

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5370892号
(P5370892)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 20/38 (2006. 01)

C O 8 F 20/38

C O 7 D 237/18 (2006. 01)

C O 7 D 237/18 C S P

G O 2 B 1/04 (2006. 01)

G O 2 B 1/04

G O 2 C 7/00 (2006. 01)

G O 2 C 7/00

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2010-91117 (P2010-91117)
 (22) 出願日 平成22年4月12日 (2010. 4. 12)
 (65) 公開番号 特開2011-219642 (P2011-219642A)
 (43) 公開日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)
 審査請求日 平成25年3月26日 (2013. 3. 26)

(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
 (73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (74) 代理人 100100608
 弁理士 森島 なるみ
 (72) 発明者 上田 充
 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

最終頁に続く

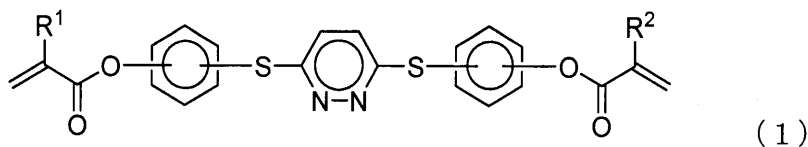
(54) 【発明の名称】 硫黄を含有する (メタ) アクリレート化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で示される (メタ) アクリレート化合物。

【化 7】

[式 (1) 中、R¹ 及び R² はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の (メタ) アクリレート化合物を重合させることにより得られる重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてレンズ等の光学部品の原料として用いるための硫黄を含有する (メタ) アクリレート化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

プラスチックレンズは、ガラス等の無機材料からなるレンズに比べて、軽量で割れ難い等の長を有するため、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の用途に広く用いられている。

近年、眼鏡レンズの中心厚が小さくなる傾向がある等の事情の下、プラスチックレンズの材料として、より高い屈折率を有する光学用樹脂が望まれている。

また、UV硬化材料は、無溶剤、低粘度のフォーミュレーションが可能なことから、高い生産性で複雑な形状を有する製品を製造する方法に用いるための材料として有用であり、近年、パソコン、液晶テレビ、携帯電話等のディスプレイ関連材料としても幅広く利用されている。プラスチック光学材料の需要が高まるにつれ、UV硬化樹脂には、従来の速硬化、高硬度、接着性等といった機能のほかに、硬化物の屈折率制御が求められてきている。

10

このような高い屈折率を有する光学用樹脂（重合体）を得るために、硫黄原子を含有する化合物を単量体として用いることが知られている（特許文献1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-211021号公報

【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】

【0004】

20

従来、高い屈折率を有する重合体（硬化体）が得られる（メタ）アクリレート化合物は常温で固体又は高粘度の液体であるため、光学用樹脂調製時には多量の希釈モノマーが必要であり、希釈モノマーの屈折率が低いため、得られた樹脂組成物から形成された硬化体の屈折率は低くなってしまいう問題があった。

本発明は、高い屈折率を有しながら室温では液体であることにより、容易に光学部材を形成することのできる単量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】

【0005】

上記目的を達成するため、本発明者らは、高い屈折率を有する重合体（硬化体）を形成することができるという特性を有しながら室温では液体である化合物を鋭意探索し、特定の構造を有する硫黄を含有する（メタ）アクリレート化合物を見出し、本発明を完成させた。

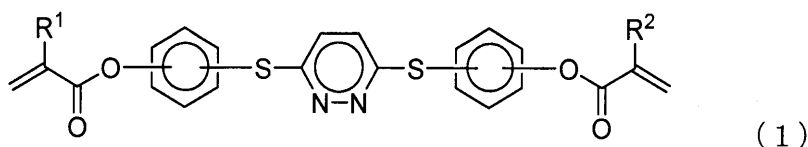
30

【0006】

即ち、本発明は下記の硫黄を含有する（メタ）アクリレート化合物を提供する。

1. 下記式（1）で示される（メタ）アクリレート化合物。

【化1】



40

〔式（1）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。〕

2. 上記1に記載の（メタ）アクリレート化合物を重合させることにより得られる重合体。

【発明の効果】

【0007】

本発明の（メタ）アクリレート化合物によれば、高い屈折率を有する硬化体を形成することのできる、常温で液状の放射線硬化性組成物を調製することができる。

上記の液状の放射線硬化性組成物は、光学用部材の材料として用いることができ、具体的には、レンズ（例えば、眼鏡レンズ、カメラレンズ等）の材料、ナノインプリント用材料、光学接着剤等の用途、導波路、記録材料に用いることができる。

50

本発明の（メタ）アクリレート化合物の製造方法によれば、目的とする（メタ）アクリレート化合物を少ない工程数で短時間に容易に得ることができる。

【発明を実施するための形態】

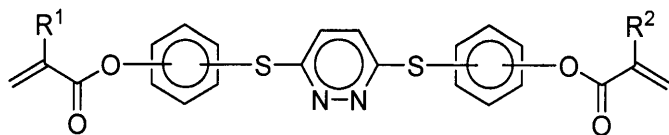
【0008】

以下、本発明の硫黄含有（メタ）アクリレート化合物及び重合体について具体的に説明する。

【0009】

本発明の（メタ）アクリレート化合物は下記式（1）で示される化合物である。

【化2】



(1)

〔式（1）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。〕

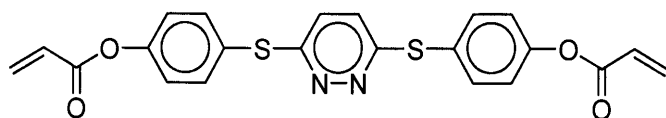
上記式（1）で示される本発明の（メタ）アクリレート化合物は、チアントレンを有し、硫黄含有率が高いため、これを重合させてなる重合体は高屈折率となる。

上記式（1）で示される（メタ）アクリレート化合物は、常温で液体であり、光学用樹脂調製時に希釈モノマーや溶剤を用いる必要が無いため、これを重合して得られる硬化体の屈折率を高く保持することができる。

【0010】

本発明の（メタ）アクリレート化合物を下記式（1-1）で示される3, 6-[(4-アクリロイルフェニル)チオ]ピリダジンを例にとって説明する。

【化3】



(1-1)

上記式（1-1）で示される本発明のアクリレート化合物は、3及び6位に硫黄原子が結合したピリダジン環を有し、剛直な構造のため、これを重合させてなる重合体は高屈折率となる。

上記式（1-1）で示されるアクリレート化合物は、常温で液体であり、光学用樹脂調製時に希釈モノマーや溶剤を用いる必要が無いため、これを重合して得られる硬化体の屈折率を高く保持することができる。

【0011】

上記式（1-1）で示されるアクリレート化合物は合成例1及び2に記載の方法で製造することができる。本発明の（メタ）アクリレート化合物の製造方法によれば、目的とする（メタ）アクリレート化合物を少ない工程数で短時間に容易に得ることができる。

【0012】

合成例1で使用するメルカプトフェノールのメルカプト基とフェノール基の位置関係が異なる化合物を原料とすることで、上記式（1-1）とは置換位置の異なる本発明の（メタ）アクリレート化合物を得ることができる。

【0013】

次に、本発明の重合体は本発明の（メタ）アクリレート化合物を重合することによって得られる。

上記式（1-1）で示される本発明のアクリレート化合物を重合することにより下記式（2）

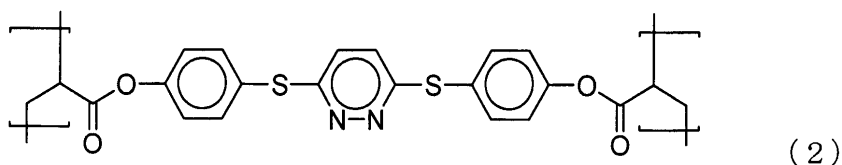
10

20

30

40

【化 4】



で示される繰り返し構造を有する重合体を得られる。得られた重合体は常温で固体（硬化体）であり、波長 589 nm における屈折率は 1.675 と高い屈折率を有する。

【0014】

本発明の（メタ）アクリレート化合物の重合は、通常、放射線照射によって行う。

10

ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等をいう。紫外線を 1000～5000 mJ/cm² 照射することにより重合体（硬化物）が得られる。

【実施例】

【0015】

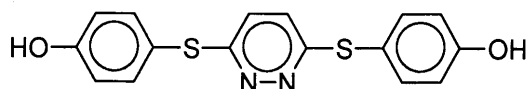
以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0016】

【合成例 1】 3, 6-[(4-ヒドロキシフェニル)チオ]ピリダジンの合成

【化 5】

20



【0017】

攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器に、4-メルカプトフェノール（0.55 mol）、カリウムt-ブトキシド（0.55 mol）及び DMF（500 mL）を加え、室温で攪拌した。この溶液を氷冷し、3, 6-ジクロロピリダジン（0.25 mol）の DMF 溶液を滴下した。滴下終了後、120℃で2時間加熱攪拌し、反応液を500 mLの冷水に注ぎ、析出物を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。硫酸マグネシウムを濾別後、酢酸エチルを減圧留去し、得られた固体をエタノールを用いて再結晶し精製した。

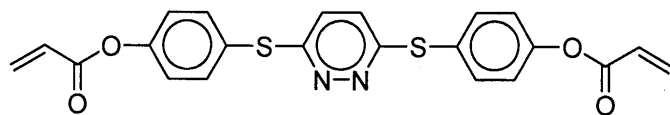
30

¹H-NMR（300 MHz、CDCl₃、ppm）：7.53（s、2H）、7.10（d、2H）、7.02（d、2H）、4.05（s、2H）

【0018】

【合成例 2】 3, 6-[(4-アクリロイルフェニル)チオ]ピリダジンの合成

【化 6】



【0019】

40

攪拌機、還流冷却器、及び窒素導入管を備えた反応容器に合成例 1 で合成した 3, 6-[(4-ヒドロキシフェニル)チオ]ピリダジン（2 g、6.08 mmol）の THF（20 mL）溶液を入れ、0℃に冷却し、アクリル酸クロライド（2.2 g、24.31 mmol）の THF（20 mL）溶液を滴下した。滴下終了後、室温で24時間攪拌し、反応溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させた。反応液を蒸留水で希釈した後、クロロホルムで抽出した。クロロホルム溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムを濾別後、クロロホルムを減圧留去した。得られた生成物はシリカゲルクロマトグラフィー（遊離液：ジクロロメタンとヘキサン）を用いて精製した。

収量 1.98 g

収率 74.1%

50

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.52 (d, 4H)、7.14 (d, 4H)、6.82 (s, 2H)、6.56 (d, 2H)、6.24 (m, 2H)、5.98 (d, 2H)

【0020】

[新規アクリレート化合物の特性評価]

液屈折率の測定

株式会社アタゴ製アッペ屈折計NAR-4Tを用いて25℃にて測定を行った。その結果、合成例2で得られた化合物（本発明の（メタ）アクリレート化合物）の波長589 nmにおける屈折率は、1.610であった。

【0021】

<重合体の製造>

実施例1

合成例2で得られた化合物に光ラジカル開始剤（2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド）1 wt %を添加し、100ミクロン厚のアプリーターバーを用いてガラス板上に塗布し、これを窒素下で1 J/cm²のエネルギーの紫外線を照射し硬化させ試験用透明フィルムを得た。

【0022】

<重合体からなる膜の特性評価>

実施例1で得られた重合体フィルムについて下記特性を評価した。

【0023】

(1) 屈折率 (n_D^{25}) の測定

JIS K7105に従い、(株)アタゴ製アッペ屈折計を用いて、25℃における波長589 nmでの屈折率を測定したところ、1.640であった。

【0024】

(2) 透過率 (%)

スガ試験機(株)社製カラーヘーズメーターSC-3Hを使用して、上記で得られた硬化膜の膜厚100 μm全光線透過率 (%)を測定した結果、90%であった。

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明の硫黄を含有する（メタ）アクリレート化合物は常温で液体であり、希釈モノマーを使用せずに重合することができるため、これを原料として製造される重合体（所望の形状を有する硬化体）は高い屈折率を有することができる。

本発明の硫黄を含有する（メタ）アクリレート化合物を重合させて得られる重合体（硬化体）は、高屈折率であると同時に高アッペ数であるため、光学用部材の製造材料として好適である。具体的には、レンズ（例えば、眼鏡レンズ、カメラレンズ等）の材料、ナノインプリント用材料、光学接着剤等の用途、導波路、記録材料等の光学部材の材料として有用である。

10

20

30

フロントページの続き

- (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 ユウ ナム ホ
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 村上 公也
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 菅原 周一
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開2004-346029 (JP, A)
特開2007-269891 (JP, A)
特開2011-221365 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 20/00 - 20/70
CAplus/REGISTRY (STN)