

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5792938号  
(P5792938)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>69/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 69/00
<b>CO8K</b>	<b>3/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/22
<b>CO8G</b>	<b>64/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 64/06
<b>GO2B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B 1/00

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2010-204247 (P2010-204247)
(22) 出願日	平成22年9月13日 (2010.9.13)
(65) 公開番号	特開2012-57123 (P2012-57123A)
(43) 公開日	平成24年3月22日 (2012.3.22)
審査請求日	平成25年9月12日 (2013.9.12)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(72) 発明者	小嶋 貴博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
(72) 発明者	細川 勝元 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機無機複合組成物および光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

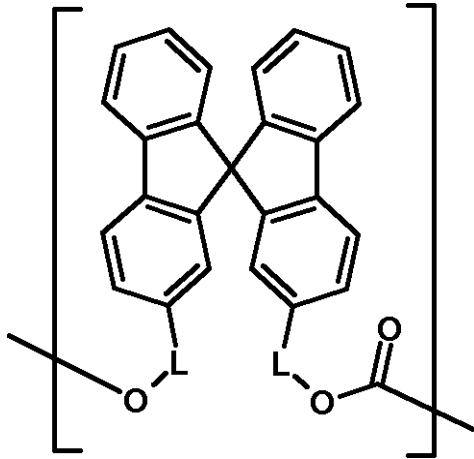
【請求項1】

一般式(1)で表される構造を繰返し単位として含有する重合体と、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムのうちの少なくとも1種類の金属酸化物粒子とを含み、

前記重合体の繰返し単位に、一般式(2)または(3)で表される繰返し単位が少なくとも1種類以上含まれており、

屈折率(nd)が1.670以上1.740以下であり、アッペ数(d)が16.18以上20.41以下であることを特徴とする有機無機複合組成物。

## 【化1】

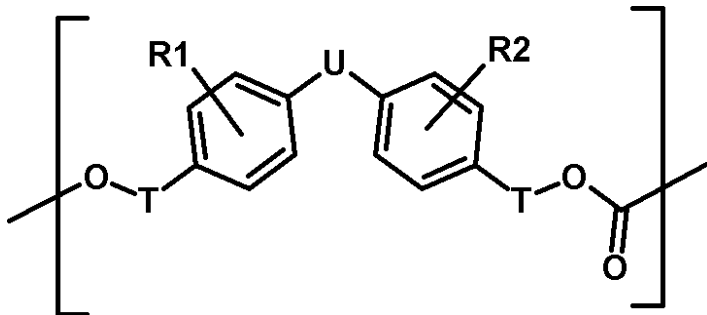


10

(1)

〔一般式(1)中、Lは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、又は炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基を示す。〕

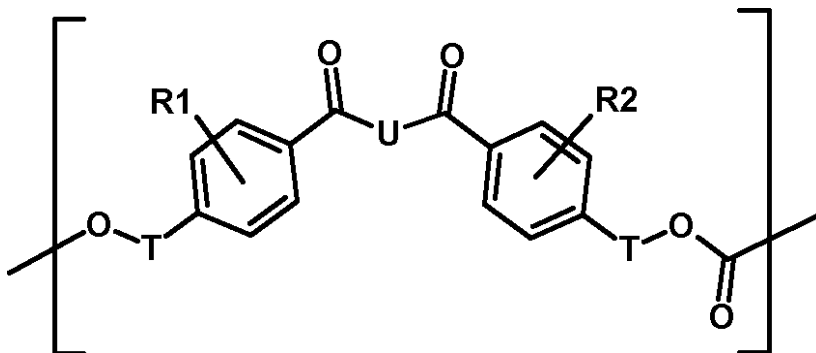
## 【化2】



20

(2)

## 【化3】



30

(3)

〔一般式(2)および(3)中、Tは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基、又は単結合を示す。R1、R2は各々水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数1以上6以下のアルコキシ基又は炭素数6以上12以下のアリアル基であり、互いに同じであっても異なってもよい。Uは炭素数1以上13以下のアルキレン基、炭素数2以上13以下のアルキリデン基、炭素数5以上13以下のシクロアルキレン基、炭素数5以上13以下のシクロアルキリデン基、炭素数6以上13以下のアリーレン基、フルオレニデン、-O-、-S-、-SO2-、-CO-又は単結合を示す。R1、R2、T及びUは構造単位ごとに異なってもよい。〕

40

## 【請求項2】

50

前記金属酸化物粒子の濃度が組成物全体のうち、1体積パーセント以上15体積パーセント以下であることを特徴とする請求項1に記載の有機無機複合組成物。

【請求項3】

前記金属酸化物粒子の平均1次粒子径が1nm以上50nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機無機複合組成物。

【請求項4】

請求項1から3に記載の有機無機複合組成物を成形することにより得られることを特徴とする成形体。

【請求項5】

請求項1から3に記載の有機無機複合組成物を成形することにより得られることを特徴とする光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオレン構造を有する新規2価アルコールを重合して得られる重合体と金属酸化物微粒子を含有する有機無機複合組成物、さらにそれらからなる成形体、および光学素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、カメラ等のレンズ、光ディスク用レンズ、f レンズ、画像表示媒体の光学系素子、光学膜、フィルム、各種光学フィルター、プリズム等の光学系の設計では、収差を補正するため、異なる屈折率・アッペ数の材料を組み合わせることが行われている。光学設計のバリエーションを増やす観点から様々な屈折率とアッペ数を有する材料が要求されており、高屈折かつ低アッペ数を有する材料はその対象のひとつとなっている。

【0003】

特に、フルオレン構造を有する樹脂材料は比較的高い屈折率と低いアッペ数を有し、かつ複屈折が比較的小さいことが知られており、また高い耐熱性を期待できることからも種々合成が検討されている。特許文献1では、9、9'-ジフェニルフルオレン構造を有し、耐熱性と機械的強度に優れたポリカーボネート樹脂について開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許4196326号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のポリカーボネート系樹脂においては、9、9'-ジフェニルフルオレン構造を有するモノマーを単独重合、もしくはそれより低屈折率性を示す単位骨格を共重成分として有した樹脂で構成されている。そのため、更なる高屈折率化を図るにはより高屈折率性を示す成分を共重合、ないしは添加した組成物が必要不可欠である。

【0006】

本発明は上記課題を鑑み、高屈折率かつ低アッペ数を有する2価アルコールを重合して得られる重合体と金属酸化物微粒子を含有する有機無機複合組成物、さらにそれらからなる成形体、および光学素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記課題を達成するため、下記の一般式(1)で表される構造を繰返し単位として含有する重合体と、酸化チタンまたは酸化ジルコニウムのうちの少なくとも1種類の金属酸化物粒子とを含み、前記重合体の繰返し単位に、一般式(2)または(3)で表

10

20

30

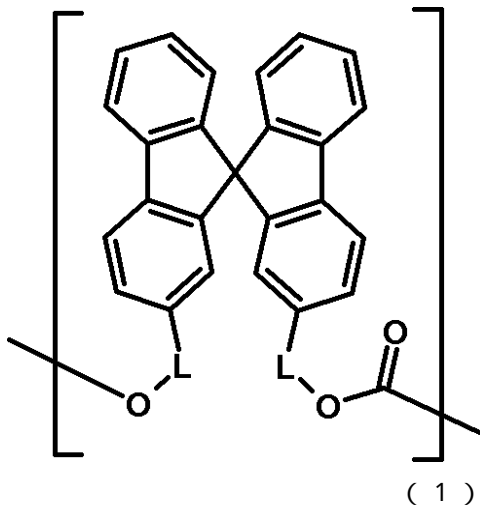
40

50

される繰返し単位が少なくとも1種類以上含まれており、屈折率 (nd) が 1.670 以上 1.740 以下であり、アッベ数 (vd) が 16.18 以上 20.41 以下であることを特徴とする有機無機複合組成物に関する。

【0008】

【化1】



10

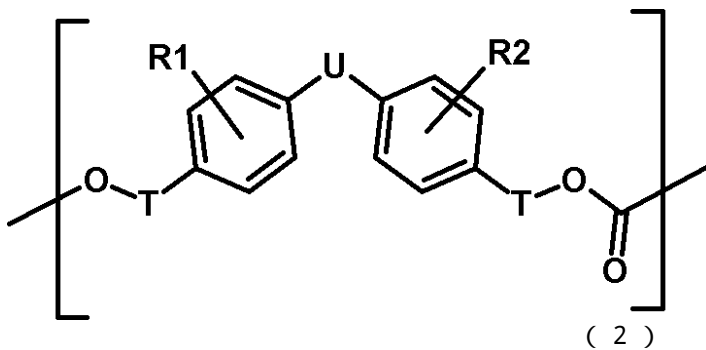
【0009】

〔一般式(1)中、Lは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、又は炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基を示す。〕

20

【0011】

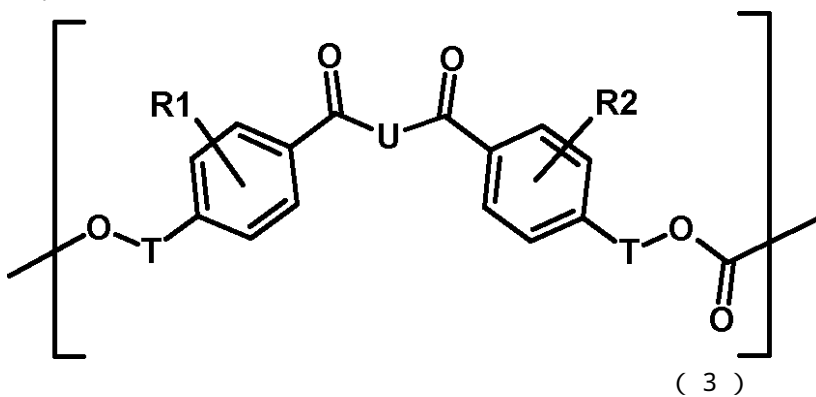
【化2】



30

【0012】

【化3】



40

【0013】

〔一般式(2)および(3)中、Tは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基、又は単結合を示す。R1、R2は各々水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数1以上6以下のアルコキシ基又は炭素数6以上12以下のアリアル基であり、互いに同じであっても異なってもよい。Uは炭素数1以上13以下のアルキレン基、炭素数2以上13以下のアルキリデン基、炭素数

50

5以上13以下のシクロアルキレン基，炭素数5以上13以下のシクロアルキリデン基，炭素数6以上13以下のアリーレン基，フルオレニデン、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-又は単結合を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、T及びUは構造単位ごとに異なってもよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、加工性の高い高屈折率低アッペ材料を容易に製造することができる有機無機複合組成物、さらにそれらからなる成形体、および光学素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0015】

【図1】重合体1と各種金属酸化物微粒子からなる有機無機複合組成物の光学特性を表したグラフ

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、上記構成により本発明の課題を達成することができるが、具体的にはつぎのような形態によることができる。

【0017】

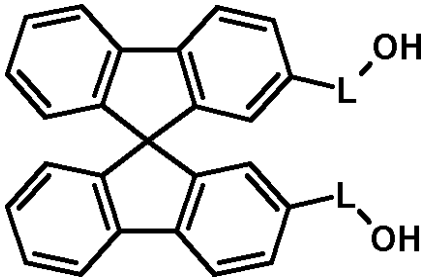
(2価アルコールを重合して得られる重合体)

本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち、2価アルコールを重合して得られる重合体は一般式(4)

20

【0018】

【化4】



(4)

30

【0019】

〔一般式(4)中、Lは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、炭素数2以上12以下のポリオキシエチレン基を示す。〕で表される2価アルコールを重合成分とすることを特徴とする。一般式(4)で表される2価アルコールの構造中のL内に含まれる炭素数が12を超えると、これを重合して得られるポリカーボネートおよびポリエステル樹脂の成形体は、熱に対して十分な形状安定性を得にくい。

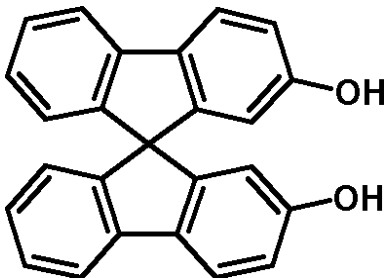
【0020】

一般式(4)で表される2価アルコールは、式(5)

40

【0021】

【化5】



50

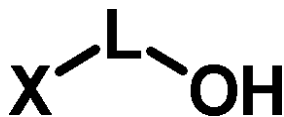
(5)

【0022】

で表される2, 2'-ジヒドロキシ-9, 9'-スピロビフルオレンに、炭酸セシウム等の存在下で一般式(6)

【0023】

【化6】



(6)

10

【0024】

〔一般式(6)中、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子を示し、Lは炭素数2以上12以下のオキシアリレン基、又は炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基を示す。〕で表されるハロゲン化アルコール類を作用させることで製造できる。このうち、2, 2'-ジヒドロキシ-9, 9'-スピロビフルオレンは*Helv. Chim. Acta*、62巻、2285~2302頁(1979年)に記載の方法等で合成できる。

【0025】

2, 2'-ジヒドロキシ-9, 9'-スピロビフルオレンに対して作用させる、一般式(6)で表されるハロゲン化アルコール類の化学量論比は、(作用させる一般式(6)のハロゲン化アルコール類のモル数)/(2, 2'-ジヒドロキシ-9, 9'-スピロビフルオレンの化合物類のモル数)が2以上100以下であることが好ましい。この値が2より小さいと、副生成物が生じて一般式(1)で示される2価アルコールの収率が低下するおそれがあり、また100よりも大きいと一般式(6)で表されるハロゲン化アルコール類の使用量が多くなり生産にコストがかかるおそれがある。

20

【0026】

反応条件は特に限定されないが、一般には反応溶媒としてN, N-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒が用いられ、反応温度は100 から150、反応時間は12時間から48時間を要する。得られた反応生成物は再結晶法もしくはクロマトグラフィー等の方法により容易に精製可能である。

【0027】

30

本発明の一般式(4)で表される2価アルコールを重合して得られる本発明の重合体は比較的高屈折率低アッペ数でありながら、低複屈折性を有している。一般に芳香環を分子中に有する重合体は分子の配向性が高く、結果として複屈折性の高い重合体となり易い。しかし、一般式(4)で表される2価アルコール内のスピロビフルオレン骨格は二つのフルオレン環平面が直交する対称性の高い構造であるため、単位骨格あたりの固有複屈折が小さく、結果として重合体の複屈折性が低減されているものと考えられることができる。

【0028】

さらに、一般式(4)内のLで表した炭素数2以上12以下のオキシアリレン基、炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基は、一般式(4)で表される2価アルコールを重合成分として含有する重合体のガラス転移点を低下させる働きがある。ガラス転移点の低下により、熔融時の加工性を向上すると同時に熔融粘弾性を低下させ、成形時の応力複屈折を低減することが可能となる。これらの特性が複合して、本発明の重合体は低複屈折性を有するに至っていると推察される。

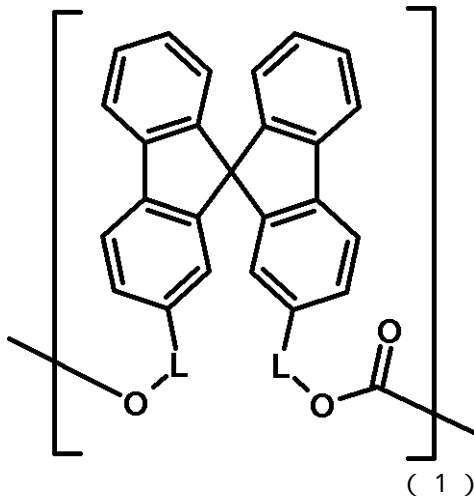
40

【0029】

本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち、2価アルコールを重合して得られる重合体は一般式(1)

【0030】

【化7】



10

【0031】

〔一般式(1)中、Lは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、又は炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基を示す。〕で表される繰返し単位を含むことを特徴とする。

【0032】

ここで、一般式(1)で表される繰返し単位のモル比率は10パーセント以上であることがより好ましく、25パーセント以上であることが更に好ましい。ここで、繰返し単位のモル比率とは、一般式(1)で表される繰返し単位の数を重合体中の全繰返し単位数の和で徐し、百分率で表記した値を指す。一般式(1)で表される繰返し単位のモル比率が大きいほど、一般式(4)の2価アルコール縁体の持つ高屈折率が重合体により強く反映されることとなる。

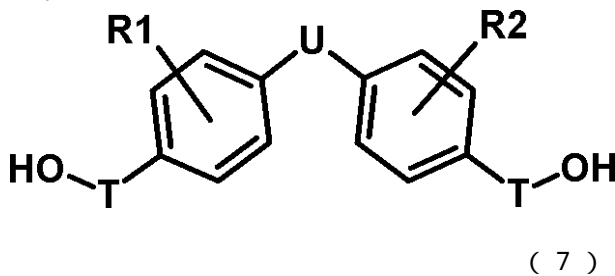
20

【0033】

重合体中のその他の共重合成分としては、所望の特性を満たすものであれば特に限定されるものではないが、本発明の一般式(7)または(8)

【0034】

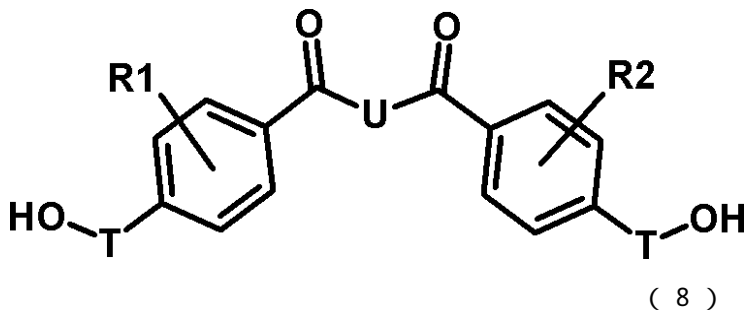
【化8】



30

【0035】

【化9】



40

【0036】

〔一般式(7)および(8)中、Tは炭素数2以上12以下のオキシアルキレン基、炭素数2以上12以下のポリ(オキシエチレン)基、又は単結合を示す。R1、R2は各々

50

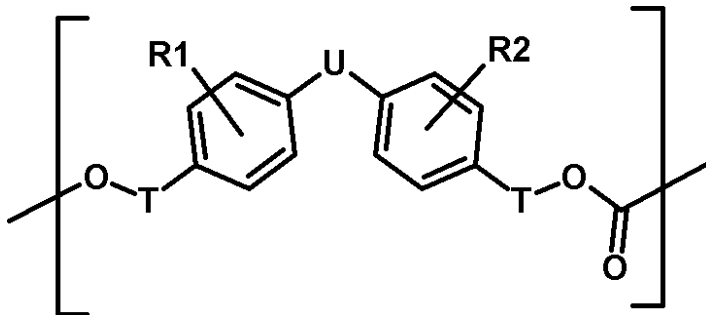
水素原子、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 6 以下のアルコキシ基又は炭素数 6 以上 12 以下のアリアル基であり、互いに同じであっても異なってもよい。U は炭素数 1 以上 13 以下のアルキレン基、炭素数 2 以上 13 以下のアルキリデン基、炭素数 5 以上 13 以下のシクロアルキレン基、炭素数 5 以上 13 以下のシクロアルキリデン基、炭素数 6 以上 13 以下のアリーレン基、フルオレニデン、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> -、- CO - 又は単結合を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、T 及び U は構造単位ごとに異なってもよい。] に示される共重合成分をより好適に含有することができる。また、これらの共重合成分は、単独で用いても、もしくは複数種類用いてもよい。

【0037】

一般式 (7) または (8) で表される 2 価アルコールを共重合成分とした場合、合成される重合体には一般式 (2) または (3)

【0038】

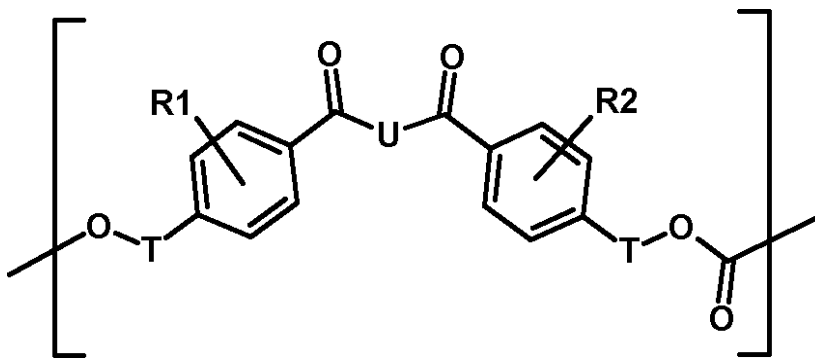
【化10】



(2)

【0039】

【化11】



(3)

【0040】

[一般式 (2) および (3) 中、T は炭素数 2 以上 12 以下のオキシアルキレン基、炭素数 2 以上 12 以下のポリ(オキシエチレン)基、又は単結合を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は各々水素原子、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 6 以下のアルコキシ基又は炭素数 6 以上 12 以下のアリアル基であり、互いに同じであっても異なってもよい。U は炭素数 1 以上 13 以下のアルキレン基、炭素数 2 以上 13 以下のアルキリデン基、炭素数 5 以上 13 以下のシクロアルキレン基、炭素数 5 以上 13 以下のシクロアルキリデン基、炭素数 6 以上 13 以下のアリーレン基、フルオレニデン、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> -、- CO - 又は単結合を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、T 及び U は構造単位ごとに異なってもよい。] で表される繰返し単位が含まれる。この場合、共重合比率に応じて一般式 (7) または (8) の 2 価アルコール縁体の持つ熱的安定性・光学特性が重合体に反映される。

【0041】

本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち、2 価アルコールを重合して得られる重合体に一般式 (1)、(2) および (3) の 2 価アルコール残基以外の任意の繰返し単位が含まれる場合、一般式 (1)、(2) および (3) 以外の繰返し単位のモル比率が 10 パーセント以下であることが好ましい。ここで繰返し単位のモル比率とは、一般式 (

10

20

30

40

50



1)、(2)および(3)以外の繰返し単位の総数を重合体中の全繰返し単位数の和で徐し、百分率で表記したものを指す。この一般式(1)、(2)および(3)以外の繰返し単位のモル比率が10パーセントを超えると、耐熱安定性や高屈折率性、低複屈折性など所望の物性が得られないおそれがある。

【0042】

本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち、2価アルコールを重合して得られる重合体は様々な方法によって製造することができるが、以下に示す三つの方法を独立に行うか、またはそれらを組み合わせて段階的に重合することで製造することができる。

【0043】

まず、第一の方法は、有機溶媒と塩基性水溶液の混合溶液中において、一般式(4)、(7)または(8)で示される2価アルコールとホスゲン又はホスゲン誘導体を反応させて界面縮重合させる方法である。

10

【0044】

この反応では、まずアルカリ金属化合物等を溶解した塩基性水溶液と、一般式(4)、(7)または(8)で示される2価アルコール及び不活性有機溶剤との混合液に、ホスゲン又はホスゲン誘導体を導入して反応させることで、所望のポリカーボネートが得られる。ここで不活性有機溶剤としてはジクロロメタン(塩化メチレン)、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンのような塩素化炭化水素類や、アセトフェノンなどが挙げられる。反応条件は特に限定されないが、通常反応初期は0から常温の範囲内で冷却し、その後0から70の温度の範囲内で30分から6時間反応させるのが一般的である。

20

【0045】

また、反応に用いるホスゲン又はホスゲン誘導体の量は、(作用させるホスゲン又はホスゲン誘導体のモル数)/(一般式(4)、(7)または(8)で示される2価アルコールの総モル数)が0.3以上1.5以下となることが好ましい。この値が0.3よりも小さいと未反応の2価アルコールが残って収率が低下するおそれがあり、またこの値が1.5よりも大きいと使用するホスゲン又はホスゲン誘導体の量が多くなるため反応後の分離精製が困難となるおそれがある。

【0046】

反応促進を目的として、有機溶媒に相間移動触媒を添加して用いてもよい。ここで相間移動触媒としては、トリエチルアミンやテトラメチルエチレンジアミン、ピリジンのような有機塩基類が挙げられる。

30

【0047】

また、重合度の調整等を目的とし、反応溶液に末端停止剤を添加しておいてもよい。末端停止剤としては通常ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものを用いることができる。具体的には、フェノールやp-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール等の一価フェノールが挙げられる。また、ホスゲン誘導体としては、炭酸ビス(トリクロロメチル)、プロモホスゲン、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(シアノフェニル)カーボネート、クロロギ酸トリクロロメチル等が挙げられる。

40

【0048】

次に、本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち2価アルコールを重合して得られる重合体を合成する第二の方法は、一般式(4)、(7)または(8)で示される2価アルコールと炭酸ジエステルをエステル交換反応させる方法である。この方法で用いられる炭酸ジエステルとしては各種のものがあり、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビスフェノールAビスフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニ

50

ルカーボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカーボネートなどが好適に用いられる。また、このエステル交換反応では、一般式(4)、(7)または(8)で示される2価アルコールは、いずれも炭酸ジエステルの誘導体として用いることもできる。

【0049】

使用される炭酸ジエステルの量は全2価アルコールに対し、モル比で1.0以上2.5以下の範囲にあることが好ましい。この値が1.0よりも小さいと未反応の2価アルコールが残って収率が低下するおそれがあり、またこの値が2.5よりも大きいと使用する炭酸ジエステルの量が多くなるため反応後の分離精製が困難となるおそれがある。また、このエステル交換反応においても、必要に応じて、第一の方法で挙げた末端停止剤を添加しておいてもよい。

10

【0050】

このエステル交換法では、反応温度は通常350以下の条件であることが好ましく、さらに好ましくは300以下の条件で、反応の進行に合わせて次第に温度を上げていくのが望ましい。該エステル交換反応は350を超えると重合体の熱分解が起こり好ましくない。また、反応圧力は、使用するモノマーの蒸気圧や反応により生じる生成物の沸点に応じて、反応が効率よく行われるように適宜調整することができる。エステル交換反応の結果、用いたエステル化合物から生じる重合体以外の副生成物が減圧により除去できる場合は、反応速度と収率を向上させるために反応が進行するにつれて減圧条件で行い、概副生成物を除去しながら反応を行うことが好ましい。反応時間は目標の分子量となるまで行えばよく、通常、10分から12時間程度である。

20

【0051】

このエステル交換反応は、バッチ式もしくは連続的に行うことができ、用いられる反応器は、その材質およびその構造は特に制限されず、通常加熱機能と攪拌機能を有していればよい。さらに、反応器の形状は槽型のみならず、押出機型のリアクターでもよい。

【0052】

そして、上記のエステル交換反応は通常無溶媒条件下で行われるが、用いる2価アルコールの融点が高く反応が進行しにくい場合などには、得られる重合体に対して1~200重量パーセントの不活性有機溶剤の存在下で行ってもよい。ここで不活性有機溶剤としては、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族化合物、トリシクロ(5.2.10)デカン、シクロオクタン、シクロデカンなどのシクロアルカン、ジクロロメタン(塩化メチレン)、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロベンゼンのような塩素化炭化水素類が挙げられる。また、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。ここで、不活性ガスとしては、例えばヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、窒素などが挙げられる。

30

【0053】

また、必要に応じて、エステル交換反応において通常使用される触媒を用いることができる。ここで、用いることのできるエステル交換触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アミン類・四級アンモニウム塩類等の含窒素塩基性化合物あるいはホウ素化合物などが挙げられる。この中でも含窒素塩基性化合物は、触媒能の高さと反応系中からの除去のしやすさという点で好ましく、トリヘキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルアミノピリジン等が好適に用いられる。

40

【0054】

上記触媒の使用量は、全2価アルコール1モルに対して $1 \times 10^{-2}$  ~  $1 \times 10^{-8}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$  ~  $1 \times 10^{-7}$ モルである。この触媒の添加量が $1 \times 10^{-8}$ モル未満では十分な触媒効果が得られないおそれがあり、また $1 \times 10^{-2}$ モルを超えると、得られる重合体の物性、特に耐熱性、耐加水分解性の低下を招くおそれがある。

【0055】

50

更に、本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち2価アルコールを重合して得られる重合体を合成する第三の方法は、一般式(4)、(7)および(8)で示される2価アルコールとジカルボン酸誘導体を反応させ、エステル重合を行う方法である。この方法で用いられるジカルボン酸誘導体には特に制限はなく、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸類、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類、およびそれらジカルボン酸の酸塩化物、それらジカルボン酸のメチルエステル、それらジカルボン酸のエチルエステル、そしてフタル酸無水物、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸無水物等が用いられる。

【0056】

使用されるジカルボン酸誘導体の量は全2価アルコールに対し、モル比で0.7以上1.5以下の範囲にあることが好ましい。この値が0.7よりも小さいと未反応の2価アルコールが多く残って収率が低下するおそれがあり、またこの値が1.5よりも大きいと未反応のジカルボン酸誘導体が多く残って収率が低下するおそれがある。

【0057】

このエステル重合では、反応温度は通常350以下の条件であることが好ましく、さらに好ましくは300以下の条件で反応の進行に合わせて次第に温度を上げていくのが望ましい。エステル重合の結果、用いたジカルボン酸誘導体から生じる重合体以外の副生成物が減圧により除去できる場合は、反応速度と収率を向上させるために反応が進行するにつれて減圧条件で行い、概副生成物を除去しながら反応を行うことが好ましい。反応時間は目標の分子量となるまで行えばよく、通常、10分から12時間程度である。

【0058】

このエステル重合反応は、バッチ式もしくは連続的に行うことができ、用いられる反応器は、その材質およびその構造は特に制限されず、通常加熱機能と攪拌機能を有していればよい。さらに、反応器の形状は槽型のみならず、押出機型のリアクターでもよい。

【0059】

そして、上記のエステル重合反応は、得られる重合体に対して1~200重量パーセントの不活性有機溶剤の存在下で行ってもよい。ここで不活性有機溶剤としては、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族化合物、トリシクロ(5.2.10)デカン、シクロオクタン、シクロデカンなどのシクロアルカン、ジクロロメタン(塩化メチレン)、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロベンゼンのような塩素化炭化水素類が挙げられる。また、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。ここで、不活性ガスとしては、例えばヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、窒素などが挙げられる。

【0060】

上記三つの方法により得られた重合体は、公知の方法で精製可能であり、例えばメタノール、水等の貧溶媒で再沈殿法により精製することができる。再沈殿により得られた重合物を、減圧条件下加熱乾燥を行って残留溶媒を除去することで、本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち、2価アルコールを重合して得られる重合体を製造することができる。乾燥温度は通常100から350の範囲であることが好ましい。100未満では残存溶媒が十分除去できず、350を超えると重合体の熱分解が起こり所望の物性が得られないおそれがある。

【0061】

(金属酸化物粒子)

次に、有機無機複合組成物を構成する成分のうち、金属酸化物微粒子について説明する。本発明で用いる金属酸化物微粒子としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化タンタル、およびこれら酸化物の組み合わせにより構成されるケイ酸ジルコニウム等の複合酸化物、リン酸ジルコ

10

20

30

40

50

ニウム等のリン酸塩、チタン酸バリウム等のチタン酸塩等を挙げることができる。このうち、高屈折率を有する微粒子として、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、およびこれらの酸化物を含む複合酸化物、チタン酸バリウム等のチタン酸塩が特に好ましい。また、複数種の金属酸化物を混合して用いることもできる。

**【0062】**

本発明で用いる金属酸化物微粒子は、有機溶媒に添加して混合したとき、有機溶媒に対して1重量パーセント以上の濃度で分散して沈殿現象を示さない微粒子であることが好ましい。ここで有機溶媒とは、エタノールやイソプロピルエーテル等のアルコール類、アセトンやメチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、ノルマルヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエンやキシレン、テトラリン等の芳香族炭化水素類のいずれか、又はこれらのうちの複数種を混合したものを指す。

10

**【0063】**

本発明で用いる金属酸化物微粒子は、その金属微粒子表面と有機基が共有結合あるいは静電的相互作用等により結びつけられた状態へと化学処理されたものであってもよいし、未処理の金属酸化物粒子単体であってもよい。ここで化学処理とは、金属酸化物微粒子をアルキルシラザンやアルコキシシラン類等のシランカップリング剤、チタンやジルコニウム等の有機金属化合物カップリング剤、変性シリコーン等のシロキサン化合物、脂肪酸塩類やリン酸エステル類等の界面活性剤等の表面処理剤と反応させることを指す。

20

**【0064】**

表面処理に用いる表面処理剤の構造に特に制限はなく、本発明の有機無機複合組成物を構成する成分のうち2価アルコールを重合して得られる重合体および有機溶媒混合した際の分散性に応じて任意の構造とすることができる。また、これら表面処理剤の複数種を組み合わせて用いてもよい。

**【0065】**

シランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザンやヘキサデシルシラザン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30

**【0066】**

チタンやジルコニウム等の有機金属カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、ジルコニウムトリプトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)等が挙げられる。

**【0067】**

変性シリコーンとしては、例えば、メトキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、メタクリレート変性シリコーン等が挙げられる。

40

**【0068】**

界面活性剤としては、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、あるいは非イオン系界面活性剤が好適に用いられる。陽イオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルリン酸エステルナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼン等が挙げられる。陰イオン系界面活性剤としては、例えば、塩化アルキルメチルアンモニウム、塩化アルキ

50

ルジメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム等が挙げられる。両性イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアミノカルボン酸塩、リン酸エステル等が挙げられる。非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

#### 【0069】

本発明で用いる金属酸化物微粒子の平均1次粒径は、1nm以上で50nm以下であることが好ましい。ここでいう平均1次粒子径は粒子と同体積の球に換算した時の直径を指す。1次粒子径が1nm未満だと粒子の凝集が発生しやすく経時変化で安定した性能が得られないおそれがあり、また1次粒子径が50nmを超えると混合物中での分散自体が困難となり、沈降現象が起きるおそれがある。

10

#### 【0070】

(有機無機複合組成物)

次いで、本発明における有機無機複合組成物の製造方法について説明する。本発明の有機無機複合組成物は、前述した2価アルコールを重合して得られる重合体に対し、金属酸化物微粒子を添加して均一化することによって製造できる。この場合、均一化を容易にするため、有機溶媒中にて重合体(もしくはその溶液)と、金属酸化物微粒子(もしくはその分散液)を混合し、その後混合物中に含まれる溶媒成分を除去する方法も有効である。更に、重合体を有機溶媒に溶解したのち、金属酸化物微粒子ではなく金属酸化物微粒子の前駆体となる無機化合物を添加して、概溶媒系内で微粒子を化学合成(in-situ合成)し、その後該混合物を混合物中に含まれる揮発成分を除去してもよい。

20

#### 【0071】

ここで、有機溶媒は前記熱可塑性樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、エタノールやイソプロピルエーテル等のアルコール類、アセトンやメチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、ノルマルヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエンやキシレン、テトラリン等の芳香族炭化水素類等の有機溶媒を用いることができ、またこれらのうちの複数種を混合したものをを用いてもよい。

#### 【0072】

有機溶媒を用いずに前述した2価アルコールを重合して得られる重合体に対して金属酸化物微粒子を添加する場合、重合体のガラス転移点以上まで加熱を行い溶融状態にして混合を行うことにより均一化を図る。このような混合方法としては、ローラータイプミル、ニーダーミル、ミキサー、単軸押し出し機ないしは2軸以上の多軸押し出し機を用いる方法がある。

30

#### 【0073】

有機溶媒中で混合を行う場合、重合体を有機溶媒に溶解させる方法は特に限定されないが、一般的には攪拌装置(マグネチックスターラー等の攪拌機付き容器ないしは攪拌翼付き攪拌槽)に有機溶媒と熱可塑性樹脂を投入し、攪拌を行うことによって実施される。熱可塑性樹脂の速やかな溶解を促進することを目的として、有機溶媒の沸点以下の加熱条件下で溶解を行うこともできる。また、攪拌装置に投入する熱可塑性樹脂の粒径を100μmより小さくすることで、熱可塑性樹脂と溶媒との接触面積を増やし速やかな溶解を促進することができる。ここでいう粒径とは、粒子と同体積の球に換算した時の直径を指す。

40

#### 【0074】

有機溶媒中で混合を行う場合、金属酸化物微粒子の凝集を解き材料の均一化をより達成することを目的として、添加前の金属酸化物分散液ないしは重合体と金属酸化物微粒子を含む溶液に分散処理を施してもよい。このような無機酸化物微粒子の分散方法は特に限定されないが、ミキサー、高圧ホモジナイザー、湿式メディア粉碎機(ビーズミル、ボールミル、ディスクミル)、超音波分散機等を用いる方法がある。

#### 【0075】

有機溶媒中で混合を行う場合、混合後に混合物中に含まれる溶媒成分を除去する工程が

50

必要になる。用いる有機溶媒の沸点が低い場合は加熱により除去することができるが、有機無機複合組成物の物性を損ねない程度まで十分に溶媒成分を除去するためには、大気圧下では150以上の高温が必要となる。減圧下で加熱を行うことにより溶媒除去に必要な温度は低減することができ、また減圧下での加熱とすることで大気中の酸素との接触による酸化劣化を抑制することも可能である。

#### 【0076】

重合体の溶液に対し、金属酸化物微粒子ではなく金属酸化物微粒子の前駆体となる無機化合物を添加して、概溶媒系内で微粒子を化学合成(in-situ合成)する場合、金属酸化物微粒子の前駆体としては、チタンテトライソプロポキシドやチタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシドやジルコニウムテトラブトキシド等の金属アルコキシド類や金属水酸化物、あるいは酸塩化ジルコニウムのような酸塩化物が挙げられる。

10

#### 【0077】

金属アルコキシド類を前駆体として用いる場合は、溶媒に含まれる水分による加水分解反応により金属酸化物微粒子を合成できる。この加水分解反応は塩酸や酢酸等の酸やアンモニアやアミン等の塩基を触媒として促進されるため、触媒の添加量で金属酸化物微粒子の濃度や粒径をコントロールすることもできる。一方、金属水酸化物・酸塩化物を前駆体として用いる場合は、加熱やpH制御により脱水反応・脱塩酸反応を進行させ、金属酸化物微粒子を合成できる。

#### 【0078】

20

有機無機複合組成物を構成する成分のうち2価アルコールを重合して得られる重合体に対する無機酸化物微粒子の割合が多ければ多いほど、本発明の有機無機複合組成物の光学特性は重合体単体のそれから変化する。特に酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、およびこれらの酸化物を含む複合酸化物を微粒子として用いた場合、酸化物微粒子を加えるほど高い屈折率を有するようになるため、微粒子添加量が少ないと光学特性改質の効果が低い。その一方で、微粒子の体積分率が高すぎると熔融時の流動性が低下し、成形性が悪化する。このため、高い屈折率と成形安定性を両立する上では、有機無機複合組成物中に、金属酸化物微粒子の濃度が1体積パーセント以上15体積パーセント以下の範囲であることが好ましい。

30

#### 【0079】

##### (成形)

本発明の有機無機複合組成物においては、本来の目的が損なわれない範囲内で、添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、リン系加工熱安定剤、ヒドロキシルアミン類の加工熱安定剤、ヒンダートフェノール類等の酸化防止剤、ヒンダートアミン類等の光安定剤、ベンゾトリアゾール類やトリアジン類・ベンゾフェノン類・ベンゾエート類等の紫外線吸収剤、リン酸エステル類やフタル酸エステル類・クエン酸エステル類・ポリエステル類等の可塑剤、シリコーン類等の離型剤、リン酸エステル類やメラミン類等の難燃剤、脂肪酸エステル系界面活性剤類の帯電防止剤、有機色素着色剤、耐衝撃性改良剤等の物質が挙げられる。添加剤は、これらの添加剤を単独で用いてもよいし、組み合わせて使用してもよい。

40

#### 【0080】

本発明の有機無機複合組成物は、公知の方法で上記添加剤を混合することができる。例えば、スクリー押し出し機、ローラータイプミル、ニーダーミル、ミキサー、高圧ホモジナイザー、湿式メディア粉碎機(ビーズミル、ボールミル、ディスクミル)、超音波分散機等を用いる方法が挙げられる。こうして得られた有機無機複合組成物は、既知の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、プレス成形、カレンダー成形等により、各種成形体および光学素子を製造するのに供することができる。

#### 【0081】

射出成形により本発明の有機無機複合組成物を成形し、光学素子を作成する際には、あ

50

らかじめ本発明の有機無機複合組成物をペレタイザーによってペレット化しておくのが好ましい。このペレットを溶融シリンダーおよびスクリーからなる混練部を備えた射出成形装置に投入し、この混練部での加熱溶融混練を経て、任意の形状の成形用金型に射出できる。型面が鏡面処理を施された任意の形状の平面、凹または凸型面である成形用金型を用いることで、任意の形状の光学素子を製造することができる。

【0082】

プレス成形により本発明の有機無機複合組成物を成形し、光学素子を作成する際には、あらかじめ本発明の有機無機複合組成物を乳鉢、スタンプミル、ボールミルなどの粉碎機によって粉末化しておくのが好ましい。この粉末を、型面が鏡面処理を施された任意の形状の平面、凹または凸型面である成形用金型に封じ、樹脂のガラス転移点以上の温度に金型を加熱して溶融を行ったのちにプレス圧を付加することで、任意の形状の光学素子を製造することができる。

10

【実施例】

【0083】

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0084】

まず、本発明で使用する2価アルコールおよび重合体の合成例について説明する。

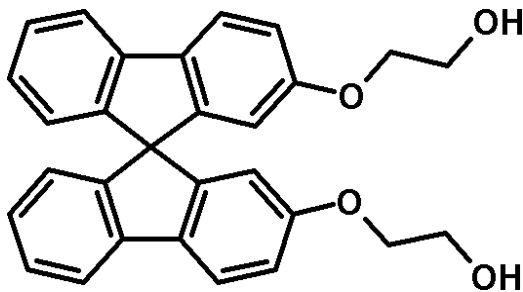
【0085】

(2価アルコール(4a)の合成)

20

【0086】

【化12】



(4a)

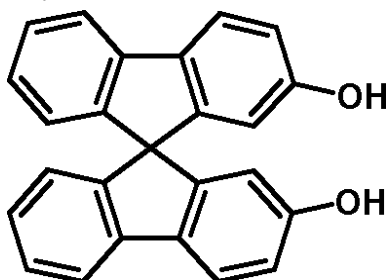
30

【0087】

500 mL二つ口ナスフラスコに、*Helv. Chim. Acta*、62巻、2285~2302頁(1979年)に記載の方法で合成された2,2'-ジヒドロキシ-9,9'-スピロピフルオレン5

【0088】

【化13】



(5)

40

【0089】

(6.00 g, 17.2 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(40 mL)、2-クロロエタノール(2.42 mL, 36.0 mmol)及び炭酸セシウム(11.7 g, 36.0 mmol)を入れ、アルゴン雰囲気下110 で12時間攪拌した。

50

## 【0090】

反応終了後、水に注いでN, N - ジメチルホルムアミドと炭酸セシウムを水に溶解させ、残りの固形物を濾過した。この固形物をジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムでこの溶液を乾燥した後、溶媒を減圧除去した。酢酸エチルとn - ヘキサンを混合した(混合比で、酢酸エチル:n - ヘキサン = 1:2 ~ 3:2)溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製を行った。減圧乾燥により溶媒を除去し、2価アルコール4a(3.73g, 収率50%)を得た。

## 【0091】

(4aのポリカーボネート(重合体1)の合成)

100mLシュレンク型反応管にアルゴン雰囲気下、2価アルコール4a(3.20g, 7.32mmol)、炭酸ジフェニル(1.57g, 7.32mmol)および4 - ジメチルアミノピリジン(8.96mg, 73.2μmol)を入れ、180 で30分間加熱攪拌した。さらに、段階的に反応容器内を減圧にするにつれて逐次反応温度を昇温していった(400hPa, 200 で20分間加熱攪拌の後、160hPa, 220 で20分間、40hPa, 230 で20分間、1hPa, 250 で30分間攪拌)。

## 【0092】

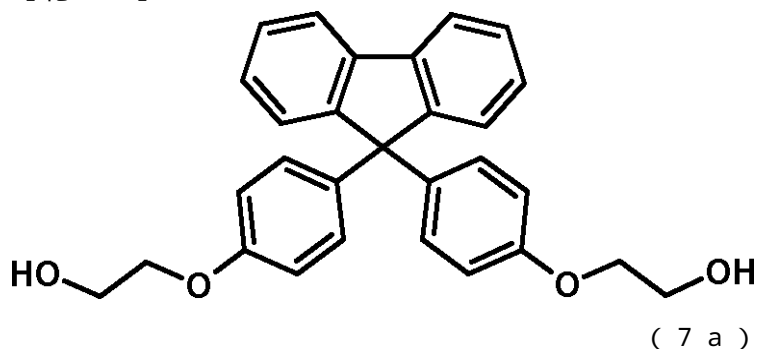
その後室温に冷却し、得られた固形物をジクロロメタン(80mL)に溶解させ、この溶液をメタノール(400mL)に攪拌しながら加えて再沈殿させた。得られた沈殿を減圧下で乾燥し、重合体1(2.98g, 収率88%)を得た。

## 【0093】

(4a:7a = 25:75の共重合比率をもつポリカーボネート(重合体2)の合成)

## 【0094】

## 【化14】



## 【0095】

20mLシュレンク型反応管にアルゴン雰囲気下、2価アルコール4a(500mg, 1.15mmol)、2価アルコール7a(1.51g, 3.44mmol)、炭酸ジフェニル(981mg, 4.58mmol)および4 - ジメチルアミノピリジン(5.6mg, 45.8μmol)を入れた。続いて重合体1の合成と同等の条件で重合反応と後処理を行い、重合体2(1.83g, 収率86%)を得た。

## 【0096】

(4a:7a = 10:90の共重合比率をもつポリカーボネート(重合体3)の合成)

20mLシュレンク型反応管にアルゴン雰囲気下、2価アルコール4a(200mg, 0.458mmol)、2価アルコール7a(1.81g, 4.12mmol)、炭酸ジフェニル(981mg, 4.58mmol)および4 - ジメチルアミノピリジン(5.6mg, 45.8μmol)を入れた。重合体1の合成と同等の条件で重合反応と後処理を行い、重合体3(1.81g, 収率85%)を得た。

## 【0097】

(7aのポリカーボネート(重合体4)の合成)

20mLシュレンク型反応管にアルゴン雰囲気下、2価アルコール7a(1.00g, 2.28mmol)、炭酸ジフェニル(489mg, 2.28mmol)、4 - ジメチルアミノピリジン(2.8mg, 22.8μmol)および酸化防止剤として亜リン酸トリ

10

20

30

40

50



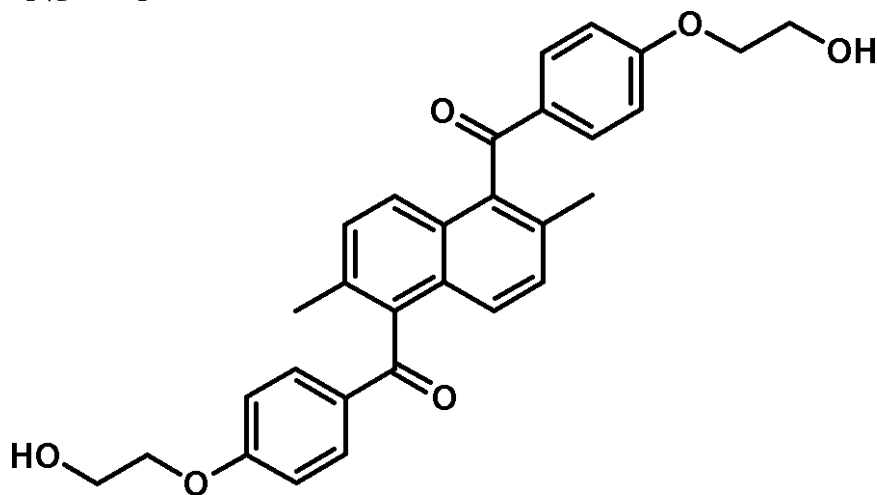
フェニル ( 2 . 2 8  $\mu\text{L}$  , 8 . 7  $\mu\text{mol}$  ) を入れた。続いて重合体 1 の合成と同等の条件で重合反応と後処理を行い、重合体 4 ( 9 3 2  $\text{mg}$  , 収率 8 8 % ) を得た。

【 0 0 9 8 】

( 2 価アルコール ( 8 a ) の合成 )

【 0 0 9 9 】

【 化 1 5 】



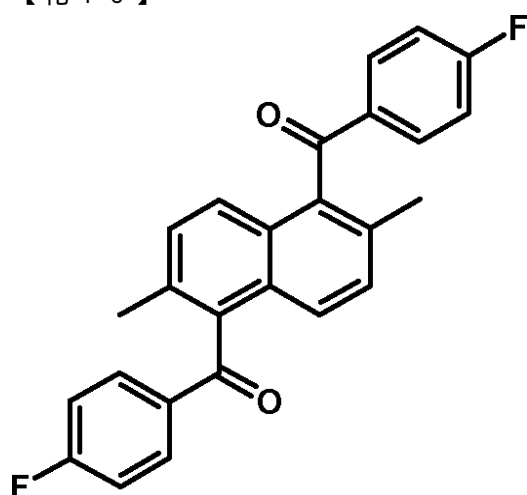
( 8 a )

【 0 1 0 0 】

まず特許第 3 2 9 4 9 3 0 号に記載の手法に基づき、2 価ハロゲン化合物 9 a

【 0 1 0 1 】

【 化 1 6 】



( 9 a )

【 0 1 0 2 】

を合成した。

【 0 1 0 3 】

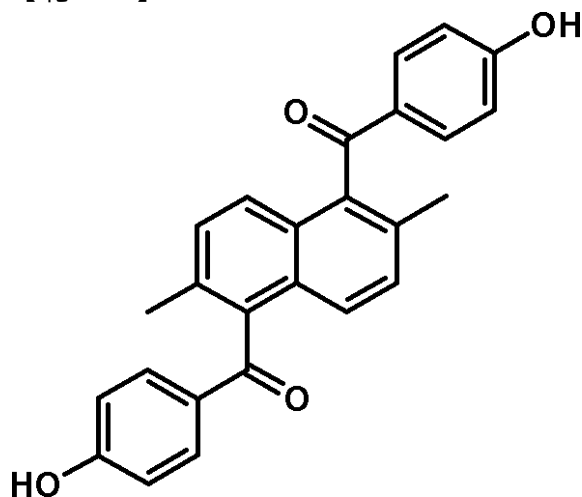
1 L ナスフラスコに 2 , 6 - ジメチルナフタレン ( 3 0 . 0  $\text{g}$  , 1 9 2  $\text{mmol}$  ) 、ニトロメタン ( 6 0 0  $\text{mL}$  ) 及び 4 - フルオロ安息香酸クロリド ( 7 6 . 0  $\text{g}$  , 4 8 1  $\text{mmol}$  ) を入れ、0 に冷却した。攪拌しながら、砕いた無水塩化アルミニウム ( 6 3 . 9  $\text{g}$  , 4 8 1  $\text{mmol}$  ) を徐々に添加した。室温で 1 時間攪拌後、反応液を 8 0 に加熱して 3 時間反応させた。室温まで冷却し、反応混合物を冷却した濃度 1 . 5 M の塩酸水溶液中に注ぐことにより反応をとめ、油層を抽出して無水硫酸マグネシウムで乾燥させたのち、エバポレーターで溶媒を留去した。得られた固体をメタノールとアセトンの混合溶媒を用いて再結晶し、2 価ハロゲン化合物 9 a ( 4 8 . 4  $\text{g}$  , 収率 6 3 % ) を得た。

【 0 1 0 4 】

続いて、1 Lナスフラスコに2価ハロゲン化合物9 a (18.0 g, 45.0 mmol)、ジメチルスルホキシド(100 mL)、水酸化カリウム(15.1 g, 270 mmol)を入れ、180 °Cで20.5時間反応させた。反応混合物を冷却した濃度3 Mの塩酸水溶液(400 mL)中に注ぎ、生成物を沈殿させた。得られた沈殿物を水およびクロロホルムで洗浄した後、さらに空気を2時間噴射して悪臭を除き、減圧乾燥を行うことによって2価アルコール8 b

【0105】

【化17】



10

20

(8b)

【0106】

(17.8 g, 定量的収率(100%))を得た。

【0107】

500 mLナスフラスコに、この2価アルコール8 b (17.6 g, 44.4 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(100 mL)、2-クロロエタノール(6.26 mL, 93.3 mmol)及び炭酸セシウム(43.4 g, 133 mmol)を入れ、100 °Cで14.5時間反応させた。酢酸エチルを加え油層を抽出し無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧除去した。クロロホルムと酢酸エチルを混合した(混合比で、クロロホルム:酢酸エチル=1.5:2~0:1)溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製を行った。減圧乾燥により溶媒を除去し、2価アルコール8 a (6.59 g, 収率30%)を得た。

30

【0108】

(8aのポリカーボネート(重合体5)の合成)

100 mLシュレンク型反応管にアルゴン雰囲気下、2価アルコール8 a (3.56 g, 7.32 mmol)、炭酸ジフェニル(1.57 g, 7.32 mmol)および4-ジメチルアミノピリジン(0.87 mg, 7.6 μmol)、ジラウリン酸ジ-tert-ブチルスズ(0.086 mL, 0.15 mmol)及び酸化防止剤として亜リン酸トリフェニル(0.077 mL, 0.29 mmol)を入れ、180 °Cで30分間加熱撹拌した。さらに、段階的に反応容器内を減圧にするにつれて逐次反応温度を昇温していった(400 hPa, 200 °Cで20分間加熱撹拌の後、160 hPa, 220 °Cで20分間、40 hPa, 230 °Cで20分間、1 hPa, 250 °Cで30分間撹拌)。

40

【0109】

その後室温に冷却し、得られた固形物をN,N-ジメチルホルムアミド(10 mL)に溶解させ、この溶液をメタノール(60 mL)に撹拌しながら加えて再沈殿させた。得られた沈殿物を減圧下で乾燥し、重合体5(2.93 g, 収率78%)を得た。

【0110】

(各重合体の分析・評価)

50

作成した重合体の分析・評価方法について説明する。分析・評価項目として、分子量分布測定、ガラス転移点があり、以下、各項目の測定方法の詳細について説明する。

重合体1～5それぞれについて、クロロホルムを送液(0.085 mL/分)としたゲルパーミッションクロマトグラフ(GPC: Gel Permeation Chromatography)測定を行った。分析装置は二種のポリスチレンゲルカラム(東ソー株式会社製、TSK gel G5000HXL [製品名], G4000HXL [製品名])を装填した高速液体クロマトグラフ装置(日本分光社製: Gulliver [製品名])を用いた。重合体の装置流路内の保持時間を分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間と対比して、近似的に数平均分子量(Mn)・重量平均分子量(Mw)を算出した。

【0111】

また、重合体1～5について示差走査熱量測定装置(DSC: Differential Scanning Calorimetry、島津製作所社製: DSC-60 [製品名])を用いて、常温から300 の範囲で測定を行い、ガラス転移点(Tg)を求めた。

それぞれについて得られた結果を下記表1に示す。

【0112】

【表1】

表1

重合体	第1モノマー	比率	第2モノマー	比率	Mn	Mw/Mn	Tg(°C)
1	4a	100%	無し		12700	2.5	148
2	4a	25%	7a	75%	3500	5.4	149
3	4a	10%	7a	90%	10100	3.0	140
4	7a	100%	無し		6400	3.7	140
5	8a	100%	無し		14700	2.0	148

【0113】

次に、本発明の有機無機複合組成物の合成例について説明する。

【0114】

[実施例1-1] 1体積%の酸化ジルコニウムと重合体1から成る複合組成物1

重合体1(0.500 g)をクロロホルム(4.50 g)に溶解し、この溶液に酸化ジルコニウム/トルエン分散液(住友大阪セメント社製; 酸化ジルコニウム濃度10重量%)0.234 gを攪拌しながら添加して混合溶液を得た。この混合溶液を1000倍に希釈し粒子径測定装置(Zetasizer Nano-ZS [製品名]、Malvern社製)で測定したところ、酸化ジルコニウムが3～40 nmの粒径分布で分散している状態が確認された。

この混合溶液を130 に加熱して溶媒を除去したのち、5 hPa以下の減圧条件下で150 1時間乾燥処理を行い、1体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物1を得た。なお、酸化ジルコニウムの濃度において重量%から体積%を換算するさいには、重合体の比重を1.20、酸化ジルコニウムの比重を5.56として算出した。

【0115】

[実施例1-2] 5体積%の酸化ジルコニウムと重合体1から成る複合組成物2

実施例1-1の酸化ジルコニウム/トルエン分散液の添加量を1.22 gに変え、それ以外の条件は実施例1-1と同様にして、5体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物2を得た。

【0116】

[実施例1-3] 10体積%の酸化ジルコニウムと重合体1から成る複合組成物3

実施例1-1の酸化ジルコニウム/トルエン分散液の添加量を2.57 gに変え、それ以外の条件は実施例1-1と同様にして、10体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物3を得た。

【0117】

【実施例 1 - 4】15 体積%の酸化ジルコニウムと重合体 1 から成る複合組成物 4

実施例 1 - 1 の酸化ジルコニウム/トルエン分散液の添加量を 4.09 g に変え、それ以外の条件は実施例 1 - 1 と同様にして、15 体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物 4 を得た。

【0118】

【実施例 2 - 1】5 体積%の酸化チタンと重合体 1 から成る複合組成物 5

重合体 1 (0.800 g) をクロロホルム (4.00 g) に溶解し、この溶液に微粒子前駆体としてチタンテトラブトキシド 0.607 g を攪拌しながら添加して混合溶液を得た。この溶液を常温で攪拌し、系中に溶存する水分と塩酸を利用した加水分解反応によって、酸化チタン微粒子の *in-situ* 合成を行った。反応は 12 時間で完結し、この混合溶液を 1000 倍に希釈し粒子径測定装置 (Zetasizer Nano-ZS [製品名]、Malvern 社製) で測定したところ、酸化チタンが 2 ~ 20 nm の粒径分布で分散している状態が確認された。

10

【0119】

この混合溶液を 130 °C に加熱して溶媒を除去したのち、5 hPa 以下の減圧条件下で 150 °C 1 時間乾燥処理を行い、5 体積%の酸化チタンを含む有機無機複合組成物 5 を得た。なお、酸化チタンの濃度において重量%から体積%を換算するさいには、重合体の比重を 1.20、酸化チタンの比重を 4.00 として算出した。

【0120】

【実施例 2 - 2】5 体積%の酸化チタンと重合体 2 から成る複合組成物 6

実施例 2 - 1 で使用する重合体を重合体 2 に変え、それ以外の条件は実施例 2 - 1 と同様にして、5 体積%の酸化チタンを含む有機無機複合組成物 6 を得た。

20

【0121】

【実施例 2 - 3】5 体積%の酸化チタンと重合体 3 から成る複合組成物 7

実施例 2 - 1 で使用する重合体を重合体 3 に変え、それ以外の条件は実施例 2 - 1 と同様にして、5 体積%の酸化チタンを含む有機無機複合組成物 7 を得た。

【0122】

【実施例 3】5 体積%の酸化ジルコニウム、5 体積%の酸化チタン、および重合体 1 から成る複合組成物 8

重合体 1 (0.800 g) をクロロホルム (4.00 g) に溶解し、この溶液に微粒子前駆体としてチタンテトラブトキシド 0.607 g を攪拌しながら添加して混合溶液を得た。この溶液を常温で攪拌し、系中に溶存する水分と塩酸を利用した加水分解反応によって、酸化チタン微粒子の *in-situ* 合成を行った。反応は 12 時間で完結し、この混合溶液を 1000 倍に希釈し粒子径測定装置 (Zetasizer Nano-ZS [製品名]、Malvern 社製) で測定したところ、酸化チタンが 2 ~ 20 nm の粒径分布で分散している状態が確認された。

30

希釈前の溶液に酸化ジルコニウム/トルエン分散液 (住友大阪セメント社製; 酸化ジルコニウム濃度 10 重量%) 1.95 g を攪拌しながら添加して混合溶液を得た。

この混合溶液を 130 °C に加熱して溶媒を除去したのち、5 hPa 以下の減圧条件下で 150 °C 1 時間乾燥処理を行い、5 体積%の酸化ジルコニウム、5 体積%の酸化チタンを含む有機無機複合組成物 8 を得た。なお、酸化チタンの濃度において重量%から体積%を換算するさいには、重合体の比重を 1.20、酸化ジルコニウムの比重を 5.56、酸化チタンの比重を 4.00 として算出した。

40

【0123】

【実施例 4】5 体積%の酸化ジルコニウムと、重合体 1 と重合体 5 の混合物 (混合比 1 : 1) から成る複合組成物 9

重合体 1 (0.250 g) と重合体 5 (0.250 g) をクロロホルム (4.5 g) に溶解し、この溶液に酸化ジルコニウム/トルエン分散液 (住友大阪セメント社製; 酸化ジルコニウム濃度 10 重量%) 1.22 g を攪拌しながら添加して混合溶液を得た。

この混合溶液を 130 °C に加熱して溶媒を除去したのち、5 hPa 以下の減圧条件下で 1

50

50 1時間乾燥処理を行い、5体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物9を得た。なお、酸化ジルコニウムの濃度において重量%から体積%を換算するさいには、各重合体の比重を1.20、酸化ジルコニウムの比重を5.56として算出した。

【0124】

[比較例1] 重合体1のみから成る組成物10  
重合体1をそのまま加工せず、組成物10とした。

【0125】

[比較例2] 重合体2のみから成る組成物11  
重合体2をそのまま加工せず、組成物11とした。

【0126】

[比較例3] 重合体3のみから成る組成物12  
重合体3をそのまま加工せず、組成物12とした。

【0127】

[比較例4] 重合体4のみから成る組成物13  
重合体4をそのまま加工せず、組成物13とした。

【0128】

[比較例5] 重合体1と重合体5の混合物(混合比1:1)から成る複合組成物14  
重合体1(0.250g)と重合体5(0.250g)をクロロホルム(4.50g)に溶解した。この溶液を130に加熱して溶媒を除去したのち、5hPa以下の減圧条件下で150 1時間乾燥処理を行い、複合組成物14を得た。

【0129】

[比較例6] 1体積%の酸化ジルコニウムと重合体4から成る複合組成物15  
実施例1-1で使用する重合体を重合体4に変え、それ以外の条件は実施例1-1と同様にして、1体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物15を得た。

【0130】

[実施例5] 光学素子用円板成型体の作成例  
組成物1~15(0.300g)をメノウ乳鉢で粉碎処理後、内径15mmの円筒形状を有する金型にそれぞれ入れた。この金型の開放部の両面を、鏡面処理された平面を有する直径15mmの円柱状金型で封じた。180で10分加熱して、封じた樹脂を溶融させたのちに、金型の両面から10MPaの圧力を加えた。100まで冷却したのちに圧力を開放し、円板状の透明成型体を得た。

【0131】

[比較例7] 20体積%の酸化ジルコニウムと重合体1から成る複合組成物16  
実施例1-1の酸化ジルコニウム/トルエン分散液の添加量を5.79gに変え、それ以外の条件は実施例1-1と同様にして、20体積%の酸化ジルコニウムを含む有機無機複合組成物16を得た。しかしながら、この組成物16は加熱時の溶融流動性が低く、実施例5と同様の方法で成形体を得ることができなかった。

【0132】

[各有機無機複合組成物の分析・評価]  
作成した有機無機複合組成物の分析・評価方法について説明する。分析・評価項目として屈折率測定が挙げられ、以下、その測定方法の詳細について説明する。  
組成物1~15それぞれをクロロホルムに溶解し、溶液をガラス基板上に滴下した後、ガラス基板を150に昇温して30分保持し、溶媒を留去して厚さ平均0.7mmの膜を成膜した。27において、dスペクトル線(波長587.6nm)に対する屈折率( $n_d$ )をカルニュー屈折計(島津デバイス製造社製:KPR-30[製品名])を用いて測定し、この $n_d$ とFスペクトル線(波長486.1nm)とCスペクトル線(656.3nm)に対する屈折率差の値から該重合体のアッペ数( $d$ )を算出した。

【0133】

それぞれについて得られた結果を下記表2に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 4 】

## 【 表 2 】

表2

	組成物	重合体	無機酸化物微粒子	濃度(体積%)	nd	νd
実施例1-1	1	1	酸化ジルコニウム	1	1.670	18.54
実施例1-2	2	1	酸化ジルコニウム	5	1.695	18.66
実施例1-3	3	1	酸化ジルコニウム	10	1.728	19.74
実施例1-4	4	1	酸化ジルコニウム	15	1.740	20.41
実施例2-1	5	1	酸化チタン	5	1.716	16.06
実施例2-2	6	2	酸化チタン	5	1.704	18.68
実施例2-3	7	3	酸化チタン	5	1.697	19.10
実施例3	8	1	酸化ジルコニウム+酸化チタン	5+5	1.742	16.18
実施例4	9	1+5 (1:1)	酸化ジルコニウム	5	1.684	18.96
比較例1	10	1	無し	—	1.661	18.52
比較例2	11	2	無し	—	1.648	21.66
比較例3	12	3	無し	—	1.640	22.13
比較例4	13	4	無し	—	1.639	22.89
比較例5	14	1+5 (1:1)	無し	—	1.649	18.80
比較例6	15	4	酸化ジルコニウム	1	1.649	23.01

10

## 【 0 1 3 5 】

[ 有機無機複合組成物の光学特性シミュレーション ]

微粒子内部の分極特性はバルク的な特性を示す。しかし、大きさ1～50nmの微粒子を仮定すると、波長400～700nmの可視波長域の光への分極特性は微粒子が均一に分散された理想状態ではその不均一性を無視できるレベルの大きさである。その複合組成物の屈折率nはDrude理論に基づき式(1)のように表される。

$$n^2 = 1 + T \left( \frac{1}{n_1^2} \right) + (1 - T) \left( \frac{1}{n_2^2} \right) \\ = 1 + T (n_1^2 - 1) + (1 - T) (n_2^2 - 1) \cdots \text{式(1)}$$

$n_1$  : 金属酸化物微粒子の分極

$n_2$  : 母材(本発明では重合体)の分極

T : 微粒子の体積分率(0 < T < 1.0)

$n_1$  : 金属酸化物の屈折率

$n_2$  : 母材(本発明では重合体)の屈折率

dスペクトル線(波長587.6nm)、Fスペクトル線(波長486.1nm)、Cスペクトル線(波長656.3nm)の各輝線に対する、金属酸化物(Handbook of Optics, Vol. 2, 2nd edition, McGraw-Hill, 1994より、結晶の値を利用)の屈折率と重合体1の屈折率を式(1)に代入し、種々の金属酸化物微粒子を含む有機無機複合組成物の屈折率とアップ数を計算した。

## 【 0 1 3 6 】

その結果、図1に示す通りとなった。金属酸化物を含まない重合体単体の原点(nd = 1.661, νd = 18.52)から5体積%、10体積%、15体積%と微粒子含有量が増えるにつれて、微粒子の種類に応じて放射状に光学特性が変化する様子が確認できる。また、このシミュレーション結果は、実施例1-1～1-4、実施例2-1の結果によく一致しており、実在の系を再現していることも確認できる。

40

## 【 0 1 3 7 】

図1に、重合体1と各種金属酸化物微粒子からなる有機無機複合組成物について、シミュレーション計算により予測される光学特性を表したグラフを示す。図中、各金属酸化物を含まない重合体単体の原点(nd = 1.661, νd = 18.52)から座標が離れるにつれて、各金属酸化物微粒子を5体積%、10体積%、15体積%含む点を印にて示している。

## 【 0 1 3 8 】

図1より、本発明で用いている重合体が高屈折率かつ低アップ数であるため、酸化ジルコニウムまたは酸化チタン以外の金属酸化物微粒子を添加した場合でも、屈折率1.62

50

以上の高屈折率かつアップベ数 2.4 以下の低アップベ数の組成物が得られることが分かる。このため、本発明の金属酸化物微粒子としては、酸化ジルコニウムと酸化チタンに限定されるものではない。

【0139】

表 2 に記載の結果より明らかな様に、酸化ジルコニウムを添加した本発明の複合組成物（実施例 1 - 1 ~ 1 - 4、実施例 3、実施例 4）は低いアップベ数でありながら、それぞれに対応する重合体単体の組成物（比較例 1、比較例 5）と比較して高い屈折率を示す。また、酸化チタンを添加した本発明の複合組成物（実施例 2 - 1 ~ 2 - 3、実施例 3）は、それぞれに対応する重合体単体の組成物（比較例 1 ~ 3）と比較して高い屈折率、低いアップベ数を示す。以上の結果から、無機酸化物微粒子が添加されることにより、無機酸化物

10

【0140】

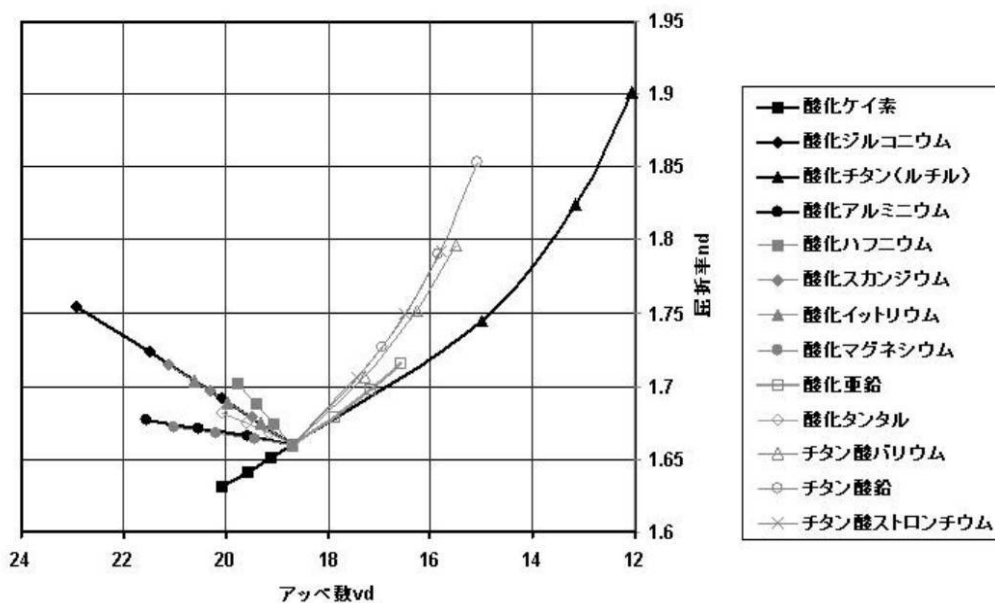
更に、同一濃度の微粒子を添加した場合、公知 2 価アルコールの重合体 4 を成分として用いた場合（比較例 6）に比べ、本発明の新規 2 価アルコールの重合体 1 を成分として用いた場合（実施例 1 - 1）よりも高い屈折率、低いアップベ数を示し、重合体成分の光学特性が組成物に強く反映されていることが確認できる。

【0141】

本発明の複合組成物（実施例 1 - 1 ~ 1 - 4、実施例 2 - 1 ~ 2 - 3、実施例 3、実施例 4）は公知 2 価アルコールの重合体による組成物 1.3（比較例 4）と比べて高い屈折率とアップベ数を有している。微粒子添加量が少ないため実施例 5 に示した通り熔融加工成形が容易に可能であり、更には微粒子添加量を 1 以上 1.5 以下の体積%範囲で変動させることで組成物の光学特性のチューニングも可能である。このことから、本発明の有機無機複合組成物は、光学素子の原材料として有用であることがわかる。

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-045109(JP,A)

特開2010-209054(JP,A)

特開2010-209053(JP,A)

Ryota Seto, 9,9'-Spirobifluorene-containing polycarbonates: Transparent polymers with high refractive index and low birefringence, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010年 7月 8日, vol.48, no.16, p.3658-3667

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 69

CAplus/REGISTRY(STN)