



(10) 申请公布号 CN 120225581 A

(43) 申请公布日 2025.06.27

(21) 申请号 202380079242.1

(22) 申请日 2023.11.16

(30) 优先权数据

2022-190124 2022.11.29 JP

2023-140958 2023.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/041194 2023.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/116861 JA 2024.06.06

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 松冈龙一 神成广义 迈克尔·E

山口纯司 新井久由

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

固化性树脂、固化性树脂组合物及固化物

(57) 摘要

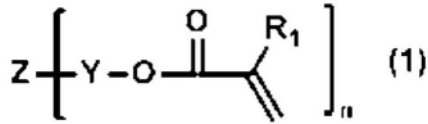
本发明的目的在于提供一种材料、及使用该材料而成的光波导或光粘接剂,所述材料可获得在光通信中所使用的近红外线区域中吸收小(低光吸收损失)、耐热性优异、并且生产率(UV固化性)优异的固化物。具体而言,本发明的特征在于制成一种含有成分(A)~(C)作为必须成分的固化性树脂组合物((A)具有选自(甲基)丙烯酰基及苯乙烯基所组成的组中的1种以上的反应性基团的聚硅氧烷树脂,(B)具有通式(1)所表示的结构(甲基)丙烯酸衍生物,(C)自由基聚合引发剂)。

1. 一种固化性树脂组合物,其含有以下的成分(A)~(C)作为必须成分:

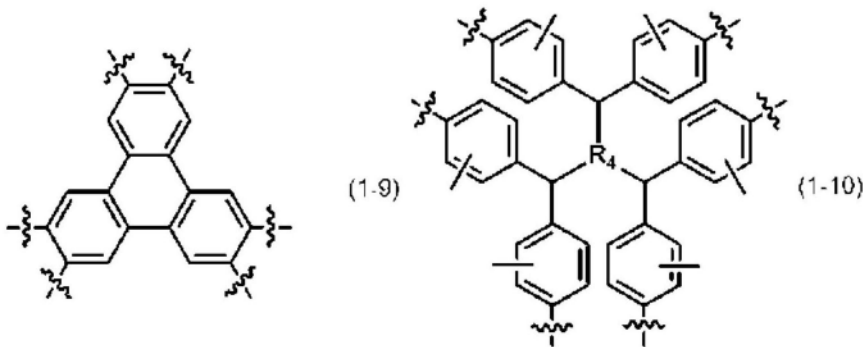
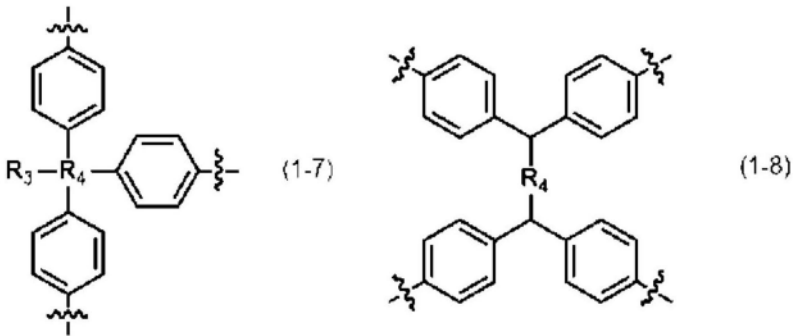
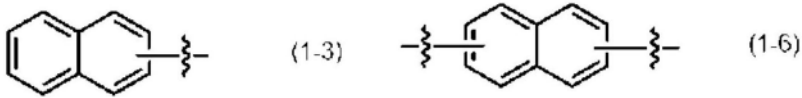
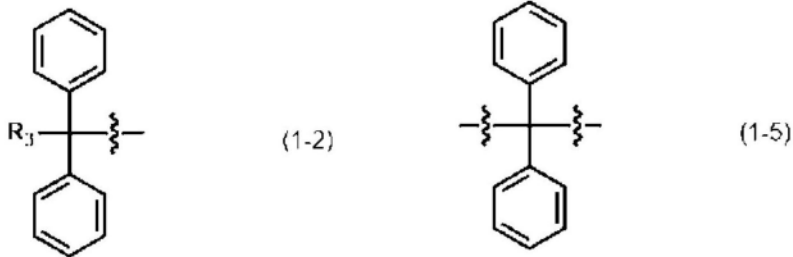
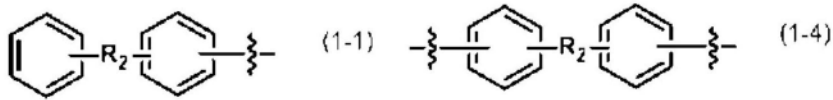
(A) 具有选自(甲基)丙烯酰基及苯乙烯基所组成的组中的1种以上的反应性基团的聚硅氧烷树脂;

(B) 具有下述通式(1)所表示的结构的(甲基)丙烯酸衍生物;

(C) 自由基聚合引发剂,



所述通式(1)中,R₁为氢原子或甲基,Y为单键、亚甲基或氧亚乙基中的任意一种,Z为下述通式(1-1)~(1-10)中的任意一种,n表示1~6,需要说明的是,n为2~6时,多个R₁及Y任选相同或不同,



所述通式(1-1) ~ (1-10)中, R_2 为单键、氧原子或亚甲基, R_3 为氢原子或甲基, R_4 表示直接键合、单键或苯基。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,所述通式(1)中的n为1或2。

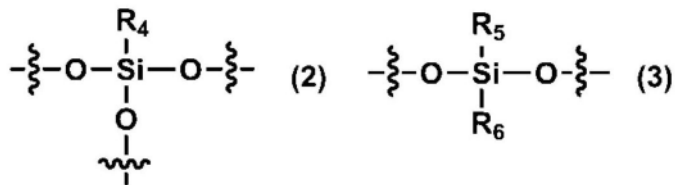
3. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,所述成分(A)与所述成分(B)的质量比为99:1 ~ 10:90。

4. 根据权利要求1 ~ 3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述通式(1)中的 R_1 为氢原子,Y为单键或亚甲基。

5. 根据权利要求1 ~ 4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述通式(1-1)及(1-4)中的 R_2 为单键或氧原子。

6. 根据权利要求1 ~ 5中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述通式(1-2)及(1-7)中的 R_3 为氢原子。

7. 根据权利要求1 ~ 6中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述成分(A)含有下述通式(2)及(3)所表示的结构式,



所述通式(2)及(3)中, R_4 表示碳数为1 ~ 12的有机基团, R_5 及 R_6 各自独立地表示甲基或苯基。

8. 根据权利要求7所述的固化性树脂组合物,其中,所述成分(A)中,所述通式(2)与所述通式(3)的摩尔比为1:0.9 ~ 1:1.5。

固化性树脂、固化性树脂组合物及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为光学用途、例如光通信用途及光集成电路用途中可使用的光波导、或光学粘接剂、或透明密封剂、或它们的相关部件有用的、聚合性组合物(以下有时简称为“树脂”)、以及由树脂制造的固化物。

背景技术

[0002] 近年来,针对通信、信号传递的高速化、高容量化的要求日益变大。在设备内布线中,利用光来代替电进行的信号传递的重要性也在提高。这种短距离的光通信技术被称为光互连,作为其构件,将印刷电路板上的由铜形成的电布线的一部分替换成由光纤或光波导形成的光布线而得到的光电复合基板的开发正在积极进行。

[0003] 作为光波导中所使用的材料的要求特性,有在光通信中所使用的近红外线区域中吸收小、生产率优异等。以往通常使用石英系材料作为光波导用材料,但近年来,正在积极研究使用低成本且可容易地加工的聚合物材料的光波导。

[0004] 例如,报告了能够作为光波导的光学材料使用的氟化聚酰亚胺(专利文献1)。但是,在氟化聚酰亚胺系材料中,虽然分子中的CH基少且近红外线区域的吸收小,但由于需要在高温下的烧结,因此也有如下问题等:由基板与膜的线膨胀率差引起的应力所导致的裂纹的问题、为了进行图案化而需要反应性离子蚀刻,工序数增加,从而生产率变差的问题。

[0005] 作为能够利用光刻进行图案化且没有副产物的材料,报告了具有有机反应基和硅氧烷骨架的有机/无机混合材料(专利文献2)。但是,近红外线区域的吸收不能说是充分小,需要进一步的改良。

[0006] 进而,光波导用聚合物材料在电路形成时会暴露于高温的回流焊接中,因此需要耐热性优异的材料,特别是最近,从环境问题的观点出发,由于使用熔点高的无铅焊料,因此对耐热性更高的光波导用聚合物材料的要求提高。

[0007] 为了提高元件的可靠性,经由光电复合基板的光波导发送/接收光的受光发光元件利用透明的光学粘接剂来进行密封。例如,使用光学粘接剂将面发光激光元件(VCSEL)等受光发光元件与基板上的光波导连接,继而利用回流焊进行焊接,由此进行电布线与受光发光元件的连接,并且进行元件的固定。因此,这种光学粘接剂也需要与光波导中所使用的材料相同的性能。

[0008] 为了解决该问题,例如,开发了以含有液状脂肪族环氧化合物和特定的芳香族环氧化合物为特征的树脂组合物(专利文献3)、或者以含有具有脂环式羟基的(甲基)丙烯酸酯为特征的固化性树脂组合物(专利文献4)。但是,近红外线区域的吸收不能说是充分小,需要进一步的改良。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平5-01148号公报

[0012] 专利文献2:美国专利第6,984,483号说明书

[0013] 专利文献3:日本特开2020-184091号公报

[0014] 专利文献4:日本特开平11-61081号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明的课题在于提供一种材料、及使用该材料而成的光波导、光粘接剂,所述材料可获得在光通信所使用的近红外线区域中吸收小(低光吸收损失)、耐热性优异、并且生产率(UV固化性)优异的固化物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究。结果发现,包含特定的(甲基)丙烯酸衍生物的固化性树脂组合物为低光吸收损失且耐热性高、UV固化性优异,从而完成了本发明。

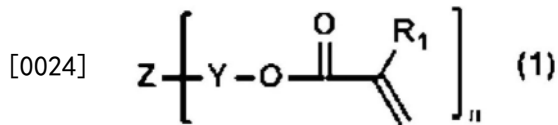
[0019] 即,本发明如以下所述。

[0020] (1)一种固化性树脂组合物,其含有以下的成分(A)~(C)作为必须成分。

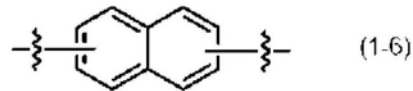
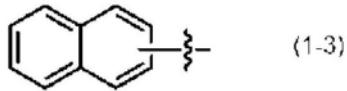
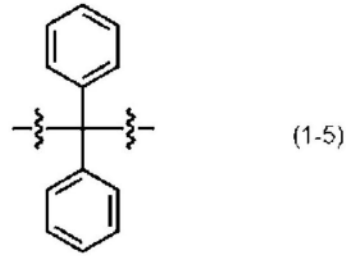
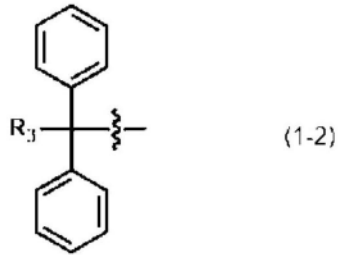
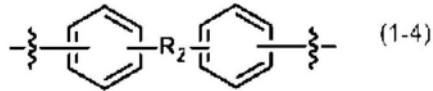
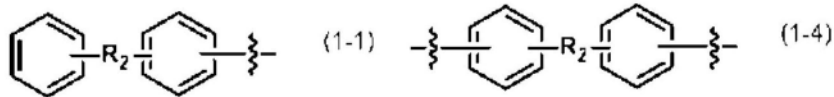
[0021] (A)具有选自由(甲基)丙烯酰基及苯乙烯基所组成的组中的1种以上的反应性基团的聚硅氧烷树脂;

[0022] (B)具有下述通式(1)所表示的结构的(甲基)丙烯酸衍生物;

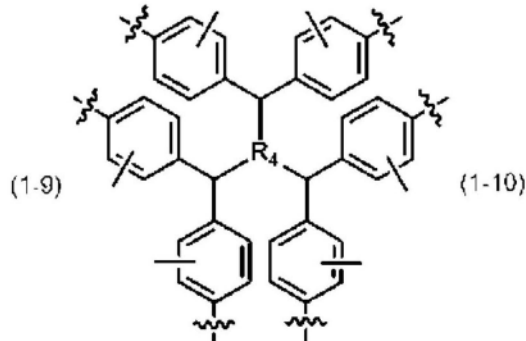
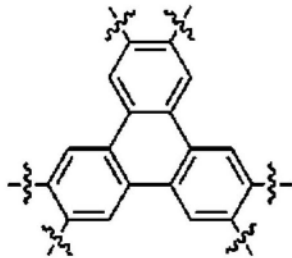
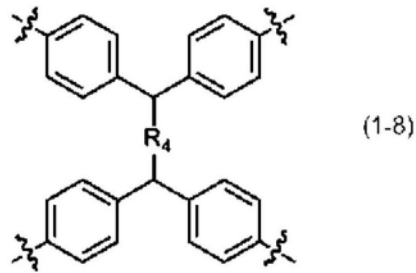
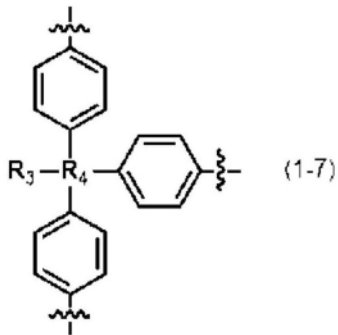
[0023] (C)自由基聚合引发剂。



[0025] (上述通式(1)中, R_1 为氢原子或甲基,Y为单键、亚甲基或氧亚乙基,Z为下述通式(1-1)~(1-8)中的任意一种,n表示1~6。需要说明的是,n为2~6时,多个 R_1 及Y任选相同或不同。)



[0026]



[0027] (上述通式(1-1)~(1-10)中, R_2 为单键、氧原子或亚甲基, R_3 为氢原子或甲基, R_4 表示直接键合、单键或苯基。)

[0028] (2) 根据上述(1)所述的固化性树脂组合物,其中,前述通式(1)中的n为1或2。

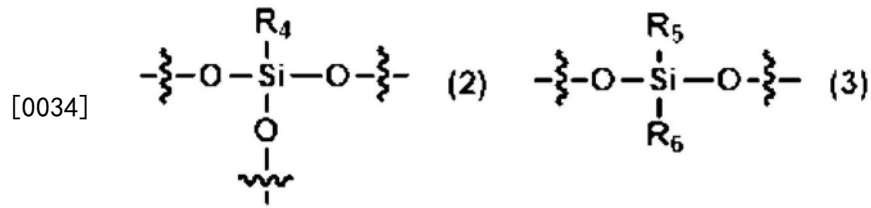
[0029] (3) 根据上述(1)或(2)所述的固化性树脂组合物,其中,前述成分(A)与前述成分(B)的质量比为99:1~10:90。

[0030] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,前述通式(1)中的 R_1 为氢原子,Y为单键或亚甲基。

[0031] (5) 根据上述(1)~(4)中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,前述通式(1-1)及(1-4)中的 R_2 为单键或氧原子。

[0032] (6) 根据上述(1)~(5)中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,前述通式(1-2)中的 R_3 为氢原子。

[0033] (7) 根据上述 (1) ~ (6) 中任一项所述的固化性树脂组合物, 其中, 前述成分 (A) 含有下述通式 (2) 及 (3) 所表示的结构式。



[0035] (上述通式 (2) 及 (3) 中, R_4 表示碳数为 1 ~ 12 的有机基团, R_5 及 R_6 各自独立地表示甲基或苯基。)

[0036] (8) 根据上述 (7) 所述的固化性树脂组合物, 其中, 前述 (A) 成分中, 前述通式 (2) 与前述通式 (3) 的摩尔比为 1:0.9 ~ 1:1.5。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明, 可提供一种固化性树脂组合物, 其通过将具有特定的反应性基团的聚硅氧烷树脂、具有特定的结构的 (甲基) 丙烯酸衍生物、及自由基聚合剂作为必须成分, 从而为低光吸收损失且耐热性高, 并且 UV 固化性优异, 进而操作性也优异。

具体实施方式

[0039] 以下, 详细说明本发明的实施方式。

[0040] (固化性树脂组合物)

[0041] 本实施方式的固化性树脂组合物含有 (A) 聚硅氧烷树脂、(B) (甲基) 丙烯酸衍生物、(C) 自由基聚合剂作为必须成分。

[0042] < (A) 聚硅氧烷树脂 >

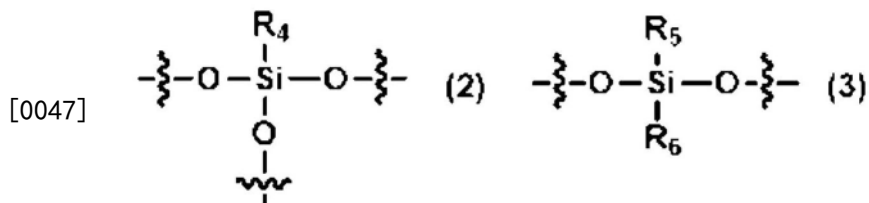
[0043] 前述聚硅氧烷树脂具有选自由 (甲基) 丙烯酰基及苯乙烯基所组成的组中的 1 种以上的反应性基团。在自由基聚合性基团中, 从 UV 固化性的观点出发, 特别优选具有前述反应性基团。需要说明的是, 在本说明书中, (甲基) 丙烯酰基是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0044] 前述聚硅氧烷树脂只要具有至少 1 个以上的前述反应性基团即可, 可以为 2 个以上, 也可以为 3 个以上。例如, 若为 (甲基) 丙烯酰基, 则 UV 固化性特别优异, 若为苯乙烯基, 则低光吸收损失特别优异而是优选的。只要根据所需要的物性选择适当比率即可, 可仅包含任一反应性基团或者包含任意反应性基团, 并无特别限定。需要说明的是, 从 UV 固化性的观点出发, 更优选在聚硅氧烷树脂的一个分子链中具有 1 个以上的前述反应性基团, 特别优选具有 2 个以上。

[0045] 前述聚硅氧烷树脂中, 若反应性基团的浓度为 500 ~ 10,000 mmol/kg, 则可获得充分的固化性, 故优选。

[0046] 本实施方式的聚硅氧烷树脂只要具有硅氧烷骨架, 就并无特别限制, 例如可列举: 甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧

丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基甲氧基硅烷、对苯乙烯基乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、或3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等有机三烷氧基硅烷;二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二正丁氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、或3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等二有机二烷氧基硅烷类;甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷或二苯基二氯硅烷等各种氯硅烷类、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、二苯基硅烷二醇、二对甲苯基硅烷二醇、双(4-乙基苯基)硅烷二醇、双(4-异丙基苯基)硅烷二醇、二萘基硅烷二醇、双([1,1'-联苯]-4-基)硅烷二醇、三甲氧基(4-乙基苯基)硅烷、三乙氧基(4-乙基苯基)硅烷、(4-异丙基苯基)三甲氧基硅烷、三甲氧基(4-乙基-1-萘基)硅烷、三甲氧基(4'-乙基-[1,1'-联苯]-4-基)硅烷等、制成它们的完全或部分缩合物而得到者,从固化性与挠性的观点出发,特别优选为含有下述通式(2)所表示的结构式与通式(3)所表示的结构式的聚硅氧烷树脂。



[0048] 上述通式(2)及(3)中, R_4 表示碳数为1~12的有机基团, R_5 及 R_6 各自独立地表示甲基或苯基。需要说明的是,波浪线部表示键合部位。

[0049] 作为前述 R_4 中的碳数为1~12的有机基团,可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等链状烷基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;环己基、降冰片烷基等环状烷基;乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、丁烯基、1,3-丁二烯基等烯基;乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基;三氟甲基等卤代烷基;3-吡咯烷丙基等具有饱和杂环基的烷基;任选具有烷基取代基的苯基等芳基;苯基甲基、苯基乙基等芳烷基等。需要说明的是,在有机基团的碳原子间可以具有氧原子、酰胺键等,还可以具有羟基、卤素原子、乙烯基、环氧基、环氧丙氧基丙基、苯乙烯基、(甲基)丙烯酰氧基丙基等作为取代基。

[0050] 聚硅氧烷树脂中,前述通式(2)及(3)所表示的结构式的摩尔比优选为1:0.9~1:1.5的范围内,特别优选为1:1~1:1.4的范围内。若通式(3)所表示的结构式的摩尔比为0.9以上,则可抑制聚硅氧烷树脂中的羟基量,可降低水的吸湿、减小近红外线区域的吸收。另外,若通式(3)所表示的结构式的摩尔比为1.5以下,则减少聚硅氧烷树脂中的未反应的羟基,进而抑制聚硅氧烷树脂的固体化,因此制备固化性树脂组合物时的操作性提高,故优选。

[0051] 前述聚硅氧烷树脂的重均分子量优选为1,000~100,000,更优选为1,500~50,000。若为1,000以上,则分子量大,制成固化物时变得强韧,若为100,000以下,则制成固化性树脂组合物时,与后述的(甲基)丙烯酸衍生物的相容性良好,操作性也优异,故优选。需要说明的是,前述重均分子量是通过使用四氢呋喃(THF)作为洗脱溶剂的凝胶渗透色谱法

(GPC) 而得到的聚苯乙烯换算测定值。

[0052] [(A) 聚硅氧烷树脂的制造方法]

[0053] 本实施方式中的聚硅氧烷树脂的制造方法并无特别限制,可使用公知惯用的缩合反应。以下,示出含有上述通式(2)所表示的结构式和上述通式(3)所表示的结构式的聚硅氧烷树脂的制造方法,但并不限于这些。

[0054] 含有上述通式(2)所表示的结构式的化合物与含有上述通式(3)所表示的结构式的化合物的缩合反应在酸性催化剂或碱性催化剂的存在下进行。

[0055] 作为前述酸性催化剂,例如可列举:硼酸、三甲氧基硼烷、三乙氧基硼烷、三正丙氧基硼烷、三异丙氧基硼烷、三正丁氧基硼烷、三异丁氧基硼烷、三仲丁氧基硼烷、三叔丁氧基硼烷、三甲氧基铝、三乙氧基铝、三正丙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丁氧基铝、三异丁氧基铝、三仲丁氧基铝、三叔丁氧基铝、四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛(四异丙醇钛)、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛、四甲氧基锆、四乙氧基锆、四正丙氧基锆、四异丙氧基锆、四正丁氧基锆、四异丁氧基锆、四仲丁氧基锆、四叔丁氧基锆、盐酸、硫酸、磷酸、乙酸、马来酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸等。

[0056] 作为前述碱性催化剂,例如可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化铵、氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵、三乙胺、N-乙基二异丙基胺、二甲基氨基乙醇、三乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

[0057] 这些催化剂中,特别优选为氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化铵、及三乙胺中的任意一种。

[0058] 相对于含有上述通式(2)所表示的结构式的化合物与含有上述通式(3)所表示的结构式的化合物的总质量,前述催化剂的使用量优选为0.001~10质量%,特别优选为0.01~1质量%。若处于前述范围内,则缩合反应充分地进行了,故优选。

[0059] 缩合反应可以在无溶剂下进行或在溶剂存在下进行,为了使反应体系均匀,优选在溶剂存在下进行。作为反应溶剂,只要为不与原料反应者即可,例如可列举:丙酮、甲基乙基酮(MEK)等酮类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇类;乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二乙基溶纤剂、二乙基卡必醇等二醇醚类;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等酰胺类等。这些溶剂可以单独使用一种或混合使用两种以上。这些之中,优选为甲苯。

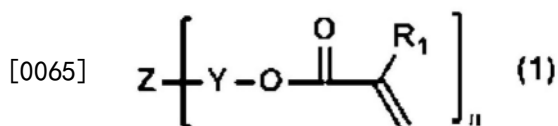
[0060] 缩合反应是脱醇缩合反应,因此优选在不存在水的状态下进行反应,优选在氮气等非活性气体气氛下进行。

[0061] 反应温度只要以成为所期望的分子量分布的方式适当调节即可,通常只要为30~100℃即可。另外,反应时间只要也同样适当调节即可,通常为1~40小时。

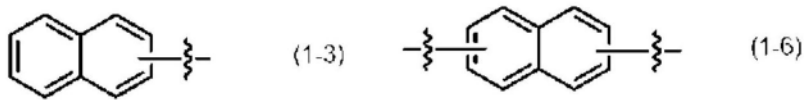
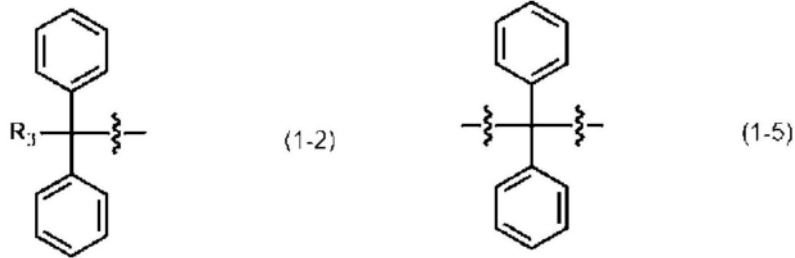
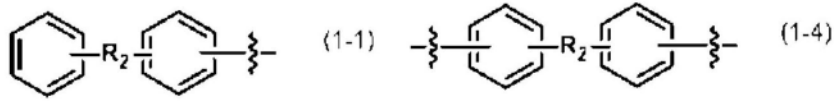
[0062] 缩合反应结束后,利用膜滤器对所获得的聚硅氧烷树脂进行过滤,减压去除反应溶剂及作为副产物的醇。另外,优选根据需要进行纯化处理。

[0063] <(B) (甲基)丙烯酸衍生物>

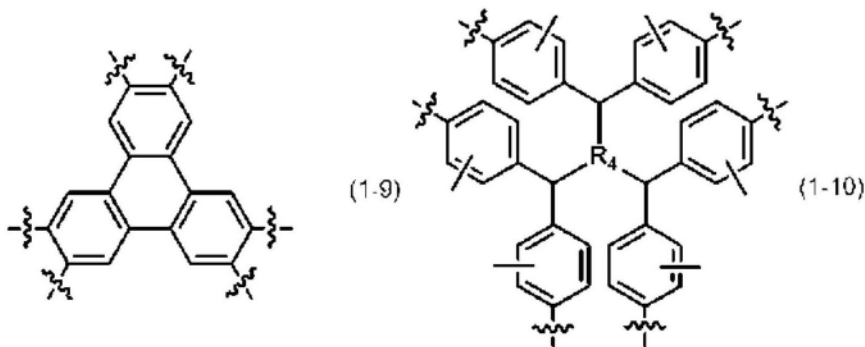
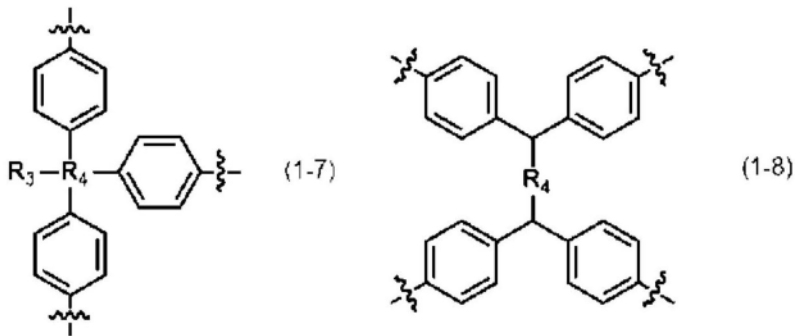
[0064] 前述(甲基)丙烯酸衍生物的特征在于具有下述通式(1)所表示的结构。



[0066] 上述通式(1)中, R_1 为氢原子或甲基, Y 为单键、亚甲基或氧亚乙基, Z 为下述通式(1-1)~(1-6)中的任意一者, n 表示1~6。需要说明的是, n 为2~6时,多个 R_1 及 Y 任选相同或不同。



[0067]



[0068] 上述通式(1-1)~(1-10)中, R_2 为单键、氧原子或亚甲基, R_3 为氢原子或甲基, R_4 表示直接键合、单键或苯基。需要说明的是,式中波浪线部是指与 Y 的键合部位。

[0069] 上述通式(1-7)~(1-10)中,波浪线部为与 Y 的键合部位,但并非必需在所有的波浪线部都与 Y 键合,只要与至少一个以上的 Y 键合即可。

[0070] 需要说明的是,在本发明中,(甲基)丙烯酸衍生物只要包含1种以上即可,如后所述,由于 Z 的结构而存在特别优异的物性,因此为了成为所期望的物性而可适当组合使用多种(甲基)丙烯酸衍生物。

[0071] 在本实施方式中,通过将前述(甲基)丙烯酸衍生物作为必须成分,从而在制备固

化性树脂组合物时,可发挥对粘度高的聚硅氧烷树脂进行稀释的作用,并提高作为固化性树脂组合物的操作性。

[0072] 在本实施方式中,通过使(甲基)丙烯酸衍生物含有上述通式(1)所表示的结构,可降低脂肪族C-H键浓度、能够抑制近红外线区域的吸收,另外,(甲基)丙烯酸衍生物的粘度降低,在制成固化性树脂组合物时可抑制前述固化性树脂组合物的固体化。

[0073] 前述 R_1 可以为氢原子或甲基,从降低光吸收损失的观点出发,为氢原子时特别优选。

[0074] 前述Y可以为单键、亚甲基或氧亚乙基,从降低光吸收损失的观点出发,为单键或亚甲基时特别优选。

[0075] 前述 R_1 与前述Y可以为任意组合,并无特别限制,从降低光吸收损失的观点出发,特别优选为 R_1 为氢原子、Y为单键或亚甲基的情况。

[0076] 前述n表示1~6,更优选为1~4,特别优选为1或2。通过处于前述范围内,在制成树脂组合物时,为低光吸收损失且耐热性高,并且UV固化性优异,故优选。特别是若n为1或2,则(甲基)丙烯酸衍生物的粘度特别低,操作性也优异,故优选。

[0077] 前述通式(1)中,Z只要为上述通式(1-1)~(1-10)中的任意一者,就无特别限制。

[0078] 若Z为通式(1-1)或(1-4),则所获得的固化性树脂组合物的UV固化性特别优异,故优选。

[0079] 若Z为通式(1-2)或(1-5),则与聚硅氧烷树脂的相容性特别优异,故优选。

[0080] 若Z为通式(1-3)或(1-6),则所获得的固化性树脂组合物的耐热性特别优异,故优选。

[0081] 若Z为通式(1-7)或(1-8),则所获得的固化性树脂组合物的耐热性特别优异,故优选。

[0082] 前述通式(1)中,Z为上述通式(1-1)或(1-4)时,式中 R_2 只要为单键、氧原子或亚甲基即可,从降低光吸收损失的观点出发,特别优选为单键或氧原子。

[0083] 前述通式(1)中,Z为上述通式(1-2)或(1-7)时,式中 R_3 只要为氢原子或甲基即可,从降低光吸收损失的观点出发,特别优选为氢原子。

[0084] 前述通式(1)中,Z为上述通式(1-8)时,式中 R_4 只要为单键或苯基即可,从溶剂溶解性的观点出发,特别优选为单键。

[0085] 前述通式(1)中,Z为上述通式(1-1)~(1-6)时,所获得的(甲基)丙烯酸衍生物为液状,在与聚硅氧烷树脂配混时,可制成不需要利用溶剂的稀释的无溶剂系,因此特别优选。

[0086] 前述通式(1)中,Z为上述通式(1-7)~(1-10)时,所获得的(甲基)丙烯酸衍生物为固体,在与聚硅氧烷树脂配混时,优选利用溶剂进行稀释后使用。需要说明的是,通过与上述通式(1)中Z为上述通式(1-1)~(1-6)的(甲基)丙烯酸衍生物组合后与聚硅氧烷树脂配混,也可实现作为无溶剂系的使用。

[0087] 如上所述,组合使用多种(甲基)丙烯酸衍生物时,能够以成为所期望的粘度的方式决定适当的配混比率来使用。

[0088] 为了表现出固化性树脂组合物的充分的固化性及操作性,前述聚硅氧烷树脂与前述(甲基)丙烯酸衍生物的质量比优选为99:1~10:90的范围,更优选为90:10~10:90的范

围,特别优选为80:20~20:80的范围。

[0089] [(B) (甲基)丙烯酸衍生物的制造方法]

[0090] 本实施方式的(甲基)丙烯酸衍生物的制造方法并无特别限制,可利用公知惯用的方法来制造。

[0091] 例如,可以进行(甲基)丙烯酸与所对应的含羟基化合物的脱水缩合反应、或在碱性物质的存在下进行(甲基)丙烯酰卤与所对应的含羟基化合物的脱卤化氢反应。

[0092] 在脱水缩合反应的情况下,可通过如下方式来获得:利用公知的方法,在对甲苯磺酸或硫酸等酯化催化剂及对苯二酚、吩噻嗪等阻聚剂的存在下,优选在溶剂类(例如,甲苯、苯、环己烷、正己烷、正庚烷等)的存在下,在优选70~150°C的温度下进行反应。相对于该含羟基化合物1mol,(甲基)丙烯酸的使用比例为1~5mol、优选为1.05~2mol。相对于使用的(甲基)丙烯酸,酯化催化剂以0.1~15mol%、优选以1~6mol%的浓度存在。

[0093] 另外,在碱性物质的存在下的脱卤化氢反应中,例如可通过使(甲基)丙烯酰氯与所对应的含羟基化合物进行反应来获得。此时,优选预先加入三乙胺、吡啶、氢氧化钾、氢氧化钠等碱性物质。此时,优选预先加入苄基三丁基氯化铵、四丁基溴化铵、苄基三乙基氯化铵等相转移催化剂。可通过如下方式来获得:在溶剂类(例如,甲苯、苯、环己烷、正己烷、正庚烷、丙酮、四氢呋喃等)或水的存在下,在优选-10~100°C的温度下使(甲基)丙烯酰氯与所对应的含羟基化合物进行反应。

[0094] 作为前述含羟基化合物,并无特别限制,例如可列举:羟基联苯;2-苯基苯酚、3-苯基苯酚、4-苯基苯酚、二羟基联苯;2,2'-二羟基联苯、4,4'-二羟基联苯、2,4'-二羟基联苯、2,5-二羟基联苯、苯基苄醇;3-苯基苄醇、4-苯基苄醇、苄基苯酚;2-苄基苯酚、3-苄基苯酚、4-苄基苯酚、双羟基苯基甲烷;4,4'-二羟基二苯基二苯基甲烷、2,2'-二羟基二苯基二苯基甲烷、2,4'-二羟基二苯基二苯基甲烷、羟基二苯基甲基;二苯基甲醇、二苯基乙醇;1,1-二苯基乙醇、2,2-二苯基乙醇、1,1-二苯基-1,2-乙二醇、苯氧基苯酚;2-苯氧基苯酚、3-苯氧基苯酚、4-苯氧基苯酚、二羟基二苯基醚;4,4'-二羟基二苯基醚、2,2'-二羟基二苯基醚、2,4'-二羟基二苯基醚、苯氧基苄醇;2-苯氧基苄醇、3-苯氧基苄醇、4-苯氧基苄醇、苯基苯氧基乙醇;2-苯基苯氧基乙醇、3-苯基苯氧基乙醇、4-苯基苯氧基乙醇、萘酚;1-萘酚、2-萘酚、二羟基萘;1,2-二羟基萘、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、萘甲醇;1-萘甲醇、2-萘甲醇、萘二甲醇;1,4-萘二甲醇、1,5-萘二甲醇、1,8-萘二甲醇、2,3-萘二甲醇、三羟基苯基甲基;三(4-羟基苯基)甲烷、三羟基苯基乙烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、四(4-羟基苯基)甲烷、四羟基苯基乙烷;1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、亚苯基二亚甲基四苯酚; $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(4-羟基苯基)对二甲苯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(4-羟基苯基)间二甲苯、2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯(2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene)、及它们的异构体等。

[0095] <(C) 自由基聚合引发剂>

[0096] 在本实施方式中,自由基聚合引发剂只要为通过加热或紫外线、可见光线等活性光线的照射而引发自由基聚合者,就无特别限制,例如可列举:热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等。

[0097] 作为光自由基聚合引发剂,例如可列举:1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、噻吨酮及噻吨

酮衍生物、2,2'-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮等。

[0098] 这些自由基聚合引发剂的市售品例如可列举：“Irgacure-184”、“rgacure-149”、“rgacure-261”、“rgacure-369”、“rgacure-500”、“rgacure-651”、“rgacure-754”、“rgacure-784”、“rgacure-819”、“rgacure-907”、“rgacure-1116”、“rgacure-1664”、“rgacure-1700”、“rgacure-1800”、“rgacure-1850”、“rgacure-2959”、“rgacure-4043”、“rgacure-1173”(Ciba specialty chemicals公司制)，“Lucirin TPO”(BASF公司制)，“Kayacure-DETX”、“Kayacure-MBP”、“Kayacure-DMBI”、“Kayacure-EPA”、“Kayacure-0A”(日本化药株式会社制)，“Vicure-10”、“Vicure-55”(Stauffer Chemical公司制)，“Trigonal P1”(Akzo公司制)，“Sandoray1000”(Sandoz公司制)，“DEAP”(UPJOHN公司制)，“Quantacure-PD0”、“Quantacure-ITX”、“Quantacure-EPD”(Ward Blenkinsop公司制)等。

[0099] 为了表现出充分的固化性，相对于固化性树脂组合物100质量份，前述自由基聚合引发剂优选为0.05~20质量份的范围，更优选为0.1~10质量份的范围。

[0100] <其他成分>

[0101] 进而，在本实施方式的固化性树脂组合物中，还可以根据需要以不对本发明的效果造成不良影响的比例添加光敏剂、抗氧化剂、表面活性剂、流平剂、光稳定剂、填充剂等所谓的添加剂。相对于固化性树脂组合物100质量份，除必须成分以外的成分为10质量份以下时，本发明的效果特别优异，故优选。

[0102] (光敏剂)

[0103] 通过光聚合使本实施方式的固化性树脂组合物固化时，可以与前述自由基聚合引发剂组合添加各种光敏剂。前述光敏剂例如可列举：胺类、尿素类、含硫化合物、含磷化合物、含氯化合物或腈类或者其他含氮化合物等，它们可以单独使用或组合使用两种以上。相对于固化性树脂组合物100质量份，添加这些光敏剂时的添加量优选为0.01~10质量份的范围。

[0104] (抗氧化剂)

[0105] 本实施方式的固化性树脂组合物也可以出于提高耐热性的目的而添加抗氧化剂。作为前述抗氧化剂，可列举受阻酚系化合物、受阻胺系化合物等。相对于固化性树脂组合物100质量份，添加这些抗氧化剂时的添加量优选为0.01~1质量份的范围。

[0106] (表面活性剂)

[0107] 本实施方式的固化性树脂组合物也可以出于提高涂布性的目的而添加表面活性剂。作为前述表面活性剂，例如可列举氟系表面活性剂，具体而言可列举：全氟烷基聚氧乙烯乙醇、氟化烷基酯、全氟烷基氧化胺、含氟有机硅氧烷系化合物等。相对于固化性树脂组合物100质量份，添加这些表面活性剂时的添加量优选为0.01~1质量份的范围。

[0108] (光稳定剂)

[0109] 作为前述光稳定剂，可以使用市售的物质，例如可列举：TINUVIN(注册商标)123、TINUVIN144、TINUVIN152、TINUVIN292、TINUVIN770[以上为BASF Japan株式会社制]、ADK STAB(注册商标)LA-52、ADK STAB LA-57、ADK STAB LA-63P、ADK STAB LA-68、ADK STAB LA-72、ADK STAB LA-77Y、ADK STAB LA-77G、ADK STAB LA-81、ADK STAB LA-82、ADK STAB

LA-87[以上为株式会社ADEKA制]等。

[0110] (固化性树脂组合物的制备)

[0111] 本实施方式的固化性树脂组合物的制备方法只要是充分进行混合的方法,就无特别限制,通常而言,优选为利用搅拌叶片进行的搅拌混合。搅拌时间及搅拌速度只要根据上述各成分的配混量适当决定即可,从可确保充分的混合性的观点出发,可以搅拌时间为1~24小时、搅拌速度为10~1,000rpm。

[0112] 从提高涂布性、提高透明性的观点出发,前述固化性树脂组合物优选使用过滤器去除异物。另外,优选利用真空泵之类的脱泡设备去除固化性树脂组合物中的气泡。

[0113] 前述固化性树脂组合物优选具有操作性优异的粘度,例如优选在25°C下处于500~100,000mPa·s的范围内。另外,也可以如后述那样还使用有机溶剂稀释,制备成所期望的粘度。

[0114] (固化性树脂清漆)

[0115] 出于提高涂布性的目的,本实施方式的固化性树脂组合物也可以使用有机溶剂进行稀释,制成固化性树脂清漆。作为前述有机溶剂,只要是可溶解前述固化性树脂组合物者,就无特别限制,可列举:芳香族烃类、醚类、醇类、酮类、酯类、酰胺类。具体而言,可列举:甲苯、二甲苯、二乙基醚、二丁基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0116] 本实施方式的固化性树脂组合物由于为低光吸收损失且UV固化性高、进而操作性优异,因此可适合于光电混载基板中所使用的构件、光波导、直角高路转换器、光PIN(optical pin)、微透镜、光斑尺寸转换器(spot size converter)、光重排片(optical shuffling sheet)、光转换器、光粘接剂等中。

[0117] (光波导)

[0118] 使用本实施方式的固化性树脂组合物形成光波导的方法可使用公知惯用的方法。通常,可在基材上形成固化性树脂层,然后通过实施曝光及显影处理,形成光波导。

[0119] 作为前述基材,并无特别限制,可列举:硅晶圆、玻璃晶圆、石英晶圆、塑料制电路基板、陶瓷制电路基板等。

[0120] 作为固化性树脂层的形成方法,可通过利用旋涂法、浸涂法、喷雾法、棒涂法、辊涂法、帘幕涂布法、凹版涂布法、丝网涂布法、喷墨涂布法等方法在基材上进行涂布来形成。涂布量只要根据目的适宜选择即可。需要说明的是,使用前述固化性树脂清漆时,根据需要也可以在形成固化性树脂层后进行干燥处理。

[0121] 通过曝光使前述固化性树脂层固化时,曝光量优选为0.01~10J/cm²。若为前述范围内,则固化可充分地进行,可形成纤细的图案。此时,优选在波长240~500nm的光下进行曝光。作为前述波长240~500nm的光,可列举由辐射线产生设备产生的各种波长的光,例如g射线、i射线等紫外线、远紫外线(248nm)等。

[0122] 曝光处理后,使用显影液进行显影。前述显影液为有机溶剂系显影液或碱显影液,也可以组合使用它们。

[0123] 作为前述有机溶剂系显影液,例如可列举:异丙醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚

乙酸酯等。

[0124] 作为前述碱显影液,例如可使用碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属焦磷酸盐、钠盐、铵盐、有机盐等作为碱。

[0125] 实施例

[0126] 进一步具体说明以下的本发明的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0127] (评价方法)

[0128] <光吸收损失的评价>

[0129] 向设置于玻璃板上的氟橡胶制O形环中注入固化性树脂组合物,以避免混入气泡的方式从上用玻璃板夹住。在氮气气氛下利用高压水银灯照射累积光 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$,制成固化物。将前述固化物从玻璃板和O形环剥离,获得直径20mm、厚度5mm的试验片。

[0130] 使用日本分光株式会社制的紫外可见近红外分光光度计(V-670),测定上述试验片在400~2000nm的波长区域中的吸光度。由于800nm下的透光率的减少量与反射光强度一致,因此以800nm下的吸光度为零的方式对基线进行校正,算出没有反射影响的吸光度。根据下述式算出850nm、1310nm、1550nm下的光吸收损失。

[0131] 光吸收损失(dB/cm) = 吸光度 $\times 2 \times 10$

[0132] 根据上述式算出的光吸收损失在850nm下优选为0.1以下。在1310nm下优选为0.4以下,特别优选为0.2以下。在1550nm下优选为0.6以下,特别优选为0.4以下。

[0133] <耐热性的评价>

[0134] 使用Rigaku株式会社制的TG-DTA设备(TG-8120),在20mL/min的氮气流下以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行测定,测定5%重量减少温度(Td5)。前述Td5优选为 300°C 以上,特别优选为 350°C 以上。

[0135] <重均分子量的评价>

[0136] 使用以下测定设备、测定条件进行测定,测定重均分子量。

[0137] 测定设备:Tosoh株式会社制“HLC-8320GPC”

[0138] 柱:Tosoh株式会社制保护柱“HXL-L”+Tosoh株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+Tosoh株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+Tosoh株式会社制“TSK-GEL G3000HXL”+Tosoh株式会社制“TSK-GEL G4000HXL”

[0139] 检测器:RI(差示折光计)

[0140] 数据处理:Tosoh株式会社制“GPC WorkStation EcoSEC-WorkStation”

[0141] 测定条件:柱温度 40°C

[0142] 展开溶剂四氢呋喃

[0143] 流速1.0mL/分钟

[0144] 标准:依据前述“GPC WorkStation EcoSEC-WorkStation”的测定手册,使用分子量已知的下述单分散聚苯乙烯。

[0145] (使用的聚苯乙烯)

[0146] Tosoh株式会社制“A-500”

[0147] Tosoh株式会社制“A-1000”

[0148] Tosoh株式会社制“A-2500”

[0149] Tosoh株式会社制“A-5000”

[0150] Tosoh株式会社制“F-1”

[0151] Tosoh株式会社制“F-2”

[0152] Tosoh株式会社制“F-4”

[0153] Tosoh株式会社制“F-10”

[0154] Tosoh株式会社制“F-20”

[0155] Tosoh株式会社制“F-40”

[0156] Tosoh株式会社制“F-80”

[0157] Tosoh株式会社制“F-128”

[0158] (制造例1)

[0159] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的1L烧瓶中,投入二苯基硅烷二醇237.9g (1.1mol)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷124.2g (0.5mol)、苯基三甲氧基硅烷99.1g (0.5mol)、甲苯230.6g,一边搅拌一边加热至50°C。其后,添加0.37g的氢氧化钡一水合物,在50°C下反应20小时。反应结束后,将所获得的反应混合物冷却至室温,使用孔径0.2 μm的膜滤器进行过滤。使用旋转蒸发器,在减压下去除甲苯与作为副产物的甲醇。获得具有甲基丙烯酰基的重均分子量为2900的聚硅氧烷树脂(A1)。

[0160] (制造例2)

[0161] 将制造例1的3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷124.2g (0.5mol)变更为3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷117.2g (0.5mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有丙烯酰基的重均分子量为2900的聚硅氧烷树脂(A2)。

[0162] (制造例3)

[0163] 将制造例1的3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷124.2g (0.5mol)变更为三甲氧基(4-乙基苯基)硅烷112.2g (0.5mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有苯乙烯基的重均分子量为3000的聚硅氧烷树脂(A3)。

[0164] (制造例4)

[0165] 将制造例1的二苯基硅烷二醇237.9g (1.1mol)变更为二苯基硅烷二醇194.7g (0.9mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有甲基丙烯酰基的重均分子量为2800的聚硅氧烷树脂(A4)。

[0166] (制造例5)

[0167] 将制造例1的二苯基硅烷二醇237.9g (1.1mol)变更为二苯基硅烷二醇216.3g (1.0mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有甲基丙烯酰基的重均分子量为2800的聚硅氧烷树脂(A5)。

[0168] (制造例6)

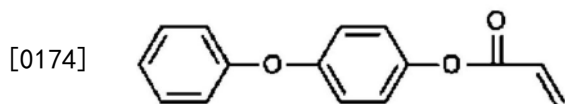
[0169] 将制造例1的二苯基硅烷二醇237.9g (1.1mol)变更为二苯基硅烷二醇302.8g (1.4mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有甲基丙烯酰基的重均分子量为3500的聚硅氧烷树脂(A6)。

[0170] (制造例7)

[0171] 将制造例1的二苯基硅烷二醇237.9g (1.1mol)变更为二苯基硅烷二醇324.5g (1.5mol),除此以外,利用与制造例1相同的方法实施合成,获得具有甲基丙烯酰基的重均分子量为3900的聚硅氧烷树脂(A7)。

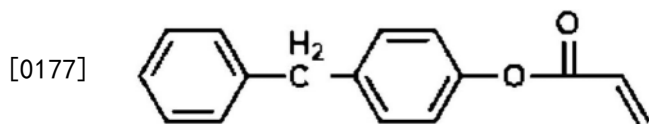
[0172] (制造例8)

[0173] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的200mL烧瓶中,投入4-苯氧基苯酚24.06g (0.129mol)、二氯甲烷96.23g、三乙胺15.69g (0.155mol),一边搅拌一边利用冰浴冷却至0℃。其后,历时5小时滴加丙烯酰氯14.03g (0.155mol)。其后,恢复至室温25℃,进一步反应5小时。其后,停止搅拌,利用纯水对反应液进行10次清洗。其后,利用蒸发器从反应液中减压蒸馏二氯甲烷,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B1)。



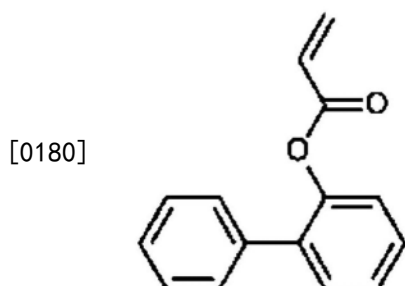
[0175] (制造例9)

[0176] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为4-苄基苯酚23.80g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B2)。



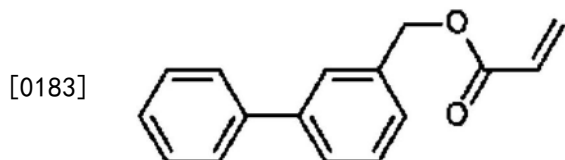
[0178] (制造例10)

[0179] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为邻苯基苯酚21.99g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B3)。



[0181] (制造例11)

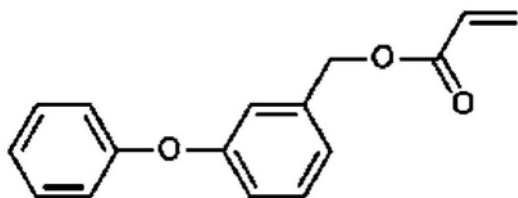
[0182] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为[1,1'-联苯基]-3-甲醇23.80g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B4)。



[0184] (制造例12)

[0185] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为3-苯氧基苄基醇25.87g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B5)。

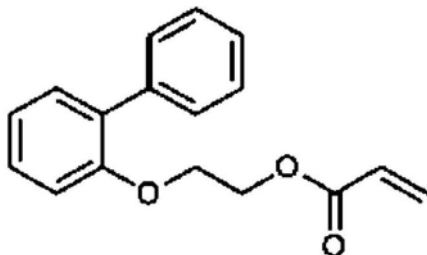
[0186]



[0187] (制造例13)

[0188] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为邻苯基苯氧基乙醇27.68g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B6)。

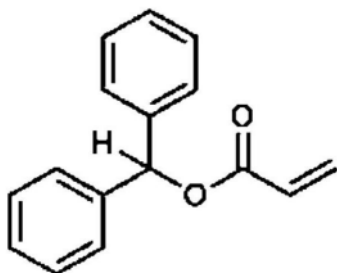
[0189]



[0190] (制造例14)

[0191] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为二苯基甲醇23.81g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B7)。

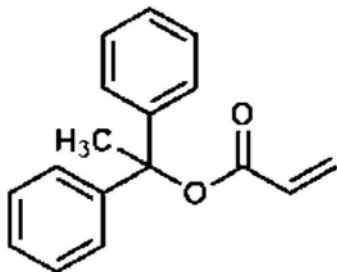
[0192]



[0193] (制造例15)

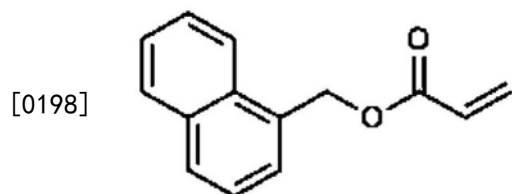
[0194] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1,1-二苯基乙醇25.62g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B8)。

[0195]



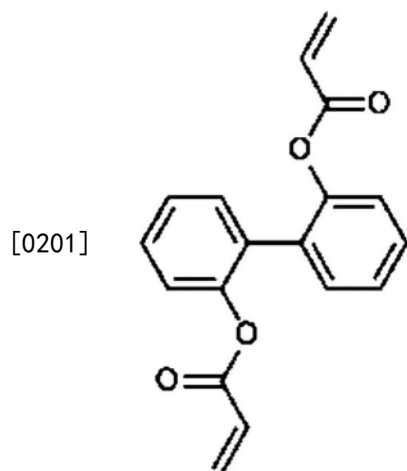
[0196] (制造例16)

[0197] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1-萘甲醇20.44g (0.129mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B9)。



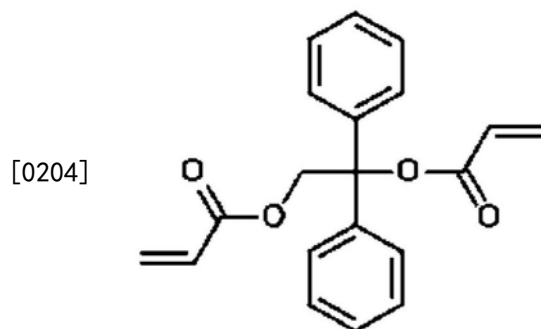
[0199] (制造例17)

[0200] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为2,2'-联苯酚12.03g (0.0646mol), 除此以外, 利用与制造例8相同的方法实施合成, 获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物 (B10)。



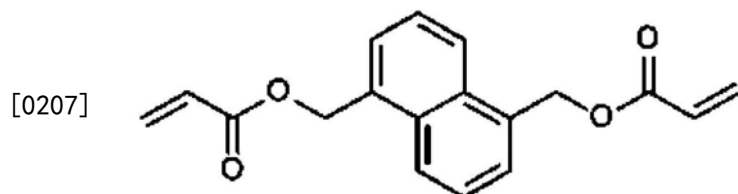
[0202] (制造例18)

[0203] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1,1-二苯基-1,2-乙二醇13.84g (0.0646mol), 除此以外, 利用与制造例8相同的方法实施合成, 获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物 (B11)。



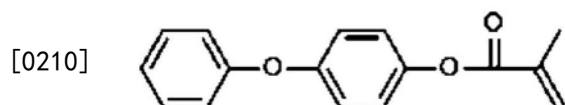
[0205] (制造例19)

[0206] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1,5-萘二甲醇12.16g (0.0646mol), 除此以外, 利用与制造例8相同的方法实施合成, 获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物 (B12)。



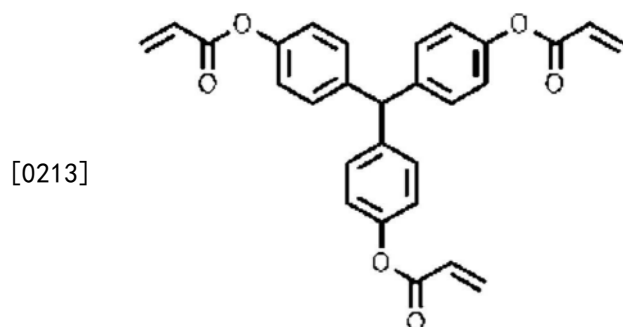
[0208] (制造例20)

[0209] 将制造例8中的丙烯酰氯14.03g变更为甲基丙烯酰氯16.20g (0.155mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的液状的丙烯酸衍生物(B13)。



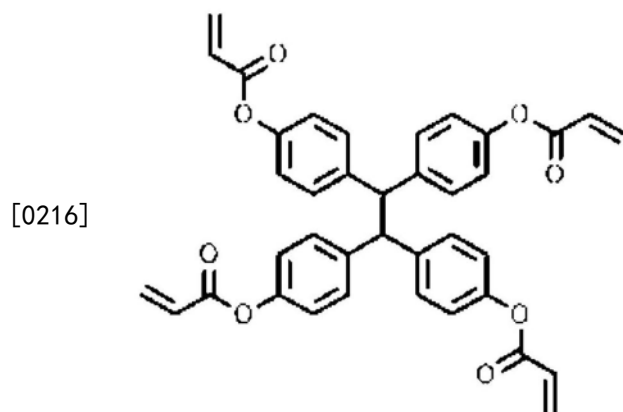
[0211] (制造例21)

[0212] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为三(4-羟基苯基)甲烷12.59g (0.0431mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的固体的丙烯酸衍生物(B14)。



[0214] (制造例22)

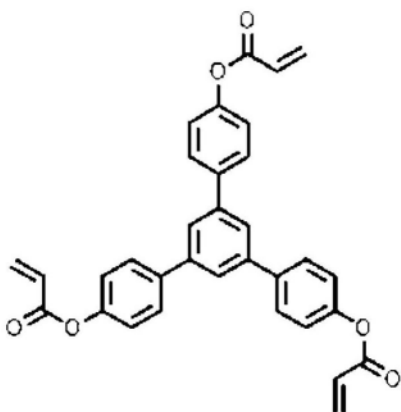
[0215] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷12.87g (0.0323mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的固体的丙烯酸衍生物(B15)。



[0217] (制造例23)

[0218] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为1,3,5-三(4-羟基苯基)苯15.96g (0.0431mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的固体的丙烯酸衍生物(B16)。

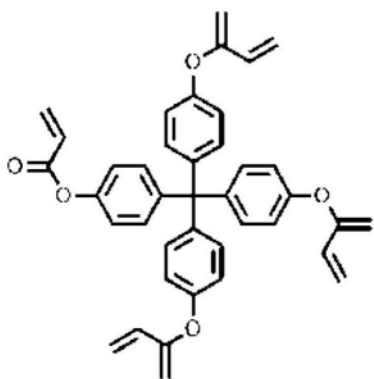
[0219]



[0220] (制造例24)

[0221] 将制造例8中的4-苯氧基苯酚24.06g变更为四(4-羟基苯基)甲烷12.42g (0.0323mol),除此以外,利用与制造例8相同的方法实施合成,获得下述结构式所表示的固体的丙烯酸衍生物(B17)。

[0222]



[0223] 使用上述制造例中获得的聚硅氧烷树脂(A1~A7)、丙烯酸衍生物(B1~B15)、及作为自由基聚合剂的2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮,依照表1~3的配方,制备固化性树脂组合物,并进行评价。所获得的固化性树脂组合物为液状,操作性优异。另外,固化物均能够通过UV照射而充分地固化。

[0224] 在比较例中,使用二乙烯基苯、丙烯酸苄基酯代替上述制造例中获得的(B)成分((甲基)丙烯酸衍生物)。

[0225] [表1]

[0226]

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

[0227] [表2]

[0228]

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

[0229] [表3]

[0230]

		实施例							比较例			
		21	22	23	24	25	26	27	1	2	3	
(A) 成分	A 1					50			100	50	50	
	A 4	50					50					
	A 5		50					50				
	A 6			50								
	A 7				50							
(B) 成分	B 1	50	50	50	50	20						
	B 3						30	30				
	B 1 4					30	20					
	B 1 5							20				
(C) 成分	HMPP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
其他 单体	D V B									50		
	B Z A										50	
(d B / c m)	传播 损耗	850nm	0.10	0.10	0.09	0.08	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.21
		1310nm	0.21	0.20	0.20	0.19	0.17	0.16	0.18	0.22	0.40	0.80
		1550nm	0.50	0.38	0.39	0.40	0.44	0.35	0.39	0.50	0.70	1.05
5%重量 减少温度 (°C)		350	350	350	340	380	410	380	290	230	340	

[0231] 表中, HMPP是2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮的简称, DVB是二乙烯基苯的简称, BZA是丙烯酸苄基酯的简称。