

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7297559号
(P7297559)

(45)発行日 令和5年6月26日(2023.6.26)

(24)登録日 令和5年6月16日(2023.6.16)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 L 33/14 (2006.01) C 0 8 L 33/14
C 0 8 K 7/22 (2006.01) C 0 8 K 7/22

請求項の数 7 (全18頁)

(21)出願番号	特願2019-122246(P2019-122246)	(73)特許権者	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	令和1年6月28日(2019.6.28)	(74)代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(65)公開番号	特開2021-8550(P2021-8550A)	(74)代理人	100120891 弁理士 林 一好
(43)公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)	(72)発明者	瀬下 武広 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
審査請求日	令和4年3月9日(2022.3.9)	(72)発明者	武内 弘明 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72)発明者	井上 朋之 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(a1)で表される構造単位と、下記式(a2)で表される構造単位とを含む樹脂と、

(B) シェル部分が樹脂により構成される中空粒子と、

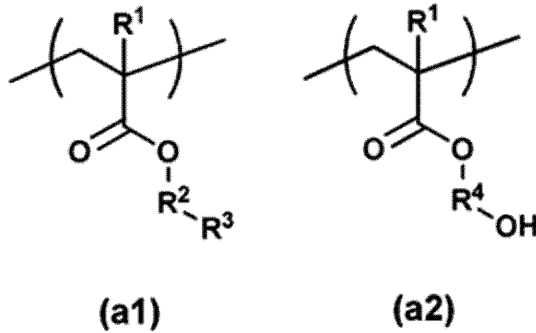
(S) 有機溶媒と、

を含む、硬化性樹脂組成物であって、

前記(B)中空粒子の平均粒径が20nm以上300nm以下である、硬化性樹脂組成物

。

【化 1】



10

(式(a1)及び(a2)中、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、 R^2 は、単結合、又は炭素原子数1以上5以下のアルキレン基であり、 R^3 は、構造中にエポキシ基を含む炭素原子数2以上30以下の1価の有機基であり、 R^4 は、2価の炭化水素基である。)

【請求項 2】

20

前記硬化性樹脂組成物中の全固形分における前記(A)樹脂の含有割合が20質量%以上90質量%以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記硬化性樹脂組成物中の全固形分における前記(B)中空粒子の含有割合が10質量%以上80質量%以下である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(A)樹脂の全構造単位中の、前記式(a1)で表される構造単位の割合が20モル%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(A)樹脂の全構造単位中の、前記式(a2)で表される構造単位の割合が3モル%以上40モル%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【請求項 7】

屈折率が1.50以下である、請求項6に記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物及び硬化物に関する。

【背景技術】

40

【0002】

従来、樹脂材料として屈折率が適切に調節された材料が知られており、このような材料は光学分野等に用いられている。例えば、特許文献1には、オキセタン化合物、エポキシ化合物に加え、特定の構造を有するフッ素含有硬化性化合物を有するコーティング組成物が開示されており、このような組成物により、基材への密着性や機械的強度に優れる低屈折率層が形成できるとされている。

【0003】

また、低屈折率材料を実現する手段として、以前より、シェル部分がシリカであり、内部に空隙を有する粒子(中空シリカ)が知られていたが(例えば特許文献2等参照)、近年においては、上述のような低屈折率を有する材料を実現するために、特許文献3、4に

50

示されるようなシェルに有機材料（樹脂）が用いられた中空粒子も注目されてきている。このような中空粒子は、中空シリカよりも軽量であり、バインダー樹脂への親和性も見込まれるため、各種用途への展開も期待できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2005-316415号公報

特開2009-108155号公報

国際公開第2018/051794号パンフレット

国際公開第2017/163439号パンフレット

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、光学部材を形成するにあたっては、いったん低屈折率層を形成した後に、当該低屈折率層に、屈折率の異なる層を積層させる場合がある。このような積層プロセスは低屈折率層に、別途、樹脂材料が有機溶媒に溶解したワニス等を展開し行われるが、上述の低屈折率層が有機溶媒への耐性を有していないと、低屈折率層の膜厚が担保できなかったり、所望の屈折率が達成できなかつたりするという懸念がある。

【0006】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであり、高い耐溶剤性を有する低屈折材料を

20

実現できる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特定の構造を有する樹脂と、特定の中空粒子とを組み合わせる樹脂を用いることにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

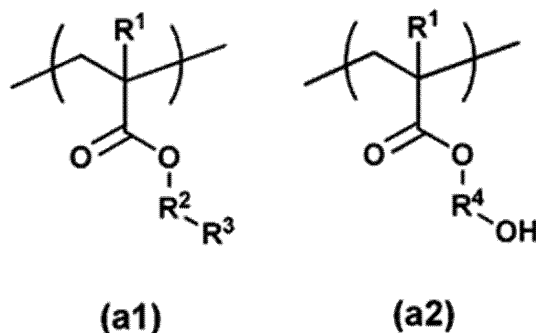
本発明の第1の態様は、
(A) 下記式(a1)で表される構造単位と、下記式(a2)で表される構造単位とを含む樹脂と、

(B) シェル部分が樹脂により構成される中空粒子と、

30

(S) 有機溶媒と、
を含む、硬化性樹脂組成物。

【化1】



40

(式(a1)及び(a2)中、R¹は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R²は、単結合、又は炭素原子数1以上5以下のアルキレン基であり、R³は、構造中にエポキシ基を含む炭素原子数2以上30以下の1価の有機基であり、R⁴は、2価の炭化水素基である。)

50

【 0 0 0 9 】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様にかかる硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高い耐溶剤性を有する低屈折材料を実現できる硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。

また、本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの総称を(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸の総称を示す。

【 0 0 1 2 】

硬化性樹脂組成物

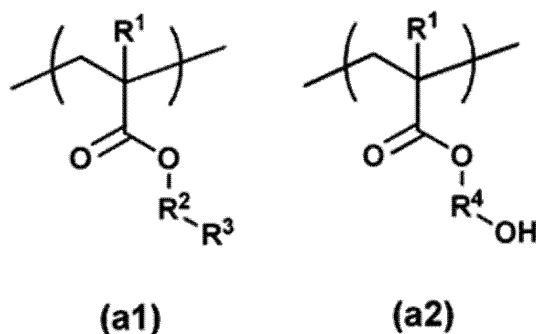
本実施形態の硬化性樹脂組成物は、以下の成分(A)、成分(B)及び成分(S)を必須成分として含む。

(A) 下記式(a1)で表される構造単位と、下記式(a2)で表される構造単位とを含む樹脂

(B) シェル部分が樹脂により構成される中空粒子

(S) 有機溶媒

【 化 2 】



(式(a1)及び(a2)中、R¹は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R²は、単結合、又は炭素原子数1以上5以下のアルキレン基であり、R³は、構造中にエポキシ基を含む炭素原子数2以上30以下の1価の有機基であり、R⁴は、2価の炭化水素基である。)

【 0 0 1 3 】

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、硬化物における高い耐溶剤性(耐薬品性)を発現できる。その理由は定かなものではないが、上述の(A)樹脂を適用した場合、この(A)樹脂は(B)中空粒子のシェルを構成する樹脂との親和性が高く、硬化時に密なマトリクスを形成することが一因と考えられる。

以下、本実施形態の硬化性樹脂組成物に含まれる必須成分及び任意成分について説明を続ける。

【 0 0 1 4 】

(A) 樹脂

(A) 樹脂は、下記式(a1)で表される構造単位、下記式(a2)で表される構造単位を含む。

10

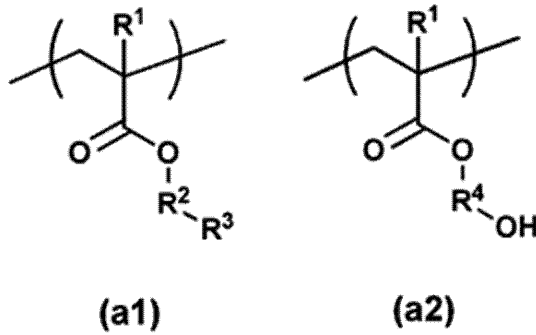
20

30

40

50

【化 3】



10

(式(a1)及び(a2)中、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、 R^2 は、単結合、又は炭素原子数1以上5以下のアルキレン基であり、 R^3 は、構造中にエポキシ基を含む炭素原子数2以上30以下の1価の有機基であり、 R^4 は、2価の炭化水素基である。)

【0015】

20

以下、式(a1)で表される構造単位について「構造単位A1」とも記し、式(a2)で表される構造単位について「構造単位A2」とも記す。

【0016】

<構造単位A1>

上記式(a1)で表される構造単位A1は、 R^3 中にエポキシ基を含み、これにより樹脂としての硬化性を発現する。

【0017】

R^2 として用いることのできるアルキレン基の炭素原子数1以上5以下であり、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下、さらに好ましくは1又は2である。アルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

30

【0018】

R^3 は構造中にエポキシ基を含む炭素原子数2以上30以下の1価の有機基であるが、当該エポキシ基は脂環式エポキシ基も包含し、また R^3 はその構造中にエポキシ基を構成する酸素原子以外のヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい。

当該ヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子等が挙げられ、また、当該ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0019】

構造単位A1は、例えばエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを重合反応に供することにより形成することができる。

40

エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、鎖状脂肪族エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルであっても、後述するような、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルであってもよい。また、エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、芳香族基を含んでいてもよい。エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルの中では、鎖状脂肪族エポキシ基を有する脂肪族(メタ)アクリル酸エステルや、脂環式エポキシ基を有する脂肪族(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

なお、構造単位A1は、樹脂中に、ブロック状に存在していてもよく、ランダムに存在していてもよい。

【0020】

芳香族基を含み、エポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルの例としては、4 -

50

グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、2-グリシジルオキシフェニル(メタ)アクリレート、4-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート、及び2-グリシジルオキシフェニルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】

鎖状脂肪族エポキシ基を有する脂肪族(メタ)アクリル酸エステルの例としては、エポキシアルキル(メタ)アクリレート、及びエポキシアルキルオキシアルキル(メタ)アクリレート等のような、エステル基(-O-CO-)中のオキシ基(-O-)に鎖状脂肪族エポキシ基が結合する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。このような(メタ)アクリル酸エステルが有する鎖状脂肪族エポキシ基は、鎖中に1又は複数のオキシ基(-O-)を含んでいてもよい。鎖状脂肪族エポキシ基の炭素原子数は、特に限定されないが、3以上20以下が好ましく、3以上15以下がより好ましく、3以上10以下が特に好ましい。

【0022】

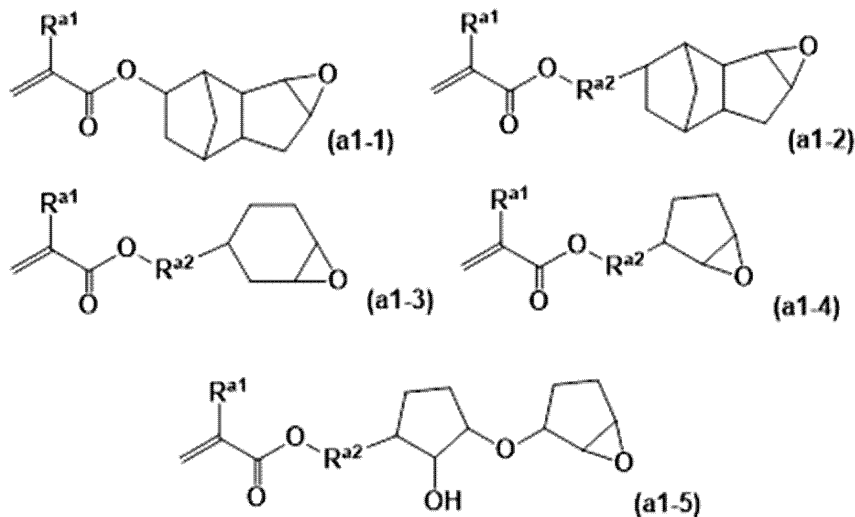
鎖状脂肪族エポキシ基を有する脂肪族(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート等のエポキシアルキル(メタ)アクリレート；2-グリシジルオキシエチル(メタ)アクリレート、3-グリシジルオキシ-n-プロピル(メタ)アクリレート、4-グリシジルオキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、5-グリシジルオキシ-n-ヘキシル(メタ)アクリレート、6-グリシジルオキシ-n-ヘキシル(メタ)アクリレート等のエポキシアルキルオキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0023】

脂環式エポキシ基を有する脂肪族(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば下記式(a1-1)~(a1-15)で表される化合物が挙げられる。これらの中でも、下記式(a1-1)~(a1-5)で表される化合物が好ましく、下記式(a1-1)~(a1-3)で表される化合物がより好ましい。また、これら各化合物に関し、脂環に対するエステル基の酸素原子の結合部位はここで示されているものに限られず、一部位置異性体を含んでいてもよい。

【0024】

【化4】



【0025】

10

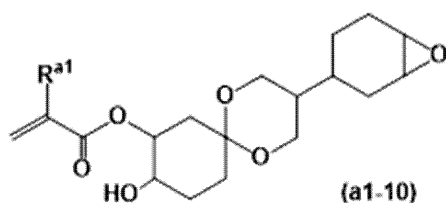
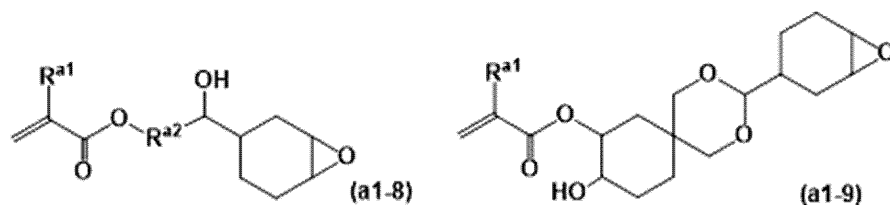
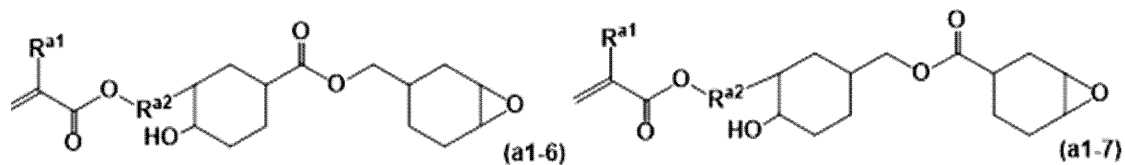
20

30

40

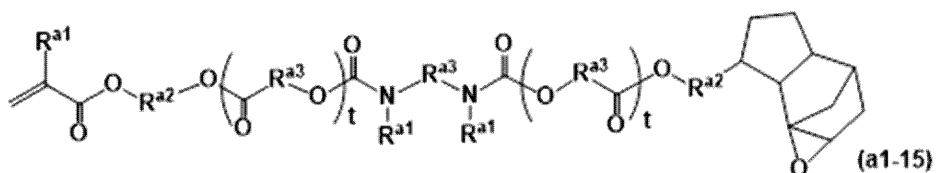
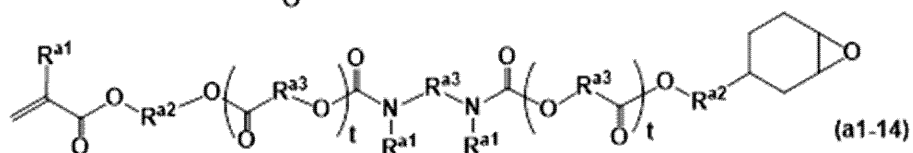
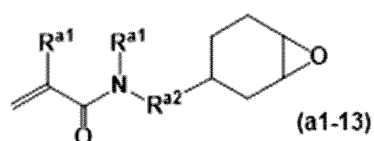
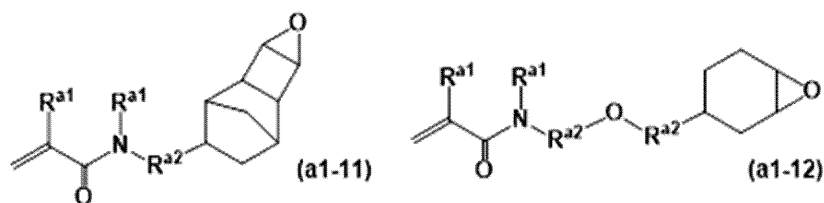
50

【化5】



【0026】

【化6】



【0027】

上記式中、 R^{a1} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{a2} は炭素原子数1以上6以下の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示し、 R^{a3} は炭素原子数1以上10以下の2価の炭化水素基を示し、 t は0以上10以下の整数を示す。 R^{a2} としては、直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が好ましい。 R^{a3} としては、例えば

10

20

30

40

50

メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、フェニレン基、シクロヘキシレン基が好ましい。

【0028】

(A)樹脂における構造単位A1の量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。(A)樹脂中の構造単位A1の含有量は、硬化性の点から、樹脂の全構造単位に対して、例えば20モル%以上であり、20モル%以上95モル%以下が好ましく、30モル%以上90モル%以下がより好ましく、50モル%以上85モル%以下がさらに好ましい。

【0029】

<構造単位A2>

構造単位A2は、前述の式(a2)で表される構造単位である。

【0030】

式(a2)中、R⁴は2価の炭化水素基である。R⁴としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族部分と芳香族部分とを有する炭化水素基であってもよい。樹脂の硬化性の点からは、R⁴は2価の脂肪族炭化水素基であるのが好ましい。R⁴が2価の脂肪族炭化水素基である場合、脂肪族炭化水素基の構造は、直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、環状であっても、これらを組み合わせた構造であってもよく、直鎖状が好ましい。

【0031】

R⁴としての炭化水素基の炭素原子数は特に限定されない。炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、炭素原子数は1以上20以下が好ましく、2以上10以下がより好ましく、2以上6以下が特に好ましい。炭化水素基が、芳香族基であるか、脂肪族部分と芳香族部分とを有する炭化水素基である場合、炭素原子数は6以上20以下が好ましく、6以上12以下がより好ましい。

【0032】

2価の脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、エタン-1,1-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基、オクタデカン-1,18-ジイル基、ノナデカン-1,19-ジイル基、及びイコサン-1,20-ジイル基が挙げられる。

これらの中では、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、トリデカン-1,13-ジイル基、テトラデカン-1,14-ジイル基、ペンタデカン-1,15-ジイル基、ヘキサデカン-1,16-ジイル基、ヘプタデカン-1,17-ジイル基、オクタデカン-1,18-ジイル基、ノナデカン-1,19-ジイル基、及びイコサン-1,20-ジイル基が好ましく、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、及びデカン-1,10-ジイル基がより好ましく、エタン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、及びヘキサン-1,6-ジイル基がより好ましい。

【0033】

2価の芳香族炭化水素基の具体例としては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o

10

20

30

40

50

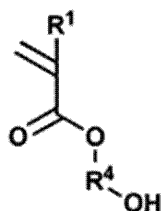
- フェニレン基、ナフタレン - 1 , 4 - ジイル基、ナフタレン - 2 , 6 - ジイル基、及びナフタレン - 2 , 7 - ジイル基等が挙げられ、p - フェニレン基、m - フェニレン基が好ましく、p - フェニレン基がより好ましい。

【 0 0 3 4 】

構造単位 A 2 は、下記式 (a - I I) で表される (メタ) アクリル酸エステルを、他の構造単位を与える単量体と共重合させることにより、樹脂中に組み入れられる。

構造単位 A 2 は、樹脂中に、ブロック状に存在していてもよく、ランダムに存在していてもよい。

【 化 7 】



(a-II)

(式 (a - I I) 中、R¹ 及び R⁴ は、式 (a 2) と同様である。)

【 0 0 3 5 】

構造単位 A 2 を与える (メタ) アクリル酸エステルの好適な具体例としては、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、4 - ヒドロキシフェニルアクリレート、4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート、3 - ヒドロキシフェニルアクリレート、及び 3 - ヒドロキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。

これらの中では、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシフェニルアクリレート及び 4 - ヒドロキシフェニルメタクリレートが好ましい。

【 0 0 3 6 】

(A) 樹脂における構造単位 A 2 の量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

(A) 樹脂中の構造単位 A 2 の含有量は、硬化性の点から、樹脂の全構造単位に対して、3 モル % 以上 4 0 モル % 以下が好ましく、5 モル % 以上 3 0 モル % 以下がより好ましく、1 0 モル % 以上 2 5 モル % 以下がさらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

< その他の構造単位 >

(A) 樹脂は、上述の構造単位 A 1 及び構造単位 A 2 のみから構成されてもよいが、本発明の目的を阻害しない範囲において、前述の構造単位 A 1、及び構造単位 A 2 以外にその他構造単位を含んでいてもよい。

【 0 0 3 8 】

その他の構造単位としては、例えば、上記以外の (メタ) アクリル酸エステルに由来する構造単位が挙げられる。このような (メタ) アクリル酸エステルは、下記式 (a - I I I) で表されるものであって、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。

【 0 0 3 9 】

10

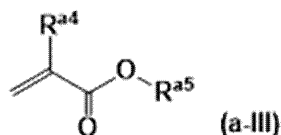
20

30

40

50

【化 8】



【0040】

上記式 (a - I I I) 中、 R^{a4} は、水素原子又はメチル基である。 R^{a5} は、活性水素を含む基を有さない有機基である。

10

活性水素を含む基としては、例えば、水酸基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基等が挙げられる。この有機基は、該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

【0041】

R^{a5} の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、本発明の効果が損なわれない限り特に限定されず、ハロゲン原子、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、シリル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アリールオキシアルキル基、アリールチオアルキル基、 N, N -ジ置換アミノ基 ($-NRR'$: R 及び R' はそれぞれ独立に炭化水素基を示す) 等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

20

【0042】

R^{a5} としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基が好ましく、これらの基は、ハロゲン原子、アルキル基、又は複素環基で置換されていてもよい。また、これらの基がアルキレン部分を含む場合、アルキレン部分は、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合により中断されていてもよい。

【0043】

アルキル基が、直鎖状又は分岐鎖状のものである場合、その炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、1以上15以下がより好ましく、1以上10以下が特に好ましい。好適なアルキル基の例としては、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、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 sec -オクチル基、 $tert$ -オクチル基、 n -ノニル基、イソノニル基、 n -デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。

30

【0044】

R^{a5} が、脂環式基、又は脂環式基を含む基である場合、好適な脂環式基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等単環の脂環式基や、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、及びテトラシクロドデシル基等の多環の脂環式基が挙げられる。

40

【0045】

その他の構造単位を与える、上記の (メタ) アクリル酸エステル以外の単量体としては、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類等が挙げられる。これらのモノマーは、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0046】

アリル化合物としては、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等のアリルエステル類；アリルオキシエタノール；等が挙げられる。

50

【 0 0 4 7 】

ビニルエーテル類としては、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1 - メチル - 2 , 2 - ジメチルプロピルビニルエーテル、2 - エチルブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル - 2 , 4 - ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテル等のビニルアリーールエーテル；等が挙げられる。

10

【 0 0 4 8 】

ビニルエステル類としては、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル - - フェニルブチレート、安息香酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニル等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

スチレン類としては、スチレン；メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン等のアルキルスチレン；メトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、ジメトキシスチレン等のアルコキシスチレン；クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、2 - プロモ - 4 - トリフルオロメチルスチレン、4 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルスチレン等のハロスチレン；等が挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

(A) 樹脂が、前述の構造単位 A 1 及び構造単位 A 2 以外にその他構造単位を含む場合、(A) 樹脂中の構造単位 A 1 及び構造単位 A 2 の総量は、(A) 樹脂中の全構造単位に対して 8 0 モル % 以上が好ましく、9 0 モル % 以上がより好ましく、9 5 モル % 以上が特に好ましい。

30

【 0 0 5 1 】

< (A) 樹脂の製造方法 >

以上説明した (A) 樹脂の製造方法は特に限定されない。一般的には、前述の構造単位 A 1、及び構造単位 A 2 を与える単量体と、必要に応じてその他の構造単位を与える単量体とを、それぞれ所定量混合した後、適当な溶剤中にて、重合開始剤の存在下に、例えば、5 0 以上 1 2 0 以下の温度範囲において重合を行うことにより、(A) 樹脂が得られる。(A) 樹脂は、有機溶媒との溶液として得られることが多いが、溶液として得られた (A) 樹脂を、そのまま後述する硬化性樹脂組成物に配合してもよいし、一旦固形状のポリマーとして析出させた (A) 樹脂を硬化性樹脂組成物に配合してもよい。

40

【 0 0 5 2 】

上記の方法により得られる (A) 樹脂の重量平均分子量は、5 0 0 0 以上が好ましく、7 5 0 0 以上 1 0 0 0 0 以下がより好ましく、1 0 0 0 0 以上 8 0 0 0 0 以下が特に好ましい。重量平均分子量は、GPC により測定される、ポリスチレン換算の分子量である。樹脂の重量平均分子量がある程度大きいことにより、耐溶剤性や、耐熱分解性に優れた硬化物を形成しやすい。

【 0 0 5 3 】

50

上記(A)樹脂の含有量は組成物の全固形分を基準として、20質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、30質量%以上85質量%以下とすることがより好ましく、40質量%以上80質量%以下とすることが特に好ましい。

このような範囲に設定することにより、耐溶剤性に優れた硬化物を得やすくなる。

【0054】

(B)中空粒子

本実施形態の硬化性樹脂組成物に含まれる(B)中空粒子は、シェル部分が樹脂により構成されることが特徴である。

【0055】

この(B)中空粒子は、外殻となるシェル部分と内部の空隙によって構成される粒子であるが、当該シェル部分は、単層であっても複数の層であってもよく、シェル部分が複数の層となる場合は、各々の層がことなる樹脂成分により構成されていてもよい。

10

また、(B)中空粒子は、前述の(A)樹脂等との親和性を高めるため、公知の手法により表面処理が施されていてもよい。

【0056】

具体的な(B)中空粒子の例としては、W/O/Wエマルジョンを懸濁重合したポリエステル系多孔粒子、アクリル系多孔粒子、シード重合法で作られるスチレン-アクリル系の中空ラテックス、塩化ビニリデン-アクリロニトリル系、アクリロニトリル系の熱膨張性マイクロカプセル等が挙げられる。

また、上述の特許文献3、4に開示されているような中空粒子も好適に用いることができ、上市されている中空粒子として、テクポリマー(登録商標)NH(積水化成工業株式会社)等も使用できる。

20

【0057】

上記(B)中空粒子の平均粒径は、硬化性樹脂組成物を適用する用途により適宜設定できるが、例えば、20nm以上300nm以下の範囲であり、30nm以上200nm以下の範囲が好ましく、50nm以上150nm以下の範囲がさらに好ましい。

上記(B)中空粒子のシェル層の厚さは、(B)中空粒子の平均粒径をX[nm]としたときに、例えば $0.03 \times X$ 以上 $0.60 \times X$ 以下の範囲に設定され、 $0.05 \times X$ 以上 $0.50 \times X$ 以下の範囲に設定されることが好ましく、 $0.10 \times X$ 以上 $0.40 \times X$ 以下の範囲に設定されることがより好ましい。

30

より典型的には、上記(B)中空粒子の平均粒径は、50nm以上150nm以下の範囲に設定され、(B)中空粒子のシェル層の厚さは、5nm以上30nm以下の範囲に設定されることが好ましい。

このような範囲に設定されることで、硬化性樹脂組成物を硬化させた際の機械強度と、屈折率の低さの双方のバランスをとることができる。

なお、(B)中空粒子の平均粒径は例えば動的光散乱法を用いて測定することができ、(B)中空粒子のシェル層の厚さは、無作為に選んだ粒子50個について、その断面を観察することで測定することができる。

【0058】

上記(B)中空粒子の含有量は組成物の全固形分を基準として、10質量%以上80質量%以下とすることが好ましく、15質量%以上70質量%以下とすることがより好ましく、20質量%以上60質量%以下とすることが特に好ましい。

40

このような範囲に設定することにより、耐溶剤性に優れた硬化物を得やすくなる。

【0059】

(S)有機溶媒

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、(S)有機溶媒を含むことを特徴とする。

この(S)有機溶媒の好適な例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、及

50

びプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール類のモノアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコール類のモノアルキルエーテルアセテート；トルエン、及びキシレン等の芳香族溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルピン酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びγ-ブチロラクトン等のエステル類が挙げられる。

10

【0060】

これらの(S)有機溶媒のなかでは、硬化性樹脂組成物を塗布する際の塗膜のレベリング性の点等から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、及び乳酸ブチルが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、及びシクロヘキサノンがより好ましい。

20

硬化性樹脂組成物に含まれる(S)有機溶媒は1種であっても複数種の組み合わせであってもよい。

【0061】

硬化性樹脂組成物における(S)有機溶媒の使用量は特に限定されず、硬化性樹脂組成物の用途に応じて、粘度等を勘案のうえ適宜決定される。

(S)有機溶媒の使用量は、硬化性樹脂組成物における固形分濃度が1質量%以上となるように設定することが好ましく、2質量%以上となるように設定することがより好ましく、3質量%以上となるように設定することがさらに好ましい。また、(S)有機溶媒の使用量は、硬化性樹脂組成物における固形分濃度が4.5質量%以下となるように設定することが好ましく、3.0質量%以下となるように設定することがより好ましく、2.5質量%以下となるように設定することがさらに好ましい。

30

【0062】

以下、硬化性樹脂組成物に任意成分として含ませてもよい成分について説明する。

【0063】

(C)エポキシ化合物

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、(C)エポキシ化合物を含んでいてもよい。

なお、ここでの(C)エポキシ化合物は、前述の成分(A)には該当しないものである。

【0064】

(C)エポキシ化合物としては、従来から広く知られる種々のエポキシ化合物を用いることができる。かかるエポキシ化合物の分子量は特に限定されない。エポキシ化合物の中では、耐熱性、耐化学薬品性、機械的特性等に優れる硬化膜を形成しやすい点から、分子内に2以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が好ましい。

40

【0065】

多官能エポキシ化合物は、2官能以上のエポキシ化合物であれば特に限定されない。多官能エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びピフェニル型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂；ダイマー酸グリシジルエステル、及びトリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノ

50

フェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、及びテトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 2 - [4 - [1 , 1 - ビス [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] エチル] フェニル] プロパン、及び 1 , 3 - ビス [4 - [1 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 1 - [4 - [1 - [4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチル] フェノキシ] - 2 - プロパノール等の 3 官能型エポキシ樹脂；テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、及びテトラグリシドキシビフェニル等の 4 官能型エポキシ樹脂が挙げられる。

10

【 0 0 6 6 】

また、脂環式エポキシ化合物も、高硬度の硬化物を与える点で多官能エポキシ化合物として好ましい。脂環式エポキシ化合物の具体例としては、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル - 5 , 5 - スピロ - 3 , 4 - エポキシ) シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス (3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3 ' , 4 ' - エポキシ - 6 ' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、 - カプロラクトン変性 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 - メチル - - バレロラクトン変性 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキサン) 、エチレングリコールのジ (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、エチレンビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート) 、エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、及びエポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

20

硬化性樹脂組成物に (C) エポキシ化合物を含ませる場合、その含有量は、上記 (A) 樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 質量部以上 1 0 0 質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは、3 質量部以上 5 0 質量部以下である。

30

【 0 0 6 7 】

(D) 界面活性剤

界面活性剤としては、フッ素原子含有界面活性剤、ケイ素原子含有界面活性剤等が挙げられ、フッ素原子含有界面活性剤としては、アルキレンオキサイド鎖を有するフッ素系界面活性剤が好ましく、ケイ素原子含有界面活性剤としては、アルキレンオキサイド鎖を有するポリシロキサン系界面活性剤が好ましい。

フッ素原子含有界面活性剤の好適な具体例としては、例えば、ポリフォックスシリーズの P F - 6 3 6 、 P F - 6 3 2 0 、 P F - 6 5 6 、 P F - 6 5 2 0 (いずれも商品名、オムノバ社製) 等が挙げられる。

40

ケイ素原子含有界面活性剤の好適な具体例としては、B Y K - 3 0 7 、 B Y K - 3 3 3 、 B Y K - 3 7 8 (いずれも商品名、ビッケミー社製) 等が挙げられる。

硬化性樹脂組成物に (D) 界面活性剤を含ませる場合、その含有量は、上記 (A) 樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 質量部以上 1 質量部以下であることが好ましい。さらに好ましくは、0 . 0 3 質量部以上 0 . 8 質量部以下である。

【 0 0 6 8 】

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、さらに種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤の例としては、架橋剤、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、密着助剤、酸発生剤、及びラジカル発生剤等が挙げられる。また、硬化性樹脂組成物は、(B) 成分以外のフィラー (例えば、中空構造になっていない

50

シリカや、中空シリカ、酸化ジルコニウム等)を含んでいてもよい。

【0069】

硬化性樹脂組成物の調製方法

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合、攪拌して調製される。上記の各成分を、混合、攪拌する際に使用できる装置としては、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等が挙げられる。上記の各成分を均一に混合した後に、得られた混合物を、さらにメッシュ、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

【0070】

硬化物

上記の硬化性樹脂組成物は、加熱工程に付すことにより硬化物へと変換される。

硬化物の屈折率は、1.50以下が好ましく、1.48以下がより好ましく、1.45以下がより好ましい。屈折率の下限は特に限定されないが、例えば、1.20以上である。

上記の硬化物は高い耐溶剤性を有する。このため、有機溶剤を含む接着剤が適用される用途や、有機溶剤を含むワニス等を用いて硬化物上に他の層を形成して積層材量を製造する用途に好適に用いられる。

より具体的には、硬化物をアセトンに室温(23)条件下5分間浸漬した場合に、厚さの減少量を5%以下にできる。(典型的な例として、上記の硬化性樹脂組成物により1 μ mの硬化物を作製し、当該硬化物をアセトンに室温(23)条件下5分間浸漬した場合に、硬化膜の厚さの減少量を0.05 μ m以下とすることができる。)

【0071】

硬化物の製造方法

以下、上記の硬化物の製造方法について説明する。

硬化物の製造方法は、

上記の硬化性樹脂組成物を、所定の形状に成形する成形工程と、

成形された硬化性樹脂組成物を加熱により硬化させる硬化工程と、

を含む。

【0072】

成形工程において、成形後の形状や、成形方法については特に限定されない。

所定の形状を成形する方法としては、例えば、基材上に、ワニス状の硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した後に、塗膜から溶剤を除去する方法及び所定の形状の凹部を有するモールドに、硬化性樹脂組成物を充填した後に、モールド内の組成物から溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0073】

基材上にワニス状の硬化性樹脂組成物を塗布する方法は、特に限定されない。例えば、ロールコーター、リバースコーター、パーコーター、スリットコーター等の接触転写型塗布装置や、スピナー(回転式塗布装置)、カーテンフローコーター等の非接触型塗布装置を用いて、上の樹脂を含む組成物を基材上に、所望の膜厚となるよう塗布して塗布膜を形成できる。

【0074】

上記の方法により硬化性樹脂組成物を成形した後、適宜、加熱処理(プレバーク(ポストアプライバーク(PAB))処理)して溶剤を除去することによって、所望の形状に成形される。

プレバークの温度は、溶剤の沸点等を考慮して適宜選択される。プレバークは、溶剤が十分に除去される前に、樹脂が硬化すること防ぐために、減圧下に低温で行われてもよい。

【0075】

プレバークの方法としては、特に限定されず、例えば(i)ホットプレートを用いて80以上120以下(好ましくは85以上100以下、より好ましくは85以上95以下)の温度において60秒以上120秒以下の時間乾燥する方法、(ii)室温において数時間以上数日間以下の範囲内放置する方法、(iii)温風ヒーターや赤外線ヒーター中に数十分以上数時間以下の範囲内の時間、基材を入れて溶剤を除去する方法、

10

20

30

40

50

のいずれでもよい。

【0076】

上記のようにして形成された塗布膜を加熱（ポストバーク）することにより、硬化物が形成される。硬化温度は、樹脂の硬化が良好に進行し、硬化物の熱変性や熱分解が生じない限りにおいて特に限定されない。

硬化温度の上限は、例えば、300 以下が好ましく、280 以下が好ましい。硬化温度の下限は、120 以上が好ましく、130 以上がより好ましい。

【0077】

用途

上記の方法により、前述の硬化物が製造される。

この硬化物からなる硬化膜は、その低い屈折率から光学部材を構成する材料として用いることができる。また、光学材料としての用途以外にも、光散乱材料、低反射材料、断熱材料等として使用できる。

特に硬化物の高い耐溶剤性から、上記の硬化膜は、有機溶媒を含むワニスを用いる積層プロセスによって形成される積層体を構成する層として好適に使用される。

【実施例】

【0078】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0079】

〔実施例1～4〕

以下の各例において、(A)樹脂(成分(A))として、下記のA-1、A-2及びA-3を用いた。

A-1：グリシジルメタクリレートに由来する単位70質量%と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートに由来する単位30質量%とからなるアクリル系重合体(重量平均分子量：15000)

A-2：グリシジルメタクリレートに由来する単位80質量%と、4-ヒドロキシフェニルメタクリレートに由来する単位20質量%とからなるアクリル系重合体(重量平均分子量：10000)

A-3：3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートに由来する単位60質量%と、4-ヒドロキシフェニルメタクリレートに由来する単位40質量%とからなるアクリル系重合体(重量平均分子量：20000)

【0080】

以下の各例において、(B)中空粒子(成分(B))として、積水化成工業社製「テクポリマー(登録商標)NH(平均粒径が80nmであるシェルが樹脂で構成された中空粒子)」を用いた。

【0081】

以下の各例において、(D)界面活性剤(成分(D))として、フッ素系界面活性剤(PF-656、OMNOVA社製、分子量1500)を用いた。

【0082】

以下の各例について、(S)有機溶媒(成分(S))として、以下のS-1、S-2を9:1の質量比で混合した有機溶媒を用いた。

S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0083】

それぞれ、表1に記載の量(質量部)の(A)樹脂、(B)中空粒子及び(D)界面活性剤を固形分濃度5質量%になるように(S)有機溶媒に溶解・分散させて、硬化性樹脂組成物を調製した。

【0084】

〔評価〕

10

20

30

40

50

得られた硬化性樹脂組成物については、以下に従い、硬化物の耐溶剤性と屈折率を測定した。結果は、表 1 にまとめた通りである。

【 0 0 8 5 】

(耐溶剤性試験)

シリコンウエハ上に各例の硬化性樹脂組成物をスピコートによって塗布し、90、90秒のプレバーク条件でホットプレートを用いて乾燥し、膜厚1μmの樹脂層を形成した。その後2005分間の条件でホットプレートを用いて加熱し硬化した。

得られた硬化膜について、アセトンに室温(23)条件下5分間浸漬する試験を行った。

【 0 0 8 6 】

アセトン浸漬前後における膜厚変化を測定し、アセトン浸漬前の膜厚に対して、膜厚が95%以上となった場合を「○」、95%未満となった場合を「×」として評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

(屈折率)

上述の(耐溶剤性試験)の項目で示した通りの条件で硬化膜を得、得られた硬化膜について、分光エリプソメーター(J. A. WOOL LAM社製VUV-VASE VU302)を用いて波長550nmにおける屈折率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成 (固形分)	A-1	60			
	A-2		60	40	
	A-3				70
	B	39.7	39.7	59.7	29.7
	D-1	0.3	0.3	0.3	0.3
評価	耐溶剤性試験	○	○	○	○
	屈折率	1.41	1.41	1.36	1.45

【 0 0 8 9 】

上述の結果から、本実施例の硬化性樹脂組成物は高い耐溶剤性を有する低屈折材料を実現できることが裏付けられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京応化工業株式会社内

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2015-010096(JP,A)
特開2016-180014(JP,A)
国際公開第2017/110393(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 33/00 - 33/26
C08K 7/00 - 7/28
CAplus/REGISTRY(STN)