(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
2011 年 1 月 20 日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007789 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/05 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061865

(22) 国際出願日: 2010 年 7 月 14 日(14.07.2010)

(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 2009-166764 2009 年 7 月 15 日(15.07.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原雅大 (FUJIWARA Masahiro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

WO 2011/007789 A1

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称 : 光学材料用硬化性組成物

(57) **Abstract**: Disclosed is a curable composition for optical materials which comprises (A) an organic compound having a number-average molecular weight of 10,000 or lower and having, per molecule, at least two carbon-carbon double bonds reactive with an SiH group, (B) a polysiloxane compound which is obtained by reacting a di- or polyfunctional organic compound with a polysiloxane compound and which contains at least two SiH groups per molecule, (C) a hydrosilylation catalyst, and (D) a silicone compound which has a structure represented by the general formula $R^1_nSiO_{(4-n)/2}$ (wherein R^1s may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a C_{1-50} monovalent organic group optionally substituted by an oxygen, nitrogen, sulfur, or halogen atom, and n is an integer of 1-3) and which has, per molecule, at least two SiH groups and/or carbon-carbon double bonds reactive with an SiH group, the amount of the ingredient (D) being 0.005-10 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the ingredients (A) and (B).

(57) 要約: 本発明は、（Ａ）ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量１００００以下の有機化合物、（Ｂ）二官能以上の有機化合物とポリシロキサン化合物を反応させて得られた、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基を含有するポリシロキサン化合物、（Ｃ）ヒドロシリル化触媒、及び、（Ｄ）下記一般式：$R^1_nSiO_{(4-n)/2}$（R^1は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、それぞれのR^1は異なっていても同一であってもよい。ｎは１～３の整数である。）で表される構造を有し、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有するシリコーン化合物を、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との総量１００重量部に対して０．００５～１０重量部含有する光学材料用硬化性組成物に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 光学材料用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、基材に対する離型性に優れた硬化物を与える光学材料用硬化性組成物、その硬化物、および該硬化物を使用した光学部材、光学部品、及び、光半導体モジュールに関する。

背景技術

[0002] 一般に、レンズや光ファイバ等の光学部品や、それらの接着剤やコーティング剤、ＬＥＤや受光素子などの光半導体の保護・封止材といった光学材料用高分子材料には、高い透明性と硬度が要求されており、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィン系樹脂などが使用されている。

[0003] しかし、環境保全に対する関心の高まりから、これまで利用されてきたＰｂ入りの低融点ハンダの使用が規制され、ハンダ実装の際にかかる温度が高くなってきている。実際、２５０℃を超える温度履歴がかかることもあり、これまで使用できた樹脂でも、変色したり、変形したりする問題が発生している。このため、耐熱性、透明性に優れたシリコーン樹脂を用いることが提案されている。

[0004] 例えば、特許文献１や特許文献２では、シリコーンあるいはオルガノポリシロキサンからなる光学レンズあるいは組成物が開示され、耐熱性、透明性、硬度を確保した光学レンズ用の硬化物が提案されている。しかしながら、一般的に、シリコーン樹脂を使用した場合、線膨張係数が樹脂に対して大きくなるため、温度に対する屈折率依存性が大きくなったり、冷熱衝撃を与えたときにクラックが発生したりする問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０００－２３１００２号公報

特許文献2：特開２００６－３２４５９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の課題は、高い透明性および硬度を有し、かつ、耐熱変色性に優れ、複屈折が小さい、光学材料に適した硬化物を与えうる、硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、

（Ａ）ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量１００００以下の有機化合物、

（Ｂ）二官能以上の有機化合物とポリシロキサン化合物を反応させて得られた、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基を含有するポリシロキサン化合物、

（Ｃ）ヒドロシリル化触媒、及び、

（Ｄ）下記一般式：

$R^1{}_nSiO_{(4-n)/2}$

（R^1は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、それぞれのR^1は異なっていても同一であってもよい。ｎは１～３の整数である。）

で表される構造を有し、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有するシリコーン化合物を、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との総量１００重量部に対して０．００５～１０重量部含有する光学材料用硬化性組成物に関する。

[0008] （Ｄ）成分の２３℃における粘度が０．００１～５．０Ｐａ・ｓであることが好ましい。

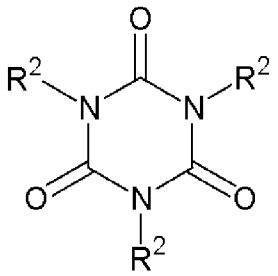
[0009] （Ｄ）成分のゲル浸透クロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が３００～３００００であることが好ましい。

[0010] （Ｄ）成分が、熱重量測定装置において１００℃で１分間加熱後の重量減少

が１０％未満であることが好ましい。

[0011] （Ｂ）成分が、下記一般式（Ｉ）：

[0012] [化1]



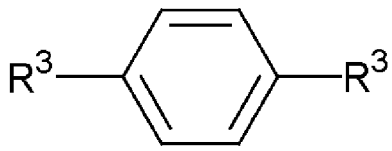
(I)

[0013] （式中、Ｒ２は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ２は異なっていても同一であってもよい。）

で表される二官能以上の有機化合物から得られるものであることが好ましい。

[0014] （Ｂ）成分が、下記一般式（ＩＩ）：

[0015] [化2]



(II)

[0016] （式中、Ｒ３は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ３は異なっていても同一であってもよい。）で表される二官能以上の有機化合物から得られるものであることが好ましい。

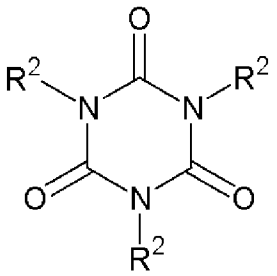
[0017] （Ｂ）成分が、環状構造を有する二官能以上の脂肪族炭化水素化合物から得られるものであることが好ましい。

[0018] （Ａ）成分が、環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物であることが好ましい。

[0019] （Ａ）成分が、下記一般式（Ｉ）：

[0020]

[化3]

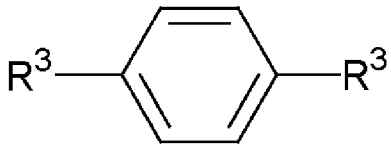


(I)

[0021] （式中、Ｒ[2]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[2]は異なっていても同一であってもよい。）

で表される化合物、及び、下記一般式（ＩＩ）：

[0022] [化4]



(II)

[0023] （式中、Ｒ[3]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[3]は異なっていても同一であってもよい。）

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１つであることが好ましい。

[0024] （Ａ）成分が、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、ビスフェノールＡジアリルエーテル、ビスフェノールＳジアリルエーテル、ポリブタジエン、ビニルノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、及び、１，４，６－トリビニルシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも１つであることが好ましい。

[0025] （Ａ）成分が、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を（Ａ）成分１ｇあたり０．４ｍｍｏｌ以上含有するものであることが好ましい。

[0026] 硬化物（３ｍｍ厚）の波長４００ｎｍにおける光線透過率が６０％以上である硬化物を与えることが好ましい。

[0027] 硬化物（３ｍｍ厚）を大気中で２８０℃にて３分間熱処理した後の光線透過率が４００ｎｍの波長において６０％以上である硬化物を与えることが好ましい。

[0028] ２５℃におけるショアＤ硬度が３０以上である硬化物を与えることが好ましい。

[0029] ３０℃における線膨張係数が１５０ｐｐｍ／Ｋ以下である硬化物を与えることが好ましい。

[0030] また、本発明は、前記光学材料用硬化性組成物を硬化させて得られる透明硬化物に関する。

[0031] さらに、本発明は前記透明硬化物を使用した光学部材、光学部品、及び、光半導体モジュールに関する。

発明の効果

[0032] 本発明の光学材料用硬化性樹脂は、特定の構造を有し、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有するシリコーン化合物を配合するので、型に対する離型性に優れ、複屈折が小さく（硬化ムラが少なく）、さらに、透明性、耐熱変色性及び硬度が高く、高温での線膨張係数の小さな光学材料用途に適した硬化物を得られる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下に、本発明を実施するにあたって好ましい形態について説明する。

[0034] （（Ａ）成分）

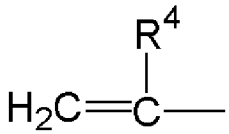
（Ａ）成分はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量１００００以下の有機化合物である。上記有機化合物の分子構造は特に限定されないが、上記有機化合物としては、ポリシロキサン－有機ブロックコポリマーやポリシロキサン－有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）を含むものではなく、構成元素の９０重量%以上がＣ、Ｈ、Ｎ、Ｏ、Ｓ及びハロゲンからなる群から選択される少なくとも１種であるものが好ましい。

[0035] シロキサン単位を含むものの場合は、ガス透過性やはじきの問題が生じる場合がある。また、数平均分子量が１００００以上のものを使用すると有機化合物の骨格によってはＴｇ（ガラス転移温度）が低くなり、硬化物の耐熱性の観点から問題が生じる。数平均分子量は、５０００以下がより好ましい。本発明において、数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の数平均分子量を示す。

[0036] （Ａ）ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個有する有機化合物は、有機骨格部分と、その有機骨格部分に共有結合する、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有する基とからなるものが好ましい。上記ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有する基は、有機骨格のどの部位に共有結合していてもよい。

[0037] まず、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合について述べる。（Ａ）成分の有機化合物が有する炭素－炭素二重結合を有する基は、ＳｉＨ基との反応性を有するものであれば特に制限されない。ＳｉＨ基と反応性を有する炭素－炭素二重結合を有する基とは、例えば、下記一般式（ＩＩＩ）：

[0038] [化5]

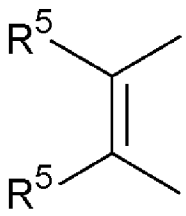


(III)

[0039] （式中R^4は水素原子又はメチル基を表す。）で示される構造を有する基が、反応性が高いことから好適である。原料の入手の容易さからは、R^4は水素原子であることが特に好ましい。

[0040] 硬化物の耐熱性が高いという点では、上記炭素－炭素二重結合を有する基としては、下記一般式（ＩＶ）：

[0041] [化6]



(IV)

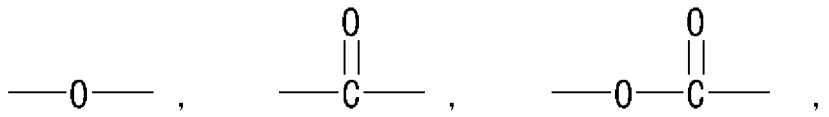
[0042] （式中R^5は、水素原子又はメチル基を表す。それぞれのR^5は、同一でも異なっていてもよい。）で示される構造を有する基が好適である。また、原料の入手の容易さからは、R^5は水素原子であることが特に好ましい。

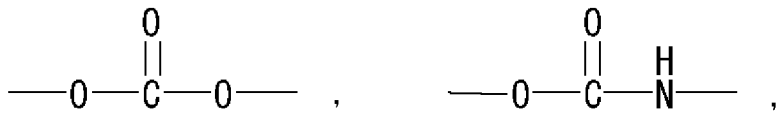
[0043] ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有する基は２価以上の官能基を介して、有機骨格部分に共有結合していても良い。

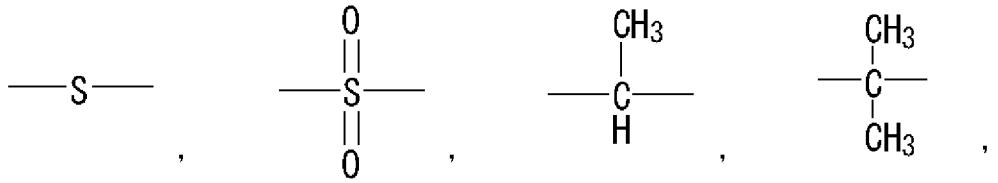
２価以上の官能基とは、炭素数０～２０の官能基であることが好ましく、炭素数０～１０の官能基であることがより好ましい。特に制限はないが、このような官能基の例としては、下記一般式を有する化合物が挙げられる。

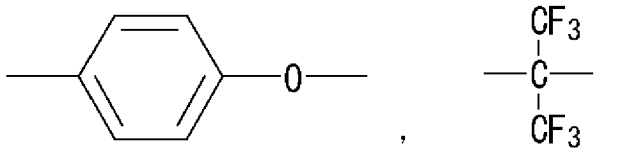
[0044]

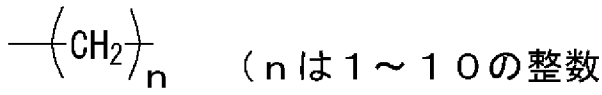
[化7]



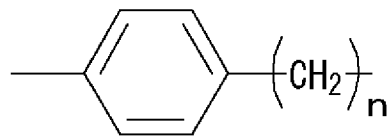








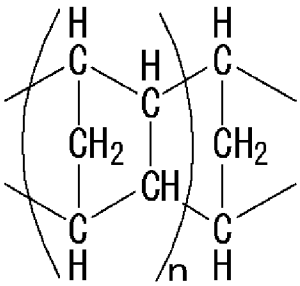
（ｎは１～１０の整数を表す。），



（ｎは０～４の整数を表す。），

[0045]

[化8]



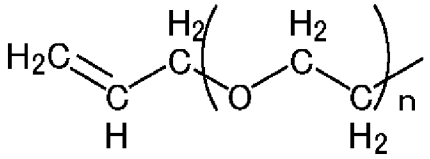
（ｎは０～４の整数を表す。）

[0046] また、これらのうち、２つ以上の官能基が共有結合によりつながって、より大きな単位で１つの２価以上の官能基を構成していてもよい。

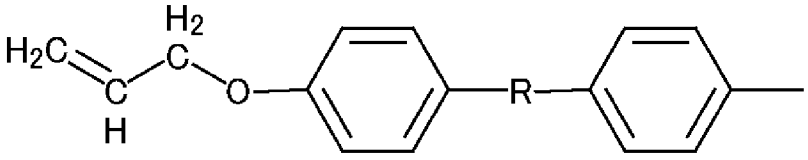
上記炭素－炭素二重結合を有する基の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、２－アリルフェニル基、３－アリルフェニル基、４－アリルフェニル基、２－（アリルオキシ）フェニル基、３－（アリルオキシ）フェニル基、４－（アリルオキシ）フェニル基、２－（アリルオキシ）エチル基、３－（アリルオキシ）プロピル基、２，２－ビス（アリルオキシメチル）ブチル基、３－アリルオキシ－２，２－ビス（アリルオキシメチル）プロピル基、下記一般式で示す基が挙げられる。

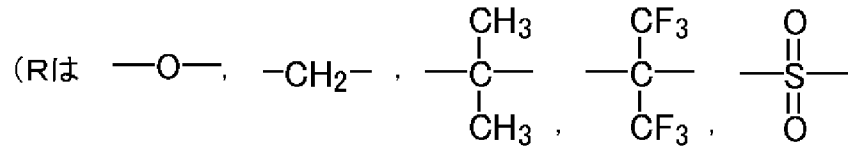
[0047]

[化9]

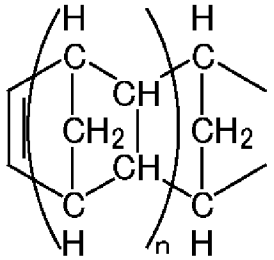


（nは5≧n≧2を満足する整数を表す。）





から選ばれる2価の基を表す。）



（nは0～4の整数を表す。）

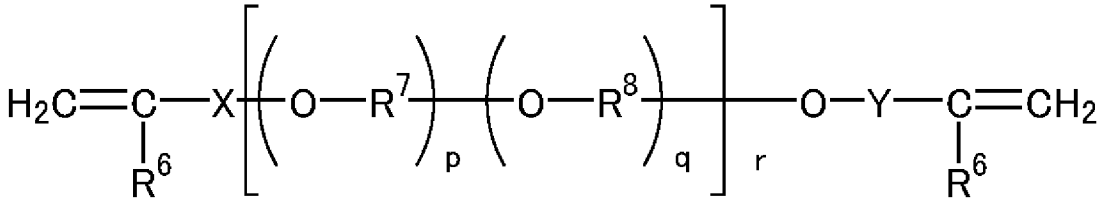
[0048] 次に、有機骨格部分について述べる。有機骨格とは、主に炭素、水素、ニクトゲン原子、酸素を含むカルコゲン原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる元素から構成される骨格であり、上記元素からなるものであれば特に限定されない。例えば、ビニル系、飽和炭化水素系、エーテル系、エステル系、アクリル酸エステル系、カーボネート系、アリレート系、アミド系、イミド系、フェノールーホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）等の有機重合体骨格や、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、脂肪族アルコール系、環状炭化水素系等及びこれらの２種以上からなる有機単量体骨格が挙げられる。

[0049] 有機骨格部分の分子量についても特に限定はないが、取扱い性の観点から、分子量１００００以下のものが好ましく、５０００以下がより好ましい。本発明において、分子量とは、ＧＰＣによるポリスチレン換算の数平均分子量

を示す。

[0050] 有機重合体骨格としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエンが挙げられる。さらに具体的な例を示すと、

[0051] [化10]



[0052] （式中、R^6は炭素数０～５０の一価の有機基、R^7及びR^8は炭素数１～１００の二価の有機基、Ｘ及びＹは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基、ｐ、ｑ及びｒはそれぞれ１～６０の整数を表す。）等が挙げられる。

なお、R^6は好ましくは炭素数０～６の一価の炭化水素基、R^7及びR^8は好ましくは炭素数１～１００の二価の炭化水素基、より好ましくは炭素数１～１００のアルキレン基、さらに好ましくは炭素数１～５０のアルキレン基、Ｘ及びＹは好ましくは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～１０の二価の炭化水素基、ｐ、ｑ及びｒは好ましくは、それぞれ１～５０の整数を表す。

[0053] なお、ここでいう有機基は、特に限定されないが、エーテル結合、エステル結合、アセタール結合、イミド結合、アミド結合、ハロゲン化合物を有していてもよい炭化水素系の官能基であることが好ましい。以下に挙げられる「有機基」についても同様である。

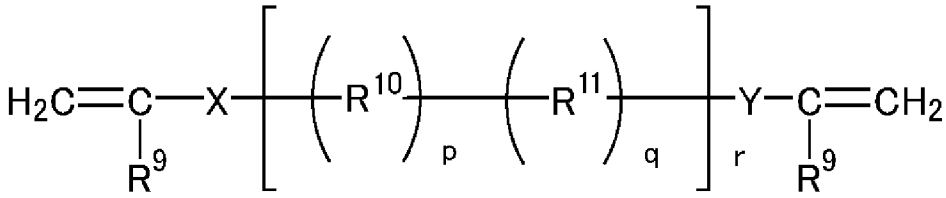
[0054] 有機重合体骨格として用いられるその他の重合体としては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の２塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール

との縮合またはラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチレンープロピレン系共重合体；ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体；ポリクロロプレン；ポリイソプレン、イソプレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体；ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体；ポリイソプレンを水素添加して得られるポリオレフィン系（飽和炭化水素系）重合体、ポリブタジエンを水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、イソプレンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、ブタジエンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体；前記有機重合体中でビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体；ε－カプロラクタムの開環重合によるナイロン６、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合によるナイロン６６、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の重縮合によるナイロン６１０、１１－アミノウンデカン酸の重縮合によるナイロン１１、ラウロラクタムの開環重合によるナイロン１２、上記のナイロンのうち２成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；ビスフェノールＡと塩化カルボニルより重縮合して製造されたポリカーボネート系重合体；ジアリルフタレート系重合体；ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アンモニアレゾール型フェノール樹脂、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂等のフェノール系樹脂等が挙げられる。

[0055] さらに、上記の有機重合体骨格の側鎖又は末端にアルケニル基を導入した（Ａ）成分の有機化合物の具体的な例としては、

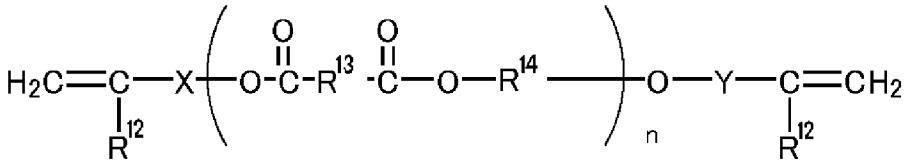
[0056]

[化11]



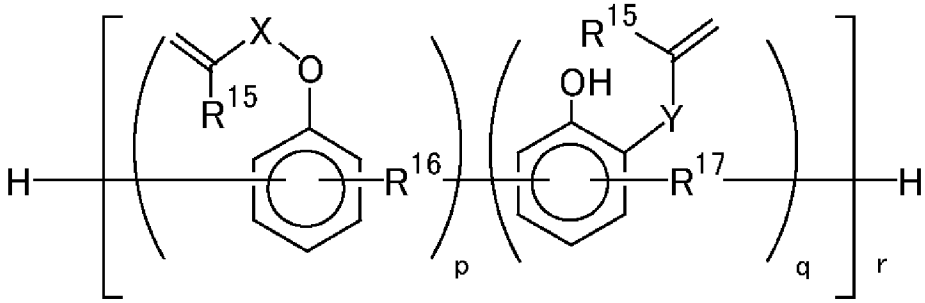
[0057] （式中、Ｒ[9]は水素原子又はメチル基、Ｒ[10]及びＲ[11]は、同一又は異なって、炭素数１～１００の二価の有機基、Ｘ及びＹは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基、ｐ、ｑ及びｒはそれぞれ１～１００の整数を表す。）

[0058] [化12]



[0059] （式中、Ｒ[12]は水素原子又はメチル基、Ｒ[13]及びＲ[14]は、同一又は異なって、炭素数１～１００の二価の有機基、Ｘ及びＹは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基、ｎは１～５０の整数を表す。）

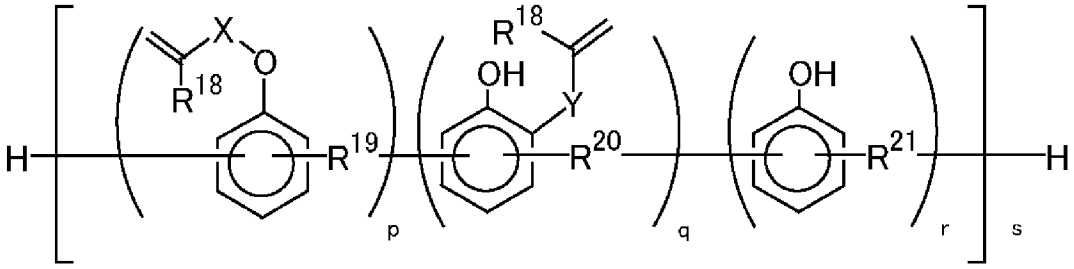
[0060] [化13]



[0061] （式中、Ｒ[15]は水素原子又はメチル基、Ｒ[16]及びＲ[17]は、同一又は異なって、炭素数１～１００の二価の有機基、Ｘ及びＹは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基、ｐ及びｑはそれぞれ１～５０の整数を、ｒは１～２０の整数を表す。）

[0062]

[化14]



[0063] （式中、Ｒ[18]は水素原子又はメチル基、Ｒ[19]、Ｒ[20]及びＲ[21]は、同一又は異なって、炭素数１～６の二価の有機基、Ｘ及びＹは、同一又は異なって、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基、ｐ、ｑ及びｒはそれぞれ１～５０の整数を、ｓは１～２０の整数を表す。）

等が挙げられる。

[0064] なお、Ｒ[10]、Ｒ[11]、Ｒ[13]及びＲ[14]は、炭素数１～１００の二価の有機基であるが、炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。また、有機基の炭素数は、好ましくは１～６０である。

Ｒ[16]及びＲ[17]は、炭素数１～１００の二価の有機基であるが、炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。また、有機基の炭素数は、１～６が好ましい。

Ｒ[19]、Ｒ[20]及びＲ[21]は、炭素数１～６の二価の有機基であるが、好ましくは炭素数１～６の二価の炭化水素基、より好ましくは炭素数１～６のアルキレン基である。

Ｘ及びＹは、直接結合又は炭素数１～４８の二価の有機基であるが、直接結合又は炭素数１～４８の二価の炭化水素基が好ましく、直接結合又は炭素数１～４８のアルキレン基がより好ましい。有機基の炭素数は、好ましくは１～１２である。

ｐ及びｑはそれぞれ好ましくは１～２０の整数、ｒは好ましくは１～２０の整数、ｓは好ましくは１～１０の整数、ｎは好ましくは１～１０の整数である。

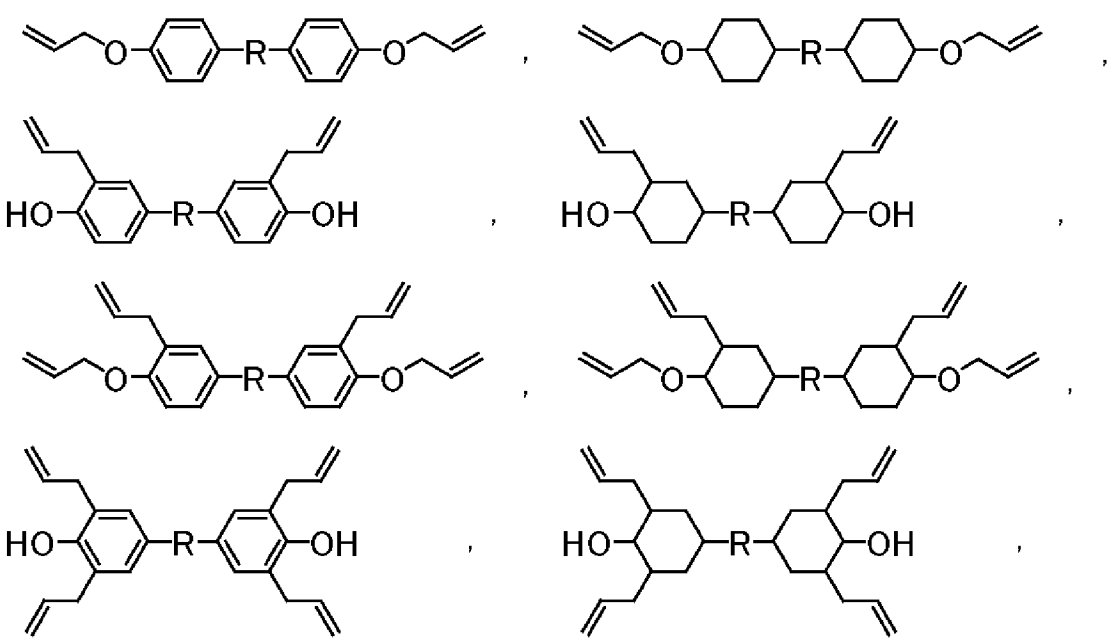
[0065] 有機単量体の例としては、エタン、プロパン、イソブタンといった脂肪族鎖

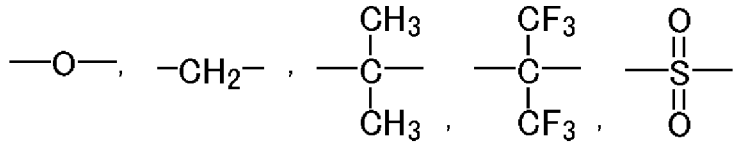
状化合物や、シクロペンタン、ジシクロペンタン、ノルボルナンといった脂肪族環状化合物、あるいは、エポキシ系、オキセタン系、フラン系、チオフェン系、ピロール系、オキサゾール系、イソオキサゾール系、チアゾール系、イミダゾール系、ピラゾール系、フラザン系、トリアゾール系、テトラゾール系、ピラン系、チイン系、ピリジン系、オキサジン系、チアジン系、ピリダジン系、ピリミジン系、ピラジン系、ピペラジン系、イソシアヌレート系といった複素環化合物がある。ここで、複素環とは、環状骨格中にヘテロ元素を有する環状の化合物であれば特に限定されない。ただし、環を形成する原子にＳｉが含まれるものは除かれる。また、環を形成する原子数は特に制限はなく、３以上であればよい。入手性からは、１０以下であることが好ましい。

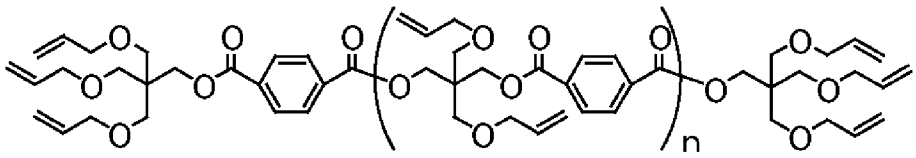
[0066] 有機単量体からなる（Ａ）成分の具体例として、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、１，１，２，２－テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、トリス（２－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、１，２，４－トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類（純度５０～１００％のもの、好ましくは純度８０～１００％のもの）、ジビニルビフェニル、１，３－ジイソプロペニルベンゼン、１，４－ジイソプロペニルベンゼン、下記一般式の基を有する化合物等が挙げられる。

[0067]

[化15]



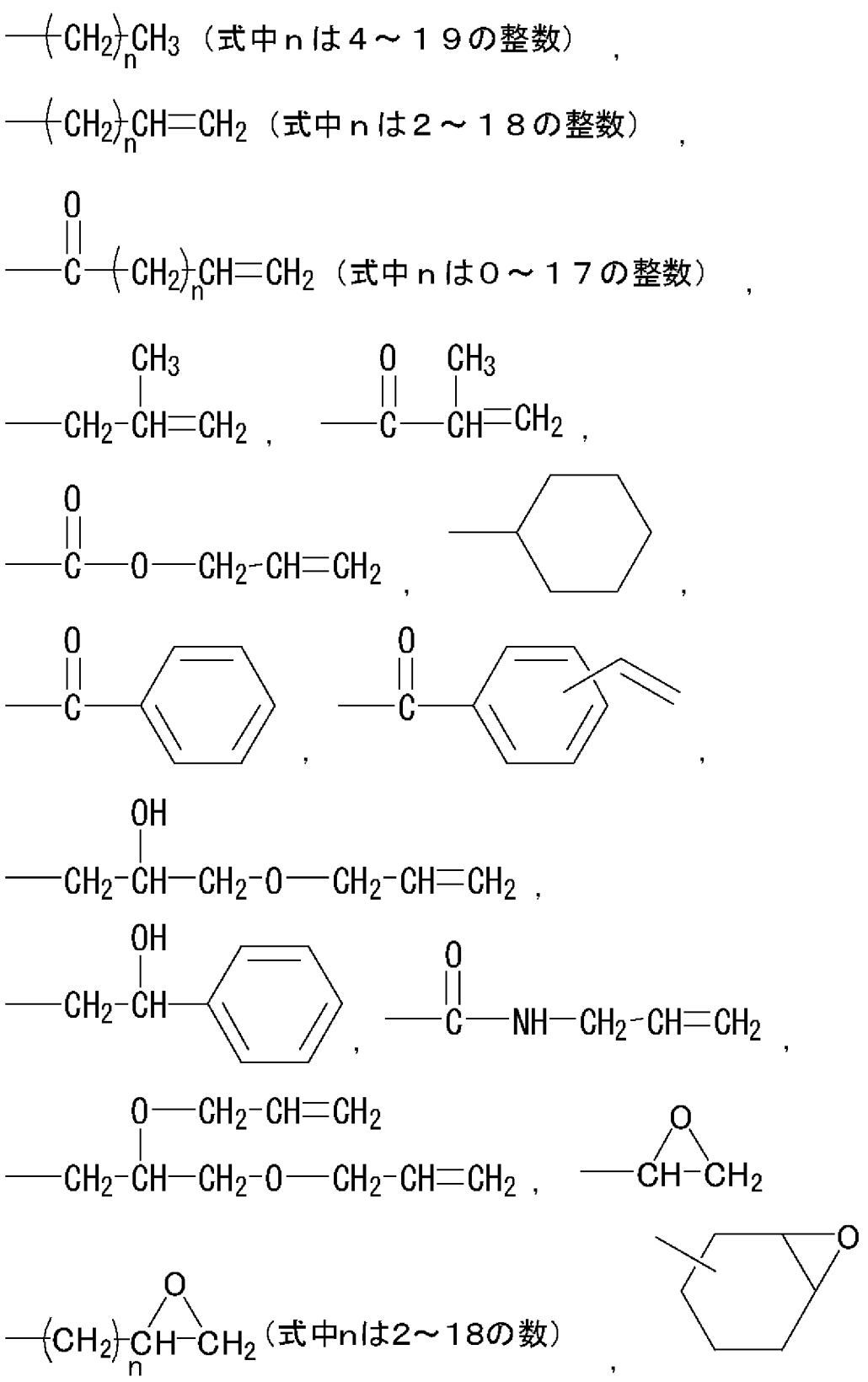
（Rは  から選ばれる2価の基を表す。）



（n≒1）

[0068]

[化16]



[0069] （Ａ）成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、ＳｉＨ基

との反応性を有する炭素－炭素二重結合を（Ａ）成分１ｇあたり０．４ｍｍｏｌ以上含有するものが好ましく、１ｇあたり１．０ｍｍｏｌ以上含有するものがより好ましい。

[0070] （Ａ）成分のＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合の数は、平均して１分子当たり少なくとも２個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には２を越えることが好ましく、３個以上であることがより好ましい。（Ａ）成分のＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合の数が１分子内当たり１個以下の場合は、（Ｂ）成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

[0071] （Ａ）成分としては反応性が良好であるという観点からは、１分子中にビニル基を１個以上含有していることが好ましく、１分子中にビニル基を２個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、１分子中にビニル基を６個以下含有していることが好ましく、１分子中にビニル基を４個以下含有していることがより好ましい。

[0072] （Ａ）成分としては、力学的耐熱性が高いという観点および原料液の糸引き性が少なく成形性、取扱い性、塗布性が良好であるという観点からは、１００℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよい。分子量の下限は５０、上限は５０００の任意のものが好ましい。分子量が低いものは揮発性が大であり、分子量が大きすぎると原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とＳｉＨ基との反応による架橋の効果が発現し難い傾向にある。

[0073] （Ａ）成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには、粘度としては２３℃において３０００Ｐａ・ｓ未満のものが好ましく、２０００Ｐａ・ｓ未満のものがより好ましく、１０００Ｐａ・ｓ未満のものがさらに好ましい。粘度はＥ型粘度計によって測定することができる。

[0074] （Ａ）成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からは、フェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ない

ものが好ましく、フェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子がメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

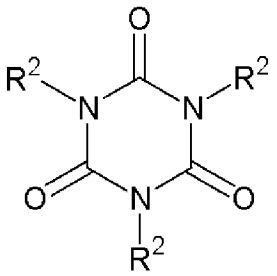
[0075] 得られる硬化物の着色が少なく、耐光性が高いという観点からは、（Ａ）成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、トリス（２－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのジアリルエーテル、１，２，４－トリビニルシクロヘキサンが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのジアリルエーテル、１，２，４－トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

[0076] （Ａ）成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの反応性基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの反応性基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して１分子中に１個以上有していることが好ましい。

[0077] 特に（Ａ）成分としては、耐熱性・耐光性が高いという観点から、一般式（Ｉ）：

[0078]

[化17]



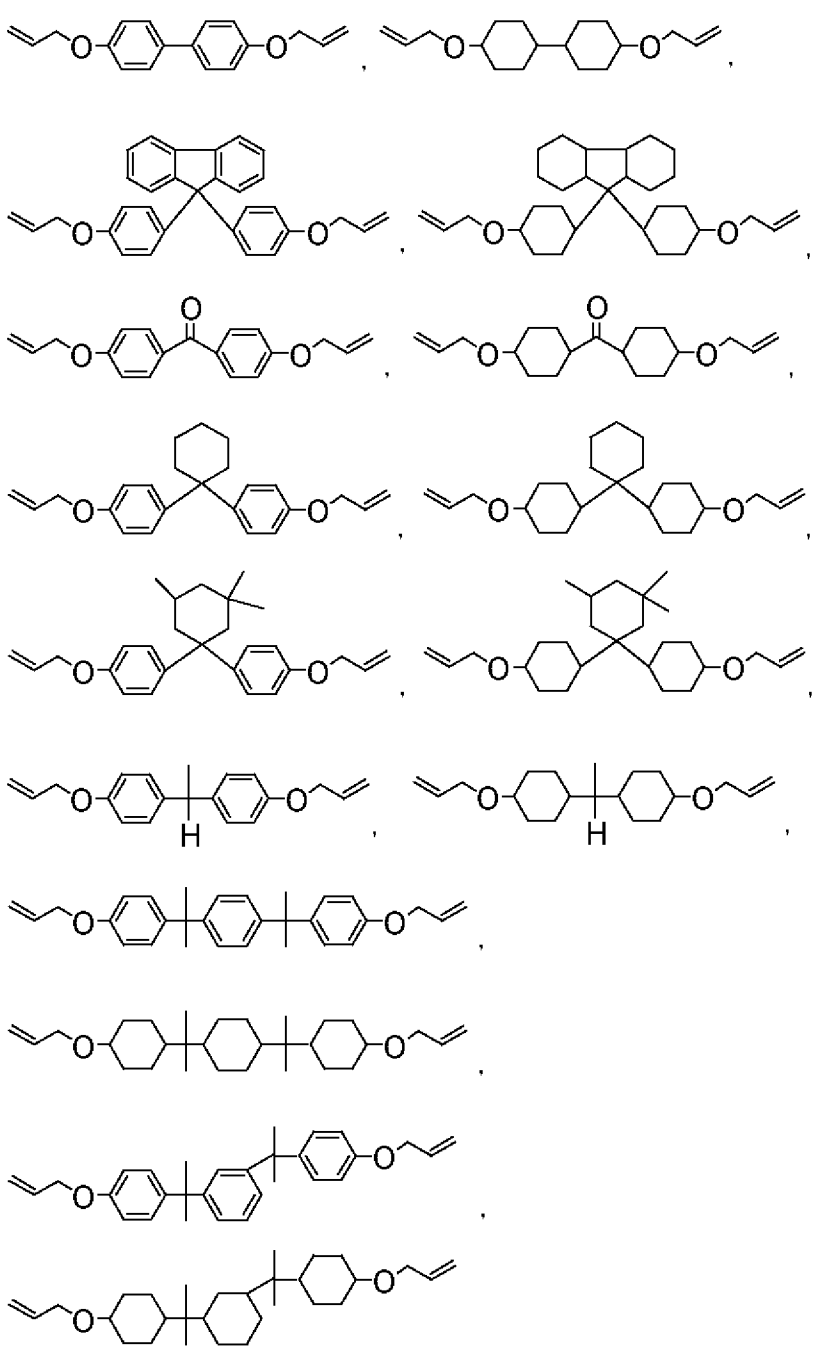
(I)

[0079] （式中、Ｒ²は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ²は異なっていても同一であってもよい。）で表される化合物が好ましい。

[0080] 上記一般式（Ｉ）のＲ²としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数１～２０の一価の有機基であることが好ましく、炭素数１～１０の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数１～４の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいＲ²の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、下記等が挙げられる。

[0081]

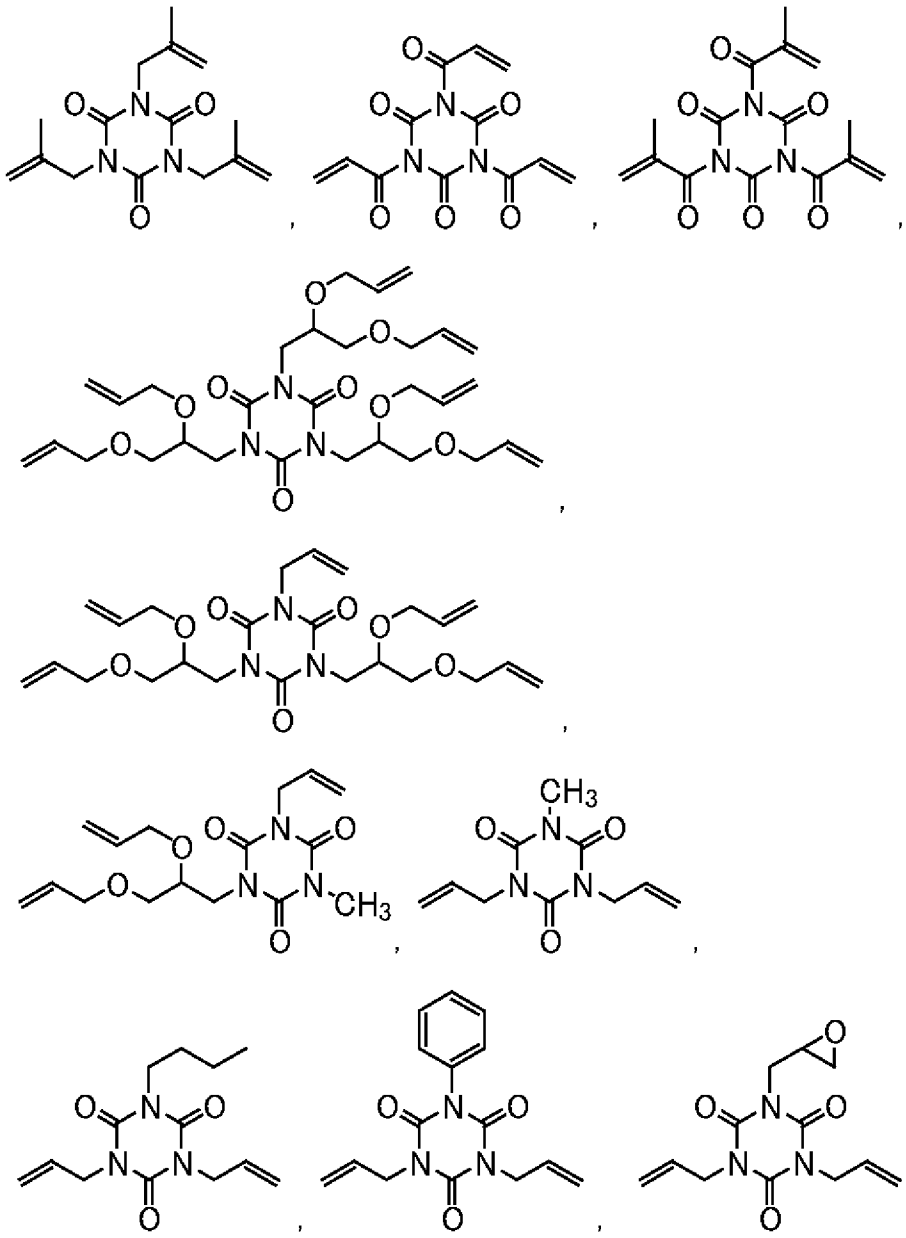
[化18]



[0082] 以上のような一般式（Ｉ）で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、及び、下記化合物等が挙げられる。

[0083]

[化19]



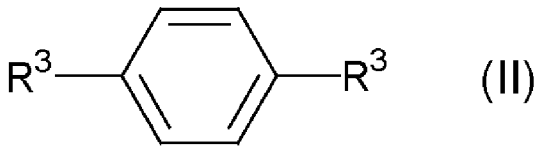
[0084] 硬化物の樹脂強度向上と耐光性を両立させるためにはトリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物であることが好ましい。該混合物はイソシアヌル環骨格を有するため耐熱性の点からも有効である。混合比は任意に設定出来るが、上記目的達成のためにはトリアリルイソシアヌレート／ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート（モル比）＝９９／１～１／９９が好ましく、９５／５～５／９５がさらに好ましく、９０／１０～１０／９０が特に好ましい。

[0085] また、得られる硬化物のアッベ数が高くなるという観点から、（Ａ）成分は環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物であることが好ましい。例えば、ビニルノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのジアリルエーテル、１，２，４－トリビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0086] 得られる硬化物のアッベ数が低くなるという観点からは、前記した一般式（ＩＩ）の骨格を有する化合物が好ましい。また、得られる硬化物のアッベ数が高くなるという観点からは、前記した一般式（Ｉ）の骨格を有する化合物や、環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物等が好ましい。

[0087] また、得られる硬化物の耐熱性・屈折率が高いという観点から、一般式（ＩＩ）：

[0088] [化20]



(II)

[0089] （式中、Ｒ[3]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[3]は異なっていても同一であってもよい。）で表される化合物が好ましい。

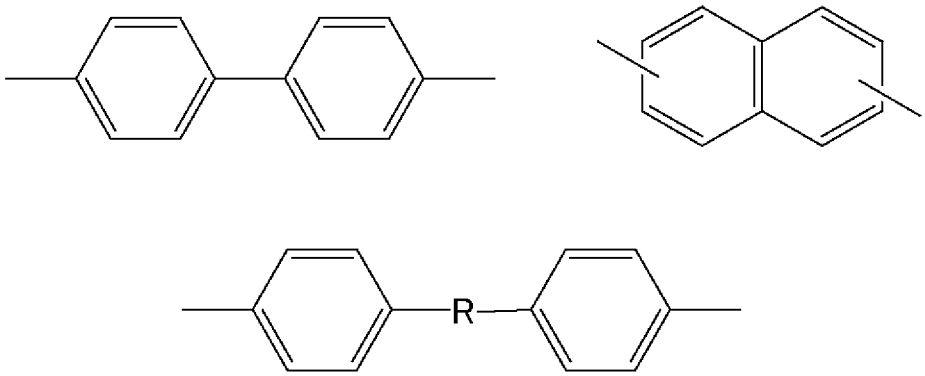
Ｒ[3]としては、炭素数１～５０の一価の有機基であるが、炭化水素基が好ましく、アルケニル基がより好ましい。また、有機基の炭素数は、好ましくは１～３０である。

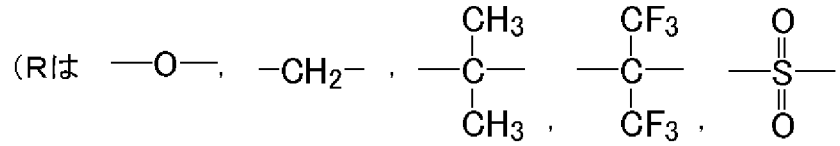
具体的には、ジビニルベンゼン類、ジビニルビフェニル、１，３－ジイソプロペニルベンゼン、１，４－ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマーや、ビスフェノールＡジアリルエーテルや、ビス〔４－（２－アリルオキシ）フェニル〕スルホン（ビスフェノールＳジアリルエーテル）、フェノールノボラック樹脂等の芳香環を含有するエポキシ樹脂に結合するグリシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置換したもの等が好ましい。

[0090] 一般式（ＩＩ）のＲ[3]としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうる

という観点からは、複数の芳香環を有する化合物が好ましい。その様な芳香環としては下記に示す構造のものが好ましい。

[0091] [化21]





（Rは —O—, —CH_2—, —C(CH_3)$_2$—, —C(CF_3)$_2$—, —S(=O)$_2$—

から選ばれる2価の基を表す。）,

[0092] また、耐熱性がより向上するという観点から、（Ａ）成分は、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、１，４，６－トリビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、ビスフェノールＡジアリルエーテル及びビスフェノールＳジアリルエーテルから選択されることが好ましい。このうち、ビスフェノールＡジアリルエーテル及びビスフェノールＳジアリルエーテルは、低アッベ数を保ちながら、耐熱性を向上させることができる。

[0093] （Ａ）成分は、単独又は２種以上のものを混合して用いることが可能である。

[0094] （（Ｂ）成分）

次に、（Ｂ）成分について説明する。

[0095] 本発明の（Ｂ）成分は、二官能以上の有機化合物とポリシロキサン化合物を反応させて得られた、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基を含有するポリシロキサン化合物である。上記有機化合物の分子構造は特に限定されないが、ポリシロキサン－有機ブロックコポリマーやポリシロキサン－有機グラフ

トコポリマーのようなシロキサン単位（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）を含むものではなく、構成元素の９０重量%以上がＣ、Ｈ、Ｎ、Ｏ、Ｓ及びハロゲンからなる群から選択される少なくとも１種であるものが好ましい。これは、（Ｂ）成分がシロキサン骨格のみからなる化合物ではないことを示す。ここで、シロキサン骨格とは、

$(R^{22}{}_3SiO_{1/2})_p(R^{22}{}_2SiO_{2/2})_q(R^{22}SiO_{3/2})_r(SiO_{4/2})_t$

（R^{22}はそれぞれ同一または異種の非置換または置換の１価炭化水素基を示し、ｐ、ｑ、ｒ及びｔは各シロキサン単位のモル数を示し、ｐ、ｑ、ｒ及びｔは０または正数であり、ｐ＋ｑ＋ｒ＋ｔ＝１である）のように、主鎖がＳｉＯ結合の連続のみからなる骨格をいう。シロキサン骨格のみからなる化合物は、ｐやｑの値が大きい場合は、線膨張係数が大きくなってしまい、光学部品として適用し難く、ｒやｔの値が大きい場合は、熱衝撃をかけたときに割れ易くなる傾向がある。ｐは０～３００、好ましくは０～１００であり、ｑは０～５００、好ましくは０～３００であり、ｒは０～５００、好ましくは０～３００であり、ｔは０～５００、好ましくは０～３００である。

[0096] （Ａ）成分と良好な相溶性を有するという観点、および（Ｂ）成分の揮発性が低くなり得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、（Ｂ）成分は、二官能以上の有機化合物として、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に２個以上含有する有機化合物（α）、及び、ポリシロキサン化合物として、１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン（β）を、ヒドロシリル化反応して得られる化合物であることが好ましい。

[0097] （Ｂ）成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、硬化性組成物の流動性をより制御しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。この場合、好ましい分子量の下限は５０であり、好ましい分子量の上限は１００，０００、より好ましくは１０，０００、さらに好ましくは２，０００である。

[0098] （（α）成分）

ここで（α）成分は、（Ａ）成分や（Ｄ）成分との相溶性の観点から、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量３００００以下の有機化合物であることが好ましい。

[0099] 上記した（Ａ）成分である、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量１００００以下の有機化合物と同じもの（α１）も用いることができる。（α１）成分を用いると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり機械的強度の強い硬化物となりやすい。

[0100] （α）成分として、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に２個含有し、分子量が１００００より大きい有機化合物（α２）も用いることができる。ただし、得られる硬化物の耐熱変色性や高温での透明性の観点からは、（α１）成分を用いることがより好ましい。

[0101] （α）成分として、耐熱性が高いという観点からは、前記した一般式（Ｉ）、又は、一般式（ＩＩ）の骨格を有する化合物が好ましい。

[0102] （α）成分として、屈折率が高いという観点からは、環状構造を有する化合物、例えば、ビニルノルボルネン等の脂肪族炭化水素化合物や、上述した一般式（ＩＩ）の骨格を有する化合物が好ましい。一般式（ＩＩ）の骨格を有する化合物として、例えば、ジビニルベンゼン類、ジビニルビフェニル、１，３－ジイソプロペニルベンゼン、１，４－ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマーや、ビスフェノールＡジアリルエーテルや、ビス〔４－（２－アリルオキシ）フェニル〕スルホン、フェノールノボラック樹脂等の芳香環含有エポキシ樹脂に結合するグリシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置換したもの等が挙げられる。

[0103] （α）成分として、得られる硬化物のアッベ数が低くなるという観点からは、前記した一般式（ＩＩ）の骨格を有する化合物が好ましい。また、得られる硬化物のアッベ数が高くなるという観点からは、前記した一般式（Ｉ）の骨格を有する化合物や、環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物等が好まし

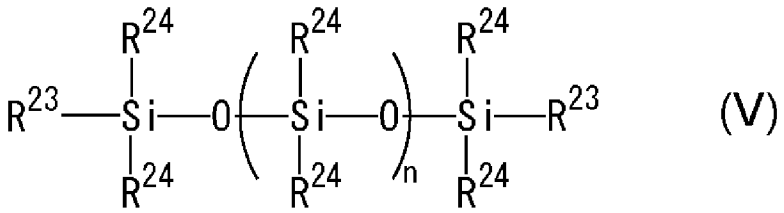
い。

[0104] （（β）成分）

（β）成分として使用できる１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサンについては、特に制限がなく、例えば国際公開第９６／１５１９４号パンフレットに記載される化合物で、１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するものが使用できる。

[0105] １分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサンのうち、鎖状オルガノポリシロキサンの具体的な例としては、下記一般式（Ｖ）：

[0106] [化22]



(V)

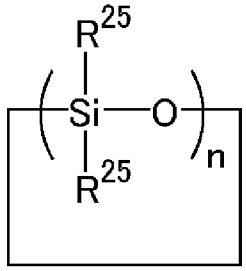
[0107] （式中、それぞれのR^{23}及びR^{24}は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのR^{23}及びR^{24}は異なっていても同一であってもよいが、少なくとも３個は水素である。ｎは１～１０００の整数を表す。）で表される化合物が挙げられる。

[0108] R^{23}及びR^{24}としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数１～２０の一価の有機基であることが好ましく、炭素数１～１５の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数１～１０の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR^{23}及びR^{24}の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、ビニル基、アリル基、グリシジル基等が挙げられる。ｎは好ましくは１～３００の整数である。

[0109] １分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサンのうち、環状ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、下記一般式（ＶＩ）：

[0110]

[化23]



(VI)

[0111] （式中、Ｒ^{25}は水素又は炭素数１～６の有機基を表し、それぞれのＲ^{25}は異なっていても同一であってもよいが、少なくとも３個は水素である。ｎは２～１０の整数を表す。）で表される、１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有する環状ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。なお、上記一般式（ＶＩ）におけるＲ^{25}は、Ｃ、Ｈ、Ｏから構成される炭素数１～６の有機基であることが好ましく、炭素数１～６の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～６のアルキル基であることがさらに好ましい。また、ｎは３～１０の整数であることが好ましい。

一般式（ＶＩ）で表される環状ポリオルガノシロキサンの好ましい具体例としては、１，３，５－トリメチルシクロトリシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。

[0112] これらのうち、入手性の面からは、１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有する鎖状及び／又は環状及び／又は分岐状ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、（Ａ）成分との相溶性の面からは、環状のポリオルガノシロキサン、又は分子量が１００００以下の直鎖状のポリオルガノシロキサンが好ましい。ガラス転移温度の観点からは、環状、および、分岐状ポリオルガノシロキサンが好ましい。強度が高いという観点からは、環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

[0113] また、（β）成分は、単独又は２種以上のものを混合して用いることが可能である。

[0114] （予備反応）

次に、（Ｂ）成分を得るための反応について説明する。

[0115] 二官能以上の有機化合物とポリシロキサン化合物をヒドロシリル化反応させる場合の両者の混合比率は、１分子中に２個以上ＳｉＨ基が残る範囲であれば、特に限定されない。

[0116] 上記（α）成分と（β）成分とを反応させる場合、得られる硬化物の強度の観点から、（α）成分中のＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合のモル数（Ｘ）と、（β）成分中のＳｉＨ基のモル数（Ｙ）との比は、Ｙ／Ｘ≦５であることが好ましく、Ｙ／Ｘ≦３であることがより好ましい。また、硬化物の耐熱性の観点から、３≧Ｙ／Ｘ≧０．７であることが好ましく、２≧Ｙ／Ｘ≧０．８であることがより好ましい。

[0117] ヒドロシリル化させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば後述する（Ｃ）成分を用いることができる。

[0118] 触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため好ましい添加量の下限は、ＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン（β）成分のＳｉＨ基１モルに対して10^{-10}モル、より好ましくは10^{-8}モルであり、好ましい添加量の上限は、ＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン（β）成分のＳｉＨ基１モルに対して10^{-1}モル、より好ましくは10^{-3}モルである。

[0119] また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の１，２－ジエステル系化合物、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒１モルに対しての好ましい添加量の下限は、10^{-5}モル、より好ましくは10^{-1}モルであり、好ましい添加量の上限は10^{2}モル、より好ましくは１０モルである。

[0120] 反応時の触媒混合方法としては、各種方法をとることができるが、（α）成分にヒドロシリル化触媒（Ｃ）を混合したものを、（β）成分に混合する方

法が好ましい。（α）成分と（β）成分との混合物にヒドロシリル化触媒（Ｃ）を混合する方法では反応の制御が困難な場合がある。また、（β）成分とヒドロシリル化触媒（Ｃ）を混合したものに（α）成分を混合する方法では、ヒドロシリル化触媒（Ｃ）の存在下、（β）成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

[0121] 反応温度としては種々設定できるが、好ましい温度範囲の下限は３０℃、より好ましくは５０℃であり、好ましい温度範囲の上限は２００℃、より好ましくは１５０℃である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなる傾向があり、反応温度が高いと工業的に不利な場合がある。反応は一定の温度で行ってもよく、また必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

[0122] 反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。反応時間については特に限定されない。経済的な面からは、好ましくは２０時間以内、さらに好ましくは１０時間以内である。圧力も特に限定されないが、特殊な装置が必要になったり、操作が煩雑になったりする、という面から、好ましくは大気圧～５ＭＰａ、さらに好ましくは大気圧～２ＭＰａである。

[0123] ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は２種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

[0124] 溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

[0125] 溶媒の使用量は、特に限定されないが、反応を均一、かつ、促進させるため

には、（α）成分を完全に溶解できる量が好ましい。（α）成分１００重量部に対して２０重量部以上５００重量部以下が好ましく、５０重量部以上３００重量部以下がより好ましい。

[0126] その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

[0127] ヒドロシリル化反応後に、溶媒や未反応のＳｉＨ基との反応性を有する炭素ー炭素二重結合を１分子中に１個含有する有機化合物（α）成分、１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ基を有するポリオルガノシロキサン（β）成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、硬化の際に揮発性成分の揮発によるボイド、クラックの問題が生じにくい。

[0128] 除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は１２０℃であり、より好ましくは１００℃である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

[0129] 以上の方法で得られる（Ｂ）成分の例としては、トリアリルイソシアヌレートと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビスフェノールＡジアリルエーテルと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルノルボルネンと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物や、ビス〔４ー（２ーアリルオキシ）フェニル〕スルホンと１，３，５，７ーテトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物がより好ましい。

[0130] 本発明では、（Ｂ）成分は単独又は２種以上のものを混合して用いることが可能である。

[0131] （（Ｃ）成分）

次に、（Ｃ）成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

[0132] ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金－オレフィン錯体（例えば、Ｐｔ（CH_2＝CH_2）$_2$（PPh_3）$_2$、Ｐｔ（CH_2＝CH_2）$_2Cl_2$）；白金－ビニルシロキサン錯体（例えば、Ｐｔ（$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$）$_a$、Ｐｔ［（$MeViSiO$）$_4$］$_b$）；白金－ホスフィン錯体（例えば、Ｐｔ（PPh_3）$_4$、Ｐｔ（PBu_3）$_4$）；白金－ホスファイト錯体（例えば、Ｐｔ［Ｐ（ＯＰｈ）$_3$］$_4$、Ｐｔ［Ｐ（ＯＢｕ）$_3$］$_4$）（式中、Ｍｅはメチル基、Ｂｕはブチル基、Ｖｉはビニル基、Ｐｈはフェニル基を表し、ａ、ｂは、整数を示す。）；ジカルボニルジクロロ白金；カールシュテト（Ｋａｒｓｔｅｄｔ）触媒；白金－炭化水素複合体（例えばアシュビー（Ａｓｈｂｙ）の米国特許第３１５９６０１号及び第３１５９６６２号明細書中に記載された白金－炭化水素複合体）；白金アルコラート触媒（例えばラモロー（Ｌａｍｏｒｅａｕｘ）の米国特許第３２２０９７２号明細書中に記載された白金アルコラート触媒）等が挙げられる。

[0133] さらに、塩化白金－オレフィン複合体（例えばモディック（Ｍｏｄｉｃ）の米国特許第３５１６９４６号明細書中に記載された塩化白金－オレフィン複合体）も本発明において有用である。

[0134] また、白金化合物以外の触媒の例としては、$RhCl(PPh)_3$、$RhCl_3$、$RhAl_2O_3$、$RuCl_3$、$IrCl_3$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、$PdCl_2・2H_2O$、$NiCl_2$、$TiCl_4$等が挙げられる。

[0135] これらの中では、触媒活性の点から、塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

[0136] また、上記触媒には助触媒を併用することが可能である。助触媒の例としては、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の１、

２－ジエステル系化合物、２－ヒドロキシー２－メチルー１－ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物、水等が挙げられる。

[0137] 助触媒の添加量は特に限定されないが、上記ヒドロシリル化触媒１モルに対して、下限１０$^{-5}$モル、上限１０^{2}モルの範囲が好ましく、より好ましくは下限１０$^{-1}$モル、上限１０モルの範囲である。

[0138] （（Ｄ）成分）

次に、（Ｄ）成分である下記一般式：

$R^{1}{}_{n}SiO_{(4-n)/2}$

（R^{1}は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、それぞれのR^{1}は異なっていても同一であってもよい。ｎは１～３の整数である。）

で表される構造を有し、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素ー炭素二重結合を有するシリコーン化合物について説明する。

[0139] （Ｄ）成分については、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素ー炭素二重結合をもつ鎖状及び／又は環状シリコーン化合物であれば特に限定されず、例えば国際公開ＷＯ９６／１５１９４パンフレットに記載される化合物で該当するもの等が使用できる。ここで、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素ー炭素二重結合とは、（Ａ）成分に関する記述で説明したものであることが好ましい。

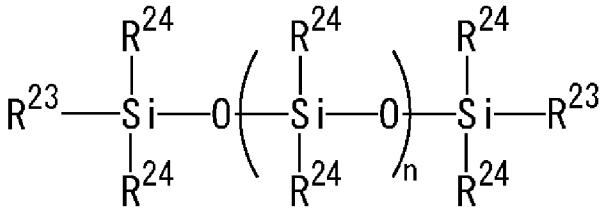
[0140] R^{1}としては、水素又は炭素数１～６の一価の有機基であることが好ましく、水素又は炭素数１～６の一価の炭化水素基であることがより好ましい。

[0141] （Ｄ）成分には、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素ー炭素二重結合が含まれるため、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の繰り返し単位に取り込まれやすく、得られた硬化物の表面転写性が高かったり、ブリードアウトし難かったりするという利点がある。なお、入手性や取扱い、また、相溶性を確保するという観点から、ＳｉＨ基及び／又

はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合の個数は、１分子中に５０以下であることが好ましい。

[0142] 上記鎖状シリコーン化合物の具体的な例としては、下記一般式（Ｖ）：

[0143] [化24]



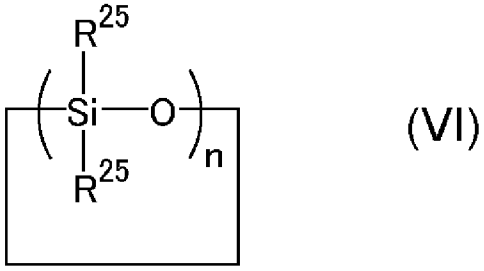
(V)

[0144] （式中、それぞれのR^{23}及びR^{24}は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのR^{23}及びR^{24}は異なっていても同一であってもよいが、１分子中に少なくとも２個の水素又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合が含まれる。ｎは１～１０００の整数を表す。）で表される化合物が挙げられる。

上記炭素数１～５０の一価の有機基の中でも、炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。また、有機基の炭素数は、好ましくは１～６である。ｎは好ましくは１～５００の整数である。

[0145] 上記環状シリコーン化合物としては、例えば、下記一般式（ＶＩ）：

[0146] [化25]



(VI)

[0147] （式中、R^{25}は水素又は炭素数１～１０の一価の有機基を表し、それぞれのR^{25}は異なっていても同一であってもよいが、１分子中に少なくとも２個の水素又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合が含まれる。ｎは２～１０の整数を表す。）で表される環状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、上記一般式（ＶＩ）におけるR^{25}は、水素又はＣ、Ｈ、Ｏから

構成される炭素数１～６の有機基であることが好ましく、有機基の中でも炭素数１～６の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～６のアルキル基であることがさらに好ましい。また、ｎは３～１０の整数であることが好ましい。

[0148] これらのＲ^{23}、Ｒ^{24}及びＲ^{25}の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、アクリロイル基等が挙げられる。

[0149] 上記シリコーン化合物として、アルコキシ基や水酸基を有する化合物を使用すると、高湿条件下に硬化物が曝された場合白濁する恐れがあったり、基材に対する接着性が高くなったりする傾向がある。

[0150] さらに、硬化性組成物に含まれる他の成分との相溶性の観点から、（Ｄ）成分の２３℃における粘度が０．００１～５．０Ｐａ・ｓであることが好ましく、０．００３～４．００Ｐａ・ｓであることがより好ましい。

また、（Ｄ）成分のＧＰＣで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が３００～３００００であることが好ましい。さらに好ましくは、３００～２００００、もっとも好ましくは、３００～１５０００である。

[0151] 得られる硬化物外観、特に、揮発分等による発泡を抑制するためには、（Ｄ）成分が、熱重量測定装置において１００℃で１分間加熱後の重量減少が１０%未満であることが好ましい。さらに好ましくは、５%未満である。

[0152] また、得られる硬化物の透明性や屈折率の観点から、硬化時の（Ｄ）成分の揮発を抑制するために、上記範囲内の材料を使用することが好ましい。

[0153] （Ｄ）成分としては、硬化物の離型性の観点からは、直鎖状シリコーンが好ましく、例えば、直鎖ジメチルシリコーン（Ｇｅｌｅｓｔ社製ＤＭＳ－Ｖ００、ＤＭＳ－Ｖ０３、ＤＭＳ－Ｖ０５、ＤＭＳ－Ｖ２１、ＤＭＳ－Ｈ０３、ＤＭＳ－Ｈ２１等）、メチルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー（Ｇｅｌｅｓｔ社製ＨＭＳ－０３１、ＨＭＳ－１５１、ＨＭＳ－３０１等）、ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー（Ｇｅｌｅｓ

ｔ社製ＰＤＶ－１６２５、ＰＤＶ－１６３１、ＰＤＶ－２３３１、ＰＤＶ－２３３５等）、ビニル末端環状ジメチルシリコーン（信越化学工業社製ＬＳ－８６７０等）が挙げられる。

[0154] 耐熱性や低線膨張の観点からは、一分子中に複数のＳｉＨ基を有する直鎖シリコーンや環状シロキサンが好ましく、例えば、直鎖状シリコーンとして、メチルＨシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー（Ｇｅｌｅｓｔ社製ＨＭＳ－０３１、ＨＭＳ－１５１、ＨＭＳ－３０１等）が挙げられ、環状シロキサンとして、信越化学工業社製ＬＳ－８６００、ＬＳ－８６７０、ＬＳ－８９９０等が挙げられる。

[0155] （Ｄ）成分の添加量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総重量１００重量部に対して、０．００５～１０重量部であり、０．０３～５重量部が好ましく、特には０．１～３．５重量部が好ましい。０．００５重量部より少ない場合、基材との十分な離型性を確保できなかったり、急激な硬化反応による硬化ムラが生じたりする問題がある。１０重量部より多い場合、ブリードアウトしてきたり、表面硬度が低下したりする問題がある。また、いずれの場合も、硬化物の複屈折が大きくなるという問題がある。

また、線膨張係数の面からは０．００５～２．５重量部であることが好ましい。

[0156] 本願発明において、（Ｄ）成分を用いることにより、線膨張係数は増加する傾向があるが、特定量の（Ｄ）成分を用いることにより、線膨張係数を実用上許容できる範囲に押さえつつ、複屈折が低い硬化物が得られる組成物と成すことができる。また、硬化物の離型性も向上できる。

[0157] （硬化性組成物）

硬化性組成物中の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の比率としては、［硬化性組成物中の（Ａ）成分のＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合のモル数／硬化性組成物中の（Ｂ）成分のＳｉＨ基のモル数］の値が、下限０．０５、上限１０の範囲となる比率であることが好ましく、下限０．１、上限５の範囲となる比率であることがより好ましい。さらには下限０．３、上限２．

５の範囲となる比率であることがより好ましい。０．０５より小さい場合は炭素－炭素二重結合とＳｉＨ基との反応による架橋の効果が不十分になる傾向にあり、１０より大きい場合は硬化物から未反応の（Ａ）成分がブリードしてくる傾向にある。

[0158] 硬化物の耐熱耐光変色性の観点からは、上記比率は１．５以下であることが好ましい。１．５より大きいと、環境試験後の着色が大きくなる場合がある。

[0159] 硬化性組成物中の（Ｃ）成分のヒドロシリル化触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を付与するために、（Ａ）成分のＳｉＨ基１モルに対して、下限が10^{-10}モル、より好ましくは10^{-8}モルであり、硬化性組成物のコストを低く抑えるために、（Ａ）成分のＳｉＨ基１モルに対して、上限が10^{-2}モル、より好ましくは10^{-3}モルの範囲である。

[0160] なお、当該触媒は、（Ｂ）成分合成時に使用して残存している量で十分な硬化性を示す場合は必ずしも添加する必要はないが、硬化性を調整するために上記の範囲で新たに添加することもできる。

[0161] （その他の添加物）

本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、又は、製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、例えば、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、２種以上併用してよい。

[0162] 脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、プロパルギルアルコール類、エンーイン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフォン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機硫黄化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールジサルファ

イド等が例示される。

[0163] 窒素含有化合物としては、アンモニア、１～３級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ２水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸ｔｅｒｔ－ブチル等が例示される。

[0164] これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、３－ヒドロキシ－３－メチル－１－ブチン、１－エチニル－１－シクロヘキサノールが好ましい。

[0165] 硬化遅延剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒１モルに対して、下限１０$^{-1}$モル、上限１０^{3}モルの範囲が好ましく、より好ましくは下限１モル、上限５０モルの範囲である。

[0166] 次に、本発明の硬化性組成物の特性を改質する目的で添加することが可能な種々の樹脂について説明する。当該樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0167] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、材料の高強度化や難燃性向上などに効果がある。無機フィラーとしては、微粒子状のものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ、疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウム、蛍光体等を挙げることができる。

[0168] フィラーを添加する方法としては、例えば、アルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマー又はオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド又はハロゲン化物等を、本発明の硬化性組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の

部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法等も挙げることができる。

[0169] 本発明で得られる硬化性組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、ヒンダートフェノール系等一般に用いられている老化防止剤の他、クエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。ヒンダートフェノール系老化防止剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社から入手できるイルガノックス１０１０をはじめとして、各種のものが用いられる。硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

[0170] 本発明で得られる硬化性組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール（ＢＨＴ）、２，２’－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、テトラキス（メチレン－３（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル－β－ナフチルアミン、α－ナフチルアミン、Ｎ，Ｎ’－第二ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、フェノチアジン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

また、これらのラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

[0171] 本発明で得られる硬化性組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば２（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチ

ルフェニル）ベンゾトリアゾール、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジン）セバケート等が挙げられる。

また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

[0172] 本発明の硬化性組成物には、その他、難燃剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、アンチモン－ビスマス等のイオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、加工安定剤、反応性希釈剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、接着性付与剤、物性調整剤等を、本発明の目的及び効果を損なわない範囲において添加することができる。

[0173] 本発明の硬化性組成物は、上記各成分を混合等することにより得られる。

[0174] また、本発明の硬化性組成物を硬化させる方法としては、特に限定されないが、各成分を単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られ易いという観点から、加熱して反応させる方法が好ましい。

[0175] 反応温度としては種々設定できるが、下限２５℃、上限３００℃の温度範囲が好ましく、下限５０℃、上限２８０℃がより好ましく、下限１００℃、上限２６０℃がさらに好ましい。２５℃より低いと十分に反応させるための反応時間が長くなる傾向があり、３００℃より高いと製品の熱劣化が生じ易くなる傾向がある。

[0176] 反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより、多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が、歪のない均一な硬化物が得られ易いという点で好ましい。

[0177] 反応時の圧力も必要に応じて種々設定でき、常圧、高圧又は減圧状態で反応させることもできる。

[0178] （硬化物）

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は透明であり、紫外線領域においても透過度の保持が良好である。具体的には３ｍｍ厚で波長４００ｎｍにおける光線透過率が６０％以上である硬化物を得ることが可能である。光線透過率は好ましくは７０％以上であり、より好ましくは８０％以上である。

[0179] さらに、この硬化物を熱処理しても、波長４００ｎｍにおける光線透過率変化が極めて小さい。具体的には、大気中で２８０℃にて３分間熱処理した後の波長４００ｎｍにおける光線透過率が６０％以上であり、光線透過率変化は１０％以下で維持することが可能である。加熱後の光線透過率は好ましくは７０％以上であり、より好ましくは８０％以上である。また、光線透過率変化は、５％以下であることが好ましい。このように、本願発明の硬化物は、耐ハンダリフロー性を有する。また、このような高い耐熱性により、光半導体やモジュール、光学部品の設計の自由度や応用先を増やすことができる。

[0180] 本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、複屈折が小さい。複屈折量は２００ｎｍ未満であることが好ましく、１００ｎｍ未満であることがより好ましい。

[0181] 本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、線膨張係数が小さい。例えば、３０℃における線膨張係数が１５０ｐｐｍ／Ｋ以下、１５０℃において２００ｐｐｍ／Ｋ以下、好ましくは１８５ｐｐｍ／Ｋ以下の硬化物を得ることが可能である。このように線膨張係数が実用上問題とならない範囲におさえられ、かつ複屈折の小さい硬化物が得られるので、光学部品の温度による焦点や収差のズレが小さく、部品を固定した際の熱履歴が懸かったときの熱衝撃を小さくすることができ、光学部品用としても優れた特性を有する。

[0182] また、部品によっては、ＡＲコート等の各種コーティングが必要なものがある。このときに、高温での線膨張係数が大きいとコーティング工程で熱プロセスに制約がかかり、工程が煩雑になったり、コーティング処理が出来なか

ったりすることがあるが、本願発明に係る組成物を用いた硬化物はこれらの問題点を改良することが可能である。

[0183] 本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物は、ＪＩＳ　Ｋ６２５３のタイプＤデュロメータによる硬さ（ショアＤ）が２５℃で３０以上であり、好ましくは５０以上、より好ましくは５５以上、更に好ましくは６０以上のものを得ることも可能である。ショアＤ硬度が高いことで、機械的強度があり、表面に傷がつき難く、また、ゴミが付着し難いという利点がある。さらに、カッターやドリルといった機械的加工が可能であることから、光学部品成形後に複雑な形状を付与したり、補正したりすることができる。

[0184] 本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物のガラス転移温度は、好ましくは６０℃以上であり、より好ましくは８０℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上である。光学部品として、ガラス転移点近傍で光学特性や寸法精度が大きく変化するため、６０℃未満であると、得られた成形体の可使用温度域が狭くなる傾向がある。

[0185] 本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物は、基材に対する優れた離型性を示す。基材としては特に限定されず、一般的なプラスチック成形に用いられる金属製鋼材やガラス等の素材が挙げられる。これら素材の上に、Ｃｒや Ｎｉ等のメッキやフッ素を含有する特殊なメッキ等で処理されたものを型として使用することができる。

[0186] 本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、Ｘ線、レーザー等の光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

[0187] 上記光学材料は、フィルムやシートといった薄膜状のものやレンズやプリズムといったバルク状のもの等、様々な形状にすることができる。また、用途として、導光板や反射防止フィルム等の光学部材、レンズやプリズム等の光学部品、光半導体モジュール等が挙げられる。より具体的には、例えば、カメラ（スチールカメラ、デジタルカメラ、防犯カメラ、携帯電話用カメラ、車載搭載カメラ等）や光学計測機器、光メモリー機材等に使用される各種レンズやプリズム、光半導体の封止剤、導光板、反射防止フィルム、プリズム

シート、偏向板といった各種透明フィルムやシート、ＬＥＤや受光素子等の光半導体モジュール等が挙げられる。本発明の光学材料用組成物から得られた硬化物を２種以上組み合わせて使用することもできる。特に、色収差に対する要求が厳しい用途において、高アッベ数の材料と低アッベ数の材料を組み合わせる必要があるが、本発明の硬化性組成物では、両方の材料を作製可能であって、これらの用途に好適に適用することができる。前記用途として、例えば、撮像用レンズユニット等が挙げられる。

[0188] また、これらの部品を用いると、耐ハンダリフロー性があるため、モジュールを組み立てるときに適用可能な工法が増える。工法を工夫することで、経済的に有利にすることができる。

実施例

[0189] 以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

[0190] （ＮＭＲ）

バリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッド社製、３００ＭＨｚ　ＮＭＲ装置を用いた。

（Ｂ）成分合成でのアリル基の反応率は、反応液を重クロロホルムで１％程度まで希釈したものをＮＭＲ用チューブに加えて測定し、未反応アリル基由来のメチレン基のピークと、反応アリル基由来のメチレン基のピークから求めた。ビニル基の反応率は、反応液を重クロロホルムで１％程度まで希釈したものをＮＭＲ用チューブに加えて測定し、未反応炭素－炭素二重結合由来のＣ－Ｈ基のピークと反応Ｓｉ－Ｃ結合由来のＣ－Ｈ基のピークから求めた。反応生成物であるＳｉＨ基含有化合物の官能基価は、１，２－ジブロモエタン換算でのＳｉＨ基価（ｍｍｏｌ／ｇ）を求めた。

[0191] （粘度）

東京計器社製、Ｅ型粘度計を用いた。測定温度２３℃、ＥＨＤ型４８φコーンで測定した。

[0192] （重量減少率）

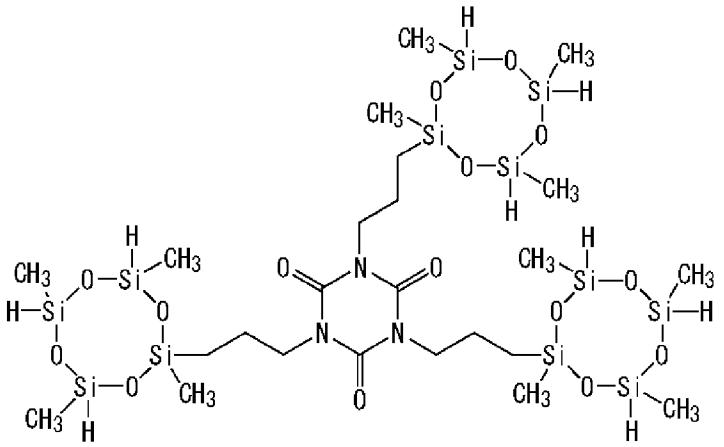
島津製作所社製、ＤＴＧ５０Ｈを用いた。サンプル量１１±１ｍｇ、窒素気流下（５０ｍｌ／分）、昇温条件２０℃／分で、室温から１００℃まで昇温後、１００℃１分間保持後の重量減少率を求めた。

[0193] （合成例１）

２Ｌオートクレーブにトルエン６９６ｇ、１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサン５５６ｇを加えて、内温が１０４℃になるように加熱した。そこに、トリアリルイソシアヌレート８０ｇ、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（ユミコアプレシャスメタルズ社製ＰＴＶＴＳ－Ｃ－３．０Ｘ、白金として３ｗｔ％含有）０．０５ｇ、トルエン６０ｇの混合物を滴下し、７時間加熱撹拌させた。未反応の１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを８０℃、０．４ｋＰａにて減圧留去した。

[0194] ^{1}Ｈ－ＮＭＲによりこのものは１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンのＳｉＨ基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの（Ｂ１と称す、ＳｉＨ価：９．４ｍｍｏｌ／ｇ）であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（Ｂ）成分である下記のものを主成分として含有していた。また、本発明の（Ｃ）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有していた。

[0195] [化26]

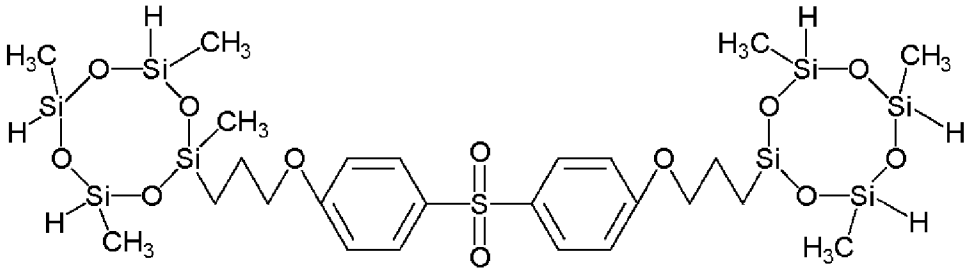


[0196] （合成例２）

２Ｌオートクレーブにトルエン７００ｇ、１、３、５、７－テトラメチルシ

クロテトラシロキサン４７０ｇを加えて、内温が１０５℃になるように加熱した。そこに、ビス〔４－（２－アリルオキシ）フェニル〕スルホン５２ｇと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．０６ｇ、トルエン１５ｇの混合物を滴下し、８時間加熱撹拌させた。滴下中、内温が１１０℃まで上昇した。未反応の１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエン、キシレンを８０℃、０．４ｋＰａにて減圧留去した。^{1}Ｈ－ＮＭＲによりこのものは１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンのＳｉＨ基の一部がビス〔４－（２－アリルオキシ）フェニル〕スルホンと反応したもの（Ｂ２と称す、ＳｉＨ価：６．３ｍｍｏｌ／ｇ）であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（Ｂ）成分である下記のものを主成分として含有していた。また、本発明の（Ｃ）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有していた。

[0197] [化27]

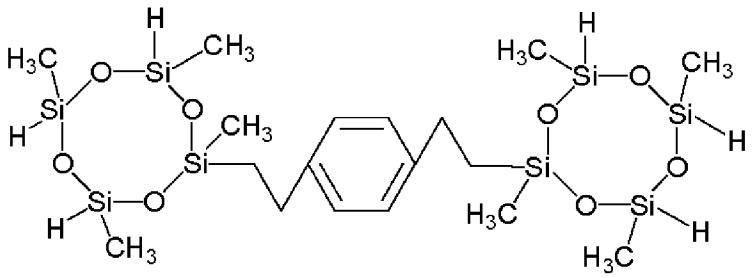


[0198] （合成例３）

２Ｌ四つ口ナスフラスコにトルエン６００ｇ、１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサン６００ｇを加えて、内温が９０℃になるように加熱した。そこに、ジビニルベンゼン７３．５ｇ、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００３ｇ、トルエン７３．２ｇの混合物を滴下した。未反応の１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。^{1}Ｈ－ＮＭＲによりこのものは１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンのＳｉＨ基の一部がジビニルベンゼンと反応したもの（Ｂ３と称す、ＳｉＨ価：９．０ｍｍｏｌ／ｇ）であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（Ｂ）

成分である下記のものを主成分として含有していた。また、本発明の（Ｃ）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有していた。

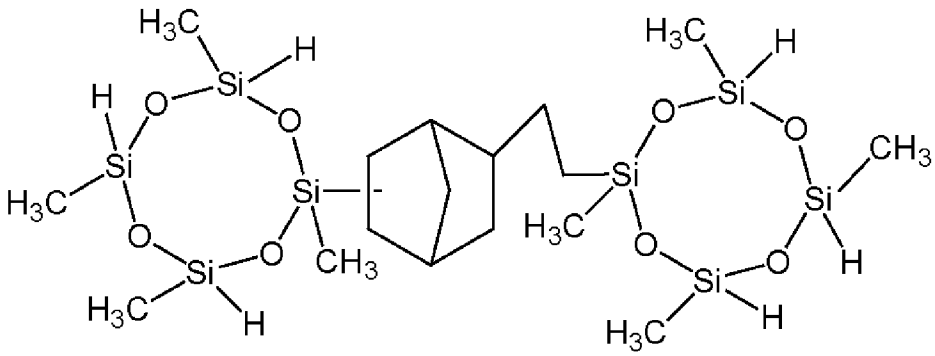
[0199] [化28]



[0200] （合成例４）

２Ｌオートクレーブにトルエン６００ｇ、１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサン３６０ｇを加えて、内温が１０８℃になるように加熱した。そこに、５－ビニル２－ノルボルネン３５ｇと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．０１ｇ、トルエン３００ｇの混合物を滴下し、４時間加熱撹拌させた。滴下中、内温が１１０℃まで上昇した。未反応の１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエン、キシレンを８０℃、０．１ｋＰａにて減圧留去した。^{1}Ｈ－ＮＭＲによりこのものは１、３、５、７－テトラメチルシクロテトラシロキサンのＳｉＨ基の一部がビニルノルボルネンと反応したもの（Ｂ４と称す、ＳｉＨ価：８．０ｍｍｏｌ／ｇ）であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（Ｂ）成分である下記のものを主成分として含有していた。また、本発明の（Ｃ）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有していた。

[0201] [化29]



[0202] （実施例１～１１および比較例１～４）

下記表１に従い配合した。（Ａ）成分としてトリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、ビニルノルボルネン、ポリブタジエン（ＳＡＲＴＯＭＥＲ社製ＲＩＣＯＮ－１３０、ポリスチレン換算分子量４６００～１００００）、（Ｂ）成分として合成例１～４の合成物を用い、（Ｃ）成分として白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液（白金３重量%含有）を用い、（Ｄ）成分としてＧｅｌｅｓｔ社製ＤＭＳ－Ｖ０５（ビニル基末端直鎖状ジメチルシリコーン、２３℃での粘度６ｍＰａ・ｓ、ポリスチレン換算分子量２２００、重量減少率４%）、ＤＭＳ－Ｈ０３（ＳｉＨ基末端直鎖状ジメチルシリコーン、２３℃での粘度４ｍＰａ・ｓ、ポリスチレン換算分子量２１００、重量減少率５%）、ＰＤＶ－２３３１（ビニル基末端直鎖状ジメチルジフェニルシリコーン、２３℃での粘度１Ｐａ・ｓ、ポリスチレン換算分子量１２０００、重量減少率１%）、信越化学工業社製ＬＳ－８６７０（ビニル末端環状ジメチルシリコーン、２３℃での粘度３ｍＰａ・ｓ、ポリスチレン換算分子量３５０、重量減少率７%）を用い、（Ｄ）成分に代わって一官能ポリオルガノシロキサンとして信越化学工業社製Ｘ－２２－２４７５を用いた。その他、老化防止剤としてイルガノックス１０１０、ヒドロシリル化触媒として白金－ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液、硬化遅延剤として１－エチニル－１－シクロヘキサノールを用いて、表１に示した配合割合（重量）で硬化性組成物を作製した。

[0203] 配合物を攪拌、脱泡したものを硬化性組成物とした。この硬化性組成物を、２枚のガラス板に３mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとして挟み込んで作製したセルに流し込み、最大１８０℃までの熱をかけて硬化物を得た。

[0204] 得られた各硬化物について、硬化物の透明性・耐熱性・ガラス転移温度・線膨張係数・硬さ試験・離型性・複屈折を以下に述べる試験方法により測定した。

[0205] （硬化物の透明性）

得られた硬化物（３mm厚）の４００ｎｍにおける光線透過率（「初期透過率」とする）を分光光度計（日立分光光度計Ｕ－３３００）で測定した。

[0206] （耐熱性試験）

硬化物を２８０℃に熱したガラスに３分間挟みこんで耐熱性試験を行った。耐熱性試験後の硬化物について、４００ｎｍの光線透過率を分光光度計（日立分光光度計Ｕ－３３００）で測定し（「耐熱性試験後透過率」とする）、下式に従って硬化物耐熱性試験後透過率（光線透過率変化）を導出した。

［硬化物耐熱性試験後透過率］（％）＝［初期透過率］（％Ｔ）－［耐熱性試験後透過率］（％Ｔ）

[0207] （ガラス転移温度）

硬化物より３０ｍｍ×５ｍｍ×３ｍｍの試験片を切り出し、アイティー計測制御社製ＤＶＡ－２００を用いて、引張りモード、測定周波数１０Ｈｚ、歪０．１％、静／動力比１．５、昇温側度５℃／分の条件にて動的粘弾性測定を行った。ｔａｎδのピーク温度を硬化物のガラス転移温度とした。明確なピークを示さない場合は、ＮＤと記載する。

[0208] （線膨張係数）

硬化物より５ｍｍ×５ｍｍ×３ｍｍの試験片を切り出し、リガク社製ＴｈｅｒｍｏＰｌｕｓ　ＴＭＡ８３１０を用いて、圧縮モード、昇温側度１０℃／分の条件にて熱機械分析測定を行った。３０－４０℃での膨張の割合から線膨張係数を求めた。

[0209] （硬さ試験）

硬化物を青ガラスの上に乗せ、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に基づき、タイプＤデュローメータによって２５℃での硬さ（ショアＤ）を測定した。

[0210] （離型性試験）

硬化性組成物を鉄製の軟膏缶、および、外部離型剤を塗布していないガラスセルに入れ上記実施例と同様の硬化条件で硬化させ、硬化物を取り出せるか調べた。硬化後基材から剥がれているものを◎、力を掛けると基材から剥がれるものを○、基材から剥がれないものを×とした。

[0211] （複屈折判定）

５０×５０×３ｍｍの試験片を切り出し、王子計測機器社製ＫＯＢＲＡ－ＣＣＤを用いて複数回測定し、５０×５０ｍｍ全面の複屈折を測定した。２００ｎｍ以上の複屈折量が生じているものは硬化ムラや脈理があるものとして×、１００ｎｍ以上２００ｎｍ未満のものを△、１００ｎｍ未満のものを○として評価した。

[0212] 上記の条件で測定・評価したデータを表１にまとめる。

[0213]

[表1]

		実施例											比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
配合量（重量部）	トリアリルイソシアヌレート	39	39	39	39	39	32	42	—	20	—	14	39	39	32	32
	ジビニルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	36	—	—	—	—	—	—	—
	ビニルノルボルネンポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	16	36	23	—	—	—	—
	B1	61	61	61	61	61	—	—	—	—	—	63	61	61	—	—
	B2	—	—	—	—	—	68	—	—	—	—	—	—	—	68	68
	B3	—	—	—	—	—	—	58	64	—	—	—	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—	—	—	—	—	64	64	—	—	—	—	—
	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	DMS-V05	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	DMS-H03	—	0.3	—	3	—	0.1	—	—	1	1	1	—	20	—	—
	PDV-2331	—	—	—	—	3	—	3	3	—	—	—	—	—	—	—
	LS-8670	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	X-22-2475	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
	IRGANOX1010	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0
	1－エチニル－1－シクロヘキサノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価	初期透過率(%T)	89	89	89	89	89	87	88	89	89	89	89	89	89	82	88
	硬化物耐熱性試験後透過率(%)	1	1	0	1	0	1	0	1	2	2	1	0	2	1	1
	ガラス転移温度(℃)	ND	ND	ND	ND	ND	170	120	80	120	70	150	ND	120	170	170
	線膨張係数(ppm/K)	90	90	90	95	90	80	80	90	100	90	100	85	85	160	80
	ショアD （25℃）	82	82	86	79	82	85	80	80	80	78	82	82	76	84	82
	離型性試験（ガラス）	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	○	×	◎	×	○
	離型性試験（軟膏缶）	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	×	◎	×	○
	複屈折判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	△

[0214] 本発明の硬化性組成物を用いた硬化物は、光学的透明性、耐熱変色性、低線

膨張係数を有し、離型性に優れ、さらに、複屈折が低いことが示された。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を１分子中に少なくとも２個含有する数平均分子量１００００以下の有機化合物、

（Ｂ）二官能以上の有機化合物とポリシロキサン化合物を反応させて得られた、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基を含有するポリシロキサン化合物、

（Ｃ）ヒドロシリル化触媒、及び、

（Ｄ）下記一般式：

$R^1{}_nSiO_{(4-n)/2}$

（R^1は、水素又は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、それぞれのR^1は異なっていても同一であってもよい。ｎは１～３の整数である。）

で表される構造を有し、１分子中に少なくとも２個のＳｉＨ基及び／又はＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有するシリコーン化合物を、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との総量１００重量部に対して０．００５～１０重量部含有する光学材料用硬化性組成物。

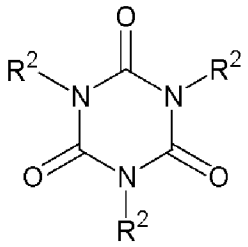
[請求項2] （Ｄ）成分の２３℃における粘度が０．００１～５．０Ｐａ・ｓである、請求項１に記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項3] （Ｄ）成分のゲル浸透クロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が３００～３００００である、請求項１又は２に記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項4] （Ｄ）成分が、熱重量測定装置において１００℃で１分間加熱後の重量減少が１０％未満である、請求項１～３のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項5] （Ｂ）成分が、下記一般式（Ｉ）：

[化1]



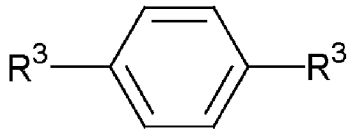
(I)

（式中、Ｒ[2]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[2]は異なっていても同一であってもよい。）

で表される二官能以上の有機化合物から得られるものである、請求項１～４のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項6] （Ｂ）成分が、下記一般式（ＩＩ）：

[化2]



(II)

（式中、Ｒ[3]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[3]は異なっていても同一であってもよい。）

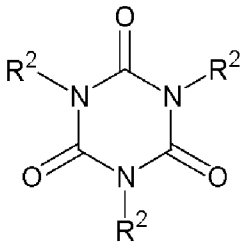
で表される二官能以上の有機化合物から得られるものである請求項１～４のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項7] （Ｂ）成分が、環状構造を有する二官能以上の脂肪族炭化水素化合物から得られるものである請求項１～４のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項8] （Ａ）成分が、環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物であることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項9] （Ａ）成分が、下記一般式（Ｉ）：

[化3]

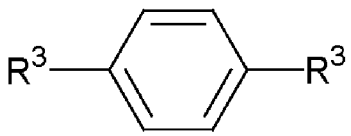


(I)

（式中、Ｒ[2]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[2]は異なっていても同一であってもよい。）

で表される化合物、及び、下記一般式（ＩＩ）：

[化4]



(II)

（式中、Ｒ[3]は炭素数１～５０の一価の有機基であって、酸素、窒素、硫黄、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。それぞれのＲ[3]は異なっていても同一であってもよい。）

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１つであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項10] （Ａ）成分が、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、ビスフェノールＡジアリルエーテル、ビスフェノールＳジアリルエーテル、ポリブタジエン、ビニルノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、及び、１，４，６－トリビニルシクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも１つであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項11] （Ａ）成分が、ＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を（Ａ）成分１ｇあたり０．４ｍｍｏｌ以上含有するものである、請求項

１～１０のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項12] 硬化物（３ｍｍ厚）の波長４００ｎｍにおける光線透過率が６０％以上である硬化物を与えることを特徴とする請求項１～１１のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項13] 硬化物（３ｍｍ厚）を大気中で２８０℃にて３分間熱処理した後の光線透過率が４００ｎｍの波長において６０％以上である硬化物を与えることを特徴とする請求項１～１２のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項14] ２５℃におけるショアＤ硬度が３０以上である硬化物を与えることを特徴とする請求項１～１３のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項15] ３０℃における線膨張係数が１５０ｐｐｍ／Ｋ以下である硬化物を与えることを特徴とする請求項１～１４のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれかに記載の光学材料用硬化性組成物を硬化させて得られる透明硬化物。

[請求項17] 請求項１６に記載の透明硬化物を使用した光学部材。

[請求項18] 請求項１６に記載の透明硬化物を使用した光学部品。

[請求項19] 請求項１６に記載の透明硬化物を使用した光半導体モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/061865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L83/05(2006.01)i, *C08K5/3477*(2006.01)i, *C08K5/5425*(2006.01)i, *C08L83/07*(2006.01)i, *G02B1/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L1/00-101/16, C08K5/00-5/59, G02B1/00-1/12, H01L33/00-33/64

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X	JP 2005-343984 A (Kaneka Corp.), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; particularly, component (E) (Family: none)	1-19
X	JP 2009-19140 A (Kaneka Corp.), 29 January 2009 (29.01.2009), claims; paragraphs [0067], [0164] to [0165] (Family: none)	1-19
X	JP 2008-260894 A (Kaneka Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraph [0131] (Family: none)	1-19

☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 August, 2010 (30.08.10)	07 September, 2010 (07.09.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/061865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/15194 A1 (Kaneka Corp.), 23 May 1996 (23.05.1996), description, page 16, line 9 to page 19, the last line & US 5652276 A & EP 739948 A1	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６１８６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/05(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08K5/5425(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00－101/16,　C08K5/00－5/59,　G02B1/00－1/12,　H01L33/00－33/64

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

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	関連する請求項の番号
X	JP 2005-343984 A (株式会社カネカ) 2005.12.15, 特許請求の範囲〔特に成分(E)〕（ファミリーなし）	1－19
X	JP 2009-19140 A (株式会社カネカ) 2009.01.29, 特許請求の範囲,段落[0067],段落[0164]～[0165](ファミリーなし)	1－19
X	JP 2008-260894 A (株式会社カネカ) 2008.10.30, 特許請求の範囲,段落[0131]（ファミリーなし）	1－19

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ３０．０８．２０１０	国際調査報告の発送日 ０７．０９．２０１０
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）　４Ｊ　９４５６ 前田　孝泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 96/15194 A1（鐘淵化学工業株式会社）1996.05.23, 明細書第16頁第9行～第19頁最下行 & US 5652276 A & EP 739948 A1	1－19