

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年2月7日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/016000 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/02 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニ
カミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064870

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2007年7月30日 (30.07.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-212966 2006年8月4日 (04.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コ
ニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA
OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川
町2970番地 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 浩明 (ANDO,
Hiroaki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町
1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会
社内 Tokyo (JP). 若松 秀明 (WAKAMATSU, Hideaki)

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 複合材料及び光学素子

(57) Abstract: Provided is an optical element wherein transparency is improved and moisture absorptivity is lowered while sup-
pressing linear expansion coefficient. An objective lens as the optical element is provided by molding a composite material. The
composite material contains a compound having an adamantyl group in a resin.

(57) 要約: 線膨張率を抑制しながら透明性を向上させかつ吸湿率を低下させた光学素子を提供する。本発明に係
る光学素子としての対物レンズは複合材料を成型したものであり、当該複合材料は樹脂中にアダマンチル基を有す
る化合物を含有している。



WO 2008/016000 A1

明 細 書

複合材料及び光学素子

技術分野

[0001] 本発明は光学素子材料として好適に用いられる複合材料、及びそれにより構成された光学素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、光学素子を構成する材料としてガラス材料と樹脂材料とが主に用いられており、そのなかでも、安価で成型性にも優れるという理由で、樹脂材料を用いることが多い。光学素子に適用可能な樹脂材料として、例えば環状オレフィンと α -オレフィンの共重合体(特許文献1参照)が知られているが、樹脂材料は線膨張率が高いため、温度変化により屈折率が変動して光学的な安定性を得るのが困難となっている。

[0003] この問題に対し、樹脂材料中に無機フィラー(微粒子)を混合した複合材料とすることで、線膨張率を抑制して屈折率の安定性を図ることが期待できる(特許文献2参照)。特許文献2に開示された技術では、樹脂材料の欠点である高線膨張率を改善するため、シリカ系の粒子を用いた有機無機複合材料が提案されている。シリカ単独では比較的屈折率が低いが、複合材料とすることで、低屈折率であるシリカの欠点を解消し、光学材料としての応用範囲を広げるものである。

特許文献1:特開2002-105131号公報

特許文献2:特開2005-146042号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、当該複合材料では、樹脂材料と無機フィラーとの相溶性が悪く樹脂材料に対して無機フィラーが分散し難いため、透明性に劣る(光線透過率が低下する)という光学素子そのものの本来的な性質に問題がある。樹脂材料に対する無機フィラーの親和性を高めて透明性を向上させようとする、表面処理が必要となってコスト高となり、たとえ表面処理を施したとしても透明性の問題を完全に克服するには至らない。更に、樹脂材料中に無機フィラーを混合させた場合には吸湿率が高まり、設置環境

の変動に対し屈折率を安定させるのが難しくなる。

[0005] 他方、樹脂材料中に繊維等の有機フィラーを混合した複合材料とすることで線膨張率を抑制して屈折率の安定性を図るということも検討できる。当該複合材料は表面処理を施さなくても一定の透明性を得られるものの、線膨張率を抑制しようとして有機フィラーの含有量を増やすと光学素子として十分な透明性が得られなくなり、たとえある程度の透明性を維持したとしても複屈折が発生する。更に、樹脂材料中に有機フィラーを混合した場合には、無機フィラーを混合した場合と同様に、吸湿率が高まって設置環境の変動に対し屈折率を安定させるのが難しくなる。

[0006] 本発明の目的は、線膨張率を抑制しながら透明性を向上させかつ吸湿率を低下させることである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するための、本発明の第1の形態は、
樹脂中にアダマンチル基を有する化合物を含有する複合材料である。

[0008] 上記複合材料においては、
前記アダマンチル基を有する化合物が、アダマンタン骨格のみからなる化合物であつてもよいし、アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物であつてもよいし、アダマンタン骨格を側鎖中に有する化合物であつてもよい。

[0009] 上記複合材料においては、
前記樹脂がシクロオレフィン樹脂であるのが好ましい。

[0010] 本発明の第2の形態は、
第1の形態の複合材料を用いて成型された光学素子である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、線膨張率を抑制しながら透明性を向上させかつ吸湿率を低下させることが可能な複合材料及び光学素子を提供することができる(下記実施例参照)。
。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]光ピックアップ装置の内部構造を示す模式図である。

符号の説明

- [0013] 1 光ピックアップ装置
 2 半導体レーザ発振器
 3 コリメータ
 4 ビームスプリッタ
 5 1/4波長板
 6 絞り
 7 対物レンズ(光学素子)
 8 センサーレンズ群
 9 センサー
 10 2次元アクチュエータ
 D 光ディスク
 D1 保護基板
 D2 情報記録面

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を用いて説明する。ただし、以下に述べる実施形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい種々の限定が付されているが、発明の範囲を以下の実施形態及び図示例に限定するものではない。

- [0015] まず始めに、本発明に係る複合材料について説明する。

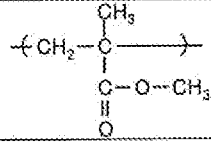
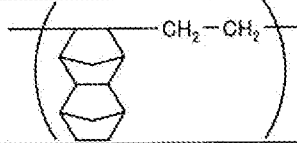
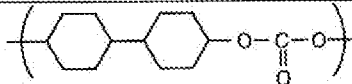
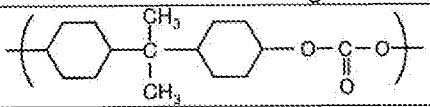
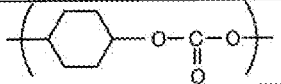
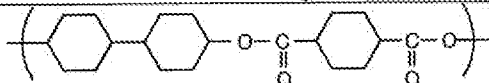
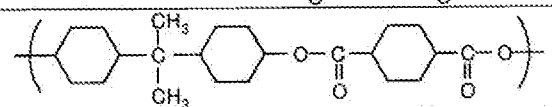
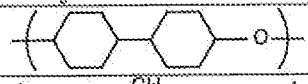
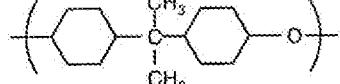
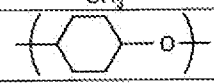
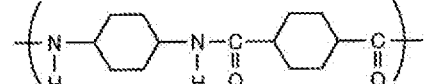
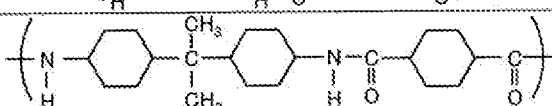
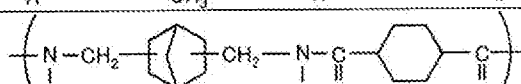
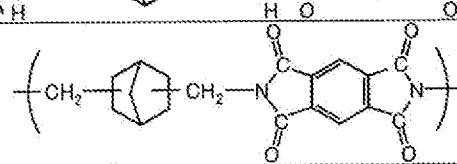
- [0016] 当該複合材料には、(1)樹脂と(2)アダマンチル基を有する化合物とが含有されている。以下、(1)樹脂と(2)アダマンチル基を有する化合物とについてそれぞれ説明し、その後に(3)複合材料の製造方法、(4)複合材料の性質及び(5)光学素子の製造方法やその適用例についてそれぞれ説明する。

(1)樹脂

樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などが適用可能である。光学材料として一般的に用いられる透明樹脂であれば、特に限定されるものではないが、光学素子としての加工性、成型サイクルタイムの関係で、当該樹脂は熱可塑

性樹脂であることが好ましく、アクリル樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂又はポリイミド樹脂であることがより好ましく、吸湿性が低い観点で、特に環状オレフィン樹脂であることが好ましい。また、複合材料に用いられる目的によっては、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂等の硬化性樹脂が用いられてもよく、硬化性樹脂としてはシリコン樹脂が好ましく用いられる。例えば、当該樹脂として、特開2003-73559号公報等に記載の化合物を挙げることができ、その好ましい化合物を下記表1に示す。これらの樹脂のうち、吸湿率が0.5%以下であるものが好ましく、0.2%以下であるものが更に好ましい。

[0017] [表1]

化学式	構造	屈折率 n	アッベ数 ν
1		1.49	58
2		1.54	56
3		1.53	57
4		1.51	58
5		1.52	57
6		1.54	55
7		1.53	57
8		1.55	57
9		1.54	57
10		1.55	58
11		1.55	53
12		1.54	55
13		1.54	56
14		1.58	43

[0018] (2) アダマンチル基を有する化合物

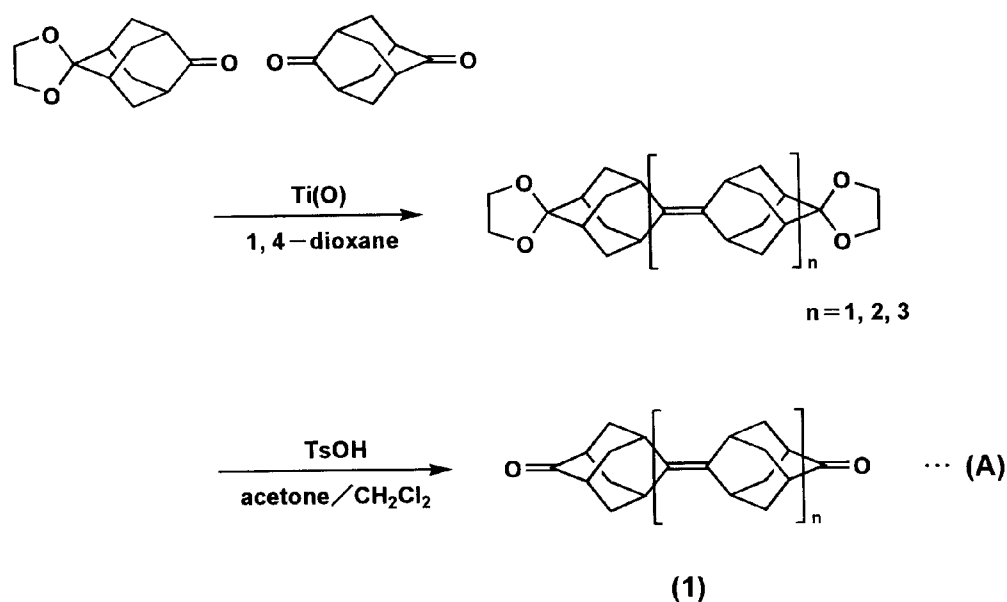
アダマンチル基を有する化合物としては、(2. 1) アダマンタン骨格のみからなる化合物、(2. 2) アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物及び(2. 3) アダマンタン骨格を側鎖に有する化合物が挙げられる。

(2. 1) アダマンタン骨格のみからなる化合物

アダマンタン骨格のみからなる一の化合物としては、下記式(1)の「ポリアダマンタンオリゴマー」が挙げられる。

[0019] 当該ポリアダマンタンオリゴマーの合成方法としては、下記式(A)に示す通り、アダマンタン-1-オールとアダマンタン-2, 6-ジオンとのカルボニル基間のTi(O)を触媒としたMcMurryカップリング反応をおこなえばよい。

[0020] [化1]

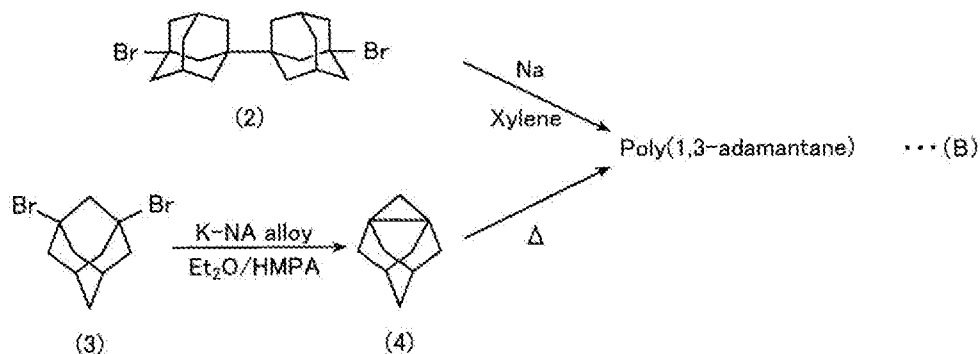


[0021] アダマンタン骨格のみからなる他の化合物としては、橋頭炭素間で環同士が結合した「ポリ(1, 3-アダマンタン)」が挙げられる。

[0022] 当該ポリ(1, 3-アダマンタン)の合成方法としては、下記式(B)の上段に示す通り、キシレン中、金属ナトリウムを用いた下記式(2)の3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタンの橋頭炭素間のWurtzカップリング反応をおこなえばよい。

[0023] 更に当該ポリ(1, 3-アダマンタン)の合成方法としては、下記式(B)の下段に示す通り、下記式(3)の1, 3-ジブromoアダマンタンを出発原料に用い、ジエチルエーテルとHMPAの混合溶媒中、カリウム-ナトリウム合金との反応により下記式(4)の1, 3-デヒドロアダマンタンを合成し、その1, 3-デヒドロアダマンタンを160℃で加熱してもよい。

[0024] [化2]

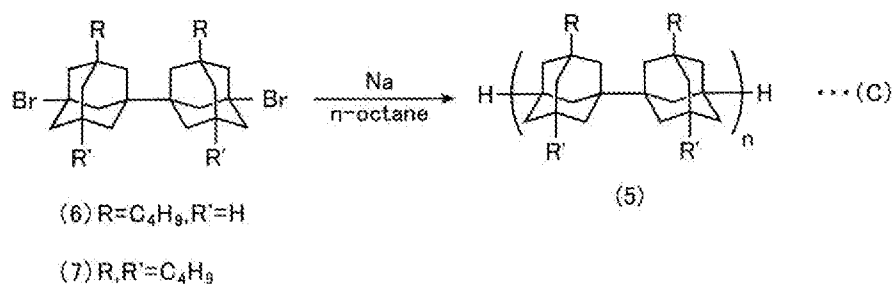


[0025] アダマンタン骨格のみからなる他の化合物としては、置換基を導入した下記式(5)の「ポリ(1, 3-アダマンタン)」が挙げられる。

[0026] 下記式(5)中、「R, R'」は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であることが好ましい。「n」は1以上の整数である。

[0027] 置換基を導入した下記式(5)のポリ(1, 3-アダマンタン)の合成方法としては、カップリング重合が適用可能であり、例えば、下記式(C)に示す通り、新規モノマーとして下記式(6)の3, 3'-ジブロモ-5, 5'-ジブチル-1, 1'-ビアダマンタンや下記式(7)の3, 3'-ジブロモ-5, 5', 7, 7'-テトラブチル-1, 1'-ビアダマンタンを合成し、n-オクタン中、金属ナトリウムを用いたカップリング重合をおこなえばよい。

[0028] [化3]

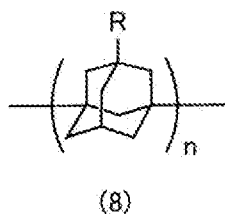


[0029] アダマンタン骨格のみからなる他の化合物としては、上記式(5)の「ポリ(1, 3-アダマンタン)」に代えて、置換基を導入した下記式(8)の「ポリ(1, 3-アダマンタン)」も適用可能である。

[0030] 下記式(8)中、「R」は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であることが好ましい。「n」は2以上の整数である。

[0031] 当該ポリ(1, 3-アダマンタン)の合成方法としては、1, 3-デヒドロアダマンタン誘導体の連鎖的な開環重合をおこなえばよい。

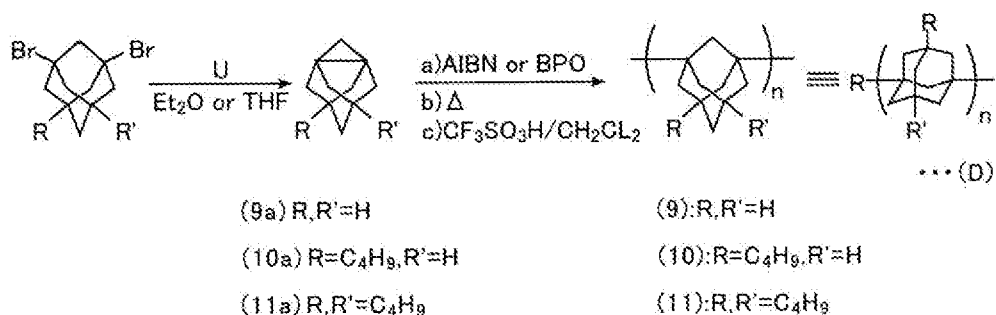
[0032] [化4]



[0033] 置換基を導入した上記式(8)のポリ(1, 3-アダマンタン)の具体例としては、下記式(9), (10), (11)のポリ(1, 3-アダマンタン)を挙げることができる。

[0034] 下記式(9), (10), (11)のポリ(1, 3-アダマンタン)の合成方法としては、下記式(D)に示す通り、下記式(9a)の無置換体や下記式(10a)の5-ブチル-1, 3-デヒドロアダマンタン、下記式(11a)の5, 7-ジブチル-1, 3-デヒドロアダマンタンを、新規ブチル置換モノマーとして合成し、これら合成物に対し、AIBNやBPOを用いたラジカル重合、無溶媒条件下における熱重合、更には Et_3OBF_4 やトリフルオロメタンスルホン酸によるカチオン重合をおこなえばよい。

[0035] [化5]



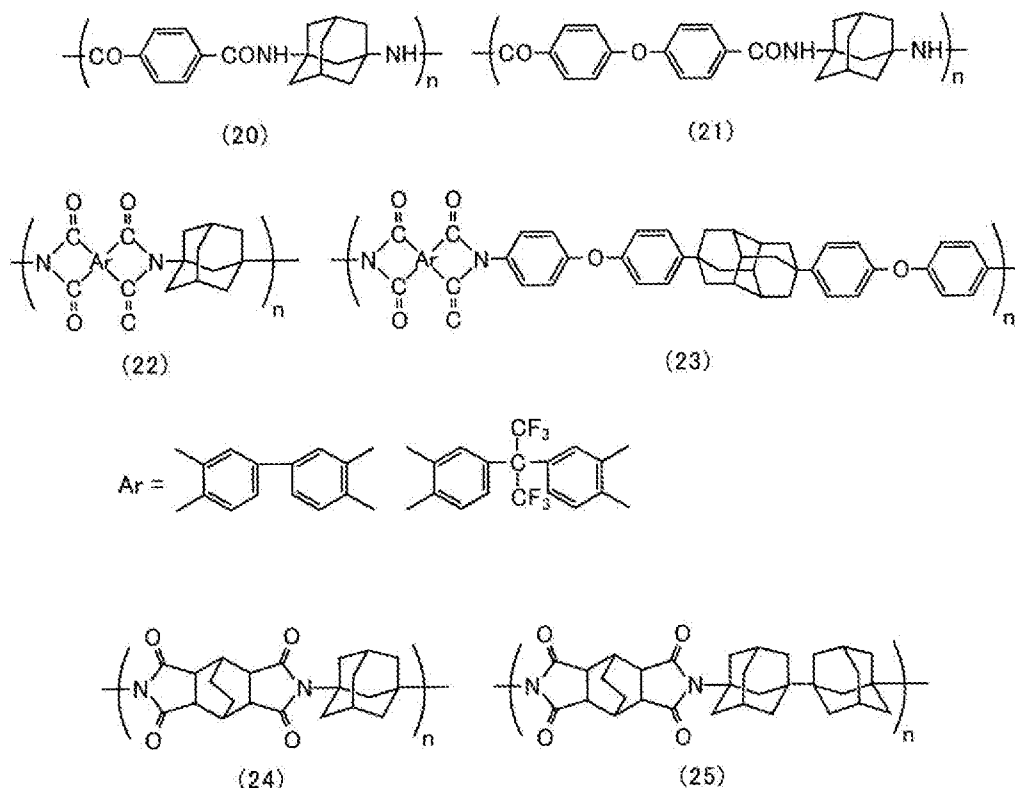
[0036] (2. 2) アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物

アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物の一の具体例としては、下記式(20)～(25)の化合物が挙げられる。

[0037] 下記式(20)～(25)中、「n」は1以上の整数である。

[0038] 下記式(20)～(25)の化合物の合成方法としては、アダマンタン誘導体を主な原料として合成すればよい。

[0039] [化6]

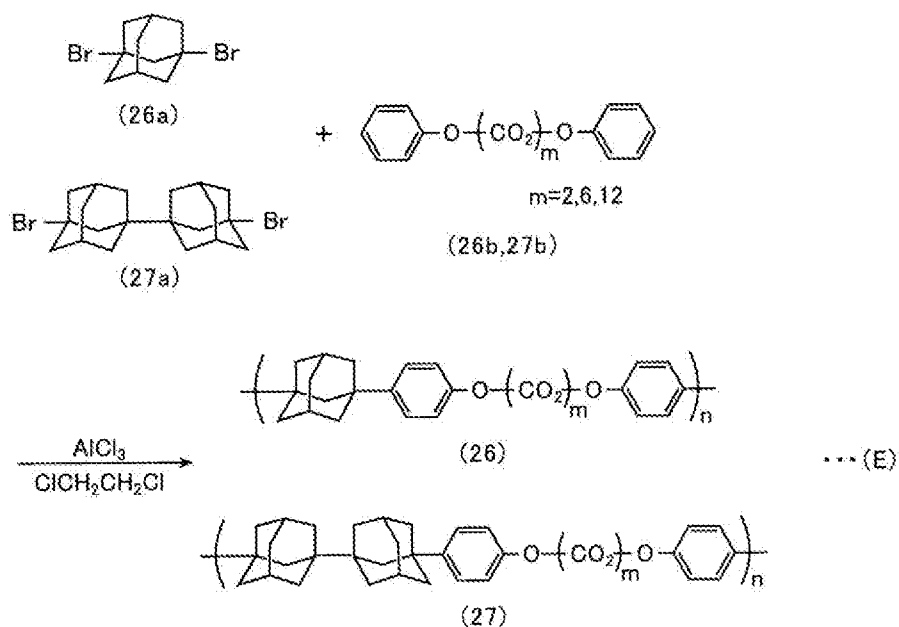


[0040] アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物の他の具体例としては、下記式(26), (27)の化合物が挙げられる。

[0041] 下記式(26), (27)中、「n」は1以上の整数である。

[0042] 下記式(26), (27)の化合物の合成方法としては、臭化アダマンタンとトルエンやアニソールなどの芳香族化合物のFriedel-Crafts反応が位置選択的かつ定量的に進行することを利用して、Friedel-Craftsアルキル化反応を経由させるのがよい。具体的には、下記式(E)に示す通り、ハロゲン化アルキル成分として下記式(26a)の1, 3-ジブromoアダマンタンや下記式(27a)の3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタンを用い、求核性の芳香族成分として下記式(26b, 27b)の α , ω -ジフェノキシアルカン類(メチレン鎖数=2, 6, 12)を使用し、塩化アルミニウムを触媒として、1, 2-ジクロロエタン中で重合させればよい。

[0043] [化7]

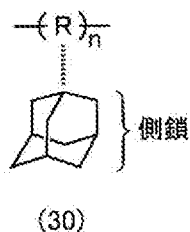


[0044] (2. 3) アダマンタン骨格を側鎖に有する化合物

アダマンタン骨格を側鎖に有する化合物とは、下記式(30)の化合物(共重合物)である。

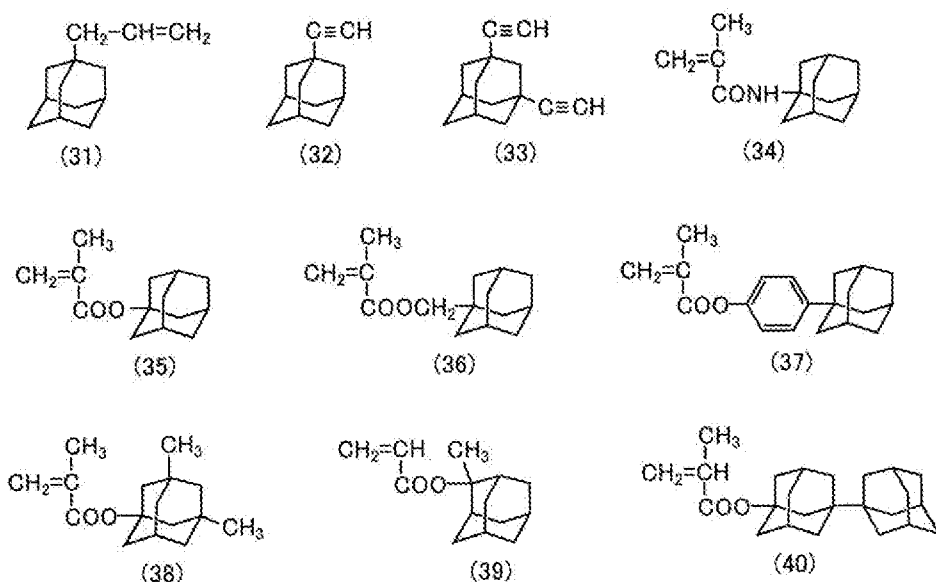
[0045] 下記式(30)中、「R」は化合物の主鎖を構成する単位で、「n」は1以上の整数である。

[0046] [化8]



[0047] 上記式(30)中、「側鎖」に該当する化合物としては、下記式(31)～(40)の化合物が挙げられる。重合法として、通常ラジカル重合やアニオン重合等のような手法を用いてもよい。

[0048] [化9]



[0049] (3) 複合材料の製造方法

複合材料の製造方法は、上記「(2. 1)～(2. 3)」の各項目で説明したアダマンチル基を有する化合物を樹脂に分散させればよい。

[0050] 当該分散工程では、上記合成工程で合成したアダマンチル基を有する化合物と樹脂(特に熱可塑性樹脂)とを混合して、アダマンチル基を有する化合物を樹脂に分散させる。アダマンチル基を有する化合物と樹脂との混合方法としては、揮発性物質の使用量を低減させる観点から、熔融混練法を利用することが好ましい。

[0051] 分散工程で熔融混練法を利用する場合には、アダマンチル基を有する化合物と樹脂とを一括で添加し混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。

[0052] 分割添加する方法としては、一成分を数回に分けて添加する方法や、一成分を一括で添加し、他の成分を段階的に添加する方法、これらを組合せた方法を用いることができる。アダマンチル基を有する化合物の添加は、粉体又は凝集状態のまま行うことが可能である。アダマンチル基を有する化合物を液中に分散させた状態で添加することも可能であるが、この場合には、混練後に脱揮処理を行うことが必要であり、また、予め凝集粒子を一次粒子に分散させた後に添加することが好ましい。また、アダマンチル基を有する化合物と樹脂とを予め混練した後、樹脂(熱可塑性樹脂)以外の成分で予め添加しなかった成分を添加して更に熔融混練する際も、これらを一括で添加して混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。

- [0053] 分散工程で溶融混練法を利用する場合には、不活性ガスである窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンの中から選択される一種のガス又は二種以上の混合ガスの雰囲気下で混合を行うことが好ましい。ただし、炭酸ガス、エチレンガス及び水素ガス等の一般的なガスであっても、混練される物質に対する反応性を有さないガスであれば、上述した不活性ガスと混合して用いてもよい。
- [0054] 分散工程で溶融混練法を利用する場合には、溶融混練装置における反応系内において、残留する酸素を極力排除することが好ましく、具体的には、反応系内における酸素量は1%以下であることが好ましく、0.2%以下であることがより好ましい。これは、酸素による酸化反応によって樹脂が劣化するとともに、着色が発生しやすいためである。
- [0055] 溶融混練法に適用可能な装置としては、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー及びロール等のような密閉式混練装置又はバッチ式混練装置を挙げることができる。また、溶融混練法に用いられる装置としては、単軸押出機や、二軸押出機等のように連続式の溶融混練装置を用いることも可能である。押出機等の連続式の溶融混練装置を用いる場合においては、段階的に添加する成分をシリンドーの中途部から添加することも可能である。
- [0056] 混合物の分散装置としては、ビーズミル分散機、超音波分散機、高速攪拌型分散機及び高压分散機等の各種分散処理機が適用可能であるが、ビーズミル分散機を好適に用いることができる。ビーズミル分散機で使用されるビーズとしては、ジルコニアビーズや、ガラスビーズ等が挙げられるが、ジルコニアビーズが好適に用いられる。また、使用されるビーズの径寸法は小さい方が好ましく、直径が0.001~0.1mmの範囲内であることがより好ましい。
- [0057] なお、複合材料の作製工程においては、必要に応じて各種添加剤を単独で又は組合わせて添加してもよい。
- [0058] 添加剤としては、酸化防止剤、耐光安定剤、熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤及び近赤外線吸収剤等の安定剤、滑剤や可塑剤等の樹脂改良剤、軟質重合体やアルコール性化合物等の白濁防止剤、染料や顔料等の着色剤、その他帯電防止剤や、難燃剤等が挙げられる。

- [0059] これらの添加剤のうち、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性や耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止することができる。
- [0060] また、これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合わせて用いることが可能であって、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、複合材料100質量部に対して0.001～20質量部の範囲内であることが好ましく、0.01～10質量部の範囲内であることがより好ましい。
- [0061] フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが適用可能であり、例えば、特開昭63-179953号公報に記載の2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレート等や、特開平1-168643号公報に記載のオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のアクリレート系化合物や、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート))メタン、すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート))、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)等のアルキル置換フェノール系化合物や、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン基含有フェノール系化合物等が挙げられる。
- [0062] リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業において通常使用される物であれば、特に限定されるものではなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシル

ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のモノホスファイト系化合物や、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジ-アルキル(C12~C15)ホスファイト)等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が特に好ましい。

[0063] イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

[0064] さらに、上述したフェノール系、リン酸系及びイオウ系酸化防止剤の他に、ジフェニルアミン誘導体等のアミン系酸化防止剤や、ニッケル又は亜鉛のチオカルバメート等も酸化防止剤として適用可能である。

[0065] また、上述した添加剤のうち、白濁防止剤としては、ガラス転移温度における最低温度が30℃以下である化合物群が配合されていてもよい。これにより、透明性、耐熱性及び機械的強度等の諸特性の低下を抑制して、長時間に渡る高温高湿度の環境下における白濁の発生を防止することができる。

[0066] また、上述した添加剤のうち、耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤及びヒンダードアミン系耐光安定剤等が挙げられるが、レンズの透明性や耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤(以下「HALS」とする)を用いることが好ましい。このようなHALSとしては、低分子量のものから中分子量、高分子量のことを適宜選択することができる。ただし、複合材料から成型体を作製する場合には、低分子量又は中分子量のHALSが用いられることが

好ましく、特に膜状の成型体を作製する場合には、高分子量のHALSを用いることが好ましい。

[0067] 比較的分子量の小さいHALSとしては、LA-77(旭電化製)、Tinuvin765(CSC製)、Tinuvin123(CSC製)、Tinuvin440(CSC製)、Tinuvin144(CSC製)、HostavinN20(ヘキスト製)等が挙げられる。

[0068] 中程度の分子量のHALSとしては、LA-57(旭電化製)、LA-52(旭電化製)、LA-67(旭電化製)、LA-62(旭電化製)等が挙げられる。

[0069] 分子量の大きいHALSとしては、LA-68(旭電化製)、LA-63(旭電化製)、HostavinN30(ヘキスト製)、Chimassorb944(CSC製)、Chimassorb2020(CSC製)、Chimassorb119(CSC製)、Tinuvin622(CSC製)、CyasorbUV-3346(Cytec製)、CyasorbUV-3529(Cytec製)、Uvasil299(GLC製)等が挙げられる。

[0070] さらに成型時、押出時の加工助剤として、各種の滑剤や、フッ素エラストマーを若干配合することも好ましい。

(4) 複合材料の性質

以上のようにして製造される複合材料の光線透過率は、3mm厚の場合に405nmの光に対して50%以上であるのが好ましく、より好ましくは70%以上であるのがより好ましく、85%以上であるのが更に好ましい。

[0071] また、複合材料のアップベ数については、アダマンチル基を有する化合物や樹脂の選択で種々の値が選択可能であるが、異常分散性を得られる粒子を用いることが好ましい。この場合には、複合材料を色消しに有効に用いることができ、その価値が高まる場合がある。

[0072] また、複合材料の吸水率は、温度80℃、相対湿度90%の環境下で2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。

[0073] なお、本実施の形態においては、特に記載のない限り、吸水率を質量%で表す。また、吸水率の測定は、あらかじめ乾燥させた複合材料を、特定の高温高湿条件化で一定時間以上保存した時の質量変化から測定することが可能である。本実施の形態

においては、乾燥したときに含有されている水分量をカールフィッシャー法で測定し、その後の吸水後に質量変化を測定することで、より正確に吸水率を算出している。

[0074] また、複合材料はAMES試験において陰性であることが好ましい。これは、AMES試験において陽性であると、使用者の健康の阻害、環境負荷の増大、材料安定性の低減等のおそれがあるからである。

(5) 光学素子の製造方法や適用例

(5. 1) 光学素子の製造方法

上記の通り得られる複合材料を成型することで、本発明に係る光学素子を製造することができる。成型方法としては、特に限定されるものではないが、成型物における低複屈折性、機械強度及び寸法精度等の特性の観点から、熔融成型法が好ましい。熔融成型法としては、例えば、プレス成型、押し出し成型、射出成型等が挙げられる。生産性の観点から、当該熔融成型法として射出成型を適用するのが好ましい。また、光硬化性樹脂で成型物を構成する場合、注型重合などを用いることが可能である。

[0075] 成型条件は使用目的又は成型方法に応じて適宜選択されるが、例えば、射出成型における複合材料の温度としては、成型時に適度な流動性を樹脂に付与して成型品のヒケや歪みを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、更に、成型物の黄変を効果的に防止するなどの観点から、150℃～400℃の範囲内であることが好ましく、200℃～350℃の範囲内であることがより好ましく、200℃～330℃の範囲内であることが特に好ましい。

[0076] 成型法として射出成型を用いる場合には、炭酸ガスを可塑剤として用いる成型法や、金型を誘導加熱して転写性を向上させる方法など、一般的な手法はすべて適用可能である。

[0077] 当該成型物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルム又はシート形状等の種々の形態で使用する事が可能であり、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性及び低吸水性等に優れるため、各種光学部品への適用が可能である。

(5. 2) 光学素子の適用例

本発明に係る光学素子の光学部品への適用例としては、光学レンズや光学プリズ

ムが挙げられ、その具体例としては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズ等のレンズ；眼鏡レンズ等の全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）等の光ディスクのピックアップレンズ；レーザービームプリンターの $f\theta$ レンズ、センサー用レンズ等のレーザー走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズ等が挙げられる。

[0078] その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルム等の光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板等が挙げられる。

[0079] その他、本発明に係る光学素子は、各種のフィルターやグレーティング、光ファイバー、平板光導波路などとしても好適に用いられる。

[0080] 上述した成型物の中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズや、レーザー走査系レンズ等の光学素子として好適に用いられる。

[0081] 以下、図1を参照しながら、本発明に係る光学素子が対物レンズ7として用いられた光ピックアップ装置1について説明する。

[0082] 図1は、光ピックアップ装置1の内部構造を示す模式図である。

[0083] 光ピックアップ装置1には、図1に示すように、光源である半導体レーザー発振器2が具備されている。この半導体レーザー発振器2から出射される青色光の光軸上には、半導体レーザー発振器2から離間する方向に向かって、コリメータ3、ビームスプリッタ4、1/4波長板5、絞り6、対物レンズ7が順次配設されている。

[0084] ビームスプリッタ4と近接した位置であって、上述した青色光の光軸と直交する方向には、2組のレンズからなるセンサーレンズ群8、センサー9が順次配設されている。

[0085] 光学素子である対物レンズ7は、光ディスクDに対向した位置に配置されるものであって、半導体レーザー発振器2から出射された青色光を、光ディスクDの一面上に集光するようになっている。このような対物レンズ7には、2次元アクチュエータ10が具備されており、この2次元アクチュエータ10の動作により、対物レンズ7は、光軸上を移動自在となっている。

[0086] 次に、光ピックアップ装置1の作用について説明する。

- [0087] 光ピックアップ装置1は、光ディスクDへの情報の記録動作時や、光ディスクDに記録された情報の再生動作時に、半導体レーザ発振器2から青色光を出射する。出射された青色光は、図1に示すように、光線L1となって、コリメータ3を透過して無限平行光にコリメートされた後、ビームスプリッタ4を透過して、1/4波長板5を透過する。さらに、絞り6及び対物レンズ7を透過した後、光ディスクDの保護基板D1を介して情報記録面D2に集光スポットを形成する。
- [0088] 集光スポットを形成した光は、光ディスクDの情報記録面D2で情報ピットによって変調され、情報記録面D2によって反射される。そして、この反射光は、光線L2となって、対物レンズ7及び絞り6を順次透過した後、1/4波長板5によって偏光方向が変更され、ビームスプリッタ4で反射する。その後、センサーレンズ群8を透過して非点収差が与えられ、センサー9で受光されて、最終的には、センサー9によって光電変換されることによって電気的な信号となる。
- [0089] 以後、このような動作が繰り返し行われ、光ディスクDに対する情報の記録動作や、光ディスクDに記録された情報の再生動作が完了する。
- [0090] なお、光ディスクDにおける保護基板D1の厚さ寸法及び情報ピットの大きさにより、対物レンズ7に要求される開口数NAも異なる。本実施形態においては、高密度な光ディスクDであり、その開口数は0.85に設定されている。

実施例

[0091] (1) 試料の作製

(1.1) 化合物1 (アダマンタン骨格のみからなる化合物) の作製

Polym. Prepr., Jpn., 49(2), 150(2000)

Polym. Prepr., Jpn., 49(7), 1359(2000)

Polym. Prepr., Jpn., 50(2), 277(2001)

Polym. Prepr., Jpn., 50(7), 1270(2001)

Polym. Prepr., Jpn., 52(7), 1422(2003)

上記の文献を元に、3, 3' - ジブロモ - 5, 5' - ジシクロヘキシル - 1, 1' - ビアダマンタンを合成した。その合成物を、n-オクタン中で金属ナトリウムを用いたカップリング反応に供して重合物(ポリアダマンタン)を得た。当該重合物を「化合物1」と

した。

(1. 2) 化合物2(無機粒子)の作製

アルミナ(大明化学製TM-300) 5gをエタノール100g中に加え、ウルトラアペック
スミル

(寿技研製)で0.05mmビーズを用いて周速6m/secで30分間分散した。得られた
スラリーにエタノール680ml、アンモニア水(28%関東化学)230ml、を加えた。その
混合物を攪拌しながら、当該混合物に対し、テトラエトキシシラン(信越化学)30gを
エタノール200ml、水100mlに溶かした混合溶液を6時間かけて滴下した。滴下終
了後は、混合物を一晩攪拌した。遠心分離機を用いて、混合物中からアルミナを分
離し、そのアルミナをエタノールで洗浄した。洗浄後のアルミナを90℃で乾燥させて
エタノールを取り除き、その後450℃で焼成した。得られたアルミナ粒子をTEM観察
したところ、粒子径は約10nmであった。当該アルミナ粒子を「化合物2」とした。

(1. 3) 化合物3(アダマンタン骨格を側鎖に有する化合物)の作製

0.3リットルの四つ口セパラブルフラスコに滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪
拌装置及び還流冷却管を設置し、当該フラスコにベンゼン20gを仕込んで約80℃で
加熱した。2-メチル2-アダマンチルメタクリレート100g、N, N'-アゾビスイソバ
レロニトリル2g、ベンゼン80gを混合して均一とした溶液を、そのフラスコ中に2時間
かけて滴下し、同温度にて5時間反応させた。得られた溶液を乾燥させ、重合物を得
た。当該重合物を「化合物3」とした。

(1. 4) 化合物4(芳香環を有する化合物)の作製

シンジオタクチックポリスチレン(出光興産製ザレックS100)を「化合物4」とした。

(1. 5) 複合材料1~5の作製

ポリラボシステム(HAAKE社製)を用いて、上記各化合物1~4とシクロオレフィン
樹脂(三井化学製APEL5014)とを200℃で10分間溶融混練し、それら混練物を「
複合材料1~4」とした。複合材料1~4の作製では、あらかじめ質量を測ったサンプ
ルから得られた混練物の体積から各化合物1~4の比重を計算し、改めて各化合物
1~4が体積分率で30vol%となるように混練物を作製した。

[0092] 上記化合物1~4とは混練せずにシクロオレフィン樹脂(三井化学製APEL5014)

をそのまま「複合材料5」とした。

(1. 6) 試料1～5の作製

上記複合材料1～5を射出成形することによって、測定用のサンプル(厚さ3mm)の成形体を得た。これら成形体を「試料1～5」とした。

(2) 試料1～5の物性測定

(2. 1) 線膨張率の測定

SIIナノテクノロジー製TMA/SS6100を用いて、40～80℃の範囲で試料1～5の熱膨張を測定し、線膨張率を求めた。その結果を下記表2に示す。

(2. 2) 光線透過率の測定

島津製作所製分光光度計UV-3150を用いて、波長587.5nmの光に対する透過率を試料1～5ごとに測定した。その測定結果を下記表2に示す。

(2. 3) 吸湿率の測定

高温高湿機(エスペック株式会社製PR-2PK)を使用し、各試料1～5を予め100℃、10%RH(相対湿度)で100時間乾燥させ、その後80℃、90%RHで500時間保存した。各試料1～5について、100時間乾燥させた後の質量と500時間保存した後との質量を測定し、その質量増加分から吸湿率(%)を算出した。その算出結果を下記表2に示す。

(2. 4) 屈折率の測定

自動屈折計(カルニュー光学工業製KPR-200)を用いて、波長405nmの光に対する23℃での屈折率を試料1～5ごとに測定した。その測定結果を下記表2に示す。

[0093] [表2]

試料	有機材料			線膨張率 ($1/^\circ\text{C}$)	光線 透過率 (%)	吸湿率 (重量%)	屈折率
	化合物No.		樹脂				
1	1	アダマンタン骨格のみ からなる化合物	シクロオレフィン (APEL5014)	4.3×10^{-5}	89	0.01未満	1.56
2 (比較)	2	アルミナ		4.4×10^{-5}	85	0.2	
3	3	アダマンタン骨格を側鎖 に有する化合物		5.3×10^{-5}	89	0.02	1.55
4 (比較)	4	シジジオクチック ホリスチレン		6.9×10^{-5}	32	0.02	
5 (比較)	—	—		6.2×10^{-5}	90	0.01未満	1.54

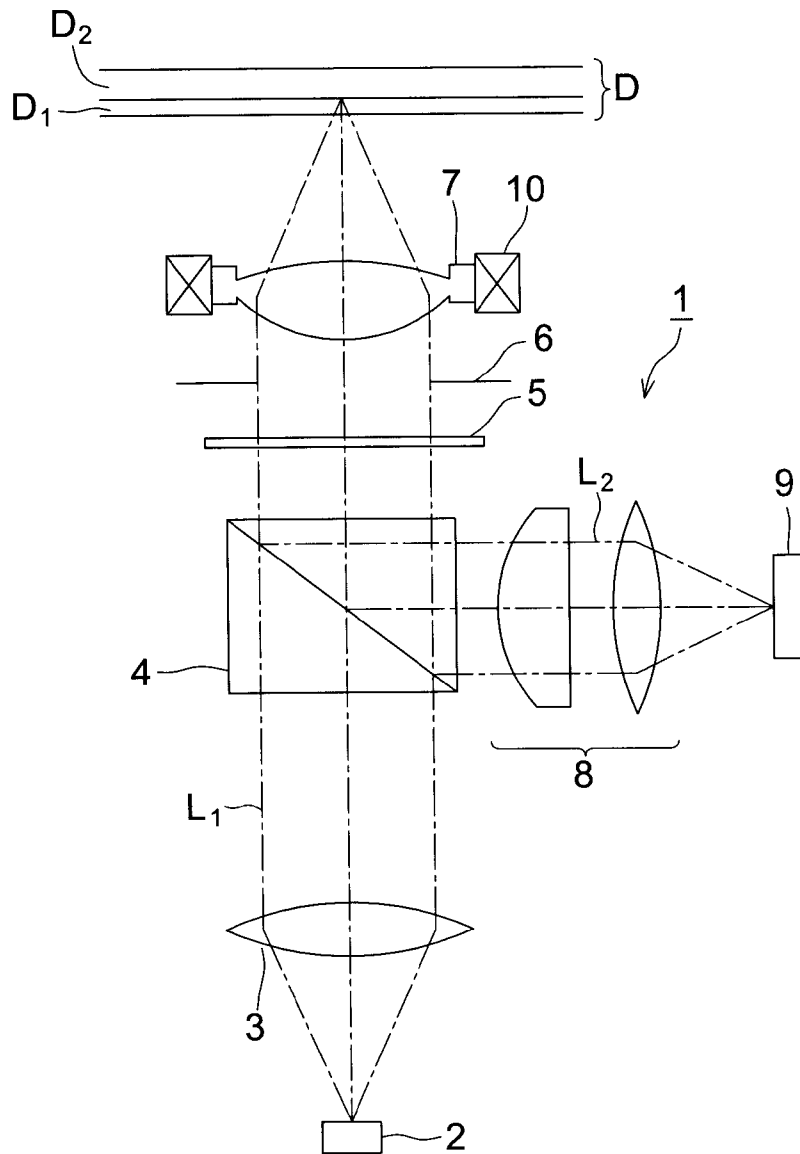
[0094] (3)まとめ

表2に示す通り、試料1, 3と試料2, 4, 5とを見比べると、試料1, 3は試料2とは線膨張率は同等であるが、試料4, 5に比べて線膨張の抑制効果を奏し、更に光線透過率, 吸湿率, 屈折率の観点でも優れている。以上から、アダマンチル基を有する化合物を樹脂中に含有させることが有用であることがわかる。

請求の範囲

- [1] 樹脂中にアダマンチル基を有する化合物を含有することを特徴とする複合材料。
- [2] 前記アダマンチル基を有する化合物が、アダマンタン骨格のみからなる化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の複合材料。
- [3] 前記アダマンチル基を有する化合物が、アダマンタン骨格を主鎖中に有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の複合材料。
- [4] 前記アダマンチル基を有する化合物が、アダマンタン骨格を側鎖中に有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の複合材料。
- [5] 複合材料において、
前記樹脂がシクロオレフィン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の複合材料。
- [6] 請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の複合材料を用いて成型されたことを特徴とする光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/02(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/02, C08K5/01, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-235102 A (Konica Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0012], [0035] to [0041], [0101] to [0104] (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2007 (16.10.07)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2007 (23.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/102069 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 11 December, 2003 (11.12.03), Claims; page 2, lines 1 to the last line; page 9, lines 16 to 19; page 10, lines 3 to 10; page 11, lines 9 to 10; page 37, 2nd line from the bottom & AU 2003242561 A1 & EP 1507825 A1 & BR 200311345 A & NO 200405482 A & KR 2005005482 A & US 2005/203226 A1 & JP 2005-528498 A & TW 200400974 A & MX 2004011840 A1 & CN 1656164 A & IN 200402953 P4 & EP 1507825 B1	1-5
X	JP 2005-290061 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. Nos. [0005], [0009] to [0010], [0013] to [0014], [0021] to [0023], [0027] to [0029] (Family: none)	1-4
X	JP 2001-348492 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0004], [0006] to [0026], [0032] to [0056] (Family: none)	1-4
P,A	JP 2006-321987 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 November, 2006 (30.11.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0008], [0019], [0040] to [0041] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/02(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/02, C08K5/01, G02B1/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-235102 A (コニカ株式会社) 2000. 08. 29, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0012], [0035] - [0041], [0101] - [0104] (ファミリーなし)		1-6
X	WO 2003/102069 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2003. 12. 11, 特許請求の範囲, 2 頁 1 - 末行, 9 頁 16 - 19 行, 10 頁 3 - 10 行, 11 頁 9 - 10 行, 37 頁下から 2 行 & AU 2003242561 A1 & EP 1507825 A1 & BR 200311345 A & NO 200405482 A & KR 2005005482 A & US 2005/203226 A1		1-5
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 1 6 . 1 0 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 3 . 1 0 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 佐々木 秀次 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 8 9 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 2005-528498 A & TW 200400974 A & MX 2004011840 A1 & CN 1656164 A & IN 200402953 P4 & EP 1507825 B1	
X	JP 2005-290061 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲, 段落[0005], [0009]－[0010], [0013]－[0014], [0021]－[0023], [0027]－[0029] (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2001-348492 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 12. 18, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0004], [0006]－[0026], [0032]－[0056] (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2006-321987 A (三菱化学株式会社) 2006. 11. 30, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0008], [0019], [0040]－[0041] (ファミリーなし)	1-6