

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-258385

(P2009-258385A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02B 1/04 (2006.01)</b>	G02B 1/04	4J002
<b>C08L 83/05 (2006.01)</b>	C08L 83/05	
<b>C08L 83/07 (2006.01)</b>	C08L 83/07	
<b>G02B 3/00 (2006.01)</b>	G02B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-107212 (P2008-107212)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成20年4月16日 (2008.4.16)	(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	田部井 栄一 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
		(72) 発明者	手塚 裕昭 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学レンズ用硬化性シリコン組成物

## (57) 【要約】

【課題】耐熱変形性、耐熱変色性に優れ、レンズ材料として十分な光学特性および物理特性を有するカメラ付き携帯電話機用光学レンズなどの材料として有用な硬化性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】(A)(a)特定のジ(ヒドロシリル)ベンゼン化合物と、(b)炭素-炭素二重結合を有する多環式炭化水素との付加反応生成物であって、付加反応性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する付加反応生成物、(B)ヒドロシリル基を3個以上有する有機ケイ素化合物、および(C)ヒドロシリル化反応触媒を含有し、硬化物は屈折率が1.50以上、アッペ数が40以上、ガラス転移温度が70 以上となる光学レンズ用硬化性シリコン組成物。

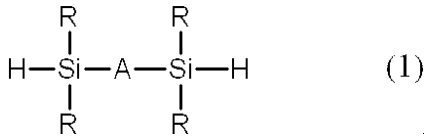
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

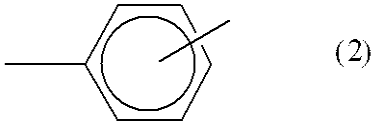
(A)(a)下記一般式(1)：

## 【化 1】



〔式中、Aは、下記一般式(2)：

## 【化 2】



で表される基から成る群から選ばれる 2 価の基であり、

R は独立に非置換もしくは置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価炭化水素基または炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基である]

で表されるケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 2 個有する化合物と、

(b)付加反応性炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 2 個有する多環式炭化水素との付加反応生成物であって、かつ、付加反応性炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個有する付加反応生成物、

(B)ケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 3 個以上有する有機ケイ素化合物、および

(C)ヒドロシリル化反応触媒

を含有する組成物であって、その硬化物の屈折率が 1.50 以上、アッベ数が 40 以上、ガラス転移温度が 70 以上となる光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

## 【請求項 2】

前記(b)成分が下記一般式(4)で表されるアルケニルノルボルネン化合物である請求項 1 に係る光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

## 【化 3】



(式中、R' は非置換または置換の炭素原子数 2 ~ 12 のアルケニル基である。)

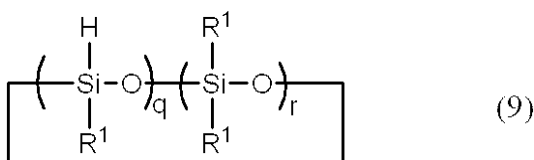
## 【請求項 3】

請求項 2 に係る硬化性シリコーン組成物であって、前記(b)成分が、5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたは前記両者の組み合わせである、光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に係る硬化性シリコーン組成物であって、該(B)成分が、一般式(9)：

## 【化 4】



10

20

30

40

50

(式中、 $R^1$ は独立に水素原子またはアルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1~12の一価炭化水素基であり、 $q$ は3~10の整数、 $r$ は0~7の整数である。 $q$ が付されたシロキサン単位と $r$ が付されたシロキサン単位とは互いにランダムに配列している。)

で表される環状シロキサン系化合物である光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

【請求項5】

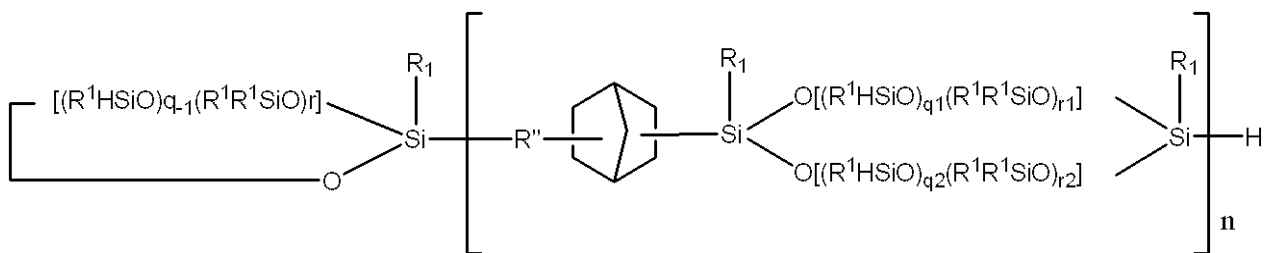
請求項4に係る硬化性シリコーン樹脂組成物であって、前記(B)成分が、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンまたは前記両者の組み合わせである、光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

10

【請求項6】

請求項1~3のいずれか1項に係る硬化性シリコーン樹脂組成物であって、前記(B)成分が、一般式(10)：

【化5】



20

(10)

(式中、 $R^1$ 、 $q$ 及び $r$ は一般式(9)で定義の通りであり、 $R''$ は炭素原子数2~12の2価のアルキレン基であり、 $n$ は1~100の整数である。 $q_1$ および $q_2$ はおのおの0~8の整数であり、但し $q_1 + q_2$ は1~8の整数である。 $r_1$ および $r_2$ はおのおの0~7の整数であり、但し $r_1 + r_2$ は0~7の整数である。)

で表されるノルボルナン環含有環状シロキサン化合物である光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

【請求項7】

請求項6に係る硬化性シリコーン樹脂組成物であって、前記(B)成分が、5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたは前記両者の組み合わせと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンまたは前記両者の組み合わせとの付加反応生成物である、光学レンズ用硬化性シリコーン組成物。

30

【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の組成物を成形、硬化させることにより得られた、屈折率が1.50以上、アッペ数が40以上、ガラス転移温度が70以上である硬化シリコーン樹脂からなる光学レンズ。

【請求項9】

カメラ付き携帯電話機用である請求項8に係る光学レンズ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチックレンズ材料、特にカメラ付き携帯電話機用光学レンズ材料として有用な、多環式炭化水素骨格含有成分を含む光学レンズ用硬化性シリコーン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチックレンズは低価格性と携帯性に優れたコンパクトカメラやカメラ付き携帯電話機等に好適に用いられている。こうしたプラスチックレンズ材料としては、熱可

50

塑性樹脂であるポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、環状オレフィンポリマーなどが使用されている。

【0003】

一方、このようなプラスチックレンズを備えたカメラモジュールをカメラ付き携帯電話機などに搭載する一般的な方法としては、配線基板上に耐熱性のあるコネクタを設置し、250以上の加熱リフロー配線後、カメラモジュールを装着する方法がある。しかしながら、このようなカメラモジュール搭載方法の欠点として、コネクタ部品装着による厚型化や、コネクタ部品のコスト、工程が長くなるためコストがかかるなどの問題点がある。

【0004】

こうした問題点を解決する方法としては、コネクタ部品を使用することなく、配線基板上に直接、カメラモジュールを配置し、リフロー処理により実装する方法が提案されている。この方法においては、コネクタ部品が不要となるため薄型化が可能であり、工程が短縮化することによって低コスト化が可能となる利点がある。

【0005】

しかしながら、提案されている実装方法に、上記の熱可塑性プラスチック材料を用いた場合、リフロー工程の熱により、熱可塑性のプラスチックレンズ材料は溶けてしまうため、変形や着色してしまう欠点があった。

【0006】

このような欠点を補う材料として、耐熱変形性と耐熱変色性に優れた熱硬化性シリコーン材料がある（例えば、特許文献1）が、レンズ材料の必要光学特性である、高屈折率、高アッペ数を同時に満足し、さらに、レンズとして必要物理特性である高硬度、高ガラス転移点を兼ね備えた材料は見出されていない。

【特許文献1】電子材料（2005年9月号、第90～93頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記従来技術の問題点に鑑み、本発明はリフロー工程に耐えうる、耐熱変形性（形状保持性）、さらに耐熱変色性に優れ、かつ、レンズ材料として十分な光学特性（高屈折率、高アッペ数）および物理特性（高硬度、高ガラス転移点）を有するプラスチックレンズ、特にカメラ付き携帯電話機用光学レンズの材料として有用な、多環式炭化水素骨格含有成分を含む光学レンズ用硬化性シリコーン組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成させるに至った。

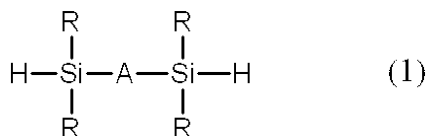
【0009】

即ち、本発明は、

(A)(a)下記一般式(1)：

【0010】

【化1】



【0011】

[式中、Aは、下記一般式(2)：

【0012】

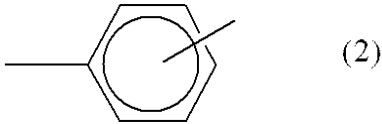
10

20

30

40

## 【化2】



## 【0013】

で表される基から成る群から選ばれる2個の基であり、

Rは独立に非置換もしくは置換の炭素原子数1~12の1価炭化水素基または炭素原子数1~6のアルコキシ基である]

で表されるケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個有する化合物と、

10

(b)付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素との付加反応生成物であって、かつ、付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する付加反応生成物、

(B)ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有する有機ケイ素化合物、および

(C)ヒドロシリル化反応触媒

を含有する組成物であって、その硬化物の屈折率が1.50以上、アッペ数が40以上、ガラス転移温度が80以上である光学レンズ用硬化性シリコーン組成物を提供するものである。

## 【0014】

また、本発明は、上記の組成物を成形、硬化させることにより得られた、屈折率が1.50以上、アッペ数が40以上、ガラス転移温度が70以上である硬化シリコーン樹脂からなる光学レンズを提供するものである。

20

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の光学レンズ用硬化性シリコーン組成物は、リフロー処理による熱変形や熱変色による透明性の悪化がなく、高屈折率であり、高アッペ数を持つ硬化物を与えるためプラスチックレンズ、特にカメラ付き携帯電話機用光学レンズの材料として有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

以下、本発明について詳しく説明する。

30

## 【0017】

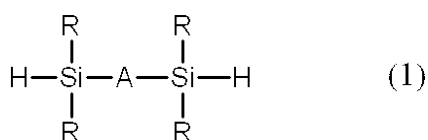
## [(A)成分]

本発明の組成物の(A)成分は、

(a)下記一般式(1)：

## 【0018】

## 【化3】



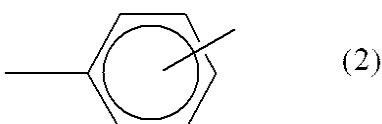
40

## 【0019】

[式中、Aは、下記一般式(2)：

## 【0020】

## 【化4】



## 【0021】

で表される基から成る群から選ばれる2個の基であり、

50

Rは独立に非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基または炭素原子数1～6のアルコキシ基である]

で表されるケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個有する化合物と、

(b)付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素との付加反応生成物であって、かつ、付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する付加反応生成物である。以下、これらの(a)成分および(b)成分について説明する。

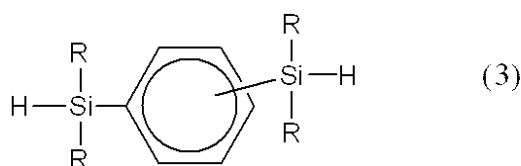
【0022】

<(a)成分>

該(A)成分の反応原料である、(a)上記一般式(1)で表されるケイ素原子に結合した水素原子(以下、「SiH」ということがある)を1分子中に2個有する化合物において、上記一般式(1)中のAが上記一般式(2)で表される2価の基である場合、該化合物としては、下記一般式(3)：

【0023】

【化5】



【0024】

(Rは独立に非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の、好ましくは1～6の、1価炭化水素基または炭素原子数1～6の、好ましくは1～4の、アルコキシ基である)

で表される化合物が挙げられる。

【0025】

上記式(3)中、Rが上記1価炭化水素基である場合としては、例えば、メチル基、エチル、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、sec-ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、o-, m-, p-トリル等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基等のアルケニル基；p-ビニルフェニル基等のアルケニルアリール基；およびこれらの基中の炭素原子に結合した1個以上の水素原子が、ハロゲン原子、シアノ基、エポキシ環含有基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；2-シアノエチル基；3-グリシドキシプロピル基等が挙げられる。

【0026】

また、Rが上記アルコキシ基である場合としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

【0027】

上記の中でも、上記Rとしては、アルケニル基およびアルケニルアリール基以外のものが好ましく、特に、その全てがメチル基であるものが、工業的に製造することが容易であり、入手しやすいことから好ましい。

【0028】

この上記一般式(3)で表される化合物としては、例えば、

構造式： $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$

で表される1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、

構造式： $\text{HMe}_2\text{Si-m-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$

で表される1,3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、

構造式： $\text{HMe}_2\text{Si-o-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$

10

20

30

40

50

で表される1,2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン等のシルフェニレン化合物が挙げられる。

【0029】

なお、この上記一般式(3)で表される化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0030】

更に、この(A)成分の反応原料である上記(a)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0031】

<(b)成分>

この(A)成分の反応原料である(b)付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する多環式炭化水素において、前記「付加反応性」とは、ケイ素原子に結合した水素原子の付加(ヒドロシリル化反応として周知)を受け得る性質を意味する。

【0032】

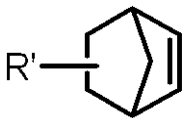
また、該(b)成分は、(i)多環式炭化水素の多環骨格を形成している炭素原子のうち、隣接する2つの炭素原子間に付加反応性炭素-炭素二重結合が形成されているもの、(ii)多環式炭化水素の多環骨格を形成している炭素原子に結合した水素原子が、付加反応性炭素-炭素二重結合含有基によって置換されているもの、または、(iii)多環式炭化水素の多環骨格を形成している炭素原子のうち、隣接する2つの炭素原子間に付加反応性炭素-炭素二重結合が形成されており、かつ、多環式炭化水素の多環骨格を形成している炭素原子に結合した水素原子が付加反応性炭素-炭素二重結合含有基によって置換されているものの何れであっても差し支えない。ここで、付加反応性炭素-炭素二重結合含有基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ノルボルニル基等のアルケニル基、特に炭素原子数2~12のもの等が挙げられる。

【0033】

この(b)成分としては、例えば、下記一般式(4)：

【0034】

【化6】



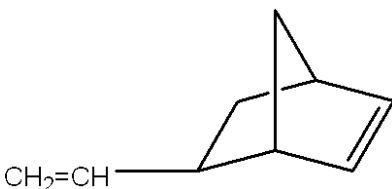
(4)

(式中、R'は非置換または置換の炭素原子数2~12のアルケニル基である。)

で表されるアルケニルノルボルネン化合物が挙げられる。さらに、該一般式(4)で表される化合物の具体例として、下記構造式(5)：

【0035】

【化7】



(5)

【0036】

で表される5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、下記構造式(6)：

【0037】

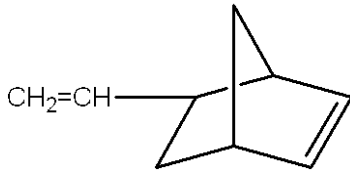
10

20

30

40

## 【化 8】



( 6 )

## 【 0 0 3 8 】

で表される6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、およびこれら両者の組み合わせである。(以下、これら3者を区別する必要がない場合は、「ビニルノルボルネン」と総称することがある)。

10

## 【 0 0 3 9 】

なお、前記ビニルノルボルネンのビニル基の置換位置は、シス配置(エキソ形)またはトランス配置(エンド形)のいずれであってもよく、また、前記配置の相違によって、該成分の反応性等に特段の差異がないことから、これら両配置の異性体の組み合わせであっても差し支えない。

## 【 0 0 4 0 】

< (A)成分の調製 >

本発明の組成物の(A)成分は、SiHを1分子中に2個有する上記(a)成分の1モルに対して、付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有する上記(b)成分の1モルを

20

## 【 0 0 4 1 】

こうして得られる(A)成分は、(b)成分由来の付加反応性炭素-炭素二重結合のほか、(a)成分に由来する(具体的には、一般式(1)中のRに由来する)付加反応性炭素-炭素二重結合を含み得るので、付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含むが、この数は好ましくは2~6個、より好ましくは2個である。この付加反応性炭素-炭素二重結合が多すぎると、本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物に割れが生じやすくなる。

30

## 【 0 0 4 2 】

前記ヒドロシリル化反応触媒としては、従来から公知のものが全て使用することができる。例えば、白金金属を担持したカーボン粉末、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒;パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が挙げられる。また、付加反応条件、溶媒の使用等については、特に限定されず通常のとおりとすればよい。

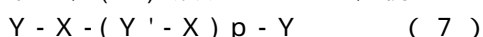
## 【 0 0 4 3 】

前記のとおり、(A)成分の調製に際し、上記(a)成分に対して過剰モル量の上記(b)成分を用いることから、該(A)成分は、上記(b)成分の構造に由来する付加反応性炭素-炭素二重結合を1分子中に2個有するものである。更に、(A)成分は、上記(a)成分に由来する残基を有し、その残基が、上記(b)成分の構造に由来するが付加反応性炭素-炭素二重結合を有しない多環式炭化水素の二価の残基によって結合されている構造を含むものであってもよい。

40

## 【 0 0 4 4 】

即ち、(A)成分としては、例えば、下記一般式(7) :



(式中、Xは上記(a)成分の化合物の二価の残基であり、Yは上記(b)成分の多環式炭化水素の一価の残基であり、Y'は上記(b)成分の二価の残基であり、pは0~10、好ましくは0~5の整数である)

50

で表される化合物が挙げられる。

【0045】

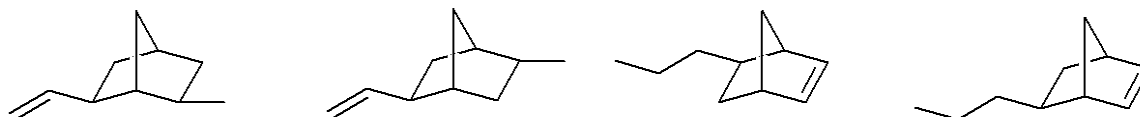
なお、上記(Y'-X)で表される繰り返し単位の数であるpの値については、上記(a)成分1モルに対して反応させる上記(b)成分の過剰モル量を調整することにより設定することが可能である。

【0046】

上記一般式(7)中のYとしては、具体的には、例えば、下記構造式：

【0047】

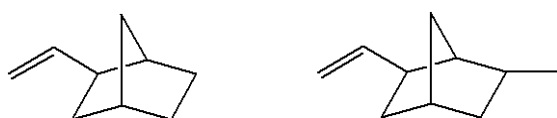
【化9】



10

【0048】

【化10】



【0049】

で表される一価の残基(以下、これら6者を区別する必要がない場合は、これらを「NB基」と総称し、また、前記6者の構造を区別せずに「NB」と略記することがある。)が挙げられる。

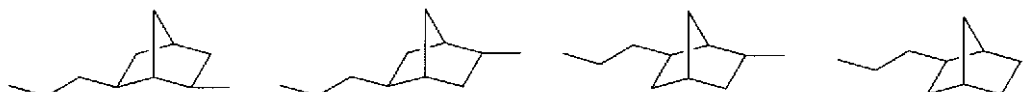
20

【0050】

上記一般式(7)中のY'としては、具体的には、例えば、下記構造式：

【0051】

【化11】



30

【0052】

で表される二価の残基が挙げられる。

【0053】

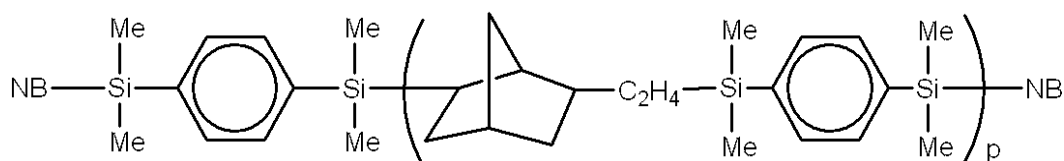
但し、上記構造式で表される非対称な二価の残基は、その左右方向が上記記載のとおり限定されるものではなく、上記構造式は、実質上、個々の上記構造を紙面上で180度回転させた構造をも含めて示している。

【0054】

上記一般式(7)で表される(A)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。(なお、「NB」の意味するところは、上記のとおりである。)

【0055】

【化12】



40

(8)

【0056】

(式中、pは0~10の整数である。)

【0057】

50

更に、本発明の(A)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0058】

[(B)成分]

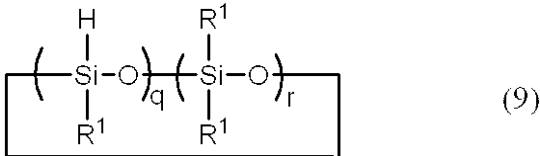
本発明の(B)成分は、SiHを1分子中に3個以上有する化合物である。該(B)成分中のSiHが、上記(A)成分が1分子中に少なくとも2個有する付加反応性炭素-炭素二重結合とヒドロシリル化反応により付加して、3次元網状構造の硬化物を与える。

【0059】

該(B)成分としては、例えば、下記一般式(9)：

【0060】

【化13】



10

【0061】

(式中、R<sup>1</sup>は独立に水素原子またはアルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基であり、qは3~10、好ましくは3~8の整数、rは0~7、好ましくは0~2の整数である。q+rの和は好ましくは3~10、より好ましくは3~6の整数である。qが付されたシロキサン単位とrが付されたシロキサン単位とは互いにランダムに配列している。)

20

で表される環状シロキサン系化合物が挙げられる。

【0062】

上記一般式(9)中のR<sup>1</sup>がアルケニル基以外の非置換もしくは置換の一価炭化水素基である場合としては、例えば、メチル基、エチル、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、sec-ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、o-, m-, p-トリル等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；p-ビニルフェニル基等のアルケニルアリール基；およびこれらの基中の炭素原子に結合した1個以上の水素原子が、ハロゲン原子、シアノ基、エポキシ環含有基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；2-シアノエチル基；3-グリシドキシプロピル基等が挙げられる。

30

【0063】

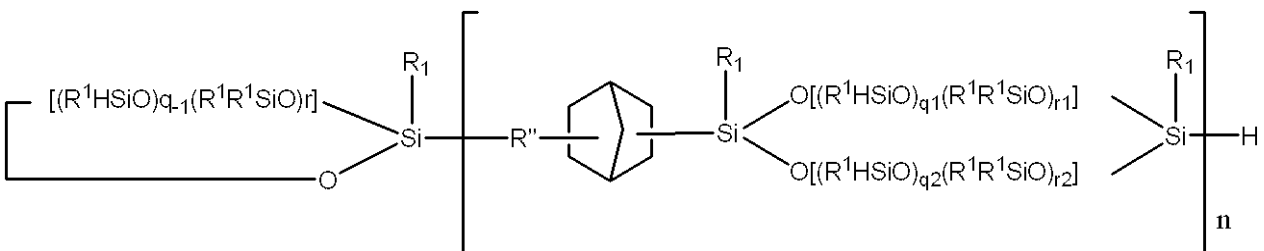
上記の中でも、前記R<sup>1</sup>としては、特に、その全てがメチル基であるものが、工業的に製造することが容易であり、入手しやすいことから好ましい。

【0064】

また、該(B)成分としては、例えば、一般式(10)：

【0065】

【化14】



40

(式中、R<sup>1</sup>、q及びrは一般式(9)で定義の通りであり、R''は炭素原子数2~12

50

の 2 価のアルキレン基であり、 $n$  は 1 ~ 100 の整数である。 $q_1$  および  $q_2$  はおののお 0 ~ 8 の整数であり、但し  $q_1 + q_2$  は 1 ~ 8 の整数である。 $r_1$  および  $r_2$  はおののお 0 ~ 7 の整数であり、但し  $r_1 + r_2$  は 0 ~ 7 の整数である。)

で表されるノルボルナン環含有環状シロキサン化合物を好ましく挙げることができる。

【0066】

一般式(10)で表されるノルボルナン環含有環状シロキサン化合物は、一般式(4)で表されるアルケニルノルボルナン化合物と、一般式(9)で表される環状シロキサン系化合物をヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。一般式(10)中のアルキレン基  $R''$  は一般式(4)中のアルケニル基  $R'$  に一般式(9)に存在する Si-H 基が付加反応することにより生成する。

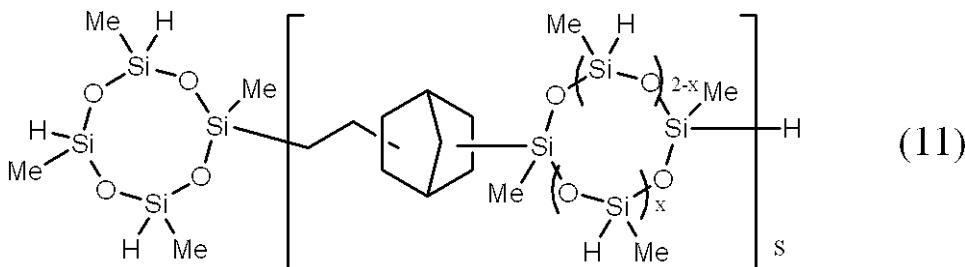
10

【0067】

一般式(10)のノルボルナン環含有環状シロキサン化合物の具体例としては、上記ビニルノルボルナンの一種または二種と1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとをヒドロシリル化反応させて得られる Si-H を 1 分子中に 3 個以上有する付加反応生成物、例えば、下記一般式(11)：

【0068】

【化15】



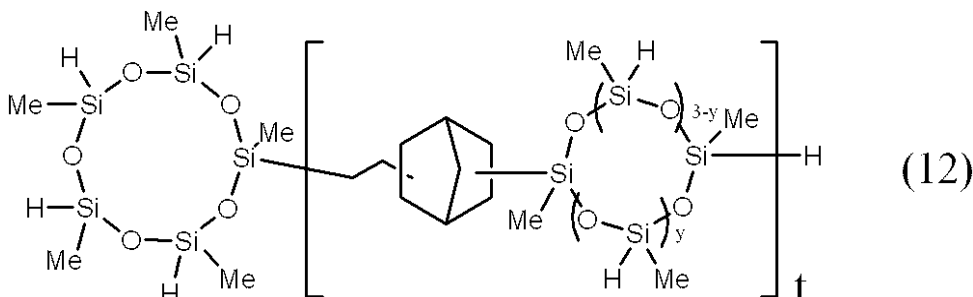
20

【0069】

(式中、 $x$  は 1 または 2 であり、 $s$  は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 10 の整数である)で表される化合物、および、上記ビニルノルボルナンの一種または二種と1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンとをヒドロシリル化反応させて得られる Si-H を 1 分子中に 3 個以上有する付加反応生成物、例えば、下記一般式(12)：

【0070】

【化16】



30

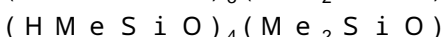
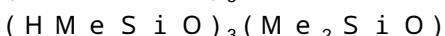
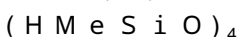
【0071】

(式中、 $y$  は 1、2 または 3 であり、 $t$  は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 10 の整数である)で表される化合物が挙げられる。

40

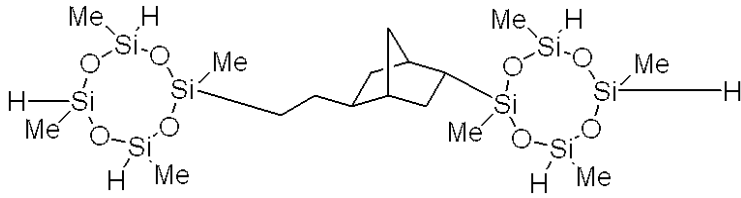
【0072】

上記(B)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。



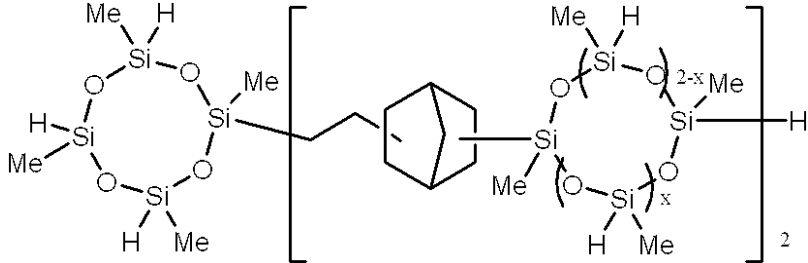
【0073】

## 【化 17】



## 【0074】

## 【化 18】



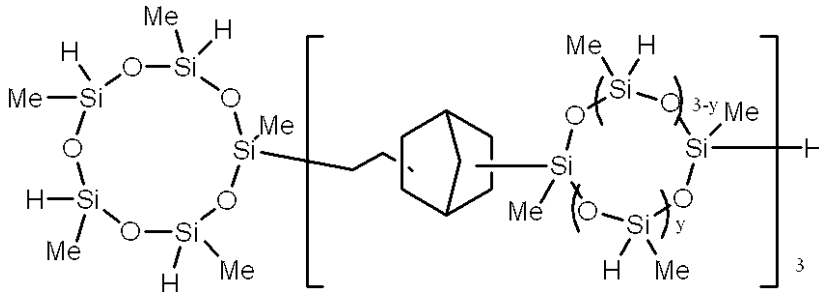
10

## 【0075】

(式中、xは1または2である。)

## 【0076】

## 【化 19】



20

## 【0077】

(式中、yは1、2または3である。)

30

## 【0078】

本発明の(B)成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

## 【0079】

(B)成分の配合量は、次のように設定されることが好ましい。後述するように、本発明の組成物は、(B)成分以外のケイ素原子に結合した水素原子を有する成分、および/または(A)成分以外のケイ素原子に結合した付加反応性炭素-炭素二重結合を有する成分を含有することができる。そこで、本組成物中のケイ素原子に結合した付加反応性炭素-炭素二重結合1モルに対して本組成物中のケイ素原子に結合した水素原子の量は、通常0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.0モルである。(B)成分の配合量がこのような条件を満たすようになされると、本発明の組成物はレンズの材料として用いた場合に十分な硬度を有する硬化物を得ることができる。

40

## 【0080】

上述の任意的成分を含まない場合には、本発明の組成物への(B)成分の配合量は、上記(A)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合1モルに対して、該(B)成分中のSiHが、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.0モルとなる量とするのがよい。

## 【0081】

## [(C)成分]

本発明の(C)成分であるヒドロシリル化反応触媒は、上記「(A)成分の調製」に記載したものと同一である。

## 【0082】

50

本発明の組成物への(C)成分の配合量は、触媒としての有効量であればよく、特に制限されないが、上記(A)成分と(B)成分との合計質量に対して、白金族金属原子として、通常、1~500ppm、特に2~100ppm程度となる量を配合することが好ましい。前記範囲内の配合量とすることで、硬化反応に要する時間が適度のものとなり、硬化物が着色する等の問題を生じることがない。

【0083】

[他の配合成分]

本発明の組成物には、上記(A)~(C)成分に加えて、本発明の目的・効果を損なわない範囲で他の成分を配合することは任意である。

【0084】

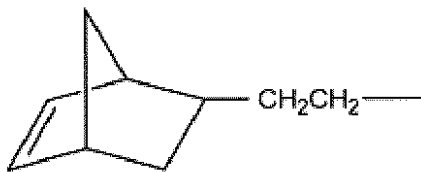
<酸化防止剤>

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物中には、上記(A)成分中の付加反応性炭素-炭素二重結合が未反応のまま残存している場合があり、

下記構造式(13)：

【0085】

【化20】



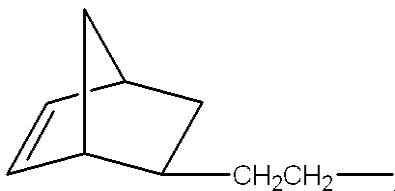
(13)

【0086】

で表される2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-イル)エチル基および/または下記構造式(14)：

【0087】

【化21】



(14)

【0088】

で表される2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-6-イル)エチル基の炭素-炭素二重結合が含まれている場合がある。そして、前記炭素-炭素二重結合が含まれていると、大気中の酸素により酸化され前記硬化物が着色する原因となる。

【0089】

そこで、本発明の組成物に、必要に応じ、酸化防止剤を配合することにより前記着色を未然に防止することができる。

【0090】

この酸化防止剤としては、従来から公知のものが全て使用することができ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)等が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0091】

なお、この酸化防止剤を使用する場合、その配合量は、酸化防止剤としての有効量であればよく、特に制限されないが、上記(A)成分と(B)成分との合計質量に対して、通常、10~10,000ppm、特に100~1,000ppm程度配合することが好ましい。前記範囲内の配合量とすることによって、酸化防止能力が十分発揮され、着色、白濁、酸化劣化等の発生がなく光学的特性に優れた硬化物が得られる。

## 【0092】

<粘度・硬度調整剤>

本発明の組成物の粘度もしくは本発明の組成物から得られる硬化物の硬度等を調整するために、ケイ素原子に結合したアルケニル基またはSiHを有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンもしくは網状オルガノポリシロキサン；非反応性の（即ち、ケイ素原子に結合したアルケニル基およびSiHを有しない）直鎖状もしくは環状ジオルガノポリシロキサン、シルフェニレン系化合物等を配合してもよい。

10

## 【0093】

本発明の組成物に、(D1)ケイ素原子に結合したアルケニル基を有する種々の構造のオルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、前記アルケニル基と上記(A)成分が有する付加反応性炭素-炭素二重結合との合計量1モルに対する、上記(B)成分中のSiHが、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.0モルとなる量とするのがよい。また、(D2)SiHを有する種々の構造のオルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、前記SiHと上記(B)成分が有するSiHとの合計量が、上記(A)成分が有する付加反応性炭素-炭素二重結合1モルに対して、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.0モルとなる量とするのがよい。

20

## 【0094】

<その他>

また、ポットライフを確保するために、1-エチニルシクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等の付加反応制御剤を配合することができる。更に、透明性に影響を与えない範囲で、強度を向上させるためにヒュームドシリカ等の無機質充填剤を配合してもよいし、必要に応じて、染料、顔料、難燃剤等を配合してもよい。

## 【0095】

更に、太陽光線等の光エネルギーによる光劣化に抵抗性を付与するため光安定剤を用いることも可能である。この光安定剤としては、光酸化劣化で生成するラジカルを補足するヒンダードアミン系安定剤が適しており、酸化防止剤と併用することで、酸化防止効果はより向上する。光安定剤の具体例としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

30

## 【0096】

なお、本発明の組成物の硬化条件については、その量により異なり、特に制限されないが、通常、60~180、10~300分の条件とすることが好ましい。

## 【0097】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

40

## 【実施例】

## 【0098】

[合成例1](A)成分の調製

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた500mLの4つ口フラスコに、ビニルノルボルネン（商品名：V0062、東京化成社製；5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと6-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの略等モル量の異性体混合物）60g（0.5モル）を加え、オイルバスを用いて85に加熱した。これに、5質量%の白金金属を担持したカーボン粉末0.02g添加し、攪拌しながら1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン38.8g（0.2モル）を25分間かけて滴下した。滴下終了後、更に90で加熱攪拌を24時間行った後、室温まで冷却した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、過剰のビニル

50

ノルボルネンを減圧留去して、無色透明なオイル状の反応生成物（25 における粘度：12 20mm<sup>2</sup>/s）79 g を得た。

【0099】

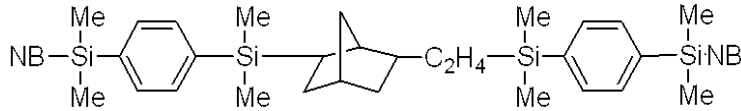
反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1) p-フェニレン基を1個有する化合物：NBMe<sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>2</sub>NB 約7 2モル%、

(2) p-フェニレン基を2個有する化合物：約24モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0100】

【化22】

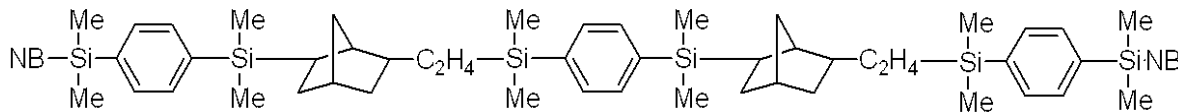


【0101】

および、(3) p-フェニレン基を3個有する化合物：約4モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0102】

【化23】



【0103】

の混合物であることが判明した。また、前記混合物全体としての付加反応性炭素-炭素二重結合の含有割合は、0.40モル/100gであった。

【0104】

[合成例2] (B)成分の調製

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた500mLの4つ口フラスコに、トルエン80gおよび1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン115.2g（0.48モル）を加え、オイルバスを用いて117 に加熱した。これに、5質量%の白金金属を担持したカーボン粉末0.05g添加し、攪拌しながらビニルノルボルネン（商品名：V0062、東京化成社製；5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの略等モル量の異性体混合物）48g（0.4モル）を16分間かけて滴下した。滴下終了後、更に125 で加熱攪拌を16時間行った後、室温まで冷却した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、トルエンを減圧留去して、無色透明なオイル状の反応生成物（25 における粘度：2,500mm<sup>2</sup>/s）152gを得た。

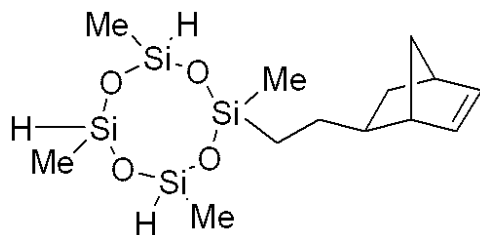
【0105】

反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を1個有する化合物：約6モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0106】

【化24】



【0107】

(2)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を2個有する化合物：約25モル%（下記に代

10

20

30

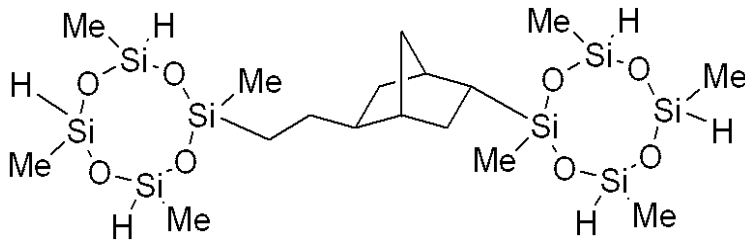
40

50

表的な構造式の一例を示す)、

【0108】

【化25】



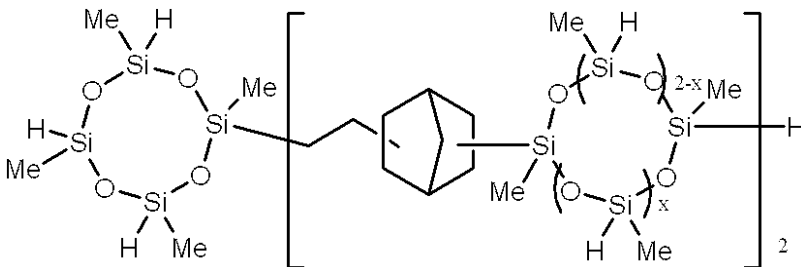
10

【0109】

(3)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を3個有する化合物：約16モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0110】

【化26】



20

【0111】

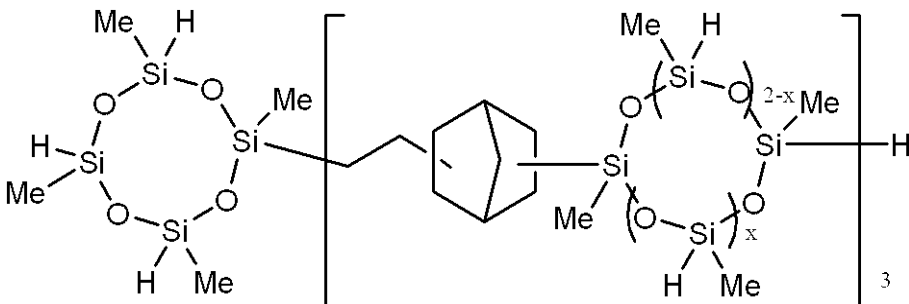
(式中、xは1または2である。)

【0112】

(4)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を4個有する：約11モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0113】

【化27】



30

【0114】

(式中、xは1または2である。)

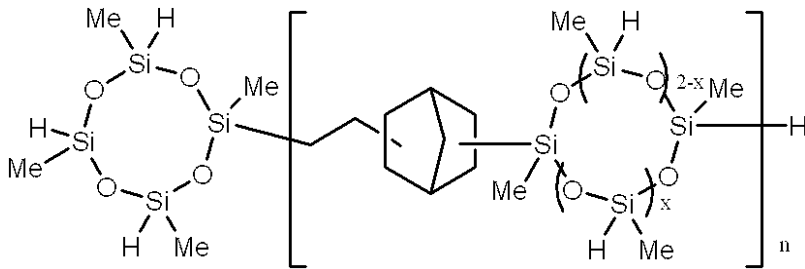
【0115】

および、(5)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を5～12個有する化合物：残余（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0116】

40

## 【化 2 8】



## 【 0 1 1 7】

(式中、xは1または2であり、nは4～11の整数である。)

の混合物であることが判明した。なお、前記混合物全体としてのSiHの含有割合は、0.63モル/100gであった。

## 【 0 1 1 8】

[合成例3](B)成分の調製

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた500mLの4つ口フラスコに、トルエン80gおよび1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン144.0g(0.48モル)を加え、オイルバスを用いて117℃に加熱した。これに、5質量%の白金金属を担持したカーボン粉末0.05g添加し、攪拌しながらビニルノルボルネン(商品名:V0062、東京化成社製;5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンと6-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの略等モル量の異性体混合物)48g(0.4モル)を16分間かけて滴下した。滴下終了後、更に125℃で加熱攪拌を16時間行った後、室温まで冷却した。その後、白金金属担持カーボンをろ過して除去し、トルエンを減圧留去して、無色透明なオイル状の反応生成物(25℃における粘度:3,500mm<sup>2</sup>/s)172gを得た。

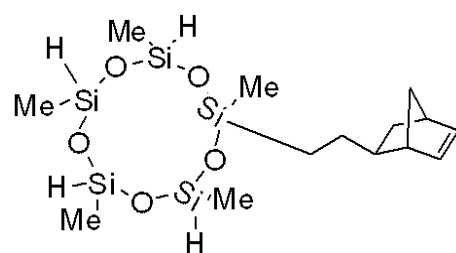
## 【 0 1 1 9】

反応生成物を、FT-IR、NMR、GPC等により分析した結果、このものは、

(1)ペンタメチルシクロペンタシロキサン環を1個有する化合物:約5モル%(下記に代表的な構造式の一例を示す)、

## 【 0 1 2 0】

## 【化 2 9】

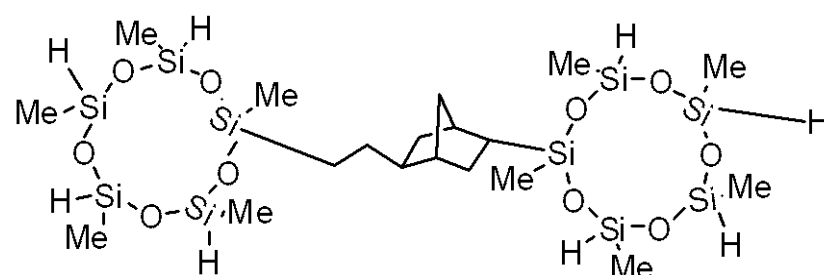


## 【 0 1 2 1】

(2)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を2個有する化合物:約28モル%(下記に代表的な構造式の一例を示す)、

## 【 0 1 2 2】

## 【化 3 0】

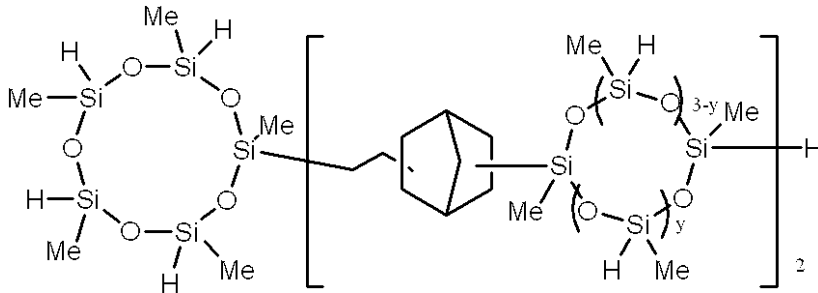


## 【 0 1 2 3】

(3)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を3個有する化合物：約14モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0124】

【化31】



10

【0125】

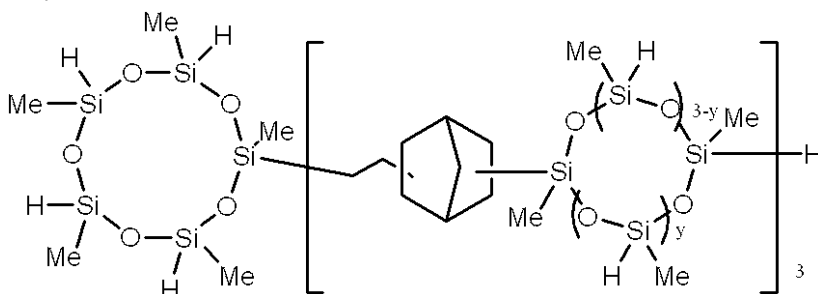
（式中、yは1、2または3である。）

【0126】

(4)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を4個有する：約10モル%（下記に代表的な構造式の一例を示す）、

【0127】

【化32】



20

【0128】

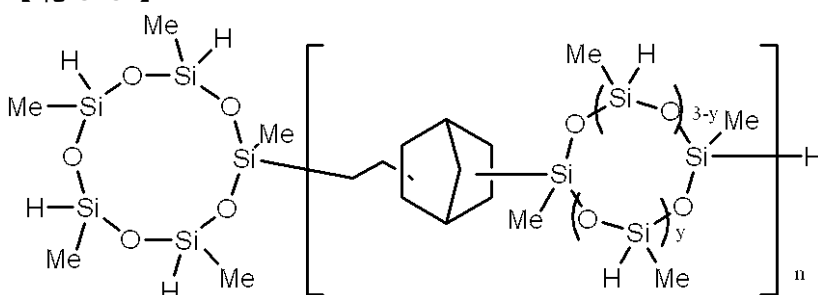
（式中、yは1、2または3である。）

【0129】

および、(5)テトラメチルシクロテトラシロキサン環を5～12個有する化合物：残余（下記に代表的な構造式の一例を示す）

【0130】

【化33】



40

【0131】

（式中、yは1、2または3であり、nは4～11の整数である。）

の混合物であることが判明した。なお、前記混合物全体としてのSiHの含有割合は、0.78モル/100gであった。

【0132】

[実施例1]

(A)合成例1で得られた反応生成物：75質量部、

(B)(MeHSiO)<sub>5</sub>：25質量部（なお、(B)成分中の合計のSiH/前記(A)成分中の合計の

50

炭素 - 炭素二重結合 (モル比) (SiH/C=C (モル比) = 1.39 以下、同様にして SiH/炭素 - 炭素二重結合のモル比を「SiH/C=C (モル比)」と記載する。))、

(C)白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として(A)および(B)の合計質量に対して20 ppmとなる量、並びに

1-エチルシクロヘキサノール：0.03質量部

を均一に混合して組成物を得た。この組成物を、ガラス板で組んだ型の中に2 mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0133】

[実施例2]

(A)合成例1で得られた反応生成物：60質量部、

(B1)(MeHSiO)<sub>4</sub>：10質量部、(B2)合成例2で得られた反応生成物：30質量部 (SiH/C=C (モル比) = 1.48)

(C)白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として(A)、(B1)および(B2)の合計質量に対して20ppmとなる量、並びに

1-エチルシクロヘキサノール：0.03質量部

を均一に混合して組成物を得た。この組成物を、ガラス板で組んだ型の中に2 mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0134】

[実施例3]

(A)合成例1で得られた反応生成物：58質量部、

(B)合成例3で得られた反応生成物：42質量部 (SiH/C=C (モル比) = 1.41)

(C)白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として(A1)および(B2)の合計質量に対して20ppmとなる量、並びに

1-エチルシクロヘキサノール：0.03質量部

を均一に混合して組成物を得た。この組成物を、ガラス板で組んだ型の中に2 mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0135】

[比較例1]

メチルシリコーンレジ系硬化性組成物 (商品名：X-32-2480-4、信越化学工業社製) を、実施例1と同様にガラス板で組んだ型の中に2 mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0136】

[比較例2]

フェニルシリコーンレジ系硬化性組成物 (商品名：X-32-2712、信越化学工業社製) を、実施例1と同様にガラス板で組んだ型の中に2 mm厚になるように流し込み、150 で2時間加熱して硬化物を得た。

【0137】

<性能評価手法>

上記各実施例および比較例で得られた硬化物について、下記手法に従い性能を評価した。

【0138】

- 透明性評価 -

2 mm厚の各硬化物について分光光度計を用いて、400nm、450nm、600nmの光透過率を測定した。(測定ブランクは空気とした。)測定結果を表1に示す。

【0139】

- 硬度 -

ASTMD2240に準じて、各硬化物の硬度 (ShoreD) を測定した。測定結果を表1に示す。

【0140】

- ガラス転移点 -

各硬化物に関して、TMA測定装置を用いてTgを観察した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 1 】

- 屈折率とアッペ数 -

各硬化物を用いて、486nm,589nm,656nmの波長に関する25 における屈折率を測定し、アッペ数を算出した。測定結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 2 】

- 耐熱変色性評価 -

上記で得られた 2 mm 厚の硬化物を用いて、260 の環境下に 3 分間放置後、室温に 1 0 分間放置することを 3 回繰り返した後に、400nmの光透過率を測定し、初期の透過率との差を比較した。測定結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 3 】

- 耐熱変形性評価 -

上記で得られた 2 mm 厚の硬化物を用いて、260 の環境下に 3 分間放置後、室温に 1 0 分間放置することを 3 回繰り返した後に、外観形状を観察し初期と比較した。観察結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 4 】

## 【表 1】

評価項目		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
光透過率 (%)	400nm	89.0	89.1	89.2	92.4	88.1
	450nm	89.9	90.0	90.0	93.2	90.3
	600nm	90.5	90.6	90.7	93.8	91.7
硬度 (ShoreD)		78	76	77	55	77
ガラス転移点 (°C)		100	90	103	<-100	45
屈折率	486nm	1.532	1.531	1.530	1.421	1.538
	589nm	1.523	1.522	1.521	1.416	1.527
	656nm	1.520	1.519	1.518	1.413	1.522
アッペ数		43	44	43	51	34
耐熱変色性	△透過率 (%)	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	-0.1
耐熱変形性		変形なし	変形なし	変形なし	変形なし	変形なし

## 【 0 1 4 5 】

[ 評価 ]

比較例のものと対比するに、実施例の硬化物は、いずれも、硬度およびガラス転移点が高く、高屈折率でアッペ数が40以上であり、耐熱変色性、耐熱変形性に優れる。一方、メチル系シリコンレジンやフェニル系シリコンレジンが高屈折率と高アッペ数を同時に満たしていないことが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 和彦

群馬県安中市松井田町人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CP04W CP041 CP12W CP122 CP13W CP132 DD076 FD206 GP01