

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年11月1日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147708 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 75/08 (2006.01) C09J 181/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060899
- (22) 国際出願日: 2012年4月24日(24.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-101440 2011年4月28日(28.04.2011) JP
特願 2011-103643 2011年5月6日(06.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 早川 淳也(HAYAKAWA Junya) [JP/JP]; 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 岡崎 仁(OKAZAKI Hitoshi) [JP/JP]; 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 竹内 基晴(TAKEUCHI Motoharu) [JP/JP]; 〒3140102 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND ADHESIVE FOR OPTICS

(54) 発明の名称: 硬化性組成物および光学用接着剤

(57) Abstract: Provided are a curable composition and the like that have a high refractive index and possess the properties required of an adhesive for optics in that they are photocurable, low-shrinking, and colorless and transparent and have a workable viscosity. The invention provides a curable composition comprising a polythiol oligomer obtained by reacting a polythiol and sulfur (component A) and a polyene compound (component B), and a curable composition comprising a polythiol oligomer obtained by reacting a polythiol and sulfur (component A), an episulfide compound (component C) and a photobase generator (component D).

(57) 要約: 高い屈折率を有し、且つ、光硬化性、低収縮性、無色透明性、作業に適した粘度といった光学用接着剤として求められる性能も兼ね備えた硬化性組成物等を提供する。本発明によれば、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー(A成分)およびポリエチン化合物(B成分)を含有する硬化性組成物、または、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー(A成分)、エビスルフィド化合物(C成分)および光塩基発生剤(D成分)を含有する硬化性組成物を提供することができる。



WO 2012/147708 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物および光学用接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、複合光学素子を作製する際に使用される光学用接着剤として好適な硬化性組成物に関するものである。

背景技術

[0002] アクリレート化合物等を主成分とする光硬化性組成物は、光学素子を作製する際の接着剤として幅広く使用されている。接着剤にとって、密着性、光硬化性、機械的強度、耐久性、および光学特性は基本性能であるが、近年では光学素子の高機能化に伴って、屈折率が重要な性能になっている。特に接着剤の高屈折率化は光学設計の自由度が広がるので要望が高い。高い屈折率を有する接着剤が使用される用途例、例えば複合光学素子の例としては、2枚のレンズの張り合わせで構成される色消しレンズ（アクロマートレンズ）、ガラスと樹脂の複合で構成されるハイブリッド型非球面レンズ、ダイクロイックプリズムなどの複雑形状をしたプリズム等が挙げられる。これらの用途に使用される接着剤には、高い屈折率だけでなく、密着性、光硬化性、無色透明性、耐熱性、作業に適した粘度といった性能も当然要求される。

[0003] 高い屈折率を有する化合物として、分子構造中に硫黄原子を高濃度で含有するエピスルフィド化合物が多数見出されている（特許文献1～4）。例えば、ビス（2，3-エピチオプロピル）スルフィドの硬化物の屈折率は1.70である。該エピスルフィド化合物は粘度が低く、容易にモールド注入できるため、眼鏡レンズなどの成形体の作製には好適である。しかしながら、接着剤としての使用を想定した場合、粘度が低すぎると接着剤が垂れたり流れたり、張り合わせの際に被着体がずれたりして作業性に課題がある。また、一般的にエピスルフィド化合物は硬化に伴う収縮が大きいいため、接着剤として使用した場合には密着性が低下する原因となる。

[0004] また、高い屈折率を有する多官能（メタ）アクリレート化合物として、9

、9-ビス(4-(2-アクリロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(以下、A-BPEFと呼ぶ)(硬化物の屈折率1.62)や4,4'-ビス(メタクリロイルチオ)ジフェニルスルフィド(以下、MPSMAと呼ぶ)(硬化物の屈折率1.69)等が知られている。しかしながら、これらの化合物は常温で固体であるため、単独での使用は難しい。

また、一般的に多官能(メタ)アクリレート化合物は硬化に伴う収縮が大きく、接着剤として使用した場合に密着性低下の原因となる。

[0005] 一方、(メタ)アクリレート化合物等のエチレン性不飽和化合物とチオール化合物を組み合わせたエン・チオール組成物は、チオール化合物が原子屈折の高い硫黄原子を含有することから、屈折率が高い硬化物が得られることが知られている。しかしながら、チオール基とエチレン性不飽和結合基との付加重合は連鎖重合に比べて架橋点が少なく、また生成するスルフィド結合は軟質な硬化物を与える傾向にあるため、得られる硬化物は高温で軟化しやすい課題がある。十分な耐熱性を得るためには、多官能のエチレン性不飽和化合物およびチオール化合物を選択する必要がある。

[0006] 特許文献5には、1,4-ジチアン環含有の2官能チオール化合物と、イソシアヌル酸トリアリルまたはシアヌル酸トリアリルから構成されるエン・チオール組成物が記載されている。しかしながら、硬化物の屈折率については特に記載されていない。また、2官能のチオール化合物を使用しているため、硬化物は高温で軟化しやすい(比較例参照)。

特許文献6には、A-BPEF、エチレン性不飽和化合物、およびチオール化合物から構成されるエン・チオール組成物が記載されている。実施例によると、硬化物の屈折率は高々1.58~1.61の範囲である。

特許文献7には、MPSMA、ビニル系モノマー、およびポリチオールから構成されるエン・チオール組成物が記載されている。実施例によると、硬化物の屈折率は最高で1.649である。しかしながら、MPSMAは黄着色しやすく、また固体であるため組成物への溶解量に限界があった。

また、特許文献8には、フルオレン環を有する樹脂成分と、MPSMA等

のジフェニルスルフィド骨格を有する硫黄含有化合物とで構成される樹脂組成物が記載されており、屈折率1.724を有する樹脂が例示されている。しかしながら、該発明における樹脂組成物とは、実質的にはフルオレン環を有するポリエステルと硫黄含有化合物を混練した熱可塑性樹脂であって硬化性組成物ではなく、当然ながら光硬化性は付与できない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平9-71580号公報
特許文献2：特開平9-110979号公報
特許文献3：特開平9-255781号公報
特許文献4：特開2001-163874号公報
特許文献5：特開2000-154251号公報
特許文献6：特開2010-254732号公報
特許文献7：特開平03-021638号公報
特許文献8：特開2005-187661号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 従って、本発明の目的は、高い屈折率を有し、且つ、光硬化性、低収縮性、無色透明性、作業に適した粘度といった光学用接着剤として求められる性能も兼ね備えた硬化性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

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー（A成分）と、ポリエン化合物（B成分）を含有した硬化性組成物が、更なる高屈折率化を可能にし、且つ光学用接着剤としての必要性能も兼ね備えることを見出し、本発明に至った。

また、本発明者らは、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオ

ールオリゴマー（A成分）、エピスルフィド化合物（C成分）および光塩基発生剤（D成分）を含有した硬化性組成物が、接着剤として作業性に適した粘度を有し、且つ硬化に伴う収縮が小さいことから、光学用接着剤として好適であることを見出した。さらに、ポリチオールと硫黄を反応させる際に塩基性触媒を使用することが好ましいが、この触媒としてヒンダードアミンを使用すると、保存安定性に優れた（エピスルフィドの反応が十分に遅い）硬化性組成物が得られることを見出した。以上の知見に基づき、本発明に至った。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高い屈折率を有し、且つ、光硬化性、低収縮性、無色透明性、作業に適した粘度といった光学用接着剤としての性能も兼ね備えた硬化性組成物を提供することができる。

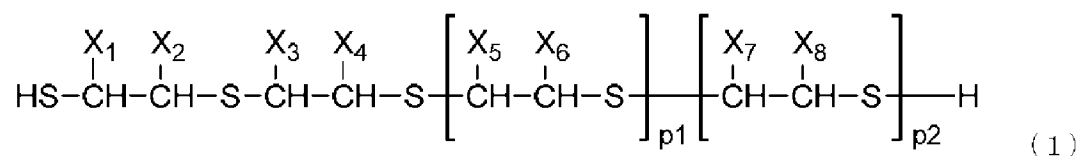
発明を実施するための形態

[0011] 本発明の第1の硬化性組成物は、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー（A成分）と、ポリエチン化合物（B成分）を含有して構成される。

まず、ポリチオールオリゴマー（A成分）の製造方法について説明する。

[0012] ポリチオールオリゴマーの原料となるポリチオールとは、1分子中に2個以上のチオール基を有する化合物であり、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。特に、硬化性組成物の高屈折率化と作業性に適した粘度を追求した場合、下記一般式（1）から（3）で表わされる化合物が好ましい。

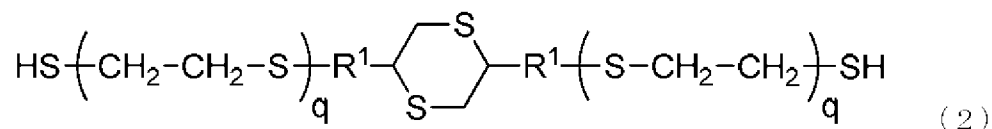
[化1]



（式中、p1およびp2はそれぞれ独立に0～1の整数を表し、X₁～X₈は

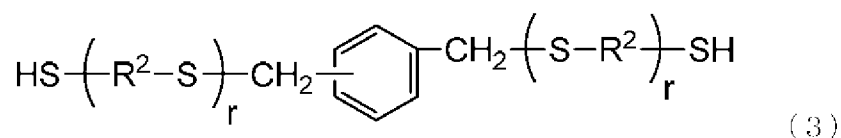
それぞれ独立に水素原子またはメチルチオール基を表す。)

[化2]



(式中、qは0～3の整数を表し、R¹は単なる結合または炭素数1～3のアルキレン基を表す。)

[化3]



(式中、rは0～3の整数を表し、R²は炭素数1～3のアルキレン基を表す。)

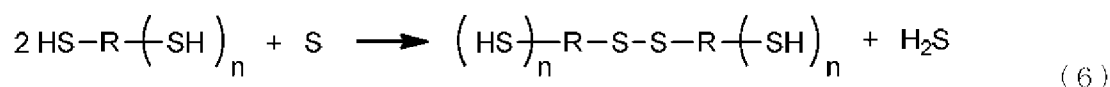
[0013] 一般式(1)で表わされる化合物の例としては、1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、2-メルカプトメチル-1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、2, 4-ビス(メルカプトメチル)-1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、4, 8-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ビス(メルカプトメチル)-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン等が挙げられ、一般式(2)で表わされる化合物の例としては、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1, 4-ジチアン等が挙げられ、一般式(3)で表わされる化合物の例としては、キシリレンジチオール等が挙げられる。一般式(1)から(3)で表わされる化合物以外のポリチオール化合物としては、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピ

オネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ベンゼンジチオール、トリレンジチオール等が挙げられる。

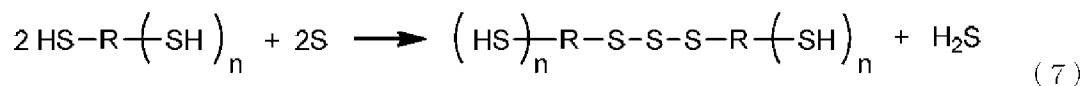
[0014] ポリチオールオリゴマーの原料となる硫黄について、硫黄は多くの同素体を形成するが、通常よく知られている環状のS₈硫黄が好ましい。硫黄はいかなる形態でもよく、例えば、結晶状、コロイド状、粉末、あるいは硫黄華でもよい。

[0015] Journal of Organic Chemistry, 32巻, 3833~3836ページ(1967年)によると、ポリチオールと硫黄の反応は、例えば生成物が2量体の場合、主に下記の反応式(6)および(7)

[化4]



[化5]



(式中、Rは有機基を表し、nは1以上の整数を表す。)

に従って進行する。硫黄の使用量は、チオール基1モルに対して、硫黄原子0.2~0.95モルの範囲が好ましく、0.2~0.5モルの範囲がより好ましい。0.2モル未満ではポリチオールの転化率が低すぎて実用的でないし、0.95モルを超えると光学材料の原料として好ましくない分子量が過大なポリチオールオリゴマーが生成するとともに、未反応の硫黄が残存しやすく好ましくない。

[0016] ポリチオールと硫黄の反応は、塩基性触媒の存在下あるいは非存在下で加熱することで進行するが、塩基性触媒を使用する方法が好ましい。塩基性触媒の種類としては、アミン、アンモニウム塩、ホスフィン、ホスホニウム塩等が挙げられる。塩基性触媒の使用量は、原料のポリチオールに含まれるチオール基100モルに対して、0.005~5モルの範囲が好ましく、0.

0.5～0.5モルの範囲がより好ましい。

[0017] 各原料の添加手順は、ポリチオールと硫黄の混合溶液に触媒を添加しても、ポリチオールと触媒の混合溶液に硫黄を添加しても、ポリチオールと硫黄の混合溶液にポリチオールと触媒の混合溶液を添加してもよい。反応を穏やかに進行させるために、触媒や硫黄を複数回に分割して添加してもよい。

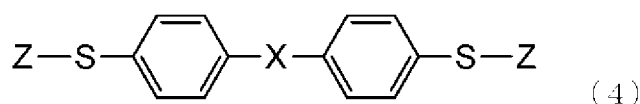
[0018] ポリチオールと硫黄の反応は、ポリエン化合物（B成分）の存在下で行ってもよい。ポリチオールと硫黄の反応は硫化水素の発生を伴うので、排気下や減圧下で反応を行うことが好ましい。必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒を使用する場合には溶媒を留去する後工程が必要となる。反応温度は特に限定されないが、0～100℃の範囲が好ましく、反応の進行具合を見ながら徐々に温度を上げていってもよい。反応時間は、原料の種類、ポリチオールと硫黄の割合、反応温度などの様々な条件に依るので一概には規定できないが、未反応の硫黄が残存しなくなるまで反応させる。

[0019] 次に、本発明の第1の硬化性組成物について説明する。

本発明の第1の硬化性組成物は、前述したポリチオールオリゴマー（A成分）とポリエン化合物（B成分）を含有して構成される。

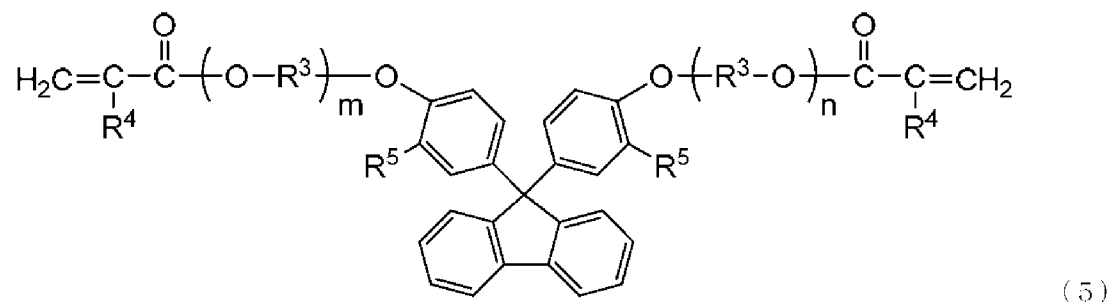
[0020] ポリエン化合物（B成分）とは、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合基を有する化合物であり、エチレン性不飽和結合基としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。特に、硬化性組成物の高屈折率化を追求した場合、分子内に芳香環や複素環を有する化合物が好ましく、このような化合物の例としては、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリル、一般式（4）で表わされる化合物、一般式（5）で表わされる化合物等が挙げられる。

[化6]



(式中、Xは硫黄原子またはスルホニル基を表し、Zは(メタ)アクリロイル基、ビニル基、またはアリル基を表わす。)

[化7]



(式中、mおよびnは、mとnの合計が0~4を満たす整数を表し、R³は炭素数1~5のアルキレン基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、R⁵は水素原子またはメチル基を表す。)

一般式(4)で表わされる化合物の例としては、4,4'-ビス(メタクリロイルチオ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(メタクリロイルチオ)ジフェニルスルホン等が挙げられ、一般式(5)で表わされる化合物としては、9,9-ビス(4-(2-アクリロキシエトキシ)フェニル)フルオレン等が挙げられる。

[0021] 第1の硬化性組成物におけるポリチオールオリゴマーの含有量について、硬化性組成物100重量部に対して、10~80重量部の範囲が好ましく、20~70重量部の範囲がさらに好ましい。ポリチオールオリゴマーの含有量が10重量部未満では高粘度化や低収縮化の効果が小さくなり、80重量部を超えると硬化物の靱性が低下して、好ましくない。

[0022] 本発明の硬化性組成物には必要に応じて、重合禁止剤、酸化防止剤、光安定剤(HALS)、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、離型剤、顔料、染料等を添加することが可能である。

[0023] 本発明の硬化性組成物は、ラジカル系光重合開始剤の存在下で、紫外光や可視光などの活性光線を照射することで硬化する。ラジカル系光重合開始剤とは、光分解によって活性な遊離ラジカルを生成させるものであれば特に限定されない。このような化合物の具体例としては、2,2-メトキシー-1,

2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。ラジカル系光重合開始剤は単独でも2種類以上を混合して使用しても構わない。その含有量は特に限定されないが、硬化性組成物100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲が好ましく、0.5~5重量部の範囲がより好ましい。

[0024] 硬化性組成物の粘度に関して、接着剤としての使用を想定した場合、粘度が低すぎると、接着剤が垂れたり流れたり、張り合わせの際に被着体はずれたりして好ましくない。また、粘度が高すぎると、接着剤の吐出や塗布が困難になったり、張り合わせの際に気泡を噛んだりして好ましくない。第1の硬化性組成物における、作業性に適した粘度とは、塗布方法や張り合わせ方法といった接着剤の使用形態にも依るので一概には規定できないが、好ましくは500~20,000 mPa・sの範囲であり、より好ましくは1,000~10,000 mPa・sの範囲である。

[0025] 本発明の第2の硬化性組成物は、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー(A成分)、エピスルフィド化合物(C成分)および光塩基発生剤(D成分)を含有して構成される。

[0026] まず、第2の硬化性組成物におけるポリチオールオリゴマー(A成分)の製造方法については、概ね、上述の第1の硬化性組成物について説明した通りである。以下、第1の硬化性組成物におけるポリチオールオリゴマー(A成分)の製造方法との相違点を中心に、第2の硬化性組成物におけるポリチオールオリゴマー(A成分)の製造方法について説明する。

[0027] 第2の硬化性組成物においても、ポリチオールと硫黄の反応は、塩基性触媒の存在下あるいは非存在下で加熱することで進行するが、塩基性触媒を使

用する方法が好ましい。特に塩基触媒としてはヒンダードアミンが好ましい。ヒンダードアミンとはアミノ基の両隣に置換基を有するアミンを言う。ヒンダードアミンは置換基の立体障害に起因して、エピスルフィド化合物の重合触媒としては活性が弱い。その結果、ポリチオールオリゴマーとエピスルフィド化合物を合わせた硬化性組成物は十分に安定（エピスルフィド化合物の重合が十分に遅い）であり、長期の保存が可能となる。ヒンダードアミンとしては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格を有する化合物が好ましく、具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、アクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル、アクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル、セバシン酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等が挙げられる。塩基性触媒の使用量は、原料のポリチオールに含まれるチオール基100モルに対して、0.005~5モルの範囲が好ましく、0.05~0.5モルの範囲がより好ましい。

[0028] ポリチオールと硫黄の反応は、エピスルフィド化合物（C成分）の存在下で行ってもよい。ただし、適切な塩基性触媒を選択しないと、エピスルフィド化合物の重合が進行してゲル化を引き起こす場合がある。従って、塩基性触媒を使用する場合には前述した理由によりヒンダードアミンが好ましい。

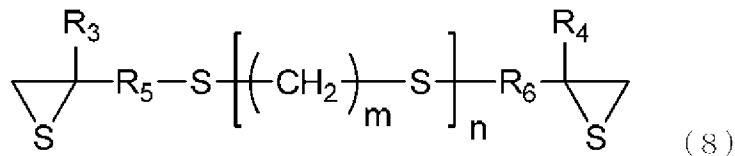
[0029] 次に、本発明の第2の硬化性組成物について説明する。

本発明の第2の硬化性組成物は、前述したポリチオールオリゴマー（A成分）、エピスルフィド化合物（C成分）、および光塩基発生剤（D成分）を含有して構成される。

エピスルフィド化合物（C成分）とは、1分子中に1個以上のエピスルフ

イド基を有する化合物である。特に、硬化性組成物の高屈折率化を追求した場合、下記の一般式（８）

[化8]



（式中、 m は0から6の整数、 n は0から4の整数であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基である。）

で表わされる化合物が好ましい。一般式（８）で表わされるエピスルフィド化合物の例としては、ビス（2，3-エピチオプロピル）スルフィド等が挙げられる。

[0030] 一般式（８）で表わされるエピスルフィド化合物は硬化に伴う収縮が大きい、ポリチオールオリゴマーと共重合することによって硬化に伴う収縮を抑えることができる。また、一般式（８）で表わされるエピスルフィド化合物は概して粘度が低い、ポリチオールオリゴマーと混合することで、作業性に優れた粘度に調整される。

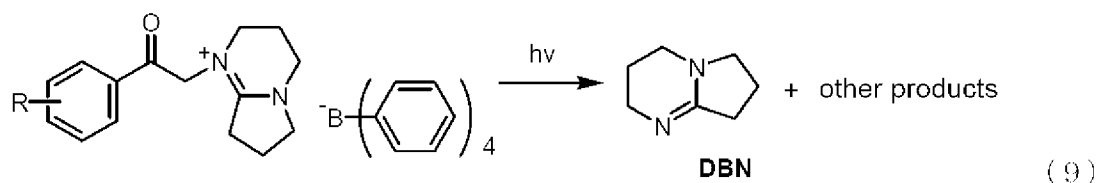
[0031] 第2の硬化性組成物においても、硬化性組成物の粘度に関して、接着剤としての使用を想定した場合、粘度が低すぎると、接着剤が垂れたり流れたり、張り合わせの際に基板がずれたりして好ましくない。また、粘度が高すぎると、接着剤の吐出や塗布が困難になったり、張り合わせの際に気泡が噛んだりして好ましくない。第2の硬化性組成物における作業性に適した粘度とは、塗布方法や張り合わせ方法といった接着剤の使用形態にも依るので一概には規定できないが、好ましくは100～50,000 mPa・sの範囲であり、より好ましくは500～10,000 mPa・sの範囲である。

[0032] 第2の硬化性組成物におけるポリチオールオリゴマーの含有量について、硬化性組成物100重量部に対して、10～70重量部の範囲が好ましく、

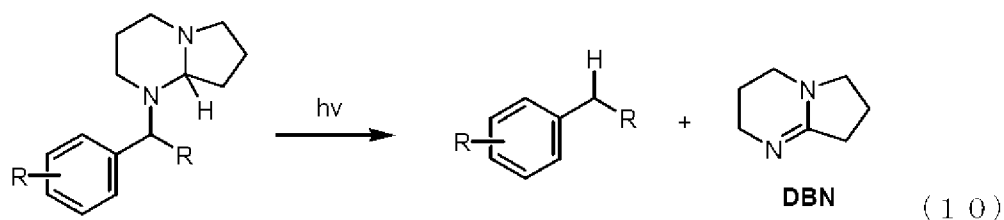
20～50重量部の範囲がさらに好ましい。ポリチオールオリゴマーの含有量が10重量部未満では高粘度化や低収縮化の効果が小さくなり、70重量部を超えると硬化物の靱性が低下して、好ましくない。

[0033] 光塩基発生剤（D成分）とは、活性光線によって光分解して塩基を発生する化合物である。特に、エピスルフィド化合物の重合はDBN（ジアザビシクロノネン）やDBU（ジアザビシクロウンデセン）等のアミジンによって促進されるので、これらの塩基を発生させる光塩基発生剤が好ましい。具体的には、特表2001-513765に記載されているテトラアリアルポラート塩を形成しているアミジニウムケトン（下記式（9）の左辺）や特表2005-511536に記載されているアリアルアルキル基によって置換された1,3-ジアミン（下記式（10）の左辺）等が挙げられる。これらは単独でも2種類以上を混合して使用しても構わない。光塩基発生剤の添加量は、硬化性組成物100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲が好ましく、0.1～5重量部の範囲がより好ましい。

[化9]



[化10]



[0034] また、光塩基発生剤に加えて光増感剤を含んでもよい。光増感剤を添加することにより、光塩基発生剤の光分解が速まり、光硬化性組成物の硬化時間を短縮することができる。光増感剤の具体例としては、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、アンスラキノン類、カンファーキノン類、ベンジル類、

ミヒラーケトン類、アントラセン類が挙げられる。これらは単独でも2種類以上を混合して使用しても構わない。光増感剤の添加量は、硬化性組成物100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲が好ましく、0.1～5重量部の範囲がより好ましい。

[0035] 前記の硬化性組成物には必要に応じて、重合禁止剤、重合抑制剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、離型剤、顔料、染料等を添加することが可能である。また、必要に応じて、ろ過や脱泡などを行っても構わない。

実施例

[0036] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中における硬化収縮率は、下記の計算式に従い、硬化前後における屈折率から計算した。

$$X = (1 - d_1 / d_2) \times 100 [\%]$$

$$R = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \times M / d$$

硬化前後でR/Mは一定なので、上の2式より、

$$X = [1 - \{ (n_1^2 - 1) / (n_1^2 + 2) \} / \{ (n_2^2 - 1) / (n_2^2 + 2) \}] \times 100 [\%]$$

(式中、Xは硬化収縮率、dは比重、d₁は硬化前の比重、d₂は硬化後の比重、Rは分子屈折、nは屈折率、n₁は硬化前の屈折率、n₂は硬化後の屈折率、Mは分子量を表す。)

また、硬化性組成物の粘度は、コーン／プレート型粘度計DV-II+（ブルックフィールド社製）を用いて、温度25℃にて測定した。硬化性組成物および硬化物（硬化膜）の屈折率は、アッペ屈折計NAR-3T（アタゴ社製）を用いて測定した。硬化物の透過率は、分光光度計U-3500（日立ハイテク社製）を用いて、硬化物の厚み0.25mm、波長400nmにて測定した。

[0037] まず、第1の硬化性組成物の実施例について、以下に説明する。

実施例1

300 ml フラスコに、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン65 g、ジシクロヘキシルメチルアミン0.05 g をとり、よく攪拌した。硫黄粉末4.7 gを室温下にてゆっくりと数回に分けて滴下した。硫黄粉末を添加すると溶液が黄色に変色して、ガスが発生した。ガスの発生が緩やかになった後、液面に窒素ガスを流しながら温度を60℃に上げて3時間攪拌を続けた。反応の進行に伴って、ガスの発生はほとんどなくなり、溶液は無色透明となった。以上の手順でポリチオールオリゴマーを作製した。

ポリチオールオリゴマーを室温まで冷却した後、イソシアヌル酸トリアリル35 gを加えて、均一になるまで攪拌した。以上の手順で第1の硬化性組成物を作製した。

[0038] 第1の硬化性組成物100重量部に対して、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3重量部を加えて、均一になるまで攪拌して、減圧脱泡した。これを離型処理された2枚のガラス板で挟み、メタルハライドランプ（120W/cm）からの光を30cmの距離から3分間照射した後、硬化した膜をガラス板から剥がした。以上の手順で厚み0.25mmの硬化膜を作製した。硬化性組成物および硬化膜（硬化物）の物性は表1に示す通りであった。

[0039] 実施例2～5

ポリチオール、硫黄、およびポリエチン化合物の種類と仕込み量を表1に示す内容に変える以外は実施例1と同様にして第1の硬化性組成物および硬化物の作製を行った。第1の硬化性組成物および硬化物の物性は表1に示す通りであった。

[0040] 比較例1

300 ml フラスコに、2, 5-ジメルカプトメチルー1, 4-ジチアン55 g、およびイソシアヌル酸トリアリル45 gをと、均一になるまで攪拌した。以上の手順で硬化性組成物を作製した。

硬化膜の作製を実施例1と同様にして行った。硬化性組成物および硬化物

の物性は表2に示す通りであった。なお、実施例と比較して性能が劣る値には下線を引いた。

[0041] 比較例2～4

チオール化合物、エチレン性不飽和化合物の種類と仕込み量を表2に示す内容に変える以外は比較例1と同様にして硬化性組成物および硬化物の作製を行った。硬化性組成物および硬化物の物性は表2に示す通りであった。なお、実施例と比較して性能が劣る値には下線を引いた。

[0042] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリチオールオリゴマー (A成分)					
ポリチオール	a-1:65	a-1:56	a-1:53 a-2:21	a-1:53 a-3:22	a-1:50 a-4:29
硫黄	4.7	4.2	8.0	11.3	12.9
ポリエチン化合物(B成分)	b-1:35	b-1:22 b-2:22	b-1:26	b-3:22	b-2:11 b-3:10
S/SHモル比	0.20	0.20	0.31	0.41	0.42
粘度 (mPa·s)	1,700	1,000	5,400	7,700	3,900
硬化収縮率 (%)	4.0	3.0	3.6	3.3	3.0
硬化物の屈折率 nD	1.645	1.662	1.657	1.656	1.671
硬化物の透過率 (%)	93	91	94	93	91

[0043] [表2]

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリチオール	a-2 : 55	a-2 : 50	a-2 : 35	a-2 : 30
ポリエン化合物	b-1 : 45	b-1 : 30 b-2 : 20	b-2 : 65	b-4 : 70
粘度 (mPa・s)	<u>110</u>	<u>130</u>	測定不可	530
硬化収縮率 (%)	<u>6.5</u>	<u>5.4</u>	測定不可	3.3
硬化物の屈折率 nD	1.627	1.632	測定不可	<u>1.588</u>
硬化物の透過率 (%)	<u>81</u>	<u>89</u>	測定不可	94

補足説明

比較例 3 : MP SMA (b-2) が溶けきらなかったため、測定できなかった。

[0044] 表中略語の説明

(a-1) 4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチア

オクタン

(a-2) 2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン

(a-3) m-キシリレンジチオール

(a-4) 1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン

(b-1) イソシアヌル酸トリアリル

(b-2) 4, 4'-ビス(メタクリロイルチオ)ジフェニルスルフィド

(b-3) トリメリット酸トリアリル

(b-4) 2, 2-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン

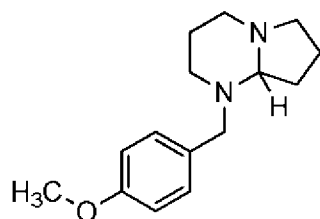
[0045] 次に、第2の硬化性組成物の実施例について、以下に説明する。

実施例6

300mlフラスコに、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン40g、トリブチルアミン0.05gをとり、よく攪拌した。硫黄粉末6.0gを室温下にてゆっくりと数回に分けて滴下した。硫黄粉末を添加すると溶液が黄色に変色して、ガスが発生した。ガスの発生が緩やかになった後、液面に窒素ガスを流しながら温度を60℃に上げて3時間攪拌を続けた。反応の進行に伴って、ガスの発生はほとんどなくなり、溶液は無色透明となった。以上の手順でポリチオールオリゴマーを作製した。

[0046] このポリチオールオリゴマー(A成分)に、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド60g(C成分)、下記構造式(11)

[化11]



(11)

で表わされる光塩基発生剤0.2g(D成分)、および増感剤として4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド1gを加えて、均一になるま

で攪拌した。以上の手順で第2の硬化性組成物を作製した。硬化性組成物の粘度は900 mPa・s (20℃)であった。また、5℃にて1週間保存したところ、硬化性組成物はゲル化していた。

[0047] 硬化性組成物を離型処理された2枚のガラス板で挟み、メタルハライドランプ(120W/cm)からの光を30cmの距離から3分間照射した後、硬化した膜をガラス板から剥がした。以上の手順で厚み0.25mmの硬化膜を作製した。

第2の硬化性組成物および硬化膜の物性は表3に示す通りであった。

[0048] 実施例7

300mlフラスコに、2,5-ジメルカプトメチルー1,4-ジチアン40g、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド60g、メタクリル酸1,2,2,6,6-ペンタメチルー4-ピペリジル0.1gをとり、よく攪拌した。硫黄粉末6.0gを室温下にてゆっくりと数回に分けて滴下した。硫黄粉末を添加すると溶液が黄色に変色して、ガスが発生した。ガスの発生が緩やかになった後、液面に窒素ガスを流しながら温度を60℃に上げて3時間攪拌を続けた。反応の進行に伴って、ガスの発生はほとんどなくなり、溶液は無色透明となった。室温まで冷却した後、前記の構造式(11)で表わされる光塩基発生剤0.2g(D成分)、および増感剤として4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド1gを加えて、均一になるまで攪拌した。以上の手順で硬化性組成物を作製した。硬化性組成物の粘度は1,000 mPa・s (20℃)であった。また、5℃にて1週間保存した後の粘度は1,100 mPa・s (20℃)であった。

[0049] 実施例6と同様にして硬化物の作製を行った。第2の硬化性組成物および硬化膜の物性は表3に示す通りであった。

[0050] 実施例8~14

ポリチオール、硫黄、およびエピスルフィド化合物の種類と仕込み量を表3および表4に示す内容に変える以外は実施例7と同様にして第2の硬化性組成物および硬化物を作製した。第2の硬化性組成物および硬化物の物性は

表3および4に示す通りであった。

[0051] 比較例5

ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド100g、前記の構造式(9)で表わされる光塩基発生剤0.2g(D成分)、および増感剤として4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド1gを加えて、均一になるまで攪拌した。以上の手順で硬化性組成物を作製した。

実施例6と同様にして硬化物を作製した。硬化性組成物および硬化物の物性は表5に示す通りであった。なお、実施例と比較して劣る物性には下線を引いた。

[0052] 比較例6

2,5-ジメルカプトメチル-1,4-ジチアン20g、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド80g、前記の構造式(9)で表わされる光塩基発生剤0.2g(D成分)、および増感剤として4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド1gを加えて、均一になるまで攪拌した。以上の手順で硬化性組成物を作製した。

実施例6と同様にして硬化物を作製した。硬化性組成物および硬化物の物性は表5に示す通りであった。なお、実施例と比較して劣る物性には下線を引いた。

[0053]

[表3]

表 3

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ポリチオールオリゴマー (A成分)					
ポリチオール	(a' - 1) 40	(a' - 1) 40	(a' - 1) 20	(a' - 1) 30	(a' - 1) 30
硫黄	6.0	6.0	5.7	5.4	6.8
触媒	(b' - 1) 0.05	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1
エピスルフィド化合物 (C成分)	(c - 1) 60	(c - 1) 60	(c - 1) 80	(c - 1) 70	(c - 1) 70
光塩基発生剤 (D成分)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S / SHモル比	0.50	0.50	0.94	0.60	0.75
粘度 (mPa · s)	900	1,000	860	720	2,100
長期保存後の粘度 (mPa · s)	ゲル化	1,100	890	760	2,200
硬化収縮率 (%)	6.2	6.2	7.1	6.6	6.5
硬化物の屈折率 n _D	1.714	1.714	1.717	1.713	1.721
硬化物の透過率 (%)	91	90	87	91	88

[0054] [表4]

表 4

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4
ポリチオールオリゴマー (A成分)				
ポリチオール	(a' - 1) 40	(a' - 1) 50	(a' - 2) 25	(a' - 3) 30
硫黄	7.2	7.6	8.8	11.0
触媒	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1	(b' - 2) 0.1
エピスルフィド化合物 (C成分)	(c - 1) 60	(c - 1) 50	(c - 1) 75	(c - 1) 70
光塩基発生剤 (D成分)	0.2	0.2	0.2	0.2
S / SHモル比	0.60	0.50	0.94	0.88
粘度 (mPa · s)	5,000	10,000	1,200	510
長期保存後の粘度 (mPa · s)	5,400	11,000	1,300	520
硬化収縮率 (%)	6.1	6.0	5.8	5.5
硬化物の屈折率 nD	1.721	1.725	1.718	1.693
硬化物の透過率 (%)	90	91	89	87

[0055]

[表5]

表 5

	比較例 5	比較例 6
ポリチオール	—	(a' - 1) 20
エピスルフィド化合物	(c - 1) 100	(c - 1) 80
光塩基発生剤 (D成分)	0.2	0.2
粘度 (mPa・s)	<u>1.2</u>	<u>1.7</u>
長期保存後の粘度 (mPa・s)	1.2	1.7
硬化収縮率 (%)	<u>12.6</u>	<u>12.3</u>
硬化物の屈折率 n _D	1.711	1.707
硬化物の透過率 (%)	<u>55</u>	94

[0056] 表中略語の説明

(a' - 1) 2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン

(a' - 2) m-キシリレンジチオール

(a' - 3) 1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン

(b' - 1) トリブチルアミン

(b' - 2) メタクリル酸 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ
ジル

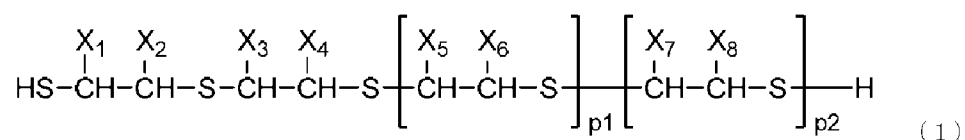
(c - 1) ビス (2, 3-エピチオプロピル) スルフィド

請求の範囲

[請求項1] ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー（A成分）およびポリエン化合物（B成分）、または、
 ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー（A成分）、エピスルフィド化合物（C成分）および光塩基発生剤（D成分）を含有する硬化性組成物。

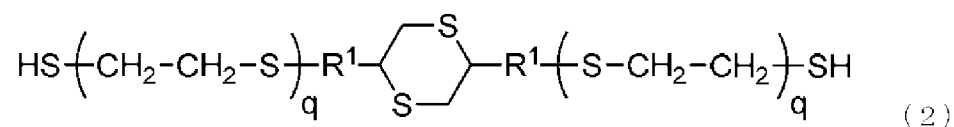
[請求項2] ポリチオールが、下記一般式（1）、下記一般式（2）および下記一般式（3）から成る群から選択される一種以上である請求項1に記載の硬化性組成物。

[化1]



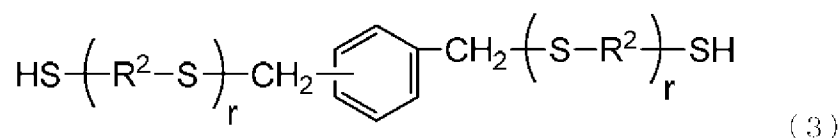
（式中、p1およびp2はそれぞれ独立に0～1の整数を表し、X₁～X₈はそれぞれ独立に水素原子またはメチルチオール基を表す。）

[化2]



（式中、qは0～3の整数を表し、R¹は単なる結合または炭素数1～3のアルキレン基を表す。）

[化3]



（式中、rは0～3の整数を表し、R²は炭素数1～3のアルキレン基を表す。）

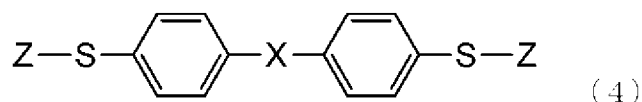
[請求項3] ポリチオールと硫黄を反応させる際のポリチオールと硫黄の比率が

、チオール基 1 モルに対して、硫黄原子が 0.2～0.95 モルの範囲である、請求項 1 または 2 に記載の硬化性組成物。

[請求項 4]

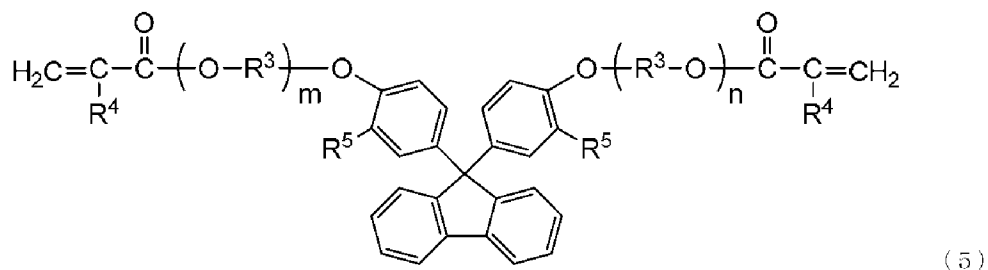
ポリエン化合物（B 成分）が、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリル、一般式（4）で表わされる化合物、一般式（5）で表わされる化合物、から成る群から選択される一種以上である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化 4]



（式中、X は硫黄原子またはスルホニル基を表し、Z は（メタ）アクリロイル基、ビニル基、またはアリル基を表す。）

[化 5]



（式中、m および n は、m と n の合計が 0～4 を満たす整数を表し、R³ は炭素数 1～5 のアルキレン基を表し、R⁴ は水素原子またはメチル基を表し、R⁵ は水素原子またはメチル基を表す。）

[請求項 5]

ポリチオールと硫黄を反応させる際に反応触媒としてヒンダードアミンを使用することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項 6]

ヒンダードアミンが 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格を有する化合物である請求項 5 に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/08(2006.01) i, C09J11/06(2006.01) i, C09J181/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G75/00-75/32, C09J11/06, C09J181/00-181/10, B01J31/00-31/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 10-120676 A (Hoya Corp.), 12 May 1998 (12.05.1998), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0017], [0028] to [0031], [0035] & US 5961889 A & EP 803504 A2	1-3 2, 4, 9 5-6
X Y	JP 2001-342252 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0010], [0036] to [0041], [0045] & US 2002/0022713 A1 & US 2003/0149230 A1 & US 2003/0199668 A1 & EP 1138670 A1	1, 3-4 1, 3-4, 7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2012 (09.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060899

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/014696 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 February 2005 (17.02.2005), claims; page 1, lines 6 to 9; page 1, 8th line from the bottom to page 2, line 13; page 3, 4th line from the bottom to page 5, line 7; tables I-2, I-4 & US 2007/0066702 A1 & EP 1652870 A1	1, 3, 7-8
Y	JP 2011-38050 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0001] to [0005]; examples (table 1) (Family: none)	1, 3, 7-8
Y	JP 2005-264156 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims; paragraphs [0001] to [0006] & US 2005/0181300 A1 & EP 1564255 A1	1, 3, 7-8
Y	JP 2009-74037 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims & US 2010/0130661 A1 & EP 2128178 A1 & WO 2008/114765 A1	2
Y	JP 2005-139401 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims; paragraphs [0014] to [0019] (Family: none)	4, 9
Y	JP 3-21638 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 January 1991 (30.01.1991), claims; page 2, lower right column, line 11 to page 5, lower left column, line 13 & US 5270439 A & US 5183917 A & EP 394495 A1	4
Y	JP 2010-254732 A (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0030] to [0051] (Family: none)	4
A	WO 2008/026727 A1 (Hoya Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims & US 2009/0259001 A1 & EP 2065415 A1	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060899

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-91921 A (Hoya Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims (Family: none)	5-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060899

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. [] Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. [] Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. [] Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
The invention of claim 1 and the inventions of claims 2-9 that are directly or indirectly dependent on claim 1 relate to a curable composition which contains a polythiol oligomer (component A) that is obtained by reacting a polythiol with sulfur and a polyene compound (component B), or a curable composition which contains the component A, an episulfide compound (component C) and a photobase generator (component D).
(Continued to extra sheet)

- 1. [] As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. [x] As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. [] As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. [] No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest [] The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
[] The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
[] No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060899

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

It is considered that the technical feature common to these two groups of inventions is a curable composition which contains the component A. This technical feature, however, cannot be considered as a technical feature that defines a contribution over the prior art, namely a special technical feature since it is set forth in document 1 (JP 10-120676 A (Hoya Corp.), 12 May 1998 (12.05.1998), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0017], [0028] to [0031], [0035]) and document 2 (JP 2001-342252 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0010], [0036] to [0041], [0045]).

Consequently, the following claims 1-2 do not comply with the requirement of unity of invention.

[Invention group 1] A curable composition which contains the component A and the component B.

[Invention group 2] A curable composition which contains the component A, the component C and the component D.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G75/08(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J181/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G75/00-75/32, C09J11/06, C09J181/00-181/10, B01J31/00-31/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 10-120676 A (ホーヤ株式会社) 1998.05.12, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0013】 - 【0017】, 【0028】 - 【0031】, 【0035】 & US 5961889 A & EP 803504 A2	1-3 2, 4, 9 5-6
X Y	JP 2001-342252 A (三井化学株式会社) 2001.12.11, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0009】 - 【0010】, 【0036】 - 【0041】, 【0045】 & US 2002/0022713 A1 & US 2003/0149230 A1 & US 2003/0199668 A1 & EP 1138670 A1	1, 3-4 1, 3-4, 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 09.07.2012	国際調査報告の発送日 17.07.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ 4 J 4 5 1 3 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2005/014696 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2005. 02. 17, 請求の範囲, 第1頁第6-9行, 第1頁下から8行-第2頁第13行, 第3頁下から4行-第5頁第7行, 表 I-2, 表 I-4 & US 2007/0066702 A1 & EP 1652870 A1	1, 3, 7-8
Y	JP 2011-38050 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 02. 24, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0005】, 実施例 (【表 1】) (ファミリーなし)	1, 3, 7-8
Y	JP 2005-264156 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005. 09. 29, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0006】 & US 2005/0181300 A1 & EP 1564255 A1	1, 3, 7-8
Y	JP 2009-74037 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2009. 04. 09, 特許請求の範囲 & US 2010/0130661 A1 & EP 2128178 A1 & WO 2008/114765 A1	2
Y	JP 2005-139401 A (積水化学工業株式会社) 2005. 06. 02, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0019】 (ファミリーなし)	4, 9
Y	JP 3-21638 A (昭和電工株式会社) 1991. 01. 30, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第11行-第5頁左下欄第13行 & US 5270439 A & US 5183917 A & EP 394495 A1	4
Y	JP 2010-254732 A (大阪ガスケミカル株式会社) 2010. 11. 11, 特許請求の範囲, 【0030】 - 【0051】 (ファミリーなし)	4
A	WO 2008/026727 A1 (HOYA株式会社) 2008. 03. 06, 請求の範囲 & US 2009/0259001 A1 & EP 2065415 A1	1-9
A	JP 2007-91921 A (HOYA株式会社) 2007. 04. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明、及び請求項1を直接的または間接的に引用する請求項2-9に係る発明は、ポリチオールと硫黄を反応させて得られるポリチオールオリゴマー（A成分）及びポリエチレン化合物（B成分）を含有する硬化性組成物、または、A成分、エピスルフィド化合物（C成分）及び光塩基発生剤（D成分）を含有する硬化性組成物に関するものである。
（特別ページに続く。）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

そして、これら2つの発明群の間で共通する事項は、A成分を含有する硬化性組成物であると認められるところ、当該事項は、文献1 (JP 10-120676 A (ホーヤ株式会社) 1998.05.12, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0013】 - 【0017】, 【0028】 - 【0031】, 【0035】)、及び文献2 (JP 2001-342252 A (三井化学株式会社) 2001.12.11, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0009】 - 【0010】, 【0036】 - 【0041】, 【0045】) に記載されているから、先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴、すなわち特別な技術的特徴であるとは認められない。

したがって、以下の発明1 - 2は、発明の単一性の要件を満たさない。

【発明1】 成分A及び成分Bを含有する硬化性組成物。

【発明2】 成分A、成分C及び成分Dを含有する硬化性組成物。