

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/104059 A1

- (51) 国際特許分類: **C08F 220/20**, G02B 1/04, 6/12 (74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007405
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 24 日 (24.05.2004)
- (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2003-147809 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オムロン株式会社 (OMRON CORPORATION) [JP/JP]; 〒6008530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町 8 0 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北村 恭司 (KITA-MURA, Kyoji) [JP/JP]; 〒6008530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町 8 0 1 番地 オムロン株式会社内 Kyoto (JP). 伊藤 満雄 (ITO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒6008530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町 8 0 1 番地 オムロン株式会社内 Kyoto (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURING RESIN COMPOSITION, OPTICAL COMPONENT AND OPTICAL WAVEGUIDE

(54) 発明の名称: 硬化型樹脂組成物、光学部品および光導波路

(57) Abstract: Disclosed is a curing resin composition which is excellent in heat-resistant properties such as thermal decomposition resistance and coloring resistance and suitable for forming an optical component whose refractive index is precisely controlled, especially for forming an optical waveguide. The curing resin composition contains, as the indispensable components, (A) a monomer having a polycyclic alicyclic hydrocarbon skeleton and two or more terminal radical polymerizable groups, (B) a monomer having a perfluoroalkylene skeleton and two or more terminal radical polymerizable groups, and (C) a photopolymerization initiator or/and a thermal polymerization initiator. An optical component, in particular an optical waveguide which is produced by photopolymerizing or/and thermally polymerizing this curing resin composition is also disclosed.

(57) 要約: 耐熱分解性及耐着色性などの耐熱性に優れると同時に、屈折率が精密に制御された光学部品、特に光導波路の形成に好適な硬化型樹脂組成物を提供すること。(A) 多環式脂環族炭化水素骨格と 2 個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、(B) パーフルオロアルキレン骨格と 2 個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、および (C) 光重合開始剤または/および熱重合開始剤を必須成分とする硬化型樹脂組成物。この硬化型樹脂組成物を光硬化または/および熱硬化して形成される光学部品、特に光導波路。

WO 2004/104059 A1

明 細 書

硬化型樹脂組成物、光学部品および光導波路

5 技術分野

本発明は、硬化型樹脂組成物、光学部品および光導波路に関する。詳しくは、本発明は、光硬化または／および熱硬化により、耐熱性に優れていると同時に、精密に屈折率が制御された硬化物を形成する硬化型樹脂組成物および形成された硬化物からなる光学部品、さらに光導波路に関する。

10

背景技術

ポリマー材料を用いた光学部品には、マイクロレンズとマイクロレンズ・アレイ、フレネル・レンズ、レンチキュラー・レンズ、プリズム・シート、回折格子、非球面レンズ、カメラ・レンズ、眼鏡レンズなどのような光学レンズ類と光ファイバー、光導波路、光スイッチなどのような光通信部品類などがある。いずれの光学部品においても、屈折率制御は重要であるが、中でも、光導波路においては、小数点以下3桁以下の屈折率を精密に制御しなければならない。屈折率の精密な制御は、ポリマー材料ばかりでなく光導波路の形成方法によっても影響を受けるため、光導波路用のポリマー材料とともに、形成方法についても多くの提案がなされてきた。主要な形成方法を分類すると、下記のようなになる。

20

選択重合法：ポリマー・フィルム（基材）に、光重合開始剤を含有するモノマー（光重合後のポリマーの屈折率が基材より小さい）を含浸させた後、ホトマスクをとおしてクラッド部にのみ光照射を行い、重合反応させる。その後、未照射部分（コア部）のモノマーを溶剤などを用いて除去することにより光導波路を形成する方法。

25

フォトリソグラフィー＋R I E法：フォトリソグラフィーにより光導波路層を形成した後、ドライエッチングによりコア部を形成し、さらに、上部クラッド部を塗布、形成する方法。

直接露光法：フォトリソグラフィーによりコア部を形成した後、上部クラッド

部を塗布、形成する方法。

ブリーチ法：ポリマー膜の任意の部分に、ホトマスクをとおしてクラッド部にのみ光などのエネルギーを照射することにより、化学反応させて、屈折率を変化させることにより形成する方法。

- 5 スタンパー法：基板上に塗布されたモノマー（下部クラッド部）に、スタンパーを用いて凹部を硬化形成した後、凹部にコア部のモノマーを充填硬化し、最後に上部クラッド部を形成する方法。

これらの形成方法の中で、生産性と低コスト化が期待されているのが、スタンパー法と言われており、この形成方法に適合するのは、ラジカル重合型アクリレート・モノマーまたは光カチオン重合型エポキシ樹脂などである。

- 10 例えば、フッ素化エポキシ樹脂またはフッ素化エポキシ（メタ）アクリレート・モノマーを使用する提案がなされているが（特開平6-174956号公報）、硬化後のポリマーには水酸基が含有されているために、光通信に用いる波長帯、特に、1550nm帯域における光損失が非常に大きいという問題がある。
- 15 エポキシ（メタ）アクリレート基を含有しない直鎖状のフッ素含有（メタ）アクリレート・モノマーも市販はされているが、これらのポリマーは耐熱性がなく、特に、高温下での半田による実装工程において、ポリマーが変形や着色をしたり、熱分解などが発生するという耐熱性不良の問題がある。

- 20 また、含フッ素（メタ）アクリレート・モノマーやその単独重合体あるいは他の（メタ）アクリレート・モノマーとの共重合体のような含フッ素化合物と非フッ素多官能（メタ）アクリレート・モノマーとを成分とする光学レンズ用活性エネルギー線硬化性組成物が提案されている（特開2001-74912号公報）。非フッ素多官能（メタ）アクリレート・モノマーとしては、脂肪族または芳香族多価（メタ）アクリレート類やジシクロペンテニル（メタ）アクリレートが例示
- 25 されている。しかし、この提案では、硬化物（光学レンズ）の低屈折率性は実現できるが、高温下での耐熱分解性、耐着色性などの耐熱性が低下するという問題がある。

上記のような光損失や耐熱性不良の問題を解決するために、例えば、フッ素化ポリイミドを主骨格として、耐熱性を確保する提案（特開平7-36068号公

報) がなされているが、フッ素化ポリイミドを主骨格とするポリマーから形成された光導波路には、

- (1) 耐湿性が不十分である、
 - (2) 芳香環に起因する複屈折が大きい、
 - 5 (3) 屈折率制御が困難である、
- などの問題がある。

上記したように、従来の技術においては、ポリマー材料の高温下での耐熱分解性や耐着色性などの耐熱性と小数点以下 3 桁以下の屈折率制御とを両立させることは非常に困難であった。

10

発明の開示

(発明が解決しようとする技術的課題)

本発明は、上記した従来の技術の問題点を解決するためになされたものである。

- 即ち、本発明は、耐熱分解性や耐着色性などの耐熱性に優れていると同時に、
15 屈折率が精密に制御された光学部品、特に、スタンパー法による光導波路の形成に好適な硬化型樹脂組成物を提供することを目的としている。

- なお、本明細書中、「屈折率が精密に制御された」との表現は、同一の硬化型樹脂組成物から、繰り返し硬化形成された複数個の硬化物の屈折率のばらつきが、
20 小数点以下 4 桁、具体的には ± 0.0005 の範囲内に制御されていることを表している。

(その解決方法)

本発明者らは、上記目的を達成するために、重合性モノマーの組み合わせについて広範な研究を続けてきたところ、特定の 2 種類の重合性モノマーを組み合わせた場合にのみ、上記目的を達成できることを見だし、本発明に到達した。

- 25 即ち、本発明は、

(A) 多環式脂環族炭化水素骨格と 2 個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、

(B) パーフルオロアルキレン骨格と 2 個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、および

(C) 光重合開始剤または／および熱重合開始剤
を必須成分とする硬化型樹脂組成物である。

また、本発明は、上記硬化型樹脂組成物を、光硬化または／および熱硬化して
形成される硬化物および光学部品、特に光導波路である。

5 (従来技術より有効な効果)

本発明の硬化型樹脂組成物の硬化物は、優れた耐熱性と精密に制御された屈折
率を共有するばかりではなく、低光損失や良好なスタンパー離型性などの特長を
も有している。そのため、本発明の硬化型樹脂組成物は、多様な光学レンズ類や
光通信部品類のような光学部品への使用が好適なポリマー材料であり、特に、精
10 密な屈折率制御が要求される光導波路のポリマー材料として最適である。さらに、
本発明の硬化物の特長を活かして、光学部品以外の用途、例えば、耐熱性コーテ
ィングや耐擦傷性コーティング、撥水性コーティングなどへの応用も可能である。

図面の簡単な説明

15 図1 本発明の硬化型樹脂組成物を用いて、光導波路を形成する方法の一例を
示す工程流れ図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化型樹脂組成物は、上記したとおり、

20 (A) 多環式脂環族炭化水素骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有する
モノマー（以下、成分（A）と表記する。） 、

(B) パーフルオロアルキレン骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有す
るモノマー（以下、成分（B）と表記する。） 、および

25 (C) 光重合開始剤または／および熱重合開始剤（以下、成分（C）と表記す
る。）

を必須成分としている。

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

「成分（A）」

本発明の成分（A）であるモノマーは、多環式脂環族炭化水素骨格と2個以上

の末端ラジカル重合基を併有している。脂環族炭化水素骨格とは、芳香族性を示さない環式炭化水素骨格のことである。脂環族炭化水素骨格には、1環式と2環式以上の多環式とがあり、広義では、テルペン類やステロイド類も含まれる。本発明においては、硬化物の耐熱性をより優れたものとするために、分子構造が特にかさ高い2環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格でなければならない。より好ましくは、3環式以上の脂環族炭化水素骨格である。1環式脂環族炭化水素骨格のモノマーでは、耐熱性が不十分であり、前記した本発明の目的を達成できない。また、脂環族炭化水素骨格以外の炭化水素骨格のモノマーである脂肪族炭化水素骨格のモノマーでは、硬化物の耐熱性が不十分であり、一方、芳香族炭化水素骨格のモノマーでは、よく知られているように、芳香環に起因する硬化物の複屈折が大きくなり、また、耐熱性も不十分である。

多環式脂環族炭化水素骨格には、二重あるいは三重結合のような内部不飽和結合があってもよく、また、炭素数が比較的少ない低級アルキル基の置換基があってもよい。多環式脂環族炭化水素骨格を構成する各環内の炭素数としては、炭素数3～12が知られているが、化学的に安定な炭素数5～8が好ましく、炭素数5または6の環によって構成される多環式脂環族炭化水素骨格が特に好ましい。

具体的には、多環式脂環族飽和炭化水素骨格で例示すると、ビシクロ〔2. 1. 1〕ヘキサン、ビシクロ〔4. 1. 0〕ヘプタン、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン（ノルボルナン）、ビシクロ〔3. 2. 1〕オクタン、ビシクロ〔4. 2. 0〕オクタン、ビシクロ〔4. 3. 0〕ノナン、ビシクロ〔4. 4. 0〕デカン（デカヒドロナフタレン）、ビシクロ〔4. 2. 2〕デカンなどのような2環式、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカン、トリシクロ〔3. 3. 1. 1^{3, 7}〕デカン（アダマンタン）、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2, 7}〕ウンデカンなどのような3環式、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}〕ドデカンなどのような4環式がある。

本発明の成分（A）であるモノマーが有する末端ラジカル重合基とは、モノマー分子の末端に位置し、光重合開始剤または熱重合開始剤（成分（C））の存在下で、光照射または加熱のいずれかによってラジカル重合し得る末端不飽和結合基のことである。そのようなラジカル重合基としては、具体的には、（メタ）ア

クリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基(アリル基とメタリル基を含む。以下も同様である。)、エチニル基、イソプロペニル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルケトン基、ビニルエステル基、ビニルアミノ基などがある。なお、本明細書中、(メタ)アクリロイルオキシ基や(メタ)アクリルアミド基などの表記は、それぞれ、アクリロイルオキシ基とメタクリロイルオキシ基の両者およびアクリルアミド基とメタクリルアミド基の両者を表わす。

成分(A)のモノマーとしては、上記した末端ラジカル重合基の群から選択される2個以上の重合基を有さなければならない。多環式脂環族炭化水素骨格と1個のみの末端ラジカル重合基を併有するモノマーでは、たとえ骨格に不飽和結合を有していても、末端ラジカル重合基と骨格の不飽和結合とは、重合性に大きな差異があるため、通常、末端ラジカル重合基の重合反応のみとなるので、硬化物の耐熱性は不十分となる。

硬化性(重合性)や硬化物の物性などから選択すれば、成分(A)のモノマーが有する好ましい末端ラジカル重合基は、(メタ)アクリロイルオキシ基とビニル基であり、本発明の成分(A)であるモノマーは、これらのラジカル重合基を2個以上有さなければならない。モノマーが有する2個以上の末端ラジカル重合基は、それぞれ異なっている、あるいは同一であってもかまわない。さらに好ましい末端ラジカル重合基は、(メタ)アクリロイルオキシ基であり、(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する3環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格のモノマーが特に好ましい。具体的には、ジメチロールトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジ(メタ)アクリレート、1,3-ジメチロールトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカンジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1,3-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシカルボ)トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル)トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカンなどが、特に好ましいモノマーとして例示できる。

このような例示したモノマーの製造方法としては、公知の常法がそのまま採用

5 できる。例えば、溶媒中で、ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンと（メタ）アクリル酸または、（メタ）アクリル酸クロライドとのエステル化反応により、ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジ（メタ）アクリレートが得られる。また、例えば、溶媒中で、1, 3-ビス（カルボキシメチル）トリシクロ〔3. 3. 1. 1^{3, 7}〕デカンと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとのエステル化反応により、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル）トリシクロ〔3. 3. 1. 1^{3, 7}〕デカンが得られる。

「成分（B）」

10 本発明の成分（B）であるモノマーは、パーフルオロアルキレン骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有している。パーフルオロアルキレン骨格とは、アルキレン基の全てのC-H結合をC-F結合に置換した骨格構造であり、一般的に、パーフルオロアルキレン基と称される。パーフルオロアルキレン基は、一般式が—(CF₂)_n—として表される。nとしては、2～12の範囲の整数が好ましく、2～8の範囲の整数がより好ましい。パーフルオロアルキレン基には、側鎖基として、低級パーフルオロアルキル基があってもかまわない。nが13以上になると、硬化物の耐熱性の低下が大きくなるので好ましくない。

15 アルキレン基、フッ素以外のハロゲン化アルキレン基や、アルキレン基の一部がフッ素化されたフッ素化アルキレン基を有するモノマーでは、硬化物の耐熱性が不良となり、本発明の目的を達成できない。

20 本発明の成分（B）であるモノマーが有する末端ラジカル重合基とは、前記した成分（A）であるモノマーにおいて列挙したラジカル重合基と同一である。

25 成分（B）のモノマーにおいても、前記した末端ラジカル重合基の群から選択される2個以上の重合基を有さなければならない。末端ラジカル重合基が1個のみのモノマーでは、硬化物の耐熱性が良好とはならない。成分（A）であるモノマーの場合と同様に、硬化性や硬化物の物性などから選択すれば、成分（B）のモノマーが有する好ましい末端ラジカル重合基は、（メタ）アクリロイルオキシ基とビニル基である。モノマーが有する2個以上の末端ラジカル重合基は、それぞれ異なっている、あるいは同一であってもかまわない。さらに好ましい末端

ラジカル重合基は（メタ）アクリロイルオキシ基であり、末端（メタ）アクリロ
イルオキシ基を2個以上有する、上記したパーフルオロアルキレン基を骨格とす
るモノマーが特に好ましい。具体的には、 $-(CF_2)_m-$ ($m=2\sim12$) の一般
式で表わされるパーフルオロアルキレン基の両末端に、（メタ）アクリロイルオ
キシメチル基または2-（メタ）アクリロイルオキシエチル基を直接有するモノ
マーおよび $-(CF_2)_n-$ ($n=2\sim8$) の一般式で表わされるパーフルオロアル
キレン基の両末端に、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシカルボ基を
直接有するモノマーが好ましいモノマーであり、前者のモノマーにおける炭素数
2～8のパーフルオロアルキレン- ω, ω' -ビス（（メタ）アクリロイルオキシ
メチル）およびパーフルオロアルキレン- ω, ω' -ビス（2-（メタ）アクリロ
イルオキシエチル）が特に好ましいモノマーである。

このような例示したモノマーの製造方法としては、公知の常法がそのまま採用
できる。例えば、溶媒中で、パーフルオロテトラメチレン-1, 4-ビス（ヒド
ロキシメチル）と（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸クロライドとの
エステル化反応により、パーフルオロテトラメチレン-1, 4-ビス（（メタ）
アクリロイルオキシメチル）が得られる。また、例えば、溶媒中で、パーフルオ
ロテトラメチレン-1, 4-ジカルボン酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アク
リレートとのエステル化反応により、パーフルオロテトラメチレン-1, 4-ビス
（2-（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシカルボ）が得られる。

本発明の硬化型樹脂組成物における成分（A）と成分（B）の配合比率として
は、（A）：（B）＝80：20～55：45（重量％）の範囲が好ましく、
（A）：（B）＝75：25～60：40（重量％）の範囲が特に好ましい。硬
化物の屈折率を精密に制御するためには、屈折率の低い成分（B）の配合比率を
大きくする方が有利であるが、配合比率が45重量％を超えると、硬化物の耐熱
性の低下が大きくなる傾向になるので好ましくない。一方、成分（B）の配合比
率が20重量％未満であると、硬化物の耐熱性は十分であるが、屈折率の精密な
制御は困難となるので好ましくない。

「成分（C）」

本発明の成分（C）である光重合開始剤は、光照射により本発明の硬化型樹脂

組成物を硬化させるための必須成分である。

光重合開始剤としては本発明に限定されるような化合物はなく、一般的に使用されている光重合開始剤、即ち、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ジアセチル類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチル
5 ケタノール類、ベンゾイルベンゾエート類、ヒドロキシフェニルケトン類、アミノフェニルケトン類などのカルボニル化合物系光重合開始剤、チウラムサルファイド類、チオキサントン類などの有機硫黄化合物系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド類、アシルホスフィン酸エステル類などの有機磷化合物系光重合開始剤などが全て使用できる。本発明では、このような多種類の光重合開始剤を
10 単独に、あるいは、2種類以上を組み合わせ使用して使用する。

光重合開始剤（C）の配合比率は、成分（A）と成分（B）の総量に対して0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%である。配合比率が0.5重量%未満では、光硬化性が不十分となり、10重量%を超えると、硬化反応が急激となりすぎて、硬化物の物性に悪い影響を与えるので好ましくない。

15 本発明の別の成分（C）である熱重合開始剤は、熱により分解してラジカルを発生する熱重合開始剤のうち、熱分解温度が約30℃以上、好ましくは、約60℃以上の熱重合開始剤が使用される。そのような熱重合開始剤としては、従来からラジカル重合反応の熱重合開始剤として一般的に使用されている化合物のうち、気体や水のような副生成物を生成しない有機過酸化物の使用が特に好適である。
20 熱分解温度が約30℃未満の熱重合開始剤を使用すると、本発明の硬化型樹脂組成物が不安定となるので好ましくない。

有機過酸化物は、化学構造によって、アルキルまたはアリール・ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルまたはジアリール・パーオキサイド類、アルキル・パーオキサイド酸およびそのエステル類、ジアシル・パーオキサイド類、ケトン・
25 パーオキサイド類などに分類される。本発明においては、いずれの有機過酸化物も使用できる。

熱重合開始剤（C）の配合比率は、成分（A）と成分（B）の総量に対して0.5～5重量%、好ましくは1～3重量%である。配合比率が0.5重量%未満では、熱硬化性が不十分となり、5重量%を超えると、硬化反応が急激となりすぎ

て、硬化物の物性に悪い影響を与えるので好ましくない。本発明においては、このような有機過酸化物の1種類を単独に、あるいは、2種類以上を組み合わせ使用して使用する。

5 本発明においては、光重合開始剤と熱重合開始剤である有機過酸化物が、それぞれ単独に配合されるか、あるいは、組み合わせで配合される。組み合わせで配合される場合も、それぞれの配合比率は上記したとおりである。

10 本発明の硬化型樹脂組成物には、前記した末端ラジカル重合基をモノマー分子末端に1個以上有する本発明の成分(A)および成分(B)以外のモノマーを反応性希釈剤として配合してもよい。反応性希釈剤は、本発明の硬化型樹脂組成物の粘度や硬化性、あるいは、硬化物の物性などの調整が必要な場合に配合される。そのようなモノマーとしては、光硬化性や熱硬化性を、成分(A)と成分(B)と同等にするために、同じ末端ラジカル重合基である(メタ)アクリロイルオキシ基あるいはビニル基を有するモノマーが好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーがより好ましい。(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有するモノマーがさらに好ましい。具体的には、脂肪族や1環式脂環族などの2価以上の多価(メタ)アクリレート・モノマーである。

15 反応性希釈剤の配合比率は、成分(A)と成分(B)の総量に対して20重量%以下である。配合比率が20重量%を超えると、硬化物の耐熱性の低下が大きくなるので好ましくない。

20 本発明の硬化型樹脂組成物には、光硬化あるいは熱硬化反応を阻害しない範囲であれば、必要に応じて、重合禁止剤、消泡剤、光安定剤、熱安定剤、レベリング剤、カップリング剤、耐電防止剤などの添加剤を少量添加してもよい。

25 光重合開始剤(C)を配合した光硬化の場合は、紫外線を照射するのが一般的である。紫外線の光源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライド灯、カーボンアーク灯、キセノン灯などがあるが、高圧水銀灯あるいはメタルハライド灯の使用が好適である。紫外線照射量は、本発明の硬化型樹脂組成物の成分構成によっても異なるが、通常、 $1,000 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

熱重合開始剤(C)である有機過酸化物を配合した熱硬化の場合は、前記した

有機過酸化物の熱分解温度以上に加熱して硬化させる。したがって、加熱温度は、配合する有機過酸化物の種類に依存するが、加熱時間は、通常、10～60分間である。

5 光重合開始剤と有機過酸化物をともに配合した光硬化と熱硬化を組み合わせた硬化の場合は、まず、紫外線照射により、光硬化したのち、加熱により熱硬化して硬化を完了させるのが一般的である。熱硬化に比べて、光硬化は取扱い性、硬化速度などに優れているため、本発明の硬化型樹脂組成物においては、光硬化、即ち、紫外線硬化を採用することが好ましい。

10 本発明の硬化型樹脂組成物を光硬化または／および熱硬化させて形成される硬化物は、耐熱分解性や耐着色性などの耐熱性に優れていると同時に、屈折率が精密に制御されている。したがって、本発明の硬化型樹脂組成物は前記した光学部品の形成に好適である。さらに、本発明の硬化型樹脂組成物を使用して光硬化スタンパー法によって光導波路を形成した場合、スタンパー法の形成性は良好であり、形成された光導波路は、光損失が小さいという特徴も有しているので、光導波路の形成には特に好適である。

15 以下に、本発明の硬化型樹脂組成物を用いて、光導波路を形成する方法について図1を用いて説明する。図1に示す方法は、スタンパー法を図示しているが、本発明の光導波路は、前記したフォトリソグラフィ＋RIE法や直接露光法などの公知の方法によって形成することも可能である。本発明の硬化型樹脂組成物は、光導波路1（図1（F）参照）のクラッド部2（下部2a；上部2b）およびコア部3の一方にのみ使用されてもよいが、両方に使用されることが好ましい。光導波路においては、クラッド部の屈折率がコア部の屈折率よりわずかに低くなるように形成される。クラッド部およびコア部の両方が本発明の硬化型樹脂組成物から形成される場合は、成分（A）のモノマーと成分（B）のモノマーの配合比率を少し変化させるだけで、クラッド部とコア部の屈折率の調整が可能である。

25 光導波路を形成する場合には、まず、図1（A）に示すように、下部クラッド部用硬化型樹脂組成物12aを基板10上に、スピコート法、ドクターブレード法などのような公知の方法により塗布した後、凸型スタンパー11を押圧する。次いで、その押圧状態のままで、光硬化または／および熱硬化させることにより、

コア部の彫り込み部 1 3 を有する下部クラッド部 2 a を形成する (図 1 (B) および (C))。凸型スタンパーを離型後、彫り込み部 1 3 に、コア部用硬化型樹脂組成物 1 4 を充填し、平板 1 5 を押圧した状態で、光硬化または／および熱硬化させることにより、コア部 3 を形成する (図 1 (D))。最後に、上部クラッド部用硬化型樹脂組成物 1 2 b を塗布し、基板 1 6 を押圧した状態で、光硬化または／および熱硬化させることにより、上部クラッド部 2 b を形成し (図 1 (E))、基板を取り去れば光導波路 1 が完成する (図 1 (F))。なお、基板 1 0 および 1 6 としては、光硬化を行う場合は、ガラス板のような透明基板を使用する。

10 (実施例)

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

耐熱性と屈折率精密制御性は、次記する試験方法によって測定した。

耐熱性試験

15 スペース・テープを挟んで、間隔が $20 \pm 1 \mu\text{m}$ に保持された 2 枚のガラス板 (厚さ 0.7 mm、寸法 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) の間に硬化型樹脂組成物を注入した後、高圧水銀灯により、ガラス表面での紫外線照射量が $3,000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ となるまで紫外線照射をした。

次に、ガラス板を剥離して、光硬化した樹脂膜を取り出し、中央部から測定用試験片 (重量 = 10 mg) を採取した。続いて、TG-DTA 測定装置 (セイコーインスツルメンツ (株) 製、型式: 220) を用いて、室温から 250°C まで、 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で昇温し、 250°C 到達時の熱重量減少率を測定し、耐熱性の測定結果とした。また、測定後の試験片の着色の程度を目視判定した。

屈折率精密制御性試験

25 耐熱性測定用の試験片の作製と同じ手順と条件にしたがって、同一の硬化型樹脂組成物から光硬化した樹脂膜を、別々に 5 回繰り返して作製し、それぞれの硬化樹脂膜の中央部の屈折率を測定して、屈折率のばらつきを算出した。屈折率の測定は、プリズムカップリング法にしたがい、プリズムカップラ (メトリコン社製: 型式 2010) を用いて、 23°C において、小数点以下 4 桁の有効数字まで

測定した。

<実施例 1>

ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレート（共栄社化学（株）製品、商品名：ライトアクリレートDCP-A）：7. 000 g、
5 パーフルオロオクタメチレン-1, 8-ビス（アクリロイルオキシメチル）（共栄社化学（株）製品、商品名：フルオロライトFA-16）：3. 000 gおよび光重合開始剤であるダロキュア1173（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製品）0. 200 gを混合、溶解して、本発明の硬化型樹脂組成物（I）を調製した。

10 この硬化型樹脂組成物（I）を用いて、上記した方法にしたがって、光硬化した樹脂膜を得た。得られた光硬化樹脂膜の透明性は非常に良好であった。この光硬化樹脂膜の耐熱性試験による熱重量減少率は1%以下であり、優れた耐熱性を示した。また、耐熱性試験後の試験片に着色は見られてなかった。屈折率のばらつきは、1. 4923±0. 0003であり、非常に優れた屈折率精密制御性を示した。
15

<比較例 1>

実施例1におけるジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレートの代わりに、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕-3-デセニルアクリレート（日立化成工業（株）製品、商品名：FA-511A）7. 000 gを使用する以外は、実施例1と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物（1）を調製した。
20

この硬化型樹脂組成物（1）を用いて、同様にして、光硬化した樹脂膜を得た。この光硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による熱重量減少率は30%と極めて大きく、試験片は黄色に着色した。

25 <比較例 2>

実施例1におけるジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレートの代わりに、ビスフェノールAジグリシジルエーテル・メタクリル酸2モル付加物（共栄社化学（株）製品、商品名：エポキシエステル3000A）7. 000 gを使用する以外は、実施例1と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物（1）を調製した。

脂組成物（２）を調製した。

この硬化型樹脂組成物（２）を用いて、同様にして、光硬化した樹脂膜を得た。この光硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による重量減少率は１０％と非常に大きく、試験片は黄色に着色した。

５ ＜比較例３＞

実施例１におけるジメチロールトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカンジアクリレートに代わって、ネオペンチルグリコールジアクリレート７．０００ｇを使用する以外は、実施例１と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物（３）を調製した。

１０ この硬化型樹脂組成物（３）を用いて、同様にして、光硬化した樹脂膜を得た。この光硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による重量減少率は２１％と非常に大きく、試験片は黄色に着色した。

 ＜比較例４＞

１５ 実施例１におけるジメチロールトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカンジアクリレートに代わって、１，４－ジメチロールシクロヘキサンジアクリレート７．０００ｇを使用する以外は、実施例１と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物（４）を調製した。

 この硬化型樹脂組成物（４）を用いて、同様にして、光硬化した樹脂膜を得た。この光硬化樹脂膜は少し濁っており、耐熱性試験による重量減少率は１３％と非常に大きく、試験片はかなり黄色に着色した。

 ＜比較例５＞

 実施例１におけるパーフルオロオクタメチレン－１，８－ビス（アクリロイルオキシメチル）に代わって、パーフルオロオクチルエチルアクリレート（共栄社化学（株）製品、商品名：ライトアクリレートＦＡ－１０８）３．０００ｇを使用する以外は、実施例１と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物（５）を調製した。

 この硬化型樹脂組成物（５）を用いて、同様にして、光硬化した樹脂膜を得た。この光硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による熱重量減少率は１５％と非常に大きく、試験片は少し黄色に着色した。

<実施例 2>

1, 3-ビス (カルボキシメチル) トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン
(1, 3-アダマンタンジ酢酸) (東京化成工業 (株) 製品) と過剰の 2-ヒド
ロキシエチルアクリレート (共栄社化学 (株) 製品、商品名: ライトエステル H
5 OA) とを、トルエン溶媒中でエステル化反応させた後、溶媒と未反応の 2-ヒ
ドロキシエチルアクリレートを留去するという常法により、固状の 1, 3-ビス
(2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル) トリシクロ [3. 3. 1.
1^{3, 7}] デカンを得た。

得られた 1, 3-ビス (2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル)
10 トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン 6. 000 g、パーフルオロテトラメ
チレン-1, 4-ビス (アクリロリルオキシメチル) (アズマックス (株) 製品、
商品名: F06086D) 3. 500 g、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン
ジアクリレート 0. 500 g および t-ブチルパーオキシアセテート 0. 200
g を混合、溶解して、本発明の硬化型樹脂組成物 (II) を調製した。

15 この硬化型樹脂組成物 (II) を、前記した耐熱性試験方法の試験片の作製の場合と同様にして、2 枚のガラス板の間に注入したのち、加熱炉中に静置し、100℃で40分間、続いて、120℃で10分間加熱し、熱硬化した樹脂膜を得た。この熱硬化樹脂膜の透明性は非常に良好であった。耐熱性試験による熱重量減少率は、1%以下であり、優れた耐熱性を示した。また、耐熱性試験後の試験片に
20 着色は見られなかった。屈折率のばらつきは、1. 5015 ± 0. 0003 であり、非常に優れた屈折率精密制御性を示した。

<比較例 6>

1-カルボキシメチルトリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン (1-アダマンタンジ酢酸) (東京化成工業 (株) 製品) と過剰の 2-ヒドロキシエチルアクリ
25 レート (前出) とを、トルエン溶媒中でエステル化反応させた後、溶媒と未反応の 2-ヒドロキシエチルアクリレートを留去するという常法により、固状の 1-
(2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル) トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカンを得た。

得られた 1- (2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル) トリシク

ロ〔3. 3. 1. 1^{3, 7}〕デカン6. 000 gを、実施例2において使用した1, 3-ビス(2-アクリロイルオキシエチルオキシカルボメチル)トリシクロ〔3. 3. 1. 1^{3, 7}〕デカンの代わりに使用する以外は、実施例2と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物(6)を調製した。

- 5 この硬化型樹脂組成物(6)を用いて、実施例2と同様にして、熱硬化した樹脂膜を得た。この熱硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による熱重量減少率は10%と非常に大きく、試験片は黄色に着色した。

<比較例7>

- 10 実施例2におけるパーフルオロテトラメチレン-1, 4-ビス(アクリロリルオキシメチル)の代わりに、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート(アズマックス(株)製品、商品名:F05906D-D)3. 500 gを使用する以外は、実施例2と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物(7)を調製した。

- 15 この硬化型樹脂組成物(7)を用いて、実施例2と同様にして、熱硬化した樹脂膜を得た。この熱硬化樹脂膜は白濁しており、耐熱性試験による熱重量減少率は20%と非常に大きく、試験片は少し黄色に着色した。

<実施例3>

- 20 光導波路においては、コア部とクラッド部には、0. 50%程度の屈折率差を設ける必要がある。コア部用として、実施例1における硬化型樹脂組成物(I)を用い、一方、クラッド部用として、ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレート(前出)7. 000 g、パーフルオロオクタメチレン-1, 8-ビス(アクリロイルオキシメチル)(前出)3. 300 gおよびダロキュア1173(前出)0. 206 gを混合、溶解した硬化型樹脂組成物(III)を用いて、以下の方法にしたがって光導波路を形成した。

- 25 硬化型樹脂組成物(III)をガラス基板上に塗布した後、凸型スタンパー(金型:凸型寸法=5 μm×5 μm×10 mm)を押圧した状態で、光硬化(紫外線照射量=3, 000 mJ/cm²)させた後、凸型スタンパーを離型して、コア部の彫り込み部を有する下部クラッド部を形成した。

上記彫り込み部に硬化型樹脂組成物(I)を充填し、平板を押圧した状態で、

光硬化（紫外線照射量＝3, 000 mJ/cm²）させることにより、コア部を形成した。なお、いずれのスタンパーも離型性は良好であった。

さらに、硬化型樹脂組成物（III）を塗布し、ガラス基板を押圧した状態で、光硬化（紫外線照射量＝3, 000 mJ/cm²）させることにより、上部クラッド部を形成した。

形成された光導波路のコア部を断面に切断し、250℃×5分間の耐熱性試験後の断面の状態を観察したが、外観に変化は見られなかった。また、光導波も確認できた。光損失の測定値は1, 310 nmで0.4 dB/cmおよび1, 550 nmで0.9 dB/cmと良好な値を得た。

<比較例8>

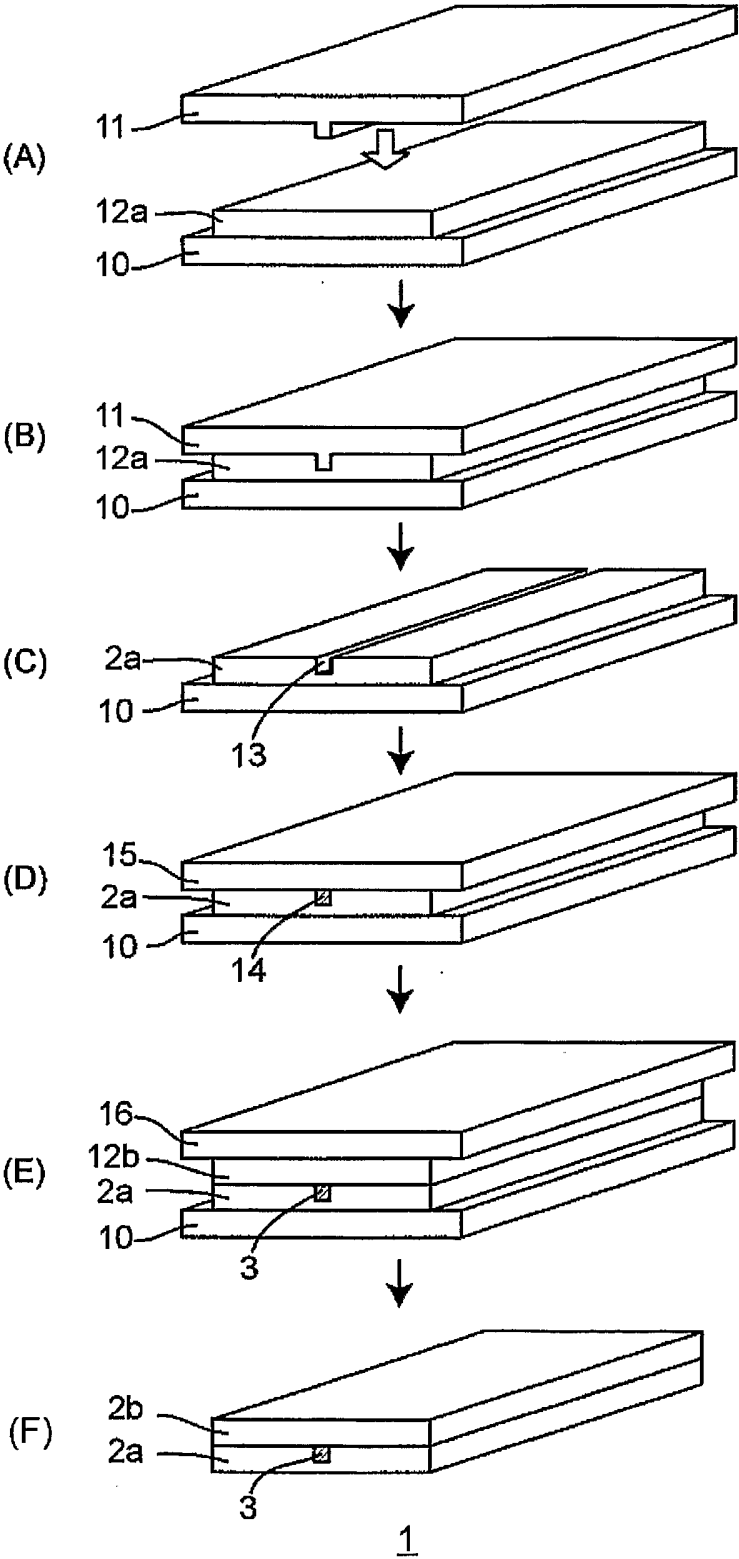
コア部用として、ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレート（前出）8. 000 g、オクタメチレングリコール1, 8-ジアクリレート2. 000 gおよびダロキュア1173（前出）0. 200 gを混合、溶解した硬化型樹脂組成物（8）を用い、一方、クラッド部用として、ジメチロールトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジアクリレート（前出）3. 000 g、トリエチレングリコールジアクリレート：7. 000 gおよびダロキュア1173（前出）0. 200 gを混合、溶解した硬化型樹脂組成物（9）を用いて、実施例3と同じ手順と条件にしたがって、光導波路を形成した。

この形成された光導波路のコア部を断面に切断し、250℃×5分間の耐熱性試験後の断面の状態を観察したところ、コア部にはゆがみとクラッド部からの界面剥離が発生していた。また、光導波は全く確認できなかった。

請求の範囲

1. (A) 多環式脂環族炭化水素骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、
- 5 (B) パーフルオロアルキレン骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマー、および
- (C) 光重合開始剤または／および熱重合開始剤を必須成分とする硬化型樹脂組成物。
2. 末端ラジカル重合基が(メタ)アクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項1に記載の硬化型樹脂組成物。
- 10 3. 多環式脂環族炭化水素骨格が3環式以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化型樹脂組成物。
4. パーフルオロアルキレン骨格が、炭素数2～8のパーフルオロアルキレン骨格であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。
- 15 5. パーフルオロアルキレン骨格と2個以上の末端ラジカル重合基を併有するモノマーが、炭素数2～8のパーフルオロアルキレン- ω , ω' -ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)または-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。
- 20 6. 請求項1～5のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物を光硬化または／および熱硬化して形成された、優れた耐熱性と精密に制御された屈折率を共有する硬化物。
7. 請求項6に記載の硬化物からなる光学部品。
8. 請求項7に記載の硬化物からなる光導波路。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F220/20, G02B1/04, G02B6/12

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)

Int.Cl⁷ C08F220/20, G02B1/04, G02B6/12

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

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

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-286316 A (Omron Corp.), 10 October, 2003 (10.10.03), Full text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2003-172832 A (Tokuyama Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-74912 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 23 March, 2001 (23.03.01), Full text (Family: none)	1-8

☒ 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
15 July, 2004 (15.07.04)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007405

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 4-102240 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 April, 1992 (03.04.92), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 63-243109 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 October, 1988 (11.10.88), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 61-287913 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 18 December, 1986 (18.12.86), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F220/20, G02B1/04, G02B6/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F220/20, G02B1/04, G02B6/12		
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		
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)		
CA, 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 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-286316 A(オムロン株式会社)2003. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2003-172832 A(株式会社トクヤマ)2003. 06. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-74912 A(大日本インキ化学工業株式会社)2001. 03. 23, 全文(ファミリーなし)	1-8
☒ 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	国際調査報告の発送日	
15. 07. 2004	03. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 8930
	電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

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 請求の範囲の番号
A	JP 4-102240 A(日本化薬株式会社)1992. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 63-243109 A(日本合成ゴム株式会社)1988. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 61-287913 A(三菱油化株式会社)1986. 12. 18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8