

明 細 書

発明の名称：

多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物、硬化性組成物、硬化物、成形体、光学材料及び多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物、硬化性組成物、硬化物、成形体、光学材料及び多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、光学材料としては、屈折率の多様性や温度、湿度による変動が小さいことから、ガラスが好適に使われてきた。しかし、近年、軽量化や低コスト化等の要求により、樹脂硬化物が用いられるようになってきた。

[0003] 例えば、スマートフォンに搭載されるカメラレンズモジュールは、小型化や低背化のためにウェハレベルレンズが用いられるようになってきている。ウェハレベルレンズにおいては屈折率が高く、耐熱性に優れる樹脂硬化物が求められている。また、ガラス基板上に樹脂レンズを形成する、いわゆるハイブリッド型のウェハレベルレンズにおいては、残留応力によるガラス基板－樹脂レンズ間の剥離を抑制するため、組成物が硬化する際の硬化収縮率が低いことが求められている。

より屈折率が高い樹脂硬化物を得る方法として、チオ（メタ）アクリレート等を含有する組成物を光硬化させて得られる透明性を有する材料を用いる方法が、特許文献1や特許文献2に報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第98／24761号

特許文献2：特開平8－325337号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載された方法で得られる樹脂硬化物は、屈折率の高いものの、硬化した際の収縮率が大きく、ガラスとの接着性に問題があった。

[0006] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上した硬化物を得ることができる多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び硬化性組成物、並びに、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上した硬化物、成形体及び光学材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

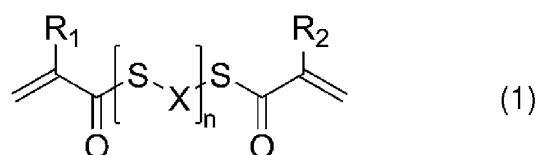
[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、特定の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を用いることにより、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスを向上できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下に示す多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物、硬化性組成物、硬化物、成形体、光学材料及び多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法が提供される。

[0008] [1]

下記式（1）で示される多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（A）を含む、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

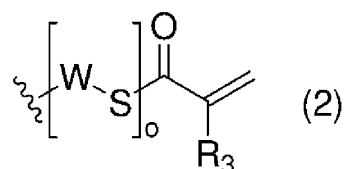
[化1]



（前記式（1）中、n は 5 以上の整数であり、X は任意のメチレン基がカルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示し

、アルキレン基中の任意の水素原子が下記式（２）の構造で置換されており、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。）

[化2]



（前記式（２）中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、複数の R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 W は炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示し、 o は 1 以上の整数である。）

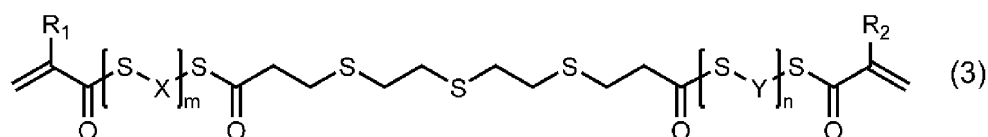
[2]

前記多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の重量平均分子量が、1000 以上 100000 以下である、前記 [1] に記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

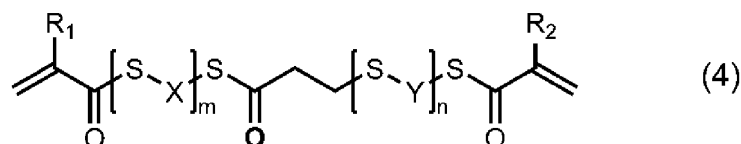
[3]

前記多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（A）は、下記式（３）で示される化合物及び下記式（４）で示される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む、前記 [1] 又は [2] に記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

[化3]



[化4]



（前記式（３）及び（４）中、 m 及び n はそれぞれ独立して 2 以上の整数で

あり、X及びYはそれぞれ独立して任意の水素原子が前記式(2)の構造で置換されていてもよい炭素数1以上4以下のアルキレン基を示し、複数のX及びYはそれぞれ同一であっても異なってもよく、R₁及びR₂はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。)

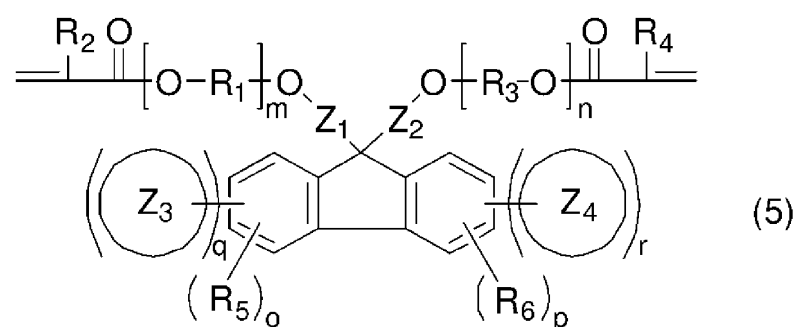
[4]

前記[1]～[3]のいずれかに記載の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物を含む硬化性組成物。

[5]

下記式(5)で示される化合物(B)を更に含む、前記[4]に記載の硬化性組成物。

[化5]



(前記式(5)中、Z₁及びZ₂はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキレン基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、Z₃及びZ₄はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキル基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、R₁及びR₃はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基を示し、R₂及びR₄はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、R₅及びR₆はそれぞれ独立してアルキル基を示し、m及びnはそれぞれ独立して0以上の整数を示し、o、p、q及びrはそれぞれo+q≤4、p+r≤4の関係を満たす0以上の整数である。)

[6]

E型粘度計を用いて回転数2,500rpmの条件で測定される、前記硬化性

組成物の25℃における粘度が100 mPa・s以上10000 mPa・s以下である、前記〔4〕又は〔5〕に記載の硬化性組成物。

〔7〕

重合開始剤をさらに含む、前記〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔8〕

シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定化剤からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含む、前記〔4〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔9〕

JIS Z 8804：2012に準拠して比重瓶を用いて測定される、前記硬化性組成物の比重を d^1 とし、前記硬化性組成物の硬化物からなる厚み250 μm の試験片の比重を d^2 としたとき、 $(1 - d^1 / d^2) \times 100$ で表される、前記硬化性組成物の硬化収縮率が9.0%以下である、前記〔4〕～〔8〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔10〕

光学材料に使用可能な、前記〔4〕～〔9〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔11〕

前記〔4〕～〔10〕のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

〔12〕

前記硬化物からなる厚み250 μm の試験片を作製したとき、前記試験片の波長400 nmにおける光線透過率(T_1)が81%以上である、前記〔11〕に記載の硬化物。

〔13〕

前記試験片を空気雰囲気下125℃に設定したオーブン中で168時間加熱し、加熱処理後の前記試験片の波長400 nmにおける光線透過率を T_2 と

したとき、 $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$ で表される、光線透過率の加熱後の変化率が7.0%以下である、前記[12]に記載の硬化物。

[14]

前記硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、前記試験片のD線(589.3nm)の屈折率(nD)が1.600以上である、前記[11]～[13]のいずれかに記載の硬化物。

[15]

前記硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、ASTM D542に準拠して測定される、前記試験片のアッペ数(ν D)が20以上である、前記[11]～[14]のいずれかに記載の硬化物。

[16]

前記[11]～[15]のいずれかに記載の硬化物を含む成形体。

[17]

前記[16]に記載の成形体を含む光学材料。

[18]

ガラス基板を更に含み、

前記成形体と前記ガラス基板との積層体である、前記[17]に記載の光学材料。

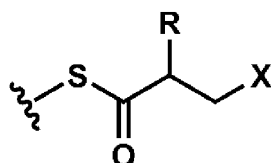
[19]

光学レンズである、前記[17]又は[18]に記載の光学材料。

[20]

ポリチオール化合物中の全チオール基のうち0.5当量以上0.9当量以下のチオール基を下記構造式で表される官能基に変換し、次いで、得られた化合物に対して β -脱離反応及びエンチオール反応をおこなうことによって多官能(メタ)アクリル酸チオエステル化合物を合成する工程を含む、前記[1]～[3]のいずれかに記載の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物の製造方法。

[化6]



(前記構造式中、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示し、Rは水素原子又はメチル基を示す。)

[2 1]

ポリチオ（メタ）アクリレート化合物に対し、ポリチオール化合物をエンチオール反応によって反応させる工程を含む、前記[1]～[3]のいずれかに記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上した硬化物を得ることができる多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び硬化性組成物、並びに、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上した硬化物、成形体及び光学材料を提供することができる。

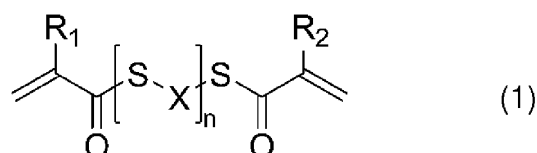
発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。本明細書において、数値範囲を示す「A～B」は特に断りがなければ、A以上B以下を表す。また、本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリル及びメタクリルからなる群から選択される少なくとも一種を示し、「チオ（メタ）アクリレート」や「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。また、本明細書における「（メタ）アクリル基」とは、 $-C(=O)-CH=CH_2$ で表されるアクリロイル基及び $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ で表されるメタクリロイル基からなる群から選択される少なくとも一種を示す。

[0011] [多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物]

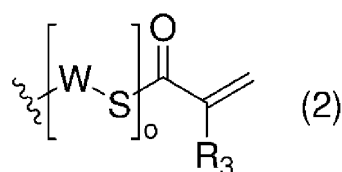
本発明の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物は、下記式（１）で示される多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）（以下、単に「化合物（Ａ）」ともいう。）を含む。本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物は多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）を１種類のみ含んでもよいし、２種類以上の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）を含んでもよい。なお、本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物が多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）を１種類のみしか含まない場合も多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物と呼ぶ。

[0012] [化7]



前記式（１）中、 n は５以上の整数であり、 X は任意のメチレン基がカルボニル基で置換されていてもよい炭素数１以上４以下のアルキレン基を示し、アルキレン基中の任意の水素原子が下記式（２）の構造で置換されており、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。

[0013] [化8]



前記式（２）中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、複数の R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 W は炭素数１以上４以下のアルキレン基を示し、 o は１以上の整数である。

[0014] 前記式（１）中、 n は５以上の整数であるが、好ましくは６以上の整数、より好ましくは７以上の整数であり、そして、好ましくは２０以下の整数、より好ましくは１５以下の整数、更に好ましくは１２以下の整数、更に好ま

しくは10以下の整数である。

前記式(1)中、Xは任意のメチレン基がカルボニル基で置換されていて
もよい、炭素数1以上4以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数2以上
4以下のアルキレン基、更に好ましくは炭素数2以上3以下のアルキレン基
を示し、前記アルキレン基中の任意の水素原子が前記式(2)の構造で置換
されている。

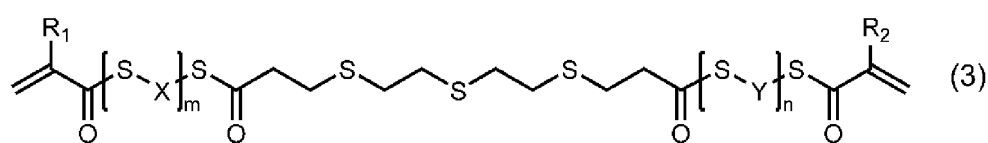
前記式(1)中、Xにおいて、前記式(2)の構造で置換されたアルキレ
ン基の数は、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1以上3以下
、更に好ましくは1又は2、更に好ましくは2である。

前記式(1)中、Xにおいて、前記カルボニル基の数は、好ましくは1以
上4以下であり、より好ましくは1以上3以下、更に好ましくは1又は2で
ある。

[0015] 前記式(2)中、Wは炭素数1以上4以下のアルキレン基であるが、好ま
しくは炭素数1以上3以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数1又は2
のアルキレン基、更に好ましくは炭素数1のアルキレン基を示し、oは1以
上の整数であるが、好ましくは1以上4以下の整数、より好ましくは1以上
3以下の整数、更に好ましくは1又は2、更に好ましくは1である。

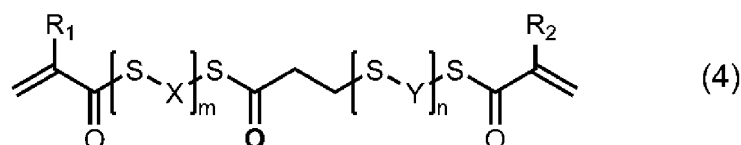
[0016] 化合物(A)は、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接
着性の性能バランスをより向上させる観点から、下記式(3)で示される化
合物及び下記式(4)で示される化合物からなる群から選択される少なくと
も一種を含むことが好ましい。

[0017] [化9]



[0018]

[化10]



前記式（３）及び（４）中、 m 及び n はそれぞれ独立して２以上の整数であり、 X 及び Y はそれぞれ独立して任意の水素原子が前記式（２）の構造で置換されていてもよい炭素数１以上４以下のアルキレン基を示し、複数の X 及び Y はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。

[0019] 前記式（３）及び（４）中、 m 及び n はそれぞれ独立して２以上の整数であるが、好ましくは２以上６以下の整数、より好ましくは２以上５以下の整数、更に好ましくは２以上３以下の整数、更に好ましくは３である。

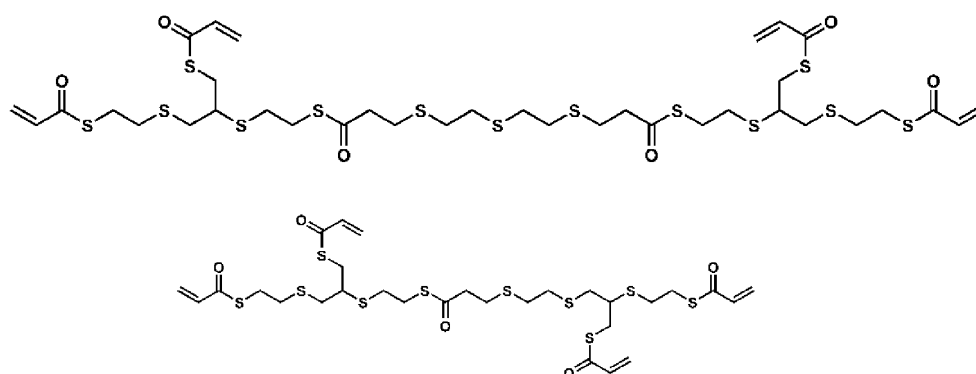
前記式（３）及び（４）中、 X 及び Y はそれぞれ独立して任意の水素原子が前記式（２）の構造で置換されていてもよい炭素数２以上４以下のアルキレン基であるが、好ましくは任意の水素原子が前記式（２）の構造で置換されていてもよい炭素数２以上３以下のアルキレン基であり、より好ましくは任意の水素原子が前記式（２）の構造で置換されていてもよい炭素数２のアルキレン基である。

前記式（３）及び（４）中、 X 及び Y において、前記式（２）の構造で置換されたアルキレン基の数は、好ましくは１以上４以下であり、より好ましくは１以上３以下、更に好ましくは１又は２、更に好ましくは２である。

[0020] 化合物（Ａ）は、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、下記化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含むことが更に好ましい。

[0021]

[化11]



[0022] 本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の重量平均分子量は、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは1000以上、より好ましくは1500以上であり、そして、好ましくは10000以下、より好ましくは5000以下、更に好ましくは2000以下、更に好ましくは1000以下、更に好ましくは500以下である。

[0023] 本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物中の化合物（A）の含有量は、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の全体を100質量%としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0024] （多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法）

本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物は、例えば、ポリチオール化合物中の全チオール基のうち0.5当量以上0.9当量以下のチオール基を下記構造式で表される官能基に変換し、次いで、得られた化合物に対して β -脱離反応及びエンチオール反応をおこなうことによって多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を合成する工程を含む製造方法により製造することができる。

より具体的には、後述の合成例3のように、ポリチオール化合物と3-クロロプロピオニルクロリド等のハロゲン化アルキルカルボニルハライド化合物とを反応させることによって、ポリチオール化合物中のチオール基を下記構造式で表される官能基に変換することができる。 β -脱離反応及びエンチオール反応は公知の方法によっておこなうことができる。

[0025] [化12]



前記構造式中、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示し、好ましくは塩素原子を示し、Rは水素原子又はメチル基を示す。

[0026] また、本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物は、例えば、ポリチオ（メタ）アクリレート化合物に対し、ポリチオール化合物をエンチオール反応によって反応させる工程を含む製造方法によっても製造することができる。

より具体的には、後述の合成例2のように、ポリチオ（メタ）アクリレート化合物とポリチオール化合物とをエンチオール反応によって反応させることによって多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物を得ることができる。エンチオール反応は公知の方法によっておこなうことができる。

[0027] [硬化性組成物]

本発明に係る硬化性組成物は、前述した本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物を含む。

本発明に係る硬化性組成物によれば、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上した硬化物、成形体及び光学材料を得ることができる。

[0028] 以下、本発明に係る硬化性組成物を構成する各成分について説明する。

[0029] <多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物>

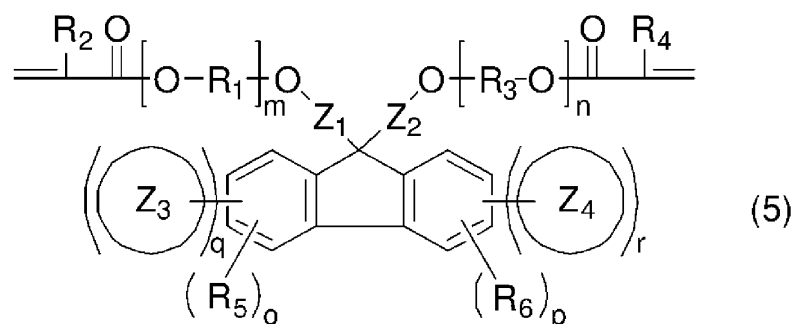
多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物は、前述した本発明に係る多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物である。

本発明に係る硬化性組成物中の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の含有量は、本発明に係る硬化性組成物 100 質量部に対して、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは 30 質量部以上、より好ましくは 40 質量部以上、更に好ましくは 50 質量部以上、更に好ましくは 70 質量部以上、更に好ましくは 80 質量部以上、更に好ましくは 90 質量部以上であり、そして、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 99 質量部以下である。

[0030] <化合物（B）>

本発明に係る硬化性組成物は、アッペ数をより低下させる観点、並びに、透明性、耐熱性及び加熱後安定性をより向上させる観点から、下記式（5）で示される化合物（B）（以下、単に「化合物（B）」ともいう。）を更に含むことができる。

[0031] [化13]



前記式（5）中、 Z_1 及び Z_2 はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキレン基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 Z_3 及び Z_4 はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキル基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 R_1 及び R_3 はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基を示し、 R_2 及び R_4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 R_5 及び

R_6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立して0以上の整数を示し、 o 、 p 、 q 及び r はそれぞれ $o + q \leq 4$ 、 $p + r \leq 4$ の関係を満たす0以上の整数である。

[0032] 前記式(5)中、 Z_1 及び Z_2 はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキレン基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。 Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環又は炭素数1以上4以下のアルキレン基、より好ましくはベンゼン環又は炭素数1以上3以下のアルキレン基である。

前記式(5)中、 Z_3 及び Z_4 はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキル基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。 Z_3 及び Z_4 は、それぞれ独立して、好ましくは芳香族炭素環、より好ましくはベンゼン環又はナフタレン環であり、更に好ましくはナフタレン環である。

前記式(5)中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基を示す。 R_1 及び R_3 は、それぞれ独立して、好ましくは炭素数1以上4以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数1以上3以下のアルキレン基、更に好ましくは炭素数2以上3以下のアルキレン基、更に好ましくは炭素数2のアルキレン基である。

前記式(5)中、 R_2 及び R_4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。 R_2 及び R_4 は、それぞれ独立して、好ましくは水素原子である。

前記式(5)中、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立してアルキル基を示す。 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、好ましくは炭素数1以上4以下のアルキル基、より好ましくは炭素数1又は2のアルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基である。

前記式(5)中、 m 及び n はそれぞれ独立して0以上の整数を示す。 m 及び n は、それぞれ独立して、好ましくは0以上4以下の整数、より好ましくは0以上2以下の整数、更に好ましくは0又は1、更に好ましくは1である。

前記式(5)中、 o 、 p 、 q 及び r はそれぞれ $o + q \leq 4$ 、 $p + r \leq 4$ の関係を満たす0以上の整数である。 q 及び r は、それぞれ独立して、好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0又は1、更に好ましくは0である。 o 及び p は、それぞれ独立して、好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0又は1、更に好ましくは0である。

化合物(B)としては、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは、前記式(5)で示される化合物において Z_1 及び Z_2 がベンゼン環、ナフタレン環又は炭素数1以上4以下のアルキレン基、 Z_3 及び Z_4 がベンゼン環又はナフタレン環、 R_1 及び R_3 が炭素数1以上4以下のアルキレン基、 R_2 及び R_4 が水素原子又はメチル基、 m 及び n が0以上4以下の整数、 q 及び r が0又は1、 o 及び p が0である化合物であり、より好ましくは、前記式(5)で示される化合物において Z_1 及び Z_2 がベンゼン環又は炭素数1以上3以下のアルキレン基、 Z_3 及び Z_4 がナフタレン環、 R_1 及び R_3 が炭素数1以上3以下のアルキレン基、 R_2 及び R_4 が水素原子又はメチル基、 m 及び n が0又は1、 q 及び r が0又は1、 o 及び p が0である化合物である。

[0033] 化合物(B)としては、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス(4-

(メタ) アクリロイルオキシ-3-エチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス [4-(2-(メタ) アクリロイルオキシエトキシ)-3-エチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4-(3-(メタ) アクリロイルオキシプロポキシ)-3-エチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4-(2-(メタ) アクリロイルオキシプロポキシ)-3-エチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-1, 8-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-1, 8-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-1, 8-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-4, 5-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-4, 5-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-4, 5-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-1, 8-ビス (ナフト-1-イル) フルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-1, 8-ビス (ナフト-1-イル) フルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-1, 8-ビス (ナフト-1-イル) フルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ビス (ナフト-1-イル) フルオレン、9, 9-ビス (3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス (ナフト-1-イル) フルオレン、9, 9-ビス (2-(メタ) アクリロイル

オキシプロピル) - 2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 4, 5-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 4, 5-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 4, 5-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 1, 8-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 1, 8-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 1, 8-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル) - 4, 5-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 4, 5-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、及び9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル) - 4, 5-ビス(ナフト-2-イル)フルオレンからなる群から選択される少なくとも一種であり、より好

ましくは9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ジフェニルフルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト

ー2-イル)フルオレン、及び9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレンからなる群から選択される少なくとも一種であり、更に好ましくは9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-1-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2, 7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、9, 9-ビス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン、及び9, 9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3, 6-ビス(ナフト-2-イル)フルオレンからなる群から選択される少なくとも一種である。

[0034] 本発明に係る硬化性組成物中の化合物(B)の含有量は、本発明に係る硬化性組成物100質量部に対して、得られる硬化物の高屈折率、低アッペ数、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点、並

びに、透明性、耐熱性及び加熱後安定性をより向上させる観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上、更に好ましくは20質量部以上であり、そして、好ましくは70質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下である。

[0035] (化合物(B)の合成方法)

化合物(B)の市販品として、例えば、新中村科学工業株式会社製の2官能アクリレート「A-BPEF」や大阪ガスケミカル株式会社製の2官能アクリレート「OGSOL EA-0200」や「OGSOL EA-0300」等が挙げられる。

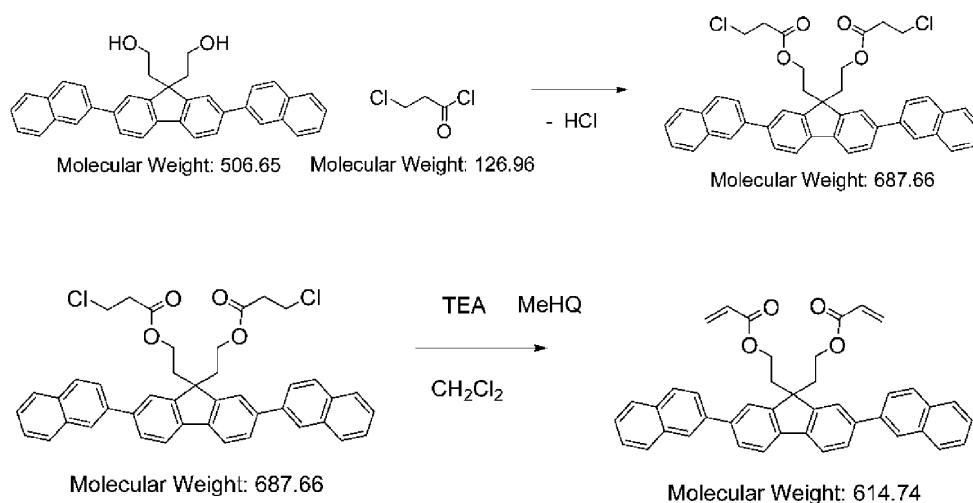
また、化合物(B)は、市販のフルオレン誘導体ジオールを、(メタ)アクリル酸無水物や(メタ)アクリロイルクロライド等を用いて、(メタ)アクリロイルエステル化することで合成することができる。

市販のフルオレン誘導体ジオールとして、例えば、大阪ガスケミカル株式会社製のBPEF(ビスフェノキシエタノールフルオレン)やBPF(ビスフェノールフルオレン)等が挙げられる。

また、下記の合成スキームによって9,9-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2,7-ビス(ナフト-2-イル)フルオレン(DNEOA)を合成することができる。

[0036]

[化14]



[0037] 得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、E型粘度計を用いて回転数2.5rpmの条件で測定される、本発明に係る硬化性組成物の25℃における粘度は、好ましくは100mPa・s以上、より好ましくは500mPa・s以上、更に好ましくは1000mPa・s以上、更に好ましくは1500mPa・s以上であり、そして、好ましくは10000mPa・s以下、より好ましくは8000mPa・s以下、更に好ましくは6500mPa・s以下、更に好ましくは5000mPa・s以下、更に好ましくは3500mPa・s以下である。

[0038] <その他の成分>

本発明に係る硬化性組成物は多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び化合物（B）以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、重合開始剤、紫外線吸収剤、樹脂改質剤、内部離型剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定化剤、加工安定剤、ブルーイング剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、熱線遮蔽剤、蛍光染料（蛍光増白剤含む）、顔料、光散乱剤、強化充填剤、界面活性剤、抗菌剤、可塑剤、相溶化剤、他の樹脂やエラストマー等が挙げられる。これらの中でも、本発明に係る硬化性組成物は、硬化性をより向上させる観点から、好ま

しくは重合開始剤を含む。また、本発明に係る硬化性組成物は、好ましくは、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定化剤からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含む。

[0039] 本発明に係る硬化性組成物は、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは重合開始剤を含む。重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤及びこれらを併用することができる。

熱ラジカル重合開始剤として、例えば、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ) 2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ) 2, 5-ジメチルヘキシン-3、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、イソプロピルクミル-*t*-ブチルパーオキシド、ビス(α -*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類；1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、エチル-3, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート、3, 3, 6, 6, 9, 9-ヘキサメチル-1, 2, 4, 5-テトラオキシシクロノナン等のパーオキシケタール類；ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド、クミンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等のビベンジル化合物類；3, 3, 5, 7, 7-ペンタメチル-1, 2, 4-トリオキセパン等が挙げられる。

[0040] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、

ベンジルジメチルケタール、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-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート、イソプロピルチオキサントン及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。また、これらの光ラジカル重合開始剤とともに増感剤を使用することもできる。増感剤としては、例えば、アントラキノン、1,2-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニル等のカルボニル化合物；ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレン等のニトロ化合物；アントラセン、クリセン等の芳香族炭化水素；ジフェニルジスルフィド等の硫黄化合物；ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレン等の窒素化合物等を挙げることができる。

[0041] 本発明に係る硬化性組成物中の重合開始剤の含有量は、本発明に係る硬化性組成物中の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び化合物（B）の合計量を100質量部としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上、更に好ましくは2.0質量部以上、更に好ましくは2.5質量部以上、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8.0質量部以下、更に好ましくは5.0質量部以下、更に好ましくは4.0質量部以下である。

[0042] 本発明に係る硬化性組成物は、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくはシランカップリング剤を含む。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピ

ルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、例えば、信越化学工業株式会社等によって販売されているため、市場から容易に入手可能である。

[0043] 本発明に係る硬化性組成物中のシランカップリング剤の含有量は、本発明に係る硬化性組成物中の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物及び化合物(B)の合計量を100質量部としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5.0質量部以下、更に好ましくは3.0質量部以下、更に好ましくは1.5質量部以下である。

[0044] 本発明に係る硬化性組成物は、耐紫外線性をより向上させる観点から、好ましくは紫外線吸収剤を含む。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、及びベンズオキサジン系紫外線吸収剤等が挙げられる。ベンゾ

フェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン（分子量228）、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸（分子量308）、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン（分子量214）、4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン（分子量274）、4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジスルホン酸ベンゾフェノンジナトリウム（分子量478）、2,2'-4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン（分子量246）、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム（分子量376）、オクタベンゾン（分子量326）、2-ヒドロキシ-4-m-オクトキシベンゾフェノン（分子量345）、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン（分子量326）、ビス（5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル）メタン（分子量468）などが挙げられる。

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール（分子量225）、2-(2H-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（分子量448）、2-[5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール（分子量316）、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール（分子量358）、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-tert-ペンチルフェノール（分子量352）、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール（分子量323）、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]（分子量659）、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール（分子量357）、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル

フェニル) ベンゾトリアゾール (分子量 225)、2-(2-ヒドロキシ-5-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール (分子量 323) 等が挙げられる。

さらに、トリアジン系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール (分子量 426)、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール (分子量 509)、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン (分子量 700)、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]フェノール (分子量 512)、1,6-ヘキサンジアミン, N, N'-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ポリマーズモルホリン-2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。

また、ベンズオキサジン系紫外線吸収剤としては、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4H-3,1-ベンズオキサジン-4-オン) (分子量 368) が挙げられる。その他、マロン酸エステル構造をもつテトラ-エチル-2,2'-(1,4-フェニレン)-ジメチリデン-ビスマロン酸 (分子量 418)、シュウ酸アニリド構造をもつ2エチル,2'-エトキシ-オキサミド (分子量 312) 等が挙げられる。上記した成分は、2種以上を混合して使用することもできる。

[0045] 本発明に係る硬化性組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、本発明に係る硬化性組成物中の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物及び化合物(B)の合計量を100質量部としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性、ガラス接着性及び耐紫外線性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、そして、好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは0.2質量部

以下、更に好ましくは0.1質量部以下である。

[0046] 本発明に係る硬化性組成物は、耐酸化性をより向上させる観点から、好ましくは酸化防止剤を含む。酸化防止剤としては、例えば、トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートージエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートおよび3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-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)ウンデカン等が挙げられる。

[0047] 本発明に係る硬化性組成物中の酸化防止剤の含有量は、本発明に係る硬化性組成物中の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物及び化合物(B)の合計量を100質量部としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性、ガラス接着性及び耐酸化性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上、そして、好ましくは5.0質量部以下、より好ましくは2.0質量部以下、更に好ましくは1.0質量部以下である。

[0048] 本発明に係る硬化性組成物は、耐候性をより向上させる観点から、好ましくは光安定化剤を含み、より好ましくはヒンダードアミン系光安定化剤を含

む。ヒンダードアミン系光安定化剤としては、例えば、メタクリル酸（１，２，２，６，６－ペンタメチル－ピペリジン－４－イル）、デカン二酸ビス（２，２，６，６－テトラメチル－１（オクチルオキシ）－４－ピペリジニル）エステル、１，１－ジメチルエチルヒドロパーオキシド及びオクタンの反応生成物７０重量％とポリプロピレン３０重量％からなるもの、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）[[３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート及びメチル－１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルセバケート混合物、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートの混合物、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートの混合物等が挙げられる。

[0049] 本発明に係る硬化性組成物中のヒンダードアミン系光安定化剤の含有量は、本発明に係る硬化性組成物中の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び化合物（Ｂ）の合計量を１００質量部としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性、ガラス接着性及び耐候性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは０．０１質量部以上、より好ましくは０．０３質量部以上、更に好ましくは０．０５質量部以上、そして、好ましくは５．０質量部以下、より好ましくは１．０質量部以下、更に好ましくは０．５質量部以下、更に好ましくは０．２質量部以下である。

[0050] 本発明に係る硬化性組成物において、J I S Z 8804：2012に

準拠して比重瓶を用いて測定される、硬化性組成物の比重を d^1 とし、本発明に係る硬化性組成物の硬化物からなる厚み $250\ \mu\text{m}$ の試験片の比重を d^2 としたとき、 $(1 - d^1 / d^2) \times 100$ で表される、前記硬化性組成物の硬化収縮率が好ましくは 9.0% 以下、より好ましくは 8.0% 以下、さらに好ましくは 7.0% 以下、さらに好ましくは 6.5% 以下である。前記硬化収縮率の下限値は特に限定されないが、例えば、 0.1% 以上であり、 1.0% 以上であってもよく、 3.0% 以上であってもよく、 4.0% 以上であってもよく、 5.0% 以上であってもよい。

本実施形態において、本発明に係る硬化性組成物の硬化物からなる厚み $250\ \mu\text{m}$ の試験片は、例えば、ガラス基板上に付与した硬化性組成物からなる硬化性膜に対して、 $365\ \text{nm}$ における露光量が $1000\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ になるよう紫外線を照射し、次いで、得られた硬化物を窒素ガス雰囲気下、 80°C で 30 分間加熱することにより得ることができる。

[0051] <硬化性組成物の製造方法>

本発明に係る硬化性組成物は、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物に対し、必要に応じて、化合物（B）やその他の成分を、従来公知の方法で混合することにより得ることができる。

[0052] 本発明に係る硬化性組成物中の、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物及び化合物（B）の合計含有量は、硬化性組成物の全体を 100 質量％としたとき、得られる硬化物の高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、好ましくは 70 質量％以上、より好ましくは 80 質量％以上、更に好ましくは 90 質量％以上、更に好ましくは 95 質量％以上であり、そして、好ましくは 100 質量％以下である。

[0053] [硬化物]

本発明に係る硬化物は、本発明に係る硬化性組成物を硬化させてなるものである。本発明に係る硬化物は高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上しているため、光学材料に好適に用いることができる。

[0054] 本実施形態に係る硬化物は、当該硬化物からなる厚み $250\ \mu\text{m}$ の試験片

を作製したとき、前記試験片の波長400nmにおける光線透過率(T_1)は、硬化物の透明性をより向上させる観点から、好ましくは81%以上、より好ましくは83%以上、さらに好ましくは84%以上、さらに好ましくは85%以上である。前記光線透過率(T_1)の上限値は特に限定されないが、例えば100%未満であり、99%以下であってもよく、95%以下であってもよく、90%以下であってもよい。

本実施形態において、本実施形態に係る硬化物からなる厚み250 μ mの試験片は、例えば、ガラス基板上に付与した硬化性組成物からなる硬化性膜に対して、365nmにおける露光量が1000mJ/cm²になるよう紫外線を照射し、次いで、得られた硬化物を窒素ガス雰囲気下、80℃で30分間加熱することにより得ることができる。

[0055] また、本実施形態に係る硬化物は、当該硬化物を用いて厚み250 μ mの試験片を作製し、得られた試験片を空気雰囲気下125℃に設定したオーブン中で168時間加熱し、加熱処理後の前記試験片の波長400nmにおける光線透過率を T_2 としたとき、 $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$ で表される、光線透過率の加熱後の変化率が好ましくは7.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは4.0%以下、さらに好ましくは3.0%以下である。前記光線透過率の加熱後の変化率の下限値は特に限定されないが、例えば、0.1%以上であり、0.5%以上であってもよく、0.8%以上であってもよく、1.0%以上であってもよい。

[0056] 本実施形態に係る硬化物は、当該硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、前記試験片のD線(589.3nm)の屈折率(n_D)は、硬化物の光学特性をより向上させる観点から、好ましくは1.600以上、より好ましくは1.610以上、さらに好ましくは1.620以上、さらに好ましくは1.630以上、さらに好ましくは1.635以上、さらに好ましくは1.640以上、さらに好ましくは1.645以上である。前記試験片のD線(589.3nm)の屈折率(n_D)の上限値は特に限定されないが、例えば1.700以下であり、1.680以下であってもよく、1.

655以下であってもよく、1.650以下であってもよい。

[0057] 本実施形態に係る硬化物は、当該硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、ASTM D542に準拠して測定される、前記試験片のアップ数（ ν D）は、硬化物の光学特性をより向上させる観点から、好ましくは20以上、より好ましくは25以上、さらに好ましくは28以上、さらに好ましくは30以上、さらに好ましくは32以上、さらに好ましくは33以上である。前記試験片のアップ数（ ν D）の上限値は特に限定されないが、例えば45以下であり、42以下であってもよく、40以下であってもよく、38以下であってもよい。

[0058] [成形体]

本発明に係る成形体は、本発明に係る硬化物を含む成形体であり、例えば、本発明に係る硬化性組成物を硬化させながら、所定の形状に成形することにより得ることができる。

本発明に係る成形体は、本発明に係る硬化物を含むため、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上しているため、光学材料に好適に用いることができる。

[0059] 本発明に係る成形体中の本発明に係る硬化物の含有量は、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスをより向上させる観点から、当該成形体の全体を100質量%としたとき、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは97質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0060] [光学材料]

本発明に係る光学材料は、本発明に係る成形体を含むものであり、例えば、本発明に係る硬化性組成物を硬化させながら、所定の形状に成形することにより得ることができる。

本発明に係る光学材料は、本発明に係る硬化物や成形体を含むため、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上しているため、

例えば、各種センサー用レンズ、ピックアップレンズ、プロジェクタ用レンズ、プリズム、 $f\theta$ レンズ、撮像用レンズ、カメラレンズ、導光板、ヘッドマウントディスプレイ用レンズ、プラスチック眼鏡レンズ、ゴーグル、視力矯正用眼鏡レンズ、撮像機器用レンズ、液晶プロジェクター用フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、コンタクトレンズ等の各種光学レンズ、発光ダイオード（LED）用封止材、光導波路、ウェハレベル光学部品（WLO）や光導波路の接合に用いる光学用接着剤、光学レンズ等に用いる反射防止膜、液晶表示装置部材（基板、導光板、フィルム、シート等）に用いる透明性コーティング、車のフロントガラスやバイクのヘルメットに貼り付けるシートやフィルム、透明性基板等を挙げることができる。

本発明に係る光学材料は、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上しているため、各種光学レンズとして、より好適に用いることができる。

さらに、本発明に係る光学材料は、高屈折率、低硬化収縮性及びガラス接着性の性能バランスが向上しているため、ガラス基板を更に含み、本発明に係る成形体とガラス基板との積層体として好適に用いることができ、さらに、ガラス基板上に樹脂レンズを形成する、いわゆるハイブリッド型の光学レンズとして好適に用いることができる。

[0061] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0062] 以下、本実施形態を、実施例等を参照して詳細に説明する。なお、本実施形態は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0063] <実施例 1>

（硬化性組成物の調製）

サンプル瓶中に、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物として合

成例2で得た組成物(100重量部)、重合開始剤としてIrg184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製、3.0重量部)を加え、ミックスローターを用いて外観が均一になるまで混合し、硬化性組成物を得た。

E型粘度計(TVE-25L、東機産業株式会社製)を用いて回転数2,5rpmの条件で、得られた硬化性組成物の25℃における粘度を測定した。

[0064] (硬化膜の作製)

Novel1720(3M社製フッ化シラン系コーティング剤)を用いて離型処理したEagle-XG(CORNING社製無アルカリガラス基板、70×70×0.7mmT)上に、0.5mLの硬化性組成物を塗布し、厚みが250μmのスペーサーを介してもう一枚の離型処理したガラス基板で挟み込み、端部をクリップで固定した。

得られた積層体の片面から無電極ランプ(Hバルブ)を用いて365nmにおける露光量が1000mJ/cm²になるよう紫外線を照射した後、硬化物をガラス基板から離型させ、得られた硬化物を窒素ガス雰囲気下、80℃で30分間加熱して、厚さ250μmの硬化膜を得た。

得られた硬化膜の屈折率と硬化時の収縮率を下記に示す方法で測定した。得られた結果を表1に示す。

[0065] <屈折率(nD)およびアッペ数(νD)の測定>

屈折率(nD)およびアッペ数(νD)は、ASTM D542に準拠して、以下のように測定した。

硬化膜のD線(589.3nm)の屈折率(nD)を、アッペ屈折計(DRM2、株式会社アタゴ製)を用いて測定した。干渉フィルターとしてRE-3520(D線、株式会社アタゴ製)、中間液としてRE-1196(モノブROMONAFタレン、株式会社アタゴ製)を使用し、サンプル温度は25℃になるよう設定して測定を行なった。

また、硬化膜のC線(波長656.3nm)の屈折率(nC)を、アッペ

屈折計（株式会社アタゴ製、DR-M2）により、干渉フィルターとしてRE-3522（C線、株式会社アタゴ製）、中間液としてRE-1196（モノプロモナフタレン、株式会社アタゴ製）を使用し、サンプル温度は25℃になるよう設定して測定を行なった。

また、硬化膜のF線（波長486.1nm）の屈折率（ n_F ）を、屈折計（株式会社アタゴ製、DR-M2）により、干渉フィルターとしてRE-3521（F線、株式会社アタゴ製）、中間液としてRE-1196（モノプロモナフタレン、株式会社アタゴ製）を使用し、サンプル温度は25℃になるよう設定して測定を行なった。

そして、下記式に従って、硬化膜のアップベ数を算出した。

$$\text{アップベ数} = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

[0066] <光線透過率>

得られた硬化膜の厚み方向の光線透過率を、以下の条件にて測定し、光線透過率 T_1 を得た。なお、測定は硬化膜を積分球に貼り付けて行い、入光面は任意の面とした。

（測定条件）

測定装置：UH4150（日立ハイテクサイエンス社製 紫外可視近赤外分光光度計）

測定法：透過法

測定波長：400nm

リファレンス：大気

検出器：積分球／光電子増倍管（200nm～850nm）

積分球：PbS（850nm～2600nm）

[0067] <光線透過率の加熱後変化率（125℃168時間）>

まず、得られた硬化膜を空気雰囲気下125℃に設定したオーブン中で168時間加熱した。その後、上記条件で厚み方向の光線透過率を測定することで加熱後光線透過率 T_2 を得、下記式により算出した。結果を表1に示す。

光線透過率の加熱後変化率（125℃168時間）（%）

$$= (T_1 - T_2) / T_1 \times 100$$

[0068] <硬化収縮率の測定>

硬化性組成物の比重 d^1 を、比重瓶を用いて測定した (JIS Z 8804 : 2012)。また、硬化膜の比重 d^2 をアルキメデス法 (JIS Z 8807 : 2012) により測定した。これら比重の値を用い、下記式により硬化収縮率 (%) を算出した。

$$\text{式：硬化収縮率 (\%)} = (1 - d^1 / d^2) \times 100$$

[0069] <ガラス接着性の評価>

Novel 1720 (3M社製フッ化シラン系コーティング剤) を用いて離型処理した Eagle-XG (CORNING社製無アルカリガラス基板、70×70×0.7 mmT) 上に、0.5 mL の硬化性組成物を塗布し、厚みが 250 μm のスペーサーを介して離型処理を行っていない Eagle-XG (CORNING社製無アルカリガラス基板、70×70×0.7 mmT) で挟み込み、端部をクリップで固定した。

得られた積層体の片面から無電極ランプ (Hバルブ) を用いて 365 nm における露光量が 1000 mJ / cm^2 になるよう紫外線を照射した後、硬化物を離形処理ガラス基板から離型

させ、窒素ガス雰囲気下、80℃で30分間加熱して、樹脂硬化物／ガラス基板積層体を得た。

得られた積層体について、下記評価基準に基づいてガラス接着性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

(評価基準)

PASS (良) : 樹脂／ガラス基板界面での剥離や、樹脂のクラックが観察されなかった。

FAIL (悪) : 樹脂／ガラス基板界面での剥離や、樹脂のクラックが観察された。

[0070] <実施例2～5及び比較例1～2>

硬化性組成物の組成を表1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様

にして各評価を行なった。硬化性組成物の組成、及び各種評価結果を表 1 に示す。

[0071] [表1]

表 1	成分名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
	合成例 2 で得た組成物	100				100		
硬化性組成物の組成 (質量部)	合成例 3 で得た組成物		100	80	60			
	化合物(B) A-BPEF			20	40			
	GSTA						100	
	合成例 4 で得た組成物							100
	Irg184	3	3	3	3	3	3	3
	KBM-5103					1		
	AO-60					0.5		
	LA-82					0.1		
	LA-46					0.05		
	硬化性組成物粘度 (mPa・s、25℃)	6200	1600	2800	6000	6000	370	2100
硬化物物性	屈折率 (nD、25℃)	1.649	1.649	1.642	1.637	1.640	1.642	1.651
	アッベ数	36	34	32	30	36	35	31
	硬化収縮率 (%)	6.8	6.1	6.3	6.2	6.2	9.6	11.2
	ガラス接着性	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Fail	Fail
	光線透過率 (%)	84.3	84.1	86.5	86.7	88.7	80.1	79.1
	光線透過率の 加熱後変化率 (125℃168時間) (%)	3.5	3.6	2.1	1.2	1.1	8	9

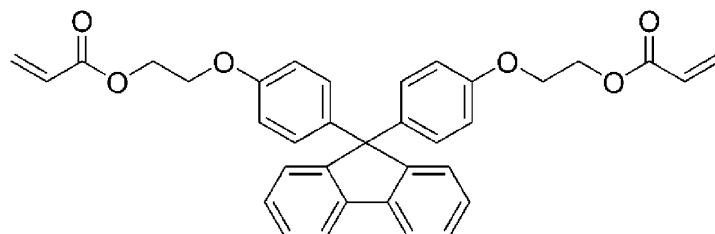
[0072] 表 1 に示す各成分の詳細は以下の通りである。

・GSTA：1、8-ビスアクリロイルチオール（4-アクリロイルチオメチル-3，6-ジチアオクタン（下記合成例 1 に従って製造した）

[0073] ・A-BPEF（フルオレン系アクリレートモノマー（9，9-ビス（4-

(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン)、新中村科学株式会社製、下記構造の化合物)

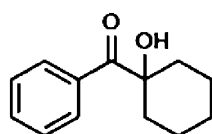
[0074] [化15]



[0075] (その他の成分)

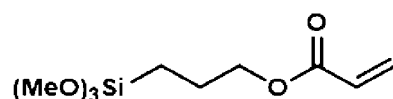
・ I r g 1 8 4 : 重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製、下記構造の化合物)

[0076] [化16]



・ K B M - 5 1 0 3 : シランカップリング剤 (3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製、下記構造の化合物)

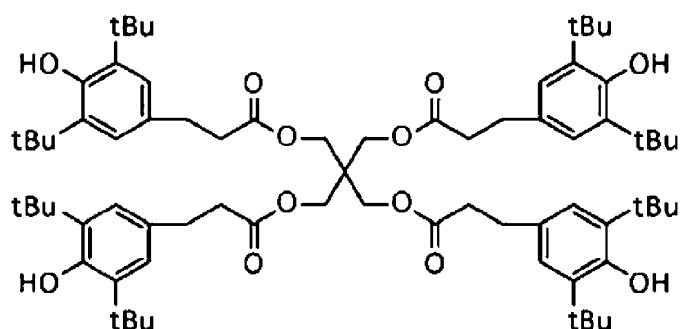
[0077] [化17]



[0078] ・ A O - 6 0 : 酸化防止剤 (ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] 株式会社ADEKA製、下記構造の化合物)

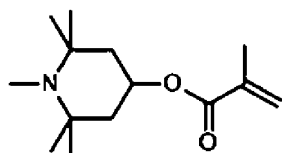
[0079]

[化18]



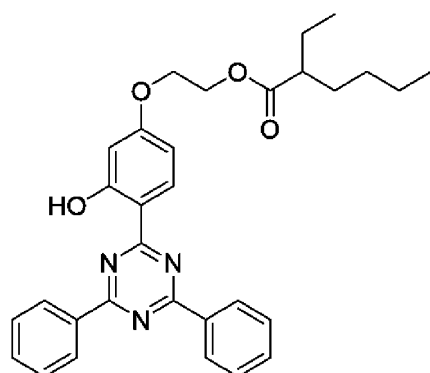
・LA-82：ヒンダードアミン系光安定化剤（メタクリル酸（1，2，2，6，6-ペンタメチルーピペリジン-4-イル）、株式会社ADEKA製、下記構造の化合物）

[0080] [化19]



・LA-46：紫外線吸収剤（2-（4，6-ジフェニル-1，3，5-トリアジン-2-イル）-5-〔2-（2-エチルヘキサノイルオキシ）エトキシ〕フェノール、下記構造の化合物、株式会社ADEKA製）

[0081] [化20]



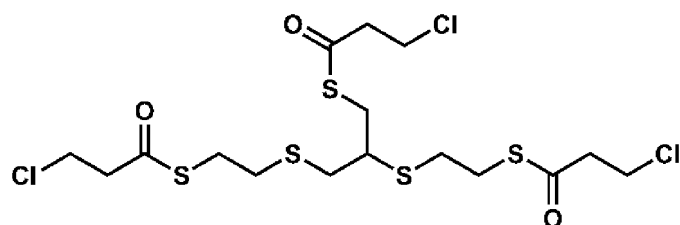
[0082] （合成例1：GSTAの合成）

攪拌機、温度計、窒素導入ライン及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラ

スコに、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン (GST、100.0 g、383.9 mmol) を装入し、ジクロロメタン (100 mL) で希釈して攪拌を開始した。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、3-クロロプロピオニルクロリド (121.84 g、959.7 mmol) を滴下した。

反応液を室温で48時間攪拌した後、純水 (100 mL) を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (100 mL) で2回洗浄し、溶剤をエバポレーターで留去することで下記構造の化合物 (201.0 g) を得た。

[0083] [化21]

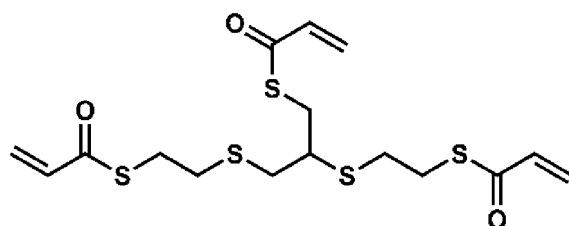


[0084] 得られた化合物を温度計及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラスコに装入し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール (150 mg) を加え、室温で攪拌しながら溶解させた。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、トリエチルアミン (116.5 g、1152 mmol) を滴下した。

反応液を室温で1時間攪拌した後、1 M塩酸 (300 mL) を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相をシリカゲル (100 mL) に通液し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール (150 mg) を加え、減圧濃縮を行うことで、無色透明な下記構造の化合物 (GSTA) を (110.0 g、) を得た。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で分子量を測定したところ、数平均分子量 (M_n) = 400、重量平均分子量 (M_w) = 440であった。

[0085]

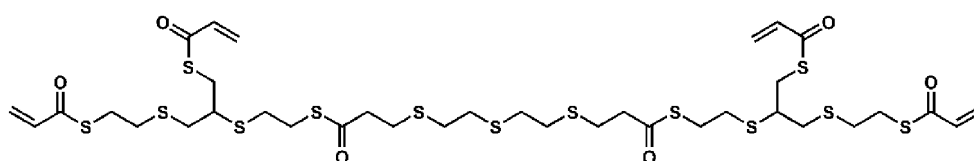
[化22]



[0086] (合成例2)

攪拌機、温度計、窒素導入ライン及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラスコに、合成例1で得たGSTA (9.0 g) 及びビス(2-メルカプトエチル)スルフィド(1.0 g)を装入した。次いで、内温が30℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながらトリエチルアミン(10 mg)を加えた。反応液を室温で24時間攪拌した後、1 M塩酸(100 mL) 及びジクロロメタン(100 mL)を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相をシリカゲル(10 mL)に通液し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール(10 mg)を加え、減圧濃縮を行うことで、下記化合物を含む無色透明な多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物(9.9 g)を得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量(M_n) = 600、重量平均分子量(M_w) = 3500であった。

[0087] [化23]



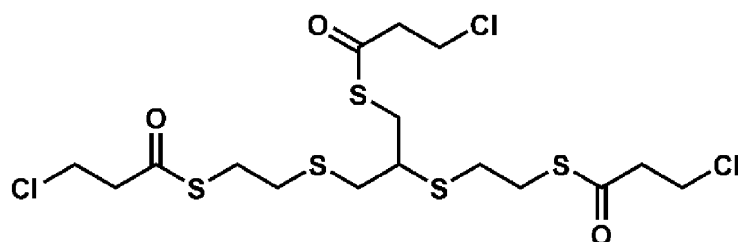
[0088] (合成例3)

攪拌機、温度計、窒素導入ライン及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラスコに、GST (トリチオール、100.0 g、383.9 mmol) を装入し、ジクロロメタン(100 mL)で希釈して攪拌を開始した。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、3-クロロプロピオニルクロリド(121.84 g、959.7 mmol)を滴下した。

反応液を室温で４８時間攪拌した後、純水（１００ｍＬ）を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（１００ｍＬ）で２回洗浄し、ＧＳＴのチオール基の一部が３－クロロプロピオン酸エステル化されたＧＳＴ（下記化合物群）を含む組成物のジクロロメタン溶液を得た。高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定における３置換体：２置換体：１置換体のピーク面積比は５６：３８：６であった。

[0089] [化24]

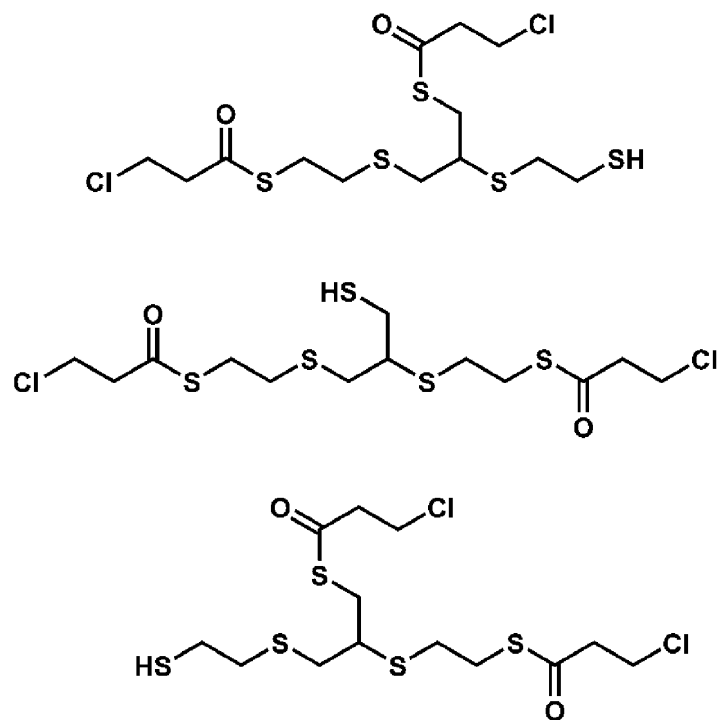
３置換体



[0090]

[化25]

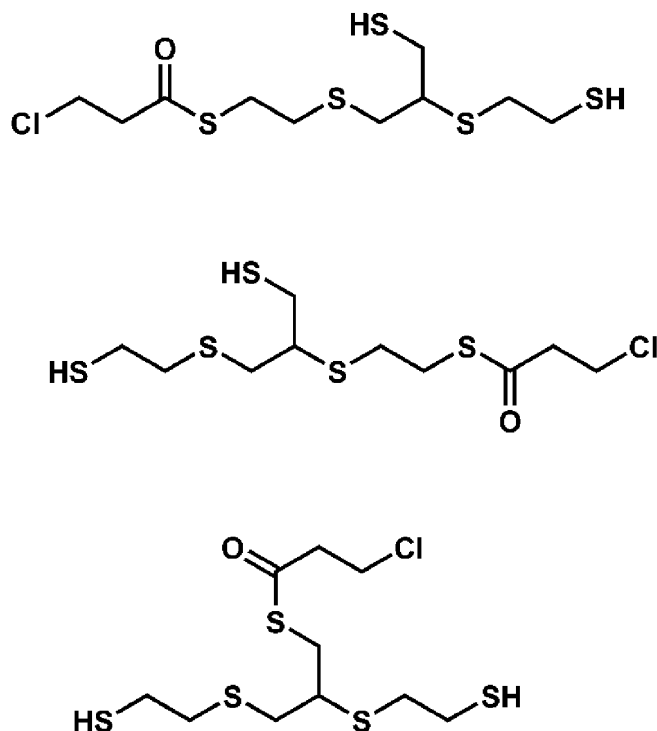
2 置換体



[0091]

[化26]

1 置換体

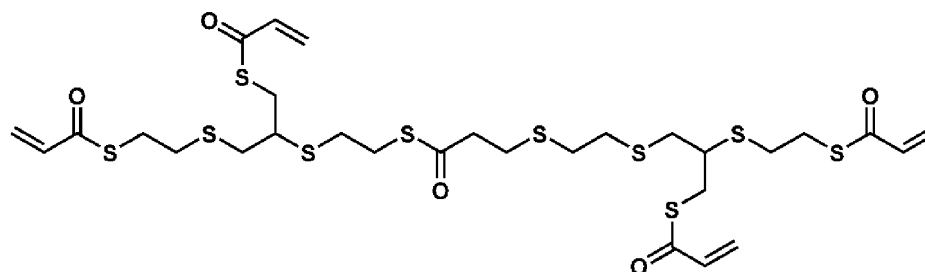


[0092] 得られた溶液を攪拌機、温度計及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラスコに装入し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール（150mg）を加え、室温で攪拌しながら溶解させた。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、トリエチルアミン（116.5g、1152mmol）を滴下した。

反応液を室温で1時間攪拌した後、1M塩酸（300mL）を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相をシリカゲル（100mL）に通液し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール（150mg）を加え、減圧濃縮を行うことで、下記化合物を含む無色透明な多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物（132.5g）を得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量（M_n）=500、重量平均分子量（M_w）=

1600であった。

[0093] [化27]

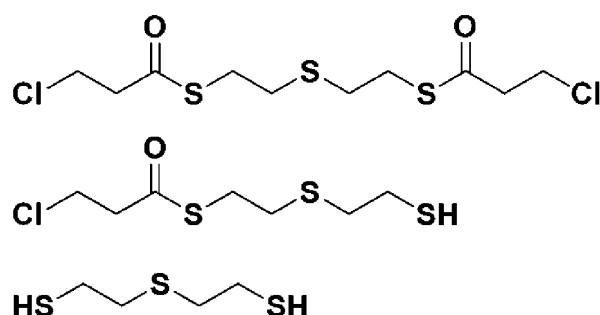


[0094] (合成例4)

攪拌機、温度計、窒素導入ライン及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラスコに、MES（ビス（2-メルカプトエチル）スルフィド、100.0g、648.1mmol）を装入し、ジクロロメタン（100mL）で希釈して攪拌を開始した。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、3-クロロプロピオニルクロリド（123.42g、972.1mmol）を滴下した。

反応液を室温で48時間攪拌した後、純水（100mL）を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（100mL）で2回洗浄し、MESのチオール基の一部が3-クロロプロピオン酸エステル化されたMES（下記化合物群）を含む組成物のジクロロメタン溶液を得た。

[0095] [化28]

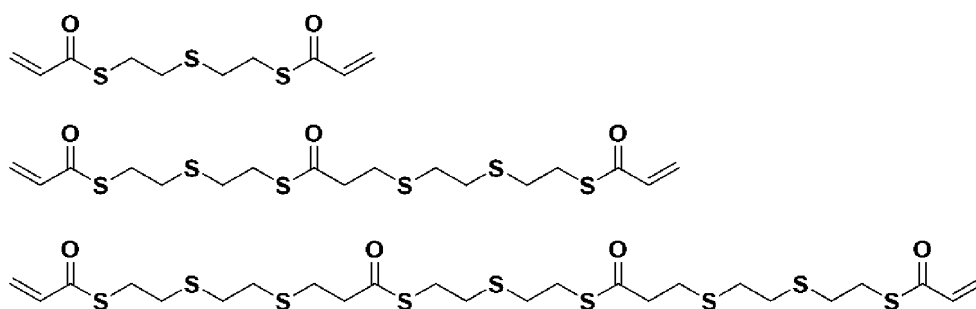


[0096] 得られた溶液を攪拌機、温度計及び滴下ロートを備え付けた4つ口フラス

コに装入し、重合禁止剤として4-メトキシフェノール（150mg）を加え、室温で攪拌しながら溶解させた。次いで、内温が40℃以下になるよう氷浴で反応液を冷却しながら、トリエチルアミン（144.28g、1430mmol）を滴下した。

反応液を室温で１時間攪拌した後、１ M塩酸（３００ mL）を加え、分液操作によって有機相を分離した。得られた有機相をシリカゲル（１００ mL）に通液し、重合禁止剤として４－メトキシフェノール（１５０ mg）を加え、減圧濃縮を行うことで、下記化合物を含む無色透明な多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物（１２１．５ g）を得た。GPCで分子量を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）＝７００、重量平均分子量（ M_w ）＝２０００であった。

[0097] [化29]



[0098] (分子量測定)

合成例 1～4 おける多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって以下の手順で測定した。

(1) 試料溶液の調製

濃度が1 g / 100 mLになるように、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物をテトラヒドロフランに溶解させた。ついで、この溶液をポアサイズ1 μmのフィルター（Membrane Solutions社製、商品名：シリンジフィルターPTFE013100）を用いて濾過して不溶成分を除き、試料溶液とした。

(2) 分子量測定

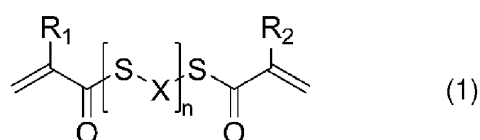
GPC測定装置（製品名：A l l i a n c e、W A T E R S社製）を用いて、溶離液としてテトラヒドロフラン（富士フイルム和光純薬株式会社製、高速液体クロマトグラフィー用）を、毎分1.0 mLの流速で流し、40℃の恒温槽中で分析カラム（ゲル浸透カラム、A g i l e n t社製、製品名：P L g e l 5 μ m M i x e d - C）を3本直列に連結させた物を安定化させた。そこに試料溶液10 μ Lを注入して測定を行った。検出器としては、示差屈折率（R I）検出器を用いた。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の分子量が既知の単分散ポリスチレン（A g i l e n t社製）を標準試料として作成したものをを用いた。

[0099] この出願は、2022年3月28日に出願された日本出願特願2022-052197号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

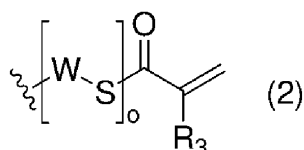
[請求項1] 下記式（１）で示される多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）を含む、多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

[化1]



（前記式（１）中、 n は５以上の整数であり、 X は任意のメチレン基がカルボニル基で置換されていてもよい炭素数１以上４以下のアルキレン基を示し、アルキレン基中の任意の水素原子が下記式（２）の構造で置換されており、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。）

[化2]

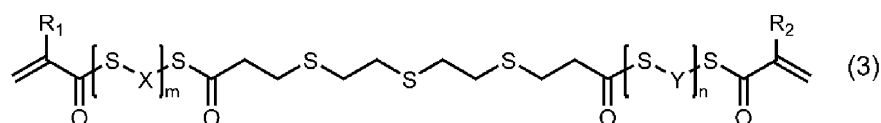


（前記式（２）中、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、複数の R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 W は炭素数１以上４以下のアルキレン基を示し、 o は１以上の整数である。）

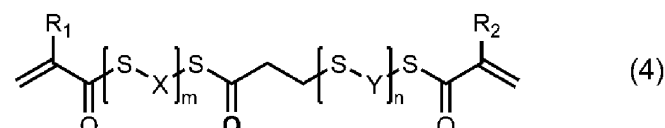
[請求項2] 前記多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の重量平均分子量が、１０００以上１０００００以下である、請求項１に記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

[請求項3] 前記多官能（メタ）アクリル酸チオエステル化合物（Ａ）は、下記式（３）で示される化合物及び下記式（４）で示される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項１又は２に記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物。

[化3]



[化4]

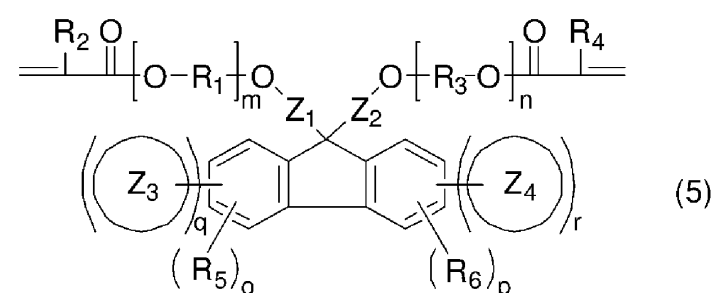


(前記式(3)及び(4)中、 m 及び n はそれぞれ独立して2以上の整数であり、 X 及び Y はそれぞれ独立して任意の水素原子が前記式(2)の構造で置換されていてもよい炭素数1以上4以下のアルキレン基を示し、複数の X 及び Y はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示す。)

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物を含む硬化性組成物。

[請求項5] 下記式(5)で示される化合物(B)を更に含む、請求項4に記載の硬化性組成物。

[化5]



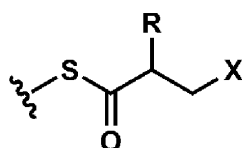
(前記式(5)中、 Z_1 及び Z_2 はそれぞれ独立して芳香族炭素環又はアルキレン基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 Z_3 及び Z_4 はそれぞれ独立して芳香族

炭素環又はアルキル基を示し、任意の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 R_1 及び R_3 はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基を示し、 R_2 及び R_4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立して0以上の整数を示し、 o 、 p 、 q 及び r はそれぞれ $o + q \leq 4$ 、 $p + r \leq 4$ の関係を満たす0以上の整数である。)

- [請求項6] E型粘度計を用いて回転数2,500rpmの条件で測定される、前記硬化性組成物の25℃における粘度が100mPa・s以上10000mPa・s以下である、請求項4又は5に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 重合開始剤をさらに含む、請求項4～6のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項8] シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定化剤からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含む、請求項4～7のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項9] JIS Z 8804:2012に準拠して比重瓶を用いて測定される、前記硬化性組成物の比重を d^1 とし、前記硬化性組成物の硬化物からなる厚み250 μ mの試験片の比重を d^2 としたとき、 $(1 - d^1/d^2) \times 100$ で表される、前記硬化性組成物の硬化収縮率が9.0%以下である、請求項4～8のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 光学材料に使用可能な、請求項4～9のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項4～10のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。
- [請求項12] 前記硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、前記試験片の波長400nmにおける光線透過率(T_1)が81%以上である、請求項11に記載の硬化物。

- [請求項13] 前記試験片を空気雰囲気下125℃に設定したオーブン中で168時間加熱し、加熱処理後の前記試験片の波長400nmにおける光線透過率を T_2 としたとき、 $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$ で表される、光線透過率の加熱後の変化率が7.0%以下である、請求項12に記載の硬化物。
- [請求項14] 前記硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、前記試験片のD線(589.3nm)の屈折率(nD)が1.600以上である、請求項11～13のいずれかに記載の硬化物。
- [請求項15] 前記硬化物からなる厚み250 μ mの試験片を作製したとき、ASTM D542に準拠して測定される、前記試験片のアッペ数(νD)が20以上である、請求項11～14のいずれかに記載の硬化物。
- [請求項16] 請求項11～15のいずれかに記載の硬化物を含む成形体。
- [請求項17] 請求項16に記載の成形体を含む光学材料。
- [請求項18] ガラス基板を更に含み、
前記成形体と前記ガラス基板との積層体である、請求項17に記載の光学材料。
- [請求項19] 光学レンズである、請求項17又は18に記載の光学材料。
- [請求項20] ポリチオール化合物中の全チオール基のうち0.5当量以上0.9当量以下のチオール基を下記構造式で表される官能基に変換し、次いで、得られた化合物に対して β -脱離反応及びエンチオール反応をおこなうことによって多官能(メタ)アクリル酸チオエステル化合物を合成する工程を含む、請求項1～3のいずれかに記載の多官能(メタ)アクリル酸チオエステル組成物の製造方法。

[化6]



(前記構造式中、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)

子を示し、Rは水素原子又はメチル基を示す。)

[請求項21] ポリチオ（メタ）アクリレート化合物に対し、ポリチオール化合物をエンチオール反応によって反応させる工程を含む、請求項1～3のいずれかに記載の多官能（メタ）アクリル酸チオエステル組成物の製造方法。