

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3050334号  
(P3050334)

(45)発行日 平成12年6月12日(2000.6.12)

(24)登録日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

5/04

5/04

E

// C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-122960

(22)出願日 平成3年4月26日(1991.4.26)

(65)公開番号 特開平5-113501

(43)公開日 平成5年5月7日(1993.5.7)

審査請求日 平成10年1月16日(1998.1.16)

(73)特許権者 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者 竹島 幹夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(72)発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(72)発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

日本電信電話株式会社内

(74)代理人 100078503

弁理士 中本 宏 (外2名)

審査官 森内 正明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学部品及びその製造方法

1

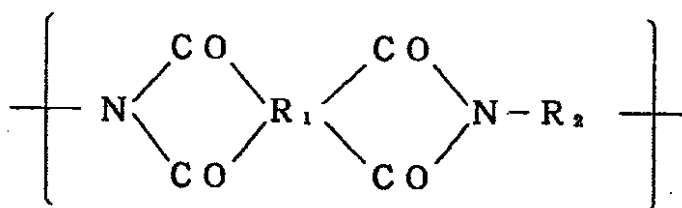
2

(57)【特許請求の範囲】

\* 【化1】

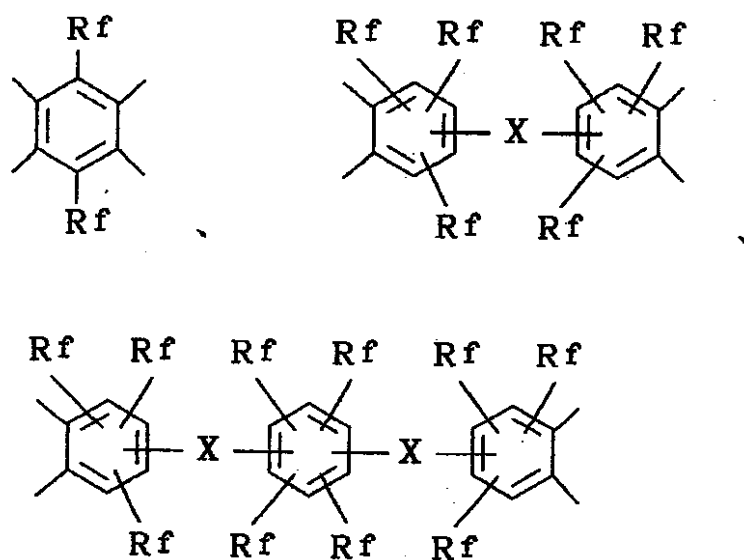
【請求項1】 下記一般式(化1)：

\*



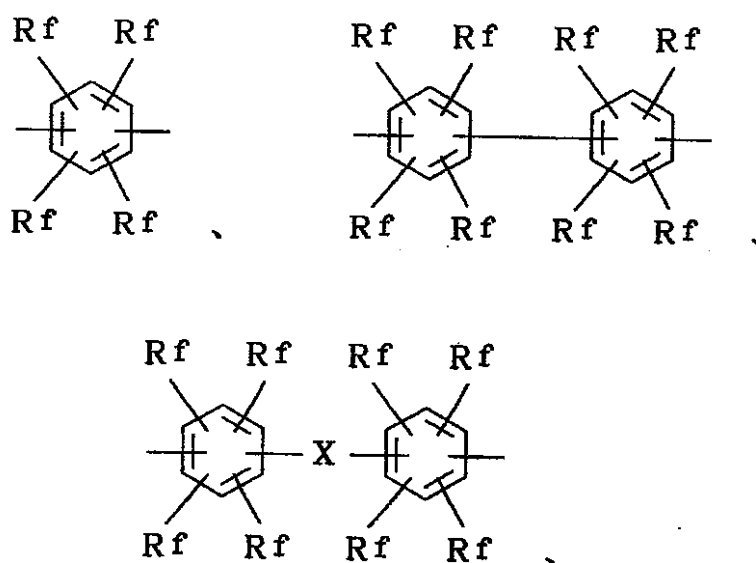
〔式中R<sub>1</sub>は下記式(化2)：

【化2】



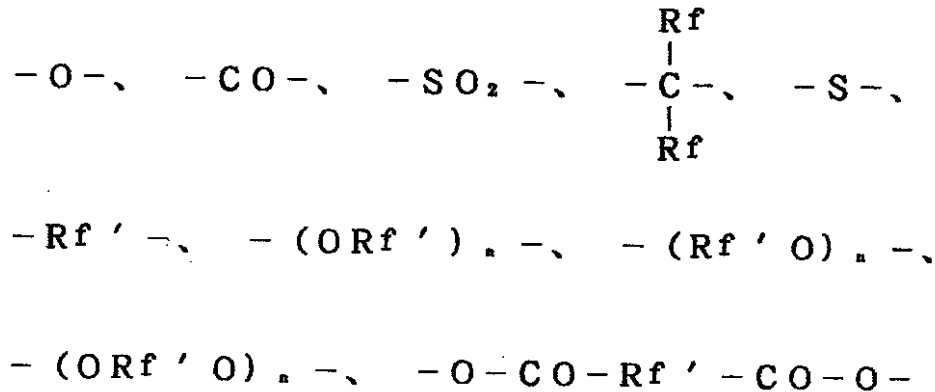
で表される基のうちのいずれかの基、 $R_2$ は下記式(化  
3): \*【化3】

\*20



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中  
 $Rf$ はフッ素、 $X$ は下記式(化4): 【化4】

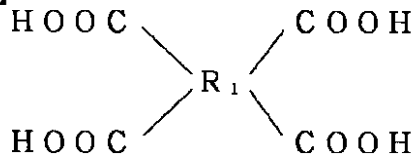
40



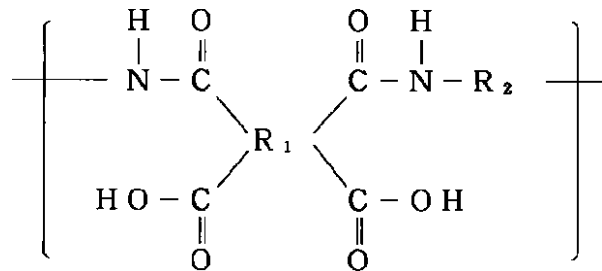
(ここで式中  $Rf'$  はパーフルオロアルキレン基、 $n$  は 1 ~ 10 の数を示す) で表される基のうちのいずれかの基である) で表される繰返し単位を含有するフッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする光学部品。

【請求項 2】 下記式 (化 5) :

【化 5】



\*



〔式中  $R_1$  及び  $R_2$  は一般式 (化 1) 中の  $R_1$  及び  $R_2$  と同義である〕で表される繰返し単位を含有するポリアミド酸を主構成要素とするフッ素化ポリアミド酸を製造する工程、該フッ素化ポリアミド酸を光学部品型中に封入し、高温雰囲気下におけるキャスト法により前記フッ素化ポリアミド酸をイミド化する工程、前記光学部品型中からフッ素化ポリイミド光学部品を離型する工程とからなることを特徴とする光学部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、低複屈折性、低吸水性、耐熱性に優れた各種レンズ、プリズム等の光学部品及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック光学材料は、軽量で、ガラ

\*〔式中  $R_1$  は一般式 (化 1) 中の  $R_1$  と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする酸成分と、下記一般式 (化 6) :

【化 6】  $H_2N-R_2-NH_2$

20 〔式中  $R_2$  は一般式 (化 1) 中の  $R_2$  と同義である〕で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを反応させ、下記一般式 (化 7) :

【化 7】

スと同程度の透明性を有することと、成形性が容易であり、大量生産が可能であることから、近年各種レンズ、プリズム等への需要が増大している。プラスチック光学材料としては、一般的にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明材料が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記樹脂系では、耐熱性に劣るため高温領域での安定性に欠け、表面硬度が小さいためホコリ等で傷がつき光学安定性に欠け、吸水性が大きいため経時的に寸法精度が悪くなり、ポリカーボネート樹脂では光弾性定数が大きいため光学異方性が存在するという様々な問題点を抱えている。これらの欠点を解消するため、種々の試みがなされているが、耐熱性、表面硬度、吸水性、光学異方性等の特

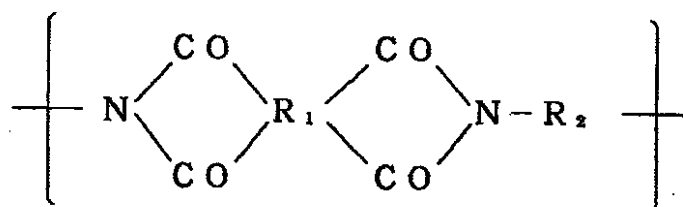
性に加えて、成形加工性、量産性を同時に満足する樹脂系は提案されていない。本発明は、上記問題点にかんがみ、耐熱性、表面硬度、吸水性、光学的異方性、成形加工性、量産性に優れた光学部品及びその製造方法を提供することを目的とする。

\*

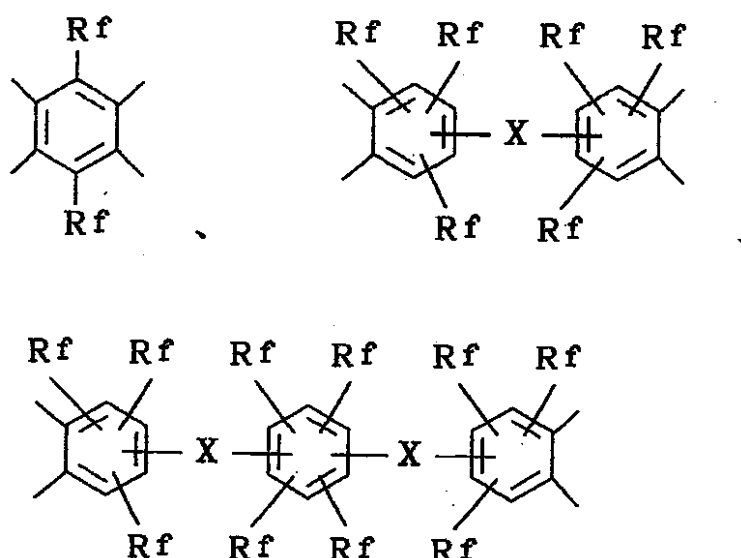
\*【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は光学部品に関する発明であって、下記一般式(化1)：

\*【化1】

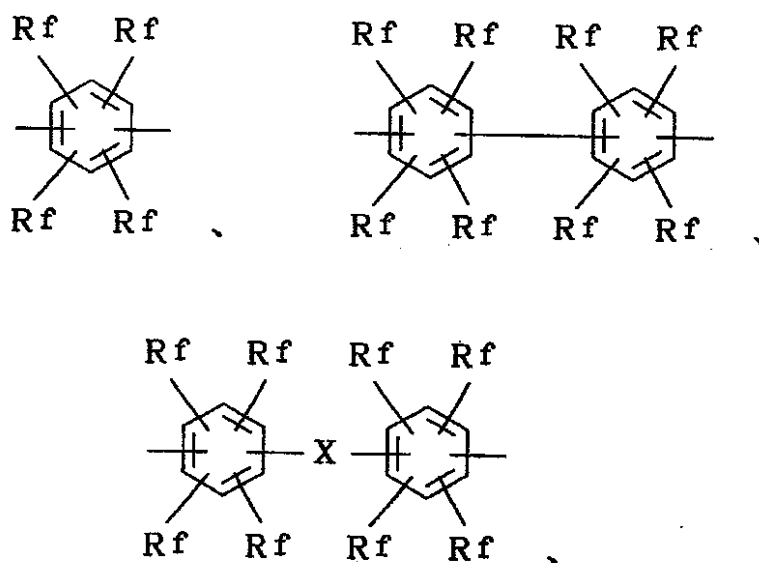
〔式中R<sub>1</sub>は下記式(化2)：

【化2】



で表される基のうちのいずれかの基、R<sub>2</sub>は下記式(化3)：

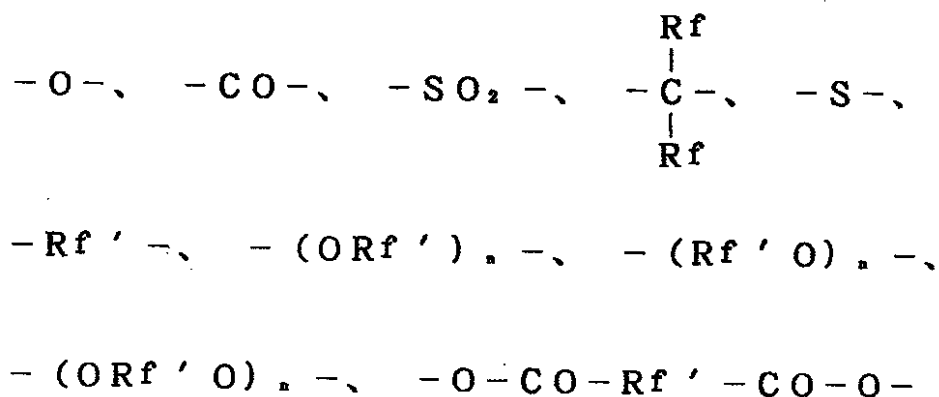
【化3】



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中  $\text{Rf}$  はフッ素、 $\text{X}$  は下記式 (化 4) :

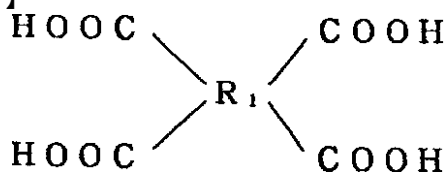
\* 【化 4】

\* 20



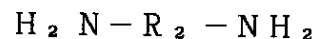
(ここで式中  $\text{Rf}'$  はパーフルオロアルキレン基、 $n$  は 1 ~ 10 の数を示す) で表される基のうちのいずれかの基である) で表される繰返し単位を含有するフッ素化ポリイミドを主構成要素とすることを特徴とする。そして、本発明の第 2 の発明は光学部品の製造方法に関する 40 発明であって、下記一般式 (化 5) :

【化 5】



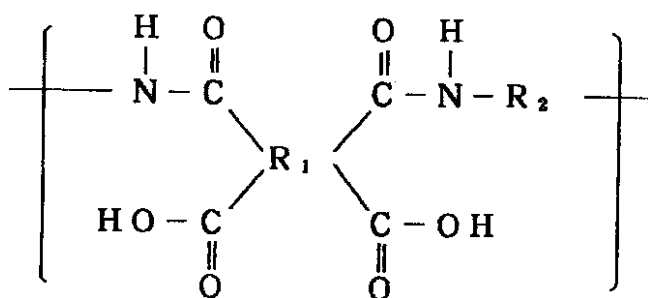
[式中  $\text{R}_1$  は一般式 (化 1) 中の  $\text{R}_1$  と同義である] で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする醸成分と、下記式 (化 6) :

【化 6】



[式中  $\text{R}_2$  は一般式 (化 1) 中の  $\text{R}_2$  と同義である] で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを反応させ、下記一般式 (化 7) :

【化 7】



〔式中 $R_1$ 及び $R_2$ は一般式(化1)中の $R_1$ 及び $R_2$ と同義である〕で表される繰返し単位を含有するポリアミド酸を主構成要素とするフッ素化ポリアミド酸を製造する工程、該フッ素化ポリアミド酸を光学部品型中に封入し、高温雰囲気下におけるキャスト法により前記フッ素化ポリアミド酸をイミド化する工程、前記光学部品型中からフッ素化ポリイミド光学部品を雛型する工程とからなることを特徴とする。

【0005】本発明者らは、前記目的を達成するために上記問題点を満足する光学部品に関し鋭意、種々の検討を重ねた結果、フッ素化ポリイミドが高度な透明性、耐熱性、表面硬度、低吸水性、小さな光学的異方性を有していることを特願平2-256843号明細書において明らかにした。

【0006】本発明において光学部品材料として用いるフッ素化ポリイミドは、ポリアミド酸のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素の一部あるいは全部をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものである。

【0007】本発明者らは、種々の既存のポリイミド及びポリイミド光学材料について、その赤外域、近赤外域の吸収スペクトルを測定し、近赤外域での光損失を算出すると共に、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外域で大きな光損失を引起す原因の第1は、アルキル基やフェニル環等におけるC-H結合の伸縮振動の高調波吸収、及びC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

【0008】本発明のフッ素化ポリイミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素の一部又は全部をフッ素、又はパーフルオロアルキル基とし、繰返し単位内にC-H結合をなるべく持たせない構造とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因であるC-H結合に基づく振動吸収を無くし、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、光学部品を作製する上での十分な耐熱性(250以上)を持たせることができる。

【0009】本発明のフッ素化ポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸又はその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1

価元素の一部又は全部をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1,4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3,3'(又は4,4')オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

【0010】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素の一部又は全部をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3,4,5,6-テトラフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、等が挙げられる。

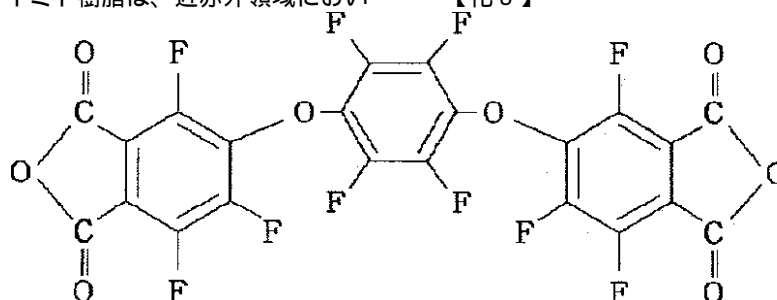
【0011】本発明に使用するフッ素化ポリイミド前駆

体であるフッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的には N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸成分とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミン成分のモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は 5 ~ 4 0 重量% ( 1 0 ~ 2 5 重量%であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度 ( 2 5 ) は、5 0 ~ 5 0 0 0 ポアズであることが好適である。

【0 0 1 2】以上述べたように、上記フッ素化ポリイミド樹脂からなる光学部品をキャスト法により製造すれば、フッ素化ポリイミド樹脂特有の高度な透明性、耐熱性、表面硬度、低吸水性、小さな光学異方性に加えて、量産性、成形加工性に優れた光学部品を得ることができる。

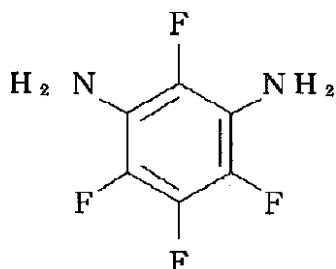
【0 0 1 3】

【作用】フッ素化ポリイミド樹脂は、近赤外領域におい\*



1 1 . 6 4 4 g ( 2 0 . 0 m m o l ) と以下の構造式 ( 化 9 ) で示される 2 , 4 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 1 , 3 - フェニレンジアミン:

【化 9】



3 . 6 0 2 g ( 2 0 . 0 m m o l )、及び N , N - ジメチルアセトアミド ( DMA c ) 8 6 g を加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で 3 日間かくはんし、ポリアミド酸の DMA c 溶液を得た。この全フッ素化ポリアミド酸溶液を図 1 の断面形状にて示すようなレンズ形状のキャビティーを有するキャスト型中に封入し、7 0 で 2

\* て透明であり、耐熱変形性 ( 3 0 0 以上 )、低吸水性 ( 飽和吸水率 0 . 2 % 以下 )、低い光学異方性 ( 主屈折率差  $1 \times 10^{-3}$  以下 ) を有しており、光学部品用材料として極めて適切である。更に、本発明のフッ素化ポリイミドからなる光学部品は、フッ素化ポリアミド酸を光学部品の形状をした成型型中に封入して高温雰囲気下においてキャスト成形することにより容易に部品化することができる。

【0 0 1 4】

10 【実施例】以下、具体的実施例により本発明の光学部品について詳細に説明する。本発明の実施例では全フッ素化ポリイミド樹脂を用いた光学部品について例示するが、これに限定されるものではなく、一部フッ素化されたポリイミド樹脂を用いた光学部品であってもよい。また、下記実施例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、及び非対称伸縮振動による特性吸収から行い、光透過性は紫外 - 可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0 0 1 5】実施例 1

20 三角フラスコに以下の構造式 ( 化 8 ) を持つ 1 , 4 - ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ ) テトラフルオロベンゼン二無水物:

【化 8】

時間、1 6 0 で 1 時間、2 5 0 で 3 0 分、3 5 0 で 1 時間の条件でイミド化を行って固化させ、固化したイミド化物をキャスト型から離型したところ、透明な全フッ素化ポリイミドレンズを得た。すなわち、図 1 はキャスト成形法によるレンズ成形を例示する断面図である。図 1 において、1 はレンズ形状キャスト型、2 は全フッ素化ポリアミド酸キャスト液、3 はガasket、4 は締付け治具である。また、全フッ素化ポリイミドレンズのイミド化を確認するため、同一条件にて厚さ 1 mm の全フッ素化ポリイミドフィルムをキャスト成形により作製し、このフィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $1 7 9 0 \text{ cm}^{-1}$  にイミド基特有の吸収が現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。更に、このフィルムの波長 0 . 8 ~ 1 . 7  $\mu\text{m}$  の範囲での光吸収を測定したところ、図 2 に示すとおり、水の吸収以外に光の吸収は見受けられなかった。また、以下に示す比較例 1 で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。すなわち図 2 の実線は実施例 1 の全フッ素化

リイミド、破線は比較例 1 のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。図 2 において縦軸は吸光度、横軸は波長 ( $\mu\text{m}$ ) を表す。このようにして作製した全フッ素化ポリイミドレンズを 300 雰囲気下において 100 時間放置したが変形は見られず、優れた耐熱性を有することが確認された。更に、光学的安定性を確認するため、このレンズにレーザ光を照射したところ、良好なレンズ特性を示し、光学的異方性のないレンズであることが確認できた。

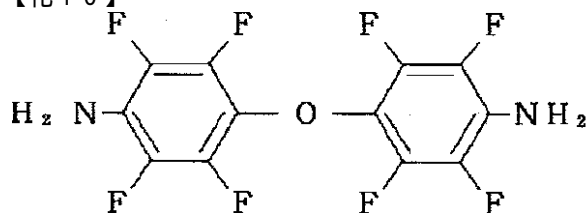
#### 【0016】実施例 2

実施例 1 で得た全フッ素化ポリアミド酸溶液を図 3 の断面形状にて示すようなプリズム形状のキャビティーを有するキャスト型中に封入し、実施例 1 と同様な条件でイミド化を行って固化させ、固化したイミド化物をキャスト型から離型したところ、透明な全フッ素化ポリイミドプリズムを得た。すわち、図 3 はキャスト成形法によるプリズム成形を例示する断面図である。図 3 において、5 はプリズム形状キャスト型、6 は全フッ素化ポリアミド酸キャスト液、7 はガスカート、8 は締付け治具である。また、全フッ素化ポリイミドプリズムのイミド化を確認するため、実施例 1 と同様、全フッ素化ポリイミドフィルムをキャスト成形して赤外吸収スペクトルを測定したところ、同様に  $1790\text{ cm}^{-1}$  にイミド基特有の吸収が現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。更に、このフィルムの波長  $0.8 \sim 1.7\text{ }\mu\text{m}$  の範囲での光吸収を測定したところ、図 2 に示すとおり、水の吸収以外に光の吸収は見受けられなかった。また、以下に示す比較例 1 で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。このようにして作製した全フッ素化ポリイミドプリズムを 300 雰囲気下において 100 時間放置したが変形は見られず、優れた耐熱性を有することが確認された。更に、光学的安定性を確認するため、このプリズムにレーザ光を照射したところ、良好なプリズム特性を示し、光学的異方性のないプリズムであることが確認できた。

#### 【0017】実施例 3

三角フラスコに 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol) と以下の構造式 (化 10) で示されるビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エーテル:

#### 【化 10】



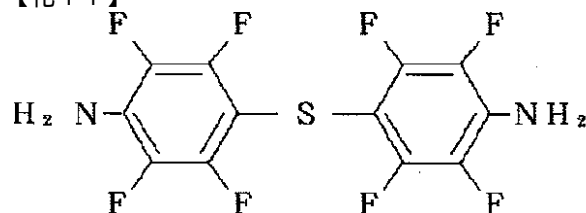
6.883 g (20.0 mmol)、及び DMAc 105 g を加え、以下、実施例 1 及び実施例 2 と同様な方法

で全フッ素化ポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行ったところ、実施例 1 及び実施例 2 と同様、要求特性を満足する良好な結果が得られた。

#### 【0018】実施例 4

三角フラスコに 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol) と以下の構造式 (化 11) で示されるビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) スルフィド:

#### 【化 11】

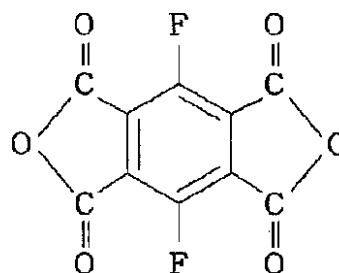


7.205 g (20.0 mmol)、及び DMAc 107 g を加え、以下、実施例 1 及び実施例 2 と同様な方法で全フッ素化ポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行ったところ、実施例 1 及び実施例 2 と同様、要求特性を満足する良好な結果が得られた。

#### 【0019】実施例 5

三角フラスコに以下の構造式 (化 12) を持つ 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物:

#### 【化 12】



5.082 g (20.0 mmol) と 2, 4, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン 3.602 g (20.0 mmol)、及び DMAc 49 g を加え、以下、実施例 1 及び実施例 2 と同様な方法で全フッ素化ポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行ったところ、実施例 1 及び実施例 2 と同様、要求特性を満足する良好な結果が得られた。

#### 【0020】実施例 6

三角フラスコに 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エ

ーテル 6.883 g (20.0 mmol)、及び DMAc 68 g を加え、以下、実施例 1 及び実施例 2 と同様の方法で全フッ素化ポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行ったところ、実施例 1 及び実施例 2 と同様、要求特性を満足する良好な結果が得られた。

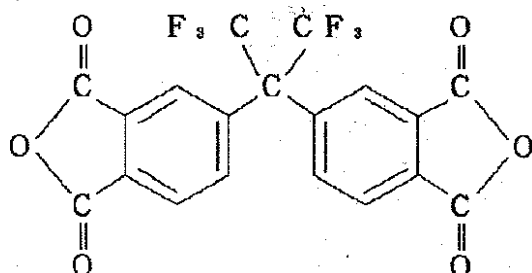
#### 【0021】実施例 7

三角フラスコに 1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス(2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル)スルフィド 7.205 g (20.0 mmol)、及び DMAc 70 g を加え、以下、実施例 1 及び実施例 2 と同様の方法で全フッ素化ポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行ったところ、実施例 1 及び実施例 2 と同様、要求特性を満足する良好な結果が得られた。

#### 【0022】比較例 1

三角フラスコに以下の構造式(化 13)を持つ 2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物:

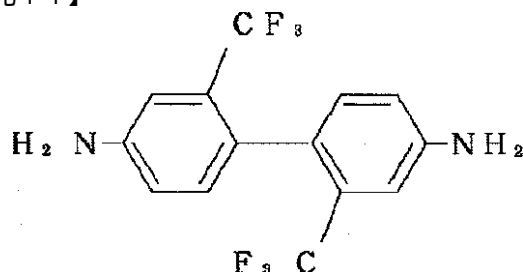
#### 【化 13】



30

8.885 g (20.0 mmol) と以下の構造式(化 14)で示される 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル:

#### 【化 14】



40

6.405 g (20.0 mmol)、及び DMAc 87 g を加え、以下、実施例 1 と同様な方法でポリイミドからなるレンズ及びプリズムを成形し、イミド化及び透明性の確認、光学的異方性、吸水性、耐熱性、硬度等の測定を行った。その結果、黄色で透明性の劣るレンズ及びプリズムが得られ、且つこれらの光学部品は経時的な吸水や高温放置により変形を生じ、極めて光学的特性の劣る結果が得られた。

#### 【0023】

- 10 【発明の効果】以上示したように、フッ素化ポリイミドからなる光学部品によれば、フッ素化ポリイミドが極めて透明性、耐熱性、低吸水性、小さな光学的異方性に優れているため、フッ素化ポリアミド酸を用いたキャスト法により、優れた成形加工性、量産性、形状安定性に優れたフッ素化ポリイミド光学部品を容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】キャスト成形法によるレンズ成形を例示する断面図である。

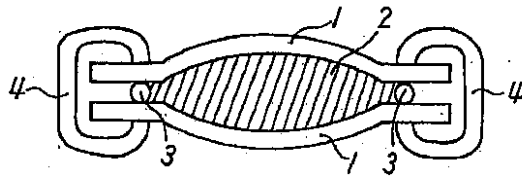
- 20 【図 2】実線は実施例 1 の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例 1 のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。

【図 3】キャスト成形法によるプリズム成形を例示する断面図である。

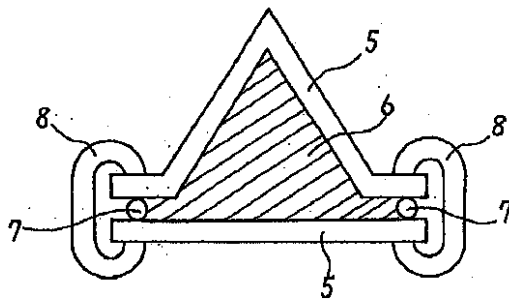
#### 【符号の説明】

1 ... レンズ形状キャスト型、2、6 ... 全フッ素化ポリアミド酸キャスト液、3、7 ... ガスケット、4、8 ... 締付け治具、5 ... プリズム形状キャスト型

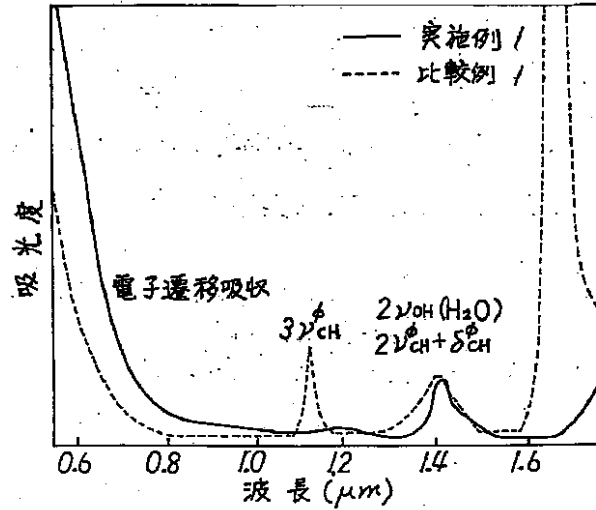
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 重邦  
東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号  
日本電信電話株式会社内

(56)参考文献 特開 昭59 - 189122 ( J P , A )  
特開 昭62 - 127827 ( J P , A )  
特開 平 1 - 118527 ( J P , A )  
特開 平 1 - 182324 ( J P , A )  
特開 平 2 - 281037 ( J P , A )  
特開 平 3 - 72528 ( J P , A )  
特開 平 4 - 314731 ( J P , A )  
特開 平 4 - 314732 ( J P , A )  
特開 平 4 - 314733 ( J P , A )  
特開 平 5 - 1148 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328161 ( J P , A )  
特開 平 5 - 114164 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328524 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328127 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328126 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328503 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328133 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328891 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328504 ( J P , A )  
特開 平 4 - 328502 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

G02B 1/00 - 1/08

G02B 3/00 - 3/14

G02B 5/08 - 5/12

C08G 73/00 - 73/26