

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/102287 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01) C08F 220/32 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052829
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 10 日(10.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-031106 2010 年 2 月 16 日(16.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保隆司 (KUBO, Takashi) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 竹中啓起 (TAKENAKA, Hiroki) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED MATERIAL

(54) 発明の名称: 硬化性組成物及び硬化物

(57) Abstract: Disclosed is a curable composition which produces a cured resin with high Abbe numbers, a high light transmission index and a high refractive index with optical and physical characteristics resistant to change under high temperature conditions. The curable composition contains an epoxy compound (A) with an alicycle in one molecule, a (meth)acryl ester (B) with an alicycle in one molecule, and a (meth)acryl ester (C) with an epoxy group in one molecule. The (meth)acryl ester (C) with an epoxy group in one molecule can use at least one compound selected from a (meth)acryl ester containing an alicyclic epoxy group and a (meth)acryl ester containing a glycidyl group.

(57) 要約: 高い光線透過率及び屈折率を有するとともに、高温条件下においても光学特性や物理特性が変化しにくいという特性を有する高アッベ数の硬化樹脂を得ることのできる硬化性組成物を提供する。本発明の硬化性組成物は、分子内に脂環を有するエポキシ化合物 (A) と、分子内に脂環を有する (メタ) アクリル酸エステル (B) と、分子内にエポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル (C) とを含むことを特徴とする。前記分子内にエポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル (C) として、脂環エポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル、及びグリシジル基を有する (メタ) アクリル酸エステルから選択された少なくとも 1 種の化合物を使用できる。



WO 2011/102287 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、その硬化物、及び光学部材に関する。より詳しくは、光学特性及び物理特性に優れると共に、高温下でも該光学特性及び物理特性が低下しない硬化物を形成できる硬化性組成物、該硬化性組成物を硬化して得られる硬化樹脂、及び該硬化樹脂からなるレンズ等の光学部材に関する。

背景技術

[0002] 硬化性組成物は、プラスチック材料として、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料、塗料、接着剤、封止材等に用いられており、近年はレンズ等の光学部材用の材料としても注目されている。

[0003] 硬化性組成物をプラスチックレンズ材料として用いた例として、フルオレン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするプラスチックレンズ材料が知られている（特許文献１）。このプラスチックレンズ材料においては、フルオレン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルの粘度が高いため、主鎖にアルキレンオキシド基を有するビニル化合物や単官能のラジカル重合性モノマーを添加することにより粘度を低下させて成形体を作製している。しかし、このような組成物では、屈折率が振れたり、低下するという問題が生じる。また、硬化収縮が大きく、吸湿率も高いという問題もあった。

[0004] 特許文献２には、上記のような芳香環を有する（メタ）アクリル酸エステルを主体とする硬化組成物の有する問題を解決するため、芳香環を有する（メタ）アクリル酸エステルとカチオン重合性化合物とを併用した硬化性組成物を提案している。この組成物によれば、硬化速度の向上、低粘度化による作業性の向上、硬化物の硬化収縮の抑制、高い屈折率の維持がある程度達成

される。この組成物から得られるプラスチックレンズはアッベ数40以下の低アッベ数レンズとして用いられる。しかしながら、この組成物を硬化して得られるプラスチックレンズは耐熱性が十分とは言えず、高温下では形状が変化したり、光線透過率が著しく低下する。そのため、例えば、カメラ付き携帯電話等はリフロー方式によるハンダ付け工程（実装工程）を経て製造されるが、その工程温度（260℃程度）に耐えることができないため、ハンダ付け工程後に別途作製されたカメラモジュールをコネクタにより接続する工程が必要となる。また、アッベ数が45以上である高アッベ数の樹脂材料はあるが、リフロー方式に耐えうる耐熱性に優れたプラスチック材料はほとんど知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3130555号明細書

特許文献2：特開2009-235196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、高い光線透過率及び屈折率を有するとともに、高温条件下においても光学特性や物理特性が変化しにくいという特性をもつ45以上のアッベ数を有する高アッベ数の硬化樹脂（以下、「45以上のアッベ数を有する高アッベ数の硬化樹脂」を、単に「高アッベ数の硬化樹脂」と称することがある）を得ることのできる硬化性組成物を提供することにある。

[0007] 本発明の他の目的は、リフロー方式によるハンダ付け等の高温条件下においても光学特性や物理特性が変化しにくいという特性を有する高アッベ数の硬化樹脂、及び該硬化樹脂からなる光学部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造のエポキシ化合物と、特定構造の（メタ）アクリル酸エステルと、分子内にエポ

キシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとを含む硬化性組成物を硬化させると、高い光線透過率及び屈折率を有するとともに、例えば260℃程度の高温条件下においても光学特性や物理特性が変化しにくい性質を有する高アッペ数の硬化樹脂が得られることを見だし、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）と、分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）とを含むことを特徴とする硬化性組成物を提供する。

[0010] 分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）として、例えば、脂環エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及びグリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の化合物を使用できる。

[0011] 前記分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）として、例えば、脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物、脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物、及び脂環とグリシジルーテル基を有するエポキシ化合物から選択された少なくとも1種のエポキシ化合物を使用できる。

[0012] 分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）としては、分子内に脂環を有する多官能の（メタ）アクリル酸エステルであるのが好ましい。

[0013] 本発明は、また、前記の硬化性組成物を硬化して得られる硬化樹脂を提供する。

[0014] 本発明は、さらに、前記の硬化樹脂からなる光学部材を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明の硬化性組成物によれば、硬化により、高い光線透過率及び屈折率を有するとともに、例えば260℃程度の高温条件下においても光学特性（光線透過率、屈折率、アッペ数等）や物理特性が変化しにくいという特性を有する高アッペ数の硬化樹脂を得ることができる。このような硬化樹脂は、リフロー方式によるハンダ付け工程に供しても黄変しにくく、また形状変化

しにくいため、特に、レンズ等の光学部材の用途に使用できる。例えば、本発明の硬化樹脂からなるレンズをカメラ付き携帯電話のレンズとして用いる場合、リフロー方式によるハンダ付け工程（実装工程）においてカメラモジュールを同時に実装することが可能となり、ハンダ付け工程後に行われているコネクタによるカメラモジュールの接続工程を省略することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の硬化性組成物は、分子内に脂環（脂肪族炭素環）を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に脂環（脂肪族炭素環）を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）と、分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）とを含んでいる。

[0017] 本発明では、カチオン重合性化合物（カチオン硬化性化合物）である分子内に脂環を有するエポキシ化合物と、ラジカル重合性化合物（ラジカル硬化性化合物）である分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステルとを組み合わせ用いるため、硬化により、高い透過率及び屈折率を有する高アッペ数の硬化樹脂が得られる。また、この硬化樹脂は、カチオン重合性化合物のみから得られる硬化物と比較して、強度が高く、耐溶剤性にすぐれるとともに、ラジカル重合性化合物のみから得られる硬化物と比較して、硬化収縮率及び吸湿性が低いという利点を有する。また、本発明では、これらの重合性化合物に加え、さらに、分子内にカチオン重合性基であるエポキシ基とラジカル重合性基である（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する重合性化合物を配合するので、この重合性化合物がカチオン硬化樹脂とラジカル硬化樹脂の架橋剤として作用し、硬化樹脂の耐熱性が著しく向上し、高温下でも光学特性（光線透過率、屈折率、アッペ数等）や物理特性が変化しにくい硬化樹脂を得ることができる。

[0018] [分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）]

分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）としては、分子内に脂環とエポキシ基とを有する化合物であれば特に限定されない（但し、分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルは除く）。分子内に脂環を有す

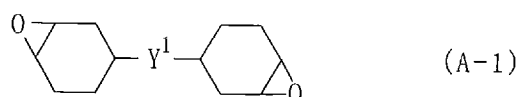
るエポキシ化合物（A）は芳香環を有しないのが好ましい。分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）は単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）としては、分子内にエポキシ基を2以上有する多官能のエポキシ化合物が好ましい。

[0019] 分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）としては、（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する脂環式エポキシ化合物、（ii）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物、（iii）脂環とグリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物などが挙げられる。

[0020] 脂環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環などの単環の脂環（3～15員、好ましくは5～6員程度のシクロアルカン環等）；デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロインデン環（ビスクロ[4.3.0]ノナン環）、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環（ビスクロ[2.2.1]ヘプタン環）、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスクロ[3.3.0]オクタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン環などの多環（2～4環程度）の脂環（橋かけ炭素環）などが挙げられる。また、前記脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン8-（又は9）イル基（エポキシ化ジシクロペンタジエニル基）などが挙げられる。

[0021] 前記脂環エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物（i）として、下記式（A-1）で表される化合物（2つの脂環エポキシ基が単結合で又は連結基を介して結合している化合物）が挙げられる。

[0022] [化1]

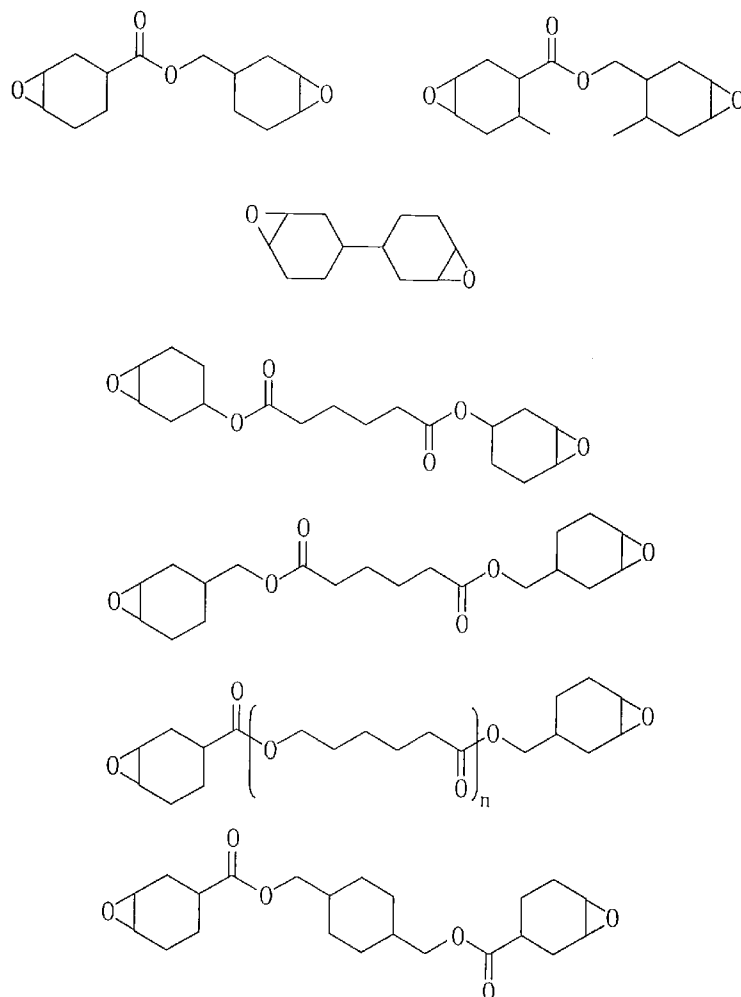


[0023] 上記式中、Y¹は単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、カルボニル基（—C(=O)—）、エーテル結合（—O—）、エステル結合（—C(=O)O—）、アミド結合（—C(=O)NH—）、カーボネート結合（—O—C(=O)—）、及びこれらが複数個結合した基等が挙げられる。2価の炭化水素基としては、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、C₁₋₆アルキレン基）；1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基などの2価の脂環式炭化水素基（特に、2価のシクロアルキレン基）；これらが複数個結合した基などが例示される。

[0024] 式（A-1）で表される化合物に含まれる代表的な化合物を下に示す。

[0025]

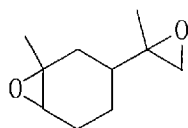
[化2]



[0026] なお、上記式中、 n は1～30の整数である。

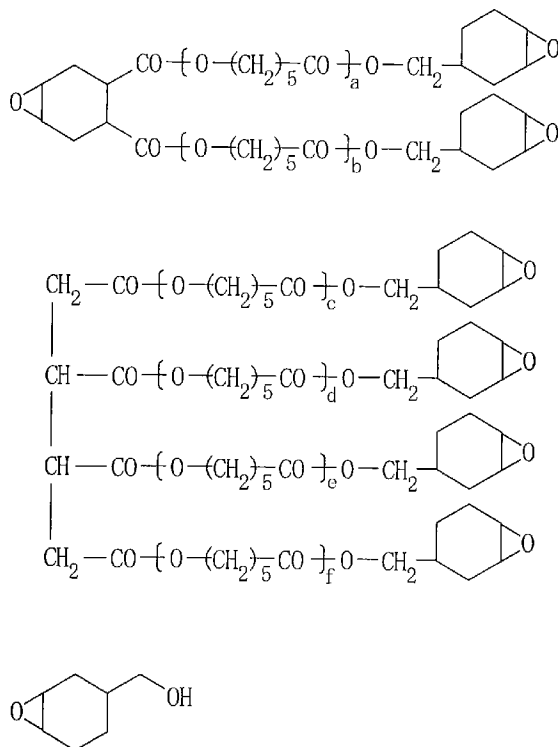
[0027] 脂環式エポキシ化合物としては、ほかに、分子内に脂環と2以上のエポキシ基を有し且つ2以上のエポキシ基のうち1つのみが脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）である化合物が挙げられる。この代表的な化合物（リモネンジエポキシド）を下に示す。

[0028] [化3]



[0029] また、脂環式エポキシ化合物として、以下のような、3以上の脂環エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物や、脂環エポキシ基を1つのみ有し、他にエポキシ基を有しない脂環式エポキシ化合物を用いることもできる。

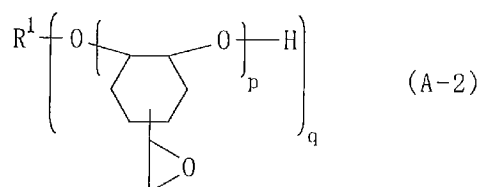
[0030] [化4]



[0031] なお、上記式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f は、0～30の整数である。

[0032] 前記脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物 (ii) としては、例えば、下記式 (A-2) で表される化合物が挙げられる。

[0033] [化5]



[0034] 上記式中、 R^1 は q 価のアルコール [$\text{R}^1-(\text{OH})_q$] から q 個のOHを除した基、 p は1～30の整数、 q は1～10の整数を示す。 q 個の括弧内の基において、 p はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 q 価のアルコ

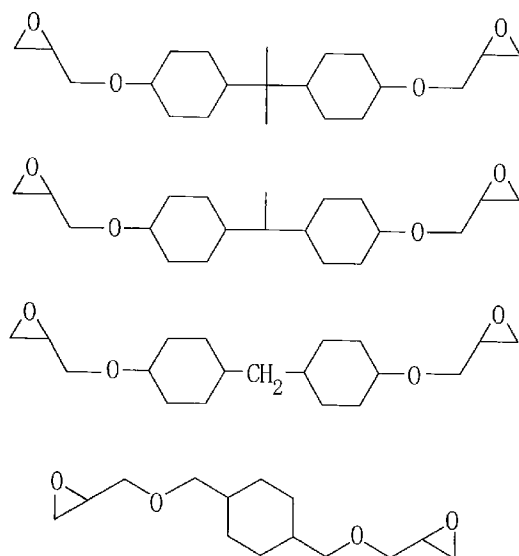
ール $[R^1-(OH)_q]$ としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等の1価のアルコール；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の2価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどの3価以上のアルコールが挙げられる。前記アルコールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。前記アルコールとしては、炭素数1～10の脂肪族アルコール（特に、トリメチロールプロパン等の脂肪族多価アルコール）が好ましい。

[0035] 脂環とグリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物 (iii) としては、脂環式アルコール（特に、脂環式多価アルコール）のグリシジルエーテルが挙げられる。この化合物は、分子内に芳香環とエポキシ基を有するエポキシ化合物（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール等のビスフェノール類と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂など）の芳香環が核水素化された化合物であってもよい。

[0036] 脂環とグリシジルエーテル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ化合物 (iii) として、以下の化合物が例示される。

[0037]

[化6]



[0038] 本発明の硬化性組成物における分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）の割合は、硬化樹脂の用途等によっても異なるが、硬化性組成物全体（又は、硬化性化合物の総量）に対して、例えば、10～70重量%、好ましくは20～60重量%、さらに好ましくは30～50重量%程度である。分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）の量が少なすぎると、成形性の点で問題となる硬化収縮が大きくなるとともに、吸湿性が大きくなり耐湿性が低下するなどの問題が生じやすい。また、分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）の量が多すぎると、後述するリフロー条件下などの高温下における光学特性の変化量が大きくなり、耐熱性の点で問題が生じやすい。

[0039] [分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）]

分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）としては、分子内に脂環と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物であれば特に限定されない（但し、分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルは除く）。分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）は芳香環を有しないのが好ましい。分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）は単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）としては、分子内に（メタ）

アクリロイルオキシ基を2以上有する多官能の（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

[0040] また、分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）としては、分子内に脂環を有するアクリル酸エステルであるのがより好ましい。アクリロイルオキシ基を有する単量体とメタクリロイルオキシ基を有する単量体のラジカル重合速度を比較すると、前者の方が遅い。一方、一般に、ラジカル重合の反応速度とカチオン重合の反応速度とを比較すると、ラジカル重合の方が速い。本発明のように、ラジカル重合とカチオン重合とが並行して進行する系では、硬化樹脂の物性等の点から、ラジカル重合とカチオン重合とができるだけ均等に進行するのが好ましい。ラジカル重合が先に進行すると、生成する硬化樹脂の硬化収縮率が大きくなるとともに、ラジカル重合の完了後にも未反応のカチオン重合性基が多く残存するため、硬化後の加熱処理でカチオン重合性基の反応や分解が起こり、硬化樹脂の物性が損なわれる場合がある。このため、分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）としては、分子内に脂環を有するアクリル酸エステルがより好ましい。

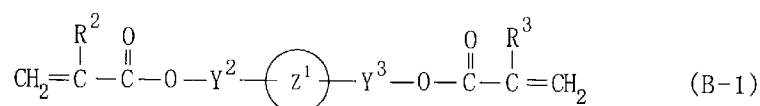
[0041] 上記脂環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環などの単環の脂環（3～15員、好ましくは5～6員程度のシクロアルカン環等）；デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロインデン環（ビスクロ〔4. 3. 0〕ノナン環）、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環（ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン環）、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスクロ〔3. 3. 0〕オクタン環、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン環、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2,7}〕ウンデカン環などの多環（2～4環程度）の脂環（橋架け炭素環）などが挙げられる。

[0042] 分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）において、脂環と（メタ）アクリロイルオキシ基は直接結合していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、カル

ボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、エステル結合（ $-\text{COO}-$ ）、アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{OCOO}-$ ）、及びこれらが複数個結合した基等が挙げられる。2価の炭化水素基としては、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、 C_{1-10} アルキレン基、好ましくは C_{1-6} アルキレン基）；1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基などの2価の脂環式炭化水素基（特に、2価のシクロアルキレン基）；これらが複数個結合した基などが例示される。

[0043] 分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）として、例えば、下記式（B-1）で表される化合物が挙げられる。

[0044] [化7]



[0045] 上記式中、環 Z^1 は脂環を示し、 Y^2 、 Y^3 は、同一又は異なって、単結合又は連結基を示す。環 Z^1 における脂環としては、上記例示の脂環が挙げられる。環 Z^1 としては、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン環等の多環の脂環（橋架け炭素環）が好ましい。

[0046] Y^2 、 Y^3 における連結基としては、上記例示の連結基が挙げられる。 Y^2 、 Y^3 における連結基としては、特に、2価の炭化水素基（特に、アルキレン基）、又は1若しくは2以上の2価の炭化水素基（特に、アルキレン基）と1若しくは2以上の酸素原子（ $-\text{O}-$ ）が結合した基が好ましい。

[0047] 式（B-1）で表される化合物の代表的な例として、1, 4-シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレー

ト、1, 3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0048] 分子内に脂環を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンメタノール(メタ)アクリレート、1-アダマンタノール(メタ)アクリレート、1-アダマンタンメタノール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンメタノール(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]、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどの単官能の(メタ)アクリル酸エステルも使用できる。

[0049] 本発明の硬化性組成物における分子内に脂環を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)の割合は、硬化樹脂の用途等によっても異なるが、硬化性組成物全体(又は、硬化性化合物の総量)に対して、例えば、10~70重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは30~50重量%程度である。分子内に脂環を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)の量が少なすぎると、後述するリフロー条件下などの高温下における光学特性の変化量が大きくなり、耐熱性の点で問題が生じやすい。また、分子内に脂環を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)の量が多すぎると、成形性の点で問題となる硬化収縮が大きくなるとともに、吸湿性が大きくなり耐湿性が低下するなどの問題が生じやすい。

[0050] [分子内にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(C)]

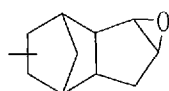
分子内にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(C)としては、分子内にエポキシ基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する化合物であれば特に限定されない。分子内にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(C)は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0051] 分子内にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(C)としては、上記分子内に脂環を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)の場合と同

様の理由（ラジカル重合とカチオン重合とをできるだけ均等に進行させるという理由）から、分子内にエポキシ基を有するアクリル酸エステルであるのがより好ましい。

[0052] 分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）として、例えば、（i）脂環エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、（ii）グリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。脂環エポキシ基としては、脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基であれば特に限定されない。脂環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロドデカン環などの単環の脂環（3～15員、好ましくは5～6員程度のシクロアルカン環等）；デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロインデン環（ビスクロ[4.3.0]ノナン環）、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロフェナントレン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環（ビスクロ[2.2.1]ヘプタン環）、イソボルナン環、アダマンタン環、ビスクロ[3.3.0]オクタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカン環などの多環（2～4環程度）の脂環（橋架け炭素環）などが挙げられる。脂環エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、下記式（a）で表される3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン8-（又は9）イル基などが挙げられる。脂環エポキシ基としては、式（a）で表される3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン8-（又は9）イル基などの、橋架け炭素環と該橋架け炭素環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基とからなる脂環エポキシ基であるのが好ましい。

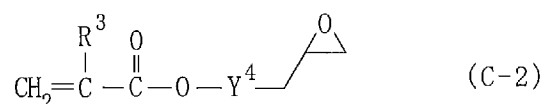
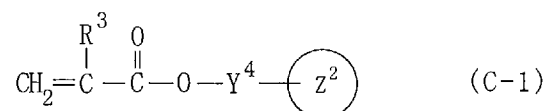
[0053] [化8]



(a)

[0054] 前記脂環エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（i）として、下記式（C-1）で表される化合物が例示される。グリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（ii）として、下記式（C-2）で表される化合物が例示される。

[0055] [化9]



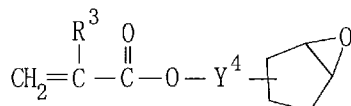
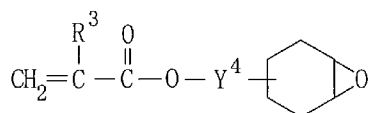
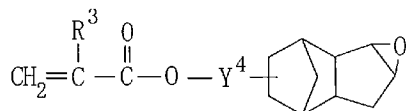
[0056] 上記式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 Y^4 は単結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は、1若しくは2以上の炭素数1～10のアルキレン基と1若しくは2以上の酸素原子（—O—）とが結合した基を示し、環 Z^2 は脂環エポキシ基を示す。 Y^4 における炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

[0057] Y^4 としては、特に、単結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～6のアルキレンオキシ基（酸素原子が右端）、炭素数1～6のアルキレンオキシ基が複数個（例えば、2～20程度）結合したポリアルキレンオキシ基（末端酸素原子が右端）であるのが好ましい。

[0058] 式（C-1）で表される化合物のより具体的な例として以下の化合物が挙げられる。

[0059]

[化10]



[0060] 上記式中、 R^3 、 Y^4 は前記と同じである。

[0061] グリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（ii）のより具体的な例として、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0062] 本発明の硬化性組成物における分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）の割合は、硬化性組成物全体（又は、硬化性化合物の総量）に対して、例えば、1～50重量%、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%程度である。分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）の量が上記の範囲内にあると、カチオン硬化樹脂とラジカル硬化樹脂のそれぞれの硬化樹脂のメリットを維持したまま、上記（C）成分の架橋剤としての作用により、硬化樹脂の耐熱性をより向上させることができる。

[0063] [他の成分]

本発明の硬化性組成物は、硬化樹脂の光学特性、物理特性を損なわない範囲で、上記（A）、（B）、（C）成分以外の他の硬化性化合物（カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物等）を含んでいてもよい。また、本発明の硬化性組成物は、使用する硬化性化合物の種類等に応じて、カチオン重合開始剤、硬化剤、硬化促進剤、ラジカル重合開始剤、光増感剤、各種添加剤を含んでいてもよい。

[0064] 本発明の硬化性組成物中の硬化性化合物の総量に対する前記（A）、（B）及び（C）成分の総量の割合は、例えば60重量%以上、好ましくは80

重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。また、本発明の硬化性組成物全量に対する前記（A）、（B）及び（C）成分の総量の割合は、例えば60重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

[0065] カチオン重合開始剤は、加熱又は光によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤（硬化触媒；酸発生剤）である。カチオン重合開始剤としては熱カチオン重合開始剤が好ましい。カチオン重合開始剤の配合量は、硬化性組成物全体に対して、例えば0～15重量%、好ましくは0.01～10重量%である。この範囲で配合することにより、耐熱性、透明性、耐候性等の良好な硬化物を得ることができる。

[0066] 上記カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールジアゾニウム塩〔例えば、PP-33、旭電化工業（株）製〕、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩〔例えば、FC-509、スリーエム（株）製〕、UVE1014〔G.E.（株）製〕、CP-66、CP-77〔旭電化工業（株）製〕、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L〔三新化学工業（株）製〕、アレンーイオン錯体〔例えば、CG-24-61チバガイギー（株）製〕が挙げられる。さらに、アルミニウムやチタンなど金属とアセト酢酸エステルまたはジケトン類とのキレート化合物とシラノールまたはフェノール類との系も使用される。キレート化合物としては、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスアセト酢酸エチル等がある。シラノールまたはフェノール類としては、トリフェニルシラノールやビスフェノールS等が挙げられる。

[0067] 硬化剤としては酸無水物を使用できる。酸無水物としては、一般にエポキシ化合物の硬化に使用されるものを用いることができるが、常温で液状のものが好ましく、具体的には、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。また、本発明の硬化性組成物の含浸性に悪影響を与えない範囲で、常温で固体の酸無水物、

例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等を使用することができる。常温で固体の酸無水物を使用する場合には、常温で液状の酸無水物に溶解させ、常温で液状の混合物として使用することが好ましい。硬化剤の配合量は、硬化性組成物中のカチオン硬化性化合物の種類及び量によっても異なるが、硬化性組成物全体に対して、例えば、0～60重量%、好ましくは5～40重量%程度である。

[0068] 硬化促進剤は、硬化剤として酸無水物を用いる際、硬化反応を促進する機能を有する化合物である。硬化促進剤は、一般に使用されるものであれば特に制限はないが、例えば、ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤（1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7（DBU）又はその塩）、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン、2-エチルー4-メチルイミダゾール、1-シアノエチルー2-エチルー4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、三級アミン塩、四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛等の金属塩等が挙げられる。これらの中でも、ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤が好ましい。硬化促進剤の配合量は、硬化性組成物全体に対して、例えば、0～5重量%、好ましくは0. 05～3重量%程度である。配合量が少なすぎると硬化促進効果が不十分となる場合があり、また多すぎると、硬化物における色相が悪化する場合がある。

[0069] ラジカル重合開始剤（ラジカル発生剤）としては、光又は熱ラジカル重合開始剤として公知慣用のものを用いることができる。代表的な光ラジカル重合開始剤としては、例えば、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、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン・ベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-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-メチルー1-[4-(メチ

ルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オンなどのアセトフェノン類; 2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - ターシャリーブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノンなどのアントラキノン類; 2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - イソプロピルチオキサントンなど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などのケタール類; ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類; キサントン類; 1, 7 - ビス (9 - アクリジニル) ヘプタンなどが挙げられる。

[0070] 代表的な熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジアシルペルオキシド類、ペルオキシジカーボネート類、アルキルペルエステル類、ジアルキルペルオキシド類、ペルケタール類、ケトンペルオキシド類およびアルキルヒドロペルオキシドの形態の有機過酸化物などが挙げられる。これらの熱重合開始剤の具体例としては、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、過安息香酸 *t* - ブチルおよびアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0071] ラジカル重合開始剤の市販品には、例えば光ラジカル重合開始剤として、C i b a 社から入手可能な I r g a c u r e (登録商標) 184 (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、I r g a c u r e (登録商標) 500 (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン)、および I r g a c u r e (登録商標) タイプのその他の光重合開始剤; D a r o c u r (登録商標) 1173、1116、1398、1174 および 1020 (M e r c k 社から入手可能) 等が挙げられる。

[0072] ラジカル重合開始剤の配合量は、硬化性組成物中のラジカル重合性化合物の種類及び量などによって異なるが、硬化性組成物全体に対して、例えば 0.1 ~ 20 重量% 程度である。

[0073] 光増感剤は、光重合開始剤と組み合わせて用いることが好ましい。光増感剤としては、光増感剤として公知慣用のものを利用でき、例えば、N, N -

ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー４－ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの第３級アミン類などが挙げられる。これらの光増感剤は１種あるいは２種以上と組み合わせて用いることができる。光増感剤の含有量は、特に限定されないが、硬化性組成物全体に対して、例えば０．１～５重量％程度である。

[0074] 本発明の硬化性組成物に添加してもよい添加剤としては、例えば、オルガノシロキサン化合物、金属酸化物粒子、ゴム粒子、シリコーン系やフッ素系の消泡剤、シランカップリング剤、充填剤、可塑剤、レベリング剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料等を挙げることができる。これら各種の添加剤の配合量は硬化性組成物全体に対して、例えば５重量％以下である。本発明の硬化性組成物は溶媒を含んでいてもよいが、あまり多いと硬化樹脂に気泡が生じる場合があるので、好ましくは硬化性組成物全体に対して１０重量％以下、特に１重量％以下である。

[0075] 本発明の硬化性組成物は、例えば、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）成分、必要に応じて加えられるカチオン重合開始剤、硬化剤、硬化促進剤、ラジカル重合開始剤、光増感剤、各種添加剤等を配合して、必要に応じて真空下で気泡を排除しつつ、攪拌・混合することにより調製される。攪拌・混合する際の温度は、例えば、１０～６０℃程度である。攪拌・混合には、公知の装置、例えば、自転公転型ミキサー、１軸又は多軸エクストルーダー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディソルバーなどを使用できる。

[0076] 本発明の硬化性組成物によれば、光学特性、物理特性の何れにも優れる硬化樹脂を得ることができる。得られる硬化樹脂の光線透過率（４００nm）は、例えば８０％以上（好ましくは８５％以上）、内部透過率（４００nm）は、例えば８５％以上（好ましくは９０％以上）、屈折率（５８９nm）は、例えば１．４５以上（好ましくは１．５０以上）、アッペ数は、例えば４５以上（好ましくは５０以上）であり、高い透明性や解像度を有する光学

特性に優れた硬化樹脂となりうる。また、吸水率は、例えば2重量%以下（好ましくは1重量%以下）、ガラス転移点は、例えば100℃以上（好ましくは120℃以上）、線膨張係数は、例えば120 ppm/K以下（好ましくは、100 ppm/K以下）、硬化収縮率は、例えば10%以下（好ましくは8%以下）であり、成形性や耐湿性といった観点でも優れた硬化樹脂となりうる。また、この硬化樹脂を高温条件下（例えば、260℃程度）においても、光線透過率、屈折率、アッペ数はほとんど変化せず、形状も変化しない。

[0077] 本発明のカチオン硬化性組成物は、硬化により高温下でも光学特性や物理特性が変化しにくい硬化樹脂が得られるため、特に、光学用途（光学材料用途）、オプトデバイス用途、表示デバイス用途、電気・電子部品材料用途等に好適に使用できる。

[0078] レンズの屈折率は光の波長によって異なり、像にズレ（滲みやぼやけ）が生じる現象（色収差）が発生する。この色収差の影響を少なくするため、通常のレンズは高アッペ数のレンズ樹脂と低アッペ数のレンズ樹脂とを組合せ、色収差を補正する構造となっている。カメラに使用するレンズのガラスは、アッペ数によってガラスを2つに分類し、一般に、アッペ数が50以下のものをフリントガラス、50以上のものをクラウンガラスと称している。本発明の硬化性組成物から得られる硬化樹脂は、高アッペ数のレンズ用樹脂として好適に使用できる。

[0079] 本発明の硬化物は、上記硬化性組成物を硬化することにより得ることができる。硬化の方法としては、硬化性組成物中の硬化性化合物の種類等に応じ、公知の硬化法から適当な方法を選択することができる。例えば、上記硬化性組成物を硬化物の形状に合わせた金型に入れ、活性エネルギー線（例えば、紫外線）を照射して硬化させ、さらに、加熱して目的の硬化物を得ることができる。また、加熱のみで目的の硬化物を得ることもできる。なお、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、その照射量は、例えば、1000～4000 mJ/cm²程度である。また、加熱温度は、硬化性化合物の種類

によっても異なるが、例えば、80～200℃、好ましくは110～160℃程度である。なお、硬化物を金型から取り出した後、ポストキュア（ベーク）を行ってもよい。

[0080] 本発明の硬化物は、前記のように、例えば260℃程度の高温下にあっても光学特性や物理特性が変化しにくいので、光学部材として好適に用いられる。光学部材としては、例えば、カメラ（車載カメラ、デジタルカメラ、PC用カメラ、携帯電話用カメラ、監視カメラ等）の撮像用レンズ、メガネレンズ、フィルター、回折格子、プリズム、光案内子、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ、表示装置用カバーガラス、フォトセンサー、フォトスイッチ、LED、発光素子、光導波路、光分割器、光ファイバー接着剤、表示素子用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、ディスプレイ保護膜、ディスプレイバックライト、導光板、反射防止フィルムなどが挙げられる。

実施例

[0081] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0082] 実施例 1

エポキシ化合物 [2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキサン付加物、前記式 (A-2) で表される化合物に含まれる; ダイセル化学工業社製、商品名「EHPE3150」] を30重量部、(メタ) アクリル酸エステル [トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジメタノールジアクリレート、前記式 (B-1) で表される化合物に含まれる; ダイセル・サイテック社製、商品名「IRR214K」] を50重量部、エポキシ基を有する(メタ) アクリル酸エステル [エポキシ化ジシクロペンテニルアクリレート (=3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルアクリレート及び3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-9-イルアクリレート、前記式 (C-1) で表される化合物に含まれる; ダイセル化学工業社製、商品名「E-

DCPA」]を20重量部、酸発生剤（アリールスルホニウム塩系酸発生剤；サンアプロ社製、商品名「CPI-100P」）を1重量部、ラジカル発生剤（アセトフェノン系ラジカル発生剤；チバ・ガイギー社製、商品名「イルガキュア184」）を1重量部の割合で配合し、自転公転型ミキサーで攪拌・混合することにより均一で透明な硬化性組成物（光学材料組成液）を得た。次いで、得られた光学材料組成液を予め離型剤を塗布し蒸着させた厚さ0.5mmのガラス製の型に注型した。

次いで、注型した光学材料組成液に紫外線を照射（照射量；2,600mJ/cm²）し硬化樹脂を作製し、さらに作製した硬化物を大気雰囲気下、160℃で1時間加熱を行い、厚さ0.5mmの板状の透明で均一な硬化樹脂を得た。この硬化樹脂は簡単にガラスの型より離型できた。得られた硬化樹脂を後述の評価に供した。

[0083] 実施例2

エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、グリシジルメタクリレートを用いたこと以外は実施例1と同様にして硬化樹脂を得た。

[0084] 比較例1

硬化性化合物として、エポキシ化合物〔2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物、前記式（A-2）で表される化合物に含まれる；ダイセル化学工業社製、商品名「EHPE3150」]を30重量部、（メタ）アクリル酸エステル〔トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカンジメタノールジアクリレート、前記式（B-1）で表される化合物に含まれる；ダイセル・サイテック社製、商品名「IRR214K」]を70重量部用い、エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルを配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして硬化樹脂を得た。

[0085] 実施例及び比較例で得られた硬化樹脂の諸特性、耐熱試験（リフロー条件下での耐黄変性評価）を、以下の方法及び条件で行った。結果を表1に示す。

[0086] (1) 樹脂表面の形状

硬化樹脂の樹脂表面の脈離の有無を目視により調べた。なお、脈離とは光学的不均質な状態を意味し、硬化樹脂表面に観測されるしわ・ゆらぎを指す。

[0087] (2) 内部透過率

硬化樹脂の内部透過率は、以下の式によって算出した。

$$\text{内部透過率 (400 nm)} = 400 \text{ nm における光線透過率} / (1 - r)^2$$

$$r = \{ (n - 1) / (n + 1) \}^2$$

n は 400 nm における屈折率である。400 nm における光線透過率は、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名「U-3900」）を用いて測定し、屈折率は以下の（3）の方法で測定した 400 nm における屈折率の値を用いた。

[0088] (3) 屈折率

硬化樹脂の屈折率は、JIS K7142 に準拠した方法で、屈折率計（メトリコン社製、商品名「Model 2010」）を用いて、25℃における 589 nm の屈折率を測定した。

[0089] (4) 線膨張係数

硬化樹脂の線膨張係数は、TMA 測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、商品名「TMA/SS100」）を用い、昇温速度 5℃/min、測定温度範囲 30℃～250℃で熱膨張率を測定し、低温側の直線の勾配を線膨張係数として表した。

[0090] (5) 吸水率

硬化樹脂の吸水率は、JIS K7209 に準拠した方法で測定した。

[0091] (6) 弾性率

硬化樹脂の弾性率は、固体粘弾性測定装置（ティー・エイ・インストルメント社製、商品名「RSAIII」）を用い、昇温速度 5℃/min、測定温度範囲 -30℃～270℃で動的粘弾性特性を測定し、25℃での弾性率を読

み取った。

[0092] (7) ガラス転移温度

硬化樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定装置（ティー・エイ・インスツルメント社製、商品名「Q2000」）を用い、事前処理（昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で -50°C から 250°C まで加熱ならびに、冷却速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 250°C から -50°C まで冷却）を行った後に、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定温度範囲 $-50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ で測定した。

[0093] (8) アッベ数

硬化樹脂のアッベ数は下の式によって算出した。

$$\text{アッベ数} = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

式中、 n_d は 589.2 nm における屈折率、 n_F は 486.1 nm における屈折率、 n_C は 656.3 nm における屈折率を示す。なお、屈折率としては、上記の (3) の方法で測定したそれぞれの波長における屈折率の値を用いた。

[0094] (9) 耐熱試験（リフロー条件下での耐黄変性評価）

硬化樹脂を予め 270°C に加熱したオーブンに大気雰囲気下で 1 分間保持する耐熱試験を連続して 3 回行った後、耐熱試験に供した硬化樹脂の 400 nm における透過率ならびに 400 nm における屈折率を測定し、内部透過率を算出した。

以下の式より算出される内部透過率の減少率を黄変率として、リフロー条件下での耐黄変性を評価した。

$$\text{内部透過率の減少率 (\%)} = (\text{耐熱試験前の内部透過率} - \text{耐熱試験後の内部透過率}) / (\text{耐熱試験前の内部透過率}) \cdot 100$$

[0095]

[表1]

表 1		実施例 1	実施例 2	比較例 1
耐熱試験前の 硬化樹脂	樹脂表面の脈離の有無	無	無	無
	内部透過率 (400nm) (%)	98.3	98.6	97.6
	屈折率 (589nm)	1.5245	1.5212	1.5292
	アッベ数	53.9	54.0	51.4
	吸水率 (%)	1.1	1.4	1.1
	ガラス転移温度 (°C)	122	123	105
	線膨張係数 (ppm/K)	97	104	97
耐熱試験後の 硬化樹脂	弾性率 (GPa)	2.9	2.8	3.1
	内部透過率 (400nm) (%)	87.0	91.9	82.8
	黄変率 (%)	11.5	6.8	15.1

[0096] 脂環を有するエポキシ化合物と、脂環を有する（メタ）アクリル酸エステルと、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物とを用いた実施例 1、2 の硬化性組成物では、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物を用いない比較例 1 の硬化性組成物と比較して、ガラス転移温度が極めて高い硬化樹脂が得られ、耐熱試験後も比較的高い光線透過率を維持するなど耐熱性が高い硬化樹脂を得ることができる。このように、脂環を有するエポキシ化合物と、脂環を有する（メタ）アクリル酸エステルと、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物とを用いた硬化性組成物から得られる硬化樹脂は、耐熱性が高く且つ高い透明性を有しているため、レンズユニットな

どの光学用途やオプトデバイス用途等の様々な用途に好適に用いることができる。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の硬化性組成物によれば、硬化により、高い光線透過率及び屈折率を有するとともに、高温条件下においても光学特性（光線透過率、屈折率、アッペ数等）や物理特性が変化しにくいという特性を有する高アッペ数の硬化樹脂を得ることができるため、特に、レンズ等の光学部材の用途、オプトデバイス用途等の様々な用途に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）と、分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）とを含むことを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] 分子内にエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル（C）が、脂環エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及びグリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の化合物である請求項1記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 分子内に脂環を有するエポキシ化合物（A）が、脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物、脂環にエポキシ基が直接単結合で結合しているエポキシ化合物、及び脂環とグリシジルーエーテル基を有するエポキシ化合物から選択された少なくとも1種のエポキシ化合物である請求項1又は2記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 分子内に脂環を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）が、分子内に脂環を有する多官能の（メタ）アクリル酸エステルである請求項1～3の何れかの項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかの項に記載の硬化性組成物を硬化して得られる硬化樹脂。
- [請求項6] 請求項5記載の硬化樹脂からなる光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/24(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/32(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/24, C08F2/44, C08F220/32, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-13721 A (KYOCERA Chemical Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0011] to [0021], [0045] to [0047]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 4-236212 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 August 1992 (25.08.1992), claims; paragraphs [0002], [0019], [0031]; examples (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2011 (07.03.11)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2011 (22.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-529674 A (DSM N.V.), 07 October 2003 (07.10.2003), claims; paragraphs [0041], [0045], [0082], [0083]; examples & US 2002/0018959 A1 & EP 1473593 A2 & WO 2001/075524 A2	1-5 6
X A	JP 8-277321 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 October 1996 (22.10.1996), claims; paragraphs [0033] to [0053], [0078], [0086]; examples & EP 736555 A2	1-5 6
A	JP 2009-244860 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text & WO 2009/099049 A1	1-6
A	JP 2006-16448 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 8-73559 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 March 1996 (19.03.1996), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 4-261489 A (National Starch and Chemical Corp.), 17 September 1992 (17.09.1992), entire text & EP 393407 A1	1-6
A	JP 3-21629 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 30 January 1991 (30.01.1991), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2-75621 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 15 March 1990 (15.03.1990), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/24(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/32(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/24, C08F2/44, C08F220/32, G02B1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-13721 A（京セラケミカル株式会社）2008.01.24, 特許請求の範囲、【0011】－【0021】、【0045】－【0047】、実施例（ファミリーなし）	1-6
X	JP 4-236212 A（日本化薬株式会社）1992.08.25, 特許請求の範囲、【0002】、【0019】、【0031】、実施例（ファミリーなし）	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

4 J

3 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-529674 A (ディーエスエム エヌ. ブイ.) 2003. 10. 07, 特 許請求の範囲、【0041】、【0045】、【0082】、【0083】、 実施例 & US 2002/0018959 A1& EP 1473593 A2 & WO 2001/075524 A2	1-5 6
X A	JP 8-277321 A (ダイセル化学工業株式会社) 1996. 10. 22, 特許請求 の範囲、【0033】 - 【0053】、【0078】、【0086】、実 施例 & EP 736555 A2	1-5 6
A	JP 2009-244860 A (住友化学株式会社) 2009. 10. 22, 全文 & WO 2009/099049 A1	1-6
A	JP 2006-16448 A (三洋化成工業株式会社) 2006. 01. 19, 全文 (ファ ミリーなし)	1-6
A	JP 8-73559 A (横浜ゴム株式会社) 1996. 03. 19, 全文 (ファミリー なし)	1-6
A	JP 4-261489 A (ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポ レイション) 1992. 09. 17, 全文 & EP 393407 A1	1-6
A	JP 3-21629 A (東亜合成化学工業株式会社) 1991. 01. 30, 全文 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP 2-75621 A (旭電化工業株式会社) 1990. 03. 15, 全文 (ファミリ ーなし)	1-6