



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073789 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480017099. 4

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2014. 02. 12

代理人 胡焯 张佳鑫

(30) 优先权数据

2013-060847 2013. 03. 22 JP

(51) Int. Cl.

C08F 2/44(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/50(2006. 01)

2015. 09. 21

G02B 1/04(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/053155 2014. 02. 12

G02C 7/00(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/148148 JA 2014. 09. 25

(71) 申请人 综研化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宇都宫伸

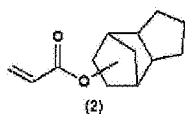
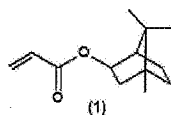
权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

光固化性组合物及成形物

(57) 摘要

本发明不需高温高压的大型装置以及耐热耐压的成形模具,可简便且高速、高精度地获得厚成形物。成形用光固化性组合物包含高分子化合物(A)、反应性稀释剂(B)和光聚合引发剂(C),所述高分子化合物(A)作为结构单体单元包含由下式(1)所示的化合物形成的结构单元及/或由下式(2)所示的化合物形成的结构单元,所述式(1)所示的化合物及/或所述式(2)所示的化合物的合计重量占所述高分子化合物(A)总重量的60重量%以上,所述反应性稀释剂(B)含有所述式(1)

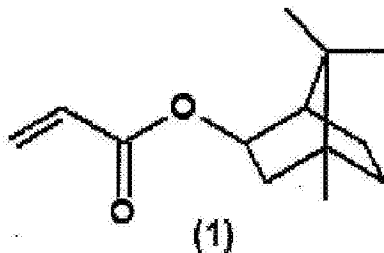


及/或所述式(2)所示的化合物。

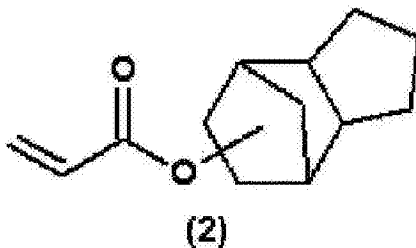
1. 成形用光固化性组合物, 该组合物为包含高分子化合物 (A)、反应性稀释剂 (B) 和光聚合引发剂 (C) 而形成的成形用光固化性组合物,

其特征在于, 所述高分子化合物 (A) 作为结构单体单元包含由下式 (1) 所示的化合物形成的结构单元及 / 或由下式 (2) 所示的化合物形成的结构单元, 所述式 (1) 所示的化合物及 / 或所述式 (2) 所示的化合物的合计重量占所述高分子化合物 (A) 总重量的 60 重量% 以上,

所述反应性稀释剂 (B) 含有所述式 (1) 所示的化合物及 / 或所述式 (2) 所示的化合物,
[化 1]



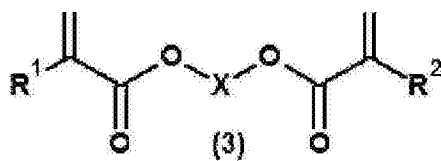
[化 2]



2. 如权利要求 1 所述的成形用光固化性组合物, 其特征在于, 还含有硫醇化合物 (D)。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的成形用光固化性组合物, 其特征在于, 所述反应性稀释剂 (B) 还含有下式 (3) 所示的化合物,

[化 3]



上式 (3) 中, X 是具有直链、支链或者环状结构的碳数 4 ~ 18 的二价基团, R¹和 R²分别独立地表示 H 或者 CH₃中的任意一个。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的成形用光固化性组合物, 其特征在于, 所述高分子化合物 (A) 的重均分子量为 10,000 ~ 1,000,000, 相对于合计 100 重量份的所述高分子化合物 (A) 和所述反应性稀释剂 (B), 含有 5 ~ 70 重量份的所述高分子化合物 (A)。

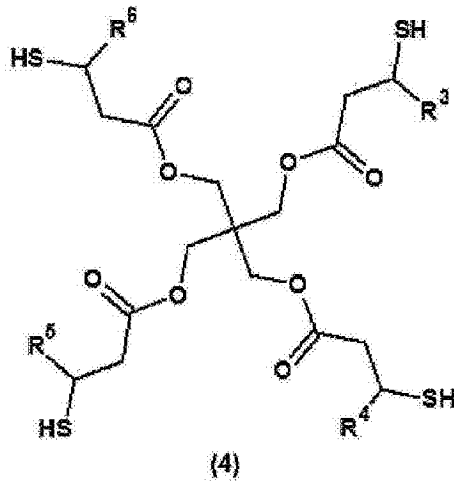
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的成形用光固化性组合物, 其特征在于, 相对于合计 100 重量份的所述高分子化合物 (A) 和所述反应性稀释剂 (B), 含有 0.01 ~ 0.5 重量份的所述光聚合引发剂 (C)。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的成形用光固化性组合物, 其特征在于, 所述光聚合引发剂 (C) 是选自苝基二甲缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯

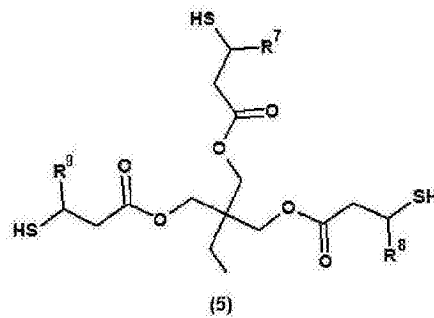
基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苄基]-2-甲基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰-二苄基-氧化膦以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苄基氧化膦的至少一种。

7. 如权利要求2~6中任一项所述的成形用光固化性组合物,其特征在于,所述硫醇化合物(D)是选自式(4)、(5)、(6)以及(7)所示化合物的至少一种化合物,

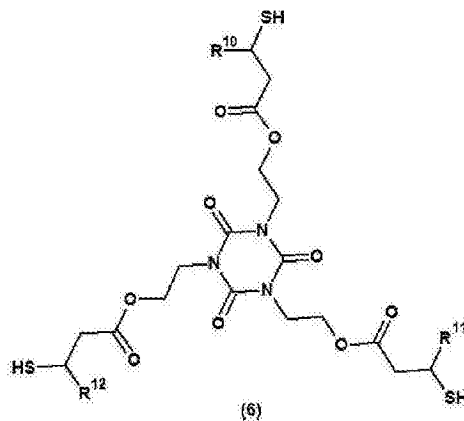
[化4]



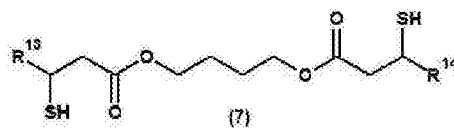
[化5]



[化6]



[化7]



上式 (4) ~ (7) 中, $R^3 \sim R^{14}$ 分别独立地表示 H 或 CH_3 。

8. 成形品, 其特征在于, 使用权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的成形用光固化性组合物而得。

9. 光学用成形品, 其特征在于, 使用权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的成形用光固化性组合物而得、最薄部分的厚度为 5mm 以上。

光固化性组合物及成形物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于成型的光固化性树脂组合物,特别涉及可用于厚物和结构物的具有低收缩性而且生产性优良的光固化性树脂组合物以及利用了该组合物的成形物。

背景技术

[0002] 聚甲基丙烯酸甲酯的透射率和双折射性等光学特性良好,一直以来广泛运用于树脂制光学部件等成形部件中。关于聚甲基丙烯酸甲酯的成型,虽有将高温下熔融的树脂于高压下注入成形模具中的方法,但是这种方法需要昂贵且大型的挤出装置和耐热耐压的成形模具,因为加温冷却导致生产所需的工序时间长,而且需要大量的能量。

[0003] 作为除熔融成型聚甲基丙烯酸甲酯以外的方法,例如专利文献 1 中记载了将作为聚甲基丙烯酸甲酯的前体的甲基丙烯酸甲酯加入成形模具进行聚合的方法,但是聚合时甲基丙烯酸甲酯的体积收缩率大,难以高精度地获得成形品。

[0004] 另一方面,如专利文献 2 所述的利用含有作为光聚合性树脂的氨基甲酸酯丙烯酸酯和光聚合引发剂的光聚合性组合物以获得成形物的方法,虽然由于可在数秒~数分钟内获得固化物而被广泛运用于各种涂布、微透镜阵列和三维造型等,但是利用这样的方法能够固化的成形体的厚度最多只有数毫米,极难获得结构构件和大型部件。

[0005] 作为获得厚成形体的方法,如专利文献 3 所述,已知利用环氧树脂和光产酸剂的方法。利用这种方法虽然能够成型 30mm 以上的厚物,但是不仅有固化所需时间长的问题,还有树脂的黄变、使用高价且有害的重金属化合物作为光产酸剂等问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本专利特开平 11-223704 号公报

[0009] 专利文献 2:日本专利特开 2008-038117 号公报

[0010] 专利文献 3:日本专利特许第 3197907 号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的技术问题

[0012] 鉴于这种情况,本发明的目的在于提供不需要聚甲基丙烯酸甲酯的注塑成型等所必须的高温高压大型装置以及耐热耐压的成形模具,即可利用能够基于廉价且安全性高的丙烯酸酯类化合物进行高速成型的光固化法简便且高速、高精度地获得厚度超过 5mm 的厚成形物的成型用(成形用)光固化性组合物;以及利用该组合物的成形品。

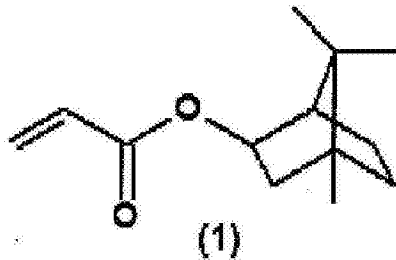
[0013] 解决技术问题所采用的技术方案

[0014] 本发明者们为解决上述技术问题进行仔细研究后发现,包含以高比例含有特定的脂环式丙烯酸酯的高分子化合物、特定的反应性稀释剂和光聚合引发剂作为必要成分的成形用光固化性组合物可以通过光固化以高生产性获得高精度的成形品,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的成形用光固化性组合物是包含高分子化合物(A)、反应性稀释剂(B)和光聚合引发剂(C)的成形用光固化性组合物,其特征在于:所述高分子化合物(A)作为结构单体单元包含由下式(1)所示的化合物形成的结构单元及/或由下式(2)所示的化合物形成的结构单元,所述式(1)所示的化合物及/或所述式(2)所示的化合物的合计重量占所述高分子化合物(A)总重量的60重量%以上,所述反应性稀释剂(B)含有所述式(1)及/或所述式(2)所示的化合物。

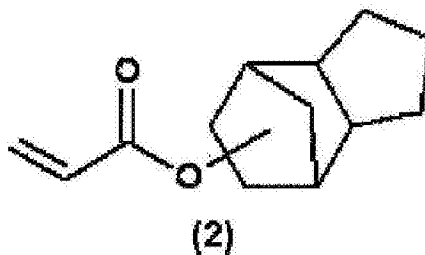
[0016] [化1]

[0017]



[0018] [化2]

[0019]

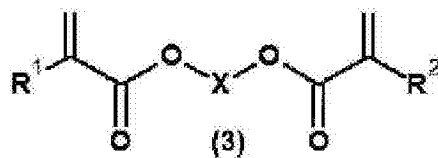


[0020] 此外,本发明的成形用光固化组合物的特征在于,进一步含有硫醇化合物(D)。

[0021] 此外,本发明的成形用光固化性组合物的特征在于,所述反应性稀释剂(B)含有下式(3)所示化合物。

[0022] [化3]

[0023]



[0024] (上式(3)中,X是具有直链、支链或者环状结构的碳数4~18的二价基团,R¹和R²分别独立地表示H或者CH₃中的任意一个。)

[0025] 此外,本发明的成形用光固化性组合物的特征在于,高分子化合物(A)的重均分子量为10,000~1,000,000,相对于合计100重量份的所述高分子化合物(A)和所述反应性稀释剂(B),含有5~70重量份的所述高分子化合物(A)。

[0026] 此外,本发明的成形用光固化性组合物的特征在于,相对于合计100重量份的所述高分子化合物(A)和所述反应性稀释剂(B),含有0.01~0.5重量份的所述光聚合引发剂(C)。

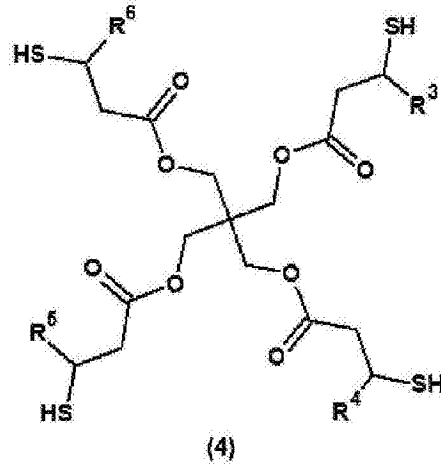
[0027] 此外,本发明的成形用光固化性组合物的特征在于,所述光聚合引发剂(C)是选

自苄基二甲缩酮（例如 2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮）、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苄基]-2-甲基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苄基氧化膦以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苄基氧化膦的至少一种。

[0028] 此外,本发明的成形用光固化性组合物的特征在于,所述硫醇化合物(D)是选自式(4)、(5)、(6)以及(7)的至少一种。

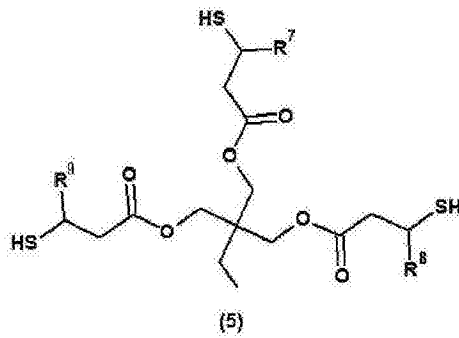
[0029] [化4]

[0030]



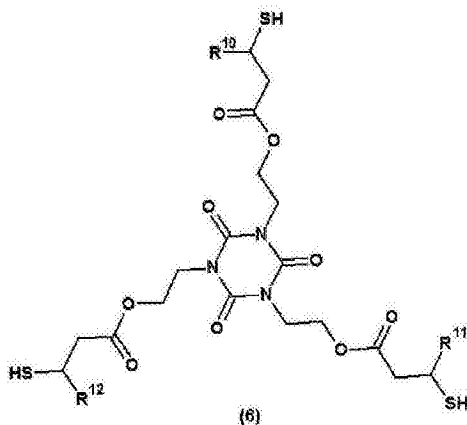
[0031] [化5]

[0032]



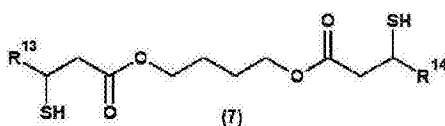
[0033] [化6]

[0034]



[0035] [化 7]

[0036]



[0037] (上式 (4) ~ (7) 中, $R^3 \sim R^{14}$ 分别独立地表示 H 或 CH_3)。

[0038] 此外,本发明还涉及利用本发明的成形用光固化性组合物形成的成形品。

[0039] 此外,本发明还涉及利用本发明的成形用光固化性组合物形成的最薄部分的厚度为 5mm 以上的光学用成形品。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的光固化性组合物可实现在不需要聚甲基丙烯酸甲酯的注塑成形等所必须的高温高压大型装置以及耐热耐压的成形模具的情况下,即可利用能够基于廉价且安全性高的丙烯酸酯类化合物进行高速成形的光固化法简便且高速、高精度地获得厚度超过 5mm 的厚成形物。

附图说明

[0042] 图 1 表示将本发明的成形用光固化性组合物固化、成形时可以使用的透镜模具的一例。

具体实施方式

[0043] 本发明的成形用光固化性组合物是包含高分子化合物 (A)、反应性稀释剂 (B) 和光聚合引发剂 (C) 的成形用光固化性组合物,其特征在于,所述高分子化合物 (A) 作为结构单元包含由下式 (1) 所示的化合物形成的结构单元及 / 或由下式 (2) 所示的化合物形成的结构单元,所述式 (1) 所示化合物及 / 或所述式 (2) 所示化合物的合计重量占所述高分子化合物 (A) 总重量的 60 重量%以上,所述反应性稀释剂 (B) 含有所述式 (1) 及 / 或所述式 (2) 所示的化合物。

[0044] 以下,关于本发明的成形用光固化性组合物的各构成要素进行详细叙述。

[0045] [高分子化合物 (A)]

[0046] 本发明的高分子化合物 (A) 定义为使作为构成要素的单体成分部分聚合或完全聚合时的聚合物成分 (不挥发成分)。即,在无溶剂体系中利用部分聚合制备本发明的高分

子化合物 (A) 时,虽然在部分聚合终止了的体系内存在作为高分子化合物 (A) 的聚合物成分 (不挥发成分) 和未反应的单体成分,这种情况下本发明中只将该聚合物成分定义为高分子化合物 (A)。

[0047] 构成本发明的成形用光固化性组合物的高分子化合物 (A) 中,作为单体单元的所述式 (1) 所示化合物 (即,丙烯酸异冰片酯) 及 / 或式 (2) 所示化合物 (即丙烯酸二环戊基酯) 合计占高分子化合物 (A) 总重量 (全重量) 的 60 重量%以上,优选占 80 重量%以上。在这些化合物的含量不足 60 重量%时,会有无法获得作为本发明的目标成形品所必须的硬度等机械特性的情况。此外,式 (1) 所示化合物及 / 或式 (2) 所示化合物的合计重量的上限没有特别限制,高分子化合物 (A) 也可仅由式 (1) 所示化合物及 / 或式 (2) 所示化合物构成。

[0048] 另外,在不损害本发明的成形用光固化性组合物的特性的范围内,也可将式 (1) 或者式 (2) 所示化合物以外的共聚成分掺入来构成高分子化合物 (A)。作为共聚成分,可例举 (甲基) 丙烯酸、马来酸等不饱和有机酸及其酸酐, (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、2-乙基己基 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯等 (甲基) 丙烯酸酯类, N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺类, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、羟基苯乙烯等苯乙烯类, N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等 N-乙烯基化合物, 茛。其中,从防止龟裂的观点来看,优选丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯。另外,使用这些共聚性单体时,优选其掺入量为该高分子化合物 (A) 总重量的 10 重量%以下。

[0049] 此外,作为高分子化合物 (A) 的构成要素,在聚合时不凝胶化的范围内,可进一步使用多官能单体。作为多官能单体的例子,可以例举二 (甲基) 丙烯酸乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸聚丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸四甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸聚四甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸己二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸壬二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸癸二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸十二烷二醇酯等。使用该多官能单体时,优选其掺入量为该高分子化合物 (A) 总重量的 2 重量%以下。

[0050] 高分子化合物 (A) 的合成方法无限制,自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等都适用。聚合形式也无限制,虽然本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合等均可适用,但从生产性的观点来看,优选无溶剂时进行部分聚合,即糖浆聚合。共聚的形式无限制,虽然无规、嵌段、接枝聚合等均可适用,但用于光学部件时,优选均匀的无规共聚。

[0051] 高分子化合物 (A) 的分子量虽无特别限定,若标准聚苯乙烯换算的重均分子量在 10,000 ~ 1,000,000,较好是 8,000 ~ 800,000 的范围内,则确保所得成形物所必要的强度的同时,固化前的成形用光固化性组合物具有一定程度的良好的流动性,因此从成形品质

和操作性来看优选上述范围。

[0052] 高分子化合物 (A) 的掺入量虽无特别限定,若相对于合计 100 重量份的高分子化合物 (A) 和反应性稀释剂 (B),掺入量为 5 ~ 70 重量份,则在抑制所得成形物的固化收缩性的同时,固化前的成形用光固化性组合物具有一定程度的良好的流动性,因此从成形精度和操作性来看优选上述掺入量,进一步更优选 10 ~ 60 重量份。

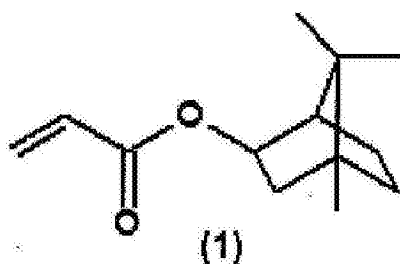
[0053] [反应性稀释剂 (B)]

[0054] 本发明中的反应性稀释剂 (B) 定义为固化反应前未供聚合反应使用的单体成分。即,利用部分聚合在无溶剂体系中制备本发明的高分子化合物 (A) 时,虽然部分聚合终止了的体系内存在作为高分子化合物 (A) 的聚合物成分(不挥发成分)和未反应的单体成分,这种情况下本发明中将该未反应的单体成分和另外追加的反应性稀释剂成分一起定义为反应性稀释剂 (B)。

[0055] 本发明的成形用光固化性组合物中的反应性稀释剂 (B) 包含作为必须构成要素的下式 (1) 及 / 或下式 (2) 所示化合物。反应性稀释剂 (B) 通过包含式 (1) 及 / 或式 (2) 所示化合物,能够确保与高分子化合物 (A) 的相容性,所得固化物具有高强度。

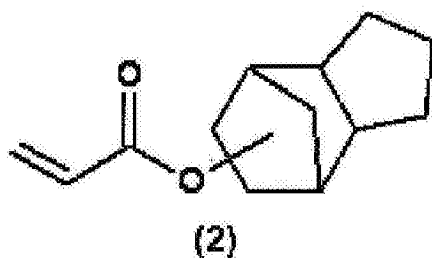
[0056] [化 8]

[0057]



[0058] [化 9]

[0059]

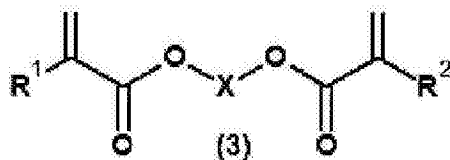


[0060] 反应性稀释剂 (B) 的总重量中所含式 (1) 及 / 或式 (2) 所示化合物的合计重量虽无特别限定,优选占该反应性稀释剂 (B) 的总重量的 40 重量%以上,更优选 50 重量%以上。此外,反应性稀释剂 (B) 的总重量中所含式 (1) 所示化合物及 / 或式 (2) 所示化合物的合计重量的上限没有特别限制,也可仅由式 (1) 所示化合物及 / 或式 (2) 所示化合物构成。

[0061] 进一步,从固化物的强度以及固化速度的观点来看,更好是并用式 (3) 所示化合物。

[0062] [化 10]

[0063]



[0064] (上式(3)中, X是具有直链、支链或者环状结构的碳数4~18的二价基团, R¹和R²分别独立地为H或者CH₃中的任一个)。

[0065] 作为式(3)所示化合物的具体例子,可以例举二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸环己二醇酯、二(甲基)丙烯酸环己二醇酯、二(甲基)丙烯酸壬二醇酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸癸二醇酯、二(甲基)丙烯酸十二烷二醇酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等。其中,从与高分子化合物(A)的相容性的观点来看,优选壬二醇二丙烯酸酯、癸二醇二丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯。

[0066] 使用式(1)及/或式(2)所示化合物加上式(3)所示化合物的情况下,反应性稀释剂(B)的总重量中所含式(1)及/或式(2)所示化合物加上式(3)所示化合物的合计重量,优选占该反应性稀释剂(B)的总重量的75重量%以上,更优选80重量%以上。

[0067] 另外,在不损害本发明的成形用光固化性组合物的特性的范围内,也可使用其他聚合性单体作为反应性稀释剂(B)。作为聚合性单体的例子,可例举(甲基)丙烯酸、马来酸等不饱和有机酸及其酸酐,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯类,N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺类,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、羟基苯乙烯等苯乙烯类,茚, N-乙基吡咯烷酮、N-乙基咪唑、N-乙基甲酰胺、N-乙基乙酰胺等N-乙基化合物,二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚四甘醇酯等二(甲基)丙烯酸酯类,三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(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、双酚A聚氧乙烯二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯等其他的(甲基)丙烯酸酯类, ϵ -己内酯改性三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等,这些聚合物单体可以单独使用或者将两种以上组合使用。另外,将这些聚合性单体作为反应性稀释剂使用时,优选其掺入量为该反应性稀释剂(B)总重量的25重量%以下,更优选掺入量为20重量%以下。

[0068] 本发明的反应性稀释剂(B)的掺入量虽无特别限定,例如若相对于合计100重量

份的高分子化合物(A)和反应性稀释剂(B),掺入量为30~95重量份,则在抑制所得成形物的固化收缩性的同时,固化前的成形用光固化性组合物具有一定程度的良好的流动性,因此从成形精度和操作性两方面来看优选上述掺入量,进一步更优选40~90重量份。

[0069] 即,合计100重量份的高分子化合物(A)和反应性稀释剂(B)中,优选高分子化合物(A)和反应性稀释剂(B)质量比为5:95~70:30,更优选质量比为10:90~60:40。

[0070] [光聚合引发剂(C)]

[0071] 本发明的光聚合引发剂(C)无特别限定,可例举紫外线型、可见光型等本技术领域常用的光聚合引发剂。

[0072] 作为光聚合引发剂的例子,可例举二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、双-N,N-二甲基氨基二苯甲酮、双-N,N-二乙基氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类,噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、氯噻吨酮、异丙氧基氯噻吨酮等噻吨酮类,乙基蒽醌、苯并蒽醌、氨基蒽醌、氯蒽醌等蒽醌类,N,N-二甲基氨基苯乙酮等苯乙酮类,安息香甲醚、安息香乙醚、安息香苯醚等安息香醚类,2,4,6-三卤代甲基三嗪类,1-羟基环己基苯基酮,2-(邻-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻-氟苯基)-4,5-双(间-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2,4-双(对-甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚体、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等2,4,5-三芳基咪唑二聚体类,苄基二甲基缩酮(例如、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基]-2-甲基-1-丙酮,菲醌、9,10-菲醌,甲基苯偶姻、乙基苯偶姻等苯偶姻类,9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物,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、双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等酰基氧化膦类,1,2-辛二酮,1-[4-(苯基硫代)-,2-(0-苯甲酰肟)]、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰肟)等肟酯类等,这些光聚合引发剂可以单独或者将两种以上组合使用。

[0073] 上述光聚合引发剂中,作为对成形品着色少且能够高灵敏度地固化的光聚合引发剂,特别优选苄基二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。

[0074] 此外,本发明的光聚合引发剂(C)中可以组合使用各种敏化剂、促进剂,作为该促进剂的例子,可以例举对-二甲基氨基苯甲酸乙酯、对-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0075] 本发明的光聚合引发剂(C)的掺入量虽无特别限定,若相对于合计100重量份的高分子化合物(A)和反应性稀释剂(B),掺入量为0.01~0.5重量份,则所得固化物具有足够的固化性的同时,特别提高了在成形用组合物的深度方向的固化性、适用于厚物的成形,

因此优选上述掺入量,进一步优选 0.02 ~ 0.5 重量份。

[0076] [硫醇化合物 (D)]

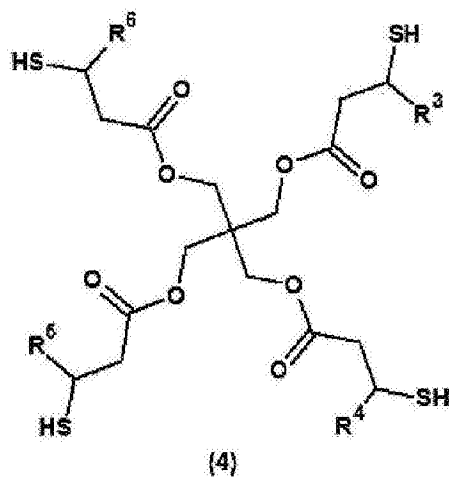
[0077] 作为本发明的成形用光固化组合物的构成要素也可使用硫醇化合物 (D)。该硫醇化合物具有作为链转移剂的作用,具有控制聚合反应、调整所得聚合物的分子量以及分子量分布的功能。

[0078] 作为硫醇化合物的种类,可例举巯基琥珀酸、巯基乙酸、巯基丙酸、甲硫氨酸、半胱氨酸、硫代水杨酸及其衍生物等,巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、巯基丙二醇、巯基丁二醇、羟基苯硫酚及其衍生物等,丁基-3-巯基丙酸酯、甲基-3-巯基丙酸酯、2,2-(亚乙基二氧)双乙硫醇、乙硫醇、4-甲基苯硫酚、十二烷基硫醇、丙硫醇、1-丁硫醇等丁硫醇、戊硫醇、1-辛硫醇、环戊硫醇、环己硫醇、硫代甘油、4,4-硫代双苯硫酚等,巯基-4-丁内酯(别名:2-巯基-4-丁内酯)、2-巯基-4-甲基-4-丁内酯、2-巯基-4-乙基-4-丁内酯、2-巯基-4-硫代丁内酯、2-巯基-5-戊内酯、2-巯基-4-丁内酰胺、N-甲氧基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-乙氧基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-甲基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、2-巯基-5-戊内酰胺、N-甲基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-乙基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-5-戊内酰胺以及 2-巯基-6-己内酰胺等,四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,4-双(3-巯基丙氧基)丁烷、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丙酸酯)、四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)等,这些硫醇化合物可以单独或者将两种以上组合使用。

[0079] 上述硫醇化合物中,从臭味以及成形品的着色等观点来看,优选四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,4-双(3-巯基丙氧基)丁烷、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丙酸酯)、四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯),更优选下式(4)~(7)所示化合物。

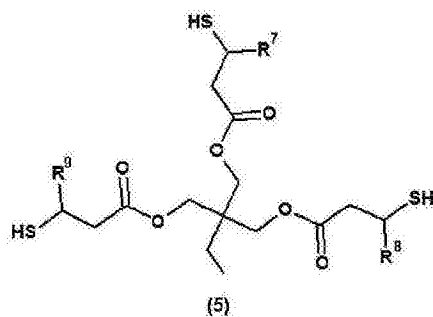
[0080] [化 11]

[0081]



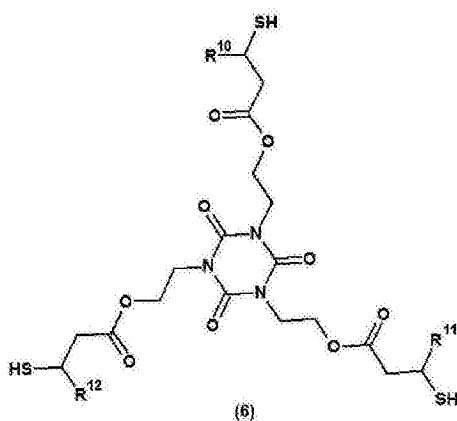
[0082] [化 12]

[0083]



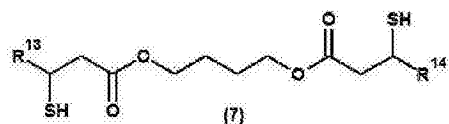
[0084] [化 13]

[0085]



[0086] [化 14]

[0087]

[0088] (上式 (4) ~ (7) 中, $R^3 \sim R^{14}$ 分别独立地表示 H 或 CH_3)。

[0089] 在上述硫醇化合物中,特别优选四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)。

[0090] 该硫醇化合物 (D) 可在制备高分子化合物 (A) 时添加,也可在混合高分子化合物

(A) 和其他构成要素时添加。

[0091] 在本发明的成形用光固化性组合物包含硫醇化合物 (D) 的情况下,在该光固化性组合物固化反应后,脱模所需时间有变短的倾向,因此优选。

[0092] 本发明的硫醇化合物 (D) 的掺入量虽无特别限定,若相对于合计 100 重量份的高分子化合物 (A) 和反应性稀释剂 (B),掺入量为 0.01 ~ 5.0 重量份,则在能够抑制聚合反应失控的同时,也能将聚合物的分子量控制在适当的范围内,能够获得高强度的成形物,因此优选上述掺入量,进一步优选 0.02 ~ 3.0 重量份。

[0093] [其他成分]

[0094] 本发明的成形用光固化性组合物,在不阻碍本发明的效果的范围内,能够进行着色以赋予修饰、滤色等功能。添加的着色剂的种类可以根据着色目的适当选择,例如酞菁类染料、蒽醌类染料、偶氮类染料、靛蓝类染料、香豆素类染料、三苯基甲烷类染料、酞菁类颜料、蒽醌类颜料、偶氮类颜料、喹吡啶酮类颜料、香豆素类颜料、三苯基甲烷类颜料及其混合物等。

[0095] 以调节光学特性和提高强度为目的,可向本发明的成形用光固化性组合物中添加填料。作为填料既可使用无机物也可使用有机物的颗粒。

[0096] 此外,以辅助溶解性和提高流动性为目的,可在本发明的成形用光固化性组合物中使用溶剂。能够使用的溶剂的种类无特别限制,可例举水,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等乙二醇类,乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚等二醇醚类,乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯等二醇醚乙酸酯类,丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等丙二醇类,丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二丙二醇二乙醚等丙二醇醚类,丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚乙酸酯等丙二醇醚乙酸酯类,丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、环己酮等酮类,乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸酯类,乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯类,二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等,这些溶剂可单独使用或将两种以上组合使用。

[0097] 另外,使用溶剂的情况下,若相对于合计 100 重量份的高分子化合物 (A) 和反应性稀释剂 (B),掺入量在 5 重量份以下,则不会阻碍光固化性组合物的固化,因此优选。

[0098] 本发明的成形用光固化性组合物中,作为其他成分,可根据需要掺入脱模剂、阻聚剂、增塑剂、消泡剂、偶联剂等目前公知的成分。

[0099] [成形物]

[0100] 使用本发明的成形用光固化性组合物制作成形品时,将其置于成形模具中进行光固化。成形模具的形状、材质虽无特别限制,但必须要有用于照射光的开放部或由光透射性材质构成的窗口。此外,只要是光能够照射的形状,该成形模具不论是开放式、密闭式,均可使用。

[0101] 以减少光聚合中的氧阻碍为目的,可将气体气氛设为氮气和二氧化碳等。

[0102] 用于成形的光的波长无限制,可使用紫外线、可见光线、近红外线等,也可使用电子射线。其中优选利用容易操作且固化速度快的紫外线。进一步,可适当调节成形时的温度、压力,也可升温、冷却、加压、减压。

[0103] 作为利用本发明的成形用光固化性组合物得到的成形物的例子,可例举菲涅耳透

镜、柱状透镜、眼镜透镜等光学透镜,汽车,电子部件,电气部件,家具,建筑结构物,玩具,容器类等,本发明的成形用光固化性组合物特别适用于最薄部分的厚度超过 5mm、对透明性有要求的厚成形物。

[0104] 实施例

[0105] 以下,对本发明的实施例进行说明,该实施例的记载仅为一种示例,对本发明的范围无任何限定。

[0106] 使用东机产业株式会社(東機産業株式会社)制 BM 型粘度计(B 型粘度计)分析合成的化合物,GPC(凝胶渗透色谱)的测定使用东曹株式会社(東ソー株式会社)制色谱柱 TSKgel G7000HXL+TSKgel GMHXL×2 根+TSKgel G2500HXL 作为色谱柱、THF(四氢呋喃)作为洗提液,在 40℃、0.5mL/min 流速的条件下进行了测定。

[0107] [高分子化合物(A)的合成]

[0108] 适当调整构成成分,合成了多种聚合物成分。

[0109] [合成例 1]

[0110] 在安装有搅拌机和冷却管的 2000mL 烧瓶中加入 950g 丙烯酸异冰片酯(大阪有机化学工业株式会社(大阪有機化学工業社)制:IBXA)、47.5g 丙烯酸丁酯(东亚合成株式会社(東亞合成社)制:BA)、0.6g 十二烷基硫醇(花王株式会社(花王社)制:チオカルコール 20),在搅拌的同时吹入氮气 1 小时除去氧气后,用水浴升温至 60℃。将 0.05g 聚合引发剂(和光纯药工业株式会社(和光純薬工業社)制:V-70)溶解于 2.5g 丙烯酸丁酯,将所得溶液加入上述溶液中进行搅拌。5 分钟后由于聚合温度开始上升,20 分钟后达到 115℃,然后,温度下降,1 小时 10 分钟后恢复到 60℃。进一步持续搅拌 1 小时,获得粘稠性的高分子溶液(A1)。该高分子溶液(A1)的不挥发成分为 45.8 重量%,由 GPC 测试所得的重均分子量 Mw 为 13 万,多分散性 Mw/Mn 为 1.8。即,100 重量份该高分子溶液(A1)中,本发明的高分子化合物(A)的比例为 45.8 重量份。

[0111] [合成例 2]

[0112] 在安装有搅拌机和冷却管的 2000mL 烧瓶中加入 232.5g 丙烯酸异冰片酯(大阪有机化学工业株式会社制:IBXA)、12.5g 丙烯酸月桂酯(共荣社化学株式会社(共栄社化学社)制:ライトアクリレート L-A)、0.15g 作为硫醇化合物的カレンズ MT-PE1(昭和电工株式会社(昭和電工社)制),在搅拌的同时吹入氮气 1 小时除去氧气后,用水浴升温至 60℃。将 0.01g 聚合引发剂(和光纯药工业株式会社制:V-70)分散于 5.0g 丙烯酸异冰片酯,将所得溶液加入上述溶液中进行搅拌。5 分钟后由于聚合温度开始上升,40 分钟后达到 84℃,然后,温度下降,1 小时后恢复到 60℃。进一步持续搅拌 1 小时,获得粘稠性的高分子溶液(A2)。该高分子溶液(A2)的不挥发成分为 34.8 重量%,由 GPC 测试所得的重均分子量 Mw 为 29 万,多分散性 Mw/Mn 为 2.5。即,100 重量份该高分子溶液(A2)中,本发明的高分子化合物(A)的比例为 34.8 重量份。

[0113] [合成例 3]

[0114] 在安装有搅拌机和冷却管的 2000mL 烧瓶中加入 232.5g 丙烯酸二环戊基酯(日立化成工业株式会社(日立化成工業社)制:FA-513A)、12.5g 丙烯酸丁酯(东亚合成株式会社制:BA)、0.15g 作为硫醇化合物的カレンズ MT-PE1(昭和电工株式会社制),在搅拌的同时吹入氮气 1 小时除去氧气后,用水浴升温至 60℃。将 0.01g 聚合引发剂(和光纯药工

业株式会社制：V-70) 分散于 5.0g 丙烯酸二环戊基酯，将所得溶液加入上述溶液中进行搅拌。5 分钟后由于聚合温度开始上升，40 分钟后达到 84℃，然后，温度下降，1 小时后恢复到 60℃。进一步持续搅拌 1 小时，获得粘稠性的高分子溶液 (A3)。该高分子溶液 (A3) 的不挥发成分为 34.5 重量%，由 GPC 测试所得的重均分子量 Mw 为 29 万，多分散性 Mw/Mn 为 2.5。即，100 重量份该高分子溶液 (A3) 中，本发明的高分子化合物 (A) 的比例为 34.5 重量份。

[0115] [合成例 4]

[0116] 在安装有搅拌机和冷却管的 2000mL 烧瓶中加入 700g 乙酸乙酯、285g 丙烯酸异冰片酯 (大阪有机化学工业株式会社制：IBXA)、15g 丙烯酸丁酯 (东亚合成株式会社制：BA)，在搅拌的同时吹入氮气 1 小时除去氧气后，用水浴升温至 80℃。将 0.2g 聚合引发剂 (和光纯药工业株式会社制：V-601) 加入该溶液，持续搅拌 3 小时进行聚合。将所得粘稠性高分子溶液涂布在脱模纸上，于 80℃ 干燥 2 小时，将干燥涂膜剥离粉碎，进一步于 80℃ 进行 3 小时减压干燥，得到薄片状的高分子粉末 (A4)。该高分子粉末 (A4) 的由 GPC 测试所得的重均分子量 Mw 为 29 万，多分散性 Mw/Mn 为 3.9。即，100 重量份该高分子粉末 (A4) 中，本发明的高分子化合物 (A) 的比例为 100 重量份。

[0117] [合成例 5 (比较合成例)]

[0118] 在安装有搅拌机和冷却管的 500mL 烧瓶中加入 100g 丙烯酸异冰片酯 (大阪有机化学工业株式会社制：IBXA)、16.8g 丙烯酸丁酯 (东亚合成株式会社制：BA)、80g 丙烯酸月桂酯 (共荣社化学株式会社制：ライトアクリレート L-A)、0.08g 十二烷基硫醇 (花王株式会社制：チオカルコール 20)，在搅拌的同时吹入氮气 1 小时除去氧气后，用水浴升温至 60℃。将 0.008g 聚合引发剂 (和光纯药工业株式会社制：V-70) 溶解于 3.2g 丙烯酸丁酯，将所得溶液加入上述溶液中进行搅拌。5 分钟后由于聚合温度开始上升，11 分钟后达到 116℃，然后，温度下降，1 小时后恢复到 60℃。进一步持续搅拌 1 小时，获得粘稠性的高分子溶液 (A5)。该高分子溶液 (A5) 的不挥发成分为 42 重量%，由 GPC 测试所得的重均分子量 Mw 为 23 万，多分散性 Mw/Mn 为 2.4。即，100 重量份该高分子溶液 (A5) 中，本发明的高分子化合物 (A) 的比例为 42.0 重量份。

[0119] 所述合成例 1 ~ 5 的原料配比以及评价结果再次示于表 1。此外，表 1 中，实际使用的单体成分的合计重量以 100 重量份计进行了数值换算。另外，以下表中若无特别限制，则表中数值的单位为重量份。

[0120] [表 1]

[0121] 表 1

[0122]

		合成例 1 (A1)	合成例 2 (A2)	合成例 3 (A3)	合成例 4 (A4)	合成例 5 (A5)
单体成分	IBXA	95	93		95	50
	FA-513A			93		
	BA	5		7	5	10
	LA		7			40
链转移剂	チオカルコール 20	0.080				0.040
	MT-PE1		0.060	0.060		
聚合引发剂	V-70	0.0050	0.0040	0.0040		0.0040
	V-601				0.067	
评价	不挥发成分(重量%)	45.8	34.8	34.5	100.0	42.0
	重均分子量 Mw	13万	29万	29万	29万	23万
	多分散性 Mw/Mn	1.8	2.5	2.5	3.9	2.4

[0123]

IBXA	: 丙烯酸异辛酯 (新中村化学工业株式会社制)
FA-513A	: 丙烯酸二环戊基酯 (日立化成工业株式会社制)
BA	: 丙烯酸丁酯 (东丽合成株式会社制)
LA	: 丙烯酸月桂基酯 (共荣社化学株式会社制)
ドオクタノール20	: 十二烷基醇醚 (花王株式会社制)
MT-PEI	: 聚(3-氨基丁酸)季戊四醇醚 (昭和电工株式会社制)
V-70	: 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊烷) (和光纯药工业株式会社制)
V-601	: 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯 (和光纯药工业株式会社制)

[0124] [实施例 1 ~ 8]

[0125] 将后续记载的表 2-1 中所示各成分混合, 制备了成形用光固化性组合物。

[0126] [固化深度的评价]

[0127] 将所得实施例 1 ~ 8 的成形用光固化性组合物放入硼硅酸盐玻璃制的径 35mm × 高 78mm 的玻璃瓶 (亚速旺株式会社 (アズワン社) 制: ラボランスクリー管瓶 No. 7), 使深度达到 30mm, 将玻璃瓶的侧面用遮光性胶布覆盖、使侧面没有因照射光的漫反射产生的曝光, 使用输送型紫外线照射装置 (Fusion UV 公司制), 在空气气氛下, 以峰强度 167mW/cm² (365nm)、累计光量 1600mJ/cm² (365nm) 进行了 2 次照射。作为评价, 在照射终止后 5 分钟时, 从试样的液面测定了固化深度。

[0128] [固化性的评价]

[0129] 将所得实施例 1 ~ 8 的成形用光固化性组合物注入图 1 所示的直径 62mm、深 16mm 的铝制透镜模具, 使成形用光固化性组合物达到该透镜模具的上表面为止。注入光固化性组合物后, 以 40 μm 厚的 PVA 膜覆盖透镜模具, 在该 PVA 膜上, 用输送型紫外线照射装置以峰强度 167mW/cm²、累计光量 1600mJ/cm² 进行了紫外线照射。作为评价, 一次照射固化的情况以◎、两次照射固化的情况以○、三次照射固化的情况以△、三次照射也未固化的情况以×记录。

[0130] [指触干燥性评价]

[0131] 对于用于固化性评价的实施例 1 ~ 8 的光照射后的试样, 因完全固化而手指触碰时黏着感完全消失的以○、因橡胶状固化而手指触碰时有黏着感的以×记录。

[0132] [色调评价]

[0133] 对用于固化性评价的实施例 1 ~ 8 的光照射后的试样的外观进行了目视观察, 藉此实施色调评价。

[0134] [实施例 9]

[0135] 除将反应性稀释剂 (B) 成分的种类适度变更以外, 以与实施例 1 ~ 8 相同的步骤制备、评价了成形用光固化性组合物。

[0136] [比较例 1, 2]

[0137] 除将实施例 1 中所用高分子化合物 (A1) 换为高分子化合物 (A5), 进一步将反应性稀释剂的种类适度变更以外, 以与实施例 1 ~ 8 相同的步骤制备、评价了成形用光固化性组合物。

[0138] [比较例 3 ~ 6]

[0139] 除将实施例 1 中所用高分子化合物 (A1) 换为高分子化合物 (A3), 进一步将本发明的反应性稀释剂 (B) 换为表 2-2 记载的反应性稀释剂以外, 以与实施例 1 ~ 8 相同的步骤制备、评价了成形用光固化性组合物。

[0140] [比较例 7]

[0141] 按照日本专利特许 3197907 号公报的实施例 1 的记载,制备由 40 份双酚 A 二缩水甘油醚(三菱化学株式会社(三菱化学社)制:JER-828)、40 份 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯(株式会社大赛璐(ダイセル社)制:CEL2021P)、10 份一氧化乙烯基环己烯(株式会社大赛璐制:CEL2000)、2 份作为阳离子聚合引发剂的双-[4-(二苯基硫鎓)苯基]硫醚双六氟锑酸盐(San-Apro 株式会社(サンアプロ社)制:CPI-101A)、10 份作为丙烯酸酯化合物的双酚 A 环氧丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制:BP-4EA)、1 份作为自由基聚合引发剂的 1-羟基环己基苯基酮(巴斯夫公司(BASF 社)制:IRUGACURE-184)形成的组合物,以与实施例 1~8 相同的条件进行了评价。

[0142] [比较例 8]

[0143] 按照日本专利特开 2008-038117 号公报的实施例 1 的记载,制备由 75 份氨基甲酸酯丙烯酸酯(日本合成化学工业株式会社(日本合成化学工業社)制:UV-3000B)、20 份甲基丙烯酸二环戊基酯(日立化成工业株式会社制:ファンクリル FA-513M)、5 份甲基丙烯酸丁酯(三菱瓦斯化学株式会社(三菱ガス化学社)制)、1 份双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(巴斯夫公司制:IRGACURE-819)、0.01 份聚丙烯酰氧基丙基聚倍半硅氧烷(东亚合成株式会社制:AC-SQ)、0.5 份十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(巴斯夫公司制:IRGANOX1076)、0.5 份双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(巴斯夫公司制:TINUVIN770DF)形成的组合物,在与实施例 1~8 相同的条件下实施了评价。

[0144] [比较例 9,10]

[0145] 使用聚甲基丙烯酸甲酯(旭化成株式会社(旭化成社)制:デルペット 560F)替代本发明中的高分子化合物(A)的同时,以表 2-2 记载的配比制备组合物,以与实施例 1~8 相同的步骤制备、评价了成形用光固化性组合物。

[0146] [评价总结 1]

[0147] 实施例 1~9 均完全固化至 30mm 的底部,指触干燥性良好,即硬度充分。实施例 9 中虽然确认固化物中有轻微的浑浊,但在特别要求光学精密条件的用途以外能够进行充分实用。

[0148] 另一方面,比较例 1,2 的组合物虽然具有足够的固化深度,但是所得固化物的指触干燥性不够,为橡胶状的弹性体,不适用于作为本发明目标的成形品。

[0149] 比较例 3~6 的固化物中均有白色浑浊,也未能获得足够的固化性。

[0150] 比较例 7,8 的固化深度为 5mm 以下,而且确认有着色,不足以作为本发明的成形体。

[0151] 进一步,使用聚甲基丙烯酸甲酯替代本发明的高分子化合物(A)制备的比较例 9,10 的组合物完全未能获得光固化性。

[0152] 所述实施例 1~9 以及比较例 1~10 的原料配比以及评价结果再次示于下述表 2-1 和表 2-2。

[0153] [表 2-1]

[0154]

表2-1

		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	实施例8	实施例9
离子液体/粉末	A1	70	70	70	70					
	A2									
	A3					70				
	A4						20	30	36	36
	A5									
双官能团丙烯酸酯	アクリレート-550F									
	A-NON-N	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	A-EGGD-H									
	SR213									
	IRXA	15	15	30	15	15	55	55	84	55
追加的反應性稀釋劑	FA-513A					15				
	FA-513M									
	MMA									
	BA									
	BMA									
	ZEHA									
	LA									
	BP-4EA									
	JER-628									
	CEL2021P									
	CEL2000									
	UV-3000B									
觸媒化合物	MT-PF1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	IRGACURE-184	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IRGACURE-819									
	LUGIRIN TPO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	IRGANOX1076									
其他添加劑	GPI-101A									
	TINUVIN70DF									
评价	AC-SQ									
	固状残渣	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm	> 30mm
	屈折率	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
色調	无色透明	黄色透明	黄色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	黄色透明	

[0155] [表 2-2]

[0156]

表 2-2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	实施例 10
高分子溶液/粉末	A1										
	A2										
	A3										
	A4			36	36	36					
	A5	70	70								31
アクリルペイント560F										36	31
双官能团丙烯酸酯	A-MGN-N	15									
	A-DDD-N	15									
	SF213										
	IBXA	15									
	FA-513A										
	FA-513M								20		
	MMA			64						64	54
	EA				64						
	BMA										
	2EHA					64					
其他反应性稀释剂	LA						64				
	BP-4EA							10			
	JER-828							40			
	CEL207P							40			
	CEL2000							10			
	UV-3000B										75
	MT-PE1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	IRGACURE-184	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IRGACURE-618										1
	LUCIRIN TPO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05				0.05
IRGANOX1076										0.5	
GPH-1G1A										2	
其他添加剂	TINUVIN770DF										0.5
	AC-SQ										0.01
评价	固化速度	>30mm	>30mm	—	—	—	—	3 min	—	—	—
	固化性	△	△	x	x	x	x	○	○	○	x
	有机溶剂溶解性	x	x	—	—	—	—	—	—	—	—
	色調	橙黄浑浊	橙黄浑浊	白色浑浊	白色浑浊	白色浑浊	白色浑浊	白色浑浊	白色浑浊	白色浑浊	黄色

[0157] 表 2-1 以及表 2-2 中的符号含义如下所述。

[0158] A1 : 合成例 1 中制备的高分子溶液 (不挥发成分 45.8 重量 %)

- [0159] A2 :合成例 2 中制备的高分子溶液 (不挥发成分 34.5 重量%)
- [0160] A3 :合成例 3 中制备的高分子溶液 (不挥发成分 34.5 重量%)
- [0161] A4 :合成例 4 中制备的高分子溶液 (不挥发成分 100 重量%)
- [0162] A5 :合成例 5 中制备的高分子溶液 (不挥发成分 42.0 重量%)
- [0163] デルベツト 560F :聚甲基丙烯酸甲酯 (旭化成株式会社制)
- [0164] A-NON-N :壬二醇二丙烯酸酯 (新中村化学工业株式会社 (新中村化学工業社) 制)
- [0165] A-DOD-N :癸二醇二丙烯酸酯 (新中村化学工业株式会社制)
- [0166] SR213 :丁二醇二丙烯酸酯 (沙多玛公司 (サートマー社) 制)
- [0167] IBXA :丙烯酸异冰片酯 (新中村化学工业株式会社制)
- [0168] FA-513A :丙烯酸二环戊基酯 (日立化成工业株式会社制)
- [0169] FA-513M :甲基丙烯酸二环戊基酯 (日立化成工业株式会社制)
- [0170] MMA :甲基丙烯酸甲酯 (株式会社可乐丽 (クラレ社) 制)
- [0171] BA :丙烯酸丁酯 (东亚合成株式会社制)
- [0172] BMA :甲基丙烯酸丁酯 (三菱瓦斯化学株式会社制)
- [0173] 2EHA :丙烯酸-2-乙基己酯 (株式会社日本触媒 (日本触媒社) 制)
- [0174] LA :丙烯酸月桂酯 (共荣社化学株式会社制)
- [0175] BP-4EA :双酚 A 环氧丙烯酸酯 (共荣社化学株式会社制)
- [0176] JER-828 :双酚 A 二缩水甘油醚 (三菱化学株式会社制)
- [0177] CEL2021P :3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯 (大赛璐化学工业株式会社制)
- [0178] CEL2000 :一氧化乙烯基环己烯 (大赛璐化学工业株式会社制)
- [0179] UV-3000B :氨基甲酸酯丙烯酸酯 (日本合成化学工业株式会社)
- [0180] MT-PE1 :四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯 (昭和电工株式会社制)
- [0181] IRGACURE-184 :1-羟基-环己基-苯基-酮 (巴斯夫公司制)
- [0182] IRGACURE-819 :双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦 (巴斯夫公司制)
- [0183] LUCIRIN TPO :2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (巴斯夫公司制)
- [0184] IRGANOX1076 :3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷醇酯 (巴斯夫公司制)
- [0185] CPI-101A :双-[4-(二苯基硫鎓)苯基]硫醚双六氟锑酸盐 (阳离子聚合引发剂; San-Apro 株式会社制)
- [0186] TINUVIN770DF :双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (光稳定剂; 巴斯夫公司制)
- [0187] AC-SQ :聚丙烯酰氧基丙基聚倍半硅氧烷 (东亚合成株式会社制)
- [0188] 接着,适当变更作为链转移剂的巯基化合物的种类和配比量,对所得固化物的固化所需时间进行了考察。
- [0189] [实施例 10 ~ 18]
- [0190] 将后续记载的表 3 中所示各成分混合,制备了成形用光固化性组合物。
- [0191] [脱模时间评价]
- [0192] 将所得实施例 10 ~ 18 的成形用光固化性组合物注入图 1 所示直径 62mm、深 16mm

的铝制透镜模具,达到该模具的上表面。注入光固化性组合物后,以 40 μm 厚的 PVA 膜覆盖该透镜模具,在该 PVA 膜上,用输送型紫外线照射装置以峰强度 330mW/cm²、累计光量 2000mJ/cm²进行了紫外线照射。作为评价,照射后,测定了可从模具脱模为止的时间。

[0193] [色调评价]

[0194] 对用于脱模时间评价的实施例 10 ~ 18 的光照射后的试样的外观进行了目视观察,藉此实施色调评价。

[0195] [评价总结 2]

[0196] 实施例 10 ~ 18 的固化物均显示了高透明性。特别作为巯基化合物,使用了式 (4) ~ (7) 所示化合物的实施例 10 ~ 13 以及 15 ~ 17,除了透明度高以外,固化物到可以脱模为止的时间短,为 5 ~ 11 分钟。

[0197] 在使用了十二烷基硫醇的实施例 14 中虽然确认所得固化物中有轻微红色着色,但在特别要求光学精密条件的用途以外能够进行充分实用。完全未使用硫醇化合物的实施例 18 中,能够脱模为止的时间长。

[0198] 实施例 10 ~ 18 的原料配比以及评价结果再次示于表 3。

[0199] [表 3]

[0200]

表3

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
高分子溶液/粉末	A4	30	30	30	30	30	30	30	30
光固化反应性稀释剂	A-NON-N	25	25	25	25	25	25	25	25
	IBXA	45	45	45	45	45	45	45	45
疏基化合物	MT-PEI	0.5							
	MT-NRI		0.5						
	MT-BDI			0.5					
	TPMB				0.5				
	子才コ-ル20					0.5			
	PEMP						0.5		
聚合引发剂	IRGACURE-184	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
	LUCIRIN IPO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
评价	脱色时间 (min)	5	7	11	8	10	7	9	27
	色澤	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	淡红色	无色透明	无色透明	无色透明

A4 : 合成树脂中制备的离子粉末 (不挥发成分100重量%)

A-NON-N : 1,2-双(2-丙基乙基)乙烷(新中村化学工业株式会社制)

IBXA : 丙烯酸异辛酯(新中村化学工业株式会社制)

MT-PEI : 四(2-羟基乙基)季戊四醇(昭和电工株式会社制)

MT-NRI : 1,3,5-三(2-羟基乙基)苯(昭和电工株式会社制)

MT-BDI : 1,4-双(2-羟基乙基)苯(昭和电工株式会社制)

TPMB : 三羟甲基丙烷三(2-羟基乙基)醚(昭和电工株式会社制)

子才コ-ル20 : 十二烷基磺酸钠(住友化学株式会社制)

PEMP : 四(2-羟基乙基)季戊四醇(昭和电工株式会社制)

IRGACURE-184 : 2,2-[1(2-磺基丙基)氧]乙烷(昭和电工株式会社制)

LUCIRIN IPO : 三羟甲基丙烷三(2-磺基丙基)醚(昭和电工株式会社制)

184 : 2-羟基-1-己基-辛基-酮(巴斯夫公司制)

IPO : 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷(巴斯夫公司制)

[0201]
[0202]

[实施例 19]
将实施例 3 的光固化性组合物注入上径 63mm× 下径 47mm× 高 42mm 的聚丙烯制

杯中（亚速旺株式会社（アズワン社）制品プリンカップ），使深度达到 25mm，用输送型紫外线照射装置以峰强度 $330\text{mW}/\text{cm}^2$ 、累计光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 在开放状态下进行了 2 次紫外线照射，得到了圆锥梯形的成形物。所得成形物无色透明，且指触干燥性评价中完全无黏着感，具有足够的固化性。

[0203] 即，利用本发明的至少一种形态的光固化性组合物，在成形时不需要耐高温、耐高压的重且昂贵的模具，即便使用低强度、低耐热性的廉价热塑性树脂制的成形模具也可获得高品质的成形物。

[0204] 产业上的利用可能性

[0205] 利用本发明的成形用光固化性组合物，在不需聚甲基丙烯酸甲酯的注塑成型等所必须的高温高压大型装置以及耐热耐压的成形模具的情况下即可简便且高速、高精度地获得最薄部分厚度超过 5mm 的对透明性有要求的厚成形物。

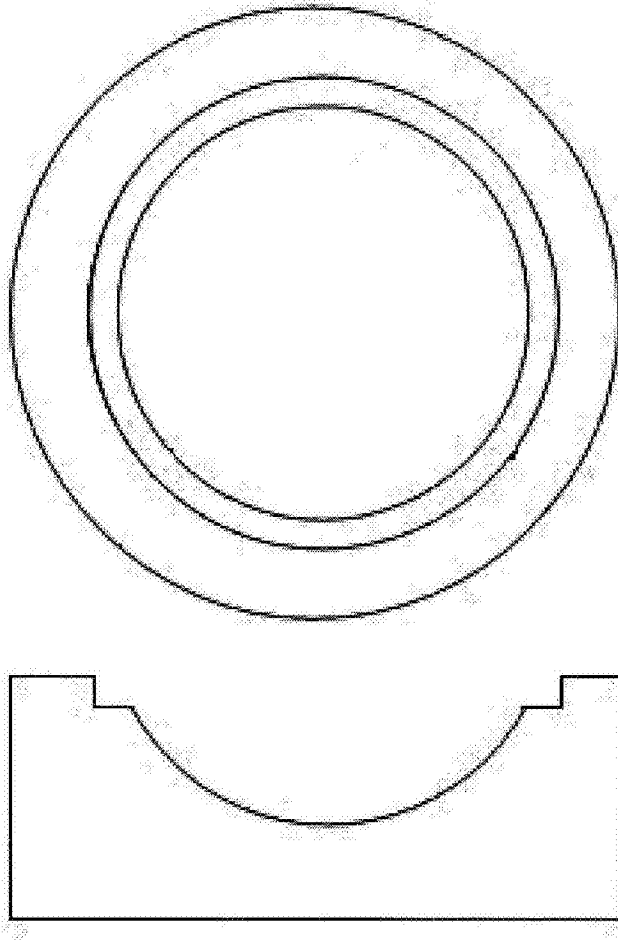


图 1