

(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2004-204208

(P2004-204208A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 220/18

C08F 2/38

C08F 220/14

C08F 222/40

G02B 1/04

F I

C08F 220/18

C08F 2/38

C08F 220/14

C08F 222/40

G02B 1/04

テーマコード (参考)

4 J O 1 1

4 J 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-105455 (P2003-105455)
 (22) 出願日 平成15年4月9日 (2003.4.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-320107 (P2002-320107)
 (32) 優先日 平成14年11月1日 (2002.11.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100068342
 弁理士 三好 保男
 (74) 代理人 100100712
 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
 (74) 代理人 100087365
 弁理士 栗原 彰
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100101247
 弁理士 高橋 俊一

最終頁に続く

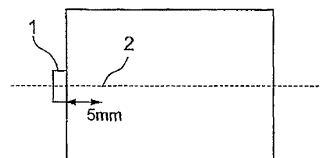
(54) 【発明の名称】 非複屈折性光学用樹脂組成物及び本樹脂組成物を用いた光学用素子

(57) 【要約】

【課題】 非複屈折性及び低吸湿性を有すると共に耐熱性に優れ、かつ、射出成形時における金型腐食性の揮発性ガスの発生を防止した光学用樹脂組成物及びこれを用いた光学用素子を得る。

【解決手段】 エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及びN-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、分子量調整剤であるα-メチルスチレンダイマーを添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エステル部分に炭素数 5 ～ 22 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及び N-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項 2】

エステル部分に炭素数 5 ～ 22 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及び N-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物に対して分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物。 10

【請求項 3】

エステル部分に炭素数 5 ～ 22 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及び N-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物に対して、分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された樹脂から成形された成形品の複屈折の絶対値が 5.0×10^{-6} 未満となる非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項 4】

エステル部分に炭素数 5 ～ 22 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル 5 ～ 40 重量部、メタクリル酸メチル 50 ～ 80 重量部、N-置換マレイミド 5 ～ 40 重量部及びメタクリル酸ベンジル 0 ～ 30 重量部の各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物の総重量部を 100 重量部とし、前記単量体混合物の総重量部に対して分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを 0.05 ～ 2.0 重量% 添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物。 20

【請求項 5】

前記単量体混合物は、前記メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、前記メタクリル酸メチル、前記 N-置換マレイミド及び前記メタクリル酸ベンジルの各単量体と共重合可能な単量体を 0 ～ 10 重量部含有する請求項 4 記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。 30

【請求項 6】

前記エステル部分に炭素数 5 ～ 22 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルは、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカー-8-イル及びメタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカー-4-メチルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 N-置換マレイミドは、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-*i*-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-*i*-ブチルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド及び N-フェニルマレイミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の非複屈折性光学用樹脂組成物。 40

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の非複屈折性光学用樹脂組成物を用いた光学用素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種光学用素子に好適に用いられる非複屈折性光学用樹脂組成物及び本樹脂組成物を用いた光学用素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、レンズ、プリズム、光ディスク、LCD用基板等の光学用素子にはガラスが使用されていた。近年、軽量・小型化のためプラスチックが使用されつつあり、光学用素子に使用されるプラスチックとして、一般に、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体等が知られている。ところが、ポリスチレン、ポリカーボネート等のプラスチックは分子内に芳香環を有するため、配向歪みによる複屈折が生じ易く、成形金型を工夫する必要がある（特許文献1参照）。そこで、光学用素子材料として、主に、ポリメタクリル酸メチルが使用されてきていた。 10

【0003】

ポリメタクリル酸メチルは、光弾性係数が小さく、比較的配向歪みによる複屈折が生じ難いため、ファインダー用レンズ、CD用ピックアップレンズ等、比較的高精度を必要としない光学用素子として使用されてきた。

【0004】

近年、より高精度が要求される光学用素子が求められてきており、特に、レーザー光を使用するミニディスク用レーザーピックアップレンズ、DVD用レーザーピックアップレンズ等は単に複屈折が小さいだけではなく、ゲート近傍における複屈折がゼロに近いものが求められている。しかし、光学用素子としてポリメタクリル酸メチルを使用しても、ゲート近傍における複屈折はゼロにならないため、光学用素子としてポリメタクリル酸メチルを使用することができない。 20

【0005】

また、使用する部材における複屈折性が最も重要となるものとして液晶素子が挙げられる。液晶素子は良く知られているように、直交ニコル又は平行ニコルとした偏光子と検光子の間に液晶層により偏光の偏波面を回転させることで光の透過・不透過を制御する構造となっている。このため、液晶素子では、それを構成する各部材の複屈折性が大きな問題となり、この問題が液晶素子への光学用樹脂の広範な利用を阻んでいる。

【0006】

そこで、複屈折を小さくすることを目的に、光弾性係数が正の樹脂が得られる単量体と、光弾性係数が負の樹脂が得られる単量体とを必須原材料として、光弾性係数が $-1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以上、 $+1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下となるように共重合させる方法が開示されている（特許文献2参照）。メタクリル酸メチル、炭素数が3～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及びスチレンを共重合する方法が開示されている（特許文献3及び特許文献4参照）。メタクリル酸メチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-イル及びスチレンを共重合する方法が開示されている（特許文献5参照）。正の複屈折を有するホモポリマーを形成し得るモノマー（トリフルオロエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等）と、負の複屈折を有するホモポリマーを形成し得るモノマー（メタクリル酸メチル等）とを共重合させる方法が、開示されている（特許文献6参照）。ホモポリマーとしたときの光弾性係数の符号がポリメタクリル酸メチルと反する不飽和二重結合を有する化合物と、メタクリル酸メチルとを共重合する方法が開示されている（特許文献7参照）。エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、N-置換マレイミド、メタクリル酸ベンジル等を共重合する方法が開示されている（特許文献8参照）。 30 40

【0007】

【特許文献1】

特開昭61-14617号公報

【特許文献2】

特開昭60-185236号公報

【特許文献 3】

特開昭 60-250010 号公報

【特許文献 4】

特開昭 61-76509 号公報

【特許文献 5】

特開昭 62-246914 号公報

【特許文献 6】

特開平 2-129211 号公報

【特許文献 7】

特開平 4-76013 号公報

【特許文献 8】

特開平 8-199901 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来の方法によれば、各々一定の効果が得られるが、未だ不十分な面も少なくない。例えば、上述した特許文献 1、2、3、4、5 及び 7 の方法によれば、射出成形した場合に完全に複屈折を無くすることはできず、ゲート近傍では応力歪みによる複屈折が残存してしまい、非複屈折材としては不十分なものである。

【0009】

また、特許文献 6 の方法については、その組合せが含まれているが、その中でメチルメタクリレート (MMA) とトリフルオロメタクリレート (3FMA) のモノマー混合物を用いる方法では、後者の材料 (3FMA) が極めて高価な材料であるという欠点がある。

【0010】

また、メチルメタクリレート (MMA) とトリフルオロエチルメタクリレート (3FMA) のモノマー混合物を共重合させる方法、メチルメタクリレート (MMA) とベンジルメタクリレート (BZMA) のモノマー混合物を共重合させる方法のいずれにおいても、メチルメタクリレートに対するトリフルオロエチルメタクリレート (3FMA) またはベンジルメタクリレートの混合比を相当高くしなければ配向複屈折の発現を抑えることができない。即ち、配向複屈折を相殺するために必要な混合比は、前者の場合は $MMA/3FMA = 50/50$ (wt%/wt%) であり、後者の場合は $MMA/BZMA = 80/20$ (wt%/wt%) である。このため、得られる材料は PMMA と同等の特性を確保することができず、PMMA と比べて耐熱性及び透明性の点で劣ることになる。

【0011】

一方、特許文献 6 の方法では、耐熱性及び透明性等の特性において問題を有していたが、特許文献 8 の方法によれば、特許文献 6 の方法では得られない各種光学用素子としての特性を満足する材料を得ることができる。しかし、特許文献 8 の方法で得られる樹脂を用いて長期に亘って光学用素子を連続成形すると、金型表面に曇りが発生し、発生した金型表面の曇りは金型の腐食に起因するものであることが判明した。このため、本方法から得られる樹脂を用いて光学用部品を長期に亘って成形すると、金型の腐食により金型寿命が低下するだけでなく、腐食した金型を使用して成形することにより、光学用素子の表面に曇りが転写されて、高精度な寸法精度が得られず、その結果、光学用素子の品質が低下してしまうという問題をも有していた。

【0012】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性が良好であり、射出成形時における金型腐食性の揮発性ガスの発生を防止した非複屈折性光学用樹脂組成物及び本樹脂組成物を用いた光学用素子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく、本発明者は、曇りの発生した金型表面の調査を行った結果、金型

10

20

30

40

50

表面に硫化ニッケルが生じていることを確認した。一般に、光学用素子成形用の金型の材質として腐食に強いニッケルを使用しているが、金型としてニッケルを使用した場合であっても上記の腐食現象が生じていたため、硫化ニッケルの発生原因をさらに詳細に調査した。その結果、射出成形時に発生する揮発性ガスの中に僅かに含まれる硫化水素及び二硫化炭素が、金型表面に硫化ニッケルを形成しており、この硫化ニッケルが腐食の発生原因となっていることを解明した。そこで、本発明者は、鋭意研究した結果、射出成形時に発生する揮発性ガス中に含まれる硫化水素及び二硫化炭素の発生を防ぐことにより、腐食原因となる金型表面の硫化金属の発生を防止できることに着目し、本発明を完成させたものである。

【0014】

10

すなわち、本発明は、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及びN-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物である。

【0015】

また、本発明は、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及びN-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物に対して分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物である。

20

【0016】

さらに、本発明は、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル及びN-置換マレイミドの各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物に対して、分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを添加して共重合された樹脂から成形された成形品の複屈折の絶対値が 5.0×10^{-6} 未満となる非複屈折性光学用樹脂組成物である。

【0017】

30

また、本発明は、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル5～40重量部、メタクリル酸メチル50～80重量部、N-置換マレイミド5～40重量部及びメタクリル酸ベンジル0～30重量部の各単量体を少なくとも含むと共に、前記各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物の総重量部を100重量部とし、前記単量体混合物の総重量部に対して分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーを0.05～2.0重量%添加して共重合された非複屈折性光学用樹脂組成物である。

【0018】

上記の発明によれば、非複屈折性及び低吸湿性であり、かつ耐熱性に優れ、さらに、射出成形時における金型腐食性の揮発性ガスの発生を防止することができる。

40

【0019】

また、上記非複屈折性光学用樹脂組成物において、前記単量体混合物は、前記メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、前記メタクリル酸メチル、前記N-置換マレイミド及び前記メタクリル酸ベンジルの各単量体と共重合可能な単量体を0～10重量部含有することが好ましい。

【0020】

さらに、上記非複屈折性光学用樹脂組成物において、前記エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルは、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタク

50

リル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0², 6〕デカー
8-イル及びメタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0², 6〕デカー4-メチルから
なる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0021】

また、上記非複屈折性光学用樹脂組成物において、前記N-置換マレイミドは、N-メチ
ルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-*i*-プロピルマレ
イミド、N-ブチルマレイミド、N-*i*-ブチルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド
、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド及びN-フェニルマレイミド
からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0022】

また、本発明は、上記の非複屈折性光学用樹脂組成物を用いた光学用素子である。

10

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物及び本樹脂組成物を用いた光学用素子につい
て、具体的に説明する。

【0024】

本発明は、基本的に、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタク
リル酸エステルまたはアクリル酸エステル（好ましくは5～40重量部）、メタクリル酸
メチル（好ましくは50～80重量部）、N-置換マレイミド（好ましくは5～40重量
部）及び必要に応じてメタクリル酸ベンジル（好ましくは0～30重量部）の各単量体を
少なくとも含むと共に、各単量体を共重合して得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が $1 \times$
 10^{-4} 未満となる各単量体の組成比とした単量体混合物の総重量部を好ましくは100
重量部とし、単量体混合物の総重量部に対して分子量調整剤である α -メチルスチレンダ
イマーを、好ましくは0.05～2.0重量%添加して共重合された樹脂であり、この樹
脂から成形される成形品の複屈折の絶対値が好ましくは 5.0×10^{-6} 未満となる非複
屈折性光学用樹脂組成物である。そして、上記単量体混合物には、エステル部分に炭素数
5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、
メタクリル酸メチル、N-置換マレイミド及びメタクリル酸ベンジルの各単量体と共重合
可能な単量体を任意に10重量部以下含有しても良い。

20

【0025】

まず、単量体混合物に含まれる単量体の種類について説明する。

30

【0026】

本発明に用いるエステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸
エステルまたはアクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸シクロペンチル、アクリ
ル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘ
キシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸シアノノ
ルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸メンチル、アク
リル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリ
ル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0², 6〕デカー8-イル、アクリル酸トリシクロ〔5
. 2. 1. 0², 6〕デカー4-メチル、アクリル酸シクロデシル、メタクリル酸シク
ロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタク
リル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニ
ルメチル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸フェニルノルボルニル、メタ
クリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フ
ェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル
酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0², 6〕デカー8-イル、メタクリル酸トリシクロ〔5
. 2. 1. 0², 6〕デカー4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が挙げられる。
また、例として挙げた中でも低吸湿性の点から好ましいものとして、メタクリル酸シクロ
ペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリ
ル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニル

40

50

メチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカー8-イル、メタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカー4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等が挙げられる。さらに、耐熱性及び低吸湿性の点からより好ましいものとしては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカー8-イル及びメタクリル酸トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカー4-メチルが挙げられる。

【0027】

N-置換マレイミドとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-*i*-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-*i*-ブチルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)マレイミド、N-(4-ベンジルフェニル)マレイミド、N-(2, 4, 6-トリプロモフェニル)マレイミド等が挙げられる。また、例として挙げた中でも低吸湿性の点からより好ましいものとして、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-*i*-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-*i*-ブチルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド及びN-フェニルマレイミドが挙げられる。

【0028】

共重合可能な単量体は、基本的に、重合体の透明性、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性を損なわないものであれば、特に制限はなく、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -フルオロスチレン、 α -クロルスチレン、 α -ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジエチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジエチルメタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、アクリル酸カルシウム、アクリル酸バリウム、アクリル酸鉛、アクリル酸錫、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸バリウム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸錫、メタクリル酸亜鉛等の(メタ)アクリル酸金属塩、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物が挙げられる。また、これらは1種又は2種以上により使用される。

【0029】

本発明においては、分子量調整剤として α -メチルスチレンダイマーを使用した。分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール等の硫黄を含有する一般的に使用される分子量調整剤を用いた場合には、硫化水素、二硫化炭素等の金型腐食性のある揮発

10

20

30

40

50

性ガスが発生してしまい、金型耐久性の点から問題となるが、本発明において α -メチルスチレンダイマーを使用することにより、射出成形時に金型腐食性のある揮発性ガスの発生を防止することができる。

【0030】

次に、上記単量体混合物中に含まれる各単量体の配合量及び分子量調整剤の配合量について説明する。

【0031】

本発明において、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの配合量は、5～40重量部とすることが好ましいと規定したが、配合量が5重量部未満になると複屈折が大きく吸湿性が高くなる傾向にあり、配合量が40重量部を超えると機械的強度が低下してしまうからである。なお、吸湿性の点から、より好ましいメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの配合量は、10～40重量部である。

10

【0032】

本発明において、メタクリル酸メチルの配合量は50～80重量部とすることが好ましいと規定したが、配合量が50重量部未満になると機械的強度が低下し、配合量が80重量部を超えると非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性に問題が生じるからである。なお、より好ましいメタクリル酸メチルの配合量は、60～75重量部である。

【0033】

本発明において、N-置換マレイミドの配合量は5～40重量部とすることが好ましいと規定したが、配合量が5重量部未満になると複屈折が大きく、ガラス転移温度が低くなる傾向にあり、配合量が40重量部を超えると反応性が低下し残存モノマーが多くなる傾向にあり複屈折も大きくなるからである。なお、複屈折性の点から、より好ましいN-置換マレイミドの配合量は15～30重量部である。

20

【0034】

本発明において、メタクリル酸ベンジルの配合量は0～30重量部とすることが好ましいと規定したが、配合量が30重量部を超えるとガラス転移温度が低くなる傾向にあるからである。なお、耐熱性及び複屈折性の点から、より好ましいメタクリル酸ベンジルの配合量は4～20重量部である。

【0035】

本発明において、共重合可能な単量体の配合量は0～10重量部とすることが好ましいと規定したが、使用する単量体の種類によっても異なるが、単量体の配合量が10重量部を超えると、透明性、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性のいずれか、あるいはこれらの特性のいずれかに問題が生じるからである。

30

【0036】

本発明において、得られる樹脂の配向複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる単量体の配合比の求め方としては、懸濁重合により得られた各配合比のポリマーから、厚さ約50 μm のフィルムを作成し、2倍に延伸した（延伸温度：90℃）際の複屈折の絶対値が 1×10^{-4} 未満となる配合比を探索する方法により行われる。

【0037】

本発明で得られる樹脂を用い、射出成形によって得られる成形品の複屈折の絶対値は、 5.0×10^{-6} 未満であることが好ましい。複屈折の絶対値が 5.0×10^{-6} を超える樹脂を用いた場合、高精度が要求される光学用素子が得られない。

40

【0038】

また、本発明において、分子量調整剤である α -メチルスチレンダイマーの添加量は、単量体混合物の総重量部に対して0.05～2.0重量%とすることが好ましいと規定したが、添加量が0.05重量%未満になると樹脂の流動性が低くなり、金型転写性及び成形サイクル等の成形性の点から問題が生じ、添加量が2.0重量%を超えると、機械的強度が低下する等の問題が生じてしまうからである。なお、成形性及び機械的強度の点から、 α -メチルスチレンダイマーの添加量は0.1～0.5重量%とすることが特に好ましい

50

。

【0039】

本発明における非複屈折性光学用樹脂組成物を製造するための共重合法としては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合及び溶液重合等の既存の方法を適用することができる。非複屈折性光学用樹脂組成物を光学用素子として使用する場合には、樹脂中への不純物の混入等の点から塊状重合を用いることが好ましく、また、製品としてのハンドリング等の点を考慮すると懸濁重合法を用いることが好ましい。

【0040】

重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組合せによるレドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合開始剤は、単量体混合物の総重量部に対して0.01～10重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0041】

熱重合をする場合には、重合温度を0～200℃の範囲で適宜選択することができ、特に、50～120℃の範囲の重合温度とすることが好ましい。

【0042】

懸濁重合により重合する場合には、水性媒体中で重合を行い、懸濁剤及び必要に応じて懸濁助剤を添加して行う。懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウムなどの難溶性無機物質が挙げられる。懸濁剤に水溶性高分子を使用した場合には、単量体混合物の総重量部に対して0.03～1重量%の範囲で水溶性高分子を添加することが好ましく、懸濁剤に難溶性無機物質を使用した場合には、単量体混合物の総重量部に対して0.05～0.5重量%の範囲で難溶性無機物質を添加することが好ましい。また、懸濁助剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤が挙げられる。懸濁剤として難溶性無機物質を使用する場合には、懸濁助剤を使用することが好ましく、懸濁助剤は、単量体混合物の総重量部に対して0.001～0.02重量%添加することが好ましい。

【0043】

本発明により得られた非複屈折性光学用樹脂組成物に含まれる樹脂は、その分子量について特に制限するものではないが、重量平均分子量（ポリスチレン換算）が10000～1000000の範囲のものが好ましく、特に、耐熱性及び成形性の点から100000～300000の範囲とすることが好ましい。

【0044】

本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物は、その使用にあたって、劣化防止、熱的安定性、成形性、加工性等の観点から、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系等の抗酸化剤、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、フタル酸エステル、トリグリセライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩等の離型剤、その他滑剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤等を添加して使用しても良い。

【0045】

本発明において、非複屈折性光学用樹脂組成物を用いて光学用素子に成形する際に、射出成形法、圧縮成形法、マイクロモールド法、フローティングモールド法、ローリンクス法、注型法等の公知の成形法を利用することができる。なお、注型法は、部分的に重合を進めた後、型に注入し、最終的な重合をして光学用素子を製造するものであるが、本注型法

10

20

30

40

50

を使用しても良い。

【0046】

また、上記の成形法成形法から得られた成形品の表面に MgF_2 、 SiO_2 等の無機化合物を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によりコーティングすること、成形品表面にシランカップリング剤等の有機シリコン化合物、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂等をハードコートすること等により、耐湿性、光学特性、耐薬品性、耐磨耗性及び曇り止め等を向上させることができる。

【0047】

本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物から成形する光学用素子としては、例えば、一般カメラ用レンズ及びファインダー、ビデオカメラ用レンズ、レーザーピックアップレンズ、レーザープリンター用の $f\theta$ レンズ、シリンドリカルレンズ及びオリゴンミラー、プロジェクションTV用レンズ、液晶プロジェクター用のマルチレンズ、リレー系レンズ、コンデンサーレンズ、投射レンズ及びフレネルレンズ、眼鏡用レンズ等のレンズ、コンパクトディスク(CD、CD-ROM等)、ミニディスク、DVD用のディスク基板、LCD用基板、偏光フィルム透明樹脂シート、位相差フィルム、光拡散フィルム、液晶素子結合用接着剤等の液晶素子用部材、プロジェクター用スクリーン、光学フィルター、光ファイバー、光導波路、プリズム、光電変換素子用レンズ等が挙げられる。本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物は、特に、ミニディスク用ピックアップレンズ(対物レンズ、回折格子、コリメータレンズ等)及びDVD用ピックアップレンズ(対物レンズ、回折格子、コリメータレンズ等)の光学用素子として適用するのが最適である。

【0048】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0049】

実施例及び比較例では、懸濁剤として水溶性高分子(A)(ポリメタクリル酸塩)を使用した。水溶性高分子(A)は下記の方法を用いて合成した。

【0050】

[水溶性高分子(A)の合成]

メタクリル酸メチル5g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル12g、メタクリル酸カリウム23g及び脱イオン水360gを内容積500mlのセパラブルフラスコに入れ、30分間窒素ガスを吹き込んで系内の空気を除去した後、水浴で加熱して攪拌しながら系内温度を65℃に昇温し、過硫酸カリウム0.06gを添加した。同温度で5時間重合を行い、続けて90℃に昇温して2時間攪拌を続けてゼリー状の水溶性高分子(A)を得た。

【0051】

(実施例1)

メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-イル360g、メタクリル酸メチル1200g、N-シクロヘキシルマレイミド360g、メタクリル酸ベンジル80g、過酸化ラウロイル8g、 α -メチルスチレンダイマー6gを溶解して単量体混合液とした。

【0052】

攪拌機を備えた5リットルのオートクレーブ容器に、懸濁剤としてゼリー状の水溶性高分子(A)を0.1g、脱イオン水を2500g加え、次いで、リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム組合せ緩衝液を加えて攪拌して、pHを7.2に調整して懸濁媒体とした。懸濁媒体を攪拌しながら上記単量体混合液を加え、攪拌回転数270rpm、窒素雰囲気下、70℃で3時間重合し、さらに、120℃で1時間重合して樹脂粒子を得た。なお、重合率は、重量法で測定したところ99%であった。

【0053】

得られた樹脂粒子を水洗、脱水、乾燥し、東芝機械(株)製射出成形機IS-50EPを

用い、シリンダー温度 260℃、射出速度 60 cm³ / sec、110℃の金型温度で成形し、特性評価用の試験片を得た。なお、特性評価用の試験片は、各特性の評価に応じてそのサイズを変えて複数作製した。

【0054】

(実施例2)

本実施例では、単量体混合液の単量体の組成及び分子量調整剤の添加量を変えて樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。製造手順は実施例1と同様とした。

【0055】

(実施例3)

本実施例では、単量体混合液の単量体の組成及び分子量調整剤の添加量を変えて樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。製造手順は実施例1と同様とした。 10

【0056】

(実施例4)

本実施例では、単量体混合液の単量体の組成及び分子量調整剤の添加量を変えて樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。製造手順は実施例1と同様とした。

【0057】

(実施例5)

本実施例では、単量体混合物にアクリル酸エチル(EA)を含有させると共に、単量体混合液の単量体の組成及び分子量調整剤の添加量を変えて樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。製造手順は実施例1と同様とした。 20

【0058】

(実施例6)

本実施例では、単量体混合物にアクリル酸エチル(EA)を含有させると共に、単量体混合液の単量体の組成及び分子量調整剤の添加量を変えて樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。製造手順は実施例1と同様とした。

【0059】

(実施例7)

本実施例では、単量体混合物に、アクリル酸エチル(EA)及びメタクリル酸ベンジルを含有させない他は、実施例1と同様として、樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製した。 30

【0060】

(実施例8)

本実施例では、基本的に、実施例7と同様にして樹脂粒子及び特性評価用の試験片を作製したものであり、実施例7と異なる点は、α-メチルスチレンダイマーの添加量を変えた点にある。

【0061】

(比較例1)

本比較例では、単量体としてメタクリル酸メチル、分子量調整剤としてn-オクチルメルカプタン(花王製チオカルコール08)を使用して樹脂粒子及び特性評価用の試験片を複数作製した。製造手順は実施例1と同様とした。 40

【0062】

(比較例2)

本比較例では、単量体として実施例1の単量体混合液と同様の組成比率とし、分子量調整剤としてn-オクチルメルカプタン(花王製チオカルコール08)を使用して樹脂粒子及び特性評価用の試験片を複数作製した。製造手順は実施例1と同様とした。

【0063】

(比較例3)

本比較例では、単量体として実施例3の単量体混合液と同様の組成比率とし、分子量調整剤としてn-オクチルメルカプタン(花王製チオカルコール08)を使用して樹脂粒子及び特性評価用の試験片を複数作製した。製造手順は実施例1と同様とした。 50

【0064】

上記実施例1～実施例8及び比較例1～比較例3から得られた樹脂粒子及び試験片について、配向複屈折、成形品の複屈折、飽和吸水率、ガラス転移温度（以下、 T_g と略す）、離型性等の各特性を調べた。なお、各特性の評価は、以下の評価方法を用いた。

【0065】

(1) 配向複屈折

懸濁重合により得られた各配合比の樹脂粒子1gをテトラヒドロフラン6gに溶解し、ガラス基板上に塗布し、ナイフコーターを用いて表面を均一化した。このフィルムを乾燥した後、ガラス基板から剥がし、厚さ約50 μ のフィルムを作成した。次に、フィルムを2倍に延伸し（延伸温度：90℃）、配向複屈折を測定した。

10

【0066】

(2) 成形品の複屈折

サイズ50mm×40mm×3mmの試験片を使用し、試験片の位相差（シングルパス）を測定した。なお、位相差は、He-Neレーザーを用いたエリプソンメータ（島津製作所製AEP-100）により、図1に示す測定点について測定し、下式に基づき厚み当たりの複屈折を計算した。

【0067】

【数1】

$$\text{厚み当たりの複屈折} = \frac{\text{位相差 (nm)}}{3 \times 10^{-3}}$$

20

【0068】

(3) 飽和吸水率

サイズ20mm×15mm×5mmの試験片を用い、試験片を乾燥させた後、重量を測定した。その後、試験片を70℃の水中に放置し、飽和吸水させた後、重量を測定し、次式により飽和吸水率を算出した。

【0069】

【数2】

$$\text{飽和吸水率(\%)} = \frac{\text{飽和吸水後の重量} - \text{吸水前の重量}}{\text{吸水前の重量}} \times 100$$

30

【0070】

(4) ガラス転移温度 (T_g)

上記製造方法から得られた樹脂粒子について、示差走査熱量計（リガク製Thermo Plus DSC8230）を用いてガラス転移温度（ T_g ）を測定した。

40

【0071】

(5) 腐食性ガス

上記製造方法から得られた樹脂粒子について、管状炉において、窒素気流中、230℃で20分加熱し、発生したガス成分を捕集した。捕集ガスを濃縮しガスクロマトグラフを用いて分離分析を行った。

【0072】

上記特性の評価結果を表1に示す。なお、表1に示したMMAはメタクリル酸メチル、TCDMAはメタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー-8-イル、CHMIはN-シクロヘキシルマレイミド、BZMAはメタクリル酸ベンジル、EAはアクリル酸

50

エチル、AMSDは α -メチルスチレンダイマー（五井化成製AMSD-GRH）、NOMはn-オクチルメルカプタン（花王製チオカルコール08）、 H_2S は硫化水素、 CS_2 は二硫化炭素をそれぞれ示す。

【0073】

【表1】

	単量体の組成(重量部)					分子量調整剤	配向複屈折 $\times 10^{-5}(-)$	複屈折 $\times 10^{-6}(-)$	飽和吸水率 (wt%)	Tg (°C)	腐食性ガス (ppm)*	
	MMA	TCDMA	CHMI	BZMA	EA						H_2S	CS_2
実施例1	60	18	18	4	-	AMSD 0.30	-0.06	0.7	1.2	127	N.D.	N.D.
実施例2	62	18	16	4	-	AMSD 0.30	-2.10	3.8	1.2	125	N.D.	N.D.
実施例3	63	16	5	16	-	AMSD 0.35	-0.09	0.8	1.2	110	N.D.	N.D.
実施例4	65	16	5	14	-	AMSD 0.35	-1.80	2.6	1.2	109	N.D.	N.D.
実施例5	56	18	18	4	4	AMSD 0.30	-0.07	0.8	1.2	124	N.D.	N.D.
実施例6	56	18	16	4	6	AMSD 0.30	-3.80	4.1	1.2	120	N.D.	N.D.
実施例7	62	18	20	-	-	AMSD 0.25	-1.30	2.1	1.2	132	N.D.	N.D.
実施例8	62	18	20	-	-	AMSD 0.35	-0.40	1.2	1.2	131	N.D.	N.D.
比較例1	100	-	-	-	-	NOM 0.20	-52.00	16.7	2.2	108	0.68	0.08
比較例2	60	18	18	4	-	NOM 0.20	-0.06	0.9	1.2	128	0.75	0.10
比較例3	63	16	5	16	-	NOM 0.25	-0.08	0.6	1.2	110	0.81	0.09

* N.D. 0.005ppm以下

表1に示すように、比較例1は、単量体混合物としてメタクリル酸メチルを単独で使用したため、複屈折性が高く、耐熱性及び吸湿性が低下しており、また、分子量調整剤としてn-オクチルメルカプタンを使用したため、金型腐食性の H_2S や CS_2 などの腐食性ガ

スが発生していた。また、比較例 2 及び比較例 3 は、単量体混合物の種類及び組成が本発明の範囲内であるため、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性は良好であったが、分子量調整剤として *n*-オクチルメルカプタンを使用したため腐食性ガスが発生していた。これに対し、実施例 1 から実施例 8 までは、本発明の範囲内において単量体混合物に含有される単量体の種類及び組成、分子量調整剤として α -スチレンダイマーを所定量添加したため、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性が良好であり、成形時に金型腐食性の H_2S や CS_2 等の腐食性ガスの発生を防止することができた。

【0074】

従って、本実施形態によれば、非複屈折性及び低吸湿性を有すると共に耐熱性に優れ、かつ、成形時における金型腐食性の腐食性ガスの発生を防止することができ、その結果、連続成形した場合であっても金型の長寿命化を実現することができる。 10

【0075】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の非複屈折性光学用樹脂組成物によれば、非複屈折性、耐熱性及び低吸湿性等の特性を確保できると共に、射出成形時に金型腐食性のある揮発性ガスが発生しないため、この非複屈折性光学用樹脂組成物を用いることにより、非複屈折性及び低吸湿性であると共に耐熱性に優れ、かつ、長期に亘って射出成形の可能な光学用素子を提供することができる。

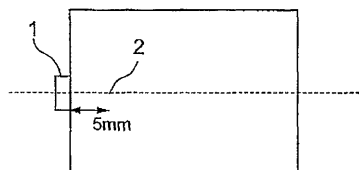
【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施形態における、成形品の複屈折を測定する際の測定点を示す略図。 20

【符号の説明】

- 1 ゲート
- 2 測定点

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 鈴木 実

千葉県市原市五井南海岸 1 4 番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

Fターム(参考) 4J011 AA06 NA04 NB04

4J100 AB03T AB07T AB08T AB09T AB10T AJ02T AK13T AL03Q AL03T AL04T
AL05T AL08P AL08S AL08T AL09T AL10T AM02T AM15T AM19T AM47R
BA04T BA05T BB01T BB03T BB07T BC04P BC04R BC08P BC12P BC43R
BC43S BC43T BC49T CA03 CA05 CA06 DA63 FA04 JA32