

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は電気電子材料用途、特に光半導体用途に好適な硬化性樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来からＬＥＤ製品などの光半導体素子の封止材料として、エポキシ樹脂組成物が性能と経済性のバランスの点で採用されてきた。特に耐熱性、透明性、機械特性のバランスに優れたビスフェノールＡ型エポキシ樹脂に代表されるグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂組成物が広く使用されてきた。

ところが、ＬＥＤ製品の発光波長の短波長化（主に青色発光をするＬＥＤ製品で４８０ｎｍ）が進んだ結果、短波長の光の影響で前記封止材料がＬＥＤチップ上で着色し最終的にはＬＥＤ製品として、照度が低下してしまうという指摘がされている。

そこで、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルー３′，４′エポキシシクロヘキシルカルボキシレートに代表される脂環式エポキシ樹脂は、芳香環を有するグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂組成物と比較し透明性の点で優れていることから、ＬＥＤ封止材として積極的に検討がなされてきた（特許文献１、２）。

[0003] また、近年のＬＥＤ製品は、照明やＴＶのバックライト等向けに一層高輝度化が進み、ＬＥＤ点灯時は多くの発熱を伴うようになってきたため、該脂環式エポキシ樹脂を使用した樹脂組成物でもＬＥＤチップ上で着色を起し、最終的にＬＥＤ製品として照度が低下してしまい、耐久性の面でも課題を残している（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平9－213997号公報

特許文献2：日本国特許3618238号公報

特許文献3：WO/2005－100445号公報

特許文献5：日本国特開2007－324256号

特許文献6：日本国特開2000－174347号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記エポキシ樹脂の耐久性の問題から、シリコーン樹脂やシリコーン変性エポキシ樹脂などに代表されるようなシロキサン骨格（具体的にはS i－O結合を有した骨格）を導入した樹脂を封止材として使用する検討が行われている（特許文献3）。

一般に該シロキサン骨格を導入した樹脂はエポキシ樹脂よりも熱と光に対して安定であることが知られている。そのため、LED製品の封止材に適用した場合、LEDチップ上の着色という観点では、エポキシ樹脂よりも耐久性に優れると言われていた。しかし、シロキサン骨格を導入した樹脂類はエポキシ樹脂に比べ、耐ガス透過性に劣る。そのため、LED封止材としてシリコーン樹脂やシリコーン変性エポキシ樹脂を使用した場合には、LEDチップ上での着色は問題にならないものの、内部の構成部材の劣化、着色が起るといった問題が生じている。特に生活環境の中で使用する場合、様々な化合物が浮遊しており、このような化合物が内部へ浸透することで不具合を生じさせるきっかけとなる。例えば照明用途に前記樹脂が用いられた場合、環境中のガス等がLEDの封止材を透過することで、LEDパッケージ内の構成部材である金属リードフレーム上にメッキされた銀成分（反射率を高めるために銀メッキが施されている）を変色または黒化させてしまい、最終的にLED製品としての性能を低下させるという課題を抱えている（特許文献5、6）。

[0006] この耐ガス透過性の問題をクリアするために、特許文献5、6では耐ガス透過性の保護剤を被覆する、金属部を無機材料で被覆する等といった手法が

用いられているが、工程が増え、生産性が悪くなるという問題があった。

[0007] 本発明は上記従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電気電子材料用途、特に光半導体封止材として要求される諸物性を満足する硬化物を与え得る硬化性樹脂組成物を提供することであって、特に、環境中のガス等に対する腐食性や、耐熱着色性あるいは光取り出し効率といった光学特性に優れた硬化物を与え得る硬化性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(1)

オルガノポリシロキサン(A)と亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)を必須成分とする硬化性樹脂組成物、

ただし、オルガノポリシロキサン(A)は以下の条件を満たす。

オルガノポリシロキサン(A)：

少なくとも、その分子中にグルシジル基および／またはエポキシシクロヘキシル基を有するエポキシ樹脂、

(2)

前記亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)が、磷酸エステルおよび磷酸から選ばれる1種以上の酸の亜鉛塩と、前記酸および前記亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも1種である、前項(1)記載の硬化性樹脂組成物、

(3)

前記亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)が、炭素数1～30のカルボン酸の亜鉛塩と、前記酸および前記亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも1種である、前項(1)記載の硬化性樹脂組成物、

(4)

2つ以上のカルボキシシル基を有し、脂肪族炭化水素基を主骨格とする多価カルボン酸(B)を含有する、前項(1)～(3)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(5)

前記多価カルボン酸(B)が炭素数5以上の2～6官能の多価アルコールと飽和脂肪族環状酸無水物との反応により得られた化合物である、前項(4)に記載の硬化性樹脂組成物、

(6)

酸無水物を含有する、前項(1)～(5)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(7)

ヒンダートアミン系光安定剤および/またはリン含有酸化防止剤を含有する、前項(1)～(6)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(8)

前項(1)～(7)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物、

に関する。

発明の効果

[0009]

本発明の硬化性樹脂組成物は耐腐食ガス性や耐熱着色性あるいは光取り出し効率といった光学特性に優れることから、光学材料のなかでも特に照明等の生活環境の中で使用する光半導体用(LED製品など)の接着材、封止材としてきわめて有用である。

発明を実施するための形態

[0010]

以下、本発明の硬化性樹脂組成物について記載する。

本発明のエポキシ樹脂組成物はオルガノポリシロキサン(A)と亜鉛塩および/または亜鉛錯体(C)を必須成分とする。

オルガノポリシロキサン(A)は少なくとも、その分子中にケイ素原子

および／またはエポキシシクロヘキシル基を有するエポキシ樹脂であることを特徴とし、一般にグリシジル基あるいはエポキシシクロヘキシル基を有するトリアルコキシシランを原料に用いるゾルーゲル反応により得られる。

具体的には日本国特開2004-256609号公報、日本国特開2004-346144号公報、WO2004/072150号公報、日本国特開2006-8747号公報、WO2006/003990号公報、日本国特開2006-104248号公報、WO2007/135909号公報、日本国特開2004-10849号公報、日本国特開2004-359933号公報、WO2005/100445号公報、日本国特開2008-174640号公報などに記載の三次元に広がる網の目状の構造を有したシルセスキオキサンタイプのオルガノポリシロキサンが挙げられる。

オルガノポリシロキサンの構造については特に限定されないが、単純な三次元網目構造のシロキサン化合物では硬すぎるため、硬さを緩和する構造が望まれる。本発明においては特にシリコーンセグメントとゾルーゲル反応により得られる前述のシルセスキオキサン構造とを1分子中に有するブロック構造体が好ましい（以下、ブロック型シロキサン化合物（A1）と称す）。

[0011] ブロック型シロキサン化合物（A1）は通常ブロック共重合体のような直鎖に繰り返し単位を有する化合物ではなく、三次元に広がる網の目状の構造を有し、シルセスキオキサン構造をコアとし、鎖状のシリコーンセグメントが伸び、次のシルセスキオキサン構造に結合するといった構造となる。本構造が、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物に硬さと柔軟性のバランスを与える意味合いで有効である。

[0012] ブロック型シロキサン化合物（A1）は、例えば、下記するように一般式（1）で表されるアルコキシシラン化合物（a）と一般式（2）で表されるシリコーンオイル（b）を原料として製造することができ、必要に応じて一般式（3）で表されるアルコキシシラン化合物（c）を原料として用いることもできる。ブロック型シロキサン化合物（A1）の鎖状シリコーンセグメントはシリコーンオイル（b）から形成され、三次元の網の目状シルセスキ

オキサンセグメントはアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））から形成される。以下、各原料について詳細に説明する。

[0013] アルコキシシラン化合物（a）は下記式（1）で表される。



（式（1）中、Xはグリシジル基および／またはエポキシシクロヘキシル基を有する有機基を示す。複数存在するR₂は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。）

[0014] 一般式（1）中のXとしては、グリシジル基および／またはエポキシシクロヘキシル基を有する有機基であれば特に制限はない。例えば、β-グリシドキシエチル、γ-グリシドキシプロピル、γ-グリシドキシブチル等のグリシドキシ炭素数1～4アルキル基、グリシジル基、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、γ-（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピル基、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）ブチル基、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）ペンチル基等のオキシラン基を持った炭素数5～8のシクロアルキル基で置換された炭素数1～5のアルキル基が挙げられる。これらの中で、グリシドオキシ基で置換された炭素数1～3のアルキル基、エポキシ基を有する炭素数5～8のシクロアルキル基で置換された炭素数1～3のアルキル基、例えば、β-グリシドキシエチル基、γ-グリシドキシプロピル基、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル基が好ましく、特にβ-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル基が好ましい。

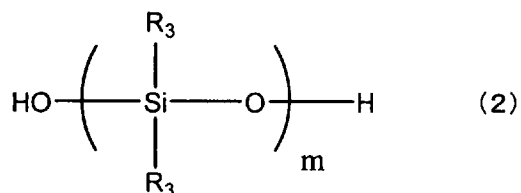
ここで、Xがグリシジル基であるアルコキシシラン化合物とXがエポキシシクロヘキシル基であるアルコキシシラン化合物を併用する場合は、Xがエポキシシクロヘキシル基であるアルコキシシラン化合物をアルコキシシラン化合物（a）の総量の80%以上で用いることが好ましい。

[0015] 一般式（１）中の複数存在する R_2 は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これら R_2 は、相溶性、反応性等の反応条件の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

[0016] アルコキシシラン（*a*）として好ましい具体例としては、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（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、 β -（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等が挙げられ、特に β -（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が好ましい。これらアルコキシシラン化合物（*a*）は、単独で用いてもよく、２種以上を用いてもよく、後述するアルコキシシラン（*c*）と併用することもできる。

[0017] シリコーンオイル（*b*）は下記式（２）

[0018] [化１]



[0019] （式（２）中、複数存在する R_3 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。*m*は繰り返し単位数を表す。）
で表される構造を有する末端がシラノール基を有する鎖状シリコーンオイルである。

一般式（２）の式中、複数存在する R_3 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数２～１０のアルケニル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。

炭素数１～１０のアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、２-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。これらの中で、耐光性や耐熱性を考慮すると、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、シクロヘキシル基が好ましい。

炭素数６～１４のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基等を挙げることができる。

炭素数２～１０のアルケニル基としては、ビニル基、１-メチルビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基等を挙げることができる。

R_3 は耐光性、耐熱性の観点から、メチル基、フェニル基、シクロヘキシル基、*n*-プロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

[0020] 一般式（２）の化合物の繰返し単位数 m は平均値で３～２００を示し、好ましくは３～１００、より好ましくは３～５０である。 m が３を下回ると硬化物が硬くなりすぎ、低弾性率特性が低下する。 m が２００を上回ると硬化物の機械特性が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0021] シリコーンオイル（*b*）の重量平均分子量（ M_w ）は３００～１８，０００（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定値）の範囲のものが好ましい。これらの中で、低温での弾性率を考慮すると分子量が３００～１０，０００のものが好ましく、さらに組成物化時の相溶性を考慮すると３００～５，０００のものがより好ましく、特に５００～３，０００のものが好ましい。重量平均分子量が３００を下回る場合、特性セグメントの鎖

状シリコーン部分の特性が出にくく、ブロック型としての特性が損なわれる恐れがあり、18,000を超えると激しい層分離構造を持つ事となり、光学材料に使用するには透過性が悪くなり、使用することが困難となる。本発明においてシリコーンオイル（b）の分子量としては、GPCを用いて、下記条件下で測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量（M_w）を算出できる。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-80
4（3本）

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

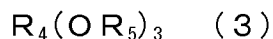
検出器：RI（示差屈折検出器）

[0022] シリコーンオイル（b）の動粘度は10～200 cStの範囲のものが好ましく、より好ましくは30～90 cStのものである。10 cStを下回る場合にはブロック型シロキサン化合物（A1）の粘度が低くなりすぎて、光半導体封止剤としては適さない場合があり、また200 cStを上回る場合にはブロック型シロキサン化合物（A1）の粘度が上昇し、作業性に弊害が生じる傾向にあり好ましくない。

[0023] シリコーンオイル（b）として好ましい具体例としては、以下の製品名を挙げることができる。例えば、東レダウコーニングシリコーン社製としては、PRX-413、BY16-873、信越化学工業社製としては、X-21-5841、KF-9701、モメンティブ社製としては、XC96-723、TSR-160、YR-3370、YF-3800、XF-3905、YF-3057、YF-3807、YF-3802、YF-3897、YF-3804、XF-3905、Gelco社製としては、DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、

DMS-S 3 1、DMS-S 3 2、DMS-S 3 3、DMS-S 3 5、DMS-S 4 2、DMS-S 4 5、DMS-S 5 1、PDS-O 3 3 2、PDS-1 6 1 5、PDS-9 9 3 1などが挙げられる。上記の中でも、分子量、動粘度の観点からPRX-4 1 3、BY 1 6-8 7 3、X-2 1-5 8 4 1、KF-9 7 0 1、XC 9 6-7 2 3、YF-3 8 0 0、YF-3 8 0 4、DMS-S 1 2、DMS-S 1 4、DMS-S 1 5、DMS-S 2 1、PDS-1 6 1 5が好ましい。これらの中でもシリコンセグメントの柔軟性の特徴を持たせるため、分子量の観点から、X-2 1-5 8 4 1、XC 9 6-7 2 3、YF-3 8 0 0、YF-3 8 0 4、DMS-S 1 4、PDS-1 6 1 5が特に好ましい。これらシリコンオイル（b）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0024] 次にアルコキシシラン（c）について詳細に述べる。アルコキシシラン（c）は下記式（3）の構造を有する。



（一般式（3）中の R_4 は、メチル基又はフェニル基を示す。複数存在する R_5 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。）

[0025] 一般式（3）中、複数存在する R_5 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これら R_5 は、相溶性、反応性等の反応条件の観点から、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0026] アルコキシシラン（c）として好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記の中でもメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましい。

[0027] 本発明において、アルコキシシラン(c)は、フロック型シロキサン化合物(A1)の分子量調整のため、組成物とした際の相溶性を向上させるため、並びに、硬化物の耐熱性、耐光性、低透湿性、低ガス透過性等を調整するために、アルコキシシラン(a)と併用することができる。

[0028] アルコキシシラン(c)を使用する場合、アルコキシシラン(a)と(c)の合計モルのうちアルコキシシラン(c)が5～70モル%の範囲で用いることが好ましく、5～50モル%が更に好ましく、10～40モル%が特に好ましい。70モル%より大きいと、硬化物の架橋密度が下がり機械強度が低下するため、好ましくない。

[0029] アルコキシシラン(a)、シリコーンオイル(b)、アルコキシシラン(c)の反応比率としては、シリコーンオイル(b)のシラノール基1当量に對して、アルコキシシラン(a)（および必要に応じて使用するアルコキシシラン(c)）中のアルコキシ基を当量値として1.5～200、好ましくは2～200、特に好ましくは2～100の間で反応を行うことが好ましい。

当量値が200を超えるとフロック型シロキサン化合物(A1)を用いた硬化物が硬くなりすぎて目的の低弾性率特性が低下する。

[0030] 以下、フロック型シロキサン化合物(A1)の好ましい製造方法について具体的に言及する。

フロック型シロキサン化合物(A1)の製造方法としては以下の(1)、(11)で示される製造工程を経ることが好ましい。

製造工程(1)：シラノール末端シリコーンオイル(b)とアルコキシ基を有するアルコキシシラン(a)（および必要に応じて使用するアルコキシシラン(c)）の脱アルコール縮合を行なう工程

製造工程(11)：水を添加しアルコキシシラン(a)（および必要に応じて使用するアルコキシシラン(c)）のアルコキシ基同士の加水分解縮合を行なう工程

製造工程(1)、(11)は各工程を経由すればどのような順に反応を行

ってもかまわない。

[0031] 好ましい製造方法として、具体的には、以下の三種類の製造方法が挙げられる。

<製造方法（イ）>

まず、製造工程（i）として末端にシラノール基を有するシリコーンオイル（b）とアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））との脱アルコール縮合反応により、シリコーンオイル末端をアルコキシシラン変性することにより、アルコキシシラン変性体（d）を得る工程を行う。

次いで製造工程（ii）としてアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））、および製造工程（i）で得られたシリコーンオイルのアルコキシシラン変性体（d）に水を添加してアルコキシ基同士の加水分解縮合反応を行う工程を経ることによりブロック型シロキサン化合物（A1）を製造する方法。

<製造方法（ロ）>

まず、製造工程（i）としてアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））の水の添加によるアルコキシ基同士の加水分解縮合反応を行うことで分子内にアルコキシ基を有するシルセスキオキサン（e）を得る工程を行う。

次いで製造工程（ii）としてシリコーンオイル（b）とシルセスキオキサン（e）との反応により、シルセスキオキサン構造に残存するアルコキシ基とシラノール基の脱アルコール縮合反応させる工程を経ることにより、ブロック型シロキサン化合物（A1）を製造する方法。

<製造方法（ハ）>

まず、製造工程（i）として末端にシラノール基を有するシリコーンオイル（b）とアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））との脱アルコ

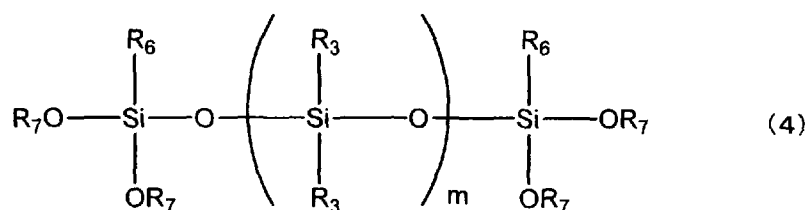
ール縮合反応により、シリコーンオイル末端をアルコキシシラン変性することによりアルコキシシラン変性体（d）とした後、系内に水を添加し、ワンポットで製造工程（i i）として、残存するアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））、およびアルコキシシラン変性体（d）のアルコキシ基同士の加水分解縮合反応を行うことによりブロック型シロキサン化合物（A 1）を製造する方法。

[0032] 本発明においては製造工程の短縮の観点から逐次的にワンポットで反応させる前述の製造方法（ハ）を用いることが好ましい。

以下、さらに具体的に製造方法（ハ）について述べる。

ワンポットで反応させる場合、前述の製造方法（ハ）と逆の順番、すなわち、製造工程（i i）の後に製造工程（i）を行なうと、製造工程（i i）で形成されたアルコキシ基を有するシルセスキオキサンオリゴマーとシリコーンオイル（b）とが相溶せず、後の製造工程（i）において脱アルコール縮合重合が進行せず、シリコーンオイルが取り残されてしまう可能性が高い。一方で、製造方法（ハ）のように製造工程（i）の後にワンポットで製造工程（i i）を行なう方法を用いれば、シリコーンオイル（b）とアルコキシシラン（a）やアルコキシシラン（c）との相溶性が比較的高いため、前述のように相溶せずに反応が進行しない、という問題は回避できる。さらにはシラノール基に対して未反応の低分子アルコキシシランが多量に存在することになるため、反応性の観点からも好ましい。ワンポットで行なう場合、まず製造工程（i）において、シリコーンオイル（b）とアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））の脱アルコール縮合を行ない、シリコーンオイルの末端をアルコキシシリル変性させ、アルコキシシラン変性体（d）を得る。製造工程（i）においては水を添加していないので、アルコキシ基同士の加水分解縮合は起こらず、シラノール基 1 当量に対して、アルコキシ基を 3 当量以上用いて反応させた場合、アルコキシシラン変性体（d）は下記式（4）で示されるような構造で存在していると考えられる。

[0033] [化2]



[0034] (式(4)中、 R_3 および m は前記と同じ意味を示し、複数存在する R_6 はそれぞれ独立して前記 X 又は前記 R_4 を示し、 R_7 は、 $-OR_7$ と同一ケイ素に結合する R_6 が前記 X の場合には前記 R_2 を、 $-OR_7$ と同一ケイ素に結合する R_6 が前記 R_4 の場合には前記 R_5 をそれぞれ示す。)

[0035] 製造工程（i）において、シラノール基 1 当量に対して、アルコキシ基を 1 当量より少ない量で反応させると、製造工程（i）終了時にアルコキシ基が存在しないため、製造工程（ii）へ進めず、またアルコキシ基を 1～1.5 当量の間で反応させるとアルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））中の 2 つ以上のアルコキシ基がシリコーンオイル（b）のシラノール基と反応することになり、製造工程（i）終了時に高分子になりすぎてゲル化がおきてしまう。このため、シラノール基 1 当量に対して、アルコキシ基を 1.5 当量以上で反応させる必要がある。反応制御の観点からは 2 当量以上が好ましく、3 当量以上がより好ましい。

[0036] 製造工程 (i) 終了後、そのまま水を添加しアルコキシ基同士の加水分解縮合を行なう第2段反応 (製造工程 (ii)) を行なう。

製造工程 (i i) では、下記に示す (I) ~ (I I I) の反応が起きている。

(I) 系中に残存しているアルコキシシラン (a) (および必要に応じて使用されるアルコキシシラン (c)) のアルコキシ基同士の縮合反応。

(I I) 製造工程 (i) で得られたアルコキシシラン変性体 (d) とアルコキシシラン (a) (および必要に応じて使用されるアルコキシシラン (c))

() のアルコキシ基同士の縮合反応。

(1 1 1) 製造工程 (!) で得られたアルコキシシラン変性体 (d) と (1) で生成したアルコキシシラン (a) (および必要に応じて使用されるアルコキシシラン (c)) の部分縮合物のアルコキシ基同士の縮合反応。

製造工程 (! !) においては上記反応が複合して起こり、シルセスキオキサンセグメントの形成と、さらにシリコーンオイル由来の鎖状シリコーンセグメントとの縮合が同時に行なわれる。

[0037] フロック型シロキサン化合物 (A 1) の製造は無触媒でも行なえるが、無

触媒だと反応進行が遅く、反応時間短縮の観点から触媒存在下で行なうことが好ましい。用い得る触媒としては、酸性または塩基性を示す化合物であれば使用できる。酸性触媒の例としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、蟻酸、酢酸、樟酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基性触媒の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩等の無機塩基、アセモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、n-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアセモニウムハイドロキサイド等の有機塩基を使用することができる。これらの中でも、特に生成物からの触媒除去が容易である点で無機塩基が好ましい。特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。触媒の添加量は、反応系中のアルコキシシラン (a) (および必要に応じて使用されるアルコキシシラン (c)) の合計重量に対して、通常 0. 0 0 1 ~ 7. 5 重量%、好ましくは 0. 0 1 ~ 5 重量%である。

触媒の添加方法は、直接添加するか、可溶性の溶剤等に溶解させた状態で使用する。その中でもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類に触媒をあらかじめ溶解させた状態で添加するのが好ましい。この際に、水などを用いた水溶液として添加することは、前記したように、アルコキシシラン (a) (および必要に応じて使用されるアルコキシシ

ラン（c））の縮合を一方向的に進行させ、それにより生成したシルセスキオキサンオリゴマーと、シリコンオイル（b）とが相溶せず白濁する可能性がある。

[0038] ブロック型シロキサン化合物（A1）の製造は、無溶剤または溶剤中で行うことができる。また、製造工程の途中で溶剤を追加することもできる。使用する場合の溶剤としては、アルコキシシラン（a）、アルコキシシラン（c）、シリコンオイル（b）、アルコキシシラン変性体（d）を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランのような非プロトン性極性溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ブタン酸イソプロピルなどのエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール類、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素等が例示できる。本発明においては反応制御の観点からアルコール類中での反応が好ましく、メタノール、エタノールがより好ましい。溶剤の使用量は、反応が円滑に進行する範囲であれば特に制限はないが、アルコキシシラン（a）（および必要に応じて使用されるアルコキシシラン（c））、シリコンオイル（b）の化合物の合計重量100部に対して、通常0～900重量部程度使用する。反応温度は、触媒量にもよるが、通常20～160℃、好ましくは40～140℃、特に好ましくは50～150℃である。又、反応時間は各製造工程においてそれぞれ通常1～40時間、好ましくは5～30時間である。

[0039] 反応終了後、必要に応じてクエンチ、および／又は水洗によって触媒を除去する。水洗を行う場合、使用している溶剤の種類によっては水と分離可能な溶剤を加えることが好ましい。好ましい溶剤としては例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ブタン酸イソプロピルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素等が

例示できる。

[0040] 本反応は水洗のみで触媒の除去を行っても構わないが、酸性、塩基性条件、いずれかの条件で反応を行うことから、中和反応によりクエンチを行った後に水洗を行なうか、吸着剤を用いて触媒を吸着した後により過により吸着剤を除くことが好ましい。

中和反応には酸性または塩基性を示す化合物であれば使用することができる。酸性を示す化合物の例としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、蟻酸、酢酸、樟酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基性を示す化合物の例として

は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩、燐酸、燐酸二水素ナトリウム、燐酸水素二ナトリウム、燐酸トリナトリウム、ポリ燐酸、トリポリ燐酸ナトリウムのようなリン酸塩類等の無機塩基、アモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、ノブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアモニウムハイドロオキサイド等の有機塩基を使用することができる。これらの中でも、特に生成物からの除去が容易である点で無機塩基もしくは無機酸が好ましく、さらに好ましくは中性付近へのpHの調整がより容易である燐酸塩類などである。

[0041] 吸着剤としては活性白土、活性炭、ゼオライト、無機・有機系の合成吸着剤、イオン交換樹脂等が例示でき、具体例としては下記の製品が挙げられる。

活性白土としては、例えば、東新化成社製として、活性白土SA35、SA1、T、R-15、E、ニツカナイトG-36、G-153、G-168、水沢化学工業社製として、ガシオンアース、ミズカエースなどが挙げられる。活性炭としては、例えば、味の素フアインテクノ社製として、CL-H、Y-10S、Y-10SFが、フタムラ化学社製として、S、Y、FC、DP、SA1000、K、A、KA、M、CW130BR、CW130A

R、GM130Aなどが挙げられる。ゼオライトとしては、例えば、ユニオン昭和社製として、モレキュラーシーブ3A、4A、5A、13Xなどが挙げられる。合成吸着剤としては、例えば、協和化学社製として、キョーワード100、200、300、400、500、600、700、1000、2000や、ローム・アンド・ハース社製として、アンバーリスト15WET、15DRY、16WET、31WET、A21、アンバーライトIRA400JCI、IRA403BLCI、IRA404JCIや、ダウ・ケミカル社製として、ダウエックス66、HCR-S、HCR-W2、MAC-3などが挙げられる。

吸着剤を反応液に加え、攪拌、加熱等の処理を行い、触媒を吸着した後に、吸着剤をろ過、さらには残渣を水洗することによって、触媒、吸着剤を除くことができる。

[0042] 反応終了後またはクエンチ後、水洗、ろ過の他慣用の分離精製手段によって生成物を精製することができる。精製手段としては例えば、カラムクロマトグラフィー、減圧濃縮、蒸留、抽出等が挙げられる。これらの精製手段は単独で行なってもよいし、複数を組み合わせて行なってもかまわない。

[0043] 反応溶媒として水と混合する溶媒を用いて反応した場合には、クエンチ後に蒸留または減圧濃縮によって水と混合する反応溶媒を系中から除いた後に、水と分離可能な溶剤を用いて水洗を行なうことが好ましい。

[0044] 水洗後は減圧濃縮等により溶剤を除去することで、ブロック型シロキサン化合物(A1)を得ることができる。

[0045] このようにして得られるブロック型シロキサン化合物(A1)の外観は、通常無色透明で25℃において流動性を有する液状である。また、その分子量はGPCで測定した重量平均分子量として800~20,000のものが好ましく、1,000~10,000のものがより好ましく、特に1,500~6,000のものが好ましい。重量平均分子量が800より下回る場合は耐熱性が低下する恐れがあり、20,000を上回る場合は粘度が上昇し作業性に弊害が生じる。なお分子量はアルコキシシラン(a)(および必要

に応じて使用されるアルコシラン(c)とシリコーンオイル(b)の当量比、シリコーンオイル(b)の分子量、反応時の水の添加量、反応時間、反応温度によって調整可能である。

上記重量平均分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて下記条件下で測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)である。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-80

4(3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF(テトラヒドロフラン)

検出器：RI(示差屈折検出器)

[0046] また該ブロック型シロキサン化合物(A1)のエポキシ当量(EPI S K-

7236に記載の方法で測定)は300~1,600 g/eqのものがあり、400~1,000 g/eqのものがあり、特に450~900 g/eqのものがあり、エポキシ当量が300 g/eqを下回る場合はその硬化物が硬く、弾性率が高くなりすぎる傾向があり、1,600 g/eqを上回る場合は硬化物の機械特性が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0047] ブロック型シロキサン化合物(A1)の粘度(E型粘度計、25℃で測定

)は50~20,000 mPa・sのものがあり、500~10,000 mPa・sのものがあり、特に800~5,000 mPa・sのものが好ましい。粘度が50 mPa・sを下回る場合は、粘度が低すぎて光半導体封止材用途としては適さない恐れがあり、20,000 mPa・sを上回る場合は、粘度が高すぎて作業性に劣る場合がある。

[0048] ブロック型シロキサン化合物(A1)中のシルセスキオキサン由来の、3

つの酸素に結合しているケイ素原子の全ケイ素原子に対する割合は5～50モル%が好ましく、8～30モル%がより好ましく、特に10～20モル%が好ましい。シルセスキオキサン由来の、3つの酸素に結合しているケイ素原子の全ケイ素原子に対する割合が5モル%を下回ると、鎖状シリコーンセグメントの特徴として硬化物がやわらかくなりすぎる傾向にあり、表面タックや傷つきの懸念がある。また50モル%を上回るとシルセスキオキサンセグメントの特徴として硬化物が硬くなりすぎてしまうため、好ましくない。

存在するケイ素原子の割合は、ブロック型シロキサン化合物(A1)の¹H NMR、²⁹S i NMR、元素分析等によって求めることができる。

[0049] 本発明の硬化性樹脂組成物は好ましい成分として多価カルボン酸(B)を含有する。

多価カルボン酸(B)は少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有し、脂肪族炭化水素基を主骨格とすることを特徴とする化合物である。本発明においては多価カルボン酸とは単一の構造を有する多価カルボン酸だけでなく、置換基の位置が異なる、あるいは置換基の異なる複数の化合物の混合物、すなわち多価カルボン酸組成物も含包し、本発明においてはそれらをまとめて多価カルボン酸と称す。

[0050] 多価カルボン酸(B)としては、特に2～6官能のカルボン酸が好ましく、炭素数5以上の2～6官能の多価アルコールと酸無水物との反応により得られた化合物がより好ましい。さらには上記酸無水物が飽和脂肪族環状酸無水物であるポリカルボン酸が好ましい。

2～6官能の多価アルコールとしては、アルコール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2,4-ジエチルペンタンジオール、2-エチルー2-ブチルー1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどのジオール類、グリセ

リン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシメチルー1, 4-ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなどのテトラオール類、ジペンタエリスリトールなどのヘキサオール類などが挙げられる。

[0051] 特に好ましい多価アルコールとしては炭素数が5以上のアルコールであり、特に1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、2-エチルー2-ブチルー1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネジオールなどが好ましく、中でも2-エチルー2-ブチルー1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネジオールなどの分岐鎖状構造や環状構造を有する多価アルコールがより好ましい。

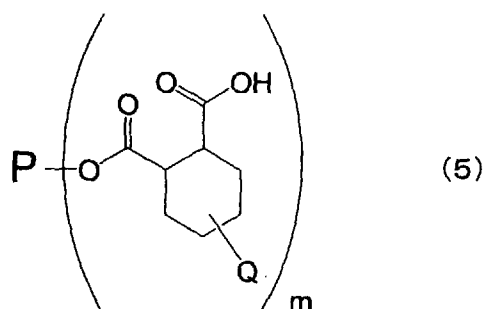
[0052] 酸無水物としては特にメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物などが好ましく、中でもメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物が好ましい。

付加反応の条件としては特に指定はないが、具体的な反応条件の1つとしては酸無水物、多価アルコールを無触媒、無溶剤の条件下、40～150℃で反応させ加熱し、反応終了後、そのまま取り出す、という手法が挙げられるが、本反応条件に限定されるものではない。

[0053] このようにして得られるポリカルボン酸として特に下記式(5)

[0054]

[化3]



[0055] (式中、複数存在するQは、水素原子、メチル基、カルボキシル基の少なくとも1種を表す。Pは前述の多価アルコール由来の鎖状、分岐状または環状の脂肪族基である。mは、多価アルコールの官能基数（アルコール基数）であり、好ましくは2～6の整数である。）

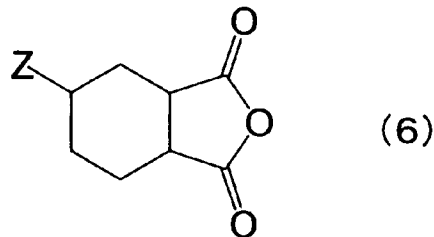
で表される化合物が好ましい。

[0056] 本発明の硬化性樹脂組成物は酸無水物を含有することが好ましい。酸無水物としては具体的には無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ〔2，2，1〕ヘプタン-2，3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ〔2，2，1〕ヘプタン-2，3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1，3，4-トリカルボン酸-3，4-無水物、などの酸無水物が挙げられる。

特にメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ〔2，2，1〕ヘプタン-2，3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ〔2，2，1〕ヘプタン-2，3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1，3，4-トリカルボン酸-3，4-無水物が好ましい。

さらに前記酸無水物のうち下記式（６）

[0057] [化4]



[0058] （式中、Zは、水素原子、メチル基、カルボキシル基の少なくとも１種を表す。）

で表されるヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンー１，３，４ートリカルボン酸ー３，４ー無水物が好ましく、中でもメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンー１，３，４ートリカルボン酸ー３，４ー無水物が好ましい。

[0059] 本発明の硬化性樹脂組成物が、酸無水物を含有する場合、その使用量は多価カルボン酸（Ｂ）との割合で決定され、下記式の範囲が好ましい。

$$W1 / (W1 + W2) = 0.05 \sim 0.65$$

（ただし、W1は多価カルボン酸（Ｂ）の配合重量部、W2は酸無水物の配合重量部を示す。）

前記においてW1 / (W1 + W2)の範囲として、より好ましくは、0.05～0.65、さらに好ましくは0.10～0.65、特に好ましくは0.3～0.6である。0.05を下回ると、硬化時に酸無水物の揮発が多くなる傾向が強くなり、好ましくない。0.65を越えると高い粘度となり、取り扱いが難しくなる。酸無水物を含有させない（少量残存する場合は除く）場合、多価カルボン酸（Ｂ）の形状は常温で固形もしくは固形に近い状態、もしくは結晶となるため、問題はない。

多価カルボン酸（Ｂ）と酸無水物を併用する場合、多価カルボン酸（Ｂ）の製造時に過剰の酸無水物の中で製造し、多価カルボン酸（Ｂ）と酸無水物

の混合物を作るという手法も操作の簡便性の面から好ましい。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物は亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）を必須成分として含有する。亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）は本発明においてはエポキシ樹脂と硬化剤との硬化促進剤として寄与する。

亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）としては亜鉛イオンを中心元素とした塩および／または錯体であれば特に限定されないが、カウンターイオンおよび／または配位子として炭素数 1～30 のアルキル基を有するカルボン酸、燐酸エステルおよび燐酸から選ばれる少なくとも 1 種の酸を有するものが好ましい。本発明においては特にカルボン酸亜鉛体、燐酸エステル亜鉛体が好ましく、特に相溶性の面からカルボン酸亜鉛体が好ましい。

前記においてアルキル基としてはメチル基、イソプロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソデシル基、イソステアリル基、デカニル基、セチル基、ウンデシレン基などが挙げられる。

[0061] カルボン酸亜鉛体としては、炭素数 1～30 のカルボン酸の亜鉛塩と、炭素数 1～30 のカルボン酸および前記亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が使用できる。カルボン酸亜鉛体としては、前記炭素数 1～30 のカルボン酸が、好ましくは鎖状分岐構造を有するアルキルあるいはオレフィン等の官能基を有するアルキル基のものであり、さらに好ましくは炭素数 3～30 の炭素数のものであり、中でも特に 5～20 の炭素数のものが好ましい。これらは相溶性の面で好ましく、炭素数が大きすぎる（炭素数 30 を超える）場合、あるいは分岐構造やオレフィン等の官能基等の構造を持たない場合、樹脂との相溶性が悪く、好ましくない。

具体的には 2-エチルヘキシル酸亜鉛、イソステアリン酸亜鉛、ウンデシレン酸亜鉛などが挙げられる。

[0062] 燐酸エステル体としては、燐酸エステルの亜鉛塩と、燐酸エステルおよび前記亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が使用できる。また、燐酸エステル体には燐酸エステル由来の燐酸

もカウンターイオンおよび／または配位子として含まれていても良い。

本発明において特に好ましい燐酸エステル体としては、燐酸エステル(モノアルキルエステル体、ジアルキルエステル体、トリアルキルエステル体、もしくはそれらの混合物)の亜鉛塩および／または亜鉛錯体が好ましく、複数の燐酸エステル体を含有しても構わない。具体的には、燐酸エステル体に含有される燐酸エステル中、モノアルキルエステル体、ジアルキルエステル体、トリアルキルエステル体のモル比(ガスクロマトグラフィーの純度で代替。ただし、トリメチルシリル化を行う必要があるため、感度に差が出てしまう。)において、トリメチルシリル化処理をした段階で、モノアルキルエステル体の存在量が50面積%以上であることが好ましい。

このような燐酸エステル亜鉛の亜鉛塩および／または亜鉛錯体は、例えば燐酸エステルを例えば炭酸亜鉛、水酸化亜鉛などと反応させることで得ることができる(特許文献 EP 699708号公報)。

燐酸エステルとしては、2-エチルヘキシル燐酸、ステアリル燐酸などが好ましい。

[0063] このような燐酸エステルの亜鉛塩および／または亜鉛錯体の詳細としては燐原子と亜鉛原子の比率(P/Zn)が1.2~2.3が好ましく、1.3~2.0がより好ましい。特に好ましくは1.4~1.9である。すなわち、特に好ましい形態では、亜鉛イオン1モルに対し、燐酸エステル(あるいはリン酸エステル由来の燐酸)が2.0モル以下となり、単純なイオン構造ではなく、いくつかの分子がイオン結合(あるいは配位結合)により関わった構造を有しているものが好ましい。このような亜鉛塩および／または亜鉛錯体としては例えば日本国特表2003-51495号公報に記載の手法で得ることもできる。

[0064] このような化合物として、市販品としてはカルボン酸亜鉛体として、 $Zn-S t$ 、 $Zn-S t$ 602、 $Zn-S t$ NZ、 $ZS-3$ 、 $ZS-6$ 、 $ZS-8$ 、 $ZS-8$ 、 $ZS-7$ 、 $ZS-10$ 、 $ZS-5$ 、 $ZS-14$ 、 $ZS-16$ (日東化成工業製)、 $XK-614$ (キングインダストリー製)、18

%オクタートーゾン、12%オクタートーゾン、8%オクタートーゾン（ホーゾ製薬製）、燐酸エステルおよび／またはリン酸亜鉛体として、LB T-200 OB（SC有機化学製）、XC-9206（キンガイ Industries 製）が挙げられる。

[0065] 本発明の硬化性樹脂組成物において、比率はオルガノポリシロキサン（A）と亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）の割合は、オルガノポリシロキサン（A）に対し、亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）が重量比で0.01〜8重量%、より好ましくは0.05〜5重量%、さらには0.1〜4重量%である。また、特に好ましくは0.1〜2重量%である。

[0066] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合は、特に好ましい成分として、光安定剤としてのヒンダートアミン化合物、酸化防止剤としてのリン系化合物を含有することは好ましい。本発明においては特にヒンダートアミン化合物を含有することが好ましく、必要に応じてリン系化合物を含有することが好ましい。

前記アミン化合物としては、例えば、チトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ヘンタメチル-4-ピリジル)=1, 2, 3, 4-ジタニトチラカルボキシラート、1, 2, 3, 4-ジタニトチラカルボキシラート、1, 2, 2, 6, 6-ヘンタメチル-4-ピリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-チトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカントの混合エステル化合物、チカシニ酸ビス(2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ピリジル)セバチレート、ビス(1-ウンデカニオキシ-2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ピリジニル-4-イル)カーボネート、2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ピリジニルメタクリレート、ビス(2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ピリジニル)セバチレート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ピリジニル、1-ヒンジン、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] - 4 - [3 - (3, 5 -
 ジー t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -
 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメ
 チル - 4 - ピペリジニル - メタアクリレート、ビス (1, 2, 2, 6, 6 -
 ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエ
 チル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、デカン二酸
 ビス [2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 (オクチルオキシ) - 4 - ピペリ
 ジニル] エステル、1, 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタ
 ンの反応生成物、N, N', N'', N''' - テトラキス - [4, 6 - ビス - [
 ブチル - (N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イ
 ル) アミノ] - トリアジン - 2 - イル] - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 -
 ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N' - ビス (2,
 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル - 1, 6 - ヘキサメチレン
 ジアミンと N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) ブチル
 アミンの重縮合物、ポリ [[6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)
 アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル] [(2, 2, 6, 6 -
 テトラメチル - 4 - ピペリジニル) イミノ]] ヘキサメチレン [(2, 2, 6,
 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) イミノ]]、コハク酸ジメチルと 4 -
 ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールの
 重合物、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 20 - (β - ラウリルオキシカル
 ボニル) エチル - 7 - オキサー - 3, 20 - ジアザジスピロ [5 · 1 · 11 ·
 2] ヘネイコサン - 21 - オン、 β - アラニン、N, - (2, 2, 6, 6 -
 テトラメチル - 4 - ピペリジニル) - ドデシルエステル / テトラデシルエ
 ステル、N - アセチル - 3 - ドデシル - 1 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル
 - 4 - ピペリジニル) ピロリジン - 2, 5 - ジオン、2, 2, 4, 4 - テト
 ラメチル - 7 - オキサー - 3, 20 - ジアザジスピロ [5, 1, 11, 2] ヘ
 ネイコサン - 21 - オン、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 21 - オキサー
 - 3, 20 - ジアザジシクロ - [5, 1, 11, 2] - ヘネイコサン - 20 -

プロパン酸ドデシルエステル／テトラデシルエステル、プロパンジオイックアシッド、〔（４－メトキシフェニル）－メチレン〕－ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチルー４－ピペリジニル）エステル、２，２，６，６－テトラメチルー４－ピペリジノールの高級脂肪酸エステル、１，３－ベンゼンジカルボキシアミド、*N*，*N*′－ビス（２，２，６，６－テトラメチルー４－ピペリジニル）等のヒンダートアミン系化合物等が挙げられる。

[0067] 前記光安定材であるアミン化合物として、次に示す市販品を使用することができる。

例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、TINUVIN 765、TINUVIN 770DF、TINUVIN 144、TINUVIN 123、TINUVIN 622LD、TINUVIN 152、CHIMASSO RB 944、アデカ製として、LA-52、LA-57、LA-62、LA-63P、LA-77Y、LA-81、LA-82、LA-87などが挙げられる。

[0068] 本発明の硬化性樹脂組成物において、光安定剤の使用量は、オルガノポリシロキサン（A）に対し、重量比で0.005～5重量%、より好ましくは0.01～4重量%、0.1～2重量%である。

[0069] 前記リン系化合物としては特に限定されないが、例えば、１，１，３－トリス（２－メチルー４－ジトリデシルホスファイト－５－*tert*-ブチルフェニル）ブタン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－*tert*-ブチルー４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（ジエチルフェニル）ホスファイト、トリス（ジイソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ジ－*n*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（２，６－ジ－*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（

2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキシニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙

1759.

[0070] 上記の炭化化合物は、市販品を用いることもできる。

例えば、アテカ製として、アテカ入タヅPEP-4C、アテカ入タヅPEP-8、アテカ入タヅPEP-24G、アテカ入タヅPEP-36、アテカ入タヅHP-10、アテカ入タヅ2112、アテカ入タヅ260、アテカ入タヅ522A、アテカ入タヅ1178、アテカ入タヅ1500、アテカ入タヅC、アテカ入タヅ135A、アテカ入タヅ3010、アテカ入タヅTPPが挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物において、リン系化合物の使用量は、オルガノポリシロキサン（Ａ）に対し、重量比で０．００５～５重量％、より好ましくは０．０１～４重量％、０．１～２重量％である。

[0072] 本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂としてオルガノポリシロキサン（Ａ）と硬化促進剤として亜鉛塩および／または亜鉛錯体（Ｃ）を必須成分とし、更に、硬化剤として多価カルボン酸（Ｂ）と酸無水物、添加剤としてヒンダードアミン系光安定剤とリン含有酸化防止剤を好ましい任意成分として含有するが、これらは他のエポキシ樹脂、硬化剤、各種添加剤とも併用することができる。

エポキシ樹脂成分においてオルガノポリシロキサン（Ａ）を他のエポキシ樹脂と併用する場合、オルガノポリシロキサン（Ａ）の全エポキシ樹脂中に占める割合は６０重量％以上が好ましく、特に７０重量％以上が好ましい。

[0074] オルガノホリシロキサシ(A)と併用できる他のエポキシ樹脂としては、

ロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ビス(クロルメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物およびこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0075] 特に本発明の硬化性樹脂組成物は光学用途に用いることを主たる目的とする。光学用途に用いる場合、脂環式エポキシ樹脂との併用は好ましい。脂環式エポキシ樹脂の場合、骨格にエポキシシクロヘキサン構造を有する化合物が好ましく、シクロヘキセン構造を有する化合物の酸化反応により得られるエポキシ樹脂が特に好ましい。

これらエポキシ樹脂としては、シクロヘキセンカルボン酸とアルコール類とのエステル化反応あるいはシクロヘキセンメタノールとカルボン酸類とのエステル化反応(Tetrahedron vol. 36 p. 2409 (1980)、Tetrahedron Letter p. 4475 (1980)等に記載の手法)、あるいはシクロヘキセンアルデヒドのティシェンコ反応(日本国特開2003-170059号公報、日本国特開2004-262871号公報等に記載の手法)、さらにはシクロヘキセンカルボン酸エステルのエステル交換反応(日本国特開2006-052187号公報等に記載の手法)によって製造できる化合物を酸化した物などが挙げら

れる。

アルコール類としては、アルコール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないがエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシメチル-1, 4-ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなどのテトラオール類などが挙げられる。またカルボン酸類としてはシュウ酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれに限らない。

さらには、他のエポキシ樹脂として、シクロヘキセンアルデヒド誘導体とアルコール体とのアセタール反応により得られたアセタール化合物を酸化反応によってエポキシ化したエポキシ樹脂が挙げられる。

[0076] これらエポキシ樹脂の具体例としては、ERL-4221、UVR-6105、ERL-4299（全て商品名、いずれもダウ・ケミカル製）、セロキサイド2021P、エポリードGT401、EHPE3150、EHPE3150CE（全て商品名、いずれもダイセル化学工業製）およびジシクロペンタジエンジエポキシドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない（参考文献：総説エポキシ樹脂 基礎編Ⅰ p76-85）。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0077] 本発明における硬化剤成分としては特に限定されることはないが、多価カルボン酸化合物（B）を単独でまたは酸無水物と併用で用いることが望ましく、これらと他の硬化剤とを併用して使用することも可能である。併用する場合、多価カルボン酸化合物（B）と酸無水物の総重量が、全硬化剤中に占

める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

併用できる硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、アミン類やポリアミド化合物（ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂など）、酸無水物とシリコーン系のアルコール類との反応物（無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、などの酸無水物とカルビノール変性シリコーンなどのシリコーン系アルコール類との反応物など）、多価フェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチルー〔1, 1'-ビフェニル〕-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス（クロロメチル）-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビ

フェニル、1, 4'-ビス（クロロメチル）ベンゼン、1, 4'-ビス（メトキシメチル）ベンゼン等との重縮合物およびこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、テルペンとフェノール類の縮合物）、その他（イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体、など）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい

[0078] 本発明の硬化性樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分の配合比率は、エポキシ樹脂成分のエポキシ基 1 当量に対して硬化剤成分が 0.7 ~ 1.2 当量、特に好ましくは 0.75 ~ 1.1 当量となる割合で硬化剤を使用することが好ましい。

エポキシ基 1 当量に対して、0.7 当量に満たない場合、あるいは 1.2 当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、必須成分である亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）が、そのまま硬化触媒としての作用を示すため、硬化触媒を別途添加しなくても構わないが、他の硬化触媒を併用することもできる。使用できる硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6（2'-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6（2'-ウンデシルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6（2'-エチル, 4-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6（2'-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の 2 : 3 付加物、2-フェニルイミダゾールイソ

シアヌル酸付加物、２-フェニル-３，５-ジヒドロキシメチルイミダゾール、２-フェニル-４-ヒドロキシメチル-５-メチルイミダゾール、１-シアノエチル-２-フェニル-３，５-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、および、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレニジカルボン酸、マレイン酸、樟酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアジエミド等のアミド類、１，８-ジアザビーシクロ（５，４，０）ウンデセネ-７等のジアザ化合物およびそれらのテトラフェニルボレート、フェニールボラック等の塩類、前記多価カルボン酸類、又はホスファイン酸類との塩類、テトラアチルアゾモニウムアゾライド、セチルトリメチルアゾモニウムアゾライド、トリオクチルメチルアゾモニウムアゾライド等のアゾモニウム塩、トリフェニルホスファイン、トリ（トルイル）ホスファイン、テトラフェニルホスホニウムアゾライド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスファイン類やホスホニウム化合物、２，４，６-トリアズミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト、オクチル酸スズ等の金属化合物等、およびこれら硬化促進剤をアロカゾセルにしたアロカゾセル型硬化促進剤等が挙げられる。これら硬化促進剤のどれを用いるかは、例えば透明性、硬化速度、作業条件といった得られる透明樹脂組成物に要求される特性によって適宜選択される。硬化促進剤は、エポキシ樹脂成分１００重量部に対し通常０．００１～１５重量部の範囲で使用される。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物は以下に挙げるような種々の添加剤、補助材を添加する事ができる。

本発明の硬化性樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のもので添加型のものでよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスファート、トリエチルホスファート、トリクシルホスファート、トリキシリニルホスファート、クシルジフェニルホスファート、クシジル-２，６-ジキシリニルホスファート、１，３-ジフェニルビス（ジキシリニルホス

フェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル類; 9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類; エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1,3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量はリン含有化合物/エポキシ樹脂=0.1~0.6(重量比)が好ましい。0.1未満では難燃性が不十分であり、0.6を超えると硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0081] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分100重量部に対して通常0.05~50重量部、好ましくは0.05~20重量部が必要に応じて用いられる。

[0082] 本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これら

に限定されるものではない。また、これら無機充填材は、単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中において0～95重量%を占める量が用いられる。更に本発明の硬化性樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0083] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合には、前記使用する無機充填材の粒径として、ナノオーダーレベルの充填材を使用することで、透明性を阻害せずに機械強度などを補完することが可能である。ナノオーダーレベルとしての目安は、平均粒径が500nm以下、特に平均粒径が200nm以下の充填材を使用することが透明性の観点では好ましい。

[0084] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合は、必要に応じて、蛍光体を添加することができる。蛍光体は、例えば、青色LED素子から発せられた青色光の一部を吸収し、波長変換された黄色光を発することにより、白色光を形成する作用を有するものである。蛍光体を、硬化性樹脂組成物に予め分散させておいてから、光半導体を封止する。蛍光体としては特に制限がなく、従来公知の蛍光体を使用することができ、例えば、希土類元素のアルミン酸塩、チオ没食子酸塩、オルトケイ酸塩等が例示される。より具体的には、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられ、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $(SrEu)O \cdot Al_2O_3$ などが例示される。係る蛍光体の粒径としては、この分野で公知の粒径のものが使用されるが、平均粒径としては、1～250 μm 、特に2～50 μm が好ましい。これらの蛍光体を使用する場合、その添加量は、その添加量は、オルガノポリシロキサン(A)等の有機成分100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは、5～60重量部が好ましい。

[0085] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合、各種蛍光体の硬化時沈降を防止する目的で、シリカ微粉末（アエロジルまたはアエロゾルとも呼ばれる）をはじめとするチクソトロピック性付与剤を添加することができる。このようなシリカ微粉末としては、例えば、Aerosil 50、Aerosil 90、Aerosil 130、Aerosil 200、Aerosil 300、Aerosil 380、Aerosil OX50、Aerosil TT600、Aerosil R972、Aerosil R974、Aerosil R202、Aerosil R812、Aerosil R812S、Aerosil R805、RY200、RX200（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

[0086] 本発明の硬化性樹脂組成物は酸化防止材としてフェノール系化合物を含有することができる。

フェノール化合物としては特に限定はされず、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェノール、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、3, 9-ビス[2-[3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、2, 2'-ブチリデンビ

ス（４，６－ジ－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２－*tert*－ブチル－６－（３－*tert*－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェノールアクリレート、２－〔１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－*tert*－ペンチルフェニル）エチル〕－４，６－ジ－*tert*－ペンチルフェニルアクリレート、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２－*tert*－ブチル－４－メチルフェノール、２，４－ジ－*tert*－ブチルフェノール、２，４－ジ－*tert*－ペンチルフェノール、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、ビス－〔３，３－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－*tert*－ブチルフェニル）－ブタノイックアシッド〕－グリコールエステル、２，４－ジ－*tert*－ブチルフェノール、２，４－ジ－*tert*－ペンチルフェノール、２－〔１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－*tert*－ペンチルフェニル）エチル〕－４，６－ジ－*tert*－ペンチルフェニルアクリレート、ビス－〔３，３－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－*tert*－ブチルフェニル）－ブタノイックアシッド〕－グリコールエステル等が挙げられる。

[0087] 上記フェノール系化合物は、市販品を用いることもできる。

例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 295、IRGANOX 3114 IRGANOX 1098、IRGANOX 1520L、アデカ製として、アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタ

ブAO-90、アデカスタブAO-330、住友化学工業製として、Sumilizer GA-80、Sumilizer MDP-S、Sumilizer BBM-S、Sumilizer GM、Sumilizer GS(F)、Sumilizer GPなどが挙げられる。

[0088] このほか、樹脂の着色防止剤として市販されている添加材を使用することができる。例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、TINUVIN 328、TINUVIN 234、TINUVIN 326、TINUVIN 120、TINUVIN 477、TINUVIN 479、CHIMASSORB 2020 FDL、CHIMASSORB 119 FLなどが挙げられる。

[0089] 上記フェノール系化合物を添加する場合、その配合量としては特に限定されないが、本発明の硬化性樹脂組成物中で、0.005～5.0重量%を占める量で添加できる。

[0090] 本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分と亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)とを必要に応じて押出機、ニーダー、ロールあるいはプラネタリーミキサー等を用いて均一になるまで十分に混合することで得ることができる。得られた硬化性樹脂組成物が液状である場合には、ポットイングやキャストイング、あるいは基材に含浸したり、金型に硬化性樹脂組成物を流し込んで注型し、加熱により硬化させることで硬化物とすることができる。一方、硬化性樹脂組成物が固形の場合には、熔融後注型、あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに加熱により硬化させることで硬化物とすることができる。

なお、任意成分である他の硬化促進剤、アミン化合物、リン含有化合物、フェノール化合物、バインダー樹脂、無機充填材等は、前記混合工程で添加、混合すればよい。硬化温度、時間としては80～200℃で2～10時間である。硬化方法としては高温で一気に硬化させることもできるが、ステッ

プワイズに昇温し硬化反応を進めることが好ましい。具体的には80～150℃の間で初期硬化を行い、100℃～200℃の間で後硬化を行う。硬化の段階としては2～8段階に分けて昇温するのが好ましく、より好ましくは2～4段階である。

[0091] また本発明の硬化性樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、硬化性樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物のままRTM (Resin Transfer Molding) 方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0092] また本発明の硬化性樹脂組成物をフィルム型封止用組成物として使用することもできる。このようなフィルム型封止用組成物を得る方法としては、まず本発明の硬化性樹脂組成物を上記硬化性樹脂組成物ワニスとし、これを剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去してBステージ化を行う方法が挙げられ、これによりフィルム型封止用組成物をシート状の接着剤として得ることができる。このシート状接着剤は、多層基板などにおける層間絶縁層、光半導体の一括フィルム封止として使用することができる。

[0093] 次に本発明のエポキシ樹脂組成物を光半導体の封止材又はダイボンド材として用いる場合について詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物を高輝度白色LED等の光半導体の封止材またはダイボンド材として用いる場合には、エポキシ樹脂、硬化剤、カップリング剤、酸化防止剤、光安定剤等の添加物を十分に混合することにより硬化性樹脂組成物を調製する。混合方法としては、ニーダー、三本ロール、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ホモディスペー、ビーズミ

ル等を用い、常温または加温して混合すればよい。得られる硬化性樹脂組成物は、封止材、またはダイボンド材と封止材の両方に使用することができる。

[0094] 高輝度白色LED等の光半導体素子は、一般的にサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO等の基板上に積層させたGaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGa、InP、GaN、InN、AlN、InGaN等の半導体チップを、接着剤（ダイボンド材）を用いてリードフレームや放熱板、パッケージに接着させてなる。電流を流すために金ワイヤー等のワイヤーが接続されているタイプもある。一方、その半導体チップは、その周囲をエポキシ樹脂等の封止材で封止されている。封止材は半導体チップを熱や湿気から守り、かつレンズ機能の役割を果たすために用いられる。

本発明の硬化性樹脂組成物はこの封止材やダイボンド材として用いることができる。工程上からは本発明の硬化性樹脂組成物をダイボンド材と封止材の両方に使用するのが好都合である。

[0095] 本発明の硬化性樹脂組成物を用いて、半導体チップを基板に接着する方法としては、本発明の硬化性樹脂組成物をディスペンサー、ポッティングあるいはスクリーン印刷により基板上に塗布した後、前記硬化性樹脂組成物上に半導体チップを載せて加熱硬化を行う方法が挙げられる。かかる方法により、半導体チップを基板に接着させることができる。加熱には、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

[0096] 加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～180℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0097] 封止材の成形方式としては、上記のように半導体チップが固定された基板を挿入した型枠内に封止材を注入した後に加熱硬化を行い成形する注入方式、金型上に封止材をあらかじめ注入し、そこに基板上に固定された半導体チップを浸漬させて加熱硬化をした後に金型から離形する圧縮成形方式等が用

いられている。

注入方法としては、ディスペンサー、トランスファー成形、射出成形等が挙げられる。

加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～180℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0098] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は上記用途のみに限定されることはなく、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂が使用される一般の用途に適用可能である。例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止材の他、封止材、基板用のシアネート樹脂組成物や、レジスト用硬化剤としてアクリル酸エステル系樹脂等、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

[0099] 接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

[0100] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のポッティング、ディッピング、トランスファーマールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、QFP、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）などを挙げることができる。

[0101] 本発明で得られる硬化物は光学部品材料をはじめ各種用途に使用できる。光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその

材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ランプタイプ、SMDタイプ等のLED用封止材の他、以下のようなものが挙げられる。液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLEDのモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

[0102] 光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LEDの封止材、CCDの封止材、接着剤などである。光

電子集積回路（O E I C）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。半導体集積回路周辺材料では、L S I、超L S I 材料用のマイクロリソグラフィ用のレジスト材料である。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーハーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーハーネス、耐蝕コートである。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機E L 素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光－光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

- [0103] 光学用材料の他の用途としては、硬化性樹脂組成物が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、F R P 等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

実施例

- [0104] 以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明はこれら合成例、実施例に限定されるものではない。また、以下の合成例、実施例において「部」は重量部を、「%」は重量%をそれぞれ意味する。なお、実施例中の各物性値は以下の方法で測定した。

（１）分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）法によ

り、下記条件下測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量を算出した。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-80

4 (3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF (テトラヒドロフラン)

検出器：RI (示差屈折検出器)

(2) エポキシ当量：JIS K-7236に記載の方法で測定。

(3) 粘度：東機産業株式会社製E型粘度計 (TV-20) を用いて25℃

で測定。

[0105] 合成例 1

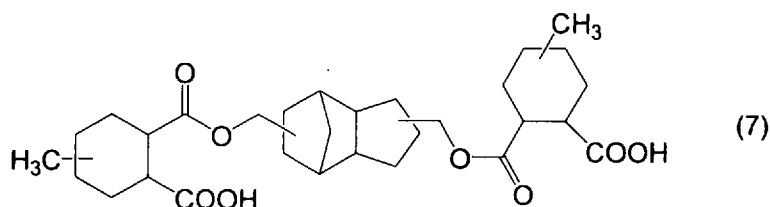
製造工程 (I) として、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン106部、重量平均分子重1700 (GPC測定値) のシラノール末端メチルフェニルシリコーンオイル234部 (シラノール当量850、GPCを用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。)、0.5%水酸化カリウム (KOH) メタノール溶液18部 (KOH部数としては、0.09部) を反応容器に仕込み、バス温度を75℃に設定し、昇温した。昇温後、還流下にて8時間反応させた。

製造工程 (II) として、メタノールを305部追加後、50%蒸留水メタノール溶液86.4部を60分かけて滴下し、還流下75℃にて8時間反応させた。反応終了後、5%リン酸二水素ナトリウム水溶液で中和後、80℃でメタノールの蒸留回収を行った。メチルイソブチルケトン (MIBK) 380部を添加し、水洗を3回繰り返し、次いで有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することにより反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物 (A-1) 300部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は718 g/e q、重量平均分子量は2200、外観は無色透明であった。

[0106] 合成例 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらトリシクロデカンジメタノール 20 部、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（新日本理化（株）製、リカシッドMH 以下、酸無水物（H-1）と称す）100 部を加え、40℃で3時間反応後70℃で1時間加熱攪拌を行うことで（GPCによりトリシクロデカンジメタノールの消失（1面積%以下）を確認した。）、多価カルボン酸（B-1）と酸無水物（H-1）を含有する硬化剤組成物（T-1）が120部得られた。得られた硬化剤組成物（T-1）は、無色の液状樹脂であり、GPCによる純度は多価カルボン酸（B-1；下記式（7））を55面積%、酸無水物（H-1）が45面積%であった。また、官能基当量は201 g/e q. であった。また、25℃における粘度は18900 mPa・s（E型粘度計）であった。

[0107] [化5]

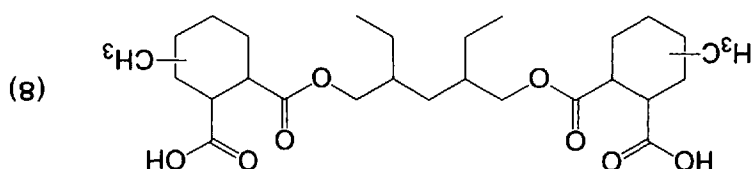


[0108] 合成例 3

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら2,4-ジエチルペンタンジオール 20 部、酸無水物（H-1）100 部を加え、40℃で3時間反応後70℃で1時間加熱攪拌を行うことで（GPCにより2,4-ジエチルペンタンジオールの消失（1面積%以下）を確認した。）、多価カルボン酸（B-2）と酸無水物（H-1）を含有する硬化剤組成物（T-2）が120部得られた。得られた硬化剤組成物（T-2）は、無色の液状樹脂であり、GPCによる純度は多価カルボン酸（B-2；下記式 8）を50面積%、酸無水物（H-1）が50面積%であった。また、

官能基当量は 201 g/e q であった。また 25°C における粘度は 162 cP (E型粘度計) であった。

[化6] [0109]



[0110] 合成例 4

製造工程 (I) として、 β -(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 29.6 部、重量平均分子量 1700 (GPC 測定値) のシラノール末端メチルフェニルシリコーンオイル 50.5 部 (シラノール当量 85.0、GPC を用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。)、0.5% 水酸化カリウム (KOH) メタノール溶液 4.0 部 (KOH 部数としては、0.2 部) を反応容器に仕込み、バス温度を 75°C に設定し、昇温した。昇温後、還流下にて 8 時間反応させた。

製造工程 (II) として、メタノールを 51.0 部追加後、5.0% 蒸留水メタノール溶液 13.0 部を 60 分かけて滴下し、還流下 75°C にて 8 時間反応させた。反応終了後、5% リン酸二水素ナトリウム水溶液で中和後、 80°C でメタノールの蒸留回収を行った。メチルイソブチルケトン (MIBK) 7.0 4 部を添加し、水洗を 3 回繰り返した。次いで有機相を減圧下、 100°C で溶媒を除去することにより反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物 (A-2) 69.7 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 59.8 g/e q 、重量平均分子量は 2370、外観は無色透明であった。

[0111] 合成例 5

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらトリシクロデカシジメタノール 12 部、2,4-ジエチル-1,5-ヘ

ンタンジオール 18 部、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（新日本理化（株）製、リカシッドMH（酸無水物（H-1）に相当）155 部、1, 3, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-3, 4-無水物（三菱ガス化学（株）製、H-TMAN、以下、酸無水物（H-2）と称す。）15 部を加え、40℃で3時間反応後70℃で1時間加熱撹拌を行うことで（GPCにより原料アルコールの消失（1面積%以下）を確認した。）、多価カルボン酸（B-1）（B-2）と酸無水物（H-1）（H-2）を含有する硬化剤組成物（T-3）が200部得られた。得られた硬化剤組成物（T-3）は、無色の液状樹脂であり、GPCによる純度は多価カルボン酸（B-1、B-2）を52面積%、酸無水物（H-1、H-2）が48面積%であった。また、官能基当量は190 g / eq. であった。また25℃における粘度は15500 mPa · s（E型粘度計）であった。

[0112] 合成例 6

製造工程（i）として、 β -(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44部、重量平均分子量1700（GPC測定値）のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル153部（シラノール当量850、GPCを用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。）、0.5%水酸化カリウム（KOH）メタノール溶液11.2部（KOH部数としては、0.056部）を反応容器に仕込み、バス温度を75℃に設定し、昇温した。昇温後、還流下にて8時間反応させた。

製造工程（ii）として、メタノールを157部追加後、50%蒸留水メタノール溶液19.3部を60分かけて滴下し、還流下75℃にて8時間反応させた。反応終了後、5%リン酸二水素ナトリウム水溶液で中和後、80℃でメタノールの蒸留回収を行った。メチルイソブチルケトン（MIBK）177部を添加し、水洗を3回繰り返した。次いで有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することにより反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物（A-3）178部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は1020 g / eq、重量平均分子量は2100、外観は無色透明であった。

[0113] 実施例 1、2、3、4、比較例 1、2、3

エポキシ樹脂として合成例 1 で得られたオルガノポリシロキサン化合物 (A-1)、硬化剤として、合成例 2、3 で得られた硬化剤組成物 (T-1)、(T-2) (オルガノポリシロキサン (A) と硬化剤組成物 (T-1)、(T-2) の比率は官能基当量で 1 : 1)、亜鉛塩および／または亜鉛錯体として燐酸の 2-エチルヘキサンエステル (リン酸：モノエステル体：ジエステル体：トリエステル体 3.5 : 68.2 : 26.5 : 1.8) ただし、トリメチルシリル化処理を行っているため、感度が異なり、正確な重量比ではない。；以下、亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (C-1) と称す) の亜鉛錯体 (リン：亜鉛 = 1.7 : 1) ICP 発光分光分析にて測定、JIS K 0166 に準拠) プロピレングリコール溶液 (日本国特表 2003-51495 号公報に準じて製造、以下 (C-1) と称す。)、硬化促進剤として 4 級ホスホニウム塩 (日本化学工業製 ヒシコーリン PX4MP 以下、触媒 (I-1) と称す。)、添加剤としてビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジル) セパケート (チバジャパン製 TINUVIN 770 DF 以下、(L-1) と称す。) およびリン系化合物として、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチルー 6-tert-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト (ADEKA 製 アデカスタブ 260 以下 (M-1) と称す) を使用し、下記表 1 に示す配合比 (重量部) で配合し、20 分間脱泡を行い、本発明または比較用の硬化性樹脂組成物を得た。

[0114] 得られた硬化性樹脂組成物を試験片用金型に静かに注型し、その注型物を、120℃×3 時間の予備硬化の後 150℃×1 時間の条件で硬化させ各種試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について以下の硬度、熱耐久性透過率試験の試験を、以下に記載する条件で評価を行った。結果を下記表 1 に併せて示す。

[0115] (硬度)

ショア A

JIS K 7215 「プラスチックのデュロメータ—硬さ試験方法」

に準拠して測定した。

[0116] (熱耐久性透過率試験)

耐熱試験条件：150℃オープン中、96時間放置

試験片サイズ：厚さ1mm

評価条件：分光光度計により、400nmの透過率を測定し、その変化率（保持率）を算出した。

[0117] (LED点灯試験)

さらに、実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡20分間実施後、シリンジに充填し精密吐出装置を使用して、発光波長465nmを持つ発光素子を搭載した表面実装型LEDに注型した。その後、所定の硬化条件（110℃で2時間、さらに150℃で3時間）で硬化させることで、点灯試験用LEDを得る。点灯試験は、規定電流の倍である60mA（定電流駆動 規定電流30mA）での点灯試験を行い初期照度を測定した。

[0118]

[0119] 実施例 5、6、比較例 4
エポキシ樹脂として合成例 2 で得られたオルガノポリシロキサン化合物 (A-2)、硬化剤として、合成例 2 で得られた硬化剤組成物 (T-1) (才

項目	硬化物性			組成			硬化物性			組成			硬化物性			組成							
	LED点灯試験	熱耐久性透過率試験	硬度試験	添加剤	硬化促進剤	硬化剤	エポキシ樹脂	LED点灯試験	熱耐久性透過率試験	硬度試験	添加剤	硬化促進剤	硬化剤	エポキシ樹脂	LED点灯試験	熱耐久性透過率試験	硬度試験	添加剤	硬化促進剤	硬化剤	エポキシ樹脂		
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	98.6%	97.7%	98	95.7%	95.97	98.3%	95.77	95.77	95.97	81.83
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1	97.5%	97.5%	92	95.3%	90.30	90.30	97.5%	90.37	90.30	90.30
	硬化剤	硬化促進剤																					
項目	オルガノポリシロキサン	硬化剤組成物	初期照度	リソ系化合物	4級ホスホニウム塩	亜鉛塩(亜鉛錯体)	A-1	T-1	T-2	C-1	I-1	L-1	M-1										

ルガノポリシロキサン（Ａ）と硬化剤組成物（Ｔ－１）の比率は官能基当量で１：０．８）、硬化促進剤として、亜鉛塩および／または亜鉛錯体（Ｃ－１）、触媒（Ｉ－１）、添加剤（Ｌ－１）（Ｍ－１）を使用し、下記表２に示す配合比（重量部）で配合し、２０分間脱泡を行い、本発明または比較用の硬化性樹脂組成物を得た。

[0120] 得られた硬化性樹脂組成物を試験片用金型に静かに注型し、その注型物を、 $120^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間の予備硬化の後 $150^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の条件で硬化させ各種試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について以下の耐熱特性試験、硬度、透過率試験の試験を、以下に記載する条件で評価を行った。結果を下記表２に併せて示す。

[0121] （耐熱特性試験）

測定条件

動的粘弾性測定器：ＴＡ－instruments製、DMA－2980

測定温度範囲： $-30^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$

昇温速度： $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

試験片サイズ： $5\text{mm} \times 50\text{mm}$ に切り出した物を使用した（厚みは約 $800\mu\text{m}$ ）。

解析条件

T_g ：DMA測定に於ける $\tan\delta$ のピーク点を T_g とした。

30°C 弾性率： 30°C 時の弾性率を測定した。

[0122] （硬度試験）

ショアＡ

JIS K 7215「プラスチックのデュロメーター硬さ試験方法」に準拠して測定した。

[0123] （透過率試験）

試験片サイズ：厚さ 1mm

評価条件：分光光度計により、 400nm の透過率を測定した。

[0124] さらに、得られた硬化性樹脂組成物を用い、シリンジに充填し精密吐出装

置を用いて、中心発光波 465 nm のチップを搭載した外径 5 mm 角表面実装型 LED パッケージ（内径 4.4 mm、外壁高さ 1.25 mm）に注型した。その注型物を加熱炉に投入して、120℃で1時間、さらに150℃で3時間の硬化処理をして LED パッケージを作成した。下記条件で LED パッケージを腐食性ガス中に放置し、封止内部の銀メッキされたリードフレーム部の色の变化を観察した（腐食ガス透過性試験）。結果については、表2に併せて示した。

[0125] （腐食ガス透過性試験）

測定条件

腐食ガス：硫化アンモニウム 20% 水溶液（硫黄成分が銀と反応した場合に黒く変色する）

接触方法：広口ガラス瓶の中に、硫化アンモニウム水溶液の容器と前記 LED パッケージを混在させ、広口ガラス瓶の蓋をして密閉状況下、揮発した硫化アンモニウムガスと LED パッケージを接触・暴露させた。

腐食の判定：LED パッケージ内部のリードフレームが黒く変色（黒化という）した時間を観察し、その変色時間が長い物ほど、耐腐食ガス性に優れていると判断した。観察は1時間後、2時間後、3時間後、4時間後で取り出して確認をし、評価は変色無しの物を○、茶色～褐色の物を×、完全に黒化した物を××とした。

[0126]

[表2]

項目				実施例5	実施例6	比較例4
組成	エポキシ樹脂	オルガノポリシロキサン	A-2	10.0	10.0	10.0
	硬化剤	硬化剤組成物	T-1	2.7	2.7	2.7
	硬化促進剤	亜鉛塩(亜鉛錯体)	C-1	0.01	0.10	
		4級ホスホニウム塩	I-1			0.01
	添加剤	光安定剤	L-1	0.02	0.02	0.02
		リン系化合物	M-1	0.02	0.02	0.02
硬化物性	耐熱特性試験	T _g	°C	55.3	61.7	55.3
		30°C弾性率	MPa	269	469	280
	硬度試験	Shore A		94	95	96
	透過率測定	初期透過率	%	91.6	91.8	91.7
	腐食ガス透過性試験	暴露時間	1h	○	○	○
			2h	○	○	○
			3h	○	○	×
			4h	○	○	×

[0127] 実施例1～4、比較例1～3により、本発明の硬化性樹脂組成物は耐熱着色性（耐熱透過率試験）に優れ、かつ光の取り出し効率の良い硬化物を与え（LED点灯試験）、光学特性に優れることがわかる。

実施例5、6、比較例4より、本発明の硬化性樹脂組成物は耐ガス透過性に優れる硬化物を与え（腐食ガス透過性試験）、外部環境に弱い半導体チップやLEDのような光学特性が必要な分野において有用である事が明らかとなった。

[0128] 実施例7～12、比較例5～9

エポキシ樹脂として合成例1、4、6で得られたオルガノポリシロキサン化合物（A-1）、（A-2）、（A-3）、硬化剤として、合成例2、3で得られた硬化剤組成物（T-1）、（T-2）（オルガノポリシロキサン（A）と硬化剤組成物（T-1）又は（T-2）との比率は官能基当量で1：0.8）、酸無水物（H-1）（オルガノポリシロキサン（A）と酸無水物（H-1）との比率は官能基当量で1：0.8）、亜鉛塩および／または亜鉛錯体として2-エチルヘキサン酸亜鉛（C-2）、ウンデシレン酸亜鉛

(C-3)、2-エチルヘキサン酸亜鉛(イミダゾール化合物含有 キング インダストリー製 XK-614 以下、(C-4)と称す。)、硬化促進剤として4級ホスホニウム塩(日本化学工業製 ヒシコーリンPX-4ET 以下、触媒(I-2)と称す。)、イミダゾール化合物(四国化成製 2E4MZ 以下、触媒(I-3)と称す。)、添加剤としてビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)セパケート(チバジャパン製 TINUVIN770DF 以下、(L-1)と称す。)を使用し、下記表3、4に示す配合比(重量部)で配合し、20分間脱泡を行い、本発明または比較用の硬化性樹脂組成物を得た。

[0129] 得られた硬化性樹脂組成物を試験片用金型に静かに注型し、その注型物を、110℃×3時間の予備硬化の後140℃×5時間の条件で硬化させ各種試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について腐食ガス透過性試験(試験方法等に関しては、観察を1時間後、2時間後、3時間後、6時間後、10時間後とした以外は前述と同様である)を行った。結果を下記表3、4に併せて示す。

[0130] [表3]

項目			実施例7	実施例8	実施例9	比較例5	比較例6	比較例7
組成	エポキシ樹脂	オルガノポリシロキサン A-1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
		オルガノポリシロキサン A-2						
		オルガノポリシロキサン A-3						
	硬化剤	硬化剤組成物 T-1	1.6			1.6		
		硬化剤組成物 T-2		1.6	1.6		1.6	1.6
		酸無水物 H-1						
	亜鉛塩(亜鉛錯体)		C-2	0.07				
			C-3		0.07			
			C-4			0.07		
	硬化促進剤	4級ホスホニウム塩 I-2					0.07	
		イミダゾール化合物 I-3						0.07
	添加剤	光安定剤 L-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
硬化物性	腐食ガス透過性試験	暴露時間	1h	○	○	○	○	○
			2h	○	○	○	○	○
			3h	○	○	○	○	○
			6h	○	○	○	×	×
			10h	○	○	○	×	×

[0131]

[表4]

項目				実施例10	実施例11	実施例12	比較例8	比較例9
組成	エポキシ樹脂	オルガノポリシロキサン	A-1					
		オルガノポリシロキサン	A-2	6.0		6.0	6.0	6.0
		オルガノポリシロキサン	A-3		10.2			
	硬化剤	硬化剤組成物	T-1	1.6	1.6		1.6	
		硬化剤組成物	T-2					
		酸無水物	H-1			1.3		1.3
	亜鉛塩(亜鉛錯体)		C-2		0.06			
			C-3	0.06		0.06		
			C-4					
	硬化促進剤	4級ホスホニウム塩	I-2				0.06	0.06
		イミダゾール化合物	I-3					
硬化物性	添加剤	光安定剤	L-1					
	腐食ガス透過性試験	暴露時間	1h	○	○	○	○	○
			2h	○	○	○	○	×
			3h	○	○	○	○	×
			6h	○	○	○	×	×
			10h	○	○	×	×	×

[0132] 実施例 1 3、1 4

エポキシ樹脂として合成例 6 で得られたオルガノポリシロキサン化合物（A-3）、硬化剤として、合成例 5 で得られた硬化剤組成物（T-3）（オルガノポリシロキサン（A）と硬化剤組成物（T-3）の比率は官能基当量で 1 : 0.8）、亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C-1）、（C-2）、添加剤としてヒンダートアミン化合物（アデカ製 LA-81 以下、（L-2）と称す。）、リン化合物（アデカ製 アデカ 260 以下、（L-3）と称す。）を使用し、下記表 5 に示す配合比（重量部）で配合し、20 分間脱泡を行い、本発明の硬化性樹脂組成物を得た。

[0133] （腐食ガス透過性試験）

得られた硬化性樹脂組成物を試験片用金型に静かに注型し、その注型物を 120℃×1 時間の予備硬化の後 150℃×3 時間の条件で硬化させ各種試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について腐食ガス透過性試験（試験方法等に関しては前述と同様）を行った。結果を下記表 5 に併せて示す。

[0134] （LED 点灯試験）

得られた硬化性樹脂組成物をシリンジに充填し精密吐出装置を使用して、

発光波長 465 nm を持つ発光素子を搭載した表面実装型 LED (SMD 型 5 mm ϕ 規定電流 20 mA) に注型した。その後、所定の硬化条件 (120°C で 1 時間、さらに 150°C で 3 時間) で硬化させることで、点灯試験用 LED を得る。点灯試験は、規定電流である 20 mA を大幅に超える 230 mA の電流での点灯試験を行った。詳細な条件は下記に示した。測定項目としては、40 時間点灯前後の照度を積分球を使用して測定し、試験用 LED の照度の保持率を算出した。結果を表 5 に示す。

点灯詳細条件

発光波長：中心発光波長、465 nm

駆動方式：定電流方式、230 mA (発光素子規定電流は 20 mA) 直列で 3 ケ同時に点灯

駆動環境：25°C、65% 湿熱機内での点灯

評価：20 時間、40 時間後の照度およびその照度保持率をそれぞれ測定した。

[0135] [表5]

		項目		実施例13	実施例14
組成	エポキシ樹脂	オルガノポリシロキサン	A-3	10.2	10.2
	硬化剤	硬化剤組成物	T-3	1.5	1.5
	亜鉛塩(亜鉛錯体)		C-1	0.05	
			C-2		0.03
	添加剤	光安定剤	L-2	0.02	0.02
		リン化合物	L-3	0.02	0.02
硬化物性	腐食ガス透過性試験	暴露時間	10h	○	○
	点灯試験(230mA)	照度(μW) /照度保持率(%)	0h(ref)	9900	9900
			20h	9950	10100
				100%	102%
			40h	8400	10200
				85%	103%

[0136] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、２００９年１１月３０日付で出願された日本特許出願（特願２００９－２７１４６９）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] オルガノポリシロキサン (A) と亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (C) を必須成分とする硬化性樹脂組成物、

ただし、オルガノポリシロキサン (A) は以下の条件を満たす。

オルガノポリシロキサン (A) :

少なくとも、その分子中にケルシジル基および／またはエポキシシクロヘキシル基を有するエポキシ樹脂。

[請求項2]

亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (C) が、燐酸エステルおよび燐酸から選ばれる1種以上の酸の亜鉛塩と、前記酸および前記亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (C) が、炭素数1～30のカルボンの亜鉛塩と、前記酸および亜鉛塩を配位子として有する亜鉛錯体とからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4]

2つ以上のカルボキシル基を有し、脂肪族炭化水素基を主骨格とする多価カルボン酸 (B) を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5]

前記多価カルボン酸 (B) が炭素数5以上の2～6官能の多価アルコールと飽和脂肪族環状酸無水物との反応により得られた化合物である、請求項4記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6]

酸無水物を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7]

ヒンダードアミン系光安定剤および／またはリン含有酸化防止剤を含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8]

請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。