

(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2011-241380

(P2011-241380A)

(43) 公開日 平成23年12月1日(2011.12.1)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 65/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 65/18	4J005
<b>CO8G 59/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/18	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 34 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-57757 (P2011-57757)</p> <p>(22) 出願日 平成23年3月16日 (2011. 3. 16)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2010-99086 (P2010-99086)</p> <p>(32) 優先日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号</p> <p>(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 松本 愛 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 中村 潤一 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内</p> <p>F ターム (参考) 4J005 AA07 4J036 AA01 AB01 AB02 AB09 AB10 AC08 AG06 AJ08 AJ16 AJ21 DA01 DA02 FA05 FA10 FB16 GA29 JA15</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 硬化成型体用樹脂組成物及び硬化成型体

(57) 【要約】

【課題】 吸水性が低く、過酷な使用環境においても安定した性能を発揮する硬化成型体を得ることが可能な硬化成型体用樹脂組成物、及び、光学部材等の各種用途に有用な硬化成型体を提供する。

【解決手段】 縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含む硬化成型体用樹脂組成物であって、該硬化性有機化合物は、オキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とする硬化成型体用樹脂組成物。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含む硬化成型体用樹脂組成物であって、  
該硬化性有機化合物は、オキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とする硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 2】**

前記硬化性有機化合物は、更に、エポキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 3】**

前記エポキシ基を有する化合物は、脂環式エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 4】**

前記硬化成型体用樹脂組成物は、エポキシ基を有する化合物の含有質量とオキセタン環を有する化合物の含有質量との比が  $1/27 \sim 27/3$  であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 5】**

前記縮合性無機化合物は、硬化成型体用樹脂組成物の総量 100 質量% に対して、50 質量% 以上、99 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 6】**

前記硬化性有機化合物は、硬化成型体用樹脂組成物の総量 100 質量% に対して、1 質量% 以上、50 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の硬化成型体用樹脂組成物。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の硬化成型体用樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化成型体。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬化成型体用樹脂組成物及び硬化成型体に関する。より詳しくは、例えば、光学部材、機械部品、電気・電子部品、自動車部品、土木建築材料等の各種用途に適用される硬化成型体用樹脂組成物、及び、硬化成型体用樹脂組成物を硬化させて得られる硬化成型体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

硬化成型体は、樹脂組成物を加熱や光照射によって硬化・成型（成形）して得られる硬化物であり、光学部材、機械部品、電気・電子部品、自動車部品、土木建築材料等の各種用途に適用されているが、それを形成する硬化性樹脂組成物について、種々開発がなされている。例えば、無機物質が含有された樹脂組成物は、熱膨張率を低下させることができるだけでなく、無機物質と樹脂との屈折率を合わせることで樹脂組成物及びその硬化物の外観を制御し、透明性を発現させることもできることから、電気・電子部品や光学部材用途の硬化成型体を得るための材料として特に有用である。これらの用途では、例えばデジタルカメラモジュールが携帯電話に搭載される等、硬化物の小型化が進んでおり、また低コスト化も求められているため、無機ガラスに代えて、アクリル樹脂（PMMA）、ポリカーボネート（PC）やポリシクロオレフィン等の熱可塑性樹脂を用いたプラスチックレンズの採用が進んでいる。また近年では、車載用カメラ、監視カメラ、表示素子（LED等）等の屋外でも使用できる用途への適用が検討されているが、屋外使用用途では、長時間の紫外線照射や夏期の高温暴露の他、砂塵や洗浄液等の外部環境への耐性、すなわち高いレベルの耐熱性や耐磨耗性、耐光性等が要求されることになる。しかし、熱可塑性樹脂を

10

20

30

40

50

用いた硬化物ではこれらの性能が充分ではなく、砂塵や洗浄液等によってスクラッチや磨耗が生じるため、上層にハードコート膜を設けたり、カバーガラス（無機ガラス）を設けることが必要であり、非常に高価となる。また、タッチパネル等の物理的接触のあるセンサーに供する光学部材にも強度が必要である。

#### 【0003】

一方、熱硬化性樹脂を用いた硬化物に関する技術も検討されており、反応性の高いエポキシ化合物を硬化した硬化物が種々開発されている。しかし、エポキシ化合物は接着性・密着性に優れるという特性を有するため、離型性が充分ではなく、例えば金型を用いて成型体を得るといった手法に好適に適用することができない。そこで、離型剤の併用によって寸法精度が高く金型転写性に優れる成型体を得る手法が開発されており、例えば、有機樹脂と、炭素数8～36のアルコール、カルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含有する透明有機樹脂組成物が開示されている（特許文献1等参照。）。

10

#### 【0004】

また硬化物の耐熱性や機械的特性を改善・向上するための技術として、有機樹脂成分としてエポキシ基含有化合物を必須とし、無機成分としてオルガノシロキサン化合物を必須とする樹脂組成物が開示されている（特許文献2等参照。）。特許文献2には、官能基を有するポリシロキサン化合物を用いると、常温でも粘度が経時的に増加し、更にエポキシ化合物は硬化反応性が高いため、これらを併用した場合には顕著に増粘・ゲル化が起こるが、反応性の低い有機基を官能基として有するオルガノシロキサン化合物を用いれば、耐熱性や機械的特性を改善しながら、増粘・ゲル化の抑制を実現できる旨が記載されている。

20

#### 【0005】

また一般にシロキサン樹脂は、透明性、耐光性に優れる一方、硬化物の硬度が低いという課題があるが、このような課題を解決し得る樹脂組成物として、特定の有機基を有するカルボキシル基含有ポリシロキサン、エポキシ化合物及び/又はオキセタン化合物、硬化剤を含有するシロキサン樹脂組成物が開示されている（特許文献3等参照。）。特許文献3には、このようなシロキサン樹脂組成物を用いることで、高い透明度及び硬度を有する硬化物が得られ、また、このような樹脂組成物は作業性に優れる一液硬化型樹脂組成物として使用可能である旨記載されている。

30

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開2008-088249号公報（第2頁等）

【特許文献2】特開2008-133442号公報（第2、4～5頁等）

【特許文献3】特開2009-079219号公報（第1～4頁等）

##### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

上記のように、種々の硬化性樹脂組成物が検討されており、例えば特許文献1や2のように、透明性や耐久性に優れ、光学用途を始めとする各種用途に極めて有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する技術が開発されている。

40

ところで、硬化成型体の劣化は、上述した要因以外に、水分の吸収によっても起こる。硬化成型体が高い吸水性を有するものであると、水分の吸収によって機械的特性が低下するだけでなく、成型体の屈折率や形状の変化も起こりやすくなる。このため、特に光学特性の経時変化の少ない材料が求められる光学用途においては、成型体の吸水性をできるだけ抑えることが望ましいが、従来の有機成分と無機成分とからなる樹脂組成物では、得られる硬化成型体の吸水性が比較的高くなる傾向があり、環境の変化に対して優れた安定性を発揮する光学部材等に好適に用いることができる、より吸水性の低い硬化成型体を得るための工夫の余地があった。

#### 【0008】

50

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、吸水性が低く、過酷な使用環境においても安定した性能を発揮する硬化成型体を得ることが可能な硬化成型体用樹脂組成物、及び、光学部材等の各種用途に有用な硬化成型体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、吸水性の低い硬化成型体用樹脂組成物について種々検討するにあたり、縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含む硬化成型体用樹脂組成物に着目した。そして、好適に用いることができる硬化性有機化合物の種類について検討するうち、硬化性有機化合物がオキセタン環を有する化合物を含むものであると、オキセタン環を有する化合物を含まない場合と比較して、得られる硬化成型体の吸水率が大幅に低下することを見出した。一般に、重合反応においてオキセタン環を有する化合物は、開始反応は遅いものの、一旦成長反応が始まると高速で重合が進み、分子量の大きなポリマーとなる。通常、硬化成型体用樹脂組成物を硬化（重合）させる際には、同時に副反応や停止反応が起こり、これらの反応により水酸基が生じることになるが、オキセタン環を有する化合物を含む硬化性有機化合物を用いることで、成長反応が優先され、副反応や停止反応が抑制されるため、硬化成型体中の水酸基数を抑えることができ、その結果、硬化成型体の吸水率が低下するものと推測される。このように、本発明者は、縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含む硬化成型体用樹脂組成物において、オキセタン環を有する化合物を含む硬化性有機化合物を用いることにより、得られる硬化成型体の吸水性を十分に抑制することができることを見出し、さらに、このような硬化成型体が過酷な使用環境においても安定して優れた光学特性及び機械的特性を発揮することができることも見出し、上記課題をみごとに解決できることに想到し、本発明に到達したものである。

10

20

【0010】

すなわち本発明は、縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含む硬化成型体用樹脂組成物であって、該硬化性有機化合物は、オキセタン環を有する化合物を含むことを特徴とする硬化成型体用樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明の硬化成型体用樹脂組成物は、縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤を含むものであるが、これらを必須成分とする限り、更に他の成分を含むものであってもよく、各成分は、夫々1種又は2種以上を使用することができる。

30

【0012】

上記硬化成型体用樹脂組成物に含まれる硬化性有機化合物は、オキセタン環を有する化合物を含むものである。

硬化性有機化合物がオキセタン環を有する化合物（オキセタン化合物）を含むものであると、得られる硬化成型体の吸水性を十分に抑制することができる。

上記オキセタン環を有する化合物としては、1分子中に1個以上のオキセタン環を有するものであれば特に制限されないが、硬化速度を維持しつつ、屈折率を向上させるという観点では、分子内にアリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物を用いることが好適である。また、アリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物を用いた場合には、アリール基又は芳香環を有しないオキセタン化合物（すなわち、アリール基及び芳香環のいずれも有しないオキセタン化合物）を用いた場合に比べて、硬化物が耐熱性に優れたものとなる。これは、アリール基又は芳香環を有しないオキセタン化合物が脂肪鎖のみで構成されているのに対し、アリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物がフェニル骨格を有するためと考えられる。更に、アリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物のうち、フェニル基がメタ位に結合されている化合物を用いると、硬化物が耐酸化劣化性に優れたものとなり易い。これは、フェニル基がメタ位に結合されていることでエポキシ化合物や縮合性無機化合物等との相溶性が向上し、均一な樹脂組成物が得られ、その硬化物である成形体の均質性が優れたものとなるため、耐酸化劣化性、耐熱性等の種々の特性に優れたことになると考えられる。

40

50

一方、耐光性向上の観点では、アリール基又は芳香環を有しないオキセタン化合物を用いることが好ましい。また一方、硬化物の強度向上の観点からは、多官能のオキセタン化合物、すなわち1分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物を用いることが好適である。また、構造中にエステル基等の極性部位の含有率が少ないものを用いることで、更に硬化成型体の吸水率を低下させることができる。

【0013】

上記アリール基又は芳香環を有しないオキセタン化合物のうち、単官能のオキセタン化合物としては、例えば、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が好ましい。

10

【0014】

上記アリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物のうち、単官能のオキセタン化合物としては、例えば、3-メチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が好ましい。

20

【0015】

上記アリール基又は芳香環を有しないオキセタン化合物のうち、多官能のオキセタン化合物としては、例えば、ジ〔1-エチル(3-オキセタニル)〕メチルエーテル、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、1,2-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕エタン、1,3-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が好ましい。

30

【0016】

上記アリール基又は芳香環を有するオキセタン化合物のうち、多官能のオキセタン化合物としては、例えば、フェノールノボラックオキセタン、ピフェニル骨格を有するジオキセタン化合物(宇部興産社製、ETERNACOLL(R)OXBP)、フェニル骨格を有するジオキセタン化合物(宇部興産社製、ETERNACOLL(R)OXTP、ETERNACOLL(R)OXIPA)、イソフタル酸ビス〔(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル〕、フルオレン骨格を有するジオキセタン化合物等が好ましい。

40

【0017】

上記硬化性有機化合物は、上記オキセタン環を有する化合物を含む限り、他の硬化性有機化合物を含んでいてもよい。

ここで、硬化性有機化合物とは、硬化性の官能基を有する有機化合物を意味する。硬化性の官能基とは、熱又は光によって硬化反応する官能基(樹脂組成物を硬化反応させる基)をいう。硬化性の官能基としては、例えば、上述したオキセタン環やエポキシ基等の開環

50

重合性基や、アクリル基、ビニル基が挙げられる。

上記硬化性有機化合物は、このような硬化性の官能基を有する化合物の中でも、上記オキセタン環を有する化合物以外に、エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物）を含むことが好ましい。上述したように、オキセタン環を有する化合物は、重合反応（硬化反応）における開始反応は遅いものの、一旦成長反応が始まると高速で重合（硬化）が進み、分子量の大きなポリマーとなる。一方、エポキシ基を有する化合物は、一般に開始反応は速いものの成長反応が遅く、分子量数千程度のオリゴマーしか得られない。そこで、オキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物とを併用することで、高分子化と開始反応速度の向上とを両立することができ、短時間で十分に大きな分子量のポリマー（硬化成型体）を得ることが可能となる。その結果、短時間で柔軟性、離型性、成形（成型）性に優れた硬化成型体を得ることができる。

10

このように、本発明の硬化性有機化合物が、更に、エポキシ基を有する化合物を含むことは、本発明の好適な実施形態の1つである。

なお、エポキシ基とは、3員環のエーテルであるオキシラン環を含むものであり、狭義のエポキシ基の他、グリシジル基（グリシジリエーテル基及びグリシジリエステル基を含む）を含むものである。

#### 【0018】

上記エポキシ基を有する化合物としては、脂環式エポキシ化合物、水添エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物が好適であるが、中でも、脂環式エポキシ化合物を含むものであることが好ましい。

20

脂環式エポキシ化合物とは、脂環式エポキシ基を有する化合物であり、硬化時にエポキシ化合物自体の着色が起こり難く、光による着色や劣化が発生しにくい。すなわち、透明性や低着色性、耐光性にも優れることから、このようなエポキシ化合物を含む樹脂組成物とすれば、着色がなく耐光性により優れる硬化成型体を高生産性で得ることができる。また、このようなエポキシ化合物は、カチオン硬化触媒と併用することで離型性及び硬化性により優れるため、硬化速度を高めることができる点でも好適である。

このように、本発明のエポキシ基を有する化合物が、脂環式エポキシ化合物を含むことは、本発明の好適な実施形態の1つである。

#### 【0019】

上記脂環式エポキシ基としては、例えば、エポキシシクロヘキサン基（エポキシシクロヘキサン骨格）、環状脂肪族炭化水素に直接又は炭化水素を介して付加したエポキシ基等が挙げられる。中でも、エポキシシクロヘキサン基を有する化合物であることが好適である。また、硬化速度をより高めることができる点で、分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する多官能脂環式エポキシ化合物が好適である。また、分子中に脂環式エポキシ基を1個有し、かつビニル基等の不飽和二重結合基を有する化合物も好ましく用いられる。また、硬化成型体の吸水率をより低くする観点からは、構造中にエステル基等の極性部位が少ないエポキシ化合物を用いることが好ましい。

30

#### 【0020】

上記エポキシシクロヘキサン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、イプシロン-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジベート等が好適である。また、上記エポキシシクロヘキサン基を有するエポキシ化合物以外の脂環式エポキシ化合物としては、例えば、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、トリグリシジリエーテル等のヘテロ環含有のエポキシ樹脂等の脂環式エポキシド等が挙げられる。

40

#### 【0021】

上記水添エポキシ化合物としては、飽和脂肪族環状炭化水素骨格に直接的又は間接的に結合したグリシジリエーテル基を有する化合物であることが好ましく、多官能グリシジリエ

50

ーテル化合物が好適である。このような水添エポキシ化合物は、芳香族エポキシ化合物の完全又は部分水添物であることが好ましく、より好ましくは、芳香族グリシジルエーテル化合物の水添物であり、更に好ましくは、芳香族多官能グリシジルエーテル化合物の水添物である。具体的には、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールS型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物等が好ましい。より好ましくは、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物である。

#### 【0022】

上記脂肪族エポキシ化合物とは、脂肪族エポキシ基を有する化合物であり、脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好適である。

上記脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、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、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG600)、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、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(PPG)、グリセロール、ジグリセロール、テトラグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン及びその多量体、ペンタエリスリトール及びその多量体、グルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース等の単/多糖類等とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるもの、プロピレングリコール骨格、アルキレン骨格、オキシアルキレン骨格を有するもの等が好適である。中でも、中心骨格にプロピレングリコール骨格、アルキレン骨格、オキシアルキレン骨格を有する脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が好適である。

#### 【0023】

上記芳香族エポキシ化合物とは、分子中に芳香環及びエポキシ基を有する化合物であり、例えば、ビスフェノール骨格、フルオレン骨格、ピフェニル骨格、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環共役系を有するグリシジル化合物であることが好ましい。中でも、より高屈折率を実現させるため、ビスフェノール骨格及び/又はフルオレン骨格を有する化合物であることが好適である。より好ましくは、フルオレン骨格を有する化合物であり、これによって、更に著しく屈折率を高めることができ、また離型性を更に高めることも可能となる。また、芳香族グリシジルエーテル化合物も好適である。また、芳香族エポキシ化合物の臭素化化合物を用いることによっても、より高屈折率を達成できるため好適であるが、アップ数が若干上がるため、用途に応じて適宜使用することが好ましい。

#### 【0024】

上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フルオレン系エポキシ化合物、プロモ置換基を有する芳香族エポキシ化合物等が好適であり、中でも、ビスフェノールA型エポキシ化合物及びフルオレン系エポキシ化合物が好ましい。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ化合物(ジャパンエポキシレジン社製、828EL、1003又は1007)、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フルオレン系エポキシ化合物(大阪ガスケミカル社製、オンコートEX-1020又はオグソールEG-210)、フルオレン系エポキシ化合物(大阪ガスケミカル社製、オンコートEX-1010又はオグソールPG)等が好ましく用いられる。

#### 【0025】

上記芳香族エポキシ化合物としてはまた、芳香族グリシジルエーテル化合物が好適であるが、芳香族グリシジルエーテル化合物としては、例えば、エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック・アラルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

上記エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、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ものが好適である。

上記高分子量エピスタイブグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、上記エピスタイブグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール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更に付加反応させることにより得られるものが好適である。

【0026】

上記ノボラック・アラルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ナフトール、レゾルシン、カテコール、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フェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、ジシクロペンタジエン、テルペン、クマリン、パラキシリレングリコールジメチルエーテル、ジクロロパラキシリレン、ビスヒドロキシメチルビフェニル等を縮合反応させて得られる多価フェノール類を、更にエピハロヒドリンと縮合反応することにより得られるものが好適である。

10

【0027】

上記芳香族エポキシ化合物としては更に、例えば、テトラメチルビフェノール、テトラメチルビスフェノールF、ヒドロキノン、ナフタレンジオール等とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られる芳香族結晶性エポキシ樹脂、及び、更に上記ビスフェノール類やテトラメチルビフェノール、テトラメチルビスフェノールF、ヒドロキノン、ナフタレンジオール等を付加反応させることにより得られる芳香族結晶性エポキシ樹脂の高分子量体；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、安息香酸とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂等を用いることもできる。

20

【0028】

上記エポキシ化合物としてはまた、ヒダントインやシアヌール酸、メラミン、ベンゾグアナミンとエピハロヒドリンとの縮合反応により得られる、室温で固形の3級アミン含有グリシジルエーテル型エポキシ樹脂を用いることもできる。

【0029】

上記エポキシ基を有する化合物としては、1分子中にエポキシ基を1個以上含む化合物であればよいが、エポキシ基を合計2個以上有する化合物、すなわち多官能化合物を必須とすることが好適である。これによって、硬化反応性が更に高まり、硬化性や硬化速度に優れる樹脂組成物となるため、より短時間で硬化成型体を得ることが可能になる。

30

【0030】

上記硬化成型体用樹脂組成物において、上記オキセタン環を有する化合物の含有量としては、上記硬化性有機化合物の総量100質量%に対し、1質量%以上、97質量%以下であることが好ましい。これによって、オキセタン化合物を用いることによる作用効果をより発揮することができる。より好ましくは、10質量%以上、97質量%以下であり、更に好ましくは、30質量%以上、90質量%以下である。

【0031】

上記硬化性有機化合物が、更に、エポキシ基を有する化合物を含む形態において、エポキシ基を有する化合物の含有量としては、上記硬化性有機化合物の総量100質量%に対し、1質量%以上、95質量%以下であることが好ましい。これによって、エポキシ化合物を用いることによる作用効果をより発揮することができる。より好ましくは、3.5質量%以上、90質量%以下であり、更に好ましくは、10質量%以上、70質量%以下である。

40

上記エポキシ化合物の含有質量と上記オキセタン化合物の含有質量との比は、 $1/27 \sim 27/3$ であることが好適である。すなわち、本発明においてエポキシ基を有する化合物の含有質量とオキセタン環を有する化合物の含有質量との比が $1/27 \sim 27/3$ であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。これによって、得られる硬化成型体の吸水性が十分に抑制されるとともに、該硬化成型体が柔軟性、離型性、成形(成型)性に優れたものとなる。より好ましくは、 $3/27 \sim 21/9$ であり、更に好ましくは、 $9/21 \sim 21/9$ である。

50



## 【0032】

上記硬化性有機化合物の含有量としては、上記硬化成形体用樹脂組成物（縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量）100質量%に対し、1質量%以上、50質量%未満であることが好ましい。すなわち、本発明の硬化性有機化合物の含有量が、硬化成形体用樹脂組成物（縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量）100質量%に対して、1質量%以上、50質量%未満であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。これによって、硬化時の着色を低減し、透明性を向上させ、硬化成形体の強度や表面硬度を十分に高めることができる。また、樹脂組成物の粘度を成形に好適なものとするることができる。より好ましくは、10質量%以上、50質量%未満であり、更に好ましくは、20質量%以上、60質量%未満である。

10

## 【0033】

本発明の硬化成形体用樹脂組成物はまた、縮合性無機化合物を含むものである。上記縮合性無機化合物とは、縮合可能な基を有する無機化合物を意味する。縮合可能な基とは、熱によって縮合する官能基をいう。このような縮合性無機化合物としては、縮合可能な基を有し、かつ、メタロキサン結合（M-O-M結合、Mはケイ素又は金属原子を表す。）を有する化合物（ポリメタロキサン化合物）であることが好適である。上記縮合可能な基として具体的には、例えば、M-O-R基（Rは、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）、M-OH基、M-X基（Xは、ハロゲン原子を表す。）、M-H基が好適である。これらの縮合可能な基の中でも、硬化反応性の点で、M-O-R基又はM-OH基が特に好適である。

20

## 【0034】

上記メタロキサン結合を有する化合物としては、特に限定されないが、Mで表される原子が、Si、Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Ir、Tl、Pb、Bi及びRaのうち1種又は2種以上であるものを含むことが好ましい。より好ましくは、MがSi、Al、Ti、Zn、Zr、Sn、Ba及びRaのうち1種又は2種以上であるものを含むことであり、更に好ましくは、Si、Ti、Zn及びZrのうち1種又は2種以上であるものを含むことである。特に好ましくは、化合物の安定性や製造のしやすさから、MがSiであるもの、すなわち、ポリシロキサン化合物を含むことである。

30

上記メタロキサン結合を有する化合物がポリシロキサン化合物を含む場合、シロキサン結合の含有量としては、全てのメタロキサン結合の総量100質量%に対して30質量%以上であることが好ましい。より好ましくは50質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

## 【0035】

上記M-O-R基において、Rは、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表すが、これらのうち2種以上を有するものであってもよい。また、炭素数は1~20であることが好適である。より好ましくは1~8、更に好ましくは1~3である。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等の鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、ビスクロヘキシル基等のシクロアルキル基；鎖状アルキル基の水素原子の一部又は全部が、シクロアルキル基で置換されてなる基；シクロアルキル基の水素原子の一部又は全部が、鎖状アルキル基で置換されてなる基等が挙げられる。

40

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の他、これらの水素原子の一部又は全部がアルキル基等で置換されてなる基（例えば、メチルフェニル基（トルイル基）、ジメチルフェニル基（キシリレン基）、ジエチルフェニル基等）等が挙げられる。

上記アラルキル基としては、ベンジル基等の他、これらの水素原子の一部又は全部がアル

50

キル基等で置換されてなる基（例えば、メチルベンジル基等）等が挙げられる。

【0036】

上記Rの中でも、アルキル基（すなわち、RO基がアルコキシ基である形態）が好ましく、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1~3のアルキル基が好適である。これによって、熱硬化工程での収縮をより低減することが可能になる。より好ましくはメチル基又はエチル基であり、反応の制御がしやすい点で、エチル基が最も好適である。

上記Rは、置換基を有するものであってもよい。また、鎖状（直鎖状、分岐鎖状）構造であってもよいし、環状構造であってもよい。

また上記Xで表されるハロゲン原子としては、特に限定されないが、フッ素原子が特に好適である。

【0037】

上記ポリメタロキサン化合物の分子構造としては特に限定されないが、通常、鎖状構造（直鎖状、分岐状）、ラダー状構造、環状構造、かご状及び粒子状が例示される。中でも、開環重合性基を有する化合物等の樹脂成分への溶解性が高い観点から、鎖状、ラダー状、かご状が好ましい。更に溶解性が高く、光学的な透明性や機械特性がより高い硬化成型体が得られる観点から、鎖状、ラダー状がより好ましく、特に好ましくはラダー状である。特にラダー状のポリメタロキサン化合物を用いると、他の構造のものを用いる場合に比べて、少量の添加で離型性、光学特性（透明性、アッペ数・屈折率等）の制御性、機械的特性を更に向上することができる。すなわち、（1）硬化後の成形金型から硬化成型体を容易に離型することができる（離型性に優れる。）、（2）硬化性樹脂組成物の透明性、アッペ数・屈折率を厳密に制御することができる（制御性に優れる。）、（3）硬化成型体の透明性、アッペ数・屈折率を厳密に制御することができる（制御性に優れる。）、（4）硬化成型体の機械的特性に優れる（弾性率、破壊強度が高い）、等といった添加効果を発揮することができる。

また上記ポリメタロキサン化合物は常温で液状であってもよいし、固体状のものであってもよい。

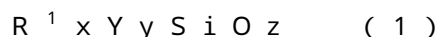
【0038】

上記ポリメタロキサン化合物の重量平均分子量としては、300以上が好ましく、また、10万以下であることが好ましい。300未満であると、ポリメタロキサン化合物を含む樹脂組成物の保存安定性がより充分とはならず、また、離型性や光学特性の制御性、機械的特性をより向上することができないおそれがある。10万を超えると、開環重合性基を有する化合物等の樹脂成分への相溶性をより十分なものとできないおそれがある。より好ましくは500以上、更に好ましくは1000以上であり、また、より好ましくは5万以下、更に好ましくは1万以下である。

上記重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のポリスチレン換算の分子量として求めることができる。

【0039】

上記ポリメタロキサン化合物がポリシロキサン化合物を含む形態において、ポリシロキサン化合物として特に好ましくは、シロキサン結合（Si-O-Si結合）によって3個のケイ素原子と結合するケイ素原子を有する構造単位、すなわちシルセスキオキサン単位を主として含み、かつ分子内に縮合可能な基を含む化合物（この化合物を、「縮合可能な基を有するシルセスキオキサン」、単に「シルセスキオキサン」、又は、「ポリシルセスキオキサン」とも称す。）である。このようなポリシロキサン化合物は、例えば、下記平均組成式（1）：



（R<sup>1</sup>は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Yは、縮合基又は縮合原子を表し、Siと結合して上記縮合可能な基を形成するものである。x、y及びzは、それぞれ、Siに対するR<sup>1</sup>、Y及びOの結合割合の平均値を表し、0 < x < 2、0 < y < 2、1 < z < 2、0 < (x + y) < 2、及び、x + y + 2z = 4を満たす。）で表される化

10

20

30

40

50

合物が特に好ましい。このようなシルセスキオキサンを用いることによって、耐熱性や機械的特性を向上・改善するとともに、樹脂組成物の経時的な粘度の上昇が抑制されることになる。したがって、上記硬化成型体用樹脂組成物をハンドリング性により優れる一液型樹脂組成物（一液性硬化性樹脂組成物）とすることができ、また、より効率的かつ簡便に、優れた物性を有する硬化成型体を得ることが可能になる。

【0040】

上記平均組成式(1)において、 $R^1$ は、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表すが、これらの炭素数は1~20であることが好適である。より好ましくは1~8、更に好ましくは1~3である。また、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基の中でも、アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、ラウリル基、ステアリル基等の鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；鎖状アルキル基の水素原子の一部又は全部が、シクロアルキル基で置換されてなる基；シクロアルキル基の水素原子の一部又は全部が、鎖状アルキル基で置換されてなる基等が挙げられる。中でも、表面硬度を更に高めることができる観点から、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1~3のアルキル基が好適である。より好ましくはメチル基である。また、高屈折率化の観点では、アラルキル基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

上記 $R^1$ は、置換基を有するものであってもよいが、置換基を有さない基であることが特に好ましい。

なお、本明細書中、「アルキル基」には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基だけでなく、環状のアルキル基（シクロアルキル基）を含むものとする。

【0041】

上記ポリシロキサン化合物はまた、上記 $R^1$ に代えて、有機樹脂成分（硬化性の官能基を有する化合物等）と結合を形成する基を有するものを用いてもよい。例えば、上記平均組成式(1)中、 $R^1$ に代えて硬化性の官能基を有する化合物を用いてもよい。ただし、有機樹脂成分の安定性の観点からは、このような化合物は用いない方が好ましい。

【0042】

上記 $Y$ は、縮合基又は縮合原子を表し、 $Si$ と結合して上記縮合可能な基を形成するものである。したがって、 $Y$ は、 $OR$ 基（ $R$ は、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。）、水酸基、ハロゲン原子（ $X$ ）及び水素原子からなる群より選択される少なくとも1種であることが好適である。 $R$ 及び $X$ の好適な形態は、上述したとおりである。

【0043】

上記平均組成式(1)中の $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $1 < z < 2$ 、 $0 < (x + y) < 2$ 、及び、 $x + y + 2z = 4$ を満たすものである。

上記 $y$ は、 $Si$ に対する $Y$ の結合割合の平均値を表し、0を超えて2未満の数であるが、 $y$ が2以上であると、 $Y$ の縮合により成型体中に気泡を生じるおそれがある。好ましくは1未満、更に好ましくは0.5未満、特に好ましくは0.3未満である。また、0.001より大きい値であることが好ましい。0.001未満では、熱硬化工程での縮合性無機化合物の縮合による硬度向上効果が小さくなり、エポキシ樹脂への相溶性も小さいものとなる。より好ましくは0.01より大きい値、更に好ましくは0.05より大きい値、特に好ましくは0.08より大きい値である。

【0044】

上記 $z$ は、1より大きく2未満の数であればよい。好ましくは1.2より大きく1.8未満であり、より好ましくは1.35より大きく1.65未満である。

上記 $x + y$ は、0より大きく2未満の数であればよい。好ましくは0.4より大きく1.6未満であり、より好ましくは0.7より大きく1.3未満である。

上記 $x$ は、 $y$ 及び $x + y$ が上述した好適な範囲を満たすものとなるように、適宜設定することが好適である。

10

20

30

40

50

## 【0045】

上記硬化成型体用樹脂組成物において、上記縮合性無機化合物の含有量としては、硬化成型体用樹脂組成物（縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量）100質量%に対し、50質量%以上、99質量%未満であることが好適である。すなわち、本発明の縮合性無機化合物の含有量が、硬化成型体用樹脂組成物（縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量）100質量%に対して、50質量%以上、99質量%未満であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。これによって、硬化時の着色を低減し、透明性を向上させ、硬化成型体の強度や表面硬度を十分に高めることができる。また、樹脂組成物の粘度を成型に好適なものとするができる。より好ましくは、50質量%以上、90質量%未満であり、更に好ましくは、60質量%以上、80質量%未満である。

10

## 【0046】

上記縮合性無機化合物（好ましくはポリシルセスキオキサン）としてはまた、光学特性の制御の観点から、その他の金属、無機元素を構成成分として含むものであってもよい。金属元素としては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等のアルカリ土類金属元素；La、Ce等のランタノイド系金属元素；Ac等のアクチノイド系金属元素；Sc、Y等のIIIIa族金属元素；Ti、Zr、Hf等のIVa族金属元素；V、Nb、Ta等のVa族金属元素；Cr、Mo、W等のVIa族金属元素；Mn、Tc、Re等のVIIa族金属元素；Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等のVIII族金属元素；Cu、Ag、Au等のIb族金属元素；Zn、Cd、Hg等のIIB族金属元素；Al、Ga、In、Tl等のIIIB族金属元素；Ge、Sn、Pb等のIVb族金属元素；Sb、Bi等のVb族金属元素；Se、Te等のVIB族金属元素等を挙げることができ、これらが1種又は2種以上併存していてもよい。これらは、組成物が目的とする電気的特性や光学特性、磁気的特性等によって適宜選択することができる。例えば、光学物性のうち、高屈折率の樹脂組成物を得たい場合には、Ti、Zr、In、Zn、La、Al等が好ましい。

20

## 【0047】

上記硬化成型体用樹脂組成物において、硬化剤としては、樹脂組成物の硬化反応に応じて適宜選択すればよい。例えば、熱硬化を行う場合は、熱潜在性カチオン硬化触媒の他、酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤を用いることができる。中でも、熱潜在性カチオン硬化触媒を用いることが特に好適である。また、活性エネルギー線照射による硬化を行う場合は、硬化剤として光重合開始剤を用いることができ、中でも光潜在性カチオン硬化触媒を用いることが好適である。なお、これらの硬化剤は1種又は2種類以上併せて用いることができる。

30

なお、硬化成型体の製造方法として、後述するような、特定温度での熱硬化工程及び/又は活性エネルギー線照射による硬化工程（第1工程）と、高温での熱硬化工程（第2工程）とを含む方法を採用する場合には、上記硬化剤は、第1工程での硬化反応に応じて適宜選択すればよい。

## 【0048】

このように、本発明では熱潜在性カチオン硬化触媒や光潜在性カチオン硬化触媒等のカチオン硬化触媒を用いることが好適であるが、これにより、短時間で硬化反応を好適に進めることができ、マトリックス（硬化物）を速やかに形成することができるため、製造効率が向上できる。また、後述のような特定温度での硬化工程（第1工程）と高温での硬化工程（第2工程）とを含む硬化成型体の製造方法を採用する場合に、第1工程において縮合性無機化合物の硬化反応が進むことを十分に抑制することが可能になる。更に、耐熱性に優れ、離型性の高い硬化成型体を得られるうえ、上記硬化成型体用組成物がハンドリング性に優れた1液型組成物（1液性状）として安定的に存在できる。つまり、カチオン硬化触媒を用いることで、本発明の作用効果をより十分に発揮することが可能となる。中でも、上記樹脂組成物を光学部材用途に使用する場合には、熱潜在性カチオン硬化触媒を少なくとも用いることが特に好適である。

40

50

## 【0049】

上記熱潜在性カチオン硬化触媒は、熱酸発生剤、熱潜在性硬化剤、熱潜在性カチオン発生剤、カチオン重合開始剤とも呼ばれ、樹脂組成物において硬化温度になれば、硬化剤としての実質的な機能を発揮するものである。熱潜在性カチオン硬化触媒を用いることにより、加熱によりカチオン種を含む化合物が励起されて熱分解反応が起こり、熱硬化が進むこととなるが、熱潜在性カチオン硬化触媒は、硬化剤として一般に使用されている酸無水物類、アミン類、フェノール樹脂類等とは異なり、樹脂組成物に含まれていても、樹脂組成物の常温での経時的な粘度上昇やゲル化を引き起こすことなく、また熱潜在性カチオン硬化触媒の作用として、硬化反応を十分に促進して優れた効果を発揮することができ、ハンドリング性により優れた一液性樹脂組成物（一液化材料）を提供することができる。

10

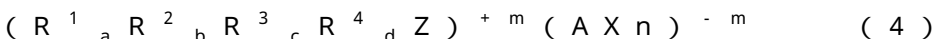
## 【0050】

また熱潜在性カチオン硬化触媒を用いることによって、得られる樹脂組成物から得られる硬化成型体の耐湿性や耐熱性が劇的に改善され、過酷な使用環境においても樹脂組成物が有する優れた光学特性を保持し、種々の用途により好適に用いることができるものとなる。通常、屈折率が低い水分が樹脂組成物やその硬化物に含まれると濁りの原因になるが、熱潜在性カチオン硬化触媒を用いると、優れた耐湿性が発揮できることから、このような濁りが抑制され、レンズ等の光学用途に好適に用いることができる。特に車載用カメラや宅配業者向けバーコード読み取り機等の用途では、長時間の紫外線照射や夏季の高温暴露により黄変や強度劣化が懸念されるが、これらの現象は空気や水分の紫外線照射又は熱線暴露の相乗効果により酸素ラジカルの発生が原因と考えられる。耐湿性や耐熱性が向上することで、樹脂組成物の吸湿や酸化劣化が抑制され、紫外線照射又は熱線暴露の相乗効果による酸素ラジカル発生も抑えられるため、樹脂組成物の黄変や強度低下を引き起こすことなく長時間にわたり優れた耐久性や光学特性を発揮できる。

20

## 【0051】

上記熱潜在性カチオン硬化触媒としては、例えば、下記一般式(4)：



(式中、Zは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、N及びハロゲン元素からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、有機基を表す。a、b、c及びdは、0又は正数であり、a、b、c及びdの合計はZの価数に等しい。カチオン(R<sup>1</sup><sub>a</sub>R<sup>2</sup><sub>b</sub>R<sup>3</sup><sub>c</sub>R<sup>4</sup><sub>d</sub>Z)<sup>+</sup>mはオニウム塩を表す。Aは、ハロゲン化物錯体の中心原子である金属元素又は半金属元素(metalloid)を表し、B、P、As、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coからなる群より選ばれる少なくとも一つである。Xは、ハロゲン元素を表す。mは、ハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷である。nは、ハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン元素の数である。)で表される化合物が好適である。

30

## 【0052】

上記一般式(4)の陰イオン(AXn)<sup>-</sup>mの具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)等が挙げられる。

40

更に一般式AXn(OH)<sup>-</sup>で表される陰イオンも用いることができる。また、その他の陰イオンとしては、過塩素酸イオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、フルオロスルホン酸イオン(FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸イオン等が挙げられる。

## 【0053】

上記熱潜在性カチオン硬化触媒の具体的な商品としては、例えば、AMERICUREシリーズ(アメリカン・キャン社製)、ULTRASETシリーズ(アデカ社製)、WPA Gシリーズ(和光純薬工業社製)等のジアゾニウム塩タイプ；UVEシリーズ(ゼネラル・エレクトリック社製)、FCシリーズ(3M社製)、UV9310C(GE東芝シリコン社製)、Photoinitiator 2074(ローヌブーラン社製)、WPI

50

シリーズ（和光純薬工業社製）等のヨードニウム塩タイプ；CYRACUREシリーズ（ユニオンカーバイド社製）、UVIシリーズ（ゼネラル・エレクトリック社製）、FCシリーズ（3M社製）、CDシリーズ（サトマー社製）、オプトマーSPシリーズ・オプトマーCPシリーズ（アデカ社製）、サンエイドSIシリーズ（三新化学工業社製）、CIシリーズ（日本曹達社製）、WPA Gシリーズ（和光純薬工業社製）、CPIシリーズ（サンプロ社製）等のスルホニウム塩タイプ等が挙げられる。

【0054】

上記光重合開始剤としては、上述したように光潜在性カチオン硬化触媒を用いることが好適である。光潜在性カチオン硬化触媒は、光カチオン重合開始剤とも呼ばれ、光照射により、硬化剤としての実質的な機能を発揮するものである。光潜在性カチオン硬化触媒を用いることにより、光によりカチオン種を含む化合物が励起されて光分解反応が起こり、光硬化が進むこととなる。熱潜在性カチオン硬化触媒について述べたのと同様に、光潜在性カチオン硬化触媒も、硬化剤として一般に使用されている酸無水物類、アミン類、フェノール樹脂類等とは異なり、樹脂組成物に含まれていても、樹脂組成物の常温での経時的な粘度上昇やゲル化を引き起こすことなく、また光潜在性カチオン硬化触媒の作用として、硬化反応を十分に促進して優れた効果を発揮することができ、ハンドリング性により優れた一液性樹脂組成物（一液化材料）を提供することができる。

また光潜在性カチオン硬化触媒を用いることによって、得られる樹脂組成物から得られる硬化成型体の耐湿性や耐熱性が劇的に改善され、過酷な使用環境においても樹脂組成物が有する優れた光学特性を保持し、種々の用途により好適に用いることができるものとなる。通常、屈折率が低い水分が樹脂組成物やその硬化物に含まれると濁りの原因になるが、光潜在性カチオン硬化触媒を用いると、優れた耐湿性が発揮できることから、このような濁りが抑制され、レンズ等の光学用途に好適に用いることができる。特に車載用カメラや宅配業者向けバーコード読み取り機等の用途では、長時間の紫外線照射や夏季の高温暴露により黄変や強度劣化が懸念されるが、これらの現象は空気や水分の紫外線照射又は熱線暴露の相乗効果により酸素ラジカルの発生が原因と考えられる。耐湿性や耐熱性が向上することで、樹脂組成物の吸湿や酸化劣化が抑制され、紫外線照射又は熱線暴露の相乗効果による酸素ラジカル発生も抑えられるため、樹脂組成物の黄変や強度低下を引き起こすことなく長時間にわたり優れた耐久性や光学特性を発揮できる。

【0055】

上記光潜在性カチオン硬化触媒としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムホスフェート、p-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-クロルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-クロルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス[4-（ジフェニルスルフォニオ）フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス[4-（ジフェニルスルフォニオ）フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、（2,4-シクロペンタジエン-1-イル）[(1-メチルエチル)ベンゼン]-Fe-ヘキサフルオロホスフェート、ジアリルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等が好適である。これらは市場より容易に入手することができ、例えば、SP-150、SP-170（旭電化社製）；イルガキュア261（チバ・ガイギー社製）；UVR-6974、UVR-6990（ユニオンカーバイド社製）；CD-1012（サトマー社製）等が好適である。これらの中でも、オニウム塩を使用することが好ましい。また、オニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩及びジアリールヨードニウム塩のうち少なくとも1種を使用することが好ましい。

【0056】

上記活性エネルギー線照射による硬化においては、上記光重合開始剤に加え、更に光増感剤を併用することが好ましい。光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチ

10

20

30

40

50

ル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2 - ジメチルアミノ)エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸(n - ブトキシ)エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル等のアミン類等が好適である。

【0057】

上記光増感剤の配合量は、上記硬化成型体用樹脂組成物(縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量)100質量%に対し、0.1~20質量%であることが好ましい。0.1質量%未満であると、光重合がより効率的に進行しないおそれがあり、20質量%を超えると、内部へ紫外線が透過するのが妨げられ、硬化が充分とはならないおそれがある。より好ましくは0.5~10質量%である。

【0058】

上記カチオン硬化触媒の含有量としては、溶媒等を含まない有効成分量としての固形分換算量として、硬化性有機化合物の総量100重量部に対し、0.01~10重量部とすることが好適である。0.01重量部未満であると、硬化速度をより十分に高めることができず、短時間で十分に硬化でき、成型可能であるという作用効果をより十分に発揮できないおそれがある。より好ましくは0.1重量部以上、更に好ましくは0.2重量部以上である。また、10重量部を超える量とすると、硬化時やその成形体の加熱時等に着色するおそれがある。例えば、成型体を得た後にその成形体をリフロー実装する場合には200以上の耐熱性が必要であるため、無色・透明性の観点からは、10重量部以下とすることが好適である。より好ましくは5重量部以下、更に好ましくは3重量部以下、特に好ましくは2重量部以下である。

【0059】

上述したようなカチオン硬化触媒を用いると、酸無水物系硬化剤を用いた場合と比較して、以下のような優れた効果が得られる。すなわち、エステル結合の生成を伴わないために、低吸水性の、経時安定性に優れる硬化物が得られる。また、1液系で使用できるため、使用前の混合が不要である、ポットライフが長い、生産性やハンドリングがよい、混合ムラ・硬化ムラ・泡かみが発生しにくい等の利点がある。更に、硬化速度が速いため、成形に有利であり、生産性がよい。更にまた、得られる成形体が耐光性、耐候性、耐加水分解性に優れたものとなる。また、成形体が耐熱性に優れたものとなる。特に、リフロー時の耐熱・耐着色性に優れる成形体得られる。

【0060】

上記硬化剤として、酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤を用いる場合、これらの硬化剤としては、通常使用されるものを用いればよい。例えば、酸無水物系硬化剤としては、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル、酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 - 無水マレイン酸付加物、クロレンド酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式カルボン酸無水物；ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物等の脂肪族カルボン酸の無水物；フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物等が挙げられる。

【0061】

また上記フェノール系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4' - ビフェニルフェノール、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス(4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリレン - ビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

ニルメタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類；1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類；フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ブROM化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂：キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂が挙げられる。

【0062】

上記酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤のうち好ましくは酸無水物系硬化剤であり、より好ましくは、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、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、ヘキサヒドロ無水フタル酸、であり、更に好ましくは、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸である。

10

【0063】

上記酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤を用いる場合、硬化剤の含有量としては、硬化成型体用樹脂組成物（縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量）100質量%に対し、25～70質量%であることが好適である。より好ましくは35～60質量%である。また、上記硬化性有機化合物とこれらの硬化剤との混合割合は、硬化性有機化合物の1化学当量に対し、硬化剤を0.5～1.6当量の割合で混合することが好ましい。より好ましくは0.7～1.4当量、更に好ましくは0.9～1.2当量の割合で混合することである。

20

【0064】

上記酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤を用いる場合には、硬化促進剤を併用することが好適である。硬化促進剤としては、有機塩基の酸塩又は3級窒素を有する芳香族化合物等が挙げられ、有機塩基の酸塩としては、有機ホスホニウム塩や有機アンモニウム塩等の有機オニウム塩や3級窒素を有する有機塩基の酸塩が挙げられる。有機ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムプロミド、トリフェニルホスフィン・トルエンプロミド等のフェニル環を四つ有するホスホニウムプロミドが挙げられ、有機アンモニウム塩としては、例えばテトラオクチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラエチルアンモニウムプロミド等のテトラ(C1～C8)アルキルアンモニウムプロミドが挙げられ、3級窒素を有する有機塩基の酸塩としては、例えば環内に3級窒素を有する脂環式塩基の有機酸塩や各種イミダゾール類の有機酸塩が挙げられる。

30

【0065】

上記環内に3級窒素を有する脂環式塩基の有機酸塩としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7のフェノール塩、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7のオクチル酸塩等のジアザ化合物とフェノール類、下記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類が挙げられる。

上記各種イミダゾール類の有機酸塩としては、例えばイミダゾール類と多価カルボン酸等の有機酸との塩類が挙げられる。イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等が挙げられる。好ましいイミダゾール類としては、例えば下記の3級窒素を有する芳香族化合物におけるフェニル基置換イミダゾール類と同じイミダゾール類が挙げられる。

40

【0066】

上記多価カルボン酸類としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリ

50



メリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の脂肪族多価カルボン酸が挙げられ、好ましい多価カルボン酸としては、例えばテレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸が挙げられる。好ましいイミダゾール類と多価カルボン酸等の有機酸との塩類としては、例えば1位に置換基を有しているイミダゾール類の多価カルボン酸塩が挙げられる。より好ましくは、例えば1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールのトリメリット酸塩である。

【0067】

上記3級窒素を有する芳香族化合物としては、例えばフェニル基置換イミダゾール類や3級アミノ基置換フェノール類が挙げられる。フェニル基置換イミダゾール類としては、例えば2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等が挙げられる。好ましくは、例えば1位に芳香族置換基を有しているイミダゾール類であり、より好ましくは、例えば1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールである。3級アミノ基置換フェノール類としては、例えば2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)-フェノール等のジ(C1~C4)アルキルアミノ(C1~C4)アルキル基を1~3個有するフェノール類が挙げられる。

10

【0068】

上記硬化促進剤の中でも特に好ましい硬化促進剤としては、例えば1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7のフェノール塩、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7のオクチル酸塩、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)-フェノール、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールのトリメリット酸塩、テトラフェニルホスフォニウムブロミド、トリフェニルホスフィン・トルエンブロミドである。

20

上記硬化促進剤は、1種又は2種類以上併せて用いることができる。硬化促進剤の使用量は、硬化成型体用樹脂組成物(縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量)100質量%に対し、0.01~5質量%とすることが好ましく、より好ましくは0.03~3質量%である。

30

【0069】

上記硬化成型体用樹脂組成物としてはまた、可撓性を有する成分(可撓性成分)を含むことが好適であり、これによって、一体感のある樹脂組成物とすることが可能となる。また、可撓性成分を含むことによって樹脂の硬度が向上する。

上記可撓性成分としては、上記硬化性有機化合物とは異なる化合物であってもよく、上記硬化性有機化合物の少なくとも1種が可撓性成分であってもよい。

【0070】

上記可撓性成分として具体的には、 $-\{-(CH_2)_n-O-\}_m-$ で表されるオキシアルキレン骨格を有する化合物( $n$ は2以上、 $m$ は1以上の整数である。好ましくは、 $n$ は2~12、 $m$ は1~1000の整数であり、より好ましくは、 $n$ は3~6、 $m$ は1~20の整数である。)が好適であり、例えば、(1)オキシブチレン基を含むエポキシ化合物(ジャパンエポキシレジン社製、YL-7217、エポキシ当量437、液状エポキシ化合物(10以上))が好適である。また、その他の好適な可撓性成分としては、(2)高分子エポキシ化合物(例えば、水添ビスフェノール(ジャパンエポキシレジン社製、YL-7170、エポキシ当量1000、固形水添エポキシ化合物));(3)脂環式固形エポキシ化合物(ダイセル化学工業社製 EHP E-3150);(4)脂環式液状エポキシ化合物(ダイセル化学工業社製、セロキサイド2081);(5)液状ニトリルゴム等の液状ゴム、ポリブタジエン等の高分子ゴム、粒径100nm以下の微粒子ゴム等が好ましい。

40

50

## 【0071】

これらの中でもより好ましくは、末端や側鎖や主鎖骨格等に上述したような硬化性の官能基を含む化合物である。

このように上記可撓性成分としては、硬化性の官能基を含む化合物を好適に用いることができるが、該化合物としては、エポキシ基を含む化合物であることが好ましく、より好ましくは、オキシブチレン基( - [ - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - O - ]<sub>m</sub> - (mは、同上。))を有する化合物である。

## 【0072】

上記可撓性成分の含有量としては、上記硬化性有機化合物と可撓性成分との合計量100質量%に対し、40質量%以下であることが好適である。より好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。また、0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上である。

10

## 【0073】

上記硬化成型体用樹脂組成物としてはまた、離型剤を含むことが好適である。離型剤としては、通常の離型剤を好適に用いることができるが、炭素数8~36のアルコール、炭素数8~36のカルボン酸、炭素数8~36のカルボン酸エステル、炭素数8~36のカルボン酸塩及び炭素数8~36のカルボン酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物であることが好ましい。このような離型剤を含有することで、金型を用いて硬化する際に容易に金型を剥がすことができ、硬化物の表面に傷をつけることなく外観を制御し、透明性を発現させることができることから、より優れた透明性、表面外観、寸法精度及び金型転写性等を有する硬化成型体を得ることができ、電気・電子部品材料用途や光学部材用途等に更に有用な硬化成型体となる。

20

## 【0074】

上記化合物の中でもより好ましくは、カチオン硬化反応を阻害することなく、離型効果を十分に発揮できることから、特に、アルコール、カルボン酸、カルボン酸エステルであり、更に好ましくは、カルボン酸(特に高級脂肪酸)及びカルボン酸エステルである。なお、アミン類は、カチオン硬化反応を阻害する可能性があることから、カチオン硬化反応を伴う場合は、離型剤として用いない方が好ましい。

上記化合物はまた、直鎖状、分岐状、環状等のいずれの構造であってもよく、分岐しているものが好ましい。

30

上記化合物の炭素数としては、8~36の整数であることが好適であるが、これによって、樹脂組成物の透明性や作業性等の機能を損なうことなく優れた剥離性を示す硬化物となる。炭素数としてより好ましくは8~20であり、更に好ましくは10~18である。

## 【0075】

上記炭素数が8~36のアルコールとは、一価又は多価のアルコールであり、直鎖状のもので分岐状のものでよい。具体的には、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、パルミチルアルコール、マーガリルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ミリシルアルコール、メチルペンチルアルコール、2-エチルブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、3,5-ジメチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1-ペンタノール、ジペンタエリスリトール、2-フェニルエタノール等が好適である。上記アルコールとしては、脂肪族アルコールが好ましく、中でも、オクチルアルコール(オクタノール)、ラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール(2-エチルヘキサノール)、ステアリルアルコールがより好ましい。

40

## 【0076】

上記炭素数が8~36のカルボン酸とは、1価又は多価のカルボン酸であり、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、1-ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、1-ヘキサコサン酸、ベヘン酸等が好適である。好ま

50

しくは、オクタン酸、ラウリン酸、2 - エチルヘキサン酸、ステアリン酸である。

【0077】

上記炭素数が8～36のカルボン酸エステルとは、(1)上記アルコールと上記カルボン酸とから得られるカルボン酸エステル、(2)メタノール、エタノール、プロパノール、ヘプタノール、ヘキサノール、グリセリン、ベンジルアルコール等の炭素数1～7のアルコールと上記カルボン酸との組み合わせで得られるカルボン酸エステル、(3)酢酸、プロピオン酸、ヘキサン酸、ブタン酸等の炭素数1～7のカルボン酸と上記アルコールとの組み合わせで得られるカルボン酸エステル、(4)炭素数1～7のアルコールと、炭素数1～7のカルボン酸とから得られるカルボン酸エステルであって、合計炭素数が8～36となる化合物等が好適である。これらの中でも、(2)及び(3)のカルボン酸エステルが好ましく、ステアリン酸メチルエステル、ステアリン酸エチルエステル、酢酸オクチルエステル等がより好ましい。

10

【0078】

上記炭素数が8～36のカルボン酸塩とは、上記カルボン酸と、アミン、Na、K、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Snとの組み合わせで得られるカルボン酸塩等が好適である。これらの中でも、ステアリン酸Zn、ステアリン酸Mg、2 - エチルヘキサン酸Zn等が好ましい。

上記炭素数8～36のカルボン酸無水物としては、上述した炭素数8～36のカルボン酸の無水物が挙げられる。

【0079】

上述の化合物の中でもより好ましくは、ステアリン酸及びステアリン酸エステル等のステアリン酸系化合物、アルコール系化合物であり、更に好ましくは、ステアリン酸系化合物である。

20

【0080】

上記離型剤の含有量としては、上記硬化成型体用樹脂組成物(縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量)100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましい。10質量%を超えると硬化成型体用樹脂組成物が硬化しにくくなる等のおそれがある。より好ましくは、0.01～5質量%であり、更に好ましくは、0.1～2質量%である。

【0081】

上記硬化成型体用樹脂組成物は、上述した必須成分や好適な含有成分の他に、本発明の作用効果を損なわない限りにおいて、無機微粒子、反応性希釈剤、不飽和結合を有さない飽和化合物、顔料、染料、ラジカル捕捉剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、無機充填剤や有機充填剤、カップリング剤等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、増粘剤・タレ防止剤、色分かれ防止剤、乳化剤、スリップ・スリキズ防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤(静電助剤)等を含ってもよい。

30

【0082】

上述した中でも、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤及び酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。これにより、上記樹脂組成物を用いて得られる硬化成型体の耐湿熱性や耐熱性(耐熱変色性)を更に優れたものとすることができる。より好ましくは、ラジカル捕捉剤及び酸化防止剤の少なくとも一方を含有することであり、更に好ましくは、ラジカル捕捉剤及び酸化防止剤の両方を含有することである。これらの添加剤の好ましい含有量は、樹脂組成物(縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量)100質量%に対して0.01～1質量%である。

40

【0083】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、チヌビン384-2(BASFジャパン社製)が好適である。

上記ラジカル捕捉剤としては、例えば、IRGANOX 1010(BASFジャパン社製

50

)が好適である。

上記酸化防止剤としては、例えば、アデカスタブPEP36(ADEKA社製)が好適である。

#### 【0084】

上記硬化成型体用樹脂組成物はまた、粘度が10000Pa・s以下であることが好ましい。これによって、加工特性により優れるものとなり、寸法精度及び金型転写性等に更に優れる硬化成型体を得ることができる。より好ましくは1000Pa・s以下、更に好ましくは200Pa・s以下である。また、0.01Pa・s以上であることが好ましい。より好ましくは0.1Pa・s以上、更に好ましくは1Pa・s以上、特に好ましくは5Pa・s以上である。

10

なお、上記粘度は、例えば、ブルックフィールド社製R/Sレオメーターを用いて測定温度40で測定することができる。

#### 【0085】

本発明はまた、上記硬化成型体用樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化成型体でもある。

上記硬化成型体は、上述した硬化成型体用樹脂組成物から得られることに起因して、吸水性が低く、過酷な使用環境においても安定した性能を発揮することができる。

#### 【0086】

以下では、上記硬化成型体用樹脂組成物から硬化成型体を製造する方法について説明する。

20

硬化成型体の製造方法としては、特に限定されないが、特定温度での熱硬化工程及び/又は活性エネルギー線照射による硬化工程(第1工程)と、高温での熱硬化工程(第2工程)とを含む方法を採用することが好ましい。これによって、耐熱性、耐磨耗性及び離型性に優れ、収縮率が小さく、しかも着色がなく透明な硬化成型体を容易に製造することが可能となる。

#### 【0087】

上記硬化成型体の製造方法は、第1工程として、硬化成型体用樹脂組成物(単に「樹脂組成物」とも称す。)を80~200で熱硬化させる工程、硬化成型体用樹脂組成物を活性エネルギー線照射により硬化させる工程、又は、硬化成型体用樹脂組成物を80~200で熱硬化し、かつ活性エネルギー線照射により硬化させる工程、のいずれかの工程と、該第1工程で得た硬化物を200を超え、500以下で熱硬化させる第2工程とを含む方法である。なお、上記硬化成型体の製造方法の作用効果を損なわない限り、通常の成型(成形)工程で行われる他の工程を更に含むものであってもよい。

30

#### 【0088】

上記第1工程において、熱硬化させる場合は、硬化温度を80~200とすることが適当である。80未満では、硬化成型体用樹脂組成物を十分に硬化できず、収縮率の小さい有機樹脂マトリックスを作成できないため、続く第2段階の熱硬化工程において硬化収縮が大きくなるおそれがある。200を超えると、縮合性無機化合物の縮合反応による硬化反応が目立つようになるため、縮合性無機化合物による硬化収縮が大きくなり、また、縮合反応により副生する水分やアルコール等の気化によって発泡して硬化反応を行うことができないおそれや、また、強度や表面硬度が高く、かつ高外観の硬化成型体を得ることができないおそれがある。更に、離型性が充分とはならず、寸法精度や金型転写性に優れた硬化成型体を得られないおそれもある。好ましくは100以上であり、また、好ましくは160以下である。

40

#### 【0089】

上記熱硬化工程における硬化時間は、用いる硬化剤の種類等によって適宜設定すればよい。例えば、カチオン硬化触媒を硬化剤として用いる場合、すなわちカチオン硬化反応で硬化させる場合は、硬化時間を短時間としても十分に硬化反応を行うことができるが、このような短時間硬化は、第1工程において縮合性無機化合物の反応が起こりにくいいため好適である。また、製造効率を高めることができる点でも好適である。更にカチオン硬化触媒

50

は、エステルを生じない点で耐熱性に優れる有機樹脂成分となる。例えば、硬化時間は10分以内であることが好ましく、より好ましくは5分以内、更に好ましくは3分以内である。また、好ましくは10秒以上、より好ましくは30秒以上である。また、酸無水物系やフェノール系、アミン系等の通常使用される硬化剤を用いる場合は、十分に硬化させるため、硬化時間は15分～48時間とすることが好適である。より好ましくは30分～36時間である。

#### 【0090】

上記熱硬化工程はまた、空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気中の減圧下、加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。また、硬化温度80～200の範囲内で、硬化温度を段階的に変化させてもよい。例えば、生産性向上等の観点から、硬化成型体用樹脂組成物を型内で所定の温度・時間で保持した後、型から取り出して空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気内に静置して熱処理することも可能である。また、活性エネルギー線照射による硬化を組み合わせてもよい。

10

#### 【0091】

上記第1工程において、活性エネルギー線照射により硬化させる場合、活性エネルギー線としては、ラジカル、カチオン等の活性種を生成させることができるものであればよい。例えば、紫外線、可視光線、電子線、線、線、線等の電離放射線、マイクロ波、高周波、赤外線、レーザー光線等が好適であり、ラジカル性活性種を発生させる化合物の吸収波長を考慮して適宜選択すればよい。中でも、容易に取り扱うことができる点から、波長180～500nmの紫外線又は可視光線が好ましい。これらの波長範囲の中でも、特に、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が硬化に有効である。なお、上記活性エネルギー線照射による硬化工程は、空气中及び/又は不活性ガス中、減圧下、加圧下のいずれの雰囲気下でも行うことができる。

20

#### 【0092】

上記波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光等が好適である。

#### 【0093】

上記活性エネルギー線照射の照射時間、すなわち活性エネルギー線による硬化工程における硬化時間は、活性エネルギー線の種類や照射量等によって適宜設定すればよい。例えば、波長180～500nmの紫外線又は可視光線の照射時間は、0.1マイクロ秒～30分が好ましく、より好ましくは0.1ミリ秒～1分である。

30

#### 【0094】

上記第1工程としては、上述したように、硬化成型体用樹脂組成物を80～200で熱硬化させる工程及び活性エネルギー線照射により硬化させる工程のいずれか1以上の工程からなるが、中でも、硬化成型体用樹脂組成物を80～200で熱硬化させる工程を少なくとも行うことが好適である。これによって、第1工程で目的の形状をより容易に得ることができ、第2工程でもその形状の維持がより容易になり、第2工程で縮合性無機化合物の縮合によって生じ得る気体による成型体中での発泡をより十分に防ぐことができる。

40

#### 【0095】

上記第1工程としてはまた、金属、セラミック、ガラス、樹脂製等の型(「金型」と称す。)を用いた硬化工程であることが好適である。金型を用いた硬化工程とは、例えば、射出成型法、圧縮成型法、注型成型法、サンドイッチ成型法等の金型成型法で通常行われる硬化工程であればよいが、第1工程がこのような金型を用いた硬化工程であれば、耐磨耗性、低収縮性、寸法精度及び金型転写性等の各種物性に優れ、かつ着色がなく透明な硬化成型体を容易に製造できるという作用効果をより十分に発揮することが可能となる。

#### 【0096】

上記第1工程が金型を用いた硬化工程である場合には、第1工程の後であって、かつ第2

50

工程の前に、脱型工程を行うことが好適である。脱型工程を含む形態、すなわち第1工程で得た硬化物を金型から取り出し、取り出した硬化物を次の第2工程に供する形態とすることによって、高価な金型を有効に回転(リサイクル)でき、かつ金型の寿命を長くすることができるため、低コストで硬化成型体を得ることが可能になる。

この場合、上記硬化成型体用樹脂組成物を硬化剤及び必要に応じて他の成分を含む1液組成物とし、目的とする硬化成型体の形状に合わせた金型内に該1液組成物を充填(射出・塗出等)して硬化させ、その後、硬化物を金型から取り出す方法が好適に用いられる。

#### 【0097】

上記製造方法では、上記第1工程で得た硬化物(好ましくは、脱型工程によって金型から取り出した硬化物)を、第2工程に供することになるが、第2工程での硬化物中の発泡を防ぐため、第1工程で得られる硬化物の鉛筆硬度が9B以上であることが好適である。より好ましくは6B以上、更に好ましくは2B以上、特に好ましくはF以上である。

なお、鉛筆硬度は、鉛筆引っかき硬度試験機(株式会社安田精機製作所製)を用いて、JIS-K5600-5-4(1999年制定)に準拠し、荷重を1000gとして測定することができる。

#### 【0098】

上記製造方法において、第2工程では、上記第1工程で得た硬化物(好ましくは、脱型工程によって金型から取り出した硬化物)を200を超え、500以下で熱硬化させることになる。第2工程での熱硬化温度が200以下であると、ポリシロキサン化合物が十分に硬化反応しないため、屋外使用用途等に求められる高いレベルの表面硬度、すなわち優れた耐磨耗性を有する硬化成型体を得ることができないおそれがある。また、未反応のエポキシ化合物又はオキセタン化合物が多く残留することとなり十分な耐久性及び吸水性を得られないおそれがある。また、500を超えると、有機樹脂成分の分解による着色や硬度が低下するおそれがある。好ましくは250以上、更に好ましくは300以上、特に好ましくは330以上、最も好ましくは350以上である。また、好ましくは、400以下である。

#### 【0099】

上記第2工程における硬化時間は、得られる硬化成型体の硬化率が充分となる時間とすればよく特に限定されないが、製造効率を考慮すると、例えば、30分~30時間とすることが好適である。より好ましくは1~10時間である。

#### 【0100】

上記第2工程はまた、空气中及び/又は窒素等の不活性ガス雰囲気の内いずれの雰囲気下でも行うことができる。中でも特に、ポリシロキサン化合物の硬化反応が効果的に行われ、透明性及び表面硬度(耐磨耗性)が更に向上する観点から、酸素濃度が低い雰囲気下で上記第2工程を行うことが好ましい。例えば、酸素濃度が10体積%以下である不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。より好ましくは3体積%以下、更に好ましくは1体積%以下、特に好ましくは0.5体積%以下、最も好ましくは0.3体積%以下である。また、硬化温度200を超え、500以下の温度範囲内で、硬化温度を段階的に変化させてもよい。

#### 【0101】

上述した製造方法(以下、硬化方法(1)ともいう。)によれば、耐熱性及び耐磨耗性に優れ、かつ収縮率が小さいうえ、離型性、低着色性及び透明性に優れ、機械的特性や光学特性を十分に発揮できる硬化成型体を得ることができ、特に、硬度が高く、耐磨耗性が極めて高い硬化成型体を得ることができる。

このように、硬化方法(1)は、耐磨耗性に優れた硬化成型体の製造に特に好適であるが、本発明の硬化成型体の製造方法はそれに限定されず、硬化成型体に要求される特性に応じて適宜好適な方法や条件を選択することができる。

#### 【0102】

例えば、耐熱性に優れた硬化成型体、より具体的には熱による変色や、透過率の低下が抑制された、耐熱変色性に優れた硬化成型体を得る場合には、以下に述べる硬化方法(2)

10

20

30

40

50

が好適である。

すなわち、硬化工程における最高加熱温度が150～250 である方法が好適である。硬化方法(2)における硬化工程は、1段階の工程からなるものでも、2段階の工程からなるものでもよいが、以下のように2段階の工程からなることが好ましい。

(第1工程)

硬化成型体用樹脂組成物を80～150 で熱硬化させる工程、硬化成型体用樹脂組成物を活性エネルギー線照射により硬化させる工程、及び、硬化成型体用樹脂組成物を80～150 で熱硬化し、かつ活性エネルギー線照射により硬化させる工程のうち、いずれかの工程。

(第2工程)

上記第1工程で得た硬化物を、150 を超え、250 以下で熱硬化させる工程。

【0103】

上記第1工程は、金型を用いた硬化工程である。第1工程で得られた硬化物は、第1工程終了後に金型から脱型し、第2工程に供することが好ましい。

第1工程及び第2工程におけるその他の好適な形態は、上記硬化方法(1)について上述したのと同様である。

【0104】

上述したように、上記硬化方法(2)は、特に耐熱性(耐熱変色性)に優れた硬化成型体を得るうえで優れた硬化方法である。耐熱性を更に優れたものとするためには、上記樹脂組成物として、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤及び酸化防止剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有してなるものを用いることが好ましい。中でもラジカル捕捉剤及び酸化防止剤の少なくとも一方を含有してなるものがより好ましく、ラジカル捕捉剤及び酸化防止剤の両方を含有してなるものが好ましい。これらの添加剤の好ましい含有量は、樹脂組成物(縮合性無機化合物、硬化性有機化合物及び硬化剤の合計量)100質量%に対して0.01～1質量%である。

【0105】

上述した製造方法によって得られた硬化成型体は、耐熱性及び耐磨耗性に優れ、かつ収縮率が小さいうえ、離型性、低着色性及び透明性に優れ、機械的特性や光学特性を十分に発揮できるものである。また、上記硬化成型体は、上述した硬化成型体用樹脂組成物から得られることに起因して、吸水性が低く、過酷な使用環境においても安定した性能を発揮することができるものである。このような硬化成型体は、金型成型体であることが好ましいが、フィルム、シート、ペレット等の形状であってもよい。

【0106】

上記硬化成型体は、上記特性に優れるものであるため、例えば、光学部材、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、成形材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途に有用なものである。中でも特に、光学部材、オプトデバイス部材、表示デバイス部材等に好適に用いることができる。このような用途として具体的には、例えば、眼鏡レンズ、(デジタル)カメラや、携帯電話や車載カメラ、監視カメラ等のカメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等のレンズ用途；ウォッチガラス、表示装置用のカバーガラス等の透明シート；フィルター、回折格子、プリズム、光案内子等の各種の光学用途；フォトセンサー、フォトスイッチ、LED、発光素子、光導波管、合波器、分波器、断路器、光分割器、光ファイバー接着剤等のオプトデバイス用途；LCDや有機ELやPDP等の表示素子用基板、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、防曇フィルム等の表示デバイス用途；タッチパネル等の物理的接触のある用途等が好適である。

【0107】

これらの用途の中でも、光学部材が特に好適である。光学部材としては、特に、レンズであることが好適である。レンズとして好ましくは、カメラレンズ、光ビーム集光レンズ及び光拡散用レンズであり、より好ましくはカメラレンズである。カメラレンズの中でも、

10

20

30

40

50

携帯電話用撮像レンズ及びデジタルカメラ用撮像レンズ等の撮像レンズが好ましい。また、微小光学レンズであることが好適である。

なお、上記硬化成型体が光学部材である場合には、上記硬化成型体用樹脂組成物は、光学部材の用途に応じて適宜その他の成分を含んでいてもよい。具体的には、UV吸収剤、IRカット剤、反応性希釈剤、顔料、洗料、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、光安定剤、重合禁止剤、消泡剤等が好適である。

【発明の効果】

【0108】

本発明の硬化成型体用樹脂組成物は、上述のような構成であるので、吸水性が低く、過酷な使用環境においても安定した性能を発揮する硬化成型体を得ることが可能なものである。本発明の硬化成型体用樹脂組成物を硬化させて得られる硬化成型体は、屈折率や形状の変化が極めて少ない光学部材等として好適に用いることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0109】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0110】

製造例1（樹脂組成物（1））

20

セロキサイド2021P（ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂）を9g、アロンオキセタンOXT221（東亜合成社製、オキセタン樹脂）を21g、PMSQ-E（SR-13）（小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン）を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40にて冷却後、SI-60L（三新化学工業社製）を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0111】

製造例2（樹脂組成物（2））

30

セロキサイド2081（ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂）を9g、アロンオキセタンOXT221（東亜合成社製、オキセタン樹脂）を21g、PMSQ-E（SR-13）（小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン）を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40にて冷却後、SI-60L（三新化学工業社製）を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0112】

製造例3（樹脂組成物（3））

40

セロキサイド2081（ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂）を3g、アロンオキセタンOXT221（東亜合成社製、オキセタン樹脂）を27g、PMSQ-E（SR-13）（小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン）を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40にて冷却後、SI-60L（三新化学工業社製）を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0113】

製造例4（樹脂組成物（4））

セロキサイド2021P（ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂）を3g、アロンオキセタンOXT221（東亜合成社製、オキセタン樹脂）を27g、PMSQ-E（SR-13）（小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン）を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40にて冷却後、SI-60L（三新化学工業社製）を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

50



## 【0114】

製造例5 (樹脂組成物(5))

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を15g、アロンオキセタンOXT221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を15g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

## 【0115】

製造例6 (樹脂組成物(6))

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を21g、アロンオキセタンOXT221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を9g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

10

## 【0116】

製造例7 (樹脂組成物(7))

セロキサイド2081 (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を15g、アロンオキセタンOXT221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を15g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

20

## 【0117】

製造例8 (樹脂組成物(8))

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を10g、セロキサイド2081 (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を10g、アロンオキセタンOXT221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を10g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

30

## 【0118】

製造例9 (樹脂組成物(9))

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を6g、アロンオキセタンOXT221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を14g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を80g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

40

## 【0119】

製造例10 (樹脂組成物(10))

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂)を9g、アロンオキセタンOXT212 (東亜合成社製、オキセタン樹脂)を21g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン)を70g、ステアリン酸を0.5g添加し80にて均一になるまで混合した。40に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製)を0.2gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を0.5gの混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

## 【0120】

50

## 製造例 1 1 (樹脂組成物 (1 1))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 9 g、E H O (宇部興産社製、オキセタン樹脂) を 2 1 g、P M S Q - E (S R - 1 3) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 6 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0 1 2 1】

## 製造例 1 2 (樹脂組成物 (1 2))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 9 g、E T E N A C O L L O X I P A (宇部興産社製、オキセタン樹脂) を 2 1 g、P M S Q - E (S R - 1 3) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 6 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

10

【0 1 2 2】

## 製造例 1 3 (樹脂組成物 (1 3))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 2 1 g、E T E N A C O L L O X I P A (宇部興産社製、オキセタン樹脂) を 9 g、P M S Q - E (S R - 1 3) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 1 0 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 5 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

20

【0 1 2 3】

## 製造例 1 4 (樹脂組成物 (1 4))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 1 5 g、E T E N A C O L L O X I P A (宇部興産社製、オキセタン樹脂) を 1 5 g、P M S Q - E (S R - 1 3) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 1 0 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 5 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

30

【0 1 2 4】

## 製造例 1 5 (樹脂組成物 (1 5))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 9 g、アロンオキセタン O X T 2 2 1 (東亜合成社製、オキセタン樹脂) を 2 1 g、P M P S Q - E (S R - 3 3 2 1) (小西化学工業社製、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 1 0 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

40

【0 1 2 5】

## 製造例 1 6 (樹脂組成物 (1 6))

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 1 5 g、アロンオキセタン O X T 2 2 1 (東亜合成社製、オキセタン樹脂) を 1 5 g、P M P S Q - E (S R - 3 3 2 1) (小西化学工業社製、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン) を 7 0 g、ステアリン酸を 0 . 5 g 添加し 8 0 にて均一になるまで混合した。4 0 に冷却後、S I - 1 0 0 L (三新化学工業社製) を 0 . 2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) を 0 . 5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0 1 2 6】

50

## 製造例 17 (樹脂組成物 (17))

セロキサイド 2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 9 g、ETENACOLL OXIPA (宇部興産社製、オキセタン樹脂) を 21 g、PMPSQ-E (SR-3321) (小西化学工業社製、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン) を 70 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-100L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0127】

## 比較製造例 1 (比較樹脂組成物 (1))

セロキサイド 2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 30 g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 70 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0128】

## 比較製造例 2 (比較樹脂組成物 (2))

セロキサイド 2081 (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 30 g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 70 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0129】

## 比較製造例 3 (比較樹脂組成物 (3))

セロキサイド 2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 20 g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 80 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0130】

## 比較製造例 4 (比較樹脂組成物 (4))

アロンオキセタン OXT 221 (東亜合成社製、オキセタン樹脂) を 30 g、PMSQ-E (SR-13) (小西化学工業社製、ポリメチルシルセスキオキサン) を 70 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-60L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0131】

## 比較製造例 5 (比較樹脂組成物 (5))

セロキサイド 2021P (ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂) を 30 g、PMPSQ-E (SR-3321) (小西化学工業社製、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン) を 70 g、ステアリン酸を 0.5 g 添加し 80 にて均一になるまで混合した。40 に冷却後、SI-100L (三新化学工業社製) を 0.2 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 0.5 g の混合物を添加し、減圧下で均一になるまで混合した。

【0132】

## 実施例 1

(第 1 工程)

10

20

30

40

50

製造例 1 で得た樹脂組成物 ( 1 ) を、1 mm のギャップを形成した SUS 304 ( 日本テ  
ストパネル社製、表面 800 番仕上げ ) の金属板 2 枚にはさみ、注型成型した。140  
で 2 分加熱し硬化させた後、脱型した。

( 第 2 工程 )

第 1 工程後の硬化体を、N<sub>2</sub> 雰囲気下 ( 特に断りのない限り、0.2 ~ 0.3 体積 % の酸  
素濃度で実施した )、室温より 330 まで昇温 ( 15 / min ) し、330 で 1 時  
間加熱処理を行った後、50 まで降温 ( 10 / min ) した。

【 0 1 3 3 】

実施例 2 ~ 17、比較例 1 ~ 5

製造例 1 で得た樹脂組成物 ( 1 ) に代えて製造例 2 ~ 17 及び比較製造例 1 ~ 5 で得た樹  
脂組成物 ( 2 ) ~ ( 17 ) 及び比較樹脂組成物 ( 1 ) ~ ( 5 ) を用いたこと以外は、実施  
例 1 と同様にして硬化処理を行った。

10

【 0 1 3 4 】

実施例 1 ~ 17 及び比較例 1 ~ 5 で得られた硬化成型体について、下記測定方法に従い、  
成形性、表面硬度、吸水率、透過率、耐湿熱性及び耐熱性を評価した。成形性、吸水率、  
透過率、耐湿熱性及び耐熱性の評価の結果を表 1 に示す。

なお、成形性の評価には第 1 工程で得られた硬化体を用い、それ以外の評価には第 2 工程  
で得られた硬化体を用いた。

【 0 1 3 5 】

< 成形性 >

硬化体が割れずに離型した ( 一体感あり ) : A、硬化体にクラックが入ったが離型した :  
B、硬化不足もしくは硬脆く硬化体得られず : x、と記した。

20

【 0 1 3 6 】

< 表面硬度 >

鉛筆引っかき硬度試験機 ( 安田精機製作所製 ) を用いて J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 ( 1  
9 9 9 年制定 ) に準拠して測定した。なお、荷重は 1 0 0 0 g であった。硬化成型体が得  
られた実施例 1、2、4 ~ 14 及び比較例 1 ~ 3 については、いずれも硬度 7 H 以上を示  
した。実施例 15 ~ 17 及び比較例 5 については、いずれも硬度 H 以上を示した。

【 0 1 3 7 】

< 吸水率 >

50 の熱風乾燥器に約 2 g の硬化体を入れ、24 時間乾燥させた後、重量を測った。2  
5 の純水 200 g 中に 24 時間浸漬させた後、表面の水分を拭き取り、重量を測定した  
。増加した重量より吸水率を算出した。

30

【 0 1 3 8 】

< 透過率 >

吸光度計 ( 島津製作所製、分光光度計 UV - 3 1 0 0 ) を用いて、波長 400 nm におけ  
る硬化体の透過率を測定した。

【 0 1 3 9 】

< 耐湿熱性 >

硬化体を恒温恒湿器中 ( エスベック社製、環境試験器 SH - 2 2 1、試験条件 : 85 8  
5 % RH ) に 500 時間保持し、湿熱試験を行った。湿熱試験後の波長 400 nm におけ  
る硬化体の透過率を測定し、湿熱試験による透過率 ( 400 nm ) の低下率を算出した。

40

【 0 1 4 0 】

< 耐熱性 >

硬化体を空気雰囲気下、120 又は 150 のオープン内に 72 時間保持した。耐熱試  
験後の波長 400 nm における硬化体の透過率を測定し、湿熱試験による透過率 ( 400  
nm ) の低下率を算出した。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 】

実施例	樹脂組成物名称	含有成分(単位:重量部)								成形性	吸水率 (%)	透過率 (%)	湿熱試験後の透過率低下 (%)	耐熱試験後の透過率低下 (%)	
		セロキサイド2021P	PMSQ-E	PMPSQ-E	セロキサイド2081	アロンキセタンOXT221	アロンキセタンOXT212	EHO	OXIPA					120°C	150°C
実施例1	樹脂組成物(1)	9	70	-	-	21	-	-	-	A	0.35	87.3	2.1	12.7	31.8
実施例2	樹脂組成物(2)	-	70	-	9	21	-	-	-	B	0.39	81.3	1.8	-	-
実施例3	樹脂組成物(3)	-	70	-	3	27	-	-	-	X	-	-	-	-	-
実施例4	樹脂組成物(4)	3	70	-	-	27	-	-	-	B	0.19	78.4	1.1	-	-
実施例5	樹脂組成物(5)	15	70	-	-	15	-	-	-	A	0.81	85.1	4.6	-	-
実施例6	樹脂組成物(6)	21	70	-	-	9	-	-	-	A	1.01	85.1	4.8	-	-
実施例7	樹脂組成物(7)	-	70	-	15	15	-	-	-	B	0.46	83.8	3.0	-	-
実施例8	樹脂組成物(8)	10	70	-	10	10	-	-	-	A	0.78	86.7	5.4	-	-
実施例9	樹脂組成物(9)	6	80	-	-	14	-	-	-	B	0.25	88.9	1.7	-	-
実施例10	樹脂組成物(10)	9	70	-	-	-	-	21	-	B	0.24	90.9	3.6	-	-
実施例11	樹脂組成物(11)	9	70	-	-	-	-	-	21	B	0.49	80.2	0.2	-	-
実施例12	樹脂組成物(12)	9	70	-	-	-	-	-	-	B	0.41	84.9	6.8	0.0	6.6
実施例13	樹脂組成物(13)	21	70	-	-	-	-	-	9	A	0.97	87.8	7.5	3.2	23.5
実施例14	樹脂組成物(14)	15	70	-	-	-	-	-	15	B	0.66	88.0	7.0	0.1	11.2
実施例15	樹脂組成物(15)	9	-	70	-	21	-	-	-	B	0.37	75.9	4.4	-	-
実施例16	樹脂組成物(16)	15	-	70	-	15	-	-	-	A	0.49	78.0	5.3	-	-
実施例17	樹脂組成物(17)	9	-	70	-	-	-	-	21	B	0.40	68.0	0.1	0.8	7.2
比較例1	比較樹脂組成物(1)	30	70	-	-	-	-	-	-	A	1.40	85.2	16.0	13.9	33.3
比較例2	比較樹脂組成物(2)	-	70	-	30	-	-	-	-	A	0.59	85.4	14.9	-	-
比較例3	比較樹脂組成物(3)	20	80	-	-	-	-	-	-	B	0.99	74.8	6.8	-	-
比較例4	比較樹脂組成物(4)	-	70	-	-	30	-	-	-	X	-	-	-	-	-
比較例5	比較樹脂組成物(5)	30	-	70	-	-	-	-	-	A	1.10	84.7	16.5	-	-

実施例 18 ~ 22、比較例 6 ~ 17

製造例 1 及び比較製造例 1 で得た樹脂組成物 ( 1 ) 及び比較樹脂組成物 ( 1 ) に、樹脂組成物の重量に対して 0 . 1 ~ 0 . 5 % の種々の添加剤を加え、実施例 1 に示したのと同様に硬化体を作製した後、耐湿熱性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

添加剤としては、以下のものを用いた。

紫外線吸収剤：チヌビン 384 - 2、チヌビン 1130、チヌビン P、チヌビン 329、チヌビン 477 ( いずれも BASF ジャパン社製 )

ラジカル捕捉剤：IRGANOX 1010 ( BASF ジャパン社製 )

酸化防止剤：L - アスコルビン酸 ( 和光純薬工業社製 )、SUMILIZER GS、SUMILIZER GP ( 住友化学社製 )、アデカスタブ PEP 36 ( ADEKA 社製 )

【 0 1 4 3 】

【 表 2 】

	樹脂組成物名称	紫外線吸収剤(%)						ラジカル捕捉剤(%)	酸化防止剤(%)				透過率(%)	湿熱試験後の透過率低下(%)	
		チヌビン384-2	チヌビン1130	チヌビンP	チヌビン329	チヌビン477	IRGANO X1010		ル-アスコルビン酸	SUMILIZ ER GS	SUMILIZ ER GP	PEP36			
実施例18	樹脂組成物(1)						添加剤なし							87.3	2.1
実施例19	樹脂組成物(1)	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83.2	1.2
実施例20	樹脂組成物(1)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	73.0	2.1
実施例21	樹脂組成物(1)	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	86.3	2.7
実施例22	樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.2	85.0	1.9
比較例6	比較樹脂組成物(1)						添加剤なし							85.2	16.5
比較例7	比較樹脂組成物(1)	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78.0	10.1
比較例8	比較樹脂組成物(1)	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79.2	13.0
比較例9	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	82.3	15.7
比較例10	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	80.7	11.5
比較例11	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	87.0	15.7
比較例12	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	85.6	11.8
比較例13	比較樹脂組成物(1)	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71.7	9.7
比較例14	比較樹脂組成物(1)	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75.4	13.9
比較例15	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	76.2	10.0
比較例16	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	17.6	5.6
比較例17	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	0.2	80.8	6.8

10

20

30

40

【 0 1 4 4 】

50

実施例 23 ~ 26、比較例 18 ~ 21

製造例 13 及び比較製造例 1 で得た樹脂組成物 (13) 及び比較樹脂組成物 (1) に、樹脂組成物の重量に対して 0.05 ~ 0.5% の種々の添加剤を加えるか、又は、添加剤を加えずに、実施例 1 の (第 1 工程) に示したのと同様の工程及び下記第 2 工程により、硬化体を作製した。得られた硬化体について、耐熱性の評価を行った。結果を表 3 に示す。なお、添加剤としては、IRGANOX 1010 (ラジカル捕捉剤、BASF ジャパン社製) 及びアデカスタブ PEP 36 (酸化防止剤、ADEKA 社製) を用いた。

(第 2 工程)

第 1 工程後の硬化体を、 $N_2$  雰囲気下 (特に断りのない限り、0.2 ~ 0.3 体積% の酸素濃度で実施した)、室温より 180 まで昇温 (15 / min) し、180 で 1 時間加熱処理を行った後、50 まで降温 (10 / min) してから硬化体を取り出した。

【 0 1 4 5 】



## 【 表 3 】

実施例	樹脂組成物名称	紫外線吸収剤 (%)						ラジカル捕捉剤 (%)	酸化防止剤 (%)				透過率 (%)		耐熱試験後の透過率低下 (%)	
		チヌビン 384-2	チヌビン 1130	チヌビン P	チヌビン 329	チヌビン 477	IRGANO X1010		L-アスコルビン酸	SUMILIZ ER GS	SUMILIZ ER GP	PEP36	120°C	150°C		
実施例23	樹脂組成物(13)	-	-	-	-	-	添加剤なし	-	-	-	-	-	88.4	2.1	22.3	
実施例24	樹脂組成物(13)	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	0.05	84.6	0.0	1.9	
実施例25	樹脂組成物(13)	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	0.2	86.8	0.0	1.0	
実施例26	樹脂組成物(13)	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5	87.1	0.0	1.0	
比較例18	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	添加剤なし	-	-	-	-	-	89.8	5.4	29.5	
比較例19	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	0.05	82.9	1.2	14.6	
比較例20	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	0.2	80.8	0.4	6.0	
比較例21	比較樹脂組成物(1)	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5	82.0	0.2	5.1	

10

20

30

40

## 【 0 1 4 6 】

上記実施例及び比較例等から、下記のことになった。

50

実施例 1 ~ 17 で用いた樹脂組成物 ( 1 ) ~ ( 17 ) のうち、樹脂組成物 ( 3 ) 以外の樹脂組成物からは硬化成型体を得ることができた。また、硬化成型体が得られた全ての実施例及び比較例において、十分な表面硬度及び透過率が得られ、いずれの硬化成型体も耐磨耗性及び透明性に優れていることが分かった。

【 0 1 4 7 】

比較例 1 ~ 3、5 は、硬化性有機化合物としてエポキシ化合物のみを用いた例であるが、これらのエポキシ化合物の一部をオキセタン化合物に置き換えた各実施例では、吸水率が大幅に低下することが分かった。また例えば、実施例 4 からは、オキセタン化合物の含有量が増加すると吸水率が更に低下する傾向がみられるが、比較例 4 のように、硬化性有機化合物としてオキセタン化合物のみを用いた場合 ( エポキシ化合物を含まない場合 ) には、硬化反応の開始が遅く、上述した硬化条件下では硬化成型体を得ることができなかつた。このことから、硬化性有機化合物として、オキセタン化合物と、開始反応の速いエポキシ化合物とを併用することが好適であることが分かる。

また、比較例 2 のように構造中の極性部位の割合がより少ないエポキシ化合物 ( セロキサイド 2 0 8 1 ) を用いた場合や、比較例 3 のように縮合性無機化合物の含有量を増やした場合にも、吸水率が低下する傾向がみられるが、これらの場合にも、例えば実施例 2、9 のように硬化性有機化合物としてオキセタン化合物を併用することで、一層吸水率を低減することが可能であることが分かる。

【 0 1 4 8 】

また、オキセタン化合物を用いない比較例 1 ~ 3、5 では、湿熱試験後に透過率が大幅に低下したのに対し、オキセタン化合物を併用した各実施例では、湿熱試験による透過率の低下が十分に抑制されていることが分かる。このことから、硬化性有機化合物としてオキセタン化合物を併用することにより、得られる硬化成型体に耐湿熱性をも付与できることが分かった。また、各実施例では、120、150 の耐熱試験においても、比較例 1 のエポキシ樹脂をオキセタン樹脂に変えることにより耐熱性の改善がみられた。更にオキセタン樹脂として O X I P A を選択した実施例 12 ~ 14 では、他のオキセタン樹脂を用いた場合と比較して著しい耐熱性の改善が可能であることが分かった。これは、O X I P A がフェニル基を有し、かつフェニル基がメタ位に結合した構造を有することに起因すると考えられる。また、O X I P A の含有率が高いほど、高い耐熱性を示すことが分かった。

【 0 1 4 9 】

また、表 2 に示すように、比較例 1 の比較樹脂組成物 ( 1 ) に種々の添加剤を加えて得られた硬化成型体は、いずれも湿熱試験による透過率低下が抑制され、耐湿熱性が向上していることが分かった。硬化性有機化合物としてオキセタン化合物を併用した実施例 1 の樹脂組成物 ( 1 ) に種々の添加剤を加えて得られた硬化成型体においては、更に耐湿熱性が向上しており、湿熱試験後もほとんど透過率の変化がみられなかつた。これらのことから、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤又は酸化防止剤を添加することにより、硬化成型体の耐湿熱性を高めることができることが分かった。

また、表 3 に示すように、比較例 1 の比較樹脂組成物 ( 1 ) に添加剤を加えて得られた硬化体 ( 比較例 19 ~ 21 の硬化体 ) は、耐熱試験による透過率低下が抑制され、添加剤を増やすほど耐熱性が向上することが分かった。硬化性有機化合物としてオキセタン化合物を併用した実施例 13 の樹脂組成物 ( 13 ) に添加剤を加えて得られた硬化体 ( 実施例 24 ~ 26 の硬化体 ) においては、更に耐熱性が向上しており、耐熱試験後もほとんど透過率の変化がみられなかつた。数種類の添加剤を組み合わせることにより、オキセタン環構造を含む硬化体の耐熱性を更に高めることができた。