

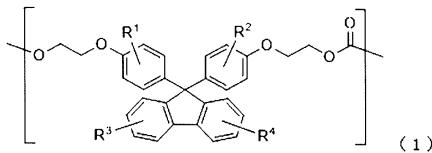
**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0141324
(43) 공개일자 2024년09월26일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 64/16 (2006.01) C08G 64/30 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C08G 64/1608 (2013.01) C08G 64/30 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7029931</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년02월10일 심사청구일자 2024년09월05일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/004638</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/181695 국제공개일자 2023년09월28일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2022-049672 2022년03월25일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 데이진 가부시키키가이샤 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고</p> <p>(72) 발명자 이시하라 요시히로 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고 데이진 가부시키키가이샤 나이</p> <p>사토 게이ске 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고 데이진 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p>
---	--

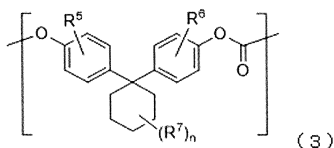
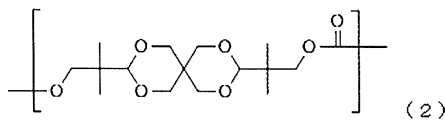
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 및 그것을 포함하는 광학 부재**(57) 요약**

본 발명은 굴절률, 아베수, 내열성, 복굴절의 전부를 만족시키는 폴리카보네이트 수지 및 그것을 포함하는 광학 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 열가소성 수지는, 식 (1), 식 (2) 및 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 포함하고, 식 (1) 로 나타내는 반복 단위가 60 mol% 이상이고, 굴절률이 1.600 초과 1.660 이하이다.



(식 (1) 중, R¹ ~ R⁴ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다)



(식 (3) 중, n 은 1 ~ 8 의 범위이고, R⁵ 및 R⁶ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R⁷ 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다)

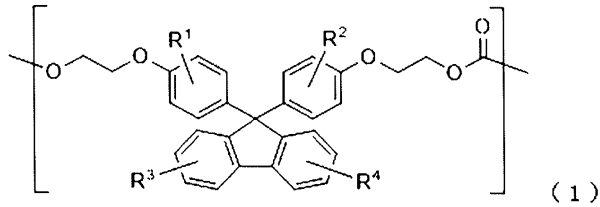
(52) CPC특허분류
G02B 1/041 (2013.01)

명세서

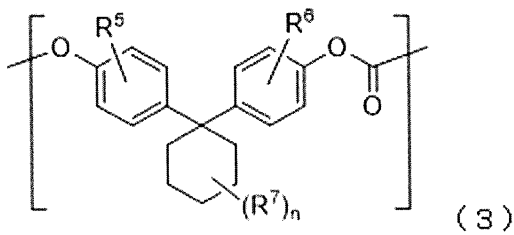
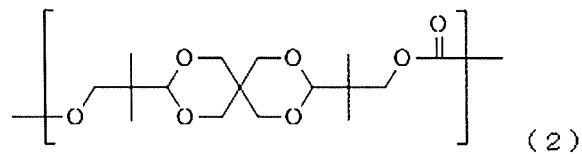
청구범위

청구항 1

식 (1), 식 (2) 및 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 포함하고, 식 (1) 로 나타내는 반복 단위가 60 mol% 이상이고, 굴절률이 1.600 초과 1.660 이하인 열가소성 수지.



(식 (1) 중, R¹ ~ R⁴ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다)



(식 (3) 중, n 은 1 ~ 8 의 범위이고, R⁵ 및 R⁶ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R⁷ 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 의 반복 단위가 60 mol% 이상 80 mol% 이하인, 열가소성 수지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 의 R¹ ~ R⁴ 가 수소 원자인, 열가소성 수지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (3) 의 반복 단위가 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀로부터 유도되는 반복 단위인, 열가소성 수지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

유리 전이 온도가 130 ~ 160 °C 인, 열가소성 수지.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
배향 복굴절의 절대값이 3.0×10^{-3} 이하인, 열가소성 수지.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
배향 복굴절의 절대값이 1.0×10^{-3} 이하인, 열가소성 수지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
아베수가 24.0 ~ 29.0 인, 열가소성 수지.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지를 포함하는, 광학 부재.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
광학 렌즈인 광학 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 열가소성 수지, 및 그것에 의해 형성되는 광학 부재, 특히 광학 렌즈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명은, 열가소성 수지 및 그것을 포함하는 광학 부재에 관한 것이다.

[0003] 스마트폰 등의 기기에서 사용되는 플라스틱제 활상 렌즈에는, 저복굴절화 및 수차 보정 능력의 향상이 강력하게 요구되고 있다. 종래, 이와 같은 활상 렌즈에서는, 서로 상이한 광학 특성 (굴절률, 아베수) 을 갖는 복수의 렌즈의 조합, 및 렌즈 형상의 조합에 의해 수차 보정을 실시하고 있다.

[0004] 최근, 고굴절률, 저아베수 수지와, 시클로올레핀계의 저굴절률, 고아베수 수지를 조합하여 렌즈 유닛을 제작하는 경우가 많아졌다. 또한 고성능의 렌즈 유닛을 제작하기 위해, 중(中)굴절률, 중(中)아베수 수지를 사용함으로써, 렌즈 설계의 폭이 넓어지고, 고도의 성능을 갖게 하기 위한 미조정을 실시하는 것이 가능해졌다. 이 때문에, 굴절률이 1.600 ~ 1.660 정도인 중굴절률, 중아베수 수지의 수요가 늘었다.

[0005] 그러나, 광학용 투명 수지를 광학 렌즈로서 사용하는 경우, 굴절률이나 아베수 이외에도 투명성, 내열성, 저복굴절이 요구되기 때문에, 수지의 특성 밸런스에 따라 사용 장소가 한정되어 버린다고 하는 약점이 있다. 예를 들어, 폴리스티렌은 내열성이 낮고 복굴절이 큰, 폴리-4-메틸펜텐은 내열성이 낮은, 폴리메틸메타크릴레이트는 유리 전이 온도가 낮고, 내열성이 낮은, 비스페놀 A 로 이루어지는 폴리카보네이트는 복굴절이 큰, 등의 약점을 갖기 때문에 사용 장소가 한정된다.

[0006] 특허문헌 1 ~ 3 에는, 플루오렌 골격을 갖는 화합물을 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-101786호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2017/010318호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2020-19922호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 1 및 2 에 기재된 폴리카보네이트 수지는, 플루오렌 골격을 갖는 화합물과 다른 한 성분의 공중합 수지를 제안하고 있어, 굴절률, 아베수, 내열성, 복굴절 중 어느 것을 만족시키는 것은 가능하지만, 전부를 만족시키는 것은 어렵다.
- [0009] 특허문헌 3 에 기재된 폴리카보네이트 수지는, 플루오렌 골격을 갖는 화합물의 함유 비율이 적기 때문에, 굴절률, 아베수, 내열성, 복굴절 중 어느 것을 만족시키는 것은 가능하지만, 전부를 만족시키는 것이 어렵다.
- [0010] 그래서 본 발명은, 굴절률, 아베수, 내열성, 복굴절의 전부를 만족시키는 폴리카보네이트 수지 및 그것을 포함하는 광학 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

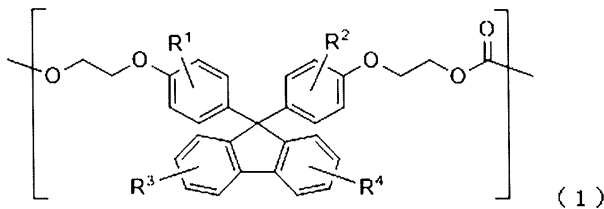
과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 이하의 양태를 갖는 본 발명에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0012] <<양태 1>>

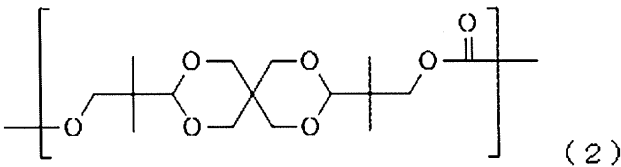
- [0013] 식 (1), 식 (2) 및 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 포함하고, 식 (1) 로 나타내는 반복 단위가 60 mol% 이상이고, 굴절률이 1.600 초과 1.660 이하인 열가소성 수지.

[0014] [화학식 1]



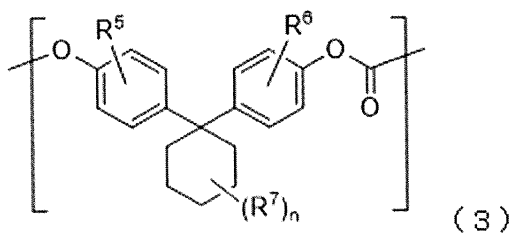
- [0015]
- [0016] (식 (1) 중, R¹ ~ R⁴ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다)

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

- [0021] (식 (3) 중, n 은 1 ~ 8 의 범위이고, R⁵ 및 R⁶ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R⁷ 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타낸다)
- [0022] <<양태 2>>
- [0023] 상기 식 (1) 의 반복 단위가 60 mol% 이상 80 mol% 이하인, 양태 1 에 기재된 열가소성 수지.
- [0024] <<양태 3>>
- [0025] 상기 식 (1) 의 R¹ ~ R⁴ 가 수소 원자인, 양태 1 또는 2 에 기재된 열가소성 수지.
- [0026] <<양태 4>>
- [0027] 상기 식 (3) 의 반복 단위가 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀로부터 유도되는 반복 단위인, 양태 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지.
- [0028] <<양태 5>>
- [0029] 유리 전이 온도가 130 ~ 160 °C 인, 양태 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지.
- [0030] <<양태 6>>
- [0031] 배향 복굴절의 절대값이 3.0×10^{-3} 이하인, 양태 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지.
- [0032] <<양태 7>>
- [0033] 배향 복굴절의 절대값이 1.0×10^{-3} 이하인, 양태 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지.
- [0034] <<양태 8>>
- [0035] 아베수가 24.0 ~ 29.0 인, 양태 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지
- [0036] <<양태 9>>
- [0037] 양태 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지를 포함하는, 광학 부재.
- [0038] <<양태 10>>
- [0039] 광학 렌즈인 양태 9 에 기재된 광학 부재.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] <열가소성 수지>
- [0041] 본 발명의 열가소성 수지는, 상기 식 (1), 상기 식 (2) 및 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 포함하고, 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위가 60 mol% 이상이다. 또, 본 발명의 열가소성 수지는 1.600 초과 1.660 이하의 굴절률을 갖는다.
- [0042] 본 발명자들은, 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 60 mol% 이상 함유하는 열가소성 수지가 광학 렌즈 유닛 제작에 있어서 유용한 중굴절률, 중아베수를 나타내는 것을 알아냈다. 또한, 상기 식 (2) 및 (3) 과의 공중합에 의해, 굴절률, 아베수뿐만 아니라, 내열성, 복굴절 전부를 만족시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 출원에 이르렀다.
- [0043] <열가소성 수지 구조>
- [0044] 상기 식 (1) 중의 R¹ ~ R⁴ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 탄화수소기로는, 알킬기, 시클로알킬기, 및 아릴기를 들 수 있다.
- [0045] 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- [0046] 시클로알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 및 비시클로[1.1.1]펜타닐기 등을 들 수 있다.

- [0047] 아릴기로는, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 자일릴기 등을 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.
- [0048] $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 페닐기가 바람직하고, 수소 원자 또는 페닐기가 보다 바람직하고, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 페닐기이고, R^3 및 R^4 는, 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위는, 9,9-비스(4-(하이드록시에톡시)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(하이드록시에톡시)-3-페닐페닐)플루오렌으로부터 유도되는 반복 단위인 것이 바람직하고, 9,9-비스(4-(하이드록시에톡시)페닐)플루오렌으로부터 유도되는 반복 단위인 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 열가소성 수지는, 상기 식 (1) 의 반복 단위를 바람직하게는 60 mol% ~ 99 mol%, 보다 바람직하게는 60 mol% ~ 85 mol%, 더욱 바람직하게는 60 mol% ~ 80 mol%, 특히 바람직하게는 65 mol% ~ 80 mol%, 가장 바람직하게는 70 mol% ~ 80 mol% 로 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위가 상기 범위이면, 굴절률과 복굴절을 만족시킬 수 있다.
- [0052] 상기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위는, 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸으로부터 유도되는 반복 단위이다.
- [0053] 본 발명의 열가소성 수지는, 상기 식 (2) 의 반복 단위를 바람직하게는 1 mol% ~ 35 mol%, 보다 바람직하게는 5 mol% ~ 30 mol%, 더욱 바람직하게는 10 mol% ~ 25 mol%, 특히 바람직하게는 10 mol% ~ 20 mol% 로 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 식 (3) 중의 n 은, 1 ~ 8 의 범위를 나타내고, 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 3 이 더욱 바람직하다. 또, R^5 , R^6 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 탄화수소기로는, 알킬기, 시클로알킬기, 및 아릴기를 들 수 있다.
- [0055] 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- [0056] 시클로알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 및 비시클로[1.1.1]펜타닐기 등을 들 수 있다.
- [0057] 아릴기로는, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 자일릴기를 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.
- [0058] R^5 , R^6 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 페닐기가 바람직하고, 수소 원자 또는 페닐기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다.
- [0059] R^7 은, 수소 원자, 혹은 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 메틸기, 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0060] R^5 , R^6 의 치환기가 상기인 경우, 굴절률을 대폭 상승시키지 않고, 상기 식 (3) 의 도입량을 늘릴 수 있기 때문에, 고내열화가 가능하다. 또, R^7 의 치환기가 상기인 경우, 새로운 고내열화가 가능해진다.
- [0061] 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위는, 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀, 4,4'-시클로헥실리덴비스페놀, 4,4'-(3-메틸시클로헥실리덴)비스페놀로부터 유도되는 반복 단위인 것이 바람직하고, 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀, 4,4'-시클로헥실리덴비스페놀로부터 유도되는 반복 단위인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 열가소성 수지는, 상기 식 (3) 의 반복 단위를 바람직하게는 1 mol% ~ 35 mol%, 보다 바람직하게는 5 mol% ~ 30 mol%, 더욱 바람직하게는 5 mol% ~ 20 mol%, 특히 바람직하게는 5 mol% ~ 15 mol% 로 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 식 (2) 및 (3) 으로 나타내는 반복 단위가 상기 범위이면, 굴절률, 아베수, 내열성, 복굴절을 만족시킬 수 있다.
- [0064] 본 발명의 열가소성 수지는, 상기의 본 발명의 유리한 효과가 얻어지는 범위에서, 상기 식 (1), 상기 식 (2) 및 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 그러한 반복 단위를 가져

오는 디하이드록시 화합물로는, 에틸렌글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 노난디올, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸디메탄올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 데칼린-2,6-디메탄올, 노르보르난디메탄올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올, 시클로펜탄-1,3-디메탄올, 이소소르비드, 이소마니드, 이소이디드, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 1,3-비스(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)벤젠, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 비페놀, 비스페놀플루오렌, 비스크레졸플루오렌 등을 들 수 있다. 이와 같은 반복 단위는, 전체 반복 단위 중에 10 mol% 이하여도 된다.

[0065] 본 발명의 열가소성 수지는, 말단에 페놀성 수산기가 존재하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 상기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 가져오는 모노머를 중합하여 말단에 결합하면, 말단기가 페놀성 수산기가 된다. 그래서, 예를 들어 원료인 디하이드록시 화합물보다 과잉의 양의 탄산디에스테르를 중합시에 사용하고, 말단을 페닐기로 함으로써, 열가소성 수지의 말단 페놀성 수산기의 양을 줄이는 것이 바람직하다. 말단 페놀성 수산기의 비율은

[0066] 말단 페놀성 수산기 비율 = (말단 페놀성 수산기량/전체 말단량) × 100

[0067] 로 하여 구할 수 있다. 또한, 전체 말단은, 말단 페놀성 수산기, 말단 알코올성 수산기 및 말단 페닐기로 이루어진다.

[0068] 이 예로 한정하는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 수법으로 말단 페놀성 수산기 비율을 구할 수 있다.

[0069] (1) 말단 페놀성 수산기를, 열가소성 수지의 ¹H NMR 측정으로 관측하고, 해당 피크의 적분을 취하여 이것을 1로 한다. 이 때, 동시에 상기 식 (1) 에서 유래하는 플루오렌 구조의 4, 5 위치의 피크의 적분 강도로부터 플루오렌 구조 1 프로톤분의 적분 강도 (A) 를 구한다.

[0070] 당연히 말단 페놀성 수산기의 피크가 관측되지 않을 때에는 말단 페놀성 수산기 비율은 0 이다.

[0071] (2) 열가소성 수지의 GPC 측정으로 얻어지는 수평균 분자량과 각 반복 단위의 분자량과 mol 비로부터 열가소성 수지의 평균 중합도를 구하고, 상기 식 (1) 의 mol% 와 적분 강도 (A) 로부터, 말단의 ¹H NMR 스펙트럼에서의 적분 강도 (B) 를 하기 식으로 구한다.

[0072] (B) = (A) × 100 × 2/([상기 식 (1) 의 mol%] × 평균 중합도)

[0073] (3) 말단 페놀성 수산기 비율은, 1/(B) × 100 으로 하여 구한다.

[0074] 본 발명의 열가소성 수지의 전체 말단에 대한, 말단 페놀성 수산기 비율은, 바람직하게는 30 % 이하, 20 % 이하, 15 % 이하, 10 % 이하, 5 % 이하, 3 % 이하, 1 % 이하 또는 0.5 % 이하이다.

[0075] <열가소성 수지 물성>

[0076] 본 발명의 열가소성 수지의 굴절률은, 온도 : 20 °C, 파장 : 587.56 nm 에서 측정한 경우에, 1.600 초과 1.660 이하이면 바람직하고, 1.600 초과 1.650 이하이면 보다 바람직하고, 1.600 초과 1.630 이하이면 더욱 바람직하고, 1.600 초과 1.620 이하이면 특히 바람직하고, 1.610 초과 1.620 이하이면 특히 바람직하다.

[0077] 본 발명의 열가소성 수지의 아베수는, 24.0 ~ 29.0 이면 바람직하고, 25.0 ~ 29.0 이면 보다 바람직하고, 24.0 ~ 28.0 이면 더욱 바람직하고, 24.0 ~ 28.0 이면 특히 바람직하고, 24.0 ~ 27.0 이면 가장 바람직하다.

[0078] 여기서, 아베수 (v_d) 는, 온도 : 20 °C, 파장 : 486.13 nm, 587.56 nm, 656.27 nm 의 굴절률로부터, 하기 식을 사용하여 산출한다.

[0079] $v_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$

[0080] n_d : 파장 587.56 nm 에서의 굴절률,

[0081] n_F : 파장 486.13 nm 에서의 굴절률,

[0082] n_C : 파장 656.27 nm 에서의 굴절률을 의미한다.

[0083] 본 발명의 열가소성 수지의 비점도는, 0.12 ~ 0.32 인 것이 바람직하고, 0.18 ~ 0.30 이면 보다 바람직하다.

비점도가 0.12 ~ 0.32 이면 성형성과 강도의 밸런스가 우수하다.

- [0084] 비점도의 측정 방법은, 열가소성 수지 0.7 g 을 염화메틸렌 100 ml 에 용해시킨 용액의 20 °C 에 있어서의 비점도 (n_{SP}) 를, 오스트발트 점도계로 측정하고, 이하의 식으로부터 산출한다.
- [0085] $n_{SP} = (t - t_0)/t_0$
- [0086] [t_0 은, 염화메틸렌의 낙하초수, t 는, 시료 용액의 낙하초수]
- [0087] 본 발명의 열가소성 수지의 배향 복굴절 (Δn) 의 절대값은, 3.0×10^{-3} 이하인 것이 바람직하고, 2.0×10^{-3} 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^{-3} 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.6×10^{-3} 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.4×10^{-3} 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0088] 배향 복굴절의 절대값이 상기 이하이면, 색수차에 큰 영향을 주지 않기 때문에, 광학 설계 그대로의 성능을 유지할 수 있다. 배향 복굴절은, 그 열가소성 수지로부터 얻어지는 두께 100 μm 의 캐스트 필름을 Tg + 10 °C 에서 2 배 연신한 후에, 파장 589 nm 에서 측정한다.
- [0089] 본 발명의 열가소성 수지는, 1 mm 두께의 전광선 투과율이 80 % 이상이면 바람직하고, 85 % 이상이면 보다 바람직하고, 88 % 이상이면 특히 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 열가소성 수지의 포화 흡수율은 0.10 % ~ 0.70 %, 0.20 % ~ 0.70 %, 0.30 % ~ 0.65 % 여도 된다.
- [0091] 본 발명의 열가소성 수지의 유리 전이 온도는, 130 °C ~ 160 °C 이면 바람직하고, 135 °C ~ 155 °C 이면 보다 바람직하고, 140 °C ~ 150 °C 이면 특히 바람직하다.
- [0092] 본 발명의 열가소성 수지로서, 반복 단위에 식 (1), 식 (2) 및 식 (3) 으로 나타내는 카보네이트 구조를 포함하고 있는 폴리카보네이트나, 식 (1), 식 (2) 및 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위와, 이들 이외의 에스테르 구조를 반복 단위에 포함하고 있는 폴리에스테르카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성, 내습열성의 면에서 폴리카보네이트가 바람직하다.
- [0093] <폴리카보네이트 수지의 제조 방법>
- [0094] 본 발명의 폴리카보네이트 수지는, 통상의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 그 자체 공지된 반응 수단, 예를 들어 디하이드록시 화합물에 탄산디에스테르 등의 카보네이트 전구 물질을 반응시키는 방법에 의해 제조된다. 다음으로 이들의 제조 방법에 대하여 기본적인 수단을 간단히 설명한다.
- [0095] 카보네이트 전구 물질로서 탄산디에스테르를 사용하는 에스테르 교환 반응은, 불활성 가스 분위기하, 소정 비율의 디하이드록시 성분을 탄산디에스테르와 가열하면서 교환하여, 생성되는 알코올 또는 페놀류를 증류 배출시키는 방법에 의해 실시된다. 반응 온도는 생성되는 알코올 또는 페놀류의 비점 등에 따라 상이하지만, 통상적으로 120 ~ 300 °C 의 범위이다. 반응은 그 초기부터 감압으로 하여 생성되는 알코올 또는 페놀류를 증류 배출시키면서 반응을 완결시킨다. 또, 필요에 따라 말단 정지제, 산화 방지제 등을 첨가해도 된다.
- [0096] 상기 에스테르 교환 반응에 사용되는 탄산디에스테르로는, 치환되어도 되는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 아르알킬기 등의 에스테르를 들 수 있다. 구체적으로는, 디페닐카보네이트, 디톨릴카보네이트, 비스(클로로페닐)카보네이트 및 m-크레실카보네이트 등이 예시된다. 그 중에서도 특히, 디페닐카보네이트가 바람직하다. 디페닐카보네이트의 사용량은, 디하이드록시 화합물의 합계 1 mol 에 대해, 바람직하게는 0.95 ~ 1.10 mol, 보다 바람직하게는 0.98 ~ 1.04 mol 이다.
- [0097] 또 용융 중합법에 있어서는 중합 속도를 빠르게 하기 위해, 중합 촉매를 사용할 수 있고, 이러한 중합 촉매로는, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물, 할로소 화합물 등을 들 수 있다.
- [0098] 이와 같은 화합물로는, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속의, 유기산염, 무기염, 산화물, 수산화물, 수소화물, 알콕시드, 4 급 암모늄하이드록시드 등이 바람직하게 사용되고, 이들 화합물은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다.
- [0099] 알칼리 금속 화합물로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화리튬, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 탄산리튬, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산세슘, 아세트산리튬, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 스테아르산세슘, 스테아르산리튬, 수소화붕소나트륨, 벤조산나트륨, 벤조산칼륨, 벤조산세슘,

벤조산리튬, 인산수소이나트륨, 인산수소이칼륨, 인산수소이리튬, 페닐인산이나트륨, 비스페놀 A 의 이나트륨염, 이칼륨염, 이세슘염, 이리튬염, 페놀의 나트륨염, 칼륨염, 세슘염, 리튬염 등이 예시된다.

- [0100] 알칼리 토금속 화합물로는, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨, 이아세트산마그네슘, 이아세트산칼슘, 이아세트산스트론튬, 이아세트산바륨 등이 예시된다.
- [0101] 함질소 화합물로는, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 테트라프로필암모늄하이드록시드, 테트라부틸암모늄하이드록시드, 트리메틸벤질암모늄하이드록시드 등의 알킬, 아릴기 등을 갖는 4 급 암모늄하이드록시드 류를 들 수 있다. 테트라메틸암모늄보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐암모늄테트라페닐보레이트 등의 염기 혹은 염기성 염 등이 예시된다.
- [0102] 그 밖의 에스테르 교환 촉매로는 아연, 주석, 지르코늄, 납, 티탄, 게르마늄, 안티몬, 오스뮴의 염을 들 수 있고, 예를 들어, 아세트산아연, 벤조산아연, 2-에틸헥산산아연, 염화주석(II), 염화주석(IV), 아세트산주석(II), 아세트산주석(IV), 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석디메톡시드, 지르코늄아세틸아세토네이트, 옥시아세트산지르코늄, 지르코늄테트라부톡시드, 아세트산납(II), 아세트산납(IV)티탄테트라부톡시드(IV) 등이 사용된다. 국제 공개 제2011/010741호 및 일본 공개특허공보 2017-179323호에 있어서 사용되고 있는 촉매를 사용해도 된다.
- [0103] 또한, 알루미늄 또는 그 화합물과 인 화합물로 이루어지는 촉매를 사용해도 된다. 그 경우, 디하이드록시 성분 1 mol 에 대해 바람직하게는 80 μmol ~ 1000 μmol, 보다 바람직하게는 90 μmol ~ 800 μmol, 더욱 바람직하게는 100 μmol ~ 600 μmol 이다.
- [0104] 알루미늄염으로는, 알루미늄의 유기산염 및 무기산염을 들 수 있다. 알루미늄의 유기산염으로는, 예를 들어, 알루미늄의 카복실산염을 들 수 있고, 구체적으로는 포름산알루미늄, 아세트산알루미늄, 프로피온산알루미늄, 옥살산알루미늄, 아크릴산알루미늄, 라우르산알루미늄, 스테아르산알루미늄, 벤조산알루미늄, 트리클로로아세트산알루미늄, 락트산알루미늄, 시트르산알루미늄, 및 살리실산알루미늄을 들 수 있다. 알루미늄의 무기산염으로는, 예를 들어, 염화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화염화알루미늄, 탄산알루미늄, 인산알루미늄, 및 포스폰산알루미늄을 들 수 있다. 알루미늄 킬레이트 화합물로는, 예를 들어, 알루미늄아세틸아세토네이트, 알루미늄아세틸아세테이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트, 및 알루미늄에틸아세토아세테이트디이소프로폭시드를 들 수 있다.
- [0105] 인 화합물로는, 예를 들어, 포스폰산계 화합물, 포스핀산계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 아포스폰산계 화합물, 아포스핀산계 화합물, 및 포스핀계 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, 포스폰산계 화합물, 포스핀산계 화합물, 및 포스핀옥사이드계 화합물을 들 수 있고, 특히 포스폰산계 화합물을 들 수 있다.
- [0106] 이들 중합 촉매의 사용량은, 디하이드록시 성분 1 mol 에 대해 바람직하게는 0.1 μmol ~ 500 μmol, 보다 바람직하게는 0.5 μmol ~ 300 μmol, 더욱 바람직하게는 1 μmol ~ 100 μmol 이다.
- [0107] 또, 반응 후기에 촉매 실활제를 첨가할 수도 있다. 사용하는 촉매 실활제로는, 공지된 촉매 실활제가 유효하게 사용되지만, 이 중에서도 술폰산의 암모늄염, 포스포늄염이 바람직하다. 또한 도데실벤젠술폰산테트라부틸포스포늄염 등의 도데실벤젠술폰산의 염류, 파라톨루엔술폰산테트라부틸암모늄염 등의 파라톨루엔술폰산의 염류가 바람직하다.
- [0108] 또 술폰산의 에스테르로서, 벤젠술폰산메틸, 벤젠술폰산에틸, 벤젠술폰산부틸, 벤젠술폰산옥틸, 벤젠술폰산페닐, 파라톨루엔술폰산메틸, 파라톨루엔술폰산에틸, 파라톨루엔술폰산부틸, 파라톨루엔술폰산옥틸, 파라톨루엔술폰산페닐 등이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 도데실벤젠술폰산테트라부틸포스포늄염이 가장 바람직하게 사용된다.
- [0109] 이들 촉매 실활제의 사용량은 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물에서 선택된 적어도 1 종의 중합 촉매를 사용한 경우, 그 촉매 1 mol 당 바람직하게는 0.5 ~ 50 mol 의 비율로, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 mol 의 비율로, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 5 mol 의 비율로 사용할 수 있다.
- [0110] <폴리에스테르카보네이트 수지의 제조 방법>
- [0111] 본 발명의 열가소성 수지는, 폴리에스테르카보네이트 수지이면 된다. 폴리에스테르카보네이트 수지는, 통상의 폴리에스테르카보네이트 수지를 제조하는 그 자체 공지된 반응 수단, 예를 들어 디하이드록시 화합물에 탄산

디에스테르 등의 카보네이트 전구 물질과 디카르복실산 또는 그 에스테르 형성 유도체를 중축합 반응시키는 방법에 의해 제조된다.

- [0112] 디하이드록시 화합물, 디카르복실산 또는 그 산클로라이드와 포스겐의 반응에서는, 비수계로 산결합제 및 용매의 존재하에 반응을 실시한다. 산결합제로는 예를 들어 피리딘, 디메틸아미노피리딘, 제 3 급 아민 등이 사용된다. 용매로는 예를 들어 염화메틸렌이나 클로로벤젠 등의 할로겐화탄화수소가 사용된다. 분자량 조절제로서 예를 들어 페놀이나 p-tert-부틸페놀 등의 말단 정지제를 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 통상적으로 0 ~ 40 °C, 반응 시간은 수 분 ~ 5 시간이 바람직하다.
- [0113] 에스테르 교환 반응에서는, 불활성 가스 분위기하에 디하이드록시 화합물과 디카르복실산 또는 그 디에스테르와 비스아릴카보네이트를 혼합하고, 감압하 통상적으로 120 ~ 350 °C, 바람직하게는 150 ~ 300 °C 에서 반응시킨다. 감압도는 단계적으로 변화시켜, 최종적으로는 133 Pa 이하로 하여 생성한 알코올류를 계외로 증류 제거시킨다. 반응 시간은 통상적으로 1 ~ 4 시간 정도이다. 또, 에스테르 교환 반응에서는 반응 촉진을 위해 중합 촉매를 사용할 수 있다. 이와 같은 중합 촉매로는 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물 또는 중금속 화합물을 주(主)성분으로서 사용하고, 필요에 따라 추가로 합질소 염기성 화합물을 종(從)성분으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0114] 알칼리 금속 화합물로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산리튬, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 스테아르산리튬, 비스페놀 A 의 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 벤조산나트륨, 벤조산칼륨, 벤조산리튬 등을 들 수 있다. 알칼리 토금속 화합물로는 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 수산화스트론튬, 탄산수소칼슘, 탄산수소바륨, 탄산수소마그네슘, 탄산수소스트론튬, 탄산칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산스트론튬, 아세트산칼슘, 아세트산바륨, 아세트산마그네슘, 아세트산스트론튬, 스테아르산칼슘, 스테아르산바륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산스트론튬 등을 들 수 있다.
- [0115] 합질소 염기성 화합물로는 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 테트라부틸암모늄하이드록시드, 트리메틸벤질암모늄하이드록시드, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸벤질아민, 트리페닐아민, 디메틸아미노피리딘 등을 들 수 있다.
- [0116] 그 밖의 에스테르 교환 촉매로는, 상기의 폴리카보네이트의 제조 방법에 있어서, 에스테르 교환 촉매로서 든 촉매를 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 열가소성 수지가 폴리에스테르카보네이트인 경우에는, 중합 반응 종료 후, 열안정성 및 가수분해 안정성을 유지하는 위해, 촉매를 제거 혹은 실활시켜도 된다. 일반적으로는, 공지된 산성 물질의 첨가에 의한 촉매의 실활을 실시하는 방법이 바람직하게 실시된다. 이들 물질로는, 구체적으로는, 벤조산부틸 등의 에스테르류, p-톨루엔술폰산 등의 방향족 술폰산류, p-톨루엔술폰산부틸, p-톨루엔술폰산헥실 등의 방향족 술폰산에스테르류, 아인산, 인산, 포스폰산 등의 인산류, 아인산트리페닐, 아인산모노페닐, 아인산디페닐, 아인산디에틸, 아인산디-n-프로필, 아인산디-n-부틸, 아인산디n-헥실, 아인산디옥틸, 아인산모노옥틸 등의 아인산에스테르류, 인산트리페닐, 인산디페닐, 인산모노페닐, 인산디부틸, 인산디옥틸, 인산모노옥틸 등의 인산에스테르류, 디페닐포스폰산, 디옥틸포스폰산, 디부틸포스폰산 등의 포스폰산류, 페닐포스폰산디에틸 등의 포스폰산에스테르류, 트리페닐포스핀, 비스(디페닐포스피노)에탄 등의 포스핀류, 붕산, 페닐붕산 등의 붕산류, 도데실벤젠술폰산테트라부틸포스포늄염 등의 방향족 술폰산염류, 스테아르산클로라이드, 염화벤조일, p-톨루엔술폰산클로라이드 등의 유기 할로겐화물, 디메틸황산 등의 알킬황산, 염화벤질 등의 유기 할로겐화물 등이 바람직하게 사용된다. 이들 실활제는, 촉매량 1 mol 에 대해 0.01 ~ 50 mol 의 비율로, 바람직하게는 0.3 ~ 20 mol 의 비율로 사용된다. 촉매량 1 mol 에 대해 0.01 mol 보다 적으면, 실활 효과가 불충분해져 바람직하지 않다. 또, 촉매량 1 mol 에 대해 50 mol 보다 많으면, 내열성이 저하되고, 성형체가 착색되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0118] 촉매 실활 후, 열가소성 수지 중의 저비점 화합물을 13.3 ~ 133 Pa 의 압력, 200 ~ 320 °C 의 온도에서 탈휘 제거하는 공정을 형성해도 된다.
- [0119] <열가소성 수지 조성물>
- [0120] 본 발명의 열가소성 수지에는, 필요에 따라 이형제, 열안정제, 자외선 흡수제, 블루잉제, 대전 방지제, 난연제, 가소제, 충전제, 산화 방지제, 광안정제, 중합 금속 불활성화제, 활제, 계면 활성제, 향균제 등의 첨가제를 적절히 첨가하여 수지 조성물로서 사용할 수 있다. 구체적인 이형제, 열안정제로는, 국제 공개 2011/010741호

팜플렛에 기재된 것을 바람직하게 들 수 있다.

- [0121] 특히 바람직한 이형제로는, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산트리글리세리드, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트, 스테아르산트리글리세리드와 스테아릴 스테아레이트의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 또, 이형제 중의 상기 에스테르의 양은, 이형제를 100 중량% 로 했을 때, 90 중량% 이상이 바람직하고, 95 중량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 열가소성 수지에 배합시키는 이형제로는, 열가소성 수지 100 중량부에 대해 0.005 ~ 2.0 중량부의 범위가 바람직하고, 0.01 ~ 0.6 중량부의 범위가 보다 바람직하고, 0.02 ~ 0.5 중량부의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0122] 열안정제로는, 인계 열안정제, 황계 열안정제 및 힌더드페놀계 열안정제를 들 수 있다.
- [0123] 또, 특히 바람직한 인계 열안정제로는, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트가 사용된다. 또, 폴리카보네이트 수지에 대한 인계 열안정제의 함유량으로는, 열가소성 수지 100 중량부에 대해 0.001 ~ 0.2 중량부가 바람직하다.
- [0124] 또, 특히 바람직한 황계 열안정제로는, 펜타에리트리톨-테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트)이다. 또, 열가소성 수지에 대한 황계 열안정제의 함유량은, 열가소성 수지 100 중량부에 대해 0.001 ~ 0.2 중량부가 바람직하다.
- [0125] 또, 바람직한 힌더드페놀계 열안정제로는, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]이다.
- [0126] 열가소성 수지 중의 힌더드페놀계 열안정제의 함유량으로는, 열가소성 수지 100 중량부에 대해 0.001 ~ 0.3 중량부가 바람직하다.
- [0127] 인계 열안정제와 힌더드페놀계 열안정제는, 병용할 수도 있다.
- [0128] 자외선 흡수제로는, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제, 고리형 이미노에스테르계 자외선 흡수제 및 시아노아크릴레이트계로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 자외선 흡수제가 바람직하다.
- [0129] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제에 있어서, 보다 바람직하게는, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀]이다.
- [0130] 벤조페논계 자외선 흡수제로는, 2-하이드록시-4-n-도데실옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논을 들 수 있다.
- [0131] 트리아진계 자외선 흡수제로는, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀, 2-(4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(옥틸)옥시]-페놀 등을 들 수 있다.
- [0132] 고리형 이미노에스테르계 자외선 흡수제로는, 특히 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온)이 바람직하다.
- [0133] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제로는, 1,3-비스-[(2'-시아노-3',3'-디페닐아크릴로일)옥시]-2,2-비스[(2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일)옥시]메틸)프로판, 및 1,3-비스-[(2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일)옥시]벤젠 등을 들 수 있다.
- [0134] 자외선 흡수제의 배합량은, 열가소성 수지 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.01 ~ 3.0 중량부이고, 이러한 배합량의 범위라면, 용도에 따라 열가소성 수지의 성형품에 충분한 내후성을 부여하는 것이 가능하다.
- [0135] 산화 방지제로는, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트 및 3,9-비스{1,1-디메틸-2-[β-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 배합량은, 열가소성 수지 조성물 100 질량부에 대해, 0.50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 0.40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.05

~ 0.20 질량부 혹은 0.10 ~ 0.40 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0.20 ~ 0.40 질량부인 것이 특히 바람직하다.

[0136] <광학 부재>

[0137] 본 발명의 광학 부재는, 상기의 열가소성 수지를 포함한다. 그러한 광학 부재로는, 상기의 열가소성 수지가 유용해지는 광학 용도라면, 특별히 한정되지 않지만, 광디스크, 투명 도전성 기판, 광카드, 시트, 필름, 광파이버, 렌즈, 프리즘, 광학막, 기판, 광학 필터, 하드 코트막 등을 들 수 있다.

[0138] 또, 본 발명의 광학 부재에는, 상기의 열가소성 수지를 포함하는 수지 조성물로 구성되어 있어도 되고, 그 수지 조성물에는, 필요에 따라 열안정제, 가소제, 광안정제, 중합 금속 불활성화제, 난연제, 활제, 대전 방지제, 계면 활성제, 향균제, 자외선 흡수제, 이형제, 블루잉제, 충전제, 산화 방지제 등의 첨가제를 배합할 수 있다.

[0139] <광학 렌즈>

[0140] 본 발명의 광학 부재로서, 특히 광학 렌즈를 들 수 있다. 이와 같은 광학 렌즈로는, 휴대전화, 스마트폰, 태블릿 단말, 퍼스널 컴퓨터, 디지털 카메라, 비디오 카메라, 차재 카메라, 감시 카메라 등을 위한 촬상 렌즈나, TOF 카메라 등의 센싱 카메라를 들 수 있다.

[0141] 본 발명의 광학 렌즈를 사출 성형으로 제조하는 경우, 실린더 온도 230 ~ 350 °C, 금형 온도 70 ~ 180 °C 의 조건에서 성형하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 실린더 온도 250 ~ 300 °C, 금형 온도 80 ~ 170 °C 의 조건에서 성형하는 것이 바람직하다. 실린더 온도가 350 °C 보다 높은 경우에는, 열가소성 수지가 분해 착색되고, 230 °C 보다 낮은 경우에는, 용융 점도가 높아 성형이 곤란해지기 쉽다. 또 금형 온도가 180 °C 보다 높은 경우에는, 열가소성 수지로 이루어지는 성형편을 금형으로부터 꺼내는 것이 곤란해지기 쉽다. 한편, 금형 온도가 70 °C 미만에서는, 성형시의 금형 내에서 수지가 지나치게 빨리 굳어져 성형편의 형상이 제어하기 어려워지거나, 금형에 부여된 부형(賦型)을 충분히 전사하는 것이 곤란해지기 쉽다.

[0142] 본 발명의 광학 렌즈는, 필요에 따라 비구면 렌즈의 모양을 사용하는 것이 바람직하게 실시된다. 비구면 렌즈는, 1 장의 렌즈로 구면 수차를 실질적으로 제로로 하는 것이 가능하기 때문에, 복수의 구면 렌즈의 조합으로 구면 수차를 없앨 필요가 없고, 경량화 및 성형 비용의 저감이 가능해진다. 따라서, 비구면 렌즈는, 광학 렌즈 중에서도 특히 카메라 렌즈로서 유용하다.

[0143] 또, 본 발명의 열가소성 수지는, 성형 유동성이 높기 때문에, 박육 소형이고 복잡한 형상인 광학 렌즈의 재료로서 특히 유용하다. 구체적인 렌즈 사이즈로서, 중심부의 두께가 0.05 ~ 3.0 mm, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 2.0 mm, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 2.0 mm 이다. 또, 직경이 1.0 mm ~ 20.0 mm, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 10.0 mm, 더욱 바람직하게는 3.0 ~ 10.0 mm 이다. 또, 그 형상으로서 편면이 볼록, 편면이 오목한 메니스커스 렌즈인 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 열가소성 수지로 이루어지는 렌즈는, 금형 성형, 절삭, 연마, 레이저 가공, 방전 가공, 예칭 등 임의의 방법에 의해 성형된다. 이 중에서도, 제조 비용의 면에서 금형 성형이 보다 바람직하다.

[0145] 본 발명을 이하의 실시예에서 더욱 구체적으로 설명을 하지만, 본 발명은 이것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0146] 실시예

[0147] 하기의 방법으로 평가를 실시하였다.

[0148] <열가소성 수지 조성>

[0149] JEOL 제 JNM-ECZ400S 로 ¹H NMR 을 측정함으로써, 각 열가소성 수지의 공중합비를 산출하였다.

[0150] <굴절률>

[0151] 각 열가소성 수지의 3 mm 두께 시험편을 제작하여 연마한 후, 시마즈 제작소 제조의 칼뉴 정밀 굴절계 KPR-2000 을 사용하여, 굴절률 nd (587.56 nm) 를 측정하였다.

[0152] <아베수>

[0153] 아베수 (vd) 는, 온도 : 20 °C, 파장 : 486.13 nm, 587.56 nm, 656.27 nm 의 굴절률로부터, 하기 식을 사용하여 산출하였다.

- [0154] $v d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$
- [0155] n_d : 파장 587.56 nm 에서의 굴절률,
- [0156] n_F : 파장 486.13 nm 에서의 굴절률,
- [0157] n_C : 파장 656.27 nm 에서의 굴절률을 의미한다.
- [0158] <배향 복굴절의 절대값>
- [0159] 열가소성 수지를 염화메틸렌에 용해시킨 후, 유리 샬레 상에 캐스트하고, 충분히 건조시킴으로써 두께 100 μm 의 캐스트 필름을 제작하였다. 그 필름을 $T_g + 10$ $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 배 연신하고, 니혼 분광 (주) 제조 엘립소미터 M-220 을 사용하여 589 nm 에 있어서의 위상차 (Re) 를 측정하고, 하기 식으로부터 배향 복굴절의 절대값 ($|\Delta n|$) 을 구하였다.
- [0160] $|\Delta n| = |Re/d|$
- [0161] Δn : 배향 복굴절
- [0162] Re : 위상차 (nm)
- [0163] d : 두께 (nm)
- [0164] <유리 전이 온도 (T_g)>
- [0165] 얻어진 열가소성 수지를 TA 인스트루먼트·재팬 (주) 제조 Discovery DSC 25 Auto 형에 의해, 승온 속도 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 시료는 5 ~ 10 mg 으로 측정하였다.
- [0166] <실시에 1>
- [0167] 197.33 g (0.45 mol) 의 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌 (이하, BPEF 라고 생략하는 경우가 있음), 7.61 g (0.03 mol) 의 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 (이하, SPG 라고 생략하는 경우가 있음), 7.76 g (0.03 mol) 의 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀 (이하, BisTMC 라고 생략하는 경우가 있음), 109.25 g (0.51 mol) 의 디페닐카보네이트, 및 촉매로서 농도 40 m mol/l 의 탄산수소나트륨 수용액 62.5 μl (탄산수소나트륨 2.5 μmol) 와 274 mmol/l 의 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액 54.7 μl (테트라메틸암모늄하이드록시드 15 μmol) 를, 질소 분위기하 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 용융시켰다. 그 후, 10 분간에 걸쳐 감압도를 20 kPa 로 조정하였다. 60 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온을 실시하고, 페놀의 유출량이 70 % 가 된 후에 1 시간에 걸쳐 반응기 내압을 133 Pa 이하로 하였다. 합계 3.5 시간 교반하고, 반응 종료 후 수지를 꺼냈다. 얻어진 폴리카보네이트 수지의 공중합비를, ^1H NMR 에 의해 측정하였다. 그 폴리카보네이트 수지의 굴절률, 아베수, 배향 복굴절의 절대값, T_g 를 평가하였다.
- [0168] <실시에 2 ~ 5>
- [0169] BPEF, SPG 및 BisTMC 의 공중합비가 표 1 에 기재된 비율이 되도록, 모노머 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.
- [0170] <비교예 1 ~ 4>
- [0171] BPEF, SPG 및 BisTMC 의 공중합비가 표 1 에 기재된 비율이 되도록, 모노머 비율을 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.
- [0172] <결과>
- [0173] 각 실시예 및 비교예의 구성 그리고 그 평가 결과를, 이하의 표 1 에 정리하였다.

표 1

	공중합비 (mol%)			평가 결과			
	BPEF	SPG	BisTMC	굴절률 nd	아베수 νd	복굴절 $ \Delta n \times 10^{-3}$	Tg °C
실시예 1	90	5	5	1.629	25.0	0.7	146
실시예 2	85	10	5	1.624	25.8	0.6	145
실시예 3	75	15	10	1.615	25.5	0.2	144
실시예 4	65	20	15	1.605	27.9	0.2	149
실시예 5	60	10	30	1.603	28.2	0.3	149
비교예 1	30	35	35	1.563	32.3	3.8	149
비교예 2	20	45	35	1.546	34.9	4.4	145
비교예 3	60	0	40	1.604	27.6	0.5	164
비교예 4	60	40	0	1.590	30.3	0.1	129

[0174]

[0175]

BPEF : 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌

[0176]

SPG : 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸

[0177]

BisTMC : 4,4'-(3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴)비스페놀

[0178]

실시예 1 ~ 5 는, 1.600 ~ 1.660 정도의 굴절률, 아베수, 저복굴절, 내열성을 전부 만족시킬 수 있다.

[0179]

비교예 1 및 2 에서는 모두 BPEF, SPG 및 BisTMC 로 이루어지는 폴리카보네이트 수지가 예시되어 있지만, BPEF 의 비율이 적기 때문에, 실시예에 비해 굴절률과 복굴절의 점에서 불충분하다.

[0180]

또, 비교예 3 에서는, BPEF 와 BisTMC 로 이루어지는 폴리카보네이트 수지가 예시되어 있지만, SPG 를 포함하지 않기 때문에, 실시예에 비해 Tg 가 높아, 성형 재료로서 사용하기에는 적합하지 않다.

[0181]

또, 비교예 4 에서는, BPEF 와 SPG 로 이루어지는 폴리카보네이트 수지가 예시되어 있지만, BisTMC 를 포함하지 않기 때문에, 실시예에 비해 Tg 가 낮아, 내열성이 불충분하다.

[0182]

산업상 이용가능성

[0183]

본 발명의 열가소성 수지는, 광학 재료에 사용되어, 광학 렌즈, 프리즘, 광디스크, 투명 도전성 기판, 광카드, 시트, 필름, 광파이버, 광학막, 광학 필터, 하드 코트막 등의 광학 부재에 사용할 수 있고, 특히 광학 렌즈에 매우 유용하다.