(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 26 日(26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/178475 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/06 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064710

(22) 国際出願日: 2015 年 5 月 22 日(22.05.2015)

(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 2014-106786 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014) 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: 宝来晃(TAKARAGI, Akira); 〒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). 冨田裕一(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). 禿恵明(KAMURO, Shigeaki); 〒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).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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**: BRANCHED-CHAIN POLYORGANOSILOXYCYL ALKYLENE, METHOD FOR PRODUCING SAME, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : 分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン、その製造方法、硬化性樹脂組成物、及び半導体装置

(57) **Abstract**: Provided are a branched-chain polyorganosiloxycyl alkylene, a method for producing same, a curable resin composition, and a semiconductor device. This method for producing a branched-chain polyorganosiloxycyl alkylene has the steps below. Step 1: a step for causing an addition reaction in a manner such that for every mole of vinyl silyl groups of a siloxane compound (A) having a vinylsilyl group, there is greater than one mole of vinyl silyl groups of a siloxane compound (B) having a hydrosilyl group, thus obtaining a polyorganosiloxylcyl alkylene (H) having a hydrosilyl group. Step 2: a step for causing an addition reaction in a manner such that for every mole of hydrosilyl groups in the polyorganosiloxycyl alkylene (H), there is greater than one mole of a siloxane compound (C) having a vinyl silyl group, thus forming a branched-chain polyorganosiloxycyl alkylene having a vinyl silyl group.

(57) 要約: 分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン、その製造方法、硬化性樹脂組成物、及び半導体装置を提供する。 本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法は、下記工程を有する。 工程１：ビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、ヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）のヒドロシリル基が１モル超となるように、これらを付加反応させて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（Ｈ）を得る工程 工程２：ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１モルに対して、ビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超となるように、これらを付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得る工程

WO 2015/178475 A1

明　細　書

発明の名称 ：

分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン、その製造方法、硬化性樹脂組成物、及び半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン、その製造方法、それを含む硬化性樹脂組成物、及びその硬化性樹脂組成物を用いた半導体装置に関する。本願は、２０１４年５月２３日に日本に出願した、特願２０１４－１０６７８６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] ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、シロキサン結合及びシルアルキレン結合を有する高分子化合物である。ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、エポキシ系樹脂やシリコーン系樹脂と同じく、半導体用封止材の原料として有用なことが知られている。

[0003] 特許文献１には、ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製法として、ビニルシリル基を含有するシロキサン化合物とヒドロシリル基を含有するシロキサン化合物を白金触媒の存在下で付加反応させる方法が記載されている。

[0004] また、高耐熱・高耐電圧が求められる半導体装置において、半導体素子を被覆する材料には、一般に、１５０℃以上の耐熱性が求められている。特に、光半導体素子等の光学材料を被覆する材料（封止材）には、耐熱性が求められる。

[0005] 特許文献２には、熱放散性が良く、耐熱性に優れる材料として、シロキサン（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合体）による橋かけ構造を有する少なくとも１種の第１の有機珪素ポリマーと、シロキサンによる線状連結構造を有する少なくとも１種の第２の有機珪素ポリマーを、シロキサン結合により連結させた、分子量が２万から８０万である第３の有機珪素ポリマーを含有する組成物が開示されている。

[0006] また、特許文献３には、脂肪族炭素－炭素二重結合を含有しＨ－Ｓｉ結合を含有しない籠型構造体の液状のシルセスキオキサン、及び、Ｈ－Ｓｉ結合を含有し脂肪族炭素－炭素二重結合を含有しない籠型構造体の液状のシルセスキオキサンを含有する組成物が開示されている。しかし、籠型構造体のシルセスキオキサンを含む組成物の硬化物は柔軟性に乏しいため、クラックが生じやすいという問題があった。

[0007] さらに、特許文献４には、１分子中に少なくとも２個の炭素－炭素二重結合を有する化合物、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基を有する、鎖状及び／又は環状ポリオルガノシロキサン、及びヒドロシリル化触媒を含有する組成物が開示されているが、前記組成物の硬化物も柔軟性の点で満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１２－１４０６１７号公報

特許文献2：特開２００６－２０６７２１号公報

特許文献3：特開２００７－０３１６１９号公報

特許文献4：特開２００２－３１４１４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンを製造する場合、特許文献１に記載の製造方法では、分岐鎖部分に複数のビニルシリル基を有するため、付加反応が急激に進行してゲル化し易く、生産性や品質の点で問題があることがわかった。

[0010] また、光半導体装置における電極等の金属材料は、腐食性ガスにより腐食され易く、通電特性（例えば、高温環境における通電特性）が経時的に悪化するという問題がある。そのため、光半導体用の封止材には、腐食性ガスに対する高いバリア性が求められる。しかし、特許文献２～４に開示されてい

る従来のシリコーン系樹脂材料を用いた封止材では、腐食性ガスに対するバリア性が十分でないことがわかった。

[0011] 従って、本発明の目的は、品質に優れた分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを優れた生産性で製造する方法を提供する。

本発明の他の目的は、上記方法で得られた分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを提供することにある。

本発明の他の目的は、耐熱性、柔軟性に優れ、且つ硫化水素（H_2S）ガスに対するバリア性（耐H_2S腐食性）と硫黄酸化物（ＳＯｘ）ガスに対するバリア性（耐ＳＯｘ腐食性）に優れた硬化物を形成することができる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物、及び前記硬化物を構成要素として含む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

[0012] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、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に１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物を特定量反応させると、品質に優れたビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを優れた生産性で製造することができることを見いだした。

また、当該方法によって得られたビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む硬化性樹脂組成物は、耐熱性、柔軟性に優れ、腐食性ガスに対して優れたバリア性を有する硬化物を形成することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0013] すなわち、本発明は、下記工程を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

工程１：１分子中に１個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、１分子中に２個以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）のヒドロシリル基が１モル超となるよ

うに、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を付加反応させて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（Ｈ）を得る工程

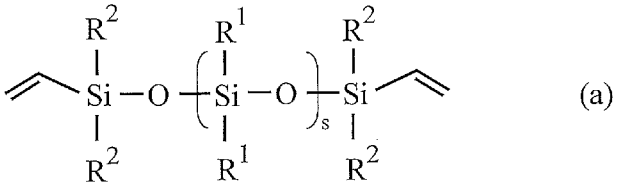
工程２：ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１モルに対して、１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超となるように、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）を付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得る工程

[0014] 本発明は、また、工程２において、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）の付加反応を、シロキサン化合物（Ｃ）中にポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）を添加して行う前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0015] 本発明は、また、工程１において、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を、ビニルシリル基が消失するまで反応させる前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0016] 本発明は、また、シロキサン化合物（Ａ）が、下記式（ａ）

[化1]



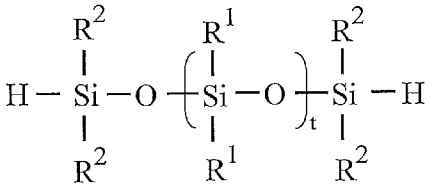
(a)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｓは０以上の整数を示す）

で表される化合物である前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0017] 本発明は、また、シロキサン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ）

[化2]



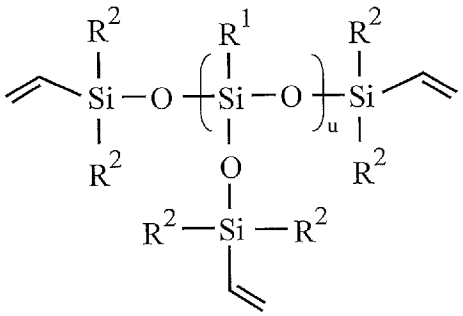
(b)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｔは０以上の整数を示す）

で表される化合物である前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0018] 本発明は、また、シロキサン化合物（Ｃ）が、下記式（ｃ）

[化3]



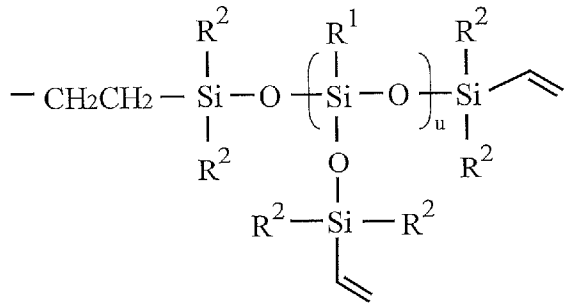
(c)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す）

で表される化合物である前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0019] 本発明は、また、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）が、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（Ｈ）のヒドロシリル基の水素原子の全部又は一部が、下記式（ｄ）

[化4]



(d)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す。式（ｄ）の左端がポリオルガノシロキシシルアルキレンのＳｉに結合する）

で表される基に置換された構造を有する化合物である前記の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法を提供する。

[0020] 本発明は、また、前記の製造方法により得られるビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを提供する。

[0021] 本発明は、また、粘度［２５℃、せん断速度２０（１／ｓ）における］が１５００～１０００００ｍＰａ・ｓである前記のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを提供する。

[0022] 本発明は、また、ビニルシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの含有量がゼロである前記のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを提供する。

[0023] 本発明は、また、^{1}Ｈ共鳴周波数５００ＭＨｚ、測定温度２５℃の条件下における^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によって、ケイ素原子に結合している水素原子が検出限界値以下である前記のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを提供する。

[0024] 本発明は、また、下記（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、（Ｃ１）成分、及び（Ｄ１）成分を含む硬化性樹脂組成物を提供する。

（Ａ１）：前記のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン

（Ｂ１）：分子内に１個以上のヒドロシリル基を有し、脂肪族不飽和基を

有しないポリオルガノシロキサン

（Ｃ１）：分子内に１個以上のアルケニル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサン

（Ｄ１）：白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

[0025] 本発明は、また、更に、下記（Ｅ１）成分を含む前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

（Ｅ１）：シランカップリング剤

[0026] 本発明は、また、前記の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供する。

[0027] 本発明は、また、光半導体封止用樹脂組成物である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0028] 本発明は、また、光半導体用レンズの形成用樹脂組成物である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0029] 本発明は、また、光半導体素子と、該光半導体素子を封止する封止材とを含み、前記封止材が前記の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする光半導体装置を提供する。

[0030] 本発明は、また、光半導体素子とレンズとを含み、前記レンズが前記の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする光半導体装置を提供する。

[0031] すなわち、本発明は以下に関する。

［１］下記工程を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

工程１：１分子中に１個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、１分子中に２個以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）のヒドロシリル基が１モル超となるように、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を付加反応させて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（Ｈ）を得る工程

工程２：ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１

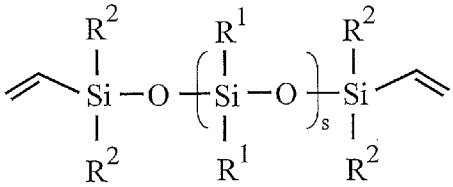
モルに対して、１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超となるように、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）を付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得る工程

［２］工程２において、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）の付加反応を、シロキサン化合物（Ｃ）中にポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）を添加して行う［１］に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［３］工程１において、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を、ビニルシリル基が消失するまで反応させる［１］又は［２］に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［４］シロキサン化合物（Ａ）が、下記式（ａ）

[化5]



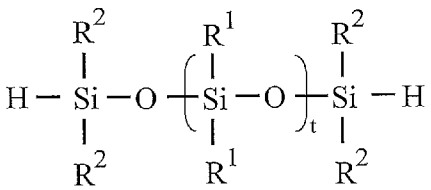
(a)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｓは０以上の整数を示す）

で表される化合物である［１］～［３］の何れか１つに記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［５］シロキサン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ）

[化6]



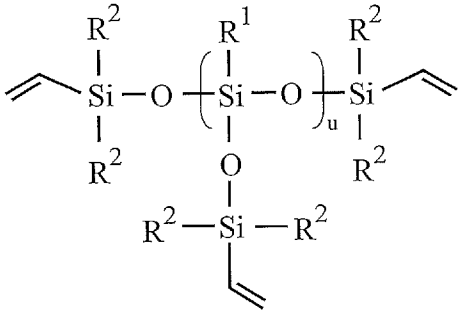
(b)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｔは０以上の整数を示す）

で表される化合物である[１]～［４］の何れか１つに記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［６］シロキサン化合物（Ｃ）が、下記式（ｃ）

[化7]



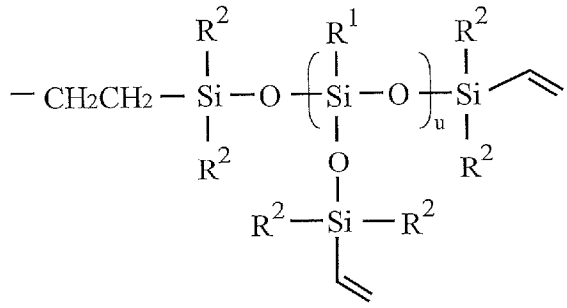
(c)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す）

で表される化合物である［１］～［５］の何れか１つに記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［７］ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）が、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（Ｈ）のヒドロシリル基の水素原子の全部又は一部が、下記式（ｄ）

[化8]



(d)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す。式（ｄ）の左端がポリオルガノシロキシシルアルキレンのＳｉに結合する）

で表される基に置換された構造を有する化合物である［１］～［６］の何れか１つに記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

［８］［１］～［７］の何れか１つに記載の製造方法により得られるビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

［９］粘度［２５℃、せん断速度２０（１／ｓ）における］が１５００～１００００ｍＰａ・ｓである［８］に記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

［１０］ビニルシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの含有量がゼロである［８］又は［９］に記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

［１１］^{1}Ｈ共鳴周波数５００ＭＨｚ、測定温度２５℃の条件下における^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によって、ケイ素原子に結合している水素原子が検出限界値以下である［８］～［１０］の何れか１つに記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

［１２］下記（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、（Ｃ１）成分、及び（Ｄ１）成分を含む硬化性樹脂組成物。

（Ａ１）：［８］～［１１］の何れか１つに記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン

（Ｂ１）：分子内に１個以上のヒドロシリル基を有し、脂肪族不飽和基を有しないポリオルガノシロキサン

（Ｃ１）：分子内に１個以上のアルケニル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサン

（Ｄ１）：白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

［１３］ 更に、下記（Ｅ１）成分を含む［１２］に記載の硬化性樹脂組成物。

（Ｅ１）：シランカップリング剤

［１４］ ［１２］又は［１３］に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

［１５］ 光半導体封止用樹脂組成物である［１２］又は［１３］に記載の硬化性樹脂組成物。

［１６］ 光半導体用レンズの形成用樹脂組成物である［１２］又は［１３］に記載の硬化性樹脂組成物。

［１７］光半導体素子と、該光半導体素子を封止する封止材とを含み、前記封止材が［１５］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光半導体装置。

［１８］光半導体素子とレンズとを含み、前記レンズが［１６］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光半導体装置。

発明の効果

[0032] 本発明の製造方法によれば品質に優れた、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを効率よく得ることができる。また、本発明の製造方法により得られたビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、直鎖状のものに比べて硬化反応性が高く、また、粘度を最適化するのに有利である。更に、本発明のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む硬化性樹脂組成物は硬化性に優れ、充填剤や蛍光材料等を含む場合は、これらの分散安定性に優れる。そして、強靭性、耐熱性、柔軟性、硫黄バリア（ＳＯｘ、H_2S）性に優れた硬化物を形成することができる。そのため、本発明のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、半導体用封止材（特に、光半導体用封止材）や、光半導体用レンズの原料として有用である。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]実施例１における工程１終了後の反応生成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図2]実施例１における工程２終了後の反応生成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を示す図である。

[図3]本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物（封止材）により光半導体素子が封止された光半導体装置の一例を示す概略図である。図（ａ）は斜視図であり、図（ｂ）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0034] ［分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法］

本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法は、下記工程を有することを特徴とする。

工程１：１分子中に１個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、１分子中に２個以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）のヒドロシリル基が１モル超となるように、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を付加反応させて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（Ｈ）を得る工程

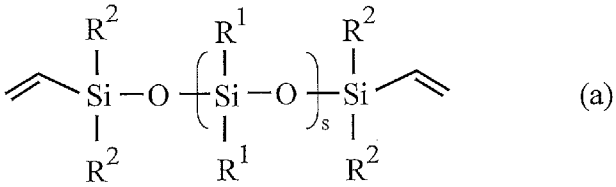
工程２：ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１モルに対して、１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超となるように、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）を付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得る工程

[0035] （工程１）

本発明の工程１では、シロキサン化合物（Ａ）に対して、シロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、ヒドロシリル基が１モル超（好ましくは１．０モルを超え、５．０モル以下、特に好ましくは１．０モルを超え、１．４モル以下）となる量のシロキサン化合物（Ｂ）を反応させることを特徴とする。それにより、少なくとも１つの末端に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を選択的に製造することができる。

[0036] １分子中に１個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）としては、１分子中に１個のビニルシリル基を有するシロキサン化合物、１分子中に２個のビニルシリル基を有するシロキサン化合物等を挙げることができる。本発明においては、なかでも１分子中に２個のビニルシリル基を有する化合物が好ましく、特に、下記式（ａ）

[化9]



(a)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｓは０以上の整数を示す）

で表される化合物が好ましい。

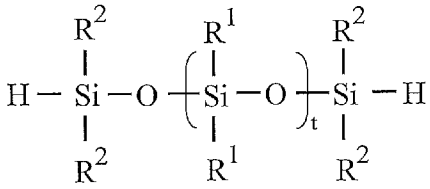
[0037] 式（ａ）中のR^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示す。式（ａ）中の２ｓ個のR^1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。式（ａ）中の４個のR^2も、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0038] 前記炭素数１～８のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル基などの炭素数１～８（好ましくは１～６、特に好ましくは１～３）のアルキル基を挙げることができる。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～１０（好ましくは６）のアリール基を挙げることができる。R^1としては、炭素数６～１０のアリール基（特に、フェニル基）が好ましく、R^2としては、炭素数１～８のアルキル基（特に、メチル基）が好ましい。

[0039] 式（ａ）中のｓは０以上の整数であり、例えば０～１０、好ましくは１～５である。

[0040] １分子中に２個以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）としては、１分子中に２個のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物、１分子中に３個のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物等を挙げることができる。本発明においては、なかでも１分子中に２個のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物が好ましく、特に、下記式（ｂ）

[化10]



(b)

（式中、R^1、R^2は前記に同じ。ｔは０以上の整数を示す）

で表されるシロキサン化合物が好ましい。

[0041] 式（ｂ）中の２ｔ個のR^1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。また、式（ｂ）中の４個のR^2も、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0042] 式（ｂ）中のｔは０以上の整数であり、例えば０～１０、好ましくは１～５である。

[0043] 本発明においては、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）の反応は、ビニルシリル基が消失するまで行うことが好ましい。それにより、両末端に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のみを選択的に製造することができる。尚、ビニルシリル基の消失は、例えば、^{1}Ｈ共鳴周波数５００ＭＨｚ、測定温度２５℃の条件下における^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果から、ビニル基由来のシグナルが検出限界値以下となっていることをもって確認することができる。

[0044] 工程１の反応は触媒（例えば、ヒドロシリル化触媒）の存在下で行うことが好ましく、特に白金－ビニルシロキサン錯体（例えば、白金－１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－１，３，５，７－テトラビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）が、反応性、保存安定性、及びシロキサン化合物との相溶性等の点で優れているため好ましい。

[0045] 触媒の使用量（金属換算）は、シロキサン化合物（Ａ）１モルに対して、例えば1×10^{-8}～1×10^{-2}モル、好ましくは1×10^{-6}～1×10^{-4}モルである。

[0046] 工程１の反応は溶媒の存在下で行うことが好ましく、溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル等の飽和又は不飽和炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；スルホラン等のスルホラン系溶媒；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；シリコーンオイル等の高沸点溶媒等を１種又は２種以上使用することができる。

[0047] 前記溶媒の使用量としては、シロキサン化合物（Ａ）の総量に対して、例えば５０～３００重量％である。溶媒の使用量が上記範囲を上回ると反応成分の濃度が低くなり、反応速度が低下する傾向がある。

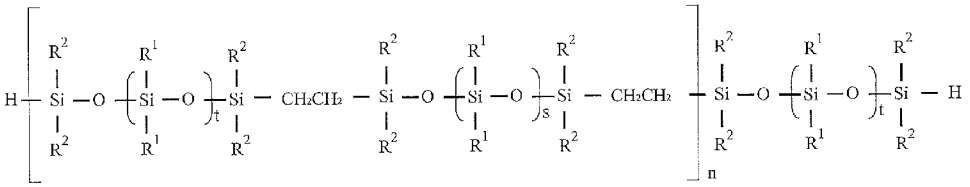
[0048] 反応雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

[0049] 反応温度（＝滴下時温度）は、例えば４０～１２０℃、好ましくは５０～１００℃である。反応時間（＝滴下時間）は、例えば０．１～３．０時間、好ましくは０．５～１．５時間である。反応（＝滴下）終了後は、熟成工程を設けてもよい。熟成工程を設ける場合、熟成温度は例えば４０～１２０℃、好ましくは５０～１１０℃、熟成時間は例えば１時間以上、好ましくは３～８時間である。また、反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方式でも行うことができ、なかでも連続式が好ましい。連続式の場合、滴下速度を任意に調節することができるため、反応温度を制御することにより反応生成物の分子量や分子量分布の最適化が可能であり、製造工程上及び品質管理上有利である。

[0050] 反応終了後、得られた反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0051] 工程１を経て得られる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（Ｈ）は、例えば、下記式（１）で表される。下記式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｓ、ｔは前記に同じ。ｎは１以上の整数（例えば１～１００）を示す。

[化11]



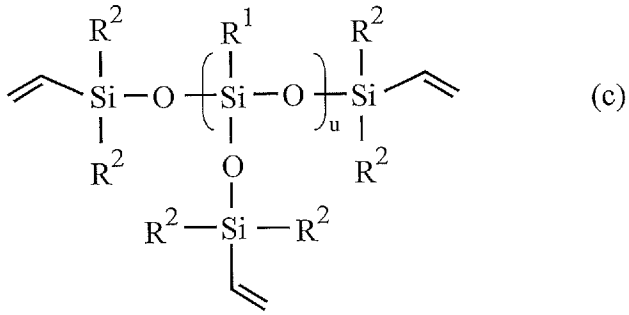
(1)

[0052] （工程２）

本発明の工程２では、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１モルに対して、１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超（好ましくは１．０モルを超え、１０．０モル以下、特に好ましくは１．１～５．０モル）となるように、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）を付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得ることを特徴とする。それにより、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とシロキサン化合物（Ｃ）とが連鎖的に、無限に反応してゲル化することを防止することができ、目的化合物を選択的且つ効率よく製造することができる。

[0053] １分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）としては、下記式（ｃ）

[化12]



(c)

（式中、R^1、R^2は前記に同じ。ｕは１以上の整数を示す）

で表されるシロキサン化合物が好ましい。

[0054] 式（ｃ）中のｕ個のR^1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。また、式（ｃ）中の（４＋２ｕ）個のR^2も、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0055] 式（ｃ）中のｕは１以上の整数であり、例えば１～１０、好ましくは１～５である。

[0056] 前記ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）の付加反応は、過剰量のシロキサン化合物（Ｃ）中にポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）を添加若しくは滴下（連続的であってもよく、間欠的であってもよい）して行うことが好ましい。尚、過剰量のポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）中にシロキサン化合物（Ｃ）を添加若しくは滴下するとゲル化するため好ましくない。

[0057] 工程２の反応は触媒（例えば、ヒドロシリル化触媒）の存在下で行うことが好ましく、特に白金－ビニルシロキサン錯体（例えば、白金－１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－１，３，５，７－テトラビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）が、反応性、保存安定性、及びシロキサン化合物との相溶性等の点で優れているため好ましい。本発明では、工程１と工程２で同じ触媒を使用することができる。工程２では工程１の触媒をそのまま使用しても良く、必要に応じて新たに追加してもよい。

[0058] 触媒の使用量（金属換算）は、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）１モルに対して、例えば１×１０^{-8}～１×１０^{-2}モル、好ましくは１×１０^{-6}～１×１０^{-4}モルである。

[0059] 反応雰囲気としては反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の何れであってもよい。

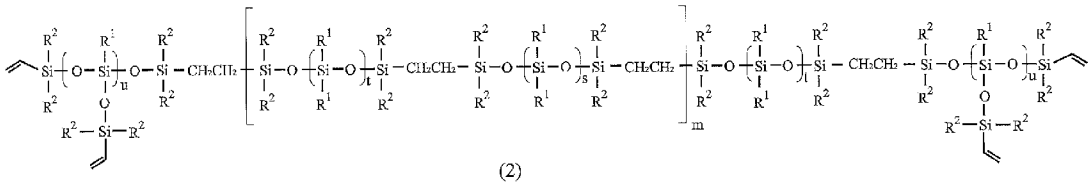
[0060] 反応温度（＝添加若しくは滴下時温度）は、例えば４０～１２０℃、好ましくは５０～１００℃である。反応時間（＝添加若しくは滴下時間）は、例

えば０．１～３．０時間、好ましくは０．５～１．５時間である。反応（＝添加若しくは滴下）終了後は、熟成工程を設けてもよい。熟成工程を設ける場合、熟成温度は例えば４０～１２０℃、好ましくは５０～１１０℃、熟成時間は例えば１～１０時間、好ましくは３～８時間である。

[0061] 反応終了後、得られた反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

[0062] 工程２を経て得られるビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）は、例えば、下記式（２）で表される。下記式中、R^1、R^2、ｓ、ｔ、ｕは前記に同じ。ｍは１以上の整数（例えば１～５０）を示す。

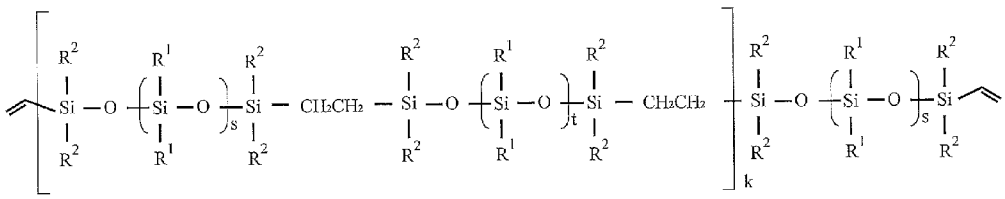
[化13]



(2)

[0063] 上記方法によれば、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を選択的に製造することができ、反応生成物中に下記式（３）で表される直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンが混入することはない。式（３）中のR^1、R^2、ｓ、ｔは前記に同じ。ｋは１以上の整数を示す。

[0064] [化14]

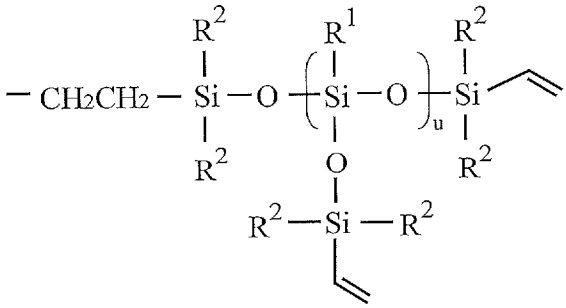


(3)

[0065] 上記方法により得られる本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（＝ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ））は、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシ

リル基の水素原子が、下記式（ｄ）

[化15]



(d)

（式中、R^1、R^2、ｕは前記に同じ。式（ｄ）の左端がポリオルガノシロキシシルアルキレンのＳｉに結合する）

で表される分岐鎖状の基に置換された構造を有するため、上記式（３）で表される化合物のような、直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンに比べて反応性に優れる。また、適度な粘度［２５℃、せん断速度２０（１／ｓ）における粘度は、例えば５００～１００００ｍＰａ・ｓ、好ましくは１５００～１００００ｍＰａ・ｓ、特に好ましくは２０００～９０００ｍＰａ・ｓ］を有する。そのため、本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む硬化性樹脂組成物（例えば、光半導体封止用樹脂組成物等）が充填剤や蛍光材料等を含む場合は、それらの分散安定性に優れる。

[0066] さらに、上記方法により得られる本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンには直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンが含まれない。尚、直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの含有量がゼロであることは、例えば、^{1}Ｈ共鳴周波数５００ＭＨｚ、測定温度２５℃の条件下における^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果から、ケイ素原子に結合している水素原子由来のシグナルが検出限界値以下となっていることをもって確認することができる。

[0067] ［硬化性樹脂組成物］

本発明の硬化性樹脂組成物は、下記（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、（Ｃ１）成分、及び（Ｄ１）成分を含む。

（Ａ１）：上記ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシ

ルアルキレン

（Ｂ１）：分子内に１個以上のヒドロシリル基を有し、脂肪族不飽和基を有しないポリオルガノシロキサン

（Ｃ１）：分子内に１個以上のアルケニル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサン

（Ｄ１）：白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

[0068] ［（Ａ１）成分］

（Ａ１）成分は、上記ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンである。本発明の硬化性樹脂組成物において（Ａ１）成分は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0069] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ１）成分の含有量（配合量）は、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５～２５重量％、さらに好ましくは１０～３０重量％である。（Ａ１）成分の含有量を１重量％以上とすることにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上し、一方、（Ａ１）成分の含有量を３０重量％以下とすることにより、硫黄バリア性がより向上する傾向がある。

[0070] ［（Ｂ１）成分］

（Ｂ１）成分は、分子内に１個以上（好ましくは２個以上）のヒドロシリル基（Ｓｉ－Ｈ）を有し、なおかつ主鎖として－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－（シロキサン結合）を有し、脂肪族不飽和基（例えば、エチレン性不飽和基、アセチレン性不飽和基等の非芳香族性の炭素－炭素二重結合を有する脂肪族炭化水素基）と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（単に「ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）」と称する場合がある）である。本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｂ１）成分は、アルケニル基を有する成分（例えば、（Ａ１）成分、（Ｃ１）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる。本発明の硬化性樹脂組成物が（Ｂ１）成分を含むことにより、ヒドロシリル化反応を効率的に進行させることができ、優れた硫黄バリア性を有する硬化物が

得られる。

[0071] （Ｂ１）成分が分子内に有するヒドロシリル基の数は１個以上であればよく、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、２個以上（例えば２～５０個）が好ましい。

[0072] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）としては、直鎖状、分岐鎖状（一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状等）の分子構造を有するもの等が挙げられる。これらは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0073] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）は、分子内に１個以上のヒドロシリル基（Ｓｉ－Ｈ）を有するが、ケイ素原子に結合した基としては水素原子以外にも、例えば、一価の置換又は無置換炭化水素基（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）が挙げられる。

[0074] 前記、及び後述の一価の置換又は無置換炭化水素基としては、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］、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］、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］、及びアリール基［例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）等の置換又は無置換C_{6-14}アリール基等］が挙げられる。

[0075] なかでも、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。

[0076] また、（Ｂ１）成分は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシル基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0077] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）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。なか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。

[0078] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）としては、下記平均単位式：

$(R^{21}SiO_{3/2})_{b1}(R^{21}{}_2SiO_{2/2})_{b2}(R^{21}{}_3SiO_{1/2})_{b3}(SiO_{4/2})_{b4}(X^1O_{1/2})_{b5}$

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^{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（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）である。

[0079] 但し、R^{21}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１個以上（好ましくは２個以上）となる範囲に制御される。例えば、R^{21}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^{21}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。

[0080] 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、特にメチル基が好ましい。

[0081] 上記平均単位式中、ｂ１は０又は正数、ｂ２は０又は正数、ｂ３は０又は正数、ｂ４は０又は正数、ｂ５は０又は正数であり、かつ、（ｂ１＋ｂ２＋ｂ３）は正数である。

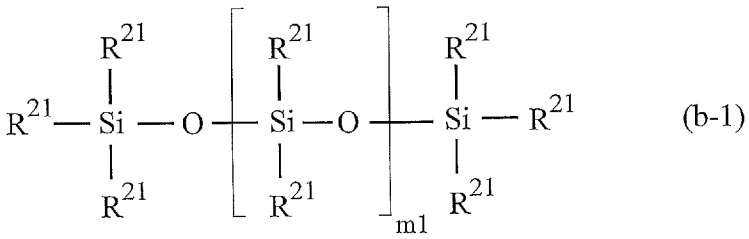
[0082] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）の一例としては、例えば、分子内に１個以上（好ましくは２個以上）のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）の具体例が挙げられるが、なかでも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニ

ル基）が好ましい。

[0083] 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、硬化物の硫黄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。

[0084] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（b-1）で表される。

[化16]



(b-1)

［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（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）である。但し、R^{21}の少なくとも１個（好ましくは、少なくとも２個）は水素原子である。ｍ１は、１～１０００の整数である］

[0085] 尚、上記式（ｂ－１）で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンにおいて、上記R^{21}は、ヒドロキシル基、アルコキシ基であってもよい。また、上記R^{2}

[1]における一価の置換若しくは無置換炭化水素基（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）がヒドロキシル基やアルコキシ基を有していてもよい。

[0086] ポリオルガノシロキサン（Ｂ１）の他の例としては、分子内に１個以上（好ましくは２個以上）のヒドロシリル基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。分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、前記平均単位式における［$R^{21}SiO_{3/2}$］で表されるシロキサン単位（Ｔ単位）を少なくとも含む。分岐鎖状ポリオルガノシロキサンには、網目状等の三次元構造のポリオルガノシロキサンも含まれる。

[0087] 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（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）の具体例が挙げられるが、なかでも、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^{21}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（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）の具体例が挙げられるが、なかでも、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^{21}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、硬化物の硫黄バリア性の観点で、３０モル％以上が好ましい。

[0088] 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、硬化物の硫黄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。

[0089] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、上記平均単位式で表され、ｂ１が正数である化合物が挙げられる。この場合、特に限定されないが、ｂ２／ｂ１は０～１０の数、ｂ３／ｂ１は０～０．５の数、ｂ４／（ｂ１＋ｂ２＋ｂ３＋ｂ４）は０～０．３の数、ｂ５／（ｂ１＋ｂ２＋ｂ３＋ｂ４）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。

[0090] 尚、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｂ１）成分は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0091] また、本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｂ１）成分の含有量（配合量）は、硬化性樹脂組成物（１００重量％）に対して、１～６０重量％が好ましく、より好ましくは５～５５重量％、さらに好ましくは１０～５０重量％である。（Ｂ１）成分の含有量を１重量％以上とすることにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上し、硫黄バリア性がより向上する傾向がある。一方、（Ｂ１）成分の含有量を６０重量％以下とすることにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0092] ［（Ｃ１）成分］

（Ｃ１）成分は、分子内に１個以上のアルケニル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサンである。本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｃ１）成分は、（Ａ１）成分とともに、ヒドロシリル基を有する成分（例えば、（Ｂ１）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる。本発明の硬化性樹脂組成物は（Ｃ１）成分を含有するため、耐熱性、耐熱衝撃性、及び硫黄バリア性に優れた硬化物が得られる。

[0093] （Ｃ１）成分は、分子内に１個以上のアルケニル基を有し、なおかつ主鎖として－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－（シロキサン結合）を有し、シルアルキレン結合

を有しない分岐鎖状のポリオルガノシロキサン（分岐鎖状の主鎖を有するポリオルガノシロキサン）である。尚、分岐鎖状には、網目状等の三次元構造も含まれる。

[0094] （Ｃ１）成分が分子内に有するアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、なかでも、ビニル基が好ましい。また、（Ｃ１）成分は、１種のみの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。（Ｃ１）成分が有するアルケニル基は、ケイ素原子に結合したものであることが好ましい。すなわち、（Ｃ１）成分としては、分子内に１個以上のビニルシリル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサンが好ましい。

[0095] （Ｃ１）成分が分子内に有するアルケニル基の数は１個以上であればよく、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、２個以上（例えば２～５０個）が好ましい。

[0096] （Ｃ１）成分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、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（但し、脂肪族不飽和基は除かれる）の具体例が挙げられる。

[0097] また、（Ｃ１）成分は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシル基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0098] （Ｃ１）成分の性状は、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。

[0099] （Ｃ１）成分としては、下記平均単位式：

$(R^4SiO_{3/2})_{d1}(R^4_2SiO_{2/2})_{d2}(R^4_3SiO_{1/2})_{d3}(SiO_{4/2})_{d4}(X^2O_{1/2})_{d5}$

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^4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、及びアルケニル基（例えば、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

換アルケニル基等）が挙げられる。但し、R^4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１個以上（好ましくは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^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。

[0100] 上記平均単位式中、X^2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、特にメチル基が好ましい。

[0101] 上記平均単位式中、ｄ１は０又は正数、ｄ２は０又は正数、ｄ３は０又は正数、ｄ４は０又は正数、ｄ５は０又は正数であり、かつ、（ｄ１＋ｄ２＋ｄ３）及び（ｄ１＋ｄ４）がそれぞれ正数である。

[0102] （Ｃ１）成分の具体例としては、分子内に２個以上のアルケニル基を有し、前記平均単位式における［$R^4SiO_{3/2}$］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。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、なかでもビニル基が好ましい。尚、１種のみの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の具体例が挙げられるが、なかでも、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^4としては、なかでも、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。

[0103] 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、硬化物の硫黄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。

[0104] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、ｄ１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、ｄ２／ｄ１は０～１０の数、ｄ３／ｄ１は０～０．５の数、ｄ４／（ｄ１＋ｄ２＋ｄ３＋ｄ４）は０～０．３の数、ｄ５／（ｄ１＋ｄ２＋ｄ３＋ｄ４）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。

[0105] （Ｃ１）成分の具体例としては、例えば、上記平均単位式中、ｄ１及びｄ２が０であり、X^3が水素原子である下記平均単位式：

$(R^{4a}_2R^{4b}SiO_{1/2})_{d6}(R^{4a}_3SiO_{1/2})_{d7}(SiO_{4/2})_{d8}(HO_{1/2})_{d9}$

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^{4a}は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を示し、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、フェニル基等が挙げられ、なかでもメチル基が好ましい。また、R^{4b}は、同一又は異なって、アルケニル基を示し、なかでもビニル基が好ましい。さらに、ｄ６

、ｄ７、ｄ８及びｄ９はいずれも、ｄ６＋ｄ７＋ｄ８＝１、ｄ６／（ｄ６＋ｄ７）＝０．１５～０．３５、ｄ８／（ｄ６＋ｄ７＋ｄ８）＝０．５３～０．６２、ｄ９／（ｄ６＋ｄ７＋ｄ８）＝０．００５～０．０３を満たす正数である。尚、ｄ７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、ｄ６／（ｄ６＋ｄ７）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、ｄ８／（ｄ６＋ｄ７＋ｄ８）は０．５５～０．６０であることが好ましい。さらに、硬化物の密着性や機械強度の観点で、ｄ９／（ｄ６＋ｄ７＋ｄ８）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、$SiO_{4/2}$単位と$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$単位とで構成されるポリオルガノシロキサン、$SiO_{4/2}$単位と$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_3SiO_{1/2}$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。

[0106] 尚、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｃ１）成分は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0107] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｃ１）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、及び（Ｃ１）成分の総量の、例えば、３０～８０重％が好ましく、より好ましくは４０～７０重％、さらに好ましくは４５～７５重％である。（Ｃ１）成分の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の耐熱衝撃性、硫黄バリア性、及び耐熱性がさらに向上する場合がある。

[0108] ［（Ｄ１）成分］

（Ｄ１）成分は、白金族金属を含むヒドロシリル化触媒である。すなわち、（Ｄ１）成分は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金からなる群より選択される少なくとも１種の金属（白金族金属）を含むヒドロシリル化触媒である。本発明の硬化性樹脂組成物は（Ｄ１）成分を含むため、加熱により硬化性樹脂組成物中のアルケニル基（ビニルシリル基を含む）とヒドロシリル基の間のヒドロシリル化反応を効率的に進行させることができる。

[0109] （Ｄ１）成分としては、公知乃至慣用のヒドロシリル化触媒（例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等）を使用することができ、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等が挙げられる。なかでも、（Ｄ１）成分としては、白金系触媒（白金を含むヒドロシリル化触媒）が好ましく、特に、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。

[0110] 尚、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｄ１）成分は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0111] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｄ１）成分の含有量（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アルケニル基（ビニルシリル基を含む）の全量１モル（１モル当たり）に対して、１×１０$^{-8}$～１×１０$^{-2}$モルが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-6}$～１．０×１０$^{-3}$モルである。（Ｄ１）成分の含有量を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。一方、（Ｄ１）成分の含有量を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。

[0112] また、本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｄ１）成分の含有量（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中の白金族金属が重量単位で、０．０１～１０００ｐｐｍの範囲内となる量が好ましく、０．１～５００ｐｐｍの範囲内となる量がより好ましい。（Ｄ１）成分を上記範

囲で含有すると、より効率的に硬化物を形成させることができ、より色相に優れた硬化物を得ることができる。

[0113] ［（Ｅ１）成分］

本発明の硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤（「（Ｅ１）成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物が（Ｅ１）成分を含むことにより、被着体に対する硬化物の密着性が向上し、硫黄バリア性が一層向上する傾向がある。

[0114] （Ｅ１）成分は、上記（Ａ１）～（Ｄ１）成分等との相溶性が良好であり、（Ｅ１）成分を含有することにより均一な硬化性樹脂組成物が得られやすい。

[0115] （Ｅ１）成分としては、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、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

クリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロ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等が挙げられる。なかでも、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）が好ましい。尚、（Ｅ１）成分は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0116] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｅ１）成分の含有量（配合量）は、硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物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０．１～５重量部、さらに好ましくは０．２～２重量部である。

[0117] また、本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｅ１）成分の含有量（配合量）は、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。（Ｅ１）成分の含有量を０．０１重量％以上とすることにより、被着体に対する密着性が向上する傾向がある。一方、（Ｅ１）成分の含有量を１５重量％以下とすることにより、硬化が不十分となりにくく、硬化物の硫黄バリア性、耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0118] ［その他の成分］

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、溶剤、無機質充填剤、表面処理無機質充填剤、有機樹脂微粉末、導電性金属粉末、安定化剤、難燃剤、難燃助剤、補強材、核剤、（Ｅ１）成分以外のカップリング剤、架橋剤、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、蛍光体、表面調整剤、分散剤、消泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、その他の機能性添加剤等の周知慣用の添加剤等が挙げられる。これらは、

１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。尚、その他の成分の含有量（配合量）は、特に限定されず、適宜選択することが可能である。

[0119] 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、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０．５～１．５モル、さらに好ましくは０．８～１．２モルである。ヒドロシリル基と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、硬化物の耐熱衝撃性、硫黄バリア性が一層向上する傾向がある。

[0120] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物[（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、（Ｃ１）成分]の総量（総含有量）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、７０重量％以上（例えば、７０重量％以上１００重量％未満）が好ましく、より好ましくは８０重量％以上（例えば、８０～９９重量％）、さらに好ましくは９０重量％以上（例えば、９０～９９重量％）である。上記総量を７０重量％以上とすることにより、硬化物の耐熱性、透明性がより向上する傾向がある。

[0121] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる（Ａ１）成分と（Ｃ１）成分の総量（総含有量）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、４０～９０重量％が好ましく、より好ましくは５０～８５重量％、さらに好ましくは６０～８０重量％である。（Ａ１）成分と（Ｃ１）成分を上記範囲で含有することにより、硬化物の耐久性、透明性がより向上する傾向がある。一方、上記総量を９０重量％以下とすることにより、硬化性がより向上する傾向がある。

[0122] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる（Ａ１）成分と（Ｃ１）成分の総量（総含有量；１００重量％）に対する（Ａ１）成分の割合は、特に限定されないが、１０重量％以上（例えば、１０～１００重量％）が好ましく、より好ましくは１５重量％以上（例えば、１５～９０重量％）、さらに好ましくは２０重量％以上（例えば２０～８０重量％、好ましくは２０～５０重量％

、特に好ましくは２０～４０重量％）である。（Ａ１）成分を上記範囲で含有することにより、硬化物のタックがより低減し、硫黄バリア性、耐熱衝撃性が良好となる傾向がある。

[0123] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる（Ａ１）成分と（Ｃ１）成分の総量（総含有量；１００重量％）に対する、（Ｃ１）成分の割合は、特に限定されないが、２０～８０％が好ましく、より好ましくは４０～８０重量％、さらに好ましくは６０～８０重量％である。（Ｃ１）成分を上記範囲で含有することにより、耐熱衝撃性が良好となる傾向がある。

[0124] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｂ１）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（Ａ１）成分と（Ｃ１）成分の総量（総含有量）１００重量部に対して、１～２００重量部が好ましく、特に好ましくは１０～１００重量部、最も好ましくは２０～５０重量部である。（Ｂ１）成分を上記範囲で含有することにより、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。

[0125] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物[（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、及び（Ｃ１）成分]の総量（総含有量；１００重量％）に対する、（Ａ１）成分の割合は、特に限定されないが、５重量％以上（例えば、５～１００重量％）が好ましく、より好ましくは１０重量％以上、さらに好ましくは１５～５０重量％、特に好ましくは１５～３０重量％である。

[0126] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物[（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、及び（Ｃ１）成分の総量（総含有量；１００重量％）に対する、（Ｂ１）成分と（Ｃ１）成分の割合（合計割合）は、特に限定されないが、５０重量％以上（例えば、５０～９０重量％）が好ましく、より好ましくは６０重量％以上、さらに好ましくは６５～８５重量％である。

[0127] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物[（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、及び（Ｃ１）成分]の総量（総含有量；１００重量％）に対する、（Ｂ１）成分の割合は、特に限定されないが、１０～４０重量％が好ましく、より好ましくは１５～３５重量％、さらに好ましくは２０～３０重量％

である。

[0128] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるシロキサン化合物[（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、及び（Ｃ１）成分]の総量（総含有量；１００重量%）に対する、（Ｃ１）成分の割合は、特に限定されないが、４０～７０重量%が好ましく、より好ましくは４５～６５重量%、さらに好ましくは５０～６０重量%である。

[0129] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、例えば、上記の各成分を室温で（又は必要に応じて加熱しながら）撹拌・混合することにより調製することができる。尚、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、別々に調製しておいた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。

[0130] 本発明の硬化性樹脂組成物は、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、本発明の硬化性樹脂組成物の２５℃における粘度としては、３００～２万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。上記粘度が３００ｍＰａ・ｓ以上であることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度が２万ｍＰａ・ｓ以下であることにより、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。

[0131] ＜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。本発明の硬化物は、ポリシロキサン系材料特有の耐熱性、透明性に加え、柔軟性、被着体に対する密着性、及び硫黄バリア性にも優れる。

[0132] ＜封止材、光半導体装置＞

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）の封止用樹脂組成物（光半導体封止用樹脂組成物）（「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できる。本発明の封止材を使用して光半導体素子を封止することにより、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。すなわち、本発明の光半導体装置は、光半導体素子と、該光半導体素子を封止する封止材とを少なくとも含み、上記封止材が本発明の硬化性樹脂組成物（本発明の封止材）の硬化物（本発明の硬化物）である光半導体装置である。尚、光半導体素子の封止は、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、本発明の封止材を所定の成形型内に注入し、所定の条件で加熱硬化することで実施できる。硬化温度と硬化時間は、特に限定されず、硬化物の調製時と同様の範囲で適宜設定することができる。

[0133] 本発明の光半導体装置の一例を図３に示す。図３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。

[0134] ＜光半導体用レンズの形成用組成物、光半導体装置＞

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体装置に備えられるレンズ（光半導体用レンズ）を形成するための組成物（光半導体用レンズの形成用組成物）（「本発明のレンズ形成用組成物」と称する場合がある）としても好ましく使用できる。本発明のレンズ形成用組成物を使用することにより、光半導体装置を得ることができる。すなわち、本発明の光半導体装置は、光半導体素子とレンズとを少なくとも含み、上記レンズが本発明の硬化性樹脂組成物（本発明のレンズ形成用組成物）の硬化物（本発明の硬化物）である光

半導体装置である。尚、本発明のレンズ形成用組成物を用いた光半導体用レンズの製造は、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、本発明のレンズ形成用組成物を所定の成形型内に注入して所定の条件で加熱硬化する方法や、ディスペンサー等によって塗布して所定の条件で加熱硬化する方法等によって実施できる。硬化温度と硬化時間は、特に限定されず、硬化物の調製時と同様の範囲で適宜設定することができる。本発明の光半導体装置が上記レンズを備える態様は特に限定されず、例えば、本発明の光半導体装置が封止材を有する場合には、該封止材の表面上の一部又は全部に配置された態様、上記光半導体装置の光半導体素子を封止する態様（すなわち、本発明の硬化物が封止材とレンズとを兼ねる態様）等であってもよい。より具体的には、例えば、国際公開第２０１２／１４７３４２号、特開２０１２－１８８６２７号公報、特開２０１１－２３３６０５号公報等に開示された態様等が挙げられる。

[0135] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の封止材用途（光半導体素子の封止材用途）及びレンズ形成用途（光半導体装置におけるレンズ形成用途）に限定されず、例えば、光半導体装置以外の半導体装置における半導体素子の封止剤、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、コーティング剤、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好ましく使用できる。

[0136] 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、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等の用途に好ましく使用できる。

実施例

[0137] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、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。

[0138] 製造例１（ビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造）

（工程１）

還流管を備えた１００ｍＬフラスコに、窒素雰囲気下、３，３－ジフェニル－１，１，５，５－テトラメチルトリシロキサン（エターナル社製）を６．６５３ｇ（２０ミリモル、ヒドロシリル基：４０ミリモル）、トルエン（和光純薬工業（株）製試薬、特級）７．５２０ｇ、白金（２％）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液０．００１８ｇ［１．９×１０$^{-4}$ミリモル（Ｐｔ換算）；和光純薬工業（株）製］を仕込み、６０℃で撹拌、保持した。

滴下ロートを用いて、１，５－ジビニル－３，３－ジフェニル－１，１，５，５－テトラメチルトリシロキサン（エターナル社製）６．１５５ｇ（１６ミリモル、ビニルシリル基：３２ミリモル）を、５０分かけて滴下した。

滴下終了後、６０℃で６時間保持して、両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む反応液を得た。得られた反応液を少量サンプリングして反応生成物の構造を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。その結果、６ｐｐｍ附近のビニル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲシグナルがないことが確認できた（図１参照）。

その後、室温まで冷却した。

[0139] （工程２）

還流管を備えた１００ｍＬフラスコに、窒素雰囲気下、トリス（ビニルジメチルシロキシ）フェニルシラン（エターナル社製）２．４２８２ｇ（５．９ミリモル）、及び白金（０．０２％）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液０．０７４４ｇ［８×１０$^{-5}$ミリモル（Ｐｔ換算）；和光純薬工業（株）製］を仕込み、１００℃に保持した。

滴下ロートを用いて、工程１で得られた反応液（反応液中のヒドロシリル基：２．７ミリモル）を５０分かけて滴下した。

滴下終了後、６時間保持して得られた反応液を少量サンプリングして反応生成物の構造

を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。その結果、５．０２ｐｐｍ附近のヒドロシリル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲシグナルがないことを確認できた（図２参照）。

その後、室温まで冷却した。

冷却後、反応液からエバポレータにより溶媒を除去し、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、商品名「ＧＣ－２０１０」）でトルエンが検出されなくなるまで濃縮し、ビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（ビニルシリル基含有完全分岐型ポリオルガノシロキシシルアルキレン、粘度［２５℃、せん断速度２０（１／ｓ）における］：１３６０ｍＰａ・ｓ、直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン含有量：検出限界値以下）１４．２ｇを得た。

[0140] 製造例２（ビニルシリル基含有直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造）

還流管を備えた１００ｍＬフラスコに、窒素雰囲気下、１，５－ジビニル－３，３－ジフェニル－１，１，５，５－テトラメチルトリシロキサン（エターナル社製）７．６９４ｇ（２０ミリモル）を、トルエン（和光純薬工業（株）製試薬、特級）７．５２０ｇ、白金（２％）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液（和光純薬工業（株）製）１．９×１０$^{-4}$ミリモル（Ｐｔ換算）を仕込み、６０℃で撹拌、保持した。そこへ、３，３－ジフェニル－１，１，５，５－テトラメチルトリシロキサン（SiSiB SILICONES社製）５．３２２１ｇ（１６ミリモル）を、滴下ロートを用いて、５０分かけて滴下した。

滴下終了後、１００℃で３時間保持して、両末端にビニルシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む反応液を得た。

室温まで冷却した後、反応液からエバポレータにより溶媒を除去し、ガスクロマトグラフィー（島津製作所製、商品名「ＧＣ－２０１０」）でトルエンが検出されなくなるまで濃縮し両末端にビニルシリル基を有する直鎖状ポ

リオルガノシロキシシルアルキレンを得た。

[0141] 製造例３（ビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキサンの製造）

１００ｍＬフラスコ（反応容器）に、温度計、攪拌子、還流冷却器及び窒素導入管を備え付けて、窒素気流下でフェニルトリメトキシラン２０．００ｇ（１００ミリモル）、ジビニルテトラメチルジシロキサン２、２６ｇ（１６．８ミリモル）及びメチルイソブチルケトン６．１６ｇを仕込み、混合物を７０℃まで加熱した。上記混合物に水５．７４ｇ（３１９ミリモル）及び５Ｎ塩酸０．３２ｇ（塩化水素として４．８ミリモル）を１時間かけて同時に滴下し、７０℃で重縮合反応を６時間行った。 冷却後、水５０ｇを加え、下層の水層が中性になるまで水洗後、上層の有機層を分別した後、１ｍｍＨｇ，４０℃の条件で減圧し溶媒を留去し、固体状の生成物１０ｇを得た。上記生成物の数平均分子量は６００、重量平均分子量は１３００であった。

[0142] 実施例１（ビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造）

（工程１）

窒素雰囲気下、冷却管、マグネチックスターラー、熱電対を備え付けた２００ｍＬの４口フラスコに１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルトリシロキサン（２５．１０ｇ、１２０．４ミリモル）、トルエン（７９．１０ｇ、８５８．８ミリモル）、白金（２％）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液０．０１０８ｇ［１．１０７×１０$^{-3}$ミリモル（Ｐｔ換算）；和光純薬工業（株）製］を加え、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン（１７．８９ｇ、９５．９８ミリモル）を８０℃に維持しながら５０分かけて滴下した。８０℃で６時間攪拌後、両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む反応液を得た。得られた反応液を少量サンプリングして反応生成物の構造を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。その結果、ビニル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲシグナルがないことが確認できた。その後室温に冷却した。

[0143] （工程２）

窒素雰囲気下、冷却管、マグネチックスターラー、熱電対を備え付けた２００ｍＬの４口フラスコに、トリス（ビニルジメチルシロキシ）メチルシラン（１１．６７ｇ、３３．６６ミリモル）、白金（２％）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液０．００３７ｇ［３．９７３×１０$^{-4}$ミリモル（Ｐｔ換算）；和光純薬工業（株）製］を入れ、工程１で得られた反応液１１３．２ｇ（反応液中のヒドロシリル基：３９．５１ミリモル）を１００℃に維持しながら５０分かけて滴下した。１００℃で６時間攪拌後、両末端にビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む反応液を得た。得られた反応液を少量サンプリングして反応生成物の構造を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認した。その結果、ヒドロシリル基由来の^{1}Ｈ－ＮＭＲシグナルがないことが確認できた。低沸点分を減圧留去し４４．９０ｇの無色透明液状のビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果よりビニル基の含有量は２．５２重量％、エチレン含有量は１３．４重量％、ＧＰＣによる測定の結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は９５７３、数平均分子量（Ｍｎ）は３００８であった。

上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは、以下の通りであった。

^{1}H-NMR(JMN ECA-500(500MHz、$CDCl_3$))δ:-0.10-0.19(br)、0.39-0.57(br)、0.98-1.1(br)、5.7-6.2(br)

分析機器としては、核磁気共鳴装置ＪＮＭ　ＥＣＡ－５００（日本電子（株）製）を使用した。

[0144] 実施例２

［硬化性樹脂組成物の製造］

まず、表１に示すように製造例１で得られたビニルシリル基含有完全分岐型ポリオルガノシロキシシルアルキレン（２０重量部）、シランカップリング剤（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、商品名「XIAMETER OFS-6040」、ダウコーニング社製）（０．１重量部）、及び白金（２％）－ジ

ビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液０．０７４４ｇ［８×１０$^{-5}$ミリモル（Ｐｔ換算）；和光純薬工業（株）製］（５重量部）を混合し、室温で１時間攪拌して、Ａ剤を調製した。

次に、上記で得られたＡ剤（２５．１重量部）に対して、Ｂ剤として製造例３で得られたビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキサン（６０重量部）及びジフェニルジビニルテトラメチルトリシロキサン（エターナル社製）（２０重量部）を混合し、室温で１時間攪拌することにより、硬化性樹脂組成物を得た。

[0145] ［硬化物及び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ラ２．８ｍｍ）に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、６０℃で１時間、続いて８０℃で１時間、さらに１５０℃で４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。

[0146] 比較例１

［硬化性樹脂組成物の製造］

製造例１で得られたビニルシリル基含有完全分岐型ポリオルガノシロキシシルアルキレン（２０重量部）に代えて、製造例２で得られたビニルシリル基含有直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（２０重量部）を用いた以外は、実施例２と同様の方法により、硬化性樹脂組成物を得た。

[0147] ［硬化物及び光半導体装置の製造］

実施例２で得られた硬化性樹脂組成物に代えて、上記で得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は、実施例２と同様の方法により、硬化物及び光半導体装置を製造した。

[0148] 比較例２

［硬化性樹脂組成物の製造］

製造例１で得られたビニルシリル基含有完全分岐型ポリオルガノシロキシシルアルキレン（２０重量部）に代えて、ビニルシリル基を両末端に含有す

るフェニルシロキサン（ゲレスト社製、商品名ＰＭＶ９９２５）を用いた以外は、実施例２と同様の方法により、硬化物及び光半導体装置を製造した。

[0149] （評価）

実施例２、比較例１、及び比較例２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、以下の評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0150] （ショアＤ硬度）

得られた硬化性樹脂組成物を厚さ約３ｍｍになるように熱プレス機にて加熱・硬化させ、直径１３ｍｍの円形の試験片（２枚）を得た。

得られた試験片（厚さ３ｍｍ）について、１５０℃の恒温器中で４時間ポストキュアした後、試験片２枚を重ね、ゴム・プラスチック硬度計「ＫＯＲＩ Ｄｕｒｏｍｅｔｅｒ ＫＲ－２５Ｄ」を用いて、ＪＩＳ Ｋ６７５３に従って、試験片の中心付近のショアＤ硬度を測定した。

[0151] （ＳＯｘバリア性試験）

得られた光半導体装置と硫黄粉末（キシダ化学（株）製）０．３ｇ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℃に設定したオーブン（ヤマト科学（株）製、型番「ＤＮ－６４」）に入れ、２４時間経過後に、光半導体装置における銀製電極の腐食状況を観察した。上記電極の色は、試験前は銀白色であるが、腐食が進むに従って、茶褐色、更に黒色へと変化する。

ＳＯｘバリア性の評価基準については、銀製電極にほとんど変色が見られなかった場合は「◎」、僅かに茶褐色あるいは黒色へ変色した場合は「○」、完全に茶褐色若しくは黒色に変色した場合は「△」とした。

[0152]

[表1]

表1

				実施例2	比較例1	比較例2
硬化性樹脂組成物	ビニルシリル基含有完全分岐型ポリオルガノシロキシルアルキレン	製造例1	重量部	20	—	—
	ビニルシリル基含有直鎖状ポリオルガノシロキシルアルキレン	製造例2	重量部	—	20	—
	ビニルシリル基含有直鎖状ポリオルガノシロキサン	PMV-9925※	重量部	—	—	20
	ビニルシリル基含有分岐鎖状ポリオルガノシロキサン（MTレジン）	製造例3	重量部	60	60	60
	SiH含有ポリオルガノシロキサン	ジフェニルジビニルテトラメチルトリシロキサン	重量部	20	20	20
	シランカップリング剤	XIAMETER OFS-6040	重量部	0.1	0.1	0.1
	白金触媒		ppm	5	5	5
硬化物	ショアD硬度			40	41	39
硬化物（光半導体装置）	SOxバリア性			◎	○	△

※ＰＭＶ－９９２５：両末端にビニルシリル基を有する直鎖状フェニルメチルシロキサン、Ｇｅｌｅｓｔ製、Ｍｗ２０００－３０００、Ｒ．Ｉ．＝１．

５３７

産業上の利用可能性

[0153] 本発明のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、電子デバイス等の分野における接着剤、コーティング剤、封止材等の原料として有用である。

本発明のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む硬化性樹脂組成物は、特に、耐熱性、透明性、柔軟性、腐食性ガスに対するガスバリア性が求められる光半導体素子（例えば、ＬＥＤ素子、半導体レーザー素子、太陽光発電素子、ＣＣＤ素子等）の封止材として有用である。

また、本発明の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法によれば、上記の通り有用なビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを効率よく製造することができる。

符号の説明

[0154] １００：リフレクター（光反射用樹脂組成物）

１０１：金属配線（電極）

１０２：光半導体素子

１０３：ボンディングワイヤ

１０４：硬化物（封止材）

請求の範囲

[請求項1] 下記工程を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

工程１：１分子中に１個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ａ）のビニルシリル基１モルに対して、１分子中に２個以上のヒドロシリル基を有するシロキサン化合物（Ｂ）のヒドロシリル基が１モル超となるように、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を付加反応させて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（Ｈ）を得る工程

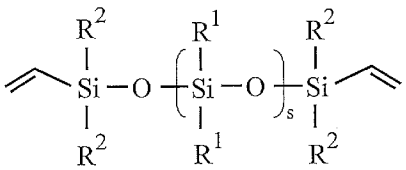
工程２：ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）のヒドロシリル基１モルに対して、１分子中に３個以上のビニルシリル基を有するシロキサン化合物（Ｃ）が１モル超となるように、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）を付加反応させて、ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）を得る工程

[請求項2] 工程２において、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）とシロキサン化合物（Ｃ）の付加反応を、シロキサン化合物（Ｃ）中にポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｈ）を添加して行う請求項１に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項3] 工程１において、シロキサン化合物（Ａ）とシロキサン化合物（Ｂ）を、ビニルシリル基が消失するまで反応させる請求項１又は２に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項4] シロキサン化合物（Ａ）が、下記式（ａ）

[化1]



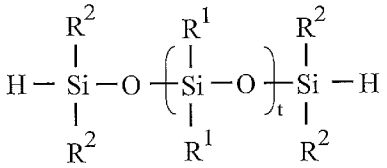
(a)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又

は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｓは０以上の整数を示す）で表される化合物である請求項１～３の何れか１項に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項5] シロキサン化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ）

[化2]

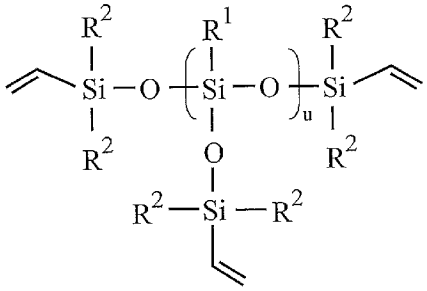


(b)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｔは０以上の整数を示す）で表される化合物である請求項１～４の何れか１項に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項6] シロキサン化合物（Ｃ）が、下記式（ｃ）

[化3]

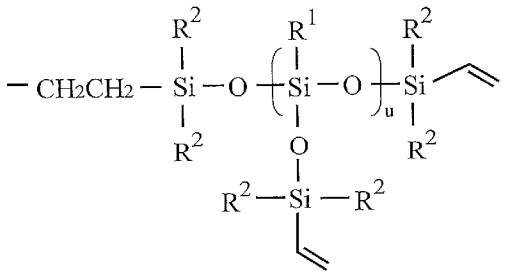


(c)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す）で表される化合物である請求項１～５の何れか１項に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項7] ビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｖ）が、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（Ｈ）のヒドロシリル基の水素原子の全部又は一部が、下記式（ｄ）

[化4]



(d)

（式中、R^1、R^2は同一又は異なって、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基を示し、ｕは１～１０の整数を示す。式（ｄ）の左端がポリオルガノシロキシシルアルキレンのＳｉに結合する）

で表される基に置換された構造を有する化合物である請求項１～６の何れか１項に記載の分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの製造方法。

[請求項8] 請求項１～７の何れか１項に記載の製造方法により得られるビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[請求項9] 粘度［２５℃、せん断速度２０（１／ｓ）における］が１５００～１００００００ｍＰａ・ｓである請求項８に記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[請求項10] ビニルシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンの含有量がゼロである請求項８又は９に記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[請求項11] ^{1}Ｈ共鳴周波数５００ＭＨｚ、測定温度２５℃の条件下における^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によって、ケイ素原子に結合している水素原子が検出限界値以下である請求項８～１０の何れか１項に記載のビニルシリル基を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン。

[請求項12] 下記（Ａ１）成分、（Ｂ１）成分、（Ｃ１）成分、及び（Ｄ１）成分を含む硬化性樹脂組成物。

（Ａ１）：請求項８～１１の何れか１項に記載のビニルシリル基を

有する分岐鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレン

（Ｂ１）：分子内に１個以上のヒドロシリル基を有し、脂肪族不飽和基を有しないポリオルガノシロキサン

（Ｃ１）：分子内に１個以上のアルケニル基を有する分岐鎖状のポリオルガノシロキサン

（Ｄ１）：白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

[請求項13] 更に、下記（Ｅ１）成分を含む請求項１２に記載の硬化性樹脂組成物。

（Ｅ１）：シランカップリング剤

[請求項14] 請求項１２又は１３に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

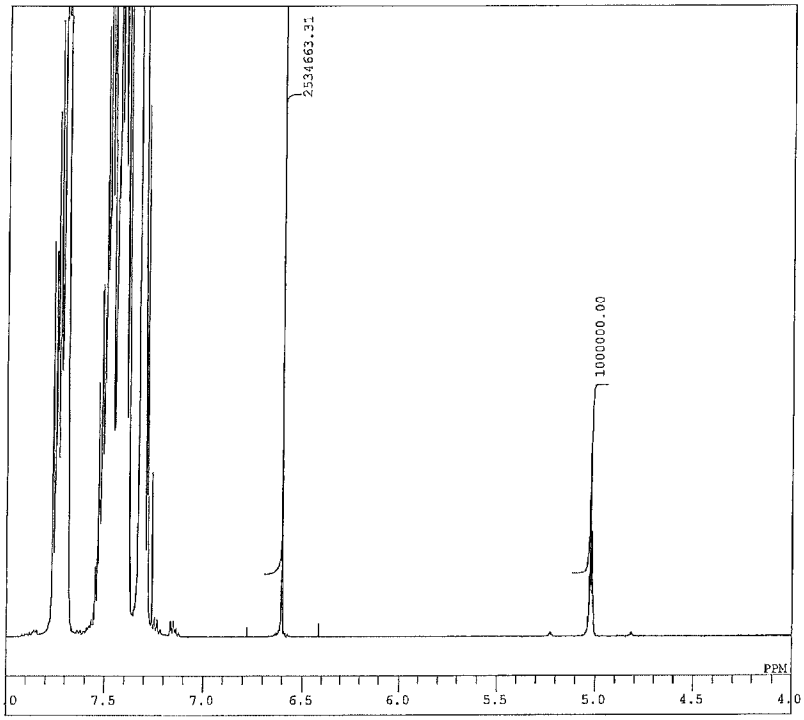
[請求項15] 光半導体封止用樹脂組成物である請求項１２又は１３に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項16] 光半導体用レンズの形成用樹脂組成物である請求項１２又は１３に記載の硬化性樹脂組成物。

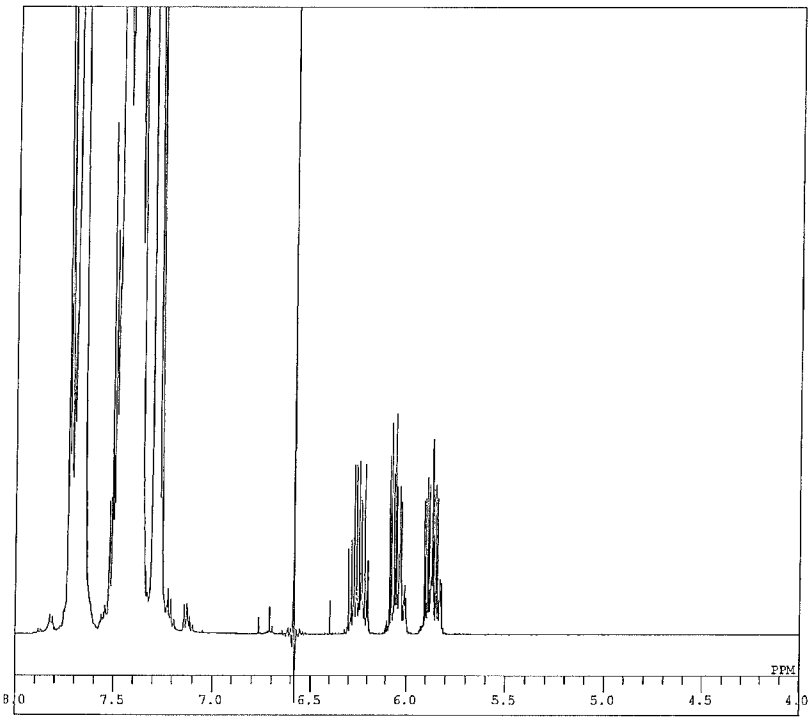
[請求項17] 光半導体素子と、該光半導体素子を封止する封止材とを含み、前記封止材が請求項１５に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする光半導体装置。

[請求項18] 光半導体素子とレンズとを含み、前記レンズが請求項１６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光半導体装置。

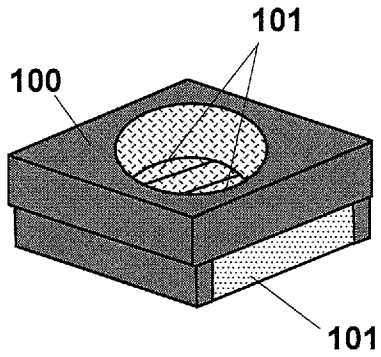
[図1]


2534663.31
1000000.00
PPM
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0

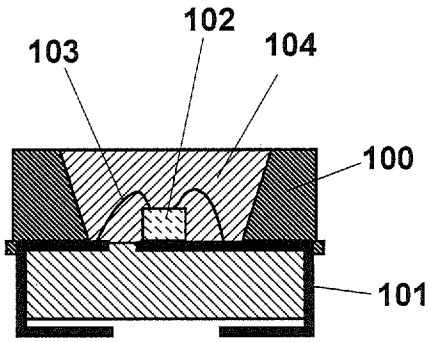
[図2]


PPM
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0

[図3]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/06(2006.01)i, *C08G77/50*(2006.01)i, *C08L83/05*(2006.01)i, *C08L83/07*(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)
C08G77/06, C08G77/50, C08L83/05, C08L83/07

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)
CAplus/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	JP 2012-140617 A (Eternal Chemical Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; paragraphs [0014] to [0019]; examples (particularly, paragraph [0035]) & US 2012/0172544 A1 & US 2014/0231861 A1 & US 2014/0231862 A1 & TW 201226475 A & CN 102558872 A & KR 10-2012-0078599 A	1-18
A	JP 2005-162859 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; examples & US 2008/0033120 A1 & US 7625986 B2 & WO 2005/054371 A2 & EP 1699875 A2	1-18

☒ 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
01 July 2015 (01.07.15)	11 August 2015 (11.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064710

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 7-316301 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 05 December 1995 (05.12.1995), claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 8-053622 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 February 1996 (27.02.1996), claims; examples & US 5599894 A	1-18
A	JP 2000-169586 A (Wacker Chemie GmbH), 20 June 2000 (20.06.2000), claims; examples & US 6265497 B1 & EP 1008615 A1 & DE 19856115 A & DE 59900125 D	1-18
A	JP 2003-226840 A (Wacker Chemie GmbH), 15 August 2003 (15.08.2003), claims; examples & US 2003/0134043 A1 & US 2004/0170845 A1 & EP 1323768 A1 & DE 10161334 A & DE 50202106 D	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６４７１０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/06(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(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.　C08G77/06, C08G77/50, C08L83/05, C08L83/07

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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/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	JP 2012-140617 A (ｴﾀｰﾅﾙ ｹﾐｶﾙ ｼｰｵｰ.,ｴﾙﾃｨｰﾃﾞｨｰ.) 2012.07.26, 特許請求の範囲、[0014]-[0019]、実施例（特に、[0035]） & US 2012/0172544 A1 & US 2014/0231861 A1 & US 2014/0231862 A1 & TW 201226475 A & CN 102558872 A & KR 10-2012-0078599 A	１－１８

☑　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 ０１．０７．２０１５	国際調査報告の発送日 １１．０８．２０１５
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　３４４５ 安田　周史 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
A	JP 2005-162859 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 2005.06.23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0033120 A1 & US 7625986 B2 & WO 2005/054371 A2 & EP 1699875 A2	１－１８
A	JP 7-316301 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 1995.12.05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	１－１８
A	JP 8-053622 A (信越化学工業株式会社) 1996.02.27, 特許請求の範囲、実施例 & US 5599894 A	１－１８
A	JP 2000-169586 A (ﾜｯｶｰｹﾐｰ ｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ ﾐｯﾄ ﾍﾞｼｭﾚﾝｸﾃﾙ ﾊﾌﾂﾝｸﾞ) 2000.06.20, 特許請求の範囲、実施例 & US 6265497 B1 & EP 1008615 A1 & DE 19856115 A & DE 59900125 D	１－１８
A	JP 2003-226840 A (ﾜｯｶｰｹﾐｰ ｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ ﾐｯﾄ ﾍﾞｼｭﾚﾝｸﾃﾙ ﾊﾌﾂﾝｸﾞ) 2003.08.15, 特許請求の範囲、実施例 & US 2003/0134043 A1 & US 2004/0170845 A1 & EP 1323768 A1 & DE 10161334 A & DE 50202106 D	１－１８