(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3901821号

(P3901821)

(45)発行日　平成19年4月4日(2007.4.4)　(24)登録日　平成19年1月12日(2007.1.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| G02B 1/04 | (2006.01) | G02B 1/04 | |
| B29D 11/00 | (2006.01) | B29D 11/00 | |
| C08F 220/20 | (2006.01) | C08F 220/20 | |
| G02F 1/1333 | (2006.01) | G02F 1/1333 | 500 |

請求項の数 11　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平10-25620
(22)出願日　平成10年2月6日(1998.2.6)
(65)公開番号　特開平11-223702
(43)公開日　平成11年8月17日(1999.8.17)
審査請求日　平成14年10月31日(2002.10.31)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100092978
弁理士　真田　有
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　江崎　聡
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者　早川　誠一郎
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号
三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官　瀬川　勝久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低複屈折光学部材、その成形用樹脂組成物及び光学部材の製造方法

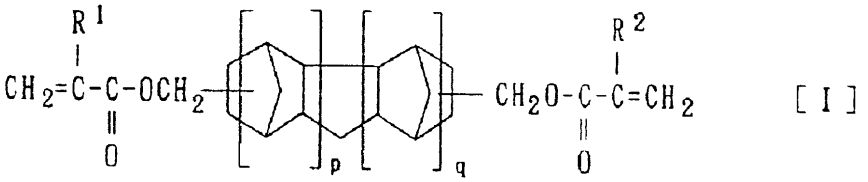
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記の成分Ａ、成分Ｂ、及び、成分Ｃを含有する樹脂組成物を成形し、光重合硬化してなることを特徴とする樹脂組成物成形体。

成分（Ａ）：下記一般式[Ｉ]で示される脂環式炭化水素骨格ビス(メタ）アクリレート３２～９４．９重量部。

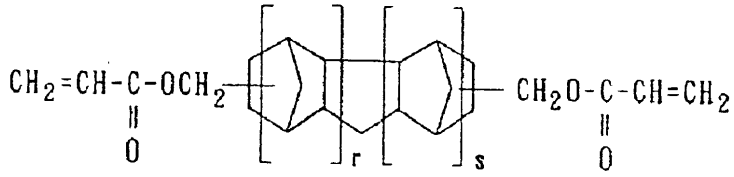
【化１】



[Ｉ]

[$R^1$、$R^2$は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は$CH_3$（ただし$R^1$、$R^2$ともに水素であってはならない）、ｐは１又は２の整数、ｑは０又は１]成分（Ｂ）：下記一般式[II]で示される脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート５～６０重量部。

【化２】



[II]

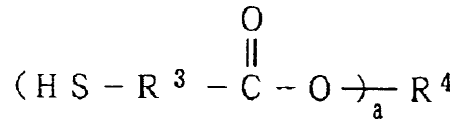
[ｒは１又は２の整数、ｓは０又は１]

成分（Ｃ）：分子内に２個以上のチオール基を有するメルカプト化合物０．１～８重量部。

【請求項２】

成分（Ｃ）が下式[III]、[IV]及び[Ｖ]より選ばれた少なくとも１種のメルカプト化合物である、請求項１に記載された樹脂組成物成形体。

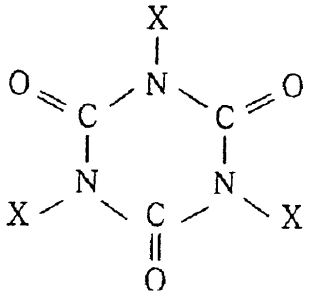
【化３】



[III]

[$R^3$ は－$CH_2$－又は－$CH_2CH_2$－を示し、$R^4$ は$C_{2-15}$炭化水素残基又はアルキルエーテル残基、ａは２～６の整数]

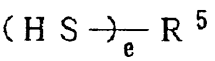
【化４】



[IV]

[XはHS－（$CH_2$－）$_b$（CO）－（$OCH_2CH_2$）$_d$－（$CH_2$）$_c$－（ｂ、ｄは１～８の整数、ｃは０～２）]

【化５】



[Ｖ]

[$R^5$ は酸素を含んでもよい炭化水素基、ｅは２以上の整数]

【請求項３】

樹脂組成物成形体表面にガスバリア膜が成膜されてなる、請求項１又は２に記載された樹脂組成物成形体。

【請求項４】

樹脂組成物成形体表面に透明電極が成膜されてなる、請求項１又は２に記載された樹脂組成物成形体。

【請求項５】

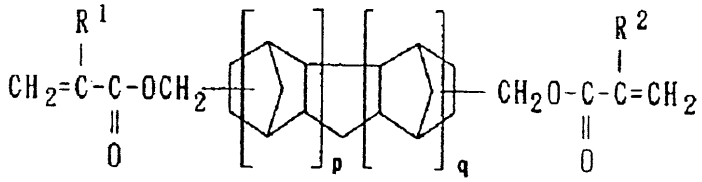
樹脂組成物成形体表面にガスバリア膜と透明電極膜が積層されてなる、請求項１又は２に記載された樹脂組成物成形体。

【請求項６】

樹脂組成物成形体が低複屈折光学部材である、請求項１ないし５のいずれか１項に記載された樹脂組成物成形体。

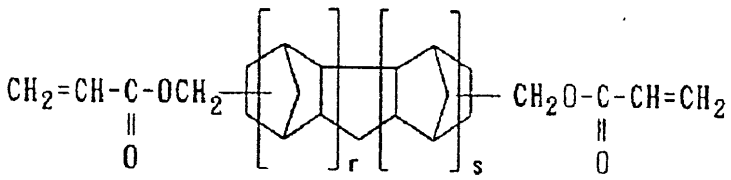
【請求項７】

低複屈折光学部材が液晶表示パネル用板、請求項６に記載された低複屈折光学部材。
【請求項８】
下記成分Ａ、成分Ｂ、及び、成分Ｃを含有する樹脂組成物。
成分（Ａ）：下記一般式[Ｉ]で示される脂環式炭化水素骨格ビス(メタ）アクリレート３２～９４．９重量部。
【化６】



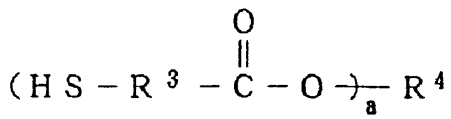
[Ｉ]

[$R^1$、$R^2$は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は$CH_3$（ただし$R^1$、$R^2$ともに水素であってはならない）、ｐは１又は２の整数、ｑは０又は１]成分（Ｂ）：下記一般式[II]で示される脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート５～６０重量部。
【化７】



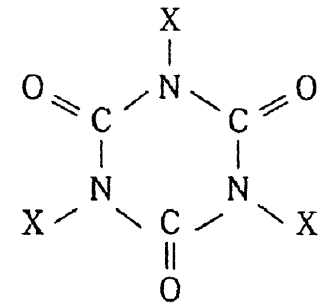
[II]

[ｒは１又は２の整数、ｓは０又は１]
成分（Ｃ）：分子内に２個以上のチオール基を有するメルカプト化合物０．１～８重量部。
【請求項９】
成分（Ｃ）が下式[III]、[IV]及び[Ｖ]より選ばれた少なくとも１種のメルカプト化合物である、請求項８に記載された樹脂組成物。
【化８】



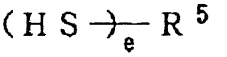
[III]

[$R^3$は$-CH_2-$又は$-CH_2CH_2-$を示し、$R^4$は$C_{2-15}$炭化水素残基又はアルキルエーテル残基、ａは２～６の整数]
【化９】



[IV]

[XはＨＳ－（$CH_2$－）$_b$（ＣＯ）－（$OCH_2CH_2$）$_d$－（$CH_2$）$_c$－（ｂ、ｄは１～８の整数、ｃは０～２）]
【化１０】



[Ｖ]

[$R^5$は酸素を含んでもよい炭化水素基、ｅは２以上の整数]

【請求項１０】

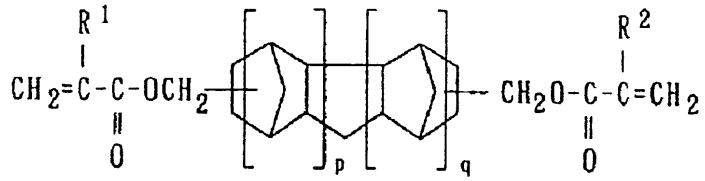
樹脂組成物が低複屈折光学部材用である、請求項８又は９に記載された樹脂組成物。

【請求項１１】

下記の成分Ａ、成分Ｂ、及び、成分Ｃを含有する樹脂組成物を成形し、活性エネルギー線を照射して光重合硬化することを特徴とする低複屈折光学部材の製造方法。

成分（Ａ）：下記一般式[Ｉ]で示される脂環式炭化水素骨格ビス(メタ）アクリレート３２～９４．９重量部。

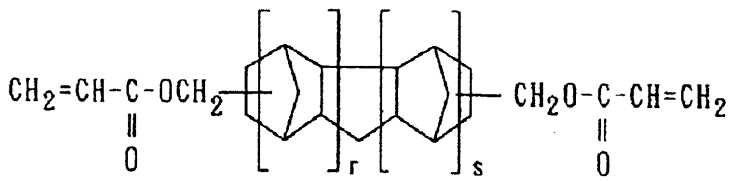
【化１１】



[Ｉ]

[$R^1$、$R^2$は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は$CH_3$（ただし$R^1$、$R^2$ともに水素であってはならない）、ｐは１又は２の整数、ｑは０又は１]成分（Ｂ）：下記一般式[II]で示される脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート５～６０重量部。

【化１２】

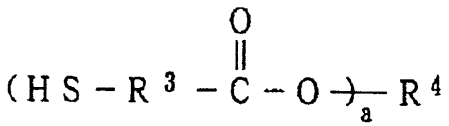


[II]

[ｒは１又は２の整数、ｓは０又は１]

成分（Ｃ）：下式[III]、[IV]及び[Ｖ]より選ばれる少なくとも１種のメルカプト化合物０．１～８重量部。

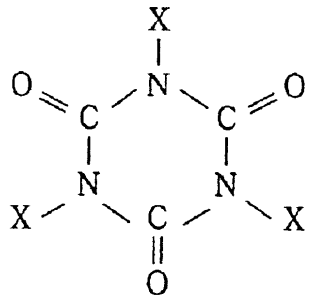
【化１３】



[III]

[$R^3$は－$CH_2$－又は－$CH_2CH_2$－を示し、$R^4$は$C_{2-15}$炭化水素残基又はアルキルエーテル残基、ａは２～６の整数]

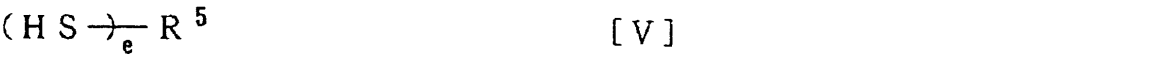
【化１４】



[IV]

[XはＨＳ－（$CH_2$－）$_b$（ＣＯ）－（$OCH_2CH_2$）$_d$－（$CH_2$）$_c$－（ｂ、ｄは１～８の整数、ｃは０～２）]

【化１５】



[Ｒ$^{5}$は酸素を含んでもよい炭化水素基、ｅは２以上の整数]

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学用部材、その中でも特に液晶表示パネルに適した高耐衝撃性低複屈折光学部材に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来使用されている液晶表示用パネルはガラス板を基板とするものであるが、このようなパネルではガラスの低密度化と機械的強度の向上に関して限界があるため現在要望されている軽量、薄型化に対応が難しい。また生産性の向上に関しても成形性、加工性の観点から問題点が指摘されており、プラスチックを基板として用いたパネルに注目が集まっている。

しかし、この様なプラスチック基板には下記のような問題点が挙げられる。

▲１▼　液晶表示に適した透明性と光学的等方性に欠ける。

▲２▼　耐熱性に劣る。

【０００３】

特に光学的等方性に関しては、ガラス板の複屈折Δｎ・ｄが１ｎｍ以下であるのに対し、プラスチック板では１０ｎｍを超えているのが現状である。この複屈折性の問題は、なんらかの延伸操作あるいは材料の流動操作が樹脂になされる成型法ではそれを解消するのは難しく、また比較的厚い基板（たとえば０．４ｍｍ以上）を使用する際には熱可塑性樹脂の押し出しやベルト成形では成形が困難である。一方熱硬化性樹脂を用いた場合には、成形時間が数時間かかるという生産上の問題がある。

【０００４】

この問題を解決する手段として、分子内に２個以上のラジカル反応性不飽和結合を有する（メタ）アクリレート化合物と分子内に２個以上のチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物を、光ラジカル重合開始剤の存在下活性エネルギー線により重合硬化させることにより低複屈折光学部材を得る方法が提案されている（特願平８－９０９２８）。この系はガラス基板と比較して耐衝撃性に優れており、液晶表示パネルの基板として好ましいものの、成形・加工工程においてなお破損するおそれがあるため、生産性が一定以上向上しない問題があった。特にＡ３サイズ以上の大面積シートの成形後の脱型工程において、基板の機械強度不足によるワレやカケは、歩留まりを低下させる大きな要因であった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

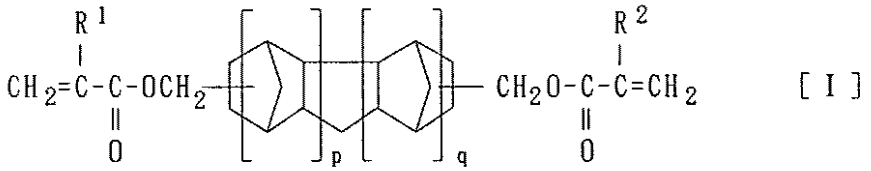
本発明は、軽量で低複屈折であり、かつ透明性、耐熱性、機械強度特に耐衝撃性に優れ、吸水率の低い低複屈折光学部材、特に液晶パネルに適する低複屈折光学部材、その製造方法、および、低複屈折光学部材成形用樹脂組成物を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

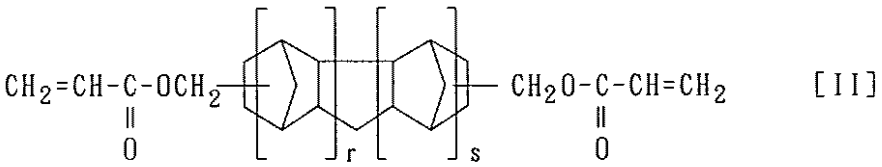
本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、分子内に２個以上のラジカル反応性不飽和結合を有する脂環式炭化水素骨格メタクリレート化合物と、同様に分子内に２個以上のラジカル反応性不飽和結合を有する脂環式炭化水素骨格アクリレート化合物と、更に分子内に２個以上のチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物を活性エネルギー線により重合硬化させることにより目的とする高耐衝撃性低複屈折光学部材が得られることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、
▲１▼ 下記の成分Ａ、成分Ｂ、及び、成分Ｃを含有する樹脂組成物を成形し、光重合硬化してなることを特徴とする低複屈折光学部材。
成分（Ａ）：下記一般式［Ｉ］で示される脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレート３２～９４．９重量部。
【０００７】
【化１６】



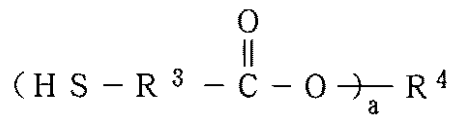
［Ｉ］

【０００８】
［$R^1$、$R^2$は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は$CH_3$（ただし$R^1$、$R^2$ともに水素であってはならない）、ｐは１又は２の整数、ｑは０又は１］成分（Ｂ）：下記一般式［II］で示される脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート５～６０重量部。
【０００９】
【化１７】



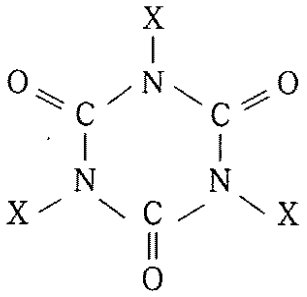
［II］

【００１０】
［ｒは１又は２の整数、ｓは０又は１］
成分（Ｃ）：下式［III］、［IV］及び［Ｖ］より選ばれる少なくとも１種のメルカプト化合物０．１～８重量部。
【００１１】
【化１８】



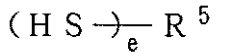
［III］

【００１２】
［$R^3$は－$CH_2$－又は－$CH_2$ $CH_2$－を示し、$R^4$は$C_{2-15}$炭化水素残基又はアルキルエーテル残基、ａは２～６の整数］
【００１３】
【化１９】



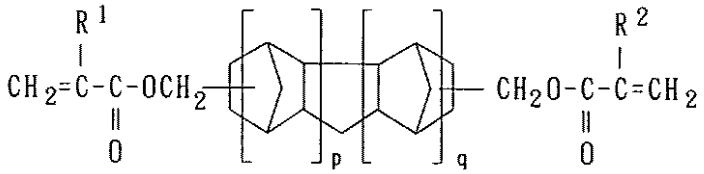
［ＩＶ］

【００１４】
［ＸはＨＳ－（ＣＨ$_2$－）$_b$（ＣＯ）－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_d$－（ＣＨ$_2$）$_c$－（ｂ、ｄは１～８の整数、ｃは０～２）］
【００１５】
【化２０】



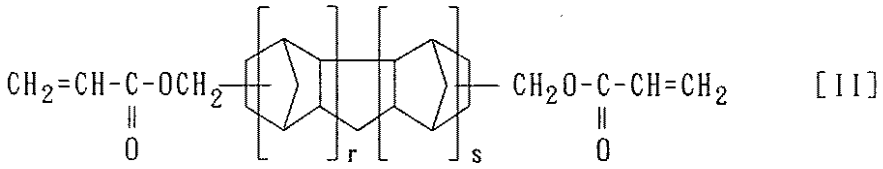
［Ｖ］

【００１６】
［Ｒ$^5$は酸素を含んでもよい炭化水素基、ｅは２以上の整数］
▲２▼　上記成分Ａ、成分Ｂ、及び成分Ｃを含有することを特徴とする低複屈折光学部材成形用樹脂組成物、及び、
▲３▼　上記成分Ａ、成分Ｂ、及び成分Ｃを含有する樹脂組成物を成形し、活性エネルギー線を照射して光重合硬化することを特徴とする低複屈折光学部材の製造方法、を提供することにある。
【００１７】
【発明の実施の形態】
本発明は、特定の脂環式炭化水素骨格ビスメタクリレート単量体と特定の脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート単量体及び特定のメルカプト化合物とを含有する重合性組成物及びそれを光重合硬化して形成された低複屈折光学部材並びにその製造法に関する。
ここで「含有する」ということは、本発明の趣旨を損なわない限り補助成分を含んでもよいことを意味するものである。
【００１８】
すなわち、本発明で特定する成分と共重合可能な他の単量体を、具体的にはたとえばこの特定の３成分の１００重量部につき３０重量部程度までの量で、併用してもよいことを意味する。また各成分は、成分間及び（又は）成分内においてその複数を併用してもよい。
＜成分（Ａ）：ビス（メタ）アクリレート＞
成分（Ａ）は、式［Ｉ］で示される脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレートである。
【００１９】
【化２１】



［Ｉ］

【００２０】
式中の記号は、下記の意味を持つ。
$R^1$ 、$R^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は$CH_3$ （ただし$R^1$ 、$R^2$ ともに水素であってはならない）
ｐ：１又は２の整数。ｑ：０又は１。
【００２１】
式［Ｉ］に示される脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート、ビス（オキシメチル）トリシクロ［２．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス（オキシメチル）ペンタシクロ［６．５．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$．$0^{9,13}$］ペンタデカン＝ジメタクリレート、ビス（オキシメチル）ペンタシクロ［６．５．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$．$0^{9,13}$］ペンタデカン＝アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのトリシクロデカン化合物及びペンタシクロデカン化合物は、群内及び（又は）群間で２種以上併用してもよい。
これらの化合物は、たとえば特開昭６２－２２５５０８号公報に示されている手法で合成することができる。
【００２２】
＜成分（Ｂ）：ビスアクリレート＞
成分（Ｂ）は、式［II］で示される脂環式炭化水素骨格アクリレートである。
【００２３】
【化２２】



［II］

【００２４】
式中の記号は、下記の意味を持つ。
ｒ：１又は２の整数。ｓ：０又は１。
式［II］に示される脂環式炭化水素骨格ビスアクリレート化合物の具体例としては、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート、ビス（オキシメチル）ペンタシクロ［６．５．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$．$0^{9,13}$］ペンタデカン＝ジアクリレート等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
これらの化合物は、たとえば特開昭６２－２２５５０８号公報に示されている手法で合成することができる。
【００２５】
本発明は成分（Ｂ）の脂環式炭化水素骨格アクリレートを共重合させることを特徴とする

。前記成分（Ａ）の脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレートは、それ単独でも重合させることができるが、得られる硬化樹脂は▲１▼耐衝撃性などの機械強度に劣り、また▲２▼複屈折が大きい欠点がある。成分（Ｂ）の脂環式炭化水素骨格アクリレートを配合することにより、硬化物の耐衝撃性等の機械強度を飛躍的に向上させることができ、上記の▲１▼の問題点を解決することができる。

【００２６】

その性能発現のメカニズムは必ずしも明らかではないが、成分（Ｂ）の（メタ）アクリレートと成分（Ａ）のアクリレートの反応速度が異なるため、重合が比較的に穏やかに進行し、重合硬化後に残留する歪みエネルギーが３次元網目構造内に広く分散することにより、耐衝撃性等の機械物性が向上すると推定される。本発明における脂環式炭化水素骨格アクリレートの組成割合は、全モノマー成分１００重量部に対し５～６０重量部、好ましくは８～５０重量部、更に好ましくは８～４０重量部である。脂環式炭化水素骨格アクリレートの割合が少なすぎると硬化樹脂の耐衝撃性等の機械強度を向上させる効果がえられなくなるし、逆に多すぎると硬化反応速度が大きくなりすぎ光学歪みが増大するので好ましくない。

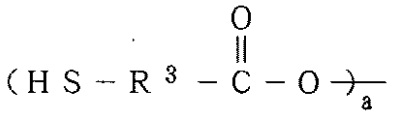
【００２７】

＜成分（Ｃ）：メルカプト化合物＞

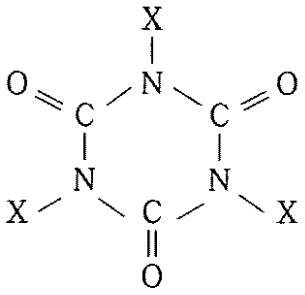
成分（Ｃ）は式［III］、［IV］及び［Ｖ］で示される分子内に２個以上のチオール基を有するメルカプト化合物より選ばれる少なくとも１種のメルカプト化合物である。

【００２８】

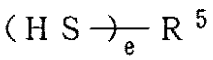
【化２３】



［III］



［IV］



［Ｖ］

【００２９】

式中の記号は、下記の意味を表わす。

$R^3$ ：メチレン基またはエチレン基。

$R^4$ ：エーテル酸素、チオエーテル硫黄を含んでもよい炭素数２～１５の炭化水素残基。好ましくは炭素数２～６の炭化水素残基。

ａ：２～６の整数。

Ｘ：$HS-(CH_2-)_b$ （ＣＯ）－（$OCH_2CH_2)_d-(CH_2)_c$ －（ｂ、ｄは

１～８の整数、ｃは０～２）］
$R^5$：酸素を含んでもよい炭化水素基。
ｅ：２以上の整数。
【００３０】
式［III］に示されるメルカプト化合物は、２～６価のチオグリコール酸エステル又はチオプロピル酸エステルである。式［III］の化合物の具体例としては、たとえばペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、トリメチロールプロパントリス（β－チオプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ジエチレングリコールビス（β－チオプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（チオグリコレート）、トリエチレングリコールビス（β－チオプロピオネート）、トリエチレングリコール（チオグリコレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（β－チオプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（チオグリコレート）等が挙げられる。
【００３１】
式［IV］の化合物は、ω－ＳＨ基含有イソシアヌレートである。式［IV］の化合物の具体例としては、たとえば、トリス［２－（β－チオプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレート、トリス（２－チオグリコニルオキシエチル）イソシアヌレート、トリス［２－（β－チオグリコニルオキシエトキシ）エチル］イソシアヌレート、トリス（２－チオグリコニルオキシエトキシエチル）イソシフヌレート、トリス［３－（β－チオプロピオニルオキシ）プロピル］イソシアヌレート、トリス（３－チオグリコニルオキシプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。
【００３２】
式［Ｖ］で示される化合物はＳＨ基含有炭化水素である。式［Ｖ］の化合物の具体例としては、たとえば、ベンゼンジメルカプタン、キシリレンジメルカプタン、４，４′－ジメルカプトジフェニルスルフィド、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルＳＨ化物、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルＳＨ化物等が挙げられる。
【００３３】
前記［III］ないし［Ｖ］で表される成分（Ｂ）のメルカプト化合物を配合することにより、メルカプト化合物中のチオール基が連鎖移動剤として作用し、重合硬化をおだやかに均一に進行させ、硬化樹脂の複屈折を大幅に軽減することができる。また前記［Ｉ］及び［II］の脂環式炭化水素骨格ビス（メタ）アクリレート化合物により形成される３次元網目構造に入り込み、適度な靱性を付与することが可能である。本発明で分子内に２個以上のチオール基を有する、すなわち多官能性のメルカプト化合物を用いているため、得られる硬化物の耐熱性を大きく損なうことなく、上記の▲２▼複屈折の問題を解決することができる。
本発明におけるメルカプト化合物の組成割合は、全モノマー成分１００重量部に対し０．１～８重量部、好ましくは１～８重量部になるようにする。メルカプト化合物の割合が少なすぎると硬化樹脂の複屈折改良硬化が得られなくなるし、逆に多すぎると硬化樹脂の耐熱性が低くなる。
【００３４】
＜補助成分＞
本発明による低複屈折部材は成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を含んでなる樹脂組成物を重合硬化させてなるものであり、この樹脂組成物が少量の補助成分を含んでもよいことは前記したところである。従って本発明の低複屈折光学部材用樹脂組成物は、その硬化前の組成物１００重量部に対し３０重量部程度までの量でラジカル重合可能な他の単量体を混合して共重合させて製造することも可能である。その際に用いる他の単量体としては、たとえばメチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロデカン、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデセン、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、１，６－ヘキセンジオールジ（メタ）ア

クリレート、２，２－ビス［４－（β－メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル］プロパン、２，２′－ビス［４－（β－メタクリロイルオキシエトキシ）シクロヘキシル］プロパン、１，４－ビス（メタクリロイルオキシメチル）シクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、α－メチルスチレン等の核及び（または）側鎖置換および非置換スチレン等が挙げられる。これらの他の単量体の中でもメタクリロイルオキシメチルシクロドデカン、２，２－ビス［４－（β－メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（β－メタクリロイルオキシエトキシ）シクロヘキシル］プロパン、１，４－ビス（メタクリロイルオキシメチル）シクロヘキサン、およびこれらの混合物が特に好ましい。

補助成分としては、その他にも、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染顔料、充填剤、可塑剤、チクソトロピック性付与剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤などがある。

【００３５】

＜重合硬化＞

本発明における成分Ａ、ＢおよびＣからなる樹脂組成物は成形されて硬化される。その硬化は、紫外線等の活性エネルギー線によりラジカルを発生する光重合開始剤を添加する公知のラジカル重合により行う。その際に用いる光重合開始剤としては、たとえばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，６－ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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等が挙げられる。好ましい光重合開始剤としては、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Ｍ、ベンゾフェノンである。

【００３６】

光重合開始剤は２種以上を併用してもよい。

これらの光重合開始剤の添加量は、モノマー１００重量部に対し０．０１～１重量部、好ましくは０．０２～０．３重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し複屈折の増大をもたらすだけでなく色相も悪化する。また少なすぎると組成物を十分に硬化させることができなくなる。

照射する活性エネルギー線の量は、光重合開始剤がラジカルを発生させる範囲であれば任意であるが、極端に少ない場合は重合が不完全なため硬化物の耐熱性、機械特性が十分に発現されず、逆に極端に過剰な場合は硬化物の黄変等の光による劣化を生じるので、モノマーの組成及び光重合開始剤の種類、量に合わせて波長２００～４００ｎｍの紫外線を好ましくは０．１～２００ｊの範囲で照射する。使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ等を挙げることができる。

【００３７】

硬化を速やかに完了させる目的で、熱重合を併用してもよい。すなわち光照射と同時に組成物並びに型全体を３０～３００℃の範囲で加熱する。この場合は重合をよりよく完結するためにラジカル重合開始剤を添加してもよいが、過剰な使用は複屈折の増大と色相の悪化をもたらす。熱重合開始剤の具体例としてはベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ（２－エチルヘキサノエート）等が挙げられ、使用量はモノマー１００重量部に対して１重量部以下が好ましい。

【００３８】

更に本発明において光照射によるラジカル重合を行った後、硬化物を加熱することにより重合反応の完結及び重合時に発生する内部歪を低減することも可能である。加熱温度は、硬化物の組成やガラス転移温度に合わせて適宜選択されるが、過剰な加熱は硬化物の色相悪化をもたらすため、ガラス転移温度付近かそれ以下の温度が好ましい。

【００３９】

本発明によって得られる硬化物の表面には、種々の方法により、ガスバリア膜を形成することができ、ガスバリア付き光学部材として利用することができる。ガスバリア膜としては公知のものが使用できる。例えば、ＳｉＯｘなどのケイ素酸化物あるいはＰＶＡやアク

リル樹脂などを単層あるいは積層することが可能である。

【００４０】

本発明によって得られる硬化物の表面には種々の手法により各種透明導電膜を好ましく形成することができ、透明電極付光学部材として利用することができる。

硬化物の表面に形成できる透明導電膜には特に制限はないが、例えばＡｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｒｈ等の金属導電膜、$In_2O_3$、$SnO_2$、$Cd_2SnO_4$、ＣｄＯ等の酸化物半導電体膜が挙げられる。これらのうち$In_2O_3$、$SnO_2$及び$Cd_2SnO_4$が導電性、透明性及び膜強度等の面で好ましく、さらに$In_2O_3$にＳｎをドープしたいわゆるＩＴＯが最も好ましい。

透明導電膜を形成する手法としては特に制限はないが、例えばスプレー法、気相反応法（ＣＶＤ法）、塗布法等の化学的成膜法、真空蒸着法、スパッタ法等の物理的成膜法が挙げられる。

【００４１】

本発明によって得られる光学部材は、複屈折が小さく耐衝撃性が良好で、かつ透明性に優れる。従って、ディスプレイパネル板、液晶パネル板、各種レンズ、プリズム光ファイバー、光学フィルタ、光ディスク等多くの光学部材に用いることができる。また本発明によって得られる透明電極付光学部材は、透明導電膜の硬化物表面に対する密着性に優れ、また透明性も良好であるので、ディスプレイパネル板や液晶パネル板等に有利に利用できる。

【００４２】

【実施例】

以下の実施例は本発明をより具体的に説明するためのものである。なお実施例、比較例中の部は重量部を示す。また実施例に記載の硬化物の諸物性は下記の試験法により測定された。

（１）光線透過率　５００ｎｍにおける光線硬化率を測定した。

（２）複屈折　複屈折測定装置（オーク社製）を用いて２５℃に測定した。

（３）耐熱性　ビカット軟化試験において１２０℃以下で圧子が０．３ｍｍ以上進入したものを×、しなかったものを○とした。圧子断面積１．０$mm^2$、荷重５ｋｇ、昇温速度５０℃／Ｈｒ。

（４）曲げ弾性率　幅１ｃｍの板について支点間距離３ｃｍにてオートグラフ試験装置を用いて２５℃で測定した。

（５）耐衝撃性　４０ｍｍ角の板をサンプルとし、落球試験機（東京精密社製）を用いて８ｇの鋼球を高さ１０ｃｍの位置から落下させてサンプルに衝撃を与える。鋼球を落下させる位置を１０ｃｍずつ高くし、破壊するまで落球を繰り返す。落球衝撃強度＝（サンプルが破壊したときの落球高さ）－１０ｃｍとする。

（６）脱型性　脱型する際に硬化物にクラックが入ったものを×とした。

（７）酸素透過率　ＡＳＴＮ　Ｄ３９８５に準じてモダンコントロール社ＯＸ－ＴＲＡＮ１００を用いて、２３℃－８０％ＲＨ条件下で測定した。

（８）抵抗値　三菱化学製ロレスタを用いて測定した。

【００４３】

［実施例１］

ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート７５部、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジアクリレート２０部、ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）５部、光開始剤として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（ＢＡＳＦ社製「ルシリンＴＰＯ」）０．０５部、ベンゾフェノン０．０２部を均一に攪拌混合した後、脱泡して組成物を得た。この組成物を２枚の光学研磨ガラス板と厚さ１ｍｍのシリコンスペーサーで構成された型に注液し、ガラス面より距離４０ｃｍで上下にある出力８０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプの間にて、５分間紫外線を照射した。紫外線照射後脱型し、１２０℃で１時間加熱して硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。

【００４４】
［実施例２］
ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート５５部、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジアクリレートメタクリレート２０部、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジアクリレート２０部、ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）５部を用いた以外は実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。
【００４５】
［実施例３］
ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）５部の代わりにペンタエリスリトールテトラキス（β－チオグリコート）５部を用いた以外は実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。
【００４６】
［実施例４］
ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）５部の代わりにトリス［２－（β－チオプロピオニルオキシ）エチル］イソシアヌレート５部を用いた以外は実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。
【００４７】
［実施例５］
実施例１で得られた１ｍｍ厚の硬化物上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式ＣＦＳ－４ＥＳ）にて$SiO_2$を２００オングストローム成膜した。得られたシートの諸特性は表１に示すとおりであった。また得られたシートの酸素透過率は１ｃｃ／$m^2$・２４ｈ・ａｔｍであった。
【００４８】
［実施例６］
実施例１で得られた１ｍｍ厚の硬化物上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式ＣＦＳ－４ＥＳ）にてＩＴＯを１５００オングストローム成膜した。得られたシートの諸特性は表１に示すとおりであった。また得られたシートの表面抵抗値は３０Ω／□であった。
【００４９】
［実施例７］
実施例１で得られた１ｍｍ厚の硬化物上に、スパッタ装置（徳田製作所；形式ＣＦＳ－４ＥＳ）にて$SiO_2$を２００・成膜し、さらにその上に同じ装置を用いてＩＴＯを１５００オングストローム成膜した。得られたシートの諸特性は表１に示すとおりであった。また得られたシートの酸素透過率は１ｃｃ／$m^2$・２４ｈ・ａｔｍであり、表面抵抗値は３０Ω／□であった。
【００５０】
［比較例１］
ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート１００部を用いて、脂環骨格アクリケート及びメルカプト化合物を配合せず、実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。
【００５１】
［比較例２］
ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート９５部、ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）５部を用いて、脂環骨格ジアクリレートを配合せず、実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。
【００５２】
［比較例３］
ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン＝ジメタクリレート６０

部、ビス（オキシメチル）トリシクロ［５．２．１．０$^{2,6}$］デカン＝ジアクリレート２０部、ペンタエリスリトールテトラキス（β－チオプロピオネート）２０部を用いた以外は実施例１と同様にして硬化物を得た。硬化物の諸特性は表１に示すとおりであった。

【００５３】

【表１】

表　　1

| | 光線透過率（%） | 複屈折（nm） | 耐熱性 | 曲げ弾性率（kg/mm$^2$） | 耐衝撃性（cm） | 脱型性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | ９２ | ＜５ | ○ | ３７０ | １２０ | ○ |
| 実施例２ | ９２ | ＜５ | ○ | ３５０ | １１０ | ○ |
| 実施例３ | ９２ | ＜５ | ○ | ４００ | ８０ | ○ |
| 実施例４ | ９２ | ＜５ | ○ | ４００ | ９０ | ○ |
| 実施例５ | ９２ | ＜５ | ○ | ３７０ | ９０ | ○ |
| 実施例６ | ８５ | ＜５ | ○ | ３８０ | ９０ | ○ |
| 実施例７ | ８５ | ＜５ | ○ | ３７０ | ９０ | ○ |
| 比較例１ | ９２ | ５０ | ○ | ２４０ | ４０ | × |
| 比較例２ | ９２ | ＜５ | ○ | ３５０ | ５０ | × |
| 比較例３ | ９２ | ＜５ | × | １７０ | １３０ | ○ |

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平９－１５２５１０（ＪＰ，Ａ）
特開平７－４１５２０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３２８４３（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２８７０５０（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２３９１５４（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１９４６７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02B 1/04
C08F220/20