



(10) 授权公告号 CN 110462449 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 18

(21) 申请号 201880020566.7

(22) 申请日 2018.03.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110462449 A

(43) 申请公布日 2019.11.15

(30) 优先权数据

2017-063817 2017.03.28 JP

2018-040129 2018.03.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.24(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/012145 2018.03.26(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/181183 JA 2018.10.04(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 田上庆 斋藤辉伸

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 刘强

(51) Int.Cl.

G02B 1/04 (2006.01)

C08F 20/34 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2007011320 A, 2007.01.18

US 2014332772 A1, 2014.11.13

JP 2008186717 A, 2008.08.14

JP 2006232907 A, 2006.09.07

CN 103242174 A, 2013.08.14

Recai Sezi等.High Performance Resists
Tailored for 248 nm Chemical
Amplification of Resist Lines
Technology.Japanese Journal of Applied
Physics.1991,第30卷卷(第30卷期),第
3108-3115页.

审查员 叶志浩

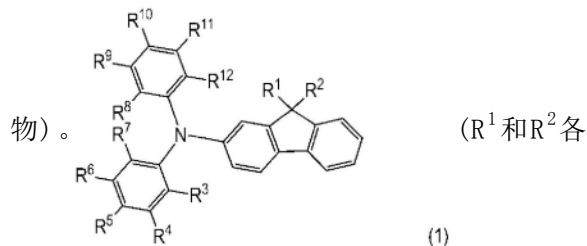
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

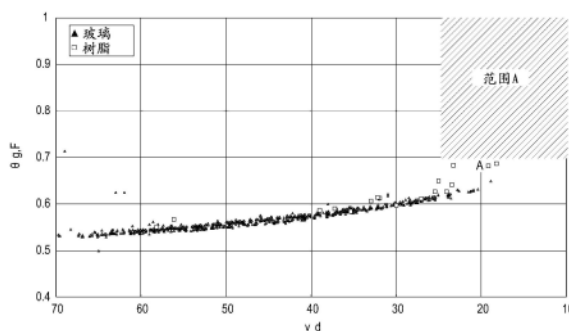
光学元件、材料、光学设备和化合物

(57) 摘要

提供了光学元件、材料、光学设备和由以下通式(1)表示的三芳基胺化合物,各自特征在于折射率的色散特性和二次色散特性高,并且各自具有高透射率。该材料、该光学元件和该光学设备各自包含该三芳基胺化合物的聚合产物(固化物)。

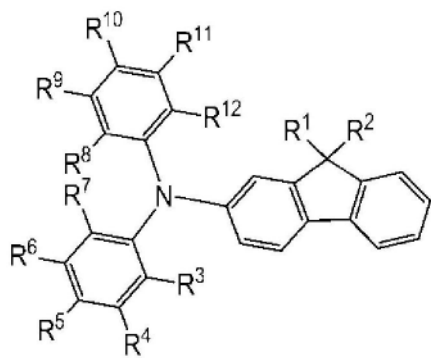


团,和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、具有聚合性官能团的取代或未取代的亚烷基基团、和聚合性官能团,条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团。)



1. 光学元件, 包含光透射材料的基材和布置在该光透射材料的基材的一个表面上的包括聚合物的固化物,

其中所述聚合物通过使由以下通式(1)表示的化合物进行均聚或共聚而获得:



在通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地选自取代或未取代的具有1-10个碳原子的烷基基团和取代或未取代的具有1-8个碳原子的亚烷基基团, 该亚烷基基团具有聚合性官能团, 和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的具有聚合性官能团的亚烷基基团、和聚合性官能团, 条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团,

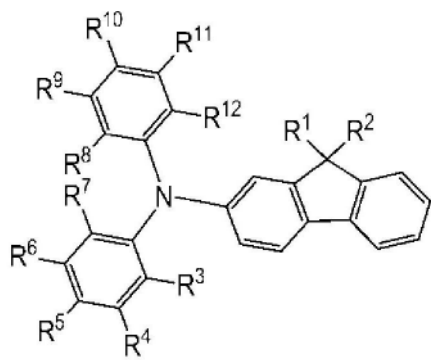
其中所述聚合性官能团为选自以下的至少一种: 羟基基团、羧基基团、氨基基团、硫醇基基团、甲氧基基团、乙烯基基团、丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团和环氧基基团,

所述吸电子基团为选自以下的至少一种: 氰基基团、卤代烷基基团、硝基基团、烷基磺酰基基团、氨基磺酰基基团、氨基甲酰基基团、卤代烷氧基基团、磺酰氧基基团、卤代烷硫基基团和氟基团。

2. 根据权利要求1的光学元件, 其中该聚合性官能团包含丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团、乙烯基基团或环氧基基团。

3. 根据权利要求1或2的光学元件, 其中 R^5 、 R^6 、 R^9 或 R^{10} 中至少一个表示吸电子基团, 并且该吸电子基团包含氰基基团或三氟甲基基团。

4. 材料, 包含通过使由以下通式(1)表示的化合物进行均聚或共聚获得的聚合物:



在通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地选自取代或未取代的具有1-10个碳原子的烷基基团和取代或未取代的具有1-8个碳原子的亚烷基基团, 该亚烷基基团具有聚合性官能团, 和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的具有聚合性官能团的亚烷基基团、和聚合性官能团, 条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团,

其中所述聚合性官能团为选自以下的至少一种：羟基基团、羧基基团、氨基基团、硫醇基基团、甲氧基基团、乙烯基基团、丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团和环氧基基团，

所述吸电子基团为选自以下的至少一种：氰基基团、卤代烷基基团、硝基基团、烷基磺酰基基团、氨基磺酰基基团、氨基甲酰基基团、卤代烷氧基基团、磺酰氧基基团、卤代烷硫基基团和氟基团。

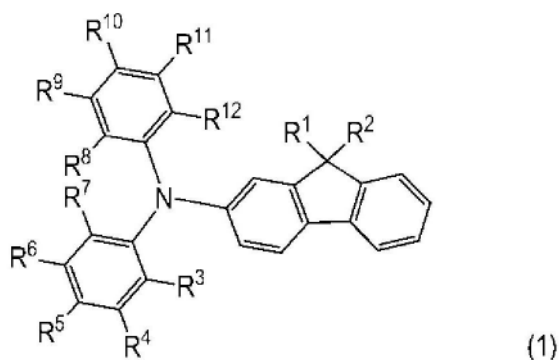
5. 根据权利要求4的材料，其中该聚合性官能团包含丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团、乙烯基基团或环氧基基团。

6. 根据权利要求4或5的材料，其中 R^5 、 R^6 、 R^9 或 R^{10} 中至少一个表示吸电子基团，并且该吸电子基团包含氰基基团或三氟甲基基团。

7. 光学设备，包含权利要求1至3中任一项的光学元件。

8. 根据权利要求7的光学设备，其中该光学元件包含透镜并且该光学设备包含相机。

9. 由以下通式(1)表示的化合物：



在通式(1)中， R^1 和 R^2 各自独立地选自取代或未取代的具有1-10个碳原子的烷基基团和取代或未取代的具有1-8个碳原子的亚烷基基团，该亚烷基基团具有聚合性官能团，和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的具有聚合性官能团的亚烷基基团、和聚合性官能团，条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团，

其中所述聚合性官能团为选自以下的至少一种：羟基基团、羧基基团、氨基基团、硫醇基基团、甲氧基基团、乙烯基基团、丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团和环氧基基团，

所述吸电子基团为选自以下的至少一种：氰基基团、卤代烷基基团、硝基基团、烷基磺酰基基团、氨基磺酰基基团、氨基甲酰基基团、卤代烷氧基基团、磺酰氧基基团、卤代烷硫基基团和氟基团。

10. 根据权利要求9的化合物，其中该聚合性官能团包含丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基基团、乙烯基基团或环氧基基团。

11. 根据权利要求9或10的化合物，其中 R^5 、 R^6 、 R^9 或 R^{10} 中至少一个表示吸电子基团，并且该吸电子基团包含氰基基团或三氟甲基基团。

光学元件、材料、光学设备和化合物

[技术领域]

[0001] 本发明涉及光学元件、材料、光学设备和化合物,并且更具体地涉及各自具有折射率的色散特性(阿贝数(v_d))高并且其二次色散特性(θ_g, F)高(高 θ_g, F)的特性的三芳基胺化合物、材料、光学元件和光学设备。

[背景技术]

[0002] 一般地,光学材料例如玻璃材料或有机树脂的折射率随着被材料折射的光的波长变短而逐渐提高。各自表示折射率的波长色散性的指标是例如阿贝数(v_d)和二次色散特性(θ_g, F)。阿贝数和 θ_g, F 值是每种光学材料特有的值,但是在许多情况下,该值各自落入特定范围内。图1中显示常规光学材料(玻璃材料和有机树脂)中各自的二次色散特性和阿贝数之间的关系。

[0003] 由以下等式表示阿贝数(v_d)和二次色散特性(θ_g, F):

[0004] 阿贝数 $[v_d] = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$

[0005] 二次色散特性 $[\theta_g, F] = (n_g - n_F) / (n_F - n_C)$

[0006] 其中 n_d 表示587.6nm波长处的折射率, n_F 表示486.1nm波长处的折射率, n_C 表示656.3nm波长处的折射率,和 n_g 表示435.8nm波长处的折射率。

[0007] 然而,还已通过详细地设计光学材料(例如玻璃材料或有机树脂)的构成(材料种类或分子结构)来合成具有从该特定范围内的值偏离的高 θ_g, F 特性的光学材料。例如,作为有机树脂的聚乙烯基咔唑(位于图1中的A点处)具有比通用有机树脂材料更高的 θ_g, F 特性。

[0008] 一般地,在折射光学系统中,通过组合具有不同色散特性的玻璃材料来减小色差。例如在望远镜等的物镜中,通过组合地使用以下材料来校正在其光轴上出现的色差:将色散小的玻璃材料用作正透镜并且将色散大的玻璃材料用作负透镜。因此,例如当限制透镜的构成和数量时,或者当限制待使用的玻璃材料时,充分校正色差可变得极其困难。作为解决这样问题的一种方法,已经进行光学元件的设计,其包括开发具有异常色散特性的玻璃材料。

[0009] 另外,当制备在色差校正功能方面优异并具有例如非球面形状的光学元件时,包括例如在球面玻璃等上成形有机树脂的方法相对于包括使用玻璃材料作为材料的方法具有以下优势:可大量生产、成形性、形状自由度和轻质性能优异。然而,常规的有机树脂的光学特性落入如图1中所示的特定限定范围内,并因此显示特定色散特性的有机树脂的数量极小。

[0010] 在专利文献1中,报告了位于图1中的点A处的作为有机材料的砒(甲基)丙烯酸酯具有比通用有机材料的高的二次色散特性(更高的 θ_g, F 特性)。

[0011] 同时,三芳基胺化合物广泛地利用在例如电子照相感光部件、有机电子材料和有机非线性光学材料中。在专利文献2中,提出了三芳基胺化合物作为在电子照相感光部件的最外层中使用的电荷传输性化合物。在专利文献3中,提出了三芳基胺化合物作为在聚合物粘合剂中色散的具有非线性光学活性的有机化合物。

[0012] [引用列表]

[0013] [专利文献]

[0014] PTL 1:日本专利申请公开号2012-167019

[0015] PTL 2:日本专利申请公开号2007-011320

[0016] PTL 3:日本专利申请公开号2005-227368

[发明内容]

[0017] [技术问题]

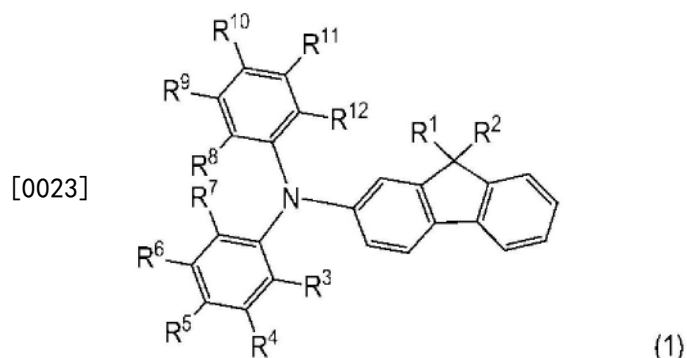
[0018] 专利文献1中提出的材料具有高的二次色散特性(高 θ_g ,F特性),但是近几年需要更高的 θ_g ,F特性。本发明的发明人进行了调查研究,并且结果发现三芳基胺化合物显示高的二次色散特性(高 θ_g ,F特性)。然而,在专利文献2和3中公开的三芳基胺化合物在投入实际使用作为光学材料之前需要改进(减小着色并改进透明性)。特别地,需要改进它们的透射率。

[0019] 考虑到这样的背景技术,本发明提供具有如下特性的三芳基胺化合物,折射率的色散特性(阿贝数(vd))和二次色散特性(θ_g ,F)高(高 θ_g ,F特性),即色差校正功能高并具有高透射率;和各自使用该化合物的材料、光学元件和光学设备。

[0020] [问题解决方案]

[0021] 根据本发明的一个方面,提供了由以下通式(1)表示的化合物。

[0022] [化学式1]



[0024] 在通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地选自具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基基团和具有1-8个碳原子的取代或未取代的亚烷基基团,该亚烷基基团具有聚合性官能团,和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、具有聚合性官能团的取代或未取代的亚烷基基团、和聚合性官能团,条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团。

[0025] 根据本发明的另一个方面,提供了包括该化合物的聚合产物(固化物)的材料。

[0026] 根据本发明的仍然另一个方面,提供了通过成形该材料获得的光学元件。

[0027] 根据本发明的仍然又一个方面,提供了包括该光学元件的光学设备。

[0028] [发明有益效果]

[0029] 根据本发明,可提供具有折射率的色散特性(阿贝数(vd))高及其二次色散特性(θ_g ,F)高(高 θ_g ,F特性),即色差校正功能高的特性的三芳基胺化合物,和各自使用该化合物的材料和光学元件。

[0030] 另外,根据本发明,可提供具有图1中的范围A内特性的光学材料。使用由光学材料形成的光学元件可有效地去除色差。因此,可在重量和尺寸方面进一步减小光学系统。在以下描述中,术语“高 θ_g ,F特性”意指被包括在图1中的范围A内的特性。

[附图说明]

[0031] 图1是显示可商购得到的光学材料的二次色散特性和阿贝数之间关系的图。

[0032] 图2A是用于说明根据本发明的光学元件实例的示意图。

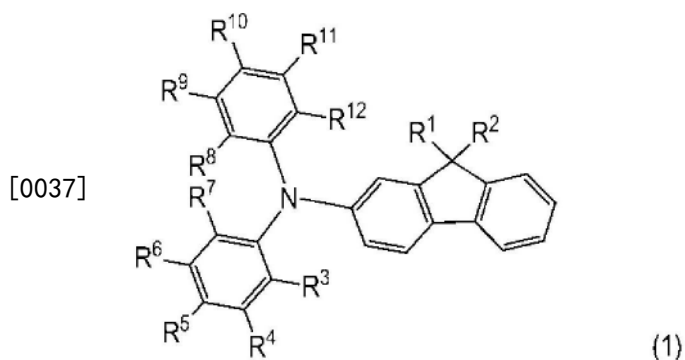
[0033] 图2B是用于说明根据本发明的光学元件实例的示意图。

[具体实施方式]

[0034] 以下通过实施方案详细描述本发明。

[0035] 本发明的一个方面是由以下通式(1)表示的三芳基胺化合物。

[0036] [化学式2]



[0038] 在通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地选自具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基基团和具有1-8个碳原子的取代或未取代的亚烷基基团,该亚烷基基团具有聚合性官能团,和 R^3 至 R^{12} 各自独立地选自氢原子、氰基基团、三氟甲基基团、取代或未取代的烷基基团、具有聚合性官能团的取代或未取代的亚烷基基团、和聚合性官能团,条件是 R^3 至 R^{12} 中至少一个表示吸电子基团和 R^1 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团。

[0039] 本发明的发明人进行了大量调查研究,目的在于提供满足图1中的范围A内特性并具有高透射率的三芳基胺化合物,并且结果发现了三芳基胺化合物的芳基基团由茈基基团和两个苯基基团形成,并且至少一个苯基基团具有吸电子基团作为取代基的这样的结构提供具有高二次色散特性(高 θ_g ,F)和高透射率这两者的材料。

[0040] 一般地,以芳香族化合物为代表的具有长的共轭结构的化合物具有比通用材料的小的带隙,并因此其在UV区域中的吸收端移动至可见光区域。在移动的影响下,具有长的共轭结构的化合物具有高折射率特性。高折射率特性对较短的波长比对较长的波长具有更大的影响。因此,该化合物的二次色散特性(θ_g ,F)中的改进不可避免地推进,并因此该化合物的特性落入图1中的范围A内。然而,仅通过连接芳香族化合物以构造长的共轭结构没有获得有实用性的材料。例如,大的芳香族化合物涉及在合成能力、与任何其它化合物的相容性和着色方面的问题。同时,三芳基胺是具有给电子性质并且具有共轭结构的芳香族化合物。随着其共轭结构变得更长,改进了它的特性(θ_g ,F)。然而,当共轭结构变得太长时,在可见光区域中的较短波长处三芳基胺的透射率减小。因此,当使用三芳基胺作为光学材料时,从

改进透射率的观点来看需要调节共轭结构的长度。然而,用于改进芳香族化合物的透射率的行为例如缩短芳香族化合物的共轭结构或者通过其取代基的位阻加宽其分子间距离,同时引起其二次色散特性(θ_g, F)的减小。

[0041] 本发明的发明人如以下所述考虑了为何根据本发明的三芳基胺化合物具有高二次色散特性(高 θ_g, F)和高透射率这两者的原因。推测用吸电子基团的苯基基团的取代表现出除了通过其位阻改进透射率之外通过吸电子基团的电子吸引对二次色散特性(θ_g, F)改进效果。发明人认为,作为前述结果,抑制了由吸电子基团的位阻导致的二次色散特性(θ_g, F)的减小,并因此三芳基胺化合物具有高二次色散特性(高 θ_g, F)和高透射率这两者。

[0042] 在通式(1)中,由 R^1 和 R^2 表示的具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基基团的实例包括甲基基团、乙基基团、正丙基基团、正丁基基团、正戊基基团、正己基基团、正庚基基团、正辛基基团、正癸基基团、异丙基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、异戊基基团、新戊基基团和2-乙基己基基团,并且烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。这些中,具有1个或更多至8个或更少碳原子的烷基基团是优选的,并且甲基基团和乙基基团是更优选的。

[0043] 在通式(1)中,由 R^1 和 R^2 表示的具有1-8个碳原子的未取代的亚烷基基团(其具有聚合性官能团)的实例包括亚甲基基团、亚乙基基团、正亚丙基基团、异亚丙基基团、正亚丁基基团、正亚戊基基团和正亚己基基团,并且亚烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。这些中,亚甲基基团、亚乙基基团、正亚丙基基团和正亚丁基基团是优选的。

[0044] 在通式(1)中,由 R^1 和 R^2 表示的具有1-8个碳原子的取代的亚烷基基团(其具有聚合性官能团)的实例包括通过用氧原子取代亚烷基基团的主链中的至少一个 CH_2 而引入的基团,和通过用硫原子取代亚烷基基团的主链中的至少一个 CH_2 而引入的基团,并且亚烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。

[0045] 在通式(1)中,由 R^3 至 R^{12} 表示的取代或未取代的烷基基团的实例包括甲基基团、乙基基团、正丙基基团、正丁基基团、异丙基基团、异丁基基团、仲丁基基团和叔丁基基团,并且烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。这些中,甲基基团和乙基基团是优选的。

[0046] 在通式(1)中,由 R^3 至 R^{12} 表示的具有聚合性官能团的未取代的亚烷基基团的实例包括亚甲基基团、亚乙基基团、正亚丙基基团、正亚丁基基团、正亚戊基基团和正亚己基基团,并且亚烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。这些中,亚甲基基团、亚乙基基团、和正亚丙基基团是优选的。

[0047] 在通式(1)中,由 R^3 至 R^{12} 表示的具有1-8个碳原子的取代的(通过取代获得的)亚烷基基团(其具有聚合性官能团)的实例包括通过用氧原子取代亚烷基基团的主链中的至少一个 CH_2 而引入的基团,和通过用硫原子取代亚烷基基团的主链中的至少一个 CH_2 而引入的基团,并且亚烷基基团不限于此,只要获得高 θ_g, F 特性。

[0048] 在通式(1)中,吸电子取代基的实例包括氰基基团、卤代烷基基团、硝基基团、烷基磺酰基基团、酰基基团、烷氧基羰基基团、氨基磺酰基基团、氨基甲酰基基团、卤代烷氧基基团、磺酰氧基基团、卤代烷硫基基团和氟基团。这些中,氰基基团和卤代烷基基团是优选的,并且氰基基团和三氟甲基基团是更优选的。特别优选地是 R^5 、 R^6 、 R^9 和 R^{10} 中至少一个表示吸电子基团,并且该吸电子基团为氰基基团或三氟甲基基团。

[0049] 在通式(1)中,聚合性官能团的实例包括活性氢基团、不饱和聚合性基团和环氧基

团。活性氢基团的实例包括羟基基团、羧基基团、氨基基团、硫醇基基团和甲氧基基团。这些中,羟基基团是优选的。不饱和聚合性基团的实例包括乙烯基基团、丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基。这些中,丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基是优选的。

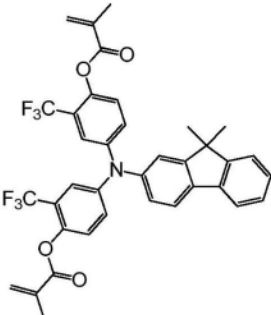
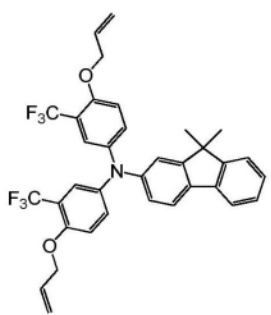
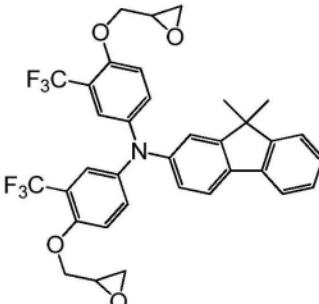
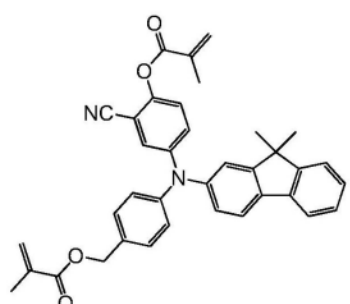
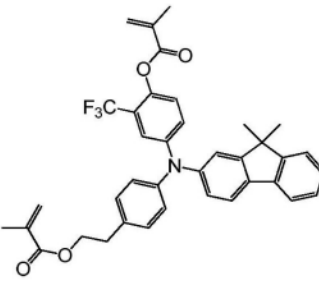
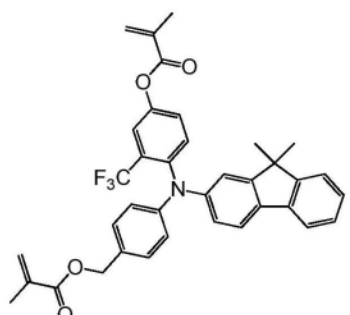
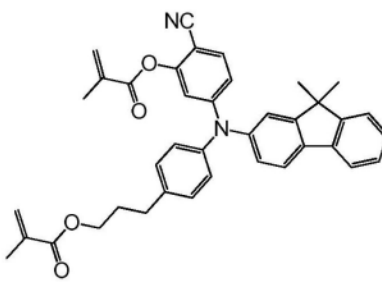
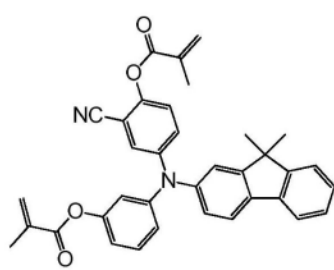
[0050] 在本发明中,表述“ R^3 至 R^{12} 中至少一个具有聚合性官能团”意指至少一个取代基是聚合性官能团,或者取代基的部分包括聚合性官能团。换句话说,在根据本发明的三芳基胺化合物中,可用聚合性官能团直接取代苯基基团,或者可将聚合性官能团通过亚烷基基团间接连接至苯基基团。

[0051] 在通式(1)中,从三芳基胺化合物的固化性观点来看聚合性官能团数优选为2或更多,并且从易于其合成的观点来看更优选为2。

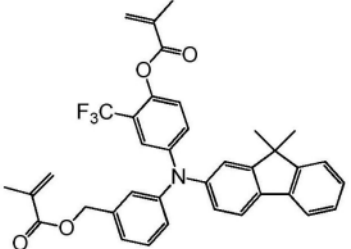
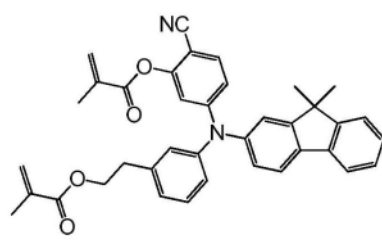
[0052] 接下来,在以下表1至5中显示根据本发明的化合物的具体实例,但是本发明不限于此。另外,可组合使用多种化合物。即,根据本发明的光学材料可为由通式(1)表示的化合物的均聚物,或者可为其共聚物。

[0053] [表1]

[0054]

序号	化合物实例	序号	化合物实例
N1		N2	
N3		N4	
N5		N6	
N7		N8	

[0055]

N9		N10	
----	---	-----	--

[0056] [表2]

[0057]

序号	化合物实例	序号	化合物实例
N11		N12	
N13		N14	
N15		N16	

[0058]

N17		N18	
N19		N20	

[0059]

[表3]

[0060]

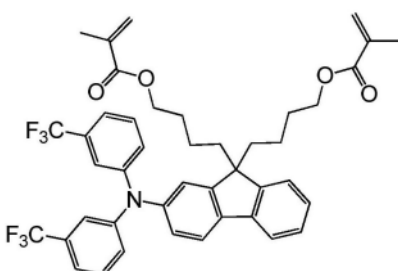
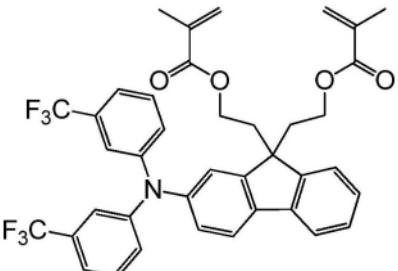
序号	化合物实例	序号	化合物实例
N21		N22	
N23		N24	

[0061]

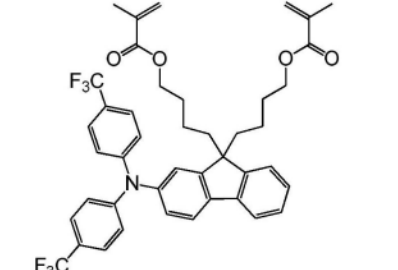
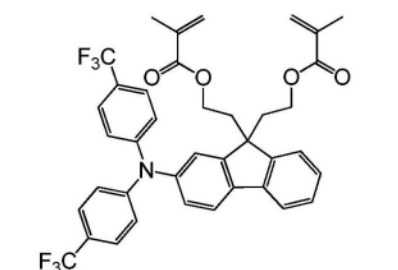
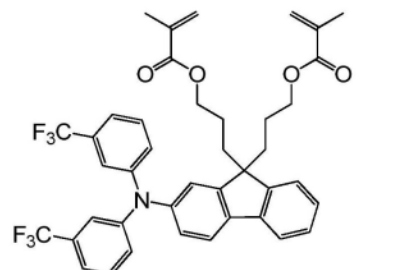
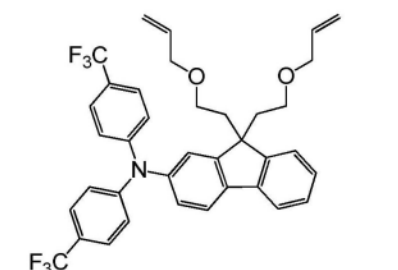
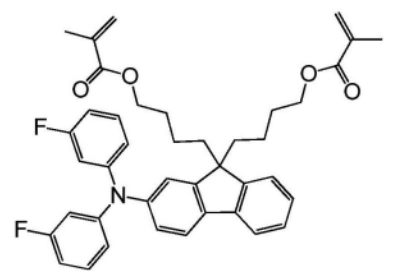
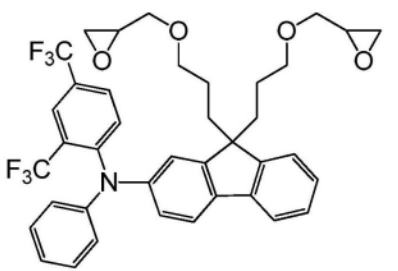
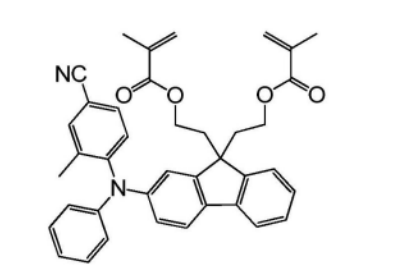
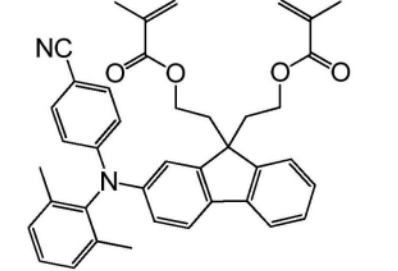
N25		N26	
N27		N28	
N29		N30	

[0062] [表4]

[0063]

序号	化合物实例	序号	化合物实例
N31		N32	

[0064]

N33		N34	
N35		N36	
N37		N38	
N39		N40	

[0065] [表5]

[0066]

序号	化合物实例	序号	化合物实例
N41		N42	
N43		N44	
N45		N46	
N47		N48	

[0067]

N49		N50	
-----	--	-----	--

[0068] 通过实例描述根据本发明的三芳基胺化合物的制备方法。

[0069] 三芳基胺化合物的制备方法不限于任何具体的制备路径,并且可采用任何制备方法。可通过使用例如日本专利申请公开号2000-066425或日本专利申请公开号2008-165248中描述的已知合成方法来合成本发明中的具有由通式(1)表示结构的衍生物。

[0070] 可使用两种方法用于将聚合性官能团引入具有由通式(1)表示结构的衍生物中。第一种方法是涉及将聚合性官能团直接引入具有由通式(1)表示结构的衍生物中的方法。第二种方法是涉及将具有聚合性官能团或者可为聚合性官能团的前体的官能团的结构引入具有由通式(1)表示结构的衍生物中的方法。第二方法的实例是涉及通过使用偶联反应引入含有官能团的芳基基团的方法,所述偶联反应涉及以单芳基胺衍生物为基础使用金属催化剂和碱。

[0071] 可使用以下方法用于使具有由通式(1)表示结构的衍生物具有不饱和烃基团(例如丙烯酸系基团或甲基丙烯酸系基团)。即,可使用涉及使(甲基)丙烯酸酯作用于具有由通式(1)表示结构的衍生物(该衍生物具有羟基基团)的方法,或涉及将聚合性官能团直接引入具有由通式(1)表示结构的衍生物中的方法。

[0072] 可任意选择以金属催化剂为基础的偶联反应。例如,作为典型的方法适合使用涉及使用铜的Ullmann反应、涉及使用胺等的Buchwald-Hartwig反应、涉及使用硼酸等的Suzuki偶联、涉及使用有机锡的Stille偶联、或涉及使用有机锌的Negishi偶联。

[0073] 可任意选择(甲基)丙烯酸酯化反应。例如,作为典型的方法适合使用涉及将羟基基团用(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酐酯化的方法、涉及使用(甲基)丙烯酸的低级醇酯的酯交换反应、涉及通过使用脱水缩合剂例如N,N'-二环己基碳二亚胺使(甲基)丙烯酸和二醇进行脱水缩合的直接酯化反应、或涉及在存在脱水剂例如硫酸的情况下加热(甲基)丙烯酸和二醇的方法。

[0074] 另外,可按需要使用阻聚剂使得可在用于制备化合物的反应时或者在其储存时不进行本发明的三芳基胺化合物的聚合。阻聚剂的实例可包括:氢醌类例如对苯醌、氢醌、氢醌单甲醚和2,5-二苯基对苯醌;N-氧自由基(N-oxy radicals)例如四甲基哌啶基-N-氧自由基(TEMPO);取代的邻苯二酚类例如叔丁基邻苯二酚;胺类例如吩噻嗪、二苯胺和苯基-β-萘胺;亚硝基苯;苦味酸;分子氧;硫;和氯化铜(II)。这些中,从通用性质和抑制聚合的观点来看,氢醌类、吩噻嗪和N-氧自由基是优选的,并且氢醌类是特别优选的。

[0075] 阻聚剂的使用量下限相对三芳基胺化合物而言通常为10ppm或更大、优选50ppm或更大,并且其上限相对三芳基胺化合物而言通常为10,000ppm或更小、优选1,000ppm或更小。在使用量过小的情况下,产生以下风险:没有表现出阻聚剂的效果或者即使当表现了效果时该效果小,并因此在反应时或在后处理步骤中的浓缩时进行聚合。与此相反,使用量过大的情况是不优选的因为产生以下风险:阻聚剂作为例如制备待以后描述的光学材料时的杂质,并且具有不利影响例如抑制三芳基胺化合物的聚合反应性。

[0076] 接下来,描述根据本发明的光学材料。

[0077] 由包括以下的组合物形成根据本发明的光学材料:以上提到的三芳基胺化合物、聚合引发剂、和阻聚剂,和根据需要的敏化剂、耐热稳定剂、耐光稳定剂、抗氧化剂或树脂。

[0078] 包括在本发明的光学材料中的三芳基胺化合物的含量相对于材料全体而言期望为1.0重量%或更大至99重量%或更小、优选50重量%或更大至99重量%或更小。

[0079] 聚合引发剂的实例包括但不限于通过光照射产生自由基物类或阳离子物类的聚合引发剂,和使用热产生自由基物类的聚合引发剂。

[0080] 通过光照射产生自由基物类的聚合引发剂的实例包括但不限于2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、

双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、4-苯基二苯甲酮、4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二苯基二苯甲酮和4,4'-二苯氧基二苯甲酮。

[0081] 另外,通过光照射产生阳离子物类的聚合引发剂的合适的实例包括但不限于聚合引发剂例如(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]六氟磷酸碘鎓。

[0082] 此外,使用热产生自由基物类的聚合引发剂的实例包括但不限于:偶氮化合物例如偶氮双异丁腈(AIBN);和过氧化物例如过氧化苯甲酰、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新己酸叔丁酯、过氧化新己酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新己酸异丙苯酯和过氧化新癸酸异丙苯酯。

[0083] 当应用UV光等作为引发光学材料的聚合的光时,可使用已知的敏化剂等。敏化剂的典型实例包括但不限于二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、对二甲氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、苯偶姻、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻异丙基醚、2,2'-二乙氧基苯乙酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮和酰基氧化膦。

[0084] 可按照光照射量和额外的加热温度适当选择相对于聚合性树脂组分而言的光聚合引发剂的添加比。另外,可按照要获得的聚合物的目标平均分子量调节添加比。

[0085] 在根据本发明的光学材料的聚合(固化)和成形中使用的光聚合引发剂的添加量相对于聚合性树脂组分而言优选落入从0.01重量%或更大至10.00重量%或更小的范围内。可按照树脂的反应性和待施加的光的波长单独地使用或者组合使用光聚合引发剂。

[0086] 没有特别限制耐光稳定剂,只要耐光稳定剂对成形体的光学特性没有大的影响,并且其典型实例可包括:苯并三唑系材料例如2-(2H-苯并三唑-2-基)-对甲酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-[5-氯(2H)-苯并三唑-2-基-4-甲基-6-(叔丁基)]苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)]苯酚和2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚;氰基丙烯酸酯系材料例如2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯和2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯;三嗪系材料;和二苯甲酮系材料例如辛苯酮和2,2'-4,4'-四氢二苯甲酮。耐光稳定剂还可作为光敏化剂,并且在该情况下可不添加光敏化剂。

[0087] 在本发明的光学材料的聚合(固化)和成形中使用的耐光稳定剂的添加量相对于聚合性树脂组分的总量而言优选落入从0.01重量%或更大至10.00重量%或更小的范围内。

[0088] 没有特别限制耐热稳定剂只要耐热稳定剂对成形体的光学特性没有大的影响,并且可使用例如:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酸酯、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸和C7-C9侧链烷基酯;受阻酚系材料例如4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间-甲苯基)]丙酸酯和六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酸酯;磷系材料例如三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;和硫系材料例如3,3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯。

[0089] 没有特别限制抗氧化剂只要抗氧化剂对成形体的光学特性没有大的影响,并且其典型实例包括受阻胺系材料例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和双(1,2,2,6,

6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯。根据本发明的光学材料的聚合(固化)和成形中待使用的抗氧化剂的添加量相对于聚合性树脂组分的总量而言优选落入从0.01重量%或更大至10.00重量%或更小的范围内。

[0090] 没有特比限制可在本发明的光学材料中使用的树脂。其实例包括但不限于:(甲基)丙烯酸酯化合物例如二甲基丙烯酸1,3-金刚烷二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-金刚烷二甲醇酯、二丙烯酸三环癸烷二甲醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸三丙二醇酯、二甲基丙烯酸二丙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基)苯基]芴、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基甲酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟甲酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、乙二醇双缩水甘油基丙烯酸酯、乙二醇双缩水甘油基甲基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、双酚F二丙烯酸酯、双酚F二甲基丙烯酸酯、1,1-双(4-丙烯酰氧基乙氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-丙烯酰氧基乙氧基苯基)砜、1,1-双(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)砜、1,1-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基)砜、1,1-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)砜、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、硫代丙烯酸甲酯、硫代甲基丙烯酸甲酯、硫代丙烯酸苯酯、硫代甲基丙烯酸苯甲酯、亚二甲苯基二硫醇二丙烯酸酯、亚二甲苯基二硫醇二甲基丙烯酸酯、巯基乙基硫醚二丙烯酸酯和巯基乙基硫醚二甲基丙烯酸酯;烯丙基化合物例如烯丙基缩水甘油基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯和二乙二醇双烯丙基碳酸酯;乙烯基化合物例如苯乙烯、氯苯乙烯、甲基苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、二乙烯基苯和3,9-二乙烯基螺二(间-二噁烷);和二异丙烯基苯。

[0091] 另外,树脂可为热塑性树脂。其实例包括:聚烯烃系树脂例如乙烯均聚物,乙烯和一种或两种或更多种类型的 α -烯烃的无规或嵌段共聚物,所述 α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-

戊烯、1-己烯和4-甲基-1-戊烯, 乙烯和一种或两种或更多种类型的乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的无规或嵌段共聚物, 丙烯均聚物, 丙烯和一种或两种或更多种类型的除丙烯外的 α -烯烃的无规或嵌段共聚物, 所述 α -烯烃例如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和4-甲基-1-戊烯, 1-丁烯均聚物, 离聚物树脂和这些聚合物的混合物; 烃原子系树脂, 例如石油树脂和萜烯树脂; 聚酯系树脂例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯; 聚酰胺系树脂例如尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙610、尼龙6/66、尼龙66/610、和尼龙MXD; 丙烯酸系树脂例如聚甲基丙烯酸甲酯; 苯乙烯系或丙烯腈系树脂例如聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物和聚丙烯腈; 聚乙烯醇系树脂例如聚乙烯醇和乙烯-乙醇共聚物; 聚碳酸酯树脂; 聚酮树脂; 聚环氧甲烷树脂; 聚砜树脂; 聚酰亚胺树脂; 和聚酰胺酰亚胺树脂。可单独地使用或作为其混合物使用那些树脂。

[0092] 包括在根据本发明的光学材料中的树脂的含量考虑到待获得的光学材料的 θ_g , F特性和成形体的脆性期望为0.01重量%或更大至99重量%或更小、并且优选为0.01重量%或更大至50重量%或更小。

[0093] 接下来, 参考附图描述根据本发明的光学元件。

[0094] 本发明的光学元件具有包括成形体的特征。图2A和图2B各自是用于说明本发明的光学元件实例的示意图。在图2A的光学元件中, 将通过成形和加工光学材料(或光学组合物)获得的薄膜(光学部件10)布置在透镜基材20的一个表面上。作为图2A的光学元件的制备方法, 例如采用了涉及在由光透射材料形成的基材上形成具有小厚度的层结构的方法。具体地, 布置由金属材料形成的模具从而与玻璃基材具有一定距离, 并且用为流体的光学材料或光学组合物填充在模具和玻璃基材之间存在的间隙。在此之后, 通过将模具轻轻地压下来进行模具成形。然后, 使光学材料或光学组合物在根据需要在保持该状态的同时聚合。

[0095] 对应于源自涉及使用光聚合引发剂的自由基形成的机理, 通过使用具有适合波长的光、通常为UV光或可见光来进行在这样的聚合反应中使用的光照射。例如, 使用光通过用作基材(具体地为玻璃基材)的光透射材料均匀地照射原材料例如进行模具成形的光学材料或光学组合物的单体。按照源自涉及使用光聚合引发剂的自由基形成的机理和所包括的光聚合引发剂的含量适当选择照射光的量。

[0096] 同时, 在通过光聚合反应的这样的光学材料或光学组合物的成形体的制备中, 更优选的是用照射光均匀地照射进行模具成形的原材料(例如单体)的整体。因此, 更优选地选择具有如下波长的光, 使得可透过用作基材(例如玻璃基材)的光透射材料均匀地进行待使用的光照射。此时, 在光透射材料的基材上待形成的光学材料的成形体厚度的减小更适合于本发明。

[0097] 同时, 在图2B的光学元件中, 将通过成形和加工光学组合物获得的薄膜(光学部件10)布置在透镜基材30和透镜基材40之间。图2B的光学元件的制备方法例如如下所述。将类似的未固化的光学材料、光学组合物等倒入前述所述成形体的光学材料或光学组合物的表面和另一个相应透镜这两者之间的间隙, 并且通过轻轻地压下来成形。然后, 在将该组合物保持在保持该状态的同时, 进行未固化的树脂组合物的光聚合。因此, 可获得将光学材料或光学组合物夹在透镜之间的成形体。

[0098] 类似地,可通过热聚合方法制备成形体。在该情况下,期望进一步使组合物的整体的温度均匀化,并且在光透射材料的基材上待形成的聚合性组合物的成形体的总厚度中的减小更适合于本发明。另外,当提高形成的光学组合物的成形体的总厚度时,需要选择照射量、照射强度、光源等,同时进一步考虑厚度、树脂组分的吸收和细颗粒组分的吸收。

[0099] 按照以上提到的成形方法通过成形本发明的光学组合物获得的成形体可用作光学设备中的光学元件。将光学元件使用在例如相机透镜中。

[0100] [实施例]

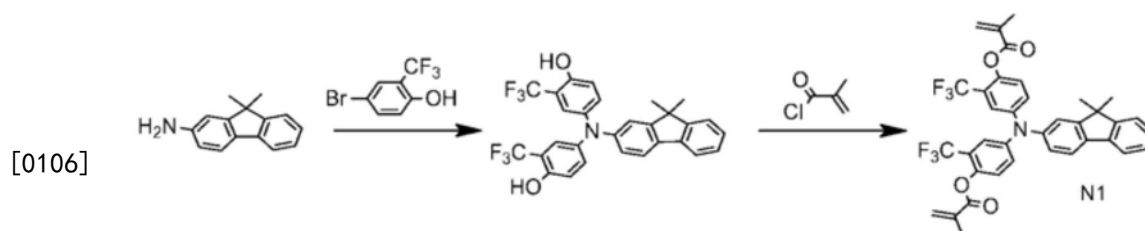
[0101] 以下通过实施例更详细地描述本发明。然而,本发明绝不限于以下描述的实施例,只要其它实施例没有偏离本发明的主旨。使用NMR设备(由JEOL Ltd.制造的JNM-ECA400(商品名))分析合成的产物。

[0102] [实施例1]

[0103] (制备化合物实例N1)

[0104] (1)合成N1中间体

[0105] [化学式3]



N1 中间体

[0107] 在氮气氛下,将2.0g的2-氨基-9,9-二甲基芴、5.30g的4-溴-2-(三氟甲基)苯酚、2.76g的叔丁醇钠、0.27g的双(二亚苄基丙酮)合钯、0.46g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和70mL的邻二甲苯加入至200毫升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至130℃。在此之后,在该温度(130℃)下搅拌混合物10小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用氯仿萃取有机相。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供2.2g的N1中间体(产率:43%)。通过¹H-NMR确认中间体的结构。

[0108] ¹H-NMR (CDCl₃) : δ 1.52 (s, 6H) , 6.96 (d, 1H) , 7.31-7.37 (m, 3H) , 7.44 (d, 1H) , 7.50-7.55 (m, 2H) , 7.67 (d, 1H) , 7.70-7.75 (m, 4H) , 7.93 (s, 1H) , 11.96 (s, 2H)

[0109] (2) 合成N1

[0110] 在氮气氛下,将2.0g的N1中间体、30mL的氯仿、0.14g的氢醌单甲醚(MEHQ)和10mL的吡啶加入至100毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入1.0mL的甲基丙烯酰氯至混合物中。用30mL的甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.25g的N1(产率:50%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

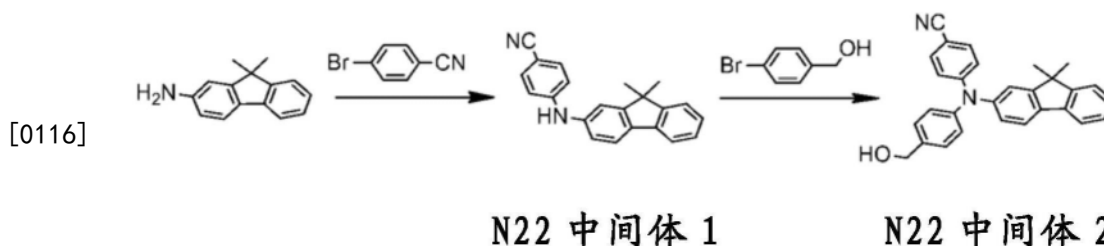
[0111] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.49 (s, 6H), 1.54 (s, 6H), 5.88 (t, 2H), 6.46 (t, 2H), 7.10 (d, 1H), 7.28-7.43 (m, 5H), 7.63-7.71 (m, 4H), 7.78 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.17 (d, 1H)

[0112] [实施例2]

[0113] (制备化合物实例N22)

[0114] (1) 合成N22中间体1

[0115] [化学式4]



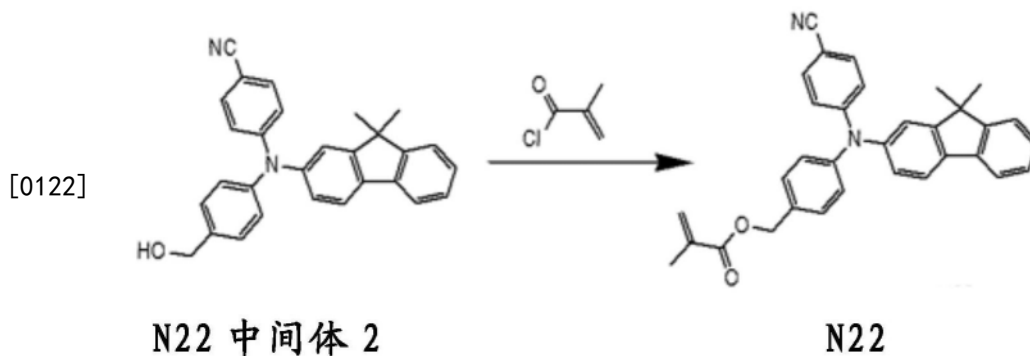
[0117] 在氮气氛下,将5.0g的2-氨基-9,9-二甲基芴、4.35g的4-溴苯甲腈、6.89g的叔丁醇钠、0.27g的双(二亚苄基丙酮)合铯、0.46g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和180mL的邻二甲苯加入至300毫升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至130℃。在此之后,在该温度(130℃)下搅拌混合物10小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用氯仿萃取有机相。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供7.5g的N22中间体1(产率:72%)。

[0118] (2) 合成N22中间体2

[0119] 在氮气氛下,将4.0g的N22中间体1、3.37g的4-溴苯甲醇、4.95g的叔丁醇钠、0.37g的双(二亚苄基丙酮)合铯、0.61g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和140mL的邻二甲苯加入至200毫升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至130℃。在此之后,在该温度(130℃)下搅拌混合物10小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用氯仿萃取有机相。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供3.4g的N22中间体2(产率:63%)。

[0120] (3) 合成N22

[0121] [化学式5]



[0123] 在氮气氛下,将3.0g的N22中间体2、45mL的氯仿、0.27g的MEHQ和10mL的吡啶加入至100毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入2.1mL的甲基丙烯酰氯至混合物中。用30mL的甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.51g的N22(43%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

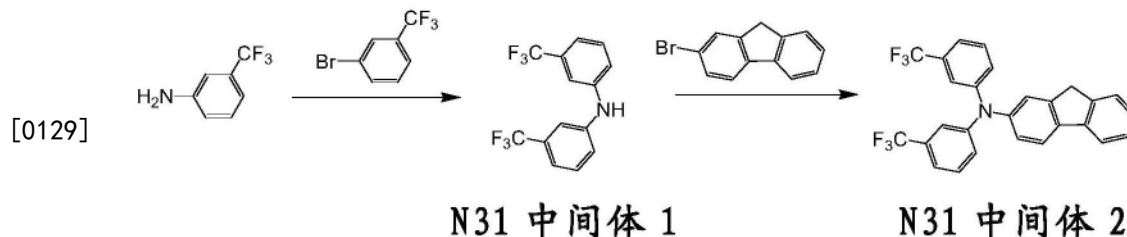
[0124] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 1.49 (s, 6H) , 1.53 (s, 6H) , 5.05-5.11 (m, 2H) , 5.50 (t, 1H) , 6.02 (t, 1H) , 6.85 (dd, 1H) , 7.05 (dd, 1H) , 7.19 (d, 4H) , 7.30-7.36 (m, 2H) , 7.40 (d, 1H) , 7.48 (d, 4H) , 7.63 (d, 2H)

[0125] [实施例3]

[0126] (制备化合物实例N31)

[0127] (1) 合成N31中间体1

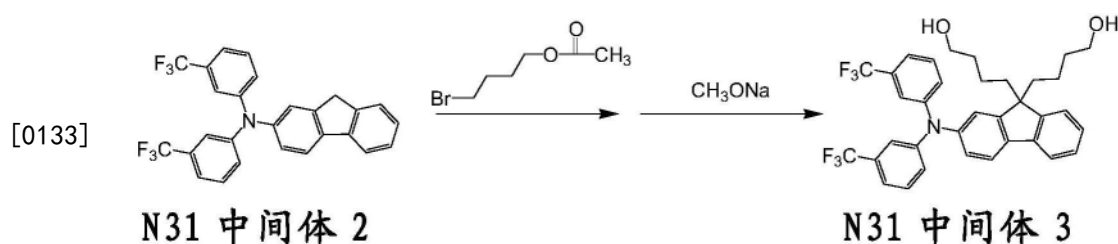
[0128] [化学式6]



[0130] 在氮气氛下,将15.0g的3-氨基三氟甲苯、20.95g的3-溴三氟甲苯、26.85g的叔丁醇钠、2.68g的双(二亚苄基丙酮)合铯、4.44g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和300mL的邻二甲苯加入至500毫升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至120℃。在此之后,在该温度(120℃)下搅拌混合物6小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用乙酸乙酯萃取有机相。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供19.2g的N31中间体1(产率:68%)。

[0131] (2) 合成N31中间体2

[0132] 在氮气氛下,将15.0g的N31中间体1、12.05g的2-溴苄、18.89g的叔丁醇钠、0.28g的双(二亚苄基丙酮)合铯、0.47g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和500mL的邻二甲苯加入至1升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至120℃。在此之后,在该温度(120℃)下搅拌混合物10小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用乙酸乙酯萃取有机相。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供10.5g的N31中间体2(产率:46%)。



[0134] (3) 合成N31中间体3

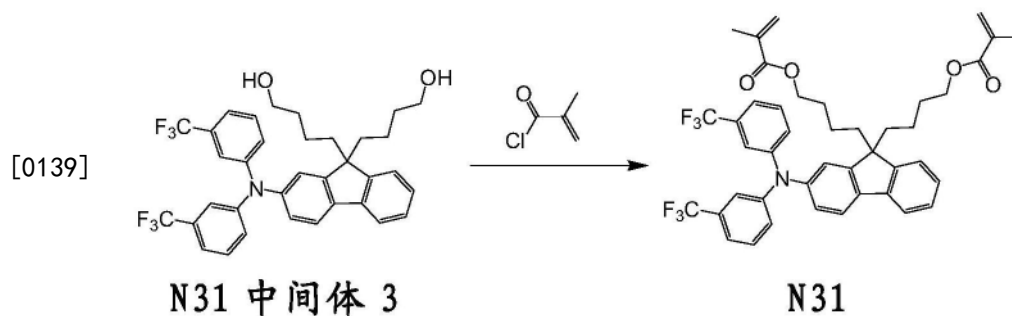
[0135] 在氮气氛下,将9.44g的N31中间体2和160mL的N,N-二甲基乙酰胺加入至500毫升的三颈烧瓶中,并且搅拌混合物。在此之后,将6.77g的叔丁醇钠加入混合物中,并将整体冷却至5℃。在30分钟内将通过在40mL的N,N-二甲基乙酰胺中溶解10.21g的4-溴丁基乙酸酯获得的溶液滴入生成物中。在滴加之后,混合物的温度提高至20℃,然后在该温度(20℃)下搅拌混合物20小时。在搅拌之后,将混合物冷却至5℃。接下来,将5.44g的甲醇钠加入混合物中,并将整体的温度逐渐提高至20℃。在该温度提高之后,在该温度(20℃)下搅拌混合物10小时。在搅拌之后,将反应液加入冰水中,并且用甲苯萃取有机层。用盐水和水依次清洗

产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供5.5g的N31中间体3(产率:45%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。

[0136] ¹H-NMR (CDCl₃): δ0.71 (t, 2H), 1.38 (d, 4H), 1.60 (d, 4H), 1.94-2.00 (m, 4H), 3.22-3.29 (m, 4H), 7.08 (dd, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.26-7.43 (m, 11H), 7.67 (t, 2H)

[0137] (3) 合成N31

[0138] [化学式7]



[0140] 在氮气氛下,将5.0g的N31中间体3、175mL的四氢呋喃、0.30g的MEHQ和4.6mL的三乙胺加入至300毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入2.3mL的甲基丙烯酰氯至混合物中。用甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.65g的N31 (27%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

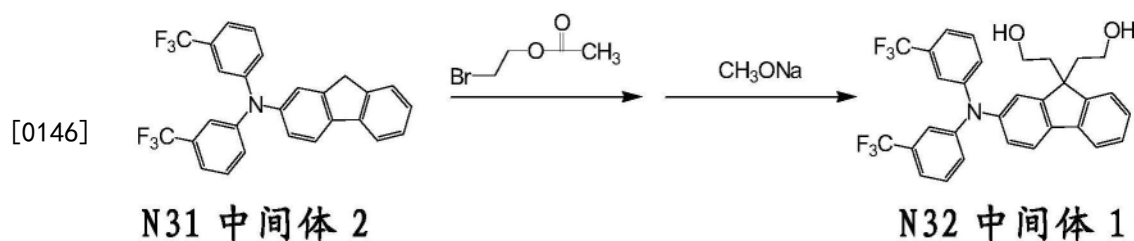
[0141] ¹H-NMR (CDCl₃): δ1.42 (d, 4H), 1.71 (d, 4H), 1.78 (s, 6H), 2.13-2.18 (m, 4H), 3.22-3.27 (m, 4H), 5.43 (t, 2H), 5.80 (t, 2H), 6.90 (dd, 1H), 7.10 (dd, 1H), 7.22 (d, 4H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.50 (d, 4H), 7.65 (d, 2H)

[0142] [实施例4]

[0143] (制备化合物实例N32)

[0144] (1) 合成N32中间体1

[0145] [化学式8]



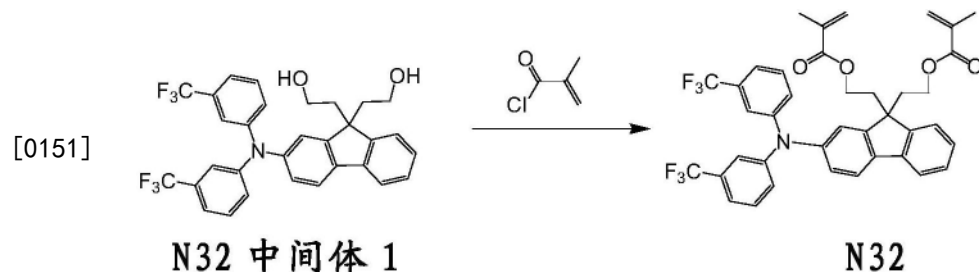
[0147] 在氮气氛下,将10.00g的N31中间体2和80mL的N,N-二甲基乙酰胺加入至300毫升的三颈烧瓶中,并且搅拌混合物。在此之后,将7.17g的叔丁醇钠加入混合物中,并将整体冷却至5℃。在30分钟内将通过在20mL的N,N-二甲基乙酰胺中溶解9.25g的2-溴乙基乙酸酯获得的液体滴入生成物中。在滴加之后,混合物的温度提高至20℃,然后在该温度(20℃)下搅拌混合物20小时。在搅拌之后,将混合物冷却至5℃。将5.75g的甲醇钠加入混合物中,并将整体的温度逐渐提高至20℃。在该温度提高之后,在该温度(20℃)下搅拌混合物10小时。在搅拌之后,将反应液加入冰水中,并且用甲苯萃取有机层。用盐水和依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供4.2g的N32中间体1(产

率:35%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。

[0148] ¹H-NMR(CDCl₃):δ0.71(t,2H),2.21-2.27(m,2H),2.31-2.37(m,2H),3.02-3.12(m,4H),7.08(dd,1H),7.18(d,1H),7.27-7.44(m,11H),7.67(t,2H)

[0149] (2)合成N32

[0150] [化学式9]



[0152] 在氮气氛围下,将3.0g的N32中间体1、105mL的四氢呋喃、0.20g的MEHQ和3.0mL的三乙胺加入至300毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入1.5mL的甲基丙烯酰氯至混合物中。用甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.91g的N32(52%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

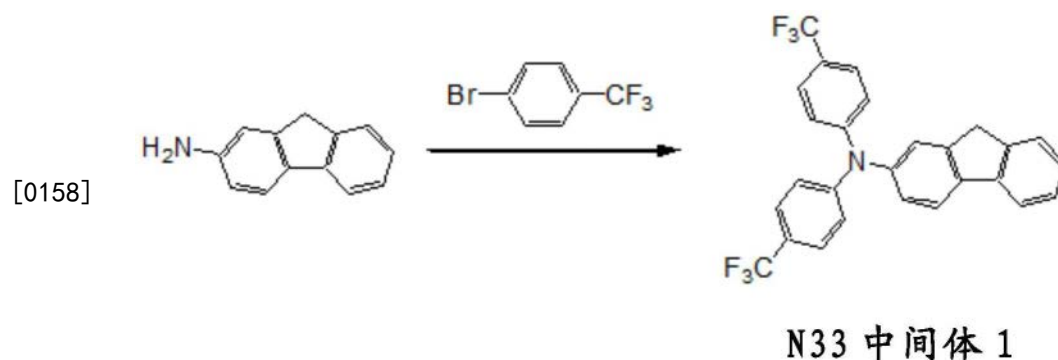
[0153] ¹H-NMR(CDCl₃):δ1.78(s,6H),2.29-2.34(m,2H),2.42-2.47(m,2H),3.45-3.50(m,2H),3.61-3.66(m,2H),5.43(t,2H),5.81(t,2H),6.90(dd,1H),7.10(dd,1H),7.21(d,4H),7.30-7.36(m,2H),7.42(d,1H),7.51(d,4H),7.65(d,2H)

[0154] [实施例5]

[0155] (制备化合物实例N33)

[0156] (1)合成N33中间体1

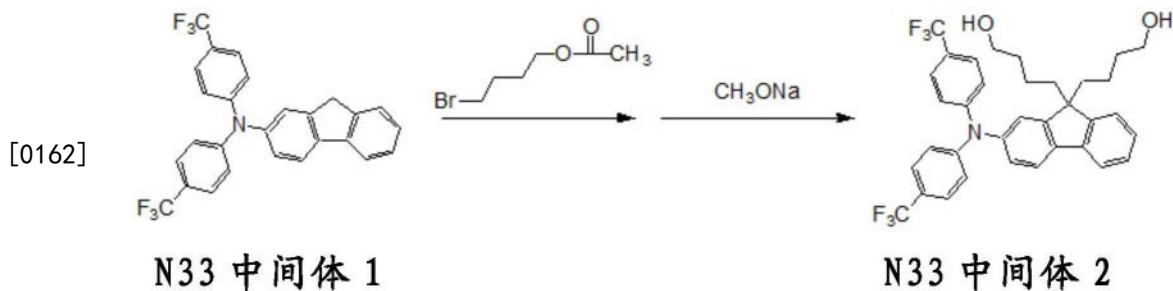
[0157] [化学式10]



[0159] 在氮气氛围下,将5.0g的2-氨基茚、12.72g的4-溴三氟甲苯、10.61g的叔丁醇钠、0.16g的双(二亚苄基丙酮)合铟、0.26g的2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和175mL的邻二甲苯加入至500毫升的三颈烧瓶中,并且将混合物加热至120℃。在此之后,在该温度(120℃)下搅拌混合物6小时。在加热之后,将混合物放冷至室温,然后用乙酸乙酯萃取有机相。用盐水和依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供5.3g的N33中间体1(产率:41%)。

[0160] (2)合成N33中间体2

[0161] [化学式11]

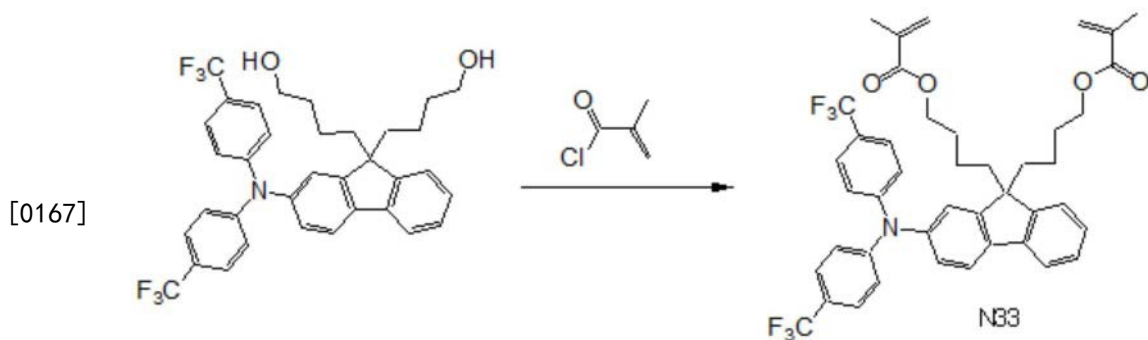


[0163] 在氮气氛围下,将5.0g的N33中间体1和50mL的N,N-二甲基乙酰胺加入至300毫升的三颈烧瓶中,并且搅拌混合物。在此之后,将3.58g的叔丁醇钠加入混合物中,并将整体冷却至5℃。在30分钟内将通过在12mL的N,N-二甲基乙酰胺中溶解5.35g的4-溴丁基乙酸酯获得的溶液滴入生成物中。在滴加之后,混合物的温度提高至20℃,然后在该温度(20℃)下搅拌混合物20小时。在搅拌之后,将混合物冷却至5℃。接下来,将2.87g的甲醇钠加入混合物中,并将整体的温度逐渐提高至20℃。在该温度提高之后,在该温度(20℃)下搅拌混合物10小时。在搅拌之后,将反应液加入冰水中,并且用甲苯萃取有机层。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供2.6g的N33中间体2(产率:40%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。

[0164] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.69 (t, 2H), 1.36 (d, 4H), 1.62 (d, 4H), 1.96 (dd, 4H), 3.08 (dd, 4H), 7.10 (dd, 1H), 7.17 (dd, 4H), 7.22 (d, 1H), 7.32-7.40 (m, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.51 (d, 4H), 7.68 (t, 2H)

[0165] (3) 合成N33

[0166] [化学式12]



[0168] 在氮气氛围下,将2.0g的N33中间体2、70mL的四氢呋喃、0.12g的MEHQ和1.8mL的三乙胺加入至300毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入1.0mL的甲基丙烯酸酐至混合物中。用甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.33g的N33(54%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

[0169] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.79 (t, 6H), 1.41 (d, 4H), 1.73 (d, 4H), 2.12-2.19 (m, 4H), 3.22-3.29 (m, 4H), 5.43 (t, 2H), 5.80 (t, 2H), 6.91 (dd, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.22 (d, 4H), 7.30-7.38

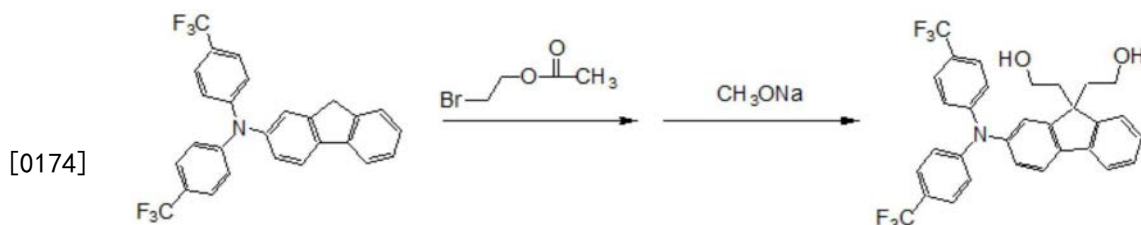
(m, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.54 (d, 4H), 7.67 (d, 2H)

[0170] [实施例6]

[0171] (制备化合物实例N34)

[0172] (1) 合成N34中间体1

[0173] [化学式13]



N33 中间体 1

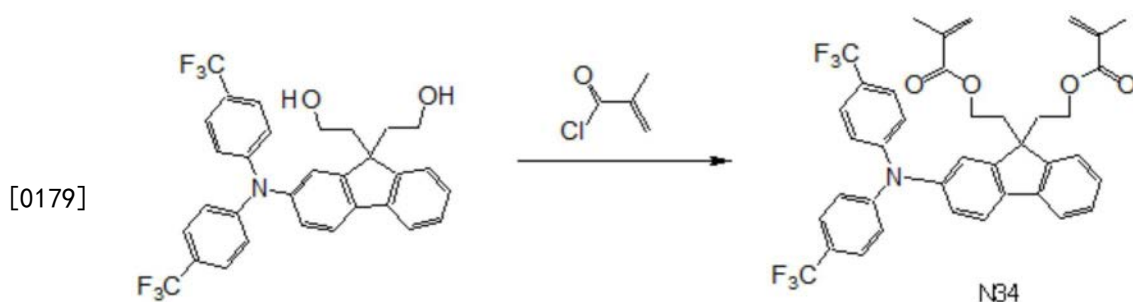
N34 中间体 1

[0175] 在氮气氛下,将5.0g的N33中间体1和50mL的N,N-二甲基乙酰胺加入至300毫升的三颈烧瓶中,并且搅拌混合物。在此之后,将3.58g的叔丁醇钠加入混合物中,并将整体冷却至5℃。在30分钟内将通过在10mL的N,N-二甲基乙酰胺中溶解4.62g的2-溴乙基乙酸酯获得的溶液滴入生成物中。在滴加之后,混合物的温度提高至20℃,然后在该温度(20℃)下搅拌混合物20小时。在搅拌之后,将混合物冷却至5℃。将2.87g的甲醇钠加入混合物中,并将整体的温度逐渐提高至20℃。在该温度提高之后,在该温度(20℃)下搅拌混合物10小时。在搅拌之后,将反应液加入冰水中,并且用甲苯萃取有机层。用盐水和水依次清洗产生的有机相,并且用无水硫酸镁干燥。通过柱色谱法纯化产生的粗产物以提供1.8g的N34中间体1(产率:30%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。

[0176] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.69 (t, 2H), 2.25-2.37 (m, 4H), 3.09 (dd, 4H), 7.11 (dd, 1H), 7.16 (dd, 4H), 7.22 (d, 1H), 7.32-7.40 (m, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.51 (d, 4H), 7.68 (t, 2H)

[0177] (2) 合成N34

[0178] [化学式14]



N34 中间体 1

N34

[0180] 在氮气氛下,将1.7g的N34中间体1、60mL的四氢呋喃、0.11g的MEHQ和1.7mL的三乙胺加入至200毫升的三颈烧瓶中。将反应容器冷却至0℃,并且滴入0.9mL的甲基丙烯酰氯至混合物中。用甲苯稀释反应液,然后使用盐酸的2N水溶液结束反应。用酸性水溶液和碱性水溶液清洗产生的有机层。在此之后,用盐水和无水硫酸镁干燥有机层。去除溶剂,并且通过硅胶色谱法纯化产生的粗产物。由此获得了1.20g的N34(56%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

[0181] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.79 (t, 6H), 2.30-2.37 (m, 2H), 2.40-2.49 (m, 2H), 3.46-3.51 (m, 2H), 3.62-3.67 (m, 2H), 5.43 (t, 2H), 5.82 (t, 2H), 6.91 (dd, 1H), 7.11 (dd, 1H), 7.22 (d, 4H), 7.31-7.37 (m, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.52 (d, 4H), 7.66 (d, 2H)

[0182] [实施例7]

[0183] (制备化合物实例N35)

[0184] [化学式15]



[0186] 进行与实施例3的那些相同的反应与纯化,除了通过改变实施例3中使用的2-溴苄为3-[2-溴-9-(3-羟基-丙基)-9H-苄-9-基]-丙-1-醇来获得N35中间体1。另外,在表6中显示产物的光学特性。

[0187] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.52 (d, 4H), 1.78 (s, 6H), 1.90 (d, 4H), 3.47-3.52 (m, 2H), 3.60-3.65 (m, 2H), 5.43 (t, 2H), 5.81 (t, 2H), 6.90 (dd, 1H), 7.10 (dd, 1H), 7.21 (d, 4H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.51 (d, 4H), 7.65 (d, 2H)

[0188] [实施例8]

[0189] (制备化合物实例N40)

[0190] 进行与实施例3的那些相同的反应与纯化,除了将实施例3中使用的3-氨基三氟甲苯、3-溴三氟甲苯和4-溴丁基乙酸酯分别改变为4-氨基苯甲腈、2-溴间二甲苯和2-溴乙基乙酸酯。

[0191] [实施例9]

[0192] (制备化合物实例N23)

[0193] 进行与实施例2的那些相同的反应与纯化,除了将实施例2中使用的2-氨基-9,9-二甲基苄、4-溴苯甲腈和4-溴苯甲醇分别改变为3,5-双(三氟甲基)苯胺、2-溴-9,9-二正辛基苄和2-(4-溴苯基)乙醇。另外,在表6中显示产物的光学特性。

[0194] [实施例10]

[0195] (制备化合物实例N46)

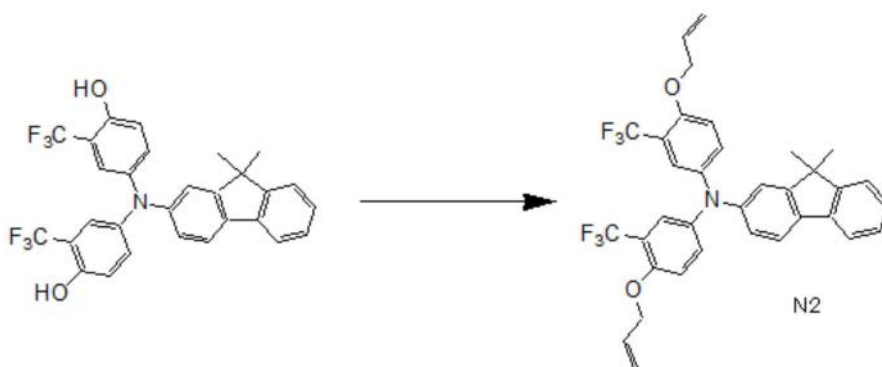
[0196] 进行与实施例3的那些相同的反应与纯化,除了将实施例3中使用的3-溴三氟甲苯和2-溴苄分别改变为4-溴苯甲醇和3-[2-溴-9-(3-羟基-丙基)-9H-苄-9-基]-丙-1-醇。另外,在表6中显示产物的光学特性。

[0197] [实施例11]

[0198] (制备化合物实例N2)

[0199] [化学式16]

[0200]



N1 中间体

[0201] 在氮气氛围下,将四氢呋喃中的0.4g的氢化钠(55%)的60ml溶液加入至200毫升的三颈烧瓶中,并且在0℃下将2.0g的N1中间体缓慢添加至该溶液,然后在该温度下搅拌1小时。接下来,将1.6g的烯丙基溴添加至混合物以确认反应发生,然后使用饱和的氯化铵水溶液结束该反应。用乙酸乙酯萃取有机相,并且然后用无水硫酸镁干燥。通过硅胶色谱法纯化由浓缩有机相获得的粗产物以提供1.48g的N2(产率:77%)。通过¹H-NMR确认产物的结构。另外,在表6中显示产物的光学特性。

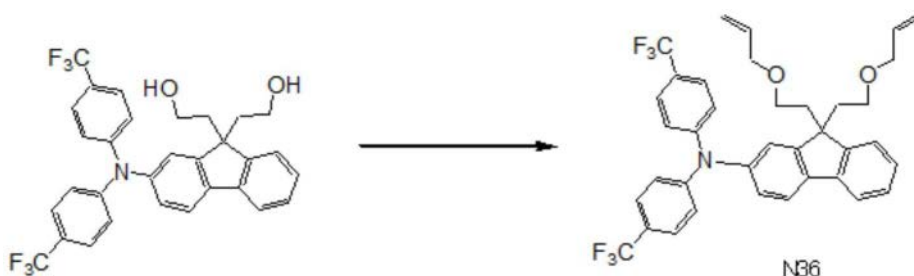
[0202] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.54 (s, 6H), 4.55-4.62 (m, 4H), 5.43 (d, 2H), 5.88 (t, 2H), 6.46 (t, 2H), 7.10 (d, 1H), 7.27-7.42 (m, 5H), 7.62-7.69 (m, 4H), 7.78 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.17 (d, 1H)

[0203] [实施例12]

[0204] (制备化合物实例N36)

[0205] [化学式17]

[0206]



N34 中间体 1

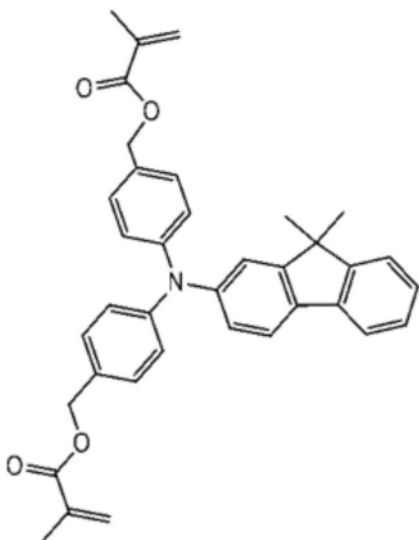
[0207] 进行与实施例11的那些相同的反应与纯化,除了将实施例11的N1中间体改变为N34中间体1。

[0208] [比较例1]

[0209] 合成比较例化合物R1,并且比较其折射率、色散特性(阿贝数(vd))、二次色散特性(θ_g,F)和透射率。结果示于表6中。

[0210] [化学式18]

[0211]



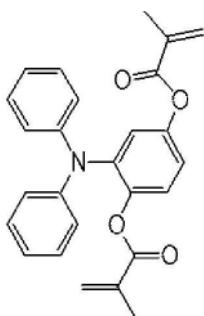
[0212] 比较例化合物R1

[0213] [比较例2]

[0214] 合成比较例化合物R2,并且比较其折射率、色散特性(阿贝数(vd))、二次色散特性($\theta_{g,F}$)和透射率。结果示于表6中。

[0215] [化学式19]

[0216]



[0217] 比较例化合物R2

[0218] (评价)

[0219] 使用Abbe折射计(由Kalnew Optical Industrial Co.,Ltd.制造)测量折射率。

[0220] 关于透射率,成形了具有不同光路长度的两种膜,并且使用由Hitachi High-Technologies Corporation制造的分光光度计U-4000(商品名)测量它们每个的透射率,然后将它们换算为450nm处的内透射率(500 μ m)。结果示于表6中。

[0221] [表6]

[0222]

	nd	vd	$\theta_{g,F}$	透射率
实施例1	1.64	18.9	0.79	96
实施例2	1.77	19.2	0.80	82
实施例3	1.60	16.5	0.79	95
实施例4	1.58	19.0	0.79	98
实施例5	1.60	15.6	0.82	98
实施例6	1.58	18.5	0.77	99
实施例7	1.59	17.4	0.78	96

实施例8	1.78	19.3	0.81	95
实施例9	1.66	17.7	0.79	85
实施例10	1.61	19.5	0.78	92
实施例11	1.62	18.1	0.80	90
实施例12	1.61	16.6	0.78	93
比较例1	1.78	21.0	0.78	72
比较例2	1.66	28.6	0.69	85

[0223] [工业应用性]

[0224] 本发明的光学元件、材料、光学设备和三芳基胺化合物各自具有折射率的色散特性(阿贝数(v_d))高及其二次色散特性(θ_g, F)高(异常色散特性),即色差校正功能高的特性。因此,光学元件、材料、光学设备和三芳基胺化合物各自可适合使用在具有多个透镜(例如相机透镜)的设备中。

[0225] 本申请要求2017年3月28日提交的日本专利申请号2017-063817和2018年3月6日提交的日本专利申请号2018-040129的优先权,其内容通过引用并入本文。

[0226] [附图标记列表]

[0227] 10 光学部件

[0228] 20 透镜基材

[0229] 30 透镜基材

[0230] 40 透镜基材

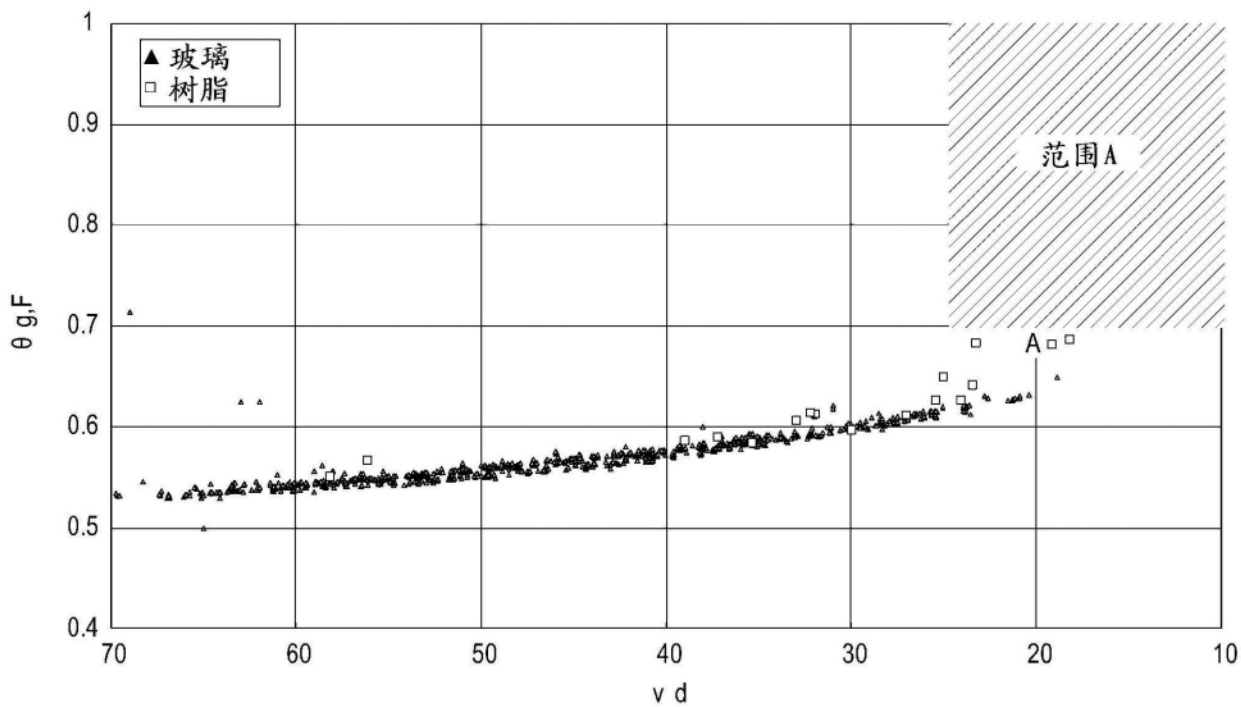


图1



图2A

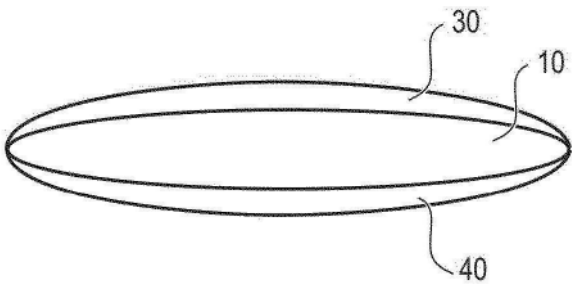


图2B