



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107922587 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201680046156.0

(22) 申请日 2016.07.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107922587 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据

2015-156988 2015.08.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/070803 2016.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/026225 JA 2017.02.16

(73) 专利权人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72) 发明人 藤川武 石田恭平

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51) Int.Cl.

C08G 59/24 (2006.01)

审查员 李曦

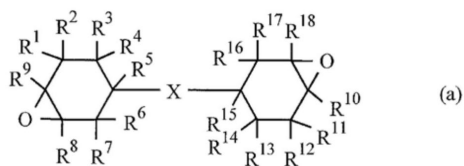
权利要求书1页 说明书18页

## (54) 发明名称

固化性组合物及使用其的光学元件

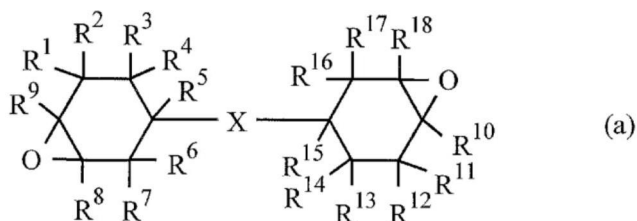
## (57) 摘要

本发明的目的在于提供固化性优异、可通过实施光照而形成耐光性、耐热性及透明性优异的固化物的固化性组合物。本发明的固化性组合物包含下述成分(A)、下述成分(B)及下述成分(C)。成分(A):下述式(a)所示的脂环式环氧化合物[式(a)中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基,X表示单键或连结基团];成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂;成分(C):光阳离子聚合引发剂。



1. 一种固化性组合物,其包含下述成分(A)、下述成分(B)、下述成分(C)、及分子内具有1个以上环氧基的成分(A)以外的环氧化合物,且相对于固化性组合物的总量,所述成分(A)以外的环氧化合物的含量为15~85重量%,

成分(A):下述式(a)所示的脂环式环氧化合物,



式中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基,X表示单键或连结基团;

成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂;

成分(C):光阳离子聚合引发剂。

2. 根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,所述组合物包含选自下组中的一种以上作为成分(A)以外的阳离子固化性化合物:氧杂环丁烷化合物、乙烯基醚化合物、及多元醇化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其还包含抗氧化剂。

4. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其还包含酚类抗氧化剂。

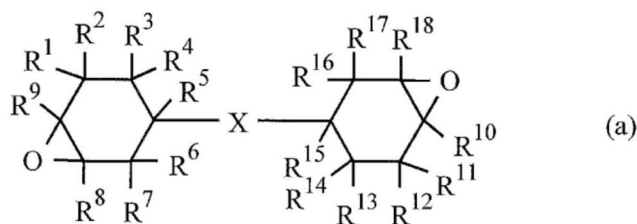
5. 一种固化物,其是使权利要求1~4中任一项所述的固化性组合物固化而得到的。

6. 一种固化物的制造方法,其包括:对包含

下述成分(A)、下述成分(B)、下述成分(C)、及

分子内具有1个以上环氧基的成分(A)以外的环氧化合物,相对于固化性组合物的总量,所述成分(A)以外的环氧化合物的含量为15~85重量%的固化性组合物照射波长为350~400nm的UV-LED,

成分(A):下述式(a)所示的脂环式环氧化合物,



式中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基,X表示单键或连结基团;

成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂;

成分(C):光阳离子聚合引发剂。

7. 一种光学元件,其具有权利要求5所述的固化物。

8. 一种光学装置,其具备权利要求7所述的光学元件。

## 固化性组合物及使用其的光学元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固化性组合物、使用其的固化物、光学元件、及光学装置。本申请基于2015年8月7日在日本提出申请的日本特愿2015-156988号要求优先权,并将其内容援引于此。

### 背景技术

[0002] 近年来,手机、智能电话等便携型电子设备的需求逐渐扩大。在这样的电子设备中,搭载有小型且薄型的摄像单元,上述摄像单元通常由固体摄像元件(CCD型图像传感器、CMOS型图像传感器等)和透镜等光学元件构成。

[0003] 对于搭载于电子设备中的光学元件,从谋求制造的有效化的目的出发,要求具有能够通过基于回流方式的焊接实现安装的耐热性及耐热黄变性。另外,近年来,出于对环境的担忧,铅的使用受到限制,逐渐开始使用无铅焊料进行焊接,因此要求更高的耐热性(约270℃)。

[0004] 作为如上所述的光学元件,已知被使用的是聚碳酸酯等热塑性树脂、丙烯酸类树脂、有机硅类树脂等热或光固化性树脂(例如,参见专利文献1~4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-119124号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第4800383号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第4124991号公报

[0010] 专利文献4:日本特开平11-092539号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,专利文献1中记载的那样的热塑性树脂不具有能够耐受经历高温(例如,270℃左右)的回流工序的耐热性(回流耐热性)。因此,由这样的热塑性树脂形成的固化物有时会因高热而导致透明性降低。

[0013] 另一方面,由热固性树脂或光固化性树脂形成的固化物虽耐光性较为优异,但透明性不足。并且,就由光固化性树脂形成的固化物而言,为了使其耐光性提高,也可考虑使用紫外线吸收剂,但这种情况下,可能导致固化性变得不充分。因此,要求固化性优异、能够形成耐热性、耐光性及透明性优异的固化物的固化性组合物成为现状。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供固化性优异、可通过实施光照而形成耐光性、耐热性及透明性优异的固化物的固化性组合物。

[0015] 另外,本发明的其它目的在于提供使上述固化性组合物固化而得到的、兼具耐热性、耐光性、透明性及耐热黄变性的固化物。

[0016] 进一步,本发明的其它目的在于提供以上述固化物为构成要素的光学元件、具备

该光学元件的光学装置。

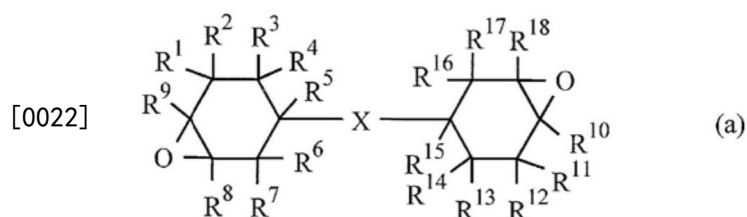
[0017] 解决问题的方法

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,包含特定的环氧化合物、特定的耐光性赋予剂及光阳离子聚合引发剂的固化性组合物,固化性优异,可通过实施光照而得到耐热性、耐光性及透明性优异的固化物。本发明是基于这些见解而完成的。

[0019] 即,本发明提供包含下述成分(A)、下述成分(B)及下述成分(C)的固化性组合物。

[0020] 成分(A):下述式(a)所示的脂环式环氧化合物;

[0021] [化学式1]



[0023] [式中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烷基、或任选具有取代基的烷氧基。 $X$ 表示单键或连结基团。]

[0024] 成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂;

[0025] 成分(C):光阳离子聚合引发剂。

[0026] 另外,本发明提供进一步包含抗氧化剂的上述的固化性组合物。

[0027] 另外,本发明提供使上述的固化性组合物固化而得到的固化物。

[0028] 另外,本发明提供固化物的制造方法,其包括:对上述的固化性组合物照射UV-LED(波长:350~400nm)。

[0029] 另外,本发明提供具有上述的固化物的光学元件。

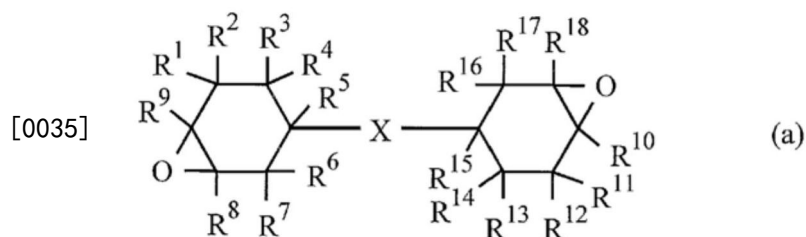
[0030] 另外,本发明提供具备上述的光学元件的光学装置。

[0031] 即,本发明涉及下述内容。

[0032] [1]一种固化性组合物,其包含下述成分(A)、下述成分(B)及下述成分(C)。

[0033] 成分(A):下述式(a)所示的脂环式环氧化合物

[0034] [化学式1]



[0036] [式中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烷基、或任选具有取代基的烷氧基。 $X$ 表示单键或连结基团。]

[0037] 成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂

[0038] 成分(C):光阳离子聚合引发剂

[0039] [2]上述[1]所述的固化性组合物,其中,相对于固化性组合物的总量(100重

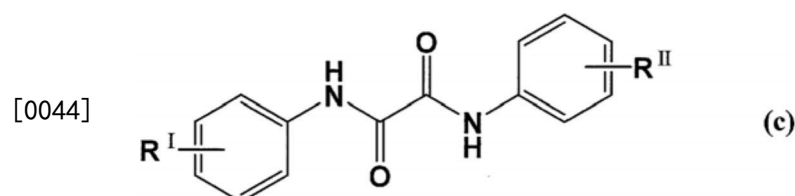
量%),上述固化性组合物中的成分(A)的含量为10~95重量%。

[0040] [3]上述[1]或[2]所述的固化性组合物,其中,上述固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物总量(100重量%)中,成分(A)的含量为10重量%以上。

[0041] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的固化性组合物,其中,成分(B)为草酰苯胺类化合物。

[0042] [5]上述[1]~[3]中任一项所述的固化性组合物,其中,成分(B)为下述式(c)所示的化合物。

[0043] [化学式4]



[0045] [上述式(c)中, $R^I$ 及 $R^{II}$ 分别表示与式中的苯基直接键合的基团,其个数为5个。 $R^I$ 及 $R^{II}$ 相同或不同,表示氢原子、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的烷硫基。]

[0046] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的固化性组合物,其中,相对于固化性组合物的总量(100重量%),上述固化性组合物中的成分(B)的含量为0.01重量%以上且低于5重量%。

[0047] [7]上述[1]~[6]中任一项所述的固化性组合物,其中,成分(C)为铈盐类化合物。

[0048] [8]上述[1]~[7]中任一项所述的固化性组合物,其中,相对于上述固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物100重量份,成分(C)的配合量为0.01~15重量份。

[0049] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含抗氧化剂。

[0050] [10]上述[9]所述的固化性组合物,其中,抗氧化剂为酚类抗氧化剂。

[0051] [11]上述[9]或[10]所述的固化性组合物,其中,相对于上述固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物100重量份,抗氧化剂的含量为0.05~5.0重量份。

[0052] [12]一种固化物,其是使[1]~[11]中任一项所述的固化性组合物固化而得到的。

[0053] [13]上述[12]所述的固化物,其中,通过差热-热重同时测定求出的该固化物的5%失重温度为260℃以上。

[0054] [14]上述[12]或[13]所述的固化物,其经历耐热试验之前的黄度指数(YI)为1.0以下。

[0055] [15]上述[12]~[14]中任一项所述的固化物,其在连续进行3次基于JEDEC标准记载的回流温度分布(最高温度:270℃)的耐热试验后的黄度指数(YI)为3.0以下。

[0056] [16]上述[12]~[15]中任一项所述的固化物,其在以累积照射量5000mJ/cm<sup>2</sup>进行光照后的黄度指数(YI)为4.0以下。

[0057] [17]一种固化物的制造方法,其包括:对[1]~[11]中任一项所述的固化性组合物照射UV-LED(波长:350~400nm)。

[0058] [18]一种光学元件,其具有[12]~[16]中任一项所述的固化物。

[0059] [19]一种光学装置,其具备[18]所述的光学元件。

[0060] 发明的效果

[0061] 本发明的固化性组合物由于具有上述构成,因此固化性优异,且可通过实施光照而形成耐热性、耐光性及透明性优异的固化物。因此,本发明的固化性组合物可适宜作为光学元件材料(透镜或棱镜材料、密封材料、光波导形成材料、粘接剂、光纤形成材料、压印材料、替代玻璃形成材料等)、抗蚀剂、涂敷剂等使用。例如在将本发明的固化性组合物用作光学元件材料的情况下,所得光学元件的透明性优异,即使经历回流焊工序也可抑制黄变,因此能够高度保持光学特性。因此,无需通过另外的工序安装光学元件即可与其它部件共同一次性地通过回流焊进行基板安装,能够以优异的作业效率制造搭载有光学元件的光学装置。另外,还能够用于要求耐热性的车载用电子设备。

## 具体实施方式

[0062] 本发明的固化性组合物包含下述成分(A)、下述成分(B)及下述成分(C)。本发明的固化性组合物也可以包含上述成分(A)、成分(B)及成分(C)以外的成分。

[0063] 成分(A):式(a)所示的脂环式环氧化合物

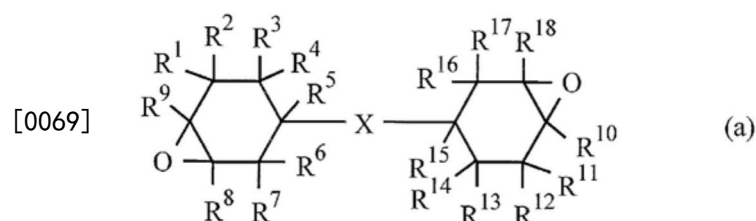
[0064] 成分(B):在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂

[0065] 成分(C):光阳离子聚合引发剂

[0066] [成分(A)]

[0067] 作为本发明的固化性组合物的必要成分的成分(A)为下述式(a)所示的阳离子固化性化合物。由于成分(A)的阳离子固化性优异,因此本发明的固化性组合物的固化性优异。另外,通过包含上述成分(A),由本发明的固化性组合物形成的固化物的耐热性、耐光性及透明性优异。上述成分(A)可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。

[0068] [化学式2]



[0070] 上述式(a)中, $R^1 \sim R^{18}$ 相同或不同,表示氢原子、卤原子、任选包含氧原子或卤原子的烃基、或任选具有取代基的烷氧基。 $X$ 表示单键或连结基团。

[0071] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的卤原子,可列举例如:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0072] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烃基,可列举例如:脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基、及它们中的2个以上键合而成的基团。

[0073] 作为上述脂肪族烃基,可列举例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、异辛基、癸基、十二烷基等碳原子数1~20的烷基(= $C_{1-20}$ 烷基)(优选为 $C_{1-10}$ 烷基、特别优选为 $C_{1-4}$ 烷基);乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等 $C_{2-20}$ 烯基(优选为 $C_{2-10}$ 烯基、特别优选为 $C_{2-4}$ 烯基);乙炔基、丙炔基等 $C_{2-20}$ 炔基(优选为 $C_{2-10}$ 炔基、特别优选为 $C_{2-4}$ 炔基)等。

[0074] 作为上述脂环式烃基,可列举例如:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环十二烷基等 $C_{3-12}$ 环烷基;环己烯基等 $C_{3-12}$ 环烯基;二环庚烷基、二环庚烯基等 $C_{4-15}$ 桥环式烃基等。

[0075] 作为上述芳香族烃基,可列举例如:苯基、萘基等 $C_{6-14}$ 芳基(优选为 $C_{6-10}$ 芳基)等。

[0076] 另外,作为由2个以上选自上述脂肪族烃基、脂环式烃基及芳香族烃基中的基团键合而成的基团,可列举例如:环己基甲基等 $C_{3-12}$ 环烷基取代的 $C_{1-20}$ 烷基;甲基环己基等 $C_{1-20}$ 烷基取代的 $C_{3-12}$ 环烷基;苄基、苄乙基等 $C_{7-18}$ 芳烷基(特别是, $C_{7-10}$ 芳烷基);肉桂基等 $C_{6-14}$ 芳基取代的 $C_{2-20}$ 烯基;甲苄基等 $C_{1-20}$ 烷基取代的 $C_{6-14}$ 芳基;苯乙烯基等 $C_{2-20}$ 烯基取代的 $C_{6-14}$ 芳基等。

[0077] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的任选包含氧原子或卤原子的烃基,可列举上述烃基中的至少1个氢原子被具有氧原子的基团或卤原子取代而成的基团等。作为上述具有氧原子的基团,可列举例如:羟基;氢过氧基;甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基等 $C_{1-10}$ 烷氧基;烯丙氧基等 $C_{2-10}$ 烯氧基;任选具有选自 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基、卤原子及 $C_{1-10}$ 烷氧基中的取代基的 $C_{6-14}$ 芳氧基(例如,甲苄氧基、萘氧基等);苄氧基、苄乙氧基等 $C_{7-18}$ 芳烷氧基;乙酰氧基、丙酰氧基、(甲基)丙烯酰氧基、苄甲酰氧基等 $C_{1-10}$ 酰氧基;甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等 $C_{1-10}$ 烷氧基羰基;任选具有选自 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基、卤原子及 $C_{1-10}$ 烷氧基中的取代基的 $C_{6-14}$ 芳氧基羰基(例如,苄氧基羰基、甲苄氧基羰基、萘氧基羰基等);苄氧基羰基等 $C_{7-18}$ 芳烷氧基羰基;缩水甘油氧基等含环氧基的基团;乙基氧杂环丁氧基等含氧杂环丁基的基团;乙酰基、丙酰基、苄甲酰基等 $C_{1-10}$ 酰基;异氰酸酯基;磺基;氨基甲酰基;氧代基;这些基团中的2个以上经由单键或 $C_{1-10}$ 亚烷基等键合而成的基团等。作为上述任选包含卤原子的烃基中的卤原子,可列举例如:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0078] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烷氧基,可列举例如:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基等 $C_{1-10}$ 烷氧基。

[0079] 作为上述烷氧基所任选具有的取代基,可列举例如:卤原子、羟基、 $C_{1-10}$ 烷氧基、 $C_{2-10}$ 烯氧基、 $C_{6-14}$ 芳氧基、 $C_{1-10}$ 酰氧基、巯基、 $C_{1-10}$ 烷硫基、 $C_{2-10}$ 烯硫基、 $C_{6-14}$ 芳硫基、 $C_{7-18}$ 芳烷硫基、羧基、 $C_{1-10}$ 烷氧基羰基、 $C_{6-14}$ 芳氧基羰基、 $C_{7-18}$ 芳烷氧基羰基、氨基、单或二 $C_{1-10}$ 烷基氨基、 $C_{1-10}$ 酰氨基、含环氧基的基团、含氧杂环丁基的基团、 $C_{1-10}$ 酰基、氧代基、及这些基团中的2个以上经由单键或 $C_{1-10}$ 亚烷基等键合而成的基团等。

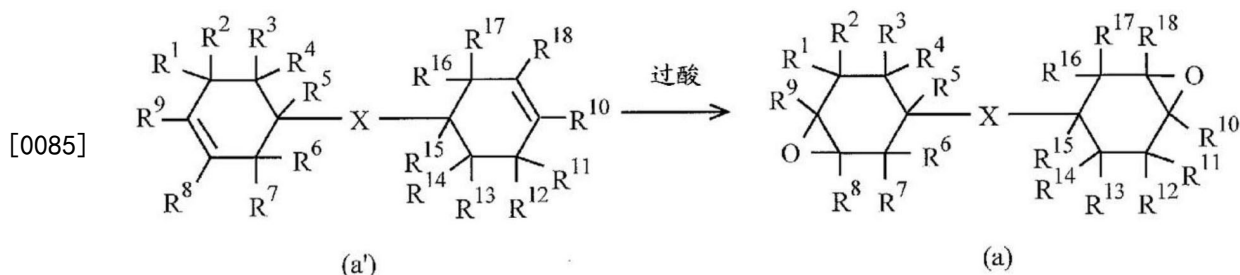
[0080] 作为 $R^1 \sim R^{18}$ ,其中优选为氢原子。

[0081] 上述式(a)中的X表示单键或连结基团(具有1个以上原子的二价基团)。作为上述连结基团,可列举例如:二价烃基、羰基、醚键、酯键、酰胺基、及它们中的多个连结而成的基团等。作为上述二价烃基,可列举例如:亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等直链状或支链状的 $C_{1-18}$ 亚烷基(优选为直链状或支链状的 $C_{1-3}$ 亚烷基);1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、环戊叉、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、环己叉等 $C_{3-12}$ 环亚烷基、及 $C_{3-12}$ 环烷叉(优选为 $C_{3-6}$ 环亚烷基、及 $C_{3-6}$ 环烷叉)等。

[0082] 作为上述式(a)所示的化合物的代表例,可列举:3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己基甲酸酯、(3,4,3',4'-二环氧)联环己烷、双(3,4-环氧环己基甲基)醚、1,2-环氧-1,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)乙烷、2,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)丙烷、1,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)乙烷等。

[0083] 上述式(a)所示的化合物例如可通过使下述式(a')所示的化合物与过酸(例如,过乙酸等)反应以使式(a')中的双键部发生环氧化而制造。需要说明的是,下述式(a')中的 $R^1 \sim R^{18}$ 、X与上述相同。

[0084] [化学式3]



[0086] 本发明的固化性组合物中的成分(A)的含量(含有两种以上的情况下为其总量)没有特殊限定,但相对于固化性组合物的总量(100重量%),优选为10~95重量%、更优选为15~90重量%、进一步优选为20~85重量%。成分(A)的含量为10重量%以上时,存在固化性组合物的固化性、固化物的耐热性、耐光性及透明性更为优异的倾向。另一方面,上述含量为95重量%以下时,可以使用后述的其它阳离子固化性化合物,存在容易获得基于该化合物的效果的倾向。

[0087] 固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物总量(100重量%)中的成分(A)的含量(含有两种以上的情况下为其总量)没有特殊限定,但优选为10重量%以上(例如,10~100重量%)、更优选为15~90重量%、进一步优选为20~85重量%。成分(A)的含量为10重量%以上时,存在固化性组合物的固化性、固化物的耐热性、耐光性及透明性更为优异的倾向。

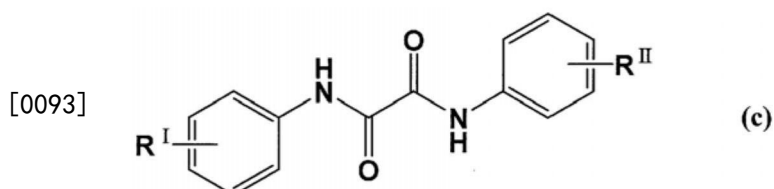
[0088] [成分(B)]

[0089] 作为本发明的固化性组合物的必要成分的成分(B)是在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间具有最大吸收波长的耐光性赋予剂。即,在测定了紫外可见吸收谱时,成分(B)在250~400nm范围中的吸光度最大值存在于280~320nm之间。上述成分(B)容易使上述成分(A)聚合所必要的波长的光透过,并且能够屏蔽特定波长的光的透过。因此,通过包含成分(B),本发明的固化性组合物的固化性优异,并且,由本发明的固化性组合物形成的固化物的耐热性、耐光性及透明性优异。上述成分(B)可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。

[0090] 作为上述成分(B),可列举紫外线吸收剂、光稳定剂等。其中,从能够使固化性组合物的固化性更为充分的观点出发,优选为紫外线吸收剂。

[0091] 作为上述成分(B),没有特殊限定,但优选为草酰苯胺类化合物,更优选为下述式(c)所示的化合物。

[0092] [化学式4]



[0094] 上述式(c)中, $R^I$ 及 $R^{II}$ 分别表示与式中的苯基直接键合的基团,其个数为5个。

[0095] 上述式(c)中, $R^I$ 及 $R^{II}$ 相同或不同,表示氢原子、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的烷硫基。



[0096] 上述任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、及任选具有取代基的烷硫基所具有的碳原子数没有特殊限定,但分别优选为1~22、更优选为1~10、进一步优选为1~4。 $R^I$ 或 $R^{II}$ 具有多个任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的烷硫基的情况下,多个任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的烷硫基各自可以相同,也可以不同。

[0097] 作为上述任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、及任选具有取代基的烷硫基中的取代基,可列举上述作为式(a)中的 $R^1 \sim R^{18}$ 中的烷氧基所任选具有的取代基而示例出的那些。

[0098] 上述式(c)所示的化合物中,其中,作为 $R^I$ 及 $R^{II}$ ,分别优选具有2个选自任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、及任选具有取代基的烷硫基中的一种以上,更优选具有2个选自任选具有取代基的烷基及任选具有取代基的烷氧基中的一种以上。

[0099] 作为上述式(c)所示的化合物,具体可列举例如:2-甲基-2'-乙氧基草酰苯胺、2-乙基-2'-乙氧基草酰苯胺(=N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙基苯基)草酰胺)、4,4'-二辛氧基草酰苯胺、2,2'-二乙氧基草酰苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁氧基草酰苯胺、2,2'-双十二烷氧基-5,5'-二叔丁氧基草酰苯胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙氧基草酰苯胺(ethoxanilide)及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁氧基草酰苯胺的混合物、2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁氧基草酰苯胺(=N-(5-叔丁基-2-乙氧基苯基)-N'-(4-叔丁基-2-乙基苯基)草酰胺)、邻及对甲氧基-二取代草酰苯胺的混合物、以及邻及对乙氧基-二取代草酰苯胺的混合物等。作为上述式(c)所示的化合物,也可以使用市售的商品,可列举例如:商品名“Hostavin VSU”、“Hostavin 3206”、“Hostavin JPV”(以上由Clariant Japan(株)制)、商品名“TINUVIN312”、“TINUVIN315”(以上由BASF公司制)等。

[0100] 本发明的固化性组合物中的成分(B)的含量(含有两种以上的情况下为其总量)没有特殊限定,但相对于固化性组合物的总量(100重量%),优选为0.01重量%以上且低于5重量%、更优选为0.05~1重量%、进一步优选为0.1~0.5重量%。成分(B)的含量为0.01重量%以上时,存在固化性组合物的固化性、固化物的耐热性、耐光性及透明性更为优异的倾向。另一方面,成分(B)的含量低于5重量%时,存在成本缩减所带来的经济性、固化物的透明性更为优异的倾向。

[0101] 本发明的固化性组合物也可以包含成分(B)以外的耐光性赋予剂(在250~400nm的紫外可见吸收光谱中,在280~320nm之间以外具有最大吸收波长的耐光性赋予剂)(也称为“其它耐光性赋予剂”)。作为上述其它耐光性赋予剂,可列举例如:二苯甲酮类紫外线吸收剂、三唑类紫外线吸收剂、三嗪类紫外线吸收剂等。上述其它耐光性赋予剂的含量没有特殊限定,但从本发明的固化性组合物的固化性更为优异的观点出发,相对于固化性组合物的总量(100重量%),优选为1重量%以下(例如,0~1重量%)、更优选为0.5重量%以下、进一步优选为0.1重量%以下、特别优选为0.01重量%以下、最优选为0重量%。

[0102] [成分(C)]

[0103] 作为本发明的固化性组合物的必要成分的成分(C)为光阳离子聚合引发剂。光阳离子聚合引发剂是通过光照而产生阳离子种从而引发阳离子固化性化合物的固化反应的化合物,包括吸收光的阳离子部和成为酸的发生源的阴离子部。

[0104] 作为光阳离子聚合引发剂,可列举例如:重氮盐类化合物、碘盐类化合物、铈

盐类化合物、~~磷~~盐类化合物、硒盐类化合物、~~氧~~盐类化合物、铵盐类化合物、溴盐类化合物等。本发明中,从可形成固化性优异的固化物方面考虑,其中优选使用铈盐类化合物。

[0105] 作为铈盐类化合物的阳离子部,可列举例如:三苯基铈离子、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈离子、三对甲苯基铈离子、(4-羟基苯基)甲基苄基铈离子、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈离子等芳基铈离子(特别是三芳基铈离子)。

[0106] 作为阴离子部,可列举例如: $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]^-$ (式中,Y表示苯基或联苯基。Phf表示氢原子中的至少1个被选自全氟烷基、全氟烷氧基及卤原子中的至少一种取代而成的苯基。 $s$ 为0~3的整数)、 $BF_4^-$ 、 $[(Rf)_nPF_{6-n}]^-$ (Rf:氢原子的80%以上被氟原子取代而成的烷基, $n$ :0~5的整数)、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、五氟羟基铈酸盐等。

[0107] 作为成分(C),可使用例如:(4-羟基苯基)甲基苄基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、4-(苯硫基)苯基二苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(4-联苯硫基)苯基]-4-联苯基苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基[4-(苯硫基)苯基]铈六氟磷酸盐、4-(4-联苯硫基)苯基-4-联苯基苯基铈三(五氟乙基)三氟磷酸盐、双[4-(二苯基铈)苯基]硫醚苯基三(五氟苯基)硼酸盐、[4-(2-噻吨酮基硫基)苯基]苯基-2-噻吨酮基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐、商品名“Cyracure UVI-6970”、“Cyracure UVI-6974”、“Cyracure UVI-6990”、“Cyracure UVI-950”(以上由美国联合碳化物公司制)、“Irgacure 250”、“Irgacure 261”、“Irgacure 264”(以上由Ciba Specialty Chemicals公司制)、“SP-150”、“SP-151”、“SP-170”、“Optomer SP-171”(以上由(株)ADEKA制)、“CG-24-61”(Ciba Specialty Chemicals公司制)、“DAICAT II”( (株)Daicel制)、“UVAC1590”、“UVAC1591”(以上由Daicel-Cytec(株)制)、“CI-2064”、“CI-2639”、“CI-2624”、“CI-2481”、“CI-2734”、“CI-2855”、“CI-2823”、“CI-2758”、“CIT-1682”(以上由日本曹达(株)制)、“PI-2074”(Rhodia公司制、四(五氟苯基硼酸盐)甲基异丙苯基~~铈~~盐)、“FFC509”(3M公司制)、“BBI-102”、“BBI-101”、“BBI-103”、“MPI-103”、“TPS-103”、“MDS-103”、“DTS-103”、“NAT-103”、“NDS-103”(以上由Midori Kagaku(株)制)、“CD-1010”、“CD-1011”、“CD-1012”(以上由Sartomer America公司制)、“CPI-100P”、“CPI-101A”、“CPI-200K”(以上由SAN-APRO(株)制)等市售品。

[0108] 成分(C)可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。其使用量(配合量)相对于固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物(例如,环氧化合物、氧杂环丁烷化合物等阳离子固化性化合物的总和)100重量份,优选为0.01~15重量份、更优选为0.01~10重量份、进一步优选为0.05~10重量份、特别优选为0.1~5重量份。通过在上述范围内使用成分(C),可得到耐热性、耐光性、透明性、光学特性等优异的固化物。

[0109] [其它阳离子固化性化合物]

[0110] 本发明的固化性组合物也可以包含一种或两种以上的成分(A)以外的阳离子固化性化合物(也称为“其它阳离子固化性化合物”)。

[0111] 作为其它阳离子固化性化合物,可列举例如:分子内具有1个以上环氧基的除成分(A)以外的化合物(也称为“其它环氧化合物”)、分子内具有1个以上氧杂环丁烷基的化合物(也称为“氧杂环丁烷化合物”)、分子内具有1个以上乙烯基醚基的化合物(也称为“乙烯基醚化合物”)、分子内具有2个以上羟基的化合物(也称为“多元醇化合物”)等。通过含有其它

阳离子固化性化合物,可控制本发明的固化性组合物的粘度,操作性提高,另外,能够使固化物的机械强度、热稳定性、耐可靠性、光学特性(折射率等)提高。

[0112] 作为上述其它环氧化合物,可列举分子内具有1个以上缩水甘油醚基的化合物。上述分子内具有1个以上缩水甘油醚基的化合物包括例如:双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、联苯酚型环氧化合物、苯酚酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚A的甲酚酚醛清漆型环氧化合物、萘型环氧化合物、由三酚甲烷得到的环氧化合物等芳香族缩水甘油醚类环氧化合物;氢化缩水甘油醚类环氧化合物;缩水甘油酯类环氧化合物;缩水甘油胺类环氧化合物等。

[0113] 上述氢化缩水甘油醚类环氧化合物包括例如:2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]丙烷、2,2-双[3,5-二甲基-4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]丙烷、它们的多聚体等双酚A型环氧化合物经氢化而成的化合物(氢化双酚A型环氧化合物);双[邻,邻-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[邻,对-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[对,对-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、双[3,5-二甲基-4-(2,3-环氧丙氧基)环己基]甲烷、它们的多聚体等双酚F型环氧化合物经氢化而成的化合物(氢化双酚F型环氧化合物);氢化联苯酚型环氧化合物;氢化苯酚酚醛清漆型环氧化合物;氢化甲酚酚醛清漆型环氧化合物;双酚A的氢化甲酚酚醛清漆型环氧化合物;氢化萘型环氧化合物;由三酚甲烷得到的环氧化合物的氢化环氧化合物等。可使用例如商品名“YX8000”(三菱化学(株)制)等市售品。

[0114] 作为上述氧杂环丁烷化合物,可列举例如:1,3-氧杂丙烷、3,3-双(乙烯氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(羟基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧杂环丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-(氯甲基)氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、双{[1-乙基(3-氧杂环丁基)]甲基}醚、4,4'-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]联环己烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]环己烷、3-乙基-3{[(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧杂环丁烷等。可使用例如商品名“Aron Oxetane OXT221”、“Aron Oxetane OXT101”(以上由东亚合成(株)制)等市售品。

[0115] 作为上述乙烯基醚化合物,可列举例如:2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基异丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基异丁基乙烯基醚、2-羟基异丁基乙烯基醚、1-甲基-3-羟基丙基乙烯基醚、1-甲基-2-羟基丙基乙烯基醚、1-羟基甲基丙基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚、1,6-己二醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,3-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,2-环己烷二甲醇单乙烯基醚、对二甲苯二醇单乙烯基醚、间二甲苯二醇单乙烯基醚、邻二甲苯二醇单乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、三乙二醇单乙烯基醚、四乙二醇单乙烯基醚、五乙二醇单乙烯基醚、低聚乙二醇单乙烯基醚、聚乙二醇单乙烯基醚、二丙二醇单乙烯基醚、三丙二醇单乙烯基醚、四丙二醇单乙烯基醚、五丙二醇单乙烯基醚、低聚丙二醇单乙烯基醚、聚丙二醇单乙烯基醚、及它们的衍生物等。

[0116] 上述多元醇化合物的分子量没有特殊限定,但优选为200以上、更优选为200~100000、进一步优选为300~50000、特别优选为400~40000。上述多元醇化合物的分子量表示通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的标准聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0117] 作为上述多元醇化合物,可列举例如:聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇等。此外,上述多元醇化合物还包括例如苯氧基树脂、具有羟基的聚丁二烯类、丙烯酸多元醇等。

[0118] 作为上述聚酯多元醇,可使用例如:商品名“PLACCEL 205”、“PLACCEL 205H”、“PLACCEL 205U”、“PLACCEL 205BA”、“PLACCEL 208”、“PLACCEL 210”、“PLACCEL 210CP”、“PLACCEL 210BA”、“PLACCEL 212”、“PLACCEL 212CP”、“PLACCEL 220”、“PLACCEL 220CPB”、“PLACCEL 220NP1”、“PLACCEL 220BA”、“PLACCEL 220ED”、“PLACCEL 220EB”、“PLACCEL 220EC”、“PLACCEL 230”、“PLACCEL 230CP”、“PLACCEL 240”、“PLACCEL 240CP”、“PLACCEL 210N”、“PLACCEL 220N”、“PLACCEL L205AL”、“PLACCEL L208AL”、“PLACCEL L212AL”、“PLACCEL L220AL”、“PLACCEL L230AL”、“PLACCEL 305”、“PLACCEL 308”、“PLACCEL 312”、“PLACCEL L312AL”、“PLACCEL 320”、“PLACCEL L320AL”、“PLACCEL L330AL”、“PLACCEL 410”、“PLACCEL 410D”、“PLACCEL 610”、“PLACCEL P3403”、“PLACCEL CDE9P”(以上由(株)Daicel制)等市售品。

[0119] 作为上述聚醚多元醇,可列举例如:乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇(丙二醇)、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇(四亚甲基二醇)、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-二羟甲基环己烷、1,3-二羟甲基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、1,12-十二烷二醇、聚丁二烯二醇、新戊二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,3-二羟基丙酮、己二醇、1,2,6-己三醇、双三羟甲基丙烷、甘露醇、山梨糖醇、季戊四醇等多元醇类的多聚体;上述多元醇类与环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、四氢呋喃、表氯醇等环氧烷烃的加成物;四氢呋喃类等环状醚的开环聚合物(例如,聚四亚甲基二醇)等。

[0120] 作为上述聚碳酸酯多元醇,可使用例如:商品名“PLACCEL CD205PL”、“PLACCEL CD205HL”、“PLACCEL CD210PL”、“PLACCEL CD210HL”、“PLACCEL CD220PL”、“PLACCEL CD220HL”(以上由(株)Daicel制)、商品名“UH-CARB50”、“UH-CARB100”、“UH-CARB300”、“UH-CARB90(1/3)”、“UH-CARB90(1/1)”、“UC-CARB100”(以上由宇部兴产(株)制)、商品名“PCDL T4671”、“PCDL T4672”、“PCDL T5650J”、“PCDL T5651”、“PCDL T5652”(以上由Asahi Kasei Chemicals(株)制)等市售品。

[0121] 作为上述聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇以外的多元醇,可列举例如:商品名“YP-50”、“YP-50S”、“YP-55U”、“YP-70”、“ZX-1356-2”、“YPB-43C”、“YPB-43M”、“FX-316”、“FX-310T40”、“FX-280S”、“FX-293”、“YPS-007A30”、“TX-1016”(以上由新日铁化学(株)制)、商品名“jER1256”、“jER4250”、“jER4275”(以上由三菱化学(株)制)等苯氧基树脂;商品名“EPOTOTO YD-014”、“EPOTOTO YD-017”、“EPOTOTO YD-019”、“EPOTOTO YD-020G”、“EPOTOTO YD-904”、“EPOTOTO YD-907”、“EPOTOTO YD-6020”(以上由新日铁化学(株)制)、商品名“jER1007”、“jER1009”、“jER1010”、“jER1005F”、“jER1009F”、“jER1006FS”、“jER1007FS”(以上由三菱化学(株)制)等环氧当量超过1000g/eq.的双酚型高分子环氧树脂;商品名“Poly bd R-45HT”、“Poly bd R-15HT”、“Poly ip”、“KRASOL”(以上由出光兴产(株)制)、商品名“ $\alpha$ - $\omega$ Polybutadiene Glycol G-1000”、“ $\alpha$ - $\omega$ Polybutadiene Glycol G-2000”、“ $\alpha$ - $\omega$ Polybutadiene Glycol G-3000”(以上由日本曹达

(株)制)等具有羟基的聚丁二烯类;商品名“Hitaroid 3903”、“Hitaroid 3904”、“Hitaroid 3905”、“Hitaroid 6500”、“Hitaroid 6500B”、“Hitaroid 3018X”(以上由日立化成工业(株)制)、商品名“ACRYDIC DL-1537”、“ACRYDIC BL-616”、“ACRYDIC AL-1157”、“ACRYDIC A-322”、“ACRYDIC A-817”、“ACRYDIC A-870”、“ACRYDIC A-859-B”、“ACRYDIC A-829”、“ACRYDIC A-49-394-IM”(以上由DIC(株)制)、商品名“Dianal SR-1346”、“Dianal SR-1237”、“Dianal AS-1139”(以上由Mitsubishi Rayon(株)制)等丙烯酸多元醇等市售品。

[0122] 本发明的固化性组合物含有其它阳离子固化性化合物的情况下,其它阳离子固化性化合物的含量(含有两种以上的情况下为其总量)没有特殊限定,但相对于固化性组合物的总量(100重量%),优选为5~85重量%、更优选为10~80重量%、进一步优选为15~75重量%。上述含量为5重量%以上时,存在更容易获得由使用其它阳离子固化性化合物所带来的效果的倾向。另一方面,上述含量为85重量%以下时,可以使用足够量的成分(A)。

[0123] 本发明的固化性组合物含有其它阳离子固化性化合物的情况下,固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物总量(100重量%)中的其它阳离子固化性化合物的含量(含有两种以上的情况下为其总量)没有特殊限定,但优选为5~85重量%、更优选为10~80重量%、进一步优选为15~75重量%。上述含量为5重量%以上时,存在更容易获得由使用其它阳离子固化性化合物所带来的效果的倾向。另一方面,上述含量为85重量%以下时,可以使用足够量的成分(A)。

[0124] [其它成分]

[0125] 本发明的固化性组合物中除了上述成分(A)、成分(B)、成分(C)及其它阳离子固化性化合物以外,还可以在不破坏本发明的效果的范围内含有其它成分。作为其它成分,可列举例如:抗氧化剂、填料、光敏剂、消泡剂、流平剂、偶联剂、表面活性剂、阻燃剂、消色剂、密合性赋予剂、着色剂等。这些成分可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。

[0126] 本发明的固化性组合物中,从可获得提高固化物的耐热黄变性的效果的方面出发,其中优选含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,可列举例如:酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫酯类抗氧化剂、胺类抗氧化剂等。这些抗氧化剂可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。本发明中,特别是从提高耐热黄变性的效果优异的方面出发,其中优选酚类抗氧化剂。

[0127] 酚类抗氧化剂可列举例如:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、硫代二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷酸十八烷基酯、N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、3-(4-羟基-3,5-二异丙基苯基)丙酸辛酯、1,3,5-三(4-羟基-3,5-二叔丁基苄基)-2,4,6-三甲基苯、2,4-双(十二烷基硫基甲基)-6-甲基苯酚、双[3,5-二(叔丁基)-4-羟基苄基(乙氧基)膦酸]钙等。本发明中,可使用例如商品名“Irganox 1010”、“Irganox 1035”、“Irganox 1076”、“Irganox 1098”、“Irganox 1135”、“Irganox 1330”、“Irganox 1726”、“Irganox 1425WL”(以上由BASF公司制)等市售品。

[0128] 作为抗氧化剂的含量,没有特殊限定,但相对于固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物(含有两种以上的情况下为其总量)100重量份,优选为0.05~5.0重量份、更优选为0.1~3.0重量份。

[0129] 本发明的固化性组合物也可以含有具有各种功能(例如,绝缘性、强度、粘性、阻燃性、导电性、光泽性、抗菌性等)的填料。上述填料包括无机填料和有机填料。

[0130] 作为无机填料,可列举例如:碳酸钙、碳酸镁、粘土、高岭土、磷酸钙、羟基磷灰石、云母、滑石、二氧化硅、石英粉、玻璃粉、硅藻土、霞石、方石英、硅灰石、氢氧化铝、氧化铁、氧化锌、氧化钛、氧化铝、硫酸钙、硫酸钡、白云石、碳化硅、氮化硅、氮化硼、金属粉末、石墨、炭黑、载银羟基磷灰石、载银沸石等。作为有机填料,可列举例如:交联聚甲基丙烯酸甲酯等各种聚合物的粒状物等。这些填料可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。

[0131] 填料表面也可以利用例如硅烷偶联剂等表面处理剂实施处理。

[0132] 填料的形状没有特殊限定,可以是正球状、椭球状、圆柱状、棱柱状等中的任意形状。填料的粒子尺寸可以在不会破坏分散性的范围内根据用途而适当选择,直径或长径例如为0.001~50 $\mu\text{m}$ 左右。

[0133] 填料粒子的使用量相对于固化性组合物中包含的阳离子固化性化合物(含有两种以上的情况下为其总量)100重量份,例如为1~30重量份、优选为5~20重量份。

[0134] 另外,本发明的固化性组合物也可以含有着色剂。上述着色剂(或色素)包括颜料、染料。它们可以单独使用一种、或将两种以上组合使用。

[0135] 作为上述颜料,可列举例如:无机颜料[炭黑、氧化铬、氧化铁、钛黑、乙炔黑、灯黑、骨炭、石墨、铁黑、铜铬系黑、铜铁锰系黑、钴铁铬系黑、氧化钨、石墨、金属微粒(例如,铝等)、金属氧化物微粒、复合氧化物微粒、金属硫化物微粒、金属氮化物微粒等]、有机颜料[花黑、花青黑、苯胺黑、偶氮系颜料、蒽醌系颜料、异吲哚啉系颜料、阴丹士林系颜料、靛蓝系颜料、喹吖啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、四氮杂卟啉系颜料、三芳基甲烷系颜料、酞菁系颜料、花系颜料、苯并咪唑酮系颜料、若丹明系颜料等]、利用树脂等有机材料包覆无机颜料的表面而成的颜料等。

[0136] 作为上述染料,可列举例如:偶氮类染料、蒽醌类染料(例如,酸性紫39、酸性紫41、酸性紫42、酸性紫43、酸性紫48、酸性紫51、酸性紫34、酸性紫47、酸性紫109、酸性紫126、碱性紫24、碱性紫25、分散紫1、分散紫4、分散紫26、分散紫27、分散紫28、分散紫57、溶剂紫11、溶剂紫13、溶剂紫14、溶剂紫26、溶剂紫28、溶剂紫31、溶剂紫36、溶剂紫37、溶剂紫38、溶剂紫48、溶剂紫59、溶剂紫60、还原紫13、还原紫15、还原紫16)、靛蓝类染料、羰基类染料、咕吨类染料、醌亚胺类染料、喹啉类染料、四氮杂卟啉类染料、三芳基甲烷类染料、萘醌类染料、硝基类染料、酞菁类染料、荧烊类染料、花类染料、次甲基类染料、若丹明类染料等。

[0137] 着色剂的含量(含有两种以上的情况下为其总量)可根据用途而适当调整,例如为本发明的固化性组合物总量的10~300ppm左右,下限优选为50ppm、特别优选为100ppm。

[0138] [固化性组合物]

[0139] 本发明的固化性组合物含有作为式(a)所示的化合物的成分(A)、作为耐光性赋予剂的成分(B)、及作为光阳离子聚合引发剂的成分(C)。本发明的固化性组合物可通过将上述成分以给定的比例进行搅拌、混合后,根据需要在真空下进行脱泡而制备。

[0140] 对于本发明的固化性组合物,可以在例如50~3000mPa $\cdot$ s(优选为50~1000mPa $\cdot$ s)的范围内根据用途而调整粘度[25 $^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度20(1/s)下的粘度]。

[0141] 本发明的固化性组合物的阳离子固化性优异,可以通过实施光照而迅速地固化形成固化物。

[0142] 作为上述光照所使用的光(活性能量射线),只要是可使固化性组合物的聚合反应进行的光即可,可以使用红外线、可见光、紫外线、X射线、电子束、 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线等中



的任意光线。本发明中,从操作性优异的方面出发,其中优选紫外线。紫外线的照射可使用例如UV-LED(波长:350~400nm)、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、碳弧、金属卤化物灯、太阳光、激光等。

[0143] 就光的照射量而言,在照射紫外线的情况下,优选将累积光量调整为例如5000mJ/cm<sup>2</sup>以下(例如1000~4000mJ/cm<sup>2</sup>)。另外,从能够使固化性提高的观点出发,优选在紫外线照射后,于室温(1~30℃)下静置1~48小时左右。

[0144] 另外,使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物的耐热性优异,5%失重温度例如为260℃以上、优选为280℃以上、特别优选为300℃以上。需要说明的是,5%失重温度可通过差热-热重同时测定(TG-DTA)而求出。因此,即使在基于回流方式的焊接等的高温条件下,也能够保持形状。

[0145] 使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物的透明性优异,经历耐热试验前的固化物的黄度指数(YI)例如为1.0以下。需要说明的是,黄度指数的测定方法如实施例中记载的“透明性(YI)”的评价方法那样。

[0146] 使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物在连续进行3次基于JEDEC标准记载的回流温度分布(最高温度:270℃)的耐热试验后的黄度指数(YI)没有特殊限定,但优选为3.0以下、更优选为2.5以下、进一步优选为2.0以下、特别优选为1.8以下。

[0147] 使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物的在累积照射量5000mJ/cm<sup>2</sup>下进行光照后的黄度指数(YI)没有特殊限定,但优选为4.0以下、更优选为3.0以下、进一步优选为2.0以下、特别优选低于1.5。

[0148] 本发明的固化性组合物由于兼具上述特性,因此可适宜用作光学元件材料(透镜或棱镜材料、密封材料、光波导形成材料、粘接剂、光纤形成材料、压印材料、替代玻璃形成材料等)、抗蚀剂、涂敷剂等。

[0149] [光学元件]

[0150] 本发明的光学元件是含有使上述固化性组合物固化而得到的固化物作为构成要素的光学元件。因此,本发明的光学元件兼具优异的固化性、耐热性及耐热黄变性。

[0151] 本发明的光学元件包括例如:透镜、棱镜、LED、有机EL元件、半导体激光器、晶体管、太阳能电池、CCD图像传感器、光波导、光纤、玻璃替代品(例如,显示器用基板、硬盘基板、偏光膜)等。

[0152] 本发明的光学元件的耐热性优异。因此,在进行基板安装时能够通过回流处理而实现与其它部件共同一次性的实装。另外,还能够用于要求耐热性的车载用电子设备。

[0153] [光学装置]

[0154] 本发明的光学装置是具备上述光学元件的光学装置,例如可通过将上述光学元件通过回流焊进行基板安装而制造。作为本发明的光学装置,可列举例如:手机、智能电话、平板PC(personal computer)等便携型电子设备;近红外传感器、毫米波雷达、LED射灯照明装置、近红外LED照明装置、镜显示器(mirror monitor)、仪表盘、头戴式显示器(投影型)用合路器(combiner)、平视显示器用合路器等车载用电子设备等。本发明的光学装置由于无需通过另外的工序安装光学元件,能够通过回流处理而实现与其它部件共同的一次性的实装,因此,能够实现有效且低成本的制造。

[0155] 实施例

[0156] 以下,结合实施例对本发明进行更为具体的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0157] 制造例1((3,4,3',4'-二环氧)联环己烷(a-1)的制造)

[0158] 将95重量%硫酸70g(0.68摩尔)和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)55g(0.36摩尔)搅拌混合,制备了脱水催化剂。

[0159] 向配备有搅拌器、温度计、及填充有脱水剂并且经过了保温的馏出配管的3L烧瓶中加入氢化联苯酚(4,4'-二羟基联环己烷)1000g(5.05摩尔)、上述制备的脱水催化剂125g(以硫酸计0.68摩尔)、偏三甲苯1500g,并加热烧瓶。从内温超过115℃时开始确认到了水的生成。进一步,继续升温至温度达到偏三甲苯的沸点(内温162~170℃),在常压下进行了脱水反应。蒸馏出副产的水,通过脱水管将其排出到体系外。脱水催化剂在反应条件下为液体,微分散于反应液中。经过3小时后,基本蒸馏出了理论量的水(180g),因此视为反应终止。

[0160] 对于反应终止液,使用10级的Oldershaw型蒸馏塔将偏三甲苯蒸馏除去之后,以内部压力10Torr(1.33kPa)、内温137~140℃进行蒸馏,得到了731g的联环己烷-3,3'-二烯。

[0161] 将得到的联环己烷-3,3'-二烯243g、乙酸乙酯730g投入反应器,在向气相部鼓入氮气并进行控制使得反应体系内的温度为37.5℃的同时,花费约3小时滴加了30重量%过乙酸的乙酸乙酯溶液(水分率:0.41重量%)274g。滴加结束后,于40℃熟化1小时而终止反应。进一步于30℃对反应终止时的粗液进行水洗,以70℃/20mmHg进行低沸点化合物的除去,得到了反应产物270g。反应产物的环氧基氧浓度为15.0重量%。另外,在<sup>1</sup>H-NMR的测定中,确认了在δ4.5~5ppm附近的源自内部双键的峰消失、在δ3.1ppm附近生成了源自环氧基的质子的峰,因此确认了反应产物为(3,4,3',4'-二环氧)联环己烷。

[0162] 制造例2(双(3,4-环氧环己基甲基)醚(a-2)的制造)

[0163] 向5L反应器中加入氢氧化钠(颗粒状)(499g、12.48摩尔)及甲苯(727mL),进行氮气置换后,添加四氢苕醇(420g、3.74摩尔)的甲苯(484mL)溶液,于70℃熟化1.5小时。接着,添加甲磺酸四氢苕酯(419g、2.20摩尔),在回流下使其熟化3小时之后,冷却至室温,加入水(1248g)而终止反应,并进行了分液。将分液得到的有机层浓缩之后,进行减压蒸馏,由此得到了无色透明液体形式的二(四氢苕基)醚(收率:85%)。测定了所得二(四氢苕基)醚的<sup>1</sup>H-NMR谱。

[0164] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):δ1.23-1.33(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)

[0165] 将所得二(四氢苕基)醚(200g、0.97摩尔)、20重量%SP-D(乙酸溶液)(0.39g)、及乙酸乙酯(669mL)加入反应器,升温至40℃。接着,花费5小时滴加29.1重量%过乙酸的乙酸乙酯溶液(608g),并进行了3小时熟化。然后,对有机层利用碱水溶液洗涤3次、利用离子交换水洗涤2次,其后进行减压蒸馏,由此得到了无色透明液体形式的双(3,4-环氧环己基甲基)醚(收率:77%)。

[0166] 制造例3(2,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)丙烷(a-3)的制造)

[0167] 向配备有搅拌器、冷凝管、温度计、氮气导入管的1L的带夹套的烧瓶中加入水36g、硫酸氢钠12.0g、异丙叉-4,4'-二环己醇(Aldrich化学制)500g、作为溶剂的Solvesso 150(Exxon Mobil公司制)500g,于100℃进行了脱水反应。将不再有水的馏出的时刻视为反应



终止。

[0168] 将反应液利用气相色谱进行分析发现,以96%的收率生成了2,2-双(3,4-环己烯基)丙烷。将所得反应液利用分液漏斗以500mL的离子交换水进行洗涤之后,对有机层进行减压蒸馏,得到了无色透明液状的2,2-双(3,4-环己烯基)丙烷387.0g。纯度为96.1%。

[0169] 将所得2,2-双(3,4-环己烯基)丙烷100g、乙酸乙酯30g投料至与上述同样的1L的带夹套的烧瓶中,在向气相部鼓入氮气的同时,以使反应体系内的温度为30℃的方式花费约2小时滴加了29.1重量%过乙酸的乙酸乙酯溶液(水分率:0.47重量%)307.2g。滴加结束后,于30℃熟化3小时并终止反应。进一步于30℃对反应终止液进行水洗,以70℃/20mmHg进行脱低沸,得到了2,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)丙烷99.4g。

[0170] 所得制品的性状为:环氧乙烷氧浓度11.3%、粘度3550cP(25℃),由<sup>1</sup>H-NMR确认到,在 $\delta$ 4.5~5ppm附近的源自内部双键的峰消失、在 $\delta$ 2.9~3.1ppm附近生成了源自环氧基的质子的峰。

[0171] 实施例1~6、比较例1~4

[0172] 通过将下述表1中记载的各成分按照配合组成(单位:重量份)进行配合,并于室温以自转公转型混合器进行搅拌、混合,得到了均一且透明的固化性组合物。对于得到的固化性组合物,按照以下的评价方法进行了下述评价。

[0173] [粘度]

[0174] 实施例及比较例中得到的固化性组合物的粘度(Pa·s)使用流变仪(商品名“PHYSICA UDS200”、Paar Physica公司制)、以温度25℃、转速20/秒进行了测定。

[0175] [5%失重温度]

[0176] 制作了纵20mm×横20mm×厚度0.5mm的Teflon(注册商标)制的间隔件,并利用实施了脱模处理[浸渍于商品名“OPT00L HD1000”(Daikin(株)制)后,在通风厨内放置了24小时]的载玻片(商品名“S2111”、松浪硝子(株)制)将其夹入。向间隙中浇铸固化性组合物,在下述条件下使用UV-LED进行光照而得到了固化物。切取所得固化物10mg,在下述条件下使用TG-DTA(商品名“EXSTAR6300”、(株)Hitachi High-Tech Science制)测定了5%失重温度,由此对耐热性进行了评价。

[0177] (光照射条件)

[0178] <UV-LED>

[0179] 照射装置:商品名“365nm LED UNIT”(Ushio Electric(株)制)

[0180] 波长:365nm

[0181] 照射强度:100mW/cm

[0182] 累积照射量:3000mJ/cm<sup>2</sup>

[0183] (TG-DTA条件)

[0184] 升温速度:20℃/min

[0185] 气体氛围:氮气

[0186] 温度条件:30℃~400℃

[0187] [透明性(YI)]

[0188] 制作与测定了5%失重温度的固化物同样的样品,测定了固化物的透过率。对所得固化物的黄度指数(YI)使用分光光度计(商品名“U-3900”、(株)Hitachi High-

Technologies制) 进行测定, 由此评价了透明性。需要说明的是, 黄度指数 (YI) 读取了D65光源下的2度视场的值。结果示于表1的“透明性 (YI)”一栏。

[0189] [耐热透明性 (YI)]

[0190] 对利用与上述[透明性 (YI)]评价同样的方法得到的固化物, 使用台式回流炉 (Shinapex公司制) 连续进行3次基于JEDEC标准记载的回流温度分布 (最高温度: 270℃) 的耐热试验之后, 利用与上述相同的方法测定了黄度指数 (YI), 由此评价了耐热黄变性 (耐热透明性)。结果示于表1的“耐热透明性 (YI)”一栏。

[0191] [耐光透明性 (YI)]

[0192] 对利用与上述“透明性 (YI)”评价同样的方法得到的固化物, 在以下记载的条件下进行光照, 实施了耐光性试验。利用与上述相同的方法测定了黄度指数 (YI), 由此评价了耐光黄变性 (耐光透明性)。结果示于表1的“耐光透明性 (YI)”一栏。

[0193] <耐光性试验用光照射条件>

[0194] 照射装置: 商品名“LC-8” (Hamamatsu Photonics (株) 制)

[0195] 照射强度: 100mW/cm

[0196] 累积照射量: 5000mJ/cm<sup>2</sup>

[0197] [表1]

[0198]

表1

		实施例						比较例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
成分(A)	CELLOXIDE202IP	80									
	(a-1)		30			30	30	30		30	30
	(a-2)			30							
	(a-3)				30						
耐光性赋予剂	TINUVIN312	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2		
	TINUVIN315						0.2				
	TINUVIN928									0.2	
	TINUVIN400										0.2
光阳离子聚合 引发剂	CPI-101A	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5
	(c-1)					0.5					
	CPI-100P						2				
其它阳离子 固化性化合物	PCL305	20							20		
	YX8000		40	30	40	40	40	40	40	40	40
	YH300		20	20	20	30	20	20	30	20	20
	OXT221		10	20	10		10	10	10	10	10
抗氧化剂	IN1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价	粘度 (mPa·s)	273	165	368	640	273	153	161	463	190	187
	5%失重温度(°C)	341	381	372	389	370	332	386			379
	透明性 (YT)	0.8	0.9	0.7	1.1	0.8	1.1	0.9		未固化	8.2
	耐热透明性 (YT)	1.2	0.8	0.9	1.3	1.7	1.3	1.0			3.6
	耐光透明性 (YT)	1.2	0.7	0.7	1.4	1.0	1.3	4.2			8.0

[0199] 表1中的各成分的化合物名如下所述。需要说明的是,耐光性赋予剂的“最大吸收波长”是250~400nm内的紫外可见吸收光谱的最大吸收波长。

[0200] <成分(A)>

[0201] CELLOXIDE2021P:商品名“CELLOXIDE2021P”(3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧)环己基甲酸酯、(株)Daicel制)

[0202] (a-1):制造例1中得到的化合物、(3,4,3',4'-二环氧)联环己烷

[0203] (a-2):制造例2中得到的化合物、双(3,4-环氧环己基甲基)醚

[0204] (a-3):制造例3中得到的化合物、2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷

[0205] <耐光性赋予剂>

[0206] TINUVIN312:商品名“TINUVIN312”(N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙基苯基)草酰胺、BASF公司制、最大吸收波长:305nm)

[0207] TINUVIN315:商品名“TINUVIN315”(N-(5-叔丁基-2-乙氧基苯基)-N'-(4-叔丁基-2-乙基苯基)草酰胺、BASF公司制、最大吸收波长:307nm)

[0208] TINUVIN928:商品名“TINUVIN928”(2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-2-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、BASF公司制、最大吸收波长:349nm)

[0209] TINUVIN400:商品名“TINUVIN400”(2-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-羟基苯基与环氧乙烷的反应产物、BASF公司制、最大吸收波长:336nm)

[0210] <光阳离子聚合引发剂>

[0211] CPI-101A:商品名“CPI-101A”(4-(苯硫基)苯基二苯基铈六氟锑酸盐的碳酸亚丙酯50%溶液、SAN-APRO(株)制)

[0212] (c-1):4-(苯硫基)苯基二苯基铈苯基三(五氟苯基)硼酸盐

[0213] CPI-100P:商品名“CPI-100P”(4-(苯硫基)苯基二苯基铈六氟磷酸盐的碳酸亚丙酯50%溶液、SAN-APRO(株)制)

[0214] <其它阳离子固化性化合物>

[0215] PCL305:商品名“PLACCEL 305”(聚己内酯三醇、分子量550、Daicel(株)制))

[0216] YX8000:商品名“YX8000”(氢化双酚A型二缩水甘油醚、三菱化学(株)制)

[0217] YH-300:商品名“YH-300”(三羟甲基丙烷的聚缩水甘油醚、新日铁住金化学(株)制))

[0218] OXT221:商品名“Aron Oxetane OXT-221”(3-乙基-3{[(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧杂环丁烷、东亚合成(株)制)

[0219] <抗氧化剂>

[0220] IN1010:商品名“Irganox 1010”(季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、BASF公司制)

[0221] 工业实用性

[0222] 本发明的固化性组合物可适宜用作光学元件材料(透镜或棱镜材料、密封材料、光波导形成材料、粘接剂、光纤形成材料、压印材料、替代玻璃形成材料等)、抗蚀剂、涂敷剂等。