

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/158719 A1

(43) 国際公開日

2011年12月22日(22.12.2011)

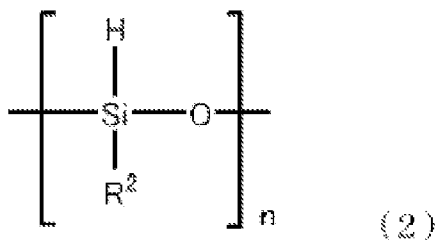
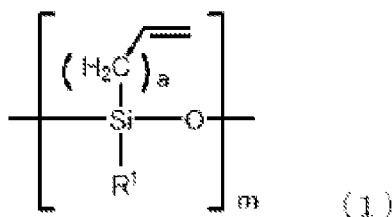
PCT

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/063174
- (22) 国際出願日: 2011年6月8日(08.06.2011)
- (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 2010-139215 2010年6月18日(18.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP];
〒7468501 山口県周南市開成町4560番地
Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原 大治
(HARA, Daiji) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾瀬市
早川2743番地1 東ソー株式会社 東京
研究センター内 Kanagawa (JP). 清水 真郷
(SHIMIZU, Masato) [JP/JP]; 〒2521123 神奈川県綾
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.);
〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地
S I A 神田スクエア4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,
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, RO, RS, RU, 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, 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: TYPICAL METAL CONTAINING POLYSILOXANE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION OF SAME, AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 典型金属含有ポリシロキサン組成物、その製造方法、及びその用途



(57) Abstract: A process for the production of a polymer composition which is suitable to use as a material in sealing LED elements or in forming a gas barrier layer in a resin member, characterized by comprising mixing together (A) a siloxane compound having unsaturated groups, (B) a siloxane compound having a structure wherein hydrogen atoms are bonded directly to silicon atoms respectively, (C) at least one selected from the group consisting of organometallic compounds of Group 1, 2, 12, 13, and 14 metals of the periodic table, and (D) a metal catalyst that contains a Group 8, 9 or 10 metal of the periodic table, and subjecting the obtained mixture to reaction. The siloxane compound (A) is represented by general formula (1) [wherein R₁ is a hydrogen atom or a C₁₋₂₀ hydrocarbon group; m is an integer of 3 or more; a is an integer of 0 to 10; and the siloxane structure takes a chain or cyclic form], and the siloxane compound (B) is represented by general formula (2) [wherein R₂ is a C₁₋₂₀ hydrocarbon group; n is an integer of 3 or more; and the siloxane structure takes a chain or cyclic form].

(57) 要約: LED素子の封止や樹脂部材のガスバリア層に好適な材料であって、成分(A)として、下記一般式(1)の不飽和基含有シロキサン化合物と(式中、R₁は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基。mは3以上の整数、aは0~10の整数。シロキサン構造は鎖状または環状。)成分(B)として、下記一般式(2)の水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物と、(式中、R₂は炭素数1~20の炭化水素基。nは3以上の整数、シロキサン構造は鎖状または環状。)成分(C)として、周期表の第1族、第2族、第12族、第13族または第14

族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種と、成分(D)として、周期表の第8族、第9族、または第10族金属の金属触媒を混合し、反応させることを特徴とする、重合体組成物の製造方法。



WO 2011/158719 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

典型金属含有ポリシロキサン組成物、その製造方法、及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は典型金属を含有したポリシロキサン組成物、その製造方法及びその用途に関するものである。殊に、該ポリシロキサン組成物を用いた封止材及びガスバリア材に関するものである。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ、及び有機ELディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ（以下、FPD）では、その表示パネルの基材としてガラス基板が用いられるが、薄膜化、軽量化、耐衝撃性向上、フレキシブル化、更には、ロールツーロールプロセスへの適応等の観点から、透明プラスチック基板への代替要求が高まっている。また、プラスチック基板に有機半導体を用いて有機トランジスタを形成したり、LSI、Si薄膜太陽電池、有機色素増感太陽電池、及び有機半導体太陽電池を形成する試みがなされている。

[0003] 通常市販されているプラスチック基板に上記素子を形成した場合、液晶素子、有機EL素子、TFT素子、半導体素子、太陽電池等、形成された素子、デバイス等が水、及び酸素に弱い為、ディスプレイの表示にダークスポットやドット抜けが発生したり、半導体素子、太陽電池等が機能しなくなり、実用に耐えない。従って、プラスチック基板に水蒸気、及び酸素ガスに対するガスバリア性能を付与したガスバリアプラスチック基板が必要となる。一方、ガスバリア性能を付与した透明プラスチックフィルムは、食料品、医薬品、電子材料、電子部品等の包装材料用途として、今後、不透明なアルミ箔ラミネートフィルムに変わって益々使用が拡大する方向にある。

[0004] 透明プラスチック基板や透明プラスチックフィルムに透明ガスバリア性能を付与する方法としては、PVD法（物理的成膜法）とCVD法（化学気相成長法）があるが、共に真空プロセスであり、よりスループット（Throughpu

t) が高く、真空プロセスではない、経済的に有利な塗布法によりガスバリア層を形成する方法が望まれている。しかしながら、塗布法で用いられるガスバリア用高分子としては、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ナイロン6等があるが、PVD法やCVDで形成されたガスバリア層に比し、水及び酸素が透過し易く、ガスバリア性が低いものであった。すなわち、ガスバリア性能が高い塗布材料が望まれている。

[0005] また、LED素子の封止材においても同様にガスバリア性能が高い材料が望まれている。特許文献1や特許文献2において、ポリシロキサン系封止材、特許文献3や特許文献4において、エポキシ樹脂系封止材が提案されているが、水及び酸素に対するガスバリア性、耐熱性、放熱性、耐クラック性、耐光性、特には耐UV性が不十分であり、改善が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特開2004-186168号公報

特許文献2：日本特開2006-93354号公報

特許文献3：日本特開平05-6946号公報

特許文献4：日本特許第2781279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、LED素子の封止やLEDデバイス配線の保護、パワー半導体の絶縁封止、透明プラスチック基板や透明プラスチックフィルム用ガスバリア層等に好適な材料を提供し、それを用いたLEDデバイス、ガスバリア部材、FPDデバイス及び半導体デバイスを提供することにある。

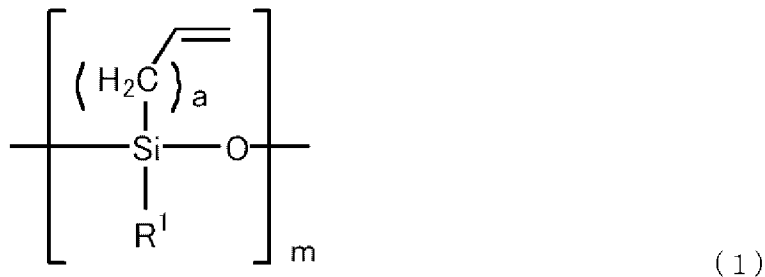
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、特定の有機金属化合物成分の共存下に不飽和基含有シロキ

サン化合物と水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物とをハイドロシリレーション (Hydrosilylation) 重合させた重合体組成物がガスバリア性、及び機械的特性が高く、LED素子の封止やLEDデバイス配線の保護、パワー半導体の絶縁封止、透明プラスチック基板や透明プラスチックフィルム用のガスバリア層等として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明は、成分 (A) として、下記一般式 (1) の不飽和基含有シロキサン化合物と、

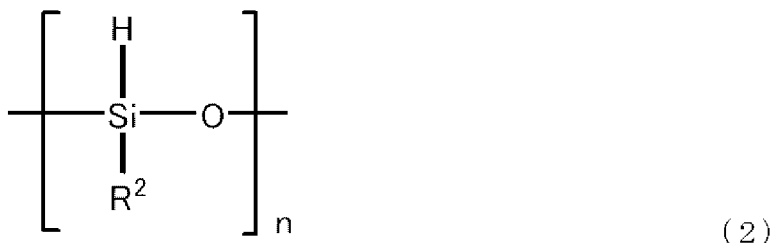
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基を表す。 m は3以上の整数を表し、 a は0~10の整数を表す。シロキサン構造は鎖状または環状である。)

成分 (B) として、下記一般式 (2) の水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物と、

[化2]



(式中、 R^2 は炭素数1~20の炭化水素基を表す。 n は3以上の整数を表し、シロキサン構造は鎖状または環状である。)

成分 (C) として、周期表の第1族金属、第2族金属、第12族金属、第13族金属または第14族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少

なくとも一種と、

成分 (D) として、周期表の第 8 族金属、第 9 族金属、または第 10 族金属の金属触媒を混合し、反応させることを特徴とする、重合体組成物の製造方法である。

[0010] また、本発明は、上述の方法で製造された重合体組成物である。

更に、本発明は、上述の重合体組成物を含む封止材、ガスバリア材、または半導体用絶縁封止材である。

更に、本発明は、上述の封止材を用いる LED デバイスである。

また、本発明は、上述のガスバリア材を用いる樹脂部材である。

更に、本発明は、上述の半導体用絶縁封止材を用いる半導体デバイスである。

発明の効果

[0011] 本発明の重合体組成物は、封止材、保護膜、ガスバリア材等として用いることができ、ガスバリア性、機械的強度、耐 UV 性、及び耐熱性等の良好な、ガスバリア性樹脂部材、LED デバイス、半導体デバイス等を提供できる。さらに、これらは FPD デバイスに用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の詳細について説明する。

本発明では、周期表の第 1 族金属、第 2 族金属、第 12 族金属、第 13 族金属または第 14 族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機金属化合物の共存下、一般式 (1) の不飽和基含有シロキサン化合物と、一般式 (2) の水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物を、周期表の第 8 族金属、第 9 族金属、または第 10 族金属の金属触媒によりヒドロシリレーション重合を行い、重合体組成物を製造する。

[0013] 成分 (A) の一般式 (1) の不飽和基含有シロキサン化合物は、鎖状または環状のシロキサン化合物、シロキサンオリゴマー、またはポリシロキサンである。

一般式 (1) において、R¹ は、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素

基であり、該炭化水素基は飽和または不飽和のいずれでもよく、また直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有してよい。

R¹としては、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ビニル基等のアルケニル基、アセチニル基等のアルキニル基等を挙げることができる。

[0014] R¹の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert.*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert.*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、トルイル、ナフチル、シクロブチル、シクロブテニル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、1-アダマンチルなどの基を挙げることができる。

[0015] R¹は、なかんずく、経済的には炭素数3以下の直鎖状アルキル基が好ましいが、重合体組成物の屈折率を低くする場合は、イソプロピル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、*tert.*-ブチル、*tert.*-アミル、1-アダマンチルなどの基のような2級、もしくは3級炭化水素基が好ましく、重合体組成物の屈折率を高くする場合は、フェニル、トルイル、ナフチルなどの基のような芳香族基が好ましい。

一般式(1)において、*m*は3以上の整数を表し、上限は特に限定されるものではないが、粘度や混合のしやすさの観点から100,000以下が好ましく、特に好ましくは、10,000以下である。

[0016] 一般式(1)において、*a*は0~10の整数を表す。末端のビニル基の反応性と原料調達の観点から、好ましくは*a*は0~4の整数であり、さらに好ましくは、0または1である。また一般式(1)において、その構造は鎖状または環状である。

鎖状構造の場合の例としては、

ポリビニルヒドロジェンシロキサン、ポリビニルメチルシロキサン、ポリビニルエチルシロキサン、ポリビニル*n*-プロピルシロキサン、ポリビニ

ルイソプロピルシロキサン、ポリビニル *n*-ブチルシロキサン、ポリビニルイソブチルシロキサン、ポリビニル *sec.*-ブチルシロキサン、ポリビニル *tert.*-ブチルシロキサン、ポリビニル *n*-ペンチルシロキサン、ポリビニルシクロペンチルシロキサン、ポリビニル *tert.*-アミルシロキサン、ポリビニル *n*-ヘキシルシロキサン、ポリビニルシクロヘキシルシロキサン、ポリビニル *n*-ヘプチルシロキサン、ポリビニル *n*-オクチルシロキサン、ポリビニル *n*-ノニルシロキサン、ポリビニル *n*-デシルシロキサン、ポリビニルフェニルシロキサン、ポリビニルトルイルシロキサン、ポリビニルナフチルシロキサン等が挙げられる。

[0017] これらのポリシロキサンは特に分子量の制限は無いが、通常重量平均分子量500~5000000、特に好ましくは、1000~1000000である。この範囲の重量平均分子量であるとハイドロシリレーション反応が効率的に進み、ガスバリア性と機械的物性が良好な重合体組成物と成る場合がある。また、重量平均分子量が500以下の同様の構造を有するオリゴマーも本発明の範囲に入る。

[0018] 環状構造の場合の例としては、2, 4, 6-トリビニルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリエチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *n*-プロピルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリイソプロピルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *n*-ブチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリイソブチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *sec.*-ブチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *tert.*-ブチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *n*-ペンチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリシクロペンチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリ *tert.*-アミルシクロトリシロキ

サン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリn-ヘキシルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリシクロヘキシルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリn-ヘプチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリn-オクチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリn-ノニルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリn-デシルシクロトリシロキサン等が挙げられる。

[0019] また、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリフェニルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリトルイルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリビニル-2, 4, 6-トリナフチルシクロトリシロキサン等が挙げられる。

また、2, 4, 6-トリアリルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリアリル-2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリアリル-2, 4, 6-トリエチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリアリル-2, 4, 6-トリn-プロピルシクロトリシロキサン、2, 4, 6-トリアリル-2, 4, 6-トリアイソプロピルシクロトリシロキサン等の6員環状シロキサンが挙げられる。

[0020] また、2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラエチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラn-プロピルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトライソプロピルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラn-ブチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトライソブチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラsec.-ブチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラtert.-ブチルシクロテトラシ

ロキサンの、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -ペンチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラシクロペンチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラtert.-アミルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -ヘキシルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラシクロヘキシルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -ヘプチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -オクチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -ノニルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラ n -デシルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

[0021] また、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラトルイルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラナフチルシクロテトラシロキサン等のシクロテトラシロキサンが挙げられる。

また2, 4, 6, 8-テトラアリルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラアリル-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラアリル-2, 4, 6, 8-テトラエチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラアリル-2, 4, 6, 8-テトラ n -プロピルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラアリル-2, 4, 6, 8-テトライソプロピルシクロテトラシロキサン等の8員環状シロキサンが挙げられる。

[0022] また、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4,

6, 8, 10-ペンタエチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-プロピルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタイソプロピルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-ブチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタイソブチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタsec.-ブチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタtert.-ブチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-ペンチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロペンチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタtert.-アミルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-ヘキシルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロヘキシルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-ヘプチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-オクチルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-ノニルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-デシルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。

[0023] また、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタフェニルシクロペンタシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタトルイルシクロトリシロキサンの、2, 4, 6, 8, 10-ペンタビニル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタナフチルシ

クロペンタシロキサン等が挙げられる。

[0024] また、2, 4, 6, 8, 10-ペンタアリルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタアリル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタアリル-2, 4, 6, 8-ペンタエチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタアリル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタn-プロピルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタアリル-2, 4, 6, 8, 10-ペンタイソプロピルシクロペンタシロキサン等の10員環状シロキサンが挙げられる。

また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタメチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタメチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナメチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカメチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカメチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカメチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0025] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサエチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタエチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-

オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタエチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナエチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカエチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカエチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカエチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0026] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサプロピルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタプロピルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタプロピルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナプロピルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカプロピルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカプロピルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカプロピルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0027] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 1

0, 12-ヘキサイソプロピルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタイソプロピルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタイソプロピルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナイソプロピルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカイソプロピルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカイソプロピルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカイソプロピルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0028] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサ n -ブチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタ n -ブチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタ n -ブチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナ n -ブチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカ n -ブチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカ n -ブチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 1

8, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカn-ブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0029] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサイソブチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタイソブチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタイソブチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナイソブチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカイソブチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカイソブチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカイソブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0030] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサsec-ブチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタsec-ブチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタsec-ブチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナsec-ブチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 1

0, 12, 14, 16, 18, 20-デカsec-ブチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカsec-ブチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカsec-ブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0031] また、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサtert-ブチルシクロヘキサシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-ヘプタtert-ブチルシクロヘプタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16-オクタtert-ブチルシクロオクタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18-ノナtert-ブチルシクロノナシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20-デカtert-ブチルシクロデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22-ウンデカtert-ブチルシクロウンデカシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカビニル-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24-ドデカtert-ブチルシクロドデカシロキサン等の12員環~24員環状シロキサンが挙げられる。

同様の構造を有する26員環状以上の環状シロキサンも本発明の範囲に入る。

環状構造を有する不飽和基含有シロキサン化合物を用いた場合、生成する重合体組成物の耐熱性及び耐クラック性が向上する場合がある。

上記の鎖状及び環状構造を有するシロキサン化合物が混合したものを使用することも本発明の範囲に入る。

[0032] 成分(B)の一般式(2)の水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物は、鎖状または環状のシロキサン化合物、シロキサンオリゴマー、及びポリシロキサンである。

一般式(2)において、 R^2 は、炭素数1~20の炭化水素基であり、これは飽和または不飽和のいずれでもよく、また直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有してもよい。

R^2 の炭化水素基は、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ビニル基等のアルケニル基、アセチニル基等のアルキニル基を挙げることができる。

[0033] R^2 の具体的な例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、トルイル、ナフチル、シクロブチル、シクロブテニル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、1-アダマンチルなどの基を挙げることができる。

[0034] R^2 は、なかんずく、経済的には、炭素数3以下の直鎖状アルキル基が好ましいが、重合体組成物の屈折率を低くする場合は、イソプロピル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、1-アダマンチルなどの基のような2級、もしくは3級炭化水素基が好ましく、重合体組成物の屈折率を高くする場合は、フェニル、トルイル、ナフチルなどの基のような芳香族基が好ましい。

[0035] 一般式(2)において、*n*は3以上の整数を表し、上限は特に限定されるものではないが、粘度や混合のしやすさの観点から10000以下が好ましい。また一般式(1)において、その構造は鎖状または環状である。

鎖状構造の場合の例としては、ポリメチルシロキサン、ポリエチルシロキ

サン、ポリ n -プロピルシロキサン、ポリイソプロピルシロキサン、ポリ n -ブチルシロキサン、ポリイソブチルシロキサン、ポリ $sec.$ -ブチルシロキサン、ポリ $tert.$ -ブチルシロキサン、ポリ n -ペンチルシロキサン、ポリシクロペンチルシロキサン、ポリ $tert.$ -アミルシロキサン、ポリ n -ヘキシルシロキサン、ポリシクロヘキシルシロキサン、ポリ n -ヘプチルシロキサン、ポリ n -オクチルシロキサン、ポリ n -ノニルシロキサン、ポリ n -デシルシロキサン、ポリフェニルシロキサン、ポリトルイルシロキサン、ポリナフチルシロキサン等が挙げられる。

[0036] これらのポリシロキサンは特に分子量の制限は無いが、通常重量平均分子量500~5000000、特に好ましくは1000~1000000である。この範囲の重量平均分子量であるとハイドロシリレーション反応が効率的に進み、ガスバリア性と機械的物性が良好な重合体組成物と成る場合がある。また、重量平均分子量が500以下の同様の構造を有するオリゴマーも本発明の範囲に入る。

[0037] 環状構造の場合の例としては、トリメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルシクロヘプタシロキサン、オクタメチルシクロオクタシロキサン、ノナメチルシクロノナシロキサン、デカメチルシクロデカシロキサン、ウンデカメチルシクロウンデカシロキサン、ドデカメチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

また、トリエチルシクロトリシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、ペンタエチルシクロペンタシロキサン、ヘキサエチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタエチルシクロヘプタシロキサン、オクタエチルシクロオクタシロキサン、ノナエチルシクロノナシロキサン、デカエチルシクロデカシロキサン、ウンデカエチルシクロウンデカシロキサン、ドデカエチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0038] また、トリ n -プロピルシクロトリシロキサン、テトラ n -プロピルシクロテトラシロキサン、ペンタ n -プロピルシクロペンタシロキサン、ヘキサ

n-プロピルシクロヘキサシロキサン、ヘプタ n-プロピルシクロヘプタシロキサン、オクタ n-プロピルシクロオクタシロキサン、ノナ n-プロピルシクロノナシロキサン、デカ n-プロピルシクロデカシロキサン、ウンデカ n-プロピルシクロウンデカシロキサン、ドデカ n-プロピルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0039] また、トリイソプロピルシクロトリシロキサン、テトライソプロピルシクロテトラシロキサン、ペンタイソプロピルシクロペンタシロキサン、ヘキサイソプロピルシクロヘキサシロキサン、ヘプタイソプロピルシクロヘプタシロキサン、オクタイソプロピルシクロオクタシロキサン、ノナイソプロピルシクロノナシロキサン、デカイソプロピルシクロデカシロキサン、ウンデカイソプロピルシクロウンデカシロキサン、ドデカイソプロピルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0040] またトリ n-ブチルシクロトリシロキサン、テトラ n-ブチルシクロテトラシロキサン、ペンタ n-ブチルシクロペンタシロキサン、ヘキサ n-ブチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタ n-ブチルシクロヘプタシロキサン、オクタ n-ブチルシクロオクタシロキサン、ノナ n-ブチルシクロノナシロキサン、デカ n-ブチルシクロデカシロキサン、ウンデカ n-ブチルシクロウンデカシロキサン、ドデカ n-ブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0041] また、トリイソブチルシクロトリシロキサン、テトライソブチルシクロテトラシロキサン、ペンタイソブチルシクロペンタシロキサン、ヘキサイソブチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタイソブチルシクロヘプタシロキサン、オクタイソブチルシクロオクタシロキサン、ノナイソブチルシクロノナシロキサン、デカイソブチルシクロデカシロキサン、ウンデカイソブチルシクロウンデカシロキサン、ドデカイソブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0042] また、トリ sec. -ブチルシクロトリシロキサン、テトラ sec. -ブチルシクロテトラシロキサン、ペンタ sec. -ブチルシクロペンタシロキ

サン、ヘキサsec. -ブチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタsec. -ブチルシクロヘプタシロキサン、オクタsec. -ブチルシクロオクタシロキサン、ノナsec. -ブチルシクロノナシロキサン、デカsec. -ブチルシクロデカシロキサン、ウンデカsec. -ブチルシクロウンデカシロキサン、ドデカsec. -ブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

[0043] また、トリtert. -ブチルシクロトリシロキサン、テトラtert. -ブチルシクロテトラシロキサン、ペンタtert. -ブチルシクロペンタシロキサン、ヘキサtert. -ブチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタtert. -ブチルシクロヘプタシロキサン、オクタtert. -ブチルシクロオクタシロキサン、ノナtert. -ブチルシクロノナシロキサン、デカtert. -ブチルシクロデカシロキサン、ウンデカtert. -ブチルシクロウンデカシロキサン、ドデカtert. -ブチルシクロドデカシロキサン等が挙げられる。

同様の構造を有する26員環以上の環状シロキサンも本発明の範囲に入る。

環状構造を有する一般式(2)のシロキサン化合物を用いた場合、生成する重合体組成物の耐熱性及び耐クラック性が向上する場合がある。

上記の鎖状及び環状構造を有するシロキサン化合物が混合したものを使用することも本発明の範囲に入る。

[0044] 成分(C)としての周期表の第1族金属、第2族金属、第12族金属、第13族金属または第14族金属の有機金属化合物としては、リチウム、マグネシウム、亜鉛、スズまたはアルミニウムの金属と有機基とからなる有機金属化合物が挙げられる。上記の有機基としては、アルキル基を代表として挙げる事ができる。このアルキル基としては、直鎖または分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基が用いられる。

具体的には、例えば、n-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーi-ブチルアルミニウム、トリーn-ブチルアルミニウム、トリーn-デシルア

ルミニウム、テトラエチルスズ、テトラブチルスズ等が挙げられる。

[0045] なかんずく、直鎖または分岐鎖の炭素数 1 ~ 20 のアルキルアルミニウム及びアルキル亜鉛が好ましい。

具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n-プロピルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウム、トリ n-ヘキシルアルミニウム、トリ n-オクチルアルミニウム、トリ (2-メチルペンチル) アルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジ n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ n-ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヨウ化ジエチルアルミニウム、フッ化ジエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムイソプロポキシド、ジメチル亜鉛、塩化メチル亜鉛、臭化メチル亜鉛、ヨウ化メチル亜鉛、弗化メチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化エチル亜鉛、臭化エチル亜鉛、ヨウ化エチル亜鉛、弗化エチル亜鉛等が挙げられる。

とりわけ、ハロゲンを含まないトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等が好ましい。

これらの有機金属化合物は、単独または 2 種以上の混合物として使用される。

[0046] 成分 (D) の周期表の第 8 族金属、第 9 族金属、または第 10 族金属の金属触媒としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、及び白金の金属触媒からなる群から選ばれ

る少なくとも1種を用いることができる。触媒活性の点から、好ましくは、ルテニウム触媒または白金触媒であり、特に好ましくは白金触媒である。

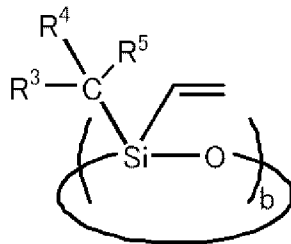
[0047] 具体的な白金触媒としては、四塩化白金、二塩化白金、四臭化白金、二臭化白金、四ヨウ化白金、二ヨウ化白金、六塩化白金酸、六臭化白金酸、六ヨウ化白金酸、六塩化白金酸六水和物、六臭化白金酸六水和物、六ヨウ化白金酸六水和物等が挙げられる。特に白金触媒としては、これらを還元剤によって還元した白金化合物、またビニル基を有するシラン化合物とシロキサン化合物と上記白金化合物から合成された白金の金属錯体が好ましい。

[0048] ビニル基を有するシラン化合物としては、一分子中に2個以上のビニル基を有する化合物が触媒活性の点で好ましい。

具体的には、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラビニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、上記の成分(A)等のビニル基を有する環状シロキサンを挙げることができる。

殊に、二級もしくは三級炭素原子が直結し、かつアルケニル基を有するケイ素原子を有する環状シロキサンと、

[化3]



(3)

(式中、R³、及びR⁴は、それぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を表す。R³、及びR⁴は、互いに結合し、環状構造を形成してもよい。R⁵は、炭素数1~20の炭化水素基または水素原子を表す。bは、3以上の整数を表す。)

[0049] 上記白金化合物とを混合し、還元した白金触媒が好ましい。このような白金触媒を使用することにより、耐クラック性及び機械的物性が高いポリ環状シロキサンを製造することができる。

成分（A）、成分（B）、成分（C）、及び成分（D）を混合し、反応させて重合体組成物を製造する方法は、特に限定されるものではないが、以下に示す製造方法を使用することができる。

成分（A）、成分（B）、成分（C）、及び成分（D）の混合方法は、あらゆる混合方法を使用することができる。例えば、（1）成分（A）と成分（B）を予め混合し、これに成分（C）、及び成分（D）を順に添加し、混合する方法、（2）成分（A）と成分（C）を予め混合し、これに成分（B）、及び成分（D）を順に添加し、混合する方法、（3）成分（A）、成分（B）、及び成分（C）を予め混合し、これに成分（D）を添加し、混合する方法、（4）成分（A）、成分（B）、成分（C）、及び成分（D）を同時に混合する方法等が挙げられる。

[0050] 重合体組成物を製造する際の成分（A）、成分（B）、成分（C）、及び成分（D）の反応条件について、特に限定はされるものではないが、以下に示す条件を使用することができる。

成分（A）及び成分（B）のそれ自身を反応媒体としてもよいが、不活性溶媒を反応媒体として用いることもできる。使用できる反応溶媒は、当該技術分野で使用されるものであれば特に限定されるものでなく、例えば、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-デカン等の飽和炭化水素類；トルエン、キシレン、デセン-1等の不飽和炭化水素類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、*tert.*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert.*-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール；等を使用することができる。また、これらの混合溶媒も使用することができる。

[0051] 反応の際の反応温度については、通常、工業的に使用されている温度である-100~200℃の範囲、好ましくは-85~150℃の範囲である。反応の圧力条件は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれであっても可能である

。

成分（A）に対する成分（B）、成分（C）、及び成分（D）の量論比に特に制限は無いが、通常、成分（A）中のSi含有量1molに対し、成分（B）のSi含有量は、0.01mol～1000mol、好ましくは0.1mol～100molの範囲である。この範囲を外れると生成する重合体組成物膜の機械的強度が低下したり、重合体組成物膜にクラックや剥離が発生する場合がある。また、成分（A）中のSi含有量1molに対し、成分（C）の有機金属化合物の含有量は、0.001mol～100mol、好ましくは0.01mol～10molの範囲である。この範囲を外れると生成する重合体組成物膜の機械的強度が低下したり、重合体組成物膜の白化が生じたり、クラックや剥離が発生する場合がある。

[0052] 成分（A）中のSi含有量1molに対し、成分（D）の金属含有量は、0.00001mol～10mol、好ましくは0.0001mol～1molの範囲である。この範囲を外れると、生成する重合体組成物の生成が困難となり、膜が形成されなかったり、重合体組成物膜が着色する場合がある。

製造した重合体組成物は、そのまま用いてもよいが、ガラスフィルター、焼結多孔体等を用いた濾過、常圧もしくは減圧蒸留、またはシリカ、アルミナ、高分子ゲルを用いたカラム分離等の精製手段を用いて精製することもできる。この際、必要に応じてこれらの手段を組み合わせ使用してもよい。

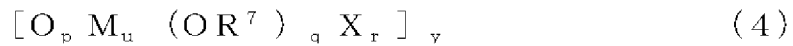
[0053] 反応に使用する反応器は、当該技術分野で通常用いられるものであれば、適宜使用することができる。攪拌槽型反応器、流動床型反応器、または循環式反応器を用いて、重合操作を連続方式、半回分方式及び回分方式のいずれかの方式で行うことができる。更に異なる重合の反応条件で、2段階以上に分けて行うことも可能である。

重合体組成物の合成の際、もしくは合成後に、屈折率を高める為に、第4族金属の酸素原子含有有機化合物を添加することも本発明の範囲に入る。

[0054] 第4族金属の酸素原子含有有機化合物としては、下記一般式（4）で表さ

れる化合物である。

[化4]



(式中、Mは、Ti、Zr、またはHfであり、R⁷は、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を表す。Xは、フッ素、塩素、臭素、または沃素を表す。p、q、u、及びrは、それぞれp≥0、q>0、u≥1、及びr≥0であり、Ti、Zr、及びHfの原子価と相容れる数を表し、yは整数を表す。なかんづく、0≤p≤1、1≤u≤2で1≤q≤6であるようなTi、Zr、またはHfの酸素原子含有有機化合物であることが望ましい。)

[0055] R⁷の炭化水素基としては、直鎖または分岐鎖アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基などを挙げる事ができる。

一般式(4)の具体例としては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトラ-i-プロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラ-i-ブトキシド、テトラ(n-ノニル)チタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラクレジルチタネート、ヘキサ-i-プロポキシジチタネートなどのアルコキシチタン化合物；テトラクロロシラン等のハロゲン化チタン化合物；テトラクロロジルコニウム、酸化ジクロロジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等のアルコキシジルコニウム化合物；テトラクロロハフニウム等のハロゲン化ハフニウム化合物；テトラエトキシハフニウム、テトラブトキシハフニウム等のアルコキシハフニウム化合物；等が挙げられる。

[0056] いくつかの異なる炭化水素基を有する第4族金属の酸素原子含有有機化合物の使用も本発明の範囲に入る。これら第4族金属の酸素原子含有有機化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させてから使

用することもできる。

また、成分（C）の周期表の第1族金属、第2族金属、第12族金属、第13族金属または第14族金属の有機金属化合物と反応したり、錯体化したりするアルコール類、有機シラノール類、有機ケイ素化合物等の化合物を添加することも本発明の範囲に入る。

添加できるアルコール類としては、1～18個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖脂肪族アルコール、脂環式アルコールまたは芳香族アルコールである。

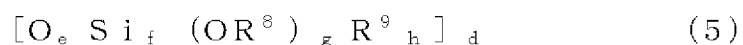
[0057] アルコール類の例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、*n*-オクタノール、*i*-オクタノール、*n*-ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールなどが挙げられる。更に、ベンジルアルコール、及びフェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノンなどを例示することができる。

[0058] また、添加できる有機シラノールとしては、少なくとも1個の水酸基を有し、かつ有機基は1～12個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基を有する化合物等から選ばれる。

例えば、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、*tert*-ブチルジメチルシラノール、ビニルジメチルシラノールなどを挙げるができる。

[0059] 添加できる有機ケイ素化合物としては、下記一般式（5）で表される化合物である。

[化5]



（式中、 R^g 、及び R^h は、それぞれ独立して炭素数1～20、好ましくは1

～10の炭化水素基を表す。e、f、g、及びhは、 $e \geq 0$ 、 $f > 0$ 、 $g \geq 1$ 、及び $h \geq 0$ であり、 S_i の原子価と相容れる数を表し、dは整数を表す。）

[0060] R^8 、及び R^9 の炭化水素基としては、直鎖または分岐鎖の、アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基などを挙げるができる。

具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ペントキシシラン、テトラ-n-ヘキソキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-クロロフェニルトリメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0061] また、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリエトキシシラン、エチルトリ-i-プロポキシシラン、ビニルトリ-i-プロポキシシラン、i-ペンチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-i-ペントキシシラン、エチルトリ-i-ペントキシシラン、メチルトリ-n-ヘキソキシシラン、フェニルトリ-i-ペントキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルドデシルジエトキシシラン、メチルオクタデシルジエトキシシラン、メチルフェニルジエ

トキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジエトキシシラン、ジメチルジー n-ブトキシシラン等が挙げられる。

[0062] また、ジメチルジー i-ペントキシシラン、ジエチルジー i-ペントキシシラン、ジー i-ブチルジー i-ペントキシシラン、ジフェニルジー i-ペントキシシラン、ジフェニルジー n-オクトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルー i-プロポキシシラン、トリメチルー n-プロポキシシラン、トリメチルー t-ブトキシシラン、トリメチルー i-ブトキシシラン、トリメチルー n-ブトキシシラン、トリメチルー n-ペントキシシラン、トリメチルフェノキシシランなどのアルコキシシランもしくはアリーロキシシラン；ジクロロジエトキシシラン、ジクロロジフェノキシシラン、トリプロモエトキシシランなどのハロアルコキシシラン；ハロアリーロキシシラン；などが挙げられる。

また、イソプロピルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、トリイソプロピルメトキシシラン、イソプロピルメチルジメトキシシラン、イソプロピルエチルジメトキシシラン、イソプロピルフェニルジメトキシシラン、イソプロピルジメチルメトキシシラン、イソプロピルジエチルメトキシシラン、イソプロピルジフェニルメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、トリイソプロピルエトキシシラン、イソプロピルメチルジエトキシシラン、イソプロピルエチルジエトキシシラン、イソプロピルフェニルジエトキシシラン、イソプロピルジメチルエトキシシラン、イソプロピルジエチルエトキシシラン、イソプロピルジフェニルエトキシシラン、

sec-ブチルトリメトキシシラン、ジsec-ブチルジメトキシシラン、トリsec-ブチルメトキシシラン、sec-ブチルメチルジメトキシシラン、sec-ブチルエチルジメトキシシラン、sec-ブチルフェニルジメトキシシラン、sec-ブチルジメチルメトキシシラン、sec-ブチルジエチルメトキシシラン、sec-ブチルジフェニルメトキシシランなどが

挙げられる。

[0063] また、sec-ブチルトリエトキシシラン、ジsec-ブチルジエトキシシラン、トリsec-ブチルエトキシシラン、sec-ブチルメチルジエトキシシラン、sec-ブチルエチルジエトキシシラン、sec-ブチルフェニルジエトキシシラン、sec-ブチルジメチルエトキシシラン、sec-ブチルジエチルエトキシシラン、sec-ブチルジフェニルエトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルエチルジメトキシシラン、シクロペンチルフェニルジメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジフェニルメトキシシランなどが挙げられる。

[0064] また、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロペンチルフェニルジエトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、シクロペンチルジエチルエトキシシラン、シクロペンチルジフェニルエトキシシラン、シクロペンタジエニルトリメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、トリシクロペンタジエニルメトキシシラン、シクロペンタジエニルメチルジメトキシシラン、シクロペンタジエニルエチルジメトキシシラン、シクロペンタジエニルフェニルジメトキシシラン、シクロペンタジエニルジメチルメトキシシラン、シクロペンタジエニルジエチルメトキシシラン、シクロペンタジエニルジフェニルメトキシシランなどが挙げられる。

[0065] また、シクロペンタジエニルトリエトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジエトキシシラン、トリシクロペンタジエニルエトキシシラン、シクロペンタジエニルメチルジエトキシシラン、シクロペンタジエニルエチルジエトキシシラン、シクロペンタジエニルフェニルジエトキシシラン、シクロペンタジエニルジメチルエトキシシラン、シクロペンタジエニルジエチルエトキ

シシラン、シクロペンタジエニルジフェニルエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、トリシクロヘキシルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルジフェニルメトキシシラン等が挙げられる。

[0066] また、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、トリシクロヘキシルエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルジメチルエトキシシラン、シクロヘキシルジエチルエトキシシラン、シクロヘキシルジフェニルエトキシシラン、シクロヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロヘキセニルジメトキシシラン、トリシクロヘキセニルメトキシシラン、シクロヘキセニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキセニルエチルジメトキシシラン、シクロヘキセニルフェニルジメトキシシラン、シクロヘキセニルジメチルメトキシシラン、シクロヘキセニルジエチルメトキシシラン、シクロヘキセニルジフェニルメトキシシラン等が挙げられる。

[0067] また、シクロヘキセニルトリエトキシシラン、ジシクロヘキセニルジエトキシシラン、トリシクロヘキセニルエトキシシラン、シクロヘキセニルメチルジエトキシシラン、シクロヘキセニルエチルジエトキシシラン、シクロヘキセニルフェニルジエトキシシラン、シクロヘキセニルジメチルエトキシシラン、シクロヘキセニルジエチルエトキシシラン、シクロヘキセニルジフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

[0068] また、イソプロピルビニルジメトキシシラン、イソプロピルビニルジエトキシシラン、イソプロピルビニルジ *tert.* -ブトキシシラン、ジイソプロピルビニルメトキシシラン、ジイソプロピルビニルエトキシシラン、ジイソプロピルビニル *tert.* -ブトキシシラン、イソプロピルジビニルメトキシシラン、イソプロピルジビニルエトキシシラン、イソプロピルジビニル

tert. -ブトキシシラン、イソプロピルビニルメチルメトキシシラン、イソプロピルビニルメチルエトキシシラン、イソプロピルビニルメチルtert. -ブトキシシラン、イソプロピルビニルエチルメトキシシラン、イソプロピルビニルエチルエトキシシラン、イソプロピルビニルエチルtert. -ブトキシシラン、イソプロピルフェニルジメトキシシラン、イソプロピルフェニルジエトキシシラン、イソプロピルフェニルジtert. -ブトキシシラン、ジイソプロピルフェニルメトキシシラン、ジイソプロピルフェニルエトキシシラン、ジイソプロピルフェニルtert. -ブトキシシラン、イソプロピルジフェニルメトキシシラン、イソプロピルジフェニルエトキシシラン、イソプロピルジフェニルtert. -ブトキシシラン、イソプロピルフェニルメチルメトキシシラン、イソプロピルフェニルメチルジエトキシシラン、イソプロピルフェニルメチルtert. -ブトキシシラン、イソプロピルフェニルエチルメトキシシラン、イソプロピルフェニルエチルジエトキシシラン、イソプロピルフェニルエチルtert. -ブトキシシラン、sec-ブチルビニルジメトキシシラン、sec-ブチルビニルジエトキシシラン、sec-ブチルビニルジtert. -ブトキシシラン、ジsec-ブチルビニルメトキシシラン、ジsec-ブチルビニルエトキシシラン、ジsec-ブチルビニルtert. -ブトキシシラン、sec-ブチルジビニルメトキシシラン、sec-ブチルジビニルエトキシシラン、sec-ブチルジビニルtert. -ブトキシシラン、sec-ブチルフェニルジメトキシシラン、sec-ブチルフェニルジエトキシシラン、sec-ブチルフェニルジtert. -ブトキシシラン、ジsec-ブチルフェニルメトキシシラン、ジsec-ブチルフェニルエトキシシラン、ジsec-ブチルフェニルtert. -ブトキシシラン、sec-ブチルジフェニルメトキシシラン、sec-ブチルジフェニルエトキシシラン、sec-ブチルジフェニルtert. -ブトキシシラン等のアルコキシシラン；アリーロキシシランジクロロジエトキシシラン、ジクロロジフェノキシシラン、トリブロモエトキシシランなどのハロアルコキシシラン；ハロアリーロキシシラン；等の有機シラ

ン化合物が挙げられる。

[0069] また、ヘキサメトキシジシロキサン、オクタメトキシトリシロキサン、デカメトキシテトラシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、オクタエトキシトリシロキサン、デカエトキシテトラシロキサン等のポリアルコキシポリシロキサン；1, 3-ジメチル-1, 1, 3, 3-テトラメトキシジシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメトキシジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 1, 3, 5, 7, 7-ヘキサメトキシジシロキサン等のポリアルキルポリアルコキシポリシロキサン；等が例示できる。

これらのアルコール類、有機シラノール類、及び有機ケイ素化合物は、単独または2種以上の混合物として使用できる。

[0070] 上記した成分を混合し、反応することにより本発明の重合体組成物が得られる。本発明の重合体組成物は、屈折率、ガスバリア性、機械的強度、耐UV性、耐熱性、及び熱伝導性が良好で、これら全ての特性を有する材料となり得る。これらの特性は、従来から提案されているメチル基置換シロキサン系やフェニル基置換シロキサン系では、十分には達成できない水準のものである。

[0071] 本発明の材料の内、殊にSi-O-Al、またはSi-O-Znで示される構造を有する重合体組成物では、上記のガスバリア性、機械的強度、耐UV性、耐熱性、及び熱伝導性が、良好である。

上記重合体組成物は封止材として使用することができる。例えば、LEDチップ、LEDデバイス、半導体、パワー半導体等を保護及び封止するのに好適に使用できる。

また樹脂部材に本発明の重合体組成物を塗布することにより、樹脂部材のガスバリア性を向上させることができる。該樹脂部材とは、樹脂基板や樹脂フィルム等が挙げられる。

本発明により得られた封止材、及び保護膜は、FPDデバイスや半導体デバイスとして用いることができる。ガスバリア性の向上した樹脂部材は、F

PDデバイスとして用いることができる。

実施例

[0072] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

膜厚測定は、アルバック社製の触針式表面形状測定器（デックタック（D e k t a k）6M）を用いて行なった。

屈折率は、J A S C O社製のM E L - 3 0 S（自動波長スキャンエリプソメータ）または、アタゴ社製の多波長アッベ屈折計（D R - M 4（波長589nm））により測定した。

全光線透過率は、J I S K 7361-1法により測定した。光線透過率の波長依存性については、日本分光社製の紫外・可視分光光度計（V-530（測定波長領域250nm～850nm））により測定した。

[0073] UV照射試験は、岩崎電気社製のアイスーパーUVテスターSUV-F1を用い、68mW/cm²（波長300～400nm）、120時間の条件で行った。

デュロメータ硬度は、デュロメータ硬度計タイプAを用い、J I S 7215に基いて測定した。

熱伝導率については、密度を水中置換法により測定し、比熱をパーキンエルマー社製のP y r i s D i a m o n d D S Cにより測定し、熱拡散率を京都電子工業社製のレーザーフラッシュ法測定装置（L F A - 5 0 2）により測定し、算出した。

[0074] 酸素透過性は、J I S K 7126-1法により測定し、水透過性は、J I S K 7129A法により測定した。

²⁹S iのC P / M A S N M R (Cross Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance)は、V a r i a n社製、V N M R S - 4 0 0で測定した。

[0075] 実施例1

[ビニル基と二級炭素原子が直結したケイ素原子を有する環状シロキサンと

[白金とから成る金属触媒の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器に、特開2005-51192号公報に記載の方法に従って合成した2,4,6-トリビニル-2,4,6-トリイソプロピルシクロトリシロキサン17.1g(50mmol)、エタノール16.4ml、及び塩化白金酸六水和物2.59g(5.0mmol)を仕込み、室温で攪拌し、均一溶液とした。この均一溶液に炭酸水素ナトリウム4.20g(50mmol)を10分間で加えた後、70℃で6時間攪拌した。得られた懸濁液をガラスフィルターで濾過することにより灰色の残渣を濾別し、透明黄色の白金触媒溶液を得た。得られた透明黄色の白金触媒溶液の白金の濃度は、0.297mmol/gであった。

[0076] [重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器中、重量平均分子量1200のポリメチルビニルシロキサン4.30g(Si含有量50mmol)にトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液5.71g(Al含有量10mmol)を加え、その後、室温にて20時間攪拌した。得られた反応溶液に重量平均分子量1600のポリメチルヒドロジェンシロキサン3.00g(Si含有量50mmol)を加え、室温にて1時間攪拌し、上記で合成した白金触媒溶液の0.034g(0.010mmol)を添加し、室温で1時間攪拌し、重合体組成物のヘキサン溶液を得た。

[0077] [シリコン基板への重合体組成物の塗布]

バーコーターにより、シリコン基板(フィルテック社製、200mm厚のn型Si基板)に上記の重合体組成物のヘキサン溶液を塗布し、100℃、5分間の条件で溶媒を除去し、乾燥させた。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は10μmであった。10×10=100マス(1mm角)のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150℃で5時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定した

ところ、1.490であった。

[0078] 比較例 1

実施例 1 の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの 20 重量%のヘキサン溶液に変えて、ヘキサン 5.00 g としたこと以外は、実施例 1 と同様に重合体組成物を合成し、シリコン基板に塗布し、乾燥した。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は 10 μ m であった。10 \times 10 = 100 マス (1 mm 角) のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、100 マス中 13 マスが剥離した。また、150 $^{\circ}$ C で 5 時間の加熱による耐熱試験でクラックの発生と剥離が観られた。屈折率を測定したところ、1.451 であった。

[0079] 実施例 2

実施例 1 の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの 20 重量%のヘキサン溶液に変えて、ジエチル亜鉛の 18.4 重量%のヘキサン溶液 6.71 g (Zn 含有量 10 mmol) としたこと以外は、実施例 1 と同様に重合体組成物を合成し、シリコン基板に塗布した。

重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は 10 μ m であった。10 \times 10 = 100 マス (1 mm 角) のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150 $^{\circ}$ C で 5 時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定したところ、1.620 であった。

[0080] 実施例 3

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた 50 ml のシュレンク管反応器中、重量平均分子量 1200 のポリメチルビニルシロキサン 4.30 g (Si 含有量 50 mmol) にテトラエトキシジルコニウム 1.36 g (5.0 mmol) を加え、室温にて 20 時間攪拌した後、トリエチルアルミニウムの 20 重量%のヘキサン溶液 5.71 g (Al 含有量 10 mmol) を加え、更に室温にて 20 時間攪拌した。得られた反応溶液に重量平均分子量 1600 のポリ

メチルヒドロジェンシロキサン 3.00 g (Si 含有量 50 mmol) を加え、室温にて 1 時間攪拌し、実施例 1 で合成した白金触媒溶液の 0.034 g (0.010 mmol) を添加し、室温で 1 時間攪拌し、重合体組成物のヘキサン溶液を得た。

[0081] [シリコン基板への重合体組成物の塗布]

バーコーターにより、シリコン基板に上記の重合体組成物のヘキサン溶液を塗布し、100℃、5 分間の条件で溶媒を除去し、乾燥させた。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は 10 μm であった。10×10=100 マス (1 mm 角) のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150℃で 5 時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定したところ、1.788 であった。

[0082] 実施例 4

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた 50 ml のシュレンク管反応器中、重量平均分子量 1200 のポリメチルビニルシロキサン 4.30 g (Si 含有量 50 mmol) にトリエチルアルミニウムの 20 重量%のヘキサン溶液 2.84 g (Al 含有量 5.0 mmol) を加え、室温にて 20 時間攪拌した。得られた反応溶液に重量平均分子量 1600 のポリメチルヒドロジェンシロキサン 3.00 g (Si 含有量 50 mmol) を加え、室温にて 1 時間攪拌し、実施例 1 で合成した白金触媒溶液の 0.0034 g (0.001 mmol) を添加し、室温で 1 時間攪拌し、無色透明の重合体組成物のヘキサン溶液を得た。

[0083] [シリコン基板への重合体組成物の塗布]

バーコーターにより、シリコン基板に上記の重合体組成物のヘキサン溶液を塗布し、100℃、5 分間の条件で溶媒を除去し、乾燥させた。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は 449 nm であった。10×10=100 マス (1 mm 角) のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試

験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150℃で5時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定したところ、1.533であった。

[0084] 比較例 2

実施例 4 の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液に変えて、ヘキサン5.00gとしたこと以外は、実施例 4 と同様に重合体組成物を合成し、それをシリコン基板に塗布した。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は504nmであった。10×10=100マス(1mm角)のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、100マス中13マスが剥離した。また、150℃で5時間の加熱による耐熱試験でクラックの発生と剥離が観られた。屈折率を測定したところ、1.451であった。

[0085] 実施例 5

実施例 4 の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液に変えて、ジエチル亜鉛の18.4重量%のヘキサン溶液3.36g(Zn含有量5.0mmol)としたこと以外は、実施例 4 と同様に無色透明の重合体組成物を合成し、それをシリコン基板に塗布した。

重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は507nmであった。10×10=100マス(1mm角)のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150℃で5時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定したところ、1.690であった。

[0086] 実施例 6

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器中、重量平均分子量1200のポリメチルビニルシロキサン4.30g(Si含有量50mmol)にテトラエトキシジルコニウム1.36g(5.0mmol)

を加え、室温にて20時間攪拌した後、トリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液2.84g (Al含有量5.0mmol)を加え、更に室温にて20時間攪拌した。得られた反応溶液に重量平均分子量1600のポリメチルヒドロジェンシロキサン3.00g (Si含有量50mmol)を加え、室温にて1時間攪拌し、実施例1で合成した白金触媒溶液の0.0034g (0.001mmol)を添加し、室温で1時間攪拌し、無色透明の重合体組成物のヘキサン溶液を得た。

[0087] [シリコン基板への重合体組成物の塗布]

バーコーターにより、シリコン基板に上記の重合体組成物のヘキサン溶液を塗布し、100℃、5分間の条件で溶媒を除去し、乾燥させた。重合体組成物膜は均一透明で、その膜厚は1412nmであった。10×10=100マス(1mm角)のクロスカットを施した後、スコッチテープによる剥離試験を行ったところ、全く剥離がなかった。また、150℃で5時間の加熱による耐熱試験によっても黄色変化、クラックの発生、及び剥離は観られなかった。屈折率を測定したところ、1.790であった。

[0088] 実施例7

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器中、重量平均分子量1200のポリメチルビニルシロキサン4.30g (Si含有量50mmol)にトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液7.10g (Al含有量12.5mmol)を加え、室温にて20時間攪拌した。得られた反応溶液からヘキサンを減圧留去し、無色透明のAl含有重合体を得た。

得られたAl含有重合体に重量平均分子量1600のポリメチルヒドロジェンシロキサン3.00g (Si含有量50mmol)を加え、室温にて1時間攪拌し、実施例1で合成した白金触媒溶液の0.0034g (0.001mmol)を添加し、室温で1時間攪拌し、無色透明の重合体組成物を得た。

[0089] [重合体組成物の成型]

縦50mm、横50mm、厚さ2.0mmのガラス製鋳型に上記の重合体組成物を流し込み、150℃、1時間の条件で加熱硬化させ、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.557であった。また、その全光線透過率は、91.5%であり、UV照射試験後の全光線透過率も91.5%を維持した。光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で97.0%以上の光線透過率であり、UV照射試験後も97.0%以上を維持した。すなわち、耐UV性が高いことが判明した。

[0090] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、97.5であり、150℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後も97.5を維持した。また、150℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後にクラックの発生や割れ、黄変等の変色は観られなかった。すなわち、耐熱性が高いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.230W/m・Kであり、酸素透過率は、1325cc/m²・dayであり、水透過性は、14.8g/m²・dayであった。

得られた硬化板状サンプルを²⁹Si CP/MAS NMRにより分析したところ、 δ -110ppmにSi-O-Alに帰属されるピークが観測された。すなわち、ケイ素、酸素、及びアルミニウムから成る一次構造鎖が形成されていることが判明した。

[0091] 実施例8

実施例7の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液に変えて、ジエチル亜鉛の18.4重量%のヘキサン溶液8.40g (Zn含有量12.5mmol)としたこと以外は、実施例7と同様に無色透明の重合体組成物を合成し、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.630であった。また、その全光線透過率は、91.8%であり、UV照射試験後の全光線透過率も91.8%を維持した。光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で97.0%以上の光線透過率であり、UV照射試験後も97.0%以上を維持した。すなわち、耐UV性が高いことが判明した。

[0092] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、96.0であり、150°Cから260°Cの昇降温3回の耐熱試験後も96.0を維持した。また、150°Cから260°Cの昇降温3回の耐熱試験後にクラックの発生や割れ、黄変等の変色は観られなかった。すなわち、耐熱性が高いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.251W/m・Kであり、酸素透過率は、1032cc/m²・dayであり、水透過性は、12.5g/m²・dayであった。

[0093] 比較例3

実施例7の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液を加えなかったこと以外は、実施例7と同様に重合体組成物を合成し、実施例7と同様に無色透明の重合体組成物を合成し、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.448であった。また、その全光線透過率は、90.5%であり、UV照射試験後の全光線透過率は、76.8%に低下した。更に光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で97.0%以上の光線透過率であったが、UV照射試験後は89.2%以下に低下した。すなわち、UV照射により著しく重合体組成物が劣化した。すなわち、耐UV性が低いことが判明した。

[0094] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、77.2であり、15

0℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後には65.4に低下した。また、150℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後にクラックと割れが発生し、黄色に変色した。すなわち、耐熱性が低いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.195W/m・Kであり、実施例7及び実施例8に比し、低いものであった。

得られた硬化板状サンプルの酸素透過率は、8516cc/m²・dayであり、水透過性は、68.3g/m²・dayであり、実施例7及び実施例8に比べて高く、ガスバリア性が低いことが判明した。

[0095] 実施例9

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器中、重量平均分子量30000のポリイソプロピルビニルシロキサン5.70g (Si含有量50mmol) にトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液7.10g (Al含有量12.5mmol) を加え、室温にて20時間攪拌した。得られた反応溶液からヘキサンを減圧留去し、無色透明のAl含有重合体を得た。

得られたAl含有重合体に重量平均分子量1600のポリメチルヒドロジェンシロキサン3.00g (Si含有量50mmol) を加え、室温にて1時間攪拌し、実施例1で合成した白金触媒溶液の0.0034g (0.001mmol) を添加し、室温で1時間攪拌し、無色透明の重合体組成物を得た。

[0096] [重合体組成物の成型]

縦50mm、横50mm、厚さ2.0mmのガラス製鋳型に上記の重合体組成物を流し込み、150℃、1時間の条件で加熱硬化させ、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.572であっ

た。また、その全光線透過率は、91.2%であり、UV照射試験後の全光線透過率も91.2%を維持した。光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で97.0%以上の光線透過率であり、UV照射試験後も97.0%以上を維持した。すなわち、耐UV性が高いことが判明した。

[0097] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、98.5であり、150°Cから260°Cの昇降温3回の耐熱試験後も98.5を維持した。また、150°Cから260°Cの昇降温3回の耐熱試験後にクラックの発生や割れ、黄変等の変色は観られなかった。すなわち、耐熱性が高いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.230W/m・Kであり、酸素透過率は、1150cc/m²・dayであり、水透過性は、13.8g/m²・dayであった。

得られた硬化板状サンプルを²⁹Si CP/MAS NMRにより分析したところ、 δ -110ppmにSi-O-Alに帰属されるピークが観測された。すなわち、ケイ素、酸素、及びアルミニウムから成る一次構造鎖が形成されていることが判明した。

[0098] 実施例10

[重合体組成物の合成]

窒素気流下、攪拌装置を備えた50mlのシュレンク管反応器中、重量平均分子量30000のポリメチルビニルシロキサン4.30g (Si含有量50mmol) にトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液7.10g (Al含有量12.5mmol) を加え、室温にて20時間攪拌した。得られた反応溶液にsec-ブタノール5.56g (75mmol) を添加し、室温にて3時間攪拌した。得られた反応溶液からヘキサンと未反応の2-ブタノールを減圧留去し、無色透明のAl含有重合体を得た。

得られたAl含有重合体に重量平均分子量1600のポリメチルヒドロジェンシロキサン3.00g (Si含有量50mmol) を加え、室温にて1時間攪拌し、実施例1で合成した白金触媒溶液の0.0034g (0.001mmol) を添加し、室温で1時間攪拌し、無色透明の重合体組成物を

得た。

[0099] [重合体組成物の成型]

縦50mm、横50mm、厚さ2.0mmのガラス製鋳型に上記の重合体組成物を流し込み、150℃、1時間の条件で加熱硬化させ、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.552であった。また、その全光線透過率は、91.8%であり、UV照射試験後の全光線透過率も91.8%を維持した。光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で98.0%以上の光線透過率であり、UV照射試験後も98.0%以上を維持した。すなわち、耐UV性が高いことが判明した。

[0100] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、98.0であり、150℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後も98.0を維持した。また、150℃から260℃の昇降温3回の耐熱試験後にクラックの発生や割れ、黄変等の変色は観られなかった。すなわち、耐熱性が高いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.229W/m・Kであり、酸素透過率は、1210cc/m²・dayであり、水透過性は、14.5g/m²・dayであった。

[0101] 比較例4

実施例7の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの20重量%のヘキサン溶液に変えて、アルミニウムイソプロポキシド2.55g (Al含有量12.5mmol) とヘキサン10.0gとしたこと以外は、実施例7と同様に重合体組成物を合成し、重合体組成物の硬化板状サンプルを作製した。

重合体組成物は、白濁した粘稠スラリー状であり、不均一であった。重合体組成物の硬化板状サンプルは、白濁不透明で、その表面は凹凸があり、平坦ではなかった。

[0102] 比較例 5

実施例 7 の重合体組成物の合成において使用したトリエチルアルミニウムの 20 重量%のヘキサン溶液に変えて、アルミニウム sec. -ブロキシド 3.08 g (Al 含有量 12.5 mmol) とヘキサン 12.0 g としたこと以外は、実施例 7 と同様に重合体組成物を合成し、無色透明の重合体組成物を得た。

実施例 7 と同様に重合体組成物の硬化板状サンプルを作製したところ、その表面は平坦かつ平滑であったが、表面が白濁し、不透明であった。

[0103] 実施例 11

実施例 10 の重合体組成物の合成において sec-ブタノールに変えてジメチルジメトキシシラン 1.50 g (12.5 mmol) を使用したこと以外は、実施例 10 と同様に無色透明の重合体組成物を合成し、重合体組成物の硬化板状サンプルを得た。

得られた重合体組成物の硬化板状サンプルは、無色透明で、その表面は平坦かつ平滑であった。

得られた硬化板状サンプルの屈折率を測定したところ、1.550 であった。また、その全光線透過率は、91.9% であり、UV 照射試験後の全光線透過率も 91.9% を維持した。光線透過率の波長依存性は、測定波長範囲内で 98.0% 以上の光線透過率であり、UV 照射試験後も 98.0% 以上を維持した。すなわち、耐 UV 性が高いことが判明した。

[0104] 得られた硬化板状サンプルのデュロメータ硬度は、98.0 であり、150°C から 260°C の昇降温 3 回の耐熱試験後も 98.0 を維持した。また、150°C から 260°C の昇降温 3 回の耐熱試験後にクラックの発生や割れ、黄変等の変色は観られなかった。すなわち、耐熱性が高いことが判明した。

得られた硬化板状サンプルの熱伝導率は、0.229 W/m·K であり、酸素透過率は、1430 cc/m²·day であり、水透過性は、16.5 g/m²·day であった。

産業上の利用可能性

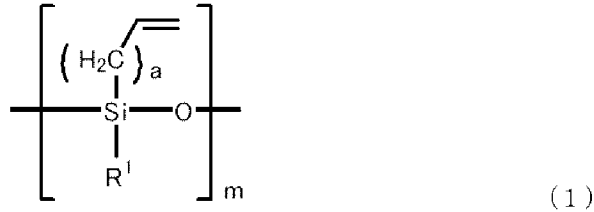
[0105] 本発明の重合体組成物は、ガスバリア性、機械的強度、耐UV性、及び耐熱性等の良好な、封止材、保護膜、及びガスバリア材として有用であり、ガスバリア性樹脂部材、LEDデバイス、半導体デバイス等の提供が可能である。

なお、2010年6月18日に出願された日本特許出願2010-139215号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 成分(A)として、下記一般式(1)の不飽和基含有シロキサン化合物と、

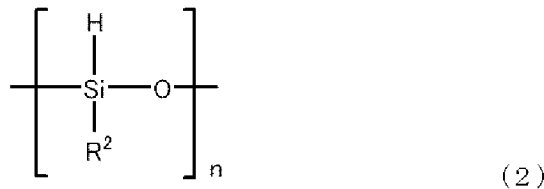
[化1]



(式中、R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基を表す。mは3以上の整数を表し、aは0~10の整数を表す。シロキサン構造は鎖状または環状である。)

成分(B)として、下記一般式(2)の水素がケイ素に直結した構造を有するシロキサン化合物と、

[化2]



(式中、R²は炭素数1~20の炭化水素基を表す。nは3以上の整数を表し、シロキサン構造は鎖状または環状である。)

成分(C)として、周期表の第1族金属、第2族金属、第12族金属、第13族金属、または第14族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種と、

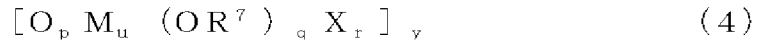
成分(D)として、周期表の第8族金属、第9族金属、または第10族金属の金属触媒を混合し、反応させることを特徴とする、重合体組成物の製造方法。

[請求項2] 成分(A)中のSi含有量1molに対し、成分(B)のSi含有量が、0.01mol~1000molの範囲であり、成分(C)の有機金属化合物の含有量が、0.001mol~100molの範囲

であり、成分（D）の金属触媒の含有量が、0.00001mol～10molの範囲である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] さらに、下記一般式（4）で表される化合物を添加する、請求項1または2に記載の製造方法。

[化3]



（式中、Mは、Ti、Zr、またはHfであり、R^rは、炭素数1～20の炭化水素基を表す。Xは、フッ素、塩素、臭素、または沃素を表す。p、q、u、及びrは、それぞれp≥0、q>0、u≥1、及びr≥0であり、Ti、Zr、及びHfの原子価と相容れる数を表し、yは整数を表す。）

[請求項4] さらに、成分（C）の周期表の第1族金属、第2族金属、第12族金属、第13族金属または第14族金属の有機金属化合物と反応または該有機金属化合物を錯体化する、アルコール類、有機シラノール類、または有機ケイ素化合物を添加する、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項5] 成分（C）が、有機アルミニウム化合物または有機亜鉛化合物である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項6] 成分（D）が、白金触媒またはルテニウム触媒である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の方法で製造された重合体組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の重合体組成物を含む封止材。

[請求項9] 請求項7に記載の重合体組成物を含むガスバリア材。

[請求項10] 請求項7に記載の重合体組成物を含む半導体用絶縁封止材。

[請求項11] 請求項8の封止材を用いることを特徴とするLEDデバイス。

[請求項12] 請求項9のガスバリア材を用いることを特徴とする樹脂部材。

[請求項13] 請求項10に記載の半導体用絶縁封止材を用いることを特徴とする半導体デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08L83/05(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)

C08L83/07, C08G77/50, C08K3/10, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/56

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-002093 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; paragraph [0017]; examples; paragraph [0041] & US 2008/0262157 A1 & EP 1776420 A1 & WO 2005/123839 A1 & KR 10-2007-0020075 A & CN 1969015 A & AT 458790 T	1-13
X A	JP 11-106734 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), claims; paragraphs [0030] to [0032]; examples (Family: none)	1-8 9-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2011 (16.09.11)

Date of mailing of the international search report
27 September, 2011 (27.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063174

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-178461 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 25 June 1992 (25.06.1992), claims; page 2, upper left column, 2nd line from the bottom to lower left column, line 17; page 4, lower right column, line 6 to page 5, upper left column, line 10; examples (Family: none)	1-8, 10, 13 9, 11, 12
X A	JP 2010-043136 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims; paragraphs [0056] to [0058]; examples (Family: none)	1-8, 10-11, 13 9, 12
P, A	WO 2011/065144 A1 (JSR Corp.), 03 June 2011 (03.06.2011), claims; paragraph [0125]; table 1, example 2; comparative example 4; paragraph [0135] (Family: none)	1-13
A	JP 2006-241273 A (3M Innovative Properties Co.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraphs [0025], [0032] & US 2008/0303418 A1 & EP 1867212 A2 & WO 2006/093702 A2 & KR 10-2007-0108925 A & CN 101133683 A & SG 160344 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08L83/05(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. C08L83/07, C08G77/50, C08K3/10, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-002093 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2006.01.05, 特許請求の範囲, 【0017】, 実施例, 【0041】 & US 2008/0262157 A1 & EP 1776420 A1 & WO 2005/123839 A1 & KR 10-2007-0020075 A & CN 1969015 A & AT 458790 T	1-13
X A	JP 11-106734 A (東芝シリコン株式会社) 1999.04.20, 特許請求の範囲, 【0030】 - 【0032】, 実施例 (ファミリーなし)	1-8 9-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

16.09.2011

国際調査報告の発送日

27.09.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 美穂

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9166

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
X A	JP 4-178461 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1992.06.25, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄下から第2行目-左下 欄第17行, 第4頁右下欄第6行-第5頁左上欄第10行, 実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10, 13 9, 11, 12
X A	JP 2010-043136 A (横浜ゴム株式会社) 2010.02.25, 特許請求の範 囲, 【0056】 - 【0058】, 実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-11, 13 9, 12
P, A	WO 2011/065144 A1 (J S R株式会社) 2011.06.03, 特許請求の範囲, [0125], 表1 実施例2, 比較例4, [0135] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-241273 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2006.09.14, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0032】 & US 2008/0303418 A1 & EP 1867212 A2 & WO 2006/093702 A2 & KR 10-2007-0108925 A & CN 101133683 A & SG 160344 A	1-13