

(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  
2015年2月19日(19.02.2015)



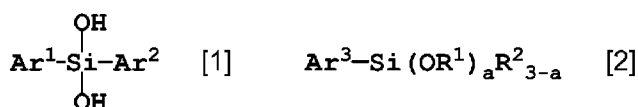
(10) 国際公開番号  
WO 2015/022965 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 230/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
C08F 290/06 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071320
- (22) 国際出願日: 2014年8月12日(12.08.2014)
- (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 2013-168890 2013年8月15日(15.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長澤 偉大(NAGASAWA, Takehiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 大森 健太郎(OHMORI, Kentaro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 澤田和宏(SAWADA, Kazuhiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING REACTIVE SILICONE COMPOUND

(54) 発明の名称: 反応性シリコン化合物を含む重合性組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a liquid curable resin which does not undergo (yellowish) discoloration even when exposed to a high temperature environment and can be cured into an article having a T<sub>g</sub> of 140°C or higher. [Solution] A polymerizable composition comprising: (a) 100 parts by mass of a reactive silicone compound that is produced by the polycondensation of a diaryl silicic acid compound represented by formula [1] with an alkoxy silicon compound represented by formula [2] in the presence of an acid or a base; and (b) 20 to 100 parts by mass of at least one polymerizable monomer selected from the group consisting of (b1) a compound having a C<sub>3-30</sub> alicyclic group and one radically polymerizable double bond in the molecule and (b2) a maleimide derivative. (In the formula, Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> independently represent a phenyl group which may be substituted by a C<sub>1-6</sub> alkyl group; Ar<sup>3</sup> represents a phenyl group which has at least one group having a polymerizable double bond, or a naphthyl group which has at least one group having a polymerizable double bond; R<sup>1</sup> represents a methyl group or an ethyl group; R<sup>2</sup> represents a methyl group, an ethyl group or a vinylphenyl group; and a represents 2 or 3.)

(57) 要約: 【課題】 高温に曝されても着色(黄変)がなく、硬化物のT<sub>g</sub>が140°C以上の液状硬化樹脂を提供すること。【解決手段】 (a)式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物と式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物100質量部、及び(b)(b1)分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに(b2)マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合性モノマー20~100質量部を含む重合性組成物。(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ar<sup>3</sup>は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基を表し、R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基を表し、R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、aは2又は3を表す。)

WO 2015/022965 A1



(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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：反応性シリコーン化合物を含む重合性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、反応性シリコーン化合物を含む重合性組成物、該組成物から得られる硬化物、及び該組成物を用いた成形体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、液晶パネルや有機ELパネルなどのディスプレイ分野では、大画面化や高品位画質が求められている。そのため、微細なレンズが基板上に規則的に多数配列されたマイクロレンズアレイにより光の進行方向を制御し、画面輝度や開効率の向上、視野角の拡大などの検討が進められている。

マイクロレンズアレイの製造方法としては、ガラス基板上へ樹脂レンズを成形する方法が一般的である。特に無溶剤液状の硬化樹脂を用いたモールド転写による成型法は、加工プロセスの再現性が高く、安価な設備でレンズアレイを製造できることから、非常に多く用いられている。このようなレンズ成型が可能な無溶剤液状の硬化樹脂としては、その硬化物が1.6程度の高屈折率を示す、フルオレン系アクリレートを含有する硬化性樹脂組成物が開示されている（特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-265346号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のようなデバイス作製工程では、カラーフィルター焼成やTF Tアレイ作製など200℃程度の高温下に曝されることが多い。そのため、これらの用途に使用される硬化樹脂には高屈折率であると同時に、高温下に曝されても着色（黄変）や変形が無いことが必須条件である。特に、加熱による変形を抑制するためには、経験的にガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>とも称す）が

少なくとも140℃以上である必要がある。

例えば、上記特許文献1の組成物から得られる硬化物のT<sub>g</sub>は50～96℃と低く、高温に曝されるデバイスでの使用は難しい。このように、上記の物性をアクリル樹脂のような汎用的な硬化樹脂で満たすことは難しく、これらの物性を全て満たす材料が求められていた。

本発明の目的は、高温に曝されても着色（黄変）がなく、硬化物のT<sub>g</sub>が140℃以上の液状硬化樹脂を提供することである。

### 課題を解決するための手段

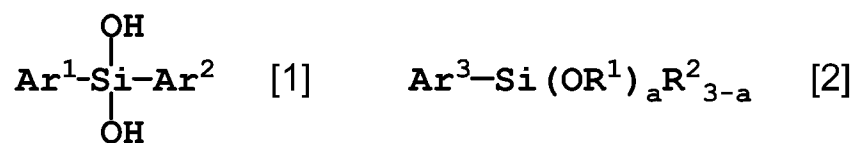
[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造の反応性シリコン化合物と、重合性モノマーとして分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、及び／又はマレイミド誘導体とを組合せることにより、加熱による着色（黄変）が非常に少なく、かつ高T<sub>g</sub>、高屈折率を示す硬化物を作製可能な重合性組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、第1観点として、

(a) 式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物と式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物100質量部、及び

(b) (b1) 分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに(b2) マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合性モノマー20～100質量部を含む重合性組成物に関する。

[化1]



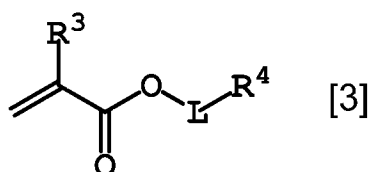
(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ar<sup>3</sup>は重合性二重結合を有す

る基を少なくとも1つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基を表し、 $R^1$ はメチル基又はエチル基を表し、 $R^2$ はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 $a$ は2又は3を表す。)

第2観点として、前記(b1)が(メタ)アクリレート化合物である、第1観点到に記載の重合性組成物に関する。

第3観点として、前記(b1)が式[3]で表される化合物である、第2観点到に記載の重合性組成物に関する。

[化2]



(式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $L$ は単結合又は炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 $R^4$ は炭素原子数3乃至30の脂環基を表す。)

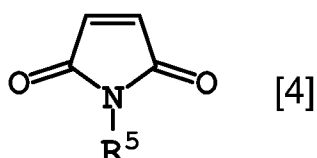
第4観点として、前記Lが単結合を表す、第3観点到に記載の重合性組成物に関する。

第5観点として、前記脂環基が架橋環構造を有する有機基である、第1観点到乃至第4観点的のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

第6観点として、前記有機基が、ノルボルナン環、アダマンタン環及びトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環からなる群から選ばれる少なくとも1種類の架橋環構造を有する有機基である、第5観点到に記載の重合性組成物に関する。

第7観点として、前記(b2)が式[4]で表される化合物である、第1観点到乃至第6観点的のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

[化3]

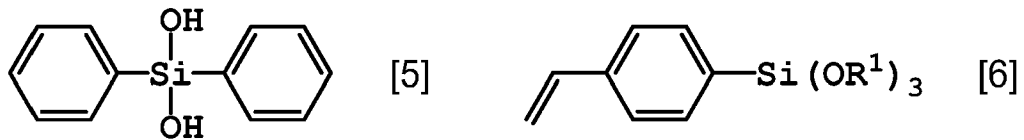


(式中、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素原子数1乃至12のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6乃至12の芳香族基、又はヒドロキシ基を表す。)

第8観点として、前記(b)重合性モノマーが、(b1)分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに(b2)マレイミド誘導体の双方からなる、第1観点乃至第7観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

第9観点として、前記(a)反応性シリコン化合物が、式[5]で表される化合物と式[6]で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物である、第1観点乃至第8観点のうち何れか一つに記載の重合性組成物に関する。

[化4]



(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。)

第10観点として、第1観点乃至第9観点の何れかに記載の重合性組成物を光又は熱重合して得られる、硬化物に関する。

第11観点として、第1観点乃至第9観点の何れかに記載の重合性組成物から得られる、硬化レリーフパターンに関する。

第12観点として、第1観点乃至第9観点の何れかに記載の重合性組成物から得られる、光学レンズに関する。

第13観点として、第1観点乃至第9観点の何れかに記載の重合性組成物からなる高屈折率樹脂レンズ用材料に関する。

第14観点として、第1観点乃至第9観点の何れかに記載の重合性組成物を、支持体と鋳型との間の空間に充填する工程、当該充填された組成物を露光して光重合する工程、支持体上の光重合物を鋳型から離型する工程、光重合物を支持体ごと加熱する工程、を含む成形体の製造方法に関する。

第15観点として、前記成形体がマイクロレンズアレイである、第14観

点に記載の製造方法に関する。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、特定構造の反応性シリコン化合物と、重合性モノマーとして分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、及び／又はマレイミド誘導体とを組合せることにより、加熱による着色（黄変）が非常に少なく、かつ高T<sub>g</sub>、高屈折率を示す硬化物を作製可能な重合性組成物を得ることが出来る。

上記特徴を持つ本発明の重合性組成物は、各種成形方法によりレンズアレイに代表される硬化レリーフパターンを簡便に成形可能であり、得られた成形体は200℃以上の高い耐熱性を要求されるデバイス内においても信頼性高く使用することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、製造例1で得られた反応性シリコン化合物の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、実施例9で作製したマイクロレンズアレイのSEM画像である。

## 発明を実施するための形態

[0009] <<重合性組成物>>

本発明は、(a)上記式[1]で表されるジアリールケイ酸化合物と上記式[2]で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物100質量部、及び(b)(b1)分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに(b2)マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合性モノマー20~100質量部を含む重合性組成物に関する。

[0010] <(a)反応性シリコン化合物>

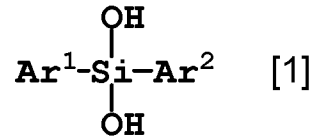
本発明に用いられる(a)反応性シリコン化合物は、特定構造のジアリールケイ酸化合物と特定構造のアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の

存在下重縮合して得られる化合物である。

[0011] [ジアリールケイ酸化合物]

前記ジアリールケイ酸化合物は、下記式 [1] で表される化合物である。

[化5]



上記式 [1] 中、A r<sup>1</sup>及びA r<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至6のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。

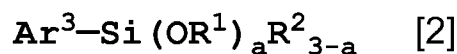
[0012] A r<sup>1</sup>及びA r<sup>2</sup>としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、4-エチルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジエチルフェニル基、3,5-ジイソプロピルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基等が挙げられる。

上記式 [1] で表される化合物の具体例としては、ジフェニルシランジオール、ジ-*p*-トリルシランジオール、ビス(4-エチルフェニル)シランジオール、ビス(4-イソプロピルフェニル)シランジオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0013] [アルコキシケイ素化合物]

上記特定構造のアルコキシケイ素化合物は、下記式 [2] で表される化合物である。

[化6]



上記式 [2] 中、A r<sup>3</sup>は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基を表し、R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基を表し、R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、aは2又は3を表す。



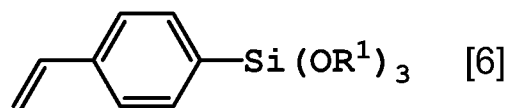
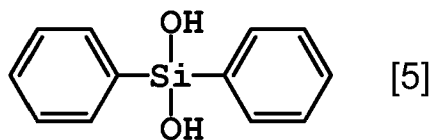
[0014] A r<sup>3</sup>が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するフェニル基としては、例えば、2-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-ビニルオキシフェニル基、4-アリルフェニル基、4-アリルオキシフェニル基、4-イソプロペニルフェニル基等が挙げられる。

A r<sup>3</sup>が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも1つ有するナフチル基としては、例えば、4-ビニルナフタレン-1-イル基、6-ビニルナフタレン-2-イル基等が挙げられる。

[0015] 上記式 [2] で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシ(メチル)(4-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシビス(4-ビニルフェニル)シラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0016] 上記 (a) 反応性シリコン化合物としては、下記式 [5] で表される化合物と下記式 [6] で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物が好ましい。

[化7]



上記式 [6] 中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。

[0017] [ジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物の配合割合]

上述の反応性シリコン化合物に用いる式 [1] で表されるジアリールケイ酸化合物と式 [2] で表されるアルコキシケイ素化合物の重縮合反応にかかる配合モル比は特に限定されないが、ブロックコポリマー化を防ぐ目的から、通常、ジアリールケイ酸化合物：アルコキシケイ素化合物＝2：1～1：2の範囲が好ましい。より好ましくは1.1：0.9～0.9：1.1の間で配合される範囲である。

上述のジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物は、必要に応じて適宜化合物を選択して用いることができ、また、複数種を併用することもできる。この場合のモル比もジアリールケイ酸化合物のモル量の総計とアルコキシケイ素化合物のモル量の総計の比が上記の範囲となる。

[0018] [酸又は塩基性触媒]

上記式 [1] で表されるジアリールケイ酸化合物と上記式 [2] で表されるアルコキシケイ素化合物との重縮合反応は、酸又は塩基性触媒の存在下で好適に実施される。

重縮合反応に用いる触媒は、後述の溶媒に溶解する、又は均一分散する限りにおいては特にその種類は限定されず、必要に応じて適宜選択して用いることができる。

用いることのできる触媒としては、例えば、酸性化合物として、 $B(OR)_3$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 等；塩基性化合物として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニウム塩、アミン類等；フッ化物塩として、 $NH_4F$ 、 $NR_4F$ 等が挙げられる。なお、ここでRは、水素原子、炭素原子数1乃至12の直鎖状アルキル基、炭素原子数3乃至12の分枝アルキル基、炭素原子数3乃至12の環状アルキル基からなる群から選ばれる一種以上の基である。

これら触媒は、一種単独で、又は複数種を併用することもできる。

[0019] 上記酸性化合物としては、例えば、ホウ酸、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリーn-プロポキシボロン、トリスプロポキシボロン、トリーn-ブトキシボロン、トリスブトキシボロン、トリーsec-ブトキシボロン、トリーtert-ブトキシボロン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリーn-プロポキシアルミニウム、トリスプロポキシアルミニウム、トリーn-ブトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリーsec-ブトキシアルミニウム、トリーtert-ブトキシアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン（チタンテ

トライソプロポキシド)、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*tert*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

[0020] 上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、トリエチルアミン等が挙げられる。

[0021] 上記フッ化物塩としては、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム等を挙げることができる。

[0022] これら触媒のうち、好ましく用いられるのは、テトライソプロポキシチタン(チタンテトライソプロポキシド)、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、及び水酸化バリウムからなる群から選ばれる一種以上である。

触媒の使用量は、上記ジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物との合計質量に対し、0.01~10質量%、好ましくは0.1~5質量%である。触媒の使用量を0.01質量%以上とすることで反応がより良好に進行する。また、経済性を考慮すれば、10質量%以下の使用で十分である。

[0023] [重縮合反応]

本発明にかかる反応性シリコン化合物は、アルコキシケイ素化合物の構造が一つの特徴となっている。本発明に用いられるアルコキシケイ素化合物に含まれる反応性基(重合性二重結合)は、ラジカル的又はイオン(アニオン、カチオン)的に容易に重合し、重合後(硬化後)は高い耐熱性を示す。

このようなアルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物とを重縮合させ、耐熱性の高いシリコン化合物とするとき、生成物が液体状態を保つよう、適度な重合度で反応を停止させる必要がある。なお本発明で用いるアルコキシケイ素化合物は積極的に加水分解しないことから、ジアリールケイ酸化合物との重縮合反応が穏やかであり、重合度を制御しやすい特徴がある。

アルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物の脱アルコールによる重縮合反応は、無溶媒下で行うことも可能だが、トルエンなどのアルコキシケイ素化合物に対して不活性な溶媒を反応溶媒として用いることも可能である。無溶媒の場合は、反応副生成物であるアルコールの留去が容易になるという利点がある。一方、反応溶媒を用いる場合は、反応系を均一にやすく、より安定した重縮合反応を行えるという利点がある。

[0024] 反応性シリコン化合物の合成反応は、前述のように無溶媒で行ってもよいが、より均一化させるために溶媒を使用しても問題ない。溶媒は、ジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物と反応せず、その縮合物を溶解するものであれば特に限定されない。

このような反応溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド類などが挙げられる。これら溶媒は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0025] 本発明で用いる反応性シリコン化合物は、式〔1〕で表されるジアリールケイ酸化合物と式〔2〕で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基性触媒の存在下で、脱アルコール縮合を行うことにより得られる。反応は水分の混入を防ぐ目的から、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うこと

が望ましい。反応温度は20～150℃、より好ましくは30～120℃である。

反応時間は、重縮合物の分子量増加が終了し、分子量分布が安定するのに必要な時間以上なら、特に制限は受けず、より具体的には数時間から数日間である。

[0026] 重縮合反応の終了後、得られた反応性シリコン化合物をろ過、溶媒留去等の任意の方法で回収し、必要に応じて適宜精製処理を行うことが好ましい。

[0027] このような反応によって得られた重縮合物は、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で測定される重量平均分子量Mwが500～10,000であり、分散度Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は1.0～1.0である。

[0028] <（b）重合性モノマー>

本発明に用いられる（b）重合性モノマーは、（b1）分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに（b2）マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類の重合性モノマーである。

[0029] [（b1）分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物]

本発明で用いる分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物は、脂環基が架橋環構造を有する有機基であることが好ましく、ノルボルナン環、アダマンタン環及びトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環からなる群から選ばれる少なくとも1種類の架橋環構造を有する有機基であることがより好ましい。

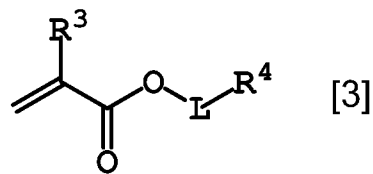
[0030] 上記炭素原子数3乃至30の脂環基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、メンチル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダ

マンチル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基等が挙げられる。

中でも、イソボルニル基、ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基が好ましい。

[0031] 本発明で用いる分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物は、(メタ)アクリレート化合物が好ましく、特に下記式[3]で表される化合物が好ましい。なお、本発明では(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[化8]



上記式[3]中、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を表し、Lは単結合又は炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、R<sup>4</sup>は炭素原子数3乃至30の脂環基を表す。

[0032] Lとしては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等の鎖状又は分枝状アルキレン基；シクロプロパン-1,2-ジイル基、シクロブタン-1,2-ジイル基、シクロブタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,2-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロペンタン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,2-ジイル基、シクロヘキサン-1,3-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基等の環状アルキレン基等が挙げられる。

中でもLは単結合、メチレン基又はエチレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

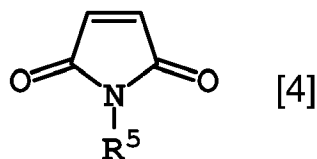
[0033] 上記(b1)分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する好適な化合物としては、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、メンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

中でも、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート、2-エチルアダマンタン-2-イル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル(メタ)アクリレートであることが特に好ましい。

[0034] [(b2)マレイミド誘導体]

本発明で用いるマレイミド誘導体は、下記式[4]で表される化合物が好ましい。

[化9]



上記式[4]式中、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素原子数1乃至12のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数6乃至12の芳香族基、又はヒドロキシ基を表す。

[0035] R<sup>5</sup>が表す炭素原子数1乃至12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、*tert*-アミル基、*sec*-イソアミル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクタチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

R<sup>5</sup>が表す炭素原子数6乃至12の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。またその置換基としては、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数1乃至6のアルコキシ基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等が挙げられる。前記置換基としての炭素原子数1乃至6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソアミル基、ネオペンチル基、*tert*-アミル基、*sec*-イソアミル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記置換基としての炭素原子数1乃至6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*tert*-アミルオキシ基、*sec*-イソアミルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

中でもR<sup>5</sup>はシクロヘキシル基又はフェニル基であることが好ましく、シクロヘキシル基であることがより好ましい。

[0036] 上記(b)重合性モノマーとしては、上記(b1)分子内に炭素原子数3乃至30の脂環基及び1つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに(b2)マレイミド誘導体の双方からなることが好ましい。

[0037] 本発明において、上記(b)重合性モノマーの含有量としては、(a)反



応性シリコン化合物100質量部に対し20~100質量部、より好ましくは25~60質量部である。

[0038] <(c) 重合開始剤>

本発明の重合性組成物には、上記(a)反応性シリコン化合物、及び(b)重合性モノマーに加えて、(c)重合開始剤を含み得る。重合開始剤としては、光重合開始剤及び熱重合開始剤の何れも使用することができる。

[0039] 光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート類、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノスルフィド類、チオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(159頁、発行人：高薄一弘、発行所：(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されているものが挙げられる。

市販されている光ラジカル重合開始剤としては、例えば、IRGACURE(登録商標)184、同369、同651、同500、同819、同907、同784、同2959、同CGI1700、同CGI1750、同CGI1850、同CG24-61、同TPO、Darocur(登録商標)1116、同1173[以上、BASFジャパン(株)製]、ESACUREKIP150、同KIP65LT、同KIP100F、同KT37、同KT55、同KTO46、同KIP75[以上、ランベルティ社製]等を挙げることができる。

[0040] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾ類、有機過酸化物類等が挙げられる。

市販されているアゾ系熱重合開始剤としては、例えば、V-30、V-40、V-59、V-60、V-65、V-70[以上、和光純薬工業(株)製]等を挙げることができる。

また市販されている有機過酸化物系熱重合開始剤としては、例えば、パー

カドックス（登録商標）CH、同BC-F F、同14、同16、トリゴノックス（登録商標）22、同23、同121、カヤエステル（登録商標）P、同O、カヤブチル（登録商標）B [以上、化薬アクゾ（株）製]、パーヘキサ（登録商標）HC、パークミル（登録商標）H、パーオクタ（登録商標）O、パーヘキシル（登録商標）O、同Z、パーブチル（登録商標）O、同Z [以上、日油（株）製]等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0041] 重合開始剤を添加する場合、重合開始剤は一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、その添加量としては、(a) 反応性シリコン化合物100質量部に対して0.1~20質量部、さらに好ましくは0.3~10質量部である。

[0042] <その他添加剤>

さらに、本発明の重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、反応性希釈剤、連鎖移動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、密着性向上剤等のその他の成分を適宜添加してもよい。

[0043] <重合性組成物の調製方法>

本実施の形態の重合性組成物の調製方法は、特に限定されない。調製法としては、例えば、(a) 成分、(b) 成分及び必要に応じて(c) 成分を所定の割合で混合し、所望によりその他添加剤をさらに添加して混合し、均一な溶液とする方法、又はこれらの成分に加え更に慣用の溶剤を使用する方法等が挙げられる。

[0044] 重合性組成物における固形分の割合は、各成分が溶剤に均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば1~50質量%であり、又は、1~30質量%であり、又は1~25質量%である。ここで固形分とは、重合性組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0045] また、重合性組成物の溶液は、孔径が0.05~5 $\mu$ mのフィルタなどを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

## [0046] &lt;&lt;硬化物&gt;&gt;

本発明は、また上記重合性組成物を光又は熱重合して得られる硬化物に関する。

光重合に用いる活性光線としては、例えば、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LED等が使用できる。また、光重合後、必要に応じてポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブン等を用いて加熱することにより重合を完結させることができる。ポストベークの条件としては、特に限定されないが、通常、50～260℃、1～120分間の範囲で行われる。

熱重合における加熱条件としては、特に限定されないが、通常、50～300℃、1～120分間の範囲から適宜選択される。また、加熱手段としては、特に限定されないが、例えば、ホットプレート、オーブン等が挙げられる。

[0047] 本発明の硬化物は、波長589nmにおける屈折率が1.5以上と高いものであり、また、加熱による黄変及びクラックの発生が抑制され、寸法安定性を有するものであるから、硬化レリーフパターン材料、特に光学レンズ等の高屈折率樹脂レンズ用材料として有用である。

## [0048] &lt;&lt;成形体&gt;&gt;

本発明の硬化物は、上記重合性組成物を基材上にコーティングして光又は熱重合（硬化）させることにより、硬化膜や積層体などの成形品として得ることができる。また、例えば、圧縮成形、射出成形、ブロー成形、真空成形等の慣用の成形法を使用することによって、各種成形体を容易に製造することができる。

前記基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、PET（ポリエチレンテレフタレート）などのポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチ

ルセルロース、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AS樹脂（アクリロニトリル-スチレン共重合体）、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

[0049] 本発明の重合性組成物のコーティング方法は、キャストコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等を適宜選択し得、中でも短時間で塗布でき、また、容易に均一な塗布を行うことができるという利点より、バーコート法を用いることが望ましい。ここで用いる重合性組成物は、ワニスの形態にあるものを好適に使用できる。

なお、コーティングによる膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常0.01～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05～30 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1～30 $\mu\text{m}$ である。

[0050] 成形体を製造する方法としては、例えば、上記重合性組成物を、支持体と鋳型との間の空間に充填する工程、当該充填された組成物を露光して光重合する工程、支持体上の光重合物を鋳型から離型する工程、光重合物を支持体ごと加熱する工程、を含む成形体の製造方法等が挙げられる。

上記製造方法によって得られた成形体は、マイクロレンズアレイとして好適に使用することができる。

## 実施例

[0051] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0052] (1)  $^1\text{H}$  NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECX300

測定溶媒： $\text{CDCl}_3$

基準物質：テトラメチルシラン (0.00 ppm)

(2) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

装置：東ソー (株) 製 HLC-8320 GPC

カラム：昭和電工 (株) 製 Shodex (登録商標) GPC KF-802.5、GPC KF-803

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：UV (254 nm)

検量線：標準ポリスチレン

(3) 攪拌脱泡機

装置：(株) シンキー製 自転・公転ミキサー あわとり 錬太郎 (登録商標) ARE-310

(4) UV露光

装置：アイグラフィックス (株) 製 バッチ式 UV照射装置 (高圧水銀灯 2 kW×1 灯)

(5) 光線透過率

装置：(株) 島津製作所製 紫外可視分光光度計 UV-3100

(6) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

装置：TA Instrument 社製 動的粘弾性測定装置 (DMA) Q800

変形モード：引っ張り

周波数：1 Hz

歪：0.1%

測定温度：25~250℃

昇温速度：10℃/分

(7) 屈折率

装置：(株) アタゴ製 多波長アッベ屈折計 DR-M4

中間液：モノブロモナフタレン

測定温度：23℃

(8) ナノインプリンター

装置：明昌機工（株） NM-0801B

ランプ：（株）東芝製 ショートアーク水銀灯

(9) SEM観察

装置：（株）日立ハイテクノロジーズ製 電界放出形走査電子顕微鏡S-4800

[0053] また、略記号は以下の意味を表す。

ADCP：トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールジアクリレート [新中村化学工業（株）製 NKエステルA-DCP]

ADM：1-アダマンチルメタクリレート [出光興産（株）製 アダマンテート（登録商標）M-104]

BZM：ベンジルメタクリレート [Aldrich社製]

CHM：N-シクロヘキシルマレイミド [(株)日本触媒製 イミレックス（登録商標）-C]

DCPM：トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレート [日立化成（株）製 ファンクリル（登録商標）FA-513M]

EPPA：エトキシ化 $\alpha$ -フェニルフェノールアクリレート [新中村化学工業（株）製 NKエステルA-LEN-10]

I184：1-ヒドロキシシクロヘキシル=フェニル=ケトン [BASFジャパン（株）製 IRGACURE（登録商標）184]

IBA：イソボルニルアクリレート [東京化成工業（株）製]

PEBHT：ペンタエリトリールテトラキス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート） [東京化成工業（株）製]

TPO：ジフェニル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド [BASFジャパン（株）製 IRGACURE（登録商標）TPO]

[0054] [製造例1] 反応性シリコン化合物の製造

冷却器を備えた1 Lのナス型フラスコに、ジフェニルシランジオール [東京化成工業 (株) 製] 177 g (0.80 mol)、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン [信越化学工業 (株) 製] 179 g (0.80 mol)、及びトルエン141 gを仕込み、窒素バルーンを用いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を50°Cに加熱後、水酸化バリウム水和物 [Aldrich社製] 0.303 g (1.6 mmol)を添加し、さらに50°Cで2日間攪拌して脱アルコール縮合を行った。反応混合物を室温(およそ25°C)まで冷却し、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターを用いて不溶物を除去した。ロータリーエバポレーターを用いて、この反応混合物からトルエン及び副生成物のメタノールを50°Cで減圧留去することで、無色透明油状物の反応性シリコン化合物305 gを得た。

得られた反応性シリコン化合物の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを図1に示す。また、GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M<sub>w</sub>は1,600、分散度M<sub>w</sub>(重量平均分子量)/M<sub>n</sub>(数平均分子量)は1.3であった。

#### [0055] [実施例1]

##### [重合性組成物の調製]

製造例1で製造した反応性シリコン化合物32質量部、単官能モノマーとしてDCPM8質量部、酸化防止剤としてPEBHT0.2質量部、及び重合開始剤としてI184 2質量部を混合し、2000 rpmで30分間攪拌脱泡することで重合性組成物を得た。

##### [硬化物(薄膜)の作製及び加熱による透過率低下の評価]

上記重合性組成物を、ガラス基板上にギャップ25 μmのアプリケーターで塗布した。この塗膜を、窒素雰囲気下、20 mW/cm<sup>2</sup>(365 nm検出)で1分間UV露光し、さらに150°Cのホットプレートで10分間加熱することで硬化膜を作製した。

得られた硬化膜の、加熱試験(200°C、3時間)前後の波長400 nmの光線透過率を測定し、加熱による透過率の低下を評価した。結果を表1に

示す。

[硬化物の作製及び物性の評価]

上記重合性組成物を、ガラス基板上に置いた中央部を30mm×5mmの矩形に切り抜いた200μm厚のシリコン製型枠中に流し込み、別のガラス基板を上方から被せた。この二枚のガラス基板で挟み込んだ型枠中の重合性組成物を、20mW/cm<sup>2</sup> (365nm検出) で1分間UV露光し硬化させた。硬化後、ガラス基板及び型枠を外して取り出した硬化物を、さらに150℃のオーブンで10分間加熱することで硬化物を作製した。

得られた硬化物の、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)及びD線(波長589nm)の屈折率(n<sub>d</sub>)を評価した。なお、T<sub>g</sub>については、DMAにより貯蔵弾性率E'及び損失弾性率E''を測定し、これらから求められるtanδ(損失弾性率E''/貯蔵弾性率E')の値が極大を示す温度をT<sub>g</sub>とした。結果を表1に併せて示す。

[0056] [実施例2乃至8、比較例1乃至6]

各成分を表1に記載の組成で混合した以外は実施例1と同様に操作、評価した。結果を表1に併せて示す。

[0057]



[表1]

表 1

	反応性 シリコーン [質量部]	単官能モノマー		PEBHT [質量部]	重合開始剤		透過率(400nm)[%]			Tg [°C]	n <sub>d</sub>
			[質量部]			[質量部]	加熱前	加熱後	差		
実施例 1	32	DCPM	8	0.2	I184	2	98.6	97.1	1.5	145	1.58
実施例 2	28	DCPM	12	0.2	I184	2	98.3	97.6	0.7	148	1.58
実施例 3	15	DCPM	15	0.2	I184	2	99.2	98.9	0.3	161	1.56
実施例 4	28	DCPM	12	なし	I184	2	98.5	97.2	1.3	178	1.58
実施例 5	28	IBA	12	0.2	I184	2	98.3	97.2	1.1	143	1.57
実施例 6	28	ADM	12	0.2	I184	2	97.9	97.5	0.4	181	1.58
実施例 7	28	ADM	12	0.2	I184	0.4	97.7	97.7	0	196	1.58
					TPO	1.6					
実施例 8	28	ADM	9	0.2	I184	2	98.9	98.4	0.5	211	1.58
		CHM	3								
比較例 1	36	DCPM	4	0.2	I184	2	98.4	95.5	2.9	61	1.56
比較例 2	12	DCPM	28	0.2	I184	2	99.1	クラック	—	175	1.55
比較例 3	28	BZM	12	0.2	I184	2	97.8	96.6	1.2	82	1.59
比較例 4	28	EPPA	12	0.2	I184	2	96.1	96.7	-0.6	75	1.61
比較例 5	28	ADCP	12	0.2	I184	2	98.6	94.7	3.9	99	1.58
比較例 6	40	なし	—	なし	I184	2	クラック	クラック	—	*1	1.60

\* 1 : 硬化物が脆く 40°C で破断してしまったため測定不能

[0058] 表 1 に示すように、本発明の重合性組成物から得られた硬化物（実施例 1～8）は、何れも 140°C 以上の高い Tg 及び 1.56 以上の高い屈折率を示し、さらに 200°C、3 時間の加熱を経ても変色に因る透過率の低下が 1.5% 以下であった。

一方、特定の単官能モノマーが所定量未満の硬化物（比較例 1）、及び特定の単官能モノマーに替えて二官能モノマーを添加した硬化物（比較例 5）においては、Tg が 100°C 以下と低く、さらに 200°C、3 時間の加熱によって黄変し、透過率が 3～4% 低下した。また、特定の単官能モノマーに替えてその他の単官能モノマーを添加した硬化物（比較例 3, 4）においては、透過率の低下は小さかったものの、Tg が 100°C 以下と低かった。さらに、特定の単官能モノマーが所定量を超える硬化物（比較例 2）では 200°C、3 時間の加熱時に、特定の単官能モノマーを添加しない硬化物（比較例 6）では硬化物（薄膜）作製時に、それぞれクラックが入り硬化物が割れるという結果が得られた。

[0059] [実施例9] マイクロレンズアレイの作製及び加熱による寸法安定性の評価  
 実施例6で調製した重合性組成物0.01gをガラス基板に乗せ、その上方からナノインプリンターを用いてマイクロレンズ形状シリコンモールド〔(株)協同インターナショナル製 レンズサイズ： $\phi 40\mu\text{m} \times$ 深さ $16.5\mu\text{m}$ ]を圧着させた。この重合性組成物を、 $4\text{mW}/\text{cm}^2$  (365nm検出)で5分間ガラス面からUV露光し硬化させた。硬化後、モールドを剥離し、さらに $150^\circ\text{C}$ のホットプレートで10分間加熱することでガラス基板上にマイクロレンズアレイを作製した。

得られたマイクロレンズアレイをSEM観察したところ、きれいにレンズ形状が転写されていることが確認された。SEM画像を図2に示す。また、このマイクロレンズアレイの、加熱試験( $200^\circ\text{C}$ 、3時間)前後のレンズ高さ(厚み)及びレンズ径(レンズ底部直径)を断面SEM観察により測定し、加熱による寸法安定性を評価した。結果を表2に示す。

[0060] [表2]

表2

	レンズ高さ[ $\mu\text{m}$ ]			レンズ径[ $\mu\text{m}$ ]		
	加熱前	加熱後	変化率	加熱前	加熱後	変化率
実施例9	15.34	15.48	0.9%	38.76	38.89	0.3%

[0061] 表2に示すように、本発明の重合性組成物から得られた硬化物は、 $200^\circ\text{C}$ 、3時間の加熱を経てもその形状変化が極めて小さく、加熱による寸法安定性が非常に高いとする結果が得られた。

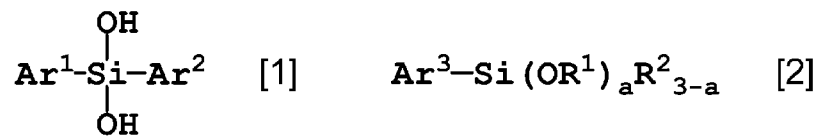
## 請求の範囲

[請求項1] (a) 式 [1] で表されるジアリールケイ酸化合物と式 [2] で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物 100 質量部、及び

(b) (b1) 分子内に炭素原子数 3 乃至 30 の脂環基及び 1 つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに (b2) マレイミド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の重合性モノマー 20 ~ 100 質量部

を含む重合性組成物。

[化1]

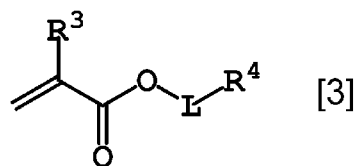


(式中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、 $\text{Ar}^3$ は重合性二重結合を有する基を少なくとも 1 つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも 1 つ有するナフチル基を表し、 $\text{R}^1$ はメチル基又はエチル基を表し、 $\text{R}^2$ はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、 $a$ は 2 又は 3 を表す。)

[請求項2] 前記 (b1) が (メタ) アクリレート化合物である、請求項 1 に記載の重合性組成物。

[請求項3] 前記 (b1) が式 [3] で表される化合物である、請求項 2 に記載の重合性組成物。

[化2]



(式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{L}$ は単結合又は炭素原

子数 1 乃至 6 のアルキレン基を表し、 $R^4$ は炭素原子数 3 乃至 30 の脂環基を表す。)

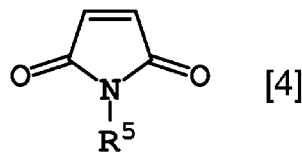
[請求項4] 前記 L が単結合を表す、請求項 3 に記載の重合性組成物。

[請求項5] 前記脂環基が架橋環構造を有する有機基である、請求項 1 乃至請求項 4 のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[請求項6] 前記有機基が、ノルボルナン環、アダマンタン環及びトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカン環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の架橋環構造を有する有機基である、請求項 5 に記載の重合性組成物。

[請求項7] 前記 (b 2) が式 [4] で表される化合物である、請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[化3]

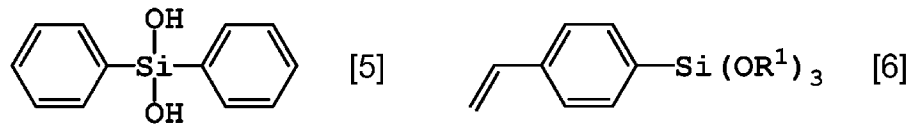


(式中、 $R^5$ は水素原子、炭素原子数 1 乃至 12 のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 6 乃至 12 の芳香族基、又はヒドロキシ基を表す。)

[請求項8] 前記 (b) 重合性モノマーが、(b 1) 分子内に炭素原子数 3 乃至 30 の脂環基及び 1 つのラジカル重合性二重結合を有する化合物、並びに (b 2) マレイミド誘導体の双方からなる、請求項 1 乃至請求項 7 のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

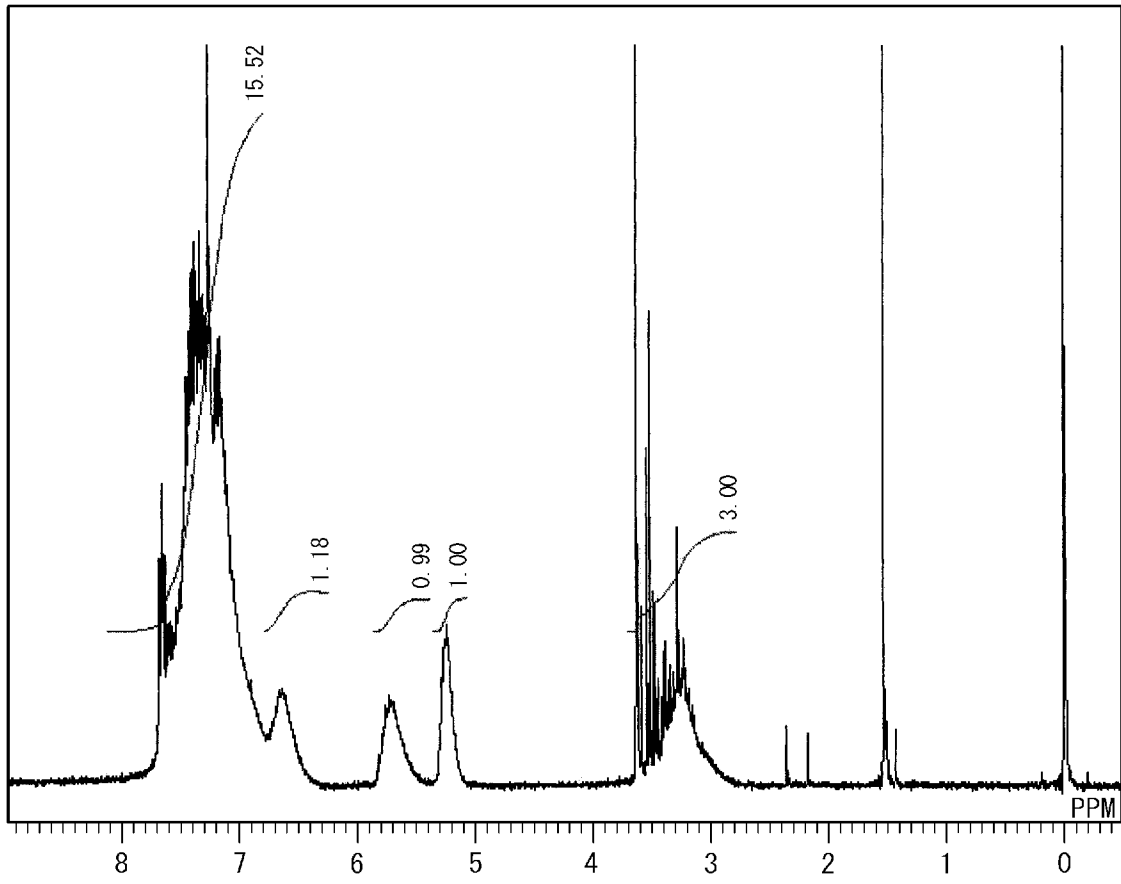
[請求項9] 前記 (a) 反応性シリコン化合物が、式 [5] で表される化合物と式 [6] で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下重縮合して得られる反応性シリコン化合物である、請求項 1 乃至請求項 8 のうち何れか一項に記載の重合性組成物。

[化4]

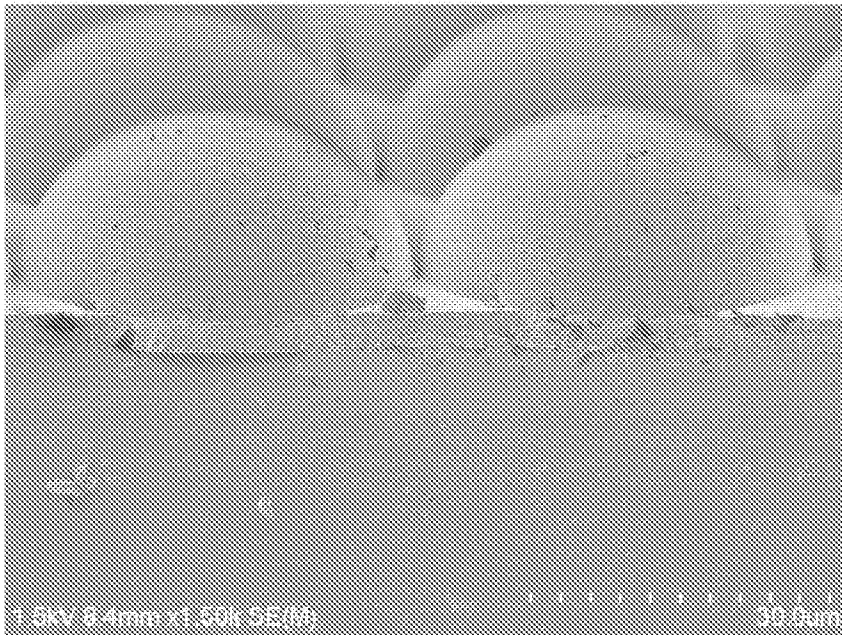
(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表す。)

- [請求項10] 請求項1乃至請求項9の何れかに記載の重合性組成物を光又は熱重合して得られる、硬化物。
- [請求項11] 請求項1乃至請求項9の何れかに記載の重合性組成物から得られる、硬化レリーフパターン。
- [請求項12] 請求項1乃至請求項9の何れかに記載の重合性組成物から得られる、光学レンズ。
- [請求項13] 請求項1乃至請求項9の何れかに記載の重合性組成物からなる高屈折率樹脂レンズ用材料。
- [請求項14] 請求項1乃至請求項9の何れかに記載の重合性組成物を、支持体と鋳型との間の空間に充填する工程、当該充填された組成物を露光して光重合する工程、支持体上の光重合物を鋳型から離型する工程、光重合物を支持体ごと加熱する工程、を含む成形体の製造方法。
- [請求項15] 前記成形体がマイクロレンズアレイである、請求項14に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071320

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08F230/08(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08F230/08, C08F290/06, C08G77/20, G02B1/04, G02B3/00</i>		
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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/097836 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung e.V., Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1, 4, 8, 13; page 13, line 23 to page 16, line 3; page 23, synthesis example 1; page 24, example 1 & JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1	1, 5, 6, 9, 10 2-4, 7, 8, 11-15
A	JP 2010-047746 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims 1, 2, 4, 5, 10 to 14; paragraphs [0001], [0006], [0045], [0059], [0066] to [0068] & US 2010/0209669 A1 & EP 2221326 A1 & WO 2009/078336 A1 & KR 10-2010-0039454 A & CN 101802033 A	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 29 October, 2014 (29.10.14)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2014 (11.11.14)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/071320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-525354 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd., Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung e.V.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims 1, 7; paragraphs [0031], [0032] & US 2009/0252471 A1 & WO 2007/088640 A1	1-15



<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F230/08(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F230/08, C08F290/06, C08G77/20, G02B1/04, G02B3/00</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2012/097836 A1 (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツール・フェルデルング・デル・アンゲヴァンテン・フォルシュング・アイングトラーゲネル・フェライン、日産化学工業株式会社) 2012.07.26 請求項 1、4、8、13、第 13 頁第 23 行-第 16 頁第 3 行、第 23 頁合成例 1、第 24 頁実施例 1 &amp; JP 2014-510159 A &amp; US 2014/0051821 A1</td> <td>1、5、6、9、 10 2-4、7、8、 11-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	WO 2012/097836 A1 (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツール・フェルデルング・デル・アンゲヴァンテン・フォルシュング・アイングトラーゲネル・フェライン、日産化学工業株式会社) 2012.07.26 請求項 1、4、8、13、第 13 頁第 23 行-第 16 頁第 3 行、第 23 頁合成例 1、第 24 頁実施例 1 & JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1	1、5、6、9、 10 2-4、7、8、 11-15		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X A	WO 2012/097836 A1 (フラウンホーファー・ゲゼルシャフト・ツール・フェルデルング・デル・アンゲヴァンテン・フォルシュング・アイングトラーゲネル・フェライン、日産化学工業株式会社) 2012.07.26 請求項 1、4、8、13、第 13 頁第 23 行-第 16 頁第 3 行、第 23 頁合成例 1、第 24 頁実施例 1 & JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1	1、5、6、9、 10 2-4、7、8、 11-15								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29. 10. 2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11. 11. 2014</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>中村 英司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>4 7 7 2</td> </tr> </table>	4 J	4 7 7 2						
4 J	4 7 7 2									

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	JP 2010-047746 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010.03.04 請求項 1、2、4、5、10-14、【0001】、【0006】、【0045】、【0059】、【0066】 - 【0068】 & US 2010/0209669 A1 & EP 2221326 A1 & WO 2009/078336 A1 & KR 10-2010-0039454 A & CN 101802033 A	1-15
A	JP 2009-525354 A (パナソニック電工株式会社、フラウンホーファー ゲゼルシャフト・ツール・フェルデルング・デル・アンゲヴァ ンテン・フォルシュング・アインゲトラーゲネル・フェライン) 2009.07.09 請求項 1、7、【0031】、【0032】 & US 2009/0252471 A1 & WO 2007/088640 A1	1-15