



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118660920 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 17

(21) 申请号 202380020886.3

(22) 申请日 2023.02.17

(30) 优先权数据

2022-052317 2022.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005832 2023.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188978 JA 2023.10.05

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 塚田裕以智

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 郭玫

(51) Int.Cl.

C08F 220/38 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G02C 7/00 (2006.01)

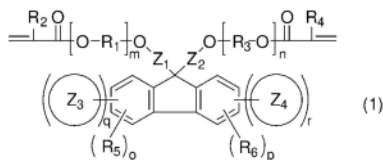
权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

固化性组合物、固化物、成型体及光学材料

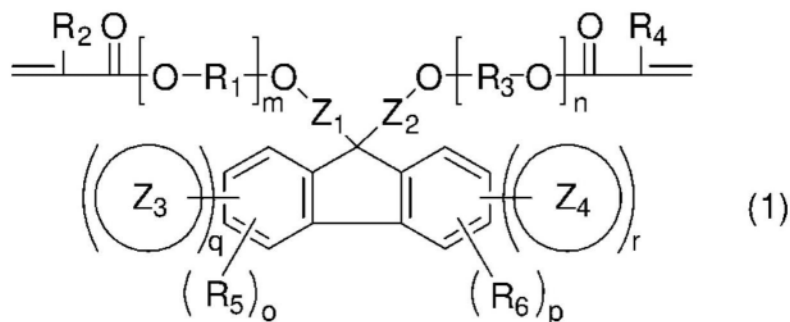
(57) 摘要

本发明提供[1]包含具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)和下述式(1)所表示的化合物(B)的固化性组合物、[2]使上述[1]中记载的固化性组合物固化而成的固化物、[3]包含上述[2]中记载的固化物的成型体、以及[4]包含上述[3]中记载的成型体的光学材料。



1. 一种固化性组合物,其包含具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)和下述式(1)所表示的化合物(B),

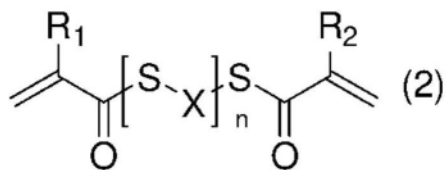
[化1]



所述式(1)中, Z_1 和 Z_2 各自独立地表示芳香族碳环或亚烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代, Z_3 和 Z_4 各自独立地表示芳香族碳环或烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代, R_1 和 R_3 各自独立地表示碳原子数1以上10以下的亚烷基, R_2 和 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_5 和 R_6 各自独立地表示烷基, m 和 n 各自独立地表示0以上的整数, o 、 p 、 q 和 r 各自为满足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的关系的0以上的整数。

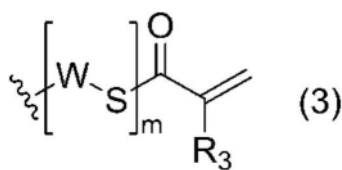
2. 根据权利要求1所述的固化性组合物,所述化合物(A)包含选自下述式(2)所表示的化合物中的至少一种,

[化2]



所述式(2)中, n 为1以上5以下的整数, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子或甲基, X 为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数1以上4以下的亚烷基,

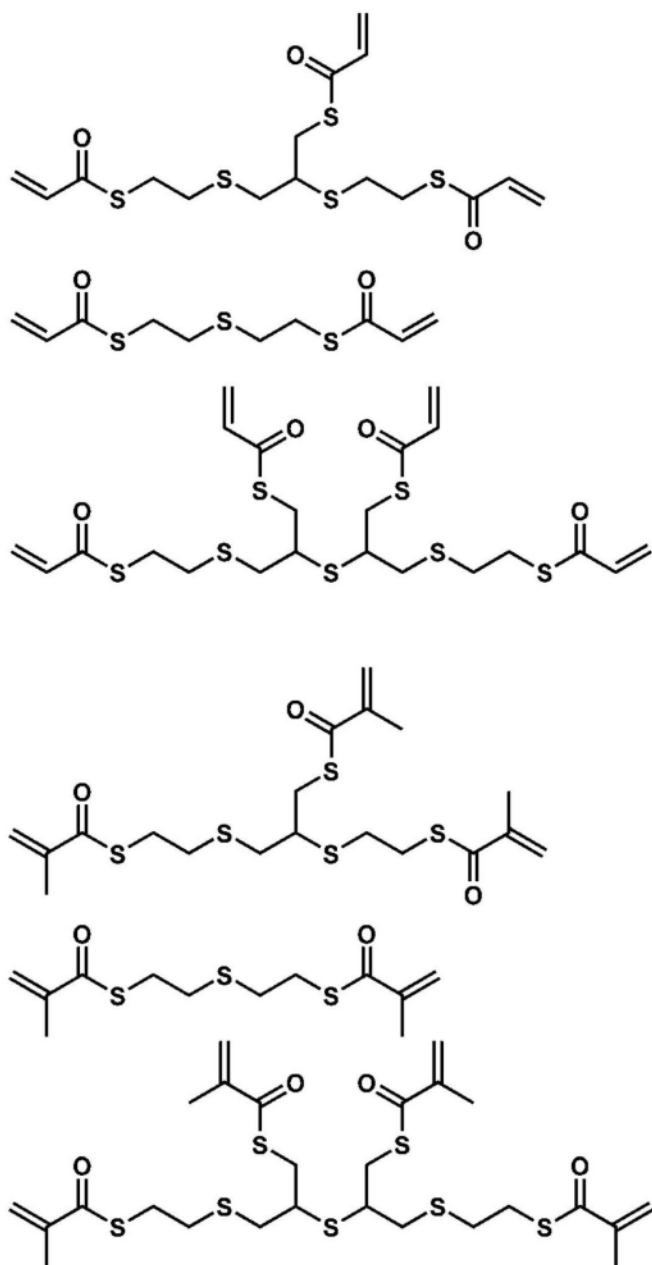
[化3]



所述式(3)中, R_3 表示氢原子或甲基,多个 R_3 各自可以相同也可以不同, W 表示碳原子数1以上4以下的亚烷基, m 为1以上的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,所述化合物(A)包含选自由下述化学式所表示的化合物组成的组中的至少一种,

[化4]



4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物,相对于所述固化性组合物100质量份,所述固化性组合物中的所述化合物(B)的含量为10质量份以上70质量份以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性组合物,所述化合物(B)包含选自由9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)苝、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)苝、9,9-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苝、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苝、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-甲基苯基)苝、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3-甲基苯基]苝、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苝、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苝、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-乙基苯基)苝、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3-乙基苯基]苝、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苝、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]苝、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-二苯基苝、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基苝、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基苝、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基苝、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基苝。

丙烯酰氧基乙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚、以及9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚组成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含聚合引发剂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含选自由硅烷偶联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂和光稳定剂组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的固化性组合物,将根据JIS Z 8804:2012使用比重瓶测定的所述固化性组合物的比重设为 d^1 ,且将由所述固化性组合物的固化物构成的厚度250 μm 的试片的比重设为 d^2 时,由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的所述固化性组合物的固化收缩率为9.0%以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的固化性组合物,其能够用于光学材料。

10. 一种固化物,其是使权利要求1~9中任一项所述的固化性组合物固化而成的。

11. 根据权利要求10所述的固化物,在制作由所述固化物构成的厚度250 μm 的试片时,所述试片的D线即589.3nm的折射率 n_D 为1.600以上。

12. 根据权利要求10或11所述的固化物,在制作由所述固化物构成的厚度250 μm 的试片时,根据ASTM D542测定的、所述试片的阿贝数 v_D 为20以上。

13. 一种成型体,其包含权利要求10~12中任一项所述的固化物。

14. 一种光学材料,其包含权利要求13所述的成型体。

15. 根据权利要求14所述的光学材料,其进一步包含玻璃基板,且是所述成型体与所述玻璃基板的层叠体。

16. 根据权利要求14或15所述的光学材料,其为光学透镜。

固化性组合物、固化物、成型体及光学材料

技术领域

[0001] 本发明涉及固化性组合物、固化物、成型体及光学材料。

背景技术

[0002] 以往,作为光学材料,由于折射率的多样性、温度、湿度引起的变动小,因此优选使用玻璃。但是,近年来,由于轻量化、低成本化等要求,逐渐使用树脂固化物。

[0003] 例如,为了小型化、薄型化,智能手机所搭载的相机透镜模块逐渐使用晶圆级透镜。对于晶圆级透镜,要求折射率高、耐热性优异的树脂固化物。另外,对于在玻璃基板上形成树脂透镜的、所谓混合型晶圆级透镜,为了抑制由残余应力引起的玻璃基板-树脂透镜间的剥离,要求组合物固化时的固化收缩率低。

[0004] 作为获得折射率更高的树脂固化物的方法,专利文献1、专利文献2中报告了使用使含有硫代(甲基)丙烯酸酯等的组合物进行光固化而获得的具有透明性的材料的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第98/24761号

[0008] 专利文献2:日本特开平8-325337号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,通过专利文献1和2中记载的方法获得的树脂固化物虽然折射率高,但固化时的收缩率大,与玻璃的粘接性存在问题。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供能够获得高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高的固化物的固化性组合物、以及高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高的固化物、成型体和光学材料。

[0012] 用于解决课题的方法

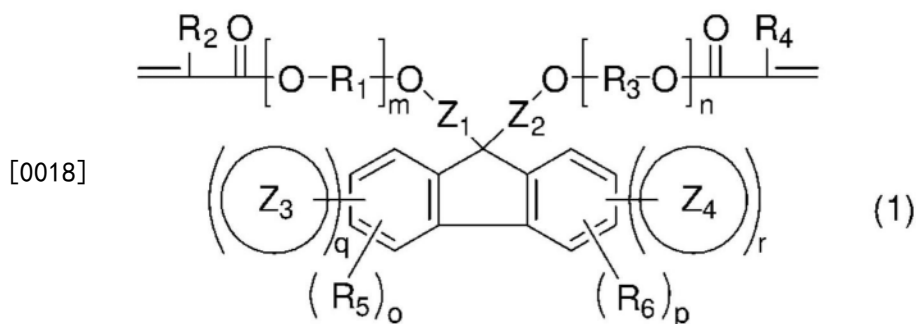
[0013] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究。其结果发现,通过组合使用具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物和具有来自特定的苐系单体的构成单元的化合物,能够提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡,从而完成了本发明。

[0014] 根据本发明,提供以下所示的固化性组合物、固化物、成型体和光学材料。

[0015] [1]

[0016] 一种固化性组合物,其包含具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)和下述式(1)所表示的化合物(B)。

[0017] [化1]

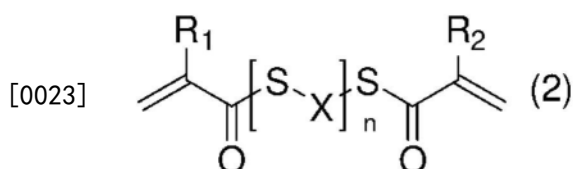


[0019] (上述式(1)中, Z_1 和 Z_2 各自独立地表示芳香族碳环或亚烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代, Z_3 和 Z_4 各自独立地表示芳香族碳环或烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代, R_1 和 R_3 各自独立地表示碳原子数1以上10以下的亚烷基, R_2 和 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_5 和 R_6 各自独立地表示烷基, m 和 n 各自独立地表示0以上的整数, o 、 p 、 q 和 r 各自为满足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的关系的0以上的整数。)

[0020] [2]

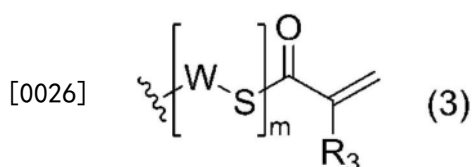
[0021] 如上述[1]所述的固化性组合物,上述化合物(A)包含选自下述式(2)所表示的化合物中的至少一种。

[0022] [化2]



[0024] (上述式(2)中,n为1以上5以下的整数,R₁和R₂各自独立地表示氢原子或甲基,X为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数1以上4以下的亚烷基。)

[0025] [化3]

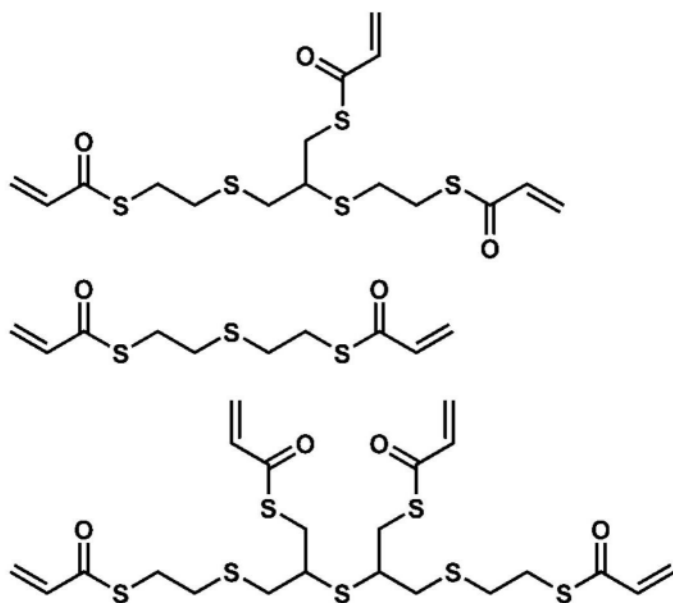


[0027] (上述式(3)中,R₃表示氢原子或甲基,多个R₃各自可以相同也可以不同,W表示碳原子数1以上4以下的亚烷基,m为1以上的整数。)

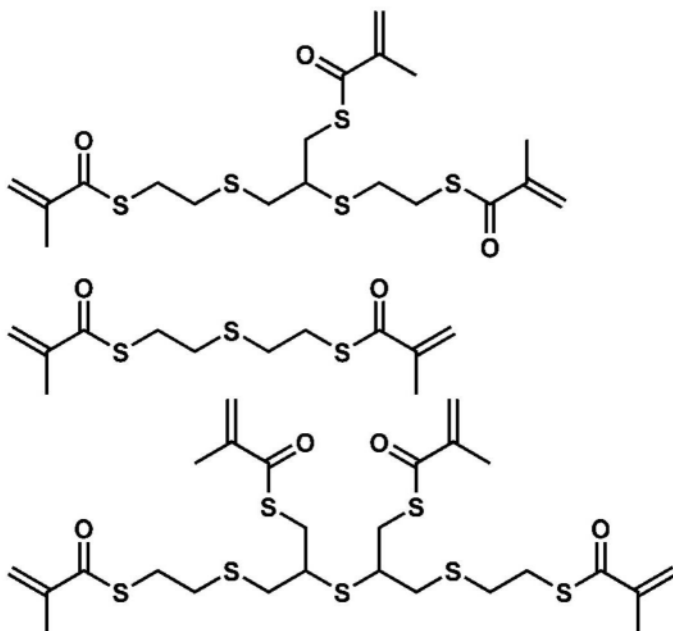
[0028] [3]

[0029] 如上述[1]或[2]所述的固化性组合物,上述化合物(A)包含选自由下述化学式所表示的化合物组成的组中的至少一种。

[0030] [化4]



[0031]



[0032] [4]

[0033] 如上述[1]~[3]中任一项所述的固化性组合物,相对于上述固化性组合物100质量份,上述固化性组合物中的上述化合物(B)的含量为10质量份以上70质量份以下。

[0034] [5]

[0035] 如上述[1]~[4]中任一项所述的固化性组合物,上述化合物(B)包含选自由9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)苄、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)苄、9,9-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苄、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-甲基苯基)苄、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苄、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-乙基苯基)苄、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3-乙基苯基]苄、9,9-双[4-(3-(甲基)

丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]茚、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚以及9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚组成的组中的至少一种。

[0036] [6]

[0037] 如上述[1]~[5]中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含聚合引发剂。

[0038] [7]

[0039] 如上述[1]~[6]中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含选自由硅烷偶联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂和光稳定剂组成的组中的至少一种。

[0040] [8]

[0041] 如上述[1]~[7]中任一项所述的固化性组合物,将根据JIS Z 8804:2012使用比重瓶测定的上述固化性组合物的比重设为 d^1 ,且将由上述固化性组合物的固化物构成的厚度250 μm 的试片的比重设为 d^2 时,由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的上述固化性组合物的固化收缩率为9.0%以下。

[0042] [9]

[0043] 如上述[1]~[8]中任一项所述的固化性组合物,其能够用于光学材料。

[0044] [10]

[0045] 一种固化物,其是使上述[1]~[9]中任一项所述的固化性组合物固化而成的。

[0046] [11]

[0047] 如上述[10]所述的固化物,在制作由上述固化物构成的厚度250 μm 的试片时,上述试片的D线(589.3nm)的折射率(nD)为1.600以上。

[0048] [12]

[0049] 如上述[10]或[11]所述的固化物,在制作由上述固化物构成的厚度250 μm 的试片时,根据ASTM D542测定的、上述试片的阿贝数(vD)为20以上。

[0050] [13]

[0051] 一种成型体,其包含上述[10]~[12]中任一项所述的固化物。

[0052] [14]

[0053] 一种光学材料,其包含上述[13]所述的成型体。

[0054] [15]

[0055] 如上述[14]所述的光学材料,其进一步包含玻璃基板,且是上述成型体与上述玻璃基板的层叠体。

[0056] [16]

[0057] 如上述[14]或[15]所述的光学材料,其为光学透镜。

[0058] 发明效果

[0059] 根据本发明,能够提供可获得高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高的固化物的固化性组合物、以及高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高的固化物、成型体和光学材料。

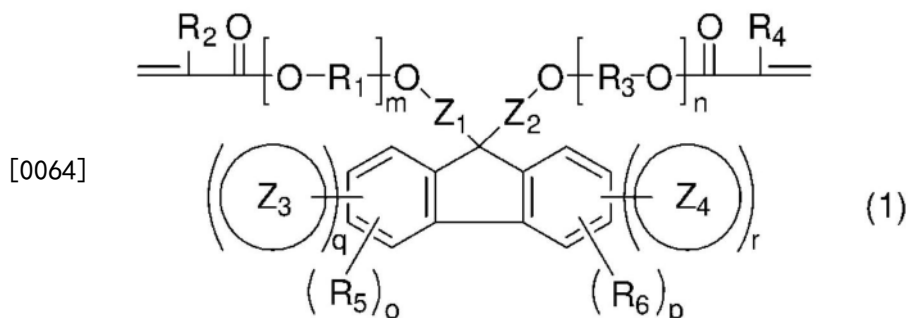
具体实施方式

[0060] 以下,基于实施方式对本发明进行说明。本说明书中,除非特别指明,否则表示数值范围的“A~B”表示A以上B以下。另外,本说明书中的“(甲基)丙烯酸”这一表述表示选自由丙烯酸和甲基丙烯酸组成的组中的至少一种,“硫代(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酸酯”等类似的表述也是同样的。另外,本说明书中的所谓“(甲基)丙烯酰基”是表示选自由-C(=O)-CH=CH₂所表示的丙烯酰基和-C(=O)-C(CH₃)=CH₂所表示的甲基丙烯酰基组成的组中的至少一种。

[0061] [固化性组合物]

[0062] 本发明的固化性组合物包含具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)(以下,也简称为“化合物(A)”)和下述式(1)所表示的化合物(B)(以下,也简称为“化合物(B)”)。

[0063] [化5]



[0065] 上述式(1)中,Z₁和Z₂各自独立地表示芳香族碳环或亚烷基,任意的氢原子可以被

烷基或烷氧基取代, Z_3 和 Z_4 各自独立地表示芳香族碳环或烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代, R_1 和 R_3 各自独立地表示碳原子数1以上10以下的亚烷基, R_2 和 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_5 和 R_6 各自独立地表示烷基, m 和 n 各自独立地表示0以上的整数, o 、 p 、 q 和 r 各自为满足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的关系的0以上的整数。

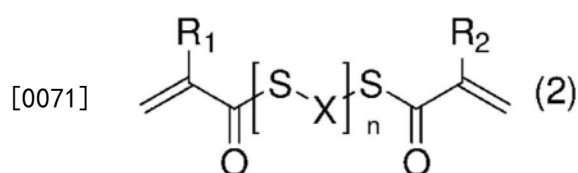
[0066] 根据本发明的固化性组合物,能够获得高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高的固化物、成型体和光学材料。

[0067] 以下,对构成本发明的固化性组合物的各成分进行说明。

[0068] <化合物(A)>

[0069] 化合物(A)只要是具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物就没有特别限定,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,优选包含选自下述式(2)所表示的化合物中的至少一种。

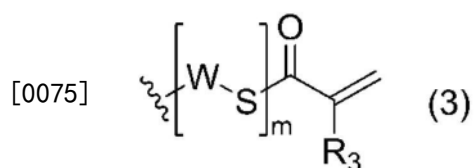
[0070] [化6]



[0072] 上述式(2)中, n 为1以上5以下的整数,优选为1以上4以下的整数,更优选为2以上4以下的整数, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子或甲基, X 为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数1以上4以下的亚烷基,优选为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数2以上4以下的亚烷基,更优选为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数2以上3以下的亚烷基,更优选为任意的氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数2的亚烷基,进一步优选为任意的1个或2个氢原子可以被下述式(3)的结构取代的碳原子数2的亚烷基。

[0073] 另外,上述式(2)中,优选 X 中的任意的氢原子被下述式(3)的结构取代,上述式(2)中,更优选1个或2个 X 中的1个氢原子被下述式(3)的结构取代。

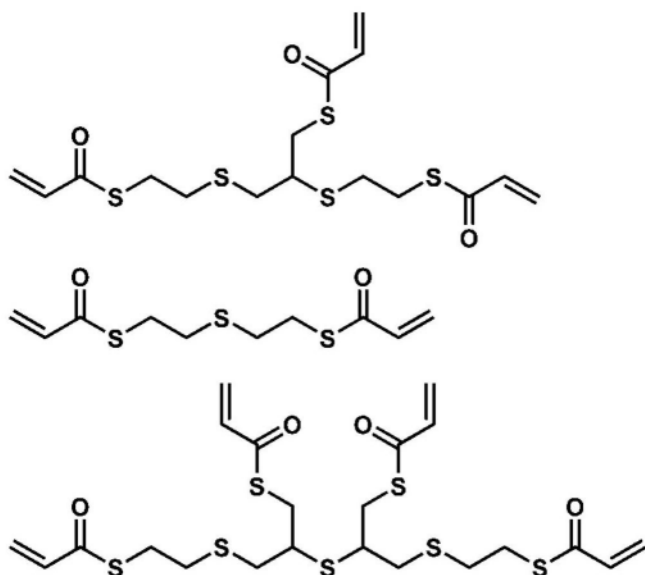
[0074] [化7]



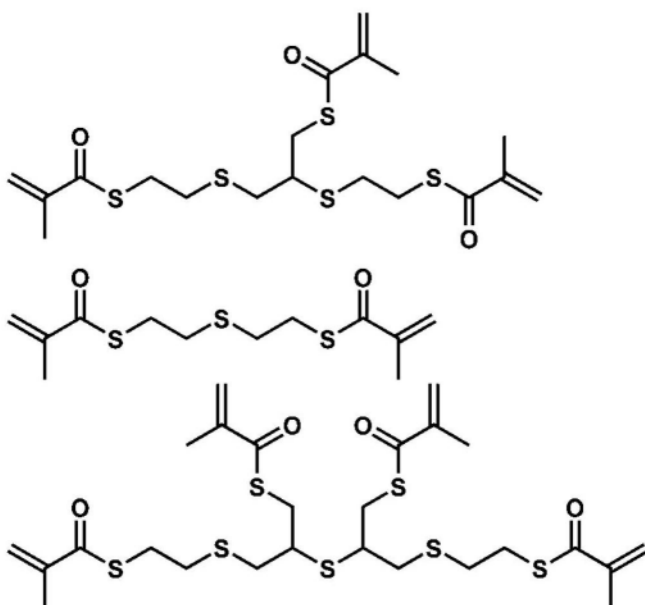
[0076] 上述式(3)中, R_3 表示氢原子或甲基,多个 R_3 各自可以相同也可以不同, W 表示碳原子数1以上4以下的亚烷基,优选表示碳原子数1以上3以下的亚烷基,更优选表示碳原子数1或2的亚烷基,进一步优选表示碳原子数1的亚烷基, m 为1以上的整数,优选为1以上4以下的整数,更优选为1以上3以下的整数,进一步优选为1或2,进一步优选为1。

[0077] 从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,化合物(A)优选包含选自由下述化学式所表示的化合物组成的组中的至少一种。

[0078] [化8]



[0079]

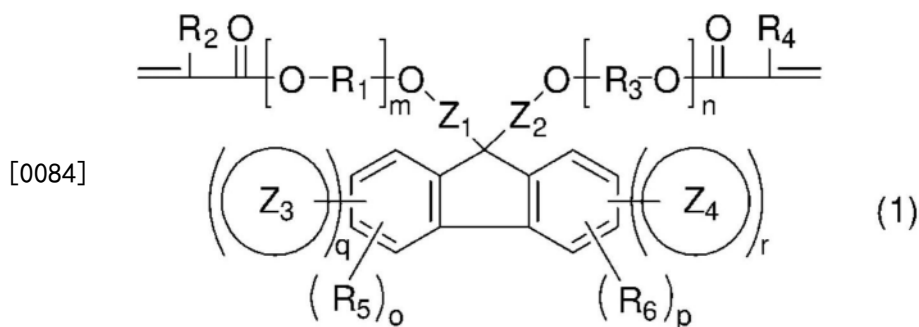


[0080] 从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,相对于本发明的固化性组合物100质量份,本发明的固化性组合物中的化合物(A)的含量优选为30质量份以上,更优选为40质量份以上,进一步优选为50质量份以上,进一步优选为55质量份以上,并且优选为90质量份以下,更优选为85质量份以下,进一步优选为80质量份以下,进一步优选为70质量份以下,进一步优选为65质量份以下,进一步优选为60质量份以下。

[0081] <化合物(B)>

[0082] 化合物(B)由下述式(1)表示。

[0083] [化9]



[0085] 上述式(1)中, Z_1 和 Z_2 各自独立地表示芳香族碳环或亚烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代。 Z_1 和 Z_2 各自独立地优选为苯环、萘环或碳原子数1以上4以下的亚烷基,更优选为苯环或碳原子数1以上3以下的亚烷基。

[0086] 上述式(1)中, Z_3 和 Z_4 各自独立地表示芳香族碳环或烷基,任意的氢原子可以被烷基或烷氧基取代。 Z_3 和 Z_4 各自独立地优选为芳香族碳环,更优选为苯环或萘环,进一步优选为萘环。

[0087] 上述式(1)中, R_1 和 R_3 各自独立地表示碳原子数1以上10以下的亚烷基。 R_1 和 R_3 各自独立地优选为碳原子数1以上4以下的亚烷基,更优选为碳原子数1以上3以下的亚烷基,进一步优选为碳原子数2以上3以下的亚烷基,进一步优选为碳原子数2的亚烷基。

[0088] 上述式(1)中, R_2 和 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基。 R_2 和 R_4 各自独立地优选为氢原子。

[0089] 上述式(1)中,R₅和R₆各自独立地表示烷基。R₅和R₆各自独立地优选为碳原子数1以上4以下的烷基,更优选为碳原子数1或2的烷基,进一步优选为碳原子数1的烷基。

[0090] 上述式(1)中,m和n各自独立地表示0以上的整数。m和n各自独立地优选为0以上4以下的整数,更优选为0以上2以下的整数,进一步优选为0或1。

[0091] 上述式(1)中,o、p、q和r各自为满足 $o+q \leq 4$ 、 $p+r \leq 4$ 的关系的0以上的整数。q和r各自独立地优选为0以上2以下的整数,更优选为0或1。o和p各自独立地优选为0以上2以下的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0092] 作为化合物(B),从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,优选为上述式(1)所表示的化合物中 Z_1 和 Z_2 为苯环、萘环或碳原子数1以上4以下的亚烷基, Z_3 和 Z_4 为苯环或萘环, R_1 和 R_3 为碳原子数1以上4以下的亚烷基, R_2 和 R_4 为氢原子或甲基, m 和 n 为0以上4以下的整数, q 和 r 为0或1, o 和 p 为0的化合物;更优选为上述式(1)所表示的化合物中 Z_1 和 Z_2 为苯环或碳原子数1以上3以下的亚烷基, Z_3 和 Z_4 为萘环, R_1 和 R_3 为碳原子数1以上3以下的亚烷基, R_2 和 R_4 为氢原子或甲基, m 和 n 为0或1, q 和 r 为0或1, o 和 p 为0的化合物。

[0093] 作为化合物(B),从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,为选自由9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)苧、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)苧、9,9-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苧、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)苧、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-甲基苯基)苧、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)-3-甲基苯基]苧、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苧、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-甲基苯基]苧、9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基-3-乙基苯基)苧、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)

基)-3-乙基苯基]茚、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]茚、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)-3-乙基苯基]茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,8-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-4,5-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚以及9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-4,5-双(萘-2-基)茚组成的组中的至少一种,更优选为选自由9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)茚、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)茚、9,9-双(4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)茚、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-二苯基茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚以及9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基)茚、9,9-双(4-(3-(甲基)丙

烯酰氧基丙氧基)苯基)茚、9,9-双(4-(2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-1-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茚、9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-3,6-双(萘-2-基)茚、9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚以及9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-3,6-双(萘-2-基)茚组成的组中的至少一种。

[0094] 从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,相对于本发明的固化性组合物100质量份,本发明的固化性组合物中的化合物(B)的含量优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上,进一步优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,进一步优选为35质量份以上,进一步优选为40质量份以上,并且优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,进一步优选为45质量份以下。

[0095] (化合物(B)的合成方法)

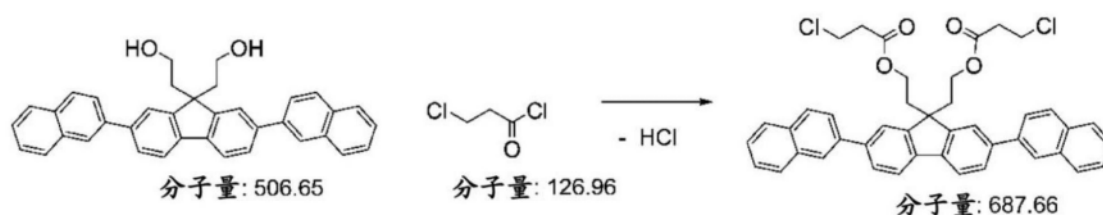
[0096] 作为化合物(B)的市售品,例如,可以举出新中村科学工业株式会社制造的二官能丙烯酸酯“A-BPEF”、大阪燃气化学株式会社制造的二官能丙烯酸酯“OGSOL EA-0200”、“OGSOL EA-0300”等。

[0097] 另外,化合物(B)可以通过使用(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酰氯等将市售的茚衍生物二醇进行(甲基)丙烯酰酯化来合成。

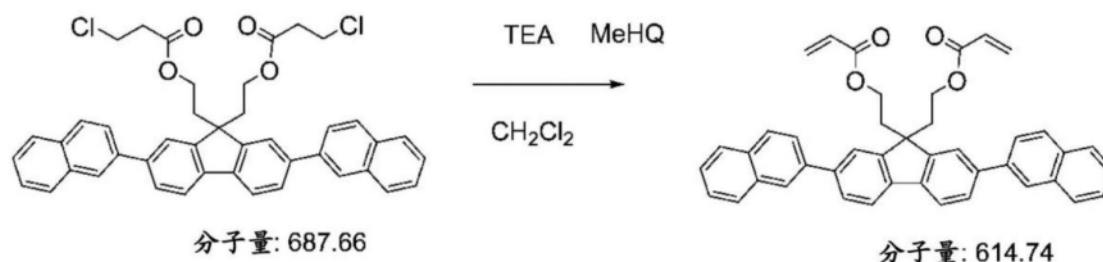
[0098] 作为市售的茚衍生物二醇,例如,可以举出大阪燃气化学株式会社制造的BPEF(双苯氧基乙醇茚)、BPF(双酚茚)等。

[0099] 另外,可以通过下述的合成方案来合成9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茚(DNEOA)。更具体地,可以通过实施例1中记载的合成例1的方法来合成。

[0100] [化10]



[0101]



[0102] <其他成分>

[0103] 本发明的固化性组合物可以包含化合物(A)和化合物(B)以外的其他成分。作为其他成分,例如,可以举出聚合引发剂、紫外线吸收剂、树脂改性剂、内部脱模剂、硅烷偶联剂、抗氧化剂、光稳定剂、加工稳定剂、上蓝剂、聚合金属钝化剂、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、热射线屏蔽剂、荧光染料(包括荧光增白剂)、颜料、光散射剂、增强填料、表面活性剂、抗菌剂、增塑剂、相容剂、其他树脂、弹性体等。其中,从更加提高固化性的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含聚合引发剂。另外,本发明的固化性组合物优选进一步包含选自硅烷偶联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂和光稳定剂组成的组中的至少一种。

[0104] 从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含聚合引发剂。作为聚合引发剂,例如,可以使用热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂以及并用它们。

[0105] 作为热自由基聚合引发剂,例如,可以举出过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、2,5-双(叔丁基过氧化)2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧化)2,5-二甲基己炔-3、二叔丁基过氧化物、异丙基枯基叔丁基过氧化物、双(α -叔丁基过氧化异丙基)苯等二烷基过氧化物类;1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、3,3-双(叔丁基过氧化)丁酸乙酯、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧环壬烷等过氧化缩酮类;双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯等过氧化酯类;叔丁基过氧化氢、叔己基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、对薄荷烷过氧化氢等过氧化氢类;2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等联苯化合物类;3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷等。

[0106] 作为光自由基聚合引发剂,例如,可以举出苯偶姻烷基醚、苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二苯甲酮、苯甲酰甲酸甲酯、异丙基噻吨酮以及它们的2种以上的混合物等。另外,也可以与这些光自由基聚合引发剂一起使用敏化剂。作为敏化剂,例如,可以举出蒽醌、1,2-萘醌、1,4-萘醌、苯并蒽酮、对,对'-四甲基二氨基二苯甲酮、四氯苯醌等羰基化合物;硝基苯、对二硝基苯、2-硝基苄等硝基化合物;蒽、蒎等芳香族烃;二苯基二硫醚等硫化合物;硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、5-硝基-2-氨基甲苯、四氰基乙烯等氮化合物等。

[0107] 在将本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计量设为100质量份时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的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,进一步优选为1.0质量份以上,进一步优选为1.5质量份以上,进一步优选为2.0质量份以上,进一步优选为2.5质量份以上,并且优选为10质量份以下,更优选为8.0质量份以下,进一步优选为5.0质量份以下,进一步优选为4.0质量份以下。

[0108] 从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,例如,可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧

基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐酸盐、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐等。这些硅烷偶联剂由例如信越化学工业株式会社等销售,因此可以容易地从市场获取。

[0109] 在将本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计量设为100质量份时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的硅烷偶联剂的含量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,并且优选为10质量份以下,更优选为5.0质量份以下,进一步优选为3.0质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下。

[0110] 从更加提高耐紫外线性的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,例如,可以举出二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂和苯并噁嗪系紫外线吸收剂等。作为二苯甲酮系紫外线吸收剂,例如,可以举出4-甲氧基-2-羟基二苯甲酮(分子量228)、4-甲氧基-2-羟基二苯甲酮-5-磺酸(分子量308)、2,4-二羟基二苯甲酮(分子量214)、4,4'-二甲氧基-2,2'-二羟基二苯甲酮(分子量274)、4,4'-二甲氧基-2,2'-二羟基-5,5'-二磺酸二苯甲酮二钠(分子量478)、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮(分子量246)、羟基甲氧基二苯甲酮磺酸钠(分子量376)、奥他苯酮(Octabenzone)(分子量326)、2-羟基-4-间辛氧基二苯甲酮(分子量345)、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(分子量326)、双(5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯基)甲烷(分子量468)等。

[0111] 另外,作为苯并三唑系紫外线吸收剂,例如,可以举出2-(2H-苯并三唑-2-基)对甲酚(分子量225)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(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-(叔丁基)苯酚(分子量316)、2,4-二叔丁基-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-叔戊基苯酚(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'-亚甲基双[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'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑(分子量357)、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑(分子量225)、2-(2-羟基-5-辛基苯基)苯并三唑(分子量323)等。

[0112] 进而,作为三嗪系紫外线吸收剂,例如,可以举出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-双(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-羟基-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-乙基己酰氧基)乙氧基]苯酚(分子量512)、N,N'-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物等。

[0113] 另外,作为苯并噁嗪系紫外线吸收剂,可以举出2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-

苯并噁嗪-4-酮) (分子量368)。此外,可以举出具有丙二酸酯结构的2,2-(1,4-亚苯基二亚甲基)双丙二酸四乙酯(分子量418)、具有草酸苯胺结构的2乙基-2'-乙氧基-草酰胺(分子量312)等。上述成分也可以将2种以上混合使用。

[0114] 在将本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计量设为100质量份时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性、玻璃粘接性和耐紫线性性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的紫外线吸收剂的含量优选为0.001质量份以上,更优选为0.005质量份以上,进一步优选为0.01质量份以上,并且优选为1.0质量份以下,更优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.2质量份以下,进一步优选为0.1质量份以下。

[0115] 从更加提高耐氧化性的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含抗氧化剂。作为抗氧化剂,例如,可以举出三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基膦酸二乙酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯以及3,9-双{1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等。

[0116] 在将本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计量设为100质量份时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性、玻璃粘接性和耐氧化性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的抗氧化剂的含量优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,并且优选为5.0质量份以下,更优选为2.0质量份以下,进一步优选为1.0质量份以下。

[0117] 从更加提高耐候性的观点出发,本发明的固化性组合物优选包含光稳定剂,更优选包含受阻胺系光稳定剂。作为受阻胺系光稳定剂,例如,可以举出:甲基丙烯酸(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1(辛氧基)-4-哌啶基)酯、由1,1-二甲基乙基过氧化氢和辛烷的反应生成物70重量%与聚丙烯30重量%构成的物质、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基丁基丙二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物、双(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-丁烷四甲酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯和十三烷基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯的混合物、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯和十三烷基-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯的混合物等。

[0118] 在将本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计量设为100质量份时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性、玻璃粘接性和耐候性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的受阻胺系光稳定剂的含量优选为0.01质量份以上,更优选为0.03质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上,并且优选为5.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.2质量份以下。

[0119] 对于本发明的固化性组合物而言,在将根据JIS Z 8804:2012使用比重瓶测定的固化性组合物的比重设为 d^1 ,且将由本发明的固化性组合物的固化物构成的厚度250 μm 的

试片的比重设为 d^2 时,由 $(1-d^1/d^2) \times 100$ 表示的上述固化性组合物的固化收缩率优选为9.0%以下,更优选为8.0%以下、进一步优选为7.5%以下,进一步优选为7.0%以下,进一步优选为6.5%以下。上述固化收缩率的下限值没有特别限定,例如为0.1%以上,可以为1.0%以上,也可以为3.0%以上,可以为4.0%以上,也可以为5.0%以上。

[0120] 本实施方式中,由本发明的固化性组合物的固化物构成的厚度250 μm 的试片例如可以如下获得:对于赋予在玻璃基板上的由固化性组合物构成的固化性膜,以365nm时的曝光量成为1000mJ/cm²的方式照射紫外线,接着,将所获得的固化物在氮气气氛下、在80℃加热30分钟。

[0121] <固化性组合物的制造方法>

[0122] 本发明的固化性组合物可以利用以往公知的方法将化合物(A)、化合物(B)以及视需要的其他成分进行混合来获得。

[0123] 在将固化性组合物整体设为100质量%时,从更加提高所获得的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,本发明的固化性组合物中的化合物(A)和化合物(B)的合计含量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,并且优选为100质量%以下。

[0124] [固化物]

[0125] 本发明的固化物是使本发明的固化性组合物固化而成的。由于本发明的固化物的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高,因此能够合适地用于光学材料。

[0126] 关于本实施方式的固化物,在制作由该固化物构成的厚度250 μm 的试片时,从更加提高固化物的光学特性的观点出发,上述试片的D线(589.3nm)的折射率(nD)优选为1.600以上,更优选为1.610以上,进一步优选为1.620以上,进一步优选为1.630以上,进一步优选为1.635以上,进一步优选为1.638以上,进一步优选为1.640以上。上述试片的D线(589.3nm)的折射率(nD)的上限值没有特别限定,例如为1.700以下,可以为1.680以下,可以为1.655以下,可以为1.650以下,也可以为1.645以下。

[0127] 关于本实施方式的固化物,在制作由该固化物构成的厚度250 μm 的试片时,从更加提高固化物的光学特性的观点出发,根据ASTM D542测定的、上述试片的阿贝数(vD)优选为20以上,更优选为25以上,进一步优选为28以上,进一步优选为30以上。上述试片的阿贝数(vD)的上限值没有特别限定,例如为45以下,可以为42以下,可以为39以下,可以为37以下,可以为35以下,也可以为33以下。

[0128] [成型体]

[0129] 本发明的成型体为包含本发明的固化物的成型体,例如,可以通过使本发明的固化性组合物固化并成型为预定的形状来获得。

[0130] 本发明的成型体包含本发明的固化物,因此高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高,因此能够合适地用于光学材料。

[0131] 关于本发明的成型体中的本发明的固化物的含量,从更加提高高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡的观点出发,在将该成型体整体设为100质量%时,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上,并且优选为100质

量%以下。

[0132] [光学材料]

[0133] 本发明的光学材料包含本发明的成型体,例如,可以通过使本发明的固化性组合物固化并成型为预定的形状来获得。

[0134] 本发明的光学材料包含本发明的固化物、成型体,因此高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高,由此可以举出例如各种传感器用透镜、拾取透镜、投影仪用透镜、棱镜、f θ 透镜、摄像用透镜、照相机透镜、导光板、头戴式显示器用透镜、塑料眼镜透镜、护目镜、视力矫正用眼镜透镜、摄像设备用透镜、液晶投影仪用菲涅尔透镜、柱面透镜(レンヂキュラーレンズ)、隐形眼镜等各种光学透镜、发光二极管(LED)用密封材料、光波导在、晶圆级光学部件(WLO)、光波导的接合中使用的光学用粘接剂、光学透镜等中使用的防反射膜、液晶显示装置构件(基板、导光板、膜材、片材等)中使用的透明性涂层、贴附于汽车的挡风玻璃、摩托车的头盔上的片材、膜材、透明性基板等。

[0135] 本发明的光学材料的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高,因此能够更加合适地用作各种光学透镜。

[0136] 进一步,本发明的光学材料的高折射率、低固化收缩性和玻璃粘接性的性能平衡得以提高,因此通过进一步包含玻璃基板,能够作为本发明的成型体与玻璃基板的层叠体来使用,进而,能够合适地用作在玻璃基板上形成树脂透镜的、所谓的混合型光学透镜。

[0137] 以上,对本发明的实施方式进行了描述,但这些实施方式是本发明的例示,也可以采用上述以外的各种各样的构成。

[0138] 另外,本发明并不限于前述的实施方式,能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含在本发明中。

[0139] 实施例

[0140] 以下,参照实施例等来详细说明本实施方式。需说明的是,本实施方式不受这些实施例的记载的任何限定。

[0141] <实施例1>

[0142] (固化性组合物的制备)

[0143] 在样品瓶中,加入作为具有两个以上的硫代(甲基)丙烯酸酯基的化合物(A)的GSTA(60质量份)、作为化合物(B)的A-BPEF(40质量份)、作为聚合引发剂的Irg184(1-羟基环己基苯基酮、巴斯夫(BASF)公司制造、3质量份),使用搅拌转子混合至外观均匀,获得固化性组合物。

[0144] (固化膜的制作)

[0145] 在使用Novec1720(3M公司制造氟化硅烷系涂布剂)进行了脱模处理的Eagle-XG(康宁(CORNING)公司制造无碱玻璃基板,70×70×0.7mmT)上涂布0.5mL的固化性组合物,隔着厚度为250 μ m的间隔物用另一张经脱模处理的玻璃基板夹持,并利用夹具将端部固定。

[0146] 使用无电极灯(H灯泡),从所获得的层叠体的一面以365nm时的曝光量成为1000mJ/cm²的方式照射紫外线,然后使固化物从玻璃基板脱模,将所获得的固化物在氮气气氛下、在80℃加热30分钟,由此获得厚度250 μ m的固化膜。

[0147] 利用以下所示的方法对所获得的固化膜的折射率和固化时的收缩率进行测定。所得的结果如表1所示。

[0148] <折射率(nD)和阿贝数(vD)的测定>

[0149] 折射率(nD)和阿贝数(vD)是根据ASTM D542如下测定。

[0150] 使用阿贝折射计(DR-M2、株式会社爱拓制造)对固化膜的D线(589.3nm)的折射率(nD)进行测定。使用RE-3520(D线,株式会社爱拓制造)作为干涉滤光器,使用RE-1196(单溴萘,株式会社爱拓制造)作为中间液,将样品温度设定为25℃来进行测定。

[0151] 另外,对于固化膜的C线(波长656.3nm)的折射率(nC),利用阿贝折射计(株式会社爱拓制造,DR-M2),使用RE-3522(C线,株式会社爱拓制造)作为干涉滤光器,使用RE-1196(单溴萘,株式会社爱拓制造)作为中间液,将样品温度设定为25℃来进行测定。

[0152] 另外,对于固化膜的F线(波长486.1nm)的折射率(nF),利用折射计(株式会社爱拓制造,DR-M2),使用RE-3521(F线,株式会社爱拓制造)作为干涉滤光器,使用RE-1196(单溴萘,株式会社爱拓制造)作为中间液,将样品温度设定为25℃来进行测定。

[0153] 然后,根据下述式计算固化膜的阿贝数。

[0154] 阿贝数 = $(nD - 1) / (nF - nC)$

[0155] <固化收缩率的测定>

[0156] 使用比重瓶对固化性组合物的比重 d^1 进行测定(JIS Z 8804:2012)。另外,通过阿基米德法(JIS Z 8807:2012)对固化膜的比重 d^2 进行测定。使用这些比重值,根据下述式计算固化收缩率(%)。

[0157] 式:固化收缩率(%) = $(1 - d^1/d^2) \times 100$

[0158] <玻璃粘接性的评价>

[0159] 在使用Novec1720(3M公司制造氟化硅烷系涂布剂)进行了脱模处理的Eagle-XG(康宁公司制造无碱玻璃基板,70×70×0.7mmT)上涂布0.5mL的固化性组合物,隔着厚度为250μm的间隔物用未经脱模处理的Eagle-XG(康宁公司制造无碱玻璃基板,70×70×0.7mmT)夹持,并利用夹具将端部固定。

[0160] 使用无电极灯(H灯泡),从所获得的层叠体的一面以365nm时的曝光量成为1000mJ/cm²的方式照射紫外线,然后使固化物从脱模处理玻璃基板脱模,并在氮气气氛下、在80℃加热30分钟,由此获得树脂固化物/玻璃基板层叠体。

[0161] 对于所获得的层叠体,基于下述评价基准进行玻璃粘接性的评价。评价结果如表1所示。

[0162] (评价基准)

[0163] 合格(良):未观察到树脂/玻璃基板界面处的剥离、树脂的裂纹。

[0164] 不合格(差):观察到了树脂/玻璃基板界面处的剥离、树脂的裂纹。

[0165] <实施例2~7和比较例1>

[0166] 将固化性组合物的组成变更为表1所示的组成,除此以外,与实施例1同样地进行各评价。固化性组合物的组成以及各种评价结果如表1所示。

[0167] [表1]

[0168]

	成分名	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1
固化性组合物的组成 (质量份)	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	
固化物物性	折射率(nD、25℃)	1.633	1.637	1.640	1.640	1.642	1.630	1.641	1.642
	阿贝数	30	32	31	31	29	31	29	35
	固化收缩率(%)	6.7	7.2	6.6	6.6	7.2	6.3	6.9	9.6
	玻璃粘接性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格

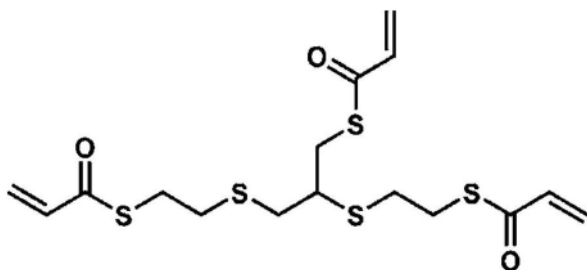
[0169] 表1所示的各成分的详情如下。

[0170] (化合物(A))

[0171] • GSTA:1,8-双丙烯酰硫基-4-丙烯酰硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷(参照日本特开平4-29967号合成的下述结构的化合物)

[0172] [化11]

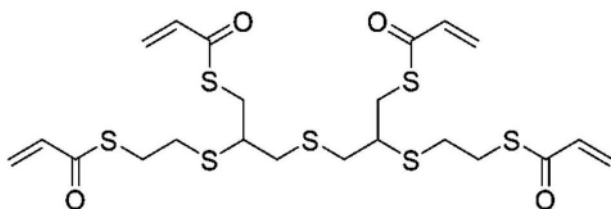
[0173]



[0174] • FSHA:1,11-双丙烯酰硫基-4,8-双丙烯酰硫基甲基-3,6,9-三硫杂十一烷(参照日本特开平9-132563号合成的下述结构的化合物)

[0175] [化12]

[0176]

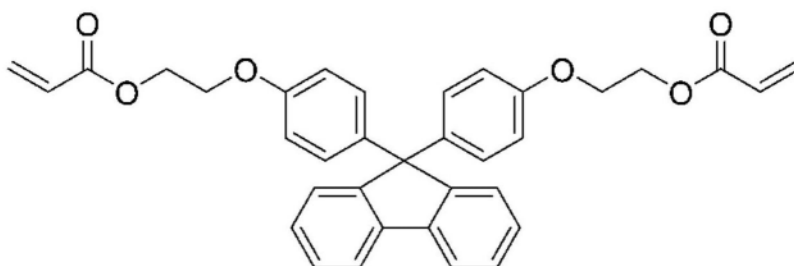


[0177] (化合物(B))

[0178] • A-BPEF(苐系丙烯酸酯单体(9,9-双(4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基)苐),新中村科学株式会社制造,下述结构的化合物)

[0179] [化13]

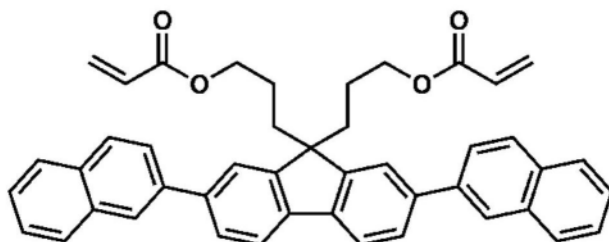
[0180]



[0181] • DNP OA (9,9-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-2,7-双(萘-2-基)茱):参照国际公开第2021/131942A1号合成的下述结构的化合物。

[0182] [化14]

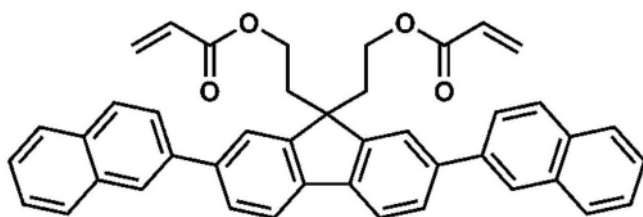
[0183]



[0184] • DNE OA (9,9-双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-2,7-双(萘-2-基)茱):通过合成例1所示的方法合成的下述结构的化合物。

[0185] [化15]

[0186]



[0187] 合成例1

[0188] 工序(i) 9,9-双(2'-(3''-氯丙酰氧基)乙基)-2,7-二萘-2-基-9H-茱的制造

[0189] 将包含9,9-双(2'-羟基乙基)-2,7-二萘-2-基-9H-茱3.5g (6.9mmol)、3-氯丙酰氯1.93g (15.2mmol)和氯仿45g的混合物加热至60℃,进行6小时加热搅拌。用碱阱吸收反应中产生的盐酸。然后,利用蒸发器将反应液浓缩,在浓缩物中添加甲苯并将甲苯溶液水洗3次。利用蒸发器将甲苯溶液浓缩,在残渣中添加二异丙基醚,获得结晶化了的固体,通过过滤获得作为无色结晶的目标物4.28g。收率为90%,HPLC纯度为95Area%,熔点为107℃。

[0190] 工序(ii) 9,9-双(2'-丙烯酰氧基乙基)-2,7-二萘-2-基-9H-茱的制造

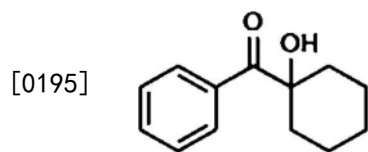
[0191] 在2℃(冰浴),向包含9,9-双(2'-(3''-氯丙酰氧基)乙基)-2,7-二萘-2-基-9H-茱3.03g (4.4mmol)、甲基氢醌15mg和二氯甲烷25g的混合物中,经5分钟添加包含三乙胺1.0g (9.9mmol)和氯仿3.0g的混合物。然后,在室温下搅拌一晚,利用蒸馏水将二氯甲烷溶液清洗至成为中性。将二氯甲烷层分液,利用蒸发器浓缩,在残渣中添加甲醇进行结晶化,将结晶过滤,获得2.58g的作为无色结晶的目标物。收率为95%,HPLC纯度为97.5Area%,熔点为142℃。

[0192] (其他成分)

[0193] • Irg184:聚合引发剂(1-羟基环己基苯基酮,巴斯夫公司制造,下述结构的化合

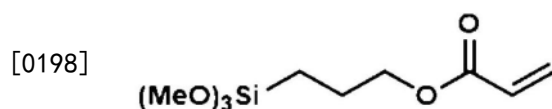
物)

[0194] [化16]



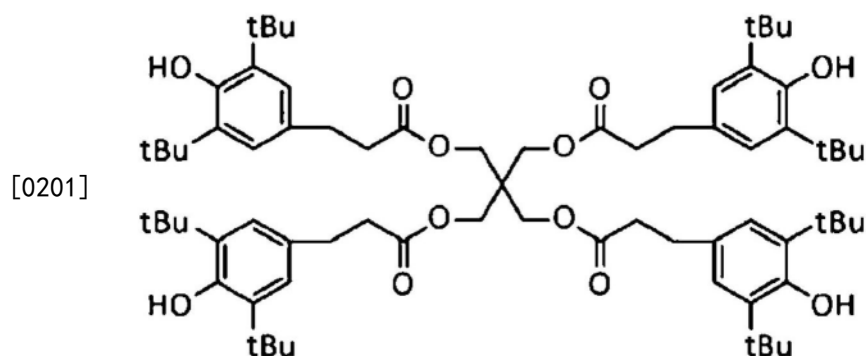
[0196] • KBM-5103: 硅烷偶联剂 (3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 信越化学工业株式会社制造, 下述结构的化合物)

[0197] [化17]



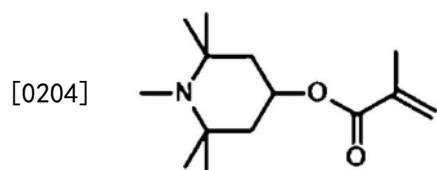
[0199] • AO-60: 抗氧化剂 (季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯], 株式会社艾迪科(ADEKA)制造, 下述结构的化合物)

[0200] [化18]



[0202] • LA-82: 受阻胺系光稳定剂 (甲基丙烯酸(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)酯, 株式会社艾迪科制造, 下述结构的化合物)

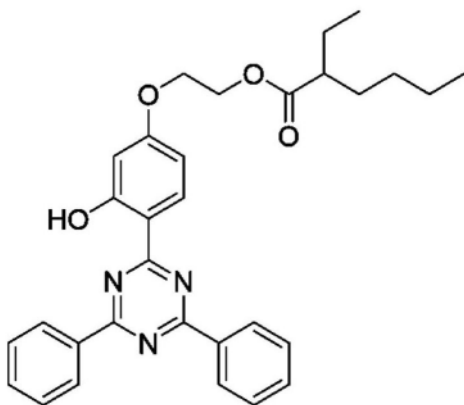
[0203] [化19]



[0205] • LA-46: 紫外线吸收剂 (2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰氧基)乙氧基]苯酚, 下述结构的化合物, 株式会社艾迪科制造)

[0206] [化20]

[0207]



[0208] 本申请主张以于2022年3月28日提出的日本申请特愿2022-052317号为基础的优先权,并将其公开的全部内容并入至此。