



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113454129 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 28

(21) 申请号 202080015939.9

(22) 申请日 2020.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113454129 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(30) 优先权数据
2019-048520 2019.03.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/002005 2020.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/188993 JA 2020.09.24

(73) 专利权人 住友精化株式会社
地址 日本兵库县

(72) 发明人 增原悠策 浅羽拓郎 山本胜政

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.
C08F 28/04 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 9719964 A1, 1997.06.05
JP 2006117874 A, 2006.05.11
JP 2015168817 A, 2015.09.28
JP 2003128737 A, 2003.05.08
JP H08183816 A, 1996.07.16
CN 101885809 A, 2010.11.17
JP 2001174601 A, 2001.06.29

审查员 刘瑶

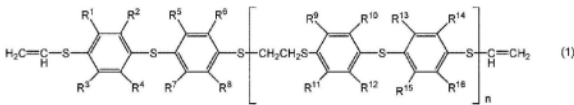
权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明的一个方面提供一种固化性树脂组合物,其含有:(A)下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物、与(B)具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。



式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 任选彼此相同或不同,且表示氢原子、卤素原子或碳原子数为1~6的烷基,n表示0~10的整数。

1. 一种固化性树脂组合物,其含有:

(A) 下述通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物、与

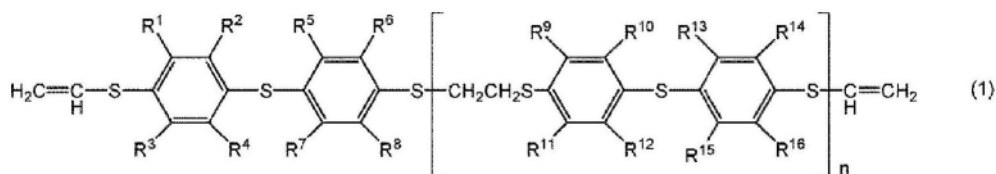
(B) 具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,

相对于 (A) 通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物100质量份, (B) 异氰酸酯化合物的含量为0.1~7质量份,

(B) 异氰酸酯化合物为选自由具有碳原子数为4~18的烃基的单官能度异氰酸酯化合物、具有(甲基)丙烯酰基的单官能度异氰酸酯化合物及二官能度异氰酸酯化合物组成的组中的至少一种,

其中所述具有碳原子数为4~18的烃基的单官能度异氰酸酯化合物选自:正丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、正己基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、正辛基异氰酸酯、十八烷基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、对甲苯异氰酸酯、苄基异氰酸酯、苯乙基异氰酸酯;

所述二官能度异氰酸酯化合物选自:六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲基)环己烷、苯二亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、2,5-二异氰酸酯甲基-1,4-二噻烷;



式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 任选彼此相同或不同,且表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基, n 为0。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其进一步含有 (C) 自由基聚合性单体,所述 (C) 自由基聚合性单体中,不包括 (A) 通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物及 (B) 异氰酸酯化合物。

3. 根据权利要求2所述的固化性树脂组合物,其中,

(C) 自由基聚合性单体为(甲基)丙烯酸酯或硫代(甲基)丙烯酸酯。

4. 根据权利要求2或3所述的固化性树脂组合物,其中,

相对于 (A) 通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物、(B) 异氰酸酯化合物及 (C) 自由基聚合性单体的含量的合计100质量份, (A) 通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物的含量为50质量份以上。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其进一步含有 (D) 自由基聚合引发剂。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,

所述固化性树脂组合物固化而成的固化物在波长589nm处的25℃下的折射率 n_D 为1.65以上。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,

所述固化性树脂组合物固化而成的固化物的黄色指数YI为12以下,

所述黄色指数YI通过针对厚度为90 μ m~110 μ m的所述固化物进行测定而得。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,

所述固化性树脂组合物固化而成的固化物在25℃下的储能模量 E' 为1.5GPa以上，
所述储能模量 E' 通过针对厚度为90 μm ~110 μm 的所述固化物，通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟和频率1Hz的条件下的动态粘弹性测定进行测定而得。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物，其中，
所述固化性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度 T_g 为80℃以上，
所述玻璃化转变温度 T_g 是针对厚度为90 μm ~110 μm 的所述固化物，通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟和频率1Hz的条件下的动态粘弹性测定而测定的 $\tan\delta$ 的峰顶温度。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物，其中，
(B) 异氰酸酯化合物为具有一个异氰酸酯基的单官能度异氰酸酯化合物。

11. 根据权利要求10所述的固化性树脂组合物，其中，
所述单官能度异氰酸酯化合物具有(甲基)丙烯酰基。

12. 一种固化物，其由权利要求1~11中任一项所述的固化性树脂组合物固化而成。

固化性树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性树脂组合物及其固化物。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着光学元件的高功能化,要求各种光学材料的高折射率化。例如,在摄像机等摄影器件中,以高画质化、小型轻量化、扩展光学设计的自由度等为目的,要求用于将构件粘合于透镜或者用于将透镜彼此贴合的光学粘合剂(adhesive)的高折射率化。在有机电致发光(electroluminescence)装置等电子器件中,使用电极、钝化(passivation)膜等具有高折射率的构件。为了提高所谓的光提取效率的目的,对于这些电子器件的粘合剂及密封材料也要求高折射率化。在显示器件中,为了防止外部光映入,大多使用抗反射涂层,为了提高防反射性能,要求该抗反射涂层材料的高折射率化。并且,在如智能玻璃之类的下一代可穿戴显示器件中,也要求将高折射率材料作为光波导材料。

[0003] 因此,研究了各种具有更高折射率的固化性树脂组合物。例如,专利文献1中记载了一种含有具有硫代环氧基的化合物与具有巯基的化合物,且折射率为1.7左右的聚合性组合物。专利文献2中记载了一种通过使用特定的乙烯基硫醚化合物、甲基丙烯酸衍生物等而使折射率成为了1.7左右的光学粘合剂用组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003-292624号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平09-111189号公报

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题

[0009] 在专利文献1所记载的聚合性组合物中,为了进行包含硫代环氧基与巯基的逐次反应在内的聚合反应,硫代环氧基与巯基的摩尔比受到制约。因此,不仅难以实现折射率,而且难以同时实现固化物的弹性模量、玻璃化转变温度(Tg)等各种物性。

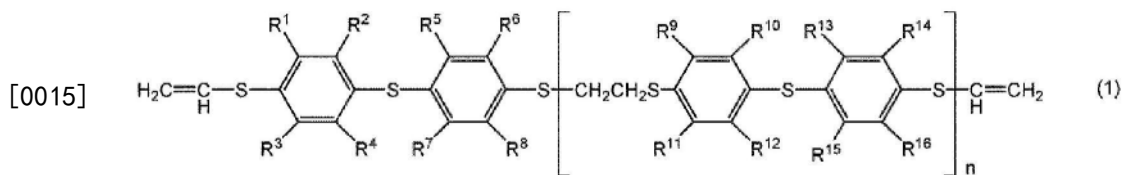
[0010] 专利文献2所记载的乙烯基硫醚化合物能够与其他自由基聚合性单体以任意比率组合使用。此时,例如在将固化物的折射率设定为1.7左右的情况下,为了实现所述折射率,需要提高组成中的乙烯基硫醚化合物的比率。但是,由于乙烯基硫醚化合物的自由基聚合活性低,因此有时会引起固化不良,即使提高乙烯基硫醚化合物的比率,也存在无法充分提高固化物的弹性模量、Tg等各种物性的技术问题。

[0011] 本发明的一个方面的目的在于提供一种能够制作高折射率且高弹性模量的固化物的固化性树脂组合物及其固化物。

[0012] 解决技术问题的技术手段

[0013] 本发明的一个方面提供一种固化性树脂组合物,其含有:(A)下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物、与(B)具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。

[0014] [化学式1]



[0016] 式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 任选彼此相同或不同,且表示氢原子、卤素原子或碳原子数为1~6的烷基,n表示0~10的整数。

[0017] 相对于(A)通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物及(B)异氰酸酯化合物的合计100质量份,(A)通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物的含量优选为50质量份以上。

[0018] 固化性树脂组合物可以进一步含有(C)自由基聚合性单体(其中,不包括(A)通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物及(B)异氰酸酯化合物)。

[0019] (C)自由基聚合性单体优选为(甲基)丙烯酸酯或硫代(甲基)丙烯酸酯。

[0020] 相对于(A)通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物、(B)异氰酸酯化合物及(C)自由基聚合性单体的含量的合计100质量份,(A)通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物的含量优选为50质量份以上。

[0021] 固化性树脂组合物可以进一步含有(D)自由基聚合引发剂。

[0022] 固化性树脂组合物固化而成的固化物在波长589nm处的25℃下的折射率 n_D 优选为1.65以上。

[0023] 固化性树脂组合物固化而成的固化物的黄色指数YI优选为12以下。黄色指数YI通过针对厚度为90 μ m~110 μ m的固化物进行测定而得。

[0024] 固化性树脂组合物固化而成的固化物在25℃下的储能模量 E' 优选为1.5GPa以上。储能模量 E' 通过针对厚度为90 μ m~110 μ m的固化物,通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟、频率1Hz的条件下的动态粘弹性测定进行测定而得。

[0025] 固化性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度 T_g 优选为80℃以上。玻璃化转变温度 T_g 是针对厚度为90 μ m~110 μ m的固化物,通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟、频率1Hz的条件下的动态粘弹性测定而测定的 $\tan\delta$ 的峰顶温度。

[0026] (B)异氰酸酯化合物优选为具有一个异氰酸酯基的单官能度异氰酸酯化合物。单官能度异氰酸酯化合物优选具有(甲基)丙烯酰基。

[0027] 本发明的另一个方面提供一种固化物,其由上述固化性树脂组合物固化而成。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明的一个方面,能够提供一种能够制作高折射率且高弹性模量的固化物的固化性树脂组合物及其固化物。并且,根据本发明的一个方面,还能够获得玻璃化转变温度 T_g 高,且黄色指数小的固化物。并且,本发明的一个方面所涉及的固化性树脂组合物的光固化性尤其优异。

具体实施方式

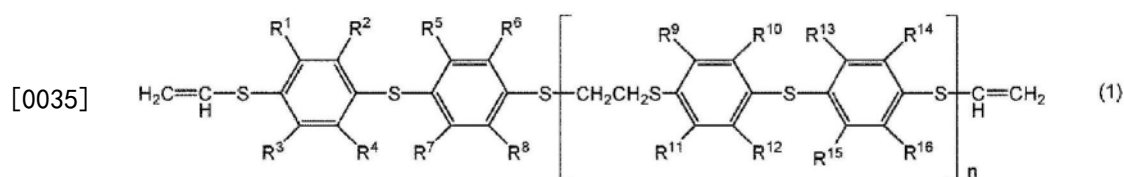
[0030] 以下,对本发明的若干实施方案进行详细说明。

[0031] 在本说明书中,“(甲基)丙烯~”是指“丙烯~”及“甲基丙烯~”。

[0032] [固化性树脂组合物]

[0033] 在一个实施方案中,本发明的固化性树脂组合物含有:(A)下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物(以下,有时称为“(A)成分”)、与(B)具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物(以下,有时称为“(B)成分”)。

[0034] [化学式2]



[0036] 式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 任选彼此相同或不同,且表示氢原子、卤素原子或碳原子数为1~6的烷基,n表示0~10的整数。

[0037] <(A)成分>

[0038] 在(A)成分中,式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} ($R^1 \sim R^{16}$)所表示的卤素原子优选为氯原子、溴原子或碘原子。

[0039] 作为式(1)中的 $R^1 \sim R^{16}$ 所表示的碳原子数为1~6的烷基,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。

[0040] 在(A)成分中,优选式(1)中的 $R^1 \sim R^{16}$ 均为氢原子。式(1)中的n优选为0~5,更优选为0。

[0041] 作为式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物的例子,可列举出:双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3-甲基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3,5-二甲基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(2,3,5,6-四甲基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3-己基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3,5-二己基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3-氯-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3,5-二氯-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(2,3,5,6-四氯-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3-溴-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3,5-二溴-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(2,3,5,6-四溴-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚等。式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0042] 式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物优选为双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、双(3-甲基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚、或双(3,5-二甲基-4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚,更优选为双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚。

[0043] 式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物例如能够通过如下方法来获得:在为式(1)中的 $R^1 \sim R^8$ 均为氢原子、n为0的双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚的情况下,通过使4,4'-硫代双苯硫醇与二卤代乙烷进行反应后,使产物在二甲基亚砷等极性溶剂中进行脱卤化氢的方法(ЖурналОрганическойХимии, т.28, вып.9 1905,1992)。该方法中,能够通过改变二卤代乙烷的使用量及投入方法等反应条件来获得式(1)中的n的数值不同的乙烯基硫醚化合物。还能够通过使硫醇化合物与卤化乙烯在碱的存在下进行反应的方法(日本特开平3-287572号公报)来获得式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物。并且,式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物还能够通过如下方法来获得:通过使硫醇化合物与2-卤代乙醇在碱金属化合物的存在下进行反应后,使产物与卤化剂进行反应而生成二卤化物的方法(日本特开2004-51488号公报)来获得二卤化物,使所获得的二卤化物在脂肪族烃溶剂中、在相转移催化剂的存在下,与碱金属化合物水溶液在不均匀系统中进行反应的方法(日本特开2003-183246号公

报)。

[0044] 从充分提高固化物的折射率的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量优选为50质量份以上,进一步优选为55质量份以上。相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量可以为60质量份以上、70质量份以上、或80质量份以上。相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量可以为99.95质量份以下或99.90质量份以下。

[0045] 相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量也可以为50质量份~99.95质量份、50质量份~99.90质量份、55质量份~99.95质量份、55质量份~99.90质量份、60质量份~99.95质量份、60质量份~99.90质量份、70质量份~99.95质量份、70质量份~99.90质量份、80质量份~99.95质量份、或80质量份~99.90质量份。

[0046] 在固化性树脂组合物含有后述的其他的自由基聚合性单体(C)(以下,有时称为“(C)成分”)的情况下,相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量优选为50质量份以上,进一步优选为55质量份以上。相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量也可以为60质量份以上、70质量份以上或80质量份以上。相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量可以为99.95质量份以下或99.90质量份以下。

[0047] 相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(A)成分的含量也可以为50质量份~99.95质量份、50质量份~99.90质量份、55质量份~99.95质量份、55质量份~99.90质量份、60质量份~99.95质量份、60质量份~99.90质量份、70质量份~99.95质量份、70质量份~99.90质量份、80质量份~99.95质量份、或80质量份~99.90质量份。

[0048] <(B)成分>

[0049] 作为(B)具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物((B)成分),例如可列举出:正丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、正己基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、正辛基异氰酸酯、十八烷基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、对甲苯异氰酸酯、苜基异氰酸酯、苜乙基异氰酸酯等具有碳原子数为4~18的烃基的单官能度异氰酸酯化合物;(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基丙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基丁基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基戊基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基己基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基庚基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基辛基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基壬基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基癸基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基乙氧基乙基异氰酸酯、1,1-[双(甲基)丙烯酰氧基甲基]乙基异氰酸酯等具有(甲基)丙烯酰基的单官能度异氰酸酯化合物;六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲基)环己烷、苯二亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、2,5-二异氰酸酯甲基-1,4-二噻烷等二官能度异氰酸酯化合物;将所述二官能度异氰酸酯化合物作为起始原料而合成的缩二脲体、三羟甲基丙烷加合物、异氰脲酸酯体、脲甲酸酯体等三官能度异氰酸酯化合物等。这些异氰酸酯化合物可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0050] 上述(B)成分中,作为(B)异氰酸酯化合物,优选具有碳原子数为4~18的烃基的单官能度异氰酸酯化合物、具有(甲基)丙烯酰基的单官能度异氰酸酯化合物、及二官能度异氰酸酯化合物,更优选具有碳原子数为4~18的烃基的单官能度异氰酸酯化合物、及具有(甲基)丙烯酰基的单官能度异氰酸酯化合物,进一步优选具有(甲基)丙烯酰基的单官能度

异氰酸酯化合物。

[0051] 从提高固化性树脂组合物的固化性且进一步提高固化物的弹性模量、并提高Tg的观点考虑,相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上。并且,相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量优选为7质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下。若(B)成分的含量为7质量份以下,则不仅节约,而且容易降低固化物的黄色指数(YI)。

[0052] 从上述观点考虑,相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量也可以为0.1质量份~7质量份、0.1质量份~5质量份、0.1质量份~4质量份、0.2质量份~7质量份、0.2质量份~5质量份、或0.2质量份~4质量份。

[0053] 从相同的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计(在含有(C)成分的情况下,相对于(A)成分、(B)成分及后述的(C)成分的含量的合计)100质量份,(B)成分的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上。相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计(在含有(C)成分的情况下,相对于(A)成分、(B)成分及后述的(C)成分的含量的合计)100质量份,(B)成分的含量优选为7质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下。从相同的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的含量的合计(在含有(C)成分的情况下,相对于(A)成分、(B)成分及后述的(C)成分的含量的合计)100质量份,(B)成分的含量也可以为0.1质量份~7质量份、0.1质量份~5质量份、0.1质量份~4质量份、0.2质量份~7质量份、0.2质量份~5质量份、或0.2质量份~4质量份。

[0054] <(C)成分>

[0055] 本实施方案的固化性树脂组合物能够包含除上述(A)成分及(B)成分以外的(C)其他的自由基聚合性单体((C)成分)。通过包含该自由基聚合性单体,能够容易地将固化物的折射率、弹性模量、Tg等物性调整为所需的值。

[0056] (C)自由基聚合性单体具有一个以上的自由基聚合性基团。自由基聚合性基团能够为(甲基)丙烯酰基、乙烯基(不包括(甲基)丙烯酰基中所包含的乙烯基)或它们的组合。作为(C)自由基聚合性单体的例子,可列举出:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基化合物、硫代(甲基)丙烯酸酯、除式(1)所表示的化合物以外的其他乙烯基硫醚化合物等。

[0057] 作为可以用作(C)成分的所述(甲基)丙烯酸酯,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、3-乙氧基丙基丙烯酸酯、2-乙氧基丁基丙烯酸酯、3-乙氧基丁基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、乙氧基邻苯基酚(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、(5-乙基-1,3-二氧六环-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-[2-羟基-5-[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑、4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、(甲基)丙烯酸苯基苄

酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸邻苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及联苯基(甲基)丙烯酸甲酯等单官能度(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、聚氨酯类(甲基)丙烯酸酯、环氧类(甲基)丙烯酸酯、聚酯类(甲基)丙烯酸酯、聚醚类(甲基)丙烯酸酯、硅酮类(甲基)丙烯酸酯等多官能度(甲基)丙烯酸酯等。

[0058] 在(甲基)丙烯酸酯为单官能度(甲基)丙烯酸酯的情况下,其中,优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、乙氧基邻苯基酚(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(5-乙基-1,3-二氧六环-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-[2-羟基-5-[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸邻苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及联苯基(甲基)丙烯酸甲酯。

[0059] 在(甲基)丙烯酸酯为多官能度(甲基)丙烯酸酯的情况下,其中,优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、及甘油三丙烯酸酯。

[0060] 作为可以用作(C)成分的所述乙烯基化合物,可列举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、 α -己基苯乙烯、4-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-硝基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、环己烯等单官能度乙烯基化合物;以及二乙烯基苯、4-乙烯基环己烯、5-乙烯基双环[2,2,1]庚-2-烯、2,2'-联苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪等多官能度乙烯基化合物等。

[0061] 作为乙烯基化合物,其中,优选苯乙烯、乙烯基甲苯、环己烯、二乙烯基苯、5-乙烯基双环[2,2,1]庚-2-烯、2,2'-联苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪,更优选苯乙烯、二乙烯

基苯。

[0062] 作为可以用作(C)成分的所述硫代(甲基)丙烯酸酯,可列举出:S,S'-(硫代二-对亚苯基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2-氯苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3-氯苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2,6-二氯苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3,5-二氯苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2-溴苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3-溴苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2,6-二溴苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3,5-二溴苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2-甲基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3-甲基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2,6-二甲基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3,5-二甲基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(2-叔丁基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(硫代二亚乙基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-亚乙基双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[硫代双(二亚乙基硫醚)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(氧二亚乙基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、苯基硫代(甲基)丙烯酸酯、1,4-苯二硫代(甲基)丙烯酸酯、4-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、2-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、4,4'-二(甲基)丙烯酰基硫代联苯酯、2-萘硫代(甲基)丙烯酸酯、2-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、4-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、2-噻吩硫代(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫代(甲基)丙烯酸酯等。

[0063] 作为硫代(甲基)丙烯酸酯,其中,优选S,S'-(硫代二-对亚苯基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3,5-二溴苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代双(3,5-二甲基苯)]双(硫代(甲基)丙烯酸酯)、及S,S'-(硫代二亚乙基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯),更优选S,S'-(硫代二-对亚苯基)双(硫代(甲基)丙烯酸酯)。

[0064] 作为可以用作(C)成分的除式(1)所表示的化合物以外的其他的乙烯基硫醚化合物,可列举出:甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、异丁基乙烯基硫醚、叔丁基乙烯基硫醚、正戊基乙烯基硫醚、异戊基乙烯基硫醚、环己基乙烯基硫醚、2-乙基己基乙烯基硫醚、正十八烷基乙烯基硫醚、十二烷基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、丙烯基硫醚碳酸亚丙酯(propenyl sulfide propylene carbonate)、乙二醇单乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇单乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇单乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇单乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇单乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、环己烷二甲醇单乙烯基硫醚、环己烷二甲醇二乙烯基硫醚等。

[0065] 作为乙烯基硫醚化合物,其中,优选甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、异丁基乙烯基硫醚、叔丁基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、环己烷二甲醇二乙烯基硫醚,更优选甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚。

[0066] 从提高固化性树脂组合物的固化性的观点考虑,作为(C)自由基聚合性单体,优选(甲基)丙烯酸酯及硫代(甲基)丙烯酸酯。

[0067] 从充分提高固化物的折射率的观点考虑,相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(C)自由基聚合性单体的含量优选为50质量份以下,更优选为45质量

份以下,进一步优选为20质量份以下。相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计100质量份,(C)自由基聚合性单体的含量可以为1质量份以上、3质量份以上或5质量份以上。

[0068] <(D)成分>

[0069] 出于通过自由基聚合反应来进行固化的目的,本实施方案的固化性树脂组合物能够包含(D)自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂能够为光自由基聚合引发剂、热自由基聚合引发剂或它们的组合。

[0070] 作为可以用作(D)成分的光自由基聚合引发剂,例如可列举出:苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚及苯偶姻异丙醚等苯偶姻化合物以及它们的烷基醚化合物;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、1,1'-(亚甲基-二-4,1-亚苯基)双[2-羟基-2-甲基-1-丙酮]2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉基苯丙酮、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基苯丁酮等烷基苯酮化合物;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦化合物;苯甲酰甲酸甲酯等分子内抽氢型化合物、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(邻苯甲酰基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮=1-(邻乙酰基肟)等肟酯化合物等。光自由基聚合引发剂能够仅使用一种,也能够同时使用两种以上。

[0071] 作为光自由基聚合引发剂,其中,优选烷基苯酮化合物及酰基氧化膦化合物。

[0072] 从充分进行固化的观点考虑,相对于(A)成分、(B)成分及根据需要而包含的(C)成分的含量的合计100质量份,光自由基聚合引发剂的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上。并且,从抑制固化物的黄色指数增大的观点考虑,光自由基聚合引发剂的含量优选为7质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下。

[0073] 作为可以用作(D)成分的热自由基聚合引发剂,能够列举出:偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新己酸叔丁酯、过氧化新己酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新己酸异丙苯酯、过氧化新癸酸异丙苯酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯等。热自由基聚合引发剂能够仅使用一种,也能够同时使用两种以上。

[0074] 从充分进行固化的观点考虑,相对于(A)成分、(B)成分的含量的合计(或(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计)100质量份,热自由基聚合引发剂的含量优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上。并且,从抑制固化物的黄色指数增大的观点考虑,相对于(A)成分、(B)成分的含量的合计(或(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计)100质量份,热自由基聚合引发剂的含量优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0075] 从固化物的生产率的观点考虑,(D)自由基聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。

[0076] 本实施方案的固化性树脂组合物可以根据需要而进一步含有其他成分。作为其他成分的例子,可列举出:有机溶剂、阻聚剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、流平剂、消泡剂、紫外线吸收剂、偶联剂、敏化剂、金属减活剂、链转移剂、防粘连剂、光阳离子聚合引发剂、热阳离子聚合引发剂、无机微粒、脱模剂等添加剂。这些添加剂的含量能够在不损害本发明的效果的范围内适当设定。相对于固化性树脂组合物中的(A)成分、(B)成分的含量的合计(或(A)成分、(B)成分及(C)成分的含量的合计)100质量份,添加剂的含量通常优选为30质量份以下、20质量份以下或10质量份以下,例如可以为0.001质量份以上。

[0077] 本实施方案的固化性树脂组合物能够通过将上述(A)成分、(B)成分、以及根据需要而含有的(C)成分及(D)成分混合、搅拌的方法来制造。这些成分可以同时混合,也可以逐次混合。搅拌时的固化性树脂组合物的温度并无特别限定,通常为 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,优选为 $10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。搅拌的时间优选为1分钟 $\sim$ 24小时,更优选为1分钟 $\sim$ 6小时。可根据聚合引发剂的种类,适当调整搅拌中的温度及搅拌时间。

[0078] (固化物)

[0079] 使用本实施方案的固化性树脂组合物,能够制造具有任意形状的固化物。固化物例如能够通过如下方式来制造:将固化性树脂组合物填充于任意形状的模具内,在模具内进行聚合(例如自由基聚合),由此使其固化,并从模具中脱模。此外,能够将固化性树脂组合物涂布在任意的基材上并进行聚合(例如自由基聚合),由此使其固化来制造配置在基材上的薄膜形态的固化物。

[0080] 也可以在将固化性树脂组合物填充于模具内之前或涂布在基材上之前,对固化性树脂组合物进行脱气及脱泡。由此,能够去除固化性树脂组合物中的溶解氧或气泡,能够有效率地进行聚合,还能够防止气泡混入所获得的固化物中。对固化性树脂组合物进行脱气、脱泡的方法并无特别限定,例如能够采用利用氮及氩等非活性气体进行的鼓泡、真空减压脱气、超声波脱气、中空纤维膜脱气、或它们的组合。

[0081] 在一个实施方案中,本发明的固化性树脂组合物的固化(例如自由基聚合)能够通过光固化(光自由基聚合)、热固化(热自由基聚合)或它们的组合来进行。

[0082] 在固化性树脂组合物的固化为光固化的情况下,例如对填充于模具内的固化性树脂组合物照射紫外线或可见光等光。从能够有效率地固化的方面考虑,光优选为紫外线(UV)。

[0083] 作为用于光聚合的光源的例子,可列举出:低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、氙灯、氙灯、LED、卤素灯、准分子激光、及氢镭激光等。其中,优选为高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、LED,更优选高压汞灯、LED。

[0084] 关于所照射的UV的强度,以将AITEC SYSTEM Co.,Ltd.制造的UVM-100($\lambda=300\text{nm}\sim 450\text{nm}$)用作UV累计光量计而测定的值计,优选为 $5\text{mW}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mW}/\text{cm}^2$,更优选为 $10\text{mW}/\text{cm}^2\sim 700\text{mW}/\text{cm}^2$,进一步优选为 $20\text{mW}/\text{cm}^2\sim 500\text{mW}/\text{cm}^2$ 。通过使UV的强度为 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上,能够抑制固化不良,且充分提高折射率、弹性模量、 T_g 。通过使UV的强度为 $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下,能够抑制固化物的着色。

[0085] UV的照射时间通常为5秒钟 $\sim$ 20分钟,优选为10秒钟 $\sim$ 15分钟,更优选为15秒钟 $\sim$ 10分钟。通过使UV的照射时间为5秒钟以上,能够抑制固化不良,并能够充分提高折射率、弹性模量、 T_g 。通过使UV的照射时间为20分钟以下,能够抑制固化物的着色。

[0086] UV的累计光量(J/cm^2)为上述UV强度(mW/cm^2)与UV照射时间(秒钟)的积(mJ/cm^2)除以1000而得的值。UV的累计光量优选为 $0.1\text{J}/\text{cm}^2\sim 100\text{J}/\text{cm}^2$,更优选为 $1\text{J}/\text{cm}^2\sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ 。通过使UV的累计光量为 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上,能够抑制固化不良,并能够充分提高折射率、弹性模量、 T_g 。通过使UV的累计光量为 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 以下,能够抑制固化物的着色。

[0087] 在固化性树脂组合物的固化为热固化的情况下,例如对填充于模具内的固化性树脂组合物以规定温度加热规定时间,由此可获得固化物。用于热固化的加热温度通常为 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。用于热固化的加热时间优选为30秒钟 $\sim$ 24小时,更优选为1

分钟~12小时。

[0088] 使本实施方案的固化性树脂组合物固化而获得的固化物的厚度能够根据需要而适当设定。固化物的厚度通常为0.1mm~10mm,优选为1 μ m~5mm。

[0089] 本实施方案的固化性树脂组合物固化而成的固化物在波长589nm处的25℃下的折射率nD优选为1.65以上,更优选为1.66以上,进一步优选为1.67以上,特别优选为1.68以上。通过将折射率设在上述范围内,在将该固化物用作光学透镜、光学粘合材料、光学密封材料、涂布剂、光波导等的材料的情况下,能够实现它们的高性能化。另外,在本说明书中,折射率nD是指利用多波长阿贝 (Abbe) 折射仪 (例如ATAGO CO.,LTD.制造,型号:DR-M4),使用589nm的干涉滤波器,在25℃下测定的厚度为90 μ m~110 μ m的所述固化物的折射率。

[0090] 本实施方案的固化性树脂组合物固化而成的固化物的黄色指数YI优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为7以下。通过使YI为12以下,在将该固化物用作光学透镜、光学粘合材料、光学密封材料、涂布剂、光波导等的材料的情况下,能够抑制光学系统整体的亮度下降或色纯度下降等。YI的下限并无特别限定,理想为0。另外,在本说明书中,黄色指数YI是指关于厚度为90 μ m~110 μ m的所述固化物,利用分光光度计 (例如Hitachi,Ltd.制造,型号:UH-4150) 以色彩模式进行测定时的YI。

[0091] 本实施方案的固化性树脂组合物固化而成的固化物在25℃下的储能模量E' 优选为1.5GPa以上,更优选为1.6GPa以上。通过使E' 为1.5GPa以上,固化物的机械强度变得充分,在将该固化物用作光学透镜、光学粘合材料、光学密封材料、涂布剂、光波导等的材料的情况下,能够获得优异的可靠性。E' 的上限并无特别限定,但通常为5GPa。另外,在本说明书中,储能模量E' 是指关于厚度为90 μ m~110 μ m的固化物,使用动态粘弹性测定装置 (例如TA Instruments Japan Inc.制造,型号:RSA-G2),并通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟、频率1Hz的条件动态粘弹性测定而进行测定时的25℃下的储能模量E' 。

[0092] 本实施方案的固化性树脂组合物固化而成的固化物的玻璃化转变温度Tg优选为80℃以上,更优选为85℃以上,进一步优选为90℃以上。通过使Tg为80℃以上,耐热性变得充分,在高温区域下难以变形。即,在将该固化物用作光学透镜、光学粘合材料、光学密封材料、涂布剂、光波导等的材料的情况下,高温环境下的可靠性优异。Tg的上限并无特别限定,但通常为300℃。但是,也有固化物不显示Tg的情况。另外,在本说明书中,玻璃化转变温度Tg是指关于厚度为90 μ m~110 μ m的所述固化物,使用动态粘弹性测定装置 (例如TA Instruments Japan Inc.制造,型号:RSA-G2),并通过拉伸模式、升温速度10℃/分钟、频率1Hz的条件动态粘弹性测定而进行测定时的tan δ 的峰顶温度。

[0093] 由于通过将本实施方案的固化性树脂组合物固化而获得的固化物的成型体显示出折射率、弹性模量、Tg及黄色指数取得平衡的值,因此能够优选地用作光学透镜、光学粘合材料、光学密封材料、涂布剂或光波导的材料。具体而言,成型体例如能够用于光学设备用摄像透镜、车载用摄像透镜、智能手机用摄像透镜、数码相机用透镜之类的光学透镜等的摄影光学系统材料。固化性树脂组合物能够用作用以光通过的部分的接合的光学粘合剂、或者用以使光纤彼此或光纤与光波导的耦合等光路耦合以最佳光学耦合状态进行耦合的光学粘合剂。

[0094] 实施例

[0095] 以下,列举实施例及比较例来更具体地说明本发明。但是,本发明并不限定于以下

的实施例。

[0096] 1.原料的准备

[0097] [制造例1]

[0098] <(A)成分:双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚(化合物A)的制造>

[0099] 向具备搅拌机、滴液漏斗及温度计的容积2L的四口烧瓶中投入4,4'-硫代双苯硫醇250.4g (1.0摩尔)以及17质量%氢氧化钠水溶液480.0g (2.0摩尔),将其在60℃下搅拌1小时。接着,在60℃下经1.5小时向其中滴加2-氯乙醇169.1g (2.1摩尔),滴加结束后,使其在60℃下反应1.5小时。反应结束后,将该反应液冷却至20℃,通过过滤分离所析出的晶体,利用水400g洗涤两次,获得双[4-(2-羟乙基硫基)苯基]硫醚的湿滤饼492.5g。

[0100] 向具备搅拌机、滴液漏斗及温度计的容积3L的四口烧瓶中,投入所获得的双[4-(2-羟乙基硫基)苯基]硫醚的湿滤饼492.5g及甲苯1500g,通过110℃的加热从该混合液中蒸馏去除水。另外,在蒸馏去除过程中,将通过与水的共沸而被蒸馏去除的甲苯与水分离,并送回到烧瓶内。接着,将蒸馏去除后的混合液冷却至70℃。在70℃下经2小时向冷却后的混合液中滴加亚硫酸氯249.9g (2.1摩尔),滴加结束后,使其在70℃下反应2小时。反应结束后,向所获得的反应液中添加10质量%氢氧化钠水溶液600g (1.5摩尔),在70℃下进行分液。将通过分液而获得的有机层冷却至10℃,对所析出的晶体进行过滤,并利用正庚烷600g进行洗涤,在50℃、减压下进行干燥,获得双[4-(2-氯乙基硫基)苯基]硫醚348.0g (0.93摩尔)。

[0101] 接着,向具备搅拌机及温度计的容积3L的四口烧瓶中,投入双[4-(2-氯乙基硫基)苯基]硫醚348.0g (0.93摩尔)、正庚烷780g、四丁基溴化铵14.9g (0.046摩尔)及48质量%氢氧化钠水溶液232.5g (2.8摩尔),使其在75℃~85℃下反应5.5小时。反应结束后,向烧瓶内的反应液中添加水428g,在60℃下对所形成的混合液进行分液。进一步利用水372g对通过分液而获得的有机层进行两次洗涤,获得双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚的正庚烷溶液1050g。

[0102] 向所获得的正庚烷溶液中添加2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚1.4g,在0.6kPa、40℃的条件下将正庚烷蒸馏去除,获得双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚275.3g (0.91摩尔)。所获得的双(4-(乙烯基硫基)苯基)硫醚的HPLC纯度为99.3%。并且,相对于4,4'-硫代双苯硫醇的收率为91%。

[0103] 作为(B)成分、(C)成分及(D)成分,使用下述所示的化合物。

[0104] <(B)成分>

[0105] 化合物B-1:丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(SHOWA DENKO K.K.制造的Karenz A0I)

[0106] 化合物B-2:正丁基异氰酸酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0107] 化合物B-3:苯二亚甲基二异氰酸酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0108] 化合物B-4:环己基异氰酸酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0109] <(C)成分>

[0110] 化合物C-1:Viscoat 200(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造,(5-乙基-1,3-二氧六环-5-基)丙烯酸甲酯)

[0111] 化合物C-2:BPE-80N(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯)

[0112] 化合物C-3:A-TMPT (Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)

[0113] 化合物C-4:Light Acrylate 3EG-A (Kyoisha chemical Co.,Ltd.制造,三乙二醇二丙烯酸酯)

[0114] <(D)成分>

[0115] 化合物D-1:Omnirad 1173 (IGM Resins公司制造,2-羟基-2-甲基苯丙酮)

[0116] 化合物D-2:Omnirad 819 (IGM Resins公司制造,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦)

[0117] 化合物D-3:PEROCTA 0 (NOF CORPORATION制造,1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己酸酯)

[0118] 2.固化性树脂组合物及其固化物的制备

[0119] (实施例1)

[0120] 将化合物A、化合物B-1、化合物D-1以表1所记载的质量比混合,将混合物在25℃下搅拌30分钟,将所获得的混合物在25℃下真空减压脱气10分钟,由此获得固化性树脂组合物。接着,将固化性树脂组合物填充于厚度1.2mm的76mm×52mm见方的2片玻璃板(Matsunami Glass Ind.,Ltd.制造,型号S9224)以具有100μm的间隙的方式相对配置而成的形态的玻璃模具的该间隙中。使用LED灯(波长365nm),以表1所记载的条件从其中一个玻璃面侧对填充于玻璃模具中的固化性树脂组合物照射光(UV),使固化性树脂组合物固化。使固化物从玻璃模具中脱模,获得约100μm厚的评价用成型体。

[0121] (实施例2~实施例17、比较例1~比较例2)

[0122] 除了以表1所记载的质量比使用各原料以外,以与实施例1相同的方式制备固化性树脂组合物,并使其固化,制作固化物的评价用成型体。

[0123] (实施例18)

[0124] 将化合物A、化合物B-1、化合物D-3以表1所记载的质量比混合,将混合物在25℃下搅拌30分钟,将所获得的混合物在25℃下真空减压脱气10分钟,由此获得固化性树脂组合物。接着,将固化性树脂组合物填充于厚度1.2mm的76mm×52mm见方的2片玻璃板(Matsunami Glass Ind.,Ltd.制造,型号S9224)以具有100μm的间隙的方式相对配置而成的形态的玻璃模具的该间隙中。将填充有固化性树脂组合物的该玻璃模具在65℃下加热2小时后,经1小时从65℃升温至100℃,在该状态下以100℃加热2小时,使固化性组合物固化。使固化物从玻璃模具中脱模,获得约100μm厚的评价用成型体。

[0125] 3.固化物(评价用成型体)的评价

[0126] 使用评价用成型体,对以下物性进行评价。将其结果示于1中。

[0127] <厚度>

[0128] 使用千分尺(micrometer) (Mitutoyo Corporation制造,型号MDC-25MX)测定所获得的评价用成型体的厚度。

[0129] <折射率nD>

[0130] 关于所获得的评价用成型体,利用多波长阿贝折射仪(ATAGO CO.,LTD.制造,型号:DR-M4),使用589nm的干涉滤波器,测定25℃下的折射率nD。另外,若折射率为1.650以上,则能够称为高折射率。

[0131] <储能模量 E' 、玻璃化转变温度 T_g >

[0132] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments Japan Inc.制造,型号:RSA-G2),在拉伸模式、升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、频率 1Hz 的条件下测定评价用成型体的动态粘弹性的温度变化,读取 25°C 下的储能模量 E' 。并且,将 $\tan\delta$ 的峰顶温度记录为玻璃化转变温度 T_g 。

[0133] <黄色指数YI>

[0134] 关于所获得的评价用成型体,利用分光光度计(Hitachi,Ltd.制造,型号:UH-4150)以色彩模式进行测定,并记录黄色指数YI。

[0135]

[表 1]

		实施例																		比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	
(A)成分	相对于 (A)+(B)+(C) 100 质量份的质量份	99.85	99.0	96.5	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	79.1	69.2	59.4	89.1	99.85	100	90.0
	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	—	—
(B)成分	相对于 (A)+(B)+(C) 100 质量份的质量份	0.15	1.0	3.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.6	0.9	0.15	—	—
	(相对于 (A) 100 份的质量份)	(0.2)	(1.0)	(3.6)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.1)	(1.2)	(1.0)	(1.0)	(0.2)	(—)	(—)
(C)成分	种类	—	—	—	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-2	C-2	C-2	C-2	C-1	—	—	C-1
	相对于 (A)+(B)+(C) 100 质量份的质量份	—	—	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	—	—	10.0
(D)成分	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1
	相对于 (A)+(B)+(C) 100 质量份的质量份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	0.5	2.0	2.0
固化 条件	UV 强度 [mW/cm ²]	200	200	200	200	200	200	200	100	100	100	200	200	200	200	200	200	200	100	—	200	200
	照射时间 [分钟]	2	2	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.5	2	2	2	2	2	2	2	0.5 (热固化)	2	2	2
	照射量[J/cm ²]	24	24	24	24	24	24	24	3	3	3	24	24	24	24	24	24	24	3	—	24	24
评价	厚度[μm]	101	98	97	99	99	101	100	97	97	96	97	99	97	99	99	97	99	98	103	99	103
	折射率nD (589nm)	1.733	1.732	1.730	1.708	1.705	1.703	1.704	1.715	1.710	1.714	1.716	1.712	1.711	1.698	1.681	1.664	1.708	1.733	未 固化		
	储能模量 (25℃) [GPa]	1.6	1.6	1.7	2.5	2.1	2.0	2.0	2.4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.9	1.6	1.4		
	Tg [℃]	87	88	89	108	105	101	103	102	100	101	108	110	109	99	96	91	96	87	89		
	YI	5	5	5	4	4	5	5	5	6	5	4	4	4	3	3	2	11	4	5		