

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-505266
(P2014-505266A)

(43) 公表日 平成26年2月27日(2014.2.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G02B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04
G02B 3/00	(2006.01)	GO2B 3/00
C08G 73/10	(2006.01)	C08G 73/10
G02B 6/32	(2006.01)	GO2B 6/32

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-540044 (P2013-540044)	(71) 出願人	508171804 サビック・イノベティブ・プラスチック ス・アイピー・ペスローテン・フェンノ トシャッブ オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス・ベル ゲン・オプ・ゾーム, プラスティクスラ ン 1
(86) (22) 出願日	平成23年11月18日 (2011.11.18)	(74) 代理人	100105924 弁理士 森下 賢樹
(85) 翻訳文提出日	平成25年7月16日 (2013.7.16)	(72) 発明者	ハラルール、グルリンガマーシー アメリカ合衆国、4 7 7 1 2、インディア ナ州、エバンズビル、カーレ デル ブラ ド 2 1 0
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/061350		
(87) 國際公開番号	W02012/068439		
(87) 國際公開日	平成24年5月24日 (2012.5.24)		
(31) 優先権主張番号	12/948,786		
(32) 優先日	平成22年11月18日 (2010.11.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリイミド光学物品

(57) 【要約】

幅が 0 . 1 m m ~ 1 0 0 m m 、長さが 0 . 5 m m ~ 5 0 0 m m 、厚みが 0 . 2 m m ~ 5 m m であり、6 0 0 n m ~ 1 6 0 0 n m の波長の光を透過し、化合物の特定の組み合わせから誘導された構造単位を含むポリイミドを含有するポリマーを含むレンズであって、前記レンズは透明であり、肉厚が 0 . 2 m m ~ 5 . 0 m m の範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度 6 0 / 相対湿度 6 0 % × 1 2 0 時間での事前調整、(b) その後、最高温度 2 6 0 × 3 0 秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持することを特徴とするレンズを備えた物品が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

幅が 0.1 mm ~ 100 mm、長さが 0.5 mm ~ 500 mm、厚みが 0.2 mm ~ 5 mm であり、600 nm ~ 1600 nm の波長の光を透過し、

(A) (i) オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは (ii) オキシジタル酸無水物、3,3-ビスフェノールA二無水物、4,4-ビスフェノールA二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物 / ジアミン対と、

(B) クロロ置換タル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせの群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、あるいは

(C) (A) と (B) の群から選択された組み合わせと、から誘導された構造単位を含むポリイミドを含有するポリマーを含むレンズであって、

前記レンズは透明であり、肉厚が少なくとも 0.2 mm ~ 5.0 mm の範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度 60 / 相対湿度 60% × 120 時間での事前調整、(b) その後、最高温度 260 × 30 秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持するレンズを備えたことを特徴とする物品。

【請求項 2】

前記ポリイミドは、オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導された構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記ポリイミドは、3,3-ビスフェノールA二無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導された構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

前記ポリイミドは、オキシジタル酸無水物と 4,4'-オキシジアニリンとから誘導された構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 5】

前記ポリイミドは第 1 ポリイミドポリマーであり、前記レンズは第 2 ポリイミドポリマーをさらに含み、これによってポリマー混合物を形成し、前記ポリマー混合物は、非薄層のポリマー混和性ポリマー混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 6】

前記第 1 ポリイミドポリマーは、オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導された構造単位を含み、前記第 2 ポリイミドポリマーは、(i) 3,3-ビスフェノール二無水物およびジアミノジフェニルスルホンと、(ii) 4,4-ビスフェノールA二無水物と m-フェニレンジアミンと、(iii) 4,4-ビスフェノールA二無水物と p-フェニレンジアミンと、(iv) 4,4-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンと、(v) これらの二無水物 / ジアミン対の組み合わせと、から構成される群から選択された二無水物 / ジアミン対から誘導された構造単位を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】

前記第 1 ポリイミドポリマーは、3,3-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導された構造単位を含み、前記第 2 ポリイミドポリマーは、(i) 4,4-ビスフェノールA二無水物と m-フェニレンジアミントと、(ii) 4,4-ビスフェノールA二無水物と p-フェニレンジアミントと、(iii) 4,4-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンと、(iv) これらの二無水物 / ジアミン対の組み合わせと、から構成される群から選択された二無水物 / ジアミン対から誘導された構造単位を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

前記第1ポリイミドの量は50～99質量%であり、

前記第2ポリイミドの量は1～50質量%であり、

前記熱可塑性組成物は、充填剤、補強材、添加剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、0～70質量%の成分をさらに含み、

前記第1ポリイミド、前記第2ポリイミドおよび前記成分の合計質量%は100%であることを特徴とする請求項5に記載の物品。

【請求項9】

前記組成物はさらに、ポリイミド以外のポリマーを少なくとも1つ含むことを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の物品。

【請求項10】

前記少なくとも1つのポリマーは、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリケトンおよびこれらのポリマーの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項9に記載の物品。

【請求項11】

前記レンズの透明度は、厚みが2mmで60%以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の物品。

【請求項12】

前記レンズは、波長が1310nmの光を透過することを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれかに記載の物品。

【請求項13】

前記レンズは、波長が1550nmの光を透過することを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれかに記載の物品。

【請求項14】

前記レンズは、波長が850nmの光を透過することを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれかに記載の物品。

【請求項15】

前記ポリマーの熱膨張率は、加熱速度5／分とした熱機械分析で測定して、温度範囲30～200において100ppm／以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項14のいずれかに記載の物品。

【請求項16】

前記ポリマーブレンドの連続使用温度は150以上であることを特徴とする請求項5乃至請求項8のいずれかに記載の物品。

【請求項17】

肉厚が0.2mm～5mmの範囲で、(a)温度85／相対湿度85%×120時間での事前調整、および(b)温度260×30秒間の鉛フリーはんだ試験後も透明であり、寸法的に安定していることを特徴とする請求項1乃至請求項16のいずれかに記載のレンズ。

【請求項16】

前記物品は、光トランシーバの部品であることを特徴とする請求項1乃至請求項15のいずれかに記載の物品。

【請求項17】

前記レンズは、前記組成物の合計質量に対して、20質量%未満のポリケトンをさらに含むことを特徴とする請求項1乃至請求項16のいずれかに記載の物品。

【請求項18】

幅が0.1mm～100mm、長さが0.5mm～500mm、厚みが0.2mm～5mmであり、850nm～1550nmの波長の光を透過し、

(A)(i)オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは(ii)オキシジタル酸無水物、3,3-ビスフェノールA二無水物、4,4-ビスフェノールA二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無

10

20

30

40

50

水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物／ジアミン対と、

(B) クロロ置換フタル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、あるいは

(C) (A) と (B) の群から選択された組み合わせと、

から誘導された構造単位を含むポリイミドを含有するポリマーを含む凹レンズであって、

前記レンズは透明であり、肉厚が0.2mm～5mmの範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度60℃／相対湿度60%×120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260℃×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する凹レンズを備えることを特徴とする物品。

【請求項19】

前記物品は光トランシーバの部品であることを特徴とする請求項19に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書では、ポリイミドを含む光学物品が開示される。

【背景技術】

【0002】

光ファイバー技術は、長距離通信に伝統的に使用されてきたが、大量のデータ転送のためにインターネットの使用が増えるにつれて、既存の光ネットワークの帯域幅の多くが、この高速でのデータ通信に使用されている。短距離においても、データの大量要求しかも高データ転送速度での要求に応えるために、コンピュータネットワーク接続用として光ファイバーがますます利用されている。

【0003】

サーバ接続に使用される光コネクタあるいはトランシーバは光ネットワークの部品であり、ここでトランシーバは、光を電気信号に変換し、電気信号を光信号に逆変換するように機能する。これらのデバイスにおいて、光学サブアセンブリ(OSA)と呼ばれる、レンズおよび光学品収容アセンブリとして機能する光学品は、現在、ポリエーテルイミドで作られている。これらのトランシーバは、プラグ着脱可能な独立型部品である。

【0004】

プラグ着脱可能なトランシーバから基板搭載トランシーバシステムに移行し、バックプレーン上の光導波路すなわちライトガイドを用いて、データ転送速度を上げるバスとして、プリント回路基板と基板上の導波路を接続することがますます望ましい。これらの用途では、ガラス転移温度が高いポリマーが求められる。

【0005】

これらのデバイスでは、大量生産および低コスト生産に適しているため、射出成形によるポリマーマイクロレンズと導波路が必要である。プリント回路基板上に設置されている間、レーザー送信機／トランシーバモジュールがはんだリフロープロセスあるいははんだ浴によって、特に鉛フリーはんだプロセスによって高温にさらされるため、該レンズは、240℃を超える温度でその形状を維持することが要求される。このために、ガラス転移温度の高いポリマーだけが使用され得る。また、これらのレンズまたは導波路は、レーザーダイオードと光検出器および光ファイバー間の光路の機能を果たすので、これらのポリマーは、特に、光通信における典型的な通信波長である600nm～1600nmの範囲において、清浄で高い透過性を有する透明でなければならず、また湿気に曝された後も、その光学特性を保持でき、寸法的に安定でなければならない。

【0006】

従って、600nm～1600nmの範囲において高い透過性を有し、湿気に曝された後も寸法安定性を有し、鉛フリーはんだプロセスに耐えられるポリマーを含む光学物品が

10

20

30

40

50

求められている。

【発明の概要】

【0007】

本明細書では、幅が0.1mm～100mm、長さが0.5mm～500mm、厚みが0.2mm～5mmであり、600nm～1600nmの波長の光を透過し、(A)(i)オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは(iii)オキシジタル酸無水物、3,3-ビスフェノールA二無水物、4,4-ビスフェノールA二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物/ジアミン対と、(B)クロロ置換フタル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせの群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、あるいは(C)(A)と(B)の組み合わせと、から誘導された構造単位を含むポリイミドを含有するポリマーを含むレンズであって、前記レンズは透明であり、肉厚が0.2mm～5.0mmの範囲で寸法的に安定であり、(a)温度60/相対湿度60%×120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持するレンズを備えたことを特徴とする物品が開示される。

10

【発明を実施するための形態】

20

【0008】

本明細書では、レンズを含む物品が開示される。該レンズの幅は0.1mm～100mm、長さは0.5mm～500mm、厚みは0.2mm～5mmであり、波長が600nm～1600nmの光を透過する。この範囲内で、該レンズは、波長が1310nmの光を特定的に透過することができる。また、この範囲内で、波長が1550nmの光を特定的に透過することができる。また、この範囲内で、波長が850nmの光を特定的に透過することができる。

30

【0009】

作用例を除き、あるいは別途明示がある場合を除き、明細書および請求項で用いられている成分量や反応条件等を表す数字や表現は、すべての場合について「約」という用語で修飾されるものと理解されたい。本特許出願においては種々の数値範囲が示される。これらの範囲は連続的であるため、最小値と最大値間のすべての数値を含む。別途明示がある場合を除き、本出願のこうした種々の数値範囲は近似である。

30

【0010】

本明細書での「第1の」、「第2の」など、および「一次の」、「二次の」などは、いかなる順序や量または重要度を示すものではなく、ある要素と他の要素とを区別するために使用されるものである。単数表現は量の制限を示すものではなく、参照されたアイテムが少なくとも1つ存在することを示すものである。「選択的な」あるいは「選択的に」は、その後に記載される事象あるいは状況が生じても生じなくてもよく、該事象が生じる場合と生じない場合が含まれることを意味する。同じ成分あるいは特性に係る範囲はすべて終点を含むものであり、それらは互いに独立に組み合わせ可能である。明細書全体に亘る「一実施形態」、「別の実施形態」、「ある実施形態」、「一部の実施形態」などは、該実施形態に関連して記載された特定の要素(例えば、特徴、構造、特性およびまたは特質)が記載の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味し、他の実施形態には含まれていてもよい。また、該記載された要素(類)は、種々の実施形態において任意の好適な方法で組み合わせられてもよいことは理解されるべきである。

40

【0011】

化合物は標準命名法を用いて記載される。例えば、表記のいかなる基によっても置換されていない位置は、表示された結合または水素原子によって満たされているように理解される。文字または記号間以外のダッシュ(「-」)は、置換基の結合点を示す。例えば、

50

- C H O は、カルボニル基の炭素を経由して結合される。

【0012】

「アルキル」は、特定の数の炭素原子を有する分枝鎖および直鎖の C₁ - C₃₀ 不飽和脂肪族炭化水素基を含むものと意図される。アルキルの例としては、これに限定されないが、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、n-およびs-ヘキシル、n-およびs-ヘプチルおよびn-およびs-オクチルが挙げられる。「アリール」は、これに限定されないが、フェニル、トロポン、インダニルまたはナフチルなどの、特定の数の炭素原子を含む芳香族部分を意味するように意図される。

【0013】

「透明」は、本発明による物品は、3.2 mm 厚みにおいて、600 ~ 1600 nm の光の透過率が少なくとも 30 % であることを意味する。ここで、「厚み」は、レンズなどの物品の厚みを指す。

【0014】

「寸法的に安定」とは、J-STD-020-C(2004)に定義されるように、本発明による物品の外観にはいかなる亀裂も発生しないことを意味する。

【0015】

前記レンズは透明であり、肉厚が 0.2 mm ~ 5 mm の範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度 60 / 相対湿度 60 % × 120 時間での事前調整、(b) その後、最高温度 260 × 30 秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する。該レンズは、下記のポリイミドを含有するポリマーを含む。該レンズは、下記のポリイミドまたはポリイミドの組み合わせから構成され得る。

【0016】

該レンズは、(a) 温度 85 / 相対湿度 85 % × 120 時間での事前調整、および(b) 温度 260 × 30 秒間の鉛フリーはんだ試験後も透明であり、肉厚 0.2 mm ~ 5 mm の範囲で寸法的に安定である。

【0017】

該レンズの透明度は、厚みが 2 mm で 40 % 以上であり得る。

【0018】

該ポリイミドは、(A) (i) オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは(ii) オキシジフタル酸無水物、3,3-ビスフェノール A 二無水物、4,4-ビスフェノール A 二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物 / ジアミン対と、(B) クロロ置換フタル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせの群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、あるいは(C) (A) と (B) の組み合わせと、から誘導された構造単位を含む。

【0019】

該ポリイミドは、(A) (i) オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは(ii) オキシジフタル酸無水物、3,3-ビスフェノール A 二無水物、4,4-ビスフェノール A 二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物 / ジアミン対と、(B) クロロ置換フタル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせの群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、あるいは(C) (A) と (B) の組み合わせと、から誘導された構造単位から構成され得る。

10

20

30

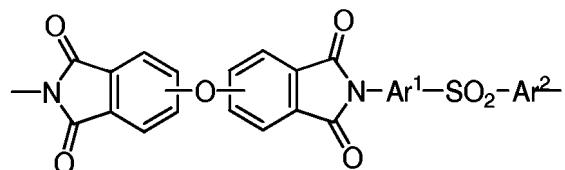
40

50

【0020】

オキシジフタル酸無水物およびジアミノフェニルスルホンから誘導された構造単位は下式の構造を有する。

【化1】



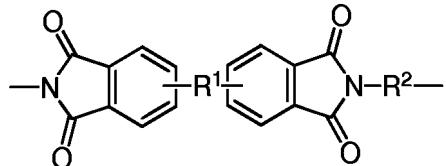
10

式中、Ar¹およびAr²はフェニル基である。

【0021】

オキシジフタル酸無水物、3,3'-ビスフェノールA二無水物および4,4'-ビスフェノールA二無水物から構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンおよびオキシジアニリンから構成される群から選択されたジアミンと、から誘導された構造単位は、下式の構造を有する。

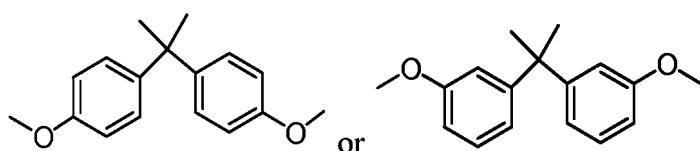
【化2】



20

式中、R¹はオキシ基であり得、下記の構造の内の1つを有し得る。

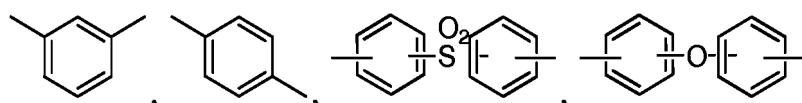
【化3】



30

R²は下記の構造の内の1つを有し得る。

【化4】

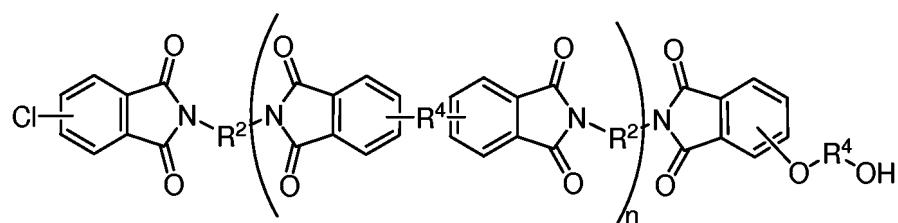


40

【0022】

クロロ置換フタル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらの組み合わせの群から選択されたジアミンと、ジヒドロキシフェノール塩と、から誘導された構造単位は下式の構造を有する。

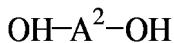
【化5】



50

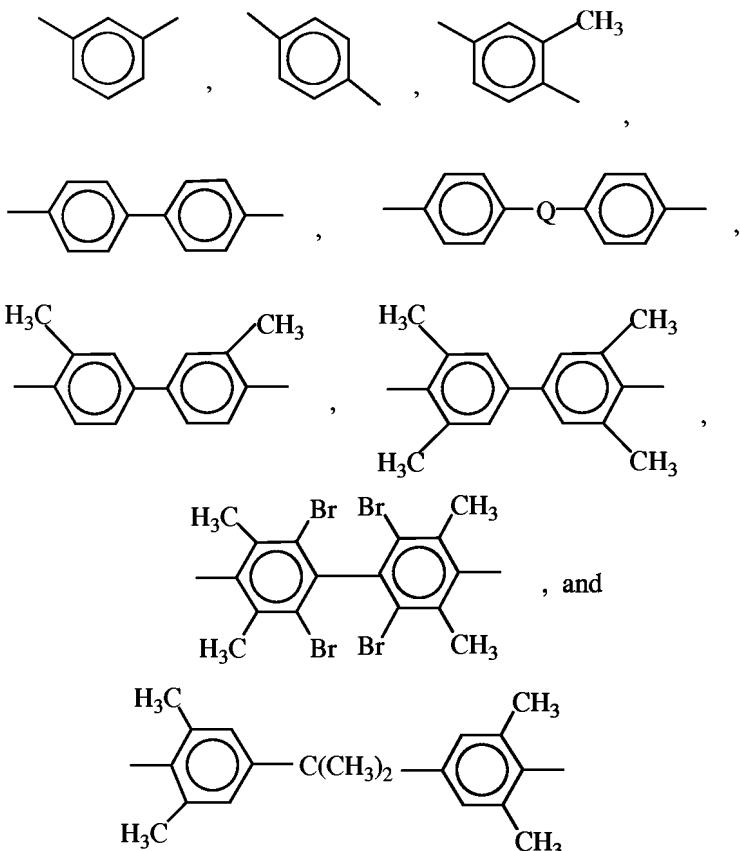
式中、R²は上記に定義したものであり、R⁴はジヒドロキシフェノールから誘導される。好適なジヒドロキシフェノールには、下式の構造を有するものが含まれる。

【化6】



式中、A²は、下式のものなどの二価芳香族炭化水素ラジカルである。

【化7】



10

20

30

式中、Qは、これに限定されないが、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}-（yは1～5の整数）および、パーカルオロアルキレン基を含むこれらのハロゲン化誘導体などの二価部分である。

【0023】

該レンズは、非薄層混合物を形成する2つのポリイミドポリマーを含み得る。「非薄層」は、剥離皮膚効果またはタマネギの皮効果を示す、目視で観察できる表面層の分離を呈さない組成物あるいは該組成物由来の物品の特性を指す。本明細書では、非薄層物品も、「本質的に剥離しない」ものとして参照され得る。

【0024】

前記組成物から作られたレンズが透明であり、肉厚が少なくとも0.2mm～5.0mmの範囲で寸法的に安定であり、(a)温度60℃/相対湿度60%×120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260℃×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する限り、第1ポリイミドの量は50～99質量%にでき、第2ポリイミドの量は1～50質量%にでき、該熱可塑性組成物は、充填剤、補強材、添加剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、0～70質量%の成分をさらに含むことができ、前記第1ポリイミド、前記第2ポリイミドおよび前記成分の合計質量%は100%である。

【0025】

該レンズが2つのポリイミドを含む場合、第1ポリイミドポリマーは、オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルから誘導された構造単位を含むことができ、第2ポリイミ

40

50

ドポリマーは、(i) 3,3-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンと、(ii) 4,4-ビスフェノールA二無水物とメタフェニレンジアミンと、(iii) 4,4-ビスフェノールA二無水物とp-フェニレンジアミンと、(iv) 4,4-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンと、(v) 前記(i)～(iv)の二無水物/ジアミン対の組み合わせと、から構成される群から選択された二無水物/ジアミン対から誘導された構造単位を含むことができる。

【0026】

あるいは、該レンズは、第1ポリイミドポリマーが3,3-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンとから誘導された構造単位を含むことができ、第2ポリイミドポリマーが、(i) 4,4-ビスフェノールA二無水物とm-フェニレンジアミンと、(ii) 4,4-ビスフェノールA二無水物とp-フェニレンジアミンと、(iii) 4,4-ビスフェノール二無水物とジアミノジフェニルスルホンと、(iv) 前記(i)～(iii)の二無水物/ジアミン対の組み合わせと、から構成される群から選択された二無水物/ジアミン対から誘導された構造単位を含むことができる2つのポリイミドを含む。

10

【0027】

該レンズがポリイミド以外のポリマーをさらに含むことも考慮される。ポリマーの混合物で作られたレンズが透明であり、肉厚が少なくとも0.2mm～5.0mmの範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度60 / 相対湿度60%×120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する限り、該非ポリイミドポリマーは、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリケトンおよびこれらのポリマーの組み合わせから構成される群から選択できる。一実施形態では、該組成物はポリケトンを含み、その量は、組成物の合計質量に対して20質量%未満である。

20

【0028】

該ポリマーまたはポリマー混合物の熱膨張率は、加熱速度5 / 分とした熱機械分析で測定(ASTM E831-06に準拠)して、温度範囲30 ~ 200において100ppm / 以下であり得る。

30

【0029】

該ポリマーまたはポリマー混合物の連続使用温度は、150 以上であり得る。

【0030】

本明細書ではさらに、幅が0.1mm～10mm、長さが0.1mm～50mm、厚みが0.2mm～5mmであり、波長が850nm～1550nmの光を透過する、ポリマーを含む凹レンズであって、前記ポリマーは、(A) (i) オキシジタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン、あるいは(ii) オキシジタル酸無水物、3,3-ビスフェノールA二無水物、4,4-ビスフェノールA二無水物およびこれらの二無水物の組み合わせから構成される群から選択された二無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリンおよびこれらのジアミンの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、を含む二無水物/ジアミン対と、(B) クロロ置換タル酸無水物と、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、オキシジアニリン、ジヒドロキシフェノール塩およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されたジアミンと、あるいは(C) (A)と(B)の組み合わせと、から誘導された構造単位を含むポリイミドを含有し、前記レンズは透明であり、肉厚が少なくとも0.2mm～5.0mmの範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度60 / 相対湿度60%×120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する凹レンズを備えた物品も開示される。

40

【0031】

以下の実施例は、当業者に対して追加のガイダンスを与えるためのものである。これら

50

の実施例は単に代表的なものであって、いかなる方法によっても本発明を制限するものではなく、本発明は添付の特許請求の範囲で定義される。

実施例

実施例 1 ~ 3 0

【 0 0 3 2 】

実施例 1 ~ 3 0 の目的は、以下の電子素子技術連合評議会 (J E D E C) 標準試験プロトコルに準拠し、異なるポリイミド材料の表面実装能力を決定することであった。

【 0 0 3 3 】

実施例 1 ~ 3 0 で使用した材料を表 1 に示す。

【 表 1 】

10

	<u>モノマー</u>	製造元、販売元
ポリイミド 1	ビスフェノールA二無水物とm-フェニレンジアミン	SABIC INNOVATIVE PLASTICS社*
ポリイミド 2	3-クロロ無水フタル酸、ビスフェノール-Aおよびジアミノジフェニルスルホン	SABIC INNOVATIVE PLASTICS社*
ポリイミド 3	オキシジフタル酸無水物とジアミノジフェニルスルホン	SABIC INNOVATIVE PLASTICS社*
ポリイミド 4	4, 4-ビスフェノールA二無水物とジアミノジフェニルスルホン	SABIC INNOVATIVE PLASTICS社*
Lexan SLX	イソフタレートレフタル酸とレゾルシノールコとのポリマー	SABIC INNOVATIVE PLASTICS社*
PEEK	Victrex社からVictrex PEEK150Gとして市販されているポリエーテルエーテルケトン	VICTREX社**
PPSU	RADEL R	SOLVAY社***

20

30

*SABIC Innovative Plastics社からULTEMおよびEXTEMの商標名で市販。

**VICTREX社からポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の一般名で市販。

***SOLVAY LLC社からRADEL-Rの商標名で市販。

レンズ準備方法

【 0 0 3 4 】

それぞれの組成物を射出成形してレンズ形状のサンプルを作成した。レンズを 0.1 mm ~ 3.2 mm の異なる厚みに成形した。

試験プロトコル

【 0 0 3 5 】

IPC/JEDEC J-STD-202C(「非気密ソリッドステート表面実装デバイス用湿気/還流温度等級」)に準拠し、鉛フリーはんだ試験温度プロファイルに基づいてレンズを試験した。

【 0 0 3 6 】

温度 60 / 相対湿度 60 % の湿度チャンバ内で、厚みが 0.1 mm ~ 3.2 mm のレンズ形状の成形サンプルを、表に示す特定の時間事前調整した。その後、IPC/JEDEC J-STD-202C 温度プロファイルに準拠して、鉛フリーはんだ表面実装技術(SMT)プロセスをシミュレートしたオープンチャンバ上にこれらのサンプルを搭載した。

40

50

【0037】

分光光度計を用いて、異なる波長の光透過率を測定した。850 nm、1310 nmおよび1550 nmそれぞれで、透過率を測定した。該レンズが透明であり、肉厚が少なくとも0.1 mm ~ 5.0 mmの範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度60 / 相対湿度60% × 120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持する場合、サンプルをJEDEC標準プロトコル合格とした。

【0038】

表1のポリイミド2を用いて実施例1~12のレンズを製造した。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果を表2および3に示す。

【表2】

	実施例NO	1	2	3	4	5	6
	サンプル	ポリイミド2	ポリイミド2	ポリイミド2	ポリイミド2	ポリイミド2	ポリイミド2
鉛フリー試験 リフロー試験	厚み (mm)						
	調整 (相対湿度 / 温度)*	0.4	0.8	1.2	1.6	2	3.2
	最高温度	260	260	260	260	260	260
	鉛フリーはんだリフロー試験結果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	850 nmでの透過率、%	>72	>72	>72	69	68	50
透過率試験	1310 nmでの透過率、%	>85	>85	>85	83	82	77
	1550 nmでの透過率、%	>85	>85	>85	83	82	77

* 調整温度 150°C

【表3】

	実施例NO	7	8	9	10	11	12
	サンプル	ポリイ ミド2	ポリイ ミド2	ポリイ ミド2	ポリイ ミド2	ポリイ ミド2	ポリイ ミド2
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	0.4	0.8	1.2	0.4	0.8	1.2
	調整 (相対湿度/温度)	60/60	60/60	60/60	85/85	85/85	85/85
	最高温度	260	260	260	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
透過率試験	850 nmでの 透過率, %	>72	>72	>72	>72	>72	>72
	1310 nmでの 透過率, %	>85	>85	>85	>85	>85	>85
	1550 nmでの 透過率, %	>85	>85	>85	>85	>85	>85

10

20

30

実施例1～12の考察

【0039】

これらのレンズはJEDECプロトコルに合格する、すなわち、これらのレンズは透明であり、肉厚が少なくとも0.2mm～5mmの範囲で寸法的に安定であり、(a)温度60/相対湿度60%×120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持することがこの結果から示された。

実施例13～18

【0040】

表1のポリイミド3を用いて実施例13～18のレンズを製造した。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果を表4に示す。

【表4】

実施例 13～18 の考察

【 0 0 4 1 】

これらのレンズは J E D E C プロトコルに合格する、すなわち、これらのレンズは透明であり、肉厚が少なくとも $0.2\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ の範囲で寸法的に安定であり、(a) 温度 60°C / 相対湿度 $60\% \times 120$ 時間での事前調整、(b) その後、最高温度 $260^\circ\text{C} \times 30$ 秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持することがこの結果から示された。

寒施例 19 ~ 24

【 0 0 4 2 】

表 5 に示す組成物により、実施例 19～24 のレンズを製造した。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果も表 5 に示す。

【表5】

実施例NO	19	20	21	22	23	24
サンプル	ポリイミド3／ ポリイミド4 60／40 質量%	ポリイミド3／ ポリイミド4 60／40 質量%	ポリイミド3／ ポリイミド5 60／40 質量%	ポリイミド3／ ポリイミド4 60／40 質量%	ポリイミド3／ ポリイミド2 60／40 質量%	ポリイミド3／ ポリイミド2 60／40 質量%
厚み (mm) (相対湿度／温度)	1.6 *乾燥	3.2	1.6	3.2	1.6	3.2
鉛フリー リフロー試験 最高温度	260	260	260	260	260	260
鉛フリーはんだ リフロー試験結果	合格	合格	合格	合格	合格	合格
850nmでの 透過率、%	76	66	76	66	66	55
1310nmでの 透過率、%	85	84	85	84	82	79
1550nmでの 透過率、%	84	82	84	82	82	79

* 調整温度 150°C

実施例の19～24の考察

【0043】

これらのレンズはJEDECプロトコルに合格する、すなわち、これらのレンズは透明であり、肉厚が少なくとも0.2mm～5mmの範囲で寸法的に安定であり、(a)温度60/相対湿度60%×120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持することがこの結果から示された。

実施例25～33

【0044】

PEEKおよびポリイミド2の混合物を用いて、実施例25～33のレンズを製造した。PEEKの量は、該組成物の合計質量に対して、30質量%であり、ポリイミド2の量は70質量%であった。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果を表6および表7に示す。

【表6】

	実施例NO	25	26	27
	サンプル	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	1.2	2	3.2
	調整 (相対湿度／温度)	乾燥*	乾燥*	乾燥*
	最高温度	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	不合格	不合格	不合格
透過率試験	850 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5
	1310 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5
	1550 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5

* 調整温度 150°C

【表7】

	実施例NO	28	29	30	31	32	33
	サンプル	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK	ポリイミド 2/PEEK
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	1.2	2	3.2	1.2	2	3.2
	調整 (相対湿度／温度)	60/60	60/60	60/60	85/85	85/85	85/85
	最高温度	260	260	260	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
透過率試験	850 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	1310 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	1550 nmでの 透過率、%	<5	<5	<5	<5	<5	<5

実施例 25 ~ 33 の考察

【0045】

ポリイミド2とPEEKの混合物を含むレンズは、JEDECプロトコルに合格しないことがこの結果から示された。該レンズは初期に透明ではなく、肉厚が少なくとも0.2 mm ~ 5.0 mmの範囲で寸法的に安定していなかった。(a) 温度60 / 相対湿度60% × 120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後において、透過率が低下した。レンズが透明でないために光がそれを透過できず、光学的コネクタ用途としては使用できなかった。

実施例 34 ~ 37

【0046】

表1のポリイミド1を用いて実施例34 ~ 27のレンズを製造した。該レンズの寸法安

10

20

30

40

50

定性を上記の方法で試験した。この結果を表8に示す。

【表8】

	実施例N○	34	35	36	37
	サンプル	ポリイミド1	ポリイミド1	ポリイミド1	ポリイミド1
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	1.6	3.2	1.6	3.2
	調整 (相対湿度／温度)	乾燥*	乾燥*	60/60	60/60
	最高温度	260	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	不合格	不合格	不合格	不合格
透過率試験	850 nmでの 透過率、%	86	67	86	67
	1310 nmでの 透過率、%	88	87	88	87
	1550 nmでの 透過率、%	87	85	87	85

*調整温度 150°C

実施例34～37の考察

【0047】

不思議なことに、ポリイミド1を含む組成物は、有用な特性を有する組成物とはならなかつた。より具体的には、ポリイミド1で製造されたレンズは、透明で肉厚が少なくとも0.2mm～5mmの範囲で寸法的に安定であることと、(a) 温度60 / 相対湿度60% × 120時間での事前調整、(b) その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後も透明性および寸法安定性を維持すること、の両方は満たさなかつた。

実施例38～41

【0048】

ポリイミド1とPPSUのポリマー混合物およびポリイミド2とレキサンSLXのポリマー混合物を用いて、実施例38～41のレンズを製造した。ポリイミドの量は、組成物の合計質量に対して、60質量%であり、PPSUの量は40質量%であった。ポリイミド2の量は、組成物の合計質量に対して、80質量%であり、レキサンSLXの量は20質量%であった。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果を表9に示す。

10

20

30

【表9】

	実施例N○	38	39	40	41
	サンプル	ポリイミド 1/PPSU	ポリイミド 1/PPSU	ポリイミド 2/Lexan SLX	ポリイミド 2/Lexan SLX
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	1.6	3.2	1.6	3.2
	調整 (相対湿度／温度)	60/60	60/60	60/60	60/60
	最高温度	260	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	不合格	不合格	不合格	不合格
透過率試験	850 nmでの 透過率、%	84	76	72	55
	1310 nmでの 透過率、%	87	84	84	80
	1550 nmでの 透過率、%	86	83	84	79

10

20

30

実施例 13～18

【0049】

ポリイミド2とPEEKの混合物を含むレンズはJEDECプロトコルに合格しないことがこの結果から示された。これらの実施例のレンズは透明だったが、肉厚が少なくとも0.2mm～5.0mmの範囲で寸法的に安定でなく、(a)温度60/相対湿度60%×120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260×30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後において、透明性および寸法安定性を維持しなかった。

実施例 42～44

【0050】

PEEKとポリイミド2の混合物を用いて、実施例42～44のレンズを製造した。PEEKの量は、組成物の合計質量に対して、20質量%であり、ポリイミド2の量は80質量%であった。該レンズの寸法安定性を上記の方法で試験した。この結果も表10に示す。

【表10】

	実施例NO	42	43	44
	サンプル	ポリイミド 2//PEEK	ポリイミド 2//PEEK	ポリイミド 2//PEEK
鉛フリー はんだ リフロー試験	厚み (mm)	.4	8	1.2
	調整 (相対湿度／温度)	60/60	60/60	60/60
	最高温度	260	260	260
	鉛フリーはんだ リフロー試験結果	不合格	不合格	不合格
透過率試験	850 nmでの 透過率、%	<10	<5	<10
	1310 nmでの 透過率、%	<10	<5	<10
	1550 nmでの 透過率、%	<10	<10	<10

10

20

実施例42～44の考察

【0051】

実施例42～44の組成物で製造したレンズはJEDECプロトコルに合格しないことがこの結果から示された。この組成物は、(a)温度60 / 相対湿度60% × 120時間での事前調整、(b)その後、最高温度260 × 30秒間以内の鉛フリーはんだ試験後において、透明ではなく、また、寸法的に安定していなかった。実施例42～44からは、ある量のポリケトンが存在すれば、レンズがJEDECプロトコルに合格し得ることも示唆された。従って、一部の実施形態では、レンズは、20質量%未満のポリケトンをさらに含むことができる。

30

いくつかの実施形態を参照して本発明を説明したが、本発明の範囲から逸脱することなく、種々の変更が可能でありその要素を均等物で置換できることは当業者には理解されるであろう。また、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、多くの変更を行って特定の状況や材料を本発明が教示するものに適応させ得る。従って、本発明は、その実施のために考慮された最良の実施形態として開示された特定の実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲に含まれるすべての実施形態を包含するものと意図される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2011/061350												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G02B1/04 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 6 100 371 A (SUH DONG-HACK [KR] ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 2, line 30 - column 2, line 36; claim 9; example 16 column 1, line 58 - column 1, line 67 -----</td> <td style="padding: 2px;">1,18</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 237 015 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 4 September 2002 (2002-09-04) claims 1-8; examples; tables C1, C2 paragraphs [0109], [0125] -----</td> <td style="padding: 2px;">1,18</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2005/065278 A1 (MERCADO RAMIL-MARCELO L [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) claims; figure 2; examples 1-3 -----</td> <td style="padding: 2px;">1,18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 6 100 371 A (SUH DONG-HACK [KR] ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 2, line 30 - column 2, line 36; claim 9; example 16 column 1, line 58 - column 1, line 67 -----	1,18	A	EP 1 237 015 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 4 September 2002 (2002-09-04) claims 1-8; examples; tables C1, C2 paragraphs [0109], [0125] -----	1,18	A	US 2005/065278 A1 (MERCADO RAMIL-MARCELO L [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) claims; figure 2; examples 1-3 -----	1,18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US 6 100 371 A (SUH DONG-HACK [KR] ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 2, line 30 - column 2, line 36; claim 9; example 16 column 1, line 58 - column 1, line 67 -----	1,18												
A	EP 1 237 015 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 4 September 2002 (2002-09-04) claims 1-8; examples; tables C1, C2 paragraphs [0109], [0125] -----	1,18												
A	US 2005/065278 A1 (MERCADO RAMIL-MARCELO L [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) claims; figure 2; examples 1-3 -----	1,18												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 14 February 2012		Date of mailing of the international search report 21/02/2012												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stabel, Andreas												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/061350

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6100371	A	08-08-2000	CA 2247578 A1 CN 1212973 A FR 2769019 A1 GB 2330146 A JP 2983528 B2 JP 11152335 A US 6100371 A	18-03-1999 07-04-1999 02-04-1999 14-04-1999 29-11-1999 08-06-1999 08-08-2000
EP 1237015	A1	04-09-2002	CN 1388904 A EP 1237015 A1 JP 4786859 B2 TW 499569 B US 2003064235 A1 WO 0212926 A1	01-01-2003 04-09-2002 05-10-2011 21-08-2002 03-04-2003 14-02-2002
US 2005065278	A1	24-03-2005	EP 1664175 A2 JP 2007505973 A KR 20060065716 A TW 1342884 B US 2005065278 A1 WO 2005045475 A2	07-06-2006 15-03-2007 14-06-2006 01-06-2011 24-03-2005 19-05-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 セス、カピル

アメリカ合衆国、47712、インディアナ州、エバンズビル、エス フェイス ウェイ 129

F ターム(参考) 2H137 AB04 BA01 BC01

4J043 QB15 QB31 RA35 SA06 SB01 TA22 TB01 UA121 UA131 UA132
UB022 UB122 UB301 VA051 VA081 YA05 ZA52 ZB21 ZB24