

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4794930号
(P4794930)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int. Cl. F I
 C O 7 D 3 4 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) C O 7 D 3 4 1 / 0 0 C S P
 C O 8 G 7 5 / 0 8 (2 0 0 6 . 0 1) C O 8 G 7 5 / 0 8

請求項の数 9 (全 15 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2005-210489 (P2005-210489) | (73) 特許権者 | 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成17年7月20日(2005.7.20) | (73) 特許権者 | 592218300 学校法人神奈川大学 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-22990 (P2007-22990A) | (74) 代理人 | 100086759 弁理士 渡辺 喜平 |
| (43) 公開日 | 平成19年2月1日(2007.2.1) | (72) 発明者 | 落合 雅美 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社先端材料研究所内 |
| 審査請求日 | 平成20年7月14日(2008.7.14) | (72) 発明者 | 高橋 敦之 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社先端材料研究所内 |

最終頁に続く

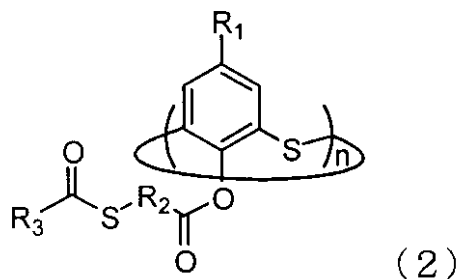
(54) 【発明の名称】 チアカリックスアレーン誘導体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(2)で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化2】



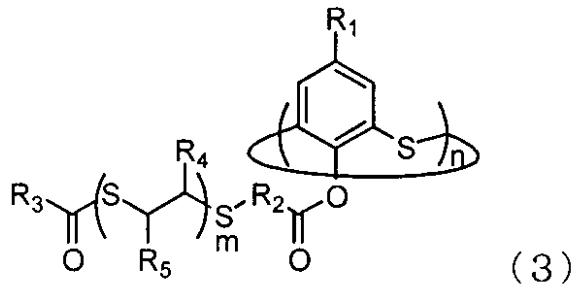
(式(2)中、nは4~10の整数を表し、R₁は置換若しくは非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数1~20の飽和若しくは不飽和環状脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数1~20の芳香族基を示し、R₂は置換若しくは非置換の炭素数1~20のアルキレン基、又は置換若しくは非置換の炭素数1~20の芳香族基を示し、R₃は置換若しくは非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数1~20の飽和若しくは不飽和環状脂肪族炭化

水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の芳香族基を示す。)

【請求項 2】

下記式 (3) で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化 3】



10

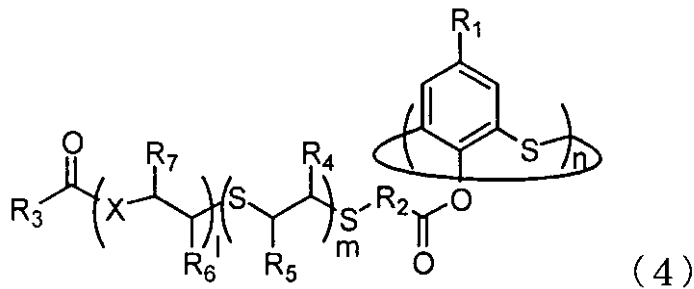
(式 (3) 中、 n は 4 ~ 10 の整数を表し、 m は 1 ~ 1000 の整数を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は請求項 1 における式 (2) と同じであり、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の飽和若しくは不飽和環状脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の芳香族基を示し、また R_4 と R_5 は結合してもよい。)

20

【請求項 3】

下記式 (4) で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化 4】



30

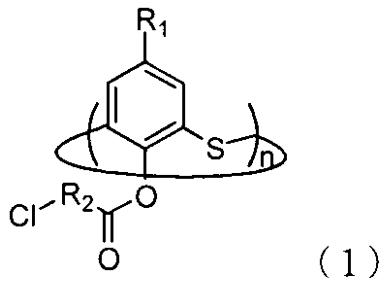
(式 (4) 中、 n は 4 ~ 10 の整数を表し、 m は 1 ~ 1000 の整数を表し、 l は 1 ~ 1000 の整数を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は請求項 2 における式 (3) と同じであり、また R_4 と R_5 は結合してもよく、 X は酸素又は硫黄を示し、 R_6 及び R_7 はそれぞれ水素又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の芳香族基を示し、また R_6 と R_7 は結合してもよい。)

40

【請求項 4】

下記式 (1)

【化5】



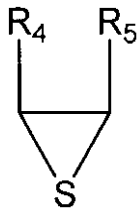
(式(1)中、 n は4～10の整数を表し、 R_1 は置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数1～20の飽和若しくは不飽和環状脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数1～20の芳香族基を示し、 R_2 は置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルキレン基、又は置換若しくは非置換の炭素数1～20の芳香族基を示す。)

で表されるチアカリックスアレーン誘導体に、 $R_3 - COS - Z$ (R_3 は置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換の炭素数1～20の飽和若しくは不飽和環状脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数1～20の芳香族基を示し、 Z はアルカリ金属である。)を反応させる請求項1に記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【請求項5】

請求項1記載のチアカリックスアレーン誘導体に、下記式で表されるチイラン誘導体を反応させる請求項2記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【化6】

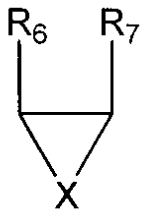


(式中、 R_4 及び R_5 は請求項2における式(3)と同じである。)

【請求項6】

請求項2記載のチアカリックスアレーン誘導体に、下記式で表されるエポキシ化合物又はチイラン化合物を反応させる請求項3記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【化7】



(式中、 R_6 、 R_7 及び X は請求項3における式(4)と同じである。)

【請求項7】

重合性基を有する請求項2又は3記載のチアカリックスアレーン誘導体。

【請求項8】

請求項7記載のチアカリックスアレーン誘導体に加熱又は活性エネルギー線照射を行うことによって得られる3次元硬化物。

【請求項 9】

請求項 7 記載のチアカリックスアレーン誘導体に、加熱又は活性エネルギー線照射を行うことによって硬化させる 3 次元硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なチアカリックスアレーン誘導体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カリックスアレーンはフェノールとホルムアルデヒドが脱水縮合した大環状化合物であり、環化条件を制御することで、環を構成するフェノール数を厳密に制御することが可能である。カリックスアレーンは、比較的安価に製造することが可能で、また比較的容易に官能基を導入することが可能である。例えば特許文献 1 では、フェノール水酸基を修飾し包接化合物とし、ナトリウムイオン選択性色素への応用報告がなされている。また、カリックスアレーンは機能性耐熱樹脂としても応用が期待されており、例えば特許文献 2 ではオキセタン基を導入した耐熱樹脂の報告があり、特許文献 3 ではカリックスアレーンにアルカリ現像性を付与した耐熱樹脂の報告がある。

【0003】

一方、カリックスアレーンは、芳香族環を多数有しかつ環状物であることから、高屈折率透明耐熱樹脂としても応用が可能である。代表的な高耐熱透明樹脂として例えばポリカーボネート類があるが、屈折率調整が難しくかつ線状高分子であるため複屈折が大きいという欠点を有している。また、ポリアクリレート類は透明性が高くかつ屈折率調整が比較的容易であるが、耐熱性に劣ることが知られている。

【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 106384 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 228558 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 3563 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高屈折率を有するチアカリックスアレーン誘導体及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、環構造中に硫黄原子を含むチアカリックスアレーンのフェノール水酸基について化学修飾の検討を詳細に行い、塩素基を有する誘導体を出発原料にしてポリチオエーテル鎖を伸長することにより、高屈折率樹脂を見出すことができた。

本発明によれば、以下のチアカリックスアレーン誘導体及びその製造方法が提供される。

1. 下記式 (1) で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

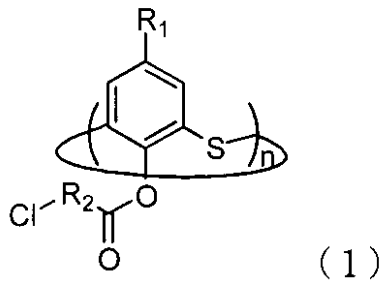
10

20

30

40

【化 8】

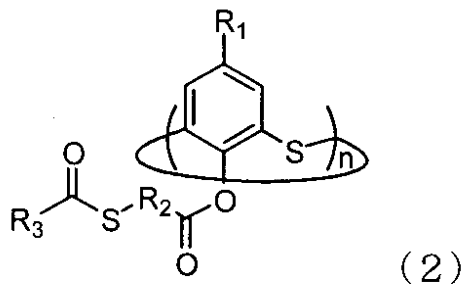


10

(式(1)中、 n は4～10の整数を表し、 R_1 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_2 は炭素数1～20の2価の有機基を示す。)

2. 下記式(2)で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化 9】

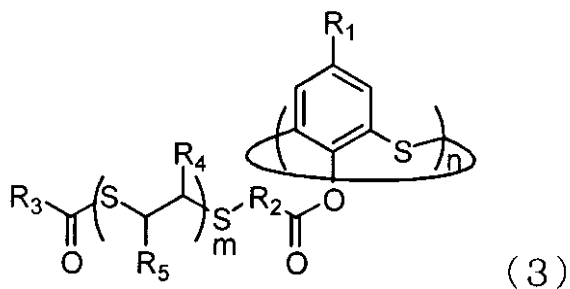


20

(式(2)中、 n は4～10の整数を表し、 R_1 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_2 は炭素数1～20の2価の有機基を示し、 R_3 は炭素数1～20の1価の有機基を示す。)

3. 下記式(3)で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化 10】



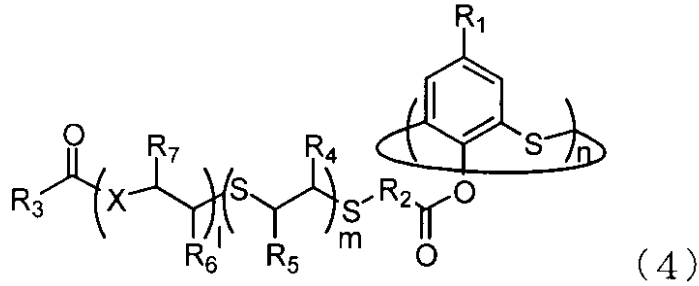
30

(式(3)中、 n は4～10の整数を表し、 m は1～1000の整数を表し、 R_1 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_2 は炭素数1～20の2価の有機基を示し、 R_3 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素又は炭素数1～20の1価の有機基を示し、また R_4 と R_5 は結合してもよい。)

40

4. 下記式(4)で表されるチアカリックスアレーン誘導体。

【化 1 1】



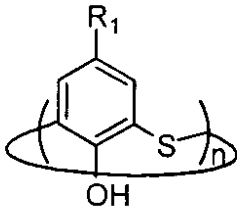
10

(式(4)中、 n は4～10の整数を表し、 m は1～1000の整数を表し、 l は1～1000の整数を表し、 R_1 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_2 は炭素数1～20の2価の有機基を示し、 R_3 は炭素数1～20の1価の有機基を示し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素又は炭素数1～20の1価の有機基を示し、また R_4 と R_5 は結合してもよく、 X は酸素又は硫黄を示し、 R_6 及び R_7 はそれぞれ水素又は炭素数1～20の1価の有機基を示し、また R_6 と R_7 は結合してもよい。)

5. 下記式で表されるフェノール体に $Cl-R_2-COY$ (R_2 は式(1)と同じであり、 Y はハロゲンである。)を反応させる1記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【化 1 2】

20



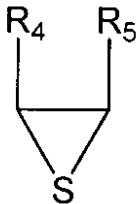
(式中、 n は4～10の整数を表し、 R_1 は炭素数1～20の1価の有機基を示す。)

6. 1記載の誘導体に、 $R_3-COS-Z$ (R_3 は式(2)と同じであり、 Z はアルカリ金属である。)を反応させる2に記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

30

7. 2記載の誘導体に、下記式で表されるチイラン誘導体を反応させる3記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【化 1 3】

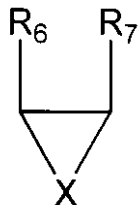


40

(式中、 R_4 及び R_5 は式(3)と同じである。)

8. 3記載の誘導体に、下記式で表されるエポキシ化合物又はチイラン化合物を反応させる4記載のチアカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【化 1 4】



50

(式中、 R_6 、 R_7 及び X は式(4)と同じである。)

9. 重合性基を有する3又は4記載のチアカリックスアレーン誘導体。

10. 9記載のチアカリックスアレーン誘導体に加熱又は活性エネルギー線照射を行うことによって得られる3次元硬化物。

11. 9記載のチアカリックスアレーン誘導体に、加熱又は活性エネルギー線照射を行うことによって硬化させる3次元硬化物の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、高屈折率を有するチアカリックスアレーン誘導体及びその製造方法が提供できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の式(3)又は(4)で表されるチアカリックスアレーン誘導体は、式(1)乃至式(3)で表されるチアカリックスアレーン誘導体を中間体として製造できる。

【0009】

式(1)~(4)中の R_1 は、炭素数1~20の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、 n -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、*t*-ブチル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基等のアルケニル基や、シクロヘキシル基、ノルボルネン基等の飽和又は不飽和環状脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基や、エーテル類、エステル類、アミノ類、及びこれらの置換化合物である。好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。

20

【0010】

式(1)~(4)中の R_2 は、炭素数1~20の2価の有機基であり、例えばメチレン基、エチレン基等のアルキレン基やフェニレン基等の芳香族基及びこれらの置換化合物であるが、塩素基の反応性の観点から炭素数1~4のアルキレン基、又はジニトロ置換フェニレン基等の電子吸引性基が望ましい。

【0011】

式(1)~(4)中の n は、4~10の整数であり、好ましくは4~6である。

【0012】

式(2)~(4)中の R_3 は、炭素数1~20の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、 n -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、*t*-ブチル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基等のアルケニル基や、シクロヘキシル基、ノルボルネン基等の飽和又は不飽和環状脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基、エーテル類、エステル類、アミノ類、及びこれらの置換化合物である。好ましくは炭素数1~4のアルキル基で置換された又は非置換のフェニル基又はナフチル基である。

30

【0013】

式(3)及び式(4)中の R_4 及び R_5 はそれぞれ水素又は炭素数1~20の1価の有機基であり、例えば、互いに独立してメチル基、エチル基、 n -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、*t*-ブチル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基等のアルケニル基や、シクロヘキシル基、ノルボルネン基等の飽和又は不飽和環状脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基や、エーテル類、エステル類、アミノ類、及びこれらの置換化合物であり、また、 R_4 と R_5 が結合して、例えばシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン環等の環を形成してもよい。好ましくは、 R_4 は水素又は炭素数1~4のアルキル基であり、 R_5 は炭素数1~4のアルキル基で置換された又は非置換のフェノキシアルキル(好ましくは炭素数1~4)基である。

40

【0014】

式(3)及び式(4)中の m は1~1000の整数であり、好ましくは1~100である。また、 m は繰り返し数を表し、好ましくは数平均分子量が1000~50000であ

50

る。

【0015】

式(4)中の R_6 及び R_7 はそれぞれ水素又は炭素数1~20の1価の有機基であり、例えば、互いに独立してメチル基、エチル基、*n*-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、*t*-ブチル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基、アクリロリル基、メタクリロイル基、スチリル基、*p*-ビニルアリール基、ビニロキシ基等のアルケニル基や、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、クロトニル基、アルコキシ基、フェノキシ基等の飽和又は脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基や、エーテル類、エステル類、及びそれらの置換化合物であり、また、 R_6 と R_7 が結合して、例えばシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン等の環を形成してもよい。好ましくは、 R_6 は水素又は炭素数1~4のアルキル基であり、 R_7 は炭素数1~4のアルキル基で置換された又は非置換のフェノキシアルキル(好ましくは炭素数1~4)基である。

10

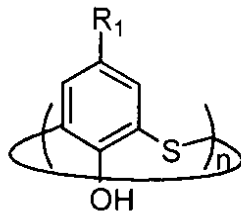
【0016】

式(4)中の l は1~1000の整数であり、好ましくは1~100である。また、 l は繰り返し数を表し、好ましくは数平均分子量が1000~50000である。

【0017】

式(1)で示されるチアカリックスアレーン誘導体は、下記式で示される対応するフェノール体

【化15】



20

(式中、 n は4~10の整数を表し、 R_1 は炭素数1~20の1価の有機基を示す。)に $Cl-R_2-COY$ (R_2 は式(1)と同じであり、 Y はハロゲンである。)を反応させることにより得ることができる。好ましくは塩基存在下で反応を行う。

30

【0018】

用いる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の第3級アミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物等がある。塩基の量はフェノール水酸基に対し好ましくは1~10倍、より好ましくは1~2倍量用いる。

【0019】

反応に用いる溶剤は、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタンやクロロホルム等のハロゲン系溶媒、ヘキサンやトルエン等の炭化水素系溶媒、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドンや*N*-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒、アセトンやシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル類を用いることができる。また、無溶媒でも反応させることができる。

40

【0020】

反応温度は、通常、-78~100の間で行うが、好ましくは-50~50、より好ましくは-50~20である。反応温度が-78未満だと反応時間が長くなる恐れがあり、また反応温度が100を超えると副反応が起こる恐れがある。

【0021】

式(2)で示されるチアカリックスアレーン誘導体は、式(1)で示される化合物に、 $R_3-COS-Z$ (R_3 は式(2)と同じであり、 Z はアルカリ金属である。)を反応させることにより得ることができる。好ましくは塩触媒存在下で反応を行う。

【0022】

50

塩触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩や、リチウムクロリド、リチウムブロミド等の金属塩が用いられる。触媒の添加量は、式(1)で示される化合物100部に対し1~10部である。 $R_3-COS-Z$ は式(1)で示される化合物に対し大過剰加え、反応途中でさらに追加してもよい。

【0023】

反応に用いる溶媒は、エーテル類、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、アセトンやシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル類を用いることができる。

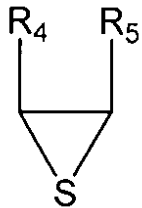
【0024】

反応温度は、通常、 $-78 \sim 100$ の間で行うが、好ましくは $-50 \sim 80$ 、より好ましくは $-50 \sim 50$ である。反応温度が -78 未満だと反応時間が長くなる恐れがあり、また反応温度が 100 を超えると副反応が起こる恐れがある。

【0025】

式(3)で示されるチアカリックスアレーン誘導体は、式(2)で示される化合物に、下記式で示される対応するチラン化合物

【化16】



(式中、 R_4 及び R_5 は式(3)と同じである。)

を反応させることによって得ることができる。好ましくは塩触媒存在下で反応を行う。

【0026】

塩触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロミドやテトラエチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩や、リチウムクロリド、リチウムブロミド等の金属塩が用いられる。触媒の添加量は、式(2)で示される化合物の官能基量と等量が好ましい。

【0027】

反応に用いる溶媒は、エーテル類、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒の他に、N,N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、アセトンやシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル類を用いることができる。また、無溶媒でも反応させることができる。

【0028】

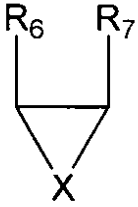
反応温度は、通常、 $0 \sim 150$ の間で行うが、好ましくは $20 \sim 100$ 、より好ましくは $50 \sim 100$ である。反応温度が 0 未満だと反応時間が長くなる恐れがあり、また反応温度が 150 を超えると副反応が起こる恐れがある。

反応は、アンプル封管等、水分を除去できる状態で行うのが望ましい。

【0029】

式(4)で示されるカリックスアレーン誘導体は、式(3)で示される化合物に、下記式で示される対応するチラン化合物又はエポキシ化合物

【化17】



(式中、R₆、R₇及びXは式(4)と同じである。)

を反応させることによって得ることができる。好ましくは塩触媒存在下で反応を行う。

10

【0030】

塩触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロミドやテトラエチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩や、リチウムクロリド、リチウムブロミド等の金属塩が用いられる。触媒の添加量は、式(3)で示される化合物の官能基量と等量が好ましい。

【0031】

反応に用いる溶媒はエーテル類、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒の他に、N,N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、アセトンやシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル類を用いることができる。また、無溶媒でも反応させることができる。

【0032】

20

反応温度は、通常、0~150の間で行うが、好ましくは20~100、より好ましくは50~100である。反応温度が0未満だと反応時間が長くなる恐れがあり、また反応温度が150を超えると副反応が起こる恐れがある。

反応はアンプル封管等、水分を除去できる状態で行うのが望ましい。

【0033】

式(3)で示される化合物は、2重結合や3重結合をもつ不飽和炭化水素基や、アクリル基やメタクリル基、シクロプロパン基やシクロブタン基等の高歪炭化水素基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、エポキシ基やオキサタン基等の環状エーテル基等、ラジカル重合性やカチオン、アニオン重合性等の重合性基を含むことができる。例えばR₁, R₂, R₃, R₄, R₅の少なくとも1つが重合性基を含んでもよい。

30

【0034】

式(4)で示される化合物は、2重結合や3重結合をもつ不飽和炭化水素基や、アクリル基やメタクリル基、シクロプロパン基やシクロブタン基等の高歪炭化水素基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、エポキシ基やオキサタン基等の環状エーテル基等、ラジカル重合性やカチオン、アニオン重合性等の重合性基を含むことができる。例えばR₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇の少なくとも1つが重合性基を含んでもよい。

【0035】

式(3)及び(4)の化合物が重合性基を含む場合、対応する重合触媒を加え加熱又は光等の活性エネルギー線を照射することによって、3次元硬化物を得ることができる。

【0036】

40

熱ラジカル重合開始剤としては、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキシド、p-クロルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド、アゾイソプロピロニトリル等のアゾ化合物である。熱ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、重合性モノマーの種類や組成によって異なるため一概に限定できないが、重合性基に対して0.01~10当量%の範囲で用いるのが好適である。重合温度及び重合時間は、重合開始剤の種類と量や重合性モノマーの種類によって大きく変化するので限定できないが、2~40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

【0037】

また紫外線、可視光、あるいは放射線等の活性エネルギー線を用いたラジカル重合の開

50

始剤としては、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものとして、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジルメチルケタール、2-イソプロピルチオキサントン等が用いられる。これらの重合開始剤は、重合性基に対して0.001~5当量%の範囲で用いるのが一般的である。

【0038】

熱カチオン重合開始剤としては、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものを例示すると、塩化アルミニウム、4塩化スズ、4塩化チタン等が用いられる。熱カチオン重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、重合性モノマーの種類や組成によって異なるため一概に限定できないが、重合性基に対して0.01~10当量%の範囲で用いるのが好適である。重合温度及び重合時間は、重合開始剤の種類と量や重合性モノマーの種類によって大きく変化するので限定できないが、2~40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

10

【0039】

また紫外線、可視光、あるいは放射線等の活性エネルギー線を用いたカチオン重合の開始剤としては、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものとして、スルホニウム塩類、ヨードニウム塩類等が用いられる。これらの重合開始剤は、重合性基に対して0.001~5当量%の範囲で用いるのが一般的である。

【0040】

アニオン重合開始剤としては、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものを例示すると、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、金属リチウム等が用いられる。

20

【0041】

以上の触媒に、各種増感剤や助触媒を加えてもよい。また、3次元硬化物の物性を制御するために、酸化防止剤、金属不活性化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、安定剤、レベリング剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0042】

さらに、3次元硬化物の特性を高める目的で、シリカや酸化チタン等無機フィラーや有機フィラーを任意の割合で加えてもよい。

【0043】

式(3)及び式(4)で示される化合物中に、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリオレフィン、シロキサンポリマー等の各種ポリマーを任意の割合でブレンドしてもよい。

30

【実施例】

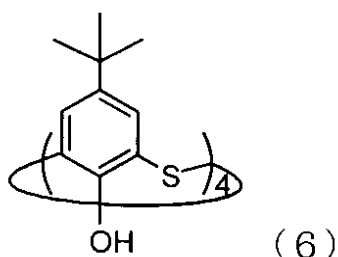
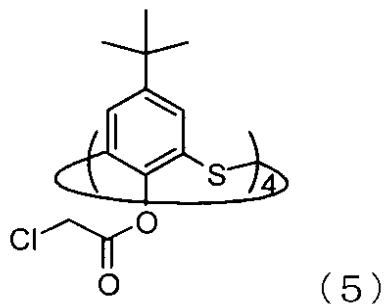
【0044】

以下、実施例により本発明の光学用樹脂の製造法について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されない。

参考例

下記式(5)で示される化合物(以下(5)と略す)を下記の方法で合成した。

【化18】



10

【0045】

300 ml 三口フラスコに、上記式(6)のチアカリックスアレーン(東京化成品株式会社製) 2.88 g (4 mmol)、ピリジン 3.80 ml (48 mmol)、テトラヒドロフラン 30 ml を加え、0 室素雰囲気下で攪拌した。クロロアセチルクロリド 5.42 ml (48 mmol) を滴下し 24 時間攪拌後、クロロホルムを 100 ml 加え、1 N 塩酸 100 ml で 1 回、5 mol % 炭酸水素ナトリウム水溶液 100 ml で 2 回洗浄し、さらに水 100 ml で 2 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。得られた褐色液体をメタノールで洗浄し、その後、クロロホルムで再結晶し、(5) を黄白色粉末固体として 0.57 g (収率 14 %) 得た。

20

得られた化合物の分析結果を以下に示す。

IR (cm⁻¹): 2965、1791、1571、1479、1114、742

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): (ppm) 1.30 (s, 36H)、3.4 (m, 8H)、7.0 (s, 8H)

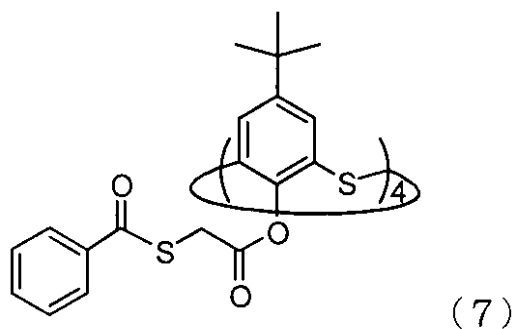
30

【0046】

実施例 2

下記式(7)で示される化合物(以下(7)と略す)を下記の方法で合成した。

【化19】



40

50 ml 三口フラスコに、チオ安息香酸カリウム 0.64 g (3.6 mmol)、(6) 0.31 g (0.3 mmol)、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.07 g (0.06 mmol)、N-メチルピロリドン 20 ml を加え室温で攪拌した。24 時間攪拌後、クロロホルム 20 ml を加え水 20 ml で 3 回洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウム

50

ムで乾燥後、溶媒留去した。その後メタノールで洗浄し、(7)を淡黄色粉末固体として0.15g(収率35%)得た。

得られた化合物の分析結果を以下に示す。

元素分析：理論値(%) C:63.66 H:5.06

測定値(%) C:63.57 H:5.10

IR (cm⁻¹): 2964、1779、1671、1571、1475、1103、688

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃): (ppm) 1.27 (s, 36H)、3.37 (s, 8H)、7.48 (dd, 8H)、7.59 (dd, 4H)、7.71 (s, 8H)、7.97 (d, 8H)

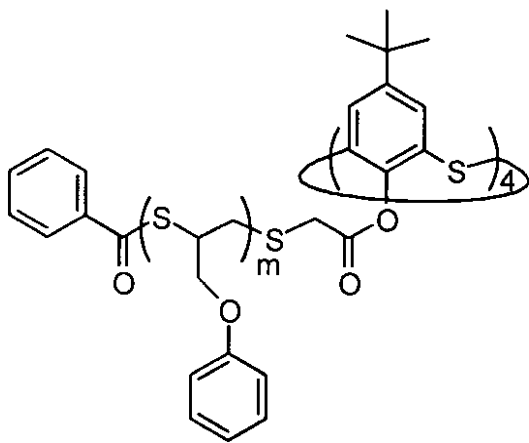
10

【0047】

実施例3

下記式(8)で示される化合物(以下(8)と略す)を下記の方法で合成した。

【化20】



20

(8)

湿度10%以下に保ったドライボックス中で、アンプル管にテトラブチルアンモニウムクロリド0.056g(0.2mmol)、(7)0.072g(0.05mmol)、3-フェノキシプロピレンスルフィド1.330g(8.0mmol)、N-メチルピロリドン1mlを加え封管した。アンプル管を90℃で24時間攪拌後、反応溶液をメタノール100ml中に滴下し、得られた固体をさらにクロロホルム5mlに溶解させてメタノール100ml中に滴下して(8)を黄色粘性固体として1.25g(収率89%)得た。

30

得られた化合物の分子量をGPC法で測定したところ、数平均分子量 6.2×10^3 、分散度1.8であった。GPC法の測定条件は以下の通りであった。

(a)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(SEC):東ソー株式会社製、ゲル浸透クロマトグラフィー(SEC)HLC-8020型

(b)カラム:TSKgelG1000H

(c)展開溶媒:テトラヒドロフラン

(d)標準物質:ポリスチレン

40

得られた化合物のIRの結果を以下に示す。

IR (cm⁻¹): 1737、1681、1598、1496、1240、1172、754

また、3-フェノキシプロピレンスルフィドの量を変えて同様の条件で反応を行い、得られた化合物について屈折率を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

[屈折率の測定方法]

種々のポリマー20mgを、テトラヒドロフラン2mlに溶解させ、この溶液0.2mlをシリコンウエハー上に滴下し、スピコート(浅沼製作所株式会社製)により塗布し

50

た。次いで、この溶液が塗布されたシリコンウエハーを室温で24時間減圧乾燥後、エリプソメータ（ガードナー社製、115B型）により波長632.8nmにおける屈折率測定を5回行い、最大値と最小値を除いた3回の測定値の平均を屈折率とした。

【0049】

【表1】

| 3-フェノキシプロピ レンスルフィドの量 (mmol) | 数平均分子量 ($M_n \times 10^{-3}$) | 生成物の屈折率 (n_D) | 硫黄含有量 (%) |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------|
| 0 | — | 1.618 | 17.9 |
| 2 | 1.4 | 1.620 | 19.0 |
| 4 | 3.5 | 1.620 | 19.1 |
| 6 | 5.1 | 1.621 | 19.2 |
| 8 | 6.2 | 1.621 | 19.2 |
| 10 | 7.8 | 1.623 | 19.2 |

10

20

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明のチアカリックスアレーン誘導体を用いることにより、高耐熱性を有し、屈折率調整可能な、さらに高屈折率を有する樹脂を提供できる。この樹脂は、光学レンズ、光学フィルム、光学フィルムを用いた液晶表示装置等に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市本藤沢三丁目6番8号

(72)発明者 工藤 宏人

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町3544-1 ファインビュー舞岡 301号室

審査官 植原 克典

(56)参考文献 特開平11-152284(JP,A)

特開2002-207272(JP,A)

特開2002-069261(JP,A)

特開平09-227553(JP,A)

特開2001-089764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 341/00

C08G 75/08

CA/REGISTRY(STN)