



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0039680
(43) 공개일자 2017년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/24 (2006.01) *B29C 39/02* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G02B 3/08* (2006.01)
G02B 5/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 59/24 (2013.01)
B29C 39/026 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7004148

(22) 출원일자(국제) 2015년08월04일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년02월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/072041

(87) 국제공개번호 WO 2016/021577

국제공개일자 2016년02월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-162669 2014년08월08일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

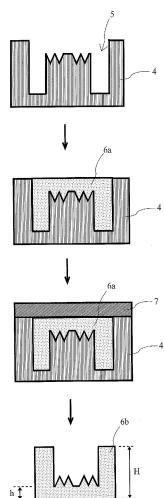
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 특수 형상을 갖는 에폭시 수지 성형물 및 그것을 구비한 광학 장치

(57) 요 약

집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 기계 강도와 내열성이 우수하고, 높은 두께 편차비를 갖는 성형물을 제공한다. 본 발명의 성형물은, 에폭시 화합물(A)를 함유하는 경화성 조성물의 경화물이며, 굽힘 탄성률[JIS K 7171(2008년) 준거, 단, 시험편(길이 20mm×폭 2.5mm×두께 0.5mm)을 사용하여, 지점 간 거리 16mm로 측정]이 2.5GPa 이상인 경화물을 포함하는, 두께 편차비(최후부 두께/최박부 두께)가 5 이상인, 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물이다. 본 발명의 성형물은, 최박부 두께가 0.2mm 이하인 것이 바람직하다. 상기 경화성 조성물로서는 광 경화성 조성물이 바람직하다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류

G02B 1/04 (2013.01)

G02B 3/08 (2013.01)

G02B 5/02 (2013.01)

B29K 2063/00 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2014-221124 2014년10월30일 일본(JP)

JP-P-2015-054459 2015년03월18일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

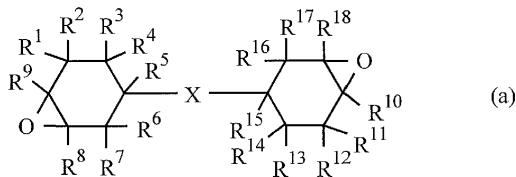
에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물의 경화물이며, 굽힘 탄성률[JIS K 7171(2008년) 준거, 단, 시험편 (길이 20mm×폭 2.5mm×두께 0.5mm)을 사용하여, 지점 간 거리 16mm로 측정]이 2.5GPa 이상인 경화물을 포함하는, 두께 편차비(최후부(最厚部) 두께/최박부(最薄部) 두께)가 5 이상인, 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성형물의 최박부 두께가 0.2mm 이하인, 성형물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에폭시 화합물 (A)가 하기 식 (a)로 표시되는 화합물을 함유하는, 성형물.



[식 중, R^1 내지 R^{18} 은 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 산소 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 탄화수소기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고, X는 단결합 또는 연결기를 나타냄]

청구항 4

제3항에 있어서, 에폭시 화합물 (A)가, 식 (a)로 표시되는 화합물이며, 에스테르 결합을 포함하지 않는 화합물을 함유하는, 성형물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 조성물이 에폭시 화합물 (A), 옥세탄 화합물 (B) 및 양이온 중합 개시제 (C)를 함유하는, 성형물.

청구항 6

제5항에 있어서, 양이온 중합 개시제 (C)가 광 양이온 중합 개시제인, 성형물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 경화성 조성물이 추가로 산화 방지제 (D)를 함유하는, 성형물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물이 프레넬 렌즈인, 성형물.

청구항 9

에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물을 캐스팅 성형에 제공하여 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 성형물을 얻는 성형물의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 하기 공정을 갖는 성형물의 제조 방법.

공정 1: 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 광 경화성 조성물을 투명 어레이 몰드에 충전하는 공정

공정 2: 광 경화성 조성물에 광 조사를 행하여, 성형물 어레이를 얻는 공정

공정 3: 성형물 어레이를 개편화(個片化)하는 공정

청구항 11

제10항에 있어서, UV-LED(파장: 350 내지 450nm)를 사용하여 광 조사를 행하는, 성형물의 제조 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 광 조사의 적산 광량이 5000mJ/cm^2 이하인, 성형물의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 성형물을 구비한 광학 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 두께 편차비가 큰 에폭시 수지 성형물 및 그것을 구비한 광학 장치에 관한 것이다. 본원은 2014년 8월 8일에 일본에 출원한 일본 특허 출원 제2014-162669호, 2014년 10월 30일에 일본에 출원한 일본 특허 출원 제2014-221124호 및 2015년 3월 18일에 일본에 출원한 일본 특허 출원 제2015-054459호의 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0002]

휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대형 전자 기기는 소형화, 고기능화가 진행함에 따라서, 각종 부재의 박형화, 고기능화가 요구되게 되고, 렌즈 등의 광학 부품에 있어서는 두께 편차비가 큰 것이 요구되고 있다.

[0003]

광학 부품의 제조 방법으로서는, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 시클로올레핀 중합체(COP) 등의 열가소성 수지를 사용하여 사출 성형하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 내지 2). 그러나, 열가소성 수지는 유동성이 낮기 때문에, 두께 편차비가 큰 성형물을 제조하는 경우, 사출 성형에서는 박육부(薄肉部)에 미충전부가 발생하거나, 육후부(肉厚部)에 비하여 박육부로의 충전 속도가 느려짐으로써 용접선이 발생하는 것 등에 의해 외관 불량이나 기계 강도의 저하가 발생하는 것이 문제였다. 또한, 두께 편차비가 큰 성형물 중에서도 특히 프레넬 렌즈 등의 특수 형상을 갖는 성형물에서는, 광 취출 효율을 높이기 위하여 복잡한 형상이 필요해지고, 해당 성형물이 반전한 형상을 갖는 성형용의 금형을 제조하는 것이 곤란하였다. 더욱이, 열가소성 수지로부터 얻어진 성형품은 내열성이 낮아, 다른 부품과 함께 일괄하여 리플로우 납땜에 의해 기판 실장할 수 없기 때문에, 작업 효율의 점에서 문제가 있었다. 또한, 내열성을 갖는 실리콘을 사용하는 것도 알려져 있지만, 원료 비용이 늘어나는 점 및 형상 전사성이 나쁜 점이 문제였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-212593호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2013-224349호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

따라서, 본 발명의 목적은, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 기계 강도와 내열성이

우수하고, 높은 두께 편차비를 갖는 성형물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 기계 강도와 내열성이 우수하고, 높은 두께 편차비와 박육부를 갖는 성형물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 금형(몰드)의 전사성, 기계 강도 및 내열성이 우수하고, 높은 두께 편차비와 박육부를 갖는 성형물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 상기 성형물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 상기 성형물을 구비한 광학 장치를 제공하는 데 있다.

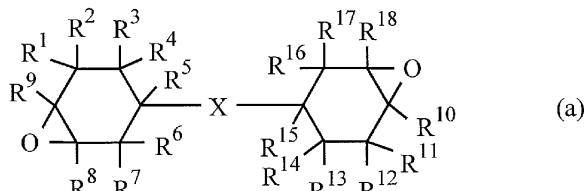
과제의 해결 수단

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물을 캐스팅 성형에 제공함으로써 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 금형(몰드)의 전사성, 기계 강도 및 내열성이 우수하고, 두께 편차비가 큰 성형물이 얻어지는 것을 찾아냈다. 본 발명은 이를 지견에 기초하여 완성시킨 것이다.

즉, 본 발명은, 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물의 경화물이며, 굽힘 탄성률[JIS K 7171(2008년)준거, 단, 시험편(길이 20mm×폭 2.5mm×두께 0.5mm)을 사용하여, 지점 간 거리 16mm로 측정]이 2.5GPa 이상인 경화물을 포함하는, 두께 편차비(최후부(最厚部) 두께/최박부(最薄部) 두께)가 5 이상인, 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 성형물의 최박부 두께가 0.2mm 이하인 상기의 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 에폭시 화합물 (A)가 하기 식 (a)로 표시되는 화합물을 함유하는, 상기의 성형물을 제공한다.



[식 중, R^1 내지 R^{18} 은 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 산소 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 탄화수소기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고, X는 단결합 또는 연결기를 나타낸다]

본 발명은 또한, 에폭시 화합물 (A)가, 식 (a)로 표시되는 화합물이며, 에스테르 결합을 포함하지 않는 화합물을 합유하는 삼기의 석형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 경화성 조성물이 예폭시 화합물 (A), 옥세탄 화합물 (B) 및 양이온 중합 개시제 (C)를 함유하는, 삼기의 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 양이온 중화 개시제 (C)가 광 양이온 중화 개시제인 삼기의 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 결화성 조성물이 추가로 삼화 방지제 (D)를 함유하는, 삼기의 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 침왕 또는 광화사 효과를 갖는 성형물이 프레넬 렌즈의 상기의 성형물을 제공한다.

본 발명은 또한, 에폭시 화합물 (A)를 활용하는 결합성 조성물을 캐스팅 성형에 제공하여 삼기의 성형

성형물의 제조 방법을 제공한다.

고지 1: 애플리케이션 (A)를 학습하는 과정에서 조선문을 통하여 알게 된 문

고장 8: 관계형 DB에서 관계를 헤아려 보통은 아래와 같은 고장

圖 1-5-1 1950 年 1 月 1 日中國人民解放軍軍事地圖

卷之三

- [0026] 본 발명은 또한, UV-LED(파장: 350 내지 450nm)를 사용하여 광 조사를 행하는, 상기의 성형물의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명은 또한, 광 조사의 적산 광량이 5000mJ/cm² 이하인 상기의 성형물의 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명은 또한, 상기의 성형물을 구비한 광학 장치를 제공한다.
- [0029] 즉, 본 발명은 이하에 관한 것이다.
- [0030] [1] 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물이며, 굽힘 탄성률[JIS K 7171(2008년) 준거, 단, 시험편(길이 20mm×폭 2.5mm×두께 0.5mm)을 사용하여, 지점 간 거리 16mm로 측정]이 2.5GPa 이상인 경화물을 포함하는, 두께 편차비(최후부 두께/최박부 두께)가 5 이상인, 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물.
- [0031] [2] 성형물의 최박부 두께가 0.2mm 이하인 [1]에 기재된 성형물.
- [0032] [3] 성형물의 최후부 두께가 0.5mm 이상인 [1] 또는 [2]에 기재된 성형물.
- [0033] [4] 에폭시 화합물 (A)가, 식 (a)로 표시되는 화합물을 함유하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0034] [5] 에폭시 화합물 (A)가, 식 (a)로 표시되는 화합물이며, 에스테르 결합을 포함하지 않는 화합물을 함유하는 [4]에 기재된 성형물.
- [0035] [6] 식 (a)로 표시되는 화합물이 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르 및 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 [4]에 기재된 성형물.
- [0036] [7] 식 (a)로 표시되는 화합물이 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실 및/또는 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르인 [4] 또는 [5]에 기재된 성형물.
- [0037] [8] 에폭시 화합물 (A)가 식 (a)로 표시되는 화합물과 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물을 함유하는 [4] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0038] [9] 에폭시 화합물 (A)의 함유량이 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량의 30 내지 90중량%인 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0039] [10] 경화성 조성물이 에폭시 화합물 (A), 옥세탄 화합물 (B) 및 양이온 중합 개시제 (C)를 함유하는 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0040] [11] 옥세탄 화합물 (B)가 3-메톡시옥세탄, 3-에톡시옥세탄, 3-프로포시옥세탄, 3-이소프로포시옥세탄, 3-(n-부톡시)옥세탄, 3-이소부톡시옥세탄, 3-(s-부톡시)옥세탄, 3-(t-부톡시)옥세탄, 3-펜틸옥시옥세탄, 3-헥실옥시옥세탄, 3-헵틸옥시옥세탄, 3-옥틸옥시옥세탄, 3-(1-프로페닐옥시)옥세탄, 3-시클로헥실옥시옥세탄, 3-(4-메틸시클로헥실옥시)옥세탄, 3-[(2-페플루오로부틸)에톡시]옥세탄, 3-페녹시옥세탄, 3-(4-메틸페녹시)옥세탄, 3-(3-클로로-1-프로포시)옥세탄, 3-(3-브로모-1-프로포시)옥세탄, 3-(4-플루오로페녹시)옥세탄 및 식 (b-1) 내지 (b-15)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 [10]에 기재된 성형물.
- [0041] [12] 옥세탄 화합물 (B)의 함유량이 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량의 5 내지 40중량%인 [10] 또는 [11]에 기재된 성형물.
- [0042] [13] 양이온 중합 개시제 (C)가 광 양이온 중합 개시제인 [10] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0043] [14] 양이온 중합 개시제 (C)가 술포늄염계 화합물인 [10] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0044] [15] 양이온 중합 개시제 (C)가, 음이온부가 SbF₆⁻ 또는 [(Y)_sB(Phf)_{4-s}]⁻(식 중, Y는 페닐기 또는 비페닐릴기를 나타내고, Phf는 수소 원자 중 적어도 1개가 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 및 할로겐 원자로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 페닐기를 나타내고, s는 0 내지 3의 정수임)인 화합물인 [10] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0045] [16] 양이온 중합 개시제 (C)의 함유량이, 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 10.0중량부인 [10] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0046] [17] 경화성 조성물이 추가로 산화 방지제 (D)를 함유하는 [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 성형물.

- [0047] [18] 산화 방지제 (D)가 폐놀계 산화 방지제 및/또는 인계 산화 방지제인 [17]에 기재된 성형물.
- [0048] [19] 산화 방지제 (D)의 함유량이 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 10.0 중량부인 [17] 또는 [18]에 기재된 성형물.
- [0049] [20] 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물이 렌즈 또는 프리즘인 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0050] [21] 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물이 프레넬 렌즈인 [1] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 성형물.
- [0051] [22] 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 경화성 조성물을 캐스팅 성형에 제공하여 [1] 내지 [21] 중 어느 하나에 기재된 성형물을 얻는 성형물의 제조 방법.
- [0052] [23] 하기 공정을 갖는 [22]에 기재된 성형물의 제조 방법.
- [0053] 공정 1: 에폭시 화합물 (A)를 함유하는 광 경화성 조성물을 투명 어레이 몰드에 충전하는 공정
- [0054] 공정 2: 광 경화성 조성물에 광 조사를 행하여, 성형물 어레이를 얻는 공정
- [0055] 공정 3: 성형물 어레이를 개편화하는 공정
- [0056] [24] UV-LED(파장: 350 내지 450nm)를 사용하여 광 조사를 행하는 [23]에 기재된 성형물의 제조 방법.
- [0057] [25] 광 조사의 적산 광량이 5000mJ/cm² 이하인 [23] 또는 [24]에 기재된 성형물의 제조 방법.
- [0058] [26] [1] 내지 [21] 중 어느 하나에 기재된 성형물을 구비한 광학 장치.
- [0059] [27] 광학 장치가 휴대형 전자 기기 또는 차량 탑재용 전자 기기인 [26]에 기재된 광학 장치.

발명의 효과

- [0060] 본 발명의 성형물은, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 금형(몰드)의 전사성, 기계 강도 및 내열성이 우수하고, 또한 두께 편차비가 5 이상이다. 그로 인해, 상기 성형물을 구비하는 광학 장치의 소형화, 고기능화에 대응할 수 있다. 또한, 본 발명의 성형물은 내열성이 우수하기 때문에, 별도의 공정으로 실장할 필요가 없고, 다른 부품과 함께 일괄하여 리플로우 납땜(특히, 납 프리 납땜)에 의해 기판 실장할 수 있어, 우수한 작업 효율로 상기 성형물을 탑재한 광학 장치를 제조할 수 있다. 또한, 내열성이 요구되는 차량 탑재용 전자 기기에도 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은, 본 발명의 성형물의 일례를 나타내는 모식도이고, (1-a)는 단면도, (1-b)는 바로 위에서 본 도면이다. 도 2는, 본 발명의 성형물의 다른 일례를 나타내는 모식도이고, (2-a)는 단면도, (2-b)는 사시도이다. 도 3은, 본 발명의 성형물의 다른 일례를 나타내는 모식도이고, (3-a)는 단면도, (3-b)는 바로 위에서 본 도면이다. 도 4는, 프레넬 렌즈 단면에 있어서의 렌즈면(1)과 비렌즈면(2), 렌즈면(1)과 기준면(3)이 이루는 각(θ)을 도시하는 모식도이다. 도 5는, 최후부 두께(H), 최박부 두께(h)를 갖는 성형물(6b)의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 6은, 어레이 몰드를 사용하여 얻어진 성형물 어레이(9)를 절단 라인(8)으로 절단하여 개편화함으로써, 성형물(10)을 얻는 방법을 도시하는 모식도이다.

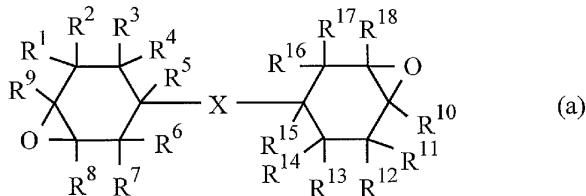
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] [경화성 조성물]
- [0063] (에폭시 화합물 (A))
- [0064] 본 발명에 있어서의 경화성 조성물은, 경화성 화합물(특히, 양이온 경화성 화합물)로서 에폭시 화합물을 함유한다.
- [0065] 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 방향족 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물(예를 들어, 비스페놀 A형 디글리시딜

에테르, 비스페놀 F형 디글리시딜 에테르 등); 지환식 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물(예를 들어, 수소 첨가 비스페놀 A형 디글리시딜 에테르, 수소 첨가 비스페놀 F형 디글리시딜 에테르 등); 지방족 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물; 글리시딜 에스테르계 에폭시 화합물; 글리시딜 아민계 에폭시 화합물; 지환식 에폭시 화합물; 에폭시 변성 실록산 화합물 등을 들 수 있다. 에폭시 화합물은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0066] 본 발명에 있어서는 그 중에서도, 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 것이 우수한 기계 강도(예를 들어, 굽힘 탄성률은 2.5GPa 이상)를 갖는 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 지환식 에폭시 화합물이란, 지환을 구성하는 인접하는 2개의 탄소 원자와 산소 원자로 구성되는 지환 에폭시기(예를 들어, 시클로헥센옥시드기 등)를 갖는 화합물이다.

[0067] 상기 지환식 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (a)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0068]

[0069] 상기 식 (a)에 있어서의 R^1 내지 R^{18} 은 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 할로겐 원자, 산소 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 탄화수소기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다. X는 단결합 또는 연결기를 나타낸다.

[0070] R^1 내지 R^{18} 에 있어서의 할로겐 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0071] R^1 내지 R^{18} 에 있어서의 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기가 바람직하다. 탄화수소기에는 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 및 이들이 2 이상 결합한 기가 포함된다.

[0072] 상기 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 이소옥틸, 데실, 도데실기 등의 C_{1-20} 알킬기(바람직하게는 C_{1-10} 알킬기, 특히 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기); 비닐, 알릴, 메탈릴, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 5-헥세닐기 등의 C_{2-20} 알케닐기(바람직하게는 C_{2-10} 알케닐기, 특히 바람직하게는 C_{2-4} 알케닐기); 에티닐, 프로피닐 기 등의 C_{2-20} 알키닐기(바람직하게는 C_{2-10} 알키닐기, 특히 바람직하게는 C_{2-4} 알키닐기) 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3 내지 15의 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로도데실기 등의 C_{3-12} 시클로알킬기; 시클로헥세닐기 등의 C_{3-12} 시클로알케닐기; 비시클로헵타닐, 비시클로헵테닐기 등의 C_{4-15} 가교환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 방향족 탄화수소기로서는, 탄소수 6 내지 14의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 예를 들어 페닐, 나프틸기 등의 C_{6-14} 아릴기(바람직하게는 C_{6-10} 아릴기) 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 상술한 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 기가 2 이상 결합한 기에 있어서의, 지방족 탄화수소기와 지환식 탄화수소기가 결합한 기로서는, 예를 들어 시클로헥실메틸기 등의 C_{3-12} 시클로알킬 치환 C_{1-20} 알킬기; 메틸시클로헥실기 등의 C_{1-20} 알킬 치환 C_{3-12} 시클로알킬기 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소기와 방향족 탄화수소기가 결합한 기로서는, 예를 들어 벤질기, 페네틸기 등의 C_{7-18} 아르알킬기(특히, C_{7-10} 아르알킬기); 신나밀기 등의 C_{6-14} 아릴 치환 C_{2-20} 알케닐기; 톨릴기 등의 C_{1-20} 알킬 치환 C_{6-14} 아릴기; 스티릴기 등의 C_{2-20} 알케닐 치환 C_{6-14} 아릴기 등을 들 수 있다.

[0076] R^1 내지 R^{18} 에 있어서의 산소 원자 또는 할로겐 원자를 포함하고 있어도 되는 탄화수소기로서는, 상술한 탄화수

소기에 있어서의 적어도 1개의 수소 원자가, 산소 원자를 갖는 기 또는 할로겐 원자를 갖는 기로 치환된 기 등을 들 수 있다. 상기 산소 원자를 갖는 기로서는, 예를 들어 히드록실기; 히드로퍼옥시기; 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로필옥시, 부톡시, 이소부틸옥시기 등의 C_{1-10} 알콕시기; 알릴옥시기 등의 C_{2-10} 알케닐옥시기; C_{1-10} 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, 할로겐 원자 및 C_{1-10} 알콕시기로부터 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{6-14} 아릴옥시기(예를 들어, 톨릴옥시, 나프틸옥시기 등); 벤질옥시, 페네틸옥시기 등의 C_{7-18} 아르알킬옥시기; 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, (메트)아크릴로일옥시, 벤조일옥시기 등의 C_{1-10} 아실옥시기; 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐기 등의 C_{1-10} 알콕시카르보닐기; C_{1-10} 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, 할로겐 원자 및 C_{1-10} 알콕시기로부터 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{6-14} 아릴옥시카르보닐기(예를 들어, 페녹시카르보닐, 톨릴옥시카르보닐, 나프틸옥시카르보닐기 등); 벤질옥시카르보닐기 등의 C_{7-18} 아르알킬옥시카르보닐기; 글리시딜옥시기 등의 에폭시기 함유기; 에틸옥세타닐옥시기 등의 옥세타닐기 함유기; 아세틸, 프로피오닐, 벤조일기 등의 C_{1-10} 아실기; 이소시아네이트기; 솔포기; 카르바모일기; 옥소기; 및 이들의 2 이상이 단결합 또는 C_{1-10} 알킬렌기 등을 통하여 결합한 기 등을 들 수 있다. 상기 할로겐 원자를 갖는 기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0077] R^1 내지 R^{18} 에 있어서의 알콕시기로서는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로필옥시, 부톡시, 이소부틸옥시기 등의 C_{1-10} 알콕시기를 들 수 있다.

[0078] 상기 알콕시기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들어 할로겐 원자, 히드록실기, C_{1-10} 알케닐옥시기, C_{6-14} 아릴옥시기, C_{1-10} 아실옥시기, 머캅토기, C_{1-10} 알킬티오기, C_{2-10} 알케닐티오기, C_{6-14} 아릴티오기, C_{7-18} 아르알킬티오기, 카르복실기, C_{1-10} 알콕시카르보닐기, C_{6-14} 아릴옥시카르보닐기, C_{7-18} 아르알킬옥시카르보닐기, 아미노기, 모노 또는 디 C_{1-10} 알킬아미노기, C_{1-10} 아실아미노기, 에폭시기 함유기, 옥세타닐기 함유기, C_{1-10} 아실기, 옥소기, 및 이들의 2 이상이 단결합 또는 C_{1-10} 알킬렌기 등을 통하여 결합한 기 등을 들 수 있다.

[0079] R^1 내지 R^{18} 로서는, 그 중에서도 수소 원자가 바람직하다.

[0080] 상기 식 (a)에 있어서의 X는, 단결합 또는 연결기(1 이상의 원자를 갖는 2가의 기)를 나타낸다. 상기 연결기로서는, 예를 들어 2가의 탄화수소기, 탄소-탄소 이중 결합의 일부 또는 전부가 에폭시화된 알케닐렌기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드기, 및 이들이 복수개 연결된 기 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 2가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸렌, 메틸메틸렌, 디메틸메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌기 등의 직쇄 또는 분지쇄상의 C_{1-18} 알킬렌기(바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄상의 C_{1-3} 알킬렌기); 1,2-시클로펜틸렌, 1,3-시클로펜틸렌, 시클로펜틸리덴, 1,2-시클로헥실렌, 1,3-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥실렌, 시클로헥실리텐기 등의 C_{3-12} 시클로알킬렌기 및 C_{3-12} 시클로알킬리텐기(바람직하게는 C_{3-6} 시클로알킬렌기 및 C_{3-6} 시클로알킬리텐기) 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 탄소-탄소 이중 결합의 일부 또는 전부가 에폭시화된 알케닐렌기(「에폭시화 알케닐렌기」라고 칭하는 경우가 있음)에 있어서의 알케닐렌기로서는, 예를 들어 비닐렌기, 프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 부타디에닐렌기, 펜테닐렌기, 헥세닐렌기, 헵타닐렌기, 옥테닐렌기 등의 탄소수 2 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄상의 알케닐렌기 등을 들 수 있다. 특히, 상기 에폭시화 알케닐렌기로서는, 탄소-탄소 이중 결합의 전부가 에폭시화된 알케닐렌기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합의 전부가 에폭시화된 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기이다.

[0083] 상기 식 (a)로 표시되는 화합물의 대표적인 예로서는 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트, (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 1,2-에폭시-1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄, 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)프로판, 1,2-비스(3,4-에폭시시클로헥산-1-일)에탄 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0084] 본 발명에 있어서는 그 중에서도, 경화성이 우수한 경화물이 얻어지는 점에서, (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르 및 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 식 (a)로 표시되는 화합물이며, 에스

테르 결합을 포함하지 않는 화합물[예를 들어, (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실 및/또는 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르]는 특히 경화성이 우수하기 때문에, 이것을 적어도 함유하는 것이, 보다 적은 양의 양이온 중합 개시제 (C)의 사용으로 경화성이 우수한 경화물이 얻어지고, 경화성과 투명성이 우수한 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0085] 에폭시 화합물 (A)에는, 상기 지환식 에폭시 화합물 이외에도 다른 에폭시 화합물을 포함하고 있어도 되고, 굴절률을 조정할 수 있는 점에서 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물(특히, 방향족 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물 및/또는 지환식 글리시딜 에테르계 에폭시 화합물)을 함유하는 것이 바람직하다.

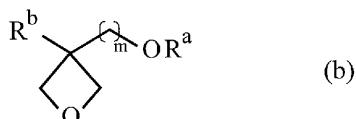
[0086] 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량(100중량%)에 있어서의 에폭시 화합물 (A)의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)은, 예를 들어 30 내지 90중량%, 바람직하게는 50 내지 90중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 85중량%이다. 성분 (A)의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 경화물의 강도가 저하되는 경향이 있다. 한편, 성분 (A)의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 경화성이 저하되는 경향이 있다.

[0087] 또한, 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량(100중량%)에 있어서의 지환식 에폭시 화합물의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)은, 예를 들어 30 내지 80중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 60중량%이다. 지환식 에폭시 화합물의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 경화성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 지환식 에폭시 화합물의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 경화물이 취화되는 경향이 있다.

[0088] (옥세탄 화합물 (B))

[0089] 본 발명에 있어서의 경화성 조성물에는, 상기 에폭시 화합물 (A) 이외에도 다른 경화성 화합물(특히, 양이온 경화성 화합물)을 함유하고 있어도 되고, 옥세탄 화합물을 함유하는 것이 경화성을 한층 향상할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0090] 옥세탄 화합물은, 예를 들어 하기 식 (b)로 표시된다.



[0091]

[0092] (식 중, R^a는 1가의 유기기를 나타내고, R^b는 수소 원자 또는 에틸기를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타냄)

[0093] 상기 R^a에 있어서의 1가의 유기기에는 1가의 탄화수소기, 1가의 복소환식기, 치환 옥시카르보닐기(알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기, 시클로알킬옥시카르보닐기 등), 치환 카르바모일기(N-알킬 카르바모일기, N-아릴카르바모일기 등), 아실기(아세틸기 등의 지방족 아실기; 벤조일기 등의 방향족 아실기 등), 및 이들의 2 이상이 단결합 또는 연결기를 통하여 결합한 1가의 기가 포함된다.

[0094] 상기 1가의 탄화수소기로서는, 상기 식 (a) 중의 R¹ 내지 R¹⁸과 동일한 예를 들 수 있다.

[0095] 상기 1가의 탄화수소기는, 여러 가지 치환기[예를 들어, 할로젠 원자, 옥소기, 히드록실기, 치환 옥시기(예를 들어, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬옥시기, 아실옥시기 등), 카르복실기, 치환 옥시카르보닐기(알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아르알킬옥시카르보닐기 등), 치환 또는 비치환 카르바모일기, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환 아미노기, 슬포기, 복소환식 기 등]를 갖고 있어도 된다. 상기 히드록실기나 카르복실기는 유기 합성의 분야에서 관용의 보호기로 보호되어 있어도 된다.

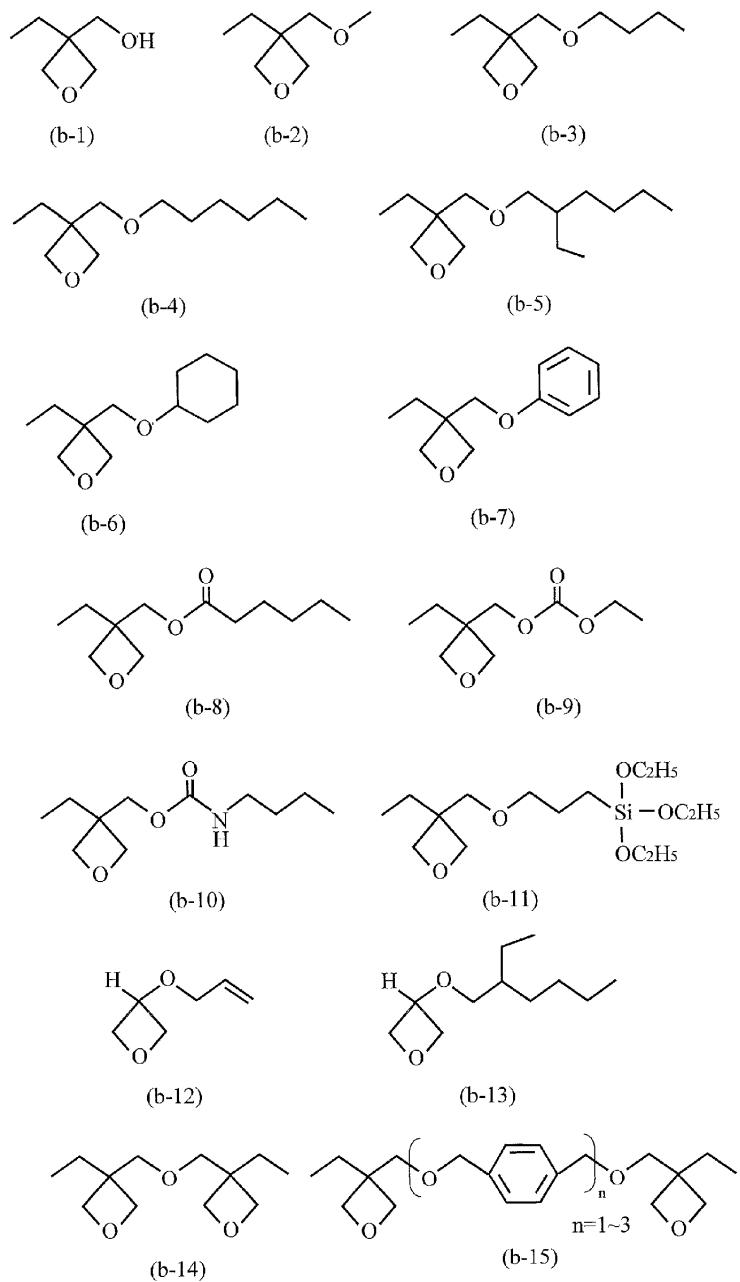
[0096] 상기 복소환식 기를 구성하는 복소환으로서는, 환을 구성하는 원자에 탄소 원자와 적어도 1종의 헤테로 원자(예를 들어, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등)를 갖는 3 내지 10원환(바람직하게는 4 내지 6원환) 및 이들의 축합 환을 들 수 있다. 구체적으로는, 헤테로 원자로서 산소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 옥세탄환 등의 4원환; 푸란환, 테트라히드로푸란환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, γ-부티로락톤환 등의 5원환; 4-옥소-4H-피란환, 테트라히드로피란환, 모르폴린환 등의 6원환; 벤조푸란환, 이소벤조푸란환, 4-옥소-4H-크로멘환, 크로만환, 이소크로만환 등의 축합환; 3-옥사트리시클로[4.3.1.1^{4.8}]운데칸-2-온환, 3-옥사트리시클로[4.2.1.0^{4.8}]노난-2-온환 등의 가교환), 헤테로 원자로서 황 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 티오펜환, 티아졸환, 이소티아졸환, 티아디아졸환 등의 5원환; 4-옥소-4H-티오펜환 등의 6원환; 벤조티오펜환 등의 축합환 등), 헤테로 원자로서 질

소 원자를 포함하는 복소환(예를 들어, 피롤환, 피롤리딘환, 피라졸환, 이미다졸환, 트리아졸환 등의 5원환; 피리딘환, 피리디진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환 등의 6원환; 인돌환, 인돌린환, 퀴놀린환, 아크리딘환, 나프티리딘환, 퀴나졸린환, 퓨린환 등의 축합환 등) 등을 들 수 있다. 1가의 복소환식 기로서는, 상기 복소환의 구조식으로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다.

[0097] 상기 복소환식 기는, 상기 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기 이외에, 알킬기(예를 들어, 메틸기, 에틸기 등의 C_{1-4} 알킬기), 시클로알킬기(예를 들어, C_{3-12} 시클로알킬기), 아릴기(예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등의 C_{6-14} 아릴기) 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0098] 상기 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기(-CO-), 에테르 결합(-O-), 티오에테르 결합(-S-), 에스테르 결합(-COO-), 아미드 결합(-CONH-), 카르보네이트 결합(-OCOO-), 실릴 결합(-Si-), 및 이들이 복수개 연결된 기 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 식 (b)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들어 3-메톡시옥세탄, 3-에톡시옥세탄, 3-프로포시옥세탄, 3-이소프로포시옥세탄, 3-(n-부톡시)옥세탄, 3-이소부톡시옥세탄, 3-(s-부톡시)옥세탄, 3-(t-부톡시)옥세탄, 3-펜틸옥시옥세탄, 3-헥실옥시옥세탄, 3-헵틸옥시옥세탄, 3-옥틸옥시옥세탄, 3-(1-프로페닐옥시)옥세탄, 3-시클로헥실옥시옥세탄, 3-(4-메틸시클로헥실옥시)옥세탄, 3-[(2-페플루오로부틸)에톡시]옥세탄, 3-페녹시옥세탄, 3-(4-메틸페녹시)옥세탄, 3-(3-클로로-1-프로포시)옥세탄, 3-(3-브로모-1-프로포시)옥세탄, 3-(4-플루오로페녹시)옥세탄이나, 하기 식 (b-1) 내지 (b-15)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0100]

옥세탄 화합물로서는, 예를 들어 「아론 옥세탄 OXT-101」, 「아론 옥세탄 OXT-121」, 「아론 옥세탄 OXT-212」, 「아론 옥세탄 OXT-211」, 「아론 옥세탄 OXT-213」, 「아론 옥세탄 OXT-221」, 「아론 옥세탄 OXT-610」(이상, 도아 고세(주)제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량(100중량%)에 있어서의 옥세탄 화합물의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)은, 예를 들어 5 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 30중량%이다. 옥세탄 화합물을 상기 범위로 함유하면, 경화물의 강도를 담보하면서, 경화성을 향상시키는 효과가 얻어지는 점에서 바람직하다.

(기타의 경화성 화합물)

본 발명에 있어서의 경화성 조성물은 상기 에폭시 화합물 (A), 옥세탄 화합물 (B) 이외에도 다른 경화성 화합물 (주지 관용의 양이온 경화성 화합물, 라디칼 경화성 화합물 등)을 함유하고 있어도 되는데, 다른 경화성 화합물의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)은 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물 전량(100중량%)의, 예를 들어 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 바람직하게는 10중량% 이하, 가장 바람직하게는 5중량% 이하이다. 다른 경화성 화합물의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 본 발명의 효과가 얻어지기 어려워지는 경향이 있다.

[0105] (양이온 중합 개시제 (C))

[0106] 상기 경화성 조성물은 양이온 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 양이온 중합 개시제에는 광 양이온 중합 개시제와 열 양이온 중합 개시제가 포함된다.

[0107] 광 양이온 중합 개시제는 광의 조사에 의해 산을 발생하여, 경화성 조성물에 포함되는 양이온 경화성 화합물의 경화 반응을 개시시키는 화합물이고, 광을 흡수하는 양이온부와 산의 발생원이 되는 음이온부를 포함한다. 광 양이온 중합 개시제는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0108] 본 발명의 광 양이온 중합 개시제로서는, 예를 들어 디아조늄염계 화합물, 요오도늄염계 화합물, 술포늄염계 화합물, 포스포늄염계 화합물, 셀레늄염계 화합물, 옥소늄염계 화합물, 암모늄염계 화합물, 브롬염계 화합물 등을 들 수 있다.

[0109] 본 발명에 있어서는 그 중에서도, 술포늄염계 화합물을 사용하는 것이, 경화성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 점에서 바람직하다. 술포늄염계 화합물의 양이온부로서는, 예를 들어 (4-히드록시페닐)메틸벤질술포늄 이온, 트리페닐술포늄 이온, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 이온, 4-(4-비페닐릴티오)페닐-4-비페닐릴페닐술포늄 이온, 트리-p-톨릴술포늄 이온 등의 아릴술포늄 이온(특히, 트리아릴술포늄 이온)을 들 수 있다.

[0110] 광 양이온 중합 개시제의 음이온부로서는, 예를 들어 $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]^-$ (식 중, Y는 페닐기 또는 비페닐릴기를 나타내고, Phf는 수소 원자 중 적어도 1개가 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 및 할로겐 원자로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 페닐기를 나타내고, s는 0 내지 3의 정수임), BF_4^- , $[(Rf)_tPF_{6-t}]^-$ (Rf: 수소 원자의 80 % 이상이 불소 원자로 치환된 알킬기, t: 0 내지 5의 정수), AsF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 그 중에서도 음이온부가 SbF_6^- 또는 상기 $[(Y)_sB(Phf)_{4-s}]^-$ 인 광 양이온 중합 개시제로서의 활성이 높아, 높은 경화성을 갖고, 내열성이 우수한 경화물을 얻을 수 있는 점에서 바람직하다.

[0111] 본 발명의 광 양이온 중합 개시제로서는, 예를 들어 (4-히드록시페닐)메틸벤질술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-(4-비페닐릴티오)페닐-4-비페닐릴페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, [4-(4-비페닐릴티오)페닐]-4-비페닐릴페닐술포늄 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐[4-(페닐티오)페닐]술포늄 헥사플루오로포스페이트, 4-(4-비페닐릴티오)페닐-4-비페닐릴페닐술포늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 비스[4-(디페닐술포니오)페닐]술피드 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, [4-(2-티오크산토닐티오)페닐]페닐-2-티오크산토닐술포늄 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 상품명 「사이라큐어 UVI-6970」, 「사이라큐어 UVI-6974」, 「사이라큐어 UVI-6990」, 「사이라큐어 UVI-950」(이상, 미국 유니언 카바이드사제), 「Irgacure 250」, 「Irgacure 261」, 「Irgacure 264」(이상, BASF사제), 「CG-24-61」(시바 가이기사제), 「옵트머 SP-150」, 「옵트머 SP-151」, 「옵트머 SP-170」, 「옵트머 SP-171」(이상, (주)ADEKA제), 「DAICAT II」((주)다이셀제), 「UVAC1590」, 「UVAC1591」(이상, 다이셀·사이텍(주)제), 「CI-2064」, 「CI-2639」, 「CI-2624」, 「CI-2481」, 「CI-2734」, 「CI-2855」, 「CI-2823」, 「CI-2758」, 「CIT-1682」(이상, 낫본 소다(주)제), 「PI-2074」(로디아사제, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 툴루일 쿠밀요오도늄염), 「FFC509」(3M사제), 「BBI-102」, 「BBI-101」, 「BBI-103」, 「MPI-103」, 「TPS-103」, 「MDS-103」, 「DTS-103」, 「NAT-103」, 「NDS-103」(이상, 미도리 가가꾸(주)제), 「CD-1010」, 「CD-1011」, 「CD-1012」(이상, 미국 Sartomer사제), 「CPI-100P」, 「CPI-101A」(이상, 산아프로(주)제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0112] 열 양이온 중합 개시제는, 가열 처리를 실시함으로써 산을 발생하여, 경화성 조성물에 포함되는 양이온 경화성 화합물의 경화 반응을 개시시키는 화합물이고, 열을 흡수하는 양이온부와 산의 발생원이 되는 음이온부를 포함한다. 열 양이온 중합 개시제는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0113] 본 발명의 열 양이온 중합 개시제로서는, 예를 들어 요오도늄염계 화합물, 술포늄염계 화합물 등을 들 수 있다.

[0114] 열 양이온 중합 개시제의 양이온부로서는, 예를 들어 4-히드록시페닐-메틸-벤질술포늄 이온, 4-히드록시페닐-메틸-(2-메틸벤질)술포늄 이온, 4-히드록시페닐-메틸-1-나프틸메틸술포늄 이온, p-메톡시카르보닐옥시페닐-벤질-메틸술포늄 이온 등의 모노아릴술포늄 이온을 들 수 있다.

- [0115] 열 양이온 중합 개시제의 음이온부로서는, 상기 광 양이온 중합 개시제의 음이온부와 동일한 예를 들 수 있다.
- [0116] 열 양이온 중합 개시제로서는, 예를 들어 4-히드록시페닐-메틸-벤질술포늄 폐닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-히드록시페닐-메틸-(2-메틸벤질)술포늄 폐닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4-히드록시페닐-메틸-1-나프틸메틸술포늄 폐닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트, p-메톡시카르보닐옥시페닐-벤질-메틸술포늄 폐닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0117] 양이온 중합 개시제의 함유량으로서는, 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물(특히 양이온 경화성 화합물, 2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량) 100중량부에 대하여, 예를 들어 0.1 내지 10.0중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5.0중량부, 특히 바람직하게는 0.2 내지 3.0중량부, 가장 바람직하게는 0.2중량부 이상, 1.0중량부 미만이다. 양이온 중합 개시제의 함유량이 상기 범위를 하회하면, 경화성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 양이온 중합 개시제의 함유량이 상기 범위를 상회하면, 경화물이 착색되기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0118] 상기 경화성 조성물로서는 그 중에서도, 광 양이온 중합 개시제를 함유하는 것, 즉 상기 경화성 조성물이 광 경화성 조성물인 것이, 보존 안정성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0119] (그 밖의 성분)
- [0120] 본 발명에 있어서의 경화성 조성물은 상기 에폭시 화합물 (A), 옥세탄 화합물 (B), 양이온 중합 개시제 (C) 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 다른 성분으로서는, 예를 들어 산화 방지제, 광 증감제, 소포제, 레벨링제, 커플링제, 계면 활성제, 난연제, 자외선 흡수제, 착색제 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0121] 본 발명에 있어서는, 그 중에서도 산화 방지제 (D)를 사용하는 것이, 얻어지는 경화물의 내열성을 한층 향상할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0122] 산화 방지제로서는, 예를 들어 폐놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에스테르계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 폐놀계 산화 방지제 및/또는 인계 산화 방지제를 사용하는 것이, 얻어지는 경화물의 내열성을 보다 한층 향상할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0123] 폐놀계 산화 방지제로서는, 예를 들어 웨타에리트리톨 테트라카스[3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산옥타데실, N,N'-헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미드], 3-(4-히드록시-3,5-디이소프로필페닐)프로피온산옥틸, 1,3,5-트리스(4-히드록시-3,5-디-t-부틸벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 2,4-비스(도데실티오메틸)-6-메틸페놀, 칼슘 비스[3,5-디(t-부틸)-4-히드록시벤질(에톡시)포스포네이트] 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 예를 들어 상품명 「Irganox 1010」, 「Irganox 1035」, 「Irganox 1076」, 「Irganox 1098」, 「Irganox 1135」, 「Irganox 1330」, 「Irganox 1726」, 「Irganox 1425WL」(이상, BASF사제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.
- [0124] 인계 산화 방지제로서는, 예를 들어 3,9-비스(옥타데실옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 3,9-비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 예를 들어 상품명 「PEP-8」, 「PEP-8W」, 「PEP-36/36A」, 「HP-10」, 「2112」, 「2112RG」, 「1178」(이상, (주)아데카제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.
- [0125] 산화 방지제 (D)의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)으로서는, 경화성 조성물에 포함되는 경화성 화합물(특히 양이온 경화성 화합물, 2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량) 100중량부에 대하여, 예를 들어 0.1 내지 10.0중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5.0중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3.0중량부이다.
- [0126] 또한, 상기 경화성 조성물은 착색제를 함유하고 있어도 된다. 상기 착색제(또는 색소)에는, 안료나 염료가 포함된다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0127] 상기 안료로서는, 예를 들어 무기 안료[카본 블랙, 산화크롬, 산화철, 티타늄 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 본 블랙, 흑연, 철흑, 구리 크롬계 블랙, 구리철 망간계 블랙, 코발트 철 크롬계 블랙, 산화루테늄, 그래파이트, 금속 미립자(예를 들어, 알루미늄 등), 금속 산화물 미립자, 복합 산화물 미립자, 금속 황화물 미립자, 금속 질화물 미립자 등], 유기 안료[페릴렌 블랙, 시아닌 블랙, 아닐린 블랙, 아조계 안료, 안트라퀴논계 안료, 이소인돌리논계 안료, 인단트렌계 안료, 인디고계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 디옥사진계 안료, 테트라아자포르파린계 안료, 트리아릴메탄계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 페릴렌계 안료, 벤즈이미다졸론계 안료, 로다

민계 안료 등], 무기 안료의 표면이 수지 등의 유기 재료에 의해 피복된 안료 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 염료로서는, 예를 들어 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료(예를 들어, 애시드 바이올렛(acid violet) 39, 애시드 바이올렛 41, 애시드 바이올렛 42, 애시드 바이올렛 43, 애시드 바이올렛 48, 애시드 바이올렛 51, 애시드 바이올렛 34, 애시드 바이올렛 47, 애시드 바이올렛 109, 애시드 바이올렛 126, 베이직 바이올렛(basic violet) 24, 베이직 바이올렛 25, 디스퍼스 바이올렛(disperse violet) 1, 디스퍼스 바이올렛 4, 디스퍼스 바이올렛 26, 디스퍼스 바이올렛 27, 디스퍼스 바이올렛 28, 디스퍼스 바이올렛 57, 솔벤트 바이올렛(solvent violet) 11, 솔벤트 바이올렛 13, 솔벤트 바이올렛 14, 솔벤트 바이올렛 26, 솔벤트 바이올렛 28, 솔벤트 바이올렛 31, 솔벤트 바이올렛 36, 솔벤트 바이올렛 37, 솔벤트 바이올렛 38, 솔벤트 바이올렛 48, 솔벤트 바이올렛 59, 솔벤트 바이올렛 60, 배트 바이올렛(vat violet) 13, 배트 바이올렛 15, 배트 바이올렛 16), 인디고계 염료, 카르보닐계 염료, 크산텐계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 테트라아자포르피린계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 나프토퀴논계 염료, 니트로계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 플루오란계 염료, 페릴렌계 염료, 메틴계 염료, 로다민계 염료 등을 들 수 있다.

[0129] 착색제의 함유량(2종 이상 함유하는 경우에는 그의 총량)은 용도에 따라서 적절히 조정할 수 있고, 상기 경화성 조성물 전량의, 예를 들어 10 내지 300ppm 정도이고, 하한은 바람직하게는 50ppm, 특히 바람직하게는 100ppm이다.

[0130] 상기 경화성 조성물은, 예를 들어 상기 성분을 소정의 비율로 교반·혼합하여, 필요에 따라 진공 하에서 탈포함으로써 제조할 수 있다.

[0131] 상기 경화성 조성물은 저점도이며 몰드의 충전성이 우수하고, 점도[25°C, 전단 속도 20(1/s)에 있어서의]는, 예를 들어 0.01 내지 10.00Pa·s, 바람직하게는 0.1 내지 5.0Pa·s, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.0Pa·s이다. 또한, 점도는 레오미터(상품명 「PHYSICA UDS200」, Anton Paar사제)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0132] 더욱이, 상기 경화성 조성물은 경화성이 우수하여, 광 조사 및/또는 가열 처리를 실시함으로써 빠르게 경화되어 경화물을 형성할 수 있다.

[0133] 상기 경화물은 우수한 기계 강도를 갖고, 예를 들어 실시예의 방법으로 경화하여 얻어진, 두께 1mm의 경화물의 굽힘 탄성률[JIS K 7171(2008년) 준거, 단, 시험편(길이 20mm×폭 2.5mm×두께 0.5mm)을 사용하여, 지점 간 거리 16mm로 측정]은 2.5GPa 이상, 바람직하게는 2.6GPa 이상, 특히 바람직하게는 2.7GPa 이상이다. 굽힘 탄성률의 상한은, 예를 들어 3.8GPa 정도이다.

[0134] 또한, 상기 경화물은 내열성이 우수하여, 실시예에 기재된 내열 시험에 제공해도 그의 형상을 유지할 수 있다. 그로 인해, 상기 경화물을 포함하는 본 발명의 성형물은, 리플로우 납땜에 의해 기판 실장하는 것이 가능하다.

[성형물의 제조 방법]

[0135] 본 발명의 성형물은, 상기 경화성 조성물을 캐스팅 성형에 제공함으로써 제조할 수 있다.

[0136] 본 발명의 성형물은, 예를 들어 하형(4)의 오목부(5)에 경화성 조성물(6a)을 충전하고, 상형(7)으로 덮은 상태에서 광 조사 및/또는 가열 처리를 실시함으로써, 몰드의 오목부의 형상을 갖는 성형물(6b)(=경화성 조성물(6a)의 경화물)을 제조할 수 있다(도 5 참조).

[0137] 캐스팅 성형에 사용하는 몰드로서는, 성형물의 반전 형상을 갖는 오목부를 1개 갖는 몰드나, 상기 오목부를 복수개 갖는 어레이 몰드(복수개의 오목부는 랜덤하게 배치되어 있어도 되고, 등간격으로 배치되어 있어도 된다) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 특히 어레이 몰드를 사용하는 것이, 성형물을 양산할 수 있고, 제조 효율을 향상할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0138] 본 발명의 성형물은, 특히 하기 공정을 거쳐서 제조하는 것이 바람직하다.

[0139] 공정 1: 예폭시 화합물 (A)를 함유하는 광 경화성 조성물을 투명 어레이 몰드에 충전하는 공정

[0140] 공정 2: 광 경화성 조성물에 광 조사를 행하여, 성형물 어레이를 얻는 공정

[0141] 공정 3: 성형물 어레이를 개편화하는 공정

[0142] 상기 공정 1에 있어서의 광 경화성 조성물을 투명 어레이 몰드에 충전하는 방법으로서는, 예를 들어 디스펜서를 사용하는 방법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법, 스프레이법 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 광 경화성 조성물은 유동성이 우수하기 때문에, 고충전성을 갖고, 몰드 형상의 전사성이 우수한(=몰드의 오목부 형상의 재현

성이 우수한) 성형물을 제조할 수 있다. 투명 어레이 몰드는 하형과 상형 등, 복수의 부품으로 구성되어 있어도 된다. 또한, 투명 어레이 몰드에는, 미리 이형 처리(예를 들어, 이형제의 도포 등)가 실시되어 있어도 된다.

[0144] 공정 2는 광 경화성 조성물을 경화시키는 공정이고, 광 조사에 사용하는 광(활성 에너지선)으로서는 적외선, 가시광선, 자외선, X선, 전자선, α 선, β 선, γ 선 등의 어느 것을 사용할 수도 있다. 본 발명에 있어서는 그 종에서도, 취급성이 우수한 점에서 자외선이 바람직하다. 자외선의 조사에는, 예를 들어 UV-LED(파장은 350 내지 450nm, 바람직하게는 350 내지 400nm), 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 크세논 램프, 카본 아크, 메탈 할라이드 램프, 태양광, 레이저 등을 사용할 수 있다. 상기 광경화성 조성물은 우수한 경화성을 갖기 때문에, UV-LED에 의한 광 조사로도 빠르게 경화 반응을 진행시킬 수 있다.

[0145] 광의 조사 조건은, 자외선을 조사하는 경우에는 적산 광량을 예를 들어 5000mJ/cm² 이하(예를 들어 2500 내지 5000mJ/cm²)로 조정하는 것이 바람직하다.

[0146] 광 조사 후에는 이형함으로써 성형물 어레이가 얻어진다. 또한, 이형 전 또는 이형 후에, 필요에 따라 포스트 베이크 처리(예를 들어, 80 내지 180°C에서 5 내지 30분간 가열)를 행해도 된다.

[0147] 공정 3은, 복수의 성형물이 연결부를 개재하여 결합한 구성체인 성형물 어레이를 연결부에 있어서 절단하여 개편화하는 공정, 즉 다이싱 공정이다(도 6 참조). 상기 절단은, 다이싱 블레이드 등의 절단 수단을 사용하여 행해진다.

[0148] 본 발명의 성형물의 제조 방법에 의하면, 높은 두께 편차비와 박육부를 갖는 성형물을 일체 성형할 수 있다. 그로 인해, 얻어지는 성형물은, 높은 두께 편차비와 박육부를 갖고, 또한 기계 강도 및 미관이 우수하다. 또한, 본 발명의 성형물의 제조 방법에 의하면, 상기 성형물을 효율적으로 양산할 수 있다. 그로 인해, 본 발명의 성형물의 제조 방법은 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대형 전자 기기에 있어서의 카메라의 플래시 렌즈나, 차량 탑재용 전자 기기에 사용되는 렌즈 또는 프리즘 등의 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 특수 형상을 갖는 성형물(특히 프레넬 렌즈)을 제조하는 방법으로서 적합하다.

[성형물]

[0150] 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 본 발명의 성형물은, 상기 경화성 조성물의 경화물이며 기계 강도가 우수한 경화물을 포함하는 성형물이고, 두께 편차비(최후부 두께/최박부 두께)가 5 이상(바람직하게는 5 내지 15, 특히 바람직하게는 7 내지 12)인, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이다.

[0151] 상기 최박부 두께는, 예를 들어 0.2mm 이하이고, 바람직하게는 0.05 내지 0.2mm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.2mm이다.

[0152] 또한, 상기 최후부 두께는, 예를 들어 0.5mm 이상이고, 바람직하게는 0.5 내지 2.0mm, 특히 바람직하게는 0.8 내지 2.0mm이다.

[0153] 본 발명의 집광 또는 광 확산 효과를 갖는 성형물로서는 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대형 전자 기기에 있어서의 카메라의 플래시 렌즈나 차량 탑재용 전자 기기에 사용되는 렌즈 또는 프리즘(특히, 프레넬 렌즈; 도 1 내지 3 참조)이 바람직하다.

[0154] 프레넬 렌즈란, 일본 특허 공개 제2014-38349호 공보, 일본 특허 공개 제2012-128106호 공보, 일본 특허 공개 제2013-137442호 공보, 일본 특허 공개 평04-127101호 공보, 일본 특허 공개 제2002-264140호 공보, 일본 특허 2610029호 공보, 일본 특허 공개 평9-141663호 공보, 일본 특허 공개 평6-11769호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같이, 표면에, 렌즈면(1)과 비렌즈면(2)에 의해 구성되는 프리즘이며, 단면이 산형(山形) 형상인 프리즘이 복수개, 계단 형상으로 형성되어 있는 렌즈다. 렌즈면(1)과 기준면(3)이 이루는 각 θ는 중심을 향해 감에 따라, 연속적으로 각도가 작아(또는 커)져 있고, 렌즈면(1)만을 연속하면, 1개의 볼록 렌즈(또는 오목 렌즈)를 형성한다(도 4 참조).

[0155] 본 발명의 성형물은 내열성이 우수하다. 그로 인해, 리플로우로를 사용하여 납땜(특히, 납 프리 납땜)을 행하는 기판 실장 공정에 제공해도, 상기 특수 형상을 유지할 수 있다. 또한, 내열성이 요구되는 차량 탑재용 전자 기기에도 사용할 수 있다.

[0156] 또한, 본 발명의 성형물은 일체 성형된 성형물이고, 또한 용접선의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 기계 강도 및 미관이 우수하다.

[0157] [광학 장치]

본 발명의 광학 장치는, 상기 성형물을 구비하는 것을 특징으로 한다. 상기 광학 장치에는, 예를 들어 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대형 전자 기기; 근적외 센서, 밀리미터파 레이더, LED 스포트 조명 장치, 근적외 LED 조명 장치, 미러 모니터, 미터 패널, 헤드 마운트 디스플레이(투영형)용 컴바이너, 헤드업 디스플레이용 컴바이너 등의 차량 탑재용 전자 기기 등이 포함된다. 상기 성형물은 리플로우 납땜에 의해 기판 실장하기에 충분한 내열성을 갖는다. 그로 인해, 본 발명의 광학 장치는, 상기 성형물을 별도의 공정으로 실장할 필요가 없고, 리플로우 처리에 의해 일괄하여 실장이 가능하여, 효율적이고, 또한 저비용으로 제조할 수 있다.

[0159] 실시예

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0161] 제조예 1((3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실 (a-1)의 제조)

95중량% 황산 70g(0.68몰)과 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU) 55g(0.36몰)을 교반 혼합하여 탈수 촉매를 제조하였다.

교반기, 온도계 및 탈수체가 충전되고 또한 보온된 유출(留出) 배관을 구비한 3L의 플라스크에, 수소 첨가 비페놀(4,4'-디히드록시비시클로헥실) 1000g(5.05몰), 상기에서 제조한 탈수 촉매 125g(황산으로서 0.68몰), 슈도쿠멘 1500g을 넣고, 플라스크를 가열하였다. 내온이 115°C를 초과했을 때부터 물의 생성이 확인되었다. 또한 승온을 계속하여 슈도쿠멘의 비점까지 온도를 올려(내온 162 내지 170°C), 상압에서 탈수 반응을 행하였다. 부생한 물은 유출시켜, 탈수관에 의해 계외로 배출하였다. 또한, 탈수 촉매는 반응 조건 하에서 액체이고 반응액 중에 미세분산되어 있었다. 3시간 경과 후, 거의 이론량의 물(180g)이 유출했기 때문에 반응 종료로 하였다. 반응 종료 시의 액을 10단의 올더쇼(Oldershaw)형의 증류탑을 사용하여, 슈도쿠멘을 증류 제거한 후, 내부 압력 10Torr(1.33kPa), 내온 137 내지 140°C에서 증류하여, 731g의 비시클로헥실-3,3'-디엔을 얻었다.

[0164] 얻어진 비시클로헥실-3,3'-디엔 243g, 아세트산에틸 730g을 반응기에 투입하고, 질소를 기상부에 불어 넣으면서, 또한, 반응계 내의 온도를 37.5°C가 되도록 컨트롤하면서 약 3시간에 걸쳐 30중량% 파아세트산의 아세트산에틸 용액(수분율 0.41중량%) 274g을 적하하였다. 적하 종료 후, 40°C에서 1시간 숙성하여 반응을 종료하였다. 추가로 30°C에서 반응 종료 시의 조액(粗液)을 수세하고, 70°C/20mmHg에서 저비점 화합물의 제거를 행하여, 반응 생성물 270g을 얻었다. 반응 생성물의 옥시란 산소 농도는 15.0중량%였다.

[0165] 또한 $^1\text{H-NMR}$ 의 측정에서는, δ 4.5 내지 5ppm 부근의 내부 이중 결합에서 유래되는 피크가 소실하고, δ 3.1ppm 부근에 에폭시기에서 유래되는 프로톤의 피크 생성이 확인되었다. 그로 인해, 반응 생성물은 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실인 것이 확인되었다.

[0166] 제조예 2(비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르 (a-2)의 제조)

[0167] 5L 반응기에 수산화나트륨(과립 형상)(499g, 12.48몰) 및 톨루엔(727mL)을 첨가하고, 질소 치환한 후에, 테트라히드로벤질알코올(420g, 3.74몰)의 톨루엔(484mL) 용액을 첨가하고, 70°C에서 1.5시간 숙성하였다. 계속해서, 메탄술폰산 테트라히드로벤질(419g, 2.20몰)을 첨가하고, 3시간 환류 하에서 숙성시킨 후, 실온까지 냉각하고, 물(1248g)을 첨가하여 반응을 정지하고, 분액하였다. 분액한 유기층을 농축 후, 감압 증류를 행함으로써, 디테트라히드로벤질에테르를 무색 투명 액체로서 얻었다(수율: 85%). 얻어진 디테트라히드로벤질에테르의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하였다.

[0168] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.23-1.33(m, 2H), 1.68-1.94(m, 6H), 2.02-2.15(m, 6H), 3.26-3.34(m, 4H), 5.63-7.70(m, 4H)

[0169] 얻어진 디테트라히드로벤질에테르(200g, 0.97몰), 20중량% SP-D(아세트산 용액)(0.39g) 및 아세트산에틸(669mL)을 반응기에 가하고, 40°C로 승온하였다. 계속해서, 29.1중량% 파아세트산의 아세트산에틸 용액(608g)을 5시간에 걸쳐 적하하고, 3시간 숙성하였다. 그 후, 알칼리 수용액으로 3회, 이온 교환수로 2회 유기층을 세정 후, 감압 증류를 행함으로써, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르를 무색 투명 액체로서 얻었다(수율: 77%).

[0170] 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 3

- [0171] 하기 표 1에 기재된 각 성분을 배합 조성(단위: 중량부)을 따라서 배합하고, 실온에서 자전 공전형 믹서를 교반·혼합함으로써, 균일하고 투명한 경화성 조성물을 얻었다.
- [0172] 얻어진 경화성 조성물 및 그것을 경화하여 얻어진 경화물에 대하여 하기 평가를 행하였다.
- [0173] [점도의 측정]
- [0174] 경화성 조성물의 점도($\text{Pa} \cdot \text{s}$)는 레오미터(상품명 「PHYSICA UDS200」, Anton Paar사제)를 사용하여, 온도 25°C , 전단 속도 $20(1/\text{s})$ 의 조건 하에서 측정하였다.
- [0175] [굽힘 탄성률 평가]
- [0176] 세로 $30\text{mm} \times$ 가로 $20\text{mm} \times$ 두께 0.5mm 의 템플론(등록 상표)제의 스페이서를 제조하고, 이형 처리[상품명 「옵툴 HD1000」(다이킨(주)제)에 침지한 후, 24시간 드래프트 내에서 방치]를 실시한 슬라이드 클래스(상품명 「S2111」, 마쓰나미 글래스(주)제)에 끼워 넣기를 행하였다.
- [0177] 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화성 조성물을 주형하고, UV-LED(상품명 「ZUV-C20H」, 옴론(주)제)를 사용하여 광 조사(파장: 365nm , 조사 강도: 50 내지 100mW/cm^2 , 적산 광량: 2500 내지 5000mJ/cm^2)하여 경화물을 얻었다.
- [0178] 얻어진 경화물을 길이 $20\text{mm} \times$ 폭 $2.5\text{mm} \times$ 두께 0.5mm 의 사이즈로 가공하여 얻어진 시험편에 대해서, 인장·압축 시험기(상품명 「RTF1350」, (주)에이·엔드·데이제)를 사용하여, 지점 간 거리를 16mm 로 고정하여 측정한 것 이외에는, JIS K7171(2008년)에 준거하여 굽힘 탄성률을 측정하였다.
- [0179] [두께 편차비 및 몰드 형상의 전사성 평가]
- [0180] 투명한 하형의 오목부에, 실시예 및 비교예에서 얻어진 경화성 조성물을 충전하고, 투명한 상형으로 덮고, UV-LED(상품명 「ZUV-C20H」, 옴론(주)제)를 사용하여 경화성 조성물에 광 조사(파장: 365nm , 조사 강도: 50 내지 100mW/cm^2 , 적산 광량: 2500 내지 5000mJ/cm^2)를 행하고, 그 후 이형하여 성형물을 얻었다(도 5 참조).
- [0181] 얻어진 성형물의 최후부 및 최박부를, CCD 카메라(상품명 「VH-Z20UR」, 키엔스(주)제)를 사용하여 관찰하여, 최후부 두께(H), 최박부 두께(h)를 측정하고, 두께 편차비(H/h)를 산출하였다. 또한, 이하의 기준에 따라서 몰드 형상의 전사성을 평가를 행하였다.
- [0182] 평가 기준
- [0183] 전사성 양호(○): 성형물이 하형의 오목부 형상과 동일한 형상인 경우
- [0184] 전사성 불량(×): 성형물이 파손, 또는 하형의 오목부 형상과 다른 형상인 경우
- [0185] [내열성 평가]
- [0186] [두께 편차비 및 몰드 형상의 전사성 평가]와 동일한 방법으로 얻어진 성형물을, 탁상 리플로우로(신아塑胶사제)를 사용하여, JEDEC 규격에 기재된 리플로우 온도 프로파일(최고 온도: 270°C)에 기초하는 내열성 시험에 제공하였다(연속 3회).
- [0187] 내열성 시험 후의 성형물에 대해서, 상기 [두께 편차비 및 몰드 형상의 전사성 평가]와 동일한 방법으로 최후부 두께(H'), 최박부 두께(h')를 측정하고, 두께 편차비(H'/h') 및 몰드 형상의 전사성을 평가하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(a-1)	30	30	30	30	30	30			
(a-2)				30					
CELLOXIDE 2021P	20	20	20	20	50	20	30		
경화성 화합물	YL983U	30		30	30	70	40		
YX8000		30	30	30					
OXT221	20	20	20	20	20	30	30		
IRR214K							50		
PETIA							25		
IBOA							25		
증합 가지계	CPI-101A	0.45	0.45	0.45	1	0.45			
	CPI-100P					3			
	c-1				0.2				
산화 방지제	Irgacure184						3		
산화 방지제	Irganox1010	1	1	1	1	1	1	1	1
	HP-10	1	1	1	1	1	1	1	1
경화성 조성물의 稠도(Pa·s)	0.14	0.12	0.12	0.13	0.10	0.14	0.75	0.12	0.09
급 힘 탄성률 [GPa]	2.9	3.0	3.0	2.8	2.6	2.9	1.5	2.4	3.0
H [mm]	1.01	0.99	2.00	1.00	0.98	1.00	1.00	0.92	
내열 시험 전	h [mm]	0.20	0.09	0.19	0.20	0.19	0.20	0.19	0.18
	H/h	5.05	11.00	10.52	5.00	5.16	5.00	5.26	5.11
내열 시험 후	풀드 전시성	○	○	○	○	○	○	○	×
	H' [mm]	1.01	0.99	2.00	1.00	0.98	1.00	0.98	0.91
	h' [mm]	0.20	0.09	0.19	0.20	0.19	0.20	0.18	0.17
	H'/h'	5.05	11.00	10.52	5.00	5.16	5.00	5.44	5.35
	풀드 전시성	○	○	○	○	○	○	×	×

[0188]

※ 비교예 3의 경화성 조성물은 경화성이 나쁘고, 이형 시에 성형물이 파손되었다.

[0189]

또한, 표 1 중의 각 성분은, 이하와 같다.

[0190]

<경화성 화합물>

[0191]

(a-1): 제조예 1에서 얻어진 (3,4,3',4'-디에폭시)비시클로헥실

[0192]

(a-2): 제조예 2에서 얻어진 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르

[0193]

CELLOXIDE 2021P: 3,4-에폭시시클로헥실메틸(3,4-에폭시)시클로헥산카르복실레이트, 상품명 「셀록사이드 2021P」, (주)다이셀체

[0194]

YL983U: 비스페놀 F형 디글리시딜 에테르, 상품명 「YL983U」, 미쓰비시 가가꾸(주)제

[0195]

YX8000: 수소 첨가 비스페놀 A형 디글리시딜 에테르, 상품명 「YX8000」, 미쓰비시 가가꾸(주)제

[0196]

OXT221: 3-에틸-3{[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]메틸}옥세탄, 상품명 「아론 옥세탄 OXT-221」, 도아 고세(주)제

[0197]

IRR214K: 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 디아크릴레이트, 상품명 「IRR214K」, 다이셀 · 올넥스(주)제

[0198]

PETIA: 펜타에리트리톨(트리/테트라)아크릴레이트, 상품명 「PETIA」, 다이셀 · 올넥스(주)제

- [0200] IBOA: 이소보르닐아크릴레이트, 상품명 「IBOA-B」, 다이셀 · 올넥스(주)제
- [0201] <중합 개시제>
- [0202] CPI-101A: 광 양이온 중합 개시제, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄 혼사플루오로안티모네이트의 프로필렌카르보네이트 50% 용액, 상품명 「CPI-101A」, 산아프로(주)제
- [0203] CPI-100P: 광 양이온 중합 개시제, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄혼사플루오로포스페이트의 프로필렌카르보네이트 50% 용액, 상품명 「CPI-100P」, 산아프로(주)제
- [0204] c-1: 광 양이온 중합 개시제, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄 페닐트리스(펜타플루오로페닐)보레이트
- [0205] Irgacure 184: 광 라디칼 중합 개시제, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 상품명 「Irgacure 184」, BASF사제
- [0206] <산화 방지제>
- [0207] Irganox 1010: 펜타에리트리톨 테트라카스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페놀)프로피오네이트], 상품명 「Irganox 1010」, BASF사제
- [0208] HP-10: 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 상품명 「HP-10」, (주)ADEKA제

부호의 설명

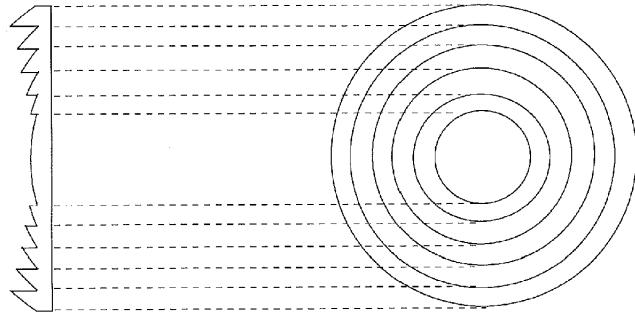
- [0209]
- 1 렌즈면
 - 2 비렌즈면
 - 3 기준면
 - 4 하형
 - 5 하형 오목부
 - 6a 경화성 조성물
 - 6b 성형물(=경화성 조성물의 경화물)
 - 7 상형
 - 8 절단 라인
 - 9 성형물 어레이
 - 10 개편화하여 얹어진 성형물

[산업상 이용 가능성]

본 발명의 성형물은, 집광 또는 광 확산 효과를 발휘하는 형상을 갖는 성형물이며, 금형(몰드)의 전사성, 기계강도 및 내열성이 우수하고, 또한 두께 편차비가 5 이상이다. 그로 인해, 상기 성형물을 구비하는 광학 장치의 소형화, 고기능화에 대응할 수 있다. 또한, 본 발명의 성형물은 내열성이 우수하기 때문에, 별도의 공정으로 실장할 필요가 없고, 다른 부품과 함께 일괄하여 리플로우 납땜(특히, 납 프리 납땜) 구비에 의해 기판 실장할 수 있어, 우수한 작업 효율로 상기 성형물을 탑재한 광학 장치를 제조할 수 있다. 또한, 내열성이 요구되는 차량 탑재용 전자 기기에도 사용할 수 있다.

도면

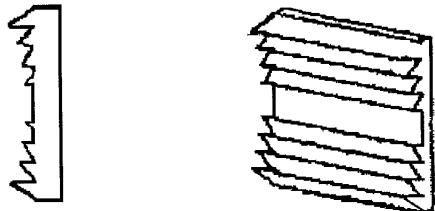
도면1



(1-a)

(1-b)

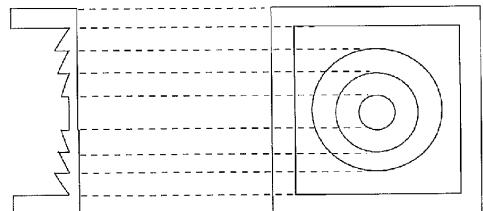
도면2



(2-a)

(2-b)

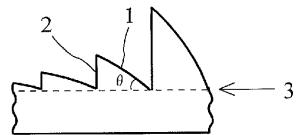
도면3



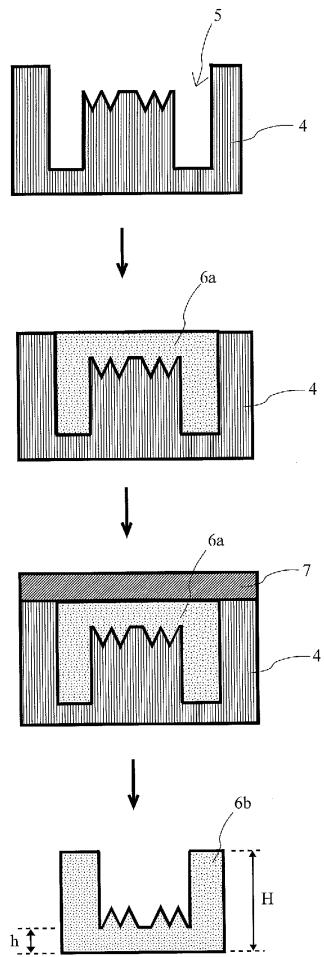
(3-a)

(3-b)

도면4



도면5



도면6

