



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I699382 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108115106

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C08G59/20 (2006.01)**
G03F7/004 (2006.01)
G02B1/04 (2006.01)

C08G59/24 (2006.01)
B29C39/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/08 日本
2014/10/30 日本
2015/03/18 日本

2014-162669
2014-221124
2015-054459

(71)申請人：日商大賽璐股份有限公司(日本) DAICEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：藤川武 FUJIKAWA, TAKESHI (JP)；福井貞之 FUKUI, SADAYUKI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

TW 201412807A

R. Fader et al., "Functional epoxy polymer for direct nano-imprinting of micro-optical elements", Microelectronic Engineering 110 (2013) 90-93.

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 41 頁

(54)名稱

具有特殊形狀之環氧樹脂成形物、具備其之光學裝置及成形物之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種成形物，其係具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，其機械強度與耐熱性優異，且具有高厚度偏差比。

本發明的成形物係含有環氧化合物(A)的硬化性組成物之硬化物，為由彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，惟，使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上的硬化物構成，且厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上之具有集光或光擴散效果的成形物。本發明的成形物，較佳為最薄部厚度為 0.2mm 以下。作為前述硬化性組成物，較佳為光硬化性組成物。

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

具有特殊形狀之環氧樹脂成形物、具備其之光學裝置及成形物之製造方法

【中文】

本發明提供一種成形物，其係具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，其機械強度與耐熱性優異，且具有高厚度偏差比。

本發明的成形物係含有環氧化合物(A)的硬化性組成物之硬化物，為由彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，惟，使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上的硬化物構成，且厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上之具有集光或光擴散效果的成形物。本發明的成形物，較佳為最薄部厚度為 0.2mm 以下。作為前述硬化性組成物，較佳為光硬化性組成物。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有特殊形狀之環氧樹脂成形物、具備其之光學裝置及成形物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種厚度偏差比(thickness deviation ratio)大的環氧樹脂成形物、具備其之光學裝置。本案主張在2014年8月8日於日本申請的日本特願2014-162669號、在2014年10月30日於日本申請的日本特願2014-221124號、及在2015年3月18日於日本申請的日本特願2015-054459號之優先權，並於此援用其內容。

【先前技術】

【0002】隨著行動電話、智慧型手機、平板PC等之攜帶型電子機器發展小型化、高機能化，變得要求各種構件之薄型化、高機能化，且在透鏡等之光學零件中要求厚度偏差比大者。

【0003】作為光學零件之製造方法，例如，已知有使用聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、環烯烴聚合物(COP)等之熱可塑性樹脂進行射出成型的方法(專利文獻1~2)。但是，因為熱可塑性樹脂之流動性低，故在製造厚度偏差比大的成形物的情況，於射出成型時，由於在薄壁部產生未填充部，與厚壁部相比，對薄壁部之填充速度變慢導致熔接線產生等，而有產生外觀不良或機械強度之下降的問題。又，厚度偏差比大的成形物中，尤其是菲涅耳透鏡(Fresnel lens)等之具有特殊形狀的成形物中，為了提高光取出效率而需要複雜的形狀，難以作成具有該成形物翻轉的形狀之成形用的模具。再者，從熱可塑性樹脂得到的成形

品，其耐熱性低，無法與其他的零件一起藉由回焊(reflow)而進行基板實裝，因此有作業效率方面的問題。又，雖亦知有使用具有耐熱性的矽酮，但有原料成本增加、及形狀轉印性差方面的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1 日本特開 2013-212593 號公報

專利文獻 2 日本特開 2013-224349 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 因此，本發明的目的在於提供一種成形物，其係具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，機械強度與耐熱性優異，且具有高厚度偏差比。

本發明之其他的目的在於提供一種成形物，其係具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，機械強度與耐熱性均佳，且具有高厚度偏差比與薄壁部。

本發明之其他的目的在於提供一種成形物，其係具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，模具(mold)之轉印性、機械強度、及耐熱性優異，且具有高厚度偏差比與薄壁部。

本發明之其他的目的在於提供一種前述成形物之製造方法。

本發明之其他的目的在於提供一種具備前述成形物之光學裝置。

[用以解決課題之手段]

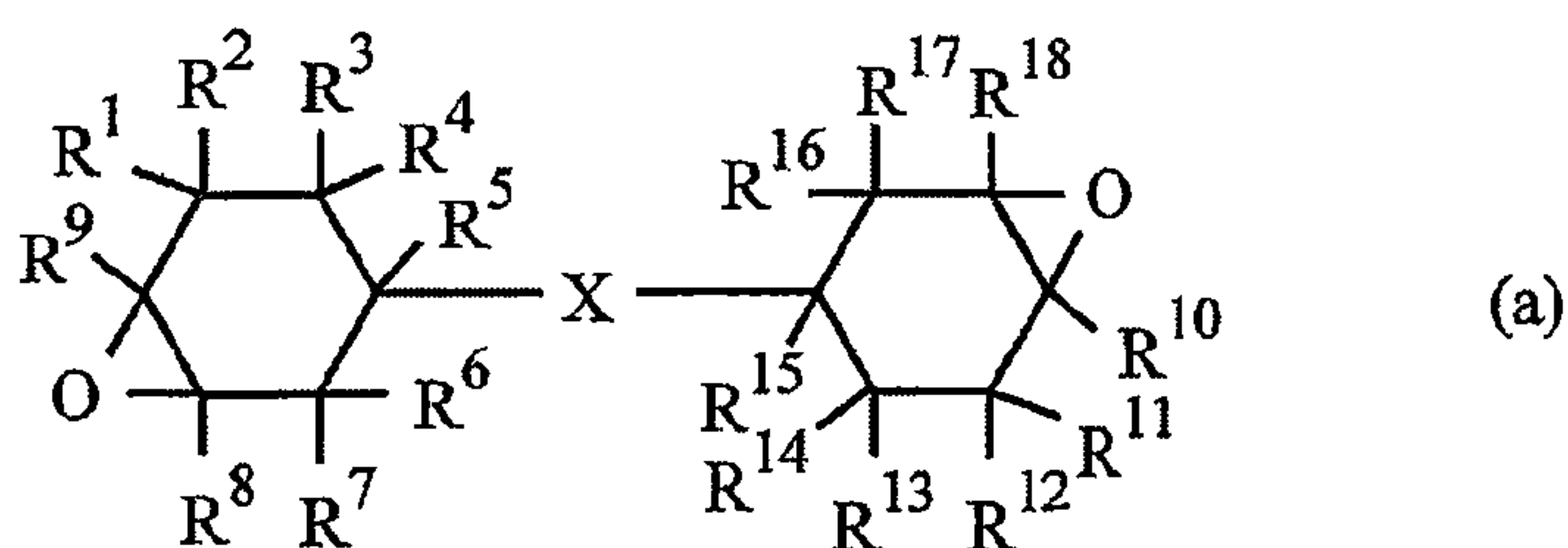
【0006】 本案發明人為了解決上述課題而仔細探討的結果

發現：得到一種成形物，其係藉由將含有環氧化合物(A)的硬化性組成物進行澆鑄成形而具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，其模具(mold)之轉印性、機械強度、及耐熱性優異，且厚度偏差比大。本發明為基於該等知識而完成者。

【0007】亦即，本發明提供一種成形物，其係含有環氧化合物(A)的硬化性組成物之硬化物，其由彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，惟，使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上的硬化物構成，且厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上，具有集光或光擴散效果。

【0008】又，本發明提供前述成形物，其中該成形物之最薄部厚度為 0.2mm 以下。

【0009】又，本發明提供前述成形物，其中該環氧化合物(A)含有下述式(a)所示的化合物；



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 可相同或不同，並表示氫原子、鹵原子、可包含氧原子或鹵原子之烴基；或可具有取代基之烷氧基。X 表示單鍵或連結基。]

【0010】又，本發明提供前述成形物，其中環氧化合物(A)為式(a)所示的化合物，且含有不含酯鍵的化合物。

【0011】又，本發明提供前述成形物，其中該硬化性組成物含有環氧化合物(A)、氧環丁烷(oxetane)化合物(B)、及陽離子

聚合起始劑(C)。

【0012】又，本發明提供前述成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)為光陽離子聚合起始劑。

【0013】又，本發明提供前述成形物，其中硬化性組成物進一步包含抗氧化劑(D)。

【0014】又，本發明提供前述成形物，其中該具有集光或光擴散效果的成形物為菲涅耳透鏡。

【0015】又，本發明提供一種成形物之製造方法，其將含有環氧化合物(A)的硬化性組成物進行澆鑄成形，得到前述成形物。

【0016】又，本發明提供一種前述成形物之製造方法，其具有下述步驟：

步驟 1：將含有環氧化合物(A)的光硬化性組成物填充至透明陣列模具(array mold)的步驟；

步驟 2：對光硬化性組成物進行光照射，得到成形物陣列的步驟；

步驟 3：將成形物陣列分割的步驟。

【0017】又，本發明提供前述成形物之製造方法，其使用UV-LED(波長：350～450nm)進行光照射。

【0018】又，本發明提供前述成形物之製造方法，其中光照射之累計光量為 5000mJ/cm² 以下。

【0019】又，本發明提供一種光學裝置，其具備前述成形物。

【0020】亦即，本發明係關於下述者。

[1]一種成形物，其係含有環氧化合物(A)的硬化性組成物之硬化物，其由彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，惟，使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距

離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上的硬化物構成，且厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上，具有集光或光擴散效果。

[2]如[1]記載之成形物，其中成形物之最薄部厚度為 0.2mm 以下。

[3]如[1]或[2]記載之成形物，其中成形物之最厚部厚度為 0.5mm 以上。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之成形物，其中環氧化合物(A)含有式(a)所示的化合物。

[5]如[4]記載之成形物，其中環氧化合物(A)為式(a)所示的化合物，且含有不含酯鍵的化合物。

[6]如[4]記載之成形物，其中該式(a)所示的化合物為選自(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基、雙(3,4-環氧環己基甲基)醚、及 3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯中之至少 1 種的化合物。

[7]如[4]或[5]記載之成形物，其中式(a)所示的化合物為(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基及/或雙(3,4-環氧環己基甲基)醚。

[8]如[4]至[7]中任一項記載之成形物，其中該環氧化合物(A)含有式(a)所示的化合物與環氧丙基醚系環氧化合物。

[9]如[1]至[8]中任一項記載之成形物，其中環氧化合物(A)之含量為硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量之 30~90 重量%。

[10]如[1]至[9]中任一項記載之成形物，其中硬化性組成物含有環氧化合物(A)、氧環丁烷化合物(B)、及陽離子聚合起始劑(C)。

[11]如[10]記載之成形物，其中氧環丁烷化合物(B)為選自

3-甲氧基氧環丁烷、3-乙氧基氧環丁烷、3-丙氧基氧環丁烷、3-異丙氧基氧環丁烷、3-(正丁氧基)氧環丁烷、3-異丁氧基氧環丁烷、3-(二級丁氧基)氧環丁烷、3-(三級丁氧基)氧環丁烷、3-戊氧基氧環丁烷、3-己氧基氧環丁烷、3-庚氧基氧環丁烷、3-辛氧基氧環丁烷、3-(1-丙烯氧基)氧環丁烷(3-(1-propenyloxy)oxetane)、3-環己氧基氧環丁烷、3-(4-甲基環己氧基)氧環丁烷、3-[(2-全氟丁基)乙氧基]氧環丁烷、3-苯氧基氧環丁烷、3-(4-甲基苯氧基)氧環丁烷、3-(3-氯-1-丙氧基)氧環丁烷、3-(3-溴-1-丙氧基)氧環丁烷、3-(4-氟苯氧基)氧環丁烷、及式(b-1)~(b-15)所示的化合物中之至少 1 種的化合物。

[12]如[10]或[11]記載之成形物，其中氧環丁烷化合物(B)之含量為硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量之 5~40 重量%。

[13]如[10]至[12]中任一項記載之成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)為光陽離子聚合起始劑。

[14]如[10]至[13]中任一項記載之成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)為銻鹽系化合物。

[15]如[10]至[14]中任一項記載之成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)係陰離子部為 SbF_6^- 、或 $[(\text{Y})_s\text{B}(\text{Phf})_{4-s}]$ (式中，Y 表示苯基或聯苯基。Phf 表示氫原子之至少 1 個被選自全氟烷基、全氟烷氧基、及鹵原子之至少 1 種取代的苯基。s 為 0~3 的整數)的化合物。

[16]如[10]至[15]中任一項記載之成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)之含量，相對於硬化性組成物所含的硬化性化合物

100 重量份為 0.1 ~ 10.0 重量份。

[17]如[1]至[16]中任一項記載之成形物，其中硬化性組成物進一步含有抗氧化劑(D)。

[18]如[17]記載之成形物，其中抗氧化劑(D)為酚系抗氧化劑及/或磷系抗氧化劑。

[19]如[17]或[18]記載之成形物，其中抗氧化劑(D)之含量，相對於硬化性組成物所含的硬化性化合物 100 重量份為 0.1 ~ 10.0 重量份。

[20]如[1]至[19]中任一項記載之成形物，其中具有集光或光擴散效果的成形物為透鏡或稜鏡。

[21]如[1]至[19]中任一項記載之成形物，其中具有集光或光擴散效果的成形物為菲涅耳透鏡。

[22]一種成形物之製造方法，其將含有環氧化合物(A)的硬化性組成物進行澆鑄成形，得到如[1]至[21]中任一項記載之成形物。

[23]如[22]記載之成形物之製造方法，其具有下述步驟：

步驟 1：將含有環氧化合物(A)的光硬化性組成物填充至透明陣列模具的步驟；

步驟 2：對光硬化性組成物進行光照射，得到成形物陣列的步驟；

步驟 3：將成形物陣列分割的步驟。

[24]如[23]記載之成形物之製造方法，其使用 UV-LED(波長：350 ~ 450nm)進行光照射。

[25]如[23]或[24]記載之成形物之製造方法，其中光照射之累計光量為 5000mJ/cm² 以下。

[26]一種光學裝置，其具備如[1]至[21]中任一項記載之成形物。

[27]如[26]記載之光學裝置，其中光學裝置為攜帶型電子機器或車載用電子機器。

[發明之效果]

【0021】本發明的成形物為具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，其模具(mold)之轉印性、機械強度、及耐熱性優異，且厚度偏差比為5以上。因此，可對應具備前述成形物的光學裝置之小型化、高機能化。又，本發明的成形物係耐熱性優異，因此不需要以另外的步驟進行實裝，可與其他的零件一併藉由回焊(尤其是無鉛銲接)而進行基板實裝，且可以優異的作業效率製造搭載前述成形物的光學裝置。再者，也可使用於要求耐熱性的車載用電子機器。

【圖式簡單說明】

【0022】

第1圖為本發明的成形物之一例的示意圖，(1-a)為剖面圖，(1-b)為從正上方看到的圖。

第2圖為本發明的成形物之另一例的示意圖，(2-a)為剖面圖，(2-b)為斜視圖。

第3圖為本發明的成形物之另一例的示意圖，(3-a)為剖面圖，(3-b)為從正上方看到的圖。

第4圖為菲涅耳透鏡剖面的透鏡面(1)與非透鏡面(2)、透鏡面(1)與基準面(3)之形成角(θ)的示意圖。

第5圖為具有最厚部厚度(H)、最薄部厚度(h)的成形物(6b)之製造方法的一例之示意圖。

第 6 圖為藉由將使用陣列模具得到的成形物陣列(9)，在切割線(8)進行切割而分割，得到成形物(10)的方法之示意圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

[硬化性組成物]

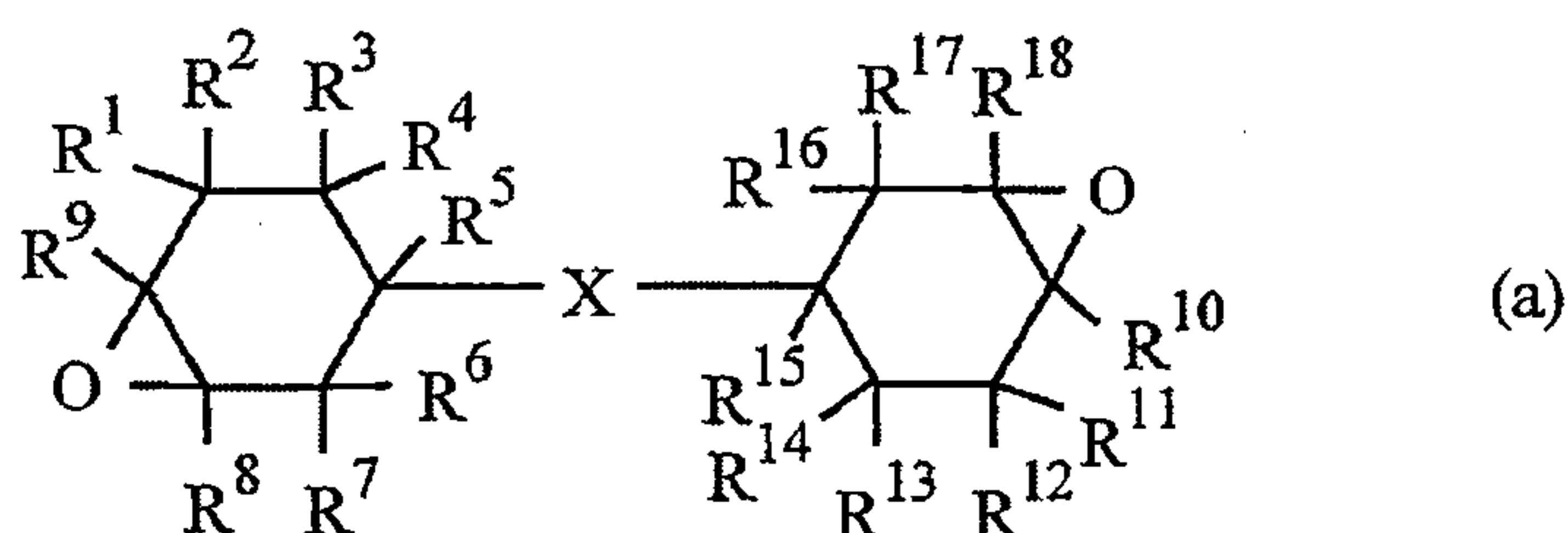
(環氧化合物(A))

【0023】本發明中之硬化性組成物含有環氧化合物作為硬化性化合物(特別是陽離子硬化性化合物)。

【0024】作為環氧化合物，例如，可舉出芳香族環氧丙基醚系環氧化合物(例如，雙酚 A 型二環氧丙基醚、雙酚 F 型二環氧丙基醚等)；脂環式環氧丙基醚系環氧化合物(例如，氫化雙酚 A 型二環氧丙基醚、氫化雙酚 F 型二環氧丙基醚等)；脂肪族環氧丙基醚系環氧化合物；環氧丙酯系環氧化合物；環氧丙胺系環氧化合物；脂環式環氧化合物；環氧改性矽氧烷化合物等。環氧化合物，可單獨使用 1 種、或組合 2 種以上而使用。

【0025】在本發明中，從得到具有優異的機械強度(例如，彎曲彈性係數為 2.5 GPa 以上)之硬化物的觀點，其中尤以含有脂環式環氧化合物較佳。再者，在本發明中，脂環式環氧化合物係為具有構成脂環之以鄰接的 2 個碳原子與氧原子所構成之脂環環氧基(例如，環氧環己烷基等)的化合物。

【0026】作為前述脂環式環氧化合物，例如，可舉出下述式(a)所示的化合物。



【0027】上述式(a)的 $R^1 \sim R^{18}$ 可相同或不同，並表示氫原子、鹵原子、可包含氧原子或鹵原子之烴基、或可具有取代基之烷氧基。X 表示單鍵或連結基。

【0028】作為 $R^1 \sim R^{18}$ 中的鹵原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0029】作為 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烴基，較佳為碳數 1~20 的烴基。烴基中含有脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、及該等鍵結 2 個以上的基。

【0030】作為上述脂肪族烴基，較佳為碳數 1~20 的脂肪族烴基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基、十二基等之 C_{1-20} 烷基(較佳為 C_{1-10} 烷基，特佳為 C_{1-4} 烷基)；乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等之 C_{2-20} 烯基(較佳為 C_{2-10} 烯基，特佳為 C_{2-4} 烯基)；乙炔基、丙炔基等之 C_{2-20} 炔基(較佳為 C_{2-10} 炔基，特佳為 C_{2-4} 炔基)等。

【0031】作為上述脂環式烴基，較佳為碳數 3~15 之脂環式烴基，例如，可舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環十二基等之 C_{3-12} 環烷基；環己烯基等之 C_{3-12} 環烯基；雙環庚基、雙環庚烯基等之 C_{4-15} 交聯環式烴基等。

【0032】作為上述芳香族烴基，較佳為碳數 6~14 的芳香

族烴基，例如，可舉出苯基、萘基等之 C_{6-14} 芳基(較佳為 C_{6-10} 芳基)等。

【0033】又，作為上述選自脂肪族烴基、脂環式烴基、及芳香族烴基之基鍵結 2 個以上的基中之脂肪族烴基與脂環式烴基鍵結的基，例如，可舉出環己基甲基等之 C_{3-12} 環烷基取代 C_{1-20} 烷基；甲基環己基等之 C_{1-20} 烷基取代 C_{3-12} 環烷基等。作為脂肪族烴基與芳香族烴基鍵結的基，例如，可舉出苯甲基、苯乙基等之 C_{7-18} 芳烷基(特別是 C_{7-10} 芳烷基)；桂皮基等之 C_{6-14} 芳基取代 C_{2-20} 烯基；甲苯基等之 C_{1-20} 烷基取代 C_{6-14} 芳基；苯乙烯基等之 C_{2-20} 烯基取代 C_{6-14} 芳基等。

【0034】作為 $R^1 \sim R^{18}$ 中的可包含氧原子或鹵原子之烴基，可舉出上述烴基中之至少 1 的氫原子被具有氧原子的基或具有鹵原子的基取代的基等。作為上述具有氧原子的基，例如，可舉出羥基；氫過氧基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等之 C_{1-10} 烷氧基；烯丙氧基等之 C_{2-10} 烯氧基；可具有選自 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、鹵原子、及 C_{1-10} 烷氧基之取代基的 C_{6-14} 芳氧基(例如，甲苯氧基、萘氧基等)；苯甲氧基、苯乙氧基等之 C_{7-18} 芳烷氧基；乙醯氧基、丙醯氧基、(甲基)丙烯醯氧基、苯甲醯氧基等之 C_{1-10} 醯氧基；甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基等之 C_{1-10} 烷氧羰基；可具有選自 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、鹵原子、及 C_{1-10} 烷氧基之取代基的 C_{6-14} 芳氧羰基(例如，苯氧羰基、甲苯氧羰基、萘氧羰基等)；苯甲氧羰基等之 C_{7-18} 芳烷氧羰基；環氧丙氧基等之含有環氧基的基；乙基氧雜環丁氧基等之含有氧雜環丁烷基(oxetanyl)的基；乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等之 C_{1-10} 醯基；異氰酸酯基；磺基；胺甲醯

基；側氧基；及該等 2 個以上經由單鍵或 C_{1-10} 伸烷基等鍵結的基等。作為上述具有鹵原子的基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0035】作為 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烷氧基，例如，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等之 C_{1-10} 烷氧基。

【0036】作為前述烷氧基可具有之取代基，例如，可舉出鹵原子、羥基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-10} 烯氧基、 C_{6-14} 芳氧基、 C_{1-10} 醯氧基、硫醇基、 C_{1-10} 烷硫基、 C_{2-10} 烯硫基、 C_{6-14} 芳硫基、 C_{7-18} 芳烷硫基、羧基、 C_{1-10} 烷氧羰基、 C_{6-14} 芳氧羰基、 C_{7-18} 芳烷氧羰基、胺基、單或二 C_{1-10} 烷基胺基、 C_{1-10} 醯胺基、含有環氧基的基、含有氧雜環丁基的基、 C_{1-10} 醯基、側氧基、及該等 2 個以上經由單鍵或 C_{1-10} 伸烷基等鍵結的基等。

【0037】作為 $R^1 \sim R^{18}$ ，其中尤以氫原子較佳。

【0038】上述式(a)中的 X 表示單鍵或連結基(具有 1 個以上之原子的 2 價基)。作為上述連結基，例如，可舉出 2 價羥基、碳-碳雙鍵之一部分或全部被環氧化的伸烯基、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺基、及該等多個鍵結的基等。

【0039】作為上述 2 價羥基，例如，可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等之直鏈或分支鏈狀的 C_{1-18} 伸烷基(較佳為直鏈或分支鏈狀的 C_{1-3} 伸烷基)；1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等之 C_{3-12} 伸環烷基、及 C_{3-12} 亞環烷基(較佳為 C_{3-6} 伸環烷基、及 C_{3-6} 亞環烷基)等。

【0040】作為上述碳-碳雙鍵之一部分或全部被環氧化的伸

烯基(有時稱為「環氧化伸烯基」)中之伸烯基，例如，可舉出伸乙烯基、伸丙烯基、1-伸丁烯基、2-伸丁烯基、伸丁二烯基、伸戊烯基、伸己烯基、伸庚烯基、伸辛烯基等之碳數 2~8 的直鏈或分支鏈狀之伸烯基等。尤其是作為上述環氧化伸烯基，較佳為碳-碳雙鍵之全部被環氧化的伸烯基，更佳為碳-碳雙鍵之全部被環氧化的碳數 2~4 之伸烯基。

【0041】作為上述式(a)所示的化合物之具代表性的例子，可舉出 3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯、(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基、雙(3,4-環氧環己基甲基)醚、1,2-環氧-1,2-雙(3,4-環氧環己烷-1-基)乙烷、2,2-雙(3,4-環氧環己烷-1-基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧環己烷-1-基)乙烷等。該等可單獨使用 1 種、或組合 2 種以上而使用。

【0042】在本發明中，從得到硬化性優異的硬化物之觀點，其中尤以使用選自(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基、雙(3,4-環氧環己基甲基)醚、及 3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯之至少 1 種的化合物較佳，特別是式(a)所示的化合物，因不含酯鍵的化合物[例如，(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基及/或雙(3,4-環氧環己基甲基)醚]係硬化性特別優異，因此在使用更少量的陽離子聚合起始劑(C)可得到硬化性優異之硬化物、及得到硬化性與透明性優異的硬化物方面而言，較佳為至少含有此化合物。

【0043】環氧化合物(A)中，除了上述脂環式環氧化合物以外，亦可含有其他的環氧化合物，且從可調整折射率的觀點，較佳為含有環氧丙基醚系環氧化合物(特別是芳香族環氧丙基醚系環氧化合物及/或脂環式環氧丙基醚系環氧化合物)。

【0044】硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量(100

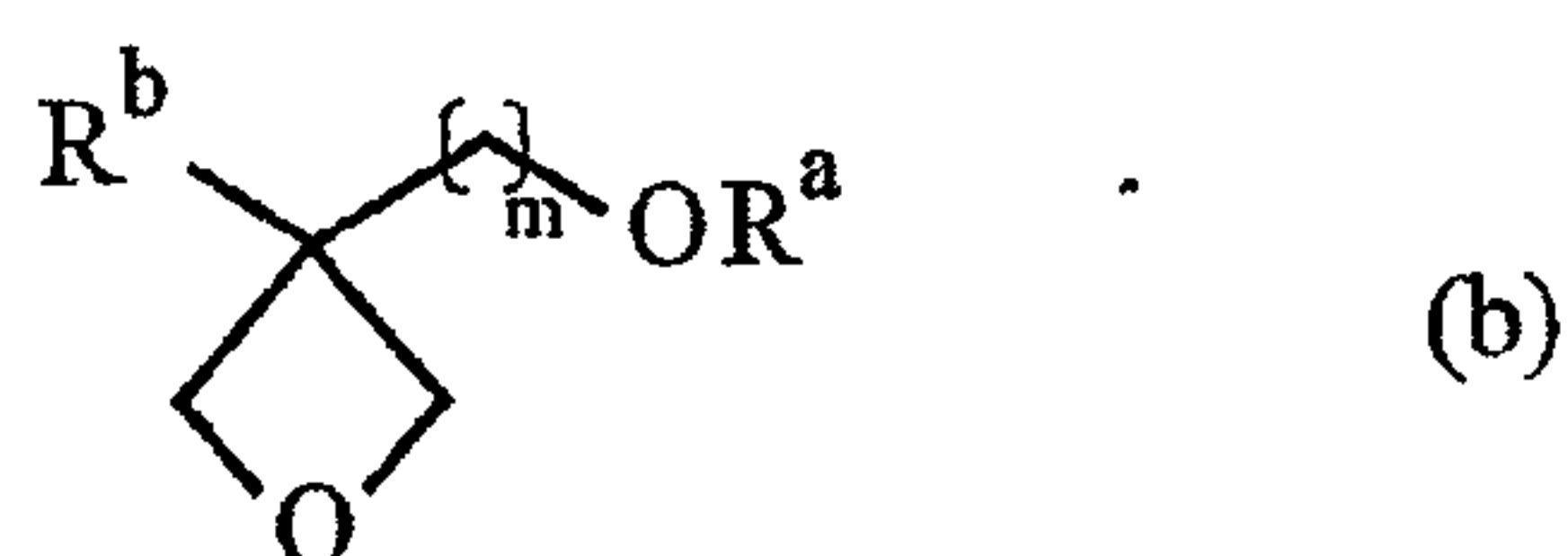
重量%)中之環氧化合物(A)的含量(含有2種以上時為其總量),例如為30~90重量%,較佳為50~90重量%,特佳為60~85重量%。成分(A)的含量低於上述範圍時,有硬化物之強度下降的傾向。另一方面,成分(A)的含量高於上述範圍時,有硬化性下降的傾向。

【0045】又,硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量(100重量%)中之脂環式環氧化合物的含量(含有2種以上時為其總量),例如為30~80重量%,較佳為30~70重量%,特佳為40~60重量%。脂環式環氧化合物的含量低於上述範圍時,有硬化性下降的傾向。另一方面,脂環式環氧化合物的含量高於上述範圍時,有硬化物變脆的傾向。

(氧環丁烷化合物(B))

【0046】本發明的硬化性組成物中,除了上述環氧化合物(A)以外,亦可含有其他的硬化性化合物(特別是陽離子硬化性化合物),從可進一步提升硬化性的觀點,較佳為含有氧環丁烷化合物。

【0047】氧環丁烷化合物,例如,以下述式(b)表示。



(式中, R^a 表示1價有機基, R^b 表示氫原子或乙基。 m 表示0以上的整數)

【0048】前述 R^a 中的1價有機基中包含1價烴基、1價雜環式基、取代氧羰基(烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、環烷氧羰基等)、取代胺甲醯基(N-烷基胺甲醯基、N-芳基胺甲醯基

等)、醯基(乙醯基等之脂肪族醯基；苯甲醯基等之芳香族醯基等)、及該等 2 個以上經由單鍵或連結基鍵結的 1 價基。

【0049】作為前述 1 價烴基，可舉出與上述式(a)中之 $R^1 \sim R^{18}$ 相同的例。

【0050】前述 1 價烴基，亦可具有各種的取代基[例如，鹵原子、側氧基、羥基、取代氧基(例如，烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基等)、羧基、取代氧羰基(烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基等)、取代或無取代胺甲醯基、氰基、硝基、取代或無取代胺基、磺基、雜環式基等]。前述羥基或羧基，亦可被在有機合成之領域為慣用的保護基保護。

【0051】作為構成前述雜環式基的雜環，可舉出在構成環的原子具有碳原子與至少 1 種雜原子(例如，氧原子、硫原子、氮原子等)的 3~10 員環(較佳為 4~6 員環)、及該等之縮合環。具體而言，可舉出包含氧原子作為雜原子的雜環(例如，氧環丁烷環等之 4 員環；呋喃環、四氫呋喃環、噁唑環、異噁唑環、 γ -丁內酯環等之 5 員環；4-側氧基-4H-吡喃環、四氫吡喃環、咪啉環等之 6 員環；苯并呋喃環、異苯并呋喃環、4-側氧基-4H-苯并呋喃環、苯并二氫吡喃環、異苯并二氫吡喃環等之縮合環；3-氧雜三環[4.3.1.1^{4,8}]十一-2-酮環、3-氧雜三環[4.2.1.0^{4,8}]壬-2-酮環等之交聯環)、包含硫原子作為雜原子的雜環(例如，噻吩環、噻唑環、異噻唑環、噻二唑環等之 5 員環；4-側氧基-4H-硫基吡喃環等之 6 員環；苯并噻吩環等之縮合環等)、包含氮原子作為雜原子的雜環(例如，吡咯環、吡咯啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環等之 5 員環；吡啶環、嗒吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、哌嗪環等之 6 員環；吡啶環、吡啶啉環、喹啉環、吡啶啉環、哌啶

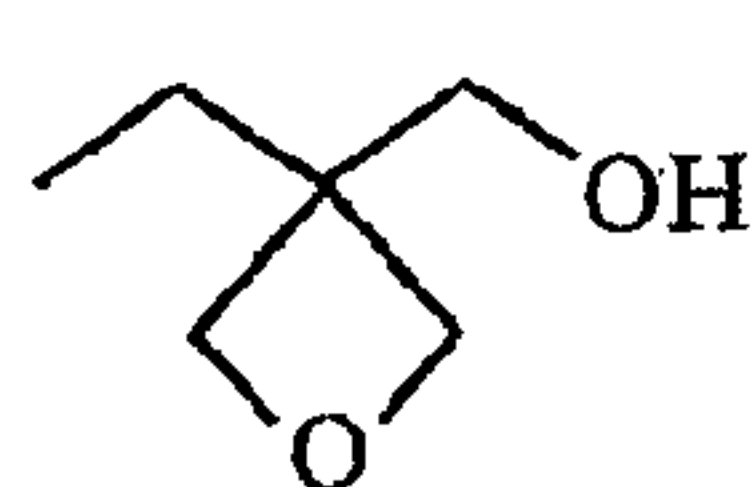
環、喹啉環、嘌呤環等之縮合環等)等。作為 1 價雜環式基，可舉出自上述雜環之構造式除去 1 個氫原子的基。

【0052】上述雜環式基，除了前述烴基可具有之取代基以外，亦可具有烷基(例如，甲基、乙基等之 C_{1-4} 烷基)、環烷基(例如， C_{3-12} 環烷基)、芳基(例如，苯基、萘基等之 C_{6-14} 芳基)等之取代基。

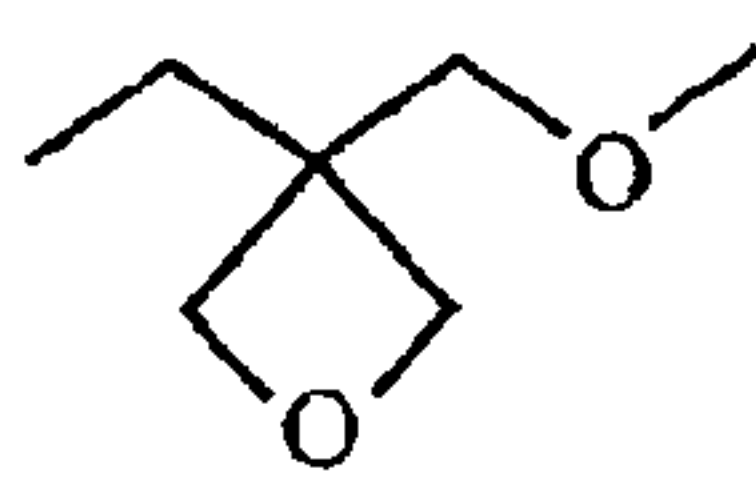
【0053】作為前述連結基，例如，可舉出羰基(-CO-)、醚鍵(-O-)、硫醚鍵(-S-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-CONH-)、碳酸酯鍵(-OCOO-)、矽烷鍵(-Si-)、及該等連結多個的基等。

【0054】作為上述式(b)所示的化合物，例如，可舉出 3-甲氧基氧環丁烷、3-乙氧基氧環丁烷、3-丙氧基氧環丁烷、3-異丙氧基氧環丁烷、3-(正丁氧基)氧環丁烷、3-異丁氧基氧環丁烷、3-(二級丁氧基)氧環丁烷、3-(三級丁氧基)氧環丁烷、3-戊氧基氧環丁烷、3-己氧基氧環丁烷、3-庚氧基氧環丁烷、3-辛氧基氧環丁烷、3-(1-丙烯氧基)氧環丁烷、3-環己氧基氧環丁烷、3-(4-甲基環己氧基)氧環丁烷、3-[(2-全氟丁基)乙氧基]氧環丁烷、3-苯氧基氧環丁烷、3-(4-甲基苯氧基)氧環丁烷、3-(3-氯-1-丙氧基)氧環丁烷、3-(3-溴-1-丙氧基)氧環丁烷、3-(4-氟苯氧基)氧環丁烷、或下述式(b-1)～(b-15)所示的化合物等。

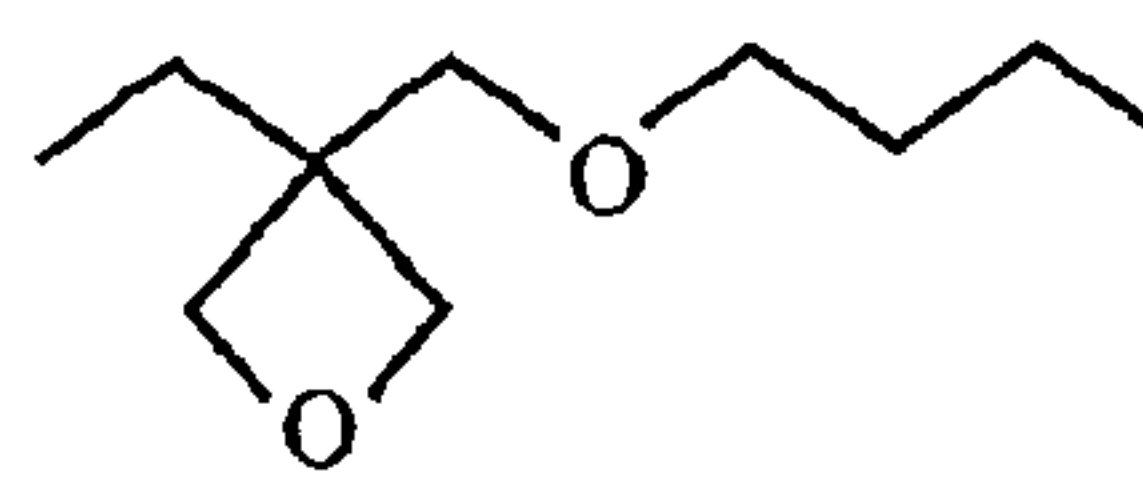
【0055】



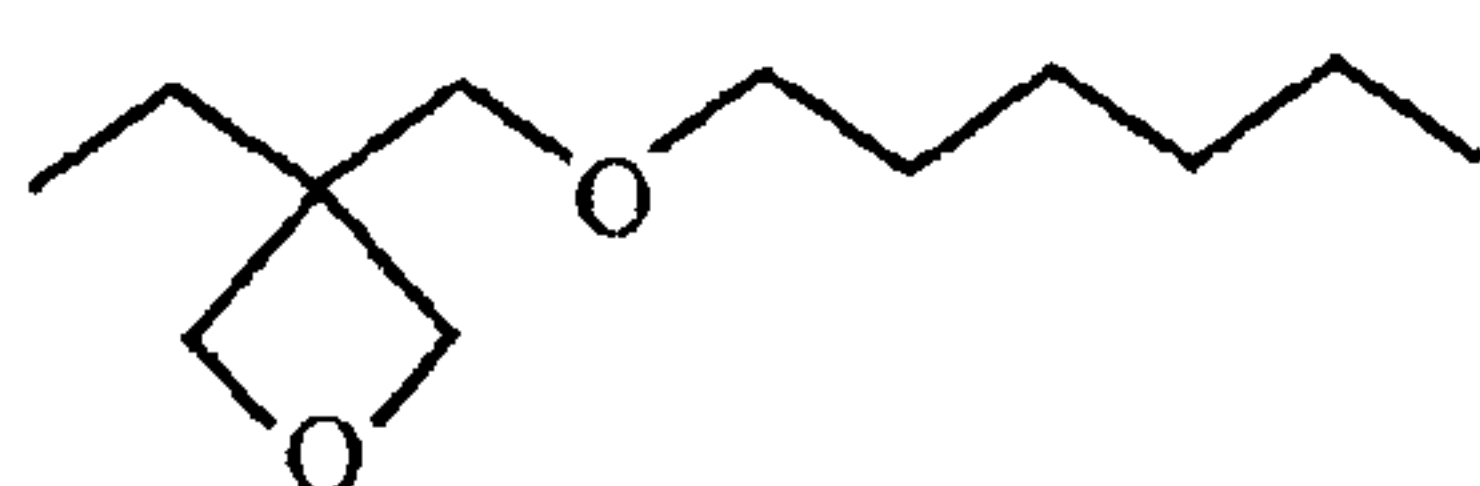
(b-1)



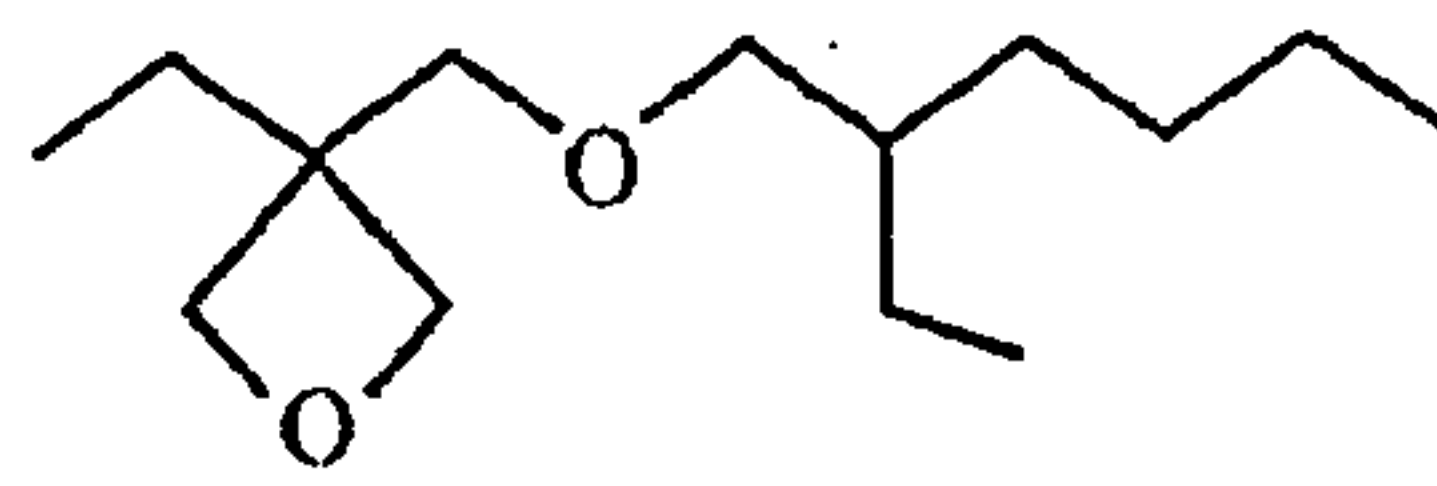
(b-2)



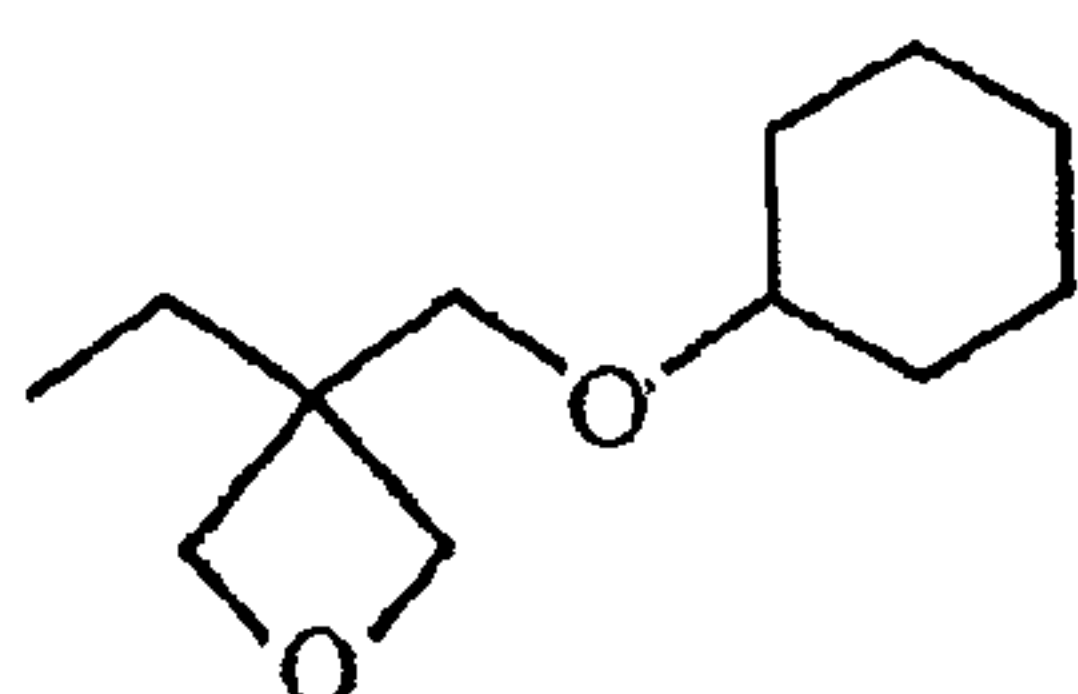
(b-3)



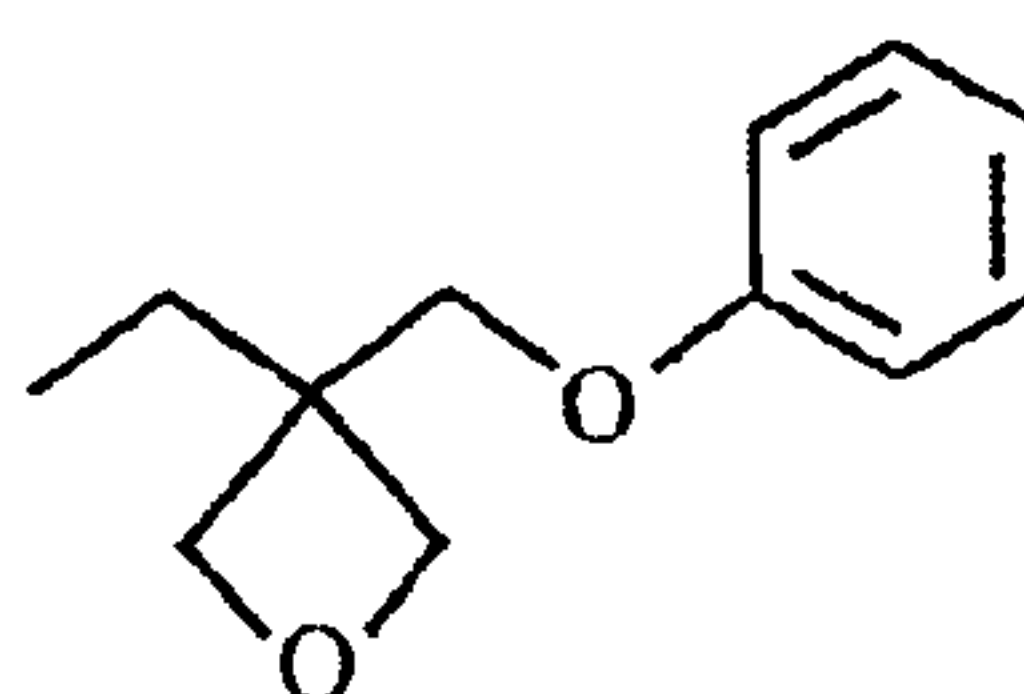
(b-4)



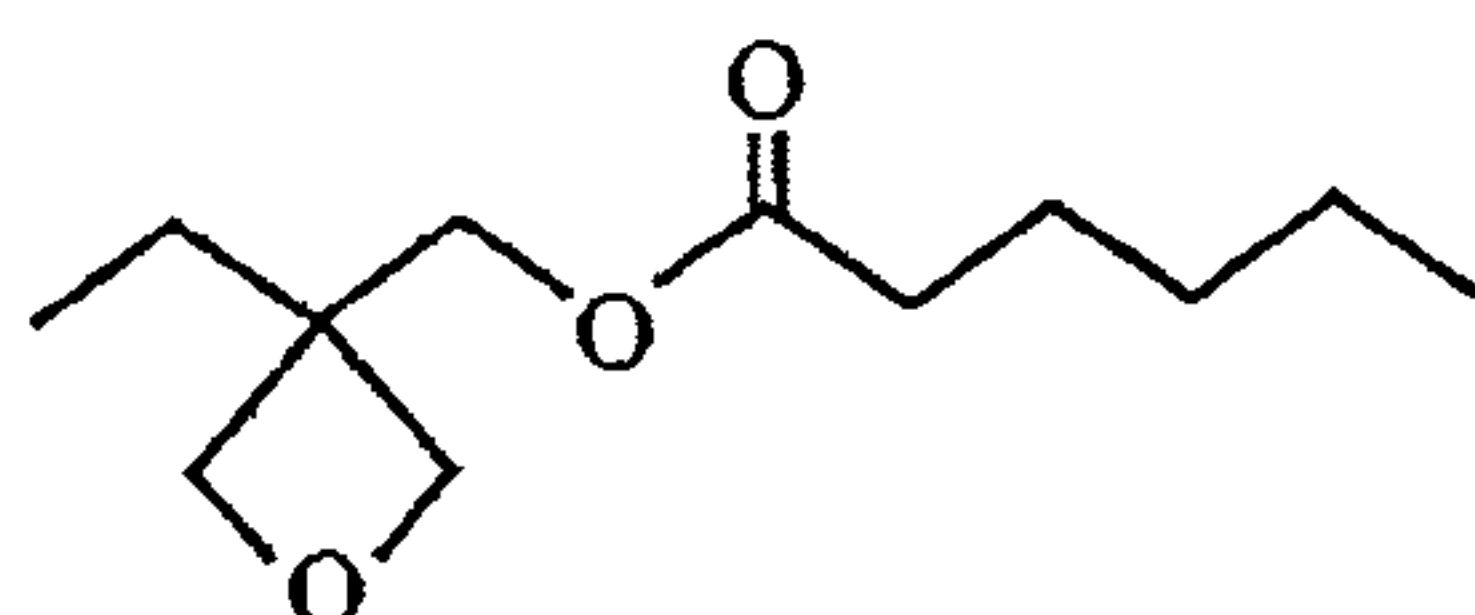
(b-5)



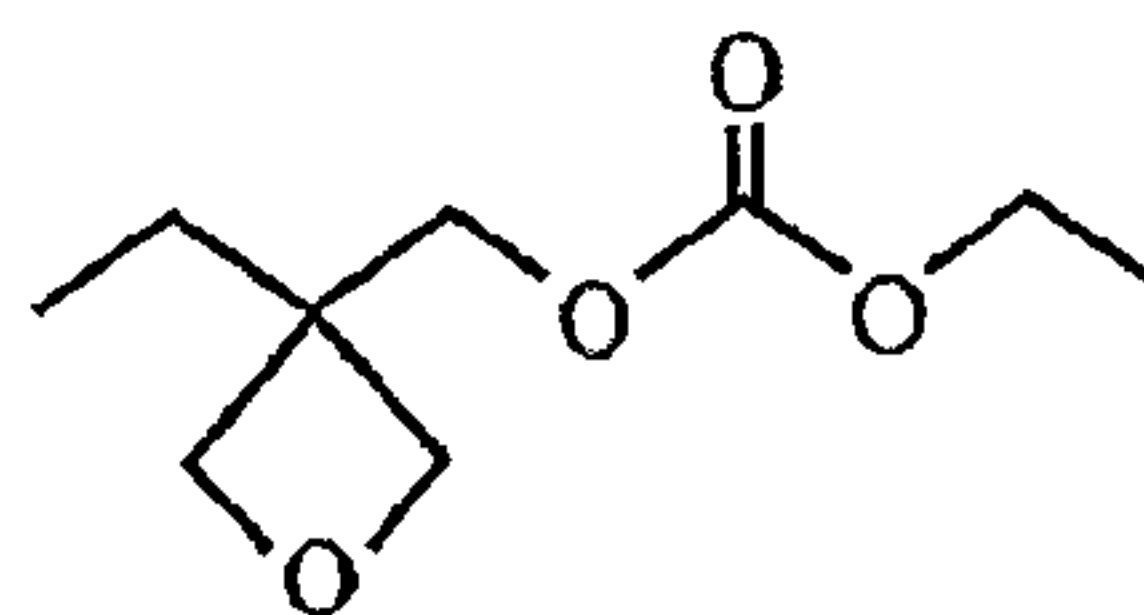
(b-6)



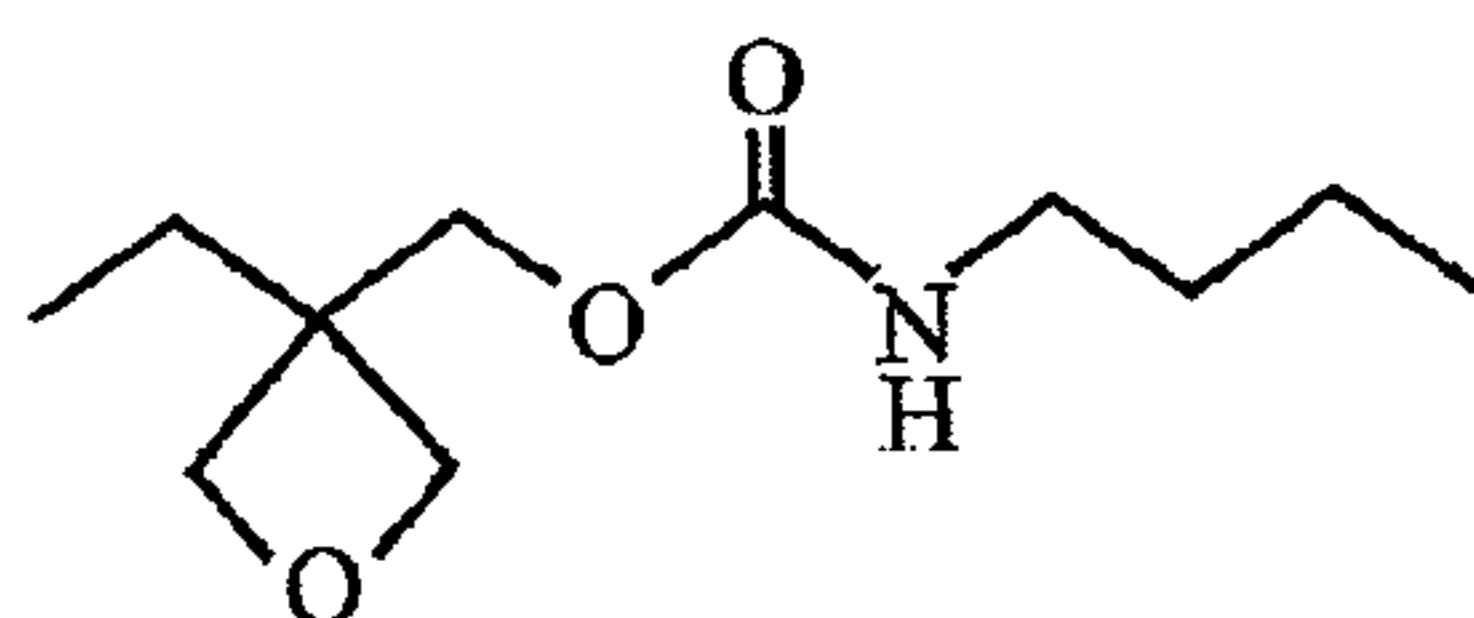
(b-7)



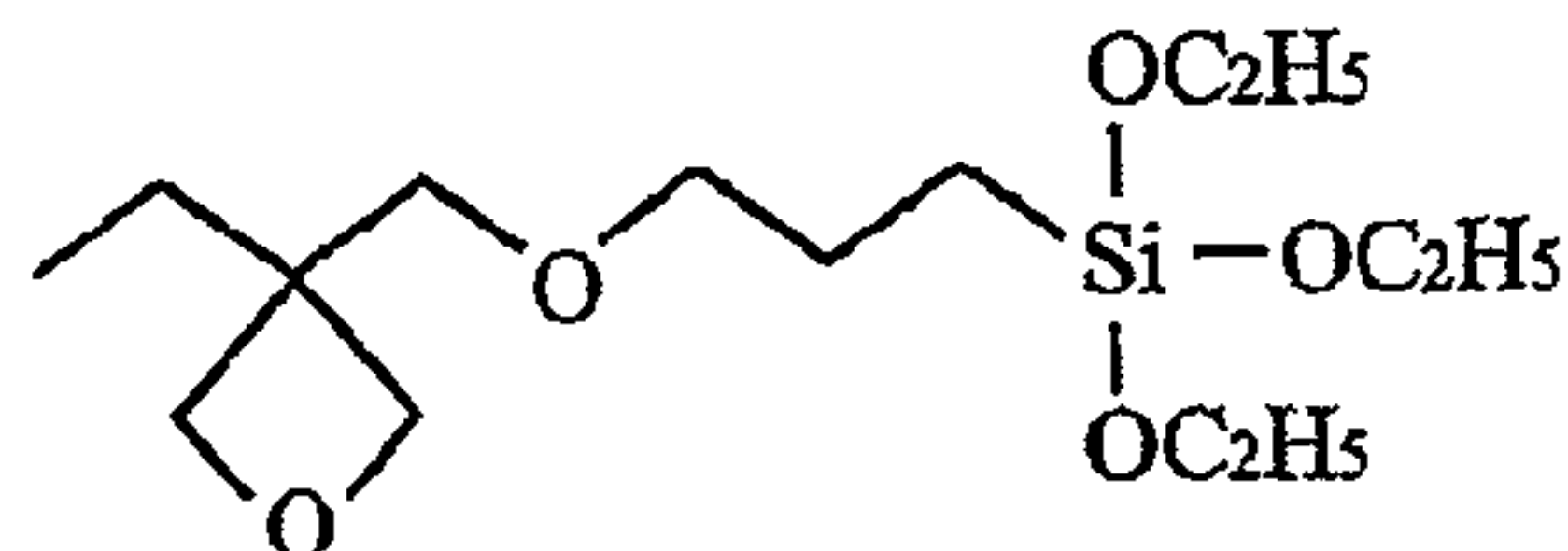
(b-8)



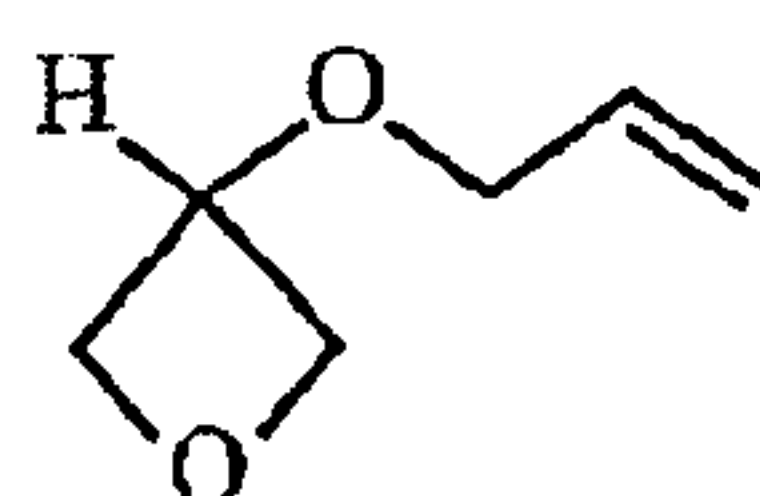
(b-9)



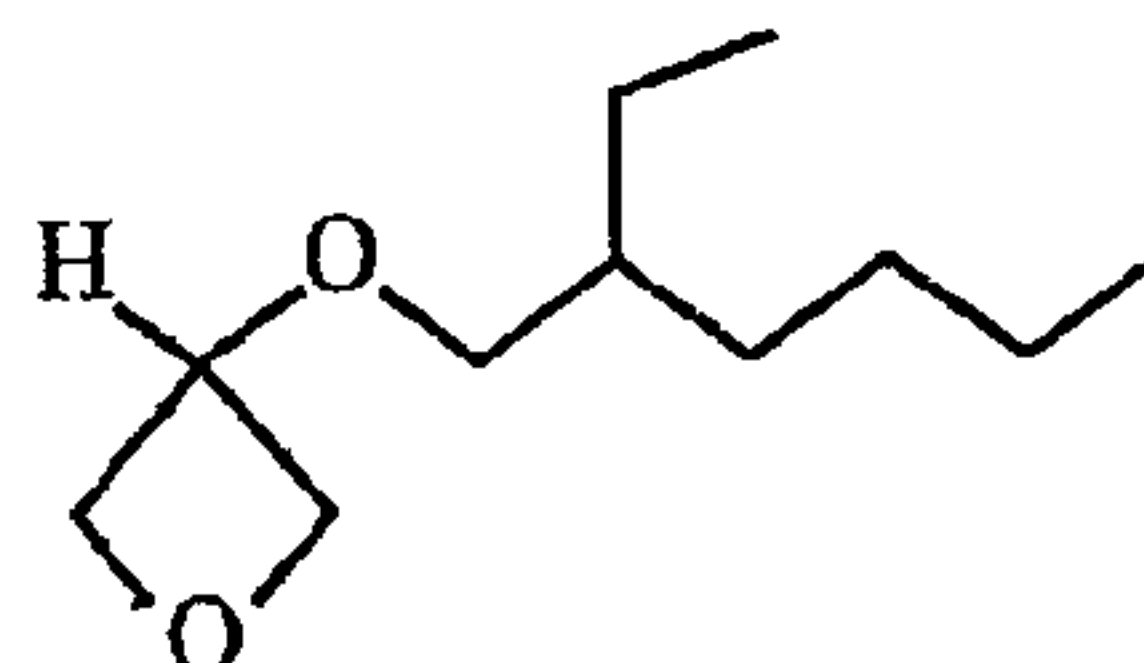
(b-10)



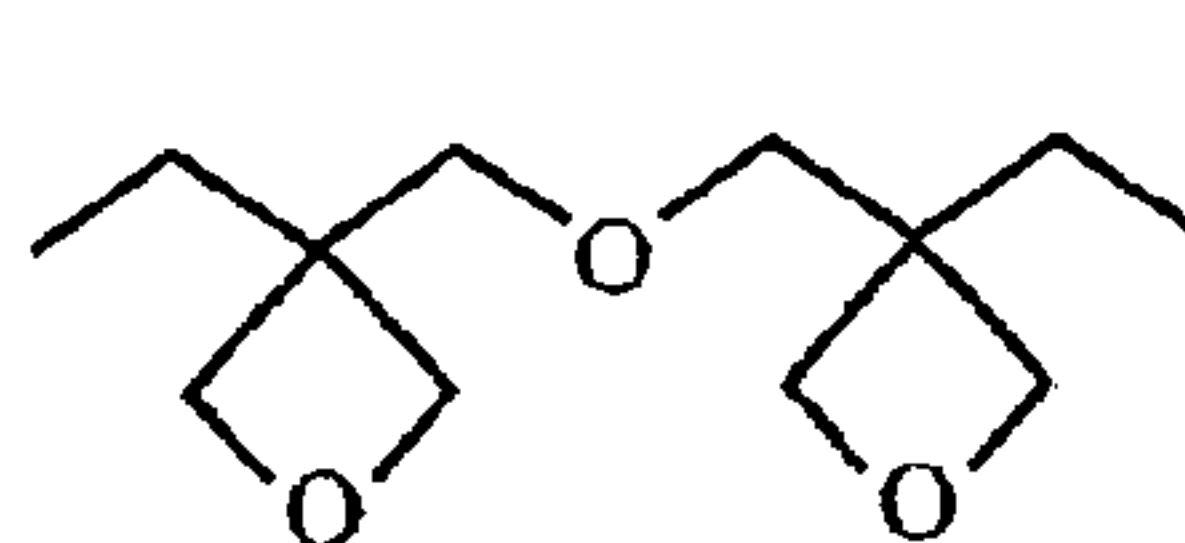
(b-11)



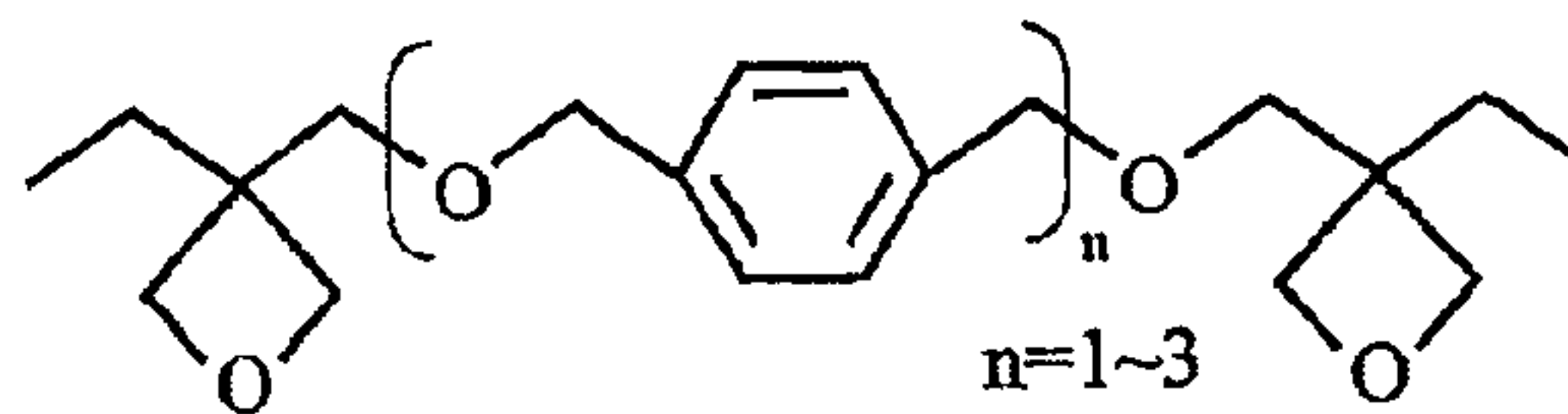
(b-12)



(b-13)



(b-14)



(b-15)

【0056】作為氧環丁烷化合物，例如，可使用「ARON OXETANE OXT-101」、「ARON OXETANE OXT-121」、「ARON OXETANE OXT-212」、「ARON OXETANE

OXT-211」、「ARON OXETANE OXT-213」、「ARON OXETANE OXT-221」、「ARON OXETANE OXT-610」(以上東亞合成(股)製)等之市售品。

【0057】硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量(100重量%)中的氧環丁烷化合物之含量(含有2種以上時為其總量)，例如為5～40重量%，較佳為5～30重量%，特佳為10～30重量%。在上述範圍含有氧環丁烷化合物時，從可擔保硬化物之強度，同時得到提升硬化性之效果的觀點而言為較佳。
(其他的硬化性化合物)

【0058】本發明中的硬化性組成物，除了上述環氧化合物(A)、氧環丁烷化合物(B)以外，亦可含有其他的硬化性化合物(周知慣用的陽離子硬化性化合物、自由基硬化性化合物等)，但其他的硬化性化合物之含量(含有2種以上時為其總量)，例如為硬化性組成物所含的硬化性化合物全量(100重量%)之30重量%以下，較佳為20重量%以下，特佳為10重量%以下，最佳為5重量%以下。其他的硬化性化合物之含量高於上述範圍時，有變得難以得到本發明之效果的傾向。

(陽離子聚合起始劑(C))

【0059】前述硬化性組成物較佳為含有陽離子聚合起始劑。陽離子聚合起始劑中含有光陽離子聚合起始劑與熱陽離子聚合起始劑。

【0060】光陽離子聚合起始劑為藉由光之照射產生酸，使硬化性組成物所含的陽離子硬化性化合物之硬化反應起始的化合物，包含吸收光的陽離子部與成為酸之產生源的陰離子部。光陽離子聚合起始劑，可單獨使用1種、或組合2種以上而使用。

【0061】作為本發明的光陽離子聚合起始劑，例如，可舉出重氮鹽系化合物、鎢鹽系化合物、銻鹽系化合物、磷鹽系化合物、硒鹽系化合物、氧鎢鹽系化合物、鉍鹽系化合物、溴鹽系化合物等。

【0062】在本發明中，從可形成硬化性優異的硬化物之觀點，其中尤以使用銻鹽系化合物較佳。作為銻鹽系化合物的陽離子部，例如，可舉出(4-羥苯基)甲基苯甲基銻離子、三苯基銻離子、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻離子、4-(4-聯苯硫基)苯基-4-聯苯苯基銻離子、三-p-甲苯基銻離子等之芳基銻離子(特別是三芳基銻離子)。

【0063】作為光陽離子聚合起始劑之陰離子部，例如，可舉出 $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]^-$ (式中，Y表示苯基或聯苯基。Phf表示氫原子之至少1個被選自全氟烷基、全氟烷氧基、及鹵原子之至少1種所取代的苯基。s為0~3的整數)、 BF_4^- 、 $[(Rf)_tPF_{6-t}]^-$ (Rf：氫原子之80%以上被氟原子取代的烷基、t：0~5的整數)、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等。在本發明中，從可得到作為起始劑之活性高，具有高硬化性、且耐熱性佳的硬化物之觀點，其中尤以陰離子部為 SbF_6^- 、或前述 $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]^-$ 的光陽離子聚合起始劑較佳。

【0064】作為本發明的光陽離子聚合起始劑，例如，可使用(4-羥苯基)甲基苯甲基銻肆(五氟苯基)硼酸酯、4-(4-聯苯硫基)苯基-4-聯苯苯基銻肆(五氟苯基)硼酸酯、4-(苯硫基)苯基二苯基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯、[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯苯基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻參(五氟乙基)三氟磷酸酯、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻肆(五氟苯基)硼酸

酯、二苯基[4-(苯硫基)苯基]銻六氟磷酸酯、4-(4-聯苯硫基)苯基-4-聯苯苯基銻參(五氟乙基)三氟磷酸酯、雙[4-(二苯基二氫硫基)苯基]硫醚苯基參(五氟苯基)硼酸酯、[4-(2-噻噸酮硫基)苯基]苯基-2-噻噸酮基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯；商品名「CYRACURE UVI-6970」、「CYRACURE UVI-6974」、「CYRACURE UVI-6990」、「CYRACURE UVI-950」(以上為美國 Union Carbide 公司製)；「Irgacure250」、「Irgacure261」、「Irgacure264」(以上為 BASF 公司製)；「CG-24-61」(Ciba-Geigy 公司製)；「OPTOMER SP-150」、「OPTOMER SP-151」、「OPTOMER SP-170」、「OPTOMER SP-171」(以上為 ADEKA(股)製)；「DAICAT II」(DAICEL(股)製)、「UVAC1590」、「UVAC1591」(以上為 DAICEL-CYTEC(股)製)；「CI-2064」、「CI-2639」、「CI-2624」、「CI-2481」、「CI-2734」、「CI-2855」、「CI-2823」、「CI-2758」、「CIT-1682」(以上為日本曹達(股)製)；「PI-2074」(RHODIA 公司製、肆(五氟苯基)硼酸酯甲苯甲醯基異丙苯基鎂鹽)；「FFC509」(3M 公司製)；「BBI-102」、「BBI-101」、「BBI-103」、「MPI-103」、「TPS-103」、「MDS-103」、「DTS-103」、「NAT-103」、「NDS-103」(以上為 Midori Kagaku(股)製)；「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」(以上為美國 Sartomer 公司製)；「CPI-100P」、「CPI-101A」(以上為 San-Apro(股)製)等之市售品。

【0065】熱陽離子聚合起始劑為藉由施以加熱處理而產生酸，使硬化性組成物所含的陽離子硬化性化合物之硬化反應起始的化合物，包含吸收熱的陽離子部與成為酸之產生源的陰離子

部。熱陽離子聚合起始劑，可單獨使用 1 種、或組合 2 種以上而使用。

【0066】作為本發明的熱陽離子聚合起始劑，例如，可舉出鋇鹽系化合物、銻鹽系化合物等。

【0067】作為熱陽離子聚合起始劑的陽離子部，例如，可舉出 4-羥苯基-甲基-苯甲基銻離子、4-羥苯基-甲基-(2-甲基苯甲基)銻離子、4-羥苯基-甲基-1-萘基甲基銻離子、p-甲氧羰氧基苯基-苯甲基-甲基銻離子等之單芳基銻離子。

【0068】作為熱陽離子聚合起始劑的陰離子部，可舉出與上述光陽離子聚合起始劑的陰離子部同樣的例。

【0069】作為熱陽離子聚合起始劑，例如，可舉出 4-羥苯基-甲基-苯甲基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯、4-羥苯基-甲基-(2-甲基苯甲基)銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯、4-羥苯基-甲基-1-萘基甲基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯、p-甲氧羰氧基苯基-苯甲基-甲基銻苯基參(五氟苯基)硼酸酯等。

【0070】作為陽離子聚合起始劑的含量，相對於硬化性組成物所含的硬化性化合物(特別是陽離子硬化性化合物，含有 2 種以上時為其總量)100 重量份，例如為 0.1~10.0 重量份，較佳為 0.1~5.0 重量份，特佳為 0.2~3.0 重量份，最佳為 0.2 重量份以上且小於 1.0 重量份。陽離子聚合起始劑的含量低於上述範圍時，有硬化性下降的傾向。另一方面，陽離子聚合起始劑的含量高於上述範圍時，有硬化物變得容易著色的傾向。

【0071】作為前述硬化性組成物，從保存安定性佳之觀點，其中尤以含有光陽離子聚合起始劑，亦即，前述硬化性組成物為光硬化性組成物較佳。

(其他的成份)

【0072】本發明中的硬化性組成物，除了上述環氧化合物(A)、氧環丁烷化合物(B)、陽離子聚合起始劑(C)以外，在不損及本發明之效果的範圍，也可含有其他的成分。作為其他的成分，例如，可舉出抗氧化劑、光增感劑、消泡劑、整平劑、偶合劑、界面活性劑、阻燃劑、紫外線吸收劑、著色劑等。該等可單獨使用1種、或組合2種以上而使用。

【0073】在本發明中，從可進一步提升得到的硬化物之耐熱性的觀點，其中尤以使用抗氧化劑(D)較佳。

【0074】作為抗氧化劑，例如，可舉出酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫酯系抗氧化劑、胺系抗氧化劑等。在本發明中，從可進一步提升得到的硬化物之耐熱性的觀點而言，較佳為使用酚系抗氧化劑及/或磷系抗氧化劑。

【0075】作為酚系抗氧化劑，例如，可使用新戊四醇肆[3(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、硫基二仲乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸十八酯、N,N'-六亞甲基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙醯胺]、3-(4-羥基-3,5-二異丙基苯基)丙酸辛基、1,3,5-參(4-羥基-3,5-二-三級丁基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯、2,4-雙(十二基硫甲基)-6-甲酚、鈣雙[3,5-二(三級丁基)-4-羥苯甲基(乙氧基)亞膦酸酯]等。本發明中，例如，可使用商品名「Irganox 1010」、「Irganox 1035」、「Irganox 1076」、「Irganox 1098」、「Irganox 1135」、「Irganox 1330」、「Irganox 1726」、「Irganox 1425WL」(以上為BASF公司製)等之市售品。

【0076】作為磷系抗氧化劑，例如，可舉出 3,9-雙(十八氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷螺環[5.5]十一烷、3,9-雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷螺環[5.5]十一烷、2,2'-亞甲基雙(4,6-二-三級丁基苯基)-2-乙基己基亞磷酸酯、參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯等。本發明中，例如，可使用商品名「PEP-8」、「PEP-8W」、「PEP-36/36A」、「HP-10」、「2112」、「2112RG」、「1178」(以上為 ADEKA(股)製)等之市售品。

【0077】作為抗氧化劑(D)的含量(含有 2 種以上時為其總量)，相對於硬化性組成物所含的硬化性化合物(特別是陽離子硬化性化合物，含有 2 種以上時為其總量)100 重量份，例如為 0.1～10.0 重量份，較佳為 0.5～5.0 重量份，特佳為 0.5～3.0 重量份。

【0078】又，前述硬化性組成物亦可含有著色劑。前述著色劑(或色素)中係包含顏料或染料。該等可單獨使用 1 種、或組合 2 種以上而使用。

【0079】作為上述顏料，例如，可舉出無機顏料[碳黑、氧化鉻、氧化鐵、鈦黑、乙炔黑、燈黑、骨黑、石墨、鐵黑、銅鉻系黑、銅鐵錳系黑、鈷鐵鉻系黑、氧化釷、石墨、金屬微粒(例如，鋁等)、金屬氧化物微粒、複合氧化物微粒、金屬硫化物微粒、金屬氮化物微粒等]、有機顏料[芘黑、花青黑、苯胺黑、偶氮系顏料、蔥醌系顏料、異吡啶啉酮系顏料、陰丹士林系顏料、靛藍系顏料、喹吖酮系顏料、二噁吡系顏料、四氮雜吡啶磷系顏料、三芳基甲烷系顏料、鈦花青系顏料、芘系顏料、苯并咪唑酮系顏料、玫瑰紅系顏料等]、無機顏料之表面藉由樹脂等之有機

材料被覆的顏料等。

【0080】作為上述染料，例如，可舉出偶氮系染料、蒽醌系染料(例如，酸性紫(acid violet)39、酸性紫 41、酸性紫 42、酸性紫 43、酸性紫 48、酸性紫 51、酸性紫 34、酸性紫 47、酸性紫 109、酸性紫 126、鹼性紫(basic violet)24、鹼性紫 25、分散紫(disperse violet)1、分散紫 4、分散紫 26、分散紫 27、分散紫 28、分散紫 57、溶劑紫(solvent violet)11、溶劑紫 13、溶劑紫 14、溶劑紫 26、溶劑紫 28、溶劑紫 31、溶劑紫 36、溶劑紫 37、溶劑紫 38、溶劑紫 48、溶劑紫 59、溶劑紫 60、還原紫(vat violet)13、還原紫 15、還原紫 16)、靛藍系染料、羰基系染料、咕噸系染料、醌亞胺系染料、喹啉系染料、四氫雜卟啉磷系染料、三芳基甲烷系染料、萘醌系染料、硝基系染料、鈦花青系染料、螢光黃母體系染料、芑系染料、次甲基系染料、玫瑰紅系染料等。

【0081】著色劑的含量(含有 2 種以上時為其總量)，可因應用途而適當調整，例如為前述硬化性組成物全量之 10~300ppm 左右，下限較佳為 50ppm，特佳為 100ppm。

【0082】前述硬化性組成物，例如，可藉由將上述成分以規定的比例攪拌·混合，並視需要於真空下脫泡而製備。

【0083】前述硬化性組成物為低黏度且模具之填充性優異，黏度[在 25℃、剪切速度 20(1/s)]，例如為 0.01~10.00Pa·s，較佳為 0.1~5.0Pa·s，特佳為 0.1~1.0Pa·s。再者，黏度可使用流變計(商品名「PHYSICA UDS200」，Anton Paar 公司製)測定。

【0084】再者，前述硬化性組成物，其硬化性優異，可施以

光照射及/或加熱處理而快速地硬化，形成硬化物。

【0085】前述硬化物具有優異的機械強度，例如，以實施例之方法硬化而得到之厚度 1mm 的硬化物之彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，但是使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上，較佳為 2.6GPa 以上，特佳為 2.7GPa 以上。彎曲彈性係數的上限，例如為 3.8GPa 左右。

【0086】又，前述硬化物，其耐熱性優異，進行記載於實施例的耐熱試驗也可保持其形狀。因此，包含前述硬化物之本發明的成形物，可藉由回焊進行基板實裝。

[成形物之製造方法]

【0087】本發明的成形物，可藉由將上述硬化性組成物進行澆鑄成形而製造。

【0088】本發明的成形物，例如，藉由在下層模(4)的凹部(5)填充硬化性組成物(6a)，在以上層模(7)覆蓋的狀態施以光照射及/或加熱處理，可製造具有模具之凹部的形狀之成形物(6b)(=硬化性組成物(6a)的硬化物)(參照第 5 圖)。

【0089】作為在澆鑄成形使用的模具，可舉出具有 1 個具成形物之翻轉形狀的凹部之模具、或具有多個前述凹部之陣列模具(多個凹部，可無規配置，亦可等間隔配置)等。在本發明中，從可量產成形物，且提升製造效率之觀點而言，特佳為使用陣列模具。

【0090】本發明的成形物，以經由下述步驟進行製造為特佳。

步驟 1：將含有環氧化合物(A)的光硬化性組成物填充至透

明陣列模具的步驟；

步驟 2：對光硬化性組成物進行光照射，得到成形物陣列的步驟；

步驟 3：將成形物陣列分割的步驟。

【0091】作為將前述步驟 1 中的光硬化性組成物填充至透明陣列模具的方法，例如，可舉出使用點膠機的方法、網版印刷法、簾幕式塗布法、噴灑法等。本發明的光硬化性組成物，其流動性優異，因此可製造具有高填充性，且模具形狀之轉印性優異的(=模具的凹部形狀之再現性優異)成形物。透明陣列模具，亦可以下層模與上層模等之多個零件構成。又，透明陣列模具中，亦可預先施以離型處理(例如，離型劑之塗布等)。

【0092】步驟 2 為使光硬化性組成物硬化的步驟，作為在光照射使用的光(活性能量線)，也可使用任何紅外線、可見光線、紫外線、X 射線、電子束、 α 射線、 β 射線、 γ 射線等。在本發明中，從處理性優異之觀點，其中尤以紫外線為較佳。紫外線之照射中，例如，可使用 UV-LED(波長為 350~450nm，較佳為 350~400nm)、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙氣燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、太陽光、雷射等。前述光硬化性組成物具有優異的硬化性，因此利用 UV-LED 的光照射也可使硬化反應迅速地進行。

【0093】光的照射條件，在照射紫外線的情況，較佳為將累計光量調整為例如 5000mJ/cm² 以下(例如，2500~5000mJ/cm²)。

【0094】光照射後，藉由離型可得到成形物陣列。又，在離型前或離型後，視需要亦可進行後烘烤處理(例如，在 80~180℃

加熱 5～30 分鐘)。

【0095】步驟 3 為將多個成形物隔著連結部結合的構成體之成形物陣列，在連結部中切割而分割的步驟，亦即為切割步驟(參照第 6 圖)。前述切割係使用切割板等之切割手段進行。

【0096】根據本發明的成形物之製造方法，可將具有高厚度偏差比與薄壁部的成形物一體成形。因此，得到的成形物，具有高厚度偏差比與薄壁部，且機械強度及美觀優異。又，根據本發明的成形物之製造方法，可有效率地量產前述成形物。因此，本發明的成形物之製造方法，作為製造行動電話、智慧型手機、平板 PC 等之攜帶型電子機器中的相機之閃光燈、或在車載用電子機器使用的透鏡或稜鏡等之含有具有集光或光擴散效果的特殊形狀之成形物(特別是菲涅耳透鏡)係為適當。

[成形物]

【0097】利用上述製造方法得到之本發明的成形物，其係為上述硬化性組成物的硬化物，且為包含機械強度優異之硬化物的成形物，並為厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上(較佳為 5～15，特佳為 7～12)之具有發揮集光或光擴散效果的形狀之成形物。

【0098】前述最薄部厚度，例如為 0.2mm 以下，較佳為 0.05～0.2mm，特佳為 0.1～0.2mm。

【0099】又，前述最厚部厚度，例如為 0.5mm 以上，較佳為 0.5～2.0mm，特佳為 0.8～2.0mm。

【0100】作為本發明之具有集光或光擴散效果的成形物，較佳為使用於行動電話、智慧型手機、平板 PC 等之攜帶型電子機器的相機之閃光燈、或車載用電子機器的透鏡或稜鏡(特別是菲

涅耳透鏡；參照第 1～3 圖)。

【0101】菲涅耳透鏡，如日本特開 2014-38349 號公報、日本特開 2012-128106 號公報、日本特開 2013-137442 號公報、日本特開平 04-127101 號公報、日本特開 2002-264140 號公報、日本專利 2610029 號公報、日本特開平 9-141663 號公報、日本特開平 6-11769 號公報等記載，係為在表面藉由透鏡面(1)與非透鏡面(2)構成的稜鏡，且為多個剖面為山形形狀之稜鏡形成為階梯狀的透鏡。透鏡面(1)與基準面(3)之形成角 θ ，隨著朝向中心，連續地角度變小(或大)，若僅連續透鏡面(1)的話，可形成 1 個凸透鏡(或凹透鏡)(參照第 4 圖)。

【0102】本發明的成形物，其耐熱性優異。因此，即使進行使用回焊爐進行焊接(特別是無鉛銲接)的基板實裝步驟，也可保持上述特殊形狀。又，也可使用於需要耐熱性的車載用電子機器。

【0103】又，本發明的成形物為經一體成形的成形物，且可抑制熔接線之產生，因此機械強度及美觀優異。

[光學裝置]

【0104】本發明的光學裝置，其特徵為具備上述成形物。前述光學裝置中，例如係包含行動電話、智慧型手機、平板 PC 等之攜帶型電子機器；近紅外線感測器、毫米波雷達、LED 聚光照明裝置、近紅外線 LED 照明裝置、後視鏡顯示器、儀表板、頭戴式顯示器(投影型)用結合器、抬頭顯示器用結合器等之車載用電子機器等。前述成形物，利用回焊進行基板實裝而具有充足的耐熱性。因此，本發明的光學裝置，不需要以其他步驟將前述成形物進行實裝，可利用回焊處理一併實裝，可以良好效率、且低成本進行製造。

[實施例]

【0105】以下根據實施例更具體地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等實施例。

製造例 1((3,4,3',4'-二環氧)雙環己基(a-1)之製造)

【0106】將 95 重量%硫酸 70g(0.68 莫耳)與 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)55g(0.36 莫耳)攪拌混合而製備脫水觸媒。

在具備攪拌機、溫度計、及填充有脫水劑且經保溫的餾出配管之 3L 的燒瓶中，加入氫化雙酚(4,4'-二羥基雙環己基)1000g(5.05 莫耳)、上述所製備的脫水觸媒 125g(硫酸為 0.68 莫耳)、假茴香烯(pseudocumene)1500g，並加熱燒瓶。在內溫超過 115℃後確認水之生成。再者，連續升溫使溫度上升直到假茴香烯之沸點(內溫 162~170℃)，並於常壓進行脫水反應。副生成的水被餾出，利用脫水管排出系統外。再者，脫水觸媒，在反應條件下為液體，在反應液中微分散。經過 3 小時後，餾出幾乎理論量之水(180g)，因此結束反應。將反應結束時的液體使用 10 層之 Oldershaw 型的蒸餾塔，餾去假茴香烯後，在內部壓力 10Torr(1.33kPa)、內溫 137~140℃進行蒸餾，得到 731g 的雙環己基-3,3'-二烯。

【0107】將得到的雙環己基-3,3'-二烯 243g、乙酸乙酯 730g 加入反應器，一邊將氮吹送至氣相部，且一邊控制反應系內之溫度成為 37.5℃而花費約 3 小時滴加 30 重量%過乙酸的乙酸乙酯溶液(水分率 0.41 重量%)274g。滴加結束後，在 40℃熟成 1 小時，並結束反應。再者，在 30℃將反應結束時的粗液水洗，在 70℃/20mmHg 進行低沸點化合物之去除，得到反應生成

物 270 g。反應生成物的環氧乙烷氧濃度為 15.0 重量%。

又， $^1\text{H-NMR}$ 之測定中，確認源自 $\delta 4.5 \sim 5\text{ppm}$ 附近的內部雙鍵之峰消失，在 $\delta 3.1\text{ppm}$ 附近生成源自環氧基的質子之峰。因此，確認反應生成物為(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基。

製造例 2(雙(3,4-環氧環己基甲基)醚(a-2)之製造)

【0108】在 5L 反應器中加入氫氧化鈉(顆粒狀)(499g，12.48 莫耳)、及甲苯(727mL)，進行氫取代後，添加四氫苯甲基醇(420g，3.74 莫耳)之甲苯(484mL)溶液，在 70°C 熟成 1.5 小時。接著，添加甲磺酸四氫苯甲基(419g，2.20 莫耳)，在 3 小時回流下熟成後，冷卻直到室溫，添加水(1248g)而停止反應，並進行分液。將分液的有機層濃縮後，藉由進行減壓蒸餾，可得到為無色透明液體之二-四氫苯甲醚(產率：85%)。測定得到之二-四氫苯甲醚的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ： $\delta 1.23-1.33(\text{m}, 2\text{H})$ 、 $1.68-1.94(\text{m}, 6\text{H})$ 、 $2.02-2.15(\text{m}, 6\text{H})$ 、 $3.26-3.34(\text{m}, 4\text{H})$ 、 $5.63-7.70(\text{m}, 4\text{H})$

【0109】將得到的二-四氫苯甲醚(200g，0.97 莫耳)、20 重量%SP-D(乙酸溶液)(0.39g)、及乙酸乙酯(669mL)加入至反應器，並升溫至 40°C 。接著，花費 5 小時滴加 29.1 重量%過乙酸的乙酸乙酯溶液(608g)，並熟成 3 小時。之後，以鹼水溶液清洗有機層 3 次，以離子交換水清洗有機層 2 次後，藉由進行減壓蒸餾，得到為無色透明液體之雙(3,4-環氧環己基甲基)醚(產率：77%)。

實施例 1～6、比較例 1～3

【0110】將下述表 1 所記載的各成分依據摻合組成(單位；

重量份)摻合，並於室溫以自轉公轉型混合機進行攪拌・混合，得到均勻且透明的硬化性組成物。

對於得到的硬化性組成物、及將其硬化而得到的硬化物，進行下述評價。

[黏度之測定]

【0111】硬化性組成物的黏度(Pa·s)係使用流變計(商品名「PHYSICA UDS200」、Anton Paar 公司製)，在溫度 25℃、剪切速度 20(1/s)之條件下測定。

[彎曲彈性係數評價]

【0112】製作縱 30mm×橫 20mm×厚度 0.5mm 之鐵氟龍(註冊商標)製的間隔物，進行以經施以離型處理[浸漬於商品名「OPTOOL HD1000」(DAIKIN(股)製)後，在通風室內放置 24 小時]的載玻片(商品名「S2111」，松浪硝子(股)製)夾持。

將實施例及比較例所得到的硬化性組成物進行注型，使用 UV-LED(商品名「ZUV-C20H」，OMRON(股)製)，進行光照射(波長：365nm，照射強度：50～100mW/cm²，累計光量：2500～5000mJ/cm²)，得到硬化物。

對於將得到的硬化物加工為長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm 之尺寸而得到的試驗片，使用拉伸・壓縮試驗機(商品名「RTF1350」，A&D(股)製)，將支點間距離固定為 16mm 進行測定以外，可依據 JIS K7171(2008 年)測定彎曲彈性係數。

[厚度偏差比、及模具形狀之轉印性評價]

【0113】在透明的下層模之凹部，填充實施例及比較例所得到的硬化性組成物，以透明的上層模作為蓋，使用 UV-LED(商品名「ZUV-C20H」，OMRON(股)製)，對硬化性組成物進行

光照射(波長：365nm，照射強度：50～100mW/cm²，累計光量：2500～5000mJ/cm²)，之後進行離型而得到成形物(參照第5圖)。

將得到的成形物之最厚部及最薄部，使用 CCD 相機(商品名「VH-Z20UR」，KEYENCE(股)製)觀察，測定最厚部厚度(H)、最薄部厚度(h)，並算出厚度偏差比(H/h)。又，依據下述基準，進行模具形狀的轉印性之評價。

評價基準

轉印性良好(○)：成形物與下層模之凹部形狀為相同的形狀之情況

轉印性不良(x)：成形物破損、或與下層模之凹部形狀不同的形狀之情況

[耐熱性評價]

【0114】將採用與[厚度偏差比、及模具形狀之轉印性評價]同樣的方法所得之成形物，使用桌上回焊爐(Shinapex 公司製)，基於 JEDEC 規格記載之回焊溫度剖面(最高溫度：270℃)，進行耐熱性試驗(連續 3 次)。

對於耐熱性試驗後之成形物，採用與上述[厚度偏差比、及模具形狀之轉印性評價]同樣的方法，測定最厚部厚度(H')、最薄部厚度(h')，進行厚度偏差比(H'/h')、及模具形狀之轉印性的評價。

【0115】表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化性化合物	(a-1)	30	30	30			30			
	(a-2)				30					
	CELLOXIDE2021P	20	20	20	20	50	20		30	
	YL983U	30			30		30	70	40	
	YX8000		30	30		30				
	OXT221	20	20	20	20	20	20	30	30	
	IRR214K									50
	PETIA									25
	IBOA									25
聚合起始劑	CPI-101A	0.45	0.45	0.45	0.45	1		0.45		
	CPI-100P								3	
	c-1						0.2			
	Irgacure184									3
抗氧化劑	Irganox1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	HP-10	1	1	1	1	1	1	1	1	
硬化性組成物的黏度(Pa·s)		0.14	0.12	0.12	0.13	0.10	0.14	0.75	0.12	0.09
彎曲彈性係數[GPa]		2.9	3.0	3.0	2.8	2.6	2.9	1.5	2.4	3.0
耐熱試驗前	H [mm]	1.01	0.99	2.00	1.00	0.98	1.00	樣本 破損	1.00	0.92
	h [mm]	0.20	0.09	0.19	0.20	0.19	0.20		0.19	0.18
	H/h	5.05	11.00	10.52	5.00	5.16	5.00		5.26	5.11
	模具轉印性	○	○	○	○	○	○		○	× [※]
耐熱試驗後	H' [mm]	1.01	0.99	2.00	1.00	0.98	1.00	-	0.98	0.91
	h' [mm]	0.20	0.09	0.19	0.20	0.19	0.20		0.18	0.17
	H'/h'	5.05	11.00	10.52	5.00	5.16	5.00		5.44	5.35
	模具轉印性	○	○	○	○	○	○		×	×

※比較例 3 的硬化性組成物，其硬化性差，在離型時成形物破損。

【0116】再者，表 1 中的各成分係如下述。

<硬化性化合物>

(a-1)：製造例 1 所得到的(3,4,3',4'-二環氧)雙環己基

(a-2)：製造例 2 所得到的雙(3,4-環氧環己基甲基)醚

CELLOXIDE2021P：3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯，商品名「CELLOXIDE 2021P」，DAICEL(股)製

YL983U：雙酚 F 型二環氧丙基醚，商品名「YL983U」，三菱化學(股)製

YX8000：氫化雙酚 A 型二環氧丙基醚，商品名「YX8000」，
三菱化學(股)製

OXT221：3-乙基-3{[(3-乙基氧環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}
氧環丁烷，商品名「ARON OXETANE OXT-221」，東亞合成
(股)製

IRR214K：具有二環戊二烯骨架的二丙烯酸酯，商品名
「IRR214K」，DAICEL-ALLNEX(股)製

PETIA：新戊四醇(三/四)丙烯酸酯，商品名「PETIA」，
DAICEL-ALLNEX(股)製

IBOA：丙烯酸異茨酯，商品名「IBOA-B」，
DAICEL-ALLNEX(股)製

<聚合起始劑>

CPI-101A：光陽離子聚合起始劑，4-(苯硫基)苯基二苯基
銻六氟鎢酸酯之伸丙基碳酸酯 50%溶液，商品名「CPI-101A」，
San-Apro(股)製

CPI-100P：光陽離子聚合起始劑，4-(苯硫基)苯基二苯基
銻六氟磷酸酯之伸丙基碳酸酯 50%溶液，商品名「CPI-100P」，
San-Apro(股)製

c-1：光陽離子聚合起始劑，4-(苯硫基)苯基二苯基銻苯基
參(五氟苯基)硼酸酯

Irgacure184：光自由基聚合起始劑，1-羥基-環己基-苯基-
酮，商品名「Irgacure184」，BASF 公司製

<抗氧化劑>

Irganox1010：新戊四醇肆[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基酚)
丙酸酯]，商品名「Irganox1010」，BASF 公司製

HP-10：2,2'-亞甲基雙(4,6-二-三級丁基苯基)-2-乙基己基亞磷酸酯，商品名「HP-10」，ADEKA(股)製
[產業上利用之可能性]

【0117】本發明的成形物為具有發揮集光或光擴散效果之形狀的成形物，其模具(mold)之轉印性、機械強度、及耐熱性優異，且厚度偏差比為 5 以上。因此，可對應具備前述成形物的光學裝置之小型化、高機能化。又，本發明的成形物，其耐熱性優異，因此不需要以另外的步驟進行實裝，可與其他的零件一併藉由回焊(尤其是無鉛銲接)而進行基板實裝，且可以優異的作業效率製造搭載前述成形物的光學裝置。再者，也可使用於需要耐熱性的車載用電子機器。

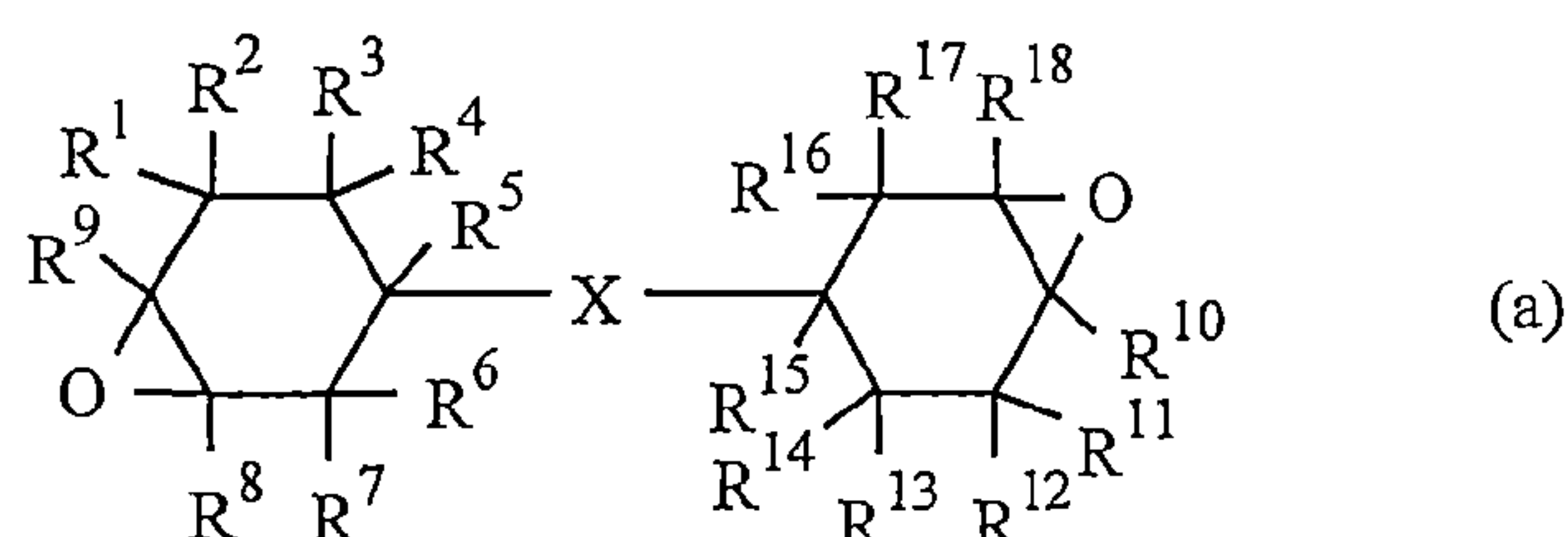
【符號說明】

【0118】

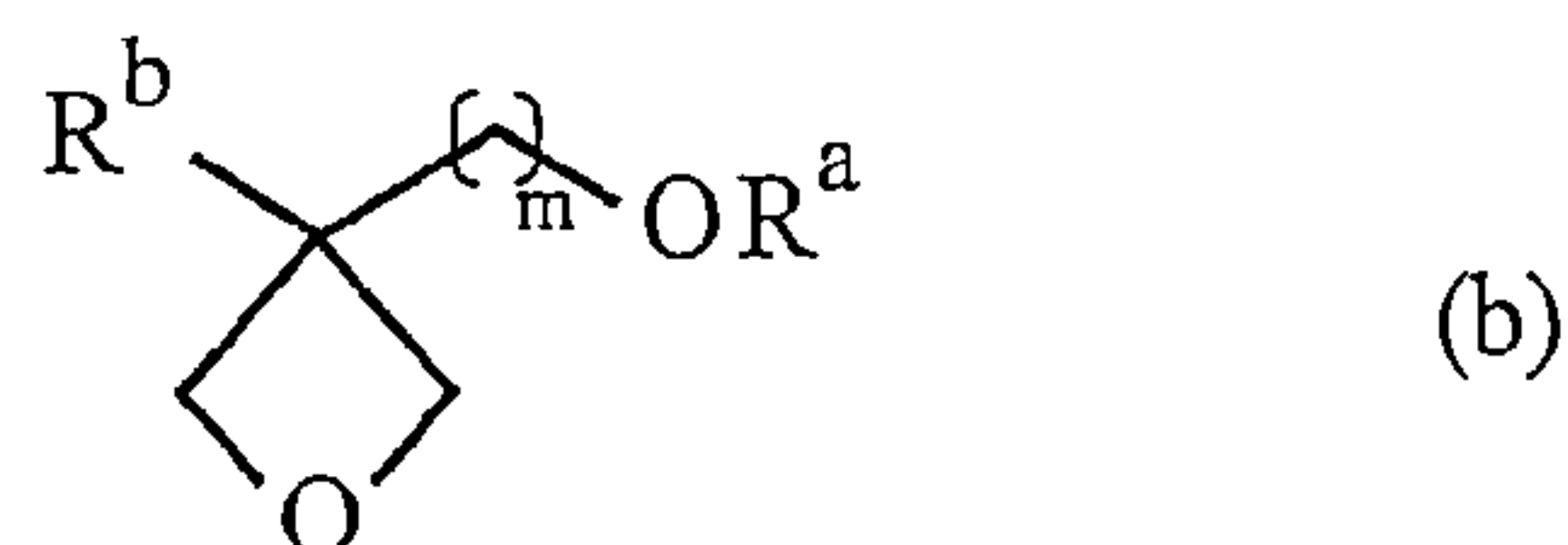
- 1 透鏡面
- 2 非透鏡面
- 3 基準面
- 4 下層模
- 5 下層模凹部
- 6a 硬化性組成物
- 6b 成形物(=硬化性組成物的硬化物)
- 7 上層模
- 8 切割線
- 9 成形物陣列
- 10 分割而得到的成形物

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種具有集光或光擴散效果的成形物，其係含有環氧化合物(A)、氧環丁烷(oxetane)化合物(B)、及陽離子聚合起始劑(C)的硬化性組成物之硬化物，其中環氧化合物(A)含有下述式(a)所示的化合物，氧環丁烷化合物(B)含有下述式(b)所示的化合物，硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量中之環氧化合物(A)的含量為 30～90 重量%，硬化性組成物所含之硬化性化合物全部的量中之氧環丁烷化合物(B)的含量為 5～40 重量%，其由彎曲彈性係數[依據 JIS K 7171(2008 年)，惟，使用試驗片(長度 20mm×寬 2.5mm×厚度 0.5mm)，在支點間距離 16mm 測定]為 2.5GPa 以上的硬化物構成，且厚度偏差比(最厚部厚度/最薄部厚度)為 5 以上，



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 可相同或不同，表示氫原子、鹵原子、可包含氧原子或鹵原子之烴基，或可具有取代基之烷氧基；X 表示單鍵或連結基]



[式中， R^a 表示 1 價有機基， R^b 表示氫原子或乙基；m 表示 0 以上的整數]。

【第 2 項】如請求項 1 之成形物，其中成形物之最薄部厚度為 0.2mm 以下。

【第 3 項】如請求項 1 或 2 之成形物，其中環氧化合物(A)爲式(a)所示的化合物，且含有不含酯鍵的化合物。

【第 4 項】如請求項 1 或 2 之成形物，其中陽離子聚合起始劑(C)爲光陽離子聚合起始劑。

【第 5 項】如請求項 1 或 2 之成形物，其中硬化性組成物進一步含有抗氧化劑(D)。

【第 6 項】如請求項 1 或 2 之成形物，其中具有集光或光擴散效果的成形物爲菲涅耳透鏡(Fresnel lens)。

【第 7 項】一種成形物之製造方法，其將含有環氧化合物(A)的硬化性組成物進行澆鑄成形，得到如請求項 1 至 6 中任一項之成形物。

【第 8 項】如請求項 7 之成形物之製造方法，其具有下述步驟：

步驟 1：將含有環氧化合物(A)的光硬化性組成物填充至透明陣列模具(array mold)的步驟；

步驟 2：對光硬化性組成物進行光照射，得到成形物陣列的步驟；

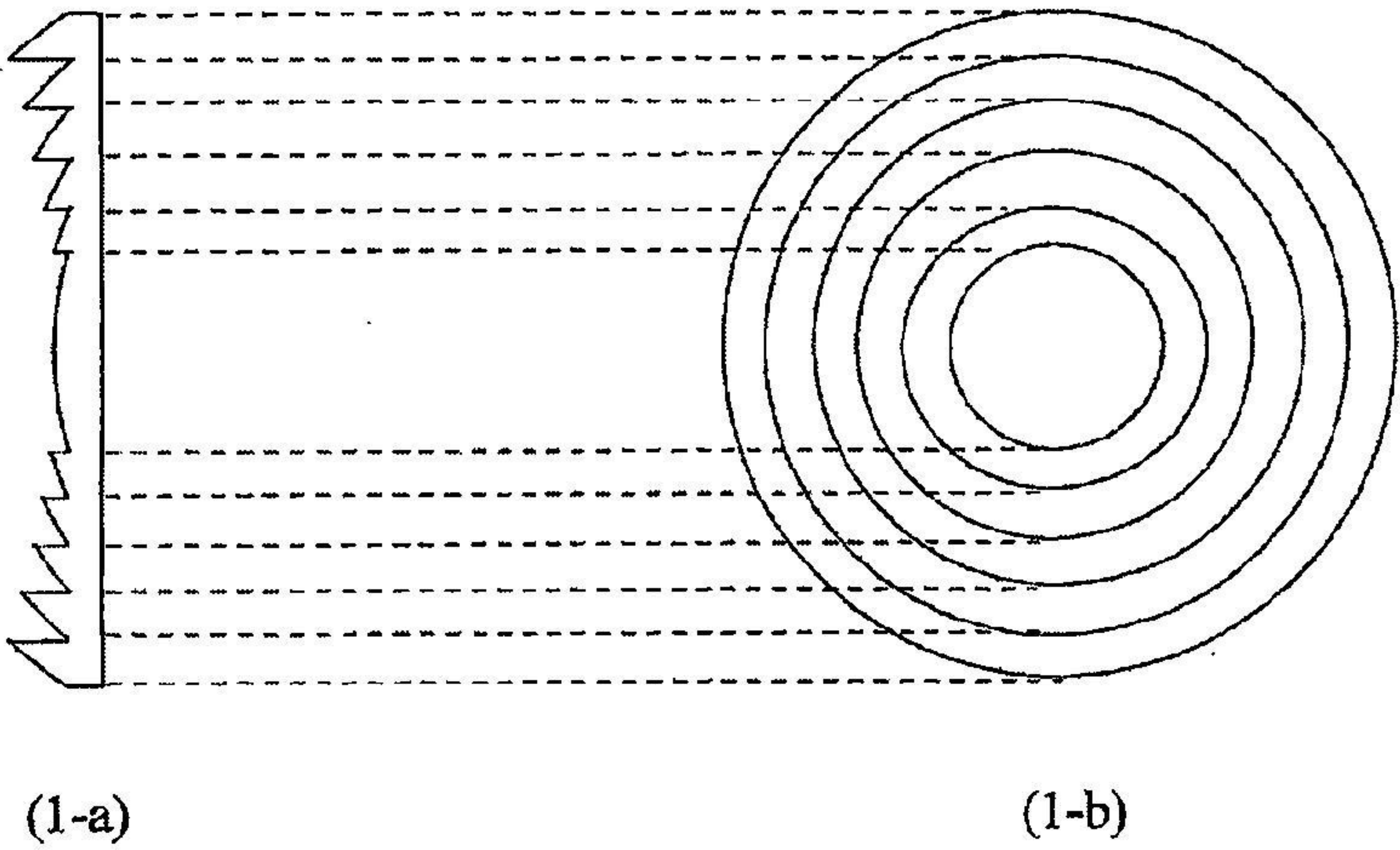
步驟 3：將成形物陣列分割的步驟。

【第 9 項】如請求項 8 之成形物之製造方法，其使用 UV-LED(波長：350~450nm)進行光照射。

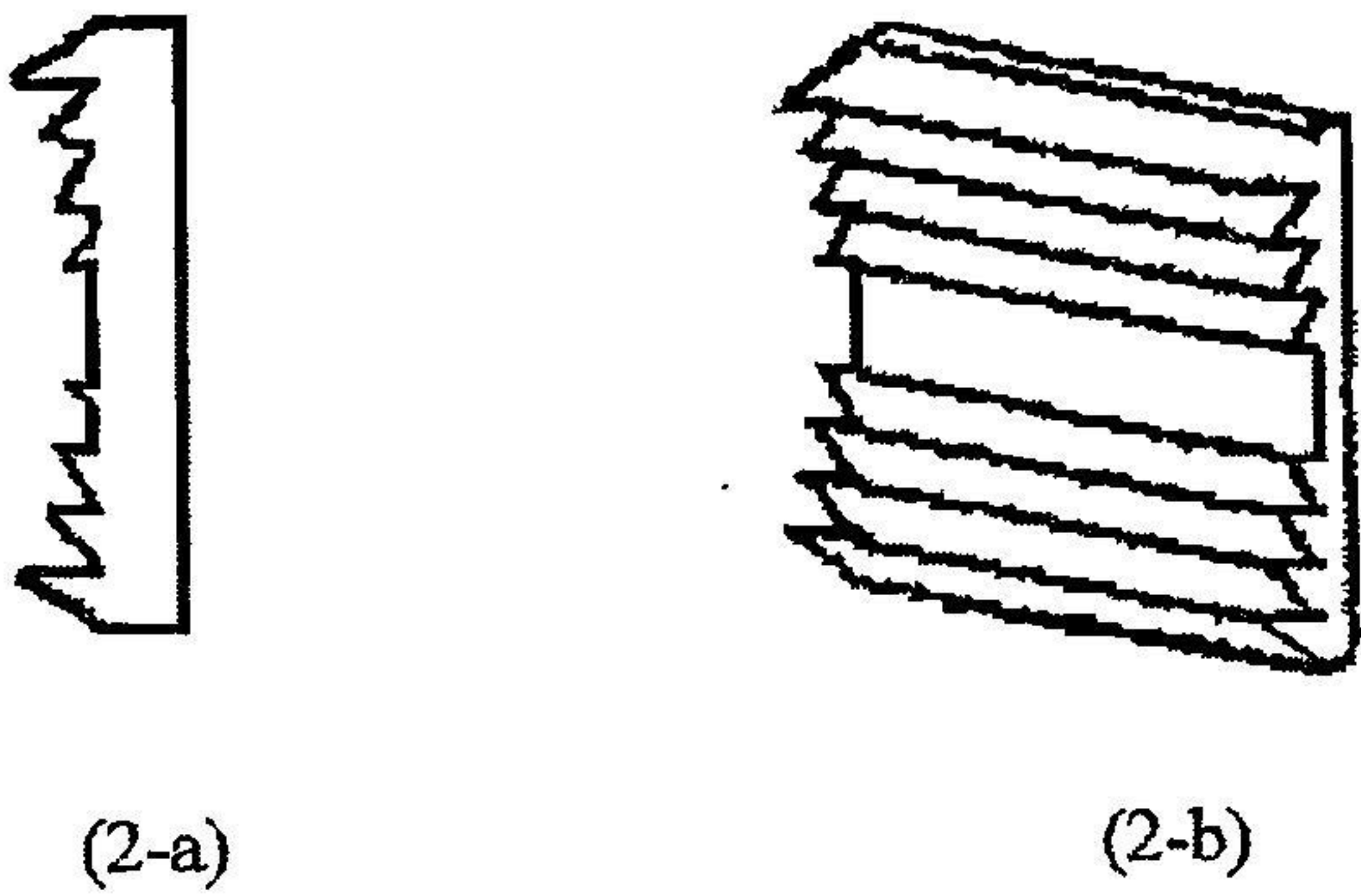
【第 10 項】如請求項 8 或 9 之成形物之製造方法，其中光照射之累計光量爲 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

【第 11 項】一種光學裝置，其具備如請求項 1 至 6 中任一項之成形物。

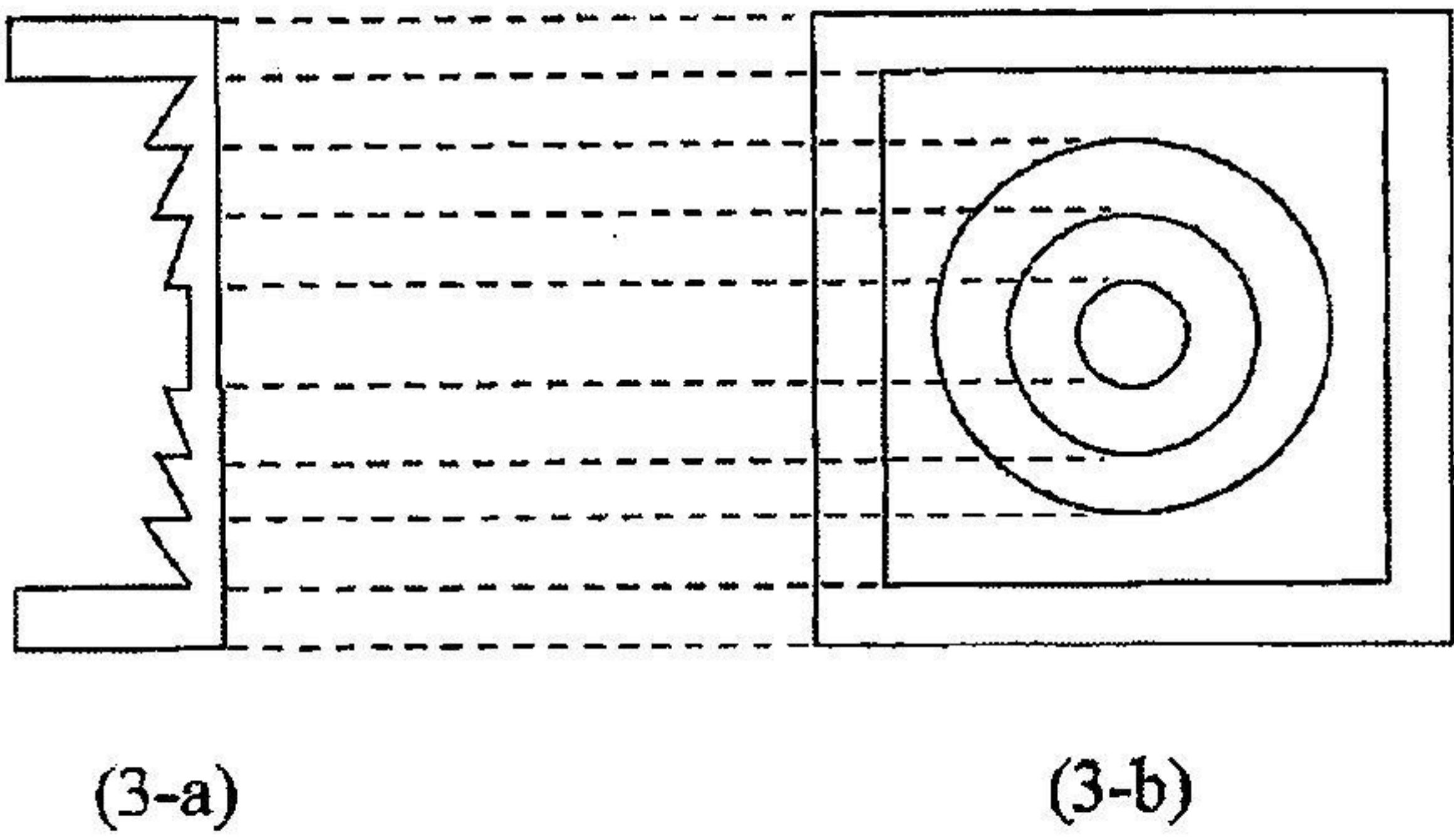
【發明圖式】



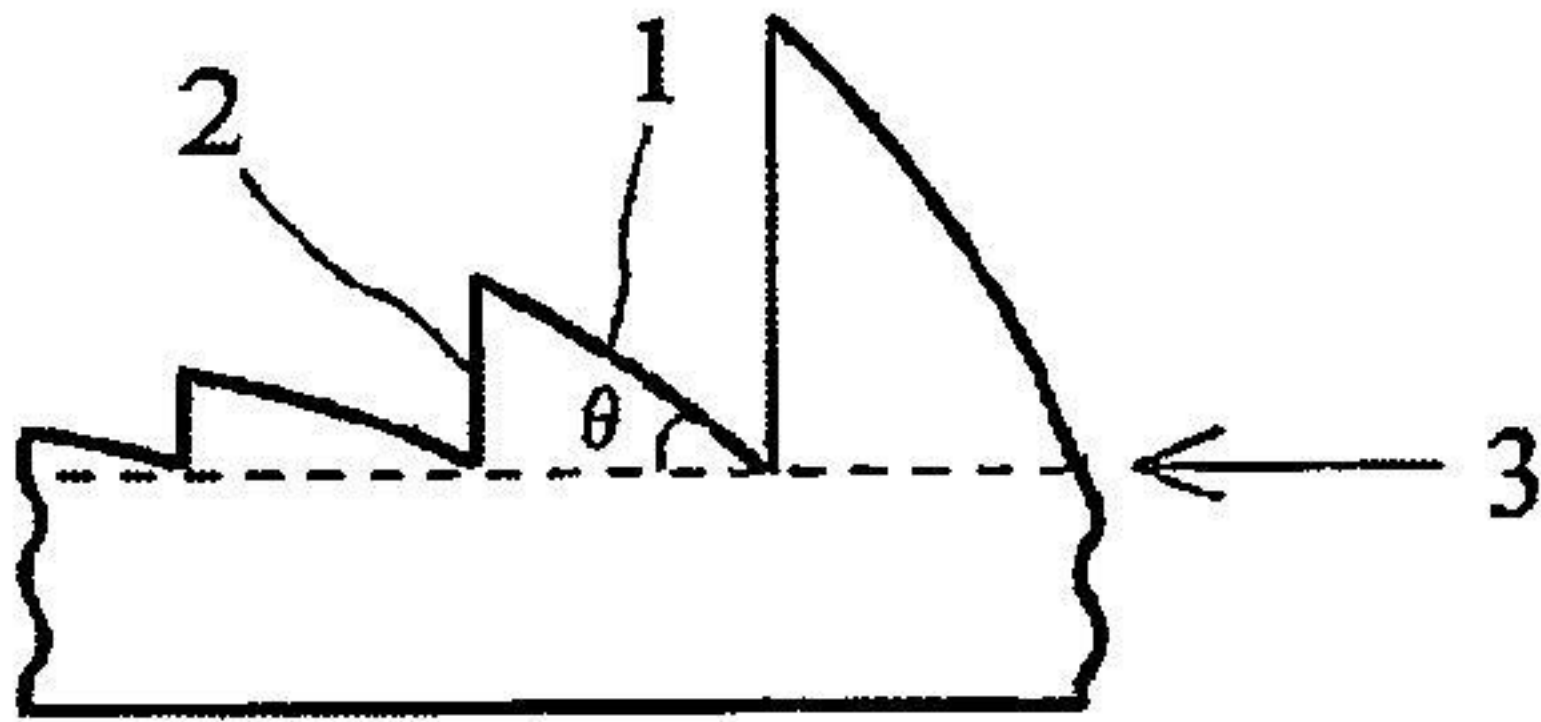
【第1圖】



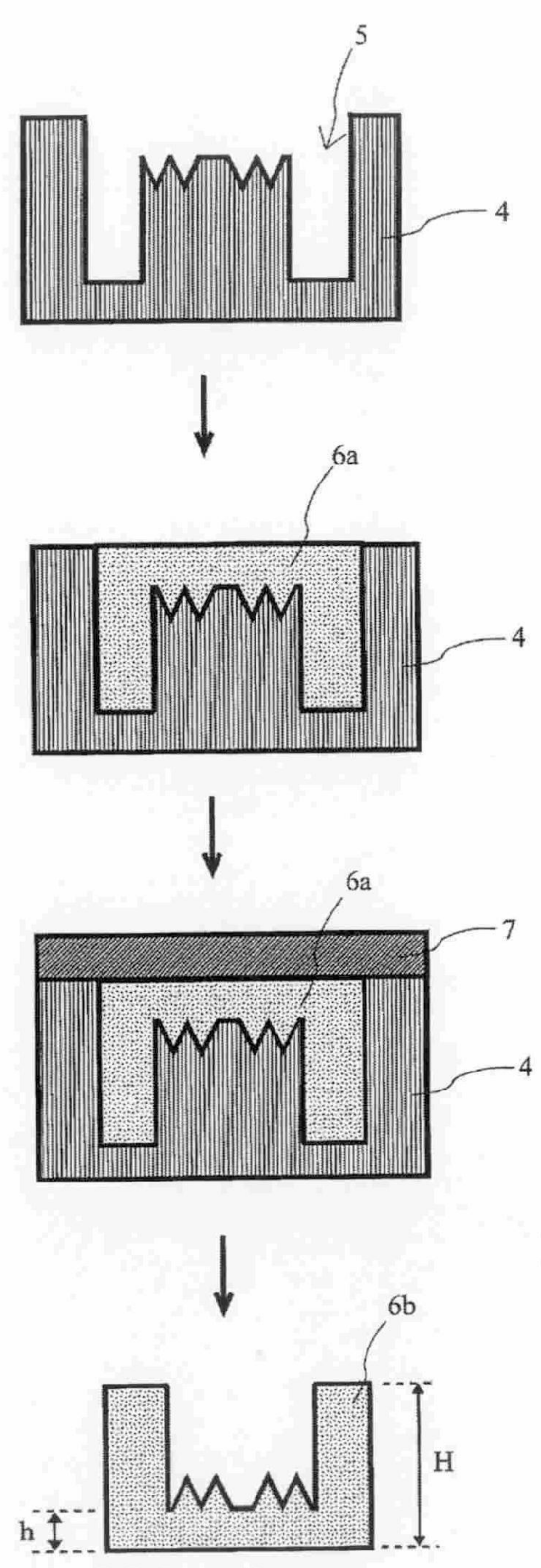
【第2圖】



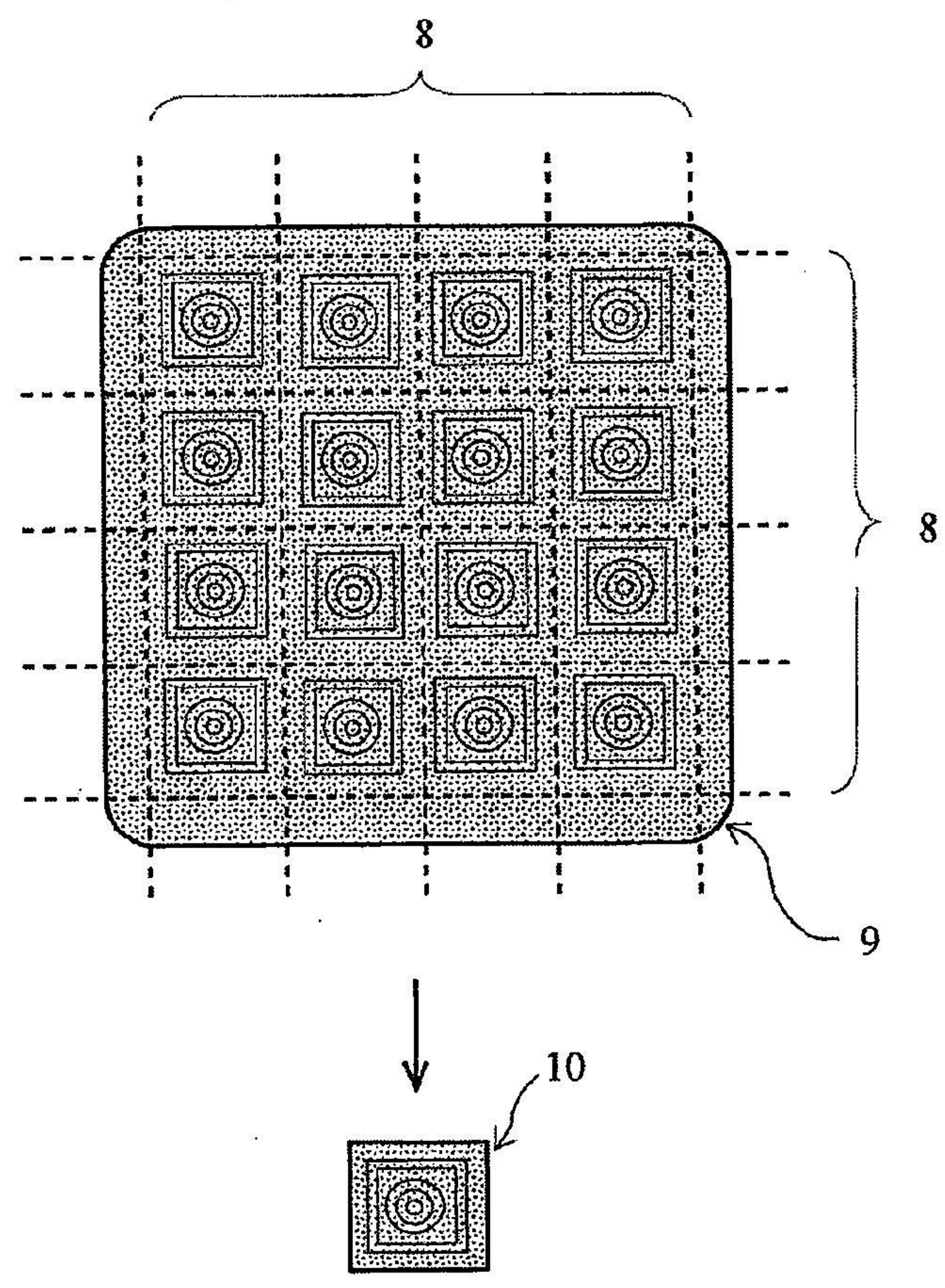
【第3圖】



【第4圖】



【第5圖】



【第6圖】