



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106662679 A

(43)申请公布日 2017. 05. 10

(21)申请号 201580039718.4

(22)申请日 2015.08.04

(30)优先权数据

2014-162669 2014.08.08 JP

2014-221124 2014.10.30 JP

2015-054459 2015.03.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/072041 2015.08.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/021577 JA 2016.02.11

(71)申请人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72)发明人 藤川武 福井贞之

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 闫桑田

(51)Int. Cl.

G02B 3/08(2006.01)

B29C 39/02(2006.01)

C08G 59/24(2006.01)

G02B 1/04(2006.01)

G02B 5/02(2006.01)

B29K 63/00(2006.01)

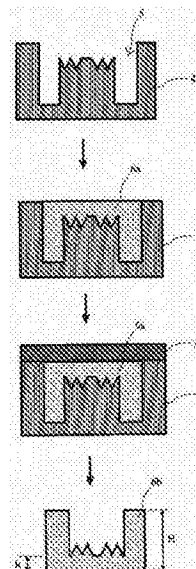
B29L 11/00(2006.01)

(54)发明名称

具有特殊形状的环氧树脂成型物、以及具备该成型物的光学装置

(57)摘要

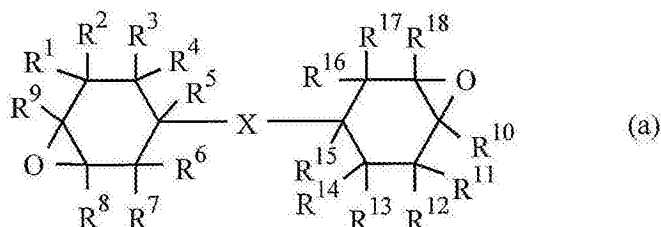
本发明提供具有发挥出聚光或光扩散效果的形状、机械强度和耐热性优异、具有高厚度不均比的成型物。本发明的成型物是厚度不均比(最厚部厚度/最薄部厚度)为5以上的具有聚光或光扩散效果的成型物,所述成型物由含有环氧树脂化合物(A)的固化性组合物的固化物形成,所述固化物的弯曲弹性模量[基于JIS K 7171(2008年)、并使用试验片(长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm)、以支点间距离16mm而测定]为2.5GPa以上。作为上述固化性组合物,优选为光固化性组合物。



1. 成型物, 其是厚度不均比 (最厚部厚度/最薄部厚度) 为5以上的具有聚光或光扩散效果的成型物, 所述成型物由含有环氧化合物 (A) 的固化性组合物的固化物形成, 所述固化物的弯曲弹性模量为2.5GPa以上, 所述弯曲弹性模量是基于JIS K 7171 (2008年)、并使用长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm的试验片、以支点间距离16mm而测定的。

2. 根据权利要求1所述的成型物, 其中, 成型物的最薄部厚度为0.2mm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的成型物, 其中, 环氧化合物 (A) 含有以下述式 (a) 表示的化合物,



式 (a) 中,

$R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同, 表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基,

X 表示单键或连接基团。

4. 根据权利要求3所述的成型物, 其中, 环氧化合物 (A) 含有以式 (a) 表示、且不含酯键的化合物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的成型物, 其中, 固化性组合物含有环氧化合物 (A)、氧杂环丁烷化合物 (B)、及阳离子聚合引发剂 (C)。

6. 根据权利要求5所述的成型物, 其中, 阳离子聚合引发剂 (C) 为阳离子光聚合引发剂。

7. 根据权利要求5或6所述的成型物, 其中, 固化性组合物进一步含有抗氧化剂 (D)。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的成型物, 其中, 具有聚光或光扩散效果的成型物为菲涅尔透镜。

9. 成型物的制造方法, 其包括: 将含有环氧化合物 (A) 的固化性组合物进行浇铸成型而得到权利要求1~8中任一项所述的成型物。

10. 根据权利要求9所述的成型物的制造方法, 其包括下述工序:

工序1: 将含有环氧化合物 (A) 的光固化性组合物填充至透明阵列铸型的工序;

工序2: 对光固化性组合物进行光照而得到成型物阵列的工序;

工序3: 将成型物阵列制成单片的工序。

11. 根据权利要求10所述的成型物的制造方法, 其中, 使用UV-LED (波长: 350~450nm) 进行光照。

12. 根据权利要求10或11所述的成型物的制造方法, 其中, 光照的累积光量为5000mJ/cm²以下。

13. 具备权利要求1~8中任一项所述的成型物的光学装置。

具有特殊形状的环氧树脂成型物、以及具备该成型物的光学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及厚度不均比大的环氧树脂成型物、及具备该成型物的光学装置。本申请基于2014年8月8日在日本提出申请的日本特愿2014-162669号、2014年10月30日在日本提出申请的日本特愿2014-221124号、及2015年3月18日在日本提出申请的日本特愿2015-054459号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0002] 就手机、智能电话、平板PC等便携型电子设备而言,随着小型化、高功能化的发展,越来越追求各种构件的薄型化、高功能化,而对于透镜等光学部件来说,要求厚度不均比大的材料。

[0003] 作为光学部件的制造方法,已知有使用例如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环烯烃聚合物(COP)等热塑性树脂进行注塑成型的方法(专利文献1~2)。但是,由于热塑性树脂流动性较低,因此,在制造厚度不均比大的成型物的情况下,存在以下问题:在注塑成型中,会由于在薄壁部产生未填充部、或对薄壁部的填充速度比壁厚部慢而产生熔接线等,由此引发外观不良、机械强度的降低。另外,在厚度不均比大的成型物中,特别是对于菲涅尔透镜等具有特殊形状的成型物而言,为了提高光导出效率需要制成复杂的形状,而具有将该成型物反转的形状的成型用模具的制作是困难的。进一步,由于由热塑性树脂得到的成型品的耐热性较低,不能和其它部件一起一次性地通过回流焊而实现基板安装,因此,在操作效率的方面存在问题。另外,虽然也已知使用具有耐热性的有机硅的方法,但在原料成本增加的方面、和形状转印性差的方面存在问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2013-212593号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2013-224349号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 因此,本发明的目的在于提供具有发挥出聚光或光扩散效果的形状,且机械强度和耐热性优异、具有高厚度不均比的成型物。

[0010] 本发明的其它目的在于提供具有发挥出聚光或光扩散效果的形状,且机械强度和耐热性优异、具有高厚度不均比和薄壁部的成型物。

[0011] 本发明的其它目的在于提供具有发挥出聚光或光扩散效果的形状,且模具(铸型)的转印性、机械强度及耐热性优异、具有高厚度不均比和薄壁部的成型物。

[0012] 本发明的其它目的在于提供上述成型物的制造方法。

[0013] 本发明的其它目的在于提供具备上述成型物的光学装置。

[0014] 解决问题的方法

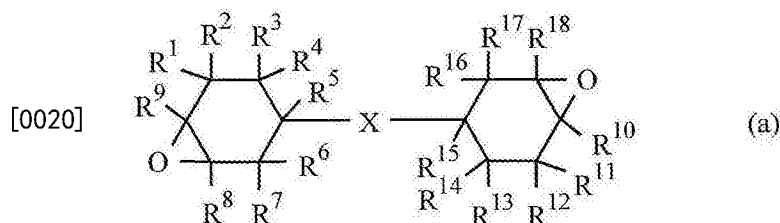
[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过将含有环氧化合物(A)的固化性组合物进行浇铸成型,可得到具有发挥出聚光或光扩散效果的形状,且模具(铸型)的转印性、机械强度及耐热性优异、厚度不均比大的成型物。本发明是基于上述见解而完成的。

[0016] 即,本发明提供一种成型物,其是厚度不均比(最厚部厚度/最薄部厚度)为5以上的具有聚光或光扩散效果的成型物,所述成型物由含有环氧化合物(A)的固化性组合物的固化物形成,所述固化物的弯曲弹性模量[基于JIS K 7171(2008年)、并使用试验片(长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm)、以支点间距离16mm而测定]为2.5GPa以上。

[0017] 本发明另外提供上述成型物,其中,成型物的最薄部厚度为0.2mm以下。

[0018] 本发明另外提供上述成型物,其中,环氧化合物(A)含有以下述式(a)表示的化合物。

[0019] [化学式1]



[0021] [式中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烷基、或任选具有取代基的烷氧基。 X 表示单键或连接基团]

[0022] 本发明另外提供上述成型物,其中,环氧化合物(A)含有以式(a)表示、且不含酯键的化合物。

[0023] 本发明另外提供上述成型物,其中,固化性组合物含有环氧化合物(A)、氧杂环丁烷化合物(B)、及阳离子聚合引发剂(C)。

[0024] 本发明另外提供上述成型物,其中,阳离子聚合引发剂(C)为阳离子光聚合引发剂。

[0025] 本发明另外提供上述成型物,其中,固化性组合物进一步含有抗氧化剂(D)。

[0026] 本发明另外提供上述成型物,其中,具有聚光或光扩散效果的成型物为菲涅尔透镜。

[0027] 本发明另外提供成型物的制造方法,其包括:将含有环氧化合物(A)的固化性组合物进行浇铸成型而得到上述成型物。

[0028] 本发明另外提供上述成型物的制造方法,其包括下述工序:

[0029] 工序1:将含有环氧化合物(A)的光固化性组合物填充至透明阵列铸型的工序;

[0030] 工序2:对光固化性组合物进行光照而得到成型物阵列的工序;

[0031] 工序3:将成型物阵列制成单片的工序。

[0032] 本发明另外提供上述成型物的制造方法,其中,使用UV-LED(波长:350~450nm)进行光照。

[0033] 本发明另外提供上述成型物的制造方法,其中,光照的累积光量为5000mJ/cm²以下。

[0034] 本发明另外提供具备上述成型物的光学装置。

[0035] 即,本发明涉及以下内容。

[0036] [1] 成型物,其是厚度不均比(最厚部厚度/最薄部厚度)为5以上的具有聚光或光扩散效果的成型物,所述成型物由含有环氧化合物(A)的固化性组合物的固化物形成,所述固化物的弯曲弹性模量[基于JIS K 7171(2008年)、并使用试验片(长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm)、以支点间距离16mm而测定]为2.5GPa以上。

[0037] [2] 根据[1]所述的成型物,其中,成型物的最薄部厚度为0.2mm以下。

[0038] [3] 根据[1]或[2]所述的成型物,其中,成型物的最厚部厚度为0.5mm以上。

[0039] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的成型物,其中,环氧化合物(A)含有以式(a)表示的化合物。

[0040] [5] 根据[4]所述的成型物,其中,环氧化合物(A)含有以式(a)表示、且不含酯键的化合物。

[0041] [6] 根据[4]所述的成型物,其中,以式(a)表示的化合物为选自(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷、双(3,4-环氧环己基甲基)醚、及3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己烷羧酸酯中的至少一种化合物。

[0042] [7] 根据[4]或[5]所述的成型物,其中,以式(a)表示的化合物为(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷和/或双(3,4-环氧环己基甲基)醚。

[0043] [8] 根据[4]~[7]中任一项所述的成型物,其中,环氧化合物(A)含有以式(a)表示的化合物和缩水甘油醚类环氧化合物。

[0044] [9] 根据[1]~[8]中任一项所述的成型物,其中,环氧化合物(A)的含量为固化性组合物中包含的固化性化合物总量的30~90重量%。

[0045] [10] 根据[1]~[9]中任一项所述的成型物,其中,固化性组合物含有环氧化合物(A)、氧杂环丁烷化合物(B)、及阳离子聚合引发剂(C)。

[0046] [11] 根据[10]所述的成型物,其中,氧杂环丁烷化合物(B)为选自下组中的至少一种的化合物:3-甲氧基氧杂环丁烷、3-乙氧基氧杂环丁烷、3-丙氧基氧杂环丁烷、3-异丙氧基氧杂环丁烷、3-(正丁氧基)氧杂环丁烷、3-异丁氧基氧杂环丁烷、3-(仲丁氧基)氧杂环丁烷、3-(叔丁氧基)氧杂环丁烷、3-戊氧基氧杂环丁烷、3-己氧基氧杂环丁烷、3-庚氧基氧杂环丁烷、3-辛氧基氧杂环丁烷、3-(1-丙烯氧基)氧杂环丁烷、3-环己基氧基氧杂环丁烷、3-(4-甲基环己基氧基)氧杂环丁烷、3-[(2-全氟丁基)乙氧基]氧杂环丁烷、3-苯氧基氧杂环丁烷、3-(4-甲基苯氧基)氧杂环丁烷、3-(3-氯-1-丙氧基)氧杂环丁烷、3-(3-溴-1-丙氧基)氧杂环丁烷、3-(4-氟苯氧基)氧杂环丁烷、及式(b-1)~(b-15)所示的化合物。

[0047] [12] 根据[10]或[11]所述的成型物,其中,氧杂环丁烷化合物(B)的含量为固化性组合物中包含的固化性化合物总量的5~40重量%。

[0048] [13] 根据[10]~[12]中任一项所述的成型物,其中,阳离子聚合引发剂(C)为阳离子光聚合引发剂。

[0049] [14] 根据[10]~[13]中任一项所述的成型物,其中,阳离子聚合引发剂(C)为铈盐类化合物。

[0050] [15] 根据[10]~[14]中任一项所述的成型物,其中,阳离子聚合引发剂(C)是阴离子部为 SbF_6^- 或 $[(\text{Y})_s\text{B}(\text{Phf})_{4-s}]$ (式中,Y表示苯基或联苯基。Phf表示氢原子中的至少1个被

选自全氟烷基、全氟烷氧基及卤原子中的至少一种取代而成的苯基。 s 为0~3的整数)的化合物。

[0051] [16] 根据 [10] ~ [15] 中任一项所述的成型物,其中,相对于固化性组合物中包含的固化性化合物100重量份,阳离子聚合引发剂(C)的含量为0.1~10.0重量份。

[0052] [17] 根据 [1] ~ [16] 中任一项所述的成型物,其中,固化性组合物进一步含有抗氧化剂(D)。

[0053] [18] 根据 [17] 所述的成型物,其中,抗氧化剂(D)为酚类抗氧化剂和/或磷类抗氧化剂。

[0054] [19] 根据 [17] 或 [18] 所述的成型物,其中,相对于固化性组合物中包含的固化性化合物100重量份,抗氧化剂(D)的含量为0.1~10.0重量份。

[0055] [20] 根据 [1] ~ [19] 中任一项所述的成型物,其中,具有聚光或光扩散效果的成型物为透镜或棱镜。

[0056] [21] 根据 [1] ~ [19] 中任一项所述的成型物,其中,具有聚光或光扩散效果的成型物为菲涅尔透镜。

[0057] [22] 成型物的制造方法,其包括:将含有环氧化合物(A)的固化性组合物进行浇铸成型而得到 [1] ~ [21] 中任一项所述的成型物。

[0058] [23] 根据 [22] 所述的成型物的制造方法,其包括下述工序:

[0059] 工序1:将含有环氧化合物(A)的光固化性组合物填充至透明阵列铸型的工序;

[0060] 工序2:对光固化性组合物进行光照而得到成型物阵列的工序;

[0061] 工序3:将成型物阵列制成单片的工序。

[0062] [24] 根据 [23] 所述的成型物的制造方法,其中,使用UV-LED(波长:350~450nm)进行光照。

[0063] [25] 根据 [23] 或 [24] 所述的成型物的制造方法,其中,光照的累积光量为5000mJ/cm²以下。

[0064] [26] 具备 [1] ~ [21] 中任一项所述的成型物的光学装置。

[0065] [27] 根据 [26] 所述的光学装置,其为便携型电子设备或车载用电子设备。

[0066] 发明的效果

[0067] 本发明的成型物为具有发挥出聚光或光扩散效果的形状的成型物,其模具(铸型)的转印性、机械强度及耐热性优异,并且厚度不均比为5以上。因此,可以对应于具备上述成型物的光学装置的小型化、高功能化。另外,本发明的成型物由于耐热性优异,因此,不需要利用另外的工序进行安装,可以和其它部件一起一次性地通过回流焊(特别是无铅焊)而实现基板安装,从而能够以优异的操作效率制造搭载有上述成型物的光学装置。此外,也可以用于要求耐热性的车载用电子设备。

附图说明

[0068] [图1] 示出本发明的成型物的一例的模式图,(1-a)为剖面图,(1-b)为从正上方观察的图。

[0069] [图2] 示出本发明的成型物的其它一例的模式图,(2-a)为剖面图,(2-b)为立体图。

[0070] [图3] 示出本发明的成型物的其它一例的模式图, (3-a) 为剖面图, (3-b) 为从正上方观察的图。

[0071] [图4] 示出了菲涅尔透镜剖面中的透镜面 (1) 与非透镜面 (2)、透镜面 (1) 与基准面 (3) 的成角 (θ) 的模式图。

[0072] [图5] 示出了具有最厚部厚度 (H)、最薄部厚度 (h) 的成型物 (6b) 的制造方法的一例的模式图。

[0073] [图6] 示出了通过将使用阵列铸型得到的成型物阵列 (9) 利用切割线 (8) 进行切割而制成单片从而得到成型物 (10) 的方法的模式图。

[0074] 符号说明

[0075] 1 透镜面

[0076] 2 非透镜面

[0077] 3 基准面

[0078] 4 下模

[0079] 5 下模凹部

[0080] 6a 固化性组合物

[0081] 6b 成型物 (= 固化性组合物的固化物)

[0082] 7 上模

[0083] 8 切割线

[0084] 9 成型物阵列

[0085] 10 制成单片而得到的成型物

具体实施方式

[0086] [固化性组合物]

[0087] (环氧化合物 (A))

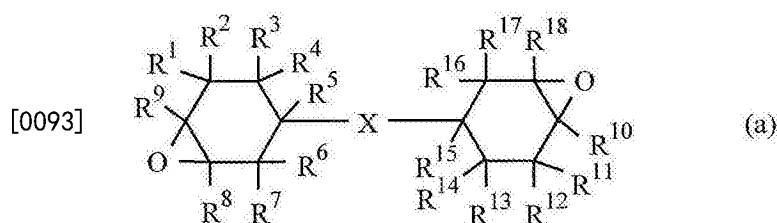
[0088] 本发明中的固化性组合物含有环氧化合物作为固化性化合物 (特别是阳离子固化性化合物)。

[0089] 作为环氧化合物, 可列举例如: 芳香族缩水甘油醚类环氧化合物 (例如: 双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚等); 脂环式缩水甘油醚类环氧化合物 (例如: 氢化双酚A型二缩水甘油醚、氢化双酚F型二缩水甘油醚等); 脂肪族缩水甘油醚类环氧化合物; 缩水甘油酯类环氧化合物; 缩水甘油胺类环氧化合物; 脂环式环氧化合物; 环氧基改性硅氧烷化合物等。环氧化合物可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0090] 在本发明中, 从可得到具有优异的机械强度 (例如, 弯曲弹性模量为 2.5GPa 以上) 的固化物的方面考虑, 其中优选含有脂环式环氧化合物。需要说明的是, 在本发明中, 脂环式环氧化合物是指: 具有由构成脂环的相邻 2 个碳原子和氧原子构成的脂环环氧基 (例如: 环氧环己基等) 的化合物。

[0091] 作为上述脂环式环氧化合物, 可列举例如以下述式 (a) 表示的化合物。

[0092] [化学式2]



[0094] 上述式(a)中的 $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基。 X 表示单键或连接基团。

[0095] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的卤原子,可列举例如:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0096] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烃基,优选碳原子数1~20的烃基。烃基包括:脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基、及由这些基团中的2种以上键合而成的基团。

[0097] 作为上述脂肪族烃基,优选为碳原子数1~20的脂肪族烃基,可列举例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、异辛基、癸基、十二烷基等 C_{1-20} 烷基(优选为 C_{1-10} 烷基,特别优选为 C_{1-4} 烷基);乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、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 C_{2-20} 烯基(优选为 C_{2-10} 烯基,特别优选为 C_{2-4} 烯基);乙炔基、丙炔基等 C_{2-20} 炔基(优选为 C_{2-10} 炔基,特别优选为 C_{2-4} 炔基)等。

[0098] 作为上述脂环式烃基,优选为碳原子数3~15的脂环式烃基,可列举例如:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环十二烷基等 C_{3-12} 环烷基;环己烯基等 C_{3-12} 环烯基;二环庚烷基、二环庚烯基等 C_{4-15} 桥环式烃基等。

[0099] 作为上述芳香族烃基,优选为碳原子数6~14的芳香族烃基,可列举例如:苯基、萘基等 C_{6-14} 芳基(优选为 C_{6-10} 芳基)等。

[0100] 另外,在由2种以上选自上述脂肪族烃基、脂环式烃基及芳香族烃基中的基团键合而成的基团中,作为脂肪族烃基与脂环式烃基键合而成的基团,可列举例如:环己基甲基等 C_{3-12} 环烷基取代的 C_{1-20} 烷基;甲基环己基等 C_{1-20} 烷基取代的 C_{3-12} 环烷基等。作为脂肪族烃基与芳香族烃基键合而成的基团,可列举例如:苄基、苄乙基等 C_{7-18} 芳烷基(特别是 C_{7-10} 芳烷基);肉桂基等 C_{6-14} 芳基取代的 C_{2-20} 烯基;甲苄基等 C_{1-20} 烷基取代的 C_{6-14} 芳基;苯乙烯基等 C_{2-20} 烯基取代的 C_{6-14} 芳基等。

[0101] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的任选包含氧原子或卤原子的烃基,可列举:上述烃基中的至少1个氢原子被具有氧原子的基团或具有卤原子的基团取代而成的基团等。作为上述具有氧原子的基团,可列举例如:羟基;氢过氧基;甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基等 C_{1-10} 烷氧基;烯丙氧基等 C_{2-10} 烯氧基;任选具有选自 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、卤原子及 C_{1-10} 烷氧基中的取代基的 C_{6-14} 芳氧基(例如:甲苯氧基、萘氧基等);苄氧基、苄乙氧基等 C_{7-18} 芳烷基;乙酰氧基、丙酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基、苯甲酰氧基等 C_{1-10} 酰氧基;甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等 C_{1-10} 烷氧基羰基;任选具有选自 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、卤原子及 C_{1-10} 烷氧基中的取代基的 C_{6-14} 芳氧基羰基(例如:苯氧基羰基、甲苯氧基羰基、萘氧基羰基等);苄氧基羰基等 C_{7-18} 芳烷基氧基羰基;缩水甘油氧基等含环氧基的基团;乙基氧杂环丁氧基等含氧杂环丁基的基团;乙酰基、丙酰基、苯甲酰基等 C_{1-10} 酰基;异氰酸酯基;磺基;氨基甲酰基;氧代基;及这些基团中的2个以上经由单键或 C_{1-10} 亚烷基等键合而成的基团等。作为上述具有卤原子的基团,可列举例如:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0102] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烷氧基,可列举例如:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基等 C_{1-10} 烷氧基。

[0103] 作为上述烷氧基所任选具有的取代基,可列举例如:卤原子、羟基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{2-10} 烯氧基、 C_{6-14} 芳氧基、 C_{1-10} 酰氧基、巯基、 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} 烷氧基羰基、 C_{6-14} 芳氧基羰基、 C_{7-18} 芳烷氧基羰基、氨基、单或二 C_{1-10} 烷基氨基、 C_{1-10} 酰氨基、含环氧基的基团、含氧杂环丁基的基团、 C_{1-10} 酰基、羰基、及这些基团中的2种以上通过单键或 C_{1-10} 亚烷基等键合而成的基团等。

[0104] 作为 $R^1 \sim R^{18}$,其中优选氢原子。

[0105] 上述式(a)中的X表示单键或连接基团(具有1个以上原子的2价基团)。作为上述连接基团,可列举例如:2价烃基、碳-碳双键的部分或全部经环氧化而成的亚烯基、羰基、醚键、酯键、酰胺基、及由这些基团中的多个连结而成的基团等。

[0106] 作为上述2价烃基,可列举例如:亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等直链或支链状的 C_{1-18} 亚烷基(优选为直链或支链状的 C_{1-3} 亚烷基);1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、环戊叉、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、环己叉等 C_{3-12} 亚环烷基、及 C_{3-12} 环烷叉(优选为 C_{3-6} 亚环烷基及 C_{3-6} 环烷叉)等。

[0107] 作为上述碳-碳双键的部分或全部经环氧化而成的亚烯基(有时称为“环氧化亚烯基”)中的亚烯基,可列举例如:亚乙烯基、亚丙烯基、1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、亚丁二烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基等碳原子数2~8的直链或支链状的亚烯基等。特别是,作为上述环氧化亚烯基,优选为全部碳-碳双键经环氧化而成的亚烯基,更优选为全部碳-碳双键经环氧化而成的碳原子数2~4的亚烯基。

[0108] 作为由上述以式(a)表示的化合物的代表例,可列举:3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己烷羧酸酯、(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷、双(3,4-环氧环己基甲基)醚、1,2-环氧基-1,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)乙烷、2,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)丙烷、1,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)乙烷等。这些化合物可以单独使用一种,或组合使用两种以上。

[0109] 在本发明中,从可得到固化性优异的固化物的方面考虑,其中优选使用选自(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷、双(3,4-环氧环己基甲基)醚、及3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己烷羧酸酯中的至少一种化合物;特别是以式(a)表示的化合物中的不含酯键的化合物[例如:(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷和/或双(3,4-环氧环己基甲基)醚],由于固化性尤为优异,因此在至少含有该化合物时,使用更少量的阳离子聚合引发剂(C)即可得到固化性优异的固化物、从而得到固化性和透明性优异的固化物,从这一点出发是优选的。

[0110] 在环氧化合物(A)中,除了上述脂环式环氧化合物以外也可以含有其它环氧化合物,从可以调整折射率的方面考虑,优选含有缩水甘油醚类环氧化合物(特别是芳香族缩水甘油醚类环氧化合物和/或脂环式缩水甘油醚类环氧化合物)。

[0111] 在固化性组合物中包含的固化性化合物总量(100重量%)中,环氧化合物(A)的含量(含有两种以上时为其总量)例如为30~90重量%,优选为50~90重量%,特别优选为60~85重量%。如果成分(A)的含量低于上述范围,则存在固化物的强度降低的倾向。另一方面,如果成分(A)的含量高于上述范围,则存在固化性降低的倾向。

[0112] 另外,在固化性组合物中包含的固化性化合物总量(100重量%)中,脂环式环氧化合物的含量(含有两种以上时为其总量)例如为30~80重量%,优选为30~70重量%,特别

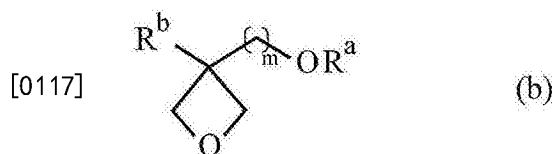
优选为40~60重量%。脂环式环氧化合物的含量如果低于上述范围,则存在固化性降低的倾向。另一方面,如果脂环式环氧化合物的含量高于上述范围,则存在固化物变脆的倾向。

[0113] (氧杂环丁烷化合物(B))

[0114] 在本发明的固化性组合物中,除了上述环氧化合物(A)以外,也可以含有其它固化性化合物(特别是阳离子固化性化合物),从可以进一步提高固化性的方面考虑,优选含有氧杂环丁烷化合物。

[0115] 氧杂环丁烷化合物例如可由下述式(b)表示。

[0116] [化学式3]



[0118] (式中, R^a 表示1价有机基团, R^b 表示氢原子或乙基。 m 表示0以上的整数。)

[0119] 上述 R^a 中的1价有机基团包括:1价烃基、1价杂环式基团、取代氧基羰基(烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、环烷氧基羰基等)、取代氨基甲酰基(N-烷基氨基甲酰基,N-芳基氨基甲酰基等)、酰基(乙酰基等脂肪族酰基;苯甲酰基等芳香族酰基等)、以及这些基团中的2种以上经由单键或连接基团键合而成的1价基团。

[0120] 作为上述1价烃基,可列举与上述式(a)中 $R^1 \sim R^{18}$ 相同的例子。

[0121] 上述1价烃基也可以具有各种取代基[例如:卤原子、氧代基、羟基、取代氧基(例如:烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰氧基等)、羧基、取代氧基羰基(烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基等)、取代或无取代的氨基甲酰基、氰基、硝基、取代或无取代的氨基、磺基、杂环式基团等]。对于所述羟基、羧基,也可以利用有机合成领域中常用的保护基团进行保护。

[0122] 作为构成上述杂环式基团的杂环,可列举构成环的原子中具有碳原子和至少一种杂原子(例如:氧原子、硫原子、氮原子等)的3~10元环(优选为4~6元环)、及它们的稠环。具体而言,可列举包含氧原子作为杂原子的杂环(例如:氧杂环丁烷环等4元环;呋喃环、四氢呋喃环、噁唑环、异噁唑环、 γ -丁内酯环等5元环;4-氧代-4H-吡喃环、四氢吡喃环、吗啉环等6元环;苯并呋喃环、异苯并呋喃环、4-氧代-4H-苯并吡喃环、色满环、异色满环等稠环;3-氧杂三环[4.3.1.1^{4,8}]十一碳烷-2-酮环、3-氧杂三环[4.2.1.0^{4,8}]壬烷-2-酮环等桥环)、包含硫原子作为杂原子的杂环(例如:噻吩环、噻唑环、异噻唑环、噻二唑环等5元环;4-氧代-4H-噻喃环等6元环;苯并噻吩环等稠环等)、包含氮原子作为杂原子的杂环(例如:吡咯环、吡咯烷环、吡唑环、咪唑环、三唑环等5元环;吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环等6元环;吲哚环、二氢吲哚环、喹啉环、吡啶环、萘啶环、喹唑啉环、嘌呤环等稠环等)等。

[0123] 作为1价杂环式基团,可列举从上述杂环的结构式去除1个氢原子而成的基团。

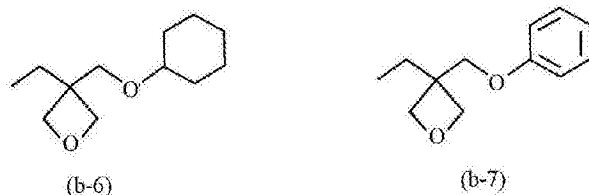
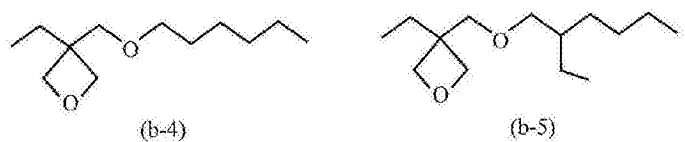
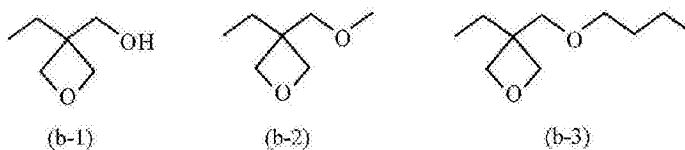
[0124] 就上述杂环式基团而言,除了上述烃基所任选具有的取代基以外,还可以具有烷基(例如:甲基、乙基等 C_{1-4} 烷基)、环烷基(例如: C_{3-12} 环烷基)、芳基(例如:苯基、萘基等 C_{6-14} 芳基)等取代基。

[0125] 作为上述连接基团,可列举例如:羰基(-CO-)、醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-CONH-)、碳酸酯键(-OCOO-)、甲硅烷键(silylbond)(-Si-)、及由这些基团

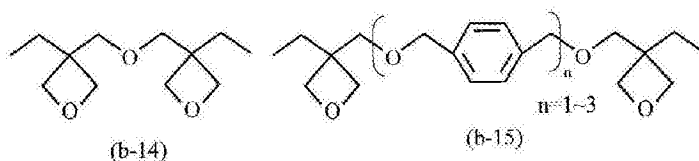
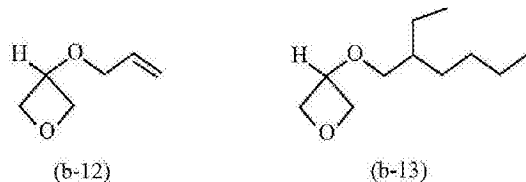
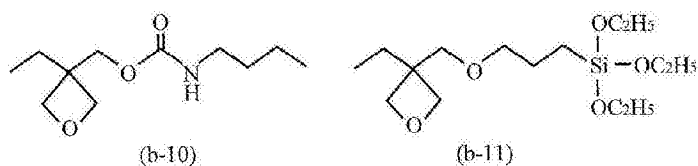
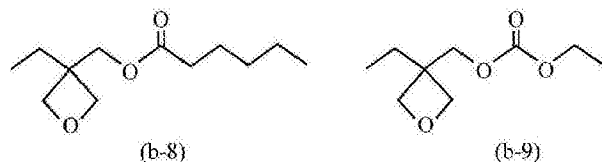
中的多个连结而成的基团等。

[0126] 作为上述式 (b) 表示的化合物,可列举例如:3-甲氧基氧杂环丁烷、3-乙氧基氧杂环丁烷、3-丙氧基氧杂环丁烷、3-异丙氧基氧杂环丁烷、3-(正丁氧基)氧杂环丁烷、3-异丁氧基氧杂环丁烷、3-(仲丁氧基)氧杂环丁烷、3-(叔丁氧基)氧杂环丁烷、3-戊氧基氧杂环丁烷、3-己氧基氧杂环丁烷、3-庚氧基氧杂环丁烷、3-辛氧基氧杂环丁烷、3-(1-丙烯氧基)氧杂环丁烷、3-环己氧基氧杂环丁烷、3-(4-甲基环己氧基)氧杂环丁烷、3-[(2-全氟丁基)乙氧基]氧杂环丁烷、3-苯氧基氧杂环丁烷、3-(4-甲基苯氧基)氧杂环丁烷、3-(3-氯-1-丙氧基)氧杂环丁烷、3-(3-溴-1-丙氧基)氧杂环丁烷、3-(4-氟苯氧基)氧杂环丁烷、或下述式 (b-1) ~ (b-15) 所示的化合物等。

[0127] [化学式4]



[0128]



[0129] 作为氧杂环丁烷化合物,可以使用例如:“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” (以上由东亚合成(株)制)等市售品。

[0130] 在固化性组合物中包含的固化性化合物总量(100重量%)中,氧杂环丁烷化合物的含量(含有两种以上时为其总量)例如为5~40重量%,优选为5~30重量%,特别优选为10~30重量%。如果在上述范围内含有氧杂环丁烷化合物,则可以获得在保证固化物强度的同时提高固化性的效果,从这方面考虑是优选的。

[0131] (其它固化性化合物)

[0132] 本发明的固化性组合物中除了上述环氧化合物(A)、氧杂环丁烷化合物(B)以外,也可以含有其它固化性化合物(公知惯用的阳离子固化性化合物、自由基固化性化合物等),就其它固化性化合物的含量(含有两种以上时为其总量)而言,例如为固化性组合物中包含的固化性化合物总量(100重量%)的30重量%以下,优选为20重量%以下,特别优选为10重量%以下,最优选为5重量%以下。如果其它固化性化合物的含量高于上述范围,则存在难以得到本发明的效果的倾向。

[0133] (阳离子聚合引发剂(C))

[0134] 上述固化性组合物优选含有阳离子聚合引发剂。阳离子聚合引发剂包括阳离子光聚合引发剂和阳离子热聚合引发剂。

[0135] 阳离子光聚合引发剂为通过光的照射而产生酸、进而引发固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物的固化反应的化合物,包括吸收光的阳离子部和成为酸的发生源的阴离子部。阳离子光聚合引发剂可以单独使用一种或两者以上组合使用。

[0136] 作为本发明的阳离子光聚合引发剂,可以列举例如:重氮盐类化合物、碘盐类化合物、铈盐类化合物、铈盐类化合物、铈盐类化合物、铈盐类化合物、铈盐类化合物、氧盐类化合物、铵盐类化合物、溴盐类化合物等。

[0137] 在本发明中,从可形成固化性优异的固化物方面考虑,其中优选使用铈盐类化合物。作为铈盐类化合物的阳离子部,可列举例如:(4-羟基苯基)甲基苄基铈离子、三苯基铈离子、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈离子、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈离子、三对甲苯基铈离子等芳基铈离子(特别是三芳基铈离子)。

[0138] 作为阳离子光聚合引发剂的阴离子部,可列举例如:[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]- (式中,Y表示苯基或联苯基。Phf表示氢原子中的至少1个被选自全氟烷基、全氟烷氧基及卤原子中的至少一种取代而成的苯基。s为0~3的整数)、BF₄⁻、[(Rf)_tPF_{6-t}]- (Rf:氢原子的80%以上被氟原子取代而成的烷基,t:0~5的整数)、AsF₆⁻、SbF₆⁻、SbF₅OH⁻等。在本发明中,从作为引发剂的活性高、具有高固化性、可得到耐热性优异的固化物的方面考虑,其中优选阴离子部为SbF₆⁻或上述[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]-的阳离子光聚合引发剂。

[0139] 作为本发明的阳离子光聚合引发剂,可以使用例如:(4-羟基苯基)甲基苄基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(苯硫基)苯基二苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(4-联苯硫基)苯基]-4-联苯基苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈六氟磷酸盐、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、双[4-(二苯基铈)苯基]硫醚苯基

三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(2-噻吨酮基硫基)苯基]苯基-2-噻吨酮基硫苯基三(五氟苯基)硼酸盐、商品名“Cyracure UVI-6970”、“Cyracure UVI-6974”、“Cyracure UVI-6990”、“Cyracure UVI-950”(以上由美国联合碳化物公司制)、“Irgacure 250”、“Irgacure 261”、“Irgacure 264”(以上由BASF公司制)、“CG-24-61”(Ciba-Geigy公司制)、“Optomer SP-150”、“Optomer SP-151”、“Optomer SP-170”、“Optomer SP-171”(以上由(株)ADEKA制)、“DAICAT II”((株) Daicel制)、“UVAC1590”、“UVAC1591”(以上由Daicel-Cytec(株)制)、“CI-2064”、“CI-2639”、“CI-2624”、“CI-2481”、“CI-2734”、“CI-2855”、“CI-2823”、“CI-2758”、“CIT-1682”(以上由日本曹达(株)制)、“PI-2074”(Rhodia公司制)、四(五氟苯基)硼酸盐甲基苯基异丙苯基碘~~鎓~~盐、“FFC509”(3M公司制)、“BBI-102”、“BBI-101”、“BBI-103”、“MPI-103”、“TPS-103”、“MDS-103”、“DTS-103”、“NAT-103”、“NDS-103”(以上由Midori Kagaku(株)制)、“CD-1010”、“CD-1011”、“CD-1012”(以上由Sartomer America公司制)、“CPI-100P”、“CPI-101A”(以上由SAN-APRO(株)制)等市售品。

[0140] 阳离子热聚合引发剂为通过实施加热处理而产生酸、进而引发固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物的固化反应的化合物,包括吸收热的阳离子部和成为酸的发生源的阴离子部。阳离子热聚合引发剂可以单独使用一种或两者以上组合使用。

[0141] 作为本发明的阳离子热聚合引发剂,可列举例如:碘~~鎓~~盐类化合物、铈盐类化合物等。

[0142] 作为阳离子热聚合引发剂的阳离子部,可列举例如:4-羟基苯基-甲基-苄基铈离子、4-羟基苯基-甲基-(2-甲基苄基)铈离子、4-羟基苯基-甲基-1-萘基甲基铈离子、对甲氧基羰氧基苯基-苄基-甲基铈离子等单芳基铈离子。

[0143] 作为阳离子热聚合引发剂的阴离子部,可列举与上述阳离子光聚合引发剂的阴离子部相同的例子。

[0144] 作为阳离子热聚合引发剂,可列举例如:4-羟基苯基-甲基-苄基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、4-羟基苯基-甲基-(2-甲基苄基)铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、4-羟基苯基-甲基-1-萘基甲基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、对甲氧基羰氧基苯基-苄基-甲基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐等。

[0145] 作为阳离子聚合引发剂的含量,相对于固化性组合物中包含的固化性化合物(特别是阳离子固化性化合物,含有两种以上时为其总量)100重量份,例如为0.1~10.0重量份,优选为0.1~5.0重量份,特别优选为0.2~3.0重量份,最优选为0.2重量份以上且低于1.0重量份。如果阳离子聚合引发剂的含量低于上述范围,则存在固化性降低的倾向。另一方面,阳离子聚合引发剂的含量如果高于上述范围,则存在固化物容易着色的倾向。

[0146] 作为上述固化性组合物,从保存稳定性优异的方面出发,其中优选含有阳离子光聚合引发剂、即优选上述固化性组合物为光固化性组合物。

[0147] (其它成分)

[0148] 本发明中的固化性组合物除了含有上述环氧化合物(A)、氧杂环丁烷化合物(B)、阳离子聚合引发剂(C)以外,在不损伤本发明的效果的范围内也可以含有其它成分。作为其它成分,可列举例如:抗氧化剂、光敏剂、消泡剂、流平剂、偶联剂、表面活性剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、着色剂等。这些物质可以单独使用一种,或组合使用两种以上。

[0149] 在本发明中,从可以进一步提高得到的固化物的耐热性的方面考虑,其中优选使

用抗氧化剂(D)。

[0150] 作为抗氧化剂,可列举例如:酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫酯类抗氧化剂、胺类抗氧化剂等。在本发明中,从可以进一步提高得到的固化物的耐热性的方面考虑,优选使用酚类抗氧化剂和/或磷类抗氧化剂。

[0151] 作为酚类抗氧化剂,可列举例如:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、硫代二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、3-(4-羟基-3,5-二异丙基苯基)丙酸辛酯、1,3,5-三(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2,4,6-三甲基苯、2,4-双(十二烷基硫基甲基)-6-甲基苯酚、双[3,5-二(叔丁基)-4-羟基苯基(乙氧基)膦酸]钙等。在本发明中,可以使用例如:商品名“Irganox 1010”、“Irganox 1035”、“Irganox 1076”、“Irganox 1098”、“Irganox 1135”、“Irganox 1330”、“Irganox 1726”、“Irganox 1425WL”(以上由BASF公司制)等市售品。

[0152] 作为磷类抗氧化剂,可列举例如:3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一碳烷、3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一碳烷、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等。在本发明中,可以使用例如:商品名“PEP-8”、“PEP-8W”、“PEP-36/36A”、“HP-10”、“2112”、“2112RG”、“1178”(以上由(株)ADEKA制)等市售品。

[0153] 作为抗氧化剂(D)的含量(含有两种以上时为其总量),相对于固化性组合物中包含的固化性化合物(特别是阳离子固化性化合物,含有两种以上时为其总量)100重量份,例如为0.1~10.0重量份,优选为0.5~5.0重量份,特别优选为0.5~3.0重量份。

[0154] 另外,上述固化性组合物也可以含有着色剂。上述着色剂(或色素)中,包括颜料、染料。这些物质可以单独使用一种,或组合使用两种以上。

[0155] 作为上述颜料,可列举例如:无机颜料[炭黑、氧化铬、氧化铁、钛黑、乙炔黑、灯黑、骨炭、石墨、铁黑、铜铬系黑、铜铁锰系黑、钴铁铬系黑、氧化钨、石墨、金属微粒(例如铝等)、金属氧化物微粒、复合氧化物微粒、金属硫化物微粒、金属氮化物微粒等]、有机颜料[花黑、花青黑、苯胺黑、偶氮类颜料、蒽醌类颜料、异吲哚满酮类颜料、阴丹士林类颜料、靛蓝类颜料、喹吖啶酮类颜料、二噁嗪类颜料、四氮杂卟啉类颜料、三芳基甲烷类颜料、酞菁类颜料、花类颜料、苯并咪唑酮类颜料、若丹明类颜料等]、利用树脂等有机材料包覆无机颜料的表面而成的颜料等。

[0156] 作为上述染料,可列举例如:偶氮类染料、蒽醌类染料(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、碱性紫(basic violet)24、碱性紫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、溶剂紫(solvent violet)11、溶剂紫13、溶剂紫14、溶剂紫26、溶剂紫28、溶剂紫31、溶剂紫36、溶剂紫37、溶剂紫38、溶剂紫48、溶剂紫59、溶剂紫60、还原紫(vat violet)13、还原紫15、还原紫16)、靛蓝类染料、羰基类染料、咕吨类染料、醌亚胺类染料、喹啉类染料、四氮杂卟啉类染料、三芳基甲烷类染料、萘醌类染料、硝基类染料、酞菁类染料、荧烺类染料、花类染料、次甲基类染料、若丹明类染料等。

[0157] 着色剂的含量(含有两种以上时为其总量)可以根据用途适宜调整,例如为上述固化性组合物总量的10~300ppm左右,下限优选为50ppm,特别优选为100ppm。

[0158] 上述固化性组合物可以通过例如将上述成分以给定的比例进行搅拌、混合,并需要在真空下进行脱泡而制备。

[0159] 上述固化性组合物为低粘度且铸型的填充性优异,粘度[25℃,剪切速度20(1/s)下]例如为0.01~10.00Pa·s,优选为0.1~5.0Pa·s,特别优选为0.1~1.0Pa·s。需要说明的是,粘度可以使用流变仪(商品名“PHYSICA UDS200”,Anton Paar公司制)进行测定。

[0160] 进一步,上述固化性组合物的固化性优异,可以通过实施光照和/或加热处理而迅速地固化,形成固化物。

[0161] 上述固化物具有优异的机械强度,例如,利用实施例的方法固化而得到的厚度1mm的固化物的弯曲弹性模量[基于JIS K 7171(2008年),并使用试验片(长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm)、以支点间距离16mm而测定]为2.5GPa以上,优选为2.6GPa以上,特别优选为2.7GPa以上。弯曲弹性模量的上限例如为3.8GPa左右。

[0162] 另外,上述固化物的耐热性优异,即使经过实施例中记载的耐热试验也可以保持其形状。因此,由上述固化物形成的本发明的成型物能够利用回流焊进行基板安装。

[0163] [成型物的制造方法]

[0164] 本发明的成型物可以通过将上述固化性组合物进行浇铸成型来制造。

[0165] 本发明的成型物可以通过例如将固化性组合物(6a)填充至下模(4)的凹部(5)、并以利用上模(7)覆盖的状态实施光照和/或加热处理,来制造具有铸型凹部的形状的成型物(6b)(=固化性组合物(6a)的固化物)(参照图5)。

[0166] 作为用于浇铸成型的铸型,可列举包含1个具有成型物反转形状 of 凹部的铸型、具有多个上述凹部的阵列铸型(多个凹部可以随机地配置、也可以等间隔地配置)等。在本发明中,从可以批量生产成型物、提高制造效率的方面考虑,特别优选使用阵列铸型。

[0167] 本发明的成型物特别优选经过下述工序而制造。

[0168] 工序1:将含有环氧化合物(A)的光固化性组合物填充至透明阵列铸型的工序

[0169] 工序2:对光固化性组合物进行光照而得到成型物阵列的工序

[0170] 工序3:将成型物阵列制成单片的工序

[0171] 作为上述工序1中的将光固化性组合物填充至透明阵列铸型的方法,可列举例如:使用分配器(dispenser)的方法、丝网印刷法、淋涂法、喷雾法等。由于本发明的光固化性组合物的流动性优异,因此具有高填充性,可以制造铸型形状的转印性优异的(=铸型的凹部形状的再现性优异的)成型物。透明阵列铸型也可以由下模和上模等多个部件构成。另外,也可以对透明阵列铸型预先实施脱模处理(例如:涂布脱模剂等)。

[0172] 工序2为使光固化性组合物固化的工序,作为用于光照的光(活性能量射线),可以使用红外线、可见光、紫外线、X射线、电子束、α射线、β射线、γ射线等中的任意光线。在本发明中,其中,从操作性优异的方面考虑,优选紫外线。紫外线的照射可以使用例如:UV-LED(波长为350~450nm,优选为350~400nm)、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、碳弧、金属卤化物灯、太阳光、激光等。由于上述光固化性组合物具有优异的固化性,因此,利用基于UV-LED的光照也能使固化反应迅速地进行。

[0173] 就光的照射条件而言,在照射紫外线的情况下,优选将累积光量调整为例如下5000mJ/cm²以下(例如2500~5000mJ/cm²)。

[0174] 在光照后,通过进行脱模而得到成型物阵列。另外,在脱模前或脱模后,可以根据

需要进行后烘烤(post bake)处理(例如,在80~180℃加热5~30分钟)。

[0175] 工序3为将作为由多个成型物经连接部结合而成的结构体的成型物阵列在连接部进行切割而制成单片的工序,即切割工序(参照图6)。上述切割使用切割刀等切割机构进行。

[0176] 根据本发明的成型物的制造方法,可以将具有高厚度不均比和薄壁部的成型物进行一体成型。因此,得到的成型物具有高厚度不均比和薄壁部,并且机械强度和美观性优异。另外,根据本发明的成型物的制造方法,可以高效地实现上述成型物的批量生产。因此,本发明的成型物的制造方法,优选作为手机、智能电话、平板PC等便携型电子设备中的相机的闪光灯透镜、用于车载用电子设备的透镜或棱镜等具有聚光或光扩散效果的具有特殊形状的成型物(特别是菲涅尔透镜)的制造方法。

[0177] [成型物]

[0178] 根据上述制造方法而得到的本发明的成型物是由作为上述固化性组合物的固化物的机械强度优异的固化物形成的成型物,是厚度不均比(最厚部厚度/最薄部厚度)为5以上(优选为5~15、特别优选为7~12)的、具有发挥除聚光或光扩散效果的形状的成型物。

[0179] 上述最薄部厚度例如为0.2mm以下,优选为0.05~0.2mm,特别优选为0.1~0.2mm。

[0180] 另外,上述最厚部厚度例如为0.5mm以上,优选为0.5~2.0mm,特别优选为0.8~2.0mm。

[0181] 作为本发明的具有聚光或光扩散效果的成型物,优选为手机、智能电话、平板PC等便携型电子设备中的相机的闪光灯透镜、用于车载用电子设备的透镜或棱镜(特别是菲涅尔透镜;参照图1~3)。

[0182] 菲涅尔透镜是指,如日本特开2014-38349号公报、日本特开2012-128106号公报、日本特开2013-137442号公报、日本特开平04-127101号公报、日本特开2002-264140号公报、日本专利2610029号公报、日本特开平9-141663号公报、日本特开平6-11769号公报等中记载的那样的、由多个棱镜形成为阶梯状而成的透镜,所述棱镜的表面由透镜面(1)和非透镜面(2)构成、剖面为山形形状。就透镜面(1)和基准面(3)的成角 θ 而言,随着向中心靠近,其角度连续地减小(或变大),如果仅将透镜面(1)连续起来,则形成1个凸透镜(或凹透镜)(参照图4)。

[0183] 本发明的成型物的耐热性优异。因此,即使经过使用回流炉进行焊接(特别是无铅焊)的基板安装工序,也可以保持上述特殊形状。另外,还可以用于要求耐热性的车载用电子设备。

[0184] 另外,由于本发明的成型物为经一体成型而得到的成型物,并且可以抑制熔接线的发生,因此,机械强度及美观性优异。

[0185] [光学装置]

[0186] 本发明的光学装置的特征在于,具备上述成型物。上述光学装置包括例如:手机、智能电话、平板PC等便携型电子设备;近红外线传感器、毫米波雷达、LED射灯照明装置、近红外LED照明装置、镜显示器(mirrormonitor)、仪表盘、头戴式显示器(投影型)用合路器(combiner)、平视显示器用合路器等车载用电子设备等。上述成型物对于通过回流焊进行基板安装而言具有充分的耐热性。因此,就本发明的光学装置而言,不需要利用另外的工序来安装上述成型物,能够通过回流处理而一次性地进行安装,可以实现有效且低成本的制

造。

[0187] 实施例

[0188] 以下,基于实施例对本发明更详细地进行了说明,但本发明并不受这些实施例限定。

[0189] 制造例1((3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷(a-1)的制造)

[0190] 将95重量%硫酸70g(0.68摩尔)与1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)55g(0.36摩尔)进行搅拌混合,制备了脱水催化剂。

[0191] 向配备有搅拌器、温度计、及填充有脱水剂并且经过了保温的馏出配管的3L烧瓶中,加入氢化联苯酚(4,4'-二羟基联环己烷)1000g(5.05摩尔),上述制备的脱水催化剂125g(以硫酸计为0.68摩尔)、偏三甲苯1500g,并加热烧瓶。从内温超过115℃时开始,确认到了水的生成。进一步,继续升温至温度达到偏三甲苯的沸点(内温162~170℃),在常压下进行脱水反应。蒸馏出副产的水,并通过脱水管将其排出到体系外。需要说明的是,脱水催化剂在反应条件下为液体,微分散于反应液中。经过3小时后,基本蒸馏出了理论量的水(180g),因此视为反应终止。对于反应终止时的液体,使用10级的Oldershaw型蒸馏塔将偏三甲苯蒸馏除去之后,以内部压力10Torr(1.33kPa)、内温137~140℃进行蒸馏,得到了731g的联环己烷-3,3'-二烯。

[0192] 将得到的联环己烷-3,3'-二烯243g、乙酸乙酯730g投入反应器,在向气相部鼓入氮气并进行控制使得反应体系内的温度为37.5℃的同时,花费约3小时滴加了30重量%过乙酸的乙酸乙酯溶液(水分率为0.41重量%)274g。滴加结束后,在40℃熟化1小时而终止反应。进一步在30℃对反应终止时的粗液进行水洗,以70℃/20mmHg进行低沸点化合物的除去,得到了反应产物270g。反应产物的环氧基氧浓度(环氧基含量)为15.0重量%。

[0193] 另外,在¹H-NMR的测定中,确认了在δ4.5~5ppm附近的源自内部双键的峰消失、在δ3.1ppm附近的源自环氧基的质子的峰生成。因此,确认了反应产物为(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷。

[0194] 制造例2(双(3,4-环氧环己基甲基)醚(a-2)的制造)

[0195] 向5L反应器中加入氢氧化钠(颗粒状)(499g,12.48摩尔)和甲苯(727mL),进行氮气置换后,添加四氢苕醇(420g,3.74摩尔)的甲苯(484mL)溶液,在70℃熟化1.5小时。然后,加入甲磺酸四氢苕酯(419g,2.20摩尔),回流3小时使其熟化,然后冷却至室温,添加水(1248g)而结束反应,并进行了分液。将经分液而得到的有机层进行浓缩之后,进行减压蒸馏,由此得到了无色透明液体形式的二(四氢苕基)醚(收率:85%)。测定了得到的二(四氢苕基)醚的¹H-NMR光谱。

[0196] ¹H-NMR(CDC1₃): δ1.23-1.33(m,2H)、1.68-1.94(m,6H)、2.02-2.15(m,6H)、3.26-3.34(m,4H)、5.63-7.70(m,4H)

[0197] 将得到的二(四氢苕基)醚(200g,0.97摩尔)、20重量%SP-D(乙酸溶液)(0.39g)及乙酸乙酯(669mL)加入反应器,升温至40℃。然后,花费5小时滴加29.1重量%过乙酸的乙酸乙酯溶液(608g),并熟化3小时。随后,在对有机层用碱水溶液洗涤3次、用离子交换水洗涤2次之后,进行减压蒸馏,由此得到了无色透明液体形式的双(3,4-环氧环己基甲基)醚(收率:77%)。

[0198] 实施例1~6、比较例1~3

[0199] 通过将下述表1中记载的各成分按照配合组成(单位:重量份)进行配合,并于室温以自转公转型混合器进行搅拌、混合,得到了均一且透明的固化性组合物。

[0200] 对于得到的固化性组合物、以及将该组合物固化而得到的固化物,进行了下述评价。

[0201] [粘度的测定]

[0202] 对于固化性组合物的粘度(Pa·s),使用流变仪(商品名“PHYSICA UDS200”,Anton Paar公司制),在温度25℃、剪切速度20(1/s)的条件下进行了测定。

[0203] [弯曲弹性模量评价]

[0204] 制作了纵30mm×横20mm×厚度0.5mm的Teflon(注册商标)制的间隔件,并利用实施了脱模处理[浸渍于商品名“OPTOOL HD1000”(Daikin(株)制)后,在通风厨内放置了24小时]的载玻片(商品名“S2111”,松浪硝子(株)制)将其夹入。

[0205] 浇铸实施例及比较例中得到的固化性组合物,使用UV-LED(商品名“ZUV-C20H”,欧姆龙(株)制)进行光照(波长:365nm,照射强度:50~100mW/cm²,累积光量:2500~5000mJ/cm²),得到了固化物。

[0206] 对于将所得固化物加工成长度20mm×宽度2.5mm×厚度0.5mm的尺寸而得到的试验片,使用拉伸/压缩试验机(商品名“RTF1350”,(株)A&D制)、将支点间距离固定为16mm而进行了测定,除此以外,根据JIS K7171(2008年)测定了弯曲弹性模量。

[0207] [厚度不均比、及铸型形状的转印性评价]

[0208] 向透明下模的凹部填充实施例及比较例中得到的固化性组合物,以透明上模为盖子,使用UV-LED(商品名“ZUV-C20H”,欧姆龙(株)制)对固化性组合物进行光照(波长:365nm,照射强度:50~100mW/cm²,累积光量:2500~5000mJ/cm²),随后进行脱模,得到了成型物(参照图5)。

[0209] 使用CCD摄像机(商品名“VH-Z20UR”,Keyence(株)制)观察所得成型物的最厚部及最薄部,测定最厚部厚度(H)、最薄部厚度(h),计算出厚度不均比(H/h)。另外,按照以下基准对铸型形状的转印性进行了评价。

[0210] 评价基准

[0211] 转印性良好(○):成型物与下模的凹部形状为相同形状的情况下

[0212] 转印性不良(×):成型物破损、或为与下模的凹部形状不同的形状的情况

[0213] [耐热性评价]

[0214] 将利用与[厚度不均比、及铸型形状的转印性评价]同样的方法得到的成型物,使用台式回流焊炉(Shinapex公司制),进行了JEDEC标准中记载的基于回流温度曲线(最高温度:270℃)的耐热性试验(连续3次)。

[0215] 利用与上述[厚度不均比、及铸型形状的转印性评价]同样的方法,对于耐热性试验后的成型物,测定了最厚部厚度(H')、最薄部厚度(h'),对厚度不均比(H'/h')及铸型形状的转印性进行了评价。

[0216]

[表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3
(a-1)	30	30	30			30			
(a-2)				30					
CELLOXIDE2021P	20	20	20	20	50	20		30	
YL983U	30			30		30	70	40	
YX8080		30	30		30				
OXT221	20	20	20	20	20	20	30	30	
IRR214K									50
PETIA									25
IBOA									25
CPI-101A	0.45	0.45	0.45	0.45	1		0.45		
CPI-100P								3	
c-1						0.2			
Irgacure184									3
Irganox1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HP-10	1	1	1	1	1	1	1	1	
固化性组合物的粘度 (Pa·s)	0.14	0.12	0.12	0.13	0.10	0.14	0.75	0.12	0.09
弯曲弹性模量 [GPa]	2.9	3.0	3.0	2.8	2.6	2.9	1.5	2.4	3.0
H [mm]	1.01	0.99	2.00	1.00	0.98	1.00		1.00	0.92
h [mm]	0.20	0.09	0.19	0.20	0.19	0.20	样品	0.19	0.18
H/h	5.05	11.00	10.52	5.00	5.16	5.00	破损	5.26	5.11
铸型转印性	○	○	○	○	○	○		○	×
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
铸型转印性	○	○	○	○	○	○		×	×

[0217] ※比较例3的固化性组合物的固化性差,脱模时成型物发生了破损。

[0218] 需要说明的是,表1中的各成分如下所述。

[0219] <固化性化合物>

[0220] (a-1):制造例1中得到的(3,4,3',4'-二环氧基)联环己烷

[0221] (a-2):制造例2中得到的双(3,4-环氧环己基甲基)醚

[0222] CELLOXIDE2021P:3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己烷羧酸酯,商品名“Celloxide 2021P”,(株)Daicel制

[0223] YL983U:双酚F型二缩水甘油醚,商品名“YL983U”,三菱化学(株)制

- [0224] YX8000:氢化双酚A型二缩水甘油醚,商品名“YX8000”,三菱化学(株)制
- [0225] OXT221:3-乙基-3-[(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基]甲基氧杂环丁烷,商品名“ARON OXETANE OXT-221”,东亚合成(株)制
- [0226] IRR214K:具有双环戊二烯骨架的二丙烯酸酯,商品名“IRR214K”,Daicel-Allnex(株)制
- [0227] PETIA:季戊四醇(三/四)丙烯酸酯,商品名“PETIA”,Daicel-Allnex(株)制
- [0228] IBOA:丙烯酸异冰片酯,商品名“IBOA-B”,Daicel-Allnex(株)制
- [0229] <聚合引发剂>
- [0230] CPI-101A:阳离子光聚合引发剂,4-(苯硫基)苯基二苯基铈六氟锑酸盐的碳酸亚丙酯50%溶液,商品名“CPI-101A”,SAN-APRO(株)制
- [0231] CPI-100P:阳离子光聚合引发剂,4-(苯硫基)苯基二苯基铈六氟磷酸盐的碳酸亚丙酯50%溶液,商品名“CPI-100P”,SAN-APRO(株)制
- [0232] c-1:阳离子光聚合引发剂,4-(苯硫基)苯基二苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐
- [0233] Irgacure184:自由基光聚合引发剂,1-羟基-环己基-苯基-酮,商品名“Irgacure184”,BASF公司制
- [0234] <抗氧化剂>
- [0235] Irganox 1010:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)丙酸酯],商品名“Irganox 1010”,BASF公司制
- [0236] HP-10:2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯,商品名“HP-10”,(株)ADEKA制
- [0237] 工业实用性
- [0238] 本发明的成型物为具有发挥出聚光或光扩散效果的形状的成型物,其模具(铸型)的转印性、机械强度及耐热性优异,并且厚度不均比为5以上。因此,可以对应于具备上述成型物的光学装置的小型化、高功能化。另外,本发明的成型物由于耐热性优异,因此,不需要利用另外的工序进行安装,可以和其它部件一起一次性地通过回流焊(特别是无铅焊)而进行基板安装,从而能够以优异的操作效率制造搭载有上述成型物的光学装置。进一步,也可以用于要求耐热性的车载用电子设备。

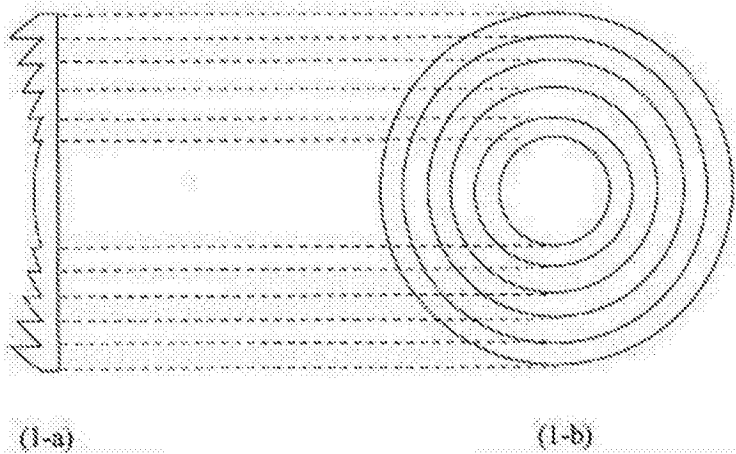


图1

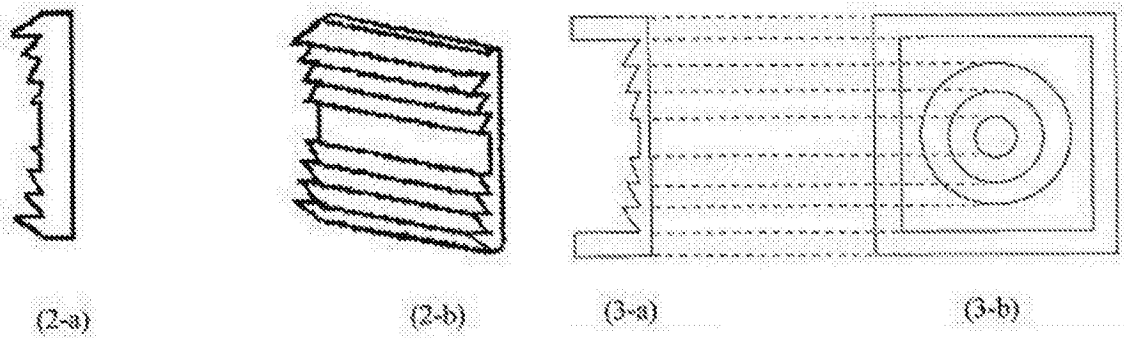


图2

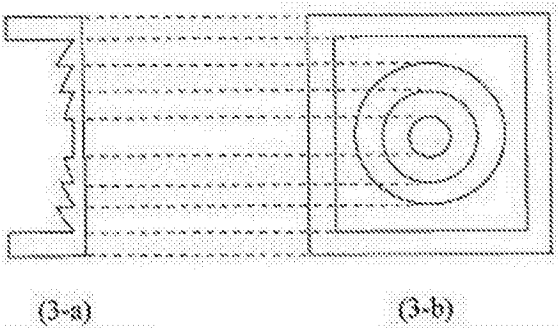


图3

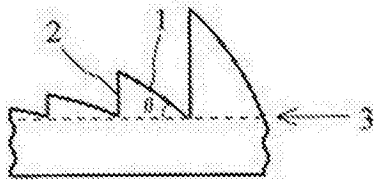


图4

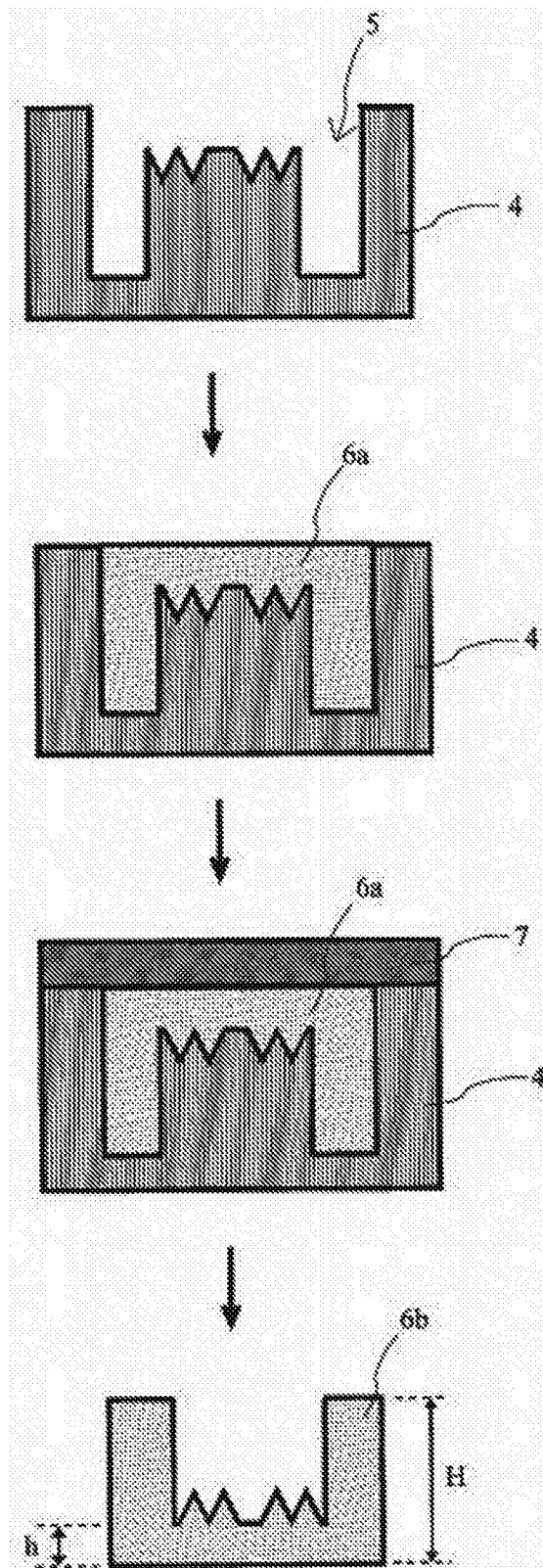


图5

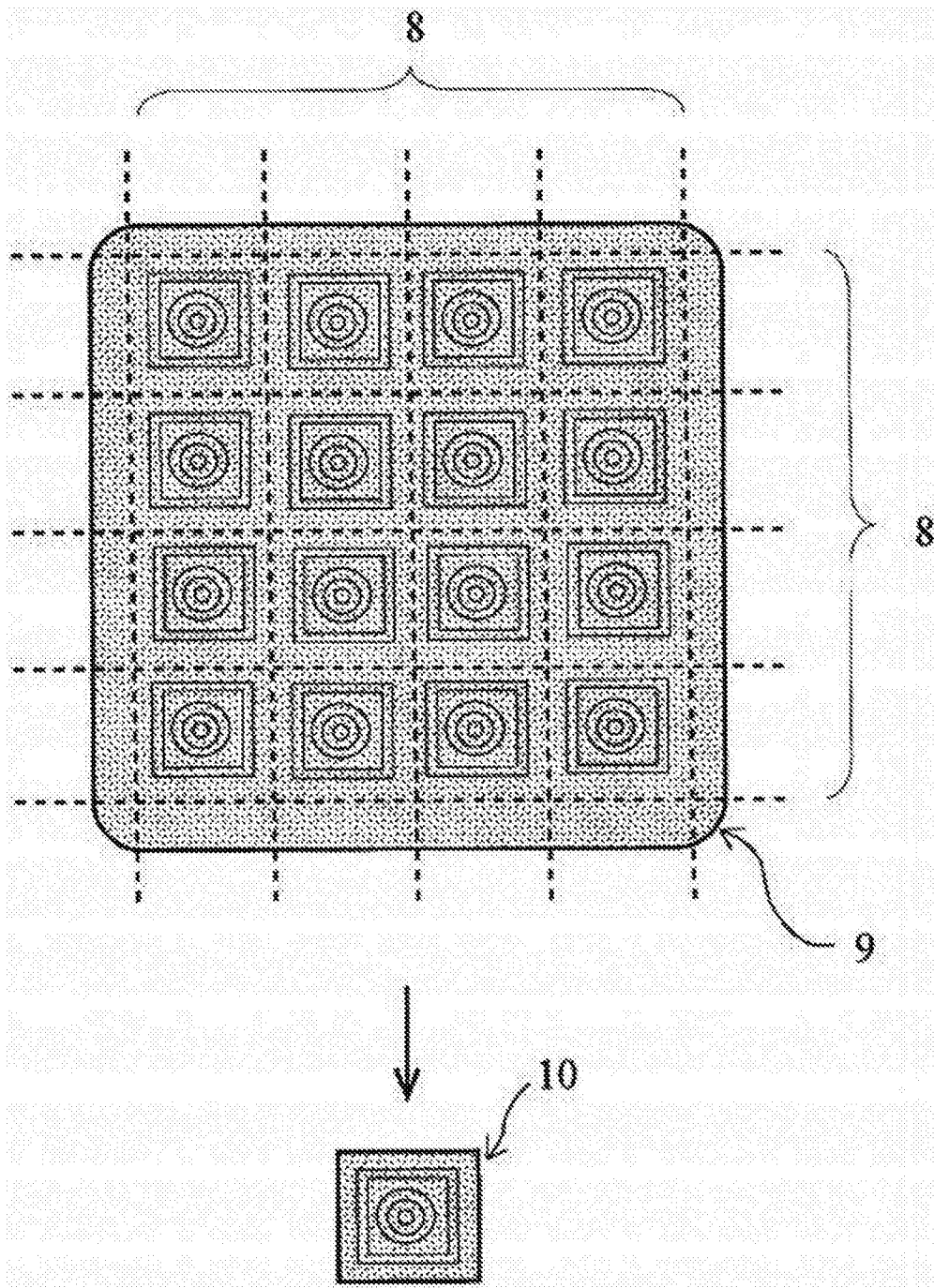


图6