

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和5年12月22日(2023.12.22)

【公開番号】特開2022-131503(P2022-131503A)

【公開日】令和4年9月7日(2022.9.7)

【年通号数】公開公報(特許)2022-165

【出願番号】特願2021-30477(P2021-30477)

【国際特許分類】

C 08 F 120/22(2006.01)

10

G 02 B 1/04(2006.01)

C 07 C 69/653(2006.01)

C 07 C 69/54(2006.01)

【F I】

C 08 F 120/22

G 02 B 1/04

C 07 C 69/653

C 07 C 69/54 Z

20

【手続補正書】

【提出日】令和5年12月14日(2023.12.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1)から誘導された繰り返し単位を含む含ヨウ素ポリマーを含む、光学材料。

30

【請求項2】

前記モノマー(1)が下記

式:

$C H_2 = C(-X^1) - C(=O)Y^1 - L - TIP$

[式中、

TIPは前記トリヨードフェニル基であり、

X¹は水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y¹は-O-又は-NH-であり、

Lは直接結合、又は2価の有機基である。]

で表される、請求項1に記載の光学材料。

40

【請求項3】

前記含ヨウ素ポリマーが下記

式:

$C H_2 = C(-X^2) - C(=O)Y^2 - R$

[式中、

X²は水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y²は-O-又は-NH-であり、

Rは炭素数2~30の有機基である。]

で表されるトリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2)から誘導された繰り返し単位を有する、請求項1又は2に記載の光学材料。

50

【請求項 4】

前記 R がアルキレン基又はオキシアルキレン基である、請求項 3 に記載の光学材料。

【請求項 5】

前記 R が



[式中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、R²は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、qは1以上100以下である。]

で表されるオキシアルキレン基である、請求項 3 に記載の光学材料。

【請求項 6】

前記含ヨウ素ポリマーにおいて、モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は 10
、モノマー(1)から誘導された繰り返し単位1モル部に対して、0.02モル部以上である、請求項 3～5 のいずれか一項に記載の光学材料。

【請求項 7】

前記トリヨードフェニル基が2,3,5-トリヨードフェニル基又は2,4,6-トリヨードフェニル基である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の光学材料。

【請求項 8】

前記含ヨウ素ポリマーが分子量制御剤から誘導された構造を有する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の光学材料。

【請求項 9】

前記分子量制御剤がモノチオール化合物、ジチオール化合物、及びRAFT 剤からなる群 20
から選択される少なくとも一種である、請求項 8 に記載の光学材料。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の光学材料から形成され、コーティング、フィルム、シート、プリズム、レンズ及びファイバーから選択される光学部品。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の光学部品を備える光学物品。

【手続補正 2】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】全文****【補正方法】変更****【補正の内容】****【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は特に、高屈折率高分子材料に用いられる、含ヨウ素ポリマーを含む光学材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、高分子材料の高屈折率化については、分子中に硫黄原子を導入することが有効とされ、そのような高屈折率高分子材料として、(メタ)アクリロイルチオ基及び芳香環を有するアクリル化合物と、スチレン誘導体、及びメルカプト化合物とを重合して得られる含硫黄アクリル樹脂が知られている(特許文献 1)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 10-130339 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、従来の高分子材料の屈折率は必ずしも十分とは言えない。また、汎用性の観点

10

20

30

40

50

からも新規な高屈折率高分子材料の開発が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示はかかる事情に鑑みて為されたものである。従来技術の延長線上で対応するのではなく、新たな方向で対処することによって上記目的の達成を試みた。その結果、特定の原料を用いることで上記の主目的を達成できることを見出し、本開示に至った。本開示における一実施形態は次のとおりである：

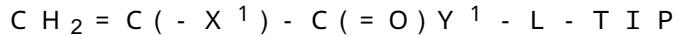
[項1]

トリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1)から誘導された繰り返し単位を含む含ヨウ素ポリマーを含む、光学材料。

10

[項2]

前記モノマー(1)が下記式：



[式中、TIPは前記トリヨードフェニル基であり、

X^1 は水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y^1 は-O-又は-NH-であり、

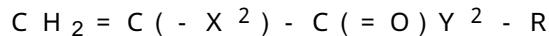
Lは直接結合、又は2価の有機基である。]

で表される、項1に記載の光学材料。

[項3]

前記含ヨウ素ポリマーが

20



[式中、

X^2 は水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y^2 は-O-又は-NH-であり、

Rは炭素数2~30の有機基である。]

で表されるトリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2)から誘導された繰り返し単位を有する、項1又は2に記載の光学材料。

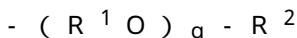
[項4]

前記Rがアルキレン基又はオキシアルキレン基である、項3に記載の光学材料。

30

[項5]

前記Rが



[式中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、 R^2 は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、qは1以上100以下である。]

で表されるオキシアルキレン基である、項3に記載の光学材料。

[項6]

前記含ヨウ素ポリマーにおいて、モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は、モノマー(1)から誘導された繰り返し単位1モル部に対して、0.02モル部以上である、項3~5のいずれか一項に記載の光学材料。

[項7]

前記トリヨードフェニル基が2,3,5-トリヨードフェニル基又は2,4,6-トリヨードフェニル基である、項1~6のいずれか一項に記載の光学材料。

40

[項8]

前記含ヨウ素ポリマーが分子量制御剤から誘導された構造を有する、項1~7のいずれか一項に記載の光学材料。

[項9]

前記分子量制御剤がモノチオール化合物、ジチオール化合物、及びRAFT剤からなる群から選択される少なくとも一種である、項8に記載の光学材料。

[項10]

請求項1~9のいずれか一項に記載の光学材料から形成され、コーティング、フィルム、

50

シート、プリズム、レンズ及びファイバーから選択される光学部品。

【項11】

請求項10に記載の光学部品を備える光学物品。

【発明の効果】

【0006】

本開示によれば、新規な高屈折率高分子材料である光学材料が提供される。本開示の光学材料は、屈折率のみならず、溶解性、成膜性、耐熱性等においても優れ得る。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本開示の実施例17における含ヨウ素ポリマーのTGA測定の結果を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

<光学材料>

本開示における光学材料は各種光学部品の原料となる材料であって、特にその高屈折率を活かした光学部品に用いられる。本開示における光学材料は、トリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1)から誘導された繰り返し単位を含む含ヨウ素ポリマーを含む。

【0009】

[含ヨウ素ポリマー]

本開示における含ヨウ素ポリマーは、トリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1)から誘導された繰り返し単位を含むポリマーである。含ヨウ素ポリマーは直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよいが、好ましくは直鎖状である。

20

【0010】

(トリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1))

アクリレートモノマー(1)はトリヨードフェニル基を少なくとも1個有するアクリレートモノマー(1)である。トリヨードフェニル基は2,3,5-トリヨードフェニル基又は2,4,6-トリヨードフェニル基であってよく、好ましくは2,4,6-トリヨードフェニル基である。従来、分子量制御性、溶解性及び/又は成膜性に問題があり、ヨウ素含有モノマーはその応用が検討されていなかった。本願発明者は、ヨウ素含有モノマーの中でもトリヨードフェニル基含有アクリレートモノマー(1)を選択することで、高屈折率を有しつつ、それらの問題も解消し得ることを予想外にも見出した。

30

【0011】

本開示におけるアクリレートモノマー(1)は下記

式：

$$CH_2 = C(-X^1) - C(=O)Y^1 - L - TIP$$

[式中、TIPは前記トリヨードフェニル基であり、

X¹は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y¹は、-O-又は-NH-

Lは、直接結合、又は2価の有機基である。]

で表されてよい。

40

【0012】

X¹は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0013】

Y¹は-O-であることが好ましい。

【0014】

Lにおける有機基は、脂肪族基又は芳香族基であってよく、好ましくは脂肪族基であり、特にアルキレン基又は(ポリ)オキシアルキレン基である。

【0015】

Lがアルキレン基である場合、Lの炭素数は1以上、2以上、3以上、5以上、又は10以上であってよく、30以下、25以下、20以下、15以下、又は10以下であって

50

よい。

【0016】

Lが(ポリ)オキシアルキレン基である場合、Lにおける酸素原子の数は1以上、2以上、又は3以上であってよく、25以下、7以下、又は5以下であってよい。

【0017】

Lが(ポリ)オキシアルキレン基である場合、Lは次式：

- (L¹O)_p -

[式中、L¹はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、pは1以上100以下である。]

で表されてよい。

10

【0018】

L¹の炭素数は1以上、2以上、3以上、又は5以上であってよく、10以下、7以下、5以下、又は3以下であってよい。

【0019】

pは1以上、3以上、5以上、10以上、25以上、又は50以上であってよく、100以下、80以下、60以下、40以下、20以下、又は10以下であってよい。

【0020】

- (L¹O)_p - の繰り返し単位である-L¹O-の具体例としては、
 -CH₂CH₂O -
 -CH₂CH(CH₃)O -
 -CH₂CH(C₂H₅)O -
 -CH₂C(CH₃)₂O -
 -CH₂CH₂CH₂CH₂O -

20

等が挙げられる。

【0021】

(トリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2))

本開示における含ヨウ素ポリマーは、トリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2)から誘導された繰り返し単位を含んでよい。

【0022】

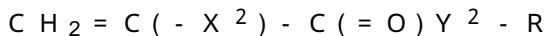
トリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2)はトリヨードフェニル基を有しない。トリヨードフェニル基非含有アクリレートモノマー(2)はヨードフェニル基を有しなくてもよく、ヨウ素原子を有しなくてもよい。

30

【0023】

本開示におけるアクリレートモノマー(2)は下記

式：



[式中、

X²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、

Y²は、-O-又は-NH-

Rは、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~30の有機基である。]

40

で表されてよい。

【0024】

X²は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0025】

Y²は-O-であることが好ましい。

【0026】

Rは、脂肪族基又は芳香族基であってよく、好ましくは脂肪族基であり、特にアルキル基又は(ポリ)オキシアルキレン基である。

【0027】

Rがアルキル基である場合、Rの炭素数は1以上、2以上、3以上、5以上、又は10

50

以上であってよく、30以下、25以下、20以下、15以下、又は10以下であってよい。

【0028】

Rが(ポリ)オキシアルキレン基である場合、Rにおける酸素原子の数は1以上、2以上、又は3以上であってよく、25以下、7以下、又は5以下であってよい。

【0029】

Rが(ポリ)オキシアルキレン基である場合、Rは次式：



[式中、R¹はそれぞれ独立して炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、R²は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、qは1以上100以下である。]

10

で表されてよい。

【0030】

R¹の炭素数は1以上、2以上、3以上、又は5以上であってよく、10以下、7以下、5以下、又は3以下であってよい。

【0031】

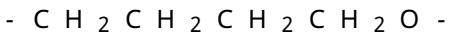
qは1以上、3以上、5以上、10以上、25以上、又は50以上であってよく、100以下、80以下、60以下、40以下、20以下、又は10以下であってよい。

【0032】

- (R¹O)_q - の繰り返し単位である-R¹O-の具体例としては、



20



等が挙げられる。

【0033】

R²がアルキル基である場合、R²の炭素数は1以上、2以上、3以上、又は5以上であってよく、10以下、7以下、5以下、又は3以下であってよい。

【0034】

(含硫黄構造)

本開示における含ヨウ素ポリマーは、硫黄原子を有してもよい。硫黄原子を有することで、含ヨウ素ポリマーの屈折率が向上し得る。硫黄原子は主鎖中又は側鎖中に存在してよく、主鎖中に存在することが好ましい。

30

【0035】

(分子量制御剤から誘導された構造)

本開示における含ヨウ素ポリマーは、分子量制御剤から誘導された構造を有してもよい。分子量制御剤とは、重合を抑制して分子量範囲を制御できる添加剤のことであり、代表的には連鎖移動剤である。分子量制御剤は、芳香族化合物であることが好ましい。芳香族であることにより、含ヨウ素ポリマーの屈折率が向上し得る。分子量制御剤の例としては、各種連鎖移動剤、RAFT剤、NMP剤、ATRP剤、及びTERP剤が挙げられ、チオール型連鎖移動剤及びRAFT剤等の硫黄含有連鎖移動剤が好ましい。

40

【0036】

チオール型連鎖移動剤は、モノチオール化合物、ジチオール化合物、トリチオール化合物、テトラチオール以上のポリチオール化合物であってよいが、モノチオール化合物又はジチオール化合物であることが好ましい。チオール型連鎖移動剤はチオール基以外に硫黄原子を有するチオール化合物であってよい。チオール化合物は、炭素、水素及び硫黄のみからなる分子であってよい。

【0037】

チオール型連鎖移動剤の具体例としては、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、シクロヘキサンチオール等の脂肪族モノチオール化合物；

50

【 0 0 3 8 】

メタンジチオール、1，2-エタンジチオール、1，1-プロパンジチオール、1，2-プロパンジチオール、1，3-プロパンジチオール、2，2-プロパンジチオール、1，6-ヘキサンジチオール、1，2，3-プロパントリチオール、1，1-シクロヘキサンジチオール、1，2-シクロヘキサンジチオール、2，2-ジメチルプロパン-1，3-ジチオール、3，4-ジメトキシブタン-1，2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2，3-ジチオール、1，1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2，3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2，3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1，2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2，3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2，2-ビス(メルカプトメチル)-1，3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラキス(メルカプトメチル)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；

【 0 0 3 9 】

ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピル)メタン、1，2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1，2-(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1，2-(3-メルカプトプロピル)エタン、1，3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1，3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1，3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1，2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、2-メルカプトエチルチオ-1，3-プロパンジチオール、1，2，3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1，2，3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1，2，3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2，3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド、2，5-ジメルカプト-1，4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド、4-メルカプトメチル-3，6-ジチアオクタン-1，8-ジチオール、ビス(メルカプトメチル)-3，6，9-トリチア-1，11-ウンデカンジチオール、ビス(1，3-ジメルカプト-2-プロピル)スルフィド、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1，4-ジチアン-2，5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1，4-ジチアン-2，5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸ビス(

10

20

30

40

50

2 - メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2 - メルカプトエチルエステル)、4 , 4' - チオジブチル酸ビス(2 - メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2 - メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2 - メルカプトエチルエステル)、4 , 4' - ジチオジブチル酸ビス(2 - メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2 , 3 - ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2 , 3 - ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2 , 3 - ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸(2 , 3 - ジメルカプトプロピルエステル)等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族チオール；

【0040】

ベンゼンチオール、o - メチル - - トルエンチオール、o - トルエンチオール、m - トルエンチオール、p - トルエンチオール、1 - ナフタレンチオール、2 - ナフタレンチオール等の芳香族モノチオール化合物；

【0041】

1 , 2 - ジメルカプトベンゼン、1 , 3 - ジメルカプトベンゼン、1 , 4 - ジメルカプトベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリメルカプトベンゼン、1 , 2 , 4 - トリメルカプトベンゼン、1 , 3 , 5 - トリメルカプトベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 2 , 4 - トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 2 , 4 - トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、2 , 5 - トルエンジチオール、3 , 4 - トルエンジチオール、1 , 3 - ジ(p - メトキシフェニル)プロパン - 2 , 2 - ジチオール、1 , 3 - ジフェニルプロパン - 2 , 2 - ジチオール、フェニルメタン - 1 , 1 - ジチオール、及び2 , 4 - ジ(p - メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族ポリチオール；

【0042】

1 , 2 - ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトプロピレンチオ)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトプロピレンチオ)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトプロピレンチオ)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトプロピレンチオメチレン)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトプロピレンチオメチレン)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトプロピレンチオメチレン)ベンゼン、ビス(4 - メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(3 - メルカプトフェニル)スルフィド、4 , 4' - オキシビスベンゼンチオール、4 , 4' - ビフェニルジチオール、1 , 2 - ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトエチレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトエチレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトエチレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 2 - ビス(メルカプトプロピレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 3 - ビス(メルカプトプロピレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 4 - ビス(メルカプトプロピレンオキシメチレン)ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリメルカプトベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1 , 2 , 4 - トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1 , 2 ,

10

20

30

40

50

4 - トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5 - トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール化合物；
【0043】

3, 4 - チオフェンジチオール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物；

【0044】

2 - メルカプトエタノール、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1 - ヒドロキシ - 4 - メルカプトシクロヘキサン、2, 4 - ジメルカプトフェノール、2 - メルカプトイドロキノン、4 - メルカプトフェノール、3, 4 - ジメルカプト - 2 - プロパノール、1, 3 - ジメルカプト - 2 - プロパノール、2, 3 - ジメルカプト - 1 - プロパノール、1, 2 - ジメルカプト - 1, 3 - ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3 - メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチル - トリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1 - ヒドロキシエチルチオ - 3 - メルカプトエチルチオベンゼン等のメルカプト基以外にヒドロキシ基を含有する化合物、及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二種類以上を併用して用いてもよい。

【0045】

R A F T 剤の具体例としては、2 - シアノ - 2 - プロピルベンゾジチオエート及び4 - シアノ - 4 - (フェニルカルボノチオイルチオ)ペンタン酸等のジチオエステル類；2 - シアノ - 2 - プロピルドデシルトリチオカーボネート、4 - シアノ - 4 - [(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、2 - (ドデシルチオカルボノチオイルチオ) - 2 - メチルプロピオン酸及びシアノメチルドデシルトリチオカーボネート等のトリチオカーボネート類；シアノメチルメチル(フェニル)カルバモジチオエート等のジチオカーバメート類；及びビス(チオベンゾイル)ジスルフィド及びビス(ドデシルスルファニルチオカルボニル)ジスルフィド等のジスルフィド類が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二種類以上を併用して用いてもよい。

【0046】

(その他の原料から誘導された構造)

本開示の含ヨウ素ポリマーは、上記以外に、その他の原料から誘導された構造を有していてよい。その他の原料の具体例としては、スチレン、p - メチルスチレン、- メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニル安息香酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸エステル、4 - ビニルベンゼンスルホン酸アミド等のスチレン系モノマー；(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有ビニルモノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸N, N - ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N - ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N - t - ブチルアミノエチル、ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド系モノマー；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニルモノマー；ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、酢酸ビニル等のその他モノマーが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二種類以上を併用して用いてもよい。

【0047】

(含ヨウ素ポリマーの分子量)

10

20

30

40

50

本開示における含ヨウ素ポリマーの数平均分子量は300以上、500以上、1000以上、1500以上、3000以上、5000以上、又は10000以上であってよく、好ましくは3000以上である。本開示における含ヨウ素ポリマーの数平均分子量は10000以下、5000以下、25000以下、15000以下、12500以下、又は10000以下であってよく、好ましくは5000以下である。上記範囲にすることで、含ヨウ素ポリマーの溶解性、成膜性、耐熱性及び透明性が適度にバランス良く優れ得る。なお、上記数平均分子量はポリスチレン換算分子量であってよい。

【0048】

本開示における含ヨウ素ポリマーの分散指数(M_w/M_n)は1.5以上、2以上、3以上、又は4以上であってよい。本開示における含ヨウ素ポリマーの分散指数(M_w/M_n)は7.5以下、5以下、4以下、又は3以下であってよい。10

【0049】

(含ヨウ素ポリマーの組成)

モノマー(1)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、又は80重量%以上であってよい。モノマー(1)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以上、又は45重量%以下であってよい。屈折率向上の観点からはモノマー(1)の量が多いほど好ましい。

【0050】

モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、2.0重量%以上、4.0重量%以上、6.0重量%以上、8.0重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、又は20重量%以上であってよい。モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、又は7.5重量%以下であってよい。モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の存在により、成膜性が特に向上する。20

【0051】

分子量制御剤から誘導された構造の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、1.0重量%以上、3.0重量%以上、5.0重量%以上、又は10重量%以上であってよく、好ましくは3重量%以上である。分子量制御剤から誘導された構造の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、又は25重量%以下であってよく、好ましくは40重量%以下である。30

【0052】

その他の原料から誘導された構造の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、1.0重量%以上、3.0重量%以上、5.0重量%以上、又は10重量%以上であってよい。その他の原料から誘導された構造の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、30重量%以下、20重量%以下、又は10重量%以下であってよい。

【0053】

ヨウ素の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、10重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、35重量%以上、40重量%以上、又は45重量%以上であってよく、好ましくは30重量%以上である。ヨウ素の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、55重量%以下、50重量%以下、又は45重量%以下であってよい。40

【0054】

硫黄の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、1.0重量%以上、2.0重量%以上、3.0重量%以上、4.0重量%以上、5.0重量%以上、又は7.5重量%以上であってよく、好ましくは2.0重量%以上である。硫黄の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、30重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、又は10重量%以下であってよく、好ましくは10重量%以下である。

【0055】

モノマー(1)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、分子量50

制御剤から誘導された構造 1 モル部に対して、2 . 0 モル部以上、3 . 0 モル部以上、5 . 0 モル部以上、1 0 モル部以上、1 5 モル部以上、又は2 0 モル部以上であってよく、好ましくは3 モル部以上である。モノマー(1)から誘導された繰り返し単位の量は、分子量制御剤から誘導された構造 1 モル部に対して、5 0 モル部以下、4 5 モル部以下、4 0 モル部以下、3 5 モル部以下、3 0 モル部以下、又は2 5 モル部以下であってよく、好ましくは4 0 モル部以下である。

【 0 0 5 6 】

モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、分子量制御剤から誘導された構造 1 モル部に対して、0 . 2 モル部以上、0 . 3 モル部以上、0 . 5 モル部以上、1 . 0 モル部以上、1 . 5 モル部以上、又は2 モル部以上であってよく、好ましくは0 . 3 モル部以上である。モノマー(1)から誘導された繰り返し単位の量は、分子量制御剤から誘導された構造 1 モル部に対して、5 . 0 モル部以下、4 . 5 モル部以下、4 . 0 モル部以下、3 . 5 モル部以下、3 . 0 モル部以下、又は2 . 5 モル部以下であってよく、好ましくは4 . 0 モル部以下である。

【 0 0 5 7 】

モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の含有量は、含ヨウ素ポリマー中、モノマー(1)から誘導された繰り返し単位 1 モル部に対して、0 . 0 2 モル部以上、0 . 0 3 モル部以上、0 . 0 5 モル部以上、0 . 1 モル部以上、0 . 1 5 モル部以上、又は0 . 2 モル部以上であってよく、好ましくは0 . 0 3 モル部以上、例えば0 . 1 モル部以上である。モノマー(2)の使用量は、モノマー(1) 1 モル部に対して、0 . 5 モル部以下、0 . 4 5 モル部以下、0 . 4 モル部以下、0 . 3 5 モル部以下、0 . 3 モル部以下、又は0 . 2 5 モル部以下であってよく、好ましくは0 . 4 モル部以下である。モノマー(2)から誘導された繰り返し単位の存在により、成膜性が特に向上する。

【 0 0 5 8 】

上記範囲で各成分を含有することで、含ヨウ素ポリマーが高屈折率を有しつつ、溶解性、成膜性、耐熱性及び透明性が適度にバランス良く優れ得る。

【 0 0 5 9 】

(含ヨウ素ポリマーの屈折率)

本開示における含ヨウ素ポリマーの屈折率は、1 . 6 5 以上、1 . 7 0 以上、1 . 7 2 以上、1 . 7 6 以上、1 . 7 8 以上、1 . 8 0 以上、又は1 . 8 2 以上であってよく、好ましくは1 . 7 2 以上、より好ましくは1 . 7 8 以上である。

【 0 0 6 0 】

(含ヨウ素ポリマーの耐熱性)

本開示における含ヨウ素ポリマーの耐熱温度（窒素ガス雰囲気中、1 0 / 分の昇温速度で昇温させたときに、5 % の重量減少が認められる温度）は、2 5 0 以上、2 6 0 以上、2 7 0 以上、2 8 0 以上、2 9 0 以上、3 0 0 以上、3 1 0 以上、又は3 2 0 以上であってよく、好ましくは2 6 0 以上、より好ましくは2 8 0 以上である。

【 0 0 6 1 】

(含ヨウ素ポリマーの製造方法)

本開示における含ヨウ素ポリマーの製造方法は原料である上記モノマーを重合する工程により得ることができる。

本開示における含ヨウ素ポリマーの製造方法は、

分子量制御剤の存在下、モノマーを重合する工程を含んでもよい。分子量制御剤の存在下、モノマーを重合することにより、上述した範囲に分子量を制御することが容易となる。

【 0 0 6 2 】

原料の使用量は、上述した含ヨウ素ポリマーが得られるように適宜、使用量を変化させて決定することができる。モノマー(1)の使用量は、分子量制御剤 1 モル部に対して、2 . 0 モル部以上、3 . 0 モル部以上、5 . 0 モル部以上、1 0 モル部以上、1 5 モル部以

10

20

30

40

50

上、又は 2.0 モル部以上であってよく、好ましくは 3 モル部以上、例えば 1.0 モル部以上である。モノマー（1）の使用量は、分子量制御剤 1 モル部に対して、5.0 モル部以下、4.5 モル部以下、4.0 モル部以下、3.5 モル部以下、3.0 モル部以下、又は 2.5 モル部以下であってよく、好ましくは 4.0 モル部以下である。例えば、分子量制御剤の量を増やすことにより、重合を抑制することができ、分子量の増大を抑制することが可能である。

【0063】

モノマー（2）の使用量は、分子量制御剤 1 モル部に対して、0.2 モル部以上、0.3 モル部以上、0.5 モル部以上、1.0 モル部以上、1.5 モル部以上、又は 2 モル部以上であってよく、好ましくは 0.3 モル部以上、例えば 1 モル部以上である。モノマー（2）の使用量は、分子量制御剤 1 モル部に対して、5.0 モル部以下、4.5 モル部以下、4.0 モル部以下、3.5 モル部以下、3.0 モル部以下、又は 2.5 モル部以下であってよく、好ましくは 4.0 モル部以下である。例えば、分子量制御剤の量を増やすことにより、重合を抑制することができ、分子量の増大を抑制することが可能である。

10

【0064】

モノマー（2）の使用量は、モノマー（1）1 モル部に対して、0.02 モル部以上、0.03 モル部以上、0.05 モル部以上、0.1 モル部以上、0.15 モル部以上、又は 0.2 モル部以上であってよく、好ましくは 0.03 モル部以上、例えば 0.1 モル部以上である。モノマー（2）の使用量は、モノマー（1）1 モル部に対して、0.5 モル部以下、0.45 モル部以下、0.4 モル部以下、0.35 モル部以下、0.3 モル部以下、又は 0.25 モル部以下であってよく、好ましくは 0.4 モル部以下である。モノマー（2）の存在により、成膜性が特に向上する。

20

【0065】

本開示において、重合方法は、特に制限されず、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法で行うことができるが、好ましくは溶液重合である。また、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の公知の重合方法を選択できるが、好ましくはラジカル重合が選択される。モノマーの種類、重合温度等によって適当な重合方法を選択することができる。

【0066】

本開示において、モノマーの種類、重合温度等によって適当な重合開始剤を選択して使用することができる。重合開始剤の例として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,2-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジイヒドロクロリド等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、エチル3,3-ジ(t-アミルペルオキシ)ブチレート、硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物系開始剤が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二種類以上を併用して用いてもよい。

30

【0067】

重合を溶液重合で行う場合には、モノマーやラジカル開始剤の溶解性、及び重合温度等を考慮して適当な溶剤を選択し、その溶剤中で重合を行うことができる。溶剤の例としては、D M F、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、T H F、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、メチルエチルケトン、乳酸エチル、イソプロピルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二種類以上を併用して用いてもよい。

40

【0068】

重合温度は、重合開始剤が分解し重合が開始する温度であればよく、例えば、0 以上、20 以上、40 以上、60 以上、又は 70 以上であってよく、好ましくは 40

50

以上であり、100以下、90以下、80以下、又は70以下であってよい。

【0069】

最適な重合時間は、選択されるモノマー、重合開始剤あるいは重合温度等により決定することができるが、例えば1時間以上、5時間以上、10時間以上、15時間以上、又は20時間以上であってよく、72時間以下、60時間以下、48時間以下、36時間以下、又は24時間以下であってよい。

【0070】

重合開始剤の使用量は、モノマーの種類開始剤の種類に応じて変動し得るが、用いるモノマーの合計に対して、例えば、0.1モル%以上、1モル%以上、3モル%以上、5モル%以上、10モル%以上、15モル%以上、20モル%以上、又は25モル%以上であってよく、50モル%以下、40モル%以下、30モル%以下、20モル%以下、又は10モル%以下であってよい。10

【0071】

重合溶媒の使用量は、特に制限されないが、原料濃度が5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、又は20重量%以上であってよく、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下になる範囲であってよい。

【0072】

<光学部品>

本開示における光学材料はコーティング、フィルム、シート、プリズム、レンズ、ファイバー等（以下、コーティング等という）の光学部品として用いられてよい。これら用途に用いる場合、上記光学材料を基材に適用することにより形成されてよい。基材の種類は特に限定されず、樹脂、ガラス、金属、セラミック等であってよい。20

【0073】

本開示における光学材料を基材に適用する際は、光学材料は、非溶剤型であってもよいが、上記含ヨウ素ポリマーに加えて、含ヨウ素ポリマーを溶解する溶媒を含む溶液として用いてもよい。溶媒の種類は、含ヨウ素ポリマーを溶解するのであれば、特に限定されないが、例えば、T H F、クロロホルム、D M F、D M S O等の有機溶媒を用いることが可能である。コーティング液中、含ヨウ素ポリマーの濃度は0.01wt%以上、0.1wt%以上、0.5wt%以上、又は1wt%以上であってよく、5wt%以下、3wt%以下、1.5wt%以下、又は0.5wt%以下であってよい。30

【0074】

ヨウ素ポリマーを含有する溶液を基剤に適用し、必要により溶媒を除去させることにより、コーティング等を得てもよい。適用の方法としては、ディッピングコート、スプレー コート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンドルコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、コンマロールコート、メイヤーバーコート、スロットバイコート、エアナイフコート、リップコート、キスコート、刷毛塗り等、一般に用いられる適用の方法が使用できる。溶媒の除去は、特に限定されるものではないが、例えば0~200で行うことができる。

【0075】

基材の種類は特に限定されず、樹脂、ガラス、金属、セラミック等であってよい。

【0076】

コーティングの膜厚は、0.1μm以上、1μm以上、又は3μm以上であってよく、1m以下、500μm以下、200μm以下であってよい。

【0077】

<光学部品を備える光学物品>

上記コーティング等の光学部品を備える光学物品の例は、特に限定されないが、高屈折率発光ダイオード（L E D）やイメージセンサ等の光デバイス、反射防止膜、レンズ材料、レンズ用塗膜等の高屈折率材料、望遠鏡、双眼鏡、顕微鏡、カメラ、内視鏡（ファイバースコープ）、プラネットリウム、測長器、コンパレータ、測距儀、分光計、干渉計、旋光計等の光学機器が好ましい例として挙げられる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0078】

以下に、本開示の実施形態を実施例により詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0079】

試験方法は以下のとおりである。

<IR測定>

日本分光(株)製 FT/IR 4600を用いた。

【0080】

<NMR測定>

400MHz-NMR 日本電子(株)製 JOEL ECS-400K又は400MHz-NMR 日本電子(株)製 JOEL ECZ-400を用いた。 10

【0081】

<SEC測定>

以下の機器及び条件において行った。

東ソー(株)製 HLC-8320GPC

カラム；TSKgel SuperMuli poreHZ-M×2 (4.6mm I.D. × 15cm × 2)

標準；ポリスチレンSRM706 (NIST)

溶離液；THF

検出器；RI; ポラリティ(+)、レスポンス(0.5s)

UV; 波長(254nm)、ポラリティ(+)、レスポンス(0.5s)

【0082】

<耐熱性>

TGA測定装置(島津社製Model TGA-50/50H)を用いて、窒素ガス雰囲気中、10 /分の昇温速度で、25 から 450 までの温度範囲で測定した。5 % の重量減少が認められる温度T_dを表2に示した。 20

【0083】

<溶解性>

得られた含ヨウ素ポリマー2mgを、各種有機溶媒2mlに添加して、25 で一晩放置した。下記の基準で溶解性を判断した。結果を表2に示す。 30

：溶け残り無く溶解

：一部が溶解せず残る

×：大部分が溶解せず残る

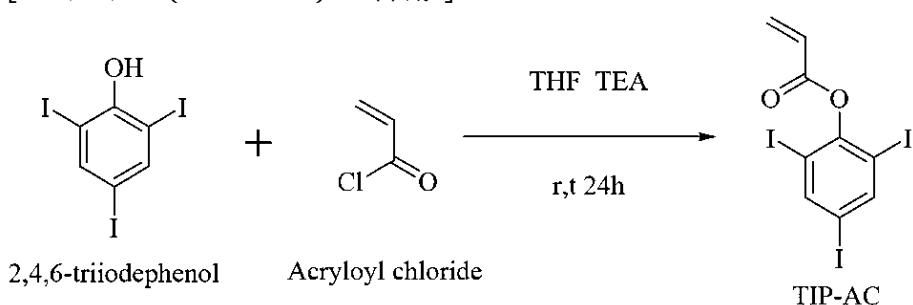
【0084】

<屈折率>

含ヨウ素ポリマーの屈折率は、含ヨウ素ポリマーをシリコンウエハー上に製膜し、エリプソメータ(株式会社フォトニックラティス社製SE-101)を用いて、波長632nmのレーザーで30点測定し、それらを平均化することにより測定した。結果を表2に示す。

【0085】

[モノマー(TIP-AC)の合成]



10

20

30

40

50

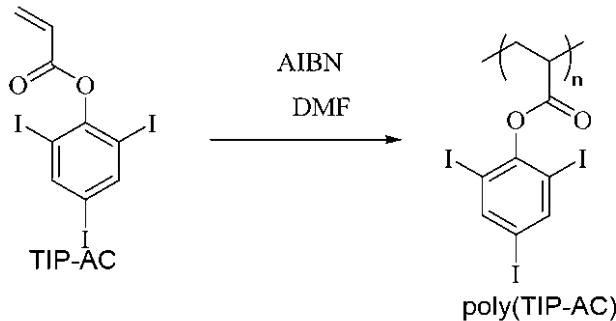
200mlのナスフラスコに、2,4,6-triiodophenol 14.4g(30mmol), TEA 6ml, THF 60mlを入れ、氷浴でAcryloyl chloride 4.07g(45mmol)を10~15分間かけて加え室温で24h攪拌した。黄色固体を得た。Evapoして酢エチを加えた。濾過して塩を取り除き、分液操作(1N HCl, sat NaHCO₃, sat NaCl)を各3回行った。有機層にMgSO₄を入れて脱水をして減圧乾燥し、黄色粉末固体を12.58g得た。¹H-NMR、¹³C-NMR, IR測定より物性評価を行った。展開溶媒を(クロロホルム:ヘキサン=1:1)にしてカラムクロマトグラフィーを行った。その後、減圧乾燥して白色固体を得た。ヘキサン、クロロホルムを用いて再結晶を行い、元素分析を行い、得られた化合物がTriiodophenyl acrylate(TIP-AC)であることを確認した。収量は12.58g収率87%であった。

10

【0086】

[実施例1]

poly(TIP-AC)の合成



20

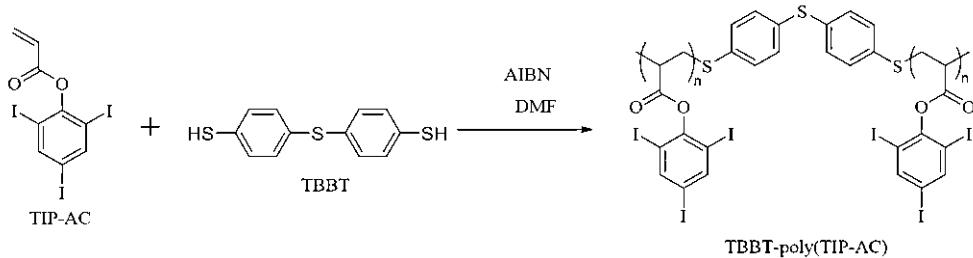
重合管にTIP-AC 0.52g(1mmol), DMF 0.3ml, 表1に示す量のAIBN (TIP-ACに対して3 mol%)を入れて脱気封管を行い60 オイルバス中で20h攪拌した。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥して、含ヨウ素ポリマーを得た。¹H-NMR、IR測定、及びGPC測定により組成及び分子量を決定した。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った。結果を表1~4に示す。

【0087】

[実施例2]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

30



重合管にTIP-AC 0.52g(1mmol), DMF 0.3ml, 4,4'-Thiobisbenzenethiol (TBBT) (TIP-ACに対して1.5 mol%), AIBN (TIP-ACに対して3 mol%)を入れて脱気封管を行い60 オイルバス中で20h攪拌した。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥して、含ヨウ素ポリマーを得た。¹H-NMR、IR測定、及びGPC測定により組成及び分子量を決定した。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った。結果を表1~4に示す。表1中、nは含ヨウ素ポリマーにおけるTBBTから誘導された構造1モル部に対するTIP-ACから誘導された繰り返し単位の量(モル部)の1/2を示している。

40

【0088】

[実施例3]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

50

重合管にTIP-AC 0.52g(1mmol), DMF 0.3ml, TBBT(TIP-ACに対して15mol%)及びAIBN(TIP-ACに対して30mol%)を入れて脱気封管を行い60オイルバス中で20h攪拌した。黄色液体と粘性のある固体を得た。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥した。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った。結果を表1~4に示す。表1中、nは含ヨウ素ポリマーにおけるTBBTから誘導された構造1モル部に対するTIP-ACから誘導された繰り返し単位の量(モル部)の1/2を示している。

【0089】

[実施例4]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

10

重量温度を65とした以外は、実施例3と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【0090】

[実施例5]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

重量温度を70とした以外は、実施例3と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【0091】

[実施例6]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

20

重量温度を75とした以外は、実施例3と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【0092】

[実施例7]

TBBT-poly(TIP-AC)の合成

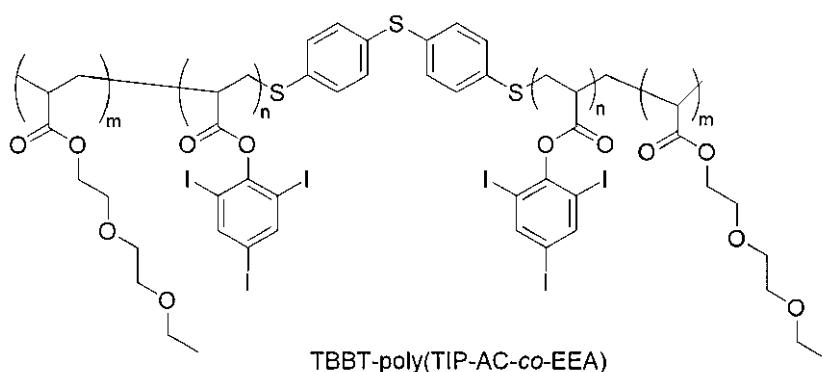
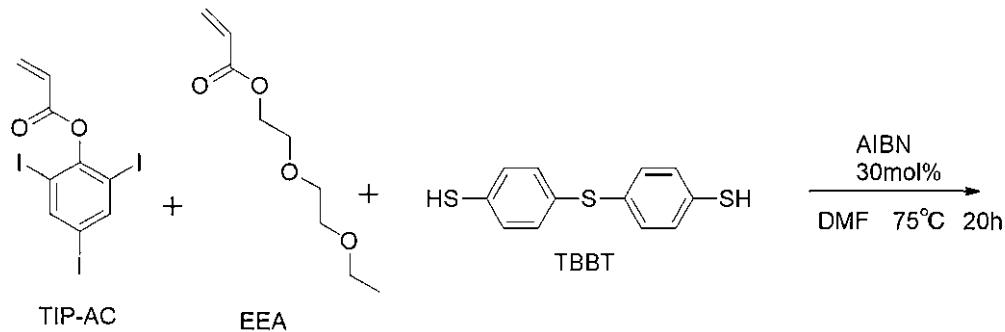
重量温度を80とした以外は、実施例3と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【0093】

[実施例8]

TBBT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

30



40

50

重合管にTIP-AC(0.95mmol、0.50g), 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl Acrylate(EEA)(0.05mmol、0.009g), DMF 0.3ml, AIBN(TIP-ACとEEAの合計量に対して30mol%、0.05g), TBBT(TIP-ACとEEAの合計量に対して15mol%、0.037g)を入れて脱気封管を行い75オイルバス中で20h攪拌した。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥して含ヨウ素ポリマーを得た。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った。結果を表1～4に示す。表1中、nは含ヨウ素ポリマーにおけるTB BTから誘導された構造1モル部に対するTIP-ACから誘導された繰り返し単位の量(モル部)の1/2を示し、mは含ヨウ素ポリマーにおけるTB BTから誘導された構造1モル部に対するEEAから誘導された繰り返し単位の量(モル部)の1/2を示している。

10

【0094】

[実施例9]

TBBT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

TIP-ACを0.90モル、EEAを0.10モル用いた以外は実施例8と同様にして合成及び試験を行った。表1～4に結果を示す。

20

【0095】

[実施例10]

TBBT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

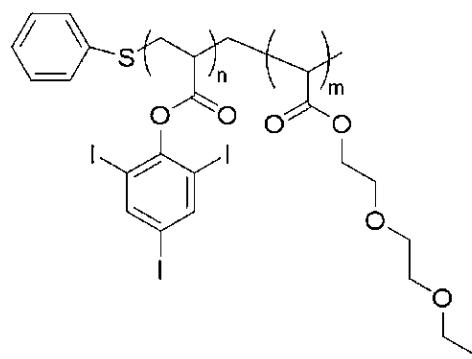
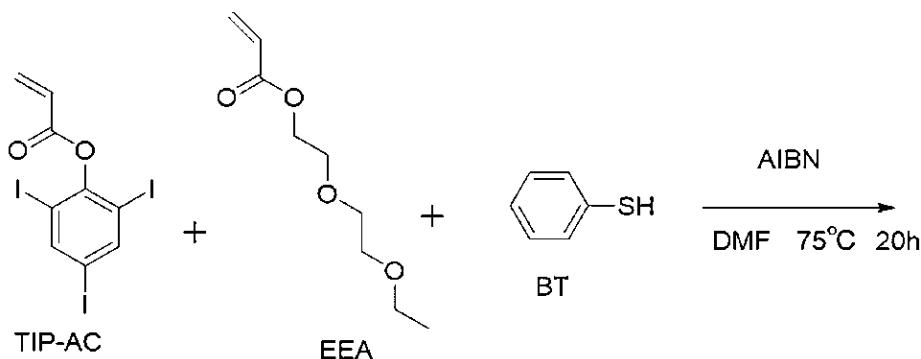
TIP-ACを0.80モル、EEAを0.20モル用いた以外は実施例8と同様にして合成及び試験を行った。表1～4に結果を示す。

30

【0096】

[実施例11]

BT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成



BT-poly(TIP-AC-co-EEA)

40

重合管にTIP-AC(0.8mmol、0.42g), 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl Acrylate(EEA)(0.2mmol、0.037g), DMF 0.3ml, AIBN(TIP-ACとEEAの合計量に対して7.5mol%, Benzenethiol(BT)(TIP-ACとEEAの合計量に対して7.5mol%)を入れて脱気

50

封管を行い60 オイルバス中で20 h攪拌した。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥して含ヨウ素ポリマーを得た。¹H-NMR、IR測定、及びGPC測定により求まった組成及び分子量の結果を表1に示す。表1中、nは含ヨウ素ポリマーにおけるBTから誘導された構造1モル部に対するTIP-ACから誘導された繰り返し単位の量(モル部)を示し、mは含ヨウ素ポリマーにおけるTBBTから誘導された構造1モル部に対するEEAから誘導された繰り返し単位の量(モル部)を示している。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った結果を表1～4に示す。

【0097】

[実施例12]

BT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

10

AIBNの量をTIP-ACとEEAの合計量に対して15 mol%、BTの量をTIP-ACとEEAの合計量に対して15 mol%とした以外は、実施例10と同様にして合成及び試験を行った。表1～4に結果を示す。

【0098】

[実施例13]

BT-poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

AIBNの量をTIP-ACとEEAの合計量に対して30 mol%、BTの量をTIP-ACとEEAの合計量に対して30 mol%とした以外は、実施例10と同様にして合成及び試験を行った。表1～4に結果を示す。

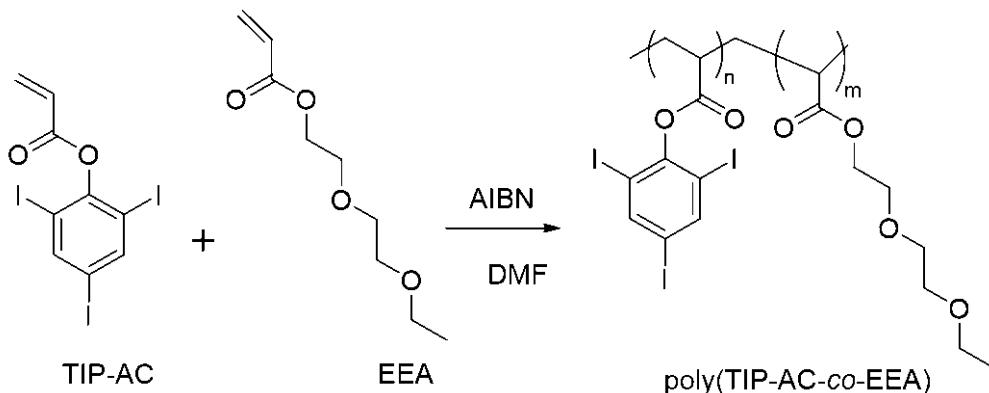
【0099】

20

[実施例14]

poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

30



重合管にTIP-AC (0.95 mmol、0.50 g), 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl Acrylate(EEA) (0.05 mmol、0.009 g), DMF 0.3ml, AIBN (3 mol%、0.005 g), を入れて脱気封管を行い60 オイルバス中で20 h攪拌した。メタノールで再沈殿してメンブレン濾過した後、減圧乾燥して含ヨウ素ポリマーを得た。¹H-NMR、IR測定、及びGPC測定により求まった組成及び分子量の結果を表1に示す。得られた含ヨウ素ポリマーについて、熱重量測定、溶解性試験、屈折率測定を行った。結果を表1～4に示す。表1中、nとmは含ヨウ素ポリマーにおけるTIP-ACから誘導された繰り返し単位の量(モル部)と、EEAから誘導された繰り返し単位の量(モル部)との比率を示している。

40

【0100】

[実施例15]

poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

TIP-ACの量を0.9 mmol、EEAの量を0.1 mmolとした以外は、実施例14と同様にして合成及び試験を行った。表1～4に結果を示す。

【0101】

[実施例16]

poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

50

TIP-ACの量を0.9mmol、EEAの量を0.15mmolとした以外は、実施例1~4と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【0102】

[実施例17]

poly(TIP-AC-co-EEA)の合成

TIP-ACの量を0.9mmol、EEAの量を0.2mmolとした以外は、実施例1~4と同様にして合成及び試験を行った。表1~4に結果を示す。

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
TIP-AC (mmol)	1	1	1	1	1	1	1	0.95	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.95	0.9	0.9	0.9
EEA (mmol)	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.1	0.15	0.2
TBBT (mol%)	0	1.5	15	15	15	15	15	15	15	15	-	-	-	-	-	-	-
BT (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.5	15	30	-	-	-	-
AIBN (mol%)	3	3	30	30	30	30	30	30	30	30	7.5	15	30	3	3	3	3
重合温度 (°C)	60	60	60	65	70	75	80	75	75	75	60	60	60	60	60	60	60
収率 (%)	61	60	89	84	94	90	81	88	76	74	78	81	82	>99	91	93	>99
n	-	12.07	5.89	5.71	5.06	6.74	4.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	19430	12950	6460	6880	5660	6520	3920	8130	8610	8370	8550	8820	6940	14500	38400	19200	20900
Mw/Mn	4.27	3.94	1.68	2.35	2.14	2.28	1.74	2.10	2.20	2.08	2.56	2.41	2.03	2.59	2.60	2.81	2.70

10

20

20

【表2】

耐熱性試験

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
T _d	324	330	304	305	302	302	305	304	309	315	310	315	320	320	320	310	320

30

【表3】

溶解性試験

実施例	1	2	3	10	11	12	13
THF	○	○	○	○	○	○	○
メタノール			△				
DMSO	△	△	○				
DMF	○	○	○				
NMP	○	○	○				
クロロホルム				○	○	○	○

40

【表4】

屈折率試験

実施例17
1.85

50

【産業上の利用可能性】

【0103】

本開示の含ヨウ素ポリマーは、高屈折率発光ダイオード(LED)やイメージセンサ等の光デバイス、反射防止膜、レンズ材料、レンズ用塗膜等の高屈折率高分子材料等の高屈折率材料、望遠鏡、双眼鏡、顕微鏡、カメラ、内視鏡(ファイバースコープ)、プラネタリウム、測長器、コンパレータ、測距儀、分光計、干渉計、旋光計等の光学機器に利用で

きる。特に本開示の含ヨウ素ポリマーは、高屈折率であることの他、溶解性、成膜性、耐熱性及び透明性等が求められる用途に特に好ましく利用できる。

10

20

30

40

50