

(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
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/116861 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041194
- (22) 国際出願日: 2023年11月16日(16.11.2023)
- (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 2022-190124 2022年11月29日(29.11.2022) JP
特願 2023-140958 2023年8月31日(31.08.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松岡 龍一 (MATSUOKA Ryuichi);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 神成 広義 (KANNARI Hiroyoshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). エンゲル ミヒヤエル(ENGEL Michael); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 山口 純司(YAMAGUCHI Junji); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 新井 久由(ARAI Hisayoshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED ARTICLE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a material from which a cured article can be produced, in which the cured article has small absorption (low optical absorption loss) in a near infrared region that is employed in optical communications, excellent heat resistance and excellent productivity (UV curability); and an optical waveguide and an optical adhesive agent each produced using the material. More specifically provided is a curable resin composition characterized by containing the following components (A) to (C) as essential components ((A) a polysiloxane resin having at least one reactive group selected from the group consisting of a (meth)acryloyl group and a styryl group; (B) a (meth)acrylic acid derivative having a structure represented by general formula (1); and (C) a radical polymerization initiator).

(57) 要約: 光通信で使用される近赤外線領域において吸収が小さく(低光吸収損失)、耐熱性に優れることに加えて、生産性(UV硬化性)に優れた硬化物が得られる材料、及び該材料を使用してなる光導波路や光接着剤を提供することを目的とする。具体的には、成分(A)~(C)を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物((A) (メタ)アクリロイル基、およびスチリル基からなる群から選ばれる1種以上の反応性基を有するポリシロキサン樹脂(B) 一般式(1)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸誘導体(C)ラジカル重合開始剤)とすることを特徴とする。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、光学用途、例えば、光通信用途及び光集積回路用途に用い得る光導波路、又は光学接着剤、又は透明封止剤、又はそれらの関連部品として有用な、重合性組成物（以下「樹脂」と略すことがある）、及び樹脂から製造される硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、通信や信号伝達に対する高速化、高容量化の要求がますます大きくなっている。機器内配線においても電気に代わって光による信号伝達の重要性が高まっている。このような短距離の光通信技術は光インターコネクトと呼ばれ、その部材として、プリント配線基板上の銅による電気配線の一部を光ファイバまたは光導波路による光配線に置き換えた、光電気複合基板の開発が盛んに行われている。

[0003] 光導波路に用いられる材料の要求特性としては、光通信で使用される近赤外線領域において吸収が小さいこと、生産性に優れること等がある。従来、石英系材料が光導波路用材料として通常使用されてきたが、近年は、低コストで容易に加工ができるポリマー材料を用いた光導波路の検討が盛んである。

[0004] 例えば、光導波路の光学材料として使用可能なフッ素化ポリイミドが報告されている（特許文献1）。しかしながら、フッ素化ポリイミド系の材料には、分子中のC-H基が少なく近赤外線領域の吸収が小さいものの、高温での焼付を要することから基板と膜との線膨張率差に起因する応力によるクラックの問題、パターニングを行うために反応性イオンエッチングを要し工程数の増加により生産性が悪くなる問題等もある。

[0005] フォトリソグラフィーによるパターニングが可能で、副生成物がない材料として、有機反応基と、シロキサン骨格を有する有機／無機ハイブリッド材

料が報告されている（特許文献2）。しかしながら、近赤外線領域の吸収が十分に小さいとはいえ、さらなる改良が求められている。

[0006] さらに、光導波路用ポリマー材料は、電気回路形成時に高温のハンダフロローに曝されるため、耐熱性に優れた材料が求められ、特に最近では、環境問題の観点から、融点の高い鉛フリーのハンダが使われるため、より耐熱性の高い光導波路用ポリマー材料の要求が高まってきている。

[0007] 光電気複合基板の光導波路を経由して光を送受信する受発光素子は、素子の信頼性を高めるために透明な光学接着剤で封止することが行われている。例えば基板上の光導波路に光学接着剤を用いて面発光レーザー素子（VCSEL）などの受発光素子を接続し、続いてリフロローによりはんだ付けすることで電気配線と受発光素子との接続を行うとともに素子の固定を行う。したがって、このような光学接着剤も光導波路に用いられる材料と同様の性能が求められる。

[0008] かかる問題を解決するため、例えば、液状脂肪族エポキシ化合物と、特定の芳香族エポキシ化合物とを含有することを特徴とする樹脂組成物（特許文献3）や、脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物（特許文献4）が開発されている。しかしながら、近赤外線領域の吸収が十分に小さいとはいえ、さらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平5-01148号公報

特許文献2：米国特許第6,984,483号明細書

特許文献3：特開2020-184091号公報

特許文献4：特開平11-61081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の課題は、光通信で使用される近赤外線領域において吸収が小さく（低光吸収損失）、耐熱性に優れることに加えて、生産性（UV硬化性）に優れた硬化物が得られる材料、及び該材料を使用してなる光導波路や光接着剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、特定の（メタ）アクリル酸誘導体を含む硬化性樹脂組成物が、低光吸収損失で耐熱性が高く、UV硬化性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

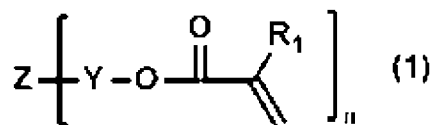
[0012] すなわち、本発明は以下の通りである。

[0013] (1) 以下の成分(A)～(C)を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物。

(A) (メタ)アクリロイル基、およびスチリル基からなる群から選ばれる1種以上の反応性基を有するポリシロキサン樹脂

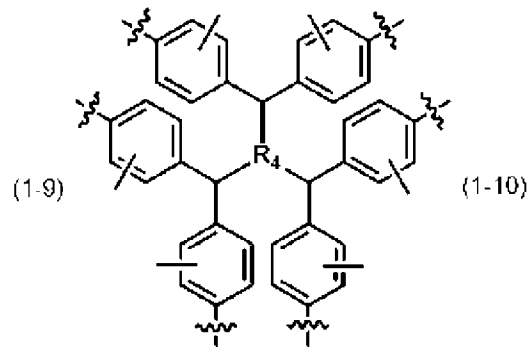
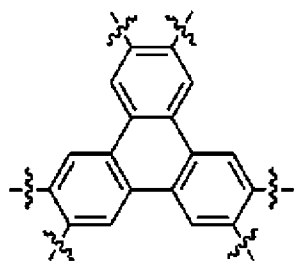
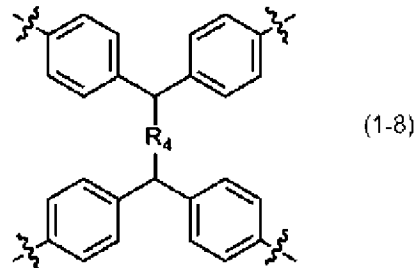
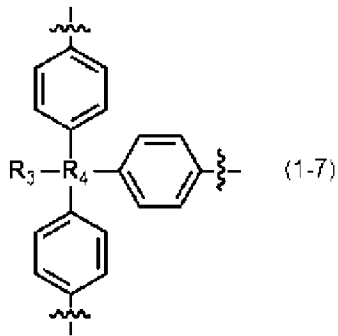
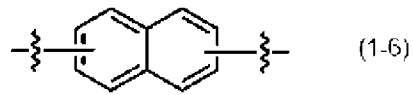
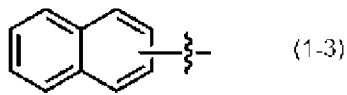
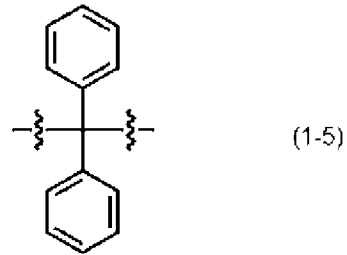
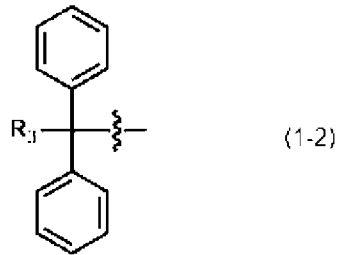
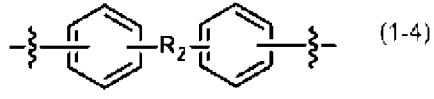
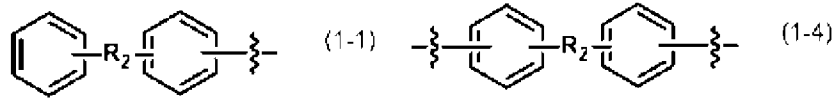
(B) 下記一般式(1)で表される構造を有する(メタ)アクリル酸誘導体

[化1]



(上記一般式(1)中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 Y は単結合またはメチレン基またはオキシエチレン基であり、 Z は下記一般式(1-1)～(1-8)のいずれか1種であり、 n は1～6を示す。なお、 n が2～6の場合、複数の R_1 および Y は、同一であっても異なってもよい。)

[化2]



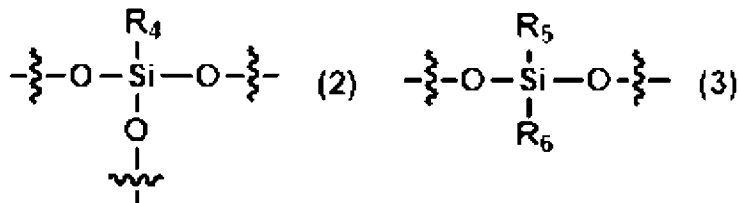
(上記一般式(1-1)～(1-10)中、 R_2 は単結合、酸素原子またはメチレン基であり、 R_3 は水素原子またはメチル基であり、 R_4 は直接結合、単結合またはフェニル基を示す。)

(C) ラジカル重合開始剤

[0014] (2) 前記一般式(1)における n が1又は2である、上記(1)に記載の硬化性樹脂組成物。

- [0015] (3) 前記成分 (A) と前記成分 (B) の質量比が 99 : 1 ~ 10 : 90 である、上記 (1) 又は (2) に記載の硬化性樹脂組成物。
- [0016] (4) 前記一般式 (1) における R₁ は水素原子であり、Y は単結合またはメチレン基である、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [0017] (5) 前記一般式 (1-1) および (1-4) における R₂ は、単結合または酸素原子である、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [0018] (6) 前記一般式 (1-2) における R₃ は、水素原子である、上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [0019] (7) 前記成分 (A) が下記一般式 (2) および (3) で表される構造式を含有する、上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[化3]



(上記一般式 (2) および (3) 中、R₄ は炭素数が 1 ~ 12 の有機基、R₅ および R₆ はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基を示す。)

- [0020] (8) 前記 (A) 成分中、前記一般式 (2) と前記一般式 (3) のモル比が 1 : 0.9 ~ 1 : 1.5 である、上記 (7) に記載の硬化性樹脂組成物。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、特定の反応性基を有するポリシロキサン樹脂、特定の構造を有する (メタ) アクリル酸誘導体、ラジカル重合剤、とを必須成分とすることで、低光吸収損失で耐熱性が高く、UV硬化性に優れ、さらにハンドリング性にも優れた硬化性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0023] 〔硬化性樹脂組成物〕

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、(A) ポリシロキサン樹脂、(B) (メタ) アクリル酸誘導体、(C) ラジカル重合剤、とを必須成分として含有する。

[0024] <(A) ポリシロキサン樹脂>

前記ポリシロキサン樹脂は、(メタ) アクリロイル基、およびスチリル基からなる群から選ばれる1種以上の反応性基を有する。ラジカル重合性基の中でも、UV硬化性の観点から前記反応性基を有することが特に好ましい。なお、本明細書において、(メタ) アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味する。

[0025] 前記ポリシロキサン樹脂は、前記反応性基を少なくとも1以上有していればよく、2以上であってもよく、3以上であってもよい。例えば、(メタ) アクリロイル基であるとUV硬化性に特に優れ、スチリル基であると低光吸収損失に特に優れ好ましい。求められる物性に依じて適宜比率は選択すればよく、いずれかの反応性基のみ、あるいは、いずれの反応性基を含むことができ、特に限定されるものではない。なお、UV硬化性の観点から、ポリシロキサン樹脂一分子鎖中に、前記反応性基が1以上有することがより好ましく、2以上有することが特に好ましい。

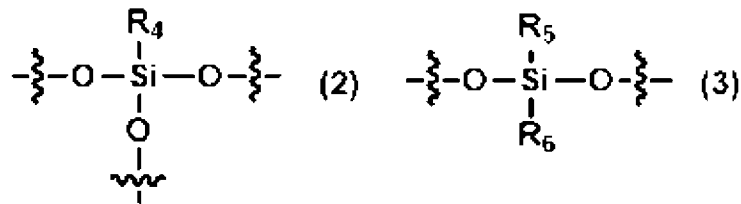
[0026] 前記ポリシロキサン樹脂中、反応性基の濃度は500~10,000 mmol/kgであると、十分な硬化性を得られるため好ましい。

[0027] 本実施形態のポリシロキサン樹脂は、シロキサン骨格を有するものであれば特に制限はなく、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i s o-ブチルトリメトキシシラン、i s o-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デ

シルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルメトキシシラン、p-スチリルエトキシシラン、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、もしくは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、もしくは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシランもしくはジフェニルジクロロシラン等の各種のクロロシラン類や、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、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、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、トリメトキシ(4-ビニル-1-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)シランなど、それらの完全または部分的縮合物して得られるものがあげられ、硬化性と可撓性との観点から下記一般式(2)

で表される構造式と（３）で表される構造式を含有するポリシロキサン樹脂であることが特に好ましい。

[化4]



[0028] 上記一般式（２）および（３）中、 R_4 は炭素数が１～１２の有機基、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基を示す。なお、波線部は結合部位を示す。

[0029] 前記 R_4 における炭素数１～１２の有機基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の鎖状アルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；シクロヘキシル基、ノルボルナニル基等の環状アルキル基；ビニル基、１-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、１，３-ブタジエニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基；トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基；３-ピロリジノプロピル基等の飽和複素環基を有するアルキル基；アルキル置換基を有していてもよいフェニル基等のアリール基；フェニルメチル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；等が挙げられる。なお、有機基の炭素原子間には、酸素原子やアミド結合等を有していてもよく、さらに、置換基としてヒドロキシ基、ハロゲン原子、ビニル基、エポキシ基、グリシドキシプロピル基、スチリル基、（メタ）アクリロイルオキシプロピル基等を有していてもよい。

[0030] ポリシロキサン樹脂中、前記一般式（２）および（３）で表される構造式の本モル比は、１：０．９～１：１．５の範囲内であると好ましく、１：１～１：１．４の範囲内であると特に好ましい。一般式（３）で表される構造式の本モル比が０．９以上であると、ポリシロキサン樹脂中の水酸基量を抑制でき、水の吸湿を低減し、近赤外線領域の吸収を小さくすることが出来る。ま

ー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、テトラー 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）、テトラー n -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラー sec -ブトキシチタン、テトラー $tert$ -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、テトラー 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、テトラー 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、テトラー sec -ブトキシジルコニウム、テトラー $tert$ -ブトキシジルコニウム、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、マレイン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

[0035] 前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、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、 N -エチルジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。

[0036] これらの触媒において、特に好ましくは、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、水酸化アンモニウム、トリエチルアミンのいずれかである。

[0037] 前記触媒の使用量は、上記一般式(2)で表される構造式を含有する化合物と、上記一般式(3)で表される構造式を含有する化合物との合計質量に対し、0.001~10質量%であると好ましく、0.01~1質量%であると特に好ましい。前記範囲内にあると、縮合反応が十分に進行するため好ましい。

[0038] 縮合反応は、無溶媒下であっても溶媒存在下であっても良いが、反応系を均一にさせるために、溶媒存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、原料と反応するものでなければよく、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

[0039] 縮合反応は、脱アルコール縮合反応であることから、水非存在下で反応させることが好ましく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

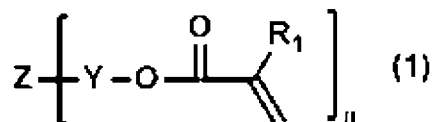
[0040] 反応温度は、所望の分子量分布となるように適宜調整すればよく、通常は30～100℃であればよい。また、反応時間も同様に適宜調整すればよいが、通常は1～40時間である。

[0041] 縮合反応の終了後、得られたポリシロキサン樹脂はメンブレンフィルターにて濾過し、反応溶媒及び副生成物のアルコールを減圧除去する。また、必要に応じて精製処理を行うことが好ましい。

[0042] <（B）（メタ）アクリル酸誘導体>

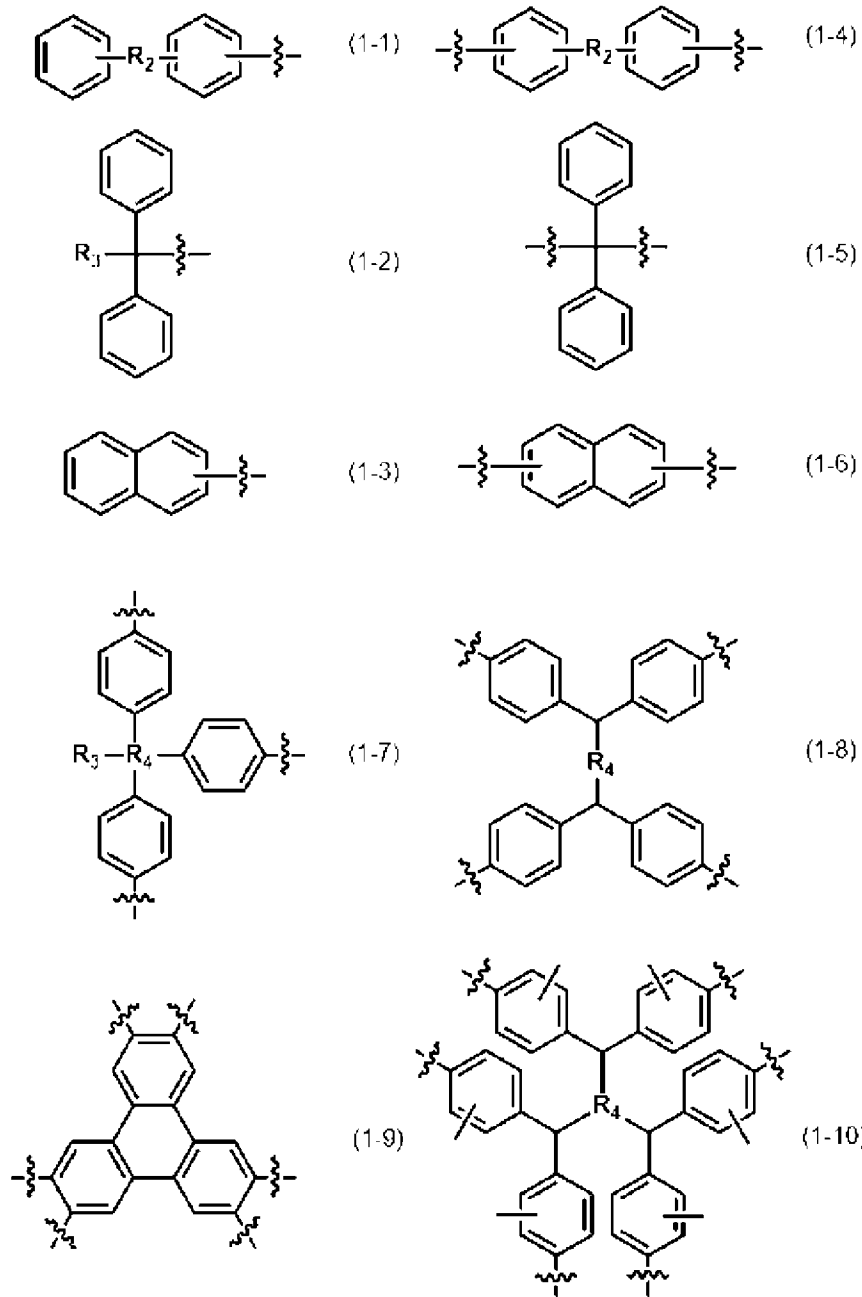
前記（メタ）アクリル酸誘導体は、下記一般式（1）で表される構造を有することを特徴とする。

[化5]



[0043] 上記一般式（1）中、R₁は水素原子またはメチル基であり、Yは単結合またはメチレン基またはオキシエチレン基であり、Zは下記一般式（1-1）～（1-6）のいずれかであり、nは1～6を示す。なお、nが2～6の場合、複数のR₁およびYは、同一であっても異なってもよい。

[化6]



[0044] 上記一般式(1-1)～(1-10)中、 R_2 は単結合、酸素原子またはメチレン基であり、 R_3 は水素原子またはメチル基であり、 R_4 は直接結合、単結合またはフェニル基を示す。なお、式中波線部はYとの結合部位であることを意味する。

[0045] 上記一般式(1-7)～(1-10)において、波線部はYとの結合部位であるが、必ずしも全ての波線部においてYと結合している必要性はなく、

少なくとも1以上のYと結合していればよい。

- [0046] なお、本発明において、(メタ)アクリル酸誘導体は1種以上含まれていればよく、後述するようにZの構造により特に優れる物性が存在する為、所望の物性とすべく適宜複数種の(メタ)アクリル酸誘導体を併用することができる。
- [0047] 本実施形態において、前記(メタ)アクリル酸誘導体を必須成分とすることで、硬化性樹脂組成物の調製の際、粘度の高いポリシロキサン樹脂を希釈する役割を果たし、硬化性樹脂組成物としてのハンドリング性を向上することができる。
- [0048] 本実施形態において、(メタ)アクリル酸誘導体が上記一般式(1)で表される構造を含有することにより、脂肪族C-H結合濃度を低減され、近赤外線領域の吸収を抑制でき、また、(メタ)アクリル酸誘導体の粘度が低減し、硬化性樹脂組成物とした際に前記硬化性樹脂組成物の固体化を抑制することができる。
- [0049] 前記R₁は、水素原子またはメチル基であればよいが、光吸収損失を低減する観点から水素原子であれば特に好ましい。
- [0050] 前記Yは、単結合、メチレン基、またはオキシエチレン基であればよいが、光吸収損失を低減する観点から単結合またはメチレン基であれば特に好ましい。
- [0051] 前記R₁と前記Yは、どのような組み合わせであってもよく特に制限されるものではないが、光吸収損失を低減する観点から、R₁は水素原子、Yは単結合またはメチレン基である場合が特に好ましい。
- [0052] 前記nは、1~6を示すものであり、より好ましくは1~4、特に好ましくは1または2である。前記範囲内にあることで、樹脂組成物とした際に、低光吸収損失で耐熱性が高く、UV硬化性に優れるものとなり好ましい。特にnが1または2であると、(メタ)アクリル酸誘導体の粘度が特に低くハンドリング性にも優れ好ましい。
- [0053] 前記一般式(1)中、Zは、上記一般式(1-1)~(1-10)のいずれ

れかであれば特に制限されるものではない。

- [0054] Zが、一般式(1-1)または(1-4)であると、得られる硬化性樹脂組成物は、UV硬化性に特に優れたものとなり好ましい。
- [0055] Zが、一般式(1-2)または(1-5)であると、ポリシロキサン樹脂との相溶性に特に優れたものとなり好ましい。
- [0056] Zが、一般式(1-3)または(1-6)であると、得られる硬化性樹脂組成物は、耐熱性に特に優れたものとなり好ましい。
- [0057] Zが、一般式(1-7)または(1-8)であると、得られる硬化性樹脂組成物は、耐熱性に特に優れたものとなり好ましい。
- [0058] 前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-1)または(1-4)である場合、式中R₂は、単結合、酸素原子、またはメチレン基であればよく、光吸収損失を低減する観点から単結合または酸素原子であると特に好ましい。
- [0059] 前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-2)または(1-7)である場合、式中R₃は、水素原子またはメチル基であればよく、光吸収損失を低減する観点から水素原子であると特に好ましい。
- [0060] 前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-8)である場合、式中R₄は、単結合またはフェニル基であればよく、溶剤溶解性の観点から単結合であると特に好ましい。
- [0061] 前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-1)～(1-6)である場合、得られる(メタ)アクリル酸誘導体は液状であり、ポリシロキサン樹脂と配合する際に、溶剤での希釈を必要としない無溶剤系とすることが出来る為、特に好ましい。
- [0062] 前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-7)～(1-10)である場合、得られる(メタ)アクリル酸誘導体は固形であり、ポリシロキサン樹脂と配合する際に、溶剤で希釈して使用することが好ましい。なお、前記一般式(1)中、Zが上記一般式(1-1)～(1-6)である(メタ)アクリル酸誘導体と併せてポリシロキサン樹脂と配合することで、無溶剤系としての使用も可能である。

[0063] 前述のように複数の（メタ）アクリル酸誘導体を併用する場合、所望の粘度となるように、適宜配合比率を決定して使用することができる。

[0064] 硬化性樹脂組成物の十分な硬化性およびハンドリング性を発現するために、前記ポリシロキサン樹脂と前記（メタ）アクリル酸誘導体の質量比は、99：1～10：90の範囲であることが好ましく、90：10～10：90の範囲であることがより好ましく、80：20～20：80の範囲であることが特に好ましい。

[0065] [(B) (メタ)アクリル酸誘導体の製造方法]

本実施形態における（メタ）アクリル酸誘導体の製造方法は特に制限されるものではなく、公知慣用の方法により製造することができる。

[0066] 例えば、（メタ）アクリル酸と対応するヒドロキシ基含有化合物との脱水縮合反応を行うか、塩基性物質の存在下に（メタ）アクリル酸ハライドと対応するヒドロキシ基含有化合物との脱ハロゲン化水素反応を行えばよい。

[0067] 脱水縮合反応の場合には、公知の方法により、p-トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒及びヒドロキノン、フェノチアジン等の重合禁止剤の存在下に、好ましくは溶剤類（例えば、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等）の存在下に、好ましくは70～150℃の温度で反応させることにより得ることができる。（メタ）アクリル酸の使用割合は、該ヒドロキシ基含有化合物1molに対して1～5mol、好ましくは1.05～2molである。エステル化触媒は、使用する（メタ）アクリル酸に対して0.1～15mol%、好ましくは1～6mol%の濃度で存在させる。

[0068] また、塩基性物質の存在下の脱ハロゲン化水素反応では、例えば（メタ）アクリル酸クロリドと対応するヒドロキシ基含有化合物と反応せしめることにより得ることができる。その際、トリエチルアミン、ピリジン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の塩基性物質を加えておくことが好ましい。その際、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の相間移動

触媒を加えておくことが好ましい。(メタ)アクリル酸クロリドと対応するヒドロキシ基含有化合物を、溶剤類(例えば、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、アセトン、テトラヒドロフラン等)、または、水の存在下で、好ましくは-10~100℃の温度で反応させることにより得ることができる。

[0069] 前記ヒドロキシ基含有化合物としては、特に制限されるものではないが、例えば、ヒドロキシビフェニル；2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、ジヒドロキシビフェニル；2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 5'-ジヒドロキシビフェニル、フェニルベンジルアルコール；3-フェニルベンジルアルコール、4-フェニルベンジルアルコール、ベンジルフェノール；2-ベンジルフェノール、3-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノール、ビスヒドロキシフェニルメタン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルジフェニルメタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルジフェニルメタン、ヒドロキシジフェニルメチル；ジフェニルメタノール、ジフェニルエタノール；1, 1'-ジフェニルエタノール、2, 2'-ジフェニルエタノール、1, 1'-ジフェニル-1, 2-エタンジオール、フェノキシフェノール；2-フェノキシフェノール、3-フェノキシフェノール、4-フェノキシフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノキシベンジルアルコール；2-フェノキシベンジルアルコール、3-フェノキシベンジルアルコール、4-フェノキシベンジルアルコール、フェニルフェノキシエタノール；2-フェニルフェノキシエタノール、3-フェニルフェノキシエタノール、4-フェニルフェノキシエタノール、ナフトール；1-ナフトール、2-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン；1, 2'-ジヒドロキシナフタレン、1, 3'-ジヒドロキシナフタレン、1, 4'-ジヒドロ

キシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、ナフタレンメタノール；1-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンメタノール、ナフタレンジメタノール；1, 4-ナフタレンジメタノール、1, 5-ナフタレンジメタノール、1, 8-ナフタレンジメタノール、2, 3-ナフタレンジメタノール、トリスヒドロキシフェニルメチル；トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリスヒドロキシフェニルエタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキスヒドロキシフェニルエタン；1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェニレンジメチレンジイントトラキスフェノール； α 、 α 、 α' 、 α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシレン、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン、およびこれらの異性体等が挙げられる。

[0070] < (C) ラジカル重合開始剤 >

本実施形態において、ラジカル重合開始剤は、加熱又は紫外線、可視光線などの活性光線の照射によってラジカル重合を開始させるものであれば特に制限はなく、例えば、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などが挙げられる。

[0071] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロ

パノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等が挙げられる。

[0072] これらラジカル重合開始剤の市販品は、例えば、「イルガキュア-184」、「イルガキュア-149」、「イルガキュア-261」、「イルガキュア-369」、「イルガキュア-500」、「イルガキュア-651」、「イルガキュア-754」、「イルガキュア-784」、「イルガキュア-819」、「イルガキュア-907」、「イルガキュア-1116」、「イルガキュア-1664」、「イルガキュア-1700」、「イルガキュア-1800」、「イルガキュア-1850」、「イルガキュア-2959」、「イルガキュア-4043」、「イルガキュア-1173」（チバススペシャルティーケミカルズ社製）、「ルシリンTPO」（ビーエーエスエフ社製）、「カヤキュア-D E T X」、「カヤキュア-M B P」、「カヤキュア-D M B I」、「カヤキュア-E P A」、「カヤキュア-O A」（日本化薬株式会社製）、「バイキュア-10」、「バイキュア-55」（ストウファ・ケミカル社製）、「トリゴナルP1」（アクゾ社製）、「サンドレイ1000」（サンドズ社製）、「ディープ」（アブジョン社製）、「クオンタキュア-P D O」、「クオンタキュア-I T X」、「クオンタキュア-E P D」（ワードブレンキンソップ社製）等が挙げられる。

[0073] 前記ラジカル重合開始剤は、十分な硬化性を発現するために、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.05~20質量部の範囲であることが好ましく、0.1~10質量部の範囲であることがより好ましい。

[0074] <その他成分>

さらに、本実施形態の硬化性樹脂組成物中に、必要に応じてさらに光増感剤、酸化防止剤、界面活性剤、レベリング剤、光安定剤、充填剤などのいわゆる添加剤を本発明の効果に悪影響を与えない割合で添加してもよい。必須成分以外の成分は硬化性樹脂組成物100質量部に対し、10質量部以下であると本発明の効果が特に優れたものとなり好ましい。

[0075] (光増感剤)

本実施形態の硬化性樹脂組成物を光重合にて硬化させる場合には、前記ラジカル重合開始剤に併せて種々の光増感剤を添加しても良い。前記光増感剤は、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含磷化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられ、これらは単独で使用しても二種類以上を併用しても良い。これら光増感剤を添加する場合の添加量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲であることが好ましい。

[0076] (酸化防止剤)

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、耐熱性向上を目的に酸化防止剤を添加してもよい。前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。これら酸化防止剤を添加する場合の添加量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.01～1質量部の範囲であることが好ましい。

[0077] (界面活性剤)

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、塗布性向上を目的に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、具体的にはパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。これら界面活性剤を添加する場合の添加量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.01～1質量部の範囲であることが好ましい。

[0078] (光安定剤)

前記光安定剤としては、市販されているものを用いればよく、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。

[0079] 〔硬化性樹脂組成物の調製〕

本実施形態の硬化性樹脂組成物の調製方法は、十分に混合される方法であれば特に制限はされず、一般的には攪拌翼による攪拌混合が好ましい。攪拌時間および攪拌速度は、上記各成分の配合量により適宜決定すればよく、十分な混合性が確保できる観点から、攪拌時間は1～24時間、攪拌速度は10～1,000rpmであればよい。

[0080] 前記硬化性樹脂組成物は、塗布性の向上、透明性の向上の観点から、フィルタを用いて異物を除去することが好ましい。また、真空ポンプのような脱泡装置により、硬化性樹脂組成物中の気泡を除去することが好ましい。

[0081] 前記硬化性樹脂組成物はハンドリング性に優れた粘度を有することが好ましく、例えば、25℃で500～100,000mPa・sの範囲内にあることが好ましい。また、後述の様にさらに有機溶剤を用いて希釈し、所望の粘度に調製してもよい。

[0082] 〔硬化性樹脂ワニス〕

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、塗布性の向上を目的に、有機溶剤を用いて希釈し、硬化性樹脂ワニスとしてもよい。前記有機溶剤としては、前記硬化性樹脂組成物を溶解できるものであれば特に制限はなく、芳香族炭化水素類、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、アミド類が挙げられる。具体的には、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらは1種類でも、2種類以上併用して用いてもよい。

[0083] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、低光吸収損失でUV硬化性が高く、さ

らにはハンドリング性に優れるため、光電気混載基板に用いられる部材、光導波路、直角高路変換器、光ピン、マイクロレンズ、スポットサイズ変換器、光シャッフリングシート、光変換器、光接着剤等に好適に用いることができる。

[0084] [光導波路]

本実施形態の硬化性樹脂組成物を用いて、光導波路を形成する方法は、公知慣用の方法を用いることができる。通常は、基材上に硬化性樹脂層を形成し、その後、露光ならびに現像処理を施すことで、光導波路を形成することができる。

[0085] 前記基材としては、特に制限はなく、シリコンウエハー、ガラスウエハー、石英ウエハー、プラスチック製回路基板、セラミック製回路基板などが挙げられる。

[0086] 硬化性樹脂層の形成方法としては、スピコート法、ディップコート法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビアコート法、スクリーンコート法、インクジェットコート法等の方法で基材上に塗布することで形成することができる。塗布量は、目的に応じ適宜選択すればよい。なお、前記硬化性樹脂ワニスを用いる場合は、必要に応じて、硬化性樹脂層を形成後に乾燥処理をしてもよい。

[0087] 前記硬化性樹脂層を露光により硬化させる際、露光量は $0.01 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましい。前記範囲内であると、硬化が十分に進行し、繊細なパターンを形成することができる。このとき、波長 $240 \sim 500 \text{ nm}$ の光で露光することが好ましい。前記波長 $240 \sim 500 \text{ nm}$ の光としては、放射線発生装置により発生された種々の波長の光、例えば、g線、i線等の紫外線、遠紫外線（ 248 nm ）等が挙げられる。

[0088] 露光処理後、現像液を用いて現像をする。前記現像液は、有機溶剤系現像液またはアルカリ現像液であり、これらを併用してもよい。

[0089] 前記有機溶剤系現像液としては、例えば、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート等が挙げられる。

[0090] 前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属ピロリン酸塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、有機塩などを塩基として用いることができる。

実施例

[0091] 以下の本発明の実施例をさらに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。

[0092] 〔評価方法〕

＜光吸収損失の評価＞

ガラス板上に設置したフッ素ゴム製オーリングに硬化性樹脂組成物を流し込み、気泡を噛まないように上からガラス板で挟み込んだ。窒素雰囲気下にて高圧水銀ランプで積算光 3000 mJ/cm^2 を照射し、硬化物とした。前記硬化物をガラス板とオーリングから剥がし、直径 20 mm 、厚さ 5 mm の試験片を得た。

日本分光株式会社製紫外可視近赤外分光光度計（V-670）を用いて、上記試験片の $400\sim 2000\text{ nm}$ の波長領域での吸光度を測定した。 800 nm での光透過率の減少分が反射光強度と一致するため、 800 nm での吸光度がゼロになるようベースラインを補正し、反射の影響のない吸光度を算出した。 850 nm 、 1310 nm 、 1550 nm での光吸収損失を下記式から算出した。

$$\text{光吸収損失 (dB/cm)} = \text{吸光度} \times 2 \times 10$$

上記式から算出された光吸収損失は、 850 nm では、 0.1 以下であると好ましい。 1310 nm では、 0.4 以下であると好ましく、 0.2 以下であると特に好ましい。 1550 nm では、 0.6 以下であると好ましく、 0.4 以下であると特に好ましい。

[0093] <耐熱性の評価>

株式会社リガク製TG-DTA装置（TG-8120）を用いて、 20 mL/min の窒素流下、 20°C/min の昇温速度で測定を行い、 5% 重量

減少温度 (Td5) を測定した。前記Td5は、300℃以上であると好ましく、350℃以上であると特に好ましい。

[0094] <重量平均分子量の評価>

以下の測定装置、測定条件を用いて測定し、重量平均分子量を測定した。

測定装置 : 東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」

カラム : 東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器 : RI (示差屈折計)

データ処理 : 東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」

測定条件 : カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 mL/分

標準 : 前記「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

[0095] (製造例1)

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた1 Lフラスコに、ジフェニルシランジオール237.9 g (1.1 mol)、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン124.2 g (0.5 mol)、フェニルトリメトキシシラン99.1 g (0.5 mol)、トルエン230.6 gを仕込み、攪拌しながら50℃まで加熱した。その後、水酸化バリウム水和物を0.37 g添加し、50℃で20時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を室温まで冷却し、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターを用いて濾過した。ロータリーエバポレーターを用いて、トルエンと副生成物のメタノールを減圧下で除去した。メタクリロイル基を有する重量平均分子量が2900のポリシロキサン樹脂(A1)を得た。

[0096] (製造例2)

製造例1の3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン124.2 g (0.5 mol)を、3-(アクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン117.2 g (0.5 mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、アクリロイル基を有する重量平均分子量が2900のポリシロキサン樹脂(A2)を得た。

[0097] (製造例3)

製造例1の3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン124.2 g (0.5 mol)を、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン112.2 g (0.5 mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、スチリル基を有する重量平均分子量が3000のポリシロキサン樹脂(A3)を得た。

[0098] (製造例4)

製造例1のジフェニルシランジオール237.9 g (1.1 mol)を、

ジフェニルシランジオール194.7g (0.9mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、メタクリロイル基を有するを有する重量平均分子量が2800のポリシロキサン樹脂(A4)を得た。

[0099] (製造例5)

製造例1のジフェニルシランジオール237.9g (1.1mol)を、ジフェニルシランジオール216.3g (1.0mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、メタクリロイル基を有するを有する重量平均分子量が2800のポリシロキサン樹脂(A5)を得た。

[0100] (製造例6)

製造例1のジフェニルシランジオール237.9g (1.1mol)を、ジフェニルシランジオール302.8g (1.4mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、メタクリロイル基を有するを有する重量平均分子量が3500のポリシロキサン樹脂(A6)を得た。

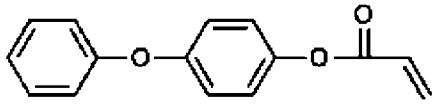
[0101] (製造例7)

製造例1のジフェニルシランジオール237.9g (1.1mol)を、ジフェニルシランジオール324.5g (1.5mol)に変更した以外は、製造例1と同様の方法で合成を実施し、メタクリロイル基を有するを有する重量平均分子量が3900のポリシロキサン樹脂(A7)を得た。

[0102] (製造例8)

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた200mLフラスコに、4-フェノキシフェノール24.06g (0.129mol)、ジクロロメタン96.23g、トリエチルアミン15.69g (0.155mol)を仕込み、攪拌しながら氷浴で0℃まで冷却した。その後、アクリル酸クロリド14.03g (0.155mol)を5時間かけて滴下した。その後、室温の25℃まで戻し、更に5時間反応させた。その後、攪拌を停止し、反応液を純水で10回洗浄した。その後、反応液からジクロロメタンをエバポレーターで減圧蒸留し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B1)を得た。

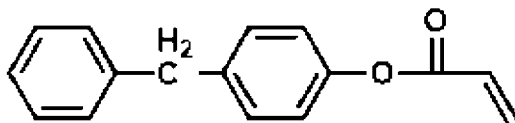
[化7]



[0103] (製造例9)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、4-ベンジルフエノール23.80g(0.129mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B2)を得た。

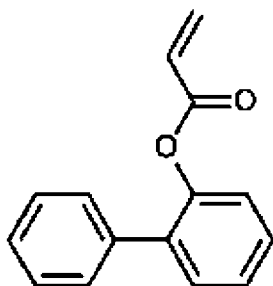
[化8]



[0104] (製造例10)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、オルトフェニルフエノール21.99g(0.129mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B3)を得た。

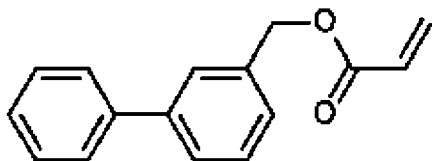
[化9]



[0105] (製造例11)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、[1,1'-ビフェニル]-3-メタノール23.80g(0.129mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B4)を得た。

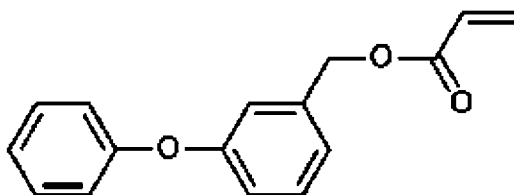
[化10]



[0106] (製造例 1 2)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、3-フェノキシベンジルアルコール 25.87 g (0.129 mol) に変更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体 (B 5) を得た。

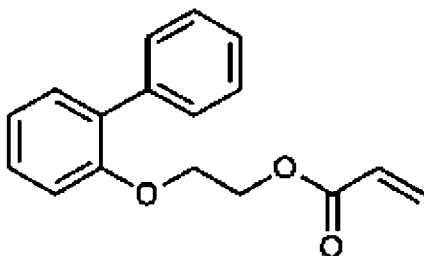
[化11]



[0107] (製造例 1 3)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、オルトフェニルフェノキシエタノール 27.68 g (0.129 mol) に変更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体 (B 6) を得た。

[化12]

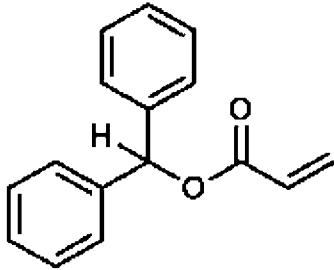


[0108] (製造例 1 4)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、ジフェニルメタノール 23.81 g (0.129 mol) に変更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体

(B7)を得た。

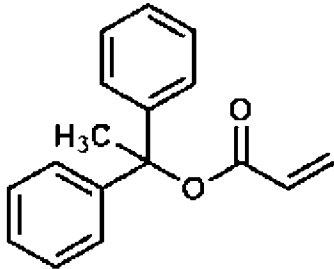
[化13]



[0109] (製造例15)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、1,1-ジフェニルエタノール25.62g(0.129mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B8)を得た。

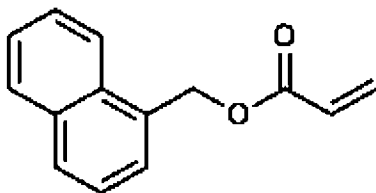
[化14]



[0110] (製造例16)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、1-ナフタレンメタノール20.44g(0.129mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体(B9)を得た。

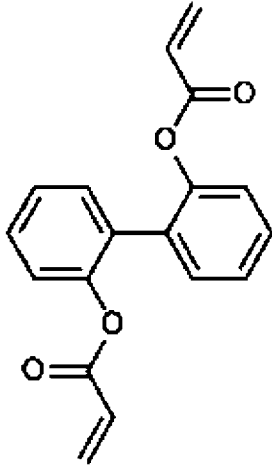
[化15]



[0111] (製造例17)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、2, 2'-ビフェノール 12.03 g (0.0646 mol) に変更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体 (B10) を得た。

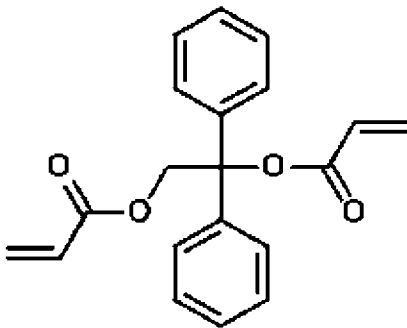
[化16]



[0112] (製造例 18)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、1, 1-ジフェニル-1, 2-エタンジオール 13.84 g (0.0646 mol) に変更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体 (B11) を得た。

[化17]

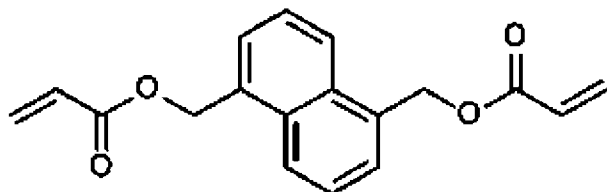


[0113] (製造例 19)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 24.06 g を、1, 5-ナフタレンジメタノール 12.16 g (0.0646 mol) に変更した以外は

、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアク
リル酸誘導体 (B 1 2) を得た。

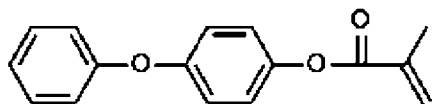
[化18]



[0114] (製造例 2 0)

製造例 8 におけるアクリル酸クロリド 1 4. 0 3 g を、メタクリル酸クロリ
ド 1 6. 2 0 g (0. 1 5 5 m o l) に変更した以外は、製造例 8 と同様の
方法で合成を実施し、下記構造式で表される液状のアクリル酸誘導体 (B 1
3) を得た。

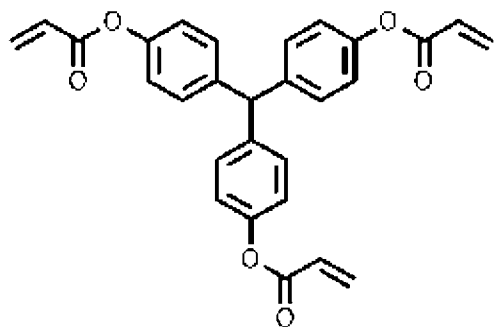
[化19]



[0115] (製造例 2 1)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 2 4. 0 6 g を、トリス(4-ヒ
ドロキシフェニル)メタン 1 2. 5 9 g (0. 0 4 3 1 m o l) に変更した以
外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される固形の
アクリル酸誘導体 (B 1 4) を得た。

[化20]

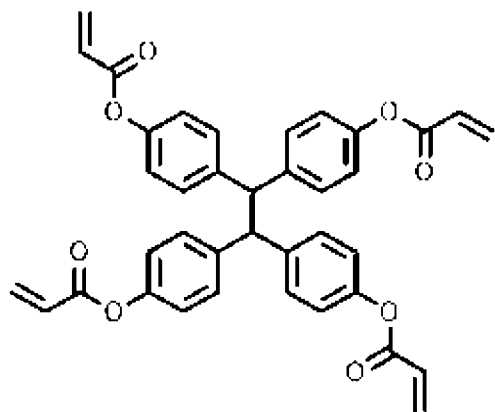


[0116] (製造例 2 2)

製造例 8 における 4-フェノキシフェノール 2 4. 0 6 g を、1, 1, 2,

2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン12.87g(0.0323mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される固形のアクリル酸誘導体(B15)を得た。

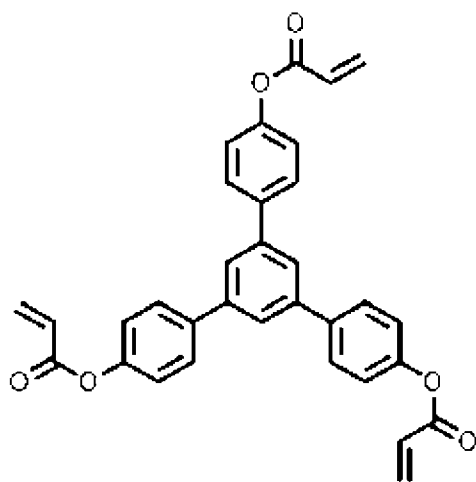
[化21]



[0117] (製造例23)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン15.96g(0.0431mol)に変更した以外は、製造例8と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される固形のアクリル酸誘導体(B16)を得た。

[化22]

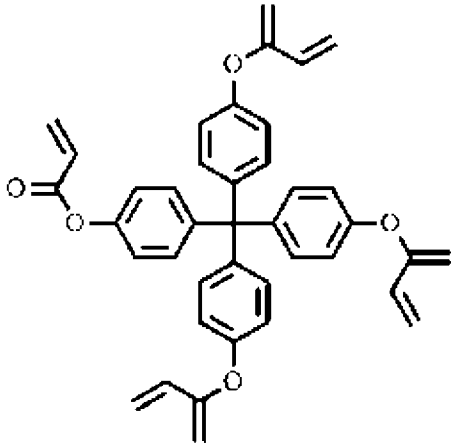


[0118] (製造例24)

製造例8における4-フェノキシフェノール24.06gを、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン12.42g(0.0323mol)に変

更した以外は、製造例 8 と同様の方法で合成を実施し、下記構造式で表される固形のアクリル酸誘導体（B 1 7）を得た。

[化23]



[0119] 上記製造例で得られたポリシロキサン樹脂（A 1～A 7）、アクリル酸誘導体（B 1～B 1 5）、およびラジカル重合剤として 2-ヒドロキシ-2-メチルー 1-フェニルプロパノンを用いて、表 1～3 の配合に従い、硬化性樹脂組成物を調製し、評価を行った。得られた硬化性樹脂組成物は液状であり、ハンドリング性に優れるものであった。また、硬化物はいずれも UV 照射により十分に硬化させることができた。

[0120] 比較例では、上記製造例で得られた（B）成分（（メタ）アクリル酸誘導体）の代わりに、ジビニルベンゼン、アクリル酸ベンジルを用いた。

[0121]

[表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	A 1	50			50	50	50	50	50	50	50
	A 2		50								
	A 3			50							
(B) 成分	B 1	50	50	50							
	B 2				50						
	B 3					50					
	B 4						50				
	B 5							50			
	B 6								50		
	B 7									50	
	B 8										50
(C) 成分	HMPP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(d B / c m) 伝搬損失	850nm	0.08	0.05	0.10	0.10	0.09	0.08	0.07	0.10	0.09	0.10
	1310nm	0.15	0.10	0.10	0.22	0.20	0.19	0.20	0.31	0.19	0.22
	1550nm	0.40	0.32	0.30	0.50	0.39	0.40	0.38	0.60	0.40	0.55
5%重量 減少温度 (°C)		355	360	350	360	355	350	365	350	350	355

[0122]

[表2]

		実施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(A) 成分	A 1	50	50	50	50	50	99.5	99	70	10	5
	(B) 成分	B 9	50								
	B 1 0		50								
	B 1 1			50							
	B 1 2				50						
	B 1 3					50	0.5	1	30	90	95
	B 1 4										
	B 1 5										
(C) 成分	HMPP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(d B / c m) 伝搬損失	850nm	0.05	0.10	0.10	0.09	0.08	0.10	0.10	0.05	0.10	0.05
	1310nm	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.16	0.20	0.38
	1550nm	0.39	0.40	0.38	0.39	0.40	0.40	0.39	0.35	0.38	0.60
5%重量 減少温度 (°C)		370	380	357	385	340	310	350	360	365	360

[0123]

[表3]

		実施例							比較例		
		21	22	23	24	25	26	27	1	2	3
(A) 成分	A 1					50			100	50	50
	A 4	50					50				
	A 5		50					50			
	A 6			50							
	A 7				50						
(B) 成分	B 1	50	50	50	50	20					
	B 3						30	30			
	B 1 4					30	20				
	B 1 5							20			
(C) 成分	HMPP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他モノマー	DVB									50	
	BZA										50
(dB/c m) 伝搬損失	850nm	0.10	0.10	0.09	0.08	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.21
	1310nm	0.21	0.20	0.20	0.19	0.17	0.16	0.18	0.22	0.40	0.80
	1550nm	0.50	0.38	0.39	0.40	0.44	0.35	0.39	0.50	0.70	1.05
5%重量減少温度 (°C)		350	350	350	340	380	410	380	290	230	340

[0124] 表中、HMPPは2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン
を、DVBはジビニルベンゼンを、BZAはアクリル酸ベンジルの略称である。

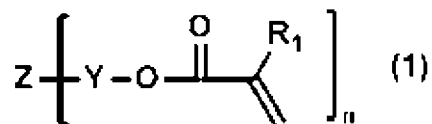
請求の範囲

[請求項1] 以下の成分（A）～（C）を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物。

（A）（メタ）アクリロイル基、およびスチリル基からなる群から選ばれる1種以上の反応性基を有するポリシロキサン樹脂

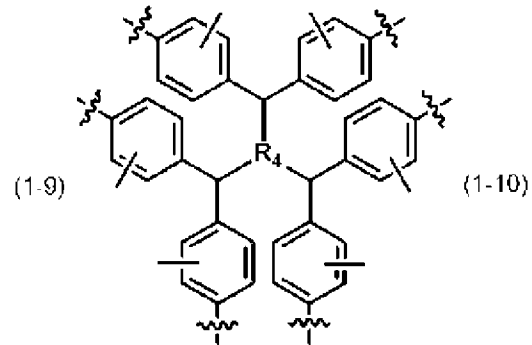
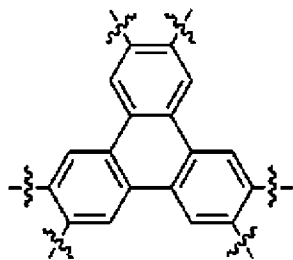
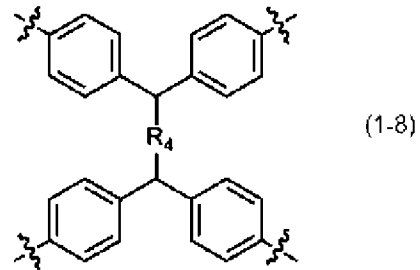
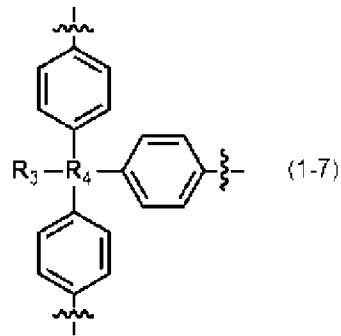
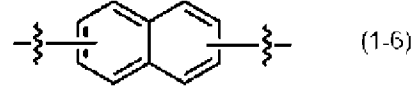
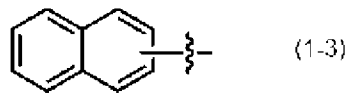
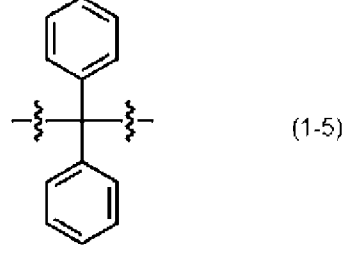
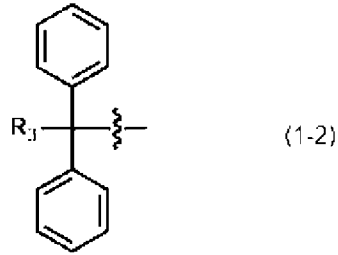
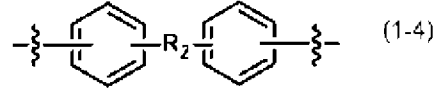
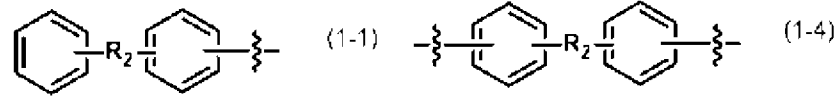
（B）下記一般式（1）で表される構造を有する（メタ）アクリル酸誘導体

[化1]



（上記一般式（1）中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 Y は単結合、メチレン基またはオキシエチレン基のいずれか1種であり、 Z は下記一般式（1-1）～（1-10）のいずれか1種であり、 n は1～6を示す。なお、 n が2～6の場合、複数の R_1 および Y は、同一であっても異なってもよい。）

[化2]



(上記一般式(1-1)～(1-10)中、 R_2 は単結合、酸素原子またはメチレン基であり、 R_3 は水素原子またはメチル基であり、 R_4 は直接結合、単結合またはフェニル基を示す。)

(C) ラジカル重合開始剤

[請求項2]

前記一般式(1)におけるnが1又は2である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記成分 (A) と前記成分 (B) の質量比が 99 : 1 ~ 10 : 90 である、請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

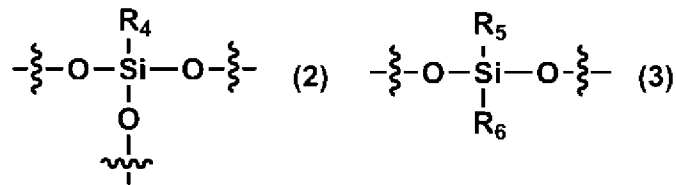
[請求項4] 前記一般式 (1) における R₁ は水素原子であり、Y は単結合またはメチレン基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記一般式 (1-1) および (1-4) における R₂ は、単結合または酸素原子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記一般式 (1-2) および (1-7) における R₃ は、水素原子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記成分 (A) が下記一般式 (2) および (3) で表される構造式を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[化3]



(上記一般式 (2) および (3) 中、R₄ は炭素数が 1 ~ 12 の有機基、R₅ および R₆ はそれぞれ独立してメチル基またはフェニル基を示す。)

[請求項8] 前記成分 (A) 中、前記一般式 (2) と前記一般式 (3) のモル比が 1 : 0.9 ~ 1 : 1.5 である、請求項 7 に記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 290/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/14</i> (2006.01)i FI: C08F290/06; C08F290/14 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) C08F290/06; C08F290/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
X A	JP 2013-064126 A (SANYO CHEM. IND., LTD.) 11 April 2013 (2013-04-11) claims, examples	1, 2, 4-8 3
A	JP 2014-210871 A (DIC CORP.) 13 November 2014 (2014-11-13) entire text	1-8
A	JP 2016-102208 A (SANYO CHEM. IND., LTD.) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text	1-8
A	JP 2018-184535 A (DIC CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) entire text	1-8
P, X	WO 2023/190071 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/041194

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-064126 A	11 April 2013	(Family: none)	
JP 2014-210871 A	13 November 2014	(Family: none)	
JP 2016-102208 A	02 June 2016	(Family: none)	
JP 2018-184535 A	22 November 2018	(Family: none)	
WO 2023/190071 A1	05 October 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i FI: C08F290/06; C08F290/14		
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）） C08F290/06; C08F290/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
X A	JP 2013-064126 A (三洋化成工業株式会社) 11.04.2013 (2013 - 04 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1, 2, 4-8 3
A	JP 2014-210871 A (D I C株式会社) 13.11.2014 (2014 - 11 - 13) 全文	1-8
A	JP 2016-102208 A (三洋化成工業株式会社) 02.06.2016 (2016 - 06 - 02) 全文	1-8
A	JP 2018-184535 A (D I C株式会社) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 全文	1-8
P, X	WO 2023/190071 A1 (三井化学株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲, 実施例	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 09.01.2024		国際調査報告の発送日 23.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041194

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2013-064126 A	11.04.2013	(ファミリーなし)	
JP 2014-210871 A	13.11.2014	(ファミリーなし)	
JP 2016-102208 A	02.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 2018-184535 A	22.11.2018	(ファミリーなし)	
WO 2023/190071 A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	