(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119998258 A
(43)申请公布日 2025.05.13

(21)申请号 202380071361.2
(22)申请日 2023.10.19
(30)优先权数据
2022-167398 2022.10.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/037815 2023.10.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/085208 JA 2024.04.25
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 山下修治 名仓椋 矢部晃子
井上一真 佐藤宪 远田淳
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 李书慧
(51)Int.Cl.
C07C 69/54(2006.01)
C07C 271/16(2006.01)
C07C 271/48(2006.01)
C07D 333/76(2006.01)
C08F 20/30(2006.01)
G03H 1/02(2006.01)

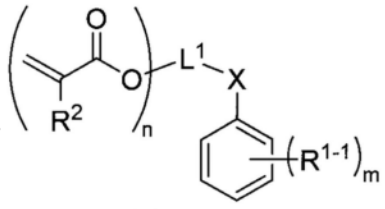
权利要求书3页 说明书61页 附图1页

(54)发明名称

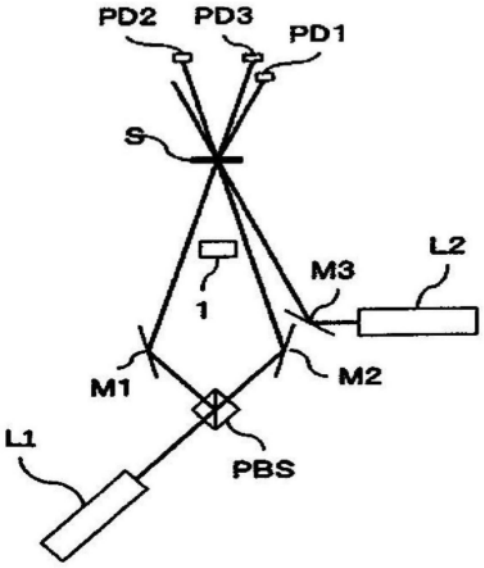
化合物、聚合性组合物、聚合物、全息记录介质、光学材料以及光学部件

(57)摘要

本发明提供一种化合物，由下述式(1)表示。[式中，n表示1～3的整数。L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团(其中，不包括链状饱和脂肪族烃基)。X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团。m为3～5的整数，多个R^{1-1}可以相同，也可以不同。其中，式中，构成-$(R^{1-1})_m$所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70。此外，式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基。R^2表示氢原子或甲基。]。

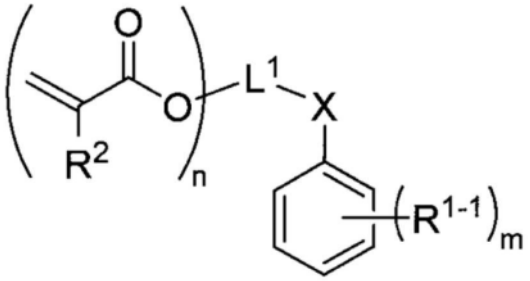


(1)



CN 119998258 A

1.一种化合物,由下述式(1)表示,



(1)

式中,n表示1～3的整数,

L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团,其中,该连接基团不包括链状饱和脂肪族烃基,

X表示氧原子或可具有取代基的氮原子,

R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团,

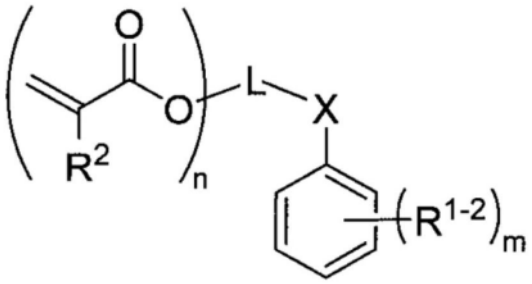
m为3～5的整数,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同,

其中,式中,构成-(R^{1-1})m所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70,

此外,式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基,

R^2表示氢原子或甲基。

2.一种化合物,由下述式(2)表示,



(2)

式中,n表示1～3的整数,

L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基,

X表示氧原子或可具有取代基的氮原子,

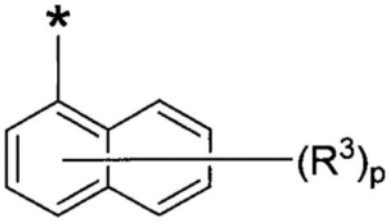
R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团,

m为3～5的整数,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同,

其中,式中,构成-(R^{1-2})m所示的多个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70,

此外,式中的具有R^{1-2}的苯环除R^{1-2}以外还可进一步具有取代基,

R^2表示氢原子或甲基,



(2-1)

式(2-1)中,R^3表示取代基,

在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基,

p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数,

*表示对式(2)中的苯环的键合位点。

3.根据权利要求1或2所述的化合物,其中,上述m为3或5。

4.根据权利要求1所述的化合物,其中,上述R^{1-1}为可具有取代基的稠合芳香环基团或被芳香环基团取代的单环式芳香环基团。

5.根据权利要求2所述的化合物,其中,上述R^{1-2}为可具有取代基的稠合芳香环基团或被芳香环基团取代的单环式芳香环基团。

6.根据权利要求1或2所述的化合物,其中,上述X为氧原子。

7.根据权利要求1或2所述的化合物,其中,上述X为可具有取代基的氮原子。

8.根据权利要求1或2所述的化合物,其中,上述m为3。

9.一种聚合性组合物,含有权利要求1或2所述的化合物和聚合引发剂。

10.一种全息记录介质,包含权利要求9所述的聚合性组合物。

11.一种光学材料,包含权利要求9所述的聚合性组合物。

12.一种光学部件,包含权利要求9所述的聚合性组合物。

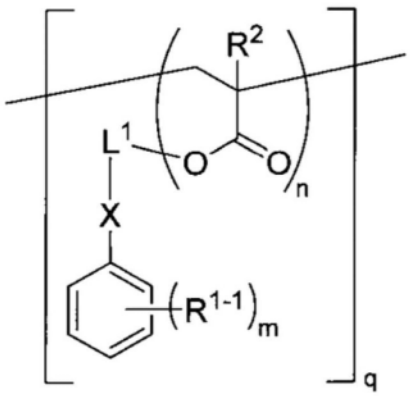
13.一种大容量存储器,包含权利要求10所述的全息记录介质。

14.一种光学元件,是在权利要求10所述的全息记录介质上进行全息记录而得到的。

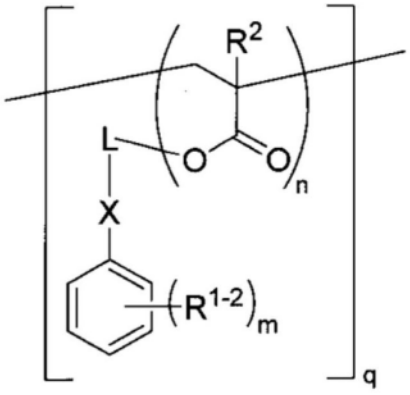
15.一种AR导光板,包含权利要求14所述的光学元件。

16.一种AR眼镜,包含权利要求14所述的光学元件。

17.一种聚合物,包含下述式(P1-1)或下述式(P1-2)所示的结构,



(P1-1)



(P1-2)

式(P1-1)中,n表示1～3的整数,

L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团,其中,该连接基团不包括链状饱和脂肪族烃基,

X表示氧原子或可具有取代基的氮原子,

R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团,

m为3～5的整数,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同,

其中,式中,构成-$(R^{1-1})_m$所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70,

此外,式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基,

R^2表示氢原子或甲基,

式(P1-2)中,n表示1～3的整数,

L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基,

X表示氧原子或可具有取代基的氮原子,

R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团,

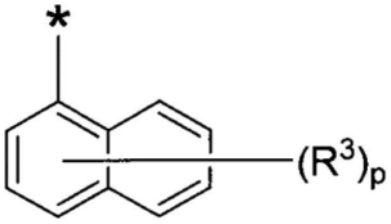
m为3～5的整数,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同,

其中,式中,构成-$(R^{1-2})_m$所示的多个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70,

此外,式中的具有R^{1-2}的苯环除R^{1-2}以外还可进一步具有取代基,

R^2表示氢原子或甲基,

q表示式(P1-1)或式(P1-2)所示的结构的重复数,



(2-1)

式(2-1)中,R^3表示取代基,

在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基,

p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数,

*表示对式(2)中的苯环的键合位点。

18.一种全息记录介质,包含权利要求17所述的聚合物。

19.一种光学材料,包含权利要求17所述的聚合物。

20.一种光学部件,包含权利要求17所述的聚合物。

21.一种大容量存储器,包含权利要求18所述的全息记录介质。

22.一种光学元件,是在权利要求18所述的全息记录介质上进行全息记录而得到的。

23.一种AR导光板,包含权利要求22所述的光学元件。

24.一种AR眼镜,包含权利要求22所述的光学元件。

化合物、聚合性组合物、聚合物、全息记录介质、光学材料以及光学部件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高折射率、高透明性、易聚合性、化学稳定性优异,并且在各种溶剂中的溶解性优异的化合物。另外,本发明涉及一种使用包含该化合物的聚合性组合物或其聚合物的全息记录介质、光学材料和光学部件。

背景技术

[0002] 以往,作为光学材料,大多使用玻璃。例如,就光学透镜而言,即便为焦点距离相同的透镜,如果使用折射率较高的材料来制造,则能够使透镜薄壁化,具有轻量化、光学路径的设计自由度提高的优点。另外,高折射率光学透镜对光学摄像装置的小型化、高分辨率化、广角化也有效。

[0003] 近年来,作为替代玻璃的光学材料,透明性高的塑料受到关注。

[0004] 塑料材料与玻璃相比,具有容易轻量化、容易改善机械强度、容易加工成型等优点。随着周边技术的发展,提高塑料光学材料的性能的要求也提高。例如在光学透镜用途的材料中,要求容易聚合(易聚合性),固化性或在各种溶剂中的溶解性良好,聚合物的折射率高。

[0005] 迄今为止,为了提高折射率,开发出了大量树脂。

[0006] 为了提高折射率,导入芳香族环是有效的。例如,9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴被频繁用作高折射率丙烯酸酯。但是,该化合物的折射率为1.62左右,不能说足够高(专利文献1)。

[0007] 在专利文献2和专利文献3中记载了通过使用取代有大量芳香族环的高折射率芳香族丙烯酸酯化合物,可得到衍射效率和透光率高的全息记录介质。但是,已知一般通过导入芳香族取代基所产生的高分子量化与在各种介质中的溶解度处于折衷关系,如果增加芳香族取代基的数量,则溶解度显著降低。即便为专利文献2和专利文献3的实施例的聚合性化合物,表现出能够耐受实际使用的全息记录性能的化合物在溶剂中的溶解性也不充分。

[0008] 在专利文献4中记载了通过在取代有大量芳香族环的苯酚中导入亚烷基连接子(alkylene linker),溶解度提高。但是,由于上述通过导入芳香环所产生的高分子量化与溶解度降低的折衷顾虑,该实施例限定于二取代苯酚。

[0009] 同样地,在与具有多芳香族取代苯酚和苯胺的全息用丙烯酸酯单体相关的专利文献5中,也将表现出高折射率的芳香族取代基的合计碳原子数限制成合计为24以下。

[0010] 除导入芳香族环以外,将硫原子引入分子内对于提高化合物的折射率也是有效的。例如,在专利文献6中记载了1分子内具有2个苯并噻唑环的甘油骨架的丙烯酸酯化合物,其折射率为1.63。

[0011] 另外,在专利文献7中记载了1分子中具有1~2个萘硫基的季戊四醇骨架的二丙烯酸酯单体,该化合物的折射率也为1.62~1.65。

[0012] 不能说这些是对在要求具有超过1.65的超高折射率的用途而言具有充分的折射

率的材料。

[0013] 在专利文献8和专利文献9中记载了具有二苯并噻吩硫基的折射率超过1.65的单体。另外,在专利文献10和专利文献11中记载了具有二苯并咔唑基且折射率超过1.7的超高折射率丙烯酸酯化合物。然而,这些化合物具有容易被氧氧化的烷硫基或烷基咔唑基,因此担心因在空气下的加热或长期保存、光照射等而导致变色或色调变化,不能说是化学稳定性高的材料。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开平6-220131号公报

[0017] 专利文献2:国际公开第2009/151061号

[0018] 专利文献3:日本专利第5664707号公报

[0019] 专利文献4:日本专利第6089867号公报

[0020] 专利文献5:欧洲专利申请公开第2354845号说明书

[0021] 专利文献6:日本特开2005-133071号公报

[0022] 专利文献7:日本特表2008-527413号公报

[0023] 专利文献8:日本专利第6458645号公报

[0024] 专利文献9:国际公开第2021/100654号

[0025] 专利文献10:国际公开第2021/006011号

[0026] 专利文献11:国际公开第2021/006012号

发明内容

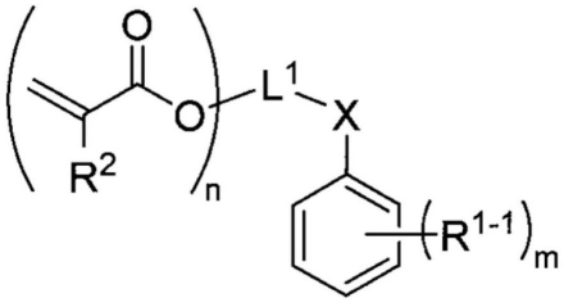
[0027] 本发明的课题在于提供一种化合物,其兼具作为光学材料或光学部件有用的高折射率、高透明性、易聚合性、化学稳定性、在各种溶剂中的高溶解性和溶解液的保存稳定性。

[0028] 本发明人发现,通过介由连接基团将聚合性基团键合于以伴随高分子量化的方式硬是在一个苯环中导入了3个以上的芳香族取代基的高折射率结构,能够打破通过导入大量芳香族取代基所产生的高分子量化与在各种介质中的溶解度降低的折衷关系。由此,可得到解决本发明的课题的化合物,使其聚合性组合物和聚合物的高折射率、高透明性、易聚合性、化学稳定性并存,并且提高溶剂溶解性。

[0029] 具体而言,发现通过使用下述式(1)所示的化合物或下述式(2)所示的化合物,可得到具有高的衍射效率的高性能的全息记录介质,从而完成了本发明。

[0030] 即,本发明的主旨在于以下方案。

[0031] [1]一种化合物,由下述式(1)表示。

[0032] 

(1)

[0033] [式中,n表示1～3的整数。

[0034] L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团(其中,不包括链状饱和脂肪族烃基)。

[0035] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0036] R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团。

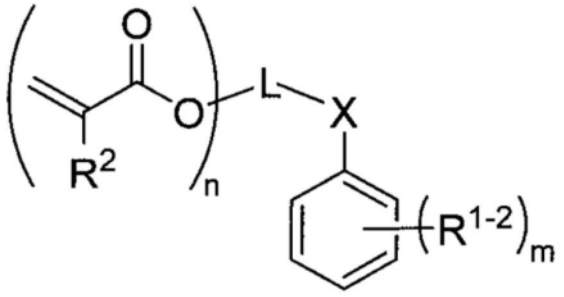
[0037] m为3～5的整数,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同。

[0038] 其中,式中,构成-(R^{1-1})m所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70。

[0039] 此外,式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基。

[0040] R^2表示氢原子或甲基。]

[0041] [2]一种化合物,由下述式(2)表示。

[0042] 

(2)

[0043] [式中,n表示1～3的整数。

[0044] L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基。

[0045] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

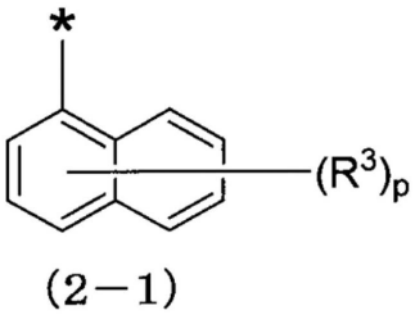
[0046] R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团。

[0047] m为3～5的整数,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同。

[0048] 其中,式中,构成-(R^{1-2})m所示的多个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70。

[0049] 此外,式中的具有R^{1-2}的苯环除R^{1-2}以外还可进一步具有取代基。

[0050] R^2表示氢原子或甲基。]

[0051] 

(2－1)

[0052] [式(2-1)中,R^3表示取代基。

[0053] 在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基。

[0054] p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数。

[0055] *表示对式(2)中的苯环的键合位点。]

[0056] [3]根据[1]或[2]所述的化合物,其中,上述m为3或5。

[0057] [4]根据[1]或[3]所述的化合物,其中,上述R^{1-1}为可具有取代基的稠合芳香环基团或被芳香环基团取代的单环式芳香环基团。

[0058] [5]根据[2]或[3]所述的化合物,其中,上述R^{1-2}为可具有取代基的稠合芳香环基团或被芳香环基团取代的单环式芳香环基团。

[0059] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的化合物,其中,上述X为氧原子。

[0060] [7]根据[1]~[5]中任一项所述的化合物,其中,上述X为可具有取代基的氮原子。

[0061] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的化合物,其中,上述m为3。

[0062] [9]一种聚合性组合物,含有[1]~[8]中任一项所述的化合物和聚合引发剂。

[0063] [10]一种全息记录介质,包含[9]所述的聚合性组合物。

[0064] [11]一种光学材料,包含[9]所述的聚合性组合物。

[0065] [12]一种光学部件,包含[9]所述的聚合性组合物。

[0066] [13]一种大容量存储器,包含[10]所述的全息记录介质。

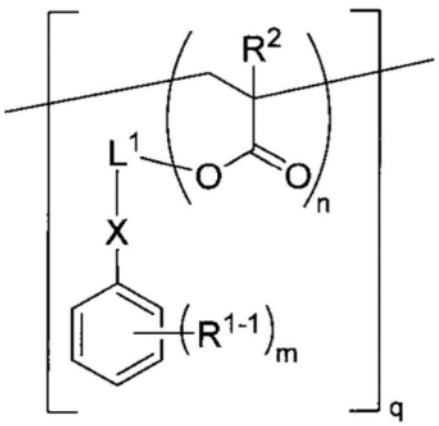
[0067] [14]一种光学元件,是在[10]所述的全息记录介质上进行全息记录而得到的。

[0068] [15]一种AR导光板,包含[14]所述的光学元件。

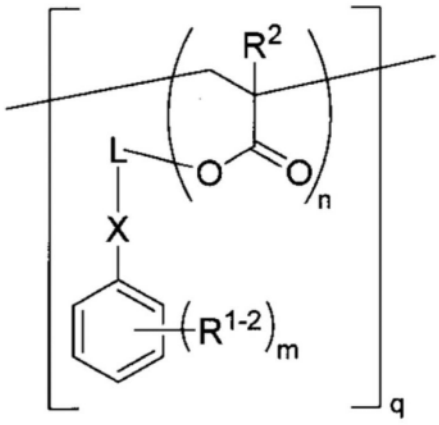
[0069] [16]一种AR眼镜,包含[14]所述的光学元件。

[0070] [17]一种聚合物,包含下述式(P1-1)或下述式(P1-2)所示的结构。

[0071]



(P1-1)



(P1-2)

[0072] [式(P1-1)中,n表示1~3的整数。

[0073] L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团(其中,不包括链状饱和脂肪族烃基)。

[0074] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0075] R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团。

[0076] m为3~5的整数,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同。

[0077] 其中,式中,构成-$(R^{1-1})_m$所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25~70。

[0078] 此外,式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基。

[0079] R^2表示氢原子或甲基。

[0080] 式(P1-2)中,n表示1～3的整数。

[0081] L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基。

[0082] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0083] R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团。

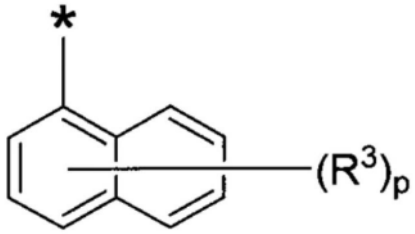
[0084] m为3～5的整数,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同。

[0085] 其中,式中,构成-$(R^{1-2})_m$所示的多个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70。

[0086] 此外,式中的具有R^{1-2}的苯环除R^{1-2}以外还可进一步具有取代基。

[0087] R^2表示氢原子或甲基。

[0088] q表示式(P1-1)或式(P1-2)所示的结构的重复数。]

[0089] 

(2－1)

[0090] [式(2-1)中,R^3表示取代基。

[0091] 在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基。

[0092] p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数。

[0093] *表示对式(2)中的苯环的键合位点。]

[0094] [18]一种全息记录介质,包含[17]所述的聚合物。

[0095] [19]一种光学材料,包含[17]所述的聚合物。

[0096] [20]一种光学部件,包含[17]所述的聚合物。

[0097] [21]一种大容量存储器,包含[18]所述的全息记录介质。

[0098] [22]一种光学元件,是在[18]所述的全息记录介质上进行全息记录而得到的。

[0099] [23]一种AR导光板,包含[22]所述的光学元件。

[0100] [24]一种AR眼镜,包含[22]所述的光学元件。

[0101] 通过本发明,可提供一种作为光学材料有用且兼具高折射率、高透明性、易聚合性、化学稳定性以及高溶解性和溶解液的保存稳定性的高折射率化合物。

[0102] 本发明的化合物作为光学透镜或光学构件的硬涂层、全息记录介质所使用的反应性化合物特别有用。通过使用本发明的化合物,能够实现衍射效率高、透光率高、化学稳定性高且加工性优异的光学材料、光学部件。

附图说明

[0103] 图1是表示全息记录所使用的装置的构成的概要的示意图。

具体实施方式

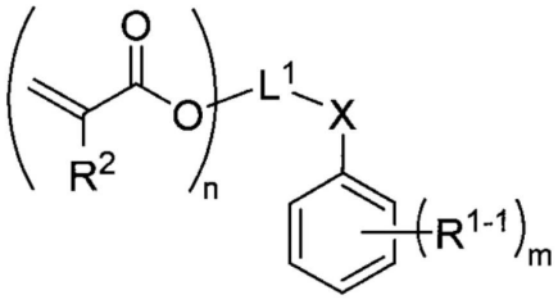
[0104] 以下,对本发明的实施方式具体进行说明。本发明并不限定于以下实施方式,可在其主旨的范围内进行各种变更而实施。

[0105] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的统称。“(甲基)丙烯酰基”是丙烯酰基与甲基丙烯酰基的统称。关于“(甲基)丙烯酸”也同样。

[0106] 在本发明中,“可具有取代基”是指可具有1个以上的取代基。

[0107] 1.关于本发明的化合物

[0108] 本发明的一个实施方式的化合物由下述式(1)表示。以下,有时将下述式(1)所示的化合物称为“化合物(1)”。

[0109] 

(1)

[0110] [式中,n表示1～3的整数。

[0111] L^1表示可分支的(n+1)价的连接基团(其中,不包括链状饱和脂肪族烃基)。

[0112] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0113] R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团。

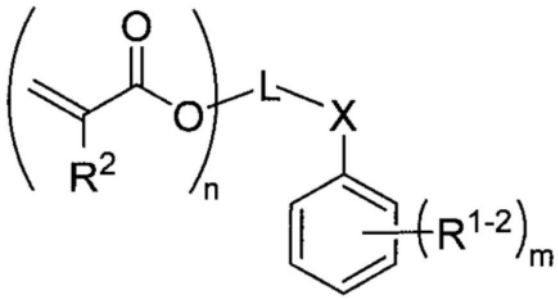
[0114] m为3～5的整数,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同。

[0115] 其中,式中,构成-$(R^{1-1})_m$所示的多个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70。

[0116] 此外,式中的具有R^{1-1}的苯环除R^{1-1}以外还可进一步具有取代基。

[0117] R^2表示氢原子或甲基。]

[0118] 本发明的另一个实施方式的化合物由下述式(2)所表示。以下,有时将下述式(2)所示的化合物称为“化合物(2)”。

[0119] 

(2)

[0120] [式中,n表示1～3的整数。

[0121] L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基。

[0122] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

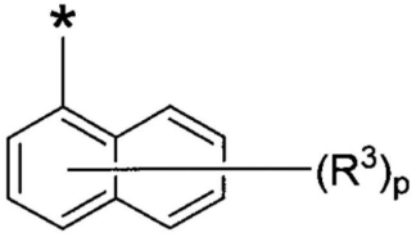
[0123] R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团。

[0124] m为3～5的整数,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同。

[0125] 其中,式中,构成-(R^{1-2})m所示的多个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70。

[0126] 此外,式中的具有R^{1-2}的苯环除R^{1-2}以外还可进一步具有取代基。

[0127] R^2表示氢原子或甲基。]

[0128] 

(2－1)

[0129] [式(2-1)中,R^3表示取代基。

[0130] 在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基。

[0131] p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数。

[0132] *表示对式(2)中的苯环的键合位点。]

[0133] 以下,将“化合物(1)”与“化合物(2)”统称为“本发明的化合物”。

[0134] 1-1.关于本发明的化合物的结构

[0135] 本发明的化合物的特征在于,是介由特定的连接基团L^1或L在芳香环基团(芳香族取代基)数为3以上且3个以上的芳香环基团中的碳原子的合计为25～70的高分子量酚化合物或苯胺化合物键合有聚合性基团的结构。

[0136] 在光学材料中,为了提高折射率,有时利用具有芳香环基团的有机化合物。然而,具有平面性高的芳香环基团的有机化合物一般在各种溶剂中的溶解性不足,因此难以以实现高折射率的高浓度溶液的形式使用。另外,即便能够制备高浓度溶液,由于该有机化合物的结晶性高,因此,也存在容易从保存液中经时析出的课题。特别是折射率超过1.65的光学材料所使用的芳香族有机化合物具有多个芳香环作为取代基,有随着其分子量的增大,在各种溶剂中的溶解性降低的趋势。

[0137] 本发明的化合物的一个苯酚骨架或苯胺骨架密集地具有大量芳香环基团,由此,产生各取代基间的分子扭曲,能够降低本发明的化合物的结晶性。特别是越是大量取代折射率高的芳香环基团R^{1-1}或R^{1-2},本发明的化合物的高折射率化以及分子量均越大。但是,有分子整体的对称性和平面性也变低的趋势,能够实现在溶剂中的高的溶解性。分子量大的本发明的化合物由于R^2-C(=CH_2)-C(=O)-O-的(甲基)丙烯酸基浓度相对降低,因此作为固化时的收缩较小的光学材料也非常有用。

[0138] 此外,通过特定的连接基团L^1或L,使聚合性基团介由连接基团键合于远离空间位阻大的高折射率部位的适当位置,由此,能够大幅提高本发明的化合物的柔软性,并且能够表现出作为(甲基)丙烯酸酯单体的高的聚合性,能够实现聚合物的高折射率化和提高化学稳定性。

[0139] 1-2.关于式(1)的L^1

[0140] L^1表示除作为下述式(2)中的L的链状饱和脂肪族烃基以外的可分支的(n+1)价的

连接基团。L^1也可具有氧原子、硫原子或可具有取代基的氮原子。

[0141] 作为构成L^1的除链状饱和脂肪族烃基以外的连接基团，从其合成容易性和获得容易性的观点考虑，优选为可具有取代基的不饱和脂肪族烃基或环状脂肪族烃基。该不饱和脂肪族烃基或环状脂肪族烃基的碳原子数(不包含取代基的碳原子数)优选为1～8。如果该不饱和脂肪族烃基或环状脂肪族烃基的碳原子数为8以下，则有化合物(1)的折射率不易降低，由于分子量小而粘度降低、加工性提高的趋势。作为构成L^1的不饱和脂肪族烃基或环状脂肪族烃基，可以为环状脂肪族烃基、链状不饱和脂肪族烃基中的任一者，也可以将这些结构组合。从缓和聚合性基团、R^2-C(=CH_2)-C(=O)-O-周边的空间位阻的观点考虑，优选为链状不饱和脂肪族烃基。

[0142] 作为构成L^1的链状不饱和脂肪族烃基，在n=1的情况下，可举出碳原子数2～8的亚炔基或亚烯基等。在n=2或3的情况下，L^1可以为将碳原子数2～8的亚炔基或亚烯基的2个以上、或者碳原子数2～8的亚炔基或亚烯基与亚烷基组合而成的基团。

[0143] 从赋予化合物(1)对各种介质的高溶解性的观点考虑，L^1优选为具有氧原子、硫原子或可具有取代基的氮原子的(n+1)价的连接基团。这些连接基团也可具有取代基，碳原子数(不包含取代基的碳原子数)优选为1～8。如果该(n+1)价的连接基团的碳原子数为8以下，则有化合物(1)的折射率不易降低，由于分子量小而粘度降低、加工性提高的趋势。作为构成L^1的(n+1)价的连接基团，可以为环状连接基团、链状连接基团中的任一者，也可以将这些结构组合。从缓和聚合性(甲基)丙烯酸酯周边的空间位阻的观点考虑，优选为链状连接基团。

[0144] 作为构成L^1的具有氧原子、硫原子或可具有取代基的氮原子的(n+1)价的链状连接基团，在n=1的情况下，可举出-$CH_2CH_2OCH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2SCH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2$(CO)-、-$CH_2CH_2CH_2$(CO)-、-$CH_2CH_2CH_2CH_2$(CO)-、-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$(CO)-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2$(CO)-、-$CH_2CH_2NH$(CO)-、-$CH_2CH_2CH_2NH$(CO)-、-$CH_2CH_2CH_2CH_2NH$(CO)-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2NH$(CO)-等。$L^1$也可以为将这些基团的2个以上组合而成的基团。作为n=2或3的情况下的L^1，可举出-$(CH_2)_2C(CH_3)$-、-$(CH_2)_2C(CH_3)$(CO)-、-$(CH_2)_2C(CH_2CH_3)$(CO)-、-$(CH_2)_3C$(CO)-、-$(CH_2)_2C(CH_3)NH$(CO)-或上述链状连接基团中的任意氢原子被取代为与聚合性基团的键合位点而成的连接基团等。在该情况下，也可以通过分支结构与聚合性基团键合。

[0145] 从高折射率的观点考虑，L^1优选包含环状基团，构成L^1的环状基团中所含的环可以为单环结构，也可以为稠环结构。L^1中所含的环的数量优选为1～4，更优选为1～3，进一步优选为1～2。L^1中所含的环未必需要芳香族性，但为了将占分子整体的大小保持得较小并且维持高折射率，优选为芳香族烃环。作为构成L^1的芳香族烃环，可举出苯环、茚环、萘环、蒽环、芴环、苊环、葸环、菲环、芘环等。

[0146] 连接基团L^1也可具有取代基。作为L^1可具有的取代基，可举出卤素原子(氯原子、溴原子、碘原子)、羟基、巯基、碳原子数1～8的烷基、碳原子数2～8的烯基、碳原子数1～8的烷氧基、苯基、均三甲苯基、甲苯基、萘基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2～9的烷基羰氧基、碳原子数2～9的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基羰基、苯乙基、羟基乙基、乙酰基酰胺基、键合有碳原子数1～4的烷基的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1～8的烷硫基、碳原子数6～10的芳香环硫基、硝基等。

[0147] 1-3.关于式(1)的R^{1-1}

[0148] R^{1-1}表示可具有取代基的芳香环基团。芳香环基团大致分为芳香族烃环和芳香族杂环。

[0149] 作为芳香族烃环,可举出苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、并四苯环、苊环、苯并苊环、䓛环、亚联苯基环、三亚苯环、苊环、荧蒽环、芴环等。

[0150] 作为芳香族杂环,可举出呋喃环、苯并呋喃环、二苯并呋喃环、萘并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、萘并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、吡咯环、吲哚环、咔唑环、苯并咔唑环、二苯并咔唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环等包含1个杂原子的芳香族杂环;咪唑环、三唑环、四唑环、噁唑环、噻唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环等包含2个以上的杂原子的芳香族杂环;苯并噁唑环、噻吩并噁唑环、噻唑并噁唑环、噁唑并噁唑环、噁唑并咪唑环、噁唑并吡啶环、噁唑并哒嗪环、噁唑并嘧啶环、噁唑并吡嗪环、萘并噁唑环、喹啉并噁唑环、二噁唑并吡嗪环、吩噁嗪环、苯并噻唑环、呋喃并噻唑环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环、噻唑并咪唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噻唑并吡嗪环、萘并噻唑环、喹啉并噻唑环、噻蒽环和吩噻嗪环等包含含有2个以上的杂原子的芳香族杂环的2个或3个环稠合而成的环。

[0151] 作为构成R^{1-1}的芳香族烃环,从其合成容易性与获得容易性的观点考虑,优选为苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、亚联苯基环、芴环。从抑制化合物(1)的荧光的观点考虑,构成R^{1}的芳香族烃环更优选为苯环、萘环、菲环、亚联苯基环、芴环。从溶解性的观点考虑,作为构成R^{1-1}的芳香族烃环,进一步优选为1-萘环、9-菲环、9-蒽环。

[0152] 作为构成R^{1-1}的芳香族杂环,从有能够提高化合物(1)的折射率的趋势的方面出发,优选为含硫芳香族杂环。含硫芳香族杂环至少具有硫原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除硫原子以外,还可具有氧原子,还可具有氮原子,还可具有氧原子和氮原子。从避免着色、确保溶解性的方面出发,构成含硫芳香族杂环的杂原子的数量优选为1~3,更优选为1~2。

[0153] 作为含硫芳香族杂环,可举出噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、硫代吡喃环、萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二苯并硫代吡喃环等包含1个硫原子的芳香族杂环;噻蒽环等包含2个以上的硫原子的芳香族杂环;噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、萘并噻唑环、吩噻嗪环、噻唑并咪唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、二噁唑并吡嗪环、噻唑并吡嗪环、噻唑并噁唑环、二苯并苯并噻吩环、噻吩并噁唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环等包含2种以上的杂原子的芳香族杂环等。

[0154] 含硫芳香族杂环可以为单环,也可以为稠环。从高折射率化的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环的数量优选为2~8,更优选为2~6,从容易获得原料和容易合成的方面考虑,特别优选为2~5。

[0155] 特别是从高折射率化与低着色性的方面出发,含硫芳香族杂环优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、噻蒽环。

[0156] 作为构成R^{1-1}的芳香族杂环,从其合成容易性的观点考虑,也可以为含氮芳香族杂环。含氮芳香族杂环至少具有氮原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除氮原子

以外,还可具有氧原子,还可具有硫原子,还可具有氧原子和硫原子。从避免着色的方面出发,构成含氮芳香族杂环的杂原子的数量优选为1～3,更优选为1～2。

[0157] 作为含氮芳香族杂环,可举出吡咯环、吲哚环、咔唑环、苯并咔唑环、二苯并咔唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、噁唑环、噻唑环、苯并噁唑环、萘并噁唑环、苯并噻唑环、萘并噻唑环、吩噁嗪环、吩噻嗪环、噻吩并噁唑环、噻唑并噁唑环、噁唑并噁唑环、呋喃并噻唑环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环等包含1个氮原子的芳香族杂环;咪唑环、三唑环、四唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环、苯并咪唑环、噁唑并咪唑环、噁唑并吡啶环、噁唑并哒嗪环、噁唑并嘧啶环、噁唑并吡嗪环、喹啉并噁唑环、二噁唑并吡嗪环、噻唑并咪唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噻唑并吡嗪环、喹啉并噻唑环等包含2个以上的氮原子的芳香族杂环。

[0158] 含氮芳香族杂环可以为单环,也可以为稠环。从高折射率化的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环的数量优选为2～8,更优选为2～6,从容易获得原料和容易合成的方面出发,特别优选为2～5。

[0159] 特别是从高折射率化与低着色性的方面出发,含氮芳香族杂环优选为咔唑环、苯并咔唑环、二苯并咔唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、噻二唑环,更优选为咔唑环、苯并咔唑环、二苯并咔唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、噻二唑环。

[0160] 作为构成R^{1-1}的芳香族杂环,也可以为含氧芳香族杂环。通过含氧芳香族杂环,有将化合物(1)作为原料的聚合物的耐热性或耐候性提高的趋势。含氧芳香族杂环至少具有氧原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除氧原子以外,还可具有氮原子,还可具有硫原子,还可具有氮原子和硫原子。从确保耐热性的方面出发,构成含氧芳香族杂环的氧原子的数量优选为1～3,更优选为1～2。

[0161] 作为含氧芳香族杂环,可举出呋喃环、苯并呋喃环、二苯并呋喃环、萘并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、吩噁嗪环、噁唑环、异噁唑环、苯并噁唑环、苯并异噁唑环、萘并噁唑环、噻吩并噁唑环、噻唑并噁唑环、噁唑并咪唑环、呋喃并噻唑环等包含1个氧原子的芳香族杂环;二苯并二噁英环、噁唑并噁唑环、二噁唑并吡嗪环等包含2个以上的氧原子的芳香族杂环。

[0162] 含氧芳香族杂环可以为单环,也可以为稠环。从高折射率化的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环的数量优选为2～8,更优选为2～6,从容易获得原料和容易合成的方面出发,特别优选为2～5。

[0163] 特别是从高折射率化与低着色性的方面出发,含氧芳香族杂环优选为二苯并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、噁唑环、异噁唑环、苯并噁唑环、苯并异噁唑环、萘并噁唑环,更优选为二苯并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、苯并噁唑环。

[0164] 构成这些R^{1-1}的芳香环也可具有取代基。作为可具有的取代基,例如可举出氯、溴、碘等卤素原子、碳原子数1～8的烷基、碳原子数2～8的烯基、碳原子数2～8的炔基、烷氧基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2～9的烷基羰氧基、碳原子数2～9的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基羰基、苯乙基、羟基乙基、乙酰基酰胺基、键

合碳原子数1～4的烷基而成的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1～8的烷硫基、碳原子数6～10的芳香环硫基、硝基。其中,优选可举出碳原子数1～8的烷基、碳原子数1～8的烷氧基、碳原子数1～8的烷硫基、碳原子数6～10的芳香环硫基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2～8的烷基羧基、氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基氨磺酰基、硝基。

[0165] 从提高化合物(1)的折射率的观点考虑,构成这些R^{1-1}的芳香环优选进一步具有包含芳香环的基团作为取代基。该取代基中所含的芳香环与构成R^{1-1}的芳香环含义相同。这些取代基中所含的芳香环可在任意位置直接键合于构成R^{1-1}的芳香环,也可介由氧原子、硫原子或可具有取代基的氮原子键合,还可介由任意的连接基团键合。该取代基更优选直接键合于构成R^{1-1}的芳香环。

[0166] 另外,通过将该取代基中所含的芳香环为含硫芳香族杂环,有化合物(1)的折射率变得更高的趋势。含硫芳香族杂环的定义与R^{1-1}中的含硫芳香族杂环含义相同。作为含硫芳香族杂环,更优选为稠环,特别优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、噻蒽环。

[0167] 作为R^{1-1}以取代基的形式具有的芳香环的数量,没有特别限制,从合成容易性和溶解性的观点考虑,优选为1～4,进一步优选为1～2。

[0168] 从兼顾高折射率和对各种介质的高溶解性的观点考虑,构成R^{1-1}的芳香环优选为可具有取代基的稠合芳香环、或被芳香环基团取代的单环式芳香环,更优选为可具有取代基的稠合芳香族杂环、或具有芳香族杂环作为取代基的芳香族烃环。

[0169] 构成R^{1-1}的芳香环可具有选自上述芳香族烃环、含硫芳香族杂环、含氮芳香族杂环和含氧芳香族杂环中的2个以上。

[0170] 此外,R^{1-1}如下所述,通过使m为3～5而存在多个,多个R^{1-1}可以相同,也可以不同。

[0171] 构成式(1)中所存在的3～5个R^{1-1}的碳原子数的合计为25～70。

[0172] 如果该碳原子数合计为25以上,则能够期待化合物(1)的高折射率化。另一方面,如果碳原子数合计为70以下,则容易合成化合物(1)。

[0173] 从上述观点考虑,式(1)中的m个R^{1-1}的碳原子数的合计优选为25～64,更优选为30～56。

[0174] 1-4.关于式(1)的m

[0175] m表示3～5的整数。该m可适当选择。例如,从化合物(1)的合成容易性、原料获得容易性的观点考虑,m优选为3或5,更优选为m＝3。

[0176] 另一方面,从有能够使超高折射率化与高溶解性并存的趋势的方面出发,m优选为4或5,更优选为m＝5。

[0177] 在m＝3的情况下,R^{1-1}优选相对于苯环的与X的键合位置,键合于邻位和对位。

[0178] 1-5.关于式(1)的X

[0179] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0180] 从抑制化合物(1)的着色、合成容易性和原料获得容易性的观点考虑,X优选为氧原子。在X为氧原子的情况下,有合成化合物(1)时的中间化合物的化学稳定性优异的趋势,不易被氧化,容易避免着色,故优选。

[0181] 另一方面,从提高与各种溶剂或全息记录介质的相容性的观点考虑,X优选为可具有取代基的氮原子。特别是在X为不具有取代基的氮原子的情况下,能够实现与各种溶剂或

全息记录介质的多点氢键合,能够期待提供混浊少的低雾度材料,故更优选。

[0182] 1-6.关于式(1)的R^2

[0183] R^2表示氢原子或甲基。该R^2可适当选择。例如,从提高化合物(1)的聚合物的稳定性的观点考虑,R^2优选为氢原子。另一方面,从化合物(1)的聚合性的观点考虑,R^2优选为甲基。

[0184] 1-7.关于式(1)的n

[0185] n表示1~3的整数。该n可适当选择。例如,从化合物(1)的易聚合性化的观点考虑,可以为n=2或3。

[0186] 另一方面,从有能够实现高折射率化的趋势的方面出发,化合物(1)优选聚合性基团的数量更少,更优选是聚合性基团的数量为1的单官能性化合物。即,从高折射率化的观点考虑,优选为n=1或2,更优选为n=1。

[0187] 应予说明,在n为2或3的情况下,多个R^2-C(=CH_2)-C(=O)-O-、即(甲基)丙烯酸酯聚合性基团可以相同,也可以不同。

[0188] 1-8.关于式(1)中的苯环所具有的除R^{1-1}以外的取代基

[0189] 式(1)中的苯环也可具有除R^{1-1}以外的取代基。作为该苯环可具有的取代基,例如可举出氟、氯、溴、碘等卤素原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数2~8的炔基、烷氧基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~9的烷基羰氧基、碳原子数2~9的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基羰基、苯乙基、羟基乙基、乙酰基酰胺基、键合有碳原子数1~4的烷基而成的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、硝基。

[0190] 从合成容易性的观点考虑,该苯环优选除R^{1-1}以外不具有取代基。

[0191] 另一方面,从提高折射率和提高溶解性的观点考虑,该苯环优选具有碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~8的烷氧基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~8的烷基羧基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、硝基作为取代基。

[0192] 1-9.化合物(1)的分子量

[0193] 从将粘度抑制得较低、良好地保持加工性的观点考虑,化合物(1)的分子量优选为2000以下,更优选为1500以下,进一步优选为1200以下。从降低聚合时的收缩率的方面出发,化合物(1)的分子量优选为500以上,更优选为600以上,进一步优选为650以上。

[0194] 1-10.化合物(1)的分子结构与物性的关系

[0195] 化合物(1)使3个以上的平面性高的芳香环基团键合于一个酚化合物或苯胺化合物的苯环,由此,能够将使与作为中心骨架的苯环的连接部位的二面角成为1度以上的分子扭曲适当地导入至单体和聚合物中。在芳香环基团R^{1-1}为如1-萘基、9-菲基、1-噻蒽基、4-二苯并呋喃基、4-二苯并硫代苯基所代表的那样在与中心苯骨架的连接部位的邻位具有取代基或环结构的芳香环基团的情况下,有二面角变得更大的趋势。由此,能够抑制高折射率结构的凝聚,并且实现对各种介质的高溶解性,能够以具有超高折射率的聚合性单体的形式使用。特别是在R^{1-1}为1-萘基、9-菲基、9-蒽基的情况下,由于在与作为中心骨架的苯环的连接部位的近位具有氢原子,因此,成为多个阻转异构体的混合物,作为单体或作为聚合物均具有高溶解性,故更优选。

[0196] 进而,上述分子扭曲具有抑制取代基R^{1-1}与中心苯骨架的过度共轭延伸,抑制化合

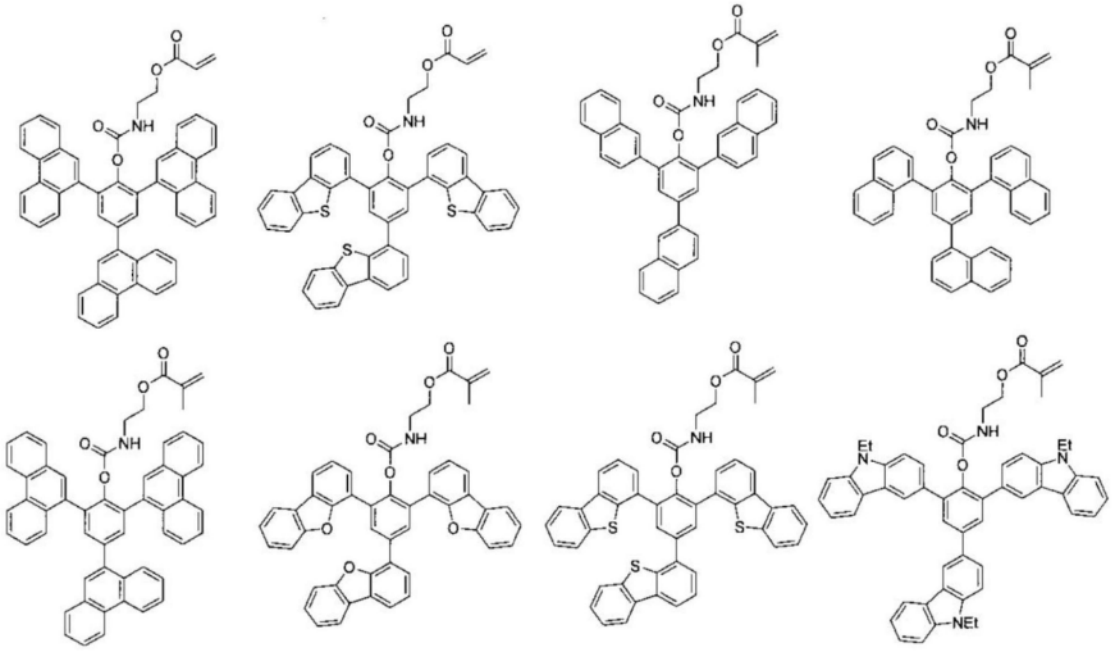
物(1)的吸收波长的长波长化的效果。由此,例如能够实现在可见光区域中无色透明的光学材料以及提高化合物对加热或光照射、氧化等的稳定性。

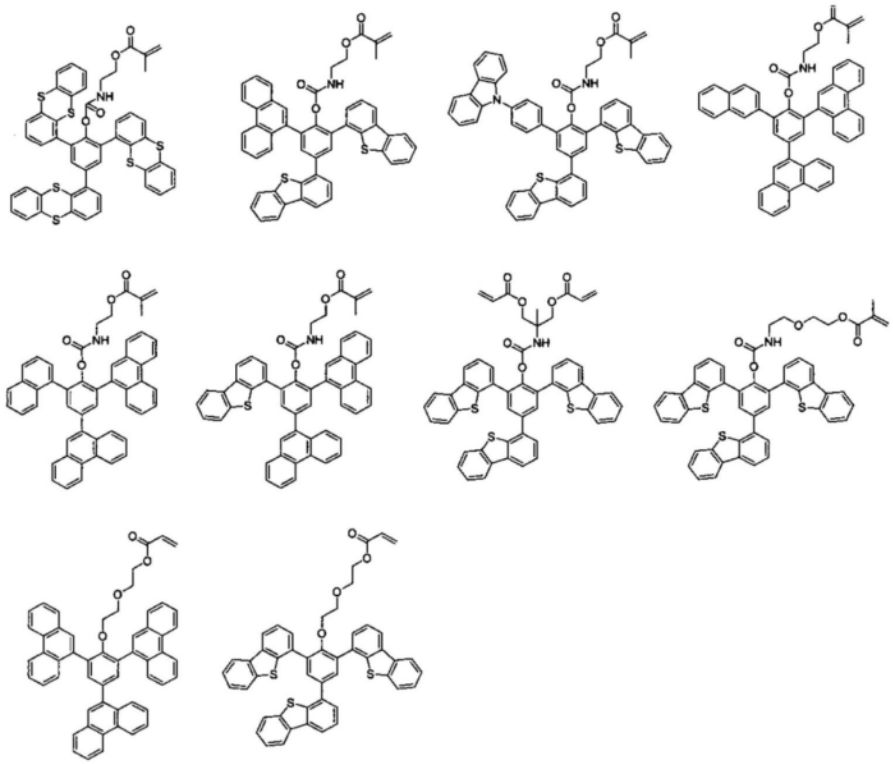
[0197] 另外,在高折射率材料开发中,提高单体和聚合物中的单位体积的电子密度、即缩短分子间距离对提高折射率非常重要。在化合物(1)中考虑如下情况:通过在立体性较大的多芳香族取代高折射率结构中导入分子长度适当的连接子,由此,通过范德华力和氢键等的分子相互作用,与不具有连接子的衍生物相比,分子间距离缩短。由此,也能够期待同一高折射率结构表现出进一步的高折射率化。

[0198] 1-11.化合物(1)的例示化合物

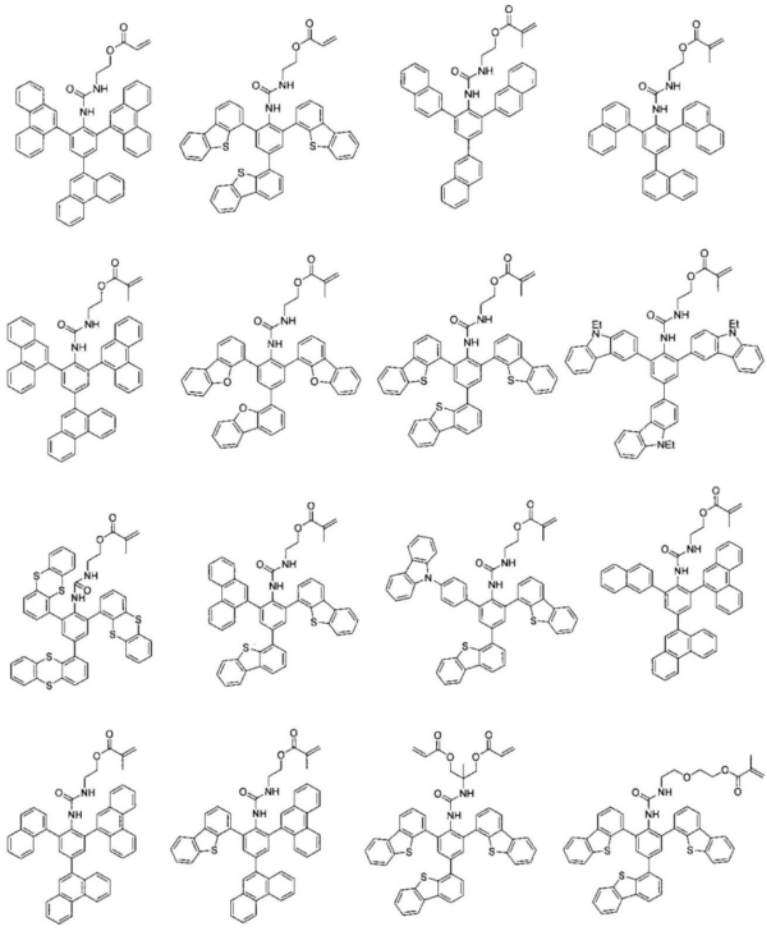
[0199] 以下例示化合物(1)的具体例。本发明的化合物(1)只要不超过其主旨,则并不限定于这些。以下,Et表示乙基。

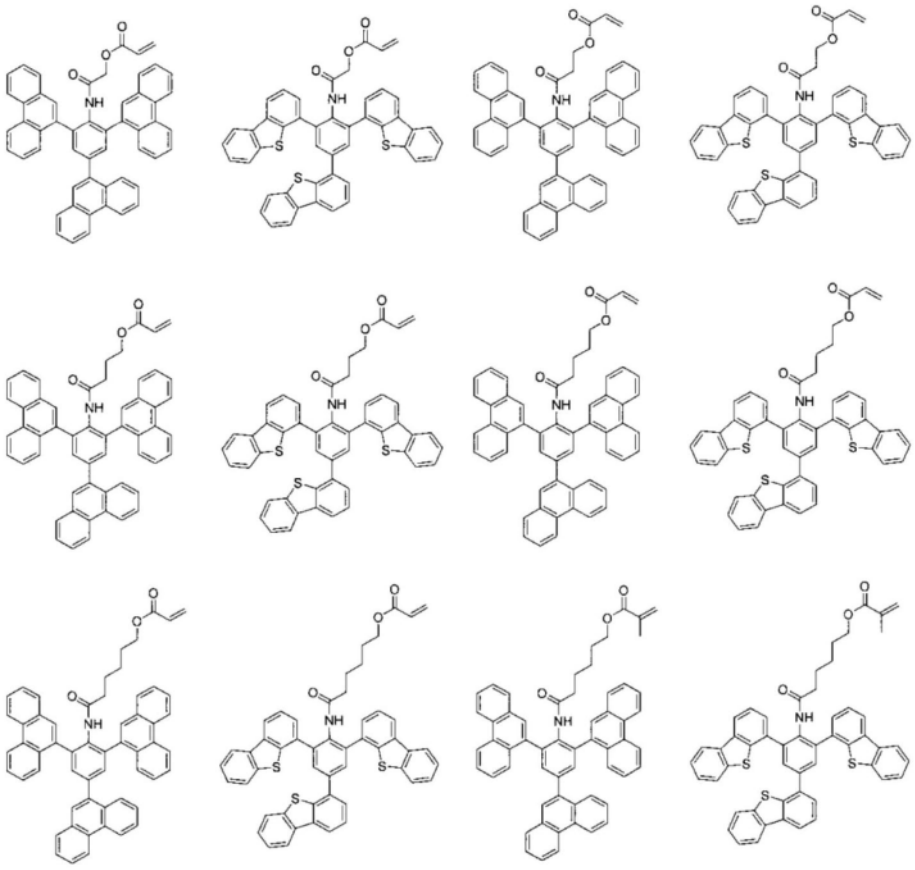
[0200]





[0201]



[0202] 

[0203] 1-12.关于式(2)的L

[0204] L表示可具有取代基的(n+1)价的链状饱和脂肪族烃基。即,L是由不具有双键、环状结构的碳原子和氢原子构成的连接基团。在n＝1的情况下,L为亚烷基。在n＝2的情况下,L为进一步直接键合于亚烷基或另一亚烷基分支而成的基团。在n＝3的情况下,L为具有2个这样的支链的亚烷基。

[0205] 如果L为可具有取代基的链状饱和脂肪族烃基,则从合成容易性和获得容易性的观点考虑是优选的。该链状饱和脂肪族烃基的碳原子数(不包含取代基的碳原子数)优选为1～8。如果该链状饱和脂肪族烃基的碳原子数为8以下,则有化合物(2)的折射率不易降低,由于分子量较小而粘度降低、加工性提高的趋势。

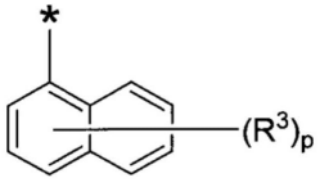
[0206] 另外,如果L为链状饱和脂肪族烃基,则从缓和聚合性基团R^2-C(＝CH_2)-C(＝O)-O-周边的空间位阻的观点考虑是优选的。

[0207] 作为构成L的链状饱和脂肪族烃基,在n＝1的情况下,可举出碳原子数1～8的亚烷基等。在n＝2或3的情况下,L也可以为将2个以上的碳原子数1～8的亚烷基组合而成的基团。

[0208] 连接基团L也可具有取代基。作为L可具有的取代基,可举出卤素原子(氯原子、溴原子、碘原子)、羟基、巯基、碳原子数1～8的烷基、碳原子数2～8的烯基、碳原子数1～8的烷氧基、苯基、均三甲苯基、甲苯基、萘基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2～9的烷基羰氧基、碳原子数2～9的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基羰基、苯乙基、羟基乙基、乙酰基酰胺基、键合有碳原子数1～4的烷基的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1～8的烷硫基、碳原子数6～10的芳香环硫基、硝基等。

[0209] 1-13.关于式(2)的R^{1-2}

[0210] R^{1-2}表示下述式(2-1)所示的芳香环基团。

[0211] 

(2－1)

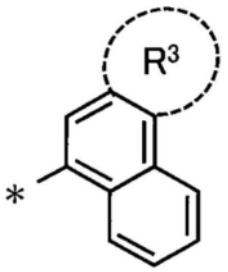
[0212] [式(2-1)中,R^3表示取代基,

[0213] 在式(2-1)中存在多个R^3的情况下,它们可相互键合而形成与式(2-1)中的萘环稠合的环,该稠环可进一步具有取代基,

[0214] p表示0或将能够在式(2-1)所示的萘环进行取代的最大取代数作为上限的整数,

[0215] *表示对式(2)中的苯环的键合位点。]

[0216] 作为R^{1-2},优选可举出可具有取代基的1-萘基。另外,R^{1-2}也可以为下述式(2-1-1)所示的基团。

[0217] 

(2－1－1)

[0218] 上述式(2-1-1)所示的结构是式(2-1)中的相邻R^3相互键合并与式(2-1)中的萘环稠合而形成环而得的结构。

[0219] 作为这样的R^{1-2},例如可举出9-菲基。

[0220] 从获得容易性和良好地保持溶解性的观点考虑,R^{1-2}优选为1-萘基或9-菲基。

[0221] 应予说明,这些也可进一步具有取代基,作为该情况下的取代基,可举出作为式(2)中的苯环除R^{1-2}以外还可具有的取代基而在下文中说明的基团。

[0222] 作为式(2-1)中的R^3,可举出作为式(1)的R^{1-1}或R^{1-1}可具有的取代基而例示的基团。

[0223] 这些之中,作为R^3,优选为萘基或苯基,更优选为苯基。

[0224] 另外,不存在R^3、即式(2-1)所示的基团也优选为1-萘基。

[0225] 通过化合物(2)具有这样的式(2-1)所示的基团,能够提供无色透明材料。

[0226] 应予说明,R^{1-2}如下所述,通过m为3～5而存在多个,多个R^{1-2}可以相同,也可以不同。

[0227] 构成式(2)中存在的3～5个R^{1-2}的碳原子数的合计为25～70。

[0228] 如果该碳原子数的合计为25以上,则能够期待化合物(2)的高折射率化。另一方面,如果碳原子数的合计为70以下,则容易合成化合物(2)。

[0229] 从上述观点考虑,式(2)中的m个R^{1-2}的碳原子数的合计优选为25～64,更优选为30

～56。

[0230] 1-14.关于式(2)的m

[0231] m表示3～5的整数。该m可适当选择。例如,从化合物(2)的合成容易性、原料获得容易性的观点考虑,m优选为3或5,更优选为m＝3。

[0232] 另一方面,从有能够使超高折射率化与高溶解性并存的趋势的方面出发,m优选为4或5,更优选为m＝5。

[0233] 在m＝3的情况下,R^{1-2}优选为相对于苯环的与X的键合位置,键合于邻位和对位。

[0234] 1-15.关于式(2)的X

[0235] X表示氧原子或可具有取代基的氮原子。

[0236] 式(2)中的X与式(1)中的X含义相同,优选的基团也同样。

[0237] 从抑制化合物(2)的着色、合成容易性和原料获得容易性的观点考虑,X优选为氧原子。在X为氧原子的情况下,有合成化合物(2)时的中间化合物的化学稳定性优异的趋势,不易被氧化,容易避免着色,故优选。

[0238] 另一方面,从提高与各种溶剂或全息记录介质的相容性的观点考虑,X优选为可具有取代基的氮原子。特别是在X为不具有取代基的氮原子的情况下,能够进行与各种溶剂或全息记录介质的多点氢键合,能够期待提供混浊少的低雾度材料,故更优选。

[0239] 1-16.关于式(2)的R^2

[0240] R^2表示氢原子或甲基。该R^2可适当选择。例如,从提高化合物(2)的聚合物的稳定性的观点考虑,R^2优选为氢原子。另一方面,从化合物(2)的聚合性的观点考虑,R^2优选为甲基。

[0241] 1-17.关于式(2)的n

[0242] n表示1～3的整数。该n可适当选择。例如,从化合物(2)的易聚合性化的观点考虑,可以为n＝2或3。

[0243] 另一方面,从有能够实现高折射率化的趋势的方面出发,化合物(2)优选聚合性基团的数量更少,更优选是聚合性基团的数量为1的单官能性化合物。即,从高折射率化的观点考虑,优选为n＝1或2,更优选为n＝1。

[0244] 应予说明,在n为2或3的情况下,多个R^2-C(＝CH_2)-C(＝O)-O-、即(甲基)丙烯酸酯聚合性基团可以相同,也可以不同。

[0245] 1-18.关于式(2)中的苯环所具有的除R^{1-2}以外的取代基

[0246] 式(2)中的苯环也可具有除R^{1-2}以外的取代基。作为该苯环可具有的取代基,可举出作为式(1)中的苯环可具有的取代基而在上文中说明过的基团。

[0247] 从合成容易性的观点考虑,该苯环优选为除R^{1-2}以外不具有取代基。

[0248] 另一方面,从提高折射率和提高溶解性的观点考虑,该苯环优选具有碳原子数1～8的烷基、碳原子数1～8的烷氧基、碳原子数1～8的烷硫基、碳原子数6～10的芳香环硫基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2～8的烷基羧基、氨磺酰基、碳原子数2～9的烷基氨磺酰基、硝基作为取代基。

[0249] 1-19.化合物(2)的分子量

[0250] 从将粘度抑制得较低、良好地保持加工性的观点考虑,化合物(2)的分子量优选为2000以下,更优选为1500以下,进一步优选为1200以下。从降低聚合时的收缩率的方面出发,化合物(2)的分子量优选为500以上,更优选为600以上,进一步优选为650以上。

[0251] 1-20.化合物(2)的分子结构与物性的关系

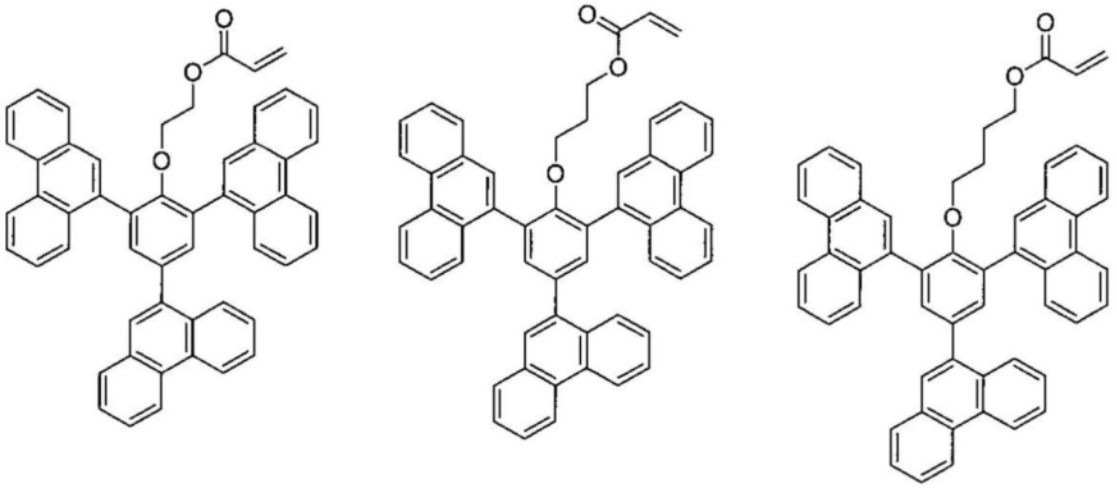
[0252] 化合物(2)使3个以上的平面性高的芳香环基团键合于一个酚化合物或苯胺化合物的苯环,由此,能够将使与作为中心骨架的苯环的连接部位的二面角成为1度以上的分子扭曲适当地导入至单体和聚合物中。在亚萘基等稠环基R^{1-2}为如1-萘基、9-菲基代表的那样在与中心苯骨架的连接部位的邻位具有取代基或环结构的芳香环基团的情况下,有二面角变得更大的趋势。由此,能够抑制高折射率结构的凝聚,并且实现对各种介质的高的溶解性,能够以具有超高折射率的聚合性单体的形式使用。特别是在R^{1-2}为1-萘基、9-菲基、9-蒽基的情况下,由于在与作为中心骨架的苯环的连接部位的近位具有氢原子,因此,成为多个阻转异构体的混合物,作为单体或作为聚合物均具有高的溶解性,故更优选。

[0253] 进而,上述分子扭曲具有抑制取代基R^{1-2}与中心苯骨架的过度共轭延伸,抑制化合物(2)的吸收波长的长波长化的效果。由此,例如能够实现在可见光区域无色透明的光学材料以及提高化合物对加热或光照射、氧化等的稳定性。

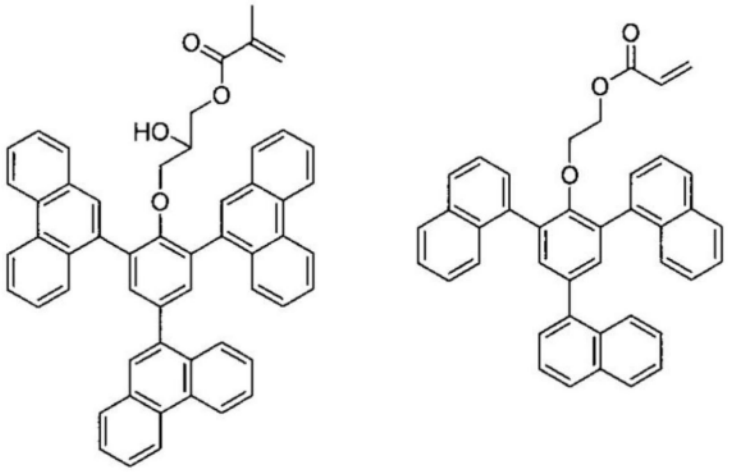
[0254] 另外,在高折射率材料开发中,提高单体和聚合物中的单位体积的电子密度、即缩短分子间距离对提高折射率非常重要。在化合物(2)中考虑如下情况:在立体性较大的多芳香族取代高折射率结构中导入分子长度适当的连接子,由此,通过范德华力和氢键等的分子相互作用,与不具有连接子的衍生物相比,分子间距离缩短。由此,也能够期待同一高折射率结构表现出进一步的高折射率化。

[0255] 1-21.化合物(2)的例示化合物

[0256] 以下例示化合物(2)的具体例。本发明的化合物(2)只要不超过其主旨,则并不限定于这些。



[0257]

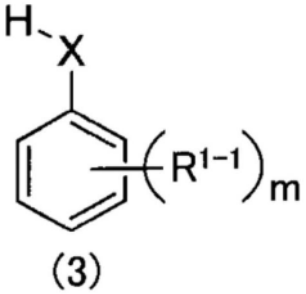


[0258] 1-22.关于合成方法

[0259] 化合物(1)可以通过将公知的各种方法组合而合成。

[0260] 例如,可以通过下述式(3)所示的化合物(以下,有时称为“化合物(3)”)与具有聚合性基团的异氰酸酯等羰基化试剂的反应而合成。

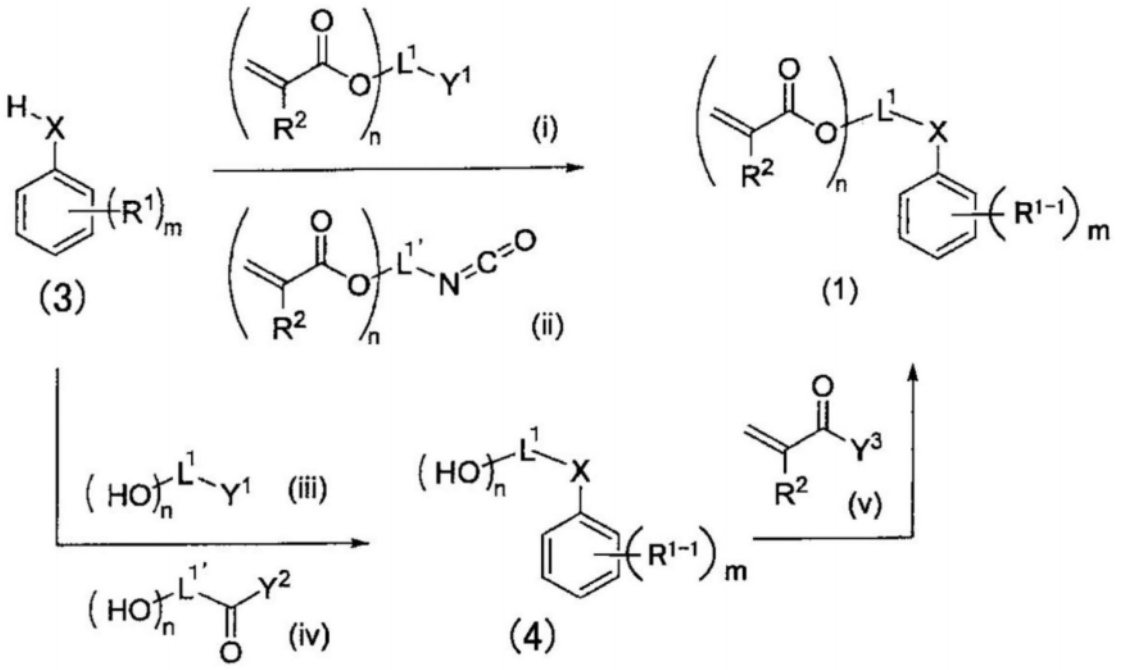
[0261]



(3)

[0262] [式中,X、R^{1-1}、m与上述式(1)中的X、R^{1-1}、m含义相同。]

[0263] 以下,对化合物(1)的合成例的一个例子进行说明。

[0264] 

[0265] [在上述反应式中,X、R^1、R^2、L^1、m、n与上述式(1)中的X、R^1、R^2、L^1、m、n含义相同。Y^1、Y^2、Y^3表示卤素原子或甲磺酸基、对甲苯磺酸基、三氟甲磺酸基等磺酸基、羧基、二甲基吡唑基、1-甲基亚丙基氨基氧基等离去基团团。在以下反应式中,也是同一符号表示同一含义。]

[0266] 例如,化合物(1)可以利用使作为化合物(3)的-XH的羟基或者氨基与式(i)所示的具有聚合性基团的烷基化试剂化合物(以下,有时称为烷基化试剂(i))反应的方法而制造。或者,也可以使用式(ii)所示的异氰酸酯类所代表的羰基化试剂(以下,有时称为羰基化试剂(ii))来制造化合物(1)。

[0267] 作为烷基化试剂(i),例如可举出(甲基)丙烯酸2-甲磺酰基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2,3-二溴丙酯等。

[0268] 另外,作为羰基化试剂(ii),例如可举出异氰酸2-丙烯酰氧基乙酯、异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯、异氰酸2-(2-甲基丙烯酰氧基乙基氧基)乙酯、异氰酸1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙酯等异氰酸酯类、甲基丙烯酸2-[(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基]乙酯、甲基丙烯酸2-[0-(1'-甲基亚丙基氨基)羧基氨基]乙酯等。

[0269] 进而,化合物(1)也可以通过使式(v)所示的(甲基)丙烯酰基化试剂与利用化合物(3)与式(iii)或式(iv)所示的具有连接基团的化合物的反应而得到的式(4)所示的化合物(以下,有时称为"化合物(4)")进行聚合性基团形成反应而制造。

[0270] 式(3)中的羟基或者氨基的活性氢与上述(i)~(iv)所示的试剂的反应以及化合物(4)与式(v)所示的试剂的反应可应用公知的方法。例如,在碱性化合物的存在下使化合物(3)与异氰酸酯类反应而得到化合物(1)。

[0271] 碱性化合物可以为有机碱性化合物(三乙基胺、二异丙基乙基胺、1,1,3,3-四甲基胍、二氮杂双环十一烯、二氮杂双环壬烯、吡啶、咪唑等)中的1种以上,也可以为无机碱性化合物(碳酸钠、碳酸钾、氢化钠、氢化钾、叔丁醇钾等)中的1种以上,还可将有机碱性化合物中的1种以上与无机碱性化合物中的1种以上进行组合。

[0272] 在化合物(3)与(i)~(iv)所示的试剂的反应以及化合物(4)与式(v)所示的试剂的反应中,优选使用有机溶剂。作为有机溶剂,可例示二氯甲烷、四氢呋喃(THF)、二甲氧基

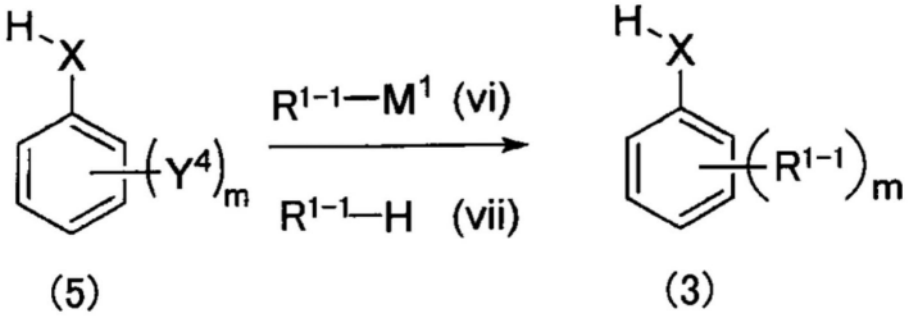
乙烷、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等。有机溶剂可以为1种,也可以并用2种以上。

[0273] 在化合物(1)的制造中,优选对合成反应中得到的反应物(粗体)进行纯化。通过纯化而除去杂质,能够实现低着色性。作为纯化法,可应用公知的方法。例如可通过萃取法、柱色谱法、再结晶法、蒸馏法等进行纯化。这些纯化方法可以仅实施1种,也可以依次组合实施。

[0274] 在化合物(1)在常温下为固体的情况下,从容易高度除去着色物质的方面出发,优选使用再结晶法。

[0275] 作为再结晶溶剂,例如可举出正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪族烃系、环戊烷、环己烷等脂环族烃、甲苯、乙基苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃系、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤代烃系、二乙醚、二异丙醚、四氢呋喃、叔丁基甲醚、1,4-二噁烷等醚系、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯系、乙腈、丙腈等腈系、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚等醇系、乙二醇、二乙二醇等二醇系、水等。这些溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0276] 作为用于制造上述化合物(1)的原料化合物的化合物(3)可利用以下反应来制造。

[0277] 

(5) (3)

[0278] [在上述反应式中,X、R^{1-1}、m与上述式(1)中的X、R^{1-1}、m含义相同。Y^4表示卤素原子或三氟甲磺酸基等离去基团。R^{1-1}-M^1表示有机锂试剂或有机镁试剂、有机锌试剂、有机铈试剂、有机硅试剂、有机硼试剂、有机锡试剂等能够与Y^4反应而形成碳-碳键的有机金属试剂。]

[0279] 例如,通过式(5)所示的芳香族卤化物与式(vi)所示的有机试剂的连接反应,将多个芳香环基团R^1同时或依次连接,由此,能够合成化合物(3)。

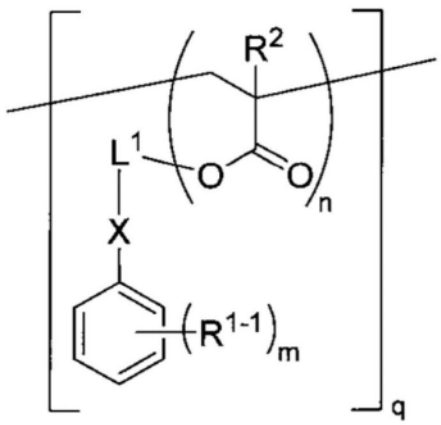
[0280] 另外,也可以直接利用式(vii)所示的芳香族烃环的碳-氢键,进行交叉偶联反应,由此合成化合物(3)。

[0281] 化合物(2)除将化合物(1)的制造中的芳香环基团R^{1-1}变更为芳香环基团R^{1-2},将连接基团L^1变更为链状饱和脂肪族烃基L以外,可以与化合物(1)同样地制造。

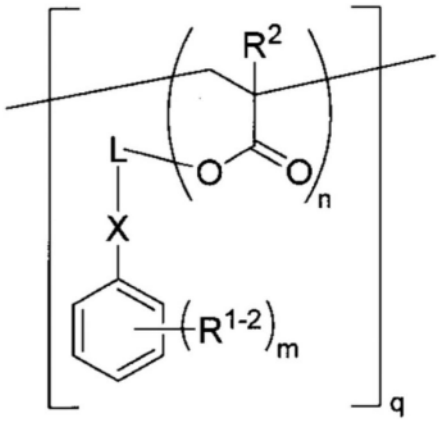
[0282] 2.关于本发明的聚合性组合物

[0283] 本发明的聚合性组合物含有本发明的化合物、即化合物(1)或化合物(2)和聚合引发剂。

[0284] 通过聚合引发剂使本发明的化合物的(甲基)丙烯酸基发生聚合反应,能够得到包含式(P1-1)或下述式(P1-2)所示的结构的本发明的聚合物。

[0285] 

(P1-1)



(P1-2)

[0286] [式(P1-1)中,n、L^1、X、R^{1-1}、m、R^2与式(1)中的n、L^1、X、R^{1-1}、m、R^2含义相同。

[0287] 式(P1-2)中,n、L、X、R^{1-2}、m、R^2与式(2)中的n、L、X、R^{1-2}、m、R^2含义相同。

[0288] q表示式(P1-1)或式(P1-2)所示的结构的重复数。]

[0289] 2-1.聚合引发剂

[0290] 聚合引发剂的种类没有特别限定,只要根据聚合方法从公知的聚合引发剂中适当选择即可。

[0291] 聚合方法也没有限定,可利用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法、部分聚合法等公知的方法进行聚合。

[0292] 作为本发明的聚合性组合物中所含的聚合引发剂,可例示自由基聚合引发剂、氧化还原系聚合引发剂和阴离子聚合引发剂等。

[0293] 后述所例示的聚合引发剂中也包含一般被称为聚合催化剂的物质。

[0294] 2-1-1.自由基聚合引发剂

[0295] <光聚合引发剂>

[0296] 辅助本发明的聚合性组合物的聚合的光聚合引发剂只要为公知的光自由基聚合引发剂,则任何光聚合引发剂均可使用。例如可使用偶氮系化合物、叠氮系化合物、有机过氧化物、有机硼酸盐、鎓盐类、联咪唑衍生物、二茂钛化合物、碘鎓盐类、有机硫醇化合物、卤代烃衍生物、苯乙酮类、二苯甲酮类、羟基苯类、噻吨酮类、蒽醌类、缩酮类、酰基氧化膦类、磺化合物类、氨基甲酸衍生物类、磺酰胺类、三芳基甲醇类、肟酯类等。其中,作为光聚合引发剂,从相容性、获得容易性等观点考虑,优选二苯甲酮类、酰基氧化膦化合物、肟酯化合物等。

[0297] 作为光聚合引发剂的具体例,可举出二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、低聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮}、苯偶酰二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮和苯甲酰甲酸甲酯、1-

[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲酰基肟)]-1,2-辛二酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-1-(O-乙酰基肟)乙酮等。

[0298] 这些光聚合引发剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0299] 在将聚合性组合物中的所有能够进行自由基聚合的化合物的合计设为100质量份时,本发明的聚合性组合物中的光聚合引发剂的含量通常为0.01质量份以上,优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。其上限通常为10质量份以下,优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。如果光聚合引发剂的含量过多,则有聚合急剧进行,不仅使固化体的双折射变大,而且色相也变差的顾虑。另一方面,如果过少,则有聚合性组合物不会充分地聚合的顾虑。

[0300] <热聚合引发剂>

[0301] 作为辅助本发明的聚合性组合物的聚合的热聚合引发剂,只要为公知的热自由基聚合引发剂,则任何热聚合引发剂可使用。例如可举出有机过氧化物类和偶氮化合物类。其中,从在聚合反应中所得到的聚合物中不易产生气泡的观点考虑,优选有机过氧化物类。

[0302] 作为有机过氧化物的具体例,可举出过氧化甲基乙基酮等过氧化酮;1,1-二(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧基)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷等过氧化缩酮;1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化氢对薄荷烷等过氧化氢;过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基等过氧化二烷基;过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰等过氧化二酰基;过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯等过氧化二碳酸酯;和过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、己酸1,1,3,3-四甲基丁基-2-乙酯等过氧酯。

[0303] 作为偶氮化合物的具体例,可举出2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双-1-环己烷甲腈、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯、4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸和2,2'-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐。

[0304] 这些热聚合引发剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0305] 在将聚合性组合物中的所有能够进行自由基聚合的化合物的合计设为100质量份时,本发明的聚合性组合物中的热聚合引发剂的含量通常为0.1质量份以上,优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上。其上限通常为10质量份以下,优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。如果热聚合引发剂的含量过多,则有聚合急剧进行,不仅损害所得到的聚合物的光学均匀性,而且色相也变差的顾虑。另一方面,如果过少,则有热聚合不会充分地进行的顾虑。

[0306] 在将光聚合引发剂与热聚合引发剂并用的情况下,其质量比通常为"100:1"~"1:100"("光聚合引发剂:热聚合引发剂",以下,在本段落中相同),优选为"10:1"~"1:10"。如果热聚合引发剂过少,则有时聚合变得不充分,如果过多,则有着色的顾虑。

[0307] 2-1-2.氧化还原系聚合引发剂

[0308] 氧化还原系聚合引发剂是利用通过过氧化物与还原剂的组合而进行的氧化还原反应的自由基引发剂,即便在低温下也能够产生自由基,通常在乳液聚合等中利用。

[0309] 作为氧化还原系聚合引发剂的具体例,可举出作为过氧化物的二过氧化苯甲酰与

作为还原剂的N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-双(2-羟基丙基)-对甲苯胺等芳香族叔胺类的并用体系;作为过氧化物的过氧化氢与作为还原剂的金属皂类的并用体系;作为过氧化物的过氧化氢与作为还原剂的硫脲类的并用体系等。

[0310] 水溶性氧化还原系聚合引发剂是将过硫酸盐、过氧化氢、氢过氧化物这样的过氧化物与水溶性的无机还原剂(Fe^{2+}或$NaHSO_3$等)或有机还原剂(醇、聚胺等)组合使用。

[0311] 本发明的聚合性组合物中的氧化还原系聚合引发剂的含量的优选范围与热聚合引发剂相同。

[0312] 2-1-3.阴离子聚合引发剂

[0313] 作为本发明的聚合性组合物中使用的阴离子聚合引发剂,可例示碱金属、正丁基锂、氨基钠、萘钠、格氏试剂、锂醇盐、碱金属二苯甲酮羰游基等。这些可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0314] 2-2.关于聚合性化合物

[0315] 作为本发明的聚合性组合物中含有的聚合性化合物,可单独包含本发明的化合物中的任1种,也可以以任意组合和比率包含2种以上。即,可单独包含化合物(1)中的1种,也可以以任意组合和比率包含2种以上。另外,可单独包含化合物(2)中的1种,也可以以任意组合和比率包含2种以上。进而,也可以包含化合物(1)中的1种或2种以上和化合物(2)中的1种或2种以上。

[0316] 本发明的聚合性组合物也可包含除本发明的化合物以外的其他聚合性化合物。

[0317] 本发明的聚合性组合物中的本发明的化合物的含量以相对于本发明的聚合性组合物的总固体成分成分100质量%的比率计,优选为1质量%以上且99质量%以下,其中,优选为5质量%以上且95质量%以下。如果本发明的化合物的含量小于1质量%,则无法充分地发挥通过使用本发明的化合物所产生的效果,另一方面,如果超过99质量%,则有固化性降低的趋势。

[0318] 作为除本发明的化合物以外的其他聚合性化合物的例子,可举出阴离子聚合性单体、自由基聚合性单体等。这些聚合性化合物可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。另外,也可以使用1分子中具有2个以上的聚合性官能团的聚合性化合物(有时称为多官能单体)。在使用多官能单体的情况下,在聚合物内部形成交联结构,因此能够提高热稳定性、耐侯性、耐溶剂性等。

[0319] 在本发明的聚合性组合物含有除本发明的化合物以外的其他聚合性化合物的情况下,其含量以相对于本发明的聚合性组合物的总固体成分成分100质量%的比率计,优选为0.1质量%以上且10质量%以下,其中,优选为0.3质量%以上且5质量%以下。如果其他聚合性化合物的含有比例小于0.1质量%,则无法充分地发挥通过添加其他聚合性化合物所产生的特性赋予效果,另一方面,如果超过5质量%,则有容易产生损害光学特性和强度等问题的趋势。

[0320] <阴离子聚合性单体>

[0321] 作为阴离子聚合性单体的例子,可举出烃单体、极性单体等。

[0322] 作为烃单体的例子,可举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、乙烯基吡啶、乙烯基蒽和它们的衍生物等。

[0323] 作为极性单体的例子,可举出甲基丙烯酸酯类(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸

乙酯、甲基丙烯酸异丙酯等);丙烯酸酯类(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等);乙烯基酮类(例如甲基乙烯基酮、异丙基乙烯基酮、环已基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等);异丙烯基酮类(例如甲基异丙烯基酮、苯基异丙烯基酮等);其他极性单体(例如丙烯腈、丙烯酰胺、硝基乙烯、亚甲基丙二酸酯、氰基丙烯酸酯、偏二氰乙烯等)等。

[0324] 这些阴离子聚合性单体可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0325] <自由基聚合性单体>

[0326] 自由基聚合性单体是1分子中具有1个以上的烯键式不饱和双键的化合物,作为例子,可举出(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯酯类、苯乙烯类等。

[0327] 作为(甲基)丙烯酸酯类的例子,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(正或异)丙酯、(甲基)丙烯酸(正、异、仲或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸氯乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸环已酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苄酯、(甲基)丙烯酸氯苄酯、(甲基)丙烯酸羟基苄酯、(甲基)丙烯酸羟基苯乙酯、(甲基)丙烯酸二羟基苯乙酯、(甲基)丙烯酸糠酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸羟基苯酯、(甲基)丙烯酸氯苯酯、(甲基)丙烯酸氨磺酰基苯酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(羟基苯基羰氧基)乙酯、苯酚EO改性(甲基)丙烯酸酯、苯基苯酚EO改性(甲基)丙烯酸酯、对异丙苯基苯酚EO改性(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚EO改性(甲基)丙烯酸酯、N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、双酚F EO改性二丙烯酸酯、双酚AEO改性二丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二溴苯酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、丙烯酸双环戊酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基乙醇芴二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。在此,“EO”是指“环氧乙烷”。

[0328] 作为(甲基)丙烯酰胺类的例子,可举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-苄基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-甲苯基(甲基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(氨磺酰基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺、N-(甲苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基-N-甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0329] 作为乙烯酯类的例子,可举出乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、4-乙氧基苯甲酸乙烯酯、4-乙基苯甲酸乙烯酯、4-甲基苯甲酸乙烯酯、3-甲基苯甲酸乙烯酯、2-甲基苯甲酸乙烯酯、4-苯基苯甲酸乙烯酯、叔戊酸乙烯酯等。

[0330] 作为苯乙烯类的例子,可举出苯乙烯、对乙酰基苯乙烯、对苯甲酰基苯乙烯、2-丁氧基甲基苯乙烯、4-丁基苯乙烯、4-仲丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对乙氧基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、2-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙

烯、对甲基苯乙烯、对苯氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、二乙烯基苯等。

[0331] 这些自由基聚合性单体可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0332] 上述所例示的阴离子聚合性单体、自由基聚合性单体可使用任一者,另外,也可以并用2种以上。

[0333] 从不易阻碍形成树脂基质的反应的理由出发,例如对在高折射率光学透镜或全息记录介质用而言,作为与化合物(1)并用的其他聚合性化合物,优选使用自由基聚合性单体。

[0334] 2-3.其他添加成分

[0335] 可以在不损害本发明的效果的范围内,在本发明的聚合性组合物中配合其他成分。

[0336] 作为其他成分,例如可举出溶剂、抗氧化剂、增塑剂、紫外线吸收剂、敏化剂、链转移剂、消泡剂、阻聚剂、由有机物或无机物等构成的任意填充剂、扩散剂、颜料、荧光体等波长转换材料等各种添加剂。

[0337] 为了调整粘度,本发明的聚合性组合物也可以含有溶剂。

[0338] 作为溶剂的具体例,根据聚合性组合物的物性,例如可举出乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类;己烷、戊烷、庚烷等脂肪族烃类;环戊烷、环己烷等脂环式烃类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二氯甲烷、氯仿等卤代烃类;二甲醚、二乙醚等链状醚类;二噁烷、四氢呋喃等环状醚类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯等酯类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类;甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇类;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丁醚等丙二醇单烷基醚类;乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等二醇醚酯类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等)、亚砜类(二甲基亚砜等酰胺类;乙腈、苯甲腈等腈类;N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂。

[0339] 这些溶剂可单独或以混合溶剂的形式使用。另外,也可以根据聚合方法(乳液聚合、悬浮聚合等)而使用水。

[0340] 在使用溶剂(或分散介质)的情况下,其量没有特别限制,只要根据聚合法、加工法、用途,以成为优选粘度的聚合性组合物的方式调整并使用即可。

[0341] 在本发明中,为了使所得到的聚合物的耐热黄变性或耐候性良好,优选在聚合性组合物中配合作为添加剂的抗氧化剂或光稳定剂。

[0342] 作为抗氧化剂的具体例,可举出2,6-二-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-对甲酚、3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等酚系抗氧化剂;和亚磷酸三苯酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸异癸基二苯酯、亚磷酸2-乙基己基二苯酯、二亚磷酸四(C12～C15烷基)-4,4'-异亚丙基二苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、三亚磷酸三癸酯、2,4,8,10-四-叔丁基-6-[(2-乙基己烷-1-基)氧基]-12H-二苯并[d,g][1,3,2]二氧磷杂八环、3,9-双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、3,9-二-十八烷-1-基-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯

等磷系抗氧化剂。这些可单独使用,或者将2种以上并用使用。

[0343] 作为抗氧化剂,优选并用酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂。作为酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的优选组合,可举出选自作为酚系抗氧化剂的四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯中的至少1种与作为磷系抗氧化剂的亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯的组合。

[0344] 从使所得到的聚合物的耐热黄变性良好的方面出发,相对于聚合性组合物的合计量100质量份,本发明的聚合性组合物中的抗氧化剂的配合量优选为0.01～5质量份,更优选为0.05～3质量份,进一步优选为0.1～2质量份。

[0345] 作为光稳定剂,可优选使用受阻胺系光稳定剂(HALS)。作为HALS的具体例,可举出硬脂酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯、甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯、甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯、碳酸双(2,2,6,6-四甲基-1-十一烷基氧基哌啶-4-基)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、Adekastab LA-68(ADEKA株式会社制造)、Adekastab LA-63P(ADEKA株式会社制造)、丁烷-1,2,3,4-四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、Tinuvin 111FDL、Tinuvin 123、Tinuvin 144、Tinuvin152、Tinuvin 249、Tinuvin 292、Tinuvin 5100(均为BASF制造)等。这些可单独使用,或者将2种以上并用使用。

[0346] 从使所得到的聚合物的耐热黄变性或耐候性良好的方面出发,相对于聚合性组合物的合计量100质量份,本发明的聚合性组合物中的光稳定剂的配合量优选为0.01～5质量份,更优选为0.05～3质量份,进一步优选为0.1～2质量份。

[0347] 抗氧化剂或光稳定剂可分别单独使用,或者将2种以上组合使用。

[0348] 2-4.聚合性组合物的制造方法

[0349] 本发明的聚合性组合物可以将各成分混合而制造,也可以将除聚合引发剂以外的成分预先混合,并在即将聚合反应之前添加聚合引发剂而制造。

[0350] 3.本发明的聚合性组合物的聚合方法

[0351] 本发明的聚合性组合物的聚合方法没有特别限定,有照射活性能量射线进行聚合的方法,以及进行加热而聚合的方法。

[0352] 3-1.聚合引发法(活性能量射线)

[0353] 在使本发明的聚合性组合物进行光自由基聚合的情况下,照射活性能量射线而实施。

[0354] 作为所使用的活性能量射线,优选电子束,或者紫外至红外的波长范围的光。作为光源,例如如果活性能量射线为紫外线,则可使用超高压汞光源或金属卤化物光源,如果为可见光线,则可使用金属卤化物光源或卤素光源,如果为红外线,则可使用卤素光源。此外,也可使用激光、LED(Light Emitting Diode,发光二极管)等光源。

[0355] 活性能量射线的照射量根据光源的种类、涂膜的膜厚等适当设定,优选以化合物(1)和其他聚合性化合物的聚合性官能团的总量的反应率为80%以上、更优选为90%以上的方式适当设定。反应率通过红外吸收光谱,根据反应前后的聚合性官能团的吸收峰强度的变化而算出。

[0356] 在照射活性能量射线进行聚合之后,也可以根据需要进行加热处理或退火处理而

进一步进行聚合。此时的加热温度优选为80～200℃的范围。加热时间优选为10～60分钟的范围。

[0357] 3-2.聚合引发法(加热)

[0358] 在为了使本发明的聚合性组合物聚合而进行加热处理的情况下,加热温度优选为80～200℃的范围,更优选为100～150℃的范围。如果加热温度低于80℃,则需要延长加热时间,有缺乏经济性的趋势,如果加热温度高于200℃,则耗费能量成本,并且耗费加热升温时间和降温时间,因此,有缺乏经济性的趋势。

[0359] 4.聚合物

[0360] 以下,对使本发明的聚合性组合物聚合而成的本发明的聚合物进行说明。

[0361] 4-1.折射率

[0362] 一般而言,通过聚合反应而整体的密度提高,因此,有聚合物的折射率高于作为其前体的聚合前的化合物(称为单体)的趋势。通过使用具有高折射率的单体充分地进行聚合反应,能够提高所得到的聚合物的折射率,因此,认为通过设计单体的分子结构来提高聚合物的折射率较为重要。

[0363] 如果利用短波长的照射光对折射率进行评价,则显示出较大的值,在短波长下显示出相对较大的折射率的样品在长波长下也显示出相对较大的折射率,其关系并非相反。因此,通过以恒定波长对折射率进行评价并比较,能够比较出该材料的折射率的本质大小。在本发明中,将587nm的照射光波长下的值作为基准。

[0364] 本发明的化合物和本发明的聚合物的折射率优选为1.60以上,更优选为1.63以上,特别优选为1.65以上。本发明的化合物和本发明的聚合物的折射率的上限没有特别限定,通常为2.0以下。

[0365] 在将本发明的化合物和本发明的聚合物用作全息记录介质的记录层材料的情况下,本发明的化合物和本发明的聚合物的折射率通常为1.65以上、1.78以下、优选为1.77以下的范围。如果折射率小于1.65,则衍射效率较低,多重度不充分。另外,如果折射率大于1.78,则与基质树脂的折射率的差变得过大而散射变大,因此,透过度降低,在记录或再生时需要更大的能量。

[0366] 在将本发明的化合物和本发明的聚合物用作透镜等光学材料的情况下,如果折射率小于1.60,则光学透镜等的中央部变厚而,有时损害作为塑料的特征的轻量性,故不优选。另外,在透镜等精密光学构件的开发中,通过将具有多个折射率的光学材料进行组合来实现适合构件的光学特性也很重要。从该观点考虑,折射率超过1.65的单体和聚合物可以说是特别有用的面向光学构件的材料。

[0367] 4-2.玻璃化转变温度

[0368] 本发明的聚合物的玻璃化转变温度优选为90℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为110℃以上,特别优选为120℃以上,另外,优选为250℃以下,更优选为220℃以下,进一步优选为200℃以下。如果低于该范围,则有在使用环境下,光学物性从设计值发生变化的顾虑,可能不满足实际使用所需的耐热性。另外,如果高于该范围,则有聚合物的加工性降低,可能得不到良好的外观或尺寸精度高的成型体,此外,聚合物变脆而机械强度降低,成型体的操作性变差的顾虑。

[0369] 5.光学材料和光学部件

[0370] 本发明的化合物、聚合性组合物和聚合物具有高折射率、易加工性、高化学稳定性等性能,因此能够应用于各种光学材料和光学部件。

[0371] 作为光学材料,可举出光学用外涂层、硬涂剂、光学构件用粘接剂、光纤用树脂、丙烯酸系树脂改性剂等。

[0372] 作为光学部件,例如可举出透镜、过滤器、衍射光栅、棱镜、光导组件(光案内子)、显示装置用覆盖玻璃、光传感器、光开关、LED、发光元件、光波导、光分割器、光纤粘接剂、显示元件用基板、彩色滤光片用基板、触控面板用基板、偏振板、显示器背光灯、导光板、抗反射膜、视角扩大膜、光记录、光造型、光凸版印刷等。

[0373] 另外,也可用作这些的层。例如可举出显示器保护膜等。

[0374] 这些之中,特别是从本发明的化合物和聚合物的高折射率特性出发,可优选应用于塑料透镜。作为透镜,可举出相机(车辆相机、数码位机、PC用相机、移动电话用相机、监视相机等)的摄像用透镜、眼镜镜片、光束聚光透镜、光扩散用透镜等。

[0375] 在使用本发明的化合物和聚合物的透镜中,为了进行抗反射、高硬度性赋予、耐磨损性提高、耐化学药品性提高、防雾性赋予或者时尚性赋予等改良,可以根据需要实施表面研磨、抗静电处理、硬涂处理、无反射涂布处理、染色处理等物理或化学处理。

[0376] 6.全息记录介质

[0377] 本发明的聚合性组合物可优选用于全息记录介质的记录层。此时,本发明的聚合性组合物优选为除本发明的化合物以外,还包含基质树脂、光聚合引发剂和自由基捕捉剂、其他添加剂的光反应性组合物。以下,对用作面向全息记录介质的材料时的详细内容进行记述。

[0378] 6-1.关于基质树脂

[0379] 本发明的聚合性组合物优选包含基质树脂。特别是构成全息记录介质的记录层的基质树脂是不会因光的照射而导致化学且物理上大幅变化的有机物,主要由有机化合物的聚合物构成。

[0380] 基质树脂与上述聚合性化合物和后述的光聚合引发剂等一起构成本发明的聚合性组合物,因此,强烈要求与聚合性化合物和光聚合引发剂等的相容性优异。如果基质树脂与上述其他成分的相容性低,则在材料彼此之间形成界面,光在界面折射或反射,由此成为光泄漏至没必要的部分,因此,干涉条纹变形或切断并记录于不恰当的部分,因此,可能产生信息的劣化。基质树脂与上述其他成分的相容性例如可如日本专利第3737306号公报等中记载的那样基于通过在与所透过的光不同的方向上设置检测器而得到的散射光强度等对样品进行评价。

[0381] 作为本发明的聚合性组合物的基质树脂,也可以使用由在聚合性组合物中能够溶解于溶剂的多种材料构成,在形成为使用状态后使它们三维交联而成的树脂,例如可举出以下进行说明的热塑性树脂、热固化性树脂、光固化性树脂。

[0382] 进行三维交联而成的树脂为溶剂不溶性,是常温下为液状的聚合性化合物与对聚合性化合物呈反应活性的化合物的反应固化物。进行三维交联而成的树脂成为物理性阻碍,因此,抑制记录时的体积变化。即,在记录后的记录层中,有亮部膨胀且暗部收缩而导致全息记录介质表面产生凹凸的趋势。为了抑制该体积变化,更优选在记录层中使用包含进行三维交联而成的树脂基质的聚合性组合物。

[0383] 其中,从与支承体的密合性的观点考虑,作为基质树脂,优选热固化性树脂。以下,对能够用作基质树脂的树脂材料进行详细说明。

[0384] 6-1-1.热塑性树脂

[0385] 作为热塑性树脂的具体材料的例子,可举出氯化聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯与其他丙烯酸烷基酯的共聚物、氯乙烯与丙烯腈的共聚物、聚乙酸乙烯酯树脂(PVAC)、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯基吡咯烷酮、乙基纤维素或硝基纤维素之类的纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂等。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0386] 作为这些热塑性树脂的溶剂,只要为将它们溶解的溶剂,就没有特别限制,可举出丙酮、甲基乙基酮等酮类、乙酸丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯等酯类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等醚类、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类等。这些可以仅使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0387] 6-1-2.热固化性树脂

[0388] 在使用热固化性树脂作为基质树脂的情况下,固化温度根据交联剂或催化剂的种类而具有多样性。

[0389] 作为在室温下固化的官能团的组合的例子,代表为环氧化物与胺、环氧化物与硫醇、异氰酸酯与胺。另外,作为使用催化剂的例子,代表为环氧化物与酚、环氧化物与酸酐、异氰酸酯与多元醇。

[0390] 前者如果进行混合则立刻反应,因此简便,但在伴有全息记录介质这样的成型的情况下,时间上没有余裕,因此难以调整。另一方面,后者通过适当选择催化剂的种类和使用量而能够自由选择固化温度和固化时间,因此,在伴有全息记录介质这样的成型的固化中是适当的。这些从低分子至高分子的各种种类的树脂原料已被市售,因此,能够维持并选择与聚合性的反应性化合物和光引发剂的相容性或与基板的密合性等。

[0391] 以下,对各原材料进行说明,任一原材料均可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0392] <环氧化物>

[0393] 作为环氧化物,可举出(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、三羟甲基丙烷、甘油等多元醇的聚缩水甘油醚化合物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧基-1-甲基环己基-3,4-环氧基-1-甲基己烷羧酸酯等具有4~7元环的环状脂肪族基团的脂环式环氧化合物、双酚A型环氧化合物、氢化双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、苯酚或甲酚酚醛清漆型环氧化合物等。

[0394] 环氧化物优选在1分子中具有2个以上的环氧基,其种类没有特别限制。如果环氧基的数量少,则有时得不到作为基质所需的硬度。1分子中的环氧基的数量的上限没有特别限制,通常为8以下,其中,优选为4以下。如果环氧基的数量过多,则有时消耗环氧基需要大量时间而形成基质树脂过度耗费时间。

[0395] <胺>

[0396] 作为胺,可使用包含伯氨基或仲氨基的胺。作为这样的胺类的例子,可举出乙二胺、二亚乙基三胺或其衍生物等脂肪族聚胺、异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺、N-氨基乙基哌嗪或其衍生物等脂环族聚胺、间苯二甲胺、二氨基二苯甲烷或其衍生物等芳香族聚胺、二聚酸

等二羧酸与上述聚胺的缩合物等聚酰胺、2-甲基咪唑或其衍生物等咪唑化合物、这些以外的双氰胺、己二酸二酰肼等。

[0397] ＜硫醇＞

[0398] 作为硫醇,可举出1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,10-癸二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,9-壬二硫醇等二硫醇、Thiokol(Toray Fine Chemical公司制造)、jERCURE QX40(三菱化学公司制造)等聚硫醇等硫醇化合物。其中,优选使用jERCURE QX40等市售的速固化性聚硫醇。

[0399] ＜酚＞

[0400] 作为酚,可举出双酚A、酚醛清漆型的酚系树脂、甲阶酚醛型的酚酚醛树脂等。

[0401] ＜酸酐＞

[0402] 作为酸酐,可举出作为单官能性的酸酐的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐或其衍生物等、作为二官能性的酸酐的均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸酐或其衍生物等。

[0403] ＜胺、硫醇、酚、酸酐的使用量＞

[0404] 胺、硫醇、酚、酸酐的使用量以相对于环氧基的摩尔数的比例计,优选通常为0.1当量以上、特别是0.7当量以上,另外,通常为2.0当量以下、特别是1.5当量以下的范围。胺、硫醇、酚、酸酐的使用量过少或过多,均存在未反应的官能团数较多而损害保存稳定性的情况。

[0405] ＜热固化性树脂用聚合引发剂＞

[0406] 作为用于使热固化性树脂固化的催化剂,可根据固化温度和固化时间而使用阴离子聚合引发剂和阳离子聚合引发剂。

[0407] 阴离子聚合引发剂通过热或活性能量射线照射而产生阴离子,作为例子,可举出胺类等。作为胺类的例子,可举出二甲基苄基胺、二甲基氨基甲基苯酚、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7等含氨基的化合物和它们的衍生物;咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物和其衍生物等。这些可根据固化温度和固化时间而使用1种或多种。

[0408] 阳离子聚合引发剂通过热或活性能量射线照射而产生阳离子,作为例子,可举出芳香族鎓盐等。作为具体例,可举出由SbF_6^-、BF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、$CF_3SO_3^-$、$B(C_6F_5)_4^-$等阴离子成分和包含碘、硫、氮、磷等原子的芳香族阳离子成分构成的化合物。其中,优选为二芳基碘鎓盐、三芳基锍盐等。这些可根据固化温度和固化时间而使用1种或多种。

[0409] 这些热固化性树脂用聚合引发剂的使用量相对于基质树脂,通常为0.001质量%以上,其中,优选为0.01质量%以上,另外,通常为50质量%以下,其中,优选为10质量%以下的范围。如果这些热固化性树脂用聚合引发剂的使用量过少,则热固化性树脂用聚合引发剂的浓度过低,因此,有时聚合反应过度耗费时间。另一方面,如果热固化性树脂用聚合引发剂的使用量过多,则有时不会产生作为聚合反应的连续的开环反应。

[0410] ＜异氰酸酯＞

[0411] 作为异氰酸酯,优选在1分子中具有2个以上的异氰酸酯基,其种类没有特别限制。如果1分子中的异氰酸酯基的数量少,则有时得不到作为基质树脂所需的硬度。1分子中的异氰酸酯基的数量的上限没有特别限制,通常为8以下,其中,优选为4以下。如果1分子中的异氰酸酯基的数量过多,则有时消耗异氰酸酯基需要大量时间而形成基质树脂过度耗费时间。1分子中的异氰酸酯基的数量的上限没有特别限制,通常为20以下左右。

[0412] 作为异氰酸酯的例子,可举出六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环已基异氰酸酯)等脂环族异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘-1,5'-二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯;和它们的多聚物等;其中,优选为3～7聚物。

[0413] 另外,此外,可举出水、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等多元醇类与上述异氰酸酯的反应物等或六亚甲基二异氰酸酯的多聚物、或者其衍生物。

[0414] 异氰酸酯的分子量以数均分子量计优选为100以上且50000以下,更优选为150以上且10000以下,进一步优选为150以上且5000以下。如果数均分子量过小,则交联密度上升,因此,基质树脂的硬度变得过高,记录速度可能会降低。另外,如果数均分子量过大,则与其他成分的相容性降低或交联密度降低,因此基质树脂的硬度变得过低,有时记录内容消失。

[0415] ＜多元醇＞

[0416] 作为多元醇,可举出聚丙烯多元醇、聚已内酯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。

[0417] (聚丙烯多元醇)

[0418] 聚丙烯多元醇通过环氧丙烷与二醇或多元醇的反应而得到。作为二醇或多元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-已二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环已二醇、1,4-环已烷二甲醇、十亚甲基二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。作为聚丙烯多元醇而市售的聚丙烯多元醇有Sannix GP-400、GP-1000(均为三洋化成公司制造,商品名)、Adeka Polyether G400、G700、G1500(均为ADEKA株式会社制造,商品名)等。

[0419] (聚已内酯多元醇)

[0420] 聚已内酯多元醇通过内酯与二醇或多元醇的反应而得到。作为内酯,例如可举出α-已内酯、β-已内酯、γ-已内酯、ε-已内酯、α-甲基-ε-已内酯、β-甲基-ε-已内酯等。

[0421] 作为二醇或多元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-已二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环已二醇、1,4-环已烷二甲醇、十亚甲基二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。

[0422] 作为由ε-已内酯的反应得到的聚已内酯多元醇而市售的聚已内酯多元醇有Placcel 205、Placcel 205H、Placcel 205U、Placcel 205UT、Placcel 210、Placcel 210N、Placcel 210CP、Placcel 220、Placcel 230、Placcel 230N、Placcel240、Placcel 220EB、Placcel 220EC、Placcel 303、Placcel 305、Placcel 308、Placcel 309、Placcel 312、Placcel 320、Placcel 401、Placcel L205AL、Placcel L212AL、Placcel L220AL、Placcel L320AL、Placcel T2103、Placcel T2205、Placcel P3403、Placcel 410(均为Daicel株式会社制造,商品名)等。

[0423] (聚酯多元醇)

[0424] 作为聚酯多元醇,可举出使二羧酸或它们的酐与多元醇缩聚而得到的聚酯多元醇。

[0425] 作为二羧酸,例如可举出琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、二聚酸、马来酸酐、间苯

二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸等。

[0426] 作为多元醇，例如可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、十亚甲基二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。

[0427] 作为聚酯多元醇，例如有聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯等。作为聚酯多元醇而市售的聚酯多元醇有ADEKANEWACE F系列、ADEKANEWACE Y系列、ADEKANEWACE NS系列(ADEKA株式会社制造，商品名)等、Kuraray多元醇N-2010、P-4011、P-1020(均为Kuraray株式会社制造，商品名)等。

[0428] (聚碳酸酯多元醇)

[0429] 作为聚碳酸酯多元醇，可举出通过二醇类与碳酸二烷基酯(例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)的脱醇缩合反应而得到的聚碳酸酯多元醇、通过二醇类与碳酸二苯酯类的脱酚缩合反应而得到的聚碳酸酯多元醇、通过二醇类与碳酸酯类(例如碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯等)的脱二醇缩合反应而得到的聚碳酸酯多元醇等。

[0430] 作为二醇类，例如可举出1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5戊二醇、新戊二醇等脂肪族二醇、或者1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇。

[0431] 作为聚碳酸酯多元醇，例如有通过1,6-己二醇与碳酸二乙酯的缩合反应而得到的聚(六亚甲基碳酸酯)多元醇、通过戊二醇与碳酸二乙酯的缩合反应而得到的聚(碳酸亚戊酯)、通过1,4-丁二醇与碳酸二乙酯的缩合反应而得到的聚(碳酸亚丁酯)等。

[0432] 作为聚碳酸酯多元醇而市售的聚碳酸酯多元醇有Placcel CD CD205、Placcel CD CD210、Placcel CD CD220(均为Daicel株式会社制造，商品名)等、DURANOLT5651、DURANOLT5652、DURANOL T5650J(均为旭化成株式会社制造，商品名)等。

[0433] (多元醇的分子量)

[0434] 以上所说明的多元醇的分子量以数均分子量计优选为100以上且50000以下，更优选为150以上且10000以下，进一步优选为150以上且5000以下。如果数均分子量过小，则交联密度上升，因此，基质树脂的硬度变得过高，记录速度可能会降低。另外，如果数均分子量过大，则与其他成分的相容性降低或交联密度降低，因此，基质树脂的硬度变得过低，有时记录内容消失。

[0435] ＜其他成分＞

[0436] 只要不违反本发明的主旨，则本实施方式中的基质树脂除上述各成分以外，还可以含有其他成分。

[0437] 作为这样的其他成分，例如可举出出于改变基质树脂的物性而使用的乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、十亚甲基二醇、三羟甲基丙烷、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等具有羟基的化合物。

[0438] ＜氨基甲酸酯聚合催化剂＞

[0439] 为了促进异氰酸酯和多元醇的反应，也可以包含适当的氨基甲酸酯聚合催化剂。

[0440] 作为氨基甲酸酯聚合催化剂的例子，可举出双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁磺酸、双(4-叔丁基苯基)碘鎓对甲苯磺酸、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸、(4-溴苯基)二苯基锍三氟甲磺酸盐、(4-叔丁基苯基)二苯基锍三氟甲磺酸、二苯基碘鎓全氟-1-丁磺

酸、(4-氟苯基)二苯基锍三氟甲磺酸、二苯基-4-甲基苯基锍三氟甲磺酸、三苯基锍三氟甲磺酸、双(烷基苯基)碘鎓六氟膦酸等鎓盐类;氯化锌、氯化锡、氯化铁、氯化铝、BF_3等以路易斯酸为主成分的催化剂;盐酸、磷酸等质子酸;三甲基胺、三乙基胺、三乙二胺、二甲基苄基胺、二氮杂双环十一烯等胺类;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、偏苯三酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓等咪唑类;氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾等碱类;月桂酸二丁基锡、月桂酸二辛基锡、辛酸二丁基锡等锡催化剂;三(2-乙基乙酸)铋、三苯甲酰氧基铋等铋催化剂;四(乙基乙酰乙酸)锆、1,1'-异亚丙基二茂二氯化锆、四(2,4-戊二酮酸)锆等锆催化剂等。

[0441] 其中,为了提高保存稳定性,优选铋催化剂、锆催化剂。

[0442] 作为铋系催化剂,只要为含有铋元素的催化剂且促进异氰酸酯和多元醇的反应的化合物,就没有特别限制。

[0443] 作为铋系催化剂的例子,可举出三(2-乙基己酸)铋、三苯甲酰氧基铋、三乙酸铋、三(二甲基二硫代氨基甲酸)铋、氢氧化铋、双(三氯乙酸)三苯基铋(V)、三(4-甲基苯基)氧代铋(V)、三苯基双(3-氯苯甲酰氧基)铋(V)等。

[0444] 其中,从催化剂活性的方面出发,优选为3价的铋化合物,更优选为羧酸铋、通式$Bi(OCOR)_3$(R为直链或支链的烷基、环烷基、或者取代或未取代的芳香族基团)所示的铋化合物。上述铋系催化剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0445] 作为锆系催化剂,只要为含有锆元素的催化剂且促进异氰酸酯和多元醇的反应的化合物,就没有特别限制,。

[0446] 作为其例子,可举出环戊二烯基三氯化锆、十甲基二茂二氯化锆、1,1'-二丁基二茂二氯化锆、1,1'-异亚丙基二茂二氯化锆、四(2,4-戊二酮酸)锆、四(三氟-2,4-戊二酮酸)锆、四(六氟-2,4-戊二酮酸)锆、丁醇锆、叔丁醇锆、丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、双(乙基乙酰乙酸)二丁氧基锆、四(乙基乙酰乙酸)锆、氧化锆、氧化钡锆、氧化钙锆、溴化锆、氯化锆、氟化锆、二氯化(茚基)锆、碳酸锆等。

[0447] 其中,从与其他成分的相容性的方面出发,优选为具有有机配位基的化合物,更优选为醇盐、或者具有乙酰丙酮酸盐(2,4-戊二酮酸盐)结构的化合物。上述锆化合物可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0448] 铋系催化剂与锆系催化剂可以分别单独使用,另外,也可以混合使用。

[0449] 氨基甲酸酯聚合催化剂的使用量以相对于基质树脂的比率计,优选通常为0.0001质量%以上、特别是0.001质量%以上,另外,通常为10质量%以下、特别是5质量%以下的范围。如果氨基甲酸酯聚合催化剂的使用量过少,则有时固化过度耗费时间。另一方面,如果使用量过多,则有时难以控制固化反应。

[0450] 通过使用氨基甲酸酯聚合催化剂,能够在室温下进行固化,但也可以提高温度进行固化。作为此时的温度,优选为40℃至90℃之间。

[0451] 6-1-3.光固化性树脂

[0452] 在使用光固化性树脂作为基质树脂的情况下,需要使用与所使用的波长对应的基质树脂用光引发剂进行固化。因在照射光的期间固化而对成型或粘接造成障碍,从该情况出发,优选为在主要进行作业的温度即室温附近稳定的固化反应。如果考虑该情况,则可以说通过基质树脂用光引发剂而进行的催化剂性固化是优选选择。

[0453] 通过光照射而从基质树脂用光引发剂生成阳离子、阴离子中的任一活性基质的情

况较为常见。因此,认为选择通过这些活性基质而发生固化的树脂进行固化而制成基质树脂即可。

[0454] 作为与质子等阳离子反应的官能团,可举出环氧基、氧杂环丁基。作为具有这些基团的化合物,具体而言,作为具有环氧基的化合物,可举出(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、三羟甲基丙烷、甘油等多元醇的聚缩水甘油醚化合物;3,4-环氧环已基甲基-3,4-环氧环已烷羧酸酯、3,4-环氧基-1-甲基环已基-3,4-环氧基-1-甲基已烷羧酸酯等具有4～7元环的环状脂肪族基团的脂环式环氧化合物;双酚A型环氧化合物、氢化双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、苯酚或甲酚酚醛清漆型环氧化合物等。作为具有氧杂环丁基的化合物,可举出双酚A的2-乙基-2-氧杂环丁醚、1,6-双(2-乙基-2-氧杂环丁氧基)已烷等。(应予说明,在此“(聚)乙二醇”等的记载是指“乙二醇”与其聚合物的“聚乙二醇”这两者。)

[0455] 作为与阴离子反应的官能团,可举出环氧基或环硫基。作为具有环硫基的化合物,具体而言,可举出苯基环硫化物、双酚A的二环硫甲醚等。

[0456] 在使上述基质树脂进行光固化的情况下所使用的基质树脂用光引发剂的使用量以相对于聚合性化合物的比率计,优选通常为0.01质量%以上、特别是0.1质量%以上,另外,通常为1质量%以下、特别是0.5质量%以下的范围。如果基质树脂用光引发剂的使用量过少,则有时固化过度耗费时间。另一方面,如果使用量过多,则有时难以控制固化反应。

[0457] 另外,特别是在用作全息记录材料的情况下,由于在记录时也照射光,因此,固化时的波长与记录时的波长不同较为重要,作为波长的差,最小为10nm,优选为30nm。基质树脂用光引发剂的选择大致可以根据引发剂的吸收波长来预测。

[0458] 6-2.光聚合引发剂

[0459] 辅助本发明的化合物的聚合的光聚合引发剂只要为公知的光自由基聚合引发剂,则任何光聚合引发剂均可使用。作为例子,可使用偶氮系化合物、叠氮系化合物、有机过氧化物、有机硼酸盐、鎓盐类、联咪唑衍生物、二茂钛化合物、碘鎓盐类、有机硫醇化合物、卤代烃衍生物、苯乙酮类、二苯甲酮类、羟基苯类、噻吨酮类、蒽醌类、缩酮类、酰基氧化膦类、磺化合物类、氨基甲酸衍生物类、磺酰胺类、三芳基甲醇类、肟酯类等。其中,作为光聚合引发剂,从利用可见区域的光产生聚合反应的理由出发,优选二茂钛化合物、酰基氧化膦化合物、肟酯化合物等。

[0460] 6-2-1.二茂钛化合物

[0461] 在使用二茂钛化合物作为光聚合引发剂的情况下,其种类没有特别限定,例如可以从日本特开昭59-152396号公报、日本特开昭61-151197号公报等所记载的各种二茂钛化合物中适当选择并使用。

[0462] 作为二茂钛化合物的具体例,可举出二(环戊二烯基)二氯化钛、双苯基二(环戊二烯基)钛、二(环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,6-二氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,4-二氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,6-二氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基)钛等。

[0463] 6-2-2.酰基氧化膦化合物

[0464] 作为酰基氧化膦化合物的具体例,可举出1分子中仅具有1处因光所产生的断裂点的单官能引发剂、1分子中具有2处因光所产生的锻炼点的二官能性引发剂。

[0465] 作为单官能引发剂,例如可举出三苯基氧化膦、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0466] 作为二官能性引发剂,例如可举出双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,6二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6二氯苯甲酰基)-2,5二甲基苯基氧化膦等。

[0467] 6-2-3.肟酯系化合物

[0468] 作为肟酯系化合物的具体例,可举出1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲酰基肟)]-1,2-辛二酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-1-(O-乙酰基肟)乙酮、4-(乙酰氧基亚氨基)-5-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-5-氧代戊酸甲酯、1-(9-乙基-6-环己酰基-9H-咔唑-3-基)-1-(O-乙酰基肟)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-9H-咔唑-3-基)-1-(O-乙酰基肟)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-9H-咔唑-3-基)-1-(O-乙酰基肟)-3-甲基-丁酸等。

[0469] 6-2-4.光聚合引发剂的使用量

[0470] 上述各种光聚合引发剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0471] 本发明的聚合性组合物中的光聚合引发剂的含量以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为0.5μmol/g以上。更优选为1μmol/g以上。另外,本发明的聚合性组合物中的光聚合引发剂的含量以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为100μmol/g以下。更优选为50μmol/g以下。

[0472] 如果光聚合引发剂的含量过少,则自由基的产生量变少,因此有时光聚合的速度变慢,全息记录介质中的记录感度降低。另一方面,如果光聚合引发剂的含量过多,则通过光照射而产生的自由基彼此再键合或产生歧化,因此有时对光聚合的贡献减少,全息记录介质中的记录感度依然降低。在并用2种以上的光聚合引发剂的情况下,优选使它们的合计量满足上述范围。

[0473] 6-3.自由基捕捉剂

[0474] 在全息记录中,为了将干涉光强度图案高精度地固定为全息记录介质中的聚合物分布,也可以添加自由基捕捉剂。自由基捕捉剂优选具有捕捉自由基的官能团和利用共价键固定于基质树脂的反应基团这两者。作为捕捉自由基的官能团,可举出稳定氮氧自由基。

[0475] 6-3-1.自由基捕捉剂的种类

[0476] 作为利用共价键固定于基质树脂的反应基团,可举出羟基、氨基、异氰酸酯基、硫醇基。作为这样的自由基捕捉剂,可举出4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPOL)、3-羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷N-氧基、3-羟基-8-氮杂双环[3.2.1]辛烷N-氧基、5-HO-AZADO:5-羟基-2-氮杂三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷N-氧基。

[0477] 6-3-2.自由基捕捉剂的含量

[0478] 上述各种自由基捕捉剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0479] 本发明的聚合性组合物中的自由基捕捉剂的含量以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为0.5μmol/g以上,更优选为1μmol/g以上。另外,本发明的聚合性组合物中的自由基捕捉剂的含量优选为100μmol/g以下,更优选为50μmol/g以下。

[0480] 如果自由基捕捉剂的含量过少,则有捕捉自由基的效率降低,低聚合度的聚合物扩散而无助于信号的成分变多的趋势。另一方面,如果自由基捕捉剂的含量过多,则有聚合物的聚合效率降低而无法记录信号的趋势。在并用2种以上的自由基捕捉剂的情况下,优选使它们的合计量满足上述范围。

[0481] 6-4.其他成分

[0482] 只要不违反本发明的主旨,则本发明的聚合性组合物除上述成分以外,还可以含有其他成分。

[0483] 作为其他成分,可举出用于制备聚合性组合物的溶剂、增塑剂、分散剂、流平剂、消泡剂、粘接促进剂等,特别是在用于全息记录介质的情况下,可举出用于控制记录的反应的链转移剂、聚合终止剂、相容剂、反应辅助剂、敏化剂等。另外,作为改良其他特性可能需要的添加剂的例子,可举出防腐剂、稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等。这些成分可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0484] <敏化剂>

[0485] 可以在本发明的聚合性组合物中添加控制光聚合引发剂的激发的化合物。作为这样的化合物,可举出敏化剂、敏化辅助剂等。

[0486] 作为敏化剂,可以从公知的各种敏化剂中选择任意敏化剂并使用,一般而言,为了吸收可见和紫外的激光,使用色素等有色化合物作为敏化剂的情形较多。在用于全息记录介质的情况下,也取决于记录中使用的激光的波长和所使用的引发剂的种类,在使用绿色激光的体系的情况下,作为优选的敏化剂的具体例,可举出日本特开平5-241338号公报、日本特开平2-69号公报、日本特公平2-55446号公报等所记载的化合物。在使用蓝色激光的体系的情况下,可举出日本特开2000-10277号公报、日本特开2004-198446号公报等所记载的化合物。这些敏化剂可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0487] 在对所得到的全息记录介质要求无色透明性的情况下,优选使用花青系色素作为敏化剂。花青系色素一般容易通过光而分解,因此通过进行后曝光,即在室内光或太阳光下放置几小时至几天,全息记录介质中的花青系色素被分解,在可见光区域不具有吸收,得到无色透明的全息记录介质。

[0488] 敏化剂的量需要根据所形成的记录层的厚度增减,以相对于上述6-2.光聚合引发剂的比率计,优选通常为0.01质量%以上、特别是0.1质量%以上,另外,通常为10质量%以下、特别是5质量%以下的范围。如果敏化剂的使用量过少,则有时起始效率降低,记录需要大量时间。另一方面,如果敏化剂的使用量过多,则有时记录或再生中使用的光的吸收变大,光不易到达深度方向。在并用2种以上的敏化剂的情况下,使它们的合计量满足上述范围。

[0489] <增塑剂>

[0490] 为了提高反应效率或调整全息记录介质的记录层的物性,本发明的聚合性组合物也可以含有增塑剂。

[0491] 作为增塑剂的例子,可举出邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸

二异癸酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯等邻苯二甲酸酯类、己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸二异壬酯、己二酸二-正丁酯等己二酸酯类、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯等癸二酸酯类、磷酸三甲苯酯等磷酸酯类、乙酰基柠檬酸三丁酯等柠檬酸酯类、偏苯三酸三辛酯等偏苯三酸酯类、环氧化大豆油、氯化石蜡、乙酰氧基甲氧基丙烷等烷氧基化(聚)亚烷基二醇酯、二甲氧基聚乙二醇等末端烷氧基化聚亚烷基二醇等。

[0492] 也可以使用如日本专利第6069294号公报所例示的具有氟元素的增塑剂。作为具有氟元素的增塑剂的例子,可举出氨基甲酸2,2,2-三氟乙基丁酯、双氨基甲酸双(2,2,2-三氟乙基)-(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)酯、双氨基甲酸双(2,2,2-三氟乙基)-[4-({[(2,2,2-三氟乙氧基)羰基]氨基}-甲基)辛烷-1,8-二基]酯、氨基甲酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基丁酯、氨基甲酸2,2,2-三氟乙基苯酯等。

[0493] 这些增塑剂以相对于聚合性组合物的总固体成分成分的比率计,在通常为0.01质量%以上且50质量%以下、优选为0.05质量%以上且20质量%以下的范围内使用。如果增塑剂的含量少于上述范围,则无法发挥提高反应效率或调整物性的效果,如果多于上述范围,则记录层的透明性降低或增塑剂的渗出变得显著。

[0494] <流平剂>

[0495] 可以在本发明的聚合性组合物中使用流平剂。作为流平剂,可举出聚羧酸钠盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸胺盐、硅系流平剂、丙烯酸系流平剂、酯化合物、酮化合物、氟化合物等。这些可以单独使用任1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。

[0496] <链转移剂>

[0497] 可以在本发明的聚合性组合物中使用链转移剂。作为链转移剂,可举出亚磷酸钠、次磷酸钠等次膦酸盐类、巯基乙酸、巯基丙酸、2-丙硫醇、2-巯基乙醇、苯硫酚等硫醇类、乙醛、丙醛等醛类、丙酮、甲基乙基酮等酮类、三氯乙烯、全氯乙烯等卤代烃类、萜品油烯、α-萜品烯、β-萜品烯、γ-萜品烯等萜烯类、1,4-环己二烯、1,4-环庚二烯、1,4-环辛二烯、1,4-庚二烯、1,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、3,6-壬二烯-1-醇、9,12-十八碳二烯醇等非共轭二烯类、亚麻酸、γ-亚麻酸、亚麻酸甲酯、亚麻酸乙酯、亚麻酸异丙酯、亚麻酸酐等亚麻酸类、亚油酸、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、亚油酸异丙酯、亚油酸酐等亚油酸类、二十碳五烯酸、二十碳五烯酸乙酯等二十碳五烯酸类、二十二碳六烯酸、二十二碳六烯酸乙酯等二十二碳六烯酸类等。

[0498] 这些添加剂的使用量以相对于本实施方式的聚合性组合物的总固体成分成分的比率计,优选通常为0.001质量%以上、特别是0.01质量%以上,另外,通常为30质量%以下、特别是10质量%以下的范围。在并用2种以上的添加剂的情况下,使它们的合计量满足上述范围。

[0499] 6-5.聚合性组合物中的各成分的组成比

[0500] 本发明的聚合性组合物中的各成分的含量只要不违反本发明的主旨,就是任意的。以下所示的各成分的比例以聚合性组合物的每单位质量的摩尔量为基准,优选为以下范围。

[0501] 包含本发明的化合物的聚合性化合物的含量优选为5μmol/g以上,更优选为10μmol/g以上,进一步优选为100μmol/g以上。另外,聚合性化合物的含量优选为1000μmol/g以下,更优选为500μmol/g以下,进一步优选为300μmol/g以下。

[0502] 通过聚合性化合物的含量为上述下限值以上,有在全息记录介质中得到充分的衍射效率的趋势,通过使聚合性化合物的含量为上述上限值以下,有确保与记录层中的树脂基质的相容性,将因记录所致的记录层的收缩保持得较低的趋势。

[0503] 在使用异氰酸酯和多元醇作为本发明的聚合性组合物中的基质树脂的情况下,它们的合计含量通常为0.1质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为35质量%以上,且通常为99.9质量%以下,优选为99质量%以下。通过使该含量为上述下限值以上,容易形成记录层。

[0504] 在该情况下,多元醇的异氰酸酯反应性官能团数相对于异氰酸酯的异氰酸酯基数的比优选为0.1以上,更优选为0.5以上,且通常为10.0以下,优选为2.0以下。通过该比率为上述范围内,未反应的官能团少,保存稳定性提高。

[0505] 另外,在该聚合性组合物中,氨基甲酸酯聚合催化剂的含量优选考虑异氰酸酯和多元醇的反应速度而确定,优选为5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,更优选为1质量%以下。另外,优选使用0.003质量%以上。

[0506] 上述成分以外的其他成分的总量只要为30质量%以下即可,优选为15质量%以下,更优选为5质量%。

[0507] 6-6.聚合性组合物的制造方法

[0508] 在本发明中,包含聚合性化合物、基质树脂和光聚合引发剂的聚合性组合物的制造方法没有特别限定,混合的顺序等也可适当调整。另外,在聚合性组合物包含上述以外的成分的情况下,各成分可以以任何组合、顺序混合。

[0509] 使用异氰酸酯与多元醇作为基质树脂的情况下的聚合性组合物例如可以通过如下所述的方法得到,但本发明并不限定于此。

[0510] 除了聚合性化合物和光聚合引发剂以外,还混合除异氰酸酯和氨基甲酸酯聚合催化剂以外的所有成分,设为光反应性组合物(A液)。将混合异氰酸酯和氨基甲酸酯聚合催化剂而得的组合物设为B液。

[0511] 或者,也可以在聚合性化合物和光聚合引发剂中混合除异氰酸酯以外的所有成分,设为光反应性组合物(A液)。

[0512] 各液体优选进行脱水、脱气。如果脱水、脱气不充分,则有时在制作全息记录介质时生成气泡,无法得到均匀的记录层。只要不损害各成分,则也可以在该脱水、脱气时进行加热、减压。

[0513] 将A液和B液混合而成的聚合性组合物的制造优选在即将成型全息记录介质之前进行。此时,也可以使用基于现有方法的混合技术。另外,在将A液和B液进行混合时,为了除去残留气体,也可以根据需要进行脱气。进而,A液和B液优选分别或在混合后经过过滤步骤以除去异物、杂质,更优选分开对各液体进行过滤。

[0514] 另外,也可以使用通过作为异氰酸酯的具有过量异氰酸酯基的异氰酸酯与多元醇的反应而得到的异氰酸酯官能性预聚物作为基质树脂。进而,也可使用通过作为多元醇的具有过量异氰酸酯反应性官能团的多元醇与异氰酸酯的反应而得到的异氰酸酯反应性预聚物作为基质树脂。

[0515] 6-7.关于本发明的全息记录介质

[0516] 使用本发明的聚合性组合物的本发明的全息记录介质具备记录层,根据需要进一

步具备支承体和其他层。通常,全息记录介质具有支承体,记录层和其他层层叠在该支承体上而构成全息记录介质。但是,在记录层或其他层具有介质所需的强度和耐久性的情况下,全息记录介质也可以不具有支承体。作为其他层的例子,可举出保护层、反射层、抗反射层(抗反射膜)等。

[0517] 6-7-1.记录层

[0518] 本发明的全息记录介质的记录层为由本发明的聚合性组合物形成的层,是记录信息的层。信息通常以全息的形式记录。如以下记录方法的项中所述,该记录层中所含的聚合性化合物(以下,记载为聚合性单体)因全息记录等而其一部分产生聚合等化学变化。因此,在记录后的全息记录介质中,聚合性单体的一部分被消耗,并以聚合物等反应后的化合物的形式存在。

[0519] 记录层的厚度没有特别限制,只要考虑记录方法等适当确定即可,优选为1μm以上,进一步优选为10μm以上,另外,优选为1cm以下,进一步优选为3mm以下。通过使记录层的厚度为上述下限值以上,有在全息记录介质中的多重记录时,各全息的选择性变高,能够提高多重记录的程度的趋势。通过使记录层的厚度为上述上限值以下,有能够将记录层整体均匀地成型,能够进行各全息的衍射效率均匀且S/N高的多重记录的趋势。

[0520] 从记录再现性的方面出发,因信息的记录、再生时的曝光所致的记录层的收缩率优选为0.25%以下。

[0521] 6-7-2.支承体

[0522] 支承体只要具有全息记录介质所需的强度和耐久性,其详细情况没有特别限制,可以使用任意支承体。

[0523] 支承体的形状也没有限制,通常形成为平板状或膜状。

[0524] 构成支承体的材料也没有限制,可透明,也可不透明。

[0525] 如果举出透明的材料作为支承体的材料,则可举出丙烯酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶聚烯烃、聚苯乙烯、聚环烯烃、乙酸纤维素等有机材料;玻璃、硅、石英等无机材料。其中,优选聚碳酸酯、丙烯酸、聚酯、非晶聚烯烃、玻璃等,特别是更优选聚碳酸酯、丙烯酸、非晶聚烯烃、聚环烯烃、玻璃。

[0526] 如果举出不透明的材料作为支承体的材料,则可举出铝等金属、在上述透明支承体上涂布金、银、铝等金属或氟化镁、氧化锆等电介质而成的材料等。

[0527] 支承体的厚度也没有特别限制,优选为0.05mm以上且1mm以下的范围。如果支承体的厚度为上述下限值以上,则能够得到全息记录介质的机械强度,能够防止基板的翘曲。如果支承体的厚度为上述上限值以下,则可得到光的透过量增加、全息记录介质的重量和成本削减等优点。

[0528] 也可以对支承体的表面实施表面处理。该表面处理通常是为了提高支承体与记录层的粘接性而进行的。作为表面处理的例子,可举出对支承体实施电晕放电处理或在支承体上预先形成底涂层。作为底涂层的组合物,可举出卤代酚或部分被水解的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氨酯树脂等。

[0529] 支承体的表面处理也可以出于提高粘接性以外的目的而进行。作为其例子,例如可举出形成将金、银、铝等金属作为原材料的反射涂层的反射涂布处理;形成氟化镁或氧化锆等电介质层的电介质涂布处理等。这些层可以形成单层,也可以形成2层以上。

[0530] 这些表面处理也可以出于控制基板的气体或水分的透过性的目的而设置。通过使例如夹着记录层的支承体也具有抑制气体或水分的透过性的作用,能够提高全息记录介质的可靠性。

[0531] 支承体可以仅设置于本发明的全息记录介质的记录层的上侧和下侧中的任一者,也可以设置于两者。但是,在将支承体设置于记录层的上下两侧的情况下,支承体的至少任一者以使活性能量射线(激发光、参考光、再生光等)透过的方式透明地构成。

[0532] 在记录层的单侧或两侧具有支承体的全息记录介质的情况下,能够进行型或反射型的全息记录。另外,在记录层的单侧使用具有反射特性的支承体的情况下,能够进行反射型的全息记录。

[0533] 也可以对支承体实施数据地址用的图案化。该情况下的图案化方法没有限制,例如可以在支承体本身形成凹凸,也可以在后述的反射层形成图案,还可以通过将它们组合的方法来形成。

[0534] 6-7-3.保护层

[0535] 保护层是用于防止记录层的记录再生特性的劣化等的层。保护层的具体构成没有限制,可任意应用公知的构成。例如,可形成由水溶性聚合物、有机/无机材料等构成的层作为保护层。

[0536] 保护层的形成位置没有特别限制,例如可形成于记录层表面或记录层与支承体之间,另外,也可以形成于支承体的外表面侧。保护层也可以形成于支承体与其他层之间。

[0537] 6-7-4.反射层

[0538] 反射层是在将全息记录介质构成为反射型时形成的。在反射型的全息记录介质的情况下,反射层可以形成于支承体与记录层之间,也可以形成于支承体的外侧面,通常优选位于支承体与记录层之间。

[0539] 作为反射层,可任意应用公知的反射层,例如可使用金属的薄膜等。

[0540] 6-7-5.抗反射膜

[0541] 对于透过型和反射型中的任一种全息记录介质,均可以在信息光、参考光和再生光入射和出射的一侧,或者记录层与支承体之间设置抗反射膜。抗反射膜发挥提高光的利用效率且抑制产生噪声的作用。

[0542] 作为抗反射膜,可任意使用公知的抗反射膜。

[0543] 6-7-6.全息记录介质的制造方法

[0544] 本发明的全息记录介质的制造方法没有限制。例如,可以在无溶剂下在支承体上涂布本发明的聚合性组合物,形成记录层而制造。此时,可以使用任意方法作为涂布方法。如果举出具体例,则可举出喷雾法、旋涂法、线棒涂布法、浸渍法、气刀涂布法、辊涂法以及刮刀涂布法、刮刀辊涂法等。

[0545] 在形成记录层时,特别是在形成膜厚厚的记录层的情况下,也可以使用放入模具中成型的方法或涂覆在脱模膜上并对模具进行冲压的方法。另外,也可以将本发明的聚合性组合物与溶剂或添加剂混合而制备涂布液,将其涂布在支承体上并进行干燥,形成记录层而制造。在该情况下,也可以使用任意方法作为涂布方法,例如可采用与上述方法同样的方法。

[0546] 涂布液中使用的溶剂没有限制,通常优选使用对使用成分具有充分的溶解度,赋

予良好的涂膜性且不会浸入树脂基板等支承体的溶剂。溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上以任意组合和比率并用。另外,溶剂的使用量没有限制。但是,从涂布效率、操作性的方面出发,优选制备固体成分成分浓度1～100质量%左右的涂布液。

[0547] 如果举出溶剂的例子,则可举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基戊基酮等酮系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、庚醇、己醇、二丙酮醇、糠醇等醇系溶剂;二丙酮醇、3-羟基-3-甲基-2-丁酮等酮醇系溶剂;四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂;二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等卤素系溶剂;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤素乙酸酯等溶纤剂系溶剂;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等丙二醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、乙二醇二乙酸酯、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、2-羟基丁酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯系溶剂;四氟丙醇、八氟戊醇、六氟丁醇等全氟烷基醇系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜等高极性溶剂;正己烷、正辛烷等链状烃系溶剂;环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、二甲基环己烷、正丁基环己烷、叔丁基环己烷、环辛烷等环状烃系溶剂;或它们的混合溶剂等。

[0548] 作为全息记录介质的制造方法,例如也可举出如下方法等:将通过热而熔解的聚合性组合物涂布于支承体,进行冷却并固化而形成记录层来制造的方法;将液状聚合性组合物涂布于支承体,通过热聚合使其固化而形成记录层来制造的方法;将液状聚合性组合物涂布于支承体,通过光聚合使其固化而形成记录层来制造的方法。

[0549] 以这样的方式制造的全息记录介质可采用自支撑型平板或圆盘的形态,可用于三维图像显示装置或衍射光学元件、以及大容量存储器、其他。

[0550] 特别是使用本发明的聚合性组合物的本发明的全息记录介质具有高折射率调制,作为AR眼镜导光板、AR眼镜波导板也是有用的。在此,AR是指省略了增强现实(augmented reality)而得的缩写。

[0551] 6-7-7.全息记录介质的用途

[0552] ＜大容量存储器用途＞

[0553] 对本发明的全息记录介质的信息的写入(记录)和读出(再生)均可通过光的照射而进行。

[0554] 在记录信息时,使用能够产生聚合性单体的化学变化、即其聚合和浓度变化的光作为物光(也称为记录光)。

[0555] 例如,在将信息以体积全息的形式进行记录的情况下,对记录层同时照射物光和参考光,在记录层中使物光与参考光干涉。由此,该干涉光使其产生记录层内的聚合性单体的聚合和浓度变化,其结果,干涉条纹使记录层内产生折射率差,通过上述记录在记录层内的干涉条纹,以全息的形式记录在记录层中。

[0556] 在使记录在记录层中的体积全息再生的情况下,对记录层照射规定的再生光(通常为参考光)。所照射的再生光根据上述干涉条纹而产生衍射。由于该衍射光包含与上述记录层同样的信息,因此,能够通过适当的检测机构读取上述衍射光,由此进行记录在记录层的信息的再生。

[0557] 物光、再生光和参考光的波长区域根据各个用途是任意的,可以为可见光区域,也

可以为紫外区域。作为这些光中的优选的光,例如可举出红宝石、玻璃、Nd-YAG、Nd-YVO_4等固体激光;GaAs、InGaAs、GaN等二极管激光;氦-氖、氩、氪、准分子、CO_2等气体激光;具有色素的染料激光等单色性和指向性优异的激光等。

[0558] 物光、再生光和参考光的照射量均没有限制,只要为能够记录和再生的范围,其照射量就是任意的。在照射量极少的情况下,聚合性单体的化学变化过于不完全,可能无法充分地表现出记录层的耐热性、机械特性,相反,在极多的情况下,记录层的成分(本发明的聚合性组合物的成分)可能产生劣化。因此,物光、再生光和参考光根据用于形成记录层的本发明的聚合性组合物的组成、光聚合引发剂的种类和配合量等,通常以0.1J/cm^2以上且20J/cm^2以下的范围进行照射。

[0559] 作为全息记录方式,有偏振同线全息记录方式、参考光入射角复用型全息记录方式等。在使用本发明的全息记录介质作为记录介质的情况下,任一记录方式均能够提供良好的记录质量。

[0560] <AR眼镜导光板用途(AR眼镜导光板用途)>

[0561] 与上述大容量存储器用途同样地在本发明的全息记录介质记录体积全息。

[0562] 对于记录于记录层的体积全息,对记录层照射规定的再生光。所照射的再生光根据上述干涉条纹而产生衍射。此时,即便再生光的波长与记录光的波长不一致,只要与上述干涉条纹成立布拉格条件,则也会产生衍射。因此,如果根据想要衍射的再生光的波长和入射角预先记录对应的干涉条纹,则能够使广波长区域的再生光产生衍射,能够扩大AR眼镜的显示色域。

[0563] 如果根据再生光的波长和衍射角预先记录对应的干涉条纹,则能够使从全息记录介质的外部入射的再生光导波至全息记录介质内部,或者使在全息记录介质内部导波的再生光反射、分波、扩大、缩小,或者使在全息记录介质内部导波的再生光出射至全息记录介质的外部,能够扩大AR眼镜的视角。

[0564] 物光、再生光的波长区域根据各个用途是任意的,可以为可见光区域,也可以为紫外区域。作为这些光中的优选的光,可举出上述激光等。作为再生光,并不限定于激光等,也可举出液晶显示器(LCD)或有机电致发光显示器(OLED)等显示设备作为优选的再生光。

[0565] 物光、再生光和参考光的照射量均没有限制,只要为能够记录和再现的范围,其照射量就是任意的。在照射量极少的情况下,聚合性单体的化学变化过于不完全,可能无法充分地表现出记录层的耐热性、机械特性,相反,在极多的情况下,记录层的成分(本发明的聚合性组合物的成分)可能产生劣化。因此,物光、再生光和参考光根据用于形成记录层的本发明的聚合性组合物的组成、光聚合引发剂的种类和配合量等,通常以0.1J/cm^2以上且20J/cm^2以下的范围进行照射。

[0566] 6-8.关于全息记录介质的性能指标

[0567] 全息记录介质的性能以使用遍及多重记录整体的衍射效率的总和而计算的总Δn作为指标。在透过全息的情况下,全息的衍射效率由所衍射的光的强度相对于透过光强度与衍射光强度的和之比给出。根据所得到的衍射效率,使用基于Coupled Wave Theory(耦合波理论)(H.Kogelnik、The Bell System Technical Journal(1969)、48、2909-2947)的以下公式算出Δn,将多重记录整体的总和作为总Δn。

[0568] $$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \cdot T \cdot \Delta n}{\lambda \cdot \cos\theta}\right)$$

[0569] 总Δn＝Σ Δn

[0570] 在此,η为衍射效率,T为介质的厚度,λ为参考光的波长,θ为参考光的入射角。

[0571] 在大容量存储器的情况下,总Δn高是指能够在每单位体积中记录大量信息,可以说是优选的。另外,在AR眼镜用途的情况下,总Δn高是指能够使投影机的投影图像清晰地传递至瞳孔,或者能够抑制消耗电力,或者能够扩大视角,可以说是优选的。

[0572] 实施例

[0573] 以下,通过实施例对本发明进一步详细地进行说明。本发明只要不脱离其主旨,则并不限定于以下实施例。

[0574] [使用原料]

[0575] 实施例和比较例中使用的组合物原料如下。

[0576] ＜异氰酸酯＞

[0577] •Duranate(注册商标)TSS-100:六亚甲基二异氰酸酯系聚异氰酸酯(NCO17.6％)(旭化成公司制造)

[0578] ＜多元醇＞

[0579] •Placcel PCL-205U:聚己内酯二醇(分子量530)(Daicel公司制造)

[0580] •Placcel PCL-305:聚己内酯三醇(分子量550)(Daicel公司制造)

[0581] ＜光聚合引发剂＞

[0582] •HLI02:1-(9-乙基-6-环己酰基-9H-咔唑-3-基)-1-(O-乙酰基肟)戊二酸甲酯

[0583] ＜自由基捕捉剂＞

[0584] •TEMPOL:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(东京化成公司制造)

[0585] ＜光稳定剂＞

[0586] •Adekastab LA-63P(ADEKA株式会社制造)

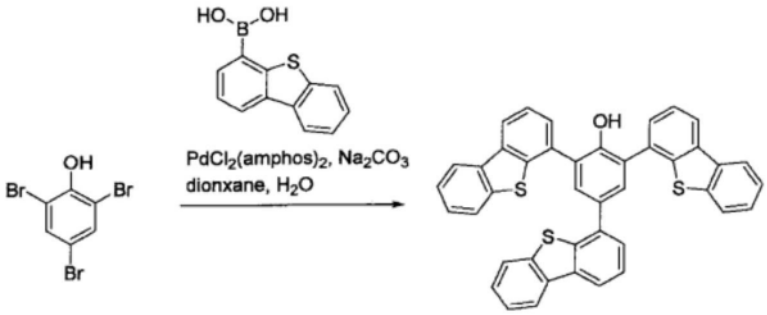
[0587] ＜氨基甲酸酯聚合催化剂＞

[0588] •三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液(有效成分量56质量％)

[0589] [实施例1]

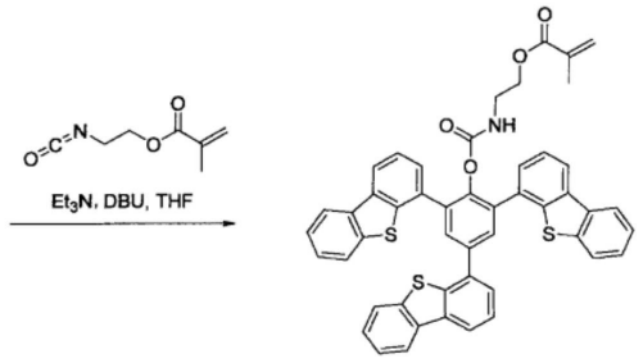
[0590] ＜化合物M-1的制造＞

[0591] 通过以下合成方法进行化合物M-1的制造。



化合物S-1

[0592]



化合物M-1

[0593] 使2,4,6-三溴苯酚(1.3g)、二苯并噻吩-4-硼酸(3.0g)、碳酸钾(1.5g)悬浮在二噁烷50mL、水10mL中,通过使氮气通过液体来进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦]钯(II)2mg,进一步使氮气通过液体5分钟。在氮气气氛下对反应溶液进行加热,在回流下搅拌5小时。冷却至室温后加入水50mL,过滤分离出所产生的固体,利用甲苯对所得到的固体进行清洗。利用真空干燥机使固体干燥,得到2.4g化合物S-1。

[0594] 化合物S-1的NMR测定数据如下。

[0595] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.26-8.16(Ar,5H),8.15(dd,Ar,1H),7.99(brs,Ar,2H),7.90-7.83(Ar,3H),7.70(dd,Ar,2H),7.66-7.61(Ar,3H),7.56(dd,Ar,1H),7.50-7.43(Ar,6H),5.39(s,HO,1H)

[0596] 在氮气气氛下将化合物S-1(1.5g)、甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(0.5g)、THF(10mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.02g),并搅拌3小时。

[0597] 反应结束后,将反应液注入氯化铵水溶液50mL中,利用乙酸乙酯50mL进行萃取后,利用饱和盐水50mL清洗,利用无水硫酸镁进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到1.2g化合物M-1。

[0598] 化合物M-1的NMR测定数据如下。

[0599] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.21-8.14(Ar,6H),8.08(brs,Ar,2H),7.90-7.81(Ar,3H),7.69-7.50(Ar,6H),7.50-7.42(Ar,6H),5.77(brs,C=CH_2,1H),5.35(brs,C=CH_2,1H),4.63(brt,NH,1H),3.57(brt,CH_2,2H),3.01(brq,CH_2,2H),1.70(s,Me,3H)

[0600] <全息记录介质的制作>

[0601] 使作为聚合性单体的化合物M-1:0.261g、光聚合引发剂HLI02:0.0096g、自由基捕捉剂TEMPOL:3.30mg、光稳定剂LA-63P:2.6mg溶解在Duranate(注册商标)TSS-100:2.53g中而制成A液。

[0602] 另外,将Placcel PCL-205U:1.73g与Placcel PCL-305:0.74g进行混合(Placcel PCL-205U:Placcel PCL-305＝70:30(质量比)),并溶解三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.2mg而制成B液。

[0603] 将A液、B液分别在减压下,在室温或45℃下脱气2小时后,将A液:2.39g与B液:2.11g搅拌混合,进一步在真空下脱气几分钟。

[0604] 接下来,使已真空脱气的上述混合液流入将厚度0.5mm的间隔片载置于对置的2端边部的载玻片上,在其上覆盖载玻片,利用夹具将周边固定并在80℃加热24小时,制作全息记录介质作为评价用样品。该评价用样品在作为外罩的载玻片间形成有厚度0.5mm的记录层。

[0605] 该全息记录介质以A液中的异氰酸酯基数与B液中的异氰酸酯反应性基团数的比为1.0进行配合,聚合性单体为58.3μmol/g,光聚合引发剂为3.05μmol/g,自由基捕捉剂为3.05μmol/g。

[0606] ＜全息记录和评价＞

[0607] 使用作为评价用样品而制作的全息记录介质,按照以下说明的顺序实施全息记录和全息记录介质的全息记录性能的评价。

[0608] 全息记录使用波长405nm的半导体激光,以每束光束的曝光功率密度10.2mW/cm^2,使用图1所示的曝光装置进行双光束平面波的全息记录。使介质从-22.5°旋转至22.5°,在同一部位进行角度多重记录。测定各多重记录中的衍射效率。根据所得到的衍射效率计算Δn,将多重记录整体中的总和设为总Δn。

[0609] 以下详细地进行说明。

[0610] (全息记录)

[0611] 图1是表示用于全息记录的装置的概要的构成图。

[0612] 图1中,S为全息记录介质的样品,M1～M3均表示镜子。PBS表示偏振分光镜,L1表示发出波长405nm的光的记录光用激光光源(得到波长405nm附近的光的TOPTICAPhotonics制造的单模激光(图1中“L1”))。L2表示发出波长633nm的光的再生光用激光光源。PD1、PD2和PD3表示光探测器。1表示LED单元。

[0613] 如图1所示,通过偏振分光镜(图中“PBS”)将波长405nm的光进行分光,以2条光束所成的角成为59.3°的方式在记录面上交叉。

[0614] 此时,使2条光束所成的角的2等分线垂直于记录面,进而,使通过分光而得到的2条光束的电场矢量的振动面垂直于包含交叉的2条光束的平面而进行照射。

[0615] 全息记录后,使用利用He-Ne激光可得到波长633nm的光的光源(Melles Griot公司制造的V05-LHP151:图中“L2”),以50.7°的角度对全息记录介质照射该光,使用光电二极管和光电传感器放大器(浜松光子公司制造的S2281、C9329:图中“PD1”)对衍射的光进行检测,由此判定是否准确地进行全息记录。

[0616] (衍射效率的测定)

[0617] 使相对于光轴移动样品的角度(双光束,即来自图1的镜M1和M2的入射光相交的点处的内角的二等分线与来自样品的法线所成的角度)以每次0.3°从-22.5°至22.5°进行151次多重记录。

[0618] 多重记录后,使LED单元(图中1,中心波长405nm)点亮一定时间,由此将残留的引

发剂和单体耗尽。将该工序称为后曝光。LED的功率为100mW/cm^2,以累计能量成为12J/cm^2的方式进行照射。

[0619] 全息的衍射效率由所衍射的光的强度相对于透过光强度和衍射光强度的和之比给出。照射图1中的来自镜M1的光(波长405nm),测量角度-23°至23°的衍射效率。根据所得到的衍射效率,使用基于Coupled Wave Theory(H.Kogelnik、The Bell System Technical Journal(1969)、48、2909-2947)的以下公式算出Δn,将多重记录整体中的总和设为总Δn。

[0620] $$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \cdot T \cdot \Delta n}{\lambda \cdot \cos\theta}\right)$$

[0621] 总Δn=Σ Δn

[0622] 在此,η为衍射效率,T为介质的厚度,λ为参考光的波长,θ为参考光的入射角(29.65°)。

[0623] 使用所准备的多个样品,进行增减记录初期的照射能量、增减合计照射能量等改变照射能量条件的多次评价,摸索将聚合性单体几乎耗尽(在多重记录中总Δn大致达到平衡)的条件,使总Δn成为最大值。然后,将所得到的最大值设为该介质的总Δn。

[0624] (折射率测定资料的准备)

[0625] 通过以下方法测定化合物M-1的折射率。另外,通过同样的方法测定实施例和比较例中制造的聚合性单体的折射率。

[0626] 将试样以成为规定浓度的方式溶解在丙烯酸3-苯氧基苄酯与三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的质量比4:1的混合溶液中,制备试验溶液。

[0627] 试验溶液制成试样浓度为10质量%、20质量%这2种。

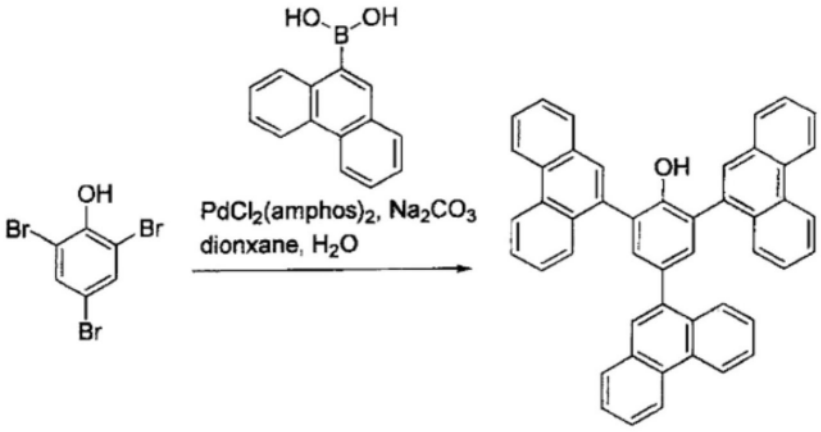
[0628] (折射率的测定)

[0629] 利用Kalnew精密折射计(岛津制作所株式会社制造,制品名:KPR-2000)测定各试验溶液的折射率。试验溶液的温度为23℃,测定波长为氦灯d射线(587.6nm)。基于测定结果,制作表示试样浓度与折射率的相关性的校准曲线,根据所得到的校准曲线,求出试样浓度为100质量%时的折射率作为试样的折射率。

[0630] 化合物M-1的总Δn为0.0222,折射率为1.6818。

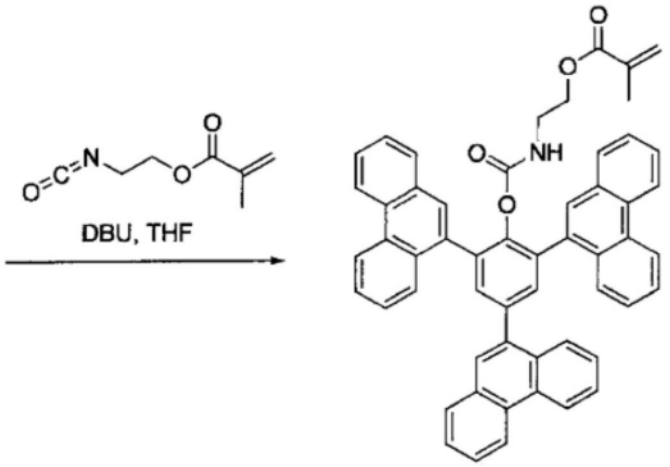
[0631] [实施例2]

[0632] 通过以下合成方法进行化合物M-2的制造。



化合物S-2

[0633]



化合物M-2

[0634] 使2,4,6-三溴苯酚(2.3g)、菲-9-硼酸(5.8g)、碳酸钠(3.5g)溶解在二噁烷100mL、水25mL中,通过使氮气通过液体进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦]钯(II)10mg,进一步使氮气通过液体5分钟。在氮气气氛下对反应溶液进行加热,在回流下搅拌5小时。冷却至室温后,加入乙酸乙酯100mL、水50mL,进行分液操作。利用碳酸氢钠水溶液对所得到的有机层进行清洗。对有机层进行干燥后,利用已烷对所得到的固体进行清洗。利用真空干燥机使固体干燥,得到4.4g化合物S-2的粗体。

[0635] 化合物S-2的NMR测定数据如下。

[0636] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.84-8.66(Ar,6H),8.32(dd,Ar,1H),8.11(dd,Ar,1H),8.07(dd,Ar,1H),8.04-7.86(Ar,8H),7.75-7.57(Ar,12H),5.18-5.13(OH,1H)

[0637] 将化合物S-2(4.4g)、丙烯酸2-异氰酸基乙酯(0.4g)、THF(10mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.01g),并搅拌3小时。反应结束后,将反应液注入氯化铵水溶液50mL中,利用乙酸乙酯200mL萃取后,利用饱和盐水100mL清洗,利用无水硫酸镁进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到3.4g化合物M-2。

[0638] 化合物M-2的NMR测定数据如下。

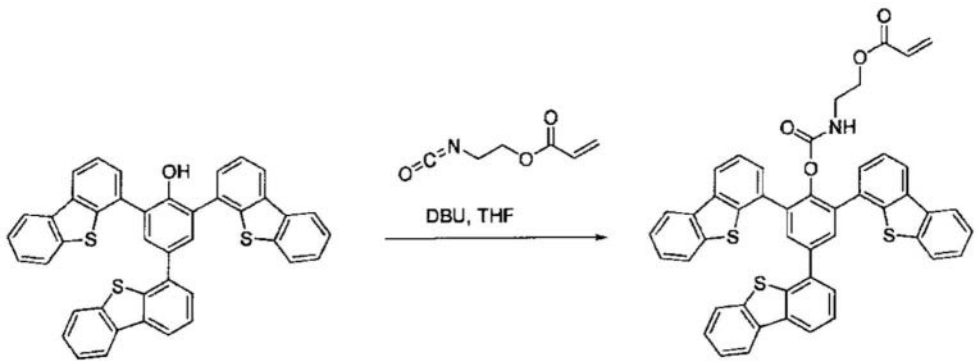
[0639] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.81-8.66(Ar,6H),8.33-8.26(Ar,1H),8.13-8.01(Ar,2H),7.99-7.85(Ar,6H),7.84-7.78(Ar,2H),7.73-7.57(Ar,12H),5.67-5.54(C=CH_2,1H),5.34-5.26(C=CH_2,1H),4.28-3.83(NH,1H),3.29-2.82(CH_2,2H),2.78-2.13(CH_2,2H),

1.67-1.58(Me,3H)

[0640] 除使用化合物M-2作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物M-2的总Δn为0.0250,折射率为1.6898。

[0641] [实施例3]

[0642] 通过以下合成方法进行化合物M-3的制造。

[0643] 

化合物S-1 化合物M-3

[0644] 在氮气气氛下将化合物S-1(9.0g)、丙烯酸2-异氰酸基乙酯(2.0g)、THF(50mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.02g),并搅拌3小时。

[0645] 反应结束后,将反应液注入氯化铵水溶液50mL中,利用乙酸乙酯100mL萃取后,利用饱和盐水50mL清洗,利用无水硫酸镁进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到6.8g化合物M-3。

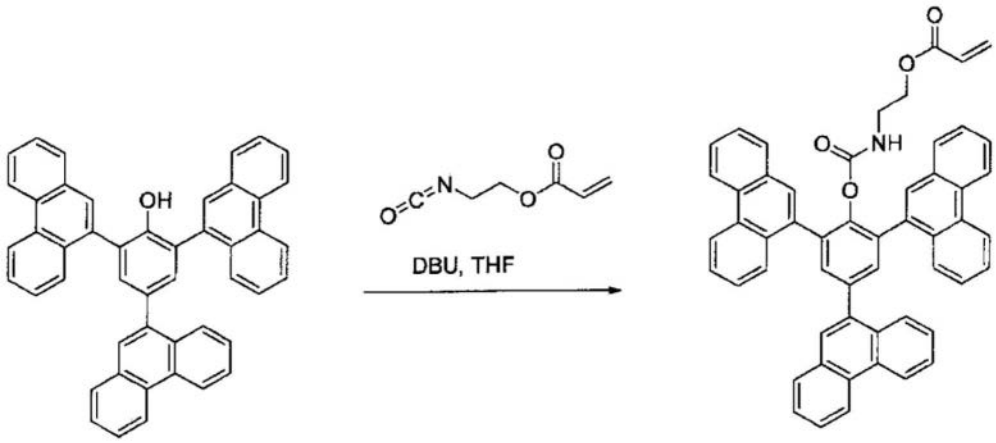
[0646] 化合物M-3的NMR测定数据如下。

[0647] ^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.22-8.11(Ar,6H),8.08(brs,Ar,2H),7.91-7.81(Ar,3H),7.69-7.51(Ar,6H),7.51-7.41(Ar,6H),6.16(brd,CH=CH_2,1H),5.79-5.60(CH=CH_2,2H),4.65(brt,NH,1H),3.58(brt,CH_2,2H),2.99(brq,CH_2,2H)

[0648] 除使用化合物M-3作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物M-3的总Δn为0.0195,折射率为1.6891。

[0649] [实施例4]

[0650] 通过以下合成方法进行化合物M-4的制造。

[0651] 

化合物S-2 化合物M-4

[0652] 在氮气气氛下将化合物S-2(3.1g)、丙烯酸2-异氰酸基乙酯(1.1g)、THF(20mL)混

合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.02g),并搅拌2小时。

[0653] 反应结束后,将反应液注入氯化铵水溶液50mL中,利用乙酸乙酯100mL萃取后,利用饱和盐水50mL清洗,利用无水硫酸镁进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到2.2g化合物M-4。

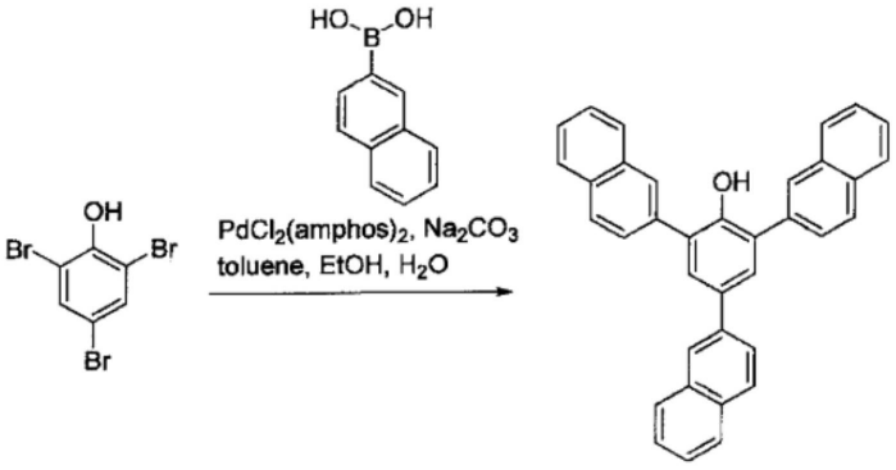
[0654] 化合物M-4的NMR测定数据如下。

[0655] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.82-8.66(Ar,6H),8.33-8.25(Ar,1H),8.15-8.01(Ar,2H),7.99-7.85(Ar,6H),7.84-7.77(Ar,2H),7.74-7.55(Ar,12H),6.09-5.95(CH=CH_2,1H),5.69-5.53(CH=CH_2,2H),4.42-3.89(NH,1H),3.29-2.80(CH_2,2H),2.79-2.13(CH_2,2H)

[0656] 除使用化合物M-4作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物M-4的总Δn为0.0194,折射率为1.6894。

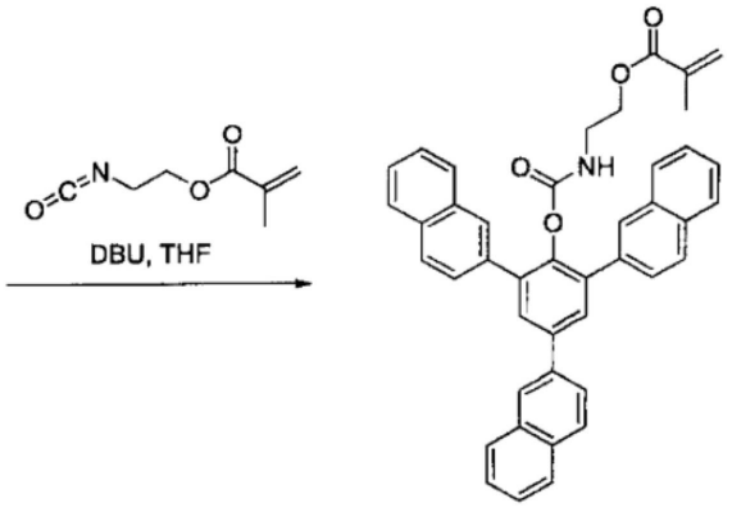
[0657] [实施例5]

[0658] 通过以下合成方法进行化合物M-5的制造。



化合物S-3

[0659]



化合物M-5

[0660] 使2,4,6-三溴苯酚(2.3g)、萘-2-硼酸(3.7g)、碳酸钠(2.3g)悬浮在甲苯50mL、乙醇50mL、水25mL中,通过使氮气通过液体来进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基

(对二甲基氨基苯基)膦]钯(II)2mg,进一步使氮气通过液体5分钟。在氮气气氛下,对反应溶液进行加热,在回流下搅拌5小时。冷却至室温后加入乙酸乙酯100mL、水50mL,进行分液操作。利用碳酸氢钠水溶液对所得到的有机层进行清洗。对有机层进行干燥后,利用已烷对所得到的固体进行清洗,得到3.0g化合物S-3的粗体。

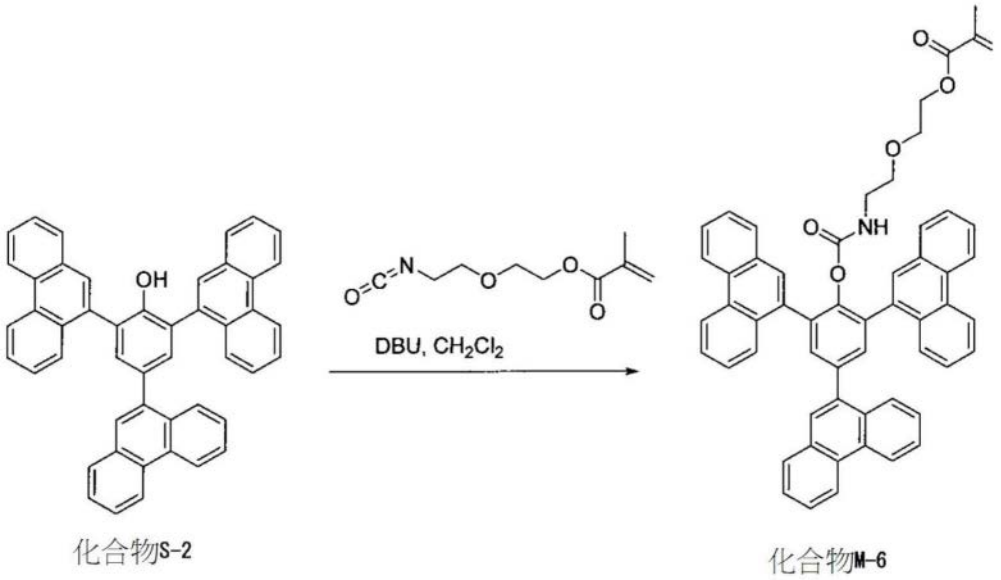
[0661] 将上述化合物S-3的粗体(3.0g)、甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(0.9g)、THF(10mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.01g),并搅拌3小时。反应结束后,将反应液注入氯化铵水溶液50mL中,利用乙酸乙酯200mL萃取后,利用饱和盐水100mL清洗,利用无水硫酸镁进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到1.9g化合物M-5。

[0662] 化合物M-5的NMR测定数据如下。

[0663] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.14(brs,Ar,1H),8.05(brs,Ar,2H),7.97-7.82(Ar,12H),7.72(dd,Ar,2H),7.54-7.48(Ar,6H),5.90(brs,C=CH_2、1H),5.46(dd,C=CH_2、1H),4.95(brt,NH,1H),3.67(t,CH_2,2H),3.11(dt,CH_2,2H),1.81(s,Me,3H)

[0664] [实施例6]

[0665] 通过以下合成方法进行化合物M-6的制造。

[0666] 

化合物S-2 化合物M-6

[0667] 在氮气气氛下将化合物S-2(18.0g)、异氰酸2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙酯(5.8g)、二氯甲烷(50mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.02g),并搅拌1小时。

[0668] 反应结束后,向反应液中加入硅胶9g,并在室温下搅拌1小时。过滤分离出固体后,利用二氯甲烷清洗。对所得到的溶液进行浓缩后,缓慢滴加于冷却至0℃的甲醇中。过滤分离出所产生的固体并进行干燥,得到9.2g化合物M-6。

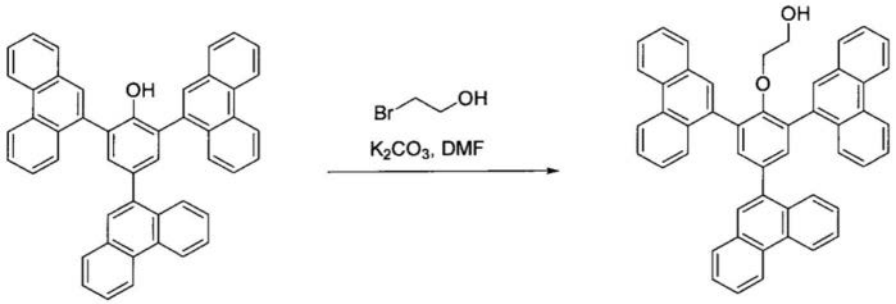
[0669] 化合物M-6的NMR测定数据如下。

[0670] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.80-8.66(Ar,6H),8.32-8.27(Ar,1H),8.13-8.01(Ar,2H),7.99-7.75(Ar,8H),7.73-7.57(Ar,12H),5.97-5.88(CH=CH_2、1H),5.47-5.42(CH=CH_2、1H),4.44-4.08(NH,1H),3.75-3.68(CH_2,2H),2.75-2.35(CH_2,6H),1.84

[0671] -1.77(Me,3H)

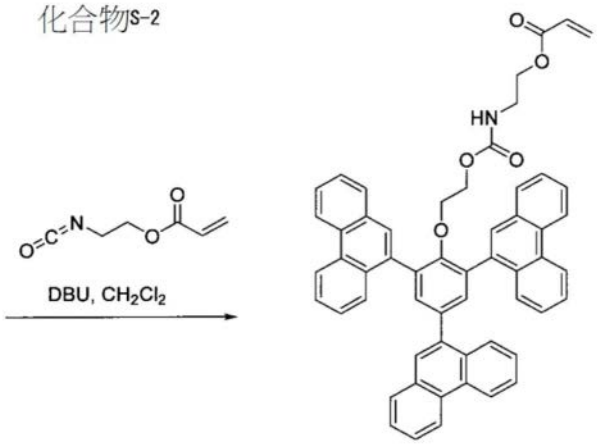
[0672] [实施例7]

[0673] 通过以下合成方法进行化合物M-7的制造。



化合物S-2 化合物S-4

[0674]



化合物M-7

[0675] 将化合物S-2的粗体(4.0g)、碳酸钾(2.0g)加入到DMF(40mL)中并升温至60℃后,滴加2-溴乙醇(1.8g)。将反应液搅拌8小时后恢复至室温,加入冰水并过滤出固体。通过柱色谱对所得到的固体进行纯化,得到1.95g化合物S-4。

[0676] 化合物S-4的NMR测定数据如下。

[0677] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.83-8.69(Ar,6H),8.33-8.26(Ar,1H),8.18-8.08(Ar,2H),8.03-7.86(Ar,6H),7.82-7.76(Ar,2H),7.76-7.56(Ar,12H),3.38-3.27(CH_2,2H),2.89-2.70(CH_2,2H),0.60、0.51(t,OH,总1H)

[0678] 在氮气气氛下将化合物S-4(6.03g)、丙烯酸2-异氰酸基乙酯(1.53g)、二氯甲烷(36mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(1.38g),并搅拌1小时。

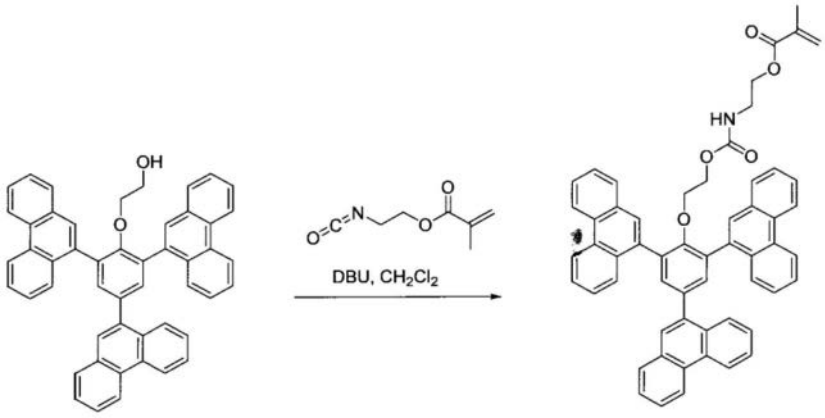
[0679] 反应结束后,向反应液中加入中性硅胶6g,搅拌1小时后进行过滤、浓缩。向浓缩物中加入二氯甲烷(30mL),滴加至经冰冷的甲醇(150mL)中并搅拌1小时,过滤出所析出的固体并进行干燥,得到5.76g化合物M-7。

[0680] 化合物M-7的NMR测定数据如下。

[0681] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.83-8.68(Ar,6H),8.34-8.25(Ar,1H),8.20-8.08(Ar,2H),8.05-7.95(Ar,4H),7.94-7.85(Ar,2H),7.79-7.58(Ar,14H),6.40(d,CH=CH_2,1H),6.11(dd,CH=CH_2,1H),5.87(d,CH=CH_2,1H),3.89-3.80(CH_2,2H),3.60-3.12(CH_2,NH,5H),2.92-2.78(CH_2,2H)

[0682] [实施例8]

[0683] 通过以下合成方法进行化合物M-8的制造。

[0684] 

[0685] 在氮气气氛下将化合物S-4(6.00g)、甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯(1.68g)、二氯甲烷(36mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(1.37g),并搅拌1小时。

[0686] 反应结束后,向反应液中加入中性硅胶6g,搅拌1小时后进行过滤、浓缩。向浓缩物中加入二氯甲烷(30mL),滴加至经冰冷的甲醇(150mL)中并搅拌1小时,对所析出的固体进行过滤、干燥,得到5.98g化合物M-8。

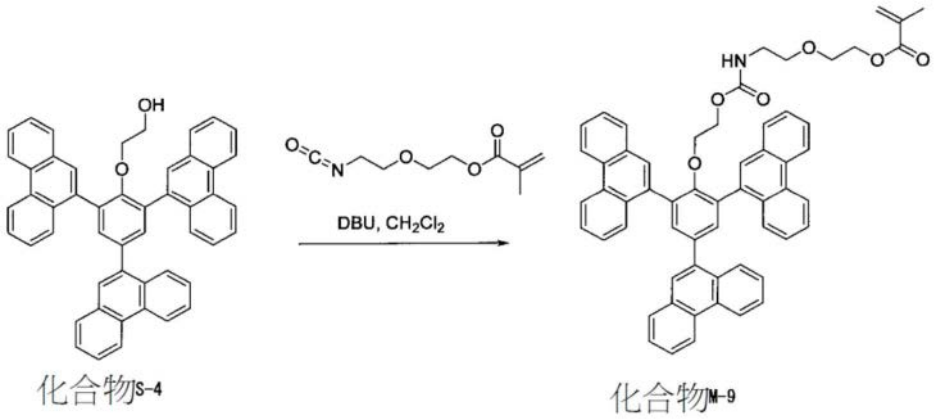
[0687] 化合物M-8的NMR测定数据如下。

[0688] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.83-8.68(Ar,6H),8.34-8.25(Ar,1H),8.18-8.07(Ar,2H),8.05-7.95(Ar,4H),7.94-7.85(Ar,2H),7.79-7.56(Ar,14H),6.05(s,$CH=CH_2$,1H),5.58(s,$CH=CH_2$,1H),3.87-3.77(CH_2,2H),3.55-3.28(CH_2、4H),3.26-3.13(NH,1H),2.92-2.75(CH_2,2H),1.92(s,CH_3,3H)

[0689] [实施例9]

[0690] 通过以下合成方法进行化合物M-9的制造。

[0691] [化28]

[0692] 

[0693] 在氮气气氛下将化合物S-4(4.00g)、异氰酸2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙酯(2.15g)、二氯甲烷(24mL)混合。向其中加入二氮杂双环十一烯(0.91g),并搅拌2小时。

[0694] 反应结束后,向反应液中加入中性硅胶4g,搅拌30分钟后进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到3.77g化合物M-9。

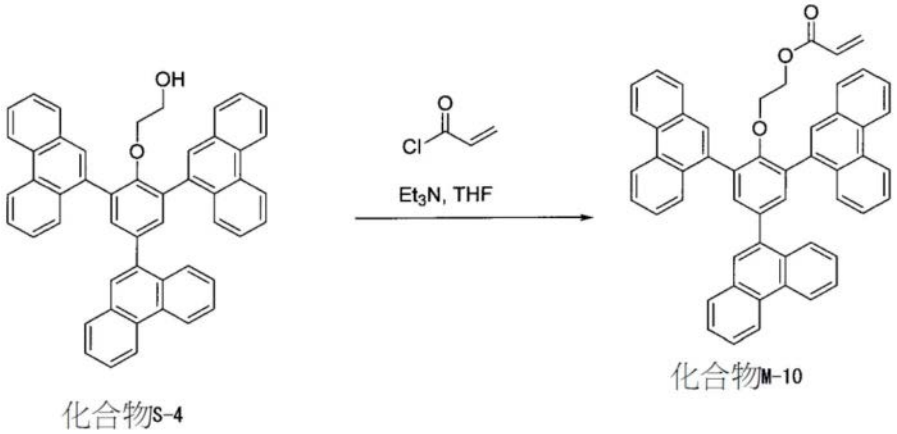
[0695] 化合物M-9的NMR测定数据如下。

[0696] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.83-8.68(Ar,6H),8.34-8.25(Ar,1H),8.18-8.06(Ar,2H),8.05-7.85(Ar,6H),7.79-7.56(Ar,14H),6.11(s,$CH=CH_2$,1H),5.55(s,$CH=CH_2$,

1H),4.33-4.08(CH_2,2H),3.65-3.12(CH_2,NH,9H),2.87-2.65(CH_2,2H),1.93(CH_3,3H)

[0697] [实施例10]

[0698] 通过以下合成方法进行化合物M-10的制造。

[0699] 

化合物S-4 化合物M-10

[0700] 在氮气气氛下将化合物S-4(1.92g)、三乙基胺(0.95g)加入到THF(20mL)中,在冰浴下缓慢滴加丙烯酰氯(0.78g)。反应结束后,将反应液注入1N氢氧化钠水溶液20mL中,利用乙酸乙酯50mL萃取后,利用饱和盐水50mL清洗,利用硫酸钠进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到580mg化合物M-10。

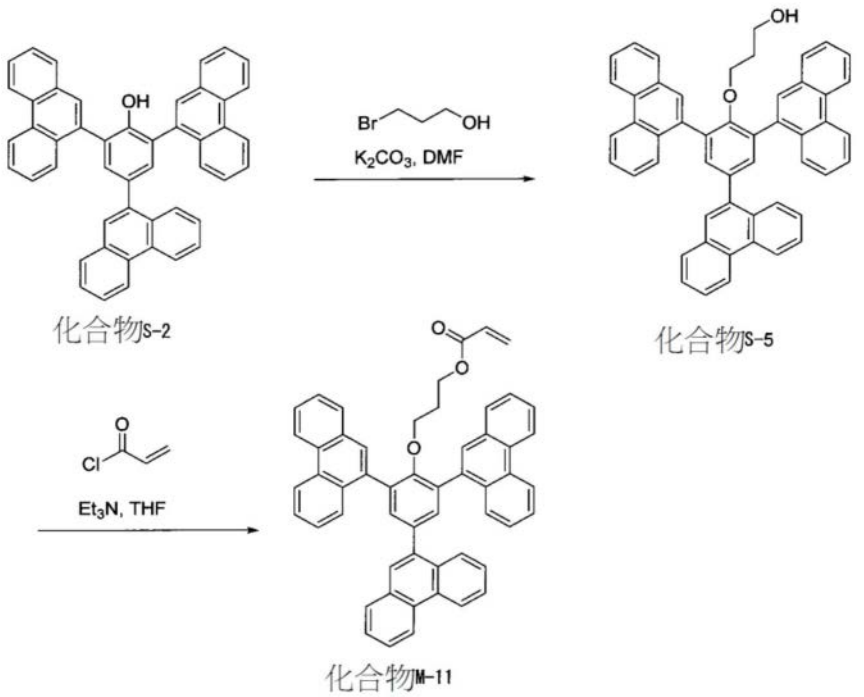
[0701] 化合物M-10的NMR测定数据如下。

[0702] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.81-8.68(Ar,6H),8.32-8.26(Ar,1H),8.17-8.07(Ar,2H),8.03-7.85(Ar,6H),7.79-7.57(Ar,14H),5.58,5.54(dd,CH=CH_2、总1H),5.21,5.19(dd,CH=CH_2、总1H),5.06-4.94(CH=CH_2,1H),3.56-3.37(CH_2-CH_2,4H)

[0703] 除使用化合物M-10作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物M-10的总Δn为0.0160,折射率为1.7323。

[0704] [实施例11]

[0705] 通过以下合成方法进行化合物M-11的制造。

[0706] 

化合物S-2 化合物S-5 化合物M-11

[0707] 将化合物S-2的粗体(10g)、碳酸钾(2.55g)、碳酸三亚甲酯(1.58g)加入到DMF(100mL)中,升温至130℃进行反应。将反应液搅拌9小时后恢复至室温,加入冰水并过滤出固体。使所得到的固体溶解在二氯甲烷50mL中,加入水100mL反复清洗。利用饱和盐水100mL将有机层清洗后,进行浓缩、干燥,得到8.40g化合物S-5的粗体。

[0708] 化合物S-5的NMR测定数据如下。

[0709] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.85-8.66(Ar,6H),8.34-8.25(Ar,1H),8.18-8.07(Ar,2H),8.04-7.85(Ar,6H),7.82-7.56(Ar,14H),3.43-3.29(CH_2,2H),2.61,2.42(CH_2,2H),0.97-0.75(CH_2,2H),0.45,0.29(t,OH,总1H)

[0710] 在氮气气氛下将化合物S-5(8.09g)、三乙基胺(1.75g)加入到二氯甲烷(80mL)中,在冰浴下缓慢滴加丙烯酰氯(1.36g)。反应结束后,向反应液中加入5wt%碳酸氢钠水溶液70mL并搅拌2小时后,利用二氯甲烷100mL萃取,然后利用饱和盐水100mL清洗,利用硫酸钠进行干燥,并进行过滤、浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到6.39g化合物M-11。

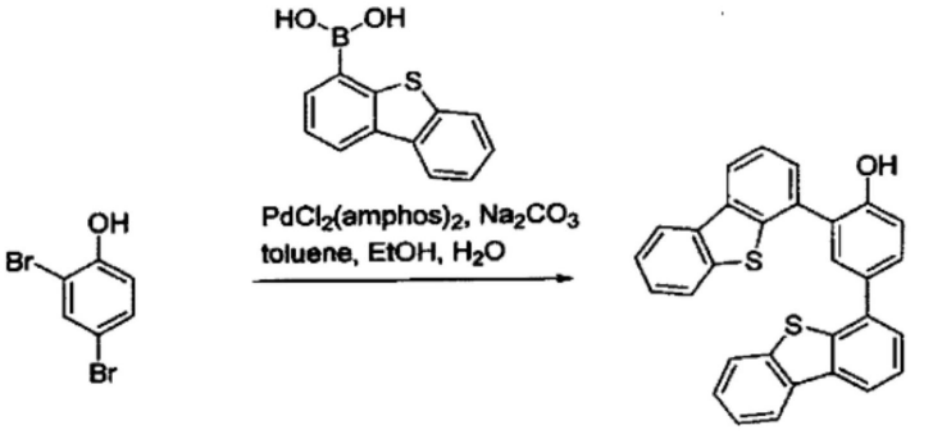
[0711] 化合物M-11的NMR测定数据如下。

[0712] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.81-8.68(Ar,6H),8.34-8.28(Ar,1H),8.20-8.07(Ar,2H),8.03-7.84(Ar,6H),7.81-7.57(Ar,14H),5.77(dd,CH=CH_2,1H),5.43-5.24(CH=CH_2,2H),3.40-2.98(CH_2,4H),1.06-0.86(CH_2,2H)

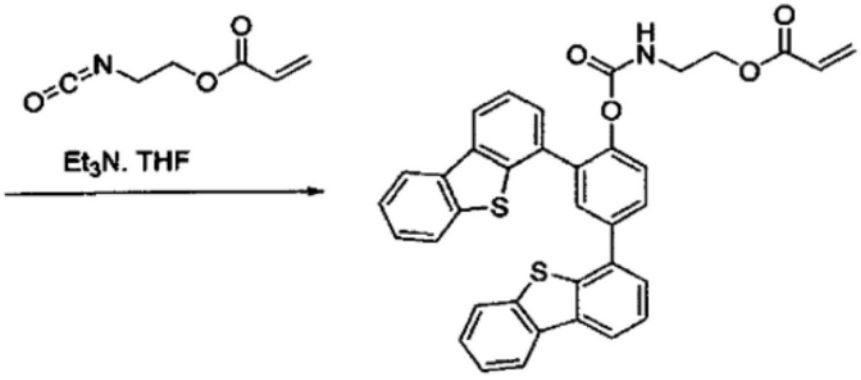
[0713] 除使用化合物M-11作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物M-11的总Δn为0.0181,折射率为1.7316。

[0714] [比较例1]

[0715] 通过以下合成方法进行化合物R-1的制造。



[0716] 化合物L-1



化合物R-1

[0717] 使2,4-二溴苯酚(5g)、二苯并噻吩-4-硼酸(11g)、磷酸钾(5.5g)悬浮在甲苯70mL、乙醇70mL、水35mL中,通过使氮气通过液体进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦]钯(II)1.2mg。在氮气气氛下对反应溶液进行加热,在回流下搅拌1.5小时。冷却至室温后加入水500mL,利用甲苯进行萃取。利用硫酸钠对有机层进行干燥后,对所得到的有机层进行浓缩。利用真空干燥机使所产生的固体干燥,得到8.8g化合物L-1。

[0718] 化合物L-1的NMR测定数据如下。

[0719] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.30-8.10(Ar,4H),7.88-7.82(Ar,3H),7.82-7.75(dd,Ar,1H),7.68-7.41(Ar,8H),7.25(d,Ar,1H),5.18(s,OH,1H)

[0720] 使化合物L-1(8.8g)溶解在THF60mL中,加入丙烯酸2-异氰酸基乙酯(3.1g)。向该溶液中加入三乙基胺(2.2g),在室温下进行反应。经过4小时后,向反应溶液中加入氯化铵水溶液,利用乙酸乙酯50mL进行萃取。利用硫酸钠对所得到的有机层进行干燥后,在30℃以下进行浓缩。利用硅胶柱(己烷-乙酸乙酯)对通过上述浓缩而得到的粗产物进行纯化,得到9.7g化合物R-1。

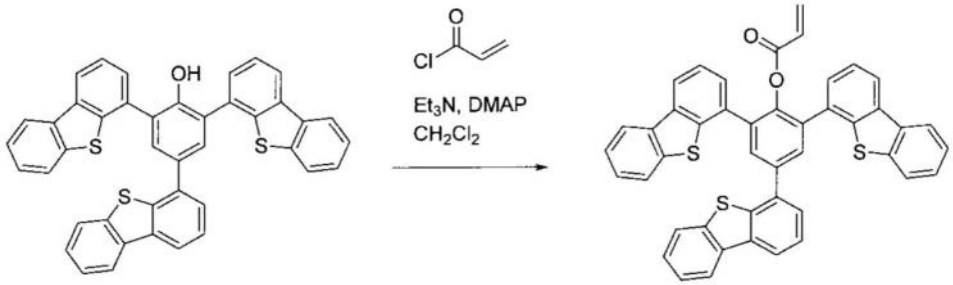
[0721] 化合物R-1的NMR测定数据如下。

[0722] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.22-8.11(Ar,4H),7.95(d,Ar,1H),7.90-7.80(Ar,3H),7.60-7.40(Ar,9H),6.33(dd,CH=CH_2,1H),5.96(dd,CH=CH_2,1H),5.78(dd,CH=CH_2,1H),5.01(t,NH,1H),4.03(t,CH_2,2H),3.37(dt,CH_2,2H)

[0723] 除使用化合物R-1作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物R-1的总Δn为0.0115,折射率为1.6762。

[0724] [比较例2]

[0725] 通过以下合成方法进行化合物R-2的制造。

[0726] 

化合物S-1 化合物R-2

[0727] 使化合物S-1(2.0g)溶解在二氯甲烷10mL中,并加入三乙基胺(0.48g)。在0℃向该溶液中加入丙烯酰氯(0.37g)、二甲氨基吡啶(DMAP,10mg)并进行搅拌。经过1小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用二氯甲烷50mL进行萃取。利用硫酸镁对所得到的有机层进行干燥后,进行浓缩。利用硅胶柱(己烷-乙酸乙酯)对所得到的粗产物进行纯化,得到1.2g化合物R-2。

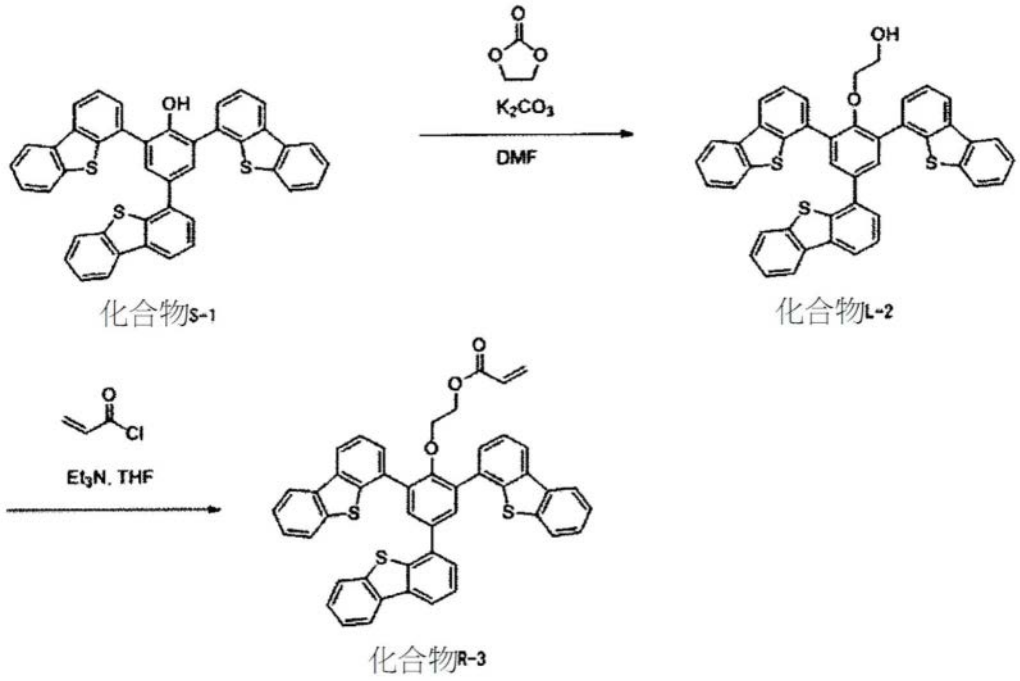
[0728] 化合物R-2的NMR测定数据如下。

[0729] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.21-8.11(Ar,8H),7.90-7.82(Ar,3H),7.68(dd,Ar,1H),7.62-7.43(Ar,^{1}H),5.97(dd,CH=CH_2,1H),5.62(dd,CH=CH_2,1H),5.44(dd,CH=CH_2,1H)

[0730] 除使用化合物R-2作为聚合性单体以外,与实施例1同样地制作全息记录介质,并进行评价。化合物R-2的总Δn为0.0070,折射率为1.7056。

[0731] [比较例3]

[0732] 通过以下合成方法进行化合物R-3的制造。

[0733] 

化合物S-1 化合物L-2

化合物R-3

[0734] 将化合物S-1(12.2g)、碳酸钾(0.5g)、碳酸亚乙酯(2.01g)加入到DMF(12mL)中并升温至130℃。将反应液搅拌3小时后恢复至室温,加入冰水并过滤出固体。利用乙酸乙酯对所得到的固体进行清洗后,进行干燥,得到11.9g化合物L-2。

[0735] 化合物L-2的NMR测定数据如下。

[0736] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.28-8.14(Ar,6H),8.07(s,Ar,2H),7.93-7.81(Ar,3H),7.77-7.71(Ar,2H),7.68-7.54(Ar,4H),7.53-7.42(Ar,6H),3.35(t,CH_2,2H),3.09-3.01(CH_2,2H),0.91(t,OH,1H)

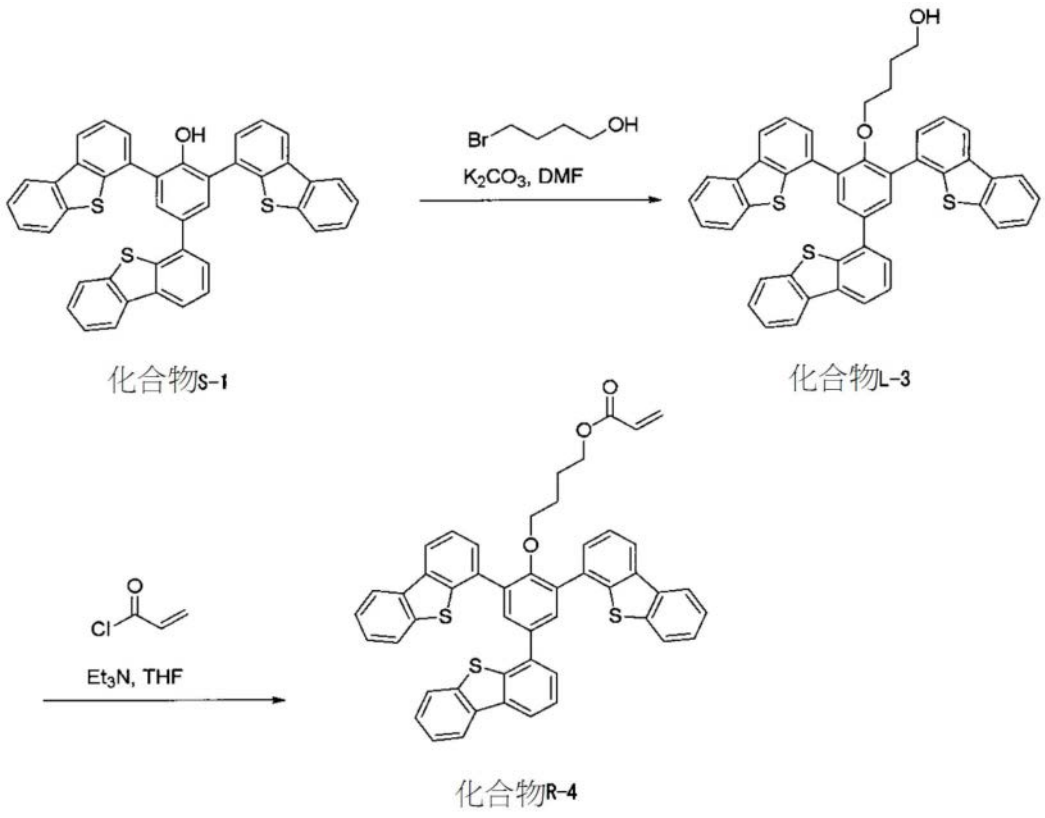
[0737] 在氮气气氛下将化合物L-2(4.99g)、三乙基胺(0.73g)加入到THF(50mL)中,在冰浴下缓慢滴加丙烯酰氯(1.32g)。反应结束后,将反应液注入5wt%碳酸氢钠水溶液50mL中,搅拌30分钟后,利用二氯甲烷500mL进行萃取。利用水200mL清洗,利用硫酸钠进行干燥,并进行过滤、浓缩,得到3.60g化合物R-3。

[0738] 化合物R-3的NMR测定数据如下。

[0739] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.26-8.12(Ar,6H),8.06(s,Ar,2H),7.92-7.81(Ar,3H),7.76-7.70(Ar,2H),7.67-7.54(Ar,4H),7.53-7.40(Ar,6H),5.84(dd,CH=CH_2,1H),5.44(dd,CH=CH_2,1H),5.36(dd,CH=CH_2,1H),3.68-3.61(CH_2,2H),3.51-3.44(CH_2,2H)

[0740] [比较例4]

[0741] 通过以下合成方法进行化合物R-4的制造。

[0742] 

[0743] 将化合物S-1(7.0g)、碳酸钾(11.1g)加入到DMF(40mL)中,滴加4-溴-1-丁醇(12.5g)。将反应液搅拌30小时后,加入水并过滤出固体。通过柱色谱对所得到的固体进行纯化,得到3.79g化合物L-3。

[0744] 化合物L-3的NMR测定数据如下。

[0745] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.26-8.13(Ar,6H),8.04(s,Ar,2H),7.93-7.81(Ar,

3H),7.75-7.69(Ar,2H),7.67-7.53(Ar,4H),7.53-7.43(Ar,6H),3.27(t,CH_2,2H),2.97-2.90(CH_2,2H),1.02-0.92(CH_2,2H),0.86-0.75(CH_2,2H),0.71(t,OH,1H)

[0746] 在氮气气氛下将化合物L-3(1.77g)、三乙基胺(1.26g)加入到THF(180mL)中,在冰浴下缓慢滴加丙烯酰氯(0.90g)。反应结束后,将反应液注入5wt%碳酸氢钠水溶液100mL中,利用二氯甲烷1000mL萃取后,进行浓缩。通过柱色谱对所得到的粗体进行纯化,得到1.06g化合物R-4。

[0747] 化合物R-4的NMR测定数据如下。

[0748] ^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ,ppm)8.26-8.13(Ar,6H),8.04(s,Ar,2H),7.93-7.81(Ar,3H),7.75-7.69(Ar,2H),7.67-7.53(Ar,4H),7.53-7.40(Ar,6H),6.15(dd,CH_2,1H),5.83(dd,CH_2,1H),5.65(dd,CH_2,1H),3.50(t,CH_2,2H),3.27(t,CH_2,2H),1.02-0.81(CH_2,4H)

[0749] [总Δn的评价]

[0750] 以◎(0.019以上)、○(0.015以上且小于0.019)、△(0.010以上且小于0.015)、×(小于0.010)对使用实施例和比较例的聚合性单体的全息记录介质的多重记录中所得到的总Δn的值进行评价。另外,不适合多重记录的样品设为-(无法测定)。

[0751] [折射率的评价]

[0752] 以◎(1.73以上)、○(1.68以上且小于1.73)、△(1.65以上且小于1.68)、×(小于1.65)对各聚合性单体的折射率测定中所得到的值进行评价。另外,不适合折射率测定的样品设为-(无法测定)。

[0753] [溶解性和保存稳定性的评价]

[0754] 分别目视观察使0.63g作为聚合性单体的M-1～M-11、R-1～R-4溶解在Duranate(注册商标)TSS-100:2.53g中时的溶解液的情况,以○(完全溶解)、△(有混浊)、×(有溶解残留固体)对溶解性进行评价。另外,目视观察将各溶解液在室温下保存10天时的溶解液的情况,以○(完全溶解)、△(有混浊)、×(有溶解残留固体)对保存稳定性进行评价。

[0755] 将实施例1～9和比较例1～4的折射率、溶解性和保存稳定性的评价结果示于表1中。

[0756] [表1]

[0757]

	单体	折射率	溶解性	保存稳定性
实施例1	M-1	1.6818	○	○
实施例2	M-2	1.6898	○	○
实施例3	M-3	1.6891	○	○
实施例4	M-4	1.6894	○	○
实施例5	M-5	1.6798	○	○
实施例6	M-6	1.7013	○	○
实施例7	M-7	1.7104	○	○
实施例8	M-8	1.7042	○	○
实施例9	M-9	1.6975	○	○
比较例1	R-1	1.6762	○	Δ
比较例2	R-2	1.7056	Δ	Δ
比较例3	R-3		×	×

比较例4	R-4		×	×

[0758] 将实施例10、11和比较例1～4的折射率、溶解性和保存稳定性的评价结果示于表2中。

[0759] [表2]

[0760]

	单体	折射率	溶解性	保存稳定性
实施例10	M-10	1.7323	○	○
实施例11	M-11	1.7316	○	○
比较例1	R-1	1.6762	○	Δ
比较例2	R—2	1.7056	Δ	Δ
比较例3	R—3		×	×
比较例4	R—4		×	×

[0761] 将实施例1～4和比较例1～4的总Δn的评价结果示于表3中。

[0762] [表3]

[0763]

	单体	总Δn
实施例1	M-1	0.0222
实施例2	M-2	0.0250
实施例$_3$	M-3	0.0195
实施例$_4$	M-4	0.0194
比较例1	R-1	0.0115
比较例2	R-2	0.0070
比较例3	R—3	
比较例4	R—4	

[0764] 将实施例10、11和比较例1～4的总Δn的评价结果示于表4中。

[0765] [表4]

[0766]

	单体	总Δn
实施例10	M—10	0.0160
实施例11	M-11	0.0181
比较例1	R-1	0.0115
比较例2	R-2	0.0070
比较例3	R-3	
比较例4	R-4	

[0767] 如表3和表4所示,比较例1和比较例2的全息记录介质的总Δn小于0.015,与此相对,在本发明的实施例中总Δn为0.0 15以上。特别是使用实施例1～4的聚合性单体而制作的全息记录介质的总Δn为0.019以上,作为全息记录用材料非常优异。

[0768] 根据表1和表2可知,实施例的化合物的折射率均为1.68以上的值,与比较例的化合物相比,具有同等或同等以上的折射率,因此是优异的高折射率材料。特别是实施例10和实施例11的聚合性单体的折射率超过1.73,作为超高折射率材料非常有用。

[0769] 如表1和表2所示,可知比较例1～4的聚合性单体在Duranate TSS-100中的保存稳

定性不充分,溶解性也低。另一方面,符合本发明的化合物的聚合性单体均是对TSS-100显示出高溶解性且保存稳定性也优异的材料。

[0770] 在AR眼镜导光板的光学元件用途中,全息记录介质的总Δn高的一方能够使投影图像鲜明,且能够扩大视角。另外,在存储器用途中,提高总Δn能够提高记录容量。另一方面,全息记录介质要求高透明性,因不溶物的混入和产生所致的混浊会引起记录光的吸收或散射,因此导致全息记录介质的性能降低。特别是在AR眼镜波导板用途中,因不溶物所致的光散射会降低光利用效率和审美性。另外,在不溶物经时析出到波导板的情况下,波导光的吸收强度也经时变化,因此导致波导板的性能稳定性降低。因此,通过使用兼具高总Δn和组合物的稳定性、特别是对介质的高溶解性的本发明的化合物,能够制作光利用效率和审美性、长期性能稳定性优异的AR眼镜导光板。

[0771] 根据以上内容,可以说实施例中使用的本发明的化合物比比较例的化合物优异。

[0772] 使用特定方式对本发明详细地进行了说明,但本领域技术人员显然可以在不脱离本发明的意图和范围的情况下进行各种变更。

[0773] 本申请基于2022年10月19日申请的日本专利申请2022-167398,并通过引用援用其整体内容。

[0774] 符号说明

[0775] S全息记录介质

[0776] M1,M2,M3镜子

[0777] L1记录光用半导体激光光源

[0778] L2再生光用激光光源

[0779] PD1,PD2,PD3光探测器

[0780] PBS偏振分光镜

[0781] 1LED单元

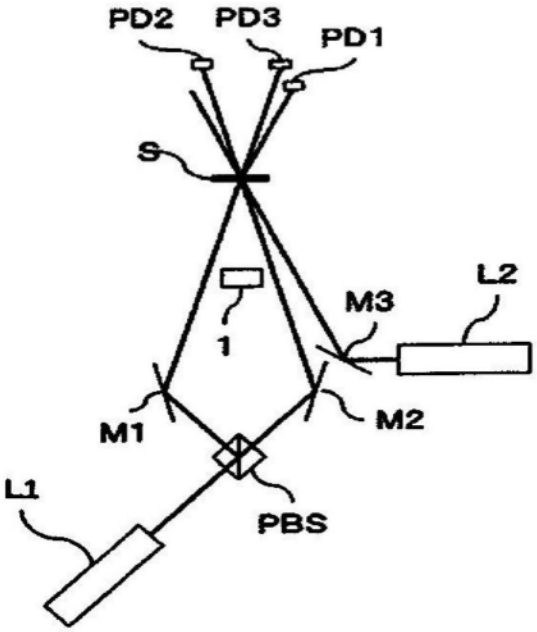


图1