

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/147847 A1

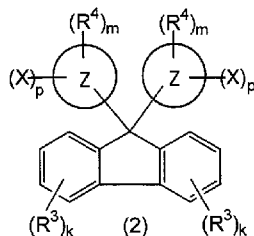
- (51) 国際特許分類:
C08L 45/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056036
- (22) 国際出願日: 2016年2月29日(29.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-051253 2015年3月13日(13.03.2015) JP
- (71) 出願人: 大阪ガスケミカル株式会社(OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大内 祐輝(OUCHI Yuki); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 高野 一史(KOHNO Kazufumi); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 田坂 将太郎(TASAKA Syotaro); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 須田 康裕(SUDA Yasuhiro); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 田淵 英嗣(TABUCHI Hidetsugu); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 伊吹 日出彦(IBUKI Hidehiko); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 大田 善也(OTA Yoshinari); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 充生, 外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番17号 みなと梅田ビル6階 鎌田充生特許事務所 Osaka (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND OPTICAL LENS

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び光学レンズ



(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition obtained by adding a compound which has polar substituents, is represented by the following formula (2), and includes a 9,9-bis(aryl)fluorene skeleton, to a cycloolefin-based resin having a functional group, the resin composition having a moderate Abbe number. [In the formula, ring Z represents an arene ring; R^3 and R^4 each represent a substituent; group X represents $-[(OR^5)_{n1}-Y^1]$ (wherein substituent Y^1 represents a hydroxyl, mercapto, glycidyloxy, or (meth)acryloyloxy group, R^5 represents an alkylene group, and $n1$ is 0 or an integer of 1 or larger) or $-[(CH_2)_{n2}-Y^2]$ (wherein substituent Y^2 represents a carboxyl, alkoxycarbonyl, amino, or substituted amino group and $n2$ is 0 or an integer of 1 or larger); k is an integer of 0-4; m is 0 or an integer of 1 or larger; and p is an integer of 1 or larger.] This resin composition has an Abbe number in an intermediate range (Abbe number of about 28-55) and is useful as an optical lens, etc.

(57) 要約: 官能基を有する環状オレフィン系樹脂に、極性置換基を有する下記式(2)で表される9,9-ビスアールフルオレン骨格を有する化合物を添加し、中程度のアッペ数を有する樹脂組成物を得る。[式中、環Zはアレン環、 R^3 及び R^4 は置換基、基Xは、基 $-[(OR^5)_{n1}-Y^1]$ (式中、置換基 Y^1 は、ヒドロキシル基、メルカプト基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、 R^5 はアルキレン基、 $n1$ は0又は1以上の整数を示す。)又は基 $-[(CH_2)_{n2}-Y^2]$ (式中、置換基 Y^2 は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基、 $n2$ は0又は1以上の整数を示す。)、 k は0~4の整数、 m は0又は1以上の整数、 p は1以上の整数を示す。]この樹脂組成物は、中間領域のアッペ数(28~55程度のアッペ数)を有し、光学レンズなどとして有用である。

WO 2016/147847 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び光学レンズ

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系樹脂と 9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物（以下、フルオレン化合物という場合がある）とを含み、光学レンズとして有用な樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 環状オレフィン系樹脂は、高透明性、高耐熱性、低複屈折などの優れた特性を有するため、光学材料、例えば、携帯電話やスマートフォンなどの携帯型通信器機に含まれる撮像レンズ（又は光学レンズ）などに利用されている。

[0003] 近年、このような携帯電話やスマートフォン端末の薄型化や、多機能化に伴って、部品や素子を搭載するためのスペース確保のために、撮像装置に搭載される撮像レンズの小型化が求められている。また、小型化とともに、電荷結合素子を用いたセンサー（CCDセンサー）、相補型金属酸化物半導体を用いたセンサー（CMOSセンサー）などの撮像素子の高画素化に伴い、撮像レンズの高解像度化も要求されている。このような撮像レンズは、コストの制約の中で、小型かつ高い結像性能と諸収差の補正に対応するため、光学設計を駆使して、レンズ構成、形状及び材料の選択に種々の工夫がなされている。撮像レンズユニットの光学設計は計算ソフトにレンズ材料の複数の波長における屈折率のデータを入力して、アルゴリズムに従って自動計算させながら調整を繰り返して行われる。しかし、光学レンズに使用できる樹脂（又は材料）は限られているため、設計の自由度が制限され、有効性の高い又は多様な設計には限界がある。すなわち、撮像レンズのユニットは、アッペ数及び屈折率の異なる複数のレンズで構成されており、そのため、一般的には、アッペ数が大きく、かつ屈折率が中程度のレンズを 1 枚又は複数枚（例えば、アッペ数が 5.6～5.7、屈折率が 1.51～1.54 の環状オレフ

イン系樹脂で形成されたレンズを2～4枚)と、アッベ数が小さく、かつ屈折率の大きいレンズを複数枚(例えば、アッベ数が22～27、屈折率が1.61～1.64のフルオレン系樹脂で形成されたレンズを1～2枚)とを組み合わせ構成されている。もし、高アッベ数と低アッベ数の中間領域(アッベ数が28～55程度)の材料があれば、設計の自由度が向上し、最適化が期待できる。なお、熱硬化性樹脂及びガラスなどでは、中間領域のアッベ数の材料はあるものの、ガラスはコストが高く、熱硬化性樹脂はレンズの生産性が低いため、携帯電話やスマートフォンなどの光学レンズに使用されていない。

[0004] 一方、熱可塑性樹脂にフルオレン骨格を有する化合物又はフルオレン成分を含む樹脂を添加した樹脂組成物が開示されている。例えば、特開2005-162785号公報(特許文献1)又は特開2011-8017号公報(特許文献2)には、樹脂(特に、芳香環含有樹脂)に9,9-ビスアリーフルオレン骨格を有する化合物を添加し、樹脂の屈折率を大きくできること、又は複屈折を低下できることが記載されている。また、これらの文献には、樹脂としてオレフィン系樹脂又は環状オレフィン系樹脂も例示され、光学レンズなどの用途に利用できることも記載されている。

[0005] また、特開2014-205734号公報(特許文献3)には、アッベ数が比較的小さい樹脂(特に、芳香環含有樹脂)に9,9-ビスアリーフルオレン骨格を有する化合物を添加することで、樹脂のアッベ数を大きくできることが記載されている。この文献には、樹脂として環状オレフィン樹脂も例示され、光学レンズ、光学フィルムなどを形成してもよいことも記載されている。なお、実施例では、ポリカーボネート系樹脂又はポリエチレンナフタレートに特定のフルオレン化合物(例えば、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)など)を添加し、アッベ数を大きくしている。しかし、フルオレン化合物の添加量に対してアッベ数が大きくなる割合は僅かであり、アッベ調整剤としては、調整が充分ではなかった。なお、これらの特許文献1～3の実施例には、環状オレフィン

系樹脂に関して具体的な記載はない。

[0006] さらに、特開 2013-194186 号公報（特許文献 4）には、ジオール成分に 9, 9-ビスアリールフルオレン化合物を含む脂環式ポリエステルと、ポリシクロオレフィン（環状オレフィン系樹脂）とを含む樹脂組成物で位相差フィルムを形成することが記載されている。なお、この文献には、ポリシクロオレフィンとの相溶性（混和性）を高めるため、脂環式ジオール成分を含むフルオレン化合物でポリエステルを形成している。しかし、この文献には、アッベ数の調整についての記載はない。

[0007] また、特開 2014-218660 号公報（特許文献 5）には、環状オレフィン共重合体と、9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物とを含む樹脂組成物が記載されている。この文献には、環状オレフィン共重合体の機械的強度（例えば、引張強度など）を向上できることが記載され、アッベ数が低減することも記載されている。この文献の実施例では、環状オレフィン共重合体の「Art on 4531F」又は「APEL 5014DP」に、9, 9-ビス（3-メチルー4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（BCF）を添加して樹脂組成物を得ている。後者の樹脂組成物では、アッベ数が低減したことが記載されているが、BCF の添加量に対して、アッベ数の低減の程度は小さい。本発明者らは、これらの樹脂組成物を作製したところ、後者の樹脂組成物では、樹脂と BCF との混和性（相溶性）が低く、一見透明性を有しているように見えるものの、ホットプレスや成形等の処理を行うと樹脂組成物が白濁する場合があることが判明し、アッベ数の測定ができないことがあった。また、これらの樹脂組成物は耐熱性（ガラス転移温度）が十分でないことも判明した。そのため、光学レンズなどの用途に利用できないことが判明した。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2005-162785 号公報（特許請求の範囲、[0015] [0059] [0079]、実施例）

特許文献2：特開2011-8017号公報（特許請求の範囲、[0017]
[0082]、実施例）

特許文献3：特開2014-205734号公報（特許請求の範囲、[008
7] [0126]、実施例）

特許文献4：特開2013-194186号公報（特許請求の範囲、[001
5] [0025]、実施例）

特許文献5：特開2014-218660号公報（特許請求の範囲、[002
8] [0029] [0034]、実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の目的は、フルオレン化合物の含有量が少なくても、環状オレフィン系樹脂のアッペ数を有効に低減して、中間領域のアッペ数（例えば、28～55程度のアッペ数）に調整でき、光学レンズなどの用途に有用な樹脂組成物を提供することにある。

[0010] 本発明の他の目的は、比較的多量のフルオレン化合物を含有させても、透明性が高く、高い耐熱性（ガラス転移温度）を有する樹脂組成物を提供することにある。

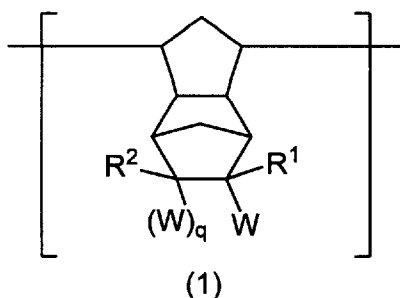
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、官能基を有する環状オレフィン系樹脂に対して、所定の9，9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物（フルオレン化合物という場合がある）を単量体の形態で添加又は混合すると、前記フルオレン化合物の含有量が少なくても、前記環状オレフィン系樹脂のアッペ数を中間領域に有効に低減できること、中間領域のアッペ数に調整しても、耐熱性（ガラス転移温度）が高い樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明の樹脂組成物は、官能基を有する環状オレフィン系樹脂と、極性置換基を有する9，9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物とを含んでいる。前記環状オレフィン系樹脂は、ノルボルネン骨格を含む

樹脂であってもよく、例えば、環状オレフィン系樹脂は、少なくとも下記式（１）で表される構成単位を含む樹脂であってもよい。

[0013] [化1]

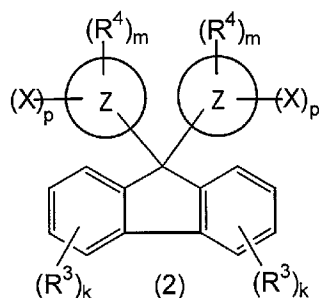


[0014] （式中、基 R^1 は水素原子又はアルキル基、基 R^2 は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、基 W はカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヒドロキシアルキルカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基、シアノ基又はアミド基を示し、 q は 0 又は 1 を示す。）

前記式（１）において、基 R^1 は水素原子又はメチル基、基 R^2 は水素原子、基 W はカルボキシル基、 C_{1-2} アルコキシカルボニル基、シアノ基又はアミド基、 q は 0 であってもよい。また、環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、 $140 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。

[0015] また、前記 9， 9－ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物は、下記式（２）で表される化合物であってもよい。

[0016] [化2]



[0017] [式中、環 Z はアレーン環、 R^3 はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基、 R^4 はハロゲン原子

、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基又は置換アミノ基を示すか若しくは2つの環ZのR⁴は、互いに結合し、直接結合又はアルキレン基を形成して、隣接する炭素原子とともに炭化水素環を形成していてもよく、基Xは、基—[(OR⁵)_{n1}—Y¹]（式中、置換基Y¹は、ヒドロキシル基、メルカプト基、グリシジルオキシ基又は（メタ）アクリロイルオキシ基、R⁵はアルキレン基、n1は0又は1以上の整数を示す。）又は基—[(CH₂)_{n2}—Y²]（式中、置換基Y²は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基、n2は0又は1以上の整数を示す。）、kは0～4の整数、mは0又は1以上の整数、pは1以上の整数を示す。]

前記式（2）において、基Xが[(OR⁵)_{n1}—Y¹]のとき、置換基Y¹はヒドロキシル基又はグリシジルオキシ基、環Zはベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環（特にナフタレン環）、R³はC₁₋₄アルキル基、kは0又は1、R⁴はC₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基、mは0又は1、R⁵はC₂₋₄アルキレン基、n1は0～2の整数、pは1又は2であってもよい。

[0018] 具体的には、前記式（2）で表される化合物は、9, 9-ビス（モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス（C₆₋₁₂アリールーヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス（モノ又はジC₁₋₄アルキルーヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス（モノ又はジヒドロキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス（C₆₋₁₂アリールーヒドロキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス〔モノ又はジC₁₋₄アルキルーヒドロキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール〕フルオレン、9, 9-ビス（モノ又はジグリシジルオキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-ビス（C₆₋₁₂アリールーグリシジルオキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9, 9-

ビス（モノ又はジC₁₋₄アルキル-グリジシルオキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9,9-ビス（モノ又はジグリジシルオキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9,9-ビス（C₆₋₁₂アリール-ヒドロキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9,9-ビス〔モノ又はジC₁₋₄アルキル-グリジシルオキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール〕フルオレンから選択された少なくとも1種を含んでもよい。特に、前記式（2）で表される化合物は、9,9-ビス（モノ又はジヒドロキシ（ポリ）C₂₋₄アルコキシナフチル）フルオレンであってもよい。

[0019] また、前記環状オレフィン系樹脂と前記9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物との割合は、前者／後者（重量比）＝99／1～30／70程度であってもよい。さらに、前記樹脂組成物において、C線、D線及びF線のスペクトルに対する屈折率から算出したアッペ数は28～55及び／又は波長589nmにおける屈折率は1.51～1.60程度であってもよい。

[0020] 本発明は、前記樹脂組成物で形成された成形体及び光学レンズも包含する。

[0021] なお、本明細書中、「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基及びメタアクリロイルオキシ基を意味する。

発明の効果

[0022] 本発明の樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂が所定の官能基を有しているためか、環状オレフィン系樹脂のアッペ数を有効に低減でき、中間領域のアッペ数に容易に調整できる。しかも、環状オレフィン系樹脂が、前記官能基を有する多環式構造を有しているため、耐熱性（ガラス転移温度）が高く、フルオレン化合物を添加しても、耐熱性を維持できる。そのため、中間領域のアッペ数及び耐熱性（高いガラス転移温度）を両立できる。さらに、両者の相溶性が高いため、フルオレン化合物の割合が多くても、白濁することなく均一に混和でき、高い透明性を有し、アッペ数を大きく低減することもできる。このような樹脂組成物は、レンズなどの設計の自由度を広げること

ができ、光学材料（例えば、光学レンズ）などの用途に有用である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の樹脂組成物は、官能基を有する環状オレフィン系樹脂と、極性置換基を有する9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物（フルオレン化合物という場合がある。）とを含んでいる。

[0024] [環状オレフィン系樹脂]

環状オレフィン系樹脂は、官能基（A）を有している。環状オレフィン系樹脂は、環内にエチレン性二重結合を有する環状オレフィンを少なくとも重合成分とする樹脂（例えば、環状オレフィンの単独重合体、環状オレフィンと共重合性単量体との共重合体）であってもよい。なお、前記官能基（A）は、環状オレフィン及び／又は共重合性単量体に含まれていてもよく、好ましくは少なくとも環状オレフィンに含まれていてもよい。

[0025] 官能基（A）を有する環状オレフィンは、単環式オレフィンであってもよいが、通常、多環式オレフィン（例えば、二乃至四環式オレフィンなど）である場合が多い。多環式オレフィンは、官能基（A）及び炭素-炭素不飽和二重結合を有する不飽和化合物と、置換基（C）を含んでいてもよい環状ジ又はトリエン（例えば、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなど）とのディールスアルダー反応を利用して調製できる。

[0026] 前記不飽和化合物としては、例えば、カルボキシル基を有する化合物（例えば、不飽和モノ又はジカルボン酸〔例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、桂皮酸など〕など）、アルコキシカルボニル基を有する化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸アルキル（例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 t -ブチルなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-6} アルキル、好ましくは（メタ）アクリル酸 C_{1-4} アルキルなど）、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル（例えば、イタコン酸メチルエステルなどのイタコン酸 C_{1-4} アルキルエステル、マレイン酸ジメチルエステルなどのマレイン酸ジ C_{1-4} アルキルエステルなど）など〕、シクロアルキルオキシカルボニル基を有す

る化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸シクロアルキル（例えば、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどの（メタ）アクリル酸 C_{5-8} シクロアルキルなど）など〕、アリールオキシカルボニル基を有する化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸 C_{6-10} アリールなど〕、ヒドロキシル基を有する化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル（例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシ C_{2-4} アルキルなど）など〕、アルコキシ基を有する化合物〔例えば、（メタ）アクリル酸メトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸 C_{2-4} アルコキシ C_{2-4} アルキルなど〕、メルカプト基を有する化合物（例えば、前記ヒドロキシル基を有する化合物に対応する化合物など）、グリシジル基を有する化合物（例えば、（メタ）アクリル酸グリシジルなど）、アミド基を有する化合物（例えば、（メタ）アクリルアミドなど）、シアノ基を有する化合物（例えば、（メタ）アクリロニトリルなど）などが例示できる。これらの不飽和化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの不飽和化合物のうち、カルボキシル基、 C_{1-2} アルコキシカルボニル基、シアノ基又はアミド基を有する化合物が好ましい。

[0027] 環状オレフィンの置換基（C）としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭化原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（メチル基、エチル基などの C_{1-6} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基などの C_{5-10} シクロアルキル基）、アリール基（例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-10} アリールー C_{1-4} アルキル基など）などが例示できる。環状オレフィンは、単独又は二種以上の置換基（C）を含んでいてもよい。

[0028] 官能基（A）を有する環状オレフィンのうち、二環式オレフィン類（ビスシクロアルケン類）としては、例えば、2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエンなどに少なくとも官能基（A）が置換した環状オレフィン（例えば、5-カルボキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノル

ボルネン、5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-カルボキシ-2-ノルボルネンなどの5-C₁₋₄アルキル-5-カルボキシ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネンなどの5-C₁₋₄アルキル-5-C₁₋₂アルコキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-2-ノルボルネンなどの5-C₁₋₄アルキル-5-C₅₋₁₀シクロアルコキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-ヒドロキシエトキシカルボニル-2-ノルボルネンなどの5-ヒドロキシ直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₃アルコキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-アミド-2-ノルボルネン、5, 6-ジカルボキシ-2-ノルボルネン、5, 6-ジメトキシカルボニル-2-ノルボルネンなどの5, 6-ジC₁₋₂アルコキシカルボニル-2-ノルボルネン、6-フェニル-5-カルボキシ-2-ノルボルネンなど)などが例示できる。

[0029] 官能基(A)を有する三環式オレフィン類(トリシクロアルケン類)としては、例えば、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エンに少なくとも官能基(A)が置換した環状オレフィン(例えば、8-ヒドロキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン、9-ヒドロキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン、8-メトキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エンなどの8-C₁₋₄アルコキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン、9-メトキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エンなどの9-C₁₋₄アルコキシトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン、8-シアノトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン、9-シアノトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-3-エン)などが例示できる。

[0030] 官能基(A)を有する四環式オレフィン類(テトラシクロアルケン類)としては、例えば、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]-3-ドセンなどに少なくとも官能基(A)が置換した環状オレフィン(例えば、

8-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8-C₁₋₂アルコキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8-C₁₋₄アルキル-8-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8-C₁₋₄アルキル-8-C₁₋₂アルコキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8-C₁₋₄アルキル-8-C₅₋₈シクロアルコキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシエトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8-ヒドロキシ直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₃アルコキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-シアノ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-アミド-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8, 9-ジメトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどの8, 9-ジC₁₋₂アルコキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-フェニル-9-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなど} などが例示できる。これらの環状オレフィン単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの環状オレフィンのうち、耐熱

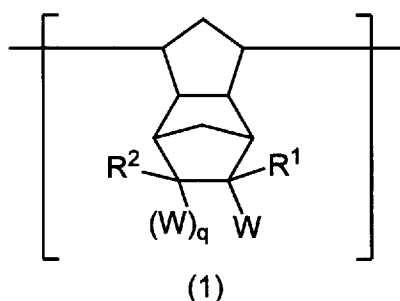
性の観点から、ノルボルネン骨格を含む環状オレフィン（特に、二環式オレフィン、四環式オレフィンなど）が好ましい。

[0031] 官能基（A）を有する環状オレフィンは、官能基（A）を有さない環状オレフィン（例えば、シクロヘプテンなどの単環式オレフィン、2-ノルボルネン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンなどの二乃至四環式オレフィンなど）と組み合わせて使用してもよい。

[0032] 環状オレフィン系樹脂（例えば、官能基（A）を有する環状オレフィンと官能基（A）を有さない環状オレフィンとの共重合体など）において、官能基（A）を有する環状オレフィンと官能基（A）を有さない環状オレフィンとの割合は、例えば、前者／後者（モル比）＝50／50～100／0（例えば、60／40～95／5）、好ましくは70／30～100／0（例えば、75／25～90／10）、さらに好ましくは80／20～100／0（例えば、85／15～95／5）、特に90／10～100／0（例えば、95／5～100／0）程度であってもよい。官能基（A）を有する環状オレフィンの割合が少なすぎると、アッベ数を有効に低減できなくなる虞がある。

[0033] 具体的には、環状オレフィン系樹脂としては、少なくとも下記式（1）で表される構成単位を含む樹脂（単独重合体又は共重合体）が挙げられる。

[0034] [化3]



[0035] （式中、基 R¹ は水素原子又はアルキル基、基 R² は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、基 W はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヒドロキシアルキルカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基、シアノ基又はア

ミド基を示し、qは0又は1を示す。)

置換基 R^1 及び R^2 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基などの C_{1-4} アルキル基などが挙げられる。置換基 R^2 のアリール基としては、例えば、フェニル基などが挙げられる。 R^1 は水素原子、メチル基が好ましく、 R^2 は水素原子が好ましい。

[0036] 基Wにおいて、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₆アルコキシカルボニル基などが例示でき、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₄アルコキシカルボニル基などが挙げられる。なお、アルコキシカルボニル基は、炭素数が短くなるほど、ガラス転移温度が高くなる場合が多いため、特にC₁₋₂アルコキシカルボニル基が好ましい。

[0037] シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのC₅₋₈シクロアルキルオキシカルボニル基などが例示できる。

[0038] アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基などのC₆₋₁₀アリールオキシカルボニル基などが例示できる。

[0039] ヒドロキシアルキルカルボニル基としては、2-ヒドロキシエチルカルボニル基、2-ヒドロキシプロピルカルボニル基などのヒドロキシ直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₄アルキル-カルボニル基などが例示できる。

[0040] 基Wのうち、耐熱性（ガラス転移温度）の観点から、カルボキシ基、C₁-₂アルコキシカルボニル基、シアノ基、アミド基などが好ましい。なお、qは0又は1、通常0である場合が多い。

[0041] また、環状オレフィン系樹脂は、単独重合体であってもよいが、通常、共重合性単量体との共重合体などであってもよい。

[0042] 共重合性単量体としては、例えば、鎖状オレフィン〔アルケン（例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル

ルー 1-ヘキセン、4,4-ジメチルー 1-ペンテン、4-エチルー 1-ヘキセン、3-エチルー 1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどの C_{2-12} アルケン) など] などが例示でき、好ましくは α -オレフィン類 (例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどの C_{2-10} α -オレフィン類、好ましくは C_{2-6} α -オレフィン類、特にエチレン) であってもよい。なお、共重合性単量体は、官能基 (A) を有していてもよく、例えば、前記例示の不飽和化合物と同様の化合物 (例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチルなどの (メタ) アクリル酸 C_{1-2} アルキルなど) であってもよい。

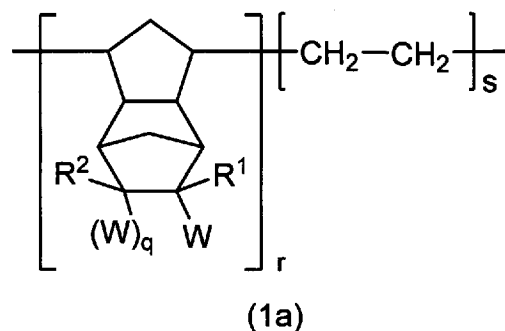
[0043] これらの共重合性単量体のうち、 C_{2-6} α -オレフィン類、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 C_{1-2} アルキルなどが好ましい。

[0044] 環状オレフィン系樹脂 (例えば、前記共重合性単量体と環状オレフィンとの共重合体など) において、環状オレフィンの割合は、例えば、20~99 モル% (例えば、25~90 モル%)、好ましくは30~95 モル% (例えば、35~90 モル%)、さらに好ましくは40~90 モル% (例えば、50~80 モル%) 程度であってもよく、例えば、30~70 モル%、好ましくは40~60 モル% (例えば、45~55 モル%) 程度であってもよい。環状オレフィンの割合が少なすぎると、前記フルオレン化合物に対する混和性 (又は親和性) が低下し、アッペ数を有効に低減できなくなる虞があるとともに、耐熱性 (ガラス転移温度) が低下する虞がある。

[0045] また、共重合体としては、前記式 (1) で表される構成単位と、鎖状アルキレン (例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの C_{2-6} アルケンに対応する) 単位とを有する樹脂であってもよい。例えば、下記式 (1a) で表される構成単位を有する共重合体であってもよい。

[0046]

[化4]



[0047] (r 及び s は各構成単位の繰り返し数を示し、1 以上の整数を示す。 r と s との割合 $r/s = 90/10 \sim 10/90$ (モル比) を示す。 W 、 R^1 、 R^2 、 q は前記に同じ。)

なお、式 (1a) で表される構成単位を有する共重合体は、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体などであってもよい。

[0048] 前記環状オレフィン系樹脂は、官能基 (A) を有する環状オレフィンの割合が大きくなると、耐熱性 (ガラス転移温度) が向上する場合が多い。前記環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、JIS K 7121 に準拠して測定したとき、 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、 $140 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $160 \sim 200^\circ\text{C}$ (例えば、 $160 \sim 180^\circ\text{C}$) 程度であってもよい。また、環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、例えば、 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $130 \sim 180^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $140 \sim 170^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。官能基 (A) を有する環状オレフィンの割合が少なすぎると、前記フルオレン化合物に対する混和性 (又は親和性) が低下し、耐熱性 (ガラス転移温度) が低下する虞があるとともに、アッペ数を有効に低減できなくなる虞がある。なお、樹脂の種類によっては、分解温度以下では検出できないことがある。また、ガラス転移温度は、示差走査熱量計などを用いて測定できる。

[0049] 前記環状オレフィン系樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定したとき、例えば、 $10000 \sim 200000$ (例えば、 $20000 \sim 190000$)、好ましくは 300

00～170000（例えば、40000～150000、さらに好ましくは40000～130000（例えば、50000～130000）程度である。分子量が大きすぎると熔融粘度が高くなり、光学材料の生産性及び加工性が低下する虞があり、分子量が小さすぎると機械的強度が低下する。

[0050] このような前記環状オレフィン系樹脂は、市販品（例えば、JSR（株）製、「ARTON F4520」など）を用いてもよい。なお、「ARTON F4520」は、官能基（A）として、カルボキシル基、メトキシカルボニル基又はエトキシカルボニル基等からアルコキシカルボニル基を有する四環式オレフィン（テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕－3－ドデセン）の開環重合体を水素添加反応して得られた樹脂である。なお、三井化学（株）製、「APEL 5014DP」は、官能基を有さない二環式オレフィン（2－ノルボルネン）とエチレンとの付加重合体である。

[0051] 環状オレフィン系樹脂の製造方法は、慣用の方法〔例えば、付加重合、開環重合（開環メタセシス重合など）などの方法、前記開環重合（開環メタセシス重合など）の後に、水添触媒（例えば、パラジウム触媒、アルミナ担持パラジウム触媒、ルテニウム触媒など）を用いて水素添加する方法〕などであってもよい。

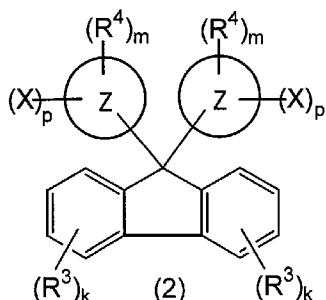
[0052] なお、環状オレフィン系樹脂のアッペ数は比較的高い。本発明では、添加成分に脂環構造を導入しなくても、単量体の形態のフルオレン化合物を比較的アッペ数の高い環状オレフィン系樹脂に添加することにより、環状オレフィン系樹脂のアッペ数を有効に低減することができる。

[0053] [フルオレン化合物]

フルオレン化合物は、9，9－ビスアリールフルオレン骨格及び極性置換基（B）を有している。この極性置換基（B）と、前記官能基（A）との組み合わせにより、フルオレン化合物と環状オレフィン系樹脂との相溶性（又は混和性）が向上すると推定され、有効にアッペ数を低減できる。

[0054] 前記フルオレン化合物の具体的な例としては、下記式（2）で表される化合物が挙げられる。

[0055] [化5]



[0056] [式中、環Zはアレーン環、 R^3 はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基、 R^4 はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基又は置換アミノ基を示すか若しくは2つの環Zの R^4 は、互いに結合し、直接結合又はアルキレン基を形成して、隣接する炭素原子とともに炭化水素環を形成していてもよく、基Xは、基 $-(OR^5)_{n1}-Y^1$ （式中、置換基 Y^1 は、ヒドロキシル基、メルカプト基、グリシジルオキシ基又は（メタ）アクリロイルオキシ基、 R^5 はアルキレン基、 $n1$ は0又は1以上の整数を示す。）又は $-(CH_2)_{n2}-Y^2$ （式中、置換基 Y^2 は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基、 $n2$ は0又は1以上の整数を示す。）、 k は0～4の整数、 m は0又は1以上の整数、 p は1以上の整数を示す。]

前記式（2）において、環Zで表されるアレーン環としては、ベンゼン環などの単環式アレーン環、多環式アレーン環などが挙げられ、多環式アレーン環には、縮合多環式アレーン環（縮合多環式炭化水素環）、環集合アレーン環（環集合芳香族炭化水素環）などが含まれる。

[0057] 縮合多環式アレーン環としては、例えば、縮合二環式アレーン（例えば、ナフタレンなどの縮合二環式 C_{10-16} アレーン）環、縮合三環式アレーン（例

えば、アントラセン、フェナントレンなど）環などの縮合二乃至四環式アレーン環などが挙げられる。好ましい縮合多環式アレーン環としては、ナフタレン環、アントラセン環などの縮合 C_{10-14} 多環式アレーン環などが挙げられ、特に、ナフタレン環が好ましい。

[0058] 環集合アレーン環としては、ビアレーン環、例えば、ビフェニル環、ビナフチル環、フェニルナフタレン環（1-フェニルナフタレン環、2-フェニルナフタレン環など）などの C_{6-12} アレーン環、テルアレーン環、例えば、テルフェニレン環などのテル C_{6-12} アレーン環などが例示できる。好ましい環集合アレーン環としては、 C_{6-10} アレーン環、特にビフェニル環などが挙げられる。なお、2つの環Zは同一の又は異なる環であってもよい。

[0059] 前記式（2）において、基 R^3 としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基などの C_{1-6} アルキル基）、アリール基（フェニル基などの C_{6-10} アリール基など）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基、好ましくは C_{1-4} アルコキシカルボニル基など）などが挙げられる。基 R^3 は、前記極性置換基（B）であってもよく、このような極性置換基（B）としては、例えば、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基、好ましくは C_{1-4} アルコキシカルボニル基など）などが挙げられる。特に、基 R^3 はカルボキシ基などの極性置換基（B）、アルキル基などであってもよい。置換数 k は0～4（例えば、0～3）の整数、好ましくは0～2の整数（例えば、0又は1）である。なお、置換数 k は、互いに同一又は異なってもよく、 k が2以上である場合、置換基 R^3 の種類は互いに同一又は異なってもよく、フルオレン環の2つのベンゼン環に置換する置換基 R^3 の種類は同一又は異なってもよい。また、置換基 R^3 の置換位置は、特に限定されず、例えば、フルオレン環の2-位乃至7-位（2-位、3-位及び／又は7-位など）で

あってもよい。

[0060] これらの環Zのうち、耐熱性及び光学特性のバランスに優れる点から、多環式アレーン環が好ましく、ナフタレン環が特に好ましい。

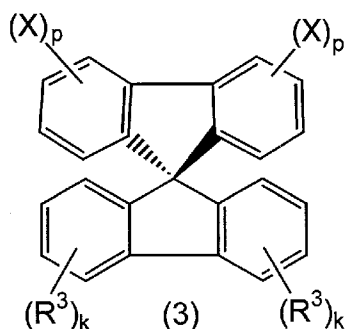
[0061] 前記式(2)において、基 R^4 としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキル基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基など)、シクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの C_{5-10} シクロアルキル基など)、アラルキル基(ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基など)、ニトロ基などが例示できる。基 R^4 は、極性置換基(B)であってもよく、このような極性置換基(B)としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの C_{1-10} アルコキシ基など)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロヘキシルオキシ基などの C_{5-10} シクロアルキルオキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基などの C_{6-10} アリールオキシ基など)、アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシ基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などの C_{1-10} アルキルチオ基など)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロヘキシルチオ基などの C_{5-10} シクロアルキルチオ基など)、アリールチオ基(例えば、チオフェノキシ基などの C_{6-10} アリールチオ基など)、アラルキルチオ基(例えば、ベンジルチオ基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルチオ基など)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシ-カルボニル基、好ましくは C_{1-4} アルコキシ-カルボニル基など)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基などの C_{1-4} アルキル-カルボニル基など)、シアノ基、置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基などのジ C_{1-4} アルキルアミノ基、ジアセチルアミノ基などのジ C_{1-4} アルキル

ーカルボニルアミノ基など)などが例示できる。

[0062] これらの置換基 R^4 のうち、代表的には、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニル基、シアノ基、置換アミノ基などの極性置換基 (B)、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、ニトロ基などが挙げられる。好ましい置換基 R^4 としては、アルコキシ基、アルキル基など、特にメチル基などの C_{1-4} アルキル基が挙げられる。置換基 R^4 の種類は、同一の又は異なる環 Z において、同一又は異なっているいてもよい。

[0063] また、2つの環 Z の R^4 は、互いに結合して、直接結合又はアルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基などの C_{1-6} アルキレン基、好ましくは C_{1-4} アルキレン基など) を形成し、隣接する炭素原子とともに炭化水素環を形成していてもよい。炭化水素環は、例えば、5～10員 (例えば、5～8員) 炭化水素環などであってもよい。また、2つの環 Z の R^4 と隣接する炭素原子とが炭化水素環を形成するとき、 R^4 の結合位置は、例えば、環 Z がベンゼン環であるとき、フェニル基の2-位、3-位 (特に2-位) である場合が多く、環 Z がナフタレン環であり、ナフタレン環の1-位又は2-位にフルオレンの9-位が結合するとき、ナフタレン環の α -位、 β -位 (特に α -位) である場合が多い。前記炭化水素環と2つの環 Z とが形成する環は、例えば、フルオレン環などであってもよい。なお、フルオレンの9-位のスピロ炭素原子は、不斉炭素原子であってもよく、光学異性体 R 体又は S 体を形成してもよい。代表的な化合物としては、下記式 (3) で表される化合物などが例示できる。

[0064] [化6]



[0065] (式中、 X 、 R^3 、 k 、 p は前記に同じ)

置換数 m の数は、環 Z の種類や m の数などに応じて適宜選択でき、例えば、 $0 \sim 8$ 程度の整数であってもよく、 $0 \sim 4$ の整数、好ましくは $0 \sim 3$ (例えば、 $0 \sim 2$)の整数、特に 0 又は 1 であってもよい。特に、 m が 1 又は 2 である場合、環 Z がベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環、置換基 R^4 がメチル基であってもよい。

[0066] 前記式(2)の基 X において、アルキレン基 R^5 には、直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が含まれ、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの C_{2-6} アルキレン基(好ましくは直鎖状 C_{2-4} アルキレン基、特にエチレン基)、例えば、プロピレン基、1, 2-ブタンジイル基、1, 3-ブタンジイル基などの分岐鎖状 C_{3-6} アルキレン基(好ましくは分岐鎖状 C_{3-4} アルキレン基、特にプロピレン基)などが挙げられる。なお、 n_1 が2以上の整数である場合、アルキレン基 R^5 の種類は、同一又は異なってもよい。また、アルキレン基 R^5 の種類は、同一の又は異なる環 Z において、同一又は異なってもよい。

[0067] オキシアルキレン基(OR^5)の数 n_1 は、 $0 \sim 15$ の整数(例えば、 $0 \sim 10$ の整数)程度の範囲から選択でき、例えば、 $0 \sim 8$ (例えば、 $1 \sim 8$)の整数、好ましくは $0 \sim 5$ (例えば、 $1 \sim 5$)の整数、さらに好ましくは $0 \sim 4$ (例えば、 $1 \sim 4$)の整数、特に $0 \sim 3$ (例えば、 $1 \sim 3$)程度の整数であってもよく、通常、 $0 \sim 2$ の整数(例えば、 0 又は 1)であってもよい。

[0068] また、 n_2 は 0 又は 1 以上の整数(例えば、 $1 \sim 6$ 、好ましくは $1 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1 \sim 2$ 程度)であってもよい。 n_2 は、通常、 0 又は $1 \sim 2$ の整数であってもよい。

[0069] 置換基 Y^1 としては、極性置換基(B)である部分が多く、例えば、ヒドロキシル基、メルカプト基、グリシジルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基などが挙げられ、置換基 Y^2 としては、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブ

トキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₆アルコキシカルボニル基など)、アミノ基、置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基などのジC₁₋₄アルキルアミノ基、ジアセチルアミノ基などのジC₁₋₄アルキルカルボニルアミノ基など)などが挙げられる。

[0070] 前記式(2)において、基Xの置換数pは、環Zの種類に応じて、1以上の整数であればよく、例えば、1~4の整数、好ましくは1~3の整数、さらに好ましくは1~2の整数、特に1であってもよい。なお、置換数n₁又はn₂は、それぞれの環Zにおいて、同一又は異なってもよい。

[0071] なお、基Xは、環Zの適当な位置に置換でき、例えば、環Zがベンゼン環である場合には、フェニル基の2-, 3-, 4-位(特に、3-位及び/又は4-位)に置換している場合が多く、環Zがナフタレン環である場合には、ナフチル基の5~8-位である場合が多く、例えば、フルオレンの9-位に対してナフタレン環の1-位又は2-位が置換し(1-ナフチル又は2-ナフチルの関係で置換し)、この置換位置に対して、1, 5-位、2, 6-位などの関係(特にpが1である場合、2, 6-位の関係)で基Xが置換している場合が多い。また、pが2以上である場合、置換位置は、特に限定されない。また、環集合アレーン環Zにおいて、基Xの置換位置は、特に限定されず、例えば、フルオレンの9-位に結合したアレーン環及び/又はこのアレーン環に隣接するアレーン環に置換していてもよい。例えば、ビフェニル環Zの3-位又は4-位がフルオレンの9-位に結合していてもよく、ビフェニル環Zの4-位がフルオレンの9-位に結合しているとき、基Xの置換位置は、2-, 3-, 2'-, 3'-, 4'-位のいずれであってもよく、通常、2-, 3'-, 4'-位、好ましくは2-, 4'-位(特に、2-位)に置換していてもよい。

[0072] なお、基X {基-[(OR⁵)_{n1}-Y¹] } において、置換基Y¹はヒドロキシ基、グリシジルオキシ基であるのが好ましい。

[0073] なお、フルオレン化合物の極性置換基(B)は、例えば、置換基Y¹、Y²、置換基R³、R⁴のいずれに由来していてもよく、通常、少なくとも置換基

Y¹、Y²に由来している場合が多い。極性置換基（B）としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、グリシジルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、置換アミノ基、アルキルカルボニル基、シアノ基、置換アミノ基などが挙げられる。フルオレン化合物は、単独又は二種以上の極性置換基（B）を含んでいてもよい。これらの極性置換基（B）のうち、ヒドロキシル基、グリシジルオキシ基などが好ましい。

[0074] 具体的に、前記式（2）において、基Xにおいて、置換基Y¹がヒドロキシ基又はグリシジルオキシ基である化合物としては、置換基Y¹がヒドロキシ基、n₁が0であり、pが1である化合物、例えば、9，9－ビス（ヒドロキシアレーン）フルオレン類 {例えば、9，9－ビス（4－ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9－ビス（3－ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9－ビス（6－ヒドロキシ－2－ナフチル）フルオレン、9，9－ビス（5－ヒドロキシ－1－ナフチル）フルオレンなどの9，9－ビス（ヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9，9－ビス（3－フェニル－4－ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9－ビス（4－フェニル－3－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどの9，9－ビス（C₆₋₁₂アリール－ヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン、9，9－ビス（3－メチル－4－ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9－ビス（4－メチル－3－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどの9，9－ビス（モノ又はジC₁₋₄アルキル－ヒドロキシC₆₋₁₂アリール）フルオレン}、2，7－ジヒドロキシ－9，9’－スピロビフルオレンなどのジヒドロキシ－9，9’－スピロビフルオレンなどが例示できる。

[0075] 前記式（2）において、基Xにおいて、置換基Y¹がヒドロキシ基、n₁が0であり、pが2以上である化合物としては、例えば、9，9－ビス〔（ポリ）ヒドロキシアレーン〕フルオレン類 {9，9－ビス（3，4－ジヒドロ

キシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(ジヒドロキシC₆₋₁₂アリール)フルオレンなど}などが例示できる。

[0076] 前記式(2)において、基Xにおいて、置換基Y¹がヒドロキシ基、n₁が1であり、pが1である化合物としては、例えば、9, 9-ビス(ヒドロキシアルコキシアレーン)フルオレン類 {例えば、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、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、9, 9-ビス[5-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ナフチル]フルオレン、9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ナフチル]フルオレン、9, 9-ビス[5-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ナフチル]フルオレンなどの9, 9-ビス(ヒドロキシC₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9, 9-ビス[4-フェニル-3-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-フェニル-3-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9-ビス[C₆₋₁₂アリール-ヒドロキシC₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-メチル-3-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9-ビス[モノ又はジC₁₋₄アルキル-ヒドロキシC₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール]フルオレンなど}、2, 7-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-9, 9'-スピロビフルオレンなどのジ(ヒドロキシC₂₋₄アルコキシ)-9, 9'-スピロビフルオレンなどが例示できる。

[0077] 前記式(2)において、基Xにおいて、置換基Y¹がヒドロキシ基、n₁が1であり、pが2以上である化合物としては、例えば、9, 9-ビス[(ポリ)ヒドロキシアルコキシアレーン]フルオレン類 {9, 9-ビス[3, 4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[5, 6-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ナフチル]フルオレンなどの9, 9-

ビス（ジヒドロキシ C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール）フルオレンなど} などが例示できる。

[0078] 前記式（２）において、基 X において、置換基 Y^1 がヒドロキシル基、 n_1 が２以上であり、 p が１である化合物としては、前記 n_1 が０又は１の化合物に対応し、オキシアルキレン基（特に、オキシ C_{2-4} アルキレン基）の繰り返し単位 n_1 が２～５である化合物、例えば、９，９－ビス〔４－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕フェニル〕フルオレン、９，９－ビス〔６－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕－２－ナフチル〕フルオレン、９，９－ビス〔５－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕－１－ナフチル〕フルオレン、９，９－ビス〔３，４－ジ〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕フェニル〕フルオレン、９，９－ビス〔５，６－ジ〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕ナフチル〕フルオレンなどの９，９－ビス（モノ又はジヒドロキシポリ C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール）フルオレン、９，９－ビス〔４－フェニル－３－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕フェニル〕フルオレンなどの９，９－ビス〔 C_{6-12} アリール－ヒドロキシポリ C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール〕フルオレン、９，９－ビス〔４－メチル－３－〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕フェニル〕フルオレンなどの９，９－ビス〔モノ又はジ C_{1-4} アルキル－ヒドロキシポリ C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール〕フルオレン、２，７－ジ〔２－（２－ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕－９，９’－スピロビフルオレンなどのジ（ヒドロキシポリ C_{2-4} アルコキシ）－９，９’－スピロビフルオレンなどが例示できる。

[0079] また、前記式（２）において、基 X において、置換基 Y^1 がグリシジルオキシ基の化合物としては、例えば、前記例示のヒドロキシル基に代えて、グリシジルオキシ基が置換した化合物、例えば、９，９－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（６－グリシジルオキシ－２－ナフチル）フルオレン、９，９－ビス（３，４－ジグリシジルオキシフェニル）フルオレンなどの９，９－ビス（モノ又はジグリシジルオキシ C_{6-12} ア

リール)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニル-3-グリシジルオキシフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(C_{6-12} アリール-グリシジルオキシ C_{6-12} アリール)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-グリシジルオキシフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(モノ又はジ C_{1-4} アルキル-グリシジルオキシ C_{6-12} アリール)フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[6-(2-グリシジルオキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9-ビス(モノ又はジグリシジルオキシ(ポリ) C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール)フルオレン、9, 9-ビス[4-フェニル-3-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9-ビス[C_{6-12} アリール-グリシジルオキシ(ポリ) C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9-ビス[モノ又はジ C_{1-4} アルキル-グリシジルオキシ(ポリ) C_{2-4} アルコキシ C_{6-12} アリール]フルオレン、2, 7-ジグリシジルオキシ-9, 9'-スピロビフルオレンなどのジグリシジルオキシ-9, 9'-スピロビフルオレン、2, 7-ジ(2-グリシジルオキシエトキシ)-9, 9'-スピロビフルオレンなどのジ(グリシジルオキシ(ポリ) C_{2-4} アルコキシ)-9, 9'-スピロビフルオレンなどが例示できる。

[0080] なお、「(ポリ) C_{2-4} アルコキシ」とは、 C_{2-4} アルコキシの繰り返し数 n_1 又は n_2 が1以上の整数である基を意味する。

[0081] また、前記式(2)で表される化合物には、具体例に示したヒドロキシル基又はグリシジルオキシ基に代えて、メルカプト基、(メタ)アクリロイルオキシ基が置換した化合物も含まれる。

[0082] 前記式(2)において、基X {基-[$(CH_2)_{n_2}-Y^2$]}において、置換基 Y^2 がカルボキシル基である化合物としては、 n_2 が0であり、 p が1である化合物、例えば、9, 9-ビス(カルボキシアリール)フルオレン類{

例えば、9, 9-ビス(3-カルボキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-カルボキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(5-カルボキシ-1-ナフチル)フルオレン、9, 9-ビス(6-カルボキシ-2-ナフチル)フルオレンなどの9, 9-ビス(カルボキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン；n₂が1であり、pが1である化合物としては、例えば、9, 9-ビス(カルボキシアルキル-アリール)フルオレン類{例えば、9, 9-ビス(4-(カルボキシメチル)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-カルボキシエチル)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(カルボキシメチル)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(5-(カルボキシメチル)-1-ナフチル)フルオレン、9, 9-ビス(6-(カルボキシメチル)-2-ナフチル)フルオレンなどの9, 9-ビス(カルボキシC₁₋₆アルキル-C₆₋₁₂アリール)フルオレンなどが例示できる。

[0083] なお、前記式(2)で表される化合物には、具体例に示したカルボキシル基に代えて、アルキルカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基が置換した化合物も含まれる。

[0084] これらの化合物のうち、耐熱性の観点から、前記式(2)において、環Zがベンゼン環、Y¹がヒドロキシル基、n₁=0、p=1、m=1又は2、R⁴=C₁₋₄アルキル基である化合物、例えば、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BCF)；前記式(2)において、環Zが縮合多環式C₁₀₋₁₄アレーン環、Y¹がヒドロキシル基、n₁=0、p=1である化合物、例えば、9, 9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン(BNF)、9, 9-ビス(5-ヒドロキシ-1-ナフチル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチル-3-ヒドロキシフェニル)フルオレン；前記式(2)において、環Zが縮合多環式C₁₀₋₁₄アレーン環、Y¹がヒドロキシル基、n₁=1~3、p=1である化合物、例えば、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(BNEF)、9, 9-ビス[5-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ナフチル]フルオレン、9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ナフチル

〕フルオレン；前記式（２）において、環Ｚがビ又はテル C_{6-12} アレーン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 1 \sim 3$ 、 $R^5 = C_{2-4}$ アルキレン基、 $p = 1$ である化合物、例えば、９，９ービス〔３ーフェニルー４ー（２ーヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（ＢＯＰＰＥＦ）、９，９ービス〔４ーフェニルー３ー（２ーヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレンなどが好ましい。

[0085] 流動性（又は成形性）の観点から、前記式（２）において、環Ｚがベンゼン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 1 \sim 3$ 、 R^5 が C_{2-4} アルキレン基、 $p = 1$ である化合物、例えば、９，９ービス〔４ー（２ーヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（ＢＰＥＦ）、９，９ービス〔３ー（２ーヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン；前記式（２）において、環Ｚが縮合多環式 C_{10-14} アレーン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 1 \sim 3$ 、 $p = 1$ である化合物、例えば、ＢＮＥＦ、９，９ービス〔５ー（２ーヒドロキシエトキシ）ー１ーナフチル〕フルオレン、９，９ービス〔６ー（２ーヒドロキシプロポキシ）ー２ーナフチル〕フルオレン；前記式（２）において、環Ｚがベンゼン環、 Y^1 がグリシジル基、 $n_1 = 0$ 、 $p = 1$ である化合物、例えば、９，９ービス（４ーグリシジルオキシフェニル）フルオレン（ＢＰＦＧ）、９，９ービス（３ーグリシジルオキシフェニル）フルオレンなどが好ましい。

[0086] 特に、前記式（２）において、環Ｚが縮合多環式 C_{10-14} アレーン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 0$ 、 $p = 1$ である化合物〔例えば、９，９ービス（６ーヒドロキシー２ーナフチル）フルオレン（ＢＮＦ）など〕；前記式（２）において、環Ｚが縮合多環式 C_{10-14} アレーン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 1 \sim 3$ 、 $p = 1$ である化合物、例えば、ＢＮＥＦ、９，９ービス〔５ー（２ーヒドロキシエトキシ）ー１ーナフチル〕フルオレン、９，９ービス〔６ー（２ーヒドロキシプロポキシ）ー２ーナフチル〕フルオレンは、環状オレフィン系樹脂の高い耐熱性（ガラス転移温度）を有効に維持しつつ、アッベ数を低減可能であり、しかも流動性（又は成形性）も大きく向上できる点から好ましく、さらに前記式（２）において、環Ｚが縮合多環式 C_{10-14} アレ

ーン環、 Y^1 がヒドロキシル基、 $n_1 = 1 \sim 2$ （特に1）、 $p = 1$ である化合物、例えば、BNEFは、耐熱性、光学特性、成形性を高度に両立できる点から特に好ましい。

[0087] 前記式（2）で表される化合物は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により製造してもよい。例えば、基Xにおいて、置換基 Y^1 がヒドロキシル基の化合物は、9-フルオレノン類と、環Zに基 $[HO-(R^5O)_{n_1}-]$ が置換したヒドロキシル基含有アレーン環化合物（例えば、2-フェノキシエタノールなどのフェノキシアルカノール類など）とを酸触媒の存在下で反応させる方法、フルオレン類の9-位にヒドロキシアリール基が置換したフルオレン化合物〔例えば、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンなど〕と、基 OR^5 に対応するアルキレンオキシド、アルキレンカーボネート及びハロアルカノールから選択された少なくとも1種とを反応させる方法で合成してもよい。また、例えば、基Xの置換基 Y^1 がグリシジルオキシ基で表される化合物は、環Zに基 $[HO-(R^5O)_{n_1}-]$ が置換したフルオレン類とエピクロルヒドリンとの反応により調製できる。

[0088] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、官能基（A）を有する前記環状オレフィン系樹脂と、極性置換基（B）を有する前記フルオレン化合物とを含んでおり、前記フルオレン化合物の添加又は混合（又は溶融混練の）割合が少量であっても、環状オレフィン系樹脂のアッペ数を有効に低減可能であり、中間領域のアッペ数を有する樹脂組成物を得ることができる。また、環状オレフィン系樹脂（例えば、多環式オレフィン系樹脂）であっても、所定の官能基を有しているためか、極性基を有するフルオレン化合物との相溶性が高く、フルオレン化合物の割合が多くても、白濁することなく、均一に混和可能であり、大きくアッペ数を低減することができるとともに、透明性に優れている。また、このような環状オレフィン系樹脂は、前記官能基を有する剛直な架橋構造（例えば、ノルボルネン骨格を有する二環式構造、三環式構造など）を有しているため、ガラス転移温度が高く、フルオレン化合物を添加しても、高い

耐熱性（ガラス転移温度）を維持できる。さらに、アッペ数の低減とともに、屈折率も有効に大きくできるため、中間領域のアッペ数であっても屈折率が高い。そのため、光学設計の自由度を向上でき、光学材料用途（例えば、光学レンズ、光学シート、光学フィルムなど）として利用できる。

[0089] 環状オレフィン系樹脂とフルオレン化合物との割合は、例えば、前者／後者（重量比）＝ $99/1 \sim 40/60$ （ $97/3 \sim 40/60$ ）程度の範囲から選択でき、例えば、 $95/5 \sim 45/55$ （例えば、 $93/7 \sim 45/55$ ）、好ましくは $90/10 \sim 50/50$ （例えば、 $87/13 \sim 60/40$ ）、さらに好ましくは $85/15 \sim 70/30$ 程度であってもよい。環状オレフィン系樹脂の割合が小さすぎると耐熱性が十分でなくなる虞があり、逆に大きすぎるとアッペ数が有効に低減できなくなる虞があるとともに、成形性（又は流動性）が低下する虞がある。

[0090] アッペ数は、例えば、 $28 \sim 55$ 、好ましくは $30 \sim 53$ （例えば、 $32 \sim 51$ ）、さらに好ましくは $35 \sim 50$ （例えば、 $40 \sim 50$ ）程度であってもよい。なお、アッペ数は、C線（ 656 nm ）、D線（ 589 nm ）及びF線（ 456 nm ）のスペクトルに対する屈折率から算出することができる。

[0091] また、前記樹脂組成物（又は成形体）の波長 589 nm における屈折率は、例えば、 $1.51 \sim 1.60$ 、好ましくは $1.52 \sim 1.58$ 、さらに好ましくは $1.53 \sim 1.57$ 程度であってもよい。

[0092] また、前記フルオレン化合物は、フルオレン環と二つのアリール環（ベンゼン環など）とが互いに直交した立体配座（カルド構造）を有し、光学的等方性示す。そのため、フルオレン化合物の添加により、比較的複屈折の低い脂環構造の環状オレフィン系樹脂の複屈折をさらに低減することができる。そのため、前記樹脂組成物は、比較的低い複屈折を有している。すなわち、樹脂組成物の複屈折は、例えば、 $30 \sim 56\text{ nm}$ 、好ましくは $33 \sim 55\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $35 \sim 54\text{ nm}$ 程度であってもよい。なお、複屈折は実施例の方法により測定できる。

[0093] なお、前記樹脂組成物（又は成形体）は、中間領域のアップ数及び耐熱性（高いガラス転移温度）を両立できる。すなわち、前記樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）は、官能基の種類（又は樹脂の種類）にもよるが、例えば、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $120\sim 190^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは $130\sim 180^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $135\sim 180^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは $140\sim 170^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $145\sim 165^{\circ}\text{C}$ ）程度であってもよく、例えば、 $135\sim 250^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは $160\sim 210^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。ガラス転移温度が低すぎると耐熱性などが低下する虞があり、高すぎると成形性が低下する虞がある。なお、前記ガラス転移温度は、示差走査熱量分析（測定）により測定できる。

[0094] また、前記樹脂組成物は、必要に応じて、各種添加剤〔例えば、充填剤又は補強剤、着色剤（染料、蛍光増白剤など）、導電剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、離型剤、帯電防止剤、分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、表面改質剤、低応力化剤、炭素材など〕を含んでいてもよい。これらの添加剤は単独で又は二種以上組み合わせてもよい。なお、耐熱安定性の観点から酸化防止剤、耐候安定性の観点から紫外線吸収剤などを用いてもよい。

[0095] 酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジエチルフェニルメタン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロ

ピオニルオキシ)エチル]、2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイトなどが挙げられる。

[0096] 紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェノール、2-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス{4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]}などが挙げられる。

[0097] 添加剤の割合は、添加剤の種類にもよるが、前記樹脂組成物100重量部に対して、例えば、0.001~10重量部、好ましくは0.01~7重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部程度であってもよい。

[0098] また、前記樹脂組成物は、前記環状オレフィン系樹脂と前記フルオレン化合物と[必要に応じて他の成分(例えば、前記添加剤)と]を混合することによって得ることができる。混合方法は、特に限定されず、例えば、熔融混練により混合してもよく、溶媒に各成分を溶解させることで混合してもよい。

[0099] 前記樹脂組成物は、高い耐熱性を維持しつつ、流動性も大きく改善することができ、成形性も向上できる。樹脂組成物のメルトフローレート(MFR)は、樹脂の種類にもよるが、JIS K7210に準じた方法(温度280℃、荷重2.16kgf)で、例えば、5~50g/10分、好ましくは7~47g/10分、さらに好ましくは10~45g/10分程度であってもよい。

[0100] さらに、本発明には、このような樹脂組成物で形成された成形体も含まれ

る。このような成形体の形状は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択でき、例えば、二次元的形状（平面形状、フィルム状、シート状など）、三次元的形状〔凹凸状、非球面形状（例えば、楕円形状）、管状、棒状、チューブ状、中空状など〕などが挙げられる。

[0101] 成形体は、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、トランスファー成形法、ブロー成形法、加圧成形法、キャスティング成形法などを利用して製造することができる。

[0102] また、本発明の成形体又は樹脂組成物は、光学的特性に優れているため、光学材料（例えば、光学レンズ、光学シート、光学フィルムなど）の用途に好適に使用できる。特に、本発明の樹脂組成物は、中程度のアッペ数を有するため、光学レンズなどを形成するのに有用である。

[0103] 例えば、光学レンズは、生産性の観点から、通常、射出成形法により製造される。射出成形法において、樹脂温度、金型温度、圧力などの成形条件を適正に調整することにより、光学歪の小さい光学レンズを得ることができる。また、光学レンズでは、レンズ面の形状を精密に制御する必要があるため、流動性の低い樹脂では高精度での曲面の転写が困難であり、成形時の樹脂温度及び金型温度などを高くし、流動性を向上させて成形する場合が多い。しかし、樹脂温度及び金型温度などを高くすると、樹脂の分解や添加剤などの分解、揮発、金型への貼り付き、汚れなどの問題が生じることがある。本発明の樹脂組成物は、樹脂の耐熱性（高いガラス転移温度）を維持しつつ、樹脂の流動性を改善することもできるため、これらの問題を防止することができる。なお、前記樹脂温度は、例えば、200～350℃程度であってもよく、前記金型温度は、例えば、樹脂（又は環状オレフィン系樹脂）のガラス転移温度（ T_g ）より10～30℃低い温度であってもよい。

実施例

[0104] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における各測定方法及び評価方法は以下の通りである。

[0105] (分子量 (M_w) の測定)

試料をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、ゲル浸透クロマトグラフィー (東ソー (株) 製、HLC-8120GPC) を用いて、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 (M_w) を測定した。

[0106] (ガラス転移温度 (T_g) の測定)

示差走査熱量計 (パーキンエルマー (株) 製、DSC 8500) を用いて、JIS K 7121 に準拠して測定した。

[0107] (メルトフローレートの測定)

メルトフローレート (MFR) は JIS K 7210 に準拠し、実施例 1 ~ 10 及び比較例 2 では、温度 280℃、荷重 2.16 kg、比較例 1 では、温度 280℃、荷重 1.6 kg の条件で測定した。

[0108] (屈折率及びアッペ数の測定)

屈折率及びアッペ数はカルニュー精密屈折計 [(株) 島津デバイス製、KPR2000] を用いて測定温度 20℃、D 線 (波長 589 nm) に対する屈折率 n_D を測定した。なお、アッペ数 (v_D) は、 $v_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$ の式を用いて算出した。 n_F は、F 線 (波長 486 nm) に対する屈折率、 n_C は、C 線 (波長 656 nm) に対する屈折率を示す。

[0109] (複屈折の評価)

ヒートプレス機 ((株) 井元製作所製 B-012C) を用いて、厚み 200 μm のフィルムを成形し、縦 1 cm × 横 6 cm の試験片を作製した。この試験片を温度 [ガラス転移温度 (T_g) + 10℃] で一軸延伸を使用して 3 倍延伸した。延伸後のサンプルのレタデーションを位相差フィルム・光学材料測定装置 (大塚電子社製 RETS100) を使用して測定した。測定値は厚み 50 μm に換算した値とした。

[0110] (樹脂組成物の物性測定)

得られた樹脂組成物のガラス転移温度 (T_g)、メルトフローレート (MFR)、屈折率、アッペ数及び複屈折を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0111] (実施例 1)

環状オレフィン系樹脂として、「ARTON」（JSR（株）製、F4520、 $T_g = 164^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 60000$ ）のペレット85重量部と、フルオレン化合物として、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン（大阪ガスケミカル（株）製、以下BPEF）15重量部とを二軸押出装置（（株）テクノベル製、型番KZW15/45）を用いて混練し、ストランドを押出し、カッターで切断してペレットを得た。樹脂組成物の外観は無色透明のペレットであった。

[0112] （実施例2）

環状オレフィン系樹脂90重量部及びBPEF10重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0113] （実施例3）

環状オレフィン系樹脂95重量部及びBPEF5重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0114] （実施例4）

環状オレフィン系樹脂80重量部及びBPEF20重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0115] （実施例5）

環状オレフィン系樹脂70重量部及びBPEF30重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0116] （実施例6）

環状オレフィン系樹脂50重量部及びBPEF50重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0117] （実施例7）

BPEFに代えて、フルオレン化合物として、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン（大阪ガスケミカル（株）製、以下、BOPPEF）15重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0118] （実施例8）

B P E F に代えて、フルオレン化合物として、9, 9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン (特開 2 0 0 7 - 0 9 9 7 4 1 の実施例 1 に従って合成、以下、B N F) 1 5 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0119] (実施例 9)

フルオレン化合物として 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン (大阪ガスケミカル (株) 製、以下、B C F) 1 5 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0120] (実施例 1 0)

フルオレン化合物として 9, 9-ビス(4-グリシジルオキシ)フェニル)フルオレン (大阪ガスケミカル (株) 製、以下、B P F G) 1 5 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0121] (実施例 1 1)

フルオレン化合物として 9, 9-ビス(6-ヒドロキシエトキシ-2-ナフチル)フルオレン (特開 2 0 1 1 - 6 8 6 2 4 号公報の実施例 1 に従って合成、以下、B N E F) 2 0 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0122] (実施例 1 2)

フルオレン化合物として 9, 9-ビス(6-ヒドロキシエトキシ-2-ナフチル)フルオレン 1 5 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0123] (実施例 1 3)

フルオレン化合物として 9, 9-ビス(6-ヒドロキシエトキシ-2-ナフチル)フルオレン 1 0 重量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

[0124] (実施例 1 4)

(レンズ成形、評価)

非球面形状の金型を使用して射出成型装置 (ファナック (株) 製、F A N

UC ROBOSHOT S-2000i50B) によって、樹脂温度 300℃、金型温度 120℃で連続 1 万ショットの成形を行い、レンズを作製した。得られたレンズ成形物は精度よく成形できていることを確認した。また、いずれのレンズ成形物も汚れは全く認められなかった。また、成形不良やスプールランナー折れ、ガス発生などの成形トラブルもなかった。

[0125] 実施例 1 ～ 13 で得られた樹脂組成物の物性〔ガラス転移温度 (T_g)、メルトフローレート (MFR)〕、光学特性〔屈折率、アッペ数、複屈折〕を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0126] (比較例 1)

環状オレフィン系樹脂として、「ARTON」(F4520)の物性及び光学特性を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0127] (比較例 2)

環状オレフィン系樹脂として、「APEL」(三井化学(株)製、銘柄 D5014DP、 T_g 135℃)を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を作製したが、白濁のペレットが得られた。樹脂組成物の物性及び光学特性は測定不能であった。

[0128]

[表1]

表 1

	組成			物性		光学特性		
	環状エポキシ樹脂	フルオレン化合物		T _g (°C)	MFR (g/10分)	屈折率	アッペ 数	複屈折 (nm)
	含有量 (重量部)	名称	含有量 (重量部)					
実施例 1	85	BPEF	15	136	39	1.534	46	45
実施例 2	90	BPEF	10	144	19	1.521	50	44
実施例 3	95	BPEF	5	154	12	1.516	53	47
実施例 4	80	BPEF	20	131	43	1.536	44	44
実施例 5	70	BPEF	30	121	—	1.553	40	42
実施例 6	50	BPEF	50	105	—	1.582	30	35
実施例 7	85	BOPEF	15	143	27	1.534	44	54
実施例 8	85	BNF	15	151	30	1.533	45	44
実施例 9	85	BCF	15	142	31	1.533	46	45
実施例10	85	BPGF	15	132	34	1.533	46	40
実施例11	80	BNEF	20	153	33	1.547	39	53
実施例12	85	BNEF	15	156	21	1.538	42	52
実施例13	90	BNEF	10	159	16	1.529	45	49
比較例 1	100	—	0	165	6	1.512	57	56
比較例 2	85	BPEF	15	—				

[0129] 表 1 から明らかなように、実施例 1～6 では、比較例 1 と比べ、フルオレン化合物の添加量が大きくなるほど、アッペ数が減少し、かつ屈折率が向上した。また、B P E F と構造の異なるフルオレン化合物を用いた実施例 7～13 においても、同様にアッペ数が減少し、屈折率が向上した。そして、実施例 1～13 で得られた樹脂組成物では、中間領域のアッペ数及び高い屈折率を有するとともに、比較的高いガラス転移温度を有している。さらに、実施例 1～13 では、比較例 1 と比べ、複屈折も低下した。さらには、実施例 1～13 では、比較例 1 よりも荷重が小さいにもかかわらず、比較例 1 と比べ、MFR 値が大きくなり、流動性が大きく向上した。特に、B P E F、B O P P E F、B N F、B C F、B P F G、B N E F の中でも、B N E F、B N F（特に B N E F）単位を含む組成物は耐熱性に優れている。また、B O P P E F 単位を含む組成物は耐熱性が高く、アッペ数の低減の程度も高い。さらに、B P F G 単位を含む組成物は、流動性が高く、複屈折も低い。

[0130] 特に、B N E F 単位を含む組成物は、諸特性のバランスに優れており、耐熱性が最も高い一方で、流動性も最も高く、成形用途に適する。複屈折も B

N E F 単位を含まない環状オレフィン系樹脂（比較例 1）よりも低い。

[0131] なお、比較例 2 では、混和性（相溶性）が低く、白濁した。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の樹脂組成物及び成形体は、耐熱性（ガラス転移温度）が高く、中程度のアッベ数及び高い屈折率を有するため、光学設計の自由度を向上できる。そのため、光学材料（例えば、光学シート、光学フィルム、光学レンズなど）用途として利用できる。特に、携帯電話やスマートフォンなどの携帯型通信器機に内蔵されるカメラ、デジタルカメラ、監視用カメラ、車載カメラ、ネットワークカメラ等の小型カメラの光学レンズなどとして有用である。

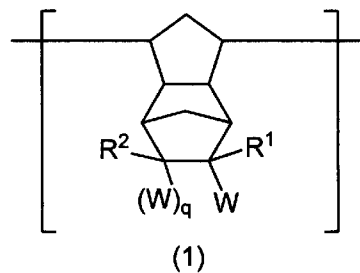
請求の範囲

[請求項1] 官能基を有する環状オレフィン系樹脂と、極性置換基を有する 9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物とを含む樹脂組成物。

[請求項2] 環状オレフィン系樹脂が、ノルボルネン骨格を含む樹脂である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 環状オレフィン系樹脂が、少なくとも下記式 (1) で表される構成単位を含む樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

[化1]



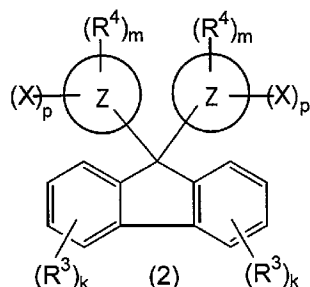
(式中、基 R^1 は水素原子又はアルキル基、基 R^2 は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、基 W はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヒドロキシアルキルカルボニル基、グリシジルオキシカルボニル基、シアノ基又はアミド基を示し、 q は 0 又は 1 を示す。)

[請求項4] 式 (1) において、基 R^1 が水素原子又はメチル基、基 R^2 が水素原子、基 W がカルボキシ基、 C_{1-2} アルコキシカルボニル基、シアノ基又はアミド基、 q が 0 である請求項 3 に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が、 $140 \sim 250^\circ\text{C}$ である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物が、下記式 (2) で表される化合物である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化2]



[式中、環Zはアレーン環、 R^3 はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基、 R^4 はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基又は置換アミノ基を示すか若しくは2つの環Zの R^4 は、互いに結合し、直接結合又はアルキレン基を形成して、隣接する炭素原子とともに炭化水素環を形成していてもよく、基Xは、基 $[(OR^5)_{n1}-Y^1]$ （式中、置換基 Y^1 は、ヒドロキシ基、メルカプト基、グリシジルオキシ基又は（メタ）アクリロイルオキシ基、 R^5 はアルキレン基、 $n1$ は0又は1以上の整数を示す。）又は基 $[(CH_2)_{n2}-Y^2]$ （式中、置換基 Y^2 は、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基、 $n2$ は0又は1以上の整数を示す。）、 k は0～4の整数、 m は0又は1以上の整数、 p は1以上の整数を示す。]

[請求項7]

式(2)において、基Xが $[(OR^5)_{n1}-Y^1]$ のとき、置換基 Y^1 がヒドロキシ基又はグリシジルオキシ基、環Zがベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環、 R^3 が C_{1-4} アルキル基、 k が0又は1、 R^4 が C_{1-4} アルキル基又は C_{1-4} アルコキシ基、 m が0又は1の整数、 R^5 が C_{2-4} アルキレン基、 $n1$ が0～2の整数、 p が1又

は2である請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 式(2)において、環Zがナフタレン環である請求項6又は7記載の樹脂組成物。

[請求項9] 式(2)で表される化合物が、9,9-ビス(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(C₆₋₁₂アリール-ヒドロキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(モノ又はジC₁₋₄アルキル-ヒドロキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(モノ又はジヒドロキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(C₆₋₁₂アリール-ヒドロキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス[モノ又はジC₁₋₄アルキル-ヒドロキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール]フルオレン、9,9-ビス(モノ又はジグリジシルオキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(C₆₋₁₂アリール-グリジシルオキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(モノ又はジC₁₋₄アルキル-グリジシルオキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(モノ又はジグリジシルオキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス(C₆₋₁₂アリール-ヒドロキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール)フルオレン、9,9-ビス[モノ又はジC₁₋₄アルキル-グリジシルオキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシC₆₋₁₂アリール]フルオレンから選択された少なくとも1種を含む請求項6～8のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項10] 式(2)で表される化合物が、9,9-ビス(モノ又はジヒドロキシ(ポリ)C₂₋₄アルコキシナフチル)フルオレンである請求項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項11] 環状オレフィン系樹脂と9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する化合物との割合が、前者/後者(重量比)=99/1～30/70である請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物。

- [請求項12] C線、D線及びF線のスペクトルに対する屈折率から算出したアッベ数が28～55及び／又は波長589nmにおける屈折率が1.51～1.60である請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物で形成された成形体。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物で形成された光学レンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L45/00(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08L63/00(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)

C08L45/00-45/02, C08K3/00-13/08, C08L63/00, 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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-218660 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims; paragraphs [0028] to [0065], [0070], [0071], [0095], [0096] (Family: none)	1-14
X	JP 2014-218659 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims; paragraphs [0031] to [0053], [0065] to [0074], [0092], [0146], [0147] (Family: none)	1-14

☒ 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
11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/168108 A1 (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), claims; paragraphs [0047] to [0056], [0078] to [0106], [0127], [0185] & CN 105308122 A & TW 201500429 A & KR 10-2015-0142682 A	1-14
A	JP 2008-174679 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L45/00(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08L63/00(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. C08L45/00-45/02, C08K3/00-13/08, C08L63/00, 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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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）

CAplus/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
X	JP 2014-218660 A (大阪瓦斯株式会社) 2014.11.20, 特許請求の範囲, [0028]-[0065], [0070], [0071], [0095], [0096] (ファミリーなし)	1-14
X	JP 2014-218659 A (大阪瓦斯株式会社) 2014.11.20, 特許請求の範囲, [0031]-[0053], [0065]-[0074], [0092], [0146], [0147] (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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

1 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

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）

佐藤 のぞみ

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

4 J

4 5 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
X	WO 2014/168108 A1 (大阪ガスケミカル株式会社) 2014. 10. 16, 請求の範囲, [0047]-[0056], [0078]-[0106], [0127], [0185] & CN 105308122 A & TW 201500429 A & KR 10-2015-0142682 A	1-14
A	JP 2008-174679 A (日本ゼオン株式会社) 2008. 07. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14