

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5245824号  
(P5245824)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>G O 2 B</b> 1/04	<b>(2006. 01)</b>	G O 2 B	1/04
<b>G O 2 B</b> 3/00	<b>(2006. 01)</b>	G O 2 B	3/00 Z
<b>C O 8 G</b> 64/16	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 G	64/16

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-520542 (P2008-520542)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成19年6月1日 (2007. 6. 1)	(72) 発明者	加藤 宣之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/061208	(72) 発明者	山田 敏明 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(87) 国際公開番号	W02007/142149	(72) 発明者	奥石 英二 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(87) 国際公開日	平成19年12月13日 (2007. 12. 13)	(72) 発明者	吉田 周 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
審査請求日	平成22年5月31日 (2010. 5. 31)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-155974 (P2006-155974)		
(32) 優先日	平成18年6月5日 (2006. 6. 5)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

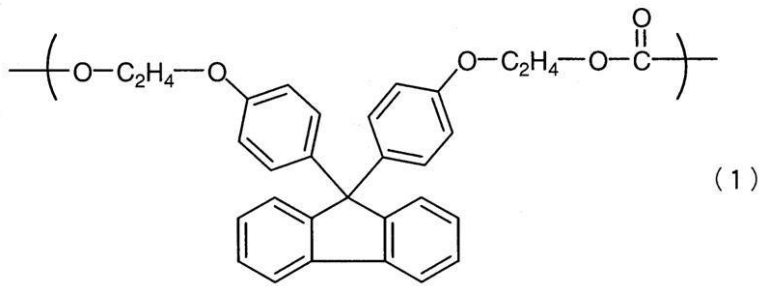
(54) 【発明の名称】 光学レンズ

(57) 【特許請求の範囲】

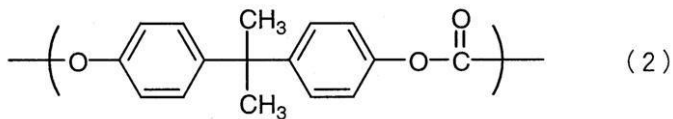
【請求項 1】

下記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位; 95~80モル%と、下記式(2)で表されるビスフェノールAから誘導される構成単位; 5~20モル%とからなるポリカーボネート樹脂からなる光学レンズ。

## 【化 1】



10



## 【請求項 2】

前記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位；90～85モル%と、前記式(2)で表されるビスフェノールAから誘導される構成単位；10～15モル%とからなるポリカーボネート樹脂からなることを特徴とする、請求項1記載の光学レンズ。

20

## 【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂の、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20における還元粘度が0.2dl/g以上である、請求項1又は2記載の光学レンズ。

## 【請求項 4】

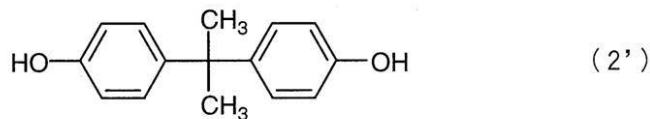
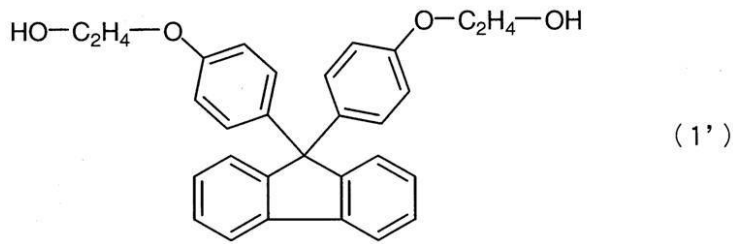
前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が120～160である、請求項1～3のいずれかに記載の光学レンズ。

30

## 【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(1')で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン；95～80モル%と、下記式(2')で表されるビスフェノールA；5～20モル%とからなるジオール成分を、炭酸ジエステルと反応させて得られたものである、請求項1～4のいずれかに記載の光学レンズ。

## 【化 2】



10

## 【請求項 6】

屈折率が 1.60 ~ 1.65 であり、且つアッペ数が 30 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光学レンズ。

20

## 【請求項 7】

全光線透過率が 85.0% 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光学レンズ。

## 【請求項 8】

複屈折値が 3.0 nm 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学レンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位と、ビスフェノール A から誘導される構成単位とからなるポリカーボネート樹脂により形成される光学レンズに関するものである。詳しくは、本発明は、高屈折率、低アッペ数、低複屈折、高透明性、及び高ガラス転移温度(耐熱性)をバランス良く有する光学レンズに関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

カメラ、フィルム一体型カメラ、ビデオカメラ等の各種カメラの光学系に使用される光学素子の材料として、光学ガラスあるいは光学用透明樹脂が使用されている。光学ガラスは、耐熱性や透明性、寸法安定性、耐薬品性等に優れ、様々な屈折率(nD)やアッペ数(D)を有する多種類の材料が存在しているが、材料コストが高い上、成形加工性が悪く、また生産性が低いという問題点を有している。とりわけ、収差補正に使用される非球面レンズに加工するには、極めて高度な技術と高いコストがかかるため実用上大きな障害となっている。

40

## 【0003】

一方、光学用透明樹脂、中でも熱可塑性透明樹脂からなる光学レンズは、射出成形により大量生産が可能で、しかも非球面レンズの製造も容易であるという利点を有しており、現在カメラ用レンズ用途として使用されている。例えば、ビスフェノール A からなるポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリメチルメタクリレートあるいは非晶質ポリオレフィンなどが例示される。

## 【0004】

しかしながら、光学用透明樹脂を光学レンズとして用いる場合、屈折率やアッペ数以外にも、透明性、耐熱性、低複屈折性が求められるため、樹脂の特性バランスによって使用

50

箇所が限定されてしまうという弱点がある。例えば、ポリスチレンは耐熱性が低く複屈折が大きい、ポリ-4-メチルペンテンは耐熱性が低い、ポリメチルメタクリレートはガラス転移温度が低く、耐熱性が低く、屈折率が小さいため使用領域が限られ、ビスフェノールAからなるポリカーボネートは複屈折が大きい等の弱点を有するため使用箇所が限られてしまい好ましくない。

【0005】

一方、一般に光学材料の屈折率が高いと、同一の屈折率を有するレンズエレメントをより曲率の小さい面で実現できるため、この面で発生する収差量を小さくでき、レンズの枚数の低減、レンズの偏心感度の低減、レンズ厚の低減によるレンズ系の小型軽量化を可能にすることが出来るため、高屈折率化は有用である。

10

【0006】

また、光学ユニットの光学設計においては、互いにアッペ数が異なる複数のレンズを組み合わせる使用することにより色収差を補正することが知られている。例えば、アッペ数45~60の脂環式ポリオレフィン樹脂製のレンズと低アッペ数のビスフェノールAからなるポリカーボネート( $n_D = 1.59$ 、 $D = 29$ )樹脂製のレンズを組み合わせることで色収差を補正が行われている。そのため、レンズ材料の低アッペ数化は必要不可欠である。

【0007】

光学レンズ用途に実用化されている光学用透明樹脂の中で屈折率が高いものとしては、ビスフェノールAからなるポリカーボネート( $n_D = 1.586$ 、 $D = 29$ )、ポリスチレン( $n_D = 1.578$ 、 $D = 34$ )がある。とりわけ、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は、高屈折率でなおかつ優れた耐熱性および優れた機械特性を有するため光学レンズ用途に幅広く検討されてきた。しかしながら、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂、ポリスチレンとも、複屈折が大きいという弱点を有するため用途に限界があった。そのため、屈折率が高く、低複屈折でかつ物性バランスに優れた光学レンズ向け樹脂の開発が幅広く行われてきた。特に、近年のデジタルカメラにおいては、画素数の向上による解像度のアップに伴い、結像性能の高い、より低複屈折のカメラ用レンズが求められている。

20

【0008】

上述の材料の複屈折を小さくする方法として、符号の異なる正負の複屈折を持つ組成同士で、互いの複屈折を打ち消しあう手法が挙げられる。複屈折の正負は、高分子主鎖方向の分極率と高分子側鎖方向の分極率の差で決定される。例えば、高分子主鎖方向の分極率の方が高分子側鎖方向の分極率より大きくなるビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は正の複屈折となり、高分子側鎖方向の分極率の方が大きくなるフルオレン構造を有するビスフェノールからなるポリカーボネート樹脂は負の複屈折となる。そのため、これら異符号の複屈折を持つ材料組成の構成比率は非常に重要となる。

30

【0009】

複屈折を小さくする方法として、高分子側鎖方向に分極率の大きくなるフルオレン構造を有するビスフェノール類の報告がなされている(特許文献1)。しかしながら、本発明者らの検討の結果、それら報告中の樹脂組成の構成比率では、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、求める低複屈折性に至らない材料が得られる結果になった。

40

【0010】

また、別にフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が開示されている(特許文献2および3)。しかし、これらのポリカーボネート樹脂はフィルム化して光弾性係数が調べられているに過ぎず、配向複屈折および光弾性複屈折双方を含めた所謂レンズ成形体としての複屈折に関しては調べられていない。実際に、本発明者らの検討の結果、それら文献(特許文献2及び3)記載の樹脂組成の構成比率では、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、所謂レンズ成形体としての複屈折は非常に大きいことが明らかになった。また、レンズにとって重要な光学物性である屈折率ならびにアッペ数についても調べられていない。更には、発明の効果として光ディスクといった光学材料基盤用途を想定

50

しているに過ぎない。

【0011】

また、フルオレン化合物をモノマー単位として有し、繰り返し単位中にイオウ原子を少なくとも1個有する重縮合または重付加重合体を含有する樹脂組成物および該樹脂組成物を射出成形してなる光学素子が開示されている(特許文献4)。本発明者らの検討の結果、該特許文献に開示される樹脂組成物は、 $n_D = 1.7$ 前後の高い屈折率を有しているものの、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、いわゆるレンズ成形体としての複屈折は非常に大きく、また、レンズ成形体は、耐熱性の低さからの着色が見られ、全光線透過率の低下が著しい。更に、連続して射出成形を行っている、射出成形機内部あるいは金型がイオウを含む分解ガスにより腐食されてしまい工業的な実施が難しい事が明らかとなった。

10

【0012】

このように、高屈折率、低アッベ数、低複屈折、高透明性、高ガラス転移温度(耐熱性)をバランス良く有する光学レンズは、これまでに知られていなかった。

【0013】

【特許文献1】特開平7-109342号公報

【特許文献2】特開平10-101786号公報

【特許文献3】特開平10-101787号公報

【特許文献4】特開2001-106761号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明が解決しようとする課題は、ポリカーボネート樹脂からなる工業的に射出成形生産可能な光学レンズであって、高屈折率、低アッベ数、低複屈折、高透明性、及び高ガラス転移温度(耐熱性)をバランス良く有する光学レンズを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位; 99~51モル%と、ビスフェノールAから誘導される構成単位; 1~49モル%とからなるポリカーボネート樹脂により光学レンズを形成することによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に到達した。

30

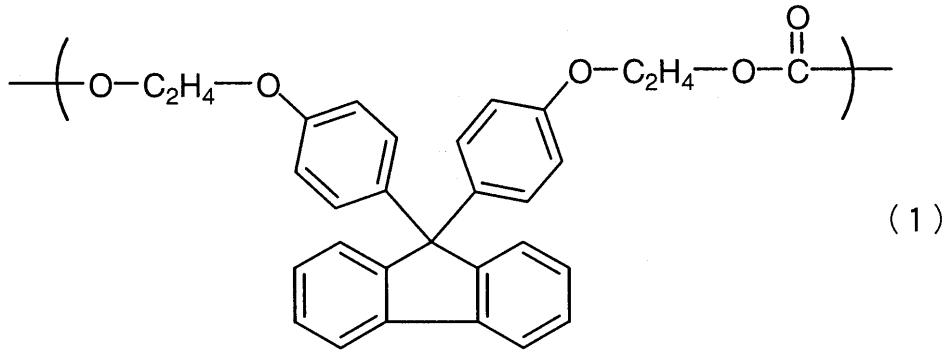
【0016】

すなわち、本発明は、以下に示す光学レンズに関する。

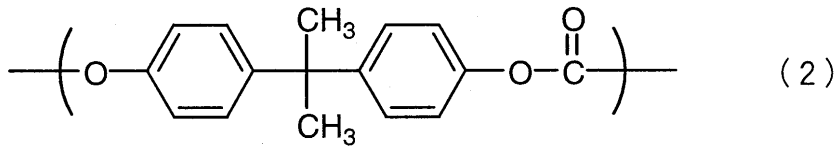
(1) 下記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位; 99~51モル%と、下記式(2)で表されるビスフェノールAから誘導される構成単位; 1~49モル%とからなるポリカーボネート樹脂からなる光学レンズ。

【0017】

## 【化1】



10



20

## 【0018】

(2) 前記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位; 95~80モル%と、前記式(2)で表されるビスフェノールAから誘導される構成単位; 5~20モル%とからなるポリカーボネート樹脂からなることを特徴とする、請求項1記載の光学レンズ。

(3) 前記ポリカーボネート樹脂の、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20における還元粘度が0.2dl/g以上である、請求項1又は2記載の光学レンズ。

30

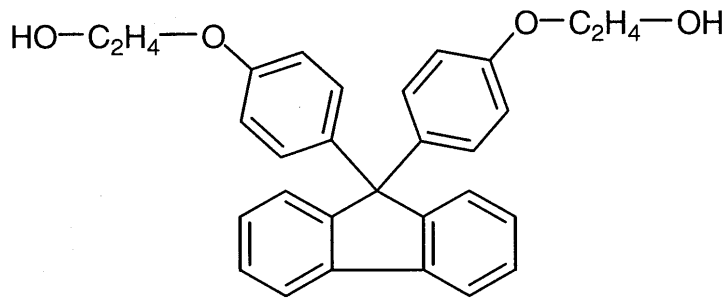
(4) 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が120~160である、請求項1~3のいずれかに記載の光学レンズ。

## 【0019】

(5) 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(1')で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン; 99~51モル%と、下記式(2')で表されるビスフェノールA; 1~49モル%とからなるジオール成分を、炭酸ジエステルと反応させて得られたものである、請求項1~4のいずれかに記載の光学レンズ。

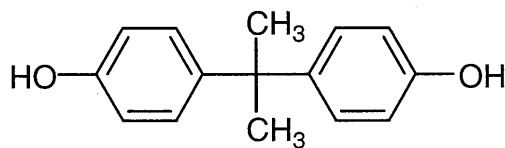
## 【0020】

## 【化 2】



(1')

10



(2')

20

## 【0021】

(6) 屈折率が 1.60 ~ 1.65 であり、且つアッペ数が 30 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光学レンズ。

(7) 全光線透過率が 85.0 % 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光学レンズ。

(8) 複屈折値が 300 nm 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学レンズ。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によれば、高屈折率、低アッペ数、高透明性、及び高ガラス転移温度（耐熱性）をバランス良く有し、しかも低複屈折で実質的に光学歪みのない優れた高屈折率光学レンズを得ることができる。また、本発明の光学レンズは、射出成形可能で生産性が高く安価である。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

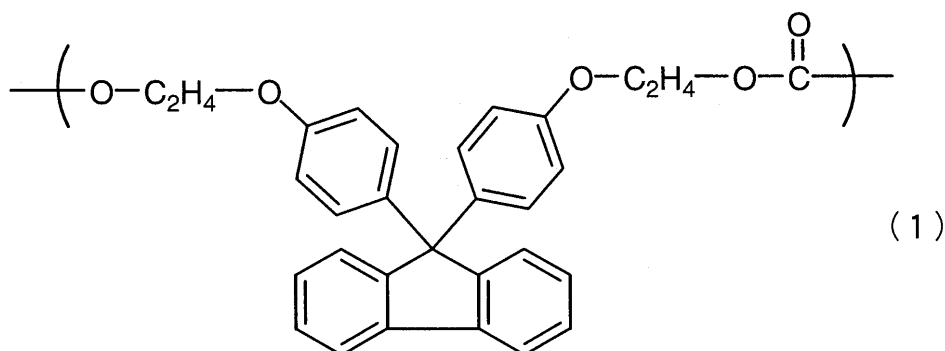
## 【0023】

(1) ポリカーボネート樹脂

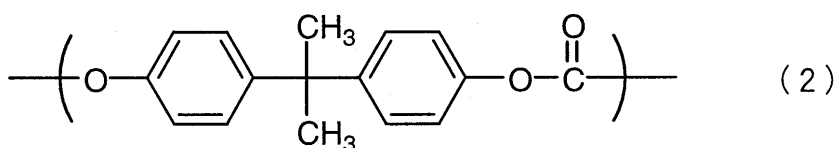
本発明の光学レンズは、下記式(1)で表される構成単位（以下、「構成単位(1)」という）と、下記式(2)で表される構成単位（以下、「構成単位(2)」という）とからなるポリカーボネート樹脂により形成される。

## 【0024】

## 【化3】



10



20

## 【0025】

上記構成単位(1)は、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンから誘導される構成単位である。構成単位(1)の割合は、本発明のポリカーボネート樹脂を構成するカーボネート単位全量に対し99~51モル%、好ましくは95~65モル%、さらに好ましくは95~80モル%、特に好ましくは90~85モル%である。

## 【0026】

上記構成単位(2)は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から誘導される構成単位である。構成単位(2)の割合は、本発明のポリカーボネート樹脂を構成するカーボネート単位全量に対し1~49モル%、好ましくは5~35モル%、さらに好ましくは5~20モル%、特に好ましくは10~15モル%である。

30

## 【0027】

構成単位(1)の割合が少なすぎると本ポリカーボネート樹脂により形成される光学レンズの正の複屈折が大きくなるため好ましくなく、多すぎてもやはり正の複屈折が大きくなるため好ましくない。

## 【0028】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は20,000~300,000である。また、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20における還元粘度(sp/c)は0.16dl/g以上、好ましくは0.16~2.1dl/gである。

40

## 【0029】

より好ましくは、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は30,000~120,000であり、還元粘度(sp/c)は0.20dl/g以上、特に好ましくは0.23~0.84dl/gである。

## 【0030】

Mwが20,000より小さいと、光学レンズが脆くなるため好ましくない。Mwが300,000より大きいと、熔融粘度が高くなるため製造後の樹脂の抜き取りが困難になり、更には流動性が悪くなり熔融状態で射出成形しにくくなるため好ましくない。

50

## 【 0 0 3 1 】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂はランダム、ブロックおよび交互共重合構造を含むポリカーボネート共重合体である。

## 【 0 0 3 2 】

また、本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の好ましいガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 95 ~ 180 であり、より好ましくは 120 ~ 160 である。 $T_g$  が 95 より低いと、使用温度範囲が狭くなるため好ましくない。また、180 を越えると射出成形を行う際の成形条件が厳しくなるため好ましくない。

## 【 0 0 3 3 】

さらに本発明に使用するポリカーボネート樹脂には、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、結晶核剤、強化剤、染料、帯電防止剤あるいは抗菌剤等を添加することが好適に実施される。

10

## 【 0 0 3 4 】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造方法

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂は、上記構成単位 (1) と構成単位 (2) を誘導する2種のジオール成分を、炭酸ジエステルと、塩基性化合物触媒、エステル交換触媒もしくはその双方からなる混合触媒の存在下、反応させる公知の溶融重縮合法により製造することができる。

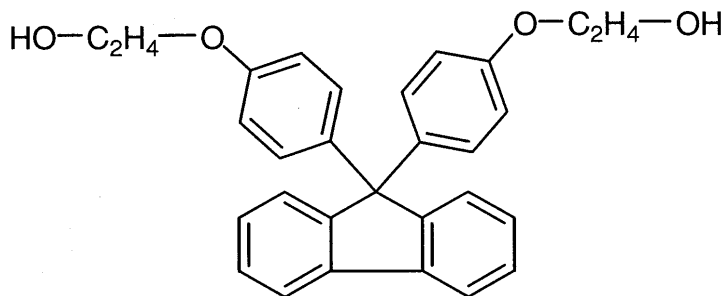
## 【 0 0 3 5 】

上記構成単位 (1) を誘導するジオール成分は、下記式 (1') で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンである。構成単位 (2) を誘導するジオール成分は、下記式 (2') で表される2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)である。

20

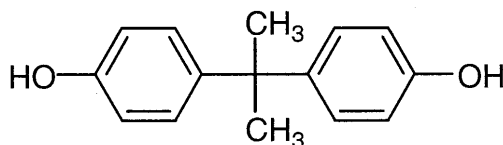
## 【 0 0 3 6 】

【化4】



(1')

30



(2')

40

## 【 0 0 3 7 】

炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。炭酸ジエステルは、ジオール成分1モルに対して0.97 ~ 1.20モルの比率で用いられることが好ましく、更

50

に好ましくは0.98～1.10モルの比率である。

【0038】

塩基性化合物触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、および含窒素化合物等があげられる。

【0039】

本願発明に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

10

【0040】

アルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属化合物の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

20

【0041】

含窒素化合物としては、例えば4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が挙げられる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

30

【0042】

エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0043】

エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。

40

【0044】

これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの比率で、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-4}$ モルの比率で用いられる。

【0045】

溶融重縮合法は、前記の原料および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステ

50

ル交換反応により副生成物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段行程で実施される。

【0046】

具体的には、第一段目の反応を120～260、好ましくは180～240の温度で0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めてジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1mmHg以下の減圧下、200～350の温度で0.05～2時間重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した

10

【0047】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の製造方法では、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類、ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類、フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類、トリフェニルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ホウ酸、フェニルホウ酸等のホウ酸類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化合物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化合物等が好適に用いられる。これらの失活剤は、触媒量に対して0.01～50倍モル、好ましくは0.3～20倍モル使用される。触媒量に対して0.01倍モルより少ないと、失活効果が不十分となり好ましくない。また、触媒量に対して50倍モルより多いと、耐熱性が低下し、成形体が着色しやすくなるため好ましくない。

20

30

【0048】

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1～1mmHgの圧力、200～350の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0049】

本発明で使用されるポリカーボネート樹脂は、前記式(1')で表されるジヒドロキシ化合物と、前記式(2')で表されるジヒドロキシ化合物とからなる2種のジオール成分を、炭酸ジエステルと反応させて、カーボネート結合させてなるポリカーボネート樹脂である。全ジオール成分中に占める式(1')で表されるジヒドロキシ化合物の割合は99～51モル%であることが好ましく、更に好ましくは65～95モル%であり、特に好ましくは80～95モル%であり、最も好ましくは85～90モル%である。式(1')で表されるジヒドロキシ化合物の含有量が51モル%より小さくなると、ポリカーボネート樹脂から得られる光学レンズの正の複屈折が大きくなるため好ましくない。99モル%より多いと、やはり正の複屈折が大きくなるため好ましくない。

40

【0050】

本発明に使用するポリカーボネート樹脂は、異物含有量が極力少ないことが望まれ、溶

50

融原料の濾過、触媒液の濾過が好適に実施される。フィルターのメッシュは5 μm以下であることが好ましく、より好ましくは1 μm以下である。さらに、生成する樹脂のポリマーフィルターによる濾過が好適に実施される。ポリマーフィルターのメッシュは100 μm以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm以下である。また、樹脂ペレットを採取する工程は当然低ダスト環境でなければならず、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

【0051】

### (3) 光学レンズ

本発明の光学レンズは、上述した本発明のポリカーボネート樹脂を射出成形機あるいは射出圧縮成形機によりレンズ形状に射出成形することによって得ることができる。射出成形の成形条件は特に限定されないが、成形温度は好ましくは180~280 である。また、射出圧力は好ましくは50~1700 kg/cm<sup>2</sup>である。

10

【0052】

光学レンズへの異物の混入を極力避けるため、成形環境も当然低ダスト環境でなければならず、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

【0053】

このようにして得られる本発明の光学レンズは、JIS-K-7142の方法で測定した屈折率が1.60~1.65、好ましくは1.62~1.64である。

また、JIS-K-7142の方法で測定したアッペ数が30以下、好ましくは27以下である。

20

また、エリプソメトリー：PEMデュアルロックインの方法で測定した複屈折値が300 nm以下、好ましくは100 nm以下、特に好ましくは30 nm以下である。

また、積分球式光電光度法で測定した全光線透過率が85.0%以上、好ましくは87.0%以上である。

このように、本発明の光学レンズは高屈折率、低アッペ数、低複屈折率及び高透明性を有するものである。

【0054】

本発明の光学レンズは、必要に応じて非球面レンズの形で用いることが好適に実施される。非球面レンズは、1枚のレンズで球面収差を実質的にゼロとすることが可能であるため、複数の球面レンズの組み合わせで球面収差を取り除く必要がなく、軽量化および生産コストの低減化が可能になる。従って、非球面レンズは、光学レンズの中でも特にカメラレンズとして有用である。非球面レンズの非点収差は0~15 m であることが好ましく、より好ましくは0~10 m である。

30

【0055】

本発明の光学レンズの厚みは、用途に応じて広範囲に設定可能であり特に制限はないが、好ましくは0.01~30 mm、より好ましくは0.1~15 mmである。

本発明の光学レンズの表面には、必要に応じ、反射防止層あるいはハードコート層といったコート層が設けられていても良い。反射防止層は、単層であっても多層であっても良く、有機物であっても無機物であっても構わないが、無機物であることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等の酸化物あるいはフッ化物が例示される。これらのうちでより好ましいものは酸化ケイ素、酸化ジルコニウムであり、更に好ましいものは酸化ケイ素と酸化ジルコニウムの組み合わせである。

40

また、反射防止層に関しては、単層/多層の組み合わせ、またそれらの成分、厚みの組み合わせ等について特に限定はされないが、好ましくは2層構成又は3層構成、特に好ましくは3層構成である。また、該反射防止層全体として、光学レンズの厚みの0.00017~3.3%、具体的には0.05~3 μm、特に好ましくは1~2 μmとなるような厚みで形成するのがよい。

【実施例】

50

## 【0056】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法あるいは装置を用いて測定した。

1) ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) : GPCを用い、クロロホルムを展開溶媒として、既知の分子量 (分子量分布 = 1) の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。この検量線に基づいて、GPCのリテンションタイムから算出した。

2) ガラス転移温度 (Tg) : 示差熱走査熱量分析計 (DSC) により測定した。

3) 屈折率 nD、アッペ数 : ポリカーボネート樹脂を 3 mm 厚 × 8 mm × 8 mm の直方体にプレス成形し、ATAGO (株) 製屈折率計により測定した。

4) 複屈折 : 日本分光 (株) 製エリプソメーターにより測定した。

5) 射出成形機 : 住友重機械工業 (株) 製 SH50 を用いた。

6) 全光線透過率 : 日本電色工業 (株) 製 MODEL 1001DP により測定した。

なお、複屈折及び全光線透過率は、下記実施例で得られた光学レンズ (レンズ中心部厚み ; 9 mm) について測定した。

## 【0057】

## &lt;参考例 1&gt;

9, 9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン ; 22.41 kg (51.11 モル)、ビスフェノール A ; 0.1179 kg (0.5162 モル)、ジフェニルカーボネート ; 8.869 kg (52.66 モル)、および炭酸水素ナトリウム ; 0.02602 g (3.097 × 10<sup>-4</sup> モル) を攪拌機および留出装装置付きの 50 リットル反応器に入れ、窒素雰囲気 760 Torr の下 1 時間かけて 215 °C に加熱し、攪拌した。

## 【0058】

その後、15 分かけて減圧度を 150 Torr に調整し、215 °C、150 Torr の条件下で 20 分間保持し、エステル交換反応を行った。さらに 37.5 °C / hr の速度で 240 °C まで昇温し、240 °C、150 Torr で 10 分間保持した。その後、10 分かけて 120 Torr に調整し、240 °C、120 Torr で 70 分間保持した。その後、10 分かけて 100 Torr に調整し、240 °C、100 Torr で 10 分間保持した。更に 40 分かけて 1 Torr 以下とし、240 °C、1 Torr 以下の条件下で 10 分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

## 【0059】

得られたポリカーボネート樹脂の Mw = 49,600、還元粘度 = 0.44 dg / g、Tg = 160 °C であった。このポリカーボネート樹脂 10.0 kg を 100 °C で 24 時間真空乾燥し、樹脂に対して、触媒停止剤 (亜リン酸を 1.5 ppm、亜リン酸ジフェニルを 50 ppm)、酸化防止剤 (商品名「アデカスタブ PEP-36」 ; 旭電化工業 (株) 製) を 500 ppm、「HP-136」 ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) を 200 ppm)、酸化防止剤 (グリセリンモノステアレート を 300 ppm) を添加して押出機により 250 °C で混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットの Mw = 49,100 であった。

## 【0060】

該ペレットを 100 °C で 24 時間真空乾燥した後、シリンダー温度 250 °C、金型温度 120 °C で射出成形し、直径が 9.4 mm、両凸面の曲率半径が 5.0 mm の両凸レンズ (レンズ中心部厚み ; 9 mm) を得た。該凸レンズの屈折率を測定したところ nD = 1.64 であり、アッペ数 = 23 であった。また、該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、56 nm であり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないレンズであることが確かめられた。また、全光線透過率を測定したところ、90% であった。

## 【0061】

## &lt;実施例 1&gt;

9, 9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン ; 15.46 k

10

20

30

40

50

g (35.26モル)、ビスフェノールA; 1.203kg (5.269モル)、ジフェニルカーボネート; 8.900kg (41.55モル)、および炭酸水素ナトリウム; 0.02043g (2.432 × 10<sup>-4</sup>モル)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760 Torrの下1時間かけて215 °Cに加熱し攪拌した。

【0062】

その後、15分かけて減圧度を150 Torrに調整し、215 °C、150 Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 °C/hrの速度で240 °Cまで昇温し、240 °C、150 Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120 Torrに調整し、240 °C、120 Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100 Torrに調整し、240 °C、100 Torrで10分間保持した。更に40分かけて1 Torr以下とし、240 °C、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

10

【0063】

得られたポリカーボネート樹脂のMw = 56,800、還元粘度 = 0.57 dg/g、Tg = 158 °Cであった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 °Cで24時間真空乾燥し、樹脂に対して、触媒停止剤(亜リン酸を1.5 ppm、亜リン酸ジフェニルを50 ppm)、酸化防止剤(商品名「アデカスタブPEP-36」;旭電化工業(株)製)を500 ppm、「HP-136」;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200 ppm)、酸化防止剤(グリセリンモノステアレートを300 ppm)添加して押し出し機により250 °Cで混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットのMw = 56,100であった。

20

【0064】

該ペレットを100 °Cで24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 °C、金型温度120 °Cで射出成形し、直径が9.4mm、両凸面の曲率半径が5.0mmの両凸レンズ(レンズ中心部厚み;9mm)を得た。該凸レンズの屈折率を測定したところnD = 1.63であり、アッペ数 = 24であった。また、該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、2nmであり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないレンズであることが確かめられた。また、全光線透過率を測定したところ、90%であった。

【0065】

30

<参考例2>

9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン9.167kg (20.90モル)、ビスフェノールA4.585kg (20.084モル)、ジフェニルカーボネート9.000kg (42.01モル)、および炭酸水素ナトリウム0.02066g (2.459 × 10<sup>-4</sup>モル)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760 Torrの下1時間かけて215 °Cに加熱し攪拌した。

【0066】

その後、15分かけて減圧度を150 Torrに調整し、215 °C、150 Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 °C/hrの速度で240 °Cまで昇温し、240 °C、150 Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120 Torrに調整し、240 °C、120 Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100 Torrに調整し、240 °C、100 Torrで10分間保持した。更に40分かけて1 Torr以下とし、240 °C、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

40

【0067】

得られたポリカーボネート樹脂のMw = 40,800、還元粘度 = 0.37 dg/g、Tg = 152 °Cであった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 °Cで24時間真空乾燥し、樹脂に対して、触媒停止剤(亜リン酸を1.5 ppm、亜リン酸ジフェニルを50 ppm)、酸化防止剤(商品名「アデカスタブPEP-36」;旭電化工業(株)

50

製)を500ppm、「HP-136」;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200ppm)、酸化防止剤(グリセリンモノステアートを300ppm)添加して押し出し機により250 で混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットのMw = 40,600であった。

【0068】

該ペレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、金型温度120 で射出成形し、直径が9.4mm、両凸面の曲率半径が5.0mmの両凸レンズ(レンズ中心部厚み;9mm)を得た。該凸レンズの屈折率を測定したところnD = 1.62であり、アッペ数 = 26であった。また、該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、89nmであり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないレンズであることが確かめられた。また、全光線透過率を測定したところ、90%であった。

10

【0069】

<比較例1>

9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン;12.04kg(27.46モル)、ジフェニルカーボネート;6.000kg(28.01モル)、および炭酸水素ナトリウム;0.01384g(1.648×10<sup>-4</sup>モル)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪拌した。

【0070】

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、150Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更に40分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

20

【0071】

得られたポリカーボネート樹脂のMw = 76,900、還元粘度 = 0.69dg/g、Tg = 161 であった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、触媒停止剤(亜リン酸を1.5ppm、亜リン酸ジフェニルを50ppm)、酸化防止剤(商品名「アデカスタブPEP-36」;旭電化工業(株)製)を500ppm、「HP-136」;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200ppm)、酸化防止剤(グリセリンモノステアートを300ppm)添加して押し出し機により250 で混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットのMw = 75,800であった。

30

【0072】

該ペレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、金型温度120 で射出成形し、直径が9.4mm、両凸面の曲率半径が5.0mmの両凸レンズ(レンズ中心部厚み;9mm)を得た。該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、350nmであり、複屈折の該凸レンズは複屈折の大きい、光学歪みの大きなレンズであることが確かめられた。

40

【0073】

<比較例2>

9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン;6.944kg(15.84モル)、ビスフェノールA;5.422kg(23.75モル)、ジフェニルカーボネート;8.650kg(40.38モル)、および炭酸水素ナトリウム;0.01995g(2.375×10<sup>-4</sup>モル)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪拌した。

【0074】

50

その後、15分かけて減圧度を150 Torrに調整し、215、150 Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 / hrの速度で240まで昇温し、240、150 Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120 Torrに調整し、240、120 Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100 Torrに調整し、240、100 Torrで10分間保持した。更に40分かけて1 Torr以下とし、240、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

【0075】

得られたポリカーボネート樹脂のMw = 59,800、還元粘度 = 0.54 dg/g、Tg = 153であった。このポリカーボネート樹脂10.0 kgを100で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、触媒停止剤（亜リン酸を1.5 ppm、亜リン酸ジフェニルを50 ppm）、酸化防止剤（商品名「アデカスタブPEP-36」；旭電化工業（株）製）を500 ppm、「HP-136」；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）を200 ppm）、酸化防止剤（グリセリンモノステアレート）を300 ppm）添加して押し出し機により250で混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットのMw = 59,000であった。

10

【0076】

該ペレットを100で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250、金型温度120で射出成形し、直径が9.4 mm、両凸面の曲率半径が5.0 mmの両凸レンズ（レンズ中心部厚み；9 mm）を得た。該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、850 nmであり、複屈折の該凸レンズは複屈折の大きい、光学歪みの大きなレンズであることが確かめられた。

20

【0077】

<比較例3>

ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂として、商品名「ユーピロンH-4000」（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製；Mw = 33,000、還元粘度 = 0.43 dg/g、Tg = 144）を用いた。

【0078】

該ペレットを100で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度255、金型温度120で射出成形し、直径が9.4 mm、両凸面の曲率半径が5.0 mmの両凸レンズ（レンズ中心部厚み；9 mm）を得た。該樹脂レンズの複屈折を測定したところ、1240 nmであり、複屈折の該凸レンズは複屈折の大きい、光学歪みの大きなレンズであることが確かめられた。

30

【0079】

上述した実施例と比較例の結果をまとめ、表1、2、3に記載した。また、表3における光学歪みの評価基準を表4に示した。

【0080】

【表1】

表1

	材料組成の構成比率
参考例1	式(1)/式(2) = 99 mol% / 1 mol%
実施例1	式(1)/式(2) = 87 mol% / 13 mol%
参考例2	式(1)/式(2) = 51 mol% / 49 mol%
比較例1	式(1)/式(2) = 100 mol% / 0 mol%
比較例2	式(1)/式(2) = 40 mol% / 60 mol%
比較例3	式(1)/式(2) = 0 mol% / 100 mol%

40

【0081】

【表 2】

表2

	屈折率 nD	アッベ数	T <sub>g</sub>	全光線透過率
参考例1	1.64	23	160°C	90%
実施例1	1.63	24	158°C	90%
参考例2	1.62	26	152°C	90%
比較例1	1.64	23	161°C	90%
比較例2	1.61	27	150°C	89%
比較例3	1.59	30	148°C	90%

10

【0082】

【表 3】

表3

	複屈折値(nm)	光学歪み
参考例1	56	小さい
実施例1	2	極めて小さい
参考例2	89	小さい
比較例1	350	大きい
比較例2	850	大きい
比較例3	1230	大きい

20

【0083】

【表 4】

表 4 (光学歪みの評価基準)

複屈折値	光学歪みの評価
100nmより大きい	大きい
100nm以下	小さい
30nm以下	極めて小さい

30

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明により、低複屈折で実質的に光学歪みのない優れた高屈折率光学レンズを得ることができる。本発明の光学レンズは、射出成形可能で生産性が高く安価であるため、カメラ、望遠鏡、双眼鏡、テレビプロジェクター等、従来、高価な高屈折率ガラスレンズが用いられていた分野に用いることができ極めて有用である。また、本発明により、ガラスレンズでは技術的に加工の困難な高屈折率低複屈折非球面レンズを射出成形により簡便に得ることができ、極めて有用である。

40

フロントページの続き

審査官 中村 理弘

(56)参考文献 特開平10 - 101786 (JP, A)  
特開平10 - 087800 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G02B 1/04