

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5219084号
(P5219084)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 8 F 220/30 (2006. 01)

C O 8 F 220/30

G O 2 B 1/04 (2006. 01)

G O 2 B 1/04

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-34748 (P2009-34748)
 (22) 出願日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)
 (65) 公開番号 特開2010-189534 (P2010-189534A)
 (43) 公開日 平成22年9月2日 (2010. 9. 2)
 審査請求日 平成23年8月9日 (2011. 8. 9)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 清柳 典子
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 小木 聡
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 市川 淳子
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 水口 貴文
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内

最終頁に続く

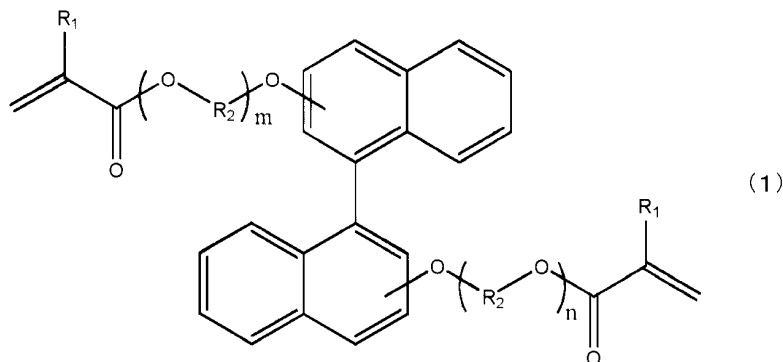
(54) 【発明の名称】 光学レンズシート用エネルギー線硬化型樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー (A)、一般式 (1)
 で表される化合物 (B)

【化 1】



10

(式中、 R_1 は同一もしくはそれぞれ異なり、水素原子または炭素数1から4の炭化水素基、 R_2 は同一もしくはそれぞれ異なり炭素数1から4の炭化水素基、 m および n は平均の繰り返し数であって、 $m + n = 0.4 \sim 12$ をそれぞれ示す。)

及び光重合開始剤 (C) を含む光学レンズシート用エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】

20

フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）が *o*-フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレートである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

更に、フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）および一般式（１）で表される化合物（Ｂ）以外の（メタ）アクリレート化合物（Ｄ）を含む請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

（メタ）アクリレート化合物（Ｄ）がビスフェノール A 骨格を含む構造の化合物である請求項 3 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 5】

E 型粘度計で測定した 25 での粘度が 3000 mPa・s 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化して得られる 25 での屈折率が 1.55 以上である硬化物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の硬化物を用いる光学レンズシート。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学レンズシート用エネルギー線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳しくは、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等のレンズ類に特に適する樹脂組成物及び硬化物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、上記のレンズはプレス法、キャスト法（注型形成法）等の方法により成形されていた。前者のプレス法は、加熱、加圧、冷却サイクルで製造するため生産性が悪かった。又、後者のキャスト法は、金型にモノマーを流し込んで重合するため製作時間が長いかかるとともに、金型が多数個必要なため製造コストが上がるという問題があった。このような問題を解決するために、紫外線硬化性樹脂組成物を使用することについて種々の提案がなされている（特許文献 1、特許文献 2）。

30

【0003】

これら紫外線硬化型樹脂組成物を使用することによって透過型スクリーンなどに用いる光学レンズシートを製造する方法はある程度成功している。しかしながら、これら従来の樹脂組成物の硬化物は基板との密着性、型からの離型性が悪いという課題があった。密着性が悪いと、使用可能な基板の種類が限られ、意図する光学物性を得づらくなる。離型性が悪いと、離型時に型に樹脂が残り、型が使用できなくなる。又、密着性の良い硬化物を与える樹脂組成物は型への密着も良くなるため離型性が悪くなり易く、一方、離型性の良い樹脂組成物は密着性が悪くなり易いという課題もある。そのため、基板との密着性と型からの離型性の両性能を満足できる樹脂組成物を提供することが望まれている。

40

【0004】

これら光学レンズシート等に用いられるレンズ類用組成物は、近年の画像の高精細化や最終製品の薄型化等に伴い屈折率の高い樹脂組成物が望まれており、また、より微細な形状に加工されたり、より薄く加工されたり、ロール状のシートやフィルムに連続加工をしたりするために、低粘度のものが求められる傾向がある。さらに、レンズシートを巻き取ったときなどに微細構造が潰れにくいことも必要である。また実際に製品として使用される際にも光源等による熱によってレンズ形状が変化してしまうことは致命的であり、この場合、ガラス転移温度（*T_g*）が高いことが求められる。

50

【 0 0 0 5 】

その中で、特許文献 3 では密着性、離型性の両性能を兼ね備えた樹脂組成物が提案されているがより微細な形状に加工するための粘度としては十分なものとは言えず、特許文献 4 ではビナフトールの（メタ）アクリレートを液晶用材料として使用することが開示されているが、用途が液晶用材料に限定されており、光学的な特長については明記されていない。

【 0 0 0 6 】

いずれにしても高屈折率で微細な構造を持つ、光学レンズシート等に用いられるレンズ類用組成物として高い屈折率、高い T g 点、離型性、密着性、低粘度を兼ね備えることは難しく、すべてを満足できるものは得られていなかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開昭 6 3 - 1 6 7 3 0 1 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 3 - 1 9 9 3 0 2 号公報

【特許文献 3】特許第 3 2 0 9 5 5 4 号

【特許文献 4】米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 9 0 0 2 6 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

20

本発明の目的は、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等のレンズシートの製造に適した低粘度の樹脂組成物や、離型性、型再現性、密着性に優れ、高屈折率である硬化物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究の結果、特定の組成を有する紫外線硬化性樹脂組成物及びその硬化物が前記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

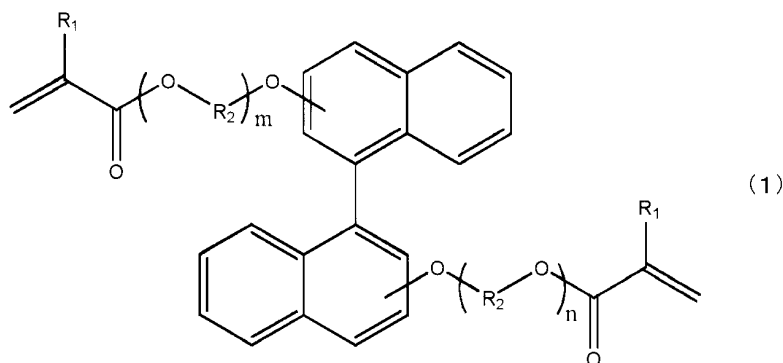
即ち、本発明は

30

(1) フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー (A)、一般式 (1) で表される化合物 (B)

【 0 0 1 1 】

【化 1】



40

【 0 0 1 2 】

(式中、R₁は同一もしくはそれぞれ異なり、水素原子または炭素数 1 から 4 の炭化水素基、R₂は同一もしくはそれぞれ異なり炭素数 1 から 4 の炭化水素基、mおよびnは平均の繰り返し数であって、m + n = 0 . 4 ~ 1 2 をそれぞれ示す。)

及び光重合開始剤 (C) を含む光学レンズシート用エネルギー線硬化型樹脂組成物、
(2) フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー (A) が o - フェニルフェ

50

ノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、p - フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、o - フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレート、p - フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレートである前記（１）に記載の樹脂組成物、

（３）更に、フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）および一般式（１）で表される化合物（Ｂ）以外の（メタ）アクリレート化合物（Ｄ）を含む前記（１）又は（２）に記載の樹脂組成物、

（４）（メタ）アクリレート化合物（Ｄ）がビスフェノールＡ骨格を含む構造の化合物である前記（１）ないし（３）のいずれか一項に記載の樹脂組成物、

（５）Ｅ型粘度計で測定した２５℃での粘度が３０００ｍＰａ・ｓ以下である前記（１）ないし（４）のいずれか一項に記載の樹脂組成物、

（６）前記（１）ないし（５）のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化して得られる２５℃での屈折率が１．５５以上である硬化物、

（７）前記（６）に記載の硬化物を用いる光学レンズシート、
に関する。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の樹脂組成物は、低粘度で、その硬化物は離型性、型再現性、基板との密着性に優れ、高屈折率である。そのため特にフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の光学レンズシートに適している。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明の樹脂組成物は、フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）、一般式（１）で表される化合物（Ｂ）、及び光重合開始剤（Ｃ）を含む。

【００１５】

本発明に使用する、フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）について説明する。

【００１６】

フェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー（Ａ）としては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、p - クミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェニルチオエチル（メタ）アクリレート、２ - ヒドロキシ - ３ - フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレート等を挙げることができるが、フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート及びフェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレートが好ましく、中でもo - フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、p - フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、o - フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレート、p - フェニルフェノールエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。

【００１７】

フェニルフェノール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレートとしては、エトキシ構造部分の繰り返し数が平均で１～３の正数である化合物が好ましく、原料であるフェニルフェノールとエチレンオキサイドとの反応物と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得ることができる。フェニルフェノールはオルト体であるo - フェニルフェノール、パラ体であるp - フェニルフェノールが、市販品のもの入手して使用することができる（例えば、O - P P、P - P Pとして、何れも三光（株）製）として入手できる。フェニルフェノールとエチレンオキサイドとの反応物は公知の方法により得ることができ、又、市販品も使用できる。フェニルフェノールとエチレンオキサイドとの反応物を、p - トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒、ヒドロキノンやフェノチアジン等の重合禁止剤の存在下に、好ましくは溶剤類（例えば、トルエン、シクロヘキサン、n - ヘキサン、

10

20

30

40

50

n - ヘプタン等)の存在下、好ましくは70 ~ 150 で(メタ)アクリル酸と反応させることによりフェニルフェノールポリエトキシ(メタ)アクリレートが得られる。(メタ)アクリル酸の使用割合は、フェニルフェノールとエチレンオキサイドとの反応物1モルに対して1 ~ 5モル、好ましくは1.05 ~ 2モルである。エステル化触媒は使用する(メタ)アクリル酸に対して0.1 ~ 15モル%、好ましくは1 ~ 6モル%である。

【0018】

フェニルフェノールエポキシ(メタ)アクリレートとしては、上記フェニルフェノールを、アルカリ金属水酸化物存在下、エピハロヒドリンと反応させ、その反応生成物であるエポキシ樹脂と、アクリル酸とを反応させて得られる。

【0019】

該エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、 - メチルエピクロロヒドリン、 - メチルエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等が使用でき、中でも工業的に入手が容易なエピクロロヒドリンが好ましい。

エピハロヒドリンの使用量はフェニルフェノール1モルに対し通常2 ~ 20モル、好ましくは3 ~ 15モルである。

【0020】

該アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を使用してもよく、その水溶液を使用してもよい。水溶液を使用する場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、又は常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液して水を除去し、エピハロヒドリンを反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量は上記フェニルフェノール1モルに対して通常0.1 ~ 10.0モルであり、好ましくは0.3 ~ 5.0モル、より好ましくは0.8 ~ 3.0モルである。

【0021】

反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加することは好ましい。4級アンモニウム塩を使用する場合、その使用量としては上記フェニルフェノール1モルに対し通常0.1 ~ 20gであり、好ましくは0.2 ~ 15gである。

【0022】

この際、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性の極性溶媒等を添加して反応を行うことが反応進行上好ましい。

【0023】

アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常1 ~ 50質量%、好ましくは2 ~ 30質量%である。又、非プロトン性の極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの使用量に対し通常3 ~ 100質量%、好ましくは5 ~ 80質量%である。

【0024】

反応温度は通常30 ~ 100 であり、好ましくは35 ~ 90 である。反応時間は通常0.2 ~ 10時間であり、好ましくは0.5 ~ 8時間である。アルカリ金属水酸化物存在下、フェニルフェノールとエピハロヒドリンとの反応の反応液を水洗後、又は水洗無しに、加熱減圧下でエピハロヒドリン等を除去する。又、更に、加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることもできる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量は、使用したフェニルフェノール1モルに対して通常0.01 ~ 0.5モル、好ましくは0.05 ~ 0.3モルである。反応温度は通常50 ~ 120 、反応時間は通常0.5 ~ 2時間である。

【0025】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗等により除去し、更に加熱減圧下溶剤等を留去することにより目的とするエポキシ樹脂が得られる。このような処方に代表される方法により、特別な精製をすること無しで使用できるエポキシ樹脂が得られる。

【0026】

フェニルフェノールエポキシ(メタ)アクリレートは、前述のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られる。前記エポキシ樹脂のエポキシ当量1に対して(メタ)アクリル酸を好ましくは0.8~1.1当量、より好ましくは0.9~1.05当量反応させる。

【0027】

反応は無溶剤で行うことができるが、必要に応じてアルコール性水酸基を有さない溶媒、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には後述のモノアクリレートモノマー(C)や(メタ)アクリレート化合物(D)を含む各種モノマー、例えば、アクリロイルモルホリン、2-フェニルフェノールのエチレンオキサイド付加物の末端アクリル酸エステル化物(例えば、日本化薬(株)製OPP-1、OPP-2)、ポリエチレングリコールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの γ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと γ -カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート等の単独又は混合有機溶媒中で行うことができる。

【0028】

反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、触媒を使用する場合の該触媒の使用量は、反応物に対して0.1~10質量%である。その際の反応温度は60~150℃であり、又、反応時間は好ましくは5~60時間である。使用する触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等を挙げることができる。

【0029】

又、熱重合禁止剤を使用してもよく、該熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、2,6-ジ-tert-butyl-p-クレゾール、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン等が挙げられ、熱重合禁止剤を使用する場合、反応物に対して0.1~10質量%程度使用するのが好ましい。反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が5mg・KOH/g以下、好ましくは3mg・KOH/g以下となった時点を終点とする。

【0030】

本発明の樹脂組成物に使用する、一般式(1)で表される化合物(B)について、以下説明する。

【0031】

本発明の化合物 (B) は、 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンオキサイドまたはアルキレンカーボネートを反応させ、続いて、 (メタ) アクリル酸と酸触媒存在下で脱水縮合反応させることにより得ることができる。本発明において、 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとしては、 (R S) - 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトールが好ましく用いられ、 S & R C H I R A L C H E M I C A L 社等から入手可能である。 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンオキサイドとの反応においては、 1 モルの 1 , 1 ' - ビ - ナフトールに対して 0 . 5 ~ 2 4 モルのアルキレンオキサイドを反応させる。 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、 1 モルの 1 , 1 ' - ビ - ナフトールに対して 2 ~ 5 モルのアルキレンカーボネートを反応させる。アルキレンオキサイドまたはアルキレンカーボネートは 1 種類のを単独で用いても、 2 種類以上を混合して用いてもよい。

10

【 0 0 3 2 】

アルキレンオキサイドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の (炭素数 1 ~ 4) アルキレンオキサイドが挙げられる。また、アルキレンカーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート (炭酸エチレン) 、プロピレンカーボネート (炭酸プロピレン、ブチレンカーボネート (炭酸ブチレン) 等の (炭素数 1 ~ 4) アルキレンカーボネートが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートとの反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒下、反応時間 1 ~ 4 8 時間、反応温度 9 0 ~ 2 0 0 の間で行なわれる。 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンオキサイドとの反応においては、反応混合物 1 0 0 質量 % に対して 0 . 0 1 ~ 5 質量 % のアルカリ触媒が用いられる。 1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、 1 モルの 1 , 1 ' - ビ - ナフトールに対して 0 . 0 1 ~ 0 . 5 モルのアルカリ触媒が用いられる。

20

【 0 0 3 4 】

1 , 1 ' - ビ - ナフトールとアルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートとの反応物と (メタ) アクリル酸の脱水縮合反応において、 (メタ) アクリル酸は 1 , 1 ' - ビ - ナフトール 1 モルに対して 0 . 1 ~ 1 0 モル用いられる。脱水縮合反応における反応溶媒としては、反応において生成した水を留去することのできる共沸溶媒を用いることができる。ここでいう共沸溶媒とは 6 0 ~ 1 3 0 の沸点を有し、水と容易に分離できるものであり、特に、ベンゼン、トルエン、 n - ヘキサン、 n - ヘプタン、シクロヘキサン等の非反応性有機溶剤の 1 種又は 2 種以上を混合して使用するのが望ましい。その使用量は任意であるが、好ましくは反応混合物に対し 1 0 ~ 7 0 質量 % である。

30

【 0 0 3 5 】

脱水縮合反応における反応時間は 1 ~ 2 4 時間、反応温度は 6 0 ~ 1 5 0 の範囲でよいが、反応時間の短縮と重合防止の点から、 7 5 ~ 1 2 0 で行なうのが好ましい。

【 0 0 3 6 】

原料として用いる市販品の (メタ) アクリル酸には、既に p - メトキシフェノール等の重合禁止剤が添加されているのが普通であるが、反応時に改めて重合禁止剤を添加してもよい。そのような重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、 p - メトキシフェノール、 2 , 4 - ジメチル - 6 - t - ブチルフェノール、 3 - ヒドロキシチオフェノール、 p - ベンゾキノン、 2 , 5 - ジヒドロキシ - p - ベンゾキノン、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は反応混合物に対し 0 . 0 1 ~ 1 質量 % である。

40

【 0 0 3 7 】

脱水縮合反応に使用される酸触媒は、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、 p - トルエンスルホン酸等公知のものから任意に選択でき、その使用量は、 (メタ) アクリル酸 1 モルに対して 0 . 0 1 ~ 1 0 モル % 、好ましくは 1 ~ 5 モル % である。

【 0 0 3 8 】

本発明の樹脂組成物に使用する化合物 (B) としては、屈折率や他の成分との相溶性を

50

考慮すると、1モルの1, 1'-ビ-ナフトールに対して0.5~4モルのアルキレンオキサイドを反応させた化合物や、1モルの1, 1'-ビ-ナフトールに対して2~4モルのアルキレンカーボネートを反応させた化合物が好ましい。アルキレンオキサイドとしてはメチレン基が1~4のアルキレンオキサイドであればいずれでもよいが、エチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイドが好ましい。アルキレンカーボネートとしてはメチレン基が1~4のアルキレンカーボネートであればいずれでもよいが、エチレンカーボネート(炭酸エチレン)あるいはプロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)が好ましい。

【0039】

更に、先に挙げたフェニルエーテル基を有するモノアクリレートモノマー(A)、一般式(1)で表される化合物(B)の他に、得られる本発明の樹脂組成物の粘度、密着性や、ガラス転移温度(Tg)、硬化物の硬度等を考慮して、成分(A)、成分(B)以外の(メタ)アクリレート化合物(D)を単独あるいは二種類以上を混合して使用してもよい。該(メタ)アクリレート化合物(D)としては、(メタ)アクリレートモノマーや(メタ)アクリレートオリゴマーが挙げられる。

【0040】

(メタ)アクリレートモノマーとしては、単官能(メタ)アクリレートモノマー、2官能(メタ)アクリレートモノマー、3官能以上の多官能(メタ)アクリレートモノマー等を挙げることができる。

【0041】

単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル(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)アクリレート等を挙げることができる。

【0042】

2官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、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, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、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、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)等を挙げることができる。

【0043】

3官能以上の多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0044】

(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0045】

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジオール化合物(例えば、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、

10

20

30

40

50

ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール等)又はこれらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物(例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物)との反応物であるポリエステルジオールと、有機ポリイソシアネート(例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状飽和炭化水素イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート等の環状飽和炭化水素イソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアネート、6-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート)を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを加した反応物が挙げられる。また、前記有機ポリイソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させた化合物等が挙げられる。

10

20

【0046】

エポキシ(メタ)アクリレートとしては、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂等のエポキシ樹脂類と(メタ)アクリル酸との反応物等を挙げることができる。

【0047】

ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、上記のジオール化合物と上記の二塩基酸又はその無水物との反応物であるポリエステルジオールと、(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられる。

30

【0048】

中でも本発明の樹脂組成物に使用することのできる(メタ)アクリレート化合物(D)としては、屈折率を考慮するとビスフェノールA骨格を含む構造の化合物が好ましく、例えばビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレートモノマー、ビスフェノールAの骨格をもつウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール等のジオール化合物、あるいはこれらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物との反応物であるポリエステルジオールと、有機ポリイソシアネートと、水酸基含有(メタ)アクリレートとを反応した化合物)、ビスフェノールAの骨格をもつエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル等のエポキシ樹脂類と(メタ)アクリル酸との反応物など)が適している。

40

【0049】

また、硬化物の密着性や粘度などを考慮すると、(メタ)アクリレート化合物(D)としては単官能あるいは2官能(メタ)アクリレートモノマーが適しており、中でも、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(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、イソボルニル(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、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペ

50

ンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

【0050】

また、硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を考慮すると（メタ）アクリレート化合物（D）としてはトリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。

【0051】

本発明の樹脂組成物に含有される光重合開始剤（C）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、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-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]等のアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；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サイド、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サイド、ジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド等のホスフィンオキシサイド類等を挙げることができる。好ましくは、アセトフェノン類であり、さらに好ましくは2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを挙げることができる。なお、本発明の樹脂組成物においては、光重合開始剤（C）は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよいが、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サイド、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サイド、ジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド等のホスフィンオキシサイド類を、少なくとも1種は用いるのが好ましい。

【0052】

本発明の樹脂組成物の各成分の使用割合は、所望の屈折率やガラス転移温度や粘度や密着性等を考慮して決められるが、成分（A）+成分（B）+成分（D）を100質量部とした場合に、成分（A）+成分（B）の含有量は50～100質量部であり、特に好ましくは70～100質量部であり、したがって成分（D）の含有量は50質量部未満であり、特に好ましくは30部未満である。また、成分（A）+成分（B）の合計量を100質量部としたときに成分（A）の含有量はそのうちの10～95質量部であり、特に好ましくは20～90質量部である。成分（C）は成分（A）+成分（B）+成分（D）の総量100質量部に対して、0.1～10質量部使用することが好ましく、特に好ましくは0.3～5質量部である。

【0053】

本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、前記成分以外に取り扱い時の利便性等を改善するために、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、重合禁止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を状況に応じて併用して含有することができる。更に、必要に応じて、アクリルポリマー、ポリエステルエラストマー、ウレタンポリマー及びニトリルゴム等のポリマー類、無機あるいは有機の光拡散フィラー等も添加することができる。溶剤を加えることもできるが、溶剤を添加しないものが好ましい。

【0054】

本発明の樹脂組成物は、各成分を常法に従い混合溶解することにより調製することができる。例えば、攪拌装置、温度計のついた丸底フラスコに各成分を仕込み、40～80にて0.5～6時間攪拌することにより得ることができる。

【0055】

本発明の樹脂組成物の粘度は、光学レンズシート類を製造するに適した粘度として、E型粘度計(TV-200:東機産業社製)を用いて測定した粘度が25で3000mPa・s以下である組成物が好ましい。

【0056】

常法に従い、本発明の樹脂組成物に紫外線等のエネルギー線を照射することにより硬化して得ることができる硬化物も本発明に含まれる。該硬化物は本発明の樹脂組成物を、例えば、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ等の形状を有するスタンパー上に塗布して該樹脂組成物の層を設け、その層の上に硬質透明基板であるバックシート(例えば、ポリメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、又はこれらポリマーのブレンド品等からなる基板あるいはフィルム)を接着させ、次いで該硬質透明基板側から高圧水銀灯等により紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させた後、該スタンパーから硬化物を剥離して得ることができる。又、これらの応用として連続式での加工により行うこともできる。

【0057】

この様にして屈折率(25)が1.55以上で離型性、型再現性、密着性、耐光性に優れたフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の光学レンズ部分を形成した光学レンズシートを得ることができ、これらも本発明に含まれる。なお、屈折率はアッペ屈折率計(DR-M2:(株)アタゴ製)等で測定することができる。

【0058】

本発明の樹脂組成物は、上記したように、光学レンズシート用として有用である。光学レンズシート用以外の用途としては、各種コーティング剤、接着剤等が挙げられる。

【実施例】

【0059】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0060】

化合物(B)の合成

合成例1

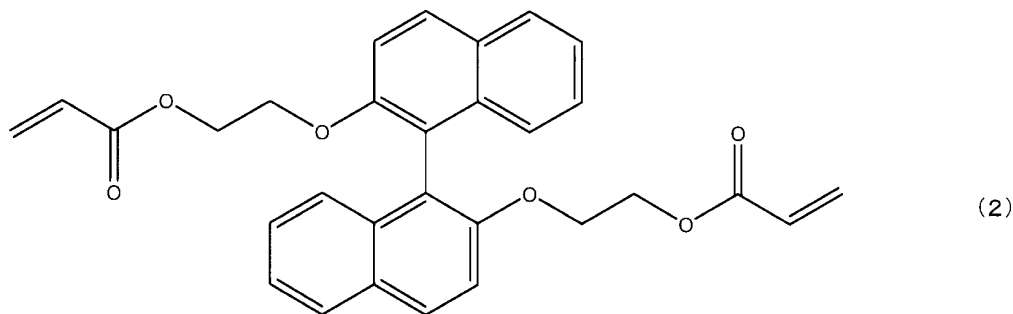
攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールを286.3g(1.0mol)、炭酸エチレンを264.2g(3.0mol)、炭酸カリウムを41.5g(0.3mol)、トルエン2000mlを仕込み、110で12時間反応させた。

反応後、得られた反応液を水洗、1%NaOH水溶液で洗浄し、次いで洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を留去し、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド2mol反応物300.0gを得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド2mol反応物187.2g(0.5mol)、アクリル酸86.5g(2.4mol)、パラトルエンスルホン酸0.95g、ハイドロキノン0.87g、トルエン917.4g、シクロヘキサン393.2g仕込み、反応温度95～105で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、25%NaOH水溶液で中和した後、15質量%食塩水200gで3回洗浄した。溶媒を減圧留去して淡黄色固体の下記構造式の生成物337.8gを得た。

【0061】

【化 2】



10

【0062】

化合物 (B) の物性を以下に示す。

液屈折率 (D 線、25) 1.62

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、300MHz)、ppm:

4.00 - 4.30 ppm = 8H、5.60 - 5.90 ppm = 4H、6.05 - 6.15 ppm = 2H、7.05 - 7.50 ppm = 8H、7.80 - 8.00 ppm = 4H

【0063】

化合物 (D) の合成

合成例 2

乾燥容器中に 2,4-トリレンジイソシアネート 139.3 部、ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ 0.05 部、メトキノン 0.16 部を入れ 40 まで昇温、撹拌した。これに 2-ヒドロキシエチルアクリレート 185.6 部を、発熱を確認しながら 1 時間かけて滴下し、80 で 1~2 時間反応させた。反応後のイソシアネート値は 0.1 以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

20

【0064】

以下の実施例に示すような組成 (数値は質量部を示す) にて本発明の樹脂組成物及び硬化物を得た。又、樹脂組成物及び硬化膜についての評価方法及び評価基準は以下の通り行った。

【0065】

(1) 粘度: E 型粘度計 (TV-200: 東機産業 (株) 製) を用い、25 にて測定した。

30

(2) 離型性: 硬化した樹脂を金型より離型させるときの難易度を表す。

・・・金型からの離型が良好である

・・・離型がやや困難あるいは離型時に剥離音がある

x・・・離型が困難あるいは型残りがあ

(3) 型再現性: 硬化した紫外線硬化性樹脂層の表面形状と金型の表面形状を観察した。

・・・再現性良好である

x・・・再現性が不良である

【0066】

(4) 密着性: 基材上に樹脂組成物を膜厚約 50 μm 程度に塗布し、次いで高圧水銀灯 (80W/cm、オゾンレス) で 1000 mJ/cm² の照射を行い硬化させたテストピースを作製し、JIS K5600-5-6 に準じて密着性評価を行った。

40

評価結果は 0~2 をとし、3~5 を x とした。

【0067】

(5) 屈折率 (25): 硬化した紫外線硬化性樹脂層の屈折率 (25) をアッペ屈折率計 (DR-M2: (株) アタゴ製) で測定した。

(6) ガラス転移温度 (T_g): 硬化した紫外線硬化性樹脂層の T_g 点を粘弾性測定システム (DMS-6000: セイコー電子工業 (株) 製) において、引っ張りモード、周波数 1 Hz にて測定した。

【0068】

50

実施例 1

成分(A)としてo-フェニルフェノールモノエトキシアクリレート31部、成分(B)として合成例1で得た化合物20部、成分(C)として1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン3部、ジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド0.1部、成分(D)としてKAYARAD R-551(日本化薬製:ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート)20部、KAYARAD R-115(日本化薬製:ビスフェノールAエポキシアクリレート)4部、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート18部、アクリロイルモルホリン7部を60に加温、混合し、本発明の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の粘度は904 mPa・sであった。又、この樹脂組成物を高圧水銀灯(80w/cm、オゾンレス)にて600 mJ/cm²の照射を行って硬化した、膜厚200 μmの紫外線硬化型樹脂層の屈折率(25)は1.587であり、ガラス転移温度(T_g)は94 だった。

10

さらに、この樹脂組成物をプリズムレンズ金型の上に膜厚が50 μmになるように塗布し、その上に基材として易接着PETフィルム(東洋紡コスモシャインA4300、100 μm厚)を接着させ、更にその上から高圧水銀ランプで1000 mJ/cm²の照射量の紫外線を照射して硬化させた後剥離して、本発明のプリズムレンズシートを得た。

評価結果

離型性: 、型再現性: 、密着性: であった。

【0069】

実施例 2

20

実施例1において、成分(A)としてo-フェニルフェノールモノエトキシアクリレート52部、成分(C)として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン3部、成分(D)として合成例2で得た化合物10部、アクリロイルモルホリン13部、テトラヒドロフルフリルアクリレート5部を用いた以外は実施例1と同様に本発明の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の粘度は195 mPa・sであった。又、実施例1と同様にして得た樹脂層の屈折率(25)は1.597であり、ガラス転移温度(T_g)は69 だった。

得られた樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして本発明のプリズムレンズシートを得た。

評価結果

30

離型性: 、型再現性: 、密着性: であった。

【0070】

比較例 1

特許文献1(特開昭63-167301)の実施例1に従い、アロニックスM-315(トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)を70部、テトラヒドロフルフリルアクリレート30部、光重合開始剤として1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン3部を60に加温、混合し、比較用の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の粘度は134 mPa・sであった。又、実施例1と同様にして得た樹脂層の屈折率(25)は1.52であった。

この結果から比較例1の組成物は本発明の組成物に比べて屈折率が低く、本発明のレンズ類の製造に不向きである。

40

【0071】

比較例 2

特許文献3(特許第3209554号)の実施例1に従い、該文献の合成例1のウレタンアクリレート(ネオペンチルグリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、エチレングリコール、トリレンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートの反応物)及び該文献合成例3の化合物(o-フェニルフェノールジエトキシアクリレート)を合成し、上記のウレタンアクリレートを30部、上記のo-フェニルフェノールジエトキシアクリレートを15部、KAYARAD R-551を45部、トリプロモフェニルアクリレートを10部、イルガキュアー184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ

50

トン) 3部を60 に加温、混合し、比較用の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の粘度は4420 mPa・sであった。又、実施例1と同様にして得た樹脂層の屈折率(25)は1.574であった。

この結果から比較例2の組成物は本発明の組成物に比べて粘度が高く、微細な加工やロール状のシートやフィルムの連続加工に不向きである。

【0072】

実施例1、2、比較例1、2の評価結果から明らかなように、特定の組成を有する本発明の樹脂組成物は低粘度で、離型性、型再現性、基材への密着性に優れ、その硬化物は高屈折率でガラス転移温度(T_g)が高かった。そのため微細構造を有する光学レンズシート、例えば、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等に適している。特に微細な加工が必要な用途や連続加工が必要な工程を含む製造に適している。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物及びその硬化物は、主に、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の光学レンズシート用に特に適するものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 設楽 律子
東京都北区志茂 3 - 3 1 - 1 2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
- (72)発明者 桜井 弘
東京都北区志茂 3 - 3 1 - 1 2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
- (72)発明者 内藤 伸彦
東京都北区志茂 3 - 3 1 - 1 2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 7 2 7 0 7 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 6 5 3 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 8 3 6 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 0 1 6 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 0 1 9 7 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 6 3 7 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 2 9 0 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 8 8 5 8 8 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 3 3 4 4 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 5 / 0 0
C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
C 0 8 F 2 8 3 / 0 1
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
C A / R E G I S T R Y (S T N)