

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成22年7月8日 (2010.7.8)

【公開番号】特開2007-126636(P2007-126636A)  
 【公開日】平成19年5月24日 (2007.5.24)  
 【年通号数】公開・登録公報2007-019  
 【出願番号】特願2006-255442(P2006-255442)  
 【国際特許分類】

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

G 0 2 B 1/04 (2006.01)

C 0 8 K 9/04 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 101/00

G 0 2 B 1/04

C 0 8 K 9/04

【手続補正書】

【提出日】平成22年5月25日 (2010.5.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成樹脂と、該合成樹脂中に 0.1 vol % 以上 50 vol % 以下の割合で分散した平均粒子径が 1 以上 30 nm 以下の微粒子とからなり、前記微粒子は第 1 の官能基により表面の少なくとも一部が修飾された第 1 の微粒子と、第 2 の官能基により表面の少なくとも一部が修飾された第 2 の微粒子とからなり、前記第 1 の微粒子の第 1 の官能基と、前記第 1 の微粒子と隣り合う第 2 の微粒子の第 2 の官能基とは結合しており、隣り合う前記微粒子間の表面距離はいずれも 0.4 以上 280 nm 以下であることを特徴とする光学用複合材料。

【請求項 2】

前記官能基による微粒子の表面被覆率は 30 % 以上 70 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学用複合材料。

【請求項 3】

前記光学用複合材料の弾性率が、前記合成樹脂の弾性率の 2 倍以上 6 倍以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 つに記載の光学用複合材料。

【請求項 4】

前記光学用複合材料の熱膨張係数が、前記合成樹脂の熱膨張係数の 1/2 以下 1/5 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の光学用複合材料。

【請求項 5】

前記光学用複合材料の吸水率が、前記合成樹脂の吸水率の 1/2 以下 1/10 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の光学用複合材料。

【請求項 6】

前記異なる官能基は、(メタ)アクリル基、ビニル基、スチリル基、グリシジル基から選ばれる官能基であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の光学用複合材料。

【請求項 7】

前記合成樹脂が、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂のいずれか、もしくはこれらの共重合体からなる熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の光学用複合材料。

【請求項 8】

前記微粒子が酸化珪素、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、インジウム錫酸化物からなる金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の光学用複合材料。

【請求項 9】

前記請求項 1 乃至 8 に記載の光学用複合材料を成形から形成されることを特徴とする光学素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

近年、カメラや液晶プロジェクター等に搭載される光学系には、屈折光学素子や回折光学素子が使用されている。屈折率、波長分散性、2次分散性の異なる複数の屈折光学素子や回折光学素子を使用することで、少ない数の光学素子で色収差を低減する光学系を実現することが可能である。これらの光学系を形成する光学素子には、従来から硝子材料（無機材料）が用いられる。しかしながら硝子材料からなる光学素子は、重量が重くまた割れ易い。そのため、軽量で低価格である合成樹脂材料（プラスチック材料）からなる光学素子の検討が進んでいる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

前述に課題を解決するために、本発明では合成樹脂と、該合成樹脂中に 0.1vol% 以上 50vol% 以下の割合で分散した平均粒子径が 1 以上 30nm 以下の微粒子とからなり、前記微粒子は第 1 の官能基により表面の少なくとも一部が修飾された第 1 の微粒子と、第 2 の官能基により表面の少なくとも一部が修飾された第 2 の微粒子とからなり、前記第 1 の微粒子の第 1 の官能基と、前記第 1 の微粒子と隣り合う第 2 の微粒子の第 2 の官能基とは結合しており、隣り合う前記微粒子間の表面距離はいずれも 0.4 以上 280nm 以下である光学用複合材料を提供している。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

また、お互いが隣り合う微粒子は、分子間力により引き付けあっており、この時の光学用複合材料の弾性率が、前記合成樹脂の弾性率の 2 倍以上 6 倍以下 である光学用複合材料を提供している。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0022】

またこの時の光学用複合材料の熱膨張係数が、前記合成樹脂の熱膨張係数の  $1/2$  以下  $1/5$  以上である光学用複合材料を提供している。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】削除

## 【補正の内容】

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0065】

まず、前述の〔アミン系表面修飾剤で被覆された金属酸化物微粒子の合成方法〕により、表面被覆率50%の6-アミノヘキサノン酸表面修飾シリカ微粒子を製造する。同様に、前述の〔エステル系表面修飾剤で被覆された金属酸化物微粒子の合成方法〕により、表面被覆率50%のアゼライン酸メチル表面修飾シリカを製造する。この6-アミノヘキサノン酸表面修飾シリカ微粒子とアゼライン酸メチル酸表面修飾シリカ微粒子とを、それぞれ等量秤量し、熱可塑性のアクリル樹脂（デルベツト80N／旭化成工業製）に添加する。尚、6-アミノヘキサノン酸とアゼライン酸メチルは互いが結合反応を示す。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0087】

表1(a)、(b)に示すように、この時の弾性率は7(GPa)、熱膨張係数は $(2.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$ 、吸水率は0.15%であった。また、MMA中に一次分散しているシリカ微粒子の微粒子径及び粒子間距離を、透過型電子顕微鏡(TEM)観察した。その結果、微粒子径30nm付近のシリカ微粒子が分散しており、粒子間の表面距離は約280nmであった。さらに、TEM画像による分散性の評価においても良好な分散性を示した。すなわち、複合材料の加成型の範囲を逸脱した機械的物性および光学特性を得ることが出来た。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0092】

表1(a)、(b)に示すように、この時の弾性率は15.5(GPa)、熱膨張係数は $(1.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$ 、吸水率は0.15%であった。またここで、MMA中に一次分散しているシリカ微粒子の微粒子径及び粒子間距離を、透過型電子顕微鏡(TEM)観察した。その結果、微粒子は二次凝集することなく微粒子径1nm付近のシリカ微粒子が分散しており、粒子間の表面距離は約0.4nmであった。さらに、TEM画像による分散性の評価においても良好な光学特性を有している。すなわち、複合材料の加成型の範囲を逸脱した機械的物性および光学特性を得ることが出来た。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 5 】

この時の M M A 中に一次分散しているシリカ微粒子の微粒子径及び粒子間距離を、透過型電子顕微鏡 ( T E M ) 観察した。その結果、微粒子は二次凝集することなく微粒子径 3 0 n m 付近のシリカ微粒子が分散しており、粒子間の表面距離は約 6 6 0 n m であった。さらに、 T E M 画像による分散性の評価においても良好な分散性を示した。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 0 】

この時の M M A 中に一次分散しているシリカ微粒子の微粒子径及び粒子間距離を、透過型電子顕微鏡 ( T E M ) 観察した。その結果、粒子間の表面距離は約 0 . 2 n m であり、一部シリカ微粒子の凝集体が観察された。さらに、 T E M 画像による分散性の評価においても上記評価基準を満足せず、多くの凝集体が観察された。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 2 】

[ 実施例 8 ]

本比較例は実施例 5 と同様な操作により複合材料を調整しているが、酸化ジルコニウム粒子は 1 v o l % となるように調整したものである。得られた複合材料は前記測定試料の作成法に従い測定試料を作成し、その後各種特性を評価した。結果を表 1 ( a )、( b ) に示す。微粒子の表面被覆率は、それぞれ 5 0 % である。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 3 】

透過率、散乱率は光学材料として十分使用可能な特性を示した。弾性率は微粒子添加前後で 3 . 0 G P a から 6 . 6 G P a へと上昇し、熱膨張係数は 5 3 p p m から 2 5 p p m へと低減された。また、吸水率は 1 . 9 % から 0 . 8 % へと低減された。しかしながら屈折率温度依存性は 0 . 0 0 0 1 0 / と改善されたものの、屈折率は 1 . 5 2 4 から 1 . 5 2 8 と大きな変化が無く、光学設計上有用な光学特性を示すことができなかった。尚、 T E M 画像による分散性の評価では良好な分散性を示した。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 4 】

[ 比較例 3 ]

本比較例は実施例 6 と同様な操作により複合材料を調整しているが、酸化アルミニウム粒子は 6 0 v o l % となるように調整したものである。得られた複合材料は前記測定試料

の作成法に従い測定試料を作成し、その後各種特性を評価した。結果を表 1 ( a )、( b ) に示す。微粒子の表面被覆率は、それぞれ 3 0 % である。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 6】

【表 1】

表 1

表 1 ( a )

| 実施例  | 製造方法 |           | 材料   |                                |         |        |          |
|------|------|-----------|------|--------------------------------|---------|--------|----------|
|      | 分散法  | 製造法       | 樹脂   | 微粒子                            | 表面被覆率/% | 粒子径/nm | 含有量/vol% |
| 実施例1 | 溶融分散 | 2軸押出し     | PMMA | シリカ                            | 50      | 5      | 5        |
| 実施例2 | 液分散  | ビーズミル     | MMA  | シリカ                            | 70      | 30     | 0.1      |
| 実施例3 | 液分散  | ビーズミル     | MMA  | シリカ                            | 30      | 1      | 10       |
| 実施例4 | 溶融分散 | 2軸押出し     | PMMA | TiO <sub>2</sub>               | 50      | 15     | 20       |
| 実施例5 | 液分散  | ビーズミル     | 光硬化  | ZrO <sub>2</sub>               | 50      | 7      | 10       |
| 実施例6 | 液分散  | ビーズミル     | 熱硬化  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30      | 20     | 50       |
| 実施例7 | 液分散  | マイクロリアクター | MMA  | ポリスチレン                         | 50      | 15     | 5        |
| 比較例1 | 液分散  | ビーズミル     | MMA  | シリカ                            | 70      | 30     | 0.02     |
| 比較例2 | 液分散  | ビーズミル     | MMA  | シリカ                            | 30      | 1      | 15       |
| 実施例8 | 液分散  | ビーズミル     | 光硬化  | ZrO <sub>2</sub>               | 50      | 7      | 1        |
| 比較例3 | 液分散  | ビーズミル     | 熱硬化  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30      | 20     | 60       |

表 1 ( b )

| 実施例  | 評価結果    |         |                            |       |       |       |       |             |
|------|---------|---------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|
|      | 表面距離/nm | 弾性率/Gpa | 熱膨張係数/<br>10 <sup>-5</sup> | 吸水率/% | 透過率/% | 散乱率/% | 屈折率   | 屈折率温度依存性/°C |
| 実施例1 | 4       | 15      | 1.4                        | 0.1   | 89.5  | 0.8   |       |             |
| 実施例2 | 280     | 7       | 2.3                        | 0.15  | 90    | 0.9   |       |             |
| 実施例3 | 0.4     | 15.5    | 1.3                        | 0.1   | 88.5  | 0.8   |       |             |
| 実施例4 | 2.5     | 7.1     | 2.2                        | 0.2   | 85.2  | 0.8   | 1.674 | 0.00009     |
| 実施例5 | 2.6     | 7.2     | 2.5                        | 0.5   | 87.1  | 0.9   | 1.562 | 0.00008     |
| 実施例6 | 0.5     | 9.2     | 4.5                        | 0.5   | 80.8  | 0.9   | 1.606 | 0.00006     |
| 実施例7 | 10      | 13      | 1.5                        | 0.15  | 83.2  | 0.5   |       |             |
| 比較例1 | 660     | 3.5     | 6.5                        | 0.35  | 93.5  | 0.1   |       |             |
| 比較例2 | 0.2     | 1.8     | 1.3                        | 0.1   | 82.5  | 0.9   |       |             |
| 実施例8 | 16.7    | 6.6     | 2.5                        | 0.8   | 90.3  | ≤0.1  | 1.528 | 0.0001      |
| 比較例3 | 0.1     | —       | —                          | —     | 74.8  | 3.3   |       |             |