

(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
2018年3月15日(15.03.2018)



(10) 国際公開番号

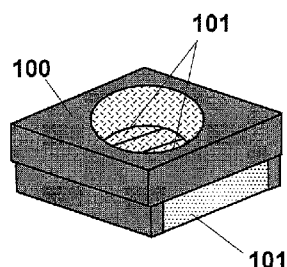
WO 2018/047633 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) H01L 23/28 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030369
- (22) 国際出願日: 2017年8月24日(24.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-174751 2016年9月7日(07.09.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中川 泰 伸 (NAKAGAWA, Yasunobu); 〒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).
篠野 真也 (YABUNO, Shinya); 〒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: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

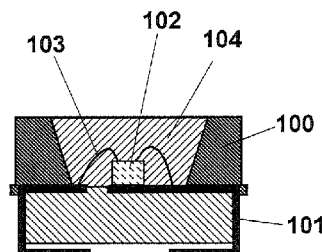
(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び半導体装置

[図1]



(a)



(b)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a curable resin composition for forming a cured product having excellent heat resistance, light resistance, flexibility, and toughness. The present invention provides a curable resin composition containing the following components in specific blending amounts. (A) A polyorganosiloxane represented by average unit formula: $(\text{SiO}_{4/2})_{a1}(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a2}(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_{a3}(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_{a4}$ [R^1 is an alkyl, aryl, alkenyl, or the like, the proportion of alkyls is 30-98 mol%, the proportion of aryls is 1-50 mol%, and the proportion of alkenyls is 1-20 mol% with respect to the total amount of R^1 , $a1 > 0$, $a2 > 0$, $a3 \geq 0$, $a4 > 0$, $0.01 \leq a1/a2 \leq 10$, and $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$]. (B) A polyorganosiloxane in which the proportion of alkenyl groups with respect to the total amount (100 mol%) of silicon-bonded organic groups is 20-60 mol%, and the number of silicon atoms is 10 or less. (C) A polyorganosiloxane represented by average unit formula: $(\text{R}^x\text{SiO}_{3/2})_{x1}(\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2})_{x2}(\text{R}^x\text{Si}^A\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2})_{x3}(\text{R}^x_3\text{SiO}_{1/2})_{x4}$ [In the formula, R^x is an alkyl, aryl, alkenyl, or the like, the proportion of aryls with respect to the total amount of R^x is 1-50 mol%, at least two of the R^x s are alkenyls, R^A is a divalent hydrocarbon group, $0.05 > x1 \geq 0$, $x2 + x3 > 0$, $x4 > 0$, and $x1 + x2 + x3 + x4 = 1$]. (D) A polyorganosiloxane represented by average composition formula: $\text{R}^2_m\text{H}_n\text{SiO}_{[(4-m-n)/2]}$ [R^2 is an alkyl or aryl, at least two hydrogen atoms are bonded to

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

a silicon atom, $0.7 \leq m \leq 2.1$, $0.001 \leq n \leq 1$, and $0.8 \leq m+n \leq 3$]. (E) A hydrosilylation catalyst.

(57) 要約: 本発明は、優れた耐熱性、耐光性、柔軟性、強靱性を有する硬化物を形成する硬化性樹脂組成物の提供を目的とする。本発明は、下記成分を特定配合量で含む硬化性樹脂組成物を提供する。(A): 平均単位式: $(\text{SiO}_{4/2})_{a1} (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a2} (\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_{a3} (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_{a4}$ [R^1 は、アルキル、アリール、アルケニル等、 R^1 の全量に対するアルキルの割合が30~98モル%、アリールの割合が1~50モル%、アルケニルの割合が1~20モル%。 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.01 \leq a1/a2 \leq 10$ 、 $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$]で表されるポリオルガノシロキサン (B): ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20~60モル%であり、ケイ素原子数が10以下であるポリオルガノシロキサン (C): 下記平均単位式: $(\text{R}^x\text{SiO}_{3/2})_{x1} (\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2})_{x2} (\text{R}^x_2\text{SiR}^A\text{R}^x_2\text{SiO}_{2/2})_{x3} (\text{R}^x_3\text{SiO}_{1/2})_{x4}$ [式中、 R^x は、アルキル、アリール、アルケニル等、 R^x の全量に対するアリールの割合が1~50モル%。全 R^x の少なくとも2個はアルケニル。 R^A は、二価の炭化水素基。 $0.05 > x1 \geq 0$ 、 $x2 + x3 > 0$ 、 $x4 > 0$ 、及び $x1 + x2 + x3 + x4 = 1$]で表されるオルガノポリシロキサン (D): 下記平均組成式: $\text{R}^2_m\text{H}_n\text{SiO}_{[(4-m-n)/2]}$ [R^2 は、アルキル、アリール。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、 $0.8 \leq m+n \leq 3$]で表されるポリオルガノシロキサン (E): ヒドロシリル化触媒

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び半導体装置 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、その硬化物、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、及び上記封止剤を使用して半導体素子（特に光半導体素子）を封止して得られる半導体装置（特に光半導体装置）に関する。また、本発明は、上記硬化性樹脂組成物を硬化させたレンズを有する半導体装置（特に光半導体装置）に関する。本願は、2016年9月7日に日本に出願した、特願2016-174751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] 近年、光半導体装置の高出力化、高輝度化が進んでおり、このような光半導体装置において使用される光半導体素子を被覆する封止材や光学レンズには、より一層高い透明性、耐熱性、耐光性が求められるようになってきている。一方、電極の腐食による光度の経時的な低下も問題になっており、 SO_x や H_2S 等の硫黄化合物を代表とする腐食性ガスに対する高いガスバリア性に優れることも同時に求められている。

[0003] 光半導体装置における封止材として、特に高輝度、高電流の照明用途には、耐熱性・耐光性に優れるメチルシリコーン（メチルシリコーン系封止材）が主流で使用されている（例えば、特許文献1参照）。

一方、腐食性ガスに対するガスバリア性が比較的良好なフェニルシリコーン系封止材も広く使用されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/109349号

特許文献2：特許第4409160号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献 1 に記載のメチルシリコーン系封止材は、高い透明性、耐熱性、耐光性を有し、従来使用されていたメチルシリコーン系封止材に比べると腐食性ガスに対するバリア性も高いものの、その特性は未だ不十分であり、電極の腐食を十分に防ぐことはできないものであった。

一方で、上記特許文献 2 に記載のフェニルシリコーン系封止材は、高いガスバリア性を示し、電極の腐食をある程度防ぐことはできるものの、耐熱性、耐光性はメチルシリコーン系封止材には到底及ぶものではなく、特に高出力、高輝度の照明用途に耐えるものではなかった。

[0006] このような背景から、特に、高出力、高輝度の照明用途には、耐熱性・耐光性に優れるメチルシリコーン系封止材を使用しつつ、腐食を防止するために封止前に電極をコーティング液で被覆する工程を入れたり、電極自体に腐食性がない金を使用することなどが行われているが、製造工程が煩雑になったり、コストが高くなる等の問題があった。一方、耐熱性、耐光性に劣るフェニルシリコーン系封止材は、電流・出力が低く、低照度の用途に限られていた。

従って、高い耐熱性・耐光性とガスバリア性を両立する光半導体用封止材が望まれている。

[0007] 一方、携帯電話などモバイル端末製品は薄型化、小型化が進んでおり、搭載される光半導体装置も同様に薄型化、小型化のニーズが高まっている。光半導体装置のパッケージが薄型化、小型化されるにつれ、外部応力がかかったときにパッケージが破損されやすくなるため、破損を防止するために、封止材自体の強度の向上が求められている。このような背景において、例えば、特許文献 1 に記載されているような高輝度、高電流の光半導体装置に使用されるメチルシリコーン樹脂組成物の硬化物は、高い耐熱黄変性、耐光黄変性を示すものの、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型またはサイドビュー型光半導体装置）に適用した場合に、強度増強のために硬度を高くすると、引張伸度が低くなり脆くなってしまうという問題があった。また、硬化物の硬度を高くすると樹脂組成物の粘度も

高くなりやすく、取扱いが難しくなるという問題もあった。

[0008] 従って、本発明の目的は、硬化させることにより、優れた耐熱性・耐光性・柔軟性を併せ持ち、特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い材料（硬化物）を形成でき、かつ粘度も低く制御された硬化性樹脂組成物を提供することにある。

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

さらに、本発明の他の目的は、上記硬化性樹脂組成物を使用したレンズ形成用樹脂組成物、及び該レンズ形成用樹脂組成物を硬化させることにより得られるレンズを有する、品質と耐久性に優れた半導体装置（特に、薄型化、小型化された光半導体装置）を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、構成単位の比率（Q単位／T単位）が調整され、さらに、1分子中にメチル基等のアルキル基とフェニル基等のアリール基を有するポリオルガノシロキサンを必須成分として含む硬化性樹脂組成物に、低分子量のシロキサン化合物を特定量配合し、さらに、ケイ素原子に結合したアルケニル基に対するSi-H基（ヒドロシリル基）の割合を特定範囲に調整すると、粘度を低く制御することができると共に、硬化させることにより、優れた耐熱性・耐光性・柔軟性を併せ持ち、特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い硬化物を形成でき、特に、薄型化、小型化された光半導体装置の封止材やレンズの材料として適していることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、下記の（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、及び（E）成分を含む硬化性樹脂組成物であって、
（A）成分100重量部に対する（B）成分の含有量が5～50重量部であ

り、

(A) 成分 100 重量部に対する (C) 成分の含有量が 0～10 重量部であ

り、

(D) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分中に存在するアルケニル基 1 モルに対して、(D) 成分中に存在する SiH 基（ヒドロシリル基）が 0.5～5 モルとなる量であり、

(A) 成分 100 重量部に対する (B) 成分、(C) 成分、及び (D) 成分の含有量の合計が 80 重量部以下であることを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

(A) : 下記平均単位式 (I) :

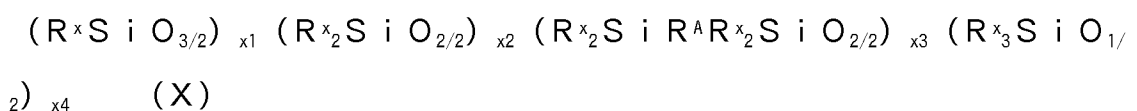


[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 2～8 のアルケニル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量 (100 モル%) に対するアルキル基の割合を X モル%、アリール基の割合を Y モル%、アルケニル基の割合を Z モル%としたとき、X は 30～98 モル%、Y は 1～50 モル%、Z は 1～20 モル%である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、及び $a4$ は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.01 \leq a1 / a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B) : ケイ素原子に結合した有機基の全量 (100 モル%) に対するアルケニル基の割合が 20～60 モル%であり、ケイ素原子数が 10 以下であるポリオルガノシロキサン

(C) : 下記平均単位式 (X) :

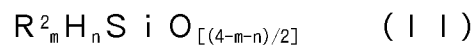


[式中、 R^x は、同一又は異なって、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6

～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^x の全量（100モル％）に対するアリール基の割合が1～50モル％であり、全 R^x の少なくとも2個はアルケニル基である。 R^A は、二価の炭化水素基である。 x_1 、 x_2 、 x_3 、及び x_4 は、 $0.05 > x_1 \geq 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるオルガノポリシロキサン

(D)：下記平均組成式(11)：



[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(E)：ヒドロシリル化触媒

[0011] 前記硬化性樹脂組成物の23℃における粘度は、好ましくは20000 mPa・s以下である。

[0012] 前記硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6253に規定されたタイプDデュロメータを用いて測定されたD硬度は、好ましくは40以上であり、JISK6251に規定された引張伸度は、好ましくは50%以上である。

[0013] 前記硬化性樹脂組成物において、前記(A)成分は、重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、分子量分布が1以上4以下であり、25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体であるポリオルガノシロキサンであってもよい。

[0014] 前記硬化性樹脂組成物の(A)成分において、XとYの割合(X/Y)は

0.5～25であってもよい。

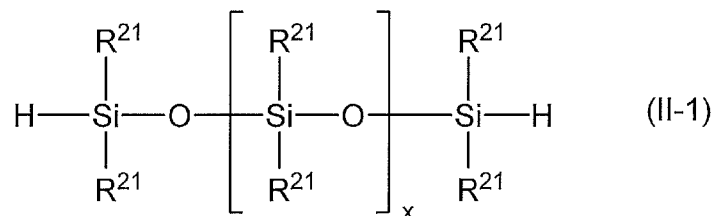
[0015] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記の（F）成分を含んでもよい。

（F）：分子内に1個以上のアルケニル基及び1個以上のアリール基を有するシルセスキオキサン

[0016] 前記硬化性樹脂組成物において、（D）成分は、 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表される構成単位（ $R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である）を少なくとも2個有していてもよい。

[0017] 前記硬化性樹脂組成物において、（D）成分は、下記式（II-1）：

[化1]



[式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基を示す。 x は、0～1000の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000mPa・s以下の液体である（B1）成分を1重量%以上99重量%以下含んでもよい。

[0018] 前記硬化性樹脂組成物において、（D）成分は、平均組成式（II）で表されるポリオルガノシロキサンの1種を含むか、或いは平均組成式（II）で表されるポリオルガノシロキサンの異なる2種以上を含んでもよい。

[0019] 前記硬化性樹脂組成物において、（D）成分は、 R^2 の少なくとも1つが炭素数6～14のアリール基である平均組成式（II）で表されるポリオルガノシロキサンを少なくとも1種含んでもよい。

[0020] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、シランカップリング剤（G）を含んで

いてもよい。

[0021] また、本発明は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物を提供する。

前記硬化物は、589 nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下であってよい。

[0022] また、前記硬化性樹脂組成物は、封止剤であってよい。

また、前記硬化性樹脂組成物は、レンズ形成用樹脂組成物であってよい。

[0023] また、本発明は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、前記硬化性樹脂組成物（封止剤）の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0024] また、本発明は、半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、前記硬化性樹脂組成物（レンズ形成用樹脂組成物）の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0025] さらに、本発明は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有する半導体装置であって、前記封止材が、前記硬化性樹脂組成物（封止剤）の硬化物であり、前記レンズが、前記硬化性樹脂組成物（レンズ形成用樹脂組成物）の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0026] 前記半導体装置において、硬化物の589 nmにおける屈折率は、1.46以上1.54以下であってよい。

前記半導体装置は、光半導体装置であってよい。

発明の効果

[0027] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記構成を有するため、粘度を低く制御することができると共に、硬化させることによって、優れた耐熱性・耐光性・柔軟性を併せ持ち、特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い硬化物を形成できる。このため、上記硬化物を、例えば、高輝度、高電流の照明用途の光半導体装置における半導体素子の封止材やレンズとして使用した場合、高温で高輝度の光に

長時間曝されたとしても高い透明性を維持できるので、高い光度を長時間維持できると共に、さらには、携帯電話などモバイル端末製品に使用される薄型化、小型化された光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）に適用した場合でも、応力に対して優れた強靱性も備えるため、クラック発生などの破損に対する耐久性が著しく向上する。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に、高出力、高輝度で、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）における光半導体素子（LED素子）の封止材や光学レンズを形成するための材料（封止剤、レンズ形成用樹脂組成物）として好ましく使用することができる。本発明の硬化性樹脂組成物を封止剤やレンズ形成用樹脂組成物として使用して得られる光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）は、優れた品質と耐久性とを備える。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止されたトップビュー型光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

[図2]本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止されたサイドビュー型光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。図（a）は斜視図であり、図（b）は線A-Aに沿った断面図、図（c）は線B-Bに沿った断面図である。

発明を実施するための形態

[0029] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、下記の（A）成分、（B）成分、（D）成分、及び（E）成分を必須成分として、（C）成分を任意成分として含み、

（A）成分100重量部に対する（B）成分の含有量が5～50重量部であり、

（A）成分100重量部に対する（C）成分の含有量が0～10重量部であ

り、

(D) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分中に存在するアルケニル基 1 モルに対して、(D) 成分中に存在する Si H 基（ヒドロシリル基）が 0.5 ～ 5 モルとなる量であり、

(A) 成分 100 重量部に対する (B) 成分、(C) 成分、及び (D) 成分の含有量の合計が 80 重量部以下であることを特徴とする。

(A) : 下記平均単位式 (I) :

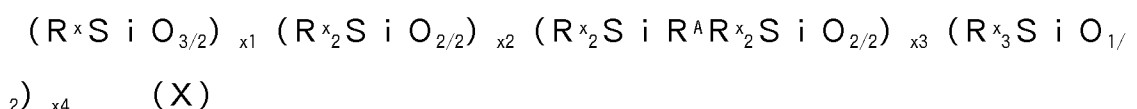


[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量 (100 モル%) に対するアルキル基の割合を X モル%、アリール基の割合を Y モル%、アルケニル基の割合を Z モル%としたとき、X は 30 ～ 98 モル%、Y は 1 ～ 50 モル%、Z は 1 ～ 20 モル%である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、及び $a4$ は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.01 \leq a1 / a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B) : ケイ素原子に結合した有機基の全量 (100 モル%) に対するアルケニル基の割合が 20 ～ 60 モル%であり、ケイ素原子数が 10 以下であるポリオルガノシロキサン

(C) : 下記平均単位式 (X) :

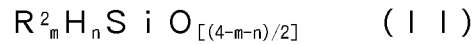


[式中、 R^x は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^x の全量 (100 モル%) に対するアリール基の割合が 1 ～ 50 モル%であり、全 R^x の少なくとも 2 個はアルケニル基で

ある。R^Aは、二価の炭化水素基である。x₁、x₂、x₃、及びx₄は、 $0.5 > x_1 \geq 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるオルガノポリシロキサン

(D) : 下記平均組成式 (I I) :



[式中、R²は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。m及びnは、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(E) : ヒドロシリル化触媒

[0030] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の必須成分以外にも、さらに、例えば、後述の(F)成分、シランカップリング剤(G)、(H)成分等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0031] [(A)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である(A)成分は、上述のように、下記平均単位式(I) :



[式中、R¹は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、R¹の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割合をZモル%としたとき、Xは30～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～20モル%である。a₁、a₂、a₃、及びa₄は、 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.01 \leq a_1 / a_2 \leq 10$ 、及び $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサンである。

[0032] 即ち、(A)成分は、アルケニル基を有するポリシロキサンであり、ヒドロシリル基を有する成分（例えば、後述の(D)成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0033] 上記平均単位式(1)中、R¹で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、(A)成分は、1種のみアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0034] 上記平均単位式(1)中、R¹で表される炭素原子数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。また、(A)成分は、1種のみアリール基を有するものであってもよいし、2種以上のアリール基を有するものであってもよい。

[0035] 上記平均単位式(1)中、R¹で表される炭素原子数2～8の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、ヘキセニル基等の置換又は無置換の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。中でも、ビニル基が好ましい。また、(A)成分は、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。

[0036] 上記平均単位式(1)中、R¹で表される炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、デシルオキシ基等の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基等が挙げられ、中でも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。また、(A)成分は、1種のみアルコキシ基を有するものであってもよいし、2種以上のアルコキシ基を有するものであってもよい。

- [0037] (A) 成分において、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルキル基の割合をXモル%としたとき、Xは30～98モル%であり、好ましくは55～95モル%であり、より好ましくは60～90モル%である。Xが30モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。一方、Xを98モル%以下とすることにより、硬化物のガスバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。
- [0038] (A) 成分において、 R^1 の全量（100モル%）に対するアリール基の割合をYモル%としたとき、Yは1～50モル%であり、好ましくは3～40モル%であり、より好ましくは5～30モル%である。Yが1モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、硬化物のガスバリア性に優れる硬化物が得られやすい。一方、Yを50モル%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性が向上する傾向がある。
- [0039] (A) 成分において、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合をZモル%としたとき、Zは1～20モル%であり、好ましくは2～15モル%であり、より好ましくは3～10モル%である。Z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物の強靱性がより向上する傾向がある。即ち、Zが20モル%を超えると硬化性樹脂組成物の硬化物の引張伸度が低くなり、脆くなる傾向がある。
- [0040] (A) 成分において、アルキル基の割合（X）とアリール基の割合（Y）の割合（ X/Y ）は、特に限定されないが、好ましくは0.5～25であり、より好ましくは1～20であり、さらに好ましくは2～15である。 X/Y を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。即ち、 X/Y が0.5以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性・耐光性が維持された硬化物が得られやすくなる。一方、 X/Y を25以下とすることにより、高いガスバリア性が維持され、タックが抑制された硬化物が得られやす

くなる。

[0041] なお、上記のR¹の全量（100モル％）に対する、アルキル基の割合（モル％）、アリール基の割合（モル％）及びアルケニル基の割合（モル％）は、それぞれ、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0042] 上記平均単位式（1）中、a₁、a₂、a₃、及びa₄は、a₁>0、a₂>0、a₃≥0、a₄>0、0.01≤a₁/a₂≤10、及びa₁+a₂+a₃+a₄=1を満たす数である。

[0043] a₁は、正数（a₁>0）であり、（A）成分中のQ単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0.01～0.8であり、より好ましくは0.02～0.7であり、さらに好ましくは0.03～0.6である。

a₂は、正数（a₂>0）であり、（A）成分中のT単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0.01～0.9であり、より好ましくは0.03～0.85であり、さらに好ましくは0.05～0.8である。

a₃は、0又は正数（a₃≥0）であり、（A）成分中のD単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0～0.9であり、より好ましくは0～0.6であり、さらに好ましくは0～0.3である。

a₄は、正数（a₄>0）であり、（A）成分中のM単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0.01～0.9であり、より好ましくは0.03～0.8であり、さらに好ましくは0.05～0.7である。

a₁～a₄が上記範囲にあることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。

[0044] 上記平均単位式（1）において、a₁/a₂は、（A）成分中のQ単位とT単位の割合（Q/T、モル換算）に相当し、0.01～10であり、好ましくは0.02～8であり、より好ましくは0.03～6である。a₁/a₂が0.01以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすくなる。一方、a₁/a₂を10以下とすることにより、柔軟性に優れる硬化物が得られやすくなる。

。

[0045] 本発明の（Ａ）成分における X 、 Y 、 Z 、 X/Y 、 $a_1 \sim a_4$ 、 a_1/a_2 等は、後述の（Ａ）成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料（後述の加水分解性シラン化合物）のケイ素原子に置換する基の種類や組成により適宜調整することが可能である。

[0046] （Ａ）成分としては、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、（Ａ）成分は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なる（Ａ）成分の２種以上を併用することができ、例えば、一部分岐を有する直鎖状の（Ａ）成分と分岐鎖状の（Ａ）成分とを併用することもできる。

[0047] （Ａ）成分の重量平均分子量（ M_w ）は、特に限定されないが、好ましくは５００以上５００００以下であり、より好ましくは６００以上４００００以下、さらに好ましくは７００以上２００００以下、特に好ましくは１０００以上１００００以下である。重量平均分子量が５００以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が５００００以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0048] （Ａ）成分の分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは１以上４以下であり、より好ましくは１～３．５、さらに好ましくは１～３、特に好ましくは１～２．５である。分子量分布が４以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）により算出できる。

[0049] （Ａ）成分は、２５℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。より具体的には、（Ａ）成分の２５℃における粘度は、特に限定され

ないが、好ましくは $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、より好ましくは $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、さらに好ましくは $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上である。粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましく $1000000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは $100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。粘度が $1000000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、 25°C における粘度は、レオメーター（商品名「Physica MCR-302」、Anton Paar 社製）と平行プレート（円錐直径： 25 mm 、テーパ角度： 0° ）を用いて、温度： 25°C 、回転数： 20 rpm の条件で測定される。

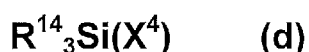
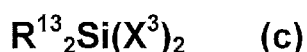
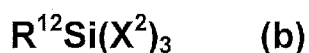
[0050] 本発明の（A）成分における重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）及び 25°C における粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）は、後述の（A）成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料（後述の加水分解性シラン化合物）のケイ素原子に結合する基の種類や組成、製造条件（反応温度、反応時間等）により適宜調整することが可能である。

[0051] （A）成分は、公知乃至慣用のポリシロキサン製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。但し、上記加水分解性シラン化合物としては、上述の平均単位式（I）で表される構成単位を形成するための加水分解性四官能シラン化合物（下記式（a）で表される化合物）、加水分解性三官能シラン化合物（下記式（b）で表される化合物）、及び加水分解性一官能シラン化合物（下記式（d）で表される化合物）を必須の加水分解性シラン化合物として使用する必要があり、必要により加水分解性二官能シラン化合物（下記式（c）で表される化合物）を使用する。

[0052] より具体的には、例えば、Q単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（a）で表される化合物と、T単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（b）で表される化合物と、M単位を形成す

るための加水分解性シラン化合物である下記式（d）で表される化合物と、必要に応じてさらに、D単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（c）で表される化合物とを、加水分解及び縮合させる方法により、（A）成分を製造できる。

[0053] [化2]



[0054] 上記式（a）で表される化合物は、本発明の（A）成分におけるQ単位を形成する化合物である。上記式（a）中の X^1 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^1 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^1 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^1 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、4つの X^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0055] 上記式（b）で表される化合物は、本発明の（A）成分におけるT単位を形成する化合物である。式（b）中の R^{12} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数2～8のアルケニル基である。 R^{12} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、及び炭素数2～8のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式（I）における R^1 と同様である。

上記式（b）中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^2 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアル

ルコキシ基等が挙げられる。また、 X^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0056] 上記式(c)で表される化合物は、本発明の(A)成分におけるD単位を形成する化合物である。式(c)中の R^{13} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数2～8のアルケニル基である。 R^{13} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、及び炭素数2～8のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式(1)における R^1 と同様である。なお、2つの R^{13} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式(c)中の X^3 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^3 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^3 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^3 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、2つの X^3 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0057] 上記式(d)で表される化合物は、本発明の(A)成分におけるM単位を形成する化合物である。

式(d)中の R^{14} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数2～8のアルケニル基である。 R^{14} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、及び炭素数2～8のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式(1)における R^1 と同様である。なお、3つの R^{14} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式（d）中の X^4 は、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は $-OSiR^{14}_3$ で表される基を示す。 X^4 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^4 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^4 としては、アルコキシ基又は $-OSiR^{14}_3$ で表される基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、 $-OSiR^{14}_3$ で表される基である。また、 X^4 が $-OSiR^{14}_3$ で表される基である場合、3つの R^{14} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0058] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する本発明の（A）成分の構造に応じて適宜調整できる。例えば、上記式（a）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、1～80モル%が好ましく、より好ましくは2～70モル%、さらに好ましくは3～60モル%である。

[0059] また、上記式（b）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、1～90モル%が好ましく、より好ましくは3～85モル%、さらに好ましくは5～80モル%である。

[0060] また、上記式（d）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、1～90モル%が好ましく、より好ましくは3～80モル%、さらに好ましくは5～70モル%である。

[0061] また、上記式（c）で表される化合物を使用する場合、その使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、0～90モル%が好ましく、より好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは0～30モル%である。

[0062] また、上記加水分解性シラン化合物として2種以上を併用する場合、これらの加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、同時に行うことも

できるし、逐次行うこともできる。上記反応を逐次行う場合、反応を行う順序は特に限定されない。

例えば、上記式（a）、（b）及び（d）で表される化合物を加水分解及び縮合反応に付した後に、式（d）で表される化合物を追加する態様が挙げられる。

[0063] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。中でも溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。上記溶媒としては、中でも、ケトン、エーテルが好ましい。なお、溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0064] 溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0065] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0066] 上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0067] 上記加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.5～20モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0068] 上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0069] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を行う際の反応条件

としては、特に、本発明の（A）成分における重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、25℃の粘度等が所定の範囲となるような反応条件を選択することが好ましい。上記加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、-10～100℃が好ましく、より好ましくは0～80℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、（A）成分における重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、25℃の粘度等が所定の範囲に制御できる傾向がある。また、上記加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.1～24時間が好ましく、より好ましくは1.5～18時間である。また、上記加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、上記加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0070] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応により、本発明の（A）成分が得られる。本発明の（A）成分を、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0071] 本発明の（A）成分は上述の構成を有するため、該（A）成分を必須成分として含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できる。

[0072] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（A）成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

（A）成分の2種以上を組み合わせ使用した場合、上記のX、Y、Z、 X/Y 、 $a_1 \sim a_4$ 、 a_1/a_2 等は、各々の（A）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0073] 本発明の硬化性樹脂組成物における（A）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、2

0～99重量%が好ましく、より好ましくは40～97重量%、さらに好ましくは50～95重量%である。含有量を20重量%以上とすることにより、優れた耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0074] [(B)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である(B)成分は、上述のように、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20～60モル%であり、ケイ素原子数が10以下であるポリオルガノシロキサンである。

[0075] 即ち、(B)成分は、アルケニル基を有するポリシロキサンであり、ヒドロシリル基を有する成分(例えば、後述の(D)成分等)とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0076] (B)成分は、分子内に1個以上のアルケニル基を有し、主鎖としてシロキサン結合($-Si-O-Si-$)を含むポリオルガノシロキサンであって、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20～60モル%であり、ケイ素原子数が10以下である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が、このような(B)成分を含むと、硬化性樹脂組成物の粘度が低く調整され、取扱いが容易になる傾向がある。

[0077] (B)成分としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状、環状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、(B)成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なる(B)成分の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状の(B)成分と分岐鎖状の(B)成分とを併用することもできる。

[0078] (B)成分が分子内に有するアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル

基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-8} アルケニル基）等が挙げられる。中でも、 C_{2-8} アルケニル基が好ましく、より好ましくはビニル基である。

該アルケニル基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、後述の一価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが例示される。

また、（Ｂ）成分は、１種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、２種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。なお、（Ｂ）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。

[0079] （Ｂ）成分において、ケイ素原子に結合した有機基の全量（１００モル％）に対するアルケニル基の割合は、上述の通り、２０～６０モル％であり、好ましくは２０～５５モル％であり、より好ましくは２５～５０モル％である。アルケニル基の上記割合が、上記範囲にあることにより、得られる硬化物の靱性がより向上する傾向がある。即ち、アルケニル基の上記割合が２０モル％未満であると得られる硬化物の硬度が低くなりやすく、一方、アルケニル基の上記割合が６０モル％を超えると硬化物が脆くなる傾向がある。

[0080] （Ｂ）成分を構成するケイ素原子の数は、上述の通り、１０個以下であり、好ましくは８個以下、より好ましくは６個以下である。（Ｂ）成分を構成するケイ素原子数が１０個を超えると、本発明の硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり、取扱い性が低下する傾向がある。

（Ｂ）成分を構成するケイ素原子数の下限は、特に限定されないが、好ましくは２個以上、より好ましくは３個以上である。（Ｂ）成分を構成するケイ素原子数が２個以上であると、硬化中に揮発するシロキサンの量が抑えられる傾向があり、好ましい。

[0081] （Ｂ）成分が有するケイ素原子に結合した有機基は、例えば、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基等が挙げられる。なお、本明細書において「ケイ素原子に結合した基」とは、通常、ケイ素原子を含まない基を指すものとする。

[0082] 上記一価の炭化水素基としては、例えば、一価の脂肪族炭化水素基；一価

の脂環式炭化水素基；一価の芳香族炭化水素基；脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基の2以上が結合した一価の基等が挙げられる。上記一価の複素環式基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

[0083] 一価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、上述のアルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-4} アルキル基）等が挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基（好ましくは C_{2-10} アルキニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルキニル基）等が挙げられる。

[0084] 上記一価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプタニル基、ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0085] 上記一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の C_{6-14} アリール基（特に、 C_{6-10} アリール基）等が挙げられる。

[0086] また、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基として、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基として、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

[0087] 上記一価の炭化水素基は置換基を有していてもよい。即ち、上記一価の炭化水素基は、上記で例示した一価の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子

が置換基と置き換わった一価の炭化水素基であってもよい。上記置換基の炭素数は0～20が好ましく、より好ましくは0～10である。上記置換基としては、具体的には、例えば、ハロゲン原子；ヒドロキシル基；アルコキシ基；アルケニルオキシ基；アリールオキシ基；アラルキルオキシ基；アシルオキシ基；メルカプト基；アルキルチオ基；アルケニルチオ基；アリールチオ基；アラルキルチオ基；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アラルキルオキシカルボニル基；アミノ基；モノ又はジアルキルアミノ基；モノ又はジフェニルアミノ基；アシルアミノ基；エポキシ基含有基；オキセタニル基含有基；アシル基；オキソ基；イソシアネート基；これらの2以上が必要に応じてC₁₋₆アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。

[0088] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のC₁₋₆アルコキシ基（好ましくはC₁₋₄アルコキシ基）等が挙げられる。上記アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基等のC₂₋₆アルケニルオキシ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルオキシ基）等が挙げられる。上記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールオキシ基等が挙げられる。上記アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシ基等が挙げられる。上記アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のC₁₋₁₂アシルオキシ基等が挙げられる。

[0089] 上記アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等のC₁₋₆アルキルチオ基（好ましくはC₁₋₄アルキルチオ基）等が挙げられる。上記アルケニルチオ基としては、例えば、アリルチオ基等のC₂₋₆アルケニルチオ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルチオ基）等が挙げられる。上記アリールチオ基と

しては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールチオ基等が挙げられる。上記アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のC₇₋₁₈アラルキルチオ基等が挙げられる。上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のC₁₋₆アルコキシカルボニル基等が挙げられる。上記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のC₆₋₁₄アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。上記アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。上記モノ又はジアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジ-C₁₋₆アルキルアミノ基等が挙げられる。上記アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のC₁₋₁₁アシルアミノ基等が挙げられる。上記エポキシ基含有基としては、例えば、グリシジル基、グリシジルオキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。上記オキセタニル基含有基としては、例えば、エチルオキセタニルオキシ基等が挙げられる。上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。上記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0090] 上記一価の複素環式基は置換基を有していてもよい。上記置換基としては、上記一価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが例示される。

[0091] 上記一価の炭化水素基、一価の複素環式基としては、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、

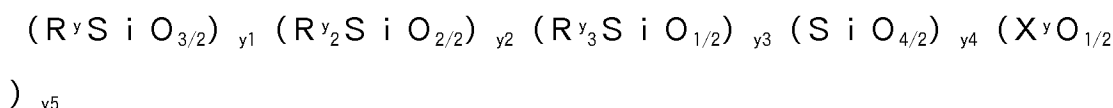
アントリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基等の複素環式基、ビニル基等のアルケニル基、置換基を有する炭化水素基（例えば、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、3-グリシジルプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等）等が挙げられる。

（B）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有機基としては、アルキル基（好ましくはメチル基）、アリール基（好ましくはフェニル基）が好ましい。

[0092] また、（B）成分は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0093] （B）成分の性状は、25℃において、液体が好ましい。

[0094] （B）成分としては、下記単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。上記単位式中、 R^y は、同一又は異なって、一価の有機基であり、一価の有機基としては、上述の一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基の具体例が挙げられる。 R^y の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、上述の通り、（B）成分におけるケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対して20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）となる範囲に制御される。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^y 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。

[0095] 上記単位式中、 X^y 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。

[0096] 上記単位式中、 y_1 は0又は正の整数、 y_2 は0又は正の整数、 y_3 は0又は正の整数、 y_4 は0又は正の整数、 y_5 は0又は正の整数であり、 $(y_1 + y_2 + y_3)$ が正数であり、かつ、 $2 \leq y_1 + y_2 + y_3 + y_4 \leq 10$ を満たす正数である。 $(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ は、好ましくは2～8、より好ましくは2～6である。

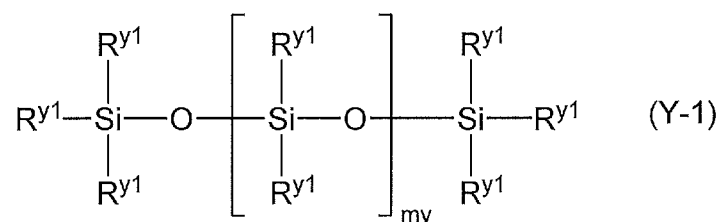
[0097] (B) 成分の一例としては、例えば、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20～60モル% (好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%) であり、ケイ素原子数が10以下 (好ましくは8以下、より好ましくは6以下) である直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。この直鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基 (特にメチル基)、アリール基 (特にフェニル基) が好ましい。

[0098] 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有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合は、上述の通り、20～60モル% (好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%) である。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量(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、0～80モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した有機基の全量(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、0～80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5モル%以上（例えば、7～60モル%）であるものを使用することにより、硬化物の硬度がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が40モル%以上（例えば、50～80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。

[0099] 上記直鎖状の（B）成分は、例えば、下記式（Y-1）で表される。

[化3]



[上記式中、 R^{y1} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、全 R^{y1} の20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）はアルケニル基である。 my は、0～8の整数である。]

[0100] R^{y1} で示されるアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。また、アルケニル基以外の R^{y1} としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。 my は、0～8の整数であり、好ましくは0～6の整数、より好ましくは0～4の整数である。

[0101] 直鎖状の（B）成分の具体例としては、1，3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1，3-ジビニルテトラエチルジシロキサン、1，1-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1，1，3-トリビニルトリメチルジシロキサン、1，1，1-トリビニルトリメチルジシロキサン、1，3-ジビニルテトラフェニルジシロキサン、1，1-ジビニルテトラフェニルジシロキサ

ン、1, 1, 3-トリビニルトリフェニルジシロキサン、1, 1, 1-トリビニルトリフェニルジシロキサン、1, 5-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、1, 3-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、1, 1-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、3, 3-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、1, 5-ジビニル-3-フェニル-ペンタメチルトリシロキサン、1, 5-ジビニル-3, 3-ジフェニル-テトラメチルトリシロキサン、1, 5-ジビニルヘキサフェニルトリシロキサン、1, 3-ジビニルヘキサフェニルトリシロキサン、1, 1-ジビニルヘキサフェニルトリシロキサン、3, 3-ジビニルヘキサフェニルトリシロキサン、1, 1, 1-トリビニルペンタメチルトリシロキサン、1, 3, 5-トリビニルペンタメチルトリシロキサン、1, 1, 1-トリビニルペンタフェニルトリシロキサン、1, 3, 5-トリビニルペンタフェニルトリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラビニルテトラメチルトリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラビニルテトラメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラビニルテトラフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラビニルテトラフェニルトリシロキサン、1, 7-ジビニルオクタメチルテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニルヘキサメチルテトラシロキサン、1, 1, 7, 7-テトラビニルヘキサメチルテトラシロキサンなどが挙げられる。

- [0102] (B) 成分の他の例としては、例えば、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20~60モル%(好ましくは20~55モル%、より好ましくは25~50モル%)であり、ケイ素原子数が10以下(好ましくは8以下、より好ましくは6以下)であり、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、Rは、一価の置換又は無置換炭化水素基である。この分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサ

ンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。さらに、上記T単位中のRとしては、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[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有機基の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合は、上述の通り、硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）である。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量（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、0～80モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した有機基の全量（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、0～80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有機基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が5モル%以上（例えば、7～60モル%）であるものを使用することにより、硬化物の硬度がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が40モル%以上（例えば、50～80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、 y_1 および／もしくは y_4 が正の整数である上記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、 y_2/y_1 は0～10の数、 y_3/y_1 は0～3の数、 $y_4/(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ は0～0.3の数、 $y_5/(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ は0～0.4の数であることが好ましい。

[0105] 分岐鎖状の（B）成分の具体例としては、トリス（ビニルジメチルシロキシ）メチルシラン、トリス（ビニルジメチルシロキシ）メトキシシラン、トリス（ビニルジメチルシロキシ）フェニルシラン、テトラキス（ビニルジメ

チルシロキシ) シランなどが挙げられる。

[0106] (B) 成分の他の例としては、例えば、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合が20~60モル%(好ましくは20~55モル%、より好ましくは25~50モル%)であり、ケイ素原子数が10以下(好ましくは8以下、より好ましくは6以下)である環状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。この環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、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記環状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基(特にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0107] 上記環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有機基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合は、上述の通り、20~60モル%(好ましくは20~55モル%、より好ましくは25~50モル%)である。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量(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、0~80モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した有機基の全量(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、0~80モル%が好ましい。特に、上記環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5モル%以上(例えば、7~60モル%)であるものを使用することにより、硬化物の硬度がより向上する傾向がある。また、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%)に対するアルキル基(特にメチル基)の割合が40モル%以上(例えば、50~80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。

- [0108] 環状の（Ｂ）成分の具体例としては、１，３－ジビニルテトラメチルシクロトリシロキサン、１，３，５－トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、１，３，５－トリビニルトリフェニルシクロトリシロキサン、１，３－ジビニルテトラフェニルシクロトリシロキサン、１，３，５－トリビニルトリフェニルシクロトリシロキサン、１，３－ジビニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５－トリビニルペンタメチルシクロテトラシロキサン、および１，３，５，７－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラビニルテトラフェニルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。
- [0109] （Ｂ）成分の分子量は、特に限定されないが、好ましくは２００以上２０００以下であり、より好ましくは２５０以上１５００以下、さらに好ましくは３００以上１０００以下である。分子量が２００以上であると、硬化中の（Ｂ）成分の揮発量が少なくなる傾向がある。一方、分子量が２０００以下であると、他の成分との相溶性が向上し、硬化性樹脂組成物の粘度を低く制御しやすい。
- [0110] （Ｂ）成分の２５℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは１０００ｍＰａ・ｓ以下であり、より好ましくは５００ｍＰａ・ｓ以下である。粘度が１０００ｍＰａ・ｓ以下であると、硬化性樹脂組成物の粘度を低く制御しやすくなり、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の下限は特に限定されないが、好ましくは０．１ｍＰａ・ｓであり、より好ましくは１ｍＰａ・ｓである。粘度が０．１ｍＰａ・ｓ以上であると、硬化中の（Ｂ）成分の揮発量が少なくなる傾向がある。なお、２５℃における粘度は、上記（Ａ）成分と同様の条件で測定される。
- [0111] （Ｂ）成分は公知乃至慣用の方法により製造することができ、また、市販品を使用することもできる。（Ｂ）成分を含む製品として、例えば、トリス（ビニルジメチルシロキシ）フェニルシラン（Gelbst社製）、商品名「ＬＳ－８６７０」（信越化学製）等が入手可能である。
- [0112] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｂ）成分は、１種を単独で使

用することもできるし、２種以上を組み合わせ使用することもできる。

（Ｂ）成分の２種以上を組み合わせ使用した場合、上記の $y_1 \sim y_5$ 等は、各々の（Ｂ）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

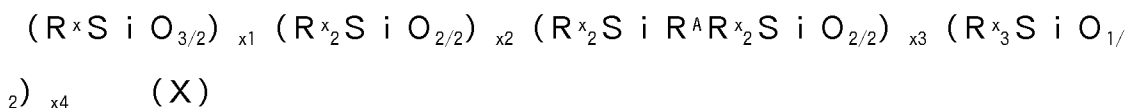
[0113] なお、（Ｂ）成分は、ケイ素原子に結合した有機基の全量（１００モル％）に対して２０～６０モル％の割合でアルケニル基を有していればよく、さらにヒドロシリル基を有していてもよい。

[0114] 本発明の硬化性樹脂組成物において、（Ｂ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、３～３０重量％が好ましく、より好ましくは３～２５重量％、さらに好ましくは３～２０重量％である。含有量を３重量％以上とすることにより、硬化性樹脂組成物の粘度を低く制御しやすくなり、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。

[0115] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分に対する（Ｂ）成分の含有量（配合量）は、上述の通り、（Ａ）成分１００重量部に対して、５～５０重量部であり、好ましくは５～４０重量部、より好ましくは５～３０重量部である。（Ｂ）成分の含有量を５重量部以上とすることにより、硬化性樹脂組成物の粘度を低く制御しやすくなり、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、（Ｂ）成分の含有量を５０重量部以下とすることにより、硬化物の強靱性が向上する傾向がある。

[0116] [（Ｃ）成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、下記平均単位式（Ｘ）で表されるポリオルガノシロキサンである（Ｃ）成分を、任意成分として含有していてもよい。

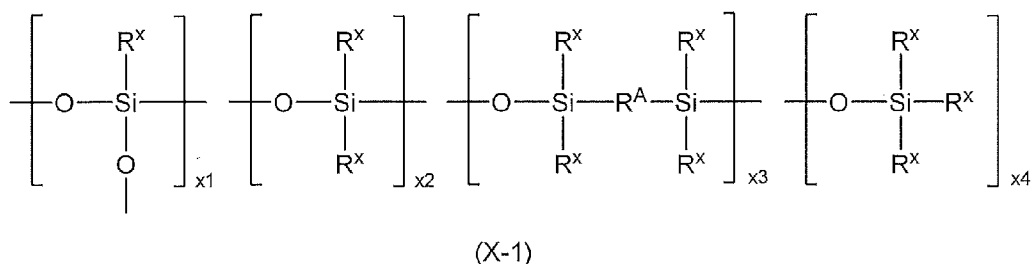


[式中、 R^x は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^x の全量（１００モル％）に対するアリール基の割合が１～５０モル％であり、全 R^x の少なくとも２個はアルケニル基で

ある。 R^A は、二価の炭化水素基である。 x_1 、 x_2 、 x_3 、及び x_4 は、 $0.5 > x_1 \geq 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数である。]

[0117] (C)成分は、より詳細には、例えば、下記式(X-1)で表される構造を有するポリオルガノシロキサンとしても表すこともできる。

[化4]



[0118] 即ち、(C)成分は、アルケニル基を有するポリシロキサンであり、ヒドロシリル基を有する成分(例えば、後述の(D)成分等)とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0119] 上記平均単位式(X)中、 R^x で表される炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、(C)成分は、1種のみアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0120] 上記平均単位式(X)中、 R^x で表される炭素原子数6~14のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。また、(C)成分は、1種のみアリール基を有するものであってもよいし、2種以上のアリール基を有するものであってもよい。

[0121] 上記平均単位式(X)中、 R^x で表される炭素原子数2~8の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、ヘキセニル基等の置換又は無置換の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基等が挙げら

れる。中でも、ビニル基が好ましい。また、(C)成分は、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。

[0122] 上記平均単位式(X)中、R^xで表される炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、デシルオキシ基等の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基等が挙げられ、中でも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。また、(C)成分は、1種のみアルコキシ基を有するものであってもよいし、2種以上のアルコキシ基を有するものであってもよい。

[0123] (C)成分において、R^xの全量(100モル%)に対するアルキル基の割合をX”モル%としたとき、X”は好ましくは30～98モル%であり、より好ましくは55～95モル%であり、さらに好ましくは60～90モル%である。X”が30モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。一方、X”を98モル%以下とすることにより、硬化物のガスバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。

[0124] (C)成分において、R^xの全量(100モル%)に対するアリール基の割合をY”モル%としたとき、Y”は1～50モル%であり、好ましくは3～40モル%であり、より好ましくは5～30モル%である。Y”が1モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、硬化物のガスバリア性に優れる硬化物が得られやすい。一方、Y”を50モル%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性が向上する傾向がある。

[0125] (C)成分において、全R^xの少なくとも2個はアルケニル基であり、R^xの全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合をZ”モル%としたとき、Z”は好ましくは1～20モル%であり、より好ましくは2～15モル%であり、さらに好ましくは3～10モル%である。Z”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物の強靱性がより向上する傾向がある。即

ち、Z''が20モル%を超えると硬化性樹脂組成物の硬化物の引張伸度が低くなり、脆くなる傾向がある。

[0126] (C)成分において、アルキル基の割合(X'')とアリール基の割合(Y'')の割合(X''/Y'')は、特に限定されないが、好ましくは0.5~25であり、より好ましくは1~20であり、さらに好ましくは2~15である。X''/Y''を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。即ち、X''/Y''が0.5以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性・耐光性が維持された硬化物が得られやすくなる。一方、X''/Y''を25以下とすることにより、高いガスバリア性が維持され、タックが抑制された硬化物が得られやすくなる。

[0127] なお、上記のR^xの全量(100モル%)に対する、アルキル基の割合(モル%)、アリール基の割合(モル%)及びアルケニル基の割合(モル%)は、それぞれ、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0128] 上記平均単位式(X)中、R^Aで表される、二価の炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基(例えば、-[CH₂]_t-で表される基等：tは1以上の整数を示す)、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基等が挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基(シクロアルキリデン基を含む)等が挙げられる。中でも、R^Aとしては、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、特にエチレン基が好ましい。

上記(C)成分が、主鎖としてシロキサン結合(-Si-O-Si-)に

加えて、 $-Si-R^A-Si-$ で表される結合（以下、「シラルキレン結合」と称す）を有する場合、製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基（ $-SiOH$ ）を生じ難いため、シラルキレン結合を有する（C）成分を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

[0129] 上記平均単位式（X）中、 x_1 、 x_2 、 x_3 、及び x_4 は、 $0.05 > x_1 \geq 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数である。

即ち、（C）成分は、 $(R^{x_2}SiO_{2/2})$ で表されるD単位、及び $(R^{x_2}SiR^ASiO_{2/2})$ で表される構成単位（本明細書において、「シラルキレン単位」という）からなる群から選ばれる少なくとも一種の構成単位、及び $(R^{x_3}SiO_{1/2})$ で表されるM単位を必須構成単位として含み、さらに、 $(R^xSiO_{3/2})$ で表されるT単位を任意構成単位として全構成単位の5モル%未満で含んでいてもよい、分岐鎖を一部含んでいてもよい直鎖状のポリオルガノシロキサン又はポリオルガノシロキシシラルキレンである。

本発明の硬化性樹脂組成物が、このような構造を有するポリオルガノ（シラルキル）シロキサンである（C）成分を含む場合、硬化物の靱性が高くなりやすくなり、好ましい。

[0130] x_1 は、（C）成分中のT単位の存在割合（モル換算）に相当し、上述の通り、0以上0.05未満であり、好ましくは0.01以上0.04以下であり、より好ましくは0.02以上0.03以下である。

[0131] x_2 は、0又は正数（ $x_2 \geq 0$ ）であり、（C）成分中のD単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0.30～0.99であり、より好ましくは0.40～0.98であり、さらに好ましくは0.50～0.97である。

x_3 は、0又は正数（ $x_3 \geq 0$ ）であり、（C）成分中のシラルキレン単位の存在割合（モル換算）に相当し、好ましくは0.20～0.90であり、より好ましくは0.30～0.80であり、さらに好ましくは0.40

～0.70である。

ただし、 x_2 及び x_3 は、 $x_2 + x_3 > 0$ を満たす数である。即ち、(C) 成分は、D 単位及びシルアルキレン単位から選ばれる少なくとも 1 つの単位を含む。これにより、硬化物の柔軟性が向上する傾向がある。 $x_2 + x_3$ は、好ましくは 0.30～0.99 であり、より好ましくは 0.40～0.98 であり、さらに好ましくは 0.50～0.97 である。

[0132] x_4 は、正数 ($a_4 > 0$) であり、(C) 成分中の M 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.01～0.50 であり、より好ましくは 0.02～0.40 であり、さらに好ましくは 0.03～0.35 である。

$x_1 \sim x_4$ が上記範囲にあることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、靱性に優れる硬化物が得られやすくなる。

[0133] 本発明の (C) 成分における X'' 、 Y'' 、 Z'' 、 X''/Y'' 、 $x_1 \sim x_4$ 等は、後述の (C) 成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料 (後述の加水分解性シラン化合物) のケイ素原子に置換する基の種類や組成により適宜調整することが可能である。

[0134] (C) 成分としては、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、(C) 成分は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なる (C) 成分の 2 種以上を併用することができ、例えば、一部分岐を有する直鎖状の (C) 成分と分岐鎖状の (C) 成分とを併用することもできる。

[0135] (C) 成分の好ましい一例としては、例えば、分岐鎖構造を一部に含み、さらにシルアルキレン単位を含む、即ち、上記平均単位式 (X) 中、 x_1 、 x_2 、 x_3 、及び x_4 が、 $0.05 > x_1 > 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数であるポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[0136] (C) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは 500 以上 50000 以下であり、より好ましくは 600 以上 40000

以下、さらに好ましくは700以上20000以下、特に好ましくは1000以上10000以下である。重量平均分子量が500以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が50000以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0137] (C) 成分の分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1～3.5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5である。分子量分布が4以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) により算出できる。

[0138] (C) 成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。より具体的には、(C) 成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは10 mPa・s以上であり、より好ましくは100 mPa・s以上であり、さらに好ましくは500 mPa・s以上である。粘度が10 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましくは1000000 mPa・sであり、より好ましくは100000 mPa・sである。粘度が1000000 mPa・s以下であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、(C) 成分の25℃における粘度は、上記(A) 成分と同じ条件で測定される。

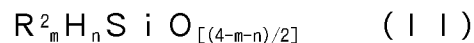
[0139] 本発明の(C) 成分における重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) 及び25℃における粘度 (mPa・s) は、後述の(C) 成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料（後述の加水分解性シラン化合物）のケイ素原子に結合する基の種類や組成、製造条件（反応温度、反応時間等）により適宜調整することが可能である。

- [0140] (C) 成分は、公知乃至慣用のポリシロキサン製造方法により製造することができ、特に限定されない。具体的には、シルアルキレン単位を有しない(C)成分は、上記(A)成分の製造方法において使用される式(c)及び(d)で表される加水分解性シラン化合物を用い、(C)成分が分岐鎖構造を一部含む場合には、式(b)で表される加水分解性シラン化合物も併用する以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。
- [0141] また、(C)成分が、シルアルキレン単位を有する場合には、例えば、特開2012-140617号公報に記載の方法等により、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンとSiH基を有するポリオルガノシロキサンとのヒドロシリル化反応により製造できる。脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンとしては、上記のシルアルキレン単位を有しない(C)成分を使用することができる。SiH基を有するポリオルガノシロキサンとしては、上述のシルアルキレン単位を有しない(C)成分の製法において使用される式(b)、(c)及び(d)で表される加水分解性シラン化合物において、R¹²、R¹³、及びR¹⁴における炭素数2～8のアルケニル基を水素原子に置き換えた加水分解性シラン化合物を原料とする以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造でき、また、市販品を使用することもできる。
- [0142] 本発明の硬化性樹脂組成物が(C)成分を含有する場合、その含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、20重量%以下(即ち、0～20重量%)が好ましく、より好ましくは0～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。含有量を20重量%以下とすることにより、配合液の粘度が低下するため、ハンドリングがより向上する傾向がある。
- [0143] 本発明の硬化性樹脂組成物が(C)成分を含有する場合、その含有量(配合量)は、(A)成分100重量部に対して10重量部以下(即ち、0～1

0重量部)であり、好ましくは0～8重量部、さらに好ましくは1～6重量部である。含有量を10重量部以下とすることにより、配合液の粘度が低下するため、ハンドリングがより向上する傾向がある。

[0144] [(D)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である(D)成分は、上述のように、下記平均組成式(11)：



[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 m 及び n は、 $0, 7 \leq m \leq 2, 1, 0, 0.01 \leq n \leq 1$ 、及び $0, 8 \leq m+n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサンである。

[0145] 即ち、(D)成分は、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンであり、アルケニル基を有する成分(例えば、(A)成分、(B)成分、(C)成分、後述の(F)成分、(H)成分等)とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0146] 上記平均組成式(11)中、 R^2 で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、(D)成分は、1種のみアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0147] 上記平均組成式(11)中、 R^2 で表される炭素原子数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。また、(D)成分は、1種のみアリール基を有するものであってもよいし、2種以上のアリール基を有するものであってもよい。

[0148] (D)成分において、 R^2 の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合を X' モル%としたとき、 X' は、特に限定されないが、好ましくは20～

95モル%であり、より好ましくは30～93モル%であり、さらに好ましくは40～90モル%である。X'が20モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。一方、X'を95モル%以下とすることにより、硬化物のガスバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。

[0149] (D)成分において、R²の全量(100モル%)に対するアリール基の割合をY'モル%としたとき、Y'は、特に限定されないが、好ましくは1～80モル%であり、より好ましくは3～60モル%であり、さらに好ましくは5～40モル%である。Y'を1モル%以上とすることにより、硬化物のガスバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。一方、Y'を80モル%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性が向上する傾向がある。

[0150] (D)成分において、R²の全量(100モル%)に対するSiH基(ヒドロシリル基)の割合をZ'モル%としたとき、Z'は、特に限定されないが、好ましくは2～70モル%であり、より好ましくは5～60モル%であり、さらに好ましくは10～55モル%である。Z'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。

[0151] (D)成分において、アルキル基の含有量(X')とアリール基の含量(Y')の割合(X'/Y')は、特に限定されないが、好ましくは1/100～100/1であり、より好ましくは10/100～100/10であり、さらに好ましくは20/100～100/20である。X'/Y'を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。即ち、X'/Y'が1/100以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性・耐光性が維持された硬化物が得られやすくなる。一方、X'/Y'を100/1以下とすることにより、高いガスバリア性が維持され、タックが抑制された硬化物が得られやすくなる。

[0152] なお、上記のR²の全量(100モル%)に対する、アルキル基の割合(モ

ル%)、アリール基の含有量の割合(モル%)及びSiH基の割合(モル%)は、例えば、 ^1H -NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0153] 上記平均組成式(11)中、 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m+n \leq 3$ を満たす数である。

m は(D)成分中のケイ素1原子あたりの R^2 の平均数を示し、 $0.7 \sim 2.1$ の範囲内から選ばれ、好ましくは $0.8 \sim 2.1$ 、より好ましくは $1 \sim 2$ である。

n は(D)成分中のケイ素1原子あたりのケイ素原子結合水素原子数を示し、 $0.001 \sim 1$ 範囲内から選ばれ、好ましくは $0.01 \sim 1$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1$ である。

$m+n$ は、(D)成分中のケイ素1原子あたりの R^2 とケイ素原子結合水素原子数の合計の平均数を示し、 $0.8 \sim 3$ の範囲内から選ばれ、好ましくは $1 \sim 2.9$ 、より好ましくは $1.5 \sim 2.8$ である。

m 及び n が上記条件を満たすことにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。

[0154] 本発明の(D)成分における X' 、 Y' 、 Z' 、 X'/Y' 、 m 、 n 、 $m+n$ 等は、後述の(D)成分の製造において、これらの構成単位を形成するための原料(加水分解性シラン化合物)のケイ素原子に結合する基の種類や組成により適宜調整することが可能である。

[0155] (D)成分は、1分子中に $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表される構成単位(M単位)を少なくとも2個有することが好ましい。即ち、(D)成分は、好ましくは、少なくとも2つの末端が $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表されるM単位で封止された構造を有する。当該M単位における $R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数6~14のアリール基である。 $R^{2'}$ で示される炭素数1~10のアルキル基、及び炭素数6~14のアリール基は、上記平均組成式(11)における R^2 と同様なものが例示され、好ましくは炭素数1~10のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

(D)成分が、このような少なくとも2つの末端にSiH基（ヒドロシリル基）を有する構造を有することにより、硬化性樹脂組成物を硬化された際に、柔軟性、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。

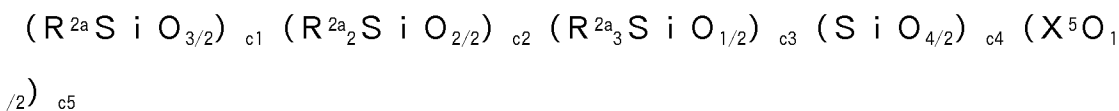
(D)成分が $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表されるM単位を有する場合、その数は、2個以上であれば特に限定されないが、2～4個が好ましく、より好ましくは2個である。2個以上の $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表されるM単位は、同一であっても、異なってもよい。

また、(D)成分は、 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表されるM単位以外に、側鎖にSiH基を有していてもよい。

[0156] (D)成分としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、(D)成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。具体的には、分子構造が異なる(D)成分の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状の(D)成分と分岐鎖状の(D)成分とを併用することもできる。

[0157] (D)成分の性状は、液状であってもよいし、固体状であってもよい。中でも液状が好ましく、25℃における粘度が0.1～10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の液状がより好ましい。(D)成分の25℃の粘度は、上記(A)成分と同じ方法で測定することができる。

[0158] (D)成分の一例としては、下記平均単位式：



で表され、好ましくは $(R^{2a_2}HSiO_{1/2})$ で表される構成単位(M単位)を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記平均単位式及びM単位中、 R^{2a} は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。 R^{2a} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基の例示及び好ましい態様は、上記平均組成式(11)中の R^2 と同様である。

[0159] R^{2a} の一部は水素原子（ヒドロシリル基を構成する水素原子）であってもよい。 R^{2a} の全量（100モル%）に対する水素原子の割合は、特に限定されないが、2～70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。

[0160] 上記平均単位式中、 X^5 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。

[0161] 上記平均単位式中、 c_1 は0又は正数、 c_2 は0又は正数、 c_3 は0又は正数、 c_4 は0又は正数、 c_5 は0又は正数であり、かつ、 $(c_1 + c_2 + c_3)$ は正数である。

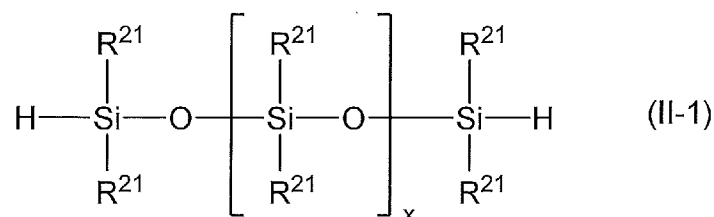
[0162] (D)成分の好ましい一例としては、例えば、分子内の両末端に2個以上のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0163] 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、2～70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、20～95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、1～80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%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が20モル%以上（例えば、40～95モル%）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。

なお、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、アリール基及び水素原子の割合（モル%）は、例えば、 1H -NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0164] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（I-1）で表されるポリオルガノシロキサン（以下、(D1)成分と称する場合がある）が好ましい。

[0165] [化5]



[上記式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基を示す。 x は、0～1000の整数を示す。]

[0166] R^{21} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基の例示及び好ましい態様は、上記平均組成式(ⅠⅠ)中の R^2 と同様である。

x は、0～1000の整数を示し、1～100の整数が好ましい。

[0167] (D)成分は、(D1)成分を1重量%以上99重量%以下含有する態様が好ましく、より好ましくは10重量%以上50重量%以下含有する。

(D1)成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。(D1)成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは10000 mPa・s以下であり、より好ましくは5000 mPa・s以下である。粘度が10000 mPa・s以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。一方、当該粘度の下限は特に限定されないが、好ましくは1 mPa・sであり、より好ましくは5 mPa・sである。粘度が1 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記(A)成分と同様の条件で測定される。

[0168] (D)成分の他の例としては、分子内に2個以上の($\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$)で表されるM単位を有し、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 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。 R は、上記平均組成式(ⅠⅠ)中の R^2 と同様に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。

[0169] 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、２０～９５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、１～８０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）の割合が２０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、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0170] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、 c_1 が正数である上記平均単位式で表すことができる。この場合、 c_2/c_1 は０～１０の数、 c_3/c_1 は０～０．５の数、 $c_4/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は０～０．３の数、 $c_5/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は０～０．４の数が好ましい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンの分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が１００～５万が好ましく、より好ましくは１５０～４万である。

[0171] (D) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは１００以上５００００以下であり、より好ましくは１５０以上４００００以下、さらに好ましくは１７５以上２００００以下、特に好ましくは２００以上１００００以下である。重量平均分子量が１００以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が５００００以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0172] (D) 成分の分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは１以上４以下であり、より好ましくは１～３．５、さらに好ましくは１～３、特に好ましくは１～２．５である。分子量分布が４以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)

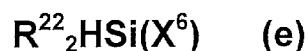
により算出できる。

[0173] (D) 成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。(D) 成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは1 mPa・s以上であり、より好ましくは5 mPa・s以上である。粘度が1 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がより向上する傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましくは10000 mPa・sであり、より好ましくは5000 mPa・sである。粘度が10000 mPa・s以下であると、相溶性が良くなる傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記(A)成分と同様の条件で測定される。

[0174] (D) 成分は、公知乃至慣用のポリシロキサン製造方法により製造することができ、特に限定されない。具体的には、上記(A)成分の製造方法において使用される式(b)、(c)及び(d)で表される加水分解性シラン化合物において、R¹²、R¹³、及びR¹⁴における炭素数2～8のアルケニル基を水素原子に置き換えた加水分解性シラン化合物を原料とする以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。

また、(D)成分が、末端のSiHを有するM単位を有する場合には、当該M単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式(e)で表される化合物をさらに原料として使用すること以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。

[0175] [化6]



[0176] 上記式(e)で表される化合物は、本発明の(D)成分における末端SiH基を有するM単位を形成する化合物である。式(e)中のR²²は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。R²²で表され

る炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、及び炭素数 6 ～ 14 のアリアル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均組成式 (I) における R^2 と同様である。なお、2 つの R^{22} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式 (e) 中の X^6 は、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は $-OSiHR^{22}_2$ で表される基を示す。 X^6 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^6 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^6 としては、アルコキシ基又は $-OSiHR^{22}_2$ で表される基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、 $-OSiHR^{22}_2$ で表される基である。また、 X^6 が $-OSiHR^{22}_2$ で表される基である場合、2 つの R^{22} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0177] 本発明の (D) 成分の好ましい具体例としては、例えば、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン、3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサン等が挙げられ、(D) 成分を含む製品として、例えば、商品名「HMS-031」、「HPM-502」、「HMS-991」、「DMS-H03」、「DMS-H11」、「DMS-H21」、3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン (いずれも Gel est. Inc 製)、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン (NANJING SiSiB Silicones 社製) 等が入手可能である。

[0178] 本発明の (D) 成分は上述の構成を有するため、該 (D) 成分を必須成分として含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた耐熱性・耐光

性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できる。

[0179] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（D）成分としては、平均組成式（I I）で表されるポリオルガノシロキサンが1種が単独で含まれていてもよく、平均組成式（I I）で表されるポリオルガノシロキサンの異なる2種以上が含まれていてもよい。（D）成分は、 R^2 の少なくとも1つが炭素数6～14のアリール基である平均組成式（I I）で表されるポリオルガノシロキサンを少なくとも1種含んでいることが好ましい。

（D）成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

（D）成分の2種以上を組み合わせ使用した場合、上記の X' 、 Y' 、 Z' 、 X'/Y' 、 m 、 n 、 $m+n$ 、 $c_1 \sim c_5$ 、 x 等は、各々の（D）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0180] 本発明の硬化性樹脂組成物において、（D）成分の含有量（配合量）は、上述の通り、（A）成分、（B）成分、及び（C）成分中に存在するアルケニル基1モルに対して、（D）成分中に存在する SiH 基（ヒドロシリル基）が、0.5～5モルとなる量であり、好ましくは0.7～2モルとなる量であり、より好ましくは0.8～1.2モルとなる量である。（D）成分の配合量を、アルケニル基に対する SiH 基の比が上記範囲になるように調整することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持され、高い強靱性を有する硬化物が形成されやすくなる。

[0181] 本発明の硬化性樹脂組成物における（D）成分の含有量（配合量）は、（A）成分、（B）成分、及び（C）成分中に存在するアルケニル基1モルに対する（D）成分中に存在する SiH 基の比が上記範囲になる限り、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、5～50重量%が好ましく、より好ましくは7～30重量%、さらに好ましくは10～25重量%である。（D）成分の含有量が上記範囲にあれば、アルケニル基に対する SiH 基の比も上述の範囲に調整しやすくなり、本発明の硬化

性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持され、高い強靱性を有する硬化物が形成されやすくなる。また、(D)成分の含有量を5重量%以上とすることにより、硬化物の耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0182] 本発明の硬化性樹脂組成物における(A)成分に対する(D)成分の含有量(配合量)は、特に限定されないが、(A)成分100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、より好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~50重量部である。(D)成分の含有量が上記範囲にあれば、アルケニル基に対するSiH基の比も上述の範囲に調整しやすくなり、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持され、高い強靱性を有する硬化物が形成されやすくなる。また、(D)成分の含有量を1重量部以上とすることにより、硬化物の耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0183] 本発明の硬化性樹脂組成物における(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量に対する(D)成分の含有量(配合量)は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分中に存在するアルケニル基1モルに対する(D)成分中に存在するSiH基の比が上記範囲になる限り、特に限定されないが、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、より好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~50重量部である。(D)成分の含有量が上記範囲にあれば、アルケニル基に対するSiH基の比も上述の範囲に調整しやすくなり、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持され、高い強靱性を有する硬化物が形成されやすくなる。また、(D)成分の含有量を1重量部以上とすることにより、硬化物の耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0184] 本発明の硬化性樹脂組成物における(A)成分に対する、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の合計含有量(合計配合量)は、上述の通り、(A)成分100重量部に対して、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分

の含有量の合計が、80重量部以下であり、好ましくは10～75重量部、より好ましくは20～70重量部である。(A)成分に対する、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の合計含有量を80重量部以下にすることにより、相対的に(A)成分の割合が高くなり、硬度が高い硬化物が得られやすくなる。

[0185] [(E)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である(E)成分は、上述のように、ヒドロシリル化触媒である。本発明の硬化性樹脂組成物がヒドロシリル化触媒を含むことにより、加熱することで、硬化性樹脂組成物中の脂肪族炭素-炭素二重結合(特に、アルケニル基)とヒドロシリル基の間のヒドロシリル化反応をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0186] 上記ヒドロシリル化触媒としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等の周知のヒドロシリル化反応用触媒が例示され、具体的には、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金のオレフィン錯体、白金-カルボニルビニルメチル錯体等の白金のカルボニル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体や白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体等の白金ビニルメチルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体等の白金系触媒、並びに上記白金系触媒において白金原子の代わりにパラジウム原子又はロジウム原子を含有するパラジウム系触媒又はロジウム系触媒が挙げられる。中でも、ヒドロシリル化触媒としては、白金-ビニルメチルシロキサン錯体や白金-カルボニルビニルメチル錯体や塩化白金酸とアルコール、アルデヒドとの錯体が、反応速度が良好であるため好ましい。

[0187] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてヒドロシリル化触媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0188] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒の含有量(配合量

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

[0189] また、本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒の含有量（配合量）は、例えば、ヒドロシリル化触媒中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、 $0.01 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内となる量が好ましく、 $0.1 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲内となる量がより好ましい。ヒドロシリル化触媒の含有量がこのような範囲にあると、より効率的に硬化物を形成させることができ、また、より色相に優れた硬化物を得ることができる傾向がある。

[0190] また、本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒の含有量（配合量）は、例えば、ヒドロシリル化触媒中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、 $0.01 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内となる量が好ましく、 $0.1 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲内となる量がより好ましい。ヒドロシリル化触媒の含有量がこのような範囲にあると、より効率的に硬化物を形成させることができ、また、より色相に優れた硬化物を得ることができる傾向がある。

[0191] [(F) 成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に 1 個以上のアルケニル基及び 1 個以上のアリール基を有するシルセスキオキサン（「(F) 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 (F) 成分を含むことにより、柔軟性、耐熱衝撃性が著しく向上する傾向がある。(F) 成分としては、分子内に 1 個以上（好ましくは 2 個以上）のアルケニル基と 1 個以上（好ましくは 2 ～ 50 個）のアリール基を有し、ラダー構造の —Si—O—Si— 骨格を有するシルセスキオキサンを使用することができ、特

に限定されない。

- [0192] (F)成分が分子内に有するアルケニル基、アリール基としては、(A)成分が分子内に有するアルケニル基、アリール基として上記で例示したものと同様のものが挙げられる。(F)成分が有するアルケニル基、アリール基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合した基であることが好ましい。

(F)成分が分子内に有するアルケニル基及びアリール基以外のケイ素原子に結合した基としては、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等が挙げられる。なお、本明細書において「ケイ素原子に結合した基」とは、通常、ケイ素原子を含まない基を指すものとする。中でも、アルキル基（特にメチル基）が好ましい。

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

- [0193] 前記(F)成分全体(100重量%)に占めるアルケニル基の割合は、分子内に1個以上となる範囲に制御される限り特に限定されないが、例えば、1.0~20.0重量%、好ましくは1.5~15.0重量%である。アリール基の割合は、分子内に1個以上となる範囲に制御される限り特に限定されないが、例えば、1.0~50.0重量%、好ましくは5.0~25.0重量%である。上述の範囲でアリール基を有することにより、耐熱性等の各種物性、耐クラック性、ガスバリア性に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。アルキル基の割合は、特に限定されないが、例えば10.0~50.0重量%、好ましくは20.0~40.0重量%である。尚、(F)成分におけるアルケニル基、アリール基、アルキル基の割合は、例えば、NMRスペクトル（例えば、 ^1H -NMRスペクトル）測定等により算出することができる。

- [0194] シルセスキオキサンは、T単位（ケイ素原子が3個の酸素原子と結合した3価の基からなる単位）を基本構成単位とするポリシロキサンであり、その実験式（基本構造式）は $\text{R}_3\text{SiO}_{1.5}$ で表される。シルセスキオキサンのSi-

O—Si 骨格の構造としては、ランダム構造、カゴ構造、ラダー構造が挙げられる。

[0195] (F) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、100～80万が好ましく、より好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000、最も好ましくは1700～7000である。 M_w が100未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、 M_w が80万を超えると、他の成分との相溶性が低下する場合がある。なお、上記 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量より算出することができる。

[0196] (F) 成分の数平均分子量 (M_n) は、特に限定されないが、80～80万が好ましく、より好ましくは150～10万、さらに好ましくは250～1万、特に好ましくは400～8000、最も好ましくは1500～7000である。 M_n が80未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、 M_n が80万を超えると、他の成分との相溶性が低下する場合がある。なお、上記 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量より算出することができる。

[0197] (F) 成分の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは1.00～1.40であり、より好ましくは1.35以下（例えば、1.05～1.35）、さらに好ましくは1.30以下（例えば、1.10～1.30）である。分子量分散度が1.40を超えると、例えば、低分子シロキサンが増加し、硬化物の密着性等が低下する傾向がある。一方、例えば、分子量分散度を1.05以上とすることにより、室温で液体（液状）となりやすく、取り扱い性が向上する場合がある。

[0198] なお、(F) 成分の数平均分子量、分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定することができる。

Alliance HPLCシステム 2695 (Waters製)

Refractive Index Detector 2414 (Wa

t e r s 製)

カラム：T s k g e l G M H_{HR}-M×2 (東ソー (株) 製)

ガードカラム：T s k g e l g u a r d c o l u m n H_{HR}L (東ソー (株) 製)

カラムオープン：C O L U M N H E A T E R U-620 (S u g a i 製)

溶媒：T H F

測定温度：40℃

分子量：標準ポリスチレン換算

[0199] (F) 成分は、常温 (約25℃) で液体であることが好ましい。より具体的には、その23℃における粘度は、100~100000mPa・sが好ましく、より好ましくは500~10000mPa・s、さらに好ましくは1000~8000mPa・sである。粘度が100mPa・s未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、粘度が100000mPa・sを超えると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが困難となる場合がある。なお、23℃における粘度は、レオメーター (商品名「P h y s i c a U D S-200」、A n t o n P a a r 社製) とコーンプレート (円錐直径：16mm、テーパ角度=0°) を用いて、温度：23℃、回転数：8rpmの条件で測定することができる。

[0200] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において (F) 成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0201] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の強度 (樹脂強度)、柔軟性、耐熱衝撃性の観点で、(F) 成分を含むことが好ましい。

[0202] 本発明の硬化性樹脂組成物が (F) 成分を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物における (F) 成分の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、(A) 成分~(D) 成分の合計100重量部に対して、0.05~50重量部が好ましく、より好ましくは0.1~45重量部、さらに好ましくは0.2~40重量部である。また、特に限定されないが、上記 (F) 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、0.01~20重量%が好ましく、より好ましくは0.05~15重量%、さらに好ましくは0.1~10重量%である。上記(F)成分の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の柔軟性、耐熱衝撃性が著しく向上する傾向がある。

[0203] [シランカップリング剤(G)]

本発明の硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤(G)を含んでいてもよい。シランカップリング剤(G)を含む場合には、特に、硬化物の被着体に対する密着性がいっそう向上する傾向がある。

[0204] シランカップリング剤(G)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、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -

(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピレントリメトキシシラン、メルカプトプロピレントリエトキシシラン、アルコキシオリゴマー (例えば、商品名「X-41-1053」、「X-41-1059A」、「KR-516」、「X-41-1085」、「X-41-1818」、「X-41-1810」、「X-40-2651」、「X-40-2665A」、「KR-513」、「KC-89S」、「KR-500」、「X-40-9225」、「X-40-9246」、「X-40-9250」; 以上、信越化学工業(株) 製) 等が挙げられる。中でも、エポキシ基含有シランカップリング剤 (特に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) を好ましく使用できる。

[0205] 本発明の硬化性樹脂組成物においてシランカップリング剤 (G) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。また、シランカップリング剤 (G) としては、市販品を使用することもできる。

[0206] 本発明の硬化性樹脂組成物がシランカップリング剤 (G) を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるシランカップリング剤 (G) 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。シランカップリング剤 (G) の含有量を 0.01 重量% 以上とすることにより、硬化物の被着体に対する密着性がより向上する傾向がある。一方、シランカップリング剤 (G) の含有量を 15 重量% 以下とすることにより、十分に硬化反応が進行し、硬化物の靱性、耐熱性がより向上する傾向がある。

[0207] [(H) 成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に 1 個以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (但し、シル

アルキレン単位を有する（C）成分は除く。単に「（H）成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。即ち、（H）成分は、アルケニル基等の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有するポリシロキサンであり、ヒドロシリル基を有する成分（例えば、前述の（D）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0208] （H）成分は、分子内に1個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有し、主鎖としてシロキサン結合（ —Si—O—Si— ）に加えて、 $\text{—Si—R}^A\text{—Si—}$ で表される結合（ R^A は二価の炭化水素基を示す。以下、「シルアルキレン結合」と称す）を含むポリオルガノシロキサンである。即ち、（H）成分には、上述の（A）成分のようなシルアルキレン結合を有しないポリオルガノシロキサンは含まれない。本発明の硬化性樹脂組成物は、このような（H）成分を含むと、硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難い硬化物を形成できる。

[0209] （H）成分が分子内に有するシルアルキレン結合における二価の炭化水素基（ R^A ）としては、上述の（C）成分における R^A で表される二価の炭化水素基と同様のものが挙げられる。中でも、 R^A としては、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、特にエチレン基が好ましい。

上記（H）成分は、（A）成分と比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基（ —SiOH ）を生じ難いため、（H）成分を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

[0210] （H）成分としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、（H）成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。具体的には、分子構造が異なる（H）成分の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状の（H）成分と分岐鎖状の（H）成分とを併用することもできる。

[0211] （H）成分が分子内に有する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基として

は、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-8} アルケニル基）；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビシクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式不飽和炭化水素基；スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基；シンナミル基等が挙げられる。中でも、アルケニル基が好ましく、より好ましくは C_{2-8} アルケニル基、さらに好ましくはビニル基である。また、(H)成分は、1種のための脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有するものであってもよいし、2種以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有するものであってもよい。(H)成分が有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基は、ケイ素原子に結合したものが好ましい。

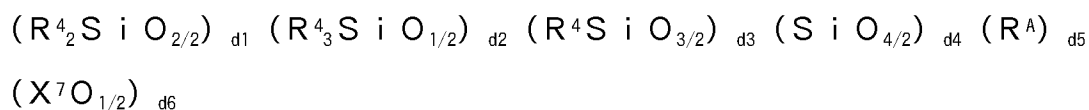
[0212] (H)成分が有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基以外のケイ素原子に結合した基は、例えば、水素原子、一価の炭化水素基（アルケニル基を除く）、又は一価の複素環式基等が挙げられる。

[0213] 上記一価の炭化水素基及び一価の複素環式基としては、上記(B)成分が有するケイ素原子に結合した有機基として例示した一価の炭化水素基（アルケニル基を除く）、一価の複素環式基と同様のものが挙げられる。

[0214] また、(H)成分は、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0215] (H)成分の性状は、25℃において、液状であってもよいし、固体状であってもよく、液体が好ましい。

[0216] (H)成分としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。上記平均単位式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の

複素環式基であり、上述の一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基の具体例が挙げられる。但し、 R^4 の一部は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数2～8のアルケニル基、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%）に対する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基の割合は、0.1～40モル%が好ましい。脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む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、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基以外の R^4 としては、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基）、炭素数4～14のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。

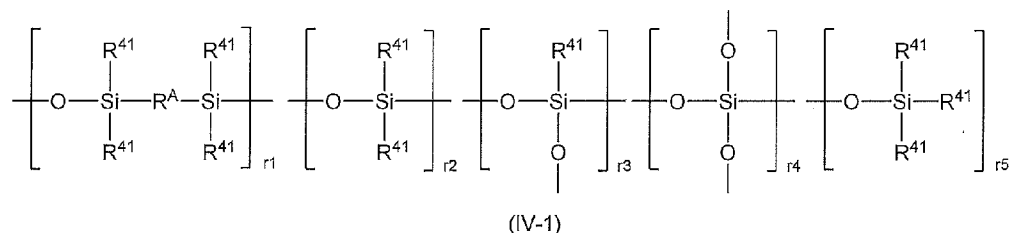
[0217] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のように二価の炭化水素基である。特にエチレン基が好ましい。

[0218] 上記平均単位式中、 X^7 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。

[0219] 上記平均単位式中、 d_1 は正数、 d_2 は正数、 d_3 は0又は正数、 d_4 は0又は正数、 d_5 は正数、 d_6 は0又は正数である。中でも、 d_1 は1～200が好ましく、 d_2 は1～200が好ましく、 d_3 は1～10が好ましく、 d_4 は0～5が好ましく、 d_5 は1～100が好ましい。特に、 $(d_3 + d_4)$ が正数の場合には、(H)成分が分岐鎖（分岐状の主鎖）を有し、硬化物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0220] (H)成分としては、より具体的には、例えば、下記式(IV-1)で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[化7]



- [0221] 上記式 (I V - 1) 中、 R^{41} は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基である。 R^{41} としては、上述の一価の炭化水素基、及び一価の複素環式基の具体例が挙げられる。但し、 R^{41} の少なくとも1個は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数2～8のアルケニル基、特にビニル基）である。また、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基以外の R^{41} としては、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基）、炭素数6～14のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。
- [0222] 上記式 (I V - 1) 中、 R^A は、上記と同じく、二価の炭化水素基を示し、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。なお、複数の R^A が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0223] 上記式 (I V - 1) 中、 r_1 は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 r_1 が2以上の整数の場合、 r_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0224] 上記式 (I V - 1) 中、 r_2 は0又は1以上の整数（例えば、0～400）を示す。なお、 r_2 が2以上の整数の場合、 r_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0225] 上記式 (I V - 1) 中、 r_3 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_3 が2以上の整数の場合、 r_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0226] 上記式 (I V - 1) 中、 r_4 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_4 が2以上の整数の場合、 r_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0227] 上記式 (I V - 1) 中、 r_5 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_5 が2以上の整数の場合、 r_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0228] また、上記式 (I V - 1) における各構造単位の付加形態は、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。また、各構造単位の配列の順番も特に限定されない。

- [0229] (H) 成分としては、上記式 (I V-1) において、 r_1 が 1 以上の整数（例えば、1～100）を示し、 r_2 が 1 以上の整数（例えば、1～400）を示し、 r_3 が 1 以上の整数（例えば、1～50）を示し、 r_4 が 0 であり、 r_5 が 1 以上の整数（例えば、1～50）を示す、分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。
- [0230] また、(H) 成分の他の好ましい態様としては、 r_1 が 1 以上の整数（例えば、1～100）を示し、 r_2 が 1 以上の整数（例えば、1～400）を示し、 r_3 及び r_4 が 0 であり、 r_5 が 1 以上の整数（例えば、1～50）を示す、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンも好ましい。
- [0231] 式 (I V-1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端構造は、例えば、シラノール基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基（例えば、 r_5 が付された括弧内の構造、トリメチルシリル基等）等が挙げられる。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端には、アルケニル基やヒドロシリル基等の各種の基が導入されていてもよい。
- [0232] (H) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは 500 以上 50000 以下であり、より好ましくは 700 以上 20000 以下、さらに好ましくは 1000 以上 10000 以下である。重量平均分子量が 500 以上であると、硬化物の強靱性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が 50000 以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。
- [0233] (H) 成分の分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは 1 以上 4 以下であり、より好ましくは 1～3.5 である。分子量分布が 4 以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) により算出できる。

[0234] (H) 成分の 25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは 100 mPa・s 以上であり、より好ましくは 500 mPa・s 以上である。粘度が 100 mPa・s 以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましく 50000 mPa・s であり、より好ましくは 10000 mPa・s である。粘度が 50000 mPa・s 以下であると、相溶性が向上する傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記 (A) 成分と同様の条件で測定される。

[0235] (H) 成分は公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は、例えば、特開 2012-140617 号公報に記載の方法等により、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンと SiH 基を有するポリオルガノシロキサンとのヒドロシリル化反応により製造できる。原料である脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンと SiH 基を有するポリオルガノシロキサンは、公知乃至慣用のポリシロキサンの製造方法により製造することができ、特に限定されないが、上記 (A) 成分の製造方法と同様に 1 種又は 2 種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造でき、また、市販品を使用することもできる。

また、(H) 成分を含む製品として、例えば、商品名「ETERLED GS5145」、「ETERLED GS5135」、「ETERLED GS5120」（いずれも長興材料工業（株）製）等が入手可能である。

[0236] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において (H) 成分は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。

(H) 成分の 2 種以上を組み合わせる使用した場合、上記の d1～d6、r1～r5 等は、各々の (H) 成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0237] なお、(H) 成分は、分子内に 1 個以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有していればよく、さらにヒドロシリル基を有していてもよい。

- [0238] 本発明の硬化性樹脂組成物が（H）成分を含む場合、その含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、1～50重量%が好ましく、より好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。含有量を1重量%以上とすることにより、硬化物の強靱性、透明性がより向上する傾向がある。
- [0239] 本発明の硬化性樹脂組成物における（A）成分に対する（H）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（A）成分100重量部に対して、1～200重量部が好ましく、より好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部である。含有量を1重量部以上とすることにより、硬化物の強靱性、透明性がより向上する傾向がある。
- [0240] さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分（単に「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、例えば、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、（F）成分及び（H）成分以外のシロキサン化合物（例えば、（B）成分以外の環状シロキサン化合物、低分子量直鎖又は分岐鎖状シロキサン化合物等）、ヒドロシリル化反応抑制剤、溶媒、各種添加剤等が挙げられる。添加剤としては、例えば、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；上述以外のシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、溶剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤等）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤等）、難燃助剤、補強材（他の充填剤等）、核剤、カップリング剤、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、色相改良剤、流動性改良剤、着色剤（染料、顔料等）、分散剤、消泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤、蛍光体等が挙げられる。これらの

その他の成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。なお、その他の成分の含有量（配合量）は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することが可能である。

[0241] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物中に存在するアルケニル基（脂肪族炭素－炭素二重結合を含む基を含む）1モルに対して、ヒドロシリル基（SiH基）が0.5モル以上5モル以下となる組成（配合組成）が好ましく、より好ましくは0.7～2モル、さらに好ましくは0.8～1.2モルである。アルケニル基とヒドロシリル基との割合を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持され、高い強靱性を有する硬化物が形成されやすくなり、また、硬化物の耐熱性、透明性、耐熱衝撃性及び耐リフロー性、並びにガスバリア性がより向上する傾向がある。

[0242] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記の各成分を室温で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた2以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物として使用することもできる。調製時に必要に応じて硬化しない程度に加温（例えば、30～100℃）してもよい。

[0243] 本発明の硬化性樹脂組成物は、常温（約23℃）で液体である。

[0244] 本発明の硬化性樹脂組成物の23℃における粘度は、特に限定されないが、2万mPa・s以下（例えば、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。上記粘度を2万mPa・s以下とすることにより、硬化性樹脂組成物の調製がしやすく、その生産性や取り扱い性がより向上し、また、硬化物に気泡が残存しにくくなるため、硬化物（特に、封止材）の生産性や品質がより向上する傾向がある。一方、粘度の下限值は特に限定はないが、例えば、300mPa・s以上とすることにより、硬化物の耐熱性が

より向上する傾向がある。なお、硬化性樹脂組成物の粘度は、測定温度を 23℃とすること以外は、上述の（A）成分の粘度と同じ方法によって測定される。

[0245] <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（単に「本発明の硬化物」と称する場合がある）が得られる。硬化（特に、ヒドロシリル化反応による硬化）の際の条件は、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℃が好ましく、より好ましくは 60～150℃であり、時間（硬化時間）は 5～720 分が好ましい。なお、硬化は一段階で実施することもできるし、多段階で実施することもできる。本発明の硬化物は、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、特に、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い。

[0246] 本発明の硬化物の 25℃、589 nm の光線における固体屈折率は、好ましくは 1.46～1.54、より好ましくは 1.465～1.535、さらに好ましくは 1.47～1.53 である。本発明の硬化物の固体屈折率が 1.46 以上であると、硬化物のタックがより低い傾向がある。一方、固体屈折率が 1.54 以下であると、硬化物の耐熱性、耐光性がより向上する傾向がある。なお、上記固体屈折率は、プリズムカプラ Model 2010/M（メトリコン社製）により測定できる。

[0247] 本発明の硬化性樹脂組成物を 25～180℃且つ 5～720 分間の条件の中から選択される少なくとも 1 点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物の J I S K 6 2 5 3 に規定されたタイプ D デュロメータを用いて測定された D 硬度は、特に限定されないが、好ましくは 40 以上であり、より好ましくは 45 以上、さらに好ましくは 50 以上である。上記 D 硬度が、40 以上であることにより、例えば、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化

、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）の封止材やレンズとして使用された場合でも、外部応力に対して十分な強度が担保でき、装置の破損を防止することができる。

上記D硬度の上限値は、特に限定されないが、好ましくは70以下、より好ましくは60以下である。上記D硬度の上限値が、70を超えると、例えば、大型の光半導体装置のパッケージ（LEDパッケージ）の封止材として使用し、冷熱サイクルのような熱衝撃が加えられた場合において、クラックが発生してボンディングワイヤが断裂することにより不灯となるような問題が生じやすくなり、好ましくない。

[0248] また、本発明の硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6251に規定された引張伸度は、特に限定されないが、好ましくは50%以上であり、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上である。上記引張伸度が50%以上であることにより、例えば、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）の封止材やレンズとして使用された場合でも、外部応力に対して十分な柔軟性が担保でき、装置の破損を防止することができる。

[0249] 本発明の硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6253に規定されたタイプDデュロメータを用いて測定されたD硬度が40以上であり、且つ、引張伸度が50%以上であることが好ましい。該硬化物が上記D硬度と引張伸度の両方の特性（強靱性）を併せ持つことにより、例えば、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）の封止材やレンズとして使用された場合でも、外部応力に対して十分な強度と柔軟性を兼ね備えた、即ち、優れた強靱性を有するため、装置の破損を防止することができる。

[0250] ＜封止剤＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体装置における半導体素子の封止用の組成物（封止剤）（単に「本発明の封止剤」と称する場合がある）として好ましく使用することができる。具体的には、本発明の封止剤は、光半導体装置における光半導体素子（ＬＥＤ素子）の封止用途に（即ち、光半導体用封止剤として）特に好ましく使用できる。本発明の封止剤を硬化させることにより得られる封止材（硬化物）は、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、特に、ガスバリア性、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、さらにタックが低い。特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い材料（硬化物）を形成でき、かつ粘度も低く制御されるため、薄型、小型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）の封止材として使用された場合でも、外部応力に対して十分な強度と柔軟性を兼ね備え、さらに、取扱いが容易であるという利点を有する。このため、本発明の封止剤は、特に、高輝度、短波長の光半導体素子を搭載した薄型の光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）の封止剤等として好ましく使用できる。

[0251] ＜レンズ形成用樹脂組成物＞

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、レンズを形成するための組成物（「本発明のレンズ形成用樹脂組成物」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樹脂組成物を硬化させることにより得られるレンズは、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、特に、ガスバリア性、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、さらにタックが低い。特に、硬度を高くした場合でも引張伸度、引張応力等の機械特性が比較的高く維持された強靱性が高い材料（硬化物）を形成でき、かつ粘度も低く制御されるため、光半導体装置のレンズとして使用された場合でも、外部応力に対して十分な強度と柔軟性を兼ね備え、さらに、取扱いが容易であるという利点を有する。このため、本発明のレンズ形成用樹脂組成物硬化

させることにより得られるレンズは、特に、高輝度、短波長の光半導体素子を搭載した光半導体装置のレンズ等として好ましく使用できる。

[0252] <半導体装置>

本発明の封止剤を使用して半導体素子を封止することにより、半導体装置（単に「本発明の半導体装置」と称する場合がある）が得られる。即ち、本発明の半導体装置は、半導体素子とこれを封止する封止材とを少なくとも有する半導体装置であって、上記封止材が本発明の封止剤の硬化物である半導体装置である。また、本発明のレンズ形成用樹脂組成物を使用することによっても、半導体装置（これも「本発明の半導体装置」と称する場合がある）を得ることができる。即ち、本発明の半導体装置の別の態様は、半導体素子とレンズとを少なくとも有する半導体装置であって、上記レンズが本発明のレンズ形成用樹脂組成物の硬化物である半導体装置であってもよい。

本発明の半導体装置は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを含み、上記封止材が本発明の硬化性樹脂組成物（本発明の封止剤）の硬化物であり、なおかつ、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樹脂組成物）の硬化物である半導体装置であってもよい。

本発明の半導体装置の製造は、公知乃至慣用の方法により実施でき、例えば、本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物を所定の成形型内に注入し、所定の条件で加熱硬化して実施できる。硬化温度と硬化時間は、硬化物の調製時と同様の範囲で設定することができる。

[0253] 本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物は、上記半導体装置が光半導体装置である場合、即ち、光半導体装置における光半導体素子の封止剤（光半導体用封止剤）及び／又はレンズ形成用樹脂組成物（光半導体用レンズ形成用樹脂組成物）として使用する場合には、特に上述の有利な効果を効果的に発揮できる。本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物を光半導体用封止剤として使用することにより、光半導体装置（単に「本発明の光半導体装置」と称する場合がある）が得られる。

本発明のトップビュー型光半導体装置の一例を図１に示す。図１において、１００はリフレクター（光反射用樹脂組成物）、１０１は金属配線（電極）、１０２は光半導体素子、１０３はボンディングワイヤ、１０４は硬化物（封止材）を示す。

また、本発明のサイドビュー型光半導体装置の一例を図２に示す。図２において、１０１aは外部電極、１０１bは内部電極、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）、２００は側壁部、２０１は反射面を示す。

[0254] 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・短波長で薄型化されたトップビュー型およびサイドビュー型光半導体装置において使用される光半導体素子を被覆する封止材を形成するための封止剤やレンズを形成するための樹脂組成物、高耐熱・高耐電圧の半導体装置（パワー半導体等）において半導体素子を被覆する封止材を形成するための封止剤等の用途に好ましく使用できる。

[0255] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の封止剤用途（特に、光半導体素子の封止剤用途）及びレンズ形成用途（特に、光半導体装置におけるレンズ形成用途）に限定されず、機能性コーティング剤、透明機器、接着剤（耐熱透明接着剤等）、電気絶縁材（絶縁膜等）、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ等の光学関連や半導体関連の用途にも好ましく使用できる。

実施例

[0256] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0257] 生成物及び製品の¹H-NMR分析は、J E O L E C A 5 0 0（500MHz）により行った。

生成物並びに製品の数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、A l l i

ance HPLCシステム 2695 (Waters製)、Refractive Index Detector 2414 (Waters製)、カラム: Tskgel GMH_{HR}-M×2 (東ソー (株) 製)、ガードカラム: Tskgel guard column H_{HR}L (東ソー (株) 製)、カラムオープン: COLUMN HEATER U-620 (Sugai製)、溶媒: THF、測定条件: 40℃、標準ポリスチレン換算により行った。

生成物並びに製品の粘度の測定は、レオメーター (商品名「Physica MCR-302」、Anton Paar社製) と平行プレート (円錐直径: 25 mm、テーパ角度=0°) を用いて、温度: 25℃、回転数: 20 rpmの条件で行った。

生成物並びに製品の固体屈折率の測定は、プリズムカプラ Model 2010/M (メトリコン社製) を用い、25℃の環境下で407.3 nm、632.8 nm、827.8 nm、1310.2 nmの値から589.0 nmの屈折率を算出した。

[0258] 製造例1

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン7.50 g (36.00 mmol)、トリメトキシメチルシラン53.94 g (396.00 mmol)、トリメトキシフェニルシラン22.19 g (111.89 mmol)、ヘキサメチルジシロキサン11.96 g (73.65 mmol)、メチルイソブチルケトン65.27 gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた5 N塩酸22.26 gを滴下した。さらに水30.02 gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン19.77 g (121.77 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン128.62 g (690.00 mmol) をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量5

0.65 gのシリコーンレジンAを得た。

数平均分子量 (M_n) : 2117、重量平均分子量 (M_w) : 4766、分子量分布 (M_w/M_n) : 2.26

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl_3)) : δ 0.17 (br), 1.24 (br), 3.54–3.84 (br), 5.74–6.14 (br), 7.36–7.72 (br).

平均単位式 : $(\text{SiO}_{4/2})_{0.06} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.62} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.03} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}$ [Ph:フェニル基、Me:メチル基、Vi:ビニル基、以下、同様]

メチル基含有率: 77モル%、フェニル基含有率: 14モル%、ビニル基含有率: 9モル%

[0259] 製造例2

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン5.00 g (24.00 mmol)、トリメトキシメチルシラン35.96 g (264.00 mmol)、トリメトキシフェニルシラン14.79 g (74.59 mmol)、メチルイソブチルケトン60.39 gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた5 N塩酸14.84 gを滴下した。さらに水20.01 gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン20.21 g (124.47 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン77.67 g (416.71 mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含有する下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量32.97 gのシリコーンレジンBを得た。

数平均分子量 (M_n) : 2093、重量平均分子量 (M_w) : 4195、分子量分布 (M_w/M_n) : 2.00

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl_3)) : δ

0.18 (br), 1.25 (br), 3.54–3.85 (br), 5.77–6.16 (br), 7.38–7.71 (br).

平均単位式: $(\text{SiO}_{4/2})_{0.06} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.61} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.11}$

メチル基含有率: 78モル%、フェニル基含有率: 14モル%、ビニル基含有率: 8モル%

[0260] 製造例3

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン5.00 g (24.00 mmol)、トリメトキシメチルシラン35.96 g (264.00 mmol)、トリメトキシフェニルシラン14.79 g (74.59 mmol)、メチルイソブチルケトン60.39 gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた5 N塩酸14.84 gを滴下した。さらに水20.01 gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン22.85 g (140.71 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン74.65 g (400.47 mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量33.86 gのシリコーンレジンCを得た。

数平均分子量 (Mn) : 2171、重量平均分子量 (Mw) : 4645、分子量分布 (Mw/Mn) : 2.14

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz, CDCl_3)) : δ 0.18 (br), 1.24 (br), 3.54–3.84 (br), 5.74–6.16 (br), 7.38–7.71 (br).

平均単位式: $(\text{SiO}_{4/2})_{0.06} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.62} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}$

メチル基含有率: 78モル%、フェニル基含有率: 14モル%、ビニル基含有率: 8モル%

有率：8モル%

[0261] 製造例4

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン60.02 g (288.10 mmol)、トリメトキシフェニルシラン14.79 g (74.74 mmol)、ヘキサメチルジシロキサン11.96 g (73.65 mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン2.87 g (15.40 mmol)、メチルイソブチルケトン65.27 gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ロートに入れた5 N塩酸18.38 gを滴下した。さらに水24.78 gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン60.96 g (375.42 mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン14.40 g (77.25 mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ロートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ロートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量38.95 gのシリコーンレジンDを得た。

数平均分子量 (M_n) : 2038、重量平均分子量 (M_w) : 2427、分子量分布 (M_w/M_n) : 1.19

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz、 CDCl_3)) : δ -0.3-0.3 ppm (br)、3.0-4.0 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.9 ppm (br)

平均単位式 : $(\text{SiO}_{4/2})_{0.44} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.12} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.37} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.07}$

メチル基含有率：87モル%、フェニル基含有率：8モル%、ビニル基含有率：5モル%

[0262] 製造例5

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン5.00 g (24.00 mmol)、トリメトキシメチルシラン35.96 g (264.00 mmol)

mol)、トリメトキシフェニルシラン14.79g(74.59mmol)、ヘキサメチルジシロキサン0.59g(3.63mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン0.90g(4.81mmol)、メチルイソブチルケトン59.50gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた5N塩酸14.84gを滴下した。さらに水20.01gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン37.20g(229.08mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン56.60g(303.66mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量34.25gのシリコーンレジンEを得た。

数平均分子量(Mn):1842、重量平均分子量(Mw):3013、分子量分布(Mw/Mn):1.63

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl_3)): δ 0.14 (br), 1.24 (br), 3.55–3.84 (br), 5.74–6.15 (br), 7.37–7.71 (br).

平均単位式: $(\text{SiO}_{4/2})_{0.06} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.58} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.10} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.09}$

メチル基含有率:80mol%、フェニル基含有率:13mol%、ビニル基含有率:7mol%

[0263] 製造例6

500mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン23.00g(110.40mmol)、トリメトキシメチルシラン24.19g(117.60mmol)、トリメトキシフェニルシラン14.79g(74.59mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン6.65g(35.65mmol)、メチルイソブチルケトン51.04gを

仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ロートに入れた5N塩酸15.99gを滴下した。さらに水21.57gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン94.23g (505.53mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ロートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ロートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量38.74gのシリコーンレジンFを得た。

数平均分子量 (Mn) : 1884、重量平均分子量 (Mw) : 2517、分子量分布 (Mw/Mn) : 1.34

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl_3)) : δ 0.21 (br), 1.25 (br), 3.58–3.86 (br), 5.72–6.18 (br), 7.38–7.68 (br).

平均単位式 : $(\text{SiO}_{4/2})_{0.21} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.15} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.36} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.28}$

メチル基含有率 : 68モル%、フェニル基含有率 : 11モル%、ビニル基含有率 : 21モル%

[0264] 製造例7

(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8.316g (25mmol、ヒドロシリル基 : 50mmol)、トルエン9.4g、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 [$1.9 \times 10^{-4}\text{mmol}$ (Pt換算)]を仕込み、60℃で攪拌、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7.694g (20mmol、ビニルシリル基 : 40mmol)を、滴下した。

滴下終了後、60℃で保持して、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。その後、室温まで冷却した。

(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）2.000g（4.8mmol）、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} mol（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で得られた反応液の全量を滴下した。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のポリオルガノシロキシシルアルキレン14.2gを得た。

粘度[25℃、せん断速度20(1/s)における]は3450mPa・s、数平均分子量(Mn)は3430、重量平均分子量(Mw)は7880、分子量分布(Mw/Mn)は2.30であった。

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz、 CDCl_3)) : δ -0.3-0.3ppm (br)、0.4ppm (br)、3.0-4.0ppm (br)、5.7-6.2ppm (br)、7.1-7.9ppm (br)

平均単位式 : $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.04} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.43} (\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.49} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.04}$

[0265] (A) 成分としては、次の製品を使用した。

シリコーンレジンA : 製造例1で得られた生成物

シリコーンレジンB : 製造例2で得られた生成物

シリコーンレジンC : 製造例3で得られた生成物

シリコーンレジンD：製造例4で得られた生成物

シリコーンレジンE：製造例5で得られた生成物

シリコーンレジンF：製造例6で得られた生成物

[0266] (B) 成分としては、次の製品を使用した。

Si-Viモノマー：トリス（ビニルジメチルシロキシ）フェニルシラン
(Gelest社製)

[0267] (C) 成分としては、次の製品を使用した。

ビニルシルアルキレンシリコーン：製造例7で得られた生成物

[0268] (D) 成分としては、次の製品を使用した。

Si-Hモノマー：1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニル
トリシロキサン (NANJING SiSiB SILICONES社製)

平均組成式： $\text{Ph}_{2/3}\text{Me}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{SiO}_{2/3}$

平均単位式： $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_1(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

メチル基含有率：50モル%、フェニル基含有率：25モル%、ヒドロシリル基含有率：25モル%

[0269] (E) 成分としては、次の製品を使用した。

付加反応触媒：商品名「Pt-VTS」、白金の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；白金として2.0wt%含有、エヌ・イーケムキャット社製

[0270] 比較例5、6の材料として、(A)～(E)成分に替えて次の製品を使用した。

(A剤)

OE-7660A：商品名「OE-7660A」、東レ・ダウコーニング(株)製、アルケニル基を有するMTレジン、アルケニル基を有する直鎖ポリオルガノシロキサン、ヒドロシリル化触媒を含む。メチル基含有率：58モル%、フェニル基含有率：17モル%、ビニル基含有率：25モル%

OE-6630A：商品名「OE-6630A」、東レ・ダウコーニング(株)製、アルケニル基を有するMDTレジン、アルケニル基を有する直鎖

ポリオルガノシロキサン、ヒドロシリル化触媒を含む。メチル基含有率：51モル%、フェニル基含有率：42モル%、ビニル基含有率：4モル%

(B剤)

OE-7660B：商品名「OE-7660B」、東レ・ダウコーニング(株)製、アルケニル基を有するMTレジン、ヒドロシリル基を有する直鎖オルガノシロキサンを含む。メチル基含有率：39モル%、フェニル基含有率：42モル%、ビニル基含有率：8モル%、SiH基含有率：10モル%

OE-6630B：商品名「OE-6630B」、東レ・ダウコーニング(株)製、アルケニル基を有するMTレジン、ヒドロシリル基を有する直鎖ポリオルガノシロキサンを含む。メチル基含有率：40モル%、フェニル基含有率：41モル%、ビニル基含有率：8モル%、SiH基含有率：10モル%

[0271] <実施例及び比較例>

実施例1～9、比較例1～6を、以下の手順に従って実施した。

表1(実施例1～9及び比較例1～4)に従って、(A)成分、(B)成分、(C)成分、および(D)成分を所定重量比率で混合し、70℃で2時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後、(E)成分を所定重量比率で加え、10分間攪拌し、均一な液体である硬化性樹脂組成物を得た。

比較例5、6では、(A)～(E)成分に替えて、表1に記載のA剤、B剤を、表1に記載の重量比率で混合したこと以外は、実施例1～9、比較例1～4と同じ操作で硬化性樹脂組成物を得た。

[0272] 表1に実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物に含まれる(A)成分の a_1/a_2 を示す。(A)成分として、2種以上のシリコーンレジンを使用した場合は、各シリコーンレジンの配合割合に応じた a_1/a_2 の平均値とした。

また、表1に硬化性樹脂組成物における(A)～(C)成分の中に含まれるビニル基(SiV基)に対する(D)成分中に含まれるヒドロシリル基(SiH基)の比(SiH/SiV比)を示す。

さらに、表 1 に上記各成分の含有割合（（B）成分／（A）成分、（C）成分／（A）成分、（D）成分／（A）成分、（B）～（D）成分／（A）成分。各々％）を示す。

[0273] 硬化性樹脂組成物について、以下の評価試験を行った。

なお、表 1 中、硬化性樹脂組成物の各成分の配合量は特に指定がない限り重量部を示し、付加反応触媒は、白金の重量単位（ppm）で示す。

[0274] <評価>

[粘度]

上記で得られた硬化性樹脂組成物の 23℃における粘度（mPa・s）を、レオメーター（商品名「Physica MCR-302」、Anton Paar 社製）と平行プレート（円錐直径：25mm、テーパ角度＝0°）を用いて、温度：23℃、回転数：20rpm の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

[0275] [D 硬度]

厚み 3mm の PTFE 製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で 1 時間、続いて 150℃で 4 時間加熱することで、D 硬度測定用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。

得られた硬化物の D 硬度を、タイプ D デュロメーター（商品名「GS-702G」、（株）テクロック製）を用いて、JISK6253 に準拠して測定した。結果を表 1 に示す。

[0276] [固体屈折率]

厚み 0.5mm の PTFE 製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で 1 時間、続いて 150℃で 4 時間加熱することで、固体屈折率測定用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。

得られた硬化物をプリズムカブラ Model 2010/M（メトリコン社製）を用い、25℃の環境下で 407.3nm、632.8nm、827.8nm、1310.2nm の値から 589.0nm の屈折率を算出した。結果を表 1 に示す。

[0277] [引張試験]

厚み 0.5 mm の P T F E 製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて150℃で4時間加熱することで、引張試験用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。

J I S K 6 2 5 1 に準拠して、得られた硬化物の引張応力、引張伸度、ヤング率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0278] [エージング試験]

(硬化物の製造)

厚み 3 mm、幅 10 mm、長さ 50 mm の長方形の型に上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて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（厚み 3 mm）を製造した。

[0279] 上記で製造した硬化物について分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて450 nm の光線透過率を測定した。その後、200℃の環境下に500時間曝露し、同様に光線透過率を測定した。

硬化直後の光線透過率を「初期透過率 [%]」、200℃の環境下で500時間曝露後の光線透過率を「200℃耐熱試験（500 h r）後の透過率 [%]」とした。

[0280] この測定結果から下記式より透過率維持率を算出した。

$$200^{\circ}\text{C耐熱試験}(500\text{ h r})\text{後の透過率維持率}[\%] = (200^{\circ}\text{C耐熱試験}(500\text{ h r})\text{後の透過率}[\%] / \text{初期透過率}[\%]) \times 100$$

そして、「200℃耐熱試験（500 h r）後の透過率維持率」を、以下の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

- ◎（かなり良好である） : 透過率維持率が95%以上
- （良好である） : 透過率維持率が90%以上95%未満
- ×（不良である） : 透過率維持率が90%未満

[0281] [総合判定]

粘度、D 硬度、引張試験結果、及びエージング試験結果から以下の基準で総合判定した。結果を表 1 に示す。

以下を全て満たすものを○、いずれか1つ以上を満たさないものを×と評価した。

- ・ 硬度：D 4 0 以上
- ・ 粘度：1 0, 0 0 0 m P a ・ s 以下
- ・ 引張伸度：5 0 % 以上
- ・ 2 0 0 ° C 耐熱試験 5 0 0 時間後の透過率維持率：9 5 % 以上

[0282]

[表1]

(表 1)			実施例										比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6				
硬化性樹脂組成物	(A) 成分	シリコーンレジンA	重量部	64	44											73	74				
		シリコーンレジンB	重量部	22	66	68	66	67													
		シリコーンレジンC	重量部						67						54						
		シリコーンレジンD	重量部							69											
		シリコーンレジンE	重量部								75										
		シリコーンレジンF	重量部															48			
	(B) 成分	Si-vinylモノマー	重量部	10	10	10	5	10	7	10	10	5	3	1							
	(C) 成分	ビニルシラルキレンシリコーン	重量部				4		2				2	4	25	17					
	(D) 成分	Si-Hモノマー	重量部	26	25	25	22	25	24	24	22	20	23	3	22	36					
	(E) 成分	ヒドロシリル化反応触媒	ppm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0					
硬化性樹脂	A剤	OE-7660A	重量部																5		
		OE-6630A	重量部																	20	
	B剤	OE-7660B	重量部																100		
		OE-6630B	重量部																	80	
			SIH/SIV		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硬化物	(A) 成分のa1/a2	(A) 成分 / (A) 成分	%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	3.67	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.41				
		(B) 成分 / (A) 成分	%	14	14	14	8	14	11	14	13	6	4	1	0	0	0				
		(C) 成分 / (A) 成分	%	0	0	0	5	0	3	0	0	0	3	5	47	35					
		(D) 成分 / (A) 成分	%	41	39	37	33	37	35	35	32	26	30	28	41	75					
		(B) ~ (D) 成分 / (A) 成分	%	57	54	52	46	52	49	50	46	33	38	11	87	110					
	引張り試験	粘度	mPa・s	1,544	1,529	2,030	2,979	1,231	2,079	3,368	2,140	6,891	23,330	49,700	2,336	300	2,200	2,200			
		D硬度	-	54	53	42	51	43	50	46	41	40	65	70	30	40	57	27			
		屈折率	-	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.55	1.55		
		引張応力	MPa	10	9	8	10	7	9	9	6	6	16	17	5	4	11	5			
		引張伸び率	%	63	76	92	57	101	83	79	67	155	19	20	109	19	75	95			
エーゼン試験 (透過率:450nm)	ヤング率	MPa	131	94	51	213	44	92	104	101	46	551	577	13	37	173	13				
	200℃耐熱試験(500hr)後の透過率維持率	%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	
総合判定			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	

[0283] 上記で説明した本発明のバリエーションを以下に付記する。

[1] 下記の (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分、及び (E) 成分を含む硬化性樹脂組成物であって、

(A) 成分 100 重量部に対する (B) 成分の含有量が 5 ～ 50 重量部であり、

(A) 成分 100 重量部に対する (C) 成分の含有量が 0 ～ 10 重量部であり、

(D) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分中に存在するアルケニル基 1 モルに対して、(D) 成分中に存在する SiH 基（ヒドロシリル基）が 0.5 ～ 5 モルとなる量であり、

(A) 成分 100 重量部に対する (B) 成分、(C) 成分、及び (D) 成分の含有量の合計が 80 重量部以下であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

(A) : 下記平均単位式 (I) :

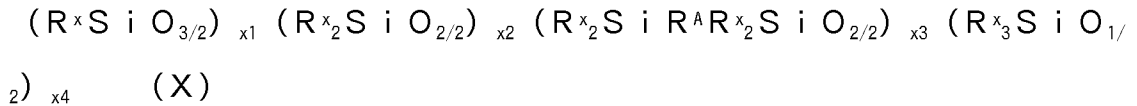


[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基（好ましくはメチル基）、炭素数 6 ～ 14 のアリール基（好ましくはフェニル基）、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基（好ましくはビニル基）、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基（好ましくはメトキシ基、エトキシ基）、又は水酸基であり、 R^1 の全量（100 モル%）に対するアルキル基の割合を X モル%、アリール基の割合を Y モル%、アルケニル基の割合を Z モル%としたとき、X は 30 ～ 98 モル%、Y は 1 ～ 50 モル%、Z は 1 ～ 20 モル%である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、及び $a4$ は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.01 \leq a1 / a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B) : ケイ素原子に結合した有機基の全量（100 モル%）に対するアルケニル基（好ましくはビニル基）の割合が 20 ～ 60 モル%であり、ケイ素原子数が 10 以下であるポリオルガノシロキサン

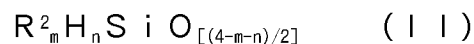
(C) : 下記平均単位式 (X) :



[式中、 R^x は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）、炭素数2～8のアルケニル基（好ましくはビニル基）、炭素数1～10のアルコキシ基（好ましくはメトキシ基、エトキシ基）、又は水酸基であり、 R^x の全量（100モル%）に対するアリール基の割合が1～50モル%であり、全 R^x の少なくとも2個はアルケニル基である。 R^A は、二価の炭化水素基（好ましくはエチレン基）である。 $x1$ 、 $x2$ 、 $x3$ 、及び $x4$ は、 $0.05 > x1 \geq 0$ 、 $x2 + x3 > 0$ 、 $x4 > 0$ 、及び $x1 + x2 + x3 + x4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるオルガノポリシロキサン

(D) : 下記平均組成式 (I I) :



[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、又は炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(E) : ヒドロシリル化触媒

[2] Xが、55～95モル%（好ましくは60～90モル%）である、上記[1]に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] Yが、3～40モル%（好ましくは5～30モル%）である、上記[1]又は[2]に記載の硬化性樹脂組成物。

[4] Zが、2～15モル%（好ましくは3～10モル%）である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[5] (A) 成分が、
重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、
分子量分布が1以上4以下であり、
25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体である
ポリオルガノシロキサンである、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載
の硬化性樹脂組成物。

[6] (A) 成分において、XとYの割合(X/Y)が0.5～25（好ま
しくは1～20、より好ましくは2～15）である、上記[1]～[5]の
いずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[7] a1が、0.01～0.8（好ましくは0.02～0.7、より好ま
しくは0.03～0.6）である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載
の硬化性樹脂組成物。

[8] a2が、0.01～0.90（好ましくは0.03～0.85、より
好ましくは0.05～0.8）である、上記[1]～[7]のいずれか1つ
に記載の硬化性樹脂組成物。

[9] a3が、0～0.9（好ましくは0～0.6、より好ましくは0～0
.3）である、上記[1]～[8]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成
物。

[10] a4が、0.01～0.9（好ましくは0.03～0.8、より好
ましくは0.05～0.7）である、上記[1]～[9]のいずれか1つに
記載の硬化性樹脂組成物。

[11] a1/a2が、0.02～8（好ましくは0.03～6）である、
上記[1]～[10]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[12] (A) 成分の重量平均分子量(Mw)が、500以上50000以
下（好ましくは600以上40000以下、より好ましくは700以上20
000以下、特に好ましくは1000以上10000以下）である、上記[
1]～[11]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[13] (A) 成分の分子量分布(Mw/Mn)が、1以上4以下（好まし

くは1～3. 5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2. 5) である、上記[1]～[12]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[14] (A) 成分の25℃における粘度が、10 mPa・s以上(好ましくは100 mPa・s以上、より好ましくは500 mPa・s以上) である、上記[1]～[13]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[15] (A) 成分の25℃における粘度が、1000000 mPa・s以下(好ましくは100000 mPa・s以下) である、上記[1]～[14]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[16] (A) 成分の含有量(配合量) が、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%) に対して、20～99重量%(より好ましくは40～97重量%、さらに好ましくは50～95重量%) である、上記[1]～[15]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

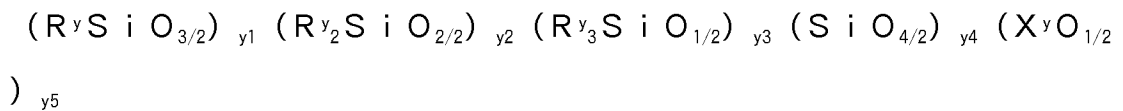
[0284] [17] (B) 成分において、ケイ素原子に結合した有機基の全量(100モル%) に対するアルケニル基の割合が、20～55モル%(好ましくは25～50モル%) である、上記[1]～[16]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[18] (B) 成分を構成するケイ素原子の数が、8個以下(好ましくは6個以下) である、上記[1]～[17]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[19] (B) 成分を構成するケイ素原子の数が、2個以上(好ましくは3個以上) である、上記[1]～[18]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[20] (B) 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有機基が、アルキル基(好ましくはメチル基)、又はアリール基(好ましくはフェニル基) である、上記[1]～[19]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0285] [21] (B) 成分が、下記単位式で表されるポリオルガノシロキサンである、上記[1]～[20]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^y は、同一又は異なって、一価の有機基であり、 R^y の一部はアルケニル基（好ましくはビニル基）であり、その割合は、（B）成分におけるケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対して20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）となる範囲である。 X^y は、水素原子又はアルキル基（好ましくはメチル基）である。 $y1$ は0又は正の整数、 $y2$ は0又は正の整数、 $y3$ は0又は正の整数、 $y4$ は0又は正の整数、 $y5$ は0又は正の整数であり、 $(y1 + y2 + y3)$ が正数であり、かつ、 $2 \leq y1 + y2 + y3 + y4 \leq 10$ （好ましくは $2 \leq y1 + y2 + y3 + y4 \leq 8$ 、より好ましくは $2 \leq y1 + y2 + y3 + y4 \leq 6$ ）を満たす正数である。]

[22] アルケニル基以外の R^y が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記[21]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0286] [23] （B）成分が、ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルケニル基（好ましくはビニル基）の割合が20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）であり、ケイ素原子数が10以下（好ましくは8以下、より好ましくは6以下）である直鎖状ポリオルガノシロキサンである、上記[1]～[22]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[24] 直鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記[23]に記載の硬化性樹脂組成物。

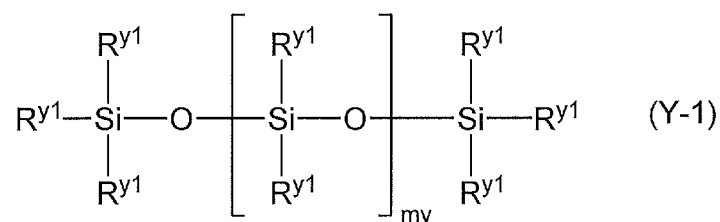
[25] ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルキル基（好ましくはメチル基）の割合が、0～80モル%（好ましくは40モル%以上、より好ましくは50～80モル%）である、上記[24]に記載

載の硬化性樹脂組成物。

[26] ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル％）に対するアリール基（好ましくはフェニル基）の割合が、0～80モル％（好ましくは5モル％以上、より好ましくは7～60モル％）である、上記[24]又は[25]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0287] [27] 直鎖状の（B）成分が、下記式（Y-1）で表される、上記[1]～[26]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化8]



[上記式中、 R^{y1} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、全 R^{y1} の20～60モル％（好ましくは20～55モル％、より好ましくは25～50モル％）はアルケニル基（好ましくはビニル基）である。 m は、0～8の整数（好ましくは0～6の整数、より好ましくは0～4の整数）である。]

[28] アルケニル基以外の R^{y1} が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記[27]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0288] [29] （B）成分が、ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル％）に対するアルケニル基（好ましくはビニル基）の割合が20～60モル％（好ましくは20～55モル％、より好ましくは25～50モル％）であり、ケイ素原子数が10以下（好ましくは8以下、より好ましくは6以下）であり、 $\text{R Si O}_{3/2}$ （ R は、一価の置換又は無置換炭化水素基である。）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である、上記[1]～[22]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[30] 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が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記[29]に記載の硬化性樹脂組成物。

[31] Rが、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記[29]又は[30]に記載の硬化性樹脂組成物。

[32] ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルキル基（好ましくはメチル基）の割合が、0～80モル%（好ましくは40モル%以上、より好ましくは50～80モル%）である、上記[31]に記載の硬化性樹脂組成物。

[33] ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアリール基（好ましくはフェニル基）の割合が、0～80モル%（好ましくは5モル%以上、より好ましくは7～60モル%）である、上記[31]又は[32]に記載の硬化性樹脂組成物。

[34] 分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが、 y_1 および／もしくは y_4 が正の整数である上記[21]の単位式で表される、上記[29]～[33]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[35] y_3 / y_1 が0～3の数である、上記[34]に記載の硬化性樹脂組成物。

[36] $y_4 / (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ が0～0.3の数である、上記[34]又は[35]に記載の硬化性樹脂組成物。

[37] $y_5 / (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ が0～0.4の数である、上記[34]～[36]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0289] [38] (B)成分が、ケイ素原子に結合した有機基の全量（100モル%）に対するアルケニル基（好ましくはビニル基）の割合が20～60モル%（好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%）であり、ケイ素原子数が10以下（好ましくは8以下、より好ましくは6以下）で

ある環状ポリオルガノシロキサンである、上記〔１〕～〔２２〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔３９〕環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が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記〔３８〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔４０〕ケイ素原子に結合した有機基の全量（１００モル％）に対するアルキル基（好ましくはメチル基）の割合が、０～８０モル％（好ましくは４０モル％以上、より好ましくは５０～８０モル％）である、上記〔３９〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔４１〕ケイ素原子に結合した有機基の全量（１００モル％）に対するアリール基（好ましくはフェニル基）の割合が、０～８０モル％（好ましくは５モル％以上、より好ましくは７～６０モル％）である、上記〔３９〕又は〔４０〕に記載の硬化性樹脂組成物。

[0290] 〔４２〕（Ｂ）成分の分子量が、２００以上２０００以下（好ましくは２５０以上１５００以下、より好ましくは３００以上１０００以下）である、上記〔１〕～〔４１〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔４３〕（Ｂ）成分の２５℃における粘度が、１０００ｍＰａ・ｓ以下（好ましくは５００ｍＰａ・ｓ以下）である、上記〔１〕～〔４２〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔４４〕（Ｂ）成分の２５℃における粘度が、０．１ｍＰａ・ｓ以上（好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上）である、上記〔１〕～〔４３〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔４５〕（Ｂ）成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、３～３０重量％（好ましくは３～２５重量％、より好ましくは３～２０重量％）である、上記〔１〕～〔４４〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔４６〕（Ｂ）成分の含有量（配合量）が、（Ａ）成分１００重量部に対して、５～４０重量部（好ましくは５～３０重量部）である、上記〔１〕～〔

45] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0291] [47] (C) 成分において、 R^x の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合を X'' モル%としたとき、 X'' が30~98モル% (好ましくは55~95モル%、より好ましくは60~90モル%) である、上記[1]~[46] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[48] (C) 成分において、 R^x の全量(100モル%)に対するアリール基の割合を Y'' モル%としたとき、 Y'' が3~40モル% (好ましくは5~30モル%) である、上記[1]~[47] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[49] (C) 成分において、 R^x の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合を Z'' モル%としたとき、 Z'' が1~20モル% (好ましくは2~15モル%、より好ましくは3~10モル%) である、上記[1]~[48] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[50] (C) 成分において、アルキル基の割合(X'')とアリール基の割合(Y'')の割合(X''/Y'')が、0.5~25 (好ましくは1~20、さらに好ましくは2~15) である、上記[1]~[49] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[51] x_1 が0.01以上0.04以下 (好ましくは0.02以上0.03以下) である、上記[1]~[50] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[52] x_2 が0.30~0.99 (好ましくは0.40~0.98、より好ましくは0.50~0.97) である、上記[1]~[51] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[53] x_3 が0.20~0.90 (好ましくは0.30~0.80、より好ましくは0.40~0.70) である、上記[1]~[52] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[54] $x_2 + x_3$ が0.30~0.99 (好ましくは0.40~0.98、より好ましくは0.50~0.97) である、上記[1]~[53] のい

いずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[55] x_4 が 0.01～0.50（好ましくは 0.02～0.40、より好ましくは 0.03～0.35）である、上記 [1]～[54] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[56] (C) 成分が、上記平均単位式 (X) 中、 x_1 、 x_2 、 x_3 、及び x_4 が、 $0.05 > x_1 > 0$ 、 $x_2 + x_3 > 0$ 、 $x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、及び $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ を満たす数であるポリオルガノシロキシシルアルキレンである、上記 [1]～[55] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[57] (C) 成分の重量平均分子量 (M_w) が、500以上50000以下（好ましくは 600以上40000以下、より好ましくは 700以上20000以下、特に好ましくは 1000以上10000以下）である、上記 [1]～[56] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[58] (C) 成分の分子量分布 (M_w/M_n) が、1以上4以下（好ましくは 1～3.5、より好ましくは 1～3、特に好ましくは 1～2.5）である、上記 [1]～[57] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[59] (C) 成分の 25℃における粘度が、10 mPa・s 以上（好ましくは 100 mPa・s 以上、より好ましくは 500 mPa・s 以上）である、上記 [1]～[58] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[60] (C) 成分の 25℃における粘度が、1000000 mPa・s 以下（好ましくは 100000 mPa・s 以下）である、上記 [1]～[59] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[61] (C) 成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0～20重量%（好ましくは 0～15重量%、より好ましくは 1～10重量%）である、上記 [1]～[60] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[62] (C) 成分の含有量（配合量）は、(A) 成分 100重量部に対して 0～8重量部（好ましくは 1～6重量部）である、上記 [1]～[61]

のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0292] [63] (D)成分において、 R^2 の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合を X' モル%としたとき、 X' が、20～95モル% (より好ましくは30～93モル%、より好ましくは40～90モル%)である、上記[1]～[62]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[64] (D)成分において、 R^2 の全量(100モル%)に対するアリール基の割合を Y' モル%としたとき、 Y' が、1～80モル% (好ましくは3～60モル%、より好ましくは5～40モル%)である、上記[1]～[63]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[65] (D)成分において、 R^2 の全量(100モル%)に対するSiH基(ヒドロシリル基)の割合を Z' モル%としたとき、 Z' が、2～70モル% (好ましくは5～60モル%、より好ましくは10～55モル%)である、上記[1]～[64]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[66] (D)成分において、アルキル基の含有量(X')とアリール基の含量(Y')の割合(X'/Y')が、 $1/100 \sim 100/1$ (好ましくは $10/100 \sim 100/10$ 、より好ましくは $20/100 \sim 100/20$)である、上記[1]～[65]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[67] m が、0.8～2.1 (好ましくは1～2)である、上記[1]～[66]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[68] n が、0.01～1 (好ましくは0.2～1)である、上記[1]～[67]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[69] $m+n$ が、1～2.9 (好ましくは1.5～2.8)である、上記[1]～[68]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

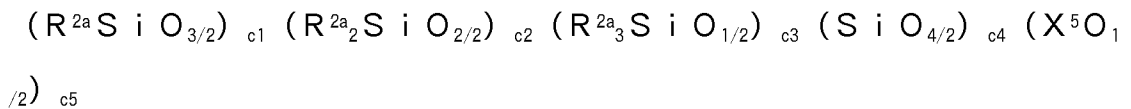
[70] (D)成分が、1分子中に($R^{2'}_2HSiO_{1/2}$)で表される構成単位 [$R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)である。

] (M単位)を少なくとも2個(好ましくは2～4個、より好ましくは2個)有する、上記[1]～[69]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物

。

[71] (D) 成分の性状が、25℃における粘度が0.1～10万mPa・sの液状である、上記[1]～[70]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[72] (D) 成分が、下記平均単位式で表され、 $(R^{2a}_2HSiO_{1/2})$ で表される構成単位(M単位)を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンを含む、上記[1]～[71]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^{2a} は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)である。 X^5 は、水素原子又はアルキル基(好ましくはメチル基)である。 $c1$ は0又は正数、 $c2$ は0又は正数、 $c3$ は0又は正数、 $c4$ は0又は正数、 $c5$ は0又は正数であり、かつ、 $(c1+c2+c3)$ は正数である。]

[73] R^{2a} の全量(100モル%)に対する水素原子の割合が、2～70モル%である、上記[72]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0293] [74] (D) 成分が、分子内の両末端に2個以上のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンである、上記[1]～[73]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[75] 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)の割合が2～70モル%である、上記[74]に記載の硬化性樹脂組成物。

[76] 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(好ましくはメチル基)の割合が、20～95モル%(好ましくは40～95モル%)である、上記[74]又は[75]に記載の硬化性樹脂組成物。

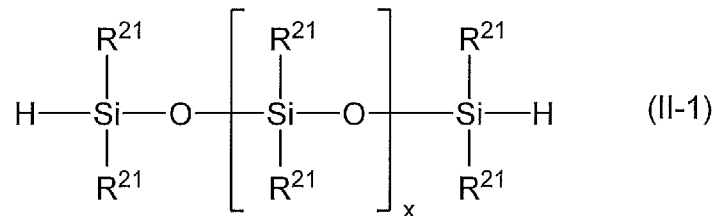
。

[77] 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（好ましくはフェニル基）の割合が、1～80モル％である、上記〔74〕～〔76〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔78〕（D）成分が、下記式（II-1）：

〔化9〕



〔式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、又は炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）を示し、 x は、0～1000の整数（好ましくは1～100の整数）を示す。〕

で表される直鎖状ポリオルガノシロキサン（以下、（D1）成分と称する場合がある）を含む、上記〔74〕～〔77〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔79〕（D）成分が、（D1）成分を1重量％以上99重量％以下（好ましくは10重量％以上50重量％以下）含有する、上記〔78〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔80〕（D1）成分が、25℃で液体である、上記〔78〕又は〔79〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔81〕（D1）成分の25℃における粘度が、10000mPa・s以下（好ましくは5000mPa・s以下）である、上記〔78〕～〔80〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔82〕（D1）成分の25℃における粘度が、1mPa・s以上（好ましくは5mPa・s以上）である、上記〔78〕～〔81〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔0294〕〔83〕（D）成分が、分子内に2個以上の $(\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表されるM

単位を有し、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）〔Rは、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、又は炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）である。〕を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記〔1〕～〔82〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔84〕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（好ましくはメチル基）の割合が、20～95モル%（好ましくは50～90モル%）である、上記〔83〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔85〕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、1～80モル%である、上記〔83〕又は〔84〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔86〕分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが、 c_1 が正数である上記〔72〕に記載の平均単位式で表される、上記〔83〕～〔85〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔87〕 c_2 / c_1 が0～10の数である、上記〔86〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔88〕 c_3 / c_1 が0～0.5の数である、上記〔86〕又は〔87〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔89〕 $c_4 / (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ が0～0.3の数である、上記〔86〕～〔88〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔90〕 $c_5 / (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ が0～0.4の数である、上記〔86〕～〔89〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔91〕分岐鎖状ポリオルガノシロキサンのGPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が、100～5万（好ましくは150～40000）である、上記〔83〕～〔90〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0295] 〔92〕（D）成分の重量平均分子量（ M_w ）が、100以上50000以下（好ましくは150以上40000以下、より好ましくは175以上20

000以下、特に好ましくは200以上10000以下)である、上記[1]～[91]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[93] (D)成分の分子量分布(M_w/M_n)が、1以上4以下(好ましくは1～3.5、より好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5)である、上記[1]～[92]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[94] (D)成分の25℃における粘度が、1 mPa・s以上(好ましくは5 mPa・s以上)である、上記[1]～[93]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[95] (D)成分の25℃における粘度が、10000 mPa・s以下(好ましくは5000 mPa・s以下)である、上記[1]～[94]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0296] [96] (D)成分が、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン、3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、及び1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[1]～[95]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[97] (D)成分が、平均組成式(I)で表されるポリオルガノシロキサンの1種を含むか、或いは平均組成式(I)で表されるポリオルガノシロキサンの異なる2種以上を含む、上記[1]～[96]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[98] (D)成分が、 R^2 の少なくとも1つが炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)である平均組成式(I)で表されるポリオルガノシロキサンを少なくとも1種含む、上記[1]～[97]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0297] [99] (D)成分の含有量(配合量)が、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分中に存在するアルケニル基1モルに対して、(D)成分中に存在

するSiH基（ヒドロシリル基）が0.7～2モルとなる量（好ましくは0.8～1.2モルとなる量）である、上記[1]～[98]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[100] (D)成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、5～50重量%（好ましくは7～30重量%、より好ましくは10～25重量%）である、上記[1]～[99]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[101] (D)成分の含有量（配合量）が、(A)成分100重量部に対して、1～200重量部（好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～50重量部）である、上記[1]～[100]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[102] (D)成分の含有量（配合量）が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100重量部に対して、1～200重量部（好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～50重量部）である、上記[1]～[101]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[103] (A)成分100重量部に対する、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の含有量の合計が、10～75重量部（好ましくは20～70重量部）である、上記[1]～[102]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0298] [104] (E)成分が、白金系触媒（好ましくは、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、又はケトンとの錯体、白金のオレフィン錯体、白金のカルボニル錯体（好ましくは、白金－カルボニルビニルメチル錯体）、白金－ビニルメチルシロキサン錯体（好ましくは、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体）、白金－ホスフィン錯体、及び白金－ホスファイト錯体）、パラジウム系触媒（好ましくは、上記白金系触媒において白金原子の代わりにパラジウム原子を含有する触媒）、及びロジウム系触媒（好ましくは、上記白金系触媒において白金原

子の代わりにロジウム原子を含有する触媒) からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[1]～[103]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[105] (E) 成分の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物に含まれる脂肪族炭素-炭素二重結合(特に、アルケニル基)の全量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル(好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル)である、上記[1]～[104]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[106] (E) 成分の含有量(配合量)が、ヒドロシリル化触媒中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、0.01～1000ppmの範囲内となる量(好ましくは0.1～500ppmの範囲内となる量)である、上記[104]又は[105]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0299] [107] さらに、下記の(F)成分を含む、上記[1]～[106]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

(F) : 分子内に1個以上のアルケニル基(好ましくはビニル基)及び1個以上のアリール基(好ましくはフェニル基)を有するシルセスキオキサン

[108] (F) 成分が分子内に有するアルケニル基及びアリール基以外のケイ素原子に結合した基が、アルキル基(好ましくはメチル基)である、上記[107]に記載の硬化性樹脂組成物。

[109] (F) 成分全体(100重量%)に占めるアルケニル基の割合が、1.0～20.0重量%(好ましくは1.5～15.0重量%)である、上記[107]又は[108]に記載の硬化性樹脂組成物。

[110] (F) 成分全体(100重量%)に占めるアリール基の割合が、1.0～50.0重量%(好ましくは5.0～25.0重量%)である、上記[107]～[109]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[111] (F) 成分全体(100重量%)に占めるアルキル基の割合が、10.0～50.0重量%(好ましくは20.0～40.0重量%)である、上記[107]～[110]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[112] (F) 成分の重量平均分子量(Mw)が、100～80万(好ま

しくは200～10万、より好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000、最も好ましくは1700～7000)である、上記[107]～[111]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[113] (F)成分の数平均分子量(Mn)が、80～80万(好ましくは150～10万、より好ましくは250～1万、特に好ましくは400～8000、最も好ましくは1500～7000)である、上記[107]～[112]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[114] (F)成分の分子量分布(Mw/Mn)が、1.00～1.40(好ましくは1.35以下(例えば、1.05～1.35)、より好ましくは1.30以下(例えば、1.10～1.30))である、上記[107]～[113]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[115] (F)成分の23℃における粘度が、100～100000mPa・s(好ましくは500～10000mPa・s、より好ましくは1000～8000mPa・s)である、上記[107]～[114]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[116] (F)成分の含有量(配合量)が、(A)成分～(D)成分の合計100重量部に対して、0.05～50重量部(好ましくは0.1～45重量部、より好ましくは0.2～40重量部)である、上記[107]～[115]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[117] (F)成分の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.01～20重量%(好ましくは0.05～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%)である、上記[107]～[116]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0300] [118] さらに、シランカップリング剤(G)(好ましくは、エポキシ基含有シランカップリング剤、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を含む、上記[1]～[117]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[119] シランカップリング剤(G)の含有量(配合量)が、硬化性樹脂

組成物（１００重量％）に対して、０．０１～１５重量％（好ましくは０．１～１０重量％、より好ましくは０．５～５重量％）である、上記〔１１８〕に記載の硬化性樹脂組成物。

[0301] 〔１２０〕さらに、下記の（Ｈ）成分を含む、上記〔１〕～〔１１９〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

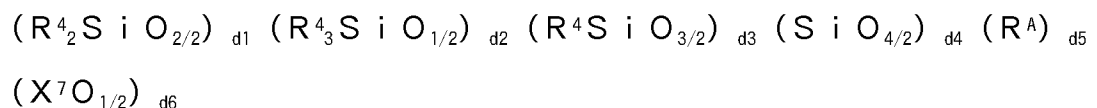
（Ｈ）：分子内に１個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基（好ましくはビニル基）を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン

〔１２１〕（Ｈ）成分は、分子内に１個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有し、主鎖としてシロキサン結合（－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－）に加えて、－Ｓｉ－Ｒ^A－Ｓｉ－で表される結合（Ｒ^Aは二価の炭化水素基を示す。以下、「シルアルキレン結合」と称す）を含むポリオルガノシロキサンである、上記〔１２０〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１２２〕二価の炭化水素基（Ｒ^A）が、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（好ましくはエチレン基）である、上記〔１２１〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１２３〕（Ｈ）成分が有する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基以外のケイ素原子に結合した基が、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はアリール基（好ましくはフェニル基）である、上記〔１２０〕～〔１２２〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0302] 〔１２４〕（Ｈ）成分が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記〔１２０〕～〔１２３〕のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。



〔式中、Ｒ⁴は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基（好ましくは、炭素数１～１０のアルキル基（特にメチル基）、炭素数４～１４のアリール基（特にフェニル基）、炭素数２～８のアルケニル基（特にビニル基））である。但し、Ｒ⁴の一部は脂肪族炭素－炭素不飽

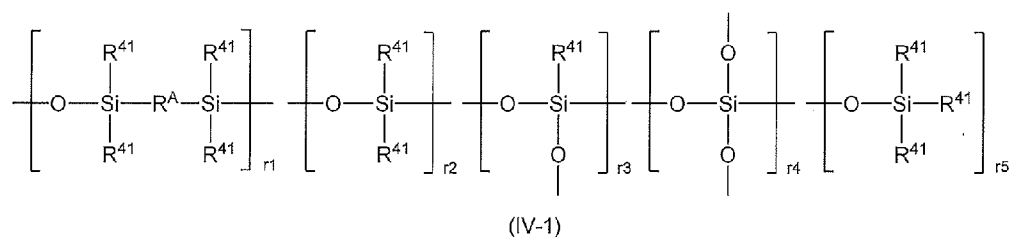
和結合を含む基（好ましくは炭素数 2～8 のアルケニル基、特にビニル基）であり、その割合は、分子内に 1 個以上となる範囲に制御される。R^Aは、二価の炭化水素基（好ましくはエチレン基）である。X⁷は、水素原子又はアルキル基（好ましくはメチル）である。d 1 は正数（好ましくは 1～200）、d 2 は正数（好ましくは 1～200）、d 3 は 0 又は正数（好ましくは 1～10）、d 4 は 0 又は正数（好ましくは 0～5）、d 5 は正数（好ましくは 1～100）、d 6 は 0 又は正数である。]

[125] R⁴の全量（100モル%）に対する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基の割合が、0.1～40モル%である、上記[124]に記載の硬化性樹脂組成物。

[126] (d 3 + d 4) が正数である、上記[124]又は[125]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0303] [127] (H) 成分が、下記式 (IV-1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記[120]～[126]のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化10]



[上記式 (IV-1) 中、R⁴¹は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基（好ましくは、炭素数 1～10 のアルキル基（特にメチル基）、炭素数 4～14 のアリール基（特にフェニル基）、炭素数 2～8 のアルケニル基（特にビニル基））である。但し、R⁴¹の少なくとも 1 個は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数 2～8 のアルケニル基、特にビニル基）である。R^Aは、二価の炭化水素基（中でも、C₂₋₄アルキレン基、特にエチレン基）である。r 1 は 1 以上の整数（好ましくは

1～100)を示す。 r_2 は0又は1以上の整数(好ましくは0～400)を示す。 r_3 は0又は1以上の整数(好ましくは0～50)を示す。 r_4 は0又は1以上の整数(好ましくは0～50)を示す。 r_5 は0又は1以上の整数(好ましくは0～50)を示す。]

[128] (H)成分が、上記式(ⅠV-1)において、 r_1 が1以上の整数(好ましくは1～100)を示し、 r_2 が1以上の整数(好ましくは1～400)を示し、 r_3 が1以上の整数(好ましくは1～50)を示し、 r_4 が0であり、 r_5 が1以上の整数(好ましくは1～50)を示す、分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記[127]に記載の硬化性樹脂組成物。

[129] (H)成分が、上記式(ⅠV-1)において、 r_1 が1以上の整数(好ましくは1～100)を示し、 r_2 が1以上の整数(好ましくは1～400)を示し、 r_3 及び r_4 が0であり、 r_5 が1以上の整数(好ましくは1～50)を示す、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記[127]又は[128]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0304] [130] (H)成分の重量平均分子量(M_w)が、500以上50000以下(好ましくは700以上20000以下、さらに好ましくは1000以上10000以下)である、上記[120]～[129]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[131] (H)成分の分子量分布(M_w/M_n)が、1以上4以下(好ましくは1～3.5)である、上記[120]～[130]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[132] (H)成分の25℃における粘度が、100mPa・s以上(好ましくは500mPa・s以上)である、上記[120]～[131]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[133] (H)成分の25℃における粘度が、50000mPa・s以下(好ましくは10000mPa・s以下)である、上記[120]～[132]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[134] (H) 成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、1～50重量%（好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%）である、上記[120]～[133]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[135] (H) 成分の含有量（配合量）が、(A) 成分100重量部に対して、1～200重量部（好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部）である、上記[120]～[134]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0305] [136] 硬化性樹脂組成物中に存在するアルケニル基（脂肪族炭素－炭素二重結合を含む基を含む）1モルに対して、(B) 成分に含まれるヒドロシリル基（SiH基）が0.5モル以上5モル以下（好ましくは0.7～2モル、さらに好ましくは0.8～1.2モル）となる組成（配合組成）である、上記[1]～[135]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[137] 硬化性樹脂組成物の23℃における粘度が、20000mPa・s以下（好ましくは300～2万mPa・s、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[1]～[136]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0306] [138] 硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6253に規定されたタイプDデュロメータを用いて測定されたD硬度が40以上（好ましくは45以上、より好ましくは50以上）である、上記[1]～[137]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[139] 硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6253に規定されたタイプDデュロメータを用いて測定されたD硬度が70以下（好ましくは60以下）である、上記[1]～[138]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[140] 硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の

中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK6251に規定された引張伸度が50%以上（好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上）である、上記[1]～[139]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0307] [141] 上記[1]～[140]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[142] 589nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下（好ましくは1.465～1.535、さらに好ましくは1.47～1.53）であることを特徴とする、上記[141]に記載の硬化物。

[143] 封止剤である、上記[1]～[140]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[144] レンズ形成用樹脂組成物である、上記[1]～[140]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[145] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、上記[143]に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[146] 半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、上記[144]に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[147] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有する半導体装置であって、前記封止材が、上記[143]に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であり、前記レンズが、上記[144]に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[148] 硬化物の589nmにおける屈折率が、1.46以上1.54以下（好ましくは1.465～1.535、さらに好ましくは1.47～1.53）である、上記[145]～[147]のいずれか1つに記載の半導体装置。

[149] 光半導体装置である上記[145]～[148]のいずれか1つ

に記載の半導体装置。

産業上の利用可能性

[0308] 本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体装置（例えば、薄型化、小型化されたトップビュー型又はサイドビュー型光半導体装置）における光半導体素子（LED素子）の封止材や光学レンズを形成するための材料（封止剤、レンズ形成用樹脂組成物）として好ましく使用することができる。

符号の説明

- [0309] 100：リフレクター（光反射用樹脂組成物）
101：金属配線（電極）
101a：外部金属配線（外部電極）
101b：内部金属配線（内部電極）
102：光半導体素子
103：ボンディングワイヤ
104：硬化物（封止材）
200：側壁部
201：反射面

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分、及び（

Ｅ）成分を含む硬化性樹脂組成物であって、

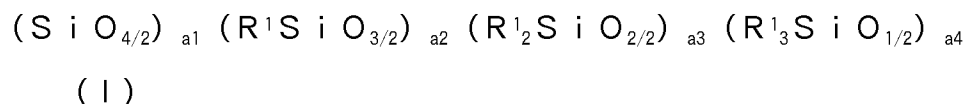
（Ａ）成分１００重量部に対する（Ｂ）成分の含有量が５～５０重量部であり、

（Ａ）成分１００重量部に対する（Ｃ）成分の含有量が０～１０重量部であり、

（Ｄ）成分の含有量が、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分中に存在するアルケニル基１モルに対して、（Ｄ）成分中に存在するＳｉ－Ｈ基（ヒドロシリル基）が０．５～５モルとなる量であり、

（Ａ）成分１００重量部に対する（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び（Ｄ）成分の含有量の合計が８０重量部以下であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

（Ａ）：下記平均単位式（Ⅰ）：



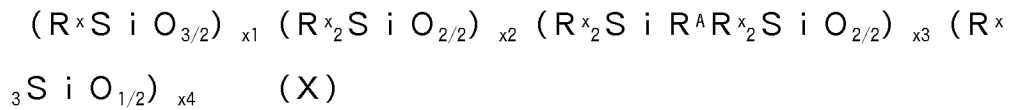
[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量（１００モル％）に対するアルキル基の割合をＸモル％、アリール基の割合をＹモル％、アルケニル基の割合をＺモル％としたとき、Ｘは３０～９８モル％、Ｙは１～５０モル％、Ｚは１～２０モル％である。 a_1 、 a_2 、 a_3 、及び a_4 は、 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.01 \leq a_1 / a_2 \leq 10$ 、及び $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

（Ｂ）：ケイ素原子に結合した有機基の全量（１００モル％）に対するアルケニル基の割合が２０～６０モル％であり、ケイ素原子数が１

0以下であるポリオルガノシロキサン

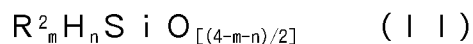
(C) : 下記平均単位式 (X) :



[式中、 R^x は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^x の全量(100モル%)に対するアリール基の割合が1～50モル%であり、全 R^x の少なくとも2個はアルケニル基である。 R^A は、二価の炭化水素基である。 $x1$ 、 $x2$ 、 $x3$ 、及び $x4$ は、 $0.05 > x1 \geq 0$ 、 $x2 + x3 > 0$ 、 $x4 > 0$ 、及び $x1 + x2 + x3 + x4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるオルガノポリシロキサン

(D) : 下記平均組成式 (I I) :



[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(E) : ヒドロシリル化触媒

[請求項2] 23℃における粘度が20000 mPa・s以下である、請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化性樹脂組成物を25～180℃且つ5～720分間の条件の中から選択される少なくとも1点の硬化条件で加熱して硬化させたときの硬化物のJISK 6253に規定されたタイプDデュロメータを用いて測定されたD硬度が40以上であり、JISK 6251に規定された引張伸度が50%以上である、請求項1又は2に記載の硬化

性樹脂組成物。

[請求項4]

(A) 成分が、

重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、

分子量分布が1以上4以下であり、

25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体である

ポリオルガノシロキサンである、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5]

(A) 成分において、XとYの割合(X/Y)が0.5～25である、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6]

さらに、下記の(F)成分を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(F)：分子内に1個以上のアルケニル基及び1個以上のアリール基を有するシルセスキオキサン

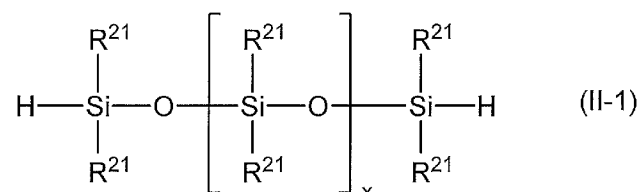
[請求項7]

(D) 成分が、 $(R^{21}_2HSiO_{1/2})$ で表される構成単位(R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である)を少なくとも2個有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8]

(D) 成分が、下記式(II-1)：

[化1]



[式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基を示す。 x は、0～1000の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000 mPa・s以下の液体である(B1)成分を1重量%以上99重量%以下含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] (D)成分が、平均組成式(II)で表されるポリオルガノシロキサンを1種を含むか、或いは平均組成式(II)で表されるポリオルガノシロキサンの異なる2種以上を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項10] (D)成分が、R²の少なくとも1つが炭素数6～14のアリール基である平均式(II)で表されるポリオルガノシロキサンを少なくとも1種含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項11] さらに、シランカップリング剤(G)を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[請求項13] 589 nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下であることを特徴とする、請求項12に記載の硬化物。

[請求項14] 封止剤である、請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項15] レンズ形成用樹脂組成物である、請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項16] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、請求項14に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[請求項17] 半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、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半導体装置。

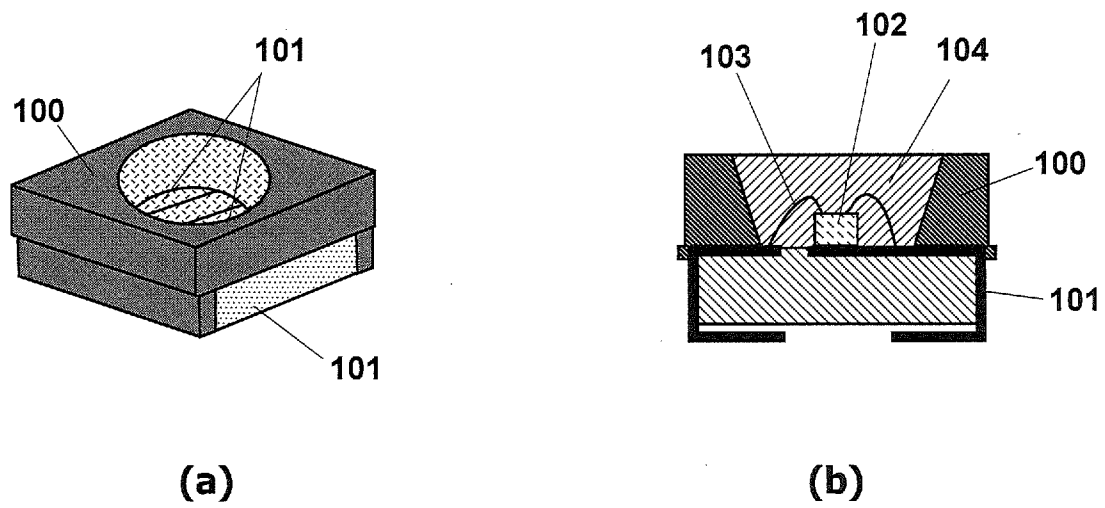
[請求項18] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有す

る半導体装置であって、前記封止材が、請求項 14 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であり、前記レンズが、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半導体装置。

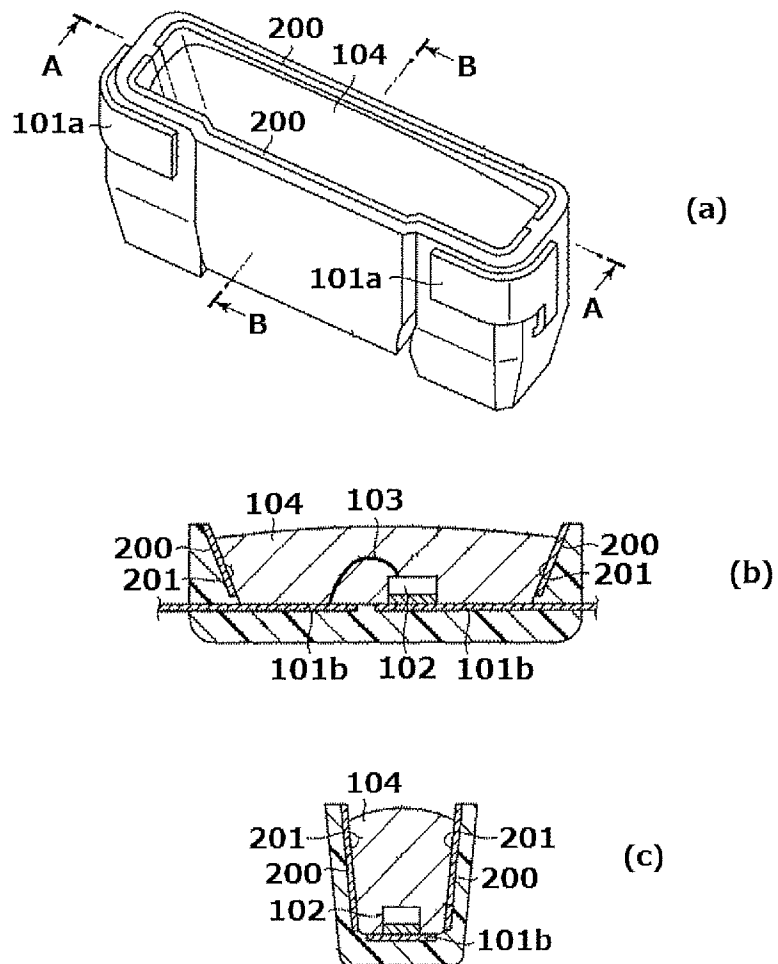
[請求項19] 硬化物の 589 nm における屈折率が、1.46 以上 1.54 以下である、請求項 16～18 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

[請求項20] 光半導体装置である請求項 16～19 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/28(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, C08L83/05, H01L23/28, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-124958 A (Daicel Corp.), 11 July 2016 (11.07.2016), claims 1 to 14; paragraphs [0006], [0033] to [0106], [0269], [0275], [0277] to [0280], [0284] to [0296] (Family: none)	1-20
A	WO 2015/186722 A1 (Daicel Corp.), 10 December 2015 (10.12.2015), entire text & CN 106459584 A & KR 10-2017-0016432 A & TW 201604240 A	1-20

☒ 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
29 September 2017 (29.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030369

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 2008-291124 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), entire text & CN 101311751 A & KR 10-2008-0103898 A & TW 200916529 A	1-20
A	JP 2012-171967 A (Kaneka Corp.), 10 September 2012 (10.09.2012), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2002-234986 A (Kaneka Corp.), 23 August 2002 (23.08.2002), entire text (Family: none)	1-20

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, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/28(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, C08L83/05, H01L23/28, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-124958 A (株式会社ダイセル) 2016.07.11, [請求項1]-[請求項14], 段落[0006], [0033]-[0106], [0269], [0275], [0277]-[0280], [0284]-[0296] (ファミリーなし)	1-20
A	WO 2015/186722 A1 (株式会社ダイセル) 2015.12.10, 全文 & CN 106459584 A & KR 10-2017-0016432 A & TW 201604240 A	1-20

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

29.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

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 2008-291124 A (信越化学工業株式会社) 2008. 12. 04, 全文 & CN 101311751 A & KR 10-2008-0103898 A & TW 200916529 A	1-20
A	JP 2012-171967 A (株式会社カネカ) 2012. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-234986 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 08. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-20