

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-178985

(P2011-178985A)

(43) 公開日 平成23年9月15日(2011.9.15)

| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) | |
|--------------|---------------|-----------|-------------|-------|
| CO8L | 101/02 | (2006.01) | CO8L 101/02 | 4J002 |
| CO8K | 5/45 | (2006.01) | CO8K 5/45 | |
| CO8L | 101/00 | (2006.01) | CO8L 101/00 | |
| GO2B | 1/04 | (2006.01) | GO2B 1/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 31 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-255778 (P2010-255778) | (71) 出願人 | 592218300 学校法人神奈川大学 |
| (22) 出願日 | 平成22年11月16日 (2010.11.16) | | 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-23138 (P2010-23138) | (74) 代理人 | 100106002 弁理士 正林 真之 |
| (32) 優先日 | 平成22年2月4日 (2010.2.4) | (74) 代理人 | 100120891 弁理士 林 一好 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 南部 洋子 埼玉県富士見市勝瀬3369-南2-1001 |
| | | (72) 発明者 | 西久保 忠臣 神奈川県藤沢市本藤沢3丁目6番8号 |

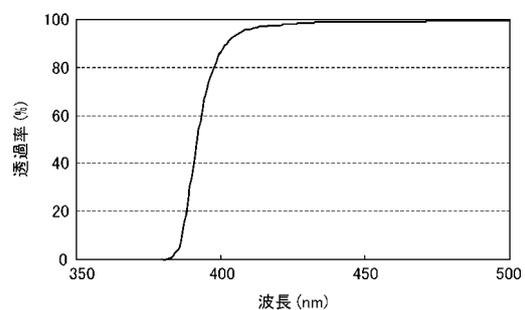
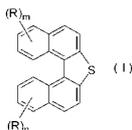
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料

(57) 【要約】

【課題】有機化合物による新規な屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料を提供すること。

【解決手段】下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を含む屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料を使用する。



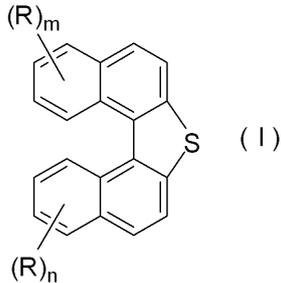
【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を含む屈折率向上剤。

【化 1】



10

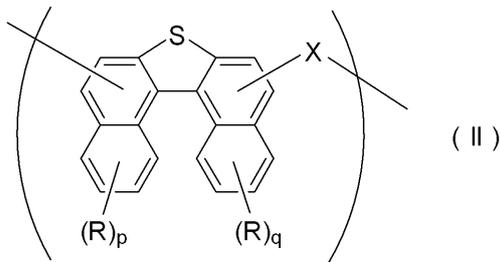
(上記一般式 (I) 中、(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフトレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、m は、0 ~ 6 の整数であり、n は、0 ~ 6 の整数である。)

【請求項 2】

前記化合物が、下記一般式 (II) で表される構造を繰り返し単位として含む重合体である請求項 1 記載の屈折率向上剤。

20

【化 2】



30

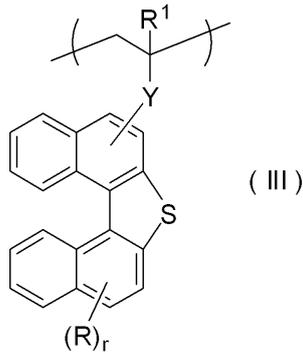
(上記一般式 (II) 中、(R)_p 又は (R)_q は、それぞれ p 個又は q 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフトレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (II) 中、p は、0 ~ 5 の整数であり、q は、0 ~ 5 の整数である。また、上記一般式 (II) 中、X は、単結合、二価の有機基又は二価の原子である。)

【請求項 3】

前記化合物が、下記一般式 (III) で表される構造を繰り返し単位とする重合体、又は下記一般式 (III) で表される構造を繰り返し単位として含む共重合体、である請求項 1 記載の屈折率向上剤。

40

【化 3】



10

(上記一般式(III)中、 $(R)_r$ は、 r 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、ジナフトチオフェン骨格における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式(III)中、 r は、 $0 \sim 11$ の整数である。また、上記一般式(III)中、 Y は、単結合、二価の有機基又は二価の原子であり、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。)

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の屈折率向上剤と、樹脂と、を含む樹脂組成物。

【請求項 5】

前記樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリオレフィン及びこれらを構成するモノマーの共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルフィド、ポリウレタン、ポリエーテル、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、並びにオキサタン樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む請求項 4 記載の樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記樹脂が分岐構造を有する請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

$m + n$ が 1 以上の整数であり、少なくとも 1 つの前記 R がエチレン性不飽和基を有する置換基である請求項 1 記載の屈折率向上剤と、加熱又は光照射によって前記エチレン性不飽和基を重合させる重合開始剤と、を含む重合性組成物。

30

【請求項 8】

前記屈折率向上剤とは別に、エチレン性不飽和基を有する化合物をさらに含む請求項 7 記載の重合性組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の屈折率向上剤と、モノマーと、当該モノマーを重合させる重合開始剤と、を含む重合性組成物。

【請求項 10】

$m + n$ が 1 以上の整数であり、少なくとも 1 つの前記 R がエポキシ基又はオキサニル基を有する置換基である請求項 1 記載の屈折率向上剤と、加熱又は光照射によって前記エポキシ基又はオキサニル基を開環させる反応開始剤と、を含む硬化性組成物。

40

【請求項 11】

前記屈折率向上剤とは別に、エポキシ基又はオキサニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂をさらに含む請求項 10 記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の屈折率向上剤と、硬化性樹脂と、当該硬化性樹脂を硬化させる硬化剤と、を含む硬化性組成物。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項記載の重合性組成物を重合させてなる、又は請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項記載の硬化性組成物を硬化させてなる樹脂組成物。

50

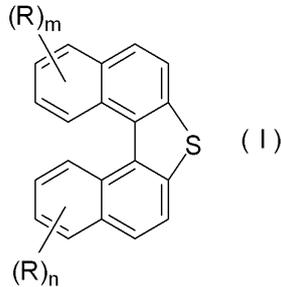
【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の屈折率向上剤、又は請求項 4 ~ 6 及び 1 3 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物、を少なくとも一部に有する光学材料。

【請求項 1 5】

下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン骨格を有し、固体状態の屈折率が 1 . 6 ~ 1 . 9 であることを特徴とする化合物。

【化 4】



10

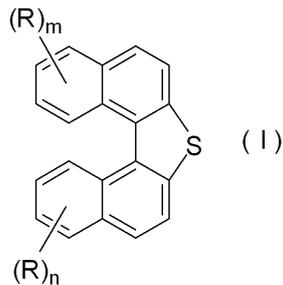
(上記一般式 (I) 中、(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、m は、0 ~ 6 の整数であり、n は、0 ~ 6 の整数である。)

20

【請求項 1 6】

下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を有機物の屈折率向上剤として使用する方法。

【化 5】



30

(上記一般式 (I) 中、(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、m は、0 ~ 6 の整数であり、n は、0 ~ 6 の整数である。)

40

【請求項 1 7】

前記有機物の屈折率が 1 . 5 ~ 1 . 9 となる請求項 1 6 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック光学材料は、無機材料に比べて軽量で、割れにくく、加工しやすいという利点があり、近年、眼鏡やカメラのレンズをはじめ、各種の光学部材として急速に普及し

50

ている。このようなプラスチック光学材料の例として、特許文献 1 には、アクリル樹脂系、ポリカーボネート樹脂系等の樹脂が挙げられている。しかし、これらの樹脂の屈折率は、確かに樹脂材料としては高いとはいえ、1.6 未満である。そのため、これらの樹脂は、レンズとして使用した場合に、ガラスよりもレンズの厚さが大きくなるという課題を有する。

【0003】

そのような中で、芳香族系含硫黄ポリマーは、耐熱性や耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックとして有用で、硫黄や芳香族環の分子屈折の高さから、高屈折材料として期待されている。しかしながら、芳香族系含硫黄ポリマーであるポリフェニレンスルフィド等のスルフィド系のポリマーは、着色が激しく透明性が良くないため、光学用途として使用するには依然として課題が残る。

10

【0004】

また、透明性を高めた芳香族系含硫黄ポリマーとして、例えば、特許文献 2 には、分子内にジフェニルスルホン構造とジフェニルスルフィド構造とを有するポリマーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭 61 - 28513 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 134204 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、含硫黄多核芳香族化合物であるジナフトチオフェンは、石油残渣中に存在する含硫黄成分であり、高い耐熱性を示す化合物であるが、これまで工業的な有用性を見出されておらず、学術的な興味の対象とされるに過ぎなかった。

【0007】

しかし、本発明者らの調査の結果、ジナフトチオフェン骨格を有する化合物は、単独で又は樹脂へのブレンド体での屈折率が有機化合物としては稀有な高さであること、及びこれに重合性の置換基を導入して重合させても、そのような光学特性が維持されることが見出された。そこで、本発明は、以上の知見に基づき、有機化合物による新規な屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

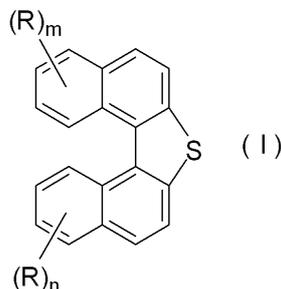
より具体的には、本発明は、以下のものを提供する。

【0009】

(1) 下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を含む屈折率向上剤。

【化 1】

40



(上記一般式 (I) 中、(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭

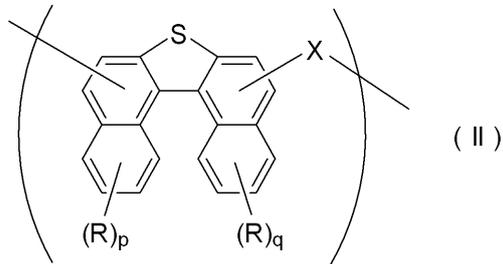
50

素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、m は、0 ~ 6 の整数であり、n は、0 ~ 6 の整数である。)

【 0 0 1 0 】

(2) 前記化合物が、下記一般式 (I I) で表される構造を繰り返し単位として含む重合体である (1) 項記載の屈折率向上剤。

【 化 2 】



10

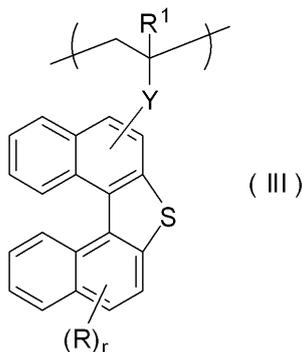
(上記一般式 (I I) 中、(R)_p 又は (R)_q は、それぞれ p 個又は q 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I I) 中、p は、0 ~ 5 の整数であり、q は、0 ~ 5 の整数である。また、上記一般式 (I I) 中、X は、単結合、二価の有機基又は二価の原子である。)

20

【 0 0 1 1 】

(3) 前記化合物が、下記一般式 (I I I) で表される構造を繰り返し単位とする重合体、又は下記一般式 (I I I) で表される構造を繰り返し単位として含む共重合体、である (1) 項記載の屈折率向上剤。

【 化 3 】



30

(上記一般式 (I I I) 中、(R)_r は、r 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、ジナフトチオフエン骨格における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I I I) 中、r は、0 ~ 11 の整数である。また、上記一般式 (I I I) 中、Y は、単結合、二価の有機基又は二価の原子であり、R¹ は、水素原子又はメチル基である。)

40

【 0 0 1 2 】

(4) (1) 項 ~ (3) 項のいずれか 1 項記載の屈折率向上剤と、樹脂と、を含む樹脂組成物。

【 0 0 1 3 】

(5) 前記樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリオレフィン及びこれらを構成するモノマーの共重合体、ポリカーボネート、ポ

50

リエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルフィド、ポリウレタン、ポリエーテル、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、並びにオキサタン樹脂からなる群より選択される少なくとも1つを含む(4)項記載の樹脂組成物。

【0014】

(6)前記樹脂が分岐構造を有する(5)項記載の樹脂組成物。

【0015】

(7) $m + n$ が1以上の整数であり、少なくとも1つの前記Rがエチレン性不飽和基を有する置換基である(1)項記載の屈折率向上剤と、加熱又は光照射によって前記エチレン性不飽和基を重合させる重合開始剤と、を含む重合性組成物。

【0016】

(8)前記屈折率向上剤とは別に、エチレン性不飽和基を有する化合物をさらに含む(7)項記載の重合性組成物。

【0017】

(9)(1)項～(3)項のいずれか1項記載の屈折率向上剤と、モノマーと、当該モノマーを重合させる重合開始剤と、を含む重合性組成物。

【0018】

(10) $m + n$ が1以上の整数であり、少なくとも1つの前記Rがエポキシ基又はオキサタニル基を有する置換基である請求項1記載の屈折率向上剤と、加熱又は光照射によって前記エポキシ基又はオキサタニル基を開環させる反応開始剤と、を含む硬化性組成物。

【0019】

(11)前記屈折率向上剤とは別に、エポキシ基又はオキサタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂をさらに含む(10)項記載の硬化性組成物。

【0020】

(12)(1)項～(3)項のいずれか1項記載の屈折率向上剤と、硬化性樹脂と、当該硬化性樹脂を硬化させる硬化剤と、を含む硬化性組成物。

【0021】

(13)(7)項～(9)項のいずれか1項記載の重合性組成物を重合させてなる、又は(10)項～(12)項のいずれか1項記載の硬化性組成物を硬化させてなる樹脂組成物。

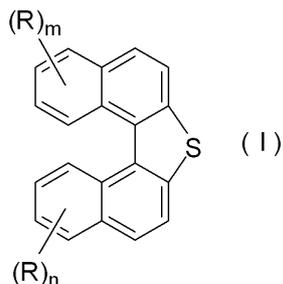
【0022】

(14)(1)項～(3)項のいずれか1項記載の屈折率向上剤、又は(4)項～(6)項及び(13)項のいずれか1項記載の樹脂組成物、を少なくとも一部に有する光学材料。

【0023】

(15)下記一般式(I)で表されるジナフトチオフエン骨格を有し、固体状態の屈折率が1.6～1.9であることを特徴とする化合物。

【化4】



(上記一般式(I)中、 $(R)_m$ 又は $(R)_n$ は、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式(I)中、mは、0～6の整数であり、nは、0～6の整数である

10

20

30

40

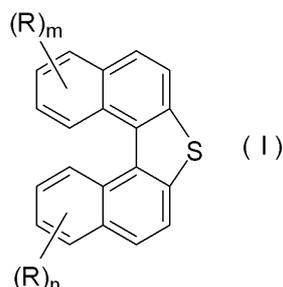
50

。)

【0024】

(16) 下記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を有機物の屈折率向上剤として使用する方法。

【化5】



(上記一般式(I)中、(R)_m又は(R)_nは、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式(I)中、mは、0~6の整数であり、nは、0~6の整数である。)

【0025】

(17) 前記有機物の屈折率が1.5~1.9となる(16)項記載の方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、有機化合物による新規な屈折率向上剤、並びにそれを含む樹脂組成物、重合若しくは硬化性組成物及び光学材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例9の屈折率向上剤(Polymer D)のクロロホルム溶液(0.1質量%)における紫外及び可視光の透過率を示すスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の屈折率向上剤は、下記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物(以下、「ジナフトチオフェン化合物」とも呼ぶ。)を含む。つまり、本発明の屈折率向上剤は、当該ジナフトチオフェン化合物自体でもよいし、その他の成分を含んでもよい。本発明の屈折率向上剤は、例えば、樹脂基材と混合されることにより、大きな屈折率を有する樹脂組成物となる。また、本発明の屈折率向上剤は、重合性や硬化性を有する置換基が導入されたジナフトチオフェン化合物を含むことにより、重合開始剤又は硬化剤、及び必要に応じてともに重合又は硬化する化合物の存在のもと、大きな屈折率を有する樹脂組成物となる。そして、これらの樹脂組成物を成形することにより、屈折率の大きな光学材料を作製することができる。なお、本発明の屈折率向上剤は、上記のように、樹脂基材と混合して使用されたり、屈折率向上剤自体を高分子量化して使用されたりしてもよいが、屈折率向上剤自体を成形手段によって固形化し、この固形化された屈折率向上剤を光学材料として使用してもよい。こうして作製された光学材料もまた、大きな屈折率を有する。さらに、本発明の屈折率向上剤自体又は本発明の屈折率向上剤を含む樹脂組成物を一部に含む、ガラスやプラスチック等の光学基材を主体とする光学材料もまた、大きな屈折率を有する。このような光学材料の例として、光学基材の表面に本発明の屈折率向上剤自体又は本発明の屈折率向上剤を含む樹脂組成物を塗布、蒸着等したものや、2以上の光学材料を本発明の屈折率向上剤を含む樹脂組成物で接着したもの等が挙げられる。

【0029】

既に述べたように、本発明者らの検討の結果、下記一般式(I)で表されるジナフトチ

10

20

30

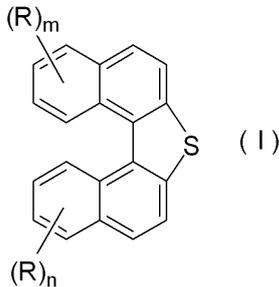
40

50

オフェン化合物は、高い屈折率を示す一方で、その基本構造において可視光領域の着色が殆どないことが判明した。本発明の屈折率向上剤は、上記の知見により完成されたものであり、下記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物を含むことにより、大きな屈折率向上効果を示す。

【0030】

【化6】



10

【0031】

上記一般式 (I) 中、(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、m は、0 ~ 6 の整数であり、n は、0 ~ 6 の整数である。

20

【0032】

上記一般式 (I) において、有機基は、炭素原子を含む置換基であり、この炭素原子に加えて、さらに酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

【0033】

このような有機基としては、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、メチル(メタ)アクリロイルオキシメチル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ホルミル基、メチルカルボニル基、メトキシカルボニル基、N-エチルアミノカルボニル基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基、シアノ基、シアノエチル基、イソシアナト基、チオイソシアナト基、ベンジリデンアミノ基等が例示される。他に、有機基は、後述するように、ポリマー鎖の主鎖を含むものであってもよい。

30

【0034】

炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基は、直鎖状でも分枝状でもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、等が例示される。

【0035】

また、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基は、単環構造でも複環構造でもよい。このようなシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

40

【0036】

また、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアリール基は、単環構造でも縮環構造でもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が例示される。

【0037】

また、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が例示される。

50

【0038】

上記一般式 (I) において、R で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示される。R で表される各置換基は、屈折率向上剤に必要とされる溶解性、樹脂基材との相溶性等を考慮して適宜決定すればよい。

【0039】

ジナフトチオフェン骨格に置換基 R を導入する方法としては、公知の方法を特に制限なく挙げるができる。例えば、ジナフトチオフェン骨格にアルキル基を導入する場合、ジナフトチオフェンの臭素化物に、アルキルボロン酸化合物をパラジウム触媒の存在下で反応させればよい。

【0040】

上記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物は、特に限定されないが、ジナフトチオフェン (ジナフト [2, 1-b: 1', 2'-d] チオフェン) 自体であってもよいし、ジナフトチオフェンの1つ又は複数の水素原子が有機基又はハロゲン原子で置換されたものであってもよい。ジナフトチオフェンは、石油残渣中に含まれるものを分離精製して入手することもできるし、有機合成によって入手することもできる。ジナフトチオフェンを有機合成によって入手する方法の一例としては、1, 1'-ビナフトールを塩基存在下でジメチルチオカルバモイルクロライドと反応させて、ジメチルチオカルバメート体とし、次いで、このジメチルチオカルバメート体をスルホラン (沸点 285) 中で加熱還流させることが挙げられる。

【0041】

上記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物の一例としては、ジナフトチオフェン、ジナフトチオフェン-6-カルボキシアルデヒド、6-ヒドロキシメチルジナフトチオフェン、5-ベンジルジナフトチオフェン、6-アセトキシメチルジナフトチオフェン、5, 8-ジエチルジナフトチオフェン、6-ビニルジナフトチオフェン等が挙げられる。

【0042】

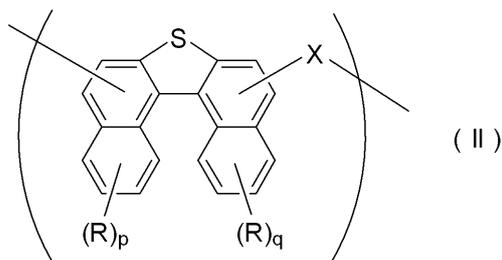
上記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物は、ジナフトチオフェン骨格を有することにより屈折率が向上されており、固体状態の屈折率が 1.6 ~ 1.9 である。ここで、ジナフトチオフェン化合物の固体状態とは、上記単分子のジナフトチオフェン化合物の結晶状態やアモルファス状態の他、下記で説明する重合体のジナフトチオフェン化合物を固化させたものが含まれる。

【0043】

上記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物には、下記一般式 (II) で表される構造を繰り返し単位として含む重合体も含まれる。このような重合体を屈折率向上剤とすることにより、樹脂基材に対する屈折率向上剤の相溶性を向上させることができる他、屈折率向上剤自体を成形して強度の大きな光学材料とすることができる点で好ましい。

【0044】

【化7】



【0045】

上記一般式 (II) 中、(R)_p 又は (R)_q は、それぞれ p 個又は q 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な

10

20

30

40

50

炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I I) 中、 p は、 0 ~ 5 の整数であり、 q は、 0 ~ 5 の整数である。また、上記一般式 (I I) 中、 X は、単結合、二価の有機基又は二価の原子である。

【 0 0 4 6 】

上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むジナフトチオフェン化合物は、上記一般式 (I) における 2 個の R がポリマー鎖の主鎖を構成する化合物である。そのため、上記一般式 (I I) において、置換基を導入することのできる炭素原子は、 1 つのナフタレン環あたり 5 個となり、合計 1 0 個となる。これら 1 0 個の炭素原子のいずれにも、独立に、任意の置換基 R を導入する又は導入しないことができる。この場合、導入される各置換基 R は、それぞれ独立して決定され、互いに同一でも異なってもよい。なお、上記一般式 (I I) において、 R で表される有機基としては、上記一般式 (I) において説明したものと同様のものを挙げるができる。また、上記一般式 (I I) において、 R で表されるハロゲン原子としては、上記一般式 (I) において説明したものと同様のものを挙げるができる。 R で表される各置換基は、屈折率向上剤に必要とされる溶解性、樹脂基材との相溶性、ジナフトチオフェン化合物を成形して作製された光学材料に要求される強度等といった各種特性を考慮して適宜選択すればよい。

10

【 0 0 4 7 】

上記一般式 (I I) において、 X は、単結合、二価の有機基又は二価の原子である。 X が二価の有機基である場合、 X としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子といったヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、アラルキレン基、アルケニレン基、エステル結合、アミド結合、イミド結合又はこれらの結合を主鎖に含むアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、二価の置換芳香族基、二価の置換ヘテロ芳香族基、二価の置換シリル基が例示される。また、 X が二価の原子である場合、 X としては、酸素原子、硫黄原子、他の原子と結合を有してもよい錫原子、他の原子と結合を有してもよい燐原子が例示される。

20

【 0 0 4 8 】

上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むジナフトチオフェン化合物を合成する方法は、特に限定されない。このような合成方法の一例としては、ジナフトチオフェンに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体の存在下、パラホルムアルデヒドを反応させる方法が挙げられる。この場合、上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を有するジナフトチオフェン化合物は、ジナフトチオフェンがメチレン基で架橋された重合体となる。なお、ジナフトチオフェンの入手法は、既に述べたとおりである。

30

【 0 0 4 9 】

上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を有するジナフトチオフェン化合物がジナフトチオフェンの重合体である場合、その質量平均分子量は、 7 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 が好ましく、 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であることがより好ましく、 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 であることが最も好ましい。質量平均分子量が 7 0 0 以上であれば製膜性、耐揮散性、相溶性及び耐溶剤性が良好となり、質量平均分子量が 2 0 0 0 0 0 以下であれば、溶媒への溶解性の低下、溶液粘度の上昇が抑制される。

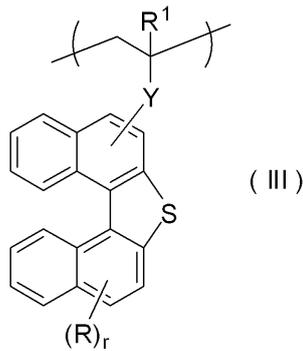
40

【 0 0 5 0 】

上記一般式 (I) で表されるジナフトチオフェン化合物には、下記一般式 (I I I) で表される構造を繰り返し単位として含む重合体、又は下記一般式 (I I I) で表される構造を繰り返し単位として含む共重合体も含まれる (以下、これらをまとめて、「一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を有するジナフトチオフェン化合物」とも呼ぶ) 。このような重合体又は共重合体を屈折率向上剤とすることにより、樹脂基材に対する屈折率向上剤の相溶性を向上させることができ、さらには複屈折性等の光学特性を向上させる他、屈折率向上剤自体を成形して強度の大きな光学材料とすることができる点で好ましい。

【 0 0 5 1 】

【化 8】



10

【 0 0 5 2 】

上記一般式 (I I I) 中、 $(R)_r$ は、 r 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、ジナフトチオフエン骨格における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I I I) 中、 r は、 $0 \sim 11$ の整数である。また、上記一般式 (I I I) 中、 Y は、単結合、二価の有機基又は二価の原子であり、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。

【 0 0 5 3 】

上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を含むジナフトチオフエン化合物は、上記一般式 (I) における 1 個の R がポリマー主鎖への結合基を構成する化合物である。そのため、上記一般式 (I I I) において、置換基を導入することのできる炭素原子は、ジナフトチオフエン骨格中で、 11 個となる。これら 11 個の炭素原子のいずれにも、独立に、任意の置換基 R を導入する又は導入しないことができる。この場合、導入される各置換基 R は、それぞれ独立して決定され、互いに同一でも異なってもよい。なお、上記一般式 (I I I) において、 R で表される有機基としては、上記一般式 (I) において説明したものと同様のものを挙げるができる。また、上記一般式 (I I I) において、 R で表されるハロゲン原子としては、上記一般式 (I) において説明したものと同様のものを挙げるができる。 R で表される各置換基は、屈折率向上剤に必要とされる溶解性、樹脂基材との相溶性、ジナフトチオフエン化合物を成形して作製された光学材料に要求される強度等といった各種特性を考慮して適宜選択すればよい。

20

30

【 0 0 5 4 】

上記一般式 (I I I) において、 Y は、単結合、二価の有機基又は二価の原子である。 Y が二価の有機基である場合、 Y としては、エステル結合、アミド結合、イミド結合、エーテル結合、スルフィド結合、又はこれらの結合を主鎖に含むアルキレン基が例示される。また、 Y が二価の原子である場合、 Y としては、酸素原子、硫黄原子、他の原子と結合を有してもよい錫原子が例示される。

【 0 0 5 5 】

上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を含むジナフトチオフエン化合物を合成する方法は、特に限定されない。このような合成方法の一例としては、(A) ジナフトチオフエンにビニル基、(メタ) アクリロイル基等のような重合性の不飽和基を結合させたモノマー誘導体を作製し、当該モノマー誘導体を単独で、又は他のモノマーとともに重合させる方法が挙げられる。また、(B) カルボキシル基や水酸基のような反応活性な置換基を側鎖に有する樹脂と、当該反応活性な置換基と反応して結合することのできる置換基を有するジナフトチオフエン誘導体とを反応させる方法が挙げられる。

40

【 0 0 5 6 】

上記 (A) の一例としては、ジナフトチオフエンをホルミル化した後、当該ホルミル基を *Wittig* 反応によりビニル基に変換させることにより、ジナフトチオフエンにビニル基を導入し、ラジカル重合開始剤により重合又は他のビニルモノマーと共重合させる方法が挙げられる。他のビニルモノマーとしては、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ)

50

アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート等のアクリレートモノマー、酢酸ビニル等のビニルエステル、ヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基を持つビニルモノマー、ビニルエーテル、塩化ビニル等のビニルモノマー、スチレン、ビニルピリジン、ビニルベンゾフェノン、ビニルイミダゾール等の芳香族ビニルモノマーが挙げられる。

【0057】

上記(B)の一例としては、ポバール、又は酢酸ビニルをモノマーとして含む共重合体のけん化物と、グリシジル基を有するジナフトチオフェン誘導体とを反応させる方法や、(メタ)アクリル酸の重合体又は(メタ)アクリル酸をモノマーとして含む共重合体と、水酸基を有するジナフトチオフェン誘導体とを反応させる方法が挙げられる。

10

【0058】

上記一般式(III)で表される繰り返し単位を有するジナフトチオフェン化合物が共重合体である場合、当該共重合体を構成するモノマー成分のうち、上記一般式(III)で表される構造に対応するモノマー成分の割合は、5~95モル%であることが好ましく、30~90モル%であることがより好ましく、50~90モル%であることが最も好ましい。共重合体を構成するモノマー成分のうち、上記一般式(III)で表される構造に対応するモノマー成分の割合が、5モル%以上であれば屈折率向上剤としての良好な性能が得られ、95モル%以下であれば共重合によりもたらされる耐熱性、機械的強度、複屈折性の低減又は相溶性の向上効果が良好となる。

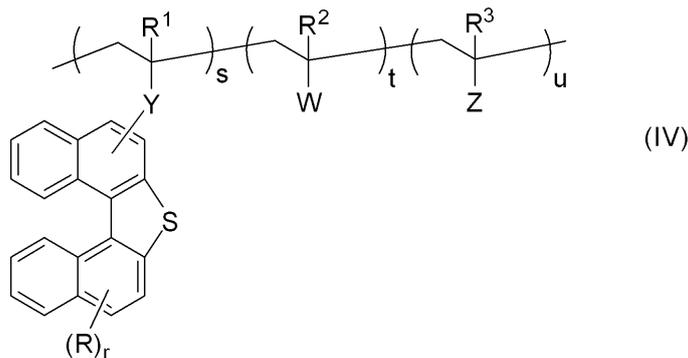
【0059】

上記一般式(III)で表される繰り返し単位を有するジナフトチオフェン化合物として、より具体的には、下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

20

【0060】

【化9】



30

【0061】

上記一般式(IV)中、R、R¹、Y及びrは、上記一般式(III)におけるものと同様であり、R²及びR³は、水素原子又はメチル基を表し、W及びZは、それぞれ独立に、OCOR⁴、CONR⁵R⁶、シアノ基又は置換芳香族基を表し、R⁴は、アルキル基、アラルキル基又はアリール基であってその構造中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよく、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基であってその構造中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。また、上記一般式(IV)中、sは、1から1000の整数を、tは、0から1000の整数を、uは、0から1000の整数をそれぞれ表す。また、上記一般式(IV)で表される化合物において、R¹、R²又はR³を含む各繰り返し単位は、それぞれs:t:uの比率で存在し、それぞれの繰り返し単位の結合する順序は特に限定されず任意である。

40

【0062】

既に説明したように、本発明の屈折率向上剤には、上記で説明したジナフトチオフェン化合物が含有される。そして、本発明の屈折率向上剤は、他の樹脂基材と混合されて光学

50

材料用の樹脂組成物とされてもよいし、屈折率向上剤自体を成形手段によって固形化されて光学材料とされてもよい。

【0063】

本発明の屈折率向上剤を他の樹脂基材と混合して光学材料用の樹脂組成物を作製する場合、樹脂基材として使用される樹脂は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂又は未硬化の熱硬化樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリ(メタ)アクリル酸系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリシロキサン樹脂等が例示される。また、上記樹脂として、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリオレフィンを構成するモノマーの共重合体も例示される。未硬化の熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂エポキシ樹脂、オキサタン樹脂等が例示される。これらの樹脂は、1種又は2種以上を混合して樹脂基材とされてもよいし、さらにその他の樹脂を混合して樹脂基材とされてもよい。樹脂基材として使用される樹脂が未硬化の熱硬化性樹脂である場合、必要ならば、当該樹脂を硬化させるための硬化剤を樹脂に添加してもよい。

10

【0064】

樹脂基材に含まれる樹脂は、直鎖状のものであってもよいし、分岐状のものであってもよい。分岐状の樹脂とは、分子内に分岐構造を有する樹脂を意味する。樹脂基材に分岐状の樹脂を使用することによって、当該樹脂基材に非晶性や高溶解性を付与することができる。そして、このような樹脂基材に本発明の屈折率向上剤を添加した樹脂組成物は、樹脂基材による屈折率向上剤の配向阻止効果により、複屈折性の低減効果が期待される。分岐状の樹脂は、その合成の際に使用するモノマーの一部又は全部を多官能モノマーとすることによって得られる。分岐状の樹脂のうち、分岐の程度の大きいものは、ハイパーブランチポリマーとも呼ばれることもあるが、本発明における分岐状の樹脂という用語は、分子内に分岐構造を有するものを意味し、ハイパーブランチポリマーと呼ばれる樹脂は勿論、分岐の程度がハイパーブランチポリマーと呼ばれる程でない樹脂も含む。

20

【0065】

樹脂組成物中のジナフトチオフェン化合物の含有量は、必要とされる屈折率を考慮して、適宜決定すればよい。一例として、樹脂組成物中のジナフトチオフェン化合物の含有量は、5～95質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましく、50～90質量%であることが最も好ましい。樹脂組成物中のジナフトチオフェン化合物の含有量が5質量%以上であることにより、光学材料として実用的な屈折率を樹脂基材に付与することができるので好ましく、樹脂組成物中のジナフトチオフェン化合物の含有量が95質量%以下であることにより、樹脂組成物を成形した際に、当該成形体の強度を良好に維持することができる点で好ましい。なお、屈折率向上剤がジナフトチオフェン化合物以外の成分を含む場合には、樹脂組成物におけるジナフトチオフェン化合物の含有量が上記の範囲となるように、樹脂基材に対する屈折率向上剤の添加量を適宜調整すればよい。

30

【0066】

このようにして作製された光学材料用の樹脂組成物は、成形されることにより、光学材料となる。光学材料用の樹脂組成物に使用された樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、当該樹脂組成物を加熱して軟化させた状態で所望の形状に成形した後、成形後の樹脂組成物を冷却すればよい。また、光学材料用の樹脂組成物に使用された樹脂が熱硬化性樹脂であるときには、当該樹脂組成物を軟化させた状態で所望の形状に成形した後、成形後の樹脂組成物を加熱又はその他適切な手段で硬化させればよい。このようにして得られた光学材料は、本発明の屈折率向上剤を含むので、高い屈折率を示す。

40

【0067】

上記に挙げた光学材料用の樹脂組成物の他、光学材料用の樹脂組成物のさらなる例として、屈折率向上剤を含む重合性組成物を重合させた樹脂組成物や、屈折率向上剤を含む硬化性組成物を硬化させた樹脂組成物が挙げられる。次に、このような樹脂組成物について

50

説明する。

【0068】

まず、屈折率向上剤を含む重合性組成物を重合させた樹脂組成物について説明する。ここで使用される重合性組成物としては2つの形態が挙げられる。

【0069】

第1の形態の重合性組成物は、屈折率向上剤である重合性を有するジナフトチオフェン化合物と、加熱又は光照射によって当該ジナフトチオフェン化合物を重合させる重合開始剤とを含む。この重合性組成物に含まれる屈折率向上剤は、それ自身が重合性を有し、樹脂組成物に含まれる樹脂となる。この重合性組成物は、必要に応じて、重合性を有するジナフトチオフェン化合物と共重合することのできる化合物を含むことができる。

10

【0070】

重合性を有するジナフトチオフェン化合物は、上記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン化合物のうち、 $m+n$ が1以上の整数であり、少なくとも1つのRがエチレン性不飽和基を有する置換基を持つ化合物である。このようなジナフトチオフェン化合物は、エチレン性不飽和基を有する置換基を少なくとも1つ持つので、例えばラジカル重合開始剤の存在下で、重合することができる。重合したジナフトチオフェン化合物は、樹脂組成物に含まれる樹脂となる。

【0071】

エチレン性不飽和基を有する置換基としては、特に限定されないが、ビニル基、スチリル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、(メタ)アクリロイルアミノ基、(メタ)アクリロイルアミノメチル基等が例示される。

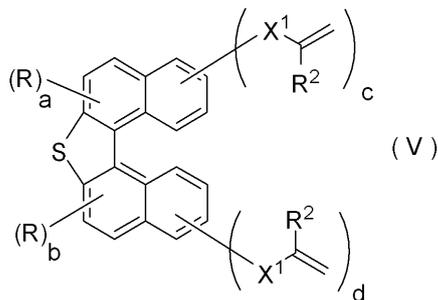
20

【0072】

重合性を有するジナフトチオフェン化合物として、より具体的には、下記一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0073】

【化10】



30

【0074】

上記一般式(V)中、各 X^1 は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基又は二価の原子であり、各 R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 $c+d$ が1~4の整数であることを条件として、 c は0~4の整数であり、 d は0~4の整数である。 X^1 が二価の有機基である場合、 X^1 としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子といったヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、アラルキレン基、アルケニレン基、エステル結合、アミド結合、イミド結合又はこれらの結合を主鎖に含むアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、二価の置換芳香族基、二価の置換ヘテロ芳香族基、二価の置換シリル基が例示される。また、 X^1 が二価の原子である場合、 X^1 としては、酸素原子、硫黄原子、他の原子と結合を有してもよい錫原子、他の原子と結合を有してもよい燐原子が例示される。なお、一般式(V)において、 X^1 は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれと結合してもよい。 $(R)_a$ 又は $(R)_b$ は、それぞれa個又はb個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基

40

50

、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式(I)中、a は、0 ~ 5 の整数であり、b は、0 ~ 5 の整数である。

【0075】

重合開始剤は、添加、加熱又は光照射によって、上記重合性を有するジナフトチオフェン化合物を重合させる、すなわち上記重合性を有するジナフトチオフェン化合物が有するエチレン性不飽和基を重合させる化合物である。このような化合物としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソプロチロニトリル、過酸化ジ第三ブチル等のラジカル重合開始剤、レドックス触媒、光照射によってラジカルを発生させる、ベンジルメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、チタノセン、オキシムエステル等の光重合開始剤、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルリチウム等のアニオン重合開始剤等、が例示される。重合性組成物における重合開始剤の添加量は、所望とする重合性や得られる樹脂組成物の特性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、重合性を有するジナフトチオフェン化合物と、当該重合性を有するジナフトチオフェン化合物と共重合することのできる化合物との合計に対して、0.1 ~ 10 質量% 程度が挙げられる。

10

【0076】

重合性を有するジナフトチオフェン化合物と共重合することのできる化合物としては、当該重合性を有するジナフトチオフェン化合物とは別の、エチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。このような化合物は、重合性を有するジナフトチオフェン化合物と共重合することにより直鎖状の重合体、又は架橋することにより硬化体を得ることができ、形成される樹脂組成物を所望の特性のものとすることができる。このような化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のモノマーの他、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂等が例示される。

20

【0077】

重合性組成物は、さらに溶剤を含んでもよい。このような溶剤としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム等の含ハロゲン化合物等が例示される。

30

【0078】

第2の形態の重合性組成物は、本発明の屈折率向上剤と、モノマーと、当該モノマーを重合させる重合開始剤とを含む。この重合性組成物に含まれる屈折率向上剤は、第1の形態の重合性組成物とは異なり、それ自身が重合性を持つ必要はない。その代わりに、この重合性組成物には、モノマーと当該モノマーを重合させる重合開始剤とが含まれる。

【0079】

この態様で使用されるモノマーと当該モノマーを重合させる重合開始剤との組み合わせの例としては、(メタ)アクリルモノマーと光重合開始剤との組み合わせ、エチレン性不飽和結合を有するモノマーとラジカル重合開始剤との組み合わせ等が挙げられるが、特に限定されない。

40

【0080】

上記モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が例示される。また、上記ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソプロチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ第三ブチル等が例示される。

【0081】

第1及び第2の形態の重合性組成物は、加熱又は光照射によって重合し、樹脂組成物を形成させる。この樹脂組成物は、本発明の屈折率向上剤を由来とする上記一般式(I)で

50

表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を含むので、高い屈折率を有し、光学材料を形成させるのに好ましく使用される。重合性組成物から樹脂組成物を形成させるには、膜や立体物等といった所望とする形状に重合性組成物を成型した後にこれを加熱又は光照射する方法や、塗布等の手段により、ガラスやプラスチック等の光学基材の表面に重合性組成物の膜を形成させた後にこれを加熱又は光照射する方法や、塗布等の手段により、2以上に分割された光学基材を接合する接合面に重合性組成物の膜を形成させた後に加熱又は光照射する方法等が挙げられる。なお、重合性組成物が溶剤を含む場合には、加熱又は光照射する前に、重合性組成物に含まれる溶剤を除去しておくことが好ましい。

【0082】

次に、屈折率向上剤を含む硬化性組成物を硬化させた樹脂組成物について説明する。ここで使用される硬化性組成物としては2つの形態が挙げられる。

10

【0083】

第1の形態の硬化性組成物は、屈折率向上剤である硬化性を有するジナフトチオフェン化合物と、加熱又は光照射によって当該ジナフトチオフェン化合物を硬化させる反応開始剤とを含む。この硬化性組成物に含まれる屈折率向上剤は、それ自身が硬化性を有し、硬化して樹脂組成物となる。この硬化性組成物は、必要に応じて、硬化性を有する化合物である、エポキシ基又はオキセタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂をさらに含むことができる。

【0084】

硬化性を有するジナフトチオフェン化合物は、上記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン化合物のうち、 $m+n$ が1以上の整数であり、少なくとも1つのRがエポキシ基又はオキセタニル基を有する置換基を持つ化合物である。このようなジナフトチオフェン化合物は、エポキシ基又はオキセタニル基を有する置換基を少なくとも1つ持つので、エポキシ基又はオキセタニル基を開環させる反応開始剤の存在下で、エポキシ基又はオキセタニル基を開環させて他の分子と結合を形成することができる。その結果、硬化性組成物に含まれる化合物が高分子量化し、硬化性組成物は、硬化した樹脂組成物となる。

20

【0085】

エポキシ基又はオキセタニル基を有する置換基としては、特に限定されないが、エポキシ基、グリシジル基、グリシジルメチル基、オキセタニル基、オキセタニルメチル基、等が例示される。

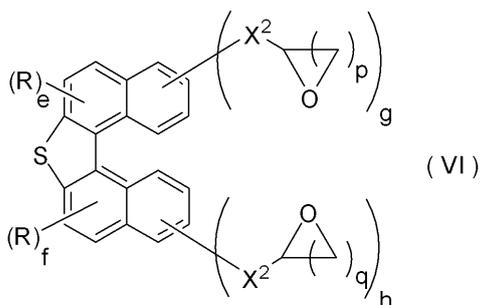
30

【0086】

硬化性を有するジナフトチオフェン化合物として、より具体的には、下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0087】

【化11】



40

【0088】

上記一般式(VI)中、各 X^2 は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基又は二価の原子であり、 $g+h$ が1~4の整数であることを条件として、 g は0~4の整数であり、 h は0~4の整数であり、 p はそれぞれ独立に1又は2であり、 q はそれぞれ独立に1又は2である。 X^2 が二価の有機基である場合、 X^2 としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子といったヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、アラルキレン基、アルケニレン

50

基、エステル結合、アミド結合、イミド結合又はこれらの結合を主鎖に含むアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、二価の置換芳香族基、二価の置換ヘテロ芳香族基、二価の置換シリル基が例示される。また、 X^2 が二価の原子である場合、 X^2 としては、酸素原子、硫黄原子、他の原子と結合を有してもよい錫原子、他の原子と結合を有してもよい燐原子が例示される。なお、一般式 (VI) において、 X^2 は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれと結合してもよい。(R)_e 又は (R)_f は、それぞれ e 個又は f 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式 (I) 中、e は、0 ~ 5 の整数であり、f は、0 ~ 5 の整数である。

【0089】

反応開始剤は、加熱又は光照射によって、硬化性を有するジナフトチオフェン化合物に含まれるエポキシ基又はオキセタニル基を開環させる化合物である。このような化合物としては、スルフォニウム塩等の光酸発生剤、メタフェニレンジアミン、ナジック酸無水物、三級アミン化合物等の化合物が例示される。硬化性組成物における反応開始剤の添加量は、所望とする硬化性や得られる樹脂組成物の特性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、硬化性を有するジナフトチオフェン化合物と、任意成分であるエポキシ基又はオキセタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂との合計に対して、0.1 ~ 10 質量%程度が挙げられる。

【0090】

エポキシ基又はオキセタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂は、任意成分として硬化性組成物に添加され、硬化性組成物の硬化性や、硬化によって得られた樹脂組成物の特性を調整する。エポキシ基又はオキセタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂としては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル等の公知のものを特に制限なく使用することができるので、硬化性組成物の硬化性や、硬化によって得られた樹脂組成物の特性等を考慮して適宜使用すればよい。

【0091】

硬化性組成物は、さらに溶剤を含んでもよい。このような溶剤としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム等の含ハロゲン化合物等が挙げられる。

【0092】

第2の形態の硬化性組成物は、本発明の屈折率向上剤と、硬化性樹脂と、当該硬化性樹脂を硬化させる硬化剤と、を含む。この硬化性組成物に含まれる屈折率向上剤は、第1の形態の硬化性組成物とは異なり、それ自身が硬化性を持つ必要はない。その代わり、この硬化性組成物には、硬化性樹脂と当該硬化性樹脂を硬化させる硬化剤とが含まれる。

【0093】

この態様で使用される硬化性樹脂とその硬化性樹脂を硬化させる硬化剤との組み合わせの例としては、エポキシ樹脂と光酸発生剤との組み合わせ、ウレタン樹脂とアミン硬化剤との組み合わせ、ジチオール化合物と不飽和化合物と光酸発生剤との組み合わせが挙げられるが、特に限定されない。

【0094】

上記硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、オキセタン樹脂、シリコーン樹脂等が例示される。また硬化剤としては、スルフォニウム塩等の光酸発生剤、メタフェニレンジアミン、ナジック酸無水物、三級アミン化合物等の化合物が例示される。

【0095】

第1及び第2の形態の硬化性組成物は、加熱又は光照射によって硬化し、硬化した樹脂

組成物を形成させる。この樹脂組成物は、本発明の屈折率向上剤を由来とする上記一般式（I）で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を含むので、高い屈折率を有し、光学材料を形成させるのに好ましく使用される。硬化性組成物から樹脂組成物を形成させるには、膜や立体物等といった所望とする形状に硬化性組成物を成型した後にこれを加熱又は光照射する方法や、塗布等の手段によりガラスやプラスチック等の光学基材の表面に硬化性組成物の膜を形成させた後にこれを加熱又は光照射する方法や、2以上に分割された光学基材を接合する接合面に硬化性組成物の膜を形成させた後に加熱又は光照射する方法等が挙げられる。なお、硬化性組成物が溶剤を含む場合には、加熱又は光照射する前に、硬化性組成物に含まれる溶剤を除去しておくことが好ましい。

【0096】

次に、本発明の光学材料について説明する。本発明の光学材料は、既に説明した屈折率向上剤自体、又は既に説明した光学材料用の樹脂組成物を少なくとも一部に有する。「少なくとも一部」であるので、（1）屈折率向上剤や樹脂組成物自体を固化して光学材料が作製されてもよいし、（2）屈折率向上剤や樹脂組成物がガラスやプラスチック等の光学基材とともに使用されて光学材料が作製されてもよい。これらの光学材料は、本発明の屈折率向上剤を含むので、高い屈折率を有する。

【0097】

まず、上記（1）の態様について説明する。

本発明の屈折率向上剤自体を固化して光学材料を作製する場合、屈折率向上剤に含まれるジナフトチオフェン化合物が上記で説明した重合体であることが好ましいが、ジナフトチオフェン化合物が重合体でない単分子化合物であったとしても、例えば、非晶質若しくは結晶の状態に固化することができればよい。このような屈折率向上剤を、加熱等の手段により流動性を有する状態とした後に、又は硬化する前の流動性を有する状態のうちに、所望の形状に成型した後に固化すればよい。

【0098】

本発明の光学材料用の樹脂組成物自体を固化して光学材料を作製する場合、流動性を有する状態とした樹脂組成物を所望の形状に成型した後に固化すればよい。なお、光学材料用の樹脂組成物が、重合性組成物を重合させて作製されたものであったり、硬化性組成物を硬化させて作製されたものであったりする場合には、当該樹脂組成物が極めて硬いものとなり成型困難になる。これらの場合には、重合性組成物又は硬化性組成物の段階で所望の形状に成型した上で、当該成型物を加熱又は光照射することによって固化すればよい。

【0099】

上記屈折率向上剤自体、上記樹脂組成物又は上記重合性組成物若しくは硬化性組成物（以下、これらをまとめて「樹脂組成物等」と呼ぶ。）を使用して、光学材料を作製する場合、公知の成形方法を特に制限されずに使用することができる。したがって、必要とされる光学材料の形状に合わせて、各種の成形方法を適宜選択して使用すればよい。

【0100】

このような成形方法としては、樹脂組成物等の溶液を基材の表面にスピンコーター等で塗布し、次いで塗布された溶液に含まれていた溶剤を蒸発させて成膜させる方法、溶融した樹脂組成物等を型に流し込んで成形する射出成形法、溶融した樹脂組成物をプレス型に流し込んでプレスするプレス成形法、ブロー成形法、溶融押し出し法等が例示される。

【0101】

次に、上記（2）の態様について説明する。

本発明の屈折率向上剤又は樹脂組成物をガラスやプラスチック等の光学基材とともに使用して光学材料を作製する方法としては、本発明の屈折率向上剤又は樹脂組成物を光学基材の構成成分として使用した上で当該光学基材を成型する方法、成型された光学基材の表面に、塗布、蒸着等の手段によって本発明の屈折率向上剤の膜を形成させる方法が挙げられる。これらの方法は、公知の手段を適宜使用して実施することができる。

【0102】

10

20

30

40

50

また、上記(2)の態様として、2以上に分割された光学基材を接合する接合面に、又は光学基材と他の部材とを接合する接合面に、本発明の重合性組成物又は硬化性組成物を塗布することによりこれらの組成物の膜を形成した後で、当該膜に接合対象を接合して加熱又は光照射することにより、接合部を有する光学材料を作製する方法が挙げられる。この方法によって作製された光学材料は、その接合部に重合性組成物又は硬化性組成物から形成された樹脂組成物を含むので、樹脂組成物がガラスやプラスチック等の光学基材とともに使用されて作製された光学材料といえることができる。このような光学材料も、本発明の樹脂組成物を少なくとも一部に有するといえるので、本発明に含まれる。そして、このような光学材料は、接合部に本発明の樹脂組成物が存在するので、高い屈折率を示すことになる。

10

【0103】

上記のようにして作製された光学材料は、上記で説明したジナフトチオフェン化合物を含み、高い屈折率を有する。そのため、この光学材料は、眼鏡レンズ、カメラレンズ、ピックアップレンズ、イメージセンサー用マイクロレンズ、液晶表示装置の位相差補償板、光ファイバー、光導波路、光回路材料、スイッチング材料、光ホログラフィー材料等、高い屈折率が要求される光学材料として好ましく使用される。

【0104】

また、本発明の樹脂組成物、重合性組成物及び硬化性組成物は、光硬化性塗料、ワニス、インク、光を使用した立体造形のための材料としても使用することができる。本発明の樹脂組成物、重合性組成物及び硬化性組成物をこのような用途に使用した場合、印刷やコーティング等の簡便な手法によって、局所的に高い屈折率を有する光学材料を形成することができる。

20

【0105】

また、本発明は、上記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物を、有機物の屈折率向上剤として使用する方法に関するものでもある。既に述べたように、(メタ)アクリル樹脂等の有機物で構成された光学材料に、上記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン化合物を添加することにより、当該光学材料の屈折率が向上され、その有機物からなる光学材料の屈折率を1.5~1.9とすることができる。この数値は、アクリル樹脂等からなる通常の光学材料の屈折率である1.5未満よりも大きな数値となる。このことから、上記一般式(I)で表されるジナフトチオフェン骨格を有する化合物は、有機物の屈折率向上剤として有効であることがわかる。

30

【実施例】

【0106】

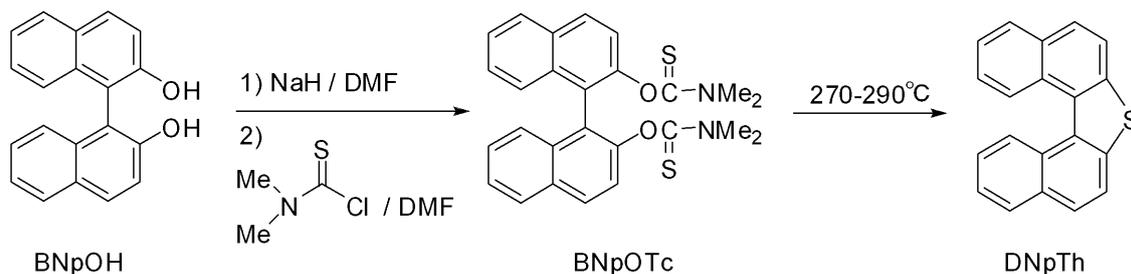
以下、本発明の屈折率向上剤について、実施例を示すことにより、さらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0107】

[実施例1]

ジナフトチオ[2,1-b:1',2'-d]チオフェン(DNpTh)の合成

【化12】



40

【0108】

三口フラスコに1,1'-ビナフトール(BNpOH) 20.0g(69.9mmol)

50

)を秤取り、これにN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)150 mLを加えて溶解させて溶液とした。この溶液に、窒素雰囲気下、氷冷しながら水素化ナトリウム(純度55%、油分散)6.70 g(153.7 mmol)を徐々に添加し、1時間攪拌した。得られた反応液にジメチルチオカルバモイルクロライド(純度95%)20.0 g(153.7 mmol)を加え、これらを、85℃で1時間加熱攪拌してから室温まで冷却した後、1質量%のKOH水溶液500 mLに注ぎ、析出する沈殿物を濾別し水でよく洗浄した。濾別された沈殿物を塩化メチレン50 mLに溶解させて溶液とし、この溶液に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、溶液から塩化メチレンを留去した。留去後に残った固体を塩化メチレン/石油エーテルより再結晶させて、BNpOTc 27.4 g(59.4 mmol)を得た。得られたBNpOTcの融点(mp.)は、206.3℃だった。

【0109】

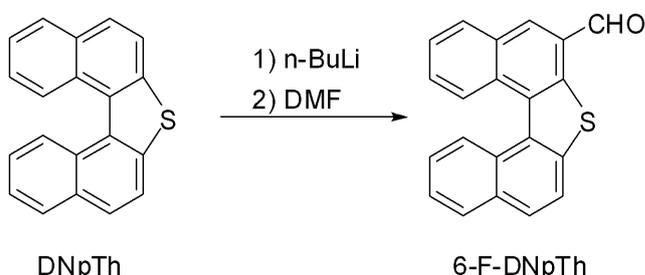
次に、BNpOTc 6.0 g(13.1 mmol)をスルホラン12 mLに溶解させ、得られた溶液を、窒素雰囲気下で2時間加熱還流させた後、室温まで冷却し、蒸留水に注いだ。蒸留水中に析出した固体を、濾別し、減圧乾燥してからクロロホルムに溶解させた。これにより得られた溶液を活性炭で脱色処理し、さらにクロロホルム/ヘキサンより再結晶させてDNpTh 2.63 g(9.3 mmol)を得た。得られたDNpThを実施例1の屈折率向上剤とした。得られたDNpThのmp.は、208.9℃だった。

【0110】

[実施例2]

ジナフトチオフェン-6-カルボキサリド(6-F-DNpTh)の合成

【化13】



【0111】

三口フラスコにDNpTh 1.0 g(3.6 mmol)を秤取り、これに脱水エーテル200 mLを加えて分散させた。この分散液に、アルゴン雰囲気下、0℃にて、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.54 M)6.8 mL(10.6 mmol)を徐々に滴下し、さらに2.5時間加熱還流させた。得られた反応液を、0℃に冷却し、DMF 0.4 mL(10.6 mmol)を徐々に滴下した後、2時間加熱還流させた。その後、反応液に、氷冷下、蒸留水60 mL及び酢酸エチル50 mLを加え、水層が中性になるまで水洗した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(クロロホルム:ヘキサン=3:1)により精製し、エタノールより再結晶して、黄色固体の6-F-DNpTh 0.62 g(2.0 mmol)を得た。得られた6-F-DNpThを実施例2の屈折率向上剤とした。

6-F-DNpThの各物性値は、以下の通りである。

mp. 210.4

¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) (ppm): 10.412(s, 1H), 8.95(d, J=8.4 Hz, 1H), 8.78(m, 1H), 8.494(s, 1H), 8.209(d, J=8.4 Hz, 1H), 8.05(m, 2H), 7.980(d, J=8.4 Hz, 1H), 7.73(m, 1H), 7.67(m, 1H), 7.60(m, 2H)

IR(film): 1682 cm⁻¹

10

20

30

40

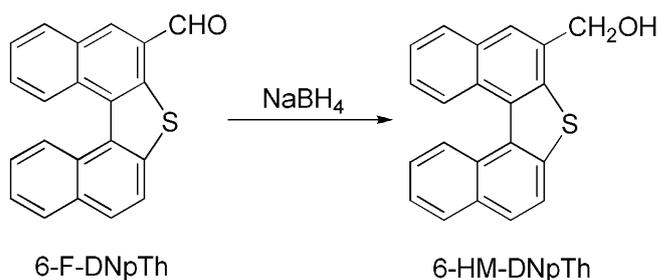
50

【 0 1 1 2 】

[実施例 3]

6 - ヒドロキシメチルジナフトチオフェン (6 - H M - D N p T h) の合成

【 化 1 4 】



10

【 0 1 1 3 】

三口フラスコに 6 - F - D N p T h 1 . 1 g (3 . 2 m m o l) を秤取り、これに脱水エタノール 1 0 m L を加えて分散させた。この分散液に、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム 0 . 5 g (1 3 . 2 m m o l) を加え、さらに 6 5 ° C で 1 時間加熱撹拌した。得られた反応液に、氷冷下、1 N 塩酸 3 0 m L 及び酢酸エチル 5 0 m L を加え、水層が中性になるまで水洗した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (クロロホルム : ヘキサン = 3 : 1) により精製して、白色固体の 6 - H M - D N p T h 1 . 0 g (3 . 0 m m o l) を得た。得られた 6 - H M - D N p T h を実施例 3 の屈折率向上剤とした。

20

6 - H M - D N p T h の各物性値は、以下の通りである。

m p . 1 5 0 . 9

 $^1\text{H NMR (600 MHz, CDCl}_3\text{)} \text{ (ppm): } 8.85 \text{ (m, 2H), } 8.04 \text{ (m, 2H), } 7.97 \text{ (m, 3H), } 7.58 \text{ (m, 4H), } 5.156 \text{ (s, 2H)}$
I R (f i l m) : 3 3 6 5 c m ⁻¹

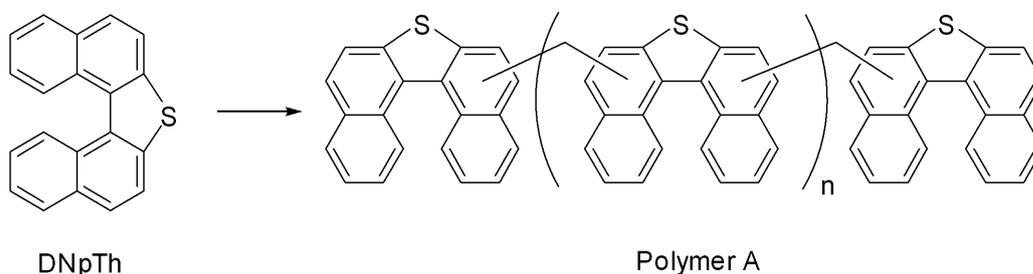
【 0 1 1 4 】

[実施例 4]

ジナフトチオフェン骨格を有するポリマー (P o l y m e r A) の合成

30

【 化 1 5 】



40

【 0 1 1 5 】

三口フラスコに D N p T h 1 . 5 g (5 . 3 m m o l) 及びパラホルムアルデヒド 0 . 1 6 g (5 . 3 m m o l) を秤取り、これにジクロロエタン 5 0 m L を加えて分散させた。この分散液に、窒素雰囲気下でよく撹拌しながら、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (B F ₃ · O E t ₂) 0 . 6 5 m L を加え、さらに室温で 2 4 時間撹拌した。その後、この反応液を撹拌中のメタノール 5 0 0 m L に徐々に滴下し、生成した固体を濾別して乾燥することにより、淡赤色粉末の P o l y m e r A (ジナフトチオフェン骨格を有するポリマー) を得た。得られた P o l y m e r A を実施例 4 の屈折率向上剤とした。

P o l y m e r A の各物性値は、以下の通りである。

 $^1\text{H-NMR (600 MHz, CDCl}_3\text{)} \text{ (ppm): } 8.8 - 9.1 \text{ (m, Ar)}$

50

) , 8 . 2 - 8 . 3 (m , A r) , 7 . 9 - 8 . 1 (m , A r) , 7 . 4 - 7 . 7 (m , A r) , 5 . 1 - 5 . 5 (m , - C H ₂ -)

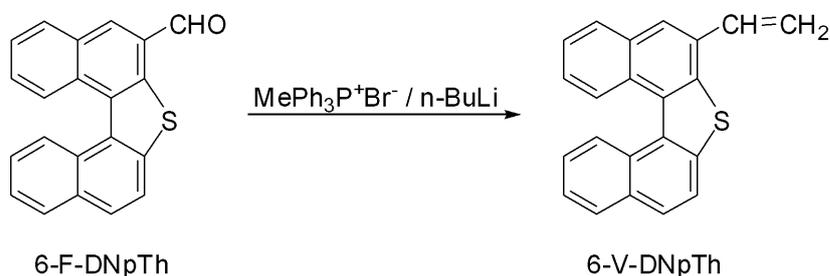
G P C (T H F) ポリスチレン換算 : 数平均分子量 7 7 0 , 質量平均分子量 1 0 2 0

【 0 1 1 6 】

[実施例 5]

6 - ビニルジナフトチオフェン (6 - V - D N p T h) の合成

【 化 1 6 】



10

【 0 1 1 7 】

三口フラスコにメチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 4 . 5 7 g (1 2 . 8 m m o l) を秤取り、これに脱水テトラヒドロフラン (T H F) 5 0 m L を加えて分散させた。この分散液に、窒素雰囲気下で氷冷しながら、n - ブチルリチウム (1 . 5 4 M 、 n - ヘキサン溶液) 7 . 9 m L (1 2 . 2 m m o l) を徐々に添加し、室温で 1 時間 攪拌した。得られた反応液に、氷冷下、6 - F - D N p T h 4 . 5 7 g (6 . 4 m m o l) を T H F 2 0 m L に溶解させた溶液を徐々に滴下し、さらに室温で 3 時間 攪拌した。この反応液に、氷冷下、水 1 0 0 m L を加えてよく攪拌し、さらに酢酸エチル 1 0 0 m L を加えた後に、有機層を分離した。分離した有機層に飽和食塩水を加え、水層が中性になるまで繰り返し洗浄した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いたあと、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (クロコホルム) で精製して、淡黄色固体の 6 - V - D N p T h 3 . 8 1 g (1 2 . 3 m m o l) を得た。得られた 6 - V - D N p T h を後述の P o l y m e r B の合成に使用した。

20

6 - V - D N p T h の各物性値は、以下の通りである。

30

m p . 1 1 6 . 8

¹ H N M R (6 0 0 M H z , C D C l ₃) (p p m) : 8 . 8 3 (m , 2 H) , 8 . 0 4 (m , 3 H) , 7 . 9 8 9 (d , J = 7 . 8 H z , 1 H) , 7 . 9 4 3 (d , J = 7 . 8 H z , 1 H) , 7 . 5 7 (m , 4 H) , 7 . 1 9 1 (d d , J = 1 8 . 0 H z , J = 1 0 . 8 H z , 1 H) , 6 . 1 6 6 (d , J = 1 8 . 0 H z , 1 H) , 5 . 6 3 0 (d , J = 1 0 . 8 H z , 1 H)

I R (f i l m) : 1 6 2 3 c m ⁻¹

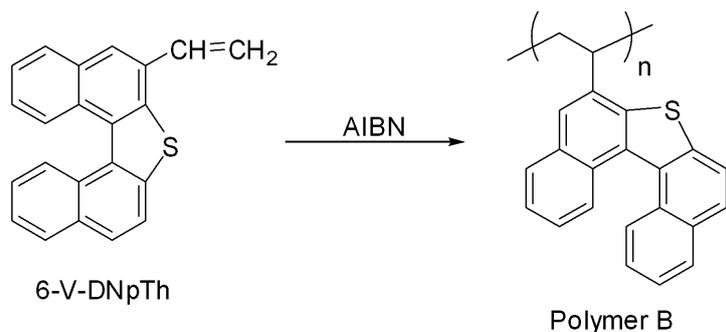
【 0 1 1 8 】

[実施例 6]

ジナフトチオフェン骨格を有するポリマー (P o l y m e r B) の合成

40

【化17】



10

【0119】

重合管に6-V-DNpTh 1.0g (3.2mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 26.5mg (0.16mmol) を秤取り、これに脱水トルエン10mLを添加して溶解させた。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を3回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を60℃にて14時間攪拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン3mLで希釈し、メタノール200mLで再沈精製して、ほぼ白色の粉体であるPolymer Bを0.62g (2.0mmol) 得た。得られたPolymer Bを実施例6の屈折率向上剤とした。

Polymer Bの各物性値は、以下の通りである。

20

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) (ppm) : 8.5 ~ 6.0 (br, 11H), 3.0 ~ 0.8 (br, 3H)

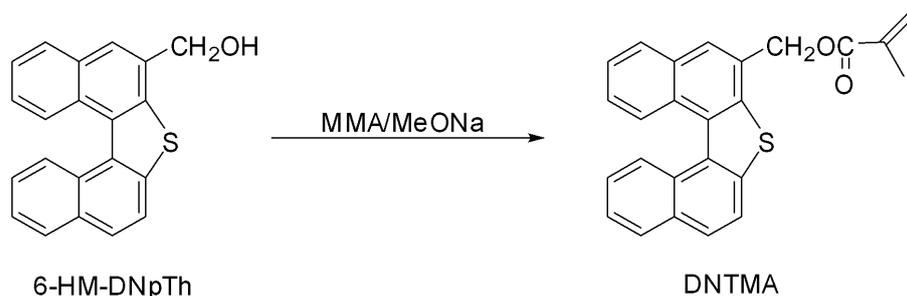
GPC (THF) ポリスチレン換算 : 数平均分子量7000, 質量平均分子量15150

【0120】

[実施例7]

ジナフトチオフェン骨格を有するメタクリレートモノマー (DNTMA) の合成

【化18】



30

【0121】

冷却管及びジーンスターク管を装備した三口フラスコに6-HM-DNpTh 1.3g (4.1mmol) 及び4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) 5mgを秤取り、これに脱水トルエン20mL及びメタクリル酸メチル4.42mL (41.3mmol) を加えて溶解させた。この溶液を80℃に加温して、窒素ガスをバブリングさせながら、ナトリウムメトキシド (70%メタノール溶液) 0.1mL (1.24mmol) を滴下し、さらに80℃において4.5時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を室温に戻した後、蒸留水50mLで3回洗浄し、有機層を分取した。この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4) により精製した後、ヘキサン10mLを加えて析出した白色固体を濾取して、DNTMA 1.1g (3.0mmol) を得た。得られたDNTMAを後述のPolymer Cの合成に使用した。

40

50

DNTMAの各物性値は、以下の通りである。

mp . 84 . 7

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) (ppm) : 8 . 85 (m, 2H) , 7 . 99 (m, 3H) , 7 . 58 (m, 4H) , 6 . 25 (m, 1H) , 5 . 63 (m, 3H) , 2 . 02 (m, 3H)

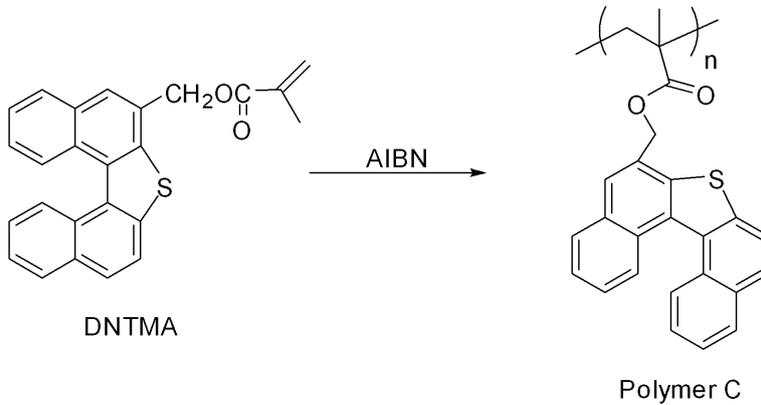
IR (film) : 1719 , 1636 cm^{-1}

【0122】

[実施例8]

ジナフトチオフエン骨格を有するポリマー (Polymer C) の合成

【化19】



【0123】

重合管にDNTMA 1.25 g (3.3 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 26.5 mg (0.16 mmol) を秤取り、これに脱水トルエン10 mL を添加して溶解させた。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を3回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を60 にて20時間攪拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン3 mL で希釈し、ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒 (5 : 1) 200 mL で再沈精製して、白色の粉体である Polymer C を1.19 g 得た。得られた Polymer C を実施例8の屈折率向上剤とした。

Polymer Cの各物性値は、以下の通りである。

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) (ppm) : 8 . 5 ~ 6 . 0 (br, 1H) , 5 . 4 ~ 4 . 6 (br, 2H) , 2 . 4 ~ 0 . 9 (br, 5H)

IR (film) : 3047 , 1733 , 1156 cm^{-1}

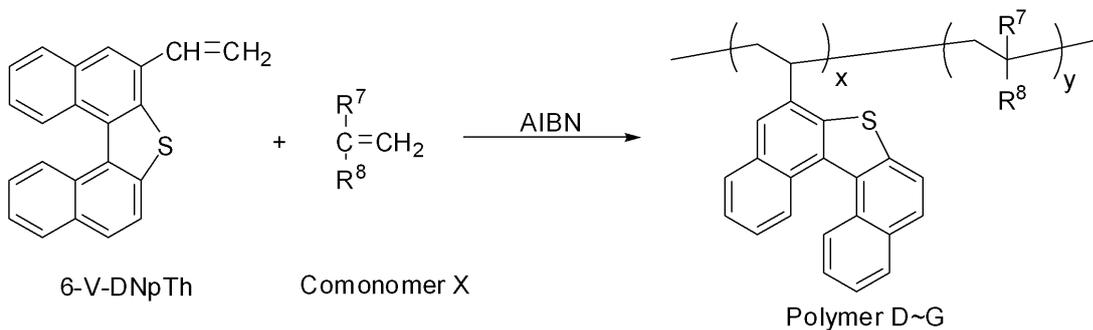
GPC (THF) ポリスチレン換算 : 数平均分子量 14300 , 質量平均分子量 50860

【0124】

[実施例9~12]

ジナフトチオフエン骨格を有するポリマー (Polymer D~G) の合成

【化20】



10

20

30

40

50

【0125】

重合管に6-V-DNpTh及びモノマーXを下記の表1に示す量でそれぞれ秤取り、これにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)26.5mg(0.16mmol)及び脱水トルエン10mLを添加して溶解させた。なお、実施例9(Polymer D)については、モノマーXを添加せずに、6-V-DNpThのみをモノマーとして使用した。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を3回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を60℃にて20時間攪拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン3mLで希釈し、酢酸エチル200mLで再沈精製して、ほぼ白色の共重合体(Polymer D~G)を得た。得られた、Polymer Dを実施例9の屈折率向上剤とし、Polymer Eを実施例10の屈折率向上剤とし、Polymer Fを実施例11の屈折率向上剤とし、Polymer Gを実施例12の屈折率向上剤とした。

10

Polymer D~Gの各物性値は、以下の通りである。

【0126】

Polymer D(実施例9、6-V-DNpThのホモポリマー)

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5~6.0(br, 1H), 5.4~4.6(br, 2H), 3.0~0.8(br, 3H)

IR(film): 3050 cm^{-1}

GPC(THF)ポリスチレン換算: 数平均分子量14200, 質量平均分子量28310

20

【0127】

Polymer E(実施例10、 R^7 : H、 R^8 : $-\text{C}_6\text{H}_5$)

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5~6.0(br), 3.7~0.2(br)

IR(film): 3050, 1937, 1732 cm^{-1}

GPC(THF)ポリスチレン換算: 数平均分子量7350, 質量平均分子量21310

【0128】

Polymer F(実施例11、 R^7 : $-\text{CH}_3$ 、 R^8 : $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$)

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5~6.0(br), 3.7~0.2(br)

IR(film): 3050, 1729 cm^{-1}

GPC(THF)ポリスチレン換算: 数平均分子量12480, 質量平均分子量22430

30

【0129】

Polymer G(実施例12、 R^7 : $-\text{CH}_3$ 、 R^8 : $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$)

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5~6.0(br), 3.7~0.2(br)

IR(film): 3050, 1717 cm^{-1}

GPC(THF)ポリスチレン換算: 数平均分子量4300, 質量平均分子量10190

40

【0130】

【表 1】

| | | 6-V-DNpTh (g) | コモノマーX/(g) | 収率 (%) |
|--------|-----------|---------------|---------------------------|--------|
| 実施例 9 | Polymer D | 1.00 | - | 74.6 |
| 実施例 10 | Polymer E | 0.80 | スチレン/0.07 | 79.3 |
| 実施例 11 | Polymer F | 0.60 | メタクリル酸メチル/0.13 | 55.9 |
| 実施例 12 | Polymer G | 0.60 | メタクリル酸-2-エチルエ キシル/0.25 | 51.9 |

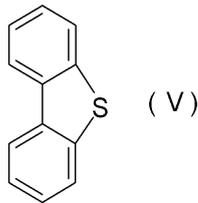
【0131】

[比較例 1]

10

下記式 (V) で表されるジベンゾチオフェン (和光純薬工業株式会社製) を比較例 1 の屈折率向上剤とした。

【化 2 1】



20

【0132】

[屈折率の評価]

・試験例 1 ~ 5

実施例 1 ~ 4 及び 6 の屈折率向上剤のそれぞれについて、屈折率向上剤 20 mg を 1 mL のクロロホルムに溶解させて溶液とし、次いで、この溶液をメンブランフィルター (0.50 μm) で濾過した。得られた濾液をパスツールピペットを用いて 1 滴、スピンコーターによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれていたクロロホルムを蒸発させて屈折率向上剤の膜 (膜厚 1 μm) を形成させた。得られた屈折率向上剤の膜はいずれも均一透明であり、当該膜のそれぞれについて、632.8 nm の光に対する屈折率をエリプソメーター (DHA-OLX/S4、株式会社溝尻光学工業所製) により測定した。その結果を表 2 に示す。なお、実施例 1 の屈折率向上剤を使用したものは試験例 1 に、実施例 2 の屈折率向上剤を使用したものは試験例 2 に、実施例 3 の屈折率向上剤を使用したものは試験例 3 に、実施例 4 の屈折率向上剤を使用したものは試験例 4 に、実施例 6 の屈折率向上剤を使用したものは試験例 5 に、それぞれ対応する。また、試験例 4 及び 5 (実施例 4 及び 6 の屈折率向上剤) については、塩化メチレン可溶部 20 mg を使用して、上記試験を行った。

30

【0133】

・試験例 6

実施例 1 の屈折率向上剤について、屈折率向上剤とポリメタクリル酸メチル (PMMA、数平均分子量 3900) とを表 2 に示す割合で混合して樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物 20 mg を 1 mL のクロロホルムに溶解させて溶液とし、次いで、この溶液をメンブランフィルター (0.50 μm) で濾過した。得られた濾液をパスツールピペットを用いて 1 滴、スピンコーターによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれていたクロロホルムを蒸発させて上記樹脂組成物の膜 (膜厚 1 μm) を形成させた。得られた樹脂組成物の膜はいずれも均一透明であり、当該膜のそれぞれについて、632.8 nm の光に対する屈折率をエリプソメーター (DHA-OLX/S4、株式会社溝尻光学工業所製) により測定した。その結果を表 2 において試験例 6 として示す。

40

【0134】

・比較試験例 1

50

屈折率向上剤として比較例 1 の屈折率向上剤を使用したこと以外は、試験例 5 と同様の手順にて比較試験例 1 を実施した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 5 】

・比較試験例 2

試験例 5 及び比較試験例 1 と同じ PMMA を使用し、この PMMA 20 mg を 1 mL のクロロホルムに溶解させて溶液とし、次いで、この溶液をメンブランフィルター (0.50 μm) で濾過した。得られた濾液をパスツールピペットを用いて 1 滴、スピコーターによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれていたクロロホルムを蒸発させて PMMA の膜 (膜厚 100 μm) を形成させた。得られた PMMA の膜について、632.8 nm の光に対する屈折率をエリプソメーター (DHA - O L X / S 4、株式会社溝尻光学工業所製) により測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

【表 2】

| | 屈折率向上剤 | 屈折率向上剤の 含量(質量%) | PMMAの含量 (質量%) | 屈折率 (632.8nm) |
|---------|--------|--------------------|------------------|------------------|
| 試験例 1 | 実施例 1 | 100 | — | 1.8082 |
| 試験例 2 | 実施例 2 | 100 | — | 1.7872 |
| 試験例 3 | 実施例 3 | 100 | — | 1.7479 |
| 試験例 4 | 実施例 4 | 100 | — | 1.8140 |
| 試験例 5 | 実施例 6 | 100 | — | 1.7197 |
| 試験例 6 | 実施例 1 | 69 | 31 | 1.7028 |
| 比較試験例 1 | 比較例 1 | 69 | 31 | 1.6073 |
| 比較試験例 2 | — | — | 100 | 1.4941 |

【 0 1 3 7 】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 6 のいずれかの屈折率向上剤を使用した試験例 1 ~ 6 では、1.70 ~ 1.81 程度という高い屈折率が得られ、本発明の屈折率向上剤の有効性が理解される。特に、これまで屈折率向上剤として知られていたジベンゾチオフェンを PMMA に混合して使用した比較試験例 1 と、本発明の屈折率向上剤を PMMA に混合して使用した試験例 6 とでは、屈折率が 0.1 も向上することがわかる。また、本発明の屈折率向上剤の中でも、ポリマータイプである実施例 4 の屈折率向上剤が使用された試験例 4 では、1.8 を超える屈折率となることがわかる。ポリマータイプの屈折率向上剤であれば、屈折率向上剤自体を成形して光学材料とすることができる。そのため、このように高い屈折率が得られる屈折率向上剤から作製された光学材料は、高い屈折率を有することが期待され、きわめて有効である。

【 0 1 3 8 】

・試験例 7 ~ 11

実施例 8 ~ 12 で得た屈折率向上剤 (Polymer C ~ G) のそれぞれについて、屈折率向上剤 20 mg を 1 mL のクロロホルムに溶解させて溶液とし、次いで、この溶液をメンブランフィルターに溶解させて溶液とし、次いで、この溶液をメンブランフィルター (0.50 μm) で濾過した。得られた濾液をパスツールピペットを用いて 1 滴、スピコーターによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれていたクロロホルムを蒸発させて屈折率向上剤の膜 (膜厚 1 μm) を形成させた。得られた屈折率向上剤の膜はいずれも均一透明であり、当該膜のそれぞれについて、632.8 nm の光に対する屈折率をエリプソメーター (DHA - O L X / S 4、株式会社溝尻光学工業所製) により測定した。その結果を表 3 に示す。なお、実施例 8 の屈折率向上剤 (Polymer C) を使用したものは試験例 7 に、実施例 9 の屈折率向上剤 (Polymer D) を使用したものは試験例 8 に、実施例 10 の屈折率向上剤 (Polymer E) を使用したものは試験例 9 に、実施例 11 の屈折率向上剤 (Polymer F) を使用したものは試験例 10 に、実施例 12 の屈折率向上剤 (Polymer G)

を使用したものは試験例 11 に、それぞれ対応する。なお、参考のため、表 2 に記載した比較試験例 2 の結果を表 3 にも記載した。

【 0 1 3 9 】

【 表 3 】

| | 屈折率向上剤 | 屈折率(632.8nm) |
|--------|------------------|--------------|
| 試験例7 | 実施例8 (Polymer C) | 1.7201 |
| 試験例8 | 実施例9 (Polymer D) | 1.7387 |
| 試験例9 | 実施例10(Polymer E) | 1.7286 |
| 試験例10 | 実施例11(Polymer F) | 1.7328 |
| 試験例11 | 実施例12(Polymer G) | 1.7071 |
| 比較試験例2 | なし (PMMA100%) | 1.4941 |

10

【 0 1 4 0 】

表 2 で示した実施例 1 ~ 6 の屈折率向上剤の場合と同様に、ポリマータイプである実施例 8 ~ 12 の屈折率向上剤を使用した試験例 7 ~ 11 では、1.70 ~ 1.74 程度という高い屈折率が得られた。この数値は、汎用の光学ポリマーである PMMA における屈折率 (比較試験例) より 0.2 以上も大きく、先に示した表 2 の結果も含めて、本発明の屈折率向上効果は、ポリマータイプであっても有効であることが理解される。ポリマータイプの屈折率向上剤であれば、屈折率向上剤自体を成型して光学材料とすることができるので、高い屈折率を有する光学材料の作製に有効である。

20

【 0 1 4 1 】

[透明性の評価]

分光光度計 (J A S C O V - 6 7 0、日本分光株式会社製) を用いて、実施例 9 の屈折率向上剤 (P o l y m e r D) のクロロホルム溶液 (0 . 1 質量 %) の透過率を測定した。その結果を図 1 に示す。図 1 は、実施例 9 の屈折率向上剤 (P o l y m e r D) のクロロホルム溶液 (0 . 1 質量 %) における紫外及び可視光の透過率を示すスペクトルである。

【 0 1 4 2 】

図 1 に示すように、実施例 9 の屈折率向上剤 (P o l y m e r D) は、450 nm において 99.1 % の透過率を示し、多核芳香族化合物であるにもかかわらず可視域で高い透明性を有し、光学材料として有用であることがわかる。

30

【 0 1 4 3 】

[光重合性組成物の作製とそれを使用して作製した光硬化膜の屈折率評価]

・ 試験例 12 ~ 14

実施例 5 の屈折率向上剤 (6 - V - D N p T h ; エチレン性不飽和二重結合を有するジナフトチオフェン化合物)、及び光硬化アクリレート組成物 (ビスフェノール系エポキシアクリレート / トリメチロールプロパンリアクリレート / 光重合開始剤ダロキュア 1173 = 75 : 25 : 1 (質量比)) を、それぞれ表 4 に記載の量秤取り、それらを酢酸エチル 1.2 mL に溶解させて光重合性組成物の溶液とした。なお、ビスフェノール系エポキシアクリレートは昭和高分子株式会社製のリポキシ - 77 - 11 を使用し、ダロキュア 1173 はチバ・スペシャリティケミカルズ株式会社製の商品名である。次いで、得られた溶液をメンブランフィルター (0.50 μm) で濾過し、濾液をパスツールピペットを用いて 1 滴、スピンコーターによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された溶液に含まれていた酢酸エチルを蒸発させて、光重合性組成物の膜 (膜厚 0.7 - 0.9 μm) を形成させた。

40

【 0 1 4 4 】

この光重合性組成物の膜に、高圧水銀ランプ (6 m W / c m ²) を用いて、30 分間光照射し、クロロホルムに不溶の透明な光硬化膜を得た。この光硬化膜は、本発明の樹脂組成物であるのと同時に本発明の光学材料でもある。得られた光硬化膜のそれぞれについて、硬化後の膜厚及び 632.8 nm の光に対する屈折率をエリプソンメーター (D H A -

50

OLX/S4、株式会社溝尻光学工業所製)により測定した。その結果を表4に示す。

【0145】

【表4】

| | 光重合性組成物 | | 光硬化後 | |
|--------|-------------------|----------------------|------------|------------------|
| | 6-V-DNpTh (mg) | 光硬化アクリレート 組成物(mg) | 膜厚 (nm) | 屈折率 (632.8nm) |
| 試験例12 | 5.5 | 14.5 | 858 | 1.5910 |
| 試験例13 | 11.0 | 9.0 | 829 | 1.6455 |
| 試験例14 | 14.0 | 6.0 | 848 | 1.6821 |
| 比較試験例3 | - | 20.0 | 868 | 1.5490 |

10

【0146】

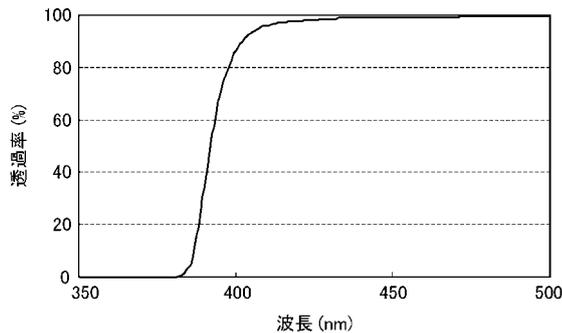
表4から明らかのように、実施例5の屈折率向上剤(6-V-DNpTh)を添加して作製した光硬化膜(試験例12~14)では、1.59~1.68程度という屈折率が得られ、本発明の屈折率向上剤を含まない比較用の光硬化膜(比較試験例3)に比べて0.03~0.13程度の屈折率上昇効果が観察された。そして、その屈折率上昇効果は、実施例5の屈折率向上剤(6-V-DNpTh)の添加量に応じて調節が可能であることがわかった。

【0147】

以上のように、本発明の屈折率向上剤は、高い屈折率及び高い光線透過性を有することが明らかとなり、高い屈折率が求められる光学材料の作製に有用であることが理解される。

20

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC021 BC102 BG041 BG051 BG072 CC031 CC172 CC181 CD001 CH001
CH031 CK021 CL001 CM041 CN021 CP031 EV306 FD202 FD206 GP01