



(21)申請案號：109104023

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09J181/02 (2006.01)

C09J4/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/15 日本

2019-048520

(71)申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：增原悠策 MASUHARA, YUSAKU (JP)；淺羽拓郎 ASABA, TAKURO (JP)；山本
勝政 YAMAMOTO, KATSUMASA (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 35 頁

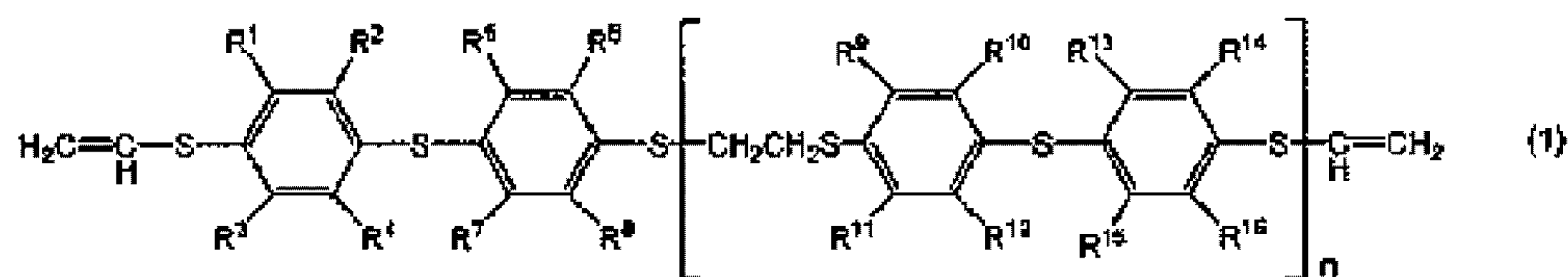
(54)名稱

硬化性樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要

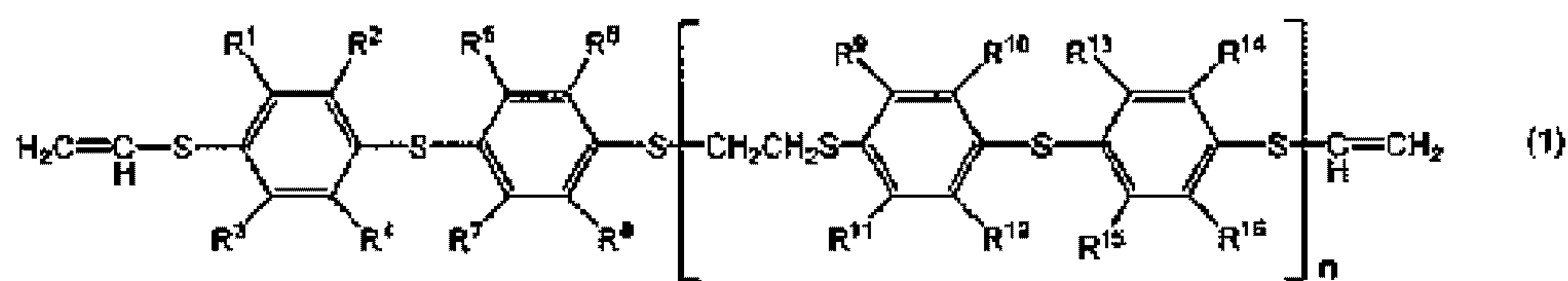
本發明的一個方面提供一種硬化性樹脂組成物，其含有：(A)下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物、及(B)具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物。

[化 1]



[式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1～6 的烷基， n 表示 0～10 的整數]

特徵化學式：



202035633

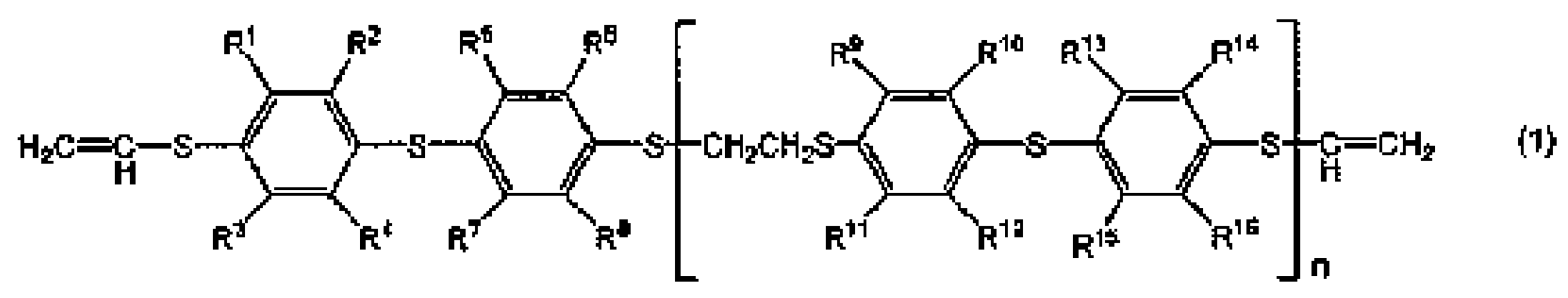
【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及其硬化物

【中文】

本發明的一個方面提供一種硬化性樹脂組成物，其含有：(A) 下述通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物。

[化 1]



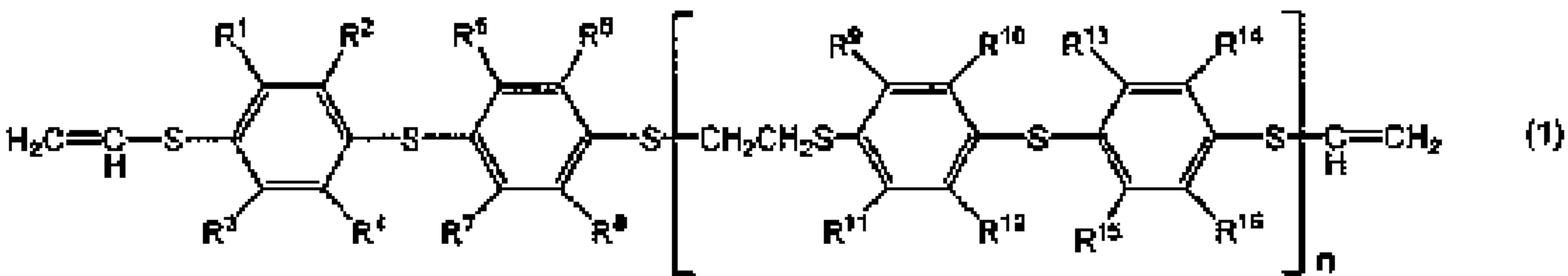
[式（1）中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、及 R¹⁶ 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1～6 的烷基，n 表示 0～10 的整數]

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及其硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬化性樹脂組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著光學元件的高功能化，謀求各種光學材料的高折射率化。例如，於相機等攝影器件中，以高畫質化、小型輕量化、擴展光學設計的自由度等為目的，謀求用於將構件接著於透鏡或者用於將透鏡彼此貼合的光學接著劑的高折射率化。於有機電致發光（*electroluminescence*）裝置等電子器件中，使用電極、鈍化（*passivation*）膜等具有高折射率的構件。為了提高所謂的光導出效率的目的，對於在該些電子器件中使用的接著劑及密封材，亦謀求高折射率化。於顯示器件中，大多使用抗反射塗層來防止外部光映入，為了提高防反射性能，謀求該抗反射塗層材的高折射率化。另外，於如智慧型玻璃之類的下一代可穿戴顯示器件中，亦謀求高折射率材料作為光波導材料。

【0003】 因此，研究了各種具有更高折射率的硬化性樹脂組成物。例如，專利文獻 1 中記載了一種含有具有硫代環氧基的化合物與具有巯基的化合物、且折射率為 1.7 左右的聚合性組成物。專利文獻 2 中記載了一種使用特定的乙烯基硫醚化合物、甲基丙烯酸衍生物等，藉此折射率成為 1.7 左右的光學接著劑用組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2003-292624 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 09-111189 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

於專利文獻 1 所記載的聚合性組成物中，為了進行包含硫代環氧基與巰基的逐次反應的聚合反應，硫代環氧基與巰基的莫耳比受到制約。因此，不僅難以實現折射率，亦難以同時實現硬化物的彈性係數、玻璃轉移溫度（ T_g ）等各物性。

【0006】 專利文獻 2 所記載的乙烯基硫醚化合物可與其他自由基聚合性單體以任意比率組合使用。此時，例如在將硬化物的折射率設定為 1.7 左右的情況下，為了達成所述折射率，需要提高組成中的乙烯基硫醚化合物的比率。但是，乙烯基硫醚化合物由於自由基聚合活性低，有時會引起硬化不良，即使提高乙烯基硫醚化合物的比率，亦存在無法充分提高硬化物的彈性係數、 T_g 等各物性的問題。

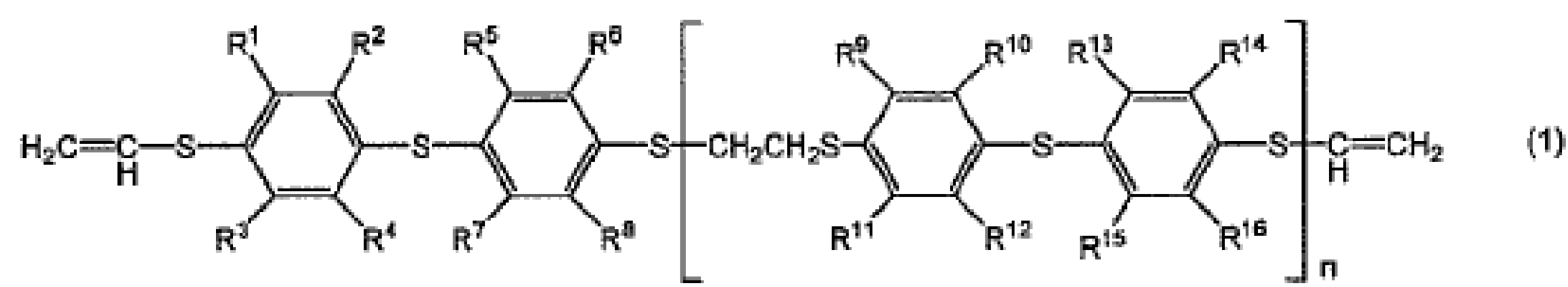
【0007】 本發明的一個方面的目的在於提供一種可製作高折射率且高彈性係數的硬化物的硬化性樹脂組成物及其硬化物。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明的一個方面提供一種硬化性樹脂組成物，其含有：(A) 下述通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物、及 (B) 具

有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物。

[化 1]



[式（1）中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1～6 的烷基， n 表示 0～10 的整數]

【0009】 相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物的合計 100 質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量較佳為 50 質量份以上。

【0010】 硬化性樹脂組成物亦可更含有（C）自由基聚合性單體（其中，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物除外）。

【0011】 （C）自由基聚合性單體較佳為(甲基)丙烯酸酯或硫代(甲基)丙烯酸酯。

【0012】 相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、（B）異氰酸酯化合物、及（C）自由基聚合性單體的含量的合計 100 質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量較佳為 50 質量份以上。

【0013】 硬化性樹脂組成物亦可更含有(D)自由基聚合起始劑。

【0014】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於波長 589 nm 中的 25°C 下的折射率 n_D 較佳為 1.65 以上。

【0015】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的黃色度 YI 較佳為 12 以下。黃色度 YI 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物進行測定而得。

【0016】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於 25°C 下的儲存彈性係數 E' 較佳為 1.5 GPa 以上。儲存彈性係數 E' 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 10°C/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定而得。

【0017】 硬化性樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度 T_g 較佳為 80°C 以上。玻璃轉移溫度 T_g 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 10°C/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定來測定的 $\tan\delta$ 的峰頂溫度。

【0018】 (B) 異氰酸酯化合物較佳為具有一個異氰酸酯基的單官能異氰酸酯化合物。單官能異氰酸酯化合物較佳為具有(甲基)丙烯醯基。

【0019】 本發明的另一個方面提供一種所述硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物。

[發明的效果]

【0020】 根據本發明的一個方面，可提供一種可製作高折射率且高彈性係數的硬化物的硬化性樹脂組成物及其硬化物。另外，根

據本發明的一個方面，亦可獲得玻璃轉移溫度 T_g 高、且黃色度小的硬化物。另外，本發明的一個方面的硬化性樹脂組成物的光硬化性尤其優異。

【實施方式】

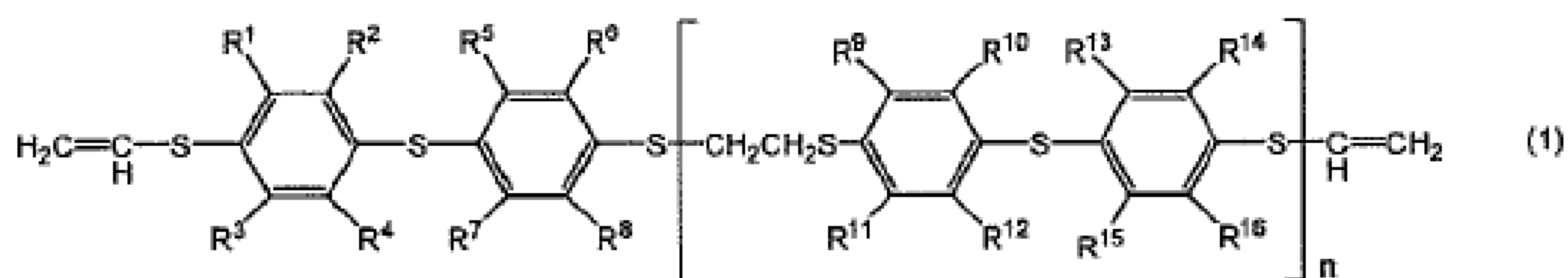
【0021】 以下，對本發明的若干實施形態進行詳細說明。

【0022】 於本說明書中，「(甲基)丙烯～」是指「丙烯～」及「甲基丙烯～」。

【0023】[硬化性樹脂組成物]

於一實施形態中，本發明的硬化性樹脂組成物含有：(A)下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物（以下，有時稱為「(A)成分」）、及(B)具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物（以下，有時稱為「(B)成分」）。

[化 2]



[式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} 可相互相同亦可不同, 且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~6 的烷基, n 表示 0~10 的整數]

【0024】 < (A) 成分 >

於 (A) 成分中，式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} ($R^1 \sim R^{16}$) 所表示的鹵素原子較佳為氯原子、溴原子、或碘原子。

【0025】 作為式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{16}$ 所表示的碳數 1~6 的烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基等。

【0026】 (A) 成分中，式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{16}$ 較佳為均為氫原子。式 (1) 中的 n 較佳為 0~5，更佳為 0。

【0027】 作為式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物的例子，可列舉：雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-己基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二己基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚等。式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0028】 式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物較佳為雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、或雙(3,5-二甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚，更佳為雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚。

【0029】 於式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物為例如式 (1) 中 $R^1 \sim R^8$ 全部為氫原子、 n 為 0 的雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚的情況

下，可藉由使 4,4'-硫代雙(苯硫醇)與二鹵代乙烷進行反應後，使產物於二甲基亞砷等極性溶媒中進行脫鹵化氫的方法（有機化學期刊（Journal of Organic Chemistry，J. Org. Chem.）1992 年第 28 期第 9 篇第 1905 頁）而獲得。該方法中，可藉由改變二鹵代乙烷的使用量及投入方法等反應條件而獲得式（1）中的 n 的數值不同的乙烯基硫醚化合物。亦可藉由使硫醇化合物與鹵化乙烯於鹼的存在下進行反應的方法（日本專利特開平 3-287572 號公報）來獲得式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物。另外，亦可藉由以下的方法（日本專利特開 2003-183246 號公報）來獲得式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物：藉由使硫醇化合物與 2-鹵代乙醇於鹼金屬化合物的存在下進行反應後，使產物與鹵化劑進行反應而生成二鹵化物的方法（日本專利特開 2004-51488 號公報）來獲得二鹵化物，使所獲得的二鹵化物於脂肪族烴溶媒中於相轉移觸媒的存在下，與鹼金屬化合物水溶液於不均勻系統中進行反應。

【0030】 就充分提高硬化物的折射率的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量較佳為 50 質量份以上，進而佳為 55 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量亦可為 60 質量份以上、70 質量份以上、或 80 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量可為 99.95 質量份以下、或 99.90 質量份以下。

【0031】 相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，

(A) 成分的含量亦可為 50 質量份～99.95 質量份、50 質量份～99.90 質量份、55 質量份～99.95 質量份、55 質量份～99.90 質量份、60 質量份～99.95 質量份、60 質量份～99.90 質量份、70 質量份～99.95 質量份、70 質量份～99.90 質量份、80 質量份～99.95 質量份、或 80 質量份～99.90 質量份。

【0032】 於硬化性樹脂組成物含有後述的其他自由基聚合性單體 (C) (以下有時稱為「(C) 成分」) 的情況下，相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計 100 質量份，(A) 成分的含量較佳為 50 質量份以上、進而佳為 55 質量份以上。相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計 100 質量份，(A) 成分的含量亦可為 60 質量份以上、70 質量份以上、或 80 質量份以上。相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計 100 質量份，(A) 成分的含量可為 99.95 質量份以下、或 99.90 質量份以下。

【0033】 相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計 100 質量份，(A) 成分的含量亦可為 50 質量份～99.95 質量份、50 質量份～99.90 質量份、55 質量份～99.95 質量份、55 質量份～99.90 質量份、60 質量份～99.95 質量份、60 質量份～99.90 質量份、70 質量份～99.95 質量份、70 質量份～99.90 質量份、80 質量份～99.95 質量份、或 80 質量份～99.90 質量份。

【0034】 < (B) 成分 >

作為 (B) 具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物 ((B) 成分)，

例如可列舉：正丁基異氰酸酯、第三丁基異氰酸酯、正己基異氰酸酯、環己基異氰酸酯、正辛基異氰酸酯、十八烷基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、對甲苯異氰酸酯、苄基異氰酸酯、苯乙基異氰酸酯等具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物；(甲基)丙烯醯氧基乙基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基己基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基庚基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基辛基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基壬基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基癸基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基乙氧基乙基異氰酸酯、1,1-[雙(甲基)丙烯醯氧基甲基]乙基異氰酸酯等具有(甲基)丙烯醯基的單官能異氰酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸甲基)環己烷、二甲苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、2,5-二異氰酸酯甲基-1,4-二噻烷等二官能異氰酸酯化合物；將所述二官能異氰酸酯化合物作為起始原料而合成的縮二脲體、三羥甲基丙烷加成體、異氰脲酸酯體、脲甲酸酯體等三官能異氰酸酯化合物等。該些異氰酸酯化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0035】 於所述 (B) 成分中，作為 (B) 異氰酸酯化合物，較佳為具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物、具有(甲基)丙烯醯基的單官能異氰酸酯化合物、及二官能異氰酸酯化合物，更佳為具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物、及具有

(甲基)丙烯酸酯基的單官能異氰酸酯化合物，進而佳為具有(甲基)丙烯酸酯基的單官能異氰酸酯化合物。

【0036】 就提高硬化性樹脂組成物的硬化性且進而提高硬化物的彈性係數、亦提高 T_g 的觀點而言，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.2 質量份以上。另外，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。若（B）成分的含量為 7 質量份以下，則不僅為經濟性的，亦容易降低硬化物的黃色度（YI）。

【0037】 就所述觀點而言，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量亦可為 0.1 質量份～7 質量份、0.1 質量份～5 質量份、0.1 質量份～4 質量份、0.2 質量份～7 質量份、0.2 質量份～5 質量份、或 0.2 質量份～4 質量份。

【0038】 就相同的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）成分、及後述的（C）成分的含量合計）100 質量份，（B）成分的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.2 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）成分、及後述的（C）成分的含量合計）100 質量份，（B）成分的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。就相同的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）

成分、及後述的（C）成分的含量的合計）100 質量份，（B）成分的含量亦可為 0.1 質量份～7 質量份、0.1 質量份～5 質量份、0.1 質量份～4 質量份、0.2 質量份～7 質量份、0.2 質量份～5 質量份、或 0.2 質量份～4 質量份。

【0039】 <（C）成分>

本實施形態的硬化性樹脂組成物可包含除所述（A）成分及（B）成分以外的（C）其他自由基聚合性單體（（C）成分）。藉由包含該自由基聚合性單體，可容易地將硬化物的折射率、彈性係數、Tg 等物性調整為所需的值。

【0040】 （C）自由基聚合性單體具有一個以上的自由基聚合性基。自由基聚合性基可為(甲基)丙烯醯基、乙烯基（(甲基)丙烯醯基中所含的乙烯基除外）、或該些的組合。作為（C）自由基聚合性單體的例子，可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基化合物、硫代(甲基)丙烯酸酯、除式（1）所表示的化合物以外的其他乙烯基硫醚化合物等。

【0041】 作為可用作（C）成分的所述(甲基)丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸

辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、3-乙氧基丙基丙烯酸酯、2-乙氧基丁基丙烯酸酯、3-乙氧基丁基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、乙氧基鄰苯基酚(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、2-[2-羥基-5-[2-((甲基)丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯並三唑、4-(甲基)丙烯醯氧基二苯甲酮、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及聯苯基(甲基)丙烯酸甲酯等單官能(甲基)丙烯酸酯；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸

酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、胺基甲酸酯系(甲基)丙烯酸酯、環氧系(甲基)丙烯酸酯、聚酯系(甲基)丙烯酸酯、聚醚系(甲基)丙烯酸酯、矽酮系(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0042】 於(甲基)丙烯酸酯為單官能(甲基)丙烯酸酯的情況下，其中，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、乙氧基鄰苯基酚(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、2-[2-羥基-5-[2-((甲基)丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯並三唑、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及聯苯基(甲基)丙烯酸甲酯。

【0043】 於(甲基)丙烯酸酯為多官能(甲基)丙烯酸酯的情況下，其中，較佳為乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸

酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、及甘油三丙烯酸酯。

【0044】 作為可用作（C）成分的所述乙烯基化合物，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、 α -己基苯乙烯、4-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-硝基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、環己烯等單官能乙烯基化合物；以及二乙烯基苯、4-乙烯基環己烯、5-乙烯基雙環[2,2,1]七-2-烯、聯苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪等多官能乙烯基化合物等。

【0045】 作為乙烯基化合物，其中，較佳為苯乙烯、乙烯基甲苯、環己烯、二乙烯基苯、5-乙烯基雙環[2,2,1]七-2-烯、聯苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪，更佳為苯乙烯、二乙烯基苯。

【0046】 作為可用作（C）成分的所述硫代(甲基)丙烯酸酯，可列舉：S,S'-(硫代二-對伸苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-

硫代雙(2-氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-第三丁基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(硫代二仲乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-仲乙基雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[硫代雙(二仲乙基硫醚)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(氧二仲乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、苯基硫代(甲基)丙烯酸酯、1,4-苯二硫代(甲基)丙烯酸酯、4-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、2-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、4,4'-二(甲基)丙烯醯基硫代聯苯酯、2-萘硫代(甲基)丙烯酸酯、2-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、4-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、2-噻吩硫代(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫代(甲基)丙烯酸酯等。

【0047】 作為硫代(甲基)丙烯酸酯，其中，較佳為 S,S'-(硫代二對伸苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二甲基苯)]雙(硫代

(甲基)丙烯酸酯)、及 S,S'-(硫代二仲乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯), 更佳為 S,S'-(硫代二-對仲苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)。

【0048】 作為可用作 (C) 成分的除式 (1) 所表示的化合物以外的其他乙烯基硫醚化合物, 可列舉: 甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、異丁基乙烯基硫醚、第三丁基乙烯基硫醚、正戊基乙烯基硫醚、異戊基乙烯基硫醚、環己基乙烯基硫醚、2-乙基己基乙烯基硫醚、正十八烷基乙烯基硫醚、十二烷基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、丙烯基硫醚碳酸伸丙酯、乙二醇單乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇單乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇單乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇單乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇單乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、環己烷二甲醇單乙烯基硫醚、環己烷二甲醇二乙烯基硫醚等。

【0049】 作為乙烯基硫醚化合物, 其中, 較佳為甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、異丁基乙烯基硫醚、第三丁基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、環己烷二甲醇二乙烯基硫醚, 更佳為甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚。

【0050】 就提高硬化性樹脂組成物的硬化性的觀點而言, 作為

(C) 自由基聚合性單體，較佳為(甲基)丙烯酸酯、及硫代(甲基)丙烯酸酯。

【0051】 就充分提高硬化物的折射率的觀點而言，相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計 100 質量份，(C)自由基聚合性單體的含量較佳為 50 質量份以下，更佳為 45 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計 100 質量份，(C)自由基聚合性單體的含量可為 1 質量份以上、3 質量份以上、或 5 質量份以上。

【0052】 <(D)成分>

出於藉由自由基聚合反應來進行硬化的目的，本實施形態的硬化性樹脂組成物可包含(D)自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑可為光自由基聚合起始劑、熱自由基聚合起始劑或該些的組合。

【0053】 作為可用作(D)成分的光自由基聚合起始劑，例如可列舉：安息香、安息香甲醚、安息香乙醚及安息香異丙醚等安息香化合物及該些的烷基醚化合物；2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、1,1'-(亞甲基-二-4,1-亞苯基)雙[2-羥基-2-甲基-1-丙酮]2-甲基-4'-(甲硫基)-2-嗎啉基苯丙酮、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基苯丁酮等烷基苯酮化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦等醯基氧化膦化合物；苯甲醯甲酸甲酯等分子內抽氫型化合物、1-[4-(苯硫基)]

苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(鄰苯甲醯基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮=1-(鄰乙醯基肟)等肟酯化合物等。光自由基聚合起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0054】 作為光自由基聚合起始劑，其中，較佳為烷基苯酮化合物及醯基氧化膦化合物。

【0055】 就充分進行硬化的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分的含量的合計 100 質量份，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上。另外，就抑制硬化物的黃色度增大的觀點而言，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。

【0056】 作為可用作（D）成分的熱自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁基腈、苯甲醯基過氧化物、第三丁基過氧化特戊酸酯、第三丁基過氧化新己酸酯、第三己基過氧化新己酸酯、第三丁基過氧化新癸酸酯、第三己基過氧化新癸酸酯、枯基過氧化新己酸酯、枯基過氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化 2-乙基己酸酯等。熱自由基聚合起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0057】 就充分進行硬化的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分的含量的合計（或（A）成分、（B）成分、及（C）成分的含量的合計）100 質量份，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.05 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。另外，就抑制硬化物的黃色度增大的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分的含量的合計（或

(A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計) 100 質量份，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下。

【0058】 就硬化物的生產性的觀點而言，(D) 自由基聚合起始劑較佳為光自由基聚合起始劑。

【0059】 本實施形態的硬化性樹脂組成物視需要亦可更含有其他成分。作為其他成分的例子，可列舉：有機溶劑、聚合抑制劑、抗氧化劑、光穩定劑、塑化劑、調平劑、消泡劑、紫外線吸收劑、偶合劑、增感劑、金屬減活劑、鏈轉移劑、防鏽劑、光陽離子聚合起始劑、熱陽離子聚合起始劑、無機微粒子、脫模劑等添加劑。該些添加劑的含量可於不損及本發明的效果的範圍內適宜設定。相對於硬化性樹脂組成物中的 (A) 成分、(B) 成分的含量的合計 (或 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量的合計) 100 質量份，添加劑的含量通常較佳為 30 質量份以下、20 質量份以下、或 10 質量份以下，例如可為 0.001 質量份以上。

【0060】 本實施形態的硬化性樹脂組成物可藉由將所述 (A) 成分、(B) 成分、以及視需要所含有的 (C) 成分及 (D) 成分混合、攪拌的方法來製造。該些成分可同時混合，亦可逐次混合。攪拌時的硬化性樹脂組成物的溫度並無特別限定，通常為 0℃～100℃，較佳為 10℃～80℃。攪拌的時間較佳為 1 分鐘～24 小時，更佳為 1 分鐘～6 小時。根據聚合起始劑的種類，可適宜調整攪拌中的溫度及攪拌時間。

【0061】（硬化物）

使用本實施形態的硬化性樹脂組成物，可製造具有任意形狀的硬化物。硬化物例如可藉由如下方式來製造：將硬化性樹脂組成物填充至任意形狀的模具內，於模具內進行聚合（例如自由基聚合），藉此使其硬化，並自模具脫模。另外，將硬化性樹脂組成物塗佈於任意的基材上，進行聚合（例如自由基聚合），藉此使其硬化，可製造配置於基材上的薄膜形態的硬化物。

【0062】 亦可於將硬化性樹脂組成物填充至模具內之前、或塗佈於基材上之前，對硬化性樹脂組成物進行脫氣及脫泡。藉此，可去除硬化性樹脂組成物中的溶解氧或氣泡，且可有效率地進行聚合，亦可防止氣泡混入所獲得的硬化物中。對硬化性樹脂組成物進行脫氣、脫泡的方法並無特別限定，例如可採用利用氮及氬等惰性氣體進行的起泡、真空減壓脫氣、超音波脫氣、中空絲膜脫氣、或該些的組合。

【0063】 於一實施形態中，本發明的硬化性樹脂組成物的硬化（例如自由基聚合）可藉由光硬化（光自由基聚合）、熱硬化（熱自由基聚合）或該些的組合來進行。

【0064】 於硬化性樹脂組成物的硬化為光硬化的情況下，例如對填充於模具內的硬化性樹脂組成物照射紫外線或可見光線等光。就可有效率地硬化的方面而言，光較佳為紫外線（UV）。

【0065】 作為用於光聚合的光源的例子，可列舉：低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、氬燈、氙燈、

發光二極體（Light Emitting Diode，LED）、鹵素燈、準分子雷射、及氬鎘雷射等。其中，較佳為高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、LED，更佳為高壓水銀燈、LED。

【0066】 關於所照射的 UV 的強度，以 UV 累計光量計，作為使用艾泰克系統（AITEC SYSTEM）股份有限公司製造的 UVM-100（ $\lambda=300\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ ）而測定的值，較佳為 $5\text{ mW/cm}^2\sim 1000\text{ mW/cm}^2$ ，更佳為 $10\text{ mW/cm}^2\sim 700\text{ mW/cm}^2$ ，進而佳為 $20\text{ mW/cm}^2\sim 500\text{ mW/cm}^2$ 。藉由 UV 的強度為 5 mW/cm^2 以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的強度為 1000 mW/cm^2 以下，可抑制硬化物的著色。

【0067】 UV 的照射時間通常為 5 秒鐘～20 分鐘，較佳為 10 秒鐘～15 分鐘，更佳為 15 秒鐘～10 分鐘。藉由 UV 的照射時間為 5 秒鐘以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的照射時間為 20 分鐘以下，可抑制硬化物的著色。

【0068】 UV 的累計光量（ J/cm^2 ）為所述 UV 強度（ mW/cm^2 ）與 UV 照射時間（秒）的積（ mJ/cm^2 ）除以 1000 所得的值。UV 的累計光量較佳為 $0.1\text{ J/cm}^2\sim 100\text{ J/cm}^2$ ，更佳為 $1\text{ J/cm}^2\sim 50\text{ J/cm}^2$ 。藉由 UV 的累計光量為 0.1 J/cm^2 以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的累計光量為 100 J/cm^2 以下，可抑制硬化物的著色。

【0069】 於硬化性樹脂組成物的硬化為熱硬化的情況下，例如對填充於模具內的硬化性樹脂組成物以規定溫度加熱規定時間，藉

此可獲得硬化物。用於熱硬化的加熱溫度通常為 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $20^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。用於熱硬化的加熱時間較佳為 30 秒鐘 $\sim$ 24 小時，更佳為 1 分鐘 $\sim$ 12 小時。

【0070】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的厚度可根據期望適宜設定。硬化物的厚度通常為 $0.1\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ ，較佳為 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ 。

【0071】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的於波長 589 nm 中的 25°C 下的折射率 n_D 較佳為 1.65 以上，更佳為 1.66 以上，進而佳為 1.67 以上，特佳為 1.68 以上。藉由將折射率設為所述範圍內，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，能夠實現該些的高性能化。再者，本說明書中，折射率 n_D 是指利用多波長阿貝（Abbe）折射計（例如愛拓（Atago）股份有限公司製造，型號：DR-M4），使用 589 nm 的干涉濾波器於 25°C 下測定的厚度 $90\text{ }\mu\text{m} \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 的所述硬化物的折射率。

【0072】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的黃色度 YI 較佳為 12 以下，更佳為 8 以下，進而佳為 7 以下。藉由 YI 為 12 以下，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，能夠抑制光學系統整體的亮度下降或色純度下降等。 YI 的下限並無特別限定，理想上為 0。再者，本說明書中，黃色度 YI 是指關於厚度 $90\text{ }\mu\text{m} \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 的所述硬化物，利用分光光度計（例如日立製作所股份

有限公司製造，型號：UH-4150）以色彩模式進行測定時的 YI。

【0073】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的、於 25℃ 下的儲存彈性係數 E' 較佳為 1.5 GPa 以上，更佳為 1.6 GPa 以上。藉由 E' 為 1.5 GPa 以上，硬化物的機械強度變得充分，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，可獲得優異的可靠性。 E' 的上限並無特別限定，通常為 5 GPa。再者，本說明書中，儲存彈性係數 E' 是指關於厚度 90 μm ~ 110 μm 的硬化物，藉由使用動態黏彈性測定裝置（例如日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），並藉由拉伸模式、升溫速度 10℃/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定時的於 25℃ 下的儲存彈性係數 E' 。

【0074】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的玻璃轉移溫度 T_g 較佳為 80℃ 以上，更佳為 85℃ 以上，進而佳為 90℃ 以上。藉由 T_g 為 80℃ 以上，耐熱性變得充分，於高溫區域下難以變形。即，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，高溫環境下的可靠性優異。 T_g 的上限並無特別限定，通常為 300℃。但是，亦有硬化物不顯示 T_g 的情況。再者，本說明書中，玻璃轉移溫度 T_g 是指關於厚度 90 μm ~ 110 μm 的所述硬化物，藉由使用動態黏彈性測定裝置（例如日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），並藉由拉伸模式、升溫速度 10℃/分、頻率

1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定時的 $\tan\delta$ 的峰頂溫度。

【0075】 藉由使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的成形體顯示出折射率、彈性係數、 T_g 及黃色度的取得了平衡的值，因此可適合用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、或光波導的材料。具體而言，成形體例如可用於光學設備用相機透鏡、車載用相機透鏡、智慧型手機用相機透鏡、數位相機用透鏡之類的光學透鏡等攝影光學系統材料。硬化性樹脂組成物可用作用以使光通過的部分的接合、或者光纖彼此或光纖與光波導的耦合等光路耦合以最佳光學耦合狀態進行耦合的光學接著劑。

[實施例]

【0076】 以下，列舉實施例及比較例來更具體地說明本發明。但本發明並不限定於以下的實施例。

【0077】 1.原料的準備

[製造例 1]

< (A) 成分：雙(4-乙烯基硫代苯基)硫醚（化合物 A）的製造 >

於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計的容積 2 L 的四口燒瓶中投入 4,4'-硫代雙(苯硫醇)250.4 g (1.0 莫耳) 以及 17 質量%氫氧化鈉水溶液 480.0 g (2.0 莫耳)，對該些於 60°C 下攪拌 1 小時。繼而，向其中於 60°C 下歷時 1.5 小時滴加 2-氯乙醇 169.1 g (2.1 莫耳)，滴加結束後，使其於 60°C 下反應 1.5 小時。反應結束後，將該反

應液冷卻至 20℃，將所析出的結晶藉由過濾而分離，利用水 400 g 清洗兩次，獲得雙[4-(2-羥基乙基硫代)苯基]硫醚的濕濾餅 492.5 g。

【0078】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計的容積 3 L 的四口燒瓶中，投入所獲得的雙[4-(2-羥基乙基硫代)苯基]硫醚的濕濾餅 492.5 g 及甲苯 1500 g，自該混合液，藉由 110℃ 的加熱而將水餾去。再者，於餾去過程中，藉由與水的共沸而餾去的甲苯與水分離而返回至燒瓶內。繼而，將餾去後的混合液冷卻至 70℃。向冷卻後的混合液中，於 70℃ 下歷時 2 小時滴加亞硫醯氯 249.9 g (2.1 莫耳)，滴加結束後，於 70℃ 下反應 2 小時。反應結束後，於所獲得的反應液中添加 10 質量%氫氧化鈉水溶液 600 g (1.5 莫耳)，於 70℃ 下進行分液。將藉由分液而獲得的有機層冷卻至 10℃，將所析出的結晶過濾，利用正庚烷 600 g 進行清洗，於 50℃、減壓下進行乾燥，獲得雙[4-(2-氯乙基硫代)苯基]硫醚 348.0 g (0.93 莫耳)。

【0079】 繼而，於具備攪拌機及溫度計的容積 3 L 的四口燒瓶中，投入雙[4-(2-氯乙基硫代)苯基]硫醚 348.0 g (0.93 莫耳)、正庚烷 780 g、四丁基溴化銨 14.9 g (0.046 莫耳) 及 48 質量%氫氧化鈉水溶液 232.5 g (2.8 莫耳)，使該些於 75℃ ~ 85℃ 下反應 5.5 小時。反應結束後，於燒瓶內的反應液中添加水 428 g，對所形成的混合液於 60℃ 下進行分液。對藉由分液而獲得的有機層進而利用水 372 g 進行兩次清洗，獲得雙(4-乙基硫苯基)硫醚的正庚烷溶液 1050 g。

【0080】 於所獲得的正庚烷溶液中添加 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 1.4 g，於 0.6 kPa、40℃的條件下將正庚烷餾去，獲得雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚 275.3 g (0.91 莫耳)。所獲得的雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚的高效液相層析 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 純度為 99.3%。另外，相對於 4,4'-硫代雙(苯硫醇)的產率為 91%。

【0081】 作為 (B) 成分、(C) 成分、及 (D) 成分，使用下述所示的化合物。

< (B) 成分 >

化合物 B-1：丙烯醯氧基乙基異氰酸酯 (昭和電工股份有限公司製造的卡萊茲 (Karenz) AOI)

化合物 B-2：正丁基異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

化合物 B-3：二甲苯二異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

化合物 B-4：環己基異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

【0082】 < (C) 成分 >

化合物 C-1：比斯克 (Viscoat) 200 (大阪有機化學工業股份有限公司製造的(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)甲基丙烯酸酯)

化合物 C-2：BPE-80N (新中村化學工業股份有限公司製造的乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯)

化合物 C-3：A-TMPT（新中村化學工業股份有限公司製造的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯）

化合物 C-4：萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）3EG-A（共榮社化學股份有限公司製造的三乙二醇二丙烯酸酯）

【0083】 <（D）成分>

化合物 D-1：歐姆尼來德（Omnirad）1173（IGM 樹脂（IGM Resins）公司製造，2-羥基-2-甲基苯丙酮）

化合物 D-2：歐姆尼來德（Omnirad）819（IGM 樹脂（IGM Resins）公司製造，雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦）

化合物 D-3：帕奧古特（PEROCTA）O（日本油脂股份有限公司製造，1,1,3,3-四甲基丁基過氧化 2-乙基己酸酯）

【0084】 2. 硬化性樹脂組成物及其硬化物的製備

（實施例 1）

將化合物 A、化合物 B-1、化合物 D-1 以表 1 所記載的質量比率混合，將混合物於 25℃ 下攪拌 30 分鐘，將所獲得的混合物於 25℃ 下真空減壓脫氣 10 分鐘，藉此獲得硬化性樹脂組成物。繼而，將硬化性樹脂組成物填充於厚度 1.2 mm 的 76 mm×52 mm 見方的 2 片玻璃板（松浪硝子工業股份有限公司製造，型號 S9224）以具有 100 μm 的間隙的方式相向配置而成的形態的玻璃模具的該間隙中。相對於填充至玻璃模具中的硬化性樹脂組成物，使用 LED 燈（波長 365 nm），以表 1 所記載的條件自其中一個玻璃面側照射光（UV），使硬化性樹脂組成物硬化。使硬化物自玻璃模具脫模，

獲得約 100 μm 厚的評價用成形體。

【0085】（實施例 2～實施例 17、比較例 1～比較例 2）

以表 1 所記載的質量比率使用各原料，除此以外，與實施例 1 同樣地製備硬化性樹脂組成物，並使其硬化，從而製作硬化物的評價用成形體。

【0086】（實施例 18）

將化合物 A、化合物 B-1、化合物 D-3 以表 1 所記載的質量比率混合，將混合物於 25°C 下攪拌 30 分鐘，將所獲得的混合物於 25°C 下真空減壓脫氣 10 分鐘，藉此獲得硬化性樹脂組成物。繼而，將硬化性樹脂組成物填充於厚度 1.2 mm 的 76 mm×52 mm 見方的 2 片玻璃板（松浪硝子工業股份有限公司製造，型號 S9224）以具有 100 μm 的間隙的方式相向配置而成的形態的玻璃模具的該間隙中。將填充有硬化性樹脂組成物的該玻璃模具於 65°C 下加熱 2 小時後，歷時 1 小時自 65°C 升溫至 100°C，於該狀態下以 100°C 加熱 2 小時，使硬化性組成物硬化。使硬化物自玻璃模具脫模，獲得約 100 μm 厚的評價用成形體。

【0087】 3.硬化物（評價用成形體）的評價

使用評價用成形體，對以下物性進行評價。將其結果示於 1 中。

【0088】＜厚度＞

使用測微計（micrometer）（三豐（Mitutoyo）股份有限公司製造，型號 MDC-25MX）測定所獲得的評價用成形體的厚度。

【0089】 < 折射率 n_D >

關於所獲得的評價用成形體，利用多波長阿貝折射計（愛拓（Atago）股份有限公司製造，型號：DR-M4），使用 589 nm 的干涉濾波器，測定 25℃ 下的折射率 n_D 。再者，若折射率為 1.650 以上，則可稱為高折射率。

【0090】 < 儲存彈性係數 E' 、玻璃轉移溫度 T_g >

使用動態黏彈性測定裝置（日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），於拉伸模式、升溫速度 10℃/min、頻率 1 Hz 的條件下測定評價用成形體的動態黏彈性的溫度變化，讀取 25℃ 下的儲存彈性係數 E' 。另外，將 $\tan\delta$ 的峰頂的溫度記錄為玻璃轉移溫度 T_g 。

【0091】 < 黃色度 YI >

關於所獲得的評價用成形體，利用分光光度計（日立製作所股份有限公司製造，型號：UH-4150）以色彩模式進行測定，並記錄黃色度 YI 。

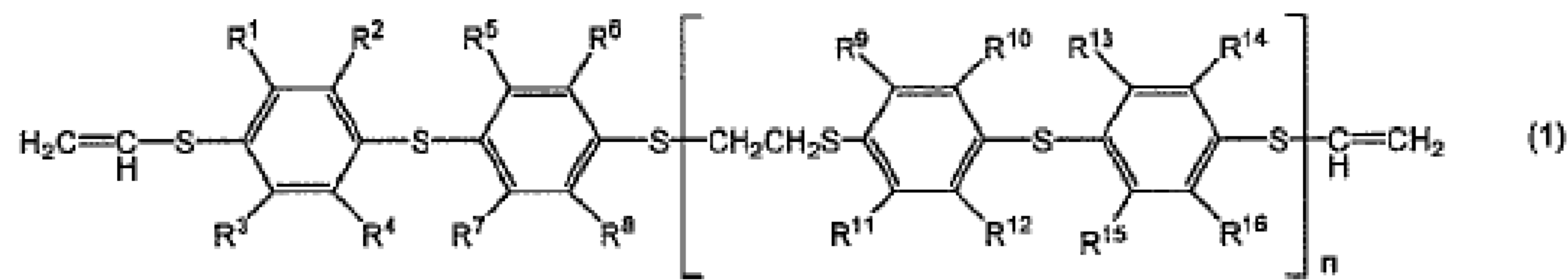
【0092】 [表 1]

		實施例																		比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2
(A)成分	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	99.85	99.0	96.5	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	79.1	69.2	59.4	89.1	99.85	100	90.0
(B)成分	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	-
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	0.15	1.0	3.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.6	0.9	0.15	-	-
	(相對於 (A) 100 份 的質量份)	(0.2)	(1.0)	(3.6)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.1)	(1.2)	(1.0)	(1.0)	(0.2)	(-)	(-)
(C)成分	種類	-	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-2	C-2	C-2	C-1	-	-	C-1
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	-	-	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	-	-	10.0
(D)成分	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	0.5	2.0	2.0
硬化條件	UV 強度 [mW/cm²]	200	200	200	200	200	200	200	100	100	100	200	200	200	200	200	200	100	- (熱硬化)	200	200
	照射時間 [分]	2	2	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.5	2	2	2	2	2	2	0.5		2	2
	照射量 [J/cm²]	24	24	24	24	24	24	24	3	3	3	24	24	24	24	24	24	3		24	24
評價	厚度[μm]	101	98	97	99	99	101	100	97	97	96	97	99	97	99	97	99	98	103	99	103
	折射率 nD (589 nm)	1.733	1.732	1.730	1.708	1.705	1.703	1.704	1.715	1.710	1.714	1.716	1.712	1.711	1.698	1.681	1.664	1.708	1.733	未硬化	1.706
	儲存彈性係 數 (25℃) [GPa]	1.6	1.6	1.7	2.5	2.1	2.0	2.0	2.4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.9	1.6		1.4
	Tg[℃]	87	88	89	108	105	101	103	102	100	101	108	110	109	99	96	91	96	87		89
	YI	5	5	5	4	4	5	5	5	6	5	4	4	4	3	3	2	11	4		5

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性樹脂組成物，含有：

- (A) 下述通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及
- (B) 具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物，



式（1）中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1～6 的烷基， n 表示 0～10 的整數。

【請求項2】如請求項1所述的硬化性樹脂組成物，其中，相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物的含量的合計100質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量為50質量份以上。

【請求項3】如請求項1或請求項2所述的硬化性樹脂組成物，更含有（C）自由基聚合性單體，所述（C）自由基聚合性單體中，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物除外。

【請求項4】如請求項3所述的硬化性樹脂組成物，其中，（C）自由基聚合性單體為(甲基)丙烯酸酯或硫代(甲基)丙烯酸酯。

【請求項5】如請求項3或請求項4所述的硬化性樹脂組成物，其中，相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、（B）異氰酸酯化合物、及（C）自由基聚合性單體的含量的合計100質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量為50質量份以上。

【請求項6】如請求項1至請求項5中任一項所述的硬化性樹脂組成物，更含有（D）自由基聚合起始劑。

【請求項7】如請求項1至請求項6中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於波長589 nm中的25℃下的折射率 n_D 為1.65以上。

【請求項8】如請求項1至請求項7中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的黃色度YI為12以下，

所述黃色度 YI 是針對厚度 90 μm ~ 110 μm 的所述硬化物進行測定而得。

【請求項9】如請求項1至請求項8中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於25℃下的儲存彈性係數 E' 為1.5 GPa以上，

所述儲存彈性係數 E' 是針對厚度 90 μm ~ 110 μm 的所述硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 10℃/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定而得。

【請求項10】如請求項1至請求項9中任一項所述的硬化性樹脂組

成物，其中，所述硬化性樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度 T_g 為 80°C 以上，

所述玻璃轉移溫度 T_g 是針對厚度 $90\ \mu\text{m}\sim 110\ \mu\text{m}$ 的所述硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、頻率 $1\ \text{Hz}$ 的條件下的動態黏彈性測定來測定的 $\tan\delta$ 的峰頂溫度。

【請求項11】如請求項1至請求項10中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中，(B)異氰酸酯化合物為具有一個異氰酸酯基的單官能異氰酸酯化合物。

【請求項12】如請求項11所述的硬化性樹脂組成物，其中，所述單官能異氰酸酯化合物具有(甲基)丙烯醯基。

【請求項13】一種硬化物，其為如請求項1至請求項12中任一項所述的硬化性樹脂組成物硬化而成。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及其硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬化性樹脂組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著光學元件的高功能化，謀求各種光學材料的高折射率化。例如，於相機等攝影器件中，以高畫質化、小型輕量化、擴展光學設計的自由度等為目的，謀求用於將構件接著於透鏡或者用於將透鏡彼此貼合的光學接著劑的高折射率化。於有機電致發光（*electroluminescence*）裝置等電子器件中，使用電極、鈍化（*passivation*）膜等具有高折射率的構件。為了提高所謂的光導出效率的目的，對於在該些電子器件中使用的接著劑及密封材，亦謀求高折射率化。於顯示器件中，大多使用抗反射塗層來防止外部光映入，為了提高防反射性能，謀求該抗反射塗層材的高折射率化。另外，於如智慧型玻璃之類的下一代可穿戴顯示器件中，亦謀求高折射率材料作為光波導材料。

【0003】 因此，研究了各種具有更高折射率的硬化性樹脂組成物。例如，專利文獻 1 中記載了一種含有具有硫代環氧基的化合物與具有巯基的化合物、且折射率為 1.7 左右的聚合性組成物。專利文獻 2 中記載了一種使用特定的乙烯基硫醚化合物、甲基丙烯酸衍生物等，藉此折射率成為 1.7 左右的光學接著劑用組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2003-292624 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 09-111189 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

於專利文獻 1 所記載的聚合性組成物中，為了進行包含硫代環氧基與巰基的逐次反應的聚合反應，硫代環氧基與巰基的莫耳比受到制約。因此，不僅難以實現折射率，亦難以同時實現硬化物的彈性係數、玻璃轉移溫度（ T_g ）等各物性。

【0006】 專利文獻 2 所記載的乙烯基硫醚化合物可與其他自由基聚合性單體以任意比率組合使用。此時，例如在將硬化物的折射率設定為 1.7 左右的情況下，為了達成所述折射率，需要提高組成中的乙烯基硫醚化合物的比率。但是，乙烯基硫醚化合物由於自由基聚合活性低，有時會引起硬化不良，即使提高乙烯基硫醚化合物的比率，亦存在無法充分提高硬化物的彈性係數、 T_g 等各物性的問題。

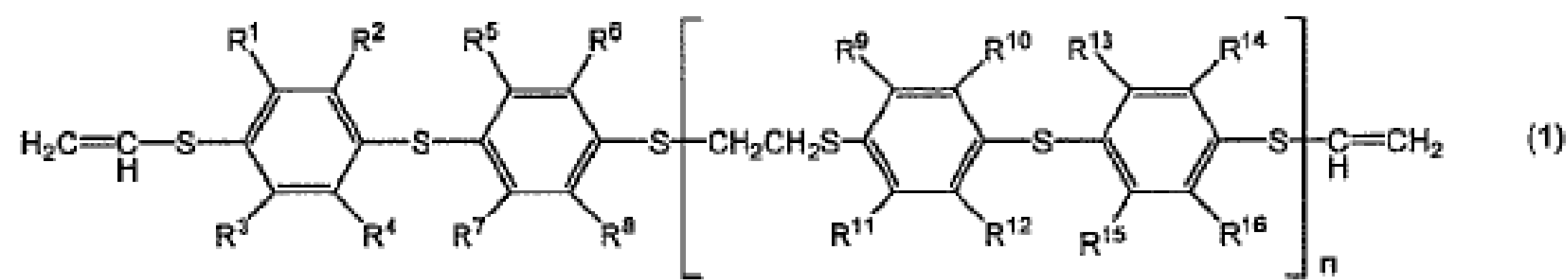
【0007】 本發明的一個方面的目的在於提供一種可製作高折射率且高彈性係數的硬化物的硬化性樹脂組成物及其硬化物。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明的一個方面提供一種硬化性樹脂組成物，其含有：(A) 下述通式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物、及 (B) 具

有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物。

[化 1]



[式（1）中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、及 R¹⁶ 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1～6 的烷基，n 表示 0～10 的整數]

【0009】 相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物的含量的合計 100 質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量較佳為 50 質量份以上。

【0010】 硬化性樹脂組成物亦可更含有（C）自由基聚合性單體（其中，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、及（B）異氰酸酯化合物除外）。

【0011】 （C）自由基聚合性單體較佳為(甲基)丙烯酸酯或硫代(甲基)丙烯酸酯。

【0012】 相對於（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物、（B）異氰酸酯化合物、及（C）自由基聚合性單體的含量的合計 100 質量份，（A）通式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物的含量較佳為 50 質量份以上。

【0013】 硬化性樹脂組成物亦可更含有(D)自由基聚合起始劑。

【0014】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於波長 589 nm 中的 25°C 下的折射率 n_D 較佳為 1.65 以上。

【0015】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的黃色度 YI 較佳為 12 以下。黃色度 YI 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物進行測定而得。

【0016】 硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物的、於 25°C 下的儲存彈性係數 E' 較佳為 1.5 GPa 以上。儲存彈性係數 E' 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 10°C/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定而得。

【0017】 硬化性樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度 T_g 較佳為 80°C 以上。玻璃轉移溫度 T_g 是針對厚度 90 μm ~110 μm 的硬化物，藉由拉伸模式、升溫速度 10°C/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定來測定的 $\tan\delta$ 的峰頂溫度。

【0018】 (B) 異氰酸酯化合物較佳為具有一個異氰酸酯基的單官能異氰酸酯化合物。單官能異氰酸酯化合物較佳為具有(甲基)丙烯醯基。

【0019】 本發明的另一個方面提供一種所述硬化性樹脂組成物硬化而成的硬化物。

[發明的效果]

【0020】 根據本發明的一個方面，可提供一種可製作高折射率且高彈性係數的硬化物的硬化性樹脂組成物及其硬化物。另外，根

據本發明的一個方面，亦可獲得玻璃轉移溫度 T_g 高、且黃色度小的硬化物。另外，本發明的一個方面的硬化性樹脂組成物的光硬化性尤其優異。

【實施方式】

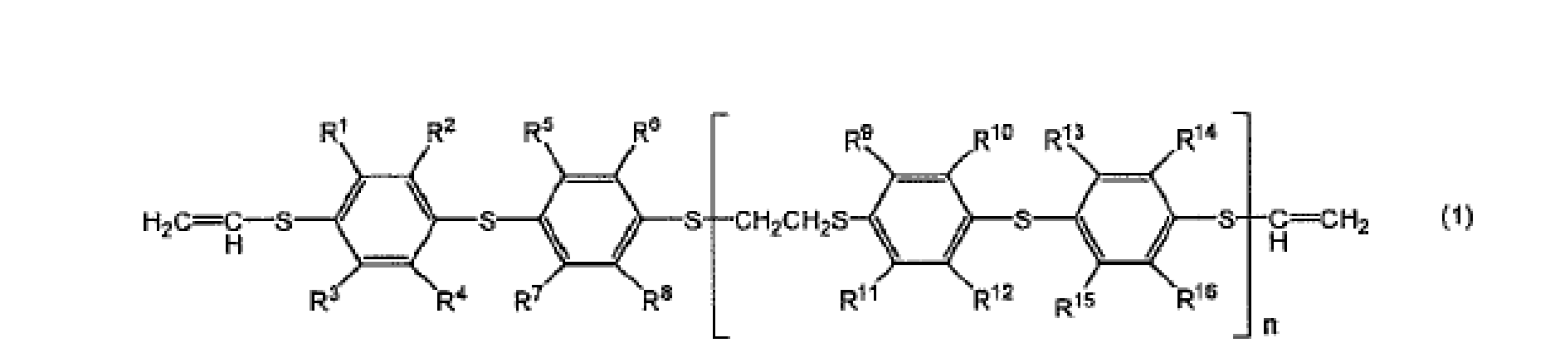
【0021】 以下，對本發明的若干實施形態進行詳細說明。

【0022】 於本說明書中，「(甲基)丙烯～」是指「丙烯～」及「甲基丙烯～」。

【0023】 [硬化性樹脂組成物]

於一實施形態中，本發明的硬化性樹脂組成物含有：(A) 下述通式(1)所表示的乙烯基硫醚化合物（以下，有時稱為「(A)成分」）、及(B)具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物（以下，有時稱為「(B)成分」）。

[化 2]



[式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} 可相互相同亦可不同，且表示氫原子、鹵素原子、或碳數1～6的烷基， n 表示0～10的整數]

【0024】 <(A)成分>

於 (A) 成分中，式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及 R^{16} ($R^1 \sim R^{16}$) 所表示的鹵素原子較佳為氯原子、溴原子、或碘原子。

【0025】 作為式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{16}$ 所表示的碳數 1~6 的烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基等。

【0026】 (A) 成分中，式 (1) 中的 $R^1 \sim R^{16}$ 較佳為均為氫原子。式 (1) 中的 n 較佳為 0~5，更佳為 0。

【0027】 作為式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物的例子，可列舉：雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-己基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二己基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四氯-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3,5-二溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(2,3,5,6-四溴-4-乙烯基硫苯基)硫醚等。式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0028】 式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物較佳為雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚、雙(3-甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚、或雙(3,5-二甲基-4-乙烯基硫苯基)硫醚，更佳為雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚。

【0029】 於式 (1) 所表示的乙烯基硫醚化合物為例如式 (1) 中 $R^1 \sim R^8$ 全部為氫原子、 n 為 0 的雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚的情況

下，可藉由使 4,4'-硫代雙(苯硫醇)與二鹵代乙烷進行反應後，使產物於二甲基亞砷等極性溶媒中進行脫鹵化氫的方法（有機化學期刊（Journal of Organic Chemistry，J. Org. Chem.）1992 年第 28 期第 9 篇第 1905 頁）而獲得。該方法中，可藉由改變二鹵代乙烷的使用量及投入方法等反應條件而獲得式（1）中的 n 的數值不同的乙烯基硫醚化合物。亦可藉由使硫醇化合物與鹵化乙烯於鹼的存在下進行反應的方法（日本專利特開平 3-287572 號公報）來獲得式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物。另外，亦可藉由以下的方法（日本專利特開 2003-183246 號公報）來獲得式（1）所表示的乙烯基硫醚化合物：藉由使硫醇化合物與 2-鹵代乙醇於鹼金屬化合物的存在下進行反應後，使產物與鹵化劑進行反應而生成二鹵化物的方法（日本專利特開 2004-51488 號公報）來獲得二鹵化物，使所獲得的二鹵化物於脂肪族烴溶媒中於相轉移觸媒的存在下，與鹼金屬化合物水溶液於不均勻系統中進行反應。

【0030】 就充分提高硬化物的折射率的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量較佳為 50 質量份以上，進而佳為 55 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量亦可為 60 質量份以上、70 質量份以上、或 80 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，（A）成分的含量可為 99.95 質量份以下、或 99.90 質量份以下。

【0031】 相對於（A）成分及（B）成分的含量的合計 100 質量份，

第 7 頁，共 30 頁(發明說明書)

097047pif1_主修 1_無劃線

(A) 成分的含量亦可為 50 質量份～99.95 質量份、50 質量份～99.90 質量份、55 質量份～99.95 質量份、55 質量份～99.90 質量份、60 質量份～99.95 質量份、60 質量份～99.90 質量份、70 質量份～99.95 質量份、70 質量份～99.90 質量份、80 質量份～99.95 質量份、或 80 質量份～99.90 質量份。

【0032】 於硬化性樹脂組成物含有後述的其他自由基聚合性單體 (C) (以下有時稱為「(C) 成分」) 的情況下，相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量合計 100 質量份，(A) 成分的含量較佳為 50 質量份以上、進而佳為 55 質量份以上。相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量合計 100 質量份，(A) 成分的含量亦可為 60 質量份以上、70 質量份以上、或 80 質量份以上。相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量合計 100 質量份，(A) 成分的含量可為 99.95 質量份以下、或 99.90 質量份以下。

【0033】 相對於 (A) 成分、(B) 成分、及 (C) 成分的含量合計 100 質量份，(A) 成分的含量亦可為 50 質量份～99.95 質量份、50 質量份～99.90 質量份、55 質量份～99.95 質量份、55 質量份～99.90 質量份、60 質量份～99.95 質量份、60 質量份～99.90 質量份、70 質量份～99.95 質量份、70 質量份～99.90 質量份、80 質量份～99.95 質量份、或 80 質量份～99.90 質量份。

【0034】 < (B) 成分 >

作為 (B) 具有異氰酸酯基的異氰酸酯化合物 ((B) 成分)，

例如可列舉：正丁基異氰酸酯、第三丁基異氰酸酯、正己基異氰酸酯、環己基異氰酸酯、正辛基異氰酸酯、十八烷基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、對甲苯異氰酸酯、苄基異氰酸酯、苯乙基異氰酸酯等具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物；(甲基)丙烯醯氧基乙基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基丙基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基丁基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基戊基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基己基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基庚基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基辛基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基壬基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基癸基異氰酸酯、(甲基)丙烯醯氧基乙氧基乙基異氰酸酯、1,1-[雙(甲基)丙烯醯氧基甲基]乙基異氰酸酯等具有(甲基)丙烯醯基的單官能異氰酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸甲基)環己烷、二甲苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、2,5-二異氰酸酯甲基-1,4-二噻烷等二官能異氰酸酯化合物；將所述二官能異氰酸酯化合物作為起始原料而合成的縮二脲體、三羥甲基丙烷加成體、異氰脲酸酯體、脲甲酸酯體等三官能異氰酸酯化合物等。該些異氰酸酯化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0035】 於所述（B）成分中，作為（B）異氰酸酯化合物，較佳為具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物、具有(甲基)丙烯醯基的單官能異氰酸酯化合物、及二官能異氰酸酯化合物，更佳為具有碳數 4~18 的烴基的單官能異氰酸酯化合物、及具有

(甲基)丙烯酸酯基的單官能異氰酸酯化合物，進而佳為具有(甲基)丙烯酸酯基的單官能異氰酸酯化合物。

【0036】 就提高硬化性樹脂組成物的硬化性且進而提高硬化物的彈性係數、亦提高 T_g 的觀點而言，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.2 質量份以上。另外，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。若（B）成分的含量為 7 質量份以下，則不僅為經濟性的，亦容易降低硬化物的黃色度（YI）。

【0037】 就所述觀點而言，相對於（A）成分 100 質量份，（B）成分的含量亦可為 0.1 質量份～7 質量份、0.1 質量份～5 質量份、0.1 質量份～4 質量份、0.2 質量份～7 質量份、0.2 質量份～5 質量份、或 0.2 質量份～4 質量份。

【0038】 就相同的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）成分、及後述的（C）成分的含量合計）100 質量份，（B）成分的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.2 質量份以上。相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）成分、及後述的（C）成分的含量合計）100 質量份，（B）成分的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。就相同的觀點而言，相對於（A）成分及（B）成分的含量合計（於含有（C）成分的情況下，（A）成分、（B）

成分、及後述的（C）成分的含量的合計）100 質量份，（B）成分的含量亦可為 0.1 質量份～7 質量份、0.1 質量份～5 質量份、0.1 質量份～4 質量份、0.2 質量份～7 質量份、0.2 質量份～5 質量份、或 0.2 質量份～4 質量份。

【0039】 <（C）成分>

本實施形態的硬化性樹脂組成物可包含除所述（A）成分及（B）成分以外的（C）其他自由基聚合性單體（（C）成分）。藉由包含該自由基聚合性單體，可容易地將硬化物的折射率、彈性係數、T_g 等物性調整為所需的值。

【0040】 （C）自由基聚合性單體具有一個以上的自由基聚合性基。自由基聚合性基可為(甲基)丙烯醯基、乙烯基（(甲基)丙烯醯基中所含的乙烯基除外）、或該些的組合。作為（C）自由基聚合性單體的例子，可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基化合物、硫代(甲基)丙烯酸酯、除式（1）所表示的化合物以外的其他乙烯基硫醚化合物等。

【0041】 作為可用作（C）成分的所述(甲基)丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸

辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、3-乙氧基丙基丙烯酸酯、2-乙氧基丁基丙烯酸酯、3-乙氧基丁基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、乙氧基鄰苯基酚(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、2-[2-羥基-5-[2-((甲基)丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯並三唑、4-(甲基)丙烯醯氧基二苯甲酮、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及聯苯基(甲基)丙烯酸甲酯等單官能(甲基)丙烯酸酯；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸

酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、胺基甲酸酯系(甲基)丙烯酸酯、環氧系(甲基)丙烯酸酯、聚酯系(甲基)丙烯酸酯、聚醚系(甲基)丙烯酸酯、矽酮系(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0042】 於(甲基)丙烯酸酯為單官能(甲基)丙烯酸酯的情況下，其中，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、乙氧基鄰苯基酚(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、2-[2-羥基-5-[2-((甲基)丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯並三唑、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、(甲基)丙烯酸苯硫基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸萘硫基乙酯、及聯苯基(甲基)丙烯酸甲酯。

【0043】 於(甲基)丙烯酸酯為多官能(甲基)丙烯酸酯的情況下，其中，較佳為乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸

酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、及甘油三丙烯酸酯。

【0044】 作為可用作（C）成分的所述乙烯基化合物，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、 α -己基苯乙烯、4-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-硝基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、環己烯等單官能乙烯基化合物；以及二乙烯基苯、4-乙烯基環己烯、5-乙烯基雙環[2,2,1]七-2-烯、聯苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪等多官能乙烯基化合物等。

【0045】 作為乙烯基化合物，其中，較佳為苯乙烯、乙烯基甲苯、環己烯、二乙烯基苯、5-乙烯基雙環[2,2,1]七-2-烯、聯苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三嗪，更佳為苯乙烯、二乙烯基苯。

【0046】 作為可用作（C）成分的所述硫代(甲基)丙烯酸酯，可列舉： S,S' -(硫代二-對伸苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、 S,S' -[4,4'-

硫代雙(2-氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二氯苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3-甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2,6-二甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二甲基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(2-第三丁基苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(硫代二伸乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-伸乙基雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[硫代雙(二伸乙基硫醚)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-(氧二伸乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、苯基硫代(甲基)丙烯酸酯、1,4-苯二硫代(甲基)丙烯酸酯、4-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、2-甲基苯硫代(甲基)丙烯酸酯、4,4'-二(甲基)丙烯醯基硫代聯苯酯、2-萘硫代(甲基)丙烯酸酯、2-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、4-吡啶硫代(甲基)丙烯酸酯、2-噻吩硫代(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫代(甲基)丙烯酸酯等。

【0047】 作為硫代(甲基)丙烯酸酯，其中，較佳為 S,S'-(硫代二對伸苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二溴苯)]雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)、S,S'-[4,4'-硫代雙(3,5-二甲基苯)]雙(硫代

(甲基)丙烯酸酯)、及 S,S'-(硫代二仲乙基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯), 更佳為 S,S'-(硫代二-對仲苯基)雙(硫代(甲基)丙烯酸酯)。

【0048】 作為可用作 (C) 成分的除式 (1) 所表示的化合物以外的其他乙烯基硫醚化合物, 可列舉: 甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、異丁基乙烯基硫醚、第三丁基乙烯基硫醚、正戊基乙烯基硫醚、異戊基乙烯基硫醚、環己基乙烯基硫醚、2-乙基己基乙烯基硫醚、正十八烷基乙烯基硫醚、十二烷基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、丙烯基硫醚碳酸伸丙酯、乙二醇單乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇單乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇單乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇單乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇單乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、環己烷二甲醇單乙烯基硫醚、環己烷二甲醇二乙烯基硫醚等。

【0049】 作為乙烯基硫醚化合物, 其中, 較佳為甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、異丁基乙烯基硫醚、第三丁基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚、丁二醇二乙烯基硫醚、己二醇二乙烯基硫醚、環己烷二甲醇二乙烯基硫醚, 更佳為甲基乙烯基硫醚、乙基乙烯基硫醚、正丙基乙烯基硫醚、苯基乙烯基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、二乙二醇二乙烯基硫醚、三乙二醇二乙烯基硫醚。

【0050】 就提高硬化性樹脂組成物的硬化性的觀點而言, 作為

(C) 自由基聚合性單體，較佳為(甲基)丙烯酸酯、及硫代(甲基)丙烯酸酯。

【0051】 就充分提高硬化物的折射率的觀點而言，相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計 100 質量份，(C)自由基聚合性單體的含量較佳為 50 質量份以下，更佳為 45 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。相對於(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計 100 質量份，(C)自由基聚合性單體的含量可為 1 質量份以上、3 質量份以上、或 5 質量份以上。

【0052】 <(D)成分>

出於藉由自由基聚合反應來進行硬化的目的，本實施形態的硬化性樹脂組成物可包含(D)自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑可為光自由基聚合起始劑、熱自由基聚合起始劑或該些的組合。

【0053】 作為可用作(D)成分的光自由基聚合起始劑，例如可列舉：安息香、安息香甲醚、安息香乙醚及安息香異丙醚等安息香化合物及該些的烷基醚化合物；2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-4'-(2-羥基乙氧基)-2-甲基苯丙酮、1,1'-(亞甲基-二-4,1-亞苯基)雙[2-羥基-2-甲基-1-丙酮]2-甲基-4'-(甲硫基)-2-嗎啉基苯丙酮、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基苯丁酮等烷基苯酮化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦等醯基氧化膦化合物；苯甲醯甲酸甲酯等分子內抽氫型化合物、1-[4-(苯硫基)]

苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(鄰苯甲醯基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮=1-(鄰乙醯基肟)等肟酯化合物等。光自由基聚合起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0054】 作為光自由基聚合起始劑，其中，較佳為烷基苯酮化合物及醯基氧化膦化合物。

【0055】 就充分進行硬化的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分及視需要所含的（C）成分的含量的合計 100 質量份，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上。另外，就抑制硬化物的黃色度增大的觀點而言，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 7 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，進而佳為 4 質量份以下。

【0056】 作為可用作（D）成分的熱自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁基腈、苯甲醯基過氧化物、第三丁基過氧化特戊酸酯、第三丁基過氧化新己酸酯、第三己基過氧化新己酸酯、第三丁基過氧化新癸酸酯、第三己基過氧化新癸酸酯、枯基過氧化新己酸酯、枯基過氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化 2-乙基己酸酯等。熱自由基聚合起始劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

【0057】 就充分進行硬化的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分的含量的合計（或（A）成分、（B）成分、及（C）成分的含量的合計）100 質量份，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.05 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。另外，就抑制硬化物的黃色度增大的觀點而言，相對於（A）成分、（B）成分的含量的合計（或

(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計) 100 質量份，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下。

【0058】 就硬化物的生產性的觀點而言，(D)自由基聚合起始劑較佳為光自由基聚合起始劑。

【0059】 本實施形態的硬化性樹脂組成物視需要亦可更含有其他成分。作為其他成分的例子，可列舉：有機溶劑、聚合抑制劑、抗氧化劑、光穩定劑、塑化劑、調平劑、消泡劑、紫外線吸收劑、偶合劑、增感劑、金屬減活劑、鏈轉移劑、防鏽劑、光陽離子聚合起始劑、熱陽離子聚合起始劑、無機微粒子、脫模劑等添加劑。該些添加劑的含量可於不損及本發明的效果的範圍內適宜設定。相對於硬化性樹脂組成物中的(A)成分、(B)成分的含量的合計(或(A)成分、(B)成分、及(C)成分的含量的合計) 100 質量份，添加劑的含量通常較佳為 30 質量份以下、20 質量份以下、或 10 質量份以下，例如可為 0.001 質量份以上。

【0060】 本實施形態的硬化性樹脂組成物可藉由將所述(A)成分、(B)成分、以及視需要所含有的(C)成分及(D)成分混合、攪拌的方法來製造。該些成分可同時混合，亦可逐次混合。攪拌時的硬化性樹脂組成物的溫度並無特別限定，通常為 0℃～100℃，較佳為 10℃～80℃。攪拌的時間較佳為 1 分鐘～24 小時，更佳為 1 分鐘～6 小時。根據聚合起始劑的種類，可適宜調整攪拌中的溫度及攪拌時間。

【0061】 （硬化物）

使用本實施形態的硬化性樹脂組成物，可製造具有任意形狀的硬化物。硬化物例如可藉由如下方式來製造：將硬化性樹脂組成物填充至任意形狀的模具內，於模具內進行聚合（例如自由基聚合），藉此使其硬化，並自模具脫模。另外，將硬化性樹脂組成物塗佈於任意的基材上，進行聚合（例如自由基聚合），藉此使其硬化，可製造配置於基材上的薄膜形態的硬化物。

【0062】 亦可於將硬化性樹脂組成物填充至模具內之前、或塗佈於基材上之前，對硬化性樹脂組成物進行脫氣及脫泡。藉此，可去除硬化性樹脂組成物中的溶解氧或氣泡，且可有效率地進行聚合，亦可防止氣泡混入所獲得的硬化物中。對硬化性樹脂組成物進行脫氣、脫泡的方法並無特別限定，例如可採用利用氮及氬等惰性氣體進行的起泡、真空減壓脫氣、超音波脫氣、中空絲膜脫氣、或該些的組合。

【0063】 於一實施形態中，本發明的硬化性樹脂組成物的硬化（例如自由基聚合）可藉由光硬化（光自由基聚合）、熱硬化（熱自由基聚合）或該些的組合來進行。

【0064】 於硬化性樹脂組成物的硬化為光硬化的情況下，例如對填充於模具內的硬化性樹脂組成物照射紫外線或可見光線等光。就可有效率地硬化的方面而言，光較佳為紫外線（UV）。

【0065】 作為用於光聚合的光源的例子，可列舉：低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、氬燈、氙燈、

發光二極體（Light Emitting Diode，LED）、鹵素燈、準分子雷射、及氮鎘雷射等。其中，較佳為高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、LED，更佳為高壓水銀燈、LED。

【0066】 關於所照射的 UV 的強度，以 UV 累計光量計，作為使用艾泰克系統（AITEC SYSTEM）股份有限公司製造的 UVM-100（ $\lambda=300\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ ）而測定的值，較佳為 $5\text{ mW/cm}^2\sim 1000\text{ mW/cm}^2$ ，更佳為 $10\text{ mW/cm}^2\sim 700\text{ mW/cm}^2$ ，進而佳為 $20\text{ mW/cm}^2\sim 500\text{ mW/cm}^2$ 。藉由 UV 的強度為 5 mW/cm^2 以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的強度為 1000 mW/cm^2 以下，可抑制硬化物的著色。

【0067】 UV 的照射時間通常為 5 秒鐘～20 分鐘，較佳為 10 秒鐘～15 分鐘，更佳為 15 秒鐘～10 分鐘。藉由 UV 的照射時間為 5 秒鐘以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的照射時間為 20 分鐘以下，可抑制硬化物的著色。

【0068】 UV 的累計光量（ J/cm^2 ）為所述 UV 強度（ mW/cm^2 ）與 UV 照射時間（秒）的積（ mJ/cm^2 ）除以 1000 所得的值。UV 的累計光量較佳為 $0.1\text{ J/cm}^2\sim 100\text{ J/cm}^2$ ，更佳為 $1\text{ J/cm}^2\sim 50\text{ J/cm}^2$ 。藉由 UV 的累計光量為 0.1 J/cm^2 以上，可抑制硬化不良，充分提高折射率、彈性係數、Tg。藉由 UV 的累計光量為 100 J/cm^2 以下，可抑制硬化物的著色。

【0069】 於硬化性樹脂組成物的硬化為熱硬化的情況下，例如對填充於模具內的硬化性樹脂組成物以規定溫度加熱規定時間，藉

此可獲得硬化物。用於熱硬化的加熱溫度通常為 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $20^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。用於熱硬化的加熱時間較佳為 30 秒鐘～24 小時，更佳為 1 分鐘～12 小時。

【0070】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的厚度可根據期望適宜設定。硬化物的厚度通常為 $0.1\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ ，較佳為 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ 。

【0071】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的於波長 589 nm 中的 25°C 下的折射率 n_D 較佳為 1.65 以上，更佳為 1.66 以上，進而佳為 1.67 以上，特佳為 1.68 以上。藉由將折射率設為所述範圍內，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，能夠實現該些的高性能化。再者，本說明書中，折射率 n_D 是指利用多波長阿貝（Abbe）折射計（例如愛拓（Atago）股份有限公司製造，型號：DR-M4），使用 589 nm 的干涉濾波器於 25°C 下測定的厚度 $90\text{ }\mu\text{m} \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 的所述硬化物的折射率。

【0072】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的黃色度 YI 較佳為 12 以下，更佳為 8 以下，進而佳為 7 以下。藉由 YI 為 12 以下，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，能夠抑制光學系統整體的亮度下降或色純度下降等。 YI 的下限並無特別限定，理想上為 0。再者，本說明書中，黃色度 YI 是指關於厚度 $90\text{ }\mu\text{m} \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 的所述硬化物，利用分光光度計（例如日立製作所股份

有限公司製造，型號：UH-4150）以色彩模式進行測定時的 YI。

【0073】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的、於 25℃ 下的儲存彈性係數 E' 較佳為 1.5 GPa 以上，更佳為 1.6 GPa 以上。藉由 E' 為 1.5 GPa 以上，硬化物的機械強度變得充分，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，可獲得優異的可靠性。 E' 的上限並無特別限定，通常為 5 GPa。再者，本說明書中，儲存彈性係數 E' 是指關於厚度 90 μm ~ 110 μm 的硬化物，藉由使用動態黏彈性測定裝置（例如日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），並藉由拉伸模式、升溫速度 10℃/分、頻率 1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定時的於 25℃ 下的儲存彈性係數 E' 。

【0074】 使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的玻璃轉移溫度 T_g 較佳為 80℃ 以上，更佳為 85℃ 以上，進而佳為 90℃ 以上。藉由 T_g 為 80℃ 以上，耐熱性變得充分，於高溫區域下難以變形。即，於將該硬化物用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、光波導等的材料的情況下，高溫環境下的可靠性優異。 T_g 的上限並無特別限定，通常為 300℃。但是，亦有硬化物不顯示 T_g 的情況。再者，本說明書中，玻璃轉移溫度 T_g 是指關於厚度 90 μm ~ 110 μm 的所述硬化物，藉由使用動態黏彈性測定裝置（例如日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），並藉由拉伸模式、升溫速度 10℃/分、頻率

1 Hz 的條件下的動態黏彈性測定進行測定時的 $\tan\delta$ 的峰頂溫度。

【0075】 藉由使本實施形態的硬化性樹脂組成物硬化而獲得的硬化物的成形體顯示出折射率、彈性係數、 T_g 及黃色度的取得了平衡的值，因此可適合用作光學透鏡、光學接著材、光學密封材、塗佈劑、或光波導的材料。具體而言，成形體例如可用於光學設備用相機透鏡、車載用相機透鏡、智慧型手機用相機透鏡、數位相機用透鏡之類的光學透鏡等攝影光學系統材料。硬化性樹脂組成物可用作用以使光通過的部分的接合、或者光纖彼此或光纖與光波導的耦合等光路耦合以最佳光學耦合狀態進行耦合的光學接著劑。

[實施例]

【0076】 以下，列舉實施例及比較例來更具體地說明本發明。但本發明並不限定於以下的實施例。

【0077】 1.原料的準備

[製造例 1]

< (A) 成分：雙(4-乙烯基硫代苯基)硫醚（化合物 A）的製造 >

於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計的容積 2 L 的四口燒瓶中投入 4,4'-硫代雙(苯硫醇)250.4 g (1.0 莫耳) 以及 17 質量%氫氧化鈉水溶液 480.0 g (2.0 莫耳)，對該些於 60℃ 下攪拌 1 小時。繼而，向其中於 60℃ 下歷時 1.5 小時滴加 2-氯乙醇 169.1 g (2.1 莫耳)，滴加結束後，使其於 60℃ 下反應 1.5 小時。反應結束後，將該反

應液冷卻至 20℃，將所析出的結晶藉由過濾而分離，利用水 400 g 清洗兩次，獲得雙[4-(2-羥基乙基硫代)苯基]硫醚的濕濾餅 492.5 g。

【0078】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計的容積 3 L 的四口燒瓶中，投入所獲得的雙[4-(2-羥基乙基硫代)苯基]硫醚的濕濾餅 492.5 g 及甲苯 1500 g，自該混合液，藉由 110℃ 的加熱而將水餾去。再者，於餾去過程中，藉由與水的共沸而餾去的甲苯與水分離而返回至燒瓶內。繼而，將餾去後的混合液冷卻至 70℃。向冷卻後的混合液中，於 70℃ 下歷時 2 小時滴加亞硫醯氯 249.9 g (2.1 莫耳)，滴加結束後，於 70℃ 下反應 2 小時。反應結束後，於所獲得的反應液中添加 10 質量%氫氧化鈉水溶液 600 g (1.5 莫耳)，於 70℃ 下進行分液。將藉由分液而獲得的有機層冷卻至 10℃，將所析出的結晶過濾，利用正庚烷 600 g 進行清洗，於 50℃、減壓下進行乾燥，獲得雙[4-(2-氯乙基硫代)苯基]硫醚 348.0 g (0.93 莫耳)。

【0079】 繼而，於具備攪拌機及溫度計的容積 3 L 的四口燒瓶中，投入雙[4-(2-氯乙基硫代)苯基]硫醚 348.0 g (0.93 莫耳)、正庚烷 780 g、四丁基溴化銨 14.9 g (0.046 莫耳) 及 48 質量%氫氧化鈉水溶液 232.5 g (2.8 莫耳)，使該些於 75℃ ~ 85℃ 下反應 5.5 小時。反應結束後，於燒瓶內的反應液中添加水 428 g，對所形成的混合液於 60℃ 下進行分液。對藉由分液而獲得的有機層進而利用水 372 g 進行兩次清洗，獲得雙(4-乙基硫苯基)硫醚的正庚烷溶液 1050 g。

【0080】 於所獲得的正庚烷溶液中添加 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 1.4 g，於 0.6 kPa、40℃的條件下將正庚烷餾去，獲得雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚 275.3 g (0.91 莫耳)。所獲得的雙(4-乙烯基硫苯基)硫醚的高效液相層析 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 純度為 99.3%。另外，相對於 4,4'-硫代雙(苯硫醇)的產率為 91%。

【0081】 作為 (B) 成分、(C) 成分、及 (D) 成分，使用下述所示的化合物。

< (B) 成分 >

化合物 B-1：丙烯醯氧基乙基異氰酸酯 (昭和電工股份有限公司製造的卡萊茲 (Karenz) AOI)

化合物 B-2：正丁基異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

化合物 B-3：二甲苯二異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

化合物 B-4：環己基異氰酸酯 (東京化成工業股份有限公司製造)

【0082】 < (C) 成分 >

化合物 C-1：比斯克 (Viscoat) 200 (大阪有機化學工業股份有限公司製造的(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)甲基丙烯酸酯)

化合物 C-2：BPE-80N (新中村化學工業股份有限公司製造的乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯)

化合物 C-3：A-TMPT（新中村化學工業股份有限公司製造的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯）

化合物 C-4：萊特丙烯酸酯（Light Acrylate）3EG-A（共榮社化學股份有限公司製造的三乙二醇二丙烯酸酯）

【0083】 <（D）成分>

化合物 D-1：歐姆尼來德（Omnirad）1173（IGM 樹脂（IGM Resins）公司製造，2-羥基-2-甲基苯丙酮）

化合物 D-2：歐姆尼來德（Omnirad）819（IGM 樹脂（IGM Resins）公司製造，雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦）

化合物 D-3：帕奧古特（PEROCTA）O（日本油脂股份有限公司製造，1,1,3,3-四甲基丁基過氧化 2-乙基己酸酯）

【0084】 2. 硬化性樹脂組成物及其硬化物的製備

（實施例 1）

將化合物 A、化合物 B-1、化合物 D-1 以表 1 所記載的質量比率混合，將混合物於 25℃ 下攪拌 30 分鐘，將所獲得的混合物於 25℃ 下真空減壓脫氣 10 分鐘，藉此獲得硬化性樹脂組成物。繼而，將硬化性樹脂組成物填充於厚度 1.2 mm 的 76 mm×52 mm 見方的 2 片玻璃板（松浪硝子工業股份有限公司製造，型號 S9224）以具有 100 μm 的間隙的方式相向配置而成的形態的玻璃模具的該間隙中。相對於填充至玻璃模具中的硬化性樹脂組成物，使用 LED 燈（波長 365 nm），以表 1 所記載的條件自其中一個玻璃面側照射光（UV），使硬化性樹脂組成物硬化。使硬化物自玻璃模具脫模，

獲得約 100 μm 厚的評價用成形體。

【0085】（實施例 2～實施例 17、比較例 1～比較例 2）

以表 1 所記載的質量比率使用各原料，除此以外，與實施例 1 同樣地製備硬化性樹脂組成物，並使其硬化，從而製作硬化物的評價用成形體。

【0086】（實施例 18）

將化合物 A、化合物 B-1、化合物 D-3 以表 1 所記載的質量比率混合，將混合物於 25°C 下攪拌 30 分鐘，將所獲得的混合物於 25°C 下真空減壓脫氣 10 分鐘，藉此獲得硬化性樹脂組成物。繼而，將硬化性樹脂組成物填充於厚度 1.2 mm 的 76 mm×52 mm 見方的 2 片玻璃板（松浪硝子工業股份有限公司製造，型號 S9224）以具有 100 μm 的間隙的方式相向配置而成的形態的玻璃模具的該間隙中。將填充有硬化性樹脂組成物的該玻璃模具於 65°C 下加熱 2 小時後，歷時 1 小時自 65°C 升溫至 100°C，於該狀態下以 100°C 加熱 2 小時，使硬化性樹脂組成物硬化。使硬化物自玻璃模具脫模，獲得約 100 μm 厚的評價用成形體。

【0087】 3.硬化物（評價用成形體）的評價

使用評價用成形體，對以下物性進行評價。將其結果示於表 1 中。

【0088】＜厚度＞

使用測微計（micrometer）（三豐（Mitutoyo）股份有限公司製造，型號 MDC-25MX）測定所獲得的評價用成形體的厚度。

【0089】 < 折射率 nD >

關於所獲得的評價用成形體，利用多波長阿貝折射計（愛拓（Atago）股份有限公司製造，型號：DR-M4），使用 589 nm 的干涉濾波器，測定 25℃ 下的折射率 nD。再者，若折射率為 1.650 以上，則可稱為高折射率。

【0090】 < 儲存彈性係數 E'、玻璃轉移溫度 Tg >

使用動態黏彈性測定裝置（日本 TA 儀器（TA Instruments Japan）公司製造，型號：RSA-G2），於拉伸模式、升溫速度 10℃/min、頻率 1 Hz 的條件下測定評價用成形體的動態黏彈性的溫度變化，讀取 25℃ 下的儲存彈性係數 E'。另外，將 $\tan\delta$ 的峰頂的溫度記錄為玻璃轉移溫度 Tg。

【0091】 < 黃色度 YI >

關於所獲得的評價用成形體，利用分光光度計（日立製作所股份有限公司製造，型號：UH-4150）以色彩模式進行測定，並記錄黃色度 YI。

【0092】 [表 1]

		實施例																		比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2
(A)成分	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	99.85	99.0	96.5	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1	79.1	69.2	59.4	89.1	99.85	100	90.0
(B)成分	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	-
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	0.15	1.0	3.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.6	0.9	0.15	-	-
	(相對於 (A) 100 質 量份的質量 份)	(0.2)	(1.0)	(3.6)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.1)	(1.2)	(1.0)	(1.0)	(0.2)	(-)	(-)
(C)成分	種類	-	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-2	C-2	C-2	C-1	-	-	C-1
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	-	-	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	30.0	40.0	10.0	-	-	10.0
(D)成分	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1
	相對於(A) + (B) + (C) 100 質量份 的質量份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	0.5	2.0	2.0
硬化條件	UV 強度 [mW/cm²]	200	200	200	200	200	200	200	100	100	100	200	200	200	200	200	200	100	- (熱硬化)	200	200
	照射時間 [分]	2	2	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.5	2	2	2	2	2	2	0.5		2	2
	照射量 [J/cm²]	24	24	24	24	24	24	24	3	3	3	24	24	24	24	24	24	3		24	24
評價	厚度[μm]	101	98	97	99	99	101	100	97	97	96	97	99	97	99	97	99	98	103	99	103
	折射率 nD (589 nm)	1.733	1.732	1.730	1.708	1.705	1.703	1.704	1.715	1.710	1.714	1.716	1.712	1.711	1.698	1.681	1.664	1.708	1.733	未硬化	1.706
	儲存彈性係 數 (25℃) [GPa]	1.6	1.6	1.7	2.5	2.1	2.0	2.0	2.4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.9	1.6		1.4
	Tg[℃]	87	88	89	108	105	101	103	102	100	101	108	110	109	99	96	91	96	87		89
	YI	5	5	5	4	4	5	5	5	5	6	5	4	4	4	3	3	2	11	4	5