



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0028555
 (43) 공개일자 2010년03월12일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>G02B 7/02</i> (2006.01) <i>G02B 1/04</i> (2006.01)
 <i>H04N 5/225</i> (2006.01) <i>H04N 5/335</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7026027
 (22) 출원일자 2008년06월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년12월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/061224
 (87) 국제공개번호 WO 2009/004929
 국제공개일자 2009년01월08일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-175152 2007년07월03일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드
 일본 도쿄 하치오지시 이시카와마치 2970 (우편번호: 192-8505)</p> <p>(72) 발명자
 와타나베 다이스케
 일본 1928505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970번지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내
 고지마 다케시
 일본 1928505 도쿄도 하치오지시 이시카와마치 2970번지 코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 이중희</p> |
|---|---|

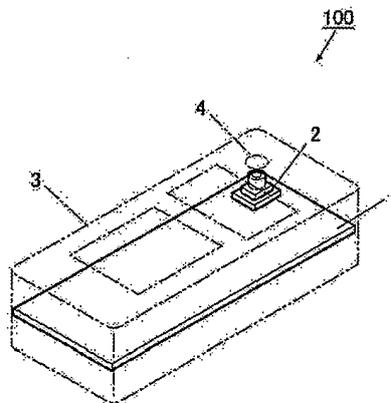
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 촬상 장치의 제조 방법, 촬상 장치 및 광학 소자

(57) 요약

본 발명의 리플로우 처리에 의한 광학 소자의 변형을 방지한 촬상 장치의 제조 방법은, 23℃, 500Hz의 측정 조건 하에서 50 내지 50000mPas의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료를 경화시켜 광학 소자를 성형하는 공정, 상기 광학 소자를 전자 부품과 함께 기판 상에 적재하는 공정, 및 상기 광학 소자와 상기 전자 부품과 상기 기판을 리플로우 처리에 제공하여 상기 광학 소자와 상기 전자 부품을 상기 기판에 실장하는 공정을 갖는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료를 경화시켜 광학 소자를 성형하는 공정,

상기 광학 소자를 전자 부품과 함께 기판 상에 적재하는 공정, 및

상기 광학 소자와 상기 전자 부품과 상기 기판을 리플로우 처리에 제공하여 상기 광학 소자와 상기 전자 부품을 상기 기판에 실장하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 촬상 장치의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 기재된 촬상 장치의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 촬상 장치.

청구항 3

23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료를 경화시켜 성형되고,

전자 부품과 함께 기판 상에 적재된 상태에서 리플로우 처리에 제공되어 상기 전자 부품과 함께 상기 기판에 실장되는 촬상 장치의 제조 방법에 사용되는 것을 특징으로 하는 광학 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촬상 장치의 제조 방법 등에 관한 것으로, 특히 리플로우 처리에 의해 광학 소자를 전자 부품과 함께 기판에 실장하는 촬상 장치의 제조 방법, 그 방법에 의해 얻어지는 촬상 장치 및 그 방법에 사용되는 광학 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 광학 특성이나 기계적 강도 등이 우수하다는 관점에서, 광학 소자(주로 렌즈)로서 일반적으로 무기 유리 재료가 사용되고 있지만, 광학 소자가 사용되는 기기의 소형화가 진행됨에 따라서, 광학 소자의 소형화도 필요하게 되어, 무기 유리 재료로는 가공성의 문제로부터, 곡률(R)이 큰 것이나 복잡한 형상의 것을 제작하는 것이 곤란해지고 있다. 또한, 무기 유리 재료는 플라스틱 재료와 비교하면 비중이 크기 때문에, 광학 소자로서 사용된 경우, 광학계의 중량이 무거워지는 것 외에, 광학 소자를 구동시킬 필요가 있을 때에는, 구동 전압을 높게 설정할 필요가 있어, 장치의 대형화나 소비 전력이 커진다는 문제가 있었다.

[0003] 이 때문에, 가공하기 쉽고 비중이 작은 플라스틱 재료가 검토되어 사용되고 있다. 광학 소자용의 플라스틱 재료로서는, 폴리올레핀, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌 등의 투명성이 양호한 열가소성 수지를 들 수 있다. 또한, 플라스틱 재료를 성형하는 경우, 무기 유리 재료에 비해 금형의 수명이 매우 길어지기 때문에, 제조 비용을 대폭 삭감할 수 있다.

[0004] 한편, 회로 기판 상에 IC(Integrated Circuits) 칩 등의 전자 부품을 실장하는 경우에 있어서, 회로 기판의 소정 위치에 미리 금속 페이스트(예를 들어 뿔납 페이스트)를 도포(포팅)해 두고, 그 위치에 전자 부품을 적재한 상태에서 당해 회로 기판을 리플로우 처리(가열 처리)에 제공하고, 당해 회로 기판에 전자 부품을 실장하는 기술에 의해, 저비용으로 전자 모듈을 제조하는 기술이 개발되어 있다(예를 들어, 하기 특허 문헌 1).

[0005] 최근에는, 회로 기판에 대하여 전자 부품 외에 광학 소자를 더 적재한 상태에서, 광학 소자와 일체화된 광학 모듈로서, 상기와 같은 뿔납 리플로우 처리를 행함으로써, 촬상 장치의 생산 시스템에 있어서 한층 더 생산 효율의 향상이 기대되고 있다.

[0006] 당연히, 상술한 리플로우 처리를 받아들인 생산 시스템에 의해 제조하는 광학 모듈에 있어서도, 고비용인 유리제의 광학 소자보다도, 저비용으로 제조 가능한 플라스틱제의 광학 소자를 사용하는 것이 기대되고 있다.

[0007] 이와 관련, 종래의 광학 소자용 수지 재료로서 사용되어 온 열가소성 수지는 비교적 낮은 온도에서 연화, 용융하기 때문에 가공성은 양호하지만, 성형된 광학 소자는 열에 의해 변형되기 쉽다는 결점을 갖는다. 광학 소자

를 조립한 전자 부품을 땀납 리플로우 처리에 의해 기관에 실장하는 경우는 광학 소자 자체도 260℃ 정도의 가열 조건에 노출되게 되지만, 내열성이 낮은 열가소성 수지로 이루어지는 광학 소자에서는 형상 열화를 일으켜 문제가 된다.

[0008] 따라서, 본 발명자들은, 리플로우 처리로 제조되는 촬상 소자에 사용되는 광학 소자의 그 밖의 플라스틱 재료로서 에폭시계 수지(하기 특허 문헌 2,3 참조)나 실리콘계 수지(하기 특허 문헌 4 참조)와 같은 열경화성 수지의 사용을 검토하였다. 열경화성 수지는, 경화 전에는 액상이거나 또는 유동성을 나타내고, 가열에 의해 경화하는 수지 재료이며, 열가소성 수지와 마찬가지로 가공성은 양호하다. 경화 후에는 열가소성 수지와 같이 과열에 의해 용융하기 어렵기 때문에 열에 의한 변형도 작다.

[0009] 특허 문헌 1 : 일본 특허 공개 제2001-24320호 공보

[0010] 특허 문헌 2 : 일본 특허 공개 평11-74420호 공보

[0011] 특허 문헌 3 : 일본 특허 공개 제2004-307011호 공보

[0012] 특허 문헌 4 : 일본 특허 공개 제2004-186168호 공보

발명의 상세한 설명

[0013] <발명의 개시>

[0014] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0015] 그러나, 상기 특허 문헌 2 내지 4에서 개시되어 있는 바와 같은 열경화성 수지를 사용해도, 성형시의 압력(사출압)이 낮은 경우에는, 금형으로의 수지 재료의 충전량이 부족한 결과, 성형되는 광학 소자가 수지 밀도가 낮아지게 되어, 리플로우 처리에 의해 변형을 일으키는 것을 알았다. 한편, 단순히 성형시의 압력을 높게 해도, 금형으로부터 수지 재료가 누설되는 결과, 역시 성형시에 충분한 압력을 가할 수 없어, 리플로우 처리에 의해 변형을 일으키는 것을 알았다. 또한, 금형으로부터 수지 재료가 누설되는 것을 방지하기 위해 수지 재료의 점도를 지나치게 높게 하면, 수지 재료의 유동성이 낮아지는 결과, 내부에 왜곡을 남긴 채 수지 재료가 경화하게 되어, 이 왜곡이 리플로우 처리에 의해 해소되어 변형을 일으키는 경우가 있는 것을 알았다. 이와 같은 변형은 통상 열경화성 수지가 사용되는 접촉제로서의 용도나 박막 코트 등의 분야에서는 문제가 되는 일은 없지만, 광픽업 장치용의 광학 소자나, 촬상 장치용의 광학 소자 등의 정밀 기기에 사용되는 광학 소자로서 사용하는 경우 문제가 된다.

[0016] 따라서, 본 발명의 주된 목적은, 리플로우 처리에 의한 광학 소자의 변형을 방지할 수 있는 촬상 장치의 제조 방법을 제공하는 것에 있고, 본 발명의 다른 목적은, 당해 제조 방법에 의해 얻어지는 촬상 장치와, 당해 제조 방법에 적절히 사용되는 광학 소자를 제공하는 것에 있다.

[0017] <과제를 해결하기 위한 수단>

[0018] 본 발명의 일 형태에 따르면,

[0019] 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료를 경화시켜 광학 소자를 성형하는 공정,

[0020] 상기 광학 소자를 전자 부품과 함께 기관 상에 적재하는 공정, 및

[0021] 상기 광학 소자와 상기 전자 부품과 상기 기관을 리플로우 처리에 제공하여 상기 광학 소자와 상기 전자 부품을 상기 기관에 실장하는 공정을 갖는 촬상 장치의 제조 방법이 제공된다.

[0022] 바람직하게는, 본 발명의 다른 형태에 따르면, 상기 촬상 장치의 제조 방법에 의해 제조된 촬상 장치가 제공된다.

[0023] 또한 본 발명의 다른 형태에 따르면,

[0024] 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료를 경화시켜 성형되고,

[0025] 전자 부품과 함께 기관 상에 적재된 상태에서 리플로우 처리에 제공되어 상기 전자 부품과 함께 상기 기관에 실장되는 촬상 장치의 제조 방법에 사용되는 광학 소자가 제공된다.

[0026] <발명의 효과>

[0027] 본 발명에 따르면, 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50mPas 이상의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료에 의해 광학 소자가 성형되므로, 성형시에 수지 재료에 높은 압력을 가해도, 금형으로부터 수지 재료가 누설되는 일이 없다. 따라서, 수지 밀도가 높은 광학 소자를 성형할 수 있기 때문에, 리플로우 처리에 의한 광학 소자의 변형을 방지할 수 있다.

[0028] 또한, 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50000mPas 이하의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료에 의해 광학 소자가 성형되므로, 내부에 왜곡을 남긴 채 수지 재료가 경화된 후, 이 왜곡이 리플로우 처리에 의해 해소되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 리플로우 처리에 의한 광학 소자의 변형을 보다 확실하게 방지할 수 있다. 열경화성 수지 재료의 점도는 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 80mPas 이상, 10000mPas 이하인 것이 더욱 바람직하다.

실시예

[0384] [실시예 1]

[0385] PPG사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「CR607」(상품명)에 아크릴올리고머계 증점제로서 듀폰사제 「엘바사이트」(상품명)를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 60mPas로 되도록 조정하였다.

[0386] [실시예 2]

[0387] PPG사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「CR607」(상품명)에 아크릴올리고머계 증점제로서 듀폰사제 「엘바사이트」(상품명)를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 80mPas로 되도록 조정하였다.

[0388] [실시예 3]

[0389] PPG사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「CR607」(상품명)에 아크릴올리고머계 증점제로서 듀폰사제 「엘바사이트」(상품명)를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 100mPas로 되도록 조정하였다.

[0390] [실시예 4]

[0391] 쇼와 덴코사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「DD201」(상품명)에 증점제로서 상술한 「엘바사이트」를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 4000mPas로 되도록 조정하였다.

[0392] [실시예 5]

[0393] 쇼와 덴코사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「DD201」(상품명)에 증점제로서 상술한 「엘바사이트」를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 9000mPas로 되도록 조정하였다.

[0394] [실시예 6]

[0395] 쇼와 덴코사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「DD201」(상품명)에 증점제로서 상술한 「엘바사이트」를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 12000mPas로 되도록 조정하였다.

[0396] [실시예 7]

[0397] 도레이 다우사제의 실리콘계 수지 조성물 「SR7010」(상품명)을 열경화성의 수지 재료로서 사용하여, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 이 수지 재료의 점도는 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 18000mPas이었다.

- [0398] [실시에 8]
- [0399] 신에쓰 가가꾸사제의 실리콘계 열경화성 수지 조성물 「LPS402」(상품명)를 열경화성의 수지 재료로서 사용하여, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 이 수지 재료의 점도는 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 45000mPas이었다.
- [0400] [비교예 1]
- [0401] PPG사제의 알릴에스테르계 수지 조성물 「CR607」(상품명)을 열경화성의 수지 재료로서 사용하여, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 이 수지 재료의 점도는 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 30mPas이었다.
- [0402] [비교예 2]
- [0403] 신에쓰 가가꾸사제의 실리콘계 수지 조성물 「LPS402」(상품명)에 증점제로서 흙드 실리카(fumed silica)를 첨가하여 열경화성의 수지 재료를 생성하고, 사출압 50MPa로 금형 내에 사출하고 160℃에서 5분간 가열하여 성형을 행하였다. 또한, 증점제의 첨가량은, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 60000mPas로 되도록 조정하였다.
- [0404] [변형의 평가]
- [0405] 이상의 실시예 1 내지 8 및 비교예 1, 2의 각 성형체를 리플로우 처리에 제공하는 동시에, 리플로우 처리 전후에 있어서의 면 형상 변화를 3차원 측정기(UA3P, 마쯔시마 텡끼 산교제)에 의해 측정하여 평가하였다. 결과를 하기의 표 1에 나타낸다. 또한, 표 중의 표기는 이하의 기준에 따르고 있다. 또한, 리플로우 처리의 조건은 도 4(상부 실선부)에 나타낸 바와 같이 하였다. 구체적으로는 도 4에 있어서, 「평균 램프 업 속도(T_{smax} 로부터 T_p 까지의 속도)」를 최대 3℃/초로 하고, 「예비 가열 최소 온도(T_{smin})」를 150℃로 하고, 「예비 가열 최대 온도(T_{smax})」를 200℃로 하고, 「예비 가열 시간(t_{smin} 으로부터 t_{smax} 까지의 시간)」을 60 내지 180초로 하고, 「유지 온도(T_L)」를 217℃로 하고, 「유지 시간(t_L)」을 60 내지 150초로 하고, 「피크 온도(T_p)」를 260℃로 하고, 「피크 시간(t_p)」을 20 내지 40초로 하고, 「램프 다운 속도」를 최대 6℃/초로 하고, 「25℃로부터 피크 온도까지의 시간」을 최대 8분으로 하였다.

표 1

시료	수지 재료	점도 (mPas)	리플로우 처리 전후의 변형
실시예(1)	PPG「CR607」+증점제	60	○
실시예(2)	PPG「CR607」+증점제	80	◎
실시예(3)	PPG「CR607」+증점제	100	◎
실시예(4)	쇼와 덴코「DD201」+증점제	4000	◎
실시예(5)	쇼와 덴코「DD201」+증점제	9000	◎
실시예(6)	쇼와 덴코「DD201」+증점제	12000	◎
실시예(7)	도레이 다후 「SR7010」	18000	○
실시예(8)	신에쓰 가가꾸 「LPS402」	45000	○
비교예(1)	PPG「CR607」	30	×
비교예(2)	신에쓰 가가꾸 「LPS402」+증점제	60000	×

- [0406]
- [0407] ◎ : 형상차(면 형상 변화)가 200nm 미만이다.
- [0408] ○ : 형상차(면 형상 변화)가 200nm 이상 500nm 미만이다.
- [0409] × : 형상차(면 형상 변화)가 500nm 이상이다.

- [0410] [정리]
- [0411] 이상으로부터, 실시예 1 내지 8에 관한 수지 재료는 리플로우 처리에 의해서도 변형되기 어려운 것을 알 수 있고, 당해 수지 재료로 구성된 광학 소자가 전자 부품과 함께 기관에 실장되는 촬상 장치를 제조하는데 유용한 것을 알았다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시 형태에서 사용되는 촬상 장치의 개략 사시도.

- [0030] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시 형태에서 사용되는 촬상 장치의 일부를 확대한 개략적인 단면도.
- [0031] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서의 촬상 장치의 제조 방법을 개략적으로 설명하기 위한 도면.
- [0032] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서의 리플로우 조건(리플로우 프로파일)의 개략을 도시하는 도면.
- [0033] [부호의 설명]
- [0034] 100 : 촬상 장치
- [0035] 1 : 회로 기판
- [0036] 2 : 카메라 모듈
- [0037] 3 : 커버 케이스
- [0038] 4 : 촬상용 개구
- [0039] 5 : 기관 모듈
- [0040] 6 : 렌즈 모듈
- [0041] 10 : 서브 기판
- [0042] 10a : 장착 구멍
- [0043] 11 : CCD 이미지 센서
- [0044] 12 : 밀봉 수지
- [0045] 15 : 렌즈 케이스
- [0046] 15a : 홀더부
- [0047] 15b : 장착부
- [0048] 16 : 렌즈
- [0049] 17 : 칼라 부재
- [0050] 18 : 땀납
- [0051] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0052] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0053] [1] 촬상 장치
- [0054] 본 실시 형태에 관한 촬상 장치(100)는, 도 1에 도시한 바와 같이, 휴대 전화 등의 이동 정보 단말 기기의 전자 회로를 구성하는 전자 부품이 실장되는 회로 기판(1)을 갖고 있고, 회로 기판(1)에는 카메라 모듈(2)이 실장되어 있다. 카메라 모듈(2)은 CCD 이미지 센서와 렌즈를 조합한 소형의 기관 실장용 카메라이며, 전자 부품이 실장된 회로 기판(1)을 커버 케이스(3) 내에 조립한 완성 상태에서는, 커버 케이스(3)에 형성된 촬상용 개구(4)를 통해 촬상 대상의 화상 도입을 할 수 있도록 되어 있다. 또한, 도 1에서는, 카메라 모듈(2) 이외의 전자 부품의 도시를 생략하고 있다.
- [0055] 도 2에 도시한 바와 같이, 카메라 모듈(2)은 기관 모듈(5)[도 3의 (a) 참조]과 렌즈 모듈(6)[도 3의 (c) 참조]로 구성되고, 기관 모듈(5)을 회로 기판(1)에 실장함으로써 카메라 모듈(2) 전체가 회로 기판(1)에 실장된다. 기관 모듈(5)은 촬상용의 수광 소자인 CCD 이미지 센서(11)를 서브 기판(10) 상에 실장한 수광 모듈이며, CCD 이미지 센서(11) 상면은 밀봉 수지(12)로 밀봉되어 있다.
- [0056] CCD 이미지 센서(11)의 상면에는, 광전 변환을 행하는 화소가 다수 격자 형상으로 배열된 수광부(도시 생략)가 형성되어 있고, 이 수광부에 광학 화상을 결상시킴으로써 각 화소에 축전된 전하를 화상 신호로서 출력한다. 서브 기판(10)은 무연의 땀납(18)에 의해 회로 기판(1)에 실장되고, 이에 의해 서브 기판(10)이 회로 기판(1)에 고정됨과 함께, 서브 기판(10)의 접속용 전극(도시 생략)과 회로 기판(1) 상면의 회로 전극(도시 생략)이 전기적으로 접속된다.

[0057] 렌즈 모듈(6)은 렌즈(16)를 지지하는 렌즈 케이스(15)를 구비하고 있다. 렌즈 케이스(15)의 상부에는 렌즈(16)가 유지되어 있고, 렌즈 케이스(15)의 상부는 렌즈(16)를 유지하는 홀더부(15a)로 되어 있다. 렌즈 케이스(15)의 하부는 서브 기관(10)에 형성된 장착 구멍(10a) 내에 삽입 통과되어 렌즈 모듈(6)을 서브 기관(10)에 고정하는 장착부(15b)로 되어 있다. 이 고정에는, 장착부(15b)를 장착 구멍(10a)에 압입하여 고정하는 방법이나, 접착제에 의해 접착하는 방법 등이 이용된다.

[0058] [2] 렌즈

[0059] 렌즈(16)는, 피사체로부터의 반사광을 CCD 이미지 센서(11)의 수광부 상에 결상하기 위한 것이다.

[0060] [3] 렌즈의 수지 재료

[0061] 렌즈(16)는 특정의 열경화성 수지 재료(이하, 단순히 「수지 재료」라 함)로 구성되어 있고, 당해 수지 재료는 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas로 되어 있음과 함께, 열팽창계수가 특히 문헌 2, 3에서 개시되어 있는 바와 같은 에폭시계 수지와 동등한 정도로 되어 있다.

[0062] 구체적으로는, 렌즈(16)를 구성하는 수지 재료는, 알릴에스테르계 수지 조성물, (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트계 수지 조성물, 우레탄(메트)아크릴레이트계 수지 조성물, 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 조성물, 에폭시계 수지 조성물 또는 실리콘계 수지 조성물 등의 어느 하나를 주성분으로서 함유하고 있다.

[0063] [3.1] 수지 조성물

[0064] [3.1.1] 알릴에스테르계 수지 조성물

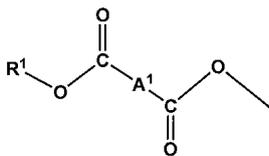
[0065] 알릴에스테르계 수지 조성물로서는, 이하의 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (VI) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0066] [3.1.1.1] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I)

[0067] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I)이라 함은, 하기에 나타내는 성분 (α)를 필수 성분으로 하는 조성물이며, 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 25℃에서의 굴절률이 1.58 이상이고, 또한 23℃에서의 비중이 1.40 이하인 것이다.

[0068] 성분 (α) : 화학식 1로 나타내어지는 기의 적어도 1종 이상을 말단기로서 갖고, 하기 화학식 2로 나타내어지는 기를 반복 단위로서 갖는 화합물

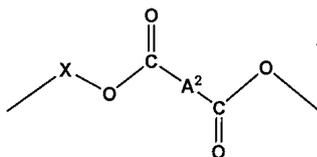
화학식 1



[0069]

[0070] 식 중 R¹은 각각 독립적으로 알릴기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타내고, A¹은 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도된 유기 잔기를 나타낸다.

화학식 2



[0071]

[0072] 식 중 A²는 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도된 유기 잔기를 나타내고, X는 각각 독립적인 유기 잔기이고 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기를 나타낸다. 단, X는 에스테르 결합에 의해, 또한 상기 화학식 1을 말단기로 하고, 상기 화학식 2를 반복 단위로 하는 분지 구조를 가질 수 있다.

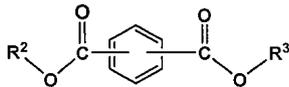
[0073] [3.1.1.2] 알릴에스테르계 수지 조성물 (II)

[0074] 알릴에스테르계 수지 조성물 (II)이라 함은, 하기에 나타내는 성분 (α)를 전체 경화성 성분 10질량% 내지 60질량%, 하기에 나타내는 성분 (β)를 전체 경화성 성분 10질량% 내지 90질량%만 함유하는 조성물이며, 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 25℃에서의 굴절률이 1.58 이상이고, 또한 23℃에서의 비중이 1.40 이하인 것이다.

[0075] 성분 (α) : 화학식 1로 나타내어지는 기의 적어도 1종 이상을 말단기로서 갖고, 화학식 2로 나타내어지는 기를 반복 단위로서 갖는 화합물

[0076] 성분 (β) : 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 화합물

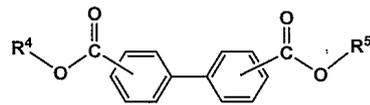
화학식 3



[0077]

[0078] 식 중 R² 및 R³은 각각 독립적으로 알릴기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

화학식 4



[0079]

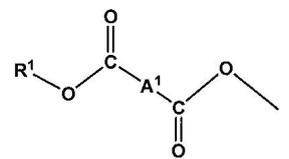
[0080] 식 중 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 알릴기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0081] [3.1.1.3] 알릴에스테르계 수지 조성물 (III)

[0082] 알릴에스테르계 수지 조성물 (III)이라 함은, 하기에 나타내는 성분 (α)를 전체 경화성 성분 10질량% 내지 60질량%, 성분 (β)를 전체 경화성 성분 10질량% 내지 90질량%, 성분 (γ)를 전체 경화성 성분 0질량% 내지 20질량%만 함유하는 조성물이며, 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 25℃에서의 굴절률이 1.58 이상이고, 또한 23℃에서의 비중이 1.40 이하인 것이다.

[0083] 성분 (α) : 화학식 1로 나타내어지는 기의 적어도 1종 이상을 말단기로서 갖고, 화학식 2로 나타내어지는 기를 반복 단위로서 갖는 화합물

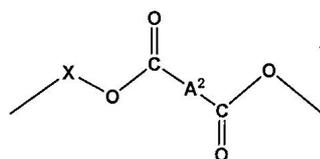
[0084] <화학식 1>



[0085]

[0086] 식 중 R¹은 각각 독립적으로 알릴기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타내고, A¹은 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도된 유기 잔기를 나타낸다.

[0087] <화학식 2>



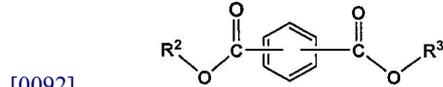
[0088]

[0089] 식 중 A²는 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도된 유기 잔기를 나타내고, X는

각각 독립적인 유기 잔기이고, 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기를 나타낸다. 단, X는 에스테르 결합에 의해, 또한 상기 화학식 1을 말단기로 하고, 상기 화학식 2를 반복 단위로 하는 분자 구조를 가질 수 있다.

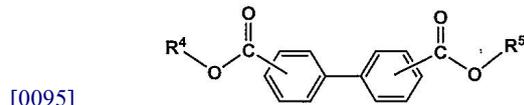
[0090] 성분 (β) : 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 화합물

[0091] <화학식 3>



[0093] 식 중 R² 및 R³은 각각 독립적으로 알킬기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0094] <화학식 4>



[0096] 식 중 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 알킬기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0097] 성분 (γ) : 디벤질말레이트, 디페닐말레이트, 디벤질푸마레이트, 디페닐푸마레이트, 2-페닐벤조산(메트)알릴, 3-페닐벤조산(메트)알릴, 4-페닐벤조산(메트)알릴, α-나프토산(메트)알릴, β-나프토산(메트)알릴, o-클로로벤조산(메트)알릴, m-클로로벤조산(메트)알릴, p-클로로벤조산(메트)알릴, 2,6-디클로로벤조산(메트)알릴, 2,4-디클로로벤조산(메트)알릴, o-브로모벤조산(메트)알릴, m-브로모벤조산(메트)알릴, p-브로모벤조산(메트)알릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물

[0098] 또한, 본 명세서에 기재된 「전체 경화성 성분」이라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III) 중 어느 하나에 포함되는 중합성 성분의 총량을 의미한다.

[0099] 화학식 1에 있어서, R¹은 각각 독립적으로 알킬기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, 화학식 1에 있어서, A¹은 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기를 나타낸다. 또한, 화학식 2에 있어서 A²는 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기를 나타낸다. 또한, 화학식 2에 있어서, X는 각각 독립적인 유기 잔기이고 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기를 나타낸다.

[0100] 여기서 말하는 「R¹은 각각 독립적으로」라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 화학식 1로 나타내어지는 말단기 중 R¹로 나타내어지는 부분의 전부가 알킬기여도 되고, 메탈릴기여도 되며, 또한 일부가 알킬기이고 그 밖의 일부가 메탈릴기여도 됨을 의미한다.

[0101] 화학식 1 중의 A¹ 및 화학식 2 중 A²는 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기를 나타낸다. 여기서 말하는 「2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물」로서는, 이하에 기재하는 화합물을 예시할 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 숙신산 혹은 그의 산 무수물, 글루타르산 혹은 그의 산 무수물, 아디프산, 말론산 혹은 그의 산 무수물, 2-메틸숙신산 혹은 그의 산 무수물 등의 지방족 디카르복실산 혹은 그의 무수물, 1,4-시클로hex산 디카르복실산, 1,3-시클로hex산 디카르복실산, 1,2-시클로hex산 디카르복실산 혹은 그의 산 무수물, 4-메틸시클로hex산-1,2-디카르복실산 혹은 그의 산 무수물 등의 지환식 구조를 갖는 디카르복실산 혹은 그의 무수물, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 혹은 그의 무수물, 비페닐-2,2'-디카르복실산(이하, 「디펜산」이라고도 기재함) 혹은 그의 무수물, 비페닐-3,3'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 혹은 그의 무수물을 들 수 있다.

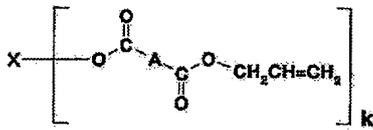
[0103] 상기 중에서는, 화합물의 고굴절률의 유지의 면에서, 특히 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 혹은 그의 무수물, 비페닐-2,2'-디카르복실산 혹은 그의 무수물, 비페닐-3,3'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 혹은 그의 무수물이 바람직하고, 또한 바람직한 것은 이소프탈산, 비페닐-2,2'-디카르복실산

혹은 그의 무수물이다.

[0104] 또한, 여기서 말하는 「A¹은 각각 독립적으로」 또는 「A²는 각각 독립적으로」라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α) 중의 화학식 1로 나타내어지는 말단기 중의 A¹로 나타내어지는 부분 및 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α) 중의 화학식 2로 나타내어지는 반복 단위의 A²로 나타내어지는 부분(이하, 「A¹」 및 「A²」를 통합하여 「A」로 표현함)의 전부가 동일 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기여도 되고, 전부가 상이한 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기여도 되며, 또한 일부가 동일 구조를 갖는 2가의 카르복실산으로부터 유도되는 유기 잔기이고 그 밖의 일부가 상이한 구조의 구조를 갖는 2가의 카르복실산으로부터 유도되는 유기 잔기여도 됨을 의미한다.

[0105] 즉, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)의 일례인 하기 화학식 (16)에 있어서는, 그 구조 중에 포함되는 k개의 A의 각각이 독립적인 것을 의미한다.

화학식 (16)

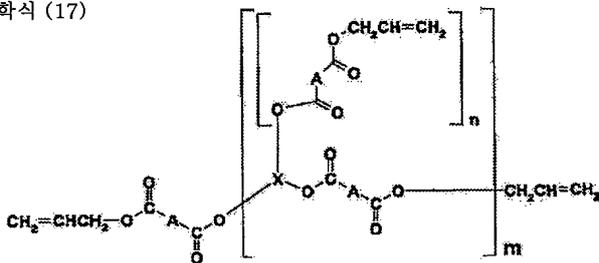


[0106] 화학식 (16)에 있어서, A는 각각 독립적으로 2가의 카르복실산으로부터 유도되는 유기 잔기를 나타내고, k는 2 이상의 정수를 나타낸다. 또한, X는 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 나타낸다.

[0108] 예를 들어, 화학식 (16)에 있어서의 k개의 A는, 모두 상이한 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기(즉, k종류의 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기가 1개씩)여도 되고, 모두 동일한 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기(즉, 1종류의 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기가 k개)여도 되며, 혹은 k개의 A 중 어느 정도는 동일한 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기이고, 그 밖의 어느 정도는 다른 종류의 구조를 갖는 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기 등의 혼합 구조여도 조금도 지장없다.

[0109] 또한, 여기서 말하는 「X는 각각 독립적인 유기 잔기이고」라 함은, 화학식 2로 나타내어지는 반복 단위의 일례인 하기 화학식 (17)에 있어서는, 그 반복 구조 중에 포함되는 m개의 X의 각각이 독립적인 유기 잔기인 것을 의미한다.

화학식 (17)



[0110] 화학식 (17)에 있어서, X는 각각 독립적인 유기 잔기이고 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기를 나타내고, m은 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다. 또한, n은 0 또는 1 이상의 정수를 나타내고, A는 각각 독립적으로 2가의 카르복실산 혹은 그의 무수물로부터 유도되는 유기 잔기이다.

[0112] 예를 들어, 화학식 (17)에 있어서의 m개의 X는 모두 상이한 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기(즉, m 종류의 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기가 1개씩)여도 되고, 모두 동일한 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기(즉, 1종류의 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기가 m개)여도 되며, 혹은 m개의 X 중 어느 정도는 동일한 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기이고, 그 밖의 어느 정도는 다른 종류의 브

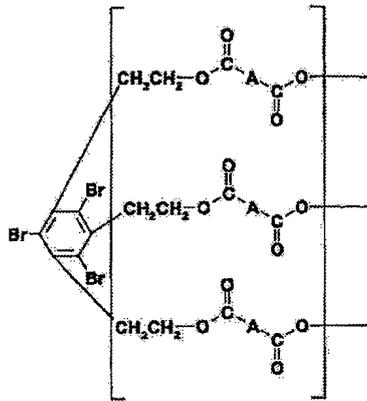
롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기 등의 혼합 구조여도 조금도 지장없다. 나아가, 그 혼합 구조도 전부가 완전히 랜덤이라도 일부는 반복해도 상관없다.

[0113] 또한, 「2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기」라 함은, 화학식 2로 나타내어지는 반복 단위의 일례인 화학식 (17)에 있어서는, 그 반복 구조 중에 포함되는 m개의 X 중의 일부 혹은 전부에 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기가 포함됨을 의미한다.

[0114] 예를 들어, 화학식 (17)에 있어서의 m개의 X는 모두 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기(즉, 적어도 1종 이상의 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기가 m개)여도 되고, m개의 X 중 어느 정도는 브롬 함유 화합물로부터 유도되는 유기 잔기이고, 그 밖의 어느 정도는 다른 종류의 화합물로부터 유도되는 유기 잔기 등의 혼합 구조여도 조금도 지장없다. 나아가, 그 혼합 구조도 전부가 완전히 랜덤이어도 되고 일부가 반복되어도 상관없다.

[0115] 또한, X는 에스테르 결합에 의해, 또한 화학식 1을 말단기로 하고, 화학식 2를 반복 단위로 하는 분지 구조를 가질 수 있다. 즉, 예를 들어 X에 3개의 브롬 함유 알코올의 일례인 2,4,6-트리브로모-1,3,5-트리(히드록시에틸)벤젠으로부터 유도된 유기 잔기가 존재하는 경우, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)는 하기 화학식 (18)로 나타내어지는 부분 구조를 가질 수 있다.

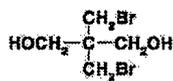
화학식 (18)



[0116] 물론 X는 각각 독립적인 유기 잔기이고 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기이다. 또한, A는 각각 독립적으로 2개의 카르복실산 혹은 그의 산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기이다.

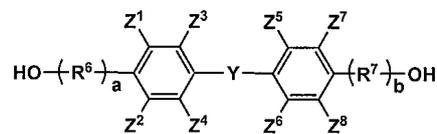
[0118] 화학식 2에 있어서의 X는 각각 독립적인 유기 잔기이고 또한 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물로부터 유도된 유기 잔기를 필수 성분으로 하는 1종 이상의 유기 잔기를 나타낸다. 여기서 말하는 「2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물」로서는, 이하와 같은 것이 있다. 단, 물론 이들의 구체에 한정되는 것은 아니다.

화학식 (19)



[0119] 또한, 하기 화학식 5 혹은 하기 화학식 6으로 나타내어지는 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물을 사용해도 된다.

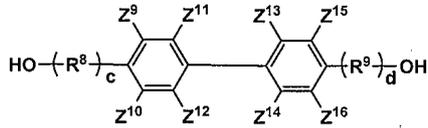
화학식 5



[0121] 식 중 R⁶은 각각 독립적으로 하기 화학식 (1) 내지 하기 화학식 (3)으로 나타내어지는 유기기로부터 선택되는

적어도 1종 이상을 나타내고, R⁷은 각각 독립적으로 하기 화학식 (4) 내지 하기 화학식 (6)으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. 또한, 식 중 a, b는 각각 독립적으로 0 혹은 1 내지 10의 정수를 나타내고, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶, Z⁷ 및 Z⁸은 각각 독립적으로 브롬, 염소 및 수소로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 치환기인 것을 나타내고 또한 Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶, Z⁷ 및 Z⁸ 중 적어도 1개가 브롬인 것을 나타낸다. 또한, 식 중 Y는 하기 화학식 (7) 혹은 하기 화학식 (8)로부터 선택되는 어느 하나의 유기를 나타낸다.

화학식 6

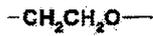


[0123]

식 중 R⁸은 각각 독립적으로 하기 화학식 (9) 내지 하기 화학식 (11)로 나타내어지는 유기기로부터 선택되는 적어도 1종 이상을 나타내고, R⁹은 각각 독립적으로 하기 화학식 (12) 내지 하기 화학식 (14)로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. 또한, 식 중 c, d는 각각 독립적으로 0 혹은 1 내지 10의 정수를 나타내고, Z⁹, Z¹⁰, Z¹¹, Z¹², Z¹³, Z¹⁴, Z¹⁵ 및 Z¹⁶은 각각 독립적으로 브롬, 염소 및 수소로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 치환기인 것을 나타내고 또한 Z⁹, Z¹⁰, Z¹¹, Z¹², Z¹³, Z¹⁴, Z¹⁵ 및 Z¹⁶ 중 적어도 1개가 브롬인 것을 나타낸다.

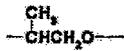
[0124]

화학식 (1)



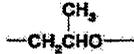
[0125]

화학식 (2)



[0126]

화학식 (3)



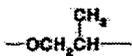
[0127]

화학식 (4)



[0128]

화학식 (5)



[0129]

화학식 (6)



[0130]

화학식 (7)



[0131]

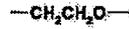
화학식 (8)

[0132]



화학식 (9)

[0133]



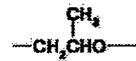
화학식 (10)

[0134]



화학식 (11)

[0135]



화학식 (12)

[0136]



화학식 (13)

[0137]



화학식 (14)

[0138]



[0139] 화학식 5 중 「R⁶은 각각 독립적으로」라 함은, a개의 R⁶의 전부가 동일 구조의 유기기를 갖고 있어도 되고, 전부가 상이한 구조의 유기기여도 되며, 또한 일부가 동일 구조의 유기기이고, 그 밖의 일부가 상이한 구조의 유기기여도 됨을 의미한다. 단, R⁶은 화학식 (1) 내지 화학식 (3)으로 나타내어지는 유기기 중에서 선택될 필요가 있다.

[0140] 또한, 화학식 5 중 「R⁷은 각각 독립적으로」라 함은, b개의 R⁷의 전부가 동일 구조의 유기기를 갖고 있어도 되고, 전부가 상이한 구조의 유기기여도 되며, 또한 일부가 동일 구조의 유기기이고, 그 밖의 일부가 상이한 구조의 유기기여도 됨을 의미한다. 단, R⁷은 화학식 (4) 내지 화학식 (6)으로 나타내어지는 유기기로부터 선택될 필요가 있다.

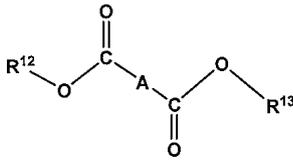
[0141] 또한, 화학식 5 중 a, b는 각각 독립적으로 0 혹은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0142] 또한, Y는 화학식 (7) 혹은 화학식 (8)로부터 선택되는 어느 하나의 유기기를 나타낸다.

[0143] 화학식 5로 나타내어지는 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물의 구체예로서는, 2,2-비스 [4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디브로모페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(2-히드록시프로폭시)-3,5-디브로모페닐] 프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판의 3mol 에틸렌옥시드 부가물, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판의 4mol 프로필렌옥시드 부가물, 2,2-비스 [4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디브로모페닐] 메탄, 2,2-비스 [4-(2-히드록시프로폭시)-3,5-디브로모페닐] 메탄, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)메탄의 3mol 에틸렌옥시드 부가물, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)메탄의 4mol 프로필렌옥시드 부가물 등을 들 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

- [0144] 상기한 브롬 함유 화합물 중에서는, 원료의 입수의 용이함으로부터, 2,2-비스 [4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디브로모페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(2-히드록시프로폭시)-3,5-디브로모페닐] 프로판이 바람직하게 사용된다. 보다 바람직하게는 2,2-비스 [4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디브로모페닐] 프로판이다.
- [0145] 화학식 6 중 「R⁸은 각각 독립적으로」라 함은, c개의 R⁸의 전부가 동일 구조의 유기기를 갖고 있어도 되고, 전부가 상이한 구조의 유기기여도 되며, 또한 일부가 동일 구조의 유기기이고, 그 밖의 일부가 상이한 구조의 유기기여도 됨을 의미한다. 단, R⁸은 화학식 (9) 내지 화학식 (11)로 나타내어지는 유기기 중에서 선택될 필요가 있다.
- [0146] 또한, 화학식 6 중 「R⁹은 각각 독립적으로」라 함은, d개의 R⁹의 전부가 동일 구조의 유기기를 갖고 있어도 되고, 전부가 상이한 구조의 유기기여도 되며, 또한 일부가 동일 구조의 유기기이고, 그 밖의 일부가 상이한 구조의 유기기여도 됨을 의미한다. 단, R⁹은 화학식 (12) 내지 화학식 (14)로 나타내어지는 유기기로부터 선택될 필요가 있다.
- [0147] 또한, 화학식 6 중 c, d는 각각 독립적으로 0 혹은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.
- [0148] 화학식 6으로 나타내어지는 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물의 구체예로서는, 4,4'-비스(2-히드록시에톡시)-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐, 4,4'-비스(2-히드록시프로폭시)-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐의 에틸렌옥시드 3mol 부가물, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐의 프로필렌옥시드 3mol 부가물 등을 들 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 상기한 브롬 함유 화합물 중에서는, 4,4'-비스(2-히드록시에톡시)-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐, 4,4'-비스(2-히드록시프로폭시)-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐이 바람직하게 사용된다. 특히 바람직한 것은 4,4'-비스(2-히드록시에톡시)-3,3',5,5'-테트라브로모디페닐이다.
- [0150] 또한, 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물과 병용하여 다른 알코올을 사용할 수 있다. 그 구체예로서, 이하의 화합물을 들 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 1,4-디(히드록시메틸)벤젠, 1,3-디(히드록시메틸)벤젠, 1,2-디(히드록시메틸)벤젠, 비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 메탄, 1,1-비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 시클로hex산, 2,2-비스 [4-(2-히드록시에톡시)페닐] 프로판, 비스 [4-(2-히드록시프로폭시)페닐] 메탄, 1,1-비스 [4-(2-히드록시프로폭시)페닐] 시클로hex산, 2,2-비스 [4-(2-히드록시프로폭시)페닐] 프로판, 비스페놀 A 에틸렌옥시드 3mol 부가물, 비스페놀 F 에틸렌옥시드 4mol 부가물, 비스페놀 Z 에틸렌옥시드 3mol 부가물, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 1,3-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 1,2-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 4,4'-비스(2-히드록시에톡시)디페닐, 3,3'-비스(2-히드록시에톡시)디페닐, 2,2'-비스(2-히드록시에톡시)디페닐 등을 들 수 있다.
- [0152] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)의 반복 단위인 화학식 2로 나타내어지는 기의 반복 횟수에 특별히 제한은 없다. 다양한 반복 횟수를 갖는 재료를 혼합하여 사용해도 상관없다. 또한, 반복 횟수가 0인 화합물(즉, 하기 화학식 8로 나타내어지는 화합물)과 반복 횟수가 1 이상의 정수인 화합물을 병용하여 사용해도 조금도 문제없다. 단, 반복 횟수는 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0153] 또한, 본 명세서에서는, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)에는, 잔존하는 하기 화학식 8로 나타내어지는 화합물은 포함되지 않는 것이라 정의한다.
- [0154] 즉, 성분 (α)를 제조할 때의 원료로서 이소프탈산 디알릴을 사용하고, 이소프탈산 디알릴이 잔존한 경우에는, 잔존한 이소프탈산 디알릴은 성분 (α)에는 포함되지 않고, 알릴에스테르계 수지 조성물 (II), (III)의 필수 성분인 성분 (β)에 포함되는 것을 의미한다.
- [0155] 또한, 성분 (α)를 제조할 때의 원료로서 숙신산 디알릴을 사용하고, 숙신산 디알릴이 잔존한 경우에는, 잔존한 숙신산 디알릴은 성분 (α)와 성분 (β)의 어느 쪽에도 포함되지 않는 것을 의미한다.

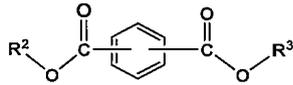
화학식 8



- [0156]
- [0157] 식 중 A는 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기를 나타내고, R¹², R¹³은 각각 독립적으로 알릴기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.
- [0158] 또한, 화학식 8 중 A는 2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물로부터 유도되는 유기 잔기를 나타낸다. 여기서 말하는 「2가의 카르복실산 혹은 카르복실산 무수물」로서는, 이하에 기재하는 화합물을 예시할 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0159] 숙신산 혹은 그의 산 무수물, 글루타르산 혹은 그의 산 무수물, 아디프산, 말론산 혹은 그의 산 무수물, 2-메틸숙신산 혹은 그의 산 무수물 등의 지방족 디카르복실산 혹은 그의 무수물, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산, 1,2-시클로헥산 디카르복실산 혹은 그의 산 무수물, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 혹은 그의 산 무수물 등의 지환식 구조를 갖는 디카르복실산 혹은 그의 무수물, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 혹은 그의 무수물, 비페닐-2,2'-디카르복실산 혹은 그의 무수물, 비페닐-3,3'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 혹은 그의 무수물을 들 수 있다.
- [0160] 상기 중에서는, 화합물의 고굴절률 유지의 면에서, 특히 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 혹은 그의 무수물, 비페닐-2,2'-디카르복실산 혹은 그의 무수물, 비페닐-3,3'-디카르복실산, 비페닐-4,4'-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 혹은 그의 무수물이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 이소프탈산, 비페닐-2,2'-디카르복실산 혹은 그의 무수물이다.
- [0161] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)의 반복 단위인 화학식 2로 나타내어지는 기의 반복 횟수는 통상 1 내지 30의 정수인 것이 바람직하다. 반복 횟수가 30을 초과한 화합물로만 이루어지는 성분 (α)를 플라스틱 렌즈용 조성물에 사용한 경우, 알릴기의 농도가 낮아지기 때문에, 경화시에 경화 지연을 일으키거나 화합물의 일부가 미경화로 잔존하여 경화물의 기계 특성 등의 물성 저하에 영향을 미칠 우려가 있거나, 또한 극단적인 점도 상승을 일으킬 가능성이 있는 점 등에서 바람직하지 않다. 바람직하게는 성분 (α) 중의 모든 화합물의 반복 횟수가 1 내지 30의 범위의 정수이고, 보다 바람직하게는 1 내지 20의 범위의 정수이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10의 범위의 정수이다.
- [0162] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)의 제조시에는, 그의 제조 조건에 따라서는 원료인 화학식 8로 나타내어지는 화합물이 잔존하는 일도 있지만, 화학식 8로 나타내어지는 화합물을 제거하지 않고, 그대로 플라스틱 렌즈용 조성물에 사용해도 전혀 지장없다. 그러나, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)에 사용하는 경우, 전체 경화성 성분에 대하여 화학식 8로 나타내어지는 화합물이 90질량%보다 많이 존재하는 것은, 브롬의 함유량이 지나치게 적어져, 경화물의 굴절률이 지나치게 작아지기 때문에 바람직하지 않다고는 말할 수 없다.
- [0163] 알릴에스테르계 수지 조성물 중의 성분 (α)의 배합량은 전체 경화성 성분에 대하여 10질량% 내지 60질량%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 15질량% 내지 50질량%이고, 특히 바람직하게는 20질량% 내지 45질량%이다.
- [0164] 알릴에스테르계 수지 조성물 중의 성분 (α)의 배합량이 전체 경화성 성분에 대하여 10질량% 미만인 것은, 플라스틱 렌즈용 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 굴절률을 1.58 이상으로 유지하고 또한 아베수(Abbe number)를 30 이상으로 유지하는 것이 곤란해져 바람직하지 않다고는 말할 수 없다. 또한, 알릴에스테르계 수지 조성물 중의 성분 (α)의 배합량이 전체 경화성 성분에 대하여 60질량%를 초과하는 경우에는, 조성물의 점도가 극단적으로 높아지고 또한 경화물의 비중이 1.40을 초과하게 될 가능성이 높으므로 바람직하지 않다고는 말할 수 없다.
- [0165] 또한, 알릴에스테르계 수지 조성물에는, 성분 (β)를 조성물의 점도를 조정하고 또한 경화물의 굴절률을 1.58 이상으로 유지하는 목적에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0166] <화학식 3>

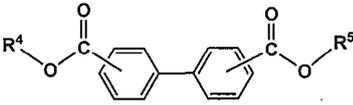
[0167]



[0168] 식 중 R² 및 R³은 각각 독립적으로 알킬기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0169] <화학식 4>

[0170]



[0171] 식 중 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 알킬기 또는 메탈릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0172] 화학식 3 및 화학식 4로 나타내어지는 화합물의 배합량은 사용하는 화합물의 종류에 따라라도 상이하지만, 전체 경화성 성분에 대하여 10질량% 내지 90질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 40질량% 내지 80질량%이고, 특히 바람직하게는 50질량% 내지 80질량%이다. 화학식 3 및 화학식 4로 나타내어지는 화합물의 배합량이 전체 경화성 성분에 대하여 10질량% 미만인 경우에는, 조성물의 점도가 극단적으로 높아져 바람직하지 않다고 말할 수 없다. 또한, 화학식 3 및 화학식 4로 나타내어지는 화합물의 배합량이 전체 경화성 성분에 대하여 90질량%를 초과하는 경우에는, 플라스틱 렌즈용 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 굴절률을 1.58 이상으로 유지하고 또한 아베수를 30 이상으로 유지하는 것이 곤란해져 바람직하지 않다고 말할 수 없다.

[0173] 또한, 본 명세서에 기재된 「아베수」라 함은, 광학 유리의 분산의 정도를 나타내는 양이며, 그의 상세한 것은 「물리학 사전-축쇄판-[물리 화학 사전 편집 위원회 편, (주) 바이푸간 발행] 1989년 11월 30일 초판 제3쇄」의 「아베수」의 항에 기재되어 있다.

[0174] 또한, 본 명세서에 기재된 아베수의 값은, 아타고사제 「아베 굴절계 1T」에 의해 측정된 것으로, 하기 식으로 나타내어지는 값이다.

[0175] 아베수(v_D)=(n_D-1)/(n_F-n_C)

[0176] 식 중 n_D , n_F 및 n_C 는 각각 프라운호퍼(Fraunhofer)의 d선(파장 578.6nm), F선(486.1nm) 및 C선(656.3nm)에 대한 25℃에서의 굴절률을 의미한다.

[0177] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)는, 예를 들어 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

[0178] 화학식 5로 나타내어지는 화합물의 적어도 1종을 일정한 비율로 사용하여, 이들 화합물과, 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물의 적어도 1종 이상을 필수 성분으로 하는 1종 이상의 브롬 함유 화합물을 촉매 존재하에서 에스테르 교환 반응시키는 공정에 의해 목적하는 화합물을 얻을 수 있다. 물론 이에 한정되는 것이 아니라, 필요에 따라서 정제 등의 공정이 들어가도 조금도 지장없다.

[0179] 상기 공정에서 사용하는 촉매로서는, 일반적으로 에스테르 교환 반응에 사용하는 것이 가능한 촉매이면 특별히 제한은 없다. 유기 금속 화합물이 특히 바람직하고, 구체적으로는 테트라이소프로폭시탄, 테트라부톡시탄, 디부틸주석옥시드, 디옥틸주석옥시드, 하프늄 아세틸아세토네이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 등을 들 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 디부틸주석옥시드, 디옥틸주석옥시드가 바람직하다.

[0180] 이 공정에 있어서의 반응 온도에는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 100℃ 내지 230℃의 범위, 보다 바람직하게는 120℃ 내지 200℃의 범위이다. 특히 용매를 사용한 경우는, 그 비점에 의해 제한을 받는 경우가 있다.

[0181] 또한, 이 공정에서는 통상 용매를 사용하는 일은 없지만, 필요에 따라서 용매를 사용할 수도 있다. 에스테르 교환 반응을 저해하는 일이 없으면, 사용하는 것이 가능한 용매로서는 특별히 제한은 없다. 구체적으로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산 등을 들 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 벤젠, 톨루엔이 바람직하다. 그러나, 전술한 바와 같이 용매를 사용하지 않고 실시하는 것도 가능하다.

[0182] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)의 필수 성분인 성분 (α)를 얻기 위해서는, 화학식 8로 나타내어지

는 화합물의 카르복실레이트의 총수가, 2개 이상의 수산기를 갖는 브롬 함유 화합물의 적어도 1종 이상을 필수 성분으로 하는 1종 이상의 브롬 함유 화합물의 수산기의 총수보다도 많게 할 필요가 있다. 상기 화학식 8로 나타내어지는 화합물의 카르복실레이트의 총수와 상기 브롬 함유 화합물의 수산기의 총수의 비율이 1/1에 지나치게 가까우면, 생성된 성분 (α)의 수 평균 분자량이 극단적으로 커져, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)에는 사용할 수 없게 된다. 상기 화학식 8로 나타내어지는 화합물의 카르복실레이트의 총수와 상기 브롬 함유 화합물의 수산기의 총수의 비율은 4/3 내지 10/1의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3/2 내지 8/1이고, 더욱 바람직하게는 2/1 내지 7/1의 범위이다.

[0183] 한편, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I), (II)에, 주로 상기 조성물의 점도 조제를 목적으로 하여, 성분 (α) 혹은 성분 (β)와 공중합 가능한 화합물을, 당해 알릴에스테르계 수지 조성물 (I), (II)에 포함되는 전체 경화성 성분으로 대하여 20질량%를 초과하지 않는 범위로 1종 이상 첨가할 수 있고, 또한 바람직하다.

[0184] 상기 화합물로서는, (메트)아크릴기, 비닐기, (메트)알릴기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다. 구체예로서는, 메틸 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐벤조에이트, 디페닐말레이트, 디벤질말레이트, 디부틸말레이트, 디메톡시에틸말레이트, 디페닐푸마레이트, 디벤질푸마레이트, 디부틸 푸마레이트, 디메톡시에틸푸마레이트 등을 들 수 있다.

[0185] 또한, 본 명세서에 기재된 「(메트)아크릴」이라 함은, 아크릴 및 메타크릴을 의미한다. 또한, 본 명세서에 기재된 「(메트)아크릴레이트」라 함은, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.

[0186] 또한 (메트)알릴기를 갖는 단량체로서는, α-나프토산(메트)알릴, β-나프토산(메트)알릴, 2-페닐벤조산(메트)알릴, 3-페닐벤조산(메트)알릴, 4-페닐벤조산(메트)알릴, 벤조산(메트)알릴, o-클로로벤조산(메트)알릴, m-클로로벤조산(메트)알릴, p-클로로벤조산(메트)알릴, 2,6-디클로로벤조산(메트)알릴, 2,4-디클로로벤조산(메트)알릴, 2,4,6-트리클로로벤조산(메트)알릴, o-브로모벤조산(메트)알릴, m-브로모벤조산(메트)알릴, p-브로모벤조산(메트)알릴, 2,6-디브로모벤조산(메트)알릴, 2,4-디브로모벤조산(메트)알릴, 2,4,6-트리브로모벤조산(메트)알릴, 1,4-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴, 1,3-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴, 1,2-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴, 4-시클로헥산-1,2-디카르복실산디(메트)알릴, 1-시클로헥센-1,2-디카르복실산디(메트)알릴, 3-메틸-1,2-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴, 4-메틸-1,2-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴, 엔딕산(Endic acid)디(메트)알릴, 클로렌딕산(Chlorendic acid)디(메트)알릴, 3,6-메틸렌-1,2-시클로헥산 디카르복실산디(메트)알릴 등을 들 수 있다. 또한, PPG사제 상품명 CR-39로 대표되는 폴리에틸렌글리콜비스((메트)알릴카르보네이트) 수지를 들 수 있다. 물론 이들의 구체예에 한정되는 것이 아니라, 경화하여 얻어지는 플라스틱 렌즈의 물성을 손상시키지 않는 범위이면, 그 밖의 단량체 등의 사용도 가능하다.

[0187] 상기한 성분 (α) 혹은 성분 (β)와 공중합 가능한 화합물 중에서, 비중을 작게 하고 또한 경화물의 고굴절률을 유지하는 것의 균형을 고려하면, 바람직한 것으로서는, 디벤질말레이트, 디페닐말레이트, 디벤질푸마레이트, 디페닐푸마레이트, 2-페닐벤조산(메트)알릴, 3-페닐벤조산(메트)알릴, 4-페닐벤조산(메트)알릴, α-나프토산(메트)알릴, β-나프토산(메트)알릴, o-클로로벤조산(메트)알릴, m-클로로벤조산(메트)알릴, p-클로로벤조산(메트)알릴, 2,6-디클로로벤조산(메트)알릴, 2,4-디클로로벤조산(메트)알릴, o-브로모벤조산(메트)알릴, m-브로모벤조산(메트)알릴, p-브로모벤조산(메트)알릴을 들 수 있고, 특히 바람직한 것으로서는, 디벤질말레이트, 디페닐말레이트, 디벤질푸마레이트, 디페닐말레이트, 2-페닐벤조산(메트)알릴, 3-페닐벤조산(메트)알릴, 4-페닐벤조산(메트)알릴, α-나프토산(메트)알릴, β-나프토산(메트)알릴을 들 수 있다.

[0188] 또한, 본 명세서에 기재된 「(메트)알릴」이라 함은, 알릴 및 메탈릴을 의미한다.

[0189] 또한, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)은, 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 25℃에서의 굴절률(n_D)이 1.58 이상이어야만 한다. 바람직하게는 1.585 이상의 굴절률이다. 경화물의 25℃에서의 굴절률(n_D)이 1.58 미만인 경우에는, 목적하는 고굴절 렌즈를 취득할 수 없다.

[0190] 본 명세서에 기재된 「굴절률」이라 함은, 진공 중의 광의 속도 c와 매질 중의 위상 속도 v의 비 c/v이고, 상세한 것은 「물리학 사전-측쇄판-(물리 화학 사전 편집 위원회 편, (주) 바이푸간 발행) 1989년 11월 30일 초판 제3쇄」의 「굴절률」의 항에 기재되어 있다.

[0191] 또한, 본 명세서에 기재된 굴절률의 값은, 프라운호퍼의 d선(파장 587.6nm)에 대한 굴절률이며, 아타고사제 「아베 굴절계 1T」를 사용하여 25℃에서 측정된 값이다. 또한, 아타고사제 「아베 굴절계 1T」의 굴절률의 측정 원

리는 전반사의 임계각을 측정하는 방법이며, 그 상세한 것은 「물리학 사전-측쇄판-(물리 화학 사전 편집 위원회 편, (주) 바이푸간 발행) 1989년 11월 30일 초판 제3쇄」의 「굴절계」의 항의 「(1) 전반사의 임계각을 측정하는 방법」의 부분에 기재되어 있다.

[0192] 또한, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III)은, 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 23℃에서의 비중이 1.40 이하이어야만 한다. 더욱 바람직하게는 1.39 이하이다. 상기 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 23℃에서의 비중이 1.40보다 큰 경우에는, 목적하는 경량의 플라스틱 렌즈를 얻을 수 없다.

[0193] 본 명세서에 기재된 「비중」이라 함은, 물질의 질량과, 그 물질과 동일 체적의 표준 물질(4℃, 표준 대기압에 있어서의 물)의 질량과의 비이며, 상세한 것은 「물리학 사전-측쇄판-(물리 화학 사전 편집 위원회 편, (주) 바이푸간 발행) 1989년 11월 30일 초판 제3쇄」의 「비중」의 항에 기재되어 있다.

[0194] 또한, 본 명세서에 기재된 경화물의 비중의 값은, JIS K7112의 부침법(浮沈法)(측정 온도 23℃)에 의해 측정된 값이다.

[0195] [3.1.1.4] 알릴에스테르계 수지 조성물 (IV)

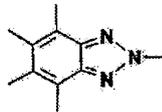
[0196] 알릴에스테르계 수지 조성물 (IV)라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (III) 중 어느 하나의 전체 경화성 성분 100질량부에 대하여, 자외선 흡수제 및/또는 광 안정제를 0.01질량부 내지 2질량부 함유하는 것이다.

[0197] 알릴에스테르계 수지 조성물 (IV)에는, 내후성을 향상시키는 목적에서 자외선 흡수제나 광 안정제를 사용한다. 자외선 흡수제나 광 안정제로서는, 조성물 중의 배합할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 이하에 나타내는 화합물을 들 수 있다. 단, 물론 이들의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0198] 또한, 본 명세서에 기재된 「자외선 흡수제」라 함은, 태양광선 및 형광등 등의 광에너지를 흡수하여 열에너지 등으로 변환하는 재료를 의미한다. 또한, 본 명세서에 기재된 「광 안정제」라 함은, 광 산화 열화에서 생성되는 라디칼을 포착하는 재료를 의미한다.

[0199] 우선, 자외선 흡수제의 구체예로서는, 하기 화학식 (15)로 나타내어지는 벤조트리아졸 구조 단위를 갖는 화합물을 들 수 있다.

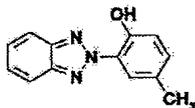
화학식 (15)



[0200]

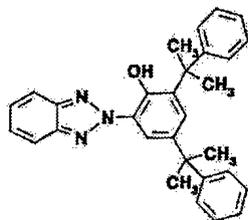
[0201] 상기 구조 단위를 갖는 화합물의 구체예로서는, 하기 화학식 (20) 내지 하기 화학식 (35)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

화학식 (20)



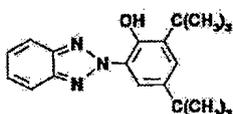
[0202]

화학식 (21)



[0203]

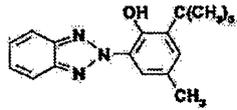
화학식 (22)



[0204]

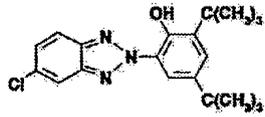
화학식 (23)

[0205]



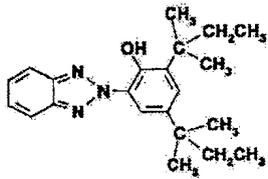
화학식 (24)

[0206]



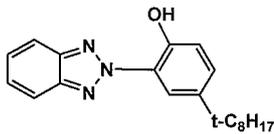
화학식 (25)

[0207]



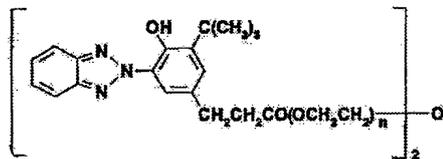
화학식 (26)

[0208]



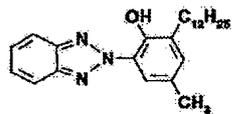
화학식 (27)

[0209]



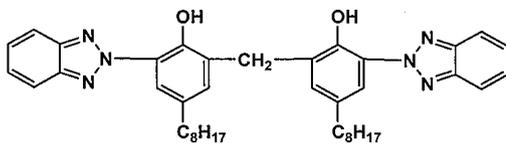
화학식 (28)

[0210]



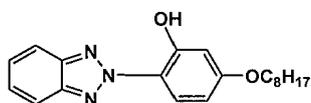
화학식 (29)

[0211]



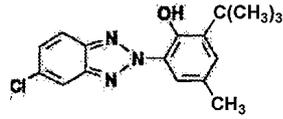
화학식 (30)

[0212]



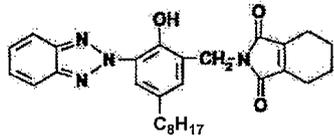
화학식 (31)

[0213]



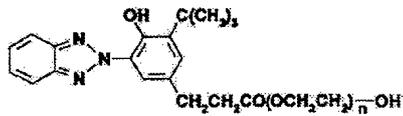
화학식 (32)

[0214]



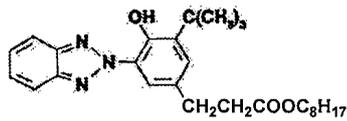
화학식 (33)

[0215]



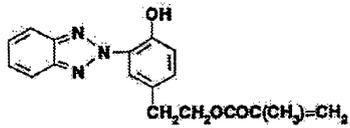
화학식 (34)

[0216]



화학식 (35)

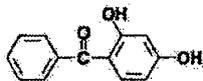
[0217]



[0218] 또한, 벤조페논계 자외선 흡수제의 구체예로서는, 하기 화학식 (36) 내지 하기 화학식 (40)의 화합물을 들 수 있다.

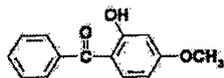
화학식 (36)

[0219]



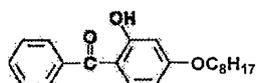
화학식 (37)

[0220]



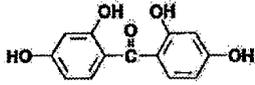
화학식 (38)

[0221]



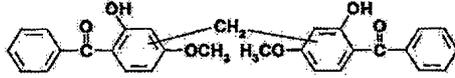
화학식 (39)

[0222]



화학식 (40)

[0223]

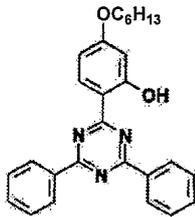


[0224]

또한, 하기 화학식 (41)과 같은 트리아진계 자외선 흡수제나 하기 화학식 (42)와 같은 옥살산 아닐리드계 자외선 흡수제를 사용할 수도 있다.

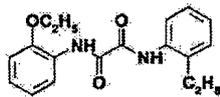
화학식 (41)

[0225]



화학식 (42)

[0226]

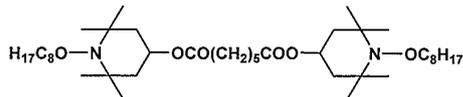


[0227]

광 안정제의 구체예로서, 하기 화학식 (43) 내지 하기 화학식 (50), 하기 화학식 (52) 및 하기 화학식 (54) 내지 하기 화학식 (57)로 나타내어진 바와 같은 헥사드 아민계 광 안정제(이하, 「HALS」라 약칭함)를 들 수 있다.

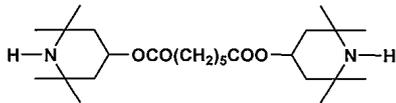
화학식 (43)

[0228]



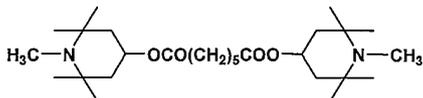
화학식 (44)

[0229]



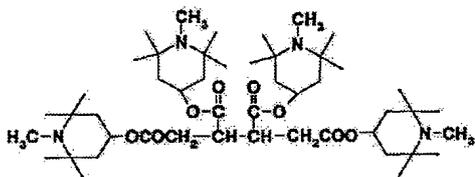
화학식 (45)

[0230]

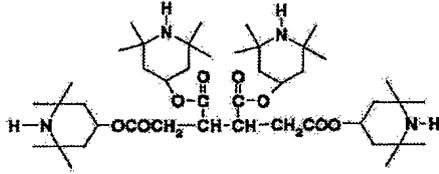


화학식 (46)

[0231]

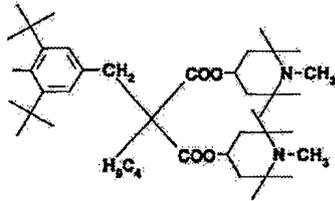


화학식 (47)



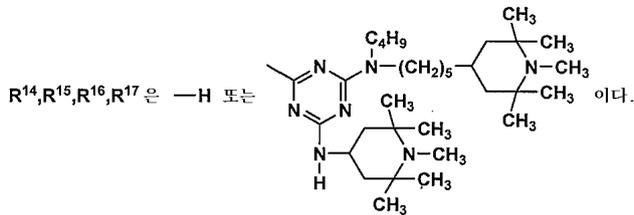
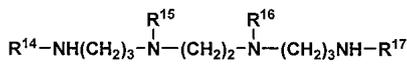
[0232]

화학식 (48)



[0233]

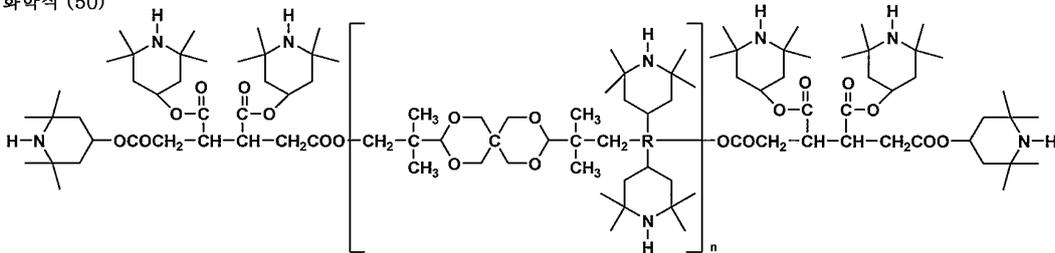
화학식 (49)



[0234]

[0235] 단, $R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ 의 전부가 수소 원자인 것은 제외한다.

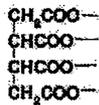
화학식 (50)



[0236]

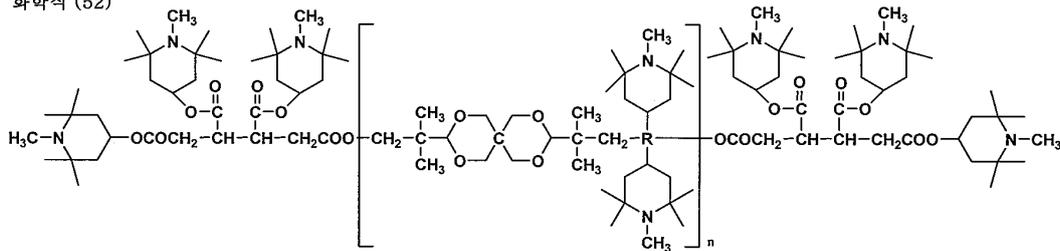
[0237] 화학식 (50) 중 R은 하기 화학식 (51)로 나타내어지는 유기 잔기이다.

화학식 (51)



[0238]

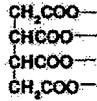
화학식 (52)



[0239]

[0240] 화학식 (52) 중 R은 하기 화학식 (53)으로 나타내어지는 유기 잔기이다.

화학식 (53)



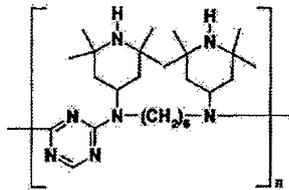
[0241]

화학식 (54)



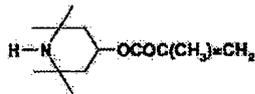
[0242]

화학식 (55)



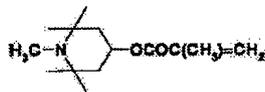
[0243]

화학식 (56)



[0244]

화학식 (57)



[0245]

[0246] 상기 자외선 흡수제나 광 안정제를 첨가하면, 그의 경화는 미첨가계에 비해 좋아지는 것은 확실하지만, 화합물에 따라서는 경화시에 착색을 수반하는 것도 있다.

[0247] 상기 자외선 흡수제 혹은 광 안정제 중에서, 경화물의 내후성의 개선 효과 및 알릴에스테르계 수지 조성물 (I)를 경화할 때의 착색의 정도를 고려하면, 벤조트리아졸계의 자외선 흡수제가 바람직하다.

[0248] 더욱 바람직하게는 화학식 (21) 내지 화학식 (25), 화학식 (27), 화학식 (31), 화학식 (33), 화학식 (34)와 같은 분자 내에 힌더드 페놀 구조를 갖는 것, 혹은 화학식 (35)와 같은 중합성 불포화기를 갖는 것이다.

[0249] 또한, 자외선 흡수제와 광 안정제는 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 사용하거나, 나아가 양자를 1종 이상 병용해도 조금도 상관없다.

[0250] 상기 자외선 흡수제나 광 안정제의 사용량은, 전체 경화성 성분에 대하여 0.001질량% 내지 2질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05질량% 내지 1.5질량%의 범위이다. 0.05질량% 미만의 첨가량으로는 열화 방지 효과를 충분히 발현할 수 없고, 또한 2질량%를 초과하여 사용하는 것은 경화시의 착색 및 경제적인 것을 고려해도 바람직한 것은 아니다.

[0251] [3.1.1.5] 알릴에스테르계 수지 조성물 (V)

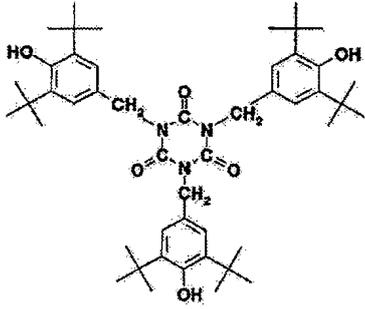
[0252] 알릴에스테르계 수지 조성물 (V)라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (IV) 중 어느 하나의 전체 경화성 성분 100질량부에 대하여, 산화 방지제를 0.01질량부 내지 5질량부 함유하는 것이다.

[0253] 산화 방지제에는, 일반적인 페놀계 산화 방지제, 포스파이트계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제 등을 사용할 수 있다. 이들 각각 계(系)가 상이한 산화 방지제를 각각 단독으로 사용해도 되고, 동일 계열의 산화 방

지제를 2종 이상 병용해도 되며, 나아가 계가 상이한 산화 방지제 2종 이상을 병용해도 상관없다.

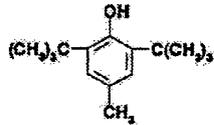
[0254] 페놀계 산화 방지제의 구체에로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

화학식 (58)



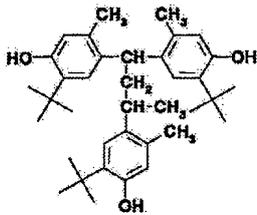
[0255]

화학식 (59)



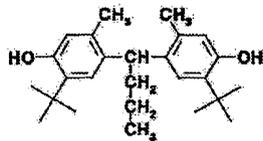
[0256]

화학식 (60)



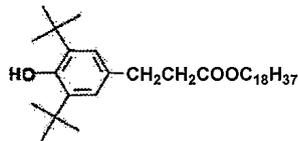
[0257]

화학식 (61)



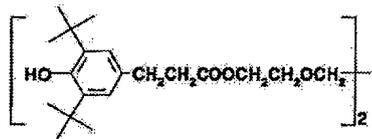
[0258]

화학식 (62)



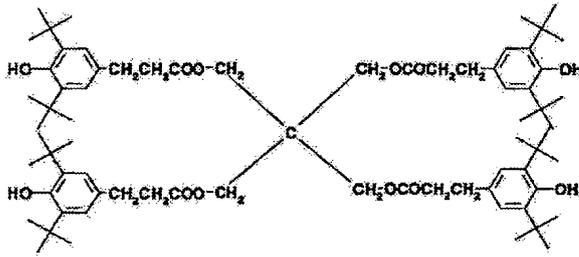
[0259]

화학식 (63)



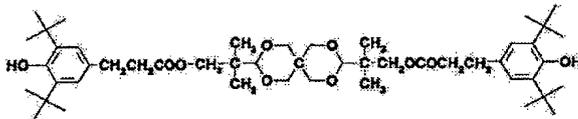
[0260]

화학식 (64)



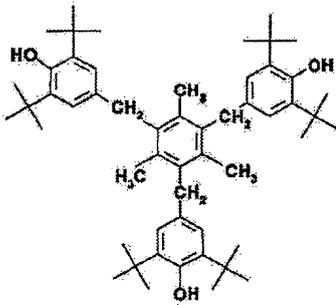
[0261]

화학식 (65)



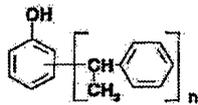
[0262]

화학식 (66)



[0263]

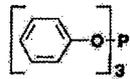
화학식 (67)



[0264]

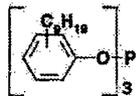
[0265] 포스파이트계 산화 방지제의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

화학식 (68)



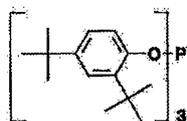
[0266]

화학식 (69)



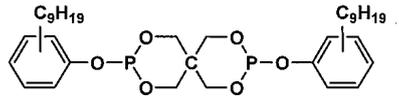
[0267]

화학식 (70)



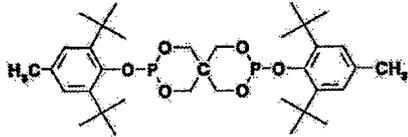
[0268]

화학식 (71)



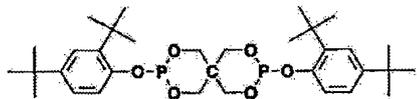
[0269]

화학식 (72)



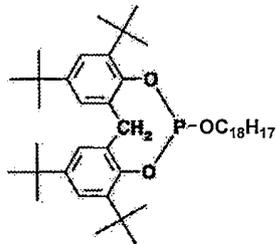
[0270]

화학식 (73)



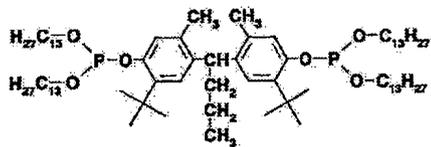
[0271]

화학식 (74)



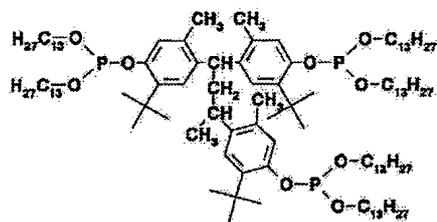
[0272]

화학식 (75)



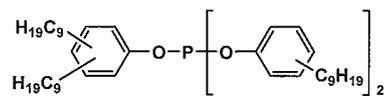
[0273]

화학식 (76)



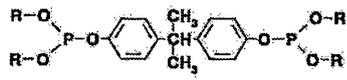
[0274]

화학식 (77)



[0275]

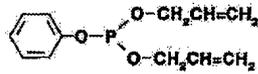
화학식 (78)



R: C₁₂ - C₁₅의 알킬기

[0276]

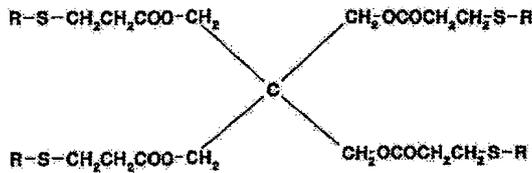
화학식 (79)



[0277]

[0278] 티오에테르계 산화 방지제의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

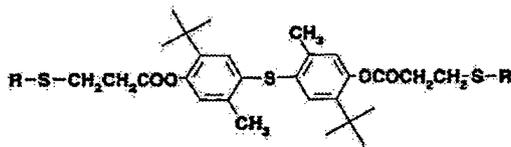
화학식 (80)



R: C₁₂ - C₁₅의 알킬기

[0279]

화학식 (81)



R: C₁₂ - C₁₅의 알킬기

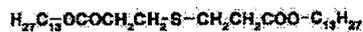
[0280]

화학식 (82)



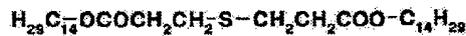
[0281]

화학식 (83)



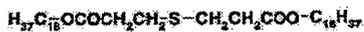
[0282]

화학식 (84)



[0283]

화학식 (85)



[0284]

[0285] 이들 산화 방지제 중에서, 착색하지 않고 또한 경화 저해를 일으키지 않는 것이 바람직한 것을 고려하면, 포스 파이트계 산화 방지제가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 화학식 (71) 내지 화학식 (76) 및 화학식 (78) 내지 화학식 (79)와 같은, 아릴옥시기와 알킬옥시기 혹은 알케닐옥시기가 모두 동일한 인 원자에 결합하고 있는 포스 파이트계 산화 방지제가 바람직하다.

[0286] 또한, 이들 산화 방지제는 자외선 흡수제나 광 안정제와 병용해도 조금도 상관없다.

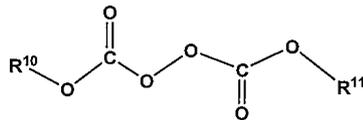
[0287] 이들 산화 방지제의 사용량은, 전체 경화성 성분에 대하여 0.01질량% 내지 5질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 내지 3질량%의 범위이다. 0.01질량% 미만의 첨가량으로는 열화 방지 효과를 충분히 발현할 수 없고, 또한 5질량%를 초과하여 사용하는 것은 경제적인 것을 고려해도 바람직한 것이 아니다.

[0288] 또한, 알릴에스테르계 수지 조성물에는, 2,5-비스 [5-t-부틸벤조옥사졸릴(2)] 티오펜 등의 형광증백제 등을 첨

가해도 된다.

- [0289] [3.1.1.6] 알릴에스테르계 수지 조성물 (VI)
- [0290] 알릴에스테르계 수지 조성물 (VI)라 함은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (V) 중 어느 하나의 전체 경화성 성분 100질량부에 대하여, 적어도 1종 이상의 라디칼 중합 개시제 0.1질량부 내지 10질량부를 함유하는 것이다.
- [0291] 알릴에스테르계 수지 조성물 (VI)에는, 경화제로서 라디칼 중합 개시제를 첨가하는 것이 가능하고 또한 바람직하다.
- [0292] 알릴에스테르계 수지 조성물 (VI)에 첨가 가능한 라디칼 중합 개시제에는 특별히 제한은 없다. 경화하여 얻어지는 플라스틱 렌즈의 광학 특성 등의 물성치에 악영향을 미치는 것이 아니면, 공지된 것이라도 상관없다.
- [0293] 그러나, 알릴에스테르계 수지 조성물에 사용되는 라디칼 중합 개시제는, 경화되어야 할 조성물 중에 존재하는 다른 성분에 가용성이고, 또한 30℃ 내지 120℃에서 자유 라디칼을 발생시키는 것이 바람직하다. 첨가 가능한 라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 디소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디-n-프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디-sec-부틸 퍼옥시디카르보네이트, t-부틸퍼벤조에이트 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 경화성 면에서, 바람직하게는 하기 화학식 7로 나타내어지는 구조를 갖는 라디칼 중합 개시제이다.

화학식 7



- [0294]
- [0295] 식 중 R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 탄소수 10의 알킬기, 치환 알킬기, 페닐기 및 치환 페닐기로부터 선택되는 기를 나타낸다.
- [0296] 화학식 7로 나타내어지는 라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 디-n-프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에톡시에틸 퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디-3-메톡시부틸 퍼옥시디카르보네이트, 디-sec-부틸 퍼옥시디카르보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸) 퍼옥시디카르보네이트 등을 들 수 있다.
- [0297] 이들 중에서 바람직한 것은 디-n-프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에톡시에틸 퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸) 퍼옥시디카르보네이트이고, 더욱 바람직하게는 디소프로필 퍼옥시디카르보네이트이다.
- [0298] 라디칼 중합 개시제의 첨가량은, 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (V) 중에 포함되는 전체 경화성 성분 100질량부에 대하여 0.1질량부 내지 10질량부의 범위, 바람직하게는 1질량부 내지 5질량부의 범위이다. 0.1질량부 미만에서는 상기 조성물의 경화가 불충분해질 우려가 있다. 또한, 10질량부를 초과하여 첨가하는 것은 경제성 면에서 바람직하지 않다.
- [0299] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (VI)의 점도는, 조성물의 여과성(즉, 여과 속도) 및 주형의 작업성(즉, 형에의 유입 용이성과 충전 속도)을 고려한 경우, 25℃에서 500mPa·s 이하인 것이 일반적이고, 바람직하게는 400mPa·s 이하이고, 더욱 바람직하게는 300mPa·s 이하이다.
- [0300] 또한, 여기서 말하는 「점도」라 함은, 회전 점도계에 의해 측정되는 것으로, 회전 점도계의 상세에 대해서는 「이와나미 이화학 사전 제3판 1977년 6월 1일 제3판 제8쇄 발행」에 기재되어 있다.
- [0301] 알릴에스테르계 수지 조성물 (I) 내지 (VI)에는, 플라스틱 렌즈의 성능 향상에 사용되는 일반적인 염료, 안료 등의 착색제, 이형제 등의 첨가제를 첨가해도 상관없다.
- [0302] 착색제로서는, 예를 들어 안트라퀴논계, 아조계, 카르보늄계, 퀴놀린계, 퀴논이민계, 인디고이드계, 프탈로시아닌계 등의 유기 안료, 아조익 염료, 황화 염료 등의 유기 염료, 티타늄 옐로우, 황색 산화철, 아연황, 크롬 옐로우, 몰리브덴 레드, 코발트 자색, 코발트 블루, 코발트 그린, 산화크롬, 산화티타늄, 황화아연, 카본 블랙 등

의 무기 안료 등을 들 수 있다.

- [0303] 이형제로서는, 스테아르산, 스테아르산 부틸, 스테아르산 아연, 스테아르산 아마이드, 불소계 화합물류, 실리콘 화합물류 등을 들 수 있다.
- [0304] 염료, 안료 등의 착색제, 이형제 등의 첨가제의 첨가 총량은, 알릴에스테르계 수지 조성물 중에 포함되는 전체 경화성 수지 성분에 대하여 1질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0305] 또한, 이상과 같은 알릴에스테르계 수지 조성물로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-66201호 공보에 개시된 것 등, 종래부터 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0306] [3.1.2] (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트계 수지 조성물
- [0307] (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트계 수지 조성물이라 함은, (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트를 주성분으로서 함유하는 수지 조성물이다.
- [0308] 여기서, (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트라 함은, 주쇄에 에스테르 결합을 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트이며, 예를 들어 지환식 변성 네오펜틸글리콜(메트)아크릴레이트(니혼 가야꾸사제의 「R-629」 또는 「R-644」), 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 및/또는 프로필렌옥시드 변성 프탈산(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 숙신산(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트 등의 단관능 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류;
- [0309] 피발산 에스테르네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시 피발산 에스테르네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에피클로로히드린 변성 프탈산 디(메트)아크릴레이트; 트리메틸올프로판 또는 글리세린 1몰에 1몰 이상의 ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 또는 메틸발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디 또는 트리(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 또는 디트리메틸올프로판 1몰에 1몰 이상의 ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 또는 메틸발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디, 트리 또는 테트라(메트)아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 1몰에 1몰 이상의 ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 또는 메틸발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 또는 폴리(메트)아크릴레이트의 트리올, 테트라올, 펜타올 또는 헥사올 등의 다가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트;
- [0310] (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, (폴리)펜탄디올, (폴리)메틸펜탄디올, (폴리)헥산디올 등의 디올 성분과, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 헤트산(HET acid), 하이믹산(HIMIC acid), 클로렌딕산, 이랑체산, 알케닐숙신산, 세박산, 아젤라산, 2,2,4-트리메틸아디프산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 테레프탈산, 2-나트륨술포테레프탈산, 2-칼륨술포테레프탈산, 이소프탈산, 5-나트륨술포이소프탈산, 5-칼륨술포이소프탈산, 오르토프탈산, 4-술포프탈산, 1,10-데카메틸렌 디카르복실산, 무콘산, 옥살산, 말론산, 글루탄산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 다염기산으로 이루어지는 폴리에스테르폴리올의 (메트)아크릴레이트; 상기 디올 성분과 다염기산과 ϵ -카프로락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 또는 메틸발레로락톤으로 이루어지는 환상 락톤 변성 폴리에스테르디올의 (메트)아크릴레이트 등의 다관능성 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류 등이 적절하다.
- [0311] [3.1.3] 우레탄(메트)아크릴레이트계 수지 조성물
- [0312] 우레탄(메트)아크릴레이트계 수지 조성물이라 함은, 우레탄(메트)아크릴레이트를 주성분으로서 함유하는 수지 조성물이다.
- [0313] 여기서, 우레탄(메트)아크릴레이트라 함은, 주쇄에 우레탄 결합을 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트이고, 적어도 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 히드록시 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 얻어지는 화합물인 것이 적절하다.
- [0314] 상기 적어도 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 히드록시 화합물로서는, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트 또는 글리시딜 (메트)아크릴레이트-(메트)아크릴산 부가물, 2-히드록시-3-페녹시프로필 (메트)아크릴레이트 등의 각종 수산기를 갖는

(메트)아크릴레이트 화합물이나, 상기한 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물과 ε-카프로락톤의 개환 반응물 등이 적절하다.

[0315] 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-크실렌 디이소시아네이트, m-크실렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류; 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 수소 첨가 크실렌 디이소시아네이트, 노르보르넨 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 구조의 디이소시아네이트류; 이소시아네이트 단량체의 1종류 이상의 뷰렛체 또는, 상기 디이소시아네이트 화합물을 3량화한 이소시아누레이트체 등의 폴리이소시아네이트; 이들 이소시아네이트 화합물과 각종 폴리올의 우레탄화 반응에 의해 얻어지는 폴리이소시아네이트 등이 적절하다.

[0316] 상기 폴리이소시아네이트의 제조 원료로서의 폴리올로서는, 예를 들어 (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜 등의 (폴리)알킬렌글리콜류; 에틸렌글리콜, 프로판디올, 프로필렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사디올, 네오펜틸글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디글리세린, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨 등의 알킬렌글리콜류의, 에틸렌옥시드 변성물, 프로필렌옥시드 변성물, 부틸렌옥시드 변성물, 테트라히드로푸란 변성물, ε-카프로락톤 변성물, γ-부티로락톤 변성물, δ-발레로락톤 변성물, 메틸발레로락톤 변성물 등; 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드의 공중합체, 프로필렌글리콜과 테트라히드로푸란의 공중합체, 에틸렌글리콜과 테트라히드로푸란의 공중합체, 폴리이소프렌글리콜, 수소 첨가 폴리이소프렌글리콜, 폴리부타디엔글리콜, 수소 첨가 폴리부타디엔글리콜 등의 탄화수소계 폴리올류; 아디프산, 이량체산 등의 지방족 디카르복실산과 네오펜틸글리콜, 메틸헥탄디올 등의 폴리올의 에스테르화 반응물인 지방족 폴리에스테르폴리올류; 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산과 네오펜틸글리콜 등의 폴리올의 에스테르화 반응물인 방향족 폴리에스테르폴리올류; 폴리카르보네이트폴리올류; 아크릴폴리올류; 폴리테트라메틸렌헥사글리세릴에테르(헥사글리세린의 테트라히드로푸란 변성물) 등의 다가 수산기 화합물; 상기한 다가 수산기 함유 화합물의 말단 에테르기의 모노 및 다가 수산기 함유 화합물; 상기한 다가 수산기 함유 화합물과 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 이타콘산, 아디프산, 세박산, 말레산 등의 디카르복실산의 에스테르화에 의해 얻어지는 다가 수산기 함유 화합물; 글리세린 등의 다가 수산기 화합물과 동식물의 지방산 에스테르의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어지는 모노글리세라이드 등의 다가 수산기 함유 화합물 등이 바람직하다.

[0317] [3.1.4] 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 조성물

[0318] 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 조성물이라 함은, 에폭시(메트)아크릴레이트를 주성분으로서 함유하는 수지 조성물이다.

[0319] 여기서, 에폭시(메트)아크릴레이트라 함은, 1관능성 이상의 에폭시드와 (메트)아크릴산을 반응시켜 얻어지는 (메트)아크릴레이트이고, 에폭시드로서는, 예를 들어 (메틸)에피클로로히드린과, 수소 첨가 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀 S, 수소 첨가 비스페놀 F, 이들의 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 변성물 등으로부터 합성되는 에피클로로히드린 변성 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 수지; 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트 등의 지환식 에폭시 수지; 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 헤테로환 함유의 에폭시 수지 등의 지환식 에폭시드;

[0320] (메틸)에피클로로히드린과 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F, 이들의 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 변성물 등으로부터 합성되는 에피클로로히드린 변성 비스페놀형의 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지; 크레졸노볼락형 에폭시 수지; 디시클로펜타디엔과 각종 페놀류를 반응시켜 얻어지는 각종 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지의 에폭시화물; 2,2',6,6'-테트라메틸비페놀의 에폭시화물, 페닐글리시딜에테르 등의 방향족 에폭시드;

[0321] (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류의 (폴리)글리시딜에테르; 글리콜류의 알킬렌옥시드 변성물의 (폴리)글리시딜에테르; 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린, 디글리세린, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 1,4-부탄디올, 1,6-헥사디올 등의 지방족 다가 알코올의 (폴리)글리시딜에테르; 지방족 다가 알코올의 알킬렌옥시드 변성물의 (폴리)글리시딜에테르 등의 알킬렌형 에폭시드;

[0322] 아디프산, 세박산, 말레산, 이타콘산 등의 카르복실산의 글리시딜에스테르, 다가 알코올과 다가 카르복실산의

폴리에스테르폴리올의 글리시딜에테르; 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 메틸글리시딜 (메트)아크릴레이트의 공중합체; 고급 지방산의 글리시딜에스테르, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 대두유, 에폭시화 피마자유, 에폭시화 폴리부타디엔 등의 지방족 에폭시 수지 등이 적절하다.

[0323] 또한, 이상과 같은 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트계 수지 조성물, 우레탄(메트)아크릴레이트계 수지 조성물 및 에폭시(메트)아크릴레이트계 수지 조성물로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-131876호 공보에 개시된 것 등 종래부터 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0324] [3.1.5] 에폭시계 수지 조성물

[0325] 에폭시계 수지 조성물이라 함은, 에폭시 수지를 주성분으로서 함유하는 수지 조성물이다.

[0326] 여기서, 주성분의 에폭시 수지로서는, 예를 들어 폴리페놀 화합물의 글리시딜에테르화물인 다관능성 에폭시 수지, 각종 노볼락 수지의 글리시딜에테르화물인 다관능성 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족계 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 할로겐화 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0327] 폴리페놀 화합물의 글리시딜에테르화물인 다관능성 에폭시 수지로서는, 다른 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 4,4'-비페닐페놀, 테트라메틸 비스페놀 A, 디메틸 비스페놀 A, 테트라메틸 비스페놀 F, 디메틸 비스페놀 F, 테트라메틸 비스페놀 S, 디메틸 비스페놀 S, 또한 테트라메틸-4,4'-비페놀, 디메틸-4,4'-비페닐페놀, 1-(4-히드록시페닐)-2-[4-(1,1-비스-(4-히드록시페닐)에틸)페닐]프로판, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리스히드록시페닐메탄, 레조르시놀, 히드로퀴논, 피로갈롤, 디이소프로필리덴 골격을 갖는 페놀류, 1,1-디-4-히드록시페닐플루오렌 등의 플루오렌 골격을 갖는 페놀류, 페놀화 폴리부타디엔 등의 폴리페놀 화합물의 글리시딜에테르화물인 다관능성 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0328] 각종 노볼락 수지의 글리시딜에테르화물인 다관능성 에폭시 수지로서는, 페놀, 크레졸류, 에틸페놀류, 부틸페놀류, 옥틸페놀류, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 나프톨류 등의 각종 페놀을 원료로 하는 노볼락 수지, 크실릴렌 골격 함유 페놀노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 골격 함유 페놀노볼락 수지, 비페닐 골격 함유 페놀노볼락 수지, 플루오렌 골격 함유 페놀노볼락 수지 등의 각종 노볼락 수지의 글리시딜에테르화물을 들 수 있다.

[0329] 지환식 에폭시 수지로서는 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3',4'-시클로헥실카르복실레이트 등 시클로헥산 등의 지방족 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지를, 지방족계 에폭시 수지로서는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 펜타에리트리톨, 크실릴렌글리콜 유도체 등의 다가 알코올의 글리시딜에테르류를, 복소환식 에폭시 수지로서는 이소시아누르환, 히단토인환 등의 복소환을 갖는 복소환식 에폭시 수지를, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지로서는 헥사히드رو프탈산 디글리시딜에스테르, 테트라히드رو프탈산 디글리시딜에스테르 등의 카르복실산류로 이루어지는 에폭시 수지를, 글리시딜아민계 에폭시 수지로서는 아닐린, 툴루이딘, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄 유도체, 디아미노메틸벤젠 유도체 등의 아민류를 글리시딜화한 에폭시 수지를, 할로겐화 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지로서는 브롬화 비스페놀 A, 브롬화 비스페놀 F, 브롬화 비스페놀 S, 브롬화 페놀노볼락, 브롬화 크레졸노볼락, 염소화 비스페놀 S, 염소화 비스페놀 A 등의 할로겐화 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0330] 이들 에폭시 수지는, 성상이 액상이어도 되고 고체여도 되지만, 경화 온도와 용융 점도, 작업성을 고려하여 적당한 것을 선택한다. 고체의 에폭시 수지의 경우는, 비스페놀형 액상 에폭시 수지와 가열 용해시켜 사용하지만, 취급하기 쉽도록, 가열 용해 혼합 후의 점도가 50만mPa·s 이하가 되는 혼합 비율로 사용하는 것이 좋다.

[0331] 또한, 이들 에폭시 수지의 사용에 있어서는 특별히 제한은 없지만, 투명성의 관점에서 착색성이 적은 것이 보다 바람직하다. 통상 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 4,4'-비페닐페놀, 테트라메틸-4,4'-비페놀, 1-(4-히드록시페닐)-2-[4-(1,1-비스-(4-히드록시페닐)에틸)페닐]프로판, 트리스히드록시페닐메탄, 레조르시놀, 2,6-디-tert-부틸히드로퀴논, 디이소프로필리덴 골격을 갖는 페놀류, 1,1-디-4-히드록시페닐플루오렌 등의 플루오렌 골격을 갖는 페놀류의 글리시딜화물인 다관능성 에폭시 수지, 페놀, 크레졸류, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 나프톨류 등의 각종 페놀을 원료로 하는 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 골격 함유 페놀노볼락 수지, 비페닐 골격 함유 페놀노볼락 수지, 플루오렌 골격 함유 페놀노볼락 수지 등의 각종 노볼락 수지의 글리시딜에테르화물, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 3',4'-시클로헥실카르복실레이트 등의 시클로헥산 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지, 1,6-헥산디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜의 글리시딜에테르류, 트리글리시딜이소시아누레이트, 헥사히드رو프탈산 디글리시딜에스테르가 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 에폭시 수지는 내열성 부여 등 필요에 따라서

1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 병용할 수 있다.

- [0332] 에폭시 수지 성분이 조성물 중에 점유하는 비율은, 사용하는 에폭시 수지의 당량에 의존하지만, 비스페놀형 액상 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 전체로서 조성물 중에 30중량% 내지 80중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 70중량% 정도이다.
- [0333] 또한, 에폭시계 수지 조성물에는, 경화제로서의 액상 산 무수물이 첨가되는 것이 바람직하다. 이와 같은 액상 산 무수물로서는, 상온에서 액상, 또한 투명성을 갖고 있는 것이면 되고, 구체적으로는, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 도데실 무수 숙신산, 무수 메틸 나딕산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산과 헥사히드로 무수 프탈산의 혼합물, 메틸노르보르난-2,3-디카르복실산 무수물, 무수 2,4-디에틸글루타르산 등을 들 수 있다.
- [0334] 이들 중에서, 시클로헥산 골격 및/또는 노르보르난 골격을 갖는 디카르복실산 무수물이 바람직하고, 예를 들어 싯넷뿐 리까 가부시끼가이샤로부터, MH-700(메틸헥사히드로 무수 프탈산과 헥사히드로 무수 프탈산의 혼합물), HNA-100(메틸노르보르난-2,3-디카르복실산 무수물) 등의 상품명으로 입수할 수 있다.
- [0335] 또한, 액상 산 무수물로서는, 역시 투명성 등의 물성에 방해가 되지 않는 범위 내에서, 다른 경화제를 조합하여 사용할 수 있다. 다른 경화제로서는, 다른 산 무수물계 경화제, 페놀계 경화제, 아민계 경화제 등 에폭시 수지의 경화제로서 통상 사용되고 있는 것이면 특별히 제한은 없다.
- [0336] 다른 산 무수물계 경화제의 구체예로서는, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜 무수 트리멜리트산 무수물, 비페닐테트라카르복실산 무수물 등의 방향족 카르복실산 무수물, 아젤라산, 세박산, 도데칸이산 등의 지방족 카르복실산의 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 나딕산 무수물, 헤트산 무수물, 하이믹산 무수물 등의 지환식 카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0337] 페놀계 경화제로서는 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 4,4'-비페닐페놀, 테트라메틸 비스페놀 A, 디메틸 비스페놀 A, 테트라메틸 비스페놀 F, 디메틸 비스페놀 F, 테트라메틸 비스페놀 S, 디메틸 비스페놀 S, 테트라메틸-4,4'-비페놀, 디메틸-4,4'-비페닐페놀, 1-(4-히드록시페닐)-2-[4-(1,1-비스-(4-히드록시페닐)에틸)페닐]프로판, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리시히드록시페닐메탄, 레조르시놀, 히드로퀴논, 피로갈롤, 디이소프로필리덴, 테르펜 골격을 갖는 페놀류, 1,1-디-4-히드록시페닐플루오렌 등의 플루오렌 골격을 갖는 페놀류, 페놀화폴리부타디엔, 페놀, 크레졸류, 에틸페놀류, 부틸페놀류, 옥틸페놀류, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 나프톨류, 테르펜디페놀류 등의 각종 페놀을 원료로 하는 노볼락 수지, 크실릴렌 골격 함유 페놀노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 골격 함유 페놀노볼락 수지, 비페닐 골격 함유 페놀노볼락 수지, 플루오렌 골격 함유 페놀노볼락 수지, 푸란 골격 함유 페놀노볼락 수지 등의 각종 노볼락 수지 등을 들 수 있다.
- [0338] 또한, 에폭시계 수지 조성물에는, 카르복실산 말단 폴리에스테르 고휘 수지가 첨가되는 것이 바람직하다. 여기서, 카르복실산 말단 폴리에스테르 고휘 수지라 함은, 1종류 이상의 다가 카르복실산과 1종류 이상의 다가 알코올을 탈수 축합 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 수지의 말단의 알코올성 수산기에 다가 카르복실산(무수물)을 반응시킨, 말단이 카르복실산인 고휘 수지를 나타낸다. 다가 카르복실산으로서, 예를 들어 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 푸마르산, 아디프산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 등의 2가 카르복실산, 트리멜리트산 등의 3가 이상의 카르복실산을 들 수 있다. 다가 알코올로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜 등의 2가 알코올, 펜타에리트리톨 등의 3가 이상의 알코올을 들 수 있다. 이들 에폭시계 수지 조성물에 사용하는 카르복실산 말단 폴리에스테르 고휘 수지는, 예를 들어 유피카코트 GV230, 유피카코트 GV250라는 상품명(닛뎀 유피카 가부시끼가이샤)으로 시장으로부터 용이하게 입수할 수 있다.
- [0339] 이와 같은 카르복실산 말단 폴리에스테르 고휘 수지는, 에폭시 수지의 경화제로서 작용하고, 경화제인 상기한 액상 산 무수물과 가열 용해하여 사용된다. 일반적으로 저점도인 액상 산 무수물과 혼합하여 사용함으로써, 경화시의 고온에 있어서도, 어느 정도의 점도를 유지하는 것이 가능하게 되어, 고휘 수지와 동일한 정도의 형상을 유지할 수 있게 되어 내습성, 휘어짐성 등의 물성도 향상한다. 이 때, 혼합할 때에 저분자량의 상기 액상 산 무수물이 휘발하지 않는 온도에서 용해하는 것을 선택할 필요가 있다. 구체적으로는, 연화점이 70℃ 내지 120℃, 바람직하게는 70 내지 110℃, 보다 바람직하게는 70℃ 내지 105℃이다. 또한, 연화점의 측정은 환구법에 따라서 행해진다.
- [0340] 또한, 카르복실산 말단 폴리에스테르 고휘 수지를 선택할 때에는, 산가가 60 내지 100mgKOH/g인 것이 좋다. 산

가가 60mgKOH/g보다 작은 경우는, 경화물의 가교 밀도가 낮아져 내습성, 내열성에 악영향을 미치고, 100mgKOH/g보다 크면 경화물의 탄성률이 높아져 히트 사이클 내성, 땀납 리플로우 내성에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또한, 산가의 측정은 통상 사용되고 있는 KOH에 의한 산염기 적정법에 따라서 행해진다.

[0341] 또한, 투명성을 손상시키지 않도록 색조가 양호한 것을 선택할 필요가 있다. 구체적으로는 가드너법(Gardner method)으로 3 이하, 바람직하게는 2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하이다. 이와 같은 카르복실산 말단 폴리에스테르 고형 수지는, 예를 들어 닛뽀 유피카 가부시끼가이샤로부터 GV-250 등의 상품명으로 입수할 수 있다. 또한, 가드너법에 의한 색상 판단은, JISK 5600에 정해진 가드너 색 기준에 따라서 행해진다.

[0342] 카르복실산 말단 폴리에스테르 고형 수지의 사용 비율은, 경화제 전체에 대하여 10 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%의 범위이다.

[0343] 또한, 산 무수물과 카르복실산 말단 폴리에스테르 고형 수지를 혼합한 경화제의 사용 비율은, 비스페놀형 액상 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 전체 1당량에 대하여 0.4 내지 1.2당량, 바람직하게는 1.6 내지 1.1당량, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.0당량의 범위이다.

[0344] 또한, 에폭시계 수지 조성물에는, 경화 촉진제가 첨가되는 것이 바람직하다. 이와 같은 경화 촉진제로서는, 통상의 에폭시 수지의 경화 촉진제로서 기능하는 것이면 되고, 또한 본 실시 형태의 에폭시계 수지 조성물에 있어서는, 촉진제를 2종 이상 조합하여 사용해도 지장없다. 구체적으로는, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헥타데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 2,4-디아미노-6(2'-메틸이미다졸(1'))에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6(2'-운데실이미다졸(1'))에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6(2'-에틸,4-메틸이미다졸(1'))에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6(2'-메틸이미다졸(1'))에틸-s-트리아진·이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸 이소시아누르산의 2:3 부가물, 2-페닐이미다졸 이소시아누르산 부가물, 2-페닐-3,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-히드록시메틸-5-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-3,5-디시아노에톡시메틸이미다졸의 각종 이미다졸류 및 이들 이미다졸류와 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌 디카르복실산, 말레산, 옥살산 등의 다가 카르복실산의 염류, 디시안디아미드 등의 아미드류, 1,8-디아자-비스클로(5.4.0)운데센-7 등의 디아자 화합물 및 상기 화합물의 페놀류, 다가 카르복실산류, 테트라페닐보레이트와의 염류, 또는 포스핀산류와의 염류, 테트라부틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 트리옥틸메틸암모늄브로마이드 등의 암모늄염, 트리페닐포스핀, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트 등의 다른 포스핀류, 2,4,6-트리아미노메틸페놀 등의 페놀류, 아민 부가물 및 이들 경화제를 마이크로캡슐로 한 마이크로캡슐형 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 상기 촉진제 중 경화물의 투명성, 저휘어짐성, 경시 안정성을 부여하는 이유로부터, 1,8-디아자-비스클로(5.4.0)운데센-7의 테트라페닐보레이트염이 특히 바람직하다. 또한, 경화 촉진제는, 비스페놀형 액상 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 전체 100중량부에 대하여 통상 0.1 내지 5중량부의 범위에서 사용된다. 경시 안정성, 착색성, 저휘어짐성의 면에서, 0.1 내지 3중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

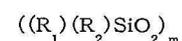
[0345] 또한, 이상과 같은 에폭시계 수지 조성물로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-335894호 공보에 개시된 것 등 종래부터 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0346] [3.1.6] 실리콘계 수지 조성물

[0347] 실리콘계 수지 조성물로서는, 가열에 의한 중합 반응에 의해 실록산 결합 골격에 의한 삼차원 메쉬형 구조로 되는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적으로 고온, 장시간의 가열로 경화성을 나타내고, 한번 경화하면 가열에 의해 다시 연화되기 어려운 성질을 갖는다.

[0348] 이 실리콘계 수지 조성물은, 본 실시의 형태에 있어서는, 폴리오르가노실록산 수지를 주성분으로서 함유하고 있다. 당해 폴리오르가노실록산 수지는 하기의 화학식 9를 구성 단위로서 포함하는 것으로, 그 형상이 쇄상, 환상, 메쉬형 형상을 나타내고 있어도 된다.

화학식 9



[0349] [0350] 상기 화학식 9 중 R₁ 및 R₂는 동종 또는 이종의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 구체적으로, R₁ 및 R₂로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴

기 등의 아틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기 등의 시클로알킬기, 또는 이들 기의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기 등으로 치환한 기, 예를 들어 클로로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 시아노메틸기, γ -아미노프로필기, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필기 등이 예시된다. R₁ 및 R₂는 수산기 및 알콕시기로부터 선택되는 기여도 된다. 또한, 상기 화학식 9 중 「m」은 50 이상의 정수를 나타낸다.

- [0351] 상기 폴리오르가노실록산 수지는, 통상 톨루엔, 크실렌, 석유계 용제와 같은 탄화수소계 용제, 또는 이들과 극성 용제의 혼합물에 용해하여 사용한다. 또한, 서로 용해되는 범위에서, 조성이 상이한 것을 배합하여 사용해도 된다.
- [0352] 상기 폴리오르가노실록산 수지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것이 아니라, 공지된 어느 방법도 이용할 수 있다. 예를 들어, 오르가노할로게노실란의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 가수분해 내지 가알코올분해(alcoholysis)함으로써 얻을 수 있고, 폴리오르가노실록산 수지는, 일반적으로 실라놀기 또는 알콕시기 등의 가수분해성기를 함유하고, 이들 기를 실라놀기로 환산하여 1 내지 10중량% 함유한다.
- [0353] 이들 반응은 오르가노할로게노실란을 용융시킬 수 있는 용매의 존재하에 행하는 것이 일반적이다. 또한, 상기 폴리오르가노실록산 수지는 분자쇄 말단에 수산기, 알콕시기 또는 할로겐 원자를 갖는 직쇄상의 폴리오르가노실록산을 오르가노트리클로로실란과 함께 가수 분해하여 블록 공중합체를 합성하는 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 폴리오르가노실록산 수지는 일반적으로 잔존하는 HCl을 포함하지만, 보존 안정성이 양호하기 때문에 10ppm 이하, 바람직하게는 1ppm 이하의 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0354] [3.2] 첨가제
- [0355] 이상의 수지 조성물에는, 필요에 따라서 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 예를 들어, 폴리아미드 수지나 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 아크릴올리고머 등의 공지 관용의 증점제; 실리콘계나 불소계, 공중합 수지계 등의 소포제 및/또는 레벨링제; 실란 커플링제; 프탈산 디-2-에틸헥실이나 프탈산 디노닐, 아디프산 디옥틸 등의 가소제; 테트라브롬 비스페놀 A 등의 브롬 화합물이나 인산 에스테르 등의 난연제; 지방산 에스테르나 지방산 아미드 등의 대전방지제와 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다. 수지 조성물과 증점제의 혼합 비율이나 혼합 방법에 대해서는, 수지 재료의 점도가 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50 내지 50000mPas로 되는 것에 한하여 임의로 선택 가능하다.
- [0356] [3.3] 수지 재료의 성형
- [0357] 이상의 수지 재료를 경화시켜 얻어지는 광학용 재료의 형상은 용도에 따라서 다양하게 취할 수 있으므로 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 필름 형상, 시트 형상, 튜브 형상, 막대 형상, 도막 형상, 벌크 형상 등의 형상으로 할 수 있다.
- [0358] 성형하는 방법으로서, 종래의 열경화성 수지의 성형 방법을 비롯하여, 예를 들어 캐스팅법, 프레스법, 주형법, 트랜스퍼 성형법, 코팅법, LIM 법 등의 다양한 성형 방법을 적용할 수 있고, 본 실시의 형태에 있어서는 종래부터 공지된 사출 성형법이 이용되고 있다.
- [0359] 성형형(成形型)은 연마 유리, 경질 스테인리스 연마판, 폴리카르보네이트판, 폴리에틸렌테레프탈레이트판, 폴리메틸메타크릴레이트판 등을 적용할 수 있다.
- [0360] 또한, 성형형과의 이형성을 향상시키기 위해, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리카르보네이트 필름, 폴리염화비닐 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리이미드 필름 등을 적용할 수 있다.
- [0361] 성형시에, 필요에 따라서 각종 처리를 실시할 수 있다. 예를 들어, 성형시에 발생하는 공극의 억제를 위해, 조성물 혹은 일부 반응시킨 조성물을 원심, 감압 등에 의해 탈포하는 처리, 프레스시에 일단 압력을 개방하는 처리 등을 적용할 수 있다.
- [0362] 본 발명에서 얻어지는 경화물은, 광학용 재료를 비롯하여 각종 용도로 사용할 수 있다.
- [0363] 광학용 재료라 함은, 가시광, 적외선, 자외선, X선, 레이저 등의 광을 그 재료 내로 통과시키는 용도로 사용하는 재료 일반을 나타낸다.
- [0364] 보다 구체적으로는, 램프 타입, SMD 타입 등의 LED용 밀봉재 외에, 이하와 같은 것을 들 수 있다.
- [0365] 액정 디스플레이 분야에 있어서의 기관 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착

제, 편광자 보호 필름 등의 액정용 필름 등의 액정 표시 장치 주변 재료이다. 또한, 차세대 평판 디스플레이로서 기대되는 컬러 PDP(플라즈마 디스플레이)의 밀봉재, 반사 방지 필름, 광학 보정 필름, 하우징재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제; LED 표시 장치에 사용되는 LED의 몰드재, LED의 밀봉재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제; 플라즈마 어드레스 액정(PALC) 디스플레이에 있어서의 기판 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 접착제, 편광자 보호 필름; 유기 EL(일렉트로루미네센스) 디스플레이에 있어서의 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제, 또한 필드 에미션 디스플레이(FED)에 있어서의 각종 필름 기판, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료, 접착제이다.

- [0366] 광 기록 분야에서는, VD(비디오 디스크), CD/CD-ROM, CD-R/RW, DVD-R/DVD-RAM, MO/MD, PD(상 변화 디스크), 광 카드용의 디스크 기판 재료, 픽업 렌즈, 보호 필름, 밀봉재, 접착제 등이다.
- [0367] 광학 기기 분야에서는, 스틸 카메라의 렌즈용 재료, 파인더 프리즘, 타깃 프리즘, 파인더 커버, 수광 센서부이다. 또한, 비디오 카메라의 촬영 렌즈, 파인더이다. 또한 프로젝션 텔레비전의 투사 렌즈, 보호 필름, 밀봉재, 접착제 등이다. 광 센싱 기기의 렌즈용 재료, 밀봉재, 접착제, 필름 등이다.
- [0368] 광 부품 분야에서는, 광 통신 시스템에서의 광 스위치 주변의 섬유 재료, 렌즈, 도파로, 소자의 밀봉재, 접착제 등이다. 광 커넥터 주변의 광 섬유 재료, 페룰(ferrule), 밀봉재, 접착제 등이다. 광 수동 부품, 광 회로 부품에서는 렌즈, 도파로, LED의 밀봉재, CCD의 밀봉재, 접착제 등이다. 광 전자 집적 회로(OEIC) 주변의 기판 재료, 섬유 재료, 소자의 밀봉재, 접착제 등이다.
- [0369] 광 섬유 분야에서는, 장식 디스플레이용 조명·라이트 가이드 등 공업 용도의 센서류, 표시·표지류 등, 또한 통신 인프라용 및 가정 내의 디지털 기기 접속용의 광 섬유이다.
- [0370] 반도체 집적 회로 주변 재료에서는, LSI, 초LSI 재료용의 마이크로리소그래피용의 레지스트 재료이다.
- [0371] 자동차·수송기 분야에서는, 자동차용의 램프 리플렉터, 베어링 리테이너, 기어 부분, 내식 코팅, 스위치 부분, 헤드 램프, 엔진 내 부품, 전장 부품, 각종 내외장품, 구동 엔진, 브레이크 오일 탱크, 자동차용 방청 강판, 인테리어 패널, 내장재, 보호·결속용 와이어 하네스(wire harness), 연료 호스, 자동차 램프, 유리 대체품이다. 또한, 철도 차량용의 복층 유리이다. 또한, 항공기의 구조재의 인성 부여제, 엔진 주변 부재, 보호·결속용 와이어 하네스, 내식 코팅이다.
- [0372] 건축 분야에서는, 내장·가공용 재료, 전기 커버, 시트, 유리 중간막, 유리 대체품, 태양 전지 주변 재료이다. 농업용에서는, 하우스 피복용 필름이다.
- [0373] 차세대의 광·전자 기능 유기 재료로서는, 유기 EL 소자 주변 재료, 유기 광굴절 소자, 광-광 변환 디바이스인 광 증폭 소자, 광 연산 소자, 유기 태양 전지 주변의 기판 재료, 섬유 재료, 소자의 밀봉재, 접착제 등이다.
- [0374] 광학용 재료의 다른 용도로서는, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지가 사용되는 일반적인 용도를 들 수 있고, 예를 들어 접착제, 도료, 코팅제, 성형 재료(시트, 필름, FRP 등을 포함함), 절연 재료(프린트 기판, 전선 피복 등을 포함함), 밀봉재 외에, 다른 수지 등으로의 첨가제 등을 들 수 있다.
- [0375] 접착제로서는, 토목용, 건축용, 자동차용, 일반 사무용, 의료용의 접착제 외에, 전자 재료용의 접착제를 들 수 있다. 이들 중에서 전자 재료용의 접착제로서는, 빌드업 기판 등의 다층 기판의 층간 접착제, 다이본딩제, 언더필 등의 반도체용 접착제, BGA 보강용 언더필, 이방성 도전성 필름(ACF), 이방성 도전성 페이스트(ACP) 등의 실장용 접착제 등을 들 수 있다.
- [0376] 밀봉제로서는, 콘덴서, 트랜지스터, 다이오드, 발광 다이오드, IC, LSI 등에 사용되는 포팅, 디핑, 트랜스퍼 몰드 밀봉, IC, LSI류의 COB, COF, TAB 등에 사용되는 포팅 밀봉, 플립 칩 등에 사용되는 언더필, BGA, CSP 등의 IC 패키지류 실장시의 밀봉(보강용 언더필) 등을 들 수 있다.
- [0377] [4] 촬상 장치의 제조 방법
- [0378] 계속해서, 도 3을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 촬상 장치(100)의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0379] 처음에, 기판 모듈(5)과 렌즈 모듈(6)을 조립하여, 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이, 렌즈 케이스(15) 내에 미리 장착된 칼라 부재(17)의 하단부가 서브 기판(10)의 상면에 접촉할 때까지 렌즈 케이스(15)의 장착부(15b)를 서브 기판(10)의 장착 구멍(10a)에 삽입 통과·고정하여, 카메라 모듈(2)을 형성한다.
- [0380] 그 후, 도 3의 (b)에 도시한 바와 같이, 미리 땀납(18)이 도포(포팅)된 회로 기판(1)의 소정의 실장 위치에 카

메라 모듈(2)이나 그 밖의 전자 부품을 적재한다. 그 후, 도 3의 (c)에 도시한 바와 같이, 카메라 모듈(2)이나 그 밖의 전자 부품을 적재한 회로 기판(1)을 벨트 컨베이어 등에 의해 리플로우(reflow oven)(도시 생략)로 이송하여, 당해 회로 기판(1)을 리플로우 처리에 제공하여 260℃ 정도의 온도에서 가열한다. 그 결과, 땀납(18)이 용융되어 카메라 모듈(2)이 그 밖의 전자 부품과 함께 회로 기판(1)에 실장된다.

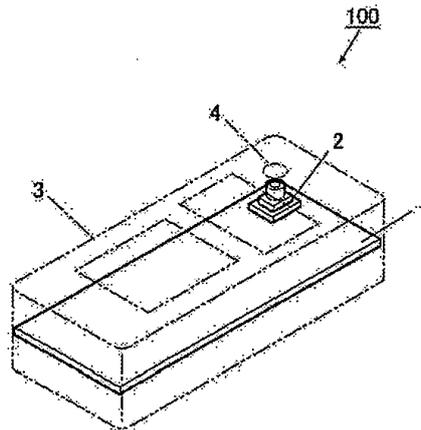
[0381] 이상의 본 실시 형태에 따르면, 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50mPas 이상의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료에 의해 렌즈(16)가 성형되어 있으므로, 성형시에 수지 재료에 높은 압력을 가해도, 금형으로부터 수지 재료가 누설되는 일이 없다. 따라서, 수지 밀도가 높은 렌즈(16)를 성형할 수 있기 때문에, 리플로우 처리에 의한 렌즈(16)의 변형을 방지할 수 있다.

[0382] 또한, 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50000mPas 이하의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료에 의해 렌즈(16)가 성형되어 있으므로, 내부에 왜곡을 남긴 채 수지 재료가 경화된 후, 이 왜곡이 리플로우 처리에 의해 해소되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 리플로우 처리에 의한 렌즈(16)의 변형을 보다 확실하게 방지할 수 있다.

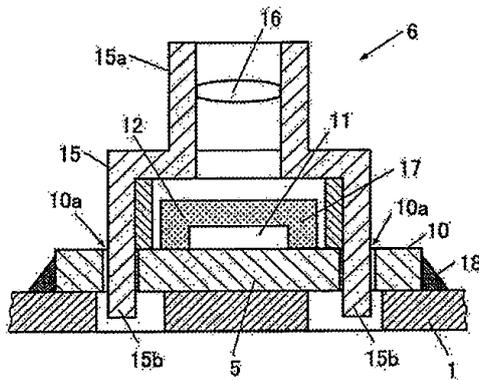
[0383] 또한, 23℃, 500Hz의 측정 조건하에서 50000mPas 이하의 점도를 갖는 열경화성 수지 재료에 의해 렌즈(16)가 성형되어 있으므로, 성형시에 수지 재료를 금형 내에 충분히 고루 퍼지게 할 수 있다. 따라서, 미세한 형상의 렌즈(16)를 성형할 수 있다.

도면

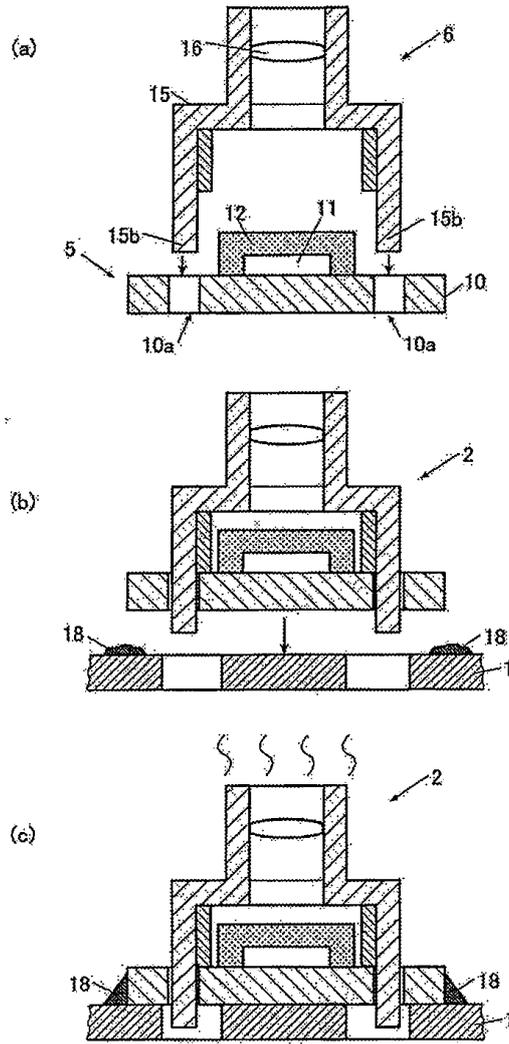
도면1



도면2



도면3



도면4

