

(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
2015 年 11 月 12 日(12.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/170709 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/22 (2006.01) *C09J 183/08* (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063217
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)
- (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 2014-096255 2014 年 5 月 7 日(07.05.2014) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松井 優美(MATSUI Masami); 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 榎尾 幹広(KASHIO Mikihiro); 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁(OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田 2 丁目 5 番 3 号 児谷ビル 1 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: CURABLE POLYSILSESQUOXANE COMPOUND, PRODUCTION METHOD THEREOF, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND USE METHOD OF CURABLE COMPOSITION, ETC.

(54) 発明の名称: 硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、その製造方法、硬化性組成物、硬化物、及び、硬化性組成物等の使用方法

(57) Abstract: Provided is a curable polysilsesquioxane compound which has at least one type of constituent unit represented by expression $\text{CHR}^1\text{X}^0\text{-D-SiO}_{3/2}$ (In the expression, R^1 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1-6 carbon atoms, X^0 is a halogen atom, a cyano group, or a group represented by the expression OG (in this expression, G represents a protective group for a hydroxyl group), and D represents a divalent organic group of 1-20 carbon atoms optionally having a simple bond or a substituent group.) and which is characterized by having, in the ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum, a first peak top in the region from -73 ppm, inclusive, to -65 ppm, exclusive, and a second peak top in the region from -82 ppm, inclusive, to -73 ppm, exclusive, and by having substantially no peaks in the region from -65 ppm, inclusive, to -55 ppm, exclusive. Also provided are a curable composition containing the aforementioned compound and a silane coupling agent, a production method of the aforementioned curable compound, a cured product formed by curing the aforementioned composition, and a method of use of the aforementioned composition, etc.

(57) 要約: 本発明は、式: $\text{CHR}^1\text{X}^0\text{-D-SiO}_{3/2}$ [式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1~6 のアルキル基を表し、 X^0 はハロゲン原子、シアノ基又は式: OG で表される基 (式中、G は水酸基の保護基を表す。)] を表し、D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1~20 の 2 価の有機基を表す。] で表される構成単位の少なくとも一種を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物であって、 ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、-73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第 1 のピークトップ、-82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第 2 のピークトップを有し、かつ、-65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピークを有しないことを特徴とする硬化性ポリシルセスキオキサン化合物; 前記化合物及びシランカップリング剤を含有する硬化性組成物; 前記硬化性化合物の製造方法; 前記組成物を硬化してなる硬化物; 並びに、前記組成物等の使用方法である。

WO 2015/170709 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、その製造方法、硬化性組成物、硬化物、及び、硬化性組成物等の使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性（耐デラミネーション）に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物が得られる硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、その製造方法、硬化性組成物、該組成物を硬化してなる硬化物、及び、該組成物等の光素子固定剤として使用する方法に関する。

背景技術

[0002] 光素子には、半導体レーザー（ＬＤ）等の各種レーザーや発光ダイオード（ＬＥＤ）等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等がある。近年においては、発光のピーク波長がより短波長である青色光や白色光の光素子が開発され広く使用されてきている。このような発光のピーク波長の短い発光素子の高輝度化が飛躍的に進み、これに伴い光素子の発熱量がさらに大きくなっていく傾向にある。

このような光素子の接着剤や封止材として、硬化性組成物（光素子固定剤用組成物）が利用されている。

ところが、近年における光素子の高輝度化に伴い、光素子固定剤用組成物の硬化物が、より高いエネルギーの光や光素子から発生するより高温の熱に長時間さらされ、劣化して剥離したり、クラックが発生したりする等の問題が生じた。

[0003] この問題を解決するべく、特許文献１～３において、ポリシルセスキオキサン化合物を主成分とする光素子固定剤用組成物が提案されている。

ポリシルセスキオキサン化合物は、式： $(R^{\circ}SiO_{3/2})_n$ （式中、 R° は置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基等を表す。）で表される化合物であり、無機シリカ $[SiO_2]$ と有機シリコーン $[(R^{\circ}_2SiO)]$

n] の中間的な性質を有する物質である。

しかしながら、特許文献1～3に記載されたポリシルセスキオキサン化合物を主成分とする光素子固定剤用組成物の硬化物であっても、十分な接着力を保ちつつ、耐熱性や耐剥離性（耐デラミネーション）を得るのが困難な場合があった。

従って、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物が得られる硬化性組成物の開発が切望されている。

[0004] 本発明に関連して、特許文献4には、固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト -40 ppm 以上 0 ppm 以下の領域にあり、特定の半値幅を有するピーク、及び、ピークトップの位置がケミカルシフト -80 ppm 以上 -40 ppm 未満の領域にあり、特定のピークの半値幅を有するピーク、からなる群より選ばれるピークを、少なくとも1つ有するとともに、ケイ素含有率が20重量%以上であり、シラノール含有率が0.1重量%以上10重量%以下である半導体発光デバイス部材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-359933号公報
特許文献2：特開2005-263869号公報
特許文献3：特開2006-328231号公報
特許文献4：特開2007-112975号公報（US2009/0008673 A1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物が得られる、硬化性化合物及び硬化性組成物、前記硬化性化合物の製造方法、

前記硬化性組成物を硬化してなる硬化物、並びに、前記硬化性組成物等の使用方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、後述する、式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ で表される構成単位の少なくとも一種を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物であって、 ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第1のピークトップ、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第2のピークトップを有し、かつ、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピークを有しない硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性に優れ、かつクラックの発生の少ない硬化物を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0008] かくして本発明によれば、下記（1）～（4）の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、（5）～（8）の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法、（9）の硬化性組成物、（10）の硬化物、及び、（11）の光素子固定剤として使用する方法が提供される。
- [0009] （1）式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ 〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^0 はハロゲン原子、シアノ基又は式： OG で表される基（式中、 G は水酸基の保護基を表す。）を表し、 D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。〕で表される構成単位の少なくとも一種を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物であって、
 ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第1のピークトップ、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第2のピークトップを有し、かつ、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピークを有しないことを特徴とする硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。
- [0010] （2）さらに、式： $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ （式中、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル

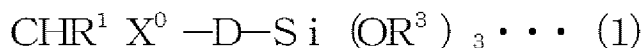
基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。) で表される構成単位の少なくとも一種、を有する (1) に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

[0011] (3) ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域におけるピークの積分値 (P2) が、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域の積分値 (P1) に対し、 $60\sim90\%$ である (1) 又は (2) に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

(4) 質量平均分子量が $800\sim5000$ の化合物である (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

(5) 下記式 (1)

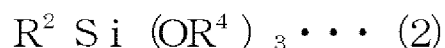
[0012] [化1]



[0013] [式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 $1\sim6$ のアルキル基を表し、 X^0 はハロゲン原子、シアノ基又は式 $:\text{OG}$ で表される基 (式中、 G は水酸基の保護基を表す。) を表し、 D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 $1\sim20$ の2価の有機基を表し、 R^3 は、水素原子又は炭素数 $1\sim10$ アルキル基を表す。複数の R^3 はすべて同じでも相異なってもよい。] で表される化合物の少なくとも一種を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程 (1) を有する、(1) ~ (4) のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

(6) 前記式 (1) で表される化合物の少なくとも一種、及び、下記式 (2)

[0014] [化2]



[0015] (式中、 R^2 は、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換基を有していてもよ

いアリール基を表し、 R^4 は、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^4 はすべて同じでも相異なってもよい。)で表される化合物の少なくとも一種からなる混合物を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程(1)を有する、(5)に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

(7) 前記重縮合触媒が、塩酸、ホウ酸、クエン酸、酢酸、硫酸、及びメタンスルホン酸からなる群から選ばれる酸触媒の少なくとも一種である、(5)又は(6)に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

(8) さらに、前記工程(1)で得られた反応液に有機溶媒を添加して重縮合物を溶解させた後、前記酸触媒に対して等モル当量以上の塩基を添加して、さらに重縮合反応を行う工程(11)を有する、(7)に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

[0016] (9) (1)～(4)のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及びシランカップリング剤を含有する硬化性組成物。

(10) (9)に記載の硬化性組成物を加熱することにより得られる硬化物。

(11) (1)～(4)のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、又は、(9)に記載の硬化性組成物を、光素子固定剤として使用する方法。

発明の効果

[0017] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及び、この化合物とシランカップリング剤を少なくとも含む本発明の硬化性組成物によれば、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性(耐デラミネーション)に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物を得ることができる。

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法によれば、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を効率よく製造することができる。

本発明の硬化物は、高エネルギーの光が照射される場合や高温状態に置か

れる場合であっても、高い接着力を有し、光素子を長期にわたって良好に封止することができる。

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及び、本発明の硬化性組成物は、光素子固定剤として使用することができる。特に、光素子用接着剤、及び光素子用封止剤として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の ^{29}Si -NMRスペクトルチャート図である。

[図2]比較例1の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の ^{29}Si -NMRスペクトルチャート図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を、1) 硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、2) 硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法、3) 硬化性組成物、4) 硬化物、及び、5) 光素子固定剤として使用する方法、に項分けして詳細に説明する。

[0020] 1) 硬化性ポリシルセスキオキサン化合物

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ で表される構成単位の少なくとも一種を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物であって、 ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第1のピークトップ、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第2のピークトップを有し、かつ、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピークを有しないことを特徴とする。

本発明の硬化性組成物は、熱硬化性組成物であることが好ましい。

[0021] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、前記式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ で表される構成単位に加えて、さらに、式： $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ で表される構成単位の少なくとも一種を有するものであるのが好ましい。

前記式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ 中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～

6のアルキル基を表す。

R¹の、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

これらの中でも、R¹としては水素原子が好ましい。

[0022] X⁰は、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；シアノ基；又は式：OGで表される基；を表す。

[0023] Gは水酸基の保護基を表す。水酸基の保護基としては、特に制約はなく、水酸基の保護基として知られている公知の保護基が挙げられる。例えば、アシル系の保護基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基等のシリル系の保護基；メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基等のアセタール系の保護基；t-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル系の保護基；メチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、アリル基、トリフェニルメチル基、ベンジル基、p-メトキシベンジル基、フルオレニル基、トリチル基、ベンズヒドリル基等のエーテル系の保護基；等が挙げられる。これらの中でも、Gとしては、アシル系の保護基が好ましい。

[0024] アシル系の保護基は、具体的には、式：-C(=O)R⁵で表される基である。式中、R⁵は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等の炭素数1～6のアルキル基；又は、置換基を有していてもよいフェニル基；を表す。

[0025] 前記R²は、炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。ここで、「置換基を有していてもよい」とは、「無置換又は置換基を有する」という意味である（以下にて同じである）。

R⁵で表される置換基を有していてもよいフェニル基の置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等のア

ルキル基（炭素数 1～6 のアルキル基）；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基（炭素数 1～6 のアルコキシ基）；が挙げられる。

[0026] これらの中でも、 X^0 としては、入手容易性、及び、高い接着力を有する硬化物が得られることから、塩素原子、式： OG' で表される基（式中、 G' はアシル系の保護基を表す。）、及びシアノ基から選ばれる基が好ましく、塩素原子、アセトキシ基及びシアノ基から選ばれる基がより好ましく、シアノ基が特に好ましい。

[0027] D は、単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。

炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基としては、炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 2～20 のアルケニレン基、炭素数 2～20 のアルキニレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、（アルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基）とアリーレン基との組み合わせからなる炭素数 7～20 の 2 価の基等が挙げられる。

[0028] 炭素数 1～20 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

炭素数 2～20 のアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基等が挙げられる。

炭素数 2～20 のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基等が挙げられる。

炭素数 6～20 のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、2,6-ナフチレン基等が挙げられる。

[0029] これらの炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 2～20 のアルケニレン基、及び炭素数 2～20 のアルキニレン基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基（炭素数 1～6 のアルコキシ基）；メチルチオ基、エチルチオ

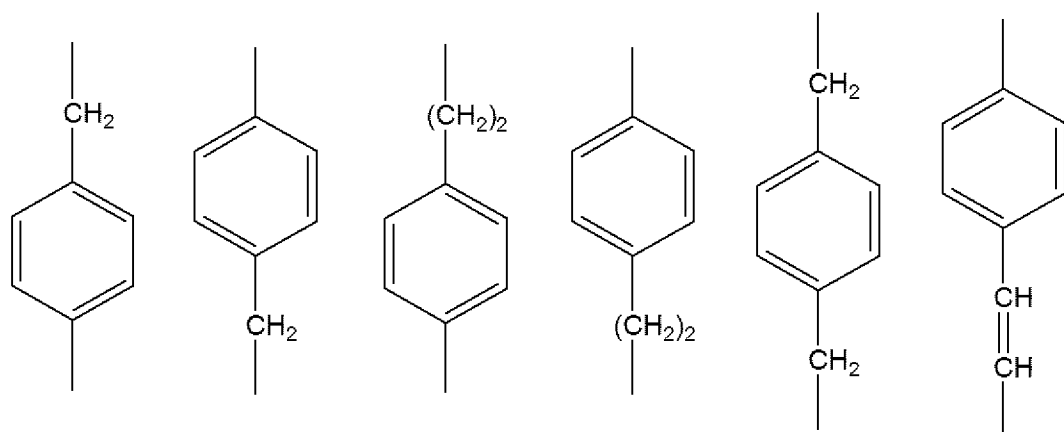
基等のアルキルチオ基（炭素数 1 ～ 6 のアルキルチオ基）；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（炭素数 2 ～ 8 のアルキコキシカルボニル基）；等が挙げられる。

[0030] 前記炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基の置換基としては、シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基（炭素数 1 ～ 6 のアルキル基）；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基（炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基）；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（炭素数 1 ～ 6 のアルキルチオ基）；等が挙げられる。

これらの置換基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及びアリーレン基等の基において任意の位置に結合してよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

[0031] 置換基を有していてもよい（アルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基）と置換基を有していてもよいアリーレン基との組み合わせからなる 2 価の基としては、前記置換基を有していてもよい（アルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基）の少なくとも一種と、前記置換基を有していてもよいアリーレン基の少なくとも一種とが直列に結合した基等が挙げられる。具体的には、下記式で表される基等が挙げられる。

[0032] [化3]



[0033] これらの中でも、Dとしては、高い接着力を有する硬化物が得られることから、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキレ

ン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基が特に好ましい。

[0034] 前記式： $R^2SiO_{3/2}$ 中、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^2 の、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基等が挙げられる。

[0035] 置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

これらの置換基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；等が挙げられる。

[0036] ポリシルセスキオキサン化合物は、3官能性オルガノシラン化合物の重縮合反応により得られるケイ素系重合体であり、主鎖のシロキサン($Si-O-Si$)結合が示す無機特性と側鎖の有機基が示す有機特性を有する。

[0037] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の構造は特に限定されないが、例えばラダー型構造、ダブルデッカー型構造、籠型構造、部分開裂籠型構造、環状型構造、ランダム型構造のものが挙げられる。

[0038] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、式： $RSiO_{3/2}$ （式中、 R は、前記式： CHR^1X^0-D で表される基、又は、 R^2 を表す。以下にて同じ。）で表される構成単位の少なくとも一種を有する重合体である。

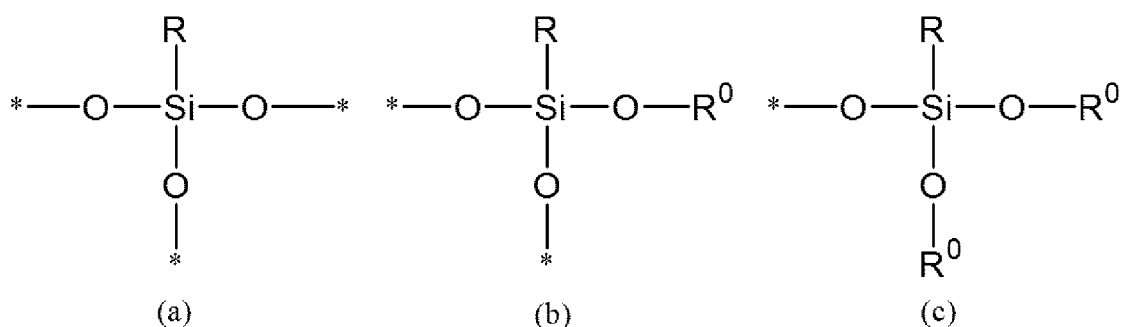
本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物が、前記式： $CHR^1X^0-D-SiO_{3/2}$ で表される構成単位の二種以上、又は、前記式： $CHR^1X^0-D-SiO_{3/2}$ で表される構成単位と、前記式： $R^2SiO_{3/2}$ で表される構成単位とを有する共重合体である場合、その形態は特に限定されず、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよいが、入手容易性な

どの観点から、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0039] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物が有する式： $\text{R Si O}_{3/2}$ で表される構成単位は、一般にTサイトと総称され、ケイ素原子に酸素原子が3つ結合し、それ以外の基（R）が1つ結合している構造を有するものである。

Tサイトの構造としては、具体的には、下記式（a）～（c）で表されるものが挙げられる。

[0040] [化4]



[0041] 式中、 R^0 は、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。 R^0 の炭素数1～10アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。複数の R^0 同士は、すべて同一であっても相異なってもよい。また、上記式（a）～（c）中、*にはSi原子が結合している。

[0042] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、一般に、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；アセトン等のケトン系溶媒；ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；及び、これらの二種以上からなる混合溶媒；等の各種有機溶媒に可溶である。本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の、クロロホルムに対する20℃での溶解度は、1mg/100ml以上であることが好ましく、20mg/100ml以上であることがさらに好ましく、40mg/100ml以上であることが特

に好ましい。

[0043] このように、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、一般に、各種有機溶媒に溶解するため、溶液状態での ^{29}Si -NMRの測定が可能である。

^{29}Si -NMRスペクトルを測定した場合、Tサイトに由来するピークとして、通常 -85 ppm ～ -55 ppm に、T0～T3の4種が観測される。

ここで、T0はシロキサン結合を持たないケイ素原子、T1は1個のシロキサン結合を有するケイ素原子（前記式（c）で表される構造中のケイ素原子）、T2は2個のシロキサン結合を有するケイ素原子（前記式（b）で表される構造中のケイ素原子）、T3は3個のシロキサン結合を有するケイ素原子（前記式（a）で表される構造中のケイ素原子）にそれぞれ対応するピークであると考えられている。

[0044] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第1のピークトップ（T2に該当）が、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第2のピークトップ（T3に該当）が存在するが、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピーク（T1に該当）を有しないものである。

ここで、「 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピーク（T1に該当）を有しない」とは、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の ^{29}Si -NMRスペクトルを測定した場合、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域において、ピーク（T1に該当）が観測されないか、観測された場合であっても、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域におけるピーク（T1に該当）の積分値が、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域におけるピーク（T2に該当）の積分値の0.5%未満であることをいう。

[0045] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物においては、本発明のより優れた効果が得られる観点から、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域

におけるピーク（T 3 に該当）の積分値（P 2）が、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域におけるピーク（T 2 に該当）の積分値（P 1）に対し、 $60 \sim 90 \%$ であるのが好ましい。

[0046] ^{29}Si -NMR スペクトルにおいて、ピークトップが -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に実質的に存在せず、第 1 のピークトップが -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に、第 2 のピークトップが -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に、それぞれ存在する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物が、高温においても高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物となる理由については、次のように考えることができる。

[0047] すなわち、T 1 が存在する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、加熱硬化した際に脱水や脱アルコール縮合にて脱離する部位が多いため、脱離成分に起因するボイドが発生し易くなり、その接着強度は低いものとなる。一方、T 3 が多く存在すると、比較的密な構造を有する硬化物が生成するため、その接着強度は十分なものとなる、と考えられる。

[0048] ^{29}Si -NMR スペクトルの測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。

〔試料条件例〕

測定溶媒を重水素化クロロホルム、及び、緩和時間短縮のため緩和試薬として $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を用いて測定する。

なお、各ピークの強度は内部標準テトラメチルシランの面積を 1 として規格化し、測定毎の誤差の影響を除く。

[0049] 〔装置条件例〕

核磁気共鳴分光装置（例えば、ブルカー・バイオスピン社製 AV-500）を用いて測定する。

^{29}Si 共鳴周波数： 99.352 MHz

プローブ： $5 \text{ mm } \phi$ 溶液プローブ

測定温度： 25°C

試料回転数：20 kHz

測定法：インバースゲートデカップリング法

^{29}Si フリップ角：90°

^{29}Si 90° パルス幅：8.0 μs

繰り返し時間：5 s

積算回数：9200回

観測幅：30 kHz

[0050] 〔波形処理解析〕

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

[0051] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の質量平均分子量（Mw）は、800～5000の範囲であるのが好ましく、1000～3000の範囲であるのがより好ましい。

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

[0052] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の分子量分布（Mw/Mn、以下PDIという。）は、特に制限されないが、通常1.0～6.0、好ましくは1.0～3.0の範囲である。当該範囲内にあることで、接着性により優れる硬化物が得られる。

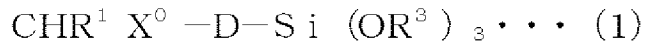
[0053] 本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法としては、特に制約はないが、後述する、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法が好ましい。

[0054] 2) 硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法は、下記式（1）

[0055]

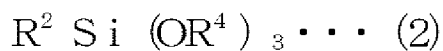
[化5]



[0056] (式中、 R^1 、 X^0 、 D は、前記と同じ意味を表す。 R^3 は、前記 R^0 と同様の、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^3 はすべて同じでも相異なっているもよい。)で表される化合物の少なくとも一種を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程(1)を有することを特徴とする。

[0057] 本発明においては、前記式(1)で表される化合物の少なくとも一種、及び、下記式(2)

[0058] [化6]



[0059] (式中、 R^2 は、前記と同じ意味を表す。 R^4 は、前記 R^0 と同様の、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^4 はすべて同じでも相異なっているもよい。)で表される化合物の少なくとも一種を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程(1)を有するものであるのがより好ましい。

[0060] (工程(1))

工程(1)は、前記式(1)で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(1)」ということがある。)、又は、このものと前記式(2)で表されるシラン化合物(以下、「シラン化合物(2)」ということがある。)を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程である。

シラン化合物(1)の具体例としては、シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、1-シアノエチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリプロポキシシラン、3-シアノプロピルトリメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリプロポキシシラン、3-シアノプロピルトリブトキシシラン、4-シ

アノブチルトリメトキシシラン、5-シアノペンチルトリメトキシシラン、2-シアノプロピルトリメトキシシラン、2-(シアノメトキシ)エチルトリメトキシシラン、2-(2-シアノエトキシ)エチルトリメトキシシラン、o-(シアノメチル)フェニルトリプロポキシシラン、m-(シアノメチル)フェニルトリメトキシシラン、p-(シアノメチル)フェニルトリエトキシシラン、p-(2-シアノエチル)フェニルトリメトキシシラン；

2-クロロエチルトリエトキシシラン、2-ブロモエチルトリエトキシシラン；

メトキシメチルトリエトキシシラン、メチルチオメチルトリエトキシシラン、メトキシカルボニルメチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン；等が挙げられる。

[0061] これらの中でも、シラン化合物(1)としては、より優れた接着性を有する硬化物が得られることから、2-シアノエチル基を有する化合物、又は3-シアノプロピル基を有する化合物がより好ましい。

[0062] シラン化合物(2)の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、メチルジメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン化合物類；

[0063] フェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、2-クロロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-メトキシフェニルトリエトキシシラン、フェニルジメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシメトキシシラン等の置換基を有していてもよいフェニルトリアルコキシシラン化合物類；

等が挙げられる。

これらは、一種単独で、或いは二種以上を組み合わせ用いることができる。接着強度と、耐熱性や耐変色性を調整する観点から二種以上のシラン化合物を用いることが好ましい。

[0064] 用いる重縮合触媒としては、特に制限はないが、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物が得られやすいことから、酸触媒が好ましい。酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、クエン酸等の有機酸；等が挙げられる。

これらの中でも、目的物が得られ易い観点から、塩酸、ホウ酸、クエン酸、酢酸、硫酸、及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも一種であるのが好ましく、塩酸が特に好ましい。

[0065] 重縮合触媒の使用量は、用いるシラン化合物（１）、重縮合触媒の種類等にもよるが、シラン化合物（１）の総モル量に対して、通常、０．０５モル％～３０モル％、好ましくは０．１モル％～１０モル％、より好ましくは０．２モル％～５モル％の範囲である。

[0066] 用いる溶媒は、シラン化合物（１）、重縮合触媒の種類、使用量等に応じて、適宜選択することができる。例えば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられる。これらの溶媒は一種単独で、或いは二種以上を混合して用いることができる。

これらの中でも、目的物が得られ易い観点から、水、アルコール類が好ましく、水がより好ましい。

[0067] 溶媒の使用量は、シラン化合物（１）１モルにつき、通常１ｍｌ～１００

0 ml、好ましくは10 ml～500 ml、より好ましくは50 ml～200 mlである。

[0068] シラン化合物（１）を重縮合（反応）させるときの温度、反応時間は、用いるシラン化合物（１）、重縮合触媒及び溶媒の種類、使用量等によって選択される。

反応温度は、通常0℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは20℃～100℃の範囲である。反応温度があまりに低いと縮合反応の進行が不十分となる場合がある。一方、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。

反応時間は、通常数分から10時間である。

なかでも、反応温度5～35℃で、数分から数時間、次いで、35～100℃にて、数十分から数時間反応させるのが好ましい。

[0069] 本発明においては、工程（１）を酸触媒の存在下で重合反応を行った場合、後述する工程（１１）をさらに有するのが好ましい。

前記工程（１）で得られた反応液に有機溶媒を添加して、重縮合物を溶解させた後、前記

工程（１）において酸触媒を使用し、さらに後述する工程（１１）を設けることにより、目的とする²⁹Si-NMRスペクトルパターンを有する本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を容易に得ることができる。

[0070] （工程（１１））

工程（１１）は、工程（１）で得られた反応液に有機溶媒を添加して重縮合物を溶解させた後、用いた酸触媒に対して等モル当量以上の塩基を添加して、重縮合反応を行う工程である。

用いる有機溶媒としては、生成した重縮合物を溶解し得るものであれば特に制約はない。これらの中でも、後処理の容易性から、沸点が60～100℃程度の水非混和性有機溶媒が好ましい。水非混和性有機溶媒は、25℃における水に対する溶解度が10 g/L以下であり、一般的に、水と分離して二層となる有機溶媒である。

[0071] このような有機溶媒としては、ベンゼン等の芳香族化合物類；酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；等が挙げられる。

有機溶媒の使用量は、生成した重縮合物を溶解し得る量であればよく、用いたシラン化合物（１）１質量部に対して、通常、０．５～５質量部、好ましくは１～３質量部である。

[0072] 次いで、添加する塩基としては、本発明の目的物を得られやすいことから、アンモニア；又は、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基；を用いるのが好ましく、取扱いの容易性から、アンモニアを用いるのがより好ましい。

塩基の使用量は、工程（１）で用いた酸触媒に対して、通常、１．２～５当量、好ましくは１．５～２．５当量の範囲である。

[0073] 塩基を添加した後の重縮合反応の温度は、通常、５０～１００℃、反応時間は、反応規模等にもよるが、通常、３０分から１０時間である。

このように、工程（１）の重縮合反応に加えて、工程（１１）の反応を行うことで、分子量の大きい、－６５ ppm以上－５５ ppm未満の領域に、実質的にピークを有しない、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を容易に得ることができる。

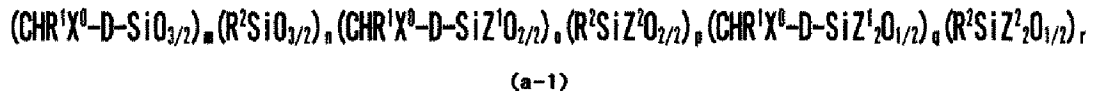
[0074] 反応終了後は、有機合成における通常の後処理操作を行えばよい。具体的には、反応混合物を精製水で洗浄した後、有機層を濃縮し、乾燥することにより、目的とする硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

[0075] 以上のように、本発明においては、用いるシラン化合物（１）、触媒の種類等に応じて、反応条件を適宜設定することにより、目的とする²⁹Si-NMRスペクトルパターンを有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

[0076] 本発明において、前記シラン化合物（１）とシラン化合物（２）を用いた

場合、得られる本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物は、下記式（
a-1）で表されると考えられる。

[0077] [化7]



[0078]（式中、 R^1 、 R^2 、 X^0 、 D は前記と同じ意味を示す。 Z^1 は、式： OR^3 （ R^3 は前記と同じ意味を表す。）で表される基を表し、 Z^2 は、式： $-OR^4$ （ R^4 は前記と同じ意味を表す。）で表される基を表す。 q 、 r は実質的に0であり、 $m \sim p$ はそれぞれ独立して、正の整数を示す。）

[0079] 3）硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及びシランカップリング剤を含有することを特徴とする。本発明の硬化性組成物において、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の含有量は、通常、組成物全体に対して、60質量%～99.7質量%であることが好ましく、70質量%～95質量%であることがより好ましく、80質量%～90質量%であることがさらに好ましい。このような範囲で本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物を含有し、かつシランカップリング剤を含有する硬化性組成物は、高い接着力を有し、耐熱性、耐剥離性に優れ、かつクラックの発生が少ない硬化物となる。

[0080] 用いるシランカップリング剤としては、特に制約はない。例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、 α -スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル基を有するシラン化合物；

γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン等のハロゲン原子を有するシラン化合物；

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロ

ピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシ基を有するシラン化合物； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するシラン化合物；

3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基を有するシラン化合物；

3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基を有するシラン化合物；

1, 3, 5-N-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1, 3, 5-N-トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレート基を有するシラン化合物；

[0081] 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、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するシラン化合物；

2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基を有するシラン化合物；

2-トリメトキシシリルエチル無水コハク酸、3-トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸、3-トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸等の酸無水物構造を有するシランカップリング剤；

ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド；オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド；等

が挙げられる。

これらのシランカップリング剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、本発明においては、耐熱性、透明性に優れ、より高い接着力を有する硬化物を得ることができることから、イソシアヌレート基を有するシラン化合物、酸無水物構造を有するシランカップリング剤を用いるのが好ましく、両者を併用するのがより好ましい。

イソシアヌレート基を有するシラン化合物と酸無水物構造を有するシランカップリング剤を併用する場合、その使用割合は、イソシアヌレート基を有するシラン化合物と酸無水物構造を有するシランカップリング剤との質量比で、 $10:0.5 \sim 10:10$ の範囲である。

[0082] シランカップリング剤は、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物との質量比で、（硬化性ポリシルセスキオキサン化合物）：（シランカップリング剤）＝ $100:0.3 \sim 100:30$ 、好ましくは、 $100:10 \sim 100:20$ の割合で含有するのが好ましい。

このような割合でシランカップリング剤を用いることにより、透明性、接着性により優れ、さらに耐熱性に優れ、高温にしても接着力が低下しにくい硬化物が得られる硬化性組成物を得ることができる。

[0083] 本発明の硬化性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、さらに他の成分を含有させてもよい。他の成分としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、希釈剤等が挙げられる。他の成分の使用量は、硬化性組成物全体に対して、通常、 10 質量％以下である。

[0084] 前記酸化防止剤は、加熱時の酸化劣化を防止するために添加される。酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

[0085] リン系酸化防止剤としては、ホスファイト類、オキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール類、ビスフェノール類

、高分子型フェノール類等が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0086] これら酸化防止剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。酸化防止剤の使用量は、硬化性組成物全体に対して、通常、10質量%以下である。

[0087] 紫外線吸収剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

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

紫外線吸収剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

紫外線吸収剤の使用量は、硬化性組成物全体に対して、通常、10質量%以下である。

[0088] 光安定剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

光安定剤としては、例えば、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ}]等のヒンダードアミン類等が挙げられる。

[0089] これらの光安定剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

光安定剤の使用量は、硬化性組成物全体に対して、通常、10質量%以下である。

[0090] 希釈剤は、硬化性組成物の粘度を調整するため添加される。

希釈剤としては、例えば、グリセリンジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、

シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテル、ポリグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジグリシジルアニリン；等が挙げられる。

これらの希釈剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0091] 本発明の硬化性組成物は、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、シランカップリング剤、及び所望により他の成分を所定割合で配合して、公知の方法により混合、脱泡することにより得ることができる。

[0092] 以上のようにして得られる本発明の硬化性組成物によれば、高エネルギーの光が照射される場合や高温状態であっても、高い接着力を有する硬化物を得ることができる。

したがって、本発明の硬化性組成物は、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として好適に使用される。特に、光素子の高輝度化に伴う、光素子固定剤の劣化に関する問題を解決することができることから、本発明の硬化性組成物は、光素子固定剤用組成物として好適に使用することができる。

[0093] 4) 硬化物

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を加熱することにより得られる。

加熱する温度は、通常、100～250℃、好ましくは150～200℃であり、加熱時間は、通常10分から15時間、好ましくは30分から8時間である。

[0094] 本発明の硬化物は、高エネルギーの光が照射される場合や高温状態であっても、高い接着力を有する。

したがって、本発明の硬化物は、光素子の高輝度化に伴う光素子固定剤の

劣化に関する問題を解決することができることから、光素子固定剤として好適に使用することができる。例えば、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として好適に使用される。

[0095] 本発明の硬化性組成物を加熱して得られる硬化物が高い接着力を有することは、例えば、次のようにして確認することができる。

すなわち、シリコンチップのミラー面に硬化性組成物を塗布し、塗布面を被着体の上に載せ圧着し、加熱処理して硬化させる。これを、予め所定温度（例えば、23℃、100℃）に加熱したボンドテスターの測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から50μmの高さの位置より、接着面に対し水平方向（せん断方向）に応力をかけ、試験片と被着体との接着力を測定する。

硬化物の接着力は、23℃において90N/2mm□以上であり、かつ、100℃において60N/2mm□以上であることが好ましい。

[0096] 本発明の硬化性組成物を加熱して得られる硬化物が耐剥離性に優れることは、例えば、次のようにして確認することができる。

LEDリードフレームに、硬化性組成物を塗布した上に、サファイアチップを圧着し、170℃で2時間加熱処理して硬化させた後、封止剤をカップ内に流し込み、150℃で1時間加熱処理して硬化物の試験片を得る。この試験片を85℃、85%RHの環境に168時間曝したのち、プレヒート160℃で、最高温度が260℃になる加熱時間1分間のIRリフローにて処理を行い、次いで、熱サイクル試験機にて、-40℃及び+100℃で各30分放置する試験を1サイクルとして、300サイクル実施する。その後、封止材を除去し、その際に素子が一緒に剥がれるか否かを調べる。本発明の硬化物においては、剥離する確率は通常25%以下である。

[0097] 5) 光素子固定剤として使用する方法

本発明の光素子固定剤として使用する方法は、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、又は、本発明の硬化性組成物を、光素子固定剤として使用する方法である。

光素子固定剤としての使用としては、光素子用接着剤や光素子用封止剤としての使用等が挙げられる。

光素子としては、LED、半導体レーザ（LD）等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等が挙げられる。

[0098] 〈光素子用接着剤〉

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物又は硬化性組成物は、光素子用接着剤として好適に使用することができる。

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物又は硬化性組成物を光素子用接着剤として使用する方法としては、接着の対象とする材料（光素子とその基板等）の一方又は両方の接着面に該組成物を塗布し、圧着した後、加熱硬化させ、接着の対象とする材料同士を強固に接着させる方法が挙げられる。

[0099] 光素子を接着するための主な基板材料としては、ソーダライムガラス、耐熱性硬質ガラス等のガラス類；セラミックス；鉄、銅、アルミニウム、金、銀、白金、クロム、チタン及びこれらの金属の合金、ステンレス（SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309等）等の金属類；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、ガラスエポキシ樹脂等の合成樹脂；等が挙げられる。

[0100] 加熱する温度は、用いる硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の種類、硬化性組成物等にもよるが、通常、100～250℃、好ましくは150～200℃であり、加熱時間は、通常10分から15時間、好ましくは30分から8時間である。

[0101] 〈光素子用封止剤〉

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物又は硬化性組成物は、光素

子封止体の封止剤として好適に用いることができる。

本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物又は硬化性組成物を光素子用封止剤として使用する方法としては、例えば、該組成物を所望の形状に成形して、光素子を内包した成形体を得た後、そのものを加熱硬化させることにより光素子封止体を製造する方法等が挙げられる。

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

[0102] 加熱する温度は、用いる硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の種類、硬化性組成物等にもよるが、通常、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、加熱時間は、通常10分から15時間、好ましくは30分から8時間である。

[0103] 得られる光素子封止体は、本発明の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物又は硬化性組成物を用いているので、接着性に優れるものである。

実施例

[0104] 次に実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0105] 〈 ^{29}Si - NMR測定条件〉

装置：ブルカー・バイオスピンの製 AV-500

^{29}Si - NMR共鳴周波数： 99.352MHz

プローブ： $5\text{mm}\phi$ 溶液プローブ

測定温度：室温 (25°C)

試料回転数： 20kHz

測定法：インバースゲートデカップリング法

^{29}Si フリップ角： 90°

^{29}Si 90° パルス幅： $8.0\mu\text{s}$

繰り返し時間： 5s

積算回数： 9200 回

観測幅：30 kHz

[0106] 〈 ^{29}Si - NMR 試料作製方法〉

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

ポリシルセスキオキサン濃度：15%

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ 濃度：0.6%

測定溶媒： CDCl_3

内部標準：TMS

[0107] [波形処理解析]

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

[0108] (実施例1)

300 ml のナス型フラスコに、フェニルトリエトキシシラン（東京化成工業社製）40.87 g（170 mmol）と2-シアノエチルトリエトキシシラン（アヅマックス社製）6.52 g（30 mmol）を仕込んだ後、蒸留水10.8 ml に35%塩酸0.05 g（シラン化合物の合計量に対して0.25モル%）を溶解した水溶液（10.85 g）を攪拌しながら加え、全容を30℃にて2時間、次いで70℃に昇温して5時間攪拌したのち、酢酸プロピルを100 g 入れ攪拌し、さらに、28%アンモニア水0.06 g（シラン化合物の合計量に対して0.5モル%）を攪拌しながら加え、全容を70℃に昇温して3時間攪拌した。反応液に精製水を加えて分液し、有機層を分取した。得られた有機層を水層がpH=7になるまで精製水にて洗浄した後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られた濃縮物を真空乾燥することにより、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物（A1）を33.4 g 得た。このものの M_w は1870、PDIは1.42であった。

また、 ^{29}Si - NMR スペクトル測定を行った結果、T1、T2、T3のピーク積分値比は、下記第1表に示すとおりだった。

図1に、 ^{29}Si - NMR スペクトル測定チャートを示す。図1中、横軸は

ケミカルシフト値 (ppm)、縦軸はピーク強度をそれぞれ表す。

[0109] (比較例 1)

300ml のナス型フラスコに、フェニルトリエトキシシラン (東京化成工業社製) 40.87g (170mmol) と 2-シアノエチルトリエトキシシラン (アヅマックス社製) 6.52g (30mmol) を仕込んだ後、蒸留水 10.8ml にギ酸 0.92g (シラン化合物の合計量に対して 10モル%) を溶解した水溶液 (11.72g) を攪拌しながら加え、30℃にて 2 時間反応させた後、70℃に昇温し 5 時間保持した。反応終了後、反応液に酢酸エチル 100g を添加して分液し、有機層を水層が pH=4 になるまで精製水にて洗浄した。有機層をエバポレーターで濃縮し、得られた濃縮物を真空乾燥することにより硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A2) を 30.3g 得た。このものの M_w は 1610、PDI は 1.460 であった。

また、 ^{29}Si -NMR スペクトル測定を行った結果、T1、T2、T3 のピーク積分値比は、下記第 1 表に示すとおりだった。

図 2 に、 ^{29}Si -NMR スペクトル測定チャートを示す。図 2 中、横軸はケミカルシフト値 (ppm)、縦軸はピーク強度を表す。

[0110] (比較例 2)

実施例 1 において、28%アンモニア水を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A3) を 33.7g 得た。このものの M_w は 920、PDI は 1.1 であった。

また、 ^{29}Si -NMR スペクトル測定を行った結果、T1、T2、T3 のピーク積分値比は、下記第 1 表に示すとおりだった。

[0111] (実施例 2)

実施例 1 で得た硬化性ポリシルセスキオキサン化合物 (A1) 100部 (質量部、以下同じ) に、シランカップリング剤としての、1,3,5-N-トリス〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕イソシアヌレート (下記第 1 表において、「(B1)」という。) 10部、及び、3-トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸 (下記第 1 表において、「(B2)」という。)

1部を加え、ジエチレングリコールモノエチルアセテートを添加して固形分80%として、全容を十分に混合、脱泡することにより、実施例2の硬化性組成物1を得た。

[0112] (実施例3、4、比較例3～8)

実施例2において、硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の種類、シランカップリング剤の使用量(部)を、下記第1表に記載したものに変更した以外は、実施例2と同様にして、実施例3、4の硬化性組成物2、3、比較例3～8の硬化性組成物1r～6rを得た。

[0113] 実施例2～4、比較例3～8で得た硬化性組成物1～3、1r～6rの硬化物につき、下記に示す接着強度測定、クラック発生試験、及び耐剥離性試験を行い、クラック発生率、剥離発生率を算出した。

[0114] [接着強度試験]

2mm角のシリコンチップのミラー面に、硬化性組成物1～3、1r～6rのそれぞれを、厚さが約2 μ mになるよう塗布し、塗布面を被着体(銀メッキ銅板)の上に載せ圧着した。その後、170℃で2時間加熱処理して硬化させて試験片付被着体を得た。この試験片付被着体を、予め所定温度(23℃、100℃)に加熱したボンドテスター(シリーズ4000、デイジ社製)の測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から50 μ mの高さの位置より、スピード200 μ m/sで接着面に対し水平方法(せん断方向)に応力をかけ、23℃及び100℃における、試験片と被着体との接着強度(N/2mm $\square$)を測定した。測定結果を下記第1表に示す。

[0115] [耐クラック性]

硬化性組成物1～3、1r～6rのそれぞれを、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートにて固形分80質量%になるよう希釈した。2mm角のシリコンチップのミラー面に、それぞれ厚さが約2 μ mになるよう塗布し、塗布面を被着体(銀メッキ銅板)の上に載せ圧着した。その後、170℃で2時間加熱処理して硬化させ、試験片付被着体を得た。デジタル顕微鏡(VHX-1000、キーエンス製)を用い、シリコンチップからはみ

出している樹脂部（フィレット部）の幅を計測した。フィレット部が80 nm～120 nmかつシリコンチップの4辺すべてにフィレットがあるものを評価サンプルとして、それぞれ15個選定した。

選定したサンプルのフィレット部を電子顕微鏡（キーエンス社製）にて観察し、クラックを有するサンプルの数を数え、クラック発生率が0%以上25%未満を「A」、25%以上50%未満を「B」、50%以上100%を「C」と評価した。

[0116] [耐剥離性試験]

LEDリードフレーム（エノモト社製、製品名：5050 D/G PKG LEADFRAME）に、硬化性組成物1～3、1r～6rを、0.4 mmφ程度塗布した上に、0.5 mm角のサファイアチップを圧着した。その後、170℃で2時間加熱処理して硬化させた後、封止剤（信越化学工業社製、製品名：EG6301）をカップ内に流し込み、150℃で1時間加熱処理して試験片を得た。

この試験片を85℃、85%RHの環境に168時間曝したのち、プレヒート160℃で、最高温度が260℃になる加熱時間1分間のIRリフロー（リフロー炉：相模理工社製、製品名「WL-15-20DNX型」）にて処理を行った。その後、熱サイクル試験機にて、-40℃及び+100℃で各30分放置する試験を1サイクルとして、300サイクル実施した。その後、封止材を除去する操作を行い、その際に素子と一緒に剥がれるか否かを調べた。この試験を、各硬化性組成物につき12回行った。

下記第1表に、素子と一緒に剥がれた回数を数え、剥離発生率が25%以下であれば「A」、25%より大きく50%以下であれば「B」、50%より大きければ「C」と評価した。この評価がA又はBであれば、良好な耐剥離性を有するといえる。

[0117]

[表1]

第 1 表

	硬化性 化合物 (100部)	シランカップ リング剤 (部)		T1	T2	T3	Mw	PDI	硬化性 組成物	接着強度 (N/2mm□)		ク ラ ッ ク 試 験	剥 離 試 験
		(B1)	(B2)							23℃	100℃		
実施例2	(A1)	10	1	0	33.4	66.6	1870	1.42	1	98.34	65.34	A	A
実施例3			3						2	100.26	68.95	A	A
実施例4			5						3	105.97	72.29	A	A
比較例3	(A2)	10	1	12.73	50.77	36.5	920	1.1	1r	62.47	42.69	A	C
比較例4			3						2r	66.55	46.27	A	C
比較例5			5						3r	69.31	47.91	A	C
比較例6	(A3)	10	1	13.73	53.59	32.68	1400	1.4	4r	65.34	40.37	A	C
比較例7			3						5r	68.98	45.69	A	C
比較例8			5						6r	70.15	44.77	A	C

[0118] 第1表から、実施例1の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A1)を用いて得られる硬化性組成物1～3の硬化物は、いずれも接着強度が23℃で98N/2mm□以上であり、接着強度に極めて優れていることがわかった。また、100℃においても65N/2mm□以上であり、耐熱性にも優れるものであることがわかった。また、クラック発生試験で、クラックの発生は全くみられず、評価はすべてAであった。耐剥離性試験の評価もすべてAであり、耐剥離性にも優れることがわかった。

一方、比較例1、2の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A2)、(A3)を用いて得られた比較例3～8の硬化性組成物1r～6rの硬化物は、接着強度が劣り、耐剥離性にも劣るものであった。

請求の範囲

〔請求項1〕 式： $\text{CHR}^1\text{X}^0-\text{D}-\text{SiO}_{3/2}$ 〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^0 はハロゲン原子、シアノ基又は式： OG で表される基（式中、 G は水酸基の保護基を表す。）を表し、 D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。〕で表される構成単位の少なくとも一種を有する硬化性ポリシルセスキオキサン化合物であって、

^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域に第1のピークトップ、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域に第2のピークトップを有し、かつ、 -65 ppm 以上 -55 ppm 未満の領域に、実質的にピークを有しないことを特徴とする硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

〔請求項2〕 さらに、式： $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ （式中、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。）で表される構成単位の少なくとも一種を有する、請求項1に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

〔請求項3〕 ^{29}Si 核磁気共鳴スペクトルにおいて、 -82 ppm 以上 -73 ppm 未満の領域におけるピークの積分値（ $\text{P}2$ ）が、 -73 ppm 以上 -65 ppm 未満の領域の積分値（ $\text{P}1$ ）に対し、 $60\sim90\%$ である、請求項1又は2に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

〔請求項4〕 質量平均分子量が $800\sim5000$ の化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物。

〔請求項5〕 下記式（1）

〔化1〕

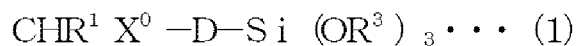


〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^0

はハロゲン原子、シアノ基又は式： $\text{O}-\text{G}$ で表される基（式中、 G は水酸基の保護基を表す。）を表し、 D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表し、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^3 はすべて同じでも相異なってもよい。〕で表される化合物の少なくとも一種を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程（1）を有する、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

[請求項6] 下記式（1）

[化2]



〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^0 はハロゲン原子、シアノ基又は式： $\text{O}-\text{G}$ で表される基（式中、 G は水酸基の保護基を表す。）を表し、 D は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表し、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^3 はすべて同じでも相異なってもよい。〕で表される化合物の少なくとも一種、及び、下記式（2）

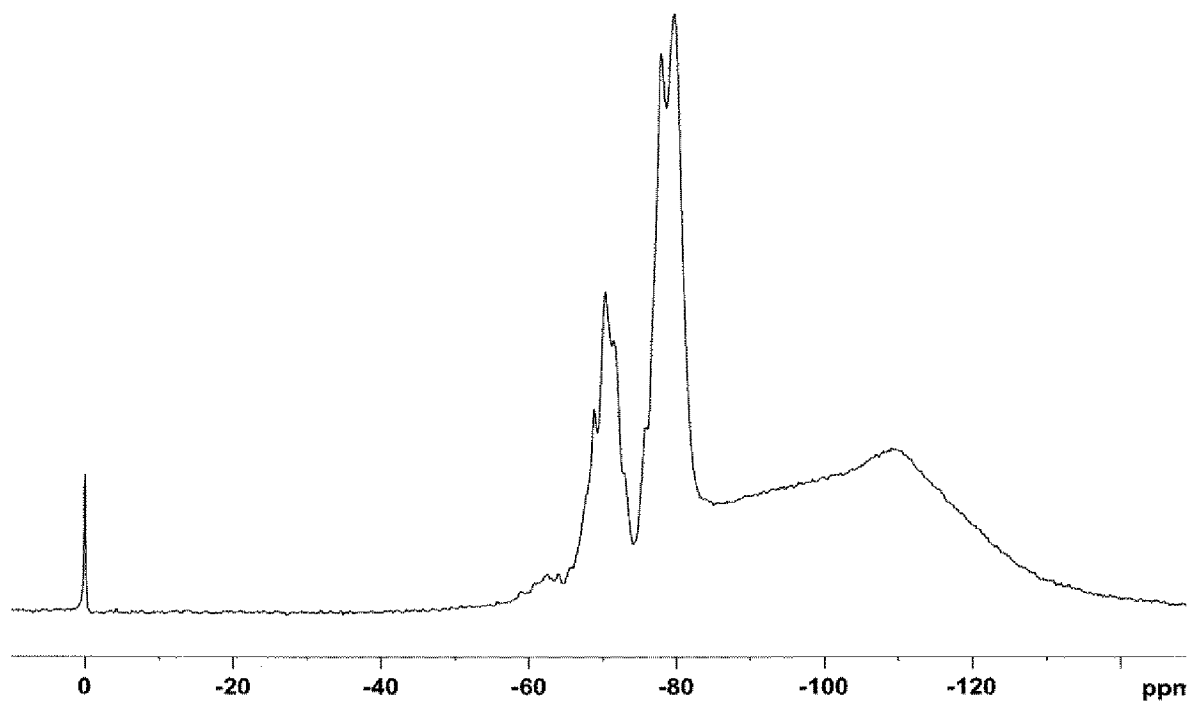
[化3]



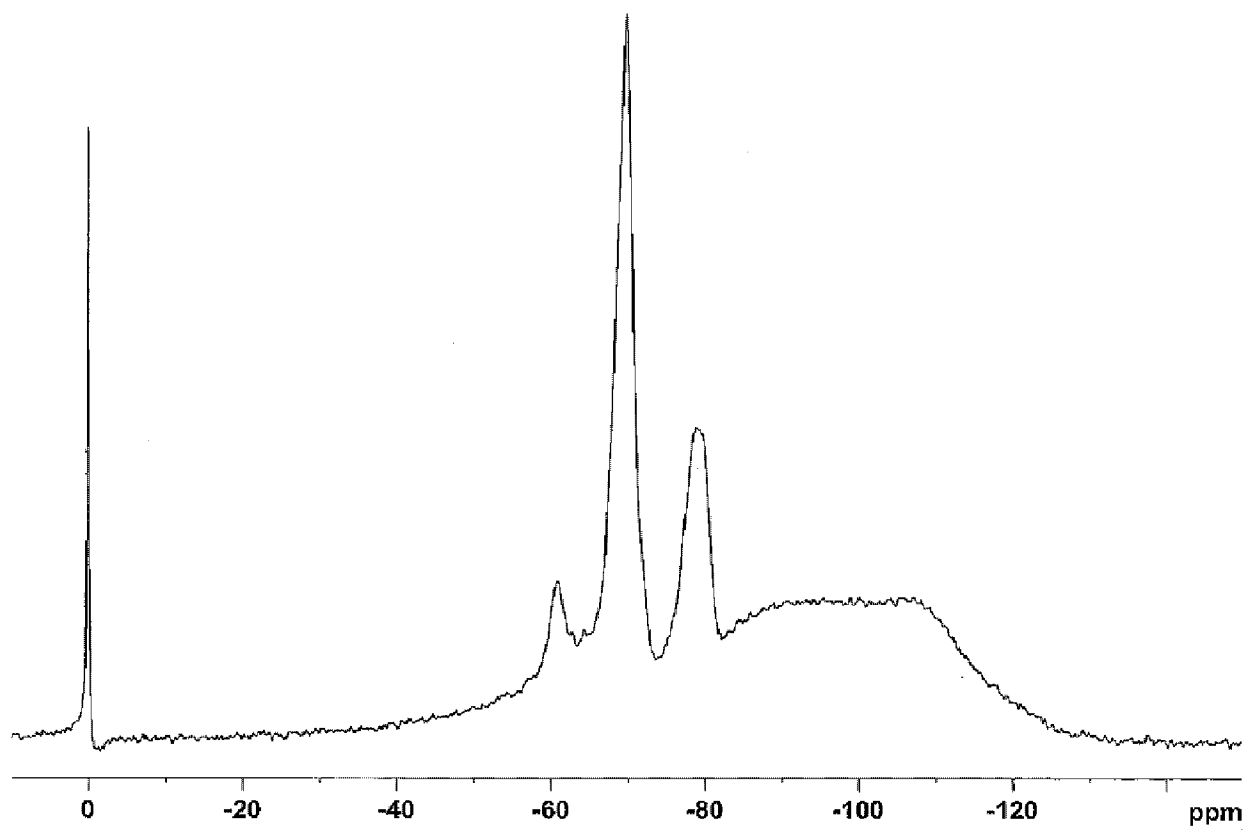
（式中、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^4 は、水素原子又は炭素数1～10アルキル基を表す。複数の R^4 はすべて同じでも相異なってもよい。）で表される化合物の少なくとも一種からなる混合物を、重縮合触媒の存在下に、重縮合させる工程（1）を有する、請求項2～4のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。

- [請求項7] 前記重縮合触媒が、塩酸、ホウ酸、クエン酸、酢酸、硫酸、及びメタンスルホン酸からなる群から選ばれる酸触媒の少なくとも一種である請求項5又は6に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。
- [請求項8] さらに、前記工程（I）で得られた反応液に有機溶媒を添加して重縮合物を溶解させた後、前記酸触媒に対して等モル当量以上の塩基を添加して、さらに重縮合反応を行う工程（II）を有する、請求項7に記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、及びシランカップリング剤を含有する硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の硬化性組成物を加熱することにより得られる硬化物。
- [請求項11] 請求項1～4のいずれかに記載の硬化性ポリシルセスキオキサン化合物、又は、請求項9に記載の硬化性組成物を、光素子固定剤として使用する方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/22(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L83/08
(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J183/08(2006.01)i, H01L23/29
(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G77/00-77/62, C08K5/00-5/59, C08L83/00-83/16, C09J11/00-11/08,
C09J183/00-183/16, H01L23/00-23/56, H01L33/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN), CAplus(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/141360 A1 (Lintec Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), entire text & US 2015/0065663 A1 & EP 2829579 A1 & CN 104245849 A & KR 10-2014-0135763 A & TW 201400572 A	1-11
A	WO 2012/73988 A1 (Lintec Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text & CN 103282440 A & KR 10-2014-0006795 A & TW 201237103 A	1-11
A	JP 2012-197425 A (Lintec Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), entire text (Family: none)	1-11

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June 2015 (04.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

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/JP2015/063217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/111673 A1 (Lintec Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text & US 2013/0035455 A1 & EP 2546306 A1 & CN 102782050 A & KR 10-2013-0006608 A & TW 201202345 A	1-11
A	JP 2008-179811 A (Asahi Kasei Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), entire text (Family: none)	1-11
P, A	WO 2014/69508 A1 (Lintec Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text & JP 5550162 B & TW 201430017 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/22(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L83/08(2006.01)i,
C09J11/06(2006.01)i, C09J183/08(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i,
H01L33/56(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C08K5/00-5/59, C08L83/00-83/16, C09J11/00-11/08, C09J183/00-183/16,
H01L23/00-23/56, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN), CAplus (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
A	WO 2013/141360 A1 (リンテック株式会社) 2013. 09. 26, 文献全体 & US 2015/0065663 A1 & EP 2829579 A1 & CN 104245849 A & KR 10-2014-0135763 A & TW 201400572 A	1-11
A	WO 2012/73988 A1 (リンテック株式会社) 2012. 06. 07, 文献全体 & CN 103282440 A & KR 10-2014-0006795 A & TW 201237103 A	1-11
A	JP 2012-197425 A (リンテック株式会社) 2012. 10. 18, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

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

4 J

4 5 1 5

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 2011/111673 A1 (リンテック株式会社) 2011.09.15, 文献全体 & US 2013/0035455 A1 & EP 2546306 A1 & CN 102782050 A & KR 10-2013-0006608 A & TW 201202345 A	1-11
A	JP 2008-179811 A (旭化成株式会社) 2008.08.07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-11
P, A	WO 2014/69508 A1 (リンテック株式会社) 2014.05.08, 文献全体 & JP 5550162 B & TW 201430017 A	1-11