(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
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/136410 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/18 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
C08F 220/20 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056258

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 12 日(12.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＤＩＣ株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤　明宏(KONDO Akihiro) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 宮脇　敦久(MIYAWAKI Atsuhisa) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 小林　伸生(KOBAYASHI Nobuo) [JP/JP]; 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 生島　直也(IKUSHIMA Naoya) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社　総合研究所内 Chiba (JP). 初阪　一輝(HATSUSAKA Kazuaki) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室４４７２番地１　ＤＩＣ株式会社　埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号　ＤＩＣ株式会社内 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, 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, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/136410 A1

(54) **Title**: RADICAL POLYMERIZABLE COMPOSITION, HARDENED PRODUCT THEREOF, AND PLASTIC LENS THEREOF

(54) 発明の名称 : ラジカル重合性組成物、その硬化物及びプラスチックレンズ

(57) **Abstract**: Provided are: a radical polymerizable composition having a low viscosity appropriate for coating, wherein the hardened product thereof exhibits a high refractive index; a hardened product obtained by hardening the composition; and a plastic lens obtained by hardening the composition. The radical polymerizable composition is characterized by containing the following as essential components: phenyl benzyl acrylate (A), and bis [(meth)acryloyl methyl] biphenyl (B) or a biphenyl compound (C) having a molecular structure in which the biphenyl structure is linked by methylene.

(57) 要約: 塗工に適した低い粘度を有し、かつ、硬化物が高屈折率を示すラジカル重合性組成物、該組成物を硬化させてなる硬化物、及び該組成物を硬化させてなるプラスチックレンズを提供する提供する。フェニルベンジルアクリレート（Ａ）と、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又はビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）とを必須の成分として含有することを特徴とするジカル重合性組成物。

明　細　書

発明の名称 ：

ラジカル重合性組成物、その硬化物及びプラスチックレンズ

技術分野

[0001] 本発明はラジカル重合性組成物、該組成物を硬化させて得られる硬化物、及び該組成物からなるプラスチックレンズに関する。

背景技術

[0002] 光学用オーバーコート剤、ハードコート剤、反射防止膜、眼鏡レンズ、光ファイバー、光導波路、ホログラム等の光学部品には、近年、加工・生産性に優れる点から樹脂材料が広く用いられており、また、光学部品の小型化、薄型化といった傾向、或いは、反射防止性の調整といった観点から屈折率の高い樹脂材料が求められている。特に、近年、液晶テレビ、ノートパソコン、携帯ゲーム機、携帯電話等の表示に使用される液晶表示素子において、小型化、高抵抗性、高輝度化の要求が高くなっており、この実現にはプリズムシートの高屈折率化が不可欠である。

[0003] プリズムシートのような賦形材料を製造するには、高屈折率かつ粘度の低い光学材料が求められている。しかし、従来の樹脂材料は高屈折率化すると粘度が向上し、更には結晶化するという課題があった。

[0004] また、近年屈折率の高い光学材料として、屈折率の高い材料を提供するため、フルオレン骨格を持つ化合物が提案されている。例えば、アクリロイル基がアルキレンオキシ基を介してフルオレン骨格に結合した２官能型化合物や（下記特許文献１、特許文献２、特許文献３参照）、フルオレン骨格を含有するジグリシジルエーテルとアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させて得られる化合物（下記特許文献４参照）が知られており、これらは耐熱性が高く高屈折率であるとして注目されている。然しながら、前記したフルオレンの誘導体は一般に固形または常温で数十Ｐａ・ｓ以上の高粘度液体であるため、プリズムシートなどの賦形材料に用いる場合には、適当な粘度になる

よう反応性希釈剤等を多量に用いて希釈する必要があり、そのため得られる硬化物の屈折率が低くなってしまうという課題があった。

[0005] 現在使用されている反応性希釈剤としては、フェニルチオエチルアクリレート（ＰＴＥＡ）、ｏ－フェニルフェノキシエチルアクリレート（ＯＰＰＥＡ）、ナフチルチオエチルアクリレート（ＮＴＥＡ）がある。ＰＴＥＡは高屈折率かつ低粘度ではあるが、硫黄を含有しているため、耐光性が悪く、臭気が強いため、作業性が悪く好ましくない。一方、ＮＴＥＡはナフタレン環を有することから耐光性に難があるため、現在はＯＰＰＥＡが選択されることが多い。

[0006] 光学材料用の組成物として、フルオレン骨格を有する二官能（メタ）アクリレート化合物と、ＯＰＰＥＡの組み合わせが提案されている（特許文献５参照）。しかし、ＯＰＰＥＡは、その屈折率が１．５７６と比較的高い反応性希釈剤であるが、単独ではフルオレン骨格を有する二官能（メタ）アクリレートの粘度を十分に下げられるものではなく、実施例でも第３成分の反応性希釈剤を使用している。そのため、屈折率が高い上、組成物の粘度が賦形材料用途として十分低い反応性希釈剤が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平０４－３２５５０８号公報

特許文献2：特開２００７－８４８１５号公報

特許文献3：国際公開番号ＷＯ２００５／０３３０６１

特許文献4：特開平０３－１０６９１８号公報

特許文献5：特開２００８－９４９８７号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｉｎｄ．Ｅｎｇ．ＣＨＥＭ．ＲＥＳ．２００９，４８，１８３１－１８３９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、塗工に適した低い粘度を有し、かつ、硬化物が高屈折率を示すラジカル重合性組成物、該組成物を硬化させてなる硬化物及びプラスチックレンズを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、フェニルベンジルアクリレートと、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル又はビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物とを含有することにより、光学材料として好適な高屈折率を示し、かつ低粘度のラジカル重合性組成物を提供できることを見出した。

[0011] 即ち本発明は、フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又はビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）とを含有することを特徴とするラジカル重合性組成物に関する。

[0012] また、本発明は、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又は前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）とに加え、更にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を含有するラジカル重合性組成物に関する。

[0013] 本発明は、更に、前記ラジカル重合性組成物を硬化させてなる硬化物に関する。

[0014] 本発明は、更に、前記ラジカル重合性組成物からなるプラスチックレンズに関する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、塗工に適した低い粘度を有し、かつ、硬化物が高屈折率を示すラジカル重合性組成物、該組成物を硬化させてなる硬化物及びプラスチックレンズを提供することができる。

[0016] 本願発明のラジカル重合性組成物は、光学用オーバーコート剤、ハードコ

ート剤、反射防止膜、眼鏡レンズ、光ファイバー、光導波路、ホログラム、プリズム等の光学部品に広く適用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は製造例１で得られたオルトフェニルベンジルアクリレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図2]図２は製造例２で得られたメタフェニルベンジルアクリレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲである。

[図3]図３は製造例３で得られたパラフェニルベンジルアクリレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲである。

[図4]図４は製造例４で得られた４，４‘－ビスアクリロイルメチルビフェニルの^{1}Ｈ－ＮＭＲである。

[図5]図５は製造例４で得られた４，４‘－ビスアクリロイルメチルビフェニルのマススペクトル。

[図6]図６は製造例６で得られた混合物（１）のガスクロトマトグラムである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のラジカル重合性組成物が含有するフェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）は、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート（ＯＰＢＡ）、メタフェニルベンジル（メタ）アクリレート（ＭＰＢＡ）、パラフェニルベンジル（メタ）アクリレート（ＰＰＢＡ）が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。このうち、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート及びメタフェニルベンジル（メタ）アクリレートは、２５℃での液体の屈折率が１．５７以上であり、かつ、粘度が３０ｍＰａ・ｓ以下であり、比較的高屈折率でありながら、低粘度を示す点において好ましい。また、パラフェニルベンジルアクリレートは、常温で固体であるものの、４０℃での液体の屈折率が１．５９以上と非常に高い値を示す点において好ましい。

[0019] 中でも、組成物の低粘度性と、硬化物の高屈折率性とを高いレベルで兼備

できることから、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート、メタフェニルベンジル（メタ）アクリレート及びパラフェニルベンジル（メタ）アクリレートを併用することが好ましい。その際の配合比は、低粘度でありながら、硬化物における屈折率が十分に高い組成物が得られることから、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート及びメタフェニルベンジル（メタ）アクリレートと、パラフェニルベンジル（メタ）アクリレートとのモル比［｛〔オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕＋〔メタフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕｝／〔パラフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕］が５５／４５～１０／９０の範囲となるように用いることが好ましい。

［0020］ 更に、これらの中でも、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート及びパラフェニルベンジル（メタ）アクリレートは、より製造が簡便であるため、これらを併用することが好ましい。その際の配合比は、低粘度でありながら、硬化物における屈折率が十分に高い組成物が得られることから、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレートと、パラフェニルベンジル（メタ）アクリレートとのモル比［〔オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕／〔パラフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕］が、５５／４５～１０／９０の範囲であることが好ましい。

［0021］ 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）の製造方法は、例えば、ビフェニルメタノールと（メタ）アクリル酸とをエステル化反応させる方法や、クロロメチルビフェニル、ブロモメチルビフェニルのようなハロゲン化メチルビフェニルと、（メタ）アクリル酸のカリウム、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩とを反応させる方法などが挙げられる。

［0022］ 本願発明のラジカル重合性組成物は、硬化物が高い屈折率を示すことから、その不揮発分１００質量部中に前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）を１０～９５質量部の範囲で含有することが好ましい。更に、硬化物が離形性に優れるラジカル重合性組成物が得られることから、３０～８５質量部の範囲で含有することがより好ましい。更に、より低粘度のラジカル

重合性組成物が得られることから、４５～８０質量部の範囲で含有することが好ましく、５０～７５の範囲で含有することがより好ましい。

[0023] 本発明のラジカル重合性組成物が含有するビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）は、分子構造中に芳香環を有すため、これを含有することにより高屈折率の硬化塗膜が得られる。また、分子構造中に（メタ）アクリロイル基を２つ有するため、ラジカル重合による硬化性が高く、得られる塗膜の強靭性を向上させる効果に寄与する。

[0024] 前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）は、例えば、２，２’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、３，３’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、４，４’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、２，４’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、２，４－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、２，６－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。これらの中でも、製造が簡便であることから、２，２’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、３，３’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニル、４，４’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニルが好ましく、４，４’－ビス［（メタ）アクリロイルメチル］－１，１’－ビフェニルがより好ましい。

[0025] 前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）を製造する方法は、例えば、ビフェニルジメタノールと（メタ）アクリル酸とをエステル化させる方法や、ビス（クロロメチル）ビフェニルやビス（ブロモメチル）ビフェニルのようなビス（ハロゲン化メチル）ビフェニルと、（メタ）アクリル酸とを反応させる方法等が挙げられる。

[0026] 本願発明のラジカル重合性組成物は、硬化物が高い屈折率と高い靭性とを示すことから、その不揮発分１００質量部中に前記ビス［（メタ）アクリロ

イルメチル］ビフェニル（Ｂ）を５～７０質量部の範囲で含有することが好ましい。更に、硬化物の耐熱性により優れるラジカル重合性組成物が得られることから、１０～５０質量部の範囲で含有することがより好ましい。更に、より低粘度のラジカル重合性組成物が得られる点で、１５～３０質量部の範囲で含有することが好ましい。

［0027］ 本発明で用いるビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）は、分子構造中に芳香環を有すため、これを含有することにより高屈折率の硬化塗膜が得られる。

［0028］ 前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）は、本発明のラジカル重合性組成物が含有する他の成分に対する溶解性に優れる点で、分子構造中に含まれるビフェニル構造単位の数が２～５の範囲であることが好ましい。

［0029］ 前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を製造する方法は、例えば、ビフェニルとｐ－ホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させる方法が挙げられる。

［0030］ 本願発明のラジカル重合性組成物は、硬化物が高い屈折率を示すことから、その不揮発分１００質量部中にビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を０．５～１５質量部の範囲で含有することが好ましく、１～１０質量部の範囲で含有することがより好ましい。

［0031］ 本願発明のラジカル重合性組成物は、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又は前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を含有するが、中でも、低粘度でありながら高屈折率を示す樹脂組成物となることから、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との両方を含有することが好ましい。

［0032］ 本願発明では、硬化物が高い屈折率を示すラジカル重合性組成物が得られ

ることから、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に、フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）を３０～９５質量部の範囲で含有することが好ましい。更に、硬化物が離形性に優れるラジカル重合性組成物が得られることから、３５～９０質量部の範囲で含有することがより好ましい。更に、より低粘度のラジカル重合性組成物が得られることから、４５～８５質量部の範囲で含有することが好ましく、５５～８０の範囲で含有することがより好ましい。

[0033] また、本願発明では、硬化物が高い屈折率を示すラジカル重合性組成物が得られることから、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）を５～７０質量部の範囲で含有することが好ましい。更に、硬化物の耐熱性により優れるラジカル重合性組成物が得られることから、１０～６０質量部の範囲で含有することが好ましい。更に、より低粘度のラジカル重合性組成物が得られることから、１５～５５質量部の範囲で含有することが好ましい。

[0034] また、本願発明では、硬化物が高い屈折率を示すラジカル重合性組成物が得られることから、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に、ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を０．５～１５質量部の範囲で含有することが好ましく、１～１０質量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0035] 本発明のラジカル重合性組成物は、高屈折率かつ低粘度の組成物が得られ

ることから、ラジカル重合性組成物の不揮発分１００質量部中における前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の合計の質量が１５～１００質量部の範囲であることが好ましく、２５～９５質量部の範囲であることがより好ましく、３５～８０質量部の範囲であることが特に好ましい。

[0036] 本願発明のラジカル重合性組成物が、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を含有する場合、これらを一度の反応で同時に製造することもできる。このようなラジカル重合性組成物は、例えば、ビフェニル、ハロゲン化水素、及びホルムアルデヒド誘導体を反応させて得られる反応混合物を、更に、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩と反応させる工程を経て得られるラジカル重合性組成物が挙げられる。

[0037] このようなラジカル重合性組成物は、反応の副生成物として、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）以外の化合物を含有することがあるが、この場合、より高硬度かつ低粘度のラジカル重合性該組成物となることから、組成物１００質量部中に占める前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の合計の質量が、５０～９５質量部の範囲であることが好ましく、６５～８０質量部の範囲であることがより好ましい。

[0038] 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を含有するラジカル樹

脂組成物を一度の反応で同時に製造する方法は、より具体的には、例えば、ビフェニル、ハロゲン化水素及びホルムアルデヒド誘導体を酸触媒の存在下で反応させ、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）や、ビフェニル、ビフェニルのメチルクロロ化合物などの混合物を得、更に、該混合物が含むビフェニルのメチルクロロ化合物と、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩とを反応させて前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）及び前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）とを含む混合物を得る方法などが挙げられる。

[0039] このような方法で前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を製造する場合、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の含有比率は、反応に用いるホルムアルデヒド誘導体の使用量や、酸触媒および有機酸の種類および使用量を変更することにより適宜調製することができる。具体的には、これらの含有比率を上記した好ましい範囲に調製し易い点で、ビフェニル１モルに対し、ホルムアルデヒドを１～２５モルの範囲で用いることが好ましく、１．５～５モルの範囲で用いることがより好ましい。ここで、前記ホルムアルデヒド誘導体は、ホルマリン水溶液、パラホルムアルデヒド及びトリオキサン等が挙げられる。また、前記ハロゲン化水素はビフェニルに対して過剰のモル比で使用することが好ましく、例えば、濃塩酸及び塩化水素ガス等が挙げられる。該反応に用いられる酸触媒は、例えば、硫酸、リン酸、ポリリン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、塩化亜鉛などのルイス酸等が使用できる。また、該反応ではジメトキシエタン、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル、酢酸等の有機溶媒を使用してもよい。反応温度は

６０～１８０℃の範囲であることが好ましく、７０～１２０℃の範囲であることがより好ましい。また、反応時間は３～６０時間の範囲であることが好ましく、１５～４５時間の範囲であることがより好ましい。

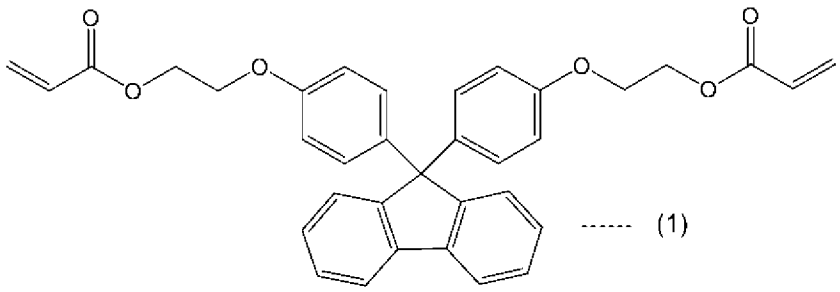
[0040] また、このような方法で前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）を製造する場合、組成物中に未反応原料のビフェニルが残る場合がある。このとき、本願発明のラジカル重合性組成物は、本願発明所望の効果である高屈折率かつ低粘度の組成物が得られることから、その不揮発分１００質量部中にビフェニルを０．５～１５質量部の範囲で含有することが好ましく、１～１０質量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0041] このような方法で得られるラジカル重合性組成物が含有する各成分の比率を測定する方法は、例えば、キャピラリーガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、ゲルパーミネーションクロマトグラフなどが挙げられ、具体的には、アジレント社製『ＨＰ－１』（液相：１００％ジメチルポリシロキサン）などのキャピラリーカラムを用いて、５０℃から３２５℃昇温分析する方法が挙げられる。また、該生成物中に含まれる前記ビフェニル化合物（Ｃ）の重合度を同定する方法は、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）及び前記ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）を除いた成分を、ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）や高速液体クロマトグラフ質量分析計（ＬＣ－ＭＳ）を用いて分析する方法が挙げられる。

[0042] 本発明のラジカル重合性組成物は、前記前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル化合物（Ｃ）に加え、分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を併用しても良い。分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）は、高屈折率を示す反面、粘度が非常に高い或いは常温で固形であるという特徴を有する

。例えば、下記一般式（１）で表される化合物は、４０℃での屈折率が１．６１７であり、常温で固体である。

[0043] [化1]



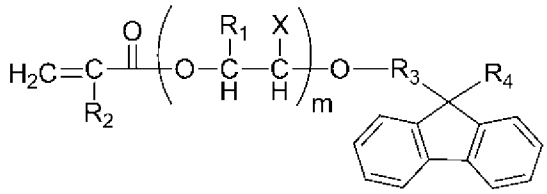
[0044] 本願発明のラジカル重合性組成物が必須の成分として含有するフェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又はビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）とからなる組成物は、前述の通り、低粘度かつ高屈折率であるという特徴を有する。そのため、これらの化合物を、分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）と併用した場合、分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）の屈折率の高さを生かしつつ、粘度の低いラジカル重合性合成組成物を得ることができる。

[0045] 本願発明で用いる分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）は、例えば、フルオレン骨格またはジフェニルフルオレン骨格を有し、少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を持つ化合物が挙げられる。分子構造中のフルオレン骨格またはジフェニルフルオレン骨格は一つでも良いし、２つ以上でも良い。

[0046] 本発明で用いる分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）の具体例は、例えば、下記一般式（２）～（７）のいずれかで表される化合物等が挙げられる。

[0047]

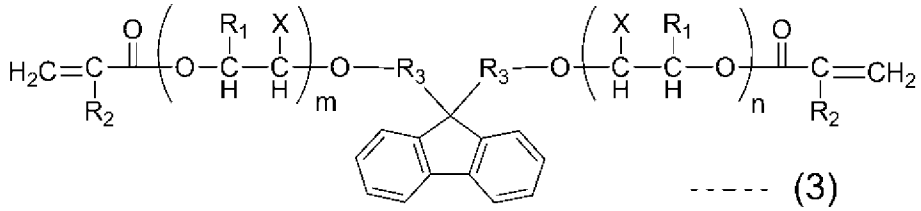
[化2]



----- (2)

[0048] [一般式（２）中、Ｘは水素原子又は水酸基であり、Ｒ１及びＲ４はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数が１～３のアルキル基であり、Ｒ２は水素原子又はメチル基であり、Ｒ３は直接結合又はメチレン基であり、ｍは０～５の整数である。]

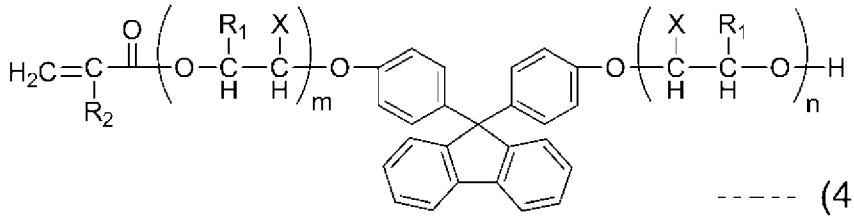
[0049] [化3]



----- (3)

[0050] [一般式（３）中、２つのＸはそれぞれ独立に水素原子又は水酸基であり、２つのＲ１はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数が１～３のアルキル基であり、２つのＲ２はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、２つのＲ３はそれぞれ独立に直接結合又はメチレン基であり、ｍ及びｎはそれぞれ独立に０～５の整数である。]

[0051] [化4]

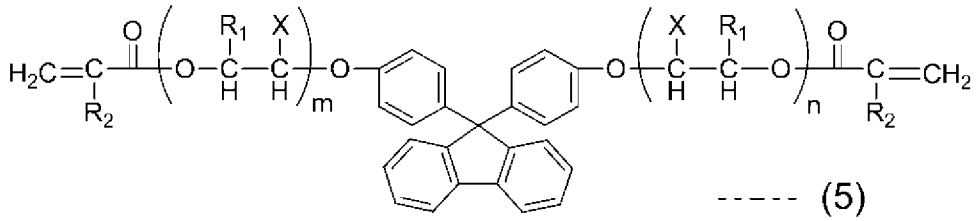


----- (4)

[0052] [一般式（４）中、２つのＸはそれぞれ独立に水素原子又は水酸基であり、２つのＲ１はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数が１～３のアルキル基であり、Ｒ２は水素原子又はメチル基であり、ｍ及びｎはそれぞれ独立に０～５の整数である。]

[0053]

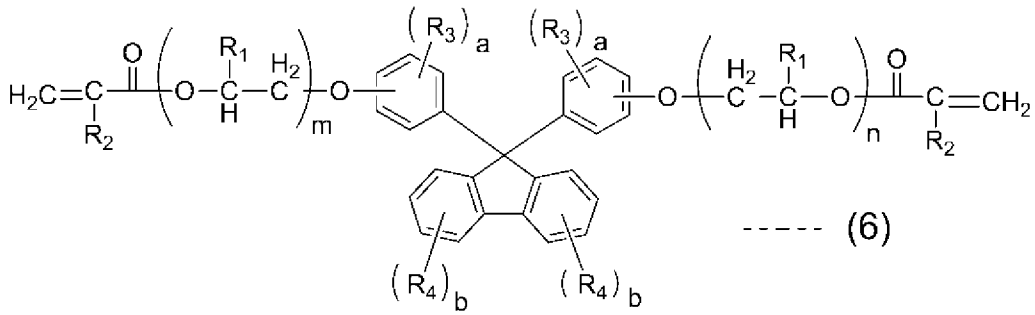
[化5]



----- (5)

[0054] [一般式（５）中、２つのＸはそれぞれ独立に水素原子又は水酸基であり、２つのＲ１はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数が１～３のアルキル基であり、２つのＲ２はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、ｍ及びｎはそれぞれ独立に０～５の整数である。]

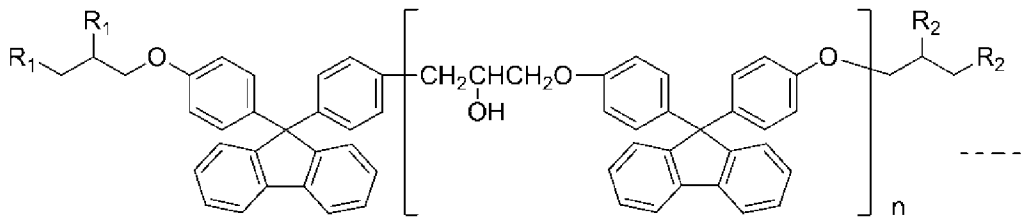
[0055] [化6]



----- (6)

[0056] [一般式（６）中、２つのＲ１はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数が１～３のアルキル基であり、２つのＲ２はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、２つのＲ３はそれぞれ独立に炭素原子数１～６の炭化水素基であり、２つのＲ４はそれぞれ独立にシアノ基、ハロゲン原子又は炭素原子数１～３のアルキル基であり、２つのａはそれぞれ独立に１～４の整数であり、２つのｂはそれぞれ独立に０～４の整数であり、ｍ及びｎはそれぞれ独立に０～５の整数である。]

[0057] [化7]



----- (7)

[0058] [一般式（７）中、２つのＲ１の一方は水酸基であり、他方はオキシ（メタ

）アクリロイル基である。また、２つのＲ１の一方は水酸基であり、他方はオキシ（メタ）アクリロイル基である。］

[0059] これら分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）はそれぞれ単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。中でも、より屈折率の高いラジカル重合性組成物が得られることから、前記一般式（４）～（７）のいずれかで示される化合物等の分子構造中にジ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好ましい。更に、より低粘度のラジカル重合性組成物が得られることから前記一般式（４）～（６）のいずれかで示される化合物等の分子構造中に１つのジフェニルフルオレン骨格を持つ（メタ）アクリレート化合物がより好ましく、前記一般式（５）で示される化合物が特に好ましい。

[0060] 本発明のラジカル重合性組成物が前記フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を含有する場合、より高屈折率かつ低粘度の組成物となることから、ラジカル重合性組成物の不揮発分１００質量部中に前記フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を１５～８０質量部の範囲で含有することが好ましく、２５～７０質量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0061] 本発明のラジカル重合性組成物は、前記前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル化合物（Ｃ）に加えて、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）以外の（メタ）アクリレート化合物（Ｚ）を併用しても良い。

[0062] 前記（メタ）アクリレート化合物（Ｚ）は、例えば、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、モルホリン（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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジ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、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－（２－エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、４－ノニルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニロキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチルアクリレート等の単官能（メタ）アクリレート化合物；

[0063] エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（

メタ）アクリレート、テトラブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦのプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ヒドロピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物；

[0064] トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、アルキル変性したジペンタエリスリトールのトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのヘキサ（メタ）アクリレート等の３官能以上の（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0065] 中でも、より屈折率の高いラジカル重合性組成物が得られることから、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、フェニルフェノキシエチルアクリレート、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0066] 本願発明のラジカル重合性組成物が前記（メタ）アクリレート化合物（Ｚ）を含有する場合、本願発明所望の効果である高屈折率かつ低粘度の組成物が得られることから、ラジカル重合性組成物の不揮発分１００質量部中における前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル化合物（Ｃ）の合計の質量が２５～９５質量部の範囲となるように用いることが好ましく、３５～８０質量部の範囲となるように用いることがより好ましい。

[0067] 本発明の組成物に紫外線を照射して硬化する場合、光重合開始剤を使用するのが好ましい。光重合開始剤としては、例えば１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等があげられる。これらは、単独または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0068] 本発明の組成物は、前記成分以外に離型剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、重合禁止剤、帯電防止剤、着色剤（例えば染料、顔料等）、無機フィラー、有機フィラー等を併用することができる。

[0069] 本発明の組成物を硬化させる方法としては、該組成物を目的・用途に応じて基材へ塗布或いは成型した後、活性エネルギー線を照射するか、或いは、加熱する方法が挙げられる。

[0070] ここで、活性エネルギー線の照射によって硬化させる場合、かかる活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、可視光線等が挙げられる。活性エネルギー線として、電子線を用いる場合には、コックロフトワルトン型加速器、バンデグラフ型電子加速器、共振変圧器型加速器、絶縁コア変圧器型、ダイナミトロン型、リニアフィラメント型および高周波型などの電子線発生装

置を用いて本発明の硬化性組成物を硬化させることができる。また、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯等の水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハイトランプ、高出力のＬＥＤ－ＵＶランプ等により照射し、硬化させることができる。この際の紫外線の露光量は０．１～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲であることが好ましい。

[0071] 一方、加熱によって硬化させる場合は、６０～２５０℃の温度領域に加熱することによって硬化させることができる。

[0072] 本発明のラジカル硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率は１．６１０以上であり、好ましくは１．６２０以上、より好ましくは１．６３０以上である。屈折率が１．６１０より小さい場合、光学材料用途として用いるのに屈折率が十分でない。

[0073] 〔用途〕

以上詳述した本発明のラジカル重合性組成物は、眼鏡レンズ、デジタルカメラ用レンズ、フレネルレンズ、及びプリズムレンズ等のプラスチックレンズ、光学用オーバーコート剤、ハードコート剤、反射防止膜、光ファイバー、光導波路、ホログラム、プリズムレンズ、ＬＥＤ封止材料、太陽光電池用コーティング材等の各種光学材料に好適に使用することができる。

[0074] これらのなかでも特に、硬化物における屈折率が高く、かつ、硬化物の耐熱性及び耐湿性にも優れるという特性からプラスチックレンズに好ましく適用でき、特に液晶基板用プリズムレンズとして有用である。

[0075] ここで液晶基板用プリズムレンズとは、シート状成形体の片面に微細なプリズム形状部を複数有するものであって、通常、液晶表示素子の背面（光源側）に、該素子側にプリズム面が向くように配設され、更に、その背面に導光シートが配設されるように用いられるシート状レンズ、或いは前記プリズムレンズがこの導光シートの機能を兼ねているシート状レンズである。

[0076] ここで該プリズムレンズのプリズム部の形状は、プリズム頂角の角度θが７０～１１０°の範囲であることが、集光性に優れ輝度が向上する点から好

ましく、特に７５～１００°の範囲、中でも８０～９５°の範囲であることが特に好ましい。

[0077] また、プリズムのピッチは、１００μｍ以下であることが好ましく、特に７０μｍ以下の範囲であることが、画面のモアレ模様の発生防止や、画面の精細度がより向上する点から好ましい。また、プリズムの凹凸の高さは、プリズム頂角の角度θとプリズムのピッチの値によって決定されるが、好ましくは５０μｍ以下の範囲であることが好ましい。さらに、プリズムレンズのシート厚さは、強度面からは厚い方が好ましいが、光学的には光の吸収を抑えるため薄い方が好ましく、これらのバランスの点から５０μｍ～１０００μｍの範囲であることが好ましい。

[0078] 本発明の組成物から前記したプリズムレンズを製造するには、例えば、該組成物をプリズムパターンが形成された金型あるいは樹脂型等の成形型に塗布し、組成物の表面を平滑化した後、透明基材を重ね合わせ活性エネルギー線を照射、硬化させることによって製造する方法が挙げられる。

[0079] ここで、透明基材としては透明性の高いものであれば、活性エネルギー線の透過性や取扱性等を考慮した場合には、厚さ３ｍｍ以下のものが好ましい。また、透明基材の材料としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、これらポリマーの混合物等の合成樹脂あるいはガラス等が挙げられる。

[0080] このようにして得られる透明基材上に形成されたプリズムシートは、そのまま使用することもできるが、透明基材を剥離してプリズム部単独の状態として使用してもよい。透明基材上にプリズム部を形成したまま使用する場合には、その界面の接着が十分であることが耐候性および耐久性の点で重要であり、透明基材にプライマー処理等の接着性向上処理を施すことが好ましい。

[0081] 一方、透明基材を剥離して使用する場合、比較的容易に剥離できるようにすることが好ましく、透明基材の表面をシリコーンやフッ素系の剥離剤で表面処理を施すことが好ましい。

実施例

[0082] 以下本発明の態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に言及がない場合、単位は質量換算である。

[0083] 本発明で粘度は、Ｅ型回転粘度計（東機産業株式会社製「ＲＥ８０Ｕ」）を使用し、２５℃条件下で測定した。

[0084] 本発明で屈折率は、アッベ屈折率計（アタゴ社製「ＮＡＲ－３Ｔ」）を用いて測定した。温度条件は通常２５℃とし、２５℃で固体のものに関しては、適当な温度を設定して測定した。

[0085] 本発明では、水素原子のＮＭＲを日本電子株式会社製のＮＭＲ「ＧＳＸ２７０」を用い、３００ＭＨｚ、重クロロホルム溶媒の条件下で測定した。

[0086] 本発明では、ガスクロマトグラフによるマススペクトルを、ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）（島津社製「ＧＣ－２０１０」、カラム：島津社製「Ｚｅｂｒｏｎ　ＺＢ－５」）を用い、Ｈｅキャリアガス、流量１．４７ｍＬ／ｍｉｎ、カラムオーブン５０度、気化室３００度、昇温５０度から３００度（２５度／ｍｉｎ）の条件下で測定した。

[0087] 本発明では、高速液体クロマトグラフ（ＬＣ）分析を、高速液体クロマトグラフ（Ｗａｔｅｒｓ社製「２６９５」、カラム：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ製「Ｌ－Ｃｏｌｕｍｎ２　ＯＤＳ」）を用い、検出ＵＶ２４０ｎｍ、温度４０度、流速１ｍＬ／ｍｉｎ、アセトニトリル／水＝７０／３０～１００／０の条件下で行った。

[0088] 本発明では、ガスクロマトグラム（ＧＣ）分析を、ガスクロマトグラフ（Ａｇｉｌｅｎｔ社製「６８５０Ｓｅｒｉｅｓ」、カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ社製「Ａｇｉｌｅｎｔ　ＤＢ－１」）を用い、Ｈｅキャリアガス、流速１ｍＬ／ｍｉｎ、注入温度３００度、検出温度３００度、昇温５０度から３２５度（２５度／ｍｉｎ）の条件下で行った。

[0089] 製造例１

オルトフェニルベンジルアクリレートの合成

攪拌機、温度計、冷却管、塩化カルシウム管を具備した２００ｍＬ３つ口フラスコに、オルトフェニルベンジルアルコール２０．０ｇ、脱水トルエン１００．０ｇ、トリエチルアミン１３．２ｇ、メトキノン７．８ｍｇを仕込み、氷浴で１０℃以下に冷却した。ここに、アクリル酸クロライド１１．８ｇを３０分間かけて滴下し、室温に戻し２時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に注ぎ、５％ＮａＯＨ水溶液、食塩水で洗浄後、溶媒留去することにより、橙色液体を得た。これをシリカゲルカラムで精製し、２０．４４ｇのオルトフェニルベンジルアクリレートを得た。得られたオルトフェニルベンジルアクリレートは常温で無色透明の液体であり、２５℃における屈折率は１．５７７６、粘度は２７ｍＰａ・ｓであった。^{1}Ｈ－ＮＭＲでの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，３００ＭＨｚ）：７．５３－７．４９（ｍ，１Ｈ ｏｆ Ｐｈ），７．４８－７．２８（ｍ，８Ｈ ｏｆ Ｐｈ），６．４１－６．３４（ｑ，１Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），６．３４－６．０７（ｑ，１Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），５．８２－５．７７（ｑ，１Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），５．１３（ｓ，２Ｈ ｏｆ ＣＨ$_{2}$－Ｐｈ）．

[0090] 製造例２

メタフェニルベンジルアクリレートの合成

攪拌機、温度計、冷却管を具備した２００ｍＬ４つ口フラスコに、３－（ブロモメチル）ビフェニル２０．０ｇ、脱水ジメチルホルムアミド３９．３ｇ、無水炭酸カリウム１３．４ｇ、メトキノン６．２ｍｇを仕込み、室温でアクリル酸を添加した。炭酸ガスの発泡が収まった後、反応温度９０℃に加熱し２時間反応を行った。室温に冷却後水１２０ｍＬで希釈し、トルエン１００ｇで抽出を行い、水洗を行った。得られた粗反応物をシリカゲルカラムで精製し、１６．１ｇのメタフェニルベンジルアクリレートを得た。得られたメタフェニルベンジルアクリレートは常温で無色透明の液体であり、２５℃における屈折率は１．５８８８、粘度は２４ｍＰａ・ｓであった。^{1}Ｈ－Ｎ

ＭＲでの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，３００ＭＨｚ）：　７．６０－７．３２　（ｍ，９Ｈ　ｏｆ　Ｐｈ），　６．５０－６．４２　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），　６．２２－６．１２　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），５．８７－５．８２　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），　５．２６　（ｓ，　２Ｈ　ｏｆ　ＣＨ$_2$－Ｐｈ）．

[0091] 製造例３

パラフェニルベンジルアクリレートの合成

合成例１のオルトフェニルベンジルアルコールをパラフェニルベンジルアルコールに代え、同様の手順で、２２．４ｇのパラフェニルベンジルアクリレートを得た。得られたパラフェニルベンジルアクリレートは常温で固形であり、融点は３２℃、４０℃における屈折率は１．５９２０であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲでの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，３００ＭＨｚ）：　７．６２－７．３２　（ｍ，９Ｈ　ｏｆ　Ｐｈ），　６．５０－６．４３　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），　６．２３－６．１２　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），５．８８－５．８４　（ｑ，　１Ｈ　ｏｆ　ＣＨ＝ＣＨ），　５．２７　（ｓ，　２Ｈ　ｏｆ　ＣＨ$_2$－Ｐｈ）．

[0092] 製造例４

４，４’－ビスアクリロイルメチルビフェニルの合成

攪拌機、温度計、冷却管を具備した２００ｍＬ４つ口フラスコに、４，４’－クロロメチルビフェニル１８．０ｇ、脱水ジメチルホルムアミド１００ｍＬ、無水炭酸カリウム２５．０ｇ、メトキノン１００ｍｇを仕込み、空気をバフリングしながら反応温度１２０℃に上昇し、１５分間反応を行った。５０℃冷却後、蒸留水３００ｍＬに反応液を注ぎ、析出した結晶を濾過、乾燥した。これを、８０ｍＬエタノールから再結晶し、１４．５ｇの４，４’－ビスアクリロイルメチルビフェニルを得た。得られた４，４’－ビスアクリロイルメチルビフェニルは融点６１～６２℃の結晶であり、７０℃におけ

る屈折率は１．５６４８であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びマススペクトルでの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，３００ＭＨｚ）：７．６７－７．４６（ｍ，４Ｈ ｏｆ Ｐｈ），７．４４－７．２８（ｍ，４Ｈ ｏｆ Ｐｈ），６．５０－６．４３（ｑ，２Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），６．２３－６．１２（ｑ，２Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），５．８８－５．８４（ｑ，２Ｈ ｏｆ ＣＨ＝ＣＨ），５．２７（ｓ，４Ｈ ｏｆ ＣＨ$_{2}$－Ｐｈ）．

ＧＣ-ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３２３

[0093] 製造例５

ビフェニル化合物の合成

攪拌機、冷却管、温度計を具備した５Ｌ４つ口フラスコに、ジフェニル７０９ｇ、パラホルムアルデヒド２７６ｇ、酢酸１３８１ｇ、濃塩酸９５８ｇ、三塩化鉄１１７ｇを仕込み、８０℃まで昇温した。仕込み溶液が８０℃であることを確認後、１５時間反応を行った。反応中、固体が析出した。反応終了後、６０℃で反応液をろ過し、析出した固体を濾集した。この濾集した固体をメタノール５００ｍＬで洗浄、乾燥し、固体として９０ｇのビフェニル化合物を得た。液体クロマトグラムを測定したところ、分子構造中に含まれるビフェニル構造単位の数がそれぞれ２，３及び４であるビフェニル化合物が含まれていることを確認した。含有比率は以下の通りである。ビフェニル化合物（構造単位の数が２のもの）：９９．２４％（保持時間：１５．７３－１７．０８ｍｉｎ）、ビフェニル化合物（構造単位が３のもの）：０．５４％（保持時間：１９．９３－２０．５５ｍｉｎ）、ビフェニル化合物（構造単位が４のもの）：０．２２％（保持時間：２１．９９－２２．２３ｍｉｎ）

[0094] 製造例６

フェニルベンジルメタアクリレート（Ａ）、ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）、ビフェニル及びビフェニル構造がメチレンを介して結節さ

れた分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の混合物（１）の製造

・クロロ中間体の合成

攪拌機、冷却管、温度計、塩化水素ガス導入装置を具備した５Ｌ４つ口フラスコに、ジフェニル７０９ｇ、パラホルムアルデヒド２７６ｇ、酢酸１３８１ｇ、濃塩酸９５８ｇを仕込み、８０℃まで昇温した。仕込み溶液が８０℃であることを確認後、木下式ガラスボールフィルターを使って塩化水素ガスを２０ｇ／ｈｒ速度で仕込み溶液に導入した。仕込み溶液への塩化水素ガスの溶解が飽和であることを確認後、リン酸１０６１ｇを１時間かけて滴下し、更に、３０時間反応を行った。反応終了後、直ちに反応溶液から下層を取り除き、有機層にトルエン２．３ｋｇを添加し、有機層を４００ｇの１２．５％水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄した。有機層を留去後、クロロ中間体を白色固体として９０８ｇ得た。

・アクリロイル化

上記で得られた中間体９０８ｇを反応溶媒であるＤＭＦ１６０３ｇに溶解し、炭酸カリウム３７２ｇおよびメトキノンを全量に対して３００ｐｐｍになるように添加した。中間体溶液を４０℃に昇温後、アクリル酸３２３ｇを１．５時間で中間体溶液に滴下した。滴下終了後、２時間かけて８０℃まで昇温し、８０℃にて３時間加熱撹拌した。得られた溶液に水３．４ｋｇおよびトルエン１．８ｋｇを添加し抽出を行った後、有機層を水層が中性になるまで洗浄した。有機層を濃縮して液状のサンプルを９９５ｇ得た。得られたサンプルを０℃条件下で２日間保管したところ、結晶の析出は観測されなかった。

・サンプルの分析

得られたサンプルの２５℃における液屈折率は１．５９２であり、粘度は３０ｍＰａ・ｓであった。サンプル１００質量部中に含まれる各成分の含有量を、ガスクロマトグラムを用いて測定したところ、フェニルベンジルアクリレート（Ａ）が６５．２質量部、ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）が１８．６質量部、ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分

子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）が２．３質量部、ビフェニルが５．８質量部含まれており、残りの８．１質量部にはビフェニル以外の未反応原料等が含まれていた。また、フェニルベンジルアクリレート（Ａ）の異性体の質量比（モル比も同等）［〔オルトフェニルベンジルアクリレート〕／〔メタフェニルベンジルアクリレート〕／〔パラフェニルベンジルアクリレート〕］は２０／１／７９であった。

[0095] 製造例７

フェニルベンジルメタアクリレート（Ａ）、ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）、ビフェニル及びビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の混合物（２）の製造

実施例１のクロロ中間体の合成において、リン酸１０６１ｇを１時間かけて滴下し、更に４５時間反応をおこなった以外は同様にして、液状のサンプルを９９５ｇ得た。

・サンプルの分析

得られたサンプルの２５℃における液屈折率は１．５８９であり、粘度は３３ｍＰａ・ｓであった。サンプル１００質量部中に含まれる各成分の含有量を、ガスクロマトグラムを用いて測定したところ、フェニルベンジルアクリレート（Ａ）が６０．５質量部、ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（Ｂ）が２３．０質量部、ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）が３．０質量部、ビフェニルが１．２質量部含まれており、残りの１２．３質量部にはビフェニル以外の未反応原料等が含まれていた。また、フェニルベンジルアクリレート（Ａ）の異性体の質量比（モル比も同等）［〔オルトフェニルベンジルアクリレート〕／〔メタフェニルベンジルアクリレート〕／〔パラフェニルベンジルアクリレート〕］は２０．５／０．５／７９であった。

[0096] 実施例１

・ラジカル重合性組成物の配合

製造例６で得た混合物（１）１００質量部と、光重合開始剤（チバスペシ

ャリティケミカルズ製「イルガキュア１８４」）４質量部とを配合し、ラジカル重合性組成物（１）を得た。

[0097] ・硬化フィルムの製造

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）をクロムメッキ処理金属板上に塗布し、該組成物層の上から表面未処理の透明ＰＥＴフィルムを重ね、該組成物層が厚さ５０μｍとなるように調整した。高圧水銀灯により、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を透明基材側から照射して硬化させ、積層体を得た。該積層体の金属板及び透明ＰＥＴフィルムからラジカル重合性組成物の硬化層を剥離し、硬化フィルムを得た。

[0098] ・ＰＥＴ基材付き硬化フィルムの製造

表面未処理の透明ＰＥＴフィルムを表面易接着処理済みの透明ＰＥＴフィルムに変えた以外は、前記硬化フィルムの製造と同様の手順で積層体を得、該積層体から金属板のみを剥離し、ＰＥＴ基材付き硬化フィルムを得た。

[0099] ・ガラス板付き硬化フィルムの製造

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）を、バーコーター（Ｎｏ．２０）を用いてガラス板に塗布した。次に、空気雰囲気下で１２０Ｗ／ｃｍ^{2}の高圧水銀灯を用い、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で照射し、ガラス板付き硬化フィルムを得た。

[0100] ・評価

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）、硬化フィルム、ＰＥＴ基材付き硬化フィルム及びガラス板付き硬化フィルムについて、以下に記載する種々の評価試験を行った。

[0101] 評価１：屈折率の測定

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）及び硬化フィルムの２５℃条件下での屈折率を、アッベ屈折率計（アタゴ社製「ＮＡＲ－３Ｔ」）を用いて測定した。硬化フィルムの屈折率は、１－ブロモナフタレンを用いてフィルムをアッベ屈折率計のプリズムに密着させて測定した。

[0102] 評価２：粘度の測定

Ｅ型回転粘度計（東機産業株式会社製「ＲＥ８０Ｕ」）を使用し、上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）の２５℃条件下で測定した。

[0103] 評価３：結晶析出試験

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）を０℃で２日間保管後、結晶の析出が観測されるか否かを評価した。

[0104] ◎：結晶の析出なし

×：結晶の析出あり

[0105] 評価４：耐熱性試験

上記で得たガラス板付き硬化フィルムを１２５℃の乾燥機に入れ１５０時間保持した。保持後のフィルム色相及び形状の変化を目視で観察し、以下の基準で耐熱性の評価を行った。

[0106] ◎：変化なし

○：色相のみ変化、形状変化なし

×：色相および形状が変化

[0107] 評価５：離型性試験

上記配合により得たラジカル重合性組成物（１）をクロムメッキ処理したプリズム金型上に塗布し、該組成物層の上から表面未処理の透明ＰＥＴフィルムを重ね、該組成物層が厚さ５０μｍとなるように調整した。高圧水銀灯により、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を透明基材側から照射して硬化させた。プリズム金型からラジカル重合性組成物の硬化層を剥離する際、金型に硬化物が残るか否かで評価した。

[0108] ◎：金型に硬化物が残らない

×：金型に硬化物が残る。

[0109] 実施例２～９

実施例１で用いた混合物（１）１００質量部に替えて、表１に示した配合とした以外は、実施例１と同様にしてラジカル重合性組成物（２）～（９）を得、これらについてそれぞれ硬化フィルム、ＰＥＴ基材付き硬化フィルム及びガラス板付き硬化フィルムを作成し、各種評価試験を行った。評価結果

を表１に示す。

[0110] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ラジカル重合性組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
オルトフェニルベンジルアクリレート（製造例1）			40	90	55	20	45	55	
メタフェニルベンジルアクリレート（製造例2）									
パラフェニルベンジルアクリレート（製造例3）						20	45		
4,4'-ビスアクリロイルメチルビフェニル（製造例4）			60		35	60		40	25
ビフェニル化合物（製造例5）				10	10		10	5	
混合物(1)（製造例6）	100								75
混合物(2)（製造例7）		100							
組成物の屈折率	1.592	1.589	1.570	1.580	1.575	1.575	1.580	1.574	1.585
硬化フィルムの屈折率	1.623	1.621	1.610	1.614	1.610	1.610	1.625	1.605	1.617
組成物の粘度	30	33	100	182	150	98	180	40	50
結晶析出試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性試験	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	◎
離形性試験	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎

[0111] 比較例１～４

実施例１で用いた混合物（１）１００質量部に替えて、表２に示した配合とした以外は、実施例１と同様にしてラジカル重合性組成物（１’）～（４’）を得た。比較例１～４で得たラジカル重合性組成物（１’）～（４’）はいずれも常温で固体であるため、組成物の粘度測定及び結晶析出試験は行わなかった。また、各種フィルムの作成及びそれらの評価も行わなかった。

[0112]

[表2]

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ラジカル重合性組成物	(1')	(2')	(3')	(4')
オルトフェニルベンジル アクリレート (製造例1)				
メタフェニルベンジル アクリレート (製造例2)				
パラフェニルベンジル アクリレート (製造例3)	100			
4,4'-ビスアクリロイル メチルビフェニル (製造例4)		100		50
ビフェニル化合物 (製造例5)			100	50
組成物の屈折率	1.592 (40℃)	1.565 (70℃)	測定不能	測定不能
硬化フィルムの屈折率	—	—	—	—
組成物の粘度	固体	固体	固体	固体
結晶析出試験	—	—	—	—
耐熱性試験	—	—	—	—
離形性試験	—	—	—	—

[0113] 表２の脚注

ラジカル重合性組成物の屈折率の測定に際し、比較例３で得たラジカル重合性組成物（１’）については４０℃、比較例４で得たラジカル重合性組成物（２’）については７０℃の条件下で測定した。

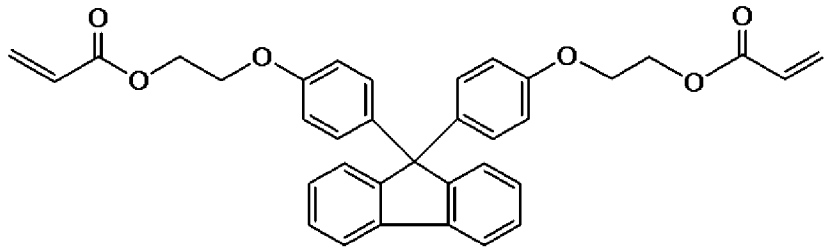
[0114] 製造例８

フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ１）の合成

攪拌機、温度計、コンデンサーを具備した２００ｍＬ四つ口フラスコに、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレン（和光純薬製）４００．０ｇ、脱水トルエン１０００ｇ、トリエチルアミン１８５ｇ、メトキノン１．０ｇを仕込み、氷浴で１０℃以下に冷却した。ここに、アクリル酸クロライド１２４ｇを３０分間かけて滴下し、室温に戻し２時

間反応を行った。反応終了後、反応溶液を水に注ぎ、５％ＮａＯＨ水溶液、食塩水で洗浄後、トルエンを留去することにより反応組成物４９７ｇを得た。これを、シリカゲルカラムで精製することにより、下記式（１３）で表されるフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ１）４６５ｇを得た。該化合物（Ｙ１）の４０℃における屈折率は１．６１７であり、外観は無色～微黄色の固体であった。

[0115] [化8]



・・・（１３）

[0116] フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ２）：上記式（１３）で表される化合物の市販品の例として、大阪ガスケミカル社製「オグゾールＥＡ－０２００」を用いた。

[0117] （メタ）アクリレート化合物（Ｚ１）：オルトフェニルフェノキシエチルアクリレート（東亞合成株式会社製「アロニックスＭ－１０６」）

[0118] 実施例１０～２２

実施例１で用いた混合物（１）１００質量部に替えて、表３又は表４に示した配合とした以外は、実施例１と同様にしてラジカル重合性組成物（１０）～（２２）を得、これらについてそれぞれ硬化フィルム、ＰＥＴ基材付き硬化フィルム及びガラス板付き硬化フィルムを作成し、実施例１で行った各種評価試験及び下記に示す種々の評価試験を行った。評価結果を表３又は表４に示す。

[0119] 評価６：透明性試験

硬化フィルムについて、４００～９００ｎｍの波長領域の光透過率を測定した。

[0120] ◎：全領域での透過率が８５％以上

×：透過率８５％未満の領域がある

[0121] 評価７：密着性試験

ＰＥＴ基材付き硬化フィルムについて、ＰＥＴ基材と、ラジカル重合性組成物の硬化物層との密着性をＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠して試験した。

[0122] ◎：マス目がすべて残存する

×：はがれたマス目がある

[0123] 評価８：耐溶剤性試験

ガラス板付き硬化フィルムのラジカル重合性組成物の硬化物層を、メチルエチルケトンを含ませた綿棒（ジョンソン社製）で５０往復擦った後の塗膜表面の変化を目視で観察した。

[0124] ◎：変化なし

×：曇りやはがれなどが見られる

[0125] 評価９：耐湿性試験

ガラス板付き硬化フィルムを８５℃、湿度８５％の恒温恒湿機に入れ３００時間保持した。保持後のフィルム色相及び形状の変化を目視で観察し、以下の基準で耐熱性の評価を行った。

[0126] ◎：変化なし

○：色相のみ変化、形状変化なし

×：色相および形状が変化

[0127]

[表3]

表3

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ラジカル重合性組成物	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
オルトフェニルベンジルアクリレート (製造例1)						20
メタフェニルベンジルアクリレート (製造例2)						
パラフェニルベンジルアクリレート (製造例3)						
4,4'-ビスアクリロイルメチルビフェニル (製造例4)						30
ビフェニル化合物 (製造例5)						
混合物(1) (製造例6)	50	50	40	70		
混合物(2) (製造例7)					50	
化合物(Y1) (製造例8)		50			50	50
化合物(Y2)	50		60	30		
化合物(Z1)						
組成物の屈折率	1.605	1.602	1.609	1.600	1.603	1.594
硬化フィルムの屈折率	1.637	1.634	1.641	1.632	1.635	1.625
組成物の粘度	3000	2800	4100	300	2900	3000
結晶析出試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
離形性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
透明性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐溶剤性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐湿性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0128]

[表4]

表4

	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
ラジカル重合性組成物	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)
オルトフェニルベンジルアクリレート(製造例1)	45	27.5	10	22.5	27.5		
メタフェニルベンジルアクリレート(製造例2)							
パラフェニルベンジルアクリレート(製造例3)			10	22.5			
4,4'-ビスアクリロイルメチルビフェニル(製造例4)		17.5	30		20	12.5	
ビフェニル化合物(製造例5)	5	5		5	2.5		
混合物(1)(製造例6)						37.5	50
混合物(2)(製造例7)							
化合物(Y1)(製造例8)	50	50	50	50	50	50	
化合物(Y2)							40
化合物(Z1)							10
組成物の屈折率	1.600	1.597	1.596	1.605	1.595	1.601	1.592
硬化フィルムの屈折率	1.632	1.629	1.628	1.637	1.627	1.633	1.623
組成物の粘度	3200	3050	3100	3150	3100	3300	2700
結晶析出試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
離形性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
透明性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐溶剤性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐湿性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0129] 比較例５～９

実施例１で用いた混合物（１）１００質量部に替えて、表５に示した配合とした以外は、実施例１と同様にしてラジカル重合性組成物（７’）～（９’）を得た。これらについてそれぞれ硬化フィルム、ＰＥＴ基材付き硬化フィルム及びガラス板付き硬化フィルムを作成し、実施例１０と同様に種々の

評価試験を行った。評価結果を表５に示す。

[0130] [表5]

表5

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ラジカル重合性組成物	(5')	(6')	(7')	(8')	(9')
オルトフェニルベンジルアクリレート (製造例1)					
メタフェニルベンジルアクリレート (製造例2)					
パラフェニルベンジルアクリレート (製造例3)	50				
4,4'-ビスアクリロイルメチルビフェニル (製造例4)		50		25	
ビフェニル化合物 (製造例5)			50	25	
化合物(Y1) (製造例8)			50	50	
化合物(Y2)	50	50			50
化合物(Z1)					50
組成物の屈折率	1.606	1.591	1.609	1.600	1.597
硬化フィルムの屈折率	1.638	1.623	—	—	1.617
組成物の粘度	14000	15000	測定不能	測定不能	12800
結晶析出試験	×	×	—	—	◎
耐熱性試験	◎	◎	—	—	◎
離形性試験	×	×	—	—	×
透明性試験	◎	◎	—	—	◎
密着性試験	×	×	—	—	×
耐溶剤性試験	◎	◎	—	—	◎
耐湿性試験	◎	◎	—	—	◎

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の組成物は、プリズムシートをはじめとしたプラスチックレンズ等の光学部品用樹脂材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）又はビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）とを必須の成分として含有することを特徴とするラジカル重合性組成物。

[請求項2] 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）が、オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレートと、パラフェニルベンジル（メタ）アクリレートとを、両者のモル比［〔オルトフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕／〔パラフェニルベンジル（メタ）アクリレート〕］が５５／４５～１０／９０の範囲となるように含有するものである請求項１記載のラジカル重合性組成物。

[請求項3] 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に占める前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）の割合が、３０～９５質量部の範囲で含有する請求項１記載のラジカル重合性組成物。

[請求項4] 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に占める前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）の割合が、５～７０質量部の範囲で含有する請求項１記載のラジカル重合性組成物。

[請求項5] 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）と、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）と、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）との合計１００質量部中に占める前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の割

合が、０．５～１５質量部の範囲で含有する請求項１記載のラジカル重合性組成物。

［請求項6］ ビフェニル、ハロゲン化水素、及びホルムアルデヒド誘導体を反応させて得られる反応混合物を、更に、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩と反応させる工程を経て得られるラジカル重合性組成物であって、該組成物１００質量部中に占める前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）の合計の質量が、５０～９５質量部の範囲であるラジカル重合性組成物。

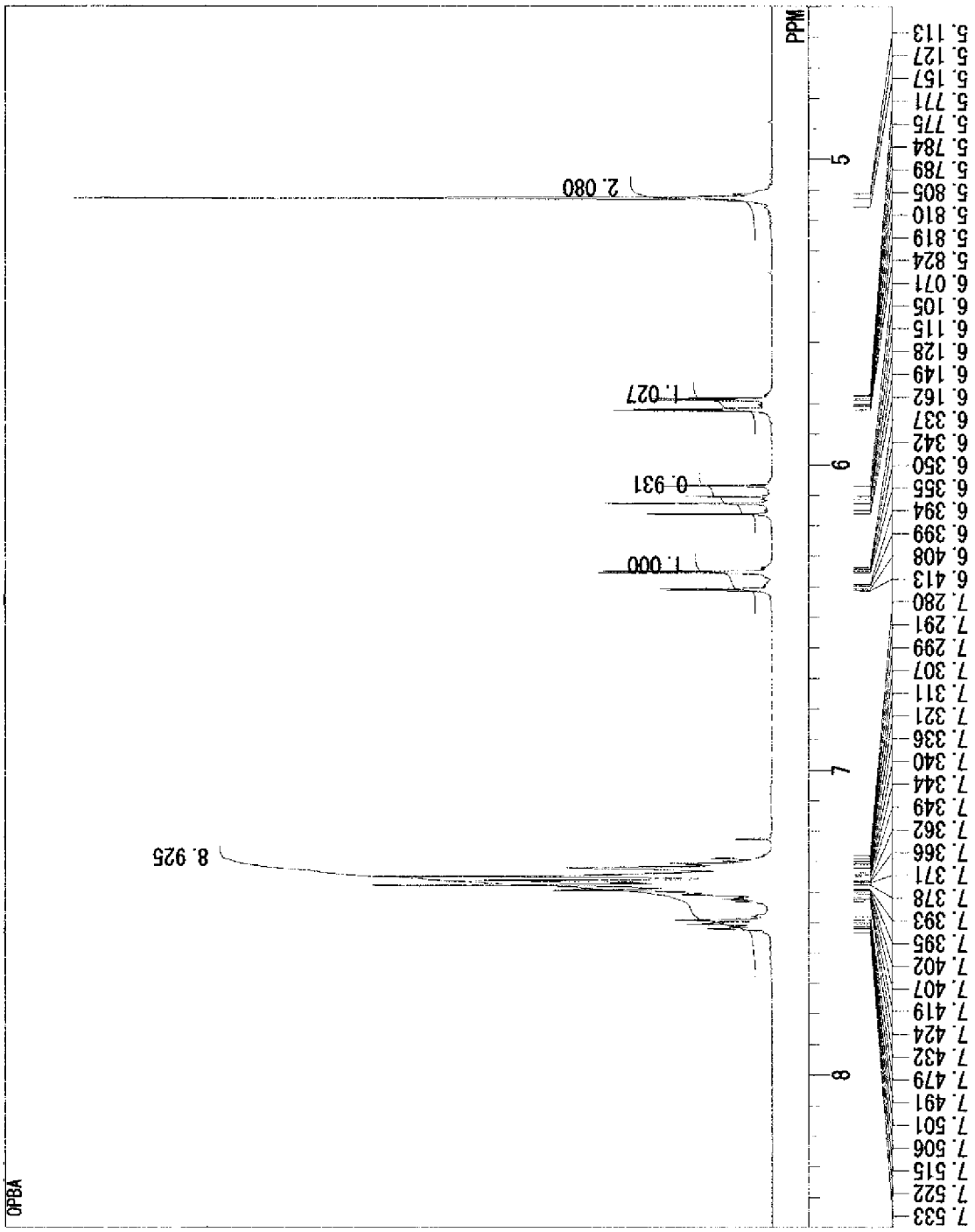
［請求項7］ 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）及び前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）に加え、更に、分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を含有する請求項１記載のラジカル重合性組成物。

［請求項8］ 前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（Ａ）、前記ビス［（メタ）アクリロイルメチル］ビフェニル（Ｂ）、前記ビフェニル構造がメチレンを介して結節された分子構造を有するビフェニル化合物（Ｃ）及び分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）の合計１００質量部中に、前記分子構造中にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｙ）を１５～８０質量部の範囲で含有する請求項７記載のラジカル重合性組成物。

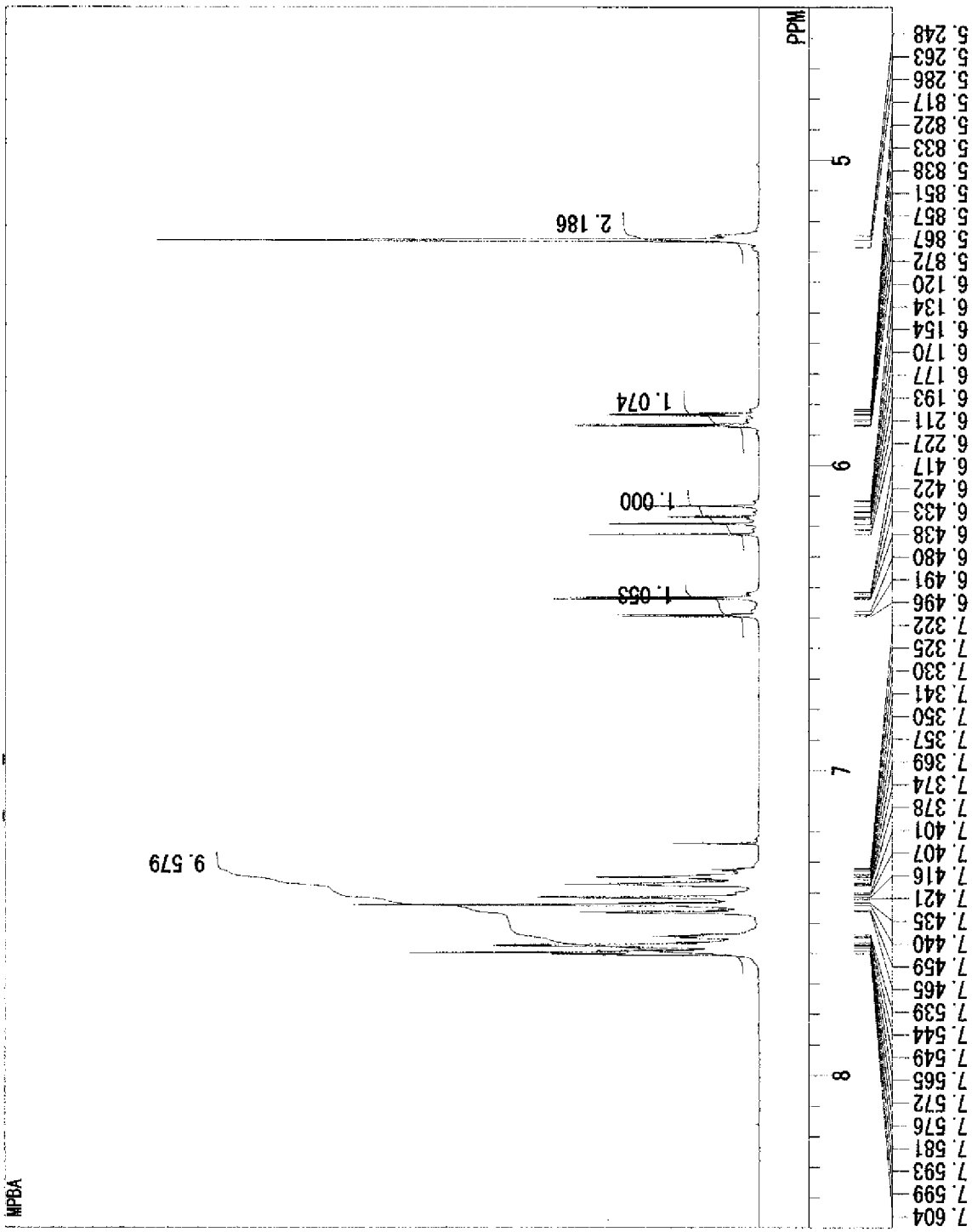
［請求項9］ 請求項１から８のいずれか一つに記載のラジカル重合性組成物の硬化物。

［請求項10］ 請求項１から８のいずれか一つに記載のラジカル重合性組成物を硬化させてなるプラスチックレンズ。

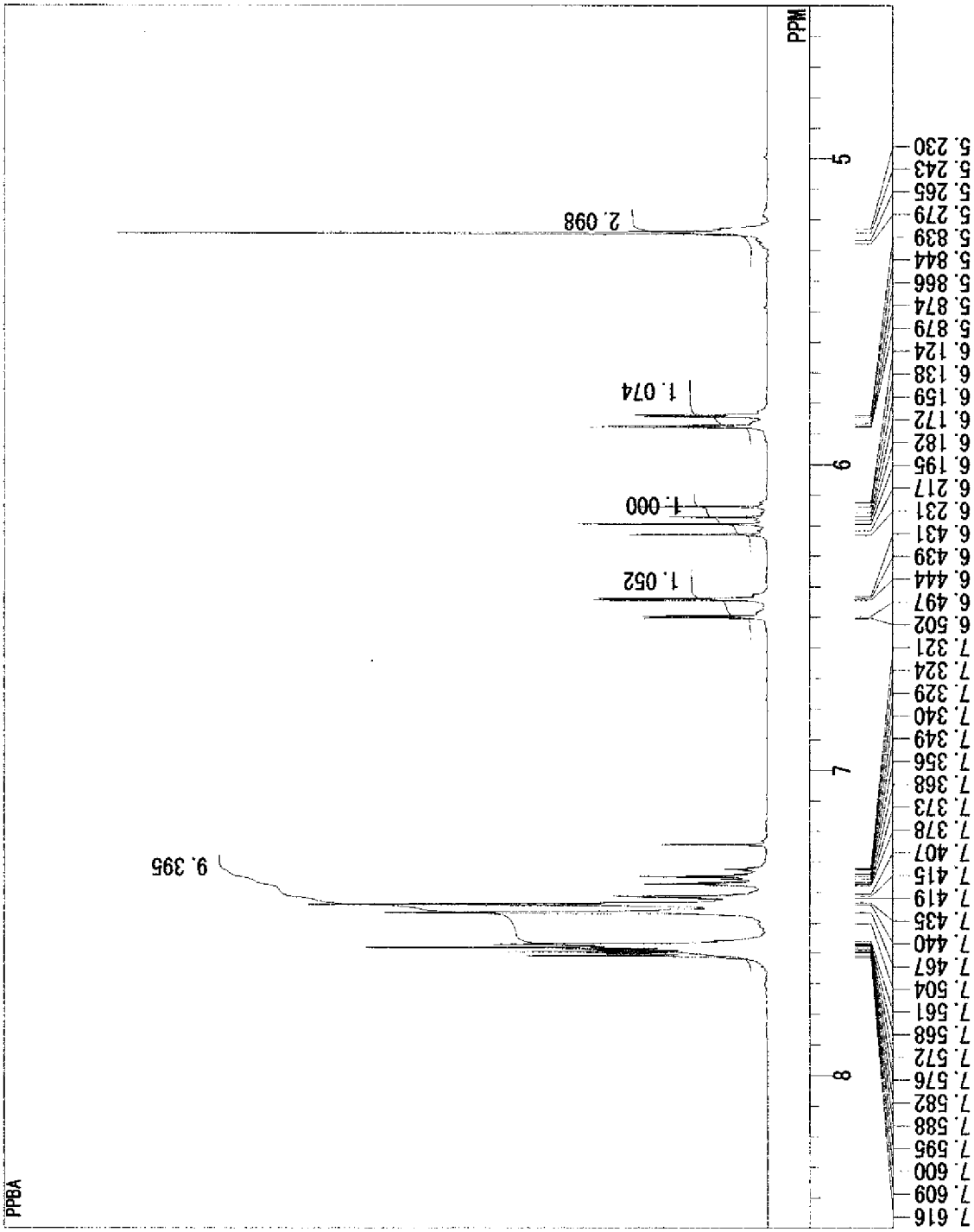
[図1]


OPBA
PPM
8.925
2.080
1.027
0.931
1.000
5.113
5.127
5.157
5.771
5.775
5.784
5.789
5.805
5.810
5.819
5.824
6.071
6.105
6.115
6.128
6.149
6.162
6.337
6.342
6.350
6.355
6.394
6.399
6.408
6.413
7.280
7.291
7.299
7.307
7.311
7.321
7.336
7.340
7.344
7.349
7.362
7.366
7.371
7.378
7.393
7.395
7.402
7.407
7.419
7.424
7.432
7.479
7.491
7.501
7.506
7.515
7.522
7.533

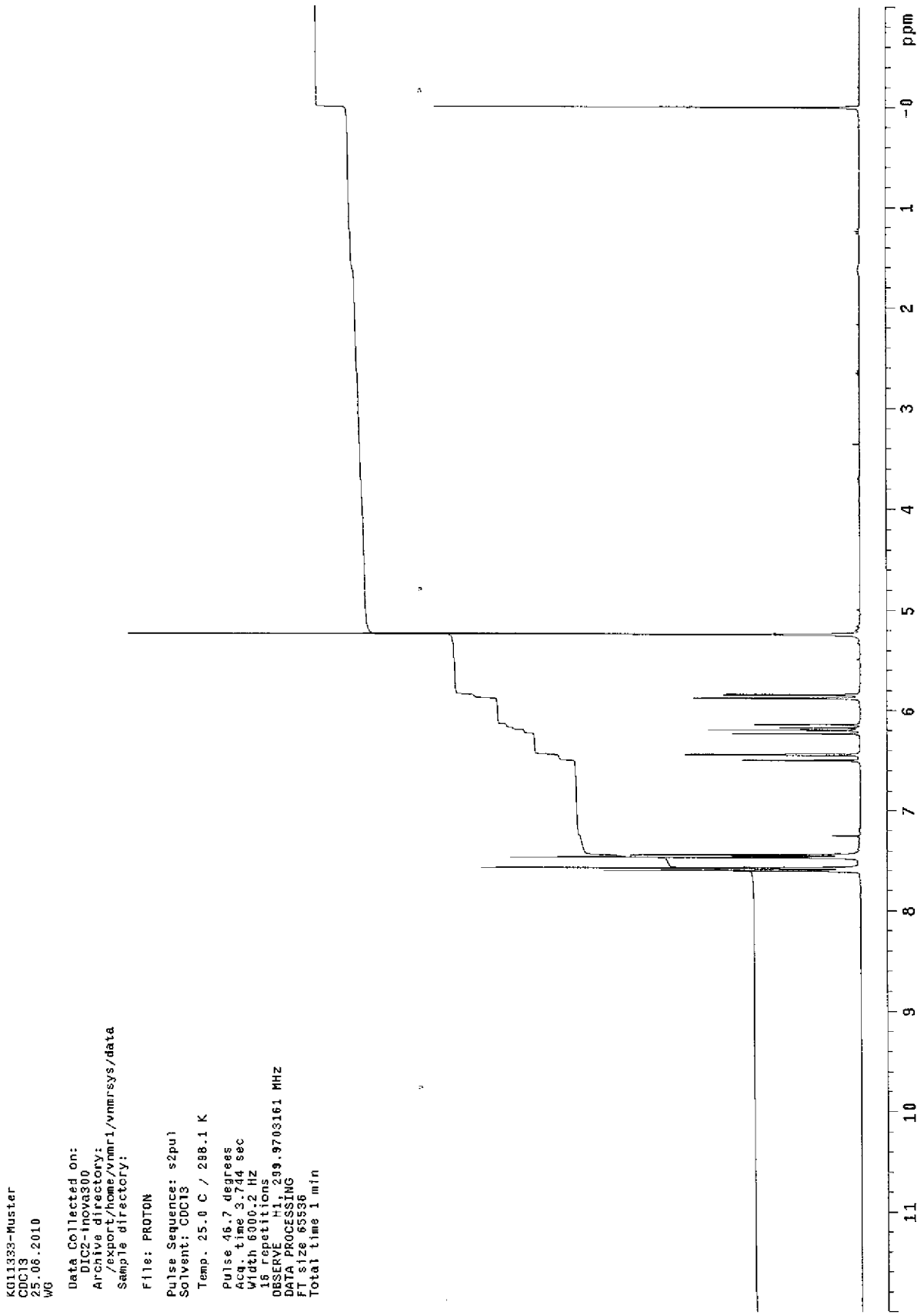
[図2]



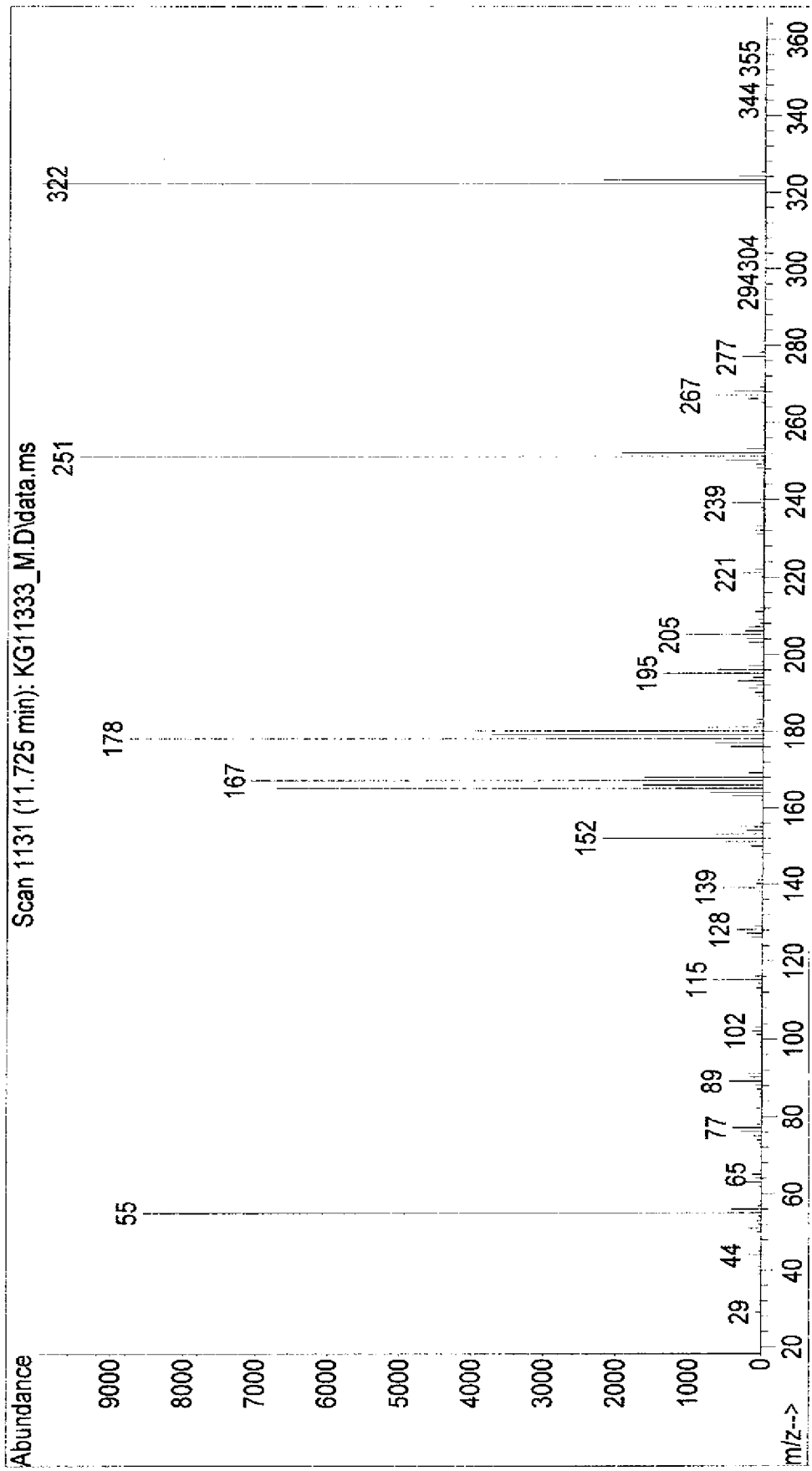
[図3]


PPBA
PPM
2.098
1.074
1.000
1.052
9.395
5
6
7
8
5.230
5.243
5.265
5.279
5.839
5.844
5.866
5.874
5.879
6.124
6.138
6.159
6.172
6.182
6.195
6.217
6.231
6.431
6.439
6.444
6.497
6.502
7.321
7.324
7.329
7.340
7.349
7.356
7.368
7.373
7.378
7.407
7.415
7.419
7.435
7.440
7.467
7.504
7.561
7.568
7.572
7.576
7.582
7.588
7.595
7.600
7.609
7.616

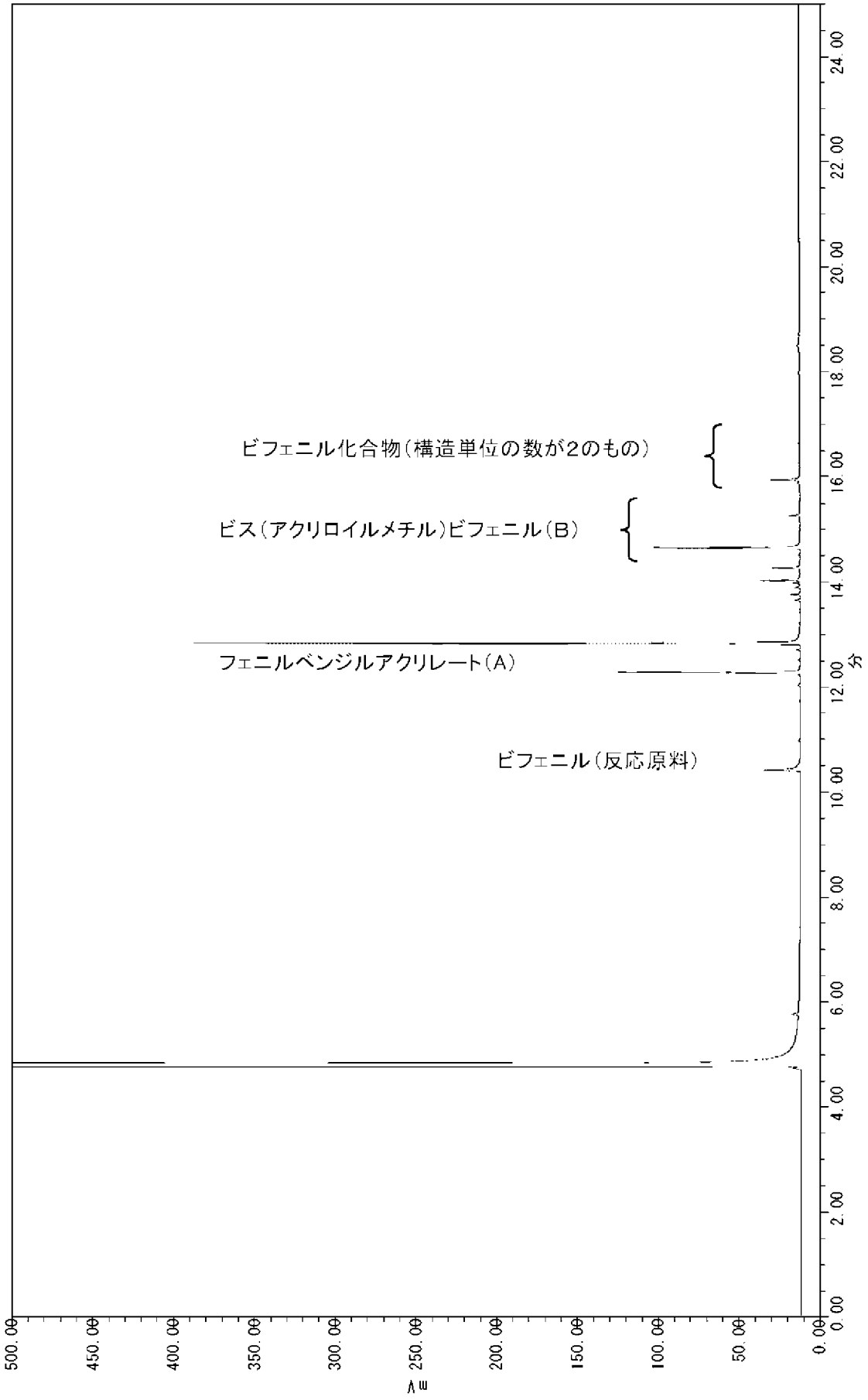
[図4]


KG11333-Muster
CDCl3
25.06.2010
WG
Data Collected on:
DIC2-inova300
Archive directory:
/export/home/vnmr1/vnmrsys/data
Sample directory:
File: PROTON
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDCl3
Temp. 25.0 C / 298.1 K
Pulse 46.7 degrees
Acq. time 3.744 sec
Width 6300.2 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 299.9703161 MHz
DATA PROCESSING
FT size 65536
Total time 1 min
ppm
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
-0

[図5]


Scan 1131 (11.725 min): KG11333_M.D\data.ms
Abundance
m/z-->
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
29
44
55
65
77
89
102
115
128
139
152
167
178
195
205
221
239
251
267
277
294
304
322
344
355

[図6]


ビフェニル化合物（構造単位の数が2のもの）
ビス（アクリロイルメチル）ビフェニル（B）
フェニルベンジルアクリレート（A）
ビフェニル（反応原料）
分
mV
0.00
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
16.00
18.00
20.00
22.00
24.00
500.00
450.00
400.00
350.00
300.00
250.00
200.00
150.00
100.00
50.00
0.00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F220/18(2006.01)i, *C08F220/20*(2006.01)i, *C08K5/01*(2006.01)i, *C08L33/06*(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)
C08F220/00-220/70, C08K5/01, C08L33/06, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
E,X	JP 2012-082386 A (DIC Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 2-308202 A (Hitachi, Ltd.), 21 December 1990 (21.12.1990), claims 1 to 10; page 4, lower right column, line 9 to page 5, upper left column, line 3; lower left column, lines 7 to 15; page 7, upper right column, (E); page 8, lower left column, lines 5 to 8 (Family: none)	1-4,7-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 May, 2012 (16.05.12)	29 May, 2012 (29.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-134772 A (Hitachi, Ltd.), 17 May 1994 (17.05.1994), claim 2; paragraphs [0018], [0043]; table 2, example 14 (Family: none)	1-4,7-10
Y	JP 2007-277456 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1 to 10; paragraphs [0034], [0040], [0041] (Family: none)	7-10
Y	JP 7-2939 A (Sorlar International Horldings Ltd.), 06 January 1995 (06.01.1995), claims 1 to 4; paragraph [0018] & EP 598552 A3 & DE 69325143 C & DE 69325143 T & AU 5058193 A & CA 2102378 A & AU 665124 B & CA 2102378 A1	7-10
E,A	JP 2012-82387 A (DIC Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-126670 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims 1 to 5, 7; paragraph [0046] (Family: none)	1-10
A	JP 4645925 B2 (DIC Corp.), 09 March 2011 (09.03.2011), claims 1 to 3 & WO 2010/113600 A1 & TW 201041847 A	1-10
A	WO 2008/105455 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text & JP 2010-106046 A & CN 101616941 A & KR 10-2009-0122908 A & TW 200906867 A	1-10
A	JP 2008-94987 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 61-127712 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 16 June 1986 (16.06.1986), claim 1) (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tohru Kishida, et.al, 'Strong Organic Acids as Efficient Catalysts for the Chloromethylation of m-xylene: The Synthesis of 1,3-bis (Chloromethyl)-4,6-dimethylbenzene', Ind. Eng. Chem. Res., 2009, Vol.48, pp.1831-1839, particularly, Sheme2., page 1835, right column, 12th line from the bottom to page 1836, right column, line 7	6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６２５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F220/18(2006.01)i, C08F220/20(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08L33/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F220/00-220/70, C08K5/01, C08L33/06, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

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
EX	JP 2012-082386 A（ＤＩＣ株式会社）2012.04.26, 全文 （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2-308202 A（株式会社日立製作所）1990.12.21, 特許請求の範囲 1-10, 第４頁右下欄第９行-第５頁左上欄第３行, 左下欄第 7-15 行, 第７頁右上欄(E), 第８頁左下欄第 5-8 行 （ファミリーなし）	1-4, 7-10

☑　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 １６．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ２９．０５．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　３１３０ 武貞　亜弓 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 6-134772 A (株式会社日立製作所) 1994.05.17, 請求項 2,[0018],[0043],[表 2]の実施例 14　(ファミリーなし)	1-4,7-10
Y	JP 2007-277456 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2007.10.25, 請求項 1-10,[0034],[0040],[0041] (ファミリーなし)	7-10
Y	JP 7-2939 A (ソーラ　インターナショナル　ホールディングズ　リミテッド) 1995.01.06, 請求項 1-4,[0018] & EP 598552 A3 & DE 69325143 C & DE 69325143 T & AU 5058193 A & CA 2102378 A & AU 665124 B & CA 2102378 A1	7-10
EA	JP 2012-82387 A (ＤＩＣ株式会社) 2012.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-126670 A (三洋化成工業株式会社) 2010.06.10, 請求項 1-5,7,[0046]　(ファミリーなし)	1-10
A	JP 4645925 B2 (ＤＩＣ株式会社) 2011.03.09, 請求項 1-3 & WO 2010/113600 A1 & TW 201041847 A	1-10
A	WO 2008/105455 A1 (日本化薬株式会社) 2008.09.04, 全文 & JP 2010-106046 A & CN 101616941 A & KR 10-2009-0122908 A & TW 200906867 A	1-10
A	JP 2008-94987 A (日本化薬株式会社) 2008.04.24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 61-127712 A (三井東圧化学株式会社) 1986.06.16, 特許請求の範囲 1)　(ファミリーなし)	1-10
A	Tohru Kishida, et.al, 'Strong Organic Acids as Efficient Catalysts for the Chloromethylation of m-xylene: The Synthesis of 1,3-bis(Chloromethyl)-4,6-dimethylbenzene', Ind. Eng. Chem. Res., 2009, Vol.48, pp.1831-1839, 特に Sheme2.,第 1835 頁右欄下から第 12 行-第 1836 頁右欄第 7 行	6