

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6774815号  
(P6774815)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月7日(2020.10.7)

(51) Int. Cl.

C08G 75/045 (2016.01)

F 1

C08G 75/045

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-160011 (P2016-160011)  
 (22) 出願日 平成28年8月17日(2016.8.17)  
 (65) 公開番号 特開2018-28010 (P2018-28010A)  
 (43) 公開日 平成30年2月22日(2018.2.22)  
 審査請求日 令和1年7月29日(2019.7.29)

(73) 特許権者 000004178  
 JSR株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (73) 特許権者 304036754  
 国立大学法人山形大学  
 山形県山形市小白川町1丁目4-12  
 (73) 特許権者 304021417  
 国立大学法人東京工業大学  
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
 (74) 代理人 110001070  
 特許業務法人SSINPAT  
 (72) 発明者 上田 充  
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大  
 学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

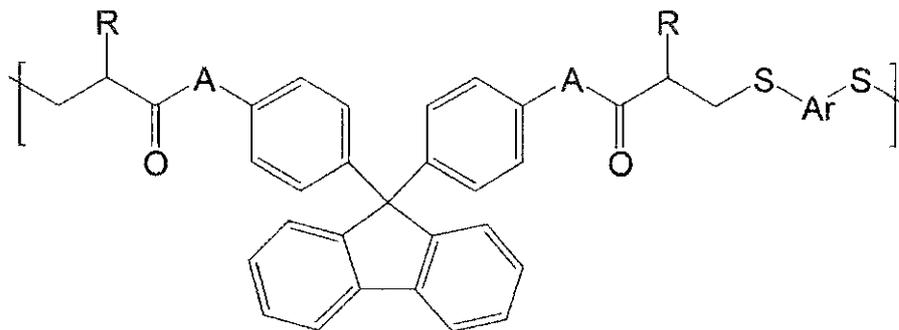
(54) 【発明の名称】 重合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構造単位を有する重合体。

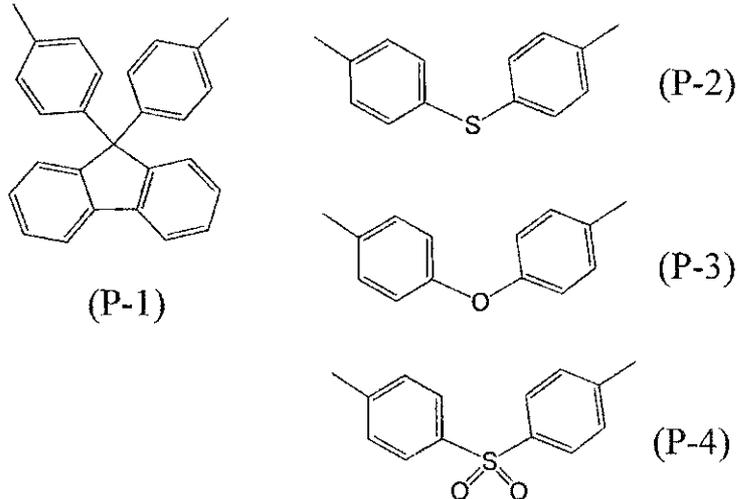
【化1】



(1)

[式(1)中、Rは水素原子またはメチル基であり、Aは酸素原子または硫黄原子であり、Arは下記(P-1)~(P-4)のいずれかの基である。]

## 【化 2】



## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、重合体およびその製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

光学材料、具体的には、ディスプレイデバイス、レンズ、光導波路、回折格子等には、高い光透過性を有する高屈折率ポリマーが求められている。例えば、CMOSイメージセンサの小型化・高性能化のためには、色収差補正レンズ用途などに好適に用いられる、高屈折率、低複屈折率、高光透過性、射出成形性等に優れたポリマー材料の開発が求められている。

## 【0003】

このようなポリマーとして、ポリアイミドやポリスルフィド骨格の高屈折率ポリマー材料（波長633nm光を用いた場合の平均屈折率が $\sim 1.7$ ）が多数開発されている。

30

例えば、非特許文献1には、ピリミジン骨格を含むポリアリーレンチオエーテルが、高い透明性（波長380nmでの透過率90%以上）、高い屈折率（波長633nm光を用いた場合の平均屈折率が1.6641）、低ガラス転移温度（132）を有することが記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】K. Nakabayashi et al., J. Mater. Chem C 2015, 3, 7081-7087

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0005】

しかしながら、一般的に、低複屈折率と成形性（ガラス転移温度）とはトレードオフの関係にあり、具体的には、前記非特許文献1に記載のポリマーは、成形性には優れたものの、複屈折率が高く（0.015）、高屈折率、低複屈折率、高光透過性および低ガラス転移温度にバランスよく優れた重合体は存在しなかった。

## 【0006】

本発明は、以上のことに鑑みてなされたものであり、高屈折率、低複屈折率、高光透過性および低ガラス転移温度にバランスよく優れた重合体を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

50

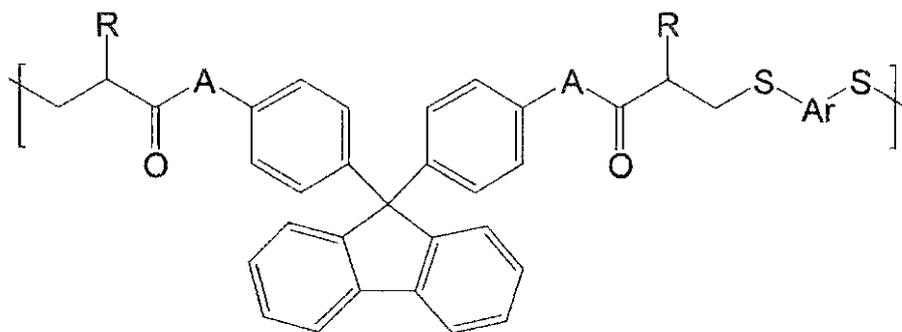
本発明者らは、前記課題を解決すべく、鋭意研究した。その結果、特定の構造単位を有する重合体によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明の態様例は、以下のとおりである。

【0008】

[1] 下記式(1)で表される構造単位を有する重合体。

【0009】

【化1】



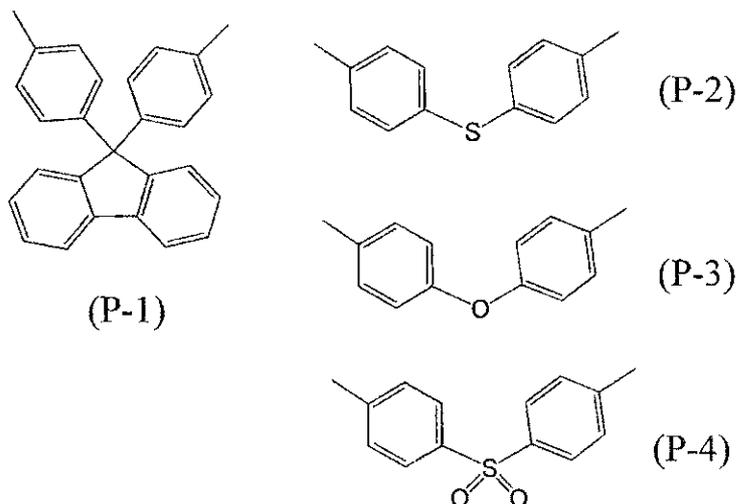
(1)

[式(1)中、Rは水素原子またはメチル基であり、Aは酸素原子または硫黄原子であり、Arは下記(P-1)~(P-4)のいずれかの基である。]

【0010】

20

【化2】



【0011】

[2] フルオレン骨格を有するジ(メタ)アクリレート化合物と、芳香環を有するジチオール化合物とを反応させる工程を含む、[1]に記載の重合体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明によれば、高屈折率、低複屈折率、高光透過性および低ガラス転移温度にバランスよく優れた重合体を提供することができ、さらには、高屈折率、低複屈折率、高光透過性、低ガラス転移温度および高熱安定性にバランスよく優れた重合体を提供することができる。

本発明に係る重合体によれば、成形性、特に射出成形性に優れ、高屈折率、低複屈折率、高光透過性および高熱安定性に優れた成形体やフィルム(以下、成形体やフィルムをまとめて「成形体等」ともいう。)を容易に得ることができるため、該重合体は、前記光学材料、特に、色収差補正レンズ用途などの材料として好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図1】図1は、実施例1～4で得られた重合体(P1～P4)の紫外-可視(UV-vis)スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

重合体

本発明に係る重合体は、前記式(1)で示される構造単位を有する重合体である。該重合体は、前記式(1)で示される構造単位を有すれば特に制限されず、本発明の効果を損なわない範囲で、他の構造単位を有していてもよいが、前記効果により優れる重合体となる等の点から、前記式(1)で示される構造単位からなる重合体であることが好ましい。

【0015】

前記Arとしては、より低複屈折率の重合体を得る等の点からは、前記(P-1)または(P-4)で表される基であることが好ましく、より高屈折率で成形性に優れる重合体を得る等の点からは、前記(P-2)または(P-3)で表される基であることが好ましい。

【0016】

また、前記重合体は、前記Arの異なる2～4種類の構造単位を含んでいてもよく、具体的には、前記Arが(P-1)または(P-4)で表される基である構造単位と、(P-2)または(P-3)で表される基である構造単位とを含む重合体であってもよいし、前記Arが(P-1)で表される基である構造単位と、(P-2)または(P-3)で表される基である構造単位と、(P-4)で表される基である構造単位とを含む重合体であ

ってもよい。

【0017】

前記Rは水素原子またはメチル基であり、好ましくは水素原子である。

【0018】

前記重合体は、耐熱性(熱安定性)および成形性に優れる重合体となるなどの点から、数平均分子量(Mn)が、好ましくは3000～100000であり、より好ましくは5000～50000であり、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1～5であり、より好ましくは1.5～3である。

なお、前記分子量は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0019】

前記重合体は、成形性、特に射出成形性に優れ、耐着色性、特に加熱時の耐着色性に優れ、特にレンズ用途に好適に用いることができる等の点から、示差走査熱量(DSC)測定によるガラス転移温度が、好ましくは100～220であり、より好ましくは110～200である。

なお、前記ガラス転移温度は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0020】

また、前記重合体は、耐熱性に優れる成形体等を容易に得ることができる等の点から高い熱安定性を有することが好ましく、具体的には、熱重量分析法(TGA)で測定した熱分解温度(5%重量減少温度)が、好ましくは300～500、より好ましくは330～500である。

なお、前記5%重量減少温度は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0021】

前記重合体は、高屈折率であることが好ましく、具体的には、波長633nm光を用いた場合の、該重合体から得られる膜厚3.0μmの膜の平均屈折率( $n_{AV}$ )が、好ましくは1.645～1.80であり、より好ましくは1.65～1.80である。また、前記成形体等は、低複屈折率であることが好ましく、具体的には、膜厚3.0μmの膜の複屈折率が、好ましくは0.001～0.01であり、より好ましくは0.001～0.005であり、更に好ましくは0.001～0.003である。

なお、前記屈折率および複屈折率は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

。

10

20

30

40

50

## 【0022】

前記重合体は、高い可視光透過率を有することが好ましく、具体的には、波長400nmにおける、該重合体から得られる膜厚30μmの膜の透過率が、好ましくは90%以上であり、より好ましくは92%以上であり、カットオフ波長（透過率が0.1%となる時の波長）が、好ましくは350nm以下であり、より好ましくは300～345nmである。

なお、前記可視光透過率は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

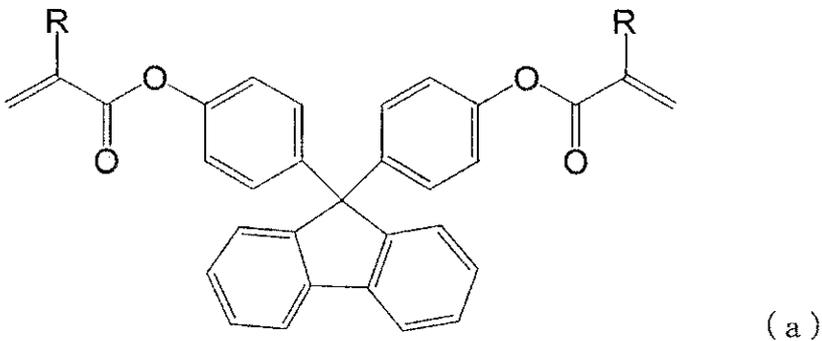
## 【0023】

## 重合体の製造方法

前記重合体は、フルオレン骨格を有するジ(メタ)アクリレート化合物と、芳香環を有するジチオール化合物とを反応させる工程を含む方法で製造することができる。具体的には、下記式(a1)または(a2)で表されるジ(メタ)アクリレート化合物と、下記式(b-1)～(b-4)で表されるジチオール化合物の少なくとも1種とを重付加反応させる工程を含む方法で合成することができる。

## 【0024】

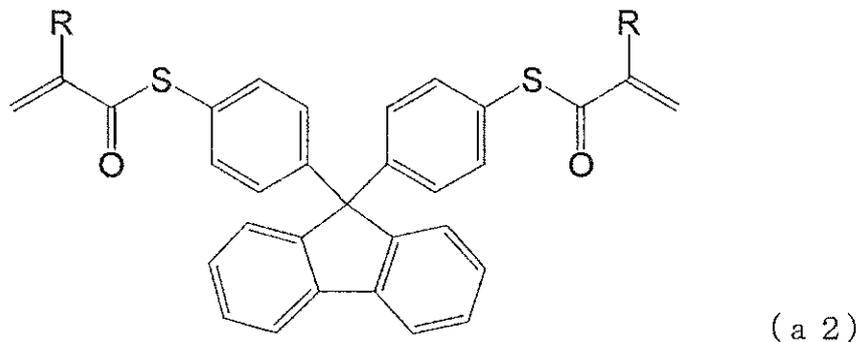
## 【化3】



[式(a)中のRは水素原子またはメチル基である。]

## 【0025】

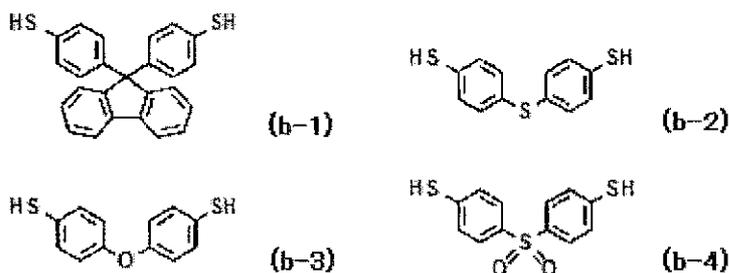
## 【化4】



[式(a2)中のRは水素原子またはメチル基である。]

## 【0026】

## 【化5】



## 【0027】

前記式(a1)および(a2)で表される化合物で表される化合物は、従来公知の方法、例えば、Designed Monomer and Polymers 2001, 4, 18に記載の方法で合成することができ、前記式(b-1)~(b-4)で表される化合物は、従来公知の方法、例えば、Langmuir, 2003, 19, 4272 4284に記載の方法で合成することができる。また、これらの化合物は、市販品を用いてもよい。

## 【0028】

前記反応は、従来公知の方法で行えばよいが、例えば、アミン等の触媒の存在下、溶媒中で反応させることにより合成することができる。

## 【0029】

前記アミン等の触媒としては、特に制限されないが、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、2,4,6-トリメチルピリジンなどが挙げられる。

## 【0030】

前記溶媒としては、特に制限されないが、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのエーテル類、CHCl<sub>3</sub>、テトラクロロエタン、ジクロロメタンなどのハロゲン化アルキル類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などが挙げられる。

## 【0031】

前記反応の際の、ジ(メタ)アクリレート化合物とジチオール化合物との使用量比は特に制限されないが、ジ(メタ)アクリレート化合物のモル：ジチオール化合物のモルが、好ましくは1：1~1.4程度であり、より好ましくは1：1~1.2程度である。

## 【0032】

前記反応の際の反応温度は、好ましくは-10~50であり、より好ましくは-5~30であり、反応時間は、好ましくは3~48時間、より好ましくは6~24時間である。

## 【0033】

前記反応を行った後は、重合体の分解を抑制することができる等の点から、得られた重合体をメタノールなどに再沈殿させ、濾過することなどの従来公知の方法で、前記触媒等を重合体中から除去することが好ましい。

## 【0034】

## &lt;重合体の用途&gt;

前記重合体は、前記効果を有するため、例えば、光学材料、具体的には、ディスプレイデバイス、レンズ、光導波路、回折格子等に好適に用いることができ、特に、色収差補正レンズ用途などに好適に用いることができる。

## 【0035】

前記重合体は、好適には、該重合体を含む成形体やフィルムとして使用される。

前記重合体は、成形性、特に射出成形性に優れるため、所望形状の成形体を容易に形成することができる。また、前記重合体は、溶剤への溶解性に優れるため、該重合体を溶剤に溶解させた組成物を調製し、該組成物を用いて、塗布法や浸漬法等で、容易に硬化膜(フィルム)を形成することができる。

## 【0036】

前記重合体を成形体等とする場合には、例えば、溶剤や、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、界面活性剤、フィラー等の従来公知の添加剤を用いてもよい。

## 【実施例】

## 【0037】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

## 【0038】

下記合成例で得られた化合物および下記実施例で得られた重合体の分析条件は以下に示す通りである。

## 【0039】

<重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)>  
ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、下記条件でMwおよびMnを測定した。また、分子量分布(Mw/Mn)は得られたMwおよびMnより算出した。

装置：東ソー(株)製の「HLC-8320」

GPCカラム：東ソー(株)製の「TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M」、「TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M」および「TSKgel superH-RC」を結合

移動相：クロロホルム

カラム温度：40

流速：1.0 mL/分

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

## 【0040】

<NMRスペクトル>

下記実施例で得られた重合体のNMR(Nuclear Magnetic Resonance)スペクトル、具体的には、<sup>1</sup>H NMRスペクトルおよび<sup>13</sup>C NMRは、日本電子(株)製のJEM-E X400 FT NMRを用いて以下の条件で測定した。

溶媒は重水素化クロロホルムを用い、基準物質としてテトラメチルシラン(0 ppm)を使用した。解析には日本電子(株)製の解析プログラムDelta version 5.0.4.4を用いた。ケミカルシフトは該プログラムで解析した値をそのまま用いた。

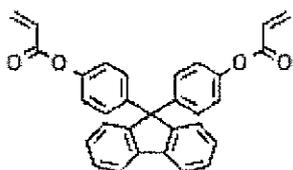
## 【0041】

[合成例1]

従来公知の方法、具体的には、窒素雰囲気、塩基の存在下で、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとアクリル酸クロライドとを反応させることで、下記式(a-1)で表される、9,9-ビス((4-アクリルオキシ)フェニル)フルオレン(以下単量体(a-1)ともいう)を合成した。

## 【0042】

【化6】



(a-1)

## 【0043】

[合成例2] 各種ジチオール化合物

従来公知の方法で、下記式(b-1)で表される9,9-ビス(4-スルファニルフェニル)フルオレン(以下単量体(b-1)ともいう)、下記式(b-3)で表されるビス(4-メルカプトフェニル)エーテル(以下単量体(b-3)ともいう)、および、下記式(b-4)で表されるビス(4-メルカプトフェニル)スルホン(以下単量体(b-4)ともいう)を合成した。

また、下記式(b-2)で表されるビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド(以下単量体(b-2)ともいう)は、市販品を用いた。

## 【0044】

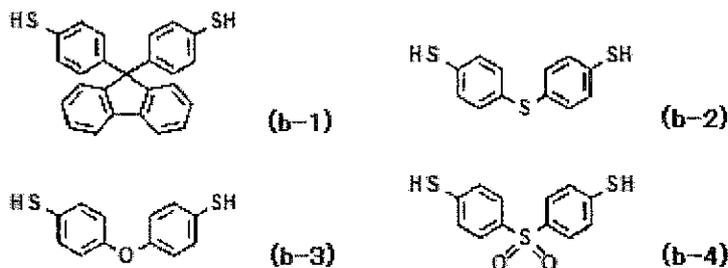
10

20

30

40

## 【化7】

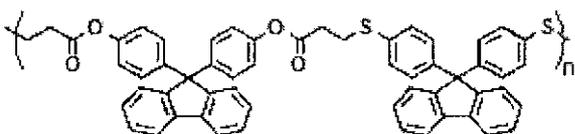


## 【0045】

10

[実施例1] 重合体(P1)の合成

## 【化8】



## 【0046】

窒素気流下、室温にて、三口フラスコ内に、単量体(a-1)0.690質量部および単量体(b-1)0.570質量部を加え、乾燥クロロホルム2.22質量部に溶解させた。攪拌しながら、トリエチルアミン0.146質量部を徐々に加えた後、室温で12時間攪拌し、反応させた。反応終了後、重合液をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)で希釈し、メタノールに再沈殿させ、得られた沈殿物を濾過により回収して、80で減圧乾燥させることで、粉末状の重合体(P1)1.14g(収率:90.5%)を得た。

20

得られた重合体(P1)のMnは17000、Mw/Mnは1.76であった。

## 【0047】

得られた重合体(P1)のNMR測定の結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.71 - 7.74 (4H, m), 7.09 - 7.34 (24H, m), 6.88 (4H, d), 3.16 (4H, t), 2.79 (4H, t).

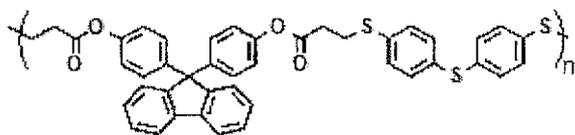
30

$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 170.3, 150.8, 150.6, 149.4, 144.4, 143.4, 140.1, 133.4, 130.1, 129.2, 128.9, 128.0, 127.8, 126.2, 126.1, 121.2, 120.4, 64.8, 64.6, 34.7, 29.1.

## 【0048】

[実施例2] 重合体(P2)の合成

## 【化9】



## 【0049】

実施例1において、単量体(a-1)の使用量を0.460質量部に変更し、単量体(b-1)の代わりに単量体(b-2)0.250質量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、重合体(P2)0.630g(収率:88.7%)を得た。

得られた重合体(P2)のMnは37000、Mw/Mnは1.84であった。

## 【0050】

得られた重合体(P2)のNMR測定の結果は以下のとおりである。

50

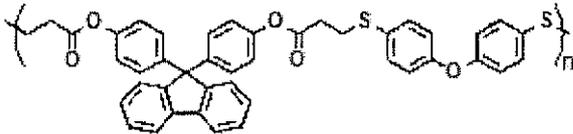
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 7.74 (2H, d), 7.17 - 7.36 (18H, m), 6.91 (4H, d), 3.21 (4H, t), 2.82 (4H, t).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 170.1, 150.6, 149.2, 143.3, 140.0, 134.3, 133.9, 131.5, 130.7, 129.1, 127.9, 127.7, 126.1, 121.1, 120.3, 64.5, 34.3, 29.0.

【0051】

[実施例3] 重合体(P3)の合成

【化10】



10

【0052】

実施例2において、単量体(b-2)の代わりに単量体(b-3)0.230質量部を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、重合体(P3)0.524g(収率:75.6%)を得た。

得られた重合体(P3)のMnは16000、Mw/Mnは1.70であった。

20

【0053】

得られた重合体(P3)のNMR測定の結果は以下のとおりである。

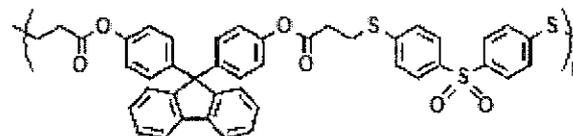
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 7.75 (2H, d), 7.17 - 7.40 (14H, m), 6.92 (8H, d), 3.17 (4H, t), 2.80 (4H, t).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 170.3, 156.5, 150.8, 149.4, 143.4, 140.1, 133.6, 129.2, 128.9, 128.0, 127.8, 126.2, 121.3, 120.4, 119.7, 64.5, 34.7, 30.6.

【0054】

[実施例4] 重合体(P4)の合成

【化11】



30

【0055】

実施例2において、単量体(b-2)の代わりに単量体(b-4)0.280質量部を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、重合体(P4)0.557g(収率:75.1%)を得た。

得られた重合体(P4)のMnは23000、Mw/Mnは1.91であった。

40

【0056】

得られた重合体(P4)のNMR測定の結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 7.72 - 7.75 (6H, m), 7.15 - 7.38 (14H, m), 6.91 (4H, d), 3.21 (4H, t), 2.81 (4H, t).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , , ppm): 170.2, 150.8, 149.4, 143.4, 140.1, 134.4, 134.0, 131.6, 130.9, 129.2, 128.0, 127.8, 126.2, 121.3, 120.4, 64.6, 34.5, 29.1.

50

## 【 0 0 5 7 】

[ 比較例 1 ] 重合体 ( r 1 ) の合成

実施例 4 において、単量体 ( a - 1 ) の代わりに 1 , 3 - ビス [ 2 - ( 4 - アクリロイルオキシフェニル ) - 2 - プロピル ] ベンゼンを用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして重合体を得た。

## 【 0 0 5 8 】

[ 溶剤への溶解性 ]

得られた重合体 P 1 ~ P 4 は、一般的な有機溶媒、具体的には、T H F、D M A c、N , N - ジメチルホルムアミド、クロロホルムおよびジクロロメタンそれぞれに対し、十分に溶解した。

10

## 【 0 0 5 9 】

[ 耐熱性の評価 ]

得られた重合体の耐熱性の評価は、T G A 測定および D S C 測定にて行った。

< T G A 測定 >

T G A 測定は、セイコーインスツル ( 株 ) 製 T G / D T A 6 2 0 0 を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度を 1 0 / 分の条件で、5 % 重量減少温度 ( T<sub>5%</sub>) を測定した。

## 【 0 0 6 0 】

< D S C 測定 >

D S C 測定は、セイコーインスツル ( 株 ) 製 D S C 6 2 0 0 を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 1 0 / 分の条件で、ガラス転移温度 ( T<sub>g</sub>) を測定した。

20

## 【 0 0 6 1 】

[ 透過率の評価 ]

まず、実施例 1 ~ 4 で得られた重合体の固形分濃度が 2 0 質量 % となるように、溶媒としてクロロホルムを添加した後、孔径 0 . 2 μ m のメンブランフィルタで濾過することにより、評価用溶液を調製した。

## 【 0 0 6 2 】

ガラス基板上にスピナーを用いて、得られた評価用溶液を塗布した後、9 0 ° にて 2 分間ホットプレート上でプレバークして塗膜を形成した。次いで、このガラス基板をホットプレート上で、2 3 0 ° で 3 0 分間加熱した。得られた硬化膜 ( 厚さ : 3 0 μ m ) の U V - V i s スペクトルを日本分光 ( 株 ) 製 V - 6 3 0 B I O を用いて測定した。実施例の結果を図 1 に示し、実施例および比較例で得られた U V - V i s スペクトルに基づくカットオフ波長 ( 透過率が 0 . 1 % となる時の波長。以下「C W」とも示す。 ) を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 6 3 】

[ 屈折率の評価 ]

シリコン基板上にスピナーを用いて、前記と同様の手法で調製した評価用溶液を塗布した後、9 0 ° にて 2 分間ホットプレート上でプレバークし、次いで、2 3 0 ° にて 3 0 分間クリーンオープン内でポストバークし、膜厚 3 . 0 μ m の硬化膜を形成した。得られた硬化膜の屈折率を M e t r i c o n 社製の P C - 2 0 0 0 プリズムカブラ、H e - N e l a s e r ( 6 3 3 n m ) を用いて測定した。具体的には、面内屈折率 ( n<sub>TE</sub>) および面外屈折率 ( n<sub>TM</sub>) を測定した。複屈折率 ( n ) は  $n = n_{TE} - n_{TM}$  として、平均屈折率 ( n<sub>AV</sub>) は  $n_{AV} = [ ( 2 n_{TE}^2 + n_{TM}^2 ) / 3 ]^{1/2}$  として計算した。誘電率 ( ε ) は、 $\epsilon = 1 . 0 n_{AV}^2$  として計算した。これら屈折率および複屈折率の値を表 1 に示す。

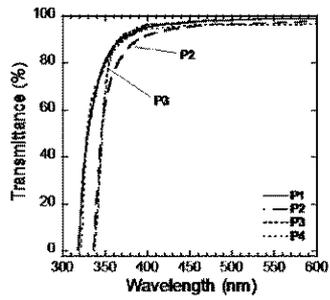
40

## 【 0 0 6 4 】

【表 1】

重合体	$T_{50}$ (°C)	$T_g$ (°C)	CW(nm)	$n_{TE}$	$n_{TM}$	$n_{AV}$	$\Delta n$
P1	359	194	317	1.6610	1.6595	1.6605	0.0014
P2	354	125	340	1.6751	1.6721	1.6741	0.0030
P3	340	120	320	1.6771	1.6745	1.6762	0.0026
P4	359	174	335	1.6557	1.6544	1.6553	0.0014
r1	372	104	310	1.6426	1.6391	1.6414	0.0035

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 中林 千浩  
山形県米沢市城南四丁目3 - 16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 今井 貴之  
山形県米沢市城南四丁目3 - 16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 東原 知哉  
山形県米沢市城南四丁目3 - 16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 安藤 慎治  
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 岡田 敬  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 幸田 俊希

- (56)参考文献 特開2010 - 254732 (JP, A)  
特開2013 - 053310 (JP, A)  
特開平08 - 034768 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 75/00  
CAplus/REGISTRY (STN)