

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 056**

51 Int. Cl.:

C08F 220/30 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 290/06 (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: **12.08.2016 PCT/JP2016/073757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2017 WO17030090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2016 E 16837080 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3327049**

54 Título: **Compuesto de silsesquioxano reactivo y composición polimerizable que contiene compuesto de vinilo aromático**

30 Prioridad:

18.08.2015 JP 2015161077

11.04.2016 JP 2016079066

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

27.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAGASAWA, TAKEHIRO;
KATO, TAKU;
OHMORI, KENTARO;
SHUTO, KEISUKE y
TAKASE, KENJI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 733 056 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

Compuesto de silsesquioxano reactivo y composición polimerizable que contiene compuesto de vinilo aromático

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición polimerizable que comprende un compuesto de silsesquioxano reactivo y un compuesto de vinilo aromático. Específicamente, la presente invención se refiere a una composición polimerizable que puede formar un producto curado que tiene excelentes características ópticas (alto índice de refracción y bajo número de Abbe) y alta resistencia al calor (resistencia al agrietamiento, estabilidad dimensional, y similares).

Antecedentes de la técnica

15 Las lentes de plástico se usan para teléfonos móviles, cámaras digitales, cámaras montadas en vehículos, y similares, y se requiere que tengan excelentes características ópticas adecuadas para el propósito del dispositivo. Las lentes de plástico también se requiere que tengan alta durabilidad incluyendo, por ejemplo, resistencia al calor y resistencia a la intemperie, y alta productividad que permita que se moldeen con buen rendimiento, según la forma de uso. Se han usado resinas transparentes tales como resinas de policarbonato, polímeros de cicloolefina y resinas metacrílicas, por ejemplo, como materiales de resina para la lente de plástico.

En los últimos años, para lograr una reducción en los costes de montaje, se han propuesto métodos para montar módulos de cámara en conjunto mediante reflujo de soldadura, y se han demandado materiales de lentes de plástico para su uso en estos métodos que sean capaces de resistir un historial térmico de alta temperatura (por ejemplo, 260°C) en el procedimiento de reflujo de soldadura. Sin embargo, las lentes de plástico convencionales, que se producen mediante resinas termoplásticas de moldeo por inyección, tienen baja resistencia al calor, y son difíciles de adaptar al procedimiento de reflujo de manera satisfactoria. Por tanto, el procedimiento de moldeo para moldear lentes para montaje por reflujo se desplaza hacia moldeo a presión que usa resinas curables líquidas a temperatura ambiente.

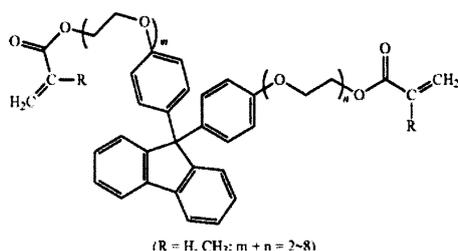
Mientras tanto, una pluralidad de lentes se usan para un módulo de cámara de alta resolución, en el que una de las lentes se requiere que sea un material óptico con un alto índice de refracción y un bajo número de Abbe que sirve como lente de corrección de longitud de onda. En particular, se ha producido recientemente una demanda creciente de módulos de cámara más finos, que ha requerido un material de lente que tiene un alto índice de refracción (por ejemplo, 1,62 o más) y un bajo número de Abbe (por ejemplo, 26 o menos).

Tal como se divulga en el documento de patente 1, sin embargo, la mayoría de los materiales convencionales propuestos como materiales que presenta un alto índice de refracción sólo tienen resistencia al calor mejorada hasta temperaturas no superiores a 200°C, y no han podido garantizar resistencia al calor para resistir el procedimiento de reflujo de soldadura a 260°C, por ejemplo.

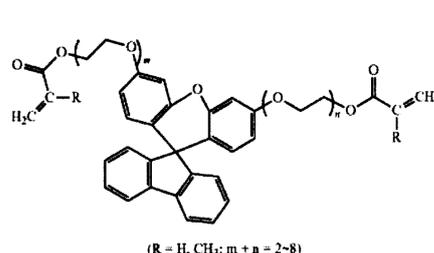
Mientras tanto, ya que no puede lograrse fácilmente una resistencia al calor de reflujo satisfactoria usando sólo materiales orgánicos, se han propuesto materiales provistos de resistencia al calor mezclando materiales orgánicos con partículas inorgánicas tales como sílice (véase el documento de patente 2, por ejemplo). En estos materiales, sin embargo, es necesario aumentar el contenido de sílice para lograr una resistencia al calor satisfactoria, lo que tiene el inconveniente de impedir un aumento en el índice de refracción de la composición. Además, estos materiales tienen una mala fiabilidad, porque pueden tener una transparencia disminuida debido a la agregación de las partículas inorgánicas, o pueden dar como resultado fragilidad en productos curados debido a la adición de las partículas.

El documento WO 2015/020482 A1 se refiere a una composición polimerizable para un material óptico de alta refracción, y a un método para preparar un material óptico de alta refracción. La composición contiene un compuesto representado por la fórmula química 1 ó 2 y un compuesto representado por la fórmula química 3.

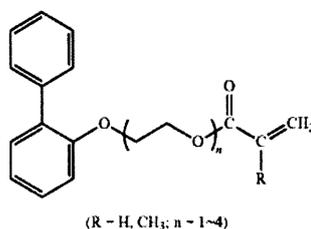
55 [Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



5 El documento JP 2013 129766 A se refiere a un sustrato de resina compuesto de fibra de vidrio compuesto por una composición de resina curable y una fibra de vidrio. La composición de resina curable contiene (A) una resina de silsesquioxano de tipo jaula que tiene al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo (met)acrilóilo, un grupo glicidilo y un grupo vinilo, (B) un compuesto insaturado que tiene ≥ 2 grupos funcionales
10 insaturados seleccionados del grupo que consiste en grupos representados por las fórmulas (1) y (2): $-R^1-CR^2=CH_2 \dots$ (1) y $-CR^2=CH_2 \dots$ (2) y (C) un catalizador de curado, en el que el contenido de (A) la resina de silsesquioxano de tipo jaula es del 5 al 90% en masa con respecto a toda la composición de resina de curado.

15 El documento JP 2011 006610 A se refiere a un material compuesto transparente que incluye (A) un derivado de silsesquioxano que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acrilóilo, metacrilóilo y grupos éter cíclicos reactivos y (B) una carga de vidrio.

20 El documento JP 2008 297490 A se refiere a un compuesto de silicio que tiene un anillo aromático y un grupo vinilo que se obtiene hidrolizando una mezcla que incluye un compuesto de silicio $R^{1a}Si(OR^2)_3$, en el que R^{1a} es un grupo hidrocarbonado el cual tiene la estructura en la que un grupo vinilo se combina con un anillo aromático de los números de carbono 6-20, y R^2 es un grupo alquilo de los números de carbono 1-4, y uno o más compuestos de silicio seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de silicio $R^{1b}Si(OR^3)_3$, en el que R^{1b} es un grupo alquilo de los números de carbono 1-14, un grupo arilo de los números de carbono 6-14 o un residuo de serie alifática de insaturación de los números de carbono 2-14 y R^3 es un grupo alquilo de los números de carbono 1-4, y un compuesto de silicio $R^{1c}R^{1d}Si(OR^4)_2$, en el que R^{1c} y R^{1d} son un anillo aromático de los números de carbono 6-20, un grupo hidrocarbonado el cual tiene la estructura en la que un grupo vinilo se combina con un anillo aromático de los números de carbono 6-20, un residuo de serie alifática de insaturación de los números de carbono 2-20 o un grupo alquilo de los números de carbono 1-10, y R^4 es un grupo alquilo de los números de carbono 1-4, seguido por condensación.

30

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

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

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

Sumario de la invención

40

Problema que va resolverse mediante la invención

45 Tal como se describió anteriormente, no hay material de resina curable que tenga un alto índice de refracción (por ejemplo, 1,62 o más) y un bajo número de Abbe (por ejemplo, 26 o menos) para utilizarse como lente de módulo de cámara fina de alta resolución, y que logre una resistencia al calor satisfactoria incluyendo, por ejemplo, estabilidad dimensional a cambios de temperatura, que sea adaptable a un procedimiento de montaje tales como reflujo de soldadura. Por tanto, se ha deseado el desarrollo de un material de resina curable de este tipo.

50 La presente invención se ha realizado en vista de tales circunstancias, y un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimerizable que forma un producto curado que puede mantener un alto índice de refracción y un bajo número de Abbe, y es adecuada para producir un artículo moldeado en el que pueden restringirse cambios dimensionales debido a un historial térmico de alta temperatura.

Medios para resolver el problema

55

Como resultado de una extensa investigación para resolver el problema anteriormente descrito, los presentes inventores han encontrado que una composición polimerizable que contiene un compuesto de silsesquioxano reactivo específico, un compuesto de fluoreno específico y un compuesto de vinilo específico puede proporcionar un

producto curado (artículo moldeado) que presenta un alto índice de refracción (por ejemplo, 1,62 o más) y un bajo número de Abbe (por ejemplo, 26 o menos), así como un artículo moldeado en el que pueden restringirse cambios dimensionales debido a un historial térmico de alta temperatura, completando de ese modo la presente invención.

5 En resumen, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición polimerizable que comprende:

(a) 100 partes en masa de un compuesto de silsesquioxano reactivo, que es un policondensado de un compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] y un compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2]:

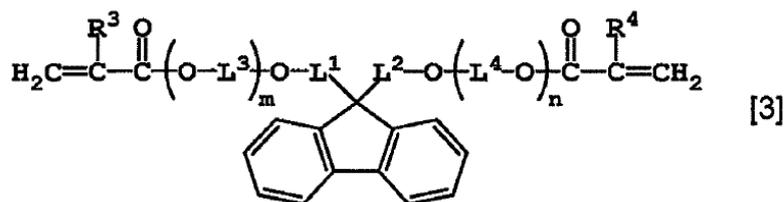


(en la que Ar¹ es un grupo fenilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable, un grupo naftilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable o un grupo bifenilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable; y R¹ es grupo metilo o grupo etilo);



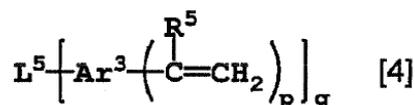
(en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo; y R² es grupo metilo o grupo etilo);

(b) de 10 a 500 partes en masa de un compuesto de fluoreno de fórmula [3]:



(en la que R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o grupo metilo; L¹ y L² son cada uno independientemente un grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente o un grupo naftalenodiilo que tiene opcionalmente un sustituyente; L³ y L⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilenno C₁₋₅ y m y n son cada uno cero o un número entero positivo de manera que m + n es de 0 a 40); y

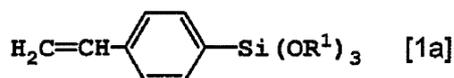
(c) de 1 a 100 partes en masa de un compuesto de vinilo aromático de fórmula [4]:



(en la que R⁵ es un átomo de hidrógeno o grupo metilo; L⁵ es un enlace sencillo, un átomo de hidrógeno, un átomo de oxígeno, un residuo hidrocarbonado alifático C₁₋₂₀ que tiene una valencia de q opcionalmente sustituido con grupo fenilo, o un residuo hidrocarbonado alifático C₁₋₂₀ que tiene una valencia de q que contiene opcionalmente un enlace éter; Ar³ es un residuo hidrocarbonado aromático que tiene una valencia de p + 1; p son cada uno independientemente 1 ó 2; y q es un número entero desde 1 hasta 3 (con la condición de que q es 1 cuando L⁵ es un átomo de hidrógeno, y q es 2 cuando L⁵ es un enlace sencillo o un átomo de oxígeno)).

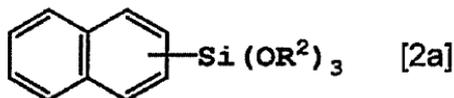
Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a la composición polimerizable según el primer aspecto, en la que Ar² es un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a la composición polimerizable según el primero o segundo aspecto, en la que el compuesto de silsesquioxano reactivo (a) es un policondensado de un compuesto de fórmula [1a] y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmulas [2a], [2b] y [2c]:



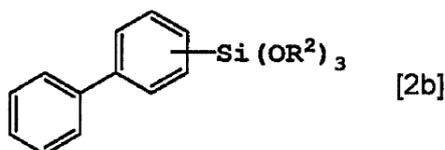
(en la que R^1 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente);

5



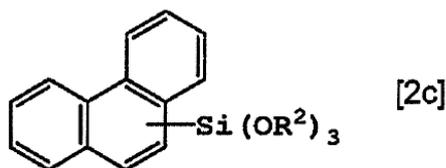
(en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente);

10



(en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente);

15



(en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente).

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a tercero, en la que L^5 es un átomo de hidrógeno, q es 1 y p es 2.

20 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un producto curado obtenido curando la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto.

25 Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al producto curado según el quinto aspecto, que tiene un índice de refracción de 1,62 o más y un número de Abbe de 26 o menos, tal como se determina con un refractómetro de Abbe de longitud de onda múltiple para una longitud de onda de 589 nm a una temperatura de 20°C.

30 Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere a un material de lentes de resina de alto índice de refracción que tiene un índice de refracción de 1,62 o más a una longitud de onda de 589 nm que comprende la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto.

Un octavo aspecto de la presente invención se refiere a una lente de resina producida usando la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto.

35 Un noveno aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir un artículo moldeado que comprende las etapas de:

cargar la composición polimerizable según uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto en un espacio entre un soporte y un molde que están en contacto entre sí o un espacio interno de un molde divisible; y

40 fopolimerizar la composición cargada mediante exposición, en la que la composición polimerizable se expone a luz (fotocurado).

Un décimo aspecto de la presente invención se refiere al método para producir un artículo moldeado según el noveno aspecto, que comprende además las etapas de:

45 desmoldar el producto de fopolimerización resultante del espacio cargado; y

calentar el producto de fopolimerización antes, durante o después del desmoldeo.

Un undécimo aspecto de la presente invención se refiere al método para producir un artículo moldeado según el noveno o décimo aspecto, en el que el artículo moldeado es una lente de módulo de cámara.

5 Un duodécimo aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimerizable tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque un compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] se policondensa con un compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2] en presencia de una base, y entonces se retira la base usando una resina de intercambio catiónico:



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



15 (en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo; y R² es grupo metilo o grupo etilo) de manera que se produce un compuesto de silsesquioxano reactivo.

20

Un decimotercer aspecto de la presente invención se refiere al método según el duodécimo aspecto, en el que la resina de intercambio catiónico es una resina de intercambio iónico que tiene grupo sulfo como grupo iónico.

25

Efectos de la invención

El producto curado obtenido a partir de la composición polimerizable de la presente invención no sólo tiene características ópticas (alto índice de refracción y bajo número de Abbe) deseables en una lente para un dispositivo óptico tal como un módulo de cámara de alta resolución, sino también resistencia al calor (resistencia al agrietamiento, estabilidad dimensional, y similares) para poder adaptarse a un procedimiento de montaje para un módulo de cámara de alta resolución.

30

Por tanto, el material de lentes de resina de alto índice de refracción de la presente invención compuesto por la composición polimerizable anteriormente descrita puede usarse de manera adecuada como lente de módulo de cámara de alta resolución.

35

Además, según el método de la presente invención, un artículo moldeado, particularmente una lente de módulo de cámara puede producirse de manera eficiente.

40

Además, la composición polimerizable de la presente invención tiene una viscosidad tal que puede manipularse de manera adecuada sin disolvente. Por tanto, un artículo moldeado puede moldearse de manera adecuada a partir de la misma aplicando un procesamiento a presión contra un molde tal como una boquilla (tecnología de impresión). La composición polimerizable de la presente invención también tiene excelentes propiedades de desmoldeo a partir del molde.

45

Breve descripción del dibujo

[Figura 1] La figura 1 es un gráfico que muestra el espectro de ¹H-RMN de trimetoxi(9-fenantril)silano obtenido en el ejemplo de producción 3.

50

Modos de llevar a cabo la invención

<<Composición polimerizable>>

55

La composición polimerizable de la presente invención es una composición polimerizable que comprende un compuesto de silsesquioxano reactivo específico como componente (a), un compuesto de fluoreno específico como componente (b) y un compuesto de vinilo aromático específico como componente (c).

60 Cada uno de los componentes se describirá a continuación en el presente documento en detalle.

<(a) Compuesto de silsesquioxano reactivo>

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

[Compuesto de alcoxi-silicio A]

El compuesto de alcoxi-silicio A es un compuesto de fórmula [1]:



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

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

Los ejemplos del grupo naftilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable de Ar¹ incluyen grupo 4-vinilnaftalen-1-ilo, grupo 5-vinilnaftalen-1-ilo, grupo 6-vinilnaftalen-2-ilo, grupo 4-aliloxinaftalen-1-ilo, grupo 5-aliloxinaftalen-1-ilo, grupo 8-aliloxinaftalen-1-ilo, grupo 5-viniloxinaftalen-1-ilo, grupo 5-alilnaftalen-1-ilo y grupo 5-isopropenilnaftalen-1-ilo.

Los ejemplos del grupo bifenilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable de Ar¹ incluyen grupo 4'-vinil-[1,1'-bifenil]-2-ilo, grupo 4'-vinil-[1,1'-bifenil]-3-ilo, grupo 4'-vinil-[1,1'-bifenil]-4-ilo, grupo 4'-viniloxi-[1,1'-bifenil]-4-ilo, grupo 4'-alil-[1,1'-bifenil]-4-ilo, grupo 4'-aliloxi-[1,1'-bifenil]-4-ilo y grupo 4'-isopropenil-[1,1'-bifenil]-4-ilo.

Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [1] incluyen, aunque no se limitan a, trimetoxi(4-vinilfenil)silano, trietoxi(4-vinilfenil)silano, (4-isopropenilfenil)trimetoxisilano, trimetoxi(4-vinil-1-naftil)silano y trimetoxi(4'-vinil-[1,1'-bifenil]-4-il)silano.

[Compuesto de alcoxi-silicio B]

El compuesto de alcoxi-silicio B es un compuesto de fórmula [2]:



en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo; y R² es grupo metilo o grupo etilo.

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

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado de Ar² incluyen grupos monovalentes derivados de naftaleno, fenantreno, antraceno, trifenileno, pireno, criseno, naftaceno, bifenileno y fluoreno.

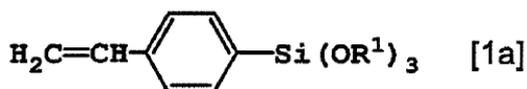
Los ejemplos del grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo incluyen grupos monovalentes derivados de bifenilo, terfenilo, cuaterfenilo, binaftaleno, fenilnaftaleno, fenilfluoreno y difenilfluoreno.

Los ejemplos del grupo alquilo C₁₋₆ que el grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado y el grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado puede tener como sustituyente incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo, grupo ciclopentilo, grupo n-hexilo y grupo ciclohexilo.

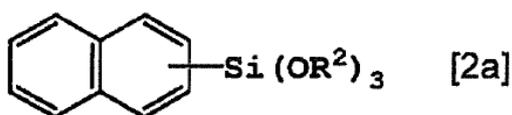
Entre los ejemplos anteriormente mencionados, Ar² es preferiblemente un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo.

Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [2] incluyen, aunque no se limitan a, trimetoxi(fenil)silano, trietoxi(fenil)silano, trimetoxi(p-tolil)silano, trimetoxi(1-naftil)silano, trietoxi(1-naftil)silano, trimetoxi(2-naftil)silano, trietoxi(2-naftil)silano, trimetoxi(2-fenantril)silano, trimetoxi(3-fenantril)silano, trimetoxi(9-fenantril)silano, trietoxi(9-fenantril)silano, [1,1'-bifenil]-4-iltrimetoxisilano y [1,1'-bifenil]-4-iltrietoxisilano.

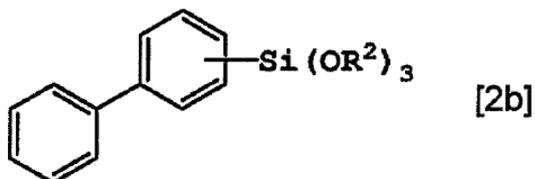
Entre los ejemplos anteriormente mencionados, el compuesto de silsesquioxano reactivo como componente (a) es preferiblemente un compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido mediante policondensación de un compuesto de fórmula [1a] y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmulas [2a], [2b] y [2c], en presencia de un ácido o una base:



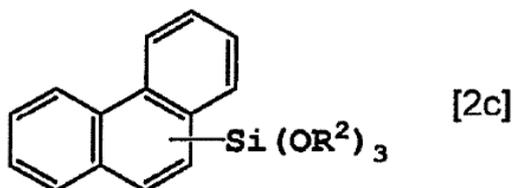
en la que R^1 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente.

[Proporciones de compuesto de alcoxi-silicio A y compuesto de alcoxi-silicio B que van a usarse]

La razón molar que va a usarse para la reacción de policondensación del compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] y el compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2] para producir el compuesto de silsesquioxano reactivo como componente (a) no está particularmente limitada; normalmente, la razón molar está preferiblemente en el intervalo en el que el compuesto de alcoxi-silicio A:el compuesto de alcoxi-silicio B = de 5:1 a 1:5, para estabilizar las propiedades físicas del producto curado. Más preferiblemente, la razón molar está en el intervalo entre 3:1 y 1:3. Cuando la razón del número de moles del compuesto de alcoxi-silicio A con respecto al número de moles del compuesto de alcoxi-silicio B es de 5 o menos, puede obtenerse un producto curado que tiene un índice de refracción superior y un número de Abbe inferior. Además, cuando la razón del número de moles del compuesto de alcoxi-silicio A con respecto al número de moles del compuesto de alcoxi-silicio B es de 1/5 o más, puede alcanzarse una densidad de reticulación suficiente, y puede mejorarse además la estabilidad dimensional al calor.

Pueden seleccionarse compuestos adecuados tal como se requiera, para su uso como compuestos de alcoxi-silicio A y B, o puede usarse una pluralidad de compuestos en combinación para su uso como cada uno de los compuestos de alcoxi-silicio A y B. En este caso también, la razón de la cantidad molar total del compuesto de alcoxi-silicio A con respecto a la cantidad molar total del compuesto de alcoxi-silicio B está dentro del intervalo anteriormente definido.

[Catalizador ácido o básico]

La reacción de policondensación entre el compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] y el compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2] se realiza de manera adecuado en presencia de un catalizador ácido o básico.

5 El catalizador que va a usarse para la reacción de policondensación no está particularmente limitado en el tipo siempre que se disuelva o se disperse de manera homogénea en el disolvente descrito a continuación. El catalizador que va a usarse puede seleccionarse según corresponda.

10 Los ejemplos de catalizadores utilizables incluyen compuestos ácidos incluyendo ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, y ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido oxálico; compuestos básicos tales como hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido de amonio, sales de amonio cuaternario y aminas; y sales de fluoruro tales como NF_4F y NR_4F , en los que R es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 12, un grupo alquilo ramificado que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 12 y un grupo alquilo cíclico que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 12.

15 Estos catalizadores pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

20 Los ejemplos de los compuestos ácidos incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido oxálico y ácido bórico.

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 tetraetilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio y trietilamina.

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

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

30 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, basándose en la masa total de los compuestos de alcoxi-silicio A y B. Cuando la cantidad del catalizador usada es del 0,01% en masa o más, la reacción avanza de manera más satisfactoria. En consideración de la economía, una cantidad suficiente del catalizador que va a usarse es del 10% en masa o menos.

35 [Reacción de policondensación]

40 Una característica del compuesto de silsesquioxano reactivo usado en la presente invención es la estructura del compuesto de alcoxi-silicio A. Los grupos reactivos (dobles enlaces polimerizables) contenidos en el compuesto de alcoxi-silicio A usado en la presente invención se polimerizan fácilmente mediante radicales o cationes, y presentan alta resistencia al calor tras la polimerización (tras el curado).

45 La reacción de policondensación hidrolítica entre los compuestos de alcoxi-silicio A y B puede realizarse sin disolvente; sin embargo, puede usarse un disolvente inerte a ambos compuestos de alcoxi-silicio tal como tetrahidrofurano (THF) tal como se describe a continuación como disolvente de reacción. El uso de un disolvente de reacción de este tipo tiene la ventaja de hacer fácilmente que el sistema de reacción sea homogéneo, y permitir que la reacción de policondensación se realice de manera más estable.

50 Tal como se describió anteriormente, aunque la reacción de síntesis del compuesto de silsesquioxano reactivo puede realizarse sin disolvente, también puede usarse un disolvente para hacer la reacción más homogénea. El disolvente no está particularmente limitado siempre que no sea reactivo con ambos compuestos de alcoxi-silicio, y disuelva el policondensado.

55 Los ejemplos de tales disolventes de reacción incluyen cetonas tales como acetona y metil etil cetona (MEK); hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; éteres tales como tetrahidrofurano (THF), 1,4-dioxano, diisopropil éter y ciclopentil metil éter (CPME); glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol y hexilenglicol; éteres de glicol tales como etilcellosolve, butilcellosolve, etilcarbitol, butilcarbitol, dietilcellosolve y dietilcarbitol; y amidas tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y N,N-dimetilformamida (DMF). Estos disolventes pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más.

60 El compuesto de silsesquioxano reactivo usado en la presente invención se obtiene mediante policondensación hidrolítica del compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] y el compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2], en presencia de un catalizador ácido o básico. La temperatura de reacción que va a usarse en la policondensación hidrolítica es de 20 a 150°C, y preferiblemente de 30 a 120°C.

65 El tiempo de reacción no está particularmente limitado siempre que no sea más corto que el tiempo que se requiere

para terminar un aumento en el peso molecular del policondensado, y estabilizar la distribución de peso molecular. Más específicamente, el tiempo de reacción es de desde varias horas hasta varios días.

5 Tras la finalización de la reacción de policondensación, se prefiere que el compuesto de silsesquioxano reactivo obtenido se recoja usando cualquier método tal como filtración o destilación del disolvente, y entonces se someta a un procedimiento de purificación adecuado, tal como se requiera.

10 La presente invención hace uso de un método para producir un compuesto de silsesquioxano reactivo que comprende policondensar un compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] con un compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2] en presencia de una base, y entonces retirar la base usando una resina de intercambio catiónico.

15 Respecto a la base y la cantidad de la base que va a usarse, pueden usarse uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en los compuestos básicos anteriormente mencionados y sales de fluoruro como base en la misma cantidad tal como se mencionó anteriormente. Preferiblemente, uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario e hidróxido de tetraetilamonio pueden usarse como base.

20 Además, respecto a las condiciones de reacción, el disolvente de reacción, y similares que van a usarse para la reacción de policondensación, pueden usarse los anteriormente mencionados. Tras la finalización de la reacción, una resina de intercambio iónico que tiene un grupo sulfo como grupo iónico puede usarse preferiblemente como resina de intercambio catiónico que va a usarse para retirar la base.

25 Como resina de intercambio catiónico, puede usarse una que tenga una estructura de base normalmente usada tal como una resina de intercambio catiónico basada en estireno (copolímero de estireno-divinilbenceno) o basada en acrílico. Además, puede usarse o bien una resina de intercambio iónico fuertemente ácida que tiene un grupo sulfo como grupo iónico o bien una resina de intercambio catiónico débilmente ácida que tiene un grupo carboxilo como grupo iónico. Además, pueden usarse resinas de intercambio catiónico en diversas formas tales como partículas, fibras o membranas. Pueden usarse de manera adecuada productos comercialmente disponibles de estas resinas de intercambio catiónico.

30 Entre los ejemplos anteriormente mencionados, se usa preferiblemente una resina de intercambio iónico fuertemente ácida que tiene grupo sulfo como grupo iónico.

35 Los ejemplos de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas comercialmente disponibles incluyen Amberlite (marca comercial registrada) 15, 200, 200C, 200CT, 252, 1209H, IR120B, IR120H, IR122Na, IR124, IRC50, IRC86, IRN77, IRP-64, IRP-69, CG-50 y CG-120, Amberjet (marca comercial registrada) 1020, 1024, 1060, 1200 y 1220, Amberlyst (marca comercial registrada) 15, 15DRY, 15JWET, 16, 16WET, 31WET, 3SWET y 36; Dowex (marca comercial registrada) 50Wx2, 50Wx4, 50Wx8, DR-2030, DR-G8, HCR-W2, 650C UPW, G-26, 88, M-31 y N-406, Dowex (marca comercial registrada) Monosphere (marca comercial registrada) 650C, 88, M-31, 99K/320, 99K/350 y 99Ca/320, y Dowex Marathon (marca comercial registrada) MSC y C [todas de Dow Chemical Company]; Diaion (marca comercial registrada) EXC04, HPK25, PK208, PK212, PK216, PK220, PK228L, RCP160M, SK1B, SK1BS, SK104, SK110, SK112, SK116, UBK510L y UBK555 [todas de Mitsubishi Chemical Corporation]; y Lewatit (marca comercial registrada) MonoPlusS100 y MonoPlusSP112 [ambas de LANXESS Corporation].

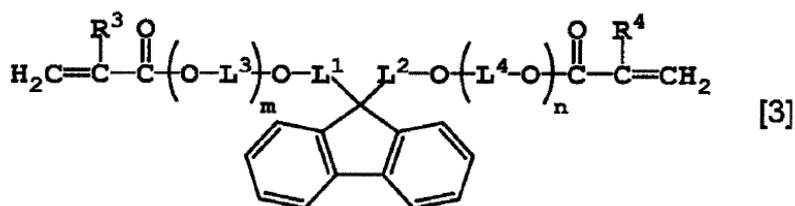
45 Los ejemplos de resina de intercambio catiónico débilmente ácidas comercialmente disponibles incluyen Amberlite (marca comercial registrada) CG-50, FPC3500, IRC50, IRC76, IRC86 e IRP-64, y Dowex (marca comercial registrada) MAC-3 [todas de Dow Chemical Company]; y Diaion (marca comercial registrada) CWK30/S, WK10, WK11, WK40, WK100 y WT01S [todas de Mitsubishi Chemical Corporation].

50 El policondensado obtenido mediante esta reacción tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 500 a 100.000, preferiblemente de 500 a 30.000, tal como se mide mediante CPG en relación a poliestireno, y tiene un grado de distribución M_w (peso molecular promedio en peso)/ M_n (peso molecular promedio en número) de 1,0 a 10.

55 El compuesto de silsesquioxano reactivo (a) es un compuesto con una estructura reticulada que tiene al menos unidades de siloxano de $[Ar^1SiO_{3/2}]$ y $[Ar^2SiO_{3/2}]$.

<(b) Compuesto de fluoreno>

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



en la que R^3 y R^4 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o grupo metilo; L^1 y L^2 son cada uno independientemente un grupo fenileno que tiene opcionalmente un sustituyente o un grupo naftalenodiilo 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 cada uno cero o un número entero positivo de 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 grupo o-fenileno, grupo m-fenileno, grupo p-fenileno, grupo 2-metilbenceno-1,4-diilo, grupo 2-aminobenceno-1,4-diilo, grupo 2,4-dibromobenceno-1,3-diilo y grupo 2,6-dibromobenceno-1,4-diilo.

Los ejemplos del grupo naftalenodiilo que tiene opcionalmente un sustituyente de L^1 y L^2 incluyen grupo 1,2-naftalenodiilo, grupo 1,4-naftalenodiilo, grupo 1,5-naftalenodiilo, grupo 1,8-naftalenodiilo, grupo 2,3-naftalenodiilo y grupo 2,6-naftalenodiilo.

Los ejemplos del grupo alquileo C_{1-6} de L^3 y L^4 incluyen grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo 1-metiletileno, grupo tetrametileno, grupo 1-metiltrimetileno, grupo 1,1-dimetiletileno, grupo pentametileno, grupo 1-metiltetrametileno, grupo 2-metiltetrametileno, grupo 1,1-dimetiltrimetileno, grupo 1,2-dimetiltrimetileno, grupo 2,2-dimetiltrimetileno, grupo 1-etiltrimetileno, grupo hexametileno, grupo 1-metilpentametileno, grupo 2-metilpentametileno, grupo 3-metilpentametileno, grupo 1,1-dimetiltetrametileno, grupo 1,2-dimetiltetrametileno, grupo 2,2-dimetiltetrametileno, grupo 1-etiltetrametileno, grupo 1,1,2-trimetiltrimetileno, grupo 1,2,2-trimetiltrimetileno, grupo 1-etil-1-metiltrimetileno y grupo 1-etil-2-metiltrimetileno.

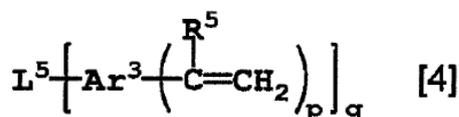
En el compuesto de fórmula [3], m y n preferiblemente satisfacen la condición en la que $m + n$ es de 0 a 30, y más preferiblemente satisfacen la condición en la que $m + n$ es de 2 a 20.

Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [3] incluyen, aunque no se limitan a, 9,9-bis(4-(2-(met)acriloioloxietoxi)fenil)-9H-fluoreno, OGSO L (marca comercial registrada) EA-0200, EA-0300, EA-F5003, EA-F5503, EA-F5510, EA-F5710 y GA-5000 [todos de Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.], y NK ester A-BPEF [de Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.].

En la composición polimerizable de la presente invención, la cantidad del componente (b) es de 10 a 500 partes en masa, y de manera particularmente preferiblemente de 30 a 250 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del componente (a).

<(c) Compuesto de vinilo aromático>

El compuesto de vinilo aromático (c) usado en la presente invención es un compuesto de fórmula [4]:



en la que R^5 es un átomo de hidrógeno o grupo metilo; L^5 es un enlace sencillo, un átomo de hidrógeno, un átomo de oxígeno, un residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} que tiene una valencia de q opcionalmente sustituido con grupo fenilo, o un residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} que tiene una valencia de q que contiene opcionalmente un enlace éter; Ar^3 es un residuo hidrocarbonado aromático que tiene una valencia de $p + 1$; p son cada uno independientemente 1 ó 2; y q es un número entero de desde 1 hasta 3 (con la condición de que q es 1 cuando L^5 es un átomo de hidrógeno, y q es 2 cuando L^5 es un enlace sencillo o un átomo de oxígeno).

Los ejemplos del hidrocarburo alifático C_{1-20} en el residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} que tiene una valencia de q opcionalmente sustituido con grupo fenilo o el residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} que tiene una valencia de q que contiene opcionalmente un enlace éter de L^5 incluyen alcanos lineales tales como metano, etano, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano y n-eicosano; alcanos ramificados tales como 2-metilpropano y 2,2-dimetilpropano; y alcanos cíclicos tales como ciclopentano y ciclohexano. Los ejemplos del residuo hidrocarbonado alifático C_{1-20} que tiene una valencia de q incluyen grupos

alquilo, grupos alcanodiilo y grupos alcanotriilo que resultan de la retirada de uno a tres átomos de hidrógeno de los alcanos anteriormente mencionados.

5 Los ejemplos de estos residuos de L⁵ incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo n-hexilo, grupo ciclohexilo, grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo metoximetilo, grupo etoximetilo, grupo 2-metoxietilo, grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo 1-metiletileno, grupo propano-2,2-diilo, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo 2,2-dimetiltrimetileno, grupo hexametileno, grupo 3-metilpentametileno, grupo ciclohexano-1,4-diilo, residuo de dietilenglicol (-CH₂CH²OCH₂CH₂-), residuo de metilenglicol
10 (-CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂-), residuo de dipropilenglicol (-CH(CH₃)CH₂OCH(CH₃)CH₂-), grupo oxitetrametilenoóxido, grupo propano-1,1,1-triilo, grupo propano-1,1,3-triilo, grupo butano-1,2,4-triilo y grupo ciclohexano-1,3,5-triilo.

Los ejemplos del residuo hidrocarbonado aromático que tiene una valencia de p + 1 de Ar³ incluyen grupos que resultan de la retirada de p + 1 átomos de hidrógeno de anillos hidrocarbonados aromáticos tales como benceno y naftaleno.

15 Entre los compuestos de fórmula [4], se prefiere un compuesto en el que L⁵ es un átomo de hidrógeno, q es 1 y p es 2.

20 Los ejemplos específicos del compuesto de fórmula [4] incluyen estireno, 1-fenetil-4-vinilbenceno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, divinilnaftaleno, 4,4'-divinilbifenilo, bis(4-vinilfenil) éter, 1-vinil-2-(4-vinilfenoxi)benceno, 2,2-bis(4-vinilfenil)propano y 1,1,1-tris(4-vinilfenoxi)propano.

Entre los anteriores, se prefieren estireno, 1-vinilnaftaleno, divinilbenceno y 2,2-bis(4-vinilfenil)propano, y se prefiere más divinilbenceno.

25 En la composición polimerizable de la presente invención, la cantidad del componente (c) es de 1 a 100 partes en masa, y de manera particularmente preferible de 3 a 50 partes en masa, basándose en 100 partes en masa del componente (a).

30 <(d) Iniciador de polimerización>

La composición polimerizable de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización (d) además de los componentes (a) a (c). Pueden usarse cualquiera de un iniciador de fotopolimerización y un iniciador de polimerización térmica como iniciador de polimerización.

35 Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen alquilfenonas, benzofenonas, óxidos de acilfosfina, benzoatos de benzoilo de Michler, ésteres de oxima, monosulfuros de tetrametiluram y tioxantonas. En particular, se prefiere un iniciador de polimerización de fotorradical fotoescindible. Los ejemplos del iniciador de polimerización de fotorradical fotoescindible incluyen los descritos en "Saishin UV Koka Gijutsu" ("Latest UV Curing Technology")
40 (pág. 159, editor: Kazuhiro Takausu, publicado por TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD, 1991).

Los ejemplos de iniciadores de polimerización de fotorradicales comercialmente disponibles incluyen IRGACURE (marca comercial registrada) 184, 369, 651, 500, 819, 907, 784, 2959, CGI1700, CGI1750, CGI1850, CG24-61 y TPO, y Darocur (marca comercial registrada) 1116 y 1173 [todos de BASF Japan Ltd.], y ESACURE KIP150, KIP65LT, KIP100F, KT37, KT55, KT046 y KIP75 [todos de Lambert].

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

50 Los ejemplos de iniciadores de polimerización térmica basados en compuestos azoicos comercialmente disponibles incluyen V-30, V-40, V-59, V-60, V-65 y V-70 [todos de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.].

Los ejemplos de iniciadores de polimerización térmica basados en peróxidos orgánicos comercialmente disponibles incluyen, aunque no se limitan a, Perkadox (marca comercial registrada) CH, BC-FF, 14 y 16, Trigonox (marca comercial registrada) 22, 23 y 121, Kayaester (marca comercial registrada) P y O, y Kayabutyl (marca comercial registrada) B [todos de Kayaku Akzo Corporation], y PERHEXA (marca comercial registrada) HC, PERCUMYL (marca comercial registrada) H, PEROCTA (marca comercial registrada) O, PERHEXYL (marca comercial registrada) O y Z, y PERBUTYL (marca comercial registrada) O y Z (todos de NOF Corporation).

60 Cuando se añade un iniciador de polimerización, puede usarse un sólo iniciador de polimerización o una mezcla de dos o más iniciadores de polimerización. La cantidad del iniciador de polimerización que va a añadirse es de 0,1 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,3 a 10 partes en masa, basándose en la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, 100 partes en masa de los componentes (a) a (c).

65 Además, un aspecto preferido de la presente invención es una composición polimerizable en la que un producto curado obtenido a partir de la misma tiene un número de Abbe de 26 o menos, desde el punto de vista de proporcionar un alto índice de refracción para el producto curado obtenido de la composición polimerizable.

<Otros aditivos>

La composición polimerizable de la presente invención también puede contener, tal como se requiera, un agente de transferencia de cadena, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un agente de nivelación, un agente de control de la reología, un adyuvante de adhesión tal como un agente de acoplamiento de silano, un pigmento, un colorante, un agente antiespumante, y similares, sin perjudicar a los efectos de la presente invención. La composición polimerizable de la presente invención también puede contener otros compuestos polimerizables (por ejemplo, un compuesto de mono(met)acrilato que tiene un grupo aromático).

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen: compuestos de tiol 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 trimetiloletano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetiloletano, 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)etil] e isocianurato de tris[2-(3-mercaptobutirilo)etil]; alquiltioles tales como etanotiol, 2-metilpropano-2-tiol, n-dodecanotiol, 2,3,3,4,4,5-hexametilhexano-2-tiol (terc-dodecanotiol), etano-1,2-ditiol, propano-1,3-ditiol y benciltiol; tioles aromáticos tales como bencenotiol, 3-metilbencenotiol, 4-metilbencenotiol, naftaleno-2-tiol, piridin-2-tiol, bencimidazol-2-tiol y benzotiazol-2-tiol; mercaptoalcoholes tales como 2-mercaptoetanol y 4-mercapto-1-butanol; y tioles que contienen silano tales como 3-(trimetoxisilil)propano-1-tiol y 3-(trietoxisilil)propano-1-tiol;

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-hidroxi)etilo 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); disulfuros de tiuram tales como disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabutiltiuram y disulfuro de bis(pentametileno)tiuram; y

un dímero de α -metilestireno.

Cuando se añade un agente de transferencia de cadena, puede usarse un sólo agente de transferencia de cadena o una mezcla de dos o más agentes de transferencia de cadena. La cantidad del agente de transferencia de cadena que va a añadirse es de 0,01 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, basándose en la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, 100 partes en masa de los componentes (a) a (c).

Los ejemplos del antioxidante incluyen antioxidantes fenólicos, antioxidantes basados en ácido fosfórico y antioxidantes basados en sulfuro, prefiriéndose antioxidantes fenólicos.

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

Cuando se añade un antioxidante, puede usarse un sólo antioxidante o una mezcla de dos o más antioxidantes. La cantidad del antioxidante que va a añadirse es de 0,01 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, basándose en la cantidad total de los componentes polimerizables, es decir, 100 partes en masa de los componentes (a) a (c).

<Método para preparar la composición polimerizable>

El método para preparar la composición polimerizable según una realización de la presente invención no está particularmente limitado. Los ejemplos del método de preparación incluyen un método en el que los componentes (a) a (c) y opcionalmente el componente (d) se mezclan en proporciones predeterminadas, y se añaden adicionalmente otros aditivos, tal como se desee, y se mezclan para formar una disolución homogénea; un método en el que al menos una parte de al menos dos componentes de los componentes (a) a (c), por ejemplo, se mezclan para formar una disolución homogénea, tras lo cual se añaden los otros componentes, y se añaden adicionalmente otros aditivos, tal como se desee, y se mezclan para formar una disolución homogénea; o un método en el que se usa un disolvente convencional además de estos componentes.

Cuando se usa un disolvente, el contenido de sólidos en la composición polimerizable de la presente invención no está particularmente limitado siempre que los componentes se disuelvan de manera homogénea en el disolvente;

por ejemplo, el contenido de sólidos es del 1 al 50% en masa, del 1 al 30% en masa o del 1 al 25% en masa. El "contenido de sólidos" tal como se usa en el presente documento se refiere al contenido de materia a partir de la cual el componente de disolvente se excluye de todos los componentes de la composición polimerizable.

- 5 La disolución de la composición polimerizable se usa preferiblemente tras filtrarse a través de un filtro con un tamaño de poro de 0,1 a 5 μm , por ejemplo.

<<Producto curado>>

- 10 Según la presente invención, puede obtenerse un producto curado exponiendo la composición polimerizable a luz (fotocurado) o calentando la composición polimerizable (curado térmico).

15 Los ejemplos de haces de luz de exposición incluyen luz ultravioleta, haz de electrones y rayos X. Los ejemplos de fuentes de luz que pueden usarse para irradiación UV incluyen luz solar, una lámpara química, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de haluro de metal, una lámpara de xenón y UV-LED. Tras la exposición, puede aplicarse cocido tras la exposición para estabilizar las propiedades físicas del producto curado. El método de cocido tras la exposición no está particularmente limitado; normalmente, se realiza cocido tras la exposición, por ejemplo, una placa de calefacción o un horno a de 50 a 260°C durante de 1 a 120 minutos.

20 Las condiciones de calentamiento para curado térmico se seleccionan normalmente, según corresponda, de desde 50 hasta 300°C y de 1 a 120 minutos, aunque no se limitan particularmente a las mismas. Los ejemplos de medios de calentamiento incluyen una placa de calefacción y un horno, aunque no se limitan particularmente a los mismos.

25 El producto curado obtenido curando la composición polimerizable de la presente invención tiene un alto índice de refracción, es decir, 1,62 o más, a una longitud de onda de 589 nm. Además, se restringe el agrietamiento o desprendimiento del producto curado de un soporte debido a calentamiento, y tiene estabilidad dimensional. El producto curado, por tanto, puede usarse de manera adecuada como material de lentes de resina de alto índice de refracción.

30 <<Artículo moldeado>>

35 Diversos artículos moldeados pueden producirse fácilmente en paralelo con la formación del producto curado, aplicando procedimientos de moldeo convencionales tales como, por ejemplo, moldeo por compresión (imprimación o similares), colada, moldeo por inyección y moldeo por soplado a la composición polimerizable de la presente invención. También se proporcionan artículos moldeados así obtenidos por la presente invención.

40 Se prefiere como método para producir un artículo moldeado de este tipo, por ejemplo, un método para producir un artículo moldeado que comprende las etapas de:

40 cargar la composición polimerizable anteriormente descrita de la presente invención en un espacio entre un soporte y un molde que están en contacto entre sí o un espacio interno de un molde divisible;

45 fotopolimerizar la composición cargada mediante exposición;

desmoldar el producto de fotopolimerización resultante del espacio cargado; y

calentar el producto de fotopolimerización antes, durante o después del desmoldeo.

50 En la etapa de carga de la composición polimerizable, puede colocarse un molde sobre un soporte tal como un sustrato de vidrio, y entonces puede cargarse la composición polimerizable de la presente invención en un espacio entre el soporte y el molde; alternativamente, la composición polimerizable puede cargarse en un espacio interno de un molde que es divisible en dos o tres secciones de molde, por ejemplo.

55 La etapa de fotopolimerización mediante exposición puede realizarse aplicando las condiciones descritas en <<Producto curado>> anteriormente.

60 En la etapa de calentamiento, el producto de fotopolimerización puede calentarse antes o después de la etapa de desmoldeo, o durante el desmoldeo, es decir, el producto de fotopolimerización puede calentarse simultáneamente con la operación de desmoldeo. Alternativamente, el producto de fotopolimerización puede calentarse desde antes del desmoldeo hasta después del desmoldeo. Por ejemplo, el producto de fotopolimerización puede desmoldarse del espacio cargado entre el soporte y el molde, y entonces calentarse sobre el soporte; alternativamente, el producto de fotopolimerización cargado en el espacio interno del molde divisible puede calentarse sin desmoldarse del espacio interno.

65 Las condiciones para la etapa de calentamiento se seleccionan normalmente, según corresponda, desde 50 hasta

260°C y de 1 a 120 minutos, aunque no se limitan particularmente a las mismas. Los ejemplos de medios de calentamiento incluyen una placa de calefacción y un horno, aunque no se limitan particularmente a los mismos.

5 El artículo moldeado producido por este método puede usarse de manera adecuada como lente de módulo de cámara.

Ejemplos

10 La presente invención se describirá a continuación en el presente documento en más detalle con referencia a los ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

En los ejemplos, los aparatos y condiciones usados para la preparación de muestras y análisis de propiedades físicas de las mismas son los siguientes:

15 (1) Cromatografía de permeación en gel (CPG)

Aparato: sistema de CPG Prominence (marca comercial registrada) de Shimadzu Corporation

20 Columna: Shodex (marca comercial registrada) CPG KF-804L y CPG KF-803L de Showa Denko K.K.

Temperatura de columna: 40°C

Disolvente: tetrahidrofurano

25 Detector: RI

Curva de calibración: poliestireno patrón

30 (2) Cromatografía de gases (CG)

Aparato: CG-2010 de Shimadzu Corporation

Columna: TC-17 (diámetro interior: 0,25 mm, grosor de película: 0,25 µm, longitud: 30 m) de GL Sciences Inc.

35 Temperatura de columna: 40°C (5 min)-5°C/min-120°C-30°C/min-250°C (5 min)

Detector: FID

40 Gas portador: nitrógeno (velocidad de flujo total: 68,3 ml/min)

(3) Máquina de desespumado y agitación

Aparato: mezcladora centrífuga planetaria, THINKY MIXER AWATORI RENTARO (marca comercial registrada) ARE-310 de THINKY CORPORATION

45 (4) Exposición UV

Aparato: irradiador UV de procedimiento discontinuo (lámpara de mercurio de alta presión, 2 kW x una lámpara) de EYE GRAPHICS CO., LTD.

50 (5) Índice de refracción n_D y número de Abbe v_D

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

55 Temperatura de medición: 20°C

(6) Temperatura de transición vítrea T_g

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

60 Modo de deformación: tracción

Frecuencia: 1 Hz

65 Deformación: 0,1%

Temperatura de barrido: de 25 a 250°C

Velocidad de calentamiento: 10°C/min

5 (7) Nanoimpresor

Aparato: NM-0801HB de Meisyo Kiko Co., Ltd.

Presión de prensado: 150 N

10

Dosis de exposición a UV: 20 mW/cm², 150 segundos

(8) Horno de reflujo

15 Aparato: horno de reflujo de sobremesa STR-3100 de SHINAPEX CO., LTD.

(9) Altura de lente

Aparato: aparato de medición de textura de superficie sin contacto PF-60 de Mitaka Kohki Co., Ltd.

20

(10) Espectro de ¹H-RMN

Aparato: AVANCE III HD de Bruker Corporation

25 Frecuencia de medición: 500 MHz

Disolvente: CDCl₃

Patrón interno: tetrametilsilano (δ 0,00 ppm)

30

Las abreviaturas representan los siguientes significados:

BnA: acrilato de bencilo [Viscoat n.º 160 de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.]

35 DVB: divinilbenceno [DVB-810 de Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.]

FDA: diacrilato de bisarilfluoreno (OGSOL (marca comercial registrada) EA-F5503 de Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.)

40 NTMS: trimetoxi(1-naftil)silano [1NAPS de Toray Fine Chemicals Co., Ltd.]

PheTMS: trimetoxi(9-fenantril)silano

PTMS: trimetoxi(fenil)silano [de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]

45

STMS: trimetoxi(4-vinilfenil)silano [de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]

TMOS: tetrametoxisilano [de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.]

50 DDT: n-dodecanotiol [TIOKALCOL 20 de Kao Corporation]

I1010: tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol [IRGANOX (marca comercial registrada) 1010 de BASF Japan Ltd.]

55 I184: 1-hidroxiciclohexil fenil cetona [IRGACURE (marca comercial registrada) 184 de BASF Japan Ltd.]

TPO: óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina [IRGACURE (marca comercial registrada) TPO de BASF Japan Ltd.]

60 THF: tetrahidrofurano

[Ejemplo 1] Producción de disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (SN55)

65 Se cargó un matraz de reacción de 200 ml equipado con un condensador con 2,71 g (6,4 mmol) de una disolución acuosa al 35% en masa de hidróxido de tetraetilamonio [Aldrich Co. LLC.], 8,87 g (482 mmol) de agua sometida a intercambio iónico y 91 g de THF, y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de nitrógeno. A

esta mezcla, se le añadió gota a gota una mezcla de 36,1 g (161 mmol) de STMS y 40,0 g (161 mmol) de NTMS a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a lo largo de 10 minutos, y se agitó la mezcla durante 16 horas a 40°C. A continuación, se añadieron 7,6 g de una resina de intercambio catiónico [Amberlyst (marca comercial registrada) 15JWET de Dow Chemical Company] a esta mezcla de reacción. Se agitó la mezcla durante 1 hora, y luego se paró la reacción. Se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Posteriormente, se filtró la resina de intercambio catiónico a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm, y se lavó con 15 g de acetato de etilo. Se combinaron el filtrado y los lavados para obtener una disolución de compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (a continuación en el presente documento algunas veces abreviado como SN55).

El compuesto obtenido tenía un peso molecular promedio en peso Mw de 1.900 tal como se midió mediante CPG en relación a poliestireno, y tenía un grado de distribución Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número) de 1,3.

[Ejemplo 2] Producción de disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 2 (SP55)

Se cargó un matraz de reacción de 300 ml equipado con un condensador con 2,97 g (7,1 mmol) de una disolución acuosa al 35% en masa de hidróxido de tetraetilamonio [Aldrich Co. LLC.], 9,54 g (530 mmol) de agua sometida a intercambio iónico y 90 g de THF, y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de 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, con agitación a 40°C, a lo largo de 30 minutos, y se agitó la mezcla durante 3,5 horas. Se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). A continuación, se añadieron 7,5 g de una resina de intercambio catiónico [Amberlyst (marca comercial registrada) 15JWET de Dow Chemical Company] previamente lavada con THF y 1,5 g de un adyuvante de filtración [KC FLOCK W-100GK de Nippon Paper Industries Co., Ltd.] a la mezcla de reacción. Se agitó la mezcla durante 2 horas, y luego se paró la reacción. Posteriormente, se filtraron la resina de intercambio catiónico y el adyuvante de filtración a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,2 µm, y se lavaron con 15 g de THF. Se combinaron el filtrado y los lavados para obtener una disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 2 (a continuación en el presente documento algunas veces abreviado como SP55).

El compuesto obtenido tenía un peso molecular promedio en peso Mw de 4.000 tal como se midió mediante CPG con relación a poliestireno, y tenía un grado de distribución Mw/Mn de 1,8.

[Ejemplo 3] Producción de disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (SN55)/DVB

A la disolución de SN55 obtenida en el ejemplo 1, se le añadieron 17,1 g de DVB, y se mezcló de manera homogénea. Posteriormente, el THF, acetato de etilo, agua restante y otra materia volátil se separó por destilación a presión reducida usando un evaporador rotatorio para obtener una disolución de SN55/DVB.

La disolución obtenida tenía un contenido de SN55 del 85% en masa y un contenido de DVB del 15% en masa tal como se determinó mediante análisis cuantitativo de CG.

[Ejemplo de producción 1] Producción de disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 1 (SN55)/BnA

Se obtuvo la disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 1 según el método descrito en el ejemplo 1.

El compuesto obtenido tenía un peso molecular promedio en peso Mw de 2.100 tal como se midió mediante CPG con relación a poliestireno, y tenía un grado de distribución Mw/Mn de 1,3.

A continuación, se añadieron 17,1 g de BnA a la disolución de SN55 obtenida, y se mezcló de manera homogénea. Posteriormente, el THF, acetato de etilo, agua restante y otra materia volátil se separó por destilación a presión reducida usando un evaporador rotatorio para obtener una disolución de SN55/BnA.

La disolución obtenida tenía un contenido de SN55 del 75% en masa y un contenido de BnA del 25% en masa tal como se determinó mediante análisis cuantitativo de CG.

[Ejemplo de producción 2] Producción de disolución del compuesto de silsesquioxano reactivo 2 (SP55)/BnA

A la disolución de SP55 obtenida en el ejemplo 2, se le añadieron 9,3 g de BnA, y se mezcló de manera homogénea. Posteriormente, el THF, agua restante y otra materia volátil se separó por destilación a presión reducida usando un evaporador rotatorio para obtener una disolución SP55/BnA.

La disolución obtenida tenía un contenido de SP55 del 75% en masa y un contenido de BnA del 25% en masa tal como se determinó mediante análisis cuantitativo de CG.

[Ejemplo 4] Preparación de composición polimerizable 1

Se mezclaron los siguientes componentes con agitación durante 3 horas a 50°C: 47,9 partes en masa de la disolución de SN55/DVB producida en el Ejemplo 3 (SN55: 40,7 partes en masa, DVB: 7,2 partes en masa) como compuesto de silsesquioxano reactivo (a); 42,7 partes en masa de FDA como compuesto de fluoreno (b); 9,4 partes en masa de DVB (16,6 partes en masa junto con el DVB contenido en la disolución de SN55/DVB anteriormente mencionada) como compuesto de vinilo aromático (c); 0,5 partes en masa de DDT como agente de transferencia de cadena (acelerador 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. Luego se desespumó la mezcla con agitación durante 10 minutos para preparar una composición polimerizable 1.

[Ejemplos 5 y 6] Preparación de composiciones polimerizables 2 y 3

Se prepararon composiciones polimerizables 2 y 3 como en el ejemplo 4, excepto porque cada una de las composiciones se cambió tal como se muestra en la tabla 1. En la tabla 1, "parte(s)" indica "parte(s) en masa".

[Ejemplo comparativo 1] Preparación de composición polimerizable 4

Se mezclaron los siguientes componentes con agitación durante 3 horas a 50°C: 54,3 partes en masa de la disolución de SN55/BnA producida en el ejemplo de producción 1 (SN55: 40,7 partes en masa, BnA: 13,6 partes en masa) como compuesto de silsesquioxano reactivo (a); 42,7 partes en masa de FDA como compuesto de fluoreno (b); 3,0 partes en masa de BnA (16,6 partes en masa junto con el BnA contenido en la disolución de SN55/BnA anteriormente mencionada) en vez del compuesto de vinilo aromático (c); 0,5 partes en masa de DDT como agente de transferencia de cadena (acelerador 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. Luego se desespumó la mezcla con agitación durante 10 minutos para preparar una composición polimerizable 4.

[Ejemplo comparativo 2] Preparación de composición polimerizable 5

Se preparó una composición polimerizable 5 como en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de SP55/BnA producida en el ejemplo de producción 2 se usó como compuesto de silsesquioxano reactivo (a).

Tabla 1

Ejemplo/ ejemplo comparativo	Composición polimerizable	(a) Silsesquioxano		(b)FDA [Parte(s)]	(c) Vinilo aromático o similares		DDT [Parte(s)]	I1010 [Parte(s)]	I184 [Parte(s)]	TPO [Parte(s)]
			Parte(s)]			Parte(s)]				
Ejemplo 4	Composición polimerizable 1	SN55	40,7	42,7	DVB	16,6	0,5	0,5	2,0	0,5
Ejemplo 5	Composición polimerizable 2	SN55	40,7	49,3	DVB	10,0	2,0	0,5	2,0	0,5
Ejemplo 6	Composición polimerizable 3	SN55	40,7	52,3	DVB	7,0	2,0	0,5	2,0	0,5
Ejemplo comparativo 1	Composición polimerizable 4	SN55	40,7	42,7	BnA	16,6	0,5	0,5	2,0	0,5
Ejemplo comparativo 2	Composición polimerizable 5	SP55	40,7	42,7	BnA	16,6	0,5	0,5	2,0	0,5

[Evaluación 1 de características ópticas de productos curados]

Cada composición polimerizable, junto con un espaciador de caucho de silicona de 800 µm de grosor, se intercaló entre dos sustratos de vidrio tratados para el desmoldeo. Se expuso la composición polimerizable intercalada a luz UV a 20 mW/cm² durante 150 segundos, y luego se calentó en un horno a 150°C durante 15 minutos. Se enfrió la composición polimerizable hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), y luego se retiró el producto curado de los sustratos de vidrio para producir una muestra con un diámetro de 30 mm y un grosor de 800 µm.

Se midió la muestra resultante para determinar el índice de refracción n_D en un rayo D (longitud de onda: 589 nm) y número de Abbe v_D en un rayo D (longitud de onda: 589 nm). Los resultados se muestran en la tabla 2.

[Evaluación de propiedades físicas de productos curados]

Se vertió cada composición polimerizable en un molde de silicona de 200 µm de grosor que tenía una parte central cortada en forma de un rectángulo de 30 mm x 7 mm colocado sobre un sustrato de vidrio tratado para el

desmoldeo, y se colocó otro sustrato de vidrio tratado para el desmoldeo sobre el anterior. Se expuso la composición polimerizable dentro del molde intercalado entre los dos sustratos de vidrio a luz UV a 20 mW/cm² durante 150 segundos, y luego se calentó en un horno a 150°C durante 15 minutos. Se enfrió la composición polimerizable hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), y luego se retiró el producto curado de los sustratos de vidrio para producir una muestra con una longitud de 30 mm, una anchura de 7 mm y un grosor de 200 µm.

Se evaluó la muestra obtenida para determinar la temperatura de transición vítrea Tg. Para evaluar Tg, se midieron el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdida E'' usando el DMA, y la temperatura a la que tan δ (módulo de pérdida E''/módulo de almacenamiento E') obtenida del mismo mostró un valor máximo se determinó como Tg. Si no se observó claramente un pico de tan δ, y el valor máximo de tan δ era muy pequeño (0,25 o menos), Tg se evaluó como "Ninguna". Los resultados se muestran también en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo/ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Índice de refracción n _D	Número de Abbe v _D	Valor máximo de tan δ	Tg [°C]
Ejemplo 4	Composición polimerizable 1	1,620	25,1	≤0,25	Ninguna
Ejemplo 5	Composición polimerizable 2	1,620	24,6	≤0,25	Ninguna
Ejemplo 6	Composición polimerizable 3	1,620	25,4	≤0,25	Ninguna
Ejemplo comparativo 1	Composición polimerizable 4	1,614	26,5	0,26	126
Ejemplo comparativo 2	Composición polimerizable 5	1,591	28,9	≤0,25	Ninguna

Tal como se muestra en la tabla 2, los productos curados obtenidos de las composiciones polimerizables de la presente invención mostradas en los ejemplos 4 a 6 se confirmó que presentan altos índices de refracción de 1,62 o más y bajos números de Abbe de 26 o menos. Además, todos estos productos curados no tenían una Tg clara en el intervalo medido de temperaturas (de 25 a 250°C), lo cual confirmó que los productos curados obtenidos de las composiciones polimerizables de la presente invención tenían una estabilidad dimensional muy ventajosa durante el calentamiento (por ejemplo, en un procedimiento de reflujo de soldadura a 260°C).

En cambio, los productos curados que no contenían un compuesto de vinilo aromático (ejemplos comparativos 1 y 2) tenían índices de refracción sensiblemente bajos. Además, para el producto curado del ejemplo comparativo 1, se observó un punto de transición vítrea claro a 126°C, lo cual confirmó que el producto curado carecía de estabilidad dimensional durante el calentamiento.

[Ejemplos 7 y 8]

Usando un molde de níquel (veinticinco moldes de lente de 2 mm de diámetro dispuestos en cinco filas y cinco columnas), se moldeó cada una de las composiciones polimerizables 1 y 2 en forma de lente sobre un sustrato de vidrio que servía como soporte con un nanoimpresor. El molde usado se había tratado previamente para desmoldeo con Novec (marca comercial registrada) 1720 [de 3M Corporation]. El sustrato de vidrio usado se había sometido previamente a un tratamiento de adhesión con silicona ShinEtsu (marca comercial registrada) KBM-503 [de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.]. Después de que se retiró el molde, se calentó el producto resultante en un horno a 150°C durante 20 minutos para producir lentes convexas sobre el sustrato de vidrio.

Se evaluaron visualmente las propiedades de desmoldeo durante la retirada del molde en la etapa anteriormente descrita según los criterios mostrados a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Para cinco lentes aleatorias de las lentes convexas obtenidas sobre el sustrato de vidrio, se midió la altura de lente (grosor) antes y después de la prueba de calentamiento con un horno de reflujo, usando el aparato de medición de textura de superficie sin contacto, y se evaluó la estabilidad dimensional tras el calentamiento basándose en la razón de cambio (= (altura de lente antes del calentamiento - altura de lente después del calentamiento) ÷ altura de lente antes del calentamiento x 100). Además, se inspeccionaron las lentes después de la prueba de calentamiento para detectar grietas con un microscopio acoplado con el aparato de medición de textura de superficie sin contacto. Se realizó la prueba de calentamiento de la siguiente manera: para cada composición polimerizable, se colocaron las lentes convexas obtenidas sobre el sustrato de vidrio en un horno de reflujo, y se repitieron tres veces tres etapas, es decir, 1) calentar hasta 260°C en 3 minutos, 2) mantener a 260°C durante 20 segundos y 3) dejar enfriar hasta 50°C. Los resultados también se muestran en la tabla 3.

<Criterios para la evaluación de propiedades de desmoldeo >

A: todas las lentes se desmoldaron limpiamente del molde.

B: una porción de las lentes permaneció en el molde.

5 C: todas las lentes permanecieron en el molde.

Tabla 3

Ejemplo/ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Propiedades de desmoldeo	Grietas tras el calentamiento	Altura de lente [μm]		Razón de cambio [%]
				Antes del calentamiento	Después del calentamiento	
Ejemplo 7	Composición polimerizable 1	A	No	482,9	481,1	0,37
Ejemplo 8	Composición polimerizable 2	A	No	480,2	478,1	0,44

10 Para su uso como lentes de módulo de cámara, se prefiere que las lentes tengan una razón de cambio en la altura de lente de menos del $\pm 1,0\%$, particularmente de menos del $\pm 0,5\%$, tras el procedimiento de reflujo. Tal como se muestra en la tabla 3, los productos curados (lentes convexas) obtenidos de las composiciones polimerizables de la presente invención (ejemplos 7 y 8) tenían pequeños cambios en altura de lente incluso tras someterse al
 15 procedimiento de reflujo a 260°C tres veces, y tenían alta estabilidad dimensional. Además, estos productos curados no permanecieron ninguno en el molde tras el moldeo (después del curado UV) con un nanoimpresor, y tenían propiedades de desmoldeo satisfactorias.

[Ejemplo de producción 3] Producción de trimetoxi(9-fenantril)silano (PheTMS)

20 Se cargó un matraz de reacción de 500 ml equipado con un condensador con 10,4 g (0,43 mol) de virutas de magnesio [Kanto Chemical Co., Inc.], y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de nitrógeno. A esto, se le añadió gota a gota una mezcla de 100,3 g (0,39 mol) de 9-bromofenantreno [Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.] y 346 g de THF a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a lo largo de 1 hora, y se agitó la mezcla durante 30 minutos para preparar un reactivo de Grignard.

25 Se cargó un matraz de reacción de 1 l con 178,0 g (1,17 mol) de TMOS y 346 g de THF, y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de nitrógeno. A esta mezcla, se le añadió gota a gota el reactivo de Grignard obtenido anteriormente a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a lo largo de 30 minutos, y se agitó la mezcla durante 2 horas. A partir de esta mezcla de reacción, se separó por destilación el THF a presión reducida usando un evaporador. Al residuo resultante se le añadieron 1.000 g de hexano para disolver la materia soluble, y luego se separó por filtración la materia insoluble. A la materia insoluble, se le añadieron de nuevo 500 g de hexano, y se separó por filtración la materia insoluble de la misma manera. Se combinaron los filtrados, y luego se separó por
 30 destilación el hexano a presión reducida usando un evaporador para obtener un producto en bruto. Se destiló el producto en bruto a presión reducida (1 mmHg, de 120 a 150°C), y luego se recristalizó con 389 g de metanol para obtener 74,6 g del PheTMS objetivo (rendimiento: 64%).
 35

La figura 1 muestra el espectro de ^1H -RMN del compuesto obtenido.

[Ejemplo 9] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 3 (SPe55)

40 Se cargó un matraz de reacción de 200 ml equipado con un condensador con 2,40 g (5,7 mmol) de una disolución acuosa al 35% en masa de hidróxido de tetraetilamonio [Aldrich Co. LLC.], 7,69 g (426 mmol) de agua sometida a intercambio iónico y 60 g de THF, y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de nitrógeno. A esta mezcla, se le añadió gota a gota una mezcla de 31,9 g (142 mmol) de STMS y 42,5 g (142 mmol) de PheTMS producido según el ejemplo de producción 3 a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a lo largo de
 45 10 minutos, y se agitó la mezcla durante 4 horas a 40°C . Se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). A continuación, se añadieron a la mezcla de reacción 7,4 g de una resina de intercambio catiónico [Amberlyst (marca comercial registrada) 15JWET de Dow Chemical Company] previamente lavada con THF y 1,5 g de un adyuvante de filtración [KC FLOCK W-100GK de Nippon Paper Industries Co., Ltd.]. Se agitó la mezcla durante 1 hora, y luego se paró la reacción. Posteriormente, se filtraron la resina de intercambio catiónico y el adyuvante de filtración a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de $0,5\ \mu\text{m}$, y se lavaron con 75 g de acetato de etilo. Se combinaron el filtrado y los lavados, y se añadieron a 2.300 g de metanol para precipitar el polímero. Se separó por filtración el precipitado y se secó para obtener 50,2 g del compuesto de silsesquioxano reactivo 3 objetivo (a continuación en el presente documento algunas veces abreviado como SPe55).
 50

55 El compuesto obtenido tenía un peso molecular promedio en peso Mw de 1.800 tal como se midió mediante CPG

con relación a poliestireno, y tenía un grado de distribución Mw/Mn de 1,2.

[Ejemplo 10] Producción del compuesto de silsesquioxano reactivo 4 (SPe46)

- 5 Se cargó un matraz de reacción de 200 ml equipado con un condensador con 0,235 g (0,56 mmol) de una disolución acuosa al 35% en masa de hidróxido de tetraetilamonio [Aldrich Co. LLC.], 0,803 g (44,6 mmol) de agua sometida a intercambio iónico y 6 g de THF, y se reemplazó el aire en el matraz por nitrógeno usando un balón de nitrógeno. A esta mezcla, se le añadió gota a gota una mezcla de 2,51 g (11,2 mmol) de STMS y 5,00 g (16,8 mmol) de PheTMS producido según el ejemplo de producción 3 a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a lo largo de 10 minutos, y se agitó la mezcla durante 4 horas a 40°C. Se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). A continuación, se añadieron a la mezcla de reacción 0,75 g de una resina de intercambio catiónico [Amberlyst (marca comercial registrada) 15JWET de Dow Chemical Company] previamente lavada con THF y 0,15 g de un adyuvante de filtración [KC FLOCK W-100GK de Nippon Paper Industries Co., Ltd.]. Se agitó la mezcla durante 1 hora, y luego se paró la reacción. Posteriormente, se filtraron la resina de intercambio catiónico y el adyuvante de filtración a través de un filtro de membrana con un tamaño de poro de 0,5 µm, y se lavaron con 7,5 g de acetato de etilo. Se combinaron el filtrado y los lavados, y se añadieron a 225 g de metanol para precipitar el polímero. Se separó por filtración el precipitado y se secó para obtener 4,64 g del compuesto de silsesquioxano reactivo 4 objetivo (a continuación en el presente documento algunas veces abreviado como SPe46).
- 20 El compuesto obtenido tenía un peso molecular promedio en peso Mw de 1.570 tal como se midió mediante CPG con relación a poliestireno, y tenía un grado de distribución Mw/Mn de 1,1.

[Ejemplo 11] Preparación de la composición polimerizable 6

- 25 Se mezclaron los siguientes componentes con agitación durante 3 horas a 50°C: 45 partes en masa de SPe55 producido en el ejemplo 9 como compuesto de silsesquioxano reactivo (a); 28 partes en masa de FDA como compuesto de fluoreno (b); 12 partes en masa de DVB como compuesto de vinilo aromático (c); 15 partes en masa de BnA como otro compuesto polimerizable; 3 partes en masa de DDT como agente de transferencia de cadena (acelerador 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. Luego se desespumó la mezcla con agitación durante 10 minutos para preparar una composición polimerizable 6.

[Ejemplo 12] Preparación de la composición polimerizable 7

- 35 Se preparó una composición polimerizable 7 como en el ejemplo 11, excepto porque se cambió la composición tal como se muestra en la tabla 4. En la tabla 4, "parte(s)" indica "parte(s) en masa".

Tabla 4

Ejemplo	Composición polimerizable	(a) Silsesquioxano	(b)FDA	(c)DVB	BnA	DDT	I1010	I184	TPO	
		[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	[Parte(s)]	
Ejemplo 11	Composición polimerizable 6	SPe55	45	28	12	15	3,0	0,5	2,0	0,5
Ejemplo 12	Composición polimerizable 7	SPe46	40	37	8	15	3,0	0,5	2,0	0,5

40

[Evaluación 2 de características ópticas de productos curados]

Las composiciones polimerizables 6 y 7 se evaluarán según la [Evaluación 1 de características ópticas de productos curados] anterior. Los resultados se muestran en la tabla 5.

45

Tabla 5

Ejemplo/ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Índice de refracción n_D	Número de Abbe v_D
Ejemplo 11	Composición polimerizable 6	1,627	23,2
Ejemplo 12	Composición polimerizable 7	1,630	23,4

- 50 Tal como se muestra en la tabla 5, los productos curados obtenidos de las composiciones polimerizables de la presente invención mostrados en los ejemplos 11 y 12 se confirmó que presentaban altos índices de refracción de 1,62 o más y bajos números de Abbe de 24 o menos.

[Ejemplos 13 y 14]

- 55 Se prepararon lentes convexas a partir de las composiciones polimerizables 6 y 7 y se evaluaron como en el ejemplo 7, excepto porque se cambió la temperatura de calentamiento en el horno después del desmoldeo hasta 180°C. Los

resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo/ejemplo comparativo	Composición polimerizable	Propiedades de desmoldeo	Grietas tras el calentamiento	Altura de lente [μm]		Razón de cambio [%]
				Antes del calentamiento	Después del calentamiento	
Ejemplo 13	Composición polimerizable 6	A	No	488,2	487,0	0,25
Ejemplo 14	Composición polimerizable 7	A	No	482,6	481,4	0,25

5 Tal como se muestra en la tabla 6, los productos curados (lentes convexas) obtenidas de las composiciones polimerizables de la presente invención (ejemplos 13 y 14) tenían cambios más pequeños en la altura de lente incluso después de someterse al procedimiento de reflujo a 260°C tres veces, y tenían estabilidad dimensional más alta. Además, estos productos curados no permanecieron en absoluto en el molde tras el moldeo (tras curado por UV) con un nanoimpresor, y tenían propiedades de desmoldeo satisfactorias.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable que comprende:

5 (a) 100 partes en masa de un compuesto de silsesquioxano reactivo, que es un policondensado de un compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] y un compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2]:

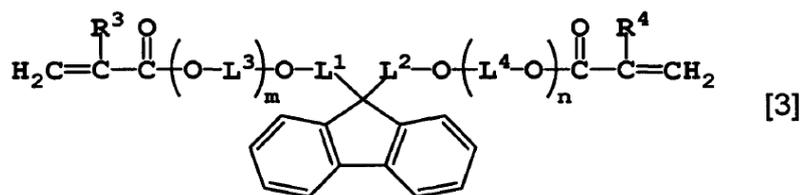


10 en la que Ar¹ es un grupo fenilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable, un grupo naftilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable o un grupo bifenilo que tiene al menos un grupo con un doble enlace polimerizable; y R¹ es grupo metilo o grupo etilo;



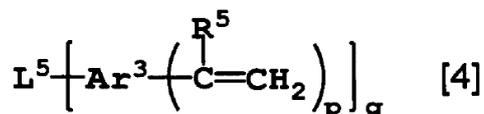
15 en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo; y R² es grupo metilo o grupo etilo;

20 (b) de 10 a 500 partes en masa de un compuesto de fluoreno de fórmula [3]:



25 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 o un grupo naftalenodilo que tiene opcionalmente un sustituyente; L³ y L⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilenos C₁₋₆; y m y n son cada uno cero o un número entero positivo de tal manera que m+n es de 0 a 40; y

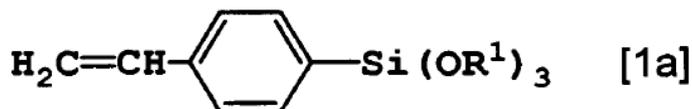
30 (c) de 1 a 100 partes en masa de un compuesto de vinilo aromático de fórmula [4]:



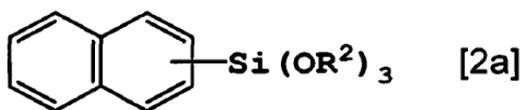
35 en la que R⁵ es un átomo de hidrógeno o grupo metilo; L⁵ es un enlace sencillo, un átomo de hidrógeno, un átomo de oxígeno, un residuo hidrocarbonado alifático C₁₋₂₀ que tiene una valencia de q opcionalmente sustituido con grupo fenilo o un residuo hidrocarbonado alifático C₁₋₂₀ que tiene una valencia de q que contiene opcionalmente un enlace éter; Ar³ es un residuo hidrocarbonado aromático que tiene una valencia de p + 1; p son cada uno independientemente 1 ó 2; y q es un número entero desde 1 hasta 3 con la condición de que q es 1 cuando L⁵ es un átomo de hidrógeno, y q es 2 cuando L⁵ es un enlace sencillo o un átomo de oxígeno.

45 2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, en la que Ar² es un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo.

50 3. Composición polimerizable según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de silsesquioxano reactivo (a) es un policondensado de un compuesto de fórmula [1a] y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmulas [2a], [2b] y [2c]:

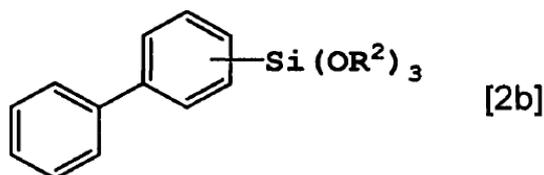


en la que R^1 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



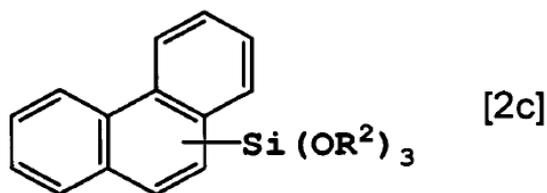
5

en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



10

en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente;



15

en la que R^2 tiene el mismo significado tal como se definió anteriormente.

4. Composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que L^5 es un átomo de hidrógeno, q es 1 y p es 2.
- 20 5. Producto curado obtenido curando la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Producto curado según la reivindicación 5, que tiene un índice de refracción de 1,62 o más y un número de Abbe de 26 o menos, tal como se determina con un refractómetro de Abbe de longitud de onda múltiple
- 25 para una longitud de onda de 589 nm a una temperatura de 20°C.
7. Material de lentes de resina con alto índice de refracción, que tiene un índice de refracción de 1,62 o más a una longitud de onda de 589 nm, que comprende la composición polimerizable según una cualquiera de las
- 30 reivindicaciones 1 a 4.
8. Lente de resina producida usando la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 35 9. Método para producir un artículo moldeado que comprende las etapas de:
cargar la composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un espacio entre un soporte y un molde que están en contacto entre sí o un espacio interno de un molde divisible; y
fotopolimerizar la composición cargada mediante exposición, en el que la composición polimerizable se expone a luz (fotocurado).
- 40 10. Método para producir un artículo moldeado según la reivindicación 9, que comprende además las etapas de:
desmoldar el producto de fotopolimerización resultante del espacio cargado; y
- 45

calentar el producto de fotopolimerización antes, durante o después del desmoldeo.

11. Método para producir un artículo moldeado según la reivindicación 9 ó 10, en el que el artículo moldeado es una lente de módulo de cámara.

5 12. Método para producir una composición polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque un compuesto de alcoxi-silicio A de fórmula [1] se policondensa con un compuesto de alcoxi-silicio B de fórmula [2] en presencia de una base, y entonces la base se retira usando una resina de intercambio catiónico:

10



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

15



en la que Ar² es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo hidrocarbonado aromático policíclico condensado opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo de ensamblaje de anillos hidrocarbonado (opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆) en el que una pluralidad de anillos aromáticos se unen directamente mediante un enlace sencillo; y R² es grupo metilo o grupo etilo para producir un compuesto de silsesquioxano reactivo.

20

25 13. Método según la reivindicación 12, en el que la resina de intercambio catiónico es una resina de intercambio iónico que tiene un grupo sulfo como grupo iónico.

FIG. 1

