(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/117929 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/50 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054381

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-042615 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷 修一郎(HASE Syuichiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 谷口 裕一(TANIGUCHI Yuichi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 高島 智行(TAKASHIMA Tomoyuki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋２丁目１１番５号 ＴＫＫ西新橋ビル５階 Tokyo (JP).

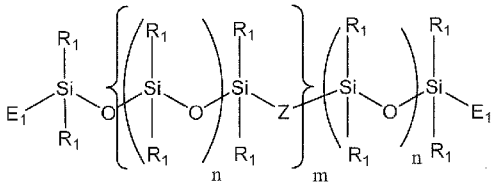
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

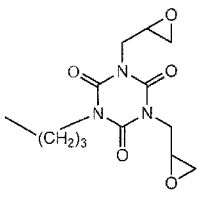
[続葉有]

(54) **Title**: EPOXY SILICONE RESIN AND HARDENING RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称 : エポキシシリコーン樹脂及びそれを用いた硬化性樹脂組成物



(1)



(2)

(57) **Abstract**: Provided are: a thermosetting resin composition a hardened material of which has high hardness, which has excellent heat resistant colorability, ultraviolet resistant colorability, strength and flexibility, which causes less damage to a package under a heat cycle, and which is suitable in the field of electronic materials or for optical semiconductor encapsulation; and an epoxy silicone resin suitable therefor. This epoxy silicone resin is represented by general formula (1) and has an epoxy equivalent of 170-2000 g/eq. This thermosetting resin composition comprises this epoxy silicone resin (A) as an epoxy resin component, a hardener (B) and a hardening accelerator (C). (In the formula, R_1 represents a hydrocarbon group, m represents a number of $0<m\leq100$, n represents a number of $0<n\leq100$, E_1 is a diglycidyl isocyanuryl-propyl group represented by formula (2), and Z is a divalent organic residue in which both termini are carbon atoms and which contains an Si atom inside.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/117929 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

硬化物の硬度が高く、耐熱着色性、耐ＵＶ着色性、強度、たわみに優れ、リフロー、ヒートサイクル下でもパッケージの損傷が少ない、電子材料分野や光半導体封止に適した熱硬化性樹脂組成物と、それに適したエポキシシリコーン樹脂を提供する。　このエポキシシリコーン樹脂は、一般式（１）で表され、エポキシ当量が１７０～２０００ｇ／ｅｑ．である。また、この熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂成分としてこのエポキシシリコーン樹脂（Ａ）と、硬化剤（Ｂ）、及び硬化促進剤（Ｃ）を含む。（式中、R_1は炭化水素基を表し、ｍは０＜ｍ≦１００、ｎは０≦ｎ≦１００の数を表し、Ｅ１は式（２）で表されるジグリシジルイソシアヌリル-プロピル基であり、Ｚは両末端が炭素原子で内部にＳｉ原子を含む 2 価の有機残基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシシリコーン樹脂及びそれを用いた硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は直鎖または環状シロキサン結合を有するエポキシシリコーン樹脂、およびそれを必須成分とする光学特性、硬度、曲げ特性、耐熱着色性、耐光着色性に優れる熱硬化性樹脂組成物に関し、特に、電子材料分野や光半導体材料分野に適した熱硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、電気特性、接着性、耐熱性等に優れることから主に塗料分野、土木分野、電気分野の多くの用途で使用されている。特に、ビスフェノールＡ型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦ型ジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂は、耐水性、接着性、機械物性、耐熱性、電気絶縁性、経済性などが優れることから種々の硬化剤と組み合わせて広く使用されている。しかし、これらの樹脂は芳香環を含むことから、紫外線等により劣化しやすく、耐候性、耐光性を求められる分野では使用上の制約があった。

[0003] エポキシ樹脂組成物に関しては、硬化物の硬度が高いため、ハンドリング性に優れており、低出力の白色ＬＥＤ封止用途では、必要な耐久性が得られることから、低出力用途では多く用いられている。しかし、高出力ＬＥＤにおいては、発光量や発熱量の増加により変色を生じやすく、十分な寿命を得ることが難しい短所を有している。発熱量の増加による変色を防ぐために、高いガラス転移温度を発現するエポキシ樹脂が使用されるが、このようなエポキシ樹脂は高弾性である上、強度、たわみなどの曲げ特性が通常のエポキシ樹脂より低いため、ダイシング等の切削加工や急激な温度変化が起こりうる環境下では封止材が割れやすいなどの課題も有している。加えて近年のＬ

ＥＤの発光波長の短波長化により、連続使用すると変色を生じて発光出力が低下しやすいなどの課題も有している。このため、封止材には更なる耐熱着色性、耐光性の改善と同時に、機械強度を有することが求められる。

[0004] 近年、耐熱・耐光黄変性に優れるシリコーン樹脂をベースにしたＬＥＤ封止材の開発が行われており、ヒドロシリル基とアルケニル基の付加反応による樹脂組成物や、エポキシ基を有するシリコーン樹脂を、硬化剤を用いて硬化させて得られる樹脂組成物の報告がなされている。

[0005] しかし、シリコーン樹脂やシリコーン骨格を主鎖に持つエポキシ樹脂の多くは、シリコーン骨格に由来する高い可とう性を持つが、硬化物の硬度が低く、表面にべたつき性を生じやすいことや、強度が低い短所を有している。このため、埃の付着等による透明性の劣化を生じやすく、ＬＥＤ製造時のハンドリングに難があり、製造方法や構成、デザイン、用途に制限を受けている。また、フェニル基を含有した、硬度の高いシリコーン骨格を有する樹脂は、ハンドリング性は改善されるが、強度、たわみに問題があり、点灯消灯時の急激な温度変化等によって割れを生じやすいなどの短所を有している。エポキシシクロヘキシル基を含有するエポキシ当量の低い樹脂についても、表面硬度等ハンドリング性は改善されるものの、シリコーンの長所である耐熱着色性が損なわれる上、ＬＥＤ封止材としての要求に耐えられるものではなく、更なる改善が求められている。また、有機オレフィン化合物とヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンからなる樹脂組成物についても、強度、黄変の面から改善が求められている。

[0006] また、携帯電話やモニターのバックライトに搭載されるＬＥＤは数が多いため、回路基板に一括はんだ実装するリフロープロセスを通る必要がある。環境に則した鉛フリーはんだで実装するためには２６０℃程度のリフロー炉にＬＥＤパッケージ全体が曝されるため、急激な温度変化により封止材の着色、クラック、封止材と接着部位の接着力不足によるハガレ、封止材の膨張によるワイヤーの断線等の損傷が生じ、歩留まり、生産性の向上が求められている。

[0007] このように、耐候性に優れるシリコーン樹脂をベースにしても、ＬＥＤ封止材に要求される物性を完全に満たしているものは得られておらず、十分な硬度、強度、たわみを有し、耐熱着色、耐ＵＶ着色性に優れ、エポキシ樹脂と同様の量産性、ハンドリング性を有する材料が求められている。

[0008] 特許文献１には、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン樹脂とアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン樹脂の付加反応による樹脂組成物が開示されている。特許文献２には、フェニル基を含有する硬化性ポリオルガノシロキサン組成物およびそれを用いた光半導体素子封止剤及び光半導体装置が開示されている。特許文献３には側鎖にエポキシシクロヘキシル基を有する直鎖及び環状シロキサン構造を必須とするエポキシシリコーン樹脂が開示されている。特許文献４、５には、少なくとも主鎖の両末端にジグリシジルイソシアヌリルアルキル基を有するオルガノポリシロキサン及びそれを含む組成物が開示されている。特許文献６には、2個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物と、付加反応性炭素一炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素との付加反応生成物であり、かつ付加反応性炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも２個有する付加反応生成物と、Ｓｉ－Ｈ基を有する化合物とを含む組成物が開示されている。しかし、これら特許文献に記載された熱硬化性樹脂組成物も、上記特性を十分に有しているとは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１０－２４８４１３号公報

特許文献2：特開２０１０－０８４１１８号公報

特許文献3：国際公開ＷＯ２００８－１３３１０８号公報

特許文献4：特開２００９－２７５２０６号公報

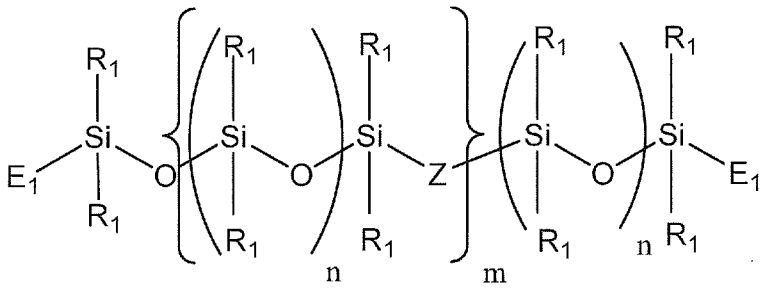
特許文献5：特開２００９－２０３２５８号公報

特許文献6：特開２００８－０６９２１０号公報

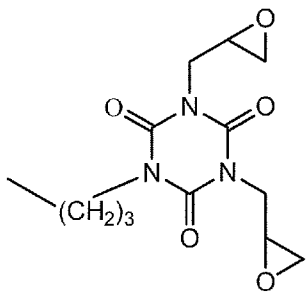
発明の概要

[0010] 本発明は、硬化物の硬度が高く、耐熱着色性、耐ＵＶ着色性、強度、たわみに優れ、リフロー、ヒートサイクル下でもパッケージの損傷が少ない、電子材料分野や光半導体封止に適した熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。他の目的は、上記熱硬化性樹脂組成物の材料として適したエポキシシリコーン樹脂を提供することにある。

[0011] 本発明は、一般式（１）で表され、エポキシ当量が１８０～２０００ｇ／ｅｑ．であるエポキシシリコーン樹脂に関する。



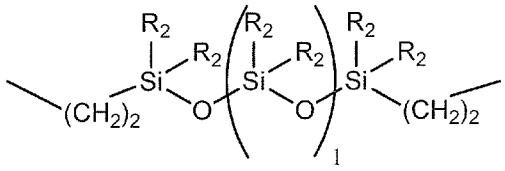
（１）



（２）

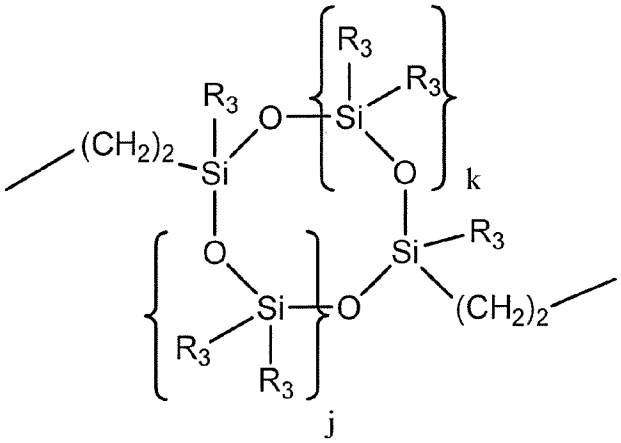
（式中、R_1は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｍは０＜ｍ≦１００、ｎは０≦ｎ≦１００の数を表す。E_1は式（２）で表されるジグリシジルイソシアヌリル-プロピル基を表す。Ｚは両末端に炭素原子、内部にＳｉ原子を含む2価の有機残基を表す。）

[0012] 一般式（１）中のＺとしては、一般式（３）または一般式（４）で表される2価の有機残基がある。



（３）

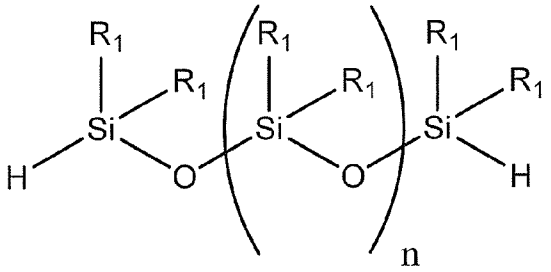
（式中、Ｒ２は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていてもよい。ｌは０≦ｌ≦１００の数である。）



（４）

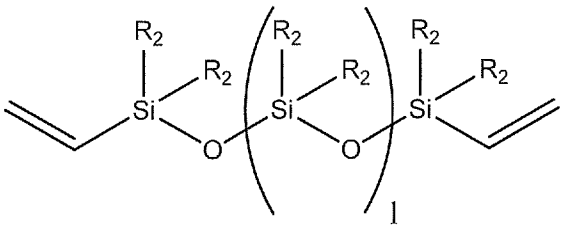
（式中、Ｒ３は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｊ、ｋはそれぞれ０～４の整数であり、１≦ｊ＋ｋ≦４である。）

[0013] また、本発明は一般式（５）で表される両末端ＳｉＨ含有ポリオルガノシロキサンに、一般式（６）または一般式（７）で表される両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンを理論量未満で反応させ、ついで残存するＳｉＨ基を、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを用いて末端封止反応を行うことを特徴とする上記一般式（１）で表されるエポキシシリコーン樹脂の製造方法に関する。



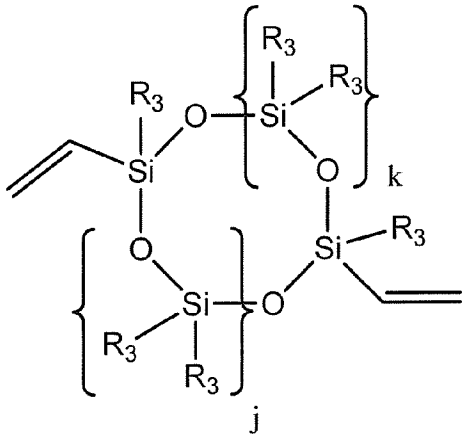
（５）

（式中、Ｒ１及びｎは一般式（１）と同義である。）



（６）

（式中、Ｒ２は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていてもよい。ｌは０≦ｌ≦１００の数である。）



（７）

（式中、R_3は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｊ、ｋはそれぞれ０～４の整数であり、１≦ｊ＋ｋ≦４である。）

[0014] 更に本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤（Ｂ）、及び硬化促進剤（Ｃ）を必須成分として含む熱硬化性樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分として上記のエポキシシリコーン樹脂（Ａ）を含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物に関する。

[0015] 硬化剤（Ｂ）としては、酸無水物、室温で液状のアミン化合物、または室温で液状のアミノ樹脂が挙げられる。硬化促進剤（Ｃ）としては、４級アンモニウム塩または４級ホスホニウム塩が挙げられる。また、エポキシ樹脂成分としては、エポキシシリコーン樹脂（Ａ）１００重量部に対し、室温で液状のエポキシ樹脂（Ｄ）５～１５０重量部を含み、エポキシ当量が１８０ｇ／ｅｑ．～１０００ｇ／ｅｑ．であるものが挙げられる。

[0016] 上記熱硬化性樹脂組成物が、光学部品用樹脂組成物又は電子部品用樹脂組成物、光半導体部品用樹脂組成物、または半導体用液状封止樹脂組成物として有用である。また、本発明は、上記の熱硬化性樹脂組成物を用いて封止することを特徴とするＬＥＤ装置である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のエポキシシリコーン樹脂は上記一般式（１）で表され、エポキシ当量が１７０～２０００ｇ／ｅｑ．である。

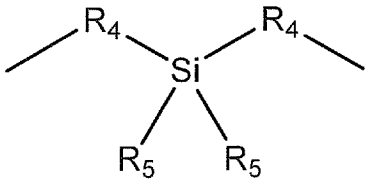
[0018] 一般式（１）中、R_1は炭素数１～１０の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基などがあげられるがこれらに限定されず、各々同一でも異なっていても良い。好ましいR_1としては、入手の容易性及び熱硬化性樹脂組成物とし、熱処理を施して得られる硬化物としたときの耐熱着色性、耐光着色性などの物性の観点から、メチル基であ

る。

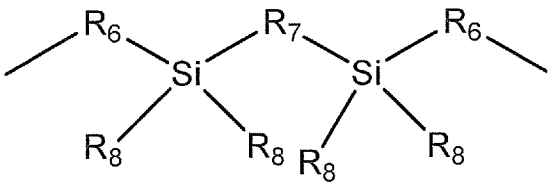
[0019] 一般式（１）中、ｍは０＜ｍ≦１００、ｎは０≦ｎ≦１００であり、Ｚ成分を必ず含む。好ましいｍ、ｎの数は硬化物としたときの耐熱着色性、耐光着色性、機械物性の観点から、０＜ｍ≦３０、０≦ｎ≦３０であり、０＜m+ｎ≦５０である。更に好ましくは０＜ｍ≦８、０≦ｎ≦８であり、０＜m+ｎ≦２０である。より好ましくは、ｍは０．３～２であり、ｎは１～１０であり、m+ｎは１．５～１０である。特に好ましくは０．２≦ｍ≦２、０≦ｎ≦８あり、０．５＜m+ｎ≦１０である。ここで、ｍとｎは平均値（数平均）である。

[0020] 一般式（１）中、Ｚは両末端に炭素原子が配され、内部にＳｉ原子を含む２価の有機残基を表す。このような構造としては、たとえば、一般式（８）、（９）、（１０）、（１１）又は（１２）で表わされるような構造が挙げられる。

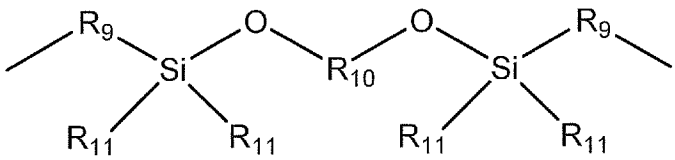
[0021]



（８）



（９）

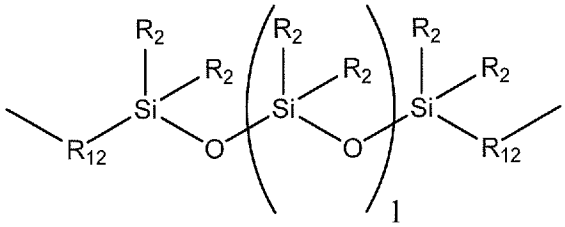


（１０）

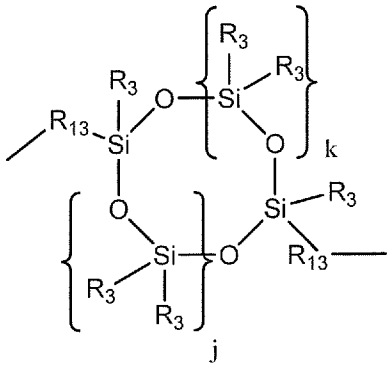
（式中、R_4、R_6、R_9は独立に、炭素数１～１０の２価の炭化水素基を表し、内部に芳香族環を有していても良い。R_5、R_8、R_{11}は独立に、炭素数１

～１０の１価の炭化水素基を表わす。R_7はフェニレン基またはナフチレン基を表す。R_{10}は炭素数１～２０の2価の炭化水素基を表し、内部に芳香族環を有していてもよく、エーテル結合性酸素原子を有していても良い。）なお、基を表わす化学式において、末端の単線は単結合を表わす。

[0022]



（１１）



（１２）

（式中、R_2および l は一般式（３）における表記と同義であり、R_3、ｊ、ｋは一般式（４）における説明と同義であり、R_{12}、R_{13}は独立に、炭素数１～１０の２価の炭化水素基を表す。）

[0023] これらのうち、好ましい構造としては、入手の容易性、本発明のエポキシシリコーン樹脂の製造の容易性、硬化物とした際の耐熱着色性、耐光着色性、機械物性の観点から、一般式（１１）または一般式（１２）で表される構造が好ましく、一般式（１１）中のR_2がメチル基、０≦ｌ≦２０、一般式（１２）中のR_3がメチル基、ｋ＝１、ｊ＝１であることがより好ましい。なかでも、上記一般式（３）または一般式（４）で表される構造が好ましい。一般式（３）及び（４）において、R_2、R_3は、独立に炭素数１～１０の２価の炭化水素基を表すが、好ましい炭化水素基はR_1で説明したと同様である。

[0024] 一般式（３）及び（１１）において、繰り返し数を表わすｌがいくつかの整数を有する場合は、その平均値（数平均）が上記した範囲の数となる。

[0025] 本発明のエポキシシリコーン樹脂は、上記一般式（５）で表される両末端ＳｉＨ含有ポリオルガノシロキサンに、上記一般式（６）または上記一般式（７）で表される両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンを理論量未満で反応させ、ついで残存するＳｉＨ基を、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを用いて末端封止反応を行うことにより有利に製造することができる。

[0026] 本発明のエポキシシリコーン樹脂の製造方法は、一般式（５）で表される両末端ＳｉＨ基含有ポリオルガノシロキサンを原料とし、未反応のＳｉＨ基が残存する量を用いて、一般式（６）又は（７）で表される両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンを、ヒドロシリル化により反応させ、ついで未反応のＳｉＨ基を、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを用いて末端封止反応を行う。未反応のＳｉＨ基の割合は、得られる一般式（１）で表されるエポキシシリコーン樹脂のE_1の含有量に関係するので、結果としてエポキシ当量に関係することになる。したがって、上記エポキシ当量を満たす範囲となるように未反応のＳｉＨ基を残すことができれば特に限定されないが、２０～８０％ＳｉＨ基が残存してすることが好ましい。

[0027] この反応において、両末端ＳｉＨ基含有ポリオルガノシロキサンを先に反応系内に投入しておき、ついで必ず未反応のＳｉＨ基が残存する量の両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンを逐次添加し、反応（ヒドロシリル化反応）が完結したことを確認してから、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを用い末端封止反応を行うことが特に好ましい。また、一般式（６）または一般式（７）で表されるポリオルガノシロキサンは、２種以上を併用してもよい。

[0028] 上記以外の方法、例えば、両末端ＳｉＨ基含有ポリオルガノシロキサン、両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートを一括して反応系内に投入してヒドロシリル化反応を行ったり

、両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンと、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを混合して反応系内に投入し、ついで両末端ＳｉＨ基含有ポリオルガノシロキサンを投入してヒドロシリル化を行ったりする場合は、ヒドロシリル化反応の反応速度がモノアリルジグリシジルイソシアヌレートに対して両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンの方が著しく早いため、反応系内にエポキシ基を有さないシロキサン樹脂が選択的に生成しやすくなる。このため、得られるエポキシシリコーン樹脂が相分離を起こし白濁し、透明性が失われること、また白濁を生じなくとも硬化物物性の面で本発明の効果が得られないため好ましくない。

[0029] ヒドロシリル化反応（付加反応）は、貴金属触媒の存在下で進行することが広く知られている。触媒としては、公知のものであれば種々の貴金属又はその錯体化合物を使用することができる。貴金属触媒としては、例えば、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム又はイリジウムなどが挙げられるがこれらに限定されず、必要に応じて２種以上用いても良い。また、これらの金属を微粒子状担体材料、例えばカーボン、活性炭、酸化アルミニウム、シリカなどに固定化されたものを用いても良い。

[0030] 貴金属の錯体化合物としては、白金ハロゲン化合物（$PtCl_4$、$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$、$Na_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$等）、白金ーオレフィン錯体、白金ーアルコール錯体、白金ーアルコラート錯体、白金ーエーテル錯体、白金ーカルボニル錯体、白金ーケトン錯体、白金ー１，３ージビニルー１，１，３，３ーテトラメチルジシロキサンなどの白金ービニルシロキサン錯体、ビス（γーピコリン）ー白金ジクロライド、トリメチレンジピリジンー白金ジクロライド、ジシクロペンタジエンー白金ジクロライド、シクロオクタジエンー白金ジクロライド、シクロペンタジエンー白金ジクロライド、ビス（アルキニル）ビス（トリフェニルホスフィン）白金錯体、ビス（アルキニル）（シクロオクタジエン）白金錯体、塩化ロジウム、トリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムクロライド、テトラキスアンモニウムーロジウムクロライド錯体などが挙げられるが特に限定されず、必要に応じて２種以上使用し

ても良い。

[0031] 上記貴金属触媒はそれぞれ単独で、あるいは溶解する溶媒にあらかじめ溶解させておき、しかる後反応系内に投入してもよい。貴金属触媒の使用割合は特に限定されないが、通常反応に用いた原料の合計重量に対して、０．１ｐｐｍ～１００００００ｐｐｍ、好ましくは１ｐｐｍから１００００ｐｐｍの範囲である。

[0032] ヒドロシリル付加反応は、無溶媒でも反応を行うことができるが、必要に応じて有機溶媒にて反応系を希釈してもよく、反応に悪影響を与える化合物でなければ特に制限されない。例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタンなどのハロゲン系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどの脂肪族ケトン類、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらの有機溶媒は、２種以上を選択して混合溶媒として使用してもよい。

[0033] ヒドロシリル付加反応における温度条件については、特に限定されないが、通常０℃～２００℃、好ましくは３０℃～１８０℃である。０℃以下では反応の進行に時間を要し経済的ではない。２００℃以上で反応を行うとエポキシ基とヒドロシリル部位との付加反応が進行し、反応をコントロールすることが困難となる。

[0034] また、エポキシシリコーン樹脂の合成反応において、本発明における硬化性樹脂組成物の機能発現を損なわない程度であれば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートに加え、一分子中に少なくとも一つ以上のビニル基とエポキシ基を含有する化合物を併用してヒドロシリル化反応を行い、得られた樹脂を用いて硬化性樹脂組成物としてもよい。一分子中に少なくとも一つ以上のビニル基とエポキシ基を含有する化合物としては、例えばアリルグリシ

ジルエーテル、グリシジルメタクリレート、４－ビニルシクロヘキセンオキシド、リモネンオキシド、モノビニルジエポキシシクロヘキサンなどが挙げられるがこれらに限定されず、２種以上を併用してもよい。用いる量は特に限定されないが、本発明の硬化性樹脂組成物の機能発現の観点から、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートの５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

[0035] 本発明のエポキシシリコーン樹脂は、エポキシ当量が１７０～２０００ｇ／ｅｑ．であり、好ましくは２００～１０００ｇ／ｅｑ．であり、さらに好ましくは２３０～７００ｇ／ｅｑである。この範囲であることで、透明性、耐熱着色性、ガラス転移点温度、曲げたわみに優れた硬化物を得ることができる。エポキシ当量がこの範囲から外れる場合は、硬化物が脆くなる、または表面硬度が低くなりべたつきを生じる、耐熱着色性が悪くなるなどの理由で好ましくない。

[0036] 次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物について説明する。熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤（Ｂ）、及び硬化促進剤（Ｃ）を必須成分とし、エポキシ樹脂成分として本発明のエポキシシリコーン樹脂を含む。熱硬化性樹脂組成物の説明において、本発明のエポキシシリコーン樹脂をエポキシシリコーン樹脂（A）という。

[0037] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれる硬化剤（B）としては、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものであれば種々の化合物を適用できる。例えば、ポリアリルアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド及びその誘導体などの有機アミン化合物、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール及びその誘導体、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、臭素化ビスフェノールＡ、ナフタレンジオール、４，４’－ビフェノールなどの２価フェノール化合物、フェノールやナフトール類とホルムアルデヒドあるいはキシリレングリコール類との縮合反応により得られるノボラック樹脂あるいはアラルキルフェノール樹脂、酸無水化合物と多価有機アルコールとの反応により得られる多価カルボン酸、無水コハク酸、無

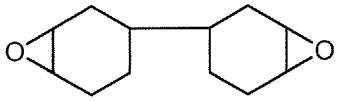
水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ナジック酸、水素化無水ナジック酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、アジピン酸ヒドラジドなどのヒドラジド化合物、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンを有する有機カチオン分子と、テトラフルオロほう素アニオン、ヘキサフルオロリンアニオン、ヘキサフルオロひ素アニオン、ヘキサフルオロアンチモンアニオン等のアニオン種で構成されているオニウム塩化合物等からなるカチオン硬化剤を適用することができ、必要に応じて２種類以上を用いてもよい。本発明における透明性、耐熱着色性、耐光着色性を得るための好ましい硬化剤は、酸無水物、アミン基を有する室温で液状の化合物、またはフェノール樹脂である。特に、酸無水物であり、更に好ましくは無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、水素化無水ナジック酸である。

[0038] 硬化促進剤（C）としては、エポキシ樹脂の硬化促進剤とし公知のものであれば種々の化合物を適用できる。例えば、３級アミン及びその塩類、イミダゾール類及びその塩類、有機ホスフィン化合物及びその塩類、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機金属塩が挙げられ、必要に応じて２種類以上を用いてもよい。特に、本発明の効果を得るための好ましい硬化促進剤は、４級アンモニウム塩類、有機ホスフィン化合物、４級ホスホニウム塩類であり、更に好ましい触媒は４級ホスホニウム塩類である。

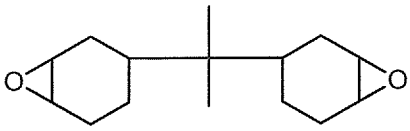
[0039] 本発明の熱硬化樹脂組成物は、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）成分を必須成分とするが、粘度、硬化速度の調整等、当業者に好ましい形態とすることを目的として、（Ｄ）成分として、（Ａ）成分以外の１分子中に２個以上のエポキシ基を有する、室温で液状のエポキシ樹脂またはエポキシ化合物を用いてもよい。このとき、（Ａ）と（Ｄ）の混合物でエポキシ当量が１８０ｇ／ｅｑ．～１０００ｇ／ｅｑ．の範囲であることで、本発明の効果が得られる。（Ａ）成分と（Ｄ）成分の使用割合は、エポキシシリコーン樹脂（Ａ）１００重量部に対し、室温で液状のエポキシ樹脂（Ｄ）５～１５０重量部の範囲が好ましい。

[0040] （Ｄ）成分は、単独あるいは混合して室温で液状を有するものであれば種々の化合物を選択できる。たとえば、レソルシノール、ハイドロキノン、２，５－ジターシャリブチルヒドロキノンなどの単環型二価フェノール類から誘導されるエポキシ樹脂の芳香環を核水素化したもの、１，３－ナフタレンジオール、１，４－ナフタレンジオール、１，５－ナフタレンジオール、１，６－ナフタレンジオール、２，７－ナフタレンジオールなどのナフタレンジオール類から誘導されるエポキシ樹脂、およびその芳香環を核水素化したもの、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルジフェニルメタン、４，４’－セカンダリーブチリデンビスフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２－ターシャリーブチルフェノール）、４，４’－シクロヘキシリデンジフェノール、４，４’－ブチリデンビス（６－ターシャリーブチル－２－メチル）フェノール等のビスフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、およびその芳香族環を核水素化したエポキシ樹脂が挙げられる。また、一般式（１３）～（１７）で示される脂環式エポキシ樹脂も好ましく挙げられる。

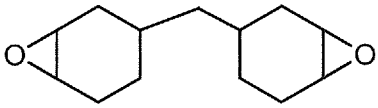
[0041]



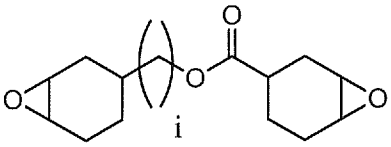
（１３）



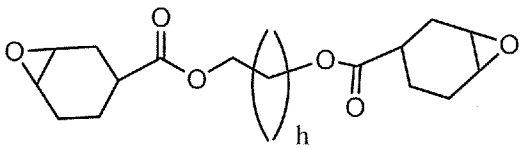
（１４）



（１５）



（１６）



（１７）

（式中、ｉ、ｈは独立に１～２０の整数を表す）

[0042] また、一般式（１８）で表されるエポキシシリコーン樹脂が挙げられる。

$(R_{14}SiO_{3/2})_e(R_{15}R_{16}SiO)_f(Me_3SiO_{1/2})_g$ （１８）

（式中、R_{14}～R_{16}は、それぞれ内部にエポキシ基を含んでいてもよい炭素数１～２０の炭化水素基、芳香族基であり、内部にエーテル性酸素原子を１～３個有していても良い。ただし、R_{14}～R_{16}のうち、１つ以上は必ずエポキシ基を含む。またR_{15}、R_{16}が同時にエポキシ基を有することはない。ｅ～ｇは、ｅ＋ｆ＋ｇ＝１、０≦ｅ＜１、０＜ｆ＜１、０＜ｇ＜０．７５を満たす数である。）

[0043] 本発明における熱硬化性樹脂組成物をＬＥＤ封止用途として使用する際には、酸化防止剤を配合し、加熱時の酸化劣化を防止し着色の少ない硬化物と

することが好ましい。

[0044] 酸化防止剤としては公知のものであれば種々の化合物を適用できる。例えば、２，６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどのモノフェノール類、２，２－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２－メチレンビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）などのビスフェノール類、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタンなどの高分子型フェノール類、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－デシロキシ－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイドなどのオキサホスファフェナントレンオキサイド類、ジラウリル３，３’－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’－ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリル３，３’－ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）等のエステル骨格含有チオエーテル化合物系酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は必要に応じて２種類以上を用いてもよい。

[0045] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には他の熱硬化性樹脂を配合することもできる。このような熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性アミノ樹脂、熱硬化性メラミン樹脂、熱硬化

性ウレア樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱硬化性オキセタン樹脂、熱硬化性エポキシ／オキセタン複合樹脂等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｃ）成分を必須成分とするが、樹脂成分（樹脂の他、硬化して樹脂の一部となる成分、例えば、モノマー、硬化剤、硬化促進剤を含むが、溶剤、充填剤は含まない）の６０ｗｔ％以上、好ましくは８０ｗｔ％以上、より好ましくは９０ｗｔ％以上が（Ａ）成分～（Ｂ）成分であることがよい。また、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の配合割合は、次のようにして決めることがよい。

[0047] （Ｂ）成分がカチオン硬化剤でない場合は、全エポキシ成分のエポキシ基と（Ｂ）成分の硬化剤中の官能基が当量比で０．８～１．５の範囲であることが好ましい。この範囲外では硬化後も未反応のエポキシ基、又は硬化剤中の官能基が残留し、硬化物としたときの硬度や耐熱性等の機能が低下するため好ましくない。また、硬化促進剤である（Ｃ）成分の配合割合としては、全エポキシ成分のエポキシ基と（Ｂ）成分の合計に対して、０．１ｗｔ％～５ｗｔ％の範囲が好ましい。０．１ｗｔ％未満ではゲル化時間が遅くなって硬化時の剛性低下による作業性の低下をもたらし、逆に５．０ｗｔ％を超えると成形途中で硬化が進んでしまい、未充填が発生し易くなる。

[0048] （Ｂ）成分がカチオン硬化剤である場合、全エポキシ成分１００重量部に対し、０．０１～１０重量部、好ましくは０．１重量部～５重量部である。０．０１重量部未満の場合は硬化不良が発生しやすくなり、逆に５重量部を超えると透明性、耐熱着色性の点で好ましくない。

[0049] 本発明の熱硬化性樹脂を電子部品として適用する場合、その用途、製造プロセスについては特に限定されるものではない。たとえば、半導体封止材料であれば本発明の熱硬化性樹脂組成物にシリカなどのフィラーを混合し、ニーダーや熱３本ロールにて混練したのち、タブレット化して封止用金型のキャビティに送り込み熱硬化させるトランスファーモールド方式をとることができる。また、室温で液状である硬化剤と混合し、必要に応じてシリカ、アルミナ、酸化チタンなどのフィラー等を用いて所望の粘度としたのち、所定

の位置に樹脂を注入するディスペンス方式をとることが出来る。

[0050] また、回路基板としては、たとえばガラスクロスなどの基材に本発明の熱硬化性樹脂組成物を含浸させた後、銅箔をプレス成型により貼り合わせる方法や、銅箔に本発明の熱硬化性樹脂組成物をキャスト法などにより塗布し、所望の基材と貼り合わせる方法をとることが出来る。

[0051] また、基板と半導体の接合部を封止・保護するアンダーフィル材として使用する場合には、室温で液状である硬化剤と混合し、必要に応じてシリカ、アルミナ、酸化チタン、ゴム粒子などのフィラー等を用いて所望の粘度としたのち、所定の位置に樹脂を注入するディスペンス方式をとることが出来る。

[0052] また、光学部品用途としては、たとえば光学レンズ、光半導体用封止材、光半導体用白色成型材料、光半導体接着剤などがあげられるがその用途についてはこれらに限定されず、公知の用途、製造プロセスであれば適用が可能である。

[0053] たとえば、光学レンズ材料としては、ディスペンス方式、トランスファーモールド方式、射出成型等の公知のプロセスにより製造が可能である。

[0054] 光半導体装置（ＬＥＤ装置）用封止材としては、光半導体素子を金ワイヤー等で外部電極に接続したのち、トランスファーモールド方式、ポッティング方式等公知の技術を用いて充填する方法が適用できる。この際、本発明の熱硬化性樹脂組成物に、光半導体素子から発光する光を変換する目的で、各種公知の蛍光粉末を用いてもよい。また、適度なチクソ性を発現させるため、シリカ、エアロジルなどの公知のフィラーやシランカップリング材、界面活性剤などの公知の添加剤を加えてもよい。

[0055] 光半導体用白色成型材料としては、本発明の熱硬化性樹脂組成物に、シリカ、酸化チタン、アルミナなどのフィラーを混合し、ニーダーや熱３本ロールにて混練したのち、タブレット化して封止用金型のキャビティに送り込み熱硬化させるトランスファーモールド方式等を適用できる。

[0056] 光半導体装置用接着剤としては、本発明の熱硬化性樹脂組成物を、必要に

応じてシリカ、酸化チタン、アルミナ、銀粉などのフィラーを用いてロール等による混練によりペースト化したものをディスペンス等の方法で基材に塗布、またはさらに公知のフィルム材を用いてフィルム状としたものを、基材の上に貼り合わせ、光半導体素子をマウントし熱硬化させる方法等を適用できる。

[0057] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、フッ素樹脂板、ＰＥＴフィルム、ポリイミド等の基材上に、スピンコーター、バーコーター等を用いて薄膜状に塗布し、熱硬化させた後、基材をはがすことでフィルム体を得ることが出来る。

[0058] 上記手法により得られた熱硬化性樹脂及び熱硬化フィルムは、電子部品用途、光学部品用途であれば種々の用途に適用でき、フレキシブルプリント配線板、異方性導電フィルム、カバーレイフィルム、ダイアタッチフィルム、層間絶縁材料等の電子部品用途、透明保護フィルム、光導波路用フィルム、光半導体フィルム等の光学部品用途に適用可能である。

実施例

[0059] 次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] 実施例１

一般式（５）において、R_1がメチル基、ｎの平均値が４である両末端にＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン５１６重量部（ＳｉＨ基として２．４当量）、ジオキサン５８２重量部、カーボン担持白金（白金担持量３％）１．８重量部を、攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した３Ｌのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら１００℃に昇温した。ついで、一般式（６）において、R_2がメチル基、ｌが０である両末端にビニル基を有するオルガノシロキサンを６７重量部（ビニル基として０．７当量）を、1時間かけて反応系内に投入した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、両末端にビニル基を有するオルガノシロキサンの消失を確認した後、Ｎ－アリル－Ｎ’,Ｎ’’－ジグリシジルイソシアヌレート４７２重量部（ビニル基として１．７当量）をジオキサン４７２重量部に溶解させ

た溶液を１時間かけて投入した。投入終了後、内温を１１０℃まで昇温し、ジオキサンを還流させながら反応を行った。０．１規定の水酸化カリウム／メタノール溶液に反応液を滴下し、水素ガスの発生が認められなくなることにより反応が終了したことを確認して、残存する白金触媒をセライトを用いてろ過した。エバポレータを用いて、ろ液の溶媒留去を行うことで、一般式（１）において、R_1がメチル基、ｍの平均値が０．４、ｎの平均値が４、Ｚが一般式（３）においてR_2がメチル基、Ｉ＝０であるエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ１）を１００５重量部得た。この樹脂のエポキシ当量は３１２ｇ／ｅｑ．室温での粘度は５．６Ｐａ・ｓであった。

[0061] 実施例２

一般式（５）にいて、R_1がメチル基、ｎの平均値が４である両末端にＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン８６重量部（ＳｉＨ基として０．４当量）、ジオキサン１９０重量部、カーボン担持白金（白金担持量３％）０．３２重量部を攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した１Ｌのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら１００℃に昇温した。ついで、一般式（６）において、R_2がメチル基、Ｉの平均値が４である両末端にビニル基を有するオルガノシロキサンを５１重量部（ビニル基として０．２当量）を、1時間かけて反応系内に投入した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、分子量の増大が停止したことを確認後、Ｎ－アリル－Ｎ’,Ｎ’’－ジグリシジルイソシアヌレート５６重量部（ビニル基として０．２当量）をジオキサン５６重量部に溶解させた溶液を１時間かけて投入した。投入終了後、内温を１１０℃まで昇温し、ジオキサンを還流させながら反応を行った。０．１規定の水酸化カリウム／メタノール溶液に反応液を滴下し、水素ガスの発生がなくなったことを確認して、残存する白金触媒をセライトを用いてろ過した。エバポレータを用いて、ろ液の溶媒留去を行うことで、一般式（１）において、R_1がメチル基、ｍの平均値が１、ｎの平均値が４、Ｚが一般式（３）においてR_2がメチル基、Ｉ＝４であるエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ２）を１６７重量部得た。この樹脂のエポキシ当量は４５１

ｇ／ｅｑ．室温での粘度は２．０Ｐａ・ｓであった。

[0062] 実施例３

一般式（５）において、R_1がメチル基、ｎの平均値が８である両末端にＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン７２６重量部（ＳｉＨ基として２．０当量）、ジオキサン１１６０重量部、カーボン担持白金（白金担持量３％）１．９６重量部を攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した３Ｌのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら１００℃に昇温した。ついで、一般式（６）において、R_2がメチル基、ｌ＝０である両末端にビニル基を有するオルガノシロキサンを９３重量部（ビニル基として１．０当量）を、１時間かけて反応系内に投入した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、分子量の増大が停止したことを確認後、Ｎ－アリル－Ｎ’,Ｎ’’－ジグリシジルイソシアヌレート２８１重量部（ビニル基として１．０当量）をジオキサン２８１重量部に溶解させた溶液を１時間かけて投入した。投入終了後、内温を１１０℃まで昇温し、ジオキサンを還流させながら反応を行った。０．１規定の水酸化カリウム／メタノール溶液に反応液を滴下し、水素ガスの発生がなくなったことを確認して、残存する白金触媒をセライトを用いてろ過した。エバポレータを用いて、ろ液の溶媒留去を行うことで、一般式（１）において、R_1がメチル基、ｍの平均値が１、ｎの平均値が８、Ｚが一般式（３）においてR_2がメチル基、ｌ＝０であるエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ３）を１０２３重量部得た。この樹脂のエポキシ当量は５３８ｇ／ｅｑ．室温での粘度は１．１Ｐａ・ｓであった。

[0063] 実施例４

一般式（５）において、R_1がメチル基で表される、ｎの平均値が４である両末端にＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン４３０重量部（ＳｉＨ基として２．０当量）、ジオキサン９４９重量部、カーボン担持白金（白金担持量３％）１．５２重量部を攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した３Ｌのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら１００℃に昇温した。ついで、一般式（７）において、R_3がメチル基、ｊ＝ｋ＝１である両末端

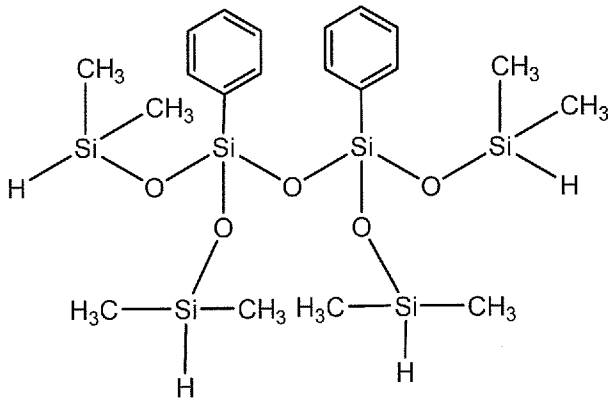
にビニル基を有する環状オルガノシロキサン１６０重量部（ビニル基として１．０当量）を、1時間かけて反応系内に投入した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、分子量の増大が停止したことを確認後、Ｎ－アリルーN’,N’’－ジグリシジルイソシアヌレート２８１重量部（ビニル基として１．０当量）をジオキサン２８１重量部に溶解させた溶液を１時間かけて投入した。投入終了後、内温を１１０℃まで昇温し、ジオキサンを還流させながら反応を行った。０．１規定の水酸化カリウム／メタノール溶液に反応液を滴下し、水素ガスの発生がなくなったことを確認して、残存する白金触媒をセライトを用いてろ過した。エバポレータを用いて、ろ液の溶媒留去を行うことで、一般式（１）において、R_1がメチル基、ｍの平均値が１、ｎの平均値が４、Ｚが一般式（４）においてR_3がメチル基、ｊ＝ｋ＝１であるエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ４）を７９１重量部得た。この樹脂のエポキシ当量は４２９ｇ／ｅｑ．室温での粘度は８．１Ｐａ・ｓであった。

[0064] 合成例１

式（１９）で表されるオルガノハイドロジェンシロキサン２６．４重量部（ＳｉＨ基として０．２当量）、ジオキサン７８重量部、カーボン担持白金（白金担持量３％）０．１４重量部を攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した５００ｍＬのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら１００℃に昇温した。ついで、Ｎ－アリルーN’,N’’－ジグリシジルイソシアヌレート５６．２重量部（ビニル基として０．２当量）をジオキサン５６重量部に溶解させた溶液を１時間かけて投入した。投入終了後、内温を１１０℃まで昇温し、ジオキサンを還流させながら反応を行った。０．１規定の水酸化カリウム／メタノール溶液に反応液を滴下し、水素ガスの発生がなくなったことを確認して、残存する白金触媒をセライトを用いてろ過した。エバポレータを用いて、ろ液の溶媒留去を行うことで、両末端および側鎖にエポキシ基含有イソシアヌル環を配したエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ５）を７４重量部得た。この樹脂のエポキシ当量は２０３ｇ／ｅｑ．室温では流動性を

示さない半固形状であった。

[0065]



（１９）

[0066] 実施例５～８

実施例１～４で得られたエポキシシリコーン樹脂（Ａ）（ＥＳ１～４）を、メチル化ヘキサヒドロ無水フタル酸（ＭＨ：酸無水物当量１６８ｇ／ｅｑ．）を用いて、エポキシ当量と酸無水物当量の比が１：１となるように加え、よく混合し、さらに硬化促進剤としてテトラーｎーブチルホスホニウムｏ，ｏ’ージエチルホスホロジチオネートを全体の０．５重量％投入、混合し、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0067] 実施例９

（Ａ）成分として、実施例２で得られたエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ２）を７０重量部使用し、更に（Ｄ）成分として３，４－エポキシシクロヘキセニルメチルー３’，４’－エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（ＥｐＣ：エポキシ当量１３０ｇ／ｅｑ．）を３０重量部配合した樹脂液を調製した。この樹脂液と、ＭＨを用いて、エポキシ当量と酸無水物当量の比が１：１となるように加え、よく混合し、さらに硬化促進剤としてテトラーｎーブチルホスホニウムｏ，ｏ’ージエチルホスホロジチオネートを全体の０．５重量％投入、混合し、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６

０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0068] 実施例１０

（Ａ）成分として、実施例４で得られたエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ４）を７０重量部使用し、更に（Ｄ）成分として３，４－エポキシシクロヘキセニルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキセンカルボキシレートを３０重量部配合した樹脂液を調製した。この樹脂液と、ＭＨを用いて、エポキシ当量と酸無水物当量の比が１：１となるように加え、よく混合し、さらに硬化促進剤としてテトラ－ｎ－ブチルホスホニウムｏ，ｏ’－ジエチルホスホロジチオネートを全体の０．５重量％投入、混合し、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0069] 実施例１１～１４

実施例１～４で得られたエポキシシリコーン樹脂（Ａ）（ＥＳ１～４）を、ジエチルトルエンジアミン（ＤＥＴＤＡ：活性水素当量４５ｇ／ｅｑ．）を用いて、エポキシ当量と活性水素当量の比１：１となるように加え、よく混合し、さらに硬化促進剤として２－エチル－４－メチルイミダゾールを全体の０．５重量％投入し、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0070] 比較例１

（Ａ）成分を使用せず、３，４－エポキシシクロヘキセニルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（ＥｐＣ）を２６重量部，ＭＨを３４重量部用いた他は、実施例５と同様の操作を行い厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0071] 比較例２

（Ａ）成分を使用せず、トリグリシジルイソシアヌレート（ＥｐＴ、エポキシ当量１００ｇ／ｅｑ．）を２０重量部、ＭＨを３４重量部用いた他は、比較例１と同様の操作を行い厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0072] 比較例３

（（Me_2CH_2＝CH）ＳｉＯ$_{1/2}$）$_{1.0}$（ＭｅＳｉＯ$_{3/2}$）$_{1.11}$（Me_2ＳｉＯ）$_{0.05}$で表されるシリコーンレジン１００重量部、ビニル当量が１，４００ｇ／ｅｑ．である両末端ビニル基含有ジメチルシロキサンオイル２０重量部、ヒドロシリル当量が６４ｇ／ｅｑ．であるメチルハイドロジェンシリコーンオイル４８重量部を用い、硬化触媒として白金－テトラビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液を、全重量に対し２０ｐｐｍ加え、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0073] 比較例４

（C_6H_5）$_{0.62}$（CH_2＝CH）$_{0.38}$（CH_3）$_{0.38}$ＳｉＯ$_{1.31}$で表されるフェニルシリコーンレジン３０重量部と、ヒドロシリル当量が１６３ｇ／ｅｑ．で表されるメチルハイドロジェンシリコーンオイルを１６重量部用い、硬化触媒として白金－テトラビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液を、全重量に対し２０ｐｐｍ加え、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0074] 比較例５

（Ａ）成分を使用せず、下記一般式（１５）において、ｋ＝０、ｊ＝０．８、ｉ＝０．２で表され、R_7がメチル基、R_8が２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基で表されるエポキシシリコーン樹脂（ＥＳＣ、エポキシ当量２０７ｇ／ｅｑ．）を４２重量部、ＭＨを２７重量部用いた以外は実施例６と同様の操作を行い厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

（R_6ＳｉＯ$_{3/2}$）$_k$（R_7R_8ＳｉＯ）$_j$（Me_3ＳｉＯ$_{1/2}$）$_i$　（１５）

[0075] 比較例６

（Ａ）成分を使用せず、合成例１で得られたエポキシシリコーン樹脂（ＥＳ５）を４０．６重量部、ＭＨを３３．６重量部用いた以外は実施例６と同様の操作を行い厚さ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0076] 比較例７

１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンと、過剰量のビニルノルボルネンから生じるヒドロシリル化反応生成物（ビニル当量：２５０ｇ／ｅｑ．）２５重量部、及び過剰の１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルノルボルネンから生じるヒドロシリル化反応生成物（ＳｉＨ当量：１６０ｇ／ｅｑ．）１６重量部を用い、硬化触媒として白金－テトラビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液を、全重量に対し２０ｐｐｍ加え、真空脱気して金型内で、１２０℃で４時間、更に１６０℃で１２時間硬化して厚さ１ｍｍ１ｍｍ及び４ｍｍの樹脂板を作成した。

[0077] 硬化した樹脂板の物性測定は以下の方法にて行った。

（１）硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）の測定

セイコー電子工業（株）製熱応力歪測定装置ＴＭＡ／ＳＳ１２０Ｕを用いて３０℃から２７０℃の範囲で測定し、線膨張率の変化した温度をガラス転移温度とした。昇温速度は５℃／分とした。

[0078] （２）線膨張率の測定

セイコー電子工業（株）製熱応力歪測定装置ＴＭＡ／ＳＳ１２０Ｕを用いて３０℃から２７０℃の範囲で測定し、４０℃と６０℃の２点で結ばれた直線の傾きから線膨張率を算出した。昇温速度は５℃／分とした。

[0079] （３）硬化物の初期透過度

日立製作所製自記分光光度計Ｕ－３４１０を用いて、厚さ１ｍｍ硬化物の４００ｎｍの透過度を測定した。

[0080] （４）耐ＵＶ性の測定

厚さ４ｍｍの硬化物をＱパネル社製耐候性試験機ＱＵＶを用いて、６００時間ＵＶ照射した後の４００ｎｍの透過度を、初期透過度と同様にして測定した。ＱＵＶのランプにはＵＶＡ３４０ｎｍを用い、ブラックパネル温度は５５℃とした。

[0081] （５）初期耐熱性の測定

１ｍｍ厚の硬化物を１５０℃の環境下にさらし、７２時間後の４００ｎｍの透過度を、初期透過度と同様にして測定した。

[0082] （６）長期耐熱性の測定

１ｍｍ厚の硬化物を１５０℃の環境下にさらし、４８０時間後の４００ｎｍの透過度を、初期透過度と同様にして測定した。

[0083] （７）硬度の測定

テクロック（株）性硬度計ＴＹＰＥ－Ｄを用いて、室温での硬化物の表面硬度を測定した。

[0084] （８）金型取り外し後の硬化物形状

金型を外したとき、硬化物の均一性や硬化収縮による硬化物の割れを目視にて判定した。○：均一な硬化物である。△：金型の形状を保っているが硬化物中にクラックが生じている。×：金型の形状を保たず、樹脂が割れている。

[0085] （９）曲げ、たわみ特性試験

ＪＩＳ－７１７１に準拠し、８０ｍｍ×１０ｍｍ×４ｍｍの試験片を用いて、オートグラフ（島津製作所（株）製）により曲げ弾性率、曲げ強度、曲げたわみを測定した。○は破断せずを意味する。

[0086] 実施例５～１０により得られた硬化物の各試験の測定結果を表１に示す。実施例１１～１４により得られた硬化物の各試験の測定結果を表２に示す。比較例１～７により得られた硬化物の各試験の測定結果を表３に示す。表３において、NMは測定不可を意味する。

[0087]

[表1]

	実施例					
	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	ES1	ES2	ES3	ES4	ES2	ES4
(D) 成分	—	—	—	—	EpC	EpC
(B) 成分	MH	MH	MH	MH	MH	MH
Tg (℃)	135	122	107	124	161	174
線膨張率 (ppm/K)	138	187	192	183	110	132
400nm透過度 (%) 初期	92	92	91	91	91	90
耐UV後	89	90	88	89	89	88
初期耐熱後	85	86	83	90	88	88
長期耐熱後	62	52	39	59	80	81
硬度 (ショアーD)	76	58	55	58	79	81
硬化物の形状						
曲げ弾性率 (MPa)	1010	370	170	420	1230	1340
曲げ強度 (MPa)	45	19	13	21	58	61
曲げたわみ (mm)	○	○	○	○	○	○

[0088]

[表2]

	実施例			
	11	12	13	14
(A) 成分	ES1	ES2	ES3	ES4
(D) 成分	———	———	———	———
(B) 成分	DETDA	DETDA	DETDA	DETDA
Tg (℃)	127	115	102	118
線膨張率 (ppm/K)	131	178	183	174
硬度 (ショアーD)	78	60	58	62
硬化物の形状	○	○	○	○
曲げ弾性率 (MPa)	1260	470	380	530
曲げ強度 (MPa)	54	23	20	25
曲げたわみ (mm)	○	○	○	○

[0089] [表3]

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
Tg (℃)	200	235	室温以下	28	188	182	56
線膨張率 (ppm/K)	56	55	280	200	64	76	98
400nm透過度 (%) 初期	89	88	89	88	90	91	89
耐UV後	56	77	89	78	83	76	81
初期耐熱後	80	83	89	88	82	85	80
長期耐熱後	33	32	89	80	36	53	41
硬度 (ショアーD)	89	91	NM	52	89	89	65
硬化物の形状	×	○	×	○	○	○	○
曲げ弾性率 (MPa)	3140	3320	NM	220	3120	2980	1400
曲げ強度 (MPa)	31	43	NM	6	58	92	30
曲げたわみ (mm)	1.9	2.2	NM	5.0	3.3	7.6	3.1

[0090] 実施例１５～２０、比較例８～１４

実施例５～１０、比較例１～７の配合により得られた配合物を、底辺部が銀メッキされた青色ＬＥＤ用プレモールドパッケージに、注型により充填し、１００℃２時間、１５０℃５時間硬化させて封止して、ＬＥＤ装置を作成した。

[0091] 封止されたＬＥＤ装置の物性測定は以下の方法にて行った。

（１０）リフロー試験

封止されたＬＥＤパッケージを、２６０℃を１５秒保持するよう設定されたリフロー炉に連続して３回通過させたとき、封止材の着色、クラック、剥がれの有無を確認した。結果を表４に示す。

（１１）熱衝撃試験の測定

封止されたＬＥＤパッケージを、－４０℃～１００℃、５００サイクルの試験に供し、顕微鏡にてクラック及び封止材の剥がれの有無を確認した。結果を表５に示す。

表４及び５において、配合におけるＥ5は実施例5の配合を意味し、Ｅ6は実施例6の配合を意味し、Ｃ1は比較例1の配合を意味し、Ｃ2は比較例2の配合を意味し、以下同様である。また、○は無しを意味し、Xは有りを意味する。

[0092] [表4]

	実施例					
	１５	１６	１７	１８	１９	２０
配合	Ｅ５	Ｅ６	Ｅ７	Ｅ８	Ｅ９	Ｅ１０
着色	○	○	○	○	○	○
クラック	○	○	○	○	○	○
剥がれ	○	○	○	○	○	○

	比較例						
	８	９	１０	１１	１２	１３	１４
配合	Ｃ１	Ｃ２	Ｃ３	Ｃ４	Ｃ５	Ｃ６	Ｃ７
着色	X	X	○	○	X	○	○
クラック	X	X	○	X	X	X	X
剥がれ	○	○	X	X	○	○	X

[0093] [表5]

	実施例					
	１５	１６	１７	１８	１９	２０
配合	Ｅ５	Ｅ６	Ｅ７	Ｅ８	Ｅ９	Ｅ１０
クラック	○	○	○	○	○	○
剥がれ	○	○	○	○	○	○

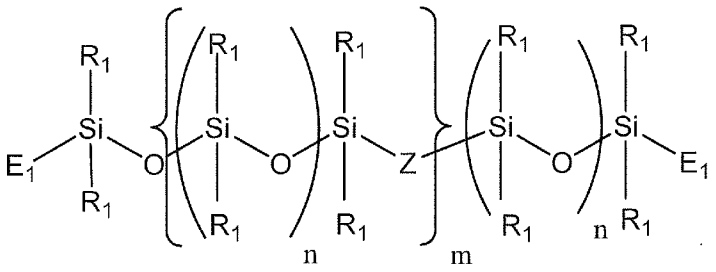
	比較例						
	８	９	１０	１１	１２	１３	１４
配合	Ｃ１	Ｃ２	Ｃ３	Ｃ４	Ｃ５	Ｃ６	Ｃ７
クラック	X	X	○	X	X	X	X
剥がれ	○	○	X	X	○	○	X

産業上の利用の可能性

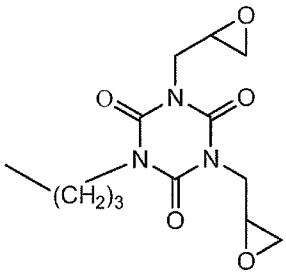
[0094] 本発明のエポキシシリコーン樹脂は、硬化性樹脂組成物とし、熱を施して得られる硬化物としたときの表面硬度、強度、たわみに優れ、透明性を有し、耐熱着色性、耐光着色性に優れる硬化物またはフィルムを得ることができる。したがって、半導体や回路基板などの電子部品材料や、光学レンズ、光学シート、光反射用白色成型材料などの光学部品材料に有用であり、特に昨今ＬＥＤ封止材において課題となっている、熱・光による着色、リフロー実装やヒートサイクル環境下におけるクラック、断線、基材との剥離といった問題の改善が期待できる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表され、エポキシ当量が１７０～２０００ｇ／ｅｑ．であるエポキシシリコーン樹脂。



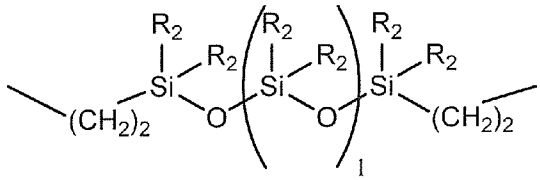
（１）



（２）

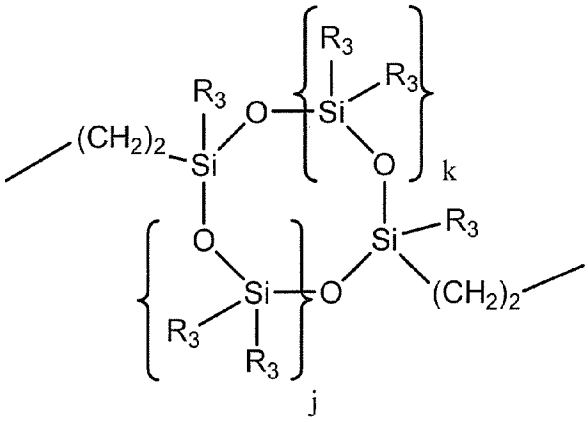
式中、R_1は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｍは０＜ｍ≦１００、ｎは０≦ｎ≦１００の数を表す。E_1は式（２）で表されるジグリシジルイソシアヌリル-プロピル基を表す。Ｚは両末端に炭素原子、内部にＳｉ原子を含む2価の有機残基を表す。

[請求項2] 一般式（１）中のＺが、一般式（３）または一般式（４）で表される2価の有機残基であることを特徴とする請求項１に記載のエポキシシリコーン樹脂。



（３）

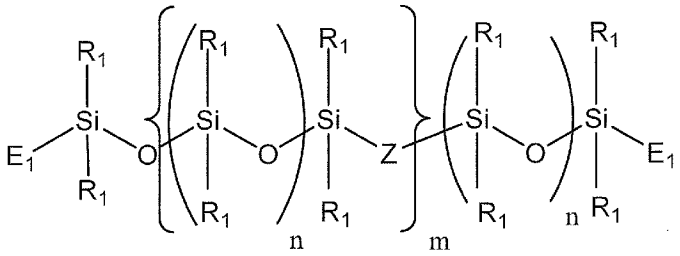
式中、R_2は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていてもよい。ｌは０≦ｌ≦１００の数である。



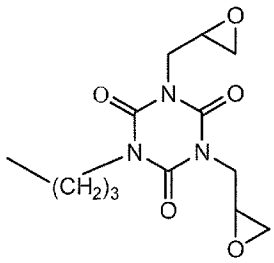
（４）

式中、R_3は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｊ、ｋはそれぞれ０～４の整数であり、１≦ｊ＋ｋ≦４である。

［請求項3］ 一般式（５）で表される両末端ＳｉＨ含有ポリオルガノシロキサンに、一般式（６）または一般式（７）で表される両末端ビニル基含有ポリオルガノシロキサンを理論量未満で反応させ、ついで残存するＳｉＨ基を、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートを用いて末端封止反応を行うことを特徴とする一般式（１）で表されるエポキシシリコーン樹脂の製造方法。

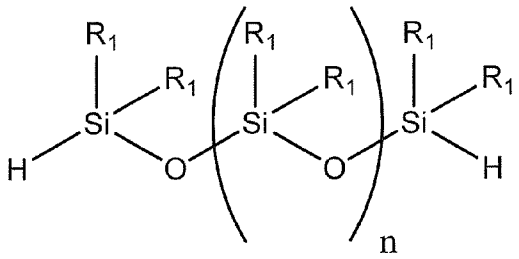


（１）



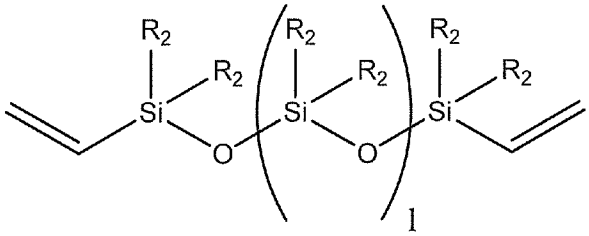
（２）

式中、R_1は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｍは０＜ｍ≦１００、ｎは０≦ｎ≦１００の数を表す。E_1は式（２）で表されるジグリシジルイソシアヌリル-プロピル基を表す。Ｚは両末端に炭素原子、内部にＳｉ原子を含む2価の有機残基を表す。



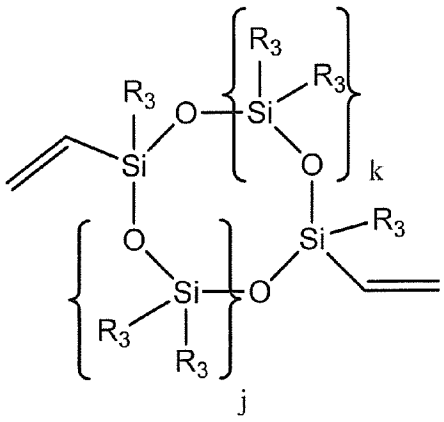
（５）

式中、R_1及びｎは一般式（１）と同義である。



（６）

式中、Ｒ$_2$は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていてもよい。ｌは０≦ｌ≦１００の数である。



（７）

式中、Ｒ$_3$は炭素数１～１０の炭化水素基を表し、各々同一でも異なっていても良い。ｊ、ｋはそれぞれ０～４の整数であり、１≦ｊ＋ｋ≦４である。

［請求項4］ エポキシ樹脂、硬化剤（Ｂ）、及び硬化促進剤（Ｃ）を必須成分として含む熱硬化性樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分として請求項１に記載のエポキシシリコーン樹脂（Ａ）を含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

［請求項5］ 硬化剤（Ｂ）が、酸無水物、アミン基を有する室温で液状の化合物、またはフェノール樹脂であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［請求項6］ 硬化促進剤（Ｃ）が、４級アンモニウム塩または４級ホスホニウム

塩であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項7] エポキシ樹脂成分が、エポキシシリコーン樹脂（Ａ）１００重量部に対し、室温で液状のエポキシ樹脂（Ｄ）５～１５０重量部を含み、エポキシ当量が１８０～１０００ｇ／ｅｑ．であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 熱硬化性樹脂組成物が、光学部品用樹脂組成物又は電子部品用樹脂組成物であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 熱硬化性樹脂組成物が、光半導体部品用樹脂組成物であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 熱硬化性樹脂組成物が、半導体用液状封止樹脂組成物であることを特徴とする請求項４に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項９に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて封止することを特徴とするＬＥＤ装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/50(2006.01)i, *C08G59/20*(2006.01)i, *C09K3/10*(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, C08G59/00-59/72, C09K3/10, H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56, C08L1/00-101/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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 Y	JP 2009-203258 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0026], [0034], [0044] to [0065], [0001] (Family: none)	1-2,4-11 3
Y	JP 7-82379 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 28 March 1995 (28.03.1995), claims (Family: none)	3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-338692 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 November 2002 (27.11.2002), claim 2 (Family: none)	3
P,X P,A	WO 2011/024836 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraph [0021], formula (6); paragraph [0025] & JP 2011-141518 A & JP 2011-140627 A	1-2 3-11
A	JP 2009-275206 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; examples & US 2009/0203822 A1 & EP 2083038 A1	1-11
A	JP 2004-99751 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2009-235254 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2010-100758 A (ADEKA Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraph [0017]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 3-2189 A (Siemens AG.), 08 January 1991 (08.01.1991), claims; examples & US 5101029 A & EP 399199 A2	1-11
P,A	JP 2011-168701 A (Nitto Denko Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; examples & CN 102190776 A & KR 10-2011-0095216 A	1-11
P,A	JP 2011-77353 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; examples (Family: none)	1-11
P,A	JP 2011-208120 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; chemical formulae 3 to 13 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５４３８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/50(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C09K3/10(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/00－77/62, C08G59/00－59/72, C09K3/10, H01L23/28－23/31, H01L33/52－33/56, C08L1/00－101/16

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CA/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 Y	JP 2009-203258 A（新日鐵化学株式会社）2009.09.10, 特許請求の範囲, [0026], [0034], [0044]～[0065], [0001]（ファミリーなし）	1－2, 4－11 3
Y	JP 7-82379 A（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）1995.03.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	3
Y	JP 2002-338692 A（信越化学工業株式会社）2002.11.27, 請求項２（ファミリーなし）	3

☑　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 ２２．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ０５．０６．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　９４５６ 前田　孝泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
ＰＸ ＰＡ	WO 2011/024836 A1（新日鐵化学株式会社）2011.03.03, [0021]の式(6),[0025] & JP 2011-141518 A & JP 2011-140627 A	1－2 3－11
Ａ	JP 2009-275206 A（信越化学工業株式会社）2009.11.26, 特許請求の範囲,実施例欄 & US 2009/0203822 A1 & EP 2083038 A1	1－11
Ａ	JP 2004-99751 A（日本ユニカー株式会社）2004.04.02, 特許請求の範囲,実施例欄（ファミリーなし）	1－11
Ａ	JP 2009-235254 A（新日鐵化学株式会社）2009.10.15, 特許請求の範囲,実施例欄（ファミリーなし）	1－11
Ａ	JP 2010-100758 A（株式会社ＡＤＥＫＡ）2010.05.06, 特許請求の範囲,[0017],実施例欄（ファミリーなし）	1－11
Ａ	JP 3-2189 A（シーメンス、アクチエンゲゼルシヤフト）1991.01.08, 特許請求の範囲,実施例欄 & US 5101029 A & EP 399199 A2	1－11
ＰＡ	JP 2011-168701 A（日東電工株式会社）2011.09.01, 特許請求の範囲,実施例欄 & CN 102190776 A & KR 10-2011-0095216 A	1－11
ＰＡ	JP 2011-77353 A（昭和電工株式会社）2011.04.14, 特許請求の範囲,実施例欄（ファミリーなし）	1－11
ＰＡ	JP 2011-208120 A（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社）2011.10.20, 特許請求の範囲,[化3]～[化13]（ファミリーなし）	1－11