

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性組成物及其硬化物、光學構件、以及光學裝置

【技術領域】

【0001】本發明係關於硬化性組成物、將該硬化性組成物硬化所得之硬化物、光學構件形成用組成物、以及使用該光學構件形成用組成物所得之光學構件及光學裝置。本案主張 2013 年 2 月 19 日於日本申請之專利申請案 2013-029688 號的優先權，此處援用其之內容。

【先前技術】

【0002】近年，透鏡、稜鏡、濾光器、攜帶機器、顯示裝置等先前使用玻璃材料之用途領域中，以樹脂材料代替正被熱烈地檢討中，其中，正尋求耐熱性及透明性優良的樹脂材料。又，特別在透鏡等用途中，尋求各種光學特性受到特定平衡控制的樹脂材料(例如，高折射率及低阿貝數之樹脂材料等)。

【0003】在專利文獻 1 中，揭示以含有芳香族骨架之脂環式環氧樹脂組成物做為形成光學構件用之樹脂組成物，該組成物之特徵為：包含含有特定芳香族骨架之脂環式環氧化合物及陽離子硬化觸媒。若藉由上述樹脂組成物，可兼具高折射率及陽離子硬化反應性(參照專利文獻 1)。

【0004】又，在專利文獻 2 中，揭示一種光學構件成形體用樹脂組成物，其為含有有機樹脂成分之樹脂組成

物，其特徵為該樹脂組成物係以特定之比例含有其分子量分布中分子量 700 以上之有機樹脂成分，及分子量小於 700 之有機樹脂成分，該有機樹脂成分包含芳香族環氧化合物，分子量 700 以上之有機樹脂成分及分子量小於 700 之有機樹脂成分分別包含選自脂環式環氧化合物、氫化環氧化合物、及芳香族環氧化合物所構成之群組中的至少 1 種，該樹脂組成物進一步包含脫模劑。上述樹脂組成物富於加工性，又，使樹脂組成物硬化後所得到之硬化物具有高強度，可成為脫模時無裂痕等操作性優良者(參照專利文獻 2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1 日本特開 2009-179568 號公報

專利文獻 2 日本特開 2010-13667 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】不過，在專利文獻 1 中，雖有關於使陽離子硬化反應性提高的記載，不過該文獻所揭示之樹脂組成物，硬化性依然不充分，得到硬化物時產生硬化不良的問題。又，在專利文獻 2 所揭示之樹脂組成物中，由於硬化性不充分，同樣地產生硬化不良的問題。因此，就用於形成光學構件之硬化性組成物(光學構件形成用硬化性組成物)而言，尋求硬化速度十分快速(速硬化性)，並可形成具有更高耐熱性及透明性之硬化物者。尤其，

在現況中，仍未得到為熱陽離子硬化系之硬化性組成物，且硬化速度快，可形成低阿貝數之硬化物者。

【0007】在用於形成光學構件之硬化性組成物中，除上述之各種特性(速硬化性、耐熱性、透明性、高折射率、及低阿貝數)之外，亦特別要求形成硬化物時之硬化收縮率小，形狀安定性優良者。

【0008】尤其，關於形狀安定性，要求例如，即使在晶圓級透鏡進行退火處理等而置於高溫環境的情況，在透鏡形狀上也不會發生問題。具體而言，在將硬化性組成物藉由模具成型的情況，通常在所得到之硬化物(成型物)之內部，存在藉由應力殘存所產生的歪斜。為了除去此種歪斜，將硬化物從模具取出後，最好進行退火(加熱)處理。不過，藉由進行退火處理，在硬化物之形狀上容易產生「下垂」，尤其在晶圓級透鏡之情況中，產生透鏡中心位置偏差，又，在將複數片透鏡積層的情況，引起圖像變得不鮮明等精確度降低之問題的可能性提高。

【0009】因此，本發明之目的為提供一種硬化性組成物及其硬化物，該硬化性組成物在硬化時速硬化性及形狀安定性優良，藉由使其硬化，可得到耐熱性高，並兼具高透明性、高折射率、及低阿貝數等光學特性的硬化物。

又，本發明之其他目的為提供高精確度，光學特性優良，並且生產性高之光學構件及具有該光學構件的光學裝置。

[用於解決問題之手段]

【0010】本發明人等為解決上述課題而專心檢討之結果，發現一種硬化性組成物，其包含：具有特定構造之脂環式環氧化合物、具有特定構造之陽離子聚合性化合物、及熱陽離子硬化劑做為必需成分，在硬化時速硬化性及形狀安定性優良，藉由使其硬化，可形成耐熱性高，且兼具高透明性、高折射率、及低阿貝數等光學特性的硬化物，而完成本發明。

【0011】亦即，本發明提供一種硬化性組成物，其特徵為其係包含：不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)、具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)、及熱陽離子硬化劑(C)之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)為具有至少 2 個經環氧化之環狀烯烴基之化合物。

【0012】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中經環氧化之環狀烯烴基為碳數 5~12 之環狀烯烴基被環氧化而成之基。

【0013】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)為具有至少 2 個經環氧化之環狀烯烴基以單鍵或 2 價烴基鍵結而成之構造的化合物。

【0014】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)之含量，相對於硬化性組成物之總量(100 重量%)，為 10~60 重量%。

【0015】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)具有選自脂環環氧基、縮水甘油基、及氧雜環丁基所構成之群組中之至少1種陽離子硬化性官能基。

【0016】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之含量，相對於硬化性組成物之總量(100重量%)，為40~90重量%。

【0017】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中硬化開始溫度為60~150℃。

【0018】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中使其硬化所得到之硬化物之阿貝數為35以下。

【0019】再者，提供如前述之硬化性組成物，其中包含具有陽離子硬化性官能基之脫模劑。

【0020】再者，提供如前述之硬化性組成物，其係光學構件形成用組成物。

【0021】又，本發明提供使前述之硬化性組成物硬化所得到之硬化物。

【0022】又，本發明提供具有使前述之硬化性組成物硬化所得到之硬化物的光學構件。

【0023】又，本發明提供具有前述之光學構件的光學裝置。

【0024】亦即，本發明係關於以下項目。

[1]一種硬化性組成物，其特徵為其係包含不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)、具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)、及熱陽離子硬化劑(C)的硬化性組成物，其

中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)係具有至少 2 個經環氧化之環狀烯烴基之化合物。

[2]如[1]記載之硬化性組成物，其中該經環氧化之環狀烯烴基為碳數 5~12 之環狀烯烴基被環氧化而成之基。

[3]如[1]或[2]記載之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)為具有至少 2 個經環氧化之環狀烯烴基以單鍵或 2 價烴基所鍵結而成之構造的化合物。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)為下述式(a1)所示之化合物：



[式(a1)中，R 表示環氧化環狀烯烴基；X 表示單鍵或 2 價烴基]。

[5]如[4]記載之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)係式(a1)中之 2 個 R 皆為環氧環己基的化合物。

[6]如[5]記載之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)係 2 個環氧環己基之第 4 位碳原子藉由單鍵或 2 價烴基連結而成的化合物。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)之含量，相對於硬化性組成物之總量(100 重量%)，為 10~60 重量%。

[8]如[1]至[7]中任一項記載之硬化性組成物，其中相對於不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)及具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之總量(100重量%)，不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)之比例為10~60重量%。

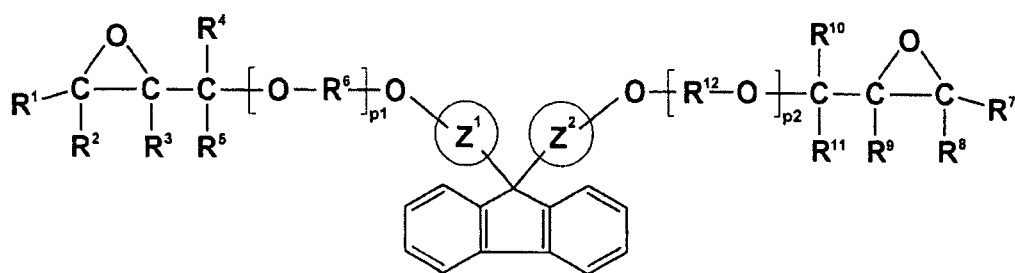
[9]如[1]至[8]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)所具有之芳香環為芳香族烴環。

[10]如[1]至[9]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)於分子內所具有之芳香環之數目為1~10個。

[11]如[1]至[10]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)具有選自脂環環氧基、縮水甘油基、及氧雜環丁基所構成之群組中之至少1種陽離子硬化性官能基。

[12]如[1]至[11]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)於分子內所具有之陽離子硬化性官能基之數目為1~10個。

[13]如[1]至[12]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)為下述式(b1)所示之化合物：



(b1)

[式(b1)中， $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{11}$ 為相同或相異，表示氫原子或碳數 1~6 之烷基；環 Z^1 、環 Z^2 為相同或相異，表示芳香族碳環(芳香族烴環)； R^6 、 R^{12} 為相同或相異，表示碳數 1~10 之伸烷基； $p1$ 、 $p2$ 為相同或相異，係 0 以上之整數]。

[14]如[1]至[13]中任一項記載之硬化性組成物，其中該具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之含量，相對於硬化性組成物之總量(100 重量%)，為 40~90 重量%。

[15]如[1]至[14]中任一項記載之硬化性組成物，其中不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)與具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之總量相對於硬化性組成物之總量(100 重量%)的比例為 80 重量%以上，小於 100 重量%。

[16]如[1]至[15]中任一項記載之硬化性組成物，其中該熱陽離子硬化劑(C)為熱陽離子聚合起始劑。

[17]如[1]至[16]中任一項記載之硬化性組成物，其中該熱陽離子硬化劑(C)之含量(摻含量)，相對於硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物之總量 100 重量份，為 0.001~10 重量份。

[18]如[1]至[17]中任一項記載之硬化性組成物，其中硬化開始溫度為 60~150℃。

[19]如[1]至[18]中任一項記載之硬化性組成物，其進一步含有抗氧化劑。

[20]如[19]記載之硬化性組成物，其中該抗氧化劑為酚系抗氧化劑。

[21]如[19]或[20]記載之硬化性組成物，其中該抗氧化劑之含量(摻合量)，相對於硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物之總量 100 重量份，為 0.001~15 重量份。

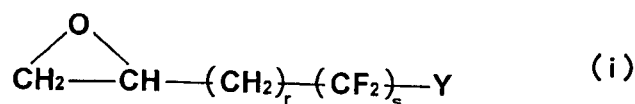
[22]如[1]至[21]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得到之硬化物的阿貝數為 35 以下。

[23]如[1]至[22]中任一項記載之硬化性組成物，其進一步含有具有陽離子硬化性官能基的脫模劑。

[24]如[23]記載之硬化性組成物，其中該脫模劑所具有之陽離子硬化性官能基之數目為 1~4 個。

[25]如[23]或[24]記載之硬化性組成物，其中該脫模劑為具有環氧基之經氟取代烴。

[26]如[25]記載之硬化性組成物，其中該具有環氧基之經氟取代烴為下述式(i)所示之化合物：



[式(i)中，r 表示 1~15 之整數；s 表示 1~5 之整數；Y 表示氫原子、氟原子、或氟烷基；式(i)中之 $-(\text{CH}_2)_r-$ 可為氫原子之一部分被置換為羥基者，又，亦可為途中包含醚鍵者]。

[27]如[23]至[26]中任一項記載之硬化性組成物，其中該脫模劑之含量(摻合量)，相對於不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)與具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之總量 100 重量份，為 0.01~10 重量份。

[28]如[1]至[27]中任一項記載之硬化性組成物，其中該陽離子聚合性化合物之總量相對於硬化性組成物所

含之硬化性化合物之總量(100 重量%)的比例為 80~100 重量%。

[29]如[1]至[28]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得之硬化物於 400nm 之內部透光率[換算為厚度 0.5mm]為 70~100%。

[30]如[1]至[29]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得之硬化物於 589nm 之折射率(25℃)為 1.58 以上。

[31]如[1]至[30]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得之硬化物之玻璃轉移溫度為 100~200℃。

[32]如[1]至[31]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得之硬化物於玻璃轉移溫度以下的線膨脹係數(α_1)為 40~100ppm/K。

[33]如[1]至[32]中任一項記載之硬化性組成物，其中使其硬化所得之硬化物於玻璃轉移溫度以上之線膨脹係數(α_2)為 90~150ppm/K。

[34]如[1]至[33]中任一項記載之硬化性組成物，其係光學構件形成用組成物。

[35]一種硬化物，其係使[1]至[34]中任一項記載之硬化性組成物硬化所得。

[36]如[35]記載之硬化物，其中於 400nm 之內部透光率[換算為厚度 0.5mm]為 70~100%。

[37]如[35]或[36]記載之硬化物，其中於 589nm 之折射率(25℃)為 1.58 以上。

[38]如[35]至[37]中任一項記載之硬化物，其中玻璃轉移溫度為 100~200℃。

[39]如[35]至[38]中任一項記載之硬化物，其中於玻璃轉移溫度以下之線膨脹係數(α_1)為 40~100ppm/K。

[40]如[35]至[39]中任一項記載之硬化物，其中於玻璃轉移溫度以上之線膨脹係數(α_2)為 90~150ppm/K。

[41]如[35]至[40]中任一項記載之硬化物，其中阿貝數為 35 以下。

[42]一種光學構件，其具有使[34]記載之硬化性組成物硬化所得到之硬化物。

[43]一種光學裝置，其具有[42]記載之光學構件。

[發明之效果]

【0025】本發明之硬化性組成物由於具有上述構成，硬化時速硬化性及形狀安定性優良，藉由使其硬化，可形成耐熱性高，且兼具高透明性、高折射率、及低阿貝數之光學特性的硬化物。尤其，本發明之硬化性組成物，由於硬化收縮率小，形狀安定性優良，使用該硬化性組成物可有助於設計精確度高之光學構件。又，本發明之硬化性組成物於脂環式環氧化合物(A)為液狀的情況，由於無須另行添加稀釋成分(此種稀釋成分會造成對硬化物之折射率或阿貝數的不良影響)，可原樣維持硬化物之高折射率及低阿貝數等光學特性，達成速硬化性。再者，本發明之光學構件及光學裝置由於具有上述構成，為高精確度，光學特性優良，並且生產性高。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用於實施發明之態樣]

< 硬化性組成物 >

【0026】本發明之硬化性組成物，係一種包含：不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)、具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)、及熱陽離子硬化劑(C)做為必需成分的硬化性組成物。本發明之硬化性組成物除了上述之必需成分以外，可包含，例如，後述之抗氧化劑、脫模劑、各種添加劑等其他成分。再者，本發明之硬化性組成物可被用做藉由加熱硬化而形成硬化物(樹脂硬化物)的熱硬化性組成物。

[脂環式環氧化合物(A)]

【0027】本發明之硬化性組成物中之不具有酯基(酯鍵)的脂環式環氧化合物(A)(以下，有時簡稱為「脂環式環氧化合物(A)」或「成分(A)」)為分子內不具有酯基(酯鍵)之化合物，且為分子內具有至少 2 個經環氧化之環狀烯烴基的化合物。脂環式環氧化合物(A)所具有之「經環氧化之環狀烯烴基」意指從環狀烯烴(形成環之碳-碳鍵之至少 1 個為碳-碳不飽和鍵的環狀脂肪族烴)所具有之碳-碳不飽和鍵的至少 1 個被環氧化而成之構造中除去 1 個氫原子所形成之基(1 價基)，以下有時稱為「環氧化環狀烯烴基」或「脂環環氧基」。亦即，上述環氧化環狀烯烴基包含脂肪族烴環構造及環氧基，該環氧基為構成上

述脂肪族烴環之鄰接 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧基。

【0028】就上述環氧化環狀烯烴基中之環狀烯烴基(環氧化前之形式)而言，可列舉：環丙烯基(例如，2-環丙烯-1-基等)、環丁烯基(例如，2-環丁烯-1-基等)、環戊烯基(例如，2-環戊烯-1-基、3-環戊烯-1-基等)、環己烯基(例如，2-環己烯-1-基、3-環己烯-1-基等)等環烯基；2,4-環戊二烯-1-基、2,4-環己二烯-1-基、2,5-環己二烯-1-基等環烷二烯基；三環癸烯基(dicyclopentenyl)、聯二環己烯基(bicyclohexenyl)、降冰片烯基等多環式基等。

【0029】再者，形成上述環氧化環狀烯烴基中之環狀烯烴基的脂肪族烴環可與 1 個以上之取代基鍵結。就上述取代基而言，可列舉如：碳數 0~20(更佳為碳數 0~10)之取代基等，更具體而言，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；烴基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等烷氧基(較佳為 C_{1-6} 烷氧基、更佳為 C_{1-4} 烷氧基)；烯丙氧基等烯氧基(較佳為 C_{2-6} 烯氧基、更佳為 C_{2-4} 烯氧基)；苯氧基、甲苯氧基、萘氧基等在芳香環上可具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、鹵素原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基之芳氧基(較佳為 C_{6-14} 芳氧基)；苯甲氧基、苯乙氧基等芳烷氧基(較佳為 C_{7-18} 芳烷氧基)；乙醯氧基、丙醯氧基、(甲基)丙烯醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基(較佳為 C_{1-12} 醯氧基)；巯基；甲硫基、乙硫基等烷硫基(較佳為 C_{1-6} 烷硫基、更佳為 C_{1-4} 烷硫基)；烯丙硫基等烯硫基(較佳為 C_{2-6} 烯硫基、更佳

爲 C_{2-4} 烯硫基)；苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等、於芳香環上可具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、鹵素原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基之芳硫基(較佳爲 C_{6-14} 芳硫基)；苯甲硫基、苯乙硫基等芳烷硫基(較佳爲 C_{7-18} 芳烷硫基)；羧基；甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基(較佳爲 C_{1-6} 烷氧基-羰基)；苯氧羰基、甲苯氧羰基、萘氧羰基等芳氧羰基(較佳爲 C_{6-14} 芳氧基-羰基)；苯甲氧羰基等芳烷氧羰基(較佳爲 C_{7-18} 芳烷氧基-羰基)；胺基；甲基胺基、乙基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基等單或二烷基胺基(較佳爲單或二- C_{1-6} 烷基胺基)；乙醯胺基、丙醯胺基、苯甲醯胺基等醯胺基(較佳爲 C_{1-11} 醯胺基)；乙基氧雜環丁基氧基等含有氧雜環丁基之基；乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等醯基；側氧基；此等 2 個以上視需要經由 C_{1-6} 伸烷基鍵結而成之基等。

【0030】其中，就上述環狀烯烴基而言，以碳數 5~12 之環狀烯烴基爲較佳，更佳爲碳數 5~12 之環烯基，進一步更佳爲環己烯基。亦即，就上述環氧化環狀烯烴基而言，以碳數 5~12 之環狀烯烴基經環氧化之基爲較佳，更佳爲碳數 5~12 之環烯基經環氧化之基，進一步更佳爲環己烯基經環氧化之基(環氧環己基)。再者，脂環式環氧化化合物(A)可爲具有 1 種環氧化環狀烯烴基者，亦可爲具有 2 種以上者。

【0031】脂環式環氧化化合物(A)於分子內具有之環氧化環狀烯烴基之數目只要 2 個以上即可，無特別限定，不過以 2~4 個爲較佳，更佳爲 2 個。

【0032】就脂環式環氧化合物(A)而言，以具有至少 2 個環氧化環狀烯烴基以單鍵或 2 價烴基所鍵結而成之構造的化合物為較佳。就上述 2 價烴基而言，可列舉如：2 價之脂肪族烴基、2 價之脂環式烴基、及此等複數個鍵結而成之基等。就上述 2 價脂肪族烴基而言，可列舉如：亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基等直鏈或分枝鏈狀之伸烷基(例如，碳數 1~6 之伸烷基)等。又，就 2 價脂環式烴基而言，可列舉如：1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基等 2 價伸環烷基等。

【0033】做為脂環式環氧化合物(A)者，具體而言，可列舉如下述式(a1)所示之化合物：



【0034】上述式(a1)中，R 表示環氧化環狀烯烴基。2 個 R 可為相同，亦可為相異。X 表示單鍵或 2 價烴基。就做為 R 之環氧化環狀烯烴基、做為 X 之 2 價烴基而言，可例示與上述相同者。就式(a1)所示之化合物而言，可列舉如：2 個 R 皆為環氧環己基之化合物(尤其，2 個環氧環己基之第 4 位碳原子(以形成環氧基之 2 個碳原子之位置為第 1 位、第 2 位)藉由單鍵或 2 價烴基連結而成的化合物等)。

【0035】再者，本發明之硬化性組成物中，就脂環式環氧化合物(A)而言，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

【0036】本發明之硬化性組成物中之脂環式環氧化合物(A)之含量(摻含量)，無特別限定，不過相對於硬化性組成物之總量(全量)(100 重量%)，以 10~60 重量%為較佳，更佳為 15~55 重量%，進一步更佳為 20~50 重量%。若脂環式環氧化合物(A)之含量小於 10 重量%，則硬化性組成物之硬化性有時不充分。另一方面，若脂環式環氧化合物(A)之含量超過 60 重量%，則對硬化物賦予高折射率及低阿貝數等光學特性有時會變得困難。

【0037】脂環式環氧化合物(A)相對於脂環式環氧化合物(A)與具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)之總量(100 重量%)的比例，無特別限定，不過以 10~60 重量%為較佳，更佳為 15~55 重量%，進一步更佳為 20~50 重量%。若上述比例小於 10 重量%，則硬化性組成物之硬化性有時不充分。另一方面，若上述比例超過 60 重量%，則對硬化物賦予高折射率及低阿貝數等光學特性有時會變得困難。

[具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)]

【0038】本發明之硬化性組成物中之具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)(以下，有時簡稱為「陽離子聚合性化合物(B)」或「成分(B)」)為分子內具有至少 1 個芳香環及至少 1 個陽離子硬化性官能基(陽離子聚合性官能基)的化合物。藉由含有陽離子聚合性化合物(B)，對於使本發明之硬化性組成物硬化所得之硬化物，特別能有效賦予耐熱性，以及高透明性、高折射率、及低阿貝數等光學特性的傾向。

【0039】就陽離子聚合性化合物(B)所具有之芳香環而言，無特別限定，不過可列舉如：如苯環之芳香族單環烴環；萘環、蒽環、芴環、芘環等芳香族稠合多環烴環等芳香族烴環等。又，就上述芳香環而言，可列舉：吡啶環、呋喃環、吡咯環、苯并呋喃環、吲哚環、咪唑環、噻啉環、苯并咪唑環、噻吩啉環等芳香族雜環等。其中，就上述芳香環而言，以芳香族烴環為較佳，更佳為苯環、芴環，再者，從對硬化物容易賦予高折射率且低阿貝數等光學特性的觀點而言，以芴環為特佳。

【0040】再者，在陽離子聚合性化合物(B)所具有之芳香環上，可鍵結 1 個以上的取代基。就上述取代基而言，可例示，例如，與可形成上述環狀烯烴基之脂肪族烴環鍵結的取代基相同者。再者，陽離子聚合性化合物(B)可為具有 1 種芳香環者，亦可為具有 2 種以上者。

【0041】陽離子聚合性化合物(B)於分子內所具有之芳香環之數目只要為 1 個以上即可，無特別限定，以 1~10 個為較佳，更佳為 2~8 個。

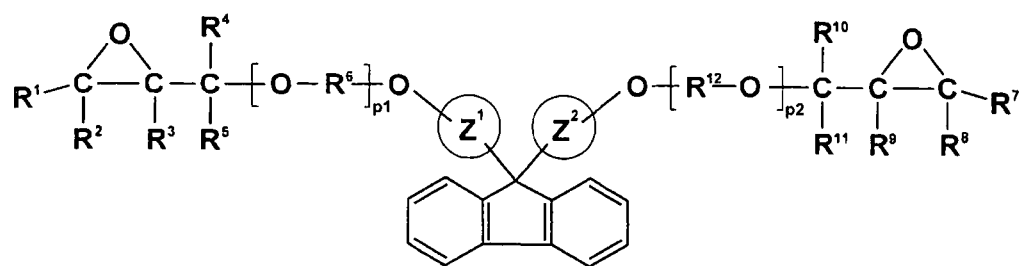
【0042】就陽離子聚合性化合物(B)所具有之陽離子硬化性官能基而言，可列舉具有陽離子硬化性(陽離子聚合性)之周知乃至慣用的官能基，雖無特別限定，不過可列舉如：環氧基、氧雜環丁基、四氫呋喃基、噁唑啉基等環狀醚基；乙烯基醚基、苯乙烯基等含有乙烯基之基；至少含有此等基之基等。其中，上述陽離子硬化性官能基，從與脂環式環氧化合物(A)之反應性的觀點而言，以脂環環氧基(環氧化環狀烯烴基)、縮水甘油基、氧雜環

丁基為較佳。再者，陽離子聚合性化合物(B)可為具有 1 種陽離子硬化性官能基者，亦可為具有 2 種以上者。

【0043】陽離子聚合性化合物(B)於分子內所具有之陽離子硬化性官能基之數目只要為 1 個以上即可，無特別限定，不過以 2~10 個為較佳，更佳為 2~4 個。

【0044】陽離子聚合性化合物(B)之中，就具有芳香環之環氧化合物而言，可列舉如：雙酚 A 型環氧化合物(雙酚 A 或其環氧烷附加物之二縮水甘油基醚等)、雙酚 F 型環氧化合物(雙酚 F 或其環氧烷附加物之二縮水甘油基醚等)、雙酚型環氧化合物、酚醛樹脂型環氧化合物、甲酚酚醛樹脂型環氧化合物、甲酚型環氧化合物、雙酚 A 之甲酚酚醛樹脂型環氧化合物、多酚型環氧化合物、溴化雙酚 A 型環氧化合物、溴化雙酚 F 型環氧化合物、氫醌二縮水甘油基醚、間苯二酚二縮水甘油基醚、對苯二甲酸二縮水甘油酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、具末端羧酸之聚丁二烯與雙酚 A 型環氧樹脂之加成反應物、萘型環氧化合物(具有萘環之環氧化合物)、具有芴環之環氧化合物等。又，就上述具有芳香環之環氧化合物而言，亦可使用例如，日本特開 2009-179568 所揭示之具有芳香族骨架的脂環式環氧化合物等。

【0045】就具有芳香環之環氧化合物而言，尤其，從硬化物之高折射率、低阿貝數之觀點而言，以下述式(b1)所示之化合物為較佳。



(b1)

【0046】式(b1)中， $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{11}$ 為相同或相異，表示氫原子或碳數1~6之烷基。就上述碳數1~6之烷基而言，可列舉如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基等。其中，就 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{11}$ 而言，以氫原子、碳數1~3之烷基為較佳，更佳為氫原子。

【0047】式(b1)中，環 Z^1 、環 Z^2 為相同或相異，表示芳香族碳環(芳香族烴環)。就環 Z^1 、環 Z^2 中之芳香族碳環而言，可列舉：苯環、萘環、蒽環等約1~4環之芳香族碳環。其中，就上述芳香族碳環而言，以苯環、萘環等為較佳。

【0048】式(b1)中，式(b1)中所示之芴環、環 Z^1 、環 Z^2 ，可具有取代基。就上述取代基而言，可列舉如：甲基、乙基、丙基、異丙基等烷基(例如， C_{1-6} 烷基，較佳為甲基)；環戊基、環己基等環烷基(例如， C_{5-8} 環烷基等)；苯基、萘基等芳基(例如， C_{6-15} 芳基等)；苯甲基等芳烷基(例如， C_{7-16} 芳烷基等)；乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等醯基(例如， C_{1-10} 醯基等)；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基等烷氧基(例如， C_{1-6} 烷氧基等)；甲氧基

羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基(例如， C_{1-4} 烷氧基-羰基等)；氰基；羧基；硝基；胺基；經取代胺基(例如，單或二 C_{1-4} 烷基胺基等)；氟原子、氯原子等鹵素原子等。

【0049】式(b1)中， R^6 、 R^{12} 為相同或相異，表示碳數 1~10 之伸烷基。就 R^6 、 R^{12} 中之伸烷基而言，可列舉如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基等碳數 1~10 之直鏈或分枝鏈狀之伸烷基等。其中，就上述伸烷基而言，以伸乙基、伸丙基、三亞甲基等碳數 2~6 之伸烷基為較佳，更佳為碳數 2 或 3 之伸烷基。

【0050】式(b1)中， $p1$ 、 $p2$ 為相同或相異，為 0 以上之整數，而以 0~4 之整數為較佳，從較低黏度，流動性優良之觀點而言，以 1~4 之整數為更佳。

【0051】再者，就式(b1)所示之化合物而言，亦可使用例如，商品名「PG-100」、「EG-200」(以上，大阪 Gas Chemical 股份有限公司製)等市售品。

【0052】陽離子聚合性化合物(B)中，就具有芳香環之氧雜環丁烷化合物而言，可列舉如：1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧雜環丁烷、4,4'-雙[3-乙基-(3-氧雜環丁基)甲氧基甲基]聯苯、酚醛樹脂型氧雜環丁烷樹脂等。

【0053】就陽離子聚合性化合物(B)而言，亦可使用市售品。就陽離子聚合性化合物(B)中雙酚 A 型環氧化合物之市售品而言，可列舉如：商品名「jER827」、「jER828」、「jER828EL」、「jER828XA」、「jER834」(以上，三菱化學股份有限公司製)；商品名「Epiclon 840」、「Epiclon

840-S」、「Epiclon 850」、「Epiclon 850-S」、「Epiclon 850-LC」(以上，DIC 股份有限公司製)等。又，就陽離子聚合性化合物(B)之中於分子內具有萘環之環氧化合物之市售品而言，可列舉如：商品名「Epiclon HP4032」、「HP4032D」、「HP4700」、「HP4710」、「HP4770」、「HP5000」(以上，DIC 股份有限公司製)等。再者，就陽離子聚合性化合物(B)之中於分子內具有芴環之環氧化合物之市售品而言，可列舉如：商品名「PG-100」、「EG-200」、「EG-250」(以上，大阪 Gas Chemical 股份有限公司製)；商品名「On-Court EX-1010」、「On-Court EX-1011」、「On-Court EX-1012」、「On-Court EX-1020」、「On-Court EX-1030」、「On-Court EX-1040」、「On-Court EX-1050」、「On-Court EX-1051」(以上，長瀨產業股份有限公司製)等。再者，就陽離子聚合性化合物(B)之中於分子內具有芳香環之氧雜環丁烷化合物之市售品而言，可列舉如：商品名「OXT-121」、「OXT-211」(以上，東亞合成股份有限公司製)；商品名「ETERNACOLLOXBP」(宇部興產股份有限公司製)等。

【0054】再者，在本發明之硬化性組成物中，就陽離子聚合性化合物(B)而言，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合而使用。

【0055】本發明之硬化性組成物中之陽離子聚合性化合物(B)之含量(摻合量)，無特別限定，不過相對於硬化性組成物之總量(100 重量%)，以 40~90 重量%為較佳，更佳為 40~80 重量%，進一步更佳為 45~75 重量%。若陽

離子聚合性化合物(B)之含量小於 40 重量%，對硬化物賦予高折射率及低阿貝數等光學特性有時會變得困難。另一方面，若陽離子聚合性化合物(B)之含量超過 90 重量%，則有時難以得到提高硬化時之速硬化性、形狀安定性的效果。

【0056】成分(A)與成分(B)之總量相對於本發明之硬化性組成物之總量(100 重量%)之比例，無特別限定，不過以 80 重量%以上(例如，80 重量%以上，小於 100 重量%)為較佳，更佳為 90 重量%以上(例如，90~98 重量%)。若上述比例小於 80 重量%，則要平衡地控制硬化性組成物於硬化時之速硬化性及形狀安定性、硬化物之耐熱性及光學物性(高透明性、高折射率、低阿貝數)等各種特性有時會變得困難。

[熱陽離子硬化劑(C)]

【0057】本發明之硬化性組成物中之熱陽離子硬化劑(C)(以下，有時稱為「成分(C)」)為具有藉由加熱可使硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物(具有陽離子硬化性官能基之化合物；例如，脂環式環氧化合物(A)、陽離子聚合性化合物(B)、分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之脫模劑等)之聚合反應(硬化反應)開始乃至進行之作用的化合物。就熱陽離子硬化劑(C)而言，可使用具有上述作用之周知乃至慣用的化合物，無特別限定，不過可列舉如：藉由加熱產生陽離子物種，並藉此使硬化性化合物之聚合(硬化)開始的熱陽離子聚合起始劑等。

【0058】就熱陽離子硬化劑(C)而言，可列舉如：芳基重氮鹽、芳基碘鎘鹽、芳基銻鹽、芳烴(arene)-離子錯合物等熱陽離子聚合起始劑。又，就熱陽離子硬化劑(C)而言，可列舉如：鋁或鈦等金屬與乙醯乙酸或二酮類之螯合化合物和三苯基矽烷醇等矽烷醇的化合物、或者鋁或鈦等金屬與乙醯乙酸或二酮類之螯合化合物和雙酚 S 等酚類的化合物等熱陽離子聚合起始劑。就熱陽離子硬化劑(C)而言，亦可使用，例如，商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」(以上，ADEKA 股份有限公司製)；商品名「FC-509」(3M 製)；商品名「UVE1014」(G·E·製)；商品名「San-Aid SI-60L」、「San-Aid SI-80L」、「San-Aid SI-100L」、「San-Aid SI-110L」、「San-Aid SI-150L」(以上，三新化學工業股份有限公司製)；商品名「CG-24-61」(BASF 製)等市售品。

【0059】其中，就熱陽離子硬化劑(C)而言，以使用後述之可將本發明之硬化性組成物之硬化開始溫度控制於 60~150℃(更佳為 80~120℃)者為較佳。

【0060】再者，在本發明之硬化性組成物中，就熱陽離子硬化劑(C)而言，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

【0061】本發明之硬化性組成物中之熱陽離子硬化劑(C)之含量(摻含量)，無特別限定，不過相對於硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物之總量 100 重量份，以 0.001~10 重量份為較佳，更佳為 0.01~5 重量份，進一步更佳為 0.1~3 重量份。若含量小於 0.001 重量份，尤其在

形成較厚硬化物那樣的情況等，有時容易發生硬化不良。另一方面，若含量超過 10 重量份，一則硬化物之耐熱性等物性有時會降低，再則成本方面有時變得不利。

[抗氧化劑]

【0062】本發明之硬化性組成物，可進一步含有抗氧化劑。就上述抗氧化劑而言，可使用能做為抗氧化劑使用之周知乃至慣用的化合物，無特別限定，不過可列舉如：酚系抗氧化劑(酚系化合物)、磷系抗氧化劑(磷系化合物)、硫系抗氧化劑(硫系化合物)等。

【0063】就上述酚系抗氧化劑而言，可列舉如：2,6-二-三級丁基-對甲酚、丁基化羥基苯甲醚、2,6-二-三級丁基-對乙基酚、硬脂基- β -(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯等單酚類；2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、3,9-雙[1,1-二甲基-2-{ β -(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}乙基]2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷等雙酚類；1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)苯、肆-[亞甲基-3-(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、雙[3,3'-雙(4'-羥基-3'-三級丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、1,3,5-參(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苯基)-s-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚等高分子型酚類等。

【0064】就上述磷系抗氧化劑而言，可列舉如：亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯酯異癸酯、亞磷酸苯酯二異癸酯、

亞磷酸參(壬基苯酯)、二異癸基新戊四醇亞磷酸酯、亞磷酸參(2,4-二-三級丁基苯酯)、環新戊四基雙(亞磷酸十八基酯)、環新戊四基雙(亞磷酸 2,4-二-三級丁基苯酯)、環新戊四基雙(亞磷酸 2,4-二-三級丁基-4-甲基苯酯)、氫亞磷酸雙[2-三級丁基-6-甲基-4-{2-(十八基氧羰基)乙基}苯基]酯等亞磷酸酯類；9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等氧雜磷雜菲氧化物類等。

【0065】就上述硫系抗氧化劑而言，可列舉如：二月桂基-3,3'-硫二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫二丙酸酯等。

【0066】其中，就抗氧化劑而言，以酚系抗氧化劑為較佳。再者，在本發明之硬化性組成物中，就抗氧化劑而言，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

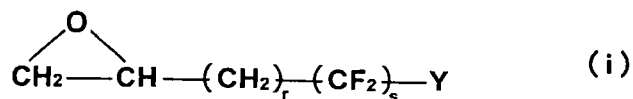
【0067】本發明之硬化性組成物中之抗氧化劑之含量(摻合量)，無特別限定，不過相對於硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物之總量 100 重量份，以 0.001~15 重量份為較佳，更佳為 0.01~10 重量份，進一步更佳為 0.1~5 重量份。若含量小於 0.001 重量份，則隨著用途，有氧化等劣化之抑制不充分的情況。另一方面，若含量超過 15 重量份，一則硬化物之耐熱性等物性有時會降低，再則在成本方面有時變得不利。

[脫模劑]

【0068】本發明之硬化性組成物可進一步含有脫模劑。就上述脫模劑而言，可使用能做為脫模劑使用之周知乃至慣用的化合物，無特別限定，不過可列舉例如，(聚)氧伸烷基烷基磷氧化合物、氟化合物(氟系脫模劑)、聚矽氧系化合物、具有長鏈烷基之化合物、聚伸烷基蠟、醯胺蠟、聚四氟乙烯粉等。其中，從不會損及透明性之觀點而言，以分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之脫模劑為較佳，更佳為分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之氟化合物(氟系脫模劑)。

【0069】就上述分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之氟化合物所具有之陽離子硬化性官能基而言，可列舉：環氧基、氧雜環丁基、四氫呋喃基、噁唑啉基等環狀醚基；乙烯基醚基、苯乙烯基等含有乙烯基之基；至少含有此等基之基等。其中，就上述陽離子硬化性官能基而言，以環狀醚基為較佳，更佳為環氧基。再者，上述分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之氟化合物所具有之陽離子硬化性官能基之數目只要為 1 個以上(例如，1~4 個)即可，無特別限定。又，在具有複數個陽離子硬化性官能基的情況，可只具有 1 種陽離子硬化性官能基，亦可具有 2 種以上陽離子硬化性官能基。

【0070】上述分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之氟化合物，具體而言，可列舉如：具有環氧基之經氟取代烴(含有環氧基之氟置換烴)等，更具體而言，可列舉如：下述式(i)所示之化合物(具有氟烷基之單官能環氧化合物)等。



【0071】上述式(i)中之 r 表示 1~15 之整數。又， s 表示 1~5 之整數。 Y 表示氫原子、氟原子、或氟烷基。就上述氟烷基而言，可列舉如：氫原子之一部分或全部被取代為氟原子之碳數 1~20(較佳為 1~10)之烷基[例如，三氟甲基、全氟異丙基等]等。再者，式(i)中之 $-(\text{CH}_2)_r-$ ，可為氫原子之一部分被取代為羥基者，又，亦可為途中含有醚鍵者。就式(i)所示之化合物而言，更具體言之，可列舉 3-全氟己基-1,2-環氧丙烷等。

【0072】就上述脫模劑而言，亦可使用例如，商品名「E-1430」、「E-1630」、「E-1830」、「E-2030」、「E-3430」、「E-3630」、「E-3830」、「E-4030」、「E-5244」、「E-5444」、「E-5644」、「E-5844」(氟系脫模劑，以上，大金工業股份有限公司製)等市售品。再者，在本發明之硬化性組成物中，就脫模劑而言，可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

【0073】本發明之硬化性組成物中之脫模劑之含量(摻含量)，無特別限定，不過相對於脂環式環氧化合物(A)與陽離子聚合性化合物(B)之總量 100 重量份，以 0.01~10 重量份為較佳，更佳為 0.1~5 重量份。若脫模劑之含量小於 0.01 重量份，則成形時有時無法從模具脫模。另一方面，若脫模劑之含量超過 10 重量份，則有時會損及硬化性組成物之透明性。

[添加劑]

【0074】本發明之硬化性組成物，除上述之成分外，可視需要包含添加劑等其他成分。就上述添加劑而言，可列舉周知乃至慣用之添加劑，雖無特別限定，不過可列舉如：金屬氧化物粒子、橡膠粒子、聚矽氧系或氟系之消泡劑、矽烷偶合劑、充填劑、可塑劑、均化劑、帶電防止劑、難燃劑、著色劑、紫外線吸收劑、離子吸附體、顏料等。此等各種添加劑之含量(摻合量)，無特別限定，不過相對於硬化性組成物(100 重量%)，以 5 重量%以下(例如，0~5 重量%)為較佳。又，本發明之硬化性組成物可包含溶劑，不過若太多，由於硬化物中有時會產生氣泡，故而相對於硬化性組成物(100 重量%)，以 10 重量%以下(例如，0~10 重量%)為較佳，以 1 重量%以下為更佳。

【0075】相對於本發明之硬化性組成物所含之硬化性化合物(具有自由基硬化性官能基之化合物或具有陽離子硬化性官能基之化合物)之總量(100 重量%)，陽離子聚合性化合物(具有陽離子硬化性官能基之化合物；例如，脂環式環氧化合物(A)、陽離子聚合性化合物(B)、分子內具有 1 個以上陽離子硬化性官能基之脫模劑等)之總量之比例，無特別限定，不過以 80 重量%以上(例如，80~100 重量%)為較佳，更佳為 90 重量%以上。若上述比例小於 80 重量%，一則硬化時之硬化收縮率有時變得過大，再則確保硬化物之透明性有時會變得困難。

【0076】本發明之硬化性組成物，無特別限定，不過，例如，可藉由摻合設定量之脂環式環氧化合物(A)、陽離子聚合性化合物(B)、及熱陽離子硬化劑(C)、視需要進一步摻合抗氧化劑、脫模劑、各種添加劑等，並視需要於真空下除去氣泡，同時進行攪拌・混合而調製。攪拌・混合時之溫度，以例如約 10~60℃ 為較佳。再者，攪拌・混合時，可使用周知乃至慣用之裝置，例如，自轉公轉混合機、單軸或多軸押出機、行星式混合機、捏合機、溶解器等。

【0077】本發明之硬化性組成物之硬化開始溫度，無特別限定，不過以 60~150℃ 為較佳，更佳為 80~120℃。若本發明之硬化性組成物之硬化開始溫度小於 60℃，則有保存安定性差，有時不適於室溫環境下(25℃)使用。再者，「硬化性組成物之硬化開始溫度」意指在本發明之硬化性組成物中，以下述之條件，使用 DSC(示差掃描熱量測定機)測定反應熱量時的爬升溫度(開始從基線爬升的溫度)。

(DSC 之測定條件)

- ・ 測定蒙氣：氮(流量：50mL/分鐘)
- ・ 測定溫度：30~300℃
- ・ 升溫條件：20℃ /分鐘

再者，本發明之硬化性組成物之硬化開始溫度，可藉由例如，硬化性組成物之組成(例如，熱陽離子硬化劑(C)之種類；尤其，脂環式環氧化合物(A)、陽離子聚合性化合物(B)與熱陽離子硬化劑(C)之組合)而控制。

【0078】藉由使本發明之硬化性組成物硬化，可得到硬化物(有時稱為「本發明之硬化物」)。本發明之硬化性組成物之硬化(硬化反應)，可藉由例如，加熱處理而進行。再者，在進行加熱處理之情況，就其之溫度而言，可依照供給反應之成分(A)~(C)的種類等而適宜調整，無特別限定，不過以 100~200℃ 為較佳，更佳為 120~160℃。再者，為了使硬化反應更順利進行，亦可併用光照射。在進行光照射的情況，就其之光源而言，可使用例如，水銀燈、氙弧燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、太陽光、電子線源、雷射光源等。

【0079】本發明之硬化物於 400nm 之內部透光率(波長 400nm 之光的內部透光率)[換算為厚度 0.5mm]，無特別限定，不過以 70%以上(例如，70~100%)為較佳，更佳為 75%以上，進一步更佳為 80%以上，特佳為 85%以上。

【0080】本發明之硬化物於 589nm 之折射率(波長 589nm 之光的折射率)(25℃)，無特別限定，不過以 1.58 以上為較佳，更佳為 1.60 以上。

【0081】本發明之硬化物之阿貝數無特別限定，不過以 35 以下為較佳，更佳為 30 以下，進一步更佳為 27 以下。

【0082】本發明之硬化物之玻璃轉移溫度(玻璃轉移點)(T_g)，無特別限定，不過以 100℃ 以上(例如，100~200℃)為較佳，更佳為 140℃ 以上。若玻璃轉移溫度小於 100℃，則隨著使用態樣，硬化物之耐熱性有時變得不充分。硬化物之玻璃轉移溫度，可藉由例如，各種熱分析

[DSC(示差掃描熱量計)、TMA(熱機械分析裝置)等]或動態黏彈性測定等而測定，更具體而言，可依照實施例所記載之測定方法測定。

【0083】本發明之硬化物於玻璃轉移溫度以下之線膨脹係數(α_1)，無特別限定，不過以 40~100ppm/K 為較佳，更佳為 40~90ppm/K。又，本發明之硬化物於玻璃轉移溫度以上的線膨脹係數(α_2)，無特別限定，不過以 90~150ppm/K 為較佳，更佳為 90~130ppm/K。再者，硬化物之線膨脹係數 α_1 、 α_2 可藉由例如，TMA 等測定，更具體而言，可依照實施例所記載之測定方法測定。

【0084】本發明之硬化性組成物，硬化時速硬化性及形狀安定性優良，藉由使其硬化，可形成耐熱性高，兼具高透明性、高折射率、及低阿貝數等光學特性的硬化物。因此，本發明之硬化性組成物，尤其，適合使用做為用於形成光學構件之材料(光學構件形成用組成物)。亦即，上述光學構件，為包含使本發明之硬化性組成物(光學構件形成用組成物)硬化所得之硬化物的光學構件。就上述光學構件而言，例如，表現光擴散性、光透過性、光反射性等各種光學機能之構件，或構成利用上述光學機能之裝置或機器(有時將此等總稱為「光學裝置」)的構件等。就上述光學構件而言，具體言之，可列舉如：液晶顯示裝置中之彩色濾光片、彩色濾光片保護膜、TFT 平坦化膜、基板材料、導光板、稜鏡片、偏光板(偏光膜)、相位差板(相位差膜)、視野角補正膜、偏光

子保護膜、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)、密封材料(密封劑)等；光半導體顯示裝置中之光半導體元件的鑄模材料(鑄模劑)、密封材料(密封劑)、正面玻璃之保護膜、正面玻璃之代替材料、各種塗布劑、接著材料(接著劑)等；電漿顯示面板中之反射防止膜、光學補正膜、外殼材料、正面玻璃之保護膜、正面玻璃之代替材料、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；電漿選址液晶顯示裝置中之基板材料、導光板、稜鏡片、偏光板、相位差板、視野角補正膜、偏光子保護膜、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；有機電致發光顯示裝置中之正面玻璃的保護膜、正面玻璃的代替材料、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；場發射顯示裝置中之各種膜基板、正面玻璃之保護膜、正面玻璃之代替材料、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等。

【0085】又，就上述光學構件而言，可列舉如：光記錄領域中所使用之光學構件[例如，CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相位改變光碟)、Blu-Ray、光纖卡用之光碟基板材料；攝影鏡頭；受光感測器部；保護膜；各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、光學機器領域中所使用之光學構件[例如，靜物相機之透鏡用材料、取景器稜鏡、目標稜鏡、取景器蓋、受光感測器部、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；視頻相機之攝影透鏡、取景器、各

種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；投影電視之投射透鏡、保護膜、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；光傳感機器之透鏡用材料、各種膜、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；裝載於智慧手機等攜帶式終端之相機的透鏡、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、光零件領域中所使用之光學構件[例如，光通信系統之光開關周邊的纖維材料、透鏡、波導、元件、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；光連接器周邊之光纖維材料、套圈、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；光受動零件、光電路零件中之透鏡、波導、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；光電子集積電路(OEIC)周邊之基板材料、纖維材料、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、光纖維領域中所使用之光學構件[例如，裝飾顯示用照明、光導等、工業用途之感測器類、顯示、標識類等，又，通信基礎設施用及家庭內之數位機器連接用之光纖維、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、光、電子機能有機材料領域中所使用之光學構件[例如，有機EL 元件周邊材料、有機光折變元件、光-光變換裝置之光增幅元件、光演算元件、有機太陽能電池周邊之基板材料、纖維材料、元件之密封材料(密封劑)、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]等。

【0086】再者，就上述光學構件而言，可列舉如：汽車、輸送機領域中所使用之光學構件[例如，汽車用頭

【0090】表 1

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化性組成物	硬化性化合物	PG-100	30	50	40	30	30	-
		EG-200	40	-	-	40	30	-
		827	-	-	20	-	40	-
		C1	-	-	-	30	-	-
		C2	30	50	40	-	-	-
		EA-F5503	-	-	-	-	-	90
		IRR-214K	-	-	-	-	-	10
	熱陽離子聚合 起始劑	SI-100L	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-
	熱自由基聚合 起始劑	Perhexa C	-	-	-	-	-	1
	抗氧化劑	IRG1010	1	1	1	1	1	1
	脫模劑	E-1630	1	1	1	1	1	-

【0091】對於表 1 中之簡稱加以說明。

[硬化性化合物]

PG-100：苐系環氧化合物(大阪 Gas Chemical 股份有限公司製，商品名「PG-100」)；

EG-200：苐系環氧化合物(大阪 Gas Chemical 股份有限公司製，商品名「EG-200」)；

827：雙酚 A 型環氧化合物(三菱化學股份有限公司製，商品名「jER827」)；

C1：(3,4-環氧基)環己基甲酸 3,4-環氧環己基甲酯；

C2：3,4,3',4'-二環氧基聯環己烷；

EA-F5503：苐系丙烯酸系化合物(大阪 Gas Chemical 股份有限公司製，商品名「Ogsol EA-F5503」)；

IRR-214K：脂環丙烯酸系化合物(Daicel Cytec 股份有限公司製，商品名「IRR-214K」)。

[熱陽離子聚合起始劑]

SI-100L：芳香族鎂鹽(三新化學工業股份有限公司製，商品名「San-Aid SI-100L」)。

[熱自由基聚合起始劑]

Perhexa C：1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷(日油股份有限公司製，商品名「Perhexa C」，1分鐘半衰期溫度：153.8℃)。

[抗氧化劑]

IRG1010：新戊四醇肆[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基酚)丙酸酯](BASF公司製，商品名「IRGANOX1010」)。

[脫模劑]

E-1630：3-全氟己基-1,2-環氧基丙烷(大金工業股份有限公司製，商品名「E-1630」)。

[硬化物之調製]

【0092】依照以下之順序調製硬化物。

關於實施例及比較例所得之硬化性組成物，使用IMPRINT成型機(明昌機工股份有限公司製「NANOIMPRINTER NM-0501」)，於25℃進行塗布(澆鑄)後，調整壓機軸位置以使厚度成為0.5mm，以升溫速度20℃/分鐘升溫至180℃後，於180℃保持5分鐘，冷卻至80℃後脫模。將所得之硬化物(稱為「一次硬化物」)於預先熱至180℃之烘箱中加熱30分鐘後，得到硬化物(稱為「二次硬化物」)。

【0093】關於實施例及比較例所得之硬化性組成物及其硬化物，進行以下之各種測定。

[黏度]

【0094】對於實施例及比較例所得之硬化性組成物，使用流變計(Paar Physica公司製「PHYSICA UDS200」)測定於溫度25℃，回轉速度20/秒的黏度(Pa·s)。

[硬化率]

【0095】對於實施例及比較例所得之硬化性組成物，使用示差掃描熱量計(TA Instruments 公司製「Q2000」)，於氮蒙氣下，測定下述之溫度條件下的硬化產熱量，以其做為硬化性組成物之硬化產熱量。繼而，關於上述所得之一次硬化物，於一次硬化物之中心部及周邊部(分別將該處用刀具切出而取得)，測定同溫度條件下之硬化產熱量，以其之平均值做為一次硬化物之硬化產熱量。於是，藉由下式算出硬化率。

溫度條件：於 50℃ 保持 3 分鐘後，以升溫速度 20℃/分鐘升溫至 250℃，並於 250℃ 保持 3 分鐘

硬化率(%) = $\{1 - (\text{一次硬化物之硬化產熱量}) / (\text{硬化性組成物之硬化產熱量})\} \times 100$

[硬化開始溫度]

【0096】對於實施例及比較例所得之硬化性組成物，使用示差掃描熱量計(TA Instruments 公司製「Q2000」)，於氮蒙氣下，以上述之硬化開始溫度測定時之條件，觀測加熱時之硬化產熱量(反應熱量)。在所得之硬化產熱量的圖表中，測定硬化產熱之爬升溫度(開始從基線爬升的溫度)，做為硬化開始溫度。

[內部透光率]

【0097】將上述所得之二次硬化物(厚度：0.5mm)的內部透光率藉由下式算出。再者，於 400nm 之光線透光率(二次硬化物之光線透光率)，係使用分光光度計(日

立 High Technologies 股份有限公司製「U-3900」)測定。
下述式中之 n 為於 400nm 之折射率，係使用藉由後述之
折射率測定方法所得到之值。

內部透光率(400nm)(%) = 於 400nm 之光線透光率
(%)/(1-r)²

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

[折射率]

【0098】對於上述所得到之二次硬化物，依照以 JIS
K7142 為基準之方法，使用折射率計(Metricon 公司製
「Model 2010」)測定 25℃ 下，於 589nm 之折射率。

[阿貝數]

【0099】藉由下式算出上述所得到之二次硬化物之阿
貝數。

$$\text{阿貝數} = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$$

(式中， n_d 表示於 589.2nm 之折射率， n_F 表示於
486.1nm 之折射率， n_C 表示於 656.3nm 之折射率。再者，
就折射率之值而言，使用前述之折射率測定方法，並使
用於前述各波長所得到之折射率的值)。

[體積收縮率]

【0100】上述所得到之二次硬化物之體積收縮率
(%)，係將硬化性組成物於 25℃ 之比重(G_1)、及二次硬化
物之比重(G_2)，使用電子比重計(島津製作所股份有限公
司製「SD-200L」)測定後，藉由下式算出。

$$\text{體積收縮率}(\%) = \{(G_2 - G_1)/G_1 \times 100\}$$

[玻璃轉移溫度]

【0101】上述所得到之二次硬化物的玻璃轉移溫度(玻璃轉移點)(T_g , $^{\circ}\text{C}$), 係使用 TMA 測定裝置(SII Nanotechnology 公司製「TMA/SS100」), 依照以 JIS K7197 為基準之方法, 於氮蒙氣下, 以升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 測定溫度範圍 $30\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之熱膨脹率後, 在玻璃轉移點之前及之後的曲線畫出切線, 從此等切線之交點求得。

[線膨脹係數]

【0102】上述所得到之二次硬化物之線膨脹係數, 係使用 TMA 測定裝置(SII Nanotechnology 公司製「TMA/SS100」), 依照以 JIS K7197 為基準之方法, 於氮蒙氣下, 以升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 測定溫度範圍 $30\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的熱膨脹率後, 求取比玻璃轉移點低溫之側之直線斜度 α_1 、比玻璃轉移點高溫之側之直線斜度 α_2 , 各做為線膨脹係數。

[耐熱性試驗(回焊條件下之耐黃變性評價)]

【0103】對於上述所得到之二次硬化物, 使用桌面回焊爐(Shinapex 公司製), 根據 JEDEC 規格記載之溫度圖形, 將最高溫度 270°C 之回焊條件的耐熱性試驗連續進行 3 次後, 依照前述之測定方法測定於 400nm 之光線透光率及於 400nm 之折射率, 求取耐熱性試驗後之內部透光率。從耐熱性試驗前後之內部透光率, 藉由下式算出黃變率(%), 評價耐熱性。再者, 黃變率越小, 則硬化物之耐熱性越良好。

黃變率(%) = {(耐熱性試驗前之內部透光率)-(耐熱性試驗後之內部透光率)}/(耐熱性試驗前之內部透光率)×100

【0104】將所得之結果示於表 2。

表 2

項目	條件	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
黏度(Pa・s)	25℃	220	31	180	700	無法硬化	1.6
硬化開始溫度(℃)	DSC	115	106	120	119		132
硬化率(%)	DSC	93	94	89	76		96
內部透光率(%)	25℃	96.6	96.0	96.5	97		98
折射率	25℃	1.6014	1.584	1.589	1.6041		1.6011
阿貝數	25℃	27.1	30	28	27.1		29
體積收縮率(%)	比重法	1.4	1.6	1.5	1.4		6.3
玻璃轉移點(℃)	TMA	159	174	140	136		125
線膨脹係數 (ppm/K)	α 1	72	65	75	71		70
	α 2	140	102	141	142		163
耐熱性試驗(%)	黃變率	0.4	0.5	0.8	2.2		3.4

【0105】在實施例中所得之硬化性組成物及其硬化物，與使用如比較例 1 之具有酯基之脂環式環氧化合物的情況比較，可見速硬化性(硬化率高)及耐熱性較優。又，如比較例 2，在不含具有脂環環氧基之化合物的熱陽離子硬化系中，完全未見硬化。再者，在實施例中所得之硬化性組成物及其硬化物，與如比較例 3 之熱自由基硬化系比較，可見到體積收縮率小，形狀安定性優良之傾向。

[產業上之可利用性]

【0106】本發明之硬化性組成物，特別適合使用做為形成光學構件用的材料(光學構件形成用組成物)。

【符號說明】

無。

I652302

發明摘要

※ 申請案號：103105292

※ 申請日：103/02/18

※IPC 分類：

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/20 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 3/00 (2006.01)

G02B 5/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性組成物及其硬化物、光學構件、以及光學裝置

【中文】

本發明之目的為提供一種硬化性組成物以及其硬化物，該硬化性組成物，硬化時速硬化性及形狀安定性優良，藉由使其硬化，可形成耐熱性高，並兼具高透明性、高折射率、及低阿貝數等光學特性的硬化物。

本發明之硬化性組成物之特徵為其係包含不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)、具有芳香環之陽離子聚合性化合物(B)、及熱陽離子硬化劑(C)之硬化性組成物，其中該不具有酯基之脂環式環氧化合物(A)係具有至少2個經環氧化之環狀烯烴基之化合物。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

燈・尾燈・室內燈等燈材料、反射燈、燈透鏡、外裝板・內飾板等各種內外裝品、玻璃代替品、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；鐵道車輛用之外裝零件、玻璃代替品、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等；航空機之外裝零件、玻璃代替品、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、建築領域中所使用之光學構件[例如，玻璃中間膜、玻璃代替品、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]、農業領域中所使用之光學構件[例如，房舍被覆用膜、各種塗布材料(塗布劑)、接著材料(接著劑)等]等。

【0087】藉由使用具有使本發明之硬化性組成物(光學構件形成用組成物)硬化所得之硬化物的上述光學構件，可得到具有該光學構件的光學裝置。就上述光學裝置而言，可列舉包含上述光學構件的各種光學裝置(例如，液晶顯示裝置、光半導體顯示裝置、電漿顯示面板、有機電致發光顯示裝置、場發射顯示裝置、智慧手機或行動電話等攜帶式終端等)，無特別限定。

[實施例]

【0088】以下，藉由實施例更具體地說明本發明，不過本發明並不受此等實施例限定。

實施例 1~3、比較例 1~3(實施例 2 為參考例)

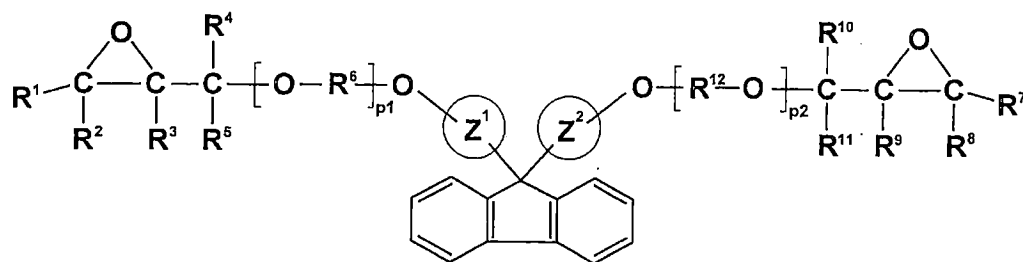
【0089】關於表 1 所記載之各成分，藉由使用自轉公轉混合機，於常溫(25℃)攪拌・混合，得到硬化性組成物。再者，表 1 所記載之摻合量的單位為重量份。

申請專利範圍

1. 一種硬化性組成物，其特徵為，其係含有下述式(a1)所示之脂環式環氧化合物(A)、下述式(b1)所示之陽離子聚合性化合物(B)、熱陽離子硬化劑(C)、及具有陽離子硬化性官能基的脫模劑的硬化性組成物，
- 該脂環式環氧化合物(A)相對於該脂環式環氧化合物(A)及該陽離子聚合性化合物(B)之總量 100 重量%的比例為 10~40 重量%，
- 該脂環式環氧化合物(A)及該陽離子聚合性化合物(B)之總量相對於該硬化性組成物之總量 100 重量%的比例為 80 重量%以上且小於 100 重量%，
- 熱陽離子硬化劑(C)相對於該硬化性組成物所含之陽離子硬化性化合物之總量 100 重量份的含量為 0.001~10 重量份，
- 該具有陽離子硬化性官能基的脫模劑相對於該脂環式環氧化合物(A)及該陽離子聚合性化合物(B)之總量 100 重量份的含量為 0.01~10 重量份，



[式(a1)中，R 表示環氧化環狀烯烴基；X 表示單鍵或 2 價烴基]



(b1)

[式 (b1) 中， $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{11}$ 為相同或相異，表示氫原子或碳數 1~6 之烷基；環 Z^1 、環 Z^2 為相同或相異，表示芳香族碳環 (芳香族烴環)； R^6 、 R^{12} 為相同或相異，表示碳數 1~10 之伸烷基； $p1$ 、 $p2$ 為相同或相異，係 0 以上之整數]。

2. 如請求項 1 之硬化性組成物，其中硬化開始溫度為 60~150℃。
3. 如請求項 1 之硬化性組成物，其被硬化而得到之硬化物之阿貝數為 35 以下。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之硬化性組成物，其係光學構件形成用組成物。
5. 一種硬化物，其係使如請求項 1 至 4 中任一項之硬化性組成物硬化而得到。
6. 一種光學構件，其具有使如請求項 4 之硬化性組成物硬化而得到之硬化物。
7. 一種光學裝置，其具有如請求項 6 之光學構件。