

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6486266号
(P6486266)

(45) 発行日 平成31年3月20日 (2019. 3. 20)

(24) 登録日 平成31年3月1日 (2019. 3. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 43/21 (2006. 01)

C O 7 C 43/21 C S P

C O 8 F 16/32 (2006. 01)

C O 8 F 16/32

C O 8 G 65/40 (2006. 01)

C O 8 G 65/40

C O 7 C 41/30 (2006. 01)

C O 7 C 41/30

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2015-508792 (P2015-508792)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/059308
 (87) 国際公開番号 W02014/157674
 (87) 国際公開日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)
 審査請求日 平成28年12月12日 (2016. 12. 12)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-75397 (P2013-75397)
 (32) 優先日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 塩田 大
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 (72) 発明者 野田 国宏
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 (72) 発明者 千坂 博樹
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

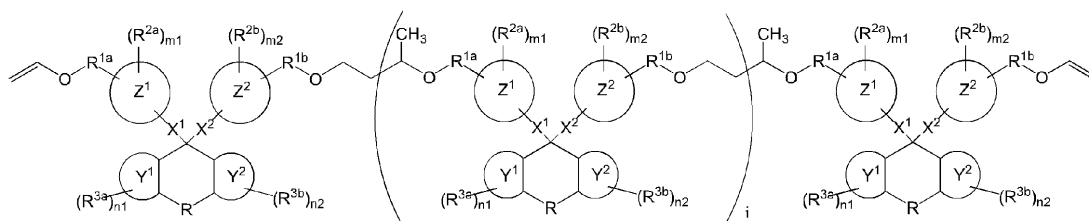
(54) 【発明の名称】 ビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (b 2 1) で表される重合体又は下記一般式 (c 2) で表される構造単位のみを構造単位として含み、末端にビニルオキシ基を有する重合体。

【化 1】

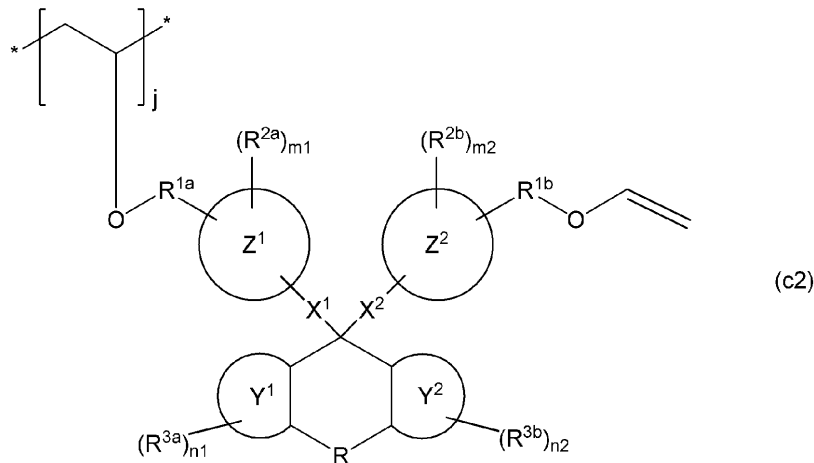


(b21)

(上記一般式 (b 2 1) 中、環 Z¹ 及び環 Z² はナフタレン環を示し、環 Y¹ 及び環 Y² はベンゼン環を示し、X¹ 及び X² は単結合を示し、R は単結合を示し、R^{1a} 及び R^{1b} は単結合を示し、R^{2a} 及び R^{2b} は独立に 1 価炭化水素基、水酸基、-OR^{4a} で示される基、-SR^{4b} で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、カルバモイル基、-NHR^{4c} で示される基、-N(R^{4d})₂ で示される基、(メタ) アクリロイルオキシ

基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-\text{OR}^{4a}$ で示される基、 $-\text{SR}^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-\text{NHR}^{4c}$ で示される基、もしくは $-\text{N}(\text{R}^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-\text{OR}^{4a}$ で示される基、 $-\text{SR}^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-\text{NHR}^{4c}$ で示される基、 $-\text{N}(\text{R}^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $\text{R}^{4a} \sim \text{R}^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 $m1$ 及び $m2$ は独立に0以上の整数を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0～4の整数を示し、 i は2～600の数を表す。) 10

【化2】



(上記一般式(c2)中、環 Z^1 及び環 Z^2 はナフタレン環を示し、環 Y^1 及び環 Y^2 はベンゼン環を示し、 X^1 及び X^2 は単結合を示し、 R は単結合を示し、 R^{1a} 及び R^{1b} は単結合を示し、 R^{2a} 及び R^{2b} は独立に1価炭化水素基、水酸基、 $-\text{OR}^{4a}$ で示される基、 $-\text{SR}^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-\text{NHR}^{4c}$ で示される基、 $-\text{N}(\text{R}^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-\text{OR}^{4a}$ で示される基、 $-\text{SR}^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-\text{NHR}^{4c}$ で示される基、もしくは $-\text{N}(\text{R}^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-\text{OR}^{4a}$ で示される基、 $-\text{SR}^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、 $-\text{NHR}^{4c}$ で示される基、 $-\text{N}(\text{R}^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $\text{R}^{4a} \sim \text{R}^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 $m1$ 及び $m2$ は独立に0以上の整数を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0～4の整数を示し、*は前記一般式(c2)で表される構造単位に対応する末端構造単位に結合する結合手を示し、 j は2～600の数を表す。) 30 40

【請求項2】

請求項1記載の重合体と、溶剤とを含有する組成物。

【請求項3】

請求項2記載の組成物からなる光学素子封止剤。

【請求項4】

請求項3記載の光学素子封止剤で封止された光学素子。

【請求項5】

請求項1記載の重合体を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物、その製造方法、上記構造単位を含む化合物を含有する組成物、上記組成物からなる光学素子封止剤、上記光学素子封止剤で封止された光学素子、及び重合体である、上記構造単位を含む化合物を成形してなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

縮合多環式化合物は、種々の優れた機能を有し、様々な用途に用いられている。例えば、縮合多環式芳香族化合物であるフルオレン骨格（9，9－ビスフェニルフルオレン骨格等）を有する化合物は、光透過率、屈折率等の光学的特性、耐熱性等の熱的特性において優れた機能を有することが知られている。そのため、フルオレン骨格を有する化合物は、レンズ、プリズム、フィルター、画像表示材料、光ディスク用基板、光ファイバー、光導波路、ケーシング材料、フィルム、コーティング材料等の光学部材の原料として用いられている。このようなフルオレン骨格を有する化合物としては、例えば、特許文献1に開示されているものが挙げられる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-201791号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、新規なビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物、その製造方法、上記構造単位を含む化合物を含有する組成物、上記組成物からなる光学素子封止剤、上記光学素子封止剤で封止された光学素子、及び重合体である、上記構造単位を含む化合物を成形してなる成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、新規なビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物を見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

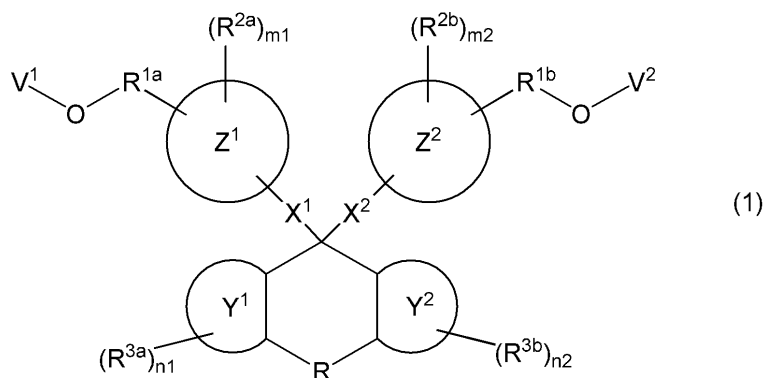
30

【0006】

本発明の第一の態様は、下記一般式（1）で表される構造単位を含む化合物である。

【0007】

【化1】



40

（式中、環 Z^1 及び環 Z^2 は同一の又は異なる芳香族炭化水素環を示し、環 Y^1 及び環 Y^2 は同一の又は異なる芳香族炭化水素環を示し、 X^1 及び X^2 は独立に単結合又は－S－で示される基を示し、Rは単結合、置換基を有してもよいメチレン基、置換基を有しても

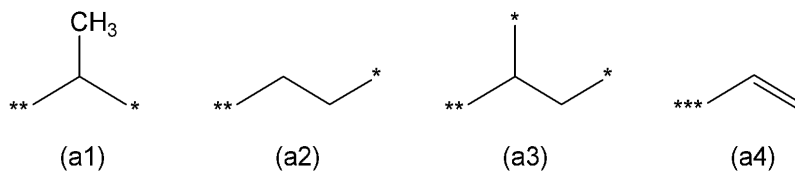
50

よく、2個の炭素原子間にヘテロ原子を含んでもよいエチレン基、 $-O-$ で示される基、 $-NH-$ で示される基、又は $-S-$ で示される基を示し、 R^{1a} 及び R^{1b} は独立に単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^{2a} 及び R^{2b} は独立に1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、スルホ基、又は1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基を示し、 R^{3a} 及び R^{3b} は独立にシアノ基、ハロゲン原子、又は1価炭化水素基を示し、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ は独立に1価炭化水素基を示し、 $m1$ 及び $m2$ は独立に0以上の整数を示し、 $n1$ 及び $n2$ は独立に0～4の整数を示し、 V^1 は下記式(a1)～(a3)のいずれかで表される基を示し、 V^2 は下記式(a1)～(a4)のいずれかで表される基を示す。) 10

【0008】

【化2】

20



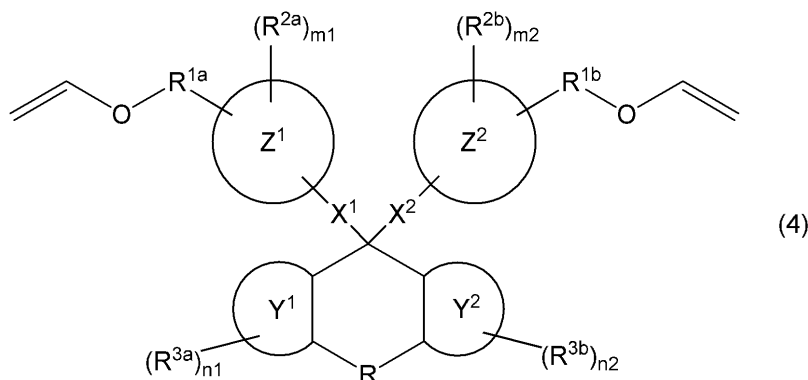
(上記式(a1)～(a4)中、*、**、及び***は結合手を示し、但し、**は上記一般式(1)中の V^1 又は V^2 と直結する酸素原子との結合手を示し、***は上記一般式(1)中の V^2 と直結する酸素原子との結合手を示す。) 30

【0009】

本発明の第二の態様は、下記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と水酸基含有化合物又はエポキシ基含有化合物とを反応させることを含む上記化合物の製造方法である。

【0010】

【化3】



(式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。) 40

【0011】

本発明の第三の態様は、上記化合物と、溶剤とを含有する組成物である。 50

【0012】

本発明の第四の態様は、上記組成物からなる光学素子封止剤である。

【0013】

本発明の第五の態様は、上記光学素子封止剤で封止された光学素子である。

【0014】

本発明の第六の態様は、上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体である上記化合物を成形してなる成形体である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、新規なビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物、その製造方法、上記構造単位を含む化合物を含有する組成物、上記組成物からなる光学素子封止剤、上記光学素子封止剤で封止された光学素子、及び重合体である、上記構造単位を含む化合物を成形してなる成形体を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

《一般式(1)で表される構造単位を含む化合物》

本発明に係る化合物は、上記一般式(1)で表される構造単位を含むものである。即ち、本発明に係る化合物は、ビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含むものである。

従来、脂環式骨格を有するビニルエーテル系化合物は、皮膚刺激性や臭気といった作業上、環境上の問題が生じにくく、保存安定性及び寸法安定性に優れるため、透明樹脂、接着剤、コーティング剤やフォトレジスト用樹脂としての使用が検討されている。例えば、特開2007-231227号公報には、8-ビニロキシトリシクロ[5.2.1.0²,⁶]デカンとn-ブチルビニルエーテルとのビニルエーテル共重合体が開示されており、電気電子材料や光学材料樹脂への使用が意図されている。しかし、本発明者らが検討したところ、脂環式骨格を有するビニルエーテル系化合物は、耐熱性が低いという問題がある。

20

これに対し、本発明に係る化合物は、フルオレン系ビニルエーテル化合物等の新規なビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含むものであり、光学的特性に優れるとともに、高い耐熱性を有するため、透明樹脂、接着剤、コーティング剤やフォトレジスト用樹脂に好適に使用することができる。これらに加えて、上記一般式(1)で表される構造単位を含む化合物は、種々の用途、例えば、配向膜及び平坦化膜(例えば、液晶表示ディスプレイや有機ELディスプレイ等に用いられる配向膜及び平坦化膜)；反射防止膜、層間絶縁膜、カーボンハードマスク等のレジスト下層膜；液晶表示ディスプレイや有機ELディスプレイ等のスペーサ及び隔壁；液晶表示ディスプレイのカラーフィルタの画素やブラックマトリクス；液晶表示ディスプレイや有機ELディスプレイ等の表示装置；レンズ(例えば、マイクロレンズ等)、光ファイバー、光導波路、プリズムシート、ホログラム、高屈折フィルム、再帰反射フィルム等の光学部材；低透湿膜(例えば、水蒸気バリア層として用いられる低透湿膜)；光学材料；半導体用材料に用いることができる。

30

【0017】

上記一般式(1)において、環Z¹及び環Z²としては、例えば、ベンゼン環、縮合多環式芳香族炭化水素環[例えば、縮合二環式炭化水素環(例えば、ナフタレン環等のC₈-₂₀縮合二環式炭化水素環、好ましくはC₁₀-₁₆縮合二環式炭化水素環)、縮合三環式芳香族炭化水素環(例えば、アントラセン環、フェナントレン環等)等の縮合2乃至4環式芳香族炭化水素環]等が挙げられる。環Z¹及び環Z²は、ベンゼン環又はナフタレン環であるのが好ましく、ナフタレン環であるのがより好ましい。なお、環Z¹及び環Z²は、同一でも異なってもよく、例えば、一方の環がベンゼン環、他方の環がナフタレン環等であってもよいが、いずれの環もナフタレン環であることが特に好ましい。また、X¹及びX²の両方が直結する炭素原子にX¹又はX²を介して結合する環Z¹又は環Z²の置換位置は、特に限定されない。例えば、環Z¹又は環Z²がナフタレン環の場合、上記炭素原子に結合する環Z¹又は環Z²に対応する基は、1-ナフチル基、2-ナ

40

50

フチル基等であってもよい。

【0018】

上記一般式(1)において、環 Y^1 及び環 Y^2 としては、例えば、ベンゼン環、縮合多環式芳香族炭化水素環〔例えば、縮合二環式炭化水素環（例えば、ナフタレン環等の C_{8-20} 縮合二環式炭化水素環、好ましくは C_{10-16} 縮合二環式炭化水素環）、縮合三環式芳香族炭化水素環（例えば、アントラセン環、フェナントレン環等）等の縮合2乃至4環式芳香族炭化水素環〕等が挙げられる。環 Y^1 及び環 Y^2 は、ベンゼン環又はナフタレン環であるのが好ましい。なお、環 Y^1 及び環 Y^2 は、同一でも異なってもよく、例えば、一方の環がベンゼン環、他方の環がナフタレン環等であってもよい。

【0019】

上記一般式(1)において、 X^1 及び X^2 は、独立に単結合又は $-S-$ で示される基を示し、典型的には単結合である。

【0020】

上記一般式(1)において、 R は単結合、置換基を有してもよいメチレン基、置換基を有してもよく、2個の炭素原子間にヘテロ原子を含んでもよいエチレン基、 $-O-$ で示される基、 $-NH-$ で示される基、又は $-S-$ で示される基を示し、典型的には単結合である。ここで、置換基としては、例えば、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、1価炭化水素基〔例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基等の C_{1-6} アルキル基）、アリール基（フェニル基等の C_{6-10} アリール基）等〕等が挙げられ、ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、珪素原子等が挙げられる。

【0021】

上記一般式(1)において、 R^{1a} 及び R^{1b} としては、例えば、単結合；メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブタン-1, 2-ジイル基等の炭素数1~4のアルキレン基が挙げられ、単結合； C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基、プロピレン基等の C_{2-3} アルキレン基）が好ましく、単結合がより好ましい。なお、 R^{1a} と R^{1b} とが同一であってもよく、異なってもよい。

【0022】

上記一般式(1)において、 R^{2a} 及び R^{2b} としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の C_{1-12} アルキル基、好ましくは C_{1-8} アルキル基、より好ましくは C_{1-6} アルキル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基等の C_{5-10} シクロアルキル基、好ましくは C_{5-8} シクロアルキル基、より好ましくは C_{5-6} シクロアルキル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の C_{6-14} アリール基、好ましくは C_{6-10} アリール基、より好ましくは C_{6-8} アリール基等）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等の C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基等）等の1価炭化水素基；水酸基；アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の C_{1-12} アルコキシ基、好ましくは C_{1-8} アルコキシ基、より好ましくは C_{1-6} アルコキシ基等）、シクロアルコキシ基（シクロヘキシルオキシ基等の C_{5-10} シクロアルコキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等の C_{6-10} アリールオキシ基）、アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基等の C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシ基）等の $-OR^{4a}$ で示される基〔式中、 R^{4a} は1価炭化水素基（上記例示の1価炭化水素基等）を示す。〕；アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等の C_{1-12} アルキルチオ基、好ましくは C_{1-8} アルキルチオ基、より好ましくは C_{1-6} アルキルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（シクロヘキシルチオ基等の C_{5-10} シクロアルキルチオ基等）、アリールチオ基（フェニルチオ基等の C_{6-10} アリールチオ基）、アラルキルチオ基（例えば、ベンジルチオ基等の C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルチオ基）等の $-SR^{4b}$ で示される基〔式中、 R^{4b} は1価炭化水素基（前記例示の1価炭化水素基等）を示す。〕；アシル基（アセチル基等の C_{1-6} アシル基等）；アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基等の C_{1-4} ア

10

20

30

40

50

ルコキシールカルボニル基等)；ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)；ニトロ基；シアノ基；メルカプト基；カルボキシ基；アミノ基；カルバモイル基；アルキルアミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基等の C_{1-12} アルキルアミノ基、好ましくは C_{1-8} アルキルアミノ基、より好ましくは C_{1-6} アルキルアミノ基等)、シクロアルキルアミノ基(シクロヘキシルアミノ基等の C_{5-10} シクロアルキルアミノ基等)、アリールアミノ基(フェニルアミノ基等の C_{6-10} アリールアミノ基)、アラルキルアミノ基(例えば、ベンジルアミノ基等の C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルアミノ基)等の $-NHR^{4c}$ で示される基[式中、 R^{4c} は1価炭化水素基(前記例示の1価炭化水素基等)を示す。]；ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基等のジ(C_{1-12} アルキル)アミノ基、好ましくはジ(C_{1-8} アルキル)アミノ基、より好ましくはジ(C_{1-6} アルキル)アミノ基等)、ジシクロアルキルアミノ基(ジシクロヘキシルアミノ基等のジ(C_{5-10} シクロアルキル)アミノ基等)、ジアリールアミノ基(ジフェニルアミノ基等のジ(C_{6-10} アリール)アミノ基)、ジアラルキルアミノ基(例えば、ジベンジルアミノ基等のジ(C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル)アミノ基)等の $-N(R^{4d})_2$ で示される基[式中、 R^{4d} は独立に1価炭化水素基(前記例示の1価炭化水素基等)を示す。]；(メタ)アクリロイルオキシ基；スルホ基；上記の1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、もしくは $-N(R^{4d})_2$ で示される基に含まれる炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部が上記の1価炭化水素基、水酸基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、カルバモイル基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基、(メタ)アクリロイルオキシ基、メシルオキシ基、もしくはスルホ基で置換された基[例えば、アルコキシアリール基(例えば、メトキシフェニル基等の C_{1-4} アルコキシ C_{6-10} アリール基)、アルコキシカルボニルアリール基(例えば、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等の C_{1-4} アルコキシールカルボニル C_{6-10} アリール基等)]等が挙げられる。

【0023】

これらのうち、代表的には、 R^{2a} 及び R^{2b} は、1価炭化水素基、 $-OR^{4a}$ で示される基、 $-SR^{4b}$ で示される基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 $-NHR^{4c}$ で示される基、 $-N(R^{4d})_2$ で示される基等であってもよい。

【0024】

好ましい R^{2a} 及び R^{2b} としては、1価炭化水素基[例えば、アルキル基(例えば、 C_{1-6} アルキル基)、シクロアルキル基(例えば、 C_{5-8} シクロアルキル基)、アリール基(例えば、 C_{6-10} アリール基)、アラルキル基(例えば、 C_{6-8} アリール- C_{1-2} アルキル基)等]、アルコキシ基(C_{1-4} アルコキシ基等)等が挙げられる。特に、 R^{2a} 及び R^{2b} は、アルキル基[C_{1-4} アルキル基(特にメチル基)等]、アリール基[例えば、 C_{6-10} アリール基(特にフェニル基)等]等の1価炭化水素基(特に、アルキル基)であるのが好ましい。

【0025】

なお、 m_1 が2以上の整数である場合、 R^{2a} は互いに異なってもよく、同一であってもよい。また、 m_2 が2以上の整数である場合、 R^{2b} は互いに異なってもよく、同一であってもよい。更に、 R^{2a} と R^{2b} とが同一であってもよく、異なってもよい。

【0026】

上記一般式(1)において、 R^{2a} の数 m_1 は、環 Z^1 の種類に応じて選択でき、例えば、0~4、好ましくは0~3、より好ましくは0~2であってもよい。また、上記一般式(1)において、基 R^{2b} の数 m_2 は、環 Z^2 の種類に応じて選択でき、例えば、0~

10

20

30

40

50

4、好ましくは0～3、より好ましくは0～2であってもよい。なお、 m_1 及び m_2 は、同一でも異なってもよい。

【0027】

上記一般式(1)において、 R^{3a} 及び R^{3b} としては、通常、非反応性置換基、例えば、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、1価炭化水素基〔例えば、アルキル基、アリール基（フェニル基等の C_{6-10} アリール基）等〕等が挙げられ、シアノ基又はアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基等の C_{1-6} アルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基、特にメチル基）等が例示できる。なお、 n_1 が2以上の整数である場合、 R^{3a} は互いに異なってもよく、同一であってもよい。また、 n_2 が2以上の整数である場合、 R^{3b} は互いに異なってもよく、同一であってもよい。更に、 R^{3a} と R^{3b} とが同一であってもよく、異なってもよい。また、環 Y^1 及び環 Y^2 に対する R^{3a} 及び R^{3b} の結合位置（置換位置）は、特に限定されない。好ましい置換数 n_1 及び n_2 は、0又は1、特に0である。なお、 n_1 及び n_2 は、互いに同一でも異なってもよい。

10

【0028】

上記一般式(1)において、 V^1 は上記式(a1)～(a3)のいずれかで表される基を示し、 V^2 は上記式(a1)～(a4)で表される基を示す。 V^1 と V^2 との組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば、 V^1 及び V^2 のいずれもが上記式(a1)で表される基を示す場合、 V^1 が上記式(a1)で表される基を示し、 V^2 が上記式(a4)で表される基を示す場合、 V^1 及び V^2 のいずれもが上記式(a2)で表される基を示す場合、 V^1 が上記式(a2)で表される基を示し、 V^2 が上記式(a4)で表される基を示す場合、 V^1 及び V^2 のいずれもが上記式(a3)で表される基を示す場合、 V^1 が上記式(a3)で表される基を示し、 V^2 が上記式(a4)で表される基を示す場合が挙げられる。

20

【0029】

上記式(a1)～(a4)中、*、**、及び***は結合手を示し、但し、**は前記一般式(1)中の V^1 又は V^2 と直結する酸素原子との結合手を示し、***は前記一般式(1)中の V^2 と直結する酸素原子との結合手を示す。なお、*で示される結合手を介して、上記一般式(1)で表される構造単位に結合する基としては、例えば、 $-CH_2-$ で示される基、 $-CH(CH_3)-$ で示される基、 $-O-$ で示される基が挙げられる。

30

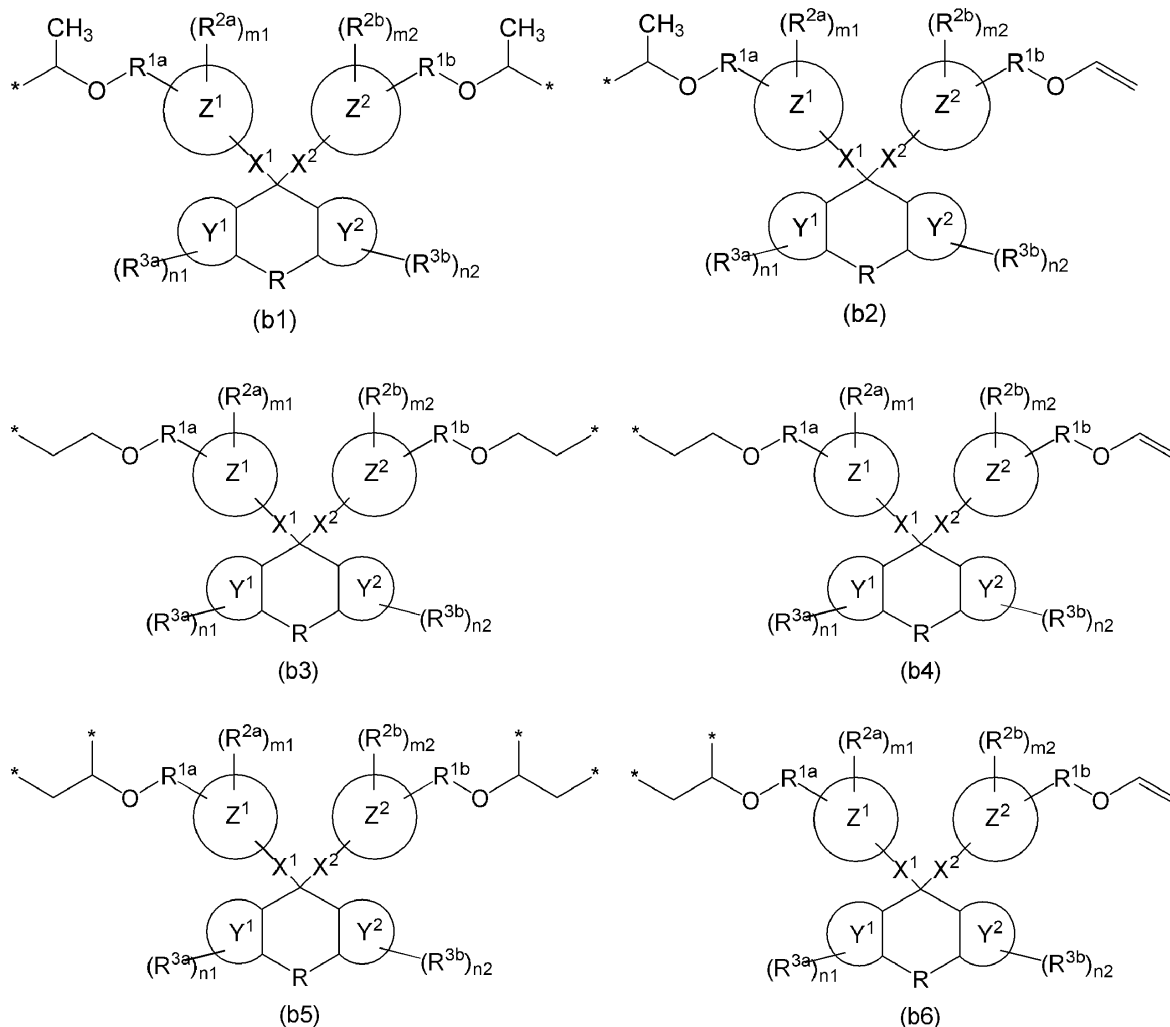
【0030】

上記一般式(1)で表される構造単位的具体例としては、下記一般式(b1)～(b6)のいずれかで表されるものが挙げられる。下記一般式(b1)又は(b2)で表される構造単位において、結合手は、後述の一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の α 位（即ち、ビニロキシ基において酸素原子に隣接する炭素原子の位置）で生じている。下記一般式(b3)又は(b4)で表される構造単位において、結合手は、上記ビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の β 位（即ち、 α 位の炭素原子に隣接する炭素原子の位置）で生じている。下記一般式(b5)又は(b6)で表される構造単位において、結合手は、上記ビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の α 位及び β 位で生じている。

40

【0031】

【化 4】



10

20

(上記一般式 (b1) ~ (b6) 中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、及び*は上記の通りである。)

30

【0032】

上記一般式 (1) で表される構造単位を含む化合物において、上記構造単位の個数は、1 個でも 2 個以上でもよい。上記構造単位の個数が 2 個以上である場合、上記構造単位の少なくとも一部は繰り返し単位を形成していてもよい。繰り返し単位を形成する上記構造単位は、単独で繰り返し単位を形成してもよいし、他の構造単位とともに繰り返し単位を形成してもよい。即ち、上記構造単位を含む化合物において、上記構造単位そのものが複数個繰り返されていてよいし、上記構造単位と他の構造単位との組み合わせが複数個繰り返されていてよい。

40

【0033】

上記一般式 (1) で表される構造単位を含む化合物としては、例えば、上記一般式 (1) で表される構造単位を含む重合体が挙げられる。この重合体は、構造単位として、上記一般式 (1) で表される構造単位のみを含んでいてもよいし、更に他の構造単位を含んでいてもよい。得られる硬化膜の屈折率、光透過率、耐熱性等の観点から、上記重合体において、上記一般式 (1) で表される構造単位の含有量は、上記重合体中の全構造単位に対し、30 ~ 100 モル%であることが好ましく、50 ~ 100 モル%であることがより好ましい。

【0034】

本発明に係る化合物の製造方法に関する項で説明する通り、上記一般式 (1) で表され

50

る構造単位は、後述の一般式（４）で表されるビニルエーテル化合物に由来し、このビニルエーテル化合物は、カチオン重合性モノマーとして機能する。よって、上記一般式（１）で表される構造単位と他の構造単位とを含む重合体としては、例えば、上記ビニルエーテル化合物と他のカチオン重合性モノマーとの共重合体が挙げられる。

【００３５】

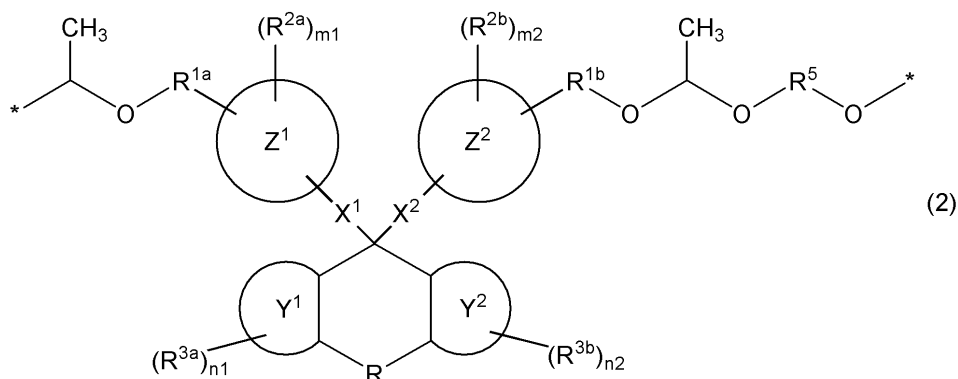
他のカチオン重合性モノマーとしては、例えば、光酸発生剤の存在下で光照射されることで重合反応や架橋反応を起こす有機化合物が挙げられ、具体的には、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、上記ビニルエーテル化合物以外のビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、及びビニル化合物等が挙げられる。他のカチオン重合性モノマーは、単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

【００３６】

また、上記一般式（１）で表される構造単位と他の構造単位とを含む重合体としては、例えば、下記一般式（２）で表される構造単位を含む重合体も挙げられる。

【００３７】

【化５】



【００３８】

上記一般式（２）において、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、及び＊は前記の通りであり、 R^5 は有機基を示す。

【００３９】

上記一般式（２）において、 R^5 としては、例えば、２価炭化水素基、２価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基、並びにこれらの基のいずれかとカルボニル基とが互いに結合して形成される基が挙げられ、２価炭化水素基及び２価炭化水素基とカルボニル基とが互いに結合して形成される基（例えば、カルボニル基と２価炭化水素基とカルボニル基とがこの順番で結合して形成される基）が好ましい。２価炭化水素基及び２価複素環式基は、置換基を有してもよい。 R^5 は、環状構造を有することが好ましい。

【００４０】

２価炭化水素基としては、例えば、２価脂肪族炭化水素基、２価脂環式炭化水素基、２価芳香族炭化水素基、及びこれらが２個以上結合して形成される基が挙げられる。

【００４１】

２価脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、デシレン基、ドデシレン基等の炭素数１～２０、好ましくは１～１０、更に好ましくは１～３のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基、１－ブテニレン基等の炭素数２～２０、好ましくは２～１０、更に好ましくは２～３のアルケニレン基；エチニレン基、プロピニレン基等の炭素数２～２０、好ましくは２～１０、更に好

10

20

30

40

50

ましくは2～3のアルキニレン基等が挙げられる。

【0042】

2価脂環式炭化水素基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等の炭素数3～20、好ましくは3～15、更に好ましくは5～8のシクロアルキレン基；シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基等の炭素数3～20、好ましくは3～15、更に好ましくは5～8のシクロアルケニレン基；パーヒドロナフチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデシレン基等の炭素数4～20、好ましくは6～16、更に好ましくは7～12の2価の橋かけ環式炭化水素基等が挙げられる。

10

【0043】

2価芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基等の炭素数6～20、好ましくは6～13のアリーレン基が挙げられる。

【0044】

2価脂肪族炭化水素基と2価脂環式炭化水素基とが結合して形成される基としては、例えば、シクロペンチレンメチレン基、シクロヘキシレンメチレン基、シクロヘキシレンエチレン基等のシクロアルキレンーアルキレン基（例えば、C₃₋₂₀シクロアルキレンーC₁₋₄アルキレン基等）等が挙げられる。

【0045】

2価脂肪族炭化水素基と2価芳香族炭化水素基とが結合して形成される基としては、例えば、アリーレンーアルキレン基（例えば、C₆₋₂₀アリーレンーC₁₋₄アルキレン基等）、アリーレンーアルキレンーアリーレン基（例えば、C₆₋₂₀アリーレンーC₁₋₄アルキレン基ーC₆₋₂₀アリーレン基等）等が挙げられる。

20

【0046】

2個以上の2価芳香族炭化水素基同士が結合して形成される基としては、例えば、アリーレンーアリーレン基（例えば、C₆₋₂₀アリーレンーC₆₋₂₀アリーレン基等）、アリーレンーアリーレンーアリーレン基（例えば、C₆₋₁₀アリーレンーC₆₋₁₃アリーレンーC₆₋₁₀アリーレン基等）等が挙げられる。

【0047】

これらの2価炭化水素基の中でも、環状構造を有するものが好ましく、C₆₋₁₀アリーレンーC₆₋₁₃アリーレン基ーC₆₋₁₀アリーレン基、C₆₋₂₀アリーレンーC₁₋₄アルキレン基ーC₆₋₂₀アリーレン基、炭素数7～12の2価の橋かけ環式炭化水素基が特に好ましい。

30

【0048】

上記2価炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、水酸基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基等）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基等を有していてもよい。上記の水酸基及びカルボキシ基は、有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、2価脂環式炭化水素基及び2価芳香族炭化水素基の環には、芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

40

【0049】

2価複素環式基は、複素環式化合物から水素原子を2個除いて形成される基である。複素環式化合物は、芳香族複素環式化合物であっても非芳香族複素環式化合物であってもよい。このような複素環式化合物としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環式化合物（例えば、オキシラン等の3員環の複素環式化合物、オキセタン等の4員環の複素環式化合物、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、γ-ブチロラクトン等の5員環の複素環式化合物、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン等の6員環の複素環式化合物、ベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン等

50

の、縮合環を有する複素環式化合物、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン等の、橋かけ環を有する複素環式化合物等)、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環式化合物(例えば、チオフエン、チアゾール、チアジアゾール等の5員環の複素環式化合物、4-オキソ-4H-チオピラン等の6員環の複素環式化合物、ベンゾチオフエン等の、縮合環を有する複素環式化合物等)、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環式化合物(例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール等の5員環の複素環式化合物、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン等の6員環の複素環式化合物、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリン等の、縮合環を有する複素環式化合物等)等が挙げられる。上記2価複素環式基は、上記2価炭化水素基が有していてもよい置換基の他、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基等のC₁₋₄アルキル基等)、シクロアルキル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等のC₆₋₁₀アリール基等)等の置換基を有していてもよい。

10

【0050】

上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体の質量平均分子量は、特に限定されないが、300,000以下であることが好ましく、2,000~100,000であることがより好ましい。なお、本明細書において、質量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定された標準ポリスチレン換算のものをいう。

【0051】

20

上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体の重合度としては、特に限定されず、例えば、2~600が挙げられる。また、上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体は、重合度2~10のオリゴマー体であってもよい。

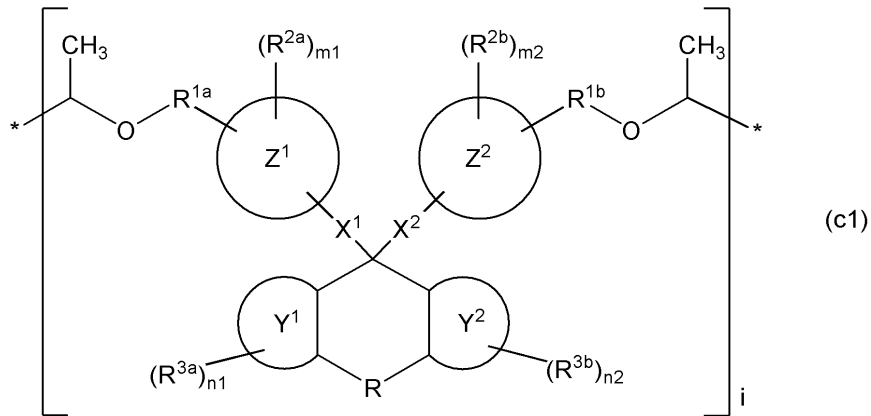
【0052】

上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体の具体例としては、下記一般式(c1)~(c3)のいずれかで表される重合体が挙げられる。下記一般式(c1)で表される重合体は、後述の一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物同士が反応してビニロキシ基のα位の炭素原子間で新たに結合を生成することにより得られる直鎖状の重合体である。下記一般式(c2)で表される重合体は、上記ビニルエーテル化合物同士が反応してビニロキシ基のα位とβ位との間で新たに結合を生成することにより得られる櫛状の重合体である。下記一般式(c3)で表される重合体は、上記ビニルエーテル化合物がビニロキシ基のα位において、基R⁵を有する他の化合物と反応することにより生じる重合体である。中でも、下記一般式(c1)で表される重合体及び下記一般式(c3)で表される重合体が好ましい。また、下記一般式(c1)で表される重合体は、溶解性等の点で、iが2~10であるオリゴマー体であることが好ましい。

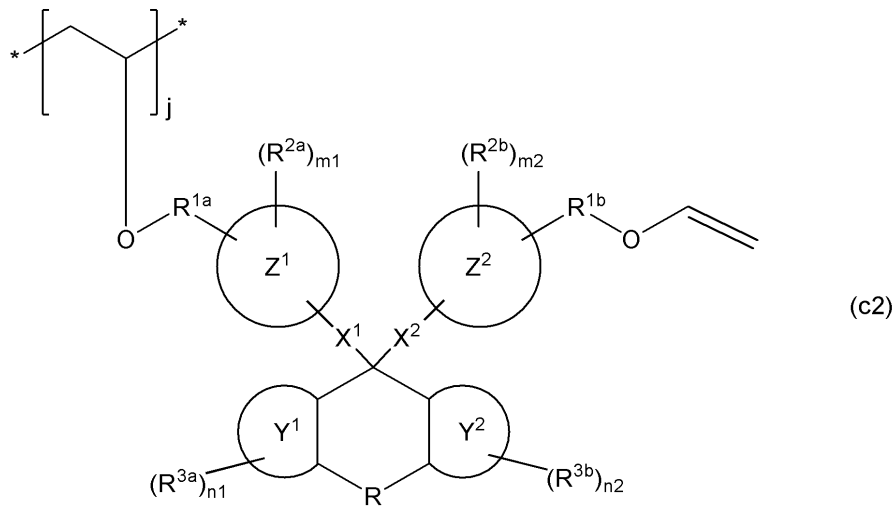
30

【0053】

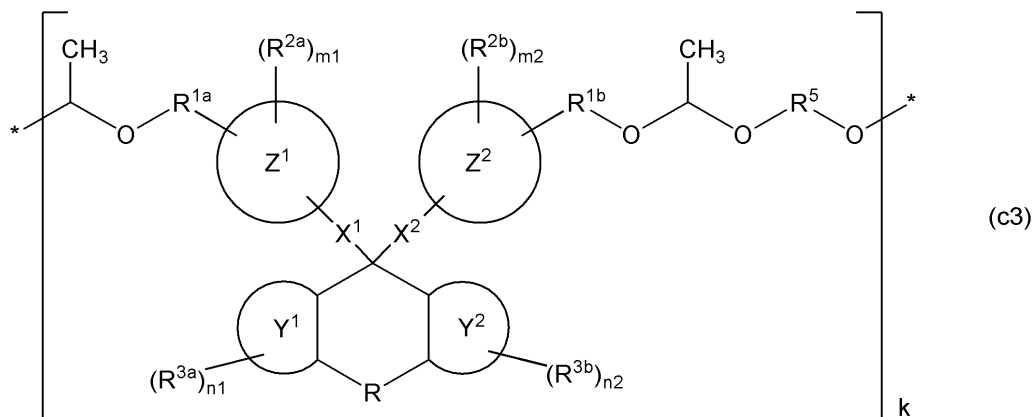
【化 6】



10



20



30

40

【0054】

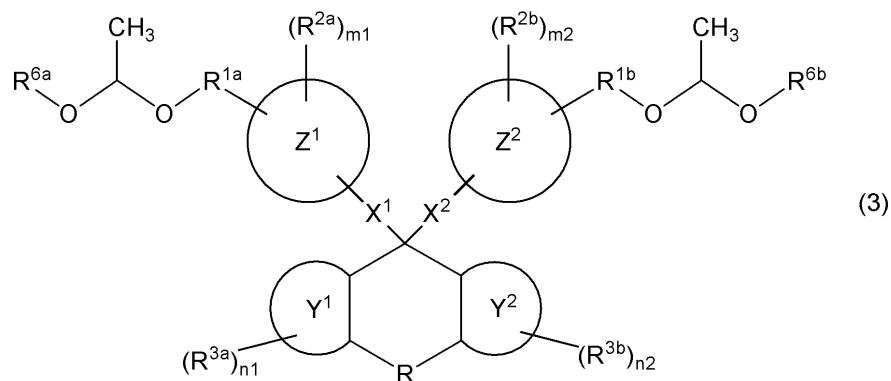
上記式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^5 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、 $n2$ 、及び*は前記の通りであり、 i 、 j 、及び k は2～600の数を表す。

【0055】

また、上記一般式(1)で表される構造単位を含む化合物としては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物も挙げられる。

【0056】

【化 7】



10

【0057】

上記一般式(3)において、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は前記の通りであり、 R^{6a} 及び R^{6b} は独立に有機基を示す。

【0058】

上記一般式(3)において、 R^{6a} 及び R^{6b} としては、例えば、1価炭化水素基、1価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基、並びにこれらの基のいずれかとカルボニル基とが互いに結合して形成される基が挙げられ、1価炭化水素基及び1価炭化水素基とカルボニル基とが互いに結合して形成される基が好ましい。1価炭化水素基及び1価複素環式基は、置換基を有してもよい。 R^{6a} 及び R^{6b} は、環状構造を有することが好ましい。

20

【0059】

1価炭化水素基としては、例えば、1価脂肪族炭化水素基、1価脂環式炭化水素基、1価芳香族炭化水素基、及びこれらが2個以上結合して形成される基が挙げられる。

【0060】

1価脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基等の炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~3のアルキル基；ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等の炭素数2~20、好ましくは2~10、更に好ましくは2~3のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の炭素数2~20、好ましくは2~10、更に好ましくは2~3のアルキニル基等が挙げられる。

30

【0061】

1価脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数3~20、好ましくは3~15、更に好ましくは5~8のシクロアルキル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3~20、好ましくは3~15、更に好ましくは5~8のシクロアルケニル基；パーヒドロナフタレン-1-イル基、ノルボルニル、アダマンチル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-イル基等の炭素数4~20、好ましくは6~16、更に好ましくは7~12の1価の橋かけ環式炭化水素基等が挙げられる。

40

【0062】

1価芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基等の炭素数6~20、好ましくは6~13のアリール基が挙げられる。

【0063】

1価脂肪族炭化水素基と1価脂環式炭化水素基とが結合して形成される基としては、例えば、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基等のシクロアルキル-アルキル基（例えば、 C_{3-20} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基等）等が挙げられる。

50

【0064】

1価脂肪族炭化水素基と1価芳香族炭化水素基とが結合して形成される基としては、例えば、アラルキル基（例えば、 C_{7-18} アラルキル基等）、アルキル-アリール基（例えば、 C_{1-4} アルキル- C_{6-20} アリール基、より具体的には、1～4個の C_{1-4} アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基等）、アリール-アルキル-アリール基（例えば、 C_{6-20} アリール- C_{1-4} アルキル- C_{6-20} アリール基等）等が挙げられる。

【0065】

2個以上の1価芳香族炭化水素基同士が結合して形成される基としては、例えば、アリール-アリール基（例えば、 C_{6-20} アリール- C_{6-20} アリール基等）、アリール-アリール-アリール基（例えば、 C_{6-10} アリール- C_{6-13} アリール- C_{6-10} アリール基等）等が挙げられる。

10

【0066】

これらの1価炭化水素基の中でも、環状構造を有するものが好ましく、 C_{6-10} アリール- C_{6-13} アリール- C_{6-10} アリール基、 C_{6-20} アリール- C_{1-4} アルキル- C_{6-20} アリール基、炭素数7～12の1価の橋かけ環式炭化水素基が特に好ましい。

【0067】

上記1価炭化水素基は、種々の置換基を有していてもよい。置換基の具体例としては、上記2価炭化水素基が有していてもよい置換基として例示したものが挙げられる。また、1価脂環式炭化水素基及び1価芳香族炭化水素基の環には、芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

20

【0068】

1価複素環式基は、複素環式化合物から水素原子を1個除いて形成される基である。複素環式化合物は、芳香族複素環式化合物であっても非芳香族複素環式化合物であってもよい。このような複素環としては、例えば、上記2価複素環式基の説明中で例示したものが挙げられる。上記1価複素環式基は、上記1価炭化水素基が有していてもよい置換基の他、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等の C_{1-4} アルキル基等）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等の C_{6-10} アリール基等）等の置換基を有していてもよい。

30

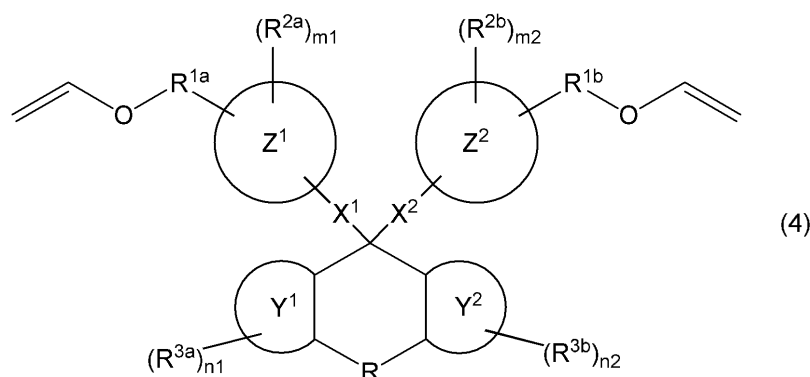
【0069】

《一般式（1）で表される構造単位を含む化合物の製造方法》

一般式（1）で表される構造単位を含む化合物は、下記一般式（4）で表されるビニルエーテル化合物同士を反応させることにより、又は、下記一般式（4）で表されるビニルエーテル化合物と、ビニロキシ基と反応する他の化合物とを反応させることにより製造することができる。

【0070】

【化8】



40

（式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、

50

R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $n1$ 、及び $n2$ は上記の通りである。）

【0071】

<一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物同士の反応>

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物同士を反応させることにより、上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体を得ることができる。上記ビニルエーテル化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0072】

上記反応は、公知のカチオン重合により行われる。カチオン重合に用いられるカチオン重合開始剤としては、一般的に使用されるものでよく、例えば、四臭化スズ($SnBr_4$)、三フッ化ホウ素(BF_3)等のルイス酸、硫酸等のプロトン酸が挙げられる。カチオン重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。カチオン重合開始剤の使用量は、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物に対して、好ましくは0.01~10モル%、より好ましくは0.05~5モル%である。

【0073】

上記反応は、通常、溶剤中で行われる。溶剤としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、塩化メチレン等が用いられるが、特に限定されるものではない。溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0074】

反応温度は、例えば、 $-100 \sim 30^\circ C$ 、好ましくは $-30 \sim 10^\circ C$ である。反応時間は、例えば、20分~10時間、好ましくは30分~6時間である。

【0075】

<一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、ビニロキシ基と反応する他の化合物との反応>

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、ビニロキシ基と反応する他の化合物とを反応させることにより、上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体を得ることができる。上記ビニルエーテル化合物及びビニロキシ基と反応する他の化合物の各々は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0076】

ビニロキシ基と反応する他の化合物としては、例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニロキシ基、チオール基、リン酸基($-O-PO(OH)_2$)、リン酸エステル基($-O-PO(OH)(OR^A)$)、スルホ基($-SO_2-OH$)、スルホン酸アミド基($-SO_2-NR^B H$)、ジカルボン酸イミド基($-CO-NH-CO-$)等の、ビニロキシ基と反応する基を含有する化合物(即ち、水酸基含有化合物、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ビニロキシ基含有化合物、チオール基含有化合物、リン酸基含有化合物、リン酸エステル基含有化合物、スルホ基含有化合物、スルホン酸アミド基含有化合物、ジカルボン酸イミド基含有化合物等)や、シアン化水素、アジ化水素等が挙げられる。なお、 R^A は1価有機基であり、 R^B は水素原子又は1価有機基である。水酸基、カルボキシル基、ビニロキシ基、チオール基、リン酸基、リン酸エステル基、スルホ基、スルホン酸アミド基、又はジカルボン酸イミド基は、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の α 位において、上記ビニルエーテル化合物と反応する。シアン化水素及びアジ化水素も、上記ビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の α 位において、上記ビニルエーテル化合物と反応する。一方、エポキシ基は、上記ビニルエーテル化合物中のビニロキシ基の α 位及び β 位において、上記ビニルエーテル化合物と反応する。

【0077】

特に、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と水酸基含有化合物、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、リン酸基含有化合物、リン酸エステル基含有化合物、又はスルホ基含有化合物とを反応させることにより、上記一般式(2)で表される構造単位を含む重合体又は上記一般式(3)で表される化合物を得ることができる。

【0078】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、ビニロキシ基と反応する他の化合物との反応は溶液の状態で実施することが好ましい。上記反応に使用される溶剤としては、公知の溶剤が挙げられる。上記ビニルエーテル化合物等の反応物や後述する触媒等との副反応を抑制するという観点からは、これらの物質に対して反応性を有しない溶剤を用いることが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン、シクロシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭化水素系溶剤(例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤)等が挙げられる。溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0079】

10

上記反応において、反応速度を速くするために触媒を用いることが好ましい。触媒としては、通常、酸触媒が使用される。酸触媒としては、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジウム、三フッ化ホウ素等を挙げることができる。これらの中でも、特に、塩酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジウム等が好ましく用いられる。触媒の使用量は、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物に対して、好ましくは0.01~10モル%であり、より好ましくは0.05~5モル%である。前処理工程で酸触媒を使用し、前処理後の液をそのまま上記反応に付する場合等には、改めて酸触媒を添加する必要はない。

【0080】

上記反応の具体的な操作は、例えば、ビニロキシ基と反応する他の化合物を含む溶液に、所定の反応温度において、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物及び必要に応じて触媒を添加することにより行うことができる。添加方法は、一括添加でもよいし、分割添加、更には連続滴下による添加でもよい。反応温度は、例えば、0~150℃、好ましくは10~100℃である。反応時間は、例えば、20分~10時間、好ましくは30分~4時間である。

20

【0081】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物の使用量は、ビニロキシ基と反応する他の化合物に対して、好ましくは0.01~1000質量%であり、より好ましくは200~800質量%である。上記使用量が0.01質量%以上であると、上記反応が進行しやすく、反応生成物が重合体である場合には、高分子膜が得られやすい。また、上記使用量が200質量%以上であると、ビニロキシ基と反応する他の化合物の種類によらず、得られる化合物から高屈折率の硬化膜が得られやすい。一方、上記使用量が1000質量%以下であると、分子量分散度が狭く面内均一な高屈折率硬化膜が得られやすいという点で好ましい。

30

なお、ビニロキシ基と反応する他の化合物がビニロキシ基含有化合物である場合、反応条件としては、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物同士の反応について説明したものを好ましい。

【0082】

<一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物>

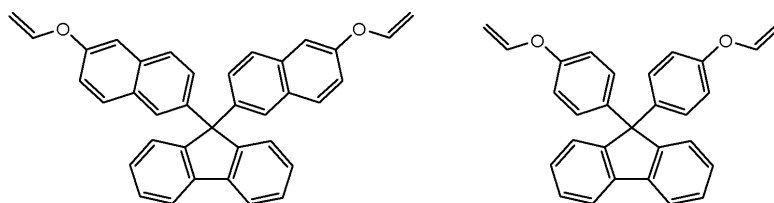
【0083】

40

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物のうち、特に好ましい具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0084】

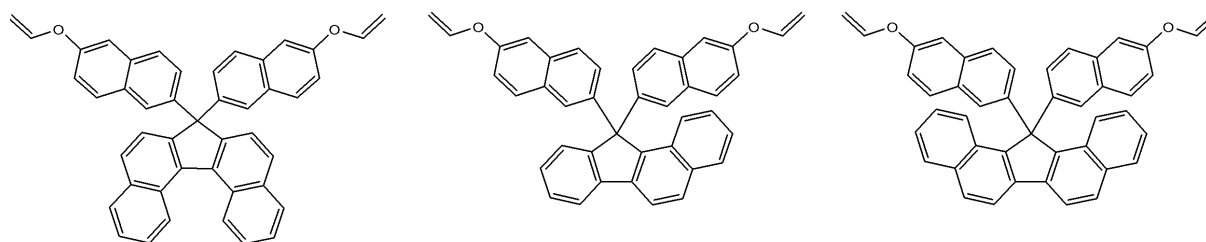
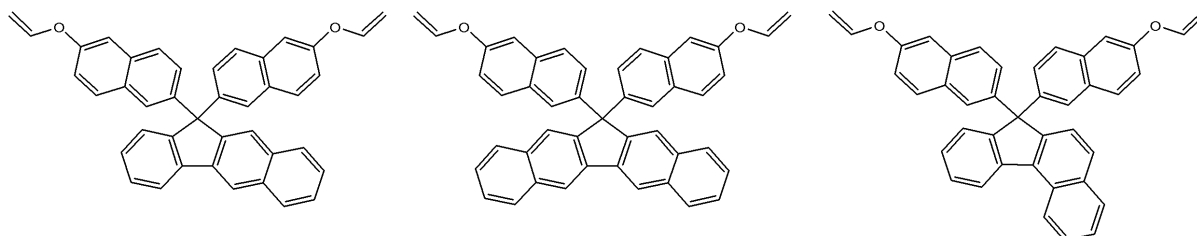
【化 9】



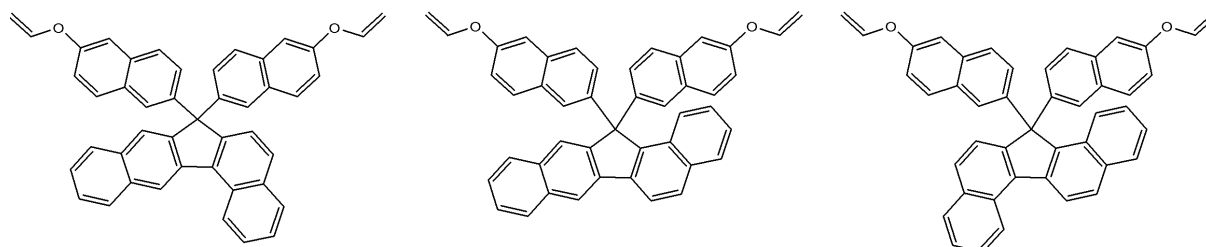
【0085】

【化 10】

10



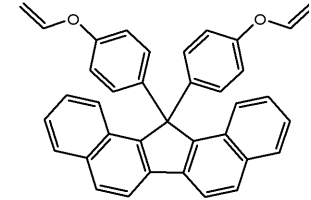
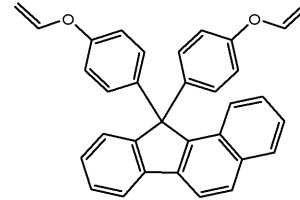
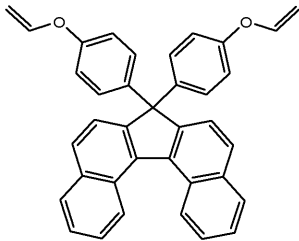
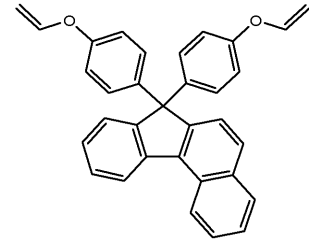
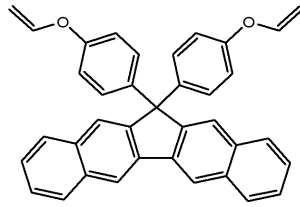
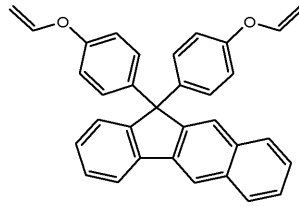
20



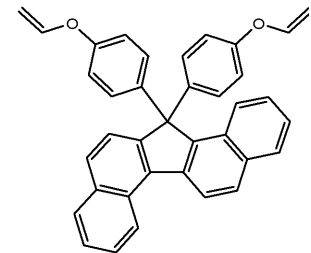
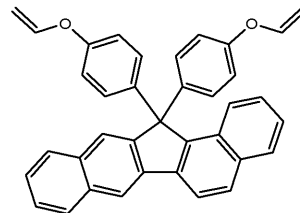
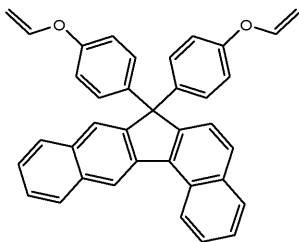
30

【0086】

【化 1 1】



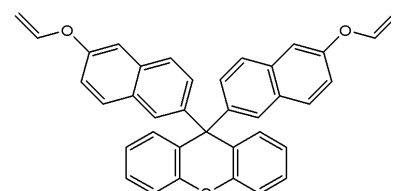
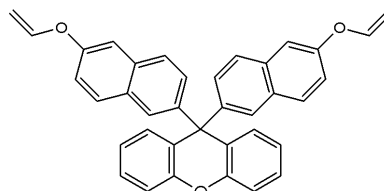
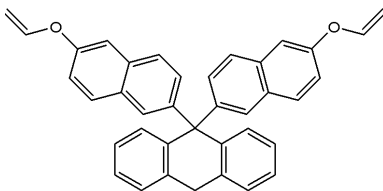
10



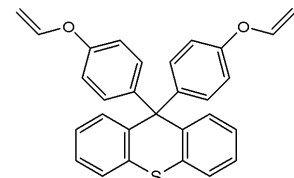
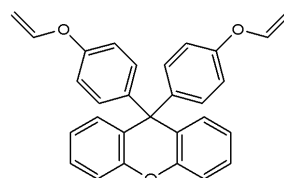
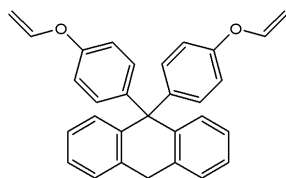
20

【0087】

【化 1 2】



30



【0088】

上記一般式（４）で表されるビニルエーテル化合物は、例えば、特開２００８－２６６１６９号公報に記載の製造方法に従い、遷移元素化合物触媒及び無機塩基の存在下、下記一般式（５）で表されるビニルエステル化合物と、下記一般式（６）で表される水酸基含有化合物とを反応させることにより、合成することが可能である。上記無機塩基は、粒子径１５０μm未満の粒子を１０重量％以上含有する固体の無機塩基であることが好ましい。具体的には、上記一般式（４）で表されるビニルエーテル化合物は、後述する合成例１及び２のようにして合成することが可能である。

40

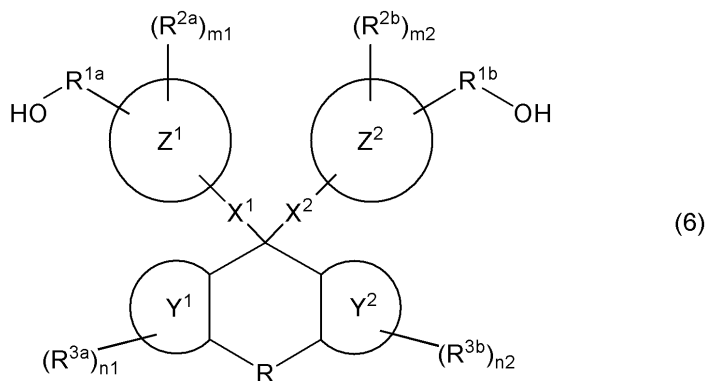
【0089】



（式中、 R^7 は、水素原子又は有機基を示す。）

【0090】

【化 1 3】



10

(式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は前記の通りである。)

【0091】

なお、上記一般式(6)で表される化合物の製造方法は、以下の通りである。

上記一般式(6)で表される化合物のうち、 X^1 及び X^2 が単結合であるものは、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(7-1)で表される化合物と、下記一般式(8-1)で表される化合物と、下記一般式(9)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。

20

上記一般式(6)で表される化合物のうち、 X^1 が単結合であり、 X^2 が $-S-$ で示される基であるものは、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(7-1)で表される化合物と、下記一般式(8-2)で表される化合物と、下記一般式(9)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。

上記一般式(6)で表される化合物のうち、 X^1 が $-S-$ で示される基であり、 X^2 が単結合であるものは、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(7-2)で表される化合物と、下記一般式(8-1)で表される化合物と、下記一般式(9)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。

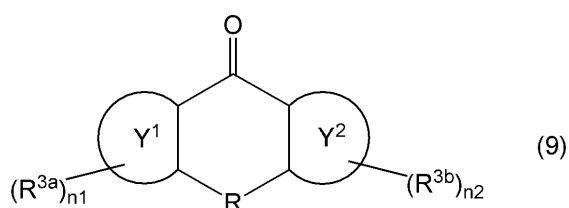
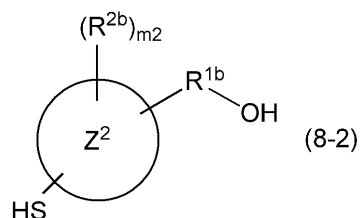
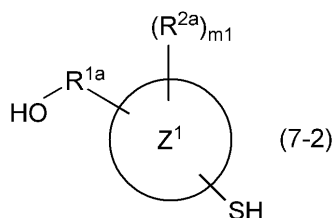
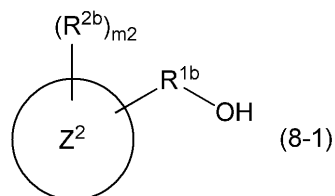
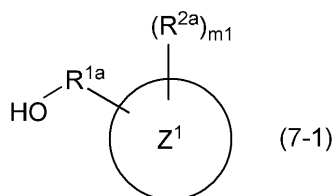
上記一般式(6)で表される化合物のうち、 X^1 及び X^2 が $-S-$ で示される基であるものは、例えば、酸触媒の存在下、下記一般式(7-2)で表される化合物と、下記一般式(8-2)で表される化合物と、下記一般式(9)で表される化合物とを反応させることにより、合成することができる。

30

反応後に、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の分離方法により、目的とする水酸基含有化合物を分離してもよい。

【0092】

【化 1 4】



(上記一般式(7-1)、(7-2)、(8-1)、(8-2)、及び(9)中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、R、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は前記の通りである。)

【0093】

上記一般式(6)で表される化合物の合成に用いられる酸触媒、反応条件等としては、例えば、特許文献1又は特開2002-255929号公報において、特許請求の範囲に記載されたフルオレン系化合物の製造方法に用いることができると記載されているものが挙げられる。

【0094】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物は、合成後に精製してもよい。精製方法としては、特に限定されず、例えば、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の方法が挙げられる。精製により、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物の純度が向上するとともに、金属成分の含有量が低減する。精製されたビニルエーテル化合物は、反応性が向上しやすくなり、また、反応時の着色が効果的に抑制される。

【0095】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物は、優れた光学的特性及び熱的特性を保持しつつ、ビニロキシ基を有するため、高い反応性を有する。特に、環 Y^1 及び環 Y^2 がベンゼン環であり、Rが単結合である場合、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物は、フルオレン骨格を有し、光学的特性及び熱的特性に更に優れる。このような上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物は、カチオン重合することができるため、カチオン重合性モノマーとして機能する。

【0096】

<ビニロキシ基と反応する他の化合物>

上記の通り、ビニロキシ基と反応する他の化合物としては、ビニロキシ基と反応する基を含有する化合物や、シアン化水素、アジ化水素等が挙げられる。ビニロキシ基と反応する基を含有する化合物は、ビニロキシ基と反応する基を少なくとも1個含有する限り、特に限定されない。以下、水酸基含有化合物、エポキシ基含有化合物、カルボキシ基含有化合物、ビニロキシ基含有化合物、及びチオール基含有化合物について、より詳しく説明する。

【0097】

〔水酸基含有化合物〕

水酸基含有化合物は、少なくとも1個の水酸基を含有する化合物である限り、特に限定されず、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と反応して、上記一般式(2)で表される構造単位を含む重合体又は上記一般式(3)で表される化合物を形成することができるものであることが好ましく、環状構造を有する有機基を含有するものであることがより好ましい。

【0098】

上記一般式(2)で表される構造単位を含む重合体を製造する場合、水酸基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。



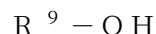
(式中、 R^8 は前記の通りである。)

【0099】

R^8 としては、例えば、 R^5 として例示したもののうち、2価炭化水素基、2価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。

【0100】

上記一般式(3)で表される化合物を製造する場合、水酸基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。



(式中、 R^9 は有機基を示す。)

【0101】

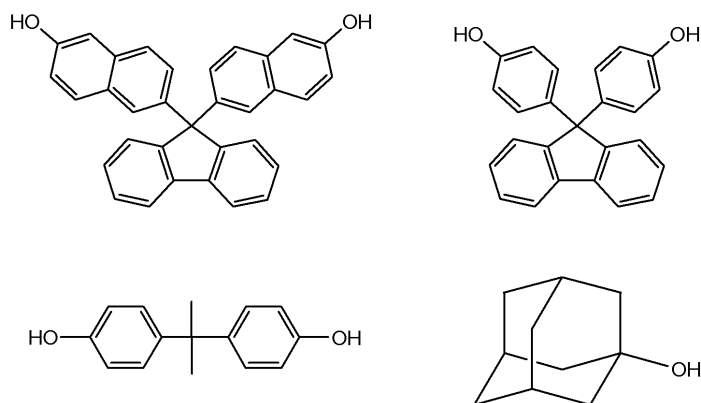
R^9 としては、例えば、 R^{6a} 又は R^{6b} として例示したもののうち、1価炭化水素基、1価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。

【0102】

水酸基含有化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0103】

【化15】



【0104】

〔エポキシ基含有化合物〕

エポキシ基含有化合物は、少なくとも1個のエポキシ基を含有する化合物である限り、特に限定されず、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と反応して、上記一般式(2)で表される構造単位を含む重合体又は上記一般式(3)で表される化合物を形成することができるものであることが好ましく、上記ビニルエーテル化合物との反応に関与するオキシラン環以外に環状構造を有する有機基を含有するものであることがより好ましい。

【0105】

上記一般式(2)で表される構造単位を含む重合体を製造する場合、エポキシ基含有化

10

20

30

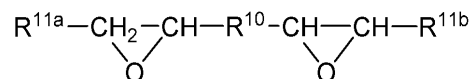
40

50

合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0106】

【化16】



(式中、 R^{10} は有機基を示し、 R^{11a} 及び R^{11b} は独立に水素原子又は有機基を示す。)

【0107】

10

R^{10} としては、例えば、 R^5 として例示したもののうち、2価炭化水素基、2価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。また、有機基を示す R^{11a} 及び R^{11b} としては、例えば、 R^{6a} 又は R^{6b} として例示したもののうち、1価炭化水素基、1価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。但し、 R^{10} 、 R^{11a} 、及び R^{11b} の少なくとも2個が互いに結合して環が形成されていてもよい。このようにして形成される環としては、脂環式炭化水素環、芳香族炭化水素環、複素環、並びにこれらが2個以上結合及び／又は縮合して形成される環が挙げられる。

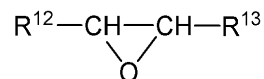
【0108】

上記一般式(3)で表される化合物を製造する場合、エポキシ基含有化合物としては、
例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

20

【0109】

【化17】



(式中、 R^{12} は有機基を示し、 R^{13} は水素原子又は有機基を示す。)

【0110】

R^{12} 及び有機基を示す R^{13} としては、例えば、 R^{6a} 又は R^{6b} として例示したもののうち、1価炭化水素基、1価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。但し、 R^{12} と R^{13} とが互いに結合して環が形成されていてもよい。このようにして形成される環としては、脂環式炭化水素環、芳香族炭化水素環、複素環、並びにこれらが2個以上結合及び／又は縮合して形成される環が挙げられる。

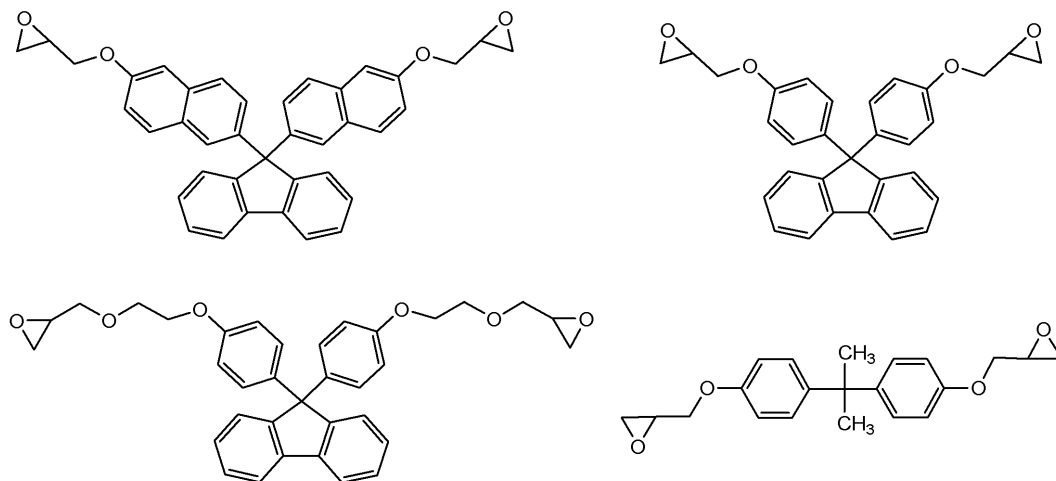
30

【0111】

エポキシ基含有化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0112】

【化 1 8】



10

【0 1 1 3】

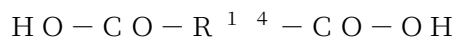
〔カルボキシル基含有化合物〕

カルボキシル基含有化合物は、少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有する化合物である限り、特に限定されず、上記一般式 (4) で表されるビニルエーテル化合物と反応して、上記一般式 (2) で表される構造単位を含む重合体又は上記一般式 (3) で表される化合物を形成することができるものであることが好ましく、環状構造を有する有機基を含有するものであることがより好ましい。

20

【0 1 1 4】

上記一般式 (2) で表される構造単位を含む重合体を製造する場合、カルボキシル基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。



(式中、 R^{14} は有機基を示す。)

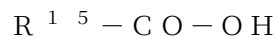
【0 1 1 5】

R^{14} としては、例えば、 R^5 として例示したもののうち、2 価炭化水素基、2 価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。

30

【0 1 1 6】

上記一般式 (3) で表される化合物を製造する場合、カルボキシル基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。



(式中、 R^{15} は有機基を示す。)

【0 1 1 7】

R^{15} としては、例えば、 R^{6a} 又は R^{6b} として例示したもののうち、1 価炭化水素基、1 価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。

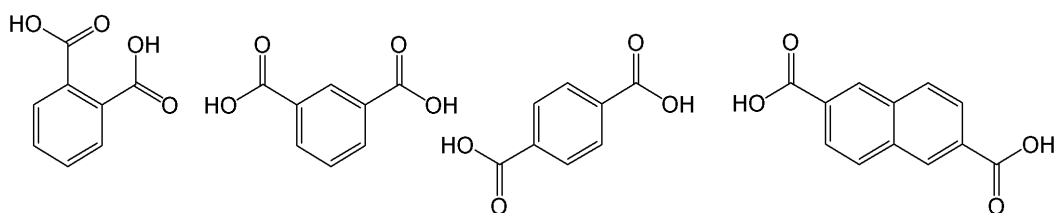
【0 1 1 8】

カルボキシル基含有化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

40

【0 1 1 9】

【化 1 9】



50

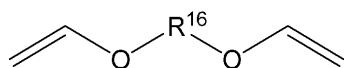
【0120】

[ビニロキシ基含有化合物]

ビニロキシ基含有化合物は、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物以外のビニロキシ基含有化合物であり、かつ、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と反応することができるものである限り、特に限定されないが、環状構造を有する有機基を含有するものであることが好ましい。ビニロキシ基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0121】

【化20】



10

(式中、 R^{16} は有機基(但し、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物から2個のビニロキシ基を除いた残りの2価の有機基を除く。))を示す。)

【0122】

R^{16} としては、例えば、 R^5 として例示したもののうち、2価炭化水素基、2価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられ、但し、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物から2個のビニロキシ基を除いた残りの2価の有機基を除く。

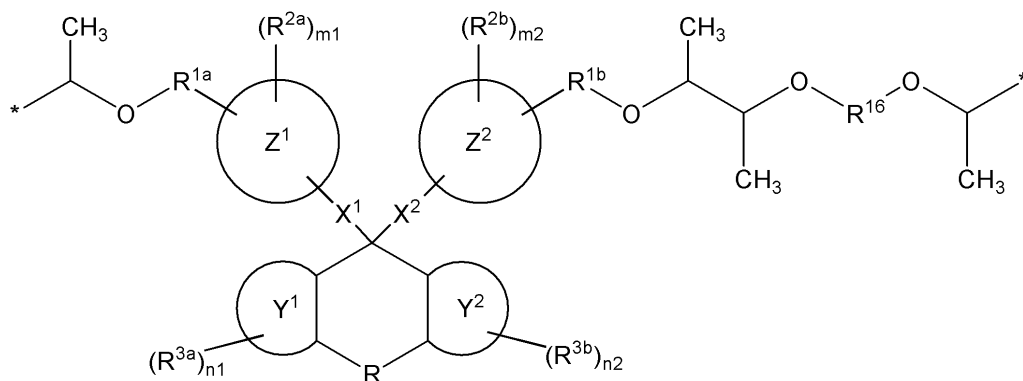
20

【0123】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、上記一般式で表されるビニロキシ基含有化合物との反応により、下記一般式で表される構造単位を含む重合体を得ることができる。

【0124】

【化21】



30

(式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{16} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、及び*は上記の通りである。)

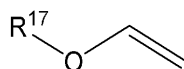
40

【0125】

また、ビニロキシ基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものも挙げられる。

【0126】

【化22】



(式中、 R^{17} は有機基を示す。)

【0127】

50

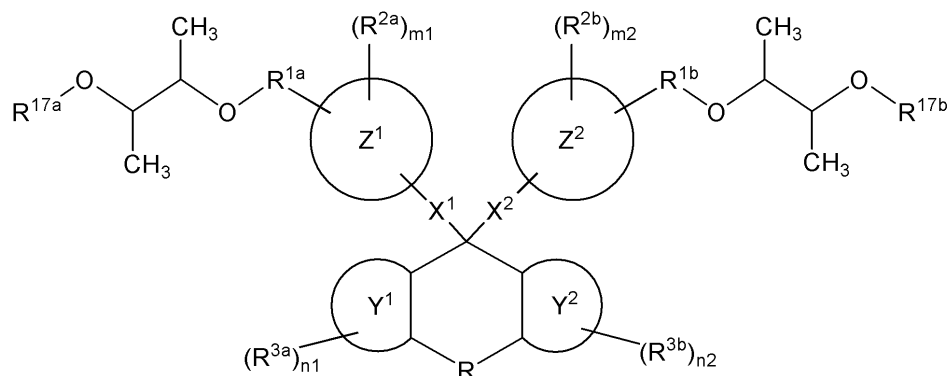
R^{17} としては、例えば、 R^{6a} 又は R^{6b} として例示したもののうち、1価炭化水素基、1価複素環式基、及びこれらが互いに結合して形成される基が挙げられる。

【0128】

上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、上記一般式で表されるビニロキシ基含有化合物との反応により、下記一般式で表される化合物を得ることができる。

【0129】

【化23】



10

(式中、環 Z^1 、環 Z^2 、環 Y^1 、環 Y^2 、 X^1 、 X^2 、 R 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は上記の通りであり、 R^{17a} 及び R^{17b} は独立に有機基を示す。 R^{17a} 及び R^{17b} としては、例えば、 R^{17} として例示したものが挙げられる。)

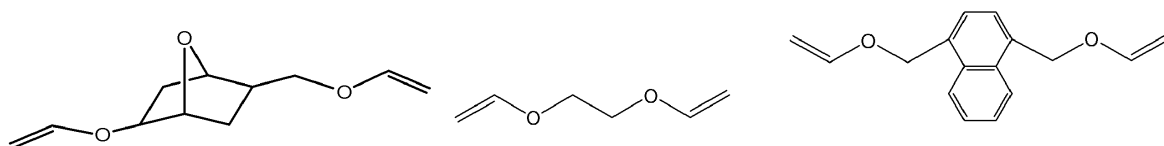
20

【0130】

ビニロキシ基含有化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0131】

【化24】



30

【0132】

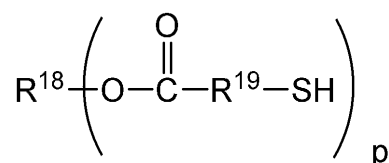
[チオール基含有化合物]

チオール基含有化合物は、上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と反応することができるものである限り、特に限定されない。上記一般式(4)で表されるビニルエーテル化合物と、チオール基含有化合物とを反応させることにより、上記一般式(1)で表される構造単位を含む化合物を得、得られたこの化合物を硬化させると、複屈折の発生が抑制され、光学的特性に優れた硬化物を得ることができる。

チオール基含有化合物としては、例えば、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0133】

【化25】



(式中、 R^{18} は炭素鎖中にヘテロ原子を含有してもよい p 価の炭化水素基を示し、 R^{19} はアルキレン基を示し、 p は1以上の整数を示す。)

【0134】

40

50

R¹⁸としては、例えば、炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含有してもよい1～6価、好ましくは2～4価の炭化水素基（例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの2種以上の組み合わせ）が挙げられる。酸素原子はカルボニル基として炭素鎖中に含有されていてもよく、硫黄原子はチオカルボニル基として炭素鎖中に含有されていてもよい。

R¹⁹としては、例えば、炭素原子数1～6、好ましくは2～4のアルキレン基が挙げられ、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ジメチルメチレン基、ブチレン基等が挙げられる。

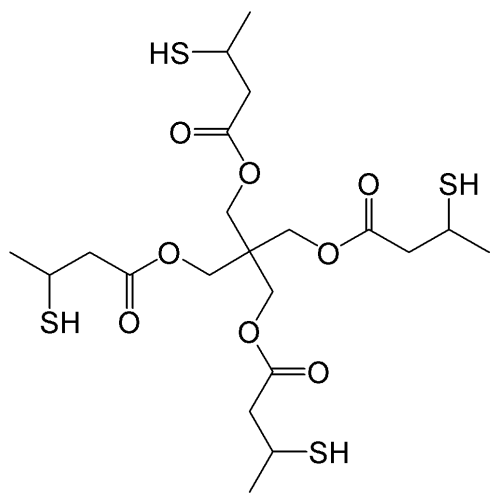
pは、好ましくは1～6の整数であり、より好ましくは2～4の整数である。

チオール基含有化合物の具体例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

10

【0135】

【化26】



20

【0136】

＜組成物＞

本発明に係る組成物は、本発明に係る化合物と、溶剤とを少なくとも含有する。

＜本発明に係る化合物＞

30

本発明に係る組成物において、本発明に係る化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。本発明に係る化合物の含有量は、本発明に係る組成物の固形分に対して、1～100質量％が好ましく、10～100質量％がより好ましい。

【0137】

＜溶剤＞

溶剤としては、例えば、本発明に係る化合物を製造するのに用いられる溶剤が挙げられ、具体例としては、炭化水素系溶剤（例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤）、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、シクロシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。溶剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。溶剤の含有量は、本発明に係る組成物の固形分濃度が1～100質量％となる量が好ましく、5～50質量％となる量がより好ましい。

40

【0138】

＜光酸発生剤又は光塩基発生剤＞

本発明に係る組成物は、光酸発生剤又は光塩基発生剤を含有していてもよい。本発明に係る組成物が光酸発生剤又は光塩基発生剤を含有すると、上記組成物から得られる硬化膜は、屈折率がより高くなりやすい。光酸発生剤及び光塩基発生剤の各々は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0139】

光酸発生剤は、光の作用により酸を発生する化合物であれば特に限定されず、従来から

50

種々の用途で使用されている光酸発生剤から適宜選択し得る。光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等の、公知の酸発生剤が挙げられる。光酸発生剤の市販品としては、例えば、CPI-100P、CPI-110P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S（以上、商品名、サンアプロ（株）製）等が挙げられる。

【0140】

光塩基発生剤は、光の作用により塩基を発生する化合物であれば特に限定されず、従来から種々の用途で使用されている光塩基発生剤から適宜選択し得る。光塩基発生剤としては、例えば、トリフェニルメタノール、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート等の光活性なカルバメート；O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、アロマティックスルホンアミド、アルファラクタム、N-（2-アリルエチル）アミド等のアミド及びその他のアミド；オキシムエステル； α -アミノアセトフェノン；コバルト錯体；1-（アントラキノ-2-イル）エチルイミダゾールカルボキシレートが挙げられる。光塩基発生剤の市販品としては、例えば、WPBG-018、WPBG-027、WPBG-082、WPBG-140、WPBG-165、WPBG-166、WPBG-167、WPBG-168、WPBG-172（以上、商品名、和光純薬社製）等が挙げられる。

10

【0141】

光酸発生剤及び光塩基発生剤の使用量は、所望の屈折率向上効果が得られる量であることが好ましく、得られる硬化膜の屈折率等に応じて適宜調整される。

20

【0142】

<その他の成分>

本発明に係る組成物は、所望により、光重合開始剤、光重合性モノマー、酸架橋性物質、着色剤、分散剤、増感剤、その他の各種の添加剤等を含有していてもよい。

【0143】

《光学素子封止剤及び光学素子》

本発明に係る光学素子封止剤は、本発明に係る組成物からなる。本発明に係る光学素子封止剤によって封止される光学素子としては、例えば、LED、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトランジスタ、太陽電池、CCD等が挙げられる。このような光学素子は、本発明に係る光学素子封止剤を上記光学素子に塗布し、例えば、120～300℃、好ましくは150～250℃で加熱して成膜することにより、封止することができる。加熱時間は、0.5分～5時間程度、特に1分～3時間程度でよいが、LED封止等において精度が要求される場合には、加熱時間を長めにするのが好ましい。上記の通りに成膜されることにより、本発明に係る組成物は、通常、無色透明かつ高屈折率（屈折率1.54以上、特に1.60～1.80）の膜を与える。

30

【0144】

《成形体》

本発明に係る成形体は、上記一般式（1）で表される構造単位を含む重合体を成形してなる成形体である。上記一般式（1）で表される構造単位を含む重合体としては、例えば、上記一般式（2）で表される構造単位を含む重合体が挙げられる。これらの重合体は、熱可塑性であり、加熱することで容易に溶融する。よって、上記成形体の成形方法としては、例えば、射出成形等が挙げられる。

40

【実施例】

【0145】

以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0146】

《材料》

50

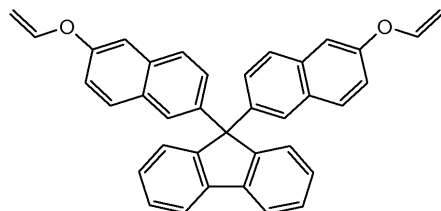
実施例及び比較例で用いた材料は下記の通りである。

＜ビニルエーテル化合物（一般式（４）で表される化合物及び比較化合物）＞

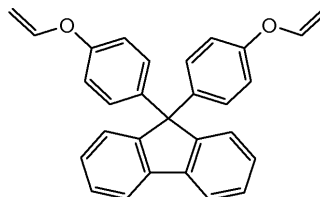
上記一般式（４）で表される化合物としては、下記式で表される化合物１及び２を準備した。また、比較のため、下記式で表される比較化合物１を準備した。

【０１４７】

【化２７】



化合物 1

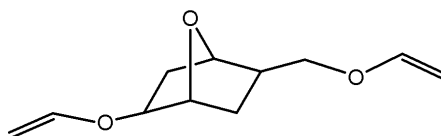


化合物 2

10

【０１４８】

【化２８】



比較化合物 1

20

【０１４９】

化合物１及び２の合成法を下記に示す（合成例１及び２）。合成例で用いた材料は下記の通りである。

【０１５０】

〔無機塩基〕

（１）軽灰炭酸ナトリウム

粒子径分布：２５０μm以上；３重量％

１５０μm以上２５０μm未満；１５重量％

７５μm以上１５０μm未満；５０重量％

７５μm未満；３２重量％

なお、上記の粒子径分布は、６０メッシュ（２５０μm）、１００メッシュ（１５０μm）、２００メッシュ（７５μm）のふるいを用いて仕分けた後、最終的に得られた篩上成分及び篩下成分各々の重量を測定することにより算出した。

【０１５１】

〔遷移元素化合物触媒〕

（１）ジ-μ-クロロビス（１，５-シクロオクタジエン）ニイリジウム（Ⅰ）：〔Ir(cod)Cl〕₂

30

40

【０１５２】

〔ヒドロキシ化合物〕

（１）９，９'-ビス（６-ヒドロキシ-２-ナフチル）フルオレン

（２）９，９'-ビス（４-ヒドロキシフェニル）フルオレン

【０１５３】

〔ビニルエステル化合物〕

（１）プロピオン酸ビニル

【０１５４】

〔合成例１〕化合物１の合成

冷却管、及び、凝縮液を分液させて有機層を反応容器に戻し水層を系外に排出するため

50

のデカンターを取り付けた1000ml反応容器に、ジーμクロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (839mg、1.25mmol)、軽灰炭酸ナトリウム(12.7g、0.12mol)、9, 9'-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン(225g、0.5mol)、プロピオン酸ビニル(125g、1.25mol)、及びトルエン(300ml)を仕込んだ後、表面積が10cm²の攪拌羽根を用い回転数を250rpmに設定し、攪拌しながら徐々に温度を上げて還流させた。還流下、副生する水をデカンターで除去しながら、5時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、9, 9'-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレンの転化率は100%であり、9, 9'-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレンを基準として9, 9'-ビス(6-ビニロキシ-2-ナフチル)フルオレン(化合物1)が81%、ビス6-ナフトールフルオレンモノビニルエーテルが4%の収率で生成していた。

10

¹H-NMR(CDCl₃): 4.47(dd, 2H, J=1.5Hz, 5.0Hz)、4.81(dd, 2H, J=3.5Hz, 12.0Hz)、6.71(dd, 2H, J=6.0Hz)、7.12-7.82(m, 20H)

【0155】

〔合成例2〕化合物2の合成

冷却管、及び、凝縮液を分液させて有機層を反応容器に戻し水層を系外に排出するためのデカンターを取り付けた1000ml反応容器に、ジーμクロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (839mg、1.25mmol)、軽灰炭酸ナトリウム(12.7g、0.12mol)、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(186g、0.5mol)、プロピオン酸ビニル(125g、1.25mol)、及びトルエン(300ml)を仕込んだ後、表面積が10cm²の攪拌羽根を用い回転数を250rpmに設定し、攪拌しながら徐々に温度を上げて還流させた。還流下、副生する水をデカンターで除去しながら、5時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの転化率は100%であり、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを基準として、9, 9'-ビス(4-ビニロキシフェニル)フルオレン(化合物2)が72%、ビス4-フェノールフルオレンモノビニルエーテルが9%の収率で生成していた。

20

¹H-NMR(CDCl₃): 4.47(dd, 2H)、4.81(dd, 2H)、6.71(dd, 2H)、7.12-7.82(m, 16H)

30

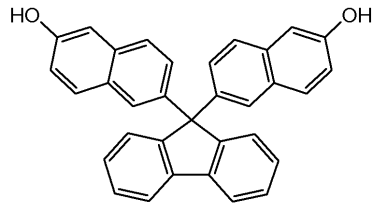
【0156】

＜水酸基含有化合物＞

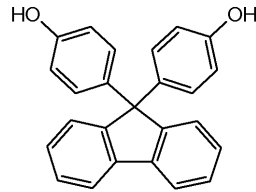
水酸基含有化合物としては、下記式で表される化合物3～6を用いた。

【0157】

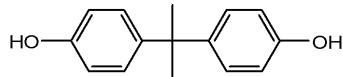
【化 2 9】



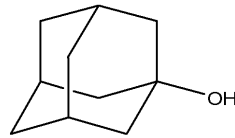
化合物 3



化合物 4



化合物 5



化合物 6

10

【0158】

<光酸発生剤又は光塩基発生剤>

光酸発生剤としては、下記のPAGを用い、光塩基発生剤としては、下記のPBGを用いた。

20

PAG: CPI-210S (商品名、サンアプロ社製)

PBG: WPBG-140 (商品名、和光純薬社製)

【0159】

《ビニルエーテル化合物に由来する構造単位を含む化合物の調製》

<ビニルエーテル化合物同士の反応>

[実施例1]

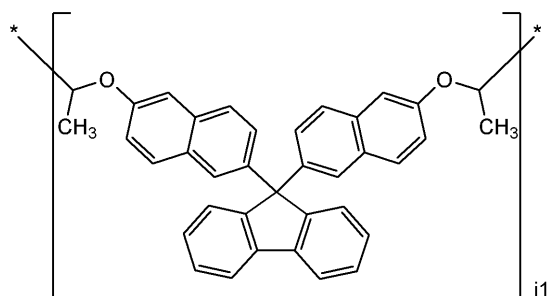
窒素置換後、十分に水分を除去したガラス製フラスコ内で、化合物1 30mmolをトルエンに溶解した。ついで、イソブチルビニルエーテルの酢酸付加物 (IBEA) のトルエン溶液と2, 4-ジ-tert-ブチルピリジンのトルエン溶液を加え、0℃まで冷却し、四臭化すず (SnBr₄) のトルエン溶液を加えて重合を開始した。なお、化合物1、IBEA、2, 4-ジ-tert-ブチルピリジン、及びSnBr₄の最終濃度は、それぞれ0.3M、5mM、0.2mM、及び0.5mMであった。5時間後、反応溶液を水洗し、トルエンを濃縮した後、メタノールで重合体を析出させた。得られた重合体は、化合物1同士が反応してビニロキシ基のα位の炭素原子間で新たに結合を生成することにより得られた直鎖状の重合体 (p1) と、化合物1同士が反応してビニロキシ基のα位とβ位との間で新たに結合を生成することにより得られた櫛状の重合体 (p2) との混合物であった。得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により標準ポリスチレン換算の質量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

30

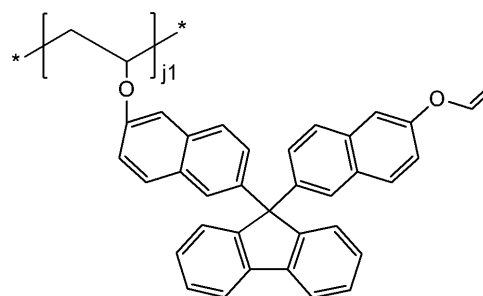
【0160】

【化 3 0】

40



(p1)



(p2)

50

(上記式 (p 1) 及び (p 2) 中、*は結合手を示し、i 1 及び j 1 は、実施例 1 において混合物として得られた重合体の質量平均分子量が 1 5 0 0 0 となる数である。)

【0161】

(評価)

得られた重合体をトルエンに溶解して固形分濃度 2 0 質量%の溶液を調製した。

・屈折率

上記溶液をコーターにて、S i ウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 1 0 0 °C にて 1 2 0 秒間加熱 (プリベーク) を行った。その後、オープン中で 2 3 0 °C にて 2 0 分間加熱 (ポストベーク) を行い、硬化膜 (膜厚 0 . 2 5 μm) を形成した。屈折率計を用いて、この硬化膜の波長 2 4 8 及び 1 9 3 nm での屈折率 (n 値) と光学吸光係数 (k 値) を測定した。このうち、波長 6 3 3 nm での屈折率の測定結果を表 1 に示す。

10

【0162】

・光透過率 (初期)

上記溶液をコーターにて、ガラス基板上に塗布した。ホットプレート上で 1 0 0 °C にて 1 2 0 秒間加熱 (プリベーク) を行った。その後、オープン中で 1 8 0 °C にて 2 0 分間加熱 (ポストベーク) を行い、硬化膜 (膜厚 2 . 0 μm) を形成した。透過率計を用いて、この硬化膜の波長 4 5 0 nm での光透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0163】

・光透過率 (高温放置後)

硬化膜の耐熱性を評価するため、以下の測定を行った。上記溶液をコーターにて、ガラス基板上に塗布した。ホットプレート上で 1 0 0 °C にて 1 2 0 秒間加熱 (プリベーク) を行った。その後、オープン中で 1 8 0 °C にて 1 0 0 時間加熱 (ポストベーク) を行い、硬化膜 (膜厚 2 . 0 μm) を形成した。透過率計を用いて、この硬化膜の波長 4 5 0 nm での光透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

20

【0164】

・T_{d 5 %}

硬化膜の耐熱性を更に評価するため、以下の測定を行った。「光透過率 (初期)」と同様にして硬化膜を形成した。この硬化膜を室温 (約 2 0 °C) から 1 分間に 1 0 °C ずつの割合で昇温加熱して大気中で熱重量分析を行い、分析開始時の質量を基準として、質量が 5 % 減少する温度 T_{d 5 %} を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【0165】

[実施例 2 及び比較例 1]

化合物 1 の代わりにそれぞれ化合物 2 及び比較化合物 1 を用いた他は、実施例 1 と同様にして重合体を調製し、質量平均分子量の測定及び屈折率等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 2 で得られた重合体は、化合物 2 同士が反応してビニロキシ基の α 位の炭素原子間で新たに結合を生成することにより得られた直鎖状の重合体と、化合物 2 同士が反応してビニロキシ基の α 位と β 位との間で新たに結合を生成することにより得られた櫛状の重合体との混合物であった。

【0166】

40

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして得た重合体をシリカゲルカラムクロマトグラフィにかけ、オリゴマー体を分取した。得られたオリゴマー体は、化合物 1 同士が反応してビニロキシ基の α 位の炭素原子間で新たに結合を生成することにより得られた直鎖状オリゴマー体と、化合物 1 同士が反応してビニロキシ基の α 位と β 位との間で新たに結合を生成することにより得られた櫛状のオリゴマー体との混合物であった。得られたオリゴマー体について、シクロヘキサノンに溶解した以外は実施例 1 と同様にして、質量平均分子量の測定及び屈折率等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

質量平均分子量の測定値から、上記オリゴマー体は 4 量体に相当することが確認された。

50

【0167】

【表1】

	ビニルエーテル化合物	質量平均分子量	屈折率	光透過率 (初期)	光透過率 (高温放置後)	T _{d5} % (°C)
実施例1	化合物1	15,000	1.75	98%	97%	367
実施例2	化合物2	20,000	1.68	98%	97%	327
比較例1	比較化合物1	5,000	1.51	98%	35%	184
実施例3	化合物1	2,030	1.72	98%	97%	370

10

【0168】

表1から分かるように、化合物1又は2同士の重合体から得られる硬化膜は、屈折率及び初期の光透過率が高かった。また、この硬化膜は、高温放置後も光透過率が高く維持され、高いT_{d5}%を有しており、耐熱性に優れていた。

これに対し、比較化合物1同士の重合体から得られる硬化膜は、初期の光透過率が高かったものの、屈折率は低かった。また、この硬化膜は、高温放置後の光透過率及びT_{d5}%が低く、耐熱性に劣っていた。

【0169】

[実施例4]

化合物1とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを混合し、固形分濃度50質量%の溶液を調製した。この溶液を200℃で還流することにより高分子量化反応を行った。反応終了後の反応混合物についてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により標準ポリスチレン換算の質量平均分子量を測定したところ、得られた重合体の質量平均分子量は20,000以上であることが確認された。この反応混合物を常温まで冷却したところ透明なガラス様の固形物となった。この固形物は加熱により粘性体となり、熱可塑性が認められた。この固形物はプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加すると溶解した。以上から、化合物1同士の重合体は熱可塑性であり、この重合体を成形することにより、成形体を得ることができると確認された。

20

【0170】

<ビニルエーテル化合物と水酸基含有化合物との反応>

30

[実施例5]

水酸基含有化合物である化合物3 0.5gをシクロヘキサノン10gに均一に溶解した。得られた溶液にp-トルエンスルホン酸0.005gを均一に分散させた。得られた液体に、ビニルエーテル化合物である化合物1 0.5gをシクロヘキサノン2.0gに均一に溶解して得られた溶液を加え、室温で2時間攪拌を行って、反応を進行させた。反応終了後、反応混合物にトリエチルアミンの1質量%テトラヒドロフラン溶液1.2gを添加して中和を行った。得られた溶液をヘプタン／酢酸エチル混合溶液（質量混合比：8／2）110gに添加して、沈殿させた。減圧濾過により沈殿の湿潤物を回収し、45℃で10時間減圧乾燥して、化合物を得た。得られた化合物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により標準ポリスチレン換算の質量平均分子量を測定した。結果を表2に示す。

40

【0171】

(評価)

得られた化合物100質量部及び表2に示す光酸発生剤又は光塩基発生剤0.5質量部をシクロヘキサノンに溶解して固形分濃度20質量%の溶液を調製した。この溶液を用い、実施例1と同様にして、屈折率、光透過率（初期）、及び光透過率（高温放置後）を評価した。但し、プリベークとポストベークとの間に、ブロードバンド光の照射を行った。結果を表2に示す。

【0172】

[実施例6～15]

50

ビニルエーテル化合物と水酸基含有化合物と光酸発生剤又は光塩基発生剤との組み合わせとして表 2 に示すものを用いた他は、実施例 5 と同様にして化合物を得、質量平均分子量の測定及び屈折率等の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0173】

【表 2】

	ビニルエーテル 化合物	水酸基含有 化合物	光酸発生剤 又は 光塩基発生剤	質量 平均 分子量	屈折率	光透過率 (初期)	光透過率 (高温 放置後)
実施例 5	化合物 1	化合物 3	PAG	20,000	1.75	98%	97%
実施例 6	化合物 1	化合物 4	PAG	13,000	1.68	98%	97%
実施例 7	化合物 1	化合物 5	PAG	7,000	1.64	96%	94%
実施例 8	化合物 1	化合物 6	PAG	4,000	1.62	98%	96%
実施例 9	化合物 1	化合物 3	PBG	20,000	1.75	98%	98%
実施例 10	化合物 2	化合物 3	PAG	14,000	1.68	98%	97%
実施例 11	化合物 2	化合物 4	PAG	8,000	1.65	98%	97%
実施例 12	化合物 2	化合物 5	PAG	4,000	1.61	96%	94%
実施例 13	化合物 2	化合物 6	PAG	4,000	1.58	97%	96%
実施例 14	化合物 2	化合物 3	PBG	3,000	1.68	98%	98%
実施例 15	化合物 1	化合物 3	なし	20,000	1.73	98%	97%

10

20

【0174】

表 2 から分かるように、化合物 1 又は 2 と化合物 3～6 のいずれかとの反応生成物から得られる硬化膜は、屈折率及び初期の光透過率が高かった。また、この硬化膜は、高温放置後も光透過率が高く維持されており、耐熱性に優れていた。

また、実施例 5 又は 9 と実施例 15 との比較から分かるように、光酸発生剤又は光塩基発生剤を添加することにより、硬化膜の屈折率が向上した。

フロントページの続き

審査官 岡谷 祐哉

- (56)参考文献 特開2012-063728 (JP, A)
国際公開第02/079131 (WO, A1)
特開2004-137262 (JP, A)
特開2010-097194 (JP, A)
特開2006-327990 (JP, A)
特開2009-215447 (JP, A)
特開2013-028574 (JP, A)
特開2009-155253 (JP, A)
特開2009-155256 (JP, A)
Nelson M. Felix et al., Achieving Small Dimensions with an Environmentally Friendly Solvent: Photoresist Development Using S, Proc. of SPIE, 2008年, Vol. 6923, pp. 69233L-1~69233L-11
Nelson Felix et al., Acid-Labile, Chain-Scission Polymer Systems Used as Positive-Tone Photoresists Developable in Superc, Chem. Mater., 2008年, 20(9), pp. 2932-2936
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
CAPLUS/REGISTRY (STN)