

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-60696

(P2005-60696A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 220/28

B29C 39/10

C08F 2/00

C08F 2/44

C08F 220/18

F I

C08F 220/28

B29C 39/10

C08F 2/00

C08F 2/44

C08F 220/18

テーマコード (参考)

4F204

4J011

4J100

4J127

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-227573 (P2004-227573)

(22) 出願日 平成16年8月4日 (2004.8.4)

(62) 分割の表示 特願2004-22264 (P2004-22264)

の分割

原出願日 平成16年1月29日 (2004.1.29)

(31) 優先権主張番号 特願2003-115659 (P2003-115659)

(32) 優先日 平成15年4月21日 (2003.4.21)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2003-202637 (P2003-202637)

(32) 優先日 平成15年7月28日 (2003.7.28)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅普

(74) 代理人 100107076

弁理士 藤綱 英吉

(74) 代理人 100107261

弁理士 須澤 修

(72) 発明者 児島 忠雄

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 清水 章弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

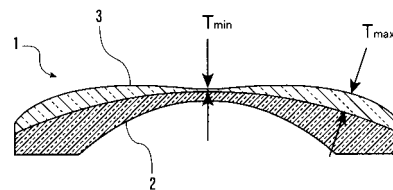
(54) 【発明の名称】 ハイブリッドレンズ用樹脂組成物、ハイブリッドレンズの製造方法、ハイブリッドレンズ及びレンズ系

(57) 【要約】

【課題】 厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することができる技術を提供する。

【解決手段】 ラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有するハイブリッドレンズ用樹脂組成物とする。ラジカル重合性モノマーとして、特定のジ(メタ)アクリレート化合物と特定のモノ(メタ)アクリレート化合物を用いることが好ましい。ガラスレンズ母材と非球面形状を転写するガラス型とを対向配置したハイブリッドレンズ成型型を用い、これらの間にハイブリッドレンズ用樹脂組成物を充填し、ガラスレンズ母材とガラス型の両側から紫外線を照射してガラスレンズ母材上に樹脂層が接合したハイブリッドレンズを製造する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスレンズ母材に樹脂層を接合してなるハイブリッドレンズの前記樹脂層の形成に用いられる樹脂組成物が、ラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物。

【請求項 2】

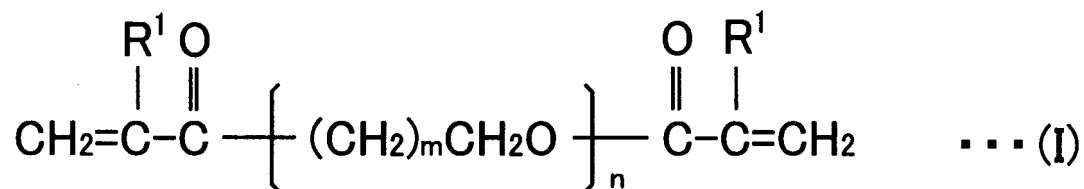
請求項 1 記載のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、

前記ラジカル重合性モノマーが、下記 A 成分及び B 成分を含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物。

A 成分：下記一般式 (I) で示されるジ (メタ) アクリレート化合物

10

【化 1】

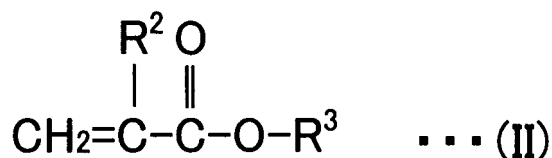


(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 m は 2 ～ 5 の整数、 n は 1 ～ 16 の整数を表す。)

20

B 成分：下記一般式 (II) で示されるモノ (メタ) アクリレート化合物

【化 2】



30

(式中、 R^2 は水素またはメチル基、 R^3 は炭素原子数が 5 ～ 16 の脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項 3】

請求項 2 記載のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、

前記ラジカル重合性モノマーが、更に下記 C 成分を含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物。

C 成分：1 分子中に (メタ) アクリロイルオキシ基を 2 個以上有するウレタンポリ (メタ) アクリレート又は 1 分子中に (メタ) アクリロイルオキシ基を 2 個以上有するエポキシポリ (メタ) アクリレート

【請求項 4】

40

請求項 2 記載のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、

前記 A 成分の含有量が 30 ～ 90 重量部、前記 B 成分の含有量が 5 ～ 40 重量部であることを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 3 記載のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、

前記 C 成分の含有量が 5 ～ 50 重量部であることを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 記載のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、

前記シランカップリング剤の含有量が 1 ～ 10 重量部であることを特徴とするハイブリ

50

ッドレンズ用樹脂組成物。

【請求項 7】

ガラスレンズ母材と、前記ガラスレンズ母材とほぼ同じ直径を有し、非球面形状を転写するガラス型とを対向配置し、これらの側面に粘着テープを貼着して前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙を封止してハイブリッドレンズ成形型を組み立てる型組立工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載のハイブリッドレンズの製造方法において、

前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙の最大厚みが 1 ～ 10 mm の範囲であり、有効径内での前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙の最大厚み／最小厚みの比が 4 以上 20 以下であることを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。 10

【請求項 9】

請求項 7 記載のハイブリッドレンズの製造方法において、

前記型組立工程後、前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙に紫外線硬化性樹脂組成物を充填する注入工程と、

前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙に充填されている前記紫外線硬化性樹脂組成物に前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型の両側から紫外線を照射して前記紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させる硬化工程と

を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。

【請求項 10】

20

請求項 9 記載のハイブリッドレンズの製造方法において、

前記硬化工程後、前記紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移点温度以上の温度に加熱しながら前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型とを接近させるような圧力を加えるアニーリング工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 記載のハイブリッドレンズの製造方法において、

前記硬化工程の前に、紫外線を照射して前記紫外線硬化性樹脂組成物をゲル化させる予備硬化工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。

【請求項 12】

30

請求項 7 記載のハイブリッドレンズの製造方法において、

シランカップリング剤で処理した前記ガラスレンズ母材を用いることを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法。

【請求項 13】

ガラスレンズ母材の表面にラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有するハイブリッドレンズ用樹脂組成物から形成された樹脂層が接合されてなることを特徴とするハイブリッドレンズ。

【請求項 14】

請求項 13 記載のハイブリッドレンズにおいて、

前記樹脂層の最大厚みが 1 ～ 10 mm の範囲であることを特徴とするハイブリッドレンズ。 40

【請求項 15】

請求項 14 記載のハイブリッドレンズにおいて、

前記樹脂層の有効径内での最大厚み／最小厚みの比が 4 以上 20 以下であることを特徴とするハイブリッドレンズ。

【請求項 16】

ガラスレンズ母材の表面にラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有するハイブリッドレンズ用樹脂組成物から形成された樹脂層が接合されてなるハイブリッドレンズを用いたことを特徴とするレンズ系。

【請求項 17】

請求項 16 記載のレンズ系において、

50

前記ハイブリッドレンズの樹脂層の最大厚みが1～10mmの範囲であることを特徴とするレンズ系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスレンズ母材に樹脂層を接合したハイブリッドレンズの製造技術に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、各種光学機器において、レンズや反射鏡等の光学素子の高性能化、小型軽量化、低コスト化を図るために非球面を有する光学素子の使用が盛んである。特に液晶プロジェクタ用投射レンズは、画像を近距離で高拡大するため高度な光学系となり、収差補正に必要なレンズが多数必要となる。また、光学系の最後のレンズは大口径となる。

【0003】

非球面レンズを用いて光学系を構成すると、収差補正に必要なレンズ枚数を球面レンズだけで構成した場合と比較して大幅に減らすことができる。非球面レンズの非球面量が大きくなれば、削減することができるレンズの数も増加するが、非球面量が大きい非球面レンズ、特に大口径の非球面レンズを製造することは、従来極めて困難であった。

非球面レンズの製造方法としては、ガラスレンズを精密研削・研磨する方法があるが、製造コストが非常に高いという問題がある。

【0004】

その他の非球面レンズの製造方法として、球面ガラスレンズの上に非球面形状の樹脂層を重ねて形成する製造方法が知られており、このような非球面レンズはハイブリッドレンズと呼ばれている。

【0005】

ハイブリッドレンズの製造方法は、球面ガラスレンズを母材として、非球面形状を転写する成形金型と組み合わせ、母材と成形金型との間に紫外線硬化性樹脂組成物を充填し、母材側から紫外線を照射して紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させた後、成形金型を脱離して、母材に成形金型からの転写で非球面形状が形成された樹脂層を接合することが一般的である。

【0006】

このようなハイブリッドレンズを製造する技術として、以下の特許文献1～特許文献4が知られている。

【特許文献1】特開昭62-258401号公報

【特許文献2】特公平6-93043号公報

【特許文献3】特開平5-34509号公報

【特許文献4】特開2002-228805号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の紫外線硬化性樹脂組成物では、ガラスレンズ母材上で樹脂を硬化させた後、成型金型を離型する際に、ガラスレンズ母材が割れる場合があった。また、保管時の環境温度変化による熱応力のためにガラスレンズ母材面と樹脂層とが剥離してしまい、光学特性を維持することができない場合があった。これらの現象は、特に大口径で樹脂層が厚い場合に顕著であり、これまで口径60mm以上で最大樹脂層厚が850μm以上のものは事実上作製できなかった。そのため、例えば特許文献4に示されているように、非球面形状を硬化成型する際の成型型に工夫を加えたりしなければならなかった。さらに、最大樹脂層厚が最小樹脂層厚の4倍以上になるようなレンズ、所謂偏肉性の強いハイブリッドレンズは硬化成型すらほとんど不可能であった。樹脂層の厚みに関しては、従来

10

20

30

40

50

、10～300 μm程度であり、最大でも1mm程度である。また偏肉差としては、従来、最大厚み／最小厚みの比が3以下である。

そのため、樹脂層の形成によって非球面量の大きな樹脂層を有するハイブリッドレンズを製造することはできず、非球面レンズとしての性能は不十分であった。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することができるハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量が大きく、高性能なハイブリッドレンズを製造することができるハイブリッドレンズの製造方法を提供することを目的とする

10

また、本発明は、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量が大きく、高性能なハイブリッドレンズを提供することを目的とする。

更に、本発明は、かかる非球面量が大きく、高性能なハイブリッドレンズを用いたレンズ系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】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明は、第1に、ガラスレンズ母材に樹脂層を接合してなるハイブリッドレンズの前記樹脂層の形成に用いられる樹脂組成物が、ラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

20

【0010】

シランカップリング剤は、ガラスレンズ母材と樹脂層との密着性を向上させることができるばかりでなく、重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減するため樹脂層を軟化させた場合に障害となる樹脂層の表面硬度を向上させ、実用性を与えることが可能である。その結果、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することが可能となった。

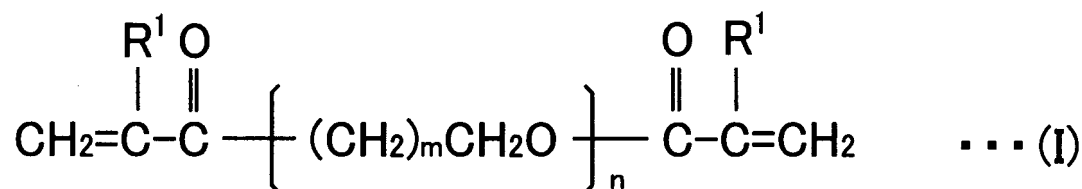
【0011】

本発明は、第2に、上記第1のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、前記ラジカル重合性モノマーが、下記A成分及びB成分を含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

30

A成分：下記一般式（I）で示されるジ（メタ）アクリレート化合物

【化1】

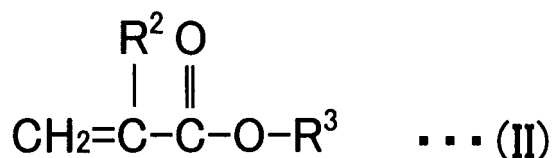


40

（式中、R¹は水素またはメチル基、mは2～5の整数、nは1～16の整数を表す。）

B成分：下記一般式（II）で示されるモノ（メタ）アクリレート化合物

【化2】



50

(式中、 R^2 は水素またはメチル基、 R^3 は炭素原子数が5～16の脂環式炭化水素基を表す。)

【0012】

A成分のジ(メタ)アクリレート化合物は、樹脂層を軟化させ、重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減させ、耐久性を与える機能を有し、B成分のモノ(メタ)アクリレート化合物は、ハイブリッドレンズとして必要な面精度を向上させる機能を有する。ラジカル重合性モノマーとしてこれらのアクリレート化合物を用いることにより、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することが可能である。

【0013】

本発明は、第3に、上記第2のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、前記ラジカル重合性モノマーが、更に下記C成分を含有することを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

C成分：1分子中に(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有するウレタンポリ(メタ)アクリレート又は1分子中に(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有するエポキシポリ(メタ)アクリレート

このC成分を配合することにより、樹脂層に必要な耐熱性を与えることができる。

【0014】

本発明は、第4に、上記第2のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、前記A成分の含有量が30～90重量部、前記B成分の含有量が5～40重量部であることを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

【0015】

A成分を主成分とし、B成分を適宜配合することにより、樹脂層を軟化させ、重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減させると共に、必要な面精度を確保できるため、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することができる。

【0016】

本発明は、第5に、上記第3のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、前記C成分の含有量が5～50重量部であることを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

C成分を適宜配合することにより、樹脂層に必要な耐熱性を与え、硬度を向上させることができる。

【0017】

本発明は、第6に、上記第1のハイブリッドレンズ用樹脂組成物において、前記シランカップリング剤の含有量が1～10重量部であることを特徴とするハイブリッドレンズ用樹脂組成物を提供する。

シランカップリング剤の含有量が少なすぎると効果が発現しない場合があり、含有量が多すぎると重合反応の進行が速くなり、キャビティへの注入作業性が極度に低下する場合がある。

【0018】

本発明は、第7に、ガラスレンズ母材と、前記ガラスレンズ母材とほぼ同じ直径を有し、非球面形状を転写するガラス型とを対向配置し、これらの側面に粘着テープを貼着して前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙を封止してハイブリッドレンズ成形型を組み立てる型組立工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。

【0019】

非球面形状を転写する成形型をガラス型とすることによって、紫外線をガラスレンズ母材とガラス型の両側から照射することができる。両側から紫外線を照射することによって、厚みのある部分に対してもその中心へ十分な量の紫外線を供給できるため、重合歪みの発生を可及的に抑制し、樹脂層に剥がれや割れなどの発生が抑制されると共に、光学的な

10

20

30

40

50

歪みの発生も抑制される。これにより、厚みのある樹脂層を形成できる。また、ガラスレンズ母材とほぼ同じ直径を有するガラス型を対向配置し、これらの側面に粘着テープを貼着してガラスレンズ母材と成形型の間の空隙を封止してハイブリッドレンズ成形型を組み立てる粘着テープ封止方法によって、厚い樹脂層を形成できるキャビティを容易に形成できる。更に、粘着テープが両側からの紫外線照射を遮断することがないため、樹脂層の周縁部においても十分な紫外線量を照射することができ、周縁部に厚い樹脂層を形成する場合でも重合歪みの発生を抑制することができる。

【0020】

本発明は、第8に、上記第7のハイブリッドレンズの製造方法において、前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙の最大厚みが1～10mmの範囲であり、有効径内での前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙の最大厚み／最小厚みの比が4以上20以下であることを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。 10

【0021】

成形型をガラス型とすることによって、紫外線をガラスレンズ母材とガラス型の両側から照射することができるため、厚みのある部分に対してもその中心へ十分な量の紫外線を供給できる。その結果、厚く、偏肉差が大きいキャビティに充填された紫外線硬化性樹脂組成物に対して、重合歪みの発生が可及的に抑制され、剥がれや割れなどの発生が抑制できると共に、光学的な歪みが抑制されるため、厚く、偏肉差が大きい樹脂層を形成することができる。

【0022】

本発明は、第9に、上記第7のハイブリッドレンズの製造方法において、前記型組立工程後、前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙に紫外線硬化性樹脂組成物を充填する注入工程と、前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型との間の空隙に充填されている前記紫外線硬化性樹脂組成物に前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型の両側から紫外線を照射して前記紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させる硬化工程とを有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。 20

【0023】

紫外線をガラスレンズ母材とガラス型の両側から照射することによって、厚みのある部分に対してもその中心へ十分な量の紫外線を供給でき、その結果、厚く、偏肉差が大きいキャビティに充填された紫外線硬化性樹脂組成物が硬化する際に、重合歪みの発生が可及的に抑制され、剥がれや割れなどの発生や光学的な歪みの発生が抑制されるため、厚く、偏肉差が大きい樹脂層を形成することができる。 30

【0024】

本発明は、第10に、上記第9のハイブリッドレンズの製造方法において、前記硬化工程後、前記紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移点温度以上の温度に加熱しながら前記ガラスレンズ母材と前記ガラス型とを接近させるような圧力を加えるアニーリング工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。

【0025】

紫外線による重合硬化後、硬化樹脂のガラス転移点温度以上に加熱しながら加圧することによって、樹脂層を軟化させながらガラス型の非球面形状を精度良く転写することができる。 40

【0026】

本発明は、第11に、上記第9のハイブリッドレンズの製造方法において、前記硬化工程の前に、紫外線を照射して前記紫外線硬化性樹脂組成物をゲル化させる予備硬化工程を有することを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。

【0027】

紫外線照射によるほぼ完全な硬化前に、紫外線を紫外線硬化性樹脂組成物に対して照射してゲル化させる予備硬化を行うことによって、重合を均一に進行させることができるため、重合歪みの発生を更に抑制することができる。

【0028】

本発明は、第 12 に、上記第 7 のハイブリッドレンズの製造方法において、シランカップリング剤で処理した前記ガラスレンズ母材を用いることを特徴とするハイブリッドレンズの製造方法を提供する。

【0029】

ガラスレンズ母材の種類によっては樹脂組成物にシランカップリング剤を配合しただけでは、樹脂層のガラスレンズ母材への密着性が良くない場合もあり、そのため、ガラスレンズ母材をシランカップリング剤で処理しておくことが望ましい。

【0030】

本発明は、第 13 に、ガラスレンズ母材の表面にラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有するハイブリッドレンズ用樹脂組成物から形成された樹脂層が接合されてなることを特徴とするハイブリッドレンズを提供する。 10

【0031】

シランカップリング剤を配合した樹脂組成物を用いることにより、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することが可能となった。

【0032】

本発明は、第 14 に、上記第 13 のハイブリッドレンズにおいて、前記樹脂層の最大厚みが 1～10mm の範囲であることを特徴とするハイブリッドレンズを提供する。

シランカップリング剤を配合した樹脂組成物を用いることにより、このような厚みのある樹脂層を形成することが可能となった。 20

【0033】

本発明は、第 15 に、上記第 14 のハイブリッドレンズにおいて、前記樹脂層の有効径内での最大厚み／最小厚みの比が 4 以上 20 以下であることを特徴とするハイブリッドレンズを提供する。

シランカップリング剤を配合した樹脂組成物を用いることにより、このような偏肉性の大きな樹脂層を形成することが可能となった。

【0034】

本発明は、第 16 に、ガラスレンズ母材の表面にラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有するハイブリッドレンズ用樹脂組成物から形成された樹脂層が接合されてなるハイブリッドレンズを用いたことを特徴とするレンズ系を提供する。 30

【0035】

シランカップリング剤を配合したことによる厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズをレンズ系に用いることにより、例えば非常に広角な投射レンズを構成する場合に、収差補正に必要なレンズの枚数を削減し、高性能でコンパクトな投射レンズを構成することができる。

【0036】

本発明は、第 17 に、上記第 16 のレンズ系において、前記ハイブリッドレンズの樹脂層の最大厚みが 1～10mm の範囲であることを特徴とするレンズ系を提供する。

このような最大厚みの樹脂層を有し、非球面量を大きくすることができるハイブリッドレンズを用いることにより、収差補正に必要なレンズの枚数を削減し、高性能でコンパクトな光学系を構成することができる。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下、本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物、ハイブリッドレンズの製造方法、ハイブリッドレンズ及びレンズ系の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

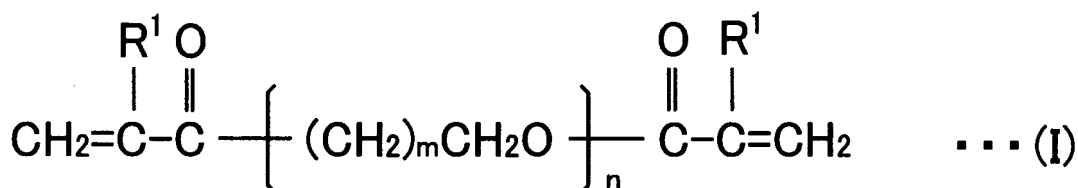
本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、球面ガラスレンズの上に非球面形状の樹脂層を重ねて形成したハイブリッドレンズの樹脂層を形成するために用いられる。本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、ラジカル重合性モノマーとシランカップリング剤とを含有する。

【0038】

ラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合、硬化することによりハイブリッドレンズの樹脂層を形成する主成分である。本発明におけるラジカル重合性モノマーは、A成分として、下記一般式（I）で示されるジ（メタ）アクリレート化合物を含有することが好ましい。

A成分：

【化3】



10

但し、式中、 R^1 は水素またはメチル基、 m は2～5の整数、 n は1～16の整数を表す。

【0039】

A成分の一般式（I）で示されるジ（メタ）アクリレート化合物は、本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物の主成分であり、樹脂層をゴム状に軟化させ、重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減させ、耐久性を与える機能を有する。

20

【0040】

一般式（I）で示されるジ（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート化合物；プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールのジ（メタ）アクリレート化合物；ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ドデカブチレングリコールジメタアクリレート等のポリブチレングリコールのジ（メタ）アクリレート化合物；1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，14-テトラデカメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

30

【0041】

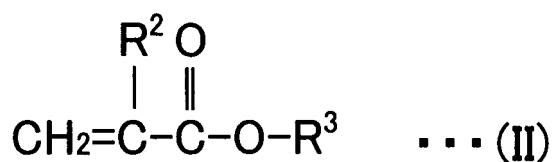
本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物におけるA成分の含有量は、30～90重量部、特に50～80重量部の範囲が良い。A成分の含有量が少なすぎると、樹脂層に十分な可撓性が得られず、環境温度変化に対応する耐熱性が不十分であり、かつ吸水量の抑制もできない場合がある。一方、含有量が多すぎると、表面硬度の低下が著しくなる場合がある。

40

【0042】

また、本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物におけるラジカル重合性モノマーは、B成分として、下記一般式（II）で示されるモノ（メタ）アクリレート化合物を含有することが好ましい。

【化 4】



但し、式中、 R^2 は水素またはメチル基、 R^3 は炭素原子数が5～16の脂環式炭化水素基を表す。

10

【0043】

B成分の一般式（I I）で示されるモノ（メタ）アクリレート化合物は、重合硬化した樹脂層のハイブリッドレンズとして必要な面精度を向上させる機能を有する。

モノ（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロ（5，2，1，0^{2,6}）デカン-8-イル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0044】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物におけるB成分の含有量は、5～40重量部、特に10～30重量部の範囲が良い。B成分の含有量が少なすぎると、十分な面精度を得ることができない場合があり、一方含有量が多すぎると、レンズの耐熱性が低下する場合がある。

20

【0045】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物におけるラジカル重合性モノマーには、C成分として、1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有するウレタンポリ（メタ）アクリレート又は1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有するエポキシポリ（メタ）アクリレートを含有することが好ましい。C成分は、樹脂層に耐熱性を付与し、適宜な硬度を与える成分である。

【0046】

C成分の1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有するウレタンポリ（メタ）アクリレートとしては、ヒドロキシ基を含有する（メタ）アクリレートと分子内に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とのウレタン化反応生成物が挙げられる。

30

【0047】

分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の具体例としては、脂肪族、芳香族または脂環族のイソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチレンヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1，3-ビス（ α ， α' -ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート等が挙げられる。これらイソシアネート類とアミノ基、水酸基、カルボキシ基等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物との反応により得られる分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物あるいは前記ジイソシアネート化合物類の3量体から5量体なども用いることができる。

40

【0048】

また、1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有するエポキシポリ（メタ）アクリレートとしては、分子内に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物と、

50

(メタ) アクリル酸または分子内に (メタ) アクリロイルオキシ基及びカルボキシ基を有する化合物とのグリシジル基開環反応物が挙げられる。

【0049】

上述の開環反応に用いる分子内に少なくとも2個のグリシジル基を有するエポキシ化合物としては、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテルなどの脂肪酸エポキシ化合物、イソホロンジオールのジグリシジルエーテル、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンのジグリシジルエーテル等の脂環族エポキシ化合物、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSとエピクロルヒドリンとの縮合で得られるビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)とエピクロルヒドリンとの縮合物、2, 6-キシレノールダイマーとエピクロルヒドリンとの縮合物、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテルなどの芳香族エポキシ化合物等がある。

【0050】

これらのエポキシ化合物と反応させる化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸の他、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとo-無水フタル酸等の酸無水物とを反応させて得られるカルボキシ基含有(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートとアジピン酸等の分子内に2個以上のカルボキシ基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシ基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。エポキシ化合物とカルボキシ基含有(メタ)アクリレートとの反応は、例えば、両者を混合し、触媒としてジメチルアミノエチルメタクリレート等の3級アミノ化合物またはベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等の4級アミン塩を加え、60℃~110℃に加熱することにより行われる。

【0051】

本発明においてはウレタンポリ(メタ)アクリレートあるいはエポキシポリ(メタ)アクリレートは1種を単独であるいは2種以上を混合して用いることができるが、硬化して得られるハイブリッドレンズの無色透明性、耐熱性の点から、ウレタンポリ(メタ)アクリレートとして、イソホロンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(α , α' -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、トリレンジイソシアネートまたはナフタレンジイソシアネートと、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの付加物が好ましい。また、エポキシポリ(メタ)アクリレートとして、

1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリグリシジル、2, 2-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテルまたはテトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルと、アクリル酸またはメタクリル酸との反応物を用いるのが特に好ましい。

【0052】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物におけるC成分の含有量は、0～50重量部、特に5～50重量部、最も好ましくは10～30重量部の範囲が良い。ハイブリッドレンズにそれほど耐熱性が要求されない場合は、含有させなくても良い。適宜な耐熱性を与えるために、上記範囲の含有量とすることが好ましい。含有量が多すぎると、樹脂層が硬くなり過ぎてガラスレンズ母材が割れてしまうおそれがあると共に、組成物の粘度が高くなり、注型による作業性が低下する場合がある。

10

【0053】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物の必須成分であるシランカップリング剤は、ガラスレンズ母材と樹脂層との接着性を付与する成分である。同時に樹脂層の表面硬度を向上させ、実用性を付与する成分でもある。即ち、上記A成分のジ(メタ)アクリレート化合物の配合により、樹脂層を軟化させ、重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減させ、耐久性を与え、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することが可能となる一方、表面硬度が低くなり過ぎて実用性に欠ける欠点を補う機能を有する。

20

【0054】

シランカップリング剤は、一般に同一分子中に有機材料と結合する置換基をもつ有機官能性基と無機材料と反応する加水分解性基を有する構造を有する。有機官能性基としては、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基であり、加水分解性基は主に塩素とアルコキシ基である。シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

30

【0055】

本発明のハイブリッドレンズ用組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、1～10重量部、特に3～5重量部の範囲が良い。含有量が少なすぎると、効果が発現しない場合があり、一方含有量が多すぎると、自己架橋が進展し、モノマー溶液が増粘してしまい、キャビティへの注入作業性が極度に低下する場合がある。

【0056】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物の硬化に際して使用される重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、メチルフェニルグリオキシレート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドなどの光重合開始剤、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、硬化速度が速く、常温硬化が可能であることから、光重合開始剤を用いて、紫外線硬化性樹脂組成物とすることがより好ましい。これらの重合開始剤は1種もしくは2種以上の混合系で使用し、硬化速度を向上させるため、助

40

50

触媒、増感剤を添加しても良い。この重合開始剤の配合割合はモノマー成分の合計 100 重量部に対して、通常、0.005～5 重量部である。

【0057】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料等の添加剤が本発明の効果を損なわない範囲で配合されても良い。

【0058】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、ラジカル重合性モノマー成分とシランカップリング剤を常法により混合攪拌し、さらに必要に応じて各種添加剤を配合して調製することができる。

10

【0059】

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、シランカップリング剤を含有していることにより、ガラスレンズ母材と樹脂層との密着性を向上させることができるばかりでなく、ハイブリッドレンズ用樹脂組成物の重合収縮に伴うガラスレンズ母材への応力を軽減するため A 成分の一般式 (I) で示されるジ (メタ) アクリレート化合物を主成分としたことによる樹脂層を軟化させたときに障害となる樹脂層の表面硬度を向上させ、実用性を与えることが可能である。加えて、B 成分の一般式 (II) で示されるモノ (メタ) アクリレート化合物を含有することにより、非球面の転写精度を良好にすることができる。そのため、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを製造することが可能である。

20

【0060】

具体的には、図 1 に示すような本発明のハイブリッドレンズを製造することができる。このハイブリッドレンズ 1 は、球面ガラスレンズ母材 2 の一面側又は両面に外面形状が非球面の樹脂層 3 が接合された構造を有する。球面ガラスレンズ母材 2 は、凸レンズ、凹レンズのいずれでもよい。レンズの有効径の範囲内での樹脂層 3 の最大厚み T_{max} は、1 mm～10 mm、好ましくは 2～8 mm の範囲であり、従来のハイブリッドレンズと比較して厚い樹脂層 3 を備える。なお、樹脂層 3 の厚みは、ガラスレンズ母材 2 の法線方向の厚さを意味する。樹脂層 3 の最大厚み T_{max} が薄すぎると非球面レンズとしての性能が不十分となり、樹脂層 3 の最大厚み T_{max} が厚すぎると、ガラスと樹脂の熱膨張率の差から、ガラスレンズ母材との密着性が不十分となって剥離が生じる。

30

【0061】

また、レンズの有効径の範囲内での樹脂層 3 の最小厚み T_{min} / 最大厚み T_{max} の比が 1 / 4 以下、即ち、偏肉量 = T_{max} / T_{min} と定義すると、偏肉量は 4 以上、特に 5 以上が好ましく、上限値は 20 である。偏肉量が小さすぎると、樹脂層 3 の非球面量が小さくなり、非球面レンズとしての光学性能の改良度が小さくなる。一方、偏肉量が 20 を超えると、レンズ形状が複雑になるため製造が困難である。

【0062】

本発明のハイブリッドレンズ 1 は、樹脂層 3 の厚みが従来より厚いだけでなく、60～150 mm 程度の大口径とすることができる。従来のハイブリッドレンズは、60 mm 以上の大口径のものは存在しなかった。

40

【0063】

本発明のハイブリッドレンズ 1 は、厚みのある樹脂層を有し、非球面量を大きくすることができるため、収差補正能力に優れると共に、大口径とすることができる。従来のハイブリッドレンズと比較してより高い収差補正能力が得られるため、レンズ構成枚数をより一層削減でき、小型で軽量の光学系を実現することができる。そのため、用途としては、例えば、液晶プロジェクタ用投射レンズ、特にその最も対物側のレンズ、ビデオカメラやスチルカメラのレンズ、複写機、レーザプリンタ、望遠鏡、双眼鏡、顕微鏡、CD や DVD 等の光ピックアップ用のレンズ等に用いることができる。

【0064】

次に、図 1 に示したような厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大き

50

くできる高性能なハイブリッドレンズの製造に適した本発明のハイブリッドレンズの製造方法について、図2及び図3を参照しながら説明する。本発明のハイブリッドレンズの製造方法では、上述した本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物を用いることが好ましい。本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物と本発明のハイブリッドレンズの製造方法を組み合わせることにより、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを容易に製造することができる。しかし、本発明のハイブリッドレンズの製造方法では、その他の樹脂組成物を用いても良い。

【0065】

本発明のハイブリッドレンズの製造方法は、(a)成形型の処理工程、(b)型組立工程、(c)注入工程、(d)予備硬化工程、(e)硬化工程、(f)アニーリング工程、(g)離型工程を有する。 10

【0066】

まず、(a)成形型の処理工程は、図2(a)に示すように、ハイブリッドレンズの成形に必要なガラスレンズ母材2とガラス型4を選定すると共に、必要な前処理を行う工程である。

【0067】

ガラスレンズ母材2は、両面が研磨しやすい球面に鏡面研磨されたレンズであり、凸レンズでも凹レンズでもよい。樹脂層が形成される面を成形面21とする。図1及び図2(a)に示すガラスレンズ母材2は、液晶プロジェクタ用投射レンズの最も対物側の凹レンズとして用いられるものを示している。そのため、成形面21はガラスレンズ母材2の凸面側全体に形成され、成形面21と対向する凹面の球面は成形面21よりも小さく、大きな曲率を有する。また、凹面の外周側は光軸と直交する平面に形成されている。ガラスの材質は、屈折率と分散性を考慮して決定される。一方のガラス型4は、非球面形状を転写する転写面41と転写面41と対向する外面42を有し、転写面41は鏡面研磨されている。図2(a)に示すガラス型4は、転写面41と対向する外面42が平面となっている。ガラスレンズ母材2とガラス型4の外径はほぼ同じであり、両者とも円周面状の側面を有する。これらのガラスレンズ母材2とガラス型4の外径は、概ね30～150mmの範囲である。 20

【0068】

ガラスレンズ母材2の樹脂層を形成する成形面21を洗浄し、成形面21に、樹脂層3の密着性を改良する目的で、例えば上述したシランカップリング剤を含む液体を塗布し、乾燥して焼成する。シランカップリング剤の塗布は、ハイブリッドレンズ用樹脂組成物の中にシランカップリング剤を配合するときには、不要となる場合があるが、ガラスの材質によっては、ガラスレンズ母材のシランカップリング処理と共に、ハイブリッドレンズ用樹脂組成物にシランカップリング剤を含有させなければ、必要な密着性が得られない場合がある。ガラス型4の転写面41は、洗浄を行うと共に、離型剤を予め塗布しておくことが好ましい。転写面41に離型剤を塗布しておくことにより、成形後、ガラス型4を容易に樹脂層から脱離することができる。 30

【0069】

次に、図2(b)に示すように、(b)型組立工程を行う。ガラス型4の転写面41を上にしてガラス型4を水平に保持し、ガラスレンズ母材2の成形面21を下にしてガラス型4の転写面41と所定の距離離間させて対向配置して保持する。そして、これらのガラスレンズ母材2とガラス型4の側面にまたがって粘着テープ5を巻き付け、1周より余分に巻き付け、粘着テープ5が重なる領域を形成する。粘着テープ5の巻き付けにより、ガラスレンズ母材2とガラス型4とを相互に固定すると共に、ガラスレンズ母材2の成形面21とガラス型4の転写面41との間の空隙が封止される。これにより、これらの成形面21と転写面41と粘着テープ5とで囲まれたキャビティ6が形成され、ハイブリッドレンズ成形型7を組み立てることができる。 40

【0070】

このキャビティ6は、ガラスレンズ母材2の成形面21の法線方向におけるガラスレン 50

ズ母材 2 の成形面 2 1 とガラス型 4 の転写面 4 1 との間の空隙の最大厚みが、レンズの有効径の範囲内で 1 mm ～ 1 0 mm、好ましくは 2 ～ 8 mm の範囲であり、最小厚みは最大厚みの $1/4$ 以下、好ましくは $1/5 \sim 1/20$ 程度である。

【0071】

粘着テープ 5 は、テープ基材に粘着剤層が形成されている構造を有する。テープ基材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリカーボネート類などを例示することができる。粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系等が使用される。粘着剤は、紫外線硬化性樹脂組成物に溶解したり、重合を阻害しないものが選定される。 10

【0072】

テープ基材の厚さは、型組立工程でガラス型 4 とガラスレンズ母材 2 を精度良く固定できることが求められるため、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、最適には $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。最大限の厚さは $2000\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

粘着テープ 5 の幅は、ガラスレンズ母材 2 とガラス型 4 の側面を保持してこれらの間の空隙を密封できればよく、これらから突出するような幅広でも差し支えない。

【0073】

ガラスレンズ母材 2 とガラス型 4 とを対向配置し、これらの側面に粘着テープ 5 を貼着してガラスレンズ母材 2 とガラス型 4 の間の空隙を封止してハイブリッドレンズ成形型 7 を組み立てる粘着テープ封止方法は、従来のスリーブや型枠を用いてガラスレンズ母材 2 とガラス型 4 を保持する方法よりも、厚みのあるキャビティを容易にかつ簡便に形成することができる。 20

【0074】

次に、図 2 (c) に示すように、(c) 注入工程を行う。粘着テープ 5 同士が重なっている部分を剥がし、キャビティ 6 への小さな開口部を形成し、この開口部から注射針などの細い注入管 8 を介して予めモノマー調合工程で調製された紫外線硬化性樹脂組成物 9 をキャビティ 6 へ注入し、剥がした部分の粘着テープ 5 を再び貼り付け、キャビティ 6 を封止する。

【0075】

次に、図 2 (d) に示すように、(d) 予備硬化工程を行う。紫外線の予備照射を行うことにより、重合を均一化させ、重合歪みの発生を抑制することができるため、厚い樹脂層の形成に有効である。予備照射は、例えば高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等の紫外線照射源を用い、紫外線 UV_1 を照射する。照射時間は 2 ～ 20 秒、加熱せず室温で行い、紫外線の強度は $100 \sim 140\text{ W}$ 程度であり、照射量は $0.05 \sim 30\text{ J/cm}^2$ 程度である。予備照射により、紫外線硬化性樹脂組成物 9 はゲル化する。予備照射は、図 2 (d) に示すように、ガラス型 4 を通して紫外線を照射するか、ガラスレンズ母材 2 を通して紫外線を照射してもよく、あるいは両側から照射するようにしてもよい。予備硬化工程は、必ずしも必要としない場合があり、省略することが可能である。 30

【0076】

次に、図 3 (e) に示すように、(e) 硬化工程を行う。本発明では、ガラス型 4 を用い、キャビティ 6 中の紫外線硬化性樹脂組成物 9 に対して両面の成形型 2, 4 を通して両側から紫外線を照射する。成形型 2, 4 の両側に高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等の紫外線照射源を配置し、あるいは反射鏡を用いてガラス型 4 とガラスレンズ母材 2 の両方を通して内部のキャビティ 6 の紫外線硬化性樹脂組成物 9 に紫外線を照射し、紫外線硬化性樹脂組成物 9 をほぼ完全に硬化させる。 40

【0077】

紫外線の照射時間は $50 \sim 300$ 秒、環境温度は室温で行ってもよく、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ までの加熱雰囲気下で行ってもよい。紫外線の照射強度は、ガラス型 4 側からの紫外線 UV_2 が $50 \sim 150\text{ mW}$ 程度であり、ガラスレンズ母材 2 側からの紫外線 UV_3 が $50 \sim 150$ 50

mW、両側の照射強度は概ね等しくすることが好ましい。紫外線の照射量は、特に制限されないが、 $1 \sim 500 \text{ J/cm}^2$ 程度である。また、紫外線の照射は、両側から交互に照射するようにしてもよい。

【0078】

従来、ガラスレンズ母材の上に厚い樹脂層を形成できなかった原因として、樹脂層の厚さが厚くなり、樹脂層の薄い部分と厚い部分との偏肉差が大きくなると、紫外線による重合時に樹脂層の厚い部分と薄い部分との重合速度が異なるため、樹脂層に重合歪みが発生し、この重合歪みによって樹脂層に剥がれや割れが発生し易くなると共に、光学的にも複屈折が発生して樹脂層の光学性能が低下することが要因であると考えられる。

【0079】

そのため、厚い部分と薄い部分に対して紫外線による重合時にできる限り均一に紫外線を照射するために、ガラスレンズ母材2と対になる非球面形状を転写する成形金型をガラス型4とし、ガラス型4とガラスレンズ母材2とを通して両側から紫外線を照射することによって、厚みのあるキャビティ6に充填されている紫外線硬化性樹脂組成物9の中心まで紫外線を十分に照射することが可能である。その結果、キャビティ6の厚い部分と薄い部分での重合速度を均一化し、重合歪みの発生を可及的に抑制することができる。重合歪みの発生を抑制することができるため、樹脂層に剥がれや割れなどの発生が抑制されると共に、光学的な歪みの発生も抑制される。これにより、ガラスレンズ母材2の上に厚みのある樹脂層を形成できる。

【0080】

また、粘着テープ5は薄く、ガラス型4とガラスレンズ母材2の側面に貼着され、しかも光透過性とすることができるため、両側からの紫外線照射を妨げることが無く、キャビティ6の周縁部まで十分に紫外線を照射することができる。そのため、図1に示したような中心部が薄く、周縁部が厚くなるような形状の樹脂層3でも、キャビティ6全体の重合速度を均一化して重合歪みの発生を抑制することに寄与できる。

【0081】

次に、図3(f)に示すように、(f)アニーリング工程を行う。このアニーリング工程は、重合歪みの除去や転写精度の向上が目的である。紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物(樹脂層)3のガラス転移点より高い温度雰囲気下で、好ましくはガラス転移点より 10°C 以上高い温度雰囲気下で、ガラス型4とガラスレンズ母材2を互いに接近させるように圧力を加える。これによって、硬化物3を軟化させながらガラス型4を圧着させ、ガラス型4の転写面41の形状を硬化物に対して十分に押し付けることで転写精度が向上する。同時に、アニーリングにより、重合歪みを除去することが可能である。

【0082】

アニーリング処理は、例えばオートクレーブ内にハイブリッドレンズ成形型7をガラスレンズ母材2を下側に、ガラス型4を上側にして配置し、上記温度雰囲気下で $3 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 程度の圧力を加えて30分～2時間程度の処理をする。加圧は、機械的にガラス型4とガラスレンズ母材2とを接近させる圧力を加えて行うことも勿論可能である。また、加圧せずに単に加熱炉の中で加熱処理を行うようにしてもよい。アニーリング工程は、必ずしも必要とはしない。また、ガラス型4を離型した後に加熱だけのアニーリングを行ってもよい。

【0083】

次に、図3(g)に示すように、(g)離型工程を行う。粘着テープ5を剥がし、ガラス型4に衝撃を与えることにより、ガラス型4が樹脂層3から剥離し、ガラスレンズ母材2の上に樹脂層3が接合したハイブリッドレンズ1を得ることができる。このハイブリッドレンズ1は、粘着テープ封止方法を採用したことにより、樹脂層3の端縁とガラスレンズ母材2の端縁とが一致する構造上の特徴がある。なお、(f)アニーリング工程と(g)離型工程は必要に応じて、工程を入れ換えることも可能である。

【0084】

得られたハイブリッドレンズ1には、必要に応じて、樹脂層3に耐擦傷性を付与するた

10

20

30

40

50

めにハードコート処理及び／又は反射防止膜形成処理を行い、ガラスレンズ母材 2 に反射防止膜形成処理を行うことができる。

【実施例 1】

【0085】

なお、以下の実施例で用いた化合物の略号は次の通りである。

A 成分：

9 B G D M：ノナブチレングリコールジメタクリレート

1 2 B G D M：ドデカブチレングリコールジメタクリレート

9 E G D M：ノナエチレングリコールジメタクリレート

B 成分：

T C D M：トリシクロ（5，2，1，0^{2,6}）デカン-8-イルメタクリレート C H M：シクロヘキシルメタクリレート

C 成分：

U D M 1：イソホロンジイソシアネートと 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとを反応させて得られたウレタンジメタクリレート

U D A 2：トリレンジイソシアネートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて得られたウレタンジアクリレート

E D M 1：ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとメタクリル酸とを反応させたエポキシジメタクリレート

シランカップリング剤：

M T S：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

M D S：γ-メタクリロキシプロピルジメトキシシラン

【0086】

＜実施例 1＞

9 B G D M（三菱レイヨン（株）製：商品名アイキュア M-70）65 重量部、T C D M（日立化成工業（株）製：商品名 F A-513MS）12 重量部、U D A 2（三菱レイヨン（株）製：商品名ダイヤビーム U-12）20 重量部、M T S（G E 東芝シリコン（株）製：商品名オルガノシラン T S L-8730）3 重量部、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製：商品名 I R G A C U R E 819）300 p p m、t-ブチルパーオキシイソブチレート（日本油脂（株）製：商品名パーブチル I B）1000 p p m を混合し、室温でよく攪拌した後、50 mm H g に減圧して 15 分間脱気して、ハイブリッドレンズ用樹脂組成物を得た。

鏡面仕上げし、シランカップリング剤処理（10% M T S のエタノール溶液塗布及び 120℃で約 30 分間の焼成処理）を施した外径 100 mm、曲率 120 mm のガラスレンズ母材（（株）オハラ製：硝子材種 S-L A M 54、屈折率 $n_d = 1.76$ ）と非球面形状に鏡面仕上げ加工した外径 100 mm のガラス型とを、中心の厚みを 0.5 mm、最大樹脂層厚 5 mm となるように粘着テープを用いて組み合わせ、ハイブリッドレンズ成形型を組み立てた。上記ハイブリッドレンズ用樹脂組成物をこのハイブリッドレンズ成形型中に注入した。

次いで、ハイブリッドレンズ用樹脂組成物を注入したハイブリッドレンズ成形型をハイブリッドレンズ成形型の両側から照射強度 100 W の U V ランプで照射するように調整した U V 照射装置に投入し、6000 m J / c m² の紫外線を照射して樹脂層を硬化成型した。その後、ガラス型を離型し、135℃で 1 時間加熱してアニール処理した。その後、樹脂表面に S i O₂ / Z r O₂ 系の反射防止膜を蒸着処理した。このようにして製造したハイブリッドレンズを下記評価方法で評価し、表 1 に示した。

【0087】

外観：樹脂層及び反射防止膜にクラック、腐食、気泡、剥離、著しい色の変化が認められるかどうかを目視により観察した。

面精度：ハイブリッドレンズの樹脂層の表面形状を松下電器産業（株）製 3 次元形状測定

10

20

30

40

50

機 U A 3 P を用いて測定した。形状精度が $3\ \mu\text{m}$ 以下のものを○、 $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ のものを△、 $10\ \mu\text{m}$ 以上のものを×とした。

耐溶剤性：アルコール系有機溶剤をしみ込ませたレンズクリーニング用紙（小津紙業（株）製：商品名ダスパー）により反射防止膜表面を10回こすり、外観を目視で観察した。変化のないものを良好とした。

転写性：ガラス型を離型したレンズ面の転写性を目視にて判定した。

○：転写性が良い。

△：転写性に若干の問題有り。

×：転写性が悪い。

注入作業性：ハイブリッドレンズ成形型へのハイブリッドレンズ用樹脂組成物を注入する際の難易度を判定した。 10

○：注入しやすい。

△：注入するのがやや難。

×：注入しにくい。

試験片の作成：実施例に示した樹脂組成と同じようにして調製した樹脂組成物を厚さ2mmまたは5mm、外径75mmの円盤状平板に成型し、測定に必要なサイズに切り出して試験片とし、次の測定を行った。

屈折率：アッペ屈折率計を用いて上記で作成した試験片の25℃における屈折率を測定した。

硬度：鉛筆硬度を測定した。 20

温度サイクル試験：得られたハイブリッドレンズを小型環境試験機（タバイエスベック株式会社製SH-220型）に入れ、 -30℃ の低温下に2時間放置後、 80℃ の高温下に2時間放置する操作を1サイクルとして10サイクル繰り返す。本耐久試験を行った後、以下に示す項目について評価した。評価結果を表1に示した。

外観：樹脂層及び反射防止膜にクラック、腐食、気泡、剥離、著しい色の変化が認められるかどうかを目視により観察した。変化のないものを良好とした。

耐溶剤性：アルコール系有機溶剤をしみ込ませたレンズクリーニング用紙（小津紙業（株）製：商品名ダスパー）により反射防止膜表面を10回こすり、外観を目視で観察した。変化のないものを良好とした。

密着性：接着テープ（ニチバン（株）製：商品名セロテープ（登録商標）CT-12）を反射防止膜表面に接着して剥離する操作を3回繰り返し、外観を目視で観察した。変化のないものを良好とした。 30

【0088】

（実施例2～5）

表1に示した割合でモノマー、シランカップリング剤を用い、ガラスレンズ母材の硝子材種の変更とシランカップリング剤を用いた下地処理の有無以外は、実施例1と同様にし

てレンズを製造し、評価した。結果を表1に併せて示した。

（実施例6～10）

表2に示した割合でモノマー、シランカップリング剤を用い、ガラスレンズ母材の硝子材種の変更とシランカップリング剤を用いた下地処理の有無以外は、実施例1と同様にし 40

てレンズを製造し、評価した。結果を表2に併せて示した。

（比較例1～6）

表3に示した割合でモノマー、シランカップリング剤を用い、ガラスレンズ母材の硝子材種の変更とシランカップリング剤を用いた下地処理の有無以外は、実施例1と同様にし

てレンズを製造し、評価した。結果を表3に併せて示した。

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成 (重量部)	A:9BGDM	65			55	70
	A:12BGDM			45		
	A:9EDGM		65			
	B:TCDM	12	34	20		15
	B:CHM				17	
	C:UDM1				25	
	C:UDA2	20				10
	C:EDM1			32		
	D:MTS	3	1	3		5
	D:MDS				3	
ガラスレンズ母材の下地処理		有	有	有	無	無
ガラスレンズ母材の屈折率		1.76	1.76	1.51	1.51	1.76
	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	屈折率	1.51	1.49	1.53	1.50	1.52
	面精度	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○
	転写性	○	○	○	○	○
	注入作業性	○	○	○	○	○～△
	硬度	H	H B	H	H	2 H
温度サイ クル試験 後	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	耐溶剤性	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好
高温高湿 保管後	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好

10

20

【表 2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
組成 (重量部)	A:9BGDM			35		
	A:12BGDM	35			65	70
	A:9EDGM		73	25		65
	B:TCDM		15		20	33
	B:CHM	27		25		
	C:UDM1	35	10			
	C:UDA2					
	C:EDM1			10	32	
	D:MTS	3	2	5		
	D:MDS				3	2
ガラスレンズ母材の下地処理		有	有	無	有	有
ガラスレンズ母材の屈折率		1.76	1.76	1.76	1.51	1.51
	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	屈折率	1.49	1.55	1.51	1.50	1.52
	面精度	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○
	転写性	○	○	○	○	○
	注入作業性	○	○	○～△	○	○
	硬度	2 H	H	2 H	H	H
温度サイ クル試験 後	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	耐溶剤性	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好
高温高湿 保管後	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好

10

20

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成 (重量部)	A:9BGDM		35	60	65	70	35
	A:12BGDM						
	A:9EDGM	61	25				23
	B:TCDM	34			15	20	
	B:CHM			23			15
	C:UDM1			15		10	
	C:UDA2				20		
	C:EDM1		37				10
	D:MTS	5	3				12
	D:MDS			2			
ガラスレンズ母材の下地処理		無	無	無	有	有	無
ガラスレンズ母材の屈折率		1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	屈折率	1.52	1.49	1.56	1.49	1.55	1.51
	面精度	○	○	○	○	△	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
	転写性	○	○	○	○	○	○
	注入作業性	○～△	○	○	○	○	×
	硬度	2 H	H	H B	2 B	2 B	2 H
温度サイ クル試験 後	外観	良好	良好	良好	良好	良好	不良
	耐溶剤性	不良	不良	良好	良好	不良	不良
	密着性	良好	良好	良好	不良	不良	良好
高温高湿 保管後	外観	良好	良好	良好	良好	良好	不良
	密着性	不良	不良	不良	不良	不良	良好

10

20

ラジカル重合性モノマーにシランカップリング剤を配合した本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物を用い、本発明のハイブリッドレンズの製造方法で得られたハイブリッドレンズは、外観、面精度、転写性、ガラスレンズ母材との密着性が良好であり、温度サイ

30

【0089】

但し、比較例1～3に示すように、ガラスレンズ母材の種類によっては、ガラスレンズ母材をシランカップリング剤で処理しないと、ガラスレンズ母材と樹脂層の密着性が不十分

【0090】

また、比較例4、5に示すように、シランカップリング剤を配合しないハイブリッドレンズ用樹脂組成物を用いて得られたハイブリッドレンズは、A成分を主成分としているため、硬度が2Bであり、硬度不足である。また、ガラスレンズ母材をシランカップリング

40

【0091】

(実施例11)

図4に、図1に示したような本発明のハイブリッドレンズ1を液晶プロジェクタ用投射レンズ100に採用したレンズ系の断面図を示す。R_i (iは1からの整数)で示される符号は、拡大側から縮小側に向かって順にレンズ面番号を示し、d_i (iは1からの整数)で示される符号は、拡大側から縮小側に向かって順に主光線軸におけるレンズの中心厚及びレンズ間の空気間隔(mm)を示す。G1は第1レンズ群、G2は第2レンズ群を示す。ダイクロイックプリズムなどの色合成手段110は、3枚の液晶表示装置等の表示装置を通った3色を合成するもので、ブロックとして示している。

50

【0092】

表4に、図4のレンズ系の設計データを示す。表4には、図4のレンズ断面図における各レンズ面R_iの曲率半径R (mm)、各レンズの中心厚及び各レンズ間の空気間隔d_i (mm)、拡大側より縮小側へ順にi番目の光学材料のd線に対する屈折率N_dとアッペ数V_dが示されている。また、表4の下段に、下記非球面式における非球面係数のk、A₄、A₆、A₈、A₁₀を示す。

【数1】

$$z = \frac{cr^2}{1 + \sqrt{1 - (1 + k)c^2r^2}} + A_4r^4 + A_6r^6 + A_8r^8 + A_{10}r^{10} \quad 10$$

但し、zは曲面の座標値、rは光軸と直交する方向における光軸からの距離、cはレンズ頂点における曲率、k、A₄、A₆、A₈、A₁₀はそれぞれ非球面係数である。

【0093】

また、図5に、図4の投射レンズの収差図を示す。収差図の球面収差図においては、c線、d線、g線に対する収差が示され、非点収差図においては、サジタル(S)像面及びタンジェンシャル(T)像面に対する収差が示されている。なお、収差図におけるωは半画角を示す。

【表 4】

面 No	曲率半径 R	間隔 d	Nd	Vd	
1	-80.86	0.5	1.54860	44.3	L1, L2 貼合せレンズ
2	120	2.5	1.77250	49.6	
3	44.996	22.1			
4	-279.47	3.2	1.77250	49.6	L3
5	52.51	53.6			
6	70.03	1.0	1.80400	46.6	L4
7	12.13	0.1			
8	12.64	3.5	1.76182	26.6	L5
9	-235.77	1.6			
10	∞	10.7			絞り
11	117.04	5.0	1.49700	81.6	L6
12	-16.625	0.1			
13	-21.01	4.4	1.72047	34.7	L7, L8 貼合せレンズ
14	17.892	7.5	1.49700	81.6	
15	-52.23	0.1			
16	154.69	7.9	1.49700	81.6	L9, L10 貼合せレンズ
17	-19.785	1.7	1.72047	34.7	
18	-36.25	0.1			
19	389.78	8.5	1.48749	70.1	L11 非球面レンズ
20	-21.14	6.6			
21	∞	37.0	1.51633	64.1	プリズム
22	∞				

非球面データ

面 No	K	A ₄	A ₆	A ₈	A ₁₀
1	-13.2299	9.0658E-06	-7.8959E-09	4.6057E-12	-1.4352E-15
20	-1.6613	-9.2184E-07	-1.5153E-08	3.6094E-12	-6.4012E-14

この投射レンズ 100 の第 1 レンズ群 G1 を構成する第 1 番目のレンズ L1 と第 2 番目のレンズ L2 がハイブリッドレンズを構成しており、第 1 番目のレンズ L1 の拡大側に向いている第 1 面が非球面量が 0.5 mm 以上の非球面である。このハイブリッドレンズの樹脂層は中心の厚みが約 0.5 mm、最大樹脂層厚約 5 mm である。なお、絞り R10 は第 2 レンズ群 G2 を構成する 2 番目のレンズ L5 と 3 番目のレンズ L6 間に配置されている。

【0094】

設計仕様値は、画角 2ω が 121° 、焦点距離が 6.82、第 1 群 G1 と第 2 群 G2 との間隔は 53.6 mm である。画角 121° に及ぶ超広角レンズでありながら、図 5 の収差図より、所定の光学性能を有していることが認められる。また、ハイブリッドレンズが非常に大きな非球面を有しているため、非球面レンズを用いない場合は第 1 レンズ群 G1 を構成するレンズの枚数が 5 枚必要であるのに対し、第 1 レンズ群 G1 が 2 枚で済み、3 枚削減することができた。そのため、この投射レンズ 100 は小型化、低コスト化が達成されている。

【産業上の利用可能性】

【0095】

10

20

30

40

50

本発明のハイブリッドレンズ用樹脂組成物は、球面ガラスレンズの上に非球面形状の樹脂層を重ねて形成したハイブリッドレンズの樹脂層を形成するために利用することができる。

また、本発明のハイブリッドレンズの製造方法は、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズの製造に利用することができる。

本発明のハイブリッドレンズは、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能な非球面レンズであるため、例えば液晶プロジェクタ用投射レンズを構成するレンズとして利用することができる。

本発明の光学系は、厚みのある樹脂層を有し、偏肉性が大きく、非球面量を大きくできる高性能なハイブリッドレンズを用いているので、例えば液晶プロジェクタ用投射レンズとして利用することができる。 10

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明のハイブリッドレンズの一実施形態を示す断面図である。

【図2】(a)～(d)は、本発明のハイブリッドレンズの製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図3】(e)～(g)は、本発明のハイブリッドレンズの製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図4】本発明の光学系の一例の投射レンズの構成を示す断面図である。 20

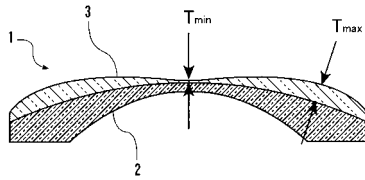
【図5】図4の投射レンズの収差図である。

【符号の説明】

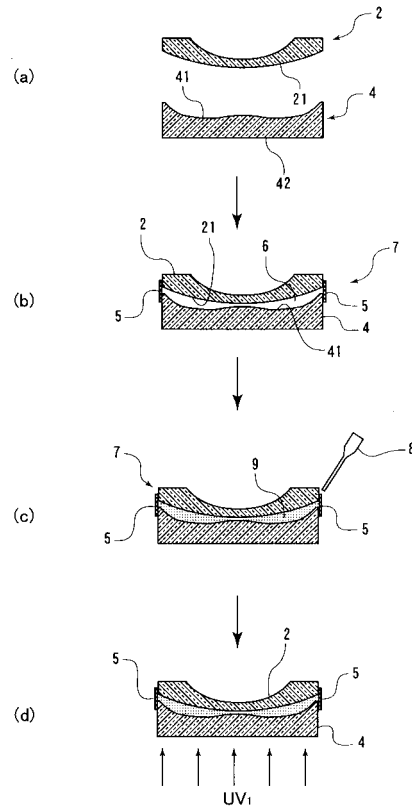
【0097】

1：ハイブリッドレンズ、2：ガラスレンズ母材、3：樹脂層、4：ガラス型、5：粘着テープ、6：キャビティ、7：ハイブリッドレンズ成形型、8：注入管、9：紫外線硬化性樹脂組成物、100：投射レンズ

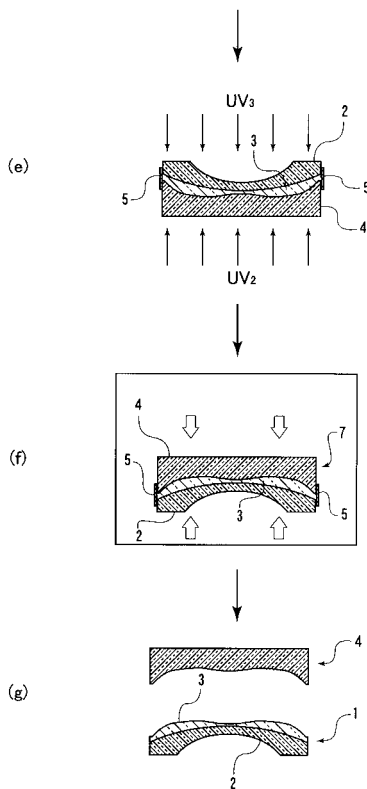
【図 1】



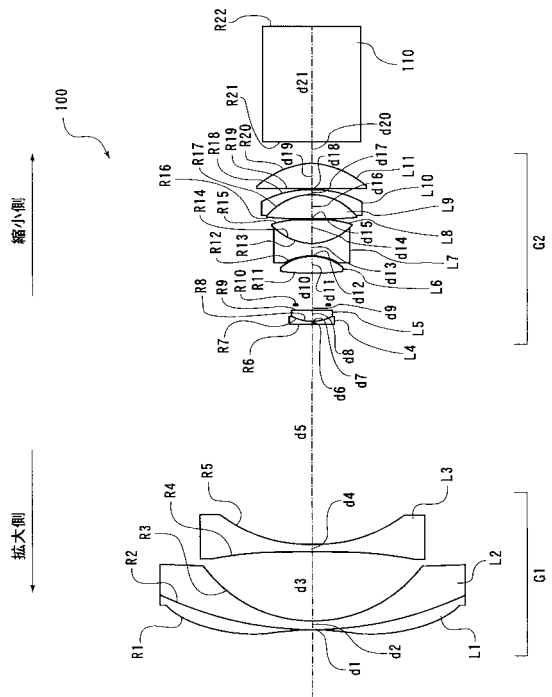
【図 2】



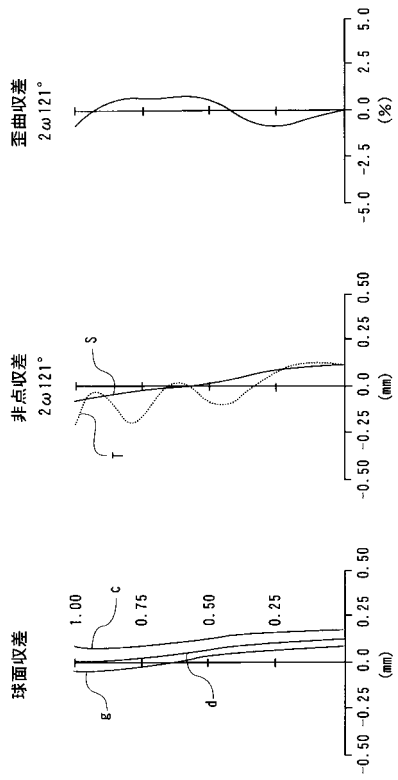
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 290/06	C O 8 F 290/06	
G O 2 B 1/04	G O 2 B 1/04	
G O 2 B 3/00	G O 2 B 3/00	Z
// B 2 9 L 11:00	B 2 9 L 11:00	

(72)発明者 小松 朗

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

F ターム(参考) 4F204 AA21 AA43 AA44 AD04 AD34 AG03 AH74 AR06 AR12 EA03
 EB01 EB11 EF01 EF05 EK17 EK18 EW05
 4J011 CA02 CA08 CC09 GA05 GB03 GB07 GB08 PA47 PB40 PC02
 PC08 PC09 PC13 PC15
 4J100 AL08Q AL66P BA09P BC12Q CA04 DA36 DA63 FA03 FA18 JA33
 4J127 AA03 AA06 BA01 BB031 BB032 BB111 BB112 BB221 BB222 BC021
 BC022 BC121 BC122 BC151 BC152 BD181 BD182 BD221 BD222 BD421
 BD422 BD452 BE24Y BE241 BE242 BE34Y BE341 BE342 BF20Y BF201
 BF202 BF30Y BF301 BF302 BF60Y BF601 BF62Y BF622 BF63Y BF632
 BG04Y BG042 BG05Y BG051 BG052 BG10Y BG101 BG102 BG12Y BG121
 BG122 BG14Y BG141 BG142 BG17Y BG171 BG172 BG27Y BG271 CA02
 CA03 CB151 CB152 CB282 CB283 CB401 CC021 CC133 CC392 DA28
 EA01 EA21 FA24