

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-248172

(P2008-248172A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 20/38 (2006.01)	CO8F 20/38	4CO23
CO7D 339/06 (2006.01)	CO7D 339/06 CSP	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-93285 (P2007-93285)
 (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007.3.30)

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (71) 出願人 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 奥津 理恵
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
 (72) 発明者 劉 金剛
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

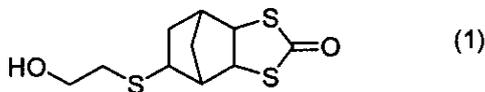
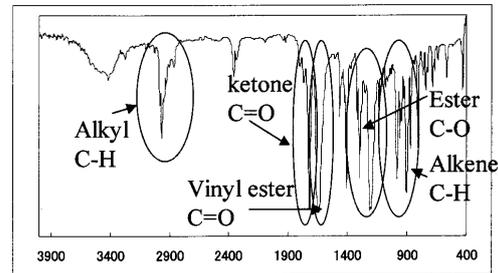
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物、放射線硬化性組成物及び硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い屈折率と高いアッベ数とを有することのできる硬化物を与える放射線硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される含硫黄化合物と、エチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより得られる含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物(A)；それを含有する放射線硬化性組成物；及び硬化物。化合物(A)及び光重合開始剤を含有する放射線硬化性組成物。さらに、脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する(A)成分以外の化合物を含有する放射線硬化性組成物。



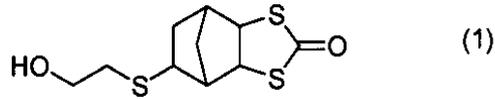
【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示される含硫黄化合物と、エチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより得られる含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

【化 1】



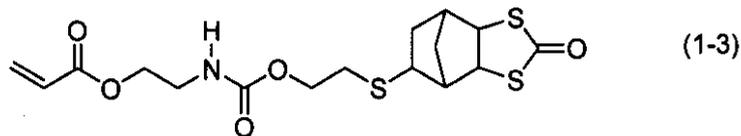
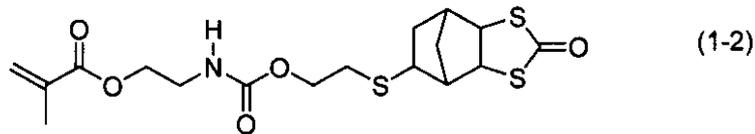
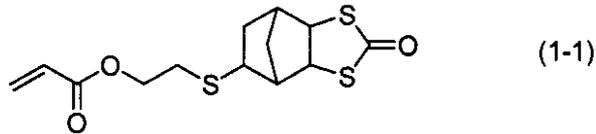
【請求項 2】

前記エチレン性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基である請求項 1 に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

【請求項 3】

下記式(1-1)~(1-3)で示される化合物からなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

【化 2】



【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を重合させることにより得られる重合体。

【請求項 5】

下記成分(A)及び(B)：

(A) 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物

(B) 光重合開始剤

を含有する放射線硬化性組成物。

【請求項 6】

さらに、(C) 脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する(A)成分以外の化合物を含有する請求項 5 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 7】

さらに、(D) 単独で重合させて得られる硬化物のアップ数が 40 以上である、成分(A)及び(B)以外のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する請求項 5 又は 6 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 8】

光学部材形成用である請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

屈折率 (n_D^{25}) が 1.555 以上であり、かつ、アッベ数が 45 以上である請求項 9 に記載の硬化物。

【請求項 11】

光学部材形成用である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 9 又は 10 に記載の硬化物からなる光学部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物、それを含有する放射線硬化性組成物及び硬化物に関する。特に、光学部材の材料として有用な放射線硬化性組成物、及びその硬化物からなる光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、レンズ材料として無機ガラスに代わり、軽量で耐衝撃性が高く大量生産が可能なプラスチックレンズが多く用いられるようになってきている。眼鏡レンズの分野においてはプラスチックレンズの割合が 9 割にも達している。このような光学レンズの分野において、レンズのさらなる軽薄化を目的とし、高屈折率化が進められている。一方、重要な光学特性の一つとしてアッベ数がある。これは光の波長による屈折率差の度合いを表すものであり、アッベ数が高いほど差が小さく良いレンズであると言える。しかしながら、有機材料で屈折率とアッベ数は二律背反の関係にあり、これらを同時に向上させることは困難であった。

20

【0003】

また、プロジェクションテレビ等に使用されるフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等の光学レンズは、プレス法、キャスト法等の方法により製造されてきた。しかし、これらの方法では、製造時の加熱及び冷却に長時間を必要とするため、生産性が低いという問題があった。

【0004】

このような問題点を解決するために、近年、紫外線硬化性樹脂組成物を用いてレンズを製作することが検討されている。具体的には、レンズ形状の付いた金型と透明樹脂基板との間に紫外線硬化性樹脂組成物を流し込んだ後、透明樹脂基板の側から紫外線を照射し、該組成物を硬化させることによって、短時間でレンズを製造することができる。

30

近年のプロジェクションテレビやビデオプロジェクターの薄型化及び大型化に伴い、光学レンズを形成するための紫外線硬化性樹脂組成物に対して、高い屈折率を有することや、いわゆる青色抜け（画面が青みを帯びる現象）を防止することや、優れた力学特性を有することや、硬化前に適当な粘度（薄型化及び大型化に適する小さな粘度）を有すること等が要求されている。

【0005】

ここで、光学レンズを形成するための樹脂組成物として、例えば、特定の構造を有するジオール (a) と芳香族有機ポリイソシアネート (b) と水酸基含有 (メタ) アクリレート (c) との反応物であるウレタン (メタ) アクリレート (A)、該 (A) 成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物 (B)、及び光重合開始剤 (C) を含むことを特徴とする樹脂組成物が提案されている (特許文献 1)。

40

【0006】

また、A 成分：特定の一般式で表わされるビス (アクリロキシメチル又はメタクリロキシメチル) トリシクロデカン 40 ~ 80 質量%、B 成分：ペンタエリスリトールテトラキス (- チオプロピオネート) 又はペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) 10 ~ 50 質量%、C 成分：ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート又はジビニルベンゼン 10 ~ 40 質量%、からなる混合物を重

50

合硬化して得た、屈折率 ($N_D 20$) が 1.53 以上、アッペ数 ($V_D 20$) が 40 以上である高アッペ数レンズ (特に、眼鏡用レンズ) が提案されている (特許文献 2)。

【0007】

しかし、特許文献 1、2 等の技術を用いても、プロジェクションテレビ等の光学レンズに対する近年の要求、即ち、光学レンズの薄型化による高屈折率の要求と、高アッペ数の要求を共に十分満足させることは困難である。

【0008】

特に、プロジェクションテレビ等の光学レンズを形成するための有機系材料は、一般的に、長波長光よりも短波長光に対する屈折率が高いため、アッペ数が小さいと、長波長光 (赤色) に比べ、短波長光 (青色光) をより大きく屈折させ、テレビ画面で青色抜け (画面が青みを帯びる現象) が起きるといった問題がある。近年主流になりつつある薄型のリアプロジェクションテレビ等においては、光源からフレネルレンズへの光の入射角が鋭角となり、短波長光がさらに顕著に屈折されるため、この青色抜けが大きな問題となっている。

10

尚、この青色抜けの問題を解消するためにアッペ数を大きくすると、屈折率が急に小さくなり、プロジェクションテレビ等における薄型化を実現することができなくなる。

【0009】

【特許文献 1】特開平 5 - 255464 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 141702 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前記の従来技術の問題を解決しようとするものであり、高い屈折率と高いアッペ数とを有することのできる硬化物を与える放射線硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明者らは、高い屈折率と高いアッペ数とを同時に達成できる化合物を鋭意探索し、特定の構造を有する含硫黄化合物とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られる含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を見出し、本発明を完成させた。

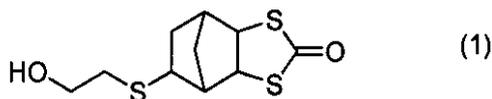
30

【0012】

即ち、本発明は下記の新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物、それを含有する放射線硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化物及び光学部材を提供する。

1. 下記式 (1) で示される含硫黄化合物と、エチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより得られる含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

【化 3】

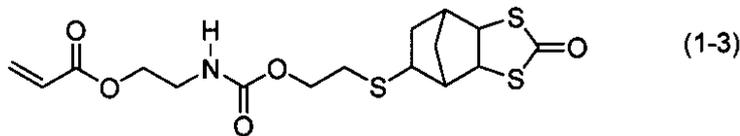
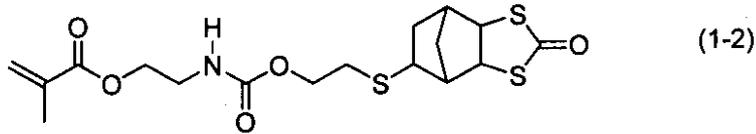
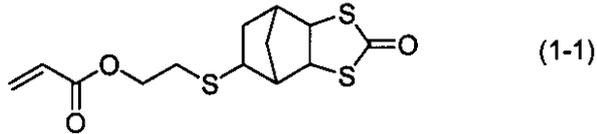


40

2. 前記エチレン性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基である上記 1 に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

3. 下記式 (1-1) ~ (1-3) で示される化合物からなる群から選択される上記 1 又は 2 に記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物。

【化 4】



10

20

30

40

50

4. 上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を重合させることにより得られる重合体。

5. 下記成分 (A) 及び (B) :

(A) 上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物

(B) 光重合開始剤

を含有する放射線硬化性組成物。

6. さらに、(C) 脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する (A) 成分以外の化合物を含有する上記 5 に記載の放射線硬化性組成物。

7. さらに、(D) 単独で重合させて得られる硬化物のアッペ数が 40 以上である、成分 (A) 及び (B) 以外のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する上記 5 又は 6 に記載の放射線硬化性組成物。

8. 光学部材形成用である上記 5 ~ 7 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

9. 上記 5 ~ 8 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

10. 屈折率 (n_D^{25}) が 1.555 以上であり、かつ、アッペ数が 45 以上である上記 9 に記載の硬化物。

11. 光学部材形成用である上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の放射線硬化性樹脂組成物。

12. 上記 9 又は 10 に記載の硬化物からなる光学部材。

【発明の効果】

【0013】

本発明の新規な含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物は、高屈折率で、高アッペ数を有し、特に高屈折率と、高アッペ数を要求される光学的用途に好適な材料である。

本発明の放射線硬化性組成物は、上記含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を含有し、塗布性に優れ、高屈折率と高アッペ数とを同時に達成できる、光学的用途に好適な硬化物を与える。

本発明の光学部材は、上記含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を含有する放射線硬化性組成物から形成されるため、高屈折率と高アッペ数とを同時に満たす、優れた光学的特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の新規な含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物、それを用いて製造される樹脂組成物、硬化物について具体的に説明する。

【0015】

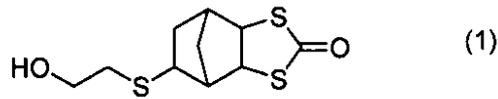
I. 含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物及びその重合体

(I-1) 含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物

本発明の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物は、下記式 (1) で示される含硫黄化合物を出発原料の一方とし、エチレン性不飽和基を有する化合物を他方の出発原料とする化

合物である。式(1)で示される含硫黄化合物は、高い硫黄含有率と脂環式部位を有しているため、これを用いて製造される含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を重合させてなる重合体を高屈折率かつ高アッペ数にすることができる。

【化5】



式(1)の含硫黄化合物は、公知化合物であり、公知の方法によって製造することができる。

10

【0016】

他方の出発原料であるエチレン性不飽和基含有化合物が有するエチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、N-ビニル基、アリル基、等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

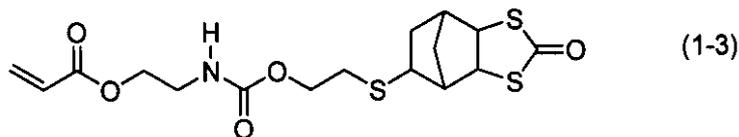
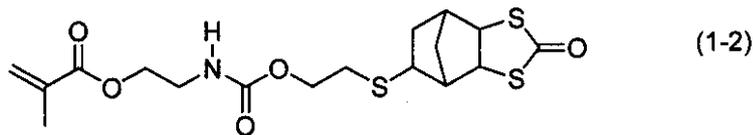
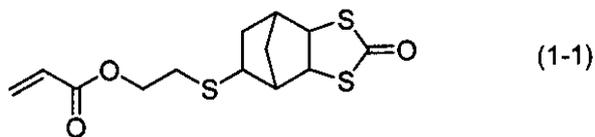
エチレン性不飽和基含有化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体等が好ましく、アクリル酸クロライド、(メタ)アクリルエチルイソシアネートが特に好ましい。

【0017】

本発明の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物としては、下記式(1-1)~(1-3)で示される化合物が好ましい。

20

【化6】



30

【0018】

(I-2) 重合体

本発明の重合体は、上記含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物に放射線を照射することにより得られる。

ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線、線等をいう。紫外線を1000~5000 mJ/cm²照射することにより硬化物が得られる。

40

【0019】

本発明の重合体は、

屈折率が1.58(波長633nm)であり、複屈折がなく、アッペ数は50であった。

【0020】

II. 放射線硬化性組成物

本発明の放射線硬化性組成物(以下、本発明の組成物という)は、下記成分(A)~(F)を含み得る。これらのうち成分(A)及び(B)は必須成分であり、成分(C)~(F)は必要に応じて添加することができる任意成分である。

(A) 上記本発明の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物

(B) 光重合開始剤

50

- (C) 脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する成分(A)以外の化合物
 (D) 単独で重合させて得られる硬化物のアッペ数が40以上である、成分(A)及び(B)以外のエチレン性不飽和基を有する化合物
 (E) 成分(A)、(C)及び(D)以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物
 (F) 添加剤

以下、各成分について説明する。

【0021】

- (A) 含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物

本発明の組成物における成分(A)は、上述した本発明の含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物である。得られる硬化物に高屈折率と高アッペ数とを同時に与えるための成分である。含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物については上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

10

【0022】

本発明の組成物中、成分(A)の配合割合は、組成物全量を100質量%として、通常20~95質量%、好ましくは20~90質量%、より好ましくは25~85質量%である。成分(A)の配合割合が20質量%未満であると、十分な屈折率とアッペ数が得られなくなるおそれがあり、95質量%を超えると、硬化膜の弾性率が低くなるおそれがある。

【0023】

- (B) 光重合開始剤

本発明の組成物に用いられる成分(B)は、光重合開始剤である。(B)光重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生し、重合を開始させ得るものであればよく、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、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、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

20

【0024】

光重合開始剤の市販品としては、例えばIrgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI-1700、-1750、-1850、CG24-61、Darocur 1116、1173(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Lucirin TPO、LR8893、LR8970(以上、BASF社製)、ユベクリルP36(UCB社製)等が挙げられる。

30

40

【0025】

本発明の組成物中、成分(B)の配合割合は、組成物全量を100質量%として、通常0.01~10質量%、好ましくは0.5~7質量%である。成分(B)の配合割合が0.01質量%未満であると、硬化速度が低下するため好ましくない。一方、成分(B)の配合割合が10質量%を超えると、組成物の硬化特性、及び硬化物の力学的特性、光学特性が低下したり、取り扱いが困難になったりするため好ましくない。

【0026】

- (C) 脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する成分(A)以外の化合物

成分(C)は、脂環式構造及びエチレン性不飽和基を有する上記成分(A)以外の化合

50

物である。成分(C)の化合物は、脂環式構造を有することから得られる硬化物のアッペ数を変動させることなく、硬化物に硬度を発現させることができるため好ましい。

【0027】

成分(C)の化合物の具体例としては、例えば、ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.0^{8,12}.1^{7,13}]ペンタデカン、ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)ビシクロ[2.1.1]ヘプタン、ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{8,11}.0^{7,12}]ペンタデカン等が挙げられ、中でも、ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンが好ましい。

10

【0028】

本発明の組成物中、(C)成分の配合割合は、組成物全量を100質量%として、通常1~55質量%、好ましくは1~50質量%、より好ましくは3~50質量%である。成分(C)の配合割合が1質量%未満であると、硬化物のアッペ数が低下する傾向があるため好ましくない。一方、成分(C)の配合割合が55質量%を超えると、配合される他の成分、特に成分(A)の配合割合が少なくなり、硬化物の屈折率が低下する傾向があるため好ましくない。

【0029】

(D)単独で重合させて得られる硬化物のアッペ数が40以上である、成分(A)及び(B)以外のエチレン性不飽和基を有する化合物

20

成分(D)は、単独で重合させて得られる硬化物のアッペ数が40以上であり、かつ、エチレン性不飽和基を有する、成分(A)及び成分(C)以外の化合物である。成分(D)を配合することにより、塗布性の向上及びアッペ数の所望の数値範囲内への調整を図ることができるため好ましい。

成分(D)としては、エチレン性不飽和基を1個有する化合物(以下、「単官能モノマー」という。)と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(以下、「多官能モノマー」という。)のいずれも用いることができる。

【0030】

成分(D)として用いられる単官能モノマーの具体例としては、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン等が挙げられる。成分(D)として用いられる多官能モノマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸アクリル酸エステル、ノナンジオールジアクリレート、トリシクロデカン-3,8-ジイルジメチルジアクリレート等が挙げられる。

30

【0031】

成分(D)として用いられる単官能モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM120、M150、M156(以上、東亜合成(株)製)、LA、IBXA、2-MTA、HPA、ビスコート#150、#155、#158、#190(以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレートBO-A、EC-A、DPM-A、THF-A、HOP-A(以上、共栄社化学(株)製)、KAYARAD TC110S(日本化薬(株)製)、FA-511A、512A、513A(以上、日立化成(株)製)、VP(BASF社製)、ACMO、DMAA(以上、興人(株)製)等が挙げられる。

40

【0032】

成分(D)として用いられる多官能モノマーの市販品としては、例えばニューフロンティアLC-9A(第一工業製薬(株)製)、ユピマーUV SA1002、SA2007(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート#195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、GPT、3PA(以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、TMP-A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学(

50

株)製)、KAYARAD PET-30、TMPTA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックス M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400(以上、東亜合成(株)製)、等が挙げられる。

【0033】

本発明の組成物中、成分(D)の配合割合は、組成物全量を100質量%として、通常1~30質量%、好ましくは1~20質量%、より好ましくは5~20質量%である。成分(D)の配合割合が1質量%未満であると、硬化物の屈折率が低下することがある。一方、成分(D)の配合割合が30質量%を超えると、成分(A)や成分(C)の配合割合が少なくなり、硬化物の屈折率とアッペ数が低下する傾向がある。成分(D)の配合割合を、上記範囲内とすることにより、塗布性に優れかつ硬化後には高い屈折率及び高いアッペ数を与える組成物を得ることができる。

10

【0034】

(E)成分(A)、(C)及び(D)以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物

本発明の組成物には、(E)成分(A)、(C)及び(D)以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物を配合してもよい。このような化合物としては、エチレン性不飽和基を1個有する単官能モノマーと、エチレン性不飽和基を2個以上有する多官能モノマーのいずれも用いることができる。

20

【0035】

(E)成分として用いられる単官能モノマーとしては例えば、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；ベンジル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、トリプロモフェノールエトキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、トリプロモフェノールエトキシ(メタ)アクリレートが好ましい。

30

【0036】

(E)成分として用いられる多官能モノマーの具体例としては、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の多官能モノマーが挙げられる。

【0037】

本発明の組成物中、成分(E)の配合割合は、組成物全量を100質量%として、通常0~40質量%、好ましくは0~30質量%、より好ましくは10~25質量%である。(E)成分を配合することにより、組成物の粘度、及び、硬化後の屈折率等を所望の数値範囲内に調整することができる。(E)成分の配合割合が40質量%を超えると、樹脂組成物の塗布性が悪くなったり、硬化物の力学特性等が悪くなったりするため好ましくない。

40

【0038】

(G)添加剤

本発明の組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、その他の任意成分として、硬化性の他のオリゴマー又はポリマーや、各種添加剤を配合することができる。硬化性の他のオリゴマー又はポリマーとしては、例えば、ポリウレタン(メタ)アクリ

50

レート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかの重合性モノマーとの共重合体と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。

【0039】

添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えばIrganox 1010、1035、1076、1222(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Antigen P、3C、FR、GA-80(住友化学工業(株)製)等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、234、320、326、327、328、329、213(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704(以上、シプロ化成(株)製)等が挙げられ、光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、サノールLS770(三共(株)製)、Sumisorb TM-061(住友化学工業(株)製)等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH6062、6030(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、KBE903、603、403(以上、信越化学工業(株)製)等が挙げられ、塗面改良剤としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、DC-190(以上、ダウコーニング社製)、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、KF351、KF352、KF353、KF354(以上、信越化学工業(株)製)、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90(以上、日本ユニカー(株)製)等が挙げられる。

【0040】

本発明の組成物は、上記(B)光重合開始剤に加えて、光増感剤を含むことができる。光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、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等が挙げられる。市販品としては、例えばユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB社製)等が挙げられる。

【0041】

本発明の組成物は、必要に応じて、熱重合開始剤を含むことができる。熱重合開始剤の好適な例としては、例えば過酸化物、アゾ化合物を挙げることができる。熱重合開始剤の具体的化合物名としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチル-パーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0042】

本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合することにより製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常200~50,000 mPa·s/25、好ましくは500~10,000 mPa·s/25である。粘度が高すぎると、組成物を塗布する際に塗布むらやうねりが生じ、目的とする膜厚を得るのが難しくなり、光学部材(例えばレンズ等)としての性能を十分に発揮することができない。一方、粘度が低すぎても、膜厚のコントロールが難しく、一定の厚さを有する均一な光学部材(例えばレンズ等)を形成することができない場合がある。

【0043】

III. 硬化物

本発明の硬化物は、上記本発明の放射線硬化性組成物を硬化させて得られる。

上記本発明の組成物を硬化させるためには、放射線硬化させてもよいし、放射線硬化と熱硬化を併用してもよい。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線、線等をいう。具体的にはガラス板上に膜厚が200 μm となるようにアプリケーションバーを用いて塗布し、1.0 J/cm²の紫外線を窒素下で照射して硬化させる。

【0044】

本発明の硬化物は、屈折率(n_D^{25})が1.555以上であることが好ましく、1.557以上であることがより好ましい。

本発明の硬化物は、アッペ数が45以上であることが好ましく、48以上であることがより好ましい。

10

本発明の硬化物は、上記高屈折率及び高アッペ数を有し、光学部材として有用である。

【実施例】

【0045】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。尚、特に断らない限り、「%」及び「部」は、「質量%」及び「質量部」を意味する。

【0046】

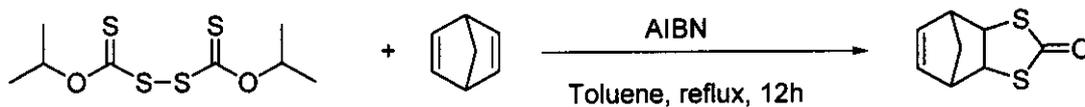
<含硫黄化合物の合成>

製造例1

中間体1の合成

20

【化7】



【0047】

攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド(13.50 g、50 mmol)とAIBN(4.11 g、25 mmol)を入れ、窒素置換し、脱水トルエン(500 ml)を加え、24時間加熱還流した。室温まで冷却し、トルエンを減圧留去し、白色の固体を析出させた。得られた固体はヘキサンで洗浄し、ヘキサンで再結晶した。収量：2.78 g。収率：30.2%。融点：105~107。

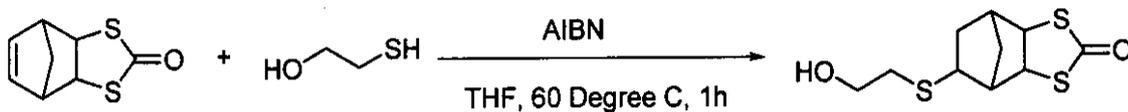
30

【0048】

製造例2

中間体2の合成

【化8】



40

【0049】

攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、製造例1で合成した中間体1(3.66 g、19.9 mmol)とラジカル発生剤としてアゾイソブチロニトリル(AIBN)(65 mg、0.40 mmol)を入れ、窒素置換し、脱水THF(4.8 ml)を加え60で1時間攪拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で反応を停止し、蒸留水で洗浄後、ジエチルエーテルで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、ジエチルエーテルを減圧留去した。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製した(展開溶媒：ジエチルエーテル)。収量：4.50 g。収率：86.0%。

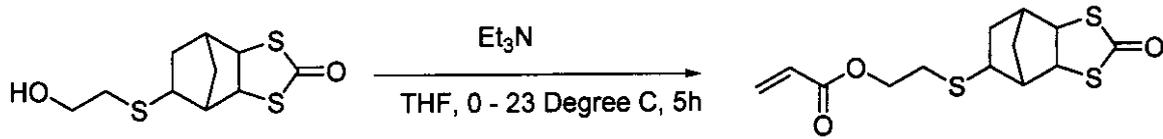
【0050】

50

<含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物の製造>

実施例 1

2 - {エキソ - 3 , 5 - ジチアトリシクロ [5 . 5 . 1 . 0] - 2 , 6 - ダクチル - 4 -
オン - 8 - スルファニル } エチルアクリレート (化合物 (1 - 1)) の合成
【化 9】



10

【 0 0 5 1 】

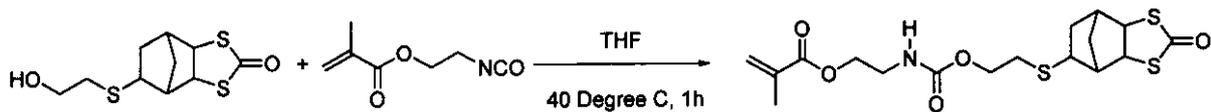
攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、製造例 2 で合成した中間体 2 (4 . 5 g、17 . 2 mmol) とフェノチアジン (10 mg) を入れ、窒素置換し、脱水 THF (170 ml) と、トリエチルアミン (10 . 6 ml) 加えて氷冷下で攪拌した。次にアクリル酸クロライド (9 . 34 g、103 . 2 mmol) の脱水 THF (60 ml) を滴下して加えた。反応液を室温で 24 時間攪拌した。反応溶液に 1 N アンモニア水を加え中和し、反応溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物は酢酸エチルとヘキサンで再結晶した。収率：63%。融点：79。得られた化合物 (1 - 1) の IR チャート、¹H-NMR チャートをそれぞれ図 1 及び 2 に示す。

20

【 0 0 5 2 】

実施例 2

2 - [{エキソ - 3 , 5 - ジチアトリシクロ [5 . 5 . 1 . 0] - 2 , 6 - ダクチル - 4 -
オン - 8 - スルファニル } エチロキシカバモイル] エチルアクリレート (化合物 (1 -
2)) の合成
【化 10】



30

攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、製造例 2 で合成した中間体 2 (4 . 5 g、17 . 2 mmol) を入れ、窒素置換し、脱水 THF を 0 . 18 M になるように加えて溶解させた。次にメタクロイルエチルイソシアネート (昭和電工社製、カレンズ MOI) 18 . 92 mmol を加えた。その後、40 で 1 時間攪拌し、反応溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し (展開溶媒：ジエチルエーテル)、化合物 (1 - 2) を得た。収率：91%。

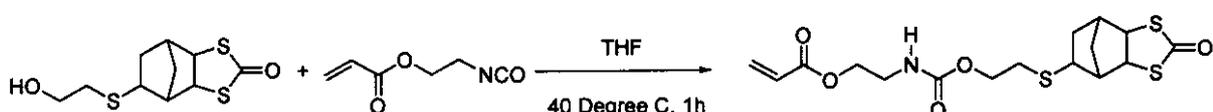
FT - IR (KBr、cm⁻¹) : 3460 . 1、3034 . 1、2380 . 1、1722 . 9、1634 . 2、1593 . 1、1566 . 0、1492 . 1、1441 . 9、1362 . 0、1230 . 4、1171 . 2、900 . 2

【 0 0 5 3 】

実施例 3

2 - [2 - { 5 - (2 - メチル - 1 , 3 - ジチオラン - 2 - イル) ピシクロ [2 . 2 . 1]
ヘプチル - 2 - スルファニル } エチロキシ] アクリレート (化合物 (1 - 3)) の合成
【化 11】

40



【 0 0 5 4 】

攪拌機、冷却器及び窒素導入管を備えた反応容器に、実施例 2 で合成した中間体 2 (4 . 5 g、17 . 2 mmol) を入れ、窒素置換し、脱水 THF を 0 . 18 M になるように

50

加えて溶解させた。次にメタクロイルエチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズMOI；18.92 mmol）を加えた。その後、40℃で1時間攪拌し、反応溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ジエチルエーテル）、化合物（1-3）を得た。収率：91%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3462.9、3037.9、2370.3、1725.0、1630.1、1592.9、1565.6、1480.9、1439.2、1361.9、1220.3、1187.2、910.4

【0055】

<放射線硬化性組成物の製造>

実施例 4

攪拌機を備えた反応容器に、実施例1で合成した新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物（1-1）を85質量部、ビス（アクリロイルオキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンを15質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Irgacure 184）を3質量部、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Irganox 1035）を0.3質量部の配合割合で仕込み、液温度を50~60℃に制御しながら1時間攪拌し、均一な放射線硬化性組成物を得た。

【0056】

実施例 5 ~ 11 及び比較例 1

下記表1に示す組成とした以外は実施例4と同様にして放射線硬化性組成物を得た。

【0057】

<放射線硬化性組成物の特性評価及び硬化物の特性評価>

実施例4~11及び比較例1で得られた組成物の粘度及び塗布性を下記の方法により評価した。さらに、得られた放射線硬化性組成物を、ガラス板上に膜厚が200 μm となるようにアプリケーションバーを用いて塗布し、1.0 J/cm²の紫外線を窒素下で照射して試験片を作製し、屈折率、アッペ数を、下記の方法によって評価した。結果を表1に示す。

【0058】

(1) 粘度、塗工性

放射線硬化性組成物を25℃に保ち、B型粘度計を用いてJIS K-7117に準じて、粘度を測定した。

塗布性については、25℃における粘度が4,000 (mPa·s)を超える場合を「」、4,000 (mPa·s)以下の場合を「」とした。

【0059】

(2) 屈折率 (n_D^{25}) の測定

JIS K7105に従い、(株)アタゴ製アッペ屈折計を用いて、25℃における屈折率を測定した。

【0060】

(3) アッペ数の測定

(株)アタゴ社の多波長アッペ屈折計で求めた、D線(589 nm)、F線(486 nm)、C線(656 nm)の屈折率から算出した。

【0061】

10

20

30

40

【 表 1 】

成分	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1
組成 (質量部)									
化合物 (1-1)	85	85	85	85	—	—	—	85	—
化合物 (1-2)	—	—	—	—	85	—	—	—	—
化合物 (1-3)	—	—	—	—	—	85	30	—	—
Irgacure184	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Irganox1035	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ビス(アクリロイロキシメチル)トリクロロ [5,2,1,0 ^{2,6}]アカン	15	10	5	10	15	15	50	—	30
アクリロイロホルリン	—	5	10	—	—	—	—	—	—
N-tert-ブチルプロピオン	—	—	—	5	—	—	—	—	—
トリス(2-tert-ブチルフェニル)イソシアヌレート アクリル酸エステル	—	—	—	—	—	—	—	—	35
トリブチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—
トリブチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合計	103.3	103.3	103.3	103.3	103.3	103.3	103.3	103.3	103.3
粘度 (mPa·s)	3900	3600	2900	2500	4300	4200	1600	2500	650
塗布性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○
屈折率 (n _D ²⁵)	1.559	1.559	1.558	1.558	1.555	1.556	1.554	1.549	1.555
アツペ数	49	49	49	49	49	49	49	50	41

10

20

30

40

【 0062 】

表 1 中の略号は下記のものを表す。

Irgacure184 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

Irganox1035 : チオジエチレンビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

【 0063 】

50

表 1 の結果から、式 (1 - 1) ~ (1 - 3) で示される新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物を使用することにより、塗布性に優れた放射線硬化性組成物が得られ、さらに、その硬化物は高いアッペ数と高い屈折率とを有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 4 】

本発明の新規含硫黄エチレン性不飽和基含有化合物は、高屈折率と、高アッペ数が同時に要求される光学用部材の製造材料として好適である。具体的には、光学用部材の例として、高反射材料及び反射防止膜の高屈折率材のコーティング材料や、光導波路、各種レンズ、イメージセンサ用感度向上材料が挙げられる。特に、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシートや、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるレンズシート（例えば、フレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等）等の各種レンズシートのレンズ部等の光学部材の材料として有用である。

10

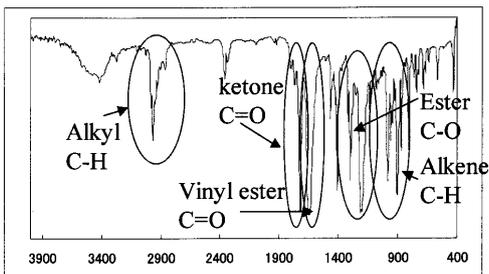
【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

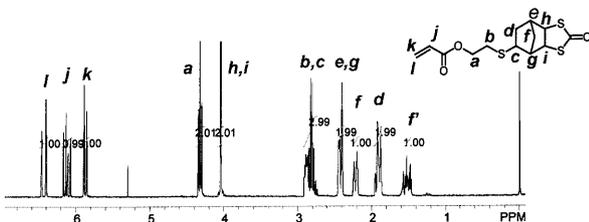
【図 1】実施例 1 で得られた化合物の IR チャートである。

【図 2】実施例 1 で得られた化合物の ^1H -NMR チャートである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 芝崎 祐二
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 安藤 慎治
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 上田 充
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 菅原 周一
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 栗山 敬祐
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 江利山 祐一
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 高瀬 英明
東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内

Fターム(参考) 4C023 NA09

4J100 AL08P AL08R AL62Q AL66Q AQ08R BA02R BA11P BA38P BA51P BB03R
BC12Q BC43R BC79R BC83P CA04 CA05 DA62 DA63 FA18 JA33