式 (VIII) 中の 1 つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (b) を構成するケイ素原子の全量 (100 モル%) に対して、20~85 モル%が好ましく、より好ましくは 30~75 モル%である。含有量が 20 モル%未満であると、ラダー型シルセスキオキサン (G) 中にシラノール基や加水分解性シリル基が残存しやすく、ラダー型シルセスキオキサン (G) が液状で得られない場合がある。さらに縮合反応が進行して分子量が変化しやすくなるため、保存安定性が悪化する場合

がある。一方、含有量が85モル%を超えると、ラダー型シルセスキオキサン（G）が有するヒドロシル基の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。

[0239] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）が有するSi—O—Si構造（骨格）としては、特に限定されず、例えば、ラダー構造、カゴ構造、ランダム構造等が挙げられる。

[0240] ポリオルガノシルセスキオキサン（G）は、例えば、下記式（L^b）で表すことができる。式（L^b）中のv、R⁵としては、上記式（L）と同様のものが例示される。式（L^b）中のBは、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、若しくはアシルオキシ基を示し、式（L^b）中のBの一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）である。なお、式（L^b）中の複数（2～4個）のR^bがポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）である場合、それぞれのBは互いに又は他の式（L^b）で表される分子が有するBと1以上のSi—O—Si結合を介して結合していてもよい。

[化54]



[0241] なお、ラダー型シルセスキオキサン（G）におけるポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）は、さらに、上述のラダー型シルセスキオキサン（F）における式（V）で表される単位構造を有するものであってもよい。この場合、ラダー型シルセスキオキサン（G）は、ラダー型シルセスキオキサン（F）として使用することも可能な場合がある。

[0242] ラダー型シルセスキオキサン（G）の製造方法は、特に限定されないが、

例えば、ラダー構造を有し、分子鎖末端にシラノール基及び／又は加水分解性シリル基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（原料ラダーポリマー）の分子鎖末端に対して、上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（b）を形成する方法が挙げられる。具体的には、国際公開第2013/176238号等の文献に開示された方法等により製造できる。

[0243] ラダー型シルセスキオキサン（G）における、分子内（一分子中）の上記SiH含有基の数は、特に限定されないが、2個以上（例えば、2～50個）が好ましく、より好ましくは2～30個である。上述の範囲で上記SiH含有基を有することにより、硬化性樹脂組成物の硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。

[0244] ラダー型シルセスキオキサン（G）が有するヒドロシリル基の含有量は、特に限定されないが、0.01～0.5 mmol/gが好ましく、より好ましくは0.08～0.28 mmol/gである。また、ラダー型シルセスキオキサン（G）が有するヒドロシリル基の重量基準の含有量は、特に限定されないが、ヒドロシリル基におけるH（ヒドリド）の重量換算（H換算）で、0.01～0.50重量%が好ましく、より好ましくは0.08～0.28重量%である。ヒドロシリル基の含有量が少なすぎると（例えば、0.01 mmol/g未満、H換算で0.01重量%未満の場合）、硬化性樹脂組成物の硬化が進行しない場合がある。一方、ヒドロシリル基の含有量が多すぎると（例えば、0.50 mmol/gを超える、H換算で0.50重量%を超える場合）、硬化物の硬度が高くなり、割れやすくなる場合がある。なお、ラダー型シルセスキオキサン（G）におけるヒドロシリル基の含有量は、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出することができる。

[0245] なお、ラダー型シルセスキオキサン（G）が有するヒドロシリル基の全量（100モル%）に対するSiH含有基の割合は、特に限定されないが、硬化度の観点で、50～100モル%が好ましく、より好ましくは80～100モル%である。

[0246] ラダー型シルセスキオキサン（G）の分子量は、特に限定されないが、1

00～80万が好ましく、より好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～9000である。ラダー型シルセスキオキサン（G）の分子量がこの範囲にあると、室温で液体となりやすく、なおかつその粘度が比較的低くなりやすいため、取り扱いが容易となる傾向がある。なお、ラダー型シルセスキオキサン（G）は、上記範囲の種々の分子量を有するものの混合物であってもよい。なお、上記分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量として測定される。

[0247] ラダー型シルセスキオキサン（G）の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、100～80万が好ましく、より好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～9000である。重量平均分子量が100以上であると、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、分子量が80万以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0248] ラダー型シルセスキオキサン（G）は、特に限定されないが、常温（約25℃）で液体であることが好ましい。より具体的には、ラダー型シルセスキオキサン（G）の23℃における粘度は、100～10万mPa・sが好ましく、より好ましくは500～1万mPa・s、さらに好ましくは1000～8000mPa・sである。粘度が100mPa・s以上であると、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、粘度が10万mPa・s以下であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、23℃における粘度は、ラダー型シルセスキオキサン（F）の粘度と同様の方法により測定される。

[0249] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてラダー型シルセスキオキサン（G）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

[0250] 本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型シルセスキオキサン（G）を含む場

合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるラダー型シルセスキオキサン（G）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、1～30重量%が好ましく、より好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%である。含有量を1重量%以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。また、硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル基の量が多くなり、硬化反応が十分に進行することでより硬度の高い硬化物が得られる傾向がある。一方、含有量を30重量%以下とすることにより、硬化物が硬くなりすぎず、柔軟性に優れる硬化物が得られる傾向がある。

[0251] （その他のラダー型シルセスキオキサン）

上記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（E）としては、上述のラダー型シルセスキオキサン（F）、ラダー型シルセスキオキサン（G）以外のラダー型シルセスキオキサン（「その他のラダー型シルセスキオキサン」と称する場合がある）を使用することもできる。特に、上記その他のラダー型シルセスキオキサンは、ラダー型シルセスキオキサン（F）やラダー型シルセスキオキサン（G）と併用することが好ましい。

[0252] 上記その他のラダー型シルセスキオキサンとしては、例えば、25℃において固体であり、なおかつ脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）を有するラダー型シルセスキオキサン（「ラダー型シルセスキオキサン（S1）」と称する場合がある）；25℃において固体であり、なおかつヒドロシリル基を有するラダー型シルセスキオキサン（「ラダー型シルセスキオキサン（S2）」と称する場合がある）が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型シルセスキオキサン（S1）及び／又は（S2）を含む場合には、特に、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が向上し、さらに、強靱性（特に、耐クラック性）が向上する傾向がある。

[0253] ラダー型シルセスキオキサン（S1）における、分子内の脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の数は、特に限定されないが、2個以上（例えば、2～50個）が好ましく、より好ましくは2～30個である。ま

た、ラダー型シルセスキオキサン（S 1）における脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）の位置は、特に限定されず、側鎖であってもよいし、末端であってもよい。

[0254] ラダー型シルセスキオキサン（S 2）における、分子内のヒドロシリル基の数は、特に限定されないが、2個以上（例えば、2～50個）が好ましく、より好ましくは2～30個である。また、ラダー型シルセスキオキサン（S 2）におけるヒドロシリル基の位置は、特に限定されず、側鎖であってもよいし、末端であってもよい。

[0255] ラダー型シルセスキオキサン（S 1）、（S 2）のそれぞれの重量平均分子量（M_w）は、特に限定されないが、2000～80万が好ましく、より好ましくは6000～10万である。重量平均分子量が2000以上であると、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。一方、分子量が80万以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0256] ラダー型シルセスキオキサン（S 1）、（S 2）は、公知乃至慣用のラダー型シルセスキオキサンの製造方法（例えば、3官能シラン化合物を原料としたゾルゲル法）により製造することができる。

[0257] 本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型シルセスキオキサン（S 1）を含む場合、ラダー型シルセスキオキサン（S 1）の含有量は、特に限定されず、例えば、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.1～30重量%の範囲で適宜調整可能である。また、本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型シルセスキオキサン（S 2）を含む場合のラダー型シルセスキオキサン（S 2）の含有量も、特に限定されず、例えば、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.1～30重量%の範囲で適宜調整可能である。

[0258] 上記その他のラダー型シルセスキオキサンとしては、例えば、国際公開第2013/176238号に開示された、分子内に2個以上の脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）又は分子内に2個以上のヒドロシリル

基を有し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) が 500~1500、分子量分散度 (M_w/M_n) が 1.00~1.40 であるラダー型シルセスキオキサン等も使用できる。このようなラダー型シルセスキオキサンを使用することによって、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が著しく向上する傾向がある。上記ラダー型シルセスキオキサンの含有量は、特に限定されず、例えば、硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、0.1~15 重量%の範囲で適宜調整可能である。

[0259] 本発明の硬化性樹脂組成物においてラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。特に、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、ラダー型シルセスキオキサン (F) 及びラダー型シルセスキオキサン (G) を併用することが好ましい。

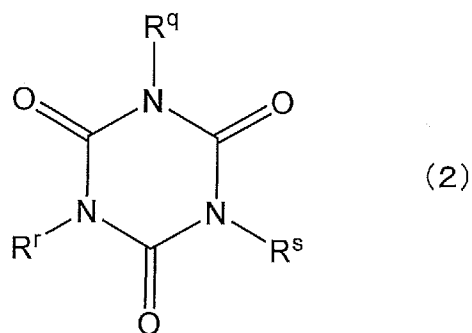
[0260] 本発明の硬化性樹脂組成物がラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、1~50 重量%が好ましく、より好ましくは 5~40 重量%、さらに好ましくは 10~30 重量%である。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) の含有量を 1 重量%以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。一方、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) の含有量を 50 重量%以下とすることにより、硬化物の靱性等の機械強度がより向上する傾向がある。

[0261] [イソシアヌレート化合物 (H)]

本発明の硬化性樹脂組成物は、下記式 (2) で表されるイソシアヌレート化合物 (「イソシアヌレート化合物 (H)」と称する場合がある) を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。本発明の硬化性樹脂組成物が、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (C) に加えて、イソシアヌレー

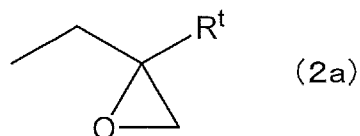
ト化合物（H）を含む場合には、硬化物の被着体に対する密着性がいっそう向上し、さらに、腐食性ガスに対するバリア性がより高くなる傾向がある。

[化55]

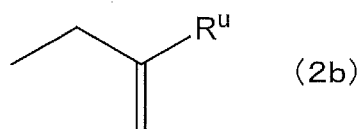


[0262] 式（2）中、 R^q 、 R^r 、及び R^s は、同一又は異なって、式（2 a）で表される基、又は式（2 b）で表される基を示す。但し、 R^q 、 R^r 、及び R^s のうち少なくとも1個は、式（2 b）で表される基である。

[0263] [化56]



[化57]



[0264] 式（2 a）中、 R^t は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基（直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基）を示す。直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ

ピル基等の直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^t としては、水素原子が特に好ましい。

[0265] なお、式(2)における R^q 、 R^r 、及び R^s のうち2個が式(2a)で表される基である場合、これらの式(2a)で表される基は、同一であってもよいし、異なってもよい。また、イソシアヌレート化合物(H)は、式(2a)で表される基を有していなくてもよい。

[0266] 式(2b)中、 R^u は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基(直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基)を示す。直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^u としては、水素原子が特に好ましい。

[0267] なお、式(2)における R^q 、 R^r 、及び R^s のうち2個又は3個が式(2b)で表される基である場合、これらの式(2b)で表される基は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0268] イソシアヌレート化合物(H)としては、例えば、式(2)における R^q 、 R^r 、及び R^s のうち1個が式(2b)で表される基である化合物(「モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)、式(2)における R^q 、 R^r 、及び R^s のうち2個が式(2b)で表される化合物(「ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)、式(2)における R^q 、 R^r 、及び R^s の全てが式(2b)で表される化合物(「トリアリルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)が挙げられる。

[0269] 上記モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1-(2-メ

チルプロペニル) - 3, 5 - ビス (2 - メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート等が挙げられる。

[0270] 上記ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、1, 3 - ジアリル - 5 - (2 - メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート、1, 3 - ビス (2 - メチルプロペニル) - 5 - グリシジルイソシアヌレート、1, 3 - ビス (2 - メチルプロペニル) - 5 - (2 - メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート等が挙げられる。

[0271] 上記トリアリルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリス (2 - メチルプロペニル) イソシアヌレート等が挙げられる。

[0272] 本発明の硬化性樹脂組成物においてイソシアヌレート化合物 (H) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。なお、イソシアヌレート化合物 (H) は、例えば、市販品として入手することが可能である。

[0273] イソシアヌレート化合物 (H) が式 (2 a) で表される基を有するものである場合は、例えば、アルコールや酸無水物等のエポキシ基と反応する化合物と反応させて、変性した上で使用することもできる。

[0274] イソシアヌレート化合物 (H) は式 (2 b) で表される基を有するため、例えば、ヒドロシリル基を有する化合物とあらかじめ反応 (ヒドロシリル化反応) させた上で使用することもできる。例えば、上記モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物と上述のラダー型シルセスキオキサン (G) とをヒドロシリル化触媒の存在下で反応させたものを、本発明の硬化性樹脂組成物の構成成分として使用することもできる。

[0275] イソシアヌレート化合物 (H) は、他の成分との相溶性を向上させる観点から、後述のように、シランカップリング剤 (I) とあらかじめ混合してから、他の成分に配合することもできる。

[0276] 本発明の硬化性樹脂組成物がイソシアヌレート化合物 (H) を含む場合、

本発明の硬化性樹脂組成物におけるイソシアヌレート化合物（H）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.01～6重量%が好ましく、より好ましくは0.05～4重量%、さらに好ましくは0.08～3重量%である。イソシアヌレート化合物（H）の含有量を0.01重量%以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性、被着体に対する密着性がより向上する傾向がある。一方、イソシアヌレート化合物（H）の含有量を6重量%以下とすることにより、硬化性樹脂組成物においてイソシアヌレート化合物（H）に起因する固体の析出が抑制されやすくなる傾向がある。

[0277] [シランカップリング剤（I）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤（I）を含んでいてもよい。シランカップリング剤（I）を含む場合には、特に、硬化物の被着体に対する密着性がいっそう向上する傾向がある。さらに、シランカップリング剤（I）は、イソシアヌレート化合物（H）（特に、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物）やラダー型シルセスキオキサン（G）等との相溶性が良好であるため、特に、イソシアヌレート化合物（H）等のその他の成分に対する相溶性を向上させることを可能とする。具体的には、例えば、イソシアヌレート化合物（H）を使用する場合には、あらかじめイソシアヌレート化合物（H）とシランカップリング剤（I）との組成物を形成した上で、その他の成分と配合させると、均一な硬化性樹脂組成物が得られやすい。

[0278] シランカップリング剤（I）としては、公知乃至慣用のシランカップリング剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；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-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピレントリメトキシシラン、メルカプトプロピレントリエトキシシラン、アルコキシオリゴマー(例えば、商品名「X-41-1053」、「X-41-1059A」、「KR-516」、「X-41-1085」、「X-41-1818」、「X-41-1810」、「X-40-2651」、「X-40-2665A」、「KR-513」、「KC-89S」、「KR-500」、「X-40-9225」、「X-40-9246」、「X-40-9250」；以上、信越化学工業(株)製；商品名「XIAMETER OFS-6040」；東レ・ダウコーニング(株)製)等が挙げられる。中でも、エポキシ基含有シランカップリング剤(特に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を好ましく使用できる。

[0279] 本発明の硬化性樹脂組成物においてシランカップリング剤(1)は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、シランカップリング剤(1)としては、市販品を使用するこ

ともできる。

[0280] 本発明の硬化性樹脂組成物がシランカップリング剤（I）を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるシランカップリング剤（I）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.01～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%である。シランカップリング剤（I）の含有量を0.01重量%以上とすることにより、硬化物の被着体に対する密着性がより向上する傾向がある。また、イソシアヌレート化合物（H）の硬化性樹脂組成物中での溶解性を向上させることができるため、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性のさらなる向上が可能となる場合がある。一方、シランカップリング剤（I）の含有量を15重量%以下とすることにより、十分に硬化反応が進行し、硬化物の靱性、耐熱性、腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。

[0281] さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分（「その他の成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリシロキサン（A）及び（B）以外のシロキサン化合物（例えば、環状シロキサン化合物、低分子量直鎖又は分岐鎖状シロキサン化合物等）、ヒドロシリル化反応抑制剤、溶媒、各種添加剤等が挙げられる。添加剤としては、例えば、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；上述以外のシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、溶剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤等）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤等）、難燃助剤、補強材（他の充填剤等）、核剤、カップリング剤、滑剤、ワックス、

可塑剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、色相改良剤、流動性改良剤、着色剤（染料、顔料等）、分散剤、消泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、蛍光体等が挙げられる。これらのその他の成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。なお、その他の成分の含有量（配合量）は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することが可能である。

[0282] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物中に存在するヒドロシリル基1モルに対して、脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）が0.2～4モルとなるような組成（配合組成）であることが好ましく、より好ましくは0.5～3.0モル、さらに好ましくは0.8～2.0モルである。ヒドロシリル基と脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、アルケニル基）との割合を上記範囲に制御することにより、硬化物の耐熱性、透明性、耐熱衝撃性及び耐リフロー性、並びに腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス等）に対するバリア性がより向上する傾向がある。

[0283] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた2以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物として使用することもできる。

[0284] 本発明の硬化性樹脂組成物は、固体、液体のいずれの状態を有するものであってもよく、特に限定されないが、通常、常温（約25℃）で液体である。

[0285] 本発明の硬化性樹脂組成物の23℃における粘度は、特に限定されないが、300～2万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、より好ましくは500～1万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、さらに好ましくは1000～8000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。上記粘度を300 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を2万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下とすることにより、硬化性

樹脂組成物の調製がしやすく、その生産性や取り扱い性がより向上し、また、硬化物に気泡が残存しにくくなるため、硬化物（特に、封止材）の生産性や品質がより向上する傾向がある。なお、硬化性樹脂組成物の粘度は、上述のラダー型シルセスキオキサン（F）の粘度と同じ方法によって測定される。

[0286] ＜硬化物＞

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化（特に、ヒドロシリル化反応により硬化）させることによって、硬化物（「本発明の硬化物」と称する場合がある）が得られる。硬化（特に、ヒドロシリル化反応による硬化）の際の条件は、特に限定されず、従来公知の条件より適宜選択することができるが、例えば、反応速度の点から、温度（硬化温度）は25～180℃（より好ましくは60～150℃）が好ましく、時間（硬化時間）は5～720分が好ましい。なお、硬化は一段階で実施することもできるし、多段階で実施することもできる。本発明の硬化物は、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、特に、腐食性ガス（例えば、SO_xガス等）に対するバリア性に優れると共に表面粘着性が低い。

[0287] ＜封止剤＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体装置における半導体素子の封止用の組成物（封止剤）（「本発明の封止剤」と称する場合がある）として好ましく使用することができる。具体的には、本発明の封止剤は、光半導体装置における光半導体素子（LED素子）の封止用途に（即ち、光半導体用封止剤として）特に好ましく使用できる。本発明の封止剤を硬化させることにより得られる封止材（硬化物）は、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、特に、腐食性ガス（例えば、SO_xガス等）に対するバリア性に優れると共に表面粘着性が低く、埃の付着などによる光透過性の低下を防ぐことができる。このため、本発明の封止剤は、特に、高輝度、短波長の光半導体素子の封止剤等として好ましく使用できる。

[0288] ＜半導体装置＞

本発明の封止剤を使用して半導体素子を封止することにより、半導体装置（「本発明の半導体装置」と称する場合がある）が得られる。即ち、本発明の半導体装置は、半導体素子とこれを封止する封止材とを少なくとも有する半導体装置であって、上記封止材が本発明の封止剤の硬化物である半導体装置である。本発明の半導体装置の製造は、公知乃至慣用の方法により実施でき、特に限定されないが、例えば、本発明の封止剤を所定の成形型内に注入し、所定の条件で加熱硬化して実施できる。硬化温度と硬化時間は、特に限定されないが、硬化物の調製時と同様の範囲で設定することができる。本発明の封止剤は、上記半導体装置が光半導体装置である場合、即ち、光半導体装置における光半導体素子の封止剤（光半導体用封止剤）として使用する場合には、特に上述の有利な効果を効果的に発揮できる。本発明の封止剤を光半導体用封止剤として使用することにより、光半導体装置（「本発明の光半導体装置」と称する場合がある）が得られる。本発明の光半導体装置の一例を図1に示す。図1において、100はリフレクター（光反射用樹脂組成物）、101は金属配線（電極）、102は光半導体素子、103はボンディングワイヤ、104は硬化物（封止材）を示す。

[0289] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、従来の樹脂材料では対応することが困難であった、高輝度・短波長の光半導体装置において光半導体素子を被覆する封止材を形成するための封止剤、高耐熱・高耐電圧の半導体装置（パワー半導体等）において半導体素子を被覆する封止材を形成するための封止剤等の用途に好ましく使用できる。

[0290] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の封止剤用途（特に、光半導体素子の封止剤用途）に限定されず、例えば、機能性コーティング剤、耐熱プラスチックレンズ、透明機器、接着剤（耐熱透明接着剤等）、電気絶縁材（絶縁膜等）、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ等の光学関連や半導体関連の用途にも好まし

く使用できる。

実施例

[0291] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0292] 生成物及び製品の ^1H -NMR分析は、JEOL ECA500 (500 MHz) により行った。また、生成物並びに製品の数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、Alliance HPLCシステム 2695 (Waters製)、Refractive Index Detector 2414 (Waters製)、カラム: Tskgel GMH_{HR}-M×2 (東ソー(株)製)、ガードカラム: Tskgel guard column H_{HR}L (東ソー(株)製)、カラムオーブン: COLUMN HEATER U-620 (Sugai製)、溶媒: THF、測定条件: 40℃、により行った。また、FT-IRスペクトルは、測定装置: 商品名「FT-720」(株)堀場製作所製)、測定方法: 透過法、分解能: 4 cm⁻¹、測定波数域: 400~4000 cm⁻¹、積算回数: 16回、により行った。

[0293] 合成例 1

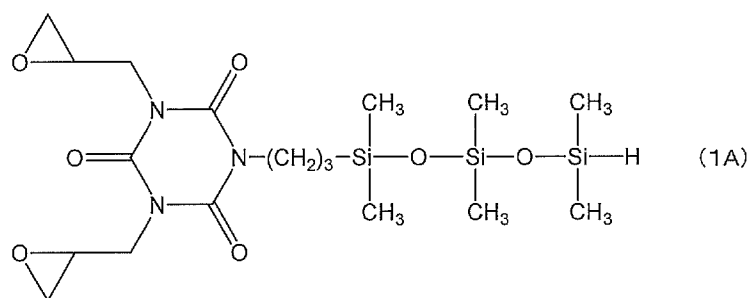
1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン (109.52 g, 525 mmol) と2%白金(0) 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液 (0.045 g) を計量し、200 ml の4つ口フラスコに仕込んだ。コンデンサーを付けた後に、110℃まで加熱した。その後、トルエン (161.4 g) にモノアリルジグリシジルイソシアヌレート (商品名「MA-DGIC」; 四国化成工業(株)製) (14.77 g) を予め溶解させた液を50分かけて滴下した、さらに6時間攪拌を行った。80℃、減圧下で1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンとトルエンを除去し、下記式(1A)で表される化合物を25.85 g得た。

^1H -NMRの測定結果よりSi H重量率は0.195 wt %であった。

^1H -NMR (JEOL ECA500 (500 MHz, CDCl₃)) : δ 0

. 01–0. 15 (m), 0. 52–0. 55 (m), 1. 61–1. 67 (m), 2. 65–2. 67 (m), 2. 77–2. 79 (m), 3. 20–3. 24 (m), 3. 82–3. 86 (m), 3. 96–3. 99 (m), 4. 12–4. 17 (m), 4. 64–4. 67 (m)
 FT-IR (neat) : 2960, 2125, 1693, 1461, 1257, 1049, 912, 841, 798, 769 (cm⁻¹)

[0294] [化58]



[0295] 合成例 2

1, 5-ジビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン (39. 58 g, 151. 9 mmol) と 2%白金 (0) 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液 (0. 026 g) を計量し、200 ml の 4 つ口フラスコに仕込んだ。コンデンサーを付けた後に、105℃まで加熱した。その後、トルエン (24. 3 g) に合成例 1 で得られた式 (1A) で表される化合物 (14. 88 g) を予め溶解させた液を 50 分かけて滴下した。さらに 6 時間攪拌を行った。80℃、減圧下で 1, 5-ジビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサンとトルエンを除去し、下記式 (1B) で表される化合物 (20. 96 g) を無色透明液体として得た。

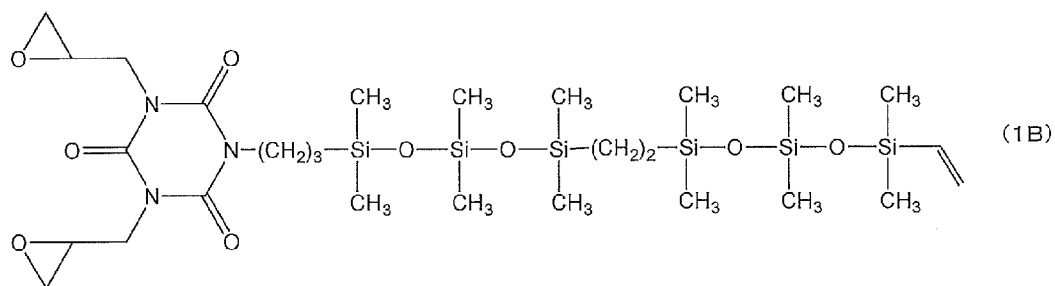
¹H-NMR の測定結果よりビニル重量率は 3. 44 wt % であった。

¹H-NMR (JEOL ECA500 (500 MHz, CDCl₃)) : δ 0. 00–0. 17 (m), 0. 41–0. 42 (m), 0. 52–0. 56 (m), 1. 00–1. 01 (m), 1. 61–1. 70 (m), 2. 66

−2.68 (m), 2.79–2.81 (m), 3.22–3.25 (m),
 , 3.83–3.86 (m), 4.13–4.18 (m), 5.69–5.
 74 (m), 5.89–5.93 (m), 6.07–6.14 (m)

FT-IR (neat) : 2958, 1697, 1462, 1257, 1
 043, 835, 794 (cm⁻¹)

[0296] [化59]



[0297] 合成例3

[末端にビニル基とトリメチルシリル基 (TMS 基) とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの合成]

200 ml 四つ口フラスコに、メチルトリエトキシシラン (信越化学工業 (株) 製) 42.61 g、フェニルトリエトキシシラン (信越化学工業 (株) 製) 6.76 g、及びメチルイソブチルケトン (MIBK) 17.69 g を仕込み、これらの混合物を 10℃ まで冷却した。上記混合物に水 240 ミリモル (4.33 g) 及び 5 N の塩酸 0.48 g (塩化水素として 2.4 ミリモル) を 1 時間かけて同時に滴下した。滴下後、これらの混合物を 10℃ で 1 時間保持した。その後、MIBK を 80.0 g 添加して、反応溶液を希釈した。

次に、反応容器の温度を 70℃ まで昇温し、70℃ になった時点で水 606 ミリモル (10.91 g) を添加し、同温度で重縮合反応を窒素下で 9 時間行った。さらに、ビニルトリエトキシシラン 2.08 g を添加し、同温度で 3 時間反応 (熟成) を行った。

続いて、得られた反応溶液にヘキサメチルジシロキサン 15.0 g を添加

して、シリル化反応を70℃で3時間行った。その後、反応溶液を冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、その後、上層液を分取した。次に、当該上層液から、1 mmHg、60℃の条件で溶媒を留去し、末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンを無色透明の液状の生成物として19.0g得た。なお、合成例3で得られたラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンは、上述のラダー型シルセスキオキサン（F）にあたる。

上記末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの重量平均分子量（Mw）は2700、1分子当たりのフェニル基の含有量（平均含有量）は4.00モル%、ビニル基の含有量（平均含有量）は2.00モル%であった。

（末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの¹H-NMRスペクトル）

¹H-NMR（JEOL ECA500（500MHz、CDCl₃））：δ
-0.3-0.3ppm（br）、5.7-6.2ppm（br）、7.1-7.7ppm（br）

[0298] 合成例4

〔末端にSiH含有基とトリメチルシリル基（TMS基）とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの合成〕

反応容器に、合成例3で得られたラダー型シルセスキオキサン12gと、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（東京化成工業（株）製）24gと、2.0%白金-シクロビニルシロキサン錯体ビニルシクロシロキサン溶液（和光純薬工業（株）製）10μlとを仕込んだ。次いで、70℃で8時間加熱して、反応終了とした。続いて、エバポレータで濃縮した後、真空ポンプを用いて0.2 Torrで3時間減圧し、末端にSiH含有基〔式（VII）で表される構造単位〕とトリメチルシリル基とを有するラダー型シルセスキオキサン（上述のラダー型シルセスキオキサン（G）に相当）を液状の生成物として得た。

上記ラダー型シルセスキオキサンの重量平均分子量 (Mw) は 3700、1 分子当たりのフェニル基の含有量 (平均含有量) は 8 モル%、ビニル基の含有量 (平均含有量) は 0 モル%、式 (VII) で表される構造単位の含有量 (平均含有量) は 5 モル%であった。

上記ラダー型シルセスキオキサンの¹H-NMR スペクトルは、以下の通りであった。

¹H-NMR (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl₃)) δ :
-0.3-0.3 ppm (br)、4.7 ppm (s)、7.1-7.7 ppm (br)

[0299] ポリオルガノシロキサン (A1)、ポリオルガノシロキサン (B1) としては、次の製品を使用した。

KER-2500A : 信越化学工業 (株) 製、製品の総量 (100 重量%) に対するビニル基含有量 1.53 重量%、メチル基含有量 94.29 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0.03 重量%、数平均分子量 4453、重量平均分子量 19355、ヒドロシリル化触媒を含む。

KER-2500B : 信越化学工業 (株) 製、製品の総量 (100 重量%) に対するビニル基含有量 1.08 重量%、メチル基含有量 95.63 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0.13 重量%、数平均分子量 4636、重量平均分子量 18814

ETERLED AS9070A : 長興材料工業製、製品の総量 (100 重量%) に対するビニル基含有量 2.90 重量%、メチル基含有量 94.00 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0 重量%、数平均分子量 4100、重量平均分子量 15200、ヒドロシリル化触媒を含む。

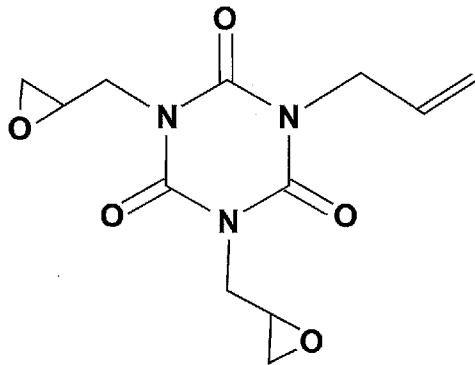
ETERLED AS9070B : 長興材料工業製、製品の総量 (100 重量%) に対するビニル基含有量 2.73 重量%、メチル基含有量 93.23 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換

算) 0.30重量%、数平均分子量3800、重量平均分子量17000

[0300] イソシアヌレート化合物(H)としては、次の化合物を使用した。

MA-DGIC: 四国化成工業(株)製、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート(下記式で表される化合物)

[化60]



[0301] シランカップリング剤としては、商品名「XIAMETER OFS-6040」(東レ・ダウコーニング(株)製)を使用した。

[0302] 実施例1

[硬化性樹脂組成物の製造]

まず、表1に示すように、ETERLED AS9070A(50重量部)、合成例2で得られた式(1B)で表される化合物(0.5重量部)、及びXIAMETER OFS-6040(0.8重量部)を混合し、80℃で1時間攪拌して、A剤を調製した。

次に、上記で得たA剤(51.3重量部)に対して、B剤としてのETERLED AS9070B(50重量部)を混合し、室温で10分間攪拌したところ、均一な液体である硬化性樹脂組成物が得られた。

[0303] [光半導体装置の製造]

図1に示す態様のLEDパッケージ(InGaN素子、3.5mm×2.8mm)に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、100℃で1時間、続いて150℃で5時間加熱することで、上記硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を製造した。

[0304] 実施例 2 ～ 4、比較例 1 ～ 4

硬化性樹脂組成物の配合組成を表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び光半導体装置を製造した。

[0305] (評価)

上記で得られた硬化性樹脂組成物及び光半導体装置について、下記の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。なお、比較例 3 及び 4 については、A 剤中に固体の析出が認められたため、光半導体装置を用いた下記の評価は実施しなかった。

[0306] [外観の評価]

実施例及び比較例で得られた A 剤および B 剤を 23℃で 24 時間保管後に、固体の析出がなかったものを○、固体の析出が認められたものを×と評価した。

[0307] [硫黄腐食試験]

上記で製造した各光半導体装置を試料として用いた。

まず、上記試料について、全光束測定機（オプトロニックラボラトリーズ社製、マルチ分光放射測定システム「OL771」）を用いて、20mAの電流を流した際の全光束（単位：lm）を測定し、これを「試験前の全光束」とした。

次に、上記試料と硫黄粉末（キシダ化学（株）製）0.3gとを450mlのガラス瓶に入れ、さらに上記ガラス瓶をアルミ製の箱の中に入れた。続いて、上記アルミ製の箱を80℃のオーブン（ヤマト科学（株）製、型番「DN-64」）に入れ、8時間後に取り出した。このようにして得られた試料について、上記と同様に全光束（単位：lm）を測定し、これを「試験後の全光束」とした。

上記で測定した全光束の値から、次式に従って光度維持率を算出した。

$$\text{光度維持率 (\%)} = (\text{試験後の全光束} / \text{試験前の全光束}) \times 100$$

光度維持率が高いほど、硬化物（封止材）が腐食性ガスに対するバリア性に優れることを示す。

なお、硬化性樹脂組成物ごとに（各実施例・比較例ごとに）10個の光半導体装置について光度維持率を測定・算出し、これらの光度維持率の平均値（ $N = 10$ ）について以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

○：光度維持率の平均値が70%以上

△：光度維持率の平均値が65%以上70%未満

×：光度維持率の平均値が65%未満

[0308] [表面粘着性試験]

実施例、比較例で得られた硬化物の表面粘着性を評価した。当該表面粘着性試験の評価基準については、硬化物の表面に粘着性がほとんど認められなかった場合を「A」、粘着性が認められた場合を「B」とした。結果を表1に示す。

[0309]

[表1]

符号の説明

- [0310] 1 0 0 : リフレクター（光反射用樹脂組成物）
 1 0 1 : 金属配線（電極）
 1 0 2 : 光半導体素子
 1 0 3 : ボンディングワイヤ
 1 0 4 : 硬化物（封止材）

[式(1b)中、R^pは、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。tは1～10の整数を示す。]

[請求項2]

分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(A1)及び

分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)(但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を除く)

からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン(A)と、

分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン(B1)及び

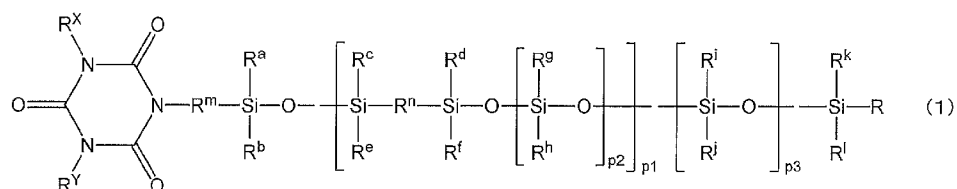
分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(B2)(但し、下記ポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)を除く)

からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン(B)と、

下記式(1)で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(C)と

を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

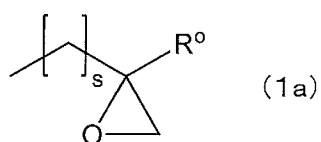
[化4]



[式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、Rⁱ、R^j、R^k、及びR^lは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の炭化水素基を示す。R^m及びRⁿは、同一又は異なって、二価の炭化水素基を示す。Rは、水素原子、又は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基を示す]

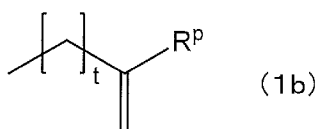
す。p 1 は、0 又は 1 以上の整数を示す。p 2、及び p 3 は、同一又は異なって、1 以上の整数を示す。R^x及び R^yは、同一又は異なって、下記式 (1 a) で表される基、下記式 (1 b) で表される基、水素原子、又はアルキル基を示す。但し、R^x及び R^yのうち少なくとも 1 個は、式 (1 a) で表される基である。

[化5]



[式 (1 a) 中、R^oは、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。s は 1 ～ 10 の整数を示す。]

[化6]



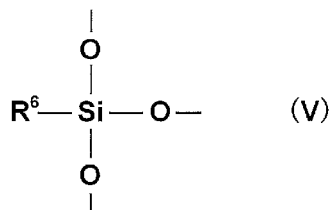
[式 (1 b) 中、R^oは、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。t は 1 ～ 10 の整数を示す。]

[請求項3] さらに、ヒドロシリル化触媒 (D) を含む、請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] さらに、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) を含む、請求項 2 又は 3 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (E) として、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、下記式 (V)

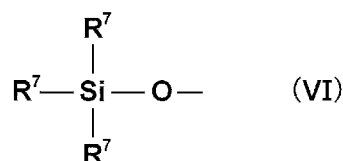
[化7]



[式 (V) 中、 R^6 は、脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基を示す。]

で表される単位構造及び下記式 (VI)

[化8]



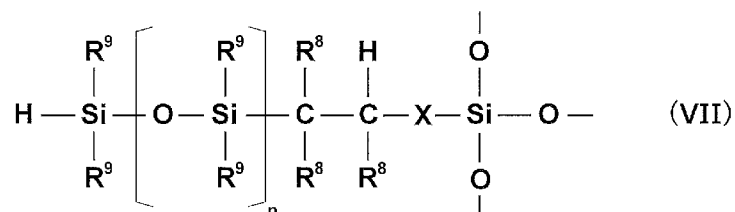
[式 (VI) 中、 R^7 は、同一又は異なって、炭化水素基を示す。]

で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基を有するラダー型シルセスキオキサン (F) を含む請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6]

前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンとして、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、下記式 (VII)

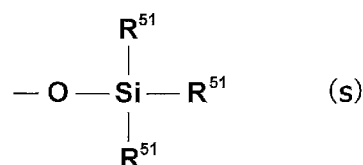
[化9]



[式 (VII) 中、Xは単結合、二価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カーボネート基、アミド基、又は、これらが複数個連結した基を示す。 R^8 及び R^9 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素

基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基若しくは置換アミノ基、メルカプト基、スルホ基、又は下記式 (s)

[化10]

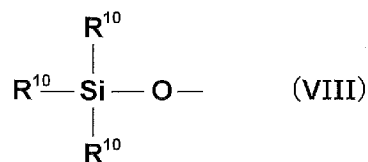


[式 (s) 中、 R^{51} は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、スルホ基、アミノ基若しくは置換アミノ基、メルカプト基、又はスルホ基を示す。]

で表される基を示す。nは1～100の整数を示す。]

で表される単位構造及び下記式 (VIII)

[化11]

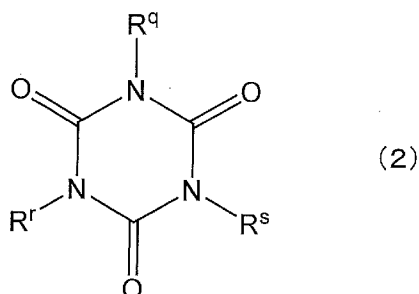


[式 (VIII) 中、 R^{10} は、同一又は異なって、炭化水素基を示す。]
 で表される単位構造を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基を有するラダー型シルセスキオキサン (G) を含む請求項 4 又は 5 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンが、側鎖の一部又は全部が置換若しくは無置換のアリール基のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンである請求項 4～6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

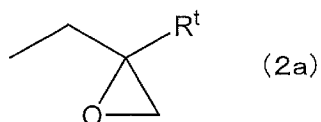
[請求項8] さらに、下記式 (2)

[化12]



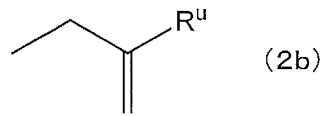
[式 (2) 中、 R^q 、 R^r 、及び R^s は、同一又は異なって、式 (2 a) で表される基、又は式 (2 b) で表される基を示す。但し、 R^q 、 R^r 、及び R^s のうち少なくとも 1 個は、式 (2 b) で表される基である。

[化13]



[式 (2 a) 中、 R^t は、水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

[化14]



[式(2b)中、 R^u は、水素原子又は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] さらに、シランカップリング剤(I)を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

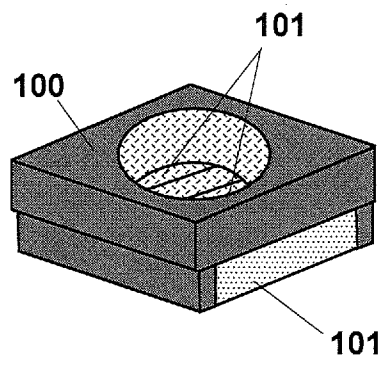
[請求項11] 封止剤である請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、

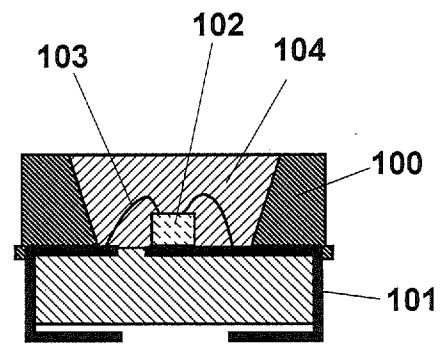
前記封止材が、請求項11に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[請求項13] 光半導体装置である請求項12に記載の半導体装置。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/10(2006.01)i, C08G59/30(2006.01)i, C08G59/38(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08L63/10(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/10, C08G59/30, C08G59/38, C08G77/14, C08L63/10, C08L83/05, C08L83/07, H01L23/29, H01L23/31

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-107936 A (Dexerials Corp.), 11 June 2015 (11.06.2015), example 7 (Family: none)	1 2-13
A	WO 2014/013984 A1 (Dexerials Corp.), 23 January 2014 (23.01.2014), paragraph [0066] & JP 2014-37528 A & TW 201418407 A	1-13

☒ 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
17 February 2017 (17.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-275206 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraph [0059] & US 2009/0203822 A1 paragraph [0052] & EP 2083038 A1 & KR 10-2009-0082868 A & CN 101538367 A & TW 200932794 A	1-13
A	WO 2014/109349 A1 (Daicel Corp.), 17 July 2014 (17.07.2014), claims; examples & JP 5778875 B2 & US 2015/0340299 A1 claims; examples & EP 2944675 A1 & KR 10-2015-0065822 A & CN 104903404 A & TW 201431961 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））			
Int.Cl. C07F7/10(2006.01)i, C08G59/30(2006.01)i, C08G59/38(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08L63/10(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））			
Int.Cl. C07F7/10, C08G59/30, C08G59/38, C08G77/14, C08L63/10, C08L83/05, C08L83/07, H01L23/29, H01L23/31			
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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）			
CAplus (STN), REGISTRY (STN)			
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	
X A	JP 2015-107936 A（デクセリアルズ株式会社）2015.06.11, 実施例7（ファミリーなし）	1 2-13	
A	WO 2014/013984 A1（デクセリアルズ株式会社）2014.01.23, [0066] & JP 2014-37528 A & TW 201418407 A	1-13	
A	JP 2009-275206 A（信越化学工業株式会社）2009.11.26, 【0059】 & US 2009/0203822 A1, [0052] & EP 2083038 A1 & KR 10-2009-0082868 A & CN 101538367 A & TW 200932794 A	1-13	
☒ 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 17.02.2017		国際調査報告の発送日 07.03.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 水島 英一郎	4H 3968
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

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 2014/109349 A1 (株式会社ダイセル) 2014.07.17, 請求の範囲、 実施例 & JP 5778875 B2 & US 2015/0340299 A1, Claims, Examples & EP 2944675 A1 & KR 10-2015-0065822 A & CN 104903404 A & TW 201431961 A	1-13