



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월07일
 (11) 등록번호 10-1864631
 (24) 등록일자 2018년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7027059
 (22) 출원일자(국제) 2012년03월12일
 심사청구일자 2017년02월07일
 (85) 번역문제출일자 2012년10월17일
 (65) 공개번호 10-2014-0012581
 (43) 공개일자 2014년02월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/056260
 (87) 국제공개번호 WO 2012/157324
 국제공개일자 2012년11월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-111319 2011년05월18일 일본(JP)
 JP-P-2011-112443 2011년05월19일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP4645925 B2*
 US04625009 A
 JP2009256246 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
 (72) 발명자
교바야시 노부오
 일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
콘도 아키히로
 일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가
 부시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **라디칼 중합성 조성물, 경화물 및 플라스틱 렌즈**

(57) 요약

도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내고, 인성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결함이 생기지 않는 라디칼 중합성 조성물, 당해 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물, 및 당해 조성물을 경화시켜서 이루어지는 플라스틱 렌즈를 제공한다. 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X)와, 라디칼 중합 개시제(Y)를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물.

(72) 발명자

미야와키 아츠히사

일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부
시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내

이쿠시마 나오야

일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부
시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내

하츠사카 가즈아키

일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자
고무로 4472-1 디아이씨 가부시끼가이샤 사이타마
공장 내

명세서

청구범위

청구항 1

페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X)와, 라디칼 중합 개시제(Y)를 함유하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물로,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)로서, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트와, 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트를, 이들의 몰비[[오르토펜벤질(메타)아크릴레이트]/[파라페닐벤질(메타)아크릴레이트]]가 55/45~10/90의 범위가 되도록 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A) 100질량부에 대하여, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를, 50~100질량부의 범위로 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)가, 분자 구조 중에 비스(페닐렌)알칸 골격을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트인 라디칼 중합성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)의 중량 평균 분자량(Mw)이 350~5,000의 범위인 라디칼 중합성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X) 및 상기 라디칼 중합 개시제(Y)에 더해, 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 또는 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 더 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)로서, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트와, 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트를, 양자의 몰비[[오르토펜벤질(메타)아크릴레이트]/[파라페닐벤질(메타)아크릴레이트]]가 55/45~10/90의 범위가 되도록 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부에 대하여, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)를 30~95질량부의 범위가 되는 비율로 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부에 대하여, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를 50~100질량부의 범위가 되는 비율로 함유하는 라디칼 중합성 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)가, 분자 구조 중에 비스(페닐렌)알칸 골격을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트인 라디칼 중합성 조성물.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)의 중량 평균 분자량(Mw)이 350~5,000의 범위인 라디칼 중합성 조성물.

청구항 12

제1항 및 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물.

청구항 13

제1항 및 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 플라스틱 렌즈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라디칼 중합성 조성물, 당해 조성물을 경화시켜서 얻어지는 경화물 및, 당해 조성물을 경화시켜서 얻어지는 플라스틱 렌즈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프리즘 렌즈 등 각종의 플라스틱 렌즈는, 금형에 수지 재료를 도입한 데에 투명 플라스틱 기재를 겹쳐, 가열 또는 활성 에너지선의 조사에 의해 수지 재료를 경화시키는 방법 등에 의해 제조된다. 따라서, 플라스틱 렌즈의 제조에 사용되는 수지 재료에는, 경화물의 굴절률이나 투명도 등의 광학 특성 외, 수지 재료가 금형의 세부에까지 미치고, 형을 충실히 재현할 수 있도록 무용제라도 저점도인 것, 금형으로부터의 이형성이 뛰어난 것 등의 작업성이나, 경화 시에 쉼이 생기지 않는 것, 경화물이 유연성이 뛰어나고, 외력에 의해 깨짐·결함 등이 생기지 않는 것, 투명 플라스틱 기재와의 밀착성이 뛰어난 것 등의 경화물의 물성도 높은 레벨로 견비하는 것이 요구된다.

[0003] 플라스틱 렌즈 용도에 사용되는 수지 재료 중에서도, 플루오렌 골격을 갖는 화합물은, 고굴절률을 나타내는 경화물이 얻어지는 것으로 주목되어 왔지만, 반면, 경화물이 딱딱하고 부서지기 쉽고 인성(靱性)이 결여된 것이었다. 따라서, 당해 플루오렌 골격을 갖는 화합물을 사용했을 경우에는, 경화물의 인성과 고굴절률성을 견비시키는 것은 어려운 것이었다. 예를 들면, 플라스틱 렌즈용 수지 조성물로서, 플루오렌 골격을 갖는 디아크릴레이트 화합물과, 오르토펜페닐페녹시에틸아크릴레이트를 함유하는 수지 조성물을 사용함으로써, 경화 도막의 기재 필름에 대한 밀착성, 금형으로부터의 이형성, 내용제성 및 힘을 견비한 기술이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 그러나, 상술과 같이, 상기 플루오렌 골격을 갖는 모노아크릴레이트 화합물은, 그 경화물이 딱딱하고 부서지기 쉽기 때문에, 특허문헌 1 기재의 수지 조성물로 이루어지는 경화물은 인성이 결여된 것이며, 당해 경화물을 함유하는 필름을 채단할 때에, 깨짐이나 결함이 생겨버리는 것이었다. 또한, 플루오렌 골격을 갖는 화합물은 일반적으로 점도가 높고, 수지 조성물의 성분으로서 이것을 사용했을 경우, 다른 성분으로서 사용할 수 있는 것은, 비교적 점도가 낮은 화합물에 한정되는 것이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특개2008-94987호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하는 과제는, 도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내고, 인성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결함이 생기지 않는 라디칼 중합성 조성물, 당해 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물 및 플라스틱 렌즈를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X)와, 라디칼 중합 개시제(Y)를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물이, 무용제계라도 도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내는 것을 알아내어서, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명은, 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X)와, 라디칼 중합 개시제(Y)를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물에 관한 것이다.

[0008] 본 발명은, 또한, 상기 라디칼 중합성 조성물을 경화시켜서 얻어지는 경화물에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은, 또한, 상기 라디칼 중합성 조성물로 이루어지는 플라스틱 렌즈에 관한 것이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 의하면, 무용제계라도 도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내고, 인성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결함이 생기지 않는 라디칼 중합성 조성물, 당해 점착제를 경화시켜서 이루어지는 경화물 및 플라스틱 렌즈를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 제조예1에서 얻어진 오르토펜벤질아크릴레이트의 ¹H-NMR 스펙트럼.

도 2는, 제조예2에서 얻어진 메타페닐벤질아크릴레이트의 ¹H-NMR.

도 3은, 제조예3에서 얻어진 파라페닐벤질아크릴레이트의 ¹H-NMR.

도 4는, 제조예4에서 얻어진 4,4'-비스아크릴로일메틸비페닐의 ¹H-NMR.

도 5는, 제조예4에서 얻어진 4,4'-비스아크릴로일메틸비페닐의 질량 스펙트럼.

도 6은, 제조예6에서 얻어진 혼합물(1)의 가스 크로마토그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 라디칼 중합 조성물은, 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)를 필수 성분으로서 함유함으로써, 그 경화물이 높은 굴절률을 나타내게 된다.

[0013] 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)는, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트, 메타페닐벤질(메타)아크릴레이트 및 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 본 발명의 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)는, 이들의 화합물을 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다. 이 중, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트 및 메타페닐벤질(메타)아크릴레이트는, 25℃에서의 액체의 굴절률이 1.57 이상이며, 또한, 점도가 30mPa·s 이하이며, 비교적 고굴절률인면서, 저점도를 나타내는 점에서 바람직하다. 또한, 파라페닐벤질아크릴레이트는, 상온

에서 고체이지만, 40℃에서의 액체의 굴절률이 1.59 이상으로 매우 높은 값을 나타내는 점에서 바람직하다.

- [0014] 그 중에서도, 조성물의 저점도성과, 경화물의 고굴절률성을 높은 레벨로 겸비할 수 있으므로, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트, 메타페닐벤질(메타)아크릴레이트 및 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트를 병용하는 것이 바람직하다. 그때의 배합비는, 저점도이면서, 경화물에 있어서의 굴절률이 충분히 높은 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트 및 메타페닐벤질(메타)아크릴레이트와, 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트와의 몰비[{{오르토펜벤질(메타)아크릴레이트}+[메타페닐벤질(메타)아크릴레이트]}/[파라페닐벤질(메타)아크릴레이트]]가 55/45~10/90의 범위가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 이들 중에서도, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트 및 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트는, 보다 제조가 간편하기 때문에, 이들을 병용하는 것이 바람직하다. 그때의 배합비는, 저점도이면서, 경화물에 있어서의 굴절률이 충분히 높은 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 오르토펜벤질(메타)아크릴레이트와, 파라페닐벤질(메타)아크릴레이트와의 몰비[[오르토펜벤질(메타)아크릴레이트]/[파라페닐벤질(메타)아크릴레이트]]가, 55/45~10/90의 범위인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)의 제조 방법은, 예를 들면, 비페닐메탄올과 (메타)아크릴산을 에스테르화 반응시키는 방법이나, 클로로메틸비페닐, 브로모메틸비페닐과 같은 할로겐화메틸비페닐과, (메타)아크릴산의 칼륨, 나트륨, 리튬 등의 알칼리금속염을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0017] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)에 더해, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를 필수 성분으로서 함유하는 것이며, 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를 사용함으로써, 경화성 및 인성이 뛰어난 도막이 얻어지므로 바람직하다.
- [0018] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)는, 그 분자 구조 중에 방향환 골격을 가짐으로써, 굴절률이 높은 화합물이 된다. 당해 우레탄(메타)아크릴레이트(X)의 구체적인 굴절률은, 25℃ 조건하에서의 굴절률이 1.50 이상인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)는, 예를 들면, 폴리소시아네이트 화합물(x1)과, 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x2)을 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)나, 폴리소시아네이트 화합물(x3)과, 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)과, 폴리올 화합물(x5)을 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)를 들 수 있다.
- [0020] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)는, 그 분자 구조 중에 방향환을 도입하기 위해서, 상기 폴리소시아네이트 화합물(x1) 및 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x2)의 어느 한쪽 또는 양쪽에, 분자 구조 중에 방향환 골격을 갖는 것을 사용하여 얻어진다.
- [0021] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)의 원료에 사용하는 상기 폴리소시아네이트 화합물(x1)은, 각종의 디소시아네이트 모노머나, 분자 내에 이소시아누레이트환 구조를 갖는 누레이트형 폴리소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0022] 상기 디소시아네이트 모노머는, 예를 들면, 부탄-1,4-디소시아네이트, 헥사메틸렌디소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디소시아네이트, 자일렌디소시아네이트, m-테트라메틸자일렌디소시아네이트 등의 지방족 디소시아네이트;
- [0023] 시클로헥산-1,4-디소시아네이트, 이소포론디소시아네이트, 라이신디소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 메틸시클로헥산디소시아네이트 등의 지환식 디소시아네이트;
- [0024] 1,5-나프틸렌디소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디소시아네이트, 2,2'-비스(파라페닐이소시아네이트)프로판, 4,4'-디벤질디소시아네이트, 디알킬디페닐메탄디소시아네이트, 테트라알킬디페닐메탄디소시아네이트, 1,3-페닐렌디소시아네이트, 1,4-페닐렌디소시아네이트, 톨릴렌디소시아네이트 등의 방향족 디소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0025] 상기 분자 내에 이소시아누레이트환 구조를 갖는 누레이트형 폴리소시아네이트 화합물은, 예를 들면, 디소시아네이트 모노머와, 모노알코올이나 디올을 반응시켜서 얻어지는 것을 들 수 있다. 당해 반응에서 사용하는 디소시아네이트 모노머로서는 상기한 각종의 디소시아네이트 모노머를 들 수 있고, 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다. 또한, 당해 반응에서 사용하는 모노알코올은, 헥산올, 옥탄올, n-데칸올, n-운데칸올, n-도데칸올, n-트리데칸올, n-테트라데칸올, n-펜타데칸올, n-헵타데칸올, n-옥타데칸올, n-노나데

칸올 등을 들 수 있고, 디올은, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 등을 들 수 있다. 이들 모노알코올이나 디올은 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0026] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)의 원료에 사용하는 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x2)은, 예를 들면, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 글리세린디아크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등의 지방족 (메타)아크릴레이트 화합물;

[0027] 아크릴산4-히드록시페닐, 아크릴산β-히드록시페네틸, 아크릴산4-히드록시페네틸, 아크릴산1-페닐-2-히드록시에틸, 아크릴산3-히드록시-4-아세틸페닐, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 등의 분자 구조 중에 방향환을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0028] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1) 중에서도, 점도가 낮고, 또한, 경화물의 굴절률이 높은 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 방향족 디이소시아네이트와, 지방족 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트, 및, 지방족 또는 지환식 디이소시아네이트와, 분자 구조 중에 방향환을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 보다 인성이 뛰어난 도막이 얻어지는 점에서, 톨릴렌디아소시아네이트와, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트 등의 분자 구조 중에 (메타)아크릴로일기를 1개 갖는 지방족 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트, 및, 이소포론디아소시아네이트와, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트를 반응시켜서 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0029] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)를 제조하는 방법은, 예를 들면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물(x1)과, 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x2)을, 상기 폴리이소시아네이트 화합물(x1)이 갖는 이소시아네이트기와, 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x2)이 갖는 수산기와의 몰비[(NCO)/(OH)]가, 1/0.95~1/1.05의 범위가 되는 비율로 사용하고, 20~120℃의 온도 범위 내에서, 필요에 따라 공지 관용의 우레탄화 촉매를 사용하여 행하는 방법 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)는, 그 분자 구조 중에 방향환을 도입하기 위해서, 상기 폴리이소시아네이트 화합물(x3), 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4) 및 폴리올 화합물(x5) 중 1종류 이상의 화합물에, 분자 구조 중에 방향환 골격을 갖는 것을 사용하여 얻어진다.

[0031] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)의 원료에 사용하는 폴리이소시아네이트 화합물(x3)은, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)의 원료로서 열기한 상기 폴리이소시아네이트 화합물(x1)이나, 각종의 디이소시아네이트 모노머와 폴리올을 반응시켜서 얻어지고, 분자 내에 우레탄 결합 부위를 갖는 어덕트형 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0032] 상기 어덕트형 폴리이소시아네이트 화합물의 원료가 되는 디이소시아네이트 모노머는, 예를 들면, 상기한 각종의 디이소시아네이트 모노머를 들 수 있고, 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다. 또한, 상기 어덕트형 폴리이소시아네이트 화합물의 원료가 되는 폴리올은, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린 등을 들 수 있고, 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0033] 이들 폴리이소시아네이트 화합물(x3) 중에서도, 점도가 낮고, 또한, 경화물의 굴절률이 높은 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 각종의 디이소시아네이트 모노머가 바람직하다.

[0034] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)의 원료에 사용하는 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)은, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X1)의 원료로서 열기한 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(x2) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 점도가 낮고, 또한, 경화물의 굴절률이 높은 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트 등의 지방족 모노(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

[0035] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)의 원료에 사용하는 폴리올 화합물(x5)은, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 3-메틸-1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올,

네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 지방족 폴리올;

- [0036] 히드로퀴논, 2-메틸히드로퀴논, 1,4-벤젠디메탄올, 3,3'-비페닐디올, 4,4'-비페닐디올, 비페닐-3,3'-디메탄올, 비페닐-4,4'-디메탄올, 비스페놀A, 비스페놀B, 비스페놀F, 비스페놀S, 1,4-나프탈렌디올, 1,5-나프탈렌디올, 2,6-나프탈렌디올, 나프탈렌-2,6-디메탄올, 4,4',4"-메틸리딘트리스페놀 등의 방향족 폴리올;
- [0037] 상기 지방족 폴리올과, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 에틸글리시딜에테르, 프로필글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르 등의 각종의 환상 에테르 화합물과의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 변성 지방족 폴리올;
- [0038] 상기 방향족 폴리올과, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 에틸글리시딜에테르, 프로필글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르 등의 각종의 환상 에테르 화합물과의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 변성 방향족 폴리올;
- [0039] 상기 지방족 폴리올과, ε-카프로락톤 등의 락톤 화합물과의 중축합에 의해 얻어지는 락톤 변성 지방족 폴리올;
- [0040] 상기 방향족 폴리올과, ε-카프로락톤 등의 락톤 화합물과의 중축합에 의해 얻어지는 락톤 변성 방향족 폴리올;
- [0041] 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산 등의 지방족 디카르복시산과, 상기 방향족 폴리올을 반응시켜서 얻어지는 방향환 함유 폴리에스테르폴리올;
- [0042] 프탈산, 무수프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산 등의 방향족 디카르복시산 및 그 무수물과, 상기 지방족 폴리올을 반응시켜서 얻어지는 방향환 함유 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 경화 도막이 고굴절률이며, 특히 높은 인성을 발현하는 것이 되는 점에서, 비스페놀A, 비스페놀B, 비스페놀S, 비스페놀F 등의 비스페놀 화합물 및 이들과 각종의 환상 에테르 화합물과의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 변성 비스페놀 화합물이 바람직하다.
- [0043] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)를 제조하는 방법은, 예를 들면, 폴리올 화합물(x5)과 폴리이소시아네이트 화합물(x3)을, 상기 폴리올 화합물(x5)이 갖는 수산기와, 폴리이소시아네이트 화합물(x3)이 갖는 이소시아네이트기와의 몰비[(OH)/(NCO)]가 1/1.5~1/2.5의 범위가 되는 비율로 사용하고, 20~120℃의 온도 범위 내에서, 필요에 따라 공지 관용의 우레탄화 촉매를 사용하여 반응시켜, 반응 생성물로서 이소시아네이트기 함유 중간체를 얻고, 이어서, 당해 중간체와 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)을, 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)이 갖는 수산기와, 상기 중간체가 갖는 이소시아네이트기와의 몰비[(OH)/(NCO)]가 1/0.95~1/1.05의 범위가 되도록 사용하고, 20~120℃의 온도 범위 내에서, 필요에 따라 공지 관용의 우레탄화 촉매를 사용하여 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0044] 이 외에, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)를 제조하는 방법은, 예를 들면, 상기 폴리올 화합물(x5), 상기 폴리이소시아네이트 화합물(x3) 및 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)을 일괄로 투입하여 반응시키는 방법이나, 폴리이소시아네이트 화합물(x3)과, 상기 분자 구조 중에 수산기를 1개 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(x4)을 반응시킨 후에, 폴리올 화합물(x5)을 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0045] 이들 우레탄(메타)아크릴레이트(X) 중에서도, 보다 높은 굴절률을 나타내며, 또한, 인성도 뛰어난 경화 도막이 얻어지는 점에서, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X2)가 바람직하고, 디이소시아네이트와, 지방족 모노(메타)아크릴레이트와, 비스페놀 화합물 및 폴리에테르 변성 비스페놀 화합물을 반응시켜서 얻어지는, 분자 구조 중에 비스(페닐렌)알칸 골격을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0046] 이와 같이 하여 얻어지는 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)는, 보다 저점도의 조성물이 얻어지며, 또한 얻어지는 도막의 인성도 뛰어나므로, 중량 평균 분자량(Mw)이 350~5,000의 범위인 것이 바람직하고, 400~3,500의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 또, 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)은 하기 조건의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 값이다.
- [0048] 측정 장치; 도소가부시키가이샤제 HLC-8220GPC
- [0049] 칼럼; 도소가부시키가이샤제 TSK-GUARDCOLUMN SuperHZ-L

- [0050] +도소가부시키가이샤제 TSK-GEL SuperH2M-M×4
- [0051] 검출기; RI(시차 굴절계)
- [0052] 데이터 처리; 도소가부시키가이샤제 멀티스테이션 GPC-8020model II
- [0053] 측정 조건; 칼럼 온도 40℃
- [0054] 용매 테트라히드로푸란
- [0055] 유속 0.35ml/분
- [0056] 표준; 단분산 폴리스티렌
- [0057] 시료; 수지 고휘분 환산에서 0.2질량%의 테트라히드로푸란 용액을 마이크로 필터로 여과한 것(100 μ l)
- [0058] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 무용제계이면서 도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내고, 유연성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결함이 생기기 어려운 것이 되는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A) 100질량부에 대하여, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를 50~100질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 55~85질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0059] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 라디칼 중합 개시제(Y)를 더 함유한다. 당해 라디칼 중합 개시제는, 예를 들면, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 티오크산톤 및 티오크산톤 유도체, 2,2'-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 등을 들 수 있다.
- [0060] 이들 라디칼 중합 개시제의 시판품은, 예를 들면, 「이르가큐어-184」, 「이르가큐어-149」, 「이르가큐어-261」, 「이르가큐어-369」, 「이르가큐어-500」, 「이르가큐어-651」, 「이르가큐어-754」, 「이르가큐어-784」, 「이르가큐어-819」, 「이르가큐어-907」, 「이르가큐어-1116」, 「이르가큐어-1664」, 「이르가큐어-1700」, 「이르가큐어-1800」, 「이르가큐어-1850」, 「이르가큐어-2959」, 「이르가큐어-4043」, 「다로큐어-1173」(치바스페셜티케미컬즈사제), 「루시린TPO」(비에이에스에프사제), 「카야큐어-DETX」, 「카야큐어-MBP」, 「카야큐어-DMBI」, 「카야큐어-EPA」, 「카야큐어-OA」(니혼가야쿠가부시키가이샤제), 「바이큐어-10」, 「바이큐어-55」(슈타우퍼·케미컬사제), 「트리고날P1」(아크조사제), 「산도레이1000」(산도즈사제), 「테프(DEAP)」(애플사제), 「판타큐어-PDO」, 「판타큐어-ITX」, 「판타큐어-EPD」(위드블렌킨숍사제) 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 라디칼 중합 개시제는, 충분한 경화성을 발현하기 위해서, 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물 100질량부에 대하여, 0.05~20질량부의 범위인 것이 바람직하고, 0.1~10질량부의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물을 광중합으로 경화시키는 경우에는, 상기 라디칼 중합 개시제에 맞춰서 각종의 광증감제를 첨가해도 된다. 상기 광증감제는, 예를 들면, 아민류, 요소류, 함황화합물, 함인화합물, 함염소화합물 또는 니트릴류 혹은 그 외의 함질소화합물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 광증감제를 첨가하는 경우의 첨가량은, 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부의 범위인 것이 바람직하다.
- [0063] 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 저점도이면서 고굴절률을 나타내는 수지 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X) 및 상기 라디칼 중합 개시제(Y)에 더해, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 또는 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 더 함유하는 것이 바람직하고, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)과, 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 양쪽을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 본 발명에서 사용하는 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)은, 분자 구조 중에 방향환을 갖기 때문에, 이것을 함유함으로써 고굴절률의 경화 도막이 얻어진다. 또한, 분자 구조 중에 (메타)아크릴로일기를 2개 갖기 때문에, 라디칼 중합에 의한 경화성이 높고, 얻어지는 도막의 강인성을 향상시키는 효과에 기여한다.
- [0065] 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)은, 예를 들면, 2,2'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 3,3'-비스

(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 4,4'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 2,4'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 2,4-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 2,6-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 제조가 간편한 점에서, 2,2'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 3,3'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐, 4,4'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐이 바람직하고, 4,4'-비스(아크릴로일메틸)-1,1'-비페닐이 보다 바람직하다.

[0066] 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)을 제조하는 방법은, 예를 들면, 비페닐디메탄올과 (메타)아크릴산에 에스테르화시키는 방법이나, 비스(클로로메틸)비페닐이나 비스(브로모메틸)비페닐과 같은 비스(할로겐화메틸)비페닐과, (메타)아크릴산을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0067] 본 발명에서 사용하는 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)은, 분자 구조 중에 방향환을 갖기 때문에, 이것을 함유함으로써, 고굴절률의 경화 도막이 얻어진다.

[0068] 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)은, 본 발명의 라디칼 중합성 조성물이 함유하는 다른 성분에 대한 용해성이 뛰어난 점에서, 분자 구조 중에 함유되는 비페닐 구조 단위의 수가 2~5의 범위인 것이 바람직하다.

[0069] 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 제조하는 방법은, 예를 들면, 비페닐과 p-포름알데히드를 산축매하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0070] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물이 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 또는 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 함유하는 경우, 무용제계이면서 도공에 적합한 저점도를 가지며, 또한, 그 경화물이 고굴절률을 나타내고, 인성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결합이 생기기 어려운 것이 되는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 또는 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부에 대하여, 상기 우레탄(메타)아크릴레이트(X)를 50~100질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 55~85질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0071] 본원 발명에서는, 경화물이 높은 굴절률과 높은 인성을 나타내는 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)과, 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부 중에, 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)를 30~95질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 35~85질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0072] 또한, 본원 발명에서는, 경화물이 높은 굴절률을 나타내는 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)과, 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부 중에, 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)을 5~70질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 15~65질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0073] 또한, 본원 발명에서는, 경화물이 높은 굴절률을 나타내는 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A)와, 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)과, 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계 100질량부 중에, 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 0.5~30질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 1~25질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0074] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 경화물에 있어서의 굴절률이 높고, 인성이 뛰어나며, 또한, 저점도의 것이 되는 점에서, 라디칼 중합성 조성물의 불휘발분 100질량부 중에 있어서의 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계의 질량이 40~75질량부의 범위인 것이 바람직하고, 45~70질량부의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0075] 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물이, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 함유하는 경우, 이들을 한번의 반응으로 동시에 제조할 수도 있다. 이러한 라디칼 중합성 조성물은, 예를 들면, 비페닐, 할로겐화 수소, 및 포름알데히드 유도체를 반응시켜서 얻어지는 반응 혼합물을, 아크릴산 또는 아크릴산알칼리금속염과

반응시키는 공정을 더 거쳐서 얻어지는 라디칼 중합성 조성물을 들 수 있다.

- [0076] 이러한 라디칼 중합성 조성물은, 반응의 부생성물로서, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C) 이외의 화합물을 함유하는 경우가 있지만, 이 경우, 보다 고경도 또한 저점도의 라디칼 중합성 당해 조성물이 되는 점에서, 조성물 100질량부 중에 차지하는 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계의 질량이, 50~95질량부의 범위인 것이 바람직하고, 65~80질량부의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0077] 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 함유하는 라디칼 수지 조성물을 한번의 반응으로 동시에 제조하는 방법은, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 비페닐, 할로겐화수소 및 포르말데히드 유도체를 산촉매의 존재 하에서 반응시켜, 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)이나, 비페닐, 비페닐의 메틸클로로 화합물 등의 혼합물을 얻고, 또한, 당해 혼합물이 함유하는 비페닐의 메틸클로로 화합물과, 아크릴산 또는 아크릴산알칼리금속염을 반응시켜서 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A) 및 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B)을 함유하는 혼합물을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0078] 이러한 방법으로 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 제조하는 경우, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 함유 비율은, 반응에 사용하는 포르말데히드 유도체의 사용량이나, 산촉매 및 유기산의 종류 및 사용량을 변경함으로써 적의(適宜) 조제할 수 있다. 구체적으로는, 이들의 함유 비율을 상기한 바람직한 범위로 조제하기 쉬운 점에서, 비페닐 1몰에 대하여, 포르말데히드를 1~25몰의 범위로 사용하는 것이 바람직하고, 1.5~5몰의 범위로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 여기에서, 상기 포르말데히드 유도체는, 포르말린 수용액, 파라포르말데히드 및 트리옥산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 할로겐화수소는 비페닐에 대하여 과잉의 몰비로 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 진한 염산 및 염화수소가스 등을 들 수 있다. 당해 반응에 사용되는 산촉매는, 예를 들면, 황산, 인산, 폴리인산, 트리클로로아세트산, 디클로로아세트산, 모노클로로아세트산, 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 염화아연 등의 루이스산 등을 사용할 수 있다. 또한, 당해 반응에서는 디메톡시에탄, 디옥산, 시클로펜틸메틸에테르, 아세트산 등의 유기 용매를 사용해도 된다. 반응 온도는 60~180℃의 범위인 것이 바람직하고, 70~120℃의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 반응 시간은 3~60시간의 범위인 것이 바람직하고, 15~45시간의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 또한, 이러한 방법으로 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)을 제조하는 경우, 조성물 중에 미반응 원료의 비페닐이 남는 경우가 있다. 이때, 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 본원 발명이 원하는 효과인 고굴절률 또한 저점도의 조성물이 얻어지는 점에서, 그 불휘발분 100질량부 중에 비페닐을 0.5~15질량부의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 1~10질량부의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0080] 이러한 방법으로 얻어지는 라디칼 중합성 조성물이 함유하는 각 성분의 비율을 측정하는 방법은, 예를 들면, 모세관 가스 크로마토그래프, 액체 크로마토그래프, 겔 투과 크로마토그래프 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 애질런트사제 『HP-1』(액상 : 100% 디메틸폴리실록산) 등의 모세관 컬럼을 사용하여, 50℃부터 325℃ 승온 분석하는 방법을 들 수 있다. 또한, 당해 생성물 중에 함유되는 상기 비페닐 화합물(C)의 중합도를 동정(同定)하는 방법은, 예를 들면, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A) 및 상기 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B)을 제거한 성분을, 가스 크로마토그래프 질량 분석계(GC-MS)나 고속 액체 크로마토그래프 질량 분석계(LC-MS)를 사용하여 분석하는 방법을 들 수 있다.
- [0081] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 분자 구조 중에 방향환을 갖는 우레탄(메타)아크릴레이트(X) 및 상기 라디칼 중합 개시제(Y)에 더해, 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A) 및 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 이외의 (메타)아크릴레이트 화합물(Z)을 더 병용해도 된다.
- [0082] 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(Z)은, 예를 들면, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, n-펜틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 모르폴린(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트

트, 디에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-부톡시에틸(메타)아크릴레이트, 부톡시트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 4-노닐페녹시에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실메틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실에틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐페녹시에틸아크릴레이트 등의 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물;

[0083] 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A의 프로필렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀F의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀F의 프로필렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 글리세롤디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜히드록시피발산에스테르디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀A디(메타)아크릴레이트, 히드로피발알데히드 변성 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올디(메타)아크릴레이트 등의 디(메타)아크릴레이트 화합물;

[0084] 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 프로필렌옥사이드 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트, 알킬 변성한 디펜타에리트리톨의 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 부가물의 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판의 프로필렌옥사이드 부가물의 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨의 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨의 헥사(메타)아크릴레이트 등의 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0085] 그 중에서도, 보다 굴절률이 높은 라디칼 중합성 조성물이 얻어지는 점에서, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐페녹시에틸아크릴레이트, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A의 프로필렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트가 바람직하다.

[0086] 본원 발명의 라디칼 중합성 조성물이 상기 (메타)아크릴레이트 화합물(Z)을 함유하는 경우, 본원 발명이 원하는 효과인 고굴절률 또한 저점도의 조성물이 얻어지는 점에서, 라디칼 중합성 조성물의 불휘발분 100질량부 중에 있어서의 상기 페닐벤질(메타)아크릴레이트(A), 상기 비스[(메타)아크릴로일메틸]비페닐(B) 및 상기 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 합계의 질량이 40~75질량부의 범위가 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 45~70질량부의 범위가 되도록 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0087] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 필요에 따라 그 외 각종의 첨가제를 함유해도 된다. 각종의 첨가제로서는, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 실리콘계 첨가제, 불소계 첨가제, 리올로지 컨트롤제, 탈포제, 대전 방지제, 방담제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제를 첨가하는 경우의 첨가량은, 첨가제의 효과를 충분히 발휘하고, 또한 자외선 경화를 저해하지 않는 범위로, 본 발명의 라디칼 중합성 조성물 100질량부에 대하여, 0.01~40질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물의 점도는, 고속 도공 조건하여도 당해 활성 에너지선 경화형 수지 조성물이 급형의 세부에까지 결점없이 미치는 것이 되는 점에서, 6,000mPa·s 이하인 것이 바람직하다.

[0089] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물의 경화는, 활성 에너지선을 조사하는 방법과, 가열하는 방법의 어느 쪽이어도 된다.

[0090] 활성 에너지선의 조사에 의해 경화시키는 경우, 당해 활성 에너지선은, 예를 들면, 전자선, 자외선, 가시광선 등을 들 수 있다. 활성 에너지선으로서 전자선을 사용하는 경우에는, 코크로프트 윌턴형 가속기, 밴더그래프형

전자 가속기, 공진 변압기형 가속기, 절연 코어 변압기형, 다이내미트론형, 리니어 필라멘트형 및 고주파형 등의 전자선 발생 장치를 사용하여 본 발명의 경화성 조성물을 경화시킬 수 있다. 또한, 활성 에너지선으로서 자외선을 사용하는 경우에는, 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등 등의 수은등, 크세논 램프, 카본 아크, 메탈할라이드 램프 등에 의해 조사하고, 경화시킬 수 있다. 이때의 자외선의 노광량은 0.1~1000mJ/cm²의 범위인 것이 바람직하다.

- [0091] 한편, 가열에 의해 경화시키는 경우, 60~250℃의 온도 영역에서 가열함으로써 경화시킬 수 있다.
- [0092] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물의 경화물은, 고굴절률을 나타내고, 유연성도 뛰어나, 재단 시에 깨짐이나 결함이 생기기 어려운 것이다. 이러한 특징을 살려, 예를 들면, 안경 렌즈, 디지털 카메라용 렌즈, 프레넬 렌즈, 및 프리즘 렌즈 등의 플라스틱 렌즈, 광학용 오버 코팅제, 하드 코팅제, 반사 방지막, 광파이버, 광도파로, 홀로그래프, 프리즘 렌즈, LED 봉지 재료, 태양광 전지용 코팅제 등의 각종 광학 재료에 호적하게 사용할 수 있고, 이들 중에서도 특히, 액정 기관용 프리즘 렌즈 등의 플라스틱 렌즈용에 적합하다.
- [0093] 상기 액정 기관용 프리즘 렌즈란, 시트상 성형체의 편면에 미세한 프리즘 형상부를 복수 갖는 것으로서, 통상, 액정 표시 소자의 배면(광원측)에, 당해 소자측에 프리즘면이 향하도록 배설되며, 또한, 그 배면에 도광 시트가 배설되도록 사용되는 시트상 렌즈, 혹은 상기 프리즘 렌즈가 이 도광 시트의 기능을 겸하고 있는 시트상 렌즈이다.
- [0094] 여기에서 당해 프리즘 렌즈의 프리즘부의 형상은, 프리즘 정각의 각도 θ 가 70~110°의 범위인 것이, 집광성이 뛰어나 휘도가 향상하는 점에서 바람직하고, 특히 75~100°의 범위, 그 중에서도 80~95°의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0095] 또한, 프리즘의 피치는, 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 특히 70 μ m 이하의 범위인 것이, 화면의 무아레 모양의 발생 방지나, 화면의 세밀도가 보다 향상하는 점에서 바람직하다. 또한, 프리즘의 요철의 높이는, 프리즘 정각의 각도 θ 와 프리즘의 피치의 값에 의해 결정되지만, 바람직하게는 50 μ m 이하의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 프리즘 렌즈의 시트 두께는, 강도면에서는 두꺼운 편이 바람직하지만, 광학적으로는 광의 흡수를 억제하기 위해서 얇은 편이 바람직하고, 이들의 밸런스의 점에서 50 μ m~1000 μ m의 범위인 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물을 사용하여 상기 프리즘 렌즈를 제조하는 방법은, 예를 들면, 당해 조성물을 프리즘 패턴이 형성된 금형 혹은 수지형 등의 성형형(成形型)에 도포하고, 조성물의 표면을 평활화한 후에 투명 기재를 중합하여, 당해 투명 기재측으로부터 활성 에너지선을 조사하고, 경화시키는 방법을 들 수 있다.
- [0097] 여기에서 사용하는 투명 기재는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌 수지, 불소 수지, 폴리이미드 수지로 이루어지는 플라스틱 기재나, 유리 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 방법으로 얻은 프리즘 시트는, 그대로 사용할 수도 있고, 투명 기재를 박리하여 프리즘 렌즈 단독의 상태로 사용해도 된다. 투명 기재 상에 프리즘부를 형성한 채 사용하는 경우에는, 프리즘 렌즈와 투명 기재의 접착성을 높이는 목적에서, 투명 기재 표면에 프라이머 처리 등의 접착성 향상 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다.
- [0099] 한편, 투명 기재를 박리하여 사용하는 경우에는, 당해 투명 기재가 용이하게 박리할 수 있도록, 투명 기재의 표면을 실리콘이나 불소계의 박리제로 처리를 해 두는 것이 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물을 상기 프리즘 렌즈 용도 등의 광학 재료에 사용하는 경우에는, 그 경화물의 굴절률은 1.5500 이상인 것이 바람직하고, 1.5700 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0101] [실시예]
- [0102] 이하에 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0103] 또, 본 발명에서는, 중량 평균 분자량(Mw)을 하기 조건의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.
- [0104] 측정 장치; 도소가부시키가이샤제 HLC-8220GPC
- [0105] 칼럼; 도소가부시키가이샤제 TSK-GUARDCOLUMN SuperHZ-L
- [0106] +도소가부시키가이샤제 TSK-GEL SuperH2M-M \times 4
- [0107] 검출기; RI(시차 굴절계)

- [0108] 데이터 처리; 도소가부시키가이샤제 멀티스테이션 GPC-8020model II
- [0109] 측정 조건; 칼럼 온도 40℃
- [0110] 용매 테트라히드로푸란
- [0111] 유속 0.35ml/분
- [0112] 표준; 단분산 폴리스티렌
- [0113] 시료; 수지 고휘분 환산에서 0.2질량%의 테트라히드로푸란 용액을 마이크로 필터로 여과한 것(100 μ l)
- [0114] 본 발명에서 점도는, E형 회전 점도계(도키산교가부시키가이샤제 「RE80U」)를 사용하고, 25℃ 조건하에서 측정했다.
- [0115] 본 발명에서 굴절률은, 아베 굴절률계(아타고사제 「NAR-3T」)를 사용하여 측정했다. 온도 조건은 통상 25℃로 하고, 25℃에서 고체인 것에 관해서는, 적당한 온도를 설정하여 측정했다.
- [0116] 본 발명에서는, 수소 원자의 NMR을 니혼덴시가부시키가이샤제의 NMR 「GSX270」을 사용하고, 300MHz, 중클로로포름 용매의 조건하에서 측정했다.
- [0117] 본 발명에서는, 가스 크로마토그래프에 의한 질량 스펙트럼을, 가스 크로마토그래프 질량 분석계(GC-MS)(시마즈사제 「GC-2010」, 칼럼 : 시마즈사제 「ZebronZB-5」)를 사용하고, He 캐리어 가스, 유량 1.47mL/min, 칼럼 오븐 50도, 기화실 300도, 승온 50도부터 300도(25도/min)의 조건하에서 측정했다.
- [0118] 본 발명에서는, 고속 액체 크로마토그래프(LC) 분석을, 고속 액체 크로마토그래프(Waters사제 「2695」, 칼럼 : Chemical Evaluation and Research Institute제 「L-Column2 ODS」)를 사용하고, 검출 UV 240nm, 온도 40도, 유속 1mL/min, 아세토니트릴/물=70/30~100/0의 조건하에서 행했다.
- [0119] 본 발명에서는, 가스 크로마토그램(GC) 분석을, 가스 크로마토그래프(Agilent사제 「6850Series」, 칼럼 : Agilent사제 「Agilent DB-1」)를 사용하고, He 캐리어 가스, 유속 1mL/min, 주입 온도 300도, 검출 온도 300도, 승온 50도부터 325도(25도/min)의 조건하에서 행했다.
- [0120] 제조예1
- [0121] 오르토펜벤질아크릴레이트의 합성
- [0122] 교반기, 온도계, 냉각관, 염화칼슘관을 구비한 200mL 3구 플라스크에, 오르토펜벤질알코올 20.0g, 탈수 톨루엔 100.0g, 트리에틸아민 13.2g, 메토퀸논 7.8mg을 투입하고, 빙욕으로 10℃ 이하로 냉각했다. 여기에, 아크릴산클로라이드 11.8g을 30분간 걸쳐서 적하하고, 실온으로 되돌려 2시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 물에 따르고, 5% NaOH 수용액, 식염수로 세정 후, 용매 증류함으로써, 주황색 액체를 얻었다. 이것을 실리카겔 칼럼에서 정제하고, 20.44g의 오르토펜벤질아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 오르토펜벤질아크릴레이트는 상온에서 무색 투명의 액체이며, 25℃에 있어서의 굴절률은 1.5776, 점도는 27mPa·s이었다. ¹H-NMR에서의 측정 결과를 이하에 나타낸다.
- [0123] ¹H-NMR(CDC₁₃, 300MHz) : 7.53-7.49(m, 1H of Ph), 7.48-7.28(m, 8H of Ph), 6.41-6.34(q, 1H of CH=CH), 6.34-6.07(q, 1H of CH=CH), 5.82-5.77(q, 1H of CH=CH), 5.13(s, 2H of CH₂-Ph).
- [0124] 제조예2
- [0125] 메타페닐벤질아크릴레이트의 합성
- [0126] 교반기, 온도계, 냉각관을 구비한 200mL 4구 플라스크에, 3-(브로모메틸)비페닐20.0g, 탈수 디메틸포름아미드 39.3g, 무수탄산칼륨 13.4g, 메토퀸논 6.2mg을 투입하고, 실온에서 아크릴산을 첨가했다. 탄산가스의 발포가 멎은 후, 반응 온도 90℃로 가열해 2시간 반응을 행했다. 실온으로 냉각 후 물 120mL로 희석하고, 톨루엔 100g으로 추출을 행하고, 수세를 행했다. 얻어진 조(粗)반응물을 실리카겔 칼럼에서 정제하고, 16.1g의 메타페닐벤질아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 메타페닐벤질아크릴레이트는 상온에서 무색 투명의 액체이며, 25℃에 있어서의 굴절률은 1.5888, 점도는 24mPa·s이었다. ¹H-NMR에서의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

- [0127] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: 7.60-7.32(m, 9H of Ph), 6.50-6.42(q, 1H of CH=CH), 6.22-6.12(q, 1H of CH=CH), 5.87-5.82(q, 1H of CH=CH), 5.26(s, 2H of $\text{CH}_2\text{-Ph}$).
- [0128] 제조예3
- [0129] 파라페닐벤질아크릴레이트의 합성
- [0130] 합성예1의 오르토펜벤질알코올을 파라페닐벤질알코올로 바꾸고, 같은 순서로, 22.4g의 파라페닐벤질아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 파라페닐벤질아크릴레이트는 상온에서 고형이며, 융점은 32°C , 40°C 에 있어서의 굴절률은 1.5920이었다. $^1\text{H-NMR}$ 에서의 측정 결과를 이하에 나타낸다.
- [0131] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: 7.62-7.32(m, 9H of Ph), 6.50-6.43(q, 1H of CH=CH), 6.23-6.12(q, 1H of CH=CH), 5.88-5.84(q, 1H of CH=CH), 5.27(s, 2H of $\text{CH}_2\text{-Ph}$).
- [0132] 제조예4
- [0133] 4,4'-비스아크릴로일메틸비페닐의 합성
- [0134] 교반기, 온도계, 냉각관을 구비한 200mL 4구 플라스크에, 4,4'-클로로메틸비페닐 18.0g, 탈수 디메틸포름아미드 100mL, 무수탄산칼륨 25.0g, 메토퀸 100mg을 투입하고, 공기를 배플링하면서 반응 온도 120°C 로 상승하고, 15분간 반응을 행했다. 50°C 냉각 후, 증류수 300mL에 반응액을 따르고, 석출한 결정을 여과, 건조했다. 이것을, 80mL 에탄올로부터 재결정하고, 14.5g의 4,4'-비스아크릴로일메틸비페닐을 얻었다. 얻어진 4,4'-비스아크릴로일메틸비페닐은 융점 $61\sim 62^\circ\text{C}$ 의 결정이며, 70°C 에 있어서의 굴절률은 1.5648이었다. $^1\text{H-NMR}$ 및 질량스펙트럼에서의 측정 결과를 이하에 나타낸다.
- [0135] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: 7.67-7.46(m, 4H of Ph), 7.44-7.28(m, 4H of Ph), 6.50-6.43(q, 2H of CH=CH), 6.23-6.12(q, 2H of CH=CH), 5.88-5.84(q, 2H of CH=CH), 5.27(s, 4H of $\text{CH}_2\text{-Ph}$).
- [0136] GC-MS : $[\text{M}+\text{H}]^+=323$
- [0137] 제조예5
- [0138] 비페닐 화합물의 합성
- [0139] 교반기, 냉각관, 온도계를 구비한 5L 4구 플라스크에, 디페닐 709g, 파라포름알데히드 276g, 아세트산 1381g, 진한 염산 958g, 3염화철 117g을 투입하고, 80°C 까지 승온했다. 투입 용액이 80°C 인 것을 확인 후, 15시간 반응을 행했다. 반응 중, 고체가 석출했다. 반응 종료 후, 60°C 에서 반응액을 여과하고, 석출한 고체를 여집(濾集)했다. 이 여집한 고체를 메탄올 500mL로 세정, 건조하고, 고체로서 90g의 비페닐 화합물을 얻었다. 액체 크로마토그램을 측정한 바, 분자 구조 중에 함유되는 비페닐 구조 단위의 수가 각각 2, 3 및 4인 비페닐 화합물이 함유되어 있는 것을 확인했다. 함유 비율은 이하와 같다.
- [0140] 비페닐 화합물(구조 단위의 수가 2인 것) : 99.24%(유지 시간 : 15.73-17.08min), 비페닐 화합물(구조 단위가 3인 것) : 0.54%(유지 시간 : 19.93-20.55min), 비페닐 화합물(구조 단위가 4인 것) : 0.22%(유지 시간 : 21.99-22.23min)
- [0141] 제조예6
- [0142] 페닐벤질메타아크릴레이트(A), 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B), 비페닐 및 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)의 혼합물(1)의 제조
- [0143] · 클로로 중간체의 합성
- [0144] 교반기, 냉각관, 온도계, 염화수소가스 도입 장치를 구비한 5L 4구 플라스크에, 디페닐 709g, 파라포름알데히드 276g, 아세트산 1381g, 진한 염산 958g을 투입하고, 80°C 까지 승온했다. 투입 용액이 80°C 인 것을 확인 후, 기노시타식 유리볼 필터를 사용하여 염화수소가스를 20g/hr 속도로 투입 용액에 도입했다. 투입 용액에의 염화수소가스의 용해가 포화인 것을 확인 후, 인산 1061g을 1시간 걸쳐서 적하하고, 또한, 30시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 즉시 반응 용액으로부터 하층을 제거하고, 유기층에 톨루엔 2.3kg을 첨가하고, 유기층을 400g의

12.5% 수산화나트륨 수용액, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 증류수로 세정했다. 유기층을 증류 후, 클로로 중간체를 백색 고체로서 908g 얻었다.

[0145] · 아크릴로일화

[0146] 상기에서 얻어진 중간체 908g을 반응 용매인 DMF 1603g에 용해하고, 탄산칼륨 372g 및 메토퀸을 전량에 대하여 300ppm이 되도록 첨가했다. 중간체 용액을 40℃로 승온 후, 아크릴산 323g을 1.5시간으로 중간체 용액에 적하했다. 적하 종료 후, 2시간 걸쳐서 80℃까지 승온하고, 80℃에서 3시간 가열 교반했다. 얻어진 용액에 물 3.4kg 및 톨루엔 1.8kg을 첨가해 추출을 행한 후, 유기층을 물층이 중성이 될 때까지 세정했다. 유기층을 농축하여 액상의 샘플을 995g 얻었다. 얻어진 샘플을 0℃ 조건하에서 2일간 보관한 바, 결정의 석출은 관측되지 않았다.

[0147] · 샘플의 분석

[0148] 얻어진 샘플의 25℃에 있어서의 액굴점율은 1.592이며, 점도는 30mPa·s이었다. 샘플 100질량부 중에 함유되는 각 성분의 함유량을, 가스 크로마토그램을 사용하여 측정할 바, 페닐벤질아크릴레이트(A)가 65.2질량부, 비스(아크릴로일메틸)비페닐(B)이 18.6질량부, 비페닐 구조가 메틸렌을 통하여 결합된 분자 구조를 갖는 비페닐 화합물(C)이 2.3질량부, 비페닐이 5.8질량부 함유되고 있고, 나머지의 8.1질량부에는 비페닐 이외의 미반응 원료 등이 함유되어 있었다. 또한, 페닐벤질아크릴레이트(A)의 이성체의 질량비(몰비도 동등)[[오르토펜벤질아크릴레이트]/[메타페닐벤질아크릴레이트]/[파라페닐벤질아크릴레이트]]는 20/1/79이었다.

[0149] 제조예7

[0150] 우레탄(메타)아크릴레이트(X-1)의 제조

[0151] 교반기, 가스 도입관, 콘덴서, 및 온도계를 구비한 1리터의 플라스크에, 톨릴렌다이소시아네이트 174질량부, tert-부틸히드록시톨루엔 1.02질량부, 메톡시히드로퀸은 0.15질량부, 디부틸주석디아세테이트 0.05질량부를 가하고, 80℃로 승온하고, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 2몰 부가물 162.6질량부를 1시간에 걸쳐 분할 투입했다. 전량 투입 후, 80℃에서 3시간 반응시킨 후, 2-히드록시에틸아크릴레이트 118.3질량부를 첨가하고, 80℃에서 더 반응시켜, 이소시아네이트기를 나타내는 2250cm⁻¹의 적외 흡수 스펙트럼이 소실할 때까지 반응을 행하고, 굴절률 1.582, 중량 평균 분자량(Mw) 3,000의 우레탄아크릴레이트(X-1)를 얻었다.

[0152] 제조예8

[0153] 우레탄(메타)아크릴레이트(X-2)의 제조

[0154] 교반기, 가스 도입관, 콘덴서, 및 온도계를 구비한 1리터의 플라스크에, 이소포론다이소시아네이트 222질량부, tert-부틸히드록시톨루엔 1.02질량부, 메톡시히드로퀸은 0.15질량부, 디부틸주석디아세테이트 0.05질량부를 가하고, 80℃로 승온하고, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 2몰 부가물 162.6질량부를 1시간에 걸쳐 분할 투입했다. 전량 투입 후, 80℃에서 3시간 반응시킨 후, 2-히드록시에틸아크릴레이트 118.3질량부를 첨가하고, 80℃에서 더 반응시켜, 이소시아네이트기를 나타내는 2250cm⁻¹의 적외 흡수 스펙트럼이 소실할 때까지 반응을 행하고, 굴절률 1.534, 중량 평균 분자량(Mw) 4,000의 우레탄아크릴레이트(X-2)를 얻었다.

[0155] 실시예1

[0156] · 라디칼 중합성 조성물의 배합

[0157] 제조예1에서 얻은 오르토펜벤질아크릴레이트를 18질량부, 제조예3에서 얻은 파라페닐벤질아크릴레이트를 82질량부, 제조예4에서 얻은 우레탄(메타)아크릴레이트(X-1)를 60질량부 및 광중합 개시제(치바스페셜티케미컬즈제 「이르가큐어184」)를 6질량부 배합하고, 라디칼 중합성 조성물을 얻었다.

[0158] · 경화 필름의 제조

[0159] 상기 배합에 따라 얻은 라디칼 중합성 조성물을 크롬 도금 처리 금속판 상에 도포하고, 당해 조성물층 위로부터 표면 미처리의 투명 PET 필름을 겹쳐, 당해 조성물층이 두께 50μm가 되도록 조정했다. 고압 수은등에 의해, 500mJ/cm²의 자외선을 투명 기재층으로부터 조사하여 경화시켜, 적층체를 얻었다. 당해 적층체의 금속판 및 투명 기재로부터 라디칼 중합성 조성물의 경화층을 박리하여, 경화 필름을 얻었다.

[0160] · 기재 부착 경화 필름

[0161] 상기 기재를 표면 역접착 처리된 투명 PET 필름으로 바꾼 이외는, 경화 필름의 제조와 같은 순서로 적층체를 얻

고, 당해 적층체로부터 금속판만을 박리하여, 기재 부착 경화 필름을 얻었다.

- [0162] · 평가
- [0163] 상기에서 얻은 라디칼 중합성 조성물, 경화 필름 및 기재 부착 경화 필름에 대해서, 이하에 기재하는 각종의 평가를 행했다.
- [0164] 평가1 : 굴절률의 측정
- [0165] 상기 실시예1에서 제작한 경화 필름을, 1-브로모나프탈렌을 사용하여 아베 굴절률계(아타고사제 「NAR-3T」)의 프리즘에 밀착시켜, 25℃ 조건하에서의 굴절률을 측정했다.
- [0166] 평가2 : 내절곡성
- [0167] 상기 실시예1에서 제작한 경화 필름으로부터 5cm×2cm의 크기의 시험편을 제작하고, 긴 변을 따라 짧은 변끼리가 접촉할 때까지 절곡하여, 깨짐을 평가했다.
- [0168] ○ : 깨짐, 금 등이 생기지 않음
- [0169] × : 깨짐, 금 등이 생김
- [0170] 평가3 : 커팅 시험
- [0171] 정밀 핸드 커터 KPS3002(산료가부시키가이샤제)를 사용하고, 상기 실시예1에서 제작한 기재 부착 경화 필름을 수지층 측으로부터 칼날이 닿도록 하여 절단했을 때에, 경화 수지층 혹은 기판에 손상이 없었을 때를 ○, 결함이나 깨짐을 생겼을 때를 ×라고 했다.
- [0172] 실시예2~11
- [0173] 표 1, 2에 나타내는 배합으로 한 이외는 실시예1과 같이 하여 라디칼 중합성 조성물, 경화 필름 및 기재 부착 경화 필름을 얻고, 각종 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0174] [표 1]

배합물	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5
오르토페닐벤질 아크릴레이트(제조예1) [질량부]	18	18	50		18
메타페닐벤질 아크릴레이트(제조예2) [질량부]				18	
파라페닐벤질 아크릴레이트(제조예3) [질량부]	82	82	50	82	82
4,4'-비스아크릴로일 메틸비페닐(제조예4) [질량부]					
비페닐 화합물 (제조예5)[질량부]					
혼합물(1) (제조예6)[질량부]					
우레탄(메타) 아크릴레이트(X-1) (제조예7)[질량부]	60	80	60	60	
우레탄(메타) 아크릴레이트(X-2) (제조예8)[질량부]					60
개시제[질량부]	6	7	6	6	6
점도 (mPa·s)	3,000	5,000	3,000	3,000	3,000
액굴절률	1.5876	1.5870	1.5876	1.5879	1.5696
경화물 굴절률	1.6126	1.6070	1.6126	1.6129	1.5946
질곡 시험	○	○	○	○	○
커팅 시험	○	○	○	○	○

[0175]

[0176] [표 2]

배합물	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11
오르토페닐벤질 아크릴레이트(제조예1) [질량부]			40	80	40	
메타페닐벤질 아크릴레이트(제조예2) [질량부]						
파라페닐벤질 아크릴레이트(제조예3) [질량부]					40	
4,4'-비스아크릴로일 메틸비페닐(제조예4) [질량부]			60			
비페닐 화합물 (제조예5)[질량부]				20	20	
혼합물(1) (제조예6)[질량부]	100	100				100
우레탄(메타) 아크릴레이트(X-1) (제조예7)[질량부]	60	80	60	60	60	
우레탄(메타) 아크릴레이트(X-2) (제조예8)[질량부]						60
개시제[질량부]	6	7	6	6	6	6
점도 (mPa·s)	3,000	5,000	3,500	4,000	4,000	3,000
액굴절률	1.5881	1.5874	1.5745	1.5820	1.5889	1.5701
경화물 굴절률	1.6120	1.6090	1.5970	1.6040	1.6100	1.5950
절곡 시험	○	○	○	○	○	○
커팅 시험	○	○	○	○	○	○

[0177]

[0178] 비교예1 및 2

[0179] 표 3에 나타내는 배합으로 한 이외는 실시예1과 같이 하여 라디칼 중합성 조성물, 경화 필름 및 기재 부착 경화 필름을 얻고, 각종 평가를 행했다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다. 또, 비교예2에서 얻어진 수지 조성물은, 매우 고점도이며, 점도 및 액굴절률을 측정할 수 없었다. 또한, 도공 불능이었기 때문에, 각종 도막의 평가도 불가능했다.

[0180] [표 3]

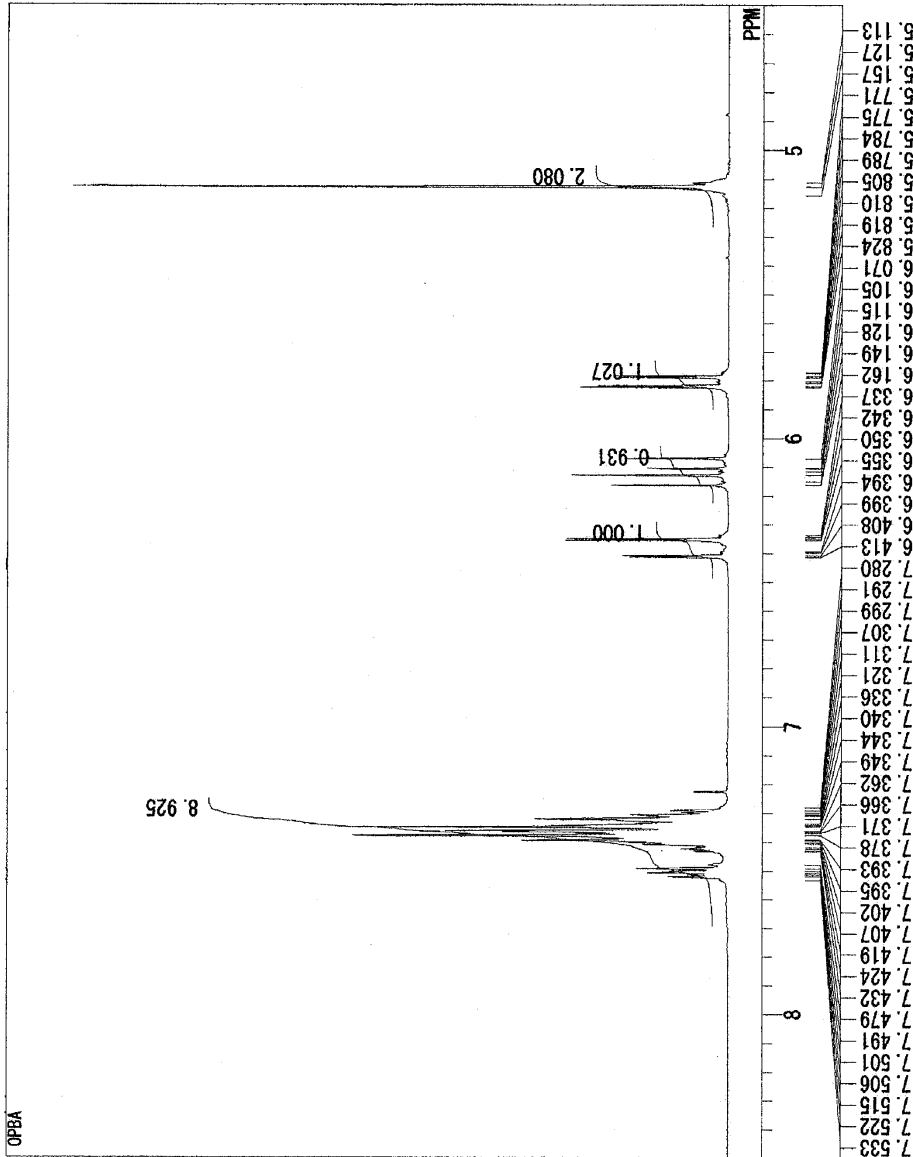
배합물	비교예1	비교예2
우레탄(메타) 아크릴레이트(X-1) (제조예7)[질량부]		60
플루오렌	60	100
OPPEA	100	
개시제	6	6
점도	3,000	측정 불능
액굴절률	1.5887	측정 불능
경화물 굴절률	1.6130	도공 불능
절곡 시험	×	도공 불능
커팅 시험	×	도공 불능

[0181]

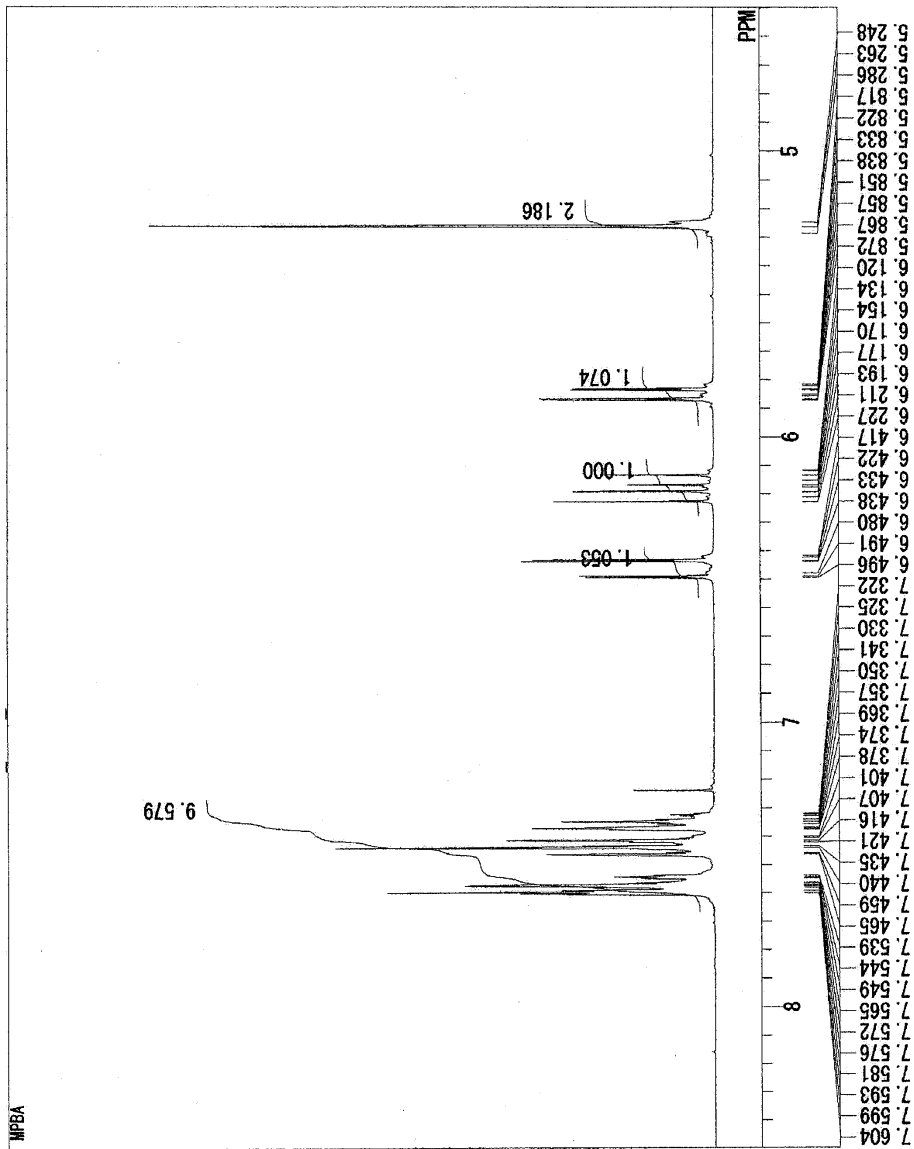
- [0182] 표 2의 각주
- [0183] 플루오렌(9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌) : 신나카무라코교가부시키키가이샤제 「A-BPEF」
- [0184] OPPEA(오르토펜페닐페톡시에틸아크릴레이트) : MIWON사제 「미라마M1142」

도면

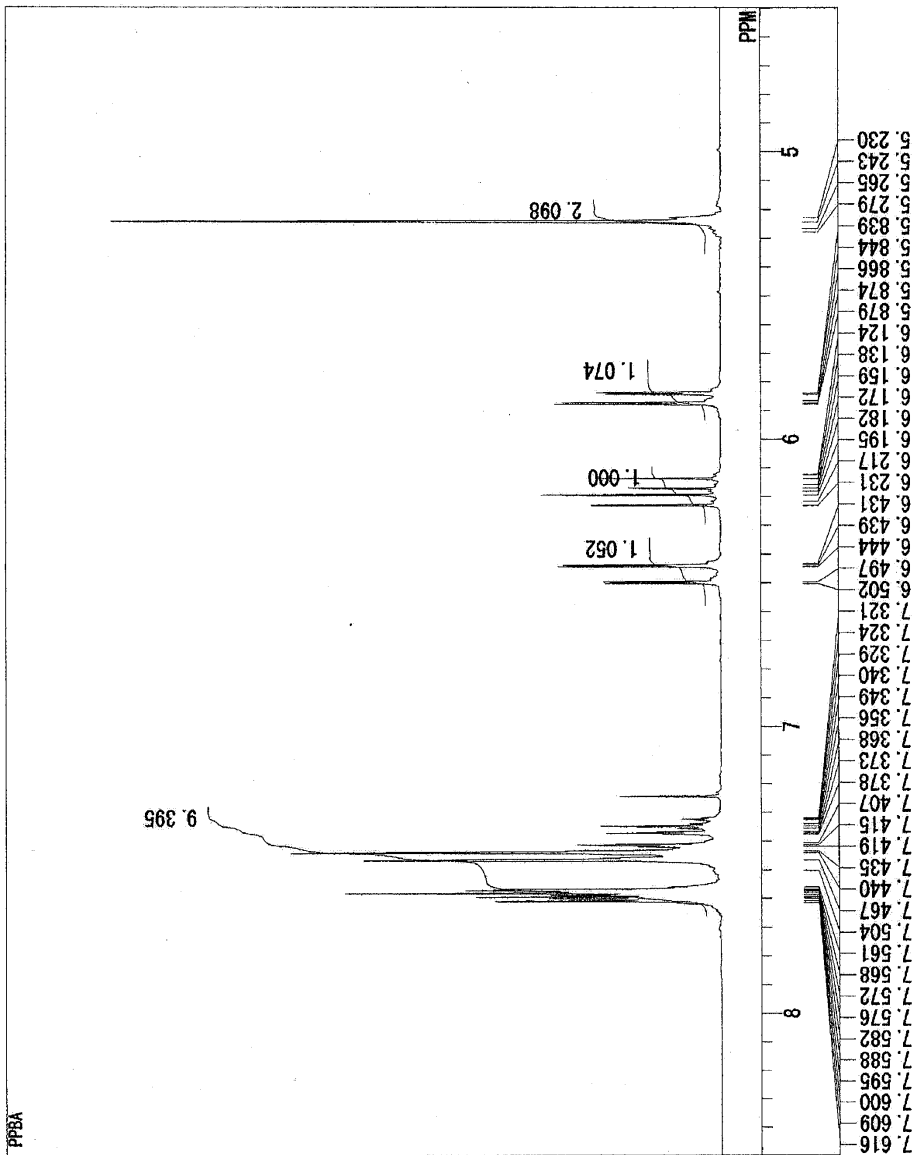
도면1



도면2



도면3



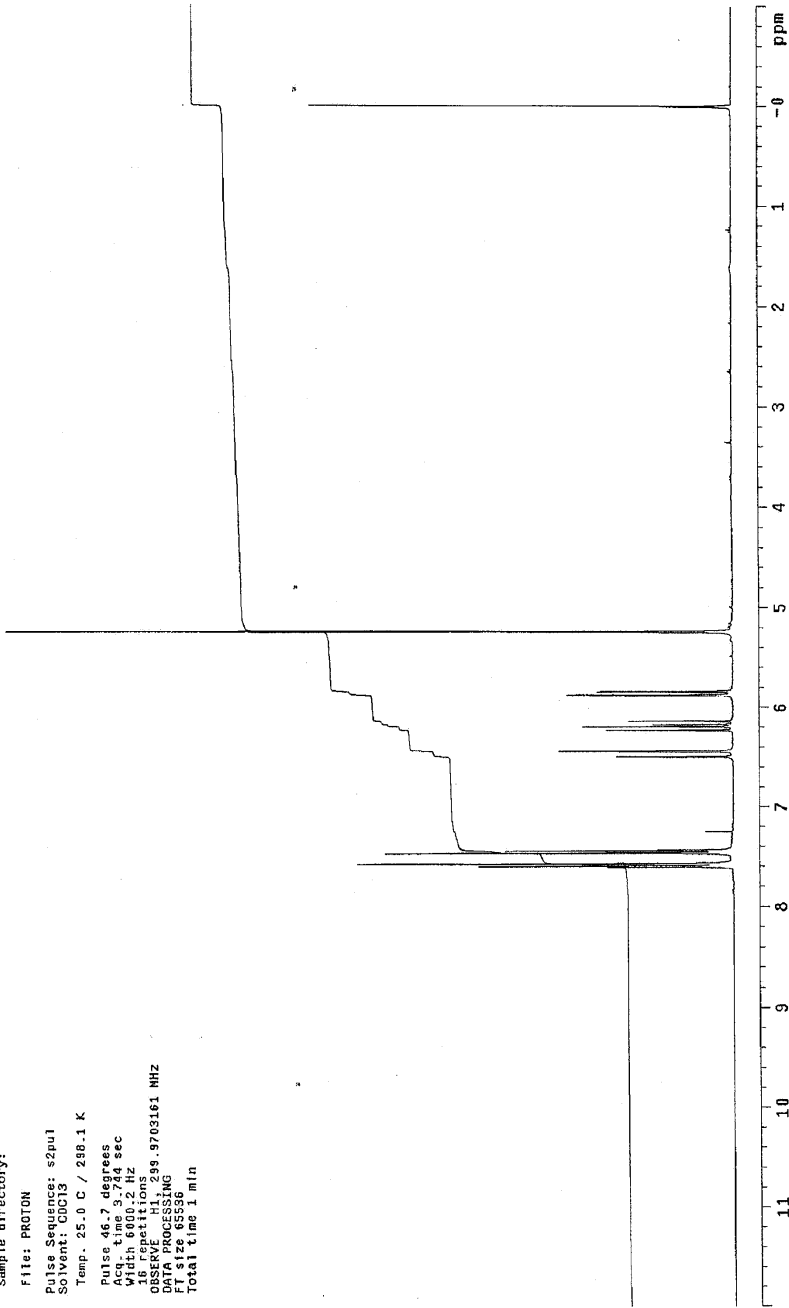
도면4

KG11333-Muster
C0C13
25.06.2010
WG

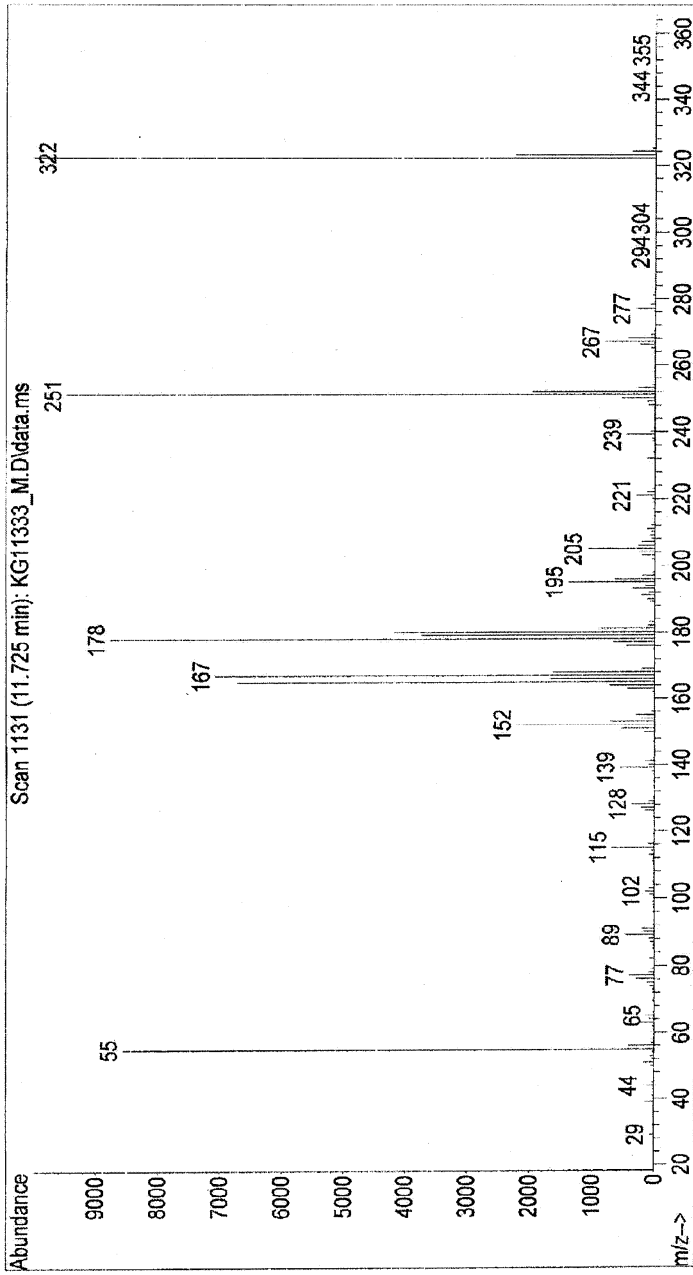
Data Collected on:
DIC2-inova300
Archive directory:
Sample directory:
File: PROTON

Pulse Sequence: s2pul
Solvent: C0C13
Temp.: 25.0 C / 298.1 K

Pulse: 46.7 degrees
Width: 12.00 Hz
Width: 600.2 Hz
16 repetitions
OBSERVE: H1, 299.9703161 MHz
P1: 12.0000000
P2: 0.0000000
Total time: 1 min



도면5



도면6

