



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 45/00 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0026849
(43) 공개일자 2007년03월08일

(21) 출원번호 10-2007-7001645

(22) 출원일자 2007년01월23일

심사청구일자 2007년01월23일

번역문 제출일자 2007년01월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/012240

(87) 국제공개번호 WO 2006/006431

국제출원일자 2005년07월01일

국제공개일자 2006년01월19일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00203332 2004년07월09일 일본(JP)

(71) 출원인 미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시십바시 1-5-2

(72) 발명자 시부야 아츠시
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시카
가이샤 내
히로세 도시유키
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시카
가이샤 내

(74) 대리인 문두현
문기상

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 수치 조성물 및 그 용도

(57) 요약

[과제]

성형성, 내열성, 기계적 강도, 저복굴절을 손상하는 일 없이, 자외에 가까운 영역의 레이저광에서 사용해도 열화를 일으키기 어려워, 사용할 때에 광학 성능의 변화가 매우 적고, 특히 높은 광선 투과율을 유지할 수 있으며, 또, 광학 소자 등의 성형체의 표면에 이물이 부착되기 어려워, 광학 소자에 적합한 수치 조성물, 그 수치 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자, 및 광학 소자를 사용한 광픽업 장치를 제공하는 것.

[해결 수단]

특정 구조를 가지는 중합체 및, 분자량이 400~5,000인 헥사아민계 광안정제 중, 특정의 2 종류의 광안정제를 특정의 질량비로 함유하는 열가소성 수치 조성물, 그 수치 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자 및 광학 소자를 사용한 광픽업 장치를 제공한다.

대표도

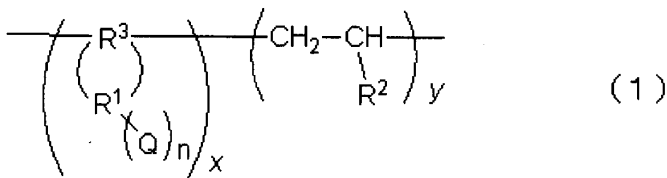
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

일반식 (1)로 표시되는 중합체 [A-1] 와 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물로서, 그 중합체 [A-1] 100 질량부에 대하여, 화합물 [B-1] 및 [B-2] 를 합계량으로 0.3~5 질량부 포함하고, 그 질량비 [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1인 열가소성 수지 조성물.

[화학식 1]



여기서, 식 (1) 중, x 및 y는 공중합비를 나타내고, $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ 를 만족하는 실수이며, n은 치환기 Q의 치환수를 나타내고, $0 \leq n \leq 2$ 의 정수이며, R¹은 탄소 원자수 2~20의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2+n가의 기이며, R²는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1가의 기이며, R³은 탄소 원자수 2~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2가의 기이며, Q는 COOR⁰로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2가의 기이며, R⁰는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1가의 기이다.

또 화합물 [B-1] 은 분자량이 400 이상 1,000 미만인 힌더드아민계 광안정제, 화합물 [B-2] 는 분자량이 1,000 이상 5,000 이하인 힌더드아민계 광안정제이다.

청구항 2.

반복구조단위의 적어도 일부에 지환식 구조를 포함하는 중합체 [A-2] 와 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물로서, 그 중합체 [A-2] 100 질량부에 대해서, 화합물 [B-1] 및 [B-2] 를 합계량으로 0.3~5 질량부 포함하고, 그 질량비 [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1인 열가소성 수지 조성물.

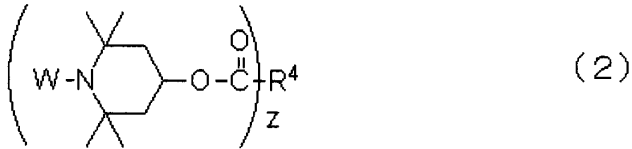
여기서 화합물 [B-1] 은 분자량이 400 이상 1,000 미만인 힌더드아민계 광안정제, 화합물 [B-2] 는 분자량이 1,000 이상 5,000 이하인 힌더드아민계 광안정제이다.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

화합물 [B-1] 이 일반식 (2)로 표시되는 구조인 열가소성 수지 조성물.

[화학식 2]



여기서, 식 (2) 중, W는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 탄소 원자수 4~16의 탄화수소기를 나타내고, z는 1 또는 2이다.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여, 인계 안정제를 0.01~1 질량부 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여, 친수성 안정제를 0.05~5 질량부 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 성형체.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 파장 350~450nm의 레이저 광학계용의 광학 부품으로서 사용되는 광학 소자.

청구항 9.

제7항 또는 제8항에 있어서,

광로차 부여 구조를 가지는 광학 소자.

청구항 10.

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
광학 소자가 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자.

청구항 11.

제10항에 있어서,

파장이 다른 복수의 광원을 사용함과 함께, 기관 두께가 다른 복수종의 광 정보기록 매체에 대하여 정보의 기록 또는 재생이 가능한 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서,

광원의 파장의 적어도 하나가 390~420nm인 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자.

청구항 13.

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

광학 소자의 적어도 일부가 액츄에이터에 지지되어 가동 가능한 광학 소자.

청구항 14.

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 광학 소자를 사용하는 광픽업 장치.

명세서

기술분야

본 발명은, 환상 올레핀계 수지 조성물과, 광픽업 장치 등에 사용되는 광학 소자 및 광픽업 장치에 관한 것이며, 보다 자세하게는, 405nm 전후의 이른바 청자광의 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치, 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자로의 사용에 최적인 수지 조성물 및, 그것으로 이루어지는 광학 소자, 광픽업 장치에 관한 것이다.

배경기술

종래부터 현재에 걸쳐, CD(Compact Disk), DVD(Digital Video Disk, 혹은 Digital Versatile Disk) 등의 광정보기록매체(광디스크, 혹은 미디어라고도 한다)에 대하여 정보의 재생, 기록을 실시하기 위한 광픽업 장치(광헤드, 광헤드 장치 등이라고도 한다)가 개발 및 제조되어 일반에 보급되어 있다.

또 최근에는, 보다 고밀도의 정보기록을 가능하게 한 광정보기록매체의 규격에 대해서도 연구개발이 행해지고 있다.

그리고 이와 같은 광픽업 장치는, 광원으로서 주로 레이저다이오드로부터 출사된 광속(光束)을 빔정형(整形) 프리즘, 콜리미터, 빔 스플리터, 대물 광학 소자 등의 광학 소자로 이루어지는 광학계를 통하여 광디스크의 정보기록면에 집광시켜서 스폿을 형성하고, 기록면 상의 정보기록구멍(피트라고도 한다)으로부터의 반사광을 다시 광학계를 통하여 이번에는 센서

상에 집광시켜서, 전기신호로 변환함으로써 정보를 재생한다. 이 때, 정보기록구멍의 형상에 따라 반사광의 광속도 변화하기 때문에, 이를 이용하여 「0」 「1」의 정보를 구별한다. 또한, 광디스크의 정보기록면 상에는 보호 기관으로서 커버 유리라고도 불리고 있는 플라스틱제의 보호층이 설치되어 있다.

또 CD-R, CD-RW 등의 기록형 미디어에 정보의 기록을 실시하는 경우, 기록면 상에 레이저 광속에 의한 스폿을 형성하여, 기록면 상의 기록재에 열화학 변화를 생기게 한다. 이에 따라서 예를 들면, CD-R의 경우는 열확산성 색소가 불가역 변화함으로써, 정보기록구멍과 마찬가지로의 형상이 형성된다. CD-RW의 경우는 상변화형 재료를 사용하고 있기 때문에, 열화학 변화에 의해 결정 상태와 비정질 상태의 사이에서 가역 변화하므로, 정보를 재기록할 수 있다.

그리고 CD규격의 광디스크로부터 정보를 재생하기 위한 광픽업 장치는 대물렌즈의 개구수(NA)가 0.45 전후이며, 사용되는 광원의 파장은 785nm 전후이다. 또 기록용으로는, 0.50 정도인 것이 사용되는 일이 많다. 또한, CD규격의 광디스크의 보호 기관 두께는 1.2mm이다.

그런데 광정보기록매체로서 CD가 널리 보급되어 있지만, 최근 몇 년, DVD가 보급되고 있다. 이는 CD에 비해 보호 기관 두께를 얇게 하고, 또한 정보기록구멍을 작게 함으로써, 정보기록량을 크게 한 것으로, CD가 약 600~700MB(메가바이트) 정도인데 대하여, 약 4.7GB(기가바이트)라는 대용량의 기록 용량을 가져, 영화 등의 동영상을 기록한 반포 매체로서 사용되는 경우가 많다.

또 DVD규격의 광디스크로부터 정보를 재생하기 위한 광픽업 장치는 원리적으로는 CD용의 그것과 같지만, 상기에서 기술한 바와 같이 정보기록구멍이 작아져 있는 것 등 때문에, 대물렌즈의 NA가 0.60 전후이며, 사용되는 광원의 파장은 655nm 전후의 것이 사용되고 있다. 또 기록용으로는, 0.65 정도의 것이 사용되는 경우가 많다. 또한, DVD규격의 광디스크의 보호 기관 두께는 0.6mm이다.

또 DVD규격의 광디스크에 대해서도 기록형의 것이 이미 실용화되어 있고, DVD-RAM, DVD-RW/R, DVD+RW/R 등의 각 규격이 있다. 이들에 관한 기술적 원리도 또한, CD규격의 경우와 같다.

그리고 상기에서 기술한 대로, 더욱 고밀도·고용량의 광디스크가 제안되어 있다.

이는 주로 광원으로서 파장이 405nm 전후의, 이른바 청자광의 레이저 광원을 사용하는 것이다.

이와 같은 「고밀도인 광디스크」에 대해서는, 사용되는 파장이 결정되었다고 해도, 보호 기관 두께, 기억용량, NA 등은 일률적으로는 결정되지 않는다.

기록 밀도를 큰 폭으로 향상시키는 방향을 선택하면, 광디스크의 보호 기관 두께를 얇게 하고, 그에 수반하여 NA를 크게 하게 된다. 반대로 보호 기관 두께·NA에 대해서, DVD 등의 종래의 광디스크의 규격과 같게 할 수도 있다. 구체적으로는, 보호 기관의 두께에 대해서, 0.1mm로 더욱 얇게 한 것이나, DVD와 같은 0.6mm로 한 것 등이 제안되어 있다.

상기에서 기술한 바와 같은 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자의 대부분은 플라스틱 수지에 의해 사출 성형된 것이거나, 또는 유리제의 압압 성형된 것이 대부분이다.

이 중, 후자의 유리제 광학 소자는 일반적으로 온도 변화에 대한 굴절률 변화가 작아, 열원이 되는 광원 근처에 배치되는 빔정형 프리즘에 사용되지만, 제조 비용이 비싸다는 문제가 있다. 이 때문에, 콜리미터, 커플링 렌즈, 대물 광학 소자 등의 각 광학 소자에 대한 채용은 감소하고 있다. 이에 대하여 전자의 플라스틱 수지제 광학 소자는 사출 성형에 의해 저렴하게 제조할 수 있다는 장점이 있기 때문에, 최근에는 매우 많이 사용되고 있지만, 플라스틱 소재는 대소의 차이는 있지만 그 파장역에 흡수를 가져, 사용에 수반하여 광학 성능이 열화된다는 문제가 있다.

이후, 정보의 재생(판독) 혹은 정보의 기록을 고속으로 실시하기 위해서는, 집광 스폿을 확실하게 형성하기 위해서, 광량을 향상시킬 필요가 있다.

그것을 위한 가장 간단한 방법은 레이저 다이오드의 파워를 올림으로써, 다이오드의 발광량을 상승시키는 것이지만, 그에 따라 사용에 수반하는 광학 성능의 열화가 커지면, 설계 그대로의 광학 성능을 달성할 수 없게 된다는 문제가 생긴다. 또, 레이저의 파워 상승에 수반하여, 분위기 온도가 상승하는 것도 수지의 열화를 촉진하는 요인이 된다.

또, 고속으로 작동시키면, 액츄에이터가 고속으로 가동되기 때문에, 이에 의해 열이 발생하는 것도 마찬가지로 수지의 열화를 촉진하는 요인이 된다.

그래서 광학 소자에 사용되는 플라스틱의 사용시의 광학 성능의 변화를 억제하기 위한 여러가지 고안이 제안되어 있다.

예를 들면, 특허문헌 1에는, 열가소성 노르보르넨계 수지(예를 들면, 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌의 개환 중합체의 수소첨가물 등) 100 질량부에 대하여, (b) 힌더드아민계 내광안정제 0.03~1 질량부, (c) 페놀계 산화 방지제 0.002~2 질량부, 및 (d) 인계 산화 방지제 0.002~1 질량부를 배합하는 기술이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에 의해 실현할 수 있는 수지 조성물의 광에 대한 안정성은 충분하지 않아 청자 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치에 사용하기에 적합하지 않다. 또, 페놀계 산화 방지제와 힌더드아민계 내광안정제가 염을 만들어 착색에 의해 투과율을 악화시키는 결점이 있었다. 또, 성형시의 발포가 일어나기 쉽고, 복굴절이 나쁘기 때문에 고정밀도의 광학 부품이 얻어지지 않는 문제도 있다.

또, 예를 들면, 특허문헌 2에는 비닐 지환식 탄화수소 중합체와 수 평균 분자량(Mn)이 1,000~10,000의 힌더드아민계 내광안정제를 함유함으로써, 가공안정성, 내광안정성, 내열성, 투명성이 뛰어난 수지 조성물을 얻는 기술이 개시되어 있다. 이 방법에서는 상기 기술과 비교하여 성형시의 발포성 및 복굴절은 개선되지만, 광에 대한 안정성은 충분하지 않아 청자 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치에 사용하기에 적합하지 않다. 또, 본 방법에는 청자 레이저광 조사에 의해 백탁되어 버린다는 결점이 있었다.

또한, 특허문헌 3에는, 내후성 및 내광성이 뛰어난과 함께, 투명성, 내열성이 뛰어나고, 성형 가공시의 발진(發塵)성이 적어 광학 부품으로 성형 가공했을 때에 뛰어난 광학 특성을 발휘하는 수지 조성물로서, (A) 환상 폴리올레핀계 수지 및 (B) 분자량이 300 이상, 온도 20℃에서의 증기압이 1×10^{-8} Pa 이하이며 가열 감량(減量) 측정에서의 5% 중량감소 온도가 200℃ 이상인 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 및 (C) 분자량이 500 이상, 온도 20℃에서의 증기압이 1×10^{-6} Pa 이하이며 가열 감량 측정에서의 5% 중량감소 온도가 250℃ 이상인 힌더드아민계 광안정제를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 내후성 수지 조성물이 개시되는데, 이 방법에서는 내열성이 향상되고, 이전 기술과 마찬가지로 성형시의 발포는 억제되지만, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제에 의한 흡수가 있어 실제로는 청자 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치에 사용하기에 적합하지 않다. 또, 흡수율이 높다는 결점도 있었다.

또한, 특허문헌 4에는 착색이 없고, 장기간 자외선을 조사해도 색조를 변화시키지 않는 성형체를 얻기 위해, 비닐 지환식 탄화수소 중합체 100 질량부 및 산화 방지제 0.001~2.0 질량부를 함유하는 수지 조성물의 펠릿 A와 비닐 지환식 탄화수소 중합체 100 질량부 및 내광안정제 2~20 질량부를 함유하는 수지 조성물의 펠릿 B를 질량비로 $5 \leq A/B \leq 50$ 의 비율로 혼합하고, 이어서 용융 성형하는 기술이 기재되어 있다. 그러나 성형시의 안정성이 뒤떨어지고, 수지의 투명성·광에 대한 안정성 모두 충분하지 않아, 실제로 청자 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치에 사용하는데 적합하지 않다. 또, 제조, 성형 공정이 번잡하여 대량 생산에 적합한 방법이라고는 할 수 없다.

또, 특허문헌 5에는 방향족 비닐 단량체를 부가 중합 반응시키고, 이어서 방향환을 수소화함으로써 얻어진 지환기 함유 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 가지는 중합체 (A)와 6-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조 [d,f] [1.3.2] 디옥사포스페핀과 같은 1분자내에 인산에스테르 구조와 페놀 구조를 가지는 산화 방지제 (B)를 함유함으로써, 기계적 강도가 뛰어나고, 또한 청자색 레이저 등의 단파장이며 고강도의 광선을 조사해도 착색되지 않는 수지 조성물이 최초로 기재되어 있지만, 사용중의 수지의 열화에 의해 광학 성능은 충분히 안정되어 있다고는 할 수 없고, 또 열화는 표면 부근에 특이적으로 일어나기 때문에, 열화에 의해 이물이 부착되기 쉬워져, 실제 사용에 있어서의 광선 투과율을 유지할 수 없는 등, 이 수지 조성물을 청자 레이저 광원을 사용하는 광픽업 장치에 사용하는 것은 어려운 것이 현재 상황이다.

(특허문헌 1) 일본특허공개공보 평9-268250호

(특허문헌 2) WO 01/092412

(특허문헌 3) 일본특허공개공보 2001-72839호

(특허문헌 4) 일본특허공개공보 2003-276047호

(특허문헌 5) 일본특허공개공보 2004-83813호

<발명의 개시>

<발명이 해결하고자 하는 과제>

본 발명의 과제는 성형성, 내열성, 기계적 강도, 저(低)복굴절을 손상하는 일 없이, 자외에 가까운 영역의 레이저광에서 사용해도 열화를 일으키기 어려워, 사용할 때에 광학 성능의 변화가 매우 적고, 특히 높은 광선 투과율을 유지할 수가 있으며, 또, 광학 소자 등의 성형체의 표면에 이물이 부착되기 어려운 광학 소자에 적합한 수지 조성물, 그 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자, 및 광학 소자를 사용한 광픽업 장치를 제공하는 것이다.

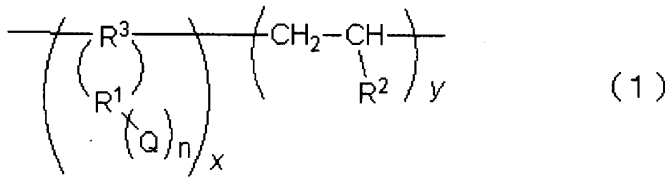
<과제를 해결하기 위한 수단>

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 중합체와 분자량이 400~5,000인 헥사아민계 광안정제 중, 특성의 2종류의 광안정제를 특성의 질량비로 포함하는 열가소성 수지 조성물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은,

[1] 일반식 (1)로 표시되는 중합체 [A-1] 와 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물로서, 그 중합체 [A-1] 100 질량부에 대하여, 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 합계량으로 0.3~5 질량부를 포함하고, 그 질량비 [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

화학식 1



여기서, 식 (1) 중, x 및 y는 공중합비를 나타내고, $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ 를 만족하는 실수이며, n은 치환기 Q의 치환수를 나타내고, $0 \leq n \leq 2$ 의 정수이며, R¹은 탄소 원자수 2~20의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2+n개의 기이며, R²는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1개의 기이며, R³은 탄소 원자수 2~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2개의 기이며, Q는 COOR⁰로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2개의 기이며, R⁰은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1개의 기이다.

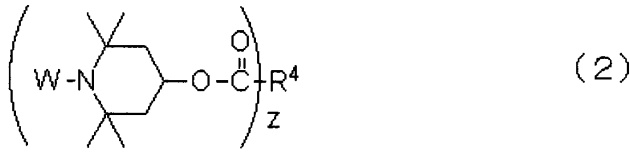
또, 화합물 [B-1] 은 분자량이 400 이상 1,000 미만인 헥사아민계 광안정제, 화합물 [B-2] 는 분자량이 1,000 이상 5,000 이하인 헥사아민계 광안정제이다.

[2] 반복구조단위의 적어도 일부에 치환식 구조를 포함하는 중합체 [A-2] 와 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물로서, 그 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여, 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 합계량으로 0.3~5 질량부를 포함하고, 그 질량비 [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

여기서 [B-1] 의 화합물은 분자량이 400 이상 1,000 미만인 헥사아민계 광안정제, [B-2] 의 화합물은 분자량이 1,000 이상 5,000 이하인 헥사아민계 광안정제이다.

[3] 화합물 [B-1] 이 일반식 (2)로 표시되는 구조인 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

화학식 2



여기서, 식 (2) 중, W는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 탄소 원자수 4~16의 탄화수소를 나타내고, z는 1 또는 2이다.

[4] 중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여, 인계 안정제를 0.01~1 질량부를 포함하는 상기 [1] ~ [3] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[5] 중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 100 중량부에 대하여, 친수성 안정제를 0.05~5 질량부 포함하는 상기 [1] ~ [4] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[6] 상기 [1] ~ [5] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 성형체를 제공한다.

[7] 상기 [1] ~ [5] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자를 제공한다.

[8] 상기 [1] ~ [5] 에 기재된 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 파장 350~450nm의 레이저 광학계용의 광학 부품으로서 사용되는 광학 소자를 제공한다.

[9] 광로차 부여 구조를 가지는 상기 [7] 또는 [8] 에 기재된 광학 소자를 제공한다.

[10] 광학 소자가 광픽업 장치에 사용되는 상기 [7] ~ [9] 에 기재된 광학 소자를 제공한다.

[11] 파장이 다른 복수의 광원을 사용함과 함께, 기관 두께가 다른 복수종의 광정보기록매체에 대하여 정보의 기록 또는 재생이 가능한 광픽업 장치에 사용되는 상기 [10] 에 기재된 광학 소자를 제공한다.

[12] 광원의 파장의 적어도 하나가 390~420nm인 광픽업 장치에 사용되는 상기 [10] 또는 [11] 에 기재된 광학 소자를 제공한다.

[13] 광학 소자의 적어도 일부가 액츄에이터에 지지되어 가동 가능한 상기 [7] ~ [12] 에 기재된 광학 소자를 제공한다.

[14] 상기 [10] ~ [13] 에 기재된 광학 소자를 사용하는 광픽업 장치를 제공하는 것이다.

<발명의 효과>

본 발명의 열가소성 조성물은 뛰어난 광학 성능을 가지며, 또한 자외에 가까운 영역의 레이저광에서 사용해도 열화를 일으키기 어려워, 사용할 때에 광학 성능의 변화가 매우 적고, 높은 광선 투과율을 유지하는 것이 가능하며, 광학 소자로서 적합하게 사용 가능하다.

또한 본 발명의 열가소성 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자의 표면에는 이물이 부착되기 어렵기 때문에 광선의 투과가 방해받지 않아, 광픽업 장치 등에 적합하게 사용 가능하며, 공업적 가치는 매우 높다.

실시예

이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또 실시예 및 비교예에 있어서, 각 성상의 측정 및 물성 측정 방법은 이하의 방법으로 실시하였다.

[용융흐름지수(MFR)]

ASTM D1238에 준하여 온도 260℃, 하중 2.16kg로 측정.

[연화온도(TMA)]

듀폰사 제조 Thermal Mechanical Analyzer를 사용하여, 두께 1mm 시트의 열변형 거동에 의해 측정하였다. 시트상에 석영제 바늘을 놓고 하중 49g를 가하고, 속도 5℃ / 분으로 승온시켜서, 바늘이 시트에 0.635mm 침입한 온도를 TMA로 하였다.

[유리전이온도(Tg)]

SEIKO덴시고교(주) 제조 DSC-20을 사용하여 질소 중, 온도 10℃ / 분의 승온 조건으로 온도 250℃까지 승온시킨 후, 일단 샘플을 급냉하고 그 후에 승온 속도 10℃ / 분으로 측정하였다.

[헤이즈(HAZE)]

실린더 온도 260℃, 금형 온도 125℃로 설정된 사출 성형기(도시바카이(주) 제조 IS-50)에 의해, 질소 기류하에서의 사출 성형에 의해 3mm 두께의 평판을 성형하고, ASTM D1003에 의거하여 측정하였다.

[과장 400nm에 있어서의 분광 광선 투과율(T400)]

3mm 두께의 각진 판을 사출 성형에 의해 성형하고, 광선 투과율 분광 광선도계를 이용하여 과장 400nm에 있어서의 광선 투과율을 측정하였다.

[레이저 조사 후의 외관 평가]

정격 30mW, 405nm의 레이저(니치아카가쿠 제조 NDHV310ACA)를 사용하여 콜리미터 렌즈에 의해 빔 형상을 단면 형상 단경 1.5mm, 장경 3.0mm의 타원이 되는 평행광으로 조정하고, 사출 성형에 의해 얻어진 두께 3mm의 평판에 직각으로 조사하는 광학계를 각각 구성하고, 23℃, 상압하에서 500시간의 조사를 행하였다. 조사 중, 500시간마다 2,000시간까지 조사부 중심부를 중심으로 한 3mm 지름의 원내의 외관을 육안으로 평가하였다.

[환경 시험(Δ헤이즈)]

상기 헤이즈 측정 후, 각진 판을 온도 80℃, 상대습도 90%의 분위기하에 48시간 방치하였다. 다시 헤이즈(Haze)를 측정하여, 시험전과 비교하여 증가분을 Δ헤이즈로 하였다.

[청자색 레이저 신뢰성 평가]

실린더 온도 260℃, 금형 온도 125℃로 설정된 사출 성형기(도시바카이(주) 제조 IS-50)에 의해, 사출 성형된 45mm φ×3mm(두께)의 광학면을 가지는 테스트 피스를 이용하고, 레이저 다이오드(네오아크사 제조 TC4030S-F405ASU)를 이용하여 405±10nm, 200mW/cm²의 청자색 레이저광을 60℃의 항온조에 재치(載置)한 테스트 피스의 중심에 1,000시간 조사하였다. 조사 전 및 조사 250시간마다 테스트 피스의 중심 3mm 각부의 파면(波面) RMS치를 측정하여 경시 변화를 평가하였다. RMS치의 측정은 레이저 간섭계(자이고사 제조 PTI 250RS(직선 편광 사양)를 사용하였다. 또, 실체 현미경에 의해 테스트 피스 조사 부위를 관찰하여 백탁 및 이물 부착의 유무를 확인하였다. 결과는 다음의 기호로 표기하였다.

○ : RMS치 변화 없음.

△ : RMS치 변화율이 0.01λ 미만으로 관측되었음.

× : RMS치가 0.01λ 이상 변화하고 있음. 또는, 측정 불능이 되었음.

▽ : 백탁이 현저하게 관측되었음.

□ : 이물 부착이 보였음.

[재(灰)부착 시험(에쉬 테스트)]

실린더 온도 260℃, 금형 온도 125℃로 설정된 사출 성형기(도시바키카이(주) 제조 IS-50)에 의해, 질소 기류하에서의 사출 성형에 의해 45mmφ, 3mm 두께의 테스트 피스를 성형하고, 이것을 온도 23℃, 50%RH의 조건하에서 24시간 이상 방치하였다. 이 시험편의 405nm 분광 광선 투과율을 측정하고, 먼포로 왕복 20회 강하게 마찰하고, 이 시험편을 재빠르게, 온도 60℃에서 2시간 건조한 담뱃재 위, 20mm의 위치로 가지고 가서, 부착된 재의 양을 육안으로 관찰하였다. 다음에 재가 부착된 채로 405nm 분광 광선 투과율을 측정하여, 재 부착 시험 전의 405nm 분광 광선 투과율로부터의 변화(ΔT₄₀₅)를 계산하였다.

(중합체의 합성)

지글러 촉매를 사용하여 에틸렌테트라실로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-도데센 공중합체를 중합하였다. 각 물성치는 표 1과 같다.

[표 1]

	MFR	TMA	Tg
	g/10분	℃	℃
합성예 1	2	167	155
합성예 2	36	147	137
합성예 3	15	135	124

(힌더드아민계 광안정제)

힌더드아민계 광안정제로서 다음의 것을 사용하였다.

[B-1] : 분자량이 481인 비스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 치바가이기가사 제조, 상품명 TINUVIN 770.

[B-2] : 분자량이 2,000~3,100인 폴리 [6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노], 치바가이기가사 제조, 상품명 CHIMASSORB 944.

[실시예 1 및 2, 비교예 1~6]

합성예 1~3의 중합체에 대하여, 화합물 [B-1], [B-2] 및 화합물 [C] 로서 페놀계 안정제(테트라키스 [메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트] 메탄)를 표 2에 나타내는 비율로 첨가하고, 중합체의 산화를 막기 위해 질소 기류하에서 30mmφ의 단축 압출기를 이용하여 용융 혼합하여 펠릿으로 하였다. 이어서, 얻어진 펠릿을 120℃ 질소하에서 16시간 건조시킨 후, 이것을 원료로 하여 질소 기류하에서의 사출 성형에 의해 3mm 두께의 평판을 성형하여 광학 물성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	중합체	화합물		광학물성		레이저조사에 의한 외관평가	
		종류	배합량	HAZE	T400	500시간 조사	2,000시간 조사
			질량부	%	%		
실시예1	합성예2	[B-1]	2.5	0.7	87	양호	백탁 없음
		[B-2]	1				
실시예2	합성예2	[B-1]	1	0.5	86	양호	백탁 없음
		[B-2]	1.5				
비교예1	합성예1	[B-1]	1.5	0.5	81	양호	약간 백탁
비교예2	합성예2	[B-1]	1	0.4	86	양호	약간 백탁
비교예3	합성예3	[B-2]	0.5	0.4	88	양호	약간 백탁
비교예4	합성예3	[B-1]	0.2	0.5	78	양호	백탁
비교예5	합성예3	[B-1]	6	2.2	81	양호	----
비교예6	합성예3	[C]	0.5	0.9	88	양호	백탁

레이저 조사에 의한 외관 평가에서, 실시예 1 및 2에서는 모두 2,000시간 조사 전후에서 변화를 볼 수 없었는데 반해, 비교예 1~3에서는 약간의 백탁을 일으키고, 비교예 4 및 비교예 6에서는 백탁이 관측되었다.

[실시예 3~9, 비교예 7~9]

합성예 2에서 얻어진 중합체에 대하여, 화합물 [B-1], 화합물 [B-2], 이하의 인계 안정제 및 친수성 안정제를 표 3에 나타내는 비율로 첨가하고, 질소 기류하에서 44mmφ의 2축 압출기를 이용하여 용융 혼합하여 펠릿으로 하였다.

이어서, 실린더 온도 260℃, 금형 온도 125℃로 설정된 사출 성형기(도시바키카이(주) 제조 IS-50)에 의해, 질소 기류하에서의 사출 성형에 의해 3mm 두께의 평판을 작성하여, 환경 시험에 있어서의 Δ헤이즈를 측정하였다.

또, 청자색 레이저 신뢰성 평가를 목적으로 하여, 45mmφ×3mm(두께)의 광학면을 가지는 시험편을 작성하고, 레이저 다이오드(네오아크사 제조 TC4030S-F405ASU)를 이용하여 405±10nm, 200mW/cm²의 청자색 레이저광을 60℃의 항온조에 재치한 테스트 피스의 중심에 1,000시간 조사하였다. 조사 전 및 조사 250시간마다 테스트 피스의 중심 3mm 각부의 표면 RMS치를 측정하여, 경시 변화를 평가하였다.

결과를 표 3에 나타낸다.

(인계 안정제)

인계 안정제-1 : 트리스 [2- [[2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤조 [d,f] [1,3,2] 디옥사포스페핀-6-일] 옥시] 에틸] 아민.

인계 안정제-2 : 6- [3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시] -2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조 [d,f] [1.3.2] 디옥사포스페핀.

(친수성 안정제)

친수성 안정제-1 : 3,7,11,15-테트라메틸-1,2,3-트리하이드록시헥사데칸.

친수성 안정제-2 : 1,5-소르비탄모노스테아레이트와 1,4-소르비탄모노스테아레이트의 혼합물.

[표 3]

	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	비교예7	비교예8	비교예9
화합물[B-1]	0.2	1	1.6	1	1	1	1	0.1	1.9	0

화합물[B-2]	1.8	1	0.4	1	1	1	1	1.9	0.1	2
인계 안정제-1	0	0	0	0.3	0	0.3	0.3	0	0	0.3
인계 안정제-2	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
친수성 안정제-1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
친수성 안정제-2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
헤이즈	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.7	0.5
환경시험(Δ헤이즈)	3	2.4	3.2	2.7	2.8	0.1	0	2.5	3.8	0
청자색 레이저 신뢰성시험	250시간후	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	500시간후	○	○	○	○	○	○	○	○□	○▽
	750시간후	○	○	○	○	○	○	○	○□	△▽
	1,000시간후	○	○▽	○▽	○	○	○	○	△□	×▽

또, 실시예 4 및 5와 비교예 7 및 9에 대해서는, 다시 재 부착 시험(애쉬 테스트)을 실시하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

육안관찰	---	실시예4 부착 없음	실시예5 부착 약간	비교예7 부착 많음	비교예9 부착 많음
ΔT_{405}	%	0	-0.2	-3.5	-8.2

상기의 결과로부터 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 사용하면, 레이저 조사에 있어서의 여러가지 결함을 개선할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 바람직한 태양으로서 예시된 인계 안정제 사용의 열가소성 수지 조성물에 의해 조사시의 백탁을 저감할 수 있는 것도 분명하다. 또, 바람직한 태양으로서 예시된 친수성 안정제 사용의 열가소성 수지 조성물에 의해, 레이저 조사시의 결함을 일으키는 일 없이 환경 신뢰성의 향상이 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 사용함으로써, 광학 소자의 표면에 대한 이물의 부착량을 줄일 수 있어 광선의 투과가 방해받지 않는다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 열가소성 조성물은 뛰어난 광학 성능을 가지고, 또한 자외에 가까운 영역의 레이저광에서 사용해도 열화를 일으키기 어려워, 사용할 때에 광학 성능의 변화가 매우 적고, 높은 광선 투과율을 유지하는 것이 가능하여 광학 소자로서 적합하게 사용 가능하다. 또한, 본 발명의 열가소성 조성물을 성형하여 얻어진 광학 소자의 표면에는 이물이 부착되기 어렵기 때문에 광선의 투과가 방해받지 않아, 광픽업 장치 등에 적합하게 사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 본 발명에 의한 광픽업 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

<부호의 설명>

LD1 제1광원

LD2 제2광원, 제3광원

S1 센서

S2 센서

SL1 센서 렌즈

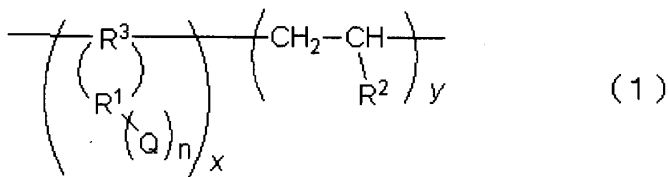
- SL2 센서 렌즈
- DP 회절판
- BS1 빔 스플리터
- BS2 빔 스플리터
- BS3 빔 스플리터
- CL 콜리미터
- IR 조리개
- OBL 대물 광학 소자
- D1 광디스크(「고밀도 광디스크」)
- D2 광디스크(DVD)
- D3 광디스크(CD)
- BE 빔 익스팬더
- BSL 빔 웨이퍼

<발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

[중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2]]

본 발명의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 중합체 [A-1] 으로서는, 반복구조단위의 적어도 일부에 치환식 구조를 포함하는 것이면 되고, 특히 중합체 [A-1] 으로서는, 이하의 일반식 (1)로 표시되는 구조를 가지는 중합체, 즉 중합체 [A-2] 인 것이 바람직하다.

화학식 3



여기서, 식 (1) 중, x 및 y는 공중합비를 나타내고, $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ 를 만족하는 실수이며, n은 치환기 Q의 치환수를 나타내고, $0 \leq n \leq 2$ 인 정수이다. 또, R¹은 탄소 원자수 2~20의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2+n가의 기이며, R²는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1가의 기이며, R³은 탄소 원자수 2~10의 탄화수소에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2가의 기이며, Q는 COOR⁰로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2가의 기이며, R⁰은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소에서 선택된다.

상기 일반식 (1)에 있어서, R¹은 바람직하게는 탄소 원자수 2~12의 탄화수소기군에서 선택되는 적어도 1 이상의 2가의 기이며, 더욱 바람직하게는 n=0의 경우, 일반식 (3)으로 표시되는 2가의 기이며, 가장 바람직하게는, 상기 일반식 (3)에 있어서 p가 0 또는 1인 2가의 기이다. R¹의 구조는 1종만 사용해도 2종 이상 병용해도 상관없다.

화학식 4

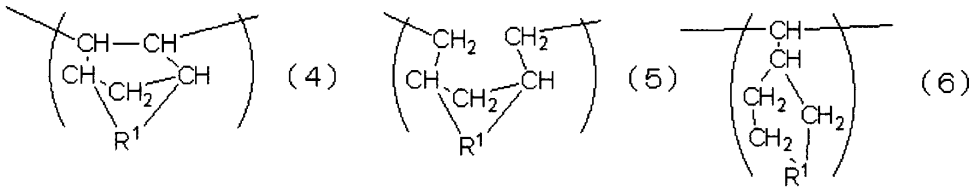


여기서, 식 (3) 중, p는 0~2의 정수이다.

또, 상기 일반식 (1)에 있어서, R²의 예로서는 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 수소 및/또는 메틸기이며, 가장 바람직하게는 수소이다.

또, 상기 일반식 (1)에 있어서, R³의 예로서는 n=0인 경우, 이하의 일반식 (4)~(6) 등을 들 수 있다.

화학식 5



여기서, 식 (4)~(6) 중, R¹은 일반식 (1)과 동일하다.

또, 상기 일반식 (1)에 있어서, n은 바람직하게는 0이다.

또, 공중합의 타입은 본 발명에 있어서 전혀 제한되는 것이 아니고, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머, 교호 공중합 등 공지된 여러가지 공중합 타입을 적용할 수 있는데, 바람직하게는 랜덤 코폴리머이다.

주된 성분으로서 사용되는 수지의 구조가 상기의 것이면, 투명성, 굴절률 및 복굴절률 등의 광학 물성이 뛰어나서 고정밀도의 광학 부품을 얻을 수 있다.

(중합체 [A-2]의 구조예)

상기 일반식 (1)의 구조를 크게 나누면, 이하의 (1)~(4)의 4종으로 크게 구별된다. 즉,

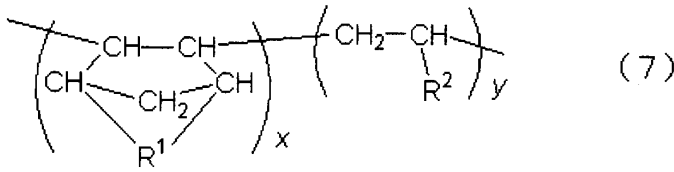
- (1) 에틸렌 또는 α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체,
- (2) 개환 중합체 또는 그 수소첨가물,
- (3) 폴리스티렌 유도체의 수소첨가물,
- (4) 기타

이다.

- (1) 에틸렌 또는 α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체

에틸렌 또는 α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체로서는, 일반식 (7)로 표시되는 환상 올레핀계 공중합체이며, 에틸렌 또는 탄소 원자수가 3~30의 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀에 유래하는 구성 단위(A)와 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)로 이루어진다.

화학식 6



여기서, 식 (7) 중, R¹은 탄소 원자수 2~20의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2가의 기, R²는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1가의 기, x 및 y는 공중합비를 나타내고, 5/95 ≤ y/x ≤ 95/5, 바람직하게는 50/50 ≤ y/x ≤ 95/5, 더욱 바람직하게는 55/45 ≤ y/x ≤ 80/20이다.

(1-1) 에틸렌 또는 α-올레핀에 유래하는 구성 단위(A)

본 발명에 의한 에틸렌 또는 α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체를 형성하는, 에틸렌 또는 α-올레핀에 유래하는 구성 단위(A)는 하기와 같은 에틸렌 또는 탄소 원자수가 3~30의 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀에 유래하는 구성 단위이다.

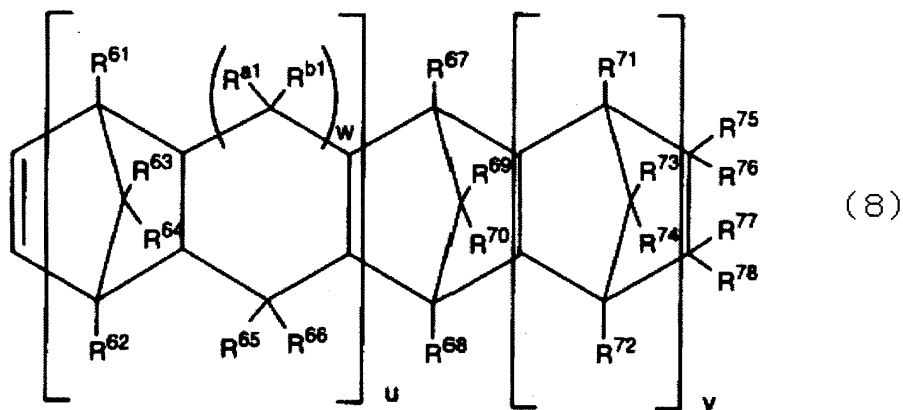
구체적으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 에틸렌이 바람직하다. 이들 α-올레핀에 유래하는 구성 단위는 발명의 취지를 손상하지 않는 범위에서 2종 이상 포함되어 있어도 된다.

(1-2) 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)

본 발명에 의한 에틸렌 또는 α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체를 형성하는, 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)는 하기 일반식 (8), 일반식 (9) 및 일반식 (10)으로 표시되는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위에서 선택되는 적어도 1종 이상의 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)로 이루어진다.

우선, 일반식 (8)로 표시되는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)는 이하의 구조를 가지는 것이다.

화학식 7



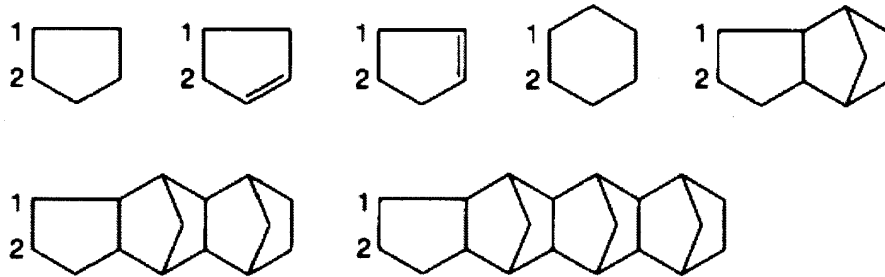
여기서, 식 (8) 중, u는 0 또는 1이며, v는 0 또는 양의 정수이며, w는 0 또는 1이다. 또한, w가 1인 경우에는 w를 사용하여 나타내는 환은 6원환이 되고, w가 0인 경우에는, 이 환은 5원환이 된다. R⁶¹~R⁷⁸ 과 R^{a1} 및 R^{b1}는 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄화수소기이다.

여기서 할로젠 원자는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다. 또 탄화수소기로서는 통상 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 1~20의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 3~15의 시클로알킬기 또는 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

보다 구체적으로는 알킬기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 아밀, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 옥타데실 등을 들 수 있다. 할로겐화 알킬기로서는 상기 탄소 원자수 1~20의 알킬기에 1개 또는 복수의 할로젠 원자가 치환된 기를 들 수 있다. 시클로알킬기로서는 시클로헥실 등을 들 수 있고, 방향족 탄화수소기로서는 페닐, 나프틸 등을 들 수 있다.

또한 상기 일반식 (8)에 있어서, R^{75} 와 R^{76} 이, R^{77} 과 R^{78} 이, R^{75} 와 R^{77} 이, R^{76} 과 R^{78} 이, R^{75} 와 R^{78} 이, 또는 R^{76} 과 R^{77} 이 각각 결합하여(서로 공동하여), 단환 또는 다환의 기를 형성하고 있어도 되고, 게다가 이와 같이 하여 형성된 단환 또는 다환이 이중 결합을 가지고 있어도 된다. 그렇지만 단환보다 다환쪽이 적은 함유량으로 높은 Tg의 공중합체를 얻을 수 있으므로 내열성의 면에서 바람직하다. 또, 적은 환상 올레핀 투입량으로 제조할 수 있는 이점이 있다. 여기서 형성되는 단환 또는 다환으로서의 구체적으로 이하와 같은 것을 들 수 있다.

화학식 8

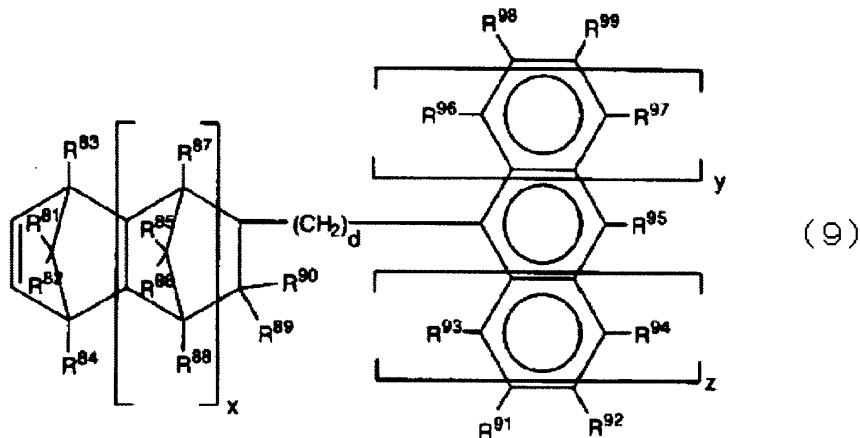


또한, 상기 예시에 있어서, 1 또는 2의 번호를 붙인 탄소 원자는 상기 일반식 (8)에 있어서 각각 R^{75} (R^{76}) 또는 R^{77} (R^{78})이 결합하고 있는 탄소 원자를 나타낸다.

또, R^{75} 와 R^{76} 으로 또는 R^{77} 과 R^{78} 로 알킬리텐기를 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 알킬리텐기는 통상은 탄소 원자수 2~20의 알킬리텐기이며, 이와 같은 알킬리텐기의 구체적인 예로서는, 에틸리텐, 프로필리텐, 이소프로필리텐 등을 들 수 있다.

다음에 일반식 (9)로 표시되는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)는 이하의 구조를 가지는 것이다.

화학식 9



여기서, 식 (9) 중, x 및 d는 0 또는 1 이상의 정수이며, y 및 z는 0, 1 또는 2이며, R^{81} ~ R^{89} 는 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자, 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 알콕시기이며, R^{89} 및 R^{90} 이 결합하고 있는 탄소

원자와 R⁹³이 결합하고 있는 탄소 원자 또는 R⁹¹이 결합하고 있는 탄소 원자는 직접 혹은 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 통하여 결합하고 있어도 되고, 또 y=z=0일 때, R⁹⁵와 R⁹² 또는 R⁹⁵와 R⁹⁹는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다.

할로겐 원자로서는 상기 식 (8) 중의 할로겐 원자와 동일한 것을 예시할 수 있다.

또 지방족 탄화수소기로서는 탄소 원자수 1~20의 알킬기 또는 탄소 원자수 3~15의 시클로알킬기를 들 수 있다.

보다 구체적으로는, 알킬기로서는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 아밀, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 옥타데실 등을 들 수 있다. 시클로알킬기로서는 시클로헥실 등을 들 수 있다.

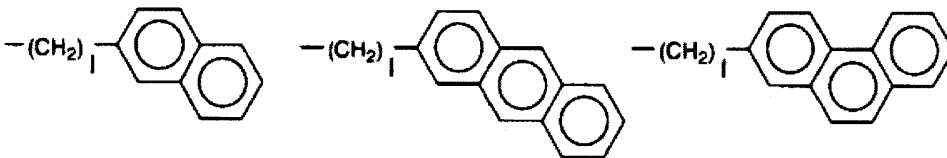
방향족 탄화수소기로서는 아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있고 구체적으로는 페닐, 톨릴, 나프틸, 벤질, 페닐에틸 등을 들 수 있다.

알콕시기로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시 등을 들 수 있다. 여기서 R⁸⁹ 및 R⁹⁰이 결합하고 있는 탄소 원자와 R⁹³이 결합하고 있는 탄소 원자 또는 R⁹¹이 결합하고 있는 탄소 원자는 직접 또는 탄소 원자수 1~3의 알킬렌기를 통하여 결합하고 있어도 된다. 즉, 상기 2개의 탄소 원자가 알킬렌기를 통하여 결합하고 있는 경우에는 R⁸⁹와 R⁹³이 또는 R⁹⁰과 R⁹¹이 서로 공동하여, 메틸렌기(-CH₂-), 에틸렌기(-CH₂CH₂-) 또는 프로필렌기(-CH₂CH₂CH₂-) 중 어느 알킬렌기를 형성하고 있다.

또한, y=z=0일 때, R⁹⁵와 R⁹² 또는 R⁹⁵와 R⁹⁹은 서로 결합하여 단환 또는 다환의 방향족환을 형성하고 있어도 된다. 구체적으로는, y=z=0일 때, R⁹⁵와 R⁹²에 의해 형성되는 이하와 같은 방향족환을 들 수 있다.

그렇지만 단환보다도 다환쪽이 적은 함유량으로 높은 Tg의 공중합체를 얻을 수 있으므로 내열성의 면에서 바람직하다. 또, 적은 환상 올레핀 투입량으로 제조할 수 있는 이점이 있다.

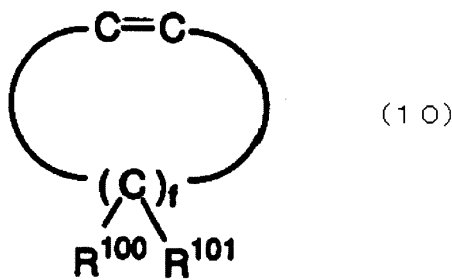
화학식 10



여기서, l은 상기 일반식 (9)에 있어서의 d와 동일하다.

다음에, 일반식 (10)으로 표시되는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)는 이하의 구조를 가지는 것이다.

화학식 11



여기서, 식 (10) 중, R¹⁰⁰과 R¹⁰¹은 서로 동일하거나 달라도 되고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~5의 탄화수소기이며, 또 f는 1≤f≤18이다. 탄소 원자수 1~5의 탄화수소기로서는 바람직하게는 알킬기, 할로젠화 알킬기 또는 시클로알킬기를 들 수 있다. 이들의 구체에는 상기 식 (8)의 R⁶¹~R⁷⁸의 구체에로부터 명백할 것이다.

상기와 같은 일반식 (8), (9) 또는 (10)으로 나타내는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)로서는 구체적으로는 비시클로-2-헵텐 유도체(비시클로헵트-2-엔 유도체), 트리시클로-3-데센 유도체, 트리시클로-3-운데센 유도체, 테트라시클로-3-도데센 유도체, 펜타시클로-4-펜타데센 유도체, 펜타시클로펜타데카디엔 유도체, 펜타시클로-3-펜타데센 유도체, 펜타시클로-4-헥사데센 유도체, 펜타시클로-3-헥사데센 유도체, 헥사시클로-4-헵타데센 유도체, 헵타시클로-5-에이코센 유도체, 헵타시클로-4-에이코센 유도체, 헵타시클로-5-헨에이코센 유도체, 옥타시클로-5-도코센 유도체, 노나시클로-5-펜타코센 유도체, 노나시클로-6-헥사코센 유도체, 시클로펜타디엔-아세나프틸렌 부가물, 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌 유도체, 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사하이드로안트라센 유도체, 탄소수 3~20의 시클로알킬렌 유도체 등을 들 수 있다.

이 중에서는 테트라시클로 [4.4.0.^{12,5.17,10}] -3-도데센 유도체 및 헥사시클로 [6.6.1.1^{3,6.110,13.02,7.09,14}] -4-헵타데센 유도체가 바람직하고, 특히 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5.17,10}] -3-도데센이 바람직하다.

상기와 같은 일반식 (8) 또는 (9)로 표시되는 환상 올레핀은 시클로펜타디엔과 대응하는 구조를 가지는 올레핀류를 딜스-알더 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

이들 일반식 (8), (9) 또는 (10)으로 표시되는 환상 올레핀에 유래하는 구성 단위(B)는 2종 이상 포함되어 있어도 된다.

또, 상기 모노머를 사용하여 중합한 것은 필요에 따라서 변성할 수 있고, 그 경우에 모노머 유래의 구조 단위의 구조를 변화시킬 수 있다. 예를 들어 수소첨가처리에 의해, 조건에 따라 모노머 유래의 구조 단위 중의 벤젠환 등을 시클로헥실환으로 할 수 있다.

또, 공중합의 타입은 본 발명에 있어서 전혀 제한되는 것이 아니고, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머, 교호 공중합 등 공지된 여러가지 공중합 타입을 적용할 수 있지만, 바람직하게는 랜덤 코폴리머이다.

(2) 개환 중합체 또는 그 수소첨가물

개환 중합체 또는 그 수소첨가물이란, 상기 일반식 (1)에 있어서의 바람직한 예로서 든 구조군 중, 일반식 (5)로 표시되는 환식 올레핀 중합체이다.

또, 환식 올레핀 중합체는 극성기를 가지는 것이어도 된다. 극성기로서는 히드록실기, 카르복실기, 알콕시기, 에폭시기, 글리시딜기, 옥시카르보닐기, 카르보닐기, 아미노기, 에스테르기 등을 들 수 있다.

환식 올레핀 중합체는 통상 환식 올레핀을 중합함으로써, 구체적으로는 지환식 올레핀을 개환 중합함으로써 또, 극성기를 가지는 환식 올레핀 중합체는 예를 들면, 상기 환식 올레핀 중합체에 극성기를 가지는 화합물을 변성 반응에 의해 도입함으로써, 혹은 극성기를 함유하는 단량체를 공중합 성분으로 하여 공중합함으로써 얻어진다.

환식 올레핀 중합체를 얻기 위해서 사용되는 지환식 올레핀으로서의 구체적으로는 이하의 지환식 올레핀을 들 수 있다.

비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔(관용명: 노르보르넨), 5-메틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5,5-디메틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-에틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-부틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-헥실-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-옥틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-옥타데실-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-에틸리덴-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-메틸리덴-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-비닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-프로페닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-메톡시-카르비닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-시아노-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-메틸-5-메톡시카르보닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-에톡시카르보닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 비시클로 [2.2.1] -헵트-5-에닐-2-메틸프로피오네이트, 비시클로 [2.2.1] -헵트-5-에닐-2-메틸옥타네이트, 비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔-5,6-디카르복실산 무수물, 5-하이드록시메틸비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5,6-디(하이드록시메틸)-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-하이드록시-i-프로필비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5,6-디카르복시-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔-5,6-디카르복실산이미드, 5-시클로헵틸-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-시클로헥실-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-시클로헥세닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 5-페닐-비시클로 [2.2.1] -헵트-2-엔, 트리시클로 [4.3.0.1^{2,5}] 데카-3,7-디엔(관용명: 디시클로

펜타디엔), 트리시클로 [4.3.0.1^{2,5}] 데카-3-엔, 트리시클로 [4.4.0.1^{2,5}] 운데카-3,7-디엔, 트리시클로 [4.4.0.1^{2,5}] 운데카-3,8-디엔, 트리시클로 [4.4.0.1^{2,5}] 운데카-3-엔, 테트라시클로 [7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}] - 트리데카-2,4,6-11-테트라엔(별명: 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로플루오렌), 테트라시클로 [8.4.0.1^{11,14}.0^{3,8}] - 테트라데카-3,5,7,12-11-테트라엔(별명: 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사하이드로안트라센), 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔(관용명: 테트라시클로도데센), 8-메틸-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-에틸-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-메틸리덴-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-에틸리덴-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-비닐-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-프로필-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-메톡시카르보닐-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-메틸-8-메톡시카르보닐-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-하이드록시메틸-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-카르복시-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-시클로펜틸-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-시클로헥실-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 8-시클로헥세닐-테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 도데카-3-엔, 페타시클로 [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] 펜타데카-3,10-디엔, 펜타시클로 [7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}] - 펜타데카-4,11-디엔과 같은 노르보르넨계 단량체;

시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 3,4-디메틸시클로펜텐, 3-메틸시클로헥센, 2-(2-메틸부틸)-1-시클로헥센, 시클로옥텐, 3a,5,6,7a-테트라하이드로-4,7-메타노-1H-인덴, 시클로헵텐과 같은 단환의 시클로알켄;

비닐시클로헥센이나 비닐시클로헥산과 같은 비닐 지환식 탄화수소계 단량체;

시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔과 같은 지환식 공액 디엔계 단량체;

또, 지환식 올레핀은, 각각 단독으로 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 공중합 가능한 단량체를 필요에 따라서 공중합시킬 수 있다.

구체적으로는 이하의 단량체를 들 수 있다.

에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등의 탄소수 2~20의 에틸렌 또는 α-올레핀;

시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 3,4-디메틸시클로펜텐, 3-메틸시클로헥센, 2-(2-메틸부틸)-1-시클로헥센, 시클로옥텐, 3a,5,6,7a-테트라하이드로-4,7-메타노-1H-인덴 등의 시클로올레핀;

1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 등의 비공액 디엔;

이들 단량체는, 각각 단독으로 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

지환식 올레핀의 중합 방법에는 특별한 제한은 없고, 공지 방법에 따라 실시할 수 있다. 이들 개환 중합물은 내열성, 안정성 및 광학 물성상, 수소첨가하여 사용하는 것이 바람직하다. 수소첨가 방법은 공지 방법을 사용할 수 있다.

(3) 폴리스티렌 유도체의 수소첨가물

폴리스티렌 유도체의 수소첨가물로서는 폴리스티렌 또는 그 유도체를 모노머로 하여 얻어진 중합체의 수소첨가물이다.

단량체로서 사용할 수 있는 비닐 방향족 화합물의 구체예로서는 스티렌, α-메틸스티렌, α-에틸스티렌, α-프로필스티렌, α-이소프로필스티렌, α-t-부틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 5-t-부틸-2-메틸스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 모노플루오로스티렌, 4-페닐스티렌 등의 스티렌류를 들 수 있다.

또, 단량체로서 사용할 수 있는 비닐 지환식 탄화수소 화합물로서는 구체적으로는 이하의 화합물을 들 수 있다.

비닐시클로헥산, 3-메틸이소프로페닐시클로헥산 등의 비닐시클로헥산류;

4-비닐시클로헥센, 4-이소프로페닐시클로헥센, 1-메틸-4-비닐시클로헥센, 1-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센, 2-메틸-4-비닐시클로헥센, 2-메틸-4-이소프로페닐시클로헥센 등의 비닐시클로헥센류;

본 발명에 있어서는, 상기에서 기술한 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체를 공중합시켜도 된다. 공중합 가능한 단량체로서는 구체적으로는 이하의 단량체이다.

에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 α-올레핀계 단량체;

시클로펜타디엔, 1-메틸시클로펜타디엔, 2-메틸시클로펜타디엔, 2-에틸시클로펜타디엔, 5-메틸시클로펜타디엔, 5,5-디메틸시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔 등의 시클로펜타디엔계 단량체;

시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센 등의 모노 환상 올레핀계 단량체;

부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 푸란, 티오펜, 1,3-시클로헥사디엔 등의 공액 디엔계 단량체;

아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴 등의 니트릴계 단량체;

메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸 등의 (메타)아크릴산에스테르계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산 등의 불포화 지방산계 단량체;

N-비닐카르바졸, N-비닐-2-피롤리돈 등의 복소환 함유 비닐화합물계 단량체; 페닐말레이미드; 메틸비닐에테르 등을 들 수 있다.

중합에 사용하는 상기 단량체의 혼합물은 내열성, 저복굴절성, 기계 강도 등의 관점에서 비닐 방향족 화합물 및/또는 비닐 지환식 탄화수소 화합물을 통상 50 질량% 이상, 바람직하게는 70~100 질량%, 보다 바람직하게는 80~100 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 단량체 혼합물은 비닐 방향족 화합물 및 비닐 지환식 탄화수소 화합물 둘다 함유하고 있어도 상관없다.

(4) 기타

기타, 환식 올레핀 중합체의 구체예로서는 예를 들면, 노르보르넨계 단량체의 개환 중합체, 노르보르넨계 단량체의 부가 중합체, 노르보르넨계 단량체와 에틸렌이나, α-올레핀 등 비닐 화합물과의 부가 중합체, 단환 시클로알켄의 중합체, 지환식 공액 디엔계 단량체의 중합체, 비닐 지환식 탄화수소계 단량체의 중합체, 방향족 올레핀 중합체 등을 들 수 있는데, 상기 (1)~(3)에 포함되지 않는 구조라도 일반식 (1)의 범위내에 있어서 임의로 선택 가능하다. 예를 들면, 상기 (1)~(3) 상호 혹은, 공지된 공중합 가능한 모노머를 공중합시킨 것을 들 수 있다.

또, 공중합의 타입은 본 발명에 있어서 전혀 제한되는 것은 아니고, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머, 교호 공중합 등 공지된 여러가지 공중합 타입을 적용할 수 있는데, 바람직하게는 랜덤 코폴리머이다.

상기 (1)~(4)로 크게 구별되는 4종의 폴리머 중, 광학 특성상 바람직한 것은(1) 에틸렌 또는 α-올레핀과 시클로올레핀의 공중합체이며, 그 중에서도 가장 바람직한 것은 에틸렌·테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-도데센 공중합체이다.

(주쇄의 일부로서 사용할 수 있는 기타 구조)

본 발명에서 사용되는 중합체는 본 발명의 성형 방법에 의해 얻어지는 제품의 양호한 물성을 손상하지 않는 범위에서, 필요에 따라서 다른 공중합 가능한 모노머로부터 유도되는 반복구조단위를 가지고 있어도 된다. 그 공중합비는 한정되지 않지만, 바람직하게는 20몰% 이하, 더욱 바람직하게는 0~10몰%이며, 공중합량이 20몰% 이하이면, 광학 물성을 손상하는 일 없이 고정밀도의 광학 부품을 얻을 수 있다. 또, 공중합의 종류는 한정되지 않는다.

(중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 의 분자량)

본 발명에서 사용되는 중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 의 분자량은 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 135℃의 데칼린 중에서 측정되는 극한점도 $[\eta]$ 가 0.03~10dl/g, 더욱 바람직하게는 0.05~5dl/g이며, 가장 바람직하게는 0.1~2dl/g이다. $[\eta]$ 가 10dl/g 이하이면 양호한 성형성을 얻을 수 있고, 또 $[\eta]$ 가 0.03dl/g보다 높으면 성형물의 기계적 강도가 손상되는 일이 없어 바람직하다.

(중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 의 유리전이온도)

본 발명에서 사용되는 중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 의 유리전이온도(Tg)는 특별히 한정되지 않지만, 유리전이온도는 50~240℃이다. 바람직하게는 50~160℃이다. 더욱 바람직하게는 100~150℃ 이하이다. 유리전이온도가 50℃ 이상이면, 성형품을 광학 부품으로서 사용할 때에, 충분한 내열성을 얻을 수 있다. 또 유리전이온도가 240℃ 이하이면 양호한 성형성을 얻을 수 있다.

유리전이온도의 측정 방법은 공지 방법을 적용할 수 있고, 측정 장치 등은 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 시차주사열량계(DSC)를 사용하여, 열가소성 비정성 수지의 유리전이온도를 측정할 수 있다. 예를 들면, SEIKO덴시교교(주) 제조 DSC-20을 사용하여 승온속도 10℃ / 분으로 측정하는 방법 등을 들 수 있다.

이와 같은 중합체는 (1)α-올레핀과 환상 올레핀의 공중합체로서는 예를 들면, 일본특허공개공보 소60-168708호, 일본특허공개공보 소61-120816호, 일본특허공개공보 소61-115912호, 일본특허공개공보 소61-115916호, 일본특허공개공보 소61-271308호, 일본특허공개공보 소61-272216호, 일본특허공개공보 소62-252406호, 일본특허공개공보 소62-252407호 등, (2) 개환 중합체 또는 그 수소첨가물로서는 일본특허공개공보 소60-26024호, 일본특허공개공보 평9-268250호, 일본특허공개공보 소63-145324호, 일본특허공개공보 2001-72839호 등, (3) 폴리스티렌 유도체의 수소첨가물로서는 WO 01/092412, 일본특허공개공보 2003-276047호, 일본특허공개공보 2004-83813호 등의 방법에 따라 적당한 조건을 선택함으로써 제조할 수 있다.

또, 상기의 중합체의 제조 공정에 있어서, 적어도 한 번 그 중합체 또는 그 중합체 및 원료인 단량체를 포함하는 계에 수소첨가 촉매 및 수소를 접촉시켜서, 그 중합체 및/또는 단량체가 가지는 불포화 결합의 적어도 일부를 수소화함으로써, 그 중합체의 내열성, 투명성 등의 광학 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 수소화 이른바 수소첨가는 종래 공지 방법으로 실시할 수 있다.

[화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2]]

본 발명에서 사용되는 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 는 분자량이 400~5,000인 헥사아민계 광안정제이며, 예를 들면, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

비스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 숙신산디메틸-1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 폴리 [6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)이미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] , 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스-(1,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2-n-부틸말로네이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라진), (혼합 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜/트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, (혼합 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜/트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 혼합 {2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜/β,β,β',β'-테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸]디에틸} -1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 혼합 {1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜/β,β,β',β'-테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸]디에틸} -1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민-2,4-비스[N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노]-6-클로로-1,3,5-트리아진 축합물, 폴리 [6-N-모르폴린-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-

4-피페리딜)이미노] , N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 1,2-디브로모에탄의 축합물, [N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-2-메틸-2-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 프로피온아미드.

본 발명에 있어서는, 특정의 분자량 범위의 힌더드아민계 광안정성을 적어도 2 종류 이상 조합하여 사용함으로써, 본 발명의 열가소성 수지 조성물이 가지는 뛰어난 광학 성능을 손상하는 일 없이, 매우 뛰어난 내광안정성을 보다 장기간 얻을 수 있음과 함께, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 광학 소자의 표면에 이물이 부착되기 어려운 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

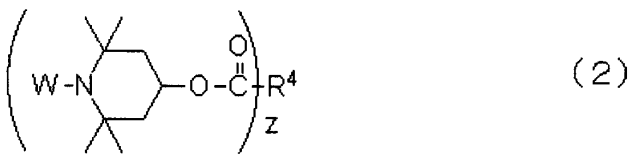
구체적으로는 화합물 [B-1] 으로서는 분자량이 400 이상 1,000 미만인 힌더드아민계 광안정제, 화합물 [B-2] 로서는 분자량이 1,000 이상 5,000 미만인 힌더드아민계 광안정제인 것이 바람직하고, 본 발명의 열가소성 수지 조성물 중의 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 의 합계량이 중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여 0.3~5 질량부, 바람직하게는 0.5~4 질량부, 더욱이는 1~3 질량부가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

열가소성 수지 조성물 중의 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 의 합계량이 0.3 질량부 이상이면 중합체에 내광안정성을 부여할 수 있고, 5 질량부 이하이면 투명성 등의 광학 성능을 손상하는 일이 없어 바람직하다. 또한, 본 발명에서는 화합물 [B-1] 및 [B-2] 의 질량비, 즉 [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1, 더욱 바람직하게는 1/5~5/1이면 보다 양호한 내광안정성을 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 화합물 [B-1] 로서 구체적으로는 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 데칸이산비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딜)에스테르 및 1,1-디메틸에틸하이드로퍼옥사이드와 옥탄의 반응 생성물, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디제3부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 메틸1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀과 트리데실알코올과 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산의 축합물, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디놀과 트리데실알코올과 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산의 축합물 등을 예시할 수 있다.

또, 화합물 [B-2] 로서는 일반식 (2)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 12



여기서, 식 (2) 중, W는 수소 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는 탄소 원자수 4~16의 탄화수소기를 나타내고, z는 1 또는 2이다.

또, 화합물 [B-2] 로서 구체적으로는, 폴리 [6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸) 아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] , 숙신산디메틸-1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 폴리 [6-N-모르폴린-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 등을 예시할 수 있다.

본 발명에 있어서 특히 바람직한 태양으로서, 화합물 [B-1] 로서는 분자량이 481의 비스(2,2',6,6'-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 화합물 [B-2] 로서 분자량이 2,000~3,100의 폴리 [6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노] 를 병용하는 경우가 예시된다.

이들 힌더드아민계 광안정제는 시장에서 입수 가능하여, 화합물 [B-1] 으로서는, 치바가이기사 제조 ; TINUVIN770DF, TINUVIN765, TINUVIN144 및, TINUVIN123S, 사이텍사 제조 ; CYASORB UV-3853 및 CYASORB UV-3765, BASF사 제조 ; Uvinul4049H 및 Uvinul4050H, 아사히덴카코교(주) 제조 ; 아테카스터브 LA-62, 아테카스터브 LA-52, 아테카스터브 LA-67 및 아테카스터브 LA-57 등.

화합물 [B-2] 로서는, 치바가이기사 제조 ; CHIMASSORB944FDL, CHIMASSORB 2020FDL, CHIMASSORB119FL 및 TINUVIN622LD, 사이텍사 제조 ; CYASORB UV-3346 및, CYASORB UV-3529, BASF사 제조 ; UVINUL 5050H 등을 예시할 수 있다.

[인계 안정제]

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 본 발명의 중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 100 중량부에 대하여, 인계 안정제를 0.01~1 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 인계 안정제의 사용에 의해, 본 발명의 열가소성 수지 조성물에 레이저광을 조사했을 때에 발생하는 백탁을 억제할 수 있다.

인계 안정제는 일반적인 수지 공업에서 통상 사용되는 것이라면 특별한 한정은 없고 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 페닐다이소데실포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2-t-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 트리스(시클로헥실페닐)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-데실옥시-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌 등의 모노포스파이트계 화합물.

4,4'-부틸렌-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디-트리데실포스파이트), 4,4'-이소프로필리텐-비스(페닐-디-알킬(C₁₂~C₁₅)포스파이트), 4,4'-이소프로필리텐-비스(디페닐모노알킬(C₁₂~C₁₅)포스파이트), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디-트리데실포스파이트-5-t-부틸페닐)부탄, 테트라키스(2,4-디-t-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스파이트, 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(이소데실포스파이트), 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(노닐페닐포스파이트), 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(2,4-디-t-부틸페닐포스파이트), 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(2,4-디메틸페닐포스파이트), 사이클릭 네오펜탄테트라일비스(2,6-디-t-부틸페닐포스파이트) 등의 디포스파이트계 화합물 외에, 내가수분해성을 높일 목적으로, 입체 장애가 높은 기를 주위에 가지는 비교적 고분자량의 인계 안정제, 예를 들면, 트리스 [2-[[2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤조 [d,f] [1,3,2] 디옥사포스페핀-6-일] 옥시] 에틸] 아민, 1분자내에 인산에스테르 구조와 페놀 구조를 가지는 것으로서 예를 들면, 6-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4, 8,10-테트라키스-t-부틸디벤조 [d,f] [1.3.2] 디옥사포스페핀, 6-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조 [d,f] [1.3.2] 디옥사포스페핀 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 6-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라키스-t-부틸디벤조 [d,f] [1.3.2] 디옥사포스페핀, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스 [2-[[2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤조 [d,f] [1, 3,2] 디옥사포스페핀-6-일] 옥시] 에틸] 아민, 트리스(디노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 트리스 [2-[[2,4,8,10-테트라-t-부틸디벤조 [d,f] [1,3,2] 디옥사포스페핀-6-일] 옥시] 에틸] 아민 등이 특히 바람직하다.

[친수성 안정제]

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 수지의 내습열 특성의 향상이나, 성형시의 이형성의 향상 등을 목적으로 하여, 친수성의 안정제를 첨가하는 기술이 알려져 있다. 본 발명의 바람직한 태양으로서는 친수성 안정제를 폴리머 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 5 중량부 포함하여 이루어지는 것을 들 수 있다.

친수성 안정제로서 예를 들면, 일본특허공개공보 평9-241484호에 기재된 다가 알코올류, 일본특허공개공보 2001-26718호에 기재된 다가 알코올, 다가 알코올과 지방산의 에스테르, 친수기와 소수기를 가지는 화합물 등을 들 수 있다.

(다가 알코올)

이와 같은 다가 알코올로서는 분자량이 2,000 이하이며, 동일 분자 중의 히드록실기의 수에 대한 탄소 원자수의 비율이 1.5~30, 바람직하게는 3~20, 특히 바람직하게는 6~20이며, 탄소 원자수가 6 이상인 것을 들 수 있다. 이 비율과 탄소 원자수의 범위내라면, 열가소성 수지와와의 상용성이 좋아, 용융혼련시에 발포를 일으켜서 투명성에 악영향을 미치는 일도 없다. 바람직한 탄소 원자수의 범위는 6~100이며, 더욱 바람직하게는 6~60이다.

이 다가 알코올로서는 분자 중의 적어도 1개의 히드록실기가 1급 탄소 원자와 결합하고 있는 것 혹은, 탄소 원자수/히드록실기 수의 비율이 1.5~30으로 탄소 원자수 6 이상인 다가 알코올이 바람직하다.

본 발명의 다가 알코올에는 분자내에 에테르 결합, 티오에테르 결합, 지환족탄화수소기, 방향족 탄화수소기를 가지고 있는 것도 포함되지만, 바람직하게는 지방족 다가 알코올이다. 또한, 에스테르기를 가지는 것은 포함되지 않는다.

다가 알코올의 구체예로서는 3,7,11,15-테트라메틸-1,2,3-트리하이드록시 헥사데칸, 디하이드록시옥탄, 트리하이드록시옥탄, 테트라하이드록시옥탄, 디하이드록시노난, 트리하이드록시노난, 테트라하이드록시노난, 펜타하이드록시노난, 헥사하이드록시노난, 디하이드록시트리아콘탄, 트리하이드록시트리아콘탄, 에이코사하이드록시트리아콘탄 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 3,7,11,15-테트라메틸-1,2,3-트리하이드록시헥사데칸이 바람직하다.

또, 다가 알코올로서 구체적으로는 1,2-헥사데칸디올, 2,3-헵타데칸디올, 1,3-옥타데칸디올, 1,2-데실테트라데칸디올 등도 들 수 있다.

(다가 알코올과 지방산의 에스테르)

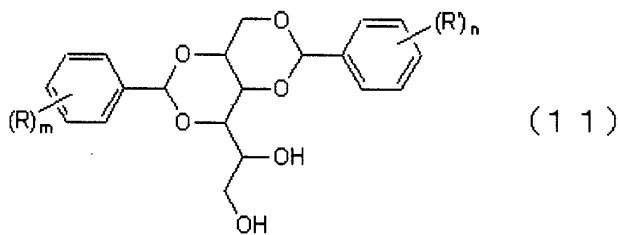
다가 알코올과 지방산의 에스테르로서는 예를 들면, 일본특허공개공보 2001-26682호에 기재된 소르비톨계 유도체 등이 투명성이 뛰어나고, 고온 고습도 분위기하에 있어서의 투명성 저하가 적은 수지 조성물이 얻어지므로 적합하게 이용된다.

그 외, 일본특허공개공보 평7-007529에 기재된 다가 알코올의 지방산 에스테르가 글리세린 또는 펜타에리스리톨의 일부를 에스테르화한 것인 것도 적합한 예로서 들 수 있다.

(소르비톨계 유도체)

본 발명에서 사용되는 소르비톨계 유도체는 하기의 일반식 (11)~(16)으로 표시되는 화합물이다.

화학식 13



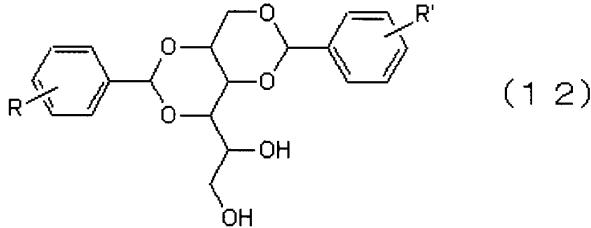
여기서, 식 (11) 중, 각 R, R'는 서로 동일하거나 달라도 되고, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기의 어느 것이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0~3인 정수이다.

상기 식 (11)로 표시되는 화합물로서 구체적으로는 1,3,2,4-디벤질리덴소르비톨, 1,3-벤질리덴-2,4-p-메틸벤질리덴소르비톨, 1,3-벤질리덴-2,4-p-에틸벤질리덴소르비톨, 1,3-p-메틸벤질리덴-2,4-벤질리덴소르비톨, 1,3-p-에틸벤질리덴-2,4-벤질리덴소르비톨, 1,3-p-메틸벤질리덴-2,4-p-에틸벤질리덴소르비톨, 1,3-p-에틸벤질리덴-2,4-p-메틸벤질리덴소르비톨, 1,3,2,4-디(p-메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-n-프로필벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-i-프로필벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-n-부틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-s-부틸벤질리덴)소르비톨, 1,3, 2,4-디(p-t-부틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(2',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-메톡시벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-에톡시벤질리덴)소르비톨, 1,3-벤질리덴-2,4-p-클로로벤질리덴소르비톨, 1,3-p-클로로벤질리덴-2,4-벤질리덴소르비톨, 1,3-p-클로로벤질리덴-2,4-p-메틸벤질리덴소르비톨, 1, 3-p-클로로벤질리덴-2,4-p-에틸벤질리덴소르비톨, 1,3-p-

- 메틸벤질리덴-2,4-p-클로로벤질리덴소르비톨, 1,3-p-에틸벤질리덴-2,4-p-클로로벤질리덴소르비톨 및 1,3,2,4-디(p-클로로벤질리덴)소르비톨 및 이들의 2개 이상의 혼합물을 예시할 수 있고, 특히 1,3,2,4-디벤질리덴소르비톨, 1,3,2,4-디(p-메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-디(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 1,3-p-클로로벤질리덴-2,4-p-메틸벤질리덴소르비톨, 1,3,2,4-디(p-클로로벤질리덴)소르비톨 및 그들의 2종 이상의 혼합물을 적당하게 사용할 수 있다.

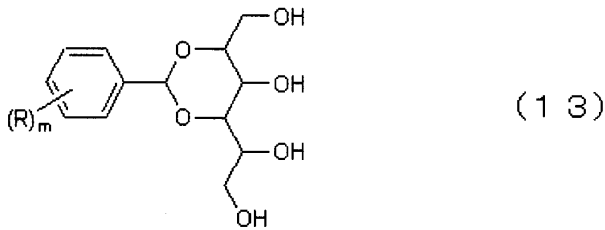
상기의 소르비톨계 유도체 중에서는 하기 식 (12)로 표시되는 화합물을 바람직한 예로서 들 수 있다.

화학식 14



여기서, 식 (12) 중, R, R'는 서로 동일하거나 달라도 되고, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

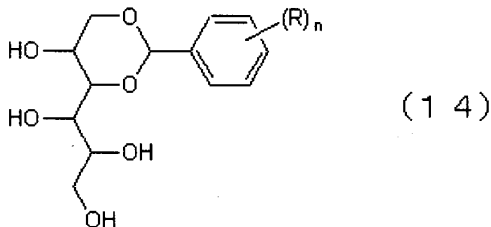
화학식 15



여기서, 식 (13) 중, 각 R은 서로 동일하거나 달라도 되고, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기의 어느 것이며, m은 0~3인 정수이다.

상기 식 (13)으로 표시되는 화합물로서 구체적으로는 2,4-벤질리덴소르비톨, 2,4-p-n-프로필벤질리덴소르비톨, 2,4-p-i-프로필벤질리덴소르비톨, 2,4-p-n-부틸벤질리덴소르비톨, 2,4-p-s-부틸벤질리덴소르비톨, 2,4-p-t-부틸벤질리덴소르비톨, 2,4-(2',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 2,4-p-메톡시벤질리덴소르비톨, 2,4-p-에톡시벤질리덴소르비톨, 2,4-p-클로로벤질리덴소르비톨 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

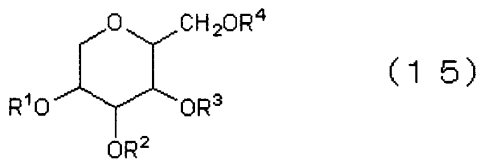
화학식 16



여기서, 식 (14) 중, 각 R은 서로 동일하거나 달라도 되고, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기의 어느 것이며, n은 0~3인 정수이다.)

상기 식 (14)로 표시되는 화합물로서 구체적으로는 1,3-벤질리덴소르비톨, 1,3-p-n-프로필벤질리덴소르비톨, 1,3-p-i-프로필벤질리덴소르비톨, 1,3-p-n-부틸벤질리덴소르비톨, 1,3-p-s-부틸벤질리덴소르비톨, 1,3-p-t-부틸벤질리덴소르비톨, 1,3-(2',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3-p-메톡시벤질리덴소르비톨, 1,3-p-에톡시벤질리덴소르비톨, 1,3-p-클로로벤질리덴소르비톨 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

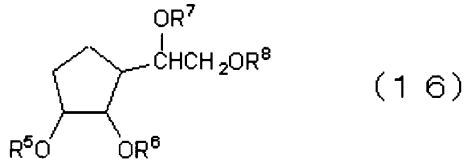
화학식 17



여기서, 식 (15) 중, R¹~R⁴는 탄소 원자수 10~30의 지방족 아실기 또는 수소 원자이다.)

상기 식 (15)로 표시되는 화합물로서 구체적으로는 1,5-소르비탄모노스테아레이트, 1,5-소르비탄디스테아레이트, 1,5-소르비탄트리스테아레이트, 1,5-소르비탄모노라우레이트, 1,5-소르비탄디라우레이트, 1,5-소르비탄트리라우레이트, 1,5-소르비탄모노팔미테이트, 1,5-소르비탄디팔미테이트, 1,5-소르비탄트리팔미테이트 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

화학식 18



여기서, 식 (16) 중, R⁵~R⁸은 탄소 원자수 10~30의 지방족 아실기 또는 수소 원자이다.)

상기 식 (16)으로 표시되는 화합물로서 구체적으로는 1,4-소르비탄모노스테아레이트, 1,4-소르비탄디스테아레이트, 1,4-소르비탄트리스테아레이트, 1,4-소르비탄모노라우레이트, 1,4-소르비탄디라우레이트, 1,4-소르비탄트리라우레이트, 1,4-소르비탄모노팔미테이트, 1,4-소르비탄디팔미테이트, 1,4-소르비탄트리팔미테이트 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기의 소르비톨계 유도체 중에서는 상기 식 (11)~(14)로 표시되는 벤질리덴소르비톨 유도체가 바람직하고, 더욱이는 상기 식 (11)로 표시되는 디벤질리덴소르비톨 유도체가 바람직하다. 또, 상기 식 (11)~(16)으로 표시되는 소르비톨계 유도체는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

본 발명에 있어서는, 상기에서 기술한 소르비톨계 유도체의 분산성 향상을 위해서, 그것을 지방산과 혼합하여 사용해도 된다. 사용되는 지방산으로서는 탄소 원자수 10~30의 지방산을 들 수 있다.

(기타 에스테르)

3가 이상의 다가 알코올의 지방산 에스테르는 알코올성 수산기의 일부가 에스테르화된 것을 사용한다. 따라서, 사용되는 다가 알코올 지방산 에스테르의 구체예의 일부로서 글리세린모노스테아레이트, 글리세린모노라우레이트, 글리세린모노미리스테이트, 글리세린모노팔미테이트, 글리세린디스테아레이트, 글리세린디라우레이트 등의 글리세린 지방산 에스테르, 펜타에리스리톨모노스테아레이트, 펜타에리스리톨모노라우레이트, 펜타에리스리톨디스테아레이트, 펜타에리스리톨디라우레이트, 펜타에리스리톨트리스테아레이트 등의 펜타에리스리톨의 지방산 에스테르를 예시할 수 있다.

(친수성 안정제-친수기와 소수기를 가지는 화합물)

친수기와 소수기를 가지는 화합물의 예로서는, 분자 중에 친수기와 소수기를 가지는 화합물에 있어서, 그 화합물의 친수기가 하이드록시알킬기이며, 소수기가 탄소원자수 6 이상의 알킬기인 아민 화합물 또는 아마이드 화합물을 들 수 있다.

구체적으로는 예를 들면, 미리스틸디에탄올아민, 2-하이드록시에틸-2-하이드록시도데실아민, 2-하이드록시에틸-2-하이드록시트리데실아민, 2-하이드록시에틸-2-하이드록시테트라데실아민, 펜타에리스리톨모노스테아레이트, 펜타

에리스리톨디스테아레이트, 펜타에리스리톨트리스테아레이트, 디-2-하이드록시에틸-2-하이드록시도데실아민, 알킬(탄소원자수 8~18)벤질디메틸암모늄클로라이드, 에틸렌비스알킬(탄소원자수 8~18)아미드, 스테아릴디에탄올아미드, 라우릴디에탄올아미드, 미리스틸디에탄올아미드, 팔미틸디에탄올아미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 하이드록시알킬기를 가지는 아민 화합물 또는 아미드 화합물이 바람직하게 사용된다.

이들 친수성 안정제는 본 발명의 열가소성 수지 조성물 중에 본 발명의 중합체 [A-1] 및 중합체 [A-2] 100 질량부에 대하여 0.0001~10 질량부, 바람직하게는 0.05~5 질량부, 더욱이는 0.1~3 질량부 포함되는 것이 바람직하다.

[기타 임의 성분]

본 발명의 열가소성 수지 조성물에는 상기에서 기술한 성분에 더해 추가로 본 발명의 광학 부품의 양호한 특성을 손상하지 않는 범위에서, 공지된 내후 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 난연제, 슬립제, 안티 블로킹제, 방담제, 활제, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 또는 무기의 충전제 등의 임의 성분이 배합되어 있어도 된다.

예를 들면, 임의 성분으로서 배합되는 내후 안정제는, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 니켈계 화합물, 상기 이외의 힌더드아민계 화합물 등의 자외선 흡수제를 들 수 있다.

벤조트리아졸계 자외선 흡수제로서는 구체적으로는 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2,2-하이드록시-3,5-비스(α,α -디메틸벤질)페닐, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸-페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸-페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-메틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-n-옥톡시페닐)벤조트리아졸 등이나, 시판되고 있는 Tinuvin 328, Tinuvin PS(모두, 치바가이기가사 제조)나 SEESORB709(2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 시라이시칼슘사 제조) 등의 벤조트리아졸 유도체 등이 예시된다.

벤조페논계 자외선 흡수제로서는 구체적으로는 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시-5-설포벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-설포벤조페논트리하이드레이트, 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-n-도데실옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시-벤조페논, 2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시)프로폭시벤조페논 등이나, Uvinul 490(2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논과 다른 4치환 벤조페논의 혼합물, GAF사 제조), Permyl B-100(벤조페논 화합물, Ferro사 제조) 등이 예시된다.

또, 임의 성분으로서 배합되는 내열 안정제로서는 테트라키스 [메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 메탄, β -(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산알킬에스테르, 2,2'-옥사미드비스 [에틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 등의 페놀계 산화 방지제, 스테아르산 아연, 스테아르산 칼슘, 1,2-하이드록시스테아르산 칼슘 등의 지방산 금속염, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린디스테아레이트, 펜타에리스리톨모노스테아레이트, 펜타에리스리톨디스테아레이트, 펜타에리스리톨트리스테아레이트 등의 다가 알코올 지방산 에스테르 등을 들 수 있고, 또, 디스테아릴펜타에리스리톨디포스파이트, 페닐-4,4'-이소프로필리덴디페놀-펜타에리스리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 안정제를 사용해도 된다. 이들은 단독으로 배합해도 되지만, 조합하여 배합해도 된다. 예를 들면, 테트라키스 [메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 메탄과 스테아르산 아연과 글리세린모노스테아레이트의 조합 등을 예시할 수 있다. 이들 안정제는 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

단, 본 발명에 있어서는 이들 중 특히 페놀계 산화 방지제는 힌더드아민계 내광 안정제의 효과를 손상하지 않는 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 환상 올레핀계 중합체와 다른 수지 성분이나 첨가제와의 혼합 방법은 한정되는 것은 아니고, 공지 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 각 성분을 동시에 혼합하는 방법 등이다.

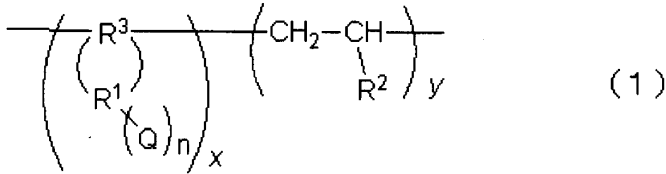
[본 발명의 열가소성 수지 조성물]

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 일반식 (1)로 표시되는 중합체 [A-1] 와 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물이다.

또, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 반복구조단위의 적어도 일부에 지환식 구조를 포함하는 중합체 [A-2] 와 하기 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 를 포함하는 열가소성 수지 조성물이다.

본 발명의 열가소성 수지에 포함되는 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] 의 양은 그 중합체 [A-1] 또는 [A-2] 100 질량부에 대하여 0.3~5 질량부, 바람직하게는 0.5~4 질량부, 더욱 바람직하게는 1~3 질량부이며, 그 질량비 즉, [B-1] / [B-2] 가 1/10~10/1, 바람직하게는 1/5~5/1이다.

화학식 19



여기서, 식 (1) 중, x 및 y는 공중합비를 나타내고, $0/100 \leq y/x \leq 95/5$ 를 만족하는 실수이며, n은 치환기 Q의 치환수를 나타내고, $0 \leq n \leq 2$ 의 정수이며, R¹은 탄소 원자수 2~20의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2+n개의 기이며, R²는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1개의 기이며, R³은 탄소 원자수 2~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2개의 기이며, Q는 COOR⁰로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종 이상의 2개의 기이며, R⁰는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종 이상의 1개의 기이다.

또, 화합물 [B-1] 은 분자량이 400 이상 1,000 미만인 헥사아민계 광안정제, 화합물 [B-2] 는 분자량이 1,000 이상 5,000 이하인 헥사아민계 광안정제이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지 방법으로 제조할 수 있다. 구체적으로는 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 상기의 각 성분 즉, 중합체 [A-1] 또는 중합체 [A-2] 및, 헥사아민계 광안정제로서 화합물 [B-1] 및 화합물 [B-2] , 또 목적에 따라 인계 안정제 및 친수성 안정제, 또한 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 기타 임의 성분 등을 첨가하여 혼합한 후 프레스 건조 또는, 각 성분을 헨셀 믹서, 리본 블렌더, 멜트 블렌더, 호모 믹서 등을 사용하여 혼합한 후, 압출기를 사용하여 펠릿화함으로써, 펠릿형상의 수지 조성물로서 얻을 수 있다. 또한, 목적으로 하는 성형물의 형상에 따라서 사출 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 진공 성형법, 슬래쉬 성형법 등에 의해 성형물로서 얻을 수 있다.

또, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 광학 용도로 사용하는 경우, 광선을 투과시킬 필요가 있기 때문에, 광선 투과율이 양호한 것이 바람직하다. 광선 투과율은 용도에 따라서 전광선 투과율 또는 분광 광선 투과율에 의해 규정된다.

전광선, 혹은 복수 파장역에서의 사용이 상정되는 경우, 전광선 투과율이 좋은 것이 필요하여, 반사 방지막을 표면에 설치하지 않은 상태에서의 전광선 투과율은 85% 이상, 바람직하게는 88~93%이다. 전광선 투과율이 85% 이상이면 필요한 광량을 확보할 수 있어 바람직하다. 전광선 투과율의 측정 방법은 공지 방법을 적용할 수 있고, 측정 장치 등은 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, ASTM D1003에 준거하여, 열가소성 비정성 수지를 두께 3mm의 시트로 성형하고, 헤이즈 미터를 사용하여, 그 성형 시트의 전광선 투과율을 측정하는 방법 등을 들 수 있다.

또, 특정 파장역에서만 이용되는 광학계 예를 들면, 레이저 광학계의 경우, 전광선 투과율이 높지 않아도, 그 파장역에서의 분광 광선 투과율이 좋다면 사용할 수 있다. 이 경우, 사용 파장에 있어서의 반사 방지막을 표면에 설치하지 않은 상태에서의 분광 광선 투과율은 85% 이상, 더욱 바람직하게는 88~93%이다. 분광 광선 투과율이 85% 이상이면 필요한 광량을 확보할 수 있어 바람직하다. 또, 측정 방법 및 측정 장치 등에는 공지 방법 및 장치를 적용할 수 있고, 측정 장치로서는 구체적으로는 분광 광도계를 예시할 수 있다.

또, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 390~420nm의 파장, 특히 400~420nm의 파장 예를 들면, 레이저광의 광선 투과율이 뛰어나고, 파장 400nm에 있어서의 분광 광선 투과율이 85% 이상, 바람직하게는 86~93%이며, 또한 열화를 일으키기 어렵기 때문에, 광학 소자로서 사용한 경우의 광학 성능의 변화가 생기기 어렵다. 또한, 그 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 성형체의 표면에 이물이 부착되기 어려운 효과를 가지기 때문에 광학 소자에 적합하게 적용할 수 있다.

또한, 광학 부품으로서 사용하는 경우, 공지된 반사 방지막을 표면에 설치함으로써, 광선 투과율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[광학 소자]

광학 소자란, 광학계 기기 등에 사용되는 부품이며, 광학 소자로서 구체적으로는 광학 렌즈나 광학 프리즘으로서 카메라의 촬상계 렌즈; 현미경, 내시경, 망원경 렌즈 등의 렌즈; 안경 렌즈 등의 전광선 투과형 렌즈; CD, CD-ROM, WORM(추기형(追記型) 광디스크), MO(재기록 가능한 광디스크; 광자기 디스크), MD(미니 디스크), DVD(디지털 비디오 디스크) 등의 광디스크의 픽업 렌즈; 레이저 빔 프린터의 fθ렌즈, 센서용 렌즈 등의 레이저 주사계 렌즈; 카메라의 파인더계의 프리즘 렌즈 등을 들 수 있다. 광디스크 용도로서는 CD, CD-ROM, WORM(추기형 광디스크), MO(재기록 가능한 광디스크; 광자기 디스크), MD(미니 디스크), DVD(디지털 비디오 디스크) 등을 들 수 있다. 그 외의 광학 용도로서는 액정 디스플레이 등의 도광판; 편광 필름, 위상차 필름, 광확산 필름 등의 광학 필름; 광확산판; 광카드; 액정 표시 소자 기관 등을 들 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 구 형상, 봉 형상, 판 형상, 원주 형상, 통 형상, 튜브 형상, 섬유 형상, 필름 또는 시트 형상 등으로 성형하여, 예를 들면, 상기의 여러 가지의 형태로 사용할 수 있다.

광학 소자를 성형하는 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지 방법을 사용할 수 있고, 그 용도 및 형상에도 의하지만, 사출 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 진공 성형법, 슬래쉬 성형법 등이 적용 가능한데, 사출 성형법이 성형성, 생산성의 관점에서 바람직하다. 또, 성형 조건은 사용 목적 또는 성형 방법에 따라 적당히 선택되는데, 예를 들면, 사출 성형에 있어서의 수지 온도는 통상 150~400℃, 바람직하게는 200~350℃, 보다 바람직하게는 230~330℃의 범위에서 적당히 선택된다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 저복굴절성, 투명성, 기계 강도, 내열성, 저흡수성이 뛰어나기 때문에, 여러 가지의 용도로 사용할 수 있고, 특히 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자에 적합하게 사용할 수 있다.

[광로차 부여 구조]

광로차 부여 구조란, 광학 소자의 적어도 하나의 광학면에 그 광학면을 통과하는 소정의 광에 대하여 미리 정해진 광로차를 부여하는 기능을 가지는 구조이다.

이하, 픽업 장치에 관한 도 1에 의해 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 제1광원, 제2광원 및 제3광원의 공통 광로에 배치되고, 회절 구조를 가지는 대물 광학 소자(OBL)에 사용된다. 그리고 대물 광학 소자에 톱니 형상의 회절 구조를 마련하고 있다.

이것은 광축을 중심으로 하여 동심원 형상으로 미세한 단차를 마련한 것이며, 서로 이웃하는 고리띠를 통과한 광속은 소정의 광로차가 주어진다.

그리고 이 톱니의 피치(회절 파워)나 깊이(블레이즈드화 파장)를 설정함으로써, 「고밀도인 광디스크」에 대해서는 제1광원으로부터의 광속이 2차 회절광에 의한 집광 스폿으로서 형성되고, DVD에 대해서는 제2광원으로부터의 광속이 1차 회절광에 의한 집광 스폿으로서 형성되게 되어 있다.

이와 같이 회절 차수가 다른 광을 이용함으로써, 각각의 경우에 있어서의 회절 효율을 높게 할 수 있어 광량을 확보할 수 있다.

또, CD에 대해서는 제3광원으로부터의 광속을 DVD와 동일 차수의 회절광으로 하는 것이 바람직하지만, 이것은 적절하게 다른 차수가 되도록 해도 된다. 이 예에서는 DVD와 동일 1차의 회절광으로서 집광 스폿을 형성하도록 하고 있다.

이와 같은 회절 구조는 광로차 부여 구조의 일례이지만, 그 외에 공지된 「위상차 부여 구조」나 「멀티 레벨 구조」도 채용할 수 있다.

또, 여기에서는 광디스크 포맷의 기판 두께 차에 의거하는 구면 수차(收差)를 보정할 목적으로 광로차 부여 구조가 채용되고 있지만, 그뿐만이 아니라 사용 파장의 파장차나, 사용 파장의 변동(모드 호프)에 의거하여 생기는 수차의 보정에도 물론 사용 가능하다. 전자의 경우는 50나노미터 이상의 파장차에 의거하여 생기는 구면 색수차의 보정이며, 후자의 경우는 5nm 이내의 미소한 파장 변동을 보정한다.

이 예에서는 회절 구조를 대물 광학 소자에 마련한 예를 설명했지만, 콜리미터나 커플링 렌즈 등의 다른 소자에 마련하는 것은 물론 가능하다.

또, 굴절면, 비구면을 가지는 광학 소자에 이와 같은 소재를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물을 사용함으로써, 종래 유리에서만 실현할 수 있었던 장시간 사용이 실현될 수 있게 된 데다가, 더욱이 유리 렌즈에서는 불가능했던 광로차 부여 구조를 용이하게 실현할 수 있다.

[광픽업 장치]

광픽업 장치란, 광정보기록매체에 대하여 정보의 재생 및/또는 기록을 실시하는 기능을 가지는 장치로서, 광을 사출하는 광원과, 상기 광의 상기 광정보기록매체에 대한 조사 및/또는 상기 광정보기록매체에서 반사되는 광의 집광을 실시하는 광학 소자를 구비한 것이다. 광픽업 장치의 사양은 한정되지 않지만, 본원 발명의 효과를 설명하기 위해서, 도 1을 사용하여 본 발명의 열가소성 수지 조성물로부터 얻어지는 광픽업 장치에 사용되는 광학 소자의 예에 대해서 설명한다.

도 1에서는 사용 파장이 405nm의 이른바 청자색 레이저 광원을 사용한 「고밀도인 광디스크」, DVD, CD의 3 포맷 호환의 광픽업 장치를 타겟으로 하고 있고, 제1광정보기록매체로서 보호 기판 두께(t1)가 0.6mm인 「고밀도인 광디스크」, 제2광정보기록매체로서 보호 기판 두께(t2)가 0.6mm인 DVD, 제3광정보기록매체로서 보호 기판 두께(t3)가 1.2mm인 CD를 상정하고 있다. 각각 D1, D2, D3이 기판 두께를 나타내고 있다.

도 1은 본원 발명에 의한 광픽업 장치를 나타내는 모식도이다.

레이저 다이오드(LD1)는 제1광원이며, 파장(λ_1)이 405nm인 청자색 레이저가 사용되지만, 파장이 390nm~420nm인 범위의 것을 적당히 채용할 수 있다. LD2는 제2 광원이며, 파장(λ_2)이 655nm인 적색 레이저가 사용되지만, 파장이 630nm~680nm인 범위의 것을 적당히 채용할 수 있다. LD3는 제3광원이며, 파장(λ_3)이 780nm의 적외 레이저가 사용되지만, 파장이 750nm~800nm인 범위의 것을 적당히 채용할 수 있다.

레이저 다이오드(LD2)는 제2의 광원(DVD용의 광원), 제3의 광원(CD용의 광원)의 2개의 발광점을 동일한 패키지에 담은 이른바 2 레이저 1 패키지의 광원 유닛이다.

이 패키지 중, 제2의 광원을 광축상에 위치하도록 조정하므로, 제3의 광원에 대해서는 광축상으로부터 약간 떨어진 곳에 위치하기 때문에, 이미지 높이에 차이가 생기게 되지만, 이 특성을 개선하기 위한 기술도 이미 알려져 있어 그 기술들을 필요에 따라서 적용할 수 있다. 여기에서는 보정판(DP)을 사용함으로써 그 보정을 실시하고 있다. 보정판(DP)에는 그레이팅이 형성되어 있고, 그에 따라 광축으로부터의 어긋남을 보정한다.

또한, LD2로부터 실선으로 그려져 있는 것이 DVD용의 광원 광속이며, 점선으로 그려져 있는 것이 CD용의 광원 광속이다.

빔 스플리터(BS1)는 LD1 및 LD2로부터 입사되는 광원 광속을 대물 광학 소자인 OBL의 방향으로 투과 또는 반사시킨다.

LD1로부터 투광된 광속은 빔 쉐이퍼(BSL)로 입사하고 나서 상기에서 기술한 BS1를 거쳐, 콜리미터(CL)로 입사하고, 이에 따라 무한 평행광으로 콜리메이트된 후, 빔 스플리터(BS3), 또한 오목 렌즈와 볼록 렌즈로 구성되는 빔 익스팬더(BE)를 거쳐 대물 광학 소자인 대물렌즈(OBL)로 입사한다. 그리고, 제1 광정보기록매체의 보호 기판을 통하여 정보기록면 상에 집광 스폿을 형성한다. 그리고 정보기록면 상에서 반사된 후, 같은 경로를 거쳐, 콜리미터(CL1)를 통과하고 나서 빔 스플리터(BS3)에 의해 진행 방향이 변환된 후, 센서 렌즈(SL1)를 거쳐 센서(S1)로 집광한다. 이 센서에 의해 광전 변환되어 전기신호가 된다.

또한, 빔 익스팬더(BE)와 대물렌즈(OBL)의 사이에는 도시하지 않은 $\lambda/4$ (4분의 1 파장)판이 배치되어 있어, 왕복에서 정확히 반과장분 위상이 어긋나 편광 방향이 바뀐다. 이 때문에 복귀 광속은 BS3에 의해 진행 방향이 바뀐다.

그런데, 빔 셰이퍼(BSL)는 광축에 대하여 수직인 어느 방향과, 이 방향에 대하여 수직인 방향의 2개의 방향에 대하여 각각 다른 곡률을 가지고 있다(광축에 대해서 회전 비대상(非對象)인 곡률을 가지고 있다).

광원으로부터 출사된 광속은 반도체 광원의 구조상, 광축에 대하여 수직인 어느 방향과, 이 방향에 대하여 수직인 방향의 2개의 방향에 대하여 각각 발산각이 달라, 광축 방향에서 보아 타원형상의 빔으로 되어 있는데, 이대로는 광디스크용의 광원 광속으로서 바람직하지 않기 때문에, 빔 셰이퍼(BSL)에 의해 각각의 방향으로 다른 굴절 작용을 줌으로써, 출사 광속이 거의 원형 단면의 빔이 되도록 하고 있다.

또, 여기에서는 LD1의 광로 중에 빔 셰이퍼(BSL)를 배치하고 있지만, LD2의 광로에 배치하는 것도 당연히 가능하다.

LD2로부터 투광된 광속도, LD1의 경우와 마찬가지로 광디스크(제2 광정보기록매체, 제3 광정보기록매체)에 집광 스폿을 형성하고, 반사하여 최종적으로 센서(S2)에 집광한다. BS1에 의해 광로가 일치하도록 되어 있을 뿐, LD1의 경우와 변화는 없다.

또한, 대물 광학 소자(OBL)는 이 도면에서는 단일 렌즈이지만, 필요에 따라서 복수의 광학 소자로 구성되도록 해도 된다.

본 발명의 수지 조성물은 저복굴절성을 가지고 있기 때문에, 이들 구성의 장치에 최적으로 사용할 수 있는 것이 분명하다.

[액츄에이터]

광픽업 장치에 관한 도 1에 있어서, 각 LD로부터 투광된 광속이 광디스크의 보호 기판을 통하여 정보기록면에 집광하는 상태가 그려져 있는데, 재생/기록하는 광디스크에 의해, 기본적인 위치가 액츄에이터에 의해 전환되고, 그 기준 위치로부터 핀트 맞춤(포커싱)을 실시한다.

그리고, 각각의 광정보기록매체의 보호 기판 두께, 또한 피트의 크기에 따라, 대물 광학 소자(OBL)에 요구되는 개구수도 다르다. 여기서 CD용의 개구수는 0.45, DVD 및 「고밀도 광디스크」의 개구수는 0.65로 하고 있지만, CD에 대해서는 0.43~0.50, DVD에 대해서는 0.58~0.68의 범위에서 적당히 선택 가능하다.

또한, IR은 불필요한 광을 커트하기 위한 조리개이다.

또, 대물렌즈(OBL)에는 평행광이 입사하고 있지만, 콜리메이트하지 않고, 유한 발산광이 입사하도록 한 구성이어도 된다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물을 사용함으로써, 종래 유리에서만 실현할 수 있었던 장시간의 사용을 실현할 수 있게 된 데다가, 또한 액츄에이터 등에 의한 구동에 필요한 토크를 유리 렌즈에 비해 큰폭으로 경감할 수 있는 것이 분명하다.

도면

도면1

