

(21)申請案號：112106691

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. :

C08F220/30 (2006.01)

C08F228/02 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

C08L41/00 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02B3/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/28 日本

2022-052317

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司(日本)MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：塚田裕以智 TSUKADA, YUICHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

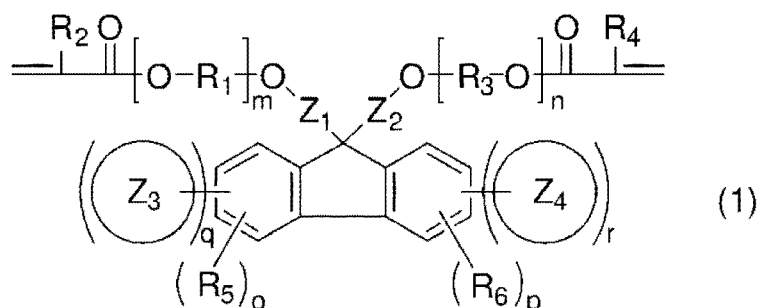
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

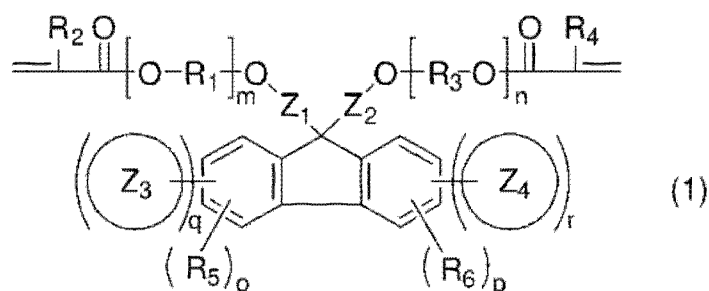
硬化性組成物、硬化物、成形體及光學材料

(57)摘要

[1]一種硬化性組成物，包含具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)、及下述式(1)所表示的化合物(B)；[2]一種硬化物，是使如所述[1]所述的硬化性組成物硬化而成；[3]一種成形體，包含如所述[2]所述的硬化物；以及[4]一種光學材料，包含如所述[3]所述的成形體。



特徵化學式：



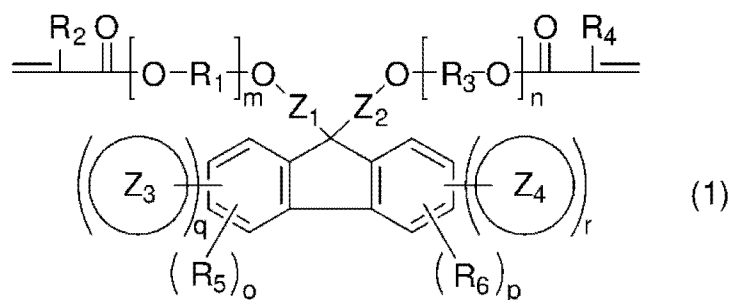
【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、成形體及光學材料

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, MOLDED PRODUCT, AND OPTICAL MATERIAL

【中文】

[1]一種硬化性組成物，包含具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)、及下述式(1)所表示的化合物(B)；[2]一種硬化物，是使如所述[1]所述的硬化性組成物硬化而成；[3]一種成形體，包含如所述[2]所述的硬化物；以及[4]一種光學材料，包含如所述[3]所述的成形體。

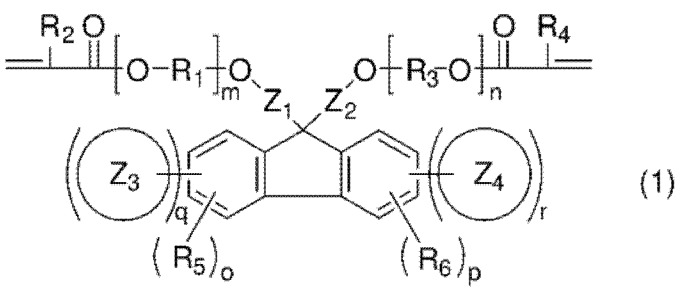


【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、成形體及光學材料

【英文發明名稱】 CURABLE COMPOSITION,CURED PRODUCT,MOLDED PRODUCT,AND OPTICAL MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬化性組成物、硬化物、成形體及光學材料。

【先前技術】

【0002】 先前，作為光學材料，由於折射率的多樣性或溫度、濕度引起的變動小，故較佳地使用玻璃。但是，近年來根據輕量化或低成本化等的要求，逐漸使用樹脂硬化物。

【0003】 例如，為了小型化或薄型化，搭載於智慧型手機上的照相機透鏡模組逐漸使用晶圓級透鏡。在晶圓級透鏡中要求一種折射率高、耐熱性優異的樹脂硬化物。另外，於在玻璃基板上形成樹脂透鏡的所謂混合型的晶圓級透鏡中，為了抑制由殘留應力引起的玻璃基板-樹脂透鏡間的剝離，要求組成物硬化時的硬化收縮率低。

作為獲得折射率更高的樹脂硬化物的方法，於專利文獻 1 或專利文獻 2 中報告了使用含有硫代(甲基)丙烯酸酯等的組成物進行光硬化而獲得的具有透明性的材料的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：國際公開第 98/24761 號

專利文獻 2：日本專利特開平 8-325337 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

然而，關於利用專利文獻 1 及專利文獻 2 所記載的方法獲得的樹脂硬化物，雖然折射率高，但硬化時的收縮率大，與玻璃的接著性存在問題。

【0006】 本發明是鑒於所述情況而成者，提供一種可獲得高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到提高的硬化物的硬化性組成物，以及高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到提高的硬化物、成形體及光學材料。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決所述課題反覆進行了銳意研究。其結果發現，藉由將具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物與具有源自特定的苐系單體的構成單元的化合物組合使用，可提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡，從而完成了本發明。

根據本發明，提供一種以下所示的硬化性組成物、硬化物、成形體及光學材料。

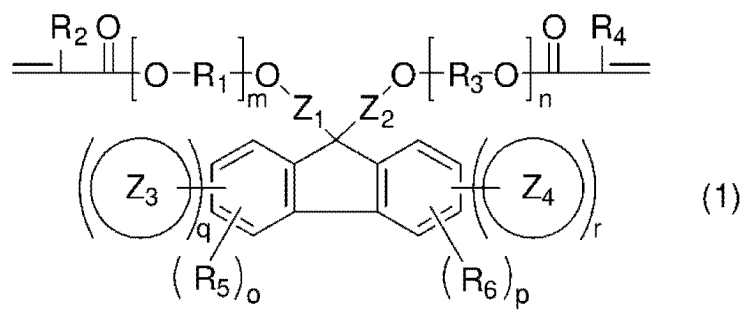
【0008】 [1]

一種硬化性組成物，包含：化合物（A），具有兩個以上的硫

代(甲基)丙烯酸酯基；以及

由下述式（1）所表示的化合物（B）。

[化 1]

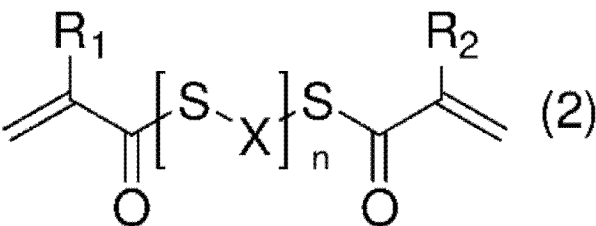


（所述式（1）中，Z₁ 及 Z₂ 分別獨立地表示芳香族碳環或伸烷基，任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代，Z₃ 及 Z₄ 分別獨立地表示芳香族碳環或烷基，任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代，R₁ 及 R₃ 分別獨立地表示碳數 1 以上且 10 以下的伸烷基，R₂ 及 R₄ 分別獨立地表示氫原子或甲基，R₅ 及 R₆ 分別獨立地表示烷基，m 及 n 分別獨立地表示 0 以上的整數，o、p、q 及 r 分別為滿足 o+q ≤ 4、p+r ≤ 4 的關係的 0 以上的整數）

[2]

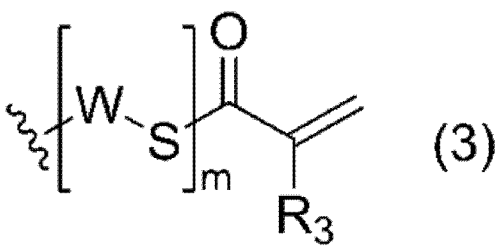
如所述[1]所述的硬化性組成物，其中，所述化合物（A）包含選自下述式（2）所表示的化合物中的至少一種。

[化 2]



(所述式(2)中， n 為 1 以上且 5 以下的整數， R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或甲基， X 為任意的氫原子可經下述式(3)的結構取代的碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基)

[化 3]

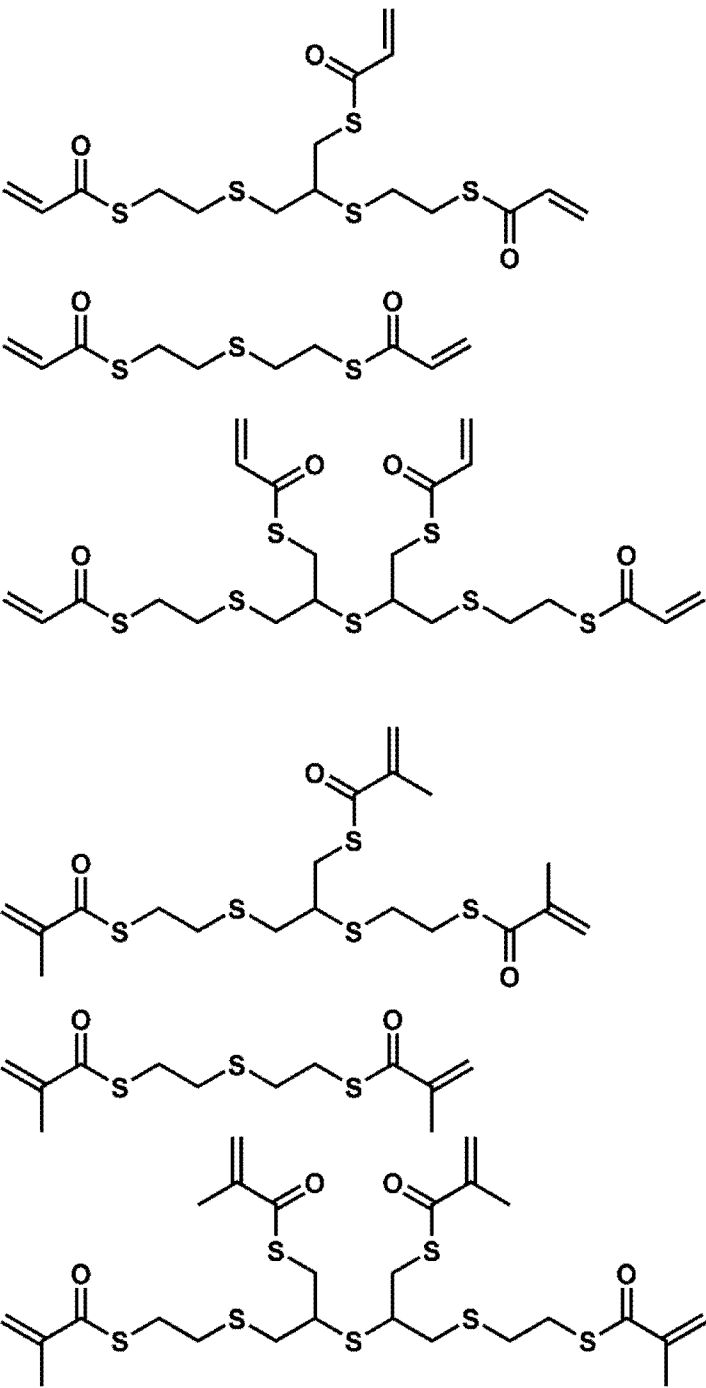


(所述式(3)中， R_3 表示氫原子或甲基，多個 R_3 可分別相同亦可不同， W 表示碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基， m 為 1 以上的整數)

[3]

如所述[1]或[2]所述的硬化性組成物，其中，所述化合物(A)包含選自由下述化學式所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

[化 4]



[4]

如所述[1]至[3]中任一項所述的硬化性組成物，其中，所述硬化性組成物中的所述化合物（B）的含量相對於所述硬化性組成物 100 質量份而為 10 質量份以上且 70 質量份以下。

[5]

如所述[1]至[4]中任一項所述的硬化性組成物，其中，所述化合物（B）包含選自由 9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基苯基)苐、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基)苐、9,9-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苐、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苐、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-甲基苯基)苐、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-甲基苯基]苐、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苐、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苐、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-乙基苯基)苐、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-乙基苯基]苐、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苐、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-二苯基苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-二苯基苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-二苯基苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-二苯基苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-二苯基苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-雙(萘-1-

基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴、及 9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴所組成的群組中的至少一種。

[6]

如所述[1]至[5]中任一項所述的硬化性組成物，更包含聚合起始劑。

[7]

如所述[1]至[6]中任一項所述的硬化性組成物，更包含選自由矽烷偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑及光穩定劑所組成的群組中的至少一種。

[8]

如所述[1]至[7]中任一項所述的硬化性組成物，其中，在將依據日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) Z 8804: 2012 並使用比重瓶測定的、所述硬化性組成物的比重設為 d^1 ，將包含所述硬化性組成物的硬化物的厚度 250 μm 的試驗片的比重設為 d^2 時，由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的所述硬化性組成物的硬化收縮率為 9.0%以下。

[9]

如所述[1]至[8]中任一項所述的硬化性組成物，其能夠用於光學材料。

[10]

一種硬化物，是使如所述[1]至[9]中任一項所述的硬化性組成物硬化而成。

[11]

如所述[10]所述的硬化物，其中，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，所述試驗片的 D 射線 (589.3 nm) 的折

射率 (nD) 為 1.600 以上。

[12]

如所述[10]或[11]所述的硬化物，其中，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，依據美國材料實驗協會 (American Society of Testing Materials, ASTM) D542 測定的所述試驗片的阿貝數 (abbe's number) (vD) 為 20 以上。

[13]

一種成形體，包含如所述[10]至[12]中任一項所述的硬化物。

[14]

一種光學材料，包含如所述[13]所述的成形體。

[15]

如所述[14]所述的光學材料，更包含玻璃基板，

且所述光學材料為所述成形體與所述玻璃基板的積層體。

[16]

如所述[14]或[15]所述的光學材料，其為光學透鏡。

[發明的效果]

【0009】 藉由本發明，可提供一種可獲得高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到提高的硬化物的硬化性組成物、以及高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到提高的硬化物、成形體及光學材料。

【實施方式】

【0010】 以下，基於實施方式對本發明進行說明。本說明書中，

別獨立地表示氫原子或甲基， R_5 及 R_6 分別獨立地表示烷基， m 及 n 分別獨立地表示 0 以上的整數， o 、 p 、 q 及 r 分別為滿足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的關係的 0 以上的整數。

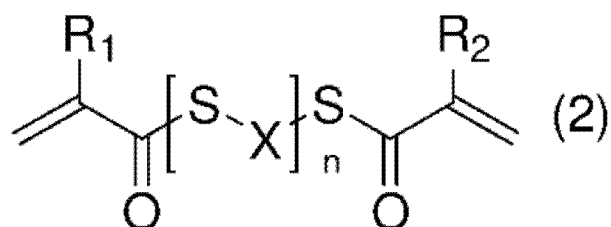
【0013】 藉由本發明的硬化性組成物，可獲得高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到提高的硬化物、成形體及光學材料。

【0014】 以下，對構成本發明的硬化性組成物的各成分進行說明。

【0015】 <化合物 (A)>

化合物 (A) 只要是具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物，則並無特別限定，但就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，較佳為包含選自下述式 (2) 所表示的化合物中的至少一種。

【0016】 [化 6]

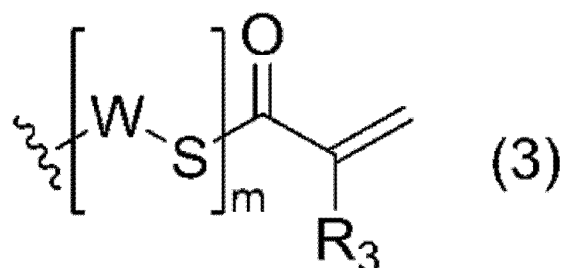


所述式 (2) 中， n 為 1 以上且 5 以下的整數，較佳為 1 以上且 4 以下的整數，更佳為 2 以上且 4 以下的整數， R_1 及 R_2 分別獨

立地表示氫原子或甲基，X 為任意的氫原子可經下述式 (3) 的結構取代的碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基，較佳為任意的氫原子可經下述式 (3) 的結構取代的碳數 2 以上且 4 以下的伸烷基，更佳為任意的氫原子可經下述式 (3) 的結構取代的碳數 2 以上且 3 以下的伸烷基，更佳為任意的氫原子可經下述式 (3) 的結構取代的碳數 2 的伸烷基，進而佳為任意的一個或兩個氫原子可經下述式 (3) 的結構取代的碳數 2 的伸烷基。

另外，所述式 (2) 中，X 較佳為任意的氫原子經下述式 (3) 的結構取代，所述式 (2) 中，更佳為一個或兩個 X 中的一個氫原子經下述式 (3) 的結構取代。

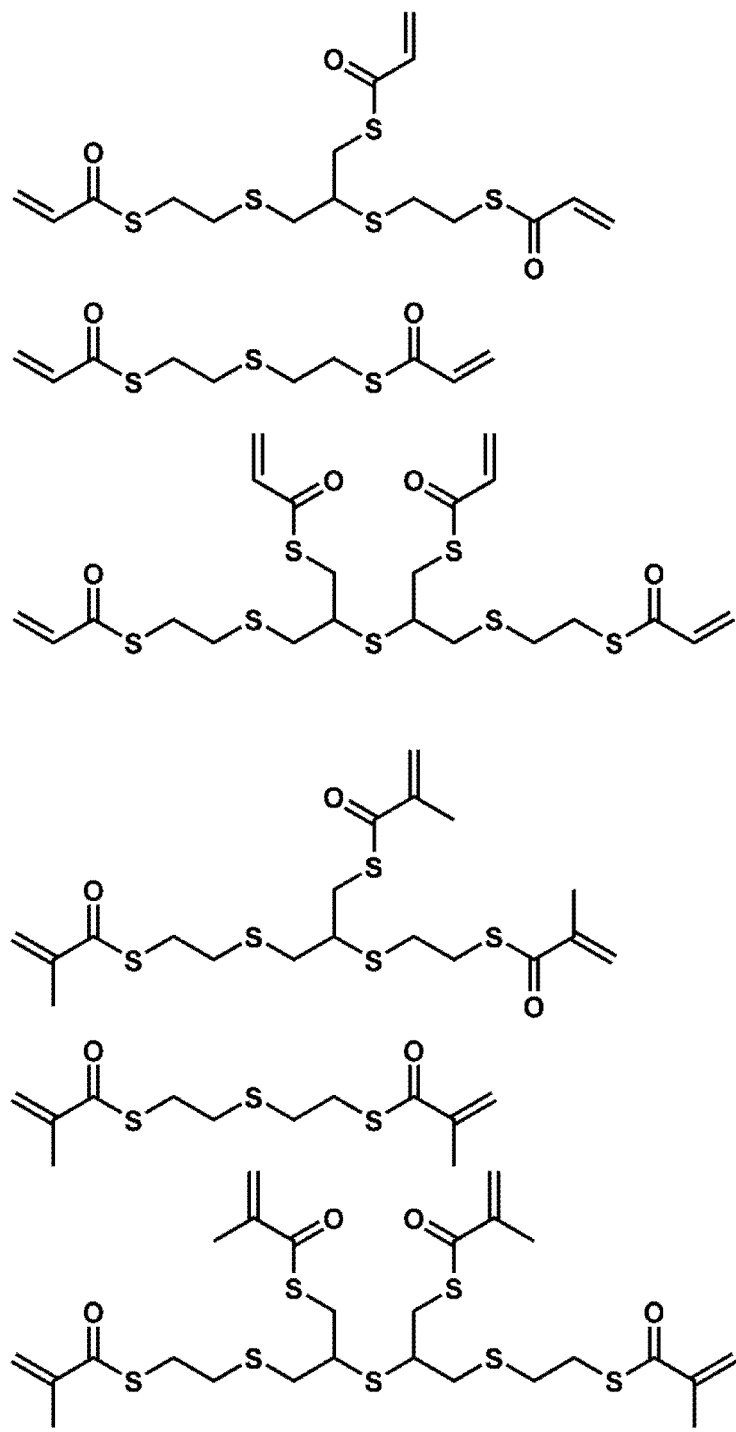
【0017】 [化 7]



所述式 (3) 中，R₃ 表示氫原子或甲基，多個 R₃ 可分別相同亦可不同，W 為碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基，較佳為碳數 1 以上且 3 以下的伸烷基，更佳為碳數 1 或 2 的伸烷基，進而佳為碳數 1 的伸烷基，m 為 1 以上的整數，較佳為 1 以上且 4 以下的整數，更佳為 1 以上且 3 以下的整數，進而佳為 1 或 2，進而佳為 1。

【0018】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，化合物（A）較佳為包含選自由下述化學式所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

【0019】 [化 8]

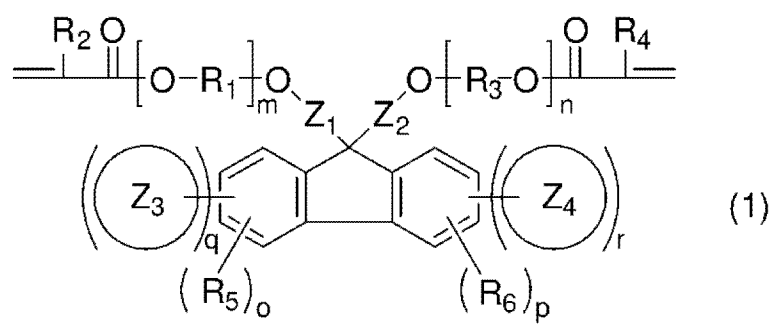


【0020】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，本發明的硬化性組成物中的化合物（A）的含量相對於本發明的硬化性組成物 100 質量份而較佳為 30 質量份以上，更佳為 40 質量份以上，進而佳為 50 質量份以上，進而佳為 55 質量份以上，並且較佳為 90 質量份以下，更佳為 85 質量份以下，進而佳為 80 質量份以下，進而佳為 70 質量份以下，進而佳為 65 質量份以下，進而佳為 60 質量份以下。

【0021】 <化合物（B）>

化合物（B）由下述式（1）表示。

【0022】 [化 9]



所述式（1）中，Z₁ 及 Z₂ 分別獨立地表示芳香族碳環或伸烷基，任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代。Z₁ 及 Z₂ 分別獨立地較佳為苯環、萘環或碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基，更佳為苯環或碳數 1 以上且 3 以下的伸烷基。

所述式（1）中，Z₃ 及 Z₄ 分別獨立地表示芳香族碳環或烷基，

任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代。 Z_3 及 Z_4 分別獨立地較佳為芳香族碳環，更佳為苯環或萘環，進而佳為萘環。

所述式 (1) 中， R_1 及 R_3 分別獨立地表示碳數 1 以上且 10 以下的伸烷基。 R_1 及 R_3 分別獨立地較佳為碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基，更佳為碳數 1 以上且 3 以下的伸烷基，進而佳為碳數 2 以上且 3 以下的伸烷基，進而佳為碳數 2 的伸烷基。

所述式 (1) 中， R_2 及 R_4 分別獨立地表示氫原子或甲基。 R_2 及 R_4 分別獨立地較佳為氫原子。

所述式 (1) 中， R_5 及 R_6 分別獨立地表示烷基。 R_5 及 R_6 分別獨立地較佳為碳數 1 以上且 4 以下的烷基，更佳為碳數 1 或 2 的烷基，進而佳為碳數 1 的烷基。

所述式 (1) 中， m 及 n 分別獨立地表示 0 以上的整數。 m 及 n 分別獨立地較佳為 0 以上且 4 以下的整數，更佳為 0 以上且 2 以下的整數，進而佳為 0 或 1。

在所述式 (1) 中， o 、 p 、 q 及 r 分別為滿足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的關係的 0 以上的整數。 q 及 r 分別獨立地較佳為 0 以上且 2 以下的整數，更佳為 0 或 1。 o 及 p 分別獨立地較佳為 0 以上且 2 以下的整數，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，作為化合物 (B)，較佳為所述式 (1) 所表示的化合物中， Z_1 及 Z_2 為苯環、萘環或碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基， Z_3 及 Z_4 為苯環或萘環， R_1 及 R_3 為碳數 1

以上且 4 以下的伸烷基， R_2 及 R_4 為氫原子或甲基， m 及 n 為 0 以上且 4 以下的整數， q 及 r 為 0 或 1、 o 及 p 為 0 的化合物，更佳為所述式 (1) 所表示的化合物中， Z_1 及 Z_2 為苯環或碳數 1 以上且 3 以下的伸烷基， Z_3 及 Z_4 為萘環， R_1 及 R_3 為碳數 1 以上且 3 以下的伸烷基、 R_2 及 R_4 為氫原子或甲基、 m 及 n 為 0 或 1， q 及 r 為 0 或 1， o 及 p 為 0 的化合物。

【0023】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，作為化合物 (B)，為選自由 9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基苯基)芴、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基)芴、9,9-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)芴、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)芴、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-甲基苯基)芴、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-甲基苯基]芴、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]芴、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]芴、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-乙基苯基)芴、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-乙基苯基]芴、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]芴、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-二苯基芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-二苯基芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯

基氧基丙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙
基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基
苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲
基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧
基丙基)-4,5-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-二
苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-雙(萘-1-基)苄、
9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙
(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)
丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧
基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙
基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙
(萘-1-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)
苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙
(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)
丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧
基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙
基)-1,8-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙
(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-2-基)
苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙
(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)
丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧
基乙基)-3,6-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙

基)-3,6-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)苄、及 9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)苄所組成的群組中的至少一種，更佳為選自由 9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基苯基)苄、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基)苄、9,9-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-2-基)苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)苄、及 9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙

基)-3,6-雙(萘-2-基)苐所組成的群組中的至少一種，進而佳為選自由 9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基)苐、9,9-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苐、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)苐、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-2-基)苐、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)苐、及 9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)苐所組成的群組中的至少一種。

【0024】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，本發明的硬化性組成物中的化合物(B)的含量相對於本發明的硬化性組成物 100 質量份而較佳為 10 質量份以上，更佳為 15 質量份以上，進而佳為 20 質量份以上，進而佳為 30 質量份以上，進而佳為 35 質量份以上，進而佳為 40 質量份以上，並且較佳為 70 質量份以下，更佳為 60 質量份以下，進而佳為 50 質量份以下，進而佳為 45 質量份以下。

【0025】（化合物（B）的合成方法）

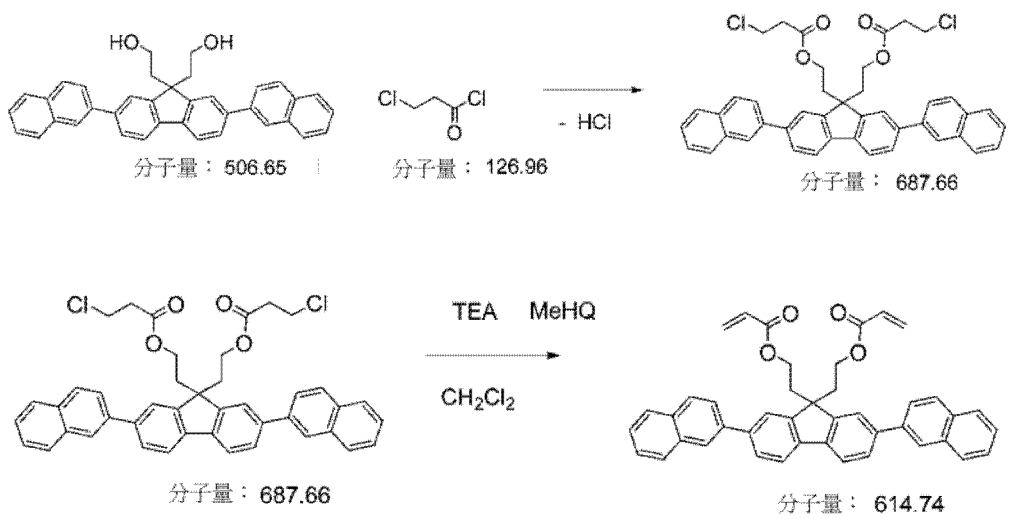
作為化合物（B）的市售品，例如可列舉新中村科學工業股份有限公司製造的二官能丙烯酸酯「A-BPEF」或大阪氣體化學股份有限公司製造的二官能丙烯酸酯「OGSOL EA-0200」或「OGSOL EA-0300」等。

另外，化合物（B）可藉由使用(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸酯基氯等對市售的芴衍生物二醇進行(甲基)丙烯酸酯基酯化來合成。

作為市售的芴衍生物二醇，例如可列舉大阪氣體化學股份有限公司製造的雙苯氧基乙醇芴（bisphenoxyethanolfluorene，BPEF）或雙酚芴（bisphenolfluorene，BPF）等。

另外，可藉由下述合成方案來合成 9,9-雙(2-(甲基)丙烯酸酯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴（DNEOA）。更具體而言，可藉由實施例所記載的合成例 1 的方法來合成。

【0026】 [化 10]



【0027】 <其他成分>

本發明的硬化性組成物亦可包含化合物（A）及化合物（B）以外的其他成分。作為其他成分，例如可列舉聚合起始劑、紫外線吸收劑、樹脂改質劑、內部脫模劑、矽烷偶合劑、抗氧化劑、光穩定劑、加工穩定劑、發藍劑、聚合金屬鈍化劑、阻燃劑、潤滑劑、抗靜電劑、熱線屏蔽劑、螢光染料（包含螢光增白劑）、顏料、光散射劑、增強填充劑、界面活性劑、抗菌劑、塑化劑、相容劑、其他樹脂或彈性體等。該些中，就進一步提高硬化性的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含聚合起始劑。另外，本發明的硬化性組成物較佳為更包含選自由矽烷偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑及光穩定劑所組成的群組中的至少一種。

【0028】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含聚合起始劑。作為聚合起始劑，例如可使用熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑以及併用該些。

作為熱自由基聚合起始劑，例如可列舉：二枯基過氧化物、第三丁基枯基過氧化物、2,5-雙(過氧化第三丁基)2,5-二甲基己烷、2,5-雙(過氧化第三丁基)2,5-二甲基己炔-3、二-第三丁基過氧化物、異丙基枯基-第三丁基過氧化物、雙(α -過氧化第三丁基異丙基)苯等二烷基過氧化物類；1,1-雙(過氧化第三丁基)環己烷、1,1-雙(過氧化第三丁基)3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(過氧化第三丁基)環十二烷、正丁基-4,4-雙(過氧化第三丁基)戊酸酯、乙基-3,3-雙(過

氧化第三丁基)丁酸酯、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧基環壬烷等過氧縮酮類；雙(過氧化第三丁基)間苯二甲酸酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化乙酸第三丁酯等過氧酯類；第三丁基氫過氧化物、第三己基氫過氧化物、枯基氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、二異丙基苯氫過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物等氫過氧化物類；2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等聯苳化合物類；3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷等。

【0029】 作為光自由基聚合起始劑，例如可列舉安息香烷基醚、苳基二甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二苯甲酮、苯甲醯甲酸甲酯、異丙基硫雜蒽酮及該些的兩種以上的混合物等。另外，亦可將該些光自由基聚合起始劑與增感劑一同使用。作為增感劑，例如可列舉蒽醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌、苯并蒽酮、p,p'-四甲基二胺基二苯甲酮、四氯苯醌等羰基化合物；硝基苯、對二硝基苯、2-硝基苐等硝基化合物；蒽、蒎等芳香族烴；二苯基二硫化物等硫化合物；硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、5-硝基-2-胺基甲苯、四氰基乙烯等氮化合物等。

【0030】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，在將本發明的硬化性組成物中的化合物(A)及化合物(B)的合計量設為 100 質量份時，本發明的硬化性組成物中的聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上，進而佳為 1.0 質量份以上，進而佳為 1.5 質量份以上，進而佳為 2.0 質量份以上，進而佳為 2.5 質量

份以上，並且較佳為 10 質量份以下，更佳為 8.0 質量份以下，進而佳為 5.0 質量份以下，進而佳為 4.0 質量份以下。

【0031】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含矽烷偶合劑。作為矽烷偶合劑，例如可列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的鹽酸鹽、三-(三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸酐等。該些矽烷偶合劑例如由信越化學工業股份有限公司等出售，因此能夠容易地自市場獲取。

【0032】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮

性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，在將本發明的硬化性組成物中的化合物(A)及化合物(B)的合計量設為 100 質量份時，本發明的硬化性組成物中的矽烷偶合劑的含量較佳為 0.001 質量份以上，更佳為 0.01 質量份以上，進而佳為 0.1 質量份以上，進而佳為 0.5 質量份以上，並且較佳為 10 質量份以下，更佳為 5.0 質量份以下，進而佳為 3.0 質量份以下，進而佳為 1.5 質量份以下。

【0033】 就進一步提高耐紫外線性的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，例如可列舉二苯甲酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、三嗪系紫外線吸收劑、及苯并噁嗪系紫外線吸收劑等。作為二苯甲酮系紫外線吸收劑，例如可列舉 4-甲氧基-2-羥基二苯甲酮（分子量 228）、4-甲氧基-2-羥基二苯甲酮-5-磺酸（分子量 308）、2,4-二羥基二苯甲酮（分子量 214）、4,4'-二甲氧基-2,2'-二羥基二苯甲酮（分子量 274）、4,4'-二甲氧基-2,2'-二羥基-5,5'-二磺酸二苯甲酮二鈉（分子量 478）、2,2'-4,4'-四羥基二苯甲酮（分子量 246）、羥基甲氧基二苯甲酮磺酸鈉（分子量 376）、八苯酮（分子量 326）、2-羥基-4-間辛氧基-二苯甲酮（分子量 345）、2-羥基-4-正辛氧基二苯甲酮（分子量 326）、雙(5-苯甲醯基-4-羥基-2-甲氧基苯基)甲烷（分子量 468）等。

另外，作為苯并三唑系紫外線吸收劑，例如可列舉 2-(2H-苯并三唑-2-基)-對甲酚（分子量 225）、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚（分子量 448）、2-[5-氯(2H)-苯并三唑

-2-基]-4-甲基-6-(第三丁基)苯酚 (分子量 316)、2,4-二-第三丁基-6-(5-氯-2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)苯酚 (分子量 358)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-第三戊基苯酚 (分子量 352)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 (分子量 323)、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚] (分子量 659)、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'5-二-第三丁基-苯基)-5-氯苯并三唑 (分子量 357)、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑 (分子量 225)、2-(2-羥基-5-辛基苯基)-苯并三唑 (分子量 323) 等。

進而，作為三嗪系紫外線吸收劑，例如可列舉 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(分子量 426)、2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚(分子量 509)、2,4,6-三(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪 (分子量 700)、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己醯基氧基)乙氧基]苯酚 (分子量 512)、聚[1,6-己烷二胺,N,N'-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)-嗎啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪]等。

另外，作為苯并噁嗪系紫外線吸收劑，可列舉 2,2'-(1,4-伸苯基)雙(4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮) (分子量 368)。除此之外，可列舉具有丙二酸酯結構的四乙基-2,2-(1,4-伸苯基-二伸次甲基)-雙丙二酸 (分子量 418)、具有草酸苯胺結構的 2 乙基,2'-乙氧基-草醯胺 (分子量 312) 等。所述成分亦可將兩種以上混合使用。

【0034】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮

性、玻璃接著性及耐紫外線性的性能平衡的觀點而言，在將本發明的硬化性組成物中的化合物（A）及化合物（B）的合計量設為 100 質量份時，本發明的硬化性組成物中的紫外線吸收劑的含量較佳為 0.001 質量份以上，更佳為 0.005 質量份以上，進而佳為 0.01 質量份以上，並且較佳為 1.0 質量份以下，更佳為 0.5 質量份以下，進而佳為 0.2 質量份以下，進而佳為 0.1 質量份以下。

【0035】 就進一步提高耐氧化性的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含抗氧化劑。作為抗氧化劑，例如可列舉三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)苯、N,N-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫桂皮醯胺)、3,5-二-第三丁基-4-羥基-苄基膦酸酯-二乙基酯、三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)異氰脲酸酯及 3,9-雙{1,1-二甲基-2-[β-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷等。

【0036】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性、玻璃接著性及耐氧化性的性能平衡的觀點而言，在將本發明的硬化性組成物中的化合物（A）及化合物（B）的合計量設為 100 質量份時，本發明的硬化性組成物中的抗氧化劑的含量較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.05 質量份以上，進而佳為 0.1 質量份

以上，並且較佳為 5.0 質量份以下，更佳為 2.0 質量份以下，進而佳為 1.0 質量份以下。

【0037】 就進一步提高耐候性的觀點而言，本發明的硬化性組成物較佳為包含光穩定劑，更佳為包含受阻胺系光穩定劑。作為受阻胺系光穩定劑，例如可列舉包含甲基丙烯酸(1,2,2,6,6-五甲基-哌啶-4-基)、癸烷二酸雙(2,2,6,6-四甲基-1(辛氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基氫過氧化物及辛烷的反應產物 70 重量%與聚丙烯 30 重量%者、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]丁基丙二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯及甲基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯與十三烷基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯的混合物、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯與十三烷基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯的混合物等。

【0038】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性、玻璃接著性及耐候性的性能平衡的觀點而言，在將本發明的硬化性組成物中的化合物(A)及化合物(B)的合計量設為 100 質量份時，本發明的硬化性組成物中的受阻胺系光穩定劑的含量較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.03 質量份以上，進而佳為 0.05 質量份以上，並且較佳為 5.0 質量份以下，更佳為 1.0 質量份以下，

進而佳為 0.5 質量份以下，進而佳為 0.2 質量份以下。

【0039】 本發明的硬化性組成物中，在將依據 JIS Z 8804：2012 並使用比重瓶測定的、硬化性組成物的比重設為 d^1 ，將包含本發明的硬化性組成物的硬化物的厚度 250 μm 的試驗片的比重設為 d^2 時，由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的所述硬化性組成物的硬化收縮率較佳為 9.0%以下，更佳為 8.0%以下，進而佳為 7.5%以下，進而佳為 7.0%以下，進而佳為 6.5%以下。所述硬化收縮率的下限值並無特別限定，例如為 0.1%以上，亦可為 1.0%以上，亦可為 3.0%以上，亦可為 4.0%以上，亦可為 5.0%以上。

本實施方式中，包含本發明的硬化性組成物的硬化物的厚度 250 μm 的試驗片例如可藉由如下操作而獲得，即：對於賦予至玻璃基板上的包含硬化性組成物的硬化性膜，以 365 nm 下的曝光量成為 1000 mJ/cm^2 的方式照射紫外線，接著，在氮氣環境下、80 $^{\circ}\text{C}$ 下對所獲得的硬化物加熱 30 分鐘。

【0040】 <硬化性組成物的製造方法>

本發明的硬化性組成物可藉由利用先前公知的方法將化合物 (A)、化合物 (B) 及根據需要的其他成分加以混合而獲得。

【0041】 就進一步提高所獲得的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，在將硬化性組成物的整體設為 100 質量%時，本發明的硬化性組成物中的化合物 (A) 及化合物 (B) 的合計含量較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，並且較

佳為 100 質量%以下。

【0042】 [硬化物]

本發明的硬化物是使本發明的硬化性組成物硬化而成者。由於本發明的硬化物的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到了提高，因此可較佳地用於光學材料。

【0043】 關於本實施方式的硬化物，就進一步提高硬化物的光學特性的觀點而言，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，所述試驗片的 D 射線 (589.3 nm) 的折射率 (nD) 較佳為 1.600 以上，更佳為 1.610 以上，進而佳為 1.620 以上，進而佳為 1.630 以上，進而佳為 1.635 以上，進而佳為 1.638 以上，進而佳為 1.640 以上。所述試驗片的 D 射線 (589.3 nm) 的折射率 (nD) 的上限值並無特別限定，例如為 1.700 以下，可為 1.680 以下，亦可為 1.655 以下，亦可為 1.650 以下，亦可為 1.645 以下。

【0044】 關於本實施方式的硬化物，就進一步提高硬化物的光學特性的觀點而言，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，依據 ASTM D542 測定的所述試驗片的阿貝數 (vD) 較佳為 20 以上，更佳為 25 以上，進而佳為 28 以上，進而佳為 30 以上。所述試驗片的阿貝數 (vD) 的上限值並無特別限定，例如為 45 以下，可為 42 以下，亦可為 39 以下，亦可為 37 以下，亦可為 35 以下，亦可為 33 以下。

【0045】 [成形體]

本發明的成形體為包含本發明的硬化物的成形體，例如可藉

由使本發明的硬化性組成物硬化的同時成形為規定的形狀而獲得。

本發明的成形體包含本發明的硬化物，因此高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到了提高，因此可較佳地用於光學材料。

【0046】 就進一步提高高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡的觀點而言，在將所述成形體的整體設為 100 質量%時，本發明的成形體中的本發明的硬化物的含量較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，進而佳為 97 質量%以上，並且較佳為 100 質量%以下。

【0047】 [光學材料]

本發明的光學材料包含本發明的成形體，例如可藉由使本發明的硬化性組成物硬化的同時成形為規定的形狀而獲得。

本發明的光學材料包含本發明的硬化物或成形體，因此高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到了提高，因此，例如可列舉各種感測器用透鏡、拾取透鏡、投影儀用透鏡、稜鏡、f θ 透鏡、攝像用透鏡、照相機透鏡、導光板、頭戴式顯示器用透鏡、塑膠眼鏡透鏡、護目鏡、視力矯正用眼鏡透鏡、攝像設備用透鏡、液晶投影機用菲涅耳透鏡、雙凸透鏡、隱形眼鏡等各種光學透鏡、發光二極體（light emitting diode，LED）用密封材、光波導、晶圓級光學零件（wafer level optics，WLO）或光波導的接

合中使用的光學用接著劑、光學透鏡等中使用的防反射膜、液晶顯示裝置構件（基板、導光板、膜、片等）中使用的透明性塗層、貼附於車的前玻璃或摩托車的頭盔上的片或膜、透明性基板等。

本發明的光學材料的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到了提高，因此更佳地用作各種光學透鏡。

進而，本發明的光學材料的高折射率、低硬化收縮性及玻璃接著性的性能平衡得到了提高，因此更包含玻璃基板，可較佳地用作本發明的成形體與玻璃基板的積層體，進而，可較佳地用作在玻璃基板上形成樹脂透鏡的、所謂的混合型的光學透鏡。

【0048】 以上，對本發明的實施方式進行了敘述，但該些為本發明的例示，亦可採用所述以外的各種結構。

另外，本發明並不限定於所述實施方式，可達成本發明的目的的範圍內的變形、改良等包含於本發明中。

[實施例]

【0049】 以下，參照實施例等對本實施方式進行詳細說明。再者，本實施方式並不受該些實施例的記載的任何限定。

【0050】 <實施例 1>

（硬化性組成物的製備）

在樣品瓶中，加入作為具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)的 GSTA(60 質量份)、作為化合物(B)的 A-BPEF(40 質量份)、作為聚合起始劑的 Irg184(1-羥基環己基苯基酮，巴斯夫(BASF)公司製造，3 質量份)，使用混合轉子進行混合直

至外觀均一為止，從而獲得硬化性組成物。

【0051】 （硬化膜的製作）

在使用諾維克（Novec）1720（3M 公司製造的氟化矽烷系塗佈劑）進行了脫模處理的 Eagle-XG（康寧（CORNING）公司製造的無鹼玻璃基板，70×70×0.7 mmT）上塗佈 0.5 mL 的硬化性組成物，隔著厚度為 250 μm 的間隔物利用另一張脫模處理後的玻璃基板進行夾持，並利用夾具將端部固定。

使用無電極燈（H 型燈）自所獲得的積層體的單面以 365 nm 下的曝光量為 1000 mJ/cm^2 的方式照射紫外線後，使硬化物自玻璃基板脫模，並在氮氣環境下、80℃ 下對所獲得的硬化物加熱 30 分鐘，從而獲得厚度 250 μm 的硬化膜。

利用下述所示的方法對所獲得的硬化膜的折射率與硬化時的收縮率進行測定。將所獲得的結果示於表 1。

【0052】 < 折射率（nD）及阿貝數（vD）的測定 >

折射率（nD）及阿貝數（vD）依據 ASTM D542，如以下般進行測定。

使用阿貝折射計（DR-M2，愛拓（Atago）股份有限公司製造）對硬化膜的 D 射線（589.3 nm）的折射率（nD）進行測定。使用 RE-3520（D 射線，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為干涉濾光器，使用 RE-1196（一溴化萘，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為中間液，並將樣品溫度設定為 25℃ 來進行測定。

另外，對於硬化膜的 C 射線（波長 656.3 nm）的折射率（nC），

藉由阿貝折射計（愛拓（Atago）股份有限公司製造，DR-M2），使用 RE-3522（C 射線，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為干涉濾光器，使用 RE-1196（一溴化萘，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為中間液，並將樣品溫度設定為 25℃ 來進行測定。

另外，對於硬化膜的 F 射線（波長 486.1 nm）的折射率（ n_F ），藉由折射計（愛拓（Atago）股份有限公司製造，DR-M2），使用 RE-3521（F 射線，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為干涉濾光器，使用 RE-1196（一溴化萘，愛拓（Atago）股份有限公司製造）作為中間液，並將樣品溫度設定為 25℃ 來進行測定。

然後，按照下述式計算出硬化膜的阿貝數。

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

【0053】 <硬化收縮率的測定>

使用比重瓶對硬化性組成物的比重 d^1 進行測定（JIS Z 8804：2012）。另外，藉由阿基米德法（JIS Z 8807：2012）對硬化膜的比重 d^2 進行測定。使用該些比重的值，並藉由下述式算出硬化收縮率（%）。

$$\text{式：硬化收縮率（\%）} = (1 - d^1/d^2) \times 100$$

【0054】 <玻璃接著性的評價>

在使用諾維克（Novec）1720（3M 公司製造的氟化矽烷系塗佈劑）進行了脫模處理的 Eagle-XG（康寧（CORNING）公司製造的無鹼玻璃基板，70×70×0.7 mmT）上塗佈 0.5 mL 的硬化性組成物，隔著厚度為 250 μm 的間隔物利用未進行脫模處理的 Eagle-XG（康寧（CORNING）公司製造的無鹼玻璃基板，70×70×0.7 mmT）進行夾持，並利用夾具將端部固定。

使用無電極燈（H 型燈）自所獲得的積層體的單面以 365 nm 下的曝光量為 1000 mJ/cm² 的方式照射紫外線後，使硬化物自脫模處理玻璃基板脫模，並在氮氣環境下、80℃下加熱 30 分鐘，從而獲得樹脂硬化物/玻璃基板積層體。

基於下述評價基準對所獲得的積層體進行玻璃接著性的評價。將評價結果示於表 1。

（評價基準）

PASS（良）：未觀察到樹脂/玻璃基板界面處的剝離或樹脂的裂紋。

FAIL（差）：觀察到樹脂/玻璃基板界面處的剝離或樹脂的裂紋。

【0055】 <實施例 2～實施例 7 及比較例 1>

除了將硬化性組成物的組成變更為表 1 所示的組成以外，與實施例 1 同樣地進行各評價。將硬化性組成物組成及各種評價結果示於表 1。

【0056】 [表 1]

表 1

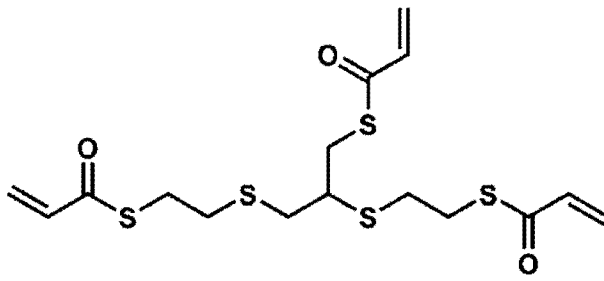
	成分名	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1
硬化性組成物的組成 (質量份)	GSTA	60	80	57	57		60		100
	FSHA					60		60	
	A-BPEF	40	20	38	38	40	40	40	
	DNPOA			5					
	DNEOA				5				
	Irg184	3	3	3	3	3	3	3	3
	KBM-5103						1	1	
	AO-60						0.5	0.5	
	LA-82						0.1	0.1	
	LA-46						0.05	0.05	
硬化物物性	折射率 (nD、25℃)	1.633	1.637	1.640	1.640	1.642	1.630	1.641	1.642
	阿貝數	30	32	31	31	29	31	29	35
	硬化收縮率 (%)	6.7	7.2	6.6	6.6	7.2	6.3	6.9	9.6
	玻璃接著性	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Fail

【0057】 表 1 所示的各成分的詳情如以下所述。

(化合物 (A))

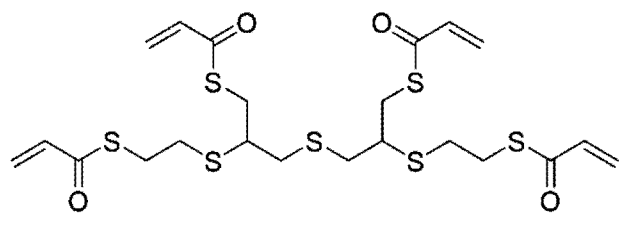
・ GSTA：1,8-雙丙烯醯基硫基-(4-丙烯醯基硫代甲基-3,6-二硫雜辛烷) (參照日本專利特開平 4-29967 號而合成的下述結構的化合物)

[化 11]



・ FSHA：1,11-雙丙烯醯基硫基-(4,8-雙丙烯醯基硫代甲基-3,6,9-三硫十一烷) (參照日本專利特開平 9-132563 號而合成的下述結構的化合物)

[化 12]

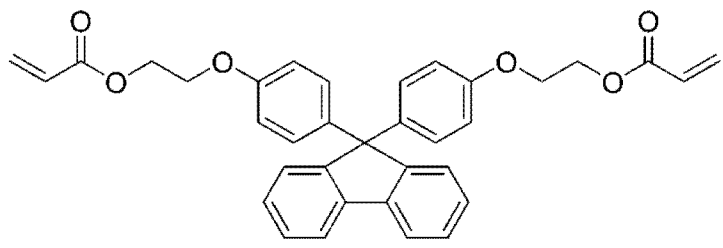


【0058】 (化合物 (B))

・ A-BPEF (苐系丙烯酸酯單體 (9,9-雙(4-(2-丙烯醯基氧基乙

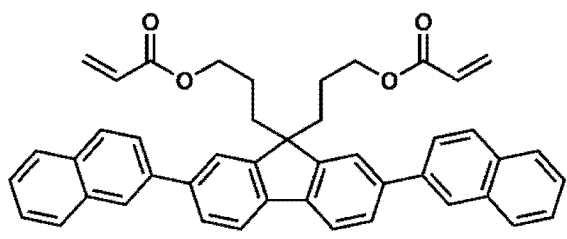
氧基)苯基)芴)，新中村科學股份有限公司製造，下述結構的化合物)

【0059】 [化 13]



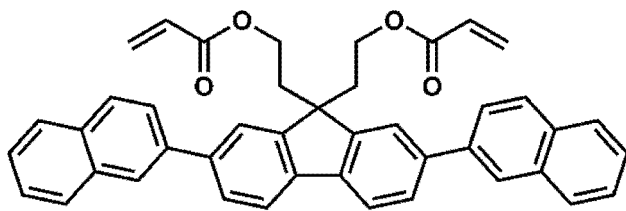
【0060】 · DNPOA (9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴)：參照國際公開第 2021/131942A1 號而合成的下述結構的化合物。

【0061】 [化 14]



【0062】 · DNEOA (9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴)：利用合成例 1 所示的方法合成的下述結構的化合物。

【0063】 [化 15]



【0064】 合成例 1

步驟 (i) 9,9-雙〔2'-(3'-氯丙醯基氧基)乙基〕-2,7-二萘基-2-基-9H-芴的製造

將包含 9,9-雙(2'-羥乙基)-2,7-二萘基-2-基-9H-芴 3.5 g (6.9 mmol)、3-氯丙醯氯 1.93 g (15.2 mmol) 及氯仿 45 g 的混合物加熱至 60℃，並進行 6 小時的加熱攪拌。反應中產生的鹽酸藉由鹼阱進行吸收。然後，藉由蒸發器對反應液進行濃縮，向濃縮物中添加甲苯並將甲苯溶液水洗三次。藉由蒸發器對甲苯溶液進行濃縮並向殘渣中添加二異丙醚，從而獲得經結晶化的固體，藉由過濾分離以無色的結晶的形式獲得目標物 4.28 g。產率為 90%、高效液相層析 (high performance liquid chromatography, HPLC) 純度為 95 Area%、熔點為 107℃。

【0065】 步驟 (ii) 9,9-雙(2'-丙烯醯基氧基乙基)-2,7-二萘基-2-基-9H-芴的製造

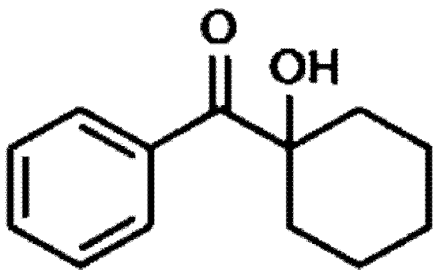
在 2℃ (冰浴) 下，將包含三乙胺 1.0 g (9.9 mmol) 及氯仿 3.0 g 的混合物歷時 5 分鐘添加至包含 9,9-雙〔2'-(3'-氯丙醯基氧基)乙基〕-2,7-二萘基-2-基-9H-芴 3.03 g (4.4 mmol)、甲基對苯二酚 15 mg 及二氯甲烷 25 g 的混合物中。然後，在室溫下攪拌一夜，

利用蒸餾水將二氯甲烷溶液清洗至成為中性為止。將二氯甲烷層分液，並利用蒸發器進行濃縮，向殘渣中添加甲醇進行結晶化，對結晶進行過濾分離，從而以 2.58 g 的無色的結晶的形式獲得目標物。產率為 95%、HPLC 純度為 97.5 Area%、熔點為 142℃。

【0066】（其他成分）

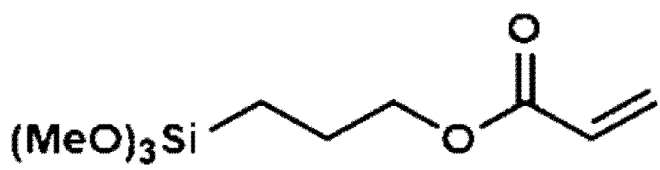
• Irg184：聚合起始劑（1-羥基環己基苯基酮，巴斯夫（BASF）公司製造，下述結構的化合物）

[化 16]



• KBM-5103：矽烷偶合劑（3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，信越化學工業股份有限公司製造，下述結構的化合物）

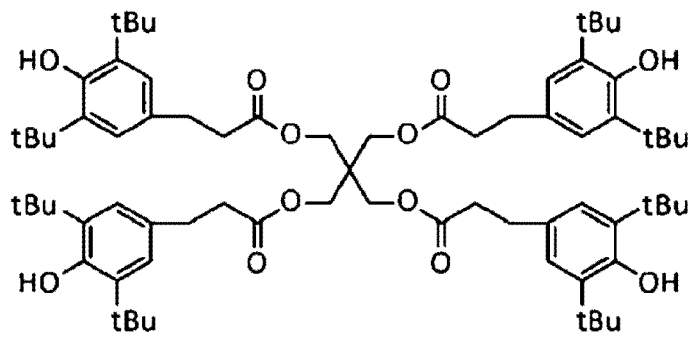
[化 17]



• AO-60：抗氧化劑（季戊四醇-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥

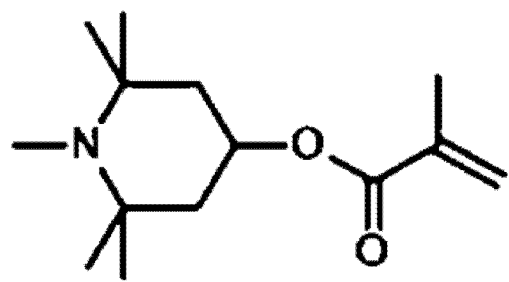
基苯基)丙酸酯]，艾迪科（ADEKA）股份有限公司製造，下述結構的化合物）

[化 18]



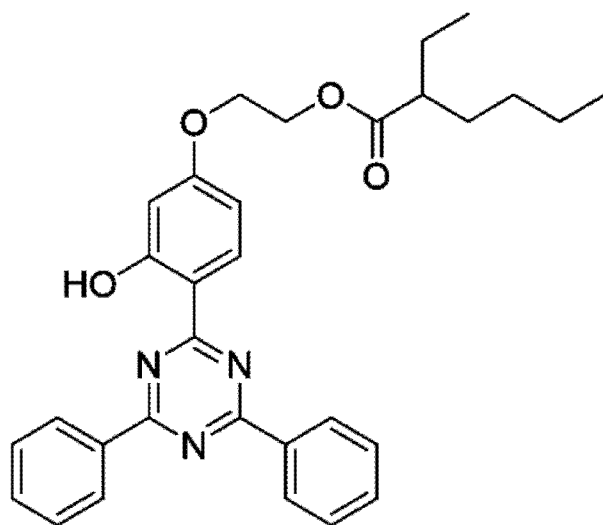
・ LA-82：受阻胺系光穩定劑（甲基丙烯酸(1,2,2,6,6-五甲基-哌啶-4-基)，艾迪科（ADEKA）股份有限公司製造，下述結構的化合物）

[化 19]



・ LA-46：紫外線吸收劑（2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己醯氧基)乙氧基]苯酚，下述結構的化合物，艾迪科（ADEKA）股份有限公司製造）

[化 20]



【0067】 本申請案主張以 2022 年 3 月 28 日提出申請的日本專利申請案特願 2022-052317 號為基礎的優先權，並將其揭示的全部內容併入至本申請案中。

【符號說明】

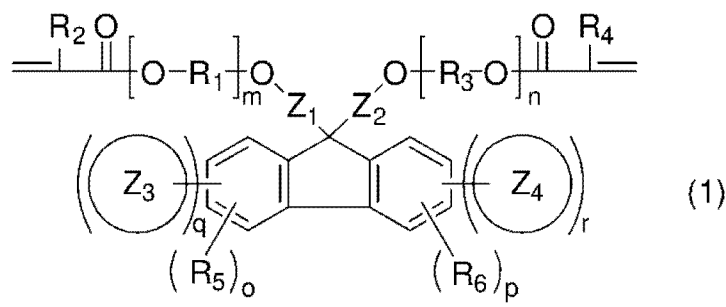
【0068】

無

【發明申請專利範圍】

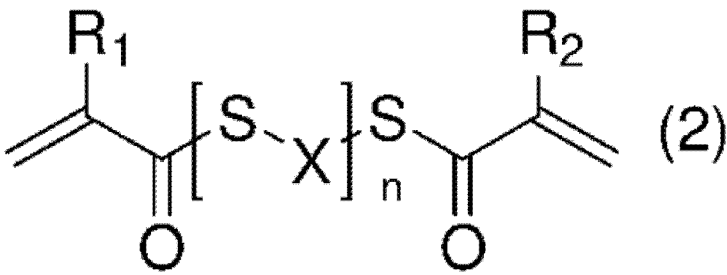
【請求項1】 一種硬化性組成物，包含：化合物（A），具有兩個以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基；以及

由下述式（1）所表示的化合物（B）；

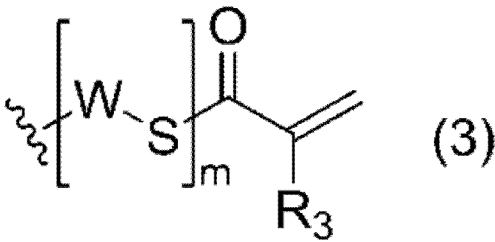


（所述式（1）中，Z₁及 Z₂ 分別獨立地表示芳香族碳環或伸烷基，任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代，Z₃及 Z₄ 分別獨立地表示芳香族碳環或烷基，任意的氫原子可經烷基或烷氧基取代，R₁及 R₃ 分別獨立地表示碳數 1 以上且 10 以下的伸烷基，R₂及 R₄ 分別獨立地表示氫原子或甲基，R₅及 R₆ 分別獨立地表示烷基，m及 n 分別獨立地表示 0 以上的整數，o、p、q 及 r 分別為滿足 o+q ≤ 4、p+r ≤ 4 的關係的 0 以上的整數）。

【請求項2】 如請求項 1 所述的硬化性組成物，其中，所述化合物（A）包含選自下述式（2）所表示的化合物中的至少一種；

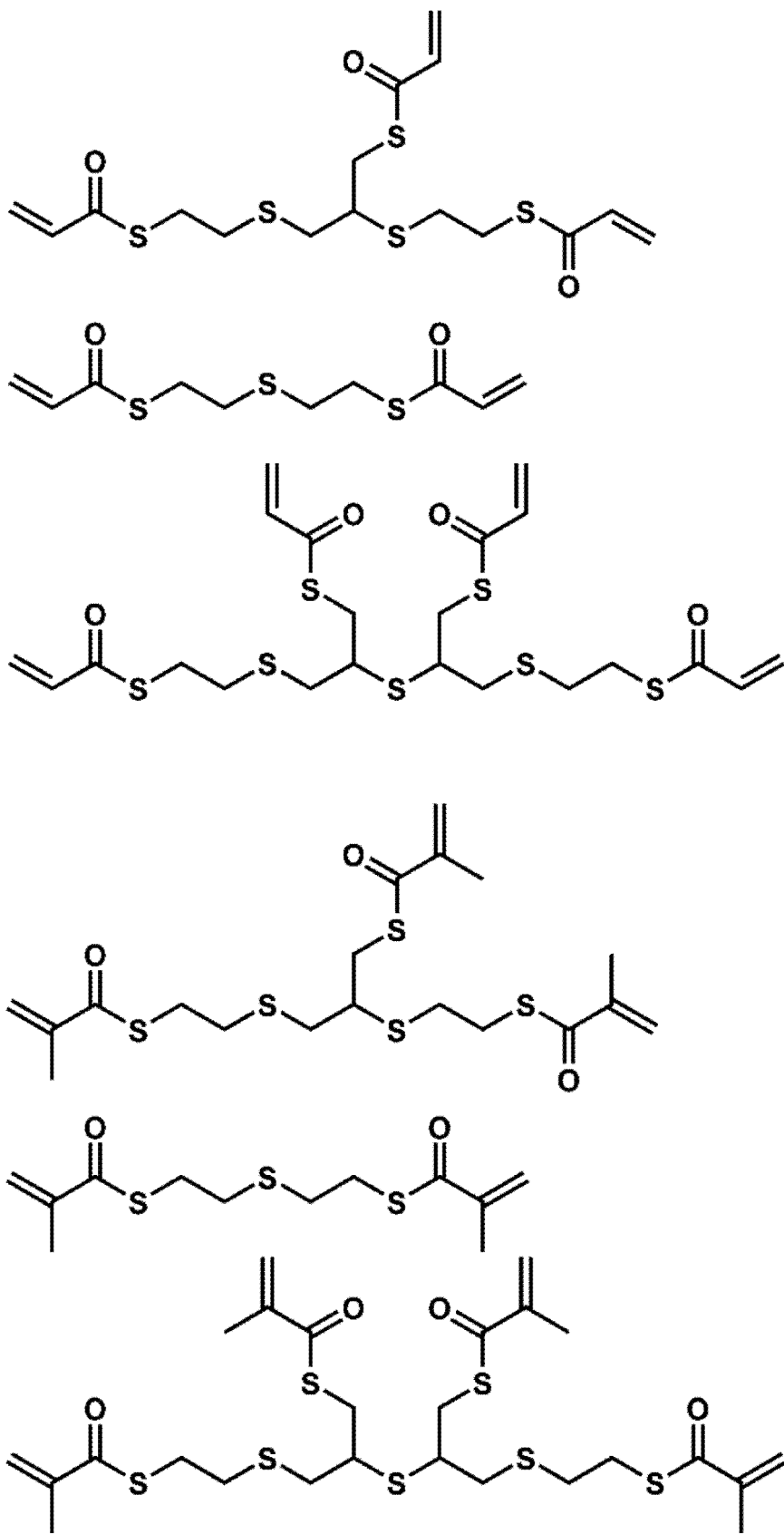


(所述式(2)中， n 為 1 以上且 5 以下的整數， R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或甲基， X 為任意的氫原子可經下述式(3)的結構取代的碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基)



(所述式(3)中， R_3 表示氫原子或甲基，多個 R_3 可分別相同亦可不同， W 表示碳數 1 以上且 4 以下的伸烷基， m 為 1 以上的整數)。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，其中，所述化合物(A)包含選自由下述化學式所表示的化合物所組成的群組中的至少一種；



【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，其中，所述

硬化性組成物中的所述化合物(B)的含量相對於所述硬化性組成物 100 質量份而為 10 質量份以上且 70 質量份以下。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，其中，所述化合物(B)包含選自由 9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基苯基)苄、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基)苄、9,9-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-雙(4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-甲基苯基)苄、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯基氧基-3-乙基苯基)苄、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3-乙基苯基]苄、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苄、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-二苯基苄、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-二苯基苄、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙

基)-4,5-二苯基芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-1-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-1,8-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-2,7-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-3,6-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴、9,9-雙(3-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴、及 9,9-雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙基)-4,5-雙(萘-2-基)芴所組成的群組中的至少一種。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，更包含聚合起始劑。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，更包含選自由矽烷偶合劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑及光穩定劑所組成的群組中的至少一種。

【請求項8】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，其中，在將依據日本工業標準 Z 8804：2012 並使用比重瓶測定的所述硬化性組成物的比重設為 d^1 ，將包含所述硬化性組成物的硬化物的厚度 250 μm 的試驗片的比重設為 d^2 時，由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的所述硬化性組成物的硬化收縮率為 9.0%以下。

【請求項9】 如請求項 1 或 2 所述的硬化性組成物，其能夠用於光學材料。

【請求項10】 一種硬化物，是使如請求項 1 至 9 中任一項所述的硬化性組成物硬化而成。

【請求項11】 如請求項 10 所述的硬化物，其中，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，所述試驗片的 D 射線（589.3 nm）的折射率（nD）為 1.600 以上。

【請求項12】 如請求項 10 或 11 所述的硬化物，其中，在製作包含所述硬化物的厚度 250 μm 的試驗片時，依據美國材料實驗協會 D542 測定的所述試驗片的阿貝數（vD）為 20 以上。

【請求項13】 一種成形體，包含如請求項 10 至 12 中任一項所述的硬化物。

【請求項14】 一種光學材料，包含如請求項 13 所述的成形體。

【請求項15】 如請求項 14 所述的光學材料，更包含玻璃基板，
且

所述光學材料為所述成形體與所述玻璃基板的積層體。

【請求項16】 如請求項 14 或 15 所述的光學材料，其為光學透
鏡。