

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6286396号
(P6286396)

(45) 発行日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)

(24) 登録日 平成30年2月9日 (2018. 2. 9)

(51) Int. Cl.		F I
C O 8 G	59/20	(2006. 01)
C O 8 G	65/18	(2006. 01)
G O 2 B	1/04	(2006. 01)

C O 8 G	59/20
C O 8 G	65/18
G O 2 B	1/04

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-159894 (P2015-159894)	(73) 特許権者	000002901
(22) 出願日	平成27年8月13日 (2015. 8. 13)		株式会社ダイセル
(65) 公開番号	特開2017-36422 (P2017-36422A)		大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号
(43) 公開日	平成29年2月16日 (2017. 2. 16)	(74) 代理人	100101362
審査請求日	平成29年6月13日 (2017. 6. 13)		弁理士 後藤 幸久
早期審査対象出願		(74) 代理人	100152559
			弁理士 羽明 由木
		(72) 発明者	藤川 武
			兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株
			会社ダイセル内
		(72) 発明者	福井 貞之
			兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株
			会社ダイセル内
		審査官	大▲わき▼ 弘子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性化合物とカチオン重合開始剤を含有する、シリコンモールドを使用した成型によりレンズを製造するための硬化性組成物であって、前記硬化性化合物として脂環式エポキシ化合物 (A) とオキセタン化合物 (B) を含有し、オキセタン化合物 (B) の含有量が硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の $15 \sim 45$ 重量%であり、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 90 重量%以上が、F e d o r s の 25 における S P 値が $9.0 (cal/cm^3)^{1/2}$ 以上である化合物であり、以下の式から算出される、硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物の平均 S P 値が $9.55 \sim 10.10 (cal/cm^3)^{1/2}$ であり、 25 、せん断速度 $20 (1/s)$ における粘度が $100 \sim 1000 mPa \cdot s$ である、レンズ製造用硬化性組成物。

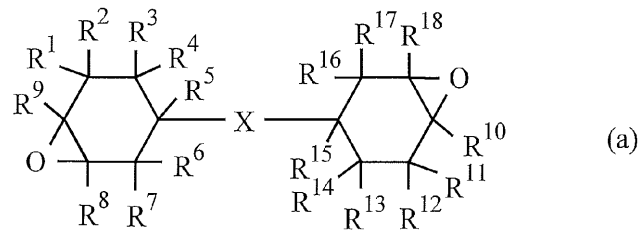
$$\text{平均 S P 値} = (x^1 \times w^1 + x^2 \times w^2 + \dots + x^n \times w^n) / 100$$

(硬化性組成物が n 個の硬化性化合物を含有し、前記硬化性化合物の F e d o r s の 25 における S P 値がそれぞれ、 x^1 、 x^2 、 \dots 、 x^n であり、それらを、 w^1 重量%、 w^2 重量%、 \dots 、 w^n 重量%の割合 (尚、 $w^1 + w^2 + \dots + w^n = 100$ である) で含有する場合)

【請求項 2】

脂環式エポキシ化合物 (A) が、下記式 (a)

【化 1】



【式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。 X は単結合又は連結基を示す】

10

で表される化合物である請求項 1 に記載のレンズ製造用硬化性組成物。

【請求項 3】

硬化性化合物として、更に、グリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）を含有し、脂環式エポキシ化合物（A）、オキセタン化合物（B）、及びグリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）の含有量の和が硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 70 重量%以上である請求項 1 又は 2 に記載のレンズ製造用硬化性組成物。

【請求項 4】

脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 10 ~ 50 重量%であり、グリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）の含有量が、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 20 ~ 80 重量%である請求項 3 に記載のレンズ製造用硬化性組成物。

20

【請求項 5】

レンズが光拡散レンズ、撮像レンズ、又はセンサー用レンズである請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のレンズ製造用硬化性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のレンズ製造用硬化性組成物の硬化物からなるレンズ。

【請求項 7】

リフロー実装用である請求項 6 に記載のレンズ。

30

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のレンズを備えた光学装置。

【請求項 9】

下記工程を含むレンズの製造方法。

工程 1：底部と蓋部からなるモールドの底部に請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のレンズ製造用硬化性組成物を充填する

工程 2：レンズ製造用硬化性組成物が充填されたモールドの底部にモールドの蓋部を合体させる

工程 3：光照射及び/又は加熱処理を施してレンズ製造用硬化性組成物を硬化させて、硬化物を得る

40

工程 4：硬化物を離型して、硬化物からなるレンズを得る

【請求項 10】

工程 4 において、まず、硬化物からモールドの底部又は蓋部のうち一方を外し、その後、硬化物を支持体に固定してから、もう一方のモールドを外すことにより硬化物を離型する請求項 9 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 11】

支持体が粘着フィルムである請求項 10 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 12】

工程 1 において、底部に請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のレンズ製造用硬化性組成物を充填した後に、充填されたレンズ製造用硬化性組成物の脱泡を行う請求項 9 ~ 11 の何

50

れか 1 項に記載のレンズの製造方法。

【請求項 1 3】

工程 4 において、離型した硬化物をダイシングする請求項 9 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載のレンズの製造方法。

【請求項 1 4】

モールドがシリコンモールドである請求項 9 ~ 1 3 の何れか 1 項に記載のレンズの製造方法。

【請求項 1 5】

モールドが、底部と蓋部からなり前記底部と蓋部におけるレンズ製造用硬化性組成物と接触する面に凹凸形状を有するモールドである請求項 9 ~ 1 4 の何れか 1 項に記載のレンズの製造方法。

10

【請求項 1 6】

モールドの底部及び蓋部がそれぞれ透明支持体に固定されている請求項 9 ~ 1 5 の何れか 1 項に記載のレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンモールドを使用した成型により光学部品を製造する際に用いられる硬化性組成物に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、レンズ等の光学部品においては、高機能、高性能化の追求により複雑且つ特殊な形状を有する成型品が求められている。そして、硬化性組成物を用いたキャスティング成型は、既存の射出成型等では達成できない複雑且つ特殊な形状を有する成型物を作製することができるため着目されている。特にモールドを用いて硬化性組成物を成型する方法は、精度よく形状転写を行うことができると共に、モールドを繰り返し使用することによりコストを大幅に削減することができる点で優れている。

【0003】

前記モールドとしては、形状転写性や離型性に優れ、且つ透明であるため光硬化性組成物にも使用することができるシリコンモールドが汎用されている。

30

【0004】

また、前記硬化性組成物としては、エポキシ系樹脂等の光硬化性組成物が知られている（特許文献 1）。しかし、前記硬化性組成物はシリコンモールドに浸潤し易く、使用回数を重ねるにつれ、徐々にシリコンモールドが膨潤して、高精度の硬化物が得られなくなること、及びシリコンモールドを繰り返し使用できないのでコストが高むことが問題であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 3 6 7 1 6 5 8 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、硬化性に優れ、且つシリコンモールドが膨潤することを抑制してシリコンモールドの耐久性を向上し、耐用回数を増加させることができる硬化性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、硬化性に優れ、耐熱性に優れた硬化物を形成することができ、且つシリコンモールドが膨潤することを抑制してシリコンモールドの耐久性を向上し、耐用回数を増加させることができる硬化性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、硬化性に優れ、耐熱性及び透明性に優れた硬化物を形成すること

50

ができ、且つシリコンモールドが膨潤することを抑制してシリコンモールドの耐久性を向上し、耐用回数を増加させることができる硬化性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記硬化性組成物の硬化物、前記硬化物からなる光学部品、及び前記光学部品を備えた光学装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、少なくとも脂環式エポキシ化合物と特定量のオキセタン化合物を含有し、且つ Fedors の方法による 25 における SP 値（以後、単に「SP 値」と記載する場合がある）が $9.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である硬化性化合物を、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 90 重量%以上含有する硬化性組成物は硬化性に優れ、その上、極性が高いため、硬化性組成物の成型に使用するシリコンモールドに硬化性組成物が浸潤し難く、硬化性組成物が浸潤することによるシリコンモールドの膨潤を抑制することができ、シリコンモールドの耐久性を向上し、耐用回数を増加させることができることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成させたものである。

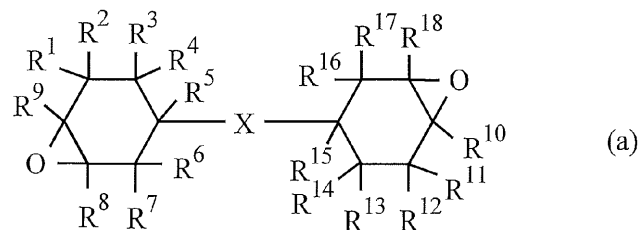
【0008】

すなわち、本発明は、硬化性化合物とカチオン重合開始剤を含有する、シリコンモールドを使用した成型により光学部品を製造するための硬化性組成物であって、前記硬化性化合物として脂環式エポキシ化合物（A）とオキセタン化合物（B）を含有し、オキセタン化合物（B）の含有量が硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 10～45 重量%であり、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 90 重量%以上が、Fedors の 25 における SP 値が $9.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である化合物である硬化性組成物を提供する。

【0009】

本発明は、また、脂環式エポキシ化合物（A）が、下記式（a）

【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。Xは単結合又は連結基を示す〕

で表される化合物である前記の硬化性組成物を提供する。

【0010】

本発明は、また、硬化性化合物として、更に、グリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）を含有し、脂環式エポキシ化合物（A）、オキセタン化合物（B）、及びグリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）の含有量の和が硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 70 重量%以上である前記の硬化性組成物を提供する。

【0011】

本発明は、また、脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 10～50 重量%であり、グリシジルエーテル系エポキシ化合物（C）の含有量が、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 20～80 重量%である前記の硬化性組成物を提供する。

【0012】

本発明は、また、光学部品が光拡散レンズ、撮像レンズ、又はセンサー用レンズである前記の硬化性組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、また、前記の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明は、また、前記の硬化物からなる光学部品を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明は、また、リフロー実装用である前記の光学部品を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明は、また、前記の光学部品を備えた光学装置を提供する。

【 0 0 1 7 】

本発明は、また、下記工程を含む光学部品の製造方法を提供する。

10

工程 1：底部と蓋部からなるモールドの底部に前記の硬化性組成物を充填する

工程 2：硬化性組成物が充填されたモールドの底部にモールドの蓋部を合体させる

工程 3：光照射及び／又は加熱処理を施して硬化性組成物を硬化させて、硬化物を得る

工程 4：硬化物を離型する

【 0 0 1 8 】

本発明は、また、工程 4 において、まず、硬化物からモールドの底部又は蓋部のうち一方を外し、その後、硬化物を支持体に固定してから、もう一方のモールドを外すことにより硬化物を離型する前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

本発明は、また、支持体が粘着フィルムである前記の光学部品の製造方法を提供する。

20

【 0 0 2 0 】

本発明は、また、工程 1 において、底部に前記の硬化性組成物を充填した後に、充填された硬化性組成物の脱泡を行う前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

本発明は、また、工程 4 において、離型した硬化物をダイシングする前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 0 0 2 2 】

本発明は、また、モールドがシリコンモールドである前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 0 0 2 3 】

30

本発明は、また、モールドが、底部と蓋部からなり前記底部と蓋部における硬化性組成物と接触する面に凹凸形状を有するモールドである前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 0 0 2 4 】

本発明は、また、モールドの底部及び蓋部がそれぞれ透明支持体に固定されている前記の光学部品の製造方法を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明の硬化性組成物は上記構成を有するため、シリコンモールドを使用した成型により光学部品を製造する際に、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することができる。そのため、シリコンモールドの耐用回数が向上し、シリコンモールドを繰り返し使用しても、高精度な形状を有する光学部品が得られ、経済性に優れる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 本発明の光学部品の製造方法の一例を示す模式図である。

【 図 2 】 実施例のシリコンモールド（底部）を作製するために使用した金型の断面を示す模式図である。

【 図 3 】 シリコンモールド（蓋部）を作製するために使用する金型（一例）の断面を示す模式図である。

【 図 4 】 本発明の光学部品（一例）の断面を示す模式図である。

50

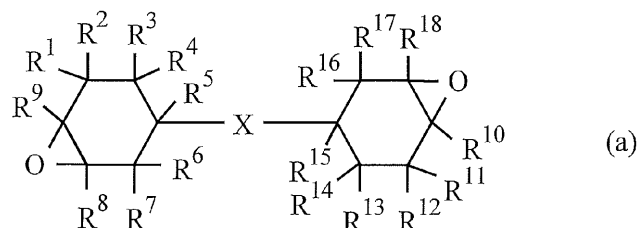
【発明を実施するための形態】

【0027】

[脂環式エポキシ化合物(A)]

本発明における脂環式エポキシ化合物(A)(以後、「成分(A)」と称する場合がある)は、例えば、下記式(a)で表される。

【化2】



10

[式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。Xは単結合又は連結基を示す]

【0028】

$R^1 \sim R^{18}$ におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0029】

$R^1 \sim R^{18}$ における炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらが2以上結合した基を挙げることができる。

20

【0030】

上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、ドデシル基等の炭素数1~20(= C_{1-20})アルキル基(好ましくは C_{1-10} アルキル基、特に好ましくは C_{1-4} アルキル基); ビニル、アリール、メタリル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基(好ましくは C_{2-10} アルケニル基、特に好ましくは C_{2-4} アルケニル基); エチニル、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基(好ましくは C_{2-10} アルキニル基、特に好ましくは C_{2-4} アルキニル基)等を挙げることができる。

30

【0031】

上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル基等の C_{3-12} シクロアルキル基; シクロヘキセニル基等の C_{3-12} シクロアルケニル基; ビシクロヘプタニル、ビシクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式炭化水素基等を挙げることができる。

【0032】

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の C_{6-14} アリール基(好ましくは C_{6-10} アリール基)等を挙げることができる。

40

【0033】

$R^1 \sim R^{18}$ における酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基としては、上述の炭化水素基における少なくとも1つの水素原子が、酸素原子を有する基又はハロゲン原子を有する基で置換された基等を挙げることができる。上記酸素原子を有する基としては、例えば、ヒドロキシル基; ヒドロパーオキシ基; メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等の C_{1-10} アルコキシ基; アリルオキシ基等の C_{2-10} アルケニルオキシ基; C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、ハロゲン原子、及び C_{1-10} アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよい C_{6-14} アリールオキシ基(例えば、トリルオキシ、ナフチルオキシ基等); ベンジルオキシ、フェネチルオキシ基等の C_{7-18} アルキルオキシ基; アセチルオキシ、プロピオニルオキシ

50

シ、(メタ)アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ基等の C_{1-10} アシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基等の C_{1-10} アルコキシカルボニル基； C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、ハロゲン原子、及び C_{1-10} アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよい C_{6-14} アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、トリルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基等）；ベンジルオキシカルボニル基等の C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキシセタニルオキシ基等のオキシセタニル基含有基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基等の C_{1-10} アシル基；イソシアナート基；スルホ基；カルバモイル基；オキソ基；及びこれらの2以上が単結合又は C_{1-10} アルキレン基等を介して結合した基等を挙げることができる。上記ハロゲン原子を有する基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

10

【0034】

$R^1 \sim R^{18}$ におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等の C_{1-10} アルコキシ基を挙げることができる。

【0035】

上記アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-10} アルコキシ基、 C_{2-10} アルケニルオキシ基、 C_{6-14} アリールオキシ基、 C_{1-10} アシルオキシ基、メルカプト基、 C_{1-10} アルキルチオ基、 C_{2-10} アルケニルチオ基、 C_{6-14} アリールチオ基、 C_{7-18} アラルキルチオ基、カルボキシル基、 C_{1-10} アルコキシカルボニル基、 C_{6-14} アリールオキシカルボニル基、 C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基、モノ又はジ C_{1-10} アルキルアミノ基、 C_{1-10} アシルアミノ基、エポキシ基含有基、オキシセタニル基含有基、 C_{1-10} アシル基、オキソ基、及びこれらの2以上が単結合又は C_{1-10} アルキレン基等を介して結合した基等を挙げることができる。

20

【0036】

$R^1 \sim R^{18}$ としては、なかでも水素原子が好ましい。

【0037】

上記式(a)におけるXは、単結合又は連結基(1以上の原子を有する2価の基)を示す。上記連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド基、及びこれらが複数個連結した基等を挙げることができる。

30

【0038】

上記2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-18} アルキレン基(好ましくは直鎖又は分岐鎖状の C_{1-3} アルキレン基)；1,2-シクロペンチレン、1,3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の C_{3-12} シクロアルキレン基、及び C_{3-12} シクロアルキリデン基(好ましくは C_{3-6} シクロアルキレン基、及び C_{3-6} シクロアルキリデン基)等を挙げることができる。

40

【0039】

上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基(「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある)におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の C_{2-8} の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基等を挙げることができる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された C_{2-4} のアルケニレン基である。

【0040】

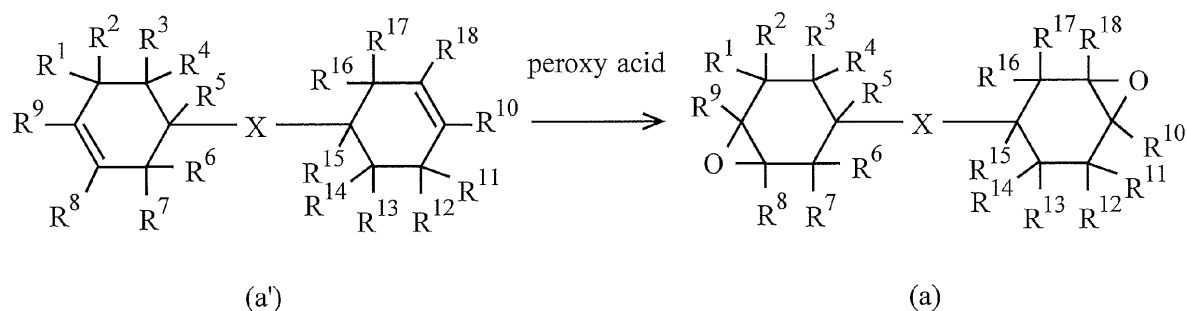
50

式 (a) で表される化合物の代表的な例としては、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4 - エポキシ) シクロヘキサンカルボキシレート、(3, 4, 3', 4' - ジエポキシ) ピシクロヘキシル、ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、1, 2 - エポキシ - 1, 2 - ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサン - 1 - イル) エタン、2, 2 - ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサン - 1 - イル) プロパン、1, 2 - ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサン - 1 - イル) エタン等を挙げることができる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

【0041】

上記式 (a) で表される化合物は、例えば、下記式 (a') で表される化合物と過酸 (例えば、過酢酸等) を反応させて式 (a') 中の二重結合部をエポキシ化することにより製造することができる。なお、下記式 (a') 中の $R^1 \sim R^{18}$ 、X は上記に同じ。

【化 3】



【0042】

成分 (A) の S P 値、及び本発明の硬化性組成物が成分 (A) として 2 種以上の化合物を含有する場合は、その 90 重量%以上 (好ましくは 95 重量%以上、特に好ましくは 99 重量%以上) の化合物の S P 値は 9.0 以上であることが好ましく、例えば 9.0 ~ 15、好ましくは 9.2 ~ 15、特に好ましくは 9.5 ~ 15、最も好ましくは 9.6 ~ 14 である。上記範囲の S P 値を有する成分 (A) はシリコンモールドに浸潤し難いため、上記範囲の S P 値を有する成分 (A) を含有する硬化性組成物を使用すると、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することができ、シリコンモールドの耐久性を向上して耐用回数を増加させることができる。尚、本明細書における S P 値の単位は、 $(\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ である。

【0043】

成分 (A) の分子量、及び本発明の硬化性組成物が成分 (A) として 2 種以上の化合物を含有する場合は、その 90 重量%以上 (好ましくは 95 重量%以上、特に好ましくは 99 重量%以上) の化合物の分子量は、例えば 150 以上 (例えば、150 ~ 800) であり、分子量の上限は、好ましくは 700、特に好ましくは 500、最も好ましくは 300 である。上記範囲の分子量を有する成分 (A) を含有する硬化性組成物は、形状転写性及び取り扱い性に優れる。一方、分子量が上記範囲を上回ると粘度が上昇し、取り扱い性が低下する傾向があり、分子量が上記範囲を下回ると、形状転写性が低下する傾向がある。

【0044】

本発明の硬化性組成物は硬化性化合物として成分 (A) を 1 種又は 2 種以上含有する。成分 (A) の含有量 (2 種以上含有する場合はその総量) は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量 (100 重量%) に対して、例えば 10 ~ 50 重量%であり、含有量の上限は、好ましくは 45 重量%、特に好ましくは 40 重量%、最も好ましくは 35 重量%、含有量の下限は、好ましくは 15 重量%、特に好ましくは 20 重量%である。本発明の硬化性組成物が成分 (A) を上記範囲で含有すると、硬化性に優れ、透明性や耐熱性に優れた硬化物が得られる。

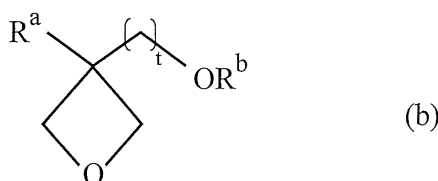
【0045】

【オキセタン化合物 (B)】

本発明におけるオキセタン化合物 (B) (以後、「成分 (B)」と称する場合がある)

は、例えば下記式 (b) で表される。

【化 4】



[式中、 R^a は水素原子又はエチル基を示し、 R^b は 1 価の有機基を示す。t は 0 以上の整数を示す]

【 0 0 4 6 】

上記 R^b における 1 価の有機基には 1 価の炭化水素基、1 価の複素環式基、置換オキシカルボニル基 (アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基等)、置換カルバモイル基 (N - アルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基等)、アシル基 (アセチル基等の脂肪族アシル基; ベンゾイル基等の芳香族アシル基等)、及びこれらの 2 以上が単結合又は連結基を介して結合した 1 価の基が含まれる。

【 0 0 4 7 】

上記の 1 価の炭化水素基としては、上記式 (a) 中の $R^1 \sim R^{18}$ と同様の例を挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

上記の 1 価の炭化水素基は、種々の置換基 [例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基 (例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基等)、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基 (アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等)、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基等] を有していてもよい。上記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。

【 0 0 4 9 】

上記の複素環式基を構成する複素環には芳香族性複素環と非芳香族性複素環が含まれ、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環 (例えば、オキセタン環等の 4 員環; フラン環、テトラヒドロフラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、 γ -ブチロラクトン環等の 5 員環; 4 - オキソ - 4 H - ピラン環、テトラヒドロピラン環、モルホリン環等の 6 員環; ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、4 - オキソ - 4 H - クロメン環、クロマン環、イソクロマン環等の縮合環; 3 - オキサトリシクロ [4 . 3 . 1 . 1^{4,8}] ウンデカン - 2 - オン環、3 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 2 - オン環等の架橋環)、ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環 (例えば、チオフエン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環等の 5 員環; 4 - オキソ - 4 H - チオピラン環等の 6 員環; ベンゾチオフエン環等の縮合環等)、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環 (例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の 5 員環; ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の 6 員環; インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環等の縮合環等) 等を挙げることができる。1 価の複素環式基としては、上記複素環の構造式から 1 個の水素原子を除いた基を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

上記複素環式基は、上記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基等の C_{1-4} アルキル基等)、 C_{3-12} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等) 等の置換基を有していてもよい。

【 0 0 5 1 】

上記連結基としては、例えば、カルボニル基（ $-CO-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、チオエーテル結合（ $-S-$ ）、エステル結合（ $-COO-$ ）、アミド結合（ $-CONH-$ ）、カーボネート結合（ $-OCOO-$ ）、シリル結合（ $-Si-$ ）、及びこれらが複数個連結した基等を挙げることができる。

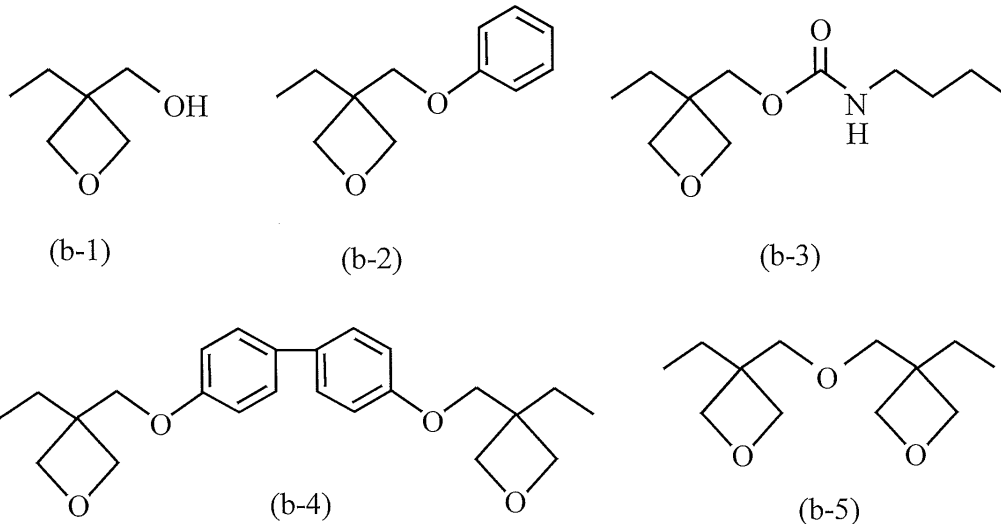
【 0 0 5 2 】

上記 t は、0 以上の整数を示し、例えば 0 ~ 12、好ましくは 1 ~ 6 である。

【 0 0 5 3 】

上記式（b）で表される化合物としては、例えば下記式（b-1）～（b-5）で表される化合物等を挙げることができる。

【化 5】



【 0 0 5 4 】

また、成分（B）のSP値、及び本発明の硬化性組成物が成分（B）として2種以上の化合物を含有する場合は、その90重量%以上（好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上）の化合物のSP値は、9.0以上であることが好ましく、例えば9.0 ~ 1.5であり、より好ましくは9.5 ~ 1.5、特に好ましくは9.6 ~ 1.5、最も好ましくは9.7 ~ 1.4である。上記範囲のSP値を有する成分（B）はシリコンモールドに浸潤し難いため、上記範囲のSP値を有する成分（B）を含有する硬化性組成物を使用すると、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することができ、シリコンモールドの耐久性を向上して耐用回数を増加させることができる。

【 0 0 5 5 】

また、成分（B）の分子量、及び本発明の硬化性組成物が成分（B）として2種以上の化合物を含有する場合は、その90重量%以上（好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上）の化合物の分子量は、例えば100以上（例えば、100 ~ 800）であり、分子量の上限は、好ましくは700、特に好ましくは500、最も好ましくは300、とりわけ好ましくは200である。上記範囲の分子量を有する成分（B）を含有する硬化性組成物は、形状転写性及び取り扱い性に優れる。一方、分子量が上記範囲を上回ると粘度が上昇し、取り扱い性が低下する傾向があり、分子量が上記範囲を下回ると、形状転写性が低下する傾向がある。

【 0 0 5 6 】

式（b）で表される化合物としては、例えば、商品名「アロンオキセタンOXT-101」、「アロンオキセタンOXT-610」（以上、東亜合成（株）製）、商品名「OXB P」（宇部興産（株）製）等の市販品を使用することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の硬化性組成物は硬化性化合物として成分（B）を1種又は2種以上含有する。

成分（Ｂ）の含有量（２種以上含有する場合はその総量）は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量（１００重量％）に対して１０～４５重量％であり、含有量の上限は、好ましくは４０重量％、特に好ましくは３５重量％、含有量の下限は、好ましくは１５重量％、特に好ましくは２０重量％である。本発明の硬化性組成物は、成分（Ｂ）を上記範囲で含有するため、硬化性に優れる。

【００５８】

[グリシジルエーテル系エポキシ化合物（Ｃ）]

本発明の硬化性組成物は、硬化性化合物として、更に、グリシジルエーテル系エポキシ化合物（以後、「成分（Ｃ）」と称する場合がある）を１種又は２種以上含有することが、硬化性組成物の硬化性を向上し、得られる硬化物の機械的強度を向上することができる点で好ましい。

【００５９】

グリシジルエーテル系エポキシ化合物には、芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物、脂環式グリシジルエーテル系エポキシ化合物、脂肪族グリシジルエーテル系エポキシ化合物が含まれる。

【００６０】

前記芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類〔例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、フルオレンビスフェノール等〕と、エピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；これらのエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を上記ビスフェノール類とさらに付加反応させることにより得られる高分子量エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール類〔例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等〕とアルデヒド〔例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等〕とを縮合反応させて得られる多価アルコール類を、さらにエピハロヒドリンと縮合反応させることにより得られるノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フルオレン環の９位に２つのフェノール骨格が結合し、かつこれらフェノール骨格のヒドロキシ基から水素原子を除いた酸素原子に、それぞれ、直接又はアルキレンオキシ基を介してグリシジル基が結合しているエポキシ化合物等を挙げることができる。

【００６１】

前記脂環式グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、２，２－ビス〔４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、２，２－ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパンなどのビスフェノールＡ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）；ビス〔ｏ，ｏ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔ｏ，ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔ｐ，ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタンなどのビスフェノールＦ型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールＦ型エポキシ化合物）；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化フェノールノボラック型エポキシ化合物；水素化クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水素化ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物を水素化した化合物等を挙げることができる。

【００６２】

前記脂肪族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、ｑ価（ｑ：自然数）の環状構造を有しないアルコールのグリシジルエーテル；一価又は多価カルボン酸〔例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等〕のグリシジルエステル；エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油等の二重結合を有する油脂のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン等のポリオレフィン（ポリアルカジエンを含む）のエポキシ化物等が挙げられる。尚、上記

q 価の環状構造を有しないアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等の一価のアルコール；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の二価のアルコール；グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の三価以上の多価アルコール等が挙げられる。また、q 価のアルコールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等であってもよい。

10

【0063】

また、成分(C)のSP値、及び本発明の硬化性組成物が成分(C)として2種以上の化合物を含有する場合は、その90重量%以上（好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上）の化合物のSP値は、9.0以上であることが好ましく、例えば9.0~15であり、より好ましくは9.0~14、特に好ましくは9.0~13、最も好ましくは9.1~13である。上記範囲のSP値を有する成分(C)はシリコンモールドに浸潤し難いため、上記範囲のSP値を有する成分(C)を含有する硬化性組成物を使用すると、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することができ、シリコンモールドの耐久性を向上して耐用回数を増加させることができる。

20

【0064】

成分(C)の分子量、及び本発明の硬化性組成物が成分(C)として2種以上の化合物を含有する場合は、その90重量%以上（好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上）の化合物の分子量は、例えば250以上（例えば、250~1500）であり、分子量の下限は、好ましくは300、特に好ましくは350である。分子量の上限は、好ましくは1300、特に好ましくは1000、最も好ましくは900である。上記範囲の分子量を有する成分(C)を含有する硬化性組成物は、形状転写性及び取り扱い性に優れる。一方、分子量が上記範囲を上回ると粘度が上昇し、取り扱い性が低下する傾向があり、分子量が上記範囲を下回ると、形状転写性が低下する傾向がある。

【0065】

本発明の硬化性組成物における成分(C)の含有量（2種以上含有する場合はその総量）は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量（100重量%）に対して、例えば20~80重量%であり、含有量の上限は、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%、最も好ましくは65重量%、含有量の下限は、好ましくは30重量%、特に好ましくは35重量%、最も好ましくは40重量%、とりわけ好ましくは45重量%である。本発明の硬化性組成物が成分(C)を上記範囲で含有すると、硬化性組成物の硬化性を向上し、得られる硬化物の機械的強度を向上することができる。

30

【0066】

[その他の硬化性化合物]

本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、上記成分(A)~(C)以外の硬化性化合物（以後、「その他の硬化性化合物」と称する場合がある）を含有していてもよい。その他の硬化性化合物としては、例えば、成分(A)及び成分(C)以外のエポキシ化合物、成分(B)以外のオキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、アクリル化合物、シリコン化合物等を挙げることができる。また、その他の硬化性化合物は、SP値が9.0以上であることが好ましく、例えば9.0~15であり、より好ましくは9.0~14、特に好ましくは9.0~13、最も好ましくは9.1~13である。

40

【0067】

本発明の硬化性組成物における成分(A)~(C)の含有量の和は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量（100重量%）の例えば70重量%以上であることが好ましく

50

、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。従って、その他の硬化性化合物の含有量は、硬化性化合物全量(100重量%)に対して、例えば30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。その他の硬化性化合物の含有量が上記範囲を上回ると、本発明の効果が得られにくくなる傾向がある。

【0068】

[カチオン重合開始剤]

本発明の硬化性組成物は、カチオン重合開始剤を1種又は2種以上含む。カチオン重合開始剤には、光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤が含まれる。

【0069】

光カチオン重合開始剤は、光の照射によって酸を発生して、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の硬化反応を開始させる化合物であり、光を吸収するカチオン部と酸の発生源となるアニオン部からなる。光カチオン重合開始剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0070】

光カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物、セレンニウム塩系化合物、オキソニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、臭素塩系化合物等を挙げることができる。

【0071】

本発明においては、なかでも、スルホニウム塩系化合物を使用することが、硬化性に優れた硬化物を形成することができる点で好ましい。スルホニウム塩系化合物のカチオン部としては、例えば、(4-ヒドロキシフェニル)メチルベンジルスルホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムイオン、4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル-4-ビフェニリルフェニルスルホニウムイオン、トリ-p-トリルスルホニウムイオン等のアリールスルホニウムイオン(特に、トリアリールスルホニウムイオン)を挙げることができる。

【0072】

光カチオン重合開始剤のアニオン部としては、例えば、 $[(Y)_s B(P h f)_{4-s}]^-$ (式中、Yはフェニル基又はビフェニリル基を示す。P h fは水素原子の少なくとも1つが、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、及びハロゲン原子から選択される少なくとも1種で置換されたフェニル基を示す。sは0~3の整数である)、 $B F_4^-$ 、 $[(R f)_k P F_6-k]^-$ (R f:水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基、k:0~5の整数)、 $A s F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $S b F_5 O H^-$ 等を挙げることができる。

【0073】

光カチオン重合開始剤としては、例えば、(4-ヒドロキシフェニル)メチルベンジルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル-4-ビフェニリルフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、[4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル]-4-ビフェニリルフェニルスルホニウム フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル-4-ビフェニリルフェニルスルホニウム トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、[4-(2-チオキサントニルチオ)フェニル]フェニル-2-チオキサントニルスルホニウム フ

10

20

30

40

50

フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、商品名「サイラキュアUVI-6970」、「サイラキュアUVI-6974」、「サイラキュアUVI-6990」、「サイラキュアUVI-950」（以上、米国ユニオンカーバイド社製）、「Irgacure 250」、「Irgacure 261」、「Irgacure 264」（以上、BASF社製）、「CG-24-61」（チバガイギー社製）、「オプトマーSP-150」、「オプトマーSP-151」、「オプトマーSP-170」、「オプトマーSP-171」（以上、（株）ADEKA製）、「DAICAT II」（（株）ダイセル製）、「UVAC1590」、「UVAC1591」（以上、ダイセル・サイテック（株）製）、「CI-2064」、「CI-2639」、「CI-2624」、「CI-2481」、「CI-2734」、「CI-2855」、「CI-2823」、「CI-2758」、「CIT-1682」（以上、日本曹達（株）製）、「PI-2074」（ローディア社製、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート トルイルクミルヨードニウム塩）、「FFC509」（3M社製）、「BBI-102」、「BBI-101」、「BBI-103」、「MPI-103」、「TPS-103」、「MDS-103」、「DTS-103」、「NAT-103」、「NDS-103」（以上、ミドリ化学（株）製）、「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（以上、米国、Sartomer社製）、「CPI-100P」、「CPI-101A」（以上、サンアプロ（株）製）等の市販品を使用できる。

10

【0074】

20

熱カチオン重合開始剤は、加熱処理を施すことによって酸を発生して、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の硬化反応を開始させる化合物であり、熱を吸収するカチオン部と酸の発生源となるアニオン部からなる。熱カチオン重合開始剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0075】

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物等を挙げることができる。

【0076】

熱カチオン重合開始剤のカチオン部としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル-メチル-ベンジルスルホニウムイオン、4-ヒドロキシフェニル-メチル-（2-メチルベンジル）スルホニウムイオン、4-ヒドロキシフェニル-メチル-1-ナフチルメチルスルホニウムイオン、p-メトキシカルボニルオキシフェニル-ベンジル-メチルスルホニウムイオン等を挙げることができる。

30

【0077】

熱カチオン重合開始剤のアニオン部としては、上記熱カチオン重合開始剤のアニオン部と同様の例を挙げることができる。

【0078】

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル-メチル-ベンジルスルホニウム フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-ヒドロキシフェニル-メチル-（2-メチルベンジル）スルホニウム フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-ヒドロキシフェニル-メチル-1-ナフチルメチルスルホニウム フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、p-メトキシカルボニルオキシフェニル-ベンジル-メチルスルホニウム フェニルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等を挙げることができる。

40

【0079】

カチオン重合開始剤の含有量（2種以上含有する場合はその総量）としては、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量（100重量部）に対して、例えば0.1～10.0重量部、好ましくは0.1～5.0重量部、特に好ましくは0.2～3.0重量部、最も好ましくは0.2～1.0重量部である。カチオン重合開始剤の含有量が上記範囲を下回ると、硬化性が低下する傾向がある。一方、カチオン重合開始剤の含有量が上記範囲を上回

50

ると、硬化物が着色し易くなる傾向がある。

【 0 0 8 0 】

[その他の成分]

本発明の硬化性組成物は、硬化性化合物及びカチオン重合開始剤以外にも、本発明の効果を損なわない範囲でその他の成分を1種又は2種以上含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、表面改質剤、フィラー、光増感剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤、界面活性剤、難燃剤、消色剤、密着性付与剤、着色剤等を挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

本発明の硬化性組成物としては、なかでも、表面改質剤を含有することが、シリコーンモールドへの濡れ性を向上させることができ、硬化性組成物をシリコーンモールドに充填する際の泡かみを低減する効果が得られる点で好ましい。表面改質剤としては、例えば、シリコーン系、アクリル系、又はフッ素系の界面活性剤を挙げることができる。本発明においては、特に、シリコーン系界面活性剤が、泡かみを低減する効果に特に優れる点で好ましい。

10

【 0 0 8 2 】

シリコーン系界面活性剤としては、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アクリル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサン等を挙げることができる。本発明においては、例えば、商品名「BYK - 333」、「BYK - 345」、「BYK - UV3510」、「BYK - UV3500」、「BYK - UV3530」、「BYK - UV3570」（以上、ビグケミー・ジャパン（株）製）等の市販品を好適に使用することができる。

20

【 0 0 8 3 】

表面改質剤の含有量（2種以上含有する場合はその総量）としては、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量（100重量部）に対して、例えば0.01～3重量部、好ましくは0.03～2重量部、特に好ましくは0.1～1重量部である。

【 0 0 8 4 】

[硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、上記成分（A）と成分（B）を少なくとも含む硬化性化合物とカチオン重合開始剤を含有する。本発明の硬化性組成物は、これらを混合することにより調製することができる。

30

【 0 0 8 5 】

本発明の硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の90重量%以上（好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上）は、SP値が9.0以上である化合物である。

従って、本発明の硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量における、SP値が9.0未満である化合物の含有量は10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

また、本発明の硬化性組成物は、SP値が9.5以上である化合物を硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の50重量%以上（例えば50～80重量%、好ましくは55～75重量%、特に好ましくは60～75重量%）含有することが好ましい。

40

また、本発明の硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量における、SP値が9.0以上9.5未満である化合物の含有量は50重量%以下（例えば10～50重量%、好ましくは20～50重量%）であることが好ましく、特に好ましくは40重量%以下、最も好ましくは35重量%以下である。

SP値が9.0未満、及び9.0以上9.5未満の化合物の含有量が上記範囲を上回ると、硬化性組成物によるシリコーンモールドの膨潤を抑制することが困難となり、シリコーンモールドの耐久性を向上し、耐用回数を増加させることが困難となる。

【 0 0 8 6 】

50

また、本発明の硬化性組成物は、S P 値が 1 0 以上である化合物を硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 3 0 重量 % 以上（好ましくは 3 5 重量 % 以上、特に好ましくは 4 0 重量 % 以上、最も好ましくは 4 5 重量 % 以上）含有することが好ましい。

S P 値が 1 0 以上である化合物の含有量の上限は、8 0 重量 % であることが好ましく、特に好ましくは 7 5 重量 %、最も好ましくは 7 0 重量 %、とりわけ好ましくは 6 5 重量 % である。

また、本発明の硬化性組成物は、S P 値が 1 1 以上である化合物を硬化性組成物に含まれる硬化性化合物全量の 1 0 重量 % 以上（好ましくは 1 5 重量 % 以上）含有することが好ましい。

S P 値が 1 1 以上である化合物の含有量の上限は、4 0 重量 % であることが好ましく、特に好ましくは 3 5 重量 %、最も好ましくは 3 0 重量 %、とりわけ好ましくは 2 5 重量 % である。

S P 値が 1 0 以上、及び 1 1 以上の化合物の含有量が上記範囲を上回ると、硬化性組成物の粘度が高くなりすぎ、泡かみを抑制することが困難となる傾向がある。

【 0 0 8 7 】

また、本発明の硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物の平均 S P 値は、例えば 9 . 5 以上であり、好ましくは 1 0 . 0 0 以上である。平均 S P 値の上限は、例えば 1 0 . 5 0、好ましくは 1 0 . 3 0、特に好ましくは 1 0 . 1 0 である。平均 S P 値が上記範囲を下回ると、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することが困難となり、シリコンモールドの耐久性を向上することが困難となる傾向がある。一方、平均 S P 値が上記範囲を上回ると、硬化性組成物の粘度が高くなりすぎ、泡かみを抑制することが困難となる傾向がある。

【 0 0 8 8 】

前記硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物の平均 S P 値は、硬化性組成物に含まれる各硬化性化合物の S P 値に前記硬化性組成物の含有率を乗じて合計した値であり、例えば、硬化性組成物が n 個の硬化性化合物を含有し、前記硬化性化合物の S P 値がそれぞれ、 x^1 、 x^2 、 \dots 、 x^n であり、それらを、 w^1 重量 %、 w^2 重量 %、 \dots 、 w^n 重量 % の割合（尚、 $w^1 + w^2 + \dots + w^n = 100$ である）で含有する場合、硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物の平均 S P 値は、以下の式から算出できる。

$$\text{平均 S P 値} = (x^1 \times w^1 + x^2 \times w^2 + \dots + x^n \times w^n) / 100$$

【 0 0 8 9 】

本発明の硬化性組成物は上記 S P 値を有する硬化性化合物を上記範囲で含有するため、シリコンモールドに浸潤し難く、硬化性組成物が浸潤することによるシリコンモールドの膨潤を抑制してシリコンモールドの形状を保持することができ、モールドの耐久性を向上させることができる。

【 0 0 9 0 】

また、本発明の硬化性組成物の粘度（25℃、せん断速度 20（1 / s）における）は、例えば 100 ~ 1000 mPa・s であり、粘度の上限は、好ましくは 500 mPa・s、特に好ましくは 400 mPa・s、最も好ましくは 350 mPa・s であり、粘度の下限は、好ましくは 130 mPa・s、特に好ましくは 150 mPa・s、最も好ましくは 170 mPa・s である。本発明の硬化性組成物は上記範囲の粘度を有するため、シリコンモールドへの充填性に優れ、泡かみを低減することができ、形状転写性に優れた高精度の光学部品を製造することができる。尚、本明細書における粘度とは、レオメーター（商品名「PHY S I C A U D S 2 0 0」、Anton Paar 社製）を用い、温度 25℃、せん断速度 20（1 / s）の条件下で測定した値である。

【 0 0 9 1 】

本発明の硬化性組成物は、シリコンモールドに浸潤し難く、シリコンモールドの耐久性を向上させることができると共に、シリコンモールドへの充填性に優れ、泡かみを低減して、形状転写性に優れた高精度の光学部品を製造することができる。

【 0 0 9 2 】

〔硬化物〕

本発明の硬化物は、上記硬化性組成物を硬化して得られる。硬化は、例えば、硬化性組成物に光照射及び／又は加熱処理を施すことにより行われる。

【0093】

前記光照射は、例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、太陽光、電子線源、レーザー光源、LED光源等を使用し、積算照射量が例えば500～5000mJ/cm²となる範囲で照射することが好ましい。光源としては、なかでも、UV-LED（波長：350～450nm）が好ましい。

【0094】

前記加熱処理は、例えば100～200 程度（好ましくは120～160 ）の温度で短時間（例えば1～10分間程度、好ましくは1～3分）加熱することが好ましい。

10

【0095】

また、光照射及び／又は加熱処理終了後は、更にアニール処理を施して内部歪みを除去することが好ましく、例えば100～200 の温度で30分～1時間程度加熱することが好ましい。

【0096】

本発明の硬化物は透明性に優れ、波長400nmの光の透過率は、例えば80%以上であり、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上である。

【0097】

また、本発明の硬化物は耐熱性に優れ、耐熱試験に付した後も優れた透明性を維持することができる。例えば、実施例に記載の耐熱試験に連続して3回付した後の、波長400nmの光の透過率は、耐熱試験に付す前の波長400nmの光の透過率の、例えば90%以上であり、好ましくは95%以上であり、特に好ましくは98%以上である。すなわち、耐熱試験に付すことによる波長400nmの光の透過率の低下率（若しくは、黄変率）は、例えば10%以下であり、好ましくは5%以下であり、より好ましくは1%以下である。

20

【0098】

更に、本発明の硬化物は形状転写性に優れ、上記硬化性組成物をモールドを使用した成型に付して得られる硬化物は、モールドの凹部形状を精度良く転写した形状を有し、モールドの凹部形状と硬化物の形状の乖離度（PV値）若しくは誤差は、例えば7.5μm以下、好ましくは5.0μm以下である。

30

【0099】

更に、本発明の硬化物は耐熱性に優れ、耐熱試験に付した後も優れた形状転写性を維持することができる。例えば、実施例に記載の耐熱試験に連続して3回付した後の、モールドの凹部形状と硬化物の形状の乖離度（PV値）若しくは誤差は、例えば7.5μm以下、好ましくは5.0μm以下である。

【0100】

〔光学部品〕

本発明の光学部品は上記硬化物からなる。本発明の光学部品には、携帯型電子機器（スマートフォン、タブレット端末等）、車載用電子機器、各種センサ（赤外線センサ等）等に使用される光学部品〔フラッシュレンズ、光拡散レンズ、撮像レンズ、又はセンサー用レンズ等のレンズ（特にフレネルレンズ）、プリズム等〕等が含まれる。

40

【0101】

本発明の光学部品のサイズは、平面視における最大幅（真上から見た平面図における最大幅）が、例えば1.0～10mm程度、好ましくは1.0～8.0mm、特に好ましくは1.0～6.0mmである。最薄部厚みは、例えば0.05～0.5mm程度、好ましくは0.05～0.3mm、特に好ましくは0.1～0.3mmである。最厚部厚みは、例えば0.1～3.0mm程度、好ましくは0.1～2.0mm、特に好ましくは0.2～2.0mmである。

【0102】

50

本発明の光学部品は、高温熱処理（例えば、リフロー半田付け等の260以上の高温処理）により基板実装するのに十分な耐熱性を有する。そのため、本発明の光学部品を備えた光学装置は、光学部品を別工程で実装する必要がなく、高温熱処理（例えば、リフロー半田付け）により光学部品を他の部品と一括して基板実装することが可能であり、効率よく、且つ低コストで製造することができる。すなわち、本発明の光学部品は、リフロー実装用光学部品として好適に使用することができる。また、耐熱性に優れるため、車載用電子機器における光学部品としても使用することができる。

【0103】

また、本発明の光学部品は光学特性に優れ、高温熱処理（例えば、リフロー半田付け）により、他の部品と一括して基板実装しても、優れた光学特性を維持することができる。

10

【0104】

[光学部品の製造方法]

本発明の光学部品の製造方法は、下記工程を含む。

工程1：底部と蓋部からなるモールドの底部に上記硬化性組成物を充填する

工程2：硬化性組成物が充填されたモールドの底部にモールドの蓋部を合体させる

工程3：光照射及び/又は加熱処理を施して硬化性組成物を硬化させて、硬化物を得る

工程4：硬化物を離型する

【0105】

工程1においてモールドとして、フレネルレンズ成型用モールドを使用した場合は、硬化物としてフレネルレンズが得られる。

20

【0106】

また、前記底部と蓋部における硬化性組成物と接触する面に凹凸形状を有するモールドを使用した場合は、表面に凹凸形状を有する硬化物が得られる。例えば、硬化物がフレネルレンズである場合、表面に凹凸形状を有するフレネルレンズは、品質が悪い半導体光源を使用した場合であっても、中心照度を低下させることなく、むらのない高品質な光に変えて拡散する効果が得られる点で好ましい。

【0107】

モールド（底部と蓋部）の材質としては、例えば金属、ガラス、プラスチック、シリコン等を挙げることができる。モールドの底部の材質としては、なかでも、透明性を有するため、光硬化性組成物の成型に使用することができ、形状転写性、及び離型性に優れる点でシリコンモールド（例えば、ポリジメチルシロキサンを原料とするシリコンモールド）が好ましい。また、本発明では上記硬化性組成物を使用するため、硬化性組成物によるシリコンモールドの膨潤を抑制することができるので、シリコンモールドを繰り返し使用することができ、低コストで光学部品を製造することができる。シリコンモールドは、例えば所望する光学部品の形状を有する金型にシリコン樹脂を流し込んで硬化させることにより作製することができる。

30

【0108】

更にまた、底部と蓋部からなるモールドは、底部及び蓋部がそれぞれ透明支持体に固定されていることが、精度の良い光学部品を安定的に製造することができる点で好ましい。前記透明支持体の素材としては、例えば、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ガラス等を挙げることができる。

40

【0109】

工程1の硬化性組成物をモールドの底部に充填する方法としては、ディスペンス装置を使用する方法、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレー法等が挙げられる。

【0110】

工程1において硬化性組成物を充填した後は、充填された硬化性組成物の脱泡を行うことが、充填時に泡かみが生じた場合にも気泡を除去することができ、光学特性に優れた光学部品が得られる点で好ましい。脱泡は、例えば、減圧処理に付すことにより行うことができる。

【0111】

50

工程 3 における光照射、加熱処理は、上記〔硬化物〕の項に記載の光照射、加熱処理と同様の方法で行うことができる。

【 0 1 1 2 】

また、光照射後に更にアニール処理を施してもよい。アニール処理も上記〔硬化物〕の項に記載のアニール処理と同様の方法で行うことができる。アニール処理は、硬化物を離型する前に実施してもよく、離型した後で実施してもよい。本発明の硬化物は上述の通り耐熱性及び形状保持性に優れるため、離型した後にアニール処理を施しても形状を精度良く保持することができる。

【 0 1 1 3 】

工程 1 において光学部品の型を 2 個以上有するモールドを使用すると（同時成型法）、工程 4 において離型することにより 2 個以上の光学部品が接続した硬化物が得られる。その場合は、離型後に硬化物を接続部において切断し個片化することが好ましい。個片化は、例えば、ダイシング等により行われる。同時成型法によれば、光学部品を量産することができる。

【 0 1 1 4 】

また、工程 4 における離型は、まず、硬化物からモールドの底部又は蓋部のうち一方を外して硬化物の一部を露出させ、その後、硬化物の露出部を支持体（例えば、粘着フィルム等）に固定し、その後、もう一方のモールドを外す方法を採用することが、例えば非常に薄膜化した硬化物であっても、破損することなく離型することができ、非常に小さい硬化物であっても簡便且つ速やかに離型することができる点で好ましい。

【 0 1 1 5 】

本発明の光学部品の製造方法の一例を図 1 に示す。図 1 中の（ 1 ）～（ 8 ）の工程を以下に説明する。

（ 1 ）モールドの底部及び蓋部を、それぞれ透明支持体に固定する

（ 2 ）モールドの底部に、ディスペンス装置を使用して硬化性組成物を充填する

（ 3 ）モールドの底部にモールドの蓋部を合体させる

（ 4 ）光照射を施して硬化性組成物を硬化させる

（ 5 ）モールドの蓋部を外す

（ 6 ）硬化物を粘着フィルムに固定して、モールドの底部を外す

（ 7 ）硬化物を個片化する

（ 8 ）個片化された硬化物を粘着フィルムからピックアップする

【 0 1 1 6 】

本発明の光学部品の製造方法によれば、精度の良い光学部品を効率よく製造することができる。

【 0 1 1 7 】

〔 光学装置 〕

本発明の光学装置は、上記光学部品を備えた装置である。光学装置としては、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット P C 等の携帯型電子機器や、赤外センサ、近赤外センサ、ミリ波レーダー、LED スポット照明装置、近赤外 LED 照明装置、ミラーモニター、メーターパネル、ヘッドマウントディスプレイ（投影型）用コンバイナ、ヘッドアップディスプレイ用コンバイナ等の車載用電子機器等を挙げることができる

【 0 1 1 8 】

本発明の光学装置は上記光学部品を備えるため、光学特性に優れる。

【 実施例 〕

【 0 1 1 9 】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【 0 1 2 0 】

〔 調製例 1 〕：（ 3 , 4 , 3 ' , 4 ' - ジエポキシ ）ピシクロヘキシル（ a - 1 ）の合成
9 5 重量 % 硫酸 7 0 g （ 0 . 6 8 モル ）と 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウン

デセン - 7 (D B U) 5 5 g (0 . 3 6 モル) を攪拌混合して脱水触媒を調製した。

攪拌機、温度計、および脱水剤が充填され且つ保温された留出配管を具備した 3 L のフラスコに、水添ピフェノール (4 , 4 ' - ジヒドロキシビスクロヘキシル) 1 0 0 0 g (5 . 0 5 モル)、上記で調製した脱水触媒 1 2 5 g (硫酸として 0 . 6 8 モル)、プソイドクメン 1 5 0 0 g を入れ、フラスコを加熱した。内温が 1 1 5 を超えたあたりから水の生成が確認された。さらに昇温を続けてプソイドクメンの沸点まで温度を上げ (内温 1 6 2 ~ 1 7 0)、常圧で脱水反応を行った。副生した水は留出させ、脱水管により系外に排出した。脱水触媒は反応条件下において液体であり反応液中に微分散していた。3 時間経過後、ほぼ理論量の水 (1 8 0 g) が留出したため反応終了とした。

反応終了液を 1 0 段のオールダーショウ型の蒸留塔を用い、プソイドクメンを留去した後、内部圧力 1 0 T o r r (1 . 3 3 k P a)、内温 1 3 7 ~ 1 4 0 にて蒸留し、7 3 1 g のビスクロヘキシル - 3 , 3 ' - ジエンを得た。

【 0 1 2 1 】

得られたビスクロヘキシル - 3 , 3 ' - ジエン 2 4 3 g、酢酸エチル 7 3 0 g を反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 3 7 . 5 になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 3 0 重量 % 過酢酸の酢酸エチル溶液 (水分率 : 0 . 4 1 重量 %) 2 7 4 g を滴下した。

滴下終了後、4 0 で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 3 0 で反応終了時の粗液を水洗し、7 0 / 2 0 m m H g で低沸点化合物の除去を行い、反応生成物 2 7 0 g を得た。反応生成物のオキシラン酸素濃度は 1 5 . 0 重量 % であった。

また ^1H - N M R の測定では、4 . 5 ~ 5 p p m 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、3 . 1 p p m 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認されたため、反応生成物は (3 , 4 , 3 ' , 4 ' - ジエポキシ) ビスクロヘキシルであることが確認された。

【 0 1 2 2 】

[調製例 2 : ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル (a - 2) の合成]

5 L 反応器に水酸化ナトリウム (顆粒状) 4 9 9 g (1 2 . 4 8 モル)、及びトルエン 7 2 7 m L を加え、窒素置換した後に、テトラヒドロベンジルアルコール 4 2 0 g (3 . 7 4 モル) のトルエン 4 8 4 m L 溶液を添加し、7 0 で 1 . 5 時間熟成した。次いで、メタンスルホン酸テトラヒドロベンジル 4 1 9 g (2 . 2 0 モル) を添加し、3 時間還流下で熟成させた後、室温まで冷却し、水 1 2 4 8 g を加えて反応を停止し、分液した。

分液した有機層を濃縮後、減圧蒸留を行うことにより、ジテトラヒドロベンジルエーテルを無色透明液体として得た (収率 : 8 5 %)。得られたジテトラヒドロベンジルエーテルの ^1H - N M R スペクトルを測定した。

^1H -NMR(CDCl₃): 1.23-1.33(m, 2H)、1.68-1.94(m, 6H)、2.02-2.15(m, 6H)、3.26-3.34(m, 4H)、5.63-7.70(m, 4H)

【 0 1 2 3 】

得られたジテトラヒドロベンジルエーテル 2 0 0 g (0 . 9 7 モル)、2 0 % S P - D (酢酸溶液) 0 . 3 9 g、及び酢酸エチル 6 6 9 m L を反応器に加え、4 0 に昇温した。次いで、2 9 . 1 % 過酢酸 6 0 8 g を 5 時間かけて滴下し、3 時間熟成した。その後、アルカリ水溶液で 3 回、イオン交換水で 2 回有機層を洗浄し、その後、減圧蒸留を行うことにより、ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテルを無色透明液体として得た (収率 : 7 7 %)。

【 0 1 2 4 】

実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 3

下記表 1 に示す処方 (単位 : 重量部) に従って各成分を混合して硬化性組成物を得た。

【 0 1 2 5 】

[S P 値の算出方法]

表 1 における各化合物の S P 値 (溶解度パラメーター :) は、F e d o r s の方法に

10

20

30

40

50

よる 25 における値である。Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974) 記載の方法に基づき算出した。具体的には、下記式によって算出した。尚、原子または原子団の蒸発エネルギー及びモル体積は、上記文献等により公知の値を採用した。

$$= (e_i / v_i)^{1/2}$$

e_i : 原子又は原子団の蒸発エネルギー

v_i : 原子又は原子団のモル体積

【0126】

[平均 S P 値の算出方法]

硬化性組成物が n 個の硬化性化合物を含有し、前記硬化性化合物の S P 値がそれぞれ、 x^1 、 x^2 、 \dots 、 x^n であり、それらを、 w^1 重量%、 w^2 重量%、 \dots 、 w^n 重量%の割合（尚、 $w^1 + w^2 + \dots + w^n = 100$ である）で含有する硬化性組成物に含まれる全硬化性化合物の平均 S P 値を、下記式から算出した。

$$\text{平均 S P 値} = (x^1 \times w^1 + x^2 \times w^2 + \dots + x^n \times w^n) / 100$$

【0127】

[粘度]

得られた硬化性組成物について、レオメーター（商品名「PHYSICA UDS 200」、Anton Paar 社製）を用い、温度 25、せん断速度 20 (1/s) の条件下で粘度 (mPa・s) を測定した。

【0128】

[シリコンモールドの膨潤率]

得られた硬化性組成物について、シリコンモールドの膨潤率を下記方法で測定した。

シリコン系樹脂（商品名「KE-1606」、信越化学工業（株）製）を硬化剤（商品名「CAT-RG」、信越化学工業（株）製）と混合した後、60 で 24 時間、150 で 1 時間保持して硬化させ、シリコンモールド (20 mm × 20 mm × 0.5 mm) を作製した。

得られたシリコンモールドの重量（浸漬前モールド重量）を測定した後、実施例及び比較例で得られた硬化性組成物に完全に浸漬させ、その状態で、25 で 3 時間静置した。

その後、シリコンモールドを取り出し、表面に付着した硬化性組成物を払拭した後、重量を測定した（浸漬後モールド重量）。

シリコンモールドの膨潤率は下記式から算出した。

$$\text{シリコンモールドの膨潤率 (\%)} = \{ (\text{浸漬後モールド重量} - \text{浸漬前モールド重量}) / \text{浸漬前モールド重量} \} \times 100$$

【0129】

[外観]

得られた硬化性組成物を後述のシリコンモールド（底部）にディスペンス装置を使用して充填し、シリコンモールド（底部）をデシケーターの中に入れ、真空ポンプで減圧を行った。5 分間減圧を実施したあと、泡かみがないことを確認し、開圧を行った。厚みが 0.5 mm になるように外周部にスペーサーをはさみこみ、後述のシリコンモールド（蓋部）を上から押し当てて型閉じを行った。

その後、シリコンモールドに UV-LED (365 nm) を用いて光照射 (100 mW / cm² × 30 秒照射) を行って円形状の硬化物を作製した。シリコンモールド（蓋部）を外し、シリコンモールド（底部）に貼りついた円形状の硬化物に粘着フィルム（商品名「No. 51825」、スリーエム・ジャパン（株）製）を貼り付けて固定してから、シリコンモールド（底部）を外した。得られた円形状の硬化物をダイシング装置（ディスコ（株）製）にセットして、5.0 mm × 5.0 mm になるようにダイシングを行い評価用硬化物を作製した。

評価用硬化物の外観を目視で観察し、下記基準で評価した。

：泡かみ、汚れ、クラック、成型不良の何れの異常も見られなかった

：泡かみ、汚れ、クラック、及び成型不良から選択される 1 つの異常が見られた

×：泡かみ、汚れ、クラック、及び成型不良から選択される2つ以上の異常が見られた
【0130】

〔転写性（形状精度）〕

得られた硬化性組成物を後述のシリコンモールド（底部）にディスペンシングし、厚みが0.5mmになるようにスペーサーをはさみこみ、後述のシリコンモールド（蓋部）を上から押し当てて型閉じを行った。

その後、UV-LED（365nm）を用いて光照射（100mW/cm²×30秒照射）を行って硬化物を得た。

得られた硬化物の中心にある半球状の部分について、超高精度三次元測定機（商品名「UA-3P」、パナソニック（株）製）を使用して、設計値からのズレ（μm）を測定して、転写性を評価した。

10

【0131】

尚、前記シリコンモールドは以下の方法で作製したものを使用した。

シリコンモールド（底部）を作製するための金型として、円柱形状（直径10.0mm）を有する金属表面の中心部に、半球状（曲率半径0.2mm、直径0.4mm）の加工が施され、その半球状の外周部に0.2mmの平坦部を設けた後、円柱形状の外周部に向かって凸形状（高さ0.2mm）がピッチ幅0.2mmで8回繰り返しされた形状を有する金型（図2参照）を準備した。

シリコン系樹脂（商品名「KE-1606」、信越化学工業（株）製）を硬化剤（商品名「CAT-RG」、信越化学工業（株）製）と混合した後、上記金型をセットした型枠に流し込み、60℃で24時間、150℃で1時間保持して硬化させ、シリコンモールド（底部）を作製した。続いて、支持体（10mm×10mmのガラス基板）を用意し、接着剤（商品名「セメダイン8000」、セメダイン（株）製）を支持体の上に1.0mm厚に塗布し、得られたシリコンモールド（底部）を貼り合わせ、80℃で、2時間加熱して接着剤を硬化させて、支持体に固定されたシリコンモールド（底部）を作製した。

20

また、シリコンモールド（蓋部）も、表面が平坦な金型を使用した以外は底部と同様の方法により、支持体に固定されたシリコンモールド（蓋部）を作製した。

【0132】

〔連続転写性：転写回数〕

30

〔転写性（形状精度）〕評価と同様の方法で成型を繰り返し行い、硬化物がモールドから離型しなくなるまでの成型回数を転写回数とした。

【0133】

〔連続転写性：形状精度〕

〔連続転写性：転写回数〕と同様の方法で成型を繰り返し、硬化物がモールドから離型しなくなるまで行い、離型できたもののうち最後に得られた硬化物について、〔転写性（形状精度）〕と同様の方法で設計値からのズレ（μm）を測定して、連続転写による形状精度を評価した。

【0134】

〔耐熱性（形状精度）〕

40

〔転写性（形状精度）〕評価と同様の方法で得られた硬化物について、卓上リフロー炉（シンアベック社製）を使用して、JEDEC規格記載のリフロー温度プロファイル（最高温度270℃）に基づく耐熱試験を連続して3回行った後、〔転写性（形状精度）〕と同様の方法で設計値からのズレ（μm）を測定して、耐熱性を評価した。

【0135】

〔耐熱黄変性（透明性維持率）〕

〔転写性（形状精度）〕評価と同様の方法で得られた硬化物について分光光度計を用いて、400nmの光の透過率を測定した後、硬化物に、卓上リフロー炉（シンアベック社製）を使用して、JEDEC規格記載のリフロー温度プロファイル（最高温度270℃）に基づく耐熱試験を連続して3回行った。試験終了後の硬化物について、前記と同様に4

50

0 0 n m の光の透過率を測定し、下記式から透明性維持率を算出して耐熱黄変性を評価した。

透明性維持率 (%) = (リフロー後の 4 0 0 n m 透過率 / リフロー前の 4 0 0 n m 透過率) × 1 0 0
【 0 1 3 6 】

【表 1】

表 1

		SP値	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
組成	硬化性化合物	CELLOXIDE2021P	20								20
		(a-1)		20	20	20		20	20		
		(a-2)					30				
		OXT101	20	20	20	20	20	20		20	
		OXT221									
		YX8000	30	30	30	30	30	30	30	50	30
		EP-4000S	30	30	30	30	30	20	30	30	50
	平均SP値		10.156	10.042	10.042	10.042	9.987	10.042	9.506	9.942	9.854
	カチオン重合開始剤	CPI-101A	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		(d-1)				0.5					
表面改質剤	BYK-333	0.5			0.5	0.5	0.5			0.5	0.5
	BYK-UV3510			0.5					0.5		
粘度(mPa・s)			308	187	189	188	214	175	168	621	946
シリコンモールドの膨潤率(%)			2.1	2.4	2.3	2.4	2.2	2.4	4.2	3	2.6
外観			◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×
転写性(形状精度)(ズレ:μm)			2	1	4	3	6	2	2	4	9
連続転写性	転写回数(回)		200	180	201	239	189	147	59	96	165
	形状精度(ズレ:μm)		3	1	4	4	6	2	9	4	8
耐熱性	形状精度(ズレ:μm)		2	1	4	3	7	2	2	4	9
	透明性維持率(%)		99.1	99.3	98.7	99.1	99.0	99.2	99.1	99.2	89.5

上記表 1 における略称は、以下の通りである。

< 硬化性化合物 >

CELLOXIDE 2021P : 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4 - エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、分子量 252、商品名「セロキサイド 2021P」、(株)ダイセル製

(a - 1) : 調製例 1 で得られた化合物、(3, 4, 3', 4' - ジエポキシ)ビスシクロヘキシル、分子量 194

(a - 2) : 調製例 2 で得られた化合物、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、分子量 238

OXT101 : 3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、分子量 116、商品名「アロンオキセタン OXT - 101」、東亜合成(株)製

OXT221 : ビス[1 - エチル(3 - オキセタニル)]メチルエーテル、分子量 214、3、商品名「アロンオキセタン OXT - 221」、東亜合成(株)製

YX8000 : 水素化ビスフェノール A 型エポキシ化合物、分子量 353、商品名「YX8000」、三菱化学(株)製

EP - 4000S : ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物ジグリシジルエーテル、分子量 857、商品名「ADEKA EP - 4000S」、(株)ADEKA 製

< カチオン重合開始剤 >

CPI - 101A : ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニルスルホニウム]ヘキサフルオロアンチモネート、商品名「CPI - 101A」、サンアプロ(株)製

(d - 1) : 4 - (フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

< 表面改質剤 >

BYK - 333 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、商品名「BYK - 333」、ビッグケミー・ジャパン(株)製

BYK - UV3510 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、商品名「BYK - UV3510」、ビッグケミー・ジャパン(株)製

【符号の説明】

【0138】

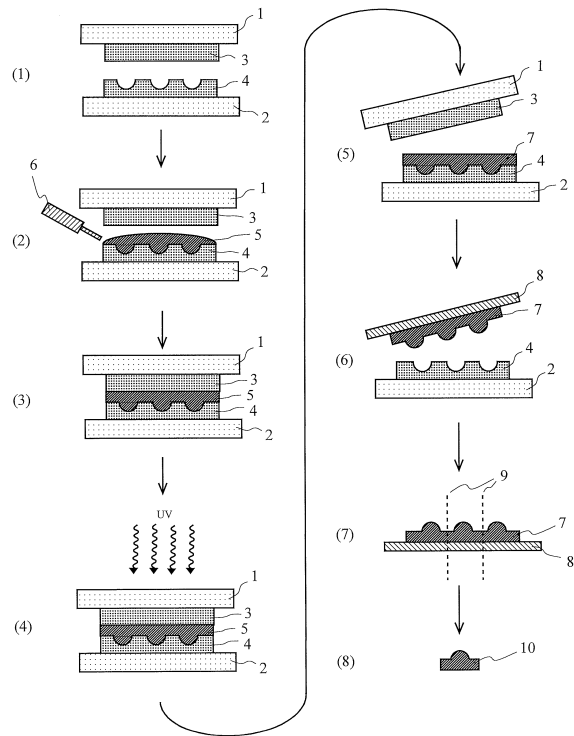
- 1、2 透明支持体
- 3 シリコンモールド(蓋部)
- 4 シリコンモールド(底部)
- 5 硬化性組成物
- 6 ディスペンス装置
- 7 硬化性組成物の硬化物
- 8 粘着フィルム
- 9 切断箇所
- 10 個片化された硬化物(光学部品)

10

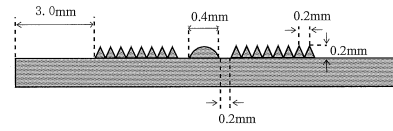
20

30

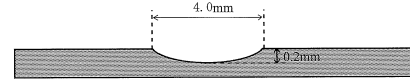
【図 1】



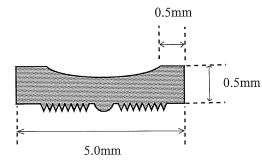
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 2 2 4 2 0 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 8 4 0 3 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 8 7 3 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 2 2 9 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 5 1 2 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 1 5 7 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 5 9 / 2 0
C 0 8 G 6 5 / 1 8
G 0 2 B 1 / 0 4