

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1237360 B
CN 106661216 B

[12] **STANDARD PATENT SPECIFICATION**
標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號
17111282.5

[51] Int. Cl.
C08G 64/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

[22] Date of filing 提交日期
02.11.2017

[54] POLYCARBONATE RESIN AND OPTICAL LENS
聚碳酸酯樹脂和光學透鏡

[30] Priority 優先權
30.09.2014 JP 2014-200807
27.03.2015 JP 2015-065896

[43] Date of publication of application 申請發表日期
13.04.2018

[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期
15.11.2019

[86] International application no. 國際申請編號
PCT/JP2015/077245

[87] International publication no. and date 國際申請發表編號及日期
WO2016/052370 07.04.2016

CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期
CN 201580034619.7 28.09.2015

CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期
CN 106661216 10.05.2017

Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期
07.12.2018

[73] Proprietor 專利所有人
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
三菱瓦斯化學株式會社
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo
JAPAN

[72] Inventor 發明人
KATO Noriyuki 加藤宣之
HIRAKAWA Manabu 平川學
MOTOI Takashi 元井隆司
KITAMURA Mitsuharu 北村光晴

[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址
Oriental Intellectual Property Services Co.
Flat B, 38F, South Tower 3
Phase 2, Residence Bel-Air, Island South
HONG KONG



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106661216 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201580034619.7

(22)申请日 2015.09.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106661216 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
2014-200807 2014.09.30 JP
2015-065896 2015.03.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/077245 2015.09.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/052370 JA 2016.04.07

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 加藤宣之 平川学 元井隆司
北村光晴

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.
C08G 64/02(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)

(56)对比文件
JP H05155964 A,1993.06.22,
WO 2010084872 X,2012.07.19,
JP H04338594 A,1992.11.25,

审查员 黄姗

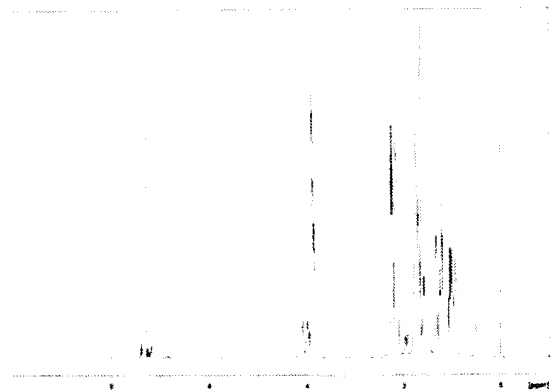
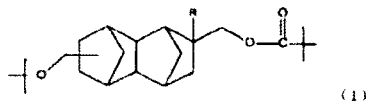
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

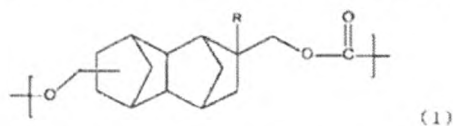
聚碳酸酯树脂和光学透镜

(57)摘要

本发明的课题在于提供相对于高折射率且低阿贝数的聚碳酸酯树脂,吸水膨胀率的差值小的高阿贝数的树脂。上述课题能够通过包含下述通式(1)所示的构成单元的聚碳酸酯树脂实现。在通式(1)中,R为H、CH₃或C₂H₅。



1. 一种包含下述通式 (1) 所示的构成单元的聚碳酸酯树脂,



通式 (1) 中, R 为 H、CH₃ 或 C₂H₅,

所述聚碳酸酯树脂的重均分子量为 5,000~300,000, 玻璃化转变温度为 95~180℃。

2. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

包含所述通式 (1) 中的 -CH₂O- 基结合在 6 位的异构体 (2,6 位的异构体) 与所述通式 (1) 中的 -CH₂O- 基结合在 7 位的异构体 (2,7 位的异构体) 的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

所述 2,6 位的异构体和所述 2,7 位的异构体的含有比例以质量比计为 1.0:99.0~99.0:1.0。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

聚碳酸酯树脂的吸水膨胀率为 0.01~0.5%。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

聚碳酸酯树脂的阿贝数为 25 以上。

6. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度为 110~160℃。

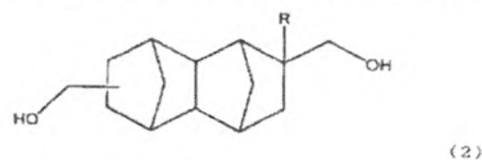
7. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚碳酸酯树脂, 其特征在于:

聚碳酸酯树脂的重均分子量为 5,000~50,000。

8. 一种通过将权利要求 1~7 中任一项所述的聚碳酸酯树脂成型而得到的光学透镜。

9. 权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其特征在于:

包含使下述通式 (2) 所示的二元醇化合物和碳酸二酯反应的工序,



通式 (2) 中, R 为 H、CH₃ 或 C₂H₅。

10. 如权利要求 9 所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其特征在于:

所述二元醇化合物包含所述通式 (2) 中的 -CH₂OH 基结合在 6 位的异构体 (2,6 位的异构体) 和所述通式 (2) 中的 -CH₂OH 基结合在 7 位的异构体 (2,7 位的异构体) 的混合物:



2,6 位的异构体



2,7 位的异构体。

11. 如权利要求 10 所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其特征在于:

所述2,6位的异构体和所述2,7位的异构体的含有比例以质量比计为1.0:99.0~99.0:1.0。

聚碳酸酯树脂和光学透镜

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的聚碳酸酯树脂、以及由此形成的光学透镜。另外,本发明涉及平衡良好地具有高阿贝数、低双折射、高透明性和高玻璃化转变温度(耐热性)的光学透镜。

背景技术

[0002] 作为照相机、胶卷一体型照相机、摄像机等的各种相机的光学系统所使用的光学元件的材料,可以使用光学玻璃或者光学用透明树脂。光学玻璃的耐热性、透明性、尺寸稳定性、耐药品性等优异,虽然存在具有各种折射率(nD)、阿贝数(vD)的多种材料,但具有不仅材料成本高,而且成型加工性差、另外生产率低的问题。特别是在加工成像差校正所使用的非球面透镜时,需要极高度的技术和高的成本,因此在实用上成为大的障碍。

[0003] 另一方面,由光学用透明树脂、其中由热塑性透明树脂构成的光学透镜能够通过注射成型大量生产,而且具有非球面透镜的制造也容易的优点,现在作为照相机用透镜用途使用。例如,可以例示包含双酚A的聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚-4-甲基戊烯、聚甲基丙烯酸甲酯或非晶质聚烯烃等。

[0004] 然而,在作为光学透镜使用光学用透明树脂的情况下,除了要求折射率和阿贝数以外,还要求透明性、耐热性、低双折射性,因此根据树脂的特性平衡存在使用部位受限的弱点。例如,聚苯乙烯的耐热性低且双折射大,聚-4-甲基戊烯的耐热性低,聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度低、耐热性低、折射率小,因此使用领域受限,包含双酚A的聚碳酸酯存在双折射大等的弱点,因此使用部位受限定而不理想。

[0005] 另一方面,通常如果光学材料的折射率高,则能够用曲率较小的面实现具有相同折射率的透镜原件,因此能够减小在该面发生的像差量,能够通过透镜的片数的降低、透镜的偏心灵敏度的降低、透镜厚度的降低实现透镜系统的小型轻量化,因此高折射率化有用。

[0006] 另外,在光学单元的光学设计中,已知通过将阿贝数互相不同的多个透镜组合使用,来校正色像差。例如,将阿贝数45~60的脂环式聚烯烃树脂制的透镜和低阿贝数的包含双酚A的聚碳酸酯(nD=1.59、vD=29)树脂制的透镜组合,进行色像差校正。

[0007] 作为在光学透镜用途中实用化的光学用透明树脂中的阿贝数高的树脂,有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环烯烃聚合物等。特别是环烯烃聚合物由于具有优异的耐热性和优异的机械特性,所以在光学透镜用途中广泛使用。

[0008] 作为低阿贝数的树脂,可以列举聚酯和聚碳酸酯。例如专利文献1记载的树脂的特征在于为高折射率且低阿贝数。

[0009] 在高阿贝数的环烯烃聚合物与作为低阿贝数的聚合物的聚碳酸酯树脂之间吸水膨胀率具有差值,如果组合两者的透镜形成透镜单元,则在智能手机等的使用环境中吸水时,透镜的大小会产生差异。由于该膨胀率差会损害透镜的性能。

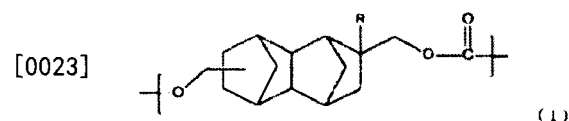
[0010] 专利文献2~4中记载了包含全羟化二甲醇基萘骨架的聚碳酸酯共聚物,但二羟基甲基的位置均为2、3位,因此强度弱,不适于光学透镜用途。此外,专利文献2~4中记载的聚碳酸酯的玻璃化转变温度(Tg)低,因此在耐热性的方面存在问题。例如,专利文献4的实施

例1中记载的HOMO的聚碳酸酯尽管数均分子量为38000,但玻璃化转变温度(T_g)低至125℃。

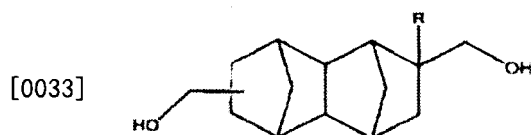
- [0011] 现有技术文献
- [0012] 专利文献
- [0013] 专利文献1:国际公开第2014/73496号
- [0014] 专利文献2:日本特开平5-70584号
- [0015] 专利文献3:日本特开平2-69520号
- [0016] 专利文献4:日本特开平5-341124号

发明内容

- [0017] 发明所要解决的课题
- [0018] 本发明所要解决的课题在于提供相对于高折射率且低阿贝数的聚碳酸酯树脂、吸水膨胀率的差值小的高阿贝数的树脂。还在于提供由该树脂制造的光学透镜。
- [0019] 用于解决课题的方法
- [0020] 本发明的发明者们为了解决上述课题,反复深入研究,结果发现以十氢-1,4:5,8-二甲醇基萘二醇(D-NDM)为原料的聚碳酸酯树脂能够解决上述课题,从而完成了本发明。
- [0021] 即,本发明涉及以下所示的聚碳酸酯树脂和光学透镜。
- [0022] <1>一种包含下述通式(1)所示的构成单元的聚碳酸酯树脂。



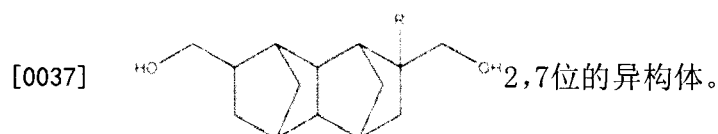
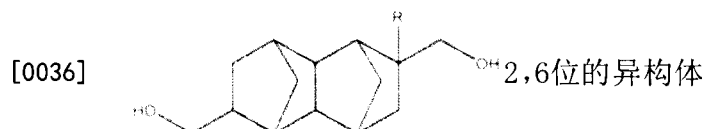
- [0024] (通式(1)中,R为H、CH₃或C₂H₅。)
- [0025] <2>如上述<1>所述的聚碳酸酯树脂,其包含上述通式(1)中的-CH₂O-基结合在6位的异构体(2,6位的异构体)和上述通式(1)中的-CH₂O-基结合在7位的异构体(2,7位的异构体)的混合物。
- [0026] <3>如上述<2>所述的聚碳酸酯树脂,上述2,6位的异构体和上述2,7位的异构体的含有比例以质量比计为1.0:99.0~99.0:1.0。
- [0027] <4>如上述<1>~<3>中任一项所述的聚碳酸酯树脂,其中,聚碳酸酯树脂的吸水膨胀率为0.01~0.5%。
- [0028] <5>如上述<1>~<4>中任一项所述的聚碳酸酯树脂,其中,聚碳酸酯树脂的阿贝数为25以上。
- [0029] <6>如上述<1>~<5>中任一项所述的聚碳酸酯树脂,其中,聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度为110~160℃。
- [0030] <7>如上述<1>~<6>中任一项所述的聚碳酸酯树脂,其中,聚碳酸酯树脂的重均分子量为5,000~50,000。
- [0031] <8>通过将上述<1>~<7>中任一项所述的聚碳酸酯树脂成型而得到的光学透镜。
- [0032] <9>一种聚碳酸酯树脂的制造方法,其包含使下述通式(2)所示的二元醇化合物和碳酸二酯反应的工序。



(2)

[0034] (通式(2)中,R为H、CH₃或C₂H₅。)

[0035] <10> 如上述<9>所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,上述二元醇化合物包含上述通式(2)中的一CH₂OH基结合在6位的异构体(2,6位的异构体)和上述通式(2)中的一CH₂OH基结合在7位的异构体(2,7位的异构体)的混合物。



[0038] <11> 如上述<10>所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,上述2,6位的异构体和上述2,7位的异构体的含有比例以质量比计为1.0:99.0~99.0:1.0。

[0039] 发明的效果

[0040] 通过本发明,可以得到相对于高折射率且低阿贝数的聚碳酸酯树脂、吸水膨胀率的差值小的高阿贝数的树脂。还可以得到由该树脂制造的光学透镜。

附图说明

[0041] 图1表示单体合成例1中得到的主反应产物的¹H-NMR的测定的结果。

[0042] 图2表示单体合成例1中得到的主反应产物的¹³C-NMR的测定的结果。

[0043] 图3表示单体合成例1中得到的主反应产物的COSY-NMR的测定的结果。

[0044] 图4表示实施例3中得到的聚碳酸酯树脂的¹H-NMR的测定的结果。

具体实施方式

[0045] (A) 聚碳酸酯树脂

[0046] 本发明的聚碳酸酯树脂包含通式(1)所示的构成单元(以下,称为“构成单元(1)”)。对此可以例示衍生自十氢-1,4:5,8-二甲醇基萘二醇(有时记为D-NDM)的构成单元。如后所述,构成单元(1)通过使通式(2)所示的二元醇化合物与碳酸二酯反应得到。

[0047] 本发明的聚碳酸酯树脂除了包含仅由构成单元(1)构成的聚碳酸酯树脂以外,还可以包含其他的构成单元。

[0048] 其他可以包含的构成单元是指使通式(2)以外的二元醇化合物与碳酸二酯反应得到的构成单元,作为通式(2)以外的二元醇化合物,可以例示例如双酚A、双酚AP、双酚AF、双酚B、双酚BP、双酚C、双酚E、双酚F、双酚G、双酚M、双酚S、双酚P、双酚PH、双酚TMC、双酚Z、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丙基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-环己基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基

乙氧基)-3-苯基苯基)苄等。其中优选9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基)苄。

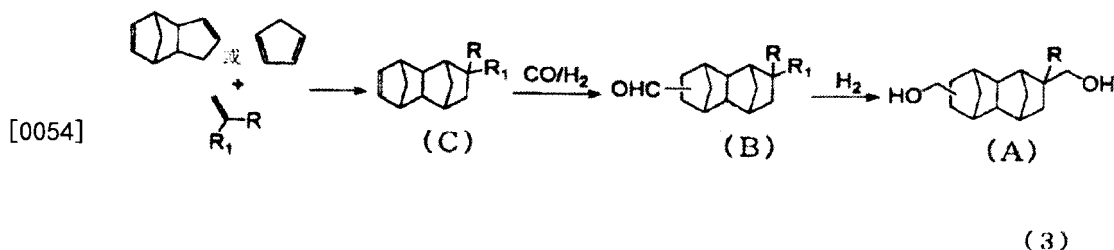
[0049] 本发明的聚碳酸酯树脂的优选的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为5,000~300,000。更优选的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为30,000~120,000。在其他优选的方式中,聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)优选为5,000~50,000,更优选为7,000~45,000。另外,作为聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)的优选的下限值,可以列举35,000和41,000。如果Mw小于5,000,则光学透镜变脆而不优选。如果Mw大于300,000,则熔融粘度变高,而制造后的树脂的抽出困难,而且流动性变差,难以以熔融状态注射成型,因此并不优选。

[0050] 本发明的聚碳酸酯树脂的比浓黏度(η_{sp}/C)为0.20dl/g以上,优选为0.23~0.84dl/g。

[0051] 进而在本发明的聚碳酸酯树脂中优选添加抗氧化剂、脱模剂、紫外线吸收剂、流动性改质剂、结晶成核剂、强化剂、染料、抗静电剂或抗菌剂等。

[0052] (B)通式(2)所示的二元醇化合物的制造方法

[0053] 通式(2)所示的二元醇化合物能够以二环戊二烯或者环戊二烯和具有官能团的烯烃为原料,例如通过下述式(3)所示的路径合成。



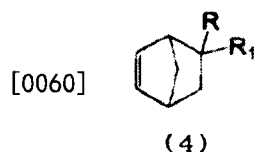
[0055] (式(3)中,R为H、CH₃或C₂H₅。R₁为COOCH₃、COOC₂H₅、COOC₃H₇、COOC₄H₉或CHO。)

[0056] (式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃的制造)

[0057] 式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃能够通过进行具有官能团的烯烃和二环戊二烯的狄尔斯-阿德耳(Diels-Alder)反应来制造。

[0058] 作为用于上述狄尔斯-阿德耳反应中的具有官能团的烯烃的例子,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯醛、丙烯醛等,作为更优选的烯烃,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯醛和丙烯醛。

[0059] 该狄尔斯-阿德耳反应中使用的二环戊二烯优选高纯度的产品,希望尽量避免含有丁二烯、异戊二烯等。二环戊二烯的纯度优选为90%以上,更优选为95%以上。另外,已知二环戊二烯在加热条件下会解聚成为环戊二烯(所谓单环戊二烯),因此能够使用环戊二烯代替二环戊二烯。此外,据认为式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃可以认为实质上经过下述式(4)所示的碳原子数8~14的单烯烃(第1阶段狄尔斯-阿德耳反应产物)生成,生成的式(4)的单烯烃作为新的亲二烯化合物(Dienophile)与在反应体系内存在的环戊二烯(Diene)基于狄尔斯-阿德耳反应(第2阶段狄尔斯-阿德耳反应),生成式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃。



[0061] (式中, R为H、CH₃或C₂H₅。R₁为COOCH₃、COOC₂H₅、COOC₃H₇、COOC₄H₉或CH₀。)

[0062] 为了有效地进行上述第2阶段的狄尔斯-阿德耳反应,重要的是在反应体系内存在环戊二烯,因此作为反应温度优选100℃以上,更优选120℃以上,特别优选130℃以上。另一方面,为了抑制高沸物质的副产,优选在250℃以下的温度进行反应。另外,作为反应溶剂也能够使用烃类或醇类、酯类等,优选碳原子数6以上的脂肪族烃类、环己烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、均三甲苯、丙醇、丁醇等。

[0063] 作为该狄尔斯-阿德耳反应的反应方式,能够采用利用槽型反应器等批式、在反应条件下的槽型反应器中供给底物或底物溶液的半批式、在管型反应器中在反应条件下使底物类流通的连续流通式等多种反应方式。

[0064] 该狄尔斯-阿德耳反应所得到的反应产物也能够直接作为接下来的加氢甲酰化反应的原料使用,但也可以通过蒸馏、萃取、晶析等的方法精制后,供给下一个工序。

[0065] (式(B)所示的碳原子数14~20的二官能性化合物的制造)

[0066] 上述式(3)中的式(B)所示的碳原子数14~20的二官能性化合物能够通过将式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃、一氧化碳和氢气在铑化合物、有机磷化合物的存在下进行加氢甲酰化反应来制造。

[0067] 该加氢甲酰化反应所使用的铑化合物只要是与有机磷化合物形成配位化合物、在一氧化碳和氢的存在下显示加氢甲酰化活性的化合物,则其前体的形态就没有制约。可以将乙酰丙酮二羰基铑(以下,记作Rh(acac)(CO)₂)、Rh₂O₃、Rh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆、Rh(NO₃)₃等的催化剂前体物质与有机磷化合物一起导入反应混合物中,在反应容器内形成具有催化活性的铑金属氢化物羰基磷配位化合物,也可以预先制备铑金属氢化物羰基磷配位化合物,将其导入反应器内。作为优选的具体例,可以列举使Rh(acac)(CO)₂在溶剂的存在下与有机磷化合物反应后,与过剩的有机磷化合物一起导入反应器中,制成具有催化活性的铑-有机磷配位化合物的方法。

[0068] 对于本发明的发明人等来说意外的是,如式(C)所示的分子量的比较大的具有内部烯烃的第2阶段狄尔斯-阿德耳反应产物被极少量的铑催化剂加氢甲酰化。该加氢甲酰化反应中的铑化合物的使用量相对于作为加氢甲酰化反应的底物的式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃1摩尔,优选为0.1~30微摩尔,更优选为0.2~20微摩尔,更加优选为0.5~10微摩尔。通过使铑化合物的使用量相对于碳原子数13~19的单烯烃1摩尔为少于30微摩尔,即使不设置铑配位化合物的回收循环设备,也能够降低铑催化剂费用,能够减轻与回收循环设备相关的经济负担。

[0069] 在该加氢甲酰化反应中,作为形成铑化合物和加氢甲酰化反应的催化剂的有机磷化合物,可以列举通式P(-R₁)(-R₂)(-R₃)所示的膦或P(-OR₁)(-OR₂)(-OR₃)所示的亚磷酸酯。作为R₁、R₂、R₃的具体例,可以列举可以取代有碳原子数1~4的烷基或烷氧基的芳基、可以取代有碳原子数1~4的烷基或烷氧基的脂环式烷基等,优选使用三苯基膦、三苯基亚磷酸酯。有机磷化合物的使用量优选为铑金属的500倍摩尔~10000倍摩尔,更优选为700倍摩尔~5000倍摩尔,更加优选为900倍摩尔~2000倍摩尔。有机磷化合物的使用量少于铑金属的500倍摩尔时,催化剂活性物质的铑金属氢化物羰基磷配位化合物的稳定性受损,作为结果,反应的进行变慢等并不优选。另外,有机磷化合物的使用量多于铑金属的10000倍摩尔的情况下,有机磷化合物所耗的成本增加,因此不优选。

[0070] 该加氢甲酰化反应也能够不使用溶剂进行,但通过使用对反应非活性的溶剂,能够更加适合地实施。作为溶剂,只要是溶解式(C)所示的碳原子数13~19的单烯烃、二环戊二烯或环戊二烯、以及上述铑化合物、上述有机磷化合物的溶剂就没有特别限制。具体而言,可以列举脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃等的烃类、脂肪族酯、脂环式酯、芳香族酯等的酯类、脂肪族醇、脂环式醇等的醇类、芳香族卤化物等的溶剂。这些之中,优选使用烃类,其中,优选使用脂环式烃、芳香族烃。

[0071] 作为进行该加氢甲酰化反应时的温度,优选40℃~160℃,更优选80℃~140℃。反应温度为40℃以上的情况下,可以得到充分的反应速度,抑制作为原料的单烯烃的残留。另外,通过使反应温度为160℃以下,能够抑制源自原料单烯烃或反应产物的副产物的生成,防止反应性能的降低。

[0072] 在进行该加氢甲酰化反应时,需要在利用一氧化碳(以下有时记为“CO”)和氢(以下有时记为“H₂”)气体的加压下进行反应。CO和H₂气体也能够分别独立地导入反应体系内,还能够作为预先调制的混合气体导入反应体系内。导入到反应体系内的CO和H₂气体的摩尔比(=CO/H₂)优选为0.2~5,更优选为0.5~2,更优选为0.8~1.2。如果CO和H₂气体的摩尔比偏离该范围,则有时加氢甲酰化反应的反应活性和作为目的的醛的选择率降低。导入到反应体系内的CO和H₂气体伴随反应的进行逐渐减少,因此如果利用预先调制的CO和H₂的混合气体,则反应控制有时简便。

[0073] 作为该加氢甲酰化反应的反应压力,优选1~12MPa,更优选1.2~9MPa,更加优选1.5~5MPa。通过将反应压力设在1MPa以上,则可以得到充分的反应速度,能够抑制作为原料的单烯烃的残留。另外,通过使反应压力为12MPa以下,就不需要耐压性能优异的昂贵的设备因此在经济上有利。特别是在以批式或半批式进行反应时,在反应结束后需要将CO和H₂气体排出、落压,越为低压,则CO和H₂气体的损失越少,因此在经济上有利。

[0074] 作为进行该加氢甲酰化反应时的反应方式,优选批式反应或半批式反应。半批式反应能够通过将铑化合物、有机磷化合物、上述溶剂加入反应器,进行利用CO/H₂气体的加压、加温等,设为已述的反应条件后,将作为原料的单烯烃或其的溶液供给到反应器来进行。

[0075] 上述加氢甲酰化反应得到的反应产物也能够直接作为接下来的还原反应的原料使用,但例如也可以通过蒸馏、萃取、晶析等精制后,供给下一个工序。

[0076] (式(A)所示的碳原子数14~16的二官能性化合物的制造)

[0077] 上述式(3)中的式(A)所示的碳原子数14~16的二官能性化合物能够通过将式(B)所示的碳原子数14~20的二官能性化合物在具有氢化能力的催化剂和氢的存在下还原来制造。

[0078] 在还原反应中,作为具有氢化能力的催化剂,可以使用包含选自铜、铬、铁、锌、铝、镍、钴和钨中的至少一种元素的催化剂。作为这样的催化剂的例子,除了Cu-Cr催化剂、Cu-Zn催化剂、Cu-Zn-Al催化剂等以外,还可以列举Raney-Ni催化剂、Raney-Co催化剂等。

[0079] 上述氢化催化剂的使用量相对于作为底物的式(B)所示的碳原子数14~20的二官能性化合物,为1~100重量%,优选为2~50重量%,更优选为5~30重量%。通过将催化剂使用量设在这些范围,能够合适地实施氢化反应。催化剂使用量少,的情况下,反应没有完

成,作为结果,目的物的收率降低。另外,在催化剂使用量多的情况下,得不到与供给反应的催化剂量相称的反应速度的提高效果。

[0080] 还原反应的反应温度优选为80~250℃,更优选为100℃~230℃。通过将反应温度设为250℃以下,能够抑制副反应和分解反应的发生,以高的收率得到目的物。另外,通过将反应温度设在80℃以上,能够以适度的时间完成反应,能够避免生产率的降低和目的物收率的降低。

[0081] 还原反应的反应压力作为氢分压优选为1~20MPa,更优选为2~15MPa。通过将氢分压设在20MPa以下,能够抑制副反应、分解反应的发生以高的收率得到目的物。另外,通过将氢分压设为1MPa以上,能够以适度的时间完成反应,能够避免生产率的降低、目的物收率的降低。此外,还能够使对还原反应不活泼的气体(例如氮或氩)共存。

[0082] 在还原反应中能够使用溶剂。作为溶剂,能够使用脂肪族烃类、脂环式烃类、芳香族烃类、醇类等,其中优选脂环式烃类、芳香族烃类、醇类。具体而言可以列举环己烷、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、1-丙醇等。

[0083] 作为还原反应的反应方式,能够采用利用槽型反应器等批式、在反应条件下的槽型反应器供给底物或底物溶液的半批式、在填充有成型催化剂的管型反应器中在反应条件下流通底物或底物溶液的连续流通式等多种反应方式。

[0084] 还原反应所得到的反应产物例如能够通过蒸馏、萃取、晶析等来精制。

[0085] (C) 聚碳酸酯树脂的制造方法

[0086] 本发明的聚碳酸酯树脂能够以通式(2)所示的二元醇化合物和碳酸二酯作为原料通过熔融缩聚法制造。在通式(2)所示的二元醇化合物中,存在羟基甲基在2,6位的异构体和2,7位的异构体的混合物。这些异构体以质量比计,为2,6位的异构体:2,7位的异构体=0.1:99.9~99.9:0.1。从树脂的强度、拉伸伸长率、成型体的外观等树脂物性的观点出发,优选2,6位的异构体:2,7位的异构体=1.0:99.0~99.0:1.0,更优选2,6位的异构体:2,7位的异构体=20:80~80:20,特别优选2,6位的异构体:2,7位的异构体=50:50~80:20。此外,也可以与其他的二元醇化合物并用。在该反应能够在作为缩聚催化剂,存在碱性化合物催化剂、酯交换催化剂或包含其双方的混合催化剂的情况下制造。

[0087] 作为碳酸二酯,可以列举碳酸二苯基酯、碳酸二甲苯酯、双(氯苯基)碳酸二酯、碳酸间甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯等。这些之中,特别是碳酸二苯基酯从反应性和纯度的观点考虑为优选。碳酸二酯优选相对于二元醇成分1摩尔以0.97~1.20摩尔的比率使用,更优选为0.98~1.10摩尔的比率。通过调整该摩尔比率,控制聚碳酸酯树脂的分子量。

[0088] 作为碱性化合物催化剂,可以列举碱金属化合物、碱土金属化合物和含氮化合物等。

[0089] 作为本发明所使用的碱金属化合物,可以列举例如碱金属的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或烷氧化物等。具体而言可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯硼化钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸二钠、双酚A的二钠盐、二钾盐、二铯盐、二锂盐、苯酚的钠盐、钾盐、铯盐、锂盐等。从催化剂效果、价格、流通量、对树脂

的色相的影响等的观点出发,优选碳酸钠和碳酸氢钠。

[0090] 作为碱土金属化合物,可以列举例如碱土金属化合物的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或烷氧化物等。具体而言,可以使用氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸氢镁、碳酸氢钙、碳酸氢锶、碳酸氢钡、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸钙、苯甲酸钙、苯基磷酸镁等。

[0091] 作为含氮化合物,可以列举例如季铵氢氧化物及它们的盐、胺类等。具体而言,可以使用四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵等的具有烷基、芳基等的氢氧化季铵类、三乙基胺、二甲基苄基胺、三苄基胺等的叔胺类、二乙基胺、二丁基胺等的仲胺类、丙基胺、丁基胺等的伯胺类、2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、苯并咪唑等的咪唑类、或者、氨、四甲基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四苄基硼酸四丁基铵、四苄基硼酸四苄基铵等的碱或碱性盐等。

[0092] 作为酯交换催化剂,优选使用锌、锡、锆、铅的盐,它们可以单独或者组合使用。另外,也可以与上述的碱金属化合物和/或碱土金属化合物组合使用。

[0093] 作为酯交换催化剂,具体而言,可以使用乙酸锌、苯甲酸锌、2-乙基己酸锌、氯化锡(II)、氯化锡(IV)、乙酸锡(II)、乙酸锡(IV)、二丁基二月桂酸锡、二丁基氧化锡、二丁基二甲氧基锡、乙酰丙酮锆、氧乙酸锆、四丁氧基锆、乙酸铅(II)、乙酸铅(IV)等。

[0094] 这些催化剂相对于二元醇化合物的合计1摩尔,以 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 摩尔的比率、优选以 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ 摩尔的比率使用。

[0095] 熔融缩聚法是使用上述的原料和催化剂、在加热下在常压或减压下通过酯交换反应一边除去副产物一边进行熔融缩聚的方法。反应通常以二段以上的多段行程实施。

[0096] 具体而言,使第一阶段的反应在 $120 \sim 260^\circ\text{C}$ 、优选在 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ 的温度反应0.1~5小时、优选0.5~3小时。然后,一边提高反应体系的减压度,一边提高反应温度进行二元醇化合物与碳酸二酯的反应,最终在1mmHg以下的减压下、 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 的温度进行0.05~2小时缩聚反应。这样的反应既可以以连续式进行也可以以间歇式进行。在进行上述反应时使用的反应装置可以是具备锚型搅拌桨、大型宽叶(Maxblend)搅拌桨、螺带型搅拌桨等的立式,也可以是具备桨式叶片、格子叶片、眼镜式叶片等的卧式,还可以是装备有螺杆的挤出机型,另外,考虑聚合物的粘度后,宜使用将这些适当组合的反应装置实施。

[0097] 在本发明的聚碳酸酯树脂的制造方法中,聚合反应结束后,为了保持热稳定性和水解稳定性,可以将催化剂除去或者使其失活。一般优选实施利用添加公知的酸性物质进行催化剂的失活的方法。作为这些物质,具体而言,优选使用苯甲酸丁酯等的酯类、对甲苯磺酸等的芳香族磺酸类、对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸己酯等的芳香族磺酸酯类、亚磷酸、磷酸、磷酐等的磷酸类、亚磷酸三苯酯、亚磷酸单苯酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二正丙酯、亚磷酸二正丁酯、亚磷酸二正己酯、亚磷酸二辛酯、亚磷酸单辛酯等的亚磷酸酯类、磷酸三苄基磷酸二苄酯、磷酸单苄酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸单辛酯等的磷酸酯类、二苄基磷酸、二辛基磷酸、二丁基磷酸等的磷酸类、苄基磷酸二乙酯等的磷酸酯类、三苄基磷、双(二苄基磷)乙烷等的磷类、硼酸、苄基硼酸等的硼酸类、十二烷基苯磺酸四丁基磷盐等的芳香族磺酸盐类、硬脂酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯等的有机卤化物、二甲基硫酸等的烷基硫酸、氯化苄等的有机卤化物等。从失活效果、树脂的色相和稳定性的观点出发,优选使用对甲苯磺酸丁酯。另外,这些失活剂相对于催化剂量,使用0.01~50倍摩尔、优

选0.3~20倍摩尔。如果相对于催化剂量少于0.01倍摩尔,则失活效果变得不充分而不优选。另外,如果相对于催化剂量多于50倍摩尔,则耐热性降低,成型体容易着色,故而不优选。

[0098] 催化剂失活后,也可以设置将聚合物中的低沸点化合物在0.1~1mmHg的压力、200~350℃的温度下脱挥除去的工序,为此适合使用具备桨式叶片、格子叶片、眼镜式叶片等表面更新能力优异的搅拌桨的卧式装置、或者薄膜蒸发器。

[0099] 希望本发明的聚碳酸酯树脂的异物含量尽量少,优选实施熔融原料的过滤、催化剂液的过滤。过滤器的孔径优选为5 μ m以下,更优选为1 μ m以下。此外,优选实施生成的树脂的通过聚合物过滤器的过滤。聚合物过滤器的孔径优选为100 μ m以下,更优选为30 μ m以下。另外,采集树脂粒料的工序当然必须在低尘环境中,优选为等级1000以下,更优选为等级100以下。

[0100] (D) 聚碳酸酯树脂的物性

[0101] 本发明的光学透镜具有高阿贝数、高透明性、适度的吸水率、适度的吸水膨胀率。

[0102] 另外,本发明的聚碳酸酯树脂的优选的玻璃化转变温度(Tg)为95~180℃,更优选为110~160℃,特别优选为120~160℃。另外,作为玻璃化转变温度(Tg)的优选的下限值,可以列举130℃和140℃,作为玻璃化转变温度(Tg)的优选的上限值,可以列举150℃。如果Tg低于95℃,则由于透镜、照相机的使用温度范围变窄而并不优选。另外,如果超过180℃,则进行注射成型时的成型条件变严格,而并不优选。

[0103] 本发明的聚碳酸酯树脂优选在成型后以JIS-K-7142的方法测定的折射率为1.50~1.65,更优选为1.52~1.55。

[0104] 本发明的聚碳酸酯树脂在成型后以JIS-K-7142的方法测定的阿贝数为25以上,优选为40以上,更加优选为50以上。阿贝数的上限为60左右。

[0105] 本发明的聚碳酸酯树脂在成型后以积分球式光电光度法测定的全光线透过率为85.0%以上,优选为87.0%以上。全光线透过率的上限为99%左右。

[0106] 本发明的聚碳酸酯树脂优选以JIS-K-7209的方法测定的吸水率为0.2~0.5%,更优选为0.3~0.4%。

[0107] 本发明的聚碳酸酯树脂的吸水膨胀率优选为0.01~0.5%,更优选为0.03~0.4%。

[0108] 吸水膨胀率的测定方法通过测微计(精度1000分之1mm)进行。测定吸水率测定中使用的圆板的直径,将吸水前后的直径的变化率(%)作为吸水膨胀率。

[0109] (E) 光学透镜

[0110] 本发明的光学透镜能够通过将上述本发明的聚碳酸酯树脂通过注射成型机或者注射压缩成型机以透镜形状注射成型来得到。注射成型的成型条件没有特别限定,成型温度优选为180~280℃。另外,注射压力优选为50~1700kg/cm²。

[0111] 为了避免异物在光学透镜中的混入,成型环境当然必须为低尘环境,优选为等级1000以下,更优选为等级100以下。

[0112] 本发明的光学透镜根据需要优选以非球面透镜的形式使用。非球面透镜能够在1枚透镜中使球面像差实质上为零,因此不需要在多个球面透镜的组合中去除球面像差,能够实现轻量化和生产成本的降低。因此,非球面透镜在光学透镜中特别是作为照相机透镜

有用。非球面透镜的非点像差优选为 $0\sim 15\text{m}\lambda$ ，更优选为 $0\sim 10\text{m}\lambda$ 。

[0113] 本发明的光学透镜的厚度根据用途能够在宽范围内设定，没有特别限制，优选为 $0.01\sim 30\text{mm}$ ，更优选为 $0.1\sim 15\text{mm}$ 。本发明的光学透镜的表面根据需要，可以设置防反射层或硬涂层等的涂层。防反射层可以为单层也可以为多层，可以为有机物也可以为无机物，但优选为无机物。具体而言，可以例示氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氟化镁等的氧化物或氟化物。这些之中更优选为氧化硅、氧化锆，更加优选为氧化硅和氧化锆的组合。另外，关于防反射层，关于单层/多层的组合，或者这些成分、厚度的组合等没有特别限定，但优选为2层构成或3层构成，特别优选为3层构成。另外，作为该防反射层全体，以光学透镜的厚度的 $0.00017\sim 3.3\%$ 、具体而言 $0.05\sim 3\mu\text{m}$ 、特别优选为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的厚度形成即可。

[0114] 实施例

[0115] 以下通过实施例说明本发明，但本发明不受这些实施例任何限制。此外，实施例中的测定值使用以下的方法或装置测定。1) 聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)：

[0116] 使用GPC，以四氢呋喃作为展开溶剂，使用已知分子量(分子量分布=1)的标准聚苯乙烯制作标准曲线。根据该标准曲线，从GPC的保留时间计算。

[0117] 2) 玻璃化转变温度(Tg)：

[0118] 通过差示扫描量热分析计(DSC)测定。

[0119] 3) 折射率 n_D 、阿贝数 v_D ：

[0120] 将聚碳酸酯树脂压制成型(成型条件： 200°C 、 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、2分钟)为 40ϕ 、3mm厚的圆板，以直角切出，通过Kalnew制KPR-200测定。

[0121] 4) 全光线透过率：

[0122] 通过日本电色工业(株)制MODEL1001DP测定。在此，全光线透过率对于压制成型得到的圆板(厚度3mm)测定。

[0123] 5) 饱和吸水率

[0124] 按照JIS-K-7209测定压制成型得到的圆板(厚度3mm)。

[0125] 6) 吸水膨胀率

[0126] 关于吸水率测定中使用的样品，在吸水前和吸水后，利用测微计(Mitutoyo制、精度1000分之1mm)测定直径，根据以下的数学式(1)算出直径的变化率(%)。

[0127] 饱和时的吸水膨胀率 = { (饱和吸水时的圆板直径) - (吸水率测定前的圆板直径) } \times 100 / (吸水率测定前的圆板直径)

[0128] . . . 数学式(1)

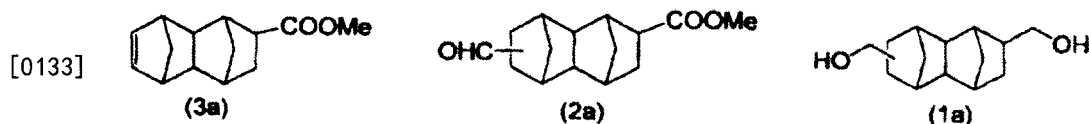
[0129] <单体合成例1>

[0130] • 在500ml不锈钢制反应器中加入丙烯酸甲酯173g(2.01mol)、二环戊二烯167g(1.26mol)，以 195°C 进行2小时反应。取得含有下述式(3a)所示的单烯烃96g的反应液，将其蒸馏精制后，将一部分供给后段的反应。

[0131] • 使用300ml不锈钢制反应器，使用 CO/H_2 混合气体(CO/H_2 摩尔比=1)进行蒸馏精制的式(3a)所示的单烯烃的加氢甲酰化反应。在反应器中加入式(3a)所示的单烯烃70g、甲苯140g、亚磷酸三苯酯0.50g、另外制备的 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 的甲苯溶液 $550\mu\text{l}$ (浓度 $0.003\text{mol}/\text{L}$)。分别进行3次利用氮和 CO/H_2 混合气体的置换后，用 CO/H_2 混合气体对体系内加压，在100

°C、2MPa进行5小时反应。反应结束后,进行反应液的气相色谱分析,确认为包含下述式(2a)所示的二官能性化合物76g、式(3a)所示的单烯烃1.4g的反应液(转化率98%、选择率97%),并且将其蒸馏精制后,将一部分供给后段的反应。

[0132] • 在300ml不锈钢制反应器中添加蒸馏精制的式(2a)所示的二官能性化合物50g、Cu-Zn-Al催化剂(日挥催化剂化成株式会社制:E-01X)10g、甲苯150g,用氢气对体系内加压,以10MPa、215°C进行8小时反应。反应后,将得到的浆料用甲醇稀释,用孔径0.2 μ m的膜过滤器过滤催化剂后,使用蒸发器,将溶剂蒸馏除去,用气相色谱和GC-MS进行分析,确认含有分子量222的主产物43g(主产物收率96%)。将其进一步蒸馏精制,获得主产物。



[0134] (式中,Me表示甲基。)

[0135] <产物的鉴定>

[0136] 进行单体合成例1中取得的成分的NMR分析、气相色谱分析和GC-MS分析。将NMR图谱表示在图1~3中。

[0137] 1) NMR测定条件

[0138] • 装置:日本电子株式会社制,JNM-ECA500(500MHz)

[0139] • 测定模式:1H-NMR、13C-NMR、COSY-NMR

[0140] • 溶剂:CD₃OD(氘代甲醇)

[0141] • 内部标准物质:四甲基硅烷

[0142] 2) 气相色谱测定条件

[0143] • 分析装置:株式会社岛津制作所制毛细管气相色谱GC-2010Plus

[0144] • 分析柱:GL Sciences株式会社制、InertCap1(30m、0.32mm I.D.、膜厚0.25 μ m)

[0145] • 柱箱温度:60°C(保持0.5分钟)—以15°C/分钟升温—280°C(保持4分钟) • 检测器:FID、温度280°C

[0146] 3) GC-MS测定条件

[0147] • 分析装置:株式会社岛津制作所制、GCMS-QP2010Plus

[0148] • 离子化电压:70eV

[0149] • 分析柱:Agilent Technologies制、DB-1(30m、0.32mm I.D.、膜厚1.00 μ m)

[0150] • 柱箱温度:60°C(保持0.5分钟)—以15°C/分钟升温—280°C(保持4分钟) 检测器温度:280°C

[0151] 从GC-MS分析和图1~3的NMR分析的结果,确认到单体合成例1中得到的主产物为上述式(1a)所示的二元醇化合物(D-NDM)。进而通过利用气相色谱的分析,确认到所得到的二元醇化合物为羟基甲基在2,6位的异构体=76质量%和2,7位的异构体=24质量%的异构体混合物。

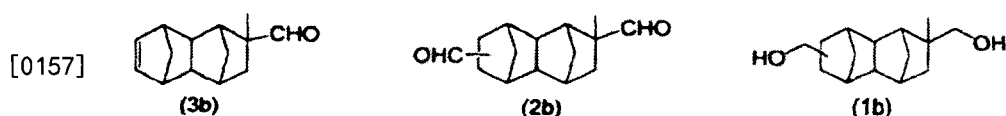
[0152] <单体合成例2>

[0153] • 代替单体合成例1的丙烯酸甲酯,使用甲基丙烯醛141g(1.93mol/纯度96%),取得含有下述式(3b)所示的单烯烃86g的反应液,将其蒸馏精制后,将一部分供给后段的反应。

[0154] • 使用300ml不锈钢制反应器,使用CO/H₂混合气体(CO/H₂摩尔比=1)进行式(3b)所示的单烯烃的加氢甲酰化反应。在反应器中加入式(3b)所示的单烯烃70g、甲苯140g、亚磷酸三苯酯0.55g、另外制备的Rh(acac)(CO)₂的甲苯溶液580μl(浓度0.003mol/L)。分别进行3次利用氮和CO/H₂混合气体的取代后,用CO/H₂混合气体对体系内加压,以100℃、2MPa进行6小时反应。反应结束后,进行反应液的气相色谱分析。确认为含有下述式(2b)所示的二官能性化合物77g、式(3b)所示的单烯烃1.3g的反应液(转化率98%、选择率98%)

[0155] • 在300ml不锈钢制反应器中添加蒸馏精制的式(2b)所示的二官能性化合物50g、甲苯150g、拉尼钴催化剂10ml。用氢气对体系内加压,以4MPa、100℃进行5小时反应。反应后,将得到的浆料用甲醇稀释,用孔径0.2μm的膜过滤器过滤催化剂。使用蒸发器将溶剂蒸馏除去,用气相色谱和GC-MS进行分析,确认含有分子量236的主产物49g(收率96%)。

[0156] • 确认所得到的主产物为下述式(1b)所示的二官能性化合物。



[0158] <单体合成例3>

[0159] • 与单体合成例1同样,进行式(3a)所示的单烯烃的合成和蒸馏精制。

[0160] • 使用300ml不锈钢制反应器,使用CO/H₂混合气体(CO/H₂摩尔比=1)进行式(3a)所示的单烯烃的加氢甲酰化反应。在不锈钢制的罐中加入式(3a)所示的单烯烃70g和甲苯100g,分别进行3次利用氮和CO/H₂混合气体的取代后,用CO/H₂混合气体对体系内进行微加压。另外,在300ml不锈钢制反应器中加入甲苯40g、亚磷酸三苯酯0.13g、另外制备的Rh(acac)(CO)₂的甲苯溶液120μl(浓度0.003mol/L),分别进行3次利用氮和CO/H₂混合气体的取代后,用CO/H₂混合气体对体系内加压,保持在100℃、2MPa。从上述不锈钢制罐将式(3a)所示的单烯烃的甲苯溶液用2小时供给至反应器中(其间,反应器控制在100℃、2MPa),供给结束后,以100℃、2MPa进行3小时熟化。反应结束后,进行反应液的气相色谱分析。确认为包含式(2a)所示的二官能性化合物78g、式(3a)所示的单烯烃0.73g的反应液(转化率99%、选择率99%)

[0161] • 与单体合成例1同样,以式(2a)所示的二元醇化合物为原料,进行还原反应(反应收率96%),再通过蒸馏精制取得式(1a)所示的二元醇化合物(D-NDM)。通过利用气相色谱的分析,确认所得到的二元醇化合物为羟基甲基在2,6位的异构体=52质量%和2,7位的异构体=48质量%的异构体混合物。

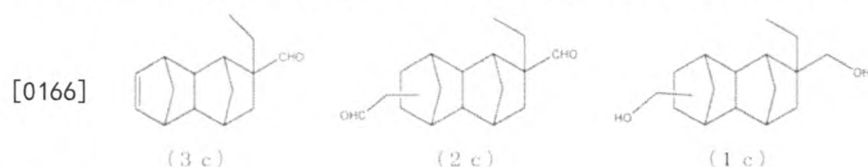
[0162] <单体合成例4>

[0163] 代替单体合成例1的丙烯酸甲酯,使用乙基丙烯醛52g(0.61mol/纯度99%),取得含有下述式(3c)所示的单烯烃14g的反应液。进行2次该反应,蒸馏精制后,将一部分供给后段的反应。

[0164] 使用300ml不锈钢制反应器,使用CO/H₂混合气体(CO/H₂摩尔比=1)进行式(3c)所示的单烯烃的加氢甲酰化反应。在反应器中加入式(3c)所示的单烯烃21.3g、甲苯20g、三苯基膦518mg、另外制备的Rh(acac)(CO)₂的甲苯溶液128μl(浓度0.0384mol/L)。分别进行3次利用氮和CO/H₂混合气体的取代后,用CO/H₂混合气体对体系内加压,以110℃、2MPa进行1.5小时反应。反应结束后,在上述的条件下进行反应液的气相色谱分析。其结果,确认为包含

下述式(2c)所示的二官能性化合物23.8g的反应液(收率98%)。

[0165] 在300ml不锈钢制反应器中添加包含式(2c)所示的二官能性化合物22.7g的反应液、环己醇38g、Cu-Zn-Al催化剂(日挥催化剂化成株式会社制:E-01X)2.2g。用氢气对体系内加压,以3MPa、140℃进行1.5小时反应。反应后,将得到的浆料用甲醇稀释,用孔径0.2 μ m的膜过滤器过滤催化剂。使用蒸发器将溶剂蒸馏除去,在上述的条件下用气相色谱和GC-MS进行分析。由GC-MS分析确认得到的主产物为式(1c)所示的二官能性化合物。另外,还确认到式(1c)所示的二官能性化合物的生成量为22g(收率96%)。



[0167] <实施例1>

[0168] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM:23.53g(0.106摩尔)、碳酸二苯基酯:23.02g(0.107摩尔)和碳酸氢钠:0.07mg(0.8 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,在氮气氛760Torr之下用1小时加热到215℃进行搅拌。用油浴进行加热,从200℃开始酯交换反应。在反应开始5分钟后开始搅拌,20分钟后,用10分钟从760Torr减压到200Torr。一边减压,一边将温度加热到210℃,在反应开始后70分钟后,升温到220℃,从80分钟后用30分钟减压到150Torr,使温度升温到240℃,并且降压到1Torr后,保持10分钟,得到聚碳酸酯树脂。

[0169] 所得到的聚碳酸酯树脂的 $M_w=8,000$ 、 $T_g=110^\circ\text{C}$ 。该聚碳酸酯树脂的折射率为1.536,阿贝数为55.2。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.38%,饱和时的吸水膨胀率为0.038%。将结果表示在表1和2中。

[0170] <实施例2>

[0171] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM:23.20g(0.104摩尔)、碳酸二苯基酯:22.62g(0.106摩尔)和碳酸氢钠:0.26mg(3.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外,与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=15,000$ 、 $T_g=127^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.534,阿贝数为56.0。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.34%,饱和时的吸水膨胀率为0.036%。

[0172] <实施例3>

[0173] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM:30.9g(0.139摩尔)、碳酸二苯基酯:29.8g(0.139摩尔)和碳酸氢钠:0.09mg(1.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=42,000$ 、 $T_g=141^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.531,阿贝数为57.3。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.35%,饱和时的吸水膨胀率为0.033%。

[0174] 按照以下的测定条件,进行所得到的聚碳酸酯树脂的NMR分析。将NMR图谱表示在图4中。

[0175] NMR测定条件

[0176] • 装置:日本电子株式会社制,JNM-ECA500(500MHz)

[0177] • 测定模式:1H-NMR

[0178] • 溶剂: 氘代氯仿

[0179] • 内部标准物质: 四甲基硅烷

[0180] <实施例4>

[0181] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM: 28.9g (0.130摩尔)、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)苄: 6.3g (0.014摩尔)、碳酸二苯基酯: 31.5g (0.147摩尔)和碳酸氢钠: 0.09mg (1.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=27,000$ 、 $T_g=142^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.551,阿贝数为45.5。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.37%,饱和时的吸水膨胀率为0.038%。

[0182] <实施例5>

[0183] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM: 4.76g (0.021摩尔)、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)苄: 37.6g (0.086摩尔)、碳酸二苯基酯: 23.3g (0.109摩尔)和碳酸氢钠: 0.07mg (0.9 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=32,000$ 、 $T_g=146^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.626,阿贝数为25.3。全光线透过率为89%。另外,饱和吸水率为0.37%,饱和时的吸水膨胀率为0.033%。

[0184] <实施例6>

[0185] 将由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM: 11.3g (0.051摩尔)、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)苄: 20.0g (0.046摩尔)、碳酸二苯基酯: 21.0g (0.098摩尔)和碳酸氢钠: 0.05mg (0.6 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=35,000$ 、 $T_g=144^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.597,阿贝数为30.0。全光线透过率为89%。另外,饱和吸水率为0.37%,饱和时的吸水膨胀率为0.038%。

[0186] <实施例7>

[0187] 除了使用由单体合成例3得到的式(1a)所示的D-NDM以外,以与实施例1同样的条件合成聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=38,000$ 、 $T_g=140^\circ\text{C}$,折射率为1.532,阿贝数为57.2。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.34%,饱和时的吸水膨胀率为0.033%。

[0188] <实施例8>

[0189] 进行由单体合成例3得到的式(1a)所示的D-NDM(羟基甲基在2,6位的异构体=52质量%和2,7位的异构体=48质量%)的异构体混合物的蒸馏,得到2,6位的异构体=22质量%和2,7位的异构体=78质量%的D-NDM。除了使用该D-NDM以外,以与实施例1同样的条件合成聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=41,000$ 、 $T_g=137^\circ\text{C}$,折射率为1.531,阿贝数为57.0。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.35%,饱和时的吸水膨胀率为0.033%。

[0190] <例9>

[0191] 进行由单体合成例1得到的式(1a)所示的D-NDM(羟基甲基在2,6位的异构体=76质量%和2,7位的异构体=24质量%)的异构体混合物的蒸馏,得到2,6位的异构体=99.5质量%和2,7位的异构体=0.5质量%的D-NDM。除了使用该D-NDM以外,以与实施例1同样的

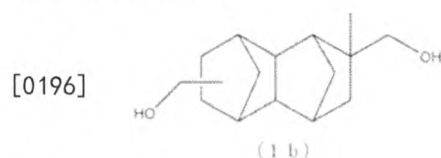
条件合成聚碳酸酯树脂。

[0192] 使用所得到的聚碳酸酯树脂,用于测定折射率和阿贝数而成型的圆板状成型体被确认到由结晶化造成的白浊,没有达到作为光学材料评价折射率和阿贝数的程度。另外,所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=40,000$ 、 $T_g=143^\circ\text{C}$ 。饱和吸水率为0.33%,饱和时的吸水膨胀率为0.031%。

[0193] <实施例10>

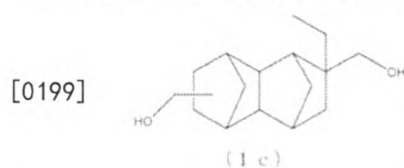
[0194] 将由单体合成例2得到的下述式(1b)所示的D-NDM:25.05g(0.106摩尔)、碳酸二苯基酯:22.78g(0.106摩尔)和碳酸氢钠:0.26mg(3.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,在氮气氛760Torr下用1小时在215 $^\circ\text{C}$ 加热、搅拌。用油浴进行加热,从200 $^\circ\text{C}$ 开始酯交换反应。在从反应开始5分钟后,开始搅拌,20分钟后,用10分钟从760Torr减压到200Torr。一边减压,一边将温度加热到210 $^\circ\text{C}$,在反应开始后70分钟后升温到220 $^\circ\text{C}$,从80分钟后用30分钟减压到150Torr,使温度升温到240 $^\circ\text{C}$ 并且降压到1Torr后,保持10分钟,得到聚碳酸酯树脂。

[0195] 所得到的聚碳酸酯树脂的 $M_w=38,000$ 、 $T_g=135^\circ\text{C}$ 。该聚碳酸酯树脂的折射率为1.533,阿贝数为56.8。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.33%,饱和时的吸水膨胀率为0.035%。



[0197] <实施例11>

[0198] 将由单体合成例4得到的下述式(1c)所示的D-NDM:26.54g(0.104摩尔)、碳酸二苯基酯:22.78g(0.106摩尔)和碳酸氢钠:0.26mg(3.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,除了装料量以外与实施例1同样操作,得到聚碳酸酯树脂。所得到的聚碳酸酯树脂为 $M_w=35,000$ 、 $T_g=133^\circ\text{C}$ 。另外,折射率为1.534,阿贝数为56.6。全光线透过率为90%。另外,饱和吸水率为0.32%,饱和时的吸水膨胀率为0.034%。



[0200] 本发明的目的在于提供对于高折射率且低阿贝数的聚碳酸酯树脂,吸水膨胀率的差值小的高阿贝数的聚碳酸酯树脂。以下,示出作为透镜形成时的贴合对象的树脂(对象1和对象2)、以及高阿贝数的树脂(比较例1)的吸水率(%)和吸水膨胀率(%)。

[0201] <对象1>

[0202] 使用低阿贝数的双酚A型聚碳酸酯树脂(分子量 $M_w=30,000$ 、三菱气体化学株式会社制H-4000),测定吸水率(%)和吸水膨胀率(%)。将结果表示在表1和2。

[0203] <比较例1>

[0204] 使用高阿贝数的环烯烃聚合物树脂(分子量 $M_w=140,000$ 、日本Zeon株式会社制ZEONEX 330R),测定吸水率(%)和吸水膨胀率(%)。将结果表示在表1和2。

[0205] <对象2>

[0206] 使用低阿贝数的光学用聚碳酸酯树脂(分子量 $M_w=27,000$ 、三菱气体化学株式会社制EP5000),测定吸水率(%)和吸水膨胀率(%).将结果表示在表1和2。

[0207] [表1]

材料种类	浸水时间(H)									
	0	24	48	144	240	384	692	1994	2352	2544
[0208] 对象1	0	0.1423	0.1990	0.2677	0.2730	0.2749	0.2749	饱和		
比较例1	0	0.0148	0.0000	0.0000	0.0149	0.0052	0.0082	饱和		
对象2	0	0.0861	0.1269	0.2027	0.2568	0.3017	0.3520	0.3796	饱和	
实施例1	0	0.0510	0.0798	0.1261	0.1626	0.2016	0.2593	0.3385	0.3464	饱和

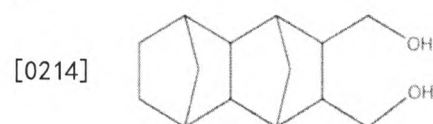
[0209] [表2]

	吸水率测定前 mm	吸水率测定后 mm	吸水膨胀率 %
[0210] 对象1	39.116	39.133	0.043
比较例1	39.451	39.452	0.003
对象2	38.923	38.945	0.057
实施例1	39.214	39.229	0.038

[0211] 根据表1和表2的结果可知,对象2的低阿贝数的聚碳酸酯树脂(三菱气体化学株式会社制EP5000)的吸水膨胀率和实施例1的聚碳酸酯树脂的吸水膨胀率显示相近的值,根据本发明,能够实现“提供对于高折射率且低阿贝数的聚碳酸酯树脂,吸水膨胀率的差值小的高阿贝数的聚碳酸酯树脂”的课题。另一方面可知,比较例1的高阿贝数的树脂的吸水膨胀率非常低,无法实现上述本发明的课题。

[0212] <比较例2>

[0213] 在高压釜中加入富马酸二甲酯108g(0.75摩尔)、二环戊二烯128g(0.97摩尔)和对二甲苯300g,用氮气将体系内置换。接着,将高压釜的内温升温到180℃,在该温度且搅拌下反应20小时。反应结束后,添加载持有10%的钯的活性炭6g,将体系内用氢气置换后,加入氢气21MPa,在80℃搅拌下反应1小时。将反应混合物进行减压蒸馏,接着,将该残渣从乙醇再结晶,由此得到全氢-1,4:5,8-化二甲醇基萘二羧酸二甲酯。在内容300mL的高压釜中加入全氢-1,4:5,8-化二甲醇基萘二羧酸二甲酯52g、铜-铬氧化物(日挥化学(株)制、N-203-SD)5g和1,4-二噁烷100mL。接着,将体系内用氢气置换后,加入氢气,在30MPa的压力下,在200℃反应20小时。反应结束后,除去1,4-二噁烷,由此将所得到的白色粉末从乙酸乙酯再结晶,结果,得到下述结构式所示的全氢-1,4:5,8-二甲醇基萘-2,3-二甲醇。



[0215] 这里,将所得到的全氢-1,4:5,8-二甲醇基萘-2,3-二甲醇30.90g(0.139摩尔)、碳酸二苯基酯:29.80g(0.139摩尔)和碳酸氢钠:0.09mg(1.1 μ 摩尔)加入带有搅拌机和馏出装置的300mL反应器,在氮气氛760Torr下,用1小时在215℃加热、搅拌。用油浴进行加热,从200℃开始酯交换反应。在反应开始5分钟后,开始搅拌,在20分钟后,用10分钟从

760Torr减压到200Torr。一边减压,一边将温度加热到210℃,在反应开始后70分钟后升温到220℃,在80分钟后用30分钟减压到150Torr,使温度升温到240℃,并且减压到1Torr后,保持10分钟,得到聚碳酸酯树脂。

[0216] 根据日本工业标准K7113,将所得到的聚碳酸酯树脂成型为1号型试验片的形状,测定拉伸屈服伸长率(拉伸速度2mm/min.)。比较例2中得到的聚碳酸酯树脂的拉伸屈服伸长率为51%,相对于此,实施例3中得到的聚碳酸酯树脂的拉伸屈服伸长率为150%。

[0217] 产业上的可利用性

[0218] 利用本发明,能够得到优异的高阿贝数的光学透镜。本发明的光学透镜能够注射成型且生产率高而且便宜,因此,能够用于照相机、望远镜、双筒镜、电视投影机等以往使用昂贵的高阿贝数玻璃透镜的领域,极为有用。另外,由于高阿贝数透镜和低阿贝数透镜的吸水率差值变小,所以特别适合于小的光学透镜单元。进而利用本发明,能够通过注射成型简便地得到玻璃透镜中技术上加工困难的高阿贝数非球面透镜,极为有用。

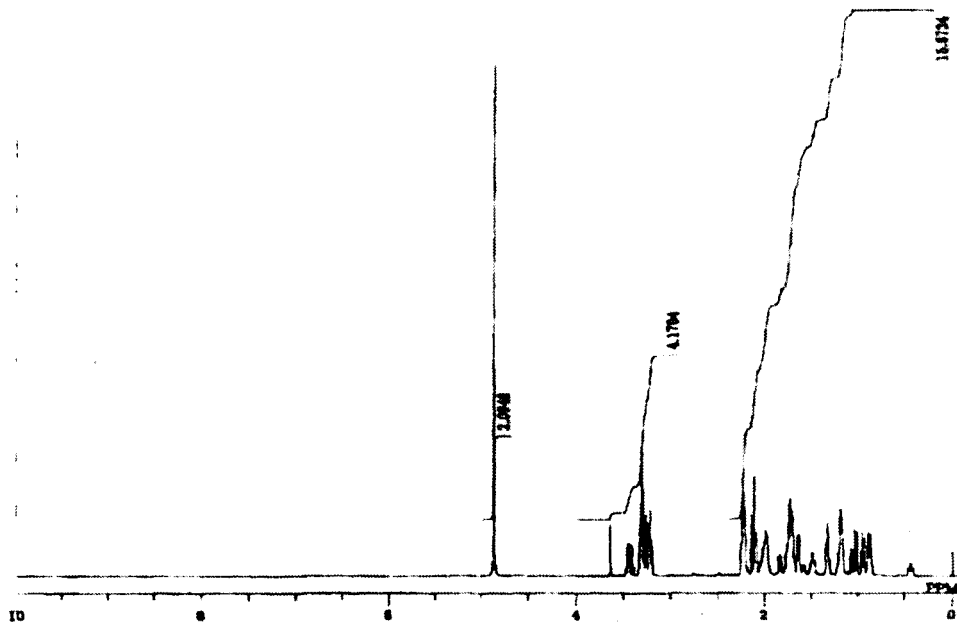


图1

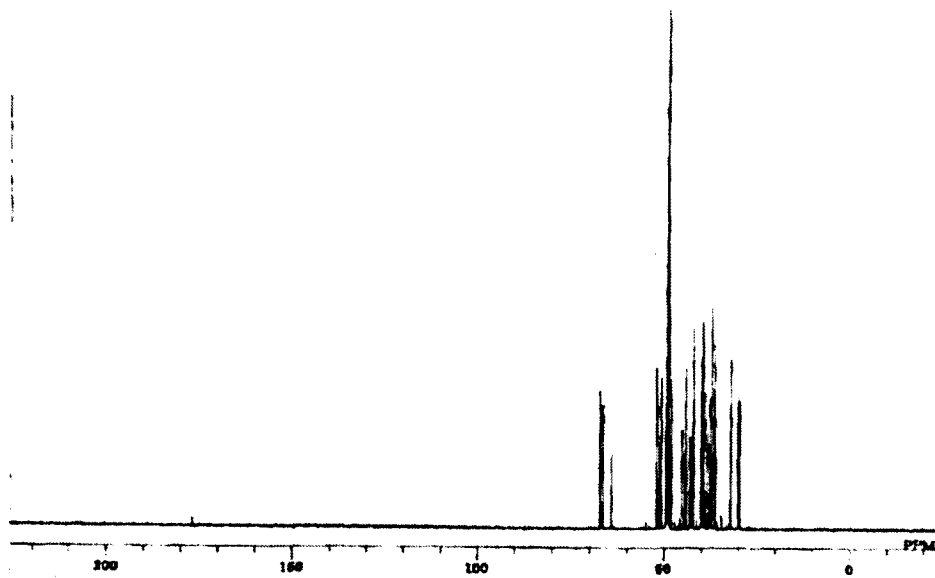


图2

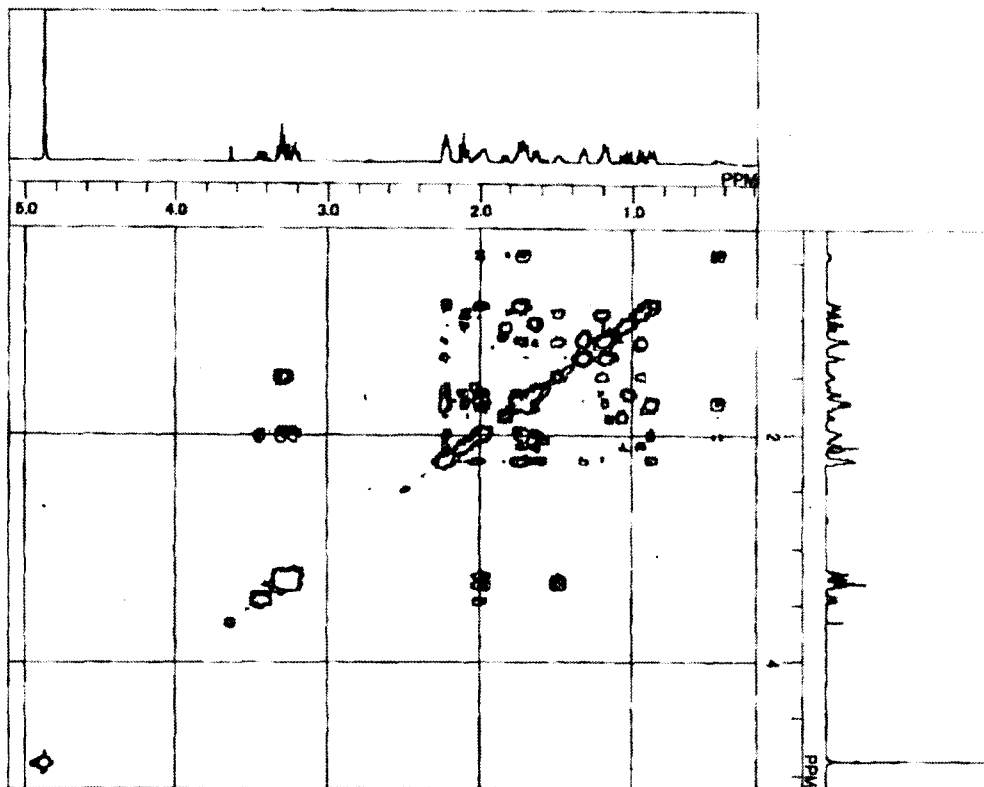


图3

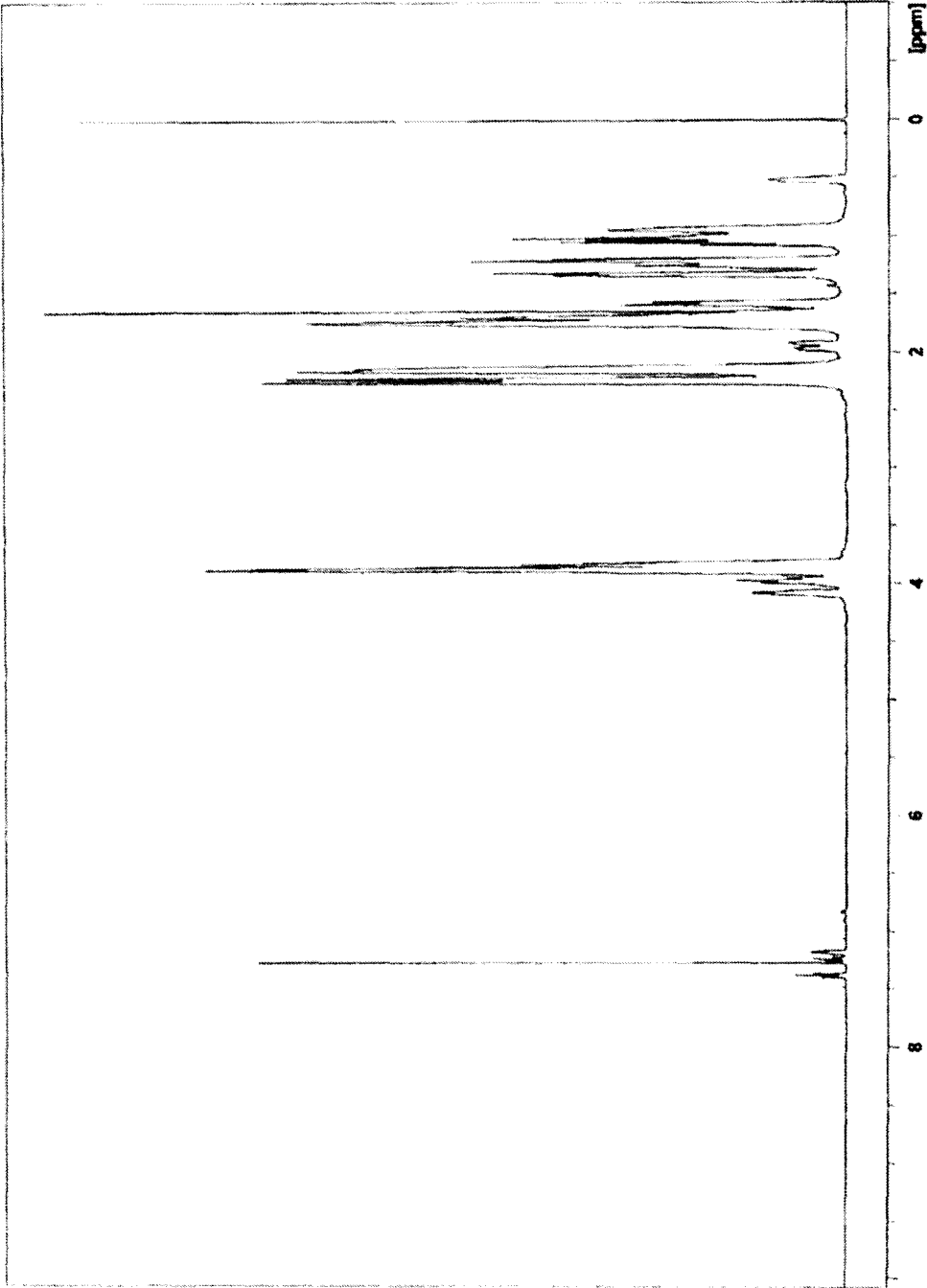


图4