

(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

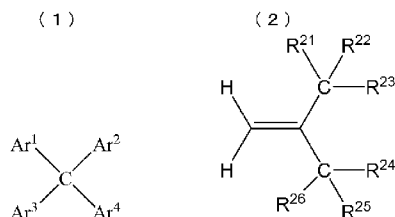


(10) 国際公開番号
WO 2014/050690 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/30 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075283
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)
- (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 2012-211856 2012 年 9 月 26 日(26.09.2012) JP
特願 2013-138415 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013) 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 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 染谷 あゆみ (SOMEYA Ayumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 芳沢 昌孝 (YOSHIZAWA Masataka); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大林 達彦 (OBAYASHI Tatsuhiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 内藤 寛之 (NAITOU Hiroyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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))

(54) Title: SEMI-CURED PRODUCT, CURED PRODUCT, METHOD FOR PRODUCING SEMI-CURED PRODUCT, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT, OPTICAL COMPONENT, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 半硬化物、硬化物およびそれらの製造方法、光学部品、硬化樹脂組成物ならびに化合物



(57) Abstract: A curable resin composition, which contains a fused ring-containing compound represented by general formula (1), a non-conjugated vinylidene group-containing compound represented by general formula (2), and a thermal radical polymerization initiator and/or an optical radical polymerization initiator, is suppressed in the generation of burrs during molding and is capable of producing a cured product that has a low Abbe number. (In the formulae, each of Ar¹-Ar⁴ independently represents an aryl group or heteroaryl group which may have a substituent; at least one of the Ar¹-Ar⁴ moieties is an aromatic fused ring group which may have a substituent; two or more moieties among the Ar¹-Ar⁴ moieties contain a substituent having a polymerizable group; the Ar¹-Ar⁴ moieties may be connected with each other; each of R²¹-R²⁶ independently represents a substituent; and at least one of the R²¹-R²⁶ moiety forms a ring, or alternatively, at least two of the R²¹-R²⁶ moieties combine together and form a ring.)

(57) 要約: 一般式 (1) で表される縮合環含有化合物と、一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物と、熱または光ラジカル重合開始剤の少なくとも一方と、を含有する硬化樹脂組成物は、成形時のバリの発生が抑制され、低アッペ数である硬化物を製造することができる (Ar¹~Ar⁴はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基を表し、Ar¹~Ar⁴のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、Ar¹~Ar⁴のうち2つ以上は重合性基を有する置換基を含む。また、Ar¹~Ar⁴は連結していてもよい。R²¹~R²⁶は、それぞれ独立に置換基を表し、R²¹~R²⁶のうち少なくとも1つが環を形成しているか、少なくとも2つが互いに結合して環を形成している。)。

明 細 書

発明の名称：

半硬化物、硬化物およびそれらの製造方法、光学部品、硬化樹脂組成物ならびに化合物

技術分野

[0001] 本発明は、半硬化物、硬化物およびそれらの製造方法、光学部品、硬化樹脂組成物ならびに化合物に関する。

背景技術

[0002] カメラ、ビデオカメラあるいはカメラ付携帯電話、テレビ電話あるいはカメラ付ドアホンなどには、撮像モジュールが用いられている。近年、この撮像モジュールに用いられる光学系では、特に小型化が求められている。光学系を小型化していくと光学系の色収差が大きな問題となってくる。

光学系の材料として従来用いられていたガラスは要求される様々な光学特性を実現することが可能であると共に、環境耐性に優れているが、加工性が悪いという問題があった。

これに対し、ガラス材料に比べて安価であると共に加工性に優れている樹脂硬化物が光学部品に用いられてきている。硬化樹脂組成物に種々の添加物を加えて硬化後の特性を変える方法が知られているところ、近年、材料組成物を高屈折率かつアッペ数を小さくして高分散にすることで、色収差の補正を行うことができることが知られてきている。

[0003] ここで、光学部品を製造するための硬化樹脂組成物に用いられるモノマーとして、フルオレン骨格を有する化合物が一般的に高屈折率であるなどの理由から使用されてきている。

例えば、特許文献1には9, 9-ビスフェニルフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が記載されており、光学材料として利用可能な高屈折率な組成物を提供することができると記載されている。

特許文献2には、フルオレン骨格を有するアルコール、エポキシ、（メタ

）アクリレートの製造方法が記載されており、着色が著しく少ない化合物を提供できると記載されている。この特許文献2には、9, 9-ビスフェニルフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレートや、9, 9-ビスナフチルフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレートが開示されている。

しかしながら、特許文献1および2にはフルオレン骨格を有するモノマーを用いたときに、硬化物のアッペ数を小さくする方法は記載されていなかった。

[0004] 一方、特許文献3には、脂環構造を有する（メタ）アクリレートモノマーと非共役ビニリデン基含有化合物を含む組成物を半硬化することで、成形時のバリの発生が抑制され、成形後の良品率が高くなることが記載されている。しかしながら、特許文献3には、芳香環構造を有するモノマーを使用することを示唆する記載はなかった。また、特許文献3には、硬化物のアッペ数を小さくする方法は記載されていなかった。

[0005] 一方、特許文献4には、フルオレン骨格を有するアルコールを共重合成分の一つとして用いたポリエステル重合体を用いることで、アッペ数の小さい光学材料を提供できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-82386号公報

特許文献2：特開2011-68624号公報

特許文献3：特開2012-107191号公報

特許文献4：特許4908781号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、特許文献2の実施例28に記載の9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレンのジアクリレートを含む組成物を用いてレンズを製造したところ、成形時にバリが発生するという

問題点を見出すに至った。さらに、特許文献3の脂環構造を有する（メタ）アクリレートモノマーと非共役ビニリデン基含有化合物を含む組成物を半硬化する実施例1を追試したところ、アップベ数が非常に高く、さらなる低アップベ数化が求められることがわかった。

[0008] 本発明は上記問題を解決することを目的とするものである。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、成形時のバリの発生が抑制され、低アップベ数である硬化物を製造することができる、硬化樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

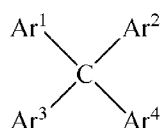
[0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特許文献1の化合物（19）である9, 9-ビスフェニルフルオレン骨格を含むモノマーを用い、特許文献3に記載の非共役ビニリデン基含有化合物をさらに添加した組成物を用いてレンズを製造したところ、それでも依然としてアップベ数が高く、さらなる低アップベ数化が求められることがわかった。

そこで、本発明者らは、芳香族縮合環骨格を少なくとも1つ有し、かつ、複数の重合性基を有する特定の構造のモノマーと、特定の構造の非共役ビニリデン基含有化合物とを含む硬化樹脂組成物を用いることで、成形時のバリの発生が抑制され、低アップベ数である硬化物を製造することができることを見出した。すなわち、本発明者らは以下の構成によって上記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] [1] 下記一般式（1）で表される縮合環含有化合物と、下記一般式（2）で表される非共役ビニリデン基含有化合物と、熱または光ラジカル重合開始剤の少なくとも一方と、を含有することを特徴とする硬化樹脂組成物。

一般式（1）

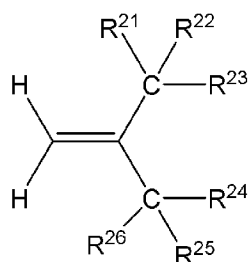
[化1]



(一般式(1)中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $Ar^1 \sim Ar^4$ のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、 $Ar^1 \sim Ar^4$ のうち2つ以上は重合性基を有する置換基を含む。また、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は連結していてもよい。)

一般式(2)

[化2]

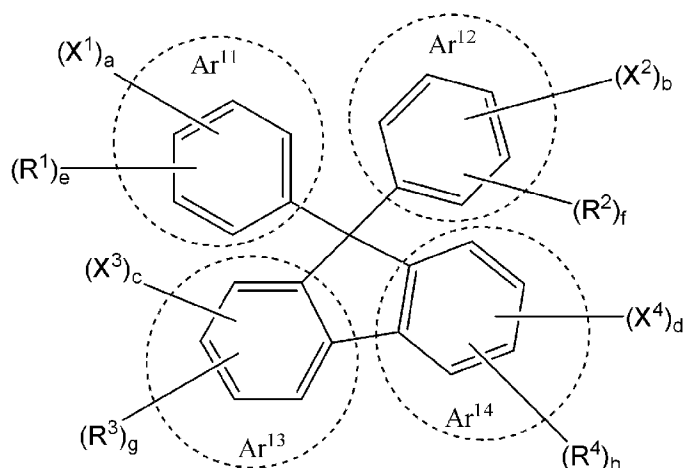


($R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも1つが環を形成しているか、少なくとも2つが互いに結合して環を形成している。)

[2] [1]に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(3)で表されることが好ましい。

一般式(3)

[化3]



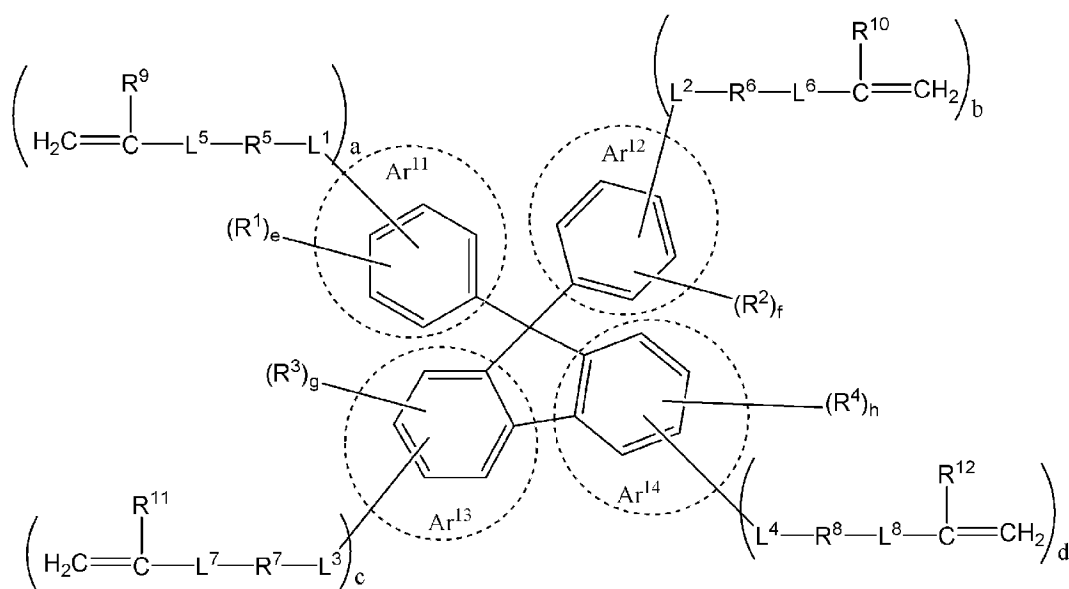
(一般式(3)中、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼ

ン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を有する置換基を表し、該置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。但し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ および $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[3] [1] または [2] に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(4)で表されることが好ましい。

一般式(4)

[化4]

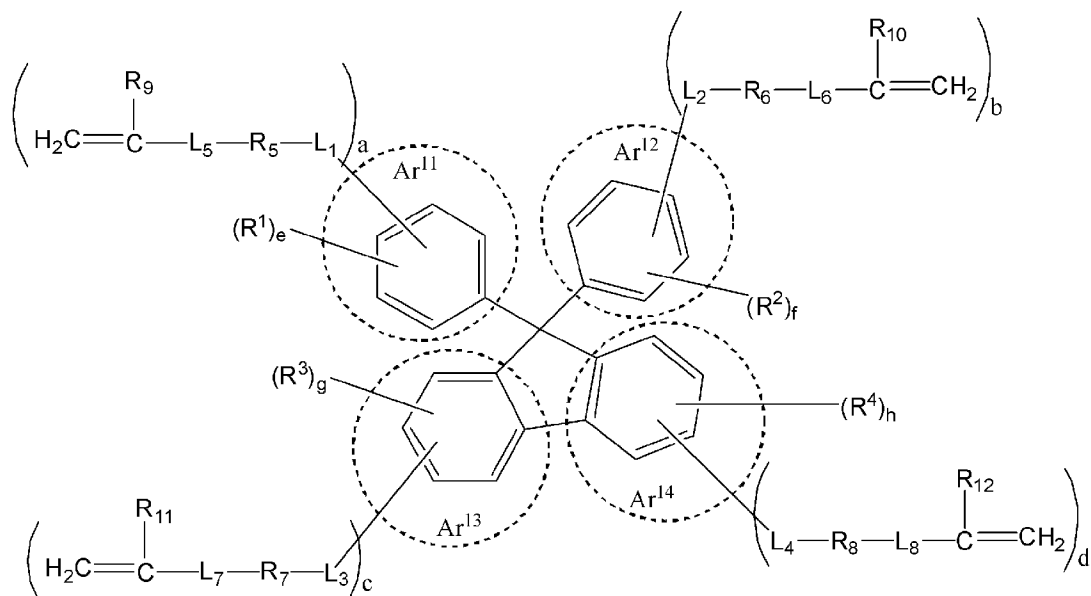


(一般式(4)中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。但し、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a 、 b 、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

[4] [1]～[3]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(5)で表されることが好ましい。

一般式(5)

[化5]



(一般式(5)中、 Ar^{I1} および Ar^{I2} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar^{I3} および Ar^{I4} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{I3} および Ar^{I4} のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e および f の上限値はそれぞれ $5 - a$ および $5 - b$ であり、 g および h の上限値はそれぞれ Ar^{I3} および Ar^{I4} が有することができる置換基の数から c または d を減じた値である。但し、 Ar^{I3} および Ar^{I4} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^3 および R^4 はそれぞれ独立に破線で

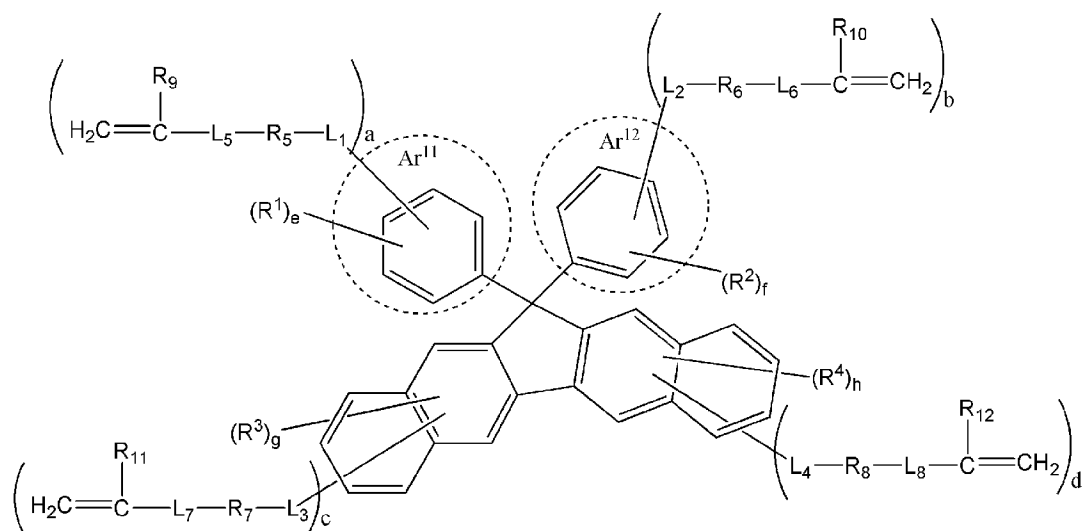
囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

〔５〕 〔３〕または〔４〕に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式（４）または（５）で表される縮合環含有化合物中、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含む炭素数６～１０の芳香族炭化水素基を表すことが好ましい。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物が、下記一般式（６）～（９）のいずれかで表されることが好ましい。

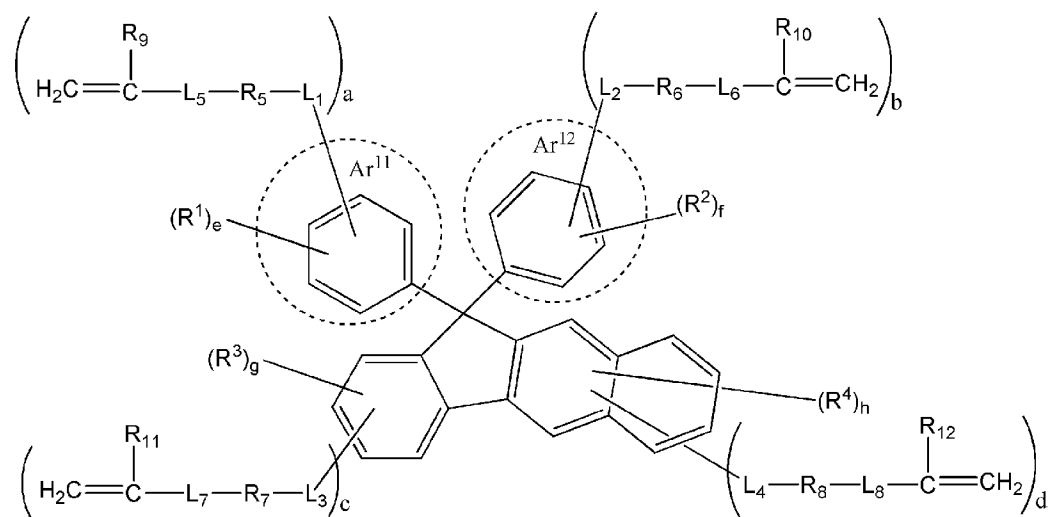
一般式 (6)

[化6]



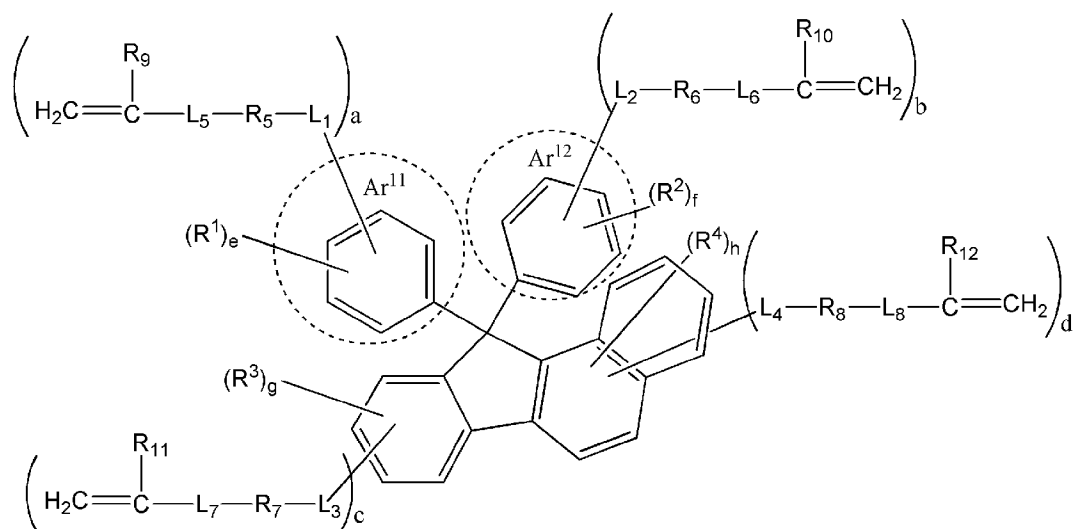
一般式 (7)

[化7]



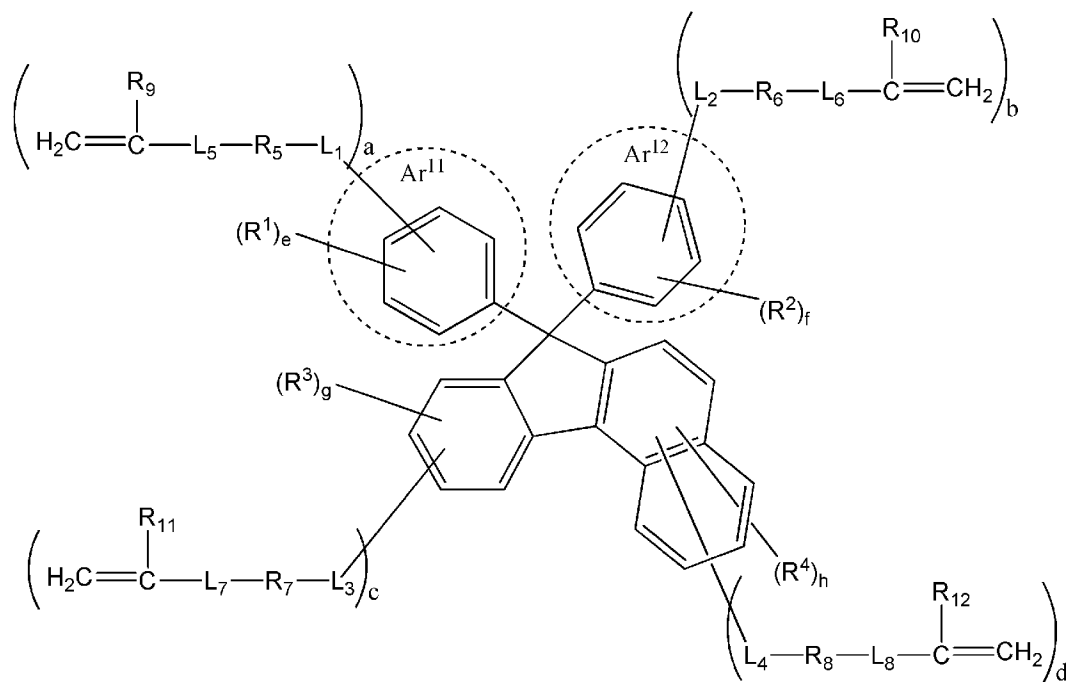
一般式 (8)

[化8]



一般式 (9)

[化9]



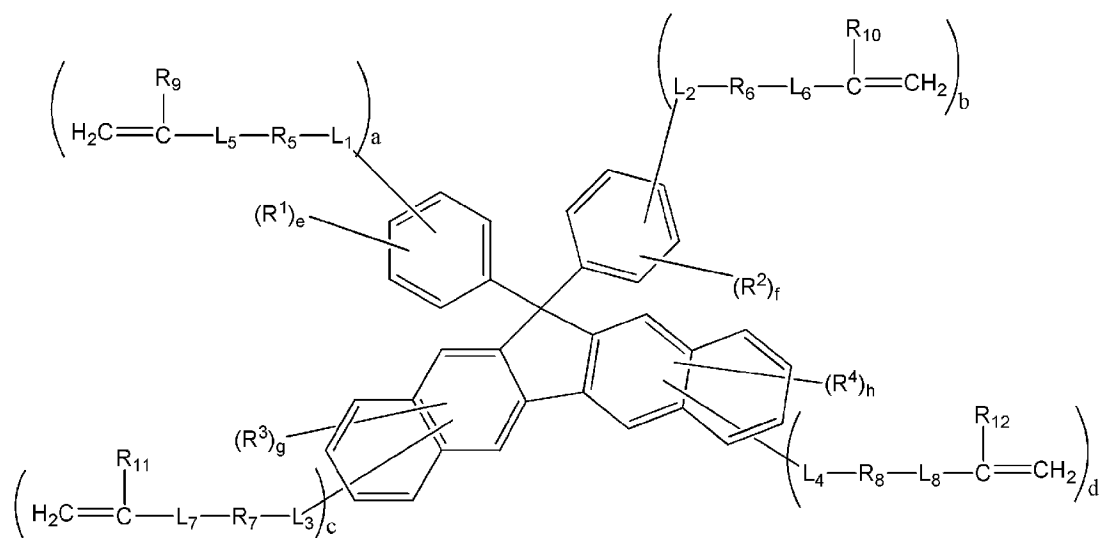
(一般式(6)～(9)中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

[7] [6]に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(6)～(9)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表され

ることが好ましい。

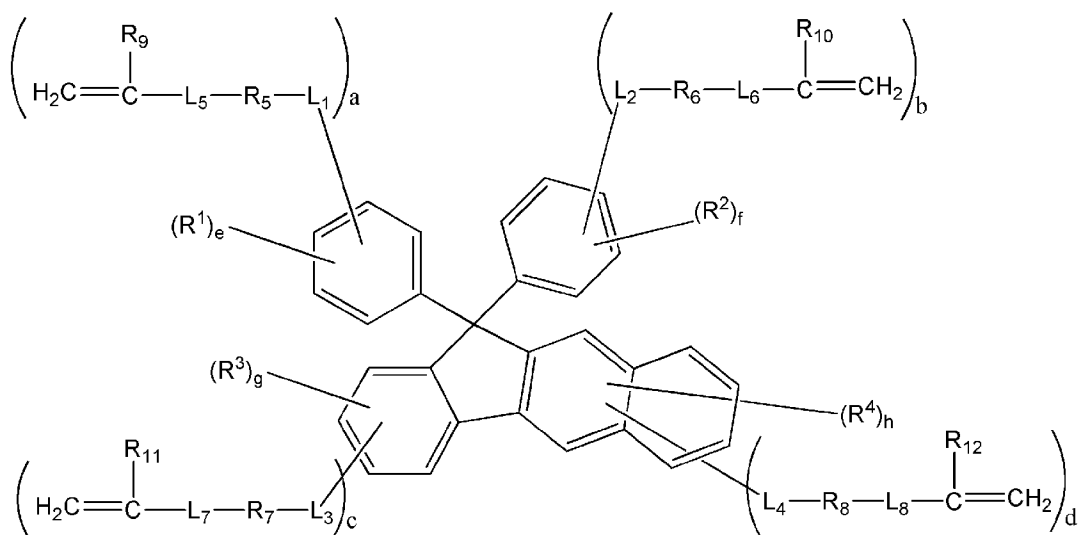
一般式 (6 A)

[化10]



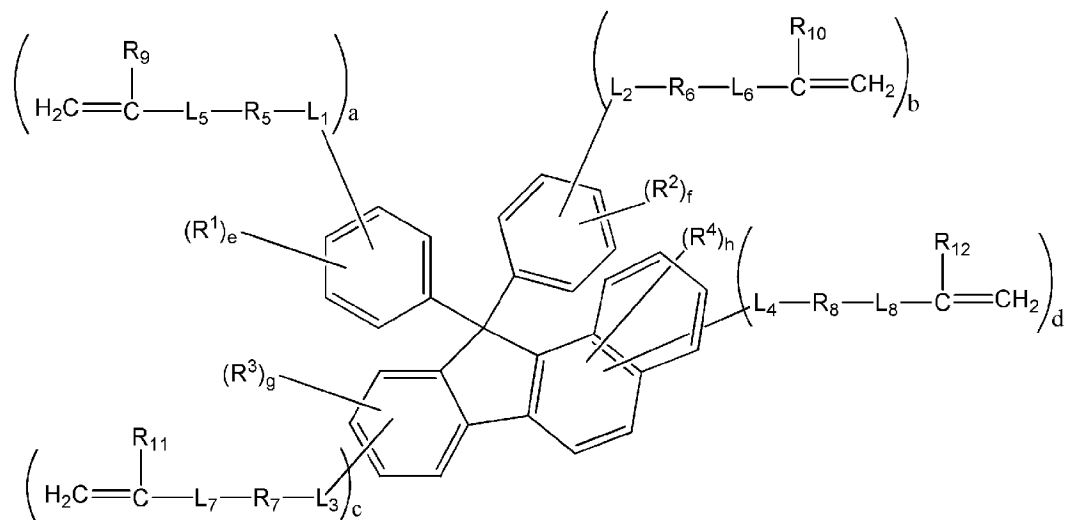
一般式 (7 A)

[化11]



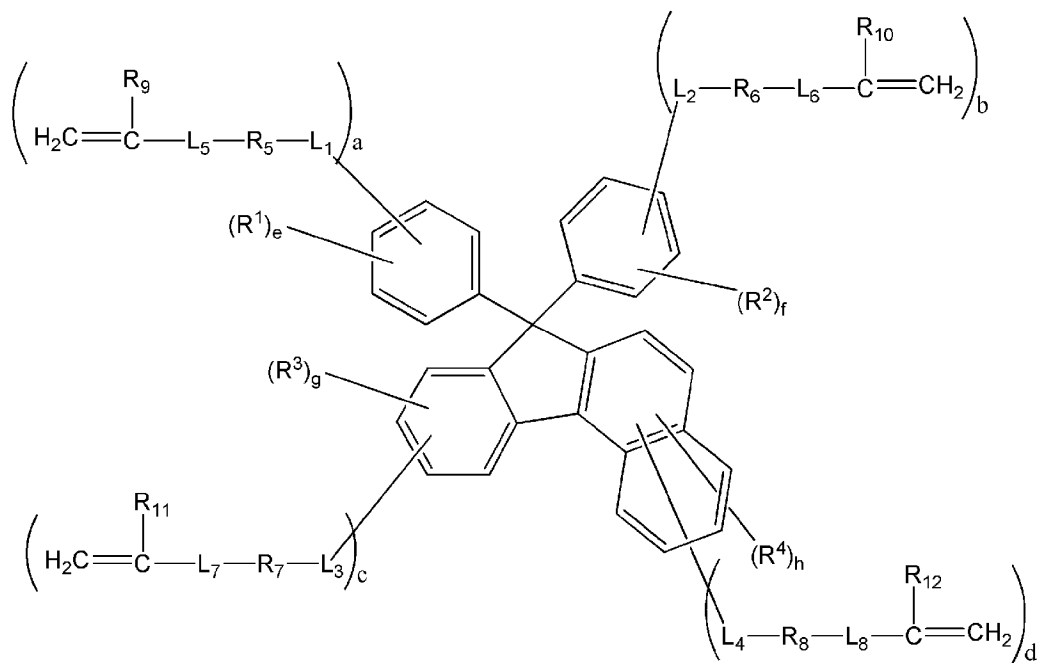
一般式 (8 A)

[化12]



一般式 (9 A)

[化13]

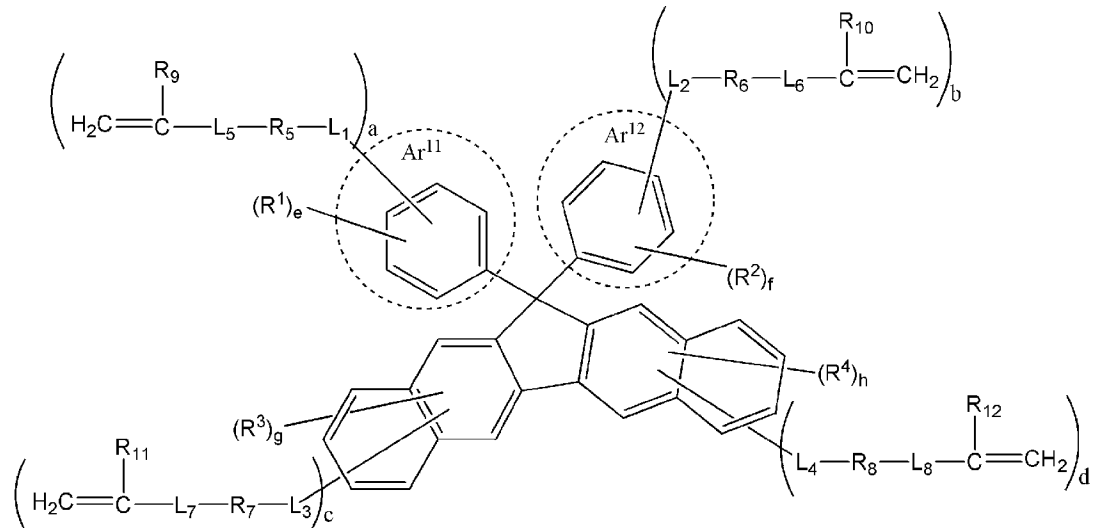


(一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有してもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。a お

よび b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。)

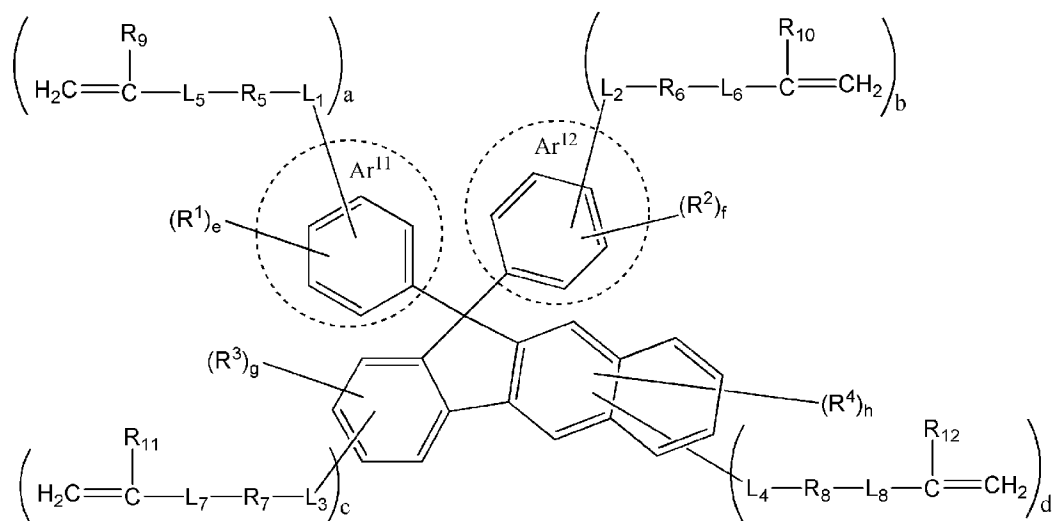
一般式 (6 B)

[化14]



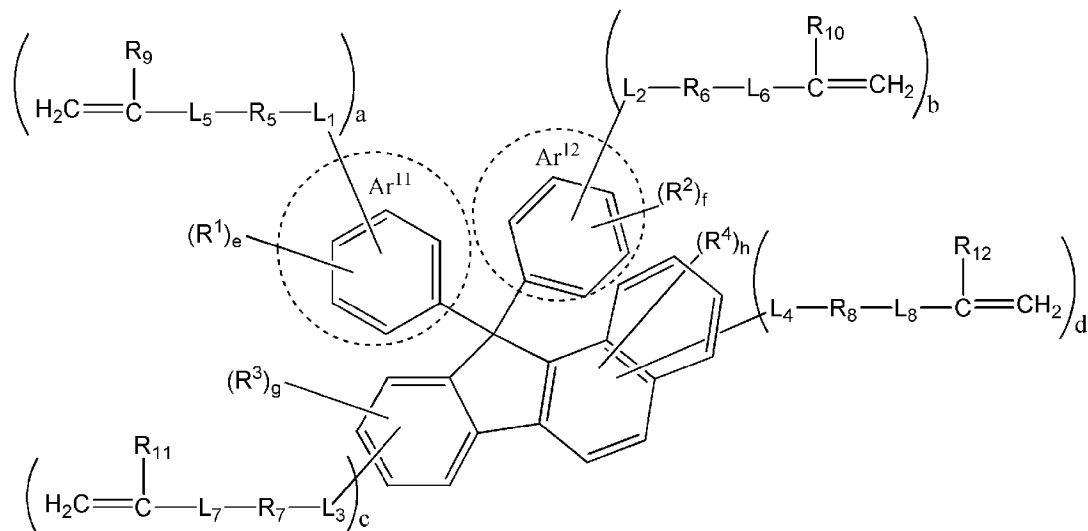
一般式 (7 B)

[化15]



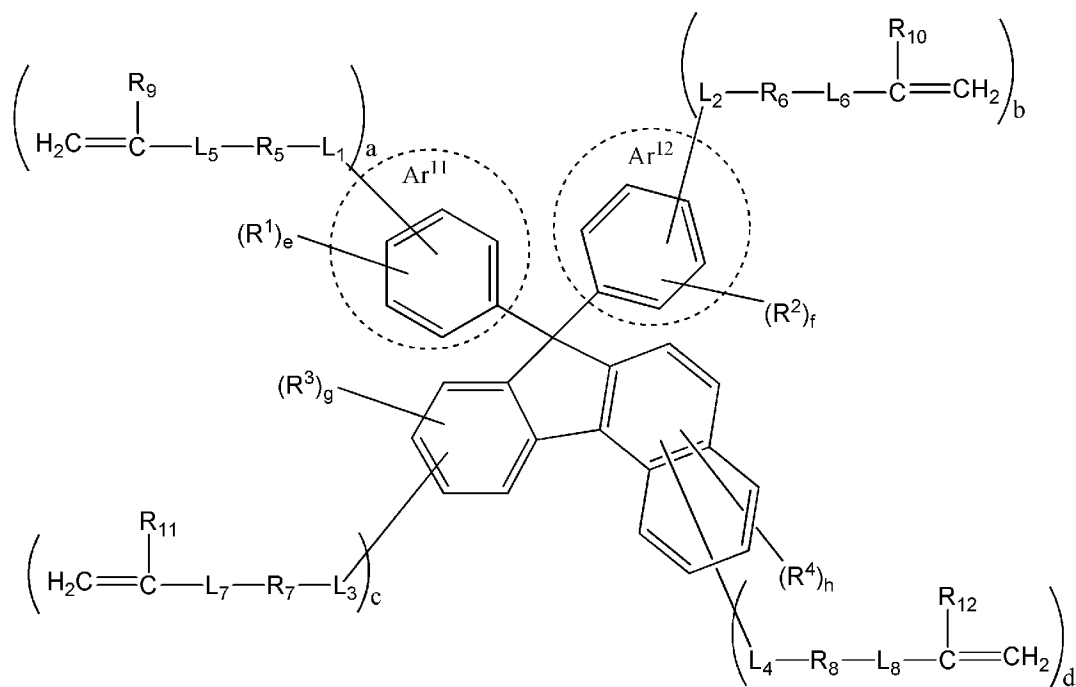
一般式 (8 B)

[化16]



一般式 (9 B)

[化17]



(一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) および (9 B) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ は

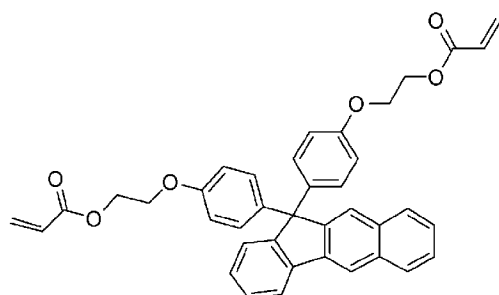
それぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 $A_{r^{11}}$ および $A_{r^{12}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[8] [3]～[7]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(4)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表される縮合環含有化合物中、 $L^1 \sim L^4$ がそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 $L^5 \sim L^8$ がそれぞれ独立にエステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基を表すことが好ましい。

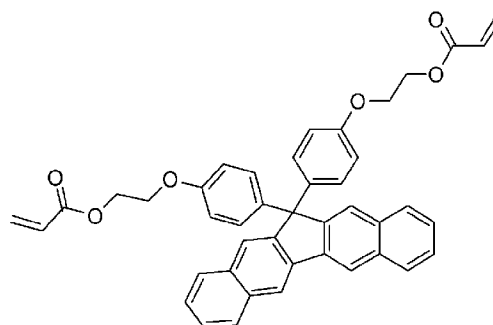
[9] [3]～[8]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(4)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表される縮合環含有化合物中、 c および d がいずれも0であることが好ましい。

[10] [1]～[9]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記 $X_{a-4} \sim X_{a-15}$ のいずれかであることが好ましい。

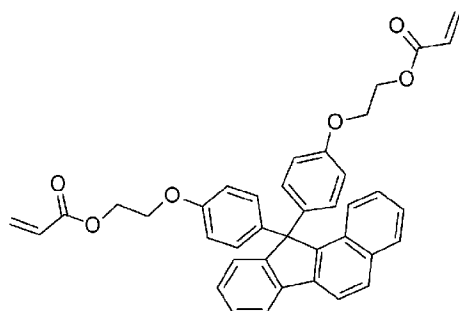
[化18-1]



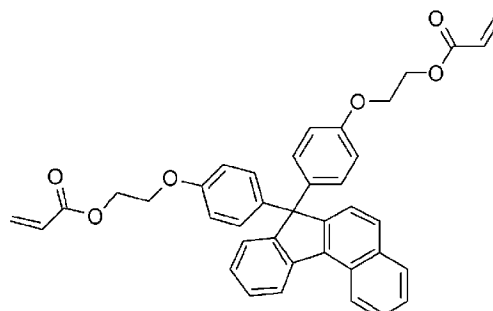
Xa-4



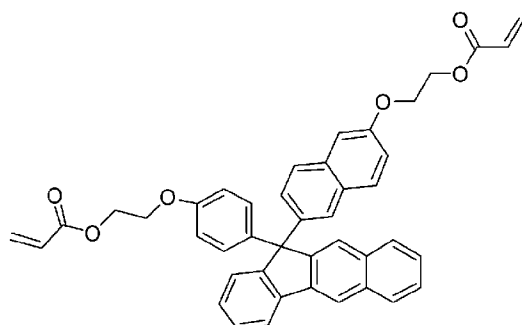
Xa-5



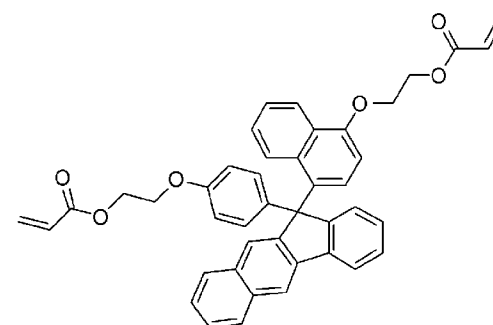
Xa-6



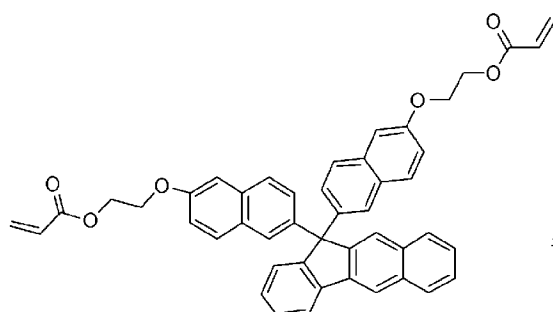
Xa-7



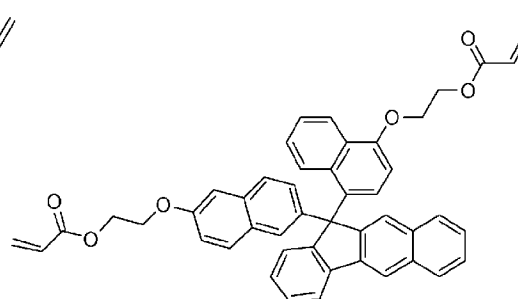
Xa-8



Xa-9

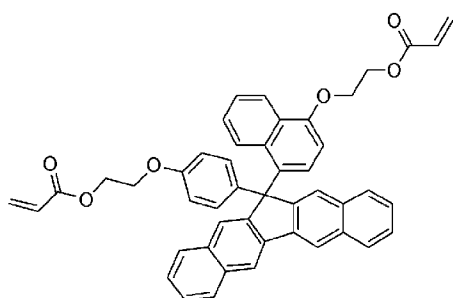


Xa-10

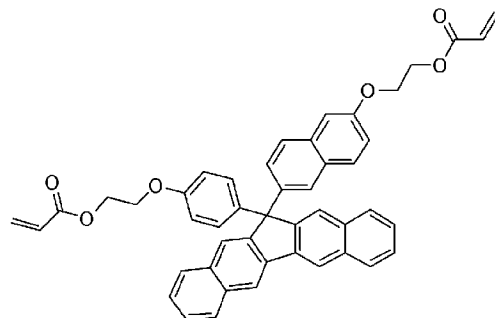


Xa-11

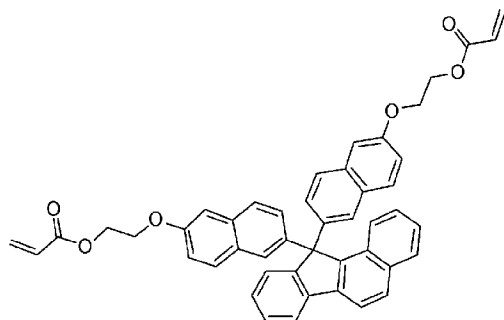
[化18-2]



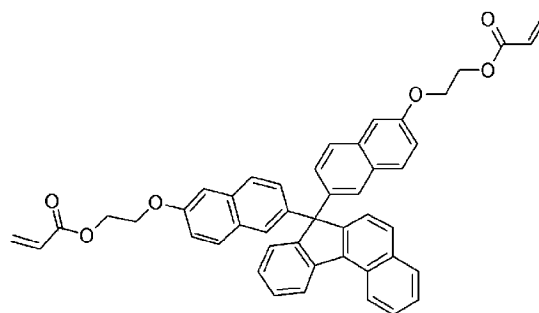
Xa-12



Xa-13



Xa-14



Xa-15

[11] [1]～[10]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物に対して、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物を2～50質量%含むことが好ましい。

[12] [1]～[11]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤および光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

[13] [1]～[12]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物は、さらに単官能(メタ)アクリレートモノマーを含み、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物に対して前記単官能(メタ)アクリレートモノマーを10～80質量%含有することが好ましい。

[14] [1]～[13]のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物を硬化する工程を含むことを特徴とする半硬化物の製造方法。

[15] [14]に記載の半硬化物の製造方法は、前記硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含むことが好ましい。

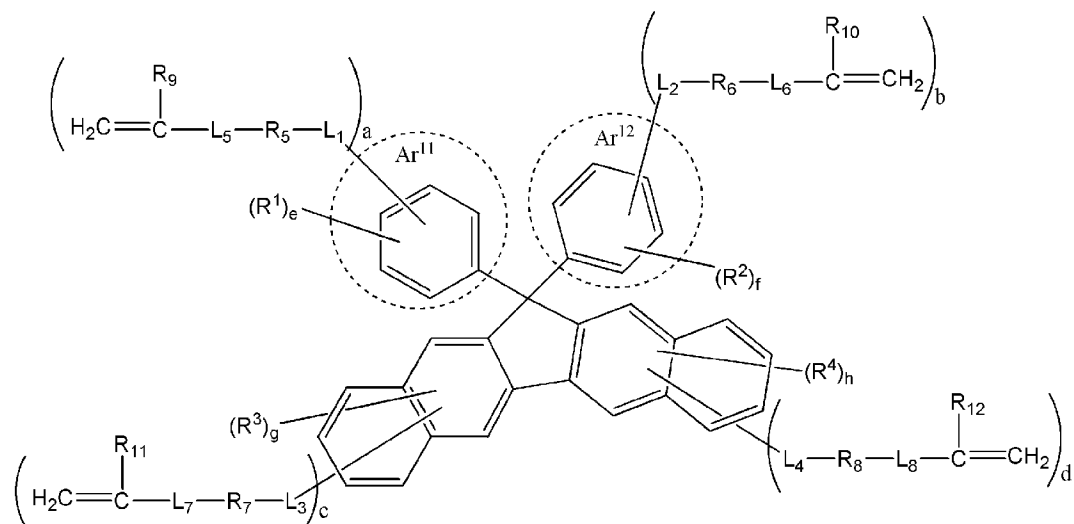
テロアリール基を表し、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e および f の上限値はそれぞれ $5 - a$ および $5 - b$ であり、 g および h の上限値はそれぞれ $A r^{13}$ および $A r^{14}$ が有することができる置換基の数から c または d を減じた値である。但し、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^3 および R^4 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

[23] [22]に記載の化合物は、前記一般式(5)中、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含む炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表すことが好ましい。

[24] [22]または[23]に記載の化合物は、前記一般式(5)で表される化合物が、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表されることが好ましい。

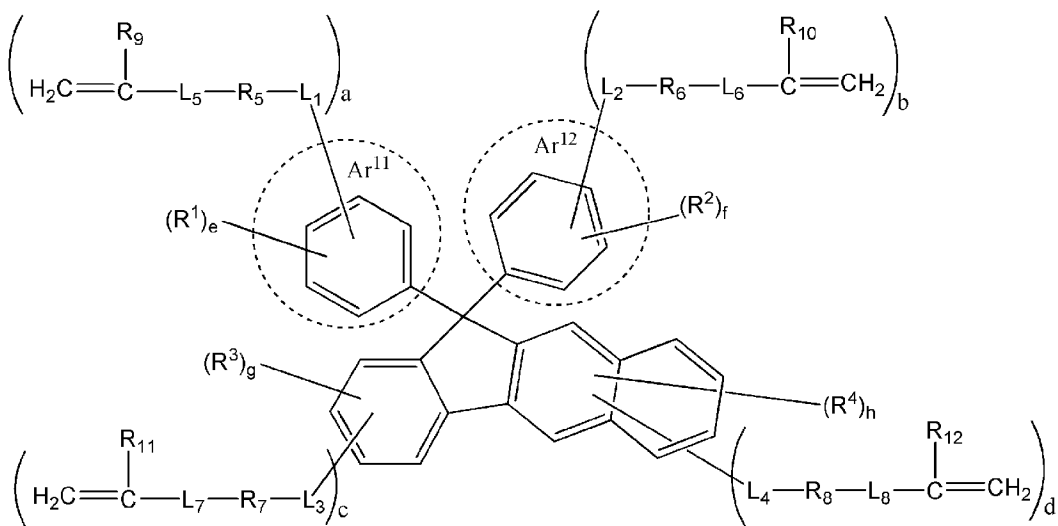
一般式(6)

[化20]



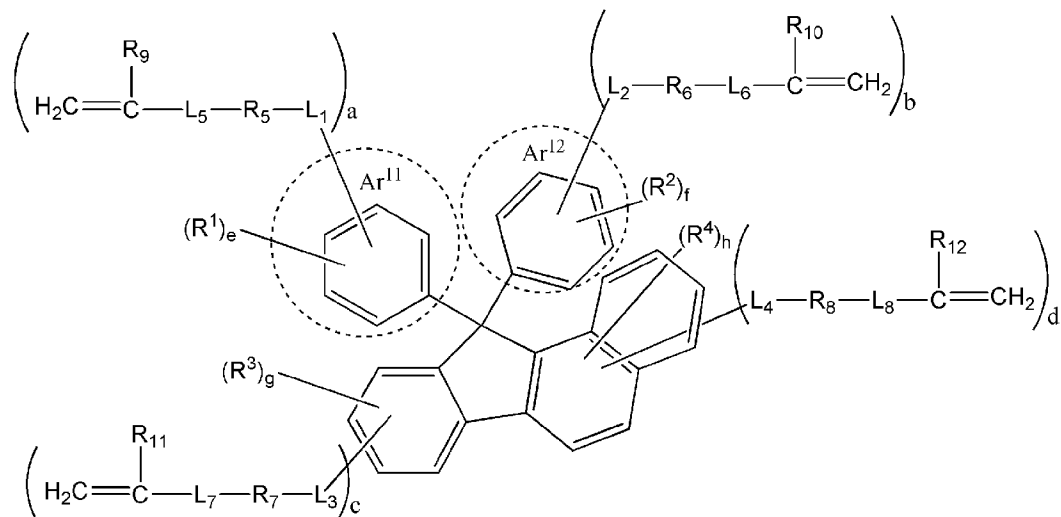
一般式 (7)

[化21]



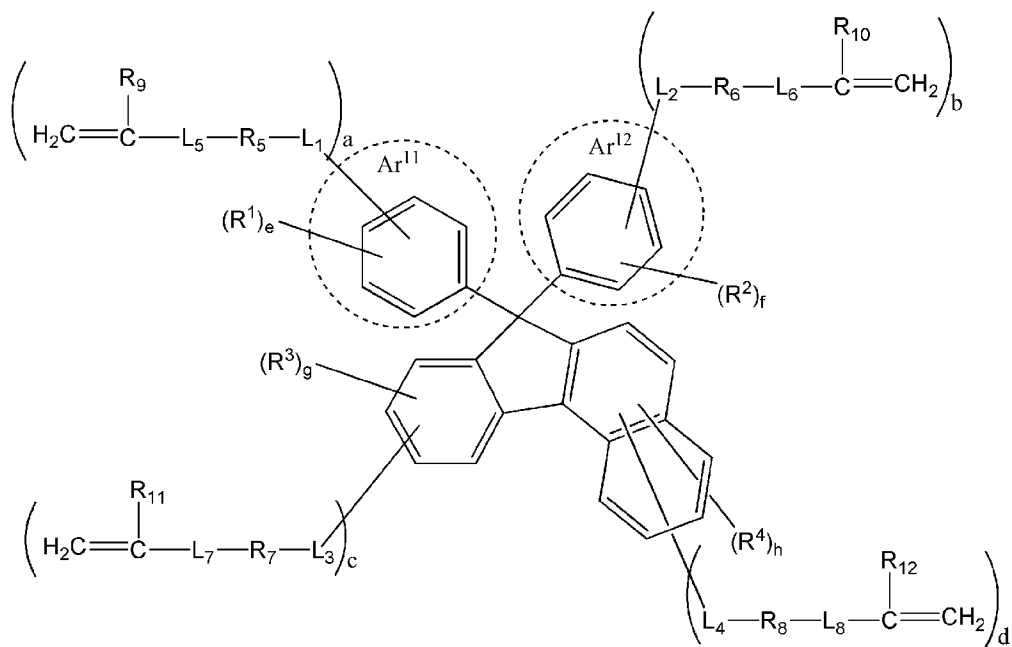
一般式 (8)

[化22]



一般式 (9)

[化23]



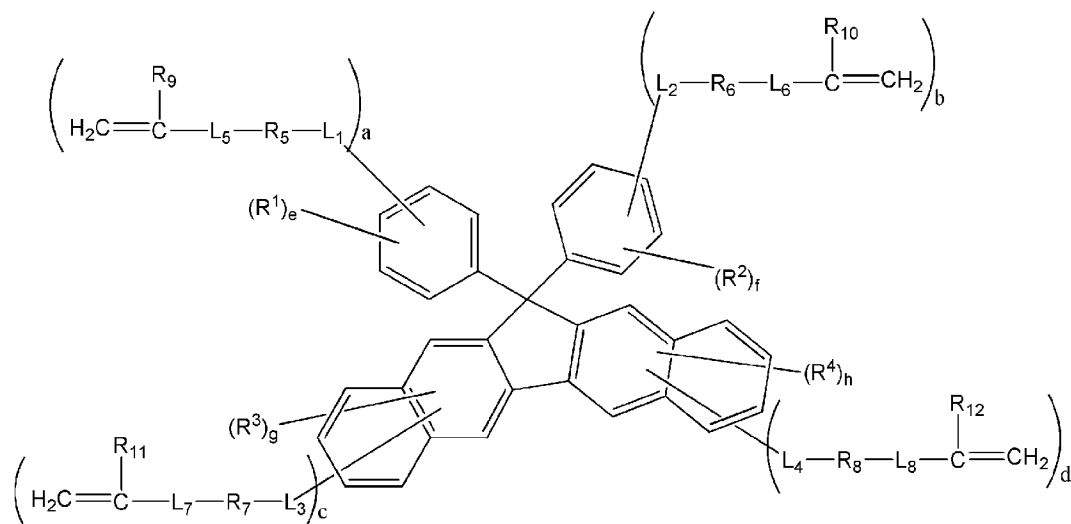
(一般式 (6) ~ (9) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミ

ド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。
 a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。但し、 $A_{r^{11}}$ および $A_{r^{12}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[25] [24] に記載の化合物は、前記一般式 (6) ～ (9) で表される化合物が、下記一般式 (6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B) および (9B) のいずれかで表されることが好ましい。

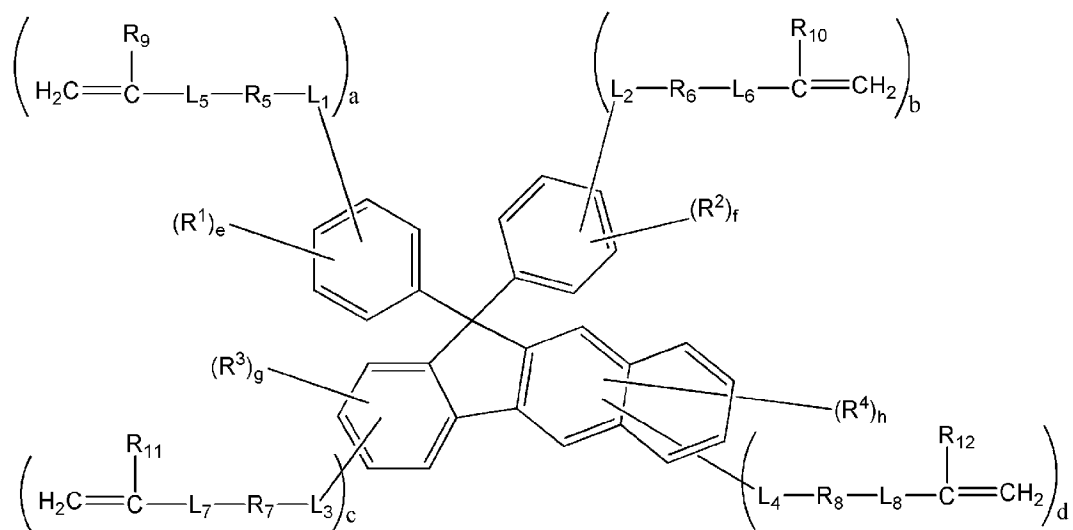
一般式 (6A)

[化24]



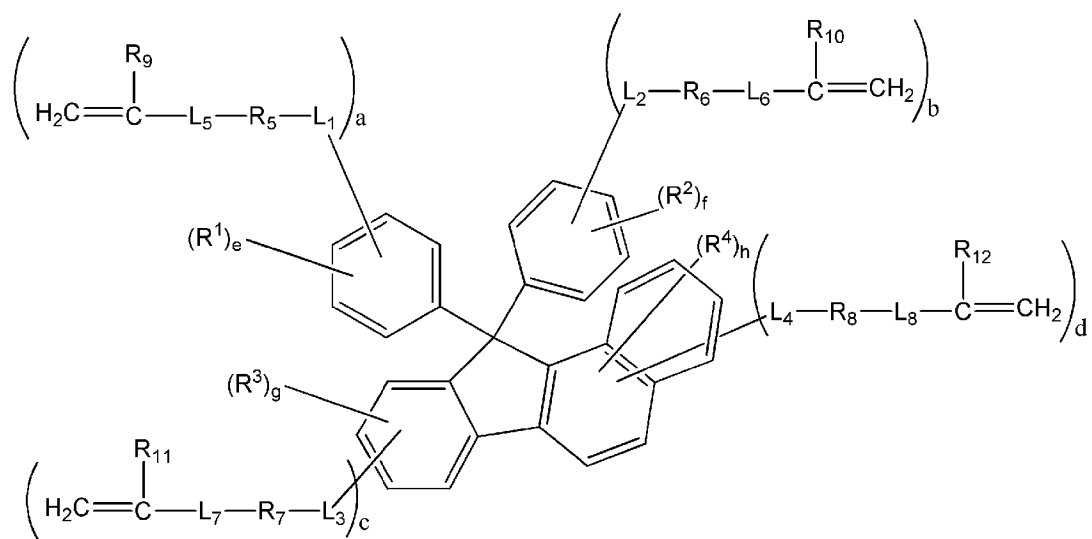
一般式 (7A)

[化25]



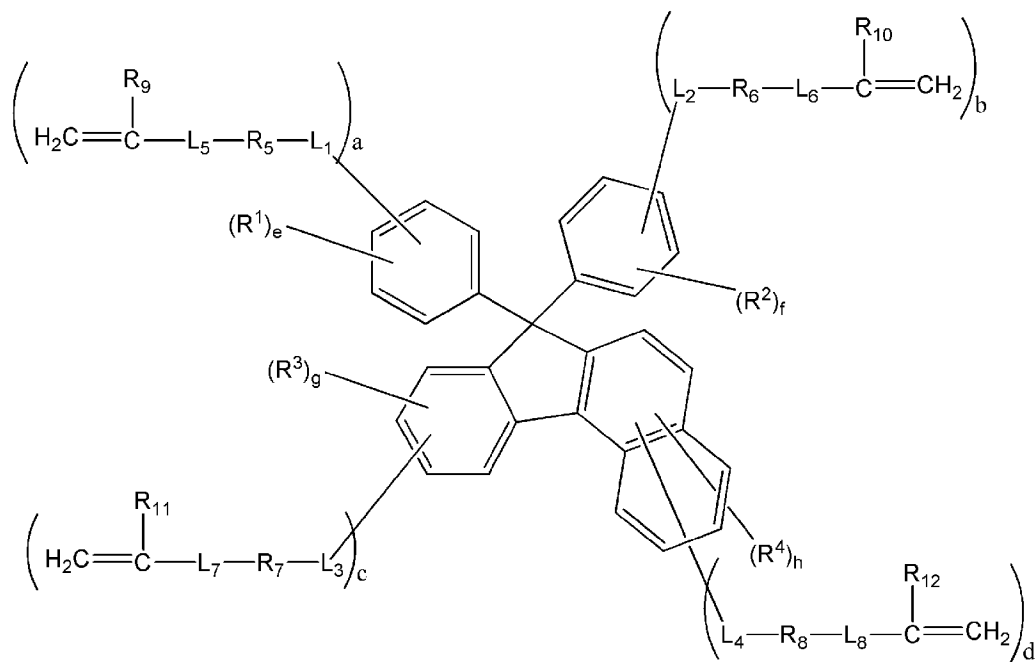
一般式 (8 A)

[化26]



一般式 (9 A)

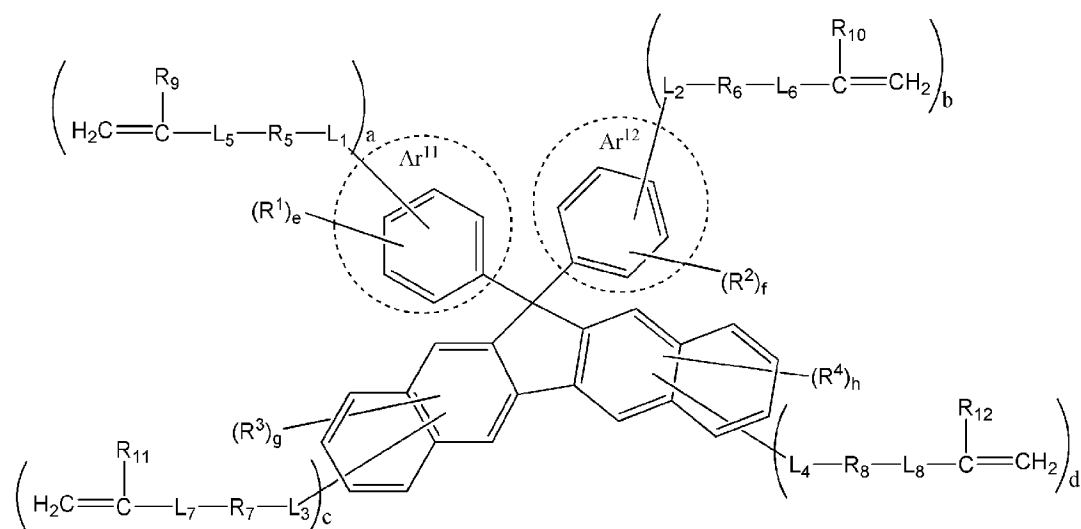
[化27]



(一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。)

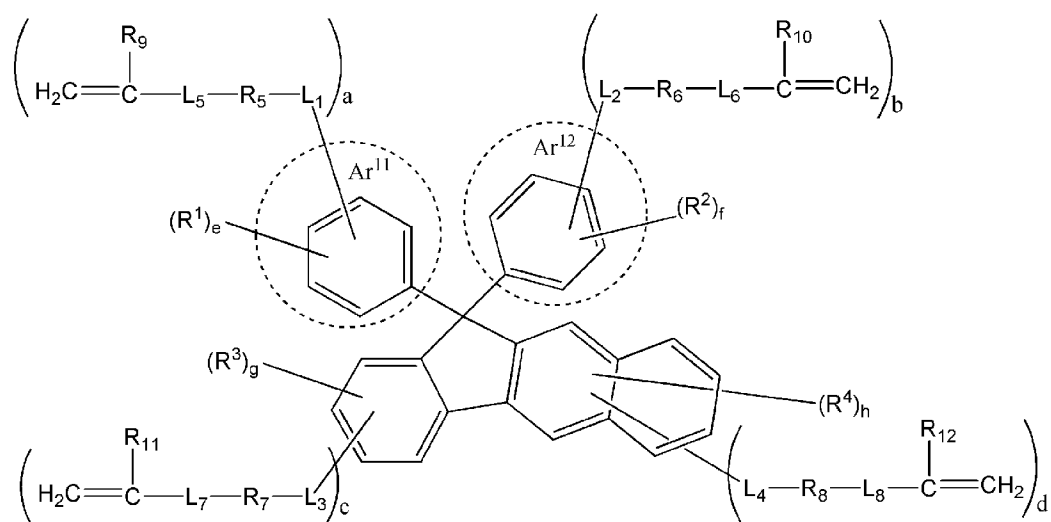
一般式 (6 B)

[化28]



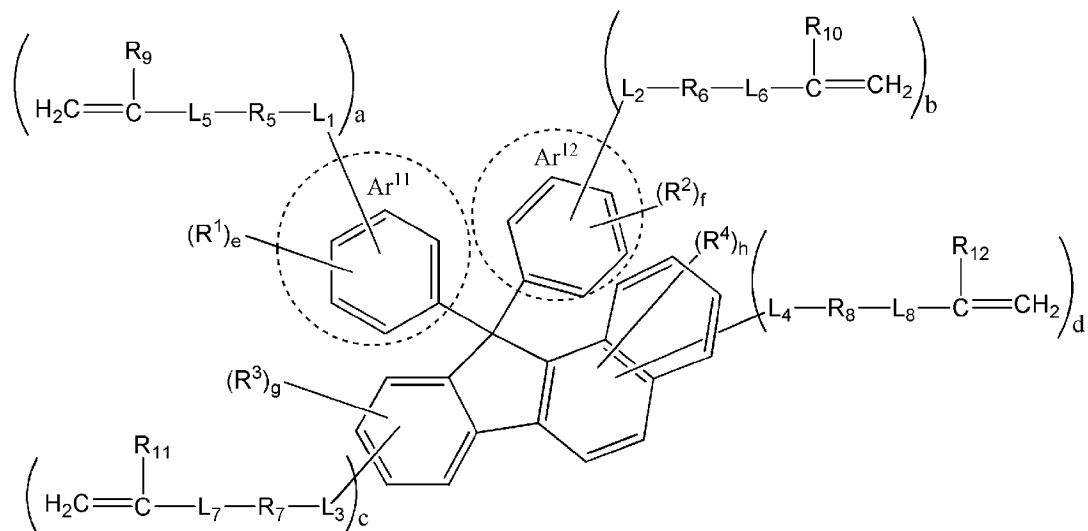
一般式 (7 B)

[化29]



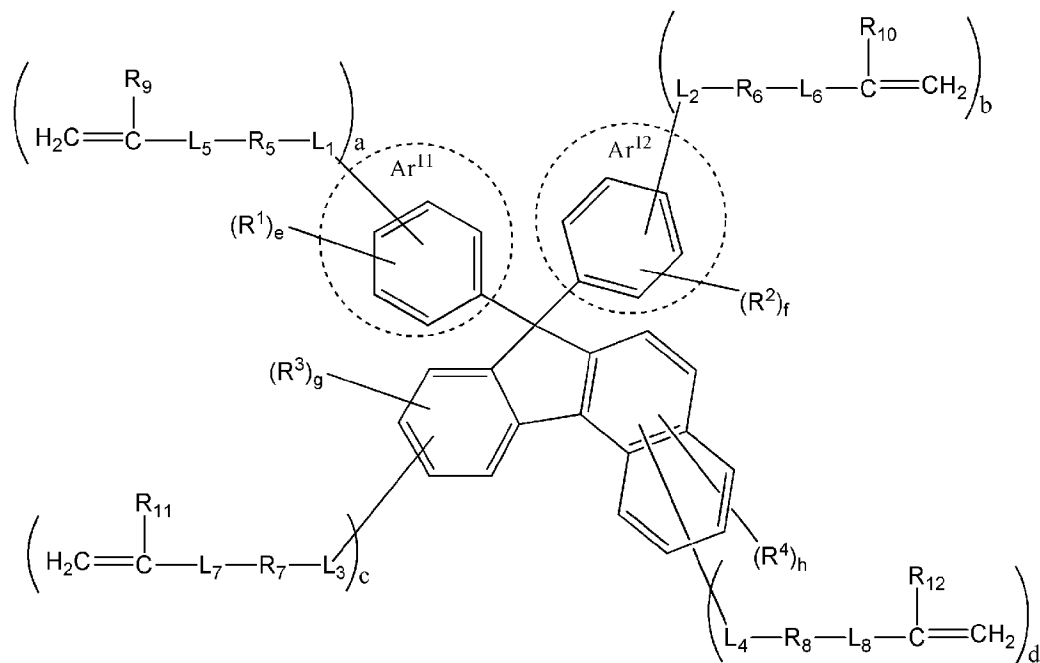
一般式 (8 B)

[化30]



一般式 (9 B)

[化31]



(一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) および (9 B) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも 1 つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ は

それぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 $A_{r^{11}}$ および $A_{r^{12}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

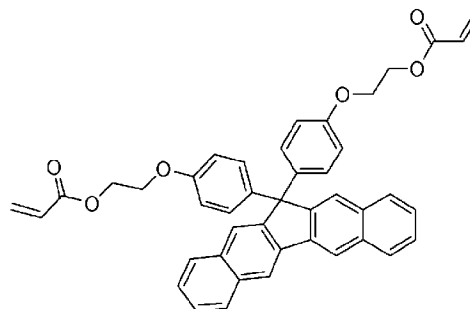
[26] [22]～[25]のいずれか一項に記載の化合物は、前記一般式(5)～(9)および(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)中、 $L^1 \sim L^4$ がそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 $L^5 \sim L^8$ がそれぞれ独立にエステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基を表すことが好ましい。

[27] [22]～[26]のいずれか一項に記載の化合物は、前記一般式(5)～(9)および(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)中、 c および d がいずれも0であることが好ましい。

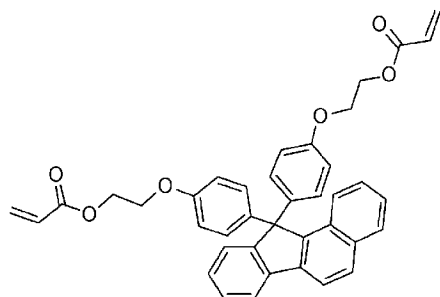
[28] [22]～[27]のいずれか一項に記載の化合物は、前記一般式(5)で表される化合物が、下記 $X_{a-4} \sim X_{a-15}$ のいずれかであることが好ましい。

C=CC(=O)OCCOc1ccc(cc1)C2(c3ccccc3c4ccccc4c5ccccc25)c6ccc(cc6)OCCOC(=O)C=C

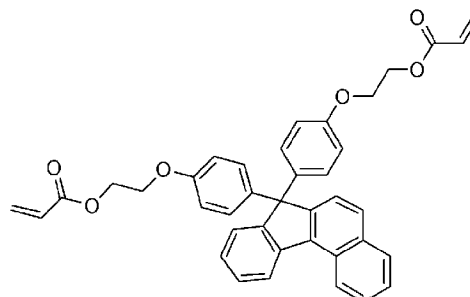
Xa-4



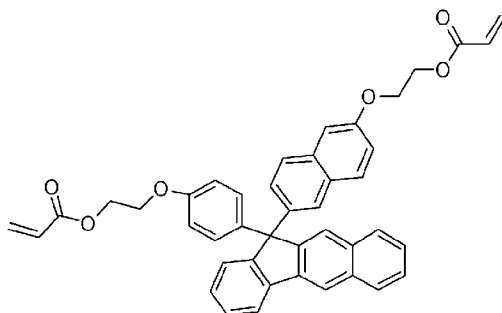
Xa-5



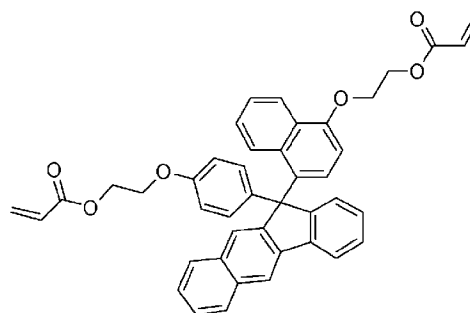
Xa-6



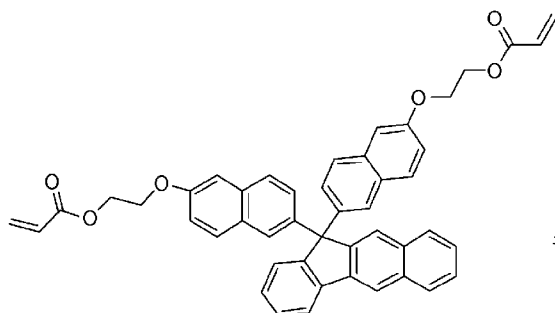
Xa-7



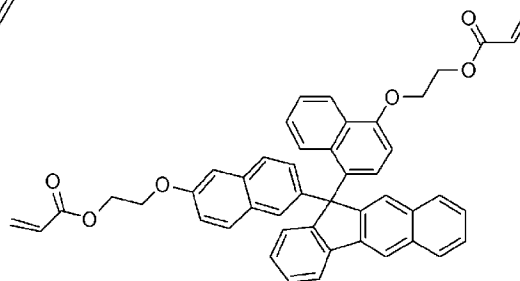
Xa-8



Xa-9

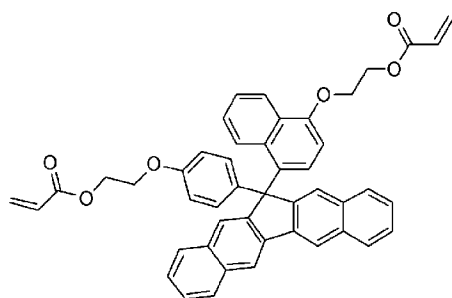


Xa-10

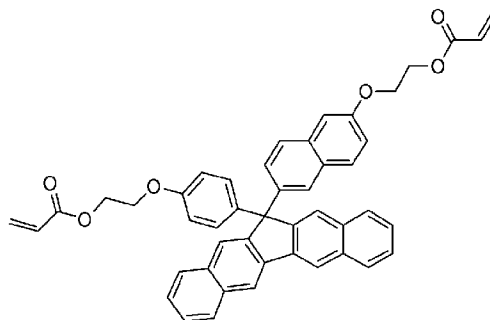


Xa-11

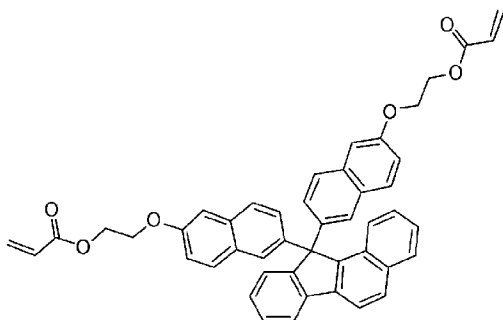
[化32-2]



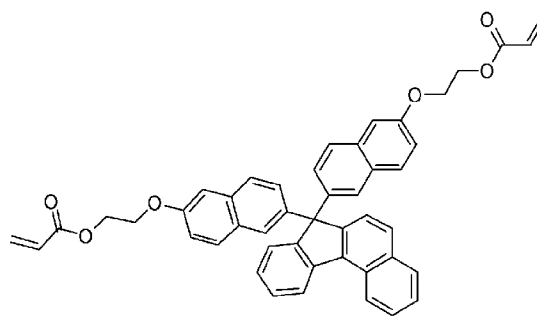
Xa-12



Xa-13



Xa-14



Xa-15

発明の効果

[0011] 本発明によれば、成形時のバリの発生が抑制され、低アップ数である硬化物を製造することができる、硬化樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]縮合環含有化合物Xa-4の¹H-NMRチャートである。

[図2]縮合環含有化合物Xa-5の¹H-NMRチャートである。

[図3]縮合環含有化合物Xa-6の¹H-NMRチャートである。

[図4]縮合環含有化合物Xa-8の¹H-NMRチャートである。

[図5]縮合環含有化合物Xa-10の¹H-NMRチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明の硬化樹脂組成物と、本発明の半硬化物ならびに硬化物およびこれらの製造方法やそれに用いる材料など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、本発明の代表的な実施態様に基づいて

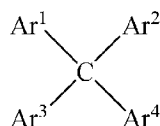
なされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] [硬化樹脂組成物]

本発明の硬化樹脂組成物は、下記一般式（１）で表される縮合環含有化合物と、下記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物と、熱または光ラジカル重合開始剤の少なくとも一方と、を含有することを特徴とする。

一般式（１）

[化33]

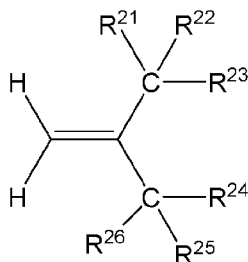


（一般式（１）中、 $A r^1 \sim A r^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $A r^1 \sim A r^4$ のうち少なくとも１つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、 $A r^1 \sim A r^4$ のうち２つ以上は重合性基を有する置換基を含む。また、 $A r^1 \sim A r^4$ は連結していてもよい。）

[0015] 前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物が金型離型性を顕著に良化する観点から好ましい。

[0016] 一般式（２）

[化34]



（一般式（２）中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも１つが環を形成しているか、少なくとも２つが互いに結

合して環を形成している。)

[0017] このような構成により、本発明の硬化樹脂組成物は、成形時のバリの発生が抑制され、低アッベ数である硬化物を製造することができる。いかなる理論に拘泥するものでもないが、芳香族縮合環骨格を少なくとも1つ有し、かつ、複数の重合性基を有する前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物をモノマーとして用いるとアッベ数を低くすることができ、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物モノマーの重合中の連鎖異動によって3次元構造をコントロールすることで半硬化物の変形性を付与してバリの発生を抑制することができ、上記課題を解決することができる。

[0018] ここで、芳香環を有するモノマーを用いることで、低アッベ数の光学部品が得られることは、季刊化学総説(N o. 39)、透明ポリマーの屈折率制御、日本化学会編の174~177ページなどに記載があり、具体的には芳香環をもっているモノマーは、250~300nm付近に吸収があるので、120~200nm付近に吸収がある脂肪族モノマーを用いた場合よりアッベ数は小さくなる。

また、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物は、共役系が長いことを特徴とする。共役系を長く伸ばすほど、アッベ数を低くすることができ、また、屈折率も高くすることができる。なお、共役系が長いと可視光を吸収することがある。

さらに、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物を用いることにより、前記硬化樹脂組成物を用いて硬化物を製造するときの金型離型性も高めることができる。

[0019] なお、本明細書中において、“(メタ)アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“(メタ)アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“(メタ)アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよ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。

[0020] <一般式（１）で表される縮合環含有化合物>

前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物について説明する。

一般式（１）

[化35]



[0021] 前記一般式（１）中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ のうち少なくとも１つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ のうち２つ以上は重合性基を有する置換基を含む。また、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は連結していてもよい。

[0022] $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ が表す置換基を有していてもよいアリール基は、炭素数６～１８のアリール基であることが好ましく、炭素数６～１４のアリール基であることがより好ましく、炭素数６～１０のアリール基であることが特に好ましい。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ が表す置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、環員数４～１２のヘテロアリール基であることが好ましく、環員数６～１０のヘテロアリール基であることがより好ましく、環員数９のヘテロアリール基であることが特に好ましい。 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ が表す置換基を有していてもよいヘテロアリール基を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げることができる。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましい。

[0023] $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ が表す置換基を有していてもよい芳香族縮合環基は、炭素数９～１２のアリール基または環員数４～１２のヘテロアリール基であることが好ましく、炭素数９～１０のアリール基または環員数６～１０のヘテロアリール基であることがより好ましく、ナフチル基または環員数９のヘテロアリール基であることが共役系を伸ばし過ぎずに着色を抑制する観点から特に

好ましく、ナフチル基であることがより特に好ましく、 β -ナフチル基であることがさらにより特に好ましい。

$A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、1～3つが置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であることが好ましく、1または2つが置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であることがより好ましい。

[0024] $A_{r1} \sim A_{r4}$ が表す置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基の該置換基としては、 $A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち2つ以上は重合性基を有する置換基を含むこと以外は特に制限はない。

$A_{r1} \sim A_{r4}$ が含む置換基が有する前記重合性基としては、ラジカル重合またはカチオン重合可能な重合性基（以下、それぞれラジカル重合性基およびカチオン重合性基という）が好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとしてラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基を挙げることができ、具体的にはビニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基などを挙げることができる。中でも、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、アクリロイルオキシ基がより好ましい。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましい。

$A_{r1} \sim A_{r4}$ が含む置換基が有する前記重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましい。

$A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち2つ以上は重合性基を有する置換基を含み、 $A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち2～4個が重合性基を有する置換基を含むことが好ましく、 $A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち2または3個が重合性基を有する置換基を含むことがより好ましく、 $A_{r1} \sim A_{r4}$ のうち2個が重合性基を有する置換基を含むことが特に

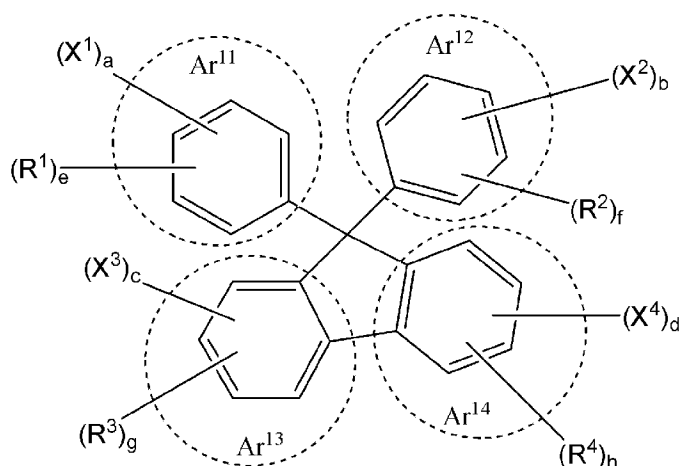
好ましい。

[0025] 前記一般式(1)中、 $A r^1 \sim A r^4$ は連結していてもよい。 $A r^1 \sim A r^4$ が連結したときに形成されることとなる環は、脂環であることが好ましい。 $A r^1 \sim A r^4$ が連結するときの連結基としては、単結合、 $-O-$ などを挙げることができ、単結合であることが好ましい。 $A r^1 \sim A r^4$ が連結するとき形成される環($A r^1 \sim A r^4$ が連結するときの連結基を含む1つの環を意味し、 $A r^1 \sim A r^4$ が連結した結果として形成された縮合環全体ではない)の環員数は5または6であることが好ましく、5であることがより好ましい。

$A r^1 \sim A r^4$ が連結している場合、 $A r^1 \sim A r^4$ のうち互いに隣り合う2つが連結していることが好ましく、 $A r^3$ および $A r^4$ が連結していることがより好ましく、 $A r^1 \sim A r^4$ のうち $A r^3$ および $A r^4$ のみが連結していることが特に好ましい。

[0026] 一般式(3)

[化36]



[0027] 前記一般式(3)中、 $A r^{11} \sim A r^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $A r^{11} \sim A r^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を有する置換基を表し、該置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていても

よい。aおよびbはそれぞれ独立に1～5の整数を表し、cおよびdはそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、e、f、gおよびhはそれぞれ独立に0以上の整数を表し、e、f、gおよびhの上限値はそれぞれ $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が有することができる置換基の数からa、b、cまたはdを減じた値である。但し、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ および $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0028] 前記一般式(3)中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基の好ましい範囲は、前記一般式(1)における $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ が表す置換基を有していてもよいアリール基の好ましい範囲と同様である。

前記一般式(3)中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含むヘテロアリール基は、環員数9～14のヘテロアリール基であることが好ましく、環員数9～10のヘテロアリール基であることがより好ましく、環員数9のヘテロアリール基であることが特に好ましい。 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が表す置換基を有していてもよいヘテロアリール基を構成するヘテロ原子としては、前記一般式(1)における $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ が表すヘテロアリール基を構成するヘテロ原子と同様である。

$A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基であることが好ましい。

[0029] 前記一般式(3)中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基の好ましい範囲は、前記一般式(1)における $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ が表す置換基を有していてもよい芳香族縮合環基の好ましい範囲と同様である。

[0030] 前記一般式(3)中、 $A_{r^{11}}$ および $A_{r^{12}}$ がそれぞれ独立に(破線で囲まれたベンゼン環を含む)炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表すことがアッベ数を低減する観点から好ましい。

前記一般式(3)中、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ がそれぞれ独立に(破線で囲まれたベンゼン環を含む)炭素数6~10の芳香族炭化水素基を表すことがアップ数を低減する観点から好ましく、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ のうち少なくとも一方が(破線で囲まれたベンゼン環を含む)炭素数10の芳香族炭化水素基を表すことがより好ましい。

[0031] 前記一般式(3)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を有する置換基を表し、該置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 $X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する置換基としては特に制限はないが、重合性基を有する脂肪族基であることが好ましい。

$X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基としては、特に制限はないが、重合性基以外における炭素数が1~12のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2~10の脂肪族基であることがより好ましく、炭素数2~5のアルキレン基であることが特に好ましい。

また、 $X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基において、該脂肪族基がヘテロ原子によって置換される場合は、 $-NR-$ (R は置換基)、酸素原子、硫黄原子によって置換されていることが好ましく、該脂肪族基中の隣り合わない $-CH_2-$ が酸素原子または硫黄原子で置換されていることがより好ましく、該脂肪族基中の隣り合わない $-CH_2-$ が酸素原子で置換されていることが特に好ましい。 $X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基は、ヘテロ原子によって1~2箇所置換されていることが好ましく、ヘテロ原子によって1箇所置換されていることがより好ましく、 $A r^{11} \sim A r^{14}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基に隣接する1箇所がヘテロ原子によって置換されていることが特に好ましい。

$X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基に含まれる重合性基の好ましい範囲は、前記一般式(1)における $A r^1 \sim A r^4$ が含む置換基が有する重合性基の好ましい範囲と同様である。

$A r^{11} \sim A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に破

線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

- [0032] 前記一般式(3)中、 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、1または2であることが好ましく、 a および b がいずれも1であることがより好ましい。

前記一般式(3)中、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、0または1であることが好ましく、 c および d がいずれも0であることがより好ましい。

- [0033] 前記一般式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、アルケニル基、アシル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、脂環基などを挙げることができる。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基はアルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基またはフェニル基であることがより好ましく、メチル基、メトキシ基またはフェニル基であることが特に好ましい。

前記一般式(3)中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

- [0034] 前記一般式(3)中、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。

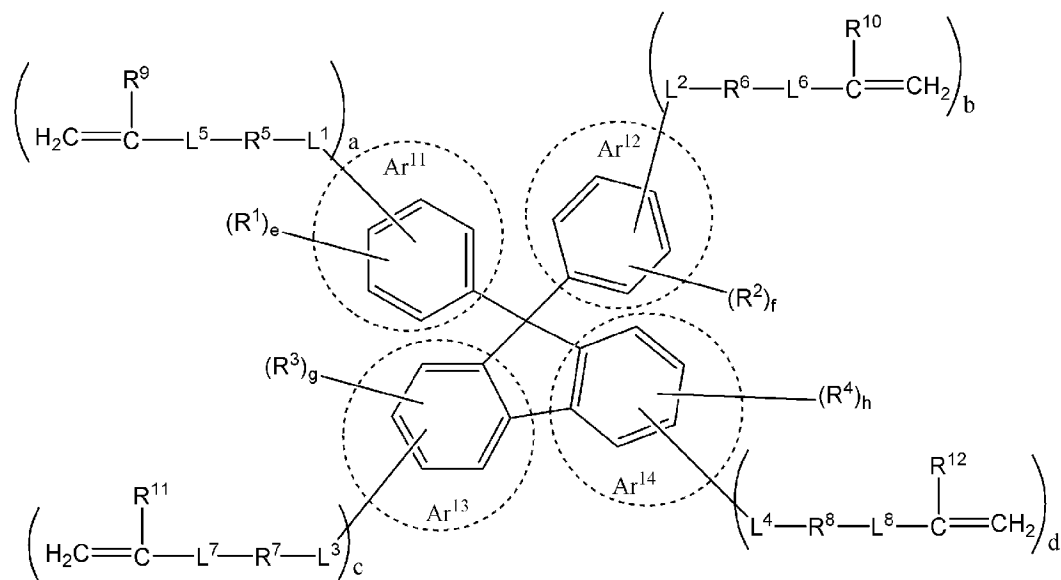
e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0～8であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

$A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合、 e 、 f 、 g および h は0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0035] 前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物は、下記一般式（４）で表されることが好ましい。

一般式（４）

[化37]



[0036] 一般式（４）中、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ のうち少なくとも１つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に１～５の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に０～５の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に０以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。但し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a 、 b 、 c および d 個の括弧

で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0037] 前記一般式 (4) における $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ の好ましい範囲は、前記一般式 (3) における $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (4) における $R^1 \sim R^4$ の好ましい範囲は、前記一般式 (3) における $R^1 \sim R^4$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (4) における a および b の好ましい範囲は、前記一般式 (3) における a および b の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (4) における c および d の好ましい範囲は、前記一般式 (3) における c および d の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (4) における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲は、前記一般式 (3) における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲と同様である。

[0038] 前記一般式 (4) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、酸素原子であることがより好ましい。

[0039] 前記一般式 (4) 中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、置換基を有していてもよいアルキレン基であることが好ましく、置換基を有していてもよい炭素数 1～5 のアルキレン基であることがより好ましく、置換基を有していてもよい炭素数 1～3 のアルキレン基であることが特に好ましく、置換基を有していてもよいエチレン基であることがより特に好ましい。

$R^5 \sim R^8$ が置換基を有していてもよいアルキレン基を表す場合、該置換基としては特に制限はない。

[0040] 前記一般式 (4) 中、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合であることが好ましく、エステル結合であることがより好ましい。

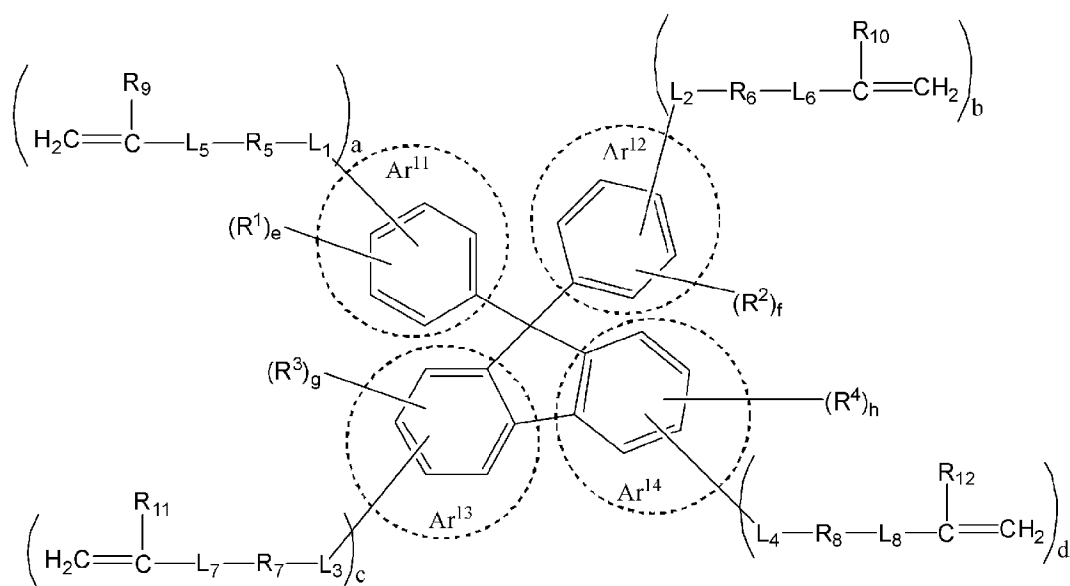
$L^5 \sim L^8$ がエステル結合を表す場合、該エステル結合としては $R^9 \sim R^{12}$ が置換している炭素原子側から $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ のいずれでもよいが、 $-C(=O)-O-$ であることが好ましい。

[0041] 前記一般式(4)中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

[0042] 前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物は、下記一般式(5)で表されることが好ましい。

[0043] 一般式(5)

[化38]



[0044] 一般式(5)中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar^{13} および Ar^{14} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{13} および Ar^{14} のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有してもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を

表す。aおよびbはそれぞれ独立に1～5の整数を表し、cおよびdはそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、e、f、gおよびhはそれぞれ独立に0以上の整数を表し、eおよびfの上限値はそれぞれ $5 - a$ および $5 - b$ であり、gおよびhの上限値はそれぞれ $A r^{13}$ および $A r^{14}$ が有することができる置換基の数からcまたはdを減じた値である。但し、 $A r^{11} \sim A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、a、b、cおよびd個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0045] 前記一般式(5)における $A r^{11}$ および $A r^{12}$ の好ましい範囲は、前記一般式(3)における $A r^{11}$ および $A r^{12}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式(5)における $A r^{13}$ および $A r^{14}$ の好ましい範囲は、前記一般式(3)における $A r^{13}$ および $A r^{14}$ の好ましい範囲と同様である。ただし、 $A r^{11}$ および $A r^{12}$ がともに炭素数10の芳香族炭化水素基を表す場合は、前記一般式(5)における $A r^{13}$ および $A r^{14}$ の両方が(破線で囲まれたベンゼン環を含む)炭素数10の芳香族炭化水素基を表すことがさらに好ましい。

前記一般式(5)における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲は、前記一般式(3)における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式(5)における $L^1 \sim L^8$ の好ましい範囲は、前記一般式(4)における $L^1 \sim L^4$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式(5)におけるaおよびbの好ましい範囲は、前記一般式(3)におけるaおよびbの好ましい範囲と同様である。

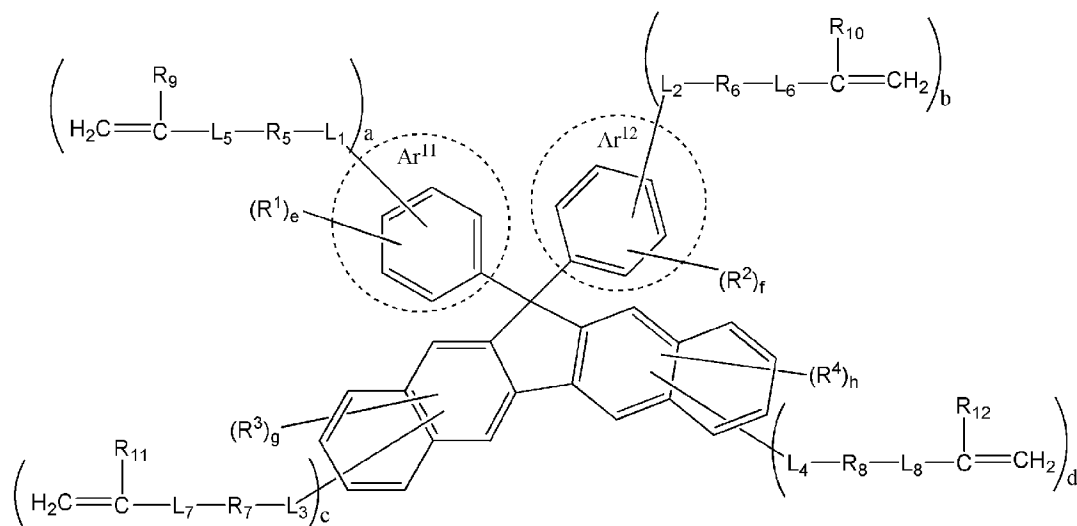
前記一般式(5)におけるcおよびdの好ましい範囲は、前記一般式(3)におけるcおよびdの好ましい範囲と同様である。

前記一般式(5)におけるe、f、gおよびhの好ましい範囲は、前記一般式(3)におけるe、f、gおよびhの好ましい範囲と同様である。

[0046] 前記一般式（５）で表される縮合環含有化合物が、下記一般式（６）～（９）のいずれかで表されることが好ましい。

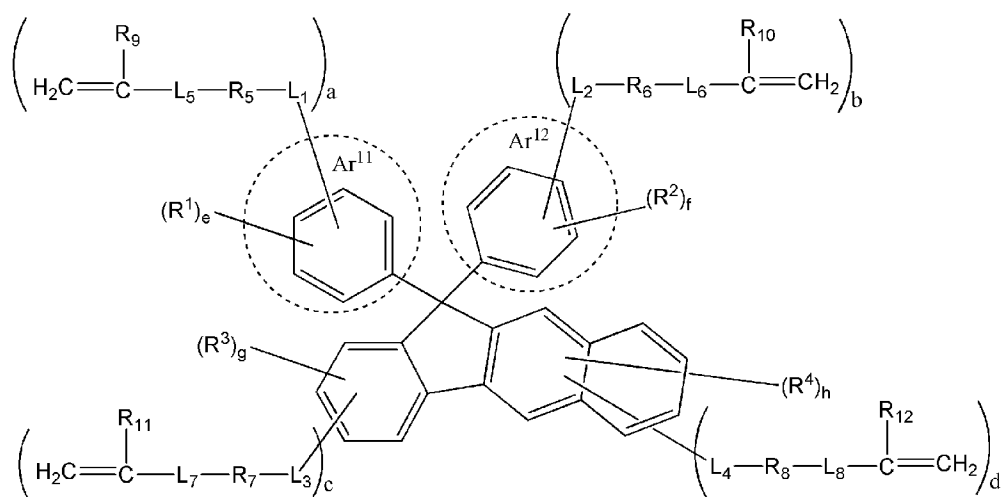
一般式（６）

[化39]



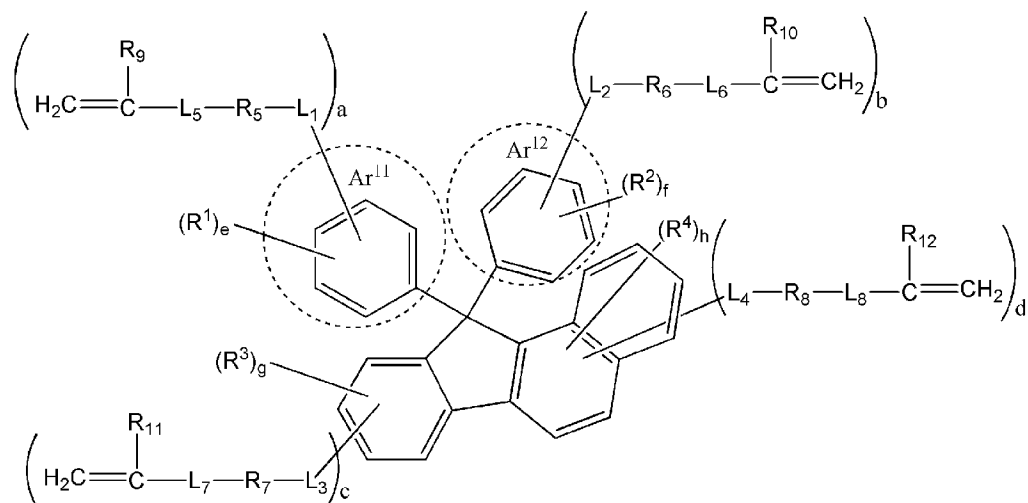
一般式（７）

[化40]



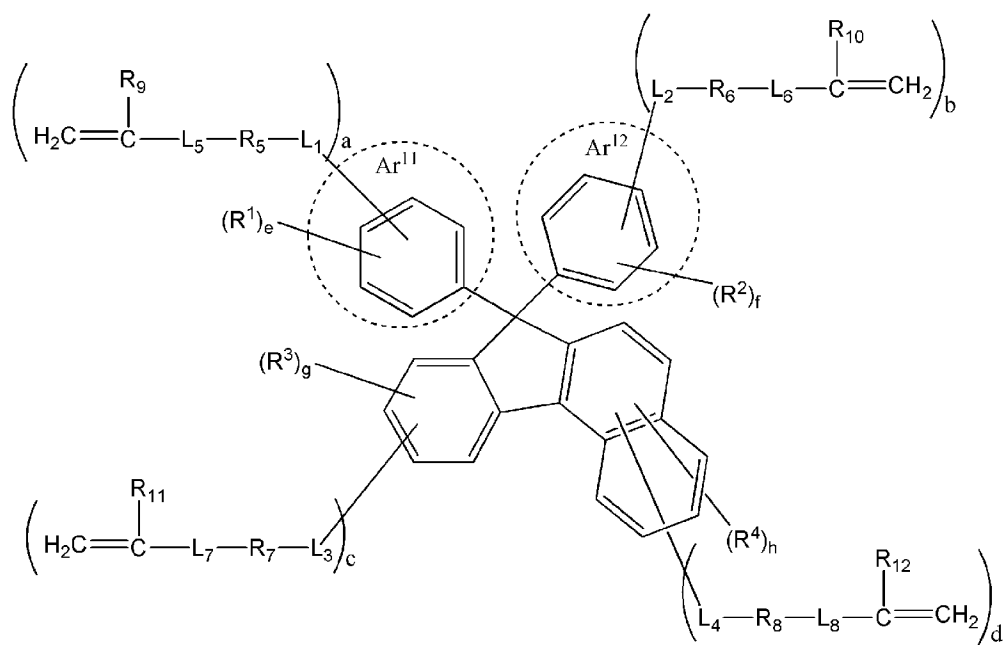
一般式（８）

[化41]



一般式 (9)

[化42]



[0047] 一般式 (6) ~ (9) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、e、f、g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0048] なお、前記一般式 (6) ～ (9) および後述の一般式 (6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B) および (9B) 中、ナフタレン環へ置換している a、b、c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ は、ナフタレン環を構成する 2 つのベンゼン環のいずれに置換してもよい。例えば一般式 (6) における R^3 は、5 員環に隣接するベンゼン環に置換してもよく、5 員環に隣接しないベンゼン環に置換してもよい。

[0049] 前記一般式 (6) ～ (9) における Ar^{11} および Ar^{12} の好ましい範囲は、前記一般式 (5) における Ar^{11} および Ar^{12} の好ましい範囲と同様である。ただし、前記一般式 (6)、(8) および (9) では、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち両方が (破線で囲まれたベンゼン環を含む) 炭素数 6 の芳香族炭化水素基を表すことがさらに好ましく、前記一般式 (7) では、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも一方が (破線で囲まれたベンゼン環を含む) 炭素数 10 の芳香族炭化水素基を表すことがさらに好ましい。

前記一般式 (6) ～ (9) における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲は、前記一般式 (5) における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (6) ～ (9) における $L^1 \sim L^8$ の好ましい範囲は、前記一般式 (5) における $L^1 \sim L^4$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (6) ～ (9) における a および b の好ましい範囲は、前記一般式 (5) における a および b の好ましい範囲と同様である。

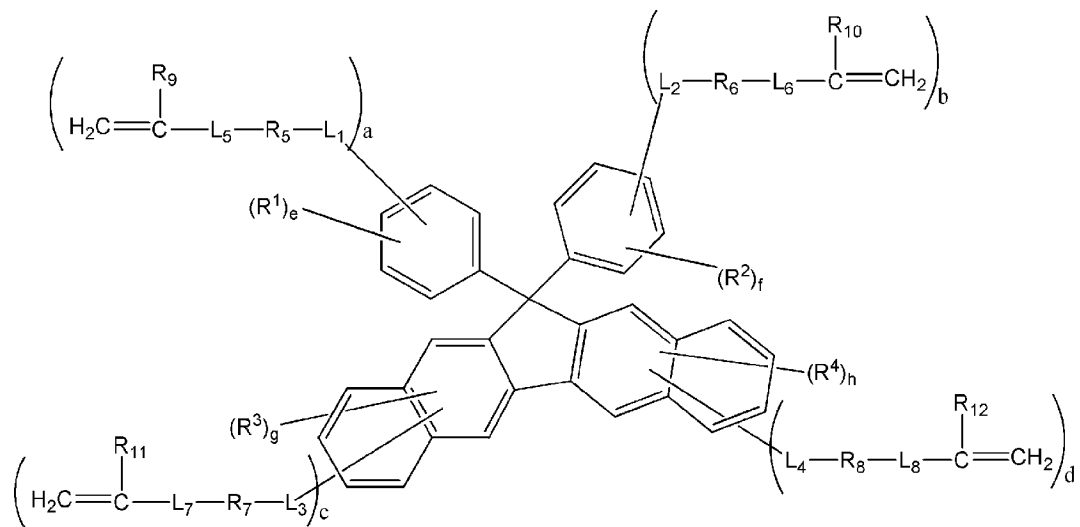
前記一般式 (6) ～ (9) における c および d の好ましい範囲は、前記一般式 (5) における c および d の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（６）～（９）における e、f、g および h の好ましい範囲は、前記一般式（５）における e、f、g および h の好ましい範囲と同様である。

[0050] 前記一般式（６）～（９）で表される縮合環含有化合物は、下記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）、（９Ａ）、（６Ｂ）、（７Ｂ）、（８Ｂ）および（９Ｂ）のいずれかで表されることが好ましい。

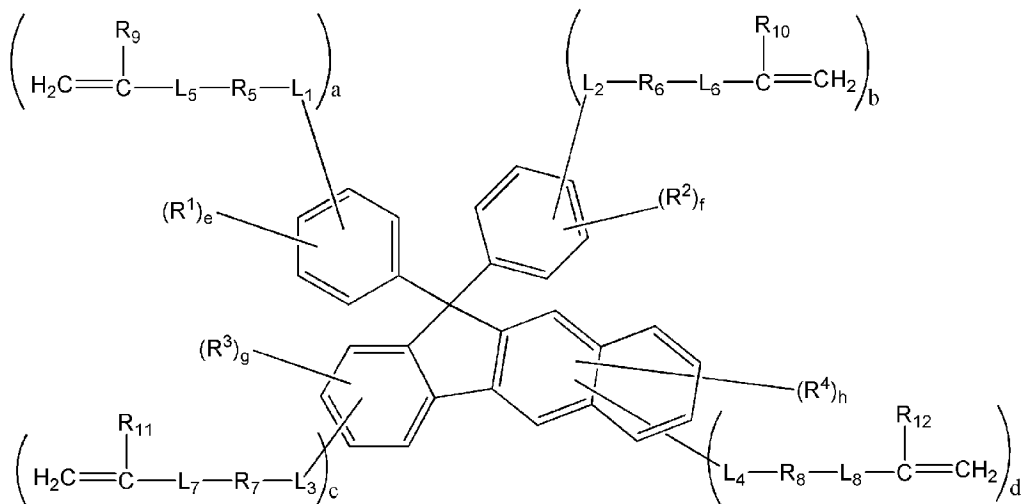
一般式（６Ａ）

[化43]



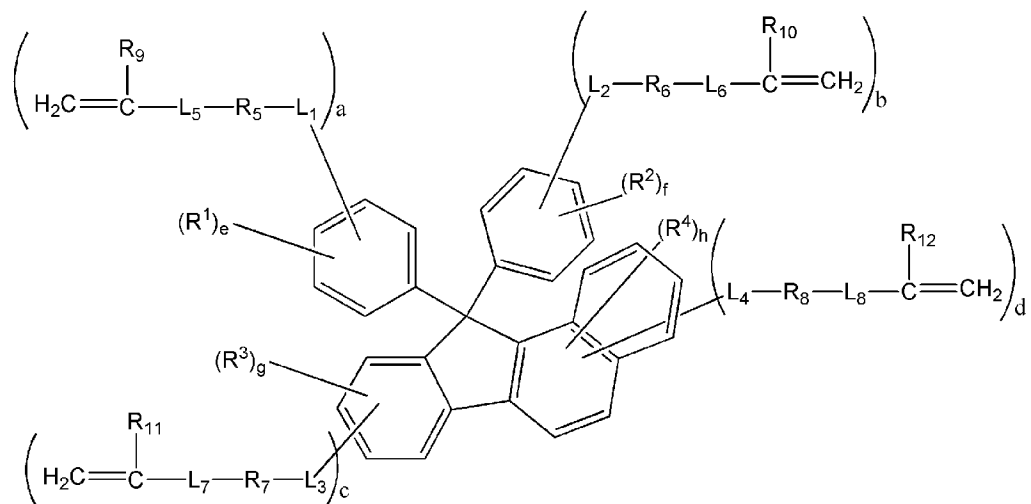
一般式（７Ａ）

[化44]



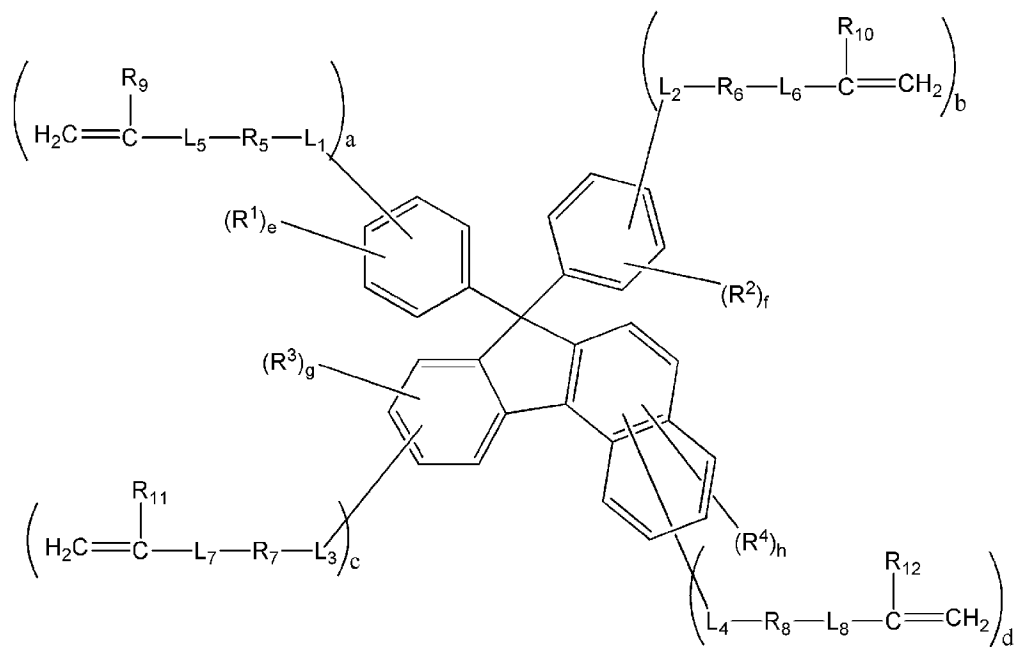
一般式 (8 A)

[化45]



一般式 (9 A)

[化46]



[0051] 一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。a お

よび b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。

[0052] 前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲は、それぞれ前記一般式 (6)、(7)、(8) および (9) における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における $L^1 \sim L^8$ の好ましい範囲は、前記一般式 (6) ～ (9) における $L^1 \sim L^4$ の好ましい範囲と同様である。

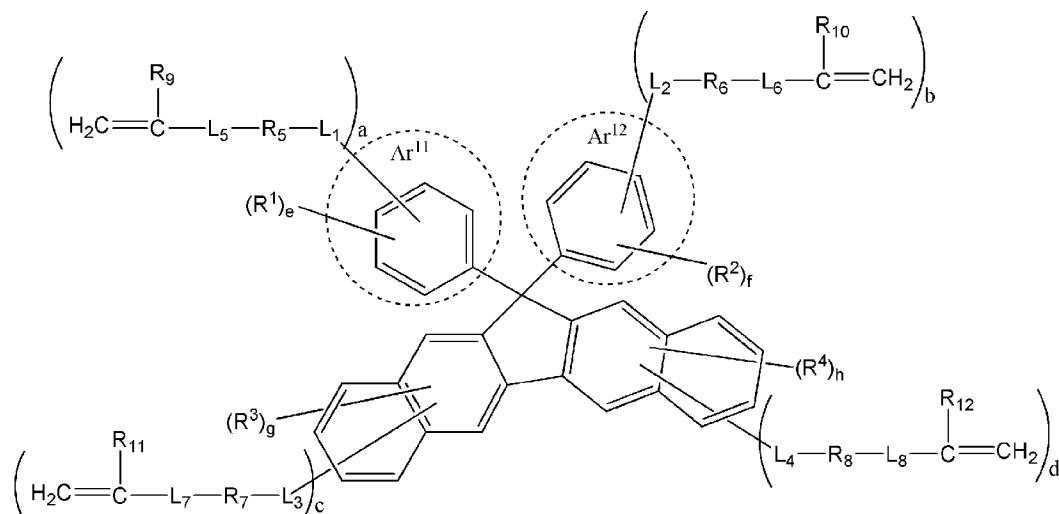
前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における a および b の好ましい範囲は、前記一般式 (6) ～ (9) における a および b の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における c および d の好ましい範囲は、前記一般式 (6) ～ (9) における c および d の好ましい範囲と同様である。

前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲は、前記一般式 (6) ～ (9) における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲と同様である。

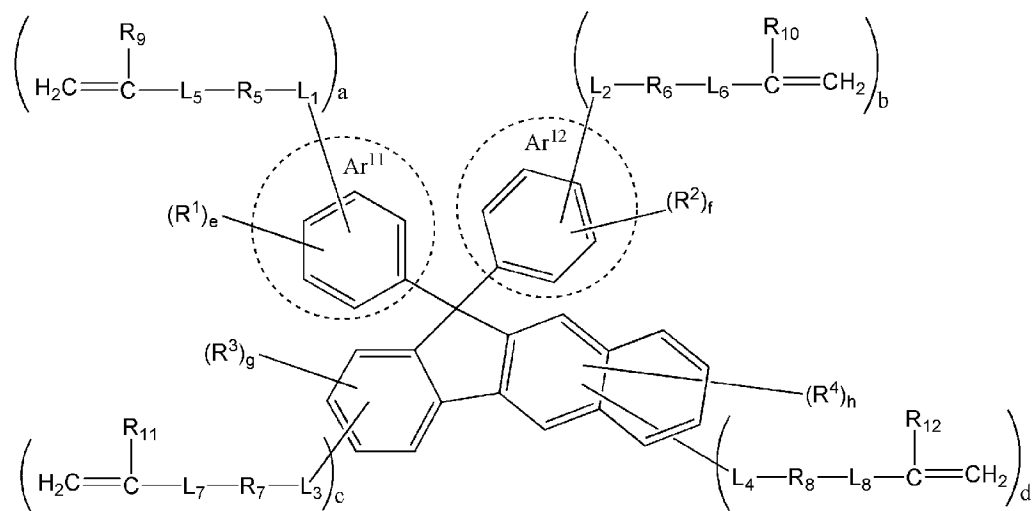
[0053] 一般式 (6 B)

[化47]



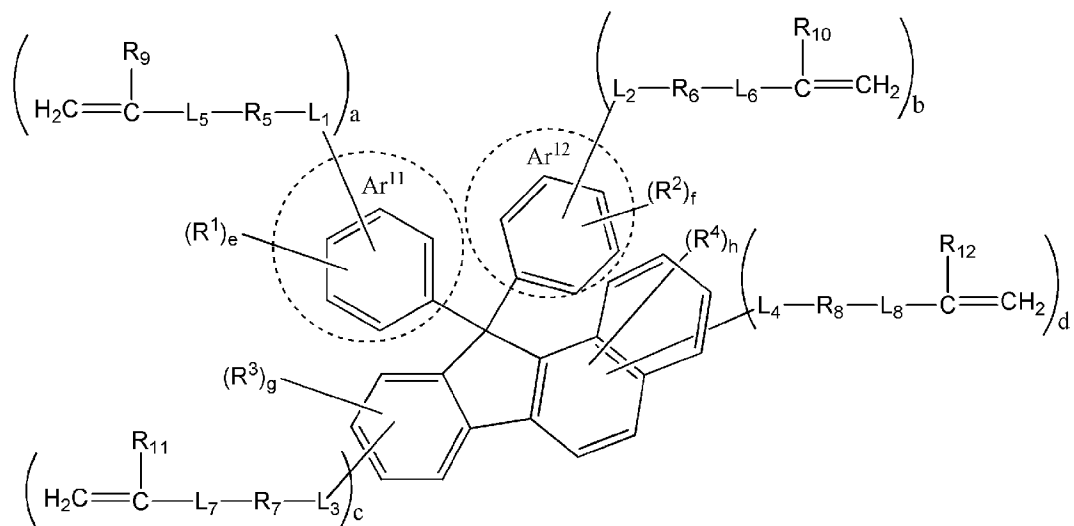
一般式 (7 B)

[化48]



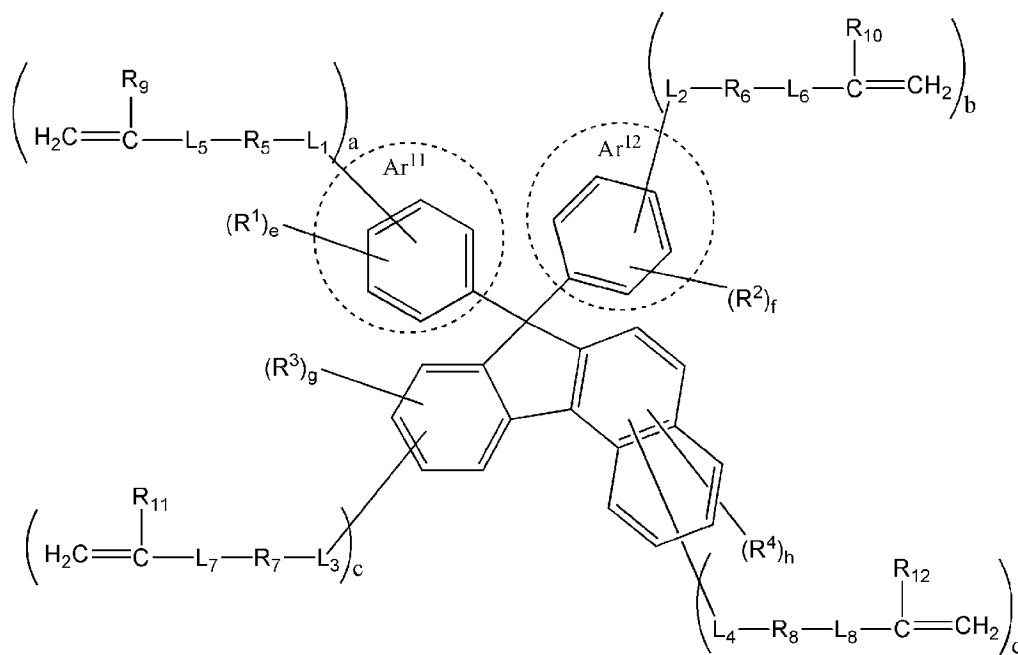
一般式 (8 B)

[化49]



一般式 (9 B)

[化50]



[0054] 一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) および (9 B) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも 1 つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0055] 前記一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) における $R^1 \sim R$

¹²の好ましい範囲は、それぞれ前記一般式（６）、（７）、（８）および（９）における $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）および（９Ａ）における $L^1 \sim L^8$ の好ましい範囲は、前記一般式（６）～（９）における $L^1 \sim L^4$ の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）および（９Ａ）における a および b の好ましい範囲は、前記一般式（６）～（９）における a および b の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）および（９Ａ）における c および d の好ましい範囲は、前記一般式（６）～（９）における c および d の好ましい範囲と同様である。

前記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）および（９Ａ）における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲は、前記一般式（６）～（９）における e 、 f 、 g および h の好ましい範囲と同様である。

[0056] 前記一般式（６）で表される縮合環含有化合物は前記一般式（６Ａ）または（６Ｂ）で表されることが好ましく、（６Ａ）で表されることがより好ましい。

前記一般式（７）で表される縮合環含有化合物は前記一般式（７Ａ）または（７Ｂ）で表されることが好ましく、（７Ｂ）で表されることがより好ましい。

前記一般式（８）で表される縮合環含有化合物は前記一般式（８Ａ）または（８Ｂ）で表されることが好ましく、（８Ａ）で表されることがより好ましい。

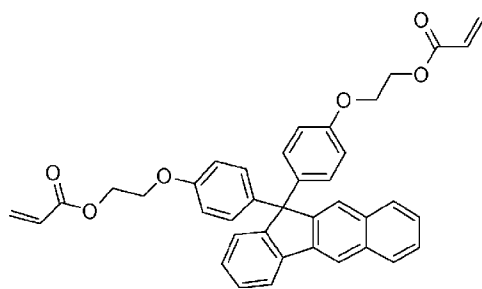
前記一般式（９）で表される縮合環含有化合物は前記一般式（９Ａ）または（９Ｂ）で表されることが好ましく、（９Ａ）で表されることがより好ましい。

前記一般式（６）～（９）で表される縮合環含有化合物は、前記一般式（６Ａ）、（７Ａ）、（８Ａ）、（９Ａ）、（６Ｂ）、（７Ｂ）、（８Ｂ）お

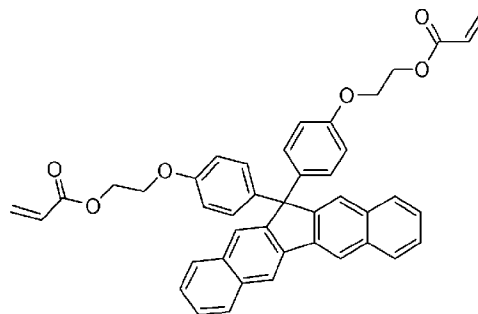
よび (9 B) で表されることがレンズ成形性向上の観点から好ましく、前記一般式 (6 A)、(6 B)、(7 B)、(8 B) または (9 B) で表されることが屈折率をより大きくしてアッペ数をより小さくする観点からより好ましく、前記一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) または (9 B) で表されることが屈折率を特に大きくしてアッペ数を特に小さくする観点から特に好ましい。

[0057] 前記一般式 (1) で表される縮合環含有化合物は、下記 $X_{a-4} \sim X_{a-15}$ のいずれかであることが好ましい。

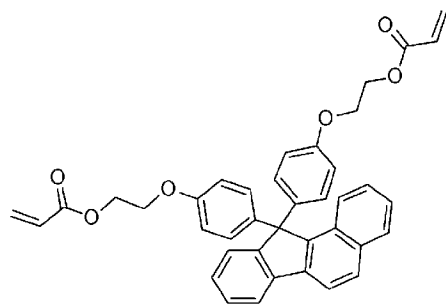
[化51-1]



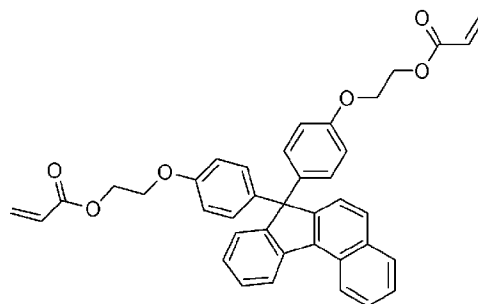
Xa-4



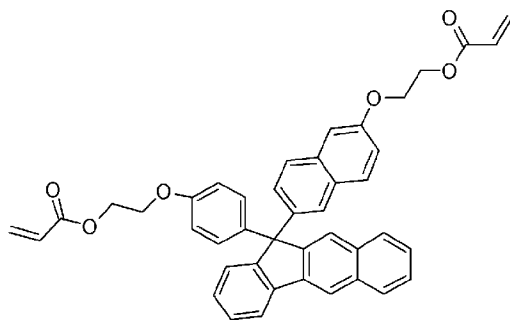
Xa-5



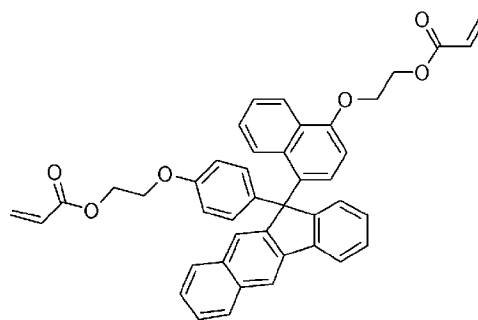
Xa-6



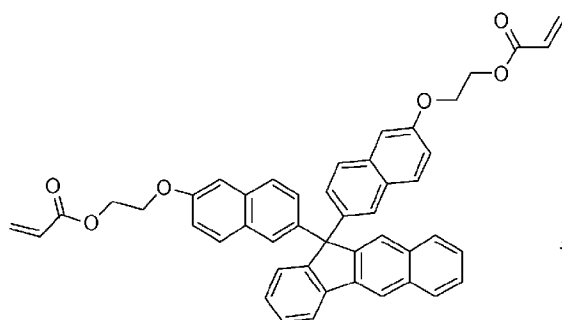
Xa-7



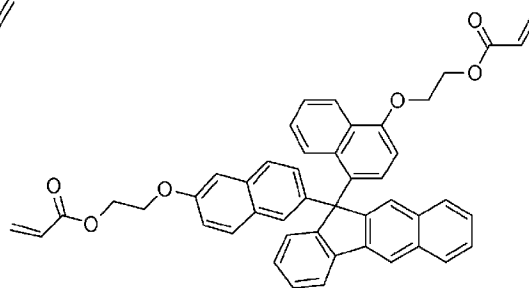
Xa-8



Xa-9

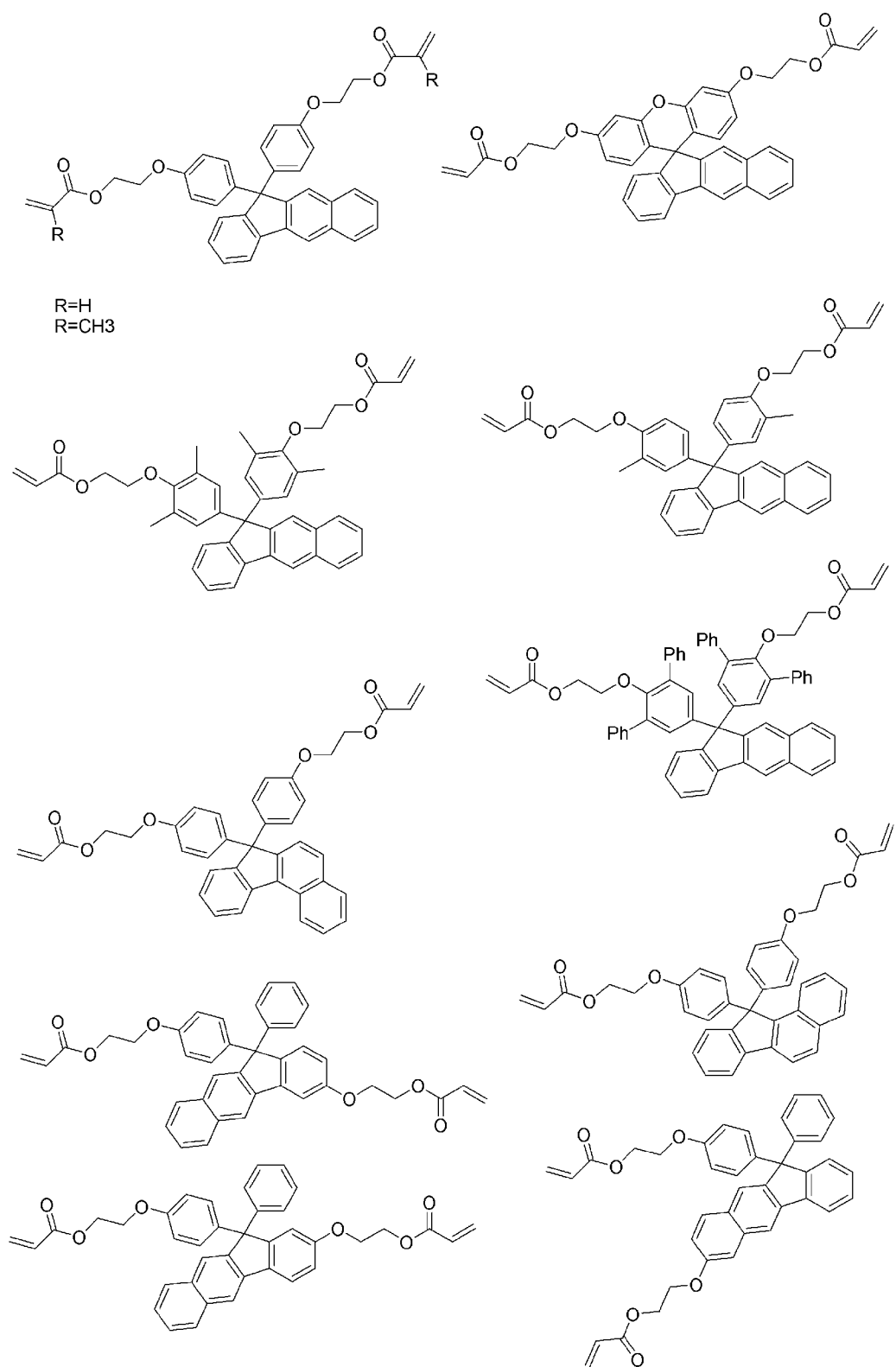


Xa-10



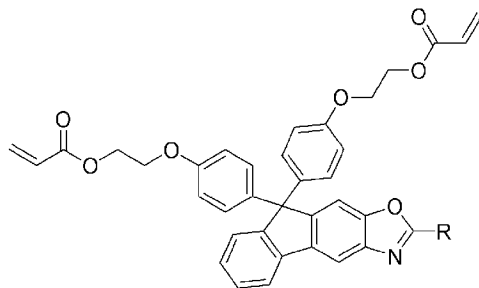
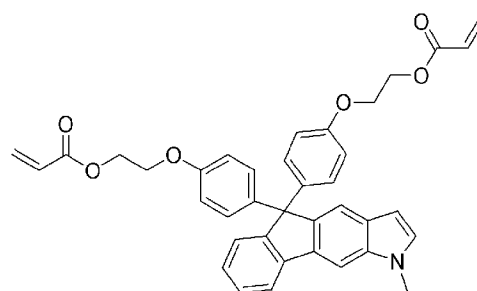
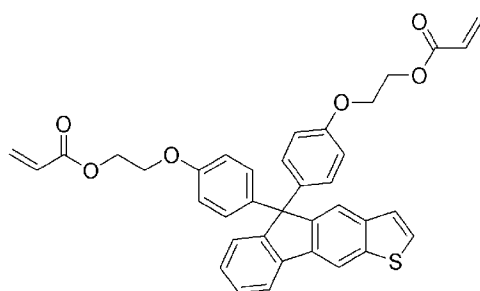
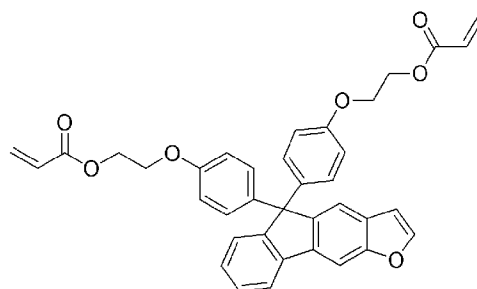
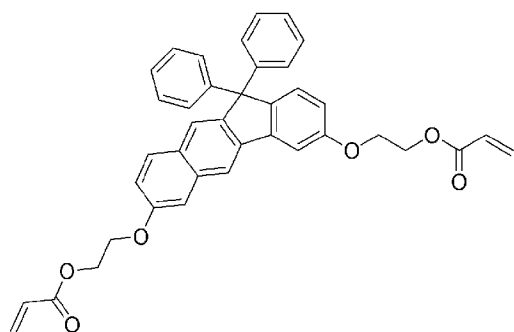
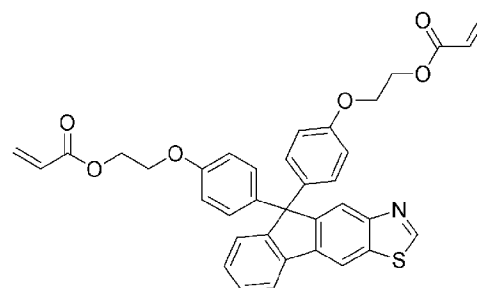
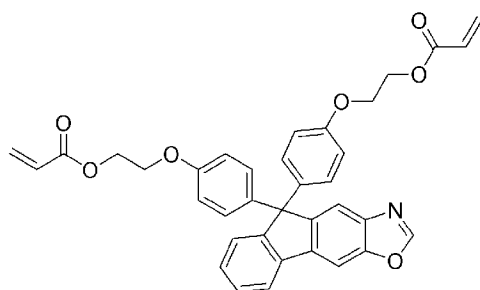
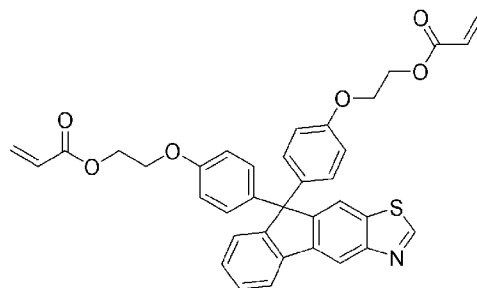
Xa-11

[化52-2]



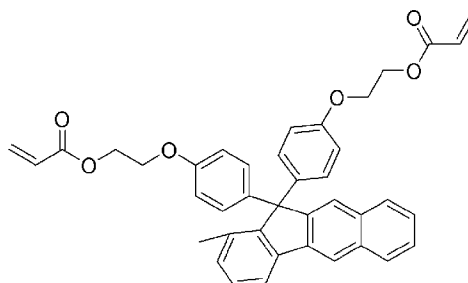
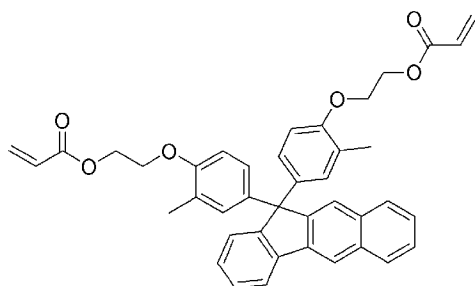
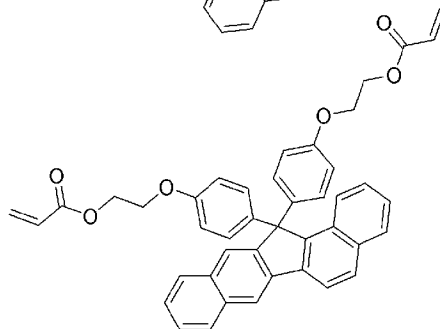
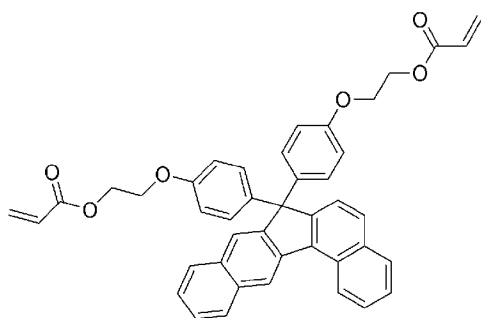
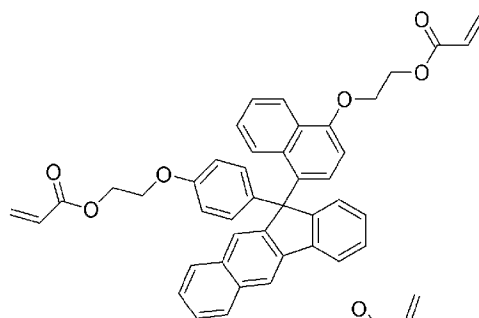
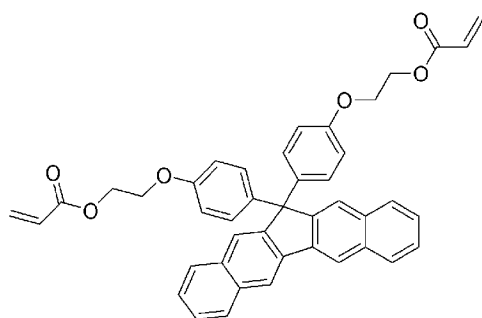
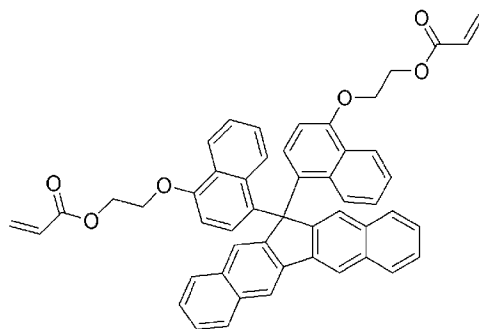
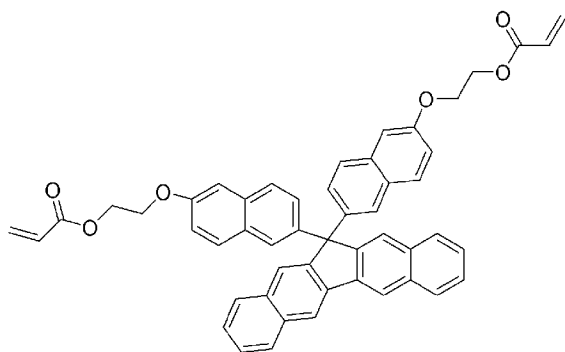
[0060]

[化53]

R = H, CH₃

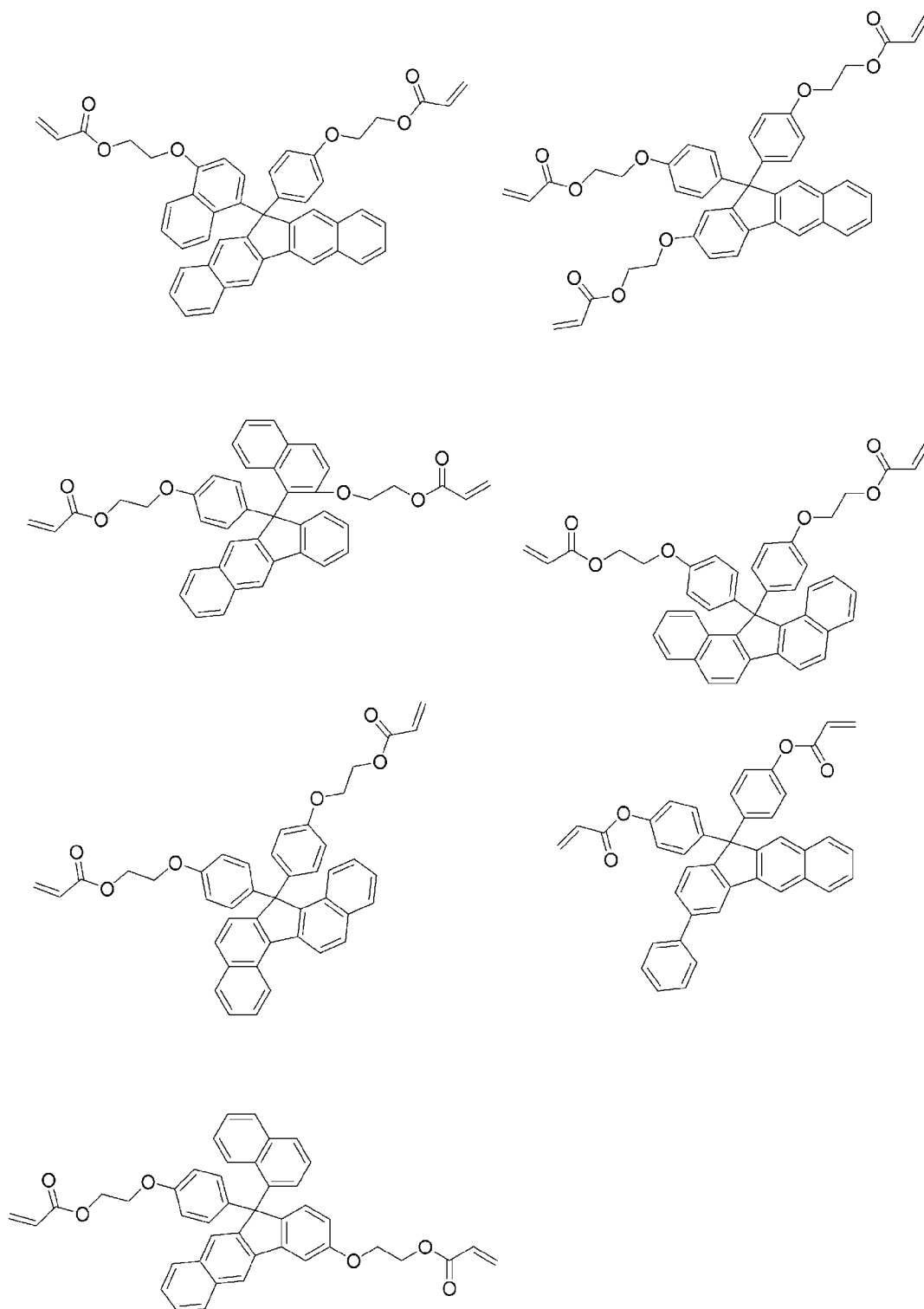
[0061]

[化54]



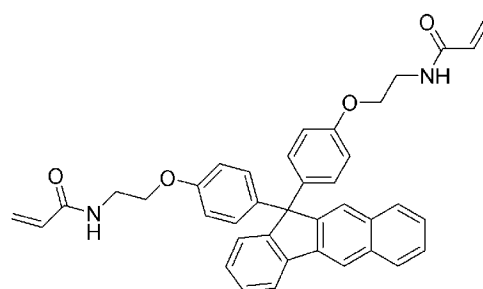
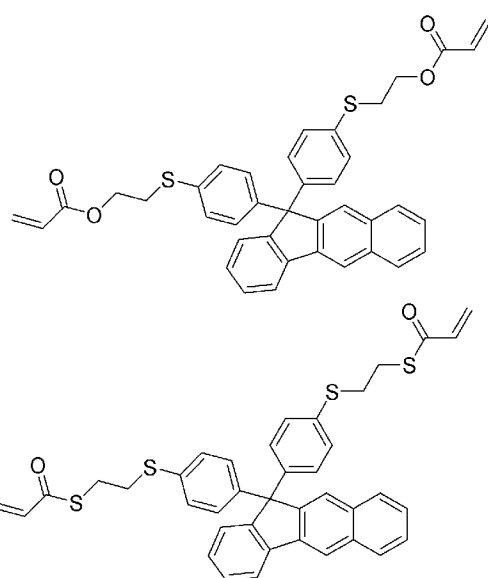
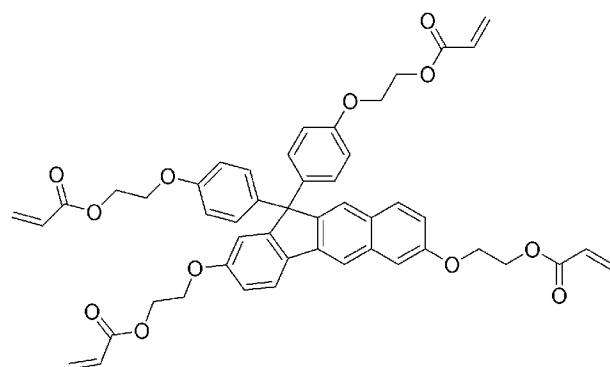
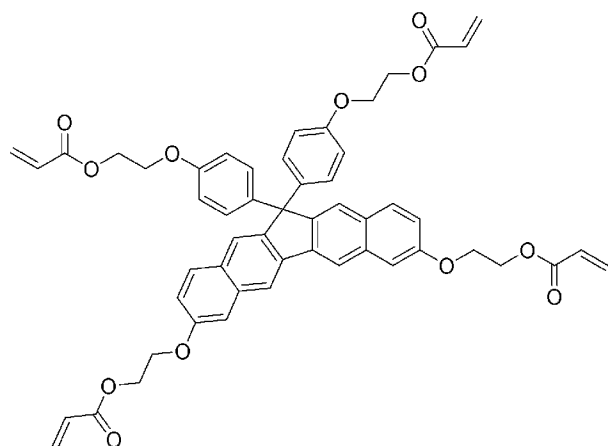
[0062]

[化55]



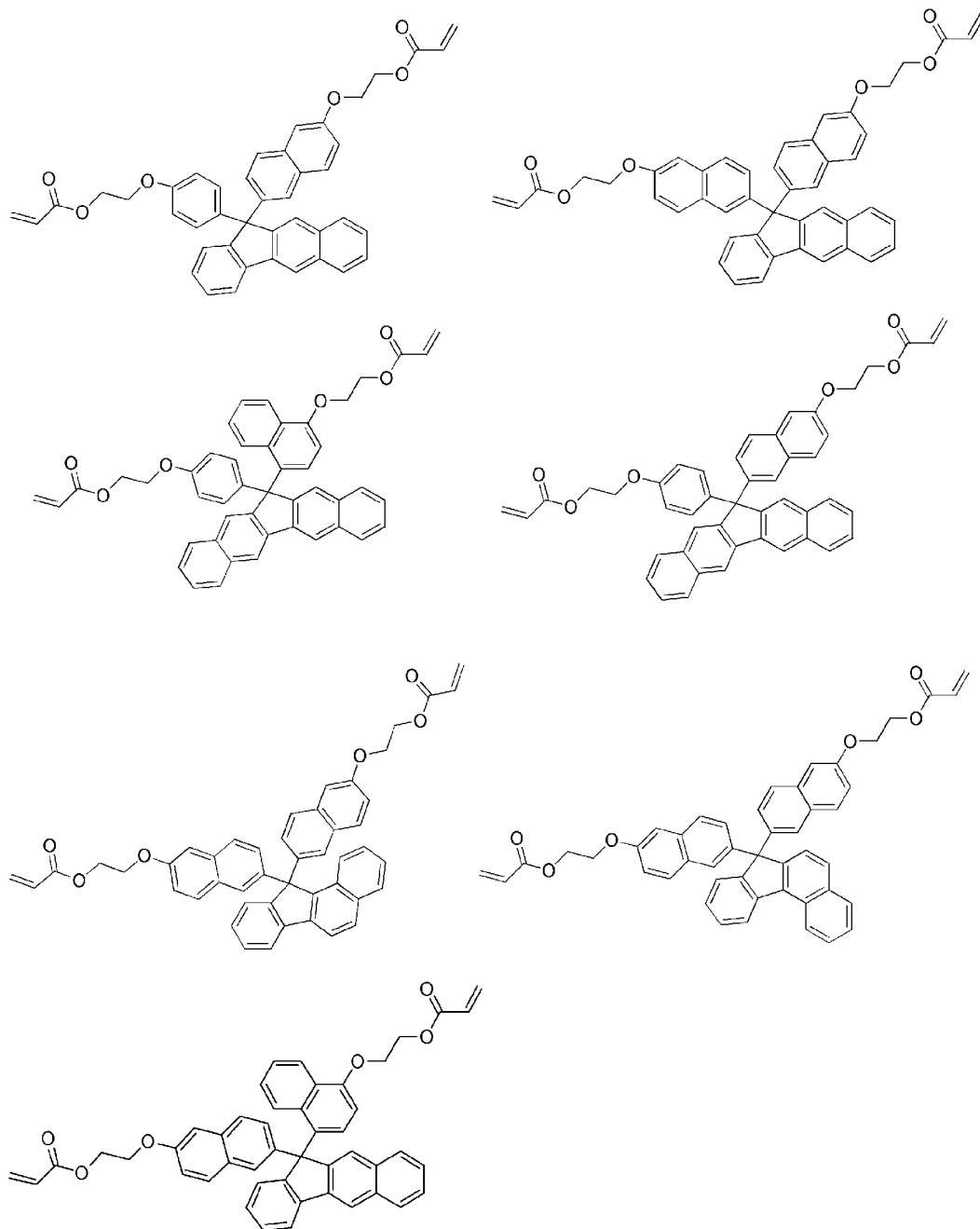
[0063]

[化56]



[0064]

[化57]



[0065] (分子量)

本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物の分子量は400~1000であることが好ましく、400~700であることがより好ましく、500~650であることが特に好ましい。

[0066] (入手方法)

これらの前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物の入手方法について

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。

合成により製造する場合は、前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法で合成することができる。例えば、特開２０１１－６８６２４号公報に記載の方法により合成することができる。

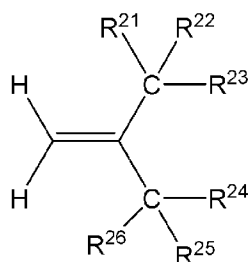
[0067] 前記硬化樹脂組成物が、前記硬化樹脂組成物の総量に対して前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物を４０～８５質量％含有することが好ましく、５０～８５質量％含有することがより好ましく、６０～７５質量％含有することが特に好ましい。

[0068] <非共役ビニリデン基含有化合物>

本発明の硬化樹脂組成物は、下記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物を含む。

[化58]

一般式（２）



（一般式（２）中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に置換基を表し、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも１つが環を形成しているか、少なくとも２つが互いに結合して環を形成している。）

但し、前記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物は、（メタ）アクリレートモノマーを含まない。

このような前記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物を含む硬化樹脂組成物を用いることで、本発明では、光または加熱重合後の半硬化物の粘度を特定の範囲に制御し、かつ、その半硬化物を後述する本発明の硬化物の製造方法において熱重合したときに得られる硬化物の耐熱性およ

び良品率を改善できる。

[0069] 一般式(2)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ が表す置換基に特に制限はなく、例えば、以下の置換基を用いることができる。水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、アルケニル基、アシル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、芳香環基、複素芳香環基、脂環基。

その中でも前記 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に水素原子、酸素原子および炭素原子のみからなる置換基であることが好ましく、水素原子および炭素原子のみからなる置換基であることがより好ましい。具体的には、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基であることがより好ましい。

なお、本明細書における基(原子団)の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

[0070] 前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環は、芳香環であっても、複素芳香環であっても、非芳香性の環であってもよい。その中でも、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環は、非芳香性の環であることが好ましく、非芳香性の炭化水素環であることがより好ましい。また、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環は、その環にさらに置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基およびイソプロピル基がより好ましい。また、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環が、その環にさらに置換基を有する場合は、その置換基どうしが結合して縮合環を形成してもよい。

[0071] また、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物において前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環は、1つであっても、複数であってもよい。また、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環が複数である場合は、互いに独立した複

数の環であっても、互いに独立した複数の環どうしが縮合した縮合環であっても、上述のように1つの環がさらに置換基を有する場合はその置換基どうしが結合した縮合環であってもよい。その中でも、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ が形成する環は、複数の環が縮合した縮合環であることがより好ましく、1つの環がさらに置換基を有する場合はその置換基どうしが結合した縮合環であることが特に好ましい。なお、本明細書中、後述の具体例化合物のように2つの環がスピロ縮合をしている態様も、縮合環に含まれる。

また、 R^{21} と R^{22} の結合している炭素原子、および、 R^{25} と R^{26} の結合している炭素原子のうち、一方の炭素原子は不斉炭素原子であることが好ましい。

[0072] また、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物としては、2～5の環が縮合した縮合環を含むことが好ましく、2または3の環が縮合した縮合環を含むことがより好ましい。

また、前記縮合環を構成するそれぞれの環の環員数は、3～10であることが好ましく、3～9であることがより好ましく、4～9であることが特に好ましい。

[0073] また、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち、(A)少なくとも1つが環を形成しているか、(B)少なくとも2つが互いに結合して環を形成している。前記非共役ビニリデン基含有化合物は、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち、(B)少なくとも2つが互いに結合して環を形成している場合が好ましい。以下、(A)の場合と(B)の場合に分けて前記非共役ビニリデン基含有化合物のさらに好ましい態様を説明する。

[0074] まず、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち、(A)少なくとも1つが環を形成している場合について説明する。

(A)の場合、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか2つが互いに結合して環を形成しているか、 $R^{24} \sim R^{26}$ のいずれか2つが互いに結合して環を形成していることが好ましい。この場合、 $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか2つまたは $R^{24} \sim R^{26}$ のいずれか2つのどちらか一方のみが互いに結合して環を形

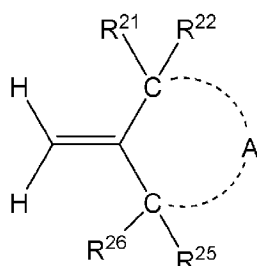
成していることがより好ましく、このときは $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか2つまたは $R^{24} \sim R^{26}$ のいずれか2つのうち互いに結合して環を形成していない側は全て水素原子であることが好ましい（例えば、 $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか2つが互いに結合して環を形成している場合、 $R^{24} \sim R^{26}$ はすべて水素原子であることが好ましい）。

[0075] 次に、前記 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち、(B)少なくとも2つが互いに結合し、環を形成している場合について説明する。

(B)の場合、前記非共役ビニリデン基含有化合物が下記一般式(2')で表されることが好ましい。

[化59]

一般式(2')



(一般式(2')中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に置換基を表し、Aは環状構造を形成するために必要な原子団を表す。)

[0076] 一般式(2')中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が表す置換基の好ましい範囲は、前記一般式(2)における $R^{21} \sim R^{26}$ の好ましい範囲と同様である。また、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} は、さらに互いに結合して環を形成していてもよく、その環はさらに置換基を有していてもよい。

また、 R^{21} と R^{22} の組または R^{25} と R^{26} の組のうち、いずれか一方の組のみにおいて2つの置換基の少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、いずれか一方の組のみにおいて2つの置換基の両方が水素原子であることがより好ましい。

R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5の炭化水素基を表し、かつ、該炭素数1～5の炭化水素基が環を形成していないことが好ましい。 R^{21} および R^{22} のうち、一方のみが水素原子または炭素数1～5

の炭化水素基を表し、かつ、該炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基が環を形成していないことが好ましい。

一般式 (2) 中、前記 A は環状構造を形成するために必要な原子団を表し、その環状構造としては、特に制限はなく、公知の環状構造でよい。前記環状構造としては、例えば、脂環（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環、 $-CO-$ を含むラクトン環などを挙げることができる。

その中でも、前記 A は、一般式 (2) の前記 A に連結する炭素原子および非共役ビニリデン基を構成する炭素原子を含めて炭素数 4 ～ 10 の脂環を形成するために必要な原子団であることが好ましく、一般式 (2) の前記 A に連結する炭素原子および非共役ビニリデン基を構成する炭素原子を含めて炭素数 5 ～ 9 の脂環を形成するために必要な原子団であることが特に好ましい。この脂環はさらなる置換基を有していてもよく、その好ましい置換基は前記 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が形成する環の有していてもよいさらなる置換基の範囲と同様である。また、前記 A は、不飽和の脂環であっても、飽和の脂環であってもよいが、前記一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物全体として、少なくとも 1 つの不飽和結合を有することが好ましい。また、前記 A は、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が表す置換基とさらに縮合環を形成していてもよい。

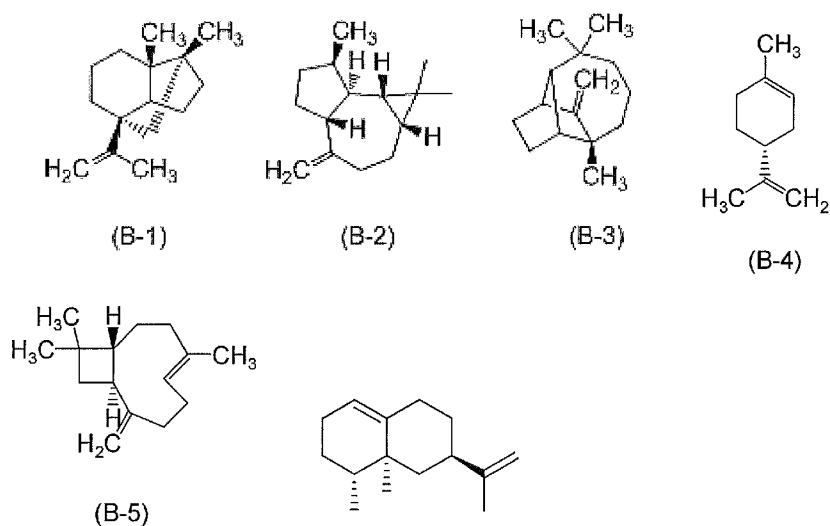
本発明では、前記一般式 (2) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に水素原子および炭素原子のみからなる置換基を表し、A は脂環（非芳香性の炭化水素）構造であることが特に好ましい。

[0077] 本発明では、前記一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物がビニリデン基（非共役ビニリデン基）以外にさらに別のアルケニル基を有することが好ましい。前記一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物の有する非共役ビニリデン基以外のビニリデン基の位置としては特に制限はない。その中でも前記一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物は、非共役ビニリデン基以外のビニリデン基が、前記 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が形成する環に位置することが好ましい。すなわち、前記 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が形成する環に位置することが好ましい。

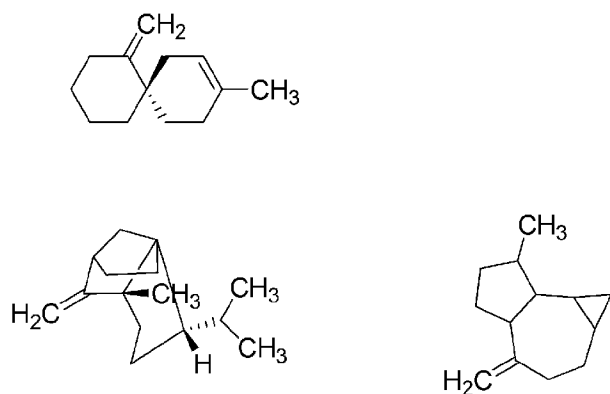
1、 R^{22} 、 R^{25} および R^{26} が形成する環は、少なくとも1つの不飽和炭化水素環を含むことが特に好ましく、少なくとも1つの二重結合を1つのみ有する不飽和炭化水素環を含むことがより特に好ましい。

[0078] 以下において、本発明に好ましく用いられる前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物の具体例を列挙するが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

[0079] [化60]



[0080] [化61]



[0081] (分子量)

前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物の分子量は、100~400であることが好ましく、120~350であることがより好ましく、130~300であることが特に好ましい。

[0082] (入手方法)

これらの前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物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、化合物(B-5)の β -カリオフィレン(東京化成工業社製)などを好ましく用いることができる。

合成により製造する場合は、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法で合成することができる。例えば、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物の中でも本発明に好ましく用いることができる β -カリオフィレンを合成する場合は、J. Am. Chem. Soc. 85, 362 (1964)、Tetrahedron Lett., 24, 1885 (1983)に記載の方法などで、合成することができる。

[0083] 前記硬化樹脂組成物が、前記硬化樹脂組成物の総量に対して前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物を0.5~30質量%含有することが好ましく、1~25質量%含有することがより好ましく、2~20質量%含有することが特に好ましい。

本発明の硬化樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物に対して、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物を2~50質量%含むことが好ましく、2~35質量%含むことがより好ましく、2~20質量%含むことが特に好ましい。

[0084] <光ラジカル重合開始剤>

本発明の硬化樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。前記光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0085] 前記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。ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)

ー2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、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フォスフィンオキシド、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フォスフィンオキシド、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-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド。

[0086] その中でも、本発明では、前記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)、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、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを好ましく用いることができる。

[0087] 前記光ラジカル重合開始剤の前記硬化樹脂組成物中における添加量は、特に制限はないが、前記硬化樹脂組成物の総量に対して、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%であることが特に好ましい。

[0088] <熱ラジカル重合開始剤>

本発明の硬化樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい

。このような熱ラジカル重合開始剤をあらかじめ硬化樹脂組成物に添加しておくことで、本発明の半硬化物は、その後熱重合により耐熱性が高い本発明の硬化物を成形性よく、容易かつ生産性よく製造することができる。

[0089] 前記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。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-tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、tert-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシラウレート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン。

[0090] その中でも、本発明では、前記熱ラジカル重合開始剤として、分子内にヒドロペルオキシド基を有するヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤を用いることが好ましく、更には、分子内にヒドロペルオキシド基を有するヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤、および分子内にヒドロペルオキシド基を有さない非ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤を少なくとも1種ずつ用いることがより好ましい。

[0091] その中でも、本発明では、前記非ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤として日本油脂株式会社製、パーブチルO (tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート) および前記ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤として日本油脂株式会社製、パークミル H (クメンヒドロペルオキシド) を好ましく用いることができる。

[0092] 前記熱ラジカル重合開始剤として、分子内にヒドロペルオキシド基を有するヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい理由として、ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤が非共役ビニリデン基含有化合物モノマーの重合中の連鎖移動を促進する効果があり、3次元構造

のコントロール性がより向上し、半硬化物の変形性を付与することができるためである。また、ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤は、熱ラジカル重合開始する温度が一般に高いため、熱重合開始温度の低い非ヒドロペルオキシド系熱ラジカル重合開始剤を併用することがより好ましい。

[0093] 前記熱ラジカル重合開始剤の前記硬化樹脂組成物における添加量は、特に制限はないが、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物、前記一般式(2)で表される非共役ビニリデン基含有化合物および後述する重合性基を側鎖に有する重合体の合計に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.1～4.0質量%であることがより好ましく、0.3～3.0質量%であることが特に好ましい。

[0094] <単官能(メタ)アクリレートモノマー>

本発明の硬化樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物以外のその他のモノマーを含んでもよく、単官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましい。

本発明に用いられる単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば以下の物を用いることができる。1-アダマンチル(メタ)アクリレートなどのアダマンチル(メタ)アクリレート類、イソボルニル(メタ)アクリレートなどのノルボルニル(メタ)アクリレート類、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカ-8-イルアクリレートなどのトリシクロデカン(メタ)アクリレート類、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-または2-ナフチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アク

リレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロヘンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ECH変性フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、EO変性コハク酸（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、EO変性トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、トリドデシル（メタ）アクリレート。

[0095] 本発明の硬化樹脂組成物は、単官能（メタ）アクリレートモノマーの中でも、芳香環を有する単官能（メタ）アクリレートモノマーを含むことが好ましい。

本発明に用いられる芳香環を有する単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば以下の物を用いることが好ましい。ベンジル（メタ）アクリレート、1-または2-ナフチル（メタ）アクリレート、EOクレゾール

(メタ) アクリレート、エトキシ化フェニル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、E C H変性フェノキシ (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、トリブロモフェニル (メタ) アクリレート、E O変性トリブロモフェニル (メタ) アクリレート、O-フェニルフェノール (メタ) アクリレート、O-フェニルフェノールE O変性 (メタ) アクリレート。

その中でもベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、O-フェニルフェノール (メタ) アクリレート、O-フェニルフェノールE O変性 (メタ) アクリレートがより好ましく、ベンジル (メタ) アクリレートおよびフェノキシエチル (メタ) アクリレートが特に好ましく、ベンジルアクリレートおよびフェノキシエチルアクリレートがより特に好ましい。

[0096] (組成比)

本発明の硬化樹脂組成物は、単官能 (メタ) アクリレートモノマーを含み、前記一般式 (1) で表される縮合環含有化合物に対して前記単官能 (メタ) アクリレートモノマーを10～80質量%含有することが好ましく、10～70質量%含有することがより好ましく、15～65質量%含有することが特に好ましい。

[0097] <その他の添加剤>

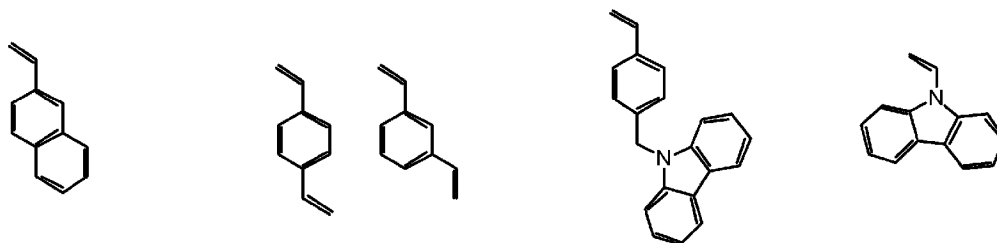
本発明では、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、前記硬化樹脂組成物が、ポリマー、その他のモノマー、分散剤、可塑剤、熱安定剤、離型剤等の添加剤を含んでもよい。

例えば、その他のモノマー成分として、非 (メタ) アクリルモノマーを含んでもよい。

前記非（メタ）アクリルモノマーの添加量は、全モノマー中、0～20質量％であることが好ましく、0～15質量％であることが好ましい。

前記非（メタ）アクリルモノマーとしては特に制限はないが、例えば、以下の化合物を用いてもよい。

[化62]



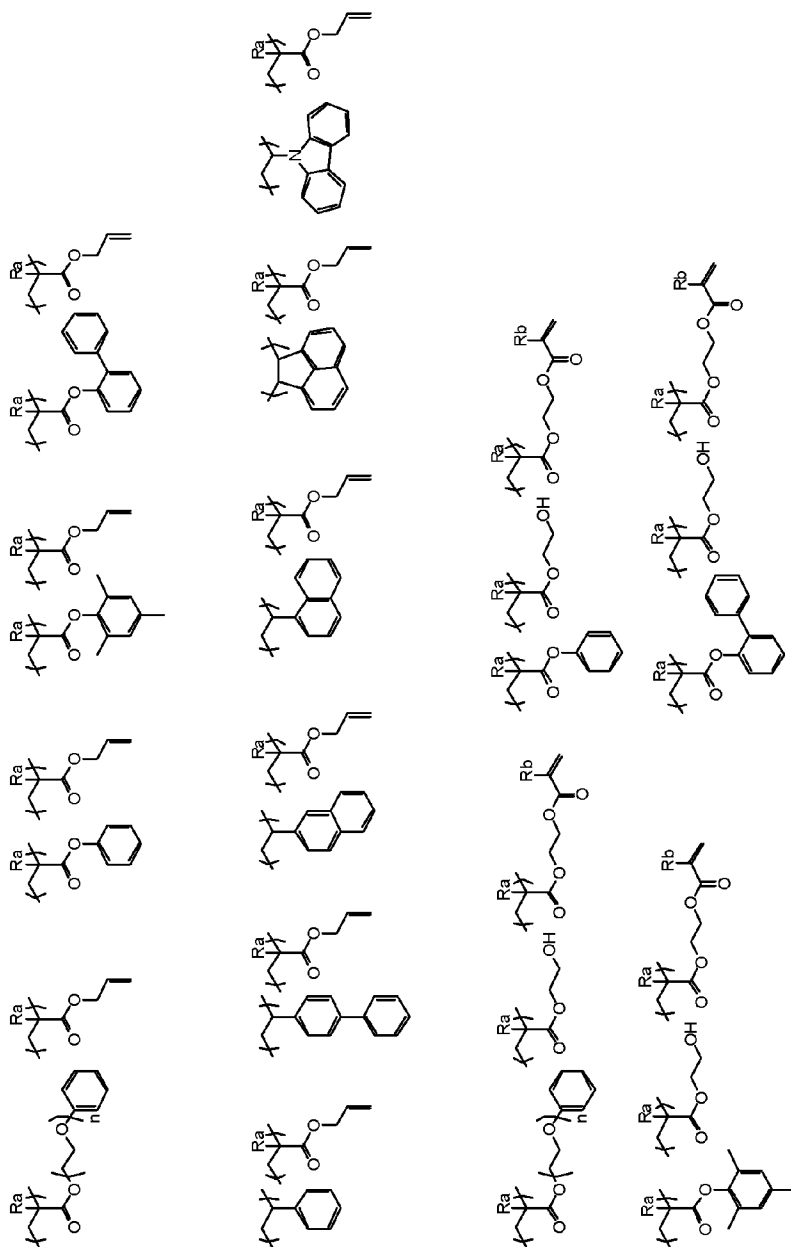
[0098] また、本発明の条件を満たさない樹脂として、重合性基を側鎖に有する重合体を含んでいてもよい。

なお、前記重合性基を側鎖に有する重合体は単独重合体であっても、共重合体であってもよく、共重合体である場合は少なくとも一方の共重合成分が重合性基を側鎖に有していればよい。

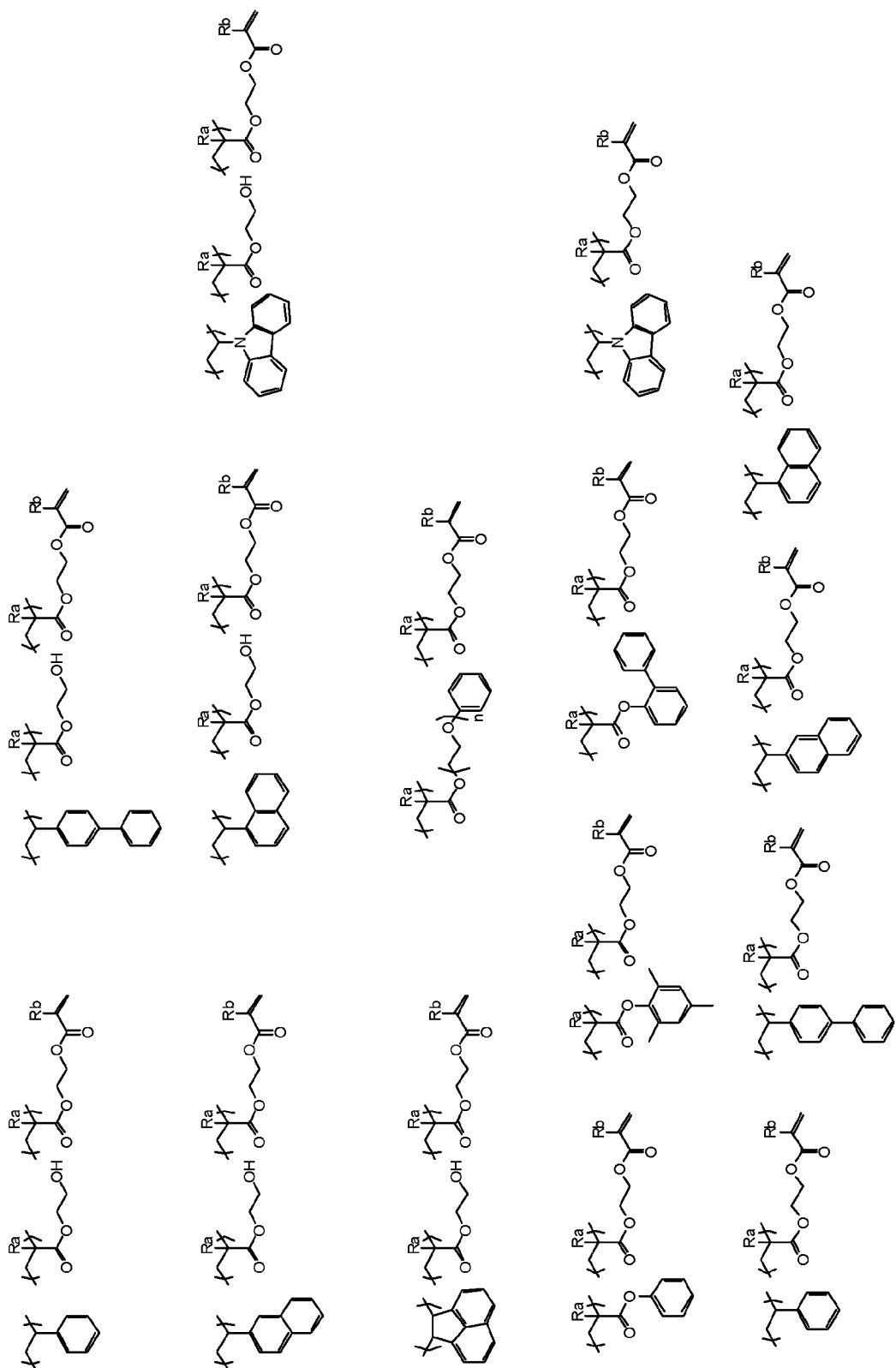
[0099] 以下において、前記重合性基を側鎖に有する重合体の具体例を列挙する。

[0100] R a、R bは、それぞれ独立に、水素またはアルキル基を表す。

[化63-1]



[化63-2]



[0101] 前記重合性基を側鎖に有する重合体の分子量は、 $1000 \sim 100000$ であることが好ましく、 $5000 \sim 300000$ であることがより好ましく、 $10000 \sim 200000$ であることが特に好ましい。

[0102] 前記重合性基を側鎖に有する重合体のガラス転移温度（以下、 T_g とも言う）は、 $50 \sim 400^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $70 \sim 350^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0103] [半硬化物の製造方法]

本発明の半硬化物の製造方法は、本発明の硬化樹脂組成物を硬化する工程を含むことを特徴とする。前記本発明の硬化樹脂組成物を硬化する工程としては、光照射や加熱を挙げることができる。

本発明の半硬化物の製造方法は、本発明の硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含むことが好ましい。

本発明の半硬化物の製造方法は、本発明の硬化樹脂組成物に対して光照射および加熱のうち少なくとも一方を行って、 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度が $10^5 \sim 10^8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の半硬化物を形成することが好ましく、本発明の硬化樹脂組成物に対して光照射を行って、 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度が $10^5 \sim 10^8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の半硬化物を形成することがより好ましい。

また、前記硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含む場合は、前記ラジカル重合開始剤がさらに光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。

[0104] ここで、本明細書中、「半硬化物」とは、硬化樹脂組成物を重合したものであり、完全に固体となっておらず、ある程度流動性を有する状態の物を意味する。例えば、 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度が $10^5 \sim 10^8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の状態の硬化樹脂組成物の光および／または加熱重合体は、半硬化物である。特に本発明を限定するものではないが、 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度の上限値として $1.0 \times 10^9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の物までを半硬化物と考えられる。一方、「硬化物」とは、硬化樹脂組成物を重合したものであり、完全に固体となっている状態の物を意味する。

以下、本発明の半硬化物の製造方法、および本発明の硬化物の製造方法について、好ましい態様を参照しつつ、本発明を具体的に説明する。なお、本発明の硬化物の製造方法は、本発明の半硬化物の製造方法を含むため、両者に共通する製造方法の好ましい態様については本発明の半硬化物の製造方法欄に記載する。

[0105] <半硬化工程>

本発明の半硬化物の製造方法は、前記硬化樹脂組成物に対して、光照射および／または加熱して、25℃、周波数10Hzにおける複素粘度が $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の半硬化物を得る工程を含むことが好ましい。

本発明の半硬化物の製造方法では、硬化樹脂組成物を光照射および／または加熱前から後述する本発明の硬化物の製造方法で熱重合するときに用いる成型型に直接設置してもよく、硬化樹脂組成物を光照射および／または加熱時は成型型とは別の型に入れて半硬化物を製造した後で後述の本発明の硬化物の製造方法において得られた光照射後の半硬化物を成型型に移動させてもよい。

[0106] ここで、成型型は、一般に2つの成型型を組み合わせて内容物に加圧しながら加熱することができるようになっており、成型型に低粘度の組成物を注入すると、成型型クリアランスへの漏れの原因となる。本発明の半硬化物の製造方法で用いる前記硬化樹脂組成物は一般に成型型に直接注入するには粘度が低い。そのため、本発明の半硬化物の製造方法の一つの好ましい態様では、上述のように重合性基を側鎖に有する重合体をさらに添加して前記硬化樹脂組成物の粘度を調整して、一つの成型型内で光照射および／または加熱による半硬化と後述する熱重合を行って、硬化物を得ることも製造性の観点からは好ましい。

[0107] 一方、本発明の半硬化物の製造方法の別の一つの好ましい態様では、硬化樹脂組成物を光照射および／または加熱時は成型型とは別の型に入れて半硬化物を製造した後で後述の本発明の硬化物の製造方法において得られた光照射および／または加熱後の半硬化物を成型型に移動させることが、材料コス

トを低下させる観点からは好ましい。

ここで、成形型とは別の型を用いる場合、いわゆるプリフォーム用の型を用いることが好ましい。前記プリフォーム用の型は、金属製であってもよいし、ガラス製、樹脂製であってもよい。量産過程で繰り返し使用することを考慮すれば、前記プリフォーム用の型は、金属製またはガラス製であることが好ましい。また、本発明の半硬化物をレンズとして用いる場合は、プリフォーム用の型の少なくとも一方の面には、成形型と同じ／または近い形状を有していることが好ましく、両面に成形型形状に同じ／または近い形状を有していることがより好ましい。

[0108] (光照射の条件)

本発明の半硬化物の製造方法における光照射の好ましい条件について、以下説明する。

前記光照射は、光照射後の半硬化物の 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度は、 $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことが好ましく、 $10^5 \sim 10^{7.5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことがより好ましく、 $10^{5.5} \sim 10^{7.5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことが特に好ましい。

[0109] 前記光照射に用いられる光は、紫外線、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光源ランプなどが好適に使用される。

前記光照射時の雰囲気は、空气中または不活性ガス置換あることが好ましく、酸素濃度 1% 以下になるまで窒素置換した雰囲気であることがより好ましい。

[0110] (加熱半硬化の条件)

本発明の半硬化物の製造方法における加熱半硬化の好ましい条件について、以下説明する。

前記加熱半硬化は、加熱後の半硬化物の 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度は、 $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことが好ましく、 1

$10^5 \sim 10^{7.5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことがより好ましく、 $10^{5.5} \sim 10^{7.5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるように行うことが特に好ましい。

[0111] [半硬化物]

本発明の半硬化物は、本発明の半硬化物の製造方法によって製造されたことを特徴とする。このような半硬化物は、後述する本発明の硬化物の製造方法に好ましく用いることができる。

ここで、本発明の半硬化物の複素粘度の好ましい範囲は、上述の本発明の半硬化物の製造方法における半硬化物の複素粘度の好ましい範囲と同様である。

[0112] 本発明の半硬化物は、光照射工程後において、光ラジカル重合開始剤が全て消費されていて全く含まれていなくてもよく、光ラジカル重合開始剤が残留していてもよい。

[0113] (T_g)

本発明の半硬化物のガラス転移温度（以下、 T_g とも言う）は、 $-150 \sim 0^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0114] [硬化物の製造方法]

本発明の硬化物の製造方法は、本発明の半硬化物を成形型に入れ加圧変形し、加熱して熱重合させて硬化物を得る熱重合工程を含む。

本発明の硬化物の製造方法は、（メタ）アクリレートモノマー、非共役ビニリデン基含有化合物、および熱ラジカル重合開始剤を含有する硬化樹脂組成物に対して光照射および加熱のうち少なくとも一方を行って、 25°C 、周波数 10 Hz における複素粘度が $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の半硬化物を得る工程と、前記半硬化物を成形型に入れ加圧変形し、加熱して熱重合させて硬化物を得る熱重合工程と、を含む（但し、前記硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含む場合は、前記ラジカル重合開始剤がさらに光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい）ことが好ましい。

なお、前記半硬化物を得る工程が前記硬化樹脂組成物に対して光照射する

工程を含まない場合も、前記ラジカル重合開始剤がさらに光ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。

本発明の硬化物の製造方法は、前記硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含み、前記ラジカル重合開始剤が光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0115] <熱重合工程>

本発明の硬化物の製造方法で用いられる成型型のことを、熱成形用成型型とも言う。前記熱成形用成型型は、一般に2つの成型型を組み合わせる内容物に加圧しながら加熱することができる構成となっていることが好ましい。また、本発明の硬化物の製造方法では、前記硬化物を得る熱重合工程において、前記成型型として金型を用いることがより好ましい。このような熱成形用成型型としては、例えば、特開2009-126011号公報に記載のものを用いることができる。

[0116] (成型型への導入)

本発明の硬化物の製造方法では、まず前記本発明の半硬化物の製造方法で製造された半硬化物を成型型に入れる。まず、半硬化物を成型型に入れるという工程について説明する。

光照射および／または加熱後の半硬化物は、上述の本発明の半硬化物の製造方法で説明したとおり、熱成形用成型型に直接設置されて光照射および／または加熱されているか、または、熱成形用成型型とは別の型に入れて光照射および／または加熱されている。前記光照射後の半硬化物が熱成形用成型型に直接設置されて光照射および／または加熱された場合は、特に熱成形用成型型に入れる動作自体は必要なく、説明上成型型に入れると記載してあるに過ぎない。

一方、光照射および／または加熱後の半硬化物が熱成形用成型型とは別の型に入れて光照射および／または加熱された場合は、熱成形用成型型に移動させる工程を意味する。光照射および／または加熱後の半硬化物を熱成形用成型型に移動させる方法としては、例えば、シリンジ、バキュームパッドと

真空発生器を有するエアピンセットなどを用いることができる。本発明の半硬化物は、複素粘度が特定の範囲であるため、このようにエアピンセットなどを用いて容易に熱成形用成形型に移動させることができる。

[0117] (加圧変形・加熱)

本発明の硬化物の製造方法では、成形型に入れた半硬化物を、加圧変形し、加熱して熱重合させて硬化物を得る。

ここで、加圧変形と加熱は同時に行ってもよく、加圧変形した後で加熱を行ってもよく、加熱した後で加圧変形を行ってもよいが、その中でも加圧変形と加熱を同時に行うことが好ましい。また、加圧変形と加熱を同時に行った上で、加圧が安定してからさらに高温に加熱することも好ましい。

[0118] 前記加圧変形における圧力は、 $1\text{ kg/cm}^2 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ であることが好ましく、 $3\text{ kg/cm}^2 \sim 50\text{ kg/cm}^2$ であることがより好ましく、 $3\text{ kg/cm}^2 \sim 30\text{ kg/cm}^2$ であることが特に好ましい。

前記加熱温度は、加圧変形と同時に行う加熱は $80 \sim 300^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

一方、加圧が安定してからさらに高温に加熱場合も、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

前記熱重合の時間は、 $30 \sim 1000$ 秒であることが好ましく、 $30 \sim 500$ 秒であることがより好ましく、 $60 \sim 300$ 秒であることが特に好ましい。

前記熱重合時の雰囲気は、空気中または不活性ガス置換あることが好ましく、酸素濃度 1% 以下になるまで窒素置換した雰囲気であることがより好ましい。

[0119] [硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の硬化物の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

以下、本発明の硬化物の好ましい特性について説明する。

[0120] (屈折率)

本発明の硬化物は、光学部品用途の中でもレンズなどに用いる観点から、屈折率が高いことが好ましい。本発明の硬化物は、波長589nmにおける屈折率 n_D が1.45以上であることが好ましく、1.61以上であることがより好ましく、1.62以上であることがより特に好ましく、1.63以上であることがさらにより特に好ましく、1.65以上であることが最も好ましい。

[0121] (アッベ数)

本発明の硬化物は、光学部品用途の中でもレンズなどに用いるときに色収差を低減する観点から、アッベ数が低いことが好ましい。本発明の硬化物は、波長589nmにおけるアッベ数が25以下であることが好ましく、24以下であることがより好ましく、23.5以下であることが特に好ましく、23以下であることがより特に好ましく、22.5以下であることがさらにより特に好ましく、22以下であることが最も好ましい。

本明細書中、アッベ数 ν_D は、波長589nm、486nm、656nmにおけるそれぞれの屈折率 n_D 、 n_F 、 n_C を測定することで、下記式(A)により算出される。

[数1]

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \dots \text{式 (A)}$$

[0122] (サイズ)

本発明の硬化物は、最大厚みが0.1～10mmであることが好ましい。最大厚みは、より好ましくは0.1～5mmであり、特に好ましくは0.15～3mmである。本発明の硬化物は、最大直径が1～1000mmであることが好ましい。最大直径は、より好ましくは2～50mmであり、特に好ましくは2.5～10mmである。このようなサイズの硬化物は、高屈折率の光学部品用途として特に有用である。このような厚い成形体は、溶液キャ

スト法で製造しようとしても溶剤が抜けにくいいため一般に容易ではなく、成形が容易ではない。しかしながら、本発明の半硬化物の製造方法および硬化物の製造方法を用いれば、成形が容易でバリも生じにくいいため良品率が高く、非球面などの複雑な形状も容易に実現することができる硬化物を得ることができる。このように、本発明によれば、高い耐熱性を有する硬化物を、容易に製造することができる。

[0123] [光学部品]

本発明の硬化物は、高屈折性、光線透過性、軽量性を併せ持ち、光学特性に優れた成形体であることが好ましく、本発明の光学部品は、本発明の硬化物を用いたことを特徴とする。本発明の光学部品の種類は、特に制限されない。特に、硬化樹脂組成物の優れた光学特性を利用した光学部品、特に光を透過する光学部品（いわゆるパッシブ光学部品）として好適に利用することができる。かかる光学部品を備えた光学機能装置としては、例えば、各種ディスプレイ装置（液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等）、各種プロジェクタ装置（OHP、液晶プロジェクタ等）、光ファイバー通信装置（光導波路、光増幅器等）、カメラやビデオ等の撮影装置等が例示される。

[0124] また、光学機能装置に用いられる前記パッシブ光学部品としては、例えば、レンズ、プリズム、プリズムシート、パネル（板状成形体）、フィルム、光導波路（フィルム状やファイバー状等）、光ディスク、LEDの封止剤等が例示される。かかるパッシブ光学部品には、必要に応じて任意の被覆層、例えば摩擦や摩耗による塗布面の機械的損傷を防止する保護層、無機粒子や基材等の劣化原因となる望ましくない波長の光線を吸収する光線吸収層、水分や酸素ガス等の反応性低分子の透過を抑制あるいは防止する透過遮蔽層、防眩層、反射防止層、低屈折率層等や、任意の付加機能層を設けて多層構造としてもよい。かかる任意の被覆層の具体例としては、無機酸化物コーティング層からなる透明導電膜やガスバリア膜、有機物コーティング層からなるガスバリア膜やハードコート等が挙げられ、そのコーティング法としては真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法、ディップコート法、スピンコート

法等公知のコーティング法を用いることができる。

[0125] <応用例>

本発明の硬化物を用いた光学部品は、特にレンズ基材に好適である。本発明の硬化樹脂組成物を用いて製造されたレンズ基材は低アッペ数であり、好ましくは、高屈折性、光線透過性、軽量性を併せ持ち、光学特性に優れている。また、硬化樹脂組成物を構成するモノマーの種類を適宜調節することにより、レンズ基材の屈折率を任意に調節することが可能である。

なお、本明細書中において「レンズ基材」とは、レンズ機能を発揮することができる単一部材を意味する。レンズ基材の表面や周囲には、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、レンズ基材の表面には、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、レンズ基材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。ただし、これらの膜や枠などは、レンズ基材に付加される部材であり、本明細書中でいうレンズ基材そのものとは区別される。

[0126] 前記レンズ基材をレンズとして利用するに際しては、前記レンズ基材そのものを単独でレンズとして用いてもよいし、前記のように膜や枠などを付加してレンズとして用いてもよい。前記レンズ基材を用いたレンズの種類や形状は、特に制限されない。

前記レンズ基材は低アッペ数であることから色収差補正レンズに好ましく用いることができ、色収差補正レンズとしては例えば、携帯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、内視鏡レンズに使用されることが好ましい。

実施例

[0127] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

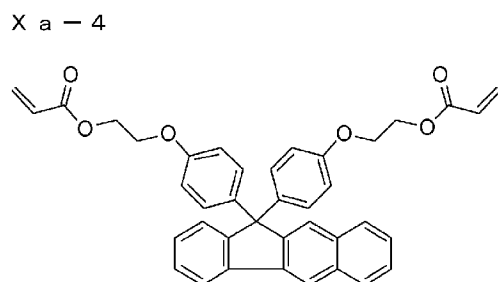
以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0128] [実施例 1]

(縮合環含有化合物の合成)

<縮合環含有化合物 X a - 4 の合成>

[化64]



[0129] 上記 X a - 4 を下記方法で合成した。

以下の反応は窒素気流下で行った。1-インダノン 20.2 g、o-フタルアルデヒド 19.4 g を、メタノール 80.0 g に溶解させた。反応溶液を加熱し、60℃を保ちつつ、水酸化カリウム 25.8 g をメタノール 96.0 g に溶解させ滴下した。3時間攪拌した後、反応溶液を室温に戻し、析出した結晶を濾取し、2,3-ベンゾフルオレノン 20.3 g 得た。

2,3-ベンゾフルオレノン 9.0 g、フェノキシエタノール 8.6 g を、トルエン 2.0 g に懸濁させ、3-メルカプトプロピオン酸 0.07 g を加えた。硫酸を 3.6 g 滴下し、65℃にて16時間攪拌し、メタノールを 0.64 g 加え、1時間攪拌後、水 12.0 g を加え室温に戻し、上清を取り除き、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2,3-ベンゾフルオレンを 5.0 g 得た。

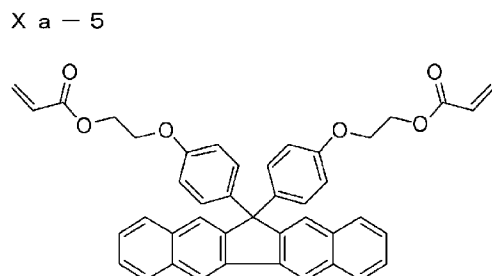
9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2,3-ベンゾフルオレノ 9.0 g、ジイソプロピルアミン 8.5 g を、テトラヒドロフラン 16.0 g に溶解させた。反応溶液を氷冷し、10℃以下を保ちつつ、アクリル酸クロリド 6.0 g を滴下した。室温に戻した後、1時間攪拌した。反応溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、Na₂SO₄を加え、ろ過、濃縮し、濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製することにより X a - 4 を 7.7 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ データを図 1 に示す。

[0130] [実施例 2]

＜縮合環含有化合物 X a - 5 の合成＞

[化65]



[0131] 上記 X a - 5 を下記方法で合成した。

以下の反応は窒素気流下で行った。ジベンゾ [β、η] フルオレンー 12-オン 10.0 g、フェノキシエタノール 19.7 g を、トルエン 60 g に懸濁させ、3-メルカプトプロピオン酸 0.23 g を加えた。硫酸を 7.7 g 滴下し、120℃にて27時間攪拌し、メタノールを20 g 加え、1時間攪拌後、水 30 g を加え室温に戻し、上清を取り除き、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより 9,9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -ジベンゾ [β、η] フルオレンを 2.6 g 得た。

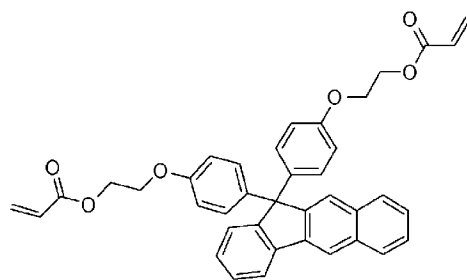
9,9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -ジベンゾ [β、η] フルオレン 2.6 g、ジイソプロピルアミン 3.3 g を、ジクロロメタン 10 g に溶解させた。反応溶液を氷冷し、10℃以下を保ちつつ、アクリル酸クロリド 2.6 g を滴下した。室温に戻した後、1時間攪拌した。反応溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、 Na_2SO_4 を加え、ろ過、濃縮し、濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製することにより X a - 5 を 0.7 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ データを図 2 に示す。

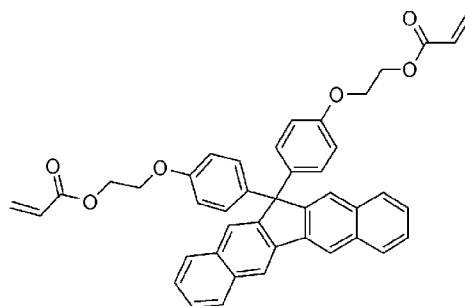
[0132] [実施例 3]

＜縮合環含有化合物 X a - 6 ~ 15 の合成＞

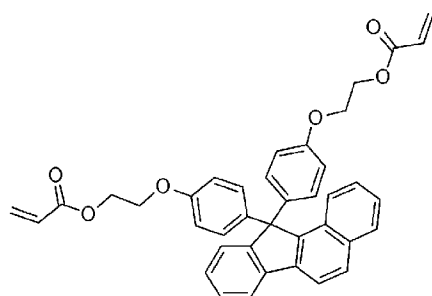
[化66-1]



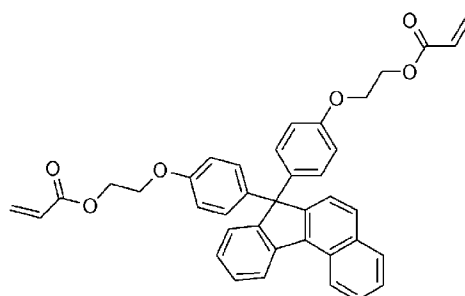
Xa-4



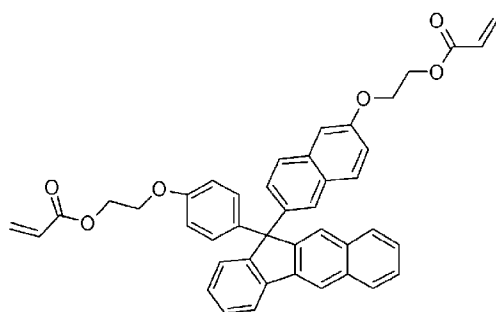
Xa-5



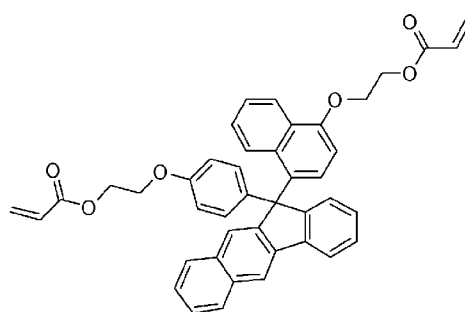
Xa-6



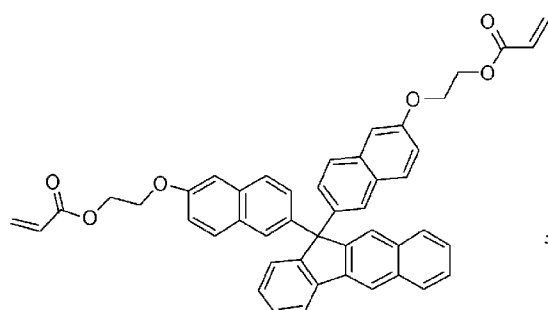
Xa-7



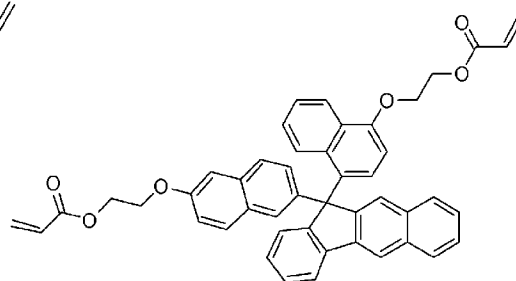
Xa-8



Xa-9

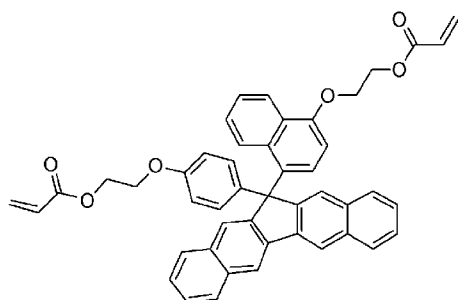


Xa-10

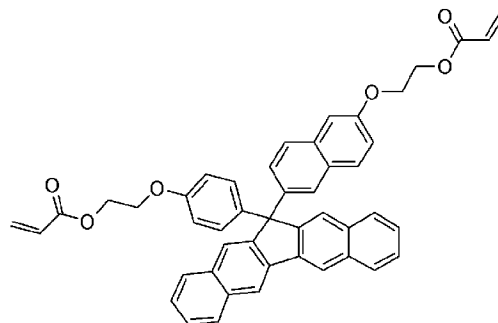


Xa-11

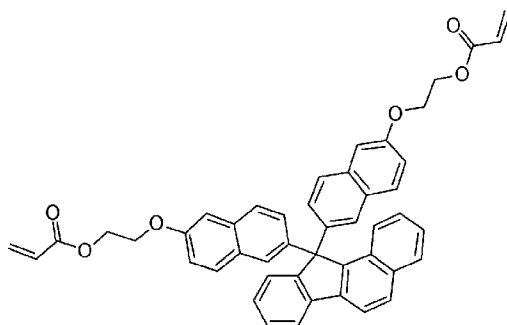
[化66-2]



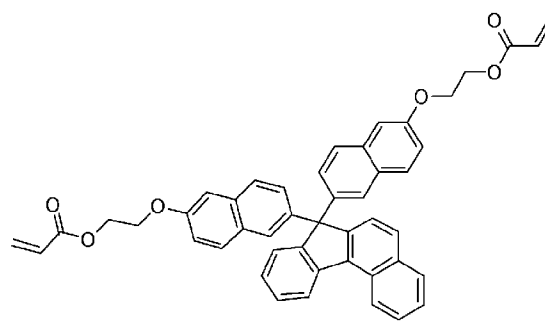
Xa-12



Xa-13



Xa-14



Xa-15

[0133] 上記X a - 6 ~ 1 5 を、上記X a - 4 の方法と同様に合成した。

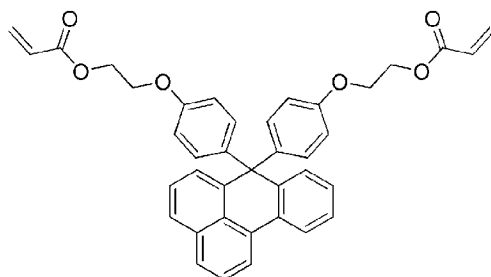
X a - 6、X a - 8 およびX a - 1 0 の¹H-NMRデータをそれぞれ図3 ~ 図5 に示す。

[0134] [実施例8 ~ 1 0]

<縮合環含有化合物A ~ Cの合成>

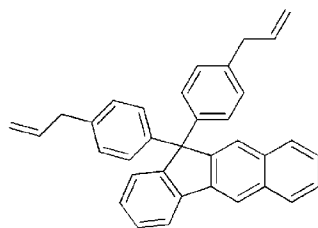
[化67]

縮合環含有化合物A :



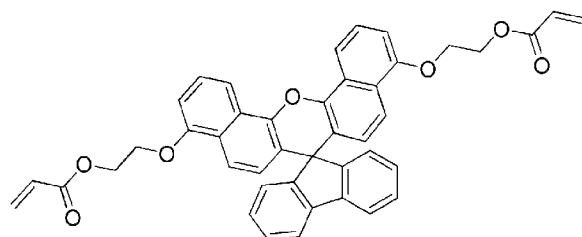
[化68]

縮合環含有化合物 B :



[化69]

縮合環含有化合物 C :



[0135] 上記縮合環含有化合物 A～C を、上記 X a-4 の方法と同様に合成した。

[0136] [実施例 11～37、比較例 1～3]

(1) 硬化樹脂組成物に用いる材料

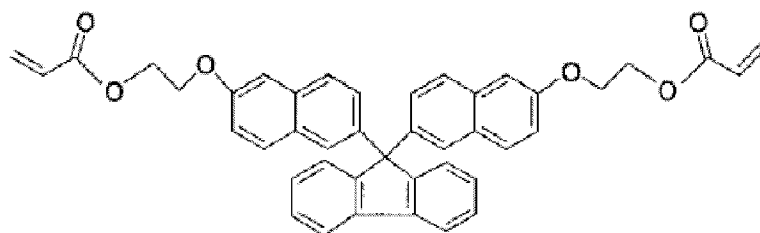
<縮合環含有化合物>

縮合環含有化合物 A～C、X a-4～X a-15 : 上記の実施例 1～3 でそれぞれ合成した化合物を用いた。

また、化合物 1～3 をそれぞれ下記に記載の各公報に記載の方法で調製した。

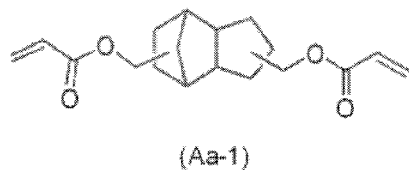
[化70]

化合物 1 : 特開 2011-068624 号公報の実施例 28 に記載の下記化合物



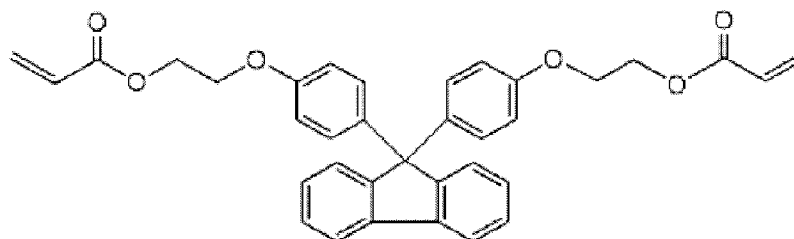
[化71]

化合物 2 : 特開 2 0 1 2 - 1 0 7 1 9 1 号公報の実施例 1 に記載の A a - 1 (下記化合物)



[化72]

化合物 3 : 特開 2 0 1 2 - 0 8 2 3 8 6 号公報の実施例 1 の [化 2 2] の (1 9) (下記化合物)

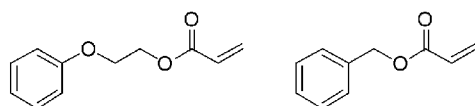


[0137] <単官能 (メタ) アクリルモノマー>

下記 P h O E A : 東京化成工業社製 製品名 アクリル酸 2 - フェノキシエチル

下記 B n A : アルドリッチ社製 製品名 アクリル酸ベンジル

[化73]



[0138] <非共役ビニリデン基含有化合物>

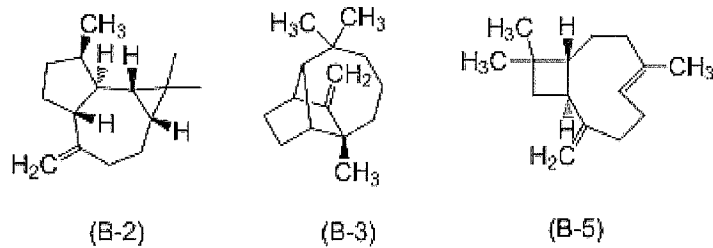
下記に実施例で利用できる非共役ビニリデン基含有化合物を記載するが、光学異性体は特に限定する必要はなく用いることができる。

下記 B - 2 : A l d r i c h 社製 製品名 (+) - A r o m a d e n d r e n e

下記 B - 3 : A l d r i c h 社製 製品名 (+) - ロンギホレン

下記 B - 5 : 東京化成工業社製 製品名 β - カリオフィレン

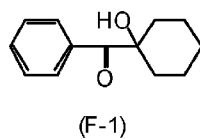
[化74]



[0139] <光ラジカル開始剤>

下記 F-1 : BASF 社製 製品名 イルガキュア 184

[化75]

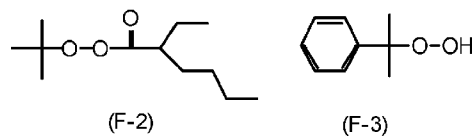


[0140] <熱ラジカル重合開始剤>

下記 F-2 : 日本油脂株式会社製 製品名 パーブチル O

下記 F-3 : 日本油脂株式会社製 製品名 パークミル H

[化76]



[0141] (2) 硬化樹脂組成物の調製

下記表 1 に記載の組成となるように上記の各成分を添加し、攪拌して均一にし、硬化樹脂組成物を調製した。

[0142] (3) 評価

<金型樹脂クリアランス漏れ評価>

直径 4 mm、高さ 1.5 mm の円柱形状の透明のプリフォーム型に注入された硬化樹脂組成物 10 mg に、Execure 3000 (HOYA (株) 社製) を用いて 15 mW/cm² の紫外線を下記表に記載の時間照射し、半硬化物を作製した。上型 (天井部型)、胴型、および下型 (底部型) からなる直径 4.0 mm のレンズ作成用の熱成形用金型の天井部を取り外し、ついで

、プリフォーム型の形状となった半硬化物を、プリフォーム型からエアピンセットを用いて熱成形用金型に移した。80℃に加熱後、半硬化物に30 kgf/cm²の圧力を印加したまま200℃まで昇温した後、室温まで冷却した。

この半硬化物を熱成形用金型に移してから室温に冷却するまでの工程において、熱成形用金型クリアランスへ樹脂が漏れて発生したバリの量を樹脂漏れ量として測定し、以下の基準で評価した。

○：樹脂漏れ量が、0.2 mg 未満であった。

△：樹脂漏れ量が、0.2 mg 以上、0.3 mg 未満であった。

×：樹脂漏れ量が、0.3 mg 以上であり、実用上問題がある。

得られた結果を下記表1に記載した。なお、金型樹脂クリアランス漏れ評価は、半硬化物をプリフォーム型から熱成形用金型に移す工程が加わっている点が従来の樹脂漏れ量の評価とは異なり、漏れ評価としてより厳しい条件である。

[0143] <レンズ成形性評価>

金型樹脂クリアランス漏れ評価（i i）と同様の工程を10回繰り返し、作製した各レンズの外観を、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ（商品名：VHX-1000）を用いて評価した。

レンズのフランジ部表面に、微細な凹凸（シワ）、またはレンズにクラックが発生しているものを不良品、発生していないものを良品とした。10個のレンズを評価し、そのうちの良品の割合を良品率とし、以下の基準で評価した。

◎：良品率が85%以上であった。

○：良品率が70%以上であった。

△：良品率が30%以上であった。

×：良品率が30%未満であった。

得られた結果を下記表1に記載した。

[0144] <屈折率・アッペ数>

直径 10 mm、厚み 1 mm の透明ガラス型に注入した硬化樹脂組成物に、Execure 3000 (HOYA (株) 社製) を用いて 15 mW/cm^2 の紫外線を下記表に記載の時間照射し、半硬化物を得た。

ついで、得られた半硬化物を、ホットプレートを用いて 200°C 、5 分間加熱し、熱硬化物を得た。得られた熱硬化物の 589 nm における屈折率、およびアッベ数を、アッベ計 (株式会社アタゴ社製) を用いて測定し、得られた硬化物の屈折率、アッベ数とした。

得られた結果を下記表 1 に記載した。

[0145] <金型離形性>

透明ガラスと金型と同様にめっきした金属板にはさまれた直径 10 mm、厚み 1 mm の硬化樹脂組成物に、Execure 3000 (HOYA (株) 社製) を用いて 15 mW/cm^2 の紫外線を下記表に記載の時間照射し、半硬化物を得た。

ついで、得られた半硬化物を、ホットプレートを用いて 200°C 、5 分間加熱し、熱硬化物を得た。得られた熱硬化物を 150°C 、2 時間オーブンで加熱し、ガラスと金属板を離した際に硬化物がガラスに残る率を求め、以下の基準で評価した。

◎：硬化物がガラスに残る率が 10 % 以下であった。

○：硬化物がガラスに残る率が 20 % 以下であった。

△：硬化物がガラスに残る率が 30 % 以下であった。

×：硬化物が金属板に残る率が 50 % 以上であった。

得られた結果を下記表 1 に記載した。

[0146]

[表1-1]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
化合物	縮合環含有化合物	A	B	C	Xa-4	Xa-5	Xa-6	Xa-7	Xa-8	Xa-9	Xa-10	Xa-11	Xa-12	Xa-13	Xa-14	Xa-15	化合物1	Xa-4	Xa-4
	添加量	70.9	70.9	70.9	70.9	68.7	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9	58.7	70.9	70.9
	他の多官能(メタ)アクリルモノマー	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	共役ビニリデン基	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-2	B-3	B-5	B-5	B-3	B-5
	含有化合物	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	単官能(メタ)	BnA	BnA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA	PhOEA
	アクリルモノマー	22.8	22.8	22.8	22.8	25	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	35	22.8	22.8	22.8
	光ラジカル重合開始剤(F-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	熱ラジカル重合開始剤(F-2, F-3)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	金型樹脂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
評価	クリアランス漏れ評価	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	レンズ成形性評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	金型離型性評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	屈折率	1.62	1.61	1.62	1.63	1.65	1.64	1.64	1.66	1.66	1.67	1.67	1.68	1.68	1.67	1.61	1.63	1.63	1.60
アッペ数		25.0	24.0	23.4	22.9	22.3	22.7	22.8	21.8	21.6	21.3	21.4	20.8	20.9	21.0	21.2	24.2	23.2	27.9

[0147] 上記表 1 より、本発明の硬化樹脂組成物を用いて製造された硬化物は、成形時のバリの発生が抑制され、低アッペ数であることがわかった。

一方、前記一般式 (2) で表される非共役ビニリデン基含有化合物を含まない比較例 1 の硬化樹脂組成物を用いて製造された硬化物は、成形時のバリの発生が生じたものであった。

本発明の一般式 (1) の範囲外の縮合環含有化合物を用いた比較例 2 の硬化樹脂組成物を用いて製造された硬化物は、アッペ数が高いものであった。

同様に縮合環を持たず、本発明の一般式 (1) の範囲外の縮合環含有化合物を用いた比較例 3 の硬化樹脂組成物を用いて製造された硬化物は、アッペ数が高いものであった。

[0148] なお、本発明の硬化樹脂組成物を用いて各評価を行う途中に製造された半硬化物は、いずれも 25℃、周波数 10 Hz における複素粘度が $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であった。

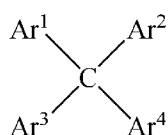
請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）で表される縮合環含有化合物と、
 下記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物と、
 熱または光ラジカル重合開始剤の少なくとも一方と、を含有すること
 を特徴とする硬化樹脂組成物。

一般式（１）

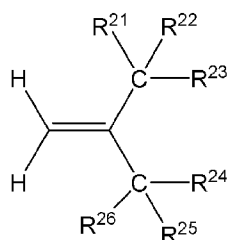
[化1]



（一般式（１）中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ のうち少なくとも１つは置換基を有していてもよい芳香族縮合環基であり、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ のうち２つ以上は重合性基を有する置換基を含む。また、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は連結していてもよい。）

一般式（２）

[化2]



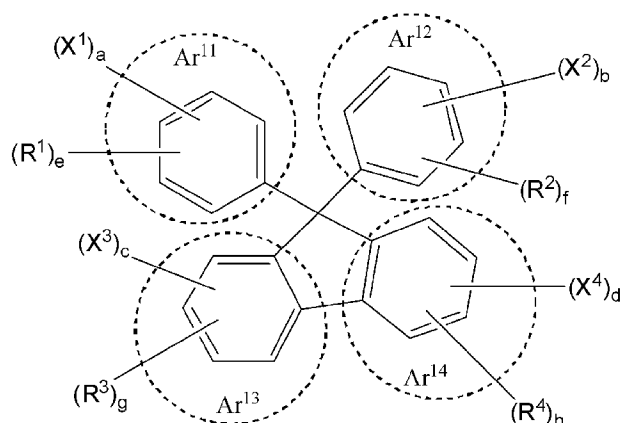
（一般式（２）中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ は、それぞれ独立に置換基を表し、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{26}$ のうち少なくとも１つが環を形成しているか、少なくとも２つが互いに結合して環を形成している。）

[請求項2]

前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物が、下記一般式（３）で表されることを特徴とする請求項１に記載の硬化樹脂組成物。

一般式（３）

[化3]



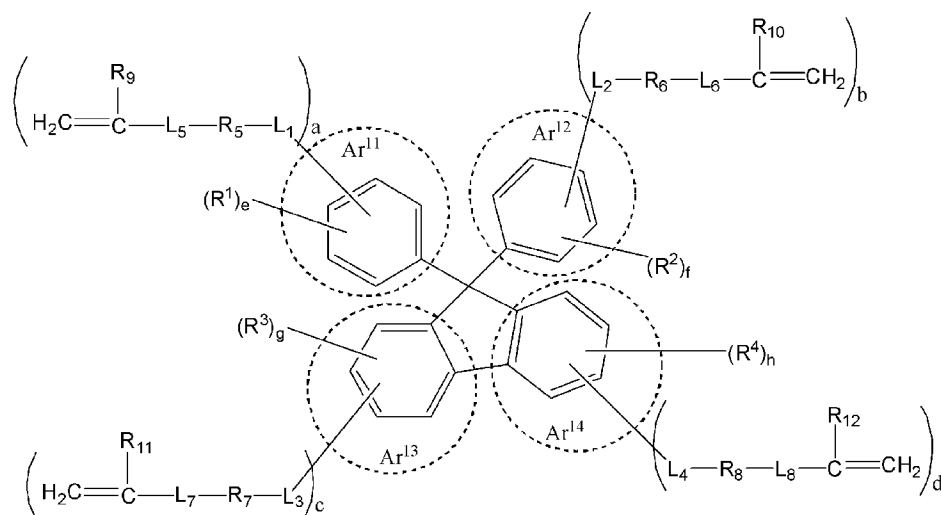
(一般式(3)中、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を有する置換基を表し、該置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。但し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ および $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

[請求項3]

前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化樹脂組成物。

一般式(4)

[化4]

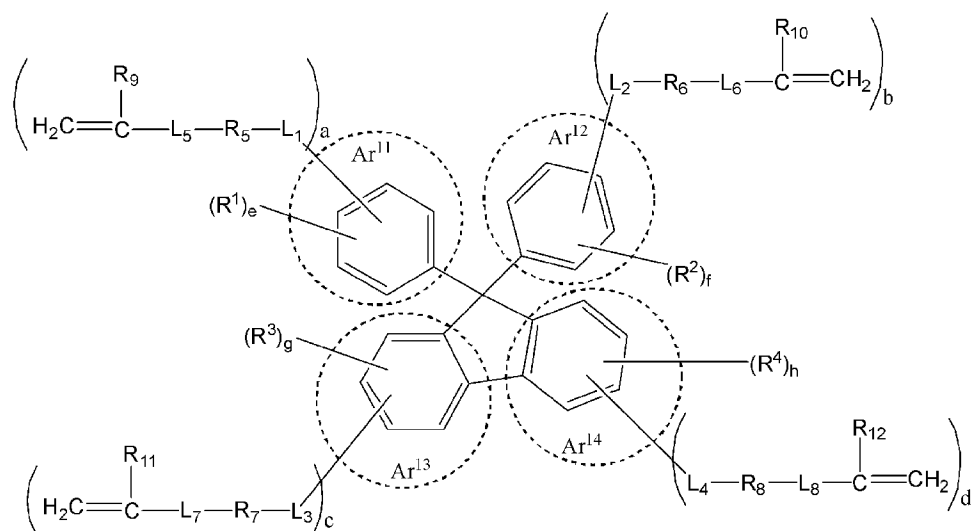


(一般式(4)中、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g および h の上限値はそれぞれ $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c または d を減じた値である。但し、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a 、 b 、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

[請求項4] 前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物が、下記一般式（５）で表されることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

一般式（５）

[化5]



（一般式（５）中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar^{13} および Ar^{14} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{13} および Ar^{14} のうち少なくとも１つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に１～５の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に０～５の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に０以上の整数を表し、 e および f の上限値はそれぞれ $5 - a$ および $5 - b$ で

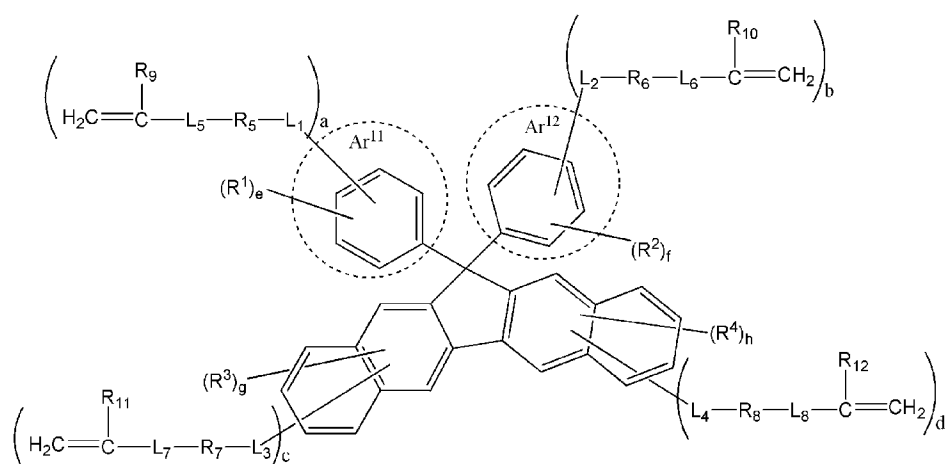
あり、 g および h の上限値はそれぞれ $A_{r^{13}}$ および $A_{r^{14}}$ が有することができる置換基の数から c または d を減じた値である。但し、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a 、 b 、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[請求項5] 前記一般式（４）または（５）で表される縮合環含有化合物中、 $A_{r^{13}}$ および $A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含む炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基を表すことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の硬化樹脂組成物。

[請求項6] 前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物が、下記一般式（６）～（９）のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

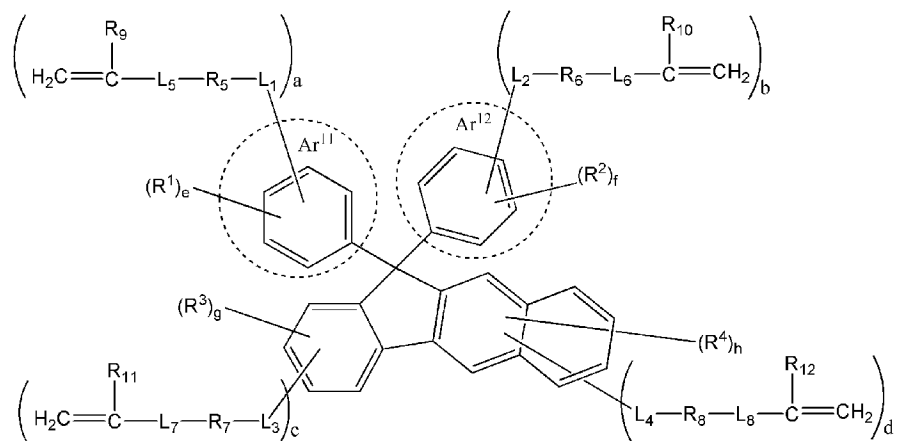
一般式（６）

[化6]



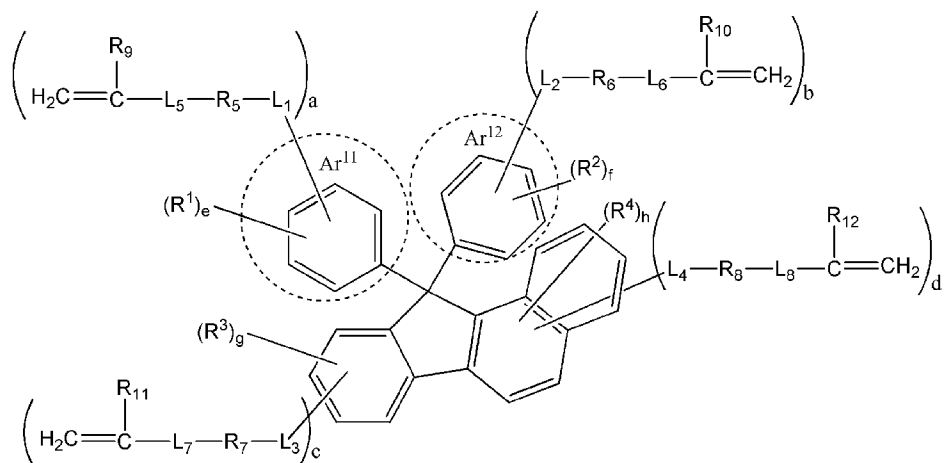
一般式（７）

[化7]



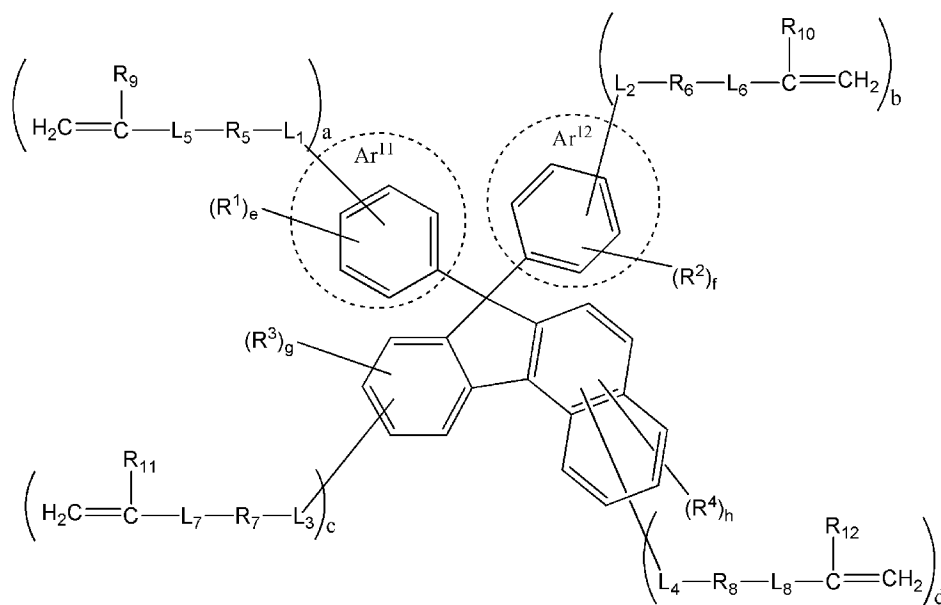
一般式 (8)

[化8]



一般式 (9)

[化9]



(一般式(6)～(9)中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

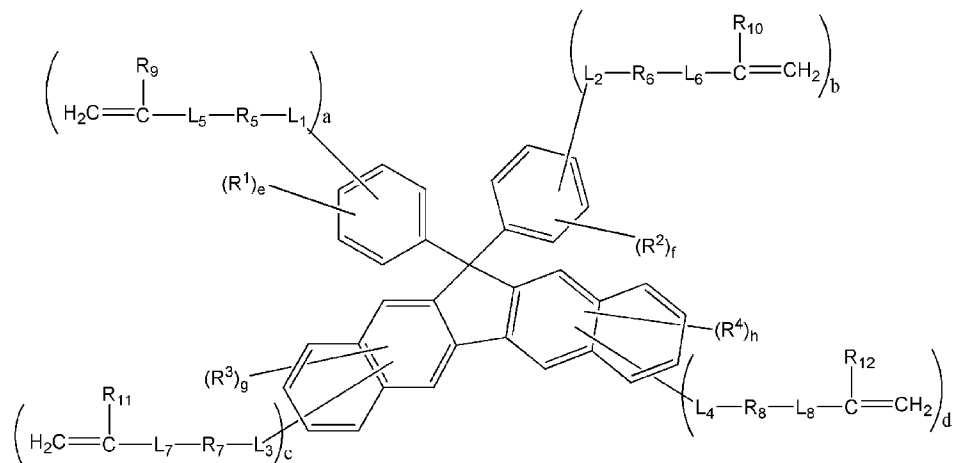
[請求項7]

前記一般式(6)～(9)で表される縮合環含有化合物が、下記一般式(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)

、(8 B) および (9 B) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 6 に記載の硬化樹脂組成物。

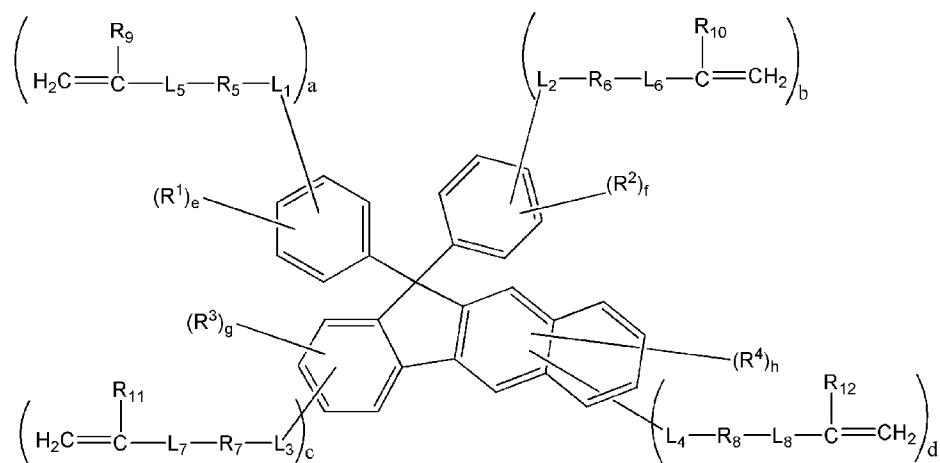
一般式 (6 A)

[化10]



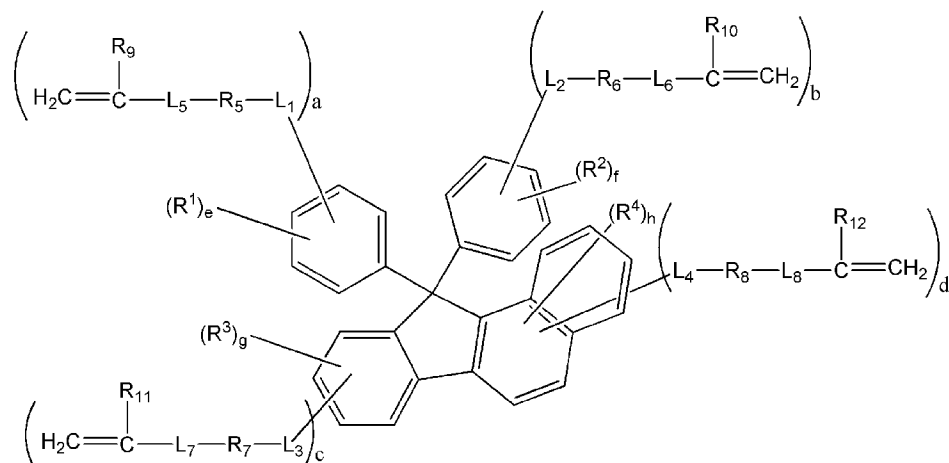
一般式 (7 A)

[化11]



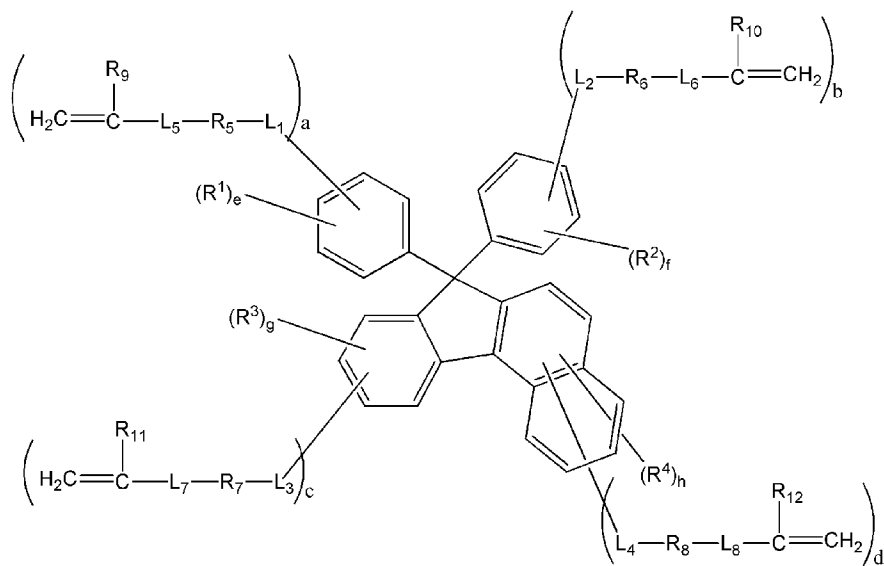
一般式 (8 A)

[化12]



一般式 (9 A)

[化13]

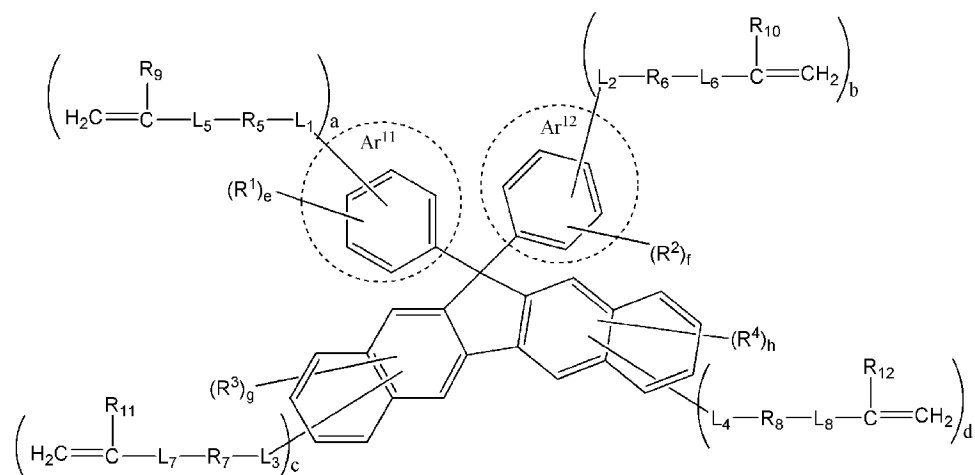


(一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有してもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h は

それぞれ独立に 0 以上の整数を表す。)

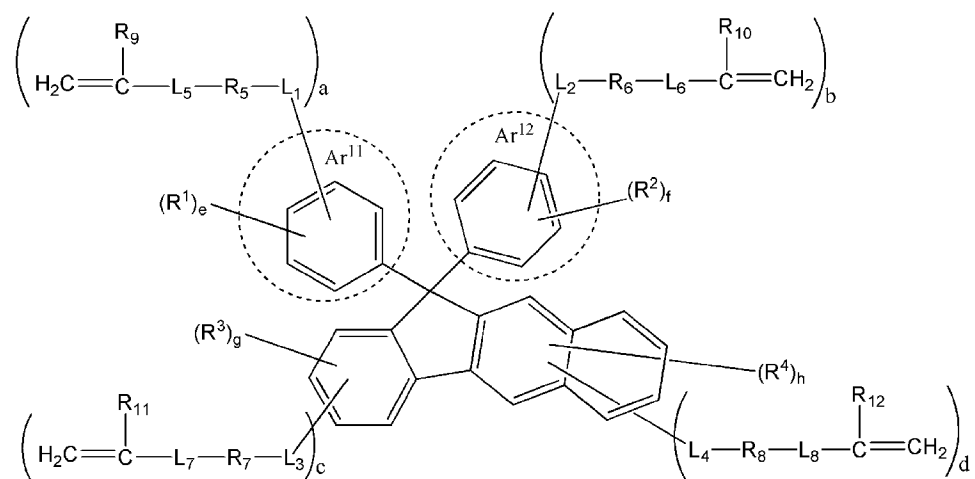
一般式 (6 B)

[化14]



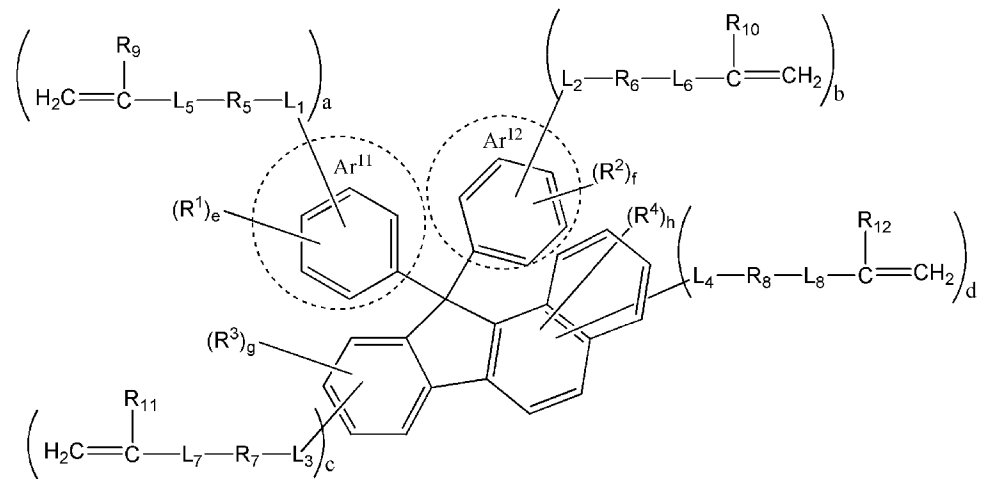
一般式 (7 B)

[化15]



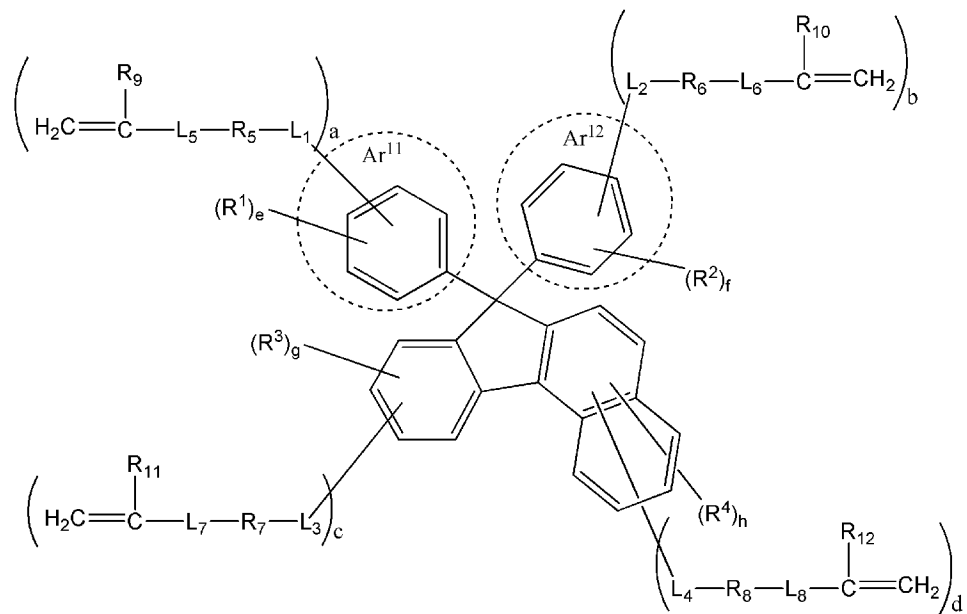
一般式 (8 B)

[化16]



一般式 (9 B)

[化17]



(一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) および (9 B) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも 1 つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合

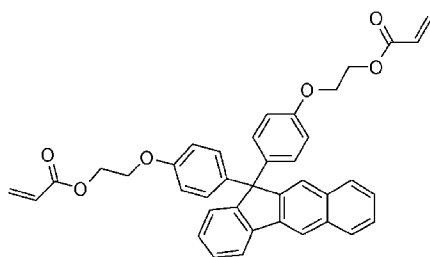
または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 $A r^{11}$ および $A r^{12}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[請求項8] 前記一般式(4)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表される縮合環含有化合物中、 $L^1 \sim L^4$ がそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 $L^5 \sim L^8$ がそれぞれ独立にエステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基を表すことを特徴とする請求項3～7のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

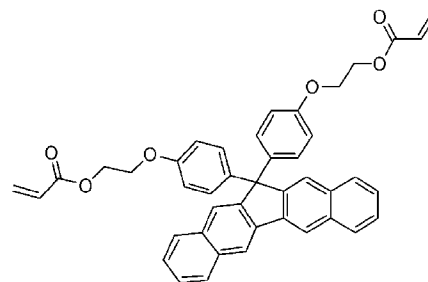
[請求項9] 前記一般式(4)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表される縮合環含有化合物中、 c および d がいずれも0であることを特徴とする請求項3～8のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

[請求項10] 前記一般式(1)で表される縮合環含有化合物が、下記 $X a - 4 \sim X a - 15$ のいずれかであることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

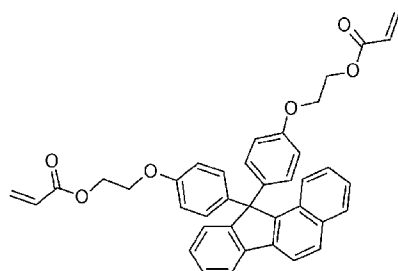
[化18-1]



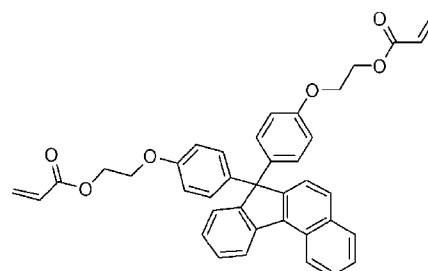
Xa-4



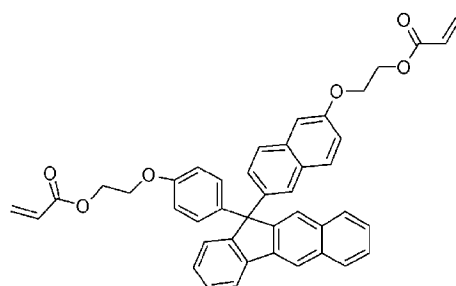
Xa-5



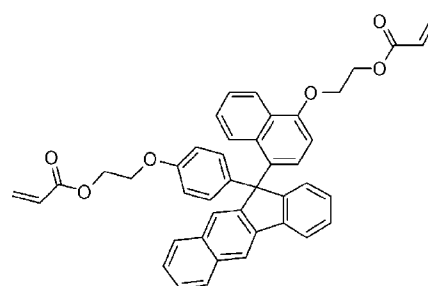
Xa-6



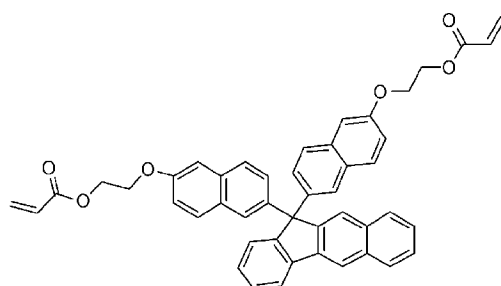
Xa-7



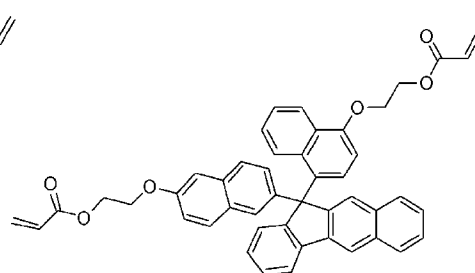
Xa-8



Xa-9

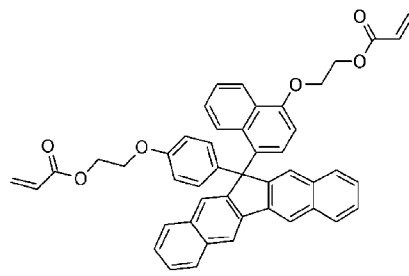


Xa-10

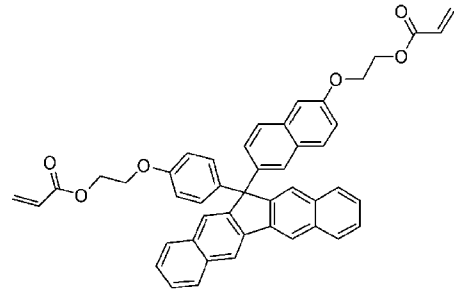


Xa-11

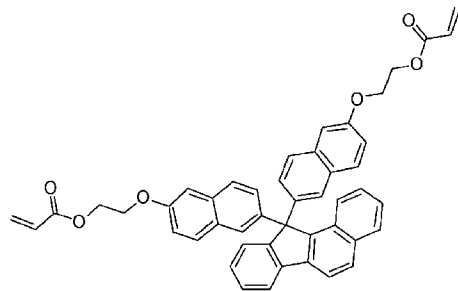
[化18-2]



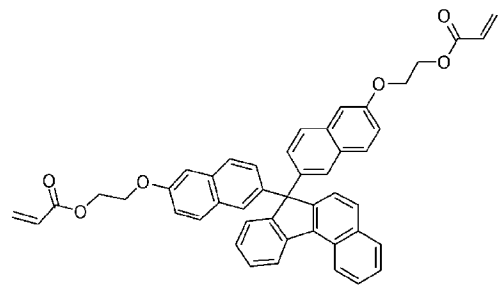
Xa-12



Xa-13



Xa-14



Xa-15

[請求項11] 前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物に対して、前記一般式（２）で表される非共役ビニリデン基含有化合物を２～５０質量％含むことを特徴とする請求項１～１０のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

[請求項12] 熱ラジカル重合開始剤および光ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする請求項１～１１のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

[請求項13] さらに単官能（メタ）アクリレートモノマーを含み、
前記一般式（１）で表される縮合環含有化合物に対して前記単官能（メタ）アクリレートモノマーを１０～８０質量％含有することを特徴とする請求項１～１２のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか一項に記載の硬化樹脂組成物を硬化する工程を含むことを特徴とする半硬化物の製造方法。

[請求項15] 前記硬化樹脂組成物に対して光照射する工程を含むことを特徴とする請求項１４に記載の半硬化物の製造方法。

[請求項16] 前記硬化樹脂組成物に対して、光照射を行って、２５℃、周波数１

0 Hzにおける複素粘度が $10^5 \sim 10^8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の半硬化物を形成することを特徴とする請求項14または15に記載の半硬化物の製造方法。

[請求項17] 請求項14～16のいずれか一項に記載の半硬化物の製造方法によって製造されたことを特徴とする半硬化物。

[請求項18] 請求項14～16のいずれか一項に記載の半硬化物の製造方法によって製造された半硬化物を成形型に入れて加圧変形し、加熱して熱重合させて硬化物を得る熱重合工程を含むことを特徴とする硬化物の製造方法。

[請求項19] 請求項18に記載の硬化物の製造方法によって製造されたことを特徴とする硬化物。

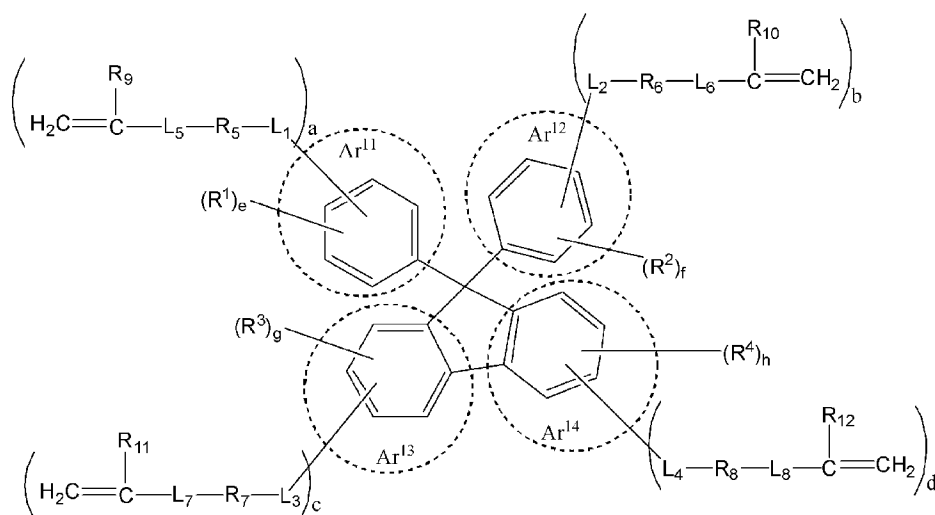
[請求項20] 請求項19に記載の硬化物を用いたことを特徴とする光学部品。

[請求項21] 請求項19に記載の硬化物を用いたことを特徴とするレンズ。

[請求項22] 下記一般式(5)で表されることを特徴とする化合物。

一般式(5)

[化19]



(一般式(5)中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar^{13} および Ar^{14} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を

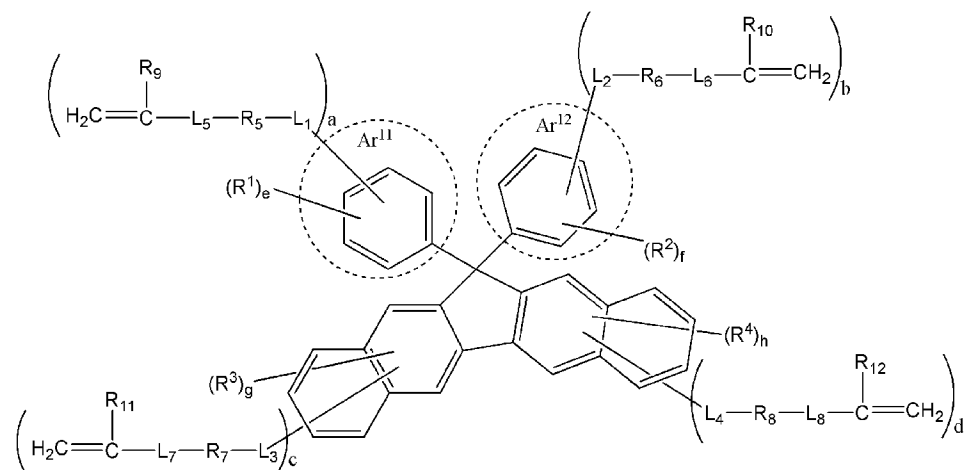
含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ のうち少なくとも1つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e および f の上限値はそれぞれ $5 - a$ および $5 - b$ であり、 g および h の上限値はそれぞれ $A r^{13}$ および $A r^{14}$ が有することができる置換基の数から c または d を減じた値である。但し、 $A r^{11} \sim A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a 、 b 、 c および d 個の括弧で囲まれた構造ならびに $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[請求項23] 前記一般式(5)中、 $A r^{13}$ および $A r^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含む炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表すことを特徴とする請求項22に記載の化合物。

[請求項24] 前記一般式(5)で表される化合物が、下記一般式(6)～(9)のいずれかで表されることを特徴とする請求項22または23に記載の化合物。

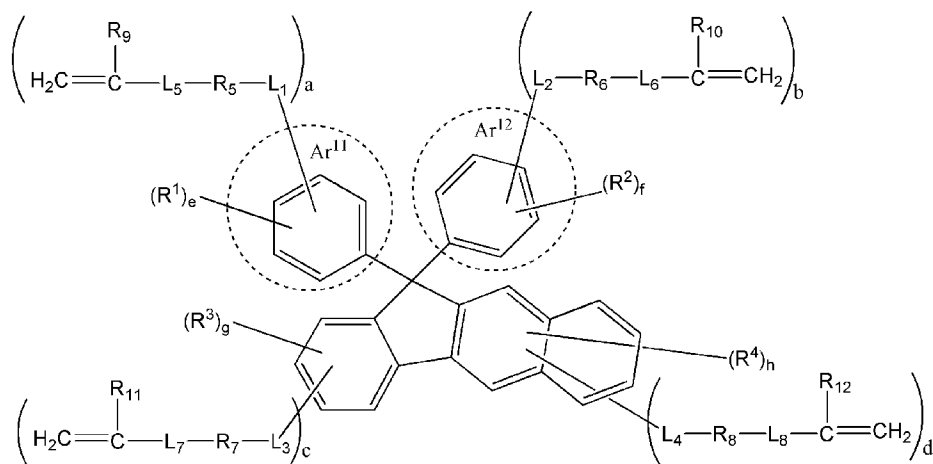
一般式(6)

[化20]



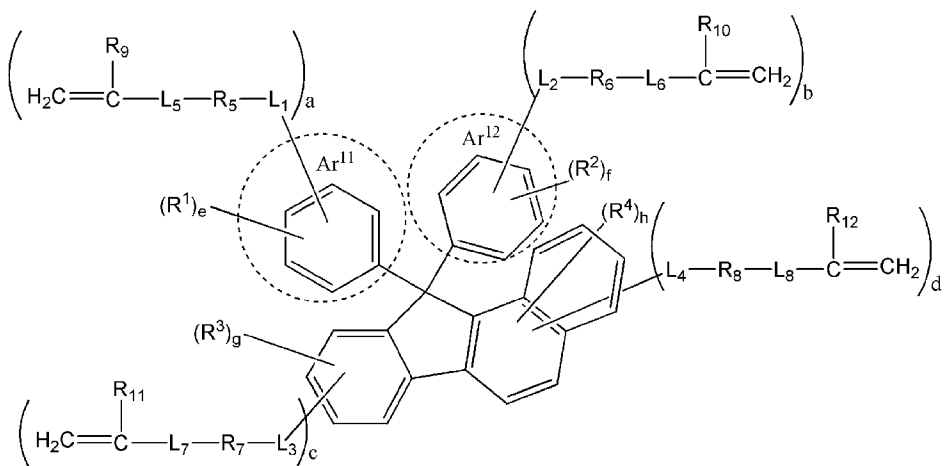
一般式 (7)

[化21]



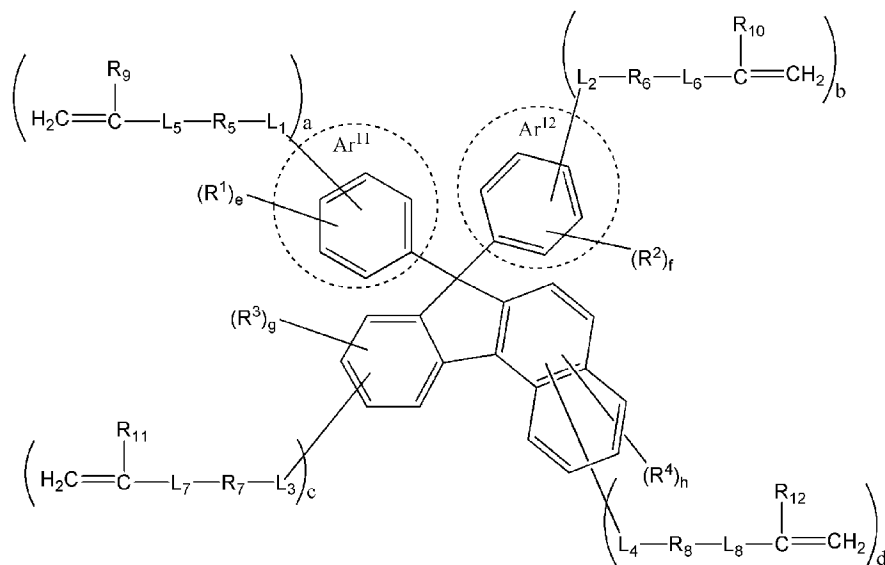
一般式 (8)

[化22]



一般式 (9)

[化23]



(一般式 (6) ~ (9) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。)

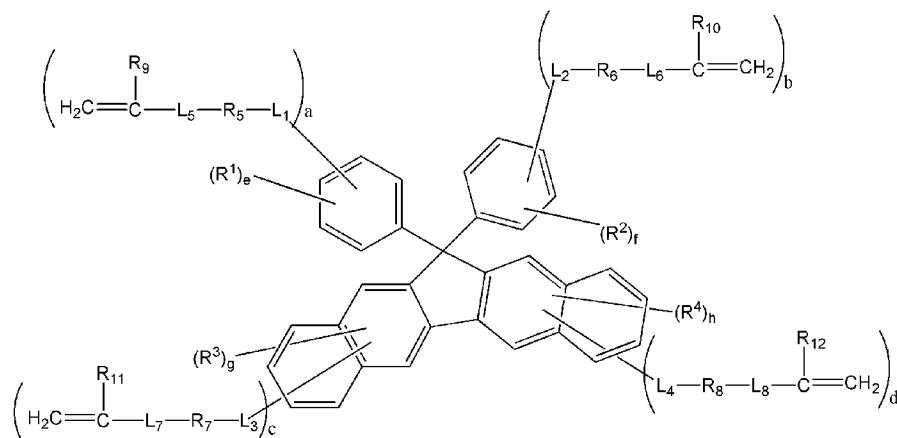
[請求項25]

前記一般式 (6) ~ (9) で表される化合物が、下記一般式 (6A

)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B) および(9B)のいずれかで表されることを特徴とする請求項24に記載の化合物。

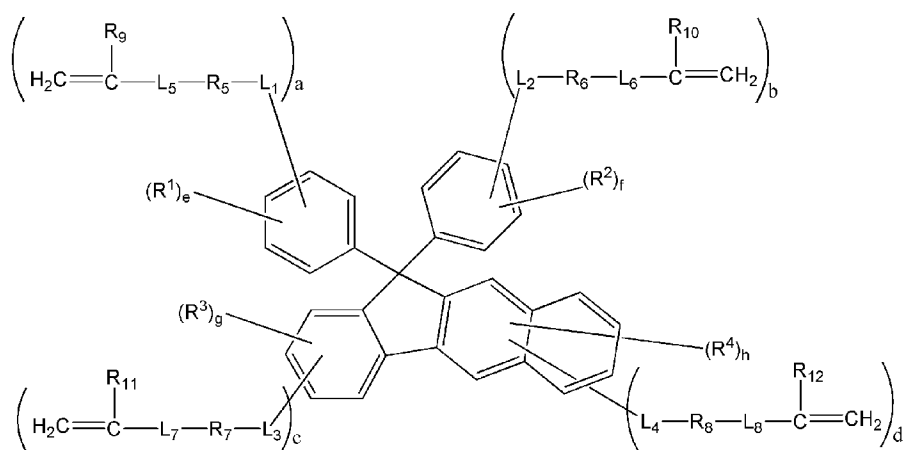
一般式(6A)

[化24]



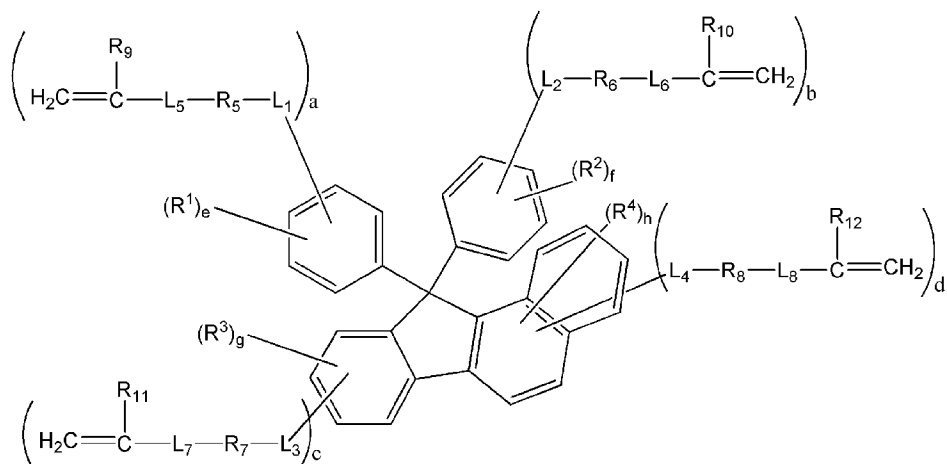
一般式(7A)

[化25]



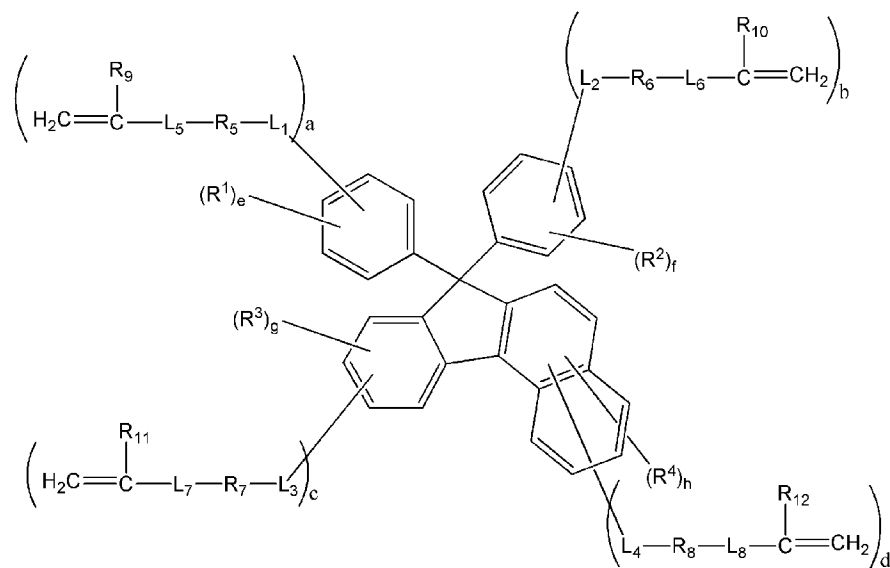
一般式(8A)

[化26]



一般式 (9 A)

[化27]

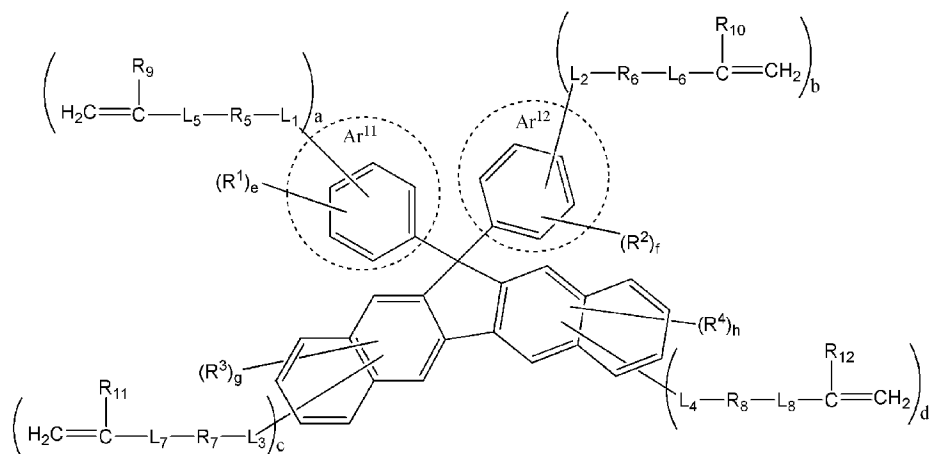


(一般式 (6 A)、(7 A)、(8 A) および (9 A) 中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ はそれぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す

。R¹～R⁴はそれぞれ独立に置換基を表し、e、f、gおよびhはそれぞれ独立に0以上の整数を表す。）

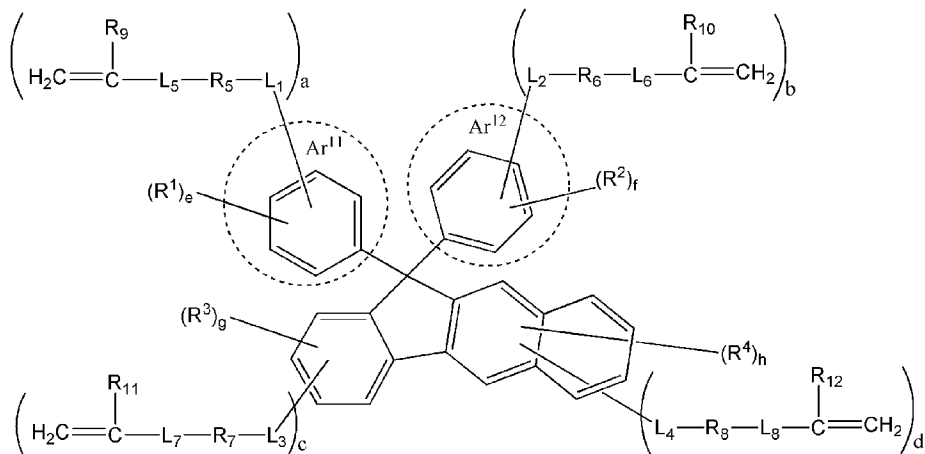
一般式（6 B）

[化28]



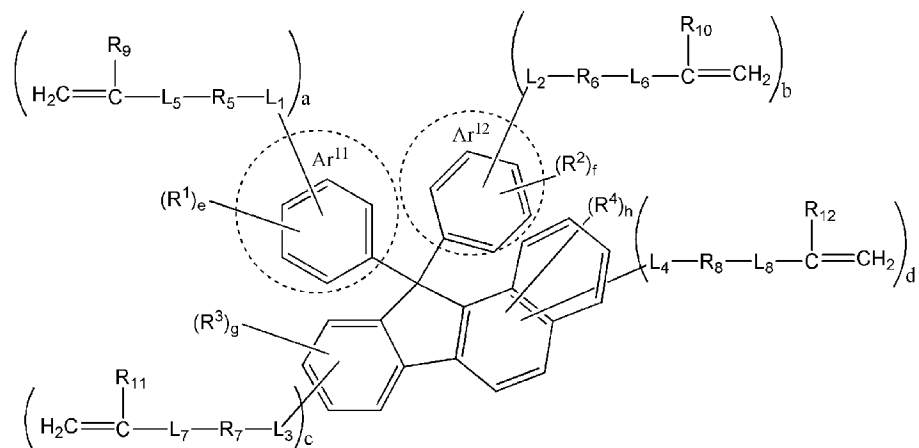
一般式（7 B）

[化29]



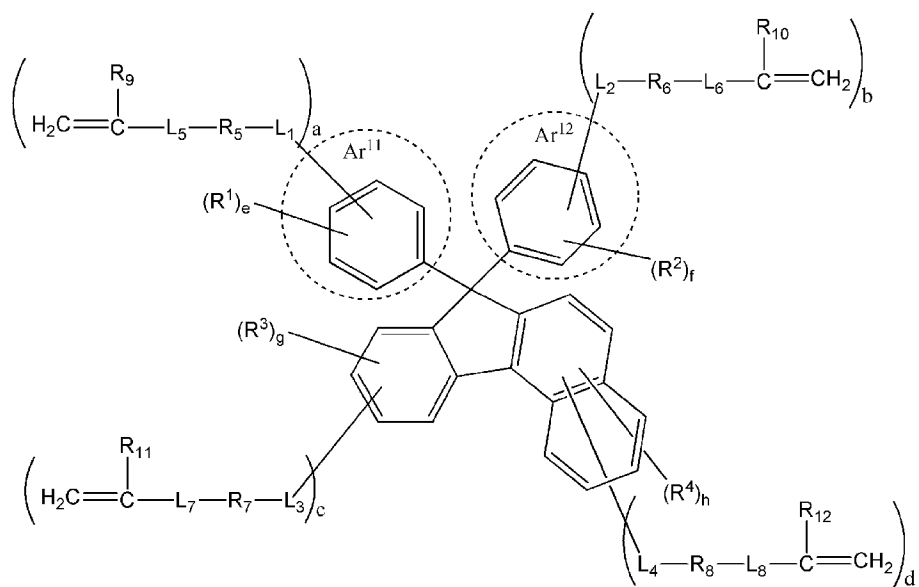
一般式（8 B）

[化30]



一般式 (9 B)

[化31]



(一般式 (6 B)、(7 B)、(8 B) および (9 B) 中、 Ar^{11} および Ar^{12} はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基またはヘテロアリール基を表し、 Ar^{11} および Ar^{12} のうち少なくとも 1 つは破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である。 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に単結合または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 $L^5 \sim L^8$ は

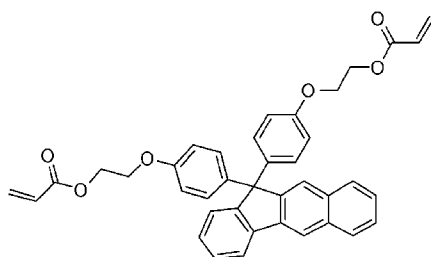
それぞれ独立に単結合、エステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 a および b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、 c および d はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。但し、 Ar^{11} および Ar^{12} がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む芳香族縮合環基である場合は、 a および b 個の括弧で囲まれた構造ならびに R^1 および R^2 はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。）

[請求項26] 前記一般式(5)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)中、 $L^1 \sim L^4$ がそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 $L^5 \sim L^8$ がそれぞれ独立にエステル結合、チオエステル結合またはアミド結合を表し、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキレン基を表すことを特徴とする請求項22～25のいずれか一項に記載の化合物。

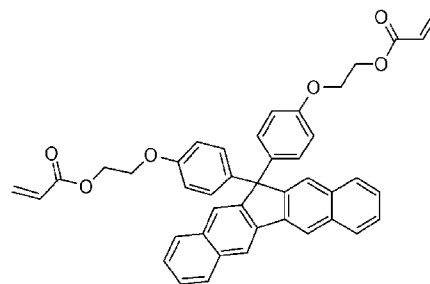
[請求項27] 前記一般式(5)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)中、 c および d がいずれも0であることを特徴とする請求項22～26のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項28] 前記一般式(5)～(9)、(6A)、(7A)、(8A)、(9A)、(6B)、(7B)、(8B)および(9B)のいずれかで表される化合物が、下記 $X_{a-4} \sim X_{a-15}$ のいずれかであることを特徴とする請求項22～27のいずれか一項に記載の化合物。

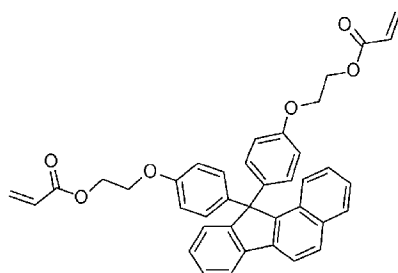
[化32-1]



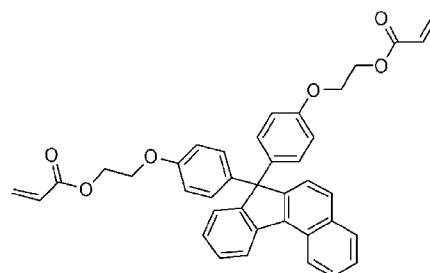
Xa-4



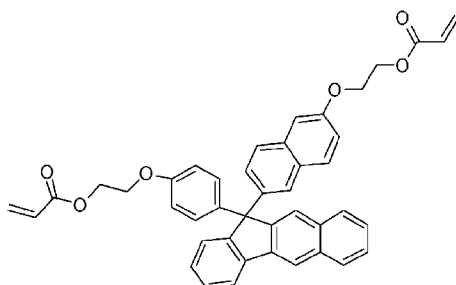
Xa-5



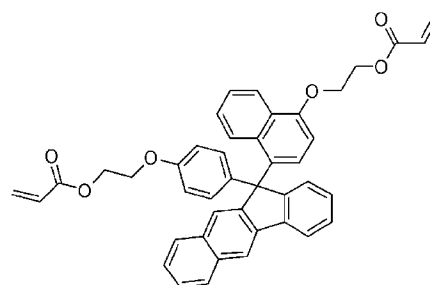
Xa-6



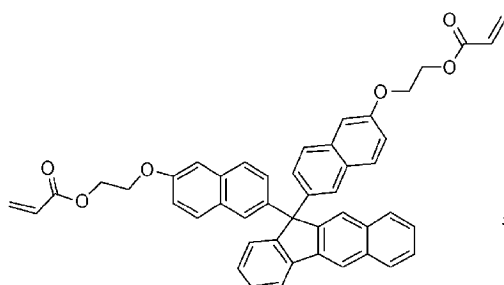
Xa-7



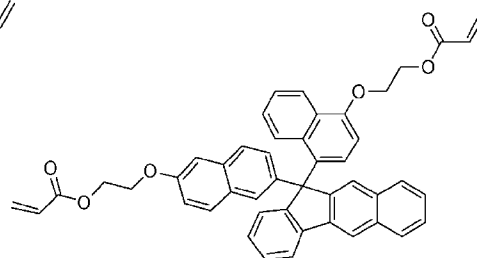
Xa-8



Xa-9

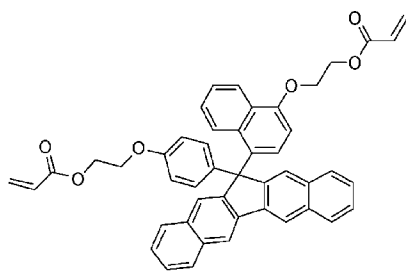


Xa-10

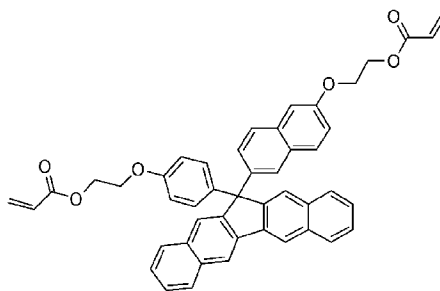


Xa-11

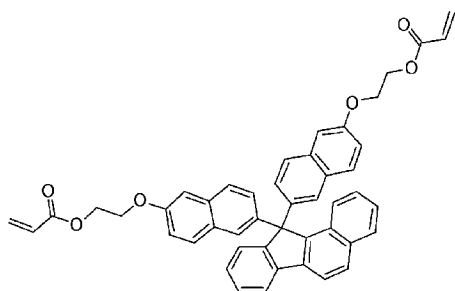
[化32-2]



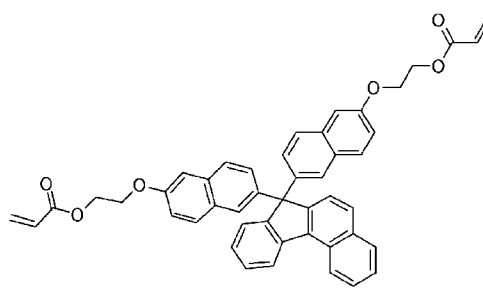
Xa-12



Xa-13



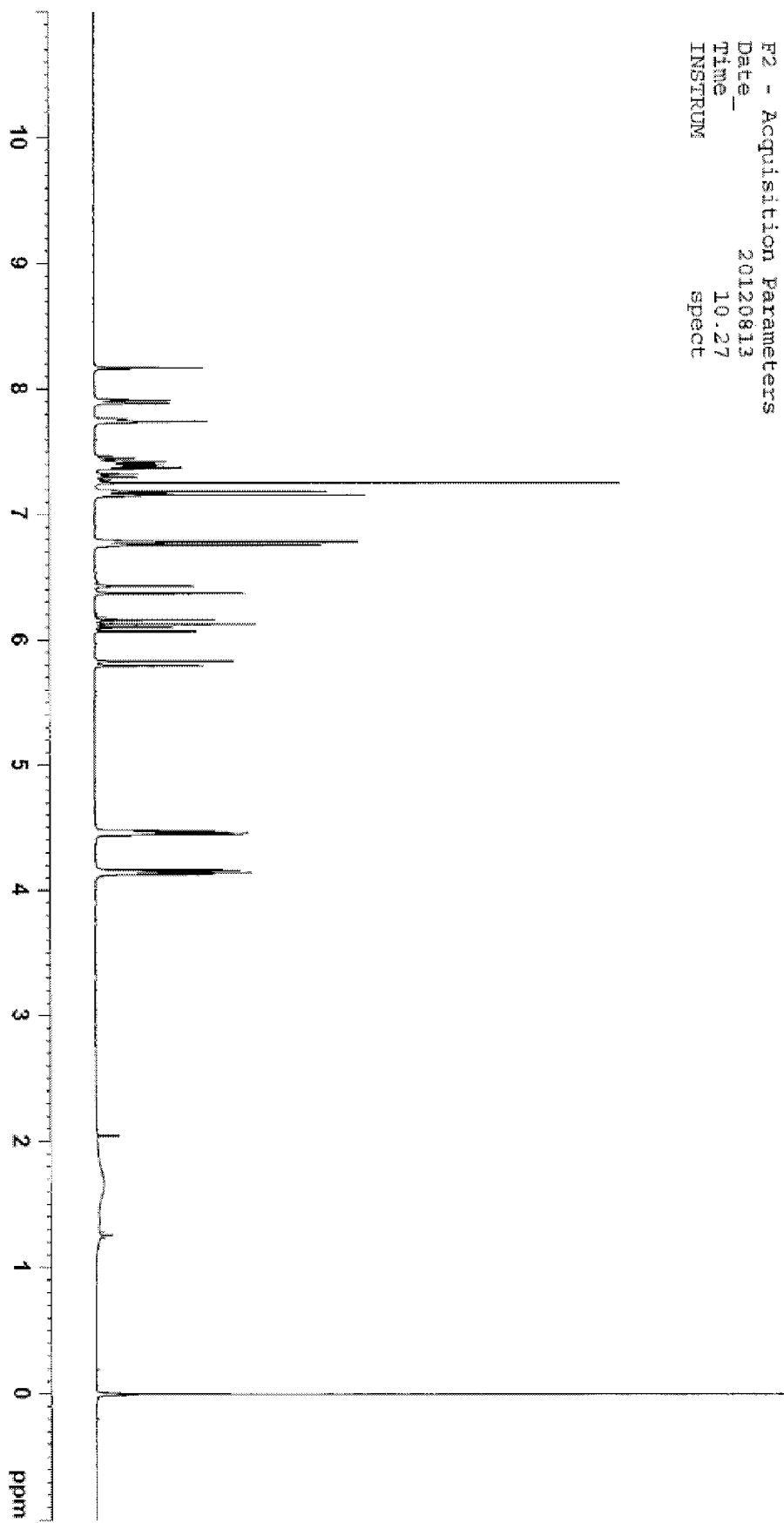
Xa-14



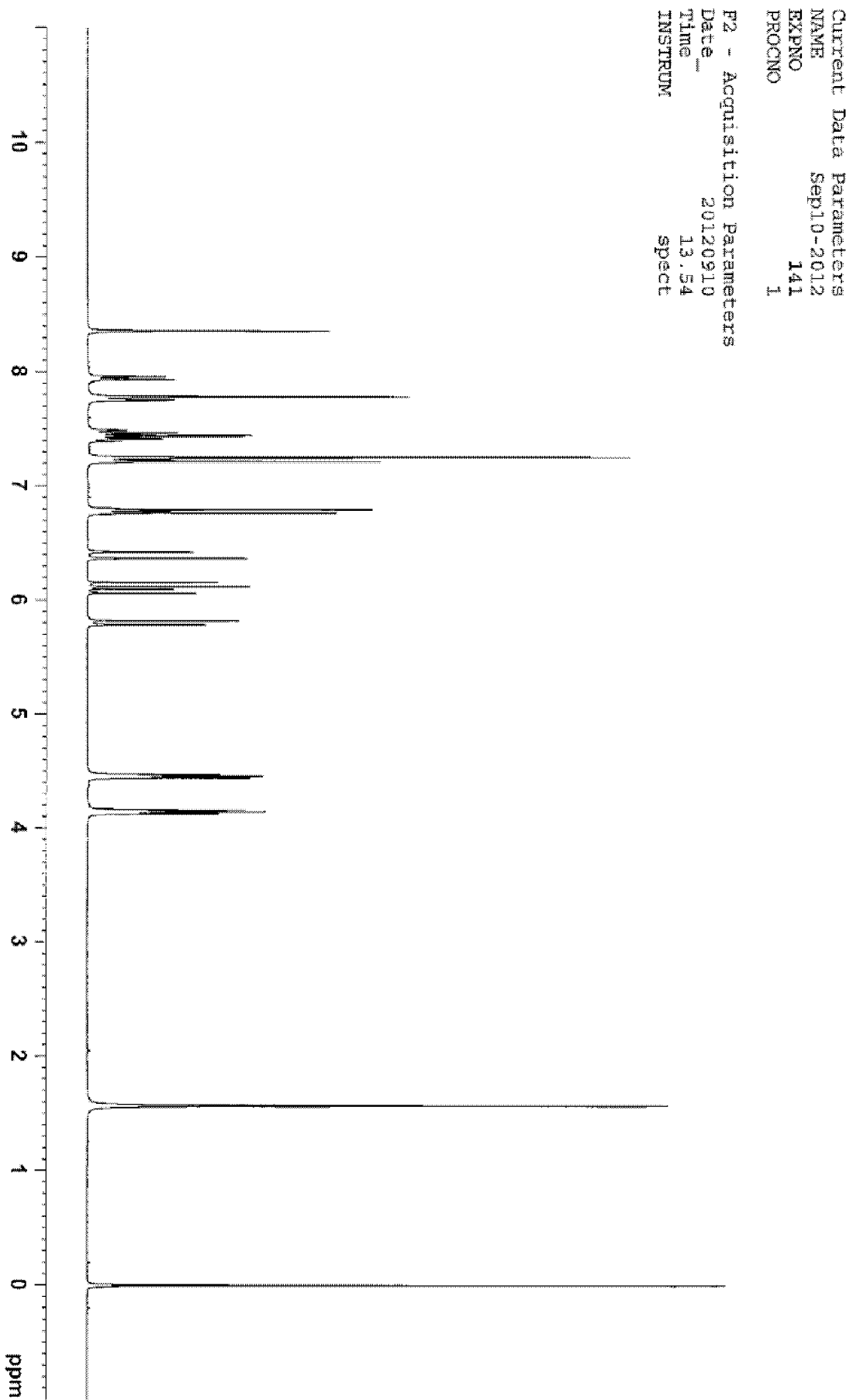
Xa-15

Current Data Parameters
NAME Aug13-2012
EXPNO 109
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20120813
Time 10.27
INSTRUM spect

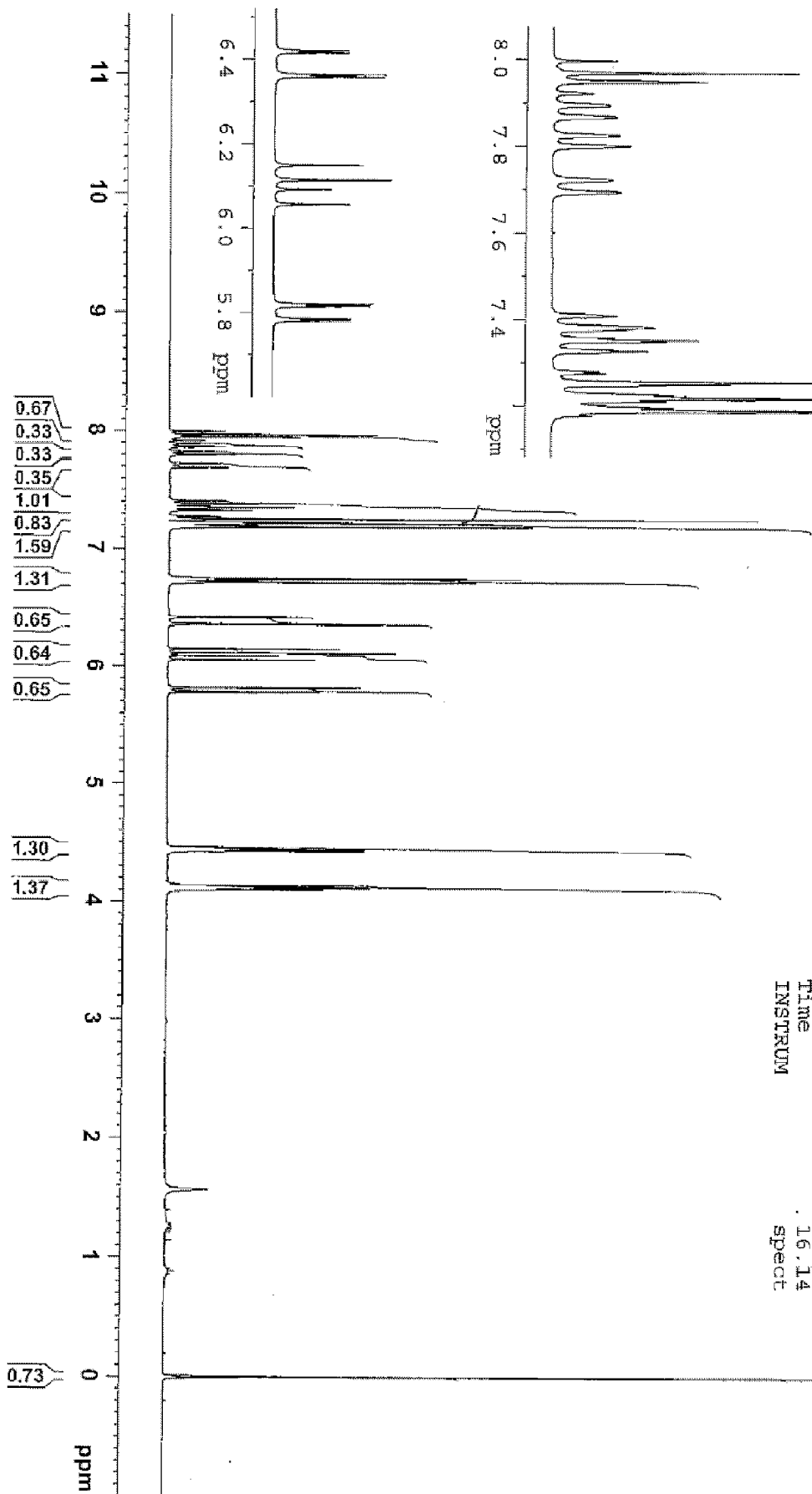
[1]



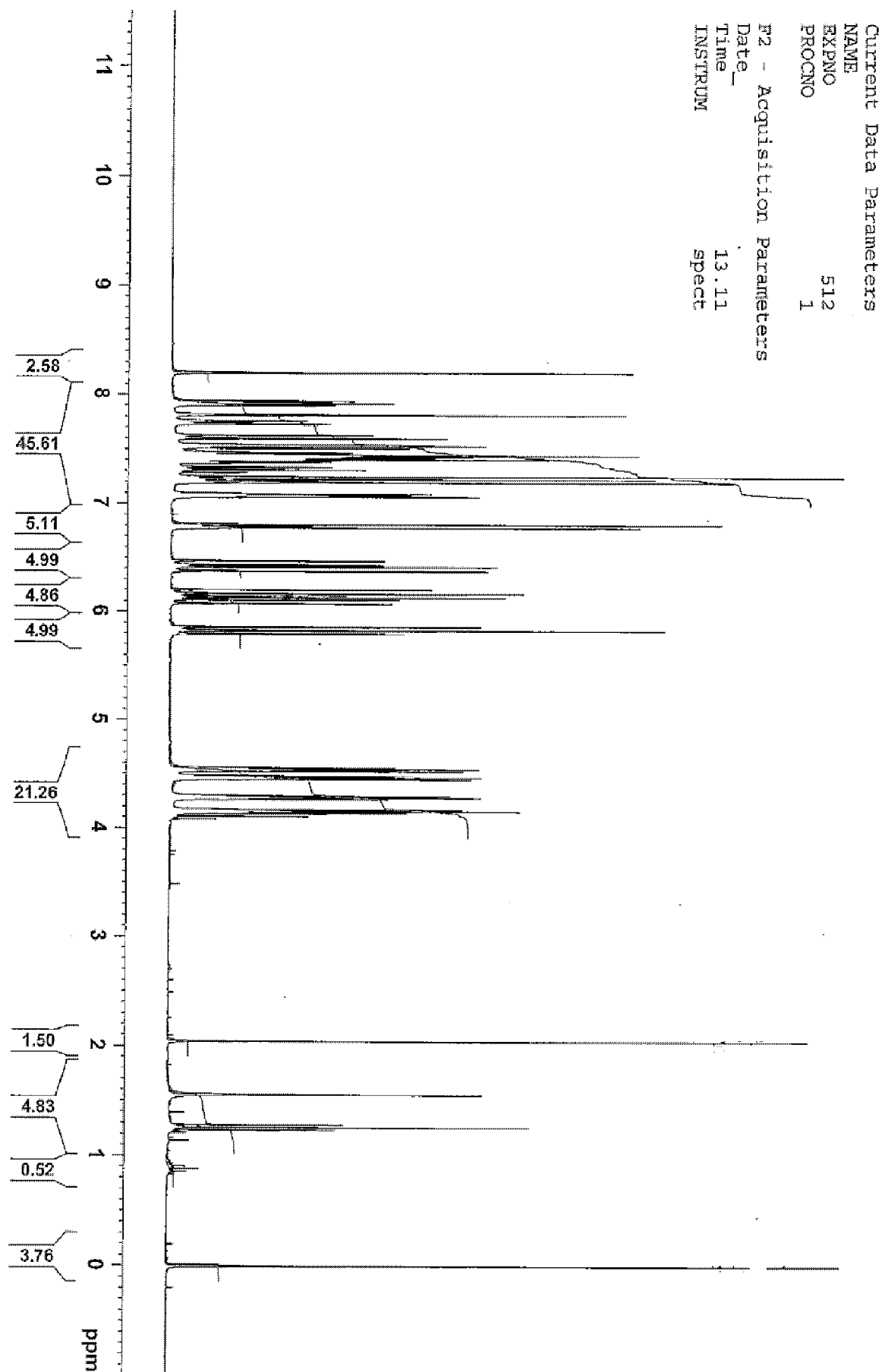
[2]



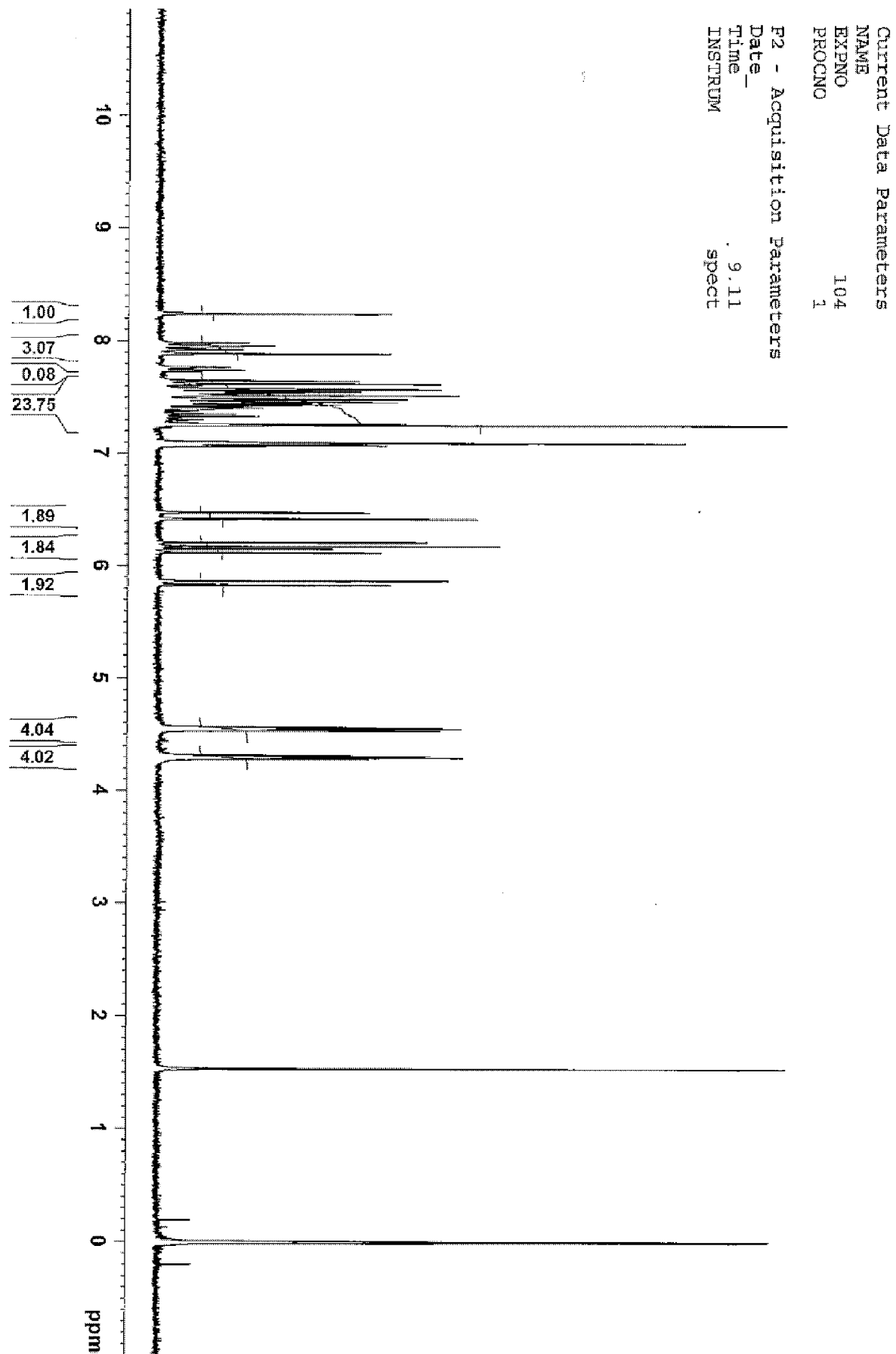
[3]



[圖4]



[圖5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/30(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

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)

C08F220/30, C07C69/54, G02B1/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-173648 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; examples (Family: none)	1-28
A	WO 2012/057071 A1 (Fujifilm Corp.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; examples & JP 2012-107191 A & CN 103168050 A	1-28
A	JP 2008-081572 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; examples (Family: none)	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2013 (06.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-126991 A (Kyoisha Chemical Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; examples (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/30(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F220/30, C07C69/54, G02B1/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

CA/REGISTRY (STN)

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 2009-173648 A（大阪瓦斯株式会社）2009.08.06, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-28
A	WO 2012/057071 A1（富士フイルム株式会社）2012.05.03, 請求の範囲, 実施例 & JP 2012-107191 A & CN 103168050 A	1-28
A	JP 2008-081572 A（東洋インキ製造株式会社）2008.04.10, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-28

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 2011-126991 A (共栄社化学株式会社) 2011. 06. 30, 特許請求の 範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-28