

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5626856号
(P5626856)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00	C
CO8K 5/092 (2006.01)	CO8K 5/092	
CO8K 5/3435 (2006.01)	CO8K 5/3435	
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	F
請求項の数 7 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-133745 (P2010-133745)	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成22年6月11日 (2010.6.11)		日本化薬株式会社
(65) 公開番号	特開2011-256326 (P2011-256326A)		東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年12月22日 (2011.12.22)	(72) 発明者	青木 静
審査請求日	平成24年12月25日 (2012.12.25)		東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		(72) 発明者	川田 義浩
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		(72) 発明者	佐々木 智江
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		審査官	松本 淳
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルガノポリシロキサン(A)と多価カルボン酸(B)、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)、光安定剤(D)を含有する光半導体用硬化性樹脂組成物、

ただし、オルガノポリシロキサン(A)と多価カルボン酸(B)、光安定剤(D)は以下の条件を満たす。

オルガノポリシロキサン(A)：

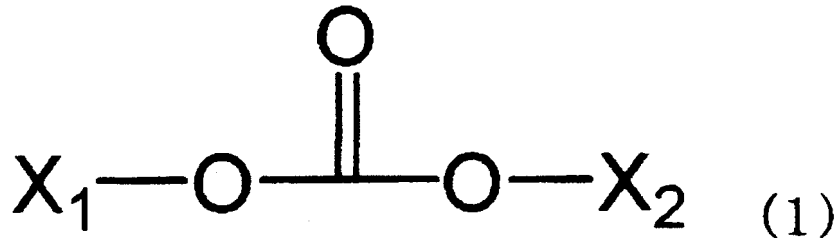
少なくとも、その分子中にグリシジル基および/またはエポキシシクロヘキシル基を有するオルガノポリシロキサン

多価カルボン酸(B)：少なくとも2つ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

光安定剤(D)：

構造式(1)で示される化合物

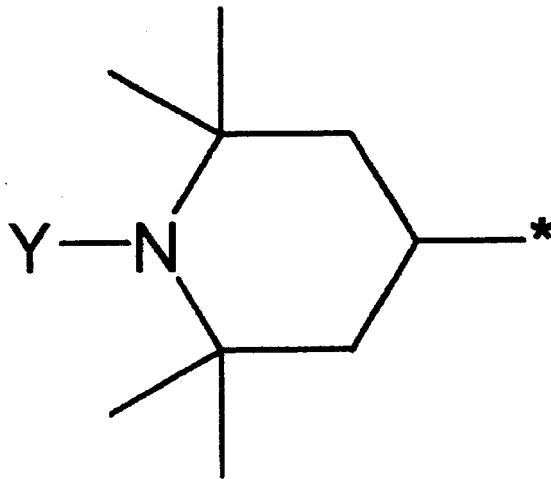
【化 1】



(ただし、 X_1 、 X_2 は水素原子、炭素数1～50のアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数1～20のアルキル基を有するアリール基、アルコキシ基または構造式(2)であり、 X_1 、 X_2 の少なくとも一方は構造式(2)である。

10

【化 2】



20

(式(2)中、*印で構造式(2)は構造式(1)の酸素原子と結合する。また、Yは水素原子、炭素数1～50のアルキル基、アリール基、アルコキシ基を表す。

【請求項 2】

構造式(2)のYが炭素数1～20のアルコキシ基である構造式(1)の化合物を含む請求項1に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 3】

有機金属塩および/または有機金属錯体(C)が燐酸エステル、燐酸の亜鉛塩、および/またはこれらの酸あるいはエステルを配位子として有する亜鉛錯体であることを特徴とする請求項1～請求項2のいずれか一項に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

構造式(1)の X_1 、 X_2 がともに構造式(2)であり、かつ、構造式(2)のYが
 $-OC_{11}H_{23}$
 である化合物を含む請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

酸無水物を含有することを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 6】

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ことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の光半導体用硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

50

【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、及び硬化物に関する。

【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。

10

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以下）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-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）

20

【0004】

さらに、エポキシ樹脂の耐久性の問題から、シリコン樹脂やシリコ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Si-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）

一般にシロキサン骨格を導入した樹脂はエポキシ樹脂よりも光に対して安定であることが知られているが、いまだ十分ではなく、さらなる改善が課題となっている。この課題を解決するための手段として、光安定剤を添加する方法が知られている（特開2009-275206）。しかし、光安定剤の添加により耐光性は改善するものの、LEDチップから発せられる熱などによって樹脂は劣化する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平9-213997号

【特許文献2】特許3618238号

【特許文献3】特再2005-100445

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は耐光着色性、耐熱着色性、耐腐食ガス性に優れた硬化物を与える新規な硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

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)と多価カルボン酸(B)、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)、光安定剤(D)を含有する硬化性樹脂組成物、

50

ただし、オルガノポリシロキサン (A) と多価カルボン酸 (B)、光安定剤 (D) 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オルガノポリシロキサン

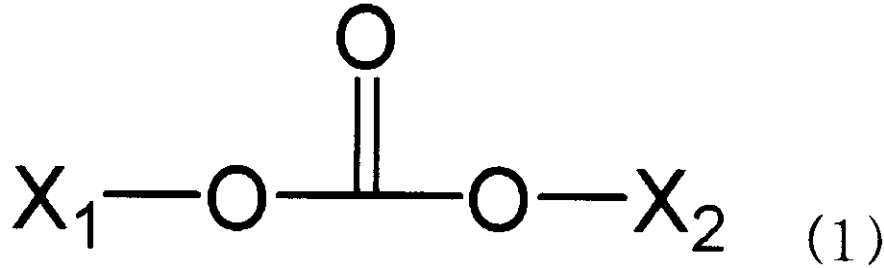
多価カルボン酸 (B) :

少なくとも2つ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

光安定剤 (D) :

構造式 (1) で示される化合物

【化1】

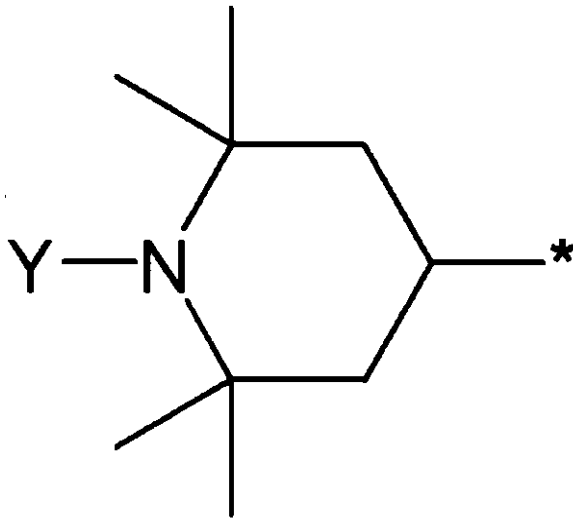


10

(ただし、 X_1 , X_2 は水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアリール基、アルコキシ基または構造式 (2) であり、 X_1 , X_2 の少なくとも一方は構造式 (2) である。

20

【化2】



(2)

30

(式 (2) 中、* 印で構造式 (2) は構造式 (1) の酸素原子と結合する。また、Y は水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基を表す。)

(2)

構造式 (2) の Y が炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基である構造式 (1) の化合物を含む前項 (1) に記載の硬化性樹脂組成物、

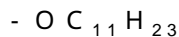
40

(3)

有機金属塩および/または有機金属錯体 (C) が燐酸エステル、燐酸の亜鉛塩、および/またはこれらの酸あるいはエステルを配位子として有する亜鉛錯体であることを特徴とする前項 (1) または (2) のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(4)

構造式 (1) の X_1 , X_2 がともに構造式 (2) であり、かつ、構造式 (2) の Y が



である化合物を含む前項 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(5)

50

酸無水物を含有することを特徴とする前項(1)～(4)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(6)

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ことを特徴とする前項(1)～(5)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

(7)

酸化防止剤を含有することを特徴とする前項(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】

【0008】

本発明の硬化性樹脂組成物は耐腐食ガス性、耐熱着色性、耐光着色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】

【0009】

以下、本発明の硬化性樹脂組成物について記載する。

本発明の硬化性樹脂組成物はオルガノポリシロキサン(A)と多価カルボン酸(B)、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)、光安定剤(D)を含有する。

オルガノポリシロキサン(A)は、その分子中に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オルガノポリシロキサンを使用する。

前記オルガノポリシロキサンは少なくとも、その分子中に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オルガノポリシロキサン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-ゲル反応により得られる。

具体的には特開2004-256609号公報、特開2004-346144号公報、国際公開第2004/072150号、特開2006-8747号公報、国際公開第2006/003990号、特開2006-104248号公報、国際公開第2007/135909号、特開2004-10849号公報、特開2004-359933号公報、国際公開第2005/100445号、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。

本発明において、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鎖状のシリコーンセグメントと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(E)と称す)。

【0010】

ブロック型シロキサン化合物(E)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繋がるといった構造となる。本構造が、本発明の硬化性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。

【0011】

ブロック型シロキサン化合物(E)は、例えば、下記一般式(3)で表されるアルコキシシラン(a)と一般式(4)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(5)で表されるアルコキシシラン(c)を原料として用いることができる。ブロック型シロキサン化合物(E)の鎖状シリコーンセグメントは

10

20

30

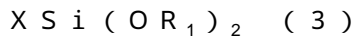
40

50

シリコンオイル (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) (必要に応じてアルコキシシラン (c)) から形成される。以下、各原料について詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

アルコキシシラン (a) は下記一般式 (3) で表される。



一般式 (3) 中の X としては、エポキシ基を有する有機基であれば特に制限はない。例えば、 -グリシドキシエチル 、 -グリシドキシプロピル 、 -グリシドキシブチル 等のグリシドオキシ基で置換された炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、グリシジル基、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) プロピル基}$ 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) ブチル基}$ 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) ペンチル基}$ 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、 -グリシドキシエチル基 、 -グリシドキシプロピル基 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ が好ましく、特に $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ が好ましい。

【 0 0 1 3 】

一般式 (3) 中の複数存在する R_1 は、互いに同一であっても異なってもよく、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す。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_1 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。

【 0 0 1 4 】

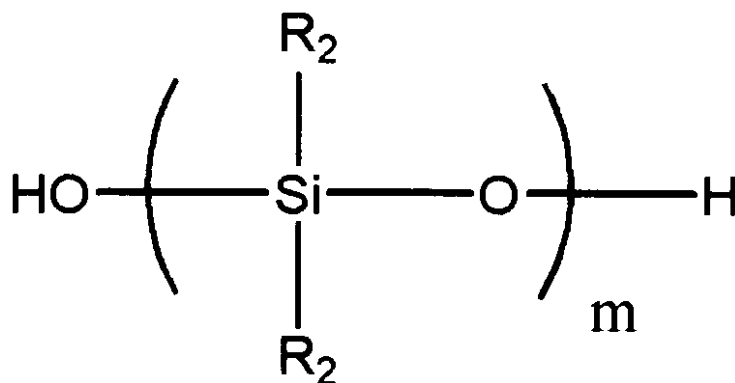
アルコキシシラン (a) として好ましい具体例としては、 $\text{-グリシドキシエチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシエチルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン}$ 等が挙げられ、特に $\text{- (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン}$ が好ましい。これらアルコキシシラン (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。

【 0 0 1 5 】

シリコンオイル (b) は下記一般式 (4)

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



10

20

30

40

50

【0017】

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ンオイルである。

一般式(4)の式中、複数存在する R_2 は互いに同一であっても異なっていてもよく、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す。また、 m は繰り返し単位数を示す。

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、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -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、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、耐光性を考慮すると、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

10

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、プロベニル基、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_2 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。

【0018】

一般式(4)の化合物の繰り返し単位数 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。

20

【0019】

シリコンオイル(b)の重量平均分子量(Mw)は300~18,000(GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)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ンオイル(b)の分子量としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて、下記条件下測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量(Mw)を算出した。

30

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-804(3本)

流速：1.0ml/min.

カラム温度：40

使用溶剤：THF(テトラヒドロフラン)

40

検出器：RI(示差屈折検出器)

【0020】

シリコンオイル(b)の動粘度は10~200cStの範囲のものが好ましく、より好ましくは30~90cStのものである。10cStを下回る場合にはブロック型シロキサン化合物(E)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200cStを上回る場合にはブロック型シロキサン化合物(E)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。

【0021】

シリコンオイル(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ン社製としては、PRX413、BY16

50

- 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、TSR160、YR3370、YF3800、XF3905、YF3057、YF3807、YF3802、YF3897、YF3804、XF3905、Gelest社製としては、DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、DMS-S31、DMS-S32、DMS-S33、DMS-S35、DMS-S42、DMS-S45、DMS-S51、PDS-0332、PDS-1615、PDS-9931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PRX413、BY16-873、X-21-5841、KF-9701、XC96-723、YF3800、YF3804、DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、PDS-1615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-21-5841、XC96-723、YF3800、YF3804、DMS-S14、PDS-1615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。

10

【0022】

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)は下記一般式(5)の構造を有する。



一般式(5)中の R_3 は、メチル基又はフェニル基を示す。

【0023】

一般式(5)中の複数存在する R_4 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_4 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。

20

【0024】

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。

30

【0025】

本発明において、アルコキシシラン(c)はブロック型シロキサン化合物(E)の分子量、組成物とした際の相溶性や硬化物の耐熱性、耐光性、低透湿性、低ガス透過性等を調節するために、アルコキシシラン(a)と併用して用いることができる。

【0026】

アルコキシシラン(c)をアルコキシシラン(a)と併用する場合、アルコキシシラン(c)は、アルコキシシラン(a)及びアルコキシシラン(c)の合計の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。

40

【0027】

アルコキシシラン(a)、シリコンオイル(b)、アルコキシシラン(c)の反応比率としては、シリコンオイル(b)のシラノール基1当量に対して、アルコキシシラン(a)(必要に応じてアルコキシシラン(c)を併用した場合は、アルコキシシラン(a)及びアルコキシシラン(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を超えるとブロック型シロキサン化合物(E)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。

【0028】

50

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

【0029】

ブロック型シロキサン化合物（E）の製造方法としては以下の（1）、（2）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ンオイルとアルコキシ基を有するケイ素化合物の脱アルコール縮合を行なう工程

製造工程（2）：水を添加しアルコキシ基を有するケイ素化合物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）（2）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。

【0030】

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（1）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（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/またはアルコキシシラン（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（2）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）（必要に応じてアルコキシシラン（c））、および製造工程（1）で得られたシリコ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（E）を製造する方法。

<製造方法（ロ）>

まず、製造工程（2）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）（必要に応じてアルコキシシラン（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（1）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（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（E）を製造する方法

<製造方法（ハ）>

まず、製造工程（1）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（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）（必要に応じてアルコキシシラン（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（2）として残存するアルコキシシラン（a）（必要に応じてアルコキシシラン（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（E）を製造する方法

【0031】

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、（ロ）の如く製造工程（2）の後に製造工程（1）を行なうと、製造工程（2）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ンオイル（b）とが、相溶せず、後の製造工程（1）において脱アルコール縮合重合が進行せず、未反応のシリコンオイルが残留する可能性が高い。一方で、製造方法（ハ）のように製造工程（1）の後にワンポットで製造工程（2）を行なう方法を用いれば、シリコンオイル（b）とアルコキ

10

20

30

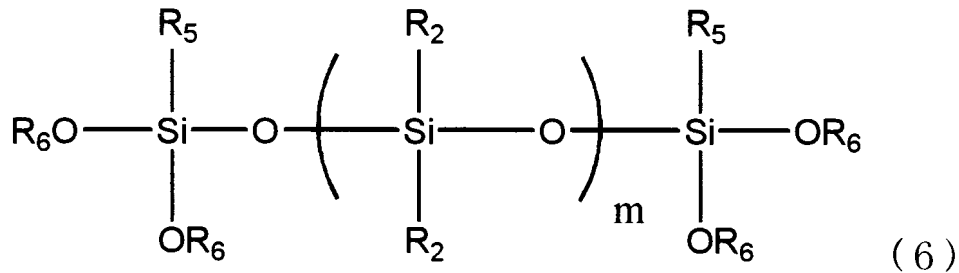
40

50

シシラン (a) やアルコキシシラン (c) との相溶性比較的高いため、前述のように相溶せず反応が進行しない、という問題は回避できる。さらにはアルコキシシラン同士で縮合反応を起こしていない低分子アルコキシシランが、シラノール基に対して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の製造工程 (1) を第 1 段階反応、製造工程 (2) を第 2 段階反応とすると、まず第 1 段階反応 (製造工程 (1)) において、シリコンオイル (b) とアルコキシシラン (a) (必要に応じてアルコキシシラン (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。第 1 段反応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 (6) で示されるような構造で存在していると考えられる。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



【 0 0 3 3 】

式 (6) 中、 R_2 、 m は前記と同じ意味を示し、 R_5 は前記 X および / 又は R_3 を示す。 R_6 は、 R_5 が前記 X の場合には R_1 を、 R_5 が前記 R_3 の場合には R_4 を示す。

【 0 0 3 4 】

第 1 段階反応において、シラノール基 1 当量に対して、アルコキシ基を 1 . 0 当量より少ない量で反応させると、第 1 段階反応終了時にアルコキシ基が存在しないため、第 2 段階反応へ進めず、またアルコキシ基を 1 . 0 ~ 1 . 5 当量の間で反応させるとアルコキシシラン (a) (必要に応じてアルコキシシラン (c)) 中の 2 つ以上のアルコキシ基がシリコンオイル (b) のシラノール基と反応することになり、第 1 段反応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 . 0 当量以上が好ましく、3 . 0 当量以上がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

第 1 段階反応終了後、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 段階反応 (製造工程 (2)) を行なう。さらに第 2 段階反応では、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) (必要に応じてアルコキシシラン (c)) のアルコキシ基同士の縮合反応。

(I I) 第 1 段階反応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) (必要に応じてアルコキシシラン (c)) のアルコキシ基同士の縮合反応。

(I I I) 第 1 段階反応で得られたアルコキシシラン変性体 (d) と (I) で生成したアルコキシシラン (a) (必要に応じてアルコキシシラン (c)) の部分縮合物のアルコキシ基同士の縮合反応。

第 2 段階反応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、さらにシリコンオイル由来の鎖状シリコンセグメントとの縮合が同時に行なわれる。

【 0 0 3 6 】

ブロック型シロキサン化合物 (E) 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

10

20

30

40

50

しては、酸性または塩基性を示す化合物であれば使用する事ができる。酸性を示す化合物（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、蔞酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基性を示す化合物（塩基性触媒）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等の無機塩基、アンモニア、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、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシ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く、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）（必要に応じてアルコキシシラン（c））の合計重量に対し、通常0.001～7.5重量%、好ましくは0.01～5重量%である。

10

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）（必要に応じてアルコキシシラン（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。

【0037】

ブロック型シロキサン化合物（E）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）（必要に応じてアルコキシシラン（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）（必要に応じてアルコキシシラン（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。

20

30

【0038】

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。

40

【0039】

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ろ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事ができる。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、蔞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

50

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、アンモニア、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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシ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。

【0040】

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、ニッカナイトG-36、G-153、G-168が、水沢化学工業社製として、ガレオンアース、ミズカエースなどが挙げられる。活性炭としては、例えば、味の素ファ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、CW130AR、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15JWET、15DRY、16WET、31WET、A21、アンバーライトIRA400JCL、IRA403BLC1、IRA404JCLや、ダウケミカル社製、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。

【0041】

反応終了後またはクエンチ後は水洗、ろ過の他慣用の分離精製手段によって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。

【0042】

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。

【0043】

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(E)を得ることができる。

【0044】

このようにして得られるブロック型シロキサン化合物(E)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。

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測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)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-804(3本)

10

20

30

40

50

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）

【0045】

また該ブロック型シロキサン化合物（E）のエポキシ当量（JIS K-7236に記載の方法で測定）は300～1,600 g/eqのものが好ましく、400～1,000 g/eqのものがより好ましく、特に450～900 g/eqのものが好ましい。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。

10

【0046】

ブロック型シロキサン化合物（E）の粘度（E型粘度計、25 で測定）は50～20,000 mPa・sのものが好ましく、500～10,000 mPa・sのものがより好ましく、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。

【0047】

ブロック型シロキサン化合物（E）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。

20

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（E）の¹H NMR、²⁹Si NMR、元素分析等によって求めることができる。

【0048】

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化合物だけでなく、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体、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。

30

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-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、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、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。

40

特に好ましいアルコール類としては炭素数が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-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、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

50

クロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどの化合物が好ましく、中でも耐熱性、耐光性を付与し、高い照度保持率を維持させるという観点から、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、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、ノルボルネンジオールなどの分岐鎖状構造や環状構造を有するアルコール類がより好ましい。

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、中でも透明性が高いため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。

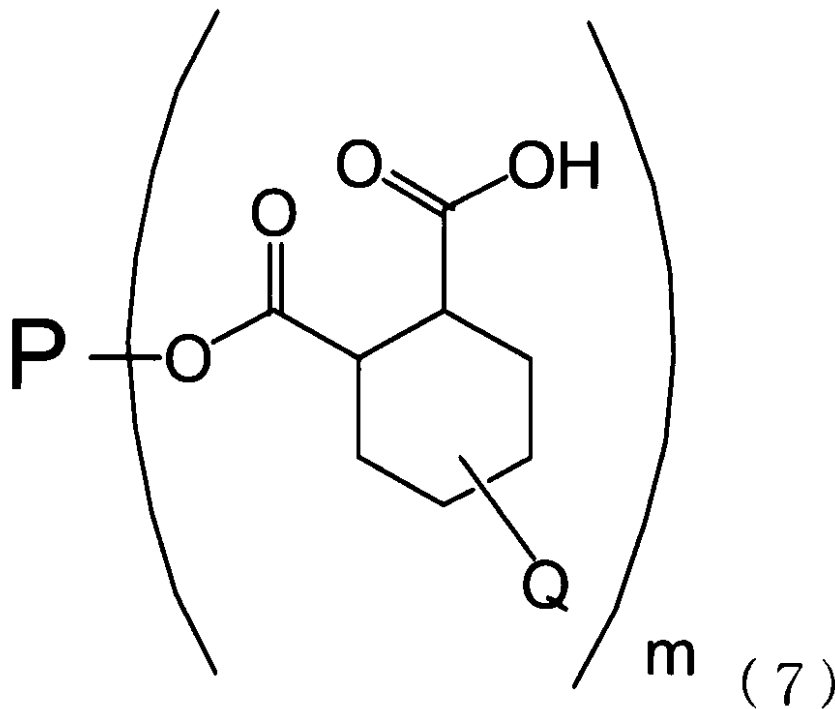
付加反応の条件としては特に指定はないが、具体的な反応条件の1つとしては酸無水物、多価アルコールを無触媒、無溶剤の条件下、40 ~ 150 で反応させ加熱し、反応終了後、そのまま取り出す。という手法である。ただし、本反応条件に限定されない。

【0049】

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(7)

【0050】

【化5】



(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種以上を表す。Pは前述の多価アルコール由来の炭素数2 ~ 20の鎖状、分岐状、環状の脂肪族基である。mは、多価アルコールの官能基数であり、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。

【0051】

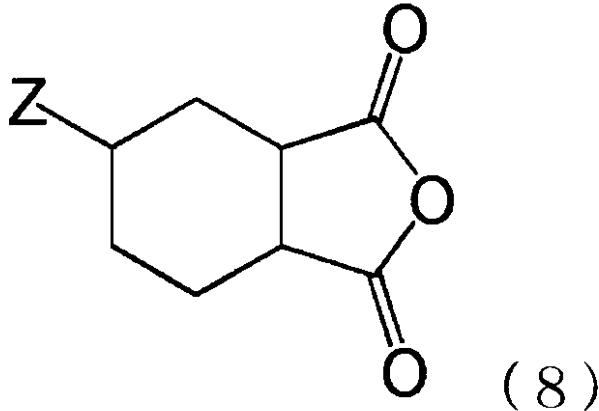
本発明の硬化性樹脂組成物は酸無水物を含有することが好ましい。酸無水物としては具体的には無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン - 1, 3, 4 - トリカルボン酸 - 3, 4 - 無水物、などの酸無水物が挙げられ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

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、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビシクロ[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い。

特に好ましくは下記式(8)

【0052】

【化6】



10

(式中、存在するZは、水素原子、メチル基、カルボキシル基の少なくとも1種以上を表す。)

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-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物が好ましく、中でも透明性が高いため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。

【0053】

多価カルボン酸(B)と酸無水物は併用することが好ましく、併用する場合、その使用比率が下記範囲であることが好ましい。

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

30

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。W1/(W1+W2)の範囲として、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を超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、その形状は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。

40

【0054】

本発明の硬化性樹脂組成物は有機金属塩および/または有機金属錯体(C)を含有する。

有機金属塩および/または有機金属錯体(C)の金属としてはアルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、スズ、鉛等がある。

前記有機金属塩および/または有機金属錯体(C)としては、例えば、2-エチルヘキサン酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸銅、2-エチルヘキサン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸アルミニウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン

50

酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸スズ、ナフテン酸鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸鉄、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ジルコニウム、ステアリン酸スズ、ステアリン酸鉛、ウンデシレン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ペヘン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、モンタン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ヘキサエート亜鉛、オクチル酸亜鉛、アルミニウム-アセチルアセトン錯体、マンガン-アセチルアセトン錯体、鉄-アセチルアセトン錯体、コバルト-アセチルアセトン錯体、ニッケル-アセチルアセトン錯体、銅-アセチルアセトン錯体、亜鉛-アセチルアセトン錯体、リン酸(2-エチルヘキシル)の亜鉛錯体、ジルコニウム-アセチルアセトン錯体、スズ-アセチルアセトン錯体、鉛-アセチルアセトン錯体等が挙げられる。

10

ここで、耐腐食ガス性を与える観点から、亜鉛塩および/または亜鉛錯体が好ましく、具体的には、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リン酸(2-エチルヘキシル)の亜鉛錯体及び/またはその塩、ステアリン酸亜鉛、ウンデシレン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ペヘン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、モンタン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ヘキサエート亜鉛、オクチル酸亜鉛が好ましい。

また、なかでも相溶性の観点から、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リン酸(2-エチルヘキシル)の亜鉛錯体及び/またはその塩、ステアリン酸亜鉛、ウンデシレン酸亜鉛がより好ましく、透明性を考慮すると、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リン酸(2-エチルヘキシル)の亜鉛錯体及び/またはその塩が特に好ましい。

20

このようなカルボン酸亜鉛体として、市販品としては、Zn-St、Zn-ST 602、Zn-St NZ、ZS-3、ZS-6、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%オクトーブZn、12%オクトーブZn、8%オクトーブZn(ホープ製薬製)、リン酸エステルおよび/またはリン酸亜鉛体として、LBT-2000B(SC有機化学製)、XC-9206(キングインダストリー製)が挙げられる。

【0055】

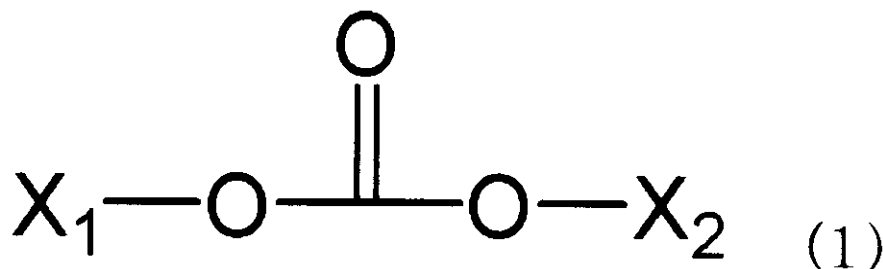
ここで、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)の比率はオルガノポリシロキサン(A)に対し、重量比で0.01~8重量%、より好ましくは0.05~5重量%、さらには0.1~4重量%である。また、特に好ましくは0.1~2重量%である。

30

【0056】

本発明の硬化性樹脂組成物は光安定剤(D)を含有する。
光安定剤(D)は、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

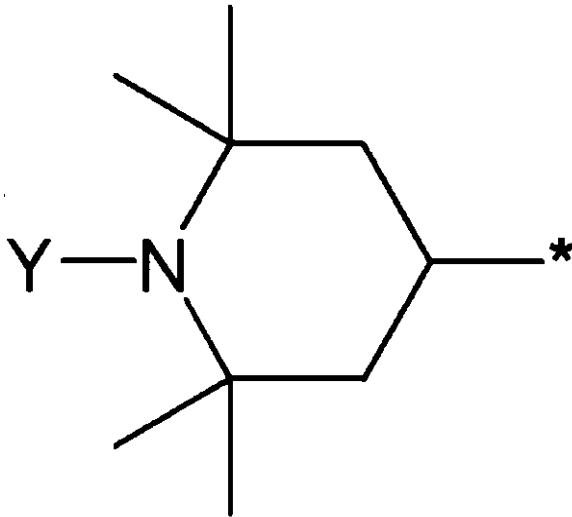
【化7】



40

ただし、 X_1 、 X_2 は同一もしくは異なり水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数1~20のアルキル基を有するアリール基、アルコキシ基または構造式(2)であり、 X_1 、 X_2 の少なくとも一方は構造式(2)である

【化 8】



前記式中、*印で構造式(2)は式(1)の酸素原子と結合する。また、Yは水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリール基、アルコキシ基を表す

一般式(1)で表される化合物の好適な具体例としては、Y=水素原子である構造式(2)を X_1 および X_2 とするビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボネート、Y=メチル基である構造式(2)を X_1 および X_2 とするビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)カーボネート、Y=プロポキシ基である構造式(2)を X_1 および X_2 とするビス(2,2,6,6-テトラメチル-プロポキシピペリジン-4-イル)カーボネート、Y=ウンデシロキシ基である構造式(2)を置換基 X_1 および X_2 とするビス(1-ウンデカンオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボネート、Y=メチル基である構造式(2)を X_1 とし、tert-ペンチルオキシ基を X_2 とする1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル tert-ペンチルカルボノペルオキシアート等がある。特に好ましい化合物として、Y=ウンデシロキシ基である構造式(2)を置換基 X_1 および X_2 とするビス(1-ウンデカンオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボネートが挙げられる。

【0057】

ここで、光安定剤(D)の比率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%、さらに好ましくは0.1~2重量%である。

光安定剤(D)の比率がオルガノポリシロキサン(A)に対して0.005重量%未満では、耐光性の改善効果が不十分である。一方、5重量%より多いと、樹脂硬化物が着色し、照度の低下を招くため好ましくない。

【0058】

光安定剤(D)は、オルガノポリシロキサン(A)、多価カルボン酸(B)、および有機金属塩および/または有機金属錯体(C)と組み合わせて使用することで、樹脂硬化物の特性を著しく向上させることができる。特に、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)としては亜鉛塩および/または亜鉛錯体、光安定剤(D)としてはビス(1-ウンデカンオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボネートが好ましく、これらを組み合わせて使用することが好ましい。これは、当該組み合わせで使用した場合には、耐光性、耐熱性に優れ、光や熱による着色を起こしにくく、耐腐食ガス性にも優れるためである。

【0059】

光安定剤(D)は他の光安定剤を併用することもできる。使用できる光安定剤としては、例えば、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)=1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)=1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート、1,2,3,4-

10

20

30

40

50

ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノール及び
 3, 9 - ビス(2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラ
 オキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物、デカン二酸ビス(2, 2, 6,
 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、2, 2, 6, 6, - テトラメチル - 4
 - ピペリジルメタクリレート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)
 セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、
 4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、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 - tert - 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 - (- ラウリルオキシカルボニル)エチル - 7 - オキサ - 3, 20 - ジアザ
 ジスピロ[5.1.1.2]ヘネイコサン - 21 - オン、 - 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 - 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 - 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 - 4 - ピペリジニル)エステル、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 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 - 4 - ピペリジニル)等のヒンダートアミン系、オ
 クタベンゾン等のベンゾフェノン系化合物、2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)
 - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール、2 - (2 - ヒドロキシ -
 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5,
 6 - テトラヒドロフタルイミド - メチル) - 5 - メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、
 2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベン
 ゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル)ベン
 ゾトリアゾール、メチル3 - (3 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t
 ert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネートとポリエチレングリコールの
 反応生成物、2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - ドデシル - 4 - メチル
 フェノール等のベンゾトリアゾール系化合物、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル -
 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系、2 -
 (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル)オキ
 シ]フェノール等のトリアジン系化合物等が挙げられる。

【0060】

10

20

30

40

50

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、酸化防止材としてのリン系化合物を含有することは好ましい。

【0061】

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-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、ジステアシ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-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、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-n-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セニルホスフェート、トリプ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げられる。

【0062】

上記リン系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているリン系化合物としては特に限定されず、例えば、アデカ製として、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPPが挙げられる。

【0063】

ここで、リン化合物の比率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。

【0064】

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)、硬化剤として多価カルボン酸(B)、添加剤として有機金属塩および/または有機金属錯体(

10

20

30

40

50

C) および光安定剤 (D) を必須成分とし、硬化剤として酸無水物、添加剤として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。

【0065】

エポキシ樹脂においてオルガノポリシロキサン (A) は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂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。

【0066】

オルガノポリシロキサン (A) と併用し得る他のエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、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-[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、ナフトレンジオール、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、ジヒドロキシナフトレン等)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及びこれらの変性物、テトラプ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、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、シルセスキオキサン系のエポキシ樹脂(鎖状、環状、ラダー状、あるいはそれら少なくとも2種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基、および/またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂)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。

【0067】

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、シクロヘキサ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。

これら脂環式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(特開2003-170059号公報、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(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

10

20

30

40

50

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。

【0068】

さらには、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るアセタール化合物が挙げられる。

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）及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。

【0069】

硬化剤としては多価カルボン酸（B）を単独でまたは酸無水物と併用で、さらには、他の硬化剤とも併用して使用することが出来る。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。

併用しうる硬化剤としては、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。用いう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、ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルビスシクロ[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ンなどのシリコ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-[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及びこれらの変性物、テトラプロモビスフェノールA等の八口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

【0070】

本発明の硬化性樹脂組成物において、前記オルガノポリシロキサン（A）と、前記多価カルボン酸（B）を必須成分とする硬化剤の配合比率は、オルガノポリシロキサン（A）が有するエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量、特に好ましくは0.75~1.10当量の官能基数の多価カルボン酸（B）を必須成分とする硬化剤を使用することが好

10

20

30

40

50

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。

【0071】

本発明の硬化性樹脂組成物においては、必須成分である有機金属塩および/または有機金属錯体(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。用い得る硬化促進剤の具体例としては、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、及び、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、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザ-ビスクロ(5.4.0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのテトラフェニルボレート、フェノールノボラック等の塩類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムプロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリ(トルイル)ホスフィン、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、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ィン類やホスホニウム化合物、2,4,6-トリスア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、及びこれら硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプ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。硬化触媒は、エポキシ樹脂100重量部に対し通常0.001~15重量部の範囲で使用される。

【0072】

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、たとえば、2液で提供する場合、いずれもオルガノポリシロキサン(A)、多価カルボン酸(B)のいずれか一方、もしくは両方に添加することができ、オルガノポリシロキサン(A)と多価カルボン酸(B)を混合した後に添加することも可能である。

【0073】

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でも添加型のもでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、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)等のリン酸エステル類; 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-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

10

20

30

40

50

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以下では難燃性が不十分であり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

【0074】

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ル系樹脂、アセタル系樹脂、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、硬化性樹脂成分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。

10

【0075】

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。これら充填材は、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。

20

【0076】

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。

30

【0077】

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、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、その樹脂成分に対して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。

40

【0078】

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、Aero

50

sil 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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。市販されているフェノール系化合物としては特に限定されず、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、アデカ製としては、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、Sumil

10

20

30

40

50

izer BBM-S、Sumilizer GM、Sumilizer GS(F)、Sumilizer GPなどが挙げられる。

【0082】

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、TINUVIN328、TINUVIN234、TINUVIN326、TINUVIN120、TINUVIN477、TINUVIN479、CHIMASSORB2020FDL、CHIMASSORB119FLなどが挙げられる。

【0083】

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、該本発明の硬化性樹脂組成物に対して、0.005～5.0重量%の範囲である。

【0084】

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。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。例えば本発明の硬化性樹脂組成物、他のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要により硬化促進剤、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダー、ロール、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して硬化性樹脂組成物を得、その硬化性樹脂組成物を液状である場合はポッティングやキャストイング、基材に含浸、金型に硬化性樹脂組成物を流し込み注型し、加熱により硬化、また固形の場合、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するという手法が挙げられる。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固めることもできるが、ステップウ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。

【0085】

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方式でカーボン繊維を含有する硬化性樹脂硬化物を得ることもできる。

【0086】

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樹脂組成物を得る場合は、本発明の硬化性樹脂組成物を剥離フィルム上に前記ワニスを塗布し加熱下で溶剤を除去、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤を得る。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出来る。

次に本発明の硬化性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。

【0087】

本発明の硬化性樹脂組成物が高輝度白色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、オルガノポリシロキサン(A)、多価カルボン酸(B)、有機金属塩および/または有機金属錯体(C)、光安定剤(D)、必要に応じて前記以外のエポキシ樹脂、硬化剤、カップリング材、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し、封止材として、またはダイボンド材と封止材の両方に使用される。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

10

20

30

40

50

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て常温または加温して混合する。

【0088】

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等の基板の上に積層させたGaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGa、InP、GaN、InN、AlN、InGaN等の半導体チップを、接着剤（ダイボンダ材）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。その半導体チップを、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エポキシ樹脂等の封止材で封止されている。本発明の硬化性樹脂組成物はこの封止材やダイボンダ材として用いる事ができる。工程上からは本発明の硬化性樹脂組成物をダイボンダ材と封止材の両方に使用するのが好都合である。

10

【0089】

半導体チップを、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて、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、ポットイング、スクリーン印刷により塗布した後、半導体チップをのせて加熱硬化を行い、半導体チップを接着させることができる。加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

【0090】

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。

20

【0091】

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。

30

【0092】

本発明の硬化性樹脂組成物の用途としては、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂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、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。

【0093】

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。

40

【0094】

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など用のポットイング、ディッピング、トランスファーモールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポットイング封止、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。

【0095】

50

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。

【0096】

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（OEIC）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、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィー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EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィック素子、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。

【0097】

以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明する。尚、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。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（GPC）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

10

20

30

40

50

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804 (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。

以下、合成例、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、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。

【実施例】

【0098】

合成例 1

第 1 段階反応として、-(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 114 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 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。

第 2 段階反応として、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 2 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-1) 303 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 677 g/eq、重量平均分子量は 2200、外観は無色透明であった。

【0099】

合成例 2

第 1 段階反応として、-(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 257 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 505 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 40 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 に設定し、昇温した。昇温後、還流下にて 8 時間反応させた。

第 2 段階反応として、メタノールを 510 部追加後、50% 蒸留水メタノール溶液 130 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 2 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) 704 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-2) 663 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 659 g/eq、重量平均分子量は 2370、外観は無色透明であった。

【0100】

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 (9)) を 55 面積%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物が 45 面積%であった。また、官能基当量は 201 g/eq. であっ

10

20

30

40

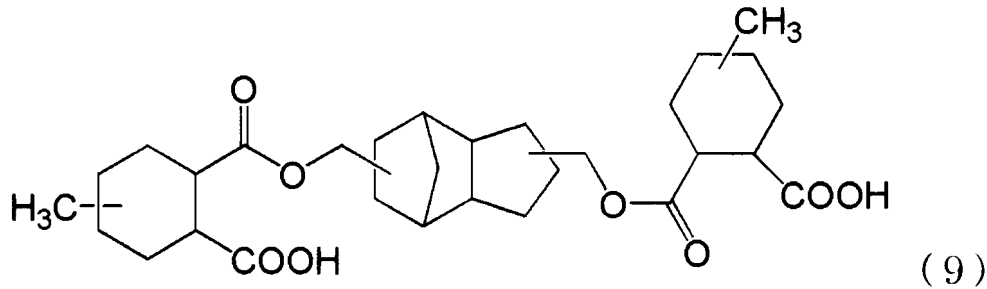
50

た。

式(9)

【0101】

【化9】



10

【0102】

合成例4

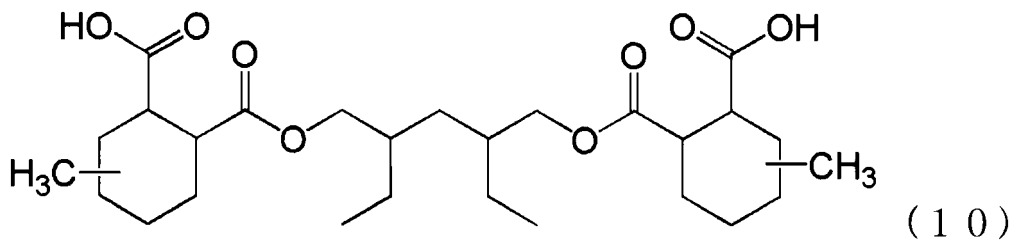
攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら2,4-ジエチルペンタンジオール20部、酸無水物(H-1)100部を加え、40℃で3時間反応後70℃で1時間加熱攪拌を行うことで(GPCにより2,4-ジエチルペンタンジオールの消失(1面積%以下)を確認した。)多価カルボン酸(B-2)と酸無水物(H-1)を含有する硬化剤組成物(T-2)が120部得られた。得られた無色の液状樹脂であり、GPCによる純度は多価カルボン酸(B-2;下記式8)を50面積%、酸無水物

20

式(10)

【0103】

【化10】



30

【0104】

実施例1、比較例1、2

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3で得られた硬化剤組成物(T-1)(オルガノポリシロキサン(A)と硬化剤組成物(B)の比率は官能基当量で1:0.8)、有機金属錯体として亜鉛塩(亜鉛錯体)(楠本化成製XC-9206以下、C-1)、光安定剤としてビス(1-ウンデカンオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カーボネート(ADEKA製アデカスタブLA-81以下D-1)、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(チバジャパン製TINUVIN770DF以下、D-2と称す。)、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)(チバジャパン製TINUVIN123以下、D-3)、酸化防止剤のリン系化合物として、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-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E-1)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。

40

【0105】

実施例2、比較例3、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4で得られた硬化剤組成物(T-2)(オルガノポリシロキサン(A

50

と硬化剤組成物（B）の比率は官能基当量で1：0.8）、有機金属錯体として亜鉛塩（亜鉛錯体）（ホープ製薬製 18%オクトーブZn 以下、C-2）、光安定剤としてビス（1-ウンデカンオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）カーボネート（ADEKA製 アデカスタプルA-81 以下、D-1）、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（チバジャパン製 TINUVIN 770DF 以下、D-2と称す。）、ビス（1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）（チバジャパン製 TINUVIN 123 以下、D-3）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。

【0106】

（熱耐久性透過率試験）

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試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について、以下に記載する条件で熱耐久性透過率試験を実施し、評価を行った（結果を下記表1および表2に示す。）。

測定条件

試験条件：180 オープン中、72hr 放置

試験片サイズ：厚さ0.8mm

評価条件：分光光度計により、400nmの透過率を測定。その変化率を算出。

【0107】

【表1】

組成			実施例1	比較例1	比較例2	
組成	オルガノポリシロキサン	A-1	100	100	100	
	硬化剤組成物	T-1	24	24	24	
	有機金属塩および／または有機金属錯体	C-1	0.5	0.5	0.5	
	光安定剤	D-1	0.25			
		D-2		0.25		
	D-3			0.25		
硬化物性	透過率@ 400nm	酸化防止剤	E-1	0.25	0.25	0.25
		初期		91.6	91.5	91.6
		高温放置後		77.5	73.3	60.6

【表2】

組成			実施例2	比較例3	比較例4	
組成	オルガノポリシロキサン	A-2	100	100	100	
	硬化剤組成物	T-2	24	24	24	
	有機金属塩および／または有機金属錯体	C-2	0.3	0.3	0.3	
	光安定剤	D-1	0.25			
		D-2		0.25		
	D-3			0.25		
硬化物性	透過率@ 400nm	初期		91.5	91.4	90.1
		高温放置後		78.7	68.6	64.0

【0108】

実施例1～2、比較例1～4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）に優れることがわかる。

【0109】

10

20

30

40

50

(LED点灯試験)

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465nmのチップを搭載した外径5mm角表面実装型LEDパッケージに注型した。その注型物を加熱炉に投入して、120℃、1時間、さらに150℃、3時間の硬化処理をしてLEDパッケージを作製した。点灯試験は、規定電流である30mAの倍の60mAでの点灯試験を行った(加速試験)。測定は、1000時間点灯前後の照度保持率を、積分球を使用して測定し、3サンプルの平均値を記録した。詳細な条件は下記に示した(結果を下記表3に示す。)

点灯詳細条件

発光波長：465nm

駆動方式：定電流方式、60mA(発光素子規定電流は30mA)

駆動環境：85℃、85%

10

【表3】

		実施例1	比較例1	比較例2	
組成	オルガノポリシロキサン	A-1	100	100	100
	硬化剤組成物	T-1	24	24	24
	有機金属塩および/または有機金属錯体	C-1	0.5	0.5	0.5
	光安定剤	D-1	0.25		
		D-2		0.25	
D-3				0.25	
酸化防止剤	E-1	0.25	0.25	0.25	
LED点灯試験 照度保持率(%)			82	0	52

20

【0110】

実施例1、比較例1~2により、本発明の硬化性樹脂組成物は照度保持率に優れることがわかる。

【0111】

比較例5、6

エポキシ樹脂として合成例1、2で得られたオルガノポリシロキサン化合物(A-1)、(A-2)、硬化剤として、(T-1)、(T-2)、有機金属錯体として亜鉛塩(亜鉛錯体)(C-1)、(C-2)、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C-3と称す。)、光安定剤として(D-1)、酸化防止剤として(E-1)を使用し、下記表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。

30

【0112】

(腐食ガス透過性試験)

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465nmのチップを搭載した外径5mm角表面実装型LEDパッケージに注型した。その注型物を加熱炉に投入して、120℃、1時間、さらに150℃、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(結果を下記表4に示す。)

40

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パッケージを接触させた。

50

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、耐腐食ガス性にすぐれていると判断した。

観察は10時間後に取り出して確認をし、評価は変色無しの物を○、黒化した物を×と記した。

【表4】

組成			実施例1	実施例2	比較例5	比較例6
組成	オルガノポリシロキサン	A-1	100		100	
		A-2		100		100
	硬化剤組成物	T-1	24		24	
		T-2		24		24
	有機金属塩および /または有機金属 錯体	C-1	0.5			
		C-2		0.3		
		C-3			0.5	0.3
	光安定剤	D-1	0.25	0.25	0.25	0.25
	酸化防止剤	E-1	0.25		0.25	
硫化試験			○	○	×	×

10

【0113】

実施例1～2、比較例5～6により、本発明の硬化性樹脂組成物は耐腐食ガス性に優れることがわかる。

【0114】

比較例7、8

エポキシ樹脂として合成例1、2で得られたオルガノポリシロキサン化合物（A-1）、（A-2）、硬化剤として、（T-1）、（T-2）、有機金属錯体として亜鉛塩（亜鉛錯体）（C-1）、（C-2）、光安定剤として（D-1）、酸化防止剤として（E-1）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、本発明または比較用の硬化性樹脂組成物を得た。

【0115】

（光耐久性透過率試験）

得られた硬化性樹脂組成物を用い、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試験用の硬化物を得た。得られた硬化物について、以下に記載する条件で光耐久性透過率試験を実施し、評価を行った（結果を下記表5に示す。）。

30

測定条件

試験機：スーパーUVテスター（岩崎電気株式会社）

試験条件：60mW/cm²・nm、200hr

試験片サイズ：厚さ0.8mm

評価条件：分光光度計により、400nmの透過率を測定。その変化率を算出。

【0116】

【表 5】

			実施例 1	実施例 2	比較例 7	比較例 8
組成	オルガノポリシロキサン	A-1	100		100	
		A-2		100		100
	硬化剤組成物	T-1	24		24	
		T-2		24		24
	有機金属塩および/ または有機金属錯体	C-1	0.5		0.5	
		C-2		0.3		0.3
	光安定剤	D-1	0.25	0.25		
酸化防止剤	E-1	0.25		0.25		
硬化物性	透過率@ 400nm	初期	91.7	91.5	91.8	91.7
		光照射後	90.3	90.9	86.5	85.4

10

【0117】

実施例 1 ~ 2、比較例 7 ~ 8 により、本発明の硬化性樹脂組成物は耐光着色性に優れることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 23/31 (2006.01) H 0 1 L 33/00 4 2 4
H 0 1 L 33/56 (2010.01)

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 0 8 3 0 2 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 0 0 4 4 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 0 8 5 8 8 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 6 5 0 4 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 4 3 4 0 0 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 1 6 9 4 2 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 2 8 5 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 3 3 8 9 (W O , A 1)
特表 2 0 1 3 - 5 0 2 4 7 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
H 0 1 L 2 3 / 2 8 - 2 3 / 3 0
H 0 1 L 3 3 / 0 0