(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043721 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 45/00 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072378

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 29 日(29.09.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-219231 2010 年 9 月 29 日(29.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤口 太一 (SAWAGUCHI Taichi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大石 治仁(OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田２丁目５番３号 児谷ビル１階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: RESIN COMPOSITION AND MOLDED RESIN

(54) 発明の名称 : 樹脂組成物および樹脂成形体

(57) **Abstract**: The present invention provides: a resin composition characterized by comprising a norbornene polymer having no polar group and, incorporated thereinto, a phosphorous ester compound (a) having one phenol structure and a hindered amine compound (b), the amounts of (a) and (b) being 0.01-0.3 parts by weight and 0.05-1.0 parts by weight, respectively, per 100 parts by weight of the norbornene polymer, and by having a content of any hindered phenol compounds (c) other than the phosphorous ester compound (a) of 0.05 parts by weight or less per 100 parts by weight of the norbornene polymer; and a molded resin obtained by molding the resin composition. This resin composition gives an optical molded object having excellent resistance to short-wavelength laser light.

(57) 要約: 本発明は、極性基を有しないノルボルネン系重合体に、（ａ）前記ノルボルネン系重合体１００重量部に対して０．０１～０．３重量部の、１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物、及び、（ｂ）前記ノルボルネン系重合体１００重量部に対して０．０５～１．０重量部の、ヒンダードアミン化合物が配合されてなり、（ｃ）前記（ａ）の亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物の含有量が、前記ノルボルネン系重合体１００重量部に対して０．０５重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物、並びに、その樹脂組成物を成形して成る樹脂成形体を提供する。本発明によれば、耐短波長レーザ性に優れる光学用成形体を与える樹脂組成物を提供することができる。

WO 2012/043721 A1

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物および樹脂成形体

技術分野

[0001] 本発明は、極性基を有しないノルボルネン系単量体、特定の化学構造を有する亜リン酸エステル化合物及びヒンダードアミン化合物を特定量含有し、特定構造のヒンダードフェノール化合物をほとんど含有しない樹脂組成物とその利用に関する。

背景技術

[0002] ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物、ノルボルネン系開環重合体とα－オレフィンとの付加共重合体、芳香族ビニル単量体の重合体の芳香環水素化物等に代表される脂環構造含有重合体は、酸化防止剤や光安定剤を配合することにより、優れた光学特性を示すことが知られている。

[0003] 例えば、特許文献１には、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物にフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを併用した樹脂組成物が、機械的強度、伸び、耐薬品性及び耐候性に優れた成形体を与えることが開示されている。また、この文献には、ヒンダードアミン系光安定剤を併用することで、耐候性を改善できることも記載されている。

特許文献２には、芳香族ビニル単量体の重合体の芳香環水素化物に、一分子内にリン酸エステル構造及びフェノール構造を有する酸化防止剤を配合した樹脂組成物が、青紫レーザ等の短波長で強度の光線を照射しても着色しない成形体を与えることが開示されている。

特許文献３、４には、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物にある種のリン系酸化防止剤を配合した樹脂組成物が、高温環境下での使用によっても経時的な色相変化を起こさない成形体を与えることが開示されている。また、特許文献３には、リン系酸化防止剤と共に、更に分子量３５０以上のフェノール系酸化防止剤を併用すると、高温条件下での酸化劣化を防止することが記載されている。

特許文献５は、ノルボルネン系開環重合体とα－オレフィンとの付加共重合体に、フェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物を配合した樹脂組成物が、波長４００ｎｍの光に対して、長期に亘って安定な成形体を与えることが開示されている。

以上のように、これまでにも、優れた光学特性を示す成形体を得ることができる、脂環構造含有重合体に、酸化防止剤や光安定剤を配合した樹脂組成物が種々提案されている。

しかしながら、これらの樹脂組成物から得られる成形体であっても、青紫色レーザなどの短波長レーザ光に対して十分な光安定性（耐短波長レーザ性）が得られない場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１１－２１７４８１号公報

特許文献2：特開２００４－０８３８１３号公報

特許文献3：特開２００１－２６１９４３号公報

特許文献4：特開２０１０－０１３６５９号公報

特許文献5：特開２００６－１４３９２７号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記した従来技術に鑑みてなされたものであって、耐短波長レーザ性に優れる成形体を得ることができる樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく、種々の樹脂組成物について鋭意検討した。その結果、特許文献２に記載された芳香族ビニル単量体の重合体の芳香環水素化物を用いた場合には、耐ダイオードレーザ性には優れるものの、屈折率の温度依存性が高く、光学レンズに際して、設計自由度を低下させる

ことがわかった。

また、特許文献３、４に具体的に記載されている、極性基を有するノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物を用いた場合には、短波長レーザ光に対する光安定性が不十分であることが確認された。

また、極性基を有しないノルボルネン系開環重合体水素化物を用いた場合であっても、特許文献１に記載されたような、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを併用した場合には、例えヒンダードアミン系光安定剤をさらに添加したとしても、短波長レーザ光に対しては十分な光安定性が得られないことがわかった。

更に、特許文献５において用いられているノルボルネン系開環重合体とαーオレフィンとの付加共重合体では、短波長レーザ光に対しては十分な光安定性が得られないことが確認された。

[0007] 本発明者はかかる知見に基づき、更なる検討を行った。その結果、極性基を有しないノルボルネン系重合体に対して、フェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物（具体的には、リン酸エステル構造を有さず１つのフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物と２以上のフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物）を、一般的に酸化劣化の防止効果を示すと言われている量程度を配合した樹脂組成物を用いると、得られる成形体の耐短波長レーザ性が低下するという知見を得た。また、フェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物の配合量を特定量とすることで、得られる成形体の耐短波長レーザ性が向上することを見いだし、これらの知見を基に、本発明を完成するに至った。

[0008] かくして、本発明によれば、下記（１）、（２）の樹脂組成物、及び、（３）の樹脂成形体が提供される。

（１）極性基を有しないノルボルネン系重合体に、

（ａ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０１～０．３重量部の、１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物、及び

（ｂ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５～１．０

重量部の、ヒンダードアミン化合物が配合されてなり、かつ、

（ｃ）前記（ａ）の１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物の含有量が、前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物。

（２）前記（ｃ）のヒンダードフェノール化合物が、リン酸エステル構造を有さず１つのフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物、又は、２以上のフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物である（１）に記載の樹脂組成物。

（３）（１）記載の樹脂組成物を成形して成る樹脂成形体。

発明の効果

[0009] 本発明の樹脂組成物によれば、耐短波長レーザ性に優れる成形体を形成することができる。

本発明の樹脂組成物は、ピックアップレンズ、レーザビーム用ｆθレンズ等のレンズ類；光学式ビデオディスク、光ディスク類等の光学フィルム等の強力なレーザ光が照射されるような部品；等の光学部品を形成するのに好適に用いられる。

本発明の樹脂成形体は、ピックアップレンズ、コリメータレンズ、センサーレンズ、レーザビーム用ｆθレンズ等のレンズ類として、波長３９０～４３０ｎｍの短波長レーザを用いる装置に好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を、１）樹脂組成物、及び、２）樹脂成形体、に項分けして詳細に説明する。

１）樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、極性基を有しないノルボルネン系重合体（Ｉ）に、

（ａ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０１～０．３重量部の、１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物、及び

（ｂ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５～１．０重量部の、ヒンダードアミン化合物

が配合されてなり、

（ｃ）前記（ａ）の１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物の含有量が、前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５重量部以下であることを特徴とする。

[0011] （Ｉ）極性基を有しないノルボルネン系重合体

本発明の樹脂組成物においては、極性基を有しないノルボルネン系重合体を用いる。極性基を有しないノルボルネン系重合体（以下、「ノルボルネン系重合体（Ｉ）」ということがある。）を用いることで、短波長レーザ光に対する光安定性を向上させることができる。

ノルボルネン系重合体（Ｉ）は、置換基として、極性基（ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、シリル基、イミド基）を有しないノルボルネン系重合体である。

[0012] ノルボルネン系重合体（Ｉ）の好ましい具体例としては、（Ｉａ）極性基を有しないノルボルネン系単量体を開環重合させた後、得られた開環重合体を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物（以下、「ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）」ということがある。）、（Ｉｂ）極性基を有しないノルボルネン系単量体とα－オレフィンとを付加重合して得られるノルボルネン系付加重合体（以下、「ノルボルネン系付加重合体（Ｉｂ）」が挙げられる。

なかでも、成形体の光安定性の観点から、ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）であるのがより好ましい。

[0013] （Ｉａ）ノルボルネン系開環重合体水素化物（１ａ）

ノルボルネン系開環重合体水素化物（１ａ）は、極性基を有しないノルボルネン系単量体を開環重合させた後、得られた開環重合体を水素化して得られる重合体である。

[0014] 〈極性基を有しないノルボルネン系単量体〉

極性基を有しないノルボルネン系単量体としては、ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン（慣用名：ノルボルネン）、５ーエチリデンービシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーエン（慣用名：エチリデンノルボルネン）及びその誘導体（環に置換基を有するもの）、等の２環式単量体；トリシクロ［４．３．$0^{1,6}$．$1^{2,5}$］デカー３，７ージエン（慣用名ジシクロペンタジエン）及びその誘導体、等の３環式単量体；７，８ーベンゾトリシクロ［４．３．０．$1^{2,5}$］デカー３ーエン（慣用名メタノテトラヒドロフルオレン：１，４ーメタノー１，４，４ａ，９ａーテトラヒドロフルオレンともいう）及びその誘導体、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカー３ーエン（慣用名：テトラシクロドデセン）、８ーエチリデンテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ー３ードデセン及びその誘導体、等の４環式単量体；等が挙げられる。

置換基としては、アルキル基、アルキレン基、ビニル基、アルキリデン基等のヘテロ原子のない炭化水素基が例示できる。極性基を有しないノルボルネン系単量体は、これらを２種以上有していてもよい。具体的には、８ーエチリデンーテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカー３ーエン等が挙げられる。

［0015］ これらの極性基を有しないノルボルネン系単量体は、それぞれ単独であるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

なかでも、耐熱性の面から、全単量体中に含まれる２環式単量体の量は、好ましくは０～３０重量％、より好ましくは０～１５重量％であり、全体量体に含まれる３環及び４環式単量体の合計量は、好ましくは７０～１００重量％、より好ましくは８５～１００重量％である。特に耐熱性が要求される分野においては、４環式単量体の量は、好ましくは４０～１００重量％である。

［0016］〈開環重合〉

極性基を有しないノルボルネン系単量体の開環重合は、メタセシス重合触媒を用いる公知の重合方法に従って行うことができる。

メタセシス重合触媒としては、特に限定はなく公知のものが用いられる。具体的には、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金等から選ばれる金属の、ハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系；チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒系；あるいは、特開平７－１７９５７５号、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９８６年，１０８，ｐ．７３３、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９９３年，１１５，ｐ．９８５８、及びＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１９９６年，１１８，ｐ．１００等に開示されている公知のシュロック型やグラッブス型のリビング開環メタセシス触媒等を用いることができる。

これらの触媒は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。触媒の使用量は、重合条件等により適宜選択されればよいが、全単量体量に対するモル比で、通常１／１，０００，０００～１／１０、好ましくは、１／１００，０００～１／１００である。

[0017] 極性基を有しないノルボルネン系単量体の開環重合の際には、反応系に極性化合物を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

用いる極性化合物としては、例えば、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸等が挙げられる。

含窒素化合物としては、脂肪族又は芳香族第三級アミンが好ましい。具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリーｎ－ブチルアミン、ピリジン、α－ピコリン等が挙げられる。これらの極性化合物は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。その使用量は、適宜選択されるが、上記触媒中の金属との比、すなわち、極性化合物／金属の比（モル比）で、通常１～１００，０００、好ましくは５～１０，０００の範囲である。

[0018] 重合反応は、通常２－ヘキセン等のα－オレフィンに代表される分子量調整剤（極性基を有しないノルボルネン系単量体１００モルに対して、通常０．１～３モル程度）存在下、適当な溶媒中で行われる。溶媒としては、重合反応に不活性なものであれば格別な制限はないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビシクロノナン等の脂環族炭化水素；ジクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；等が挙げられる。

[0019] 開環重合する形態に格別な制限はないが、一括重合法（バッチ法）、モノマー連続添加法（モノマーを連続添加して重合を進めていく方法）等が挙げられ、特にモノマー連続添加法を用いるとよりランダムな連鎖構造を有し好ましい。

[0020] 分子量調整剤の添加方法としては、溶媒に全量の分子量調整剤を添加した後に、ノルボルネン系単量体を連続添加していく方法、ノルボルネン系単量体と分子量調整剤とを同時に連続添加していく方法等が挙げられ、特にノルボルネン系単量体と分子量調整剤とを同時に連続添加していく方法がランダムな連鎖構造を有して好ましい。

[0021] 重合温度は、通常－５０℃～＋２５０℃、好ましくは－３０℃～＋２００℃、より好ましくは－２０℃～＋１５０℃の範囲である。重合圧力は、通常０～５０ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは０～２０ｋｇ／ｃｍ^{2}の範囲である。重合時間は、重合条件により適宜選択されるが、通常３０分から２０時間、好ましくは１～１０時間の範囲である。

[0022] 得られる極性基を有しないノルボルネン系開環重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、通常、５，０００～１００，０００、好ましくは６，０００～７０，０００であり、より好ましくは７，０００～６０，０００である。重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常、１０，０００～３５０，０００、好ましくは１２，０００～２４５，０００、より好ましくは１４，０００～２１０，００

０である。分子量は、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定され、標準ポリイソプレン換算値として表す。分子量が、これらの範囲にあるとき機械的強度と成形性とのバランスに優れる。分子量の分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に限定されないが、好ましくは１～５、より好ましくは１～４の範囲である。

[0023] 〈水素化触媒及び水素化方法〉

前記極性基を有しないノルボルネン系開環重合体中の炭素一炭素の二重結合を、常法に従って、水素化触媒の存在下に極性基を有しないノルボルネン系開環共重合体を水素と接触させ水素化することによって極性基を有しないノルボルネン系開環重合体水素化物を得ることができる。

水素化触媒としては、公知の水素化触媒、例えば、特開昭５８－４３４１２号公報、特開昭６０－２６０２４号公報、特開昭６４－２４８２６号公報、特開平１－１３８２５７号公報、特開平７－４１５５０号公報等に記載されているものを使用することができる。

触媒は均一系でも不均一系でもよい。均一系触媒は、水素化反応液中で分散しやすいので添加量が少なくてよく、また、高温高圧にしなくとも活性を有するので重合体の分解やゲル化が起こらず、低コスト性及び品質安定性等に優る。不均一系触媒は、高温高圧下に高活性となり、短時間で水素化でき、さらに除去が容易である等、生産効率の面で優る。

[0024] 均一系触媒としては、例えば、ウィルキンソン錯体、すなわち、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（Ｉ）；遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、具体的には、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／ｎ－ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／ｓｅｃ－ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

[0025] 不均一系触媒としては、例えば、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｒｕ、Ｒｈ等の水素化触媒金属を担体に担持させたものが挙げられる。特に、不純物等の混入が

少ないほど好ましい場合は、担体として、アルミナや珪藻土等の吸着剤を用いることが好ましい。

[0026] 水素化反応は、通常、有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、触媒に不活性なものであれば格別な限定はないが、生成する水素化物の溶解性に優れていることから、通常は炭化水素系溶媒が用いられる。炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビシクロノナン等の脂環族炭化水素類；等を挙げることができ、これらの中でも、シクロヘキサノン等の低沸点の脂環族炭化水素類が好ましい。

これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素化触媒を添加して反応させればよい。

[0027] 水素化反応は、常法に従って行えばよい。

水素化触媒の種類や反応温度によって水素化率は変わり、極性基を有しないノルボルネン系単量体が芳香族環を有する場合、芳香族環の残存率も変化させることがでる。上記の水素化触媒を用いた場合、芳香族環の不飽和結合をある程度以上残存させるためには、反応温度を低くしたり、水素圧力を下げたり、反応時間を短くする等の制御を行えばよい。

[0028] 水素化反応終了後、触媒は、遠心、ろ過等の常法にしたがって除去することができる。

必要に応じて、水やアルコール等の触媒不活性化剤を利用したり、活性白土やアルミナ等の吸着剤を添加したりしてもよい。医療用器材等、残留した遷移金属が溶出するのが好ましくない用途では、実質的に遷移金属が残留しないようにする。そのような重合体水素化物を得るためには、特開平５－３１７４１１号公報等で開示されているような、特定の細孔容積と比表面積を持ったアルミナ類等の吸着剤を用いたり、重合体溶液を酸性水と純水で洗浄したりすることが好ましい。

遠心方法やろ過方法は、用いた触媒が除去できる条件であれば、特に限定されない。ろ過による除去は、簡便かつ効率的であるので好ましい。ろ過する場合、加圧ろ過しても、吸引ろ過してもよく、また、効率の点から、珪藻土、パーライト等のろ過助剤を用いることが好ましい。

[0029] 得られるノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）が、芳香族環を有する繰り返し単位を有する場合には、主鎖構造中の炭素－炭素二重結合の水素化反応において、側鎖の芳香環族構造を残存させることもできるが、完全に水素化しても構わない。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析により、主鎖構造中の炭素－炭素二重結合は、芳香族環構造中の不飽和結合と区別して認識することができる。

[0030] ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）の数平均分子量は、通常５，０００～１００，０００、好ましくは６，０００～７０，０００であり、より好ましくは７，０００～６０，０００である。重量平均分子量は、通常１０，０００～３５０，０００、好ましくは１２，０００～２４５，０００、より好ましくは１４，０００～２１０，０００である。分子量は、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定され、標準ポリイソプレン換算値として表す。分子量が、これらの範囲にあるとき溶液安定性、機械的強度と成形性とのバランスに優れる。分子量の分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に限定されないが、好ましくは１～５、より好ましくは１～４の範囲である。

[0031] ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は、通常１００～２００℃、好ましくは１１５～１８０℃、より好ましくは１３０～１６０℃である。Ｔｇが低いと耐熱性が低く使用環境が制限される恐れがあり、Ｔｇが高いと流動性が低下し成形性が悪化する恐れがある。

ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）のガラス転移温度は、示差走査熱量分析計を用いてＪＩＳ　Ｋ　７１２１に基づいて測定することができる。

[0032] ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）は、重合体中の主鎖二重結合

の水素化率は、通常８０％以上、好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上、さらに好ましくは９９％以上、特に好ましくは９９．９％以上である。水素化率が高いと、耐熱性及び防湿性に優れ、成形する際に樹脂焼けが起こり難く、特にレンズを成形する際には、光線透過率の低下を抑制することができる点で、好ましい。

ノルボルネン系開環重合体水素化物（Ｉａ）の水素化率は、溶媒に重クロロホルムを用い、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定して求めることができる。

[0033] （Ｉｂ）ノルボルネン系付加重合体

〈α－オレフィン〉

上述した、極性基を有しないノルボルネン系単量体と付加重合するα－オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、４－エチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン等の炭素数２～２０のα－オレフィンが挙げられる。

[0034] 〈付加重合方法〉

極性基を有しないノルボルネン系単量体とα－オレフィンとを付加重合する方法としては、例えば特開平０５-３１０８４５号公報に記載されているように、炭化水素溶媒中で、（ｉ）可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒系又は（ｉｉ）周期律表第ＩＶＢ族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とから形成される触媒系の存在下でエチレンと、芳香族含有ノルボルネン誘導体とを共重合させることによって製造することができる。

[0035] 炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素及びそのハロゲン誘導体、シクロヘ

キサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素及びそのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びクロロベンゼン等のハロゲン誘導体等が用いられる。これら溶媒は混合して用いてもよい。

[0036] 付加重合は、バッチ法、連続法いずれにおいても実施することができる。この際用いられる触媒の濃度は以下のとおりである。触媒（ｉ）が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物は、重合容積１リットル当たり、通常、０．０１～５ｍｍｏｌ、好ましくは０．０５～３ｍｍｏｌの量で、また、有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比（Ａｌ／Ｖ）で、２以上、好ましくは２～５０、さらに好ましくは３～２０の量で供給される。また可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物（共重合が連続法で実施される場合には）の濃度の１０倍以下、好ましくは１～７倍、さらに好ましくは１～５倍の濃度で供給されることが望ましい。

[0037] 可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物は、通常、それぞれ液状の単量体及び／又は上述の炭化水素溶媒で希釈されて重合系に供給される。この際、該可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば５０倍以下の任意の濃度に調製して重合系内に供給されることが望ましい。

[0038] 触媒（ｉｉ）が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物は、重合容積１リットル当たり、通常約０．００００５～０．１ｍｍｏｌ、好ましくは約０．０００１～０．０５ｍｍｏｌの量で、有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子１モルに対して、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子が、通常約１～１００００ｍｏｌ、好ましくは１０～５０００ｍｏｌとなるような量で用いられる。

[0039] 上記のような触媒（ｉ）又は（ｉｉ）の存在下に行なわれる共重合反応は、通常、温度が－５０℃～＋１５０℃、好ましくは－３０℃～＋１００℃、さらに好ましくは－２０℃～＋７０℃で、圧力が０超過４．９ＭＰａ（５０

Ｋｇｆ／ｃｍ^2、ゲージ圧）以下、好ましくは０超過２．０ＭＰａ（２０Ｋｇｆ／ｃｍ^2、ゲージ圧）以下の条件下で行われる。また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、用いられる単量体の種類、触媒濃度、重合温度等の条件によっても異なるが、通常２分から５時間、好ましくは５分から３時間である。

極性基を有しないノルボルネン系単量体とα－オレフィンとは、目的とする共重合比となるよう供給量を設計する。

付加重合に際しては、水素等の分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにして極性基を有しないノルボルネン系単量体とα－オレフィンとを付加重合させると、通常極性基を有しないノルボルネン系単量体とα－オレフィンとの付加重合体を含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、付加重合体が得られる。

[0040] ノルボルネン系付加重合体（Ｉｂ）の数平均分子量は、通常５，０００～１００，０００、好ましくは６，０００～７０，０００であり、より好ましくは７，０００～６０，０００である。重量平均分子量は、通常１０，０００～３５０，０００、好ましくは１２，０００～２４５，０００、より好ましくは１４，０００～２１０，０００である。分子量は、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定され、標準ポリイソプレン換算値として表す。分子量が、これらの範囲にあるとき溶液安定性、機械的強度と成形性とのバランスに優れる。分子量の分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に限定されないが、好ましくは１～５、より好ましくは１～４の範囲である。

[0041] ノルボルネン系付加重合体（Ｉｂ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は、通常１００～２００℃、好ましくは１１０～１７０℃である。Ｔｇが低いと耐熱性が低く使用環境が制限される恐れがあり、Ｔｇが高いと流動性が低下し成形性が悪化する恐れがある。

ノルボルネン系付加重合体（Ｉｂ）のガラス転移温度は、示差走査熱量分析計を用いてＪＩＳ　Ｋ　７１２１に基づいて測定することができる。

[0042] （ａ）１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物

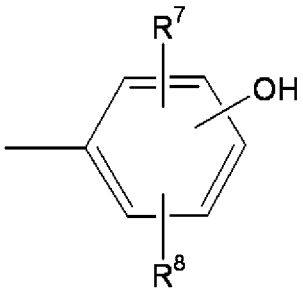
１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物（以下、「亜リン酸エステル化合物（ａ）」ということがある。）は、分子内にフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物である。

[0043] 亜リン酸エステル化合物（ａ）としては、式：（ｉ）：ＨＰ（＝Ｏ）（ＯＨ）（ＯＲ^{a}）、式（ｉｉ）：ＨＰ（＝Ｏ）（ＯＲ^{a}）（ＯＲ^{b}）、及び、式（ｉｉｉ）：Ｐ（ＯＲ^{a}）（ＯＲ^{b}）（ＯＲ^{c}）が挙げられる。

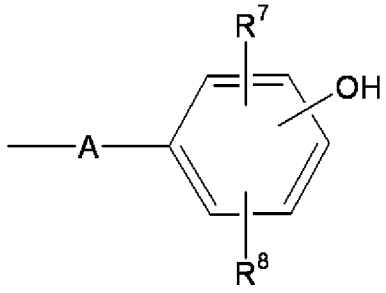
[0044] 式（ｉ）～（ｉｉｉ）中、Ｒ^{a}はフェノール構造を有する基であり、Ｒ^{b}、Ｒ^{c}は、それぞれ独立して、フェノール構造を有する基：メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数１～６のアルキル基；又は、フェニル基、２－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，４－ジメチルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基等の置換基を有していてもよいアリール基；を表す。また、ＯＲ^{b}とＯＲ^{c}は、互いに一緒になって、環を形成していてもよい。

[0045] 前記フェノール構造を有する基としては、例えば、下記式（α）、（β）で表される基が挙げられる。

[0046] [化1]



（α）



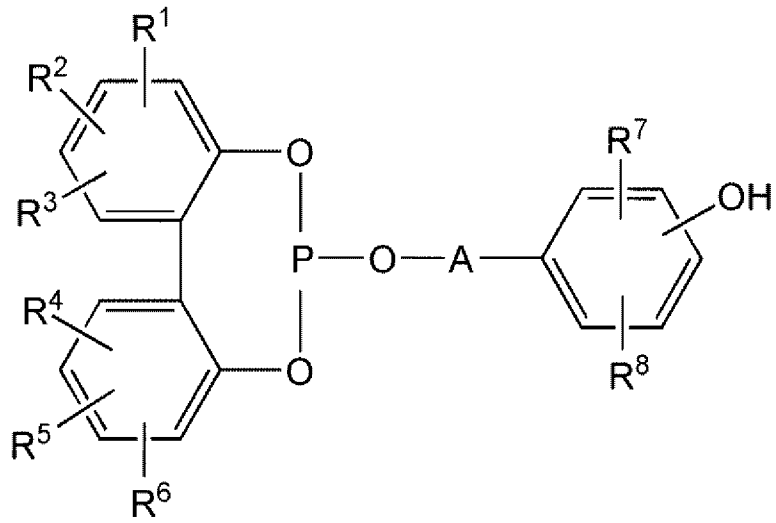
（β）

[0047] 式（α）、（β）中、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}はそれぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～８のアルキル基を表す。

また、Ａは、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数２～８のアルキレン基を表す。

[0048] これらの中でも、本発明に用いる亜リン酸エステル化合物（ａ）としては、前記式（ｉｉｉ）で表される化合物が好ましく、下記式（１）に示す化合物が特に好ましい。

[0049] [化2]



（１）

[0050] 式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[8]、Ａは前記と同じ意味を表す。

前記式（１）で表される化合物の具体例としては、６－〔３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロポキシ〕－２，４，８，１０－テトラキス－ｔ－ブチルジベンゾ〔ｄ，ｆ〕〔１．３．２〕ジオキサフォスフェピン、６－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロポキシ〕－２，４，８，１０－テトラキス－ｔ－ブチルジベンゾ〔ｄ，ｆ〕〔１．３．２〕ジオキサフォスフェピン、ジエチル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ－ｎ－オクタデシル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネート、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩等が挙げられる。

[0051] 亜リン酸エステル化合物（ａ）の使用量は、ノルボルネン系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、０．０５～０．３重量部、好ましくは０．０５～０．２５重量部である。亜リン酸エステル化合物（ａ）の使用量が多すぎても

少なすぎても、耐短波長レーザ性が低下する。

[0052] （ｂ）ヒンダードアミン化合物

本発明に用いるヒンダードアミン化合物（以下、「ヒンダードアミン化合物（ｂ）」ということがある。）としては、ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）が好ましい。ヒンダードアミン系光安定剤は、窒素原子の結合態様に着目して、ＮＨ型（Ｈ＝水素原子）、ＮＭｅ型（Ｍｅ＝メチル基）、及びＮＲ型（Ｒ＝メチル基以外の有機基）に分類することができる。本発明では、これらの何れのタイプのものも使用することができる。

ヒンダードアミン化合物は、亜リン酸エステル構造を有しない限り、ヒンダードフェノール構造を有していてもよい。

[0053] ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（Ｎ－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（Ｎ－ベンジルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（Ｎ－シクロヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－Ｎ，Ｎ’－ジホルミル－アルキレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－Ｎ，Ｎ’－ビスアルキレン脂肪酸アミド、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ブチルマロネート、ビス（１－アクロイル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）２，２－ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ブチルマロネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）サクシネート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート、４－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ］－１－［２－（３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ）エ

チル］－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、２－メチル－２－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）プロピオンアミド、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノール及び１－トリデカノールとの混合エステル化物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール及び１－トリデカノールとの混合エステル化物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノール及び３，９－ビス（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５・５］ウンデカンとの混合エステル化物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール及び３，９－ビス（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５・５］ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ［（６－モルホリノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル）〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕］、ポリ［〔６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル〕〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ〕］、ジブチルアミン・１，３，５－トリアジン・Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ヘキサメチレンジアミン・Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブチルアミン縮重合物等が挙げられる。これらのヒンダード

アミン系光安定剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0054] これらの中でも、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－Ｎ，Ｎ’－ジホルミル－ヘキサメチレンジアミン等の分子量１，０００以下のヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

[0055] ヒンダードアミン化合物（ｂ）の使用量は、ノルボルネン系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、０．０５～１．０重量部、好ましくは０．１～０．５重量部である。

[0056] （ｃ）亜リン酸エステル化合物（ａ）以外のヒンダードフェノール化合物

本発明に用いる、亜リン酸エステル化合物（ａ）以外のヒンダードフェノール化合物（以下、「ヒンダードフェノール化合物（ｃ）」ということがある。）は、一般的には、ベンゼン環に、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基等のかさ高い基を置換基として有する（好ましくはかさ高い基を複数個有する）フェノール化合物である。ヒンダードフェノール化合物（ｃ）としては、ヒンダードアミン構造を有しない以下の（ｃ１）、（ｃ２）の２種の化合物が挙げられる。

[0057] （ｃ１）亜リン酸エステル構造を有さず、１つのフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物

具体例としては、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、イソオクチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェノール、２，４－ジオクチルチオメチル－６－メチルフェノール等が挙げられる。

[0058] （ｃ２）２以上のフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物

具体例としては、ペンタエリスリチル・テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、２，２’－チオビス（６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス［４－メチル－６－（α－メチルシクロヘキシル）フェノール］、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－シクロヘキシルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（６－ｔ－ブチル－２－メチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン、１，１，３－トリス（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン、エチレングリコールビス［３，３－ビス－３’－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）ブチレート］、２－ｔ－ブチル－６－（３’－ｔ－ブチル－５’－メチル－２’－ヒドロキシベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，４－ジ－ｔ－ペンチル－６－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ペンチルフェニル）エチル］フェニルアクリレート、２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－フェノキシ）－１，３，５－トリアジン、１，３，５－トリス（４－ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）イソシアヌレート、ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、トリス［２－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシシンナモイルオキシ）エチル］イソシアヌレート、ネオペンタンテトライルテトラキス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシシンナメート）、チオジエチレンビス（３，５－ジ－

ｔ－ブチル－４－ヒドロキシシンナメート）、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、３，６－ジオキサオクタメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシシンナメート）、ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシシンナメート）、トリエチレングリコールビス（５－ｔ－チル－４－ヒドロキシ－３－メチルシンナメート）、３，９－ビス［２－（３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ）－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５・５］ウンデカン、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオニル］ヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ビス［３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオニル］ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

これらは、１種単独で、或いは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0059] ヒンダードフェノール化合物（ｃ）の使用量（複数種類ある場合はその合計量）は、ノルボルネン系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、０．０５重量部以下である。０．０５重量部以下の使用であれば、耐短波長レーザ性に対する実質的な影響は出ないが、それより多い使用では悪影響が出るおそれがあり、０．１重量部以上の使用で、耐短波長レーザ性が顕著に低下する。

[0060] （ｅ）配合剤

本発明の樹脂組成物には、所期の目的を損なわない範囲内で、上記ノルボルネン系重合体（Ｉ）以外の高分子材料、その他の各種添加剤、ゴム質重合体、その他の熱可塑性樹脂、離型剤等等の配合剤を配合することができる。

[0061] （ｅ１）ゴム質重合体

ゴム質重合体としては、例えば、エチレン－α－オレフィン共重合体ゴム；エチレン－α－オレフィン－ポリエン共重合体ゴム；エチレン－メチルメタクリレート、エチレン－ブチルアクリレート等のエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン－酢酸ビニル等のエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキ

シル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン－ブタジエン又はスチレン－イソプレンのランダム共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、ブタジエン－イソプレン共重合体、ブタジエン－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン－（メタ）アクリル酸アルキルエステル－アクリロニトリル共重合体、ブタジエン－（メタ）アクリル酸アルキルエステル－アクリロニトリル－スチレン共重合体等のジエン系ゴム；ブチレン－イソプレスチレン－ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン－ブタジエンブロック共重合体、スチレン－イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン－イソプレンブロック共重合体等の芳香族ビニル－共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン－プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン－プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂等を挙げることができる。

これらの熱可塑性エラストマーのうち、水素化スチレン－ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン－イソプレンブロック共重合体等が好ましく、具体的には、特開平２－１３３，４０６号公報、特開平２－３０５８１４号公報、特開平３－７２５１２号公報、特開平３－７４４０９号公報等に記載されているものを挙げることができる。

[0062] （ｅ２）その他の熱可塑性樹脂

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－エチルアクリレート共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の異種の熱可塑性樹脂、及び前記のノルボルネン系重合体以外のノルボルネン系重合体等が挙げられる。

[0063] これらのその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。その他の熱可塑性樹脂の配合割合は、ノルボルネン系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、通常０．１～１００重量部、好ましくは０．５～７０重量部、より好ましくは１～５０重量部の範囲である。

[0064] （ｅ３）離型剤

離型剤としては、例えば、炭化水素系離型剤、脂肪酸系離型剤、アルコール系離型剤、脂肪族エステル系離型剤、脂肪酸アマイド系離型剤、脂肪酸金属石ケン系離型剤、シリコーン系離型剤等が挙げられる。

より具体的には、パラフィン類、ナフテン類、芳香族類、低分子ポリエチレンワックス、低分子ポリプロピレンワックス、低分子ポリスチレンワックス又はそれらの酸化物やカルボン酸、水酸基、エステル基等の変性物等の炭化水素系離型剤；ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、ヒドロキシステアリン酸、エルカ酸、オレイン酸、ヤシ脂肪酸、フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、ヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸、ヒドロキシエイコサン酸、ヒドロキシドコサン酸、ヒドロキシヘキサコサン酸、ヒドロキシトリアコンタン酸等の脂肪酸系離型剤；グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、エチレングリコール、ステアリルアルコール、１，６，７－トリヒドロキシ－２，２－ジ（ヒドロキシメチル）－４－オキソヘプタン、ソルビタン、ソルビトール、ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、２－メチル－１，６，７－トリヒドロキシ－２－ヒドロキシメチル－４－オキソヘプタン、１，５，６－トリヒドロキシ－３－オキソヘキサン、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、デシルテトラデカノール、ヘキサコサノール、トリアコンタノール、１，２－ヘキサデカンジオール、２，３－ヘプタデカンジオール、１，３－オクタデカンジオール、１，２－デ

シルテトラデカンジオール等のアルコール系離型剤；グリセリンステアレート、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、１２－ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、１２－ヒドロキシステアリン酸ステアリルアルコール、ペンタエリスリトール－テトラ－１２－ヒドロキシステアレート、エチレングリコール－ジ－１２－ヒドロキシステアレート、プロピレングリコール－ジ－１２－ヒドロキシステアレート等、前記脂肪酸とアルコール系化合物の縮合体である脂肪族エステル系離型剤；ステアリン酸アマイド、エチレンビスステアリン酸アマイド、エチレンビスオレイン酸アマイド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アマイド、Ｎ－ステアリルステアリン酸アマイド、Ｎ－オレイルステアリン酸アマイド、エチレンビスカプリル酸アマイド、エチレンビスカプリン酸アマイド、エチレンビスラウリン酸アマイド、エチレンビスイソステアリン酸アマイド、ｍ－キシリレンビスステアリン酸アマイド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アマイド、ジオレイルアジピン酸アマイド、ジオレイルセバシン酸アマイド、ステアロイドエチルステアレート〔$C_{17}H_{35}CONH(CH_2)_2OCOC_{17}H_{35}$〕等、前記脂肪酸とアンモニア又はエチレンジアミン等との縮合体である脂肪酸アマイド系離型剤；ステアリン酸カルシウム等、金属と前記脂肪酸との金属塩である脂肪酸金属石ケン系離型剤；シリコーン系離型剤；等が挙げられる。

[0065] これらの離型剤の中でも、揮発性が低い点で、パラフィンワックス；ステアリルステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、１２－ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、グリセリントリステアレート等の脂肪酸エステル系離型剤；Ｎ－ステアリルステアリン酸アマイド、Ｎ－オレイルステアリン酸アマイド、エチレンビスステアリン酸アマイド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アマイド、エチレンビスオレイン酸アマイド等の脂肪酸アマイド系離型剤；が好ましい。

離型剤の配合割合は、ノルボルネン系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、通常０．１～１０重量部、好ましくは０．２～５重量部、より好ましくは０．３～２重量部の範囲である。

[0066] （ｅ４）その他の各種添加剤

必要に応じて配合される添加剤としては、適用する用途分野で一般的に使用されているものであれば特に制限なく用いることができる。このような添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、結晶核剤、塩酸吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料、有機又は無機の充填剤、スリップ剤、防曇剤、天然油、合成油、難燃剤、難燃助剤、相溶化剤、架橋剤、架橋助剤、可塑剤、充填剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、着色剤、シリコーンオイル、発泡剤、界面活性剤、蛍光増白剤等が挙げられる。

[0067] （ｆ）樹脂組成物の調製

本発明の樹脂組成物は、上記ノルボルネン系重合体（Ｉ）、所定量の、亜リン酸エステル化合物（ａ）、ヒンダードアミン化合物（ｂ）、及び、ヒンダードフェノール化合物（ｃ）を混練することにより調製することができる。

[0068] 前記配合剤を添加する場合、その添加方法としては、これらの配合成分がノルボルネン系重合体中で十分に分散する方法であれば格別な限定はなく、例えば、重合中の任意の過程で添加するか、あるいは溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

ゴム質重合体を配合剤とする場合には、例えば二軸混練機等でノルボルネン系重合体を溶融状態で混練する方法、適当な溶剤に溶解して分散混合した後に、溶媒を凝固法、キャスト法、又は直接乾燥法により溶剤を除去する方法等がある。

[0069] 混練するために、例えば単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダールーダー等の溶融混練機を用いることができる。混練温度は、好ましくは２００～４００℃、さらに好ましくは２４０～３５０℃である。また、混練するに際しては、各成分を一括して混練しても

数回に分けて添加しながら混練してもよい。

[0070] 本発明の樹脂組成物の用途は特に限定されるものではないが、ピックアップレンズ、レーザビーム用ｆθレンズ等のレンズ類；光学式ビデオディスク、光ディスク類等の光学フィルム；等の強力なレーザ光が照射されるような光学材料に好適である。

[0071] ２）樹脂成形体

本発明の樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物を成形して得られる成形体である。本発明の樹脂組成物は、光学材料に好適であることから、本発明の樹脂成形体は、光学部品であるのが好ましい。

本発明の樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物を加熱溶融成形することにより好適に製造することができる。成形方法としては、例えば、射出成形法、押出成形法、プレス成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等の通常の成形方法を用いることができる。

光学レンズ等の立体形状の光学部品を製造するには、射出成形法を採用することが好ましい。

[0072] 成形された樹脂成形体の表面には、無機化合物、シランカップリング剤等の有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂等からなるハードコート層を形成することができる。ハードコート層の形成手段としては、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の公知の方法が挙げられる。これによって、成形体の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性及び耐水性等を向上させることができる。

[0073] 光学部品としては、例えば、ピックアップレンズ、コリメータレンズ、センサーレンズ、回折格子、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザビーム用ｆθレンズ等のレンズ類；光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスク等の光ディスク類；ＯＨＰフィルム等の光学フィルム等の光学材料；フォトインタラプター、フォトカプラー、ＬＥＤランプ等の光半導体封止材；液晶表示装置用の位相差板、光拡散

板、導光板、偏光板保護膜、集光シート等の各種光学部材；等が挙げられる。

[0074] なかでも、光学部品は、ピックアップレンズ、コリメータレンズ、センサーレンズ、レーザビーム用ｆθレンズ等のレンズ類として、波長３９０～４３０ｎｍの短波長レーザを用いる装置に使用するのに適している。光学部品の形状は、球状、棒状、板状、ファイバー状、筒状、その他の立体形状等任意である。

実施例

[0075] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。以下において、部又は％は、特に断りが無い限り重量基準であり、圧力はゲージ圧力である。

[0076] なお、各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

（１）分子量

水素化物（Ｉ）及び重合体（ＩＩ）の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布（ＭＷＤ）は、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による、標準ポリイソプレン換算値として以下の装置を用い、以下の条件にて測定した。標準ポリイソプレンとしては、東ソー社製、標準ポリイソプレン、Ｍｗ＝６０２，１，３９０，３，９２０，８，０５０，１３，８００，２２，７００，５８，８００，７１，３００，１０９，０００，２８０，０００の計１０点を用いた。

〈測定装置：東ソー社製　ＨＬＣ８１２０ＧＰＣ〉

・カラム：東ソー社製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ５０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＸＬ及びＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＸＬを３本直列に繋いたものを用いた。

・流速：１．０ｍｌ／分

・サンプル注入量：１００μｍｌ

・カラム温度：４０℃

[0077] （２）水素化率

主鎖及び環状炭化水素構造の水素化率は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定し算出した。

[0078] （３）ガラス転移温度（Ｔｇ）

Ｔｇは示差走査熱量分析計を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１に基づいて測定した。

[0079] 〔製造例１〕

窒素雰囲気下に、脱水したトルエン６９０部に、テトラシクロ（９．２．１．$0^{2,10}$．$0^{3,8}$）テトラデカー３，５，７，１２－テトラエン２１０部、テトラシクロ［４．４．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$．０］ドデカー３－エン７５部、ビシクロ［２．２．１］ヘプトー２－エン１５部、１－ヘキセン１．１部、塩化タングステンの０．３重量％トルエン溶液１１部及びトリイソブチルアルミニウム０．５部を加え、６０℃、常圧にて１時間重合させた。得られた重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は１４，０００、重量平均分子量（Ｍｗ）は２４，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７であった。なお、重合体のＭｗ及びＭｎはテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）により測定した。

[0080] この重合反応溶液２４０部にアルミナ担持ニッケル触媒（触媒１部中にニッケル０．７０部及び酸化ニッケル０．２部含有、細孔容積０．８ｃｍ^{3}／ｇ、比表面積３００ｃｍ^{2}／ｃｍ）４部を加え、オートクレーブ中で１９０℃、４５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で５時間水素化反応させた。濾過によって触媒を除去した水素化反応溶液をアセトン２５０部とイソプロパノール２５０部との混合溶液に、攪拌しながら注いで、水素化物を沈澱させ、濾別して回収した。回収した水素化物をさらにアセトン２００部で洗浄し、次いで１ｍｍＨｇ以下に減圧した１００℃の真空乾燥器で２４時間乾燥させた。得られた水素化物（以下、「水素化物（Ｉａ１）」という）の収率は９９％であった。重合体主鎖の二重結合の水素化率は９９．９％以上、芳香環構造の水素化率は９９．

８％であった。

水素化物（Ｉａ１）の数平均分子量（Ｍｎ）は１６，５００、重量平均分子量（Ｍｗ）は２８，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７で、ガラス転移温度（Ｔｇ）は１４５℃であった。

[0081]〔製造例２〕

窒素雰囲気下に、脱水したトルエン６９０部に、テトラシクロ（９．２．１．$O^{2,10}$．$O^{3,8}$）テトラデカー３，５，７，１２－テトラエン３００部、１－ヘキセン１．１部、塩化タングステンの０．３重量％トルエン溶液１１部及びテトラブチルスズ０．６部を加え、６０℃、常圧にて１時間重合させた。得られた重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は１８，５００、重量平均分子量（Ｍｗ）は３７，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．０であった。なお、重合体のＭｗ及びＭｎはＴＨＦを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）により測定した。

[0082] この重合反応溶液２４０部にアルミナ担持ニッケル触媒（触媒１部中にニッケル０．７０部及び酸化ニッケル０．２部含有、細孔容積０．８ｃｍ３／ｇ、比表面積３００ｃｍ^2／ｃｍ）６部とイソプロピルアルコール５部とを加え、オートクレーブ中で２３０℃、４５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で５時間水素化反応させた。濾過によって触媒を除去した水素化反応溶液をアセトン２５０部とイソプロパノール２５０部との混合溶液に、攪拌しながら注いで、水素化物を沈澱させ、濾別して回収した。回収した水素化物をさらにアセトン２００部で洗浄し、次いで１ｍｍＨｇ以下に減圧した１００℃の真空乾燥器で２４時間乾燥させた。

得られた水素化物（以下、「水素化物（Ｉａ２）」という）の収率は９９％であった。重合体主鎖の二重結合の水素化率は９９．９％以上、芳香環構造の水素化率は９９．８％であった。

水素化物（Ｉａ２）の数平均分子量（Ｍｎ）は２４，０００、重量平均分子量（Ｍｗ）は４４，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．８で、ガラス転移温度（Ｔｇ）は１４０℃であった。

[0083] 〔製造例３〕

乾燥し、窒素置換した重合反応器に、テトラシクロ（９．２．１．$O^{2,10}$．$O^{3,8}$）テトラデカー３，５，７，１２－テトラエン９４モル％、１，５－シクロオクタジエン（以下、１，５－ＣＯＤと略記）６モル％からなる単量体混合物７部（重合に使用するモノマー全量に対して１％）、脱水したトルエン１５００部、分子量調節剤として１－ヘキセン３．８部、ジイソプロピルエーテル１．３部、イソブチルアルコール０．３３部、トリイソブチルアルミニウム０．８４部及び六塩化タングステン０．６６％シクロヘキサン溶液３５部を入れ、５０℃で１０分間攪拌した。次いで、反応系を５０℃に保持し、攪拌しながら、前記重合反応器中に前記単量体混合物６９３部と六塩化タングステン０．６６％シクロヘキサン溶液５２部を１５０分かけて連続的に滴下し、さらに滴下終了後３０分間攪拌した後にイソプロピルアルコール１．０部を添加して重合反応を停止させた。ガスクロマトグラフィーによって重合反応溶液を測定したしたところ、モノマーのポリマーへの転化率は１００％であった。

[0084] 次いで、上記開環共重合体を含有する重合反応溶液３００部を攪拌器付きオートクレーブに移し、シクロヘキサン１００部及び珪藻土担持ニッケル触媒（製品名：Ｔ８４００ＲＬ、日揮化学社製、ニッケル担持率５８％）８．０部を加えた。オートクレーブ内を水素で置換した後、１７０℃、４．５ＭＰａの水素圧力下で８時間反応させた。水素化反応終了後、珪藻土（製品名：ラヂオライト（登録商標）＃５００、昭和化学工業社製）をろ過床として、加圧ろ過器（フンダフィルター、ＩＨＩ社製）を使用し、圧力０．２５ＭＰａで加圧ろ過して、無色透明な開環共重合体水素化物の溶液を得た。この開環共重合体水素化物溶液をアセトン２５０部とイソプロパノール２５０部との混合溶液に、攪拌しながら注いで、開環共重合体水素化物を沈澱させ、濾別して回収した。回収した水素化物をさらにアセトン２００部で洗浄し、次いで１ｍｍＨｇ以下に減圧した１００℃の真空乾燥器で２４時間乾燥させ、水素化物（以下、「水素化物（Ｉａ３）」という）を得た。収率は９９％

であった。重合体主鎖の二重結合の水素化率は９９．９％以上、芳香環構造の水素化率は９９．８％であった。

水素化物（Ｉａ３）の数平均分子量（Ｍｎ）は１０，５００、重量平均分子量（Ｍｗ）は３４，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は３．２で、ガラス転移温度（Ｔｇ）は１３５℃であった。

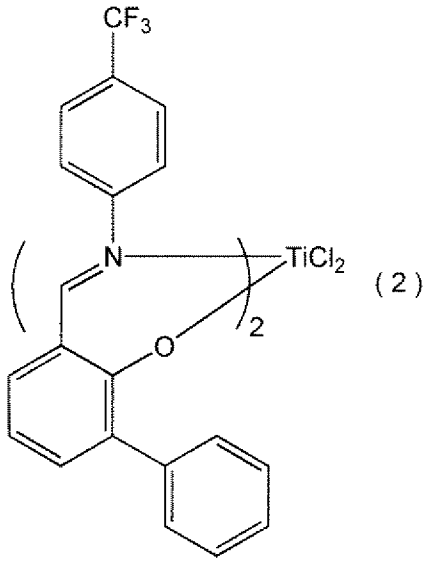
[0085] 〔製造例４〕

窒素置換した内容積５００ｍｌのガラス製オートクレーブにシクロヘキサン２３５ｍｌを装入し、液相及び気相を５０リットル／ｈｒの流量のエチレンで飽和させた。その後、このオートクレーブに２ｍｌのテトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカー３ーエン（以下、「ＴＣＤ」と略記する。）、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）をアルミニウム原子換算で１．２５ｍｍｏｌ、引き続き、下記式（２）に示す構造のジアルコキシジクロロチタン触媒を０．００１ｍｍｏｌ加え重合を開始した。エチレンガス雰囲気下２５℃常圧で１０分間反応させた後、少量のイソブチルアルコールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を５ｍｌの濃塩酸を加えたアセトン／メタノール（それぞれ５００ｍｌ）混合溶媒に投入してポリマーを全量析出後、攪拌後グラスフィルターで濾過した。ポリマーを１３０℃、１０時間で減圧乾燥した後、エチレン／ＴＣＤ共重合体を得た。

エチレン／ＴＣＤ共重合体（以下、「重合体（Ｉｂ１）」という）の重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を測定したところ、Ｍｗ＝６５，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．１５であった。また、ガラス転移温度は１３２℃であった。

[0086]

[化3]



(2)

[0087] [製造例５]

乾燥窒素で置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン７６部及びイソプレン４部を密封し、攪拌して、混合モノマーを調製した。次に、乾燥窒素で置換した電磁撹拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン３２０部、混合モノマー４部、及びジブチルエーテル０．１部を仕込み、これらを５０℃で撹拌しているところに、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１５％）０．１８部を添加して重合を開始した。

反応開始から０．５時間経過した時点（転化率９６％）で、重合反応溶液に混合モノマー７６部を１時間かけて連続的に添加し、重合反応を継続させた。混合モノマー添加の終了時（転化率９５％）からさらに０．５時間経過した時点で、イソプロピルアルコール０．１部を添加して重合反応を停止させた。このようにして、重合体を得た。

この重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１５０，０００であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１２であった。

[0088] 次いで、該重合体を含む反応溶液４００質量部に、安定化ニッケル水素化触媒（６５％ニッケル担持－アルミナ担体）８部を添加し、それをステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内部を水素ガスで置換し

、オートクレーブ内の圧力を４．５ＭＰａに保つように水素を供給し、１６０℃で６時間水素化反応を行った。次いで、ラジオライト＃８００を濾過床とする加圧濾過器（製品名：フンダフィルター、ＩＨＩ社製）を用いて、圧力０．２５ＭＰａで加圧濾過して、触媒を除去した無色透明な溶液を得た。

[0089] この水素化反応溶液を、アセトン２５０部とイソプロパノール２５０部との混合溶液中に攪拌しながら注いで、水素化物を沈澱させ、次いで、濾別して回収した。回収した水素化物を、さらにアセトン２００部で洗浄した後、１ｍｍＨｇ以下に減圧した１００℃の真空乾燥器で２４時間乾燥させ、水素化物（以下、「水素化物（ＩＩ）」という）を収率９９％で得た。

水素化物（ＩＩ）は、水素添加率が９９．８％、重量平均分子量（Ｍｗ）が１００，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．２８、ガラス転移温度が１２５℃であった。

[0090] 〔実施例１〕

製造例１で得られた水素化物（Ｉａ１）１００部と、６－〔３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロポキシ〕－２，４，８，１０－テトラキス－ｔ－ブチルジベンゾ〔ｄ、ｆ〕〔１．３．２〕ジオキサフォスフェピン（以下、「亜リン酸エステル化合物（ａ１）」という。）０．１部、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－Ｎ，Ｎ’－ジホルミル－ヘキサメチレンジアミン（以下、「ヒンダードアミン化合物（ｂ１）」という。）０．３部とを２軸混練機で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物１を得た。

樹脂組成物１を用いて、以下に示す方法で成形体を作成し、光線透過率を測定し、屈折率温度依存性及び耐短波長レーザ性の試験を行った。

[0091] （光線透過率）

上記ペレットを８０℃で４時間加熱し乾燥させ、次いで射出成形装置を用いて、寸法６５ｍｍ×６５ｍｍ×厚さ３ｍｍの平板状の成形体を得た。この成形体の波長４００ｎｍ、光路長３ｍｍにおける光線透過率を、分光光度計（製品名：Ｖ－５７０、日本分光社製）を用いて測定した。

[0092]（屈折率温度依存性）

上記ペレットを８０℃で４時間加熱し乾燥させ、次いで射出成形装置を用いて、寸法９０ｍｍ×５５ｍｍ×厚さ５ｍｍの平板状の成形体を得た。得られた成形体の屈折率を自動屈折計（製品名：ＫＰＲ－２００、カルニュー光学工業社製）を用いて、波長５８７．６ｎｍの屈折率を、試料温度を１０℃から６０℃まで変化させて測定した。

１０℃から６０℃での屈折率の温度変化率をｄｎ／ｄＴとして求めた。

[0093]（耐短波長レーザ性）

上記寸法６５ｍｍ×６５ｍｍ×厚さ３ｍｍの平板状の成形体に、７０℃の環境下で、４０５±１０ｎｍ、１４００ｍＷ／ｃｍ^{2}のダイオードレーザを１０００時間照射した。レーザ照射後の成形体の光線透過率を、分光光度計（製品名「Ｖ－５７０」、日本分光社製）を用いて測定し、レーザ照射前の光線透過率からの低下量を求めた。この低下量が小さいほど耐レーザ性に優れていることを示す。

結果を表１に示す。

[0094]〔実施例２〕

実施例１において、亜リン酸エステル化合物（ａ１）の添加量を０．１部から０．１５部に変更したこと以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物２を調製した。次いで、該樹脂組成物２を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0095]〔実施例３〕

実施例１において、亜リン酸エステル化合物（ａ１）の使用割合を０．１部から０．２５部に変更したこと以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物３を調製した。次いで、該樹脂組成物３を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0096]〔実施例４〕

実施例２において、更にテトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート（以

下、「ヒンダードアミン化合物（ｂ２）」という。）を０．３部添加したこと以外は、実施例２と同様にして樹脂組成物４を調製した。次いで、該樹脂組成物４を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0097]〔実施例５〕

実施例４において、更にペンタエリスリチルーテトラキス［３－（３，５－ジーｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］（以下、「ヒンダードフェノール化合物（ｃ１）」という）を０．０５部添加したこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物５を調製した。次いで、該樹脂組成物５を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0098]〔実施例６〕

実施例４において、製造例２で得られた水素化物（Ｉａ２）を用いたこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物６を調製した。次いで、該樹脂組成物６を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0099]〔実施例７〕

実施例４において、製造例３で得られた水素化物（Ｉａ３）を用いたこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物７を調製した。次いで、該樹脂組成物７を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0100]〔実施例８〕

実施例４において、製造例４で得られた重合体（Ｉｂ１）を用いたこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物８を調製した。次いで、該樹脂組成物８を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0101]〔比較例１〕

実施例４において、製造例５で得られた水素化物（ＩＩ）を用いたこと以

外は、実施例４と同様にして樹脂組成物９を調製した。次いで、該樹脂組成物９を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0102] 〔比較例２〕

実施例５において、ヒンダードフェノール化合物（ｃ１）を０．０５部から０．１部に変更したこと以外は、実施例５と同様にして樹脂組成物１０を調製した。次いで、該樹脂組成物１０を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0103] 〔比較例３〕

実施例５において、ヒンダードフェノール化合物（ｃ１）を０．０５部から０．３部に変更したこと以外は、実施例５と同様にして樹脂組成物１１を調製した。次いで、該樹脂組成物１１を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0104] 〔比較例４〕

実施例４において、更にオクタデシルー３ー（３，５ージーｔーブチルー４ーヒドロキシフェニル)プロピオネート（以下、「ヒンダードフェノール化合物（ｃ２）」という）を０．３部添加したこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物１２を調製した。次いで、該樹脂組成物１２を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0105] 〔比較例５〕

実施例４において、亜リン酸エステル化合物（ａ１）の添加量を０．１５部から０．４部に変更したこと以外は、実施例４と同様にして樹脂組成物１３を調製した。次いで、該樹脂組成物１３を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行った。結果を表１に示す。

[0106] 〔比較例６〕

実施例２において、ヒンダードアミン化合物（ｂ）を添加しなかったこと以外は、実施例２と同様にして樹脂組成物１４を調製した。次いで、該樹脂組成物１４を用いて、実施例１と同様にして成形体を作成し、試験等を行っ

た。結果を表１に示す。

[0107] [表1]

表 1

	樹脂組成物	ノルボルネン系重合体	ガラス転移温度 [℃]	亜リン酸エステル化合物	ヒンダードアミン化合物		ヒンダードフェノール化合物		屈折率温度依存性	光線透過率	耐短波長レーザ性
				a1	b1	b2	c1	c2	$\times 10^{-5}$	[%]	[%]
実施例1	1	Ia1	145	0.10	0.3	−	−	−	10	90.0	−2.6
実施例2	2	Ia1	145	0.15	0.3	−	−	−	10	89.9	−2.6
実施例3	3	Ia1	145	0.25	0.3	−	−	−	10	89.7	−2.8
実施例4	4	Ia1	145	0.15	0.3	0.3	−	−	10	89.7	−1.9
実施例5	5	Ia1	145	0.15	0.3	0.3	0.05	−	10	89.7	−2.5
実施例6	6	Ia2	140	0.15	0.3	0.3	−	−	10	89.6	−2.0
実施例7	7	Ia3	135	0.15	0.3	0.3	−	−	10	89.7	−2.2
実施例8	8	Ib1	132	0.15	0.3	0.3	−	−	10	82.3	−2.2
比較例1	9	II	125	0.15	0.3	0.3	−	−	12	90.7	−1.5
比較例2	10	Ia1	145	0.15	0.3	0.3	0.1	−	10	89.8	−3.3
比較例3	11	Ia1	145	0.15	0.3	0.3	0.3	−	10	89.6	−4.2
比較例4	12	Ia1	145	0.15	0.3	0.3	−	0.3	10	89.7	−4.4
比較例5	13	Ia1	145	0.40	0.3	0.3	−	−	10	89.5	−3.4
比較例6	14	Ia1	145	0.15	−	−	−	−	10	90.1	−6.7

[0108] 表１から、次のことが分かる。

特許文献２に記載されているような、芳香族ビニル単量体の重合体の芳香環水素化物を用いると、屈折率温度依存性が高くなる（実施例１～８と比較例１）。

極性基を有しないノルボルネン系重合体に２以上のフェノール性水酸基を

有するヒンダードフェノール化合物を０．０５部以上添加すると、耐短波長レーザ性に劣る（比較例２、３）。

極性基を有しないノルボルネン系重合体に１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物を０．０５部以上添加すると、耐短波長レーザ性に劣る（比較例４）。

極性基を有しないノルボルネン系重合体に１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物を０．３部以上添加すると、耐レーザ性に劣る（比較例５）。

極性基を有しないノルボルネン系重合体に１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物を０．０１～０．３部添加しても、ヒンダードアミン化合物が０．０５～１．０部添加されていないと耐短波長レーザ性に劣る（比較例６）。

本発明の樹脂組成物は、屈折率温度依存性と耐短波長レーザ性のバランスに優れる（実施例１～８）。

請求の範囲

[請求項1] 極性基を有しないノルボルネン系重合体に、

（ａ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０１～０．３重量部の、１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物、及び

（ｂ）前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５～１．０重量部の、ヒンダードアミン化合物

が配合されてなり、

（ｃ）前記（ａ）の１つのフェノール構造を有する亜リン酸エステル化合物以外のヒンダードフェノール化合物の含有量が、前記ノルボンルネン系重合体１００重量部に対して０．０５重量部以下であることを特徴とする樹脂組成物。

[請求項2] 前記（ｃ）のヒンダードフェノール化合物が、リン酸エステル構造を有さず１つのフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物、又は、２以上のフェノール性水酸基を有するヒンダードフェノール化合物である請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 請求項１に記載の樹脂組成物を成形してなる樹脂成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/072378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L45/00(2006.01)i, *C08K5/00*(2006.01)i, *C08L23/02*(2006.01)i, *C08L65/00*(2006.01)i, *G02B1/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/112434 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims 1 to 11; paragraphs [0180] to [0188] & US 2009/0310471 A1 & EP 1878769 A1	1-3
X	WO 2008/047468 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims 1 to 18, 28 to 37; paragraphs [0021], [0030] to [0041], [0227] to [0238], [0460] to [0465] & US 2010/0074083 A1	1-3
P,X	JP 2011-52154 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims 1 to 15; paragraphs [0181] to [0191], [0296] to [0235] (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December, 2011 (08.12.11)	20 December, 2011 (20.12.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/072378

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: WO 2006/112434 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims 1 to 11, paragraphs [0180] to [0188]

Document 2: WO 2008/047468 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims 1 to 18, 28 to 37, paragraphs [0021], [0030] to [0041], [0227] to [0238], [0460] to [0465]

The invention in claim 1 cannot be considered to have a special technical feature, since the invention is disclosed in the documents 1 and 2.

Consequently, the inventions in claims 1-3 are not considered to be relevant to a group of inventions having a same or corresponding special technical feature.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７２３７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L45/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2006/112434 A1 (三井化学株式会社) 2006.10.26, 請求項 1-11, [0180]-[0188] & US 2009/0310471 A1 & EP 1878769 A1	1-3
X	WO 2008/047468 A1 (三井化学株式会社) 2008.04.24, 請求項 1-18, 28-37, [0021], [0030]-[0041], [0227]-[0238], [0460-0465] & US 2010/0074083 A1	1-3
P, X	JP 2011-52154 A (三井化学株式会社) 2011.03.17, 請求項 1-15, 【0181】-【0191】, 【0296】-【0235】 (ファミリーなし)	1-3

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 ２０．１２．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３５５６ 鈴木　亨 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７２３７８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：WO 2006/112434 A1（三井化学株式会社）2006.10.26，請求項1-11，[0180]-[0188]
文献２：WO 2008/047468 A1（三井化学株式会社）2008.04.24，請求項1-18，28-37，[0021]，[0030]-[0041]，[0227]-[0238]，[0460]-[0465]

請求項１に係る発明は、文献１、２に開示された発明なので、同請求項に係る発明に、特別な技術的特徴が存するものとは認められない。
したがって、請求項１－３に係る発明は、同一のまたは対応する特別な技術的特徴を有する一群の発明とは認められない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。