

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4003565号

(P4003565)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl. F I

CO8F 220/20	(2006.01)	CO8F 220/20	
CO8F 220/22	(2006.01)	CO8F 220/22	
CO8F 220/38	(2006.01)	CO8F 220/38	
GO2B 6/12	(2006.01)	GO2B 6/12	N

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-211363 (P2002-211363)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成14年7月19日(2002.7.19)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2004-51790 (P2004-51790A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成16年2月19日(2004.2.19)	(74) 代理人	100103997
審査請求日	平成17年2月8日(2005.2.8)		弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	渡邊 朗
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
			三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	早川 誠一郎
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
			三菱化学株式会社内
		審査官	久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物及びその硬化物

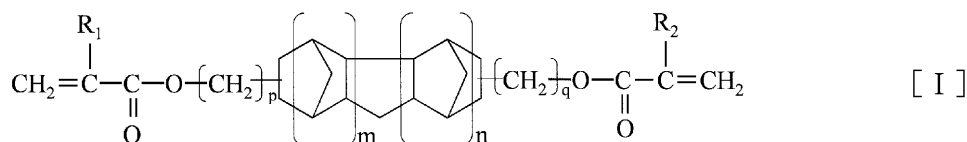
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分 A、成分 B 及び成分 C を含有してなる重合性組成物。

成分 A：下記 [I] 式で示される含脂環骨格ビス(メタ)アクリレート化合物

【化1】



10

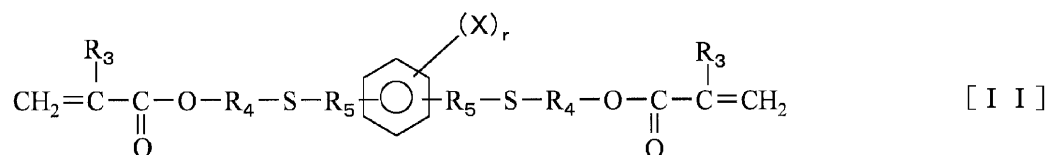
(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、m は 1 又は 2 を示し、n は 0 又は 1 を示し、p 及び q は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 を示す。)

成分 B：フッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物。

成分 C：下記 [I I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物及び下記 [I I I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物から選ばれる化合物。

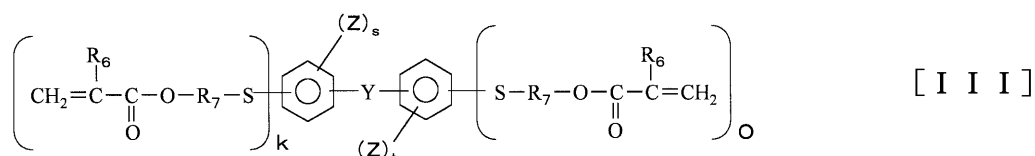
20

【化2】



(式中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立してエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基を表し、 X はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 r は 0 ~ 4 の整数を表す。)

【化3】



(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を示し、 R_7 はエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 12 の二価の炭化水素基を示し、 Z はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 k 及び o はそれぞれ 1 を表し、 Y は $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、 s 及び t はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表す。)

【請求項2】

重合性組成物がラジカル重合開始剤を含むこと特徴とする請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項3】

重合性組成物が光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の重合性組成物。

【請求項4】

成分 A がビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート及びビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレートから選ばれる化合物であり、成分 B が 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項5】

成分 C が 4,4'-ビス(メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン及び p-ビス(メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレンから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を含有してなる接着剤。

【請求項7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を硬化させてなる硬化体。

【請求項8】

請求項 7 記載の硬化体を有してなる光導波路。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

請求項 7 記載の硬化体を有してなる光学用プラスチック部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含脂環骨格ビス(メタ)アクリレート及びフッ素含有(メタ)アクリレートを含有してなる重合性組成物に関するものである。この重合性組成物は接着剤として有用であり、またこれを硬化させた硬化物は、光導波路等の光学用プラスチック部材に好適である。

【0002】

【従来の技術】

従来、光通信用の部材にはフッ素を含む樹脂が用いられているが、この樹脂はガラス転移温度が低く、高温下での使用や高温での処理を要する製品の製造に用いることは困難であった。また、光硬化性組成物は一般に熱硬化性組成物に比べ硬化時間が短く、かつ光硬化に特有で熱硬化では達成し得ない機能を有しているため、光学用シート、その他の光学用プラスチック部材の製造に用いられている。しかしながら、従来の光硬化性組成物の硬化物には光学用途に用いるには透明性が劣ることや、高温環境下に曝されると着色するといった問題点が指摘されている。

【0003】

光硬化性組成物を光硬化させて得られる耐熱性と透明性を有する材料として、例えば、特開平 9 - 152510 号公報、特開 2001 - 342222 号公報等に、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン骨格の 3, 8 (又は 3, 9 又は 4, 8) 位置換ビス(メタ)アクリレート化合物とメルカプト化合物よりなる組成物を重合硬化させてなる樹脂が提案されているが、この樹脂は近赤外領域での透明性に問題がある。またこの樹脂を光導波路のコア材として使用する場合、クラッド材にはより低屈折率の材料が必要とされる。

【0004】

一方、特公平 8 - 11777 号公報には、フッ素原子含有量が 30 重量%以上である含フッ素重合体及びフッ素反応性モノマーを含有してなる、低屈折率樹脂組成物が記載されている。しかしこの組成物は、耐熱性において必ずしも十分とは言えるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低屈折率であり、かつ通信用の波長域で透明性が高く、高耐熱性の硬化物を与える光重合性組成物を提供することを目的としたものである。

【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鋭意検討を行った結果、フッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物と高架橋性の含脂環ビス(メタ)アクリレート化合物を含有する重合性組成物が、低屈折率であり耐熱性の優れた硬化物を与えることを見出し本発明に到った。この硬化体は、高分子構造の中に、共重合によりフッ素原子含有成分を含んでいるため耐熱性などの諸特性を悪化させることなく、屈折率が改良されたものと思われる。

【0007】

すなわち本発明は、下記成分 A、成分 B 及び成分 C を含有してなる重合性組成物を提供しようとするものである。

成分 A : 下記 [I] 式で示される含脂環骨格ビス(メタ)アクリレート化合物

【0008】

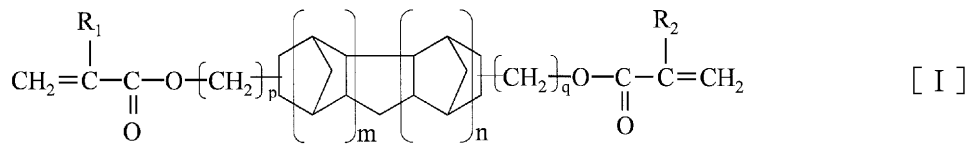
【化 4】

10

20

30

40



10

【0009】

(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 又は 2 を示し、 n は 0 又は 1 を示し、 p 及び q は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 を示す。)

成分 B : フッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物

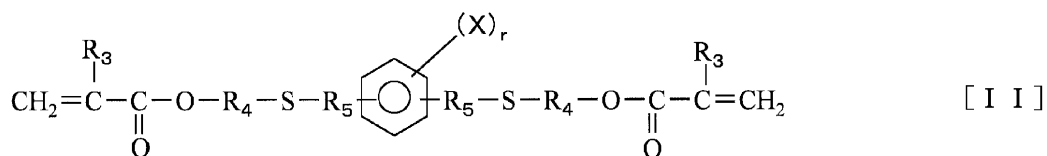
【0010】

成分 C : 下記 [I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物及び下記 [I I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物から選ばれる化合物。

【0011】

【化5】

20



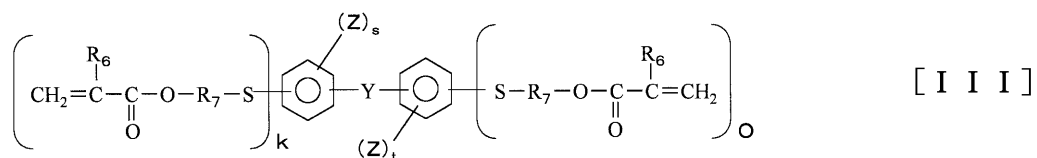
【0012】

(式中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立してエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基を表し、 X はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 r は 0 ~ 4 の整数を表す。)

30

【0013】

【化6】



40

【0014】

(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を示し、 R_7 はエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 12 の二価の炭化水素基を示し、 Z はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 k 及び o はそれぞれ 1 を表し、 Y は $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、 s 及び t はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0015】

また本発明は、この重合性組成物からなる接着剤や、この重合性組成物を硬化させてなる

50

硬化体、光導波路、光学用プラスチック部材などを提供しようとするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明に係る重合性組成物は、前記成分A及び成分Bを含有してなるものである。

成分Aとして用いる〔I〕式で表される含脂環骨格ビス(メタ)アクリレート化合物(以下、「ビス(メタ)アクリレート」と略すことがある)の具体例としては、例えばビス(ヒドロキシ)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(ヒドロキシ)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート、ビス(ヒドロキシ)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレート、ビス(ヒドロキシ)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、ビス(ヒドロキシ)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(ヒドロキシ)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、等が挙げられる。

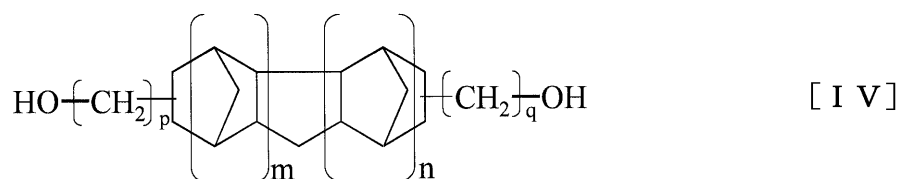
これらのうち、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート及びビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレートから選ばれるものが好ましい。

これらのビス(メタ)アクリレートは、いくつかを併用することもできる。

〔I〕式で表されるビス(メタ)アクリレートは、一般的なエステル合成法(日本化学会編、新実験化学講座、14、有機化合物の合成と反応(II)丸善、1977年刊)等に準拠して製造する行うことが出来る。代表的な製造方法としては、(i)下記〔IV〕式で示される含脂環骨格ジオール(以下、「〔IV〕式のジオール」又は「ジオール」と略記する事がある)と(メタ)アクリル酸とのエステル化反応による方法(特開昭62-225508号公報参照)、

【0017】

【化7】



【0018】

(式中、mは1又は2を示し、nは0又は1を示し、p及びqは、それぞれ独立して0、1又は2を示す。)

(II) ジオールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応による方法、

(iii) ジオールと(メタ)アクリル酸ハライドとの反応による方法、等が挙げられる。

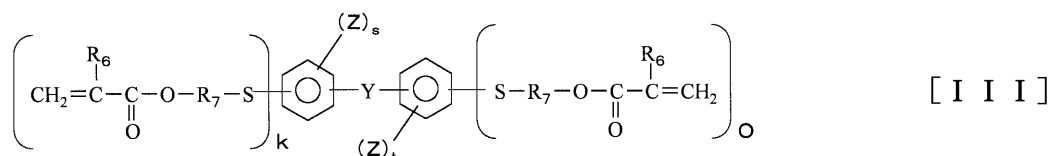
これらの中、(i)及び(II)の方法が実用的であり、好ましい。

(i)のジオールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応は、ジオール1モルに対して2~2.6モルの(メタ)アクリル酸を用い、硫酸、塩酸、リン酸、フッ化硼素、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、カチオン型イオン交換樹脂等を触媒として、トルエン、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン等の溶媒の存在下、反応により生成する水を留去しながら行えばよい。なお、〔IV〕式のジオールの具体例としては、例えばビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、ビス(ヒドロキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン等を挙げることが出来る。これらの中、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デ

(式中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立してエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基を表し、 X はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 r は 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0023】

【化9】



10

【0024】

(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 R_7 はエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 12 の二価の炭化水素基を表し、 Z はフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表し、 k 及び o はそれぞれ 1 を表し、 Y は $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、 s 及び t は 0 ~ 4 の整数を表す。)

[I I] 式で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物において、 R_4 及び R_5 の「エーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基」の具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 X で定義されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、 i -プロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、 i -ブチルオキシ基、 t -ブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

20

30

【0025】

[I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、例えば p -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、 p -ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、 m -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、 p -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラプロムキシリレン、 p -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラクロルキシリレン 等を挙げることができる。これらのなかでも好ましいのは、 p -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン である。

40

【0026】

また、[I I I] 式で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物において、 R_7 の「エーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数 1 ~ 6 の二価の炭化水素基」としては、上記 R_4 及び R_5 で説明したものと同様のものが挙げられ、また Z のハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、上記 X で説明したものと同様のものが挙げられる。

【0027】

[I I I] 式で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、例えば $4, 4'$ -ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、 $4, 4'$ -ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、 $4, 4'$ -ビス(-

50

メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4,4'-ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4,4'-ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)3,3',5,5'-テトラブロムジフェニルケトン等を挙げることができる。なかでも好ましいのは、4,4'-ビス(-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホンである。なお、[I I]式及び[I I I]式で示される化合物もいくつかを併用することができる。

【 0 0 2 8 】

成分A、成分B及び成分Cを含有してなる重合性組成物における各成分の組成比は、これらの合計に対し、成分Aのビス(メタ)アクリレートの割合は、通常30~99.8重量%である。好ましくは40~99重量%であり、さらに好ましくは50~90重量%である。成分Aの割合が30重量%よりも少ない場合は硬化物の耐熱性が低下することがある。また成分Bのフッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物の割合は、これらの合計に対し、通常0.1~69.9重量%であり、好ましくは1~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%である。成分Bの割合が0.1重量%よりも少ない場合は、硬化物に所望の低屈折率、低損失が望めないことがある。成分Cの硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物の割合は、3成分の合計に対し、通常0.1~69.9重量%である。好ましくは1~60重量%であり、さらに好ましくは10~50重量%である。成分Cの割合が少ない場合は、硬化体の屈折率を調整することが難しく、多い場合には相対的に成分A、成分Bの割合が減り、硬化体の耐熱性や損失に悪影響を及ぼすことがある。

【 0 0 2 9 】

本発明に係る重合性組成物には、本発明の要旨を損なわない範囲で、成分A、成分B、成分C以外の補助成分を含んでもよい。補助成分としては、ラジカル重合可能な他の単量体、メルカプタン化合物等の連鎖移動剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、染料、充填剤、シランカップリング剤などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

ラジカル重合可能な他の単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、2,2-ビス[4-(-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-(-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クリレートなどのメタクリレート化合物；スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、 -メチルスチレンなどのスチレン系化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリル酸誘導体等が挙げられる。これらの中でも2,2-ビス[4-(-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-(-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クリレートの1種又は2種以上を含有させるのが好ましい。ラジカル重合可能なこれらの単量体は、成分A、成分B及び成分Cの合計に対して通常50重量%以下の割合で含有させる。

【 0 0 3 1 】

連鎖移動剤としてしては、例えば、分子内に2個以上のチオール基を有する多官能メルカプタン化合物を用いることができ、これにより硬化物に適度な靱性を付与する事が出来る。メルカプタン化合物としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(-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(-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(-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)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(-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)等の2~6価のチオグリコール酸エステル又はチオプロピオン酸エステル；トリス[2-(

10

20

30

40

50

- チオプロピオニルオキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス[2-(- チオグリコニルオキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス[2-(- チオプロピオニルオキシエトキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス[2-(- チオグリコニルオキシエトキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス[2-(- チオプロピオニルオキシ)プロピル]トリイソシアヌレート、トリス[2-(- チオグリコニルオキシ)プロピル]トリイソシアヌレート等の - SH基含有トリイソシアヌレート;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等の , - SH基含有化合物等が挙げられる。これらの中でもペンタエリスリトールテトラキス(- チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(- チオプロピオネート)、トリス[2-(- チオプロピオニルオキシエトキシ)エチル]トリイソシアヌレートなどの1種又は2種以上を用いるのが好ましい。メルカプタン化合物は、成分A、成分B及び成分Cの合計に対して、通常30重量%以下の割合で含有させる。

10

【0032】

また、シランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、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、 - (メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 - (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - 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メチルジエトキシシラン、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) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - 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、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。中でも、 - (メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 - (メタクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、 - (メタクリロキシプロピル)メチルジエトキシシラン、 - (メタクリロキシプロピル)トリエトキシシラン、 - (アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン等は分子中にメタクリルないしアクリル基を有しており、本発明に係る重合性組成物中の他のモノマーと共重合することができるので好ましい。シランカップリング剤は、成分A、成分B及び成分Cの合計に対して通常0.1~50重量%となるように含有させる。好ましくは1~20重量%、特に好ましくは1~20重量%である。0.1重量%よりも少ない場合には、これを含有させる効果が十分に得られず、また50重量%よりも多い場合には、硬化体の透明性などの光学特性が損なわれる恐れがある。

20

30

【0033】

本発明に係る重合性組成物は、公知の方法で重合硬化させて、硬化体とすることができる。具体的には、予め重合性組成物に加熱によりラジカルを発生する熱重合開始剤を添加しておき、加熱して重合させる方法(以下「熱重合」という場合がある)、予め重合性組成物に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しておき、活性エネルギー線を照射して重合させる方法(以下「光重合」という場合がある)等、ラジカル重合開始剤を予め添加しておき、重合させる方法が挙げられ、本発明においては光重合がより好ましい。

【0034】

熱重合開始剤としては、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)等を用いることができる。また光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、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を用いることができる。これらの中でも、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、ベンゾフェノンなどを用いるのが好ましい。

40

【0035】

これらの重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

50

光重合開始剤の添加量は、成分A、成分B及び成分Cの合計に対して通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%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、硬化体の複屈折を大きくするだけでなく色相も悪化するおそれがある。一方、少なすぎると組成物が十分に重合しないおそれがある。

【0036】

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となる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、モノマーの組成および光重合開始剤の種類、量に合わせて、200～400nmの紫外線を好ましくは0.1～200J/cm²の範囲で照射する。活性エネルギー線を複数回に分割して照射すると、より好ましい。すなわち1回目に全照射量の1/20～1/3程度を照射し、2回目以降に必要残量を照射すると、複屈折のより小さな硬化物が得られる。使用するランプとしては、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。

10

【0037】

重合をすみやかに完了させる目的で、光重合と熱重合を同時に行ってもよい。この場合には、活性エネルギー線照射と同時に重合性組成物を30～300の範囲で加熱して硬化を行う。この場合、重合性組成物には、重合を完結するために熱重合開始剤を添加してもよいが、大量に添加すると硬化物の複屈折の増大と色相の悪化をもたらすので、熱重合開始剤は、成分A、成分B及び成分Cの合計に対して0.1～2重量%、より好ましくは0.3～1重量%となるように用いられる。

20

【0038】

また、光重合後に、得られた硬化物を更に加熱してもよい。これにより重合反応の完結及び重合時に発生した内部歪みを低減することが可能である。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、通常、ガラス転移温度付近かそれ以下の温度が好ましい。加熱温度が高すぎると硬化物の色相悪化をもたらすおそれがある。

【0039】

本発明に係る重合性組成物は、接着剤として好適に用いることができる。対象となる被着物としては、例えばガラス、熱可塑性プラスチック材、熱硬化ないし光硬化性プラスチック材等が挙げられる。接着は、被着物間に本発明に係る重合性組成物を介在させ、光重合ないしは熱重合により硬化させればよい。

30

また本発明に係る重合性組成物は、接着剤の他に、各種コーティング剤、インキ、塗料として使用することができる。

【0040】

本発明に係る重合性組成物の硬化体は、光導波路として好適に使用することができる。導波路として用いる場合には、下記のようにして作ることができる。本発明の成分A、B及びC、さらに光重合開始剤、各種補助成分を所定量混合した重合性組成物を光導波路のクラッド材として使用する場合は、例えば導波部分が所定の寸法で凸状になったガラスないし金属、樹脂製の型を用いる。必要な厚み分の土手を形成し、型内に前述の重合性組成物を滴下し、上部を平滑なガラス板等で被せ、重合性組成物を封入する。その後活性エネルギー線を照射することにより、硬化させることができる。型から外しできた溝の部分に、屈折率を調節した同様の成分A、B及びC、さらに光重合開始剤、各種補助成分を混合した重合性組成物を滴下し、活性エネルギー線を照射して硬化させコア部とする。再びクラッド材と同じ組成の重合性組成物をもちい、コア部を包埋する。このときコア部の大きさは光通信の様式に応じて変更できる。例えばシングルモードで通信を行う場合には10μm程度が好ましい、またマルチモードで通信を行う場合には50μm程度が好ましい。また、コア部のみに本発明の材料を用いる場合には、クラッド材をガラスモールド品や射出成形にて形成した樹脂品を用いることもできる。平面導波路を作成する場合にはクラッド材をガラスや金属ないし、プリント基板などの上に塗布する。塗布の方法は公知の種々の方法を用いることができる。例えば刷毛塗り、アプリケーター、バーコーター、ロールコ

40

50

ーター、キッスコーター等による塗布法、エアースプレーによる塗布、浸漬・引き上げ法、キャスト法、スピンコート法などを用いることができる。塗布後に活性エネルギー線を照射して硬化させた後、前述したと同様にコア材を塗布して硬化。さらに必要に応じてクラッド材を再び塗布して硬化させて作成する。

本発明の硬化体は、光導波路の他に光学用シート、光学用プラスチック部材等に適した光硬化性部材に用いることが出来る。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。また硬化物の諸物性は下記の試験法により測定した。

(1) 耐熱性：4 × 4 × 1 mmの試験片を用いて、ガラス転移点T_gを圧縮法TMAにて圧子断面積0.5 mm²、荷重100 g、昇温速度10 /分で測定した。

(2) 損失：1.55 μmの光をサンプルに照射した時の透過率から下記により算出した。
損失 = - (10 / L) × log₁₀ (I / I₀) L：サンプル厚み (cm) I：透過光強度
I₀：入射光強度 (3) 屈折率：カルニュー社製精密屈折計KPR-2を用いて、波長587.6 nm光の屈折率を測定した。

【0042】

比較例 A

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート(成分A)50重量%、及び2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(成分B)50重量%を混合し、これに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド0.2重量%を混合して60℃にて均一になるまで攪拌した。このモノマー混合液を、スパーサーとして厚さ2 mmのシリコン板を用いたガラス型に注液しガラス面より40 cm上方から、出力40 W/cmのメタルハライドランプで5分間紫外線を照射した。結果を表1に示す。損失が少なく、耐熱性の高い硬化物が得られた。

実施例 1

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート(成分A)50重量%、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(成分B)15重量%、及び4,4'-ビス(4-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン(成分C)35重量%を混合し、これに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド0.2重量%を混合して、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比較例Aと同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表1に示す。損失が少なく耐熱性が高い硬化物が得られた。

【0043】

比較例 1

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート(成分A)100重量%に対し、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フォスフィンオキサイド0.2重量%を混合し、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比較例Aと同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表1に示す。耐熱性は高いが損失の大きい硬化物が得られた。

比較例 2

2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(成分B)100重量%に対し、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フォスフィンオキサイド0.2重量%を混合し、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比較例Aと同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表1に示す。損失は小さいが耐熱性が低い硬化物が得られた。

【0044】

比較例 3

4,4'-ビス(4-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン(成分C)100重量%に対し、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フォスフィンオキサイド0.2重量%を混合し、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比

10

20

30

40

50

較例 A と同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表 1 に示す。耐熱性は高いが損失の大きい硬化物が得られた。

比較例 4

ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート(成分 A) 50 重量%、及びメチルメタクリレート(MMA) 50 重量%を混合し、これに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド 0.2 重量%を混合して、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比較例 A と同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表 1 に示す。耐熱性は高いが損失が大きい硬化物が得られた。

比較例 5

2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(成分 B) 50 重量%、及びメチルメタクリレート(MMA) 50 重量%を混合し、これに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド 0.2 重量%を混合して、60℃にて均一になるまで攪拌した。以下は比較例 A と同様に注型成形して硬化物を得た。結果を表 1 に示す。損失は小さいが耐熱性が低い硬化物が得られた。

【0045】

【表 1】

表1

	成分A /重 量%	成分B /重 量%	成分C /重 量%	MMA /重 量%	開始剤 /重 量%	耐熱性 /Tg (°C)	損失/ (dB/c m)	屈折率
比較例 A	50	50	0	0	0.2	120	0.6	1.45
実施例 1	50	15	35	0	0.2	150	0.8	1.52
比較例 1	100	0	0	0	0.2	270	1.1	1.52
比較例 2	0	100	0	0	0.2	82	0.5	1.42
比較例 3	0	0	100	0	0.2	160	1.0	1.42
比較例 4	50	0	0	50	0.2	120	1.1	1.51
比較例 5	0	50	0	50	0.2	80	0.7	1.44

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性が高く、 $1.55\mu\text{m}$ の光に対して損失の小さい光学材料を提供することができる。また、屈折率を自由に設計することができる。従って本発明に係る重合性組成物の硬化物は、光通信の部材として好適に用いることができる。

以上

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 136062 (JP, A)
特開平10 - 077321 (JP, A)
特開平10 - 071667 (JP, A)
特開平10 - 144469 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00-70

WPI

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)