

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-43902
(P2013-43902A)

(43) 公開日 平成25年3月4日(2013.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 75/04 (2006.01)	CO8G 75/04	4J030
CO8G 77/28 (2006.01)	CO8G 77/28	4J246

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 26 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-180739 (P2011-180739)</p> <p>(22) 出願日 平成23年8月22日 (2011.8.22)</p>	<p>(71) 出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 浦田 稔 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 中村 潤一 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内</p> <p>Fターム(参考) 4J030 BA04 BB07 BC34 BG02 BG03 BG04 4J246 AA03 BA12X BA120 BB02X BB020 BB36X BB360 FA131 HA12 HA32 HA61</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び硬化物

(57) 【要約】

【課題】 硬化時の割れやクラックがなく、高硬度で、かつ均質で透明性の高い硬化物を与えることができ、また成形性に優れた硬化性樹脂組成物、及び、光学材料等の各種用途に有用な硬化物を提供する。

【解決手段】 メルカプト基含有ポリシロキサン化合物及びビニル系化合物を含む硬化性樹脂組成物であって、該メルカプト基含有ポリシロキサン化合物を構成するシロキサン単位総量100モル%に対し、メルカプト基含有シロキサン単位が40モル%以上含まれる硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

メルカプト基含有ポリシロキサン化合物及びビニル系化合物を含む硬化性樹脂組成物であって、

該メルカプト基含有ポリシロキサン化合物を構成するシロキサン単位総量 100 モル% に対し、メルカプト基含有シロキサン単位が 40 モル% 以上含まれることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ビニル系化合物は、脂肪族(メタ)アクリレート化合物及び芳香族(メタ)アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られることを特徴とする硬化物。

【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。より詳しくは、光学材料、成型材料、機械部品、電気・電子部品、自動車部品、土木建築材料等の各種用途の原料として有用な硬化性樹脂組成物、及び、これを硬化して得られる硬化物に関する。

【背景技術】

20

【0002】

熱や活性エネルギー線によって硬化しうる硬化性樹脂組成物は、例えば、光学材料、成型材料、機械部品、電気・電子部品、自動車部品、土木建築材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途への適用が種々検討されており、各用途において要求される特性に優れた硬化性樹脂組成物の開発がなされている。このような硬化性樹脂組成物は、透明性を発現させることもできることから、撮像装置等における光学レンズ用材料としても有用である。光学分野では、例えば、デジタルカメラモジュールが携帯電話等に搭載される等、小型化・低コスト化が求められており、撮像レンズの材料として従来の無機ガラスに代わって樹脂レンズの採用が進んでいる。また、近年では、車載用カメラ、監視カメラ、表示素子(LED等)等の屋外でも使用できる用途への適用も検討されているが、屋外使用用途では、砂塵や洗浄液等の外部環境への耐性、すなわち高いレベルの耐磨耗性等が要求されることになる。

30

【0003】

硬化性樹脂組成物としては、従来、主成分として、反応性の高い多官能(メタ)アクリレート化合物が使用されている。この化合物を用いて得た硬化物は、十分な硬度を有するが、その一方で脆く、また、硬化収縮率が高いために硬化時に割れやクラック等が発生しやすい。そのため、例えば、樹脂レンズ等の成型体や、厚膜品の製造には適していなかった。そこで、高硬度の硬化物を与えることができ、かつ低収縮性のウレタン(メタ)アクリレートが開発されている(例えば、特許文献 1 参照)。また、電子線による硬化を促進する手段として、(メタ)アクリレート類と多官能チオール化合物とを併用する手法が開発されている(例えば、特許文献 2 参照)。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2010 - 180319 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 013690 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

上記のように、種々の硬化性樹脂組成物が検討されている。

50

しかしながら、特許文献1のウレタン(メタ)アクリレートは、その表1の実施例の結果から分かるように、硬化収縮率を緩和して基材を反らせるカールの発生を抑制することはできるものの、鉛筆硬度で評価される硬化被膜の表面硬度が4H以下と充分ではない。また、形成される硬化被膜の膜厚について、0.5~20 μ mが好ましいと記載されているが、より厚膜の硬化被膜を与えられるようにするための工夫の余地があった。なお、特許文献1の比較例では、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等の長鎖架橋性オリゴマーを用いて硬化被膜を得た例が開示されているが、特許文献1の表1より、このような長鎖架橋性オリゴマーを使用しても、カールが発生する、すなわち硬化収縮率を緩和することができないことが分かる。

【0006】

また特許文献2のように、(メタ)アクリレート類に多官能チオール化合物を配合した場合には、後述する参考例1で示すように、その硬化物は、透明性は充分ではあるものの、表面硬度が充分ではない。すなわち、(メタ)アクリレート類を用いて硬化割れのない硬化物を得るためには、多官能チオール化合物を多量に配合する必要があるが、多量に配合すると硬度の高い硬化物が得られなくなる。また、膜厚の薄いものしか得られないことから、これらの点で改善の余地があった。

【0007】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、硬化時の割れやクラックがなく、高硬度で、かつ均質で透明性の高い硬化物を与えることができ、また成形性に優れる硬化性樹脂組成物、及び、光学材料等の各種用途に有用な硬化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】

【0008】

本発明者は、硬化性樹脂組成物について種々検討したところ、ビニル系化合物にポリシロキサン化合物を配合した組成とすると、その硬化時の収縮が緩和され、硬化時の割れやクラックの発生が抑制される一方で、ビニル系化合物とポリシロキサン化合物との相溶性が充分ではなく、得られる硬化物において透明性や均質性の点で課題が残ることを見いだした。そこで、ポリシロキサン化合物として、分子中にメルカプト基を有し、かつ該メルカプト基を含むシロキサン単位が特定割合となる化合物を用いると、このようなメルカプト基含有ポリシロキサン化合物は、ビニル系化合物との相溶性に優れ、しかもメルカプト基がビニル基(例えば(メタ)アクリロイル基等)と反応することを見いだし、硬化時の割れやクラックの発生を十分に抑制できると同時に、均質で透明性の高い硬化物が得られることを見いだした。また、ビニル系化合物とメルカプト基含有ポリシロキサン化合物とを含む樹脂組成物は、硬化物の表面硬度を制御でき、例えば、過酷な使用環境である屋外使用用途にも好適に適用できるほどに表面硬度が高い、すなわち耐磨耗性に優れる硬化物を与えることができるうえ、高精度の成形加工性(加工性、成形性とも称す)に優れたものであり、金型成型体の他、例えば膜厚10 μ m以上の膜等の硬化物を成形性よく与えることができることも見いだした。また、このような樹脂組成物は、特に透明性や均質性が要求される光学材料に好適に適用でき、中でも、レンズ用途に要求される屈折率やアッペ数を制御することができるため、レンズ用途に好ましく使用されることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0009】

すなわち本発明は、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物及びビニル系化合物を含む硬化性樹脂組成物であって、該メルカプト基含有ポリシロキサン化合物を構成するシロキサン単位総量100モル%に対し、メルカプト基含有シロキサン単位が40モル%以上含まれる硬化性樹脂組成物である。

本発明はまた、上記硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物でもある。

以下に本発明を詳述する。なお、以下において段落に分けて記載される本発明の好ましい形態の2つ又は3つ以上を組み合わせたものも本発明の好ましい形態である。

【0010】

<硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物（以下、「樹脂組成物」とも称す）は、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物とビニル系化合物とを含むが、これらを必須成分とする限り、更に他の成分を含むものであってもよい。各含有成分は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

【0011】

上記硬化性樹脂組成物において、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物とビニル系化合物との配合質量比（メルカプト基含有ポリシロキサン化合物/ビニル系化合物）としては特に限定されないが、例えば、5～95/95～5であることが好適である。この範囲内であれば、耐熱性が高く、すなわち着色しにくく、より十分な硬度を有する硬化物を、成形性よく得ることができる。上記配合質量比としてより好ましくは、10～90/90～10であり、更に好ましくは、20～80/80～20である。

10

【0012】

上記樹脂組成物においてはまた、硬化時の割れを抑制するために、不飽和二重結合濃度（樹脂組成物1gに含有されるビニル系化合物に由来する二重結合濃度）が4ミリモル/g以下であることが好適である。より好ましくは3.3ミリモル/g以下であり、更に好ましくは3ミリモル/g以下である。また、十分な硬度の硬化物を取得するために、不飽和二重結合濃度が0.4ミリモル/g以上であることが好適である。より好ましくは0.8ミリモル/g以上であり、更に好ましくは1.5ミリモル/g以上である。

【0013】

上記樹脂組成物において、成形性（加工し易さ、金型転写性）を向上させるため、成形（硬化）温度において成形体（硬化物）が示す貯蔵弾性率： G' （ジープライム）が5メガパスカル以上であることが好適である。より好ましくは15メガパスカル以上であり、更に好ましくは20メガパスカル以上である。

20

貯蔵弾性率： G' は、樹脂組成物を試料として成形（硬化）温度まで昇温する過程における動的粘弾性測定（DMA）（測定モード：ずりモード）を行うことにより求めることができる。

【0014】

また上記樹脂組成物中のシロキサン結合の量としては、最終的に得られる硬化物100質量%中のSi含有量に換算して、5質量%以上であることが好ましい。より好ましくは7質量%以上、更に好ましくは12質量%以上である。また、好ましい上限は22質量%以下であり、より好ましくは18質量%以下である。

30

【0015】

-メルカプト基含有ポリシロキサン化合物-

上記硬化性樹脂組成物において、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物とは、1分子中に、メルカプト基（SH基）及びシロキサン結合（Si-O-Si結合）を有するポリマーである。すなわち、メルカプト基及びシロキサン結合を含む構造単位（「メルカプト基含有シロキサン単位」と称す）を少なくとも有するポリマーである。

上記メルカプト基含有シロキサン単位の含有割合は、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物を構成するシロキサン単位総量100モル%に対し、40モル%以上である。40モル%未満であると、ビニル系化合物との相溶性が充分ではなく、透明性や均質性に優れる硬化物が得られないおそれがあり、また、樹脂組成物の成形加工性も充分ではなくなるおそれがある。好ましくは50モル%以上である。また、上限は100モル%であるが、表面硬度がより高い硬化物を得るためには、80モル%以下であることが好ましい。

40

なお、メルカプト基含有シロキサン単位の含有割合（モル%）は、原料たるシラン化合物の総量100モル%に対する、メルカプト基含有シラン化合物の含有割合（モル%）で求めることができる。

【0016】

また上記メルカプト基含有シロキサン単位は、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物のビニル系化合物に対する相溶性に優れる点から、メルカプト基が炭化水素鎖を介してケイ素原子に結合してなる形態であることが好ましい。炭化水素鎖としては、鎖状飽和炭化水

50

素鎖（アルキレン鎖）が好ましく、中でも直鎖状の飽和炭化水素鎖が好ましい。炭化水素鎖としては炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素鎖が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 の炭化水素鎖であり、更に好ましくは炭素数 2 ~ 4 の炭化水素鎖であり、特に好ましくは、炭素数 3 の炭化水素鎖である。炭化水素鎖が鎖状飽和炭化水素鎖である場合、直鎖状飽和炭化水素鎖である場合についても、好ましい炭素原子数は同様である。

【0017】

上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物の分子構造は特に限定されないが、通常、鎖状構造（直鎖状、分岐状）、ラダー状構造、環状構造、かご状及び粒子状が例示される。中でも、ビニル系化合物との相溶性が高い観点から、鎖状、ラダー状、かご状が好ましい。更に、相溶性が高く、光学的な透明性や機械特性がより高い硬化物が得られる観点から、鎖状、ラダー状がより好ましく、特に好ましくはラダー状である。特にラダー状のメルカプト基含有ポリシロキサン化合物を用いると、他の構造のものを用いる場合に比べて、少量の添加で離型性、光学特性（透明性、アッペ数・屈折率等）の制御性、機械的特性を更に向上することができる。すなわち、（1）硬化後の成形金型から硬化物（成型体）を容易に離型することができる（離型性に優れる）、（2）硬化性樹脂組成物の透明性、アッペ数・屈折率を厳密に制御することができる（制御性に優れる）、（3）硬化物の透明性、アッペ数・屈折率を厳密に制御することができる（制御性に優れる）、（4）硬化物の機械的特性に優れる（弾性率、破壊強度が高い）、等といった添加効果を発揮することができる。

また上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物は、常温で液状であってもよいし、固体状のものであってもよい。

【0018】

上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物の重量平均分子量としては、3000以上が好ましく、また、3万以下であることが好ましい。3000未満であると、得られる硬化物が脆くなりやすく、取り扱い性が充分とはならないおそれがある。3万を超えると、樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて、成形性や取り扱い性が充分とはならず、また、ビニル系化合物等の樹脂成分との相溶性がより充分なものとはならないおそれがある。より好ましくは4000以上、更に好ましくは5000以上であり、また、より好ましくは25000以下、更に好ましくは2万以下である。

上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の分子量である。

重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（カラム：TSK gel Super Multi pore HZ-N 4.6 * 150を2本、溶離液：テトラヒドロフラン、標準サンプル：TSKポリスチレンスタンダード）により測定することができる。

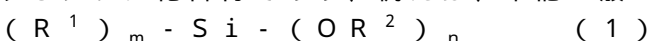
【0019】

上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物は、例えば、メルカプト基含有シラン化合物を含むシラン化合物を加水分解し、脱水縮合して得ることができる。加水分解及び脱水縮合方法については、特に限定されず、通常の手法で行うことができる。

上記シラン化合物は、メルカプト基含有シラン化合物のみからなるものであってもよいし、他のシラン化合物を含むものであってもよい。すなわち、上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物は、メルカプト基含有シラン化合物とその他のシラン化合物との共（加水分解）縮合物であってよい。共（加水分解）縮合物である場合、原料に含まれるメルカプト基含有シラン化合物の含有割合は、シラン化合物の総量100モル%に対し、40モル%以上であることが適当である。より好ましくは50モル%以上である。また、上限は100モル%であるが、80モル%以下であることが好ましい。

【0020】

上記メルカプト基含有シラン化合物は、分子中に少なくとも1個以上のメルカプト基を有するシラン化合物であり、例えば、下記一般式（1）：



（式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。R

10

20

30

40

50

² は、同一又は異なって、炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。但し、 m 個の R^1 及び n 個の R^2 のうち少なくとも 1 つは、メルカプト基を含む基である。 m 及び n は、 S_i と結合する各々の基の数を表し、各々、 $0 \sim 4$ の数である。但し、 $m + n = 4$ である。) で表される化合物が好適である。

【0021】

上記一般式 (1) において、 R^1 は、同一又は異なって、炭化水素基を表すが、中でもアルキル基、アリール基又はアラルキル基が好ましく、これらのうち 2 種以上を有するものであってもよい。また、炭素数は $1 \sim 20$ であることが好ましい。より好ましくは $1 \sim 10$ 、更に好ましくは $1 \sim 6$ である。

上記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、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等の鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、ビスクロヘキシル基等のシクロアルキル基；鎖状アルキル基の水素原子の一部又は全部が、シクロアルキル基で置換されてなる基；シクロアルキル基の水素原子の一部又は全部が、鎖状アルキル基で置換されてなる基；等が挙げられる。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の他、これらの水素原子の一部又は全部がアルキル基等で置換されてなる基（例えば、メチルフェニル基（トルイル基）、ジメチルフェニル基（キシリレン基）、ジエチルフェニル基等）等が挙げられる。

上記アラルキル基としては、ベンジル基等の他、これらの水素原子の一部又は全部がアルキル基等で置換されてなる基（例えば、メチルベンジル基等）等が挙げられる。

【0022】

上記 R^1 の中でも、アルキル基が好ましく、中でも、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基が好適である。これによって硬化収縮をより低減することが可能になる。

上記 R^1 は、置換基を有するものであってもよい。また、鎖状（直鎖状、分岐鎖状）構造であってもよいし、環状構造であってもよい。

【0023】

上記一般式 (1) において、 R^2 は、炭化水素基を表すが、アルキル基、アリール基又はアラルキル基が好ましく、これらのうち 2 種以上を有するものであってもよい。また、炭素数は $1 \sim 20$ であることが好適である。より好ましくは $1 \sim 8$ 、更に好ましくは $1 \sim 3$ である。

上記アルキル基、アリール基及びアラルキル基の具体例については、 R^1 について上述したものと同様である。

上記 R^2 の中でも、アルキル基（すなわち、 R^2 O 基がアルコキシ基である形態）が好ましく、中でも、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基が好適である。これによって、硬化収縮をより低減することが可能になる。より好ましくは、炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基又はエチル基（すなわち、 R^2 O 基がメトキシ基又はエトキシ基である形態）である。

上記 R^2 は、置換基を有するものであってもよい。また、鎖状（直鎖状、分岐鎖状）構造であってもよいし、環状構造であってもよい。

【0024】

上記一般式 (1) 中、 m 及び n は、各々、 $0 \sim 4$ の数である（但し、 $m + n = 4$ ）が、ビニル系化合物との相溶性の観点から、 n が 1 、 2 又は 3 であることが好適である。 n としてより好ましくは、 2 又は 3 である。なお、 n が 2 又は 3 であって、かつ R^2 がアルキル基である形態、すなわち、上記一般式 (1) で表される化合物が、メルカプト基含有ジアルコキシシラン化合物又はメルカプト基含有トリアルコキシシラン化合物である形態が更に好ましい。また、表面硬度の高い硬化物、例えば、後述する鉛筆硬度が $6H$ 以上の硬化

10

20

30

40

50

物を得ようとする場合には、メルカプト基含有トリアルコキシシラン化合物を用いることが好適である。

【0025】

上記一般式(1)中、 m 個の R^1 及び n 個の R^2 のうち少なくとも1つは、メルカプト基を含む基であるが、 R^1 の少なくとも1つがメルカプト基を有する基であることが好ましい。より好ましくは、 R^1 の少なくとも1つが、末端にメルカプト基を有するアルキル基であることである。また、上記一般式(1)で表される化合物が有するメルカプト基は、1分子中に1~2個であることが好適である。より好ましくは1個である。

なお、 R^1 がメルカプト基を有する基である場合、当該メルカプト基を有する R^1 において、炭化水素基を構成する炭素原子数は1~10であることが好ましく、より好ましい炭素原子数は1~6であり、更に好ましい炭素原子数は2~4であり、特に好ましい炭素原子数3である。また、メルカプト基を有する R^1 において、炭化水素基は、鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)であることが好ましく、直鎖状の飽和炭化水素基(アルキル基)であることが好ましい。炭化水素基がアルキル基である場合についても好ましい炭素原子数は同様である。すなわちメルカプト基を有する R^1 としては、メルカプトプロピル基が特に好ましい。

【0026】

上記一般式(1)で表される化合物として特に好ましくは、3-メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジアルコキシシランである。これらの化合物におけるアルコキシ基は、上述した一般式(1)中の R^2 Oと同様であり、炭素数1~5のアルコキシ基であることが好適である。より好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

【0027】

上記メルカプト基含有ポリシロキサン化合物が、メルカプト基含有シラン化合物とその他のシラン化合物との共(加水分解)縮合物である場合、その他のシラン化合物としては、メルカプト基を含まないシラン化合物であれば特に限定されるものではない。例えば、下記のシラン化合物等が挙げられ、1種又は2種以上を使用することができる。

メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類；

-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類；

- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類；

N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；

-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等。

【0028】

これらの中でも、アルコキシシラン類が好適であるが、当該化合物が有するアルコキシシラン基の数は、1~4個のいずれであってもよい。すなわち、テトラアルコキシシラン化合物、トリアルコキシシラン化合物、ジアルコキシシラン化合物、モノアルコキシシラン

10

20

30

40

50

化合物のいずれであってもよいが、ビニル系化合物との相溶性の観点から、トリアルコキシシラン化合物、及び、ジアルコキシシラン化合物が好適である。また、上述したアルコキシシラン類の中でも、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが、安価で工業的入手性に優れるうえ、立体的に、共縮合物のメルカプト基の効果を損ないにくい点から、好適である。なお、表面硬度の高い硬化物、例えば、後述する鉛筆硬度が6H以上の硬化物を得ようとする場合には、トリアルコキシシラン化合物を用いることが好適である。

【0029】

- ビニル系化合物 -

上記硬化性樹脂組成物において、ビニル系化合物とは、1分子中に不飽和二重結合を1個以上含む化合物であり、ラジカル重合性の化合物であることが好ましい。中でも、表面硬度により優れる硬化物を得ようとする場合は、1分子中に不飽和二重結合を2個以上含む化合物、すなわち2官能以上の化合物が好適である。より好ましくは3官能以上の化合物である。また上記ビニル系化合物は、モノマー又はオリゴマーであることが好適である。

10

【0030】

上記ビニル系化合物としては、重量平均分子量が500以上、1万以下であるものが好適である。重量平均分子量が500以上のビニル系化合物を用いることで、硬化時の収縮がより低減され、クラックフリーの硬化物を与えることがより可能になる。また、重量平均分子量が1万以下のビニル系化合物を用いることで、樹脂組成物の成形性（加工し易さ、金型転写性）がより向上される。上記重量平均分子量としてより好ましくは、1000以上、8000以下であり、更に好ましくは2000以上、5000以下である。

20

重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（カラム：TSK gel Super Multi pore HZ-N 4.6 * 150を2本、溶離液：テトラヒドロフラン、標準サンプル：TSKポリスチレンスタンダード）により測定することができる。

【0031】

上記ビニル系化合物として具体的には、耐光性や硬度等に優れる点から、（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく、例えば、脂肪族（メタ）アクリレート化合物及び芳香族（メタ）アクリレート化合物が好適である。このように、上記ビニル系化合物が、脂肪族（メタ）アクリレート化合物及び芳香族（メタ）アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも1種である形態は、本発明の好適な形態の1つである。

30

なお、（メタ）アクリレート化合物とは、メタクリレート化合物（メタクリロイル基を有する化合物）及びアクリレート化合物（アクリロイル基を有する化合物）の総称であるが、アクリレート化合物の方が、反応性が高く硬化性に優れるため、より好ましい。

【0032】

= 脂肪族（メタ）アクリレート化合物 =

上記脂肪族（メタ）アクリレート化合物とは、主鎖に脂肪族炭化水素基を有し、かつ少なくとも1つの分子末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物であればよく、例えば、(i)脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマー、(ii)脂肪族（メタ）アクリレート系モノマーが挙げられる。中でも、脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーを少なくとも用いることが好ましく、より好ましくは、後述するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを少なくとも用いることである。

40

【0033】

(i)脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマー

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーは、1分子中に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個有するオリゴマーであればよいが、上述したように表面硬度により優れる硬化物を得ようとする場合には、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するもの、すなわち、多官能のオリゴマーであることが好ましい。より好ましくは、（メタ）アクリロイル基を3個以上有する、3官能以上のオリゴマーである。

【0034】

50

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーはまた、主鎖に脂肪族炭化水素基を有し、かつ、主鎖及び／又は側鎖に非炭化水素基を有するものが好適である。上記オリゴマーがこのような構造を有するものであると、得られる硬化物が透明性や耐久性等に優れたものとなる。非炭化水素基とは、例えば、ウレタン結合（ $-O-C(=O)-N(H)-$ ）やエステル結合（ $-O-C(=O)-$ ）のように、構造中に炭素及び水素以外の原子を少なくとも1つ有し、かつ、構造中に炭化水素を含まない部位である。

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーは、主鎖及び側鎖のいずれか一方のみに非炭化水素基を有していてもよいし、主鎖及び側鎖の両方に非炭化水素基を有していてもよい。

【0035】

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーが主鎖に非炭化水素基を有する形態では、該主鎖が、脂肪族炭化水素基と非炭化水素基とを含む有機骨格を有することになる。

上記主鎖が有する、脂肪族炭化水素基と非炭化水素基とを含む有機骨格としては、例えば、脂肪族炭化水素基（R）とウレタン結合とを有するウレタン骨格（ $-O-C(=O)-N(H)-R-$ ）；脂肪族炭化水素基（R）とエステル結合とを有するエステル骨格（ $-O-C(=O)-R-$ ）；脂肪族炭化水素基（R）とエーテル結合とを有するエーテル骨格（ $-O-R-$ ）；脂肪族炭化水素基（R）とカーボネート結合とを有するカーボネート骨格（ $-O-C(=O)-O-R-$ ）；等の1種又は2種以上が好適である。

なお、上記エーテル骨格は、オキシアルキレン基からなるオキシアルキレン骨格（ $-RO-$ ）を含むものとする。

【0036】

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーが側鎖に非炭化水素基を有する形態としては、例えば、（メタ）アクリレート系モノマーの（共）重合体からなる（メタ）アクリレート系（共）重合体骨格を有するオリゴマーが挙げられる。

【0037】

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーはまた、ウレタン骨格、エステル骨格、エーテル骨格、カーボネート骨格、及び、（メタ）アクリレート系（共）重合体骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を有するものであることが好ましい。上記オリゴマーがこのような骨格を有するものであると、得られる硬化物が透明性や耐久性等に更に優れたものとなる。

より好ましくは、ウレタン骨格、エステル骨格、エーテル骨格及びカーボネート骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を有することであり、中でも、ウレタン骨格、エステル骨格及びエーテル骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を有することが好適である。

更に好ましくは、ウレタン骨格、エステル骨格、エーテル骨格又はカーボネート骨格のいずれかを2個以上有すること、すなわち、ポリウレタン骨格、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格又はポリカーボネート骨格を有することである。

特に好ましくは、ウレタン骨格、エステル骨格、エーテル骨格及びカーボネート骨格からなる群より選択される少なくとも2種の骨格を有することであり、中でも、ウレタン骨格と、非炭化水素基を有する他の有機骨格（例えば、（ポリ）エステル骨格、（ポリ）エーテル骨格、（ポリ）カーボネート骨格、（メタ）アクリレート系（共）重合体骨格等）とを有することである。最も好ましくは、ウレタン骨格と（ポリ）エステル骨格とを有することである。

【0038】

上記脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーが主鎖にウレタン骨格を含むものであると、得られる硬化物が機械的強度等に優れたものとなるため、特に好適である。また、上記オリゴマーが、主鎖にエステル骨格、エーテル骨格又はカーボネート骨格、特に、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格又はポリカーボネート骨格を含むものであると、得られる硬化物の屈折率が、表示装置の保護部に使用されるアクリル樹脂（板）やガラス、光源ランプに使用されるガラス、導光板に使用されるアクリル樹脂（板）やポリカーボネート樹

10

20

30

40

50

脂（板）等の屈折率に近くなるため、透明性や光の伝送効率をより高めることができる。なお、本明細書中では、主鎖にウレタン骨格を有する脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーを「ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー」とも称することとし、ウレタン骨格の他に、例えば、エステル骨格やエーテル骨格等の他の有機骨格を有する脂肪族（メタ）アクリレート系オリゴマーは、全て、「ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー」に分類されるものとする。つまり、例えばエステル骨格やエーテル骨格等を分子中に有するものであっても、更にウレタン骨格を有するものであれば、「ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー」に含むものとする。

【0039】

上記ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、例えば、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と、水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマーとの反応生成物として得ることができる。なお、この反応は、通常用いられる反応条件を採用することができる。

上記ポリオールとしては、脂肪族ポリエステルポリオール、脂肪族ポリエーテルポリオール、脂肪族ポリカーボネートジオールが挙げられる。ポリオールとして脂肪族ポリエステルポリオールを用いると、構造中にウレタン骨格とエステル骨格とを有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが得られることになる。同様に、ポリオールとして脂肪族ポリエーテルポリオールを用いると、構造中にウレタン骨格とエーテル骨格とを有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが得られ、ポリオールとして脂肪族ポリカーボネートジオールを用いると、構造中にウレタン骨格とカーボネート骨格とを有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが得られることになる。

【0040】

上記脂肪族ポリエステルポリオールの製造方法は特に限定されず、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸若しくは脂肪族ジカルボン酸クロライドとを重縮合反応させても、ジオール又はジカルボン酸をエステル化して、エステル交換反応させてもよい。この反応は、通常用いられる反応条件を採用することができる。

上記脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のアルキレングリコール類の1種又は2種以上を用いることが好ましい。

上記脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸等の1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0041】

上記脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合等のポリアルキレンオキシド類の1種又は2種以上を用いることができる。

【0042】

上記脂肪族ポリカーボネートジオールは、例えば、低分子カーボネート化合物と脂肪族ジオールとのエステル交換反応で得ることができる。

上記低分子カーボネート化合物としては、炭酸ジメチルを用いることができる。

上記脂肪族ジオールとしては、例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、ポリオキシエチレングリコール等の脂肪族炭化水素ジオール類の1種又は2種以上を用いることができる。

【0043】

上記ジイソシアネートとしては、直鎖式又は環式の脂肪族ジイソシアネートを用いることができる。代表的なものとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソ

10

20

30

40

50

シアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0044】

上記水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0045】

上記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの具体例としては、例えば、EBECRYL 230、270、9260、8296(ダイセルサイテック社製); CN9893、9788、983、980、981、991、9006、9010、9178(サートマー社製); UF-8001G(共栄社製); UV-7640B、7550B、6100B、3310B、3200B、3000B、3700B、3520TL、3210EA、1700B(日本合成化学社製); UN-904、908(根上工業社製); 等が挙げられる。

なお、本明細書中、製造又は販売会社名が示された化合物等は商品名を表すものとする。

【0046】

上記脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーのうち、ポリエステル骨格を有するオリゴマー(「ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー」とも称する。)や、ポリエーテル骨格を有するオリゴマー(「ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー」とも称する。)としては、構造中に、エステル骨格やエーテル骨格の他に、ウレタン骨格以外のその他の骨格を有していてもよく、(メタ)アクリロキシ基を構造の末端に有していても側鎖に有していてもよい。

20

上記ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーの具体例としては、例えば、CN294、CN2280、CN2270、CN2297、CN2470(サートマー社製)等が挙げられる。

【0047】

上記エーテル骨格を有する脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマー(例えば、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート系オリゴマー、エーテル骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー)におけるエーテル骨格のうち、オキシアルキレン骨格(オキシアルキレン鎖)としては特に限定されないが、例えば、炭素数1~30のオキシアルキレン鎖であることが好適である。

30

【0048】

上記(メタ)アクリレート系(共)重合体骨格を有するオリゴマーにおいて、(メタ)アクリレート系(共)重合体骨格としては、任意の脂肪族(メタ)アクリレートモノマーを(共)重合してなる構造であればよく、例えば、脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーの他、後述する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマー等の1種又は2種以上を(共)重合してなる構造等が挙げられる。これらの中でも、粘着性に優れる成形体とするためには、上記(メタ)アクリレート系(共)重合体骨格を形成する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーとして、炭素数4以上の脂肪族鎖状炭化水素基を有するモノマー、脂肪族環状構造を有するモノマー、複素環構造を有するモノマー、ネオペンチル構造及び/又はアルキレングリコール構造(オキシアルキレン鎖)を有するモノマー、及び、1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有するモノマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを用いることが好ましい。更に、(メタ)アクリレート系(共)重合体骨格が、(メタ)アクリレート系(共)重合体骨格を形成するモノマー全量100質量%に対して上記好ましいモノマーを50質量%以上含むものであることが好ましい。

40

上記好ましいモノマーの具体例は、後述する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーにお

50

いて例示する化合物と同様である。

【0049】

上記脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーは、成形体の耐光性や耐熱性を害しない範囲で芳香環を構造中に含んでいてもよい。例えば、上記脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーの総量を100質量%とすると、当該オリゴマー総量中に、芳香環の質量割合が20質量%以下となる範囲で含むことが好ましい。より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%、すなわち芳香環を含まないことである。

【0050】

(ii)脂肪族(メタ)アクリレート系モノマー

上記脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーとしては、上述した脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマー以外の脂肪族(メタ)アクリレート化合物を用いることができる。

なお、上記脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーの原料として用いた脂肪族(メタ)アクリレート化合物を、脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーとして用いることもできる。すなわち、原料として用いた脂肪族(メタ)アクリレート化合物は、上記脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマーそのものには該当しないため、「脂肪族(メタ)アクリレート系オリゴマー以外の脂肪族(メタ)アクリレート化合物」に該当する。

【0051】

上記脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーとしては、炭素数4以上の脂肪族鎖状炭化水素基を有するモノマー、脂肪族環状構造を有するモノマー、複素環構造を有するモノマー、ネオペンチル構造及び/又はアルキレングリコール構造(オキシアルキレン鎖)を有するモノマー、1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有するモノマー等が好ましい。このような構造を有する(メタ)アクリレートは、耐久性(耐光性や耐熱性、耐湿性)に優れた成形体を与えるモノマーである。より好ましくは、1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有するモノマーである。このようなモノマーは、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物との相溶性により優れるため、得られる硬化物が透明性や均質性により優れたものとなる。

【0052】

上記脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーのうち、炭素数4以上の脂肪族鎖状炭化水素基を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーにおける脂肪族鎖状炭化水素基は、特に限定されないが、炭素数4以上の、アルキル基やアルケニル基が好適である。炭素数の上限は特に制限されないが、例えば、炭素数12以下が好ましい。より好ましくは、炭素数4以上、12以下のアルキル基である。

上記炭素数4以上の脂肪族鎖状炭化水素基を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート; 2-ブテニル(メタ)アクリレート、4-ペンテニル(メタ)アクリレート等のアルケニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0053】

上記脂肪族環状構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーにおける脂肪族環状構造としては、例えば、シクロヘキシル構造等の単環構造; イソボルニル構造、ジシクロペンタニル構造、ジシクロペンテニル構造、ジシクロデカニル構造、トリシクロデカニル構造、アダマンチル構造等の多環構造が好適である。これにより、吸湿性が低く、耐光性や耐熱性に更に優れた成形体(硬化物)が得られ易い。中でも、より好ましくは、多環構造であり、特にトリシクロデカニル構造である。

【0054】

上記脂肪族環状構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、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、シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート等のシクロヘ

10

20

30

40

50

キシル構造を有する(メタ)アクリレート; イソボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニルジ(メタ)アクリレート等のイソボルニル構造を有する(メタ)アクリレート; アダマンチル(メタ)アクリレート、アダマンチルジ(メタ)アクリレート等のアダマンチル構造を有する(メタ)アクリレート; ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンメタノール(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレートが好ましい。より好ましくは、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレートである。

10

【0055】

上記複素環構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、チバスペシャリティケミカルズ社製のPT810; UCC社製のERL4234、4299、4221、4206; 日立化成社製のFA-731A(トリアジン環を有する化合物; トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)等が挙げられる。

【0056】

上記ネオペンチル構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマー、及び、ネオペンチル構造とアルキレングリコール構造とを有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。より好ましくは、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートである。

20

【0057】

上記アルキレングリコール構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、エトキシ化ネオペンチルグリコール、プロポキシ化ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール、ジオールの(メタ)アクリレートやジ(メタ)アクリレートが挙げられる。より具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

40

【0058】

中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールのいずれかのグリコールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレートが好ましい。アルキレングリコール鎖が長過ぎると、得られる硬化物の吸湿性をより十分に低減できないことがあり、アルキレングリコール鎖が短過ぎると、得られる成形体の弾性が充分でないものとなるおそ

50

れがある。より好ましくは、これらのいずれかのグリコールのジ(メタ)アクリレートである。そのような、いずれかのグリコールのジ(メタ)アクリレートの具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が好ましい。より好ましくは、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートである。これらの中でも、更に好ましくは、これらのいずれかのグリコールのジアクリレートである。なお、上記アルキレングリコール構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーのうち、オキシアルキレン鎖の繰り返し構造を有し、かつ、重量平均分子量が1000以上

10

20

30

40

50

【0059】

上記1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーは、その構造中に(メタ)アクリロイル基を1個と、その他の極性基を1個以上有していればよい。上記モノマーがその他の極性基を2個以上有する場合、その他の極性基は同じものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。

上記その他の極性基は、極性を有する基(結合)であれば特に限定されないが、酸素原子を有する極性基であることが好ましい。酸素原子を有する極性基としては、ヒドロキシル基、ウレタン基(結合)、エステル基(結合)、エーテル基(結合)、カーボネート基(結合)、及び、これらの極性基を有する官能基等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基及びヒドロキシル基を有する官能基が好適である。より好ましくはヒドロキシル基を有する炭化水素基であり、更に好ましくは、炭素数1~3のヒドロキシアルキル基である。

なお、(メタ)アクリロキシアルキル基のように、構造中に(メタ)アクリロイル基を含む極性基も、上記その他の極性基に含めることとする。また、上述した複素環構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーや、アルキレングリコール構造を有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーも、1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーに該当する。

【0060】

上記1分子内に(メタ)アクリロイル基とその他の極性基とを有する脂肪族(メタ)アクリレート系モノマーの好適な具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフルルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート(エチルカルビトールアクリレート)、カプロラクトンアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。中でも、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラヒドロフルフルルアクリレート、エチルカルビトールアクリレートが好適である。

【0061】

= 芳香族(メタ)アクリレート化合物 =

上記芳香族(メタ)アクリレート化合物とは、主鎖に芳香環骨格を有し、かつ少なくとも1つの分子末端に(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。芳香環骨格としては、例えば、ビスフェノールA、S、F構造等のビスフェノール骨格；フルオレン骨格等が好適である。

上記ビスフェノール骨格を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物等が挙げられる。

上記フルオレン骨格を有する(メタ)アクリレート化合物としては、フルオレン骨格に、直接又はオキシアルキレン鎖(モノオキシアルキレン鎖又はポリオキシアルキレン鎖)を介して、(メタ)アクリロイル基が結合してなる構造の化合物であることが好適であり、中でも、フルオレン骨格に対する(メタ)アクリロイル基(オキシアルキレン鎖を介する場合を含む。)の結合数が2以上の、いわゆる、多官能フルオレン系(メタ)アクリレートが好ましい。具体的には、例えば、オグソールEA-0200、EA-0500、EA-1000(大阪ガスケミカル社製)等が挙げられる。

【0062】

- その他の含有成分 -

上記樹脂組成物はまた、重合開始剤を含むことが好適である。

10

上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

【0063】

上記ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生して上記重合を開始させることができる化合物であれば特に限定されず、例えば、下記化合物等が挙げられる。

1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1, 1'-アゾビス-1-フェニルエタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-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)、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤類；

20

過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ラウロイル、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーイソノナノエート、t-アミルパーオキシアセテート、t-アミルパーオキシベンゾエート等の過酸化物系開始剤類；

2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、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)-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン等のアルキルフェノン系開始剤類；

30

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系開始剤類；

ビス(5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム等のチタノセン系開始剤類；

40

1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系開始剤類等。

【0064】

上記重合開始剤の含有量としては、重合系(硬化系)、用いる重合開始剤やビニル系化合物の種類等によって適宜選択すればよい。例えば、ラジカル重合開始剤を用いる場合、ラジカル重合開始剤の含有量は、ビニル系化合物の総量100重量部に対し、0.01~10重量部とすることが好適である。より好ましくは0.1~5重量部、更に好ましくは0

50

． 2 ~ 3 重量部、特に好ましくは 0 . 2 ~ 2 重量部である。

【 0 0 6 5 】

上記樹脂組成物はまた、樹脂組成物の粘度調整等を目的として、必要に応じて溶媒を含むことができる。

上記溶媒としては、特に制限されず、通常使用される有機溶媒であればよいが、上述したビニル系化合物を溶解するものが好適である。例えば、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；トルエン、キシレン等の炭化水素類；ブタノール、2 - エチルヘキシルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、(ジ)エチレングリコールメチルエーテル、(ジ)エチレングリコールエチルエーテル、(ジ)エチレングリコールアセテート、(ジ)エチレングリコールジアセテート、(ジ)エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール及びその誘導体(エーテル、エステル)類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；等が好ましい。

10

なお、溶媒は、樹脂組成物を重合して硬化物とする際に硬化物中の気泡の原因となることがあり、また、多量に用いると、樹脂組成物の粘性が低くなりすぎて硬化物の膜厚や形状の制御性をより充分なものとするすることができないこともある。したがって、溶媒を用いる場合、その含有量は、上記樹脂組成物の総量 1 0 0 質量% に対して 3 0 質量% 以下が好ましく、より好ましくは 1 5 質量% 以下、更に好ましくは 1 0 質量% 以下、更により好ましくは 5 質量% 以下、一層好ましくは 1 質量% 以下である。特に好ましくは 0 . 1 質量% 以下であり、最も好ましくは 0 質量%、すなわち溶媒を使用しないことである。

20

【 0 0 6 6 】

上記樹脂組成物は更に、上述した成分の他に、本発明の作用効果を損なわない限り、例えば、多官能チオール化合物、無機微粒子、反応性希釈剤、不飽和結合を有さない飽和化合物、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、無機充填剤や有機充填剤、カップリング剤等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、増粘剤・タレ防止剤、色分かれ防止剤、乳化剤、スリップ・スリキズ防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤(静電助剤)、光増感剤等の 1 種又は 2 種以上を含有していてもよい。

30

【 0 0 6 7 】

< 硬化物 >

本発明はまた、上記硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物でもある。

上記硬化物は、上述した硬化性樹脂組成物から得られることに起因して、割れやクラック等がなく、高硬度で、かつ均質で透明性が高く、機械的特性や光学特性等を十分に発揮できるものである。このような硬化物は、金型成型体(金型成形体とも称す)であることが好ましいが、フィルムやシート等の膜形状や、ペレット形状のものであってもよい。

なお、本発明では、厚膜の硬化物を好適に実現することもできる。例えば、膜形状の硬化物(硬化被膜)の膜厚(厚み)は、1 0 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 5 μm 以上、更に好ましくは 2 0 μm 以上、特に好ましくは 2 1 μm 以上である。また、5 0 0 0 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 0 0 0 μm 以下である。

40

【 0 0 6 8 】

上記樹脂組成物の硬化方法(重合方法)としては、熱硬化や光硬化(活性エネルギー線照射による硬化)等の種々の方法を好適に用いることができるが、熱硬化としては 3 0 ~ 4 0 0 程度の温度範囲で硬化することが好ましく、光硬化は照射光量が積算光量 1 0 ~ 1 0 0 0 0 m J / c m ² の範囲で硬化することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

上記樹脂組成物の硬化方法として具体的には、例えば、上記樹脂組成物を基材上に塗布し、重合(硬化)反応させた後、硬化物を該基材から剥離する方法や、上記樹脂組成物を金型に注型して硬化させた後、硬化物を離型する方法(金型成形法)等が挙げられ、目的と

50

する硬化物の形状等に応じて適宜選択することができる。例えば、膜形状の硬化物（シート状硬化物等）を得る場合は、膜形状に容易に成形できる点で、塗布による成形方法を採用することが好ましい。使用される基材としては、例えば、PET等の高分子フィルムが挙げられる。また、金型成型体を得る場合は、金型成形法を採用すればよい。

また硬化は1段階で行ってもよいし、1次硬化（予備硬化）、2次硬化（本硬化）のように2段階で行ってもよい。例えば、レンズ等のように金型成形を必要とする場合においては、脱型操作を必要とするが、脱型操作の前に1次硬化を行い、脱型操作後に2次硬化を行うといった硬化・成形方法（以下、「2段階硬化法」とも称す）が好ましく採用される。

【0070】

上記2段階硬化法としては、1次硬化に相当する第1工程として、樹脂組成物を80～200 で熱硬化させる工程又は光硬化させる工程と、2次硬化に相当する第2工程として、該第1工程で得た硬化物を、200 を超え、500 以下で熱硬化させる工程とを含む方法を採用することが好ましい。なお、通常の成型（成形）工程で行われる他の工程を更に含んでもよい。

【0071】

上記第1工程において、熱硬化を行う場合には、硬化温度を80～200 とすることが好ましい。より好ましくは100 以上であり、また、より好ましくは160 以下である。

上記熱硬化工程における硬化時間は、例えば、10分以内であることが好ましく、より好ましくは5分以内、更に好ましくは3分以内である。また、好ましくは10秒以上、より好ましくは30秒以上である。

【0072】

上記熱硬化工程はまた、空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気中の減圧下、加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。また、硬化温度80～200 の範囲内で、硬化温度を段階的に変化させてもよい。例えば、生産性向上等の観点から、樹脂組成物を型内で所定の温度・時間で保持した後、型から取り出して空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気内に静置して熱処理することも可能である。また、光硬化（活性エネルギー線照射による硬化）を組み合わせてもよい。

【0073】

また上記第1工程において、光硬化（活性エネルギー線照射による硬化）を行う場合、活性エネルギー線としては、ラジカル、カチオン等の活性種を生成させることができるものであればよい。例えば、紫外線、可視光線、電子線、線、線、線等の電離放射線、マイクロ波、高周波、赤外線、レーザー光線等が好適であり、活性種を発生させる化合物の吸収波長を考慮して適宜選択すればよい。中でも、容易に取り扱うことができる点から、波長180～500nmの紫外線又は可視光線が好ましい。これらの波長範囲の中でも、特に、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が硬化に有効である。

なお、上記活性エネルギー線照射による硬化工程は、空气中及び/又は不活性ガス中、減圧下、加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。

【0074】

上記波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光等が好適である。

【0075】

上記活性エネルギー線照射の照射時間、すなわち活性エネルギー線による硬化工程における硬化時間は、活性エネルギー線の種類や照射量等によって適宜設定すればよい。例えば、波長180～500nmの紫外線又は可視光線の照射時間は、0.1マイクロ秒～30

10

20

30

40

50

分が好ましく、より好ましくは0.1ミリ秒～10分である。

【0076】

上記第1工程としてはまた、金属、セラミック、ガラス、樹脂製等の型（「金型」と称す）を用いた硬化工程であることが好適である。金型を用いた硬化工程とは、例えば、射出成型法、圧縮成型法、注型成型法、サンドイッチ成型法等の金型成型法で通常行われる硬化工程であればよいが、第1工程がこのような金型を用いた硬化工程であれば、耐磨耗性、低収縮性、寸法精度及び金型転写性等の各種物性に優れ、かつ着色がなく透明な成形体（硬化物）を容易に製造できる。

【0077】

上記第1工程が金型を用いた硬化工程である場合には、第1工程の後であって、かつ第2工程の前に、脱型工程を行うことが好適である。脱型工程を含む形態、すなわち第1工程で得た硬化物を金型から取り出し、取り出した硬化物を次の第2工程に供する形態とすることによって、高価な金型を有効に回転（リサイクル）でき、かつ金型の寿命を長くすることができるため、低コストで成形体を得ることが可能になる。

この場合、上記樹脂組成物を硬化剤及び必要に応じて他の成分を含む1液組成物とし、目的とする成形体の形状に合わせた金型内に該1液組成物を充填（射出・塗出等）して硬化させ、その後、硬化物を金型から取り出す方法が好適に用いられる。

【0078】

上記2段階硬化法において、第2工程では、上記第1工程で得た硬化物（好ましくは、脱型工程によって金型から取り出した硬化物）を、150を超え、500以下で熱硬化させることが好ましい。より好ましくは200以上、更に好ましくは220以上、特に好ましくは250以上、最も好ましくは270以上である。また、より好ましくは、400以下である。

上記第2工程における硬化時間は、得られる成形体の硬化率が充分となる時間とすればよく特に限定されないが、製造効率を考慮すると、例えば、30分～30時間とすることが好適である。より好ましくは1～10時間である。

【0079】

上記第2工程はまた、空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気の内いずれの雰囲気下でも行うことができる。中でも特に、酸素濃度が低い雰囲気下で上記第2工程を行うことが好ましい。例えば、酸素濃度が10体積%以下である不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。より好ましくは3体積%以下、更に好ましくは1体積%以下、特に好ましくは0.5体積%以下、最も好ましくは0.3体積%以下である。また、硬化温度150を超え、500以下の温度範囲内で、硬化温度を段階的に変化させてもよい。

【0080】

上記2段階硬化法で得られる硬化物の強度としては、金型から取り出して形状を保てる程度の強度であればよく、例えば、1kgf/cm²以上の力で押し出したときの形状変化の割合が10%以下の圧縮強度であることが好ましい。形状変化の割合としては、より好ましくは1%以下であり、更に好ましくは0.1%以下であり、特に好ましくは0.01%以下である。

【0081】

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、屈折率が1.40～1.65であることが好ましい。屈折率がこのような範囲にあると、上記硬化物を光学レンズ等に好適に用いることができる。上記硬化物の屈折率としてより好ましくは、1.45以上であり、更に好ましくは1.47以上であり、特に好ましくは1.50以上である。一方、上限は、より好ましくは、1.60以下である。

屈折率は、屈折率計（アタゴ社製、DR-M2）を用いて測定することができる。

【0082】

上記硬化物はまた、アッペ数が45以上であることが好ましい。これにより、光の波長分散が小さくなり、解像度が上がり、光学特性に優れたものとすることができる。45未満であると、例えば、にじみがみられるおそれがあり、十分な光学特性を発揮せず、光学レ

10

20

30

40

50

ンズに好適な材料とはならないおそれがある。上記アッペ数として、より好ましくは46以上、更に好ましくは47以上である。また、アッペ数の上限は特に限定されないが、好ましくは55以下である。

アッペ数は、屈折率計（アタゴ社製、DR-M2）を用いて測定することができる。

【0083】

上記硬化物はまた、鉛筆硬度が5H以上であることが好適である。このように表面硬度が高い、すなわち耐磨耗性に優れる硬化物であることで、より過酷な使用環境である屋外使用用途にも好適に適用することができる。上記鉛筆硬度として、より好ましくは6H以上、更に好ましくは7H以上、特に好ましくは9H以上である。

鉛筆硬度は、鉛筆引っかき硬度試験機（安田精機製作所製）を用い、JIS-K5600-5-4（1999年制定）に準拠し、荷重を1000gとして測定することができる。

【0084】

上記硬化物はまた、表面硬度が高い硬化物であるためには、硬化物中のシロキサン結合の量が、硬化物100質量%中のSi含有量に換算して、5質量%以上であることが好ましい。より好ましくは7質量%以上、更に好ましくは12質量%以上である。また、硬化物中のシロキサン結合の量が多すぎると、硬化物の強度がより充分とはならないおそれがあるため、好ましい上限は22質量%以下であり、より好ましくは18質量%以下である。

【0085】

本発明の硬化物は、割れやクラック等がなく、高硬度で、かつ均質で透明性が高く、機械的特性や光学特性等を十分に発揮できるものである。また、上記樹脂組成物が成形加工性に優れることに起因して、上記硬化物は金型転写性に優れるものであり、高精度で微細形状に加工することも可能である。このような硬化物は、例えば、電気・電子部材、光学部材、成型部材、機械部品、自動車部品、土木建築材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途に有用なものである。中でも、光学部材に好適に用いることができ、特に、透明性や均質性が要求される光学レンズ用途に極めて有用である。このように、上記硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を用いてなる光学レンズもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

【0086】

上記光学レンズとしては、例えば、眼鏡レンズ；（デジタル）カメラ、携帯電話用カメラや車載用カメラ、監視用カメラ等のカメラ用撮像レンズ；光ビーム集光レンズ（光ピックアップ用レンズ）、LED用レンズ等の光拡散用レンズ；等が挙げられる。中でも、カメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ及び光拡散用レンズが好ましく、より好ましくはカメラ用撮像レンズである。カメラ用撮像レンズの中でも、携帯電話用カメラ用撮像レンズ及びデジタルカメラ用撮像レンズ等の撮像レンズが好ましい。また、微小光学レンズであることが好適である。

なお、上記硬化物が光学部材である場合には、上記硬化性樹脂組成物は、光学部材の用途に応じて適宜その他の成分を含んでいてもよい。具体的には、UV吸収剤、IRカット剤、反応性希釈剤、顔料、洗料、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、光安定剤、重合禁止剤、消泡剤等が好適である。

【発明の効果】

【0087】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述のような構成であるので、硬化時の割れやクラックがなく、高硬度で、かつ均質で透明性の高い硬化物を成形性よく与えることができるものである。したがって、このような硬化性樹脂組成物を用いれば、屋外使用用途や物理的接触のある用途にも好適に適用できる程度に高いレベルの耐磨耗性等を有し、かつ透明性、寸法精度及び金型転写性等に優れ、光学部材等の各種用途に有用な硬化物（成形体）を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0088】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限

10

20

30

40

50

定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0089】

合成例 1

ポリシロキサン(1)の合成(メルカプト基含有シロキサン単位/その他の構成単位 = 100%/0%(モル比))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口1Lセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン900g、ギ酸63.3gを仕込み、窒素置換を行った。油浴で50℃に保温し、攪拌しながら60分かけて水165.2gを添加した。反応液を加熱して、加水分解で生じたメタノールを留去するとともに縮合を行った。内温が150℃になるまで加熱し、更に1kPaまで減圧して揮発成分を留去した。反応液を40℃まで冷却して、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物(ポリシロキサン(1)と称す)616.78gを取得した。

【0090】

合成例 2

ポリシロキサン(2)の合成(メルカプト基含有シロキサン単位/その他の構成単位 = 75%/25%(モル比))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口1Lセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン726g、メチルトリメトキシシラン167.64g、ギ酸68.06gを仕込み、窒素置換を行った。油浴で50℃に保温し、攪拌しながら60分かけて水177.62gを添加した。反応液を加熱して、加水分解で生じたメタノールを留去するとともに縮合を行った。内温が150℃になるまで加熱し、更に1kPaまで減圧して揮発成分を留去した。反応液を40℃まで冷却して、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物(ポリシロキサン(2)と称す)586.05gを取得した。

【0091】

合成例 3

ポリシロキサン(3)の合成(メルカプト基含有シロキサン単位/その他の構成単位 = 60%/40%(モル比))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500mLセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン270g、メチルトリメトキシシラン125g、ギ酸31.66gを仕込み、窒素置換を行った。油浴で50℃に保温し、攪拌しながら60分かけて水82.63gを添加した。反応液を加熱して、加水分解で生じたメタノールを留去するとともに縮合を行った。内温が150℃になるまで加熱し、更に1kPaまで減圧して揮発成分を留去した。反応液を40℃まで冷却して、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物(ポリシロキサン(3)と称す)586.05gを取得した。

【0092】

合成例 4

ポリシロキサン(4)の合成(メルカプト基含有シロキサン単位/その他の構成単位 = 50%/50%(モル比))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口1Lセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン552g、メチルトリメトキシシラン382.95g、ギ酸77.64gを仕込み、窒素置換を行った。油浴で50℃に保温し、攪拌しながら60分かけて水202.64gを添加した。反応液を加熱して、加水分解で生じたメタノールを留去するとともに縮合を行った。内温が140℃になるまで加熱し、更に1kPaまで減圧して揮発成分を留去した。反応液を40℃まで冷却して、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物(ポリシロキサン(4)と称す)579.3gを取得した。

【0093】

合成例 5

ポリシロキサン(5)の合成(メルカプト基含有シロキサン単位/その他の構成単位 = 25%/75%(モル比))

10

20

30

40

50

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン125 g、メチルトリメトキシシラン260 g、ギ酸35.15 gを仕込み、窒素置換を行った。油浴で50 に保温し、攪拌しながら60分かけて水91.73 gを添加した。反応液を加熱して、加水分解で生じたメタノールを留去するとともに縮合を行った。内温が100 になるまで加熱し、更に1 k P aまで減圧して揮発成分を留去した。反応液を40 まで冷却して、メルカプト基含有ポリシロキサン化合物（ポリシロキサン（5）と称す）218.54 gを取得した。

【0094】

製造例1（樹脂組成物（1））

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、合成例1で取得したポリシロキサン（1）を80 g、Q-1301（和光純薬工業社製）を0.005 gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（昭和電工社製）を0.5 gの混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B（日本合成化学工業社製）を20 g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI（日本油脂社製）を0.3 g添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物（1）を得た。

10

【0095】

製造例2（樹脂組成物（2））

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、合成例2で取得したポリシロキサン（2）を80 g、Q-1301（和光純薬工業社製）を0.005 gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（昭和電工社製）を0.5 gの混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B（日本合成化学工業社製）を20 g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI（日本油脂社製）を0.3 g添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物（2）を得た。

20

【0096】

製造例3（樹脂組成物（3））

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、合成例3で取得したポリシロキサン（3）を80 g、Q-1301（和光純薬工業社製）を0.005 gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（昭和電工社製）を0.5 gの混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B（日本合成化学工業社製）を20 g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI（日本油脂社製）を0.3 g添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物（3）を得た。

30

【0097】

製造例4（樹脂組成物（4））

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、合成例4で取得したポリシロキサン（4）を80 g、Q-1301（和光純薬工業社製）を0.005 gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（昭和電工社製）を0.5 gの混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B（日本合成化学工業社製）を20 g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI（日本油脂社製）を0.3 g添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物（4）を得た。

40

【0098】

製造例5（樹脂組成物（5））

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500 mLセパラブルフラスコに、合成例2で取得したポリシロキサン（2）を70 g、Q-1301（和光純薬工業社製）を0.005 gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（昭和電工社製）を0.5 gの混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-7640B（日本合成化学工業社製）を30 g添加し、均一になるま

50

で混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.2 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物 (5) を得た。

【0099】

製造例 6 (樹脂組成物 (6))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口 500 mL セパラブルフラスコに、合成例 2 で取得したポリシロキサン (2) を 70 g、Q-1301 (和光純薬工業社製) を 0.005 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (昭和電工社製) を 0.5 g の混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここに UN-904 (根上工業社製) を 20 g と UN-908 (根上工業社製) を 10 g 添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.2 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物 (6) を得た。

10

【0100】

製造例 7 (樹脂組成物 (7))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口 500 mL セパラブルフラスコに、合成例 1 で取得したポリシロキサン (1) を 60 g、Q-1301 (和光純薬工業社製) を 0.005 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (昭和電工社製) を 0.5 g の混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここに UV-1700B (日本合成化学工業社製) を 40 g 添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.2 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物 (7) を得た。

20

【0101】

製造例 8 (樹脂組成物 (8))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口 500 mL セパラブルフラスコに、合成例 3 で取得したポリシロキサン (3) を 60 g、Q-1301 (和光純薬工業社製) を 0.005 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (昭和電工社製) を 0.5 g の混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここに UV-1700B (日本合成化学工業社製) を 40 g 添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.2 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物 (8) を得た。

30

【0102】

製造例 9 (樹脂組成物 (9))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口 500 mL セパラブルフラスコに、合成例 1 で取得したポリシロキサン (1) を 33 g、Q-1301 (和光純薬工業社製) を 0.0002 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (昭和電工社製) を 0.5 g の混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここに UV-1700B (日本合成化学工業社製) を 47 g とライトアクリレート DPE-6A (共栄社化学社製) を 20 g 添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.001 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして樹脂組成物 (9) を得た。

40

【0103】

比較製造例 1 (比較樹脂組成物 (1))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口 500 mL セパラブルフラスコに、合成例 5 で取得したポリシロキサン (5) を 80 g、Q-1301 (和光純薬工業社製) を 0.005 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) (昭和電工社製) を 0.5 g の混合物を添加し、40 にて減圧下で均一になるまで混合した。ここに UV-1700B (日本合成化学工業社製) を 20 g 添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシル I (日本油脂社製) を 0.3 g 添加し、均一になるまで混合した。このようにして比較樹脂組成物 (1) を得た。

【0104】

比較製造例 2 (比較樹脂組成物 (2))

50

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500mLセパラブルフラスコに、PMSQ-E(SR-13)(小西化学工業社製、ポリメチルシルセルキオキサン)を80g、Q-1301(和光純薬工業社製)を0.005gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(昭和電工社製)を0.5gの混合物を添加し、40にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B(日本合成化学工業社製)を20g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI(日本油脂社製)を0.3g添加し、均一になるまで混合した。このようにして比較樹脂組成物(2)を得た。

【0105】

比較製造例3(比較樹脂組成物(3))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500mLセパラブルフラスコに、ライトアクリレートDPE-6A(共栄社化学社製)を100g、Q-1301(和光純薬工業社製)を0.005gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(昭和電工社製)を0.5gの混合物を添加し、40にて減圧下で均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI(日本油脂社製)を0.01g添加し、均一になるまで混合した。このようにして比較樹脂組成物(3)を得た。

【0106】

参考製造例1(参考樹脂組成物(1))

ガスインレット、冷却管、温度計、攪拌棒付きの四つ口500mLセパラブルフラスコに、カレンズMT・PE1(昭和電工社製)を80g、Q-1301(和光純薬工業社製)を0.005gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(昭和電工社製)を0.5gの混合物を添加し、40にて減圧下で均一になるまで混合した。ここにUV-1700B(日本合成化学工業社製)を20g添加し、均一になるまで混合した。更に、パーヘキシルI(日本油脂社製)を0.3g添加し、均一になるまで混合した。

このようにして参考樹脂組成物(1)を得た。

【0107】

各製造例で使用したビニル系化合物の詳細を表1に示す。

【0108】

【表1】

品名	化学名	Mw	1分子中のビニル基の個数
UV-1700B	ウレタンアクリレート	2000	10
DPE-6A	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	578	6
UV-7640B	ウレタンアクリレート	1500	6~7
UN-904	ウレタンアクリレート	4900	10
UN-908	ウレタンアクリレート	3600	9

【0109】

実施例1

(第1工程)

製造例1で得た樹脂組成物(1)を、1mmのギャップを形成したSUS304(日本テストパネル社製、表面800番仕上げ)の金属板2枚にはさみ、注型成型した。140で2分加熱し硬化させた後、脱型した。

(第2工程)

第1工程後の硬化体を、N₂雰囲気下(特に断りのない限り、0.0~0.3体積%の酸素濃度で実施した)、約15/分で昇温して、最高到達温度270から300の間で180分加熱処理を行い、その後、約1/分で50まで降温した。

10

20

30

40

50

【0110】

実施例2～9、比較例1～3、参考例1

製造例1で得た樹脂組成物(1)に代えて、製造例2～9で得た樹脂組成物(2)～(9)、比較製造例1～3で得た比較樹脂組成物(1)～(3)、又は、参考製造例1で得た参考樹脂組成物(1)を各々用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化処理を行った。

【0111】

実施例1～9、比較例1～3及び参考例1で用いた樹脂組成物、並びに、得られた1次硬化物(第1工程で得られた硬化体)及び2次硬化物(第2工程で得られた硬化物)について、下記測定方法に従って、樹脂組成物の外観、樹脂組成物を後述する試験条件で硬化させたときの硬化物が示す貯蔵弾性率 G' ; 1次硬化物の成形(成型)性及び外観; 2次硬化物の屈折率、アッベ数及び鉛筆硬度(表面硬度)を評価した。結果を表2に示す。

なお、表2中、各樹脂組成物における不飽和二重結合濃度を示した。これは、各樹脂組成物の総量に対する、用いたビニル系化合物由来の(メタ)アクリロイル基の濃度であり、仕込み原料組成から計算した計算値である。

【0112】

<外観>

樹脂組成物又は硬化物の外観について、目視にて評価した。

【0113】

<貯蔵弾性率: G' >

動的粘弾性測定装置A R E S - R D A (T A インスツルメントジャパン社製)を用いて測定を行った。樹脂組成物を、2枚の直径8mmの円盤状の金属板に挟んで厚みを0.2mmとしてこれを測定試料とした。測定は、周波数1Hzの正弦波を用いた。温度条件は30から100の間は毎分50で加熱し、100から140(第1工程における硬化温度にあわせた)までは毎分20で加熱し、140到達後、10分間140を保持して、貯蔵弾性率 G' を測定した。

【0114】

<成形性>

以下のように評価した。

A: 硬化体が割れずに離型した(一体感あり)。

B: 硬化体にクラックが入ったが離型し、3cm角以上の硬化体を得られた。

C: 硬化不足又は硬脆く、3cm角以上の硬化体を得られなかった。

【0115】

<屈折率、アッベ数>

屈折率及びアッベ数の測定は、J I S K 7 1 4 2 (2 0 0 8 年)に準拠した方法で、下記の方法によりそれぞれ測定を行った。

屈折率は、各硬化体(1mm厚の成型体)について、屈折率計(アタゴ社製、DR-M2)を用いて、測定波長を589nmとして、20の条件下で測定した。

アッベ数は、各硬化体(1mm厚の成型体)について、屈折率計(アタゴ社製、DR-M2)を用いて、20の条件下で測定した。

【0116】

<鉛筆硬度(表面硬度)>

鉛筆引っかき硬度試験機(安田精機製作所製)を用いてJ I S - K 5 6 0 0 - 5 - 4 (1 9 9 9 年制定)に準拠して測定した。なお、荷重は1000gであった。

【0117】

10

20

30

40

【表 2】

実施例1 製造例1	実施例2 製造例2	実施例3 製造例3	実施例4 製造例4	実施例5 製造例5	実施例6 製造例6	実施例7 製造例7	実施例8 製造例8	実施例9 製造例9	比較例1 比較(1)	比較例2 比較(2)	比較例3 比較(3)	参考例1 参考製造例1
樹脂組成物												
ポリシロキサン(1)	SH/Me=100/0	-	-	-	-	60	-	33	-	-	-	-
ポリシロキサン(2)	SH/Me=75/25	80	-	70	70	-	-	-	-	-	-	-
ポリシロキサン(3)	SH/Me=60/40	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-
ポリシロキサン(4)	SH/Me=50/50	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリシロキサン(5)	SH/Me=25/75	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
ポリメチルシロセレン キオキサン	SH/Me=0/100	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-
組成 (部)	UV-1700B	20	20	-	-	40	40	47	20	20	-	20
	DPE-6A	-	-	-	-	-	-	20	-	-	100	-
	UV-7640B	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	UN-904	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
UN-908	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
有機多官能 チオール	カレンズMT・PE1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	
溶剤	PGMEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
重合禁止剤	Q-1301	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0002	0.005	0.005	0.005	0.005
ラジカル開始剤	パーヘキシル	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.001	0.3	0.3	0.01	0.3
第1工程温度	(°C)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	130	140
第2工程温度	(°C)	280	280	270	270	270	270	270	270	270	270	270
硬化	不飽和二重結合濃度 (ミリモル/g)	1.0	1.0	1.3	2.4	2.0	2.0	4.4	1.0	1.0	10.4	1.0
	外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	透明	透明	透明
樹脂組成物	貯蔵弾性率: G (MPa) 測定温度140°C	17	-	-	30	-	-	52	-	-	-	-
	成形性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	B	B
1次硬化物	外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	透明	透明
	屈折率(589nm)	1.5393	1.5235	1.5004	1.5240	1.5343	1.5143	1.5298	-	-	-	1.5412
2次硬化物	γ値	47.7	47.6	50.5	47.6	50.4	53.6	50.0	-	-	-	45.9
	鉛筆硬度	7H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	-	-	9H	6B

【0118】

表 2 中、「SH/Me」とは、メルカプト基含有シロキサン単位/メチル基含有シロキサ

ン単位（ CH_3 が Si 原子に直接結合したシロキサン単位）の比（モル比）を表す。

【0119】

上記実施例及び比較例の結果から、下記のことことが分かった。

実施例 1 ~ 9 で用いた樹脂組成物（1）~（9）はいずれも、比較例 1 ~ 3 で用いた比較樹脂組成物（1）~（3）と比較して成形（成型）性に優れており、また、その硬化物は、優れた光学特性及び高い硬度を有することが分かった。

また参考例 1 の結果から、特許文献 2 のように、ビニル系化合物に多官能チオール化合物（有機多官能チオール）を配合し、ポリシロキサン化合物を含まない場合には、得られる硬化物は、透明であるものの、硬化物の硬度が充分とはならないことが分かった。