

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6500399号
(P6500399)

(45) 発行日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)

(24) 登録日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 220/30 (2006.01) CO8F 220/30
GO2B 1/04 (2006.01) GO2B 1/04

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-233507 (P2014-233507)
 (22) 出願日 平成26年11月18日 (2014. 11. 18)
 (65) 公開番号 特開2016-98248 (P2016-98248A)
 (43) 公開日 平成28年5月30日 (2016. 5. 30)
 審査請求日 平成29年10月20日 (2017. 10. 20)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74) 代理人 100165179
 弁理士 田▲崎▼ 聡
 (74) 代理人 100152146
 弁理士 伏見 俊介
 (74) 代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳
 (72) 発明者 松村 一成
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社内

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、硬化物、光学部材、レンズ及びカメラモジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性単量体成分 (X) 及び重合開始剤 (E) を含有する硬化性樹脂組成物であって、

ラジカル重合性単量体成分 (X) は、

下記一般式 (1) で示されるフルオレン骨格を有する (メタ) アクリレート (A)、

フェニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート (B)、並びに、

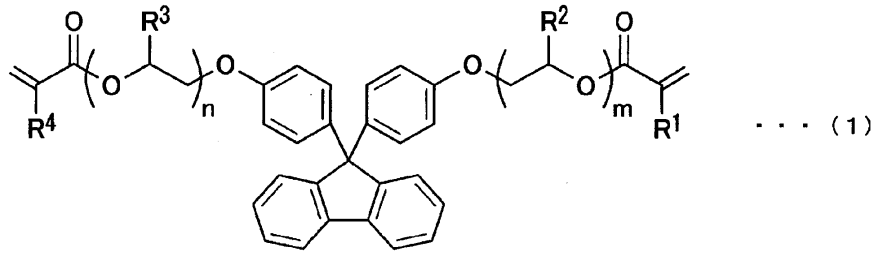
ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート及びフェノキシエチルメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種のメタクリレート (C) を含み、

ラジカル重合性単量体成分 (X) の総量 100 質量% 中、前記 (メタ) アクリレート (A) の含有量が 50 ~ 90 質量% であり、前記フェニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート (B) の含有量が 5 ~ 45 質量% であり、前記メタクリレート (C) の含有量が 5 ~ 45 質量% であり、

ラジカル重合性単量体成分 (X) の総量 100 質量部 に対して、前記重合開始剤 (E) の含有量が 0.05 ~ 10 質量部 であり、

当該硬化性樹脂組成物の総量 100 質量% 中、ラジカル重合性単量体成分 (X) 及び重合開始剤 (E) の含有量の合計が 95 質量% 以上である、硬化性樹脂組成物。

【化 1】



式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々独立に、水素原子またはメチル基であり、
 m は 0 ~ 5 の整数を示し、 n は 0 ~ 5 の整数を示す。

10

【請求項 2】

酸化防止剤 (F) をさらに含有する、請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物が硬化した、硬化物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の硬化物からなる、光学部材。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の硬化物からなる、レンズ。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のレンズを備える、カメラモジュール。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物、硬化物、光学部材、レンズ及びカメラモジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光学デバイスの表面実装化への要望が高まっており、携帯電話用のカメラモジュールに使用されるレンズ等の耐リフロー化が求められている。

30

携帯電話用のカメラモジュールには、通常、屈折率の異なる複数枚のレンズが使用され、高屈折率のレンズの材料にはフルオレン系ポリエステル樹脂が主に用いられている。

しかし、フルオレン系ポリエステル樹脂は熱可塑性樹脂であるため、はんだリフロー時の熱によって溶融しやすかった。

【0003】

フルオレン系材料の熱溶融を改善する手法としては、フルオレン系ジ(メタ)アクリレートを用いて、樹脂材料中に架橋構造を導入する手法が知られている。

例えば、特許文献 1 には、フルオレン系ジ(メタ)アクリレートと、該フルオレン系ジ(メタ)アクリレートを溶解するモノマー(例えばスチレン、ベンジルメタクリレートなど)とを含有するプラスチックレンズ材料が開示されている。特許文献 1 によれば、該プラスチックレンズ材料をラジカル重合することで、耐熱性、表面硬度、耐薬品性及び透明性に優れ、1.60 以上の屈折率を有するプラスチックレンズが得られるとしている。

40

また、特許文献 2 には、フルオレン系ジ(メタ)アクリレート及びフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートを含有する光学材料用樹脂組成物が開示されている。特許文献 2 によれば、該光学材料用樹脂組成物の硬化物は高屈折率であり、透明性にも優れるため、プラスチックレンズに使用できるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 4 - 3 2 5 5 0 8 号公報

50

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 9 4 9 8 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

プラスチックレンズ等の光学部材の材料となる樹脂組成物には、成形性に適した粘度を有することが求められる。また、該樹脂組成物を硬化してなる硬化物には、耐リフロー性に優れることはもちろんのこと、高屈折率であり、透明性に優れることが求められる。加えて、高温環境下においても硬化物が変形しにくいようにするために、硬化物にはガラス転移点が高いことも望まれる。

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に記載のプラスチックレンズ材料は、粘度、得られるレンズの屈折率及びガラス転移点の全てを必ずしも満足するものではなかった。

特許文献 2 に記載の光学材料用樹脂組成物の場合、得られるレンズ等の硬化物の屈折率は 1.606 以下と低く、該光学材料用樹脂組成物からは必ずしも高屈折率のレンズを得ることができなかった。また、硬化物のガラス転移点も低い。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、成形性に適した粘度を有し、得られる硬化物が高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有する硬化性樹脂組成物とその硬化物、並びにその硬化物を用いたレンズ等の光学部材、該レンズを備えたカメラモジュールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は以下の態様を有する。

[1] ラジカル重合性単量体成分 (X) 及び重合開始剤 (E) を含有する硬化性樹脂組成物であって、

ラジカル重合性単量体成分 (X) は、

下記一般式 (1) で示されるフルオレン骨格を有する (メタ) アクリレート (A)、

フェニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート (B)、並びに、

ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート及びフェノキシエチル (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の (メタ) アクリレート (C) を含み、

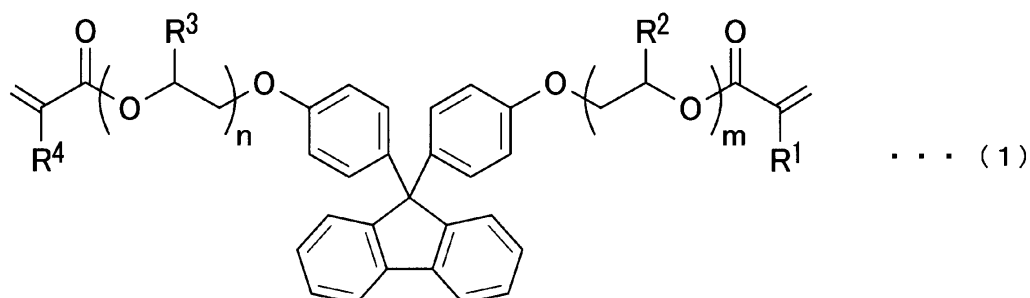
ラジカル重合性単量体成分 (X) の総量 100 質量%中、前記 (メタ) アクリレート (A) の含有量が 50 ~ 90 質量%であり、前記フェニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート (B) の含有量が 5 ~ 45 質量%であり、前記 (メタ) アクリレート (C) の含有量が 5 ~ 45 質量%であり、

ラジカル重合性単量体成分 (X) の総量 100 質量部に対して、前記重合開始剤 (E) の含有量が 0.05 ~ 10 質量部であり、

当該硬化性樹脂組成物の総量 100 質量%中、ラジカル重合性単量体成分 (X) 及び重合開始剤 (E) の含有量の合計が 95 質量%以上である、硬化性樹脂組成物。

【0009】

【化 1】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々独立に、水素原子またはメチル基であり、 m は 0 ~ 5 の整数を示し、 n は 0 ~ 5 の整数を示す。

【 0 0 1 1 】

[2] 酸化防止剤 (F) をさらに含有する、[1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] [1] または [2] に記載の硬化性樹脂組成物が硬化した、硬化物。

[4] [3] に記載の硬化物からなる、光学部材。

[5] [3] に記載の硬化物からなる、レンズ。

[6] [5] に記載のレンズを備える、カメラモジュール。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、成形性に適した粘度を有し、得られる硬化物が高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有する硬化性樹脂組成物とその硬化物、並びにその硬化物を用いたレンズ等の光学部材、該レンズを備えたカメラモジュールを提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 本発明の硬化物からなるカメラレンズを備えたカメラモジュールの一実施形態を示す断面図である。

【 図 2 】 実施例におけるリフロー試験の温度プロファイルを示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

20

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルの総称である。「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の総称であり、一般式： $CH_2 = C(R) - C(=O) -$ [R は水素原子またはメチル基を示す。] で表される。

また、本発明において、「成形品」とは、本発明の硬化性樹脂組成物が硬化したものである。

【 0 0 1 5 】

30

「硬化性樹脂組成物」

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性単量体成分 (X) 及び重合開始剤 (E) を含有する。

硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤 (F) をさらに含有することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

< ラジカル重合性単量体成分 (X) >

ラジカル重合性単量体成分 (X) は、以下に示す (メタ)アクリレート (A) (以下、「(A) 成分」という。) と、フェニルフェノキシエチル (メタ)アクリレート (B) (以下、「(B) 成分」という。) と、(メタ)アクリレート (C) (以下、「(C) 成分」という。) とを含む。

40

ラジカル重合性単量体成分 (X) は、以下に示すラジカル重合性単量体 (D) (以下、「(D) 成分」という。) を含んでいてもよい。

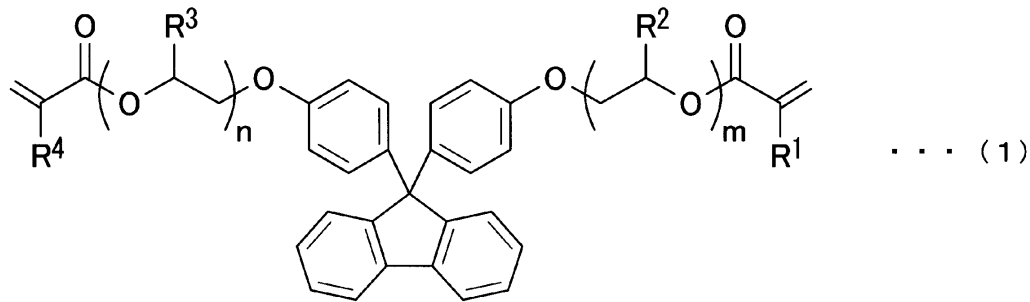
【 0 0 1 7 】

((A) 成分)

(A) 成分は、下記一般式 (1) で示されるフルオレン骨格を有する (メタ)アクリレートである。(A) 成分は、硬化物の屈折率やガラス転移点を高めたり、硬化物の耐リフロー性を向上させたりする成分である。

【 0 0 1 8 】

【化 2】



10

【0019】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は各々独立に、水素原子またはメチル基である。硬化物の耐熱安定性が高まる観点から R^1 及び R^4 は水素原子が好ましく、硬化物の屈折率がより高まる観点から R^2 及び R^3 は水素原子が好ましい。

式(1)中、 m は0～5の整数を示し、 n は0～5の整数を示す。 m 及び n がそれぞれ5以下の整数であれば、硬化物の屈折率やガラス転移点が高くなる。硬化性樹脂組成物の粘度が成形性に適した値となり、成形性が向上することから、 m 及び n はそれぞれ1～2の整数が好ましい。

【0020】

(A)成分としては市販品を用いることができる。(A)成分の市販品としては、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がいずれも水素原子であり、 m 及び n がいずれも1の化合物である大阪ガスケミカル株式会社製の「商品名：オグソールEA-0200」や、新中村化学工業株式会社製の「商品名：A-BPEF」などが挙げられる。

20

【0021】

(A)成分の含有量は、ラジカル重合性単量体成分(X)の総量100質量%中、50～90質量%である。下限値は、55質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、60質量%超がさらに好ましく、65質量%以上が特に好ましい。上限値は、85質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。(A)成分の含有量が多くなるほど硬化物の屈折率及びガラス転移点が高くなる傾向なり、(A)成分の含有量が少なくなるほど硬化性樹脂組成物の粘度が低くなる傾向にある。(A)成分の含有量が50質量%以上であれば、硬化物の屈折率及びガラス転移点が高まる。特に、(A)成分の含有量が60質量%超であれば、硬化物のガラス転移点が高まる。一方、(A)成分の含有量が90質量%以下であれば、粘度が高くなりすぎるのを抑制でき、硬化性樹脂組成物の成形性が良好なものとなる。

30

【0022】

((B)成分)

(B)成分は、フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートである。(A)成分と(B)成分とを併用することで(A)成分が溶解しやすくなり、硬化性樹脂組成物の粘度が成形性に適した値となる。加えて、硬化物の屈折率も向上する。

【0023】

フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートとしては、オルトフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、メタフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、硬化性樹脂組成物の粘度を成形性により適した値にしやすいため、オルトフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

40

これらフェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】

(B)成分の含有量は、ラジカル重合性単量体成分(X)の総量100質量%中、5～45質量%である。下限値は、8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく

50

、15質量%超がさらに好ましい。上限値は、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、30質量%未満がさらに好ましく、25質量%以下が特に好ましい。
 (B)成分の含有量が多くなるほど硬化物の屈折率が高くなる傾向にあり、(B)成分の含有量が少なくなるほど硬化物のガラス転移点が高くなる傾向にある。(B)成分の含有量が5質量%以上であれば、粘度が高くなりすぎるのを抑制でき、硬化性樹脂組成物の成形性が良好なものとなる。また、硬化物の屈折率が高まる。一方、(B)成分の含有量が45質量%以下であれば、硬化物のガラス転移点が高まる。特に、(B)成分の含有量が30質量%未満であれば、硬化物のガラス転移点が高い高まる。

【0025】

((C)成分)

(C)成分は、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリレートである。硬化性樹脂組成物が(C)成分を含有することで粘度が成形性に適した値となる。加えて、硬化物の屈折率も向上する。

(C)成分としては、硬化物のガラス転移点が高い高まる観点から、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートが特に好ましい。

【0026】

(C)成分の含有量は、ラジカル重合性単量体成分(X)の総量100質量%中、5~45質量%である。下限値は、8質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%超がさらに好ましい。上限値は、35質量%以下が好ましく、35質量%未満がより好ましく、30質量%未満がさらに好ましく、25質量%以下が特に好ましい。
 (C)成分の含有量が多くなるほど硬化物のガラス転移点が高くなる傾向にあり、(C)成分の含有量が少なくなるほど硬化物の屈折率が高くなる傾向にある。(C)成分の含有量が5質量%以上であれば、粘度が高くなりすぎるのを抑制でき、硬化性樹脂組成物の成形性が良好なものとなる。また、硬化物のガラス転移点が高まる。一方、(C)成分の含有量が45質量%以下であれば、硬化物の屈折率が高まる。特に、(C)成分の含有量が30質量%未満であれば、硬化物の屈折率が高い高まる。

【0027】

((D)成分)

(D)成分は、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分以外のラジカル重合性単量体である。硬化性樹脂組成物が(D)成分を含有することで粘度をより調整しやすくなる。加えて、硬化物のガラス転移点もより向上しやすくなる。

(D)成分としては、単官能の(メタ)アクリルモノマー、多官能の(メタ)アクリルモノマー、(メタ)アクリルモノマー以外のビニル基含有モノマー(その他のビニル基含有モノマー)、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン化合物などが挙げられる。

【0028】

単官能の(メタ)アクリルモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、コハク酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、マレイン酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、フタル酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸2-(メタ)アクリロイルオキシエチル等のカルボキシル基を含有する(メタ)アクリルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

ート等の脂環式構造を含有する(メタ)アクリルモノマー；フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェニルフェノキシ(メタ)アクリレート等の芳香環構造を含有する(メタ)アクリルモノマー；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシ(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等のヘテロ環構造を含有する(メタ)アクリルモノマー；3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリロイルモルフォリンなどが挙げられる。

これら単官能の(メタ)アクリルモノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0029】

多官能の(メタ)アクリルモノマーの具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナングリオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ポリカーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレート等の2官能の(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート等の3官能の(メタ)アクリレート；ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート等の4官能の(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の5官能の(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の6官能の(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これら多官能の(メタ)アクリルモノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】

その他のビニル基含有モノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマー；アクリロニトリル等のシアン化ビニル系モノマー；酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマーなどが挙げられる。

これらその他のビニル基含有モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン化合物は、分子内にラジカル重合性基を1つ有するトリアルコキシシラン化合物を含むアルコキシシラン化合物を縮合反応することで得られる。

ラジカル重合性基を1つ有するトリアルコキシシラン化合物としては、例えば3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシランなどが挙げられる。(B)成分との相溶性や共重合性に優れる観点から、ラジカル重合性基としては(メタ)アクリロイル基が好ましく、このようなラジカル重合性基を分子内に1つ有するトリアルコキシシラン化合物としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

10

20

30

40

50

、 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン化合物としては市販品を用いることができる。ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン化合物の市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の「商品名：AC-SQTA-100」、「商品名：AC-SQSI-20」、「商品名：MAC-SQTM-100」、「商品名：MAC-SQSI-20」などが挙げられる。

これらラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0032】

(D)成分の含有量は、ラジカル重合性単量体成分(X)の総量100質量%中、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。上述したように、硬化性樹脂組成物が(D)成分を含有することで粘度や硬化物のガラス転移点を調整しやすくなるが、(D)成分の含有量が多くなるほど硬化物の屈折率が低下する傾向にある。(D)成分の含有量が40質量%以下であれば、硬化物の屈折率を維持しつつ、ガラス転移点を高めたり、硬化性樹脂組成物の粘度を成形性に適した値に調整したりしやすくなる。

【0033】

<重合開始剤(E)>

重合開始剤(E)としてはラジカル重合開始剤が挙げられ、例えば光重合開始剤、熱重合開始剤、レドックス重合に用いられる過酸化物などが挙げられる。重合開始剤(E)の種類は重合方法に応じて適宜選択することができる。

【0034】

光重合開始剤は光重合に用いられるラジカル重合開始剤である。光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン型化合物；t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン型化合物；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン}、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等のアルキルフェノン型化合物；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン型化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド等のアシルフォスフィンオキシサイド型化合物；フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル等のフェニルグリオキシレート型化合物などが挙げられる。これらの中でも、硬化物が着色するのを抑制できる点で、アルキルフェノン型化合物が好ましく、その中でも特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましい。また、硬化物の内部まで十分に硬化しやすくなることから、アシルフォスフィンオキシサイド型化合物を併用することが好ましく、その中でも特に、硬化物の着色を抑制できる点で、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドが好ましい。

これら光重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

熱重合開始剤は熱重合に用いられるラジカル重合開始剤であり、熱重合開始剤としては例えば有機過酸化物、アゾ化合物などが挙げられる。

有機過酸化物の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシサイド等のケトンパーオキシサイド；1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキ

10

20

30

40

50

サン、1, 1 - ジ (t - ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン等のパーオキシケタール；1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p - メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；ジクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ (2 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等のパーオキシエステルなどが挙げられる。

10

アゾ化合物の具体例としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス - 1 - シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリック酸、2, 2' - アゾビス - (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライドなどが挙げられる。

これら熱重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0036】

熱重合開始剤としては、硬化物に気泡が生じにくい点で、有機過酸化物が好ましい。硬化性樹脂組成物の硬化時間とポットライフのバランスを考慮すると、有機過酸化物の10時間半減期温度は35 ~ 80 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは40 ~ 75 であり、さらに好ましくは45 ~ 70 である。10時間半減期温度が35 以上であれば、常温で硬化性樹脂組成物がゲル化しにくくなり、ポットライフが良好となる。一方、10時間半減期温度が80 以下であれば、硬化性樹脂組成物の硬化時間を短縮できる。このような有機過酸化物としては、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (市販品としては、日油株式会社製の「商品名：パーオクタO」、10時間半減期温度 = 65 . 3)、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (市販品としては、日油株式会社製の「商品名：パーブチルO」、10時間半減期温度 = 72 . 1)、ジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (市販品としては、日油株式会社製の「商品名：パーロイルTCP」、10時間半減期温度 = 40 . 8) などが挙げられる。

20

30

【0037】

レドックス重合に用いられる過酸化物としては、例えばジベンゾイルパーオキシド、ヒドロパーオキシドなどが挙げられる。これら過酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、レドックス重合には、通常、レドックス系重合開始剤が用いられる。レドックス系重合開始剤は、過酸化物と還元剤とを併用した重合開始剤である。上述した過酸化物をレドックス系重合開始剤として使用する場合、還元剤との組み合わせの一例は以下の通りである。

(1) ジベンゾイルパーオキシド (過酸化物) と、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジメチル - p - トルイジン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシプロピル) - p - トルイジン等の芳香族3級アミン類 (還元剤) との組み合わせ。

40

(2) ヒドロパーオキシド (過酸化物) と金属石鹸類 (還元剤) との組み合わせ。

(3) ヒドロパーオキシド (過酸化物) とチオ尿素類 (還元剤) との組み合わせ。

【0038】

重合開始剤 (E) の含有量は、ラジカル重合性単量体成分 (X) の総量100質量部に対して、0.05 ~ 10質量部であり、0.1 ~ 5質量部が好ましく、0.3 ~ 3質量部がより好ましい。重合開始剤 (E) の含有量が多くなるほど硬化性樹脂組成物の硬化性が高まり、強度の高い硬化物が得られやすくなる傾向にあり、重合開始剤 (E) の含有量が少なくなるほど硬化物の透明性が高くなる傾向にある。重合開始剤 (E) の含有量が0.

50

0.5質量部以上であれば、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する。一方、重合開始剤（E）の含有量が1.0質量部以下であれば、硬化物の透明性がより高まる。

【0039】

また、重合開始剤（E）と、ラジカル重合性単量体成分（X）との含有量の合計は、硬化性樹脂組成物の総量100質量%中、95質量%以上であり、97質量%以上がより好ましい。これらの含有量の合計が95質量%以上であれば、硬化物のリフロー時の着色や、重量減少を抑制できる。

【0040】

<酸化防止剤（F）>

硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤（F）をさらに含有することが好ましい。硬化性樹脂組成物が酸化防止剤（F）を含有することで、硬化物のリフロー時の着色をより抑制できる。

10

【0041】

酸化防止剤（F）の具体例としては、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール系酸化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤；ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(-ラウリルチオプロピオネート)等の硫黄系酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、硬化性樹脂組成物への溶解性や、硬化物の着色の抑制効果が高い点から、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤が好ましい。

20

これら酸化防止剤（F）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】

酸化防止剤（F）の含有量は、ラジカル重合性単量体成分（X）の総量100質量部に對して、0.01～5質量部が好ましく、0.03～4質量部がより好ましく、0.05～3質量部がさらに好ましい。酸化防止剤（F）の含有量が多いほど硬化物のリフロー時の着色をより抑制できる傾向にあり、酸化防止剤（F）の含有量が少ないほど硬化物の透明性がより良好なものとなる傾向にある。酸化防止剤（F）の含有量が0.01質量部以上であれば、硬化物のリフロー時の着色の抑制効果がより高まる。一方、酸化防止剤（F）の含有量が5質量部以下であれば、硬化物の透明性がより高まる。

30

【0043】

<他の成分>

硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、上述したラジカル重合性単量体成分（X）、重合開始剤（E）及び酸化防止剤（F）以外の他の成分（以下、「その他成分」という。）を含有してもよい。

40

その他成分としては、例えばアクリル系重合体、ゴム、シリカ微粒子、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、揺変剤、重合禁止剤、離型剤、充填剤、蛍光体、顔料等の各種添加剤が挙げられる。

【0044】

<硬化性樹脂組成物の製造方法>

硬化性樹脂組成物を製造する方法としては、例えば（A）成分、（B）成分及び（C）成分と、重合開始剤（E）と、必要に応じて（D）成分、酸化防止剤（F）、その他成分とを常温で攪拌混合する方法や、これらを加熱混合する方法などが挙げられる。

50

重合開始剤（Ｅ）として熱重合開始剤を用いる場合は、硬化性樹脂組成物の安定性の点から、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分と、必要に応じて（Ｄ）成分、酸化防止剤（Ｆ）、その他成分とを加熱混合した後に冷却し、常温で重合開始剤（Ｅ）を加えて攪拌混合し、硬化性樹脂組成物を得る方法が好ましい。

加熱混合により硬化性樹脂組成物を製造する場合は、相溶性が良好となり、より均一に混合できる観点から、４０～１００の加熱下で混合することが好ましく、混合の攪拌時間は０．１～５時間の範囲にあることが好ましい。

【００４５】

<硬化性樹脂組成物の粘度>

硬化性樹脂組成物の粘度は、２３においてＢ型粘度計を用いた測定値が１００～４５，０００ｍＰａ・ｓの範囲にあることが好ましく、より好ましくは２００～４０，０００ｍＰａ・ｓであり、さらに好ましくは５００～３０，０００ｍＰａ・ｓである。硬化性樹脂組成物の粘度が上記範囲内であれば、良好な成形性が得られる。特に、硬化性樹脂組成物の粘度が１００ｍＰａ・ｓ以上であればディスペンサや金型からの樹脂漏れを抑制でき、４５，０００ｍＰａ・ｓ以下であれば金型への浸入性や移液時の作業性が良好なものとなる。

【００４６】

<作用効果>

以上説明した本発明の硬化性樹脂組成物は、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を特定量含むラジカル重合性単量体成分（Ｘ）と、特定量の重合開始剤（Ｅ）とを９５質量％以上含有する。よって、本発明の硬化性樹脂組成物は、成形性に適した粘度を有する。また、本発明の硬化性樹脂組成物からは、高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有する硬化物が得られる。該硬化物は、耐リフロー性にも優れる。

【００４７】

「硬化物」

本発明の硬化物は、上述した本発明の硬化性樹脂組成物が硬化したものである。

硬化物を得る方法としては、例えば、硬化性樹脂組成物を所定の形状としておき、これを硬化させて所定の形状を有する硬化物を得る方法が挙げられる。このようにして所定の形状を有する硬化物を得る方式としては、例えば、フィルム基材等に硬化性樹脂組成物を塗工するコーティング方式、ポットニング成形方式、キャストニング成形方式、プリンティング成形方式、液体樹脂射出成形方式（ＬＩＭ方式）、トランスファー成形方式などが挙げられる。

また、硬化性樹脂組成物を硬化する方法としては、硬化性樹脂組成物に含まれる重合開始剤（Ｅ）の種類に応じて、光重合、熱重合及びレドックス重合のいずれかの方法を採用できる。

【００４８】

光重合で硬化性樹脂組成物を硬化して硬化物を得る場合、硬化性樹脂組成物に照射する光の波長は特に制限されないが、波長が２００～４００ｎｍの紫外線を照射することが好ましい。紫外線の光源の具体例としては、例えば超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプなどが挙げられる。

硬化性樹脂組成物を光重合した後は、アフターキュアをさらに行うことが好ましい。これにより、硬化物中に残存する未反応の（メタ）アクリロイル基の量を減少させることができ、硬化物の強度をより高めることができる。アフターキュアの条件としては７０～１５０で０．１～２４時間が好ましく、８０～１３０で０．２～１０時間がより好ましい。

【００４９】

熱重合で硬化性樹脂組成物を硬化して硬化物を得る場合、硬化条件は特に限定されないが、着色が抑制された硬化物が得られやすくなる点で、硬化温度は４０～２００が好ましく、６０～１５０がより好ましい。

ＬＩＭ方式やトランスファー成形方式などのように、予め加熱された型に硬化性樹脂組

10

20

30

40

50

成物を注入して成形する場合の硬化時間（加熱時間）は、硬化温度によって異なるが、例えば硬化温度が100の場合、1～180秒が好ましく、1～120秒がより好ましく、1～60秒がさらに好ましい。一方、キャストニング成形方式のように常温の型に硬化性樹脂組成物を注入後、加熱する場合の硬化時間は、硬化温度によって異なるが、例えば硬化温度が70の場合、5分～5時間が好ましく、10分～3時間がより好ましい。

硬化性樹脂組成物を熱重合した後は、アフターキュアをさらに行うことが好ましい。アフターキュアの条件としては50～150で0.1～1.0時間が好ましく、70～130で0.2～5時間がより好ましい。

【0050】

レドックス重合により硬化性樹脂組成物を硬化して硬化物を得る場合、レドックス系重合開始剤を用いることで、5～40の常温で硬化することができる。得られる硬化物中に残存する未反応の（メタ）アクリロイル基の量を減少させることができ、硬化物の強度をより高めることができる点から、硬化温度は15～40が好ましい。

硬化性樹脂組成物がゲル化しにくく、安定的に取り扱える点から、予め還元剤を硬化性樹脂組成物に溶解させておき、これに過酸化物を追加する手順で硬化を実施する方法が好ましい。

【0051】

<硬化物の屈折率>

硬化物の屈折率は、25におけるナトリウムD線（589nm）での測定値が、1.610以上であることが好ましく、1.613以上であることがより好ましく、1.615以上であることがさらに好ましい。硬化物の屈折率が1.610以上であれば、光学部材に適用した場合に多様な光学設計が可能となり、様々な用途へ適用できる。

【0052】

<硬化物のガラス転移点>

硬化物のガラス転移点は、80以上であることが好ましく、90以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。硬化物のガラス転移点が80以上であれば、高温環境においても硬化物の形状が安定するため（すなわち、変形しにくい）、光学部材に適用した場合に光学部材としての信頼性が向上する。

本発明において、「硬化物のガラス転移点」とは、動的粘弾性測定装置にて硬化物の動的粘弾性及び損失正接を測定し、損失正接（ $\tan \delta$ ）が最大値を示す温度のことである。

【0053】

<作用効果>

以上説明した本発明の硬化物は、上述した本発明の硬化性樹脂組成物が硬化したものである。高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有し、耐リフロー性にも優れる。

【0054】

「光学部材」

本発明の光学部材は、上述した本発明の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物からなり、該硬化物を成形して作製される。該成形は、硬化性樹脂組成物を硬化した後に行ってもよく、硬化と同時に行ってよい。成形方法としては、コーティング方式、ポッティング成形方式、キャストニング成形方式、プリンティング成形方式、LIM方式、トランスファー成形方式などが挙げられる。成形時の硬化方法は、光学部材の透明性が良好となる点で、光重合、熱重合が好ましい。

【0055】

光学部材としては、例えば、発光ダイオードモジュール、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、カメラ、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）デバイス、フラットパネルディスプレイ、タッチパネル、電子ペーパー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、プロジェクター等に使用されるフィルム、シート、レンズ、光導波路、封止材、充填材、接着剤、反射材、粘着剤、波長変換材などが挙げられる。

本発明の光学部材は、高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有するため、カメラレンズ等のレンズとして特に有用である。

以下、光学部材の一例であるレンズと、該レンズを備えたカメラモジュールの一実施形態例について、説明する。

【0056】

<レンズ>

本発明のレンズは、上述した本発明の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物からなる。このレンズは、例えば、携帯電話やスマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ等の電子機器や、自動車等に備え付けられる電子機器などのカメラレンズに用いられる。

10

レンズは、本発明の硬化物単独からなる成形品であってもよいが、平面ガラスあるいはガラスウエハー等の透明基材と、この透明基材上に成形された上述の硬化物からなるハイブリッドレンズであってもよい。

【0057】

<カメラモジュール>

本発明のカメラモジュールは、上述した本発明の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物からなるレンズを備える。

図1にカメラモジュールの一例を示す。

図1に示すカメラモジュール10は、カメラレンズ11a、11b及び赤外線カットフィルター15を備えたレンズホルダー12と、センサーチップ14及びボンディングワイヤ16a、16bを備えた基板13とを具備し、この基板13上にレンズホルダー12が積層されている。

20

この例のカメラモジュール10に備わるカメラレンズは2枚であるが、1枚であってもよいし、3枚以上であってもよい。

【0058】

また、その他の構成のカメラモジュールとしては、ウエハー上に成形したレンズとイメージセンサーウエハーの接着積層体をダイシングするウエハーレベル方式によって形成されるものが挙げられる。

【実施例】

【0059】

30

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、各実施例及び比較例中「部」は「質量部」を意味する。

また、実施例及び比較例における粘度、屈折率、ガラス転移点は以下の方法で測定し、透明性、耐リフロー性、リフロー時着色については以下の方法で評価した。

なお、実施例5は参考例である。

【0060】

「測定・評価方法」

<粘度の測定>

液温を23℃に調整した硬化性樹脂組成物の粘度をB型粘度計により測定した。

40

【0061】

<透明性の評価>

硬化性樹脂組成物を硬化して、約50mm×50mm×厚さ1mmの硬化物を作製した。該硬化物の全光線透過率(%)をJIS K 7105に準じて測定した。測定には、ヘーズメーター(株式会社村上色彩技術研究所製、「HM-150型」)を用いた。

【0062】

<屈折率の測定>

硬化性樹脂組成物を硬化して、厚さ100μmの硬化物を作製した。該硬化物の屈折率(ナトリウムD線(589nm)、25℃)を多波長アッペ屈折計(株式会社アタゴ製、「DR-M2」)により測定した。なお、測定中間液として、イオウヨウ化メチレン(株

50

式会社アタゴ製)を用いた。

【0063】

< ガラス転移点の評価 >

硬化性樹脂組成物を硬化して、約4mm×35mm×厚さ1mmの硬化物を作製した。該硬化物の動的粘弾性及び損失正接を測定し、損失正接(tan δ)が最大値を示す温度を硬化物のガラス転移点とした。測定には、動的粘弾性測定装置(ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製、「RSA-II」)を用い、測定条件は引っ張りモード、測定周波数10Hzとした。

【0064】

< 耐リフロー性の評価 >

硬化性樹脂組成物を硬化して、約50mm×50mm×厚さ1mmの硬化物を作製した。リフローシュミレーター(株式会社マルコム製、「SR5-1C」)を用い、硬化物に図2のグラフに示すように経時的(横軸)な温度(縦軸)負荷を与えるリフロー試験を3サイクル実施した。リフロー試験後の硬化物の外観を目視にて観察し、以下の評価基準にて耐リフロー性を評価した。

○：溶融が認められない。

×：溶融が認められる。

【0065】

< リフロー時着色の評価 >

硬化性樹脂組成物を硬化して、約50mm×50mm×厚さ1mmの硬化物を作製した。該硬化物のYI値(初期YI値)をASTM D 1925に準じて測定した。測定には、分光測色計(コニカミノルタ株式会社製、「CM-5」)を用いた。

次いで、耐リフロー性の評価と同様にしてリフロー試験を実施した。リフロー試験後の硬化物のYI値(試験後YI値)を測定し、下記式(i)によりYIを算出した。YIが小さいほど、リフロー時の着色が抑制されたことを意味する。

$$YI = \text{試験後YI値} - \text{初期YI値} \quad \cdots (i)$$

【0066】

「実施例1」

< 硬化性樹脂組成物の調製 >

冷却器を備えた反応容器に、(A)成分として大阪ガスケミカル株式会社製の「商品名：オグソールEA-0200」(上記一般式(1)において、R¹、R²、R³、R⁴の全てが水素原子であり、m及びnがいずれも1である化合物)70部と、(B)成分としてオルトフェニルフェノキシエチルアクリレート(MIWON社製の「商品名：MIRAMER M1142」)15部と、(C)成分としてベンジルメタクリレート(三菱レイヨン株式会社製の「商品名：アクリエステルBZ」)15部と、重合開始剤(E)として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(BASF社製の「商品名：IRGACURE 184」)0.5部、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(BASF社製の「商品名：LUCIRIN TPO」)0.1部とを加え、70℃で2時間攪拌することで、硬化性樹脂組成物を得た。

得られた硬化性樹脂組成物の粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0067】

< 硬化物の作製 >

得られた硬化性樹脂組成物を、約50mm×50mmの正形状を切り抜いた1mm厚のシリコンシートとガラス板から成る型に流し込み、さらに上部より板ガラスを積層することで密閉した。次いで、ガラス面にメタルハライドランプを用いて、積算光量1000mJ/cm²の紫外線を照射した後、100℃で30分間加熱した。冷却後、板ガラスを除去し、約50mm×50mm×厚さ1mmの硬化物を得た。

同様の手法において、約4mm×35mmの長形状を切り抜いたシリコンシートを用いることで約4mm×35mmの硬化物、厚さ約100μmのポリエステルテープを用いることで厚さ約100μmの硬化物をそれぞれ作製した。

10

20

30

40

50

得られた硬化物を用い、屈折率及びガラス転移点を測定し、透明性、耐リフロー性及びリフロー時着色を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

「実施例 2、4 ～ 8」

表 1 に記載の配合組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を調製し、硬化物を作製し、各種測定及び評価を実施した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

「実施例 3」

< 硬化性樹脂組成物の調製 >

冷却器を備えた反応容器に、(A) 成分としてオグソール E A - 0 2 0 0 を 7 0 部と、
(B) 成分としてオルトフェニルフェノキシエチルアクリレート を 1 5 部と、(C) 成分
としてベンジルメタクリレート を 1 5 部加え、7 0 で 2 時間攪拌した。室温に冷却した
後、重合開始剤 (E) として 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチ
ルヘキサノエート (日油株式会社製の「商品名：パーオクタ O」) 1 部を加え、さらに 1
0 分間攪拌し、硬化性樹脂組成物を得た。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして硬化物を作製し、各
種測定及び評価を実施した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

< 硬化物の作製 >

得られた硬化性樹脂組成物を、約 5 0 m m × 5 0 m m の正形状を切り抜いた 1 m m 厚
のシリコンシートとガラス板から成る型に流し込み、さらに上部より板ガラスを積層す
ることで密閉した。次いで、9 0 で 1 時間、1 0 0 で 3 0 分間加熱した。冷却後、板
ガラスを除去し、約 5 0 m m × 5 0 m m × 厚さ 1 m m の硬化物を得た。

同様の手法において、約 4 m m × 3 5 m m の長形状を切り抜いたシリコンシートを
用いることで約 4 m m × 3 5 m m の硬化物、厚さ約 1 0 0 μ m のポリエステルテープを用
いることで厚さ約 1 0 0 μ m の硬化物をそれぞれ作製した。

得られた硬化物を用い、屈折率及びガラス転移点を測定し、透明性、耐リフロー性及び
リフロー時着色を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

「比較例 1 ～ 4」

表 2 に記載の配合組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を調
製し、硬化物を作製し、各種測定及び評価を実施した。これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

【表 1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ラジカル重合性 単量体成分(X) [部]	(A) 成分	オグソール EA-0200	70	70	70	70	70	75	62	60
	(B) 成分	MIRAMER M1142	15	15	15	15	15	20	28	30
	(C) 成分	アクリエステル BZ	15	15	15	0	0	5	10	10
		アクリエステル PH	0	0	0	15	0	0	0	0
		ニューフロンティア PHE	0	0	0	0	15	0	0	0
重合開始剤(E) [部]		IRGACURE184	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		LUCIRIN TP0	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		パーオクタ 0	0	0	1	0	0	0	0	0
酸化防止剤(F) [部]		IRGANOX1076	0	0.2	0	0	0	0	0	0
粘度 [mPa・s]			5,600	5,600	4,000	7,500	10,000	35,000	5,500	3,600
全光線透過率 [%]			91.5	91.2	90.7	90.8	90.8	90.6	90.7	91.1
屈折率			1.616	1.616	1.613	1.619	1.616	1.619	1.617	1.616
ガラス転移点 [°C]			105	105	112	115	100	102	96	93
耐リフロー性			○	○	○	○	○	○	○	○
リフロー一時着色 (ΔYI)			0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3

【表 2】

			比較例			
			1	2	3	4
ラジカル重合性 単量体成分(X) [部]	(A) 成分	オグソール EA-0200	70	30	70	40
	(B) 成分	MIRAMER M1142	30	70	0	30
	(C) 成分	アクリエステル BZ	0	0	30	30
		アクリエステル PH	0	0	0	0
		ニューフロンティア PHE	0	0	0	0
重合開始剤(E) [部]	IRGACURE184		0.5	0.5	0.5	0.5
	LUCIRIN TPO		0.1	0.1	0.1	0.1
	パーオクタ 0		0	0	0	0
酸化防止剤(F) [部]	IRGANOX1076		0	0	0	0
粘度 [mPa・s]			47,000	1,200	150	1,000
全光線透過率 [%]			91.2	90.9	91.7	91.8
屈折率			1.621	1.615	1.608	1.601
ガラス転移点 [°C]			97	67	107	72
耐リフロー性			○	○	○	○
リフロー時着色 (ΔYI)			0.3	0.3	0.2	0.3

【0074】

表 1、2 中の記号は以下の通りである。

・オグソール EA - 0200：上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の全てが水素原子であり、m及びmがいずれも1である化合物(大阪ガスケミカル株式会社製の「商品名：オグソール EA - 0200」)。

・MIRAMER M1142：オルトフェニルフェノキシエチルアクリレート(MIWO社製の「商品名：MIRAMER M1142」)。

・アクリエステル BZ：ベンジルメタクリレート(三菱レイヨン株式会社製の「商品名：アクリエステル BZ」)。

・アクリエステル PH：フェニルメタクリレート(三菱レイヨン株式会社製の「商品名：アクリエステル PH」)。

・ニューフロンティア PHE：フェノキシエチルアクリレート(第一工業製薬株式会社製の「商品名：ニューフロンティア PHE」)。

・IRGACURE 184：1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(BASF社製の「商品名：IRGACURE 184」)、光重合開始剤。

・LUCIRIN TPO：2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(BASF社製の「商品名：LUCIRIN TPO」)、光重合開始剤。

・パーオクタ O：1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート(日油株式会社製の「商品名：パーオクタ O」、10 時間半減期温度 = 65 . 3)、熱重合開始剤。

・IRGANOX 1076：n - オクタデシル - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート(BASF社製の「商品名：IRGANOX 1076」)。

【0075】

表 1 の結果より、各実施例で得られた硬化性樹脂組成物は、成形性に適した粘度を有していた。また、これら硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物は、高い透明性、高い屈折率及び高いガラス転移点を有し、耐リフロー性にも優れていた。

特に、ラジカル重合性単量体成分(X)中の(A)成分の含有量が60質量%超であり、(B)成分の含有量が30質量%未満である実施例1～7で得られた硬化性樹脂組成物からは、ガラス転移点がより高い硬化物が得られた。

【0076】

一方、表 2 の結果より、(C) 成分を含有しない比較例 1 の硬化性樹脂組成物は、粘度が高く、作業性に劣っていた。

(C) 成分を含有せず、かつ (A) 成分の含有量が少ない比較例 2 の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物は、ガラス転移点が低かった。

(B) 成分を含有しない比較例 3 の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物は、屈折率が低かった。

(A) 成分の含有量が少ない比較例 4 の硬化性樹脂組成物が硬化した硬化物は、屈折率及びガラス転移点が低かった。

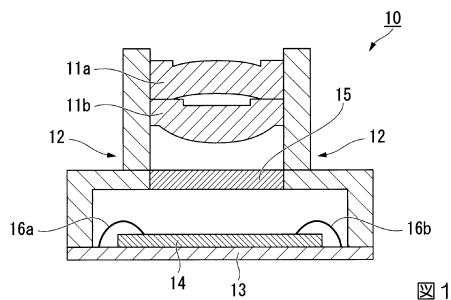
【符号の説明】

【 0 0 7 7 】

- 1 0 カメラモジュール
- 1 1 a , 1 1 b カメラレンズ
- 1 2 レンズホルダー
- 1 3 基板
- 1 4 センサーチップ
- 1 5 赤外線カットフィルター
- 1 6 a , 1 6 b ボンディングワイヤ

10

【 図 1 】



【 図 2 】

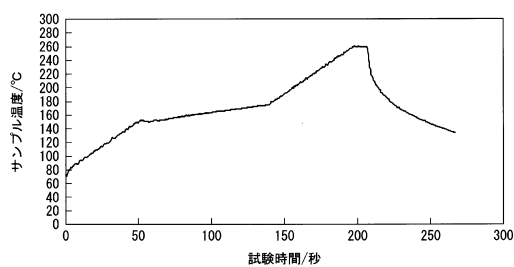


図 2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 0 2 2 0 8 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 0 4 9 8 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 2 , 6 - 2 4 6、C 0 8 L、G 0 2 B 1、B 3 2 B