(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 6 月 3 日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065154 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068330

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 19 日(19.10.2010)

(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 2009-266363 2009 年 11 月 24 日(24.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中　義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 金村　崇 (KANEMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河村　洌，外 (KAWAMURA, Kiyoshi et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号　ＮＳビル 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, RS, 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 2011/065154 A1

(54) **Title**: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 硬化性樹脂組成物

(57) **Abstract**: Disclosed is a curable resin composition, which utilizes a hydrosilylation reaction that is an addition reaction, and which can be easily cured without containing an organic solvent that does not take part in the hydrosilylation reaction. The curable resin composition contains (A) a fluorine-containing polymer that is represented by formula (1): -(M)-(A1)-(N)- (wherein M represents a structural unit that is derived from a fluoroolefin, A1 represents a vinyl ether structural unit that contains a carbon-carbon bond, and N represents a structural unit that is derived from a copolymerizable monomer) and (B) a hydrosilylation catalyst. The curable resin composition also contains, in the absence of (F) a solvent that does not take part in a hydrosilylation crosslinking reaction, one or more of (C) a liquid siloxane-based reactive solvent which is capable of dissolving or dispersing the fluorine-containing polymer (A) and has two or more groups wherein a hydrogen atom is directly bonded to a silicon atom, (D) a non-silicon reactive solvent which is capable of dissolving or dispersing the fluorine-containing polymer (A) and takes part in a hydrosilylation crosslinking reaction, and (E) a hydrosilylation crosslinking agent.

(57) 要約:　付加反応であるヒドロシリル化反応を利用し、しかもヒドロシリル化反応に関与しない有機溶剤を含有しなくても容易に硬化可能な硬化性樹脂組成物を提供する。該組成物は、（Ａ）式（１）：－（Ｍ）－（Ａ１）－（Ｎ）－（式中、Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位；Ａ１は炭素－炭素結合を含有するビニルエーテル構造単位；Ｎは共重合可能な単量体由来の構造単位）で表わされる含フッ素重合体および（Ｂ）ヒドロシリル化触媒を含み、（Ｃ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつ水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有する液状のシロキサン系反応性溶剤、（Ｄ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤、および（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤のうちの１または２以上をヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）の不存在下に含む硬化性樹脂組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドロシリル化反応により硬化する含フッ素重合体を含む無溶剤型の硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、含フッ素重合体を用いた硬化性樹脂組成物としては、末端にエチレン性炭素－炭素二重結合を有する硬化性含フッ素重合体に関する組成物（特許文献１）が提案されている。また、エチレン性炭素－炭素二重結合を有する含フッ素重合体をヒドロシリル化反応により硬化させることが、特許文献２で提案されている。

[0003] また、無溶剤型の硬化性樹脂組成物としては、水酸基含有硬化性フッ素樹脂をアクリルモノマーに溶解させ、イソシアネート系硬化剤を加えて硬化させることが特許文献３に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第０２／１８４５７号パンフレット

特許文献2：国際公開第２００８／１５３００２号パンフレット

特許文献3：国際公開第２００８／０９３７７６号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に開示されている架橋反応は光硬化反応であり、ヒドロシリル化反応による硬化系は開示されていない。

[0006] 特許文献２に記載されている含フッ素重合体はフッ化エチレン性単量体と非フッ化エチレン性単量体との共重合体であって、エチレン性炭素－炭素二重結合を与える構造単位は非フッ化エチレン性単量体に由来する重合体である。エチレン性炭素－炭素二重結合を与える構造単位が非フッ化エチレン性

の構造単位の場合、含フッ素重合体のフッ素含有率を高くすることができず、光透過性や屈折率などの光学的特性や高温での耐熱性、耐光性などの点で、さらなる改善の余地がある。

[0007] 特許文献３に記載されている硬化系は水酸基とイソシアネート基との縮合反応であり、用途によっては脱離する水による影響が無視できず、また形成される架橋構造がウレタン結合であるため、高温での耐熱性に改善の余地がある。

[0008] 有機溶媒の除去が不充分な場合、有機溶剤が硬化物内に残存するといった問題が生じる。また、残存する有機溶剤の影響として耐熱性、機械的強度が低下したり、白濁したりするといった問題があり、さらに、溶剤の揮発によってボイドが発生する場合がある。

[0009] 本発明の目的は、付加反応であるヒドロシリル化反応を利用し、しかもヒドロシリル化反応に関与しない有機溶剤を含有しなくても容易に硬化可能な硬化性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、

（Ａ）式（１）：

－（Ｍ）－（Ａ１）－（Ｎ）－

（式中、Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位；

Ａ１は式（Ｉ）：

[化1]



（Ｉ）

（式中、X^1およびX^2は、同じかまたは異なり、フッ素原子または水素原子；X^3はフッ素原子、水素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基；R^1は末端に炭素－炭素二重結合を少なくとも１個含有する炭素数２～２９の鎖状または分岐鎖状のアルキル基、フルオロアルキル基、パーフルオロアル

キル基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合を含んでいてもよい）で表される構造単位；Ｎは構造単位ＭおよびＡ１を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位）で表わされ、かつ、構造単位Ｍを１～８０モル%、構造単位Ａ１を２０～８０モル%および構造単位Ｎを０～７９モル%含む含フッ素重合体、

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、および

（Ｃ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつ水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有する液状のシロキサン系反応性溶剤

をヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）の不存在下に含む硬化性樹脂組成物（第１の発明）に関する。

[0011] 本発明はまた、

（Ａ）前記式（１）で表わされ、かつ、構造単位Ｍを１～８０モル%、構造単位Ａ１を２０～８０モル%および構造単位Ｎを０～７９モル%含む含フッ素重合体、

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、

（Ｄ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤、および

（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

をヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）の不存在下に含む硬化性樹脂組成物（第２の発明）に関する。

[0012] また本発明は、第１または第２の本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物にも関する。

発明の効果

[0013] また、本発明の硬化性樹脂組成物のヒドロシリル化架橋反応は、水や塩などの脱離成分が発生する反応ではなく付加反応であるため、副生成物を除去する工程を必要としない。

[0014] 本発明の硬化性樹脂組成物は、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤を含まない無溶剤型とすることで、有機溶剤の除去が不要となり、成形工程

などを簡略化できる。さらに成形加工条件の関係から揮発分が許されないケースに対しても無溶剤型の硬化性樹脂組成物は有用である。例えば、密閉容器内の充填、封止のような用途において有利である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の第１の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）式（Ｉ）で表される構造単位（Ｉ）を含む式（１）で表わされる含フッ素重合体、（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、および（Ｃ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつ水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有する液状のシロキサン系反応性溶剤を含み、かつ、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）を含まない無溶剤型組成物である。

[0016] 本発明の第２の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）式（Ｉ）で表される構造単位（Ｉ）を含む式（１）で表わされる含フッ素重合体、（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、および（Ｄ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤、および（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤を含み、かつ、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）を含まない無溶剤型組成物である。

[0017] 以下、各成分について説明する。

[0018] （Ａ）式（Ｉ）で表わされる構造単位（Ｉ）を含む式（１）で表わされる含フッ素重合体

本発明の硬化性樹脂組成物では、式（１）：

－（Ｍ）－（Ａ１）－（Ｎ）－

（式中、Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位；

Ａ１は式（Ｉ）：

[化2]



（Ｉ）

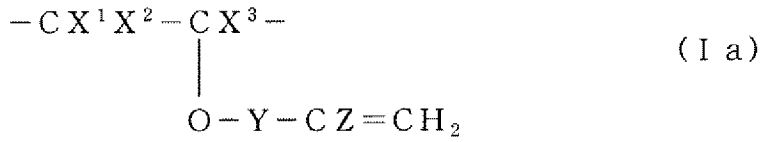
（式中、X^1およびX^2は、同じかまたは異なり、フッ素原子または水素原子；

X^3はフッ素原子、水素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基；R^1は末端に炭素－炭素二重結合を少なくとも１個含有する炭素数２～２９の鎖状または分岐鎖状のアルキル基、フルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合を含んでいてもよい）で表される構造単位；Ｎは構造単位ＭおよびＡ１を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位）で表わされ、かつ、構造単位Ｍを１～８０モル%、構造単位Ａ１を２０～８０モル%および構造単位Ｎを０～７９モル%含む含フッ素重合体を用いる。

[0019] この含フッ素重合体（Ａ）の特徴は、末端にエチレン性炭素－炭素二重結合を有する鎖を有する構造単位（Ｉ）を含む点、および高い溶解性、透明性、耐光性を有する骨格である点にある。

[0020] かかる構造単位Ａ１としては、なかでも、式（Ｉａ）：

[化3]



（Ｉａ）

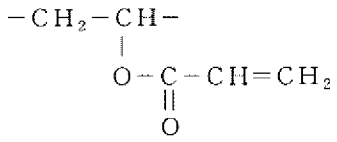
（式中、X^1～X^3は式（Ｉ）と同じ；Ｙは炭素数１～２７の鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、エチレン性炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい；ＺはＨまたはCH_3）で表わされる構造単位が、ヒドロシリル化架橋反応が良好な点から好ましい。

[0021] Ｙとしては、炭素数１～８の鎖状のアルキレン基であって、鎖中にエーテル結合および／もしくはエステル結合および／もしくはウレタン結合を含むものが好ましく、特に耐熱性、相溶性が良好な点から、鎖中にエーテル結合を含む炭素数５以下の鎖状のアルキレン基が好ましい。

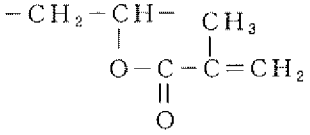
[0022] 具体的には、これらの中で耐熱性、耐光性、相溶性が良好な点から、つぎの構造単位が好ましい。

[0023]

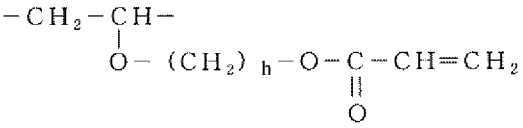
[化4]



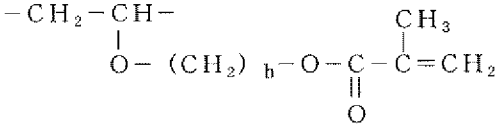
、



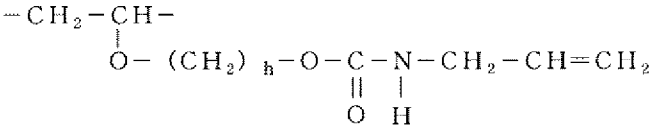
、



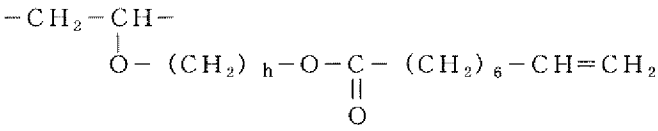
、



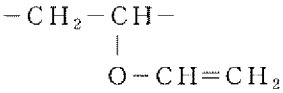
、



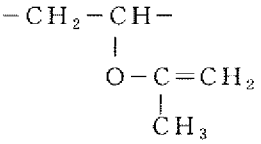
、



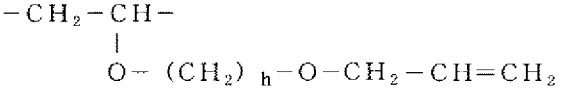
、



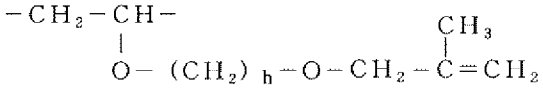
、



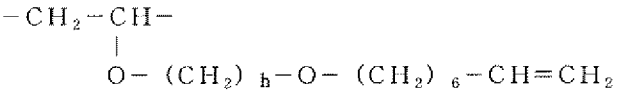
、



、



、



（式中、ｈは２または４）

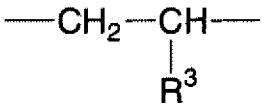
[0024] 含フッ素重合体（Ａ）の構造単位Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位である。フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）単位、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）単位、パーフルオロメチルビニルエーテル単位、パーフルオロプロピルビニルエーテル単位またはこれらの２種以上などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）単位、フッ化ビニル単位、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）単位、トリフルオロエチレン単位などの非パーフルオロオレフィンの１種または２種以上が例示できる。

[0025] なかでも、耐候性、耐光性の観点からはＴＦＥ、ＨＦＰなどが好ましく、相溶性の観点からはＣＴＦＥ、ＶｄＦなどが好ましい。

[0026] 構造単位Ｎとしては、たとえばエチレン性炭素－炭素二重結合を含まない非フッ素ビニルエーテル単位および／または非フッ素ビニルエステル単位があげられる。

[0027] 具体例としては、たとえば式（II）：

[化5]



（II）

（式中、R^3は－ＯR^2または－ＣH_2ＯR^2（ただし、R^2は水酸基を有するアルキル基である））で表わされるヒドロキシアルキルビニルエーテルやヒドロキシアルキルアリルエーテルがあげられる。R^2としては、たとえば炭素数１～８の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に１～３個、好ましくは１個の水酸基が結合したものである。これらの例としては、たとえば２－ヒドロキシエチルビニルエーテル単位、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル単位、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル単位、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピルビニルエーテル単位、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル単位、４－ヒドロキシ－２－メチルブチルビニルエーテル単位、５－ヒドロキシペンチルビニルエーテル単位、６－ヒドロキシヘキシルビニルエーテル単位、

２－ヒドロキシエチルアリルエーテル単位、４－ヒドロキシブチルアリルエーテル単位、エチレングリコールモノアリルエーテル単位、ジエチレングリコールモノアリルエーテル単位、トリエチレングリコールモノアリルエーテル単位、グリセリンモノアリルエーテル単位があげられるが、これらの中で、特に炭素数が３～８のヒドロキシアルキルビニルエーテル、なかでも、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル単位または２－ヒドロキシエチルビニルエーテル単位が、重合が容易であるという観点から最も好ましい。

[0028] また、R^3は－ＯＲ^4、－ＣＯＯＲ^{4}または－ＯＣＯＲ^4（ただし、R^4はアルキル基である））で表わされるアルキルビニルエーテルやアルキルアリルエーテルがあげられる。R^4としては、たとえば炭素数１～８の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基である。これらの例としては、たとえばシクロヘキシルビニルエーテル単位、メチルビニルエーテル単位、エチルビニルエーテル単位、プロピルビニルエーテル単位、ｎ－ブチルビニルエーテル単位、イソブチルビニルエーテル単位、酢酸ビニル単位、プロピオン酸ビニル単位、酪酸ビニル単位、イソ酪酸ビニル単位、ピバリン酸ビニル単位、カプロン酸ビニル単位、バーサティック酸ビニル単位、ラウリン酸ビニル単位、ステアリン酸ビニル単位、シクロヘキシルカルボン酸ビニル単位が好ましい。また、耐候性、溶解性、廉価性に優れる点からバーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキシルカルボン酸ビニル、酢酸ビニルである。これらのなかでも耐薬品性の点から、非芳香族系カルボン酸ビニルエステル、特にカルボン酸の炭素数が６以上のカルボン酸ビニルエステル、さらに好ましくはカルボン酸の炭素数が９以上のカルボン酸ビニルエステルが好ましい。カルボン酸ビニルエステルにおけるカルボン酸の炭素数の上限は２０以下、さらには１５以下が好ましい。具体例としてはバーサティック酸ビニルが最も好ましい。

[0029] 共重合割合は、好ましくは、構造単位Ａ／構造単位Ｍ／構造単位Ｎが１～８０／２０～８０／０～７９（モル%比）、さらには５～６５／３５～６５／０～６０（モル%比）である。

[0030] 含フッ素重合体（Ａ）の数平均分子量としては、特に限定はないが、後述するように、ヒドロシリル化架橋剤や溶剤への溶解性の点から、１０００～１０００００、特に３０００～５００００であることが好ましい。

[0031] （Ｂ）ヒドロシリル化触媒

公知のヒドロシリル化反応を触媒する化合物が使用できる。たとえば、国際公開第２００８／１５３００２号パンフレット、国際公開第２００８／０４４７６５号パンフレット、国際特許出願ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７４０６６号明細書、国際特許出願ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６０５５５号明細書などに記載されているものが使用できる。

[0032] 具体的には、たとえば国際公開第２００８／０４４７６５号パンフレット記載のＢ１、Ｂ２、Ｂ３がそのまま使用できる。

[0033] ヒドロシリル化触媒（Ｂ）は、本発明の組成物のヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。このような触媒としては、白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒、ルテニウム系触媒、イリジウム系触媒が例示され、比較的入手しやすいことから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、白金のカルボニル錯体、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体が例示される。

[0034] 具体的な白金錯体の例としては、白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体などがあげられ、一般には白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端ビニルポリジメチルシロキサン溶液、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体の環状メチルビニルシロキサン溶液といった白金濃度で１～５％の試薬として入手できる。

[0035] 本発明の組成物において、ヒドロシリル化触媒（Ｂ）の含有量は本発明の組成物の硬化を促進する触媒量であり、具体的には、本発明の組成物中、触媒金属の含有量が質量単位で０．１～１，０００ｐｐｍの範囲内となる量であ

ることが好ましく、特に１～５００ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましい。これは、（Ｂ）成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の硬化を十分に促進することができなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物に着色等の問題を生じるからである。

[0036] （Ｃ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつ水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有する液状のシロキサン系反応性溶剤

[0037] 本発明の第１の硬化性樹脂組成物に使用される溶剤であり、かつ、ヒドロシリル化架橋反応における架橋剤としても機能する化合物である。

[0038] ヒドロシリル化反応は、エチレン性炭素－炭素二重結合とケイ素原子に直接結合している水素原子との付加反応である。したがって、本発明において、ヒドロシリル化架橋剤として機能する化合物は、水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有するシロキサン系化合物である。

[0039] シロキサン系反応性溶剤としては、たとえば国際公開第２００８／１５３００２号パンフレット、国際公開第２００８／０４４７６５号パンフレット、国際特許出願ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７４０６６号明細書、国際特許出願ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６０５５５号明細書などにヒドロシリル化架橋剤として記載されている化合物のうち、含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能な液状の化合物が使用できる。

[0040] このシロキサン系反応性溶剤（Ｃ）を用いるときは、含フッ素重合体（Ａ）を溶解・分散するための溶剤（Ｆ）を必要とせず、いわゆる無溶剤型の硬化性組成物とすることができる。

[0041] 無溶剤型の硬化性組成物とするときは、有機溶剤の除去が不要となり、成形工程などを簡略化できる。また、有機溶媒の除去が不充分な場合、有機溶剤が硬化物内に残存するといった問題が生じ、残存する有機溶剤の影響として耐熱性、機械的強度の低下、白濁するといった問題や、溶剤の揮発によってボイドが発生する場合があるが、無溶剤型にすることにより、これらの問題点が解消される。さらに成形加工条件の関係から揮発分が許されないケー

スに対しても無溶剤型の硬化性樹脂組成物は有用である。例えば、密閉容器内の充填、封止のような用途において有利である。

[0042] なお、含フッ素重合体（Ａ）を溶解・分散する能力を有さないヒドロシリル化架橋剤を併用してもよいし、ヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤（Ｄ）を併用してもよい。

[0043] シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）としては、たとえば国際公開第２００８／０４４７６５号パンフレット記載のＢ１、Ｂ２がそのまま使用できる。

[0044] 具体的には、式：

$CH_3Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$CH_3(C_6H_5)Si\{OSi(CH_3)_2H\}_2$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_3H_7Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_4H_9Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_6H_{13}Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_8H_{17}Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_6H_5Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

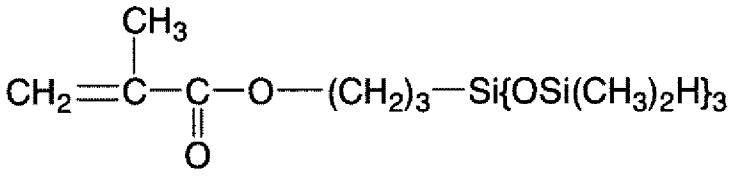
$(C_6H_5)_2Si\{OSi(CH_3)_2H\}_2$

で表されるシロキサン化合物、式：

$CF_3C_2H_4Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

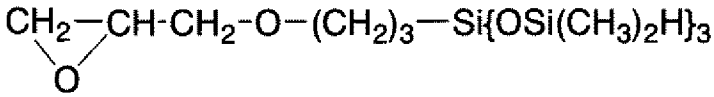
で表されるシロキサン化合物、式：

[化6]



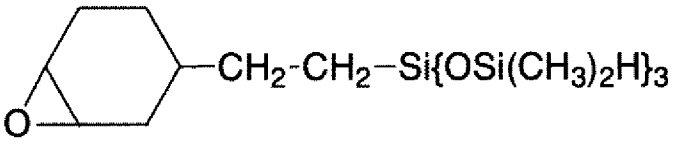
で表されるシロキサン系化合物、式：

[化7]



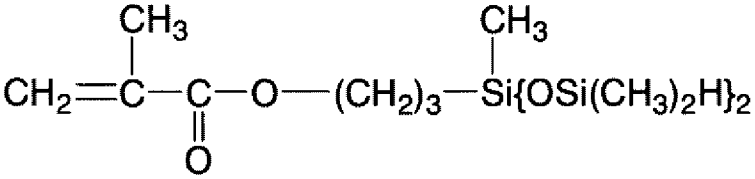
で表されるシロキサン系化合物、式：

[化8]



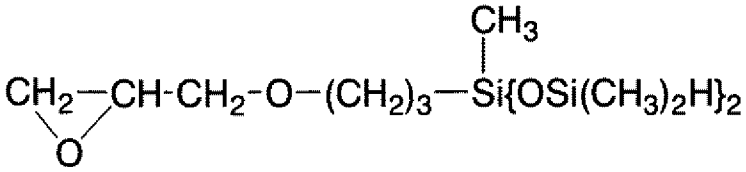
で表されるシロキサン系化合物、式：

[化9]



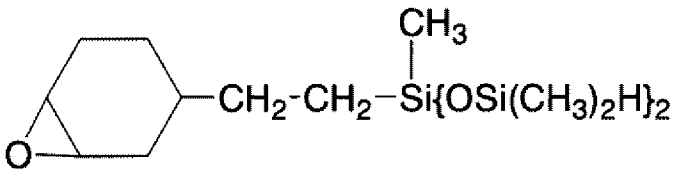
で表されるシロキサン系化合物、式：

[化10]



で表されるシロキサン系化合物、式：

[化11]



で表されるシロキサン系化合物、式：

｛（ＣＨ$_3$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_3$Ｓｉ－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－Ｓｉ｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（ＣＨ$_3$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_3$Ｓｉ－Ｃ$_6$Ｈ$_{12}$－Ｓｉ｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（ＣＨ$_3$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_2$ＣＨ$_3$Ｓｉ－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－ＳｉＣＨ$_3$｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_2$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（ＣＨ$_3$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_2$ＣＨ$_3$Ｓｉ－Ｃ$_6$Ｈ$_{12}$－ＳｉＣＨ$_3$｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_2$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_3$Ｓｉ－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－Ｓｉ｛ＯＳｉ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_2$Ｈ｝$_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_3$Ｓｉ－Ｃ$_6$Ｈ$_{12}$－Ｓｉ｛ＯＳｉ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_2$Ｈ｝$_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

｛（ＣＨ$_3$）$_2$ＨＳｉＯ｝$_3$Ｓｉ－Ｃ$_3$Ｈ$_6$（ＯＣ$_2$Ｈ$_4$）$_m$（ＯＣ$_3$Ｈ$_6$）$_n$ＯＣ$_3$Ｈ$_6$－Ｓｉ｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_3$

（式中、ｍは０以上の整数であり、ｎは０以上の整数であり、但し、ｍ、ｎは共に０となることはない。）

で表されるシロキサン化合物などがあげられる。

[0045] 特に溶解性や相溶性が良好な点から、式：

ＣＨ$_3$（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）Ｓｉ｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_2$

で表されるシロキサン化合物、式：

Ｃ$_3$Ｈ$_7$Ｓｉ｛ＯＳｉ（ＣＨ$_3$）$_2$Ｈ｝$_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_4H_9Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物、式：

$C_6H_{13}Si\{OSi(CH_3)_2H\}_3$

で表されるシロキサン化合物が好ましい。

[0046] シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）の配合量は、含フッ素重合体（Ａ）１００質量部に対して、５質量部以上、さらには１０質量部以上、特に２０質量部以上であり、また、９０質量部以下、さらには７０質量部以下、特に５０質量部以下が好ましい。

[0047] （Ｄ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤

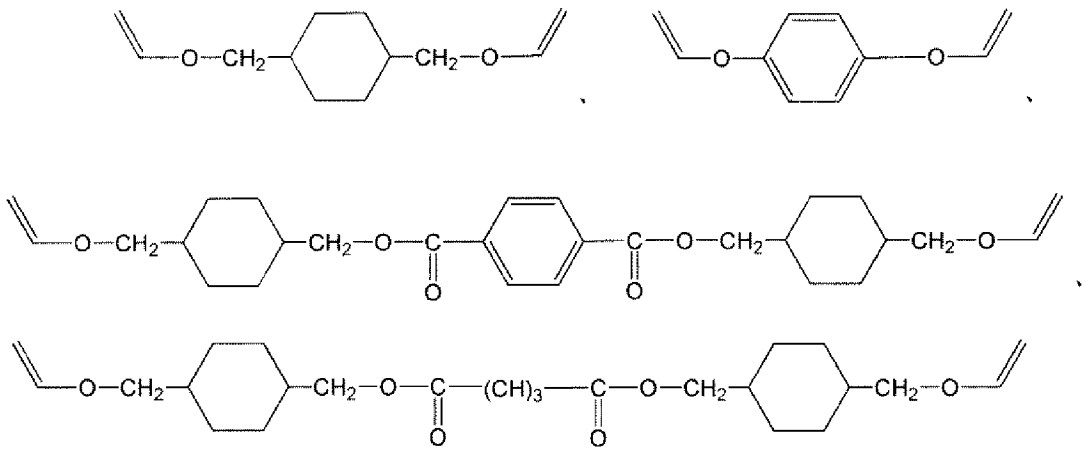
本発明の第２の硬化性樹脂組成物に使用される溶剤である。

[0048] 前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）も、同じく含フッ素重合体（Ａ）を溶解・分散しヒドロシリル化架橋反応に関与する化合物であるが、シロキサン系化合物であるので、非ケイ素反応性溶剤（Ｄ）ではない。

[0049] 本発明で「ヒドロシリル化架橋反応に関与する」とは、エチレン性炭素－炭素二重結合とケイ素原子に直接結合している水素原子との付加反応であるヒドロシリル化反応に関与するいずれかの反応基（エチレン性炭素－炭素二重結合またはケイ素原子結合水素原子含有基）を有し、結果として、ヒドロシリル化架橋反応の反応物中に組み込まれることを意味する。

[0050] 具体的には、たとえばエチレングリコールジアリル、ジエチレングリコールジジアリル、トリエチレングリコールジジアリル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジジアリル、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）などの多価アリル化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ビスフェノールＡビス（ビニルオキシエチレン）エーテル、ビス（ビニルオキシエチレン）エーテル、ヒドロキノンビス（ビニルオキシエチレン）エーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、

[化12]



などの多価ビニルエーテル化合物；エチレングリコールジアクリレート（ＥＤＡ）、ジエチレングリコールジアクリレート（ＤｉＥＤＡ）、トリエチレングリコールジアクリレート（ＴｒｉＥＤＡ）、１，４－ブタンジオールジアクリレート（１，４－ＢｕＤＡ）、１，３－ブタンジオールジアクリレート（１，３－ＢｕＤＡ）、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－アクリロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（Ｂｉｓ－ＧＡ）、２，２－ビス（４－アクリロキシフェニル）プロパン（ＢＰＤＡ）、２，２－ビス（４－アクリロキシエトキシフェニル）プロパン（Ｂｉｓ－ＡＥＰＰ）、２，２－ビス（４－アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン（Ｂｉｓ－ＡＰＥＰＰ）、ジ（アクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン（ＵＤＡ）、トリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＡ）などの多価アクリル化合物；エチレングリコールジメタクリレート（ＥＤＭＡ）、ジエチレングリコールジメタクリレート（ＤｉＥＤＭＡ）、トリエチレングリコールジメタクリレート（ＴｒｉＥＤＭＡ）、１，４－ブタンジオールジメタクリレート（１，４－ＢｕＤＭＡ）、１，３－ブタンジオールジメタクリレート（１，３－ＢｕＤＭＡ）、２，２－ビス〔４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（Ｂｉｓ－ＧＭＡ）、２，２－ビス（４－メタクリロキシフェニル）プロパン（ＢＰＤＭＡ）、２，２－ビス（４－メタクリロキシエトキシフェニル）プロパン（Ｂｉｓ－ＭＥ

ＰＰ）、２，２－ビス（４－メタクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン（Ｂｉｓ－ＭＰＥＰＰ）、ジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン（ＵＤＭＡ）、トリメチロールプロパントリメタクリレート（ＴＭＰＴ）などの多価メタクリル化合物などがあげられる。

[0051] なかでも、溶解性、相溶性が良好な点から、ＴＡＩＣ、ＥＤＭＡ、ＥＤＡ、ＴＭＰＴ、ＴＭＰＡが好ましい。

[0052] 本発明の第２の組成物において、非ケイ素系反応性溶剤（Ｄ）は、含フッ素重合体（Ａ）の反応性溶剤として単独で使用してもよいし、同じく含フッ素重合体（Ａ）の溶剤として機能する前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）と併用してもよい。

[0053] 非ケイ素系反応性溶剤（Ｄ）の配合量は、含フッ素重合体の種類、溶剤の種類、前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）の有無、種類などによって異なるが、含フッ素重合体（Ａ）１００質量部に対して、５質量部以上、さらには１０質量部以上、特に２０質量部以上であり、また、１００質量部以下、さらには８０質量部以下、特に７０質量部以下が好ましい。

[0054] （Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

ケイ素原子結合水素原子を２個以上有するシロキサン系化合物であり、本発明の第２の組成物においては、必須の成分である。

[0055] ヒドロシリル化架橋剤（Ｅ）としては、前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）であってもよいし、前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）以外の含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散しない液状または固体状であってケイ素原子結合水素原子を２個以上有するシロキサン系化合物（Ｅ１）（以下、「非溶解性ヒドロシリル化架橋剤（Ｅ１）」ということもある）であってもよい。

[0056] 第２の発明において前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）を架橋剤（Ｅ）として用いる場合は、本発明の第１の組成物の実施の形態と重複する。

[0057] 第２の発明において溶剤として非ケイ素系反応性溶剤（Ｄ）のみを使用する場合（前記シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）を併用しない場合）、非溶解性ヒドロシリル化架橋剤（Ｅ１）が必須である。

[0058] 具体的な非溶解性ヒドロシリル化架橋剤（Ｅ１）としては、たとえば国際公開第２００８／０４４７６５号パンフレット記載のＢ３がそのまま使用できる。

[0059] 具体例としては、平均単位式：

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_{d}(SiO_{4/2})_{f'}$

で表されるシロキサン系化合物、平均単位式：

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_{d}(CH_3SiO_{3/2})_{e'}(SiO_{4/2})_{f'}$

で表されるシロキサン系化合物、平均単位式：

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_{d}(C_6H_5SiO_{3/2})_{e'}(SiO_{4/2})_{f'}$

で表されるシロキサン系化合物、平均単位式：

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_{d}(CH_3SiO_{3/2})_{e'}$

で表されるシロキサン系化合物、平均単位式：

$\{H(CH_3)_2SiO_{1/2}\}_{d}(C_6H_5SiO_{3/2})_{e'}$

で表されるシロキサン系化合物、平均単位式：

$\{H(CH_3)(C_6H_5)SiO_{1/2}\}_{d}(SiO_{4/2})_{f'}$

で表されるシロキサン系化合物などがあげられ（なお、上記式中、ｄ、ｅ’、ｆ’はいずれも正の数である。）、前記（Ａ）成分との相溶性が優れることから、平均単位式：

$\{H(CH_3q_2SiO_{1/2}\}_{d}(SiO_{4/2})_{f'}$

（式中、ｄ、ｆ’はいずれも正の数である。）

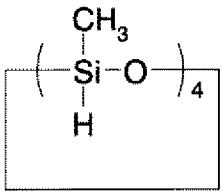
で表されるシロキサン系化合物であることが好ましい。

[0060] また、環状シロキサン系化合物である式：

$(-Si(CH_3)HO-)_n$

（式中、ｎは３以上８以下の整数）で表わされる環状シロキサン系化合物も使用でき、なかでも耐熱性が良好な点からｎが４の式：

[化13]



が好ましい。

[0061] 第２の発明におけるヒドロシリル化架橋剤（Ｅ）の配合量は、含フッ素重合体の種類、ヒドロシリル化架橋剤の種類、シロキサン系反応性溶剤（Ｃ）の有無、種類などによって異なるが、架橋剤としての機能の点から、含フッ素重合体（Ａ）１００質量部に対して、１質量部以上、さらには２質量部以上、特に５質量部以上であり、また、５０質量部以下、さらには２０質量部以下、特に１０質量部以下が好ましい。

[0062] （Ｆ）ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤

本発明の硬化性樹脂組成物においては、第１の発明か第２の発明かを問わず、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）は使用しない。

[0063] 含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散するだけに用いヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤は、最終的に除去する必要があり、そのためのエネルギーも含め、環境やコスト面から望ましくない。

[0064] 本発明では使用しない溶剤（Ｆ）の具体例としては、たとえばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、酢酸カルビトール、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル－２－ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ

酪酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、２－ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、２－ヘプタノンなどのケトン類；エチルセルソルブ、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテルなどのグリコールエーテル類；メタノール、エタノール、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、３－ペンタノール、オクチルアルコール、３－メチル－３－メトキシブタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール類；１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン、１，２－ジクロロ－１，１，２，２－テトラフルオロエタン、ジメチルスルホキシドなどがあげられる。あるいはこれらの２種以上の混合溶剤などがあげられる。

[0065] またさらに、フッ素系の溶剤としては、たとえばCH_3CCl_2F（ＨＣＦＣ－１４１ｂ）、$CF_3CF_2CHCl_2$／$CClF_2CF_2CHClF$混合物（ＨＣＦＣ－２２５）、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）、メトキシ－ノナフルオロブタン、１，３－ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

$H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$（ｎ：１～３の整数）、

$F(CF_2)_nCH_2OH$（ｎ：１～５の整数）、

$CF_3CH(CF_3)OH$などのフッ素系アルコール類；

ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ（トリブチルアミン）、$CICF_2CFCICF_2CFCI_2$などがあげられる。

[0066] これらフッ素系溶剤は単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の１種以上との混合溶剤などがあげられる。

[0067] 上記のとおり、本発明の硬化性樹脂組成物は、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）を用いない、いわゆる無溶剤型の硬化性樹脂組成物とすることができる。なお、本発明において無溶剤型とは、反応性溶剤（Ｃ）および（Ｄ）のみを用いる場合をいい、ヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）を用いる溶剤型と区別している。このように無溶剤型とすることにより、溶剤（Ｆ）の除去が不要となり、成形工程などを簡略化でき、また、溶剤（Ｆ）が硬化物内に残存するといった問題が生じない。残存する溶剤（Ｆ）の影響として耐熱性、機械的強度の低下、白濁するといった問題がある。さらに成形加工条件の関係から揮発分が許されないケースに対しても無溶剤型の硬化性樹脂組成物は有用である。たとえば、密閉容器内の充填、封止のような用途である。

[0068] 本発明の硬化性樹脂組成物は、その用途によって異なるが、たとえば封止などの用途に対しては、３０℃における粘度は、粘性が低すぎると液だれが多く、かえって取り扱い性が低下するため、１ｍＰａ・ｓ以上が好ましく、薄膜形成性が良好であるという観点から、５ｍＰａ・ｓ以上がより好ましく、硬化の際の硬化収縮が小さいという観点から、１０ｍＰａ・ｓ以上がさらに好ましい。また、取り扱い性が良好であるという観点から、２００００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、成形加工の際に細部にわたって硬化性組成物がいきわたるという観点から、５０００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましく、薄膜を形成した際にレベリング（表面平滑）性が良好であるという観点から、２０００ｍＰａ・ｓ以下がさらに好ましい。

[0069] 以下、本発明の第１および第２の硬化性樹脂組成物の好ましい形態を具体的な組合せを示して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない

。

[0070] （１）第１の硬化性樹脂組成物

（Ａ）含フッ素重合体：

式（１）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）であり、構造単位Ｍがヒドロキシエチルビニルエーテルである数平均分子量２０００～５００００の含フッ素重合体

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒

白金触媒

（Ｃ）シロキサン系反応性溶剤

$C_6H_5Si(OSi(CH_3)_2H)_3$

（調製方法）

（Ａ）を（Ｃ）に均一溶解させた後に（Ｂ）を添加し、硬化性組成物とする。

[0071] （２）第１の硬化性樹脂組成物

（Ａ）含フッ素重合体：

式（１）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）であり、構造単位Ｍがヒドロキシエチルビニルエーテルである数平均分子量２０００～５００００の含フッ素重合体

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒

白金触媒

（Ｃ）シロキサン系反応性溶剤

$C_6H_5Si(OSi(CH_3)_2H)_3$

（Ｄ）非ケイ素反応性溶剤

ＴＡＩＣ

（調製方法）

（Ｃ）と（Ｄ）を均一に混合した後、（Ａ）を均一溶解させ、（Ｂ）を添加し、硬化性組成物とする。

[0072] （３）第１の硬化性樹脂組成物

（Ａ）含フッ素重合体：

式（１）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）であり、構造単位Ｍがヒドロキシエチルビニルエーテルである数平均分子量２０００～５００００の含フッ素重合体

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒

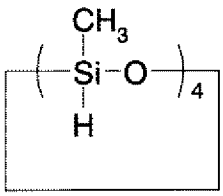
白金触媒

（Ｃ）シロキサン系反応性溶剤

$C_6H_5Si(OSi(CH_3)_2H)_3$

（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

[化14]



（調製方法）

（Ａ）を（Ｃ）に均一溶解した後、（Ｅ）を加えて、均一にする。最後に（Ｂ）を加えて硬化性組成物とする。

[0073] （４）第２の硬化性樹脂組成物

（Ａ）含フッ素重合体：

式（１）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）であり、構造単位Ｍがヒドロキシエチルビニルエーテルである数平均分子量２０００～５００００の含フッ素重合体

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒

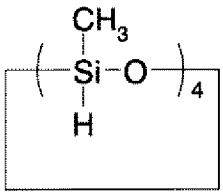
白金触媒

（Ｄ）非ケイ素反応性溶剤

ＴＡＩＣ

（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

[化15]



（調製方法）

（Ａ）を（Ｄ）に均一溶解させ、（Ｅ）を添加し、さらに（Ｂ）を加えて硬化性組成物とする。

[0074] （５）第１または第２の硬化性樹脂組成物

（Ａ）含フッ素重合体：

式（１）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）であり、構造単位Ｍがヒドロキシエチルビニルエーテルである数平均分子量２０００～５００００の含フッ素重合体

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒

白金触媒

（Ｃ）シロキサン系反応性溶剤

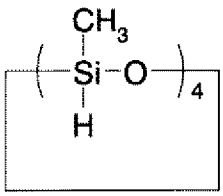
$C_6H_5Si(OSi(CH_3)_2H)_3$

（Ｄ）非ケイ素反応性溶剤

ＴＡＩＣ

（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

[化16]



（調製方法）

（Ｃ）と（Ｄ）を均一に混合する。それに（Ａ）を均一溶解させ、（Ｅ）を加え、さらに（Ｂ）を加えて硬化性組成物とする。

[0075] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記にあげたもの以外に、たとえば反応抑制剤、顔料、分散剤、増粘剤、防腐剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤などを任意に添加してもよい。

[0076] 反応抑制剤としては、たとえば１－エチニル－１－シクロヘキサノール、２－エチニルイソプロパノール、２－メチル－３－ブチン－２－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、２－フェニル－３－ブチン－２－オールなどのアセチレン系アルコール；１，３，５，７－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンなどのアルケニルシロキサン；ジアリルフマレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートなどのマレート化合物；その他、トリアリルシアヌレート、トリアゾールなどがあげられる。反応抑制剤を配合することにより、得られる組成物の一液化や、得られる組成物のポットライフ（可使時間）を十分に長くすることができるという効果が奏される。この反応抑制剤の含有量は特に限定されないが、本発明の組成物中に、１０～５０，０００ｐｐｍ（質量基準）となるような量であることが好ましい。

[0077] 本発明の硬化性樹脂組成物はヒドロシリル化架橋することで硬化させ、得られる硬化物を種々の形態で各種の用途に利用できる。

[0078] たとえば硬化膜を形成して各種用途に利用できる。膜を形成する方法としては用途に応じた適切な公知の方法を採用することができる。例えば膜厚をコントロールする必要がある場合は、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法などが採用できる。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物は、膜形成に用いてもよいが、各種成形品の成形材料として特に有用である。成形方法としては、押出成形、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、トランスファー成形、光造形、ナノインプリント、真空成形などが採用できる。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途としては、例えば、封止部材、光学材料

、光電子撮像管、各種センサー、反射防止材などがあげられる。

[0081] 封止部材の使用形態としては、例えば発光ダイオード（ＬＥＤ）、ＥＬ素子、非線形光学素子などの発光素子やＣＣＤやＣＭＯＳ、ＰＤのような受光素子などの光機能素子のパッケージ（封入）、実装などが例示できる。また、深紫外線顕微鏡のレンズなどの光学部材用封止材（または充填材）などもあげられる。封止された光素子は種々の場所に使用されるが、非限定的な例示としては、ハイマウントストップランプやメーターパネル、携帯電話のバックライト、各種電気製品のリモートコントロール装置の光源などの発光素子；カメラのオートフォーカス、ＣＤ／ＤＶＤ用光ピックアップ用受光素子などがあげられる。

[0082] 光学材料としては特にフッ素を含有しているため、低屈折率の光学材料になる。例えば光伝送用媒体として有用である。特にコア材が石英、もしくは光学ガラスであるプラスチッククラッド光学ファイバーのクラッド材料、コア材がプラスチックである全プラスチック光学ファイバーのクラッド材料、反射防止コーテイング材料、レンズ材料、光導波路材料、プリズム材料、光学窓材料、光記憶ディスク材料、非線形型光素子、ホログラム材料、フォトリソグラティブ材料、発光素子の封止材料などといった光学材料に使用可能である。また、光デバイス用の材料としても使用できる。光デバイスとしては、光導波路、ＯＡＤＭ、光スイッチ、光フィルター、光コネクター、合分波器などの機能素子および光配線などの光実装が知られており、これらのデバイスを形成するのに有用な材料である。さらに種々の機能性化合物（非線形光学材料、蛍光発光性の機能性色素、フォトリフラクティブ材料など）を含有させて、モジュレータ、波長変換素子、光増幅器などの光デバイス用の機能素子として用いるのにも適している。

[0083] センサー用途としては、特に光学センサーや圧力センサーなどの感度向上や撥水撥油特性によるセンサーの保護などの効果があり有用である。

[0084] そのほか、電子半導体用の封止部材用材料、耐水耐湿性接着剤、光学部品や素子用の接着剤としても使用できる。

[0085] 用途として前記のような例示ができるが、これらに限定されるものではない。

実施例

[0086] つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0087] 本明細書で採用している測定法について、以下にまとめた。

[0088] （１）ＮＭＲ分析

装置：ＢＲＵＫＥＲ社製

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定条件：３００ＭＨｚ（テトラメチルシラン＝０ｐｐｍ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定条件：２８２ＭＨｚ（トリクロロフルオロメタン＝０ｐｐｍ）

[0089] （２）ＩＲ分析

装置：ＰＥＲＫＩＮ　ＥＬＭＥＲ社製フーリエ変換赤外分光光度計１７６０Ｘ

条件：室温にて測定する。

[0090] （３）数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、東ソー（株）製のＧＰＣ　ＨＬＣ－８０２０を用い、Ｓｈｏｄｅｘ社製のカラム（ＧＰＣ　ＫＦ－８０１を１本、ＧＰＣ　ＫＦ－８０２を１本、ＧＰＣ　ＫＦ－８０６Ｍを２本直列に接続）を使用し、溶媒としてテトラハイドロフラン（ＴＨＦ）を流速１ｍｌ／分で流して測定したデータより、数平均分子量を算出する。

[0091] （４）水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）

無水酢酸を用いたアセチル化法により、常法に従って水酸基価を求める。

[0092] （５）フッ素含有量（質量%）

酸素フラスコ燃焼法により試料１０ｍｇを燃焼し、分解ガスを脱イオン水２０ｍｌに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法（フッ素イオンメーター、オリオン社製　９０１型）で測定することにより求め

る。

[0093] （６）粘度（ｍＰａ・ｓ）

東海八神（株）製のコーンプレート型粘度計ＣＶ－１Ｅを用いて２５℃における粘度をＣＰ－１００コーンを使用し、１００ｒｐｍの条件で測定し、６０秒間で安定した値を採用する。

[0094] （７）屈折率（n_D）

ナトリウムＤ線（５８９ｎｍ）を光源として２５℃において（株）アタゴ光学機器製作所製のアッベ屈折率計を用いて測定する。

[0095] （８）熱分解温度（℃）

熱重量計（（株）島津製作所のＴＧＡ－５０）を用い、窒素雰囲気の条件で昇温速度１０℃／ｍｉｎの条件で測定し、１％質量減の温度で評価する。

[0096] （９）光透過率（％）

自記分光光度計（（株）日立製作所製のＵ－３３１０（商品名））を用いて波長３００～８００ｎｍにおける約１００μｍ厚のサンプル（硬化フィルム）の分光透過率曲線を測定した値を採用する。

[0097] （１０）耐溶剤性

１０ｍｍ×１０ｍｍ×０．１ｍｍのサンプルを２０ｍＬの酢酸ブチルに浸漬して、室温８時間経過後の様子を目視で観察する。

[0098] （１１）耐熱性

温度１５０℃において各サンプルを１時間保持し、外観の変化を目視で観察する。

[0099] 合成例１（水酸基含有含フッ素ポリマーの製造）

特開２００４－２０４２０５号公報に記載の方法に従い、以下に示す水酸基含有含フッ素共重合体（Ａ－１）ポリマー（ａ）～（ｄ）を合成した。

[0100] ポリマー（ａ）：ＴＦＥ／ＶＶ９／ＨＢＶＥ＝４５／３９／１６（モル％）、数平均分子量（Ｍｎ）＝１．２×10^3、Ｔｇ＝３５℃、フッ素含有量（質量％）＝２４、水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝５４

[0101] ポリマー（ｂ）：ＴＦＥ／ＶＶ１０／ＨＥＶＥ／ＶｔＢｚ＝４５／３５／１

５／５（モル%）、Ｍｎ＝１．３×１０^3、Ｔｇ＝１２℃、フッ素含有量（質量%）＝２４、水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝６８

[0102] ポリマー（ｃ）：ＴＦＥ／ＶＶ９／ＨＢＶＥ／ＣＡ＝４５／３９．３／１５／０．７、Ｍｎ＝１．１×１０^3、Ｔｇ＝３３℃、フッ素含有量（質量%）＝２４、水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝５１

[0103] ポリマー（ｄ）：ＴＦＥ／ＶＶ９／ＨＥＶＥ／ＶＢｚ／ＣＡ＝４５／３４．４／１４／６／０．６（モル%）、Ｍｎ＝１．２×１０^3、Ｔｇ＝３０℃、フッ素含有量（質量%）＝２５、水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝６６

[0104] なお、上記のポリマーにおける各単量体の略号はつぎの化合物である。

ＴＦＥ：テトラフルオロエチレン

ＶＶ９：バーサティック酸ビニル（ベオバ９（シェル化学（株）製の炭素数９の脂肪族カルボン酸ビニルエステルの商品名））

ＶＶ１０：バーサティック酸ビニル（ベオバ１０（シェル化学（株）製の炭素数１０の脂肪族カルボン酸ビニルエステルの商品名））

ＨＢＶＥ：ヒドロキシブチルビニルエーテル

ＨＥＶＥ：ヒドロキシエチルビニルエーテル

ＶｔＢｚ：ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸ビニル

ＶＢｚ：安息香酸ビニル

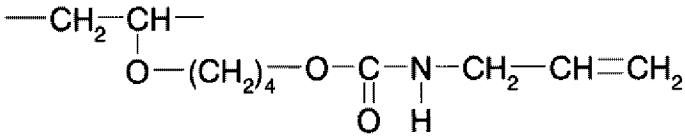
ＣＡ：クロトン酸

[0105] 合成例２

ポリマー（ａ）を２０ｇ計量し、あらかじめモレキュラーシーブス４Ａで脱水した酢酸ｎ－ブチル２０ｇに溶解させ、攪拌装置、温度計を備えた１００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに仕込んだ。滴下ロートより、アリルイソシアネート（CH_2＝ＣＨCH_2ＮＣＯ）を１．６ｇ、室温で滴下し、十分に攪拌して均一化させた。その後、オイルバスにつけ、内温を７０±５℃に保ち５時間攪拌した。反応溶液のＩＲを測定することで、原料のアリルイソシアネートが系内に無いことを確認した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、キャスト法により溶媒を除去後、析出した固体を少量の

アセトンに再度溶解させた。この溶液を十分に多量のｎ－ヘキサン中に再沈させることによりポリマーの精製をおこなった。この精製操作を合計３回繰り返し、得られたポリマーの^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、

[化17]

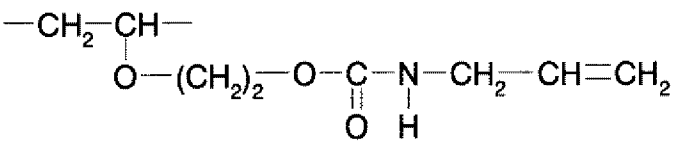


で示されるユニットを分子内に１６モル%含有した含フッ素ポリマーであることがわかった。

[0106] 合成例３

ポリマー（ｂ）を２０ｇ計量し、あらかじめモレキュラーシーブス４Ａで脱水した酢酸ｎ－ブチル２０ｇに溶解させ、攪拌装置、温度計を備えた１００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに仕込んだ。滴下ロートより、アリルイソシアネート（CH_2＝ＣＨCH_2ＮＣＯ）を２．０ｇ、室温で滴下し、十分に攪拌して均一化させた。その後、オイルバスにつけ、内温を７０±５℃に保ち５時間攪拌した。反応溶液のＩＲを測定することで、原料のアリルイソシアネートが系内に無いことを確認した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、キャスト法により溶媒を除去後、析出した固体を少量のアセトンに再度溶解させた。この溶液を十分に多量のｎ－ヘキサン中に再沈させることによりポリマーの精製をおこなった。この精製操作を合計３回繰り返し、得られたポリマーの^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、

[化18]



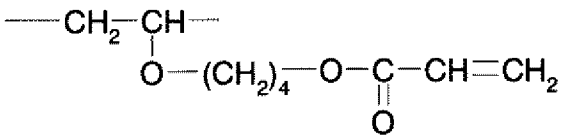
で示されるユニットを分子内に１５モル%含有した含フッ素ポリマーである

ことがわかった。

[0107] 合成例４

ポリマー（ｃ）を２０ｇ計量し、あらかじめモレキュラーシーブス４Ａで脱水した酢酸ｎ－ブチル２０ｇに溶解させ、撹拌装置、温度計を備えた１００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに仕込んだ。滴下ロートより、昭和電工（株）製のカレンズＡＯＩ（CH_2＝ＣＨＣＯＯＣH_2ＣH_2ＮＣＯ）を２．６ｇ、室温で滴下し、十分に撹拌して均一化させた。その後、オイルバスにつけ、内温を８０±５℃に保ち５時間撹拌した。反応溶液のＩＲを測定することで、原料のアリルイソシアネートが系内に無いことを確認した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、キャスト法により溶媒を除去後、析出した固体を少量のアセトンに再度溶解させた。この溶液を十分に多量のｎ－ヘキサン中に再沈させることによりポリマーの精製をおこなった。この精製操作を合計３回繰り返し、得られたポリマーの^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、

[化19]



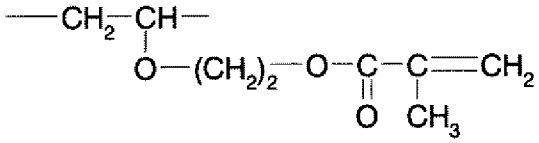
で示されるユニットを分子内に１５モル%含有した含フッ素ポリマーであることがわかった。

[0108] 合成例５

ポリマー（ｄ）を２０ｇ計量し、あらかじめモレキュラーシーブス４Ａで脱水した酢酸ｎ－ブチル２０ｇに溶解させ、撹拌装置、温度計を備えた１００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに仕込んだ。滴下ロートより、昭和電工（株）製のカレンズＭＯＩ（CH_2＝Ｃ（CH_3）ＣＯＯＣH_2ＣH_2ＮＣＯ）を１．５５ｇ、室温で滴下し、十分に撹拌して均一化させた。その後、オイルバスにつけ、内温を８０±５℃に保ち５時間撹拌した。反応溶液のＩＲを測定することで、原料のアリルイソシアネートが系内に無いことを確認した。そ

の後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、キャスト法により溶媒を除去後、析出した固体を少量のアセトンに再度溶解させた。この溶液を十分に多量のｎ－ヘキサン中に再沈させることによりポリマーの精製をおこなった。この精製操作を合計３回繰り返し、得られたポリマーの^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、

[化20]



で示されるユニットを分子内に６モル%含有した含フッ素ポリマーであることがわかった。

[0109] 比較合成例１

１００ｍｌの３つ口フラスコに、２０質量%ＮａＣｌ水溶液を５０ｇ入れ、－１５℃に冷却した。Na_2O_2を１．０５ｇ加えると－１０℃まで温度が上昇した。再び－１５℃に冷却し、式：

$(CH_3)_3C-OCH_2CF_2COCl$

で表わされる化合物を４．９１ｇ滴下した。滴下終了後、－１５℃に冷却しながら３０分間攪拌した。－１５℃に冷却した１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタンを５．０ｍｌ加えて、さらに３０分間攪拌した。静置するとすぐに２層に分離したので、下層のパーオキサイドを含む白色懸濁液を採取した（６．０ｍｌ）。ヨウ素滴定法によりこの懸濁液中のパーオキサイドの濃度を求めたところ、１３４ｍｇ／ｍｌの濃度であった。

[0110] 得られたパーオキサイドの１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン溶液４．６ｍｌを－５０℃に冷却した１００ｍｌのステンレス製反応容器に加え、窒素ガスで置換した後、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）１０．９ｇ、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）６．５ｇを仕込んだ。反応容器を２０℃で２．５時間振とうさせて、重合を行った。反応容器の内圧は、１．２８ＭＰａ・Ｇから１．１７ＭＰａ・Ｇまで低下した。重合終了後、

未反応モノマーと１，１，２－トリクロロー１，２，２－トリフルオロエタンを蒸発させて、液状のポリマー（１）４．２ｇを得た。ＭＮＲ分析の結果、ＶｄＦ単位７６．５モル%とＨＦＰ単位２３．５モル%の共重合体であった。

[0111] 得られた液状ポリマー（１）に対して同質量のトリフルオロ酢酸を加えて、７０℃で２時間加熱した。反応後水洗し、ついで乾燥を行い、液状ポリマー（２）を得た。このポリマー（２）をＮＭＲ分析およびＩＲ分析したところ、液状ポリマー（１）の末端のｔ－ブトキシ基が水酸基に変換されていることが分かった。

[0112] 得られた液状ポリマー（２）３．５ｇにアリルイソシアネート（CH_2＝ＣＨCH_2ＮＣＯ）１．０ｇを混合し、常温で２４時間反応させた後、１００℃に加熱し、反応を完結させた。さらに減圧下１００℃に加熱し、過剰のアリルイソシアネートを揮発させて除き、含フッ素ポリマー（３）を得た。この含フッ素ポリマー（３）をＮＭＲ分析およびＩＲ分析したところ、ポリマー末端にアリル基を有するポリマーであることが分かった。

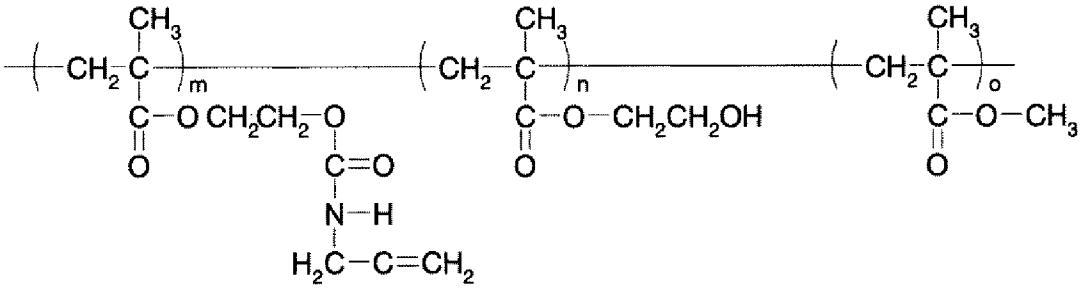
[0113] 含フッ素ポリマー（３）は、常温で流動性を有し、数平均分子量は５４００であった。

[0114] 比較合成例２

攪拌装置、温度計を備えた５００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）を８０ｇとヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）を２０ｇとアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）を１．５ｇ、溶媒として酢酸ブチルを３００ｇいれ、室温でよく攪拌し、窒素気流下で温度を７０℃、１６時間の条件で重合した。得られたポリマーをｎ－ヘキサン中に再沈させ、９１ｇのポリマーを得た。その数平均分子量は３３０００であった。この重合体を^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、ＭＭＡとＨＥＭＡの共重合体であることが確認された。その組成比はＮＭＲより、ＭＭＡ：ＨＥＭＡ＝８３：１７（モル比）と求められた。

[0115] 得られたポリマーを１０ｇ計量し、あらかじめモレキュラーシーブス４Ａで脱水したメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）４０ｇに溶解させ、攪拌装置、温度計を備えた１００ｍｌのガラス製四ツ口フラスコに仕込んだ。滴下ロートより、アリルイソシアネートを０．７４ｇ、室温で滴下し、十分に攪拌して均一化させた。その後、オイルバスにつけ、内温を８０±５℃に保ち５時間攪拌した。反応溶液のＩＲを測定することで、原料のアリルイソシアネートが系内に無いことを確認した。その後、反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮後、キャスト法により溶媒を除去後、析出した固体を少量のアセトンに再度溶解させた。この溶液を十分に多量のｎ－ヘキサン中に再沈させることによりポリマーの精製を行った。この精製操作を合計３回繰り返し、得られたポリマーを^{19}Ｆ－ＮＭＲ、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、ＩＲ分析により分析したところ、

[化21]

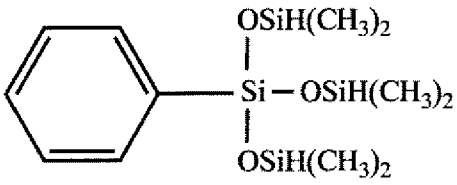


（ｍ：ｎ：ｏ＝１０：６：８４）のポリマーであった。

[0116] 実施例１

合成例２で得られたポリマー１０ｇと非ケイ素反応性溶剤としてトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）１０ｇとシロキサン系反応性溶剤として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化22]



１４．５ｇ（ヒドロシリル化反応の理論当量）を加えて、４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0117] 硬化前の組成物の２５℃における液状組成物の外観を目視で評価した。結果を表１に示す。評価基準は以下のとおりである。

○：透明でかつ均一であり、５５０ｎｍの光の透過率が８０％以上である。

△：一部に白濁（ゲル状物）が認められる。

×：不透明、白濁。

[0118] また、硬化前の組成物の２５℃における液状組成物の粘度、液状組成物の外観の評価結果を表１に示す。

[0119] ついで、ガラス板上に離型用のフッ素樹脂フィルムであるダイキン工業（株）製ＮＦ－０１００（厚さ１００μｍ）を敷き、アプリケーターを用いて膜厚が約１００μｍとなるように塗布し、さらに、離型用のフッ素樹脂フィルムであるダイキン工業（株）製ＮＦ－０１００（厚さ１００μｍ）を上部よりかぶせて、さらに厚さ１ｍｍのスライドガラスをのせた後に、１００℃で２時間、引き続いて１５０℃で１時間硬化させた。硬化後、離型用のフッ素樹脂フィルムを剥がして、硬化フィルムとした。

[0120] サンプルフィルム（硬化後）のフッ素含有量、屈折率（ｎ）、熱分解温度（Ｔｄ）、光透過率可視（５５０ｎｍ）（Ｔ）を測定した。

[0121] また、外観を目視で評価した。評価基準は以下のとおりである。

○：透明でかつ均一である。

△：一部に白濁（にごり）が認められる。

×：不透明、白濁。

[0122] また、耐溶剤性の評価を行った。評価基準は以下のとおりである。

○：目視で膨潤が見られない。

△：目視で膨潤が見られる。

×：溶解する。

[0123] さらに、耐熱性の評価を行った。評価基準は以下のとおりである。

○：目視で変化が見られない。

△：目視でわずかな変色、濁りがみられる。

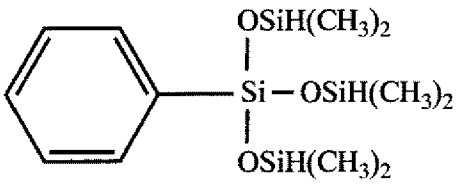
×：目視で明らかな変色、白濁、変形等が見られる。

[0124] 以上の結果を表１に示す。

[0125] 実施例２

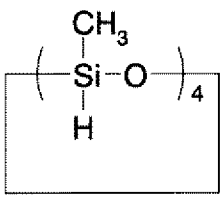
合成例３で得られたポリマー１０ｇと非ケイ素反応性溶剤としてトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）１０ｇとシロキサン系反応性溶剤として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化23]



１３ｇ、さらに、ヒドロシリル化架橋剤として１，３，５，７－テトラメチル－シクロ－テトラシロキサン：

[化24]



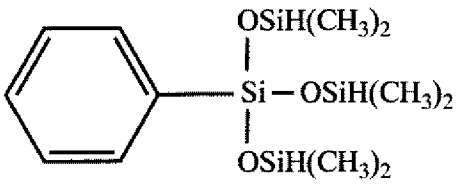
３．１ｇを５０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0126] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0127] 実施例３

合成例４で得られたポリマー１０ｇと非ケイ素反応性溶剤としてトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）３ｇとシロキサン系反応性溶剤として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化25]



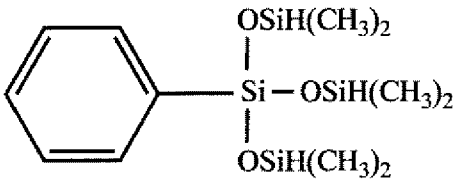
５．２ｇを４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0128] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0129] 実施例４

合成例５で得られたポリマー１０ｇと非ケイ素反応性溶剤としてトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）３ｇ、シロキサン系反応性溶剤として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化26]



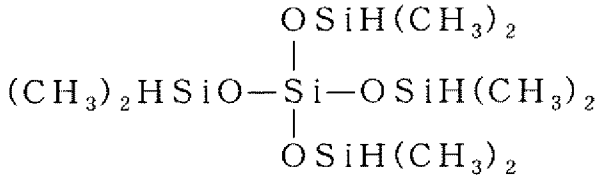
４．５ｇを４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0130] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0131] 実施例５

合成例１で得られたポリマー１０ｇとシロキサン系反応性溶剤としてテトラキス（ジメチルシリルオキシ）シラン：

[化27]



０．５ｇを４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

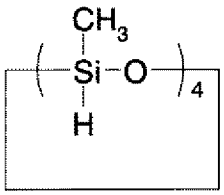
[0132] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0133] 実施例６

合成例１で得られたポリマー１０ｇと、シロキサン系反応性溶剤として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン１．０ｇ、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン０

．２ｇ、ヒドロシリル化架橋剤として１，３，５，７－テトラメチル－シクローテトラシロキサン：

[化28]



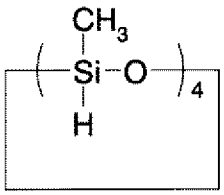
３．１ｇを４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0134] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0135] 実施例７

合成例５で得られたポリマー１０ｇと非ケイ素系反応性溶剤としてトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）３ｇ、ヒドロシリル化架橋剤として１，３，５，７－テトラメチル－シクローテトラシロキサン：

[化29]



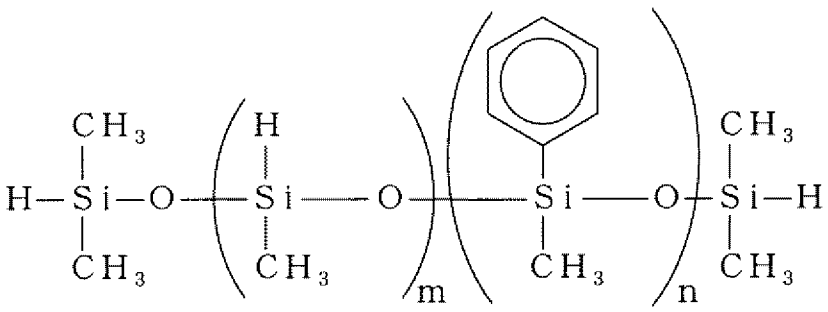
４．５ｇを４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて無溶剤型の硬化性組成物とした。

[0136] この硬化性組成物を実施例１と同様に硬化させ、各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0137] 実施例８

実施例７においてヒドロシリル化架橋剤として、Ｇｅｌｅｓｔ社製のＨＰＭ－５０２：

[化30]



を用いた以外は実施例７と同様に硬化性組成物を作製して各種物性を測定した。結果を表１に示す。

[0138] 比較例１

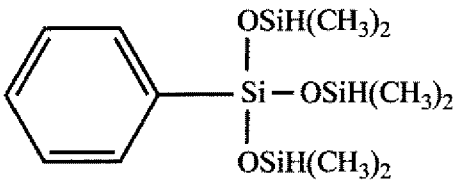
合成例４で得られたポリマー５ｇ、メチルメタクリレート１ｇおよび１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチルアクリレート（CH_2＝ＣＨＣＯＯＣ$H_2C_4F_8H$）４ｇをトリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＡ）１ｇに溶解させ、均一な組成物を得た。ＵＶ開始剤として２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノンを０．１ｇ加え、硬化性組成物とした。ついで、ガラス板上に離型用のフッ素樹脂フィルムであるダイキン工業（株）製ＮＦ－０１００（厚さ１００μｍ）を敷き、アプリケーターを用いて膜厚が約１００μｍとなるように塗布し、さらに、離型用のフッ素樹脂フィルムであるダイキン工業（株）製ＮＦ－０１００（厚さ１００μｍ）を上部よりかぶせて、さらに厚み１ｍｍのスライドガラスをのせた後に、高圧水銀灯を用い、上部より、１５００ｍＪ／ｃｍ^{2}Ｕの強度で紫外線を照射したのち、離型用のフッ素樹脂フィルムを剥がして、硬化フィルムとした。

[0139] 実施例１と同様に各種物性を測定した。結果を表１に示す。表１から明らかなように、明確に耐熱性が劣っていた。

[0140] 比較例２

比較合成例１で得られたポリマー２．５ｇにシロキサン系反応性溶媒として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化31]

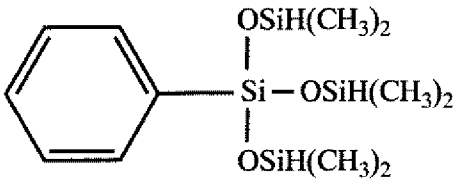


を０．５ｇ加えて、４０℃の恒温槽に入れた。２４時間後に取り出しても、不均一で白濁した組成物となった。さらに温度を７０℃まであげたが、不均一な状態は変わらなかった。

[0141] 比較例３

比較合成例２で得られたポリマー２．０ｇにシロキサン系反応性溶媒として３－（ジメチルシリルオキシ）－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサン：

[化32]



を０．２１ｇ、非ケイ素系反応性溶剤としてメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）を２．５ｇ加え、４０℃の恒温槽に入れた。１２時間後に取り出すと均一で透明な粘稠な組成物となった。この組成物に白金触媒としてＡＺＭＡＸ社製の白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体（製品番号SIP6832.2）を５μＬ加えて溶剤型の硬化性組成物とした。

[0142] 溶剤の揮発後に厚さが約１００μｍになるように塗布後、１００℃で２０分間乾燥させた以外は実施例１と同様に硬化物を作製し、各種物性を測定した。結果を表１に示す。表１から明らかなように、明確に耐熱性が劣っていた。

[0143] 比較例４

実施例１において、作製した硬化性組成物に酢酸ブチルを同量（重量）添加し、溶剤型の硬化性組成物とした。

[0144] この組成物を、実施例１と同じプロセスで硬化させると、気泡が多く発生し、均一な塗面が得られなかった。各種物性の測定結果を表１に示す。

[0145] 比較例５

実施例１において、白金触媒のみを添加しなかった。初期の外観等は、まったく実施例１と変わらなかったが、１００℃で２時間、引き続いて１５０℃で１時間の条件では全く硬化しなかった。さらに２００℃まで昇温したが、硬化しなかった。

[0146]

[表1]

表 1

	硬化前		硬化後					
	粘度 (mPa.s)	外観	フッ素含有率 (質量%)	屈折率	熱分解温度 (℃)	外観	光透過率 (%)	耐溶剤性	耐熱性
実施例1	1100	○	22	1.45	225	○	91	○	○
実施例2	980	○	22	1.44	217	○	90	○	○
実施例3	3080	○	21	1.44	220	○	90	○	○
実施例4	2400	○	24	1.46	208	○	91	○	○
実施例5	1300	○	21	1.43	229	○	92	○	○
実施例6	1000	○	22	1.44	232	○	91	○	○
実施例7	3200	○	24	1.45	211	○	90	○	○
実施例8	2800	○	24	1.46	224	○	91	○	○
比較例1	150	○	25	1.42	222	○	92	○	×
比較例2	2500	×	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	550	○	0	1.59	215	○	89	△	×
比較例4	120	○	11	測定不能	132	×	測定不能	△	△
比較例5	1100	○	硬化せず						

[0147] 表１から、本発明の硬化性組成物は、優れた耐熱性を備えた透明な硬化物を与えることがわかる。また、フッ素含有率をコントロールすることで屈折率の制御が可能であることから、様々な光学デバイスへの応用が可能であるということが分かる。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）式（１）：

－（Ｍ）－（Ａ１）－（Ｎ）－

（式中、Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位；

Ａ１は式（Ｉ）：

[化1]

$$-CX^1X^2-CX^3-$$
$$\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad O-R^1 \qquad\qquad (I)$$

（式中、X^1およびX^2は、同じかまたは異なり、フッ素原子または水素原子；X^3はフッ素原子、水素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基；R^1は末端に炭素－炭素二重結合を少なくとも１個含有する炭素数２～２９の鎖状または分岐鎖状のアルキル基、フルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合を含んでいてもよい）で表される構造単位；Ｎは構造単位Ｍおよびａ１を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位）で表わされ、かつ、構造単位Ｍを１～８０モル%、構造単位Ａ１を２０～８０モル%および構造単位Ｎを０～７９モル%含む含フッ素重合体、

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、および

（Ｃ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつ水素原子がケイ素原子に直接結合した基を２個以上有する液状のシロキサン系反応性溶剤

をヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）の不存在下に含む硬化性樹脂組成物。

[請求項2] （Ａ）式（１）：

－（Ｍ）－（Ａ１）－（Ｎ）－

（式中、Ｍはフルオロオレフィンに由来する構造単位；

Ａ１は式（Ｉ）：

[化2]



（Ｉ）

（式中、X^1およびX^2は、同じかまたは異なり、フッ素原子または水素原子；X^3はフッ素原子、水素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル基；R^1は末端に炭素－炭素二重結合を少なくとも１個含有する炭素数２～２９の鎖状または分岐鎖状のアルキル基、フルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合を含んでいてもよい）で表される構造単位；Ｎは構造単位Ｍおよびａ１を与える単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位）で表わされ、かつ、構造単位Ｍを１～８０モル%、構造単位Ａ１を２０～８０モル%および構造単位Ｎを０～７９モル%含む含フッ素重合体、

（Ｂ）ヒドロシリル化触媒、

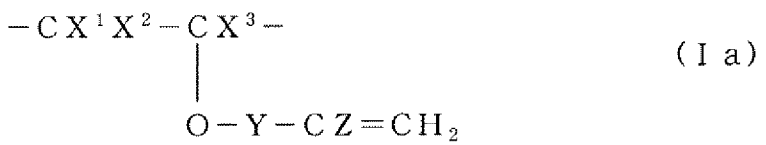
（Ｄ）該含フッ素重合体（Ａ）を溶解または分散可能でかつヒドロシリル化架橋反応に関与する非ケイ素反応性溶剤、および

（Ｅ）ヒドロシリル化架橋剤

をヒドロシリル化架橋反応に関与しない溶剤（Ｆ）の不存在下に含む硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 式（Ｉ）において、構造単位Ａ１が式（Ｉａ）：

[化3]



（Ｉａ）

（式中、X^1～X^3は式（Ｉ）と同じ；Ｙは炭素数１～２７の鎖状また

は分岐鎖状のアルキレン基、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基であって、鎖中にエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、エチレン性炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい；ＺはＨまたはＣＨ$_3$）で表わされる構造単位である請求項１または２記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 硬化性樹脂組成物の３０℃における粘度が１～２００００ｍＰａ・ｓである請求項１～３のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] ＬＥＤの封止剤に用いる請求項１～４のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/068330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L27/12(2006.01)i, *C08K5/04*(2006.01)i, *C08K5/5419*(2006.01)i, *H01L23/29*(2006.01)i, *H01L23/31*(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)
C08L27/12, C08K5/04, C08K5/5419, H01L23/29, H01L23/31

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)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/044765 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), entire text & EP 2075285 A1	1-6
A	WO 2008/153002 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), entire text & EP 2159261 A1	1-6
A	JP 2009-203475 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text & US 2009/0218592 A1	1-6

☐ 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
15 December, 2010 (15.12.10)	11 January, 2011 (11.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６８３３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L27/12(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08K5/5419(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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.　C08L27/12, C08K5/04, C08K5/5419, H01L23/29, H01L23/31

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）

CAplus(STN)、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
A	WO 2008/044765 A1（ダイキン工業株式会社）2008.04.17, 全文 & EP 2075285 A1	1-6
A	WO 2008/153002 A1（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.12.18, 全文 & EP 2159261 A1	1-6
A	JP 2009-203475 A（三菱化学株式会社）2009.09.10, 全文 & US 2009/0218592 A1	1-6

☐　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 １５．１２．２０１０	国際調査報告の発送日 １１．０１．２０１１
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　４１６５ 車谷　治樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７