

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5226373号  
(P5226373)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.

C08F 20/28 (2006.01)  
C08F 16/22 (2006.01)

F 1

C08F 20/28  
C08F 16/22

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2008-110377 (P2008-110377)  
 (22) 出願日 平成20年4月21日 (2008.4.21)  
 (65) 公開番号 特開2009-256554 (P2009-256554A)  
 (43) 公開日 平成21年11月5日 (2009.11.5)  
 審査請求日 平成23年3月22日 (2011.3.22)

(73) 特許権者 504145320  
 国立大学法人福井大学  
 福井県福井市文京3丁目9番1号  
 (73) 特許権者 000157603  
 丸善石油化学株式会社  
 東京都中央区八丁堀2丁目25番10号  
 (74) 代理人 110000590  
 特許業務法人 小野国際特許事務所  
 (72) 発明者 橋本 保  
 福井県福井市文京3-9-1 福井大学大  
 学院工学研究科内  
 (72) 発明者 青木 聖  
 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油  
 化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性樹脂組成物およびその硬化物

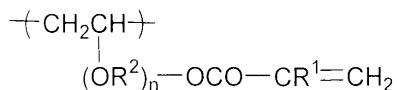
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する下記の繰り返し単位(A)と、側鎖に脂環骨格を有する下記の繰り返し単位(B)を含み、繰り返し単位(A)と繰り返し単位(B)の組成比(モル比)が10:90~60:40の範囲であり、重量平均分子量(Mw)が、10,000~2,000,000の範囲であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との分子量分布、Mw/Mnが1.9以上であるビニルエーテル系共重合体を含有する光学材料用硬化性樹脂組成物。

繰り返し単位(A):

## 【化1】

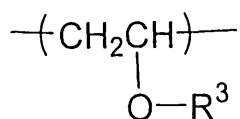


10

(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は、炭素数2~10の2価の炭化水素基を示し、nは1以上の整数を意味する)

繰り返し単位(B):

【化2】

(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基を示す)

【請求項2】

前記ビニルエーテル系共重合体が、式(1)；

10

【化3】

(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は、炭素数2～10の2価の炭化水素基を示し、nは1以上の整数を意味する)

で表される(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物と、式(2)；

20

【化4】

(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基を示す)

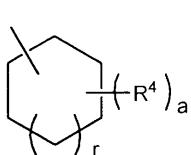
で表される脂環骨格を有するビニルエーテル化合物とをカチオン重合して得られるビニルエーテル系共重合体である請求項1記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

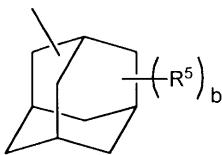
30

前記脂環骨格を有する繰り返し単位(B)が、式(3)～(6)

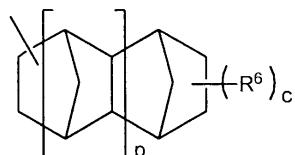
【化3】



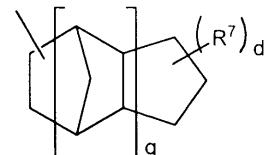
(3)



(4)



(5)



(6)

(式中、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>は、各々独立に、メチル基またはエチル基を示し、a、b、cおよびdは0以上の整数を意味し、rは0～5の整数、pは0～2の整数、qは1または2を意味する。a、b、cまたはdが2以上の場合、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>は同一であっても異なっていてよい)

から選択される脂環骨格を有するものである請求項1または2記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記光学材料用硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の全光線透過率(厚さ3mm)が88%以上であり、屈折率が1.48以上であり、アッベ数が40以上である、請

50

求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

更に、ラジカル重合禁止剤を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

更に、重合開始剤を含む請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、芳香族炭化水素、飽和炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素からなる群より選択される揮発性の溶媒を含む請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物。 10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物を、加熱および / または活性エネルギー線照射して得られる硬化物からなる光学材料。

【請求項 9】

請求項 7 記載の光学材料用硬化性樹脂組成物を塗布した後に、加熱および / または活性エネルギー線照射して得られる光学材料用塗膜。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物を成形した後に、加熱および / または活性エネルギー線照射して得られる光学材料用成形体。 20

【請求項 11】

光学材料用成形体が光学材料用フィルムまたはシートである請求項 10 記載の光学材料用成形体。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の光学材料用硬化性樹脂組成物を、型を用いて成形するか、基材上に塗布した後、加熱および / または活性エネルギー線照射する光学材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関し、更に詳しくは、側鎖に(メタ)アクリロイル基を含むビニルエーテル系共重合体を含有する硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関するものである。本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、耐溶剤性、表面硬度、寸法安定性および耐熱性に優れ、吸水性が低く、高い透明性を有し、硬化時に収縮が少ないことを特徴とし、成形材料、光学材料、被覆材、封止材料、接着剤、塗料等の用途に有用である。

【背景技術】

【0002】

現在、透明光学材料用樹脂として広く用いられているものは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)とポリカーボネート(PC)であるが、それぞれ問題を有している。まず、PMMAは、複屈折はきわめて低いものの吸水性が高く、吸水によって反りや変形が生じ、光学特性の低下を招きやすいという欠点を有している。また、耐熱性・耐薬品性も低くその向上が望まれている。一方、PCは複屈折が大きいという難点があり、吸水性・耐熱性においてはPMMAに勝るもののがないが、その向上が望まれている。 40

【0003】

そのため、低吸水性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等の物性に優れた種々の樹脂を光学材料に適用することが検討されており、例えば、脂環骨格を有するビニルエーテルのブレンドポリマーあるいは(共)重合体が検討されている(例えば、特許文献1~3等)。しかしながら、脂環骨格を有するビニルエーテルのブレンドポリマーあるいは(共)重合体 50

は、吸水性および耐熱性が改善されるが耐薬品性や硬度が不十分であるという問題がある。

#### 【0004】

また、ビニルエーテル系共重合体の耐薬品性や硬度を改善する方法として、側鎖に(メタ)アクリロイル基等の架橋性基を導入して架橋させる方法が知られている。たとえば、

- ビニロキシエチルアクリレートや、 - ビニロキシジエチレングリコールアクリレート、 - ビニロキシトリエチレングリコールアクリレート等の(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物の重合体や共重合体が知られており、これらの(共)重合体は、加熱や活性エネルギー線照射等により(メタ)アクリロイル基が架橋して硬化物を与えることから、硬化性樹脂組成物として検討されている(例えば、特許文献4~7等)。

10

#### 【0005】

しかしながら、これらの(共)重合体は、被覆材や封止材料として検討されてはいるものの、光学材料としての検討はなされていなかった。また、共重合成分としてメチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等の鎖状または分岐状のアルキルビニルエーテルが用いられているが、得られる硬化性樹脂組成物は硬化時の収縮率が大きく、寸法安定性に劣り、耐溶剤性および硬度の向上効果も不十分であり、耐熱性も低いものであった。

#### 【0006】

更に、特許文献8には、硬化物の硬度を更に改善する方法としてリビングカチオン重合法により得られ、分子量分布が1.00~1.80の範囲内である側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル系(共)重合体を用いる方法が提案されている。しかしながら、分子量分布の狭い(共)重合体を用いた場合、硬度は向上するが硬くて脆い硬化物しか得られないという難点があった。

20

#### 【0007】

更にまた、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物は、主剤または反応性希釈剤として硬化性組成物に配合することが可能であり、種々の重合性化合物やプレボリマー、硬化性樹脂等と反応させて硬化物を得ることができることが知られている(例えば、特許文献9及10等)。しかしながら、モノマーを配合した組成物は重合速度が遅く、かつ高い重合率が得られないという問題がある。また、硬化時の収縮が大きく、発泡やヒケによるワカメ現象で硬化物表面が乱れる場合があり、さらに性能面でも耐溶剤性、硬度、寸法安定性、低吸水性、透明性、耐熱性等の点で満足できる性能が得られていなかつた。

30

#### 【0008】

【特許文献1】特開平01-102501号公報

【特許文献2】特開平01-102502号公報

【特許文献3】特開2007-231227号公報

【特許文献4】特公昭49-1321号公報

【特許文献5】特公昭51-34433号公報

【特許文献6】特開昭47-22490号公報

40

【特許文献7】特開2002-256022号公報

【特許文献8】特開2008-63400号公報

【特許文献9】特開2003-48928号公報

【特許文献10】特開2004-277570号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

このような状況下、本発明が解決しようとする課題は、耐溶剤性、硬度、寸法安定性、低吸水性、耐熱性に優れ、さらに硬化収縮が起こらず、光学材料に好適な光学物性を有する硬化物を与える硬化性樹脂組成物を提供することにある。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者は、前記の課題を解決するため銳意検討を重ねた結果、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテルと脂環構造を有するビニルエーテルとをカチオン重合させて得られる共重合体を用いることにより上記課題が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0011】

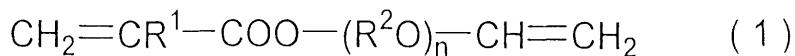
すなわち本発明は、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰り返し単位と、側鎖に脂環骨格を有する繰り返し単位を含むビニルエーテル系共重合体を含有する硬化性樹脂組成物である。

10

## 【0012】

また本発明は、ビニルエーテル系共重合体が、式(1)；

## 【化4】



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は、炭素数2～10の2価の炭化水素基を示し、nは1以上の整数を意味する)

20

で表される(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物と、式(2)；

## 【化5】



(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基を示す)

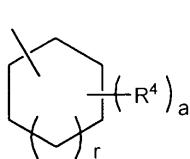
で表される脂環骨格を有するビニルエーテル化合物とをカチオン重合して得られたものである上記の硬化性樹脂組成物である。

30

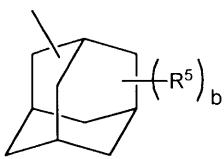
## 【0013】

更に本発明は、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物(2)が、式(3)～(6)

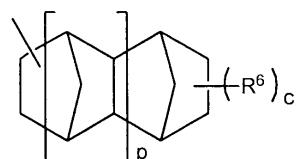
## 【化6】



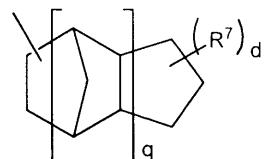
(3)



(4)



(5)



(6)

(式中、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>は、各々独立に、メチル基、エチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基またはエトキシメチル基を示し、a、b、cおよびdは0以上の整数を意味し、rは0～5の整数、pは0～2の整数、qは1または2を意味する。a、b、cまたはdが2以上の場合、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>は同一であっても異なっていてもよい)

40

から選択される脂環骨格を有するものである前記の硬化性樹脂組成物である。

## 【0014】

また更に本発明は、ビニルエーテル系共重合体の重量平均分子量(Mw)が、10,0

50

00 ~ 2,000,000 の範囲であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn)との分子量分布 (Mw / Mn) が 1.9 以上である上記何れかの硬化性樹脂組成物である。

### 【0015】

これら本発明の硬化性樹脂組成物は、前記ビニルエーテル系共重合体に加えて、ラジカル重合禁止剤および／または重合開始剤を含むことができ、また、芳香族炭化水素、飽和炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素からなる群より選択される揮発性の溶媒に溶解させた溶液状の硬化性樹組成物として使用することができる。

### 【0016】

また、上記硬化性組成物を加熱および／または活性エネルギー線照射して硬化させて得られる本発明の硬化物は、塗膜あるいは成形体として用いることができ、その成形体の形態としてはフィルムやシート等が好ましく、用途としては特に光学材料、被覆材、封止材料等が好ましい。

### 【発明の効果】

### 【0017】

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、耐溶剤性、表面硬度、寸法安定性および耐熱性に優れ、吸水性が低く、高い透明性を有し、硬化時に収縮が少ないものである。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、成形材料、光学材料、被覆材、封止材料、接着剤、塗料等の用途に好適に用いることができる。

### 【発明を実施するための最良の形態】

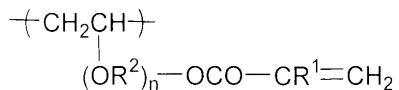
### 【0018】

本発明の硬化性樹脂組成物に用いられるビニルエーテル系共重合体は、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する下記の繰り返し単位(A)と、脂環骨格を有する下記の繰り返し単位(B)を有するものであり、加熱および／または活性エネルギー線照射により(メタ)アクリロイル基が架橋して硬化する硬化性樹脂である。

### 【0019】

繰り返し単位(A)：

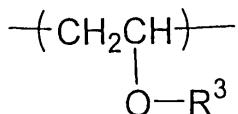
### 【化7】



30

繰り返し単位(B)：

### 【化8】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびnは、前記と同じ)

40

### 【0020】

上記ビニルエーテル系重合体は、次の(I)または(II)の何れかの方法で製造することができる。

(I) 水酸基やハロゲンなど(メタ)アクリル酸誘導体と反応して(メタ)アクリロイロキシ基と置換可能な官能基を有するビニルエーテル化合物と、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物をカチオン重合させた後に、前記官能基を(メタ)アクリロイロキシ基に置換する方法

(II) (メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物と、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物とを直接カチオン重合させる方法

### 【0021】

50

これら方法のうち、方法(I)は(メタ)アクリロイル基の導入率の制御が難しく、工程も複雑となるため、方法(II)を利用するすることがより好ましい。

#### 【0022】

上記方法(II)において用いられる(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物としては、前記式(1)で表される化合物が好ましい。この化合物(1)において、R<sup>2</sup>で表される炭素数2～10の2価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、シクロヘキシレン基、1,4-ジメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイル基、1,3-ジメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイル基、1,2-ジメチルシクロヘキサン-1,1'-ジイル基、1,4-ジメチルフェニル-1,1'-ジイル基、1,3-ジメチルフェニル-1,1'-ジイル基、1,2-ジメチルフェニル-1,1'-ジイル基などが挙げられる。nが2以上の場合、複数存在するR<sup>2</sup>で表される置換基は、同一であっても異なっていてもよい。なお、式(1)において、nは1以上の整数であるが、好ましくは1～20の整数であり、より好ましくは1～10の整数であり、さらに好ましくは1～5の整数である。

#### 【0023】

上記した式(1)で表される化合物としては、具体的には、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1,1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸5-ビニロキシペンチル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)イソプロポキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-[2-(2-ビニロキシエトキシ)エトキシ]エチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等を挙げることができる。

#### 【0024】

これらの中でも、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸5-ビニロキシペンチル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-{2-

2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エトキシ } エチル、( メタ ) アクリル酸 2 - [ 2 - { 2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エトキシ } エトキシ ] エチルが好ましく、特に( メタ ) アクリル酸 2 - ビニロキシエチル、( メタ ) アクリル酸 3 - ビニロキシプロピル、( メタ ) アクリル酸 4 - ビニロキシブチル、( メタ ) アクリル酸 5 - ビニロキシペンチル、( メタ ) アクリル酸 6 - ビニロキシヘキシル、( メタ ) アクリル酸 2 - ( ビニロキシエトキシ ) エチル、( メタ ) アクリル酸 2 - { 2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エトキシ } エチル、( メタ ) アクリル酸 2 - [ 2 - { 2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エトキシ } エトキシ ] エチル等が好ましい。

## 【 0025 】

一方、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物としては、式( 2 )で表される化合物が好ましい。この化合物( 2 )としては、脂環骨格として式( 3 )で表される単環の脂環骨格または式( 4 )～( 6 )で表される架橋多環構造を含むビニルエーテル化合物がより好ましく、特に、式( 4 )～( 6 )で表される架橋多環構造を含むビニルエーテルが好ましい。

10

## 【 0026 】

具体的に、単環構の脂環骨格を有するビニルエーテル化合物としては、例えば、シクロペンタンビニルエーテル、シクロヘキサンビニルエーテル、シクロヘプタンビニルエーテル、シクロオクタンビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシリビニルエーテル、シクロヘキシリメチルビニルエーテル等が挙げられる。また、架橋脂環構造を有するビニルエーテル化合物の具体例としては、例えば、トリシクロデカニルビニルエーテル、1-アダマンチルビニルエーテル、2-アダマンチルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、ノルボルニルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、ジメタノオクタヒドロナフタレンビニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも2環以上の環を有する架橋脂環構造を有するビニルエーテル化合物が、低吸水性、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた共重合体が得られるため好ましく、特にトリシクロデカニルビニルエーテル、1-アダマンチルビニルエーテル、2-アダマンチルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、ジメタノオクタヒドロナフタレンビニルエーテル等の3環以上の環を有する架橋脂環構造を有するビニルエーテル化合物が、光学特性、低吸水性、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた共重合体が得られるため好ましい。

20

## 【 0027 】

30

上記( メタ ) アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物( 1 )と、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物( 2 )は、カチオン重合させることにより、ビニルエーテル系共重合体とすることができます。このカチオン重合させる場合の反応条件は、( ア ) 重合溶媒としてトルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の飽和炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、または塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類を用い、( イ ) カチオン重合触媒として、三フッ化ホウ素、塩化第二鉄、三塩化アルミニウム、四塩化スズなどのルイス酸、あるいは、これらのルイス酸と、水、エーテル、有機酸などのルイス塩基との錯体の共存下に、( ウ ) 反応温度を -80 ~ 5 度に保ち、( エ ) 反応時間を 0.5 時間 ~ 72 時間程度とすることが好ましいが、この範囲を外れる場合を除外するものではない。

40

## 【 0028 】

上記カチオン重合により得られたビニルエーテル系共重合体は、重合溶媒を留去して粉末にすることができる。また、重合液を共重合体が溶解しない貧溶媒に滴下して共重合体を析出させ、濾過したのち乾燥させてもよい。得られた粉末あるいはろ過物は、良溶媒に溶解させた後、再度貧溶媒を用いて共重合体を析出させることにより精製することができる。共重合体は、加熱により容易に架橋が進行するため、溶媒の留去や乾燥等で加熱する場合はなるべく低い温度ですることが好ましく、80 以下で実施することが好ましい。

## 【 0029 】

共重合体の析出や精製に用いる貧溶媒は、共重合体を溶解しないものであれば特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコ

50

ール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。また良溶媒は、共重合体を溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の飽和炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等を挙げることができる。

#### 【0030】

上記のようにして得られるビニルエーテル系共重合体は、その側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰り返し単位(A)と、脂環骨格を有する繰り返し単位(B)を有するものであるが、それら繰り返し単位の組成比(繰り返し単位(A)：繰り返し単位(B)/モル比)は、5:95~80:20が好ましく10:90~60:40がより好ましい。  
10 繰り返し単位(A)の比率が上記範囲を超えて小さいと、架橋密度が低くなるため本発明の優れた硬化物物性が得られなくなり、繰り返し単位(A)の比率が上記範囲を超えて多くなると、脂環骨格の導入率が小さくなるためやはり本発明の優れた効果が得られない。

#### 【0031】

なお、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物と、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物とをカチオン重合させる場合は、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物と、脂環骨格を有するビニルエーテル化合物との仕込み比で、得られるビニルエーテル系共重合体における繰り返し単位の組成比を制御することができる。

#### 【0032】

また、ビニルエーテル系共重合体の重量平均分子量(以下、「M<sub>w</sub>」と表記する)は、10,000~2,000,000程度が好ましく、20,000~1,000,000程度がより好ましく、30,000~500,000程度が特に好ましい。M<sub>w</sub>が上記範囲を超えて小さい場合は、硬化物の吸水性が高くなり寸法安定性、耐候性等の物性が低下する場合があり、また、耐熱性が不十分となる場合がある。逆に、M<sub>w</sub>が上記範囲を超えて大きい場合は、溶剤や反応性希釈剤當に溶解して使用する場合に充分な溶解性が得られない場合や、溶液の流動性が悪くなる場合がある。  
20

#### 【0033】

また、ビニルエーテル系共重合体のM<sub>w</sub>と数平均分子量(以下、「M<sub>n</sub>」と表記する)との分子量分布(以下、「M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>」と表記する)は1.9以上が好ましく、1.9~10程度がより好ましく、1.9~5.0程度が特に好ましい。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.9より小さいと、硬化物の韌性および耐衝撃性が低下する傾向にあるので好ましくない。  
30

#### 【0034】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記ビニルエーテル系共重合体を構成成分として調製することができるが、必要により他の成分を配合することができる。例えば、保管時におけるビニルエーテル系共重合体の架橋反応を抑制するために、ラジカル重合禁止剤を含むことが好ましい。

#### 【0035】

使用されるラジカル重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、メトキノン、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール等のキノン系重合禁止剤；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール系重合禁止剤；アルキル化ジフェニルアミン、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,4-ジヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-4-ベンゾイリオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のアミン系重合禁止剤；2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル等のN-オキシル系重合禁止剤を挙げることができる。  
40  
50

## 【0036】

これらの中でも、ヒドロキノン、メトキノン、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルが好適に用いられる。

## 【0037】

このラジカル重合禁止剤は、ビニルエーテル系共重合体とともに適当な溶媒に溶かして溶液状で混合したのち、溶媒を除去することにより共重合体中に均一に配合することができる。例えば、重合反応後のビニルエーテル系共重合体を含む重合液に、ラジカル重合禁止剤を添加して攪拌し、重合溶媒の除去および／または貧溶媒による精製を行うとよい。  
10 貧溶媒による精製を繰返し行う場合は、貧溶媒および／または良溶媒にもラジカル重合禁止剤を添加しておくことが好ましい。

## 【0038】

ラジカル重合禁止剤を使用する場合の添加量は、ビニルエーテル系共重合体100質量部に対して、0.0001～5質量%の範囲が好ましく、0.005～1質量%の範囲がより好ましく、0.01～1質量%の範囲が特に好ましい。ラジカル重合禁止剤の添加量が0.0001質量%未満であると、常温、遮光条件下の保管においても架橋反応が起こる可能性があり、5質量%を超えても更なる保存安定性の向上は期待できず、むしろ悪影響を及ぼすおそれがあるうえ、経済性を損なうこともある。

## 【0039】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、(メタ)アクリロイル基に対して反応し、架橋能を付与するものであればよく、熱によりラジカルを発生させる熱重合開始剤や光によりラジカルを発生させる光重合開始剤がその例として挙げられる。熱重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物が、光重合開始剤としてはアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、キサントン誘導体等が利用できる。  
20

## 【0040】

上記有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルペルオキサイド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート等、アゾ化合物の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。  
30

## 【0041】

また、光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾインメチルエーテル-1-チオキサントン、イソブロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1などが挙げられる。商品としては、BASF社製ルシリントPO(アシルホスフィンオキサイド)、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製ダロキュアー1173(ヒドロキシケトン)、イルガキュアー907(アミノケトン)などが容易に入手できるので、これを利用しても良い。  
40

## 【0042】

これらの重合開始剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいし、熱重合開始剤と光重合開始剤を併用してもよい。重合開始剤の配合量は、組成物の合計量に対して、好ましくは0.05～20質量%、より好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.2～10質量%である。重合開始剤の配合量が0.05質量%未満であると、組成物が充分に硬化しないことがある。逆に、重合開始剤の配合量が20質量%を超えると、硬化物の物性がさらに向上することではなく、むしろ悪影響を及ぼすうえ、経済性を損なうことが  
50

ある。

**【0043】**

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に揮発性の溶媒を配合して液状硬化性樹脂組成物とすることができる。揮発性の溶媒としては、ビニルエーテル系共重合体およびラジカル重合禁止剤を溶解するものであれば特に制限されないが、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の飽和炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等を挙げることができる。これらのなかでも沸点がビニルエーテル系共重合体の架橋開始温度より低いものが好ましく、特にトルエン、テトラヒドロフラン等を好ましく用いることができる。また、(メタ)アクリレート類やビニルエーテル類など重合性化合物を反応性希釈剤として用いることもできる。

10

**【0044】**

上記の溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。溶媒を使用する場合、その使用量はビニルエーテル100質量部に対して10~10,000質量部の範囲が好ましく、100~5,000質量部の範囲がより好ましい。溶媒の使用量が上記範囲の下限未満であると、液状組成物において十分な流動性が得られない場合があり、上記範囲の上限を超えて多くなると、硬化時に溶媒が発泡したり、硬化物に溶媒が残留するなどして悪影響を及ぼす場合がある。

**【0045】**

更に、本発明の液状硬化性組成物には、硬化物の性質を改善する目的で粉末状の補強剤や充填剤、着色剤または顔料、難燃剤、可塑剤、塩基性化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、艶消し剤、染料、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、分散剤、スリップ剤、表面改質剤等の種々の添加剤成分を配合することができる。

20

**【0046】**

粉末状の補強剤や充填剤としては、例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、微粉末シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ等のケイ素化合物、ガラスピーブ等のフィラー、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、その他、カオリン、マイカ、石英粉末、グラファイト、二硫化モリブデン等を挙げることができる。これらの配合は、任意であるが、一般に硬化性樹脂組成物の総量100質量部に対して、10~100質量部が適当である。

**【0047】**

30

着色剤または顔料としては、例えば二酸化チタン、モリブデン赤、紺青、群青、カドミウム黄、カドミウム赤および有機色素等を挙げることができる。また、難燃剤、例えば、三酸化アンチモン、プロム化合物およびリン化合物等を挙げることができる。これらの添加剤の配合は任意であるが、一般に硬化性樹脂組成物の総量100質量部に対して、0.01~30質量部が配合される。

**【0048】**

樹脂添加剤としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、シリコ-ン樹脂等の1種または2種以上の組み合わせを挙げることができる。これらの樹脂添加剤の配合割合は、本発明の硬化性組成物の本来の性質を損なわない範囲の量、すなわち本発明の硬化性樹脂組成物の総量100質量部に対して、50質量部以下が好ましい。

40

**【0049】**

また、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、艶消し剤、染料、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、分散剤、スリップ剤、表面改質剤は、一般に、硬化性樹脂組成物の総量100質量部に対して、0.001~5質量部が好ましいとされる。

**【0050】**

その他の添加物の添加量についても、添加物の種類、添加物の使用目的、硬化性樹脂組成物の用途、硬化性樹脂組成物の使用方法等により適宜設定することができる。

**【0051】**

以上説明した本発明の硬化性樹脂組成物は、適宜な形状に賦形した後、硬化することにより硬化物を得ることができる。本発明組成物の硬化は、加熱および/または活性エネル

50

ギー線照射により行うことができる。硬化条件は特に限定されないが、熱硬化の場合、温度60～250、好ましくは80～200の範囲で、およそ10分～24時間程度加熱することにより硬化させることができる。活性エネルギー線照射により硬化させる場合、活性エネルギー線の波長としては単一波長である必要はなく、(メタ)アクリロイル基による架橋反応が効率的に起こる波長を含む活性エネルギー線が選ばれる。具体的には、可視光、紫外線、電子線等が使用可能であり、特に高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハロゲンランプ等から発せられる紫外線が好ましい。

#### 【0052】

これらの硬化方法は単独で行っても、併用してもよい。併用する場合としては、例えば、紫外線照射を行った後に加熱処理をする方法、加熱による硬化と紫外線照射による方法を同時に行う方法、加熱による硬化を行った後に紫外線を照射する方法などが挙げられる。

10

#### 【0053】

本発明の硬化性樹脂組成物を賦形する方法としては、型を用いて成形する方法、基材上に塗布する方法、強化纖維に含浸する方法などが挙げられる。型を用いて成形する方法としては、成形型内に本発明の組成物を充填した後、上述の方法により硬化し、離型することにより、本発明の組成物からなる成形体を得ることができる。型を用いて成形し、かつ、硬化を活性エネルギー線照射により行う場合は、活性エネルギー線に対して透過性を有する材質の成形型に本発明の組成物を充填し、活性エネルギー線を照射して硬化させ、成形体を得ることができる。型を用いて成形すると、型の表面形状を転写させた成形体を得ることもできる。この際、成型時に液状の硬化性樹脂組成物を用いれば、精密成形を行うことができる。このようにして得られた成形体は、透明性が高く、光学部品として好適に用いることができる。

20

#### 【0054】

一方、基材上に塗布する方法としては、上記液状の硬化性樹脂組成物を各種基材等に塗布し、必要に応じて乾燥させた後、加熱および/または活性エネルギー線照射により硬化させる方法を挙げることができる。好適な基材としては、ガラス等の無機材料；鉄、アルミニウム、鋼板、ティンフリースチール板、ぶりき板、ポリエチレンテレフタレートフィルムラミネート鋼板等の金属；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂成型物およびフィルム等が挙げられる。

30

#### 【0055】

また、基材上に本発明の硬化性樹脂組成物を塗布した後に、部分的に活性エネルギー線を照射することによって、本発明の組成物からなる層の任意の部分を位置選択的に硬化させることができる。硬化させる位置を選ぶ方法としては、硬化させたくない部分にのみ活性エネルギー線が届かないようにマスクをかける方法、レーザーのようにエネルギー密度が高く幅の狭い活性エネルギー線を、硬化させたい部分にのみ照射する方法などが挙げられる。活性エネルギー線が照射されず未硬化の部分は、溶剤によって、除去することができるので、フォトレジストとして使用することも可能である。溶剤としては、未硬化の組成物層を構成する成分が溶けるような種類であれば特に制限はなく、具体的には上記液状の硬化性樹脂組成物において配合される揮発性の溶媒を使用することができる。

40

#### 【0056】

更に、強化纖維に含浸する方法としては、上記液状の硬化性樹脂組成物をガラス纖維、炭素纖維、アラミド纖維等の強化纖維に含浸し、乾燥させて得られる硬化性成形材料を用いて積層あるいは所定の形状に成形し、加熱および/または活性エネルギー線照射により硬化させ、積層板、複合材等の成形体を得る方法を挙げることができる。なお、強化纖維に含浸させた硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射により硬化させる場合は、透過性の高い電子線照射等を用いることが好ましい。

#### 【0057】

このようにして得られた本発明の硬化物は、高透明性、高屈折率を有しており、吸水性

50

および硬化収縮率が小さく寸法安定性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、表面硬度、基板密着性に優れる。特に本発明の硬化物を、光学材料、被覆材、封止材料として用いる場合の好適な物性の指標として、全光線透過率は88%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは92%以上であり、屈折率は1.48以上、好ましくは1.50以上、より好ましくは1.52以上である。また、複屈折の指標としては、アッペ数が40以上、好ましくは45以上、より好ましくは50以上である。

#### 【0058】

更に、本発明の硬化物の吸水性の指標は、水に1日浸漬後の吸水率が0.2%以下、好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.1%以下であり、硬化収縮率は、2%以下、好ましくは1.5%以下、より好ましくは1%以下である。更にまた、耐熱性の指標は、  
熱重量分析(TGA)により求められる重量減少の開始温度が240以上であり、好ましくは270以上であり、より好ましくは300以上であり、5%重量減少温度が300以上であり、好ましくは330以上であり、より好ましくは360以上である。  
。

10

#### 【0059】

一方、本発明硬化物の耐溶剤性の指標は、アセトンなどの有機溶剤に溶解しないことであり、表面硬度の指標は、鉛筆硬度が3H以上であり、密着性の指標は、碁盤目剥離試験において剥離しないことである。

#### 【実施例】

#### 【0060】

20

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等によって何ら制限されるものではない。なお、実施例において、共重合体の物性は以下の方法により測定した。

#### 【0061】

##### (ア) GPC測定：

ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量Mw、数平均分子量Mnおよび分子量分布Mw/Mnを求めた。(装置：東ソー製HPLC-8020、カラム：SHODEX社製ガードカラムKF-G×1本、KF-804L×3本、溶離液：テトラヒドロフラン)

##### (イ)ガラス転移温度および架橋開始温度：

30

示差走査熱量分析(DSC)により求めた。(装置：パーキンエルマー社製Pyris  
1 DSC、条件：250まで20/minで昇温)

##### (ウ)重合禁止剤含有量：

ガスクロマトグラフィーにより、内標添加法にて求めた。(装置：島津製作所製GC-14B、カラム：DB-5×30m)

#### 【0062】

また、実施例において重合性化合物の略号として下記の略号を用いる。

- ・VOBA：4-ビニロキシブチルアクリレート
- ・VEEA：2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート
- ・VEM：2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルメタクリレート
- ・TCDEV：トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルビニルエーテル
- ・CHVE：シクロヘキシリビニルエーテル
- ・BORNVE：ボルニルビニルエーテル{別名：2,7,7-トリメチル-6-(ビニロキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン}
- ・DDVE：ドデシルビニルエーテル
- ・NBVE：n-ブチルビニルエーテル

40

#### 【0063】

#### 実施例 1

##### 硬化性樹脂組成物(a-1)：

アルゴン置換後、十分に水分を除去したガラス製フラスコ内に、(メタ)アクリロイル

50

基を分子内に含むビニルエーテル化合物（以下、「モノマー（1）」と記載する）として、V O B A 0.028 mol、脂環骨格を含むビニルエーテル化合物（以下、「モノマー（2）」と記載する）としてT C D V E 0.11 mol、重合溶媒としてトルエン 270 ml を仕込み、系内を -30 ℃まで冷却した後、3-フッ化ホウ素エーテル錯体のトルエン溶液（3-フッ化ホウ素エーテルとして 0.3 mmol）を加えて重合を開始した。

#### 【0064】

温度を -30 ℃に保ったまま、1時間反応させた後、28%アンモニア水とメタノールの9:1混合液 1 ml をフラスコに投入し、反応を停止させ、さらにメトキノンを 3 mg 投入し攪拌した。ついで、メトキノン 0.11 g を溶解したメタノール 2100 g に重合液を滴下して共重合体を析出させ、デカンテーションにより溶媒を除去した後、真空乾燥して白色の粉末状ポリマー 22 gを得た。10

#### 【0065】

得られた粉末状ポリマーからなる硬化性樹脂組成物（a-1）についてのG P C測定結果、ガラス転移温度（成形前）、架橋開始温度および重合禁止剤含有量を後記表1に示す。

#### 【0066】

##### 実施例 2~5

硬化性樹脂組成物（a-2）～（a-5）：

モノマー（1）およびモノマー（2）として表1の共重合体組成および組成比に記載した化合物および量を用い、実施例1と同様にして粉末状ポリマーからなる硬化性樹脂組成物（a-2）～（a-5）を得た。得られた硬化性樹脂組成物のG P C測定結果、ガラス転移温度、架橋開始温度および重合禁止剤含有量を後記表1に示す。20

#### 【0067】

##### 実施例 6

硬化性樹脂組成物（a-6）：

アルゴン置換後、十分に水分を除去したガラス製フラスコ内に、モノマー（1）としてV O B A 0.08 mol、モノマー（2）としてT C D V E 0.26 mol、重合溶媒としてトルエン 390 ml を仕込み、系内を0 ℃まで冷却した後、1.0 Mの塩酸ジエチルエーテル溶液 4.7 ml とジエチルエーテル 125 ml の混合物を加えて重合を開始した。30

#### 【0068】

温度を0 ℃に保ったまま、2時間反応させた後、28%アンモニア水とメタノールの9:1混合液 1 ml をフラスコに投入し、反応を停止させ、さらにメトキノンを 3 mg 投入し攪拌した。ついで、メトキノン 0.027 g を溶解したメタノール 525 g に重合液を滴下して共重合体を析出させ、デカンテーションにより溶媒を除去した後、真空乾燥して白色の粉末状ポリマー 53 gを得た。

#### 【0069】

得られた粉末状ポリマーからなる硬化性樹脂組成物（a-6）についてのG P C測定結果、ガラス転移温度、架橋開始温度および重合禁止剤含有量を後記表1に示す。40

#### 【0070】

##### 実施例 7

硬化性樹脂組成物（a-7）：

モノマー（1）とモノマー（2）の仕込み比を 50 / 50（モル比）とした以外は実施例1と同様にして粉末状ポリマーからなる硬化性樹脂組成物（a-7）を得た。得られた硬化性樹脂組成物のG P C測定結果、ガラス転移温度、架橋開始温度および重合禁止剤含有量を後記表1に示す。

#### 【0071】

##### 比較例 1

硬化性樹脂組成物（r a - 1）：

10

20

30

40

50

モノマー(2)のかわりに、鎖状のアルキル基を有するビニルエーテル化合物としてドデシルビニルエーテル(DDVE)を用いた以外は実施例1と同様にして粉末状ポリマーからなる硬化性樹脂組成物(ra-1)を得た。得られた硬化性樹脂組成物のGPC測定結果、ガラス転移温度、架橋開始温度および重合禁止剤含有量を後記表1に示す。

【0072】

比較例2

樹脂組成物(ra-2)：

モノマー(1)のかわりに、鎖状のアルキル基を有するビニルエーテル化合物としてn-ブチルビニルエーテル(NBVE)を用いた以外は実施例1と同様にして粉末状ポリマーからなる非架橋性の樹脂組成物(ra-2)を得た。得られた硬化性樹脂組成物のGPC測定結果、ガラス転移温度および重合禁止剤含有量を表1に示す。10

【0073】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
硬化性樹脂組成物 共重合体組成 組成比 (モル比) 重合禁止剤 ppm	(a-1) VOBA /TCDVE 20/80 36	(a-2) VEEA /TCDVE 20/80 42	(a-3) VEEM /TCDVE 20/80 40	(a-4) VOBA /CHVE 20/80 39	(a-5) VOBA /BORNVE 20/80 36	(a-6) VOBA /TCDVE 20/80 41	(a-7) VOBA /TCDVE 50/50 43	(ra-1) VOBA /DDVE 20/80 31	(ra-2) NBVE /TCDVE 20/80 32
測定項目 単位	Mw 99000	253000 2.56	261000 3.30	161000 4.35	323000 4.35	110000 2.36	25000 2.50	205000 1.92	260000 3.06
Mn			79000	37000	137000	44000	13000	67000	107000
Mw/Mn									
成形前Tg 架橋開始温度 °C	71 154	61 121	48 116	42 163	80 159	58 113	45 137	2.43 137	2.82 -38 81 -

## 【0074】

40

## 実施例 8 ~ 14、比較例 3

## 硬化物物性および成形体評価：

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 で得られた硬化性樹脂組成物を 3 cm × 3 cm × 3 mm の金型に仕込み、圧縮成型器を用いて表 2 に示した成形温度で 2 分間保持した後、段階的に圧力を上昇させ、110 kgf/cm<sup>2</sup> で 5 分間加圧して板状の成形体を得た。得られた成形体を表 2 に示した硬化温度に設定した圧縮成型器で 110 kgf/cm<sup>2</sup> の条件で 20 分間加熱して熱硬化させ、透明な硬化物 A 1 を得た。同様にして、4 cm × 3 cm × 2 mm の金型を用いて板状の硬化物 A 2 を得た。得られた硬化物の物性評価結果を後記表 2 に示す。なお、各種物性の測定方法を以下に示す。

## 【0075】

50

10

20

30

## (ア) 全光線透過率 :

J I S K 7 1 4 2 に準拠し、硬化物 A 1 を用いて分光光度計（日立製作所製、U - 2 0 0 0 ）により測定を行った。

## (イ) 屈折率・アッペ数 :

J I S K 7 1 4 2 に準拠し、硬化物 A 2 を用いて屈折率計（株式会社アタゴ製、D R - M 2 / 1 5 5 0 型）により測定を行った。

## (ウ) 吸水率 :

J I S K 7 2 0 9 に準拠し、硬化物 A 1 を用いて水に 1 日浸漬後の吸水率を測定した。

## (エ) 比重 :

J I S K 7 1 1 2 に準拠し、硬化物 A 1 を用いて電子比重計（M I R A G E 社製 S D - 1 2 0 L ）により測定を行った。

## (オ) 硬化収縮率 :

(エ)で求めた比重( p )と、同様にして求めた硬化前の成形体の比重( m )から、下記式により算出した。

$$\text{硬化収縮率} ( V ) ( \% ) = [ ( p - m ) / p ] \times 100$$

## (カ) 重量減少開始温度 5 % 重量減少温度 :

硬化物 A 1 を用いて熱重量分析(T G A)により求めた。（装置：パ - キンエルマー社製、P y r i s 1 T G A、条件：1 0 0 まで 2 0 / m i n で昇温し、1 0 0 で 5 分間保持後、6 0 0 まで 2 0 / m i n で昇温）

## 【0 0 7 6】

## 比 較 例 4

比較例 2 で得られた非硬化性の樹脂組成物(r a - 2)を用い、実施例 8 ~ 1 4 と同様にして 1 0 0 で成形して 3 c m × 3 c m × 3 m m の透明硬化物(A 1)および 4 c m × 3 c m × 2 m m の板状の硬化物(A 2)を作製し、上記に準じて光学特性、吸水率、耐熱性を測定した。結果を後記表 2 に示す。

## 【0 0 7 7】

## 比 較 例 5、6

比較のため市販の光学用グレードのポリメタクリル酸メチル(P M M A)およびポリカルボネート(P C)の光学特性、吸水率を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【0 0 7 8】

10

20

30

【表2】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硬化性樹脂組成物 共重合体組成	(a-1) VOBA /TCDVE	(a-2) VEEA /TCDVE	(a-3) VEEM /TCDVE	(a-4) VOBA /CHVE	(a-5) VOBA /BORNVE	(a-6) VOBA /TCDVE	(a-7) VOBA /TCDVE	(ra-1) VOBA /DDVE	(ra-2) NBVE /TCDVE	PMMA	PG
硬化条件 成形温度 (°C)	130	100	70	130	130	75	130	130	130	—	—
硬化温度 (°C)	180	160	155	190	210	155	180	170	—	—	—
硬化時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	—	—	—
測定項目								室温	100	—	—
全光線透過率 (%)	8.9	9.2	9.1	8.9	8.9	9.3	9.0	9.2	9.3	8.7	8.7
屈折率 (nD)	1.524	1.522	1.525	1.498	1.499	1.524	1.523	1.471	1.510	1.490	1.585
ツッペ数	55.8	49.7	51.0	55.7	49.3	45.6	55.3	55.1	50.3	61.4	29.3
吸水率 (%)	0.06	0.07	0.03	0.17	0.09	0.16	0.08	0.13	0.04	0.30	0.25
比重	1.10	1.11	1.11	1.05	1.03	1.10	1.12	0.92	—	—	—
硬化収縮 (%)	0.7	0.9	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	7.1	—	—	—
重量減少開始 温度 (°C)	354	271	249	251	309	227	265	212	262	—	—
5%重量減少 温度 (°C)	401	391	373	330	382	376	379	339	407	—	—

## 【0079】

実施例 15 ~ 20、比較例 7

液状硬化性樹脂組成物および塗膜物性：

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 で得られた硬化性樹脂組成物 (a-1) ~ (a-6) および (ra-1) に、それぞれ、光重合開始剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ダロキュアー 1173 (以下「DC1173」と記載する) と、溶媒としてのテトラヒドロフラン (以下「THF」と記載する) を表3に示した配合で混合し、溶液状の硬化性樹脂組成物 (b-1) ~ (b-6) および (rb-1) を調製した。

## 【0080】

レプリケーターを用いて各組成物をステンレス板 2 枚にそれぞれ塗布し、1 枚は、UV

照射（装置：セン特殊光源株式会社製「ハンディ・キュアラブ」、条件：12.0 mW/cm<sup>2</sup> × 30秒）して塗膜を硬化させた（試験片B1）。残りの一枚は170℃の乾燥器で30分加熱して溶媒を乾燥・硬化させた（試験片B2）。

#### 【0081】

試験片B1およびB2について、以下の方法により外観および耐溶剤性を評価した。また、熱硬化試料（試験片B2）について、鉛筆硬度および密着性を評価した。これらの結果を後記表3に示す。

#### 【0082】

##### (ア) 外観：

目視により表面状態を観測し、以下の基準により評価した。

10

評価：評価内容

外観良好

× 平坦性に欠け、表面にしわがよっている。

##### (イ) 耐溶剤性：

塗膜上にアセトンを滴下したのちキムワイプで払拭し、目視により表面状態を観測して、以下の基準により評価した。

評価：評価内容

溶解なし

最表面のみ溶解

一部溶解

× 完全溶解

20

##### (ウ) 鉛筆硬度：

JIS K 5400に準じて評価を行った。

##### (エ) 密着性：

JIS K 5400に準じて碁盤目剥離試験を行った。100マスのうち剥離せずに残存したマスの数を示した。

#### 【0083】

##### 比較例 8

##### 液状樹脂組成物(r c - 2)および塗膜物性：

比較例2で得られた非硬化性の樹脂組成物(r a - 2)と、光重合開始剤としてDC1173と、溶媒としてのTHFとを表3に示した配合で混合し、実施例15～20と同様にして溶液状の樹脂組成物(r b - 2)を調製し、ステンレス板に塗布して試験片B1～B2を作製し、塗膜物性を測定した。この結果を後記表3に示す。

30

#### 【0084】

##### 比較例 9～10

##### 液状硬化性組成物(r c - 1)～(r c - 2)および塗膜物性：

VOPA、シクロヘキシリルビニルエーテル、光ラジカル重合開始剤であるDC1173、カチオン重合開始剤であるサンアプロ社製CPI-100P（スルホニウム・PF<sup>6-</sup>塩）および溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)を表3に示した配合で混合して、液状の硬化性組成物(r c - 1)～(r c - 2)を調製した。これらの組成物を、実施例15～20と同様にステンレス板に塗布して試験片B1およびB2を作製したが、上記熱硬化条件ではいずれも硬化膜は得られなかった。そこで、UV硬化させた試験片(B1)について上記方法に準じて外観および耐溶剤性を評価した。また、UV硬化させた試験片の鉛筆硬度を測定したところ、何れも測定不能(2B以下)であった。これらの結果を表3に示す。

40

#### 【0085】

【表3】

	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0
組成物 共重合体組成 配 合	(b-1) VOBA /TCDVE	(b-2) VEEA /TCDVE	(b-3) VEEM /TCDVE	(b-4) VOBA /CHVE	(b-5) VOBA /BORNVE	(b-6) VOBA /TCDVE	(rb-1) VOBA /DDVE	(rb-2) NBVE /TCDVE	(rc-1) —	(rc-2) —
共重合体 テトラヒドロフラン	30部	30部	30部	30部	30部	30部	30部	30部	—	—
VOBA	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	40部	40部
CHVE	—	—	—	—	—	—	—	—	20部	50部
重合開始剤 DC1173 <sup>1</sup> CP-100P <sup>2</sup>	5部	5部	5部	5部	5部	5部	5部	5部	2.5部	2.5部
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5部	2.5部
測定項目 外 観	試験片 B 1	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	B 2	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐熱性	B 1	○	○	○	△	○	×	○	×	△
	B 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度 密 着 性	B 2	3 H	3 H	3 H	3 H	3 H	3 H	H	100/100	100/100
	B 2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

注) 共重合体配合量中には、重合禁止剤を含む。

\*1 DC1173 : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 ダロキュアーレー1173 (ヒドロキシケトン)

\*2 CPI-100P : サンアプロ社製 トリアリールスルホニウム・PF<sub>6</sub>-塩

## 【0086】

表2から明らかなように、側鎖に架橋性の(メタ)アクリロイル基と、側鎖に脂環構造を有するビニルエーテル系共重合体を含む本発明の硬化性樹脂組成物は、PMMAと比較して高い屈折率を有し、ポリカーボネートと比較して複屈折が小さく透明性に優れ、光学材料として好適な光学特性を有するものであった。更に、PMMA、ポリカーボネートと比較して吸水性が低く、吸湿に対する寸法安定性や耐候性等の物性自体に優れる。

## 【0087】

また、表2および表3から明らかなように、本発明の硬化性樹脂組成物は、側鎖に架橋性の(メタ)アクリロイル基と脂環構造を含むことにより、硬化時の収縮が小さく、耐熱

性、耐溶剤性等の性能に優れるものであった。特に、ポルニル基、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカニル基など、2環以上の環を有する架橋脂環構造を有するビニルエーテル化合物を用いた共重合体を含有する硬化性樹脂組成物が、低吸水性、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた硬化物を与えることが示され、中でもトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2,6</sup> ] デカニルビニルエーテルを用いた共重合体を含有する硬化性樹脂組成物が、光学特性、低吸水性、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた硬化物を与えることが示された。

#### 【 0 0 8 8 】

これに対して、比較例 3 に示されるように、側鎖に架橋性の（メタ）アクリロイル基を含むが、側鎖に脂環構造を含まないビニルエーテル系共重合体を用いた場合には、硬化収縮率が大きく寸法安定性に劣るうえ、屈折率が低く光学特性も不十分であり、重量減少開始温度および 5 % 重量減少温度が低く耐熱性に劣っており、硬度、UV 硬化後の耐溶剤性も不十分であった。10

#### 【 0 0 8 9 】

また、比較例 4 に示されるように、側鎖に脂環構造を含まないビニルエーテル系共重合体を含むが、側鎖に架橋性の（メタ）アクリロイル基を含まない共重合体を用いた場合には、光学特性、耐熱性等は満足できる値を示すが、硬度が低く、耐溶剤性も不十分であった。

#### 【 0 0 9 0 】

更に、比較例 7 から明らかなように、架橋性の（メタ）アクリロイル基を含むビニルエーテルと、脂環構造を含むビニルエーテルを配合した硬化性組成物を用いた場合は、加熱では硬化が起こらず、UV 硬化の場合は硬化膜が得られたが表面にしわが見られ硬化時の収縮が大きい事が確認された。また、耐溶剤性、硬度等も不十分であった。20

#### 【 産業上の利用可能性 】

#### 【 0 0 9 1 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、成形材料、光学材料、被覆材、封止材料、接着剤、塗料等の用途に広範囲に利用できる。これらの中でも特に、得られた硬化物の透明性などの特性を生かし、レンズ、導波路などの光学部品、およびそれらの被覆材、封止材料等として好適に使用することができるものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 西浦 崇雄  
千葉県市原市五井南海岸 3 番地 丸善石油化学株式会社内

(72)発明者 鎌田 亜美  
千葉県市原市五井南海岸 3 番地 丸善石油化学株式会社内

(72)発明者 羽場 一彦  
千葉県市原市五井南海岸 3 番地 丸善石油化学株式会社内

(72)発明者 澤田 悟郎  
千葉県市原市五井南海岸 3 番地 丸善石油化学株式会社内

審査官 藤井 黙

(56)参考文献 特開平01-102501(JP,A)  
特開2004-162074(JP,A)  
特開2005-115359(JP,A)  
特開2007-231227(JP,A)  
特開2008-063400(JP,A)  
特開2008-214453(JP,A)  
特開2009-073902(JP,A)  
特開2009-173716(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 29/00 - 29/14  
C 08 L 33/00 - 33/26  
C 08 F 283/01  
C 08 F 290/00 - 290/14  
C 08 F 299/00 - 299/08  
C A p l u s (S T N)  
R E G I S T R Y (S T N)