

(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2008-255124

(P2008-255124A)

(43) 公開日 平成20年10月23日(2008.10.23)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02	4 J O O 2
CO8K 5/057	(2006.01)	CO8K 5/057	
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2005-221910 (P2005-221910)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成17年7月29日 (2005.7.29)		日立化成工業株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびこれを用いた膜状光学部材

(57) 【要約】

【課題】透明、高屈折率でかつ膜状の光学部材を形成することが可能な樹脂組成物、およびこれを用いた光学部材を提供することを目的とする。

【解決手段】(A) 金属アルコキシドと、(B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または(C) 反応性モノマと、を含有する樹脂組成物であって、前記(A)成分以外の少なくとも1つの成分が窒素原子を有し、該樹脂組成物中の窒素原子のモル数を n_N 、窒素原子の質量を W_N 、金属アルコキシドのモル数を n_M 、該樹脂組成物全体の質量を W_{total} としたとき

、 $n_N / n_M \geq 0.01$ であり、かつ $W_N / W_{total} \geq 0.0001$ であり、系全体の水分が1重量%以下である樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 金属アルコキシドと、(B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または(C) 反応性モノマと、を含有する樹脂組成物であって、前記(A)成分以外の少なくとも1つの成分が窒素原子を有し、該樹脂組成物中の窒素原子のモル数を n_N 、窒素原子の質量を W_N 、金属アルコキシドのモル数を n_M 、該樹脂組成物全体の質量を W_{total} としたとき、 $n_N/n_M \geq 0.01$ であり、かつ $W_N/W_{total} \geq 0.0001$ であり、系全体の水分が1重量%以下である樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(A) 金属アルコキシドが、チタンアルコキシドまたはジルコニウムアルコキシドである請求項1記載の樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記(B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または前記(C) 反応性モノマが、窒素原子を有する請求項1または2記載の樹脂組成物。

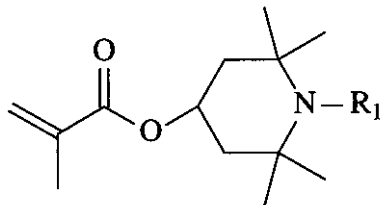
【請求項 4】

前記(B) ポリマもしくはオリゴマが、水酸基もしくはカルボキシル基を有しないもの、または、水酸基もしくはカルボキシル基を有し、かつ窒素原子を有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または前記(C) 反応性モノマが、下記式【化1】

20



(式中、 R_1 は、水素もしくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基を示す)
で示される構造を有する請求項1～4のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

30

(D) 溶媒をさらに含有する請求項1～5のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(D) 溶媒が窒素原子を有する溶媒を含有する請求項6記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項記載の樹脂組成物を用いてなる膜状光学部材。

【請求項 9】

膜厚が $1 \sim 1000 \mu m$ の範囲である請求項8に記載の膜状光学部材。

【請求項 10】

屈折率が1.8以上である請求項8または9に記載の膜状光学部材。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター、液晶ディスプレイ用部材、プラズマディスプレイ用部材、プリズムシート、ディフューザー、光散乱フィルム、視野角向上フィルム、輝度向上フィルム、偏光子、太陽電池用集光フィルム等に代表される膜状光学部材、およびその樹脂材料に関し、特に、高い屈折率を有する薄膜状光学部材、およびその樹脂材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、軽量でかつ加工性に富み、各種の光学部材として好適な樹脂材料として、1.8

50

～2.2程度の高い屈折率を有する透明樹脂材料が要求されている。

【0003】

従来技術における高屈折率樹脂材料は、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物から得られるチオウレタン（特許文献1）、エポキシ樹脂またはエピスルフィド樹脂から得られる重合体（特許文献2）などが挙げられるが、これらイオウ系の高屈折樹脂は、屈折率の限界が1.72程度であるのに加え、硬化前の臭気が激しく、工程上の制約を受ける。また、ベンゼン環に臭素を導入したポリマが既に市販化されているが、その屈折率は1.6程度である。

【0004】

また、樹脂中に酸化チタンや酸化亜鉛などの高屈折率金属酸化物微粒子を分散させる技術が提案されているが（例えば、特許文献3）、光散乱を引き起こさないようにこれらの微粒子を分散させるのは極めて難しい。

【0005】

また、チタンアルコキシドのゾルゲル反応を樹脂マトリクス中で行う有機－無機ハイブリッド系も多々報告されているが（例えば、特許文献4や5参照）、光学用途としては、光散乱を引き起こしてしまうため実用化には至っていない。

【0006】

また、本発明と比較的近いものとして、特許文献6や7が挙げられるが、特許文献6の発明では、粘度が低すぎて1～1000 μm 程度の厚膜を形成することはできない。また、特許文献7にある有機・無機ポリマー複合体およびその製造方法では、反応性の高い金属アルコキシドを用いる場合、その反応性制御と均一分散が困難である。例えば、チタンアルコキシドのゾルゲル反応は、非常に反応性が高いため、酸化チタン粒子が光を散乱させる程度以上の粒子サイズ（>100nm）になり易い。

【特許文献1】特公平4－58489号公報

【特許文献2】特開平3－81320号公報

【特許文献3】特開2002－277609号公報

【特許文献4】特開平6－107461号公報

【特許文献5】特開2001－89196号公報

【特許文献6】特公平7－14834号公報

【特許文献7】特開平6－322136号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、透明、高屈折率でかつ膜状の光学部材を形成することが可能な樹脂組成物、およびこれを用いた膜状光学部材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】

本発明者らは、樹脂組成物中の金属アルコキシドの反応性を抑制し、その粒子成長を抑えることで、透明、高屈折率かつ所望膜厚の膜状光学部材を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記（1）～（10）に記載の事項をその特徴とするものである。

【0010】

（1）（A）金属アルコキシドと、（B）ポリマもしくはオリゴマおよび／または（C）反応性モノマと、を含有する樹脂組成物であって、前記（A）成分以外の少なくとも1つの成分が窒素原子を有し、該樹脂組成物中の窒素原子のモル数を n_N 、窒素原子の質量を W_N 、金属アルコキシドのモル数を n_M 、該樹脂組成物全体の質量を W_{total} としたとき、 $n_N / n_M \geq 0.01$ であり、かつ $W_N / W_{total} \geq 0.0001$ であり、系全体の水分が1重量%以下である樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【0011】

(2) 前記 (A) 金属アルコキシドが、チタンアルコキシドまたはジルコニウムアルコキシドである上記 (1) 記載の樹脂組成物。

【0012】

(3) 前記 (B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または前記 (C) 反応性モノマが、窒素原子を有する上記 (1) または (2) 記載の樹脂組成物。

【0013】

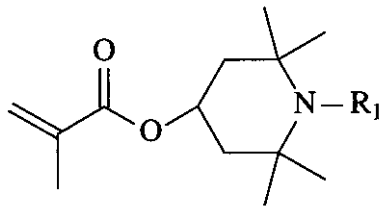
(4) 前記 (B) ポリマもしくはオリゴマが、水酸基もしくはカルボキシル基を有しないもの、または、水酸基もしくはカルボキシル基を有し、かつ窒素原子を有するものである上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

【0014】

(5) 前記 (B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または前記 (C) 反応性モノマが、下記式

【化1】



20

【0015】

(式中、 R_1 は、水素もしくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基を示す)
で示される構造を有する上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0016】

(6) (D) 溶媒をさらに含有する上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0017】

(7) 前記 (D) 溶媒が窒素原子を有する溶媒を含有する上記 (6) 記載の樹脂組成物。

【0018】

(8) 上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる膜状光学部材。

30

【0019】

(9) 膜厚が $1 \sim 1000 \mu m$ の範囲である上記 (8) に記載の膜状光学部材。

【0020】

(10) 屈折率が 1.8 以上である上記 (8) または (9) に記載の膜状光学部材。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、従来よりも透明、高屈折率でかつ所望する膜厚の光学部材を形成することが可能な樹脂組成物、およびこれを用いた光学部材を提供することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0022】

本発明の樹脂組成物は、(A) 金属アルコキシドと、(B) ポリマもしくはオリゴマおよび／または (C) 反応性モノマと、を含有する樹脂組成物であって、前記 (A) 成分以外の少なくとも 1 つの成分が窒素原子を有し、該樹脂組成物中の窒素原子のモル数を n_N 、窒素原子の質量を W_N 、金属アルコキシドのモル数を n_M 、該樹脂組成物全体の質量を W_{total} としたとき、 $n_N / n_M \geq 0.01$ であり、かつ $W_N / W_{total} \geq 0.0001$ であり、系全体の水分が 1 重量% 以下であることをその特徴とするものである。さらに、(D) 溶媒や (E) 添加剤を含んでもよい。

【0023】

上記窒素原子は、本発明の樹脂組成物中において、金属アルコキシドに配位し、加水分

50

解反応の進行を制御し、金属酸化物粒子の成長を抑制する役割を有する。上記のように樹脂組成物中の窒素原子の配合量を規定することにより、特に、加水分解反応が急激に進行し易いチタンアルコキシドに対しても、酸化チタン粒子の成長を抑制し、硬化物の光散乱を引き起こさないようにすることが可能となる。

【0024】

樹脂組成物中の窒素原子は、(A)成分以外の少なくとも1つの成分、すなわち、(B)ポリマもしくはオリゴマ、(C)反応性モノマ、(D)溶剤および(E)添加剤のいずれかの成分により供給されればよい。組成物の安定性、膜や硬化物の形成工程でのゾルゲル反応の制御性を考慮すると、窒素原子は、(B)成分や(C)成分のように、樹脂の膜、硬化物を得る工程で揮発しにくく、系に最後まで残るものにより供給されることが望ましい。

10

【0025】

上記(A)金属アルコキシドの金属としては、特に限定されないが、好ましくは、Ti、Zn、Zr、La、Th、Taから選ばれる金属であり、より好ましくは、Ti、Zn、Zrから選ばれる金属であり、特に好ましくはTiである。

【0026】

上記(A)金属アルコキシドの加水分解性アルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数が少な過ぎると、ゾルゲル反応の制御が困難になり、炭素数が多過ぎるとゾルゲル反応が進みにくくなることから、好ましくはプロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基であり、特に好ましくはイソプロポキシ基である。金属上のこれらアルコキシ基の種類はすべて同一であっても、違っていても構わない。

20

【0027】

上記(A)金属アルコキシドの金属がチタンである場合のアルコキシドとしては、例えば、チタニウムテトラメトキシ、チタニウムテトラエトキシ、チタニウムテトラ*n*-プロポキシ、チタニウムテトラ*i*so-プロポキシ、チタニウムテトラ*n*-ブトキシ、チタニウムテトラ*sec*-ブトキシ、チタニウムテトラ*tert*-ブトキシ、チタニウムテトラフェノキシ等のテトラアルコキシ、チタニウムトリメトキシ、チタニウムトリエトキシ、チタニウムトリプロポキシ、チタニウムフルオロトリメトキシ、チタニウムフルオロトリエトキシ、チタニウムメチルトリメトキシ、チタニウムメチルトリエトキシ、チタニウムメチルトリ*n*-プロポキシ、チタニウムメチルトリ*i*so-プロポキシ、チタニウムメチルトリ*n*-ブトキシ、チタニウムメチルトリ*i*so-ブトキシ、チタニウムメチルトリ*tert*-ブトキシ、チタニウムメチルトリフェノキシ、チタニウムエチルトリメトキシ、チタニウムエチルトリエトキシ、チタニウムエチルトリ*n*-プロポキシ、チタニウムエチルトリ*i*so-プロポキシ、チタニウムエチルトリ*n*-ブトキシ、チタニウムエチルトリ*i*so-ブトキシ、チタニウムエチルトリ*tert*-ブトキシ、チタニウムエチルトリフェノキシ、チタニウム*n*-プロピルトリメトキシ、チタニウム*n*-プロピルトリエトキシ、チタニウム*n*-プロピルトリ*n*-プロポキシ、チタニウム*n*-プロピルトリ*i*so-プロポキシ、チタニウム*n*-プロピルトリ*n*-ブトキシ、チタニウム*n*-プロピルトリ*i*so-ブトキシ、チタニウム*n*-プロピルトリ*tert*-ブトキシ、チタニウム*n*-プロピルトリフェノキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリメトキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリエトキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリ*n*-プロポキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリ*i*so-プロポキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリ*n*-ブトキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリ*i*so-ブトキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリ*tert*-ブトキシ、チタニウム*i*so-プロピルトリフェノキシ、チタニウム*n*-ブチルトリメトキシ、チタニウム*n*-ブチルトリエトキシ、チタニウム*n*-ブチルトリ*n*-プロポキシ、チタニウム*n*-ブチルトリ*i*so-プロポキシ、チタニウム*n*-ブチルトリ*n*-ブトキシ、チタニウム*n*-ブチルトリ*i*so-ブトキシ、チタニウム*n*-ブチルトリ*tert*-ブトキシ、チタニ

30

40

50

ウムn-ブチルトリフェノキシ、チタニウムsec-ブチルトリメトキシ、チタニウムs
 ec-ブチルトリエトキシ、チタニウムsec-ブチルトリーn-プロポキシ、チタニウ
 ムsec-ブチルトリーiso-プロポキシ、チタニウムsec-ブチルトリーn-プト
 キシ、チタニウムsec-ブチルトリーiso-プトキシ、チタニウムsec-ブチルト
 リーtert-プトキシ、チタニウムsec-ブチルトリフェノキシ、チタニウムt-ブ
 チルトリメトキシ、チタニウムt-ブチルトリエトキシ、チタニウムt-ブチルトリーn
 -プロポキシ、チタニウムt-ブチルトリーiso-プロポキシ、チタニウムt-ブチル
 トリーn-プトキシ、チタニウムt-ブチルトリーiso-プトキシ、チタニウムt-ブ
 チルトリーtert-プトキシ、チタニウムt-ブチルトリフェノキシ、チタニウムフェ
 ニルトリメトキシ、チタニウムフェニルトリエトキシ、チタニウムフェニルトリーn-ブ
 ロポキシ、チタニウムフェニルトリーiso-プロポキシ、チタニウムフェニルトリーn
 -プトキシ、チタニウムフェニルトリーiso-プトキシ、チタニウムフェニルトリーt
 ert-プトキシ、チタニウムフェニルトリフェノキシ、チタニウムトリフルオロメチル
 トリメトキシ、チタニウムペンタフルオロエチルトリメトキシ、チタニウム3, 3, 3-
 トリフルオロプロピルトリメトキシ、チタニウム3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリ
 エトキシ等のトリアルコキシ、チタニウムジメチルジメトキシ、チタニウムジメチルジエ
 トキシ、チタニウムジメチルジ-n-プロポキシ、チタニウムジメチルジ-iso-プロ
 ポキシ、チタニウムジメチルジ-n-プトキシ、チタニウムジメチルジsec-プトキ
 シ、チタニウムジメチルジtert-プトキシ、チタニウムジメチルジフェノキシ、チ
 タニウムジエチルジメトキシ、チタニウムジエチルジエトキシ、チタニウムジエチルジ-
 n-プロポキシ、チタニウムジエチルジ-iso-プロポキシ、チタニウムジエチルジ-
 n-プトキシ、チタニウムジエチルジsec-プトキシ、チタニウムジエチルジtert-
 erto-プトキシ、チタニウムジエチルジフェノキシ、チタニウムジ-n-プロピルジメト
 キシ、チタニウムジ-n-プロピルジエトキシ、チタニウムジ-n-プロピルジ-n-ブ
 ロポキシ、チタニウムジ-n-プロピルジ-iso-プロポキシ、チタニウムジ-n-ブ
 ロピルジ-n-プトキシ、チタニウムジ-n-プロピルジsec-プトキシ、チタニウ
 ムジ-n-プロピルジtert-プトキシ、チタニウムジ-n-プロピルジフェノキシ
 、チタニウムジ-iso-プロピルジメトキシ、チタニウムジ-iso-プロピルジエト
 キシ、チタニウムジ-iso-プロピルジ-n-プロポキシ、チタニウムジ-iso-ブ
 ロピルジ-iso-プロポキシ、チタニウムジ-iso-プロピルジ-n-プトキシ、チ
 タニウムジ-iso-プロピルジsec-プトキシ、チタニウムジ-iso-プロピル
 ジtert-プトキシ、チタニウムジ-iso-プロピルジフェノキシ、チタニウムジ
 -n-ブチルジメトキシ、チタニウムジ-n-ブチルジエトキシ、チタニウムジ-n-ブ
 チルジ-n-プロポキシ、チタニウムジ-n-ブチルジ-iso-プロポキシ、チタニウ
 ムジ-n-ブチルジ-n-プトキシ、チタニウムジ-n-ブチルジsec-プトキシ、
 チタニウムジ-n-ブチルジtert-プトキシ、チタニウムジ-n-ブチルジフェノ
 キシ、チタニウムジsec-ブチルジメトキシ、チタニウムジsec-ブチルジエト
 キシ、チタニウムジsec-ブチルジ-n-プロポキシ、チタニウムジsec-ブチ
 ルジ-iso-プロポキシ、チタニウムジsec-ブチルジ-n-プトキシ、チタニウ
 ムジsec-ブチルジsec-プトキシ、チタニウムジsec-ブチルジtert-
 erto-プトキシ、チタニウムジsec-ブチルジフェノキシ、チタニウムジtert-
 erto-ブチルジ-n-プロポキシ、チタニウムジtert-erto-ブチルジ-iso-プロポキ
 シ、チタニウムジtert-erto-ブチルジ-n-プトキシ、チタニウムジtert-erto-ブチ
 ルジsec-プトキシ、チタニウムジtert-erto-ブチルジtert-erto-プトキシ、チ
 タニウムジtert-erto-ブチルジフェノキシ、チタニウムジフェニルジメトキシ、チタニ
 ムジフェニルジエトキシ、チタニウムジフェニルジ-n-プロポキシ、チタニウムジフ
 ェニルジ-iso-プロポキシ、チタニウムジフェニルジ-n-プトキシ、チタニウムジ
 フェニルジsec-プトキシ、チタニウムジフェニルジtert-erto-プトキシ、チタニ
 ムジフェニルジフェノキシ、チタニウムビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジ

10

20

30

40

50

メトキシ、チタニウムメチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジメトキシ等のジオルガノジアルコキシ等が挙げられる。

【0028】

上記（B）ポリマもしくはオリゴマとしては、特に限定されないが、その主鎖や側鎖に窒素原子を有するものであることが好ましい。また、水酸基もしくはカルボキシル基を有しないもの、または、水酸基もしくはカルボキシル基を有し、かつ窒素原子を有するものであることが好ましい。（B）ポリマもしくはオリゴマとして、水酸基もしくはカルボキシル基を有し、なおかつ窒素原子を有しないものを用いると、ゾルゲル反応が急速に進行し、ポリマ組成液がゲル化したり、粒子が光を散乱する程度の大きさまで成長してしまう可能性がある。特にカルボン酸の存在は、ゾルゲル反応の第2段階（第1段階は、加水分解、第2段階は、脱水縮合）を過度に抑制し、金属酸化物を生成させず、目的の高屈折率を得られなくしてしまう。

10

【0029】

主鎖に窒素原子を有するものとしては、例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリイミン、ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。側鎖に窒素原子を有する場合には、例えば、ポリビニル、ポリアクリル、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンなどの側鎖としてアミド基やアミノ基が置換されていればよい。もちろん、主鎖と側鎖に窒素原子を有するものでも構わない。また、（C）反応性モノマ、（D）溶媒、（E）添加剤など他の成分により、樹脂組成物に窒素原子が供給される場合には、（B）のポリマもしくはオリゴマが必ずしも窒素原子を有する必要はない。

20

【0030】

上記ポリウレタンやポリ尿素の原料になりうるものとして、例えばトリレンジイソシアネート（TDI）、フェレンジイソシアネート（PDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、シクロヘキサンジイソシアネート（CHDI）、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（DCHMDI）等のジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4，4'-[2，2-ビス（4-フェノキシフェニル）プロパン]ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、あらかじめ合成しておいたポリイソシアネートを用いてもよく、経日変化を避けるために適当なブロック剤で安定化したものを使用してもよい。

30

【0031】

また、上記ポリエステルとポリウレタンの原料になりうるものとして、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジブロムネオペンチルグリコール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，2-ペンタンジオール、1，3-ペンタンジオール、1，2-ヘキサジオール、1，4-ヘキサジオール、1，6-ヘキサジオール、2，3-ヘキサジオール等の脂肪族グリコール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールA等の脂環式ジオール、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、p-キシレン- α ， α' -ジオール等の芳香族基含有ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の三価以上の多価アルコールなどが挙げられる。

40

【0032】

また、上記ポリアミドとポリエステルの原料になりうるものとして、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、

50

エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、ヘット酸、テトラブロムフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸、こはく酸、アゼライン酸、ロジナーマレイン酸付加物等の芳香族カルボン酸、飽和酸及びこれらの無水物等の誘導体などが挙げられる。

【0033】

また、上記ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドの原料になりうるものとして、例えば、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 3'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、2, 2-[4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル]プロパン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロペンタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-カルボニルビス(p-フェニレンオキシ)ジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等が挙げられる。

【0034】

また、上記ポリアミドイミドの原料になりうるものとして、例えば、トリメリット酸、3, 3, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、2, 3, 4'-ジフェニルトリカルボン酸、2, 3, 6-ピリジントリカルボン酸、3, 4, 4'-ベンズアニリドトリカルボン酸、1, 4, 5-ナフタレントリカルボン酸、1, 5, 6-ナフタレントリカルボン酸、2'-クロロベンズアニリド-3, 4, 4'-トリカルボン酸などが挙げることができる。また、上記芳香族トリカルボン酸の反応性誘導体として、前記芳香族トリカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等を挙げることができ、例えば、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1, 4-ジカルボキシ-3-N, N-ジメチルカルバモイルベンゼン、1, 4-ジカルボメトキシ-3-カルボキシベンゼン、1, 4-ジカルボキシ-3-カルボフェノキシベンゼン、2, 6-ジカルボキシ-3-カルボメトキシピリジン、1, 6-ジカルボキシ-5-カルバモイルナフタレン、などが挙げられる。

【0035】

また、上記ポリビニル、ポリアクリルの原料になりうるものとして、例えば、ビニル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物を挙げることができる。

【0036】

上記ビニル化合物としては、例えば、スチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3

10

20

30

40

50

, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン類、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニル等のビニルビフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、1-(3-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(3-ビニルフェニル)ナフタレン、1-(2-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(2-ビニルフェニル)ナフタレン等のビニルフェニルナフタレン類、1-(4-ビニルフェニル)アントラセン、2-(4-ビニルフェニル)アントラセン、9-(4-ビニルフェニル)アントラセン、1-(3-ビニルフェニル)アントラセン、2-(3-ビニルフェニル)アントラセン、9-(3-ビニルフェニル)アントラセン、1-(2-ビニルフェニル)アントラセン、2-(2-ビニルフェニル)アントラセン、9-(2-ビニルフェニル)アントラセン等のビニルフェニルアントラセン類、1-(4-ビニルフェニル)フェナントレン、2-(4-ビニルフェニル)フェナントレン、3-(4-ビニルフェニル)フェナントレン、4-(4-ビニルフェニル)フェナントレン、9-(4-ビニルフェニル)フェナントレン、1-(3-ビニルフェニル)フェナントレン、2-(3-ビニルフェニル)フェナントレン、3-(3-ビニルフェニル)フェナントレン、4-(3-ビニルフェニル)フェナントレン、9-(3-ビニルフェニル)フェナントレン、1-(2-ビニルフェニル)フェナントレン、2-(2-ビニルフェニル)フェナントレン、3-(2-ビニルフェニル)フェナントレン、4-(2-ビニルフェニル)フェナントレン、9-(2-ビニルフェニル)フェナントレン等のビニルフェニルフェナントレン類、1-(4-ビニルフェニル)ピレン、2-(4-ビニルフェニル)ピレン、1-(3-ビニルフェニル)ピレン、2-(3-ビニルフェニル)ピレン、1-(2-ビニルフェニル)ピレン、2-(2-ビニルフェニル)ピレン等のビニルフェニルピレン類、4-ビニル-p-ターフェニル、4-ビニル-m-ターフェニル、4-ビニル-o-ターフェニル、3-ビニル-p-ターフェニル、3-ビニル-m-ターフェニル、3-ビニル-o-ターフェニル、2-ビニル-p-ターフェニル、2-ビニル-m-ターフェニル、2-ビニル-o-ターフェニル等のビニルターフェニル類、4-(4-ビニルフェニル)-p-ターフェニル等のビニルフェニルターフェニル類、4-ビニル-4'-メチルビフェニル、4-ビニル-3'-メチルビフェニル、4-ビニル-2'-メチルビフェニル、2-メチル-4-ビニルビフェニル、3-メチル-4-ビニルビフェニル等のビニルアルキルビフェニル類、4-ビニル-4'-フルオロビフェニル、4-ビニル-3'-フルオロビフェニル、4-ビニル-2'-フルオロビフェニル、4-ビニル-2-フルオロビフェニル、4-ビニル-3-フルオロビフェニル、4-ビニル-4'-クロロビフェニル、4-ビニル-3'-クロロビフェニル、4-ビニル-2'-クロロビフェニル、4-ビニル-2-クロロビフェニル、4-ビニル-3-クロロビフェニル、4-ビニル-4'-ブロモビフェニル、4-ビニル-3'-ブロモビフェニル、4-ビニル-2'-ブロモビフェニル、4-ビニル-2-ブロモビフェニル、4-ビニル-3-ブロモビフェニル等のハロゲン化ビニルビフェニル類、4-ビニル-4'-メトキシビフェニル、4-ビニル-3'-メトキシビフェニル、4-ビニル-2'-メトキシビフェニル、4-ビニル-2-メトキシビフェニル、4-ビニル-3-メトキシビフェニル、4-ビニル-4'-エトキシビフェニル、4-ビニル-3'-エトキシビフェニル、4-ビニル-2'-エトキシビフェニル、4-ビニル-2-エトキシビフェニル、4-ビニル-3-エトキシビフェニル等のアルコキシビフェニル類、4-ビニル-4'-メトキシカルボニルビフェニル、4-ビニル-4'-エトキシカルボニルビフェニル等のアルコキシカルボニルビフェニル類、4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルビフェニル、4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルビフェニル等のトリアルキルスタンニルビフェニル類、4-ビニル-4'-トリメチルシリルメチルビフェニル

10

20

30

40

50

等のトリアルキルシリルメチルビニルビフェニル類、4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルメチルビフェニル、4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルメチルビフェニル等のトリアルキルスタンニルメチルビフェニル類、p-クロロエチルスチレン、m-クロロエチルスチレン、o-クロロエチルスチレン等のハロゲン置換アルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、o-エトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-メトキシカルボニルスチレン、m-メトキシカルボニルスチレン等のアルコキシカルボニルスチレン類、アセチルオキシスチレン、エタノイルオキシスチレン、ベンゾイルオキシスチレン等のアシルオキシスチレン類、p-ビニルベンジルプロピルエーテル等のアルキルエーテルスチレン類、p-トリメチルシリルスチレン等のアルキルシリルスチレン類、p-トリメチルスタンニルスチレン、p-トリブチルスタンニルスチレン、p-トリフェニルスタンニルスチレン等のアルキルスタンニルスチレン類、ビニルベンゼンスルホン酸エチル、ビニルベンジルジメトキシフオスファイド、p-ビニル等のビニルスチレン類、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -アルキルスチレン類等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。但し、ここに示した化合物は一例であり、これらに制限されるものではない。

10

【0037】

また、ビニル化合物として、得られる膜の透明性、強度、耐熱などの観点からN-置換マレイミド重合体であってもよく、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニルマレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド、N-(4-ベンジルフェニル)マレイミド、N-(2,4,6-トリプロモフェニル)マレイミド等があげられる。但し、ここに示した化合物は一例であり、これらに制限されるものではない。

20

【0038】

上記アクリル化合物、メタクリル化合物としては、例えば、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸シアノノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、アクリル酸シクロデシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸フェニルノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が挙げられる。このうち、低吸湿性の点で、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が好ましい。さらに、耐熱性、低吸湿性の点でより好ましい

30

40

50

ものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー-8-イル及びメタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー-4-メチルが挙げられる。また、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等のアクリレート化合物、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等のメタクリレート化合物、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジニルアクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、アクリロキシエチルホスフェート、アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート、β-アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等のアクリレート化合物、ベンジルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェート、メタクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等のメタクリレート、β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等のメタクリレート化合物、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ダイマージオールジアクリレート等のジアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ダイマージオールジメタクリレート等のジメタクリレート化合物、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート等のジアクリレート化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート等のジメタクリレート化合物が挙げられる。

【0039】

また、窒素含有アクリル重合体であるものは2級アミノ基、3級アミノ基、含窒素複素

10

20

30

40

50

環基などの官能基を含む群から選ばれた物とすることが好ましい。例えば、アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチルアクリレート、メチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ（メタ）アクリレート類、2-シアノエチルアクリレート、アクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸シアノノルボルニル、2-シアノエチルメタクリレート等のシアノ（メタ）アクリレート類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルアクリレート、N-（2', 2', 6', 6'-テトラメチル-4-ピペリジル）-メタクリルアミド、N-（2', 2', 6', 6'-テトラメチル-4-ピペリジル）-アクリルアミド、N-（1', 2', 2', 6', 6'-ペンタメチル-4-ピペリジル）-メタクリルアミド、N-（1', 2', 2', 6', 6'-ペンタメチル-4-ピペリジル）-アクリルアミドなどがあげられる。但し、ここに示した化合物は一例であり、これらに制限されるものではない。

【0040】

また、(B)成分は、エポキシ樹脂であってもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 [AER-X8501（旭化成工業（株）、商品名）、R-301（油化シェルエポキシ（株）、商品名）、YL-980（油化シェルエポキシ（株）、商品名）]、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 [YDF-170（東都化成（株）、商品名）]、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂 [R-1710（三井石油化学工業（株）、商品名）]、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 [N-730S（大日本インキ化学工業（株）、商品名）、Quatrex-2010（ダウ・ケミカル社、商品名）]、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 [YDCN-702S（東都化成（株）、商品名）、EOCN-100（日本化薬（株）、商品名）]、多官能エポキシ樹脂 [EPPN-501（日本化薬（株）、商品名）、TACTIX-742（ダウ・ケミカル社、商品名）、VG-3010（三井石油化学工業（株）、商品名）、1032S（油化シェルエポキシ（株）、商品名）]、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 [HP-4032（大日本インキ化学工業（株）、商品名）]、脂環式エポキシ樹脂 [EHPE-3150、CEL-3000（ダイセル化学工業（株）、商品名）、DME-100（新日本理化（株）、商品名）]、脂肪族エポキシ樹脂 [W-100（新日本理化（株）、商品名）]、アミン型エポキシ樹脂 [ELM-100（住友化学工業（株）、商品名）、YH-434L（東都化成（株）、商品名）、TETRAD-X、TETRAC-C（三菱瓦斯化学（株）、商品名）]、レゾルシン型エポキシ樹脂 [デナコールEX-201（ナガセ化成工業（株）、商品名）]、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂 [デナコールEX-211（ナガセ化成工業（株）、商品名）]、ヘキサندیネルグリコール型エポキシ樹脂 [デナコールEX-212（ナガセ化成工業（株）、商品名）]、エチレン・プロピレングリコール型エポキシ樹脂 [デナコールEX-810、811、850、851、821、830、832、841、861（ナガセ化成工業（株）、商品名）]などが挙げられる。

【0041】

上記(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、0～1000重量部であることが好ましい。

【0042】

上記(C)反応性モノマは、熱や光により重合、硬化する樹脂組成物においては必須の成分となる。(C)成分の重合形態には、例えば、イオン重合やラジカル重合が良く知られているが、本発明は、それら重合形態を限定するものではない。また、(B)ポリマもしくはオリゴマ、(D)溶媒、(E)添加剤など他の成分により窒素原子が供給される場合には、(C)反応性モノマは必ずしも窒素原子を含む必要はない。

【0043】

10

20

30

40

50

上記 (C) の反応性モノマとしては、例えば、ウレタンアクリレートビスコート 831 (大阪有機化学工業社製商品名)、ポリエーテル型ウレタンアクリレート BTG-A (共栄社油脂化学工業社製商品名)、ポリエステル型ウレタンアクリレート D-200A (共栄社油脂化学工業社製商品名)、ウレタンアクリレートフォトマー 6008 (サンノプロ社製商品名)、ウレタンジアリレートケムリンク 9503 (サートマ社製商品名) 等のウレタン (メタ) アクリレートやトリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート (SR-454、サートマ社製商品名)、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート (R-924、日本化薬社製商品名)、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (エチレン基の数が 2~14 のもの)、トリメチロールプロパンジ (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、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ (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 (プロピレン基の数が 2~14 のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノール A ジオキシエチレンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A トリオキシエチレンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A デカオキシエチレンジ (メタ) アクリレート等のビスフェノール A ジオキシエチレンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリレート等のグリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質とのエステル化物、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル等の (メタ) アクリル酸のアルキルエステルなどが挙げられる。また、上記 (B) 成分の原料として記載した各種のビニル化合物、アクリレート、メタクリレートを (C) 反応性モノマーとして用いることもできる。

10

20

【0044】

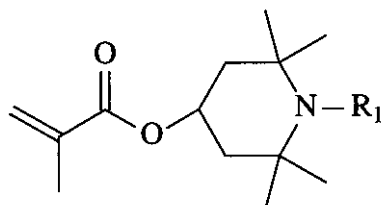
上記 (C) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して、0~1000 重量部であることが好ましい。

【0045】

30

また、上記 (B) ポリマもしくはオリゴマおよび/または前記 (C) 反応性モノマが、下記式

【化 2】



【0046】

40

(式中、 R_1 は、水素もしくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基を示す) で示される構造 (ヒンダードアミン) を有するものであると、膜の光安定性が向上するため好ましい。例えば、FA-711MM (日立化成工業社製、ファンクリル、ペンタメチルピペリジルメタクリレート)、FA-712HM (日立化成工業社製、ファンクリル、テトラメチルピペリジルメタクリレート) を用いることが好ましい。

【0047】

上記 (D) 溶媒としては、炭化水素系溶剤、エーテル・ケトン類溶剤、エステル系溶剤、ハロゲン化炭化水素類、鉱物油や合成油、動植物油、アルコール系溶剤等が挙げられ、これらは 1 種類もしくは 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。また、窒素原子を有する溶媒を用いることが好ましい。

50

【0048】

上記炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソドデカン、ナフテン、オクテン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0049】

上記エーテル・ケトン類溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサンなどが挙げられる。

10

【0050】

上記エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸オクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸オクチル、フタル酸エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸アルキル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、アゼライン酸ジエチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジエチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリ2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシルなどが挙げられる。

20

【0051】

上記ハロゲン化炭化水素類としては、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、フロン-113、フロン-112、ブロムペンテン、塩素化パラフィンなどが挙げられる。

【0052】

上記鉱物油や合成油としては、灯油、軽油、ガソリン、スピンドル油、タービン油、ギヤー油、マシン油、トランス油、ラバーゾール、ホワイトゾール、ミネラルターペン、ミネラルスピリット、n-パラフィン、イソ-パラフィン、流動パラフィン、パラフィンワックス、シリコンオイル、ポリブテンなどが挙げられる。

30

【0053】

上記動植物油としては、牛脂、スクワラン、ラノリン、大豆油、ヤシ油、菜種油、亜麻仁油、桐油、ひまし油、綿実油などが挙げられる。これらの液体は触媒液の作製前に、シリカゲルや活性アルミナ、珪藻土、活性白土などでろ過したり。減圧脱気や窒素やアルゴンなどの不活性ガスで置換しても良い。

【0054】

上記アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、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、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

40

【0055】

50

上記（D）成分の配合量は、（A）成分 100 重量部に対して、0～1000 重量部であることが好ましい。

【0056】

上記（E）添加剤としては、光ラジカル重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤等の重合開始剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等の安定化剤、カップリング剤、難燃剤などを挙げることができる。

【0057】

上記熱ラジカル重合開始剤としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロドデカン、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、イソブチルパーオキシド、*o*-メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-ヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、1, 3-ビス（*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*tert*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 1, 1-ジ-*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ（*tert*-ブチルパーオキシ）ブタン、4, 4-ジ-*tert*-ブチルパーオキシバレリック酸-*n*-ブチルエステル、2, 4, 4-トリメチルペンチルパーオキシフェノキシアセトン、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの過酸化物は、各々単独で、又は2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0058】

上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*N*-*N*'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、*N*, *N*-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-（*o*-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*o*-クロロフェニル）-4, 5-ジ（*m*-メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（*o*-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*o*-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*p*-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ（*p*-メトキシフェニル）-5-フェニルイミダゾール二量体、2-（2, 4-ジメトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*p*-メチルメルカプトフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス（9, 9'-アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で又は2

10

20

30

40

50

種以上を組み合わせる用いることができる。

【0059】

これらラジカル重合開始剤の配合量は、(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましく、0.5～5重量部の範囲であることがより好ましい。

【0060】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、パラ-tert-ブチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独又は2種類以上併用してもよい。

【0061】

上記光安定化剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物などのヒンダードアミン系光安定剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

上記紫外線吸収剤や光安定化剤は、通常、(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対し0.05～20重量部の範囲で添加されうる。

【0063】

上記酸化防止剤としては、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノンなどのキノン類、ヒドロキノン、パラ-tert-ブチルカテコール、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどのヒドロキノン類、ジ-tert-ブチル・パラクレゾールヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロールなどのフェノール類、ナフテン酸銅やオクテン酸銅などの銅塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムマレエート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩類、キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシムなどのオキシム類、トリエチルアミン塩酸塩やジブチルアミン塩酸塩などのアミン塩酸塩類、鉱油、精油、脂肪油などの油類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】

酸化防止剤は、充填材との相性や目的とする成形作業性及び樹脂保存安定性などの条件により種類、量を変えて添加する。通常、(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対し10～10,000ppmである。

【0065】

上記カップリング剤としては、特に限定されないが、シラン系カップリング剤であることが好ましい。このシラン系カップリング剤は、通常、Y(Si)X(Yは官能基を有し、Siに結合する1価の基、Xは加水分解性を有しSiに結合する1価の基)で表される。上記式中のYの官能基としては、例えば、ビニル、アミノ、エポキシ、クロロ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ、カルバメート、ピリジン、スルホニルアジド、尿素、スチリル、クロロメチル、アンモニウム塩、アルコール等の基が挙げられる。Xとしては、例えばクロル、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等が挙げられる。具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリ

10

20

30

40

50

メトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、メタクリルオキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン塩酸塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを混合して使用することも可能である。カップリング剤は、通常、(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対し、0.001~5重量部添加する。

【0066】

上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブロムベンゼン、テトラブロムビスフェノールA、デカブロムジフェニルオキサイド、トリブロムフェノール、ジブロモフェニルグリシルエーテル、パークロロペンタシクロデカン、ヘット酸誘導体等のハロゲン系化合物が挙げられ、これらは単独又は2種以上併用されうる。また、リン酸トリス(ジクロロプロピル)、リン酸トリス(ジブロモプロピル)などのリン酸化合物、ホウ酸化合物なども併用できる。さらに、助難燃剤として三酸化アンチモン、酸化鉄、水素化アルミなどを難燃剤と併用するとより難燃効果が高められる。ハロゲン系難燃剤は、一般的に、(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対し1~50重量部で、三酸化アンチモン等の助難燃剤は1~15重量部の範囲で用いられる。また、プラスチック用充填材として市販の水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの水和物も難燃を目的とした充填材として用いることができる。これらの添加量は(B)成分と(C)成分の総量100重量部に対し10~300重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0067】

本発明の樹脂組成物は、上記した(A)成分と、(B)成分および/または(C)成分とを必須成分とし、その他必要に応じて添加される成分を、通常樹脂組成物と同様に攪拌、混合することにより得ることができる。なお、このときに注意が必要な点は、水分の混入であり、樹脂組成物中に含まれる水分は1重量%以下であることが好ましい。それゆえ上記混合攪拌は密閉系で行うことが望ましい。

【0068】

本発明の膜状光学部材は、例えば、本発明の樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥し、必要に応じて硬化させることにより得ることができる。樹脂組成物を基材上に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、刷毛塗り、スピン塗布法、スプレー法、スリットコーター、グラビア印刷、スクリーン印刷などを挙げることができる。また、上記基材としては、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルム、太陽電池セルなどを挙げることができる。

【0069】

また、樹脂組成物の塗布後に行う乾燥は、膜中の溶剤が十分に揮発すればよく、その方法や条件は特に限定されないが、例えば、電気炉等を用い、好ましくは50~150℃、より好ましくは60~80℃の範囲で行うことができる。乾燥温度50℃未満では、(D)成分などの乾燥が不十分になる恐れがあり、150℃を越えると(C)成分などが揮発してしまう恐れがあり、良好な硬化膜をえることが困難になる傾向がある。

【0070】

また、乾燥後の硬化は、熱硬化性配合の場合には、その成分や配合量により硬化温度と時間を適宜決定すればよいが、好ましくは130~200℃の温度で2~60分間、より好ましくは130~200℃の温度で2~30分間加熱して行うことができる。この加熱が130℃未満であると、十分な硬化が行えない恐れがある。また、樹脂組成物が光硬化性配合の場合にも特に制限されないが、高圧水銀灯などを用い、100~2000mJ/cm²で露光し、最終硬化させることが好ましい。

【0071】

本発明の膜状光学部材の膜厚は、本発明の樹脂組成物の粘度を調整したり、膜形成手段やその条件を適宜選択することにより、容易に所望厚さに形成することが可能である。例えば、上記(D)成分である溶剤の配合量を少なくすると、樹脂組成物の粘度が上昇し、

比較的厚膜の光学部材を形成しやすくなり、上記（D）成分の配合量を多くすると、樹脂組成物の粘度が低下し、比較的薄膜の光学部材を形成しやすくなる。また、樹脂組成物の塗布手段として、スピン塗布法を適用する場合には、その回転数を下げたり、塗布回数を増やしたりすることで、比較的厚膜の光学部材を形成することができ、その回転数を上げたり、塗布回数を減らしたりすることで、比較的薄膜の光学部材を形成することが可能である。具体的に好ましい厚さは、用途にもよるが1～1000 μmの範囲である。また、本発明の膜状光学部材の屈折率は、1.8以上であることが好ましい。

【実施例】

【0072】

<ポリマ合成例>

（含窒素アクリルポリマの合成）

耐圧2.3 kg/cm² Gの4リットルのステンレス鋼製オートクレーブに重合溶媒としてトルエン1950 gを投入し、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート（FA-711 MM、日立化成工業社製）500 gを秤取した。その後、室温にて窒素ガスを約1時間通し、溶存酸素を置換し、オートクレーブ内を加圧・密閉にして、60℃まで昇温した後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、和光純薬社製）1.0 g、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル（ACHN、和光純薬社製）0.5 gをトルエン50 gに溶解して、室温にて窒素ガスを約10分間通し、溶存酸素を置換した混合溶液を添加した。さらに、同温度を約18時間保持し、90℃まで昇温した後、同温度で約6時間保持し、アクリルポリマ溶液を得た。ポリマの重合率は98.6%であった。このポリマをL-3と呼ぶことにする。

【0073】

以下同様にして、上記L-3でトルエンのところをメチルエチルケトンとしたL-4を合成した。また、上記L-3の合成でFA-711 MMを使っているところを、ジメチルアミノエチルアクリレート（DE、興人社製）を用いたもので、D-1～D-4を合成した。

【0074】

（ウレタンポリマの合成）

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート115部（ヒドロキシル基：1.0当量）、1, 5-ペンタンジオールと1, 6-ヘキサジオールと塩化カルボニルからなるポリカーボネートジオール（T5650 J：旭化成ケミカルズ株式会社製PCDL、Mw=800）4000部（ヒドロキシル基：4.0当量）、ヒドロキノンモノメチルエーテル（和光純薬工業(株)製）0.5部、ジブチル錫ジラウレート（東京ファインケミカル(株)製、商品名：L101）5.0部及びトルエン4000部を仕込み、70℃に昇温後、70～75℃で30分間保温し、これに、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（住友バイエルウレタン(株)製、商品名：デスモジュール W）650部（イソシアネート基：5.0当量）及びトルエン300部の混合液体を70～75℃で3時間かけ均一滴下し、反応させた。

【0075】

滴下完了後、70～75℃で約5時間保温して反応させ、IR測定によりイソシアネートが消失したことを確認した後、反応を終了させた。さらに、ベンゾフェノン（和光純薬工業(株)製）150部を加え攪拌・溶解し、ウレタン系UV硬化樹脂組成物（S-1）を得た。

【0076】

<樹脂組成物の調製と評価>

表1～8に示される配合量（重量部）にて各成分を12時間攪拌混合することで、実施例1～81の樹脂組成物を調製した。

【0077】

ついで、得られた各樹脂組成物の溶解性と色を目視により観察した。また、各樹脂組成

10

20

30

40

50

物をガラス上に数滴たらし、溶媒を乾燥させて厚み 5 ～ 100 μm の膜を作製し、その膜質を目視により観察した。

【0078】

さらに、各樹脂組成物を適当に溶媒で希釈し、これを、約 25 mm 角に切断したシリコンウエハ上（屈折率測定用）、およびガラス上（吸光度測定用）のそれぞれに、2000 rpm、30 sec の条件でスピコートし、ホットプレート（90℃、約 120 sec）を用いて、溶媒を乾燥させた。なお、熱硬化性配合の樹脂組成物に関しては、さらに 150℃で 10 分間ホットプレートにて硬化させた。また、屈折率測定に用いる試料膜の膜厚は、0.01 ～ 0.2 μm であり、吸光度測定に用いる試料膜の膜厚は、1 ～ 20 μm である。

10

【0079】

このようにして得た各試料膜について、屈折率測定と吸光度測定を行った。屈折率測定は、エリプソメータ（633 nm）を用いて測定し、吸光度測定は、日立ハイテック製 UV 分光光度計 U-3310 を用い、450 nm の範囲で測定した。なお、吸光度は、膜厚を触針型膜厚計 Solan 社製 DekTak を用いて測定し、単位膜厚当たりの吸光度として評価した。

【0080】

各評価結果についても表 1 ～ 8 にまとめて示す。なお、表中の略号の意味は、以下のとおりである。

【0081】

20

（成分項目）

<（A）成分>

TiOiPr：チタニウムテトライソプロポキシド

<（B）成分>

MS-12：アクリル系 UV 硬化樹脂組成物（日立化成工業社製）

ピッツコール K-30：ポリビニルピロリドン（第一工業製薬社製）

ピッツコール K-90：ポリビニルピロリドン（第一工業製薬社製）

L-3：FA-711MM アクリルホモポリマ（TLS 70 重量％含）

L-4：FA-711MM アクリルホモポリマ（MEK 70 重量％含）

D-1：DE アクリルホモポリマ（TLS 80 重量％含）

30

D-2：DE アクリルホモポリマ（オリゴマ、TLS 80 重量％含）

D-3：DE アクリルホモポリマ（TLS 60 重量％含）

D-4：DE アクリルホモポリマ（ACS 60 重量％含）

S-1：AHEC-T/T5650J/DISMO-W=2.8/71.6/25.6（AHEC-T：共栄社化学製、2-ヒドロキシエチルアクリレート、T5650J：旭化成ケミカルズ株式会社製 PCDL、1,5-ペンタンジオールと 1,6-ヘキサジオールと塩化カルボニルからなるポリカーボネートジオール（ $M_w = 800$ ）、DISMO-W：住化バイエルウレタン株式会社製、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、TLS 55 重量％含）

S-2：AHEC-T/T5650J/MPD/DISMO-W=3.4/49.6/8.6/38.4（MPD：株式会社クラレ製、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、TLS 40 重量％含）

40

S-3：AHEC-T/P1010/DISMO-W=2.5/75.2/22.3（P1010：株式会社クラレ製、ポリ〔（3-メチル-1,5-ペンタンジオール）-a1-アジピン酸〕、TLS 50 重量％含）

S-4：AHEC-T/T5652/DISMO=2.7/83.4/13.8（T5652：旭化成ケミカルズ株式会社製 PCDL、1,5-ペンタンジオールと 1,6-ヘキサジオールと塩化カルボニルからなるポリカーボネートジオール（ $M_w = 2000$ ）、TLS 50 重量％含）

LM-1：FA-711MM/MMA=75/25（MMA：メチルメタクリレート、TLS 70 重量％含）

LM-2：FA-711MM/MMA=50/50（TLS 70 重量％含）

LH-2：tBAEM（デグサ ジャパン株式会社製、2-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、TLS 70 重量％含）

LH-3：FA-712HM（日立化成工業社製 ファンクリル、テトラメチルピペリジルメタクリレー

50

ト、TLS 7 0 重量% 含)

LH-3-1: FA-711MM (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

PMMA: ポリメチルメタクリレート (TLS 9 0 重量% 含)

AS: シアン化ビニル/スチレン共重合体 (TLS 7 0 重量% 含)

LC-1: FA-711MM/HEMA (HEMA: 日本触媒社製、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、TLS/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LC1-0: FA-711MM/HEMA (TLS 7 0 重量% 含)

LC-2: FA-711MM/HOMS (HOMS: 共栄社化学製、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、TLS/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LC-3: FA-711MM/HOA (HOA: 共栄社化学製、2-ヒドロキシエチルアクリレート、TLS/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含) 10

LC-4: FA-711MM/HOA-MS (HOA-MS: 共栄社化学製、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、TLS/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LC-5: FA-711MM/HOA-MPL (HOA-MPL: 共栄社化学製、2-アクリロイロキシエチルー2-ヒドロキシエチルーフタル酸、TLS/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LC-5-0: FA-711MM/HOA-MPL (TLS 7 0 重量% 含)

LI-1: FA-711MM/CHMI=80/20 (CHMI: シクロヘキシルマレイミド、TLS/BuOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LI-1C: FA-711MM/CHMI=80/20 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LI-3-1C: FA-711MM (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含) 20

MI-1: MMA/CHMI=80/20 (TLS/BuOH=80/20 溶媒 8 0 重量% 含)

MI-1C: MMA/CHMI=80/20 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LS-1: FA-711MM/HOA-MS=90/10 (TLS/BuOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LS-1C: FA-711MM/HOA-MS=90/10 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 8 0 重量% 含)

LS-2: FA-711MM/HOA-MS=95/5 (TLS/BuOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

LS-2C: FA-711MM/HOA-MS=95/5 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 8 0 重量% 含)

DS-1C: DE/HOA-MS=90/10 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

DS-2C: DE/HOA-MS=95/5 (CHN/EtOH=80/20 溶媒 7 0 重量% 含)

< (C) 成分 >

MAA: メタクリル酸 30

FA-711MM: 日立化成工業社製ファンクリル、ペンタメチルピペリジルメタクリレート

DE: 大阪有機化学社製、ジメチルアミノエチルアクリレート

R-712: 日本化薬社製、カヤラッド、EO変性ビスフェノールFジアクリレート

ACMO: 興人社製、アクロイルモルフォリン

AOEC: 共栄社化学製、2-エチルヘキシルアクリレート

IB-XA: 大阪有機化学社製、イソボニルアクリレート

< (D) 溶媒 >

EtOH: エタノール

IPA: イソプロピルアルコール

BuOH: ブタノール 40

TLS: トルエン

CHN: シクロヘキサノン

MEK: メチルエチルケトン

ACS: アセトン

< (E) 添加剤 >

22-70E: トリゴノックス22-70E、化薬アクゾ社製、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン

パークミルD: 日本油脂社製、ジクミルパーオキシサイド

I-184: チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュア

A-714: 日本ユニカー社製、シランカップリング剤 50

(評価項目)

<樹脂組成物の溶解性>

良：良好、難：難溶（致命的ではない）、分：分離、濁：濁り、ゲ：ゲル化、

<溶液色>

透：無色透明、淡：淡黄、黄：黄色、濃：濃い黄色～橙色、濁：濁り

<膜質>

良：良好、濁：濁り（ヘイズ）、不延：製膜時に樹脂溶液が延びない（致命的ではない）、ス：ストリーク（致命的ではない）、ム：ムラ（致命的ではない）、ベ：べとつき、割：フィルム割れ、荒：フィルム表面が荒れている、析：膜中に微粒子が析出、薄：膜が薄い（1 μm未満）

【0082】

【表1】

【表1】

成分		名称・略称	実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)	金属アルコシキド	TiO ₂ Pr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	ポリマ	MS-12			100							
	含窒素	ビツコーK-30	3	100		100	100					
	ビニルポリマ	ビツコーK-90						100				
	含窒素 アクリルポリマ	L-3							100			
		L-4								100		
		D-1									100	
		D-2										100
		S-3				50						
(C)	反応性モノマ	AOEC				17						
		IB-XA				13						
	含窒素反応性モノマ	ACMO				17						
(D)	溶媒	IPA	100	300		300	300	300				
		TLS	100						300		500	500
		MEK								150		
	含窒素溶媒	ジエタノールアミン			100							
nN/nM			0.077	2.557	2.704	2.8	2.557	2.557	1.187	1.187	1.985	1.985
WN/Wtotal			0.001	0.025	0.04	0.023	0.025	0.025	0.012	0.017	0.014	0.014
含有水分率 (%)			0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色				透	淡	黄	透	透	透	透	淡	淡
膜質				べ	良	良	べ	べ	良	良	良	良
屈折率				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
吸光度												

【0083】

【表 2】

【表 2】

成分		名称・略称	実施例									
			1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素 ビニルポリマ	ビツコール K-30								50		
		ビツコール K-90									50	
	含窒素 アクリルポリマ	L-3							50			
		D-3	100									50
		D-4		100								
	ウレタンポリマ	S-1			100							
(C)	含窒素 反応性モノマ	FA-711MM				100			50	50	50	50
		DE					100					
		ACMO			20			100				
(D)	溶媒	IPA								150	150	
		ACS		250								
		TLS	250		180				150			125
(E)	熱重合開始剤	22-70E							4	4	4	4
		パークミルD				2	2					
nN／nM			1.985	1.985	0.68	1.187	1.985	2.013	1.187	1.872	1.872	1.586
WN／Wtotal			0.022	0.022	0.008	0.029	0.049	0.05	0.017	0.026	0.026	0.024
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			淡	淡	淡	淡	黄	淡	透	透	透	淡
膜質			良	良	良	良	良		割	濁	ス	ス
屈折率									1.987	1.8	1.8	2.01
吸光度									0.004	0.003	0.015	0.006

【 0 0 8 4 】

【表 3】

【表 3】

成分		名称・略称	実施例									
			2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9	3 0
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素 アクリルポリマ	L-3			50	50	50	50				
		LM-1								50		
		LM-2									50	
		LH-2										50
	ウレタンポリマ	S-1	50									
		S-2							50			
	アクリルポリマ	PMMA		50								
(C)	含窒素 反応性モノマ	FA-711MM	50	50				50	50	50	50	50
		DE			50							
		ACMO	10			50						
	反応性モノマ	R-712					50					
(D)	溶媒	TLS	90	500	150	150	150	150	125	160	160	160
(E)	熱重合開始剤	22-70E	4	4	4	4	4		4	4	4	4
		パークミルD						4				
nN／nM			0.934	0.594	1.586	1.6	0.594	1.187	0.802	1.039	0.891	1.424
WN／Wtotal			0.015	0.004	0.022	0.022	0.008	0.017	0.012	0.014	0.012	0.019
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			難	難	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			淡	透	淡	淡	淡	透	黄	透	透	黄
膜質			ス	濁	割	析	割	割		濁	濁	濁
屈折率			1.8	1.886	2.093	2.29		1.808				
吸光度			0.006	0.054	0.012	0.068		0.004				

【 0 0 8 5 】

【表 4】

【表 4】

成分		名称・略称	実施例									
			3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素アクリルポリマ	LH-3	50									
	含窒素ビニルポリマ	AS									50	
	含窒素・水酸基 アクリルポリマ	LC-1-0		50								
		LC-1			50							
		LC-3					50					
	含窒素・カルボン酸 アクリルポリマ	LC-2				50						
		LC-4						50				
		LC-5-0							50			
		LC-5								50		
	ウレタンポリマ	S-2										50
(C)	含窒素反応性モノマ	FA-711MM	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(D)	溶媒	EtOH			33	33	33	33		33		
		IPA										100
		TLS	160	160	133	133	133	133	160	133	160	125
		ACS									100	
(E)	熱重合開始剤	22-70E	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
nN/nM			1.224	1.128	1.128	1.128	1.128	1.128	1.128	142.6	143	142.3
WN/Wtotal			0.017	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	1.899	1.518	1.634
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			黄	淡	淡	淡	淡	淡	淡	透	淡	黄
膜質			濁		良	良	良	良			濁	良
屈折率												
吸光度												

【 0 0 8 6 】

【表 5】

【表 5】

成分		名称・略称	実施例									
			4 1	4 2	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7	4 8	4 9	5 0
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素アクリルポリマ	LM-1	25		50	50	50	50	50	50	50	50
	ウレタンポリマ	S-2	25	50								
(C)	反応性モノマ	MAA				1	2	3	4	5	50	25
	含窒素反応性モノマ	FA-711MM	50	50	50	49	48	47	46	45		25
(D)	溶媒	IPA	100									
		TLS	160	125	160	160	160	160	160	160	160	160
		酢酸ブチル		100								
(E)	熱重合開始剤	22-70E	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
nN/nM			0.92	0.802	1.039	1.027	1.015	1.003	0.992	0.98	0.445	0.742
WN/Wtotal			0.01	0.009	0.014	0.014	0.014	0.014	0.013	0.013	0.006	0.01
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			黄	黄	透	透	透	透	透	透	淡	淡
膜質					濁	濁	濁	ス	ス	ス	不延	
屈折率												
吸光度												

10

20

【 0 0 8 7 】

【表 6】

【表6】

成分		名称・略称	実施例									
			5 1	5 2	5 3	5 4	5 5	5 6	5 7	5 8	5 9	6 0
(A)	金属アルコシキド	TiO ₂ Pr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素アクリルポリマ	L-4		50	50							
		D-3				50	50					
		LM-1	50									
		LH-3-1								50		
		LI-1									50	
		MI-1										50
	含窒素・カルボン酸 アクリルポリマ	LS-1						50				
		LS-2							50			
(C)	反応性モノマ	MAA	40	10	10	10	10					
	含窒素反応性モノマ	FA-711MM	10	40	40	40	40	50	50	50	50	50
(D)	溶媒	IPA		10	10	10	10	10	10	10	10	10
		BuOH						33	33	33	33	50
		TLS	160			125	125	133	133	133	133	200
		MEK			150							
(E)	熱重合開始剤	22-70E	4	4		4		4	4	4	4	4
nN/nM			0.564	1.069	1.069	1.468	1.468	1.128	1.158	1.187	1.227	1.228
WN/W _{total}			0.008	0.025	0.015	0.021	0.022	0.015	0.015	0.015	0.016	0.013
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			淡	黄	黄	黄	黄			透	透	濁
膜質			不延	ス	ス	ス	ス			ス	ス	
屈折率				2.195	1.862	1.967	1.75			2.004	2.334	
吸光度				0.007	0.006	0.003	0.003			0.001	0.005	

【 0 0 8 8 】

【表 7】

【表 7】

成分		名称・略称	実施例									
			6 1	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	6 7	6 8	6 9	7 0
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素 アクリルポリマ	LI-1C				50						
		MI-1C					50					
		LH-3-1C			50							
	含窒素・カルボン酸 アクリルポリマ	LS-1C	50									
		LS-2C		50								
		DS-1C						50				
		DS-2C							50			
	ウレタンポリマ	S-1									50	
		S-2										50
		S-3								50		
(C)	含窒素反応性モノマ	FA-711MM	50	50	50	50	50	50	50			
		ACMO								16.67	16.67	16.67
	反応性モノマ	AOEC								16.67	16.67	16.67
		IB-XA								13.33	13.33	13.33
(D)	溶媒	EtOH	50	50		33	33	33	33			
		IPA	10	10	10	10	10	10	10			
		BuOH										
		TLS								75	75	75
		CHN	200	200		133	133	133	133			
(E)	光重合開始剤	ベンゾフェノン								1.111		
	熱重合開始剤	22-70E	4	4	4	4	4	4	4			
nN/nM			1.128	1.158	1.187	1.227	1.228	1.487	1.537	0.457	0.474	0.543
WN/Wtotal			0.012	0.012	0.027	0.016	0.016	0.019	0.02	0.008	0.009	0.01
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色					濃	濃	濃	濃	濃	淡	淡	淡
膜質					荒	ス		良	良			
屈折率												
吸光度					0.029	0.025		0.039	0.034			

【 0 0 8 9 】

【表 8】

【表 8】

成分		名称・略称	実施例										
			7 1	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7	7 8	7 9	8 0	8 1
(A)	金属アルコシキド	TiOiPr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)	含窒素 アクリルポリマ	LM-2	50	25	50								
	ウレタンポリマ	S-1		25									
		S-3				50		50		50	70	70	80
		S-4					50		50				
(C)	含窒素 反応性モノマ	FA-711 MM				50	50	50	50		15	30	20
		DE	50	50	50					50			
		ACMO		5									
	反応性モノマ	AOEC									15		
(D)	溶媒	TLS	160	160	160	100	100	100	100	100	140	140	160
(E)	光重合開始剤	I-184	1	1		1	1		1				
	熱重合開始剤	22-70E			4			2	2	2	2	2	2
	接着助剤	A-174	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸	酢酸	5	5	5	5	5	5	5	5	2	2	2
nN/nM			1.289	1.311	1.289	0.715	0.669	0.715	0.669	1.114	0.348	0.526	0.431
WN/Wtotal			0.017	0.017	0.017	0.011	0.011	0.011	0.011	0.018	0.005	0.008	0.006
含有水分率 (%)			<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
溶解性			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
溶液色			淡	淡	淡	黄	黄	黄	黄	黄	黄	黄	黄
膜質			良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
屈折率									1.971		1.919	1.959	2.036
吸光度			0.002	0.006	0.011			0.015	0.0003		0.001	0.0009	0.0008

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 岡庭 香

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 山中 哲郎

千葉県市原市五井南海岸1-4番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 杉下 拓也

茨城県日立市東町四丁目1-3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 4J002 BG04W BG05W BG07W BJ00W CK02W EC076 EF047