

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

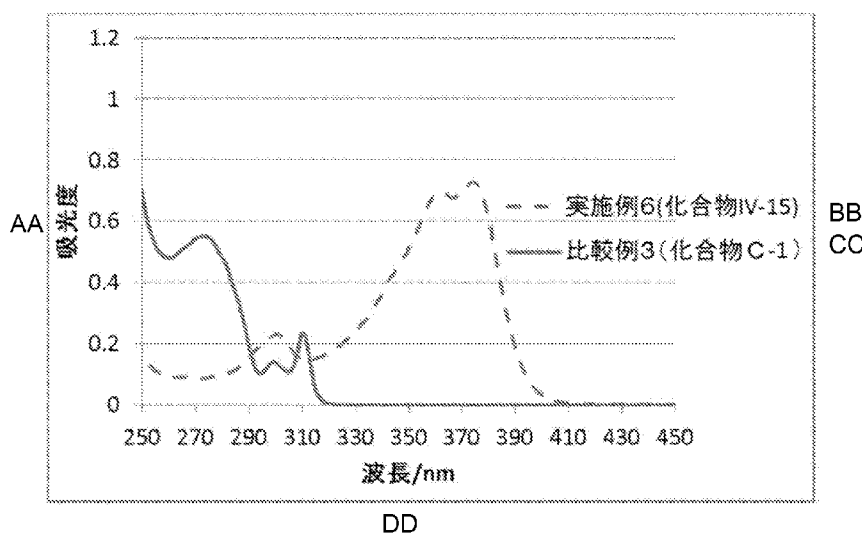
WO 2020/171197 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/14 (2006.01) G02B 5/18 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006987
- (22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-030490 2019年2月22日(22.02.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白岩 直澄 (SHIRAIWA Naozumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 永井 貴康 (NAGAI Takayasu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 師岡 直之 (MOROOKA Naoyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENT, AND MULTILAYERED DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化物、回折光学素子、多層型回折光学素子

[図1]



AA Absorbance
BB Example 6 (Compound IV-15)
CC Comparative Example 3 (Compound C-1)
DD Wavelength/nm

(57) Abstract: This invention provides, as a resin composition suitable for the production of a diffractive optical element, a resin composition containing indium tin oxide particles and a near-ultraviolet-absorbing organic compound which has maximum absorbance between 340 nm and 400 nm in the absorption spectrum in a wavelength region of 300 nm to 780 nm but substantially does not exhibit light absorption at a wavelength between 410 nm and 800 nm.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、回折光学素子の製造に適した樹脂組成物として、酸化インジウム錫粒子及び300nm〜780nmの波長域の吸収スペクトルにおいて吸光度の極大値を340nm〜400nmに有し、波長410〜800nmにおいては実質的に光吸収を示さない近紫外光吸収性有機化合物を含む樹脂組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化物、回折光学素子、多層型回折光学素子

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。本発明は特にITO粒子を含む樹脂組成物に関する。本発明は、また、上記樹脂組成物を用いて得られる硬化物、回折光学素子、及び多層型回折光学素子に関する。

背景技術

[0002] 回折光学素子を利用して、長波長ほど焦点距離が短く、従来の屈折型レンズとは色収差が逆に発現するレンズが得られる。色収差の補正のために複数枚のレンズを必要とする屈折型レンズと異なってレンズの回折構造の周期を変化させることで色収差の補正ができるため、回折光学素子を利用して、よりコンパクトで高性能なレンズユニットの設計が可能となる。

[0003] 互いに異なる2つの材料によりそれぞれ形成された回折光学素子が互いの格子面で接する構成を有する多層型回折光学素子においては、一方の回折光学素子を相対的に高屈折率かつ高アッペ数の材料で形成し、他方の回折光学素子を相対的に低屈折率かつ低アッペ数の材料で形成することによりレンズ内でのフレアの発生などを抑え、色収差低減作用を十分に利用することができる。このとき、より長波長で2つの回折光学素子の屈折率差がより大きい光学特性を有していると広い波長範囲で色収差低減作用を得ることができる。

[0004] 近年、上記のように広い波長範囲で色収差低減作用を得るために多層型回折光学素子における低アッペ数回折光学素子の作製のための材料として使用される硬化性樹脂組成物にITO（酸化インジウム錫）粒子を添加することが提案されている。例えば、特許文献1には、回折光学素子作製のための硬化性樹脂組成物として、光重合開始剤、分散剤及び2個以上のアクリル基、メタクリル基若しくはビニル基又はこれら不飽和エチレン基の混合体を含む

する樹脂にITO微粒子が分散していることを特徴とする硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-220689号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の技術においてはITO粒子の添加により、硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の近赤外波長域の屈折率が下がり色収差低減作用を改善している。しかし、近赤外波長域の光を利用する光学系においてはITO粒子の添加による近赤外波長域の透過率の低下が問題となることがわかった。

本発明は、回折光学素子の製造に適した樹脂組成物を提供することを課題とする。より詳細には、本発明は、ITO粒子を含む樹脂組成物であって、特許文献1と同程度の屈折率の波長依存性を維持したまま、近赤外波長域の透過率が高い樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題の解決のために鋭意検討し、短波長側の屈折率を向上させて屈折率の波長依存性を調整することにより、ITO粒子の添加量を減らして近赤外波長域の透過率を上げることに思い至り、この着想に基づきさらに検討を重ねて本発明を完成させた。

すなわち、上記の課題を解決するための具体的手段は、以下の通りである。

[0008] [1] 酸化インジウム錫粒子を含む樹脂組成物であって、
近紫外光吸収性有機化合物を含み、
上記近紫外光吸収性有機化合物は、波長800nmから吸光度測定を行ったときに最初に極大値を示す最初の波長が340nm～400nmにあり、か

つ

340nm～400nmにおける最大の吸光度を $Abs(\lambda_{max})$ 、
 波長410nmにおける吸光度を $Abs(410nm)$ 、
 波長430nmにおける吸光度を $Abs(430nm)$ としたときに、以下の2つの式をいずれも満たす、上記樹脂組成物。

$$(Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / Abs(\lambda_{max}) \geq 0.97$$

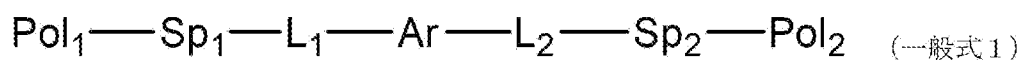
$$1.00 \geq (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (Abs(\lambda_{max}) - Abs(430nm)) \geq 0.97$$

[2] 上記近紫外光吸収性有機化合物における下記P1が0.005以上である[1]に記載の樹脂組成物。

$$P1 = (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (410 - \lambda_{max})$$

[3] 上記近紫外光吸収性有機化合物が下記一般式1で表される化合物である[1]又は[2]に記載の樹脂組成物；

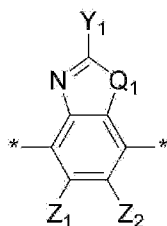
[0009] [化1]



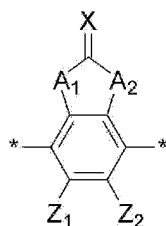
式中、Arは、下記一般式2-1～2-4で表されるいずれかの芳香環基であり；

[0010] [化2]

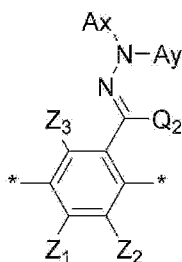
一般式2-1



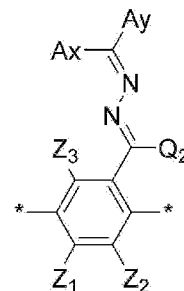
一般式2-2



一般式2-3



一般式2-4



[0011] 式中、Q1は、-S-、-O-、又はNR11-を表し、R11は、水素原子又は

炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、

Y_1 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 12 の芳香族複素環基を表し、

Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 20 の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい 1 価の炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-NR_{12}R_{13}$ 又は SR_{12} を表し、 Z_1 及び Z_2 は、互いに結合して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を形成してもよく、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、

A_1 及び A_2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR_{21}-$ 、 $-S-$ 、及び $CO-$ からなる群から選ばれる基を表し、 R_{21} は水素原子又は置換基を表し、

X は O 、 S 、水素原子もしくは置換基が結合している C 、又は水素原子もしくは置換基が結合している N を表し、

A_x は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 1 ～ 30 の有機基を表し、 A_y は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 1 ～ 30 の有機基を表し、 A_x 及び A_y が有する芳香環は置換基を有していてもよく、 A_x と A_y は互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成していてもよく、

Q_2 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、

L_1 、 L_2 はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{101}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{102}-$ 、 $-OC(=O)NR_{103}-$ 、 $-NR_{104}C$

(=O) O-、-SC(=O)-又はC(=O)S-からなる群から選択される連結基を表し、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 、 R_{104} は、それぞれ独立に、-Sp₃-Pol₃又はハロゲン原子を表し、
 Sp₁、Sp₂は、それぞれ独立に、単結合、又は置換基を有していてもよい炭素数1から30の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していてもよい炭素数2から30の直鎖アルキレン基において1つもしくは隣接しない2つ以上の-CH₂-が-O-、-S-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-OC(=O)O-、-NR₂₀₁C(=O)-、-C(=O)NR₂₀₂-、-OC(=O)NR₂₀₃-、-NR₂₀₄C(=O)O-、-SC(=O)-又は-C(=O)S-で置換された基からなる群から選択される連結基を表し、

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} は、それぞれ独立に、-Sp₄-Pol₄又はハロゲン原子を表し、

Sp₃、Sp₄はそれぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表し、

Pol₁、Pol₂、Pol₃、Pol₄はそれぞれ独立に水素原子又は重合性基を表し、

一般式1で表される化合物は、少なくとも一つの重合性基を有する。

[4] Arが一般式2-2で表される芳香環基である[3]に記載の樹脂組成物。

[5] L₁及びL₂がいずれも-O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、又はO-C(=O)NH-である[3]又は[4]に記載の樹脂組成物。

[6] L₁及びL₂がいずれも-O-である[5]に記載の樹脂組成物。

[7] 上記重合性基がいずれも(メタ)アクリロイルオキシ基である[3]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] Pol₁又はPol₂のいずれかが(メタ)アクリロイルオキシ基である[3]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0012] [9] [1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物であって、波

長 486.13 nm における屈折率が 1.42 以上 1.60 以下であり、アッペ数が 15 以上 25 以下である硬化物。

[10] [9] に記載の硬化物を含み、

上記硬化物で形成された回折格子形状を有する面を含む回折光学素子。

[11] 第 1 の回折光学素子と第 2 の回折光学素子とを含み、

第 1 の回折光学素子が [10] に記載の回折光学素子であり、

第 1 の回折光学素子の回折格子形状を有する上記面と第 2 の回折光学素子の回折格子形状を有する面とが対向している多層型回折光学素子。

[12] 第 2 の回折光学素子の波長 486.13 nm における屈折率が 1.55 以上 1.70 以下であり、かつ、第 1 の回折光学素子の波長 486 nm における屈折率よりも大きく、第 2 の回折光学素子のアッペ数が第 1 の回折光学素子のアッペ数が 35 以上 60 以下である [11] に記載の多層型回折光学素子。

[13] 第 1 の回折光学素子の回折格子形状を有する上記面と第 2 の回折光学素子の回折格子形状を有する上記面とが接している [11] 又は [12] に記載の多層型回折光学素子。

[14] 透明基板を含み、

第 1 の回折光学素子、第 2 の回折光学素子、及び上記透明基板がこの順で配置されている [11] ～ [13] のいずれかに記載の多層型回折光学素子。

発明の効果

[0013] 本発明により、ITO 粒子を含む新規樹脂組成物が提供される。本発明の樹脂組成物の硬化物は、多層型回折光学素子における低アッペ数回折光学素子の作製のための材料として用いて優れた回折効率を与えることが可能であり、かつ近赤外波長域での光の透過率が高い。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例 6（化合物 I V - 15）及び比較例 3（化合物 C - 1）の吸収スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。
- [0016] なお、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートのいずれか一方又は双方を表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルのいずれか一方又は双方を表す。本発明におけるモノマーは、オリゴマー及びポリマーと区別され、重量平均分子量が1,000以下の化合物をいう。
- [0017] 本明細書において、脂肪族炭化水素基というときは、直鎖もしくは分岐のアルカン、直鎖もしくは分岐のアルケン、又は直鎖もしくは分岐のアルキンから、任意の水素原子を1つ除いて得られる基を表す。本明細書において、脂肪族炭化水素基は好ましくは、直鎖もしくは分岐のアルカンから、任意の水素原子を1つ除いて得られるアルキル基である。
- [0018] 本明細書において、アルキル基というときは、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、オクチル基、1-メチルヘプチル基、ノニル基、1-メチルオクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。アルキル基を含む基（アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基等）中のアルキル基についても同様である。

また、本明細書において、直鎖アルキレン基の例としては、上記アルキル基のうち、直鎖アルキル基から末端の炭素に結合する水素原子をそれぞれ1

つつつ除いて得られる基が挙げられる。

[0019] 本明細書において、脂環式炭化水素環の例としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンが挙げられる。

本明細書において、不飽和炭化水素環の例としては、インデン、インダン、フルオレンが挙げられる。

[0020] 本明細書において、脂環式炭化水素基というとき、シクロアルカンから、任意の水素原子を1つ除いて得られるシクロアルキル基を表す。脂環式炭化水素基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられ、炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましい。

本明細書において、シクロアルキレン基は、シクロアルカンから、任意の水素原子を2つ除いて得られる2価の基を表す。シクロアルキレン基の例としては、シクロヘキシレン基が挙げられる。

[0021] 本明細書において、芳香環というとき、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環のいずれか、又は双方を意味する。

[0022] 本明細書において、芳香族炭化水素環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ビフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンが挙げられる。

[0023] 本明細書において、芳香族炭化水素基というとき、芳香族炭化水素環から、任意の水素原子を1つ除いて得られる1価の基を表す。例としては、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、3-アントラセニル基、4-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。本明細書において、2価の芳香族炭化水素基というときは、芳香族炭化水素環から、任意の水素原子を2つ除いて得られる2価の基を

表し、例としては上記の（１価の）芳香族炭化水素基から任意の水素原子を１つ除いて得られる２価の基が挙げられる。

[0024] 本明細書において、芳香族複素環の例としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、キノリン、ベンゾフラン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等が挙げられる。

[0025] 本明細書において、芳香族複素環基というとき、芳香族複素環から、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。１価の芳香族複素環基の例としては、フリル基、チエニル基（好ましくは２-チエニル基）、ピロリル基、イミダゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基（好ましくは、２-ベンゾフラニル基）、ベンゾチアゾリル基（好ましくは２-ベンゾチアゾリル基）、ベンゾオキサゾリル基（好ましくは２-ベンゾオキサゾリル基）等が挙げられる。本明細書において、２価の芳香族複素環基というときは、芳香族複素環から、任意の水素原子を２つ除いて得られる２価の基を表し、例としては上記の（１価の）芳香族複素環基から任意の水素原子を１つ除いて得られる２価の基が挙げられる。

[0026] <<樹脂組成物>>

本発明の樹脂組成物は酸化インジウム錫粒子及び近紫外光吸収性有機化合物を含む。本発明の樹脂組成物はこれらの成分以外に他の成分を含んでもよい。以下各成分について説明する。

[0027] <近紫外光吸収性有機化合物>

本発明の樹脂組成物は近紫外波長域において光吸収を示す近紫外光吸収性有機化合物を含む。近紫外光吸収性有機化合物の上記の光吸収は、可視光域までに及ぶものではなく、近紫外光吸収性有機化合物は波長４３０～８００ nmにおいては実質的に光吸収を示さない。酸化インジウム錫粒子を含む樹脂組成物にこのような近紫外光吸収性有機化合物を添加することにより、酸化インジウム錫粒子添加量が少なくても、多層型回折光学素子における低屈

折率かつ低アッペ数の材料として使用したときに、広い波長範囲で色収差低減作用を得ることができる。そして、酸化インジウム錫粒子添加量を減らすことができるため、近赤外波長域での透過率低下を抑えることができる。

[0028] 具体的には、近紫外光吸収性有機化合物は、波長800nmから吸光度測定を行ったときに最初に極大値を示す波長が340nm～400nmにある。すなわち、340nm～800nmの波長域の吸収スペクトルにおいて340nm～400nmの範囲のみに、極大値を有する吸光度のピークを有する。340nm～400nmの範囲にある極大値は1つであっても2つ以上であってもよい。波長800nmから吸光度測定を行ったときに、最初に極大値を示す波長は、340nm～385nmにあることが好ましく、350nm～380nmにあることがより好ましい。また、340nm～400nmの範囲の極大値のうち、最も大きい吸光度を示す極大値は340nm～385nmにあることが好ましく、350nm～380nmにあることがより好ましい。ここで吸収スペクトルは近紫外光吸収性有機化合物の溶液で測定されたものであればよく、溶媒のみのセルを試料光路、対照光路に置き吸光度をゼロに合わせたのち、試料光路側セルを近紫外光吸収性有機化合物の溶液に入れ替えて測定することによって得られたものとする。

[0029] また、上記の340nm～400nmの範囲にある極大値のうち、最も大きい極大値（340nm～400nmの範囲にある極大値のうち最も吸光度の大きい波長における吸光度）を $Abs(\lambda_{max})$ 、上記吸収スペクトルの波長410nmにおける吸光度を $Abs(410nm)$ 、上記吸収スペクトルの波長430nmにおける吸光度を $Abs(430nm)$ としたときに、近紫外光吸収性有機化合物は以下の式を満たしていればよい。

$$(Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / Abs(\lambda_{max}) \geq 0.97$$

$$1.00 \geq (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (Abs(\lambda_{max}) - Abs(430nm)) \geq 0.97$$

[0030] 好ましくは、以下の式を満たしていればよい。

$$(Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / Abs(\lambda_{max}) \geq 0.98$$

$$1.00 \geq (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (Abs(\lambda_{max}) - Abs(430nm)) \geq 0.98$$

すなわち、 $Abs(410nm)$ 及び $Abs(430nm)$ は、いずれも $Abs(\lambda_{max})$ に対して小さい値であり、実質的に 0 に近い値である。

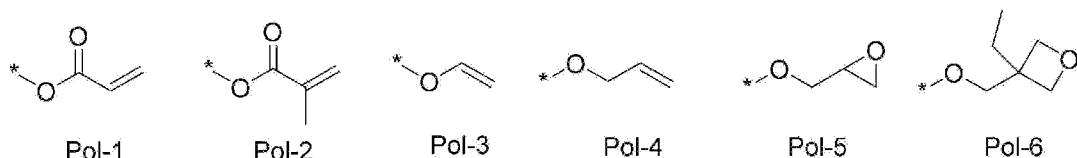
[0031] 上記吸収スペクトルの測定条件は、特に限定されない。一例として、近紫外光吸収性有機化合物の 20mg/L 溶液を用い、島津製作所（株）製の UV-2550 を用いて測定することができる。なお、この条件において、以下が満たされていることが好ましい。

$$(Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (410 - \lambda_{max}) \geq 0.005$$

[0032] 上記吸収スペクトルの測定時の溶媒は近紫外光吸収性有機化合物を溶解できる溶媒であれば特に限定されず、例えば、テトラヒドロフランを用いることができる。

[0033] 本発明の樹脂組成物に含まれる近紫外光吸収性有機化合物は、重合性化合物であることが好ましい。すなわち、近紫外光吸収性有機化合物は重合性基を有する化合物であることが好ましい。重合性基としては、例えば、以下式 Pol-1～式 Pol-6 で表される重合性基が挙げられる。

[0034] [化3]



*は結合位置を示す。

[0035] これらのうち、（メタ）アクリロイルオキシ基（Pol-1、Pol-2）が好ましい。近紫外光吸収性有機化合物は、重合性基を 1 つ以上有していればよく、1～4 個有していることが好ましく、1～2 個有していることが

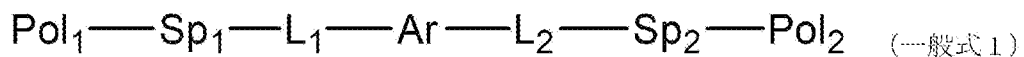
より好ましい。

[0036] 本発明の樹脂組成物に含まれる近紫外光吸収性有機化合物は、芳香環を部分構造として含む化合物であることも好ましい。

[0037] [一般式 1 で表される化合物]

本発明の樹脂組成物に含まれる近紫外光吸収性有機化合物は、下記一般式 1 で表される化合物であることが好ましい。一般式 1 で表される化合物は、その構造中にベンゾジチオールもしくはベンゾチアゾール等のベンゼンとヘテロ環との縮合環又はヒドラゾン等を置換基として有するベンゼン環を含む。本発明者らは、一般式 1 で表される化合物が上記のスペクトル特性を有するとともに、一般式 1 で表される化合物を含有する樹脂組成物から形成された硬化物は、アッベ数（ νD ）が低いことを見出した。本発明者らは、さらに、一般式 1 で表される化合物を含有する樹脂組成物から形成された硬化物はヒートショック耐性が高いことを見出した。なお、本明細書において、ヒートショック耐性は、硬化物の熱変化時の応力を緩和する能力を表す。

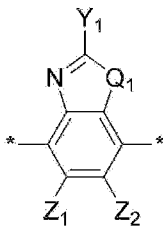
[0038] [化4]



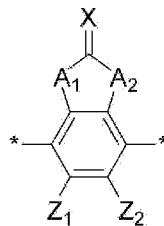
[0039] 式中、Ar は、下記一般式 2-1 ~ 2-4 で表されるいずれかの芳香環基である。

[化5]

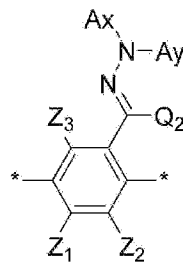
一般式 2-1



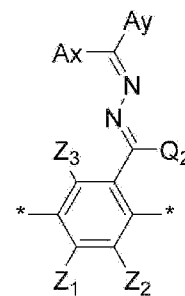
一般式 2-2



一般式 2-3



一般式 2-4



[0040] 一般式 2-1 ~ 2-4 中、Q₁ は、—S—、—O—、又は NR₁₁—を表し、R₁₁ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、

Y_1 は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～12の芳香族複素環基を表し、

Z_1 , Z_2 , 及び Z_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数3～20の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい1価の炭素数6～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-NR_{12}R_{13}$ 又は SR_{12} を表し、 Z_1 及び Z_2 は、互いに結合して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を形成してもよく、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 A_1 及び A_2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR_{21}-$ (R_{21} は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 及び $-C(=O)-$ からなる群から選ばれる基を表し、 X はO、S、水素原子もしくは置換基が結合しているC、又は水素原子もしくは置換基が結合しているNを表し、

A_x は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数1～30の有機基を表し、 A_y は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数1～30の有機基を表し、 A_x 及び A_y が有する芳香環は置換基を有していてもよく、 A_x と A_y は互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成していてもよく、

Q_2 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

なお、*は L_1 又は L_2 との結合位置を示す。

[0041] 一般式2-1～2-4中の各置換基の定義及び好ましい範囲については、特開2012-21068号公報に記載の化合物(A)に関する Y^1 、 Q^1 、 Q^2 に関する記載をそれぞれ Y_1 、 Z_1 、 Z_2 について参照でき、特開2008

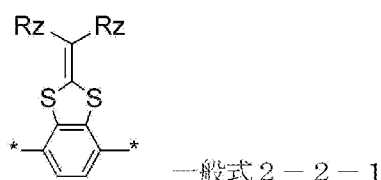
－ 1 0 7 7 6 7 号公報に記載の一般式（ 1 ）で表される化合物についての A_1 、 A_2 、及び X に関する記載をそれぞれ A_1 、 A_2 、及び X について参照でき、WO 2 0 1 3 / 0 1 8 5 2 6 に記載の一般式（ 1 ）で表される化合物についての A^x 、 A^y 、 Q^1 に関する記載をそれぞれ一般式 2－3 の A^x 、 A^y 、 Q_2 について参照でき、WO 2 0 1 3 / 0 1 8 5 2 6 に記載の一般式（ 1 1 ）で表される化合物についての A^a 、 A^b 、 Q^{11} に関する記載をそれぞれ一般式 2－4 の A^x 、 A^y 、 Q_2 について参照できる。 Z_3 については特開 2 0 1 2－2 1 0 6 8 号公報に記載の化合物（ A ）に関する Q^1 に関する記載を参照できる。

[0042] 一般式 2－2 における X は 2 つの置換基が結合している C であることが好ましく、 A_1 、 A_2 はいずれも $-S-$ であることが好ましい。一般式 2－3 において A^x 、 A^y が互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成しているときの環としては、脂環式炭化水素環、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環が好ましく、芳香族複素環がより好ましい。一般式 2－4 において A^x 、 A^y が互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成しているときの環としては、不飽和炭化水素環が好ましい。

[0043] 一般式 1 における A_r は、一般式 2－2 で表される芳香環基であることが好ましい。

一般式 2－2 で表される芳香環基としては、特に、下記一般式 2－2－1 で表される芳香環基が好ましい。

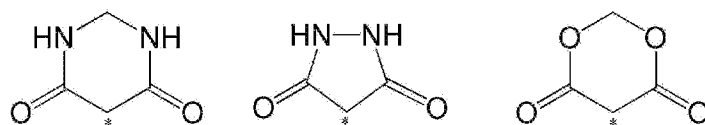
[0044] [化6]



[0045] 式中、 R_z は置換基を表す。 R_z が示す置換基の例としては、後述する S_{p1} の置換基として例示する置換基などが挙げられる。2 つの R_z は同一でも異なってもよい。また、2 つの R_z が結合して環を形成していてもよい。このとき形成される環は 5 員環又は 6 員環であることが好ましく、窒素又

は酸素を環を構成する元素として含む5員環又は6員環であることが、より好ましい。特に以下のいずれかの式で示される環であることが好ましい。

[0046] [化7]



[0047] 上記式において、*はそれぞれ、一般式2-2-1において、2つのR_zが結合する炭素原子の位置を示す。また、上記式で表される環は窒素又は炭素において置換基を有していてもよい。このときの置換基としては炭素数1～6のアルキル基が好ましく、直鎖の炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

[0048] 一般式2-2-1で表される芳香環基としては、少なくともいずれか一方のR_zがシアノ基である芳香環基又は2つのR_zが結合して環を形成している芳香環基が好ましく、2つのR_zがいずれもシアノ基である芳香環基がより好ましい。

[0049] 一般式1中、L₁、L₂はそれぞれ独立に、単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-OC(=O)O-、-NR₁₀₁C(=O)-、-C(=O)NR₁₀₂-、-OC(=O)NR₁₀₃-、-NR₁₀₄C(=O)O-、-SC(=O)-又はC(=O)S-からなる群から選択される連結基を表す。なお、上記の連結基の記載において、左側がA_rに結合し、右側がS_{p1}又はS_{p2}に結合するものとする。R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃、R₁₀₄は、それぞれ独立に、-S_{p3}-P_{o13}又はハロゲン原子を表す。L₁、L₂はそれぞれ独立に、-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-OC(=O)O-、-NR₁₀₁C(=O)-、-C(=O)NR₁₀₂-、-OC(=O)NR₁₀₃-、-NR₁₀₄C(=O)O-であることが好ましく、-O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、-OC(=O)NR₁₀₃-であることがより好ましく、-O-であることがさらに好ましい。R₁₀₁、R₁₀₂、R₂₀₃、R₁₀₄は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数

1～4のアルキル基又はハロゲン原子であることが好ましい。

L_1 及び L_2 は、同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0050] R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 、 R_{104} 中の S_{p3} はそれぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、以下の連結基、及び以下の連結基の二つ以上の組み合わせからなる群より選択される連結基が挙げられる：置換基を有していてもよい直鎖アルキレン基；置換基を有していてもよいシクロアルキレン基（例えば、トランス-1,4-シクロヘキシレン基）；置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基（例えば、1,4-フェニレン基）；置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基；-O-；-S-；-C(=O)-；-OC(=O)-；-C(=O)O-；-OC(=O)O-；-NR₂₀₁C(=O)-；-C(=O)NR₂₀₂-；-OC(=O)NR₂₀₃-；-NR₂₀₄C(=O)O-；-SC(=O)-；-C(=O)S-。

[0051] 2価の連結基である S_{p3} の例としては、置換基を有していてもよい直鎖アルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基、ならびに、置換基を有していてもよい直鎖アルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、及び置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基、からなる群より選択される二つ以上の連結基が、単結合、-O-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-OC(=O)O-、-NR₂₀₁C(=O)-、及びC(=O)NR₂₀₂-からなる群より選択される連結基を介して結合した連結基等が挙げられる。

[0052] S_{p3} で表される2価の連結基としては、単結合、又は置換基を有していてもよい炭素数1から10の直鎖アルキレン基が好ましく、置換基を有していてもよい炭素数1から5の直鎖アルキレン基がより好ましく、置換基を有していてもよい炭素数1から3の直鎖アルキレン基がさらに好ましく、無置換

の直鎖アルキレン基が特に好ましい。

[0053] R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 、 R_{104} 中の $P o l_3$ は、下記の $P o l_1$ と同義である。

$-S p_3-P o l_3$ としては、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

[0054] 一般式1中、 $S p_1$ 、 $S p_2$ は、それぞれ独立に、単結合、又は置換基を有していてもよい炭素数1から30の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していてもよい炭素数2から30の直鎖アルキレン基において1つもしくは隣接しない2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{201}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{202}-$ 、 $-OC(=O)NR_{203}-$ 、 $-NR_{204}C(=O)O-$ 、 $-SC(=O)-$ 又は $-C(=O)S-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を表す。ここで、 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} は、それぞれ独立に、 $-S p_4-P o l_4$ 又はハロゲン原子を表す。 $S p_4$ 及び $P o l_4$ は、それぞれ上記の $S p_3$ 及び $P o l_3$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子であることが好ましい。

[0055] $S p_1$ 及び $S p_2$ は同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

炭素数2から30の直鎖アルキレン基において $-CH_2-$ が上記の $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{201}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{202}-$ 、 $-OC(=O)NR_{203}-$ 、 $-NR_{204}C(=O)O-$ 、 $-SC(=O)-$ 及び $-C(=O)S-$ からなる群より選択される他の2価の基に置換されている基である $S p_1$ 及び $S p_2$ において、置換された他の2価の基は L_1 又は L_2 に直接結合していないことが好ましい。すなわち、上記の他の2価の基に置換された部位は $S p_1$ の L_1 側末端及び $S p_2$ の L_2 側末端ではないことが好ましい。

[0056] S_{p1} 、 S_{p2} で表される2価の連結基としては、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1から20の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していてもよい炭素数2から20の直鎖アルキレン基において1つ又は隣接しない2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{201}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{202}-$ 、 $-OC(=O)NR_{203}-$ 、 $-NR_{204}C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基がより好ましく、置換基を有していてもよい炭素数1から10の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していてもよい炭素数2から10の直鎖アルキレン基において1つ又は隣接しない2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基がさらに好ましく、置換基を有していないか、又はメチル基を置換基として有する炭素数1から10の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していないか、又はメチル基を置換基として有する炭素数2から10の直鎖アルキレン基において1つ又は隣接しない2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基が特に好ましい。

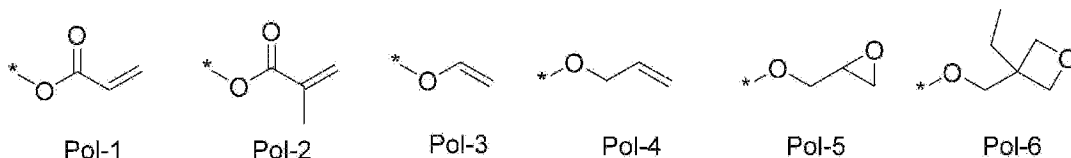
[0057] なお、上記の連結基の記載において、左側が L_1 、 L_2 又は N (S_{p3} の場合) に結合し、右側が P_{o1} 、 P_{o2} 又は P_{o3} に結合するものとする。

[0058] S_{p1} 、 S_{p2} 、 S_{p3} 、及び一般式2-1～2-4中の置換基について「置換基を有していてもよい」というときの置換基は、特に限定されず、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、及びシアノ基ならびに、上記の置換基を2つ以上組み合わせて構成される基からなる群から選択される置換基が挙げられる。置換基は $-S_{p5}-P_{o5}$ で表される基であってもよい。 S_{p5} 及び P_{o5} は、それぞれ S_{p1} 及び P_{o1} と同義であり、好ましい範囲も同様である。置換基の数は特に限定されず、置換基を1～4個有していてもよい。2個以上の置換基を有するとき

、2個以上の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0059] 一般式1中、 $P o l_1$ 、 $P o l_2$ は、それぞれ独立に水素原子又は重合性基を表す。重合性基としては、例えば以下式 $P o l-1$ ～式 $P o l-6$ で表される重合性基が挙げられる。

[0060] [化8]



*は結合位置を示す。

[0061] これらのうち、(メタ)アクリロイルオキシ基($P o l-1$ 、 $P o l-2$)が好ましい。

重合性基 $P o l_1$ 又は $P o l_2$ のいずれか一方は(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましく、双方が(メタ)アクリロイルオキシ基であることがより好ましい。

$P o l_1$ 及び $P o l_2$ は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

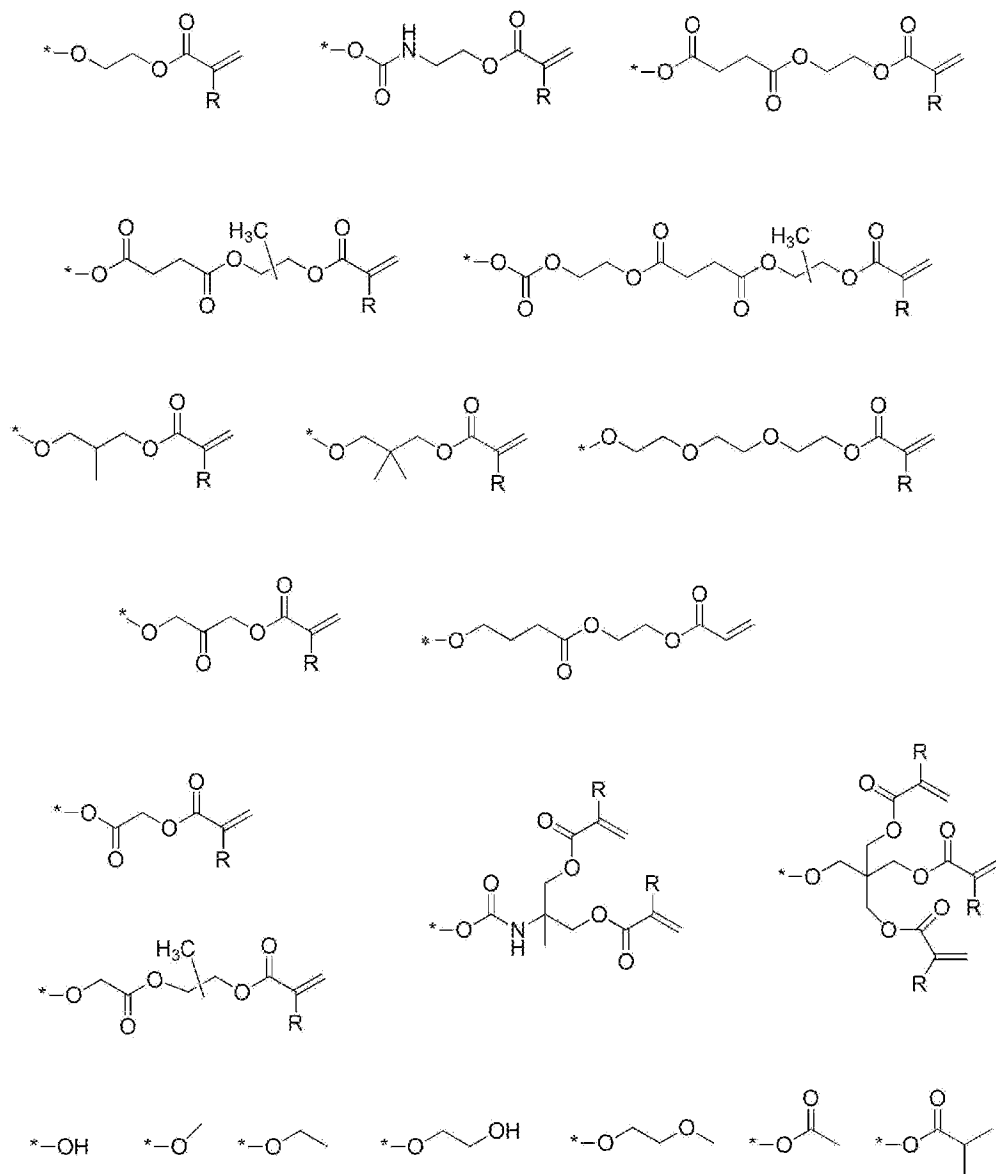
[0062] 一般式1で表される化合物は、少なくとも一つの重合性基を有する。一般式1で表される化合物は、少なくとも二つの重合性基を有することが好ましい。

[0063] $P o l_1-S p_1-L_1$ 又は $P o l_2-S p_2-L_2$ の具体的な構造の例としては、以下の構造が挙げられる。

なお、 $P o l_1-S p_1-L_1$ 及び $P o l_2-S p_2-L_2$ は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0064]

[化9]

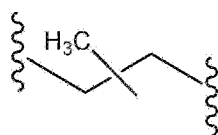


(Rは水素原子又はメチル基である。また、*はA rとの結合位置を示す。)

[0065] なお、本明細書において、以下の構造は、エチレン基のいずれか一方の炭素にメチル基がそれぞれ結合した2つの部分構造が混在していることを示す。

。

[0066] [化10]



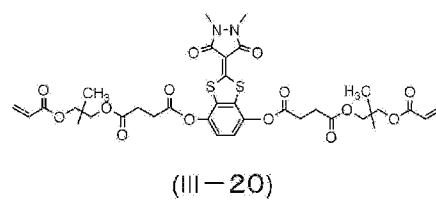
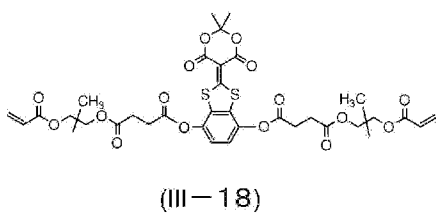
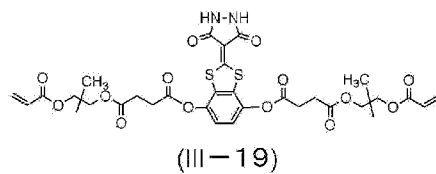
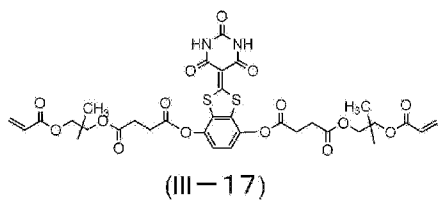
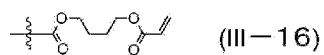
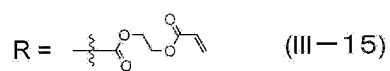
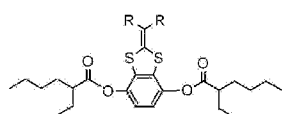
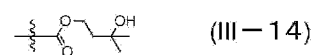
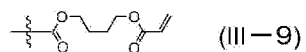
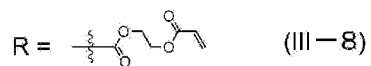
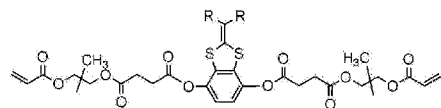
[0067] このように、一般式 1 で表される化合物では、直鎖アルキレン基に置換基が置換した構造を有している場合、その置換基の置換位置が相違する構造異性体が存在しうる。一般式 1 で表される化合物は、このような構造異性体の混合物であってもよい。

[0068] 一般式 1 で表される化合物は非液晶性の化合物であることが好ましい。

[0069] 以下において、本発明の樹脂組成物に好ましく用いられる一般式 1 で表される化合物の具体例を列挙するが、以下の化合物に限定されるものではない。なお、以下の構造式における Me はメチル基、Et はエチル基、nPr は n-プロピル基、iPr はイソプロピル基、nBu は n-ブチル基、tBu は t-ブチル基を表す。

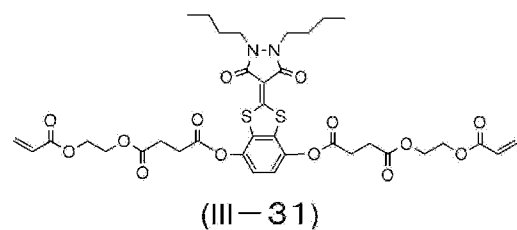
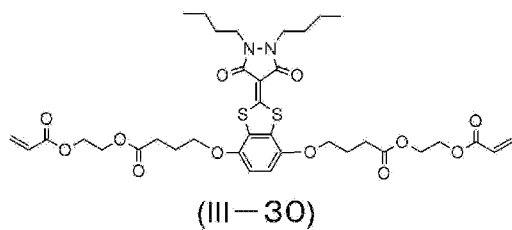
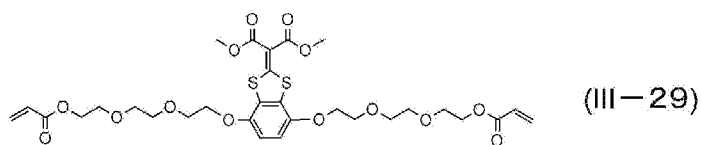
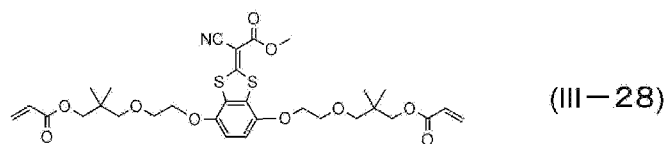
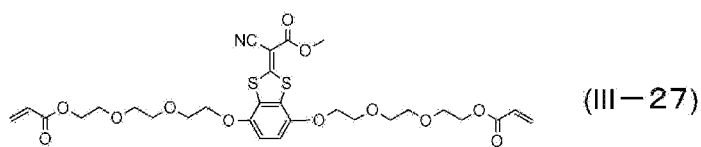
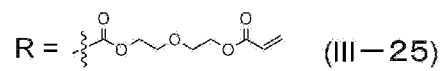
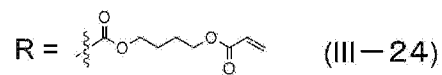
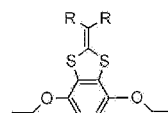
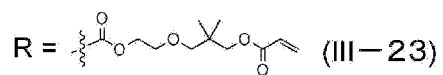
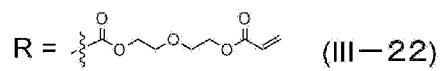
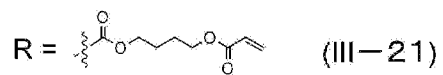
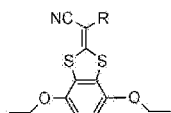
[0070]

[化13]



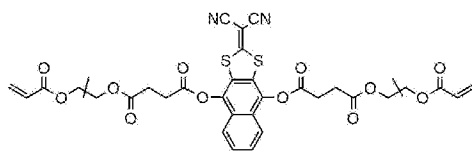
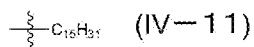
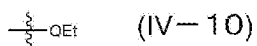
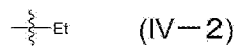
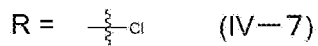
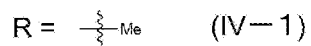
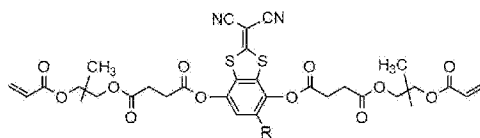
[0073]

[化14]

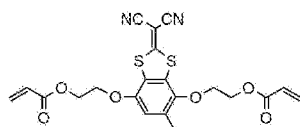


[0074]

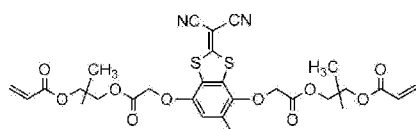
[化15]



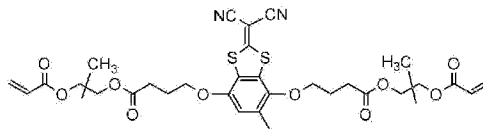
(IV-12)



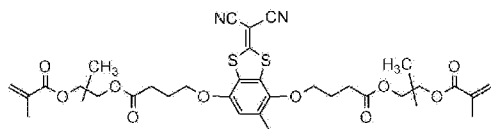
(IV-13)



(IV-14)



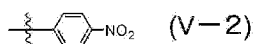
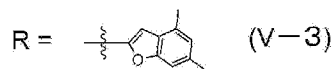
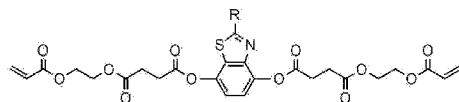
(IV-15)



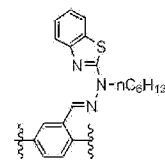
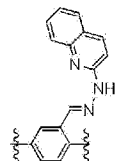
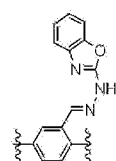
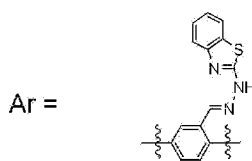
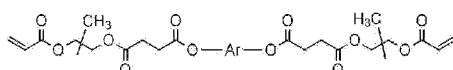
(IV-16)

[0075]

[化16]



[0076] [化17]

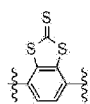
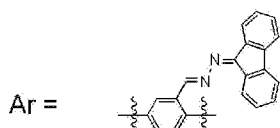


(VI-1)

(VI-2)

(VI-3)

(VI-4)



(VI-6)

(VI-7)

[0077] 一般式1で表される化合物は、1個又は2個以上の不斉炭素を有する場合があるが、このような不斉炭素の立体化学についてはそれぞれ独立して（R）体又は（S）体のいずれかをとることができる。また、式（A）で表される化合物は光学異性体又はジアステレオ異性体などの立体異性体の混合物であってもよい。すなわち、式（A）で表される化合物は任意の一種の立体異性体であってもよく、立体異性体の任意の混合物であってもよく、ラセミ体であってもよい。

[0078] [近紫外光吸収性有機化合物の含有量等]

樹脂組成物中における近紫外光吸収性有機化合物の含有量は、近紫外光吸収性有機化合物の上記Abs（λmax）値に応じて、また近紫外光吸収性

有機化合物の重合性化合物であるか否かに応じて調整すればよい。典型的には、樹脂組成物の全質量（溶媒が含まれている場合は溶媒を除く固形分質量）に対して、1～60質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることがさらに好ましく、15～35質量%であることが特に好ましい。近紫外光吸収性有機化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、近紫外光領域で屈折率を上げる効果を十分に得ることができる。

[0079] 樹脂組成物中には、近紫外光吸収性有機化合物が2種以上含有されていてもよい。近紫外光吸収性有機化合物が2種以上含有されている場合は、合計の含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0080] <酸化インジウム錫粒子>

本発明の樹脂組成物は酸化インジウム錫（ITO）粒子を含む。樹脂組成物にITO粒子を添加することにより可視光領域において長波長ほど低屈折率である硬化物を得ることができる。

[0081] ITO粒子の粒子径は5nm～50nmであることが好ましい。50nm以下とすることにより、レイリー散乱による透過率悪化を防止することができる。また、5nm以上で、技術的困難性なく、製造が可能である。ITO粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy：TEM）により測定した粒子径を平均することで求めることができる。すなわち、TEMにより撮影した電子顕微鏡写真の1つの粒子について、短径と長径を測定し、その平均値を1つの粒子の粒子径として求める。本明細書においては、50個以上の粒子の粒子径を平均し、平均一次粒子径として求めるものとする。

[0082] ITO粒子は、溶媒中に分散した状態で、上記2官能以上の（メタ）アクリレート化合物及び後述の酸性ポリマーと混合され、本発明の樹脂組成物となっていることが好ましい。混合後、溶媒は留去等により除かれてもよく、除かれなくてもよいが、除かれることが好ましい。

[0083] ITO粒子は、表面修飾されたITO粒子とすることにより溶媒中での分

散性を上げることができる。ITO粒子の表面修飾は例えば炭素数6～20のモノカルボン酸で行われていることが好ましい。モノカルボン酸によるITO粒子の表面修飾は、モノカルボン酸由来のカルボキシル基がITO粒子表面の酸素原子を介して、共有結合し、エステル結合を形成することによりなされていることが好ましい。炭素数6～20のモノカルボン酸としては、例えば、オレイン酸（炭素数18）、ステアリン酸（炭素数18）、パルミチン酸（炭素数16）、ミリスチン酸（炭素数14）、デカン酸（炭素数10）が挙げられ、オレイン酸（炭素数18）が好ましい。

[0084] 樹脂組成物において、上記の表面修飾によりITO粒子に結合した部位（例えば炭素数6～20のモノカルボン酸由来の基）は、そのままITO粒子に結合していてもよく、一部が酸性ポリマーに由来する基と置き換わっていてもよく、全てが酸性ポリマーに由来する基と置き換わっていてもよい。本発明の樹脂組成物においては、ITO粒子表面に炭素数6～20のモノカルボン酸由来の基及び酸性ポリマーに由来する基の双方が結合していることが好ましい。

[0085] 上記溶媒としてはSP値の極性項の成分（ δ_p ）が0～6 MPa^(1/2)である溶媒であることが好ましい。

SP値の極性項の成分（ δ_p ）は、Hansen溶解度パラメーターにより算出される値である。Hansen溶解度パラメーターは、分子間の分散力エネルギー（ δ_d ）、分子間の極性エネルギー（ δ_p ）、及び分子間の水素結合性エネルギー（ δ_h ）により構成される。本明細書において、Hansen溶解度パラメーターは、HSPiP（version 4.1.07）ソフトウェアを用いて算出されたものとする。

具体的には溶媒はトルエン（1.4）、キシレン（1.0）、又はヘキサン（0）が好ましく、トルエンがより好ましい。なお、括弧内は δ_p の値である。

[0086] ITO粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、ACS Nano 2016, 10, 6942-6951に記載の手順に沿って製造することができる。同文献の手順によ

っては、表面修飾されたITO粒子の分散液が得られる。

具体的には、炭素数6～20のモノカルボン酸とインジウム塩（例えば酢酸インジウム）と錫塩（例えば酢酸錫）とを混合した溶液を高温に加熱したアルコール（オレイルアルコールなどの長鎖アルコール）に滴下し、高温を保持して粒子を形成することができる。その後、高分子の溶解度が低い貧溶媒（エタノールなどの低級アルコール）を加えて粒子を沈降させたあと、上澄みを除去し、上記のトルエンなどの溶媒に再分散させることにより表面修飾されたITO粒子の分散液を得ることができる。

[0087] 本発明の樹脂組成物においてITO粒子は樹脂組成物の総質量（溶媒が含まれている場合は溶媒を除く固形分質量）に対して、15質量%以上40質量%以下であることが好ましく、20質量%以上38質量%以下であることがより好ましく、25質量%以上36質量%以下であることがさらに好ましい。

[0088] [酸化インジウム錫粒子分散剤]

本発明の樹脂組成物はITO粒子を組成物中に分散させるための分散剤を含むことが好ましい。分散剤としてはカチオン系、ノニオン系、あるいは両界面活性剤を用いることができる。具体的には、カルボン酸、リン酸、アミン、ポリカルボン酸、ポリリン酸、ハイドロステアリン酸、アミドスルホン酸、アクリル酸、ポリアクリル酸、あるいはこれらの塩を有する分散剤を用いることができる。

[0089] 具体例としては、DISPERBYKシリーズ（ビックケミージャパン社製）の中ではDISPERBYK-106、108、110、111、118、140、142、145、161、162、163、164、167、168、180、2013、2055、2155、ホスマーシリーズ（ユニケミカル社製）の中では、ホスマーM、ホスマーPE、ホスマーMH、ホスマーPP等が挙げられる。ただし本発明の分散剤はこれらに限定はされない。

[0090] 本発明の樹脂組成物において分散剤は樹脂組成物中のITO粒子の総質量に対して、5質量%～40質量%以下であることが好ましく、6質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上20質量%以下で

あることがさらに好ましい。

[0091] <その他の成分>

樹脂組成物は、近紫外光吸収性有機化合物、ITO粒子、及び分散剤の他に、さらにその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリレートモノマー、重合体、光ラジカル重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤から選択される少なくとも1種等が挙げられる。

[0092] [(メタ)アクリレートモノマー]

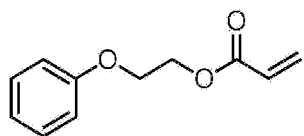
樹脂組成物は、(メタ)アクリレートモノマーを含んでもよい。特に、近紫外光吸収性有機化合物が重合性化合物ではない場合、樹脂組成物は(メタ)アクリレートモノマーを含むことにより、硬化性の組成物となっていることが好ましい。(メタ)アクリレートモノマーは、分子中に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマーであってもよく、分子中に1つの(メタ)アクリロイル基を有する単官能(メタ)アクリレートモノマーであってもよい。

(メタ)アクリレートモノマーの具体例としては、例えば、以下のモノマー1(フェノキシエチルアクリレート)、モノマー2(ベンジルアクリレート)でモノマー3(トリシクロデカンジメタノールジアクリレート)モノマー4(ジシクロペンタニルアクリレート)、及び特開2012-107191号公報の段落0037~0046に記載の(メタ)アクリレートモノマーなどを挙げることができる。(メタ)アクリレートモノマーの分子量は100~500であることが好ましい。

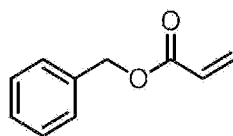
[0093]

[化18]

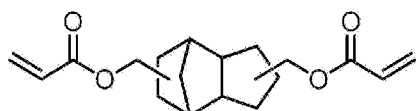
モノマー 1



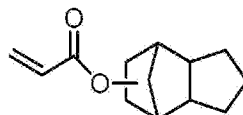
モノマー 2



モノマー 3



モノマー 4

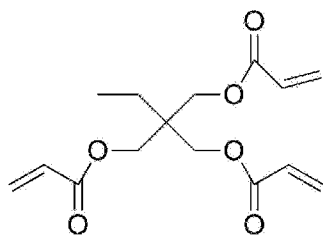


[0094] (メタ) アクリレートモノマーの入手方法については特に制限は無く、商業的に入手してもよく、合成により製造してもよい。商業的に入手する場合は、例えば、ビスコート#192 PEA (モノマー1) (大阪有機化学工業株式会社製)、ビスコート#160 BZA (モノマー2) (大阪有機化学工業株式会社製)、A-DCP (モノマー3) (新中村化学工業株式会社製)、FA-513AS (モノマー4) (日立化成工業株式会社製) を好ましく用いることができる。

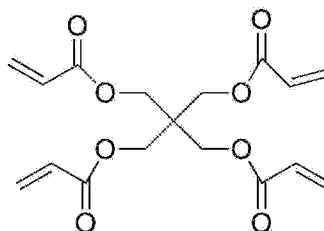
[0095] また、硬化物の表面の硬度や耐擦性を高める必要がある場合には、樹脂組成物は、分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましい。分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことにより、硬化物の架橋密度を効果的に向上させることができるため、高い部分分散比を維持したまま表面硬度や耐擦性を高めることができる。分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマー(メタ)アクリロイル基の数の上限は特に限定されないが、8であることが好ましく、6であることがより好ましい。商業的に入手する場合は、例えば、A-TMPT (モノマー5)、A-TMMT (モノマー6)、A-D-TMP (モノマー7)、A-DPH (モノマー8) (新中村化学工業株式会社製) を好ましく用いることができる。

[0096]

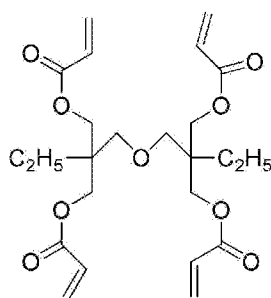
[化19]



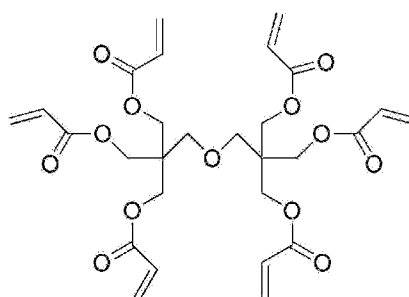
モノマー5



モノマー6



モノマー7



モノマー8

[0097] 樹脂組成物が（メタ）アクリレートモノマーを含有する場合、（メタ）アクリレートモノマーの含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、1～60質量%であることが好ましく、2～50質量%であることがより好ましく、3～40質量%であることがさらに好ましい。近紫外光吸収性有機化合物が重合性化合物ではない場合、20～70質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましく、40～50質量%であることがさらに好ましい。樹脂組成物中の（メタ）アクリレートモノマー量を調整して硬化物が熱変化時の応力を緩和する機能を調整することができる。

[0098] 特に、硬化物の表面の硬度や耐擦性を高める必要がある場合、樹脂組成物は分子中に3つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートモノマーを、樹脂組成物の全質量（溶媒が含まれている場合は溶媒を除く固形分質量）に対して、5～50質量%含むことが好ましく、10～45質量%含むことがより好ましく、25～40質量%含むことがさらに好ましい。近紫外光吸収性有機化合物が重合性化合物ではない場合、25～75質量%であることが好ましく、35～65質量%であることがより好まし

く、45～55質量%であることがさらに好ましい。

[0099] [重合体]

本発明の樹脂組成物は、上述した化合物とは別に、重合体をさらに含んでもよい。特に、ラジカル重合性基を有する重合体は樹脂組成物の粘度を高める働きをするため、増粘剤もしくは増粘ポリマーと呼ぶこともできる。重合体は、樹脂組成物の粘度の調整のために添加することができる。ただし、重合体はラジカル重合性基を含んでいなくてもよい。

[0100] 重合体の例としては、下記のラジカル重合性基を側鎖に有する重合体、ポリアクリル酸エステル、ウレタンオリゴマー、ポリエステル、ポリアルキレン等を挙げることができる。ポリアクリル酸エステルの例としては、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチルが挙げられる。また、重合体としては、市販品の、LIR-30、50、290、310、390、700（株式会社クラレ）等を使用することもできる。

[0101] （ラジカル重合性基を有する重合体）

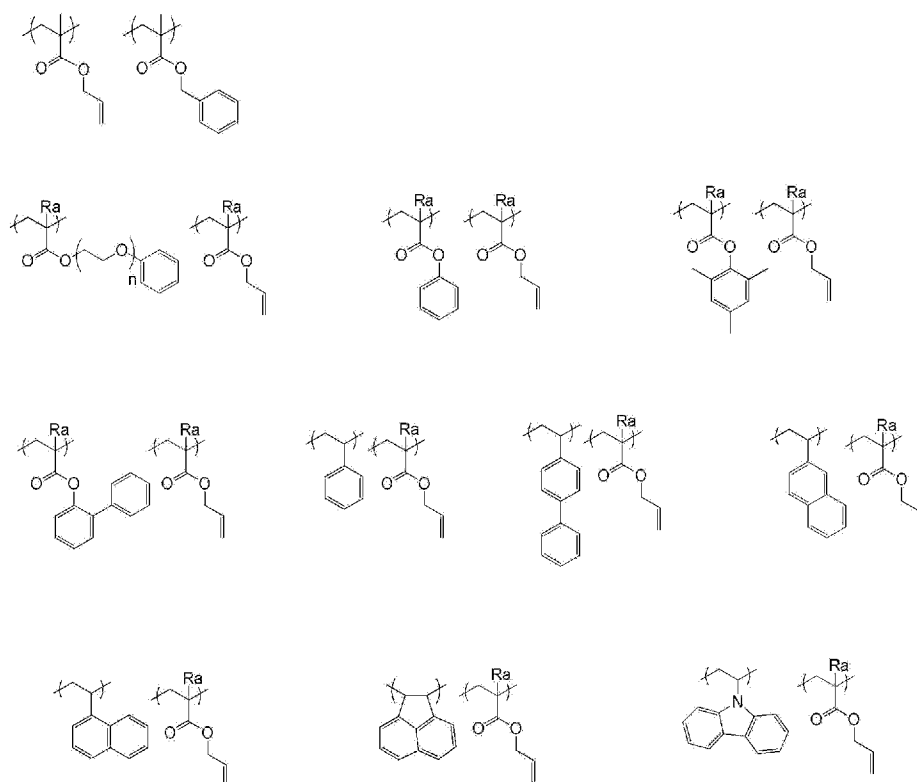
ラジカル重合性基を有する重合体は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。ポリアクリル酸エステル、ウレタンオリゴマー、ポリエステル、ポリアルキレンに対してラジカル重合性基を有する部位が側鎖に導入された重合体であることがより好ましい。

[0102] ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリレート基、ビニル基、スチリル基、アリル基等を挙げることができる。ラジカル重合性基を側鎖に有する重合体には、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位が、5～100質量%含まれていることが好ましく、10～90質量%含まれていることがより好ましく、20～80質量%含まれていることがさらに好ましい。

[0103] 以下において、本発明に好ましく用いられるラジカル重合性基を有する重合体の具体例を列挙するが、ラジカル重合性基を有する重合体は以下の構造に限定されるものではない。

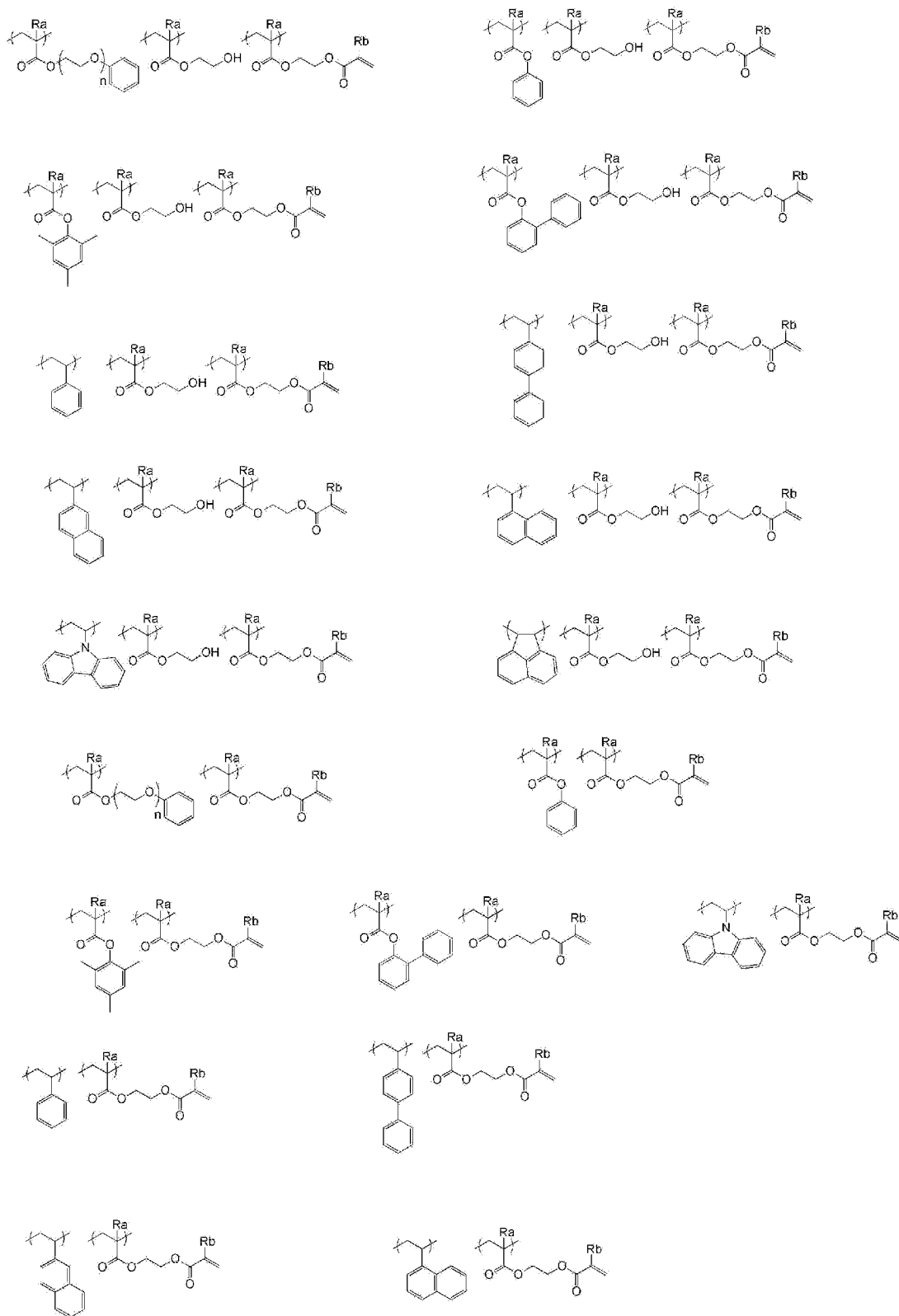
[0104]

[化20]



[0105]

[化21]



[0106] また、市販品の例として、UC-102M、203M（株式会社クラレ）

、AA-6、AS-6S、AB-6（東亜合成株式会社）、紫光シリーズ（日本合成化学株式会社）EBECRYL 270、8301R、8402、8465、8804（ダイセルオルネクス株式会社）が挙げられる。

[0107] 重合体の分子量（重量平均分子量）は、1,000～10,000,000であることが好ましく、5,000～300,000であることがより好ましく、10,000～200,000であることがさらに好ましい。また、重合体のガラス転移温度は、-50～400℃であることが好ましく、-30～350℃であることがより好ましい。

[0108] 重合体の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることがさらに好ましい。なお、重合体の含有量は、0質量%であってもよく、重合体を添加しない態様も好ましい。

[0109] [重合開始剤]

一般式1で表される化合物を含む樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤から選択される少なくとも1種を含んでいることが好ましい。

[0110] （熱ラジカル重合開始剤）

樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。この作用によって、樹脂組成物を熱重合することにより、耐熱性が高い硬化物を成形することができる。

[0111] 熱ラジカル重合開始剤としては、具体的には以下の化合物を用いることができる。例えば、1,1-ジ（*t*-ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、2,2-ジ（4,4-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキシル）プロパン、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキ

サノエート、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシル、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。

[0112] 熱ラジカル重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5.0質量%であることがより好ましく、0.05～2.0質量%であることがさらに好ましい。

[0113] (光ラジカル重合開始剤)

樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、具体的には以下の化合物を用いることができる。例えば、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1,2-ジフェニルエタンジオン、メチルフェニルグリオキシレート、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。

[0114] 中でも、本発明では、光ラジカル重合開始剤として、BASF社製、イル

ガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、イルガキュア819（ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド）、イルガキュアTPO（2，4，6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド）、イルガキュア651（2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン）、1-[4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オンを好ましく用いることができる。

[0115] 光ラジカル重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.05～1.0質量%であることがより好ましく、0.05～0.5質量%であることがさらに好ましい。

なお、樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤と熱ラジカル重合開始剤の両方を含むことが好ましく、この場合、光ラジカル重合開始剤と熱ラジカル重合開始剤の合計含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.05～1.0質量%であることがより好ましく、0.05～0.5質量%であることがさらに好ましい。

[0116]（その他の添加剤等）

本発明の趣旨に反しない限りにおいて、近紫外光吸収性有機化合物を含む樹脂組成物は上述した成分以外のポリマーやモノマー、分散剤、可塑剤、熱安定剤、離型剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0117] <その他の樹脂組成物の性質等>

本発明の樹脂組成物の粘度は、5000 mPa・s以下であることが好ましく、3000 mPa・s以下であることがより好ましく、2500 mPa・s以下であることがさらに好ましく、2000 mPa・s以下であることが特に好ましい。樹脂組成物の粘度を上記範囲内とすることにより、硬化物を成形する際のハンドリング性を高め、高品質な硬化物を形成することができる。なお、硬化性樹脂組成物の粘度は、50 mPa・s以上であることが好ましく、100 mPa・s以上であることがより好ましく、200 mPa

・s以上であることがさらに好ましく、500 mPa・s以上であることが特に好ましい。

[0118] <硬化物>

本発明の硬化物は、上記樹脂組成物から形成されるものである。硬化物は重合性の化合物（一般式1で表される化合物、（メタ）アクリレートモノマー等）が重合することにより得られるものであるが、本発明の硬化物は未反応のモノマーを含んでいてもよい。

本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、透明であり、アッペ数（ νD ）が低く、屈折率（ n_F ）が低い。

例えば、上記硬化物を6 μm の厚みのシートとして形成したときの波長780 nmの透過率として83%以上の値を得ることができる。ここで、透過率は、すなわち分光光度計（例えば日本分光（株）製分光光度計「V-670」）にて、測定したものを意味する。

[0119] 本明細書において、「屈折率（ n_F ）」は、波長486.13 nmにおける屈折率である。また、「アッペ数（ νD ）」は、異なる波長における屈折率測定値から下記式により算出される値である。

$$\nu D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

ここで、 n_D は波長587.56 nmにおける屈折率、 n_F は波長486.13 nmにおける屈折率、 n_C は波長656.27 nmにおける屈折率を表す。

[0120] 本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物のアッペ数 νD は、特に限定されるものではないが、30以下であることが好ましく、27以下であることがより好ましく、25以下であることがさらに好ましく、23以下であることが特に好ましい。また、上記硬化物のアッペ数は、特に限定されるものではないが、5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましく、17以上であることが特に好ましい。上記硬化物のアッペ数は、15以上25以下であることが好ましい。

[0121] 本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の屈折率 n_F は 1.42 以上 1.60 以下であることが好ましく、1.45 以上 1.58 以下であることがより好ましい。

[0122] 本発明の樹脂組成物の硬化物の波長 587 nm における複屈折 Δn （本明細書において、複屈折 Δn （587 nm）ということがある）は $0.00 \leq \Delta n \leq 0.01$ であることが好ましい。複屈折 Δn （587 nm）は、0.001 以下であることがより好ましく、0.001 未満であることがさらに好ましい。複屈折 Δn （587 nm）の下限値は 0.00001 又は 0.0001 であってもよい。

[0123] 硬化物の複屈折 Δn （587 nm）は以下の方法で求めることができる。フィルム状のサンプルを作製し、複屈折評価装置（例えば、WPA-100、株式会社フォトニクラティス社製）を用いて、サンプルの中心を含む直径 10 mm 円内の複屈折を測定し、波長 587 nm における複屈折の平均値を求めることにより複屈折 Δn （587 nm）を得ることができる。

[0124] <<樹脂組成物の用途>>

本発明の樹脂組成物の用途は特に限定されないが、回折光学素子作製用材料として用いることが好ましい。特に、多層型回折光学素子における低アッベ数回折光学素子の作製のための材料として用いられ、優れた回折効率を与えることができる。

[0125] <回折光学素子>

本発明の樹脂組成物を硬化して形成される回折光学素子は、最大厚みが $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。最大厚みは、より好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である。また回折光学素子の段差は $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。さらに回折光学素子のピッチは 0.1 mm $\sim$ 10 mm の間であればよく、必要とされる光収差に応じて同一回折光学素子内で変化していることが好ましい。

[0126] 回折光学素子は例えば以下の手順で製造することができる。

樹脂組成物を回折格子形状に加工された表面を有する金型の上記表面と透明基板との間に挟み込む。この後、樹脂組成物を加圧し所望の範囲まで延伸させてもよい。挟み込んだ状態で、透明基板側から光照射し、樹脂組成物を硬化させる。その後、硬化物を金型から離型する。離型後、さらに、透明基板側とは反対側から光照射してもよい。

[0127] 上記透明基板としては平板ガラス、平板の透明樹脂（（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレートなど）が挙げられる。

上記製造に用いられた透明基板はそのまま回折光学素子に含まれていてもよく、剥離されていてもよい。

[0128] 上記金型の回折格子形状に加工された表面は、窒化クロム処理が施されたものであることが好ましい。これにより、良好な金型離型性を得ることができ、回折光学素子の製造効率を高めることができる。

窒化クロム処理としては、例えば金型表面に窒化クロム膜を成膜する方法を挙げることができる。金型表面に窒化クロム膜を製膜する方法としては、例えばCVD（Chemical Vapor Deposition）法とPVD（Physical Vapor Deposition）法とがある。CVD法は、クロムを含む原料ガスと窒素を含む原料ガスとを高温で反応させて基体表面に窒化クロム膜を形成する方法である。また、PVD法は、アーク放電を利用して基体表面に窒化クロム膜を形成する方法（アーク式真空蒸着法）である。このアーク式真空蒸着法は、真空容器内に例えばクロムよりなる陰極（蒸発源）を配置し、陰極と真空容器の壁面との間でトリガを介してアーク放電を起こさせ、陰極を蒸発させると同時にアークプラズマによる金属のイオン化を図り、基体に負の電圧をかけておき、かつ真空容器に反応ガス（例えば窒素ガス）を数10mTorr（1.33Pa）程度入れることにより、イオン化した金属と反応ガスを基体の表面で反応させて化合物の膜を作るという方法である。

[0129] 樹脂組成物の硬化のための光照射に用いられる光は、紫外線又は可視光線

であることが好ましく、紫外線であることがより好ましい。例えばメタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ、LED (Light Emitting Diode) 光源ランプなどが好適に使用される。樹脂組成物の硬化のための光照射に用いられる紫外光の照度は、 $1 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 75 \text{ mW/cm}^2$ であることがより好ましく、 $5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ であることがさらに好ましい。照度の異なる紫外光を複数回照射してもよい。紫外光の露光量は、 $0.4 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ であることがより好ましく、 $1 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ であることがさらに好ましい。光照射時の雰囲気は、空気又は不活性ガス置換雰囲気であることが好ましく、酸素濃度1%以下になるまで空気を窒素置換した雰囲気であることがより好ましい。

[0130] <多層型回折光学素子>

本発明の樹脂組成物を硬化して形成された回折光学素子は第1の回折光学素子とし、さらに異なる材料により形成された第2の回折光学素子を互いの格子形状の面に対向するように重ねて多層型回折光学素子とすることが好ましい。このとき、互いの格子形状の面は接していることが好ましい。

第2の回折光学素子を第1の回折光学素子よりも高屈折率かつ高アッペ数の材料で形成することによりフレアの発生などを抑え、多層型回折光学素子の色収差低減作用を十分に利用することができる。

[0131] 第2の回折光学素子のアッペ数 ν_D は、特に限定されるものではないが、30より大きいことが好ましく、35以上であることがより好ましく、40以上であることがさらに好ましい。また、第2の回折光学素子のアッペ数は、特に限定されるものではないが、70以下であることが好ましく、60以下であることがより好ましく、50以下であることがさらに好ましい。

[0132] 第2の回折光学素子の屈折率 n_F は1.55以上1.70以下であることが好ましく、1.56以上1.65以下であることがより好ましい。また、第2の回折光学素子の屈折率 n_F は、多層型回折光学素子において同時に用

いられる第1の回折光学素子の屈折率 n_F よりも大きいものとする。

[0133] 第2の回折光学素子を形成するための材料としては高屈折率かつ高アッベ数の硬化物が得られる限り特に限定されない。例えば、硫黄原子、ハロゲン原子、もしくは芳香族構造を有する（メタ）アクリレートモノマーを含む樹脂組成物、又は酸化ジルコニウム及び（メタ）アクリレートモノマーを含む樹脂組成物などを用いることができる。

[0134] 多層型回折光学素子は、例えば以下の手順で製造することができる。

本発明の樹脂組成物を硬化して形成された回折光学素子の回折格子形状表面（上記離型後に得られる面）と透明基板との間に第2の回折光学素子を形成するための材料を挟み込む。この後、材料を加圧し所望の範囲まで延伸させてもよい。挟み込んだ状態で、透明基板側から光照射し、上記の材料を硬化させる。その後、硬化物を金型から離型する。

[0135] 上記透明基板としては上記回折光学素子（第1の回折光学素子）の製造の際に用いる透明基板と同様の例を挙げることができる。

上記製造に用いられた透明基板はそのまま多層型回折光学素子に含まれていてもよく、剥離されていてもよい。

[0136] 多層型回折光学素子は最大厚みが $50\mu\text{m}\sim 20\text{mm}$ であることが好ましい。最大厚みは、より好ましくは $50\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ であり、特に好ましくは $50\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ である。

[0137] <レンズ>

上記回折光学素子及び多層型回折光学素子は、それぞれレンズとして使用することができる。

レンズの表面や周囲には、レンズの使用環境や用途に応じて膜や部材を設けることができる。例えば、レンズの表面には、保護膜、反射防止膜、ハードコート膜等を形成することができる。また、ガラスレンズや、プラスチックレンズに積層させた複合レンズにすることができる。さらにレンズの周囲を基材保持枠などに嵌入して固定することもできる。但し、これらの膜や枠などは、レンズに付加される部材であり、本明細書中でいうレンズそのもの

とは区別される。

[0138] レンズは携帯電話やデジタルカメラ等の撮像用レンズやテレビ、ビデオカメラ等の撮映レンズ、さらには車載レンズに使用されることが好ましい。

実施例

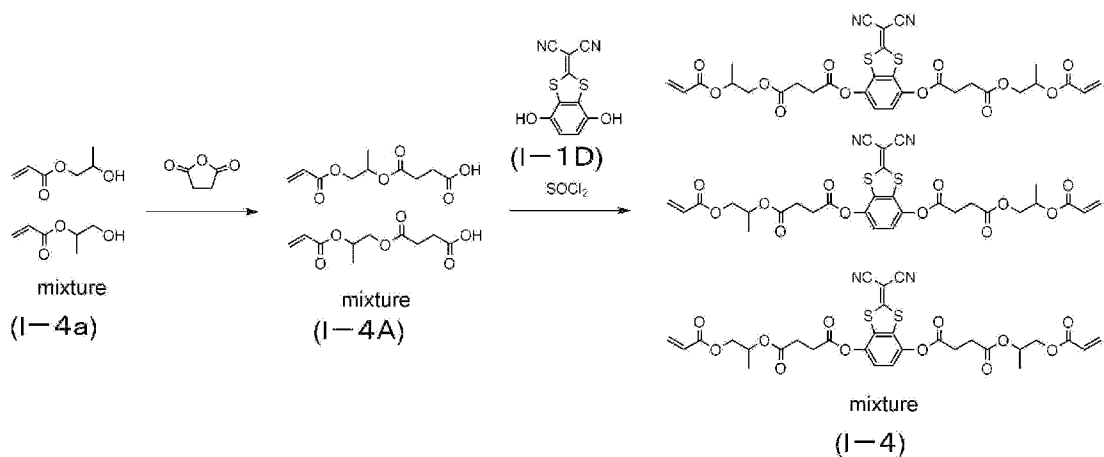
[0139] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0140] <近紫外光吸収性有機化合物の合成>

[化22]

(合成例 1)



[0141] <化合物 (I-1D) の合成>

化合物 (I-1D) の合成は、“Journal of Chemical Crystallography” (1997) ; 27 (9) ; p. 515-526. に記載の方法で行った。

[0142] <化合物 (I-4A) の合成>

化合物 (I-4A) は特開 2016-81035 号公報記載の化合物 (I-4A) の合成法に従い合成した。

[0143] <化合物 (I-4) の合成>

カルボン酸化合物 (I-4A) 15.5 g (67.4 mmol)、酢酸エ

チル 185 mL、N, N-ジメチルアセトアミド 46 mL、及び、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 60 mg を混合し、内温を 0℃まで冷却した。混合物に、塩化チオニル 7.75 g (65.1 mmol) を内温 0~5℃にて滴下した。5℃で 60 分間攪拌した後、化合物 (1-1D) 6.85 g (27.6 mmol)、及び THF (テトラヒドロフラン) 52 mL の溶液を、内温 0~8℃にて滴下した。

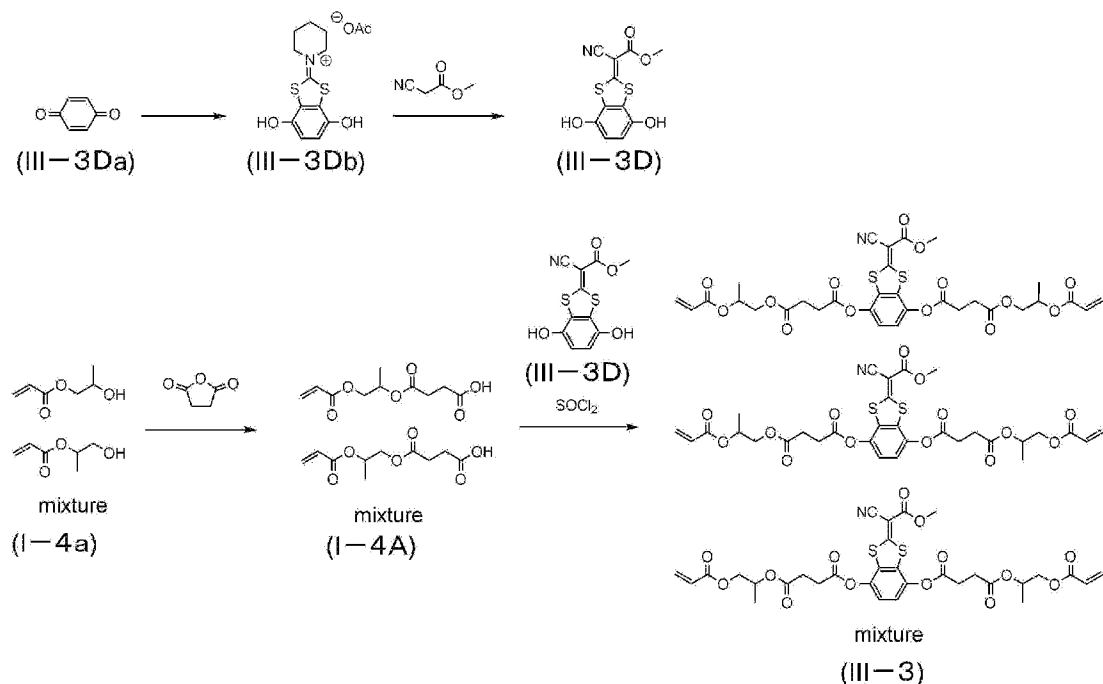
その後、N, N-ジイソプロピルエチルアミン 16.8 g を内温 0~10℃にて滴下した。内温 20~25℃で 1 時間攪拌した後、酢酸エチル 40 mL、水 165 mL、及び、濃塩酸 14 mL を加え、洗浄した。有機層を飽和食塩水 140 mL で洗浄、分液し、続いて、飽和食塩水 100 mL、7.5 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液 10 mL で洗浄、分液した。その後、濃縮を行い、オイル状の組成物を得たのち、カラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 (1-4) を得た (収率 85%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.25–1.35 (d, 6H)、2.78 (t, 4H)、2.95 (t, 4H)、4.10–4.35 (m, 4H)、5.25 (sext, 2H)、5.83 (d, 2H)、6.05–6.15 (m, 2H)、6.40 (d, 2H)、7.33 (s, 2H)

[0144]

[化23]

(合成例2)



[0145] <化合物 (III-3Db) の合成>

化合物 (III-3Db) の合成は、“Journal of Organic Chemistry” (2004) ; 69 (6) ; p. 2164-2177. に記載の方法で行った。

[0146] <化合物 (III-3D) の合成>

化合物 (III-3Db) 5.0 g (15.3 mmol)、シアノ酢酸メチル 1.66 g (16.8 mmol)、イソプロピルアルコール 25 mL を混合し、加熱還流下で3時間攪拌した。その後室温まで冷却し、混合物に水 50 mL を加え、析出した結晶をろ過した。得られた結晶を、水-イソプロピルアルコール (10対1) の混合溶液、0.5 N 塩酸溶液で洗浄した後、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解させて濾過を行った。得られた濾液に水を加え、析出した結晶をろ過することで化合物 (III-3D) 2.2 g (7.82 mmol) を得た (収率 51%)。

[0147] <化合物 (III-3) の合成>

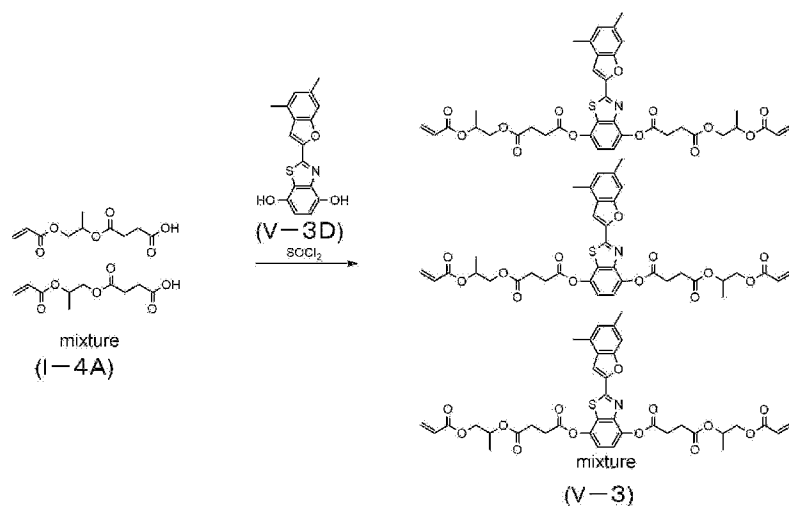
実施例1に記載されている化合物 (I-4) の合成法における化合物 (I

－1 D) を、化合物 (I I I－3 D) に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で化合物 (I I I－3) を得た (収率 86%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.25–1.35 (d, 6H)、2.78 (t, 4H)、2.95 (t, 4H)、3.89 (s, 3H)、4.10–4.35 (m, 4H)、5.25 (sext, 2H)、5.83 (d, 2H)、6.05–6.15 (m, 2H)、6.40 (d, 2H)、7.28 (s, 2H)

[0148] [化24]

(合成例 3)



[0149] <V－3Dの合成>

化合物 (V－3D) の合成は、特開 2013－71956 号公報の段落 0282 記載の化合物 (11－d) の合成法を参考に実施した。

[0150] <化合物 (V－3) の合成>

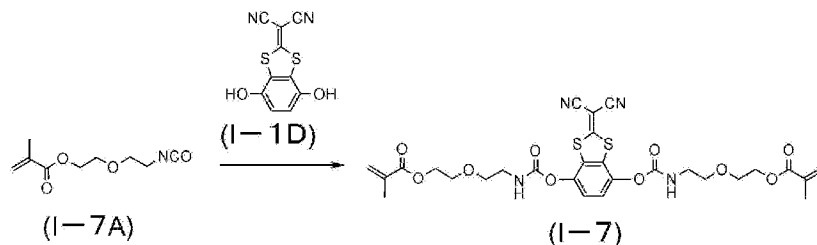
実施例 1 に記載されている化合物 (I－4) の合成法における化合物 (I－1 D) を、化合物 (V－3D) に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で化合物 (V－3) を得た (収率 82%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ (ppm) 1.25–1.35 (d, 6H)、2.78 (t, 4H)、2.95 (t, 4H)、4.10–4.35 (m, 4H)、5.25 (sext, 2H)、5.83 (d, 2H)、6.05–6.15 (m, 2H)、6.40 (d, 2H)、7.

0.3 (s, 1H)、7.35–7.45 (m, 3H)、7.80 (s, 1H)

[0151] [化25]

(合成例4)



[0152] <化合物 (I-7) の合成>

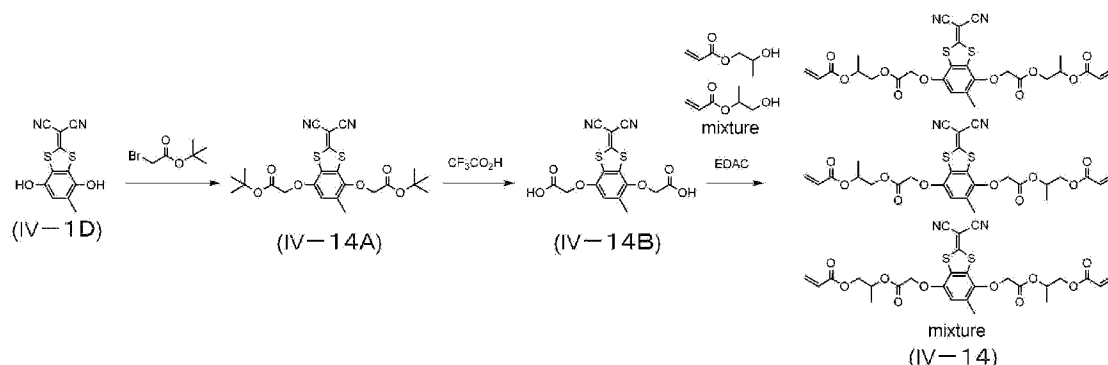
カレンズMOI-EG (I-7A, 昭和電工株式会社製) 3.9 g (19.5 mmol)、化合物 (I-1D) 2.7 g (10.9 mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド 2 mL、クロロホルム 20 mL を混合し、内温を 60℃ まで加熱した。12 時間攪拌した後、室温へと冷却してさらに 12 時間攪拌した。次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて 1 時間攪拌した後、分液を行った。集めた有機層を 1 N 塩酸、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去し、シリカゲルクロマトグラフィに精製を行うことで化合物 (I-7) を 5.7 g (8.90 mmol) 得た (収率 82%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.95 (s, 6H)、3.37 (m, 4H)、3.60–3.70 (m, 8H)、4.20 (t, 4H)、5.15 (br, s, 2H)、5.58 (s, 2H)、6.13 (s, 2H)、7.32 (s, 2H)

[0153]

[化26]

(合成例5)



[0154] <化合物 (IV-14A) の合成>

ブロモ酢酸 t-ブチル 55.8 g (285.9 mmol)、化合物 (IV-1D) 30 g (114.4 mmol)、炭酸セシウム 111.8 g (343.1 mmol)、臭化テトラブチルアンモニウム 3.7 g (11.4 mmol)、THF 300 mL、N,N-ジメチルアセトアミド 150 mL を混合し、内温を 75℃ まで加熱した。5 時間攪拌したのち、25℃ に冷却し、水 750 mL を加え、析出した固体をろ過した。水とメタノールで洗浄することで、化合物 (IV-14A) を得た (収率 92%)。

[0155] <化合物 (IV-14B) の合成>

t-ブチルエステル化合物 (IV-14A) 50 g (102 mmol)、ジクロロメタン 500 mL を混合後、トリフルオロ酢酸 150 mL を添加し 25℃ で 2 時間攪拌した。内温を 5℃ に冷却し、析出した結晶をろ過したのち、ジクロロメタンで洗浄することで、化合物 (IV-14B) を得た (収率 98%)。

[0156] <化合物 (IV-14) の合成>

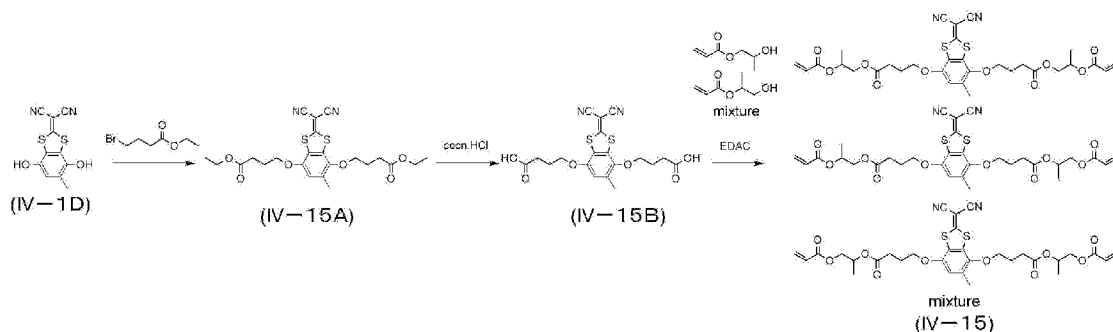
カルボン酸化合物 (IV-14B) 33.0 g (87.2 mmol)、ジクロロメタン 500 mL、ヒドロキシプロピルアクリレート 26.1 g (200.6 mmol)、N,N-ジメチルアミノピリジン 1.1 g (8.7 mmol)、及び、塩酸 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド 38.3 g (200.6 mmol、略称: EDAC) を混合した

。40℃で2時間攪拌したのち、1N塩酸水300mLを加え、洗浄、分液した。硫酸マグネシウムによる脱水とろ過、濃縮を行うことでオイル状の組成物を得たのち、カラムクロマトグラフィーで精製した（収率60%）。

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.25–1.35 (d, 6H)、2.36 (s, 3H)、4.10–4.30 (m, 2H)、4.30–4.45 (m, 2H)、4.52 (d, 2H)、4.72 (d, 2H)、5.20–5.40 (m, 2H)、5.83 (m, 2H)、6.05–6.15 (m, 2H)、6.40 (d, 2H)、6.65 (d, 1H)

[0158] [化27]

(合成例6)



[0159] <化合物 (IV-15A) の合成>

合成例11に記載されている化合物 (IV-14A) の合成法におけるブromo酢酸 t-ブチルを4-ブromo酢酸エチルに変更した以外は、同様の方法で化合物 (IV-15A) を得た（収率75%）。

[0160] <化合物 (IV-15B) の合成>

エステル化合物 (IV-15A) 2.5g (10.2mmol)、濃塩酸5mL、酢酸25mLを混合後、60℃で1時間攪拌した。その後、水80mLを添加し析出した固体をろ過した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 (IV-15B) を得た（収率80%）。

[0161] <化合物 (IV-15) の合成>

カルボン酸化合物 (IV-15B) 37.9g (87.2mmol)、ジクロロメタン500mL、ヒドロキシプロピルアクリレート26.1g (2

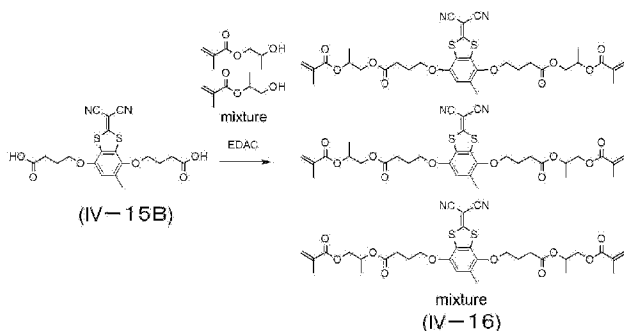
0.6 mmol)、N,N-ジメチルアミノピリジン1.1 g (8.7 mmol)、及び、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド38.3 g (20.6 mmol、略称:EDAC)を混合した。40℃で2時間攪拌したのち、1N塩酸水300 mlを加え、洗浄、分液した。硫酸マグネシウムによる脱水とろ過、濃縮を行うことでオイル状の組成物を得たのち、カラムクロマトグラフィーで精製した(収率55%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.20–1.35 (m, 6H)、2.10–2.20 (m, 4H)、2.32 (s, 3H)、2.60–2.75 (m, 4H)、3.91 (t, 2H)、4.10–4.30 (m, 6H)、5.24 (sext, 2H)、5.84 (d, 2H)、6.05–6.15 (m, 2H)、6.40 (d, 2H)、6.70 (s, 1H)

[0162] [化28]

(合成例7)

<化合物(IV-16)の合成>



[0163] 合成例14に記載されている化合物(IV-15)の合成法におけるヒドロキシプロピルアクリレートを、ヒドロキシプロピルメタクリレートに変更した以外は、同様の方法で化合物(IV-16)を得た(収率57%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.20–1.35 (m, 6H)、1.93 (s, 6H)、2.10–2.20 (m, 4H)、2.32 (s, 3H)、2.60–2.75 (m, 4H)、3.92 (t, 2H)、4.10–4.30 (m, 6H)、5.15–5.35 (m, 2

H)、5.57 (s, 2H)、6.10 (s, 2H)、6.69 (s, 1H)

[0164] 上記で製造した化合物及び下記比較例で使用している化合物C-1の吸収スペクトル（吸光度）の測定を以下の手順で行った。

各化合物を50mg精秤し、5mLメスフラスコを用いてテトラヒドロフラン（THF）で希釈したのち、さらに、溶液濃度が1/500倍となるようTHFで希釈し測定溶液を得た。測定は島津製作所（株）製UV-2550を用いて行った。初めに試料光路、対照光路の両方対照試料（THF）を入れた角型石英セル（セル長10mm）を置き、250～800nmの波長域での吸光度をゼロに合わせた。次に、試料光路側セル内の試料を、近紫外光吸収性有機化合物の溶液に入れ替えて、250～800nmの吸収スペクトルを測定した。いずれの化合物も波長410～800nmにおいては実質的に光吸収を示さなかった。測定結果から得た、340nm～400nmにおける最大の吸光度Abs（λmax）ならびに、410nm及び430nmにおけるそれぞれの吸光度と、各式の値を表1に示す。また、化合物IV-15及び化合物C-1の波長250～450nmにおける吸収スペクトルを図1に示す。

[0165] [表1]

化合物	V-3	I-4	III-3	I-7	IV-14	IV-15	IV-16	C-1
λmax/nm	351	353	362	355	372	374	374	310
Abs(λmax)	0.882	0.689	0.733	0.748	0.773	0.727	0.720	0.235
Abs(410nm)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005	0.005	0.000
Abs(430nm)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
PA-1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00
PA-2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00
P1	0.015	0.012	0.015	0.014	0.020	0.020	0.020	0.002

[0166] 表中PA-1、PA-2及びP1は以下のとおりである。

$$PA-1 = (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / Abs(\lambda_{max})$$

$$PA-2 = (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (Abs(\lambda_{max}) - Abs(430nm))$$

$$P1 = (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (410 - \lambda_{max})$$

[0167] <ITO粒子（ITO-1）の合成>

フラスコ中に75mlのオレイン酸（シグマアルドリッチ社製、technical grade、90%）と、10.060g（34.5mmol）の酢酸インジウム（Alfa Aesar社製、99.99%）と、1.079g（3.0mmol）の酢酸錫（IV）（Alfa Aesar社製）とを投入した。このフラスコ中の混合物を窒素フローの環境中で160℃で1時間加熱し、黄色透明な前駆体溶液を得た。

[0168] 続いて、別のフラスコ中のオレイルアルコール（ワコーケミカル製、65% up）90mlを窒素フロー中で290℃に加熱した。加熱したオレイルアルコール中に、上記前駆体溶液をシリンジポンプを用いて1.75ml/minの速度で滴下した。上記前駆体溶液の滴下が終了した後、得られた反応溶液を290℃で120分間保持し、その後加熱を停止し、室温に冷却した。

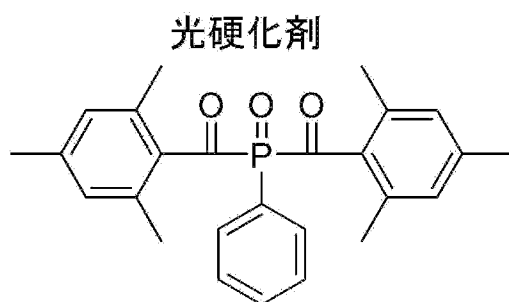
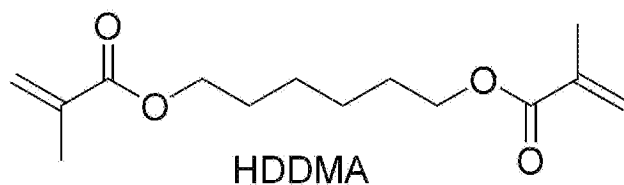
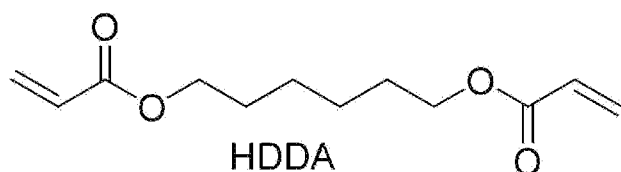
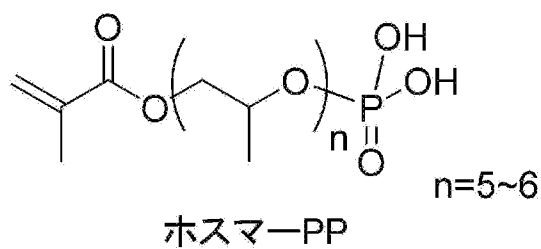
[0169] 得られた反応溶液にエタノールを加えた後、遠心分離を行い粒子を沈降させた。上澄みを除去し、トルエンに再分散させることを3回繰り返し、オレイン酸配位のITO粒子（ITO-1）のトルエン分散液（ITO固形分4.75質量%、表面処理表面修飾成分の固形分0.25質量%）を得た。

上記ITO粒子（ITO-1）をTEM観察したところ、平均粒径は21nmであった。

[0170] <樹脂組成物1-1の調製方法>

ITO-1のトルエン分散液58.9gに、化合物（V-3）3.1g、ホスマーPP（ユニケミカル株式会社製）0.28g、及び1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA、東京化成工業株式会社製）3.82gを加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01g加え溶解させて樹脂組成物1-1を得た。

[0171] [化29]



Irgacure819

[0172] <樹脂組成物 1-2 ～ 1-6 の調製方法>

樹脂組成物 1-1 の調製方法に記載の化合物 (V-3) を、表 2 に記載の近紫外光吸収性有機化合物に変更した以外は、同様の方法で樹脂組成物 1-2 ～ 1-6 を得た。

[0173] <樹脂組成物 1-7 の調製方法>

ITO-1 のトルエン分散液 58.9 g に、化合物 (IV-16) 3.1 g、ホスマーPP (ユニケミカル株式会社製) 0.28 g、及び 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート (HDDMA、東京化成工業株式会社製)

3. 82 gを加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01 g加え溶解させて樹脂組成物1-7を得た。

[0174] <樹脂組成物1-8～1-12の調製方法>

表記載の組成比率に従い、ITO-1のトルエン分散液、化合物（IV-15）、ホスマーPP（ユニケミカル株式会社製）、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート（HDDA、東京化成工業株式会社製）を加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01 g加え溶解させて樹脂組成物1-8～1-12を得た。

[0175] <樹脂組成物Aの調製方法>

ITO-1のトルエン分散液90.5 gに、ホスマーPP（ユニケミカル株式会社製）0.43 g、及び1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート（HDDMA、東京化成工業株式会社製）53.7 gを加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01 g加え溶解させて樹脂組成物Aを得た。

[0176] <樹脂組成物Bの調製方法>

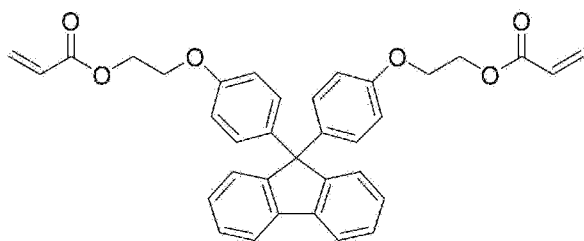
ITO-1のトルエン分散液58.9 gに、ホスマーPP（ユニケミカル株式会社製）0.28 g、及び1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート（HDDMA、東京化成工業株式会社製）69.2 gを加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01 g加え溶解させて樹脂組成物Bを得た。

[0177] <樹脂組成物Cの調製方法>

ITO-1のトルエン分散液58.9 gに、化合物（C-1）3.1 g、ホスマーPP（ユニケミカル株式会社製）0.28 g、及び1,6-ヘキサ

ンジオールジメタクリレート（HDDA、東京化成工業株式会社製）3.82 gを加え溶解させた。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してトルエンを留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 819（BASF社製）を0.01 g加え溶解させて樹脂組成物1-7を得た。

[0178] [化30]



化合物 C-1

[0179] <樹脂組成物2-1の調製>

酸化ジルコニウム分散液（SZR-K、堺化学株式会社製）55.5 gにFA-512AS（19.2 g、日立化成株式会社製）とA9300-1CL（1.1 g、新中村化学工業株式会社製）を加え均一になるまで攪拌した。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してメタノール及びMEK（メチルエチルケトン）を留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 651（0.40 g、BASF社製）を加え溶解させて樹脂組成物2-1を調製した。樹脂組成物2-1の光学特性は（ $n_F = 1.610$ 、 $\nu_D = 48.7$ ）であった。

[0180] <樹脂組成物2-2の調製>

酸化ジルコニウム分散液（SZR-K、堺化学株式会社製）48.1 gにFA-512AS（21.5 g、日立化成株式会社製）とA9300-1CL（1.1 g、新中村化学工業株式会社製）を加え均一になるまで攪拌した。約70℃の約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してメタノール及びMEK（メチルエチルケトン）を留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 651（0.40 g、BASF社製）を加え溶解させて樹脂組成物2-2を調製した。樹脂組成物2-2の光学特性は（ $n_F =$

1.598、 $n_D = 48.1$)であった。

[0181] <樹脂組成物2-3の調製>

酸化ジルコニウム分散液 (SZR-K、堺化学株式会社製) 51.2 g に FA-512AS (20.5 g、日立化成株式会社製) と A9300-1CL (1.1 g、新中村化学工業株式会社製) を加え均一になるまで攪拌した。約70℃の約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してメタノール及びMEK (メチルエチルケトン) を留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 651 (0.40 g、BASF社製) を加え溶解させて樹脂組成物2-3を調製した。樹脂組成物2-3の光学特性は ($n_F = 1.601$ 、 $n_D = 48.2$) であった。

[0182] <樹脂組成物2-4の調製>

酸化ジルコニウム分散液 (SZR-K、堺化学株式会社製) 58.6 g に FA-512AS (18.3 g、日立化成株式会社製) と A9300-1CL (1.1 g、新中村化学工業株式会社製) を加え均一になるまで攪拌した。約70℃のウォーターバスで加熱しながら減圧吸引してメタノール及びMEK (メチルエチルケトン) を留去した。留去後得られた混合物に、IRGACURE 651 (0.40 g、BASF社製) を加え溶解させて樹脂組成物2-4を調製した。樹脂組成物2-4の光学特性は ($n_F = 1.618$ 、 $n_D = 49.1$) であった。

[0183] <樹脂組成物1-1の硬化物作製>

樹脂組成物1-1を疎水化処理したガラス板で挟み込み、UV照射装置 (EXECURE 3000、HOYA CANDEO OPTRONICS (株) 製) を用い、 1.0 J/cm^2 (30 mW/cm^2) でUV照射した後、再度 1.0 J/cm^2 (5 mW/cm^2) でUV照射した硬化物を作製した。上記単膜の膜厚は $6 \mu\text{m}$ とした。

[0184] <樹脂組成物1-2～1-12、樹脂組成物A～Cの硬化物作製>

樹脂組成物1-1の硬化物作製方法と同様の方法で、樹脂組成物1-2～1-12、樹脂組成物A～Cの硬化物を得た。波長587.56 nm、48

6. 13 nm、656. 27 nmにおける屈折率を多波長アッペ屈折計DR-M2（株式会社アタゴ製）にて測定し、アッペ数 ν_D を求めた。波長486. 13 nmでの屈折率とアッペ数 ν_D とを表2に示す。

[0185] <樹脂組成物2-1の硬化物作製>

樹脂組成物2を疎水化处理したガラス板で挟み込み、UV照射装置（EXECURE 3000、HOYA CANDEO OPTRONICS（株）製）を用い、2. 0 J/cm²（5 mW/cm²）でUV照射し硬化物を作製した。上記単膜の膜厚は6 μmとした。

[0186] <樹脂組成物2-2～2-4の硬化物作製>

樹脂組成物2-1の硬化物作製方法と同様の方法で、樹脂組成物2-2～2-4の硬化物を得た。

[0187] <透過率測定>：

上記条件で作製した各樹脂組成物の硬化物を用い、波長400から800 nmの透過率を測定し、780 nmの透過率を基準に評価を行った。B以上であれば実用性がある。結果を表2に示す。

A：透過率が86%以上

B：透過率が83%以上86%未満

C：透過率が83%未満

[0188] <レンズの回折効率評価>

樹脂組成物1-1～1-12、樹脂組成物A～Cの硬化物と、樹脂組成物2-1、2-2、2-3、2-4の硬化物の波長486. 13（486）nmにおける屈折率を多波長アッペ屈折計DR-M2（株式会社アタゴ製）測定した。表2に記載の組み合わせの樹脂組成物の硬化物を用い、特開2008-241734号公報の式23、24を参照して、波長486 nmにおける1次光の回折効率を算出した。評価B以上であれば良好といえる。結果を表2に示す。

A：回折効率が96%以上であった。

B：回折効率が93%以上、96%未満であった。

C：回折効率が90%以上、93%未満であった。

D：回折効率が90%未満であった

[0189] <ヒートサイクル試験用硬化物の作製>

樹脂組成物1-1～1-12、樹脂組成物A～Cそれぞれを、硬化物の厚みが20 μ mとなるように、直径30mmの円形の金型に注入したのち、上から平板ガラス（BK-7）を載せ酸素濃度1%以下の雰囲気下でUV照射装置（EXECURE3000、HOYA株式会社製）を用いて、1.0J/cm²（30mW/cm²）UV照射した。BK-7と一体化した硬化物を金型から離型し、樹脂側から再度1.0J/cm²（5mW/cm²）UV照射を行った。

[0190] 次に、上記硬化物それぞれに対し、表2に記載の樹脂組成物2のいずれかと平板ガラスとを載せたのち、厚み20 μ mとなるまで平板ガラスを押し当て、上記UV露光装置を用い1.0J/cm²（5mW/cm²）UV照射を行い、ヒートサイクル試験用硬化物を作製した。

[0191] <ヒートサイクル試験>

上記方法によりヒートサイクル試験用硬化物をそれぞれ10個作製した。100℃で12時間加熱後、室温に戻し、更に-20℃で12時間経時させたのち室温に戻す工程を1サイクルとし、4回繰り返した。試験サンプルの形態観察をキーエンス社製デジタルマイクロスコープ及び、レーザー顕微鏡で行なった。ゆがみやヒビ、界面剥離といった形状変化が認められるものを不良品とし、発生していないものを良品とした。10個の硬化物を評価し、その良品の割合を良品率とし、以下の基準で評価した。結果を表2に示す。

A：良品率が80%以上であった。

B：良品率が70%以上80%未満であった。

C：良品率が70%未満であった。

[0192] 表2から分るように、比較例のC評価に対し、実施例でA評価が得られて

いる。近紫外光吸収性有機化合物（一般式 1 で表される化合物）を加えたことで樹脂組成物 1 の硬化物が樹脂組成物 2 の硬化物に追従しやすくなり、ヒビや界面剥離が減少したと推定できる。

[0193]

[表2]

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
樹脂組成物		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
近紫外光吸収性有機化合物	V-3	31				
	I-4		31			
	III-3			31		
	I-7				31	
	IV-14					31
	IV-15					
	IV-16					
比較例化合物C-1						
ITO	ITO-1	28	28	28	28	28
分散剤	ホスマーPP	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
モノマー	HDDA	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
	HDDMA					
光重合開始剤	Irg819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100	100	100	100	100
回折効率算出に使用した樹脂組成物2		2-1	2-1	2-1	2-1	2-1
樹脂組成物1硬化物	nF	1.562	1.559	1.558	1.559	1.560
	ν D	21.5	21.4	21.7	21.2	20.9
	透過率(780nm)	A	A	A	A	A
回折効率(486nm)		B	A	A	A	A
ヒートサイクル試験の良品率		A	A	A	A	A

実施例		実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂組成物		1-6	1-7	A	B	C
近紫外光吸収性有機化合物	V-3					
	I-4					
	III-3					
	I-7					
	IV-14					
	IV-15	31				
	IV-16		31			
比較例化合物C-1						31
ITO	ITO-1	28	28	43	28	28
分散剤	ホスマーPP	2.8	2.8	4.3	2.8	2.8
モノマー	HDDA	38.2		53.7	69.2	38.2
	HDDMA		38.2			
光重合開始剤	Irg819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100	100	101	100	100
回折効率算出に使用した樹脂組成物2		2-1	2-1	2-2	2-1	2-1
樹脂組成物1硬化物	nF	1.560	1.560	1.550	1.531	1.548
	ν D	20.6	20.6	21.2	30.9	26.8
	透過率(780nm)	A	A	C	A	A
回折効率(486nm)		A	A	A	D	D
ヒートサイクル試験の良品率		A	A	C	C	C

実施例		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
樹脂組成物		1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
近紫外光吸収性有機化合物	IV-15	3	10	35	40	50
ITO	ITO-1	40	36	25	20	15
分散剤	ホスマーPP	4	3.6	2.5	2	1.5
モノマー	HDDA	53	50.4	37.5	38	33.5
光重合開始剤	Irg819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100	100	100	100	100
回折効率算出に使用した樹脂組成物2		2-2	2-3	2-1	2-1	2-4
樹脂組成物1硬化物	nF	1.550	1.551	1.561	1.560	1.564
	ν D	21.7	22.0	20.9	21.5	21.0
	透過率(780nm)	B	A	A	A	A
回折効率(486nm)		A	A	A	B	C
ヒートサイクル試験の良品率		B	A	A	A	A

表中数値は質量%である。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化インジウム錫粒子を含む樹脂組成物であって、
 近紫外光吸収性有機化合物を含み、
 前記近紫外光吸収性有機化合物は、波長800nmから吸光度測定を行ったときに最初に極大値を示す最初の波長が340nm～400nmにあり、かつ
 340nm～400nmにおける最大の吸光度をAbs(λmax)、
 波長410nmにおける吸光度をAbs(410nm)、
 波長430nmにおける吸光度をAbs(430nm)としたときに、以下の2つの式をいずれも満たす、前記樹脂組成物。

$$(Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / Abs(\lambda_{max}) \geq 0.97$$

$$1.00 \geq (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (Abs(\lambda_{max}) - Abs(430nm)) \geq 0.97$$
- [請求項2] 前記近紫外光吸収性有機化合物における下記P1が0.005以上である請求項1に記載の樹脂組成物。

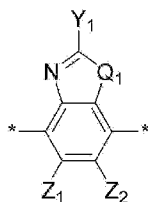
$$P1 = (Abs(\lambda_{max}) - Abs(410nm)) / (410 - \lambda_{max})$$
- [請求項3] 前記近紫外光吸収性有機化合物が下記一般式1で表される化合物である請求項1又は2に記載の樹脂組成物；
 [化1]

$$Pol_1 - Sp_1 - L_1 - Ar - L_2 - Sp_2 - Pol_2 \quad (\text{一般式1})$$

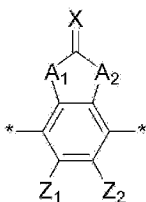
 式中、Arは、下記一般式2-1～2-4で表されるいずれかの芳香環基であり；

[化2]

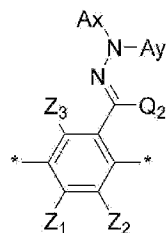
一般式2-1



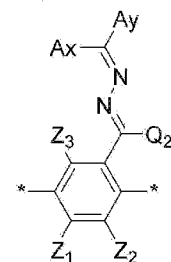
一般式2-2



一般式2-3



一般式2-4



式中、 Q_1 は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $NR_{11}-$ を表し、 R_{11} は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、

Y_1 は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～12の芳香族複素環基を表し、

Z_1 、 Z_2 、及び Z_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数3～20の脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよい1価の炭素数6～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-NR_{12}R_{13}$ 又は SR_{12} を表し、 Z_1 及び Z_2 は、互いに結合して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を形成してもよく、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、

A_1 及び A_2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR_{21}-$ 、 $-S-$ 、及び $CO-$ からなる群から選ばれる基を表し、 R_{21} は水素原子又は置換基を表し、

X は O 、 S 、水素原子もしくは置換基が結合している C 、又は水素原子もしくは置換基が結合している N を表し、

A_x は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数1～30の有機基を表し、 A_y は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、

又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 1 ～ 30 の有機基を表し、 A_x 及び A_y が有する芳香環は置換基を有していてもよく、 A_x と A_y は互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成していてもよく、

Q_2 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、

L_1 、 L_2 はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{101}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{102}-$ 、 $-OC(=O)NR_{103}-$ 、 $-NR_{104}C(=O)O-$ 、 $-SC(=O)-$ 又は $C(=O)S-$ からなる群から選択される連結基を表し、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 、 R_{104} は、それぞれ独立に、 $-Sp_3-Pol_3$ 又はハロゲン原子を表し、

Sp_1 、 Sp_2 は、それぞれ独立に、単結合、又は置換基を有していてもよい炭素数 1 から 30 の直鎖アルキレン基、及び置換基を有していてもよい炭素数 2 から 30 の直鎖アルキレン基において 1 つもしくは隣接しない 2 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-NR_{201}C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR_{202}-$ 、 $-OC(=O)NR_{203}-$ 、 $-NR_{204}C(=O)O-$ 、 $-SC(=O)-$ 又は $-C(=O)S-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を表し、 R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} は、それぞれ独立に、 $-Sp_4-Pol_4$ 又はハロゲン原子を表し、

Sp_3 、 Sp_4 はそれぞれ独立に単結合又は 2 価の連結基を表し、

Pol_1 、 Pol_2 、 Pol_3 、 Pol_4 はそれぞれ独立に水素原子又は重合性基を表し、

一般式 1 で表される化合物は、少なくとも一つの重合性基を有する。

- [請求項4] A_r が一般式2-2で表される芳香環基である請求項3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] L_1 及び L_2 がいずれも $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、又は $O-C(=O)NH-$ である請求項3又は4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] L_1 及び L_2 がいずれも $-O-$ である請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記重合性基がいずれも(メタ)アクリロイルオキシ基である請求項3～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] PoI_1 又は PoI_2 のいずれかが(メタ)アクリロイルオキシ基である請求項3～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物であって、波長486.13nmにおける屈折率が1.42以上1.60以下であり、アッペ数が15以上25以下である硬化物。
- [請求項10] 請求項9に記載の硬化物を含み、前記硬化物で形成された回折格子形状を有する面を含む回折光学素子。
- [請求項11] 第1の回折光学素子と第2の回折光学素子とを含み、第1の回折光学素子が請求項10に記載の回折光学素子であり、第1の回折光学素子の回折格子形状を有する前記面と第2の回折光学素子の回折格子形状を有する面とが対向している多層型回折光学素子。
- [請求項12] 第2の回折光学素子の波長486.13nmにおける屈折率が1.55以上1.70以下であり、かつ、第1の回折光学素子の波長486nmにおける屈折率よりも大きく、第2の回折光学素子のアッペ数が第1の回折光学素子のアッペ数が35以上60以下である請求項11に記載の多層型回折光学素子。
- [請求項13] 第1の回折光学素子の回折格子形状を有する前記面と第2の回折光学素子の回折格子形状を有する前記面とが接している請求項11又は1

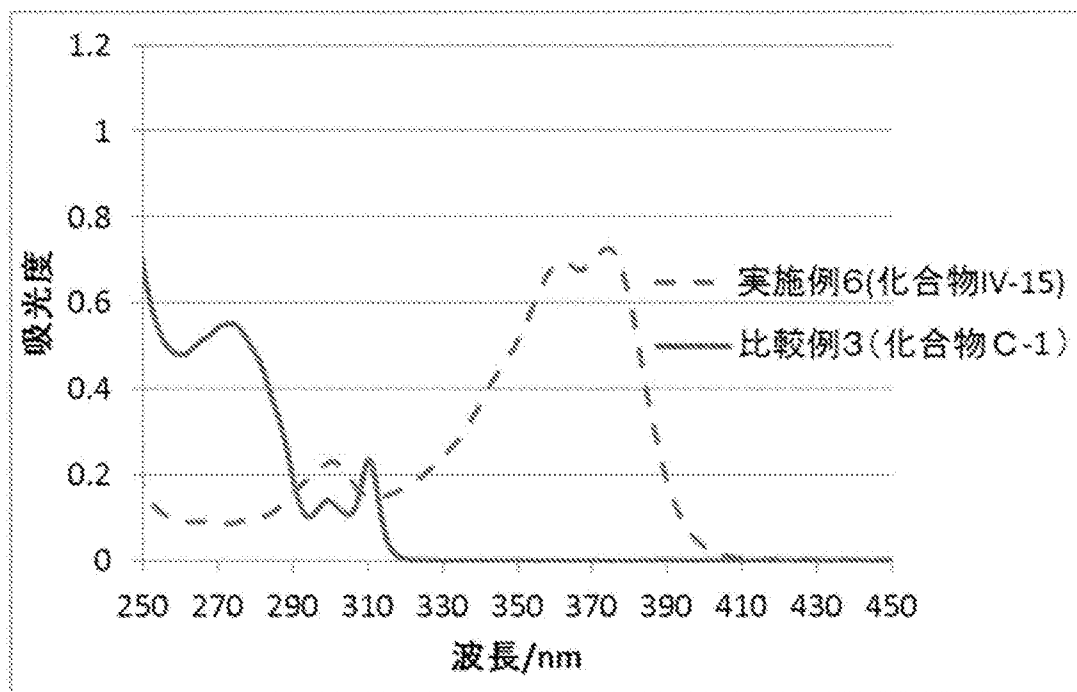
2 に記載の多層型回折光学素子。

[請求項14]

透明基板を含み、

第 1 の回折光学素子、第 2 の回折光学素子、及び前記透明基板がこの
順で配置されている請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の多層型
回折光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 33/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/48(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02B 5/18(2006.01)i; G02B 5/22(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i

FI: C08L33/14; G02B1/04; G02B5/22; G02B5/18; C08K3/22; C08F2/44 A; C08F2/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F2/44; C08F2/48; G02B1/04; G02B5/18; G02B5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-143787 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.08.2015 (2015-08-06) claims, examples	1-14
A	WO 2018/116836 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 28.06.2018 (2018-06-28) claims, examples	1-14
A	WO 2017/098988 A1 (DIC CORPORATION) 15.06.2017 (2017-06-15) claims, examples	1-14
A	WO 2018/123705 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05.07.2018 (2018-07-05) claims, examples	1-14
P, A	WO 2019/044863 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07.03.2019 (2019-03-07) claims, examples	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 April 2020 (30.04.2020)

Date of mailing of the international search report
19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006987

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-143787 A	06 Aug. 2015	(Family: none)	
WO 2018/116836 A1	28 Jun. 2018	CN 109983011 A	
WO 2017/098988 A1	15 Jun. 2017	US 2018/0362847 A1	
		claims, examples	
		CN 108368070 A	
		KR 10-2018-0090286 A	
WO 2018/123705 A1	05 Jul. 2018	CN 109891277 A	
WO 2019/044863 A1	07 Mar. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/48(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02B 5/18(2006.01)i; G02B 5/22(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i FI: C08L33/14; G02B1/04; G02B5/22; G02B5/18; C08K3/22; C08F2/44 A; C08F2/48		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08F2/44; C08F2/48; G02B1/04; G02B5/18; G02B5/22 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-143787 A（住友化学株式会社）06.08.2015（2015-08-06） 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	WO 2018/116836 A1（日本ゼオン株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求の範囲、実施例	1-14
A	WO 2017/098988 A1（DIC株式会社）15.06.2017（2017-06-15） 請求の範囲、実施例	1-14
A	WO 2018/123705 A1（旭硝子株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 請求の範囲、実施例	1-14
P, A	WO 2019/044863 A1（富士フイルム株式会社）07.03.2019（2019-03-07） 請求の範囲、実施例	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.04.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006987

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-143787	A	06.08.2015	(ファミリーなし)			
WO	2018/116836	A1	28.06.2018	CN	109983011	A	
WO	2017/098988	A1	15.06.2017	US	2018/0362847	A1	
				請求の範囲、実施例			
				CN	108368070	A	
				KR	10-2018-0090286	A	
WO	2018/123705	A1	05.07.2018	CN	109891277	A	
WO	2019/044863	A1	07.03.2019	(ファミリーなし)			