

(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
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/159972 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 290/14* (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *G02B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061846
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015)
- (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 2014-086733 2014 年 4 月 18 日(18.04.2014) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長澤 偉大(NAGASAWA, Takehiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 大森 健太郎(OHMORI, Kentaro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2

番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION COMPRISING REACTIVE SILICONE COMPOUND

(54) 発明の名称: 反応性シリコン化合物を含む重合性樹脂組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a polymerizable composition ideal for producing moldings, which maintain a high refractive index and low Abbe number and can limit discoloration (heat-induced yellowing) and cracks that occur as a result of a high-temperature thermal history. [Solution] A polymerizable composition comprising (a) 100 parts by mass of a reactive silicone compound obtained by polycondensation of a polycondensing compound comprising at least a diaryl silicate compound (A) represented by formula [1] [1] and an alkoxy silicon compound (B) represented by formula [2] $\text{Ar}^3\text{-Si(OR}^1\text{)}_a\text{R}^2_{3-a}$ [2] in the presence of an acid or a base, (b) 1-200 parts by mass of a (meth)acrylate compound, and (c) 0.1-50 parts by mass of a polymer with a weight average molecular weight of 5,000-100,000.

(57) 要約: 【課題】 高い屈折率と低いアッペ数を維持し、さらに高温熱履歴によって生じる変色(熱黄変)及びクラックを抑制することができる成形物を作るのに好適な重合性組成物を提供すること。【解決手段】 (a) 式 [1] で表されるジアリールケイ酸化合物 A と、式 [2] で表されるアルコキシケイ素化合物 B とを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物 100 質量部、(b) (メタ)アクリレート化合物 1~200 質量部、及び(c) 5,000~100,000 の重量平均分子量を有するポリマー 0.1~50 質量部を含む重合性組成物。



WO 2015/159972 A1

明 細 書

発明の名称：反応性シリコン化合物を含む重合性樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明は、反応性シリコン化合物を含む重合性樹脂組成物に関し、詳細には、優れた光学特性（高屈折率、低アッペ数）、高い耐熱性（耐熱黄変性、クラック耐性）を有する硬化物を形成することができる、重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] プラスチックレンズは、携帯電話カメラ、デジタルカメラ、車載カメラ用などに用いられており、その機器の目的に応じた、優れた光学特性を有するものであることが求められる。また、使用態様に合わせて、高い耐久性、例えば耐熱性、耐候性等と、歩留まり良く成形できる高い生産性が求められる。

[0003] 近年、実装コスト低減の目的で、カメラモジュールをはんだリフローにて一括実装する方法が提案されており、それに用いるプラスチックレンズ材料としては、はんだリフロー工程での高温熱履歴（例えば260℃）に耐え得るものが求められている。しかしながら、従来のプラスチックレンズでは耐熱性が低く、リフロープロセスに満足に適応することは困難となっていた。

[0004] 特に、高解像度カメラモジュールには複数枚のレンズが用いられるが、この中の一枚の波長補正レンズとして、高屈折率かつ低アッペ数を有する光学材料が必要とされている。しかし、高屈折率かつ低アッペ数を特長として提案されている従来材料は、特許文献1に示されているとおり、耐熱性を改良しても200℃以下のものが殆どである。

[0005] また、樹脂レンズの製造にあたり、歩留まりや生産効率向上のために熱可塑性樹脂の射出成形から、室温で液状の硬化性樹脂を使った押し付け成形に移行しつつある。特に押し付け成形では、レンズをウェハー状に多数に敷き詰めて多数個取りすることが可能であり、その有用性は非常に高い。その一

方式であるキャストイングレンズ成形は、高価な光学ガラスを用いず硬化性樹脂のみでレンズ成形を行うため、安価、高生産効率といった押し付け成形の長所を最大限に発揮できる方式といえる。また、このガラス支持体を用いず硬化性樹脂のみで成形したレンズは、モノリシックレンズと呼ばれ、レンズの薄肉化が可能となるため近年着目されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平09-31136号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、高解像度カメラモジュール用レンズとして用いられる上述のモノリシックレンズは800 μ m程度の厚さを有するものであるが、特許文献1に示されるような従来知られているレンズ材料は、200℃以上の温度に耐える耐熱性を保証するには至っておらず、はんだリフロー工程での高温熱履歴（例えば260℃）でクラックが発生してしまう虞がある。

このように、モノリシックレンズ、殊に高解像度カメラモジュール用レンズとして使用し得る光学特性（高屈折率、低アッペ数）、並びにはんだリフロー等の実装プロセスに適合する耐熱性（耐熱黄変性、クラック耐性）を満足する硬化性樹脂材料は未だなく、その開発が望まれていた。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、硬化物が高い屈折率と低いアッペ数を維持し、さらに高温熱履歴によって生じる変色（熱黄変）及びクラックを抑制することができる成形物を作るのに好適な重合性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物等の重縮合により得られる反応性シリコン化合物と、フルオレン構造、ビスフェノール構造等の特定の（

メタ) アクリレート化合物と、フェニルエチレン、ナフチルエチレン、又はビフェニルエチレン構造を単位構造として有する特定のポリマーとを含む組成物を構成することにより、その硬化物（光学レンズ）が、高い屈折率と低アッペ数を維持し、さらに高温熱履歴によって生じる熱黄変性及びクラックを有効に抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

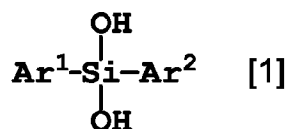
[0010] すなわち本発明は、第一観点として、(a) 式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物Bとを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物100質量部、

(b) (メタ) アクリレート化合物1～200質量部、及び

(c) 5,000～100,000の重量平均分子量を有するポリマー0.1～50質量部

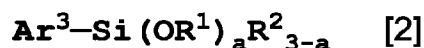
を含む重合性組成物に関する。

[化1]



(式中、Ar¹及びAr²はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基を表す。)

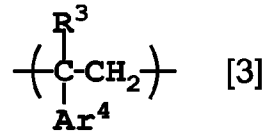
[化2]



(式中、Ar³は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するビフェニル基を表し、R¹はメチル基又はエチル基を表し、R²はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、aは2又は3を表す。)

第2観点として、前記(c)ポリマーが、少なくとも式[3]で表されるモノマー単位を有するポリマーである、第1観点到記載の重合性組成物に関する。

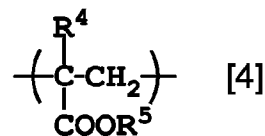
[化3]



(式中、Ar⁴は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基を表し、R³は水素原子又はメチル基を表す。)

第3観点として、前記(c)ポリマーが、さらに式[4]で表されるモノマー単位を有するポリマーである、第2観点到記載の重合性組成物に関する。

[化4]

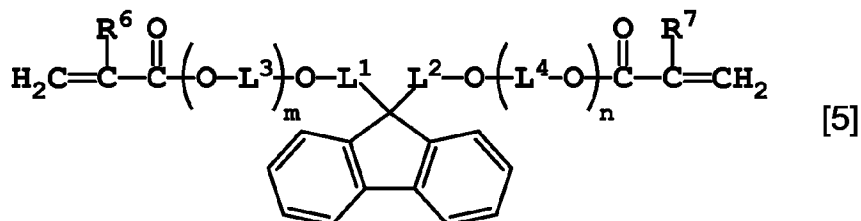


(式中、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、R⁵は炭素原子数1乃至12のアルキル基を表す。)

第4観点として、前記(c)ポリマーがポリ(スチレン-*c o*- (メタ)アクリル酸メチル)である、第3観点到記載の重合性組成物に関する。

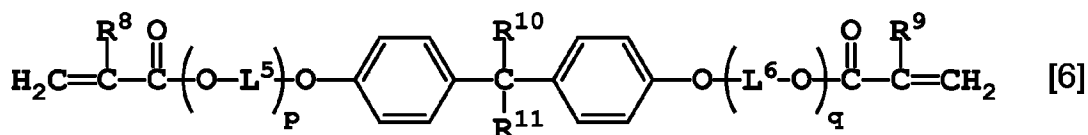
第5観点として、前記(b)(メタ)アクリレート化合物が、式[5]で表されるフルオレン化合物D、及び式[6]で表されるビスフェノール化合物Eからなる群から選ばれる少なくとも一種である、第1観点到第4観点的うち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

[化5]



(式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフタレンジイル基を表し、 L^3 及び L^4 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 m 及び n は $m+n$ が0乃至40となる0又は正の整数を表す。)

[化6]

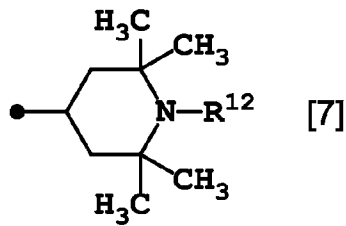


(式中、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 p 及び q は $p+q$ が0乃至40となる0又は正の整数を表す。)

第6観点として、前記(b)(メタ)アクリレート化合物として、前記フルオレン化合物D及び前記ビスフェノール化合物Eの二種を少なくとも含む、第5観点に記載の重合性組成物に関する。

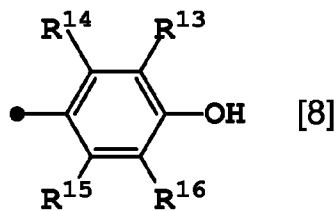
第7観点として、さらに(d)式[7]で表される基を有する化合物である光安定剤F、及び式[8]で表される基を有する化合物である酸化防止剤Gからなる群から選ばれる少なくとも一種の安定化剤O、O1～5質量部を含む、第1観点乃至第6観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

[化7]



(式中、 R^{12} は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数1乃至12のアルコキシ基を表し、黒点は結合手を表す。)

[化8]

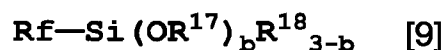


(式中、 R^{13} は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 R^{14} 乃至 R^{16} はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、黒点は結合手を表す。)

第8観点として、さらに(e)チオール化合物H及びジスルフィド化合物Iからなる群から選ばれる少なくとも一種の硫黄化合物O、O1～5質量部を含む、第1観点乃至第7観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

第9観点として、前記(a)反応性シリコン化合物が、式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物Bと、さらに式[9]で表されるアルコキシケイ素化合物Cとを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物である、第1観点乃至第8観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

[化9]



(式中、 R^f は炭素原子数1乃至12のフルオロアルキル基、又はフルオロ

フェニル基を表し、 R^{17} はメチル基又はエチル基を表し、 R^{18} はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 b は2又は3を表す。)

第10観点として、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物を重合して得られる、硬化物に関する。

第11観点として、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物を重合して得られる、光学レンズに関する。

第12観点として、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物からなる高屈折率樹脂レンズ用材料に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の重合性組成物は、その硬化物が、光学デバイス、例えば高解像度カメラモジュール用のレンズとして望ましい光学特性（高屈折率、低アッペ数）を有するだけでなく、高解像度カメラモジュールの実装プロセスに適し得る耐熱性（耐黄変性、クラック耐性）をも有する。特にキャストイングレレンズ成形工程により得られる膜厚のモノリシックレンズであっても光学特性を有し、且つ、高解像度カメラモジュールの実装プロセスに適する耐熱性を有する。

したがって、上記重合性組成物からなる本発明の高屈折率樹脂レンズ用材料は、高解像度カメラモジュール用のレンズとして好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、製造例1で得られた反応性含フッ素シリコン化合物の 1H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、製造例2で得られた反応性シリコン化合物の 1H NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] <<重合性組成物>>

本発明は、(a)上記式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、上記式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物Bとを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化

合物 100 質量部、(b) (メタ) アクリレート化合物 1 ~ 200 質量部、及び (c) 5,000 ~ 100,000 の重量平均分子量を有するポリマー 0.1 ~ 50 質量部を含む重合性組成物に関する。

[0014] <(a) 反応性シリコン化合物>

本発明に用いられる (a) 反応性シリコン化合物は、特定構造のジアリールケイ酸化合物 A と、特定構造のアルコキシケイ素化合物 B とを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる化合物である。

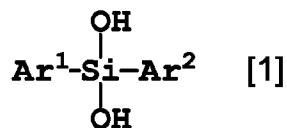
以下、各成分の詳細を説明する。

[0015] [重縮合性化合物]

[ジアリールケイ酸化合物 A]

前記ジアリールケイ酸化合物 A は、下記式 [1] で表される化合物である。

[化10]



上記式 [1] 中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基を表す。

[0016] Ar^1 及び Ar^2 が表す炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、4-エチルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基等が挙げられる。

Ar^1 及び Ar^2 が表す炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-

メチルナフタレン-1-イル基、6-メチルナフタレン-2-イル基等が挙げられる。

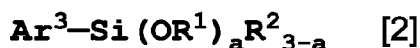
Ar^1 及び Ar^2 が表す炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基としては、例えば、[1, 1'-ビフェニル]-2-イル基、[1, 1'-ビフェニル]-3-イル基、[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基、が挙げられる。

[0017] 上記式[1]で表される化合物の具体例としては、ジフェニルシランジオール、ジ-p-トリルシランジオール、ビス(4-エチルフェニル)シランジオール、ビス(4-イソプロピルフェニル)シランジオール、ジナフチルシランジオール、ビス([1, 1'-ビフェニル]-4-イル)シランジオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0018] [アルコキシケイ素化合物B]

前記アルコキシケイ素化合物Bは、下記式[2]で表される化合物である。

[化11]



上記式[2]中、 Ar^3 は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するビフェニル基を表し、 R^1 はメチル基又はエチル基を表し、 R^2 はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 a は2又は3を表す。

[0019] Ar^3 が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基としては、例えば、2-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-ビニルオキシフェニル基、4-アリルフェニル基、4-アリルオキシフェニル基、4-イソプロペニルフェニル基等が挙げられる。

Ar^3 が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基としては、例えば、4-ビニルナフタレン-1-イル基、5-ビニルナフタ

レン-1-イル基、6-ビニルナフタレン-2-イル基、4-アリルナフタレン-1-イル基、4-アリルオキシナフタレン-1-イル基、5-アリルオキシナフタレン-1-イル基、8-アリルオキシナフタレン-1-イル基、5-ビニルオキシナフタレン-1-イル基、5-アリルナフタレン-1-イル基、5-イソプロペニルナフタレン-1-イル基、6-ビニルナフタレン-2-イル基、6-アリルナフタレン-2-イル基等が挙げられる。

A^{r3}が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するビフェニル基としては、例えば、4'-ビニル-[1, 1'-ビフェニル]-2-イル基、4'-ビニル-[1, 1'-ビフェニル]-3-イル基、4'-ビニル-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基、4'-ビニルオキシ-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基、4'-アリル-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基、4'-アリルオキシ-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基、4'-イソプロペニル-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル基等が挙げられる。

[0020] 上記式[2]で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、(4-イソプロペニルフェニル)トリメトキシシラン、ジメトキシ(メチル)(4-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシビス(4-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(4-ビニル-1-ナフチル)シラン、トリメトキシ(5-ビニル-1-ナフチル)シラン、トリメトキシ(6-ビニル-2-ナフチル)シラン、トリメトキシ(4'-ビニル-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル)シラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

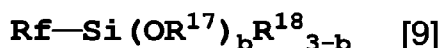
[0021] [アルコキシケイ素化合物C]

本発明で使用する(a)反応性シリコン化合物に用いる重縮合性化合物は、前述のジアリールケイ酸化合物A及びアルコキシケイ素化合物Bに加えて、特定構造のアルコキシケイ素化合物Cが含まれていてもよい。

[0022] 前記アルコキシケイ素化合物Cは、下記式[9]で表される化合物である

。

[化12]



上記式 [9] 中、R f は炭素原子数 1 乃至 12 のフルオロアルキル基、又はフルオロフェニル基を表し、R¹⁷ はメチル基又はエチル基を表し、R¹⁸ はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、b は 2 又は 3 を表す。

中でも、R f が式 [10] で表される基であることが好ましい。

[化13]



上記式 [10] 中、X は水素原子又はフッ素原子を表し、r は 0 乃至 2 の整数を表し、s は 1 乃至 6 の整数を表し、黒点はケイ素原子への結合手を表す。

[0023] R f が表す炭素原子数 1 乃至 12 のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2-（パーフルオロブチル）エチル基、2-（パーフルオロヘキシル）エチル基、2-（パーフルオロオクチル）エチル基、2-（パーフルオロデシル）エチル基、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチル基、2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エチル基、2-（パーフルオロ-7-メチロクチル）エチル基、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロプロピル基、1 H, 1 H, 4 H-ヘキサフルオロブチル基、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル基、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチル基、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニル基、1 H-1-（トリフルオロメチル）トリフルオロエチル基等が挙げられる。

[0024] R f が表すフルオロフェニル基としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ

フェニル基、パーフルオロフェニル基等が挙げられる。

[0025] 上記式〔9〕で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメトキシ（トリフルオロメチル）シラン、トリメトキシ（3，3，3-トリフルオロプロピル）シラン、トリエトキシ（3，3，3-トリフルオロプロピル）シラン、ジメトキシ（メチル）（3，3，3-トリフルオロプロピル）シラン、ジメトキシ（3，3，3-トリフルオロプロピル）（4-ビニルフェニル）シラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0026] [その他の重縮合性化合物]

本発明で使用する（a）反応性シリコン化合物に用いる重縮合性化合物は、前述のジアリールケイ酸化合物A、アルコキシケイ素化合物B及びアルコキシケイ素化合物C以外の、その他の重縮合性化合物が含まれていてもよい。

その他の重縮合性化合物としては、上記化合物A乃至化合物C以外の加水分解性シラン化合物など、これら化合物と重縮合可能な化合物であれば特に限定されない。

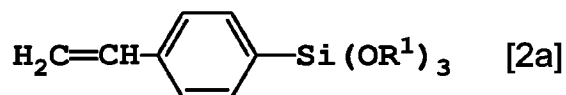
その他の重縮合性化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシ（メチル）シラン、トリメトキシ（ビニル）シラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（トリメトキシ）シラン、トリメトキシ（フェニル）シラン、トリメトキシ（1-ナフチル）シラン、ジメトキシ（ジメチル）シラン、ジメトキシ（ジフェニル）シラン、ジメトキシ（メチル）（ビニル）シラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（ジメトキシ）（メチル）シラン、ジメトキシ（メチル）（フェニル）シラン等が挙げられる。

[0027] [反応性シリコン化合物の好適例]

上記（a）反応性シリコン化合物としては、ジアリールケイ酸化合物Aとしてジフェニルシランジオールと、アルコキシケイ素化合物Bとして下記式〔2a〕で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物が好ましい。また、ジアリールケイ酸化合物Aとし

てジフェニルシランジオールと、アルコキシケイ素化合物Bとして下記式〔2 a〕で表される化合物と、アルコキシケイ素化合物Cとして下記式〔9 a〕で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物が好ましい。

〔化14〕



上記式〔2 a〕中、 R^1 は前記と同じ意味を表す。

〔化15〕



上記式〔9 a〕中、 Rf 及び R^{17} は前記と同じ意味を表す。

〔0028〕〔ジアリールケイ酸化合物Aとアルコキシケイ素化合物Bの配合割合〕

上述の反応性シリコン化合物に用いる式〔1〕で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式〔2〕で表されるアルコキシケイ素化合物Bの重縮合反応にかかる配合モル比は特に限定されないが、ブロックコポリマー化を防ぐ目的から、通常、ジアリールケイ酸化合物A：アルコキシケイ素化合物B＝2：1～1：2の範囲が好ましい。より好ましくは1．1：0．9～0．9：1．1の間で配合される範囲である。

なお、重縮合性化合物として上記化合物A及び化合物Bに加えて、式〔9〕で表されるアルコキシケイ素化合物Cを含む場合、その配合モル比は特に限定されないが、上記目的から、通常、ジアリールケイ酸化合物A：アルコキシケイ素化合物B及びC＝2：1～1：2の範囲が好ましい。より好ましくは1．1：0．9～0．9：1．1の間で配合される範囲である。また、通常、アルコキシケイ素化合物B：アルコキシケイ素化合物C＝99．9：0．1～90：10の範囲が好ましい。

さらに、重縮合性化合物として上記化合物A乃至化合物C以外の、その他の重縮合性化合物を含む場合、その配合割合は特に限定されないが、通常、アルコキシケイ素化合物Bに対して50モル%以下が好ましい。

[0029] 上述のジアリールケイ酸化合物A、アルコキシケイ素化合物B及びアルコキシケイ素化合物Cは、必要に応じて適宜化合物を選択して用いることができ、また、複数種を併用することもできる。この場合のモル比も、ジアリールケイ酸化合物A、アルコキシケイ素化合物B及びアルコキシケイ素化合物Cそれぞれの総計の比が上記の範囲となる。

[0030] [酸又は塩基性触媒]

式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物B（及び所望により、式[9]で表されるアルコキシケイ素化合物C及び／又はその他の重縮合性化合物）との重縮合反応は、酸又は塩基性触媒の存在下で好適に実施される。

重縮合反応に用いる触媒は、後述の溶媒に溶解する、又は均一分散する限りにおいては特にその種類は限定されず、必要に応じて適宜選択して用いることができる。

用いることのできる触媒としては、例えば、酸性化合物として、 $B(OR)_3$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 等；塩基性化合物として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニウム塩、アミン類等；フッ化物塩として、 NH_4F 、 NR_4F 等が挙げられる。なお、ここでRは、水素原子、炭素原子数1乃至12の直鎖状アルキル基、炭素原子数3乃至12の分枝状アルキル基、炭素原子数3乃至12の環状アルキル基からなる群から選ばれる一種以上の基である。

[0031] 上記酸性化合物としては、例えば、ホウ酸、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリーn-プロポキシボロン、トリイソプロポキシボロン、トリーn-ブトキシボロン、トリイソブトキシボロン、トリーsec-ブトキシボロン、トリーtert-ブトキシボロン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリーn-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリーn-ブトキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリーsec-ブトキシアルミニウム、トリーtert-ブトキシアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン

、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン（チタンテトライソプロポキシド）、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*tert*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

[0032] 上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、トリエチルアミン等が挙げられる。

[0033] 上記フッ化物塩としては、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム等を挙げることができる。

[0034] これら触媒のうち、好ましく用いられるのは、テトライソプロポキシチタン（チタンテトライソプロポキシド）、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、及び水酸化バリウムからなる群から選ばれる一種以上である。

触媒の使用量は、上記ジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物との合計質量に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～5質量%である。触媒の使用量を0.01質量%以上とすることで反応がより良好に進行する。また、経済性を考慮すれば、10質量%以下の使用で十分である。

[0035] [重縮合反応]

本発明にかかる反応性シリコン化合物は、アルコキシケイ素化合物の構造が一つの特徴となっている。本発明に用いられるアルコキシケイ素化合物に含まれる反応性基（重合性二重結合）は、ラジカル的又はイオン（アニオ

ン、カチオン）的に容易に重合し、重合後（硬化後）は高い耐熱性を示す。

このようなアルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物とを重縮合させ、耐熱性の高いシリコン化合物とするとき、生成物が液体状態を保つよう、適度な重合度で反応を停止させる必要がある。なお本発明で用いるアルコキシケイ素化合物は積極的に加水分解しないことから、ジアリールケイ酸化合物との重縮合反応が穏やかであり、重合度を制御しやすい特徴がある。

アルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物の脱アルコールによる重縮合反応は、無溶媒下で行うことも可能だが、後述するトルエンなどのアルコキシケイ素化合物に対して不活性な溶媒を反応溶媒として用いることも可能である。無溶媒の場合は、反応副生成物であるアルコールの留去が容易になるという利点がある。一方、反応溶媒を用いる場合は、反応系を均一にしやすく、より安定した重縮合反応を行えるという利点がある。

[0036] 反応性シリコン化合物の合成反応は、前述のように無溶媒で行ってもよいが、より均一化させるために溶媒を使用しても問題ない。溶媒は、ジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物と反応せず、その縮合物を溶解するものであれば特に限定されない。

このような反応溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド類などが挙げられる。これら溶媒は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、トルエンが好ましい。

[0037] 本発明で用いる反応性シリコン化合物は、式〔1〕で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式〔2〕で表されるアルコキシケイ素化合物B（及び

所望により、式〔9〕で表されるアルコキシケイ素化合物C及び／又はその他の重縮合性化合物）とを、酸又は塩基性触媒の存在下で、脱アルコール縮合させることにより得られる。重縮合反応は積極的に水を添加せず行うことが好ましく、水分の混入を防ぐ目的から、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。反応温度は20～150℃、より好ましくは30～120℃である。

反応時間は、重縮合物の分子量増加が終了し、分子量分布が安定するのに必要な時間以上なら、特に制限は受けず、より具体的には数時間から数日間である。

[0038] 重縮合反応の終了後、得られた反応性シリコン化合物をろ過、溶媒留去等の任意の方法で回収し、必要に応じて適宜精製処理を行うことが好ましい。

[0039] このような反応によって得られた重縮合物は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwが500～10,000であり、分散度Mw（重量平均分子量）／Mn（数平均分子量）は1.0～1.0である。

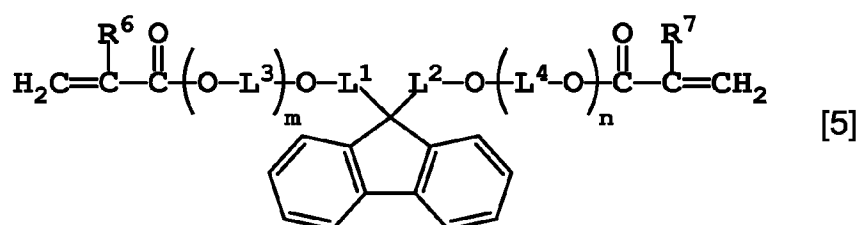
[0040] <（b）（メタ）アクリレート化合物>

本発明の重合性組成物に含まれる（b）（メタ）アクリレート化合物は、好ましくは下記式〔5〕で表されるフルオレン化合物D、及び下記式〔6〕で表されるビスフェノール化合物Eからなる群から選ばれる少なくとも一種である。なお、本明細書において（メタ）アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの双方を指す。

[0041] [フルオレン化合物D]

前記フルオレン化合物Dは、下記式〔5〕で表される化合物である。

[化16]



上記式〔5〕中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフタレンジイル基を表し、 L^3 及び L^4 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 m 及び n は $m+n$ が0乃至40となる0又は正の整数を表す。

[0042] L^1 及び L^2 が表す置換基を有していてもよいフェニレン基としては、例えば、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、2-メチルベンゼン-1, 4-ジイル基、2-クロロベンゼン-1, 4-ジイル基、2-ブロモベンゼン-1, 4-ジイル基、2-アミノベンゼン-1, 4-ジイル基、2-メチルベンゼン-1, 5-ジイル基、2-クロロベンゼン-1, 5-ジイル基、2-ブロモベンゼン-1, 5-ジイル基、2-アミノベンゼン-1, 5-ジイル基等が挙げられる。中でも、*p*-フェニレン基が好ましい。

L^1 及び L^2 が表す置換基を有していてもよいナフタレンジイル基としては、例えば、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基等が挙げられる。

[0043] L^3 及び L^4 が表す炭素原子数1乃至6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、1-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1, 1-ジメチルテトラメチレン基、1, 2-ジメチルテトラメチレン基、2, 2-ジメチルテトラメチレン基、1-エチルテトラメチレン基、1, 1, 2-トリメチルトリメチレン基、1, 2, 2-トリメチルトリメチレン基、1-エチル-1-メチルトリメチレン基、1-エチル-2-メチルトリメチレン基等が挙げられる。

中でも、エチレン基、メチルエチレン基が好ましい。

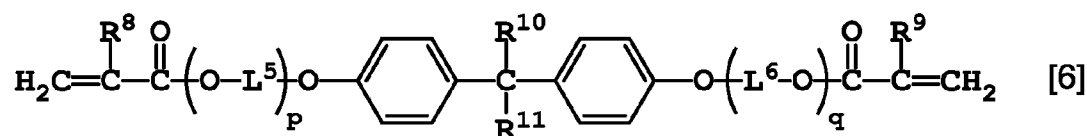
[0044] 式[5]で表される化合物において、 m 及び n は、 $m+n$ が0乃至30となる場合が好ましく、 $m+n$ が2乃至20となる場合がより好ましい。

[0045] このようなフルオレン化合物Dの具体例としては、例えば、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)フェニル)-9H-フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)-9H-フルオレン、エトキシ化(エチレンオキシド変性)(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン)ジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化(プロピレンオキシド変性)(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン)ジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス(6-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)ナフタレン-2-イル)-9H-フルオレン、9,9-ビス(6-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)ナフタレン-2-イル)-9H-フルオレン、オグソール(登録商標)EA-0200、同EA-0300、同EA-F5003、同EA-F5503、同EA-F5510、同EA-F5710、同GA-5000[以上、大阪ガスケミカル(株)製]、NKエステルA-BPEF[新中村化学工業(株)製]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0046] [ビスフェノール化合物E]

前記ビスフェノール化合物Eは、下記式[6]で表される化合物である。

[化17]



上記式[6]中、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 p 及び q は $p+q$ が0乃至40となる0又は正の整数を表す。

[0047] L^5 及び L^6 が表す炭素原子数1乃至6のアルキレン基としては、上述の式〔5〕中の L^3 及び L^4 として例示したものと同様の基が挙げられる。中でも、エチレン基、メチルエチレン基が好ましい。

[0048] 式〔6〕で表される化合物において、 p 及び q は、 $p+q$ が0乃至30となる場合が好ましく、 $p+q$ が2乃至20となる場合がより好ましい。

[0049] このようなビスフェノール化合物Eの具体例としては、例えば、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化（エチレンオキシド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（エトキシ基2、3mol付加、2、6mol付加、3mol付加、4mol付加、6mol付加、10mol付加、17mol付加、30mol付加など）、プロポキシ化（プロピレンオキシド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（プロポキシ基3mol付加など）、エトキシ／プロポキシ化（エチレンオキシド／プロピレンオキシド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート（エトキシ基6mol／プロポキシ基12mol付加など）、エトキシ化（エチレンオキシド変性）ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート（エトキシ基4mol付加など）、エトキシ化（エチレンオキシド変性）ビスフェノールAFジ（メタ）アクリレート、NKエステルA-B1206PE、同ABE-300、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同A-BPE-30、同A-BPE-4、同A-BPP-3、同BPE-80N、同BPE-100、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N〔以上、新中村化学工業（株）製〕、ブレンマー（登録商標）PD BE-200、同PD BE-250、同PD BE-450、同PD BE-1300〔以上、日油（株）製〕、KAYARAD（登録商標）R-712〔日本化学（株）製〕等が挙げられる。中でも、エトキシ化（エチレンオキシド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化（プロピレンオキシド変性）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0050] 本発明の重合性組成物において、（b）（メタ）アクリレート化合物の配合量は、（a）反応性シリコン化合物100質量部に対して1～200質

量部が好ましく、25～150質量部がより好ましく、50～100質量部が特に好ましい。

本発明の重合性組成物に含まれる（b）（メタ）アクリレート化合物は、前述のフルオレン化合物D、及びビスフェノール化合物Eからなる群から選ばれる少なくとも一種を単独で、また二種以上を混合して用いてもよい。

（b）（メタ）アクリレート化合物として上記化合物D及びEの二種以上を混合して用いる場合、前述のフルオレン化合物Dを必須の化合物として含むことが好ましく、フルオレン化合物Dとビスフェノール化合物Eの二種を少なくとも含みて用いることが好ましい。

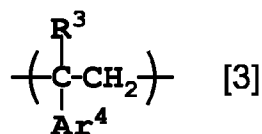
二種以上を混合して用いる場合、例えばフルオレン化合物Dとビスフェノール化合物Eとを混合して用いる場合、これらは質量比で、フルオレン化合物D：ビスフェノール化合物E＝20：1～1：1とすることが好ましく、10：1～2：1とすることがより好ましい。

[0051] <（c）ポリマー>

本発明の重合性組成物に含まれる（c）ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wが5,000～100,000、好ましくは10,000～80,000、より好ましくは20,000～60,000のポリマーである。

また、少なくとも式〔3〕で表されるモノマー単位又は式〔4〕で表されるモノマー単位を有するポリマーが好ましく、少なくとも式〔3〕で表されるモノマー単位及び式〔4〕で表されるモノマー単位を有するポリマーがより好ましい。

[0052] [化18]



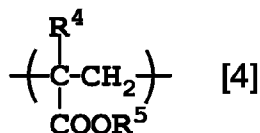
上記式〔3〕中、Ar⁴は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていても

よいビフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。

[0053] $A r^4$ が表す炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、及び炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基としては、上述の式 [1] 中の $A r^1$ 及び $A r^2$ として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0054] 上記式 [3] で表されるモノマー単位的具体例としては、例えば、1-フェニルエチレン基、1-メチル-1-フェニルエチレン基、1-(ナフタレン-1-イル)エチレン基、1-([1, 1'-ビフェニル]-2-イル)エチレン基、1-([1, 1'-ビフェニル]-3-イル)エチレン基、1-([1, 1'-ビフェニル]-4-イル)エチレン基等が挙げられる。中でも、1-フェニルエチレン基が好ましい。

[0055] [化19]



上記式 [4] 中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素原子数 1 乃至 12 のアルキル基を表す。

[0056] R^5 が表す炭素原子数 1 乃至 12 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、*tert*-アミル基、*sec*-イソアミル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0057] 上記式 [4] で表されるモノマー単位的具体例としては、例えば、1-メトキシカルボニルエチレン基、1-メトキシカルボニル-1-メチルエチレン基等が挙げられる。

[0058] このようなポリマーの具体例としては、例えば、ポリスチレン、アクリロ

ニトリル塩素化ポリエチレンスチレン共重合体（ACS）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル-EPM（エチレンプロピレンジエンターポリマー）スチレン共重合体（AES）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS）、アクリロニトリルスチレン-アクリレート共重合体（ASA）、メタクリル酸メチルブタジエンスチレン共重合体（MBS）、メタクリル酸メチルスチレン共重合体（MS）、シリコーン-アクリロニトリルスチレン共重合体（SAS）、スチレンブタジエン共重合体（SBC）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（SMA）等のスチレン系ポリマー；ポリ（アクリル酸メチル）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）等の（メタ）アクリルポリマー；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン；ポリアミド（PA）；ポリカーボネート（PC）；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のポリエステル；環状ポリオレフィン（COP）；ポリアリールエーテル；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）；ポリエーテルスルホン（PES）；ポリウレタン（PU）；フルオレン・ポリエステル樹脂（例えば、大阪ガスケミカル（株）製 OKP4）などが挙げられる。

中でも、スチレン系ポリマーが好ましく、ポリスチレン、メタクリル酸メチルスチレン共重合体がより好ましい。

[0059] （c）ポリマーとして共重合体を用いる場合、共重合体を構成する各モノマー単位のモル比は特に制限されない。例えば、上記式〔3〕で表されるモノマー単位及び式〔4〕で表されるモノマー単位を有する共重合体の場合、これらはモル比で、式〔3〕で表されるモノマー単位：式〔4〕で表されるモノマー単位＝99：1～10：90とすることが好ましい。

[0060] 本発明の重合性組成物において、（c）ポリマーは一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、その配合量は、（a）反応性シリコーン化合物100質量部に対して0.1～50質量部が好ましく、0.5～30質量部がより好ましく、1～20質量部が特に好ましい。

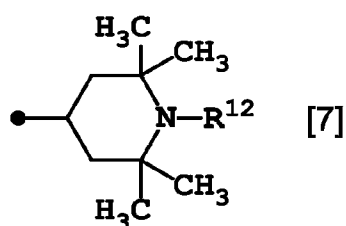
[0061] < (d) 安定化剤 >

本発明の重合性組成物には、前述の (a) 反応性シリコン化合物、(b) (メタ) アクリレート化合物及び (c) ポリマーに加えて、(d) 成分として、光安定剤 F 及び酸化防止剤 G からなる群から選ばれる少なくとも一種の安定化剤を含んでいてもよい。

[0062] [光安定剤 F]

本発明に用いられる (d) 成分のうち、光安定剤 F は下記式 [7] で表される基を有する化合物である。

[化20]



上記式 [7] 中、 R^{12} は水素原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、又は炭素原子数 1 乃至 12 のアルコキシ基を表し、黒点は結合手を表す。

[0063] R^{12} が表す炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、*tert*-アミル基、*sec*-イソアミル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0064] R^{12} が表す炭素原子数 1 乃至 12 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*tert*-アミルオキシ基、*sec*-イソアミルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウン

デシロキシ基等が挙げられる。

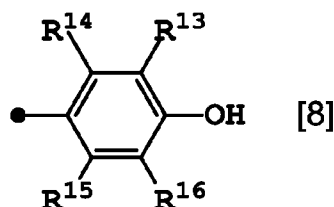
[0065] これらの中でも、 R^{12} としては、水素原子、メチル基、シクロヘキシルオキシ基、 n -オクチルオキシ基が好ましい。

[0066] このような光安定剤Fとしては、例えば、TINUVIN（登録商標）123、同144、同152、同292、同770〔以上、BASFジャパン（株）製〕、アデカスタブ（登録商標）LA-52、同LA-57、同LA-63P、同LA-68、同LA-72、同LA-77Y、同LA-77G、同LA-81、同LA-82、同LA-87〔以上、（株）ADEKA製〕等が挙げられる。

[0067] [酸化防止剤G]

本発明に用いられる（d）成分のうち、酸化防止剤Gは下記式〔8〕で表される基を有する化合物である。

[化21]



上記式〔8〕中、 R^{13} は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 R^{14} 乃至 R^{16} はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、黒点は結合手を表す。

[0068] R^{13} 及び R^{14} 乃至 R^{16} が表す炭素原子数1乃至10のアルキル基としては、上述の式〔7〕中の R^{12} として例示したものと同様の基が挙げられる。中でも、 R^{13} としては、*tert*-ブチル基が好ましい。

このような式〔8〕で表される基としては、例えば、3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル基、3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル基、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。

[0069] このような酸化防止剤Gとしては、例えば、IRGANOX（登録商標）

245、同1010、同1035、同1076、同1135 [以上、BASFジャパン(株)製]、スミライザー(登録商標)GA-80、同GP、同MDP-S、同BBM-S、同WX-R [以上、住友化学(株)製]、アデカスタブ(登録商標)AO-20、同AO-30、同AO-40、同AO-50、同AO-60、同AO-80、同AO-330 [以上、(株)ADEKA製]等が挙げられる。

[0070] 本発明の重合性組成物において(d)成分が配合される場合、前記(a)成分の100質量部に対して、(d)成分は0.01~5質量部にて含むことが好ましく、より好ましくは0.05~1質量部である。

なお本発明において、(d)成分は光安定剤Fを一種単独で又は二種以上を混合して用いてよく、或いは酸化防止剤Gを一種単独で又は二種以上を混合して用いてよく、或いは一種以上の光安定剤Fと一種以上の酸化防止剤Gとを混合して用いてもよい。(d)成分として複数種の化合物を用いる場合、上記配合量は用いた複数種の化合物の合計が上記の範囲となる。

[0071] <(e) 硫黄化合物>

本発明の重合性組成物には、前述の(a)反応性シリコン化合物、(b)(メタ)アクリレート化合物及び(c)ポリマー、又は上記(a)成分乃至(d)成分に加えて、(e)成分としてチオール化合物H、及びジスルフィド化合物Iからなる群から選ばれる少なくとも一種の硫黄化合物を含んでもよい。

[0072] [チオール化合物H]

本発明に用いられる(e)成分のうち、チオール化合物Hとしては、例えば、メルカプト酢酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸=4-メトキシブチル、3-メルカプトプロピオン酸=2-エチルヘキシル、3-メルカプトプロピオン酸n-オクチル、3-メルカプトプロピオン酸ステアシル、1,4-ビス(3-メルカプトプロピオニルオキシ)ブタン、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン

、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）、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）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリトリールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ジペンタエリトリールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリトリールヘキサキス（３－メルカプトブチレート）、トリス〔２－（３－メルカプトプロピオニルオキシ）エチル〕イソシアヌレート、トリス〔２－（３－メルカプトブチリルオキシ）エチル〕イソシアヌレート等のメルカプトカルボン酸エステル類；エチルメルカプタン、１，２－ジメルカプトエタン、１，３－ジメルカプトプロパン、*tert*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデカンチオール、*tert*-ドデカンチオール等のメルカプトアルカン類；２－メルカプトエタノール、４－メルカプト－１－ブタノール等のメルカプトアルコール類；チオフェノール、ベンジルチオール、*m*-トルエンチオール、*p*-トルエンチオール、２－ナフタレンチオール、２－ピリジルチオール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール等の含芳香環メルカプタン類；（ γ -メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、（ γ -メルカプトプロピル）トリエトキシシラン等のシラン含有チオール類などが挙げられる。中でも、メルカプトアルカン類が好ましく、*n*-ドデカンチオールがより好ましい。

[0073] [ジスルフィド化合物Ⅰ]

本発明に用いられる（e）成分のうち、ジスルフィド化合物Ⅰとしては、例えば、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジイソプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジ-*tert*-ブチルジスルフィド、ジペンチルジスルフィド、ジイソペンチルジスルフィド、ジヘキシルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、ジデシルジスルフィド、ジ-*tert*-ドデシルジスルフィド、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジスルフィド、ビス（２，２－ジエトキシエチル）ジスルフィド等のアルキルジスルフィド

イド類；ジフェニルジスルフィド、ジトリルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、2, 2'-ジピリジルジスルフィド、2, 2'-ジベンゾイミダゾリルジスルフィド、2, 2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィド等の含芳香環ジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類などが挙げられる。中でも、アルキルジスルフィド類が好ましく、ジデシルジスルフィドがより好ましい。

[0074] 本発明の重合性組成物において（e）成分が配合される場合、前記（a）成分の100質量部に対して、（e）成分は0.01～5質量部にて含むことが好ましく、より好ましくは0.1～1質量部である。

なお本発明において、（e）成分はチオール化合物Hを一種単独で又は二種以上を混合して用いてよく、或いはジスルフィド化合物Iを一種単独で又は二種以上を混合して用いてよく、或いは一種以上のチオール化合物Hと一種以上のジスルフィド化合物Iとを混合して用いてもよい。（e）成分として複数種の化合物を用いる場合、上記配合量は用いた複数種の化合物の合計が上記の範囲となる。

[0075] <（f）重合開始剤>

本発明の重合性組成物には、上記（a）成分乃至（c）成分、又は上記（a）成分乃至（e）成分に加えて、（f）重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤の何れも使用することができる。

[0076] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾ類、有機過酸化物類等が挙げられる。

市販されているアゾ系熱重合開始剤としては、例えば、V-30、V-40、V-59、V-60、V-65、V-70〔以上、和光純薬工業（株）製〕等を挙げることができる。

また市販されている有機過酸化物系熱重合開始剤としては、例えば、パー

カドックス（登録商標）CH、同BCFF、同14、同16、トリゴノックス（登録商標）22、同23、同121、カヤエステル（登録商標）P、同O、カヤブチル（登録商標）B [以上、化薬アクゾ（株）製]、パーヘキサ（登録商標）HC、パークミル（登録商標）H、パーオクタ（登録商標）O、パーヘキシル（登録商標）O、同Z、パーブチル（登録商標）O、同Z [以上、日油（株）製]等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0077] 光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート類、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノスルフィド類、チオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（159頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されているものが挙げられる。

また市販されている光ラジカル重合開始剤としては、例えば、IRGACURE（登録商標）184、同369、同651、同500、同819、同907、同784、同2959、同CGI1700、同CGI1750、同CGI1850、同CG24-61、同TPO、Darocur（登録商標）1116、同1173 [以上、BASFジャパン（株）製]、ESACURE KIP150、同KIP65LT、同KIP100F、同KT37、同KT55、同KTO46、同KIP75 [以上、ランベルティ社製]等を挙げることができる。

[0078] 重合開始剤を添加する場合、重合開始剤は一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、その添加量としては、（a）反応性シリコーン化合物100質量部に対して0.1～20質量部、さらに好ましくは0.3～10質量部である。

[0079] <（g）希釈剤>

本発明の重合性組成物には、重合性組成物のハンドリングを向上させる目的で、前述の（a）反応性シリコン化合物、（b）（メタ）アクリレート化合物及び（c）ポリマー、又は上記（a）成分乃至（f）成分に加えて、（g）成分として、希釈剤を含んでいてもよい。前記希釈剤としては、重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有し、かつ、25℃における粘度が500 mPa・s以下、より好ましくは100 mPa・s以下の化合物を使用することが好ましい。

[0080] このような希釈剤としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、2-（ジシクロペンタニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（ジシクロペンテニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレート、エトキシ化オーフェニルフェノール（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、

リレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（ヒドロキシピバリン酸）エステルジ（メタ）アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2-（3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル-2-イル）-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンジ（メタ）アクリレート（ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレートとも呼ぶ）、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリトリールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ（メタ）アクリレート等の三官能以上（メタ）アクリレート類などが挙げられる。

[0081] これらの中でも、単官能（メタ）アクリレート類、二官能（メタ）アクリレート類、三官能以上（メタ）アクリレート類の（メタ）アクリレート化合物が好ましく、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0082] 希釈剤を添加する場合、希釈剤は一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、その添加量としては、（c）ポリマー100質量部に対して10～300質量部、さらに好ましくは50～200質量部である。

[0083] <その他添加剤>

さらに、本発明の重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、反応性希釈剤、連鎖移動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、密着性向上剤等のその他の成分を適宜添加してもよい。

[0084] <重合性組成物の調製方法>

本実施の形態の重合性組成物の調製方法は、特に限定されない。調製法としては、例えば、(a)成分乃至(c)成分及び必要に応じて(d)成分乃至(g)成分を所定の割合で混合し、所望によりその他添加剤をさらに添加して混合し、均一な溶液とする方法、又はこれらの成分に加え更に慣用の溶剤を使用する方法等が挙げられる。

[0085] 溶剤を使用する場合、重合性組成物における固形分の割合は、各成分が溶剤に均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば1～50質量%であり、又は、1～30質量%であり、又は1～25質量%である。ここで固形分とは、重合性組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0086] また、重合性組成物の溶液は、孔径が0.05～5 μ mのフィルタなどを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

[0087] <<硬化物>>

本発明は、また上記重合性組成物を熱又は光重合して得られる硬化物に関する。

熱重合における加熱条件としては、特に限定されないが、通常、50～300℃、1～120分間の範囲から適宜選択される。また、加熱手段としては、特に限定されないが、例えば、ホットプレート、オーブン等が挙げられる。

光重合に用いる活性光線としては、例えば、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LED等が使用できる。また、光重合後、必要に応じてポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブン等を用いて、通常、50～300℃で1～120分間加熱することにより重合を完結させることができる。

[0088] 本発明の硬化物は、波長589nmにおける屈折率が1.55以上と高いものであり、また、加熱による黄変及びクラックの発生が抑制され、寸法安

定性を有するものであるから、硬化レリーフパターン材料、特に光学レンズ等の高屈折率樹脂レンズ用材料として有用である。

[0089] <<成形体>>

本発明の重合性組成物は、例えば、圧縮成形（インプリント等）、注型、射出成形、ブロー成形などの慣用の成形法を使用することによって、硬化物の形成と並行して各種成形体を容易に製造することができる。こうして得られる成形体（例えば光学レンズ）も本発明の対象である。

成形体を製造する方法としては、例えば、下面モールド又は支持体と、上面モールドとの間に前述の本発明の重合性組成物を充填する工程、当該充填された組成物を加熱して熱重合する工程、熱重合物をモールドから離型する工程、を含む製造方法が好ましい。

上記加熱して熱重合する工程は、前述の<<硬化物>>に示す条件を適用して実施することができる。

このような方法によって製造された成形体は、カメラ用モジュールレンズとして好適に使用することができる。

実施例

[0090] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0091] (1) ^1H NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECX300

測定溶媒： CDCl_3

基準物質：テトラメチルシラン（0.00 ppm）

(2) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

装置：（株）島津製作所製 GPCシステム

カラム：昭和電工（株）製 Shodex（登録商標）GPC KF-804L、GPC KF-803L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV (254 nm)

検量線：標準ポリスチレン

(3) ミックスローター

装置：アズワン（株）製 MRC-5

(4) 攪拌脱泡機

装置：（株）シンキー製 自転・公転ミキサー あわとり練太郎（登録商標）ARE-310

(5) 屈折率 n_D 、アッペ数 ν_D

装置：（株）アタゴ製 多波長アッペ屈折計DR-M4

測定温度：20℃

中間液：モノブロモナフタレン

(6) ヘーズ

装置：（有）東京電色製 分光式測色ヘーズメーターTC-1800H

リファレンス：空気

(7) リフロー炉

装置：（株）シンアペックス製 卓上型リフロー炉STR-3100

(8) 光線透過率

装置：（株）島津製作所製 紫外可視分光光度計UV-3100

[0092] また、略記号は以下の意味を表す。

BnA：ベンジルアクリレート [大阪有機化学工業（株）製 ビスコート#160]

BPEA：エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（エトキシ基4mol付加） [新中村化学工業（株）製 NKエステルA-BPE-4]

FDA：ビスアリールフルオレンジアカリレート [大阪ガスケミカル（株）製 オグソール（登録商標）EA-F5503]

HDDA：1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート [大阪有機化学工業（

株) 製 ビスコート # 230]

NPGDA: ネオペンチルグリコールジアクリレート [日本化薬(株) 製
KAYARAD (登録商標) NPGDA]

TMP3A: トリメチロールプロパントリアクリレート [新中村化学工業(株) 製 NKエステルA-TMPT]

MS37: メタクリル酸メチルースチレン共重合体 [根上工業(株) 製 MS3703、共重合モル比: メタクリル酸メチル/スチレン=30/70、
Mw: 36,000]

MS55: メタクリル酸メチルースチレン共重合体 [根上工業(株) 製 MS5503、共重合モル比: メタクリル酸メチル/スチレン=50/50、
Mw: 40,000]

MS82: メタクリル酸メチルースチレン共重合体 [根上工業(株) 製 MS8203、共重合モル比: メタクリル酸メチル/スチレン=80/20、
Mw: 40,000]

PS: ポリスチレン [根上工業(株) 製 MS0103、Mw: 32,000]

[0093] [製造例1] 反応性含フッ素シリコン化合物(F-SC)の製造

凝縮器を備えた200mLのナス型フラスコに、ジフェニルシランジオール[東京化成工業(株) 製] 43.3g (0.200mol)、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン[信越化学工業(株) 製] 44.0g (0.196mol)、トリメトキシ(3,3,3-トリフルオロプロピル)シラン[信越化学工業(株) 製] 0.873g (0.004mol)、及びトルエン35gを仕込み、窒素バルーンを用いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を50℃に加熱後、水酸化バリウム水和物[アルドリッチ社製] 38mg (0.2mmol)を添加した。そのまま50℃で1時間攪拌した後、さらに85℃で5時間攪拌して脱アルコール縮合を行った。反応混合物を室温(およそ25℃)まで冷却し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターを用いて不溶物を除去した。ロータリーエバポレーターを

用いて、この反応混合物からトルエン及び副生成物のメタノールを50℃で減圧留去することで、無色透明油状物の反応性含フッ素シリコン化合物74.9gを得た。

得られた反応性含フッ素シリコン化合物の¹H NMRスペクトルを図1に示す。また、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは1,400、分散度M_w（重量平均分子量）/M_n（数平均分子量）は1.3であった。

[0094] [製造例2] 反応性シリコン化合物（SC）の製造

凝縮器を備えた1Lのナス型フラスコに、ジフェニルシランジオール〔東京化成工業（株）製〕177g（0.80mol）、トリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン〔信越化学工業（株）製〕179g（0.80mol）、及びトルエン141gを仕込み、窒素バルーンを用いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を50℃に加熱後、水酸化バリウム水和物〔アルドリッチ社製〕0.303g（1.6mmol）を添加し、さらに50℃で2日間攪拌して脱アルコール縮合を行った。反応混合物を室温（およそ25℃）まで冷却し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターを用いて不溶物を除去した。ロータリーエバポレーターを用いて、この反応混合物からトルエン及び副生成物のメタノールを50℃で減圧留去することで、無色透明油状物の反応性シリコン化合物305gを得た。

得られた反応性シリコン化合物の¹H NMRスペクトルを図2に示す。また、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは1,500、分散度M_w/M_nは1.3であった。

[0095] [実施例1] 重合性組成物の調製

（メタ）アクリレート化合物としてFDA 32.5質量部、及びBPEA 10質量部、ポリマーとしてMS82 3質量部、安定化剤として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-テトラオキソスピロ〔5.5〕ウンデカン〔住友化学（株）製

SUMILIZER（登録商標）GA-80] 0.5質量部、並びに希釈剤としてNPGDA 4.5質量部を、ミックスローターを使用して50℃で均一になるまで混合した（およそ24時間）。この混合物へ、反応性シリコン化合物として実施例1で製造したF-SC 50質量部、硫黄化合物としてジデシルジスルフィド〔東京化成工業（株）製〕0.5質量部、並びに重合開始剤として2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル=ペルオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂（株）製 パーオクタ（登録商標）O] 3質量部を加え、均一になるまでおよそ30分間2000rpmで攪拌脱泡することで重合性組成物1を調製した。

[0096] [実施例2乃至8、比較例1]

各組成を表1に記載のように変更した以外は実施例1と同様に操作し、重合性組成物2乃至9を調製した。

[0097] [実施例9乃至16、比較例2] 硬化物の作製及び評価

[硬化物の作製]

表2に記載の重合性組成物を、800 μ m厚のシリコンゴム製スペーサーとともに、離型処理したガラス基板2枚で挟み込んだ。この挟み込んだ重合性組成物を、130℃のオーブンで15分間加熱し、室温（およそ25℃）まで冷却後、硬化物をガラス基板から剥離することで、直径30mm、厚さ800 μ mの硬化物を作製した。

[光学特性評価]

得られた硬化物のD線（波長589nm）における屈折率 n_D 、アッベ数 ν_D 及びヘーズ（HAZE）を測定した。また、得られた硬化物について、リフロー炉を用いた加熱試験前後の波長400nmの光線透過率をそれぞれ測定し、加熱による透過率の低下を評価した。なお、加熱試験は、1) 260℃まで3分間で昇温、2) 260℃で20秒間保持、3) 50℃まで放冷、の3ステップを3回繰り返した。結果を表2に併せて示す。

[クラック耐性評価]

上記〔硬化物の作製〕に記載の方法に準じ、直径5mm、厚さ800 μ m

の硬化物を作製した。この硬化物5つをリフロー炉で加熱し、加熱後にクラックの入った硬化物の数でクラック耐性を評価した。なお、加熱は、1) 260℃まで3分間で昇温、2) 260℃で20秒間保持、3) 50℃まで放冷、の3ステップで行った。結果を表2に併せて示す。

[0098] [表1]

実施例 /比較例	重合性 組成物	反応性シリコン		(メ)アクリレート		ポリマー		希釈剤	
			[質量部]		[質量部]		[質量部]		[質量部]
実施例1	重合性組成物1	F-SC	50	FDA BPEA	32.5 10	MS82	3	NPGDA	4.5
実施例2	重合性組成物2	F-SC	50	FDA BPEA	30 10	MS55	4	NPGDA	6
実施例3	重合性組成物3	F-SC	50	FDA BPEA	30 10	MS37	4	NPGDA	6
実施例4	重合性組成物4	F-SC	45	FDA BPEA	30 10	PS	7.5	NPGDA	7.5
実施例5	重合性組成物5	F-SC	45	FDA BPEA	30 10	PS	7.5	BnA	7.5
実施例6	重合性組成物6	F-SC	45	FDA BPEA	30 10	PS	7.5	HDDA	7.5
実施例7	重合性組成物7	F-SC	50	FDA	30	PS	7.5	NPGDA TMP3A	7.5 5
実施例8	重合性組成物8	SC	50	FDA BPEA	30 10	PS	7.5	NPGDA	7.5
比較例1	重合性組成物9	F-SC	60	FDA BPEA	30 5	None	—	TMP3A	5

[0099] [表2]

実施例 /比較例	重合性組成物	屈折率 n_D	アッペ数 ν_D	HAZE [%]	透過率(400nm)[%]			クラック 耐性
					加熱前	加熱後	差	
実施例9	重合性組成物1	1.59	30.3	0.65	84.2	84.0	0.2	0/5
実施例10	重合性組成物2	1.59	31.3	0.82	88.2	87.8	0.4	0/5
実施例11	重合性組成物3	1.59	30.1	0.24	84.4	84.2	0.2	0/5
実施例12	重合性組成物4	1.59	30.3	0.07	89.0	88.3	0.7	0/5
実施例13	重合性組成物5	1.59	30.0	0.00	89.0	88.3	0.7	0/5
実施例14	重合性組成物6	1.59	30.2	0.07	89.0	88.4	0.6	0/5
実施例15	重合性組成物7	1.59	30.3	0.00	88.9	88.3	0.6	0/5
実施例16	重合性組成物8	1.59	29.6	0.29	88.4	88.0	0.4	0/5
比較例2	重合性組成物9	1.59	29.7	0.00	89.0	88.2	0.8	4/5

[0100] 表2に示すように、本発明の重合性組成物から得られた硬化物（実施例9

～16)は、何れも、H A Z E 値が1未満と低く、また、光透過率が高く、かつ加熱の前後(260℃のはんだリフロー工程等)においてほとんど光透過率に変化しない(黄変しない)という非常に有利な耐熱黄変性を有していることが確認された。さらに、本発明の重合性組成物から得られた硬化物は、何れも、モノリシックレンズのサイズである直径5 mm、厚さ800 μ mであっても、加熱後(260℃のはんだリフロー工程等)において全くクラックが発生せず、非常に優れたクラック耐性を有していることが確認された。

一方、特定のポリマーを添加しない硬化物(比較例2)にあっては、クラック耐性が低くはんだリフロー工程に耐えられないことが確認された。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の重合性組成物は、その硬化物が高解像度カメラモジュール用レンズに必要とされる高い屈折率及び低いアッベ数を有している。また、本発明の重合性組成物から得られる硬化物は、例えば260℃といったはんだリフロー工程での高温熱履歴においても黄変及びクラックを生じさせないという耐熱性を有しているものである。

このように、本発明の重合性組成物は、優れた光学活性及び耐熱性を兼ね備えた硬化物を得ることができることから、例えばキャスト成形による厚いカメラ用モジュールレンズの材料として、特に好適に使用できる。

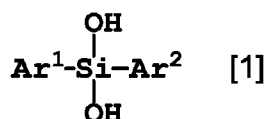
請求の範囲

〔請求項1〕 (a) 式〔1〕で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式〔2〕で表されるアルコキシケイ素化合物Bとを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物100質量部、

(b) (メタ) アクリレート化合物1～200質量部、及び

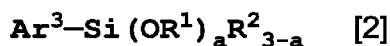
(c) 5,000～100,000の重量平均分子量を有するポリマー0.1～50質量部を含む重合性組成物。

〔化1〕



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基を表す。)

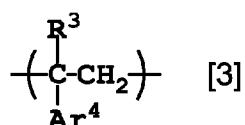
〔化2〕



(式中、 Ar^3 は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するビフェニル基を表し、 R^1 はメチル基又はエチル基を表し、 R^2 はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 a は2又は3を表す。)

〔請求項2〕 前記(c)ポリマーが、少なくとも式〔3〕で表されるモノマー単位を有するポリマーである、請求項1に記載の重合性組成物。

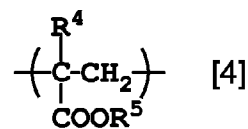
〔化3〕



(式中、 R^4 は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいナフチル基、又は炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいビフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。)

[請求項3] 前記(c)ポリマーが、さらに式[4]で表されるモノマー単位を有するポリマーである、請求項2に記載の重合性組成物。

[化4]

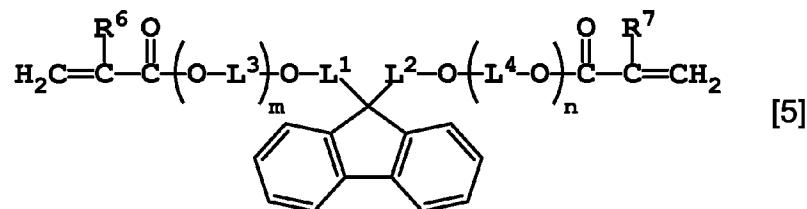


(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素原子数1乃至12のアルキル基を表す。)

[請求項4] 前記(c)ポリマーがポリ(スチレン-*c o*- (メタ)アクリル酸メチル)である、請求項3に記載の重合性組成物。

[請求項5] 前記(b)(メタ)アクリレート化合物が、式[5]で表されるフルオレン化合物D、及び式[6]で表されるビスフェノール化合物Eからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1乃至請求項4のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

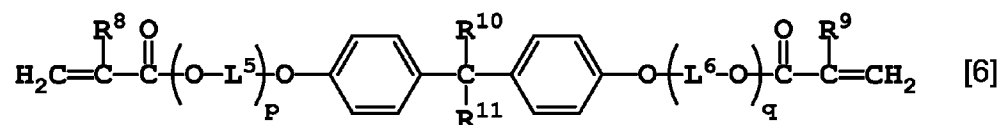
[化5]



(式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニレン基、又は置換基を有していてもよいナフタレンジイル基を表し、 L^3 及び L^4 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 m 及び n は $m+n$ が0乃至40となる0又は正の整数を表

す。)

[化6]

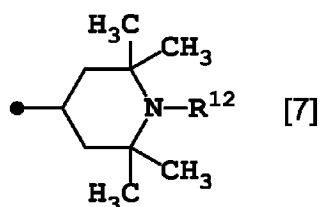


(式中、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表し、 L^5 及び L^6 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 p 及び q は $p+q$ が0乃至40となる0又は正の整数を表す。)

[請求項6] 前記(b)(メタ)アクリレート化合物として、前記フルオレン化合物D及び前記ビスフェノール化合物Eの二種を少なくとも含む、請求項5に記載の重合性組成物。

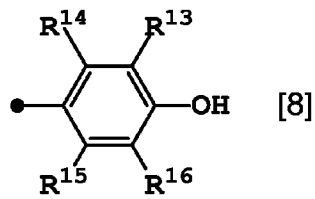
[請求項7] さらに(d)式[7]で表される基を有する化合物である光安定剤F、及び式[8]で表される基を有する化合物である酸化防止剤Gからなる群から選ばれる少なくとも一種の安定化剤O。O1～5質量部を含む、請求項1乃至請求項6のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[化7]



(式中、 R^{12} は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数1乃至12のアルコキシ基を表し、黒点は結合手を表す。)

[化8]

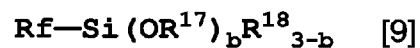


(式中、 R^{13} は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 R^{14} 乃至 R^{16} はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、黒点は結合手を表す。)

[請求項8] さらに (e) チオール化合物H及びジスルフィド化合物Iからなる群から選ばれる少なくとも一種の硫黄化合物O、O1～5質量部を含む、請求項1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[請求項9] 前記 (a) 反応性シリコン化合物が、式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物Aと、式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物Bと、さらに式[9]で表されるアルコキシケイ素化合物Cとを少なくとも含む重縮合性化合物を、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物である、請求項1乃至請求項8のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[化9]



(式中、 R^f は炭素原子数1乃至12のフルオロアルキル基、又はフルオロフェニル基を表し、 R^{17} はメチル基又はエチル基を表し、 R^{18} はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 b は2又は3を表す。)

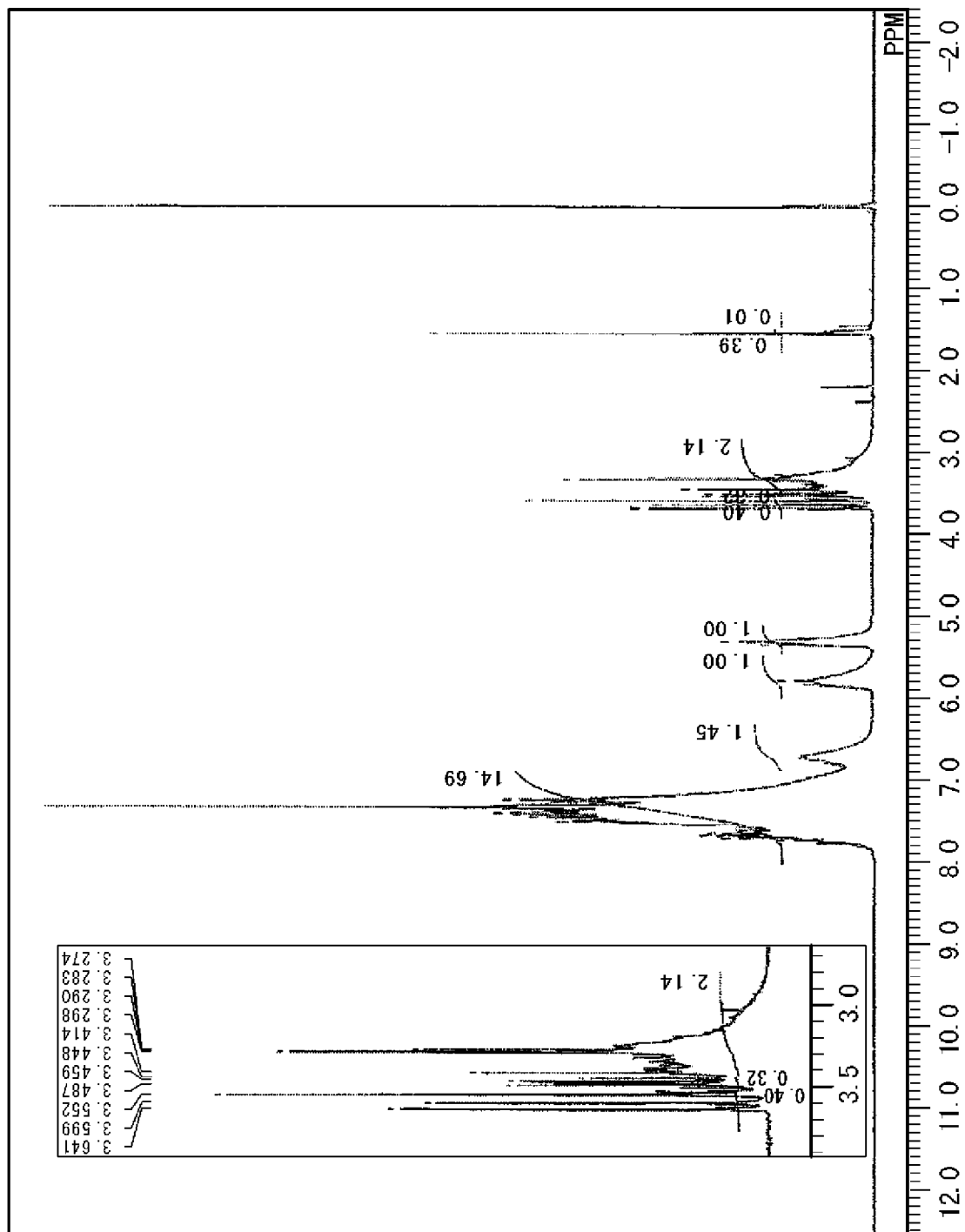
[請求項10] 請求項1乃至請求項9のうち何れか一項に記載の重合性組成物を重合して得られる、硬化物。

[請求項11] 請求項1乃至請求項9のうち何れか一項に記載の重合性組成物を重合して得られる、光学レンズ。

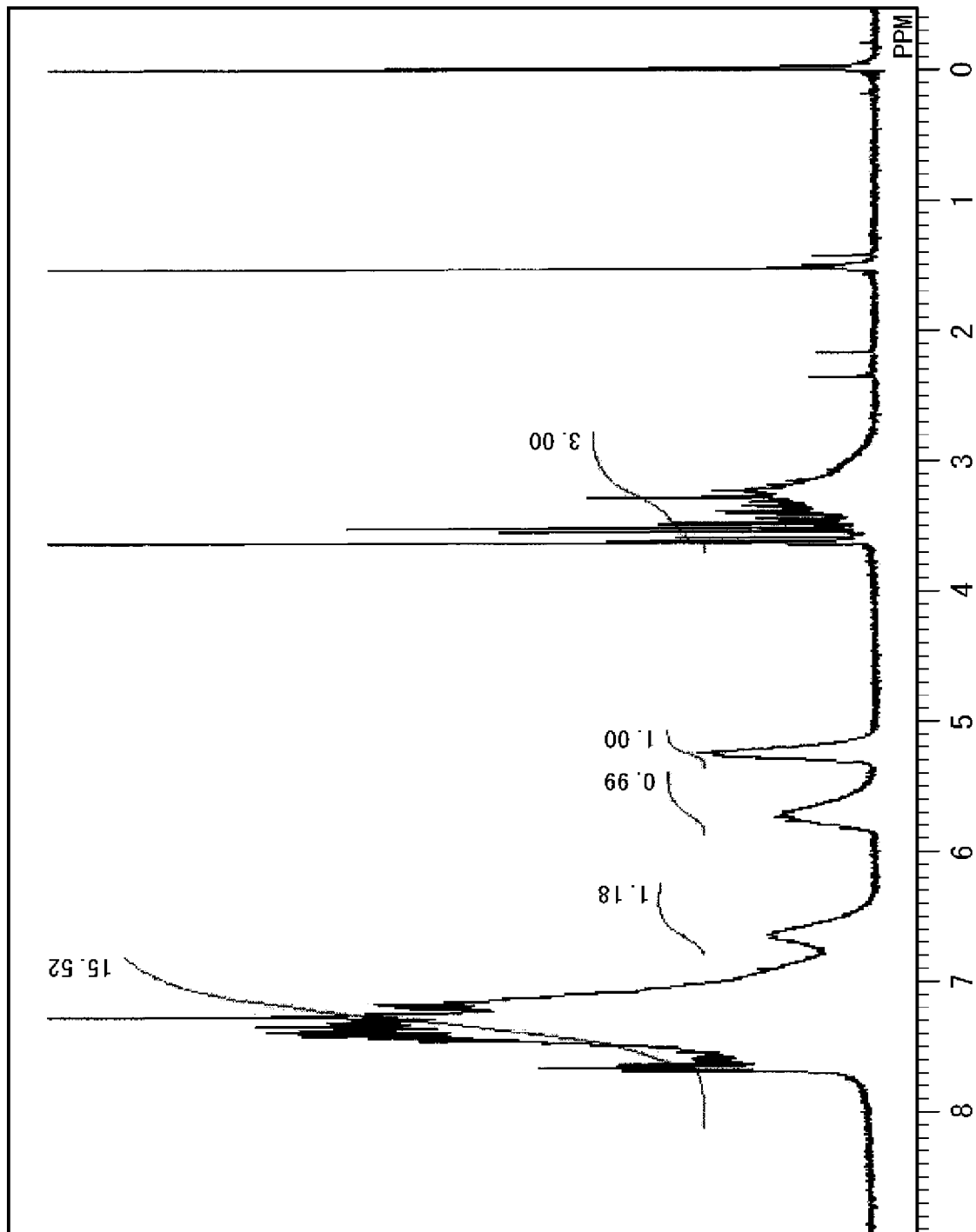
[請求項12] 請求項1乃至請求項9のうち何れか一項に記載の重合性組成物からな

る高屈折率樹脂レンズ用材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, G02B1/00(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)

C08F2/00-299/08, C08G77/20, G02B1/00, C08L1/00-101/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-131276 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 24 May 1989 (24.05.1989), claims; page 10, upper right column, line 14 to lower left column, line 2 & US 4972027 A & GB 2212503 A & GB 8826605 A0 & DE 3838748 A & CA 1331660 A & KR 10-1991-0009830 B & KR 10-1991-0009831 B	1-12
A	JP 2011-202127 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims 1 to 16; paragraph [0100] (Family: none)	1-12

☒ 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
03 July 2015 (03.07.15)

Date of mailing of the international search report
14 July 2015 (14.07.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/078336 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 1 to 19 & JP 5525821 B & JP 2010-31272 A & JP 2010-47746 A & US 2010/0209669 A1 & EP 2221326 A1 & KR 10-2010-0039454 A & CN 101802033 A & TW 200947131 A & CN 102902162 A	1-12
A	JP 2008-007642 A (Asahi Kasei EMD Corp.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims 1 to 6 (Family: none)	1-12
A	JP 08-283362 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 October 1996 (29.10.1996), claims 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 05-209027 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 August 1993 (20.08.1993), claims 1 to 13 & US 5385988 A & EP 534753 A1 & DE 69216030 T & DE 69216030 D & CA 2078949 A & CA 2078949 A1	1-12
A	JP 2014-043547 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims 1 to 20 & JP 2014-62273 A & JP 2014-62274 A & WO 2013/146778 A1 & TW 201345935 A & CN 104220536 A & KR 10-2014-0138807 A	1-12
A	WO 2012/097836 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1 to 17 & JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1 & EP 2665762 A1 & TW 201241020 A & CN 103370361 A & KR 10-2014-0048082 A	1-12
A	JP 11-071438 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 March 1999 (16.03.1999), claims 1 to 10 (Family: none)	1-12
A	JP 04-120110 A (Seed Co., Ltd.), 21 April 1992 (21.04.1992), claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061846

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 2013-142105 A (ADEKA Corp.), 22 July 2013 (22.07.2013), paragraphs [0003] to [0004] (Family: none)	1-12
A	JP 2002-308944 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 October 2002 (23.10.2002), claims 1 to 10 (Family: none)	1-12
E, A	JP 2015-108074 A (Yoshinari KAWAMURA), 11 June 2015 (11.06.2015), paragraph [0011] (Family: none)	1-12
P, A	WO 2015/022965 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), claims 1 to 15 (Family: none)	1-12
P, A	JP 2015-025075 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 February 2015 (05.02.2015), claims 1 to 9 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, G02B1/00(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（I P C））

Int.Cl. C08F2/00-299/08, C08G77/20, G02B1/00, C08L1/00-101/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 01-131276 A（関西ペイント株式会社）1989.05.24, 特許請求の範囲、第10頁右上欄14行ー左下欄2行 & US 4972027 A & GB 2212503 A & GB 8826605 A0 & DE 3838748 A & CA 1331660 A & KR 10-1991-0009830 B & KR 10-1991-0009831 B	1-12
A	JP 2011-202127 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2011.10.13, 請求項1-16、[0100]（ファミリーなし）	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

井津 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/078336 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009. 06. 25, 請求項 1 - 1 9 & JP 5525821 B & JP 2010-31272 A & JP 2010-47746 A & US 2010/0209669 A1 & EP 2221326 A1 & KR 10-2010-0039454 A & CN 101802033 A & TW 200947131 A & CN 102902162 A	1-12
A	JP 2008-007642 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2008. 01. 17, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 08-283362 A (信越化学工業株式会社) 1996. 10. 29, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 05-209027 A (三菱レイヨン株式会社) 1993. 08. 20, 請求項 1 - 1 3 & US 5385988 A & EP 534753 A1 & DE 69216030 T & DE 69216030 D & CA 2078949 A & CA 2078949 A1	1-12
A	JP 2014-043547 A (三菱化学株式会社) 2014. 03. 13, 請求項 1 - 2 O & JP 2014-62273 A & JP 2014-62274 A & WO 2013/146778 A1 & TW 201345935 A & CN 104220536 A & KR 10-2014-0138807 A	1-12
A	WO 2012/097836 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER) 2012. 07. 26, 請求項 1 - 1 7 & JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1 & EP 2665762 A1 & TW 201241020 A & CN 103370361 A & KR 10-2014-0048082 A	1-12
A	JP 11-071438 A (電気化学工業株式会社) 1999. 03. 16, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 04-120110 A (株式会社シード) 1992. 04. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2013-142105 A (株式会社ADEKA) 2013. 07. 22, [0 0 0 3] - [0 0 0 4] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-308944 A (電気化学工業株式会社) 2002. 10. 23, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2015-108074 A (河村 良成) 2015. 06. 11, [0 0 1 1] (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2015/022965 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 02. 19, 請求項 1 - 1 5 (ファミリーなし)	1-12

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
P, A	JP 2015-025075 A (日産化学工業株式会社) 2015.02.05, 請求項 1 ー 9 (ファミリーなし)	1-12