



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103257376 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201310062561. X

C08G 64/30(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2006-155974 2006. 06. 05 JP

JP 特开平 10-87800 A, 1998. 04. 07, 说明书第 2-3 页 [0006]-[0009], 第 5 页 [0022]-[0023], 权利要求 1-2.

(62) 分案原申请数据

200780020928. 4 2007. 06. 01

JP 特开平 10-101787 A, 1998. 04. 21, 全文.

JP 特开平 10-101786 A, 1998. 04. 21, 全文.

JP 特开 2001-106761 A, 2001. 04. 17, 全文.

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京

审查员 陈琳

(72) 发明人 加藤宣之 山田敏明 奥石英二

吉田周

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51) Int. Cl.

G02B 1/04(2006. 01)

G02B 3/00(2006. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

C08G 64/16(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

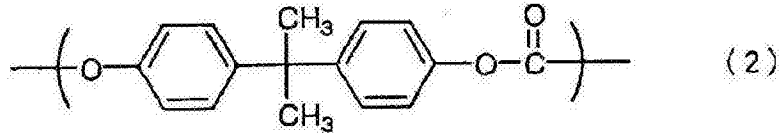
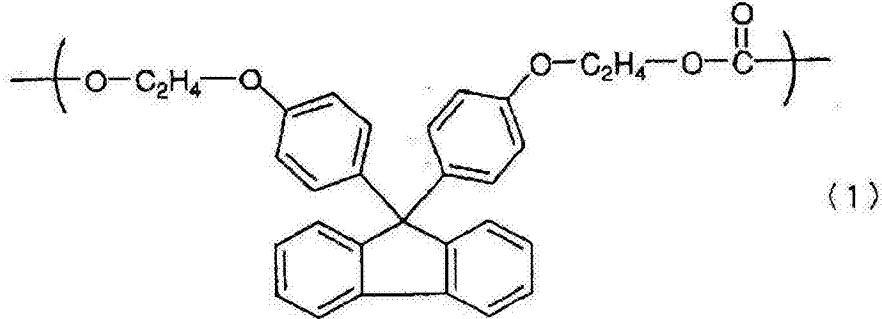
光学透镜

(57) 摘要

本发明以提供工业上能够注射成型生产的具有高折射率、低阿贝值、低双折射、高透明性且高玻璃化转变温度的光学透镜为课题,作为其解决方法,使用使包含 99~51 摩尔% 9, 9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴和 1~49 摩尔% 双酚 A 的二羟基化合物成分与碳酸二酯反应得到的聚碳酸酯树脂(优选比浓粘度为 0.2dl/g 以上,玻璃化转变温度为 120~160℃),将其注射成型为光学透镜。由此可制得优选折射率为 1.60~1.65,阿贝值为 30 以下,双折射值为 300nm 以下,总光线透射率为 85.0% 以上的光学透镜。

1. 一种光学透镜, 其由聚碳酸酯共聚物制成, 该聚碳酸酯共聚物由下述式 (1) 所示的 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴衍生的结构单元 90 ~ 85 摩尔%和由下述式 (2) 所示的双酚 A 衍生的结构单元 10 ~ 15 摩尔%组成,

[化 5]

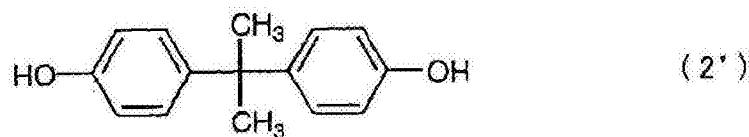
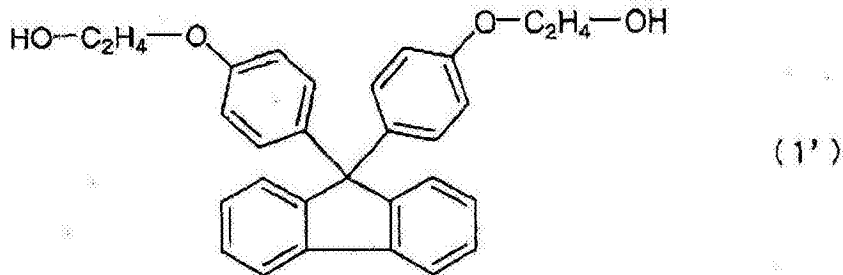


2. 权利要求 1 所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯共聚物的以二氯甲烷为溶剂、0.5g/dl 浓度的溶液在 20℃ 下的比浓粘度为 0.2dl/g 以上。

3. 权利要求 1 或 2 所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯共聚物的玻璃化转变温度为 120 ~ 160℃。

4. 权利要求 1 或 2 所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯共聚物是使包含 90 ~ 85 摩尔% 下述式 (1') 所示的 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴和 10 ~ 15 摩尔% 下述式 (2') 所示的双酚 A 的二羟基化合物成分与碳酸二酯反应得到的,

[化 6]



5. 权利要求 1 或 2 所述的光学透镜,其中折射率为 1.60 ~ 1.65,且阿贝值为 30 以下。
6. 权利要求 1 或 2 所述的光学透镜,其中总光线透射率为 85.0%以上。
7. 权利要求 1 或 2 所述的光学透镜,其中双折射值为 300nm 以下。

光学透镜

[0001] 本申请为申请日 2007 年 6 月 1 日、申请号 200780020928.4、发明名称为“光学透镜”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有由 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴衍生的结构单元与由双酚 A 衍生的结构单元的聚碳酸酯树脂形成的光学透镜。详细地讲,本发明涉及均衡性良好地具有高折射率、低阿贝值、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

[0003] 作为照相机、电影一体型照相机、摄像机等各种照相机的光学系统中使用的光学元件的材料,使用光学玻璃或光学用透明树脂。光学玻璃存在耐热性、透明性、尺寸稳定性、耐化学品性等优异,具有各种各样的折射率(nD)、阿贝值(vD)的多种的材料,但具有材料成本高,而且成型加工性差、生产率低的问题。尤其是加工成像差修正中使用的非球面透镜需要极高的技术和高成本,因此成为实用上大的障碍。

[0004] 另一方面,由光学用透明树脂,尤其是热塑性透明树脂制成的光学透镜可采用注射成型大量生产,而且具有容易制造非球面透镜的优点,现在作为照相机用透镜用途使用。例如,可举出由双酚 A 制成的聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚-4-甲基戊烯、聚甲基丙烯酸甲酯或非晶聚烯烃等。

[0005] 然而,使用光学用透明树脂作为光学透镜的场合,除了折射率和阿贝值以外,也要求透明性、耐热性、低双折射性,因此有因树脂的特性平衡而使使用场所受到限制的弱点。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,因此使用领域受到限制,由双酚 A 制成的聚碳酸酯具有双折射大等弱点,因此使用场所受到限制而不优选。

[0006] 另一方面,一般光学材料的折射率高时,能够以曲率更小的面实现具有相同折射率的透镜元件,因此能够缩小该面发生的像差量,能够通过减少透镜的片数、降低透镜的偏心灵敏度、降低透镜厚度实现透镜体系的小型轻质化,因此高折射率化有用。

[0007] 另外,已知光学单元的光学设计中,通过将阿贝值彼此不同的多个透镜组合使用来修正色像差。例如,进行了将阿贝值 45 ~ 60 的脂环式聚烯烃树脂制的透镜与低阿贝值的由双酚 A 制成的聚碳酸酯(nD=1.59、vD=29)树脂制的透镜组合来修正色像差。因此,透镜材料的低阿贝值化必不可少。

[0008] 作为光学透镜用途中已实用化的光学用透明树脂中折射率高的透明树脂,有由双酚 A 制成的聚碳酸酯(nD=1.586、vD=29)、聚苯乙烯(nD=1.578、vD=34)。尤其是由双酚 A 制成的聚碳酸酯树脂,具有高折射率且优异的耐热性和优异的机械特性,因此对光学透镜用途广泛地进行了研究。然而,由双酚 A 制成的聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯也具有双折射大的弱点,因此用途有限制。为此,广泛地进行了折射率高、低双折射且物性平衡优异的光学透镜用树脂的开发。尤其是近年的数码相机中,随着像素数的提高产生的析像清晰度的提高,

要求结像性能高、更低双折射的照相机用透镜。

[0009] 作为降低上述材料的双折射的方法,可举出在具有符号不同的正负的双折射的组成之间,相互抵消彼此的双折射的方法。双折射的正负由高分子主链方向的极化率与高分子侧链方向的极化率的差决定。例如,高分子主链方向的极化率大于高分子侧链方向的极化率的由双酚 A 制成的聚碳酸酯树脂为正的双折射,高分子侧链方向的极化率更大的由具有茛结构的双酚 A 制成的聚碳酸酯树脂为负的双折射。因此,这些具有不同符号的双折射的材料组成的构成比例变得非常重要。

[0010] 作为降低双折射的方法,报道了高分子侧链方向的极化率更大的具有茛结构的双酚类(专利文献 1)。然而,本发明者研究的结果,以这些报道中的树脂组成的构成比例,在相互抵消正负的固有双折射时并不充分,结果得到没有达到所要求的低双折射性的材料。

[0011] 另外,还公开了具有茛结构的聚碳酸酯树脂(专利文献 2 和 3)。然而,只是将这些聚碳酸酯树脂形成膜并研究了光弹性系数,而没有研究有关包含取向双折射和光弹性双折射两者的所谓透镜成型体的双折射。实际上本发明者的研究结果搞清了这些文献(专利文献 2 和 3)所述的树脂组成的构成比例在相互抵消正负的固有双折射上不充分,作为所谓透镜成型体的双折射非常大。此外,也没有研究有关作为对于透镜重要的光学物性的折射率和阿贝值。此外,作为发明的效果,只不过设想了光盘之类的光学材料基盘用途。

[0012] 另外,还公开了含有具有茛化合物作为单体单元,重复单元中具有至少一个硫原子的缩聚或加聚聚合物的树脂组合物和将该树脂组合物注射成型而成的光学元件(专利文献 4)。本发明者研究的结果,发现该专利文献中公开的树脂组合物虽然具有 $n_D=1.7$ 左右的高折射率,但相互抵消正负的固有双折射不充分,作为所谓透镜成型体的双折射非常大,还发现透镜成型体由耐热性低产生的着色,总光线透射率的降低显著。还发现连续进行注射成型时,注射成型机内部或模具被含有硫的分解气体腐蚀,工业上难以实施。

[0013] 如上所述,迄今尚未获知均衡性良好地具有高折射率、低阿贝值、低双折射、高透明性、高玻璃化转变温度(耐热性)的光学透镜。

[0014] 专利文献 1:特开平 7-109342 号公报

[0015] 专利文献 2:特开平 10-101786 号公报

[0016] 专利文献 3:特开平 10-101787 号公报

[0017] 专利文献 4:特开 2001-106761 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 本发明要解决的课题是由聚碳酸酯树脂制成的工业上能够注射成型生产的光学透镜,提供均衡性良好地具有高折射率、低阿贝值、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。

[0020] 用于解决课题的方法

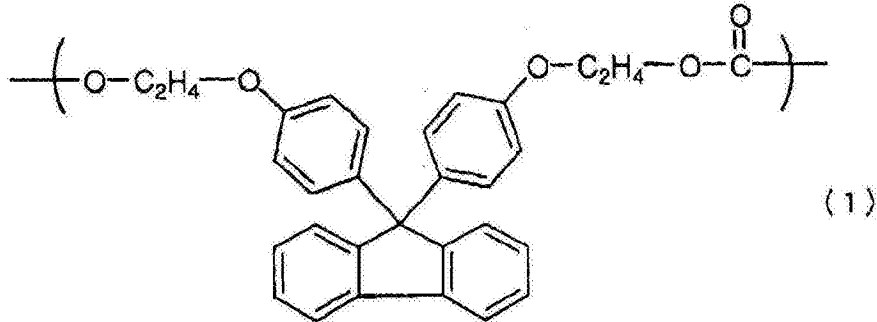
[0021] 本发明者为了解决上述课题反复潜心研究的结果,发现通过使用包含由 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)茛衍生的结构单元 99 ~ 51 摩尔%与由双酚 A 衍生的结构单元 1 ~ 49 摩尔%的聚碳酸酯树脂形成光学透镜,可解决上述课题,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明涉及以下所示的光学透镜。

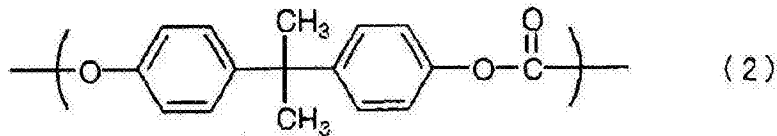
[0023] (1) 光学透镜, 其由聚碳酸酯树脂制成, 该聚碳酸酯树脂包含由下述式(1)表示的 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴衍生的结构单元 99 ~ 51 摩尔% 和由下述式(2)表示的双酚 A 衍生的结构单元 1 ~ 49 摩尔%。

[0024] [化 1]

[0025]



[0026]



[0027] (2) 上述(1)所述的光学透镜, 其特征在于, 由聚碳酸酯树脂制成, 该聚碳酸酯树脂包含由上述式(1)表示的 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴衍生的结构单元 95 ~ 80 摩尔% 和由上述式(2)表示的双酚 A 衍生的结构单元 5 ~ 20 摩尔%。

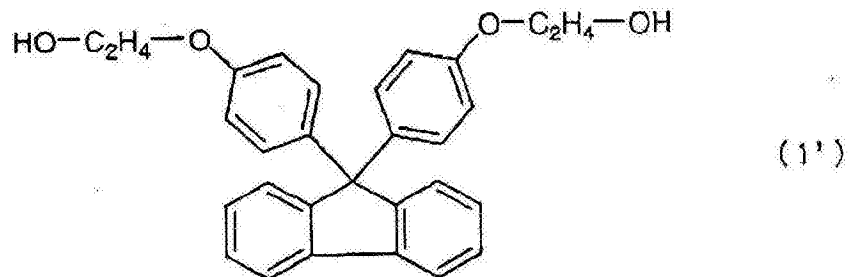
[0028] (3) 上述(1)或(2)所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯树脂的以二氯甲烷为溶剂、0.5g/dl 浓度的溶液在 20℃ 下的比浓粘度为 0.2dl/g 以上。

[0029] (4) 上述(1)~(3)的任一项所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度为 120 ~ 160℃。

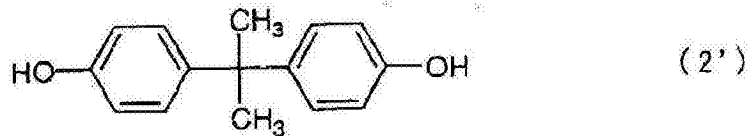
[0030] (5) 上述(1)~(4)的任一项所述的光学透镜, 其中上述聚碳酸酯树脂是使包含 99 ~ 51 摩尔% 下述式(1')所示的 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴和 1 ~ 49 摩尔% 下述式(2')所示的双酚 A 的二羟基化合物成分与碳酸二酯反应得到的。

[0031] [化 2]

[0032]



[0033]



[0034] (6) 上述(1)~(5)的任一项所述的光学透镜,其中折射率为 1.60~1.65,且阿贝值为 30 以下。

[0035] (7) 上述(1)~(6)的任一项所述的光学透镜,其中总光线透射率为 85.0% 以上。

[0036] (8) 上述(1)~(7)的任一项所述的光学透镜,其中双折射值为 300nm 以下。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够制得均衡性良好地具有高折射率、低阿贝值、高透明性和高玻璃化转变温度(耐热性),并且低双折射且基本上没有光学变形的优异的高折射率光学透镜。另外,本发明的光学透镜能够注射成型且生产率高、价廉。

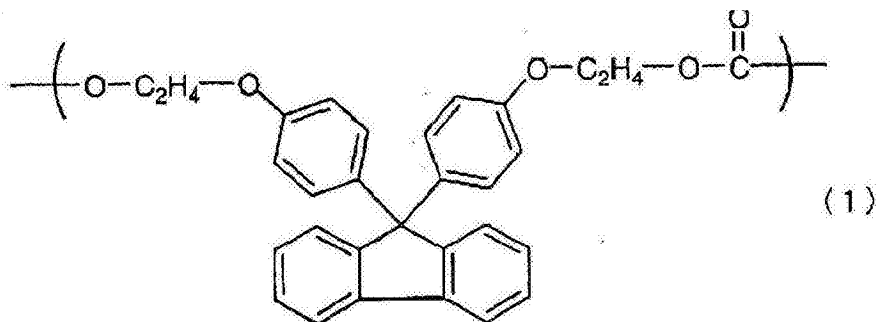
具体实施方式

[0039] (1) 聚碳酸酯树脂

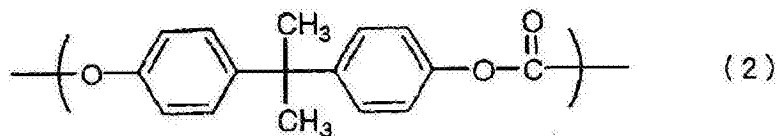
[0040] 本发明的光学透镜由聚碳酸酯树脂形成,该聚碳酸酯树脂包含下述式(1)表示的结构单元(以下,称为“结构单元(1)”)和下述式(2)表示的结构单元(以下,称为“结构单元(2)”)。

[0041] [化 3]

[0042]



[0043]



[0044] 上述结构单元(1)是由 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴衍生的结构单元。结构单元(1)的比例,相对于构成本发明聚碳酸酯树脂树脂的碳酸酯单元总量为 99~51 摩尔%、优选 95~65 摩尔%、更优选 95~80 摩尔%、特别优选为 90~85 摩尔%。

[0045] 上述结构单元(2)是由 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)衍生的结构单元。结构单元(2)的比例,相对于构成本发明聚碳酸酯树脂树脂的碳酸酯单元总量为 1~49 摩尔%、优选 5~35 摩尔%、更优选 5~20 摩尔%、特别优选为 10~15 摩尔%。

[0046] 结构单元(1)的比例太少时,由本聚碳酸酯树脂形成的光学透镜的正的双折射变大而不优选,太多时正的双折射仍变大也不优选。

[0047] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂的优选的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为20000~300000。另外,以二氯甲烷为溶剂、0.5g/dl浓度的溶液在20℃下的比浓粘度(η_{sp}/C)为0.16dl/g以上,优选为0.16~2.1dl/g。

[0048] 更优选聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为30000~120000,比浓粘度(η_{sp}/C)为0.20dl/g以上,特别优选为0.23~0.84dl/g。

[0049] Mw小于20000时,光学透镜变脆而不优选。Mw大于300000时,由于熔融粘度变高而难以抽出制造后的树脂,此外流动性变差,难以在熔融状态下注射成型而不优选。

[0050] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂是包含无规、嵌段和交替共聚结构的聚碳酸酯共聚物。

[0051] 另外,本发明中使用的聚碳酸酯树脂的优选的玻璃化转变温度(T_g)为95~180℃,更优选为120~160℃。 T_g 低于95℃时,使用温度范围变窄而不优选。此外,大于180℃时,进行注射成型时的成型条件变得苛刻而不优选。

[0052] 此外,本发明中使用的聚碳酸酯树脂中,优选实施添加抗氧化剂、脱模剂、紫外线吸收剂、流动性改性剂、结晶核剂、强化剂、染料、抗静电剂或抗菌剂等。

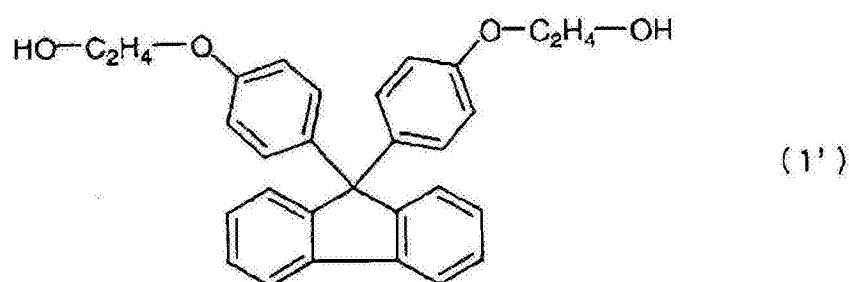
[0053] (2) 聚碳酸酯树脂的制造方法

[0054] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂,可采用在碱性化合物催化剂、酯交换催化剂或由其两者构成的混合催化剂的存在下,使衍生上述结构单元(1)和结构单元(2)的2种的二羟基化合物成分与碳酸二酯反应的公知的熔融缩聚法进行制造。

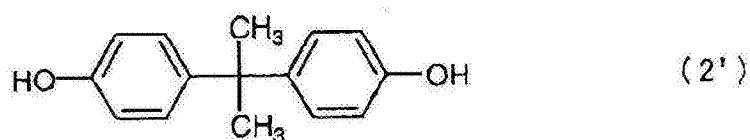
[0055] 衍生上述结构单元(1)的二羟基化合物成分是下述式(1')所示的9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴。衍生结构单元(2)的二羟基化合物成分是下述式(2')所示的2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0056] [化4]

[0057]



[0058]



[0059] 作为碳酸二酯,可举出碳酸二苯酯、碳酸二(甲苯)酯、碳酸二(氯苯基)酯、碳酸

间甲酚酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯等。其中特别优选碳酸二苯酯。碳酸二酯, 优选相对于二羟基化合物成分 1 摩尔以 0.97 ~ 1.20 摩尔的比例使用, 更优选为 0.98 ~ 1.10 摩尔的比例。

[0060] 作为碱性化合物催化剂, 可举出碱金属化合物、碱土类金属化合物和含氮化合物等。

[0061] 作为本申请发明中使用的碱金属化合物, 例如可举出碱金属的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或烷氧基化物等。具体地可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化铷、氢氧化铊、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸铷、碳酸铊、醋酸钠、醋酸钾、醋酸铯、醋酸铷、醋酸铊、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸铷、硬脂酸铊、硼氢化钠、苯基化硼钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸铷、苯甲酸铊、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铊、苯基磷酸二钠, 双酚 A 的二钠盐、二钾盐、二铯盐、二铷盐、二铊盐, 苯酚的钠盐、钾盐、铯盐、铷盐、铊盐等。

[0062] 作为碱土类金属化合物, 例如可举出碱土类金属化合物的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或烷氧基化物等。具体地可使用氢氧化镁、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、醋酸镁、醋酸钙、醋酸锶、醋酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸钙、苯甲酸钙、苯基磷酸镁等。

[0063] 作为含氮化合物, 例如可举出氢氧化季铵及它们的盐、胺类等。具体地可使用氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化三甲基苄基铵等具有烷基、芳基等的氢氧化季铵类, 三乙胺、二甲基苄基胺、三苯胺等叔胺类, 二乙胺、二丁胺等仲胺类, 丙胺、丁胺等伯胺类, 2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、苯并咪唑等咪唑类, 或氨、硼氢化四甲铵、硼氢化四丁铵、四苯基硼酸四丁铵、四苯基硼酸四苯铵等碱或碱性盐等。

[0064] 作为酯交换催化剂, 优选使用锌、锡、锆、铅的盐, 这些可以单独或组合使用。

[0065] 作为酯交换催化剂, 具体地可使用醋酸锌、苯甲酸锌、2-乙基己酸锌、氯化锡(II)、氯化锡(IV)、醋酸锡(II)、醋酸锡(IV)、二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡、二丁基二甲氧基锡、乙酰丙酮锆、羟基醋酸锆、四丁氧基锆、醋酸铅(II)、醋酸铅(IV)等。

[0066] 这些催化剂, 相对于二羟基化合物的合计 1 摩尔, 以 $10^9 \sim 10^3$ 摩尔的比例, 优选以 $10^7 \sim 10^4$ 摩尔的比例使用。

[0067] 熔融缩聚法是使用上述的原料和催化剂, 在加热下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。反应一般采用二段以上的多段工序实施。

[0068] 具体地, 使第一段的反应在 120 ~ 260°C、优选 180 ~ 240°C 的温度下反应 0.1 ~ 5 小时、优选 0.5 ~ 3 小时。接着一边提高反应体系的减压度一边升高温度进行二羟基化合物与碳酸二酯的反应, 最后在 1mmHg 以下的减压下、200 ~ 350°C 的温度下进行 0.05 ~ 2 小时缩聚反应。这样的反应可采用连续式进行也可采用间歇式进行。进行上述反应时使用的反应装置可以是装备着锚型搅拌桨、MAXBLEND 型搅拌桨、螺带型搅拌桨等的立式, 也可以是装备着桨式叶片、格子叶片、眼镜形叶片等的卧式, 还可以是装备着螺杆的挤出机型, 还优选考虑聚合物的粘度使用将这些适当组合的反应装置实施。

[0069] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂的制造方法中, 在聚合反应结束后, 为了保持热稳定性和水解稳定性, 除去催化剂或使催化剂失活。一般优选实施添加公知的酸性物质进行催化剂失活的方法。作为这些物质, 具体地优选使用苯甲酸丁酯等酯类, 对甲苯磺酸等芳香族磺酸类, 对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸己酯等芳香族磺酸酯类, 亚磷酸、磷酸、麟酸等磷酸

类,亚磷酸三苯酯、亚磷酸一苯酯、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、亚磷酸一辛酯等亚磷酸酯类,磷酸三苯酯、磷酸二苯酯、磷酸一苯酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸一辛酯等磷酸酯类,二苯基膦酸、二辛基膦酸、二丁基膦酸等膦酸类,苯基膦酸二乙酯等膦酸酯类,三苯基膦、双(二苯基膦基)乙烷等膦类,硼酸、苯基硼酸等硼酸类,十二烷基苯磺酸四丁基~~磷~~盐等芳香族磺酸盐类,硬脂酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯等有机卤化物,二甲基硫酸等烷基硫酸,苄基氯等有机卤化物等。这些失活剂,相对于催化剂量使用 0.01 ~ 50 倍摩尔,优选使用 0.3 ~ 20 倍摩尔。相对于催化剂量小于 0.01 倍摩尔时,失活效果变得不充分而不优选。而相对于催化剂量大于 50 倍摩尔时,耐热性降低、成型体变得容易着色而不优选。

[0070] 在催化剂失活后可以设置在 0.1 ~ 1mmHg 的压力、200 ~ 350°C 的温度下脱挥除去聚合物中低沸点化合物的工序,为此优选使用装备有桨式叶片、格子叶片、眼镜形叶片等表面更新能力优异的搅拌桨叶的卧式装置,或薄膜蒸发器。

[0071] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂,是使包含上述式(1')表示的二羟基化合物和上述式(2')表示的二羟基化合物的 2 种二羟基化合物成分与碳酸二酯反应,进行碳酸酯键合而成的聚碳酸酯树脂。式(1')表示的二羟基化合物在全部二羟基化合物成分中占的比例优选为 99 ~ 51 摩尔%,更优选为 65 ~ 95 摩尔%,特别优选为 80 ~ 95 摩尔%,最优选为 85 ~ 90 摩尔%。式(1')表示的二羟基化合物的含有量小于 51 摩尔%时,由聚碳酸酯树脂制得的光学透镜的正的双折射变大而不优选。大于 99 摩尔%时,正的双折射仍变大而不优选。

[0072] 本发明中使用的聚碳酸酯树脂最好异物含有量极少,优选实施熔融原料的过滤、催化剂液的过滤。过滤器的筛眼优选为 5 μm 以下,更优选为 1 μm 以下。此外,优选实施生成的树脂使用聚合物过滤器的过滤。聚合物过滤器的筛眼优选为 100 μm 以下,更优选为 30 μm 以下。另外,采取树脂粒料的工序当然必须是低粉尘环境,优选等级 1000 以下,更优选为等级 100 以下。

[0073] (3) 光学透镜

[0074] 本发明的光学透镜可通过使用注射成型机或注射压缩成型机将上述本发明的聚碳酸酯树脂注射成型为透镜形状而制得。注射成型的成型条件没有特殊限定,但成型温度优选为 180 ~ 280°C。此外,注射压力优选为 50 ~ 1700kg/cm²。

[0075] 为了极力避免异物混入光学透镜,当然成型环境也必须是低粉尘环境,优选为等级 1000 以下,更优选为等级 100 以下。

[0076] 这样制得的本发明的光学透镜,采用 JIS-K-7142 的方法测定的折射率为 1.60 ~ 1.65,优选为 1.62 ~ 1.64。

[0077] 另外,采用 JIS-K-7142 的方法测定的阿贝值为 30 以下,优选为 27 以下。

[0078] 另外,采用椭偏仪法:PEM 双锁定(dual lock-in)的方法测定的双折射值为 300nm 以下,优选为 100nm 以下,特别优选为 30nm 以下。

[0079] 另外,采用积分球式光电光度法测定的总光线透射率为 85.0% 以上,优选为 87.0%。

[0080] 因此,本发明的光学透镜是具有高折射率、低阿贝值、低双折射率和高透明性的光学透镜。

[0081] 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。非球面透镜对于 1

片透镜可使球面像差基本上为零,因此多个球面透镜的组合不需要除去球面像差,可轻量化和降低生产成本。所以非球面透镜在光学透镜中作为照相机透镜特别有用。非球面透镜的像散优选为 $0 \sim 15m\lambda$,更优选为 $0 \sim 10m\lambda$ 。

[0082] 本发明的光学透镜的厚度,可根据用途在宽范围内设定而没有特殊限制,但优选为 $0.01 \sim 30\text{mm}$,更优选为 $0.1 \sim 15\text{mm}$ 。

[0083] 在本发明的光学透镜的表面,可根据需要设置防反射层或硬涂层之类的涂层。防反射层可以是单层也可以是多层,可以是有机物也可以是无机物,但优选是无机物。具体地,可举出氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氟化镁等氧化物或氟化物。其中更优选是氧化硅、氧化锆,更优选是氧化硅与氧化锆的组合。

[0084] 另外,有关防反射层,对于单层/多层的组合、它们的成分、厚度的组合等没有特殊限定,但优选为 2 层构成或 3 层构成,特别优选是 3 层构成。另外,作为该防反射层整体,可以按照光学透镜厚度的 $0.00017 \sim 3.3\%$,具体地为 $0.05 \sim 3\mu\text{m}$,特别优选为 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的厚度形成。

[0085] 实施例

[0086] 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。再者,实施例中的测定值使用以下的方法或装置进行测定。1)聚苯乙烯换算重均分子量(M_w):使用 GPC,以氯仿为展开溶剂,使用已知的分子量(分子量分布=1)的标准聚苯乙烯作成校正曲线。根据该校正曲线由 GPC 的保持时间算出。

[0087] 2)玻璃化转变温度(T_g):使用差示热扫描热量分析计(DSC)进行测定。

[0088] 3)折射率 n_D 、阿贝值 v :将聚碳酸酯树脂压制成型成 3mm 厚 $\times 8\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的长方体,使用 ATAGO (株)制折射率计进行测定。

[0089] 4)双折射:使用日本分光(株)制椭圆偏仪进行测定。

[0090] 5)注射成型机:使用住友重机械工业(株)制 SH50。

[0091] 6)总光线透射率:使用日本电色工业(株)制 MODEL1001DP 进行测定。

[0092] 再者,对下述实施例中制得的光学透镜(透镜中心部厚度:9mm)测定双折射和总光线透射率。

[0093] <实施例 1>

[0094] 将 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴 22.41kg (51.11 摩尔)、双酚 A0.1179kg (0.5162 摩尔)、碳酸二苯酯 8.869kg (52.66 摩尔)和碳酸氢钠 0.02602g (3.097×10^{-4} 摩尔)加到带有搅拌机和馏出装置的 50 升反应器中,在氮气氛 760 托下用 1 小时加热到 215°C ,进行搅拌。

[0095] 然后,用 15 分钟将减压度调整到 150 托,在 215°C 、150 托的条件下保持 20 分钟,进行酯交换反应。再以 $37.5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 的速度升温到 240°C ,在 240°C 、150 托下保持 10 分钟。然后,用 10 分钟调整到 120 托,在 240°C 、120 托下保持 70 分钟。然后用 10 分钟调整到 100 托,在 240°C 、100 托下保持 10 分钟。再用 40 分钟成为 1 托以下,在 240°C 、1 托以下的条件下搅拌 10 分钟进行聚合反应。反应结束后,向反应器内吹入氮气成为加压,边将生成的聚碳酸酯树脂造粒边抽出。

[0096] 制得的聚碳酸酯树脂的 $M_w=49,600$,比浓粘度 $=0.44\text{dg/g}$, $T_g=160^\circ\text{C}$ 。将该聚碳酸酯树脂 10.0kg 在 100°C 下真空干燥 24 小时,相对于树脂添加催化停止剂(亚磷酸 1.5ppm、

亚磷酸二苯酯 50ppm)、抗氧化剂(商品名“アデカスタブ PEP-36”,旭电化工业(株)制 500ppm、“HP-136”,汽巴特种化学品(株)制 200ppm)、抗氧化剂(甘油一硬脂酸酯 300ppm),使用挤出机在 250℃下混炼造粒得到粒料。该粒料的 Mw=49,100。

[0097] 将该粒料在 100℃下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 250℃、模具温度 120℃下进行注射成型,制得直径 9.4mm、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该凸透镜的折射率,结果 $n_D=1.64$,阿贝值 $v=23$ 。另外,测定该树脂透镜的双折射,结果为 56nm,确认是双折射极小的基本上没有光学变形的透镜。另外,测定总光线透射率,结果为 90%。

[0098] < 实施例 2 >

[0099] 将 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴 15.46kg (35.26 摩尔)、双酚 A1.203kg (5.269 摩尔)、碳酸二苯酯 8.900kg (41.55 摩尔)和碳酸氢钠 0.02043g (2.432×10^{-4} 摩尔)加到带有搅拌机和馏出装置的 50 升反应器中,在氮气氛 760 托下用 1 小时加热到 215℃进行搅拌。

[0100] 然后,用 15 分钟将减压度调整到 150 托,在 215℃、150 托的条件下保持 20 分钟进行酯交换反应。再以 37.5℃/hr 的速度升温到 240℃,在 240℃、150 托下保持 10 分钟。然后,用 10 分钟调整到 120 托、在 240℃、120 托下保持 70 分钟。然后,用 10 分钟调整到 100 托,在 240℃、100 托下保持 10 分钟。再用 40 分钟成为 1 托以下,在 240℃、1 托以下的条件下搅拌 10 分钟进行聚合反应。反应结束后,向反应器内吹入氮成为加压,边将生成的聚碳酸酯树脂造粒边抽出。

[0101] 制得的聚碳酸酯树脂的 Mw=56,800、比浓粘度 =0.57dg/g、Tg=158℃。将该聚碳酸酯树脂 10.0kg 在 100℃下真空干燥 24 小时,相对于树脂添加催化停止剂(亚磷酸 1.5ppm、亚磷酸二苯酯 50ppm)、抗氧化剂(商品名“アデカスタブ PEP-36”,旭电化工业(株)制 500ppm、“HP-136”,汽巴特种化学品(株)制 200ppm)、抗氧化剂(甘油一硬脂酸酯 300ppm),使用挤出机在 250℃下混炼造粒得到粒料。该粒料的 Mw=56,100。

[0102] 将该粒料在 100℃下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 250℃、模具温度 120℃下进行注射成型,制得直径 9.4mm、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该凸透镜的折射率,结果 $n_D=1.63$,阿贝值 $v=24$ 。另外,测定该树脂透镜的双折射,结果为 2nm,确认是双折射极小的基本上没有光学变形的透镜。另外,测定总光线透射率,结果为 90%。

[0103] < 实施例 3 >

[0104] 将 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴 9.167kg (20.90 摩尔)、双酚 A4.585kg (20.084 摩尔)、碳酸二苯酯 9.000kg (42.01 摩尔)和碳酸氢钠 0.02066g (2.459×10^{-4} 摩尔)加到带有搅拌机和馏出装置的 50 升反应器中,在氮气氛 760 托下用 1 小时加热到 215℃进行搅拌。

[0105] 然后,用 15 分钟将减压度调整到 150 托,在 215℃、150 托的条件下保持 20 分钟进行酯交换反应。再以 37.5℃/hr 的速度升温到 240℃,在 240℃、150 托下保持 10 分钟。然后,用 10 分钟调整到 120 托,在 240℃、120 托下保持 70 分钟。然后,用 10 分钟调整到 100 托,在 240℃、100 托下保持 10 分钟。再用 40 分钟成为 1 托以下,在 240℃、1 托以下的条件下搅拌 10 分钟进行聚合反应。反应结束后,向反应器内吹入氮气成为加压,边将生成的聚

碳酸酯树脂造粒边抽出。

[0106] 制得的聚碳酸酯树脂的 $M_w=40,800$ 、比浓粘度 $=0.37\text{dg/g}$ 、 $T_g=152^\circ\text{C}$ 。将该聚碳酸酯树脂 10.0kg 在 100°C 下真空干燥 24 小时,相对于树脂添加催化停止剂(亚磷酸 1.5ppm 、亚磷酸二苯酯 50ppm)、抗氧化剂(商品名“アデカスタブ PEP-36”,旭电化工业(株)制 500ppm 、“HP-136”,汽巴特种化学品(株)制 200ppm)、抗氧化剂(甘油一硬脂酸酯 300ppm),使用挤出机在 250°C 下混炼造粒得到粒料。该粒料的 $M_w=40,600$ 。

[0107] 将该粒料在 100°C 下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 250°C 、模具温度 120°C 下进行注射成型,制得直径 9.4mm 、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该凸透镜的折射率,结果 $n_D=1.62$,阿贝值 $v=26$ 。另外,测定该树脂透镜的双折射,结果为 89nm ,确认是双折射极小的基本上没有光学变形的透镜。另外,测定总光线透射率,结果为 90% 。

[0108] <比较例 1>

[0109] 将 $9,9$ -双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴 12.04kg (27.46 摩尔)、碳酸二苯酯 6.000kg (28.01 摩尔)和碳酸氢钠 0.01384g (1.648×10^4 摩尔)加到带有搅拌机和馏出装置的 50 升反应器中,在氮气氛 760 托下用 1 小时加热到 215°C 进行搅拌。

[0110] 然后,用 15 分钟将减压度调整到 150 托,在 215°C 、 150 托的条件下保持 20 分钟进行酯交换反应。此外以 37.5°C/hr 的速度升温到 240°C ,在 240°C 、 150 托下保持 10 分钟。然后,用 10 分钟调整到 120 托,在 240°C 、 120 托下保持 70 分钟。然后,用 10 分钟调整到 100 托,在 240°C 、 100 托下保持 10 分钟。再用 40 分钟成为 1 托以下,在 240°C 、 1 托以下的条件下搅拌 10 分钟进行聚合反应。反应结束后,向反应器内吹入氮成为加压,一边将生成的聚碳酸酯树脂造粒一边抽出。

[0111] 制得的聚碳酸酯树脂的 $M_w=76,900$ 、比浓粘度 $=0.69\text{dg/g}$ 、 $T_g=161^\circ\text{C}$ 。将该聚碳酸酯树脂 10.0kg 在 100°C 下真空干燥 24 小时,相对于树脂添加催化停止剂(亚磷酸 1.5ppm 、亚磷酸二苯酯 50ppm)、抗氧化剂(商品名“アデカスタブ PEP-36”,旭电化工业(株)制 500ppm 、“HP-136”,汽巴特种化学品(株)制 200ppm)、抗氧化剂(甘油一硬脂酸酯 300ppm),使用挤出机在 250°C 下混炼造粒得到粒料。该粒料的 $M_w=75,800$ 。

[0112] 将该粒料在 100°C 下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 250°C 、模具温度 120°C 下进行注射成型,制得直径 9.4mm 、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该树脂透镜的双折射,结果为 350nm ,确认双折射的该凸透镜是双折射大、光学变形大的透镜。

[0113] <比较例 2>

[0114] 将 $9,9$ -双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴 6.944kg (15.84 摩尔)、双酚 A 5.422kg (23.75 摩尔)、碳酸二苯酯 8.650kg (40.38 摩尔)和碳酸氢钠 0.01995g (2.375×10^4 摩尔)加到带有搅拌机和馏出装置的 50 升反应器中,在氮气氛 760 托下用 1 小时加热到 215°C 进行搅拌。

[0115] 然后,用 15 分钟将减压度调整到 150 托,在 215°C 、 150 托的条件下保持 20 分钟进行酯交换反应。再以 37.5°C/hr 的速度升温到 240°C ,在 240°C 、 150 托下保持 10 分钟。然后,用 10 分钟调整到 120 托,在 240°C 、 120 托下保持 70 分钟。然后,用 10 分钟调整到 100 托,在 240°C 、 100 托下保持 10 分钟。再用 40 分钟成为 1 托以下,在 240°C 、 1 托以下的条件

下搅拌 10 分钟进行聚合反应。反应结束后,向反应器内吹入氮气成为加压,一边将生成的聚碳酸酯树脂造粒一边抽出。

[0116] 制得的聚碳酸酯树脂的 $M_w=59,800$, 比浓粘度 $=0.54\text{dg/g}$, $T_g=153^\circ\text{C}$ 。将该聚碳酸酯树脂 10.0kg 在 100°C 下真空干燥 24 小时,相对于树脂添加催化停止剂(亚磷酸 1.5ppm、亚磷酸二苯酯 50ppm)、抗氧化剂(商品名“アデカスタブ PEP-36”,旭电化工业(株)制 500ppm、“HP-136”,汽巴特种化学品(株)制 200ppm)、抗氧化剂(甘油一硬脂酸酯 300ppm),使用挤出机在 250°C 下混炼造粒得到粒料。该粒料的 $M_w=59,000$ 。

[0117] 将该粒料在 100°C 下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 250°C 、模具温度 120°C 下进行注射成型,制得直径 9.4mm、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该树脂透镜的双折射,结果为 850nm,确认双折射的该凸透镜是双折射大、光学变形大的透镜。

[0118] <比较例 3>

[0119] 作为由双酚 A 制成的聚碳酸酯树脂,使用商品名“ユーピロン H-4000”(三菱工程塑料(株)制、 $M_w=33,000$ 、比浓粘度 $=0.43\text{dg/g}$ 、 $T_g=144^\circ\text{C}$)。

[0120] 将该粒料在 100°C 下真空干燥 24 小时后,在料筒温度 255°C 、模具温度 120°C 下进行注射成型,制得直径 9.4mm、两凸面的曲率半径 5.0mm 的两凸透镜(透镜中心部厚度 9mm)。测定该树脂透镜的双折射,结果为 1240nm,确认双折射的该凸透镜是双折射大、光学变形大的透镜。

[0121] 将上述实施例与比较例的结果汇总示于表 1、2、3。另外,将表 3 中光学变形的评价基准示于表 4。

[0122] 表 1

[0123]

	材料组成的构成比例
实施例 1	式(1)/式(2)=99mol%/1mol%
实施例 2	式(1)/式(2)=87mol%/13mol%
实施例 3	式(1)/式(2)=51mol%/49mol%
比较例 1	式(1)/式(2)=100mol%/0mol%
比较例 2	式(1)/式(2)=40mol%/60mol%
比较例 3	式(1)/式(2)=0mol%/100mol%

[0124] 表 2

[0125]

	折射率 nD	阿贝值	T_g	总光线透射率
实施例 1	1.64	23	160°C	90%

实施例 2	1.63	24	158°C	90%
实施例 3	1.62	26	152°C	90%
比较例 1	1.64	23	161°C	90%
比较例 2	1.61	27	150°C	89%
比较例 3	1.59	30	148°C	90%

[0126] 表 3

[0127]

	双折射值 (nm)	光学变形
实施例 1	56	小
实施例 2	2	极小
实施例 3	89	小
比较例 1	350	大
比较例 2	850	大
比较例 3	1240	大

[0128] 表 4(光学变形的评价基准)

[0129]

双折射值	光学变形的评价
大于 100nm	大
100nm 以下	小
30nm 以下	极小

[0130] 产业上的利用可能性

[0131] 根据本发明能够制得低双折射且基本上没有光学变形的优异的高折射率光学透镜。本发明的光学透镜可注射成型,生产率高,价廉,因此能够用于照相机、望远镜、双筒镜、电视投影仪等以往使用了高价的高折射率玻璃透镜的领域,极其有用。另外,根据本发明能够采用注射成型简便地制得对于玻璃透镜而言技术上加工困难的高折射率低双折射非球面透镜,极其有用。