



(21)申請案號：105116379

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/24 (2006.01)

C08K5/1525 (2006.01)

C08K5/20 (2006.01)

C08K5/15 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02B3/00 (2006.01)

G02B5/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/27 日本

2015-107580

2015/07/13 日本

2015-139675

(71)申請人：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)；石田恭平 ISHIDA, KYOHEI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

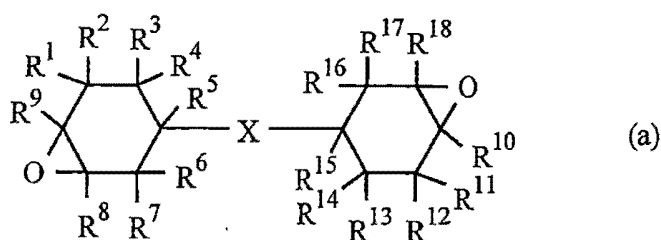
光硬化性組成物、使用其之硬化物及光學零件

(57)摘要

提供一種經濟性優異的光硬化性組成物，其可抑制樹脂所致的模具的膨脹，且可使模具之耐久性提升。

本發明之光硬化性組成物係含有下述成分(A)、成分(B)、成分(C)、及成分(D)，且前述成分(A)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為 10~50 重量%。

成分(A)：下述式(a)所表示的脂環式環氧基化合物



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 係相同或相異，表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子的烴基、或可具有取代基的烷氧基；X 表示單鍵或連結基]

成分(B)：Fedors 之 SP 值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呔化合物

成分(C)：分子量為 250 以上的環氧丙基醚系環氧基化合物

成分(D)：光聚合起始劑

【0003】

[專利文獻1]日本特開2005-119124號公報

[專利文獻2]日本專利第4124991號公報

[專利文獻3]日本特開平11-092539號公報

[專利文獻4]日本專利第4800383號公報

[專利文獻5]日本專利第3671658號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】如專利文獻1之使用熱可塑性樹脂的情形，由於熱可塑性樹脂無耐回流性，無法回流封裝，故需要僅透鏡另外的組裝步驟。如專利文獻2及3之使用為硬化性材料的丙烯酸系樹脂的情形，難以獲得高密精密度的成形品。如專利文獻4之使用矽酮系樹脂的LIM成形中，矽酮系樹脂雖具有回流耐性，但難以獲得高精密度的成形品。又，LIM成形中，成形品之於所謂澆口(sprue)或流道(runner)的不必要處需要多餘的樹脂，難以使樹脂之使用率提升。其他亦有提案專利文獻5之使用環氧基系樹脂等之紫外線硬化樹脂的成形，但有成形品之形狀精密度、模具耐久性、成形品自模具之離型性的問題。

【0005】近年來，透鏡等之光學零件，因高機能、高性能化之追求，而被冀求具有複雜且特殊形狀的成形品。其中尤以使用硬化樹脂的流延成形，因可製作具有現存之射出成形等所無法達成的形狀的成形物，而受到極大關注。尤其是使用模具並藉由紫外線照射而硬化的壓印成形(UV壓印成形)，其在製作光學零件之後，可精密

度良好地進行形狀轉印是當然的，此外還可重複使用模具，可使生產性大幅地提升。就模具而言，因形狀轉印性、離形性、透明性優異，故廣泛使用矽模具。然而，使用矽模具的情形，伴隨著使用次數的累積，模具會慢慢地因樹脂而膨脹，有變得無法獲得精密度良好的硬化物的問題。

【0006】此外，雖亦提倡使用樹脂薄膜的的壓印成形，但因模具僅可使用1次，於經濟性、環境面存有問題。若可提升1個模具的使用次數，則極有助於降低成本。

【0007】因此，本發明之目的係提供一種經濟性優異的硬化性組成物，其於進行使用矽模具之利用紫外線照射的硬化時，硬化性優異且擔保形狀轉印性，同時可抑制樹脂所致的矽模具的膨脹，使矽模具之耐久性提升。又，本發明之目的係提供一種光學零件，即使為複雜且特殊的形狀，其亦可實現高精密度的形狀，且透明性或耐熱性亦優異。

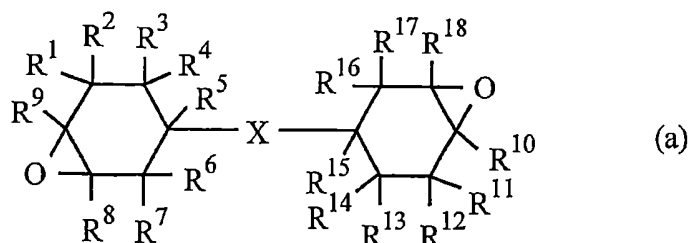
[解決課題之手段]

【0008】本發明人等為解決上述課題而專心檢討之結果，發現一種包含特定之脂環式環氧基化合物、氧呔化合物、環氧丙基醚系環氧基化合物、及光聚合起始劑的光硬化性組成物，其於進行使用矽模具之利用紫外線照射的硬化時，硬化性或形狀轉印性優異，且可抑制樹脂所致的模具的膨脹，使模具之耐久性提升。本發明係基於此等見解而完成者。

【0009】即，本發明提供一種光硬化性組成物，其含

有下述成分(A)、成分(B)、成分(C)、及成分(D)，且前述成分(A)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～50重量%。

成分(A)：下述式(a)所表示的脂環式環氧基化合物



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 係相同或相異，表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子的烴基、或可具有取代基的烷氧基。X表示單鍵或連結基]

成分(B)：Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呔化合物

成分(C)：分子量為250以上的環氧丙基醚系環氧基化合物

成分(D)：光聚合起始劑

【0010】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其中前述成分(B)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。

【0011】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其中前述成分(C)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。

【0012】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其中前述成分(D)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，為0.05～10重量份。

【0013】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其中前述成分(A)之Fedors之SP值為 $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

【0014】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其中前述成分(C)之Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

【0015】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其進一步含有抗氧化劑及/或紫外線吸收劑。

【0016】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其進一步含有表面改質劑。

【0017】又，本發明提供一種如前述之光硬化性組成物，其係光學零件用。

【0018】再者，本發明提供一種將如前述之光硬化性組成物硬化而獲得的硬化物。

【0019】又，本發明提供一種如前述之硬化物，其係使用矽模具而成形。

【0020】又，本發明提供一種如前述之硬化物，其中前述矽模具以聚二甲基矽氧烷作為原料。

【0021】又，本發明提供一種如前述之硬化物，其中前述光硬化性組成物之硬化係使用UV-LED(波長：350～400nm)而進行光照射的硬化。

【0022】再者，本發明提供一種包含如前述之硬化物的光學零件。

【0023】又，本發明提供一種如前述之光學零件，其為擴散光的用途。

【0024】又，本發明提供一種具備如前述之光學零件的光學裝置。

【0025】即，本發明係關於以下。

[1]一種光硬化性組成物，其含有下述成分(A)、成分(B)、成分(C)、及成分(D)，且前述成分(A)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～50重量%，

成分(A)：式(a)所表示的脂環式環氧基化合物；

成分(B)：Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呔化合物；

成分(C)：分子量為250以上的環氧丙基醚系環氧基化合物；

成分(D)：光聚合起始劑。

[2]如[1]記載之光硬化性組成物，其中前述成分(B)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。

[3]如[1]或[2]記載之光硬化性組成物，其中前述成分(C)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。

[4]如[1]～[3]中任一項記載之光硬化性組成物，其中前述成分(D)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，為0.05～10重量份。

[5]如[1]～[4]中任一項記載之光硬化性組成物，其中前述成分(A)之Fedors之SP值為 $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

[6]如[1]～[5]中任一項記載之光硬化性組成物，其

中前述成分(C)之Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。

[7]如[1]～[6]中任一項記載之光硬化性組成物，其進一步含有抗氧化劑及/或紫外線吸收劑。

[8]如[1]～[7]中任一項記載之光硬化性組成物，其進一步含有表面改質劑。

[9]如[1]～[8]中任一項記載之光硬化性組成物，其係光學零件用。

[10]如[1]～[9]中任一項記載之光硬化性組成物，其中成分(B)為後述之式(b)所表示的化合物。

[11]如[1]～[10]中任一項記載之光硬化性組成物，其中成分(B)為後述之式(b-1)～(b-4)所表示的化合物。

[12]如[1]～[11]中任一項記載之光硬化性組成物，其中成分(C)為芳香族環氧丙基醚系環氧基化合物、脂環式環氧丙基醚系環氧基化合物、或脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物。

[13]如[1]～[12]中任一項記載之光硬化性組成物，其中成分(C)之重量平均分子量為250以上且少於2000。

[14]如[1]～[13]中任一項記載之光硬化性組成物，其中成分(D)為光陽離子聚合起始劑。

[15]一種如[1]～[14]中任一項記載之光硬化性組成物之硬化物。

[16]如[15]記載之硬化物，其係使用矽模具而成形。

[17]如[16]記載之硬化物，其中矽模具係以聚二甲基矽氧烷為原料。

[18]如[15]～[17]中任一項記載之硬化物，其中前述

光硬化性組成物之硬化係使用UV-LED(波長：350～400nm)而進行光照射的硬化。

[19]一種硬化物之製造方法，其包含將如[1]～[14]中任一項記載之光硬化性組成物填充至光學零件成形用模具的步驟。

[20]如[19]記載之硬化物之製造方法，其進一步包含光照射而使前述硬化性組成物硬化的步驟。

[21]如[19]或[20]記載之硬化物之製造方法，其中前述光學零件成形用模具為矽模具。

[22]如[21]記載之硬化物之製造方法，其中前述矽模具之原料為聚二甲基矽氧烷。

[23]如[20]～[22]中任一項記載之硬化物之製造方法，其中前述光照射係使用UV-LED(波長：350～400nm)的光照射。

[24]一種光學零件，其包含如[15]～[18]中任一項記載之硬化物。

[25]如[24]記載之光學零件，其為將光擴散或集光的用途。

[26]一種光學裝置，其具備如[24]或[25]記載之光學零件。

[發明之效果]

【0026】本發明之光硬化性組成物因具有上述構成，故於進行使用矽模具之利用紫外線照射的硬化時，硬化性或形狀轉印性優異，因可抑制樹脂所致的模具的膨脹，故矽模具之耐久性提升，且因可重複使用模具，故經

濟性亦優異。本發明之光學零件，即使為複雜且特殊的形狀，其亦可實現高精密度的形狀，且透明性或耐熱性亦優異。

【圖式簡單說明】

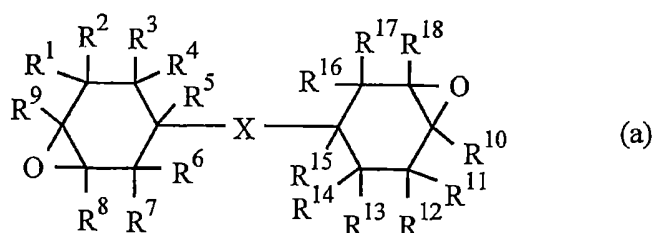
無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0027】[成分(A)]

本發明之光硬化性組成物係含有1種或2種以上之下述式(a)所表示的脂環式環氧基化合物(稱為「成分(A)」)。



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 係相同或相異，表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子的烴基、或可具有取代基的烷氧基；X表示單鍵或連結基]。

【0028】就 $R^1 \sim R^{18}$ 中的鹵素原子而言，可列舉例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0029】就 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烴基而言，可列舉例如，脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、及此等2個以上鍵結的基。

【0030】就上述脂肪族烴基而言，可列舉例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基、十二基等之碳數 $1 \sim 20 (= C_{1-20})$ 烷基(較佳為 C_{1-10})

烷基，特佳為 C_{1-4} 烷基)；乙烯基、芳基、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】就上述脂環式烴基而言，可列舉例如，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】就上述芳香族烴基而言，可列舉例如，苯基、萘基等之 C_{6-14} 芳基(較佳為 C_{6-10} 芳基)等。

【0033】就 $R^1 \sim R^{18}$ 中的可含有氧原子或鹵素原子的烴基而言，可列舉上述之烴基中至少1個氫原子經具有氧原子的基或具有鹵素原子的基取代的基等。就上述具有氧原子的基而言，可列舉例如，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、鹵素原子、及 C_{1-10} 烷氧基的取代基的 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；甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等之 C_{1-10} 烷氧基羰基；可具有選自 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、鹵素原子、及 C_{1-10} 烷氧基的取代基的 C_{6-14} 芳氧基羰基(

例如，苯氧基羰基、甲苯氧基羰基、萘基氧羰基等)；苯甲基氧羰基等之 C_{7-18} 芳烷氧基羰基；環氧丙氧基等之含有環氧基的基；乙基氧坦氧基等之含有氧坦基的基；乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等之 C_{1-10} 醯基；異氰酸酯基；磺酸基；胺甲醯基；側氧基；及該等之2個以上介隔單鍵 C_{1-10} 伸烷基等而鍵結的基等。就上述具有鹵素原子的基而言，可列舉例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0034】就 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烷氧基而言，可列舉例如，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。

【0035】就可具有上述取代基的烷氧基而言，可列舉例如，鹵素原子、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、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、胺基、單或二 C_{1-10} 烷基胺基、 C_{1-10} 醯基胺基、含有環氧基的基、含有氧坦基的基、 C_{1-10} 醯基、側氧基、及該等之2個以上介隔單鍵 C_{1-10} 伸烷基等而鍵結的基等。

【0036】就 $R^1 \sim R^{18}$ 而言，尤以氫原子為較佳。

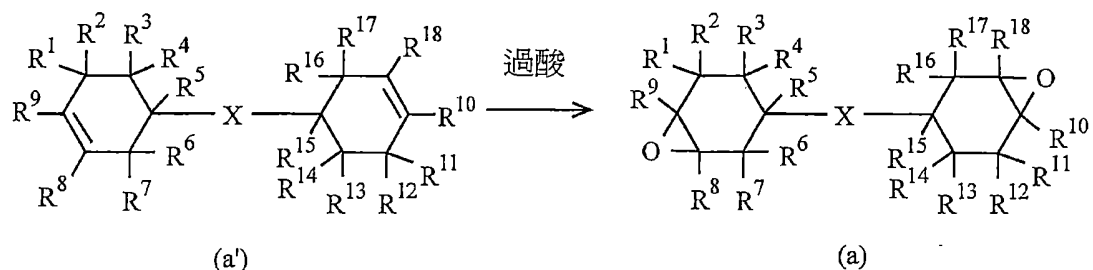
【0037】上述式(a)中的X表示單鍵或連結基(具有1個以上之原子的2價基)。就上述連結基而言，可列舉例如，2價之羥基、碳-碳雙鍵之一部份或全部經環氧基化的烯基、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺基、及此等複數個連結而成的基等。

【0038】就上述2價之烴基而言，可列舉例如，亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等之直鏈或分枝鏈狀之 C_{1-18} 伸烷基(較佳為直鏈或分枝鏈狀之 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} 環伸烷基、及 C_{3-12} 亞環烷基(較佳為 C_{3-6} 環伸烷基、及 C_{3-6} 亞環烷基)等。

【0039】就上述碳-碳雙鍵之一部份或全部經環氧基化的伸烯基(有時稱為「環氧基化伸烯基」)中的伸烯基而言，可列舉例如，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 C_{2-8} 之直鏈狀或分枝鏈狀之伸烯基等。尤其是就上述環氧基化伸烯基而言，碳-碳雙鍵之全部經環氧基化的伸烯基為較佳，更佳為碳-碳雙鍵之全部經環氧基化的 C_{2-4} 之伸烯基。

【0040】就式(a)所表示的化合物之代表例而言，可列舉3,4-環氧基環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯、(3,4,3',4'-二環氧基)雙環己基、雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚、1,2-環氧基-1,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)乙烷、2,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)乙烷等。其中尤以3,4-環氧基環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯、(3,4,3',4'-二環氧基)雙環己基為特佳。就式(a)所表示的化合物之市售品而言，可使用商品名「CELLOXIDE 2021P」(DAICEL(股)製)等。此等可單獨使用1種，或者可組合2種以上使用。

【0041】上述式(a)所表示的化合物係可藉由例如使下述式(a')所表示的化合物與過酸(例如，過乙酸等)反應，將式(a')中之雙鍵部作環氧化而製造。又，下述式(a')中之 $R^1 \sim R^{18}$ 、X與上述相同。

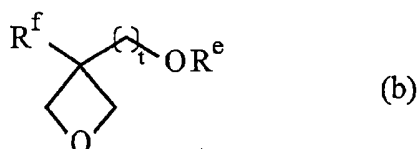


【0042】本發明之光硬化性組成物中的成分(A)之含量(含有2種以上的情形為其總量)，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量%)，為10~50重量%，較佳為10~45重量%，更佳為10~40重量%，再佳為10~35重量%。因成分(A)之含量為上述範圍，故光硬化性組成物之硬化性優異，獲得透明性或耐熱性優異的硬化物為容易的。又，光硬化性化合物中含有成分(A)、成分(B)、成分(C)、及為任意之成分的其他光硬化性化合物。

【0043】成分(A)之利用Fedors之方法所致的25℃中的SP值(溶解度參數)[參照Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)]之值係例如9.2以上，較佳為9.5~15，更佳為9.6~14，再佳為9.7~13。成分(A)之SP值為上述範圍時，因可抑制硬化性組成物所致的模具的膨脹，可維持模具之耐久性，並使轉印次數增加。又，上述SP值之單位為 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，例如可以實施例記載之方法算出。

【0044】 [成分(B)]

本發明之光硬化性組成物係含有1種或2種以上之利用Fedors之方法所致的25℃中的SP值(溶解度參數)之值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呔化合物(稱為「成分(B)」)。成分(B)係例如下述式(b)所表示。



[式中， R^e 表示1價之有機基， R^f 表示氫原子或乙基。
 t 表示0以上之整數]

【0045】上述 R^e 中的1價之有機基包含1價之烴基、1價之雜環式基、取代氧羰基(烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、環烷基氧羰基等)、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)、及該等之2個以上介隔單鍵或連結基而鍵結的1價之基。

【0046】就上述之1價之烴基而言，可列舉與上述式(a)中之 $R^1 \sim R^{18}$ 相同的例。

【0047】上述之1價之烴基可具有各種之取代基[例如，鹵素原子、側氧基、羥基、取代側氧基(例如，烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基等)、羧基、取代氧羰基(烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基等)、取代或無取代胺甲醯基、氰基、硝基、取代或無取代胺基、磺酸基、雜環式基等]。上述羥基或羧基可經有機合成領域慣用的保護基保護。

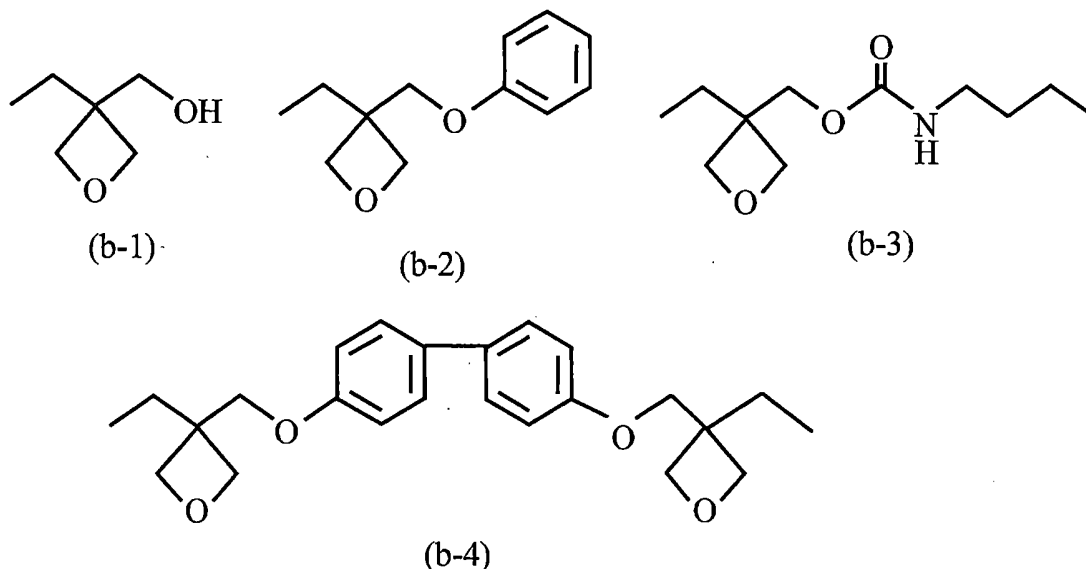
【0048】構成上述之雜環式基的雜環包含芳香族性雜環及非芳香族性雜環，可列舉例如，含作為雜原子之氧原子的雜環(例如，氧呔環等之4員環；呋喃環、四氫呋喃環、呔唑環、異呔唑環、 γ -丁內酯環等之5員環；4-側氧基-4H-呋喃環、四氫呋喃環、咪啉環等之6員環；苯并呋喃環、異苯并呋喃環、4-側氧基-4H-吡啶環、吡啶環、異吡啶環等之稠合環；3-氧雜三環[4.3.1.1^{4,8}]十一烷-2-酮環、3-氧雜三環[4.2.1.0^{4,8}]壬烷-2-酮環等之交聯環)、含作為雜原子之硫原子的雜環(例如，噻吩環、噻唑環、異噻唑環、噻二唑環等之5員環；4-側氧基-4H-硫呋喃環等之6員環；苯并噻吩環等之稠合環等)、含作為雜原子之氮原子的雜環(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、嘧啶啉環、嘧啶啉環等之稠合環等)等。就1價之雜環式基而言，可列舉自上述雜環之構造式去除1個氫原子的基。

【0049】上述雜環式基係除了上述烴基可具有的取代基之外，可具有烷基(例如，甲基、乙基等之C₁₋₄烷基等)、C₃₋₁₂環烷基、C₆₋₁₄芳基(例如，苯基、萘基等)等之取代基。

【0050】就上述連結基而言，可列舉例如，羰基(-CO-)、醚鍵(-O-)、硫醚鍵(-S-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-CONH-)、碳酸酯鍵(-OCOO-)、矽肌鍵(-Si-)、及此等複數個連結而成的基等。

【0051】上述 t 表示 0 以上之整數，例如 0～12，較佳為 1～6。

【0052】就上述式 (b) 所表示的化合物而言，可列舉例如下述式 (b-1)～(b-4) 所表示的化合物等。



【0053】就上述式 (b) 所表示的化合物之市售品而言，可使用例如，商品名「ARON OXETANEOXT-101」、商品名「ARON OXETANEOXT-610」(東亞合成(股)製)、商品名「OXBP」(宇部興產(股)製)等。

【0054】本發明之光硬化性組成物中的成分 (B) 之含量(含有 2 種以上的情形為其總量)，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100 重量%)，例如為 10～60 重量%，較佳為 10～50 重量%，更佳為 15～45 重量%，再佳為 15～35 重量%。成分 (B) 之含量為上述範圍時，光硬化性組成物之硬化性優異。又，光硬化性化合物中可包含成分 (A)、成分 (B)、成分 (C)、及為任意成分之其他光硬化性化合物。

【0055】成分(B)之利用 Fedors 之方法所致的 25℃ 中的 SP 值 (溶解度參數) [參照 Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)] 之值為 9.5 以上，較佳為 9.6～15，更佳為 9.7～14，再佳為 9.8～13。因成分(B)之 SP 值為上述範圍，因可抑制光硬化性組成物所致的模具的膨脹，可維持模具之耐久性，且可使轉印次數增加。又，上述 SP 值之單位為 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，例如可以實施例記載之方法算出。

【0056】[成分(C)]

本發明之光硬化性組成物係含有 1 種或 2 種以上之分子量為 250 以上的環氧丙基醚系環氧基化合物 (稱為「成分(C)」)。就環氧丙基醚系環氧基化合物而言，可列舉例如，芳香族環氧丙基醚系環氧基化合物、脂環式環氧丙基醚系環氧基化合物、脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物等。

【0057】就芳香族環氧丙基醚系環氧基化合物而言，可列舉例如，雙酚 A 型二環氧丙基醚、雙酚 F 型二環氧丙基醚等。就雙酚 A 型二環氧丙基醚而言，可列舉例如，雙酚 A 雙(丙二醇環氧丙基醚)醚、雙酚 A 雙(三乙二醇環氧丙基醚)醚等。就雙酚 A 型二環氧丙基醚之市售品而言，可使用商品名「RIKARESIN BPO-20E」、「RIKARESIN BPO-60E」(新日本理化(股)製)等。

【0058】就脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物而言，可列舉乙二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、三乙二醇二環氧丙基醚等。就脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物之市售品而言，可使用商品名「EPOLIGHT 40E

」、「EPOLIGHT 100E」、「EPOLIGHT 200E」、「EPOLIGHT 400E」(共榮社化學(股)製)、商品名「YH-300」(新日鐵住金化學(股)製)等。

【0059】成分(C)之分子量為250以上(例如，250以上且少於2000)，較佳為300～1500，更佳為350～1300，再佳為400～1000，特佳為400～600。因成分(C)之分子量為上述範圍，光硬化性組成物之形狀轉印性優異。分子量過大時，黏度提升，使用上變困難，分子量過小時，形狀轉印性有變差的傾向。

【0060】成分(C)之重量平均分子量(M_w ；利用GPC之聚苯乙烯換算))係例如250以上且少於2000，較佳為300～1800，更佳為350～1500，再佳為400～1300，特佳為400～1000。

【0061】本發明之光硬化性組成物中的成分(C)之含量(含有2種以上的情形為其總量)，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量%)，例如為10～60重量%，較佳為10～50重量%，更佳為15～45重量%，再佳為20～35重量%。成分(C)之含量為上述範圍時，光硬化性組成物之硬化性優異。又，光硬化性化合物中可包含成分(A)、成分(B)、成分(C)、及為任意成分的其他光硬化性化合物。

【0062】成分(C)之利用Fedors之方法所致的25℃中的SP值(溶解度參數)[參照Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)]之值係例如9.5以上，較佳為9.6～15，更佳為9.7～14，再佳為9.8～13。成分(C)之SP值為上述範圍時

，因可抑制光硬化性組成物所致的模具的膨脹，可維持模具之耐久性，且可使轉印次數增加。又，上述SP值之單位為 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，例如可以實施例記載之方法算出。

【0063】[其他光硬化性化合物]

本發明之光硬化性組成物中，於無損本發明之效果的範圍內，可因應必要使用成分(A)～(C)以外之其他光硬化性化合物。就其光硬化性化合物而言，可列舉例如，成分(A)及成分(C)以外之環氧基化合物、成分(B)以外之氧呔化合物、乙烯基醚化合物、丙烯酸化合物、矽酮化合物等。其他光硬化性化合物之含量，相對於光硬化性化合物總量(100重量%)，例如為30重量%以下，較佳為20重量%以下，更佳為10重量%以下。其他光硬化性化合物之含量超過上述範圍時，有變得難以獲得本發明之效果的傾向。

【0064】[成分(D)]

本發明之光硬化性組成物係含有1種或2種以上之光聚合起始劑(稱為「成分(D)」)。就成分(D)而言，可使用周知或慣用之光陽離子聚合起始劑、光陰離子聚合起始劑、光酸發生劑等之能產生陽離子聚合或陰離子聚合者。

【0065】就上述光陽離子聚合起始劑之一例而言，可列舉硼酸鹽系陰離子 $[(Y)_k B(Phf)_{4-k}]^-$ (式中，Y係可具有取代基(含鹵素原子的基除外)之碳數6～30之芳香族烴基或碳數4～30之雜環式基；Phf係表示氫原子之至少1個經選自全氟烷基、全氟烷氧基、及鹵素原子的至少1種取代的苯基；k為0～3之整數)。

【0066】就成分(D)而言，可列舉例如，三芳基銻六氟磷酸鹽、三芳基銻六氟銻酸鹽等之銻鹽；二芳基鎢六氟磷酸鹽、二苯基鎢六氟銻酸鹽、雙(十二基苯基)鎢肆(五氟苯基)硼酸鹽、鎢[4-(4-甲基苯基-2-甲基丙基)苯基]六氟磷酸鹽等之鎢鹽；四氟鎢六氟磷酸鹽等之鎢鹽；吡啶鎢鹽等。就為光聚合起始劑的成分(D)之市售品而言，可使用例如，商品名「CPI-100P」、「CPI-101A」、「CPI-200K」(San-Apro(股)製)等。

【0067】本發明之光硬化性組成物中的成分(D)之含量(含有2種以上的情形為其總量)，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，例如為0.05～10重量份，較佳為0.1～5重量份，更佳為0.1～3重量份，再佳為0.1～1重量份。成分(D)之含量為上述範圍時，光硬化性組成物之硬化性優異。又，光硬化性化合物中可包含成分(A)、成分(B)、成分(C)、及為任意成分的其他光硬化性化合物的全部。

【0068】[其他成分]

本發明之光硬化性組成物係除了含有成分(A)～(D)以外，亦可於無損及本發明之效果的範圍內含有其他成分。就其他成分而言，可列舉例如，抗氧化劑、紫外線吸收劑、表面改質劑、填料、光增感劑、消泡劑、調平劑(leveling agent)、偶合劑、界面活性劑、難燃劑、消色劑、密著性賦予劑、著色劑等。此等可單獨使用1種，或者可組合2種以上使用。

【0069】於可獲得提升硬化物之耐熱黃變質的效果的

觀點，本發明之光硬化性組成物尤以含有抗氧化劑或紫外線吸收劑者為較佳。就抗氧化劑而言，可列舉例如，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。此等可單獨使用1種，或者可組合2種以上使用。於本發明中，尤其是在提升耐熱黃改質的效果為優異的觀點，尤以酚系抗氧化劑為較佳。

【0070】就酚系抗氧化劑而言，可列舉例如，季戊四醇 肆[3(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫代二仲乙基 雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙烷酸十八酯、N,N'-六亞甲基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、3-(4-羥基-3,5-二異丙基苯基)丙酸辛酯、1,3,5-三(4-羥基-3,5-二第三丁基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯、2,4-雙(十二硫基甲基)-6-甲基酚、鈣雙[3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯甲基(乙氧基)亞膦酸酯]等。就酚系抗氧化劑之市售品而言，可使用例如，商品名「Irganox 1010」、「Irganox 1035」、「Irganox 1076」、「Irganox 1098」、「Irganox 1135」、「Irganox 1330」、「Irganox 1726」、「Irganox 1425WL」(BASF公司製)等。

【0071】就抗氧化劑之使用量而言，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，例如為0.05~5重量份，較佳為0.1~3重量份。抗氧化劑之使用量為上述範圍時，可防止硬化物之黃變。

【0072】就紫外線吸收劑而言，可列舉例如，二苯基酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、苯甲酸

酯系紫外線吸收劑等。其中尤以二苯基酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑為較佳。就苯并三唑系紫外線吸收劑之市售品而言，可列舉例如，商品名「KEMISORB71」、「KEMISORB73」、「KEMISORB74」、「KEMISORB79」(Chemipro Kasei Kaisha,Ltd製)等。

【0073】就紫外線吸收劑之使用量而言，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，例如為0.01～3重量份，較佳為0.02～1重量份。紫外線吸收劑之使用量為上述範圍時，可防止由於紫外線所致的劣化，可防止硬化物之著色。

【0074】於可使對矽模具的濕潤性提升、使塗布時的泡沫減少的觀點，本發明之光硬化性組成物亦以含有表面改質劑為較佳。就表面改質劑而言，可列舉例如，於界面活性劑或調平劑等所使用的化合物。就上述界面活性劑或上述調平劑而言，可列舉例如，矽酮系、丙烯酸系、氟系等。就矽酮系之界面活性劑而言，可列舉聚醚改質聚二甲基矽氧烷等。就上述界面活性劑或上述調平劑之市售品而言，可使用例如，商品名「BYK-333」、「BYK-345」(BYK-Chemie・Japan(股)製)等。

【0075】就表面改質劑之使用量而言，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，例如為0.01～3重量份，較佳為0.03～1重量份。表面改質劑之使用量為上述範圍時，可無損硬化物之物性，且可抑制塗布時之發泡。

【0076】本發明之光硬化性組成物可含有具各種機能

(例如，絕緣性、強度、黏性、難燃性、導電性、光輝性、抗菌性等)的填料。上述填料包含無機填料及有機填料。

【0077】就無機填料而言，可列舉例如，碳酸鈣、碳酸鎂、粘土、高嶺土、磷酸鈣、羥磷石灰、雲母、滑石、二氧化矽、石英粉末、玻璃粉、矽藻土、霞長石(nepheline syenite)、方矽石(cristobalite)、矽灰石(wollastonite)、氫氧化鋁、氧化鐵、氧化鋅、氧化鈦、氧化鋁、硫酸鈣、硫酸鋇、白雲石、碳化矽、氮化矽、氮化硼、金屬粉末、石墨、碳黑、羥磷石灰銀、沸石銀等。就有機填料而言，可列舉例如，交聯聚甲基丙烯酸甲酯等之各種聚合物之粒狀物等。此等可單獨使用1種，或者可組合2種以上使用。

【0078】填料表面係可藉由例如矽烷偶合劑等之表面處理劑而被施予處理。

【0079】填料之形狀並未特別被限定，可為真球狀、橢球狀、圓柱狀、角柱狀等之何一者。填料的粒子大小於無損分散性的範圍，可因應用途而適宜選擇，且直徑或長徑係例如 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ 左右。

【0080】填料粒子之使用量，相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，例如為1~30重量份，較佳為5~20重量份。

【0081】又，本發明之光硬化性組成物可含有著色劑。著色劑(或色素)包含顏料或染料。此等可單獨使用1種，或者可組合2種以上使用。

【0082】就顏料而言，可列舉例如無機顏料[碳黑、氧

料、螢烷(fluoran)系染料、茈系染料、次甲基系染料、玫紅系染料等。

【0084】著色劑之含量(含有2種以上的情形爲其總量)可因應用途而適宜調整，爲本發明之光硬化性組成物總量之例如10~300ppm左右，下限較佳爲50ppm，特佳爲100ppm。

【0085】本發明之光硬化性組成物之黏度(25℃)係例如100~10000mPa·s，較佳爲100~5000mPa·s。黏度爲上述範圍時，光硬化性組成物之形狀轉印性優異。上述黏度可使用各種黏度計來測定。

【0086】[硬化物]

本發明之硬化物係可藉由例如包含下述步驟的方法來製造。

步驟1：將本發明之光硬化性組成物填充於光學零件成形用模具的步驟

步驟2：光照射而使硬化性組成物硬化的步驟

【0087】就將步驟1之光硬化性組成物填充於光學零件成形用模具的方法而言，可列舉流延成形法或射出成形法等。採用流延成形法的情形，可藉由使光硬化性組成物與光學零件成形用模具接觸來填充，採用射出成形法的情形，可藉由將光硬化性組成物射出至光學零件成形用模具來填充。就光學零件成形用模具之材質而言，可列舉例如金屬、玻璃、塑膠、矽等。其中作爲光學零件成形用模具而言，於形狀轉印性、離形性、透明性優異的觀點，以矽模具爲較佳。再者就矽模具而言，以聚

二甲基矽氧烷作為原料的矽模具為較佳。

【0088】於步驟1中使用菲涅耳透鏡(Fresnel lens)成形用模具來作為光學零件成形用模具的情形，硬化物可獲得菲涅耳透鏡。

【0089】步驟2中的光照射係可藉由使用例如水銀燈、氙氣燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、太陽光、電子線源、雷射光源、LED光源等，在累計照射量為例如成為 $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 的範圍內照射來進行。其中尤以作為光源之UV-LED(波長： $350 \sim 400 \text{ nm}$)為較佳。光之照射量係若為可使光硬化性組成物硬化的量即可，例如 $500 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$ 左右。

【0090】步驟2中，可於光照射後進一步施予退火(anneal)處理。退火處理係藉由例如於 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 之溫度加熱30分鐘～1小時左右來進行。退火處理可於移除光學零件成形用模具後實施，亦可不宜除即實施。本發明之硬化物係即使於 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右的高溫環境下亦具有優異的耐熱性，形狀保持性優異。因此，即使在移除光學零件成形用模具後實施退火處理亦不會產生節距位移，光學零件為透鏡的情形，可效率佳地製造具有優異透鏡中心位置精密度的光學零件。

【0091】再者，於步驟1使用具有2個以上之透鏡型的光學零件成形用模具的情形(同時成形法)，藉由交付於步驟2，可獲得2個以上之透鏡連接而成的連接透鏡。於此情形，藉由將獲得的連接透鏡切斷，因應必要去除多餘部分，可獲得呈硬化物之透鏡。又，具有2個以上之透

鏡型的透鏡成形用模具，透鏡型可為有規則地排列(對齊)，亦可隨機排列。

【0092】本發明之硬化物之於升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ (空氣中)測定的5%重量減少溫度(T_{d5})係例如 350°C 以上($350\sim 500^{\circ}\text{C}$)，較佳為 380°C 以上，更佳為 400°C 以上。5%重量減少溫度為上述範圍時，可保持硬化物之耐熱性。上述5%重量減少溫度係可藉由例如，TG/DTA(示差熱・熱重量同時測定)等來測定。

【0093】本發明之硬化物之空氣中的熱分解反應的活性化能量係例如 150kJ/mol 以上($150\sim 350\text{kJ/mol}$)，較佳為 180kJ/mol 以上，更佳為 200kJ/mol 以上。活性化能量為上述範圍時，可保持硬化物之耐熱性。又，上述活性化能量係可藉由例如小澤法來算出。小澤法，係指以3種類以上之升溫速度進行TG測定(熱重量測定)，自所獲得的熱重量減少的數據，算出熱分解反應之活性化能量的方法。

【0094】本發明之硬化物之穿透率係例如80%以上，較佳為85%以上，更佳為90%以上。穿透率為上述範圍時，可保持硬化物之透明性。又，上述穿透率係例如 400nm 之波長中的穿透率，可使用各種之穿透率計。

【0095】本發明之硬化物之玻璃轉移溫度以下的線膨脹係數(α_1)係例如 $40\sim 100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $40\sim 90\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。又，本發明之硬化物之玻璃轉移溫度以上的線膨脹係數(α_2)係例如 $90\sim 150\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $90\sim 130\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。又，硬化物之線膨脹係數 α_1 、 α_2 係可藉由TMA等來測定。

【0096】本發明之硬化物之25℃中的儲藏彈性係數(storage elastic modulus)係例如0.1GPa以上，較佳為1GPa以上。又，硬化物之25℃的儲藏彈性係數可藉由動態黏彈性測定等來測定。

【0097】本發明之硬化物之折射率係例如1.40～1.60，較佳為1.48～1.58。又，本發明之硬化物之阿貝數(Abbe number)係例如40以上，較佳為50以上。

【0098】[光學零件]

本發明之光學零件，其包含使本發明之光硬化性組成物硬化的硬化物。本發明之光學零件係用於將光擴散或集光的用途之透鏡為較佳，就透鏡而言，尤以菲涅耳透鏡為較佳。本發明之光學零件係藉由高溫熱處理(例如，回流焊接等之260℃以上的高溫處理)將基板封裝而具有充分的耐熱性。因此，具備本發明之光學零件的光學裝置不需要以另外步驟封裝菲涅耳透鏡等之光學零件，可藉由高溫熱處理(例如，回流焊接)將菲涅耳透鏡等之光學零件與其他零件一體性地作基板封裝，可效率佳且低成本地製造。

【0099】又，菲涅耳透鏡，係指如特開2014-38349號公報、特開2012-128106號公報、特開2013-137442號公報、特開平04-127101號公報、特開2002-264140號公報、日本專利2610029號、特開平9-141663號公報、特開平6-11769號公報等記載之於表面形成有複數個稜鏡的透鏡，該稜鏡係由透鏡面及與該透鏡面對的非透鏡面所構成且剖面為山形形狀。透鏡面與基準面作成的角 θ 係隨

著往中心移動而角度連續地變小(或大)，在僅透鏡面連續時，形成1個之凸透鏡(或凹透鏡)。

【0100】[光學裝置]

本發明之光學裝置係為包含本發明之光學零件的裝置，就光學裝置而言，可列舉例如，行動電話、智慧型手機、平板電腦等之攜帶型電子機器或近紅外線感應器、毫米波雷達(Millimeter-wave radar)、LED投射照明裝置、近紅外LED照明裝置、鏡中顯示器(mirror monitor)、儀表板、頭戴式顯示器(head-mounted display)(投影型)用組合、抬頭顯示器(head-up display)用組合等之車載用電子機器等光學裝置。

[實施例]

【0101】以下，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並沒有限定於此等實施例。又，表1中脂環式環氧基化合物、氧呔化合物、及環氧丙基醚系環氧基化合物之比率係相對於此等之光硬化性化合物總量而言之各自的比率(重量%)，光聚合起始劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、及添加劑之比率係相對於光硬化性化合物(總量)100重量份而言之各自的比率(重量份)，SP值的單位為 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

【0102】[調製例1：(3,4,3',4'-二環氧基)雙環己基(a-1)之合成]

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)攪拌混合而調製脫水觸媒。

在具備攪拌機、溫度計、及填充脫水劑且被保溫的餾出配管的3L燒瓶中，置入氫化雙酚(4,4'-二羥基雙環己基)1000g(5.05莫耳)、上述調製的脫水觸媒125g(硫酸為0.68莫耳)、偏三甲苯(pseudocumene)1500g，並加熱燒瓶。自內溫超過115℃左右，可確認水的生成。進一步持續升溫將溫度提升至偏三甲苯的沸點(內溫162~170℃)，於常壓進行脫水反應使副生成的水餾出，利用脫水管排出至系統外。脫水觸媒係於反應條件下為液體，且微分散於反應液中。經過3小時後，餾出幾乎理論量之水(180g)，因而結束反應。

將反應結束液使用10段之Oldershaw型的蒸餾塔餾去偏三甲苯後，以內部壓力10Torr(1.33kPa)、內溫137~140℃蒸餾，獲得731g之雙環己基-3,3'-二烯。

【0103】將獲得的雙環己基-3,3'-二烯243g、乙酸乙酯730g飼入反應器中，一邊將氮吹入氣相部，而且一邊將反應系統內的溫度控制成37.5℃，一邊歷經約3小時滴加30重量%過乙酸之乙酸乙酯溶液(水分率：0.41重量%)274g。

過乙酸之乙酸乙酯溶液之滴加結束後，於40℃熟成1小時，而結束反應。進一步於30℃水洗反應結束時之粗液，於70℃/20mmHg進行低沸點化合物之去除，獲得化合物270g。反應生成物之環氧乙烷氧濃度為15.0重量%。

又¹H-NMR之測定中，確認到 δ 4.5~5ppm附近之來自內部雙鍵的峰消失，於 δ 3.1ppm附近有來自環氧基的質子的峰生成，故確認反應生成物為(3,4,3',4'-二環氧基)雙

環己基。

【0104】[調製例2：雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚(a-2)之合成]

於5L反應器中加入氫氧化鈉(顆粒狀)499g(12.48莫耳)、及甲苯727mL，作氮取代後，添加四氫苯甲基醇420g(3.74莫耳)之甲苯484mL溶液，於70℃熟成1.5小時。其次，添加甲烷磺酸四氫苯甲酯419g(2.20莫耳)，3小時回流下使熟成後，冷卻至室溫，添加水1248g並停止反應，分液。

濃縮經分液的有機層後，藉由進行減壓蒸餾，獲得呈無色透明液體之二四氫苯甲基醚(產率：85%)。測定獲得的二四氫苯甲基醚之¹H-NMR譜。

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)

【0105】將獲得的二四氫苯甲基醚200g(0.97莫耳)、20%SP-D(乙酸溶液)0.39g、及乙酸乙酯669mL加至反應器中，升溫至40℃。其次，歷經5小時滴加29.1%過乙酸608g，熟成3小時。之後，以鹼性水溶液洗淨有機層3次，以離子交換水洗淨有機層2次，之後，藉由進行減壓蒸餾，獲得呈無色透明液體之雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚(產率：77%)。

【0106】[調製例3：2,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)丙烷(a-3)之合成]

於具備攪拌器、冷卻管、溫度計、氮導入管的1L附外罩燒瓶中添加水36g、硫酸氫鈉12.0g、異亞丙基-4,4'-

二環己醇 (Aldrich公司製) 500g、作為溶媒之 Solvesso 150 (Exxon Mobil Corporation製) 500g，於 100℃ 使脫水反應。於成為無水餾出的時點，反應結束。

將反應液以氣相層析進行分析的結果，以 96% 的產率生成 2,2-雙(3,4-環己烯基)丙烷。將獲得的反應液，使用分液漏斗，並以 500mL 之離子交換水洗淨後，將有機層減壓蒸餾而獲得無色透明液狀之 2,2-雙(3,4-環己烯基)丙烷 387.0g。其純度為 96.1%。

【0107】將獲得的 2,2-雙(3,4-環己烯基)丙烷 100g、乙酸乙酯 30g 飼入與前述相同之 1L 附外罩燒瓶，一邊將氮吹入氣相部，而且一邊將反應系統內的溫度控制成 30℃，歷經約 2 小時滴加實質上無水之過乙酸之乙酸乙酯溶液 307.2g (過乙酸濃度：29.1 重量%，水分含量：0.47 重量%)。過乙酸滴加結束後，於 30℃ 3 小時熟成而結束反應。進一步於 30℃ 將反應結束液水洗，於 70℃ / 20mmHg 進行脫低沸，獲得 2,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)丙烷 99.4g。

獲得的製品之性狀係環氧乙烷氧濃度 11.3%，黏度 3550cP (25℃)，由 $^1\text{H-NMR}$ 確認到於 $\delta 4.5 \sim 5\text{ppm}$ 附近之來自內部雙鍵的峰消失，於 $\delta 2.9 \sim 3.1\text{ppm}$ 附近有來自環氧基的質子的峰生成。

【0108】[實施例 1～8、及比較例 1～5]

以下述表 1 所示比率，藉由將脂環式環氧基化合物、氧呔化合物、環氧丙基醚系環氧基化合物、抗氧化劑、紫外線吸收劑、及添加劑混合，而調製光硬化性組成物。而且，對於實施例 1～8、及比較例 1～5 之光硬化性組

成物，評價對聚二甲基矽氧烷之膨脹度、黏度、硬化物之5%重量減少、穿透率(400nm)、轉印第50次之離型性、50次轉印後之模具表面粗度。將評價結果示於表1。

【0109】[SP值之算出方法]

表1中各化合物之SP值(溶解度參數: δ)係利用Fedors之方法所致的25℃的值。基於Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)記載之方法算出。具體而言，係藉由下述式算出。又，原子或原子團之蒸發能量及莫耳體積係由上述文獻等而周知的值。

$$\delta = (\sum e_i / \sum v_i)^{1/2}$$

e_i ：原子或原子團之蒸發能量

v_i ：原子或原子團之莫耳體積

【0110】[對聚二甲基矽氧烷之膨脹度]

將商品名「KE-1606」(信越矽酮公司製)於60℃、24小時硬化後，於150℃處理1小時，製作聚二甲基矽氧烷之樹脂板(20mm×20mm×0.5mm)。測定製作的樹脂板之重量後，浸漬於光硬化性組成物之摻合液，於25℃靜置3小時。取出樹脂板後，擦拭附著於表面的摻合液，再次測定重量。藉由以下式算出對聚二甲基矽氧烷之膨脹度。

(對聚二甲基矽氧烷之膨脹度) = { (浸漬於摻合液後之重量) - (浸漬於摻合液前之重量) } / (浸漬於摻合液前之重量) × 100 [%]

【0111】[黏度]

實施例及比較例所獲得的光硬化性組成物之黏度(Pa·s)係使用流變計(商品名「PHYSICA UDS200」、Paar

Physica公司製)，於溫度25℃、回轉速度20/秒下測定。

【0112】[硬化物之5%重量減少溫度]

製作縱20mm×橫20mm×厚度0.5mm的Teflon(註冊商標)製間隔物，以已施予離型處理[浸漬於商品名「OPTOOL HD1000」(DAIKIN工業(股)製)後，放置於轉子內24小時]的載玻片玻璃(商品名「S2111」、松浪玻璃(股)製)進行包夾。於間隙中注入硬化性組成物，使用紫外光LED(波長：365nm)，於累計照射量為3000mJ/cm²之條件下進行光照射並獲得硬化物。切取獲得的硬化物10mg，使用TG-DTA(商品名「EXSTAR6300」、日立High-Tech Science公司(股)製)於下述條件測定5%重量減少溫度而藉此評價耐熱性。

TG-DTA條件

升溫速度：20℃/min

環境氣體：氮

溫度條件：30℃～400℃

【0113】[穿透率(400nm)]

製作與測定5%重量減少溫度的硬化物相同的樣品，測定硬化物之穿透率(400nm)。穿透率係使用分光光度計(商品名「U-3900」、Hitachi High-Technologies公司(股)製)測定。

【0114】[轉印第50次之離型性]

製作：將商品名「KE-1606」(信越矽酮公司製)於60℃硬化24小時後，於150℃處理1小時而成的平板之矽模具(φ50mm×0.5mm)。將此作為上下之模具，使咬合t為0.5mm

之間隔物，實施50次連續轉印，第50次之轉印時，對於離型時之現象，實施評價。

○：可於10秒以內自模具離型。

△：使成形品離型需10秒以上，但成形品可未破裂而離型。

×：離型時成形品破裂。

【0115】[50次轉印後之模具表面粗度]

實施50次連續轉印後之矽模具的表面粗度係使用ET4000(小坂研究所(股)製)而測定。表面粗度之測定條件係測定速度：10 μ m，測定距離：1.25mm，尖筆：先端2 μ mR，切除：0.25mm。

【0116】[表 1]

	化合物名	SP值	分子量	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
脂環式 環氧基 化合物	(a-1)	9.69		30	40		30	15	30				40	30	30	30
	(a-2)	9.64								30						
	(a-3)	9.23									30					
	CELLOXIDE 2021P	10.26		10		50	10		10	10			20		10	
氧呔 化合物	OXT101	11.6		20		20	20		20	20	20	30	20			20
	OXT221	8.92												20	20	
	OXBP	10.3			20			35								
	YX8000	9.19	353												40	
環氧丙基 醚系環氧 基化合物	YH300	9.57	260		40	10										
	EPOLIGHT 100E	10.05	218													20
	BPO-20E	10.09	457			20		50				40	20	50		30
	BPO-60E	10.34	561	40			40		40	40		30				
光聚合 起始劑	CPI-101A			0.5	0.5	0.5			0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(d-1)						0.5	0.5								
	IN1010			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	KEMISORB79								0.05							
添加劑	BYK333			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
對聚二甲基矽氧烷之膨脹度				2.5%	2.8%	1.4%	2.5%	1.1%	2.5%	2.0%	3.0%	0.9%	3.2%	4.6%	5.8%	4.0%
物性	黏度[Pa・s]			0.17	0.20	0.16	0.17	1.9	0.17	0.17	0.46	1.4	0.11	0.27	0.14	0.28
硬化性	5%重量減少溫度[℃]			377	372	366	360	372	367	375	389		380	379	385	359
光學 特性	穿透率(400nm)[%]			90.3	87.3	90.4	89.6	80.3	89.3	89.4	89.0	無法 硬化				88.9
成形性	轉印第50次之離型性			○	○	○	○	○	○	○	○		△	×	×	△
	50次轉印後之模具表面粗度[nm]			172	197	161	175	156	176	165	186		199	250	267	254

【0117】上述表1中的縮寫係如以下。

(a-1)：調製例1所獲得的化合物、(3,4,3',4'-二環氧基)雙環己基

(a-2)：調製例2所獲得的化合物、雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚

(a-3)：調製例3所獲得的化合物、2,2-雙(3,4-環氧基環己烷-1-基)丙烷

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

OXT101：3-乙基-3-羥基甲基氧坦、商品名「ARON OXETANEOXT-101」(東亞合成(股)製)

OXT221：雙[1-乙基(3-氧坦基)]甲基醚、商品名「ARON OXETANEOXT-221」(東亞合成(股)製)

OXBP：4,4'-雙[(3-乙基-3-氧坦基)甲氧基甲基]聯苯基、商品名「OXBP」(宇部興產(股)製)

YX8000：氫化雙酚A型環氧基樹脂、商品名「YX8000」(三菱化學(股)製)

YH300：脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物、商品名「YH-300」(新日鐵住金化學(股)製)

EPOLIGHT 100E：脂肪族環氧丙基醚系環氧基化合物、商品名「EPOLIGHT 100E」(共榮社化學(股)製)

BPO-20E：雙酚A型二環氧丙基醚、商品名「RIKARESIN BPO-20E」(新日本理化(股)製)

BPO-60E：雙酚A型二環氧丙基醚、商品名「

RIKARESIN BPO-60E」(新日本理化(股)製)

CPI-101A：光聚合起始劑(光酸發生劑)、商品名「CPI-101A」(San-Apro(股)製)

(d-1)：4-(苯硫基)苯基二苯基鎢 苯基參(五氟苯基)硼酸鹽

IN1010：肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、商品名「Irganox 1010」(BASF公司製)

KEMISORB79：苯并三唑系紫外線吸收劑、商品名「KEMISORB79」(Chemipro Kasei Kaisha,Ltd製)

BYK333：聚醚改質聚二甲基矽氧烷(矽系表面調整劑)、商品名「BYK-333」(BYK-Chemie・Japan(股)製)

【0118】由上述表1，本發明之光硬化性組成物具有優異的硬化性、黏度特性，同時可抑制向聚二甲基矽氧烷的膨脹，即使矽模具重複使用，離型性亦為優異。因此，本發明之光硬化性組成物可維持矽模具之耐久性，可重複使用模具，故經濟性亦為優異。

[產業上之可利用性]

【0119】本發明之光硬化性組成物係用於光學零件之製造中，使用模具而照射紫外線來連續地成形(轉印)的(UV壓印成形)步驟。本發明之硬化物及光學零件係用於作為閃光燈、菲涅耳透鏡等。

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：

105116379

※ 申請日：

105. 5. 26

※IPC 分類：

C08L63/00(2006.01)
 C08G59/24(2006.01)
 C08K5/1525(2006.01)
 C08K5/20(2006.01)
 C08K5/15(2006.01)
 G02B1/04(2006.01)
 G02B3/00(2006.01)
 G02B5/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

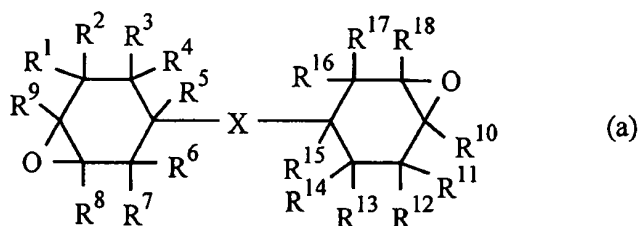
光硬化性組成物、使用其之硬化物及光學零件

【中文】

● 提供一種經濟性優異的光硬化性組成物，其可抑制樹脂所致的模具的膨脹，且可使模具之耐久性提升。

本發明之光硬化性組成物係含有下述成分(A)、成分(B)、成分(C)、及成分(D)，且前述成分(A)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10~50重量%。

成分(A)：下述式(a)所表示的脂環式環氧基化合物



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 係相同或相異，表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子的烴基、或可具有取代基的烷氧基；X表示單鍵或連結基]

成分(B)：Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呋化合物

成分(C)：分子量為250以上的環氧丙基醚系環氧基化合物

成分(D)：光聚合起始劑

【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。

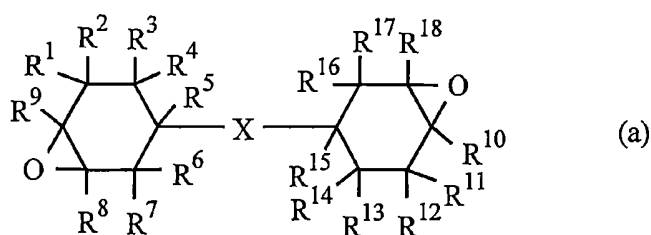
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種光硬化性組成物，其含有下述成分(A)、成分(B)、成分(C)、及成分(D)，且該成分(A)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～50重量%，

成分(A)：下述式(a)所表示的脂環式環氧基化合物



[式中， $R^1 \sim R^{18}$ 係相同或相異，表示氫原子、鹵素原子、可含有氧原子或鹵素原子的烴基、或可具有取代基的烷氧基；X表示單鍵或連結基]；

成分(B)：Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的氧呔化合物；

成分(C)：分子量為250以上的環氧丙基醚系環氧基化合物；

成分(D)：光聚合起始劑。

2. 如請求項1之光硬化性組成物，其中該成分(B)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。
3. 如請求項1或2之光硬化性組成物，其中該成分(C)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量，為10～60重量%。
4. 如請求項1至3中任一項之光硬化性組成物，其中該成

- 分(D)之含量相對於光硬化性組成物所含的光硬化性化合物總量(100重量份)，為0.05～10重量份。
- 5.如請求項1至4中任一項之光硬化性組成物，其中該成分(A)之Fedors之SP值為 $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。
 - 6.如請求項1至5中任一項之光硬化性組成物，其中該成分(C)之Fedors之SP值為 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上。
 - 7.如請求項1至6中任一項之光硬化性組成物，其進一步含有抗氧化劑及/或紫外線吸收劑。
 - 8.如請求項1至7中任一項之光硬化性組成物，其進一步含有表面改質劑。
 - 9.如請求項1至8中任一項之光硬化性組成物，其為光學零件用。
 - 10.一種硬化物，其係將如請求項1至9中任一項之光硬化性組成物硬化而獲得。
 - 11.如請求項10之硬化物，其係使用矽模具而成形。
 - 12.如請求項11之硬化物，其中該矽模具係以聚二甲基矽氧烷作為原料。
 - 13.如請求項10至12中任一項之硬化物，其中該光硬化性組成物之硬化係使用UV-LED(波長：350～400nm)而進行光照射的硬化。
 - 14.一種光學零件，其包含如請求項10至13中任一項之硬化物。
 - 15.如請求項14之光學零件，其為將光擴散或集光的用途。
 - 16.一種光學裝置，其具備如請求項14或15之光學零件。