

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6049432号  
(P6049432)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int. Cl. F I  
**CO9K 3/10 (2006.01)** CO9K 3/10 Z  
**GO2B 1/04 (2006.01)** GO2B 1/04

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-267482 (P2012-267482)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2014-114333 (P2014-114333A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成27年10月7日 (2015.10.7)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	田中 博文
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	茅場 靖剛
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質低屈折率材料用のシール組成物、低屈折率部材及びその製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であり分岐度が48%以上である高分子を含有する、多孔質低屈折率材料用のシール組成物を、平均細孔径が4nm以上の多孔質低屈折率材料に付与するシール組成物付与工程、及び

シール組成物付与工程後、有機酸を含むシール補強組成物を塗布する工程、を含む、低屈折率部材の製造方法。

【請求項2】

前記高分子は、炭素数2~8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として3級窒素原子を含む構造単位を有する、請求項1に記載の低屈折率部材の製造方法。

【請求項3】

前記高分子は、更に、炭素数2~8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として2級窒素原子を含む構造単位を有する、請求項2に記載の低屈折率部材の製造方法。

【請求項4】

前記高分子は1級窒素原子を含み、前記高分子中の全窒素原子に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上である、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の低屈折率部材の製造方法。

## 【請求項 5】

前記高分子の分岐度が 5 5 % 以上である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の 低屈折率部材の製造方法。

## 【請求項 6】

前記高分子は、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミンの誘導体である、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の 低屈折率部材の製造方法。

## 【請求項 7】

前記高分子は、カチオン性官能基当量が 2 7 ~ 4 3 0 である、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の 低屈折率部材の製造方法。

## 【請求項 8】

前記多孔質低屈折率材料は、多孔質シリカを含み、その表面に前記多孔質シリカに由来するシラノール残基を有する、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の低屈折率部材の製造方法。

10

## 【請求項 9】

平均細孔径が 4 n m 以上の多孔質低屈折率材料に付与されたシール組成物の層の厚さが 0 . 3 n m ~ 2 0 n m である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の低屈折率部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多孔質低屈折率材料用のシール組成物、低屈折率部材及びその製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

光学機器や太陽電池パネル等、光線透過率を最大化する必要がある場合において、その最表面に、反射防止コートを施すことが一般的に行われている。また、光学材料が空気と接する場合には、フレネルの公式として一般に知られているように、反射防止コート材料の平均屈折率をコートされる光学材料と空気の屈折率の中間値とすることにより反射率が低減されることが知られている。

## 【0003】

この目的のための反射防止コート材料として、成膜方法が比較的簡便な、屈折率が 1 . 3 8 のフッ化マグネシウム膜が広く利用されている。しかし、反射防止膜の更なる特性向上のためには、より屈折率の低い膜材料が望まれている。また光導波路のクラッド層や発光素子用窓材などについても、低屈折率材料が求められている（特許文献 1 ~ 2 など）。

30

## 【0004】

フッ化マグネシウム膜よりも低い屈折率を実現する手段として、膜の中に空孔を導入した多孔質膜の利用が検討されている。特に空孔径が 2 から 5 0 n m の範囲にあるメソポーラスシリカ材料からなるメソポーラスシリカ膜は、可視光域における透過性に優れていることから、反射防止膜の低屈折率層として期待されている。非特許文献 1 には、各種のメソ多孔質材料について、作製方法及び構造が記載されている。特許文献 3 では、メソポーラスシリカ材料からなる反射防止膜が記載されている。

40

## 【0005】

メソポーラスシリカ膜の作製方法としては、簡便なプロセスで且つ膜質にも優れることから、ゾルゲル法が主に用いられている。しかし、ゾルゲル法により作製した多孔質シリカ膜は一般的にシラノール基が多数残っているため、大気中の水分の吸湿に伴う屈折率変動や、吸湿によるメソポーラス構造崩壊の恐れがあった。このような問題を解決する手段として、特許文献 4 にはメソポーラスシリカ材料の細孔表面に残存するシラノール基に対して疎水性を有する有機物で化学修飾することにより、メソポーラスシリカ材料の吸湿を抑制する方法が開示されている。また特許文献 5 には、多孔質材料の表層近傍にフッ素を導入することで、フッ素導入による屈折率の上昇を抑制しながら、吸湿による屈折率の変

50

動を抑制する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-126497号公報

【特許文献2】特開2004-2111号公報

【特許文献3】特開2009-210739号公報

【特許文献4】特開2002-241124号公報

【特許文献5】特開2012-25650号公報

【非特許文献1】“Chem. Mater.”, Vol. 20, No. 3, p. 682、  
2008年

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

多孔質低屈折率材料は、吸湿などにより屈折率が変動しやすいという問題があった。このため吸湿性を抑制する方法が上記特許文献4, 5で開示されているが、多孔質低屈折率材料の屈折率の変動を十分に抑制することができなかった。

【0008】

従って、本発明の課題は、多孔質低屈折率材料に対するシール性に優れた多孔質低屈折率材料用の組成物、前記組成物を用いた屈折率の変動が少ない低屈折率部材及びその製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定の高分子における分岐度のある値以上となるように調整することで、多孔質低屈折率材料の表面におけるシール性、特に有機物に対するシール性が格段に向上することを見出し、本発明を完成した。

【0010】

即ち、前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

[1] 3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であり分岐度が48%以上である高分子を含有する、多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

30

[2] 前記高分子は、炭素数2~8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として3級窒素原子を含む構造単位を有する、[1]に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[3] 前記高分子は、更に、炭素数2~8のアルキレンイミンに由来する構造単位であってカチオン性官能基として2級窒素原子を含む構造単位を有する、[2]に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[4] 前記高分子は1級窒素原子を含み、前記高分子中の全窒素原子に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上である、[1]~[3]のいずれか1項に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

40

[5] 前記高分子の分岐度が55%以上である、[1]~[4]のいずれか1項に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[6] 前記高分子は、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミンの誘導体である、[1]~[5]のいずれか1項に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[7] 前記高分子は、カチオン性官能基当量が27~430である、[1]~[6]のいずれか1項に記載の多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[8] 前記多孔質低屈折率材料の平均細孔径が4nm以上である、[1]~[7]のいずれか1項に多孔質低屈折率材料用のシール組成物。

[9] [1]~[8]のいずれか1項に記載のシール組成物を、平均細孔径が4nm以上の多孔質低屈折率材料に付与するシール組成物付与工程を含む、低屈折率部材の製造方法。

50

[10]前記多孔質低屈折率材料は、多孔質シリカを含み、その表面に前記多孔質シリカに由来するシラノール残基を有する、[9]に記載の低屈折率部材の製造方法。

[11]多孔質低屈折率材料と；3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上である高分子を含み、厚さが0.3nm～20nmであるシール層と；を含む、低屈折率部材。

[12][11]に記載の低屈折率部材を有する、光学部材。

[13][11]に記載の低屈折率部材を有する、光導波路。

[14][11]に記載の低屈折率部材を有する、発光素子用窓材。

[15][11]に記載の低屈折率部材を有する、レンズ。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

<多孔質低屈折率材料用のシール組成物>

本発明のシール組成物は、例えば、多孔質低屈折率材料の細孔を被覆する高分子層を形成するために用いられ、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上である高分子を含有する。

【0012】

かかる構成のシール組成物を、多孔質構造を有する多孔質低屈折率材料に付与すると、例えば、前記高分子が有する2以上のカチオン性官能基が前記多孔質低屈折率材料上に多点吸着して、前記多孔質低屈折率材料の表面に存在する細孔（ポア）が高分子層（以下、シール層ともいう）によって被覆される。これにより多孔質低屈折率材料への水分や有機物の進入や拡散を抑制することができる（即ち、多孔質低屈折率材料に対し優れたシール性が発現する）。さらに、前記高分子が形成する高分子層は薄層（例えば、20nm以下）であるため、多孔質低屈折率材料の屈折率を大きく増加させることなく、その屈折率の変化を抑制することができる。

20

【0013】

特に、本発明のシール組成物では、前記2以上のカチオン性官能基が3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含み、前記高分子の分岐度が48%以上であることにより、多孔質低屈折率材料に対し、際立って優れたシール性が得られる。即ち、多孔質低屈折率材料への水分や有機物の進入や拡散を顕著に抑制することができる。この理由は明らかではないが、分岐度が高いと、分岐鎖同士が絡み合っ分子鎖間の間隙が小さくなり、分子鎖間を水分や有機物などが透過するのを効率よく防ぐことができると推定される。

30

【0014】

[高分子]

本発明のシール組成物は、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であり分岐度が48%以上である高分子（以下、「本発明の高分子」ともいう）の少なくとも1種を含む。本発明において、「分岐度」は、下記式1によって求められる値を指す。

分岐度（%） =  $\left( \frac{\text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数}}{\text{2級窒素原子の個数} + \text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数}} \right) \times 100$  …… 式1

40

従って、例えば、本発明の高分子がポリアルキレンイミンである場合、直鎖状のポリアルキレンイミンは3級窒素原子や4級窒素原子を有していないので分岐度0%であり、末端を除いた骨格部分に含まれる全ての窒素原子が3級窒素原子である（即ち、最大限に分岐している）ポリアルキレンイミンは分岐度100%である。

【0015】

本発明において、「1級窒素原子」とは、水素原子2つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（例えば、1級アミノ基（-NH<sub>2</sub>基）に含まれる窒素原子）、又は、水素原子3つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

50

また、「2級窒素原子」とは、水素原子1つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（例えば、下記式（a）で表される官能基に含まれる窒素原子）、又は、水素原子2つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。また、「3級窒素原子」とは、水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式（b）で表される官能基である窒素原子）、又は、水素原子1つ及び水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。また、「4級窒素原子」とは、水素原子以外の原子4つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

上記において、「水素原子以外の原子」としては特に限定はないが、例えば、炭素原子、ケイ素原子等が挙げられ、炭素原子が好ましい。

【化2】



式（a）及び式（b）において、\*は、水素原子以外の原子との結合位置を示す。

ここで、前記式（a）で表される官能基は、2級アミノ基（-NH<sup>a</sup>R<sup>a</sup>基；ここで、R<sup>a</sup>はアルキル基を表す）の一部を構成する官能基であってもよいし、高分子の骨格中に含まれる2価の連結基であってもよい。また、前記式（b）で表される官能基（即ち、3級窒素原子）は、3級アミノ基（-NR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>基；ここで、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基を表す）の一部を構成する官能基であってもよいし、高分子の骨格中に含まれる3価の連結基であってもよい。

【0016】

前記高分子の分岐度は48%以上であることが必要であるが、シール性をより向上させる観点からは、前記分岐度は55%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、75%以上であることが特に好ましい。前記高分子の分岐度の上限は特に限定はないが、前記高分子が2級窒素原子を含む場合には、前記分岐度は100%未満となる。合成容易性の観点からは、前記高分子の分岐度は95%以下であることが好ましい。

【0017】

前記分岐度を48%以上に調整する方法には特に限定はないが、例えば、高分子を合成する際のモノマーの重合条件自体によって調整する方法や、高分子に含まれる1級窒素原子や2級窒素原子に対し、他の窒素含有化合物や、アルキル化合物を反応させることにより1級窒素原子や2級窒素原子から3級窒素原子や4級窒素原子を生成して分岐度を上昇させる方法が挙げられる。後者の方法の具体例については「高分子の製造方法」として後述する。

【0018】

また、本発明の高分子は、カチオン性官能基を有する構造単位（カチオン性官能基を有するモノマーに由来する構造単位）を有することが好ましい。この場合、前記高分子の構造は、カチオン性官能基を有するモノマーが鎖状に重合して形成された構造であってもよいし、カチオン性官能基を有するモノマーが分岐状に重合して形成された構造であってもよい。なお本発明における「カチオン性官能基」は、正電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。前記カチオン性官能基としては、窒素原子（1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、又は4級窒素原子）を含む官能基が好ましい。ここでいう「窒素原子を含む官能基」には、窒素原子1つのみから構成される官能基も含まれる。本発明の高分子は、カチオン性官能基である3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有する。また本発明の高分子は、カチオン性官能基として、1級窒素原子や2級窒素原子を含んでいてもよい。

【0019】

本発明の高分子が1級窒素原子を含む場合には、前記高分子中の全窒素原子中に占める

10

20

30

40

50

1級窒素原子の割合が33モル%以上であることが好ましい。本発明の高分子が1級窒素原子を含むと(特に、1級窒素原子の比率が33モル%以上であると)、高分子と層間絶縁膜との濡れ性がより向上し、高分子層の厚さの均一性がより向上するので、シール性をより向上させることができる。

【0020】

また、前記高分子が1級窒素原子を含む場合、1級窒素原子以外にも2級窒素原子などの1級以外の窒素原子を共存させることが好ましい。これにより、高分子層の厚さを適切な範囲に調整し易く、シール性をより向上させることができる。

【0021】

また、前記高分子は、必要に応じて、アニオン性官能基やノニオン性官能基をさらに有していてもよい。

前記ノニオン性官能基は、水素結合受容基であっても、水素結合供与基であってもよい。前記ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基(-O-)、等を挙げることができる。

前記アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。前記アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等を挙げることができる。

【0022】

前記高分子は、1分子中に、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有するものであればよいが、シール性をより向上させる観点から、カチオン密度が高いポリマーであることが好ましい。具体的には、カチオン性官能基当量が、27~430であることが好ましく、43~200であることがより好ましい。

さらに多孔質低屈折率材料の表面を公知の方法、例えば、国際公開第04/026765号パンフレット、国際公開第06/025501号パンフレットなどに記載の方法で疎水化处理した場合は、前記表面の極性基の密度が減少するので、43~200であることもまた好ましい。

ここでカチオン性官能基当量とは、カチオン性官能基当たりの重量平均分子量を意味し、高分子の重量平均分子量(Mw)を、1分子に相当する高分子が含むカチオン性官能基数(n)で除して得られる値(Mw/n)である。このカチオン性官能基当量が大きいほどカチオン性官能基の密度が低く、一方、カチオン性官能基当量が小さいほどカチオン性官能基の密度が高い。

【0023】

本発明の高分子が、カチオン性官能基を有する構造単位(以下、「特定構造単位」ということがある)を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、特定構造単位において、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。さらに前記特定構造単位がカチオン性官能基を2以上含む場合、2以上のカチオン性官能基は同一であっても異なってもよい。

【0024】

また前記カチオン性官能基は、多孔質低屈折率材料上に存在するカチオン性官能基の吸着点(例えば、シラノール残基)間の平均距離に対する、特定構造単位の主鎖長の比(以下、「カチオン性官能基間の相対距離」ということがある)が、1.6以下となるように含まれていることが好ましく、0.08~1.0となるように含まれていることがより好ましい。かかる態様であることで高分子が多孔質低屈折率材料上に、より効率的に多点吸着しやすくなる。前記特定構造単位は、多孔質低屈折率材料への吸着性の観点から、分子量が30~500であることが好ましく、40~200であることがより好ましい。尚、特定構造単位の分子量とは、特定構造単位を構成するモノマーの分子量を意味する。

【0025】

本発明における特定構造単位は、多孔質低屈折率材料への吸着性の観点から、カチオン性官能基間の相対距離が1.6以下であって、分子量が30~500であることが好まし

10

20

30

40

50

く、カチオン性官能基間の相対距離が0.08~1.0であって、分子量が40~200であることがより好ましい。

【0026】

前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、具体的には、以下に例示するカチオン性官能基含有モノマーに由来する単位構造が挙げられる。

前記カチオン性官能基含有モノマーとして、具体的には、アルキレンイミン、アリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩、ビニルピリジン、リジン、メチルビニルピリジン、p-ビニルピリジン等が挙げられる。

前記アルキレンイミンとしては、炭素数2~12のアルキレンイミンが好ましく、炭素数2~8のアルキレンイミンがより好ましい。また、前記炭素数2~12のアルキレンイミンとしては、炭素数2~8の置換又は無置換の環状アミンが好ましい。

10

前記炭素数2~12のアルキレンイミンとして、具体的には、エチレンイミン（別名：アジリジン）、プロピレンイミン（別名：2-メチルアジリジン）、ブチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミン、トリメチレンイミン（別名：アゼチジン）、テトラメチレンイミン（別名：ピロリジン）、ペンタメチレンイミン（別名：ピペリジン）、ヘキサメチレンイミン、オクタメチレンイミン、等が挙げられる。中でも、エチレンイミンが特に好ましい。

前記カチオン性官能基含有モノマーとしては、上記のうち、多孔質低屈折率材料への吸着性の観点やシール性の観点から、アルキレンイミン（好ましくは、炭素数2~8のアルキレンイミン）およびアリルアミンの少なくとも一方であることが好ましく、アルキレンイミン（好ましくは炭素数2~4のアルキレンイミン、特に好ましくはエチレンイミン）がより好ましい。

20

【0027】

また、本発明の高分子は、多孔質低屈折率材料への吸着性の観点やシール性の観点から、前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、炭素数2~8（より好ましくは炭素数2~4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位を含むことが好ましい。

【0028】

合成容易性の観点からは、本発明の高分子は、前記「炭素数2~8（より好ましくは炭素数2~4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位」に加え、炭素数2~8（より好ましくは炭素数2~4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって2級窒素原子を含む構造単位を含むことがより好ましい。

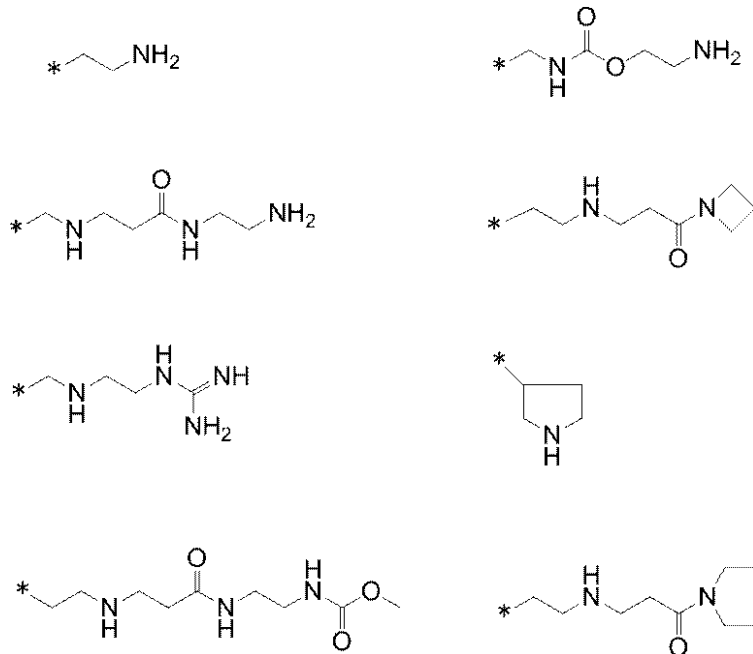
30

【0029】

また、分岐度を高めるために、高分子中の1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方に窒素含有化合物を反応させてカチオン性官能基を導入する場合、高分子に導入されるカチオン性官能基としては、以下に示すカチオン性官能基（「\*」は、高分子骨格中の窒素原子との結合位置を示す）や、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基、等を挙げることができる。

【0030】

## 【化3】



10

## 【0031】

高分子に導入されるカチオン性官能基の中でも、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

20

## 【0032】

また前記高分子は、ノニオン性官能基を含む単位構造およびアニオン性官能基を含む単位構造の少なくとも1種をさらに含んでもよい。

前記ノニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、ビニルアルコールに由来する単位構造、アルキレンオキシドに由来する単位構造、ビニルピロリドンに由来する単位構造等を挙げることができる。

## 【0033】

さらにアニオン性官能基を含む単位構造として、具体的には、スチレンスルホン酸に由来する単位構造、ビニル硫酸に由来する単位構造、アクリル酸に由来する単位構造、メタクリル酸に由来する単位構造、マレイン酸に由来する単位構造、フマル酸に由来する単位構造等を挙げることができる。

30

## 【0034】

本発明において前記高分子が特定構造単位を2種以上含む場合、それぞれの特定構造単位は、含有するカチオン性官能基の種類または数、分子量等のいずれかが異なっていればよい。また前記2種以上の特定構造単位は、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

## 【0035】

また前記高分子は前記特定構造単位以外の構造単位(以下、「第2の構造単位」ということがある)の少なくとも1種をさらに含んでもよい。前記高分子が第2の構造単位を含む場合、特定構造単位と第2の構造単位とは、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

40

## 【0036】

前記第2の構造単位としては、前記特定構造単位を構成するモノマーと重合可能なモノマーに由来する構造単位であれば特に制限はない。例えば、オレフィンに由来する構造単位等を挙げることができる。

また本発明の高分子が、特定の構造単位を持たず、高分子を構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれてい

50

てもよい。

【0037】

本発明の高分子として具体的には、ポリアルキレンイミン（例えばポリエチレンイミン（PEI））、ポリアリルアミン（PAA）、ポリジアリルジメチルアンモニウム（PDDA）、ポリビニルピリジン（PVP）、ポリリジン、ポリメチルピリジルビニル（PMPyV）、プロトン化ポリ（p-ピリジルビニレン）（R-PHPyV）、およびこれらの誘導体を挙げることができる。中でも、ポリアルキレンイミン（例えばポリエチレンイミン（PEI））またはその誘導体、ポリアリルアミン（PAA）などが好ましく、より好ましくはポリアルキレンイミン（例えばポリエチレンイミン（PEI））またはその誘導体である。

10

【0038】

ポリエチレンイミン（PEI）は、一般にはエチレンイミンを通常用いられる方法で重合することにより製造することができる。重合触媒、重合条件なども、エチレンイミンの重合に一般的に用いられるものから適宜選択することができる。具体的には例えば、有効量の酸触媒、例えば塩酸の存在下に0～200で反応させることができる。さらにポリエチレンイミンをベースにしてエチレンイミンを付加重合させてもよい。また本発明におけるポリエチレンイミンは、エチレンイミンの単独重合体であっても、エチレンイミンと共重合可能な化合物、例えばアミン類とエチレンイミンとの共重合体であってもよい。このようなポリエチレンイミンの製造方法については、例えば、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報等を参照することができる。

20

また、前記ポリエチレンイミンは、モノエタノールアミンから得られる粗エチレンイミンを用いて得られたものであってもよい。具体的には例えば特開2001-2123958号公報等を参照することができる。

なお、ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の方法により製造できる。

【0039】

上記のようにして製造されるポリエチレンイミンは、エチレンイミンが開環して直鎖状に結合した部分構造のみならず、分岐状に結合した部分構造、直鎖状の部分構造同士が架橋連結された部分構造等を有する複雑な骨格を有している。ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の構造を有する。

30

かかる構造のカチオン性官能基を有する高分子を用いることで、高分子がより効率的に多点吸着される。さらに高分子間の相互作用により、より効果的に被覆層が形成される。

【0040】

本発明の高分子はポリアルキレンイミン誘導体（好ましくはポリエチレンイミン誘導体）であることもまた好ましい。ポリアルキレンイミン誘導体（好ましくはポリエチレンイミン誘導体）としては、上記ポリアルキレンイミン（好ましくはポリエチレンイミン）を用いて製造可能な化合物であれば特に制限はない。具体的には、ポリアルキレンイミンにアルキル基（好ましくは炭素数1～10）やアリール基を導入したポリアルキレンイミン誘導体、ポリアルキレンイミンに水酸基等の架橋性基を導入して得られるポリアルキレンイミン誘導体等を挙げることができる。

40

【0041】

これらのポリアルキレンイミン誘導体は、上記ポリアルキレンイミンを用いて通常行われる方法により製造することができる。具体的には例えば、特開平6-016809号公報等に記載の方法に準拠して製造することができる。

また、ポリアルキレンイミン誘導体としては、ポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させることにより、ポリアルキレンイミンの分岐度を向上させて得られた高分岐型のポリアルキレンイミンも好ましい。

【0042】

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、骨格中に複数の2級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ

50

、前記複数の2級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法や、末端に複数の1級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の1級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法、が挙げられる。

#### 【0043】

分岐度を向上するために導入されるカチオン性官能基としては、アミノエチル基、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基等を挙げることができるが、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、後述する「高分子の製造方法」の項で説明する方法を用いることができる。

またさらに前記ポリエチレンイミンおよびその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、(株)日本触媒、BASF社等から市販されているポリエチレンイミンおよびその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

#### 【0044】

本発明における前記高分子の重量平均分子量は、2000~1000000であるが、2000~600000であることが好ましく、10000~200000であることが好ましく、20000~150000であることがより好ましい。

前記高分子の重量平均分子量が1000000よりも大きいと、本発明のシール組成物を用いて多孔質低屈折率材料をシールした場合、シール層が平滑になりにくくなる。また重量平均分子量が2000未満であると、多孔質低屈折率材料の細孔直径よりも高分子分子の大きさが小さくなり、高分子分子が多孔質低屈折率材料の細孔に入り込んで多孔質低屈折率材料の屈折率が上昇する場合がある。また多点で吸着しない場合がある。尚、重量平均分子量は、高分子の分子量測定に通常用いられるGPC装置を用いて測定される。

#### 【0045】

また前記高分子は、水溶媒中における臨界ミセル濃度が1質量%以上であるか、実質的にミセル構造を形成しない高分子であることもまた好ましい。ここで実質的にミセル構造を形成しないとは、常温の水溶媒中等の通常の条件下ではミセルを形成しない、すなわち臨界ミセル濃度が測定できないことをいう。かかる高分子であることにより、厚さが分子レベルの、薄い高分子層(例えば、20nm以下)を形成しやすくなり、多孔質低屈折率材料の屈折率の上昇を効果的に抑制することができる。

#### 【0046】

さらに本発明の高分子は、重量平均分子量が2000~1000000であって、カチオン性官能基当量が27~430のポリエチレンイミンであることが好ましく、重量平均分子量が2000~600000であって、カチオン性官能基当量が27~430のポリエチレンイミンであることがより好ましく、重量平均分子量が10000~150000であって、カチオン性官能基当量が27~400のポリエチレンイミンであることが特に好ましい。かかる態様であることにより、多孔質低屈折率材料への水分や有機物の浸入や拡散がより効果的に抑制される。

#### 【0047】

本発明の多孔質低屈折率材料用のシール組成物における前記高分子の含有量には、特に制限はなく、例えば0.01~5.0質量%とすることができ、0.02~0.3質量%であることが好ましい。また本発明のシール組成物を用いて高分子層を形成する面の面積および細孔密度に基づいて、前記組成物における前記高分子の含有量を調整することもできる。

#### 【0048】

##### [高分子の製造方法]

本発明の高分子を製造する方法としては、例えば、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含む原料高分子に、カチオン性官能基を有するモノマーを反応させる工程を有する製造方法が好適である。上記反応により、原料高分子に含まれる1級窒素原子及

10

20

30

40

50

び2級窒素原子の少なくとも一方から3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を生成することができるので、分岐度48%以上の本発明の高分子を好適に得ることができる。上記反応は、水やアルコール等の溶剤中で、原料高分子とカチオン性官能基を有するモノマーとを合わせ、加熱還流することにより行うことができる。反応時間は適宜調整できるが、例えば、1~24時間が好ましく、2~12時間がより好ましい。上記方法における原料高分子としては、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含んでいれば特に限定はないが、2級窒素原子を含む原料高分子が好ましい。

**【0049】**

2級窒素原子を含む原料高分子としては、例えば、炭素数2~12（好ましくは炭素数2~8）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、ポリN-アルキルアミド、又はこれらの誘導体等が挙げられる。ここで、炭素数2~12のアルキレンイミンの具体例については前述のとおりである。また、前記誘導体としては、例えば、アニオン性官能基が導入されたポリアルキレンイミン等が挙げられる。

10

**【0050】**

前記原料高分子の重量平均分子量としては、カチオン性官能基を有するモノマーとの反応により、重量平均分子量が2000~1000000である本発明の高分子を製造し得る重量平均分子量であれば特に限定はない。例えば、前記原料高分子の重量平均分子量は、1000~500000が好ましく、2000~200000がより好ましく、5000~150000が特に好ましい。

**【0051】**

20

なお本発明でいう重量平均分子量と分子量分布は、展開溶媒として酢酸濃度0.5mol/L、硝酸ナトリウム濃度0.1mol/Lの水溶液を用い、分析装置Shodex GPC-101、カラムAsahipak GF-7M HQを用い測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出したものをいう。Mark-Houwink-Sakurada式で知られているように、分岐度が大きくなるとGPCの検量線も変わることから、表1の重量平均分子量と分子量分布はあくまでポリエチレングリコール換算の数値である。

**【0052】**

また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーとしては、例えば、窒素含有化合物が挙げられる。

**【0053】**

30

また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーにおけるカチオン性官能基は、反応条件下で安定な保護基と結合していることが好ましい。これにより、カチオン性官能基モノマー同士が反応することを抑制できるため、より分岐度の高い高分子を製造することができる。

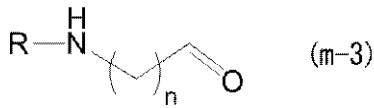
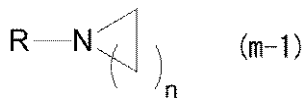
前記保護基としては、一般的に用いられる保護基を用いることができる。前記保護基としては、例えば、t-ブトキシカルボニル基（Boc基）、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基、ベンジル基等が挙げられる。

保護基と結合しているカチオン性官能基を有するモノマーとしては、保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物がより好ましい。

40

保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物として、具体的には、下記一般式(m-1)~(m-3)のいずれか1つで表される化合物が挙げられる。

## 【化4】



10

上記式 (m-1) ~ (m-3) 中、R は保護基を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。

R で表される保護基としては、一般的に窒素原子の保護基に用いられる官能基であれば何れでも良いが、例えば、t-ブトキシカルボニル基 (Boc 基)、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基、ベンジル基が好ましい。

保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物 (モノマー) としては、上記一般式 (m-1) で表される化合物が特に好ましく、上記一般式 (m-1) で表される化合物であって n が 1 である化合物 (保護化アジリジン) が特に好ましい。

## 【0054】

また、本発明の高分子を製造する方法としては、2級窒素原子を含む原料高分子 (例えば、炭素数 2 ~ 12 のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン) に、上記一般式 (m-1) で表される化合物を反応させる工程を有する製造方法が特に好ましい。

20

## 【0055】

また、前記高分子の製造方法は、必要に応じ、高分子に導入された、保護基を有するカチオン性官能基を脱保護する工程など、その他の工程を有していてもよい。

## 【0056】

また本発明の高分子は有機物などに対するシール性の観点 (疎水性向上などの観点) から、さらに芳香環等の疎水基を導入してもよい。具体的にはベンジルクロライドを用いて、NH基に芳香環を導入してもよい。

## 【0057】

## [その他の成分]

本発明のシール組成物は、前記高分子に加えて必要に応じて溶媒を含むことができる。本発明における溶媒としては、前記高分子が均一に溶解する溶媒であればよい。例えば、水 (好ましくは、超純水)、水溶性有機溶剤 (例えば、アルコール類等) 等を挙げることができる。本発明においては、ミセル形成性の観点から、水、または水と水溶性有機溶剤の混合物を溶媒として用いることが好ましい。

30

## 【0058】

また前記溶媒の沸点は特に制限されないが、210 以下であることが好ましく、160 以下がさらに好ましい。溶媒の沸点が前記範囲であることで、例えば、後述する本願発明のシール組成物を多孔質低屈折率材料に接触させる工程の後、洗浄工程や乾燥工程を設けた場合、多孔質低屈折率材料の屈折率を大きく損なうことなく、また前記シール組成物を前記多孔質低屈折率材料から剥離させることがない低い温度で、前記溶媒を除去することができる。

40

## 【0059】

さらに本発明のシール組成物は、多孔質低屈折率材料を腐食や溶解させる化合物を含有しないことが好ましい。具体的には例えば、特に多孔質低屈折率材料の主材がシリカなどの無機化合物である場合、フッ素化合物等が本発明の組成物中に含まれると、前記多孔質低屈折率材料が溶解して絶縁性が損なわれ、屈折率が増加する場合がある。

## 【0060】

本発明のシール組成物は、210 以下、好ましくは160 以下の沸点を有する化合

50

物が、250℃まで加熱しても分解性を有さない化合物のみを含むことが好ましい。

なお前記「250℃まで加熱しても分解性を有さない化合物」とは、25℃で測定した重量に対する、250℃、窒素下で1時間保持した後の重量の変化が50%未満の化合物のことをいう。

#### 【0061】

本発明のシール組成物は、動的光散乱法で測定された平均粒子径が800nm以下であることが好ましい。平均粒子径を800nm以下に調整すると、シール層表面で光が散乱しにくく、光学材料として使用しやすくなる。

#### 【0062】

本発明のシール組成物のpHには特に制限はないが、高分子の多孔質低屈折率材料への吸着性の観点から、pHが多孔質低屈折率材料の等電点以上であることが好ましい。また、本発明のシール組成物のpHは、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲であることが好ましい。前記シール組成物がかかるpHであることにより、多孔質低屈折率材料と高分子との静電相互作用により、前記高分子が多孔質低屈折率材料上により効率的に吸着する。

前記多孔質低屈折率材料の等電点は、多孔質低屈折率材料を構成する化合物が示す等電点であり、例えば、多孔質低屈折率材料を構成する化合物が多孔質シリカの場合、等電点は、pH2付近(2.5)となる。

また、前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲とは、シール組成物のpHが、カチオン性官能基を含む高分子のpK<sub>b</sub>以下であることをいう。例えば、カチオン性官能基を含む高分子がポリアリルアミンである場合、pK<sub>b</sub>は8~9であり、ポリエチレンジイミンである場合、pK<sub>b</sub>は7~12である。

#### 【0063】

すなわち、本発明においてシール組成物のpHは、多孔質低屈折率材料を構成する化合物種類と、高分子の種類とに応じて適宜選択することができ、例えば、pH2~12であることが好ましく、pH7~11であることがより好ましい。尚、pH(2.5)は通常用いられるpH測定装置を用いて測定される。

#### 【0064】

<多孔質低屈折率材料用のシール補強組成物>

本発明のシール組成物を用いてシール層を形成した後に、シール層にシール補強組成物を添加してもよい。シール補強組成物を添加(塗布)し、シール層の電荷のバランスやpHを調整することで、シール層の厚さや密度を調整してシール層のシール性を向上させることができる。

#### 【0065】

シール補強組成物のpHは、適宜調整することができ特に限定されないが、シール組成物のシール性向上という観点より、1~6が好ましく、2~5がより好ましく、2~4が特に好ましい。シール補強組成物としては、具体的には酸を含む化合物や、有機酸を含む酸を含むものが挙げられ、より具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、トリカルバリリル酸等のトリカルボン酸、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸、ヒドロキシ酪酸、乳酸、サリチル酸等のオキシモノカルボン酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシジカルボン酸、クエン酸等のオキシトリカルボン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノカルボン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。

#### 【0066】

<低屈折率部材の製造方法>

本発明の低屈折率部材の製造方法は、前記本発明のシール組成物を、多孔質低屈折率材料に付与するシール組成物付与工程を含み、必要に応じて、その他の工程をさらに含んで構成される。なお本発明でいう低屈折率部材とは、後述する多孔質低屈折率材料と前述の本発明の高分子を少なくとも有する部材を意味する。

10

20

30

40

50

## 【0067】

本発明における多孔質低屈折率材料は、多孔質性であれば特に制限はない。多孔質低屈折率材料における細孔半径（ポア半径）には特に限定はないが、本製造方法におけるシール性の効果をより効果的に奏する観点および低屈折率化の観点から、前記細孔半径は、0.5～4.0 nmが好ましく、1.0～3.0 nmがより好ましい。

## 【0068】

本発明の多孔質低屈折率材料は、その表面にシール組成物に含まれる前述のカチオン性官能基を有する高分子が付着しやすくなる官能基を有しているのも好ましい態様である。具体的には、多孔質低屈折率材料が多孔質シリカを含む場合、シラノール基（以下、シラノール残基ともいう）を有しているのが好ましい。前記シラノール残基が、前記高分子に含まれるカチオン性官能基と相互作用することにより、前記高分子が多孔質低屈折率材料上の細孔を被覆するように前記高分子からなる薄層が形成される。

10

## 【0069】

前記多孔質シリカとしては、多孔質低屈折率材料に通常用いられる多孔質シリカを特に制限なく用いることができる。例えば、WO91/11390パンフレットに記載されたシリカゲルと界面活性剤等を用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成する有機化合物と無機化合物との自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物や、Nature誌、1996年、379巻（703頁）またはSupramolecular Science誌、1998年、5巻（247頁等）に記載されたアルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とから製造される多孔質シリカ等を挙げることができる。

20

また、前記多孔質シリカとしては、国際公開第2009/123104号パンフレット（段落0009～0187）や国際公開第2010/137711号パンフレット（段落0043～0088）に記載された、多孔質シリカ（例えば、特定のシロキサン化合物を含む組成物を用いて形成された多孔質シリカ）を用いることも好ましい。

## 【0070】

本発明の低屈折率部材の製造方法は、本発明のシール組成物を、多孔質低屈折率材料に付与するシール組成物付与工程を含む。

前記多孔質低屈折率材料に、本発明のシール組成物を付与する方法としては特に制限はなく、通常用いられる方法を用いることができる。例えば、ディッピング法（例えば、米国特許第5208111号明細書参照）、スプレー法（例えば、Schlenoffら、Langmuir, 16(26), 9968, 2000や、Izquierdoら、Langmuir, 21(16), 7558, 2005参照）、および、スピンコート法（例えば、Leeら、Langmuir, 19(18), 7592, 2003や、J. Polymer Science, part B, polymer physics, 42, 3654, 2004参照）などを用いることができる。

30

## 【0071】

前記スピンコート法によるシール組成物の付与方法としては特に限定はなく、例えば、多孔質低屈折率材料が形成された基板をスピナーで回転させながら、該多孔質低屈折率材料上にシール組成物を滴下し、次いで基板の回転数を上げて乾燥させる方法を用いることができる。またさらに、シール組成物の滴下及び水の滴下を複数回繰り返した後、乾燥させてもよい。また、シール組成物を滴下後、回転数を上げて乾燥させ、乾燥後に一旦ホットプレート等の加熱処理器に移して加熱処理を行い、加熱処理後に再びスピナーに戻し、リンス処理及び乾燥を行ってもよい（以上の操作を複数回繰り返してもよい）。

40

## 【0072】

前記スピンコート法によるシール組成物の付与方法において、基板の回転数、シール組成物の滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数、リンス液の滴下量及び滴下時間、などの諸条件については特に制限はなく、形成する高分子層（シール層）の厚みなどを考慮しながら適宜調整できる。

## 【0073】

50

本発明の低屈折率部材の製造方法においては、前記高分子を含むシール組成物を用いることで、前記高分子を含む高分子層を多孔質低屈折率材料上に薄層状に形成することができる。前記高分子層の厚さには特に制限はないが、例えば、 $0.3\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であり、好ましくは $0.3\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であり、より好ましくは $0.3\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $0.5\text{ nm} \sim 3\text{ nm}$ である。

【0074】

なお、ここでいう高分子層は、高分子のみからなる層の形態だけでなく、多孔質低屈折率材料の孔に高分子が染み込んだ構成となっている層（いわゆる染み込み層）の形態も含む。

【0075】

本発明の低屈折率部材の製造方法において、前記シール組成物は、カチオン性官能基等量が $27 \sim 430$ である高分子を含み、前記シール組成物のpHが、前記多孔質低屈折率材料の等電点以上であり、かつ前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲であることが好ましく、pHが $2 \sim 12$ であることがより好ましく、pHが $7 \sim 11$ であることがさらに好ましい。かかるシール組成物を前記多孔質低屈折率材料に接触させることで、前記高分子が多孔質低屈折率材料上により効率的に吸着する。

【0076】

前記多孔質低屈折率材料の等電点、および前記カチオン性官能基がカチオンの状態であるpHの範囲については、既述の通りである。

【0077】

本発明においては、前記シール組成物を多孔質低屈折率材料に接触させた後、必要に応じて洗浄工程や乾燥工程、電子線、紫外線を照射することやプラズマ処理等をさらに設けてもよい。また前述のシール補強組成物をシール層上に塗布する工程を追加してもよい。なおシール補強組成物の塗布方法は、特に限定されないが、前述のシール層を形成する方法と同様の方法を用いることができる。

【0078】

<光学部材>

本発明の光学部材は、多孔質低屈折率材料と、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有する重量平均分子量が $2000 \sim 1000000$ の高分子を含み、厚さが $0.3\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である高分子層とを有する前述の低屈折率部材を少なくとも一部に有する光学用の部材である。尚、本発明の光学部材は、前記低屈折率部材の製造方法によって製造することができる。

【0079】

本発明でいう光学部材は、光学用に用いることができればよく、特に限定されないが、具体的には光導波路や発光素子用窓材、レンズなどが挙げられる。本発明の低屈折率部材は、屈折率が低くかつ本発明のシール組成物によって、水分や有機物、特に大気中に含まれる有機物の多孔質材料中への拡散や進入による屈折率の変動が少ない。このため、液晶ディスプレイやLEDディスプレイなどに用いられる発光素子用窓材やレンズでも表面における外光の反射を低減するため反射防止膜として好適に用いることができる。また本発明の低屈折率部材は、低屈折率でかつ屈折率の変動が小さいという特性から、光導波路のクラッド層としても好適に用いることができる。また本発明のシール組成物によって形成されるシール層が前述のように薄いため、光導波路のコア層とクラッド層との密着性を著しく低下させることがない。

【実施例】

【0080】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例えば、多孔質低屈折率材料が多孔質シリカに限定されない。

【0081】

〔合成例1〕

高分岐ポリエチレンイミン 1 の合成

10

20

30

40

50

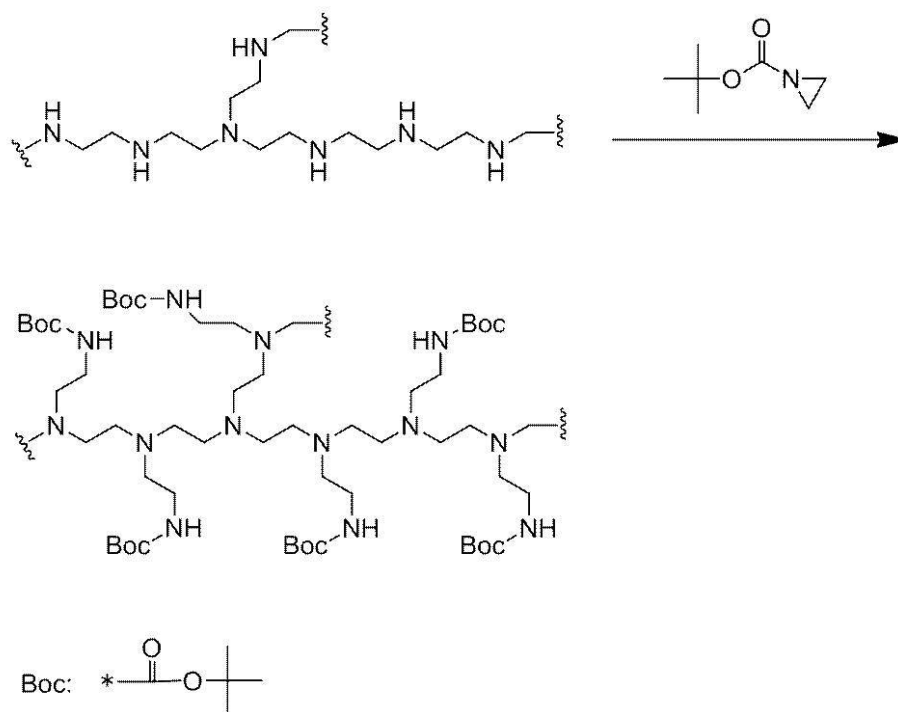
## 1) &lt;分岐ポリエチレンイミン 1 の合成&gt;

(変性ポリエチレンイミン 1 の合成)

下記反応スキーム 1 に従い、ポリエチレンイミンを出発物質とし、変性ポリエチレンイミン 1 を合成した。なお、下記反応スキーム 1 及び反応スキーム 2 におけるポリマー構造は模式的に表した構造であり、3 級窒素原子及び 2 級窒素原子の配置や、後述する Boc 化アミノエチル基により置換される 2 級窒素原子の割合については、合成条件により種々変化するものである。

【化 5】

~反応スキーム 1~



上記反応スキーム 1 中、\* は結合位置を表す。

【0082】

本合成例 1 では、上記反応スキーム 1 の詳細の操作を以下の通りとした。

MP - Biomedicals 社製ポリエチレンイミン (50% 水溶液) 8.0 g をイソプロパノール 53 mL 中に溶解し、N - t - ブトキシカルボニル (本実施例において、「Boc」ともいう) アジリジン 13.3 g (93 mmol) を加え、8 時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンに Boc 化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン 1 を得た。薄層クロマトグラフィー (TLC) で原料のアジリジン誘導体がなくなったことを確認し、少量サンプリングして  $^1\text{H-NMR}$  で構造を確認した。 $^1\text{H-NMR}$  より、ポリエチレンイミンに対する Boc 化アミノエチル基の導入率は 95% と算出された。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ); 3.3 - 3.0 (br. s, 2), 2.8 - 2.5 (Br. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

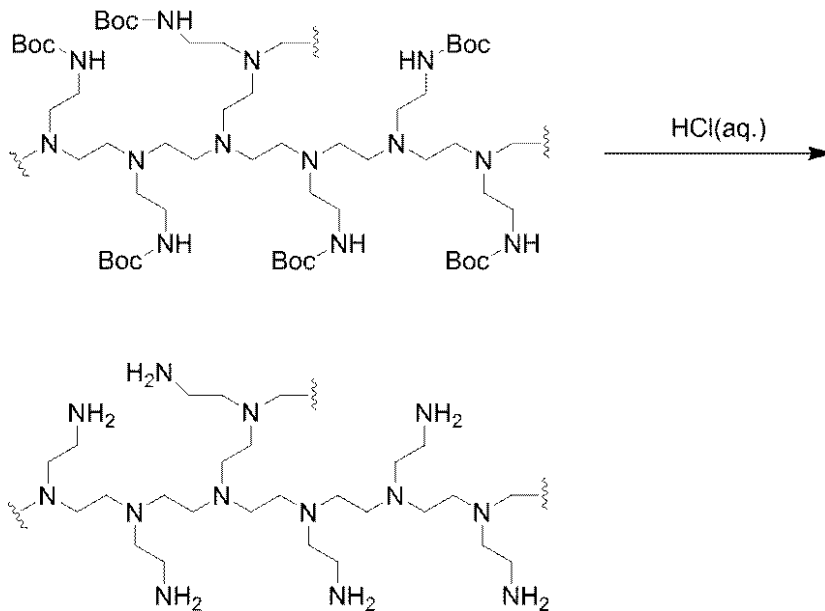
40

【0083】

(分岐ポリエチレンイミン 1 の合成)

上記変性ポリエチレンイミン 1 を出発物質とし、下記反応スキーム 2 に従って分岐ポリエチレンイミン 1 を合成した。

【化6】  
～反応スキーム2～



10

## 【0084】

20

本合成例1では、上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りとした。

上記変性ポリエチレンジイミン1のイソプロパノール溶液に12N塩酸18mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で3時間加熱撹拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了したら、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール15mLで4回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、分岐ポリエチレンジイミン1を26g(純度約30%)得た。<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O); 2.8-2.4(br.m)

## 【0085】

30

2) <分岐ポリエチレンジイミン2の合成>

(変性ポリエチレンジイミン2の合成)

上記分岐ポリエチレンジイミン1、9.1g(純度約30%)をイソプロパノール31mL中に溶解し、N-t-ブトキシカルボニル(本実施例において、「Boc」ともいう)アジリジン7.8g(54.4mmol)を加え、8時間加熱還流を行い、ポリエチレンジイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンジイミン2を得た。薄層クロマトグラフィー(TLC)で原料のアジリジン誘導体がなくなったことを確認し、少量サンプリングして<sup>1</sup>H-NMRで構造を確認した。<sup>1</sup>H-NMRより、ポリエチレンジイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は90%と算出された。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD); 3.3-3.0(br.s, 2), 2.8-2.5(Br.s, 6.2), 1.45(s, 9)

40

## 【0086】

(分岐ポリエチレンジイミン2の合成)

上記変性ポリエチレンジイミン2を出発物質とし、上記反応スキーム2に従って分岐ポリエチレンジイミン2を合成した。

## 【0087】

本合成例1では、上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りとした。

上記変性ポリエチレンジイミン2のイソプロパノール溶液に12N塩酸13mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で4時間加熱撹拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了したら、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール10mLで3回洗浄した。残

50

った反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、分岐ポリエチレンイミン2を11.29g(純度約40%)得た。 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$ ; 2.8 - 2.4 (br. m)

【0088】

3) < 高分岐ポリエチレンイミン1の合成 >

(変性ポリエチレンイミン3の合成)

上記分岐ポリエチレンイミン2、4.7g(純度約40%)をイソプロパノール22.5mL中に溶解し、N-t-ブトキシカルボニル(本実施例において、「Boc」ともいう)アジリジン5.6g(39.4mmol)を加え、8時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン3を得た。薄層クロマトグラフィー(TLC)で原料のアジリジン誘導体がなくなったことを確認し、少量サンプリングして $^1\text{H-NMR}$ で構造を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ より、ポリエチレンイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は90%と算出された。 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ ; 3.3 - 3.0 (br. s, 2), 2.8 - 2.5 (Br. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

【0089】

(高分岐ポリエチレンイミン1の合成)

上記変性ポリエチレンイミン3を出発物質とし、上記反応スキーム2に従って高分岐ポリエチレンイミン1を合成した。

【0090】

本合成例1では、上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りとした。上記変性ポリエチレンイミン3のイソプロパノール溶液に12N塩酸9mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で4時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了したら、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール10mLで3回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、高分岐ポリエチレンイミン1を8.4g(純度約40%)得た。 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$ ; 2.8 - 2.4 (br. m)

【0091】

上記高分岐ポリエチレンイミン1について、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基(1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、及び4級窒素原子)当量、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、4級窒素原子の量(mol%)、分岐度(%)をそれぞれ測定した。測定結果を後述の表1に示す。

ここで、カチオン性官能基当量は、カチオン性官能基1つに対する分子量の値であり、ポリマー構造より算出することができる。

また、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、4級窒素原子の量(mol%)、及び分岐度(%)は、ポリマーサンプルを重水に溶解し、ブルカー製AVANCE 500型核磁気共鳴装置でシングルパルス逆ゲート付デカップリング法により、80℃で $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果より、それぞれの炭素原子が何級のアミン(窒素原子)に結合しているかを解析し、その積分値を元に算出した。帰属については、European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, pp. 559などに記載がある。

【0092】

重量平均分子量と分子量分布は、分析装置Shodex GPC-101を使用しカラムAsahipak GF-7M HQを用い測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出した。また展開溶媒は酢酸濃度0.5mol/L、硝酸ナトリウム濃度0.1mol/Lの水溶液を用いた。ただし、Mark-Houwink-Sakurada式で知られているように、分岐度が大きくなるとGPCの検量線も変わることから、表1の重量平均分子量と分子量分布はあくまでポリエチレングリコール換算の数値である。

## 【0093】

ここで、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、及び4級窒素原子の量(mol%)は、それぞれ、下記式A~Dで表される量である。

$$1 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} = \left( \frac{1 \text{ 級窒素原子のmol数}}{1 \text{ 級窒素原子のmol数} + 2 \text{ 級窒素原子のmol数} + 3 \text{ 級窒素原子のmol数} + 4 \text{ 級窒素原子のmol数}} \right) \times 100 \quad \dots \text{ 式 A}$$

$$2 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} = \left( \frac{2 \text{ 級窒素原子のmol数}}{1 \text{ 級窒素原子のmol数} + 2 \text{ 級窒素原子のmol数} + 3 \text{ 級窒素原子のmol数} + 4 \text{ 級窒素原子のmol数}} \right) \times 100 \quad \dots \text{ 式 B}$$

$$3 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} = \left( \frac{3 \text{ 級窒素原子のmol数}}{1 \text{ 級窒素原子のmol数} + 2 \text{ 級窒素原子のmol数} + 3 \text{ 級窒素原子のmol数} + 4 \text{ 級窒素原子のmol数}} \right) \times 100 \quad \dots \text{ 式 C}$$

$$4 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} = \left( \frac{4 \text{ 級窒素原子のmol数}}{1 \text{ 級窒素原子のmol数} + 2 \text{ 級窒素原子のmol数} + 3 \text{ 級窒素原子のmol数} + 4 \text{ 級窒素原子のmol数}} \right) \times 100 \quad \dots \text{ 式 D}$$

また、分岐度は、下記式Eにより求めた。

$$\text{分岐度 (\%)} = \left( \frac{3 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} + 4 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)}}{2 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} + 3 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} + 4 \text{ 級窒素原子の量 (mol\%)} \right) \times 100 \quad \dots \text{ 式 E}$$

## 【0094】

〔合成例2〕

<高分岐ポリエチレンイミン2の合成>

(変性ポリエチレンイミン4の合成)

上記反応スキーム1に従い、ポリエチレンイミンを出発物質とし、変性ポリエチレンイミン4を合成した。本合成例2では、上記反応スキーム1の詳細の操作を以下の通りとした。

## 【0095】

MP-Biomedical社製ポリエチレンイミン(50%水溶液)61.06gをイソプロパノール319mL中に溶解し、N-t-ブトキシカルボニル(本実施例において、「Boc」ともいう)アジリジン102g(710mmol)を加え、3時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン4を得た。薄層クロマトグラフィー(TLC)で原料のアジリジン誘導体がなくなったことを確認し、少量サンプリングして<sup>1</sup>H-NMRで構造を確認した。<sup>1</sup>H-NMRより、ポリエチレンイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は95%と算出された。

## 【0096】

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD); 3.3-3.0(br.s, 2), 2.8-2.5(Br.s, 6.2), 1.45(s, 9)

(高分岐ポリエチレンイミン2の合成)

上記変性ポリエチレンイミン4を出発物質とし、上記反応スキーム2に従って高分岐ポリエチレンイミン2を合成した。

## 【0097】

本合成例2では、上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りとした。

上記変性ポリエチレンイミン4のイソプロパノール溶液に12N塩酸124mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で4時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了したら、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール184mLで3回洗浄した。残った反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、高分岐ポリエチレンイミン2を58g含有する水溶液を得た。

10

20

30

40

50

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ); 2.8 - 2.4 (br. m)  
 $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ); (積分比) 57.2 (1.0), 54.1 (0.38), 52.2 (2.26), 51.6 (0.27), 48.5 (0.07), 46.7 (0.37), 40.8 (0.19), 38.8 (1.06)

【0098】

上記高分岐ポリエチレンイミン2について、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基(1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、及び4級窒素原子)当量、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、4級窒素原子の量(mol%)、分岐度(%)をそれぞれ測定した。測定結果を後述の表1に示す。

10

【0099】

<多孔質低屈折率材料の形成>

[合成例3]

下記の各成分を用いて多孔質シリカ形成用組成物を調製し、得られた多孔質シリカ形成用組成物を用いて多孔質低屈折率材料Low-n1を形成した。

【0100】

(多孔質シリカ形成用組成物の成分)

- アルコキシシラン化合物 -

ビストリエトキシシリルエタン(Gelest製、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )を蒸留精製したものである。

20

【0101】

ジメチルジエトキシシラン(山中セミコンダクター社製、電子工業グレード、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ )。

- 界面活性剤 -

ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル(シグマケミカル社製、商品名:Br i j 78、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$ )を、電子工業用エタノールに溶解したものである。

- ジシリル化合物 -

ヘキサメチルジシロキサン(アルドリッチ製、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ )を蒸留精製したものである。

30

- 水 -

脱金属処理された抵抗値18M以上の純水。

- 有機溶媒 -

エタノール(和光純薬製、電子工業グレード、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

1 - プロピルアルコール(関東化学製、電子工業グレード、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

2 - ブチルアルコール(関東化学製、電子工業グレード、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHOH}$ )

。

【0102】

(前駆体溶液の調製)

77.4gのビストリエトキシシリルエタンと70.9gのエタノールを室温下で混合攪拌した後、0.1mol/Lの硝酸水溶液80mLを添加し、50で1.5時間攪拌した。次に、反応温度を30に下げ、31.3gのポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテルを280gのエタノールで溶解した溶液を滴下混合した。混合後、3時間攪拌した。さらにセチルトリメチルアンモニウムクロライド(CTAC)0.5gを2-ブチルアルコール72gに溶解した溶液を滴下混合し、1時間攪拌した。得られた溶液を25、30hPaの減圧下、123gになるまで濃縮した。濃縮後、1-プロピルアルコールと2-ブチルアルコールを体積で2:1に混合した溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート(PGMEA)を体積比で5%添加した溶媒を添加し、前駆体溶液1810gを得た。

40

【0103】

50

(多孔質シリカ形成用組成物の調製)

前駆体溶液 21.8 g にジメチルジエトキシシラン 1.6 g、ヘキサメチルジシロキサン 0.9 g を添加し、25 で 30 分攪拌し、多孔質シリカ形成用組成物を得た。この時のジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンの添加量は、ピストリエトキシシリルエタンに対してそれぞれ 40 モル%、20 モル%であった。

【0104】

(多孔質低屈折率材料の形成)

多孔質シリカ形成用組成物 2.5 mL を 300mm シリコンウエハ表面上に滴下し、1750 rpm で 1 秒間回転させ、さらに 600 rpm で 60 秒回転して乾燥させた後、窒素雰囲気下 150 で 1 分間、次いで、350 で 2 分間加熱処理した。その後、172 nm エキシマランプを装備したチャンバー内で 350 まで加熱し、圧力 1 Pa で出力 14 mW/cm<sup>2</sup> により、紫外線を 10 分間照射することにより、多孔質低屈折率材料 Low-n1 (多孔質シリカ膜) を得た。得られた多孔質 低屈折率材料 Low-n1 のポア半径は、2.6 nm であった。

10

【0105】

(多孔質低屈折率材料の評価)

多孔質低屈折率材料の屈折率とポア半径は、トルエンの脱離等温線から計算により求めた。ここで、トルエン脱離等温線測定は、後述するシール性評価と同様の手法により、SEMILAB 社製光学式ポロシメータ (PS-1200) を用いて行った。密度は、XRD 装置 (リガク社、TPR-Plane) を用い、X 線電源 50 kV、300 mA、波長 1.5418 の条件で、0 ~ 1.5° の走査範囲で、常法にて測定した。

20

【0106】

ポア半径の計算方法は、M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey, Journal of Vacuum Science and Technology B (2000) 18, 1385-1391 に記載された手法に従って、ケルビン式を用いて行った。

【0107】

[合成例 4]

ポリオキシエチレン (20) ステアリルエーテル を 20.9 g 用いたこと以外は、多孔質低屈折率材料の合成例 3 と同様にして多孔質低屈折率材料 Low-n2 を形成した。

【0108】

[実施例 1]

<シール組成物の調製>

上記高分岐ポリエチレンイミン 1 (250 mg) を 100 mL の水に溶解させ多孔質低屈折率材料用のシール組成物 (以下、「シール組成物 1」ともいう) を得た。次に PMDA (無水ピロメリット酸、三菱化学株式会社製) 4 mg を 100 mL の水に溶解させ、シール補強組成物 1 を得た。

【0109】

<シール組成物の付与>

Low-n1 上にシール組成物 1 を 1 mL 滴下した後 23 秒間保持し、次いで、この Low-n1 付きシリコンウエハをスピナーで 4000 rpm、1 秒間回転させ、さらに 600 rpm、30 秒間回転させた後、さらに 2000 rpm、10 秒間回転させて乾燥させた。

40

さらにホットプレート上に移し、大気中、125 で 1 min. 加熱処理した。次いで、シリコンウエハをスピナーに戻し、シリコンウエハのシール組成物 1 が滴下された側の面に、上記のようにしてシール層が形成された基板をスピナーで 600 rpm で回転させながら、シール層上に、シール補強組成物 1 を 0.1 mL / 秒の滴下速度で 30 秒間滴下してシール層を補強し、次いで、2000 rpm で 60 秒間回転させ乾燥させた。さらに 600 rpm で回転させながら、超純水 3.0 mL を 30 秒間一定速度で滴下し、次いで、2000 rpm で 60 秒間回転させ乾燥させた。

【0110】

50

以上により、多孔質低屈折率材料上に、前記シール組成物 1 に含まれる樹脂の層（シール層）を形成し、シリコンウエハと多孔質低屈折率材料とシール層（以下、P S や P S 層ともいう）とが順次積層された構造の積層体（以下、「試料（S i / 多孔質材料 / P S）」ともいう）を得た。

尚、「水」としては、超純水（Millipore社製Milli-Q水、抵抗18M・cm（25℃）以下）を使用した。

#### 【0111】

なお、シール組成物 1 を直接シリコンウエハに付与して上述のように乾燥させた後のシール層の厚さをエリプソ法で測定したところ4.5nmであった（以下では、同様の方法で測定したシール層の厚さを「S i 基板上のシール層の厚さ」ともいう）。

10

#### 【0112】

##### < 屈折率評価 >

試料（S i / 多孔質材料 / P S）を用い、屈折率測定を行った。

測定は、2cm角にカットした後、SEMILAB社製光学式ポロシメータ（PS-1200）の試料室にセットして測定を行った。解析モデルとしては多孔質材料 / P S の積層体を1層として、吸収がないとしてコーシーモデルを用いて屈折率を求めた。また、P S 層単独の厚みを推測するときは、表面シール層（P S）と多孔質低屈折率層（LK）を別々の層として、2層解析により求めた。このときP S のフィッティング精度を向上するため、P S 層はコーシーの式に+ローレンツ項を付加して解析を行った。次に、シール性を評価するために、前記試料を23℃、湿度40~60%の大気中に放置し、1~34日間放置した後に上述のような方法で屈折率を測定し、放置前の屈折率からの変化率で評価を行った。

20

具体的には、1から放置前の多孔質材料 / P S の屈折率で所定の日数放置した後の多孔質材料 / P S の屈折率を除いたものを引き、100倍したものを屈折率の変化率とした。前記変化率が小さいほど、シール性が高いと評価した。

#### 【0113】

##### 〔実施例2〕

高分岐ポリエチレンイミン1を同質量の高分岐ポリエチレンイミン2に変更し、多孔質低屈折率材料をLow-n2にし、かつシール補強組成物1を用いてシール層を補強しなかった以外は実施例1と同様にしてシール組成物を調製し（以下、「シール組成物2」とする）、シール層を形成し測定及び評価を行った。なおS i 基板上のシール層の厚さは4.4nmであった。

30

#### 【0114】

##### 〔実施例3〕

シール補強組成物1を用いてシール層を実施例1と同様に補強した以外は実施例2と同様にしてシール層を形成し、測定及び評価を行った。なおS i 基板上のシール層の厚さは2.8nmであった。

#### 【0115】

##### 〔実施例4〕

B P D A（3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、三菱化学株式会社製）4mgを100mLの水に溶解させシール補強組成物2を得た。前記シール補強組成物2を用いて実施例1と同様にシール層を補強した以外は実施例2と同様にして測定及び評価を行った。なおS i 基板上のシール層の厚さは5.4nmであった。

40

#### 【0116】

##### 〔比較例1〕

シール組成物を用いないこと以外は、実施例1と同様にして測定、及び評価を行った。

##### 〔比較例2〕

シール組成物を用いないこと以外は、実施例2と同様にして測定、及び評価を行った。

#### 【0117】

【表 1】

種類	高分岐 ポリエチレン イミン1	高分岐 ポリエチレン イミン2
重量平均分子量	N.D.	40575
分子量分布	N.D.	17.47
カチオン性官能基当量	43	43
分岐度(%)	90	80
1級窒素原子の量(mol%)	47	47
2級窒素原子の量(mol%)	5	11
3級窒素原子の量(mol%)	48	43
4級窒素原子の量(mol%)	0	0

【 0 1 1 8 】

【 表 2 】

	シール組成物		シール補強組成物	多孔質低屈折率材料	シール後の屈折率	屈折率の変化率(%)						
	シール組成物1	高分子成分				1日後	6日後	8日後	13日後	16日後	34日後	
実施例1	高分岐ポリエチレンイミン1	分岐度90%	PMDA	Low-n材1	1.28	0.1	N.D.	0.3	0.3	N.D.	0.3	N.D.
実施例2	高分岐ポリエチレンイミン2	分岐度80%	なし	Low-n材2	1.34	0.1	0.1	N.D.	N.D.	0.2	0.2	0.6
実施例3	高分岐ポリエチレンイミン2	分岐度80%	PMDA	Low-n材2	1.35	0.2	0.2	N.D.	N.D.	0.2	0.2	0.1
実施例4	高分岐ポリエチレンイミン2	分岐度80%	BPDA	Low-n材2	1.34	0.3	0.1	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.2
比較例1	未使用			Low-n材1	-	1.1	N.D.	2.5	2.5	N.D.	N.D.	N.D.
比較例2	未使用			Low-n材2	-	0.6	2.4	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	5.1

【 0 1 1 9 】

比較例1、2から、多孔質低屈折率材料Low-n1、2には、その前駆体に疎水化剤であるヘキサメチルジシロキサンが十分添加されているにもかかわらず、屈折率の変化率

10

20

30

40

50

が最大5%程度まで変動していることがわかる。

【0120】

一方、実施例1～4と比較例1,2を比較すると、本発明のシール組成物を用いてシール層を形成することで、屈折率の変化率が0.6%以下まで抑制できていることがわかる。また実施例1～4のシール後の屈折率は1.35以下となっており、シール層を付与しても低い屈折率を維持できていることがわかる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 小野 昇子  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 鈴木 常司  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 国際公開第2010/137711(WO, A1)  
特開2008-202025(JP, A)  
特開2009-210739(JP, A)  
特開2004-002111(JP, A)  
特開2005-126497(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/10 - 3/12  
C08G 73/00 - 73/26  
G02B 1/10 - 1/18  
C03C 15/00 - 23/00  
B32B 1/00 - 43/00  
C09D 1/00 - 201/00  
C08J 7/04 - 7/06  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08G 81/00 - 85/00