

(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2007-262170

(P2007-262170A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/06 (2006.01)	CO8G 61/06	4F071
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 CEZ	4J032

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2006-86946 (P2006-86946) (22) 出願日 平成18年3月28日 (2006. 3. 28)	(71) 出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 (72) 発明者 橋本 昌和 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 (72) 発明者 肥谷 幸司 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 Fターム(参考) 4F071 AA69 AF29 BA01 BB05 BC07 4J032 CA34 CA35 CB03 CC03 CF01 CG02
---	---

(54) 【発明の名称】 光学用射出成形体

(57) 【要約】

【課題】

厚みが小さくても、成形性と機械的強度とに優れたフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、Fθレンズ、プリズムシート、レンズアレイなどの表面に微細な凹凸を有する光学レンズや薄肉レンズなどに好適な光学用射出成形体を提供する。

【解決手段】

末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体 0 . 2 ~ 5 モルと、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有しないノルボルネン系単量体 100 モルとを含有するノルボルネン系単量体組成物を開環重合した後、水素添加して得られるノルボルネン系重合体水素添加物からなる光学用射出成形体。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体 0.2 ~ 5 モルと、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有しないノルボルネン系単量体 100 モルとを含有するノルボルネン系単量体組成物を開環重合した後、水素添加して得られるノルボルネン系重合体水素添加物からなる光学用射出成形体。

【請求項 2】

末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基が、ビニル基である請求項 1 記載の光学用射出成形体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面に微細な凹凸を有する光学レンズや厚みの極めて小さい光学レンズなどの精密光学レンズに好適な光学用射出成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体用露光装置、内視鏡、記録再生装置、表示素子などには、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムシート、レンズアレイなどの表面に微細な凹凸を有する光学レンズや厚みの極めて小さい薄肉レンズなど、精密加工を要する精密光学レンズが搭載されている。精密加工の容易さから、精密光学レンズには樹脂が多く採用されている。

20

これらのレンズには、耐衝撃性などの強度に優れることが求められている。強度を高める一つの手法としては、樹脂の分子量を大きくすることが知られている。例えば、国際公開 WO 98 / 55886 号公報には、芳香環の水素化率が 97 % 以上で、重量平均分子量が 100000 ~ 300000、分子量分布（重量平均分子量 / 数平均分子量）が 2.0 以下である、芳香族ビニル重合体の水素化物が低複屈折性と機械的強度に優れ、プラスチックレンズ用に好適な材料であるとして記載されている。

【0003】

しかしながら、微細な凹凸の形成や超薄肉化などが求められる精密光学レンズでは、成形性を高めるため、より高い流動性が必要となる。例えば、ノルボルネン系単量体を用いた開環重合体であって、メルトフローレートが 50 ~ 300 g / 10 分のものが、フレネルレンズなどの加工に好適であることは知られている（特開 2000 - 219725 号公報）。この公報によると、流動性に優れた樹脂として、重量平均分子量が 20000 ~ 40000 のものが推奨されている。この樹脂を用いれば、強度に優れたフレネルレンズの得られると記載されている。

30

【0004】

【特許文献 1】国際公開 WO 98 / 55886 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 219725 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

しかしながら、本発明者らが前記特許文献 2 記載の樹脂を用いたところ、厚みが小さいレンズや、より微細に加工されたレンズでは、割れや破損などが生じやすくなり、強度の低下が生じることがわかった。

【0006】

かかる従来技術のもと、本発明者らは、流動性に優れた樹脂であって、高い強度の成形体を与えることのできる樹脂を得るべく鋭意検討した結果、重量平均分子量が比較的低いものであっても、架橋基を有する重合性単量体を、他のノルボルネン系単量体と共に開環重合した後、水素添加した樹脂が、この要求を満たすことを見だし、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

かくして本発明によれば、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体 0 . 2 ~ 5 モルと、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有しないノルボルネン系単量体 1 0 0 モルとを含有するノルボルネン系単量体組成物を開環重合した後、水素添加して得られるノルボルネン系重合体水素添加物からなる光学用射出成形体が提供される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 8 】

本発明に用いるノルボルネン系重合体水素添加物は、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体 0 . 2 ~ 5 モル、好ましくは 0 . 5 ~ 5 モル % と、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有しないノルボルネン系単量体 1 0 0 モルとを含有する重合性単量体を開環重合した後、水素添加することにより得られる。

10

末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位がこの範囲より少なくなると、流動性改善の効果が無くなり、この範囲より大きくなると、重合時にゲルが発生するなどして、分子量の制御が困難になり、強度の確保が困難になる。

【 0 0 0 9 】

本発明において、「ノルボルネン系単量体」は、ノルボルネン骨格を含む縮合環を言う。

20

本発明において「末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基」(以下、特定アルケニル基という)は、炭素数が通常 2 ~ 2 0、好ましくは 2 ~ 1 0、より好ましくは 2 ~ 4 のアルケニル基である。例えばビニル基、アリル基、3 - ブテニル基、4 - ペンテニル基、2 - メチル - 3 - ブテニル基、5 - ヘプチル基などが挙げられる。これらの中でも、特に流動性の観点からビニル基とアリル基が好ましい。これらの特定アルケニル基は、任意の基を介してノルボルネン骨格を含む縮合環に結合していても良い。任意の基は、アルキル基以外の二価の基であり、具体的には、- O -、- S -、- O - C O -、- O - C H₂ - O - C O -、フェニレンなどが挙げられる。任意の基を構成する元素の数は、流動性の観点から、好ましくは 1 0 個以下、より好ましくは 5 個以下である。

【 0 0 1 0 】

30

本発明に用いる、末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有するノルボルネン系単量体(以下、特定アルケニル基含有ノルボルネン系単量体という)としては、5 - ビニル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - アリル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - ビニルオキシカルボニル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、8 - ビニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - アリル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - ビニルオキシカルボニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エンなどが挙げられる。これらの架橋性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用いることができる。

【 0 0 1 1 】

40

末端に炭素 - 炭素二重結合があるアルケニル基を有しないノルボルネン系単量体(以下、特定アルケニル基不含ノルボルネン系単量体という)としては、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン(慣用名: ノルボルネン)及びその誘導体(環に置換基を有するもの)、トリシクロ [4 . 3 . 0¹ . 6 . 1² . 5] デカ - 3 , 7 - ジエン(慣用名: ジシクロペンタジエン)、7 , 8 - ベンゾトリシクロ [4 . 3 . 0 . 1² . 5] デカ - 3 - エン(慣用名: メタノテトラヒドロフルオレン: 1 , 4 - メタノ - 1 , 4 , 4 a , 9 a - テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン(慣用名: テトラシクロドデセン)、8 - メトキシカルボニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - メトキシカルボニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、

50

8 - エチリデン - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン
などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、これらの単量体以外に、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体として、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体などを併用することができる。その他の単量体は、全重合性単量体中、通常 10 モル % 以下、好ましくは 5 モル % 以下、より好ましくは 1 モル % 以下の割合で使用する。

【 0 0 1 3 】

これらの単量体は、公知の開環重合触媒の存在下で、トルエン、シクロヘキサンなどの任意の溶媒中で重合することで開環重合体となる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化物と、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物、及び還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

この開環重合体の重合溶液に、常法に従って、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素添加触媒を添加し、水素雰囲気下で炭素 - 炭素不飽和結合を水素添加することにより、本発明に用いるノルボルネン系重合体を得ることができる。

得られる水素添加物の、水素添加率は高いのが好ましく 90 % 以上、より好ましくは 95 % 以上、特に好ましくは 99 % 以上である。ここで、水素添加率は、脂肪族性の炭素 - 炭素二重結合のモル数を基準に算出した値である。

開環重合反応や水素添加反応の、温度や時間などの諸条件に格別な制限はなく、ノルボルネン系単量体の開環重合体やその水素添加物を製造する際の、一般的な反応条件を採用すれば良い。

【 0 0 1 4 】

本発明に用いるノルボルネン系重合体は、更に、当該樹脂の重量平均分子量は、25000 ~ 45000 であり、好ましくは 25000 ~ 35000 である。

ノルボルネン系重合体は、280 、荷重 2 . 16 K g f におけるメルトフローレートが 80 g / 10 分以上、好ましくは 80 g / 10 分 ~ 180 g / 10 分、より好ましくは 90 g / 10 分 ~ 140 g / 10 分である。メルトフローレートは、J I S K 6719 により測定する。

【 0 0 1 5 】

ノルボルネン系重合体は、そのガラス転移温度によって制限されないが、成形体の成形性を考慮すると、その下限は通常 100 、好ましくは 110 、より好ましくは 120 であり、上限は通常 250 、好ましくは 200 である。

【 0 0 1 6 】

本発明においては、ノルボルネン系重合体に対して、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐電防止剤、滑剤、溶剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の光学用射出成形体は、必要に応じて添加剤が配合されたノルボルネン系重合体からなる成形材料を用いて射出成形される。

射出成形する方法は、通常、成形材料を射出成形器のホッパーに投入し、成形材料が均一に混合されるように回転数を設定したスクリュースで、シリンダーに送られ、次いで、金型へと射出する方法である。シリンダーの温度は、通常 150 ~ 400 、好ましくは 200 ~ 350 、より好ましくは 230 ~ 330 の範囲で適宜選択される。シリンダー温度が過度に低いと流動性が悪化し、成形体にヒケやひずみを生じ、シリンダー温度が過度に高いと樹脂の熱分解によるシルバーストリークが発生したり、成形体が黄変するなどの成形不良が発生するおそれがある。

シリンダーから金型への射出速度は、通常 1 ~ 1000 c m³ / 秒であるときに、外観

10

20

30

40

50

形状に優れ、しかも大型の成形体の成形が可能となり好適である。

シリンダーから金型への射出圧は、通常 $500 \sim 15000 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲で行われる。このときの射出圧は、金型の設計や使用される成形材料の流動性等の条件を考慮して適宜選択し、設定すればよい。

【0018】

保圧は、射出圧によって、金型が略充填された後、金型のゲート部分の熔融樹脂が完全に冷却固化するまでの一定時間かけられる圧力である。保圧の上限値としては一般に金型の締め圧の範囲内で設定されるが、通常 2000 kgf/cm^2 以下、好ましくは 1700 kgf/cm^2 以下、より好ましくは 1500 kgf/cm^2 以下の範囲において設定される。保圧の上限値はこのような範囲とすることで、成形体に歪みなどの成形不良が発生するおそれがなくなる。保圧の下限値としては、少なくとも 100 kgf/cm^2 以上、好ましくは 120 kgf/cm^2 以上、より好ましくは 150 kgf/cm^2 以上の範囲において設定される。保圧の下限値をこのような範囲とすることで、成形体のひけの発生が防止され、成形収縮率を小さくすることができ、寸法精度の優れたものを得ることができる。

10

【0019】

このときの金型温度は、樹脂のガラス転移温度 (T_g) よりも、通常低い温度で設定され、好ましくは樹脂の T_g よりも $10 \sim 100$ 低い範囲であり、より好ましくは T_g よりも $20 \sim 60$ 低い範囲の温度において設定される。このような範囲において金型温度を設定することにより、成形体のひずみを低く抑制することができる。

20

【0020】

また、成形体の色調低下や酸化物及びボイドの発生を極力低減させる目的で、成形材料の予備乾燥を行ったり、射出成型機のホッパー部から窒素などを流し、空気との置換を行うことが好ましい。予備乾燥の方法は制限されず、例えば、 $100 \sim 110$ 、 $4 \sim 12$ 時間の真空乾燥によってを行う。

【0021】

本発明の光学射出成形体は、例えば、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムシート、レンズアレイなどの表面に微細な凹凸を有する光学レンズや薄肉レンズなどの精密光学レンズとして好適に用いることができる。

【実施例】

30

【0022】

以下に実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

【0023】

各種物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布

テトラヒドロフランを溶剤とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによりポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 ($M_w D$) を算出した。

40

(2) 水素添加率 (モル%)

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (重クロロホルム中、 30°C) によって算出した。

(3) ガラス転移温度 (T_g)

昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で示差走査熱量計を用い JIS K 7121 に準じ測定した値 ($^\circ\text{C}$) である。

(4) メルトフローレート (MFR)

JIS K 6719 に基づいて、 280°C 、荷重 2.16 kgf の荷重で測定し、このダイの穴径は $2.095 \pm 0.03 \text{ mm}$ 、ピストン移動距離は $25.0 \pm 0.25 \text{ mm}$ で規定した。単位は、 $\text{g}/10 \text{ 分}$ である。

【0024】

50

(6) 成形外観性

試験片を射出成形により100個作成し、成形物の充填不良の有無を観察し、以下の基準で評価した。尚、外観不良の生じたものについては、その数も表に合わせて記載した(表中の()内の数字)。

：充填不良品が、100個中0個。

○：充填不良品が、100個中1～4個。

：充填不良品が、100個中5～9個。

×：充填不良品が、100個中10個以上。

【0025】

(実施例1)

10

窒素置換した攪拌器付きオートクレーブに、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(以下、MTFということがある)33重量部、シクロヘキサン80重量部、1-ヘキセン0.15重量部、ビニルノルボルネン0.15重量部を入れた。溶液を45に加温した後、さらに重合触媒としてトリイソブチルアルミニウムの15%トルエン溶液3.5重量部、イソブチルアルコール0.03重量部、ジイソプロピルエーテル0.04重量部、および塩化タングステンの20重量%シクロヘキサン溶液42重量部を添加して開環重合を開始した。溶液の温度を45に保ったまま1時間反応させた時点でイソプロピルアルコール0.1重量部添加して反応を停止し、開環重合体を得た。

【0026】

得られた開環重合体20重量部をトルエン80重量部に溶解した溶液、及びケイソウ土担持ニッケル触媒1.2重量部を攪拌器付きオートクレーブに入れた。オートクレーブ中の気体部分を水素で置換した後、水素圧力4MPa、温度を180にして、8時間水素添加反応を行った。反応終了後、この溶液をポアサイズ2μmの濾紙で濾過して水素添加触媒を除去した。濾液を強く攪拌したイソプロピルアルコール500重量部中に注いで開環重合体の水素添加物を沈澱、濾別して開環重合体の水素添加物を得た。得られた開環重合体の水素添加物を、1mmHg以下に減圧した真空乾燥機中、100で24時間乾燥させ、18重量部の開環重合体の水素添加物を得た。得られた水素添加物の数平均分子量(Mn)は16,600、重量平均分子量(Mw)は36,600、分子量分布(MwD)は2.2、水素添加率は99%以上であった。

20

【0027】

この水素添加物17重量部に0.008重量部の老化防止剤(チバガイギー社製;製品名「イルガノックス1010」)を添加し、2軸押出機(東芝機械社製;製品名「TEM-35B」、スクリュー径37mm、L/D=32、スクリュー回転数250rpm、樹脂温度270、フィードレート10kg/時間)で押し出し、ペレットとした。

30

得られたペレットについて、ガラス転移温度とMFRを測定した。結果を、表1に示す。

【0028】

このペレットをフレネルレンズ金型の間に配し、シリンダー温度300、金型温度70,射出速度45cm³/秒、射出圧1,000kg/cm²、保圧800kgf/cm²、背圧70kgf/cm²の条件で射出成形し、厚みの異なる3種類のフレネルレンズを得た。得られたフレネルレンズは、大きさ250mm×250mmの正方形であり、厚さは1mm、0.5mm及び0.1mmである。また、レンズ部分は、最外周の直径が200mmで球状局面を250分割したレンズである。このフレネルレンズの成形外観性について評価した結果を表1に示す。

40

【0029】

(実施例2)

ビニルノルボルネンの量を1重量部とした以外は、実施例1と同様にしてMTF開環重合体を得た。この開環重合体水素添加物を得た。水素添加物の数平均分子量(Mn)は16,600、重量平均分子量(Mw)は36,000、分子量分布(MwD)は2.2、水素添加率は99%以上であった。この水素添加物を用いて実施例1と同様にしてペレツ

50

トを得、ガラス転移温度とMFRを求めた。結果を表1に示す。

このペレットを用いて、実施例1と同様にして成形材料を得、評価を行った。評価結果を表1に示した。

【0030】

(比較例1)

ビニルノルボルネンを用いないこと以外は、実施例1と同様にして水素添加物を得、実施例1と同様にして成形材料を得た。水素添加物の数平均分子量(Mn)は16,600、重量平均分子量(Mw)は36,600、分子量分布(MWD)は2.2、水素添加率は99%以上であった。

成形材料を用いて、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示した。

10

【0031】

(比較例2)

ビニルノルボルネンの量を0.04重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして水素添加物を得、実施例1と同様にして成形材料を得た。水素添加物の数平均分子量(Mn)は16,600、重量平均分子量(Mw)は36,600、分子量分布(MWD)は2.2、水素添加率は99%以上であった。

成形材料を用いて、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示した。

【0032】

(比較例3)

ビニルノルボルネンの量を1.2重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして水素添加物を得ようとしたが、樹脂がゲル化して、測定及び評価はできなかった。

20

【0033】

【表1】

(表 1)

	ビニル ノルボ ルネン 量(*1)	Mw	Mn	MWD	Tg	MFR	成 形 外 観 性
実施例1	0.68	16,600	36,600	2.2	160	32	◎
実施例2	4.8	16,600	36,000	2.2	160	61	◎
比較例1	0	16,000	36,600	2.2	160	15	×
比較例2	0.18	16,600	36,600	2.2	160	15	△
比較例3	5.23	樹脂がゲル化したため測定、評価できず。					

30

(*1) MTFを100モル%としたときの、ビニルノルボルネンのモル%

40

【0034】

この結果から、末端に炭素-炭素二重結合のあるアルケニル基を有するノルボルネン系単体を0.5~5モル%用いて得られるノルボルネン系重合体水素添加物は、成形外観性に優れた精密光学レンズを与えることができるのが判る。