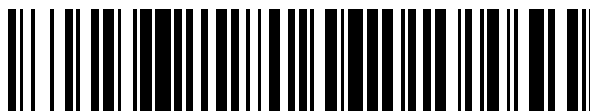


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 499**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2015 PCT/JP2015/055684**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15129818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2015 E 15754971 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 3112386**

54 Título: **Composición polimerizable que contiene compuesto de silsesquioxano reactivo**

30 Prioridad:

28.02.2014 JP 2014038738

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.06.2019

73 Titular/es:

**NISSAN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
5-1, Nihonbashi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**OHMORI, KENTARO y
NAGASAWA, TAKEHIRO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 717 499 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición polimerizable que contiene compuesto de silsesquioxano reactivo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición polimerizable que contiene un compuesto de silsesquioxano reactivo. La presente invención se refiere a una composición polimerizable capaz de formar un producto curado que tiene resistencia al agrietamiento y estabilidad dimensional frente a la variación de temperatura notablemente mejoradas manteniéndose unas excelentes propiedades ópticas.

Técnica anterior

Se ha usado una lente de plástico para un teléfono móvil, una cámara digital, una cámara integrada en vehículo u otro instrumento. Se precisa que la lente de plástico tenga unas excelentes propiedades ópticas correspondientes al propósito de un instrumento de este tipo. Además, se precisa que la lente de plástico tenga alta durabilidad, por ejemplo, resistencia al calor, resistencia a la intemperie, y similares, y alta productividad siendo capaz de moldearse con un buen rendimiento correspondiente a un modo de uso. Se ha usado como tal un material de resina, por ejemplo, una resina transparente tal como una resina de policarbonato, un polímero de cicloolefina y una resina metacrílica.

En los últimos años, se ha propuesto un método para el montaje de manera colectiva de un módulo de cámara mediante reflujo de soldadura con el fin de disminuir el coste del montaje. Como material para la lente de plástico usada en el método, se precisa un material que pueda tolerar un historial de calentamiento a alta temperatura (por ejemplo, 260 °C) en un procedimiento de reflujo de soldadura. Sin embargo, ya que la lente de plástico convencional tiene baja resistencia al calor, resulta difícil que la lente de plástico se aplique satisfactoriamente al procedimiento de reflujo.

Para un módulo de cámara de alta resolución, se usa una pluralidad de lentes. Se precisa un material óptico que tenga un alto índice de refracción para una lente de corrección de longitud de onda entre las lentes. Con el fin de mejorar el rendimiento y la eficiencia de producción, la producción de la lente de resina se ha ido cambiando del moldeo por inyección de una resina termoplástica al moldeo por prensado usando una resina curable líquida a temperatura ambiente.

Sin embargo, en la mayoría de materiales convencionales propuestos como material caracterizados por un alto índice de refracción, incluso cuando se mejora la resistencia al calor tal como se describe en el documento de patente 1, la temperatura de resistencia al calor es de 200 °C o menor. Por ejemplo, la resistencia al calor que puede tolerar el procedimiento de reflujo de soldadura a 260 °C aún no se ha asegurado.

Por otro lado, ya que es improbable que se asegure una resistencia al calor suficiente del reflujo solamente mediante un material orgánico, se ha propuesto un material en el que se mezclan partículas inorgánicas finas tales como sílice en el material orgánico para conferir resistencia al calor (por ejemplo, véase el documento de patente 2). Sin embargo, con el fin de satisfacer la resistencia al calor, es necesario aumentar el contenido de sílice y, como resultado, existe el problema de que se dificulta un aumento del índice de refracción de una composición. Además, la coagulación de las partículas inorgánicas finas puede disminuir la transparencia, y la adición de partículas finas puede desarrollar la fragilidad de un producto curado. Estos datos muestran que la fiabilidad es escasa.

El documento US 2010/209669 A1 se refiere a una composición de resina fotosensible para un componente moldeado incluyendo lentes de plástico (ejemplo 2). En el ejemplo de síntesis 1 divulga la preparación de un polisiloxano reactivo compuesto por difenilsilanol y p-estiriltrimetoxisilano. En el ejemplo 1, se usa este polisiloxano junto con 9,9-bis[4-(2-acriloiloxietoxi)fenil]fluoreno ("A-BPEF") para proporcionar una composición fotosensible. Esta composición se usa en el ejemplo 2 para producir una microlente de plástico.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa n.º H09-31136 (documento JP H09-31136 A)

Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2012-62398 (documento JP 2012-62398 A)

Sumario de la invención

65 Problema que ha resolver la invención

Tal como se describió anteriormente, no se ha hallado un material de resina curable que pueda usarse como lente para un módulo de cámara de alta resolución, y satisfaga las propiedades ópticas (alto índice de refracción) y la resistencia al calor que son adecuadas para un procedimiento de montaje que incluye reflujo de soldadura y similares, tal como resistencia al agrietamiento y estabilidad dimensional frente a la variación de temperatura. Por tanto, es deseable el desarrollo de un material de resina curable de este tipo.

En vista de las circunstancias, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimerizable que sea adecuada para producir un producto moldeado que pueda suprimir el agrietamiento y el cambio dimensional provocados por un historial de calentamiento a alta temperatura manteniéndose un alto índice de refracción de un producto curado.

Medios para resolver los problemas

Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, los presentes inventores han investigado intensamente y, como resultado, han hallado que cuando se añade un compuesto de fluoreno específico además de un compuesto de silsesquioxano reactivo específico, puede obtenerse un producto curado obtenido (producto moldeado) que puede suprimir el agrietamiento y el cambio dimensional provocados por un historial de calentamiento a alta temperatura manteniéndose un alto índice de refracción. Por tanto, se ha efectuado la presente invención.

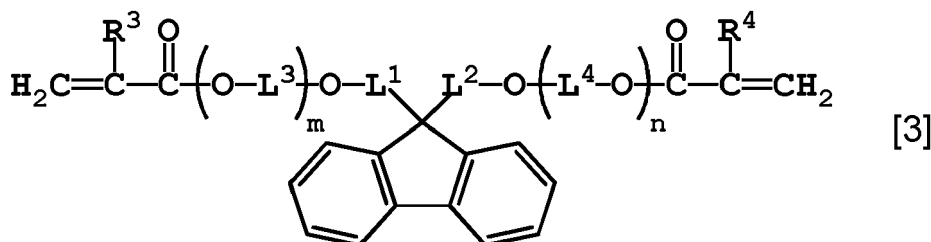
Específicamente, como primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición polimerizable que comprende (a) 100 partes en masa de un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante la policondensación de un compuesto de alcoxisilicio A de fórmula [1] con un compuesto de alcoxisilicio B de fórmula [2] en presencia de un ácido o una base, y (b) de 10 a 500 partes en masa de un compuesto de fluoreno de fórmula [3].



(en la que Ar¹ es un grupo fenilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable o un grupo naftilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable, y R¹ es un grupo metilo o un grupo etilo).



(en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo naftilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, y R² es un grupo metilo o un grupo etilo).

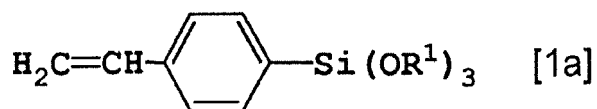


(en la que R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, L¹ y L² son cada uno independientemente un grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente, L³ y L⁴ son cada uno independientemente un grupo alquileno C₁₋₆, y m y n son 0 o un número entero positivo de tal manera que m+n es de 0 a 40).

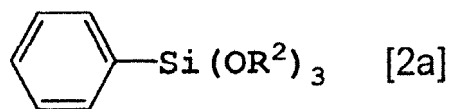
Como segundo aspecto, la presente invención se refiere a la composición polimerizable según el primer aspecto, que comprende además de 10 a 100 partes en masa de un compuesto de (met)acrilato (c) que es diferente del compuesto de fluoreno.

Como tercer aspecto, la presente invención se refiere a la composición polimerizable según el segundo aspecto, en la que el compuesto de (met)acrilato (c) es un compuesto de mono(met)acrilato que tiene un grupo aromático.

Como cuarto aspecto, la presente invención se refiere a la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a tercero, en la que el compuesto de silsesquioxano reactivo (a) es un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante la policondensación de un compuesto de fórmula [1a] con un compuesto de fórmula [2a] en presencia de un ácido o una base.



(en la que R¹ tiene el mismo significado que el descrito anteriormente).



5

(en la que R² tiene el mismo significado que el descrito anteriormente).

10 Como quinto aspecto, la presente invención se refiere a la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto, en la que un producto curado obtenido a partir de la composición tiene un número de Abbe de 32 o menos.

15 Como sexto aspecto, la presente invención se refiere a un producto curado obtenido mediante la polimerización de la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a quinto.

Como séptimo aspecto, la presente invención se refiere a un material para una lente de resina de alto índice de refracción que incluye la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a quinto.

20 Como octavo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la producir un cuerpo moldeado que comprende las etapas de cargar un espacio entre un soporte y un molde con la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a quinto, exponer la composición cargada a la luz dando como resultado fotopolimerización, liberar un producto fotopolimerizado sobre el soporte del molde, y calentar el producto fotopolimerizado junto con el soporte.

25 Como noveno aspecto, la presente invención se refiere al método según el octavo aspecto, en el que el cuerpo moldeado es una lente para un módulo de cámara.

Efectos de la invención

30 Un producto curado de la composición polimerizable de la presente invención que incluye un compuesto de silsesquioxano reactivo específico y un compuesto de fluoreno específico no solo tiene propiedades ópticas (alto índice de refracción) que se desean para un dispositivo óptico, por ejemplo, una lente para un módulo de cámara de alta resolución, sino también alta resistencia al calor incluyendo resistencia al agrietamiento y estabilidad dimensional que son necesarias para un procedimiento de montaje de un módulo de cámara.

35 Por tanto, puede usarse adecuadamente un material para una lente de resina de alto índice de refracción de la presente invención que incluye la composición polimerizable como la lente para un módulo de cámara de alta resolución.

40 Según el método de producción de la presente invención, puede producirse adecuadamente un cuerpo moldeado, y en particular, un cuerpo moldeado como la lente para un módulo de cámara.

45 Además, ya que la composición polimerizable de la presente invención tiene una viscosidad capaz de manipularse suficientemente en ausencia de disolvente, puede moldearse adecuadamente la composición polimerizable para dar un cuerpo moldeado aplicando un procesamiento de prensado (técnica de impresión) de un molde tal como una matriz.

Breve descripción de los dibujos

50 [Figura 1] La figura 1 es un diagrama que muestra un cambio en un valor de tan δ (módulo elástico de pérdidas E''/módulo elástico de almacenamiento E') con relación a un temperatura de medición que se mide en probetas del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Modos para llevar a cabo la invención

55 «Composición polimerizable»

60 La composición polimerizable de la presente invención es una composición polimerizable que contiene un compuesto de silsesquioxano reactivo como componente (a), y un compuesto de fluoreno como componente (b). A continuación en el presente documento, se describirá cada componente con detalle.

<Compuesto de silsesquioxano reactivo (a)>

5 El compuesto de silsesquioxano reactivo (a) usado en la presente invención es un compuesto obtenido mediante la policondensación de un compuesto de alcoxisilicio A que tiene una estructura específica con un compuesto de alcoxisilicio B que tiene una estructura específica descrita a continuación en presencia de un ácido o una base.

[Compuesto de alcoxisilicio A]

10 El compuesto de alcoxisilicio A es un compuesto de la siguiente fórmula [1].



15 En la fórmula [1], Ar¹ es un grupo fenilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable o un grupo naftilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable, y R¹ es un grupo metilo o un grupo etilo.

20 Los ejemplos del grupo fenilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable de Ar¹ incluyen un grupo 2-vinilfenilo, un grupo 3-vinilfenilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 4-viniloxifenilo, un grupo 4-alilfenilo, un grupo 4-aliloxifenilo, un grupo 4-isopropenilfenilo, y similares.

Los ejemplos del grupo naftilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable de Ar¹ incluyen un grupo 4-vinilnaftalen-1-ilo, un grupo 6-vinilnaftalen-2-ilo, y similares.

25 Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [1] incluyen, pero no se limitan a, trimetoxi(4-vinilfenil)silano, trietoxi(4-vinilfenil)silano, trimetoxi(4-isopropenilfenil)silano, trimetoxi(4-vinil-1-naftil)silano, y similares.

[Compuesto de alcoxisilicio B]

30 El compuesto de alcoxisilicio B es un compuesto de la siguiente fórmula [2].



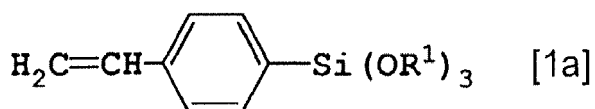
35 En la fórmula [2], Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo naftilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, y R² es un grupo metilo o un grupo etilo.

Los ejemplos del grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ de Ar² incluyen un grupo fenilo, un grupo o-tolilo, un grupo m-tolilo, un grupo p-tolilo, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo y un grupo 4-*terc*-butilfenilo.

40 Los ejemplos del grupo naftilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ de Ar² incluyen un grupo 1-naftilo, un grupo 2-naftilo, un grupo 4-metilnaftalen-1-ilo, un grupo 6-metilnaftalen-2-ilo, y similares.

Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [2] incluyen, pero no se limitan a, trimetoxi(fenil)silano, trietoxi(fenil)silano, trimetoxi(p-tolil)silano, trimetoxi(naftil)silano, trietoxi(naftil)silano, y similares.

45 Se prefiere que el compuesto de silsesquioxano reactivo como el componente (a) sea un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante la policondensación de un compuesto de la siguiente fórmula [1a] con un compuesto de la siguiente fórmula [2a] en presencia de un ácido o una base.



50 En la fórmula [1a], R¹ tiene el mismo significado que el descrito anteriormente.

En Fórmula [2a], R² tiene el mismo significado que el descrito anteriormente.

55 [Razón de mezclado de compuesto de alcoxisilicio A y compuesto de alcoxisilicio B]

60 La razón molar de mezclado en una reacción de policondensación del compuesto de alcoxisilicio A de fórmula [1] con el compuesto B de alcoxisilicona de fórmula [2] que se usan para el compuesto de silsesquioxano reactivo como componente (a) no está particularmente limitada. Con el fin de estabilizar las propiedades físicas de un producto curado, se prefiere que la razón molar de mezclado del compuesto de alcoxisilicio A con respecto al compuesto de

alcoxisilicio B se encuentra generalmente dentro del intervalo de 5:1 a 1:5, y más preferiblemente de 3:1 a 1:3. Cuando la razón de la cantidad molar de mezclado del compuesto de alcoxisilicio A con respecto a la del compuesto de alcoxisilicio B es de 5 o menos, se reduce un doble enlace polimerizable sin reaccionar que permanecía en el producto curado, y puede obtenerse un producto curado más firmemente. Cuando la razón de la cantidad molar de mezclado del compuesto de alcoxisilicio A con respecto a la del compuesto de alcoxisilicio B es de 1/5 o más, se obtiene una densidad de reticulación suficiente, y se mejora adicionalmente la estabilidad dimensional frente al calor.

Como los compuestos de alcoxisilicio A y B, puede seleccionarse apropiadamente un compuesto si es necesario, y usarse, y cada uno de los mismos, puede usarse una pluralidad de compuestos en combinación. También acerca de la razón molar de mezclado en este caso, la razón de cantidad molar total del compuesto de alcoxisilicio A con respecto a la del compuesto de alcoxisilicio B se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente.

[Catalizador ácido o básico]

La reacción de policondensación del compuesto de alcoxisilicio A de fórmula [1] con el compuesto de alcoxisilicio B de fórmula [2] se realiza adecuadamente en presencia de un catalizador ácido o básico.

El catalizador usado en la reacción de policondensación no está particularmente limitado siempre que se disuelva en un disolvente descrito a continuación o se disperse uniformemente. El catalizador puede seleccionarse apropiadamente si es necesario, y usarse.

Los ejemplos del catalizador que puede usarse incluyen compuestos ácidos incluyendo ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido oxálico, $B(OR)_3$, $Al(OR)_3$, $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, y similares; compuestos básicos incluyendo hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio, sales de amonio cuaternario, aminas, y similares; y sales de fluoruro tales como NH_4F y NR_4F . En este caso, R es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal C_{1-12} , un grupo alquilo ramificado C_{3-12} y un grupo alquilo cíclico C_{3-12} .

Estos catalizadores pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de ellos.

Los ejemplos de los compuestos ácidos incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido bórico, trimetoxiboro, trietoxiboro, tri-*n*-propoxiboro, triisopropoxiboro, tri-*n*-butoxiboro, triisobutoxiboro, tri-*sec*-butoxiboro, tri-*terc*-butoxiboro, trimetoxialuminio, trietoxialuminio, tri-*n*-propoxialuminio, triisopropoxialuminio, tri-*n*-butoxialuminio, triisobutoxialuminio, tri-*sec*-butoxialuminio, tri-*terc*-butoxialuminio, tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetra-*n*-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetra-*n*-butoxititanio, tetraisobutoxititanio, tetra-*sec*-butoxititanio, tetra-*terc*-butoxititanio, tetrametoxizirconio, tetraetoxizirconio, tetra-*n*-propoxizirconio, tetraisopropoxizirconio, tetra-*n*-butoxizirconio, tetraisobutoxizirconio, tetra-*sec*-butoxizirconio, tetra-*terc*-butoxizirconio, y similares.

Los ejemplos de los compuestos básicos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, trietilamina, y similares.

Los ejemplos de las sales de fluoruro incluyen fluoruro de amonio, fluoruro de tetrametilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, y similares.

Entre los catalizadores, se usan preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido acético, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario.

La cantidad del catalizador que va a usarse es del 0,01 al 10 % en masa, y preferiblemente del 0,1 al 5 % en masa, con relación a la cantidad total de los compuestos de alcoxisilicio A y B. Cuando la cantidad del catalizador que va a usarse es del 0,01 % en masa o más, la reacción avanza más favorablemente. Considerando la economía, es suficiente una cantidad de uso del 10 % en masa o menos.

[Reacción de policondensación]

El compuesto de silsesquioxano reactivo según la presente invención tiene una característica estructural del compuesto de alcoxisilicio A. Un grupo reactivo (doble enlace polimerizable) en el compuesto de alcoxisilicio A usado en la presente invención se polimeriza fácilmente mediante radicales o cationes, y muestra alta resistencia al calor después de la polimerización (después del curado).

Puede realizarse una reacción de policondensación por hidrólisis del compuesto de alcoxisilicio A con el compuesto de alcoxisilicio B en ausencia de disolvente. Además, como disolvente de reacción, puede usarse un disolvente inerte frente a ambos compuestos de alcoxisilicio tal como el tolueno descrito a continuación. Es probable que el uso del disolvente de reacción haga que sea homogéneo el sistema de reacción, y tiene la ventaja de que la reacción de policondensación se realiza de manera más estable.

Puede realizarse una reacción de síntesis del compuesto de silsesquioxano reactivo en ausencia de disolvente, tal como se describió anteriormente. Sin embargo, con el fin de hacer que la reacción sea más homogénea, puede usarse el disolvente sin ningún problema. El disolvente no está particularmente limitado siempre que no reaccione con ninguno de los compuestos de alcoxisilicio y permita que se disuelva un policondensado.

Los ejemplos de un disolvente de reacción de este tipo incluyen cetonas tales como acetona y metil etil cetona (MEK); hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol y hexilenglicol; éteres de glicol tales como etil-cellosolve, butil-cellosolve, etilcarbitol, butilcarbitol, dietil-cellosolve y dietilcarbitol; y amidas tales como *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) y *N,N*-dimetilformamida (DMF). Estos disolventes pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos.

El compuesto de silsesquioxano reactivo usado en la presente invención se obtiene mediante policondensación por hidrólisis del compuesto de alcoxisilicio A de fórmula [1] con el compuesto de alcoxisilicio B de fórmula [2] en presencia de un catalizador ácido o básico. La temperatura de reacción en la policondensación por hidrólisis es de 20 °C a 150 °C, y preferiblemente de 30 °C a 120 °C.

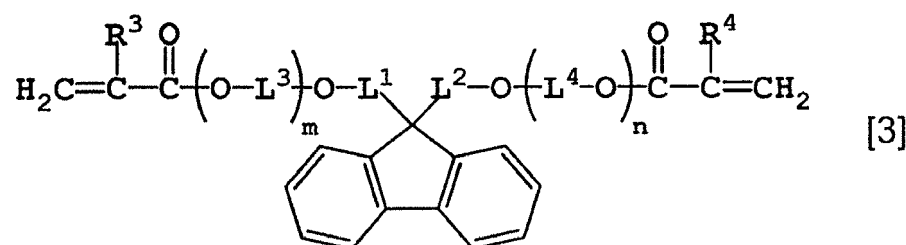
El tiempo de reacción no está particularmente limitado siempre que sea igual a o mayor que el tiempo que se precisa para terminar un aumento del peso molecular del policondensado y para estabilizar la distribución de peso molecular. Más específicamente, el tiempo de reacción es de desde varias horas hasta varios días.

Después de completarse la reacción de policondensación, se prefiere que el compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido se recoja mediante cualquier procedimiento tal como filtración y destilación de disolvente, y si es necesario, se purifique apropiadamente.

El peso molecular promedio en peso M_w del compuesto policondensado obtenido mediante una reacción de este tipo que se mide mediante GPC en cuanto a poliestireno es de 500 a 100 000, y preferiblemente de 500 a 30 000. El grado de distribución: M_w (peso molecular promedio en peso)/ M_n (peso molecular promedio en número) es de 1,0 a 10.

<Compuesto de fluoreno (b)>

El compuesto de fluoreno (b) usado en la presente invención es un compuesto de fórmula [3].



En la fórmula [3], R^3 y R^4 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, L^1 y L^2 son cada uno independientemente un grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente, L^3 y L^4 son cada uno independientemente un grupo alquileo C_{1-6} , y m y n son 0 o un número entero positivo de tal manera que $m+n$ es de 0 a 40.

Los ejemplos del grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente de L^1 y L^2 incluyen un grupo *o*-fenileno, un grupo *m*-fenileno, un grupo *p*-fenileno, un grupo 2-metilbenceno-1,4-diilo, un grupo 2-aminobenceno-1,4-diilo, un grupo 2,4-dibromobenceno-1,3-diilo, un grupo 2,6-dibromobenceno-1,4-diilo, y similares.

Los ejemplos del grupo alquileo C_{1-6} de L^3 y L^4 incluyen un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno (grupo trimetileno), un grupo isopropileno (grupo 1-metiletileno), un grupo butileno (grupo tetrametileno), un grupo *sec*-butileno (grupo 1-metiltrimetileno), un grupo *terc*-butileno (grupo 1,1-dimetiletileno), un grupo pentileno (grupo pentametileno), un grupo neopentileno (grupo 2,2-dimetiltrimetileno), un grupo *terc*-pentileno (grupo 1,1-dimetiltrimetileno), un grupo 1-metilbutileno (grupo 1-metiltetrametileno), un grupo 2-metilbutileno (grupo 2-metiltetrametileno), un grupo 1,2-dimetilpropileno (grupo 1,2-dimetiltrimetileno), un grupo 1-etilpropileno (grupo 1-etiltrimetileno), un grupo hexileno (grupo hexametileno), un grupo 1-metilpentileno (grupo 1-metilpentametileno), un grupo 2-metilpentileno (grupo 2-metilpentametileno), un grupo 3-metilpentileno (grupo 3-metilpentametileno), un grupo 1,1-dimetilbutileno (grupo 1,1-dimetiltetrametileno), un grupo 1,2-dimetilbutileno (grupo 1,2-dimetiltetrametileno), un grupo 2,2-dimetilbutileno (grupo 2,2-dimetiltetrametileno), un grupo 1-etilbutileno (grupo 1-etiltetrametileno), un grupo 1,1,2-trimetilpropileno (grupo 1,1,2-trimetiltrimetileno), un grupo 1,2,2-trimetilpropileno (grupo 1,2,2-trimetiltrimetileno), un grupo 1-etil-2-metilpropileno (grupo 1-etil-2-metiltrimetileno), un grupo 1-etil-1-metilpropileno (grupo 1-etil-1-metiltrimetileno), y similares.

En el compuesto de fórmula [3], se prefiere que m y n satisfagan que m+n sea de 0 a 30, y se prefiere más que m y n satisfagan que m+n sea de 2 a 20.

5 Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [3] incluyen, pero no se limitan a, 9,9-bis(4-(2-(met)acrililoxietoxi)fenil)-9H-fluoreno, OGSOL (marca registrada) EA-0200, OGSOL EA-F5003, OGSOL EA-F5503 y OGSOL EA-F5510 [todos disponibles de Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.], NK ester A-BPEF [disponible de Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.], y similares.

10 En la composición polimerizable de la presente invención, el contenido del componente (b) es de 10 a 500 partes en masa, y preferiblemente de 30 a 250 partes en masa, con relación a 100 partes en masa del componente (a).

<Compuesto de (met)acrilato (c) diferente del compuesto de fluoreno>

15 La composición polimerizable de la presente invención puede contener además un compuesto de (met)acrilato diferente del compuesto de fluoreno (b) como componente (c). En particular, se prefiere un compuesto de mono(met)acrilato que tiene un grupo aromático.

20 En la presente invención, el compuesto de (met)acrilato se refiere a compuestos tanto de acrilato como de metacrilato. Por ejemplo, ácido (met)acrílico se refiere a ácido acrílico y ácido metacrílico.

25 Los ejemplos del compuesto de mono(met)acrilato que tiene un grupo aromático incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de fenoxidietilenglicol, (met)acrilato de fenoxipolietilenglicol, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de benzoato de neopentilglicol, (met)acrilato de bifenilo etoxilado, y similares.

En la composición polimerizable de la presente invención, el contenido del componente (c) es de 10 a 100 partes en masa con relación a 100 partes en masa del componente (a).

30 <Iniciador de polimerización (d)>

35 La composición polimerizable de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización (d), además del componente (a) y el componente (b) o del componente (a) al componente (c). Como el iniciador de polimerización, puede usarse cualquiera de un iniciador de fotopolimerización y un iniciador de polimerización térmica.

Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen alquifenonas, benzofenonas, óxidos de acilfosfina, benzoilbenzoatos de Michler, ésteres de oxima, monosulfuros de tetrametiluram, tioxantonas, y similares.

40 En particular, se prefiere un iniciador de polimerización por fotorradicales del tipo de fotoescisión. Los ejemplos del iniciador de polimerización por fotorradicales del tipo de fotoescisión incluyen los descritos en Saishin UV Koka Gijutsu (Latest UV Curing Technology) (pág. 159, editor: Kazuhiro Takasu, publicado por TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD, 1991).

45 Los ejemplos del iniciador de polimerización por fotorradicales disponible comercialmente incluyen IRGACURE (marca registrada) 184, IRGACURE 369, IRGACURE 651, IRGACURE 500, IRGACURE 819, IRGACURE 907, IRGACURE 784, IRGACURE 2959, IRGACURE CGI1700, IRGACURE CGI1750, IRGACURE CGI1850, IRGACURE CG24-61 e IRGACURE TPO, y Darocur (marca registrada) 1116 y Darocur 1173 [todos disponibles de BASF Japan Ltd.] y ESACURE KIP150, ESACURE KIP65LT, ESACURE KIP100F, ESACURE KT37, ESACURE KT55, ESACURE KTO46 y ESACURE KIP75 [todos disponibles de Lamberti].

Los ejemplos del iniciador de polimerización térmica incluyen compuestos azoicos, peróxidos orgánicos, y similares.

55 Los ejemplos del iniciador de polimerización térmica basado en compuesto azoico disponible comercialmente incluyen V-30, V-40, V-59, V-60, V-65, V-70 [todos disponibles de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.], y similares.

60 Los ejemplos del iniciador de polimerización térmica basado en peróxido orgánico disponible comercialmente incluyen, pero no se limitan a, Perkadox (marca registrada) CH, Perkadox BC-FF, Perkadox 14 y Perkadox 16, Trigonox (marca registrada) 22, Trigonox 23 y Trigonox 121, Kayaester (marca registrada) P y Kayaester O, Kayabutyl (marca registrada) B [todos disponibles de Kayaku Akzo Corporation], y similares.

65 Cuando se añade el iniciador de polimerización, puede usarse el iniciador de polimerización individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos. La cantidad del iniciador de polimerización que va a añadirse es de 0,1 a 20 partes en masa, y más preferiblemente de 0,3 a 10 partes en masa, con relación a la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, el componente (a) y el componente (b) o del componente (a) al componente (c) de 100 partes en masa.

Un aspecto preferible en la presente invención es una composición polimerizable en la que el número de Abbe del producto curado obtenido es de 32 o menos ya que el producto curado obtenido a partir de la composición polimerizable tiene un alto índice de refracción.

<Otros aditivos>

La composición polimerizable de la presente invención puede contener además un agente de transferencia de cadena, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un agente de igualación, un agente de control de la reología, un adyuvante de adhesión tal como un agente de acoplamiento de silano, un pigmento, un tinte, un agente antiespumante, o similar, si es necesario, siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen compuestos de tiorol incluyendo ésteres del ácido mercaptocarboxílico tales como mercaptoacetato de metilo, 3-mercaptopropionato de metilo, 3-mercaptopropionato de 2-etilhexilo, 3-mercaptopropionato de 3-metoxibutilo, 3-mercaptopropionato de *n*-octilo, 3-mercaptopropionato de estearilo, 1,4-bis(3-mercaptopropionilo)butano, 1,4-bis(3-mercaptobutirilo)butano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloetano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloetano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilopropano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetilopropano, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptobutirato) de pentaeritritol, hexakis(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, hexakis(3-mercaptobutirato) de dipentaeritritol, isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropionilo)etilo] e isocianurato de tris[2-(3-mercaptobutirilo)etilo]; alquiltioles tales como etanotiol, 2-metilpropano-2-tiorol, *n*-dodecanotiol, 2,3,3,4,4,5-hexametilhexano-2-tiorol (*terc*-dodecanotiol), etano-1,2-ditiorol, propano-1,3-ditiorol y benciltiorol; tioles aromáticos tales como bencenotiol, 3-metil-bencenotiol, 4-metil-bencenotiol, naftaleno-2-tiorol, piridina-2-tiorol, bencimidazol-2-tiorol y benzotiazol-2-tiorol; mercaptoalcoholes tales como 2-mercaptoetanol y 4-mercapto-1-butanol; tioles que contienen silano tales como 3-(trimetoxisilil)propano-1-tiorol y 3-(triethoxisilil)propano-1-tiorol, y similares; compuestos de disulfuro incluyendo disulfuros de alquilo tales como disulfuro de dietilo, disulfuro de dipropilo, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de dibutilo, disulfuro de di-*terc*-butilo, disulfuro de dipentilo, disulfuro de diisopentilo, disulfuro de dihexilo, disulfuro de dicitohexilo, disulfuro de didecilo, disulfuro de bis(2,3,3,4,4,5-hexametilhexan-2-ilo) (disulfuro de di-*terc*-dodecilo), disulfuro de bis(2,2-dietoxietilo), disulfuro de bis(2-hidroxietilo) y disulfuro de dibencilo; disulfuros aromáticos tales como disulfuro de difenilo, disulfuro de di-*p*-tolilo, disulfuro de di(piridin-2-il)piridilo, disulfuro de di(bencimidazol-2-ilo) y disulfuro de di(benzotiazol-2-ilo); y disulfuros de tiuram tales como disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram y disulfuro de bis(pentametilen)tiuram; dímero de α -metilestireno, y similares.

Cuando se añade el agente de transferencia de cadena, puede usarse el agente de transferencia de cadena individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos. La cantidad del agente de transferencia de cadena que va a añadirse es de 0,01 a 20 partes en masa, y más preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, con relación a la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, el componente (a) y el componente (b) o del componente (a) al componente (c) de 100 partes en masa.

Los ejemplos del antioxidante incluyen un antioxidante basado en fenol, un antioxidante basado en ácido fosfórico, un antioxidante basado en sulfuro, y similares. De entre ellos, se prefiere un antioxidante basado en fenol.

Los ejemplos del antioxidante basado en fenol incluyen IRGANOX (marca registrada) 245, IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, IRGANOX 1076 e IRGANOX 1135 [todos disponibles de BASF Japan Ltd.], SUMILIZER (marca registrada) GA-80, SUMILIZER GP, SUMILIZER MDP-S, SUMILIZER BBM-S y SUMILIZER WX-R [todos disponibles de Sumitomo Chemical Co., Ltd.] y ADK STAB (marca registrada) AO-20, ADK STAB AO-30, ADK STAB AO-40, ADK STAB AO-50, ADK STAB AO-60, ADK STAB AO-80, ADK STAB AO-330 [todos disponibles de ADEKA Corporation], y similares.

Cuando se añade el antioxidante, puede usarse el antioxidante individualmente o como una mezcla de dos o más de ellos. La cantidad del antioxidante que va a añadirse es de 0,01 a 20 partes en masa, y más preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, con relación a la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, el componente (a) y el componente (b) o del componente (a) al componente (c) de 100 partes en masa.

<Método para preparar una composición polimerizable>

El método para preparar la composición polimerizable de la realización no está particularmente limitado. Los ejemplos del método incluyen un método de mezclado del componente (a), el componente (b) y, si es necesario, el componente (c), y el (d) componente en una razón predeterminada, y, si se desea, la adición adicional de otros aditivos, seguido del mezclado para preparar una disolución uniforme, o un método que usa un disolvente habitual además de estos componentes.

Cuando se usa un disolvente, la razón de contenido de sólidos en la composición polimerizable no está particularmente limitada siempre que cada componente se disuelva uniformemente en el disolvente. Por ejemplo, la razón es del 1 al 50 % en masa, del 1 al 30 % en masa, o del 1 al 25 % en masa. En este caso, el contenido de

sólidos es el contenido de todos los componentes de la composición polimerizable excepto por el componente de disolvente.

5 Se prefiere que se use una disolución de la composición polimerizable después de su filtración a través de un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,1 a 5 μm .

«Producto curado»

10 La composición polimerizable de la presente invención se expone a la luz (se cura mediante luz) o se calienta (se cura térmicamente) para que reaccione un doble enlace polimerizable del componente (a): compuesto de silsesquioxano reactivo con un grupo (met)acrilóilo del componente (b): compuesto de fluoreno. Cuando el componente (c) está contenido adicionalmente, también se hace reaccionar el grupo (met)acrilóilo del componente (c). Por tanto, puede obtenerse un producto curado.

15 Los ejemplos del haz de luz de exposición incluyen luz ultravioleta, haz de electrones, rayos X, y similares. Como fuente de luz usada en la irradiación con luz ultravioleta, pueden usarse un rayo de sol, una lámpara química, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de haluro metálico, una lámpara de xenón, UV-LED, y similares. Después de la exposición a la luz, puede realizarse una cocción posterior para estabilizar las propiedades físicas del producto curado. El método para la cocción posterior no está particularmente limitado. El método se realiza generalmente usando una placa calefactora, un horno, y similares a 20 de 50 °C a 260 °C durante de 1 a 120 minutos.

25 Las condiciones de calentamiento en el curado térmico no están particularmente limitadas y, en general, se seleccionan apropiadamente de los intervalos de 50 °C a 300 °C y de 1 a 120 minutos. Los medios de calentamiento no están particularmente limitados, y los ejemplos de los mismos incluyen una placa calefactora, un horno, y similares.

30 El producto curado obtenido mediante el curado de la composición polimerizable de la presente invención tiene un alto índice de refracción de 1,55 o más a una longitud de onda de 589 nm, suprime la aparición de agrietamiento debido al calentamiento, y tiene estabilidad dimensional. Por tanto, el producto curado puede usarse adecuadamente como material para una lente de resina de alto índice de refracción.

«Cuerpo moldeado»

35 Por ejemplo, cuando se usa un método de moldeo habitual tal como moldeo por compresión (impresión, etc.), colada, moldeo por inyección y moldeo por soplado para la composición de resina de la presente invención, pueden producirse fácilmente diversos cuerpos moldeados simultáneamente con la formación del producto curado. El cuerpo moldeado resultante es también un objeto de la presente invención.

40 Se prefiere que el método para producir el cuerpo moldeado sea un método que incluya las etapas de cargar un espacio entre el soporte y el molde con la composición de resina, exponer la composición cargada a la luz dando como resultado fotopolimerización, liberar un producto fotopolimerizado sobre el soporte del molde, y calentar el producto fotopolimerizado junto con el soporte.

45 La etapa de fotopolimerización por exposición puede realizarse en las condiciones mostradas en <<Producto curado>> descritas anteriormente.

50 Las condiciones en la etapa de calentamiento no están particularmente limitadas y, en general, se seleccionan apropiadamente de los intervalos de 50 °C a 260 °C y de 1 a 120 minutos. Los medios de calentamiento no están particularmente limitados, y los ejemplos de los mismos incluyen una placa calefactora, un horno, y similares.

El cuerpo moldeado producido mediante un método de este tipo puede usarse adecuadamente como lente de módulo para una cámara.

55 **Aplicabilidad industrial**

El producto curado de la composición polimerizable de la presente invención tiene un alto índice de refracción. Para el producto curado obtenido a partir de la composición polimerizable de la presente invención, se confirma la ausencia de un punto de transición vítrea claro en una región de la temperatura de temperatura ambiente (25 °C) a 60 250 °C, es decir, no se observa un pico claro de una razón de $\tan \delta$ del módulo elástico de pérdidas E'' con respecto al módulo elástico de almacenamiento E' (módulo elástico de pérdidas E'' /módulo elástico de almacenamiento E') que se obtienen en la medición de la viscoelasticidad dinámica, y se confirma un máximo muy pequeño de $\tan \delta$. Debido a estas propiedades, el producto curado de la presente invención tiene excelente resistencia al calor que suprime la aparición de agrietamiento y cambio dimensional en un procedimiento a alta temperatura, por ejemplo, 65 incluso en un historial de calentamiento a alta temperatura de un procedimiento a reflujo a 260 °C. Por tanto, el producto curado de la presente invención puede usarse adecuadamente como material para una lente de módulo

para una cámara, y similares. Por supuesto, el producto curado tiene la transparencia y dureza (resistencia) que se precisan habitualmente para el material para una lente de módulo para una cámara.

Ejemplos

5 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

10 En los ejemplos, las condiciones y los aparatos usados para la preparación de muestras y el análisis de las propiedades físicas son tal como sigue.

(1) Cromatografía de permeación en gel (GPC)

< Ejemplos de producción 1 a 3>

15 Aparato: HLC-8320GPC fabricado por TOSOH CORPORATION

Columna: Shodex (marca registrada) GPC KF-802.5 y GPC KF-803 disponibles de Showa Denko K.K.

20 Temperatura de columna: 40 °C

Disolvente: tetrahidrofurano

25 Detector: UV (254 nm)

Curva de calibración: poliestireno patrón

<Ejemplo de producción 4>

30 Aparato: sistema de GPC Prominence (marca registrada) fabricado por Shimadzu Corporation

Columna: Shodex (marca registrada) GPC KF-804L y GPC KF-803L disponibles de Showa Denko K.K.

35 Temperatura de columna: 40 °C

Disolvente: tetrahidrofurano

Detector: RI

40 Curva de calibración: poliestireno patrón

(2) Aparato de agitación y de desespumación

45 Aparato: mezclador centrífugo planetario Awatori Rentaro (marca registrada) ARE-310 fabricado por THINKY CORPORATION

(3) Exposición a UV

50 Aparato: aparato de irradiación UV de procedimiento discontinuo (lámpara de mercurio de alta presión de 2 kW × 1 lámpara) fabricado por EYE GRAPHICS CO., LTD.

(4) Índice de refracción n_D y número de Abbe v_D

55 Aparato: refractómetro de Abbe de múltiple longitud de onda DR-M4 fabricado por ATAGO CO., LTD.

Temperatura de medición: 20 °C

(5) Temperatura de transición vítrea T_g

60 Aparato: aparato de medición de viscoelasticidad dinámica (DMA) Q800 fabricado por TA Instruments

Modo de deformación: tensión

Frecuencia: 1 Hz

65 Esfuerzo: 0,1 %

- Temperatura de barrido: de 25 °C a 250 °C
- Velocidad de aumento de temperatura: 10 °C/min
- 5 (6) Nanoimpresor
- Aparato: NM-0801 HB fabricado por Meisyo Kiko Co., Ltd.
- 10 <Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 3 y 4>
- Presión de prensado: 20 N
- Dosis de exposición UV: 40 mW/cm², 80 segundos
- 15 <Ejemplos 12 a 16 y ejemplo comparativo 5>
- Presión de prensado: 150 N
- 20 Dosis de exposición UV: 20 mW/cm², 150 segundos
- (7) Horno de reflujo
- Aparato: horno de reflujo discontinuo de sobremesa STR-3100 fabricado por SHINAPEX CO., LTD.
- 25 (8) Altura de lente
- <Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 3 y 4>
- 30 Aparato: perfilómetro de superficie de aguja Dektak150 fabricado por Veeco Instruments Inc.
- <Ejemplos 12 a 16 y ejemplo comparativo 5>
- Aparato: Instrumento de medición de textura de superficie sin contacto PF-60 fabricado por Mitaka Kohki Co., Ltd.
- 35 (9) Microscopio
- Aparato: Microscopio digital KH-7700 fabricado por HIROX Co., Ltd.
- 40 (10) Contenido de componentes volátiles
- Aparato: Analizador de humedad halógeno HR83 fabricado por Mettler Toledo
- Las abreviaturas representan el siguiente significado.
- 45 BnA: acrilato de bencilo [Viscoat n.º 160 disponible de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.]
- FDA: diacrilato de bisarilfluoreno [OGSOL (marca registrada) EA-F5503 disponible de Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.]
- 50 PTMS: trimetoxi(fenil)silano [disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]
- STMS: trimetoxi(4-vinilfenil)silano [disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]
- 55 I184: 1-hidroxiciclohexil fenil cetona [IRGACURE (marca registrada) 184 disponible de BASF Japan Ltd.]
- TPO: óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina [IRGACURE (marca registrada) TPO disponible de BASF Japan Ltd.]
- 60 I1010: tetrakis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol [IRGANOX (marca registrada) 1010 disponible de BASF Japan Ltd.]
- DDT: *n*-dodecanotiol [THIOKALCOL 20 disponible de Kao Corporation]
- 65 DDDS: disulfuro de didecilo [disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.]

[Ejemplo de producción 1] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (SQ55)

Se colocaron 33,6 g (150 mmol) de STMS, 29,7 g (150 mmol) de PTMS y 127 g de tolueno en un matraz de reacción de 300 ml equipado con un refrigerante, y se purgó el aire del matraz con nitrógeno usando un globo con nitrógeno. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0 °C, se le añadieron gota a gota 32,6 g de una disolución acuosa de ácido acético al 0,55 % en masa (3 mmol como ácido acético), y se agitó la mezcla durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 0,84 g (15 mmol) de hidróxido de potasio a esta mezcla de reacción, y se agitó la mezcla a 80 °C durante 6 horas.

Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), se le añadieron 100 g de tolueno, y se lavó la mezcla con una disolución acuosa de sulfato de sodio al 2 % en masa usando un embudo de decantación hasta que se neutralizó o basificó la fase acuosa. Se evaporó la fase orgánica obtenida hasta sequedad usando un rotoevaporador. Se disolvió el residuo en 57 g de tetrahidrofurano y se añadió la disolución gota a gota a 1300 g de *n*-hexano, dando como resultado una nueva precipitación. Se filtró el sólido precipitado a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm, y se secó para obtener un compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (abreviado a continuación en el presente documento como SQ55).

El peso molecular promedio en peso Mw en cuanto a poliestireno medido mediante GPC del compuesto obtenido era de 4900, y el grado de distribución: Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número) era de 1,7.

[Ejemplo de producción 2] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 2 (SQ37)

Se colocaron 8,1 g (36 mmol) de STMS, 16,7 g (84 mmol) de PTMS y 50 g de tolueno en un matraz de reacción de 200 ml equipado con un refrigerante, y se purgó el aire del matraz con nitrógeno usando un globo con nitrógeno. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0 °C, se le añadieron gota a gota 13,1 g de una disolución acuosa de ácido acético al 0,55 % en masa (1,2 mmol como ácido acético), y se agitó la mezcla durante 2 horas. Posteriormente, se añadieron 0,34 g (6 mmol) de hidróxido de potasio a esta mezcla de reacción, y se agitó la mezcla a 80 °C durante 6 horas.

Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), se le añadieron 50 g de tolueno, y se lavó la mezcla con una disolución acuosa de sulfato de sodio al 2 % en masa usando un embudo de decantación hasta que se neutralizó o basificó la fase acuosa. Se evaporó la fase orgánica obtenida hasta sequedad usando un rotoevaporador. Se disolvió el residuo en 24 g de tetrahidrofurano y se añadió la disolución gota a gota a 500 g de *n*-hexano, dando como resultado una nueva precipitación. Se filtró el sólido precipitado a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm, y se secó para obtener un compuesto de silsesquioxano reactivo 2 (abreviado a continuación en el presente documento como SQ37).

El peso molecular promedio en peso Mw en cuanto a poliestireno medido mediante GPC del compuesto obtenido era de 5100, y el grado de distribución: Mw/Mn era de 1,8.

[Ejemplo de producción 3] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 3 (SQ73)

Se colocaron 18,8 g (84 mmol) de STMS, 7,1 g (36 mmol) de PTMS y 50 g de tolueno en un matraz de reacción de 200 ml equipado con un refrigerante, y se purgó el aire del matraz con nitrógeno usando un globo con nitrógeno. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0 °C, se le añadieron gota a gota 13,1 g de una disolución acuosa de ácido acético al 0,55 % en masa (1,2 mmol como ácido acético), y se agitó la mezcla durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 0,34 g (6 mmol) de hidróxido de potasio a esta mezcla de reacción, y se agitó la mezcla a 80 °C durante 6 horas.

Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), se le añadieron 50 g de tolueno, y se lavó la mezcla con una disolución acuosa de sulfato de sodio al 2 % en masa usando un embudo de decantación hasta que se neutralizó o basificó la fase acuosa. Se evaporó la fase orgánica obtenida hasta sequedad usando un rotoevaporador. Se disolvió el residuo en 30 g de tetrahidrofurano y se añadió la disolución gota a gota a 500 g de *n*-hexano, dando como resultado una nueva precipitación. Se filtró el sólido precipitado a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm, y se secó para obtener un compuesto de silsesquioxano reactivo 3 (abreviado a continuación en el presente documento como SQ73).

El peso molecular promedio en peso Mw en cuanto a poliestireno medido mediante GPC del compuesto obtenido era de 13 300, y el grado de distribución: Mw/Mn era de 3,3.

[Ejemplo de producción 4] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 4 (SQ55B)

Se colocaron 2,97 g (7,1 mmol) de hidróxido de tetraetilamonio al 35 %, 89,5 g de tetrahidrofurano y 9,5 g de agua sometida a intercambio iónico en un matraz de reacción de 300 ml equipado con un refrigerante, y se purgó el aire del matraz con nitrógeno usando un globo con nitrógeno. A esta mezcla, se le añadió gota a gota una mezcla de

39,6 g (177 mmol) de STMS y 35,0 g (177 mmol) de PTMS a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) durante 10 minutos. Se calentó la mezcla de reacción hasta 40 °C y se agitó durante 4 horas.

Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), se le añadieron 70,6 g de una disolución al 1,2 % en masa de acetato de etilo/ácido acético (14 mmol como ácido acético), y cuando las propiedades líquidas de la fase acuosa se neutralizaron o acidificaron, se terminó la reacción. Entonces se añadió esta mezcla de reacción a 448 g de acetato de etilo y 223 g de agua sometida a intercambio iónico, y se aisló una fase orgánica usando un embudo de decantación. Se lavó tres veces la fase orgánica obtenida con agua sometida a intercambio iónico, y se concentró usando un rotoevaporador para obtener 96,8 g de una disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 4 (abreviado a continuación en el presente documento como SQ55B).

A partir de la medición del contenido de componentes volátiles a 100 °C, el contenido de SQ55B en la disolución obtenida era el 53,9 %. El peso molecular promedio en peso M_w en cuanto a poliestireno medido mediante GPC del compuesto obtenido era de 4000, y el grado de distribución: M_w/M_n era de 1,8.

Ejemplo 1

Se mezclaron 27 partes en masa de SQ55 producido en el ejemplo de producción 1 como compuesto de silsesquioxano reactivo, 63 partes en masa de FDA como compuesto de fluoreno, 10 partes en masa de BnA como otro compuesto de (met)acrilato, y 2 partes en masa de I184 y 0,5 partes en masa de TPO como iniciadores de polimerización con agitación a 50 °C durante 3 horas, y se desespumó con agitación durante 10 minutos para preparar una composición polimerizable 1.

Ejemplos 2 a 5 y ejemplos comparativos 1 y 2

Se prepararon las composiciones polimerizables 2 a 7 mediante la misma operación que en el ejemplo 1 excepto en que se cambió cada composición tal como se describe en la tabla 1. En el presente documento, "parte(s)" en tabla se refiere a "parte(s) en masa."

[Evaluación de las propiedades ópticas]

Se pusieron cada composición polimerizable y un espaciador de caucho de silicona con un grosor de 800 μm entre dos sustratos de vidrio que se habían sometido a un tratamiento antiadherente. Se expuso a UV esta composición polimerizable dispuesta entre dos sustratos de vidrio a 20 mW/cm^2 durante 150 segundos, y se calentó en horno de 150 °C durante 15 minutos. Se enfrió la composición polimerizable hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), y se desmoldó el producto curado de los sustratos de vidrio para producir una probeta que tenía un diámetro de 30 mm y un grosor de 800 μm .

Se midieron el índice de refracción n_D en la línea D (longitud de onda: 589 nm) y el número de Abbe v_D de la probeta obtenida. Se muestran los resultados en la tabla 1.

[Evaluación de las propiedades físicas]

Se vertió cada composición polimerizable en una cavidad de molde de silicona dispuesta sobre un sustrato de vidrio que se había sometido a un tratamiento antiadherente con un grosor de 200 μm en el que se cortó una región central en un rectángulo de 30 mm \times 7 mm, y se cubrió con otro sustrato de vidrio que se había sometido a un tratamiento antiadherente. Se expuso a UV esta composición polimerizable en la cavidad del molde dispuesta entre los dos sustratos de vidrio a 20 mW/cm^2 durante 150 segundos, y se calentó en un horno de 150 °C durante 15 minutos. Se enfrió la composición polimerizable hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), y se desmoldó el producto curado de los sustratos de vidrio para producir una probeta que tenía una longitud de 30 mm, una anchura de 7 mm, y un grosor de 200 μm .

Se evaluó la temperatura de transición vítrea T_g de la probeta obtenida. Para T_g , se midieron mediante DMA el módulo elástico de almacenamiento E' y el módulo elástico de pérdidas E'' . Se tomó como T_g la temperatura a la que era máxima $\tan \delta$ (módulo elástico de pérdidas E'' /módulo elástico de almacenamiento E') obtenida a partir de E' y E'' . Cuando no se observó claramente un pico de $\tan \delta$ y el máximo de $\tan \delta$ era muy pequeño (de 0,3 o menos), se consideró T_g como "ninguna." Se muestran los resultados en la tabla 1. La figura 1 muestra un cambio en el valor de $\tan \delta$ con relación a una temperatura de medición en la medición de las probetas del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Tabla 1

Ejemplo/ ejemplo compara- tivo	Composición polimerizable	Silsesquioxano [partes]		FDA [partes]	BnA [partes]	I184 [partes]	TPO [partes]	Índice de re- fracción n_D	Número de Abbe v_D	$\tan \delta$ máxi- ma	T_g [°C]
Ejemplo 1	Composición polimerizable 1	SQ55	27	63	10	2	0,5	1,600	28,9	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 2	Composición polimerizable 2	SQ55	45	45	10	2	0,5	1,596	28,7	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 3	Composición polimerizable 3	SQ55	59	26	15	2	0,5	1,591	29,6	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 4	Composición polimerizable 4	SQ37	45	45	10	2	0,5	1,595	31,6	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 5	Composición polimerizable 5	SQ73	45	45	10	2	0,5	1,603	27,5	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo compara- tivo 1	Composición polimerizable 6	Ninguno	-	100	-	2	0,5	1,610	28,2	0,75	112
Ejemplo compara- tivo 2	Composición polimerizable 7	SQ55	67	-	33	2	0,5	El producto curado era frágil. No fue posible el moldeo			

5 Tal como se muestra en la tabla 1, se obtuvo un resultado en el que los productos curados obtenidos a partir de las composiciones polimerizables de la presente invención en los ejemplos 1 a 5 no tuvieron una T_g clara en el intervalo de temperatura de medición (25 °C a 250 °C). Para la composición polimerizable de la presente invención, se confirmó una estabilidad dimensional muy ventajosa durante el calentamiento (procedimiento de reflujo de soldadura a 260 °C, etc.) del producto curado.

10 Por otro lado, para el producto curado (ejemplo comparativo 1) en el que no se añadió un compuesto de silsesquioxano reactivo, se observó un punto de transición vítrea claro a 112 °C, y se confirmó una estabilidad dimensional insuficiente durante el calentamiento. Para el producto curado (ejemplo comparativo 2) en el que no se añadió un compuesto de fluoreno, se obtuvo un resultado en el que el producto curado era frágil y no pudo resistir el moldeo.

15 Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 3 y 4

20 Se moldearon las composiciones polimerizables 1, 6 y 7 producidas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2, respectivamente, sobre un sustrato de vidrio como soporte usando molde de polidimetilsiloxano (se dispusieron 25 moldes en forma de lente de 2 mm en cinco líneas longitudinales \times cinco filas horizontales) mediante un nanoimpresor. Se retiró el molde, y se calentó el producto moldeado en un horno de 150 °C durante 15 minutos para producir una lente convexa sobre el sustrato de vidrio.

25 Se evaluaron visualmente las propiedades de desmoldeo durante el desprendimiento del molde en la etapa mencionada anteriormente según los siguientes criterios. Se muestran los resultados en la tabla 2.

30 Se midió la altura de lente (grosor) de tres lentes convexas cualesquiera sobre el sustrato de vidrio obtenido antes y después de una prueba de calentamiento usando un horno de reflujo. A partir de la razón de cambio (= (altura de lente antes del calentamiento - altura de lente después del calentamiento)/altura de lente antes del calentamiento \times 100), se evaluó la estabilidad dimensional frente al calor. Se observó al microscopio la presencia o ausencia de agrietamiento en la lente después de una prueba de calentamiento. En la prueba de calentamiento, se puso la lente convexa obtenida con el sustrato de vidrio en un horno de reflujo para cada composición polimerizable, se repitieron tres veces tres etapas de 1) aumentar la temperatura hasta 260 °C en 3 minutos, 2) mantener la temperatura a 260 °C durante 20 segundos, y 3) enfriar la lente hasta 50 °C. Se muestran los resultados en la tabla 2.

35 <Criterios de evaluación de las propiedades antiadherentes>

A: la superficie de la lente no es pegajosa, y toda la lente permanece sobre el sustrato de vidrio.

40 B: la superficie de la lente no es pegajosa, y una parte de la lente permanece en el molde.

C: la superficie de la lente es pegajosa, y una parte de la lente permanece en el molde.

Tabla 2

45

Ejemplo/ ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Propiedades antiadherentes	Agrietamiento después del calentamiento	Altura de lente [μm]		Razón de cambio [%]
				Antes del calentamiento	Después del calentamiento	
Ejemplo 6	Composición polimerizable 1	A	Ninguno	570,4	570,8	-0,07
Ejemplo comparativo 3	Composición polimerizable 6	C	Ninguno	561,8	555,9	1,05
Ejemplo comparativo 4	Composición polimerizable 7	El producto curado era frágil. No fue posible el moldeo.				

Tal como se muestra en la tabla 2, se obtuvo un resultado en el que incluso cuando se repitió tres veces el procedimiento de reflujo del producto curado (lente convexa) obtenido a partir de la composición polimerizable de la presente invención (ejemplo 6) a 260 °C, el cambio en la altura de lente era extremadamente pequeño y la estabilidad dimensional era alta. Cuando se consideró la lente como lente para módulo de cámara, es deseable que la razón de cambio de la altura de lente después del procedimiento de reflujo sea menor del $\pm 1,0\%$. Se obtuvo un resultado en el que después de moldearse el producto curado mediante un nanoimpresor (curado mediante UV), la superficie del producto curado (lente convexa) no era pegajosa, y las propiedades antiadherentes del molde eran buenas.

Por otro lado, para el producto curado (ejemplo comparativo 3) en el que no se añadió el compuesto de silsesquioxano reactivo, se obtuvo un resultado en el que el cambio en la altura de lente era de hasta el 1 % o más y el producto curado no pudo resistir el procedimiento de reflujo a 260 °C. Además, las propiedades antiadherentes del molde eran significativamente inferiores. Para el producto curado (ejemplo comparativo 4) en el que no se añadió un compuesto de fluoreno, se obtuvo un resultado en el que el producto curado era frágil y no pudo resistir el moldeo.

Ejemplo 7

Se mezclaron una disolución de SQ55B producida en el ejemplo de producción 4 como compuesto de silsesquioxano reactivo (27 partes en masa de SQ55B) y 10 partes en masa de BnA como otro compuesto de (met)acrilato, y se eliminó por destilación el disolvente usando un rotoevaporador. Con este residuo, se mezclaron 63 partes en masa de FDA como compuesto de fluoreno, 0,5 partes en masa de DDS como agente de transferencia de cadena (promotor de reacción), 0,5 partes en masa de I1010 como antioxidante, y 2 partes en masa de I184 y 0,5 partes en masa de TPO como iniciadores de polimerización con agitación a 50 °C durante 3 horas, y se desespumó con agitación durante 10 minutos para preparar una composición polimerizable 8.

Ejemplos 8 a 11

Se prepararon las composiciones polimerizables 9 a 12 mediante la misma operación que en el ejemplo 7 excepto en que se cambió cada composición tal como se describe en la tabla 3.

Se evaluaron las propiedades ópticas y las propiedades físicas de cada composición polimerizable obtenida tal como se describió anteriormente. Se muestran los resultados en la tabla 4.

Tabla 3

Ejemplo/ ejemplo compara- tivo	Composición polimerizable	Silsesquioxano		FDA [partes]	BnA [partes]	Agente de transferencia de cadena		I1010 [partes]	I184 [partes]	TPO [partes]
		[partes]	[partes]			[partes]	[partes]			
Ejemplo 7	Composición polimerizable 8	SQ55B	27	63	10	DDS	0,5	0,5	2	0,5
Ejemplo 8	Composición polimerizable 9	SQ55B	36	51	13	DDS	0,5	0,5	2	0,5
Ejemplo 9	Composición polimerizable 10	SQ55B	42,5	42,5	15	DDS	0,5	0,5	2	0,5
Ejemplo 10	Composición polimerizable 11	SQ55B	42,5	42,5	15	DDT	0,5	0,5	2	0,5
Ejemplo 11	Composición polimerizable 12	SQ55	25	75	-	DDT	0,5	0,5	2	0,5

Tabla 4

Ejemplo	Composición polimerizable	Índice de refracción n_D	Número de Abbe v_D	$\tan \delta$ máxima	T_g [°C]
Ejemplo 7	Composición polimerizable 8	1,602	28,5	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 8	Composición polimerizable 9	1,599	28,4	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 9	Composición polimerizable 10	1,593	28,8	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 10	Composición polimerizable 11	1,591	28,9	$\leq 0,3$	Ninguna
Ejemplo 11	Composición polimerizable 12	1,607	27,5	$\leq 0,3$	Ninguna

5 Tal como se muestra en la tabla 4, se obtuvo un resultado en el que los productos curados obtenidos a partir de las composiciones polimerizables de la presente invención en los ejemplos 7 a 11 no tuvieron una T_g clara en el intervalo de temperatura de medición (de 25 °C a 250 °C). Para la composición polimerizable de la presente invención, se confirmó una estabilidad dimensional muy ventajosa durante el calentamiento (procedimiento de reflujo de soldadura a 260 °C, etc.) del producto curado.

Ejemplos 12 a 16 y ejemplo comparativo 5

10 Para las composiciones polimerizables 8 a 12 y 6 preparadas en los ejemplos 7 a 11 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente, se produjo una lente convexa sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el ejemplo 6 excepto en que se usó como molde un molde de níquel (se dispusieron 25 moldes de lente con un diámetro de 2 mm en 5 filas y 5 columnas) que se había sometido a tratamiento antiadherente con Novec (marca registrada) 1720 (disponible de 3M Corporation) con antelación y se cambió a 20 minutos el tiempo de calentamiento después del desprendimiento del molde, y se evaluó. Se muestran los resultados en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo/ ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Propiedades antiadherentes	Agrietamiento después del calentamiento	Altura de lente [μm]		Razón de cambio [%]
				Antes del calentamiento	Después del calentamiento	
Ejemplo 12	Composición polimerizable 8	A	Ninguno	464,1	462,2	0,41
Ejemplo 13	Composición polimerizable 9	A	Ninguno	462,2	460,5	0,38
Ejemplo 14	Composición polimerizable 10	A	Ninguno	470,2	468,0	0,48
Ejemplo 15	Composición polimerizable 11	A	Ninguno	481,1	477,7	0,71
Ejemplo 16	Composición polimerizable 12	A	Ninguno	482,1	478,5	0,75
Ejemplo comparativo 5	Composición polimerizable 6	B	Ninguno	No aplicable debido a fallo de moldeo		

20 Tal como se muestra en la tabla 5, se obtuvieron resultados en los que incluso cuando se sometieron tres veces los productos curados (lente convexa) obtenidos a partir de la composición polimerizable de la presente invención (ejemplos 12 a 16) a un procedimiento de reflujo a 260 °C, el cambio en la altura de lente era lo suficientemente pequeño incluso en la medición con alta precisión y la estabilidad dimensional era alta. Tal como se describió anteriormente, cuando se consideró la lente como lente para un módulo de cámara, es deseable que la razón de cambio de la altura de lente después del procedimiento de reflujo sea menor del $\pm 1,0$ %. Se confirmó que la presente invención era útil en la lente para un módulo de cámara y un material del mismo. Se obtuvo un resultado en el que después de moldearse el producto curado mediante un nanoimpresor (curado mediante UV), la superficie del producto curado (lente convexa) no era pegajosa, y las propiedades antiadherentes del molde eran buenas.

30 Por otro lado, para el producto curado (ejemplo comparativo 5) en el que no se añadió el compuesto de silsesquioxano reactivo, se obtuvo un resultado en el que las propiedades antiadherentes del molde de níquel eran malas, y se rompió un vértice de lente y se dejó en el molde.

Por consiguiente, se confirmó la superioridad de la composición polimerizable de la presente invención que contiene

un compuesto de silsesquioxano reactivo.

REIVINDICACIONES

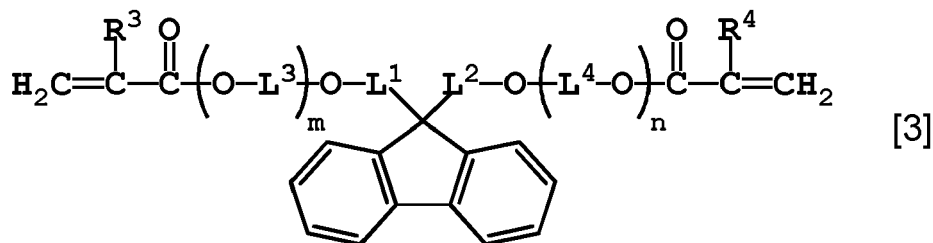
1. Composición polimerizable que comprende (a) 100 partes en masa de un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante la policondensación de un compuesto de alcoxisilicio A de fórmula [1] con un compuesto de alcoxisilicio B de fórmula [2] en presencia de un ácido o una base, y (b) de 10 a 500 partes en masa de un compuesto de fluoreno de fórmula [3],



(en la que Ar¹ es un grupo fenilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable o un grupo naftilo que tiene al menos un grupo que tiene un doble enlace polimerizable, y R¹ es un grupo metilo o un grupo etilo),

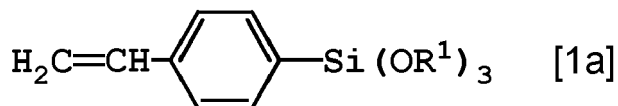


(en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo naftilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, y R² es un grupo metilo o un grupo etilo),

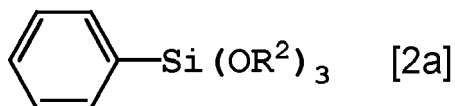


(en la que R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, L¹ y L² son cada uno independientemente un grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente, L³ y L⁴ son cada uno independientemente un grupo alquileo C₁₋₆, y m y n son 0 o un número entero positivo de tal manera que m+n es de 0 a 40).

2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, que comprende además de 10 a 100 partes en masa de un compuesto de (met)acrilato (c) que es diferente del compuesto de fluoreno.
3. Composición polimerizable según la reivindicación 2, en la que el compuesto de (met)acrilato (c) es un compuesto de mono(met)acrilato que tiene un grupo aromático.
4. Composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de silsesquioxano reactivo (a) es un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante la policondensación de un compuesto de fórmula [1a] con un compuesto de fórmula [2a] en presencia de un ácido o una base,



(en la que R¹ tiene el mismo significado que el descrito anteriormente),



(en la que R² tiene el mismo significado que el descrito anteriormente).

5. Composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que un producto curado obtenido a partir de la composición tiene un número de Abbe de 32 o menos.
6. Producto curado obtenido mediante la polimerización de la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Material para una lente de resina de alto índice de refracción que comprende la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 5 8. Método para producir un cuerpo moldeado, que comprende las etapas de:
- 10 cargar un espacio entre un soporte y un molde con la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- exponer la composición cargada a la luz dando como resultado fotopolimerización;
- 15 liberar un producto fotopolimerizado sobre el soporte del molde; y
- calentar el producto fotopolimerizado junto con el soporte.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el cuerpo moldeado es una lente para un módulo de cámara.

FIG. 1

