



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117120486 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202280022428.9

(22) 申请日 2022.03.16

(30) 优先权数据

2021-049181 2021.03.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/011919 2022.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/202538 JA 2022.09.29

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 山下修治 矢部晃子 石川达也

佐藤宪 田中麻人

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.

C08F 20/38 (2006.01)

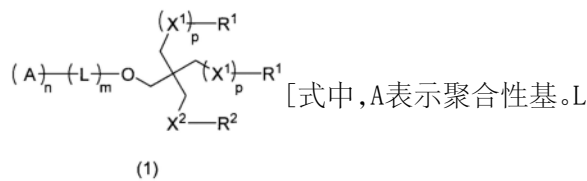
权利要求书2页 说明书82页 附图1页

(54) 发明名称

化合物及其制造方法、聚合性组合物、聚合物、全息摄影记录媒介、光学材料以及光学部件

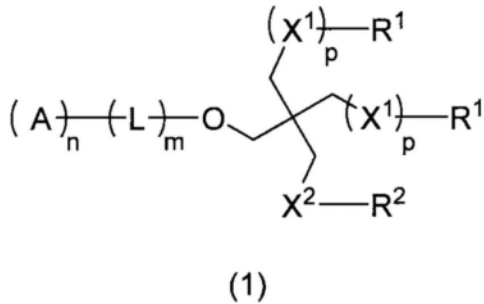
(57) 摘要

本发明为一种下述式(1)所示的化合物。本发明提供一种可用作光学材料用原料等的高折射率且聚合性优异的化合物。



表示支化或非支化的(n+1)价的连结基。R¹表示具有或不具有取代基的芳香环基。R²表示具有或不具有取代基的1价的有机基。X¹、X²分别独立地表示氧原子、硫原子,或者具有或不具有取代基的氮原子。m表示0或1的整数。n表示1~3的整数。p表示0或1的整数。式中,2个R¹可相互在任意的位键合而形成环结构。其中,式中,R¹=R²、X¹=X²、p=1不全部同时成立]。

1. 一种化合物,其特征在於,其由下述式(1)表示,



式中,A表示聚合性基;L表示支化或非支化的(n+1)价的连结基; R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基; R^2 表示具有或不具有取代基的1价的有机基; X^1 、 X^2 分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子;m表示0或1的整数;n表示1~3的整数;p表示0或1的整数;

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置键合而形成环结构;

其中,式中, $R^1=R^2$ 、 $X^1=X^2$ 、 $p=1$ 不全部同时成立。

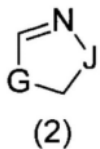
2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,所述式(1)中的聚合性基的数量为1。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中,所述A为环氧乙烷基、乙烯基、烯丙基或(甲基)丙烯酰基。

4. 根据权利要求3所述的化合物,其中,所述A为(甲基)丙烯酰基。

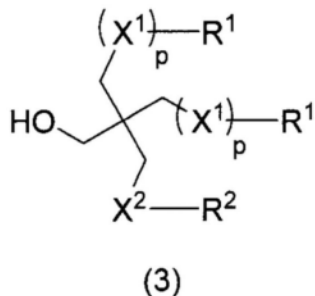
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的化合物,其中,所述 R^1 为具有或不具有取代基的稠合芳香环基,或经芳香环基取代的单环式芳香族基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的化合物,其中,所述 R^2 具有下述式(2)所示的部分结构,



式中,J表示具有或不具有取代基的碳原子或具有或不具有取代基的氮原子,G表示硫原子、氧原子,或具有或不具有取代基的氮原子。

7. 一种化合物,其特征在於,其由下述式(3)表示,

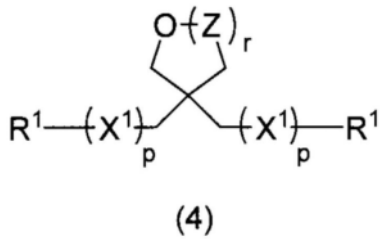


式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基; R^2 表示具有或不具有取代基的1价的有机基; X^1 、 X^2 分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子;p表示0或1的整数;

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置键合而形成环结构;

其中,式中, $R^1=R^2$ 、 $X^1=X^2$ 、 $p=1$ 不全部同时成立。

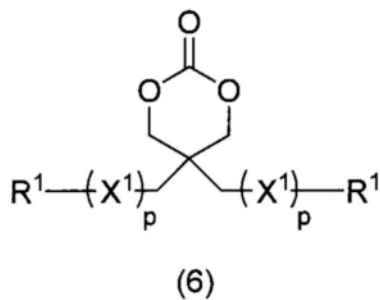
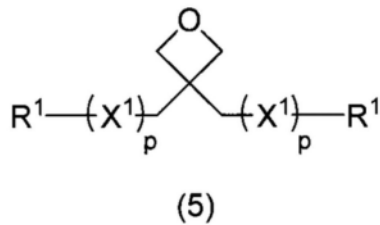
8.一种权利要求7所述的化合物的制造方法,其特征在于,使下述式(4)所示的脂肪族环状化合物进行开环反应,



式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基; X^1 表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子; p 表示0或1的整数; Z 表示具有或不具有取代基且支化或非支化的脂肪族连接基; r 表示0或1的整数;

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置键合而形成环结构。

9.根据权利要求8所述的化合物的制造方法,其中,所述式(4)所示的脂肪族环状化合物为下述式(5)或式(6)所示的化合物,



式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基; X^1 表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子; p 表示0或1的整数;

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置键合而形成环结构。

10.一种聚合性组合物,其含有权利要求1至6中任一项所述的化合物和聚合引发剂。

11.一种全息摄影记录媒介,其包含权利要求10所述的聚合性组合物。

12.一种聚合物,其为使权利要求10所述的聚合性组合物聚合而成。

13.一种光学材料,其包含权利要求12所述的聚合物。

14.一种光学部件,其包含权利要求12所述的聚合物。

15.一种大容量存储器,其包含权利要求11所述的全息摄影记录媒介。

16.一种光学元件,其为在权利要求12所述的全息摄影记录媒介进行全息摄影记录而获得。

17.一种AR眼镜,其包含权利要求16所述的光学元件。

化合物及其制造方法、聚合性组合物、聚合物、全息摄影记录媒介、光学材料以及光学部件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高折射率、高透明性且聚合性优异的化合物及其制造方法。此外，本发明涉及一种使用包含该化合物的聚合性组合物或其聚合物的全息摄影记录媒介、光学材料以及光学部件。

背景技术

[0002] 传统上，大多使用玻璃作为光学材料。例如在光学透镜的情况下，即便是相同焦距的透镜，若使用高折射率的材料来制造，则能够使透镜变薄，从而具有轻量化、光学路径的设计自由度提升的优点。此外，高折射率光学透镜对于光学摄像装置的小型化、高分辨率化、广角化也有效。

[0003] 近年来，作为替代玻璃的光学材料，高透明性的塑料受到关注。塑料材料相较于玻璃具有容易轻量化、容易改善机械强度、容易加工成形等优点。随着周边技术的发展，对塑料光学材料的性能的要求也不断提升。例如对于光学透镜用途的材料，要求容易聚合（易聚合性）、固化性良好且聚合物的折射率较高。

[0004] 迄今为止，为了提高折射率，已开发出多种树脂。

例如9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴作为高折射率丙烯酸酯被频繁地使用。然而，其黏度相对较高，而且单体的折射率在1.62左右，难以称之为足够高（专利文献1）。

为了提高折射率，除导入芳香族环以外，将硫原子引入至分子内是有效的。例如在专利文献2中记载有在一分子中具有1~2个萘硫基的季戊四醇骨架的二丙烯酸酯单体。该情况下的折射率为1.62~1.65。

专利文献3中记载有在1分子内具有2个苯并噻唑环的甘油骨架的丙烯酸酯化合物。该情况下折射率为1.63。

对于要求超过1.65的超高折射率的用途而言，这些是不够的。

[0005] 专利文献4及专利文献5中记载有具有二苯并呋喃或二苯并咪唑且折射率超过1.7的超高折射率丙烯酸酯化合物。然而，在各种介质中的溶解性难以称之为充分，能够使用的介质受到限制。

[0006] 专利文献6涉及一种在全息摄影记录媒介中使用的光学材料。专利文献6中作为超高折射率化合物，记载有具有3个芳香环的季戊四醇型（甲基）丙烯酸酯化合物。这些化合物以具有3个相同种类的高折射部位的结构而获得高折射率。然而，有时会因聚合性基周围的空间位阻而无法获得充分的聚合性能，而导致全息摄影记录特性降低。

[0007] [专利文献1]日本专利特开平6-220131号公报

[专利文献2]日本专利特表2008-527413号公报

[专利文献3]日本专利特开2005-133071号公报

[专利文献4]国际公开第2021/006011号

[专利文献5]国际公开第2021/006012号

[专利文献6]日本专利特开2017-14213号公报

发明内容

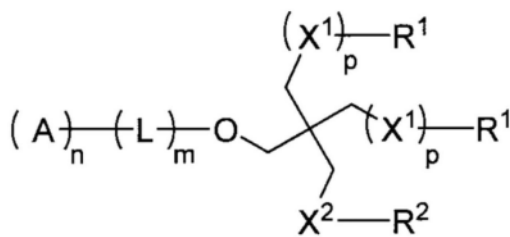
[0008] 本发明的课题在于提供一种可用作光学材料或光学部件的兼具高折射率、高透明性、易聚合性的化合物。

[0009] 本发明人发现,具有不同种类高折射率部位的聚合性季戊四醇型化合物为兼具高折射率、高透明性及易聚合性的特性的化合物,且使用其的聚合性组合物及聚合物呈高折射率且高透明性。

[0010] 即,本发明的主旨如下所示。

[0011] [1]一种化合物,其由下述式(1)表示,

[0012] [化1]



[0013] [式中,A表示聚合性基。L表示支化或非支化的(n+1)价的连结基。R¹表示具有或不具有取代基的芳香环基。R²表示具有或不具有取代基的1价的有机基。X¹、X²分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。m表示0或1的整数。n表示1~3的整数。p表示0或1的整数。

式中,2个R¹可相互在任意的位置上键合而形成环结构。

其中,式中,R¹=R²、X¹=X²、p=1不全部同时成立]。

[2]如[1]记载的化合物,其中上述式(1)中的聚合性基的数量为1。

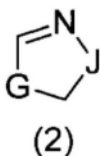
[3]如[1]或[2]记载的化合物,其中上述A为环氧乙烷基、乙烯基、烯丙基、或(甲基)丙烯酰基。

[4]如[3]所述的化合物,其中上述A为(甲基)丙烯酰基。

[5]如[1]至[4]中任一项所述的化合物,其中上述R¹为具有或不具有取代基的稠合芳香环基,或经芳香环基取代的单环式芳香族基。

[6]如[1]至[5]中任一项所述的化合物,其中上述R²具有下述式(2)所示的部分结构。

[0014] [化2]

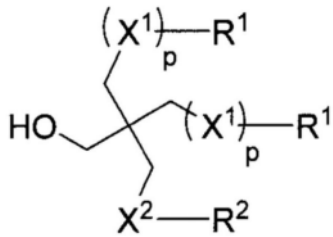


[0015] [式中,J表示具有或不具有取代基的碳原子,或具有或不具有取代基的氮原子;G

表示硫原子、氧原子,或具有或不具有取代基的氮原子]。

[7]一种化合物,其由下述式(3)表示,

[0016] [化3]



(3)

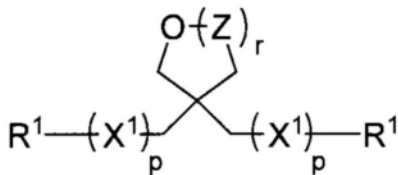
[0017] [式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。 R^2 表示具有或不具有取代基的1价的有机基。 X^1 、 X^2 分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。 p 表示0或1的整数。

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置上键合而形成环结构。

其中,式中, $R^1=R^2$ 、 $X^1=X^2$ 、 $p=1$ 不全部同时成立]。

[8]一种如[7]所述的化合物的制造方法,其特征在于使下述式(4)所示的脂肪族环状化合物进行开环反应。

[0018] [化4]



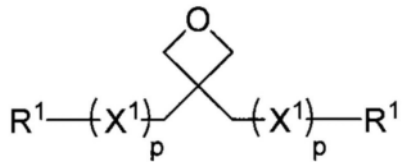
(4)

[0019] [式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。 X^1 表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。 p 表示0或1的整数。 Z 表示具有或不具有取代基且支化或非支化的脂肪族连接基。 r 表示0或1的整数。

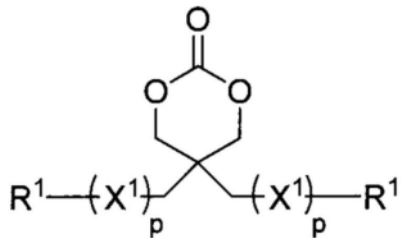
式中,2个 R^1 可相互在任意的位置上键合而形成环结构]。

[9]如[8]所述的化合物的制造方法,其中上述式(4)所示的脂肪族环状化合物为下述式(5)或式(6)所示的化合物。

[0020] [化5]



(5)



(6)

[0021] [式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。 X^1 表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。 p 表示0或1的整数。

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置上键合而形成环结构]。

[10]一种聚合性组合物,其含有[1]至[6]中任一项所述的化合物和聚合引发剂。

[11]一种全息摄影记录媒介,其包含[10]所述的聚合性组合物。

[12]一种聚合物,其为使[10]所述的聚合性组合物聚合而成。

[13]一种光学材料,其包含[12]所述的聚合物。

[14]一种光学部件,其包含[12]所述的聚合物。

[15]一种大容量存储器,其包含[11]所述的全息摄影记录媒介。

[16]一种光学元件,其为在[11]所述的全息摄影记录媒介上进行全息摄影记录而获得。

[17]一种AR眼镜,其包含[16]所述的光学元件。

[发明效果]

[0022] 依据本发明,可提供一种可用作光学材料的兼具高透明性和易聚合性的高折射率化合物。

本发明的化合物尤其可用作在光学透镜或光学部件的硬涂层、全息摄影记录媒介中使用的反应性化合物。

通过使用本发明的化合物,能够实现衍射效率高、光透射率高、浊度较低的光学材料、光学部件。

附图说明

[0023] 图1为表示全息摄影记录所使用的装置的构成概要的示意图。

【符号说明】

1:LED单元

L1:记录光用半导体激光源

L2:再现光用激光源

M1, M2, M3: 镜面
 PBS: 偏振分光镜
 PD1, PD2, PD3: 光探测器
 S: 全息摄影记录媒介

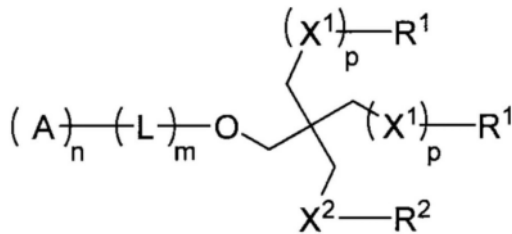
具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的实施方式具体地进行说明。本发明并不限定于以下的实施方式,可在其主旨的范围内进行各种变更来实施。

本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”为丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的统称。“(甲基)丙烯酰基”为丙烯酰基与甲基丙烯酰基的统称。本发明中,“具有或不具有取代基”意指具有或不具有1个以上的取代基。“具有或不具有取代基的氮原子”也包括不具有取代基的情况下的亚胺基等。

[0025] 1. 关于本发明的化合物,
 本发明的化合物系由下述式(1)表示。

[0026] [化6]



(1)

[0027] [式中,A表示聚合性基。L表示支化或非支化的(n+1)价的连结基。R¹表示具有或不具有取代基的芳香环基。R²表示具有或不具有取代基的1价的有机基。X¹、X²分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。m表示0或1的整数。n表示1~3的整数。p表示0或1的整数。

式中,2个R¹可相互在任意的的位置键合而形成环结构。

其中,式中,R¹=R²、X¹=X²、p=1不全部同时成立]。

[0028] 1-1. 关于式(1)的化合物的结构,

式(1)的化合物具有季戊四醇骨架,且与其季碳原子键合的4个分子链中的1个具有聚合性基。另一方面,剩余的3个分子链的至少1个具有表现出高折射率的结构。由此,可更加提高聚合物的折射率。此外,在式(1)所示的化合物中,这些剩余的3个分子链中的2个为相同结构,1个为异种结构。由此,可更加提高聚合物的透明性。异种结构意指式(1)中-X²-R²所示的分子链,结构与-(X¹)_p-R¹所示的分子链不同。即便分别构成R¹与R²、X¹与X²的元素、部分结构、数量相同,在其键合位置不同的情况下,视为-X²-R²相对于-(X¹)_p-R¹而言为异种结构。

[0029] 1-2. 关于式(1)的A

A为具有聚合性的基团,其结构并无特别限定。作为具有聚合性的基团的例子,可例举:(甲基)丙烯酰基、烯丙基、乙烯基、经乙烯基取代的苯基、经异丙烯基取代的苯基、经

乙烯基取代的萘基、经异丙烯基取代的萘基、环氧乙烷基、2-甲基环氧乙烷基、氧杂环丁基等,可选择适合目标聚合方法的基团。在使用光聚合引发剂的光聚合中,优选为环氧乙烷基、乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基。其中,基于反应性较高的方面考虑,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0030] 1-3. 关于式(1)的L

L表示支化或非支化的(n+1)价的连结基。L不一定必须包含杂原子,但基于容易合成的观点考虑,优选为具有氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。

[0031] 基于赋予式(1)的化合物在各种介质中的高溶解性和避免着色的观点考虑,L优选为具备氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子的脂肪族烃基。该脂肪族烃基的碳原子数(不包括取代基的碳原子数)优选为1~8。若该脂肪族烃基的碳原子数为8以下,则有式(1)的化合物的折射率不易降低,且因分子量较小而黏度降低,从而加工性提升的趋势。作为构成L的脂肪族烃基,可为环状脂肪族烃基、链状脂肪族烃基的任一种,也可将这些结构组合。基于减轻聚合性基A周围的空间位阻的观点考虑,优选为链状脂肪族烃基。

[0032] 作为构成L的具有氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子的链状脂肪族烃基,在n=1的情况下,可例举:氧亚基甲叉基、氧亚基乙叉基、1,3-氧亚基丙叉基、1,2-氧亚基丙叉基、氧亚基丁叉基、2-羟基氧亚基丙叉基、氧亚基己叉基、氧亚基庚叉基、3-氧亚基戊叉基、 $-OCH_2CH_2NHC(O)-$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2NHC(O)-$ 、 $-OCH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2NHC(S)-$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2NHC(S)-$ 、 $-OCH_2CH_2SCH_2CH_2NHC(S)-$ 、 $-OCH_2CH_2NHC(S)-$ 等。L也可为这些基团的2个以上组合而成。作为n=2或3的情况下的L,可例举: $-(OCH_2)_2C(CH_3)NHC(O)-$,以及上述链状脂肪族烃基中的任意氢原子被取代为与聚合性基A的键合位点而成的连结基等。在该情况下,也可通过支链结构而与聚合性基键合。

[0033] 基于高折射率的观点而言,L优选为环状基,构成L的环状基所包含的环可为单环结构,亦可为稠环结构。L所包含的环数优选为1~4,更优选为1~3,进一步优选为1~2。L所包含的环未必需要芳香族性,但为了保持在分子整体中所占的尺寸较小,同时维持高折射率,优选为芳香族烃环。作为构成L的芳香族烃环,可例举:苯环、茛环、萘环、萘环、茛环、茛环、茛环、茛环、茛环、茛环、茛环等。

[0034] L具有或不具有取代基。作为L可具有的取代基,可例举:卤素原子(氯原子、溴原子、碘原子)、羟基、巯基、碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~8的烷氧基、苯基、2,4,6-三甲苯基(mesityl group)、甲苯基、萘基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~9的烷基羰氧基、碳原子数2~9的烷氧基羰基、氨基磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨基磺酰基、碳原子数2~9的烷羰基、苯乙基、羟乙基、乙酰胺基、键合有碳原子数1~4的烷基的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、硝基等。

[0035] 1-4. 关于式(1)的 X^1 、 X^2

X^1 、 X^2 分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。基于抑制吸水率为较低的观点考虑, X^1 、 X^2 优选为氧原子,或硫原子,更优选为提供高折射率的硫原子。可在氮原子上取代的基团并无特别限制,优选为甲基、乙基等碳原子数1~8的烷基、苯基或萘基等芳香族烃基。

[0036] 1-5. 关于式(1)的 R^1

R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。构成 R^1 的芳香环大致分为芳香族烃环、芳

香族杂环。

作为芳香族烃环,可例举:苯环、萘环、蒽环、菲环、茈环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒹环、联二苯叉环、联三苯叉环、茈环、茈蒽环、茈环等。

作为芳香族杂环,可例举:呋喃环、苯并呋喃环、二苯并呋喃环、萘并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、萘并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环等包含1个杂原子的芳香族杂环;咪唑环、三唑环、四唑环、噁唑环、噻唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环等包含2个以上的杂原子的芳香族杂环;苯并噁唑环、噻吩并噁唑环、噻唑并噁唑环、噁唑并噁唑环、噁唑并咪唑环、噁唑并吡啶环、噁唑并哒嗪环、噁唑并嘧啶环、噁唑并吡嗪环、萘并噁唑环、喹啉噁唑环、二噁唑并吡嗪环、吩噁嗪环、苯并噻唑环、N-[4-(5-硝基-2-呋喃基)-2-噻唑基]乙酰胺(furathiazole)环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环、噻唑并咪唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噻唑并吡嗪环、萘并噻唑环、喹啉噻唑环、二硫杂蒽环,以及吩噁嗪环等包括包含2个以上的杂原子的芳香族杂环的2个或3个环缩合而成的环。

[0037] 作为构成 R^1 的芳香族烃环,基于其合成容易性和获取容易性的观点考虑,优选为苯环、萘环、蒽环、菲环、茈环、联二苯叉环、茈环。基于抑制式(1)化合物的荧光的观点考虑,构成 R^1 的芳香族烃环更优选为苯环、萘环、联二苯叉环、茈环。

[0038] 作为构成 R^1 的芳香族杂环,基于有可提高式(1)化合物的折射率的趋势而言,优选为含硫芳香族杂环。含硫芳香族杂环至少具有硫原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除硫原子以外,也可具有氧原子,也可具有氮原子,也可具有氧原子和氮原子。基于避免着色、确保溶解性的方面考虑,构成含硫芳香族杂环的杂原子数优选为1~3,更优选为1~2。

作为含硫芳香族杂环,噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、噻喃环、萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二苯并噻喃环等包含1个硫原子的芳香族杂环;二硫杂蒽环等包含2个以上的硫原子的芳香族杂环;噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、萘并噻唑环、吩噁嗪环、噻唑并咪唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、二噁唑并吡嗪环、噻唑并吡嗪环、噻唑并噁唑环、二苯并苯并噻吩环、噻吩并噁唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环等包含2种以上的杂原子的芳香族杂环等。

含硫芳香族杂环可为单环,也可稠环。基于提高折射率的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环数优选为2~8,更优选为2~6,基于容易获取原料或容易合成的方面考虑,更优选为2~5。

尤其是基于提高折射率和低着色性的方面考虑,含硫芳香族杂环优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二硫杂蒽环。

[0039] 作为构成 R^1 的芳香族杂环,基于其合成容易性的观点考虑,也可设为含氮芳香族杂环。含氮芳香族杂环至少具有氮原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除氮原子以外,也可具有氧原子,也可具有硫原子,也可具有氧原子和硫原子。基于避免着色的方面考虑,构成含氮芳香族杂环的杂原子数优选为1~3,更优选为1~2。

作为含氮芳香族杂环,可例举:吡咯环、吡啶环、咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、噁唑环、噻唑环、苯并噁唑环、萘并噁唑环、苯并噻唑环、萘并

噻唑环、吩噻嗪环、吩噻嗪环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环、噻唑并噻唑环、N-[4-(5-硝基-2-呋喃基)-2-噻唑基]乙酰胺环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环等包含1个氮原子的芳香族杂环；咪唑环、三唑环、四唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环、苯并咪唑环、噻唑并咪唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噻唑并吡嗪环、喹啉噻唑环、二噻唑并吡嗪环、噻唑并咪唑环、噻吩并噻二唑环、噻唑并噻二唑环、噻唑并吡啶环、噻唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噻唑并吡嗪环、喹啉噻唑环等包含2个以上的氮原子的芳香族杂环。

[0040] 含氮芳香族杂环可为单环,也可稠环。基于提高折射率的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环数优选为2~8,更优选为2~6,基于容易获取原料或容易合成的方面考虑,更优选为2~5。

尤其是基于提高折射率和低着色性的方面考虑,含氮芳香族杂环优选为咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、噻二唑环,更优选为咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、噻二唑环。

[0041] 作为构成 R^1 的芳香族杂环,也可设为含氧芳香族杂环。由此,有以式(1)的化合物作为原料的聚合物的耐热性或耐候性提升的倾向。含氧芳香族杂环至少具有氧原子作为构成芳香族杂环的杂原子。作为杂原子,除氧原子以外,也可具有氮原子,也可具有硫原子,也可具有氮原子和硫原子。基于确保耐热性的方面考虑,构成含氧芳香族杂环的氧原子数优选为1~3,更优选为1~2。

作为含氧芳香族杂环,可例举:呋喃环、苯并呋喃环、二苯并呋喃环、萘并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、吩噻嗪环、噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、苯并异噻唑环、萘并噻唑环、噻吩并噻唑环、噻唑并噻唑环、噻唑并咪唑环、N-[4-(5-硝基-2-呋喃基)-2-噻唑基]乙酰胺环等包含1个氧原子的芳香族杂环;二苯并二氧杂环己烯环、噻唑并噻唑环、二噻唑并吡嗪环等包含2个以上的氧原子的芳香族杂环。

[0042] 含氧芳香族杂环可为单环,也可稠环。基于提高折射率的观点考虑,优选为稠环。构成稠环的环数优选为2~8,更优选为2~6,基于容易获取原料或容易合成的方面考虑,更优选为2~5。

尤其是基于提高折射率和低着色性的方面考虑,含氧芳香族杂环优选为二苯并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、噻唑环、异噻唑环、苯并噻唑环、苯并异噻唑环、萘并噻唑环,更优选为二苯并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、苯并噻唑环。

[0043] 这些构成 R^1 的芳香环具有或不具有取代基。作为可具有的取代基,例如有:氯、溴、碘等卤素原子;碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、烷氧基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~9的烷基羰氧基、碳原子数2~9的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、碳原子数2~9的烷羰基、苄基、羟乙基、乙酰胺基、碳原子数1~4的烷基键合而成的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、硝基。其中,可优选地例举:碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~8的烷氧基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~8的烷基羰基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、硝基。

[0044] 关于这些构成 R^1 的芳香环,基于提高式(1)的化合物的折射率的观点考虑,优选为进一步具有包含芳香环的基团作为取代基。取代基所包含的芳香环与构成 R^1 的芳香环同

义。这些取代基所包含的芳香环可与构成 R^1 的芳香环在任意位置上直接键合,也可经由氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子与构成 R^1 的芳香环键合,也可经由任意的連結基与构成 R^1 的芳香环键合。取代基更优选为直接键合。

[0045] 此外,通过将取代基所包含的芳香环设为含硫芳香族杂环,而有使式(1)的化合物的折射率变得更高的趋势。含硫芳香族杂环的定义与 R^1 中的含硫芳香族杂环同义。作为含硫芳香族杂环,更优选为稠环,更优选为苯并噻唑环、二苯并噻吩环、苯并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、二硫杂蒽环。

[0046] R^1 的取代基所具有的芳香环数并无特别限制,基于合成容易性和溶解性的观点考虑,优选为1~4,进一步优选为1~2。

[0047] 关于构成 R^1 的芳香环,基于兼顾高折射率和在各种介质中的高溶解性的观点考虑,优选为具有或不具有取代基的稠合芳香环,或经芳香环基取代的单环式芳香族,更优选为具有或不具有取代基的稠合芳香族杂环,或具有芳香族杂环作为取代基的芳香族烃环。

[0048] 构成 R^1 的芳香环可具有选自上述含硫芳香族杂环、含氮芳香族杂环,以及含氧芳香族杂环中的2个以上。

例如构成 R^1 的芳香环也可为具有二苯并噻吩环作为取代基的呋唑环。具有此种结构的式(1)的化合物趋于具有高折射率。

[0049] 构成 R^1 的芳香环于 $p=1$ 的情况下,可与式(1)中的 X^1 在任意位置上键合。在 $p=0$ 的情况下,构成 R^1 的芳香环可与式(1)中的季戊四醇骨架在任意位置上键合。

[0050] 在希望保持在分子整体中所占的尺寸较小,同时实现更高的折射率的情况下,式(1)中2个 R^1 优选为相互在任意位置上键合而形成环结构。

另一方面,在希望保持分子整体的柔软性,同时实现于各种介质中的更高溶解性的情况下,式(1)中的2个 R^1 优选为不相互键合。

[0051] 1-6.关于式(1)的 R^2

R^2 表示1价的有机基。 R^2 可为直链状、支链状、环状的任一者,此外,也可根据式(1)的化合物所要求的物性,将这些结构加以组合。

只要式(1)中的 $-X^2-R^2$ 为上述异种结构,则 R^2 可为选自上述 R^1 中的结构,也可为与 R^1 相同的结构。

[0052] 基于提高式(1)的化合物的折射率的观点考虑, R^2 优选为具有环结构。该环结构可为单环结构,也可为稠环结构。基于式(1)的化合物在各种介质中的高溶解性的观点考虑,构成 R^2 的环数优选为1~4,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

构成 R^2 的环未必需要芳香族性,但基于有可保持在分子整体中所占的尺寸较小,同时实现高折射率的趋势考虑,优选为具有芳香族烃环或芳香族杂环作为环结构。

[0053] 作为构成 R^2 的芳香族烃环,可例举:苯环、茛环、萘环、蒽环、茈环、茚环、萘环、蒽环、菲环、芘环等。

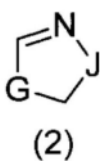
作为构成 R^2 的芳香族杂环,可例举:呋喃环、苯并呋喃环、二苯并呋喃环、萘并呋喃环、苯并萘并呋喃环、二萘并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、萘并噻吩环、苯并萘并噻吩环、二萘并噻吩环、吡咯环、吲哚环、呋唑环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环等包含1个杂原子的芳香族杂环;咪唑环、三唑环、四唑环、噁唑环、噻唑环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、噻二唑环等包含2个以上的杂原子的芳香族杂环;苯并噁唑环、噻吩并噁唑环、噻唑并

噁唑环、噁唑并噁唑环、噁唑并咪唑环、噁唑并吡啶环、噁唑并哒嗪环、噁唑并嘧啶环、噁唑并吡嗪环、萘并噁唑环、羟基喹啉噁唑环、二噁唑并吡嗪环、吩噁唑环、苯并噁唑环、N-[4-(5-硝基-2-呋喃基)-2-噁唑基]乙酰胺环、噁吩并噁唑环、噁唑并噁唑环、噁唑并咪唑环、噁吩并噁二唑环、噁唑并噁二唑环、噁唑并吡啶环、噁唑并哒嗪环、噁唑并嘧啶环、噁唑并吡嗪环、萘并噁唑环、喹啉噁唑环、二硫杂蒎环以及吩噁唑环等包括包含2个以上的杂原子的芳香族杂环的2个或3个环缩合而成的环。

[0054] 基于式(1)的化合物的合成容易性的观点考虑, R^2 优选为杂环结构, 更优选为包含作为含氮五元环的唑类环的结构。

[0055] 作为唑类环, 可例举: 包含1个氮原子的吡咯环、包含2个以上的杂原子的噁唑环、噁唑环、咪唑环、吡唑环、三唑环、1,2,5-噁二唑环、噁二唑环、四唑环等。基于可高效率地获得目标物的方面而言, R^2 进一步优选为具有下述式(2)所示的部分结构。

[0056] [化7]



[0057] [式中, J表示具有或不具有取代基的碳原子或具有或不具有取代基的氮原子, G表示硫原子、氧原子, 或具有或不具有取代基的氮原子]。

[0058] 式(2)所示的部分结构可视需要适当地选择, 基于式(1)化合物的合成容易性或在各种介质中的高溶解性的观点考虑, 更优选为噁唑环、噁唑环、咪唑环, 或噁二唑环。

[0059] 如上所述, 基于式(1)化合物的提高折射率的观点考虑, R^2 优选为具有芳香族杂环, 但进一步优选为稠合芳香族杂环。

作为 R^2 所具有的稠合芳香族杂环, 可例举: 吡啶环、苯并噁唑环、苯并噁唑环、苯并咪唑环等。基于可兼顾式(1)的化合物的高折射率和高溶解性的趋势的方面考虑, 更优选为苯并噁唑环。

[0060] 上述 R^2 的环结构可以任意位置与 X^2 直接键合, 也可经由具有或不具有取代基的脂肪族连结基与 X^2 键合。基于式(1)的化合物在各种介质中的溶解性提升的观点考虑, 该脂肪族连结基优选为链状。通过将该链状部部分设为脂肪族烃基, 而有其溶解性更加提升的趋势。在该情况下, 其碳原子数(不包括取代基的碳原子数) 优选为1~8。通过使碳原子数为8以下, 而有折射率不易降低, 且因分子量较小而黏度容易降低, 从而加工性提升的趋势。作为该脂肪族连结基, 可例举: 甲叉基、乙叉基、丙叉基、羰基、硫代羰基、-OC(O)-、-NHC(O)-、-OC(S)-、-NHC(S)-、-CH₂OC(O)-、-CH₂CH₂OC(O)-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂OC(O)-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂OC(O)-、-CH₂OC(S)-、-CH₂CH₂OC(S)-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂OC(S)-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂OC(S)-、-CH₂SC(O)-、-CH₂CH₂SC(O)-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂SC(O)-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂SC(O)-、-CH₂NHC(O)-、-CH₂NHC(S)-、-CH₂CH₂NHC(O)-、-CH₂CH₂NHC(S)-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂NHC(O)-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂NHC(S)-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂NHC(O)-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂NHC(S)-等。

[0061] 进一步, R^2 的环结构具有或不具有取代基。作为 R^2 可具有的取代基, 例如可例举: 氯、溴、碘等卤素原子; 碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数1~14的芳香族烃环、芳香族杂环、烷氧基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~9的烷基羰氧基、碳原子数2~9

的烷氧基羰基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、碳原子数2~9的烷羰基、苯乙基、羟乙基、乙酰氨基、碳原子数1~4的烷基键合而成的二烷基氨基乙基、三氟甲基、碳原子数1~8的烷硫基、碳原子数6~10的芳香环硫基、硝基。其中,基于获取容易性的方面考虑,可优选地例举:碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~14的芳香族烃环、芳香族杂环、碳原子数1~8的烷氧基、氰基、乙酰氧基、碳原子数2~8的烷基羧基、氨磺酰基、碳原子数2~9的烷基氨磺酰基、硝基。

另外,在 R^2 具有环结构的情况下,基于提高式(1)的化合物的折射率的观点考虑,也可适当选择采用进一步包含芳香环的基团作为取代基。取代基所包含的芳香环与构成 R^1 的芳香环同义。这些取代基所包含的芳香环可与 R^2 的环结构在任意位置直接键合,也可经由氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子与 R^2 的环结构键合,也可经由任意连结基与 R^2 的环结构键合。取代基更优选为与 R^2 的环结构直接键合。

[0062] 1-7. 关于式(1)的m和n

m表示0或1的整数。该m可适当选择,基于减轻聚合性基A周边的空间位阻,提高式(1)的化合物的反应性的观点考虑,优选为 $m=1$ 。

[0063] n表示1~3的整数。该n也可适当选择。例如基于使式(1)的化合物具有易聚合性的观点考虑,可设为 $n=2$ 或3。

另一方面,基于可达成提高折射率的趋势的方面考虑,式(1)的化合物优选为聚合性基团数量更少,更优选为聚合性基团数量为1的单官能性化合物。即,基于提高折射率的观点考虑,优选为 $n=1$ 或2,更优选为 $n=1$ 。

[0064] 1-8. 分子量

基于将黏度抑制得较低,保持加工性良好的观点考虑,式(1)的化合物优选为分子量2000以下,更优选为1500以下。就降低聚合时的收缩率的方面考虑,式(1)的化合物优选为分子量400以上,更优选为500以上,进一步优选为550以上。

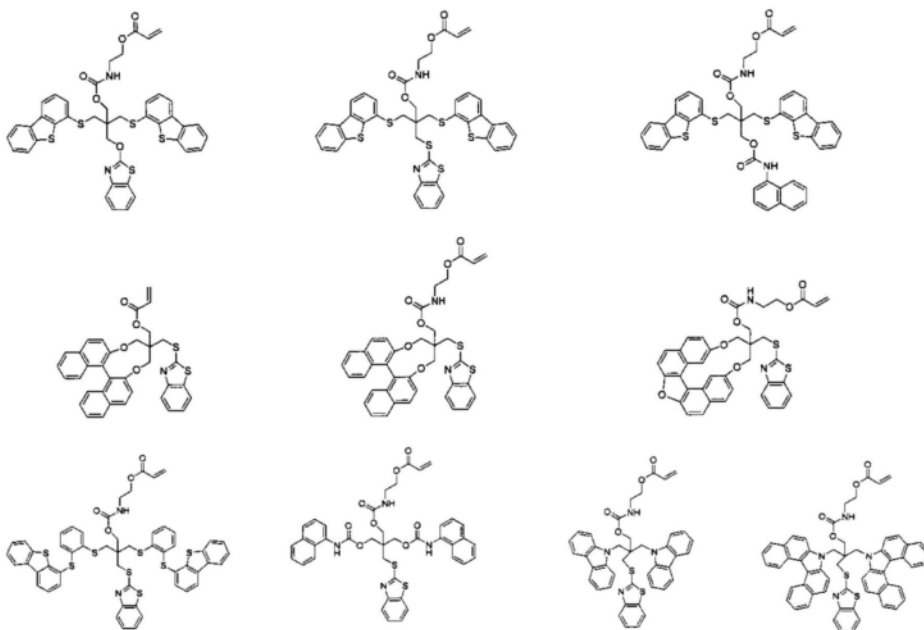
[0065] 1-9. 分子结构与物性的关系

式(1)的化合物具有:季戊四醇骨架的4个分子链中的1个分子链具有聚合性基,并且剩余的3个分子链的至少1个表现出高折射率的结构,由此可用作具有高折射率的聚合性化合物(单体)。尤其是通过如上所述适当地导入具有异种结构的高折射率部位,可同时达成确保单体在各种介质中的高溶解度,以及聚合反应后的聚合物与介质的相容性调节。例如利用分子链 $-(X^1)_p-R^1$ 实现高折射率。利用分子链 $-X^2-R^2$ 确保在目标介质中的高相容性。由此,可获得浊度较低的高折射高透明聚合物。

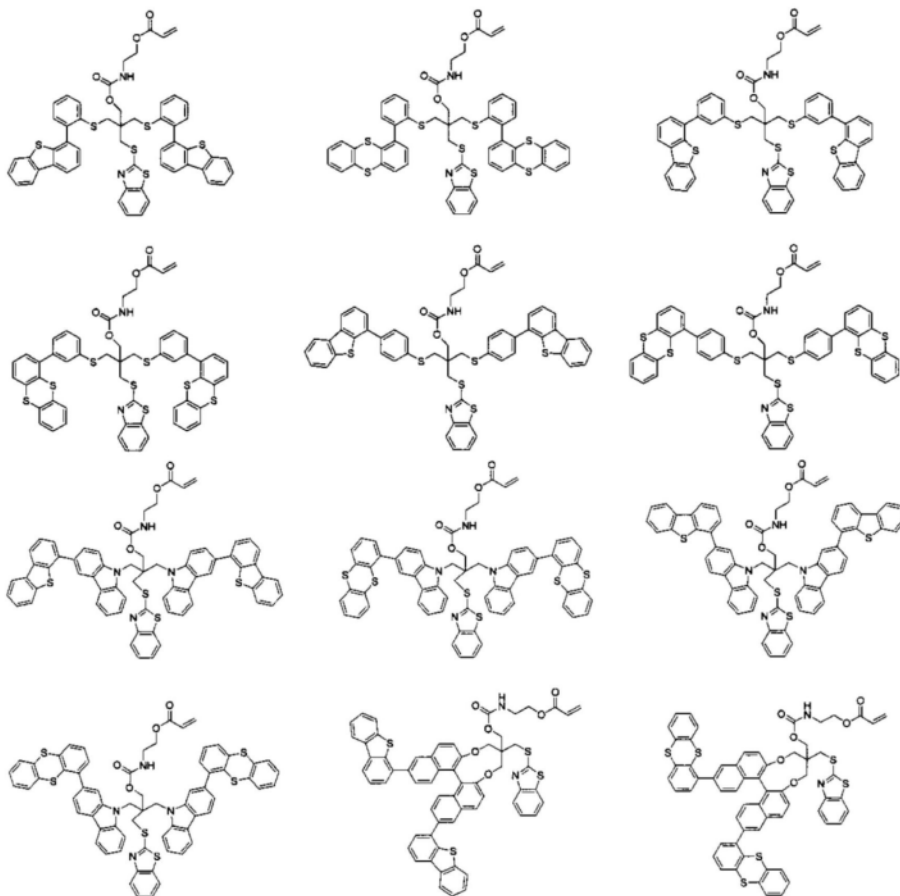
[0066] 1-10. 例示化合物

以下例示上述式(1)所示的化合物的具体例。只要不超出本发明的主旨,则本发明的化合物并不限于这些。

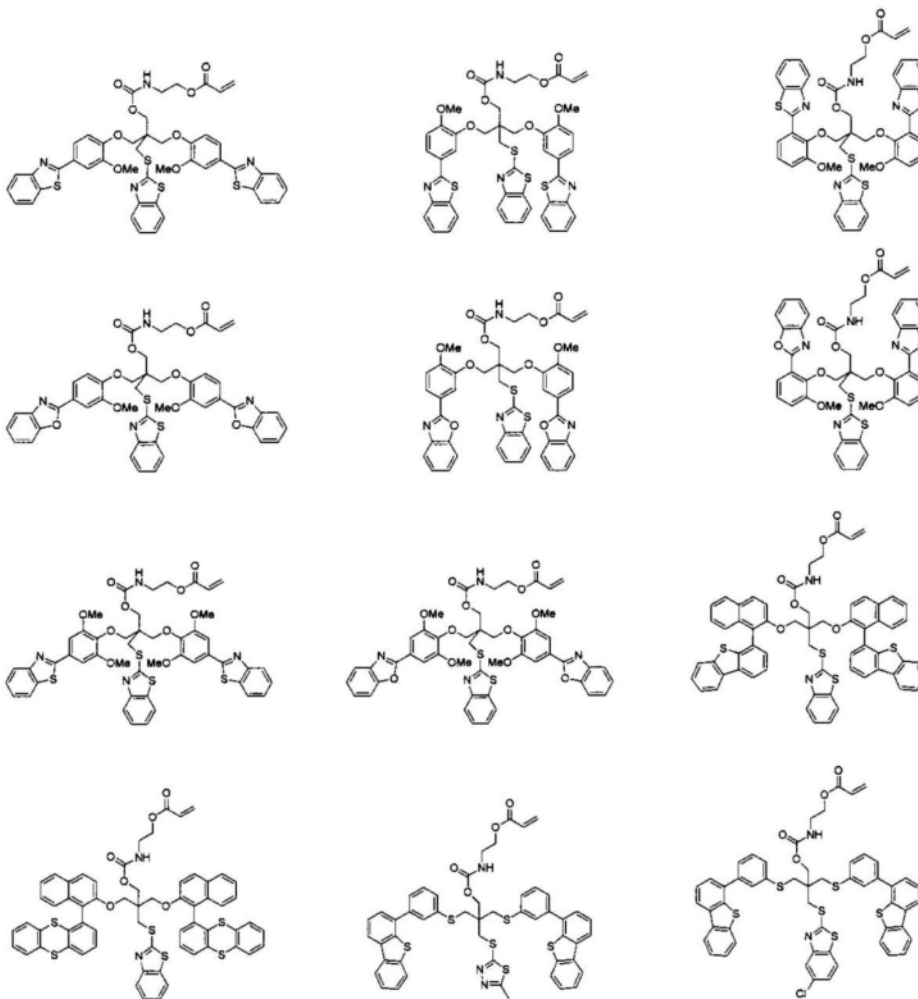
[0067] [化8]



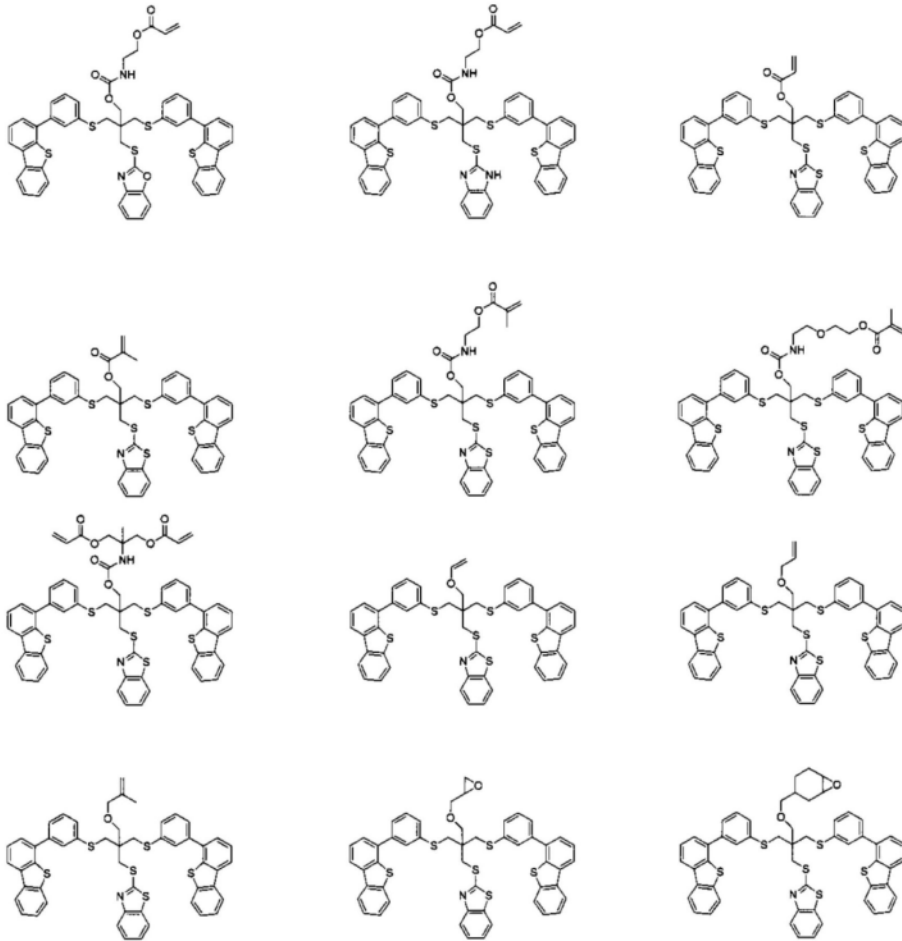
[0068] [化9]



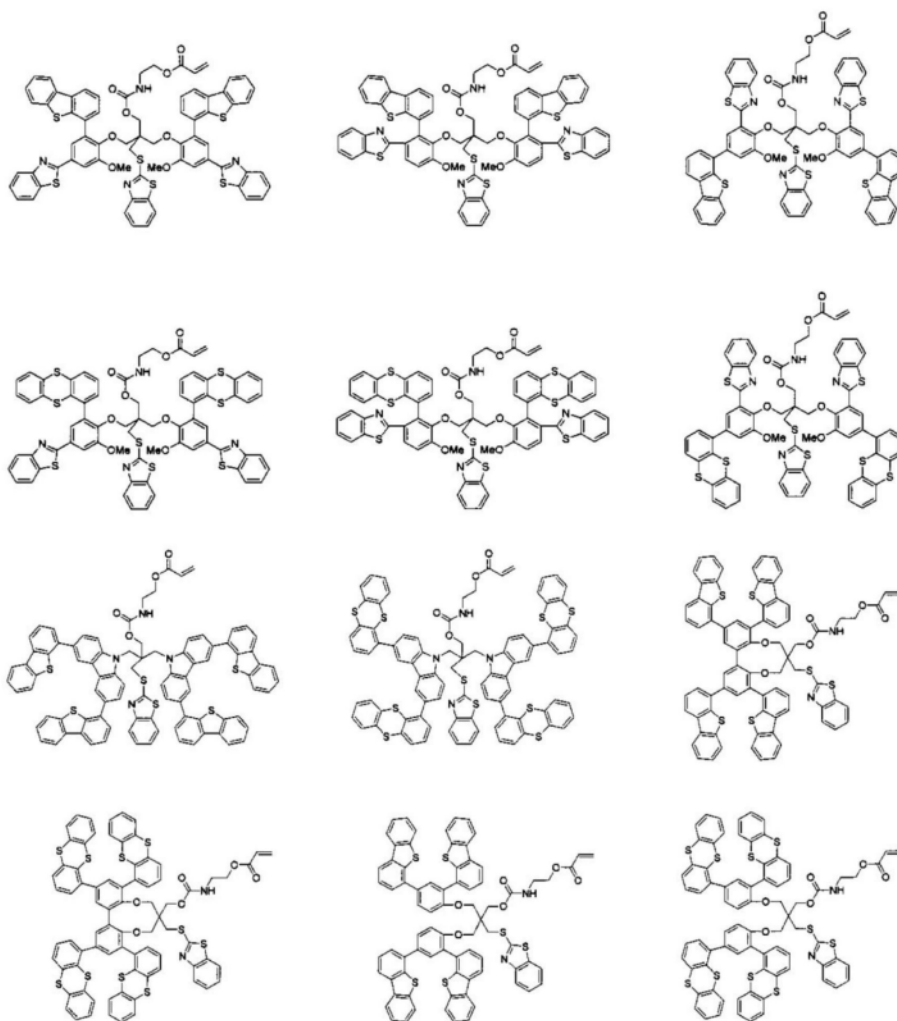
[0069] [化10]



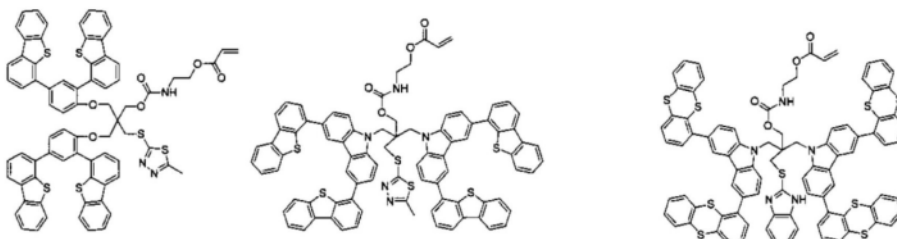
[0070] [化11]



[0071] [化12]



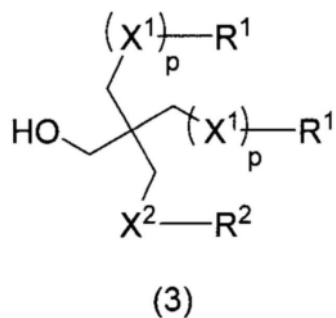
[0072] [化13]



[0073] 1-11. 关于合成方法

式(1)化合物可通过将公知的各种方法加以组合而合成。例如可通过使下述式(3)所示的化合物,与具有能够与羟基反应的基团的化合物的反应来合成。

[0074] [化14]



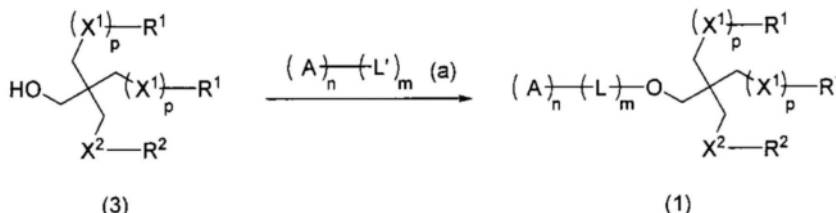
[0075] [式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。 R^2 表示具有或不具有取代基的1价的有机基。 X^1 、 X^2 分别独立地表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。 p 表示0或1的整数。

式中,2个 R^1 可相互在任意的位置键合而形成环结构。

其中,式中, $R^1=R^2$ 、 $X^1=X^2$ 、 $p=1$ 不全部同时成立]。

[0076] 关于式(1)的化合物的合成例的1例子,以下进行说明。

[0077] [化15]



[0078] 例如,式(1)的化合物为式(1)中聚合性基A为(甲基)丙烯酰基的化合物(1A)。化合物(1A)可通过使上述式(3)的化合物的羟基与相当于化合物(a)的(甲基)丙烯酸酯化剂进行反应的方法来制造。

[0079] (甲基)丙烯酸酯化剂只要为具有(甲基)丙烯酰基或能够转化为(甲基)丙烯酰基的基,能够与式(3)中的羟基的活性氢发生反应的化合物即可。

作为(甲基)丙烯酸酯化剂,例如可例举:(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酰酐、(甲基)丙烯酸酯、3-氯丙酰氯、异氰酸-2-丙烯酰氧基乙酯、异氰酸-2-甲基丙烯酰氧基乙酯、异氰酸-2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙酯、异氰酸-1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙酯等。

[0080] 式(3)中的羟基的活性氢与(甲基)丙烯酸酯化剂的反应可应用公知的方法。例如在碱性化合物的存在下使式(3)的化合物与(甲基)丙烯酸酯化剂反应而获得化合物(1A)。

[0081] 碱性化合物可为有机碱性化合物(三乙基胺、吡啶、咪唑等)的1种以上,也可为无机碱性化合物(碳酸钠、碳酸钾等)的1种以上,也可将有机碱性化合物的1种以上与无机碱性化合物的1种以上加以组合。

[0082] 在式(3)的化合物与(甲基)丙烯酸酯化剂的反应中,优选为使用有机溶剂。作为有机溶剂,可例示二甲氧基乙烷、二氯甲烷、四氢呋喃(THF)、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等。有机溶剂可为1种,也可并用2种以上。

[0083] 于化合物(1A)的制造中,优选为对合成反应中所获得的反应物(粗产物)进行纯化。通过进行纯化去除杂质而可达成低着色性。作为纯化法,可应用公知的方法。例如可通过萃取法、柱色谱仪、重结晶法、蒸馏法等进行纯化。这些纯化方法可实施1种方法,也可依序组合来实施。

[0084] 在化合物(1A)在常温下为固体的情况下,基于容易高度去除着色物质的方面考虑,优选为使用重结晶法。

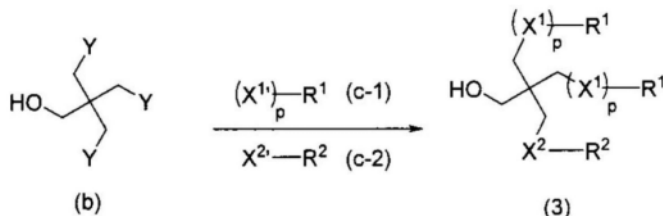
[0085] 作为重结晶溶剂,例如可例举:正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪族烃系;环戊烷、环己烷等脂环族烃;甲苯、乙苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃系;二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤代烃系;二乙醚、二异丙醚、四氢呋喃、叔丁基甲醚、1,4-二噁烷等醚系;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系;乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯系;乙腈、丙腈等腈系;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙

醇、丙二醇单甲醚等醇系；乙二醇、二乙二醇等二醇系；水等。这些溶剂可单独使用1种，也可并用2种以上。

[0086] 式(3)的化合物可将公知的各种方法加以组合来制造。

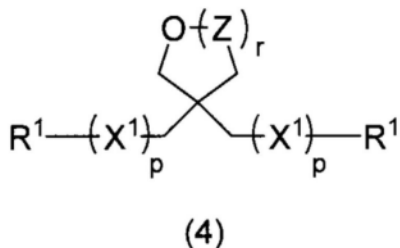
[0087] 例如尽管存在产率较低，分离纯化的负载较大的情况，但通过向季戊四醇三卤代物(b)的亲核取代反应，而将具有高折射率部位的下述化合物(c-1)和(c-2)同时或依次连接，由此能够合成式(3)的化合物。

[0088] [化16]



[0089] 式(3)的化合物可通过利用下述式(4)所示的脂肪族环状化合物的开环反应而以提高产率合成。

[0090] [化17]



[0091] [式中, R¹表示具有或不具有取代基的芳香环基。X¹表示氧原子、硫原子,或具有或不具有取代基的氮原子。p表示0或1的整数。Z表示具有或不具有取代基且支化或非支化的脂肪族连接基。r表示0或1的整数。

式中, 2个R¹可相互在任意的的位置键合而形成环结构]。

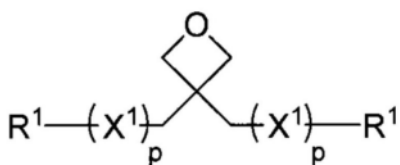
[0092] 此处, 在r=0的情况下, 式(4)为氧杂环丁烷化合物。

[0093] 在r=1的情况下, Z表示具有或不具有取代基且支化或非支化的脂肪族连接基。

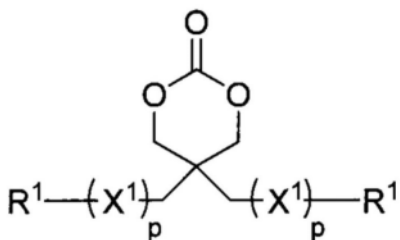
作为式(4)的脂肪族环状化合物, 例如可例举: 环状碳酸酯化合物、环状氨基甲酸酯化合物、环状硫代碳酸酯化合物、环状硫代氨基甲酸酯化合物、环状硫酸酯化合物、环状亚硫酸酯化合物、环状磷酸酯化合物等。

[0094] 制造式(3)的化合物时, 式(4)的脂肪族环状化合物可视需要适当选择来制造。基于可获得兼顾了高折射率和高溶解性的化合物的方面考虑, 式(4)的脂肪族环状化合物优选为使用下述式(5)所示的氧杂环丁烷化合物, 或下述式(6)所示的环状碳酸酯化合物。

[0095] [化18]



(5)



(6)

[0096] [式中, R^1 表示具有或不具有取代基的芳香环基。 X^1 表示氧原子、硫原子, 或具有或不具有取代基的氮原子。 p 表示 0 或 1 的整数。

式中, 2 个 R^1 可相互在任意的位键合而形成环结构]。

[0097] < $r=1$ 的式 (4) 的脂肪族环状化合物的合成例 >

如下述反应式所示, 使环状碳酸酯化试剂、环状氨基甲酸酯化试剂、环状硫代碳酸酯化试剂、环状硫代氨基甲酸酯化试剂、环状硫酸酯化试剂、环状亚硫酸酯化试剂以及环状磷酸酯化试剂的任一种试剂 (d) 作用于季戊四醇三卤化物 (b), 由此可获得中间物 (e)。进一步使具有高折射部位的化合物 (c-1) 与中间体 (e) 连结, 由此可合成式 (4) 的脂肪族环状化合物。

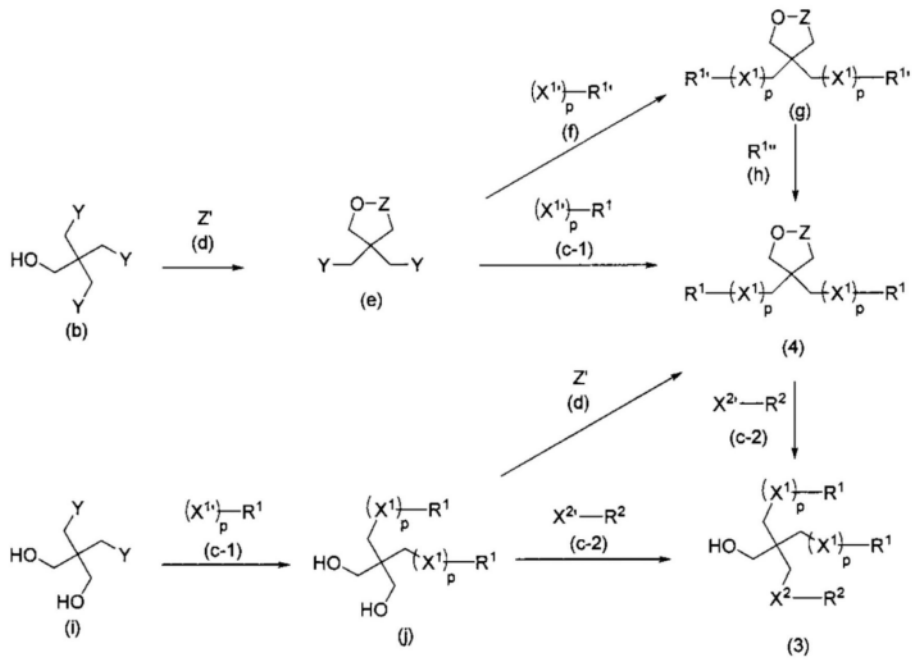
[0098] 使化合物 (f) 作用于中间体 (e) 而预先导入高折射部位的部分结构, 使所获得的中间体 (g) 与化合物 (h) 键合, 由此也可合成式 (4) 的脂肪族环状化合物。

[0099] 代替季戊四醇三卤化物 (b), 使具有高折射部位的化合物 (c-1) 与季戊四醇二卤化物 (i) 连结, 而获得中间体 (j), 使试剂 (d) 作用该中间体 (j), 从而可合成该式 (4) 的脂肪族环状化合物。

[0100] 使具有高折射部位的化合物 (c-2) 与式 (4) 的脂肪族环状化合物进行反应, 由此可在对脂肪族环状结构开环的同时导入高折射部位, 而可合成式 (3) 的化合物。

[0101] 在中间体 (j) 上直接键合高折射部位 (c-2) 也可合成式 (3) 的化合物。

[0102] [化19]



[0103] <r=0的式(4)的脂肪族环状化合物的合成例>

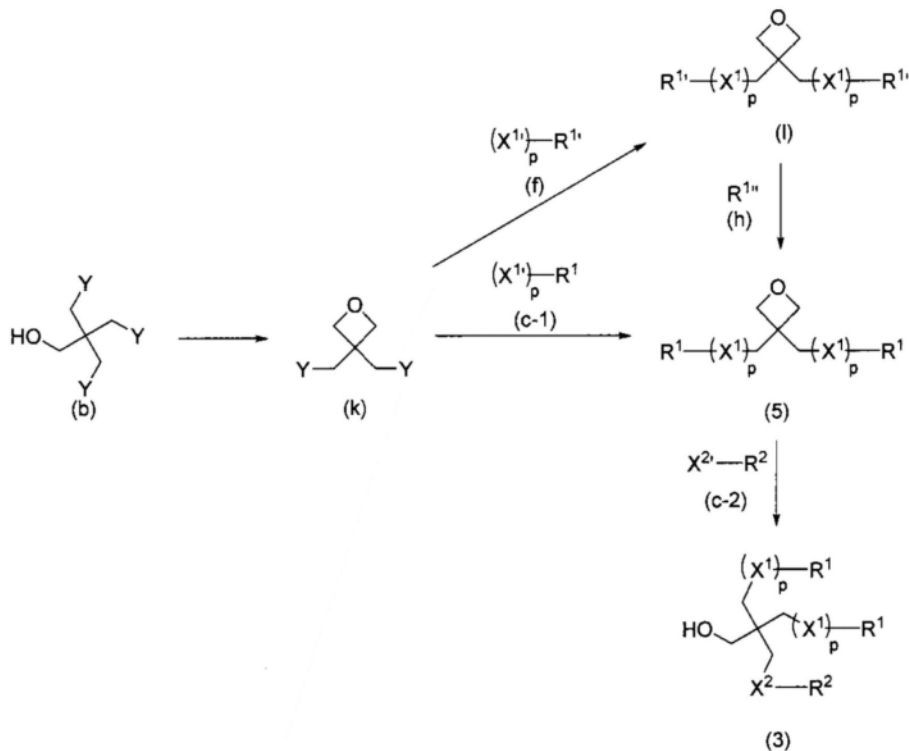
于该情况下,式(4)的脂肪族环状化合物系为(5)所示的氧杂环丁烷化合物。

如下述反应式所示,式(4)的脂肪族环状化合物例如可通过如下方式合成:在酸性或碱性条件下由季戊四醇三卤化物(b)形成氧杂环丁烷结构,由此获得中间体(k)后,键合具有高折射部位的化合物(c-1)。

[0104] 使化合物(f)作用于中间体(k)而预先导入高折射部分的结构,使所获得的中间体(l)与化合物(h)键合,由此也可合成式(5)的化合物。

[0105] 使具有高折射部位的化合物(c-2)与式(5)的化合物进行反应,由此可在对氧杂环丁烷结构开环的同时导入高折射部位,而可合成式(3)化合物。

[0106] [化20]



[0107] 2. 关于本发明的聚合性组合物

本发明的聚合性组合物含有式(1)的化合物和聚合引发剂。

通过聚合引发剂,式(1)的化合物的聚合性官能基A发生聚合反应,而可获得本发明的聚合物。

[0108] 2-1. 聚合引发剂

聚合引发剂的种类并无特别限定,只要根据聚合方法,从公知的聚合引发剂中适当选择即可。此外,聚合方法也无限定,可通过本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法、部分聚合法等公知的方法进行聚合。

[0109] 作为本发明的聚合性组合物所包含的聚合引发剂,例示有:自由基聚合引发剂、氧化还原系聚合引发剂、阴离子聚合引发剂和阳离子聚合引发剂等。此外,也可使用通过光照射而产生作为活性物种的阳离子的光阳离子聚合引发剂。

另外,下述聚合引发剂的例示中,也包括通常所谓的聚合催化剂。

[0110] 2-1-1. 自由基聚合引发剂

<光聚合引发剂>

关于辅助本发明的聚合性组合物聚合的光聚合引发剂,只要为公知的光自由基聚合引发剂,则可使用任一种。作为例子,可使用偶氮系化合物、叠氮系化合物、有机过氧化物、有机硼酸盐、鎓盐类、双咪唑衍生物、二茂钛化合物、碘鎓盐类、有机硫醇化合物、卤代烃衍生物、苯乙酮类、二苯甲酮类、羟基苯类、噻吨酮、蒽醌类、缩酮类、酰基氧化膦类、砷化合物类、氨基甲酸衍生物类、磺酰胺类、三芳基甲醇类、脞酯类等。其中,作为光聚合引发剂,基于相容性、获取容易性等观点考虑,优选为二苯甲酮类、酰基氧化膦化合物、脞酯化合物等。

[0111] 作为光聚合引发剂的具体例子,可例举:二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、低聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮}、苯偶

酰二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、苯甲酸甲醚、苯甲酸乙醚、苯甲酸异丙醚、苯甲酸异丁醚、2-甲基-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮和苯甲酰甲酸甲酯、1-[4-(苯基硫基)-2-(0-苯甲酰基苄基)]-1,2-辛二酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基苄基)乙酮等。

[0112] 这些光聚合引发剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0113] 关于本发明聚合性组合中光聚合引发剂的含量,将聚合性组合中的所有能够自由基聚合的化合物的合计设为100质量份时,通常为0.01质量份以上,优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。其上限通常为10质量份以下,优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。若光聚合引发剂的添加量过多,则有聚合急剧地进行,不仅使固化体的双折射变大,也使色相变差的担忧。另一方面,若光聚合引发剂的添加量过少,则有聚合性组合物未充分地聚合的担忧。

[0114] <热聚合引发剂>

作为辅助本发明的聚合性组合物的聚合的热聚合引发剂,只要为公知的热自由基聚合引发剂,则可使用任一种。例如可例举:有机过氧化物类和偶氮化合物类。其中,基于在聚合反应中所获得的聚合物中不易产生气泡的观点考虑,优选为有机过氧化物类。

[0115] 作为有机过氧化物的具体例子,可例举:过氧化甲基乙基酮等过氧化酮;1,1-二(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧基)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷等过氧缩酮;1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化氢对薄荷烷等过氧化氢;过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基等二烷基过氧化物;过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰等过氧化二酰;双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、双(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯等过氧化二碳酸酯;以及,过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、1,1,3,3-四甲基丁基-2-乙基己酸酯等过氧化酯。

[0116] 作为偶氮化合物的具体例子,可例举:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮二-1-环己腈、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮二-4-氰基戊酸,以及2,2'-偶氮二-(2-脞基丙烷)二盐酸盐。

[0117] 这些热聚合引发剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0118] 关于本发明的聚合性组合物中的热聚合引发剂的含量,将聚合性组合物中的所有能够自由基聚合的化合物的合计设为100质量份时,通常为0.1质量份以上,优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上。其上限通常为10质量份以下,优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。若热聚合引发剂过多,则有聚合急剧地进行,不仅损害所获得的聚合物的光学均一性,也使色相变差的担忧。另一方面,若热聚合引发剂过少,则有热聚合未充分地进行的担忧。

[0119] 在并用光聚合引发剂与热聚合引发剂的情况下,其质量比通常为“100:1”~“1:100”(“光聚合引发剂:热聚合引发剂”,以下在本段落中相同),优选为“10:1”~“1:10”。若

热聚合引发剂过少,则有聚合不充分的情形,若热聚合引发剂过多,则有着色的担忧。

[0120] 2-1-2. 氧化还原系聚合引发剂

氧化还原系聚合引发剂为通过过氧化物与还原剂的组合并利用氧化还原反应的自由基引发剂,即便低温下也可产生自由基,通常用于乳液聚合等。

[0121] 作为氧化还原系聚合引发剂的具体例子,可例举:作为过氧化物的过氧化二苯甲酰与作为还原剂的N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-双(2-羟基丙基)对甲苯胺等芳香族叔胺类的并用体系;作为过氧化物的过氧化氢与作为还原剂的金属皂类的并用体系;作为过氧化物的过氧化氢与作为还原剂的硫脲类的并用体系等。

关于水溶性氧化还原系聚合引发剂,将如过硫酸盐、过氧化氢、氢过氧化物的过氧化物与水溶性的无机还原剂(Fe^{2+} 或 NaHSO_3 等)或有机还原剂(醇、多胺等)加以组合来使用。

[0122] 本发明的聚合性组合物中的氧化还原系聚合引发剂的含量的适宜范围系与热聚合引发剂相同。

[0123] 2-1-3. 阴离子聚合引发剂

作为本发明的聚合性组合物所使用的阴离子聚合引发剂,例示有:碱金属、正丁基锂、氨基钠、萘钠(sodium naphthalenide)、格氏试剂、锂醇盐、二苯甲酮自由基碱金属盐(alkali metal benzophenone ketyl)等。这些可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0124] 2-1-4. 阳离子聚合引发剂

作为本发明的聚合性组合物所使用的阳离子聚合引发剂,例示有:高氯酸、硫酸、三氯乙酸等布朗斯台德酸类;三氟化硼、三氯化铝、三溴化铝、四氯化锡等路易斯酸类;碘、三苯基氯甲烷等。这些可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0125] 关于本发明的聚合性组合物中的阴离子聚合引发剂或阳离子聚合剂的量,相对于聚合性组合物中的所有能够阴离子或阳离子聚合的化合物的合计100质量份,通常为0.001质量份以上,优选为0.005质量份以上,进一步优选为0.01质量份以上。其上限通常为5质量份以下,优选为1质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下。若阴离子或阳离子聚合引发剂少于0.001质量份,则未引起充分的反应,若混合超过5质量份,则难以兼顾适用时间与聚合速度。

[0126] 2-1-5. 光阳离子聚合引发剂

本发明中的光阳离子聚合引发剂系通过光而产生阳离子种的引发剂。作为光阳离子聚合引发剂,并无特别限定,只要为通过光照射而产生阳离子种的化合物即可,通常众所周知有鎓盐。作为鎓盐,可例举:路易斯酸的重氮鎓盐、路易斯酸的碘鎓盐、路易斯酸的铈盐等。具体而言,可例举:四氟化硼的苯基重氮鎓盐、六氟化磷的二苯基碘鎓盐、六氟化锑的二苯基碘鎓盐、六氟化砷的三-4-甲基苯基铈盐、四氟化锑的三-4-甲基苯基铈盐等。可优选地使用芳香族铈盐。

[0127] 作为光阳离子聚合引发剂的具体例子,可例举:S,S',S',S'-四苯基-S,S'-(4,4'-硫代二苯基)二铈双六氟磷酸盐、二苯基-4-苯基硫代苯基铈六氟磷酸盐、二苯基-4-苯基硫代苯基铈六氟锑酸盐等,例如例示有:陶氏化学制造的商品名:UVI-6992、SAN-APRO公司制造的商品名:CPI-100P、SAN-APRO公司制造的商品名:CPI-101A、SAN-APRO公司制造的商品名:CPI-200K、IGM Resins公司制造的商品名:Omnicat 270等。

[0128] 这些光阳离子聚合引发剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0129] 关于本发明的聚合性组合物中的光阳离子聚合引发剂的量,相对于聚合性组合物中的所有能够光阳离子聚合的化合物的合计100质量份,优选为0.02质量份以上20质量份以下,更优选为0.1质量份以上10质量份以下。若光阳离子聚合引发剂少于0.02质量份,则未引起充分的反应,若混合超过20质量份,则难以兼顾适用时间与聚合速度。

[0130] 在光阳离子聚合引发剂的使用过程中,也可并用上述阳离子聚合引发剂。在该情况下,相对于聚合性组合物中的阳离子聚合性化合物100质量份,使用通常0.1~10质量份、优选为1~5质量份的范围的阳离子聚合引发剂。若阳离子聚合引发剂的使用量过少,则有聚合速度变慢的担忧,另一方面,若阳离子聚合引发剂的使用量过多,则有所获得的聚合物的物性降低的担忧。

[0131] 此外,在光阳离子聚合引发剂的使用过程中,也可并用光阳离子聚合增感剂。所谓光阳离子聚合增感剂是指在光阳离子聚合所使用的光源的照射光与光阳离子聚合引发剂的吸收波长不匹配的情况下,并用光阳离子聚合增感剂而将照射光的能量高效率地传递到光阳离子聚合引发剂的配方,已知有甲氧基苯酚等酚系化合物(日本专利特开平5-230189号公报)、噻吨酮化合物(日本专利特开2000-204284号公报)、二烷氧基蒽化合物(日本专利特开2000-119306号公报)等。

[0132] 光阳离子聚合增感剂相对于光阳离子聚合引发剂的1质量份,以通常0.2~5质量份、优选为0.5~1质量份的范围使用。若光阳离子聚合增感剂过少,则有不易表现出增感效果的情形,另一方面,若光阳离子聚合增感剂过多,则有聚合物的物性降低的担忧。

[0133] 2-2.关于聚合性化合物

作为本发明的聚合性组合物所含有的聚合性化合物,可单独地包含式(1)所示的本发明的化合物的任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率包含。

[0134] 本发明的聚合性组合物也可含有本发明的化合物以外的其他聚合性化合物。

[0135] 关于本发明的聚合性组合物中的本发明的化合物的含量,以相对于本发明的聚合性组合物的全部固形物成分的比率计,为1质量%以上且99质量%以下,其中,优选为5质量%以上且95质量%以下。若本发明的化合物的含有比率未达1质量%,则有使用本发明的化合物未充分地发挥效果的趋势,另一方面,若本发明的化合物的含有比率超过99质量%,则有固化性降低的趋势。

[0136] 作为其他聚合性化合物的例子,可例举:阳离子聚合性单体、阴离子聚合性单体、自由基聚合性单体等。这些聚合性化合物可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。此外,也可使用于1分子中具有2个以上的聚合性官能基的聚合性化合物(有时称为多官能单体)。在使用多官能单体的情况下,由于在聚合物内部形成交联结构,故而也可提高热稳定性、耐候性和耐溶剂性等。

[0137] 在本发明的聚合性组合物含有本发明的化合物以外的其他聚合性化合物的情况下,其含量以相对于本发明的聚合性组合物的全部固形物成分的比率计,为0.1质量%以上且10质量%以下,尤其是0.3质量%以上且5质量%以下优选。若其他聚合性化合物的含有比例未达0.1质量%,则有未充分地发挥由其他聚合性化合物的添加带来的特性赋予效果的趋势,另一方面,若其他聚合性化合物的含有比例超过5质量%,则有容易产生有损光学

特性或强度等问题的趋势。

[0138] <阳离子聚合性单体>

作为阳离子聚合性单体的例子,可例举:具有环氧乙烷环的化合物、苯乙烯及其衍生物、乙烯基萘及其衍生物、乙烯基醚类、N-乙烯基系化合物、具有氧杂环丁烷环的化合物等。

其中,优选为使用至少具有氧杂环丁烷环的化合物,进一步优选为并用具有氧杂环丁烷环的化合物以及具有环氧乙烷环的化合物。

[0139] 作为具有环氧乙烷环的化合物,可例举:1分子内含有2个以上的环氧乙烷环的预聚物。

作为此种预聚物的例子,可例举:脂环式聚环氧类、多元酸的聚缩水甘油酯类、多元醇的聚缩水甘油醚类、聚氧亚烷基二醇的聚缩水甘油醚类、芳香族多元醇的聚缩水甘油醚类、芳香族多元醇的聚缩水甘油醚类的氢化化合物类、氨基甲酸酯聚环氧化合物和环氧化聚丁二烯类等。

[0140] 作为苯乙烯及其衍生物的例子,可例举:苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基- β -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲氧基- β -甲基苯乙烯、二乙烯基苯等。

[0141] 作为乙烯基萘及其衍生物的例子,可例举:1-乙烯基萘、 α -甲基-1-乙烯基萘、 β -甲基-1-乙烯基萘、4-甲基-1-乙烯基萘、4-甲氧基-1-乙烯基萘等。

[0142] 作为乙烯基醚类的例子,可例举:异丁醚、乙基乙烯醚、苯基乙烯醚、对甲基苯基乙烯基醚、对甲氧基苯基乙烯基醚等。

[0143] 作为N-乙烯基化合物的例子,可例举:N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吩噻嗪等。

[0144] 作为具有氧杂环丁烷环的化合物的例子,可例举:日本专利特开2001-220526号公报、日本专利特开2001-310937号公报等中所述的公知的各种氧杂环丁烷化合物。

[0145] 这些阳离子聚合性单体可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0146] <阴离子聚合性单体>

作为阴离子聚合性单体的例子,可例举:烃单体、极性单体等。

[0147] 作为烃单体的例子,可例举:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、乙烯基吡啶、乙烯基萘及它们的衍生物等。

[0148] 作为极性单体的例子,可例举:甲基丙烯酸酯类(例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯等);丙烯酸酯类(例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等);乙烯基酮类(例如,甲基乙烯基酮、异丙基乙烯基酮、环己基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等);异丙基乙烯基酮类(例如,甲基异丙基乙烯基酮、苯基异丙基乙烯基酮等);其他极性单体(例如,丙烯腈、丙烯酰胺、硝基乙烯、甲叉丙二酸酯、氰基丙烯酸酯、二氰亚乙烯等)等。

[0149] 这些阴离子聚合性单体可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0150] <自由基聚合性单体>

自由基聚合性单体系1分子中具有1个以上的乙烯性不饱和双键的化合物,作为例

子,可例举:(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯酯类、苯乙烯类等。

[0151] 作为(甲基)丙烯酸酯类的例子,可例举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(正或异)丙酯、(甲基)丙烯酸(正、异、仲或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸氯乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苄酯、(甲基)丙烯酸氯苄酯、(甲基)丙烯酸羟基苄酯、(甲基)丙烯酸羟基苯乙酯、(甲基)丙烯酸二羟基苯乙酯、(甲基)丙烯酸呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸羟基苯酯、(甲基)丙烯酸氯苯酯、(甲基)丙烯酸氨磺酰基苯酯、(甲基)丙烯酸-2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-(羟基苯基羰氧基)乙酯、苯酚E0改性(甲基)丙烯酸酯、苯基苯酚E0改性(甲基)丙烯酸酯、对异丙苯基苯酚E0改性(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚E0改性(甲基)丙烯酸酯、N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、双酚F-E0改性二丙烯酸酯、双酚A-E0改性二丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二溴苯酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、丙烯酸双环戊酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基乙醇茆二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。此处,“E0”意指“环氧乙烷”。

[0152] 作为(甲基)丙烯酰胺类的例子,可例举:(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-苄基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-甲苯基(甲基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(氨磺酰基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺、N-(甲苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基-N-甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0153] 作为乙烯酯类的例子,可例举:乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯(vinyl benzoate)、苯甲酸乙烯酯(benzoic acid vinyl)、叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、4-乙氧基苯甲酸乙烯酯、4-乙基苯甲酸乙烯酯、4-甲基苯甲酸乙烯酯、3-甲基苯甲酸乙烯酯、2-甲基苯甲酸乙烯酯、4-苯基苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等。

[0154] 作为苯乙烯类的例子,可例举:苯乙烯、对乙酰基苯乙烯、对苯甲酰基苯乙烯、2-丁氧基甲基苯乙烯、4-丁基苯乙烯、4-仲丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、二氯苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对乙氧基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、2-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对苯氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、二乙烯苯等。

[0155] 这些自由基聚合性单体可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0156] 上述例示的阳离子聚合性单体、阴离子聚合性单体、自由基聚合性单体均可使用,此外,也可并用2种以上。

用于全息摄影记录媒介时,作为与式(1)所示的本发明化合物并用的其他聚合性化合物,优选为使用自由基聚合性单体,其原因在于不易阻碍形成树脂基质的反应。

[0157] 2-3其他添加成分

本发明的聚合性组合中,可于无损本发明的效果的范围内混合其他成分。

[0158] 作为其他成分,例如可例举:溶剂、抗氧化剂、增速剂、紫外线吸收剂、增感剂、链转移剂、消泡剂、聚合抑制剂、包含有机物或无机物等的任意填充剂、扩散剂、颜料、荧光体等波长转换材料等各种添加剂。

[0159] 本发明的聚合性组合也可含有溶剂以调整黏度。

[0160] 作为溶剂的具体例子,根据聚合性组合物的物性,例如可例举:乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类;己烷、戊烷、庚烷等脂肪族烃类;环戊烷、环己烷等脂环式烃类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二氯甲烷、氯仿等卤代烃类;二甲醚、二乙醚等链状醚类;二噁烷、四氢呋喃等环状醚类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯等酯类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类;甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇类;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丁基醚等丙二醇单烷基醚类;乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等二醇醚酯类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等)、亚砷类(二甲基亚砷等酰胺类;乙腈、苯甲腈等腈类;N-甲基吡咯啉酮等有机溶剂。

[0161] 这些溶剂可单独地使用或者制成混合溶剂来使用。此外,根据聚合方法(乳液聚合、悬浮聚合等),也可使用水。

在使用溶剂(或分散介质)的情况下,其量并无特别限制,只要根据聚合方法、加工方法、用途,以成为适宜黏度的聚合性组合物的方式进行调整并使用即可。

[0162] 本发明中,为了使所获得的聚合物的耐热黄变性或耐候性变得良好,优选为于聚合性组合中混合作为添加剂的抗氧化剂或光稳定剂。

[0163] 作为抗氧化剂的具体例子,可例举:2,6-二-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基对甲酚、3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等酚系抗氧化剂;及亚磷酸三苯基酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸异癸基二苯酯、亚磷酸-2-乙基己基二苯酯、四(C12~C15烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、2,4,8,10-四-叔丁基-6-[(2-乙基己烷-1-基)氧基]-12H-二苯并[d,g][1,3,2]二氧磷杂八环、3,9-双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、3,9-二-十八烷-1-基-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等磷系抗氧化剂。这些可单独地使用或并用2种以上。

[0164] 作为抗氧化剂,优选为并用酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂。作为酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的优选组合,可例举:作为酚系抗氧化剂的选自四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯中的至少1种、与作为磷系抗氧化剂的亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯的组合。

[0165] 关于本发明的聚合性组合中的抗氧化剂的混合量,基于使所获得的聚合物的耐热黄变性变得良好的方面考虑,相对于聚合性组合物的合计量100质量份,优选为0.01~5质量份,更优选为0.05~3质量份,进一步优选为0.1~2质量份。

[0166] 作为光稳定剂,适宜使用受阻胺系光稳定剂(HALS)。作为HALS的具体例子,可例举:硬脂酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯、甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯、甲基

丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯、碳酸双(2,2,6,6-四甲基-1-十一烷氧基哌啶-4-基)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、Adekastab LA-68(ADEKA股份有限公司制造)、Adekastab LA-63P(ADEKA股份有限公司制造)、丁烷-1,2,3,4-四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 249、TINUVIN 292、TINUVIN 5100(均为BASF制造)等。这些可单独地使用或并用2种以上。

[0167] 基于使所获得的聚合物的耐热黄变性或耐候性变得良好的方面考虑,本发明的聚合性组合物中的光稳定剂的调配量相对于聚合性组合物的合计量100质量份,优选为0.01~5质量份,更优选为0.05~3质量份,进一步优选为0.1~2质量份。

[0168] 抗氧化剂或光稳定剂各自可单独地使用或者组合2种以上使用。

[0169] 2-4聚合性组合物的制造方法

本发明的聚合性组合物可将各成分混合来制造,也可预先混合聚合引发剂以外的成分,在即将聚合反应前添加聚合引发剂来制造。

[0170] 3. 本发明的聚合性组合物的聚合方法

本发明的聚合性组合物的聚合方法并无特别限定,有照射活性能量射线来进行聚合的方法,以及以加热来进行聚合的方法。

[0171] 3-1. 聚合引发法(活性能量射线)

在使本发明的聚合性组合物进行光自由基聚合的情况下,照射活性能量射线来实施。

作为所使用的活性能量射线,优选为电子束,或自紫外至红外的波长范围的光。作为光源,例如若活性能量射线为紫外线,则可使用超高压水银光源或金属卤素光源,若为可见光线,则可使用金属卤素光源或卤素光源,若为红外线,则可使用卤素光源。此外,也可使用激光、LED等光源。

[0172] 活性能量射线的照射量可根据光源的种类、涂膜的膜厚等来适当设定,优选为适当地设定成式(1)所示的本发明的化合物和其他聚合化合物的聚合性官能基的总量的反应率达到80%以上、更优选为90%以上。反应率为根据红外吸收光谱,由反应前后的聚合性官能基的吸收峰强度的变化而算出。

照射活性能量射线而进行聚合后,也可视需要进行加热处理或退火处理,而使聚合进一步进行。此时的加热温度优选为80~200℃的范围。加热时间优选为10~60分钟的范围。

[0173] 3-2. 聚合引发法(加热)

在为了使本发明的聚合性组合物聚合而进行加热处理的情况下,加热温度优选为80~200℃的范围,更优选为100~150℃的范围。若加热温度低于80℃,则需要延长加热时间,而往往经济性有所欠缺,若加热温度高于200℃,则耗费能源成本,而且耗费加热升温时间和降温时间,因此往往经济性有所欠缺。

[0174] 4. 聚合物

以下,对使本发明的聚合性组合物聚合而成的本发明的聚合物进行说明。

[0175] 4-1. 折射率

通常而言,整体密度会因聚合反应而提升,因此聚合物的折射率往往高于作为其前驱物的聚合前的化合物(称为单体)。通过使用具有高折射率的单体使聚合反应充分地进行,可提高所获得的聚合物的折射率,因此认为通过单体的分子结构设计而提升聚合物的折射率是重要的。

关于折射率,若以短波长的照射光进行评价,则显示较大的值,但在短波长时显示相对较大的折射率的样品即便在长波长时也显示相对较大的折射率,此关系并未反转。因此,通过以固定波长评价折射率并进行比较,而能够对该材料的本质的折射率的大小进行比较。在本发明中,将587nm的照射光波长的值作为基准。

[0176] 本发明的聚合物的折射率优选为1.55以上,更优选为1.60以上,更优选为1.63以上,最佳为1.65以上。本发明的聚合物的折射率的上限并无特别限定,通常为2.0以下。

在使用本发明的聚合物作为透镜等的光学材料的情况下,若折射率小于1.55,则有时光学透镜等之中央部变厚,而有损作为塑料的特征的轻量性,故而不优选。此外,在透镜等精密光学部件的开发中,通过将具有多种折射率的光学材料组合,而实现适于部件的光学特性也是重要的。基于该观点考虑,折射率超过1.63的聚合物可谓作为适于光学部件的材料尤其有用。

[0177] 在将本发明的聚合物用作全息摄影记录媒介的记录层材料的情况下,本发明的聚合物的折射率通常为1.65以上且1.78以下、优选为1.77以下的范围。若折射率小于1.65,则衍射效率较低,多重性并不充分。此外,若折射率大于1.78,则折射率与基质树脂的差变得过大而导致散射变大,因此透射度降低,而在记录或再现时需要更大的能量。

[0178] 4-2.玻璃化转变温度

本发明的聚合物的玻璃化转变温度优选为90℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为110℃以上,更优选为120℃以上,此外,优选为250℃以下,更优选为220℃以下,进一步优选为200℃以下。若低于该范围,则有在使用环境下光学物性偏离设计值的担忧,而有可能不满足实用所需的耐热性。此外,若高于该范围,则有可能聚合物的加工性降低,而无法获得良好外观或尺寸精度较高的成形体,此外有聚合物变脆而机械强度降低,从而成形体的操作性变差的担忧。

[0179] 5.光学材料和光学部件

本发明的化合物、聚合性组合物及聚合物由于具有高折射率、易加工性、低收缩率等性能,故而可适用于各种光学材料和光学部件。

[0180] 作为光学材料,可例举:光学用外覆层、硬涂剂、光学部件用粘合剂、光纤用树脂、丙烯酸系树脂改质剂等。

作为光学部件,例如可例举:透镜、过滤器、衍射光栅、棱镜、光导组件、显示设备用覆盖玻璃、光传感器、光开关、LED、发光元件、光波导、光拆分器、光纤粘合剂、显示元件用基板、彩色滤光片用基板、触控面板用基板、偏光板、显示背光装置、导光板、抗反射膜、视角扩大膜、光记录、光造形、光凹凸印刷等。

此外,也可用作这些的层。例如可例举显示器保护膜等。

[0181] 其中,尤其是基于本发明的高折射率特性考虑,可优选地应用于塑料透镜。作为透镜,可例举:相机(车载相机、数字相机、PC用相机、移动电话用相机、监控相机等)的摄像用透镜、镜片、光束聚光透镜、光扩散用透镜等。

对于使用本发明的聚合物的透镜,可视需要实施表面研磨、抗静电处理、硬涂处理、无反射涂布处理、染色处理等物理或化学处理,以进行改良,譬如抗反射、赋予高硬度性、提升耐磨性、提升耐化学品性、赋予防雾性,或者赋予时尚性等。

[0182] 6. 全息摄影记录媒介

本发明的聚合性组合物可适宜用于全息摄影记录媒介的记录层。此时,本发明的聚合性组合物优选为除本发明的化合物以外,还包含基质树脂、光聚合引发剂和自由基捕捉剂、其他添加剂的光反应性组合物。以下,对用作适于全息摄影记录媒介的材料时的详情进行说明。

[0183] 6-1. 关于基质树脂,

本发明的聚合性组合物优选为包含基质树脂。尤其是构成全息摄影记录媒介的记录层的基质树脂系不会因光照射而化学且物理地发生变化的有机物,主要包含有机化合物的聚合物。

[0184] 基质树脂由于与上述聚合性化合物或下述光聚合引发剂等一起构成本发明的聚合性组合物,故而强烈要求与聚合性化合物或光聚合引发剂等的相容性优异。若基质树脂与上述其他成分的相容性较低,则材料彼此的间形成界面,在界面光发生折射或反射,从而导致光向不需要的部分漏出,因此干涉条纹可能会被扭曲或切割并记载在不适当的部分,由此导致信息劣化。关于基质树脂与上述其他成分的相容性,例如如日本专利第3737306号公报等中所所述,对于样品,基于通过在与透射光不同的方向上设置检测器而获得散射光强度等来进行评价。

[0185] 作为本发明的聚合性组合物的基质树脂,包含在聚合性组合物中能够溶解于溶剂的多种材料,也可使用在形成至使用状态后使其等进行三维交联而成的树脂,例如可例举以下说明的热塑性树脂、热固化性树脂、光固化性树脂。

[0186] 经三维交联的树脂呈溶剂不溶性,其为在常温呈液状的聚合性化合物与对聚合性化合物具有反应活性的化合物的反应固化物。经三维交联的树脂由于成为物理阻碍,故而抑制记录时的体积变化。即,在记录后的记录层中,往往明部膨胀而暗部收缩,从而导致在全息摄影记录媒介表面产生凹凸。为了抑制该体积变化,记录层更优选为使用含有经三维交联的树脂基质的聚合性组合物。

其中,基于与支持体的粘附性的观点考虑,作为基质树脂,优选为热固化性树脂。以下,对可用作基质树脂的树脂材料进行详述。

[0187] 6-1-1. 热塑性树脂

作为热塑性树脂的具体材料的例子,可例举:氯化聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯与其他丙烯酸烷基酯的共聚物、氯乙烯与丙烯腈的共聚物、聚乙酸乙烯酯树脂(PVAC)、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯基吡咯啉酮、乙基纤维素或硝基纤维素等纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂等。这些可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0188] 作为这些热塑性树脂的溶剂,只要为使这些溶解者,则无特别限制,可例举:丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯等酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等醚类;N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啉酮等酰胺类等。这些可仅使用1种,也可混合2种以上来使用。

[0189] 6-1-2. 热固化性树脂

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

作为于室温下固化的官能基的组合的例子,具代表性的有:环氧树脂与胺、环氧树脂与硫醇、异氰酸酯与胺。此外,作为使用催化剂的例子,具代表性的有:环氧树脂与苯酚、环氧树脂与酸酐、异氰酸酯与多元醇。

[0190] 前者若混合则立即发生反应,因此较为简便,但于伴有诸如全息摄影记录媒介的成形的情况下,由于时间不充足故而不易调整。另一方面,后者通过适当选择催化剂的种类和使用量而可以自由地选择固化温度或固化时间,因此在伴有诸如全息摄影记录媒介的成形的固化时较为适当。这些自低分子至高分子的各种树脂原料均有市售,因此可维持并选择与聚合性的反应性化合物或光引发剂的相容性或与基板的密接性等。

以下,对各原材料进行说明,但所有原材料均可单独地使用1种,也可并用2种以上。

[0191] <环氧化物>

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

[0192] 环氧化物优选为1分子中具有2个以上的环氧基的环氧化物,其种类并无特别限制。若环氧基数较少,则有时无法获得作为基质所需的硬度。1分子中环氧基数的上限并无特别限制,优选为通常8以下、尤其是4以下。若环氧基数过多,则有时消耗环氧基需要较长时间,从而形成基质树脂过于耗费时间。

[0193] <胺>

作为胺,可使用包含伯氨基或仲氨基的胺。作为此种胺类的例子,可例举:乙二胺、二乙烯三胺或其衍生物等脂肪族多胺;异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺、N-氨基乙基哌嗪或其衍生物等脂环族多胺;间苯二甲胺、二氨基二苯基甲烷或其衍生物等芳香族多胺;二聚酸等二羧酸与上述多胺的缩合物等聚酰胺;2-甲基咪唑或其衍生物等咪唑化合物;这些以外的双氰胺、己二酸二酰肼等。

[0194] <硫醇>

作为硫醇,可例举:1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,10-癸二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,9-壬二硫醇等二硫醇;THIOKOL(东丽精细化工公司制造)、jER Cure QX40(三菱化学公司制造)等多硫醇等硫醇化合物。其中,适宜使用jER Cure QX40等市售的快速固化性多硫醇。

[0195] <酚>

作为酚,可例举:双酚A、酚醛清漆型的酚醛树脂、甲阶酚醛型的酚醛树脂等。

[0196] <酸酐>

作为酸酐,可例举:作为单官能性酸酐的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐或其衍生物等;作为二官能性酸酐的均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸酐或其衍生物等。

[0197] <胺、硫醇、酚、酸酐的使用量>

关于胺、硫醇、酚、酸酐的使用量,以相对于环氧基的摩尔数的比例计,优选为通常0.1当量以上、尤其是0.7当量以上且通常2.0当量以下、尤其是1.5当量以下的范围。若胺、硫醇、酚、酸酐的使用量过少或过多,则有时未反应的官能基数较多,而有损保存稳定性。

[0198] <热固化性树脂用聚合引发剂>

作为用以使热固化性树脂固化的催化剂,可根据固化温度或固化时间而使用阴离子聚合引发剂和阳离子聚合引发剂。

[0199] 阴离子聚合引发剂通过热或活性能量射线照射而产生阴离子,作为例子,可例举胺类等。作为胺类的例子,可例举:二甲基苄基胺、二甲胺甲基苯酚、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯等含氨基的化合物及这些的衍生物;咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物及其衍生物等。这些可根据固化温度或固化时间而使用1种或多种。

[0200] 阳离子聚合引发剂通过热或活性能量射线照射而产生阳离子,作为例子,可例举芳香族鎓盐等。作为具体例子,可例举:包含 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等阴离子成分与包含碘、硫、氮、磷等原子的芳香族阳离子成分的化合物。其中,优选为二芳基碘鎓盐、三芳基铊盐等。这些可根据固化温度或固化时间而使用1种或多种。

[0201] 这些热固化性树脂用聚合引发剂的使用量相对于基质树脂,优选为通常0.001质量%以上、尤其是0.01质量%以上且通常50质量%以下、尤其是10质量%以下的范围。若这些热固化性树脂用聚合引发剂的使用量过少,则热固化性树脂用聚合引发剂的浓度过低,因此有时聚合反应过于耗费时间。另一方面,若热固化性树脂用聚合引发剂的使用量过多,则有时不再产生作为聚合反应的连续的开环反应。

[0202] <异氰酸酯>

作为异氰酸酯,优选为1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的异氰酸酯,其种类并无特别限制。若1分子中的异氰酸酯基数较少,则有时无法获得作为基质树脂所需的硬度。1分子中异氰酸酯基数的上限并无特别限制,优选为通常8以下、尤其是4以下。若1分子中异氰酸酯基数过多,则有时消耗异氰酸酯基需要较多时间,从而形成基质树脂过于耗费时间。1分子中异氰酸基数的上限并无特别限制,通常为20以下左右。

[0203] 作为异氰酸酯的例子,可例举:六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)等脂环族异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘-1,5'-二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯;及这些的多聚体等,尤其是3~7聚体优选。

[0204] 此外,除此以外,还可例举:水、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等多元醇类与上述异氰酸酯的反应物等、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体,或其衍生物。

异氰酸酯的分子量以数均分子量计,优选为100以上50000以下,更优选为150以上10000以下,进一步优选为150以上5000以下。若数均分子量过小,则交联密度提升,因此基质树脂的硬度变得过高,而有可能导致记录速度降低。此外,若数均分子量过大,则与其他成分的相容性降低或交联密度降低,因此基质树脂的硬度变得过低而有时记录内容会消失。

[0205] <多元醇>

作为多元醇,可例举:聚丙烯多元醇(polypropylene polyol)、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。

[0206] (聚丙烯多元醇)

聚丙烯多元醇通过环氧丙烷与二醇或多元醇的反应而获得。作为二醇或多元醇,例如可例举:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、癸二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。作为聚丙烯多元醇所市售的制品有:SANNIX GP-400、GP-1000(均为三洋化成公司制造,商品名)、ADEKA polyether G400、G700、G1500(均为ADEKA股份有限公司制造,商品名)等。

[0207] (聚己内酯多元醇)

聚己内酯多元醇为通过内酯与二醇或多元醇的反应而获得。作为内酯,例如可例举: α -己内酯、 β -己内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯、 α -甲基- ϵ -己内酯、 β -甲基- ϵ -己内酯等。

[0208] 作为二醇或多元醇,例如可例举:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、癸二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。

[0209] 作为由 ϵ -己内酯的反应获得的聚己内酯多元醇所市售的制品有:PLACCEL 205、PLACCEL 205H、PLACCEL 205U、PLACCEL 205UT、PLACCEL 210、PLACCEL 210N、PLACCEL 210CP、PLACCEL 220、PLACCEL 230、PLACCEL 230N、PLACCEL 240、PLACCEL 220EB、PLACCEL 220EC、PLACCEL 303、PLACCEL 305、PLACCEL 308、PLACCEL 309、PLACCEL 312、PLACCEL 320、PLACCEL 401、PLACCEL L205AL、PLACCEL L212AL、PLACCEL L220AL、PLACCEL L320AL、PLACCEL T2103、PLACCEL T2205、PLACCEL P3403、PLACCEL 410(均为大赛璐股份有限公司制造,商品名)等。

[0210] (聚酯多元醇)

作为聚酯多元醇,可例举:使二羧酸或其酸酐与多元醇进行缩聚而获得的聚酯多元醇。

[0211] 作为二羧酸,例如可例举:琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、二聚酸、马来酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸等。

[0212] 作为多元醇,例如可例举:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、癸二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等。

[0213] 作为聚酯多元醇,例如有:聚乙二醇己二酸酯、聚丁二醇己二酸酯、聚六亚甲基二醇己二酸酯等。作为聚酯多元醇所市售的制品有:Adeka Newace F系列、Adeka Newace Y系列、Adeka Newace NS系列(ADEKA股份有限公司制造、商品名)等、KURARAY POLYOL N-2010、P-4011、P-1020(均为可乐丽股份有限公司制造,商品名)等。

[0214] (聚碳酸酯多元醇)

作为聚碳酸酯多元醇,可例举:通过二醇类与碳酸二烷基酯(例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)的脱醇缩合反应所获得者、通过二醇类与碳酸二苯酯类的脱酚缩合反应所获得者、通过二醇类与碳酸酯类(例如碳酸乙二酯、碳酸二乙酯等)的脱二醇缩合反应所获得者等。

[0215] 作为二醇类,例如可例举:1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇等脂肪族二醇,或者1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇。

[0216] 作为聚碳酸酯多元醇,例如有:通过1,6-己二醇与碳酸二乙酯的缩合反应所获得的聚(六亚甲基碳酸酯)多元醇、通过戊二醇与碳酸二乙酯的缩合反应所获得的聚(碳酸戊二醇酯)、通过1,4-丁二醇与碳酸二乙酯的缩合反应所获得的聚(碳酸丁二醇酯)等。

[0217] 作为聚碳酸酯多元醇所市售的制品有:PLACCEL CD CD205、PLACCEL CD CD210、PLACCEL CD CD220(均为大赛璐股份有限公司制造,商品名)等、DURANOL T5651、DURANOL T5652、DURANOL T5650J(均为旭化成股份有限公司制造,商品名)等。

[0218] (多元醇的分子量)

以上所说明的多元醇的分子量以数均分子量计,优选为100以上50000以下,更优选为150以上10000以下,进一步优选为150以上5000以下。若数均分子量过小,则交联密度提升,因此基质树脂的硬度变得过高,而有可能导致记录速度降低。此外,若数均分子量过大,则与其他成分的相容性降低或交联密度降低,因此基质树脂的硬度变得过低,而有时记录内容会消失。

[0219] <其他成分>

本实施方式中的基质树脂除上述各成分以外,也可含有其他成分,只要不违反本发明的宗旨即可。

[0220] 作为此种其他成分,例如可例举:出于改变基质树脂的物性的目的使用的乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、癸二醇、三羟甲基丙烷、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等具有羟基的化合物。

[0221] <氨基甲酸酯聚合催化剂>

为了促进异氰酸酯和多元醇的反应,也可含有适当的氨基甲酸酯聚合催化剂。

作为氨基甲酸酯聚合催化剂的例子,可例举:双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁磺酸、双(4-叔丁基苯基)碘鎓对甲苯磺酸、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸、(4-溴苯基)二苯基铈三氟甲磺酸盐、(4-叔丁基苯基)二苯基铈三氟甲磺酸、二苯基碘鎓全氟-1-丁磺酸、(4-氟苯基)二苯基铈三氟甲磺酸、二苯基-4-甲基苯基铈三氟甲磺酸、三苯基铈三氟甲磺酸、双(烷基苯基)碘鎓六氟磺酸等鎓盐类;以氯化锌、氯化锡、氯化铁、氯化铝、BF₃等路易斯酸为主成分的催化剂;盐酸、磷酸等质子酸;三甲基胺、三乙基胺、三乙二胺、二甲基苄基胺、二氮杂双环十一烯等胺类;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三甲酸盐等咪唑类;氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾等碱类;月桂酸二丁基锡、月桂酸二辛基锡、辛酸二丁基锡等锡催化剂;三(2-乙基己酸)铋、三苯甲酰氧基铋等铋催化剂;四(乙酰乙酸)锆、1,1'-异亚丙基二氯化二茂锆、四(2,4-戊二酮酸)锆等锆催化剂等。

[0222] 其中,为了提升保存稳定性,优选为铋催化剂、锆催化剂。

[0223] 作为铋系催化剂,只要为含有铋元素的催化剂,促进异氰酸酯和多元醇的反应的化合物,则无特别限制。

作为铋系催化剂的例子,可例举:三(2-乙基己酸)铋、三苯甲酰氧基铋、三乙酸铋、三(二甲基二硫代氨基甲酸)铋、氢氧化铋、双(三氯乙酸)三苯基铋(V)、三(4-甲基苯基)氧亚基基铋(V)、三苯基双(3-氯苯甲酰氧基)铋(V)等。

[0224] 其中,基于催化剂活性的方面考虑,优选为3价的铋化合物,更优选为羧酸铋、通式 $\text{Bi}(\text{OCOR})_3$ (R为直链或支链的烷基、环烷基,或经取代或未经取代的芳香族基)所表示的铋化合物。上述铋系催化剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0225] 作为锆系催化剂,只要系含有锆元素的催化剂,促进异氰酸酯和多元醇的反应的化合物,则无特别限制。

作为其例子,可例举:三氯化环戊二烯基锆、十甲基二茂二氯化锆、1,1'-二丁基二茂二氯化锆、1,1'-异亚丙基二茂二氯化锆、四(2,4-戊二酮酸)锆、四(三氟-2,4-戊二酮酸)锆、四(六氟-2,4-戊二酮酸)锆、丁醇锆、叔丁醇锆、丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、双(乙酰乙酰)二丁氧基锆、四(乙酰乙酰)锆、氧化锆、氧化钡锆、氧化钙锆、溴化锆、氯化锆、氟化锆、二氯化(茛基)锆、碳酸锆等。

[0226] 其中,基于与其他成分的相容性的方面考虑,优选为具有有机配位基的化合物,更优选为烷氧化物,或具有乙酰丙酮酸盐(2,4-戊二酮酸)结构的化合物。上述锆化合物可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0227] 铋系催化剂与锆系催化剂可分别单独地使用,也可混合来使用。

[0228] 氨基甲酸酯聚合催化剂的使用量以相对于基质树脂的比率计,优选为通常0.0001质量%以上、尤其是0.001质量%以上且通常10质量%以下、尤其是5质量%以下的范围。若氨基甲酸酯聚合催化剂的使用量过少,则有时固化过于耗费时间。另一方面,若氨基甲酸酯聚合催化剂的使用量过多,则有时难以控制固化反应。

[0229] 可通过使用氨基甲酸酯聚合催化剂而在室温下固化,但也可提升温度来进行固化。作为此时的温度,优选为40℃至90℃的间。

[0230] 6-1-3.光固化性树脂

在使用光固化性树脂作为基质树脂的情况下,需要使用与所用波长匹配的基质树脂用光引发剂来进行固化。因在光照射期间发生固化而会对成形或粘合造成障碍,基于此情况考虑,较理想为在作为主要作业温度的室温附近稳定的固化反应。基于此情况考虑,利用基质树脂用光引发剂的催化剂固化可谓理想选择。

[0231] 一般而言,通过光照射而会自基质树脂用光引发剂生成阳离子、阴离子的任一种活性基质。因此,认为选择通过这些活性基质会发生固化的树脂进行固化而制成基质树脂为宜。

[0232] 作为会与质子等阳离子发生反应的官能基,可例举环氧基、氧杂环丁基。关于具有这些的化合物,具体而言,作为具有环氧基的化合物,可例举:(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、三羟甲基丙烷、甘油等多元醇的聚缩水甘油醚化合物;3,4-环氧环己基甲酸-3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧-1-甲基己烷甲酸-3,4-环氧-1-甲基环己酯等具有4~7元环的环状脂肪族基的脂环式环氧化合物、双酚A型环氧化合物、氢化双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、苯酚或甲酚酚醛清漆型环氧化合物等。作为具有氧杂环丁基的化合物,可例举:双酚A的2-乙基-2-氧杂环丁基醚、1,6-双(2-乙基-2-氧杂环丁氧基)己烷等。(另外,此处“(聚)乙二醇”等的所述系指“乙二醇”与其聚合物的“聚乙二醇”这两者)

[0233] 作为会与阴离子发生反应的官能基,可例举:环氧基、环硫基。作为具有环硫基的化合物,具体而言,可例举:苯基环硫化物、双酚A的二环硫甲醚等。

[0234] 使上述基质树脂光固化的情况下所使用的基质树脂用光引发剂的使用量以相对

于聚合性化合物的比率计,优选为通常0.01质量%以上、尤其是0.1质量%以上且通常1质量%以下、尤其是0.5质量%以下的范围。若基质树脂用光引发剂的使用量过少,则有时固化过于耗费时间。另一方面,若基质树脂用光引发剂的使用量过多,则有时难以控制固化反应。

[0235] 此外,尤其是于用作全息摄影记录材料的情况下,由于在记录时也会照射光,故而固化时的波长与记录时的波长不同是重要的,作为波长的差,至少为10nm,优选为30nm。关于基质树脂用光引发剂的选择,可大致根据引发剂的吸收波长来预测。

[0236] 6-2. 光聚合引发剂

辅助本发明的化合物的聚合的光聚合引发剂只要为公知的光自由基聚合引发剂,则可使用任意者。作为例子,可使用偶氮系化合物、叠氮系化合物、有机过氧化物、有机硼酸盐、鎓盐类、双咪唑衍生物、二茂钛化合物、碘盐类、有机硫醇化合物、卤代烃衍生物、苯乙酮类、二苯甲酮类、羟基苯类、噻吨酮类、蒽醌类、缩酮类、酰基氧化膦类、砷化合物类、氨基甲酸衍生物类、磺酰胺类、三芳基甲醇类、脲酯类等。其中,作为光聚合引发剂,基于聚合反应会因可见光范围的光而产生的理由考虑,优选为二茂钛化合物、酰基氧化膦化合物、脲酯化合物等。

[0237] 6-2-1. 二茂钛化合物

于使用二茂钛化合物作为光聚合引发剂的情况下,其种类并无特别限定,例如可自日本专利特开昭59-152396号公报、日本专利特开昭61-151197号公报等中所述的各种二茂钛化合物中适当选择来使用。

[0238] 作为二茂钛化合物的具体例子,可例举:二(环戊二烯基)二氯化钛、双苯基二(环戊二烯基)钛、二(环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,6-二氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,4-二氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,6-二氟苯-1-基)钛、二(环戊二烯基)双(2,6-二氟-3-(吡啶-1-基)-苯-1-基)钛等。

[0239] 6-2-2. 酰基氧化膦化合物

作为酰基氧化膦化合物的具体例子,可例举:1分子中只有1处光断裂点的单官能引发剂、1分子中有2处光断裂点的2官能性引发剂。

[0240] 作为单官能引发剂,例如可例举:三苯基氧化膦、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0241] 作为2官能性引发剂,例如可例举:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦等。

[0242] 6-2-3. 脲酯系化合物

作为脲酯系化合物的具体例子,可例举:1-[4-(苯基硫基)-2-(0-苯甲酰基脲)]-1,2-辛二酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰基脲)乙酮、4-(乙酰氧基亚氨基)-5-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-5-氧亚基戊酸甲酯、1-(9-乙基-6-环己酰基-9H-吡啶-3-基)-1-(0-乙酰基脲)戊二酸甲酯、1-(9-乙基-9H-吡

唑-3-基)-1-(0-乙酰基脞)戊二酸甲酯、1-(0-乙酰基脞)-3-甲基-丁酸-1-(9-乙基-9H-咪唑-3-基)酯等。

[0243] 6-2-4. 光聚合引发剂的使用量

上述各种光聚合引发剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0244] 本发明的聚合性组合物中的光聚合引发剂的含量以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为 $0.5\mu\text{mol/g}$ 以上。更优选为 $1\mu\text{mol/g}$ 以上。此外,本发明的聚合性组合物中的光聚合引发剂的含量以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为 $100\mu\text{mol/g}$ 以下。更优选为 $50\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0245] 若光聚合引发剂的含量过少,则自由基的产生量变少,因此有时光聚合的速度变慢,而导致全息摄影记录媒介的记录感度变低。另一方面,若光聚合引发剂的含量过多,则因光照射而产生的自由基彼此再键合,或者产生不均化,因此有时对光聚合的贡献变少,依然导致全息摄影记录媒介的记录感度降低。在并用2种以上的光聚合引发剂的情况下,优选为使这些的合计量满足上述范围。

[0246] 6-3. 自由基捕捉剂

在全息摄影记录中,也可添加自由基捕捉剂,以将干涉光强度图案精度良好地固定成全息摄影记录媒介中的聚合物分布。自由基捕捉剂优选为具有捕捉自由基的官能基和以共价键固定于基质树脂的反应基两者的物质。作为捕捉自由基的官能基,可例举稳定硝酰基自由基。

[0247] 6-3-1. 自由基捕捉剂的种类

作为以共价键固定于基质树脂的反应基,可例举:羟基、氨基、异氰酸酯基、硫醇基。作为此种自由基捕捉剂,可例举:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPOL)、3-羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷N-氧自由基,以及5-HO-AZADO:5-羟基-2-氮杂三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷N-氧自由基。

[0248] 6-3-2. 自由基捕捉剂的含量

上述各种自由基捕捉剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

作为本发明的聚合性组合物中的自由基捕捉剂的含量,以聚合性组合物的每单位重量的摩尔量计,优选为 $0.5\mu\text{mol/g}$ 以上,更优选为 $1\mu\text{mol/g}$ 以上。此外,本发明的聚合性组合物中的自由基捕捉剂的含量优选为 $100\mu\text{mol/g}$ 以下,更优选为 $50\mu\text{mol/g}$ 以下。

[0249] 若自由基捕捉剂的含量过少,则往往捕捉自由基的效率变低,低聚合度的聚合物扩散,对信号无贡献的成分变多。另一方面,若自由基捕捉剂的含量过多,则往往聚合物的聚合效率降低,而无法进行信号记录。在并用2种以上的自由基捕捉剂的情况下,优选为使其等的合计量满足上述范围。

[0250] 6-4. 其他成分

本发明的聚合性组合物除上述成分以外,也可含有其他成分,只要不违反本发明的宗旨即可。

[0251] 作为其他成分,可例举:用以制备聚合性组合物的溶剂、增塑剂、分散剂、流平剂、消泡剂、粘合促进剂等,尤其是于用于全息摄影记录媒介的情况下,可例举用以控制记录反

应的链转移剂、聚合终止剂、相容化剂、反应辅助剂、增感剂等。此外,作为特性改良可能需要的其他添加剂的例子,可例举:防腐剂、稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等。这些成分可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0252] <增感剂>

在本发明的聚合性组合物中,可添加控制光聚合引发剂的激发的化合物。作为此种化合物,可例举增感剂、增感补助剂等。

[0253] 作为增感剂,可自公知的各种增感剂中选择任意者来使用,作为一般的增感剂,为了吸收可见和紫外激光,大多使用色素等有色化合物。在用于全息摄影记录媒介的情况下,虽取决于用于记录的激光的波长和所使用的引发剂的种类,但在使用绿色激光的体系的情况下,作为优选的增感剂的具体例子,可例举:日本专利特开平5-241338号公报、日本专利特开平2-69号公报、日本专利特公平2-55446号公报等中所述的化合物。在使用蓝色激光的体系的情况下,可例举:日本专利特开2000-10277号公报、日本专利特开2004-198446号公报等中所述的化合物。这些增感剂可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0254] 在所获得的全息摄影记录媒介需要无色透明性的情况下,优选为使用花青系色素作为增感剂。花青系色素一般容易被光分解,因此通过进行后曝光即在室内光或太阳光的下放置数小时至数天,从而全息摄影记录媒介中的花青系色素被分解而在可见光范围内不再吸收,可获得无色透明的全息摄影记录媒介。

[0255] 增感剂的量需要根据要形成的记录层的厚度来增减,以相对于上述6-2.光聚合引发剂的比率计,优选为设为通常0.01质量%以上、尤其是0.1质量%以上且通常10质量%以下、尤其是5质量%以下的范围。若增感剂的使用量过少,则有时起始效率降低,记录需要大量时间。另一方面,若增感剂的使用量过多,则有时用于记录或再生的光的吸收变大,使得光难以到达深度方向。在并用2种以上的增感剂的情况下,使它们的合计量满足上述范围。

[0256] <增塑剂>

为了提升反应效率、调整全息摄影记录媒介的记录层的物性,本发明的聚合性组合物也可含有增塑剂。

[0257] 作为增塑剂的例子,可例举:邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯等邻苯二甲酸酯类;己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸二异壬酯、己二酸二正丁酯等己二酸酯类;癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯等癸二酸酯类;磷酸三甲苯酯等磷酸酯类;乙酰基柠檬酸三丁酯等柠檬酸酯类;偏苯三甲酸三辛酯等偏苯三甲酸酯类;环氧化大豆油、氯化石蜡、乙酰氧基甲氧基丙烷等烷氧化(聚)亚烷基二醇酯;二甲氧基聚乙二醇等末端烷氧化聚亚烷基二醇等。

[0258] 也可使用如日本专利第6069294号公报中所例示的具有氟元素的增塑剂。作为具有氟元素的增塑剂的例子,可例举:氨基甲酸-2,2,2-三氟乙基丁酯、双(2,2,2-三氟乙基)-(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)双氨基甲酸酯、[4-({(2,2,2-三氟乙氧基)羰基}氨基)-甲基]辛烷-1,8-二基]双氨基甲酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、氨基甲酸-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基丁酯、氨基甲酸-2,2,2-三氟乙基苯基酯等。

[0259] 这些增塑剂以相对于聚合性组合物的全部固形物成分的比率为通常0.01质量%以上50质量%以下、优选为0.05质量%以上20质量%以下的范围使用。若增塑剂的含量少

于上述范围,则未发挥对于提升反应效率或调整物性的效果,若增塑剂的含量多于上述范围,则记录层的透明性降低,或增塑剂的渗出变得显著。

[0260] <流平剂>

本发明的聚合性组合物中可使用流平剂。作为流平剂,可例举:聚羧酸钠盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸胺盐、硅系流平剂、丙烯酸系流平剂、酯化合物、酮化合物、氟化合物等。这些可单独地使用任一种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。

[0261] <链转移剂>

本发明的聚合性组合物中可使用链转移剂。作为链转移剂,可例举:亚磷酸钠、次磷酸钠等次磷酸盐类;巯基乙酸、巯基丙酸、2-丙硫醇、2-巯基乙醇、苯硫酚等硫醇类;乙醛、丙醛等醛类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;三氯乙烯、全氯乙烯等卤代烃类;萘品油烯、 α -萘品烯、 β -萘品烯、 γ -萘品烯等萘烯类;1,4-环己二烯、1,4-环庚二烯、1,4-环辛二烯、1,4-庚二烯、1,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、3,6-壬二烯-1-醇、9,12-十八碳二烯醇等非共轭二烯类;亚麻酸、 γ -亚麻酸、亚麻酸甲酯、亚麻酸乙酯、亚麻酸异丙酯、亚麻酸酐等亚麻酸类;亚油酸、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、亚油酸异丙酯、亚油酸酐等亚油酸类;二十碳五烯酸、二十碳五烯酸乙酯等二十碳五烯酸类;二十二碳六烯酸、二十二碳六烯酸乙酯等的二十二碳六烯酸类等。

[0262] 这些添加剂的使用量以相对于本实施方式的聚合性组合物的全部固形物成分的比率计,优选为设为通常0.001质量%以上、尤其是0.01质量%以上且通常30质量%以下、尤其是10质量%以下的范围。在并用2种以上的添加剂的情况下,使其等的合计量满足上述范围。

[0263] 6-5. 聚合性组合物中的各成分的组成比

本发明的聚合性组合物中的各成分的含量任意,只要不违反本发明的宗旨即可。以下所示的各成分的比例优选为以聚合性组合物的每单位质量的摩尔量为基准的以下范围。

[0264] 包含本发明的化合物的聚合性化合物的含量优选为 $5\mu\text{mol/g}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{mol/g}$ 以上,进一步优选为 $100\mu\text{mol/g}$ 以上。此外,聚合性化合物的含量优选为 $1000\mu\text{mol/g}$ 以下,更优选为 $500\mu\text{mol/g}$ 以下,进一步优选为 $300\mu\text{mol/g}$ 以下。

通过使聚合性化合物的含量为上述下限值以上,而可在全息摄影记录媒介中获得充分的衍射效率,通过使聚合性化合物的含量为上述上限值以下,趋于确保记录层中与树脂基质的相容性,保持由记录导致的记录层的收缩较低。

[0265] 在使用异氰酸酯和多元醇作为本发明的聚合性组合物中的基质树脂的情况下,这些的含量合计为通常0.1质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为35质量%以上且通常99.9质量%以下,优选为99质量%以下。通过将该含量设为上述下限值以上,而容易形成记录层。

[0266] 在该情况下,多元醇的异氰酸酯反应性官能基数相对于异氰酸酯的异氰酸酯基数之比优选为0.1以上,更优选为0.5以上且通常为10.0以下,优选为2.0以下。通过使该比率成为上述范围内,从而未反应的官能基较少,保存稳定性提升。

[0267] 此外,在该聚合性组合物中,氨基甲酸酯聚合催化剂的含量优选为考虑异氰酸酯和多元醇的反应速度来决定,优选为5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,更优选为1

质量%以下。此外,优选为使用0.003质量%以上。

[0268] 除上述成分以外的其他成分的总量只要为30质量%以下即可,优选为15质量%以下,更优选为5质量%。

[0269] 6-6. 聚合性组合物的制造方法

本发明中,包含聚合性化合物、基质树脂和光聚合引发剂的聚合性组合物的制造方法并无特别限定,混合的顺序等也可适当调整。此外,在聚合性组合物包含上述以外的成分的情况下,各成分可以任意组合、顺序进行混合。

[0270] 在使用异氰酸酯和多元醇作为基质树脂的情况下,聚合性组合物例如可通过如以下的方法获得,但本发明并不限于此。

在聚合性化合物和光聚合引发剂中,将除异氰酸酯和氨基甲酸酯聚合催化剂以外的所有成分加以混合,而制成光反应性组合物(A液)。将混合异氰酸酯和氨基甲酸酯聚合催化剂而成的混合物设为B液。

或者,也可在聚合性化合物和光聚合引发剂中混合除异氰酸酯以外的所有成分,而制成光反应性组合物(A液)。

[0271] 各液优选为进行脱水、脱气。若脱水、脱气不充分,则有时在全息摄影记录媒介制作时生成气泡,而无法获得均一的记录层。在该脱水、脱气时也可进行加热、减压,只要不损害各成分即可。

[0272] 在混合A液和B液的聚合性组合物的制造时,优选为在全息摄影记录媒介即将成形的前进行。此时,也可使用基于现有方法的混合技术。此外,在A液和B液的混合时,也可视需要进行脱气,以去除残留气体。进一步,A液和B液优选为分别经过滤步骤或者在混合后经过滤步骤,以去除异物、杂质,更优选为将各液分别进行过滤。

[0273] 此外,也可使用如下异氰酸酯官能性预聚物作为基质树脂,该异氰酸酯官能性预聚物为通过作为异氰酸酯的具有过量的异氰酸基的异氰酸酯与多元醇的反应所得。进一步,也可如下异氰酸酯反应性预聚物作为基质树脂,该异氰酸酯反应性预聚物通过作为多元醇的具有过量的异氰酸酯反应性官能基的多元醇与异氰酸酯的反应所得。

[0274] 6-7. 关于本发明的全息摄影记录媒介

使用本发明的聚合性组合物的本发明的全息摄影记录媒介具备记录层,且视需要进一步具备支持体或其他层。通常全息摄影记录媒介具有支持体,在该支持体上层叠的记录层或其他层而构成全息摄影记录媒介。但是,在记录层或其他层具有媒介所需的强度或耐久性的情况下,全息摄影记录媒介也可不具有支持体。作为其他层的例子,可例举:保护层、反射层、抗反射层(抗反射膜)等。

[0275] 6-7-1. 记录层

本发明的全息摄影记录媒介的记录层为由本发明的聚合性组合物所形成的层,为供记录信息的层。信息通常以全息摄影的形式记录。如下文记录方法的项中所述,该记录层中所包含的聚合性化合物(以下,称为聚合性单体)的一部分会因全息摄影记录等而发生聚合等化学变化。因此,在记录后的全息摄影记录媒介中,聚合性单体的一部分被消耗,并以聚合物等反应后的化合物的形式存在。

[0276] 记录层的厚度并无特别限制,只要考虑记录方法等适当决定即可,优选为1 μ m以上,进一步优选为10 μ m以上,此外,优选为1cm以下,进一步优选为3mm以下。通过将记录层的

厚度设为上述下限值以上,往往可在全息摄影记录媒介的多重记录时,提高各全息摄影的选择性,提升多重记录的程。通过将记录层的厚度设为上述上限值以下,往往能够将记录层整体均一地成形,而可进行各全息摄影的衍射效率均一且S/N比较高的多重记录。

[0277] 关于记录层因信息的记录、再现时的曝光所产生的收缩率,基于记录再现性的方面考虑,优选为0.25%以下。

[0278] 6-7-2. 支持体

支持体其详情并无特别限制,只要具有全息摄影记录媒介所需的强度和耐久性即可,可使用任意的支持体。

支持体的形状也无限制,通常形成为平板状或膜状。

构成支持体的材料也无限制,可透明也可不透明。

[0279] 若例举透明的材料作为支持体的材料,则可例举:丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶聚烯烃、聚苯乙烯、聚环烯烃、乙酸纤维素等有机材料;玻璃、硅、石英等无机材料。其中,优选为聚碳酸酯、丙烯酸树脂、聚酯、非晶聚烯烃、玻璃等,尤其是聚碳酸酯、丙烯酸树脂、非晶聚烯烃、聚环烯烃、玻璃更优选。

[0280] 若例举不透明的材料作为支持体的材料,则可例举:铝等金属、在上述透明支持体上涂布金、银、铝等金属或氟化镁、氧化锆等介电体而成的材料等。

[0281] 支持体的厚度也无特别限制,优选为设为0.05mm以上且1mm以下的范围。若支持体的厚度为上述下限值以上,则可获得全息摄影记录媒介的机械强度,可防止基板弯曲。若支持体的厚度为上述上限值以下,则可获得如下优点,譬如光的透射量增加、全息摄影记录媒介的重量或成本削减等。

[0282] 也可对支持体的表面实施表面处理。该表面处理通常用以提高支持体与记录层的粘合性。作为表面处理的例子,可例举:对支持体实施电晕放电处理,或在支持体上预先形成底涂层。作为底涂层的组合物,可例举:卤代酚,或部分被水解的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氨酯树脂等。

[0283] 也可出于除粘合性提高以外的目的而进行支持体的表面处理。作为其例子,例如可例举:形成以金、银、铝等金属作为原料的反射涂层的反射涂布处理;形成氟化镁或氧化锆等的介电体层的介电体涂布处理等。这些层可形成单层,也可形成2层以上。

[0284] 这些表面处理也可以控制基板的气体或水分的透过性的目的而设置。例如通过使夹着记录层的支持体也具有抑制气体或水分的透过性的作用,可提高全息摄影记录媒介的可靠性。

[0285] 支持体可仅设置在本发明的全息摄影记录媒介的记录层的上侧和下侧中的任一侧,也可设置在上下两侧。但是,在记录层的上下两侧设置支持体的情况下,支持体的至少任一者设为透明构成,以使活性能量射线(激发光、参考光、再现光等)透过。

[0286] 在记录层的单侧或两侧具有支持体的全息摄影记录媒介的情况下,能够记录透射型或反射型的全息摄影。此外,在记录层的单侧使用具有反射特性的支持体的情况下,能够记录反射型的全息摄影。

[0287] 也可对支持体实施数据地址用的图案化。该情况下的图案化方法并无限制,例如可于支持体自身形成凹凸,也可于下述反射层形成图案,也可通过组合这些而成的方法来

形成。

[0288] 6-7-3.保护层

保护层为用以防止记录层的记录再现特性劣化等的层。保护层的具体构成并无限制,可任意地应用公知者。例如可形成包含水溶性聚合物、有机/无机材料等的层作为保护层。

[0289] 保护层的形成位置并无特别限制,例如可形成在记录层表面,或记录层与支持体的间,此外,也可形成在支持体的外表面侧。保护层也可形成在支持体与其他层的间。

[0290] 6-7-4.反射层

反射层在将全息摄影记录媒介构成为反射型时所形成。在反射型的全息摄影记录媒介的情况下,反射层可形成在支持体与记录层之间,也可形成在支持体的外侧面,通常优选为处在支持体与记录层之间。

作为反射层,可任意地应用公知的反射层,例如可使用金属的薄膜等。

[0291] 6-7-5.抗反射膜

关于透射型和反射型的任一种全息摄影记录媒介,也可在信息光、参考光和再现光入射和出射的侧,或者记录层与支持体之间设置抗反射膜。抗反射膜具有提高光的利用效率,且抑制噪声产生的作用。

作为抗反射膜,可任意地使用公知的抗反射膜。

[0292] 6-7-6.全息摄影记录媒介的制造方法

本发明的全息摄影记录媒介的制造方法并无限制。例如可在无溶剂情况下在支持体上涂布本发明的聚合性组合物,形成记录层来制造。此时,作为涂布方法,可使用任意方法。作为具体例子,可例举喷涂法、旋转涂布法、线棒涂布法、浸渍法、气刀涂布法、辊涂法,以及刮刀涂布法、刮刀辊涂法等。

[0293] 形成记录层时,尤其是于形成膜厚较厚的记录层的情况下,也可使用放入模具中进行成型的方法,或涂布于脱模膜上,对模具进行冲压的方法。此外,也可将本发明的聚合性组合物与溶剂或添加剂加以混合而制备涂布液,将该涂布液涂布于支持体上并进行干燥,形成记录层而制造。在该情况下,作为涂布方法,也可使用任意的的方法,例如可采用与上述相同的方法。

[0294] 用于涂布液的溶剂并无限制,通常优选为使用对于使用成分具有充分的溶解度,可以提供良好的涂膜性,不会浸入树脂基板等支持体的溶剂。溶剂可单独地使用1种,也可将2种以上以任意的组合及比率并用。此外,溶剂的使用量并无限制。其中,基于涂布效率、操作性的方面考虑,优选为制备固形物成分浓度1~100质量%左右的涂布液。

[0295] 作为溶剂的例子,可例举:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基戊基酮等酮系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、庚醇、己醇、二丙酮醇、糠醇等醇系溶剂;二丙酮醇、3-羟基-3-甲基-2-丁酮等酮醇系溶剂;四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂;二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等卤素系溶剂;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等溶纤剂系溶剂;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等丙二醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、乙二醇二乙酸酯、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、2-羟基丁酸乙酯乙酰乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲

酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯系溶剂;四氟丙醇、八氟戊醇、六氟丁醇等全氟烷基醇系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亚砷等极性溶剂;正己烷、正辛烷等链状烃系溶剂;环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、二甲基环己烷、正丁基环己烷、叔丁基环己烷、环辛烷等环状烃系溶剂;或者这些的混合溶剂等。

[0296] 作为全息摄影记录媒介的制造方法,例如也可例举以下方法等:将因热而溶解的聚合性组合物涂布于支持体上,进行冷却并固化而形成记录层从而进行制造的方法;将液状的聚合性组合物涂布于支持体上,通过热聚合进行固化而形成记录层从而进行制造的方法;将液状的聚合性组合物涂布于支持体上,通过光聚合进行固化而形成记录层从而进行制造的方法。

[0297] 如此制造出的全息摄影记录媒介可采用自支撑型平板或盘片形态,可用于三维图像显示设备、衍射光学元件,以及大容量存储器以及其他用途。

尤其是使用本发明的聚合性组合物的本发明的全息摄影记录媒介具有高折射率调制,而也可用作AR眼镜导光板。

[0298] 6-7-7. 全息摄影记录媒介的用途

<大容量存储器用途>

对本发明的全息摄影记录媒介的信息的写入(记录)及读取(再现)均通过光照射来进行。

[0299] 在信息的记录时,使用可能使聚合性单体发生化学变化、即可能使其聚合及产生浓度变化的光作为物光(也称为记录光)。

[0300] 例如在将信息以体积全息摄影的形式进行记录的情况下,对记录层同时照射物光及参考光,而于记录层中使物光与参考光相干涉。由此,该干涉光使记录层内的聚合性单体发生聚合并使浓度产生变化,其结果,干涉条纹使记录层内产生折射率差,通过记录在上述记录层内的干涉条纹而以全息摄影形式记录在记录层。

[0301] 在使记录在记录层的体积全息摄影再现的情况下,对记录层照射规定的再现光(通常为参考光)。所照射到的再现光根据上述干涉条纹而产生衍射。该衍射光包含与上述记录层相同的信息,因此可通过利用适当检测机构读取上述衍射光,而进行记录在记录层的信息的再现。

[0302] 物光、再现光及参考光的波长区域根据各自用途可以任意,可以为可见光区域也可以为紫外线区域。这些光之中,作为适宜的光,例如可例举:红宝石、玻璃、Nd-YAG、Nd-YVO₄等固态激光;GaAs、InGaAs、GaN等二极管激光;氦气-氖气、氩气、氦气、准分子、CO₂等气体激光;具有色素的染料激光等单色性和指向性优异的激光等。

[0303] 物光、再现光和参考光的照射量无任何限制,只要在能够记录和再现的范围内,则这些的照射量可以任意。当照射量极少时,有可能聚合性单体的化学变化太不完全而未充分地表现出记录层的耐热性、机械特性,反之当照射量极多时,有可能导致记录层的成分(本发明的聚合性组合物的成分)发生劣化。因此,物光、再现光和参考光系根据记录层的形成所使用的本发明的聚合性组合物的组成、光聚合引发剂的种类和调配量等,以通常0.1J/cm²以上且20J/cm²以下的范围进行照射。

[0304] 作为全息摄影记录方式,有同轴偏振全息摄影记录方式、参考光入射角复用型全息摄影记录方式等。在使用本发明的全息摄影记录媒介作为记录媒介的情况下,任一种记

录方式均可提供良好的记录质量。

[0305] <AR眼镜导光板用途>

对于本发明的全息摄影记录媒介,与上述大容量存储器用途同样地,记录体积全息摄影。

[0306] 对于记录在记录层的体积全息摄影,对记录层照射规定再现光。所照射的再现光根据上述干涉条纹而产生衍射。此时,即便再现光的波长与记录光的波长不一致,只要与上述干涉条纹满足布拉格条件,则也产生衍射。因此,若根据想要衍射的再现光的波长与入射角预先记录相对应的干涉条纹,则可使广波长区域的再现光产生衍射,而可扩大AR眼镜的显示色域。

[0307] 若根据再现光的波长与衍射角预先记录相对应的干涉条纹,则可使自全息摄影记录媒介的外部入射的再现光导波至全息摄影记录媒介内部,或使在全息摄影记录媒介内部导波的再现光发生反射、分波、扩大、缩小,从而可将在全息摄影记录媒介内部导波的再现光向全息摄影记录媒介的外部出射,而可扩大AR眼镜的视角。

[0308] 物光、再现光的波长区域根据各自用途可以任意,可为可见光区域也可为紫外线区域。这些光之中,作为适宜的光,可例举上述激光等。作为再现光,并不限定于激光等,液晶显示器(LCD)、有机电致发光显示器(OLED)等显示设备也适宜。

[0309] 物光、再现光和参考光的照射量并无任何限制,只要在能够记录和再现的范围内,则这些的照射量可以任意。当照射量极少时,有可能聚合性单体的化学变化太不完全而未充分表现出记录层的耐热性、机械特性,反的当照射量极多时,有可能导致记录层的成分(本发明的聚合性组合物的成分)发生劣化。因此,物光、再现光和参考光系根据记录层的形成所使用的本发明的聚合性组合物的组成、光聚合引发剂的种类和混合量等以通常 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 以上且 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的范围进行照射。

[0310] 6-8.关于全息摄影记录媒介的性能指标

全息摄影记录媒介的性能以使用多重记录整体的衍射效率的总和所计算出的总 Δn 作为指标。在透射全息摄影的情况下,全息摄影的衍射效率由衍射光的强度相对于透射光强度与衍射光强度的和的比给出。使用基于耦合波理论Coupled Wave Theory(H.Kogelnik,The Bell System Technical Journal(1969),48,2909-2947)的以下公式,根据所获得的衍射效率算出 Δn ,将多重记录整体的总和作为总 Δn 。

[0311] [数1]

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

$$\text{总 } \Delta n = \sum \Delta n$$

[0312] 此处, η 为衍射效率,T为媒介厚度, λ 为参考光的波长, θ 系参考光的入射角。

[0313] 在大容量存储器的情况下,总 Δn 较高意味着每单位体积可记录更多的信息,可谓优选。此外,在AR眼镜用途的情况下,总 Δn 较高意味着可将投影机的投影图像清晰地传递至眼睛,或抑制消耗电力,或扩大视角,可谓优选。

[实施例]

[0314] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明。本发明只要不脱离其主旨,则并不限定于以下的实施例。

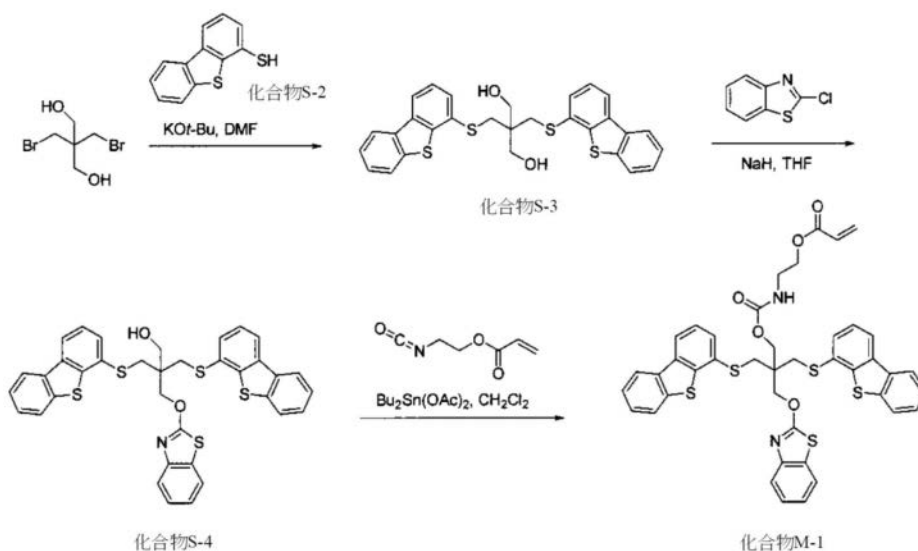
400MHz的核磁共振装置(NMR)中氢的共振状态,使各共振线归属于化合物的氢,确认获得了目标物。在下文中示出测定资料。针对以下所所述的各目标物,也同样地进行测定,确认获得了目标物。测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.63 (s, 1H) , 7.35 (Ar, 1H) , 7.45 (Ar, 3H) , 7.89 (Ar, 1H) , 8.05 (Ar, 1H) , 8.14 (Ar, 1H)

[0327] (实施例1)

通过以下的合成方法来进行化合物M-1的制造。

[0328] [化22]



[0329] 在氮气气氛下,将化合物S-2 (20g)、2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇 (12.11g)、DMF (150mL) 加以混合。此处,将叔丁醇钾 (10.37g) 的DMF (50mL) 溶液在75℃下滴加后,然后搅拌30分钟。

[0330] 反应结束后,将该反应液注入至水1L中,利用乙酸乙酯500mL萃取2次后,利用饱和食盐水1L洗涤,通过硫酸钠进行干燥、过滤、浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱色谱法进行纯化后,获得9.7g (产率97%) 的化合物S-3。

[0331] 化合物S-3的NMR测定资料如下所示。

^1H -NMR (400M Hz, CDCl_3) δ 8.31-8.29 (m, 2H) , 8.15 (d, J=9.5Hz, 2H) , 7.99-7.97 (m, 2H) , 7.53-7.50 (m, 6H) , 7.39 (t, J=3.5Hz, 2H) , 4.78 (t, J=4.8Hz, 2H) , 3.51 (d, J=4.8Hz, 4H) , 3.27 (s, 4H) .

[0332] 在氮气气氛下,将化合物S-3 (3.0g)、叔丁醇钠 (0.80g)、THF (30mL) 加以混合。此处,将2-氯-1,3-苯并噻唑 (1.34g) 于30℃下历时1小时滴加后,然后搅拌1小时。

反应结束后,将反应液注入至水50mL中,利用乙酸乙酯200mL萃取后,利用饱和食盐水100mL洗涤,通过无水硫酸镁进行干燥、过滤、浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱色谱法进行纯化后,获得1.9g (产率51%) 的化合物S-4。

[0333] 化合物S-4的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.14 (t, OH, 1H) , 3.38 (d, 2H) , 3.40 (d, 2H) , 3.71 (d, 2H) , 4.63 (s, 2H) , 7.20 (Ar, 1H) , 7.29 (Ar, 3H) , 7.45 (Ar, 5H) , 7.53 (Ar, 3H) , 7.82 (Ar, 4H) , 8.00 (Ar, 2H)

[0334] 使化合物S-4(1.9g)溶解于二氯甲烷15mL中,加入二乙酸二丁基锡19mg。在该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯0.65g,室温下反应约50小时。反应结束后,加入二氯甲烷20mL,通过硅胶短程柱后,将所获得的溶液在30℃以下浓缩至总量10g。将该溶液滴加至冰冷却甲醇100mL中,直接搅拌1小时。将析出物过滤分离,利用甲醇洗涤后,进行干燥,获得1.6g(产率71%)的化合物M-1。

[0335] 化合物M-1的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.29 (m, 2H), 3.40 (s, 4H), 4.09 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 4.64 (brt, NH, 1H), 5.80 (dd, 1H), 6.06 (dd, 1H), 6.37 (dd, 1H), 7.17 (Ar, 1H), 7.22 (Ar, 2H), 7.26 (Ar, 7.36 (Ar, 1H), 7.44 (Ar, 5H), 7.52 (Ar, 2H), 7.79 (Ar, 4H), 7.94 (Ar, 2H)

[0336] <全息摄影记录媒介的制作>

使作为聚合性单体的化合物M-1:0.269g、光聚合引发剂HLI02:0.0096g、自由基捕捉剂TEMPOL:3.30mg、光稳定剂LA-63P:2.6mg溶解于DURANATE(注册商标)TSS-100:2.53g中而制成A液。

另外,将PLACCEL PCL-205U:1.73g与PLACCEL PCL-305:0.74g加以混合(PLACCEL PCL-205U:PLACCEL PCL-305=70:30(质量比)),并使三(2-乙基己酸)铋的辛酸溶液:0.2mg溶解,而制成B液。

[0337] 将A液、B液分别在减压下以室温或45℃进行2小时脱气后,将A液:2.39g与B液:2.11g加以搅拌混合,进一步在真空下进行数分钟脱气。

继而,在对向的2端边部放置有厚度0.5mm的隔片的载玻片上倾倒经真空脱气的上述混合液,在其上覆盖载玻片,利用夹具固定周边,在80℃加热24小时,制作全息摄影记录媒介作为评价用样品。该评价用样品在作为外罩的载玻片间形成有厚度0.5mm的记录层。

[0338] 该全息摄影记录媒介为以A液中的异氰酸基数与B液中的异氰酸酯反应性基数之比1.0混合,聚合性单体为58.3 $\mu\text{mol/g}$,光聚合引发剂为3.05 $\mu\text{mol/g}$,自由基捕捉剂为3.05 $\mu\text{mol/g}$ 。

[0339] [全息摄影记录与评价方法]

使用所制作的评价用样品的全息摄影记录媒介,以下文中说明的顺序实施全息摄影记录和全息摄影记录媒介的全息摄影记录性能的评价。

[0340] 全息摄影记录使用波长405nm的半导体激光,使用图1所示的曝光装置,以每束光束的曝光功率密度10.2mW/cm²进行二光束平面波的全息摄影记录。使媒介自-22.5°旋转至22.5°,在同一部位进行角度多重记录。测定各多重记录时的衍射效率。根据所获得的衍射效率计算 Δn ,将多重记录整体中的总和设为总 Δn 。

以下详细地进行说明。

[0341] (全息摄影记录)

图1表示全息摄影记录所使用的装置的概要的构成图。

图1中,S为全息摄影记录媒介的样品,M1~M3均表示镜面。PBS表示偏振分光镜,L1表示发出波长405nm的光的记录光用激光源(可以获得波长405nm附近的光的TOPTICA Photonics制造的单模激光(图1中“L1”)。L2表示发出波长633nm的光的再现光用激光源。PD1、PD2和PD3表示光探测器。1表示LED单元。

[0342] 如图1所示,通过偏振分光镜(图中“PBS”)将波长405nm的光进行分光,并使其于记录面上交叉,使2束光束所成的角度达到 59.3° 。此时,使2条光束所成的角度的2等分线垂直于记录面,进一步使通过分光所获得的2束光束的电场矢量的振动面垂直于包含交叉的2束光束的平面来进行照射。

[0343] 全息摄影记录后,使用利用He-Ne激光可获得波长633nm的光者(Melles Griot公司制造的V05-LHP151:图中“L2”),对全息摄影记录媒介以 50.7° 的角度照射该光,使用光电二极管和光传感器放大器(浜松光子公司制造的S2281、C9329:图中“PD1”)对衍射光进行检测,判定全息摄影记录是否正确地进行。

[0344] (衍射效率的测定)

使相对于光轴移动样品的角度(两光束、即自图1的镜面M1和M2入射的入射光相交处的内角二等分线与样品法线的夹角)以每次 0.3° 的方式自 -22.5° 移动至 22.5° ,而进行151次多重记录。

[0345] 多重记录后,点亮LED单元(图中1,中心波长405nm)一定时间,由此将残存的引发剂和单体消耗尽。将该步骤称为后曝光。LED的功率设为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,并以累计能量达到 $12\text{J}/\text{cm}^2$ 的方式进行照射。

[0346] 全息摄影的衍射效率由衍射光强度相对于透射光强度与衍射光强度的和之比给出。照射图1中来自镜面M1的光(波长405nm),测量自角度 -23° 至 23° 的衍射效率。使用基于Coupled Wave Theory(H.Kogelnik,The Bell System Technical Journal(1969),48,2909-2947)的以下式,根据所获得的衍射效率算出 Δn ,将多重记录整体中的总和设为总 Δn 。

[0347] [数2]

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

$$\text{总 } \Delta n = \Sigma \Delta n$$

[0348] 此处, η 为衍射效率, T 为媒介厚度, λ 为参考光的波长, θ 为参考光的入射角(29.65°)。

[0349] 使用多种准备好的样品,改变照射能量条件来进行多次评价,譬如增减记录初期的照射能量、增减合计照射能量等,摸索将聚合性单体消耗尽的(多重记录时总 Δn 大致达到平衡)条件,使总 Δn 达到最大值。然后,将所获得的最大值设为该媒介的总 Δn 。

[0350] (记录前透射率、记录后透射率的测定)

对记录前的评价用样品的透射光功率相对于入射光功率的比率进行测定,由此测定记录前透射率。

此外,对全息摄影记录后经后曝光的评价用样品的透射光功率相对于入射光功率的比率进行测定,由此测定记录后透射率。

[0351] (记录后雾度的测定)

使用实施了全息摄影记录、后曝光的评价样品,通过日本电色工业股份有限公司制造的测雾计NDH 7000SPII测定对于白色光的雾度值(JIS K7136)。

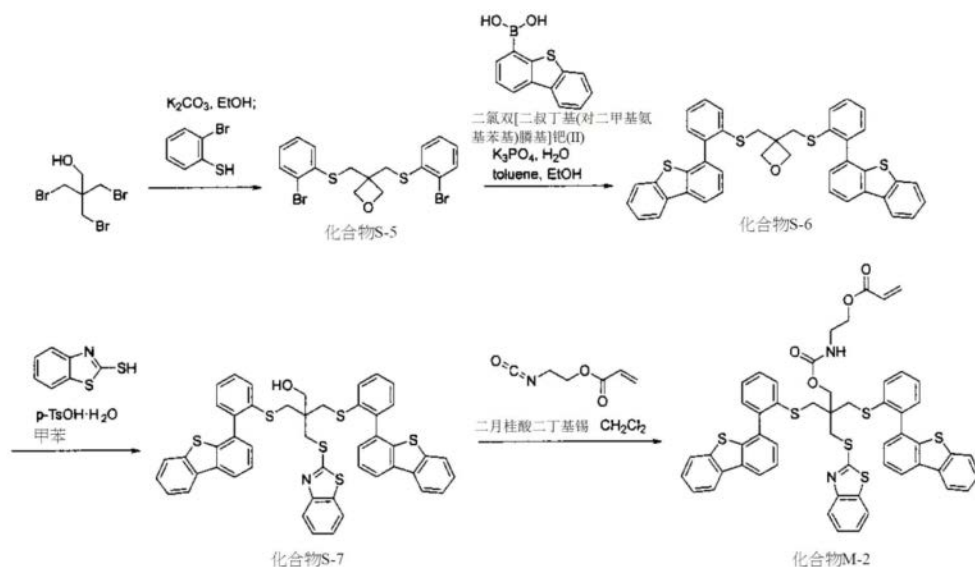
此外,算出该雾度值与上述总 Δn 的比率(雾度%/总 Δn)。

该比率越低,表示衍射效率与透明性的平衡性越高。

[0352] (实施例2)

通过以下的合成方法进行化合物M-2的制造。

[0353] [化23]



[0354] 使三溴化季戊四醇10g、碳酸钾12.8g悬浮于乙醇50mL中。将反应混合物升温至100℃,利用TLC和HPLC分析确认反应进行,同时搅拌4小时。将混合物冷却至室温后,缓缓加入2-溴化苯磺酰胺12.2g。将白色悬浮液再次升温至100℃并搅拌1小时。冷却至室温后,将白色固体进行过滤分离,利用乙酸乙酯100mL对固体进行洗涤。将所获得的有机层进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得12.4g(产率88%)的化合物S-5。

[0355] 化合物S-5的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 3.50 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 7.04 (ddd, Ar, 2H), 7.24 (ddd, Ar, 2H), 7.38 (dd, Ar, 2H), 7.53 (dd, Ar, 2H)

[0356] 使化合物S-5(3g)、二苯并噻吩-4-硼酸(4.5g)、磷酸钾(5.5g)悬浮于甲苯20mL、乙醇10mL、水10mL中,通过通入氮气进行脱气。在反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钯(II)138mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水进行洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性炭0.4g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后,进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得4.4g的化合物S-6的粗产物。

[0357] 化合物S-6的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 3.01 (s, 4H), 4.03 (s, 4H), 7.17 (Ar, 2H), 7.27 (Ar, 4H), 7.35 (Ar, 4H), 7.45 (Ar, 6H), 7.76 (Ar, 2H), 8.16 (Ar, 4H)

[0358] 使化合物S-6(4g)、2-巯基苯并噻唑(1.2g)、对甲苯磺酸一水合物(30mg)悬浮于甲苯50mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,对合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得4.1g(产率82%)的化合物S-7。

[0359] 化合物S-7的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.69 (brs, 2H), 2.93 (d, 2H), 3.14 (brs, 4H), 5.04 (s, OH, 1H), 7.27 (Ar, 7H), 7.34 (Ar, 3H), 7.44 (Ar, 8H), 7.65 (Ar, 2H), 7.74 (Ar, 2H), 8.14 (Ar, 4H)

[0360] 使化合物S-7 (5g) 溶解于二氯甲烷15mL中,加入二月桂酸二丁基锡100mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(昭和电工股份有限公司制造,Karenz A0I) 0.85g,在室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯0.3g,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液后,加入氯仿50mL,进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得3.6g (产率62%)的化合物M-2。

[0361] 化合物M-2的NMR测定资料如下所示。

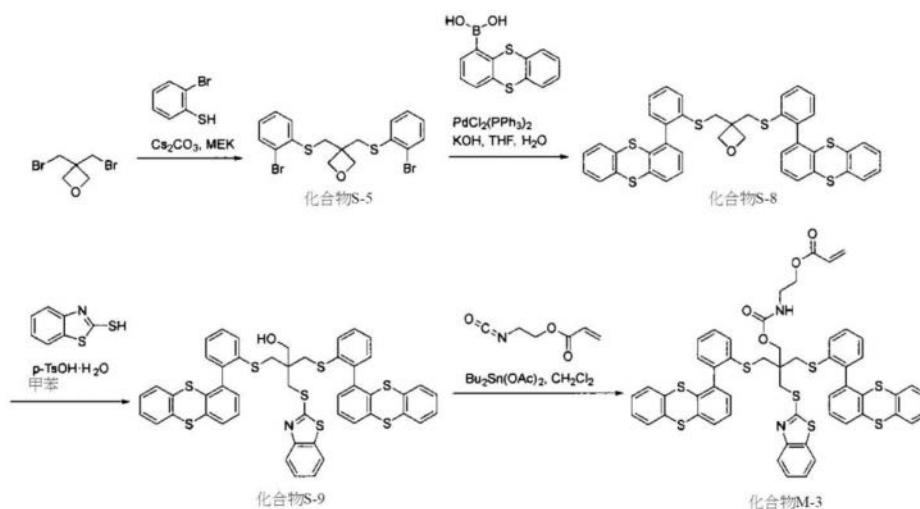
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.77 (brs, 4H), 3.12 (dd, 2H), 3.25 (brs, 2H), 3.78 (brs, 2H), 4.02 (dd, 2H), 4.42 (brs, NH, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.10 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 5.04 (s, OH, 1H), 7.23 (Ar, 5H), 7.31 (Ar, 5H), 7.37 (Ar, 2H), 7.43 (Ar, 6H), 7.63 (Ar, 2H), 7.73 (Ar, 2H), 8.12 (Ar, 4H)

[0362] 除使用化合物M-2作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,并对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0363] (实施例3)

通过以下的合成方法进行化合物M-3的制造。

[0364] [化24]



[0365] 使双(溴甲基)氧杂环丁烷10g、2-溴化苯硫酚16.3g、碳酸铯28g悬浮于甲基乙基酮(MEK) 300mL中。将反应混合物升温至90℃,利用LC分析确认反应进行,同时在回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,利用水600mL、乙酸乙酯300mL萃取2次。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得26.5g (产率96%)的化合物S-5。

所获得的化合物S-5的NMR测定资料如上所述。

[0366] 使化合物S-5 (9g)、二硫杂蒽-1-硼酸 (11.2g)、二氯双[三苯基膦基]钯(II) 1.37g、氢氧化钾 (11g) 悬浮于四氢呋喃90mL、水23mL中,并通过通入氮气进行脱气。在氮气气氛下将反应溶液加热至80℃并搅拌12小时。冷却至室温后,加入乙酸乙酯125mL,利用水250mL进

行萃取。与进行了同样反应的另一批次的有机层合并,加以浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(庚烷·乙酸乙酯)进行纯化,而获得16g(产率66%)的化合物S-8。

[0367] 化合物S-8的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.97 (brs, 4H), 3.95 (m, 4H), 7.10 (Ar, 4H), 7.17 (Ar, 4H), 7.23 (Ar, 2H), 7.29 (Ar, 4H), 7.33 (Ar, 2H), 7.36 (Ar, 2H), 7.47 (Ar, 2H), 7.51 (Ar, 2H)

[0368] 使化合物S-8 (9.5g)、2-巯基苯并噻唑 (2.4g)、甲苯磺酸一水合物 (100mg) 悬浮于甲苯30mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120°C,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层加以浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得10.3g(产率88%)的化合物S-9。

[0369] 化合物S-9的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.55 (dd, 2H), 2.68 (dd, 2H), 2.82 (dd, 2H), 3.04 (d, 2H), 5.04 (brs, OH, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.10 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 5.04 (s, OH, 1H), 7.11 (Ar, 5H), 7.28 (Ar, 5H), 7.43 (Ar, 12H), 7.70 (Ar, 4H)

[0370] 使化合物S-9 (6.3g) 溶解于二氯甲烷30mL中,加入二乙酸二丁基锡100mg。在该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯 (1.1g),在室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯0.5g,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液后,加入氯仿50mL,进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30°C以下的温度下加以浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.1g(产率70%)的化合物M-3。

[0371] 化合物M-3的NMR测定资料如下所示。

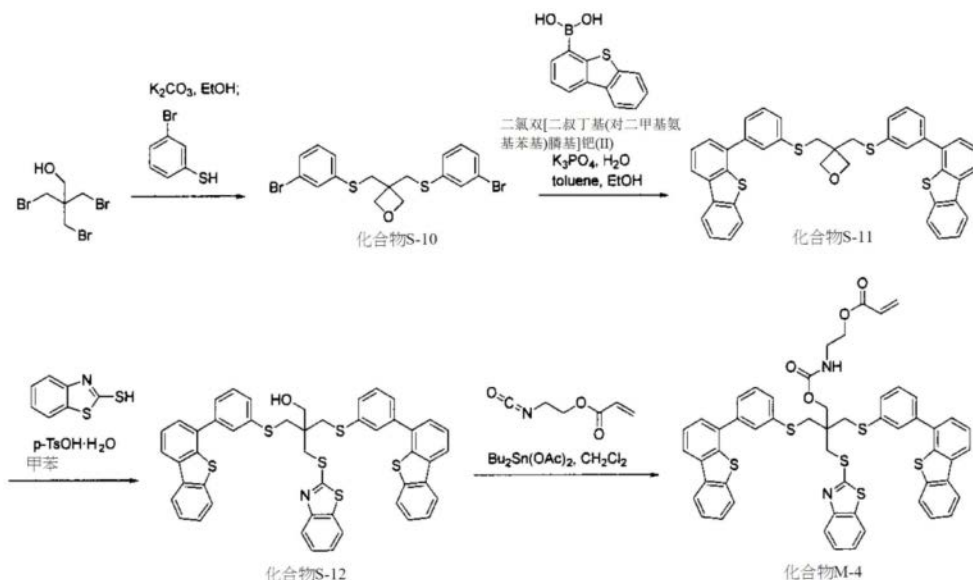
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.71 (m, 4H), 3.13 (d, 1H), 3.23 (m, 3H), 3.77 (m, 2H), 4.08 (m, 2H), 4.69 (brs, NH, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.10 (dd, 1H), 6.41 (d, 1H), 7.12 (Ar, 10H), 7.35 (Ar, 14H), 7.73 (Ar, 2H)

[0372] 除使用化合物M-3作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0373] (实施例4)

通过以下的合成方法进行化合物M-4的制造。

[0374] [化25]



[0375] 使季戊四醇三溴化物10g、碳酸钾12.8g悬浮于乙醇50mL中。将反应混合物升温至100℃,利用TLC分析确认反应进行,同时搅拌4小时。将混合物冷却至室温后,缓慢地加入3-溴化苯硫酚11.6g。将白色悬浮液再次升温至100℃,并搅拌1小时。冷却至室温后,将白色固体进行过滤分离,利用乙酸乙酯100mL洗涤固体。将获得的有机层加以浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得11.8g(产率83%)的化合物S-10。

[0376] 化合物S-10的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.44 (s, 4H) , 4.43 (s, 4H) , 7.12 (dd, 2H) , 7.27 (Ar, 2H) , 7.31 (Ar, 2H) , 7.49 (dd, 2H)

[0377] 使化合物S-10 (2g)、二苯并噻吩-4-硼酸(3.9g)、磷酸钾(4.6g)悬浮于甲苯20mL、乙醇10mL、水10mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲氨基苯基)膦基]钼(II)31mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性炭0.4g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后,进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得化合物S-11的粗产物2.9g。

[0378] 化合物S-11的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.57 (s, 4H) , 4.51 (s, 4H) , 7.36 (Ar, 4H) , 7.45 (Ar, 10H) , 7.74 (Ar, 4H) , 8.09 (dd, 2H) , 8.14 (Ar, 2H)

[0379] 使化合物S-11 (2.9g)、2-巯基苯并噻唑(0.87g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯50mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得2.8g(产率76%)的化合物S-12。

[0380] 化合物S-12的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.23 (d, 2H) , 3.44 (d, 2H) , 3.64 (brd, 2H) , 3.68 (s, 2H) , 5.47 (brt, OH, 1H) , 7.30 (ddd, 1H) , 7.39 (Ar, 8H) , 7.48 (Ar, 7H) , 7.70 (d, 1H) , 7.76 (Ar,

5H), 8.10 (dd, 2H), 8.15 (brd, 2H)

[0381] 使化合物S-12 (2.7g) 溶解于二氯甲烷15mL中,加入二乙酸二丁基锡60mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(昭和电工股份有限公司制造,Karenz A0I)0.55g并于室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯0.2g,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液后,加入氯仿50mL,进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.5g(产率48%)的化合物M-4。

[0382] 化合物M-4的NMR测定资料如下所示。

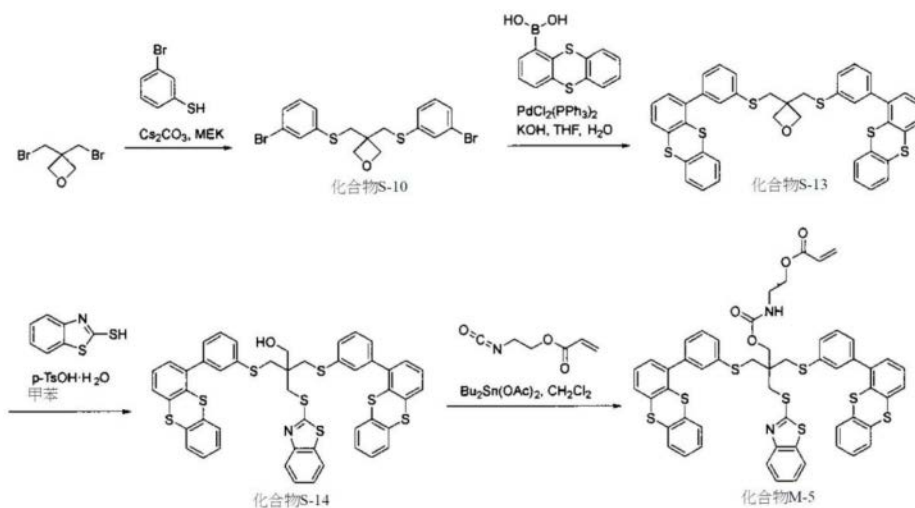
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.21 (dd, 2H), 3.39 (s, 4H), 3.84 (s, 2H), 4.01 (dd, 2H), 4.30 (s, 2H), 4.76 (brt, NH, 1H), 5.69 (d, 1H), 5.92 (dd, 1H), 6.29 (d, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.31 (Ar, 3H), 7.44 (Ar, 12H), 7.62 (brd, 1H), 7.76 (Ar, 5H), 8.11 (dd, 2H), 8.15 (brd, 2H)

[0383] 除使用化合物M-4作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0384] (实施例5)

通过以下的合成方法进行化合物M-5的制造。

[0385] [化26]



[0386] 使双(溴甲基)氧杂环丁烷20g、3-溴化苯硫酚32.6g、碳酸铯56.1g悬浮于甲基乙基酮(MEK)600mL中。将反应混合物升温至90℃,利用LC分析确认反应进行,同时在回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,利用水600mL、乙酸乙酯300mL萃取2次。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得35g(产率94%)的化合物S-10。所获得的化合物S-10的NMR测定资料系如上所述。

[0387] 使化合物S-10 (29.2g)、二硫杂蒽-1-硼酸(36.3g)、二氯双[三苯基膦基]钯(II)4.45g、氢氧化钾(35.6g)悬浮于四氢呋喃360mL、水90mL中,通过通入氮气进行脱气。在氮气气氛下将反应溶液加热至80℃并搅拌12小时。冷却至室温后,加入乙酸乙酯200mL,利用水450mL进行萃取。将有机层浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(庚烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得33.4g(产率66%)的化合物S-13。

[0388] 化合物S-13的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.56 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.14 (Ar, 4H), 7.21 (Ar,

6H), 7.33 (Ar, 4H), 7.43 (Ar, 4H), 7.49 (Ar, 4H)

[0389] 使化合物S-13 (8.5g)、2-巯基苯并噻唑 (2.3g)、甲苯磺酸一水合物 (50mg) 悬浮于甲苯130mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至110℃, 在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后, 加入甲苯100mL, 利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。进一步将有机层利用0.1N盐酸洗涤后, 再次进行水洗。加入氯仿, 使有机层的不溶物溶解, 利用无水硫酸镁进行干燥并加以浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化, 获得7.9g (产率76%) 的化合物S-14。

[0390] 化合物S-14的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.22 (d, 2H), 3.42 (d, 2H), 3.63 (d, 2H), 3.67 (s, 2H), 5.46 (t, OH, 1H), 7.09 (ddd, 2H), 7.20 (Ar, 8H), 7.29 (ddd, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.40 (ddd, 1H), 7.47 (Ar, 8H), 7.69 (Ar, 1H), 7.77 (Ar, 1H)

[0391] 使化合物S-14 (4.0g) 溶解于二氯甲烷40mL中, 加入二乙酸二丁基锡38mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯 (1.1g), 在室温下进行50小时反应。反应结束后, 在30℃以下的温度下将溶液进行浓缩, 将所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化, 而获得3.6g (产率80%) 的化合物M-5。

[0392] 化合物M-5的NMR测定资料如下所示。

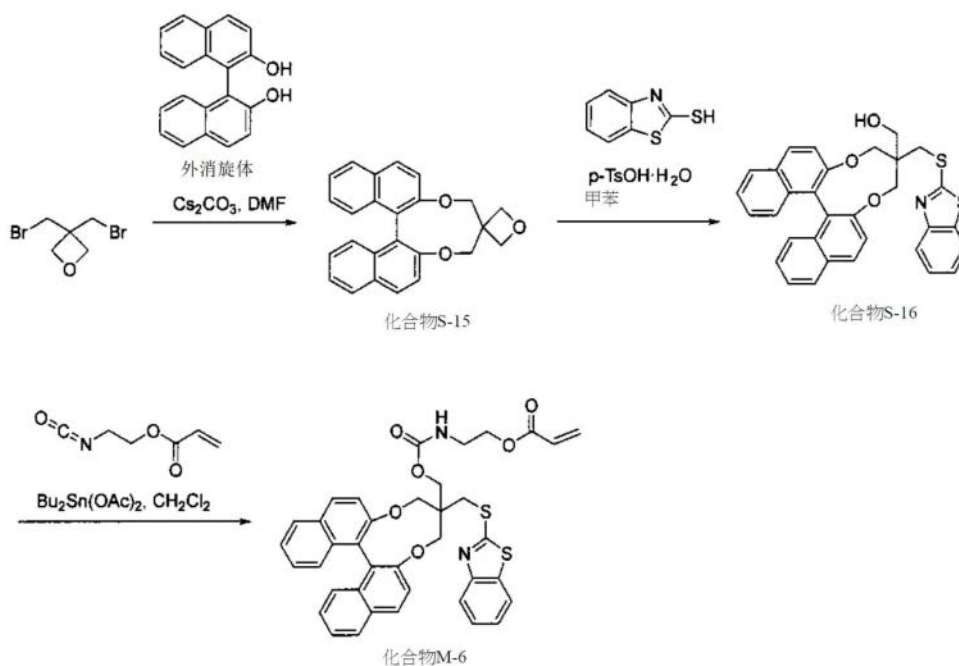
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.24 (m, 2H), 3.37 (s, 4H), 3.83 (s, 2H), 4.04 (m, 2H), 4.28 (s, 2H), 4.89 (brt, NH, 1H), 5.74 (d, 1H), 5.94 (dd, 1H), 6.31 (d, 1H), 7.12 (Ar, 6H), 7.20 (Ar, 4H), 7.27 (Ar, 5H), 7.33 (ddd, 1H), 7.40 (Ar, 4H), 7.48 (Ar, 4H), 7.65 (Ar, 1H), 7.77 (Ar, 1H)

[0393] 除使用化合物M-5作为聚合性单体以外, 以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介, 对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0394] (实施例6)

通过以下合成方法进行化合物M-6的制造。

[0395] [化27]



[0396] 使1,1'-联-2-萘酚1.0g、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.0g、碳酸铯1.2g悬浮于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)8mL中。将反应混合物升温至120℃并搅拌3小时。冷却至室温后,将所产生的白色固体进行过滤分离,利用甲醇洗涤,在减压下干燥后,而获得1.3g的化合物S-15。

[0397] 化合物S-15的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.28 (d, 2H), 4.39 (d, 2H), 4.49 (d, 2H), 4.76 (d, 2H), 7.21 (Ar, 4H), 7.37 (Ar, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.95 (d, 2H)

[0398] 使化合物S-15 (5.0g)、2-巯基苯并噻唑(2.3g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯20mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.5g(产率78%)的化合物S-16。

[0399] 化合物S-16的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.34 (m, 3H), 3.51 (d, 1H), 4.08 (d, 1H), 4.32 (d, 1H), 4.54 (brd, 1H), 4.82 (brd, 1H), 5.58 (t, 0H, 1H), 7.21 (Ar, 2H), 7.27 (Ar, 2H), 7.31 (Ar, 1H), 7.38 (Ar, 3H), 7.45 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.89 (Ar, 2H), 7.98 (Ar, 2H)

[0400] 使化合物S-16 (2.5g)悬浮于二氯甲烷16mL中,加入二乙酸二丁基锡29mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.98g),在30℃下进行30小时反应。反应结束后,将溶液于30℃以下的温度下进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得2.0g(产率70%)的化合物M-6。

[0401] 化合物M-6的NMR测定资料如下所示。

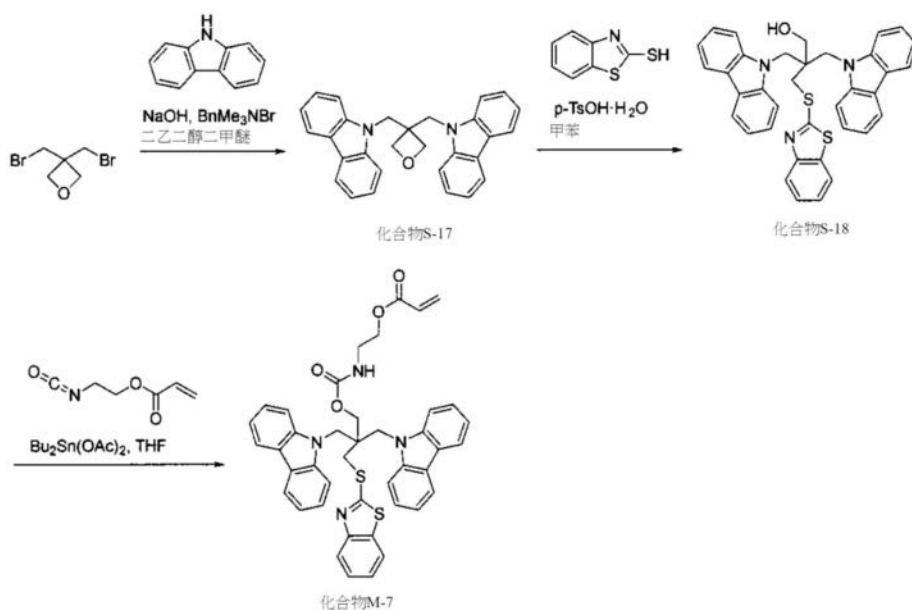
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.37 (m, 2H), 3.42 (d, 1H), 3.52 (d, 1H), 3.95 (d, 1H), 4.05 (d, 1H), 4.17 (m, 2H), 4.31 (d, 1H), 4.49 (s, 2H), 4.69 (d, 1H), 4.95 (brt, NH, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.11 (dd, 1H), 6.41 (d, 1H), 7.22 (Ar, 4H), 7.28 (Ar, 1H), 7.36 (Ar, 3H), 7.45 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.86 (Ar, 2H), 7.95 (d, 1H)

[0402] 除使用化合物M-6作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0403] (实施例7)

通过以下的合成方法进行化合物M-7的制造。

[0404] [化28]



[0405] 使9H-咔唑1.4g、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.0g、氢氧化钠0.66g、苄基三甲基溴化铵20mg悬浮于乙二醇二甲醚(diglyme)5mL中。将反应混合物升温至120℃,并搅拌3小时。冷却至室温后,将所产生的白色固体进行过滤分离,利用甲醇洗涤,在减压下干燥后,获得1.3g(产率76%)的化合物S-17。

[0406] 化合物S-17的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 4.64 (s, 4H), 4.69 (s, 4H), 7.27 (Ar, 8H), 7.43 (Ar, 4H), 8.13 (brd, 4H)

[0407] 使化合物S-17(5.3g)、2-巯基苯并噻唑(2.1g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯30mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用少量的甲醇洗涤,获得6.9g(产率94%)的化合物S-18。

[0408] 化合物S-18的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 3.89 (s, 2H), 4.18 (d, 2H), 4.50 (d, 2H), 4.88 (d, 2H), 5.20 (t, OH, 1H), 7.25 (Ar, 5H), 7.44 (Ar, 9H), 7.61 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 8.11 (brd, 4H)

[0409] 使化合物S-18(3.8g)溶解于四氢呋喃30mL中,加入二乙酸二丁基锡28mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(1.0g),在室温下进行反应。经过48小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得3.4g(产率72%)的化合物M-7。

[0410] 化合物M-7的NMR测定资料如下所示。

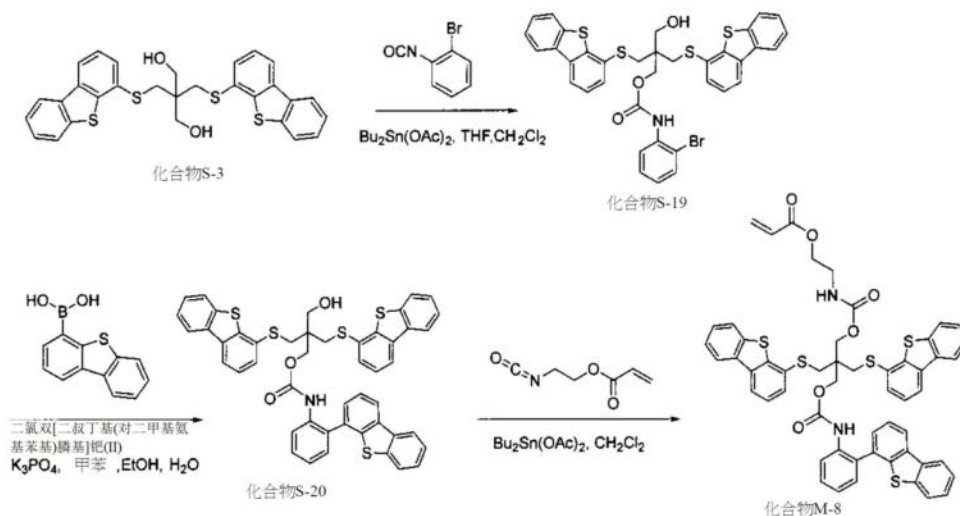
¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 3.24 (m, 2H), 3.75 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 4.06 (t, 2H), 4.40 (t, OH, 1H), 4.43 (s, 2H), 4.68 (d, 2H), 4.73 (d, 2H), 5.86 (d, 1H), 6.13 (dd, 1H), 6.42 (d, 1H), 7.23 (Ar, 4H), 7.29 (Ar, 1H), 7.39 (Ar, 9H), 7.72 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 8.08 (d, 4H)

[0411] 除使用化合物M-7作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0412] (实施例8)

通过以下的合成方法进行化合物M-8的制造。

[0413] [化29]



[0414] 在气氛下使实施例1中所获得的化合物S-3 (2.0g) 溶解于四氢呋喃8mL中,加入二氯甲烷32mL和二乙酸二丁基锡26mg。将2-溴苯异氰酸酯1.3g分3次加入至该溶液中,在内温5℃下进行5小时反应。反应结束后,将溶剂于减压蒸馏去除,将所获得的粗产物利用硅胶柱进行纯化,而获得1.85g (产率68%)的化合物S-19。

[0415] 化合物S-19的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.29 (t, OH, 1H) , 3.33 (s, CH₂, 4H) , 3.68 (d, CH₂, 2H) , 4.29 (s, CH₂, 2H) , 6.79 (s, NH, 1H) , 6.91 (Ar, 1H) 7.24 (Ar, 1H) , 7.32 (Ar, 2H) , 7.40-7.48 (Ar, 5H) , 7.54 (Ar, 2H) , 7.82 (Ar, 2H) , 7.92 (Ar, 2H) , 7.95 (Ar, 1H) , 8.02 (Ar, 2H)

[0416] 使化合物S-19 (1.84g)、二苯并噻吩-4-硼酸 (1.21g)、磷酸钾 (1.28g) 悬浮于甲苯14mL、乙醇14mL、水7mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲氨基苯基)膦基]钼(II) 34mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1N NaOH水溶液加以洗涤。进一步利用水、盐水洗涤,将有机层利用无水硫酸镁进行干燥。将该溶液进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱进行纯化,而获得1.8g (产率89%)的化合物S-20。

[0417] 化合物S-20的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.65 (t, OH, 1H) , 2.81-3.28 (br, CH₂, 4H) , 3.49 (d, CH₂, 2H) , 4.14 (br, CH₂, 2H) , 6.25 (s, NH, 1H) , 6.95-7.53 (Ar, 15H) 7.70-7.85 (Ar, 5H) , 7.94-8.05 (Ar, 3H) , 8.07-8.15 (Ar, 2H)

[0418] 使化合物S-20 (1.7g) 溶解于二氯甲烷17mL中,加入二乙酸二丁基锡16mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯0.42g,在室温下反应约72小时。反应结束后,利用硅胶柱(二氯甲烷/乙酸乙酯)进行纯化,在30℃以下的温度下将所获得的组分浓缩至总量10g。将该溶液滴加至冰冷却甲醇100mL中,直接搅拌1小时。将析出物过滤分离,利用甲醇洗涤后,进行干燥,而获得1.2g (产率68%)的化合物M-8。

[0419] 化合物M-8的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.92-3.20 (brm, CH₂, 4H) , 3.24 (brq, CH₂, 2H) , 3.84-

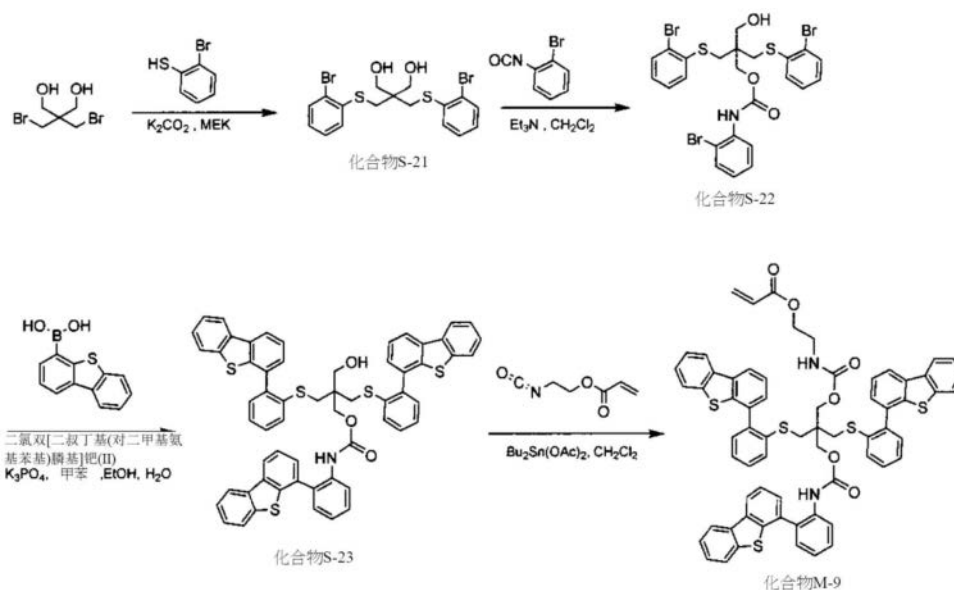
4.16 (brm, CH₂, 4H), 4.20 (s, CH₂, 2H), 4.55 (brt, NH, 1H), 5.79 (dd, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.24 (s, NH, 1H), 6.37 (dd, 1H), 7.11-7.25 (Ar, 5H), 7.30-7.48 (Ar, 10H), 7.71-7.81 (Ar, 3H), 7.85 (Ar, 2H), 7.95-8.06 (Ar, 3H), 8.07-8.14 (Ar, 2H)

[0420] 除使用化合物M-8作为聚合性单体以外, 以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介, 对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0421] (实施例9)

通过以下的合成方法进行化合物M-9的制造。

[0422] [化30]



[0423] 在氮气气氛下使二溴化季戊四醇8.1g溶解于甲基乙基酮 (MEK) 80mL中, 添加2-溴化苯硫酚12.9g和碳酸钾9.2g, 在回流条件下反应4小时。冷却至室温, 添加水后, 利用乙酸乙酯进行萃取, 进一步利用1N氢氧化钠溶液洗涤后, 利用盐水洗涤。将所获得的溶液利用无水硫酸镁进行干燥并进行浓缩后, 利用硅胶柱 (二氯甲烷、乙酸乙酯) 进行纯化, 而获得13.4g (产率89%) 的化合物S-21。

[0424] 化合物S-21的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.13 (t, OH, 2H), 3.16 (s, CH₂, 4H), 3.82 (d, CH₂, 4H), 7.02 (Ar, 2H), 7.24 (Ar, 2H), 7.38 (Ar, 2H), 7.52 (Ar, 2H)

[0425] 使化合物S-21 (5.2g) 溶解于二氯甲烷75mL中, 加入三乙基胺22mg。将2-溴苯异氰酸酯2.3g分3次加入至该溶液中, 在室温下反应7小时。添加水而使反应终止, 分液后, 将有机层利用0.1N盐酸和水加以洗涤。将所获得的溶液利用无水硫酸镁进行干燥后, 将溶剂在减压下蒸馏去除。将所获得的粗产物利用硅胶柱 (二氯甲烷、乙酸乙酯) 进行纯化, 而获得3.4g (产率47%) 的化合物S-22。

[0426] 化合物S-22的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.51 (t, OH, 1H), 3.19 (m, CH₂, 4H), 3.69 (d, CH₂, 2H), 4.33 (s, CH₂, 2H), 6.96-7.03 (Ar, 4H), 7.20-7.35 (Ar, 3H), 7.40-7.43 (Ar, 2H), 7.50-7.55 (Ar, 3H), 8.05 (brd, NH, 1H)

[0427] 使化合物S-22 (3.3g)、二苯并噻吩-4-硼酸 (3.7g)、磷酸钾 (3.6g) 悬浮于甲苯

24mL、乙醇24mL、水12mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二-叔丁基(对二甲氨基苯基)膦基]钯(II) 101mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1N氢氧化钠水溶液进行洗涤。进一步利用水、盐水洗涤,将有机层利用无水硫酸镁进行干燥。将该溶液进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得4.1g(产率88%)的化合物S-23。

[0428] 化合物S-23的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.24 (brs, OH, 1H), 2.54 (brd, CH₂, 4H), 3.02 (d, CH₂, 2H), 3.76 (brs, CH₂, 2H), 6.18 (s, NH, 1H), 6.98-7.27 (Ar, 11H), 7.31-7.49 (Ar, 11H), 7.53 (Ar, 1H), 7.67-7.75 (Ar, 3H), 7.94 (Ar, 1H), 8.07 (Ar, 2H), 8.14 (Ar, 2H), 8.16-8.22 (Ar, 2H)

[0429] 使化合物S-23 (4.1g) 溶解于二氯甲烷40mL中,加入二乙酸二丁基锡36mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯0.97g,在室温下反应约72小时。反应结束后,利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,在30℃以下的温度下将所获得的组分浓缩至总量20g。将该溶液滴加至冰冷却甲醇350mL中,直接搅拌2小时。将析出物过滤分离,利用甲醇洗涤后,进行干燥,而获得3.4g(产率72%)的化合物M-9。

[0430] 化合物M-9的NMR测定资料如下所示。

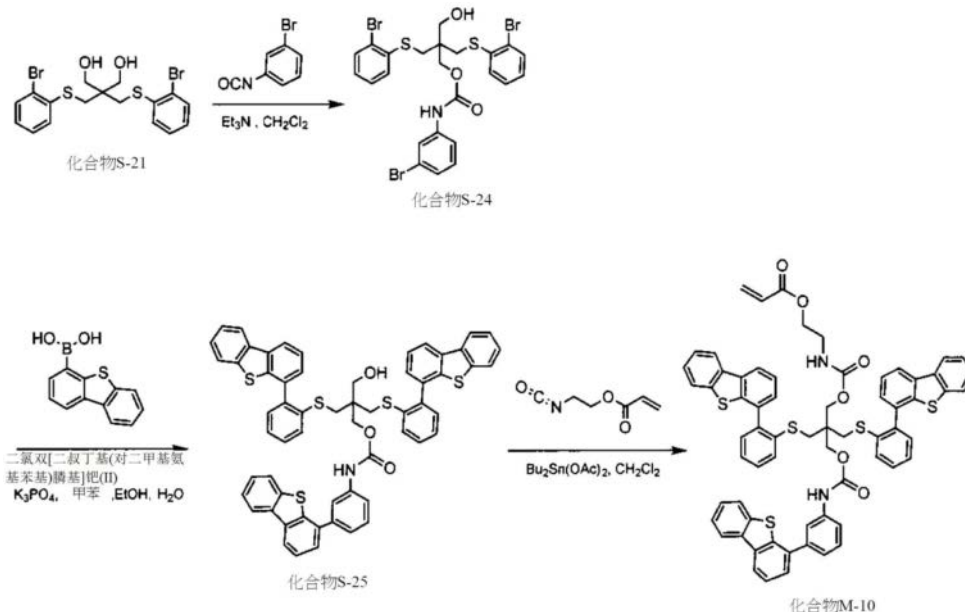
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.52 (brs, CH₂, 4H), 2.88+3.16 (brs+d, CH₂, 2H), 3.60 (brs, CH₂, 2H), 3.75 (s, CH₂, 2H), 3.85+4.03 (brs+t, CH₂, 2H), 4.39 (brs, NH, 1H), 5.81 (d, 1H), 6.08 (dd, 1H), 6.18 (s, NH, 1H), 6.39 (d, 1H), 7.03-7.34 (Ar, 12H), 7.34-7.55 (Ar, 11H), 7.68-7.76 (Ar, 3H), 7.98 (Ar, 1H), 8.07 (Ar, 2H), 8.12-8.19 (Ar, 4H)

[0431] 除使用化合物M-9作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0432] (实施例10)

通过以下的合成方法进行化合物M-10的制造。

[0433] [化31]



[0434] 使实施例9中所获得的化合物S-21 (3.0g) 溶解于二氯甲烷45mL中,加入三乙基胺

12mg。将3-溴苯异氰酸酯2.0g分3次加入至该溶液中,在室温下反应12小时。添加水而使反应终止,分液后,将有机层利用0.1N盐酸和水洗涤。将所获得的溶液利用无水硫酸镁干燥后,将溶剂于减压下蒸馏去除。将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得2.7g(产率64%)的化合物S-24。

[0435] 化合物S-24的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.46 (t, OH, 1H), 3.16 (m, CH₂, 4H), 3.68 (d, CH₂, 2H), 4.32 (s, CH₂, 2H), 6.55 (s, NH, 1H) 7.01 (Ar, 2H), 7.13-7.25 (Ar, 5H), 7.40 (Ar, 2H), 7.51 (Ar, 2H), 7.59 (Ar, 1H)

[0436] 使化合物S-24 (2.7g)、二苯并噻吩-4-硼酸(3.0g)、磷酸钾(2.9g)悬浮于甲苯19mL、乙醇19mL、水10mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钼(II)82mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1N氢氧化钠水溶液加以洗涤。进一步利用水、盐水进行洗涤,将有机层利用无水硫酸镁进行干燥。将该溶液进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得3.4g(产率85%)的化合物S-25。

[0437] 化合物S-25的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 1.99 (brs, OH, 1H), 2.67-2.79 (m, CH₂, 4H), 3.17 (brd, CH₂, 2H), 3.86 (brs, CH₂, 2H), 6.29 (s, NH, 1H), 7.22-7.58 (Ar, 23H), 7.70-7.74 (Ar, 2H), 7.80-7.84 (Ar, 1H), 8.08-8.22 (Ar, 7H)

[0438] 使化合物S-25 (2.9g)溶解于二氯甲烷30mL中,加入二乙酸二丁基锡24mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯0.63g,在室温下进行约72小时反应。反应结束后,利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,将所获得的组分于30℃以下的温度下浓缩至总量20g。将该溶液滴加至冰冷甲醇350mL中,直接搅拌2小时。将析出物过滤分离,利用甲醇洗涤后,进行干燥,而获得2.9g(产率89%)的化合物M-10。

[0439] 化合物M-10的NMR测定资料如下所示。

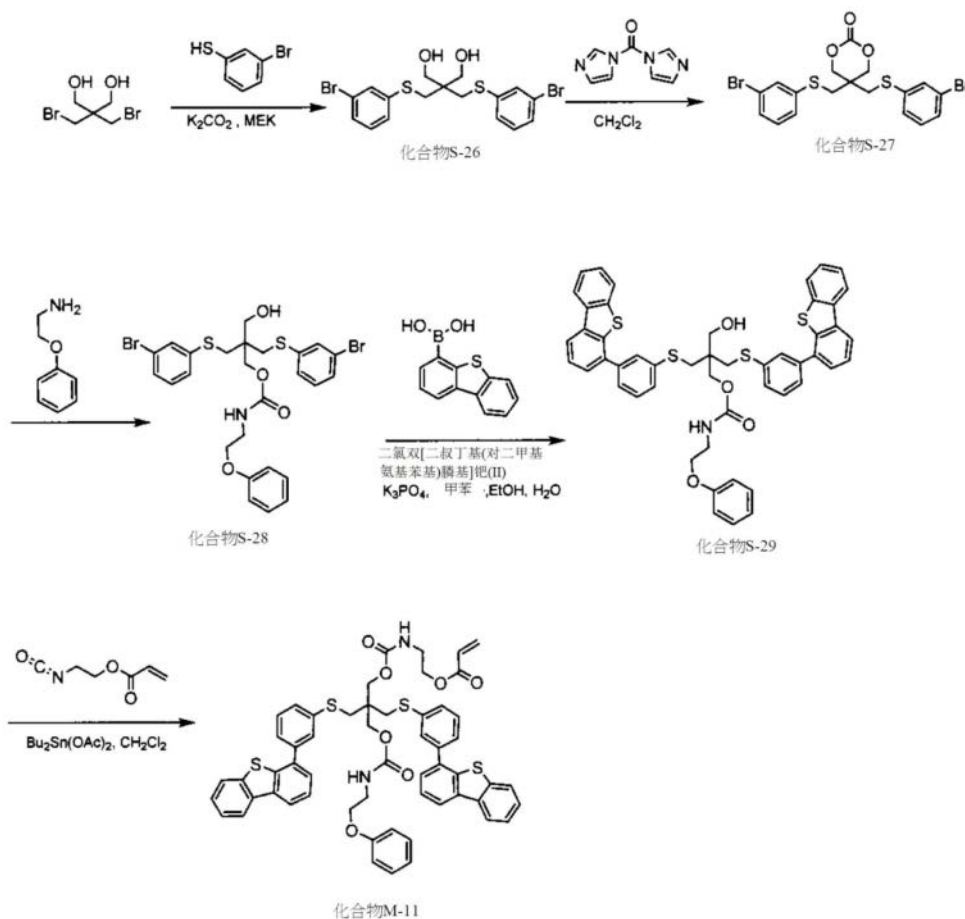
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.68 (brs, CH₂, 4H), 3.00+3.22 (brs+m, CH₂, 2H), 3.76 (brs, CH₂, 2H), 3.82 (brs, CH₂, 2H), 3.92+4.07 (brs+t, CH₂, 2H), 4.48 (brt, NH, 1H), 5.80 (d, 1H), 6.11 (dd, 1H), 6.33 (s, NH, 1H), 6.39 (d, 1H), 7.19-7.50 (Ar, 22H), 7.53-7.60 (Ar, 2H), 7.71-7.76 (Ar, 2H), 7.80-7.85 (Ar, 1H), 8.08-8.23 (Ar, 6H)

[0440] 除使用化合物M-10作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0441] (实施例11)

通过以下的合成方法进行化合物M-11的制造。

[0442] [化32]



[0443] 在氮气气氛下使二溴化季戊四醇8.0g溶解于甲基乙基酮(MEK) 80ml中,添加3-溴化苯硫酚12.7g和碳酸钾9.1g,并在回流条件下反应4小时。冷却至室温,添加水后,利用乙酸乙酯进行萃取,进一步利用1N氢氧化钠溶液加以洗涤后,利用盐水洗涤。将所获得的溶液利用无水硫酸镁进行干燥并进行浓缩后,利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得13.0g(产率87%)的化合物S-26。

[0444] 化合物S-26的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.06 (t, OH, 2H) , 3.12 (s, CH_2 , 4H) , 3.73 (d, CH_2 , 4H) , 7.12 (Ar, 2H) , 7.26-7.32 (Ar, 4H) , 7.49 (Ar, 2H)

[0445] 使化合物S-26 (6.0g) 溶解于二氯甲烷120mL中,添加羰基二咪唑2.25g。在室温下反应3小时后,添加水而使反应终止,进行分液后,将有机层利用0.1N盐酸加以洗涤。进一步进行盐水洗涤和水洗后,利用无水硫酸镁进行干燥。浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.2g(产率79%)的化合物S-27。

[0446] 化合物S-27的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.19 (s, CH_2 , 4H) , 4.31 (s, CH_2 , 4H) , 7.16 (Ar, 2H) , 7.27 (Ar, 2H) , 7.36 (Ar, 2H) , 7.48 (Ar, 2H)

[0447] 使化合物S-27 (1.5g) 溶解于二氯甲烷10mL中,添加2-苯氧基乙基胺0.55g。在室温下反应4小时后,进行水洗,利用无水硫酸镁进行干燥。浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.7g(产率87%)的化合物S-28。

[0448] 化合物S-28的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.97 (t, OH, 1H), 3.00-3.15 (m, CH₂, 4H), 3.50 (d, CH₂, 2H), 3.44+3.59 (brs+q, CH₂, 2H), 3.97+4.03 (brs+t, CH₂, 2H), 4.14+4.23 (s+brs, CH₂, 2H), 5.00+5.23 (brs+brt, NH, 1H), 6.89 (Ar, 2H), 6.98 (Ar, 1H), 7.09 (Ar, 2H), 7.26-7.33 (Ar, 6H), 7.49 (Ar, 2H)

[0449] 使化合物S-28 (1.7g)、二苯并噻吩-4-硼酸 (1.2g)、磷酸钾 (1.1g) 悬浮于甲苯 11mL、乙醇 11mL、水 5mL 中, 通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲氨基苯基)膦基]钼 (II) 45mg, 进一步进行 10 分钟氮气通入。在氮气气氛下将反应溶液进行加热, 并在回流下搅拌 4 小时。冷却至室温后, 利用乙酸乙酯进行萃取, 利用 1N 氢氧化钠水溶液加以洗涤。进一步利用水、盐水进行洗涤, 将有机层利用无水硫酸镁进行干燥。将该溶液进行浓缩, 将所获得的粗产物利用硅胶柱 (二氯甲烷、乙酸乙酯) 进行纯化, 而获得 1.7g (产率 84%) 的化合物 S-29。

[0450] 化合物 S-29 的 NMR 测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.92 (t, OH, 1H), 3.22 (dd, CH₂, 4H), 3.28+3.45 (brs+q, CH₂, 2H), 3.58 (d, CH₂, 2H), 3.69+3.89 (brs+t, CH₂, 2H), 4.24+4.32 (s+brs, CH₂, 2H), 4.89+5.06 (brs+brt, NH, 1H), 6.70+6.76 (Ar, 2H), 6.92 (Ar, 1H), 7.21 (Ar, 2H), 7.7.33 (Ar, 2H), 7.38-7.53 (Ar, 12H), 7.76 (Ar, 4H), 8.12 (Ar, 4H)

[0451] 使化合物 S-29 (1.8g) 溶解于二氯甲烷 17mL 中, 加入二乙酸二丁基锡 17mg。在该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯 0.46g, 在室温下进行约 72 小时反应。反应结束后, 利用硅胶柱 (二氯甲烷、乙酸乙酯) 进行纯化, 将所获得的组分在 30°C 以下的温度下浓缩至总量 10g。将该溶液滴加至冰冷却甲醇 180mL 中, 直接搅拌 2 小时。将析出物过滤分离, 利用甲醇洗涤后, 进行干燥, 而获得 1.2g (产率 61%) 的化合物 M-11。

[0452] 化合物 M-11 的 NMR 测定资料如下所示。

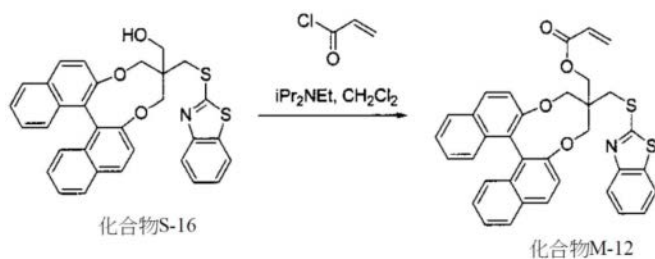
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm), 3.21-3.35 (br, CH₂, 6H), 3.41 (q, CH₂, 2H), 3.77+3.86 (brs+t, CH₂, 2H), 4.07 (t, CH₂, 2H), 4.24 (brs, CH₂, 2H), 4.80 (brt, NH, 1H), 4.67+4.99 (brs+brt, NH, 1H), 5.70 (d, 1H), 5.94 (dd, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.72 (Ar, 2H), 6.92 (Ar, 1H), 7.18 (Ar, 2H), 7.32 (Ar, 2H), 7.38-7.53 (Ar, 12H), 7.75-7.82 (Ar, 4H), 8.12 (Ar, 4H)

[0453] 除使用化合物 M-11 作为聚合性单体以外, 以与实施例 1 相同的方式制作全息摄影记录媒介, 对其进行评价。将其结果示于下述表 1。

[0454] (实施例 12)

通过以下的合成方法进行化合物 M-12 的制造。

[0455] [化 33]



使实施例 6 中所获得的化合物 S-16 (1.3g)、二异丙基乙基胺 0.6mL 溶解于二氯甲烷 10mL 中, 冷却至 0°C。向该溶液中加入丙烯酰氯 300mg 的二氯甲烷溶液 1mL, 并搅拌 2 小时。反

应结束后,加入饱和碳酸氢钠水溶液10mL,利用二氯甲烷50mL萃取2次。将有机层通过芒硝进行干燥,进行过滤并浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得770mg(产率54%)的化合物M-12。

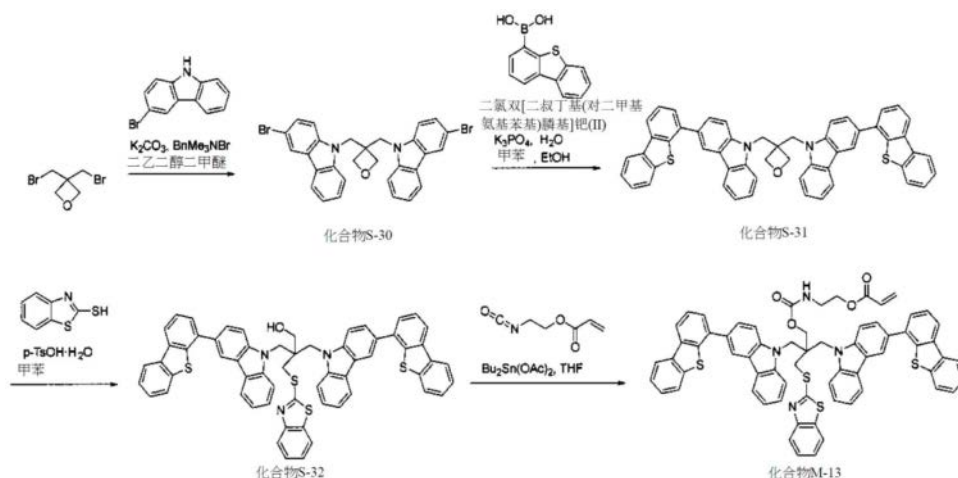
[0456] 化合物M-12的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.34 (d, 1H), 3.53 (d, 1H), 4.06 (d, 1H), 4.09 (d, 1H), 4.37 (d, 1H), 4.47 (d, 1H), 4.56 (d, 1H), 4.70 (d, 1H), 5.83 (dd, 1H), 6.08 (dd, 1H), 6.37 (dd, 1H), 7.22 (Ar, 4H), 7.28 (Ar, 1H), 7.37 (Ar, 3H), 7.45 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.66 (brd, 1H), 7.73 (brd, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.87 (Ar, 2H), 7.94 (d, 1H)

[0457] (实施例13)

通过以下的合成方法进行化合物M-13的制造。

[0458] [化34]



[0459] 使3-溴-9H-吡啶5.1g、双(溴甲基)氧杂环丁烷2.5g、碳酸钾2.9g、苄基三甲基溴化铵0.1g悬浮于二乙二醇二甲醚(diglyme)5mL中。将反应混合物升温至120℃并搅拌3小时。冷却至室温后,将所产生的固体进行过滤分离,利用乙酸乙酯/己烷混合溶剂加以洗涤,在减压下进行干燥后,获得5.2g的化合物S-30。

[0460] 化合物S-30的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.58 (s, 4H), 4.63 (s, 4H), 7.14 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.45 (Ar, 2H), 7.50 (dd, 2H), 8.07 (d, 2H), 8.23 (d, 2H)

[0461] 使化合物S-30(3.5g)、二苯并噻吩-4-硼酸(2.8g)、磷酸钾(5.2g)悬浮于甲苯60mL、乙醇30mL、水30mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二-叔丁基(对二甲氨基苯基)膦基]钼(II)31mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,并在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性炭0.4g,并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后,进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得4.3g(产率90%)的化合物S-31。

[0462] 化合物S-31的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.77 (s, 4H), 4.81 (s, 4H), 7.32 (t, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.47 (Ar, 8H), 7.59 (d, 4H), 7.83 (Ar, 4H), 8.19 (Ar, 6H), 8.51 (d, 2H)

[0463] 使化合物S-31(4.8g)、2-巯基苯并噻唑(1.1g)、甲苯磺酸一水合物(106mg)悬浮于

甲苯30mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至100℃并搅拌5分钟。将混合物冷却至室温后，利用乙酸乙酯进行萃取，利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取，将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化，而获得3.8g(产率65%)的化合物S-32。

[0464] 化合物S-32的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.99 (s, 2H), 4.27 (s, 2H), 4.62 (d, 2H), 4.98 (d, 2H), 7.29 (t, 2H), 7.46 (Ar, 9H), 7.58 (Ar, 7H), 7.66 (Ar, 2H), 7.80 (Ar, 2H), 7.85 (Ar, 2H), 8.19 (Ar, 6H), 8.49 (d, 2H)

[0465] 使化合物S-32 (3.8g) 溶解于四氢呋喃30mL中，加入二乙酸二丁基锡60mg。在该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.9g)，在室温下反应。经过48小时后，向反应溶液加入饱和碳酸氢钠水溶液，利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后，在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化，而获得3.4g(产率78%)的化合物M-13。

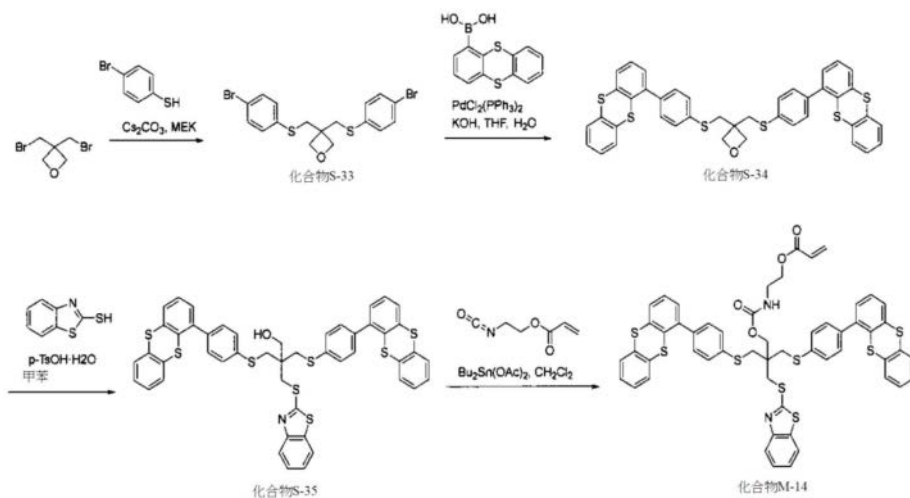
[0466] 化合物M-13的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.32 (m, 2H), 4.11 (m, 4H), 4.55 (s, 2H), 4.61 (brt, NH, 1H), 4.82 (s, 4H), 5.74 (d, 1H), 6.08 (dd, 1H), 6.36 (d, 1H), 7.29 (t, 2H), 7.44 (Ar, 10H), 7.58 (Ar, 6H), 7.73 (Ar, 2H), 7.82 (Ar, 4H), 8.17 (Ar, 6H), 8.47 (d, 2H)

[0467] (实施例14)

通过以下的合成方法进行化合物M-14的制造。

[0468] [化35]



[0469] 使双(溴甲基)氧杂环丁烷10g、4-溴化苯硫酚16.3g、碳酸铯28g悬浮于甲基乙基酮(MEK) 150mL中。将反应混合物升温至90℃，利用LC分析确认反应进行，同时在回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后，利用水300mL、乙酸乙酯150mL萃取2次。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化，而获得18.1g(产率94%)的化合物S-33。

[0470] 化合物S-33的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.42 (s, 4H), 4.41 (s, 4H), 7.22 (td, 4H), 7.40 (td, 4H)

[0471] 使化合物S-33 (6.8g)、二硫杂蒽-1-硼酸(8.5g)、二氯双[三苯基膦基]钯(II)

1.04g、氢氧化钾(8.3g)悬浮于四氢呋喃360mL、水90mL中,通过通入氮气进行脱气。在氮气气氛下将反应溶液加热至80℃,并搅拌12小时。冷却至室温后,加入乙酸乙酯100mL,利用水200mL进行萃取。将有机层浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(庚烷·乙酸乙酯)进行纯化,而获得6.4g(产率59%)的化合物S-34。

[0472] 化合物S-34的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.60 (s, 4H) , 4.53 (s, 4H) , 7.16 (Ar, 4H) , 7.22 (Ar, 4H) , 7.34 (Ar, 6H) , 7.49 (Ar, 8H)

[0473] 使化合物S-34(5.5g)、2-巯基苯并噻唑(1.5g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯30mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌1小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.5g(产率81%)的化合物S-35。

[0474] 化合物S-35的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.26 (d, 2H) , 3.46 (d, 2H) , 3.68 (d, 2H) , 3.70 (s, 2H) , 5.58 (t, 0H, 1H) , 7.20 (Ar, 5H) , 7.33 (Ar, 8H) , 7.46 (Ar, 7H) , 7.55 (d, 4H) , 7.74 (brd, 1H) , 7.83 (brd, 1H)

[0475] 使化合物S-35(3.6g)溶解于二氯甲烷30mL中,加入二乙酸二丁基锡28mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.63g),并于室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯0.5g,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液后,加入氯仿50mL,进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.0g(产率24%)的化合物M-14。

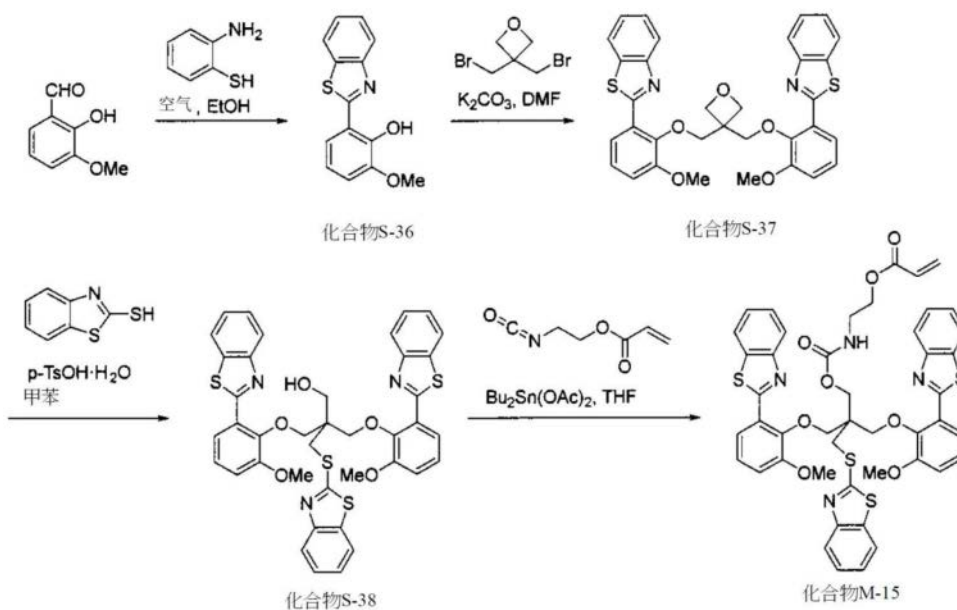
[0476] 化合物M-14的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.39 (s, 4H) , 3.84 (s, 2H) , 4.17 (m, 4H) , 4.32 (s, 2H) , 5.00 (brt, 0H, 1H) , 5.80 (d, 1H) , 6.12 (dd, 1H) , 6.40 (d, 1H) , 7.13 (Ar, 4H) , 7.21 (Ar, 5H) , 7.28 (Ar, 8H) , 7.40 (Ar, 1H) , 7.48 (d, 6H) , 7.71 (brd, 1H) , 7.87 (brd, 1H)

[0477] (实施例15)

通过以下的合成方法进行化合物M-15的制造。

[0478] [化36]



[0479] 使邻香草醛6.7g、2-氨基苯硫醇5.0g溶解于乙醇10mL中。将反应混合物于加热回流下搅拌5小时。冷却至室温后，在大气下以室温搅拌48小时。将反应混合物浓缩后，对所产生的固体进行过滤分离，利用2-丁酮加以洗涤，在减压下干燥后，获得5.4g(产率53%)的化合物S-36。

[0480] 化合物S-36的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.95 (s, 6H), 6.90 (dd, 1H), 6.99 (dd, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.41 (ddd, 1H), 7.51 (ddd, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.01 (d, 1H), 12.74 (brs, HO, 1H)

[0481] 使化合物S-36(4.2g)、双(溴甲基)氧杂环丁烷2.0g、碳酸钾2.3g溶解于二甲基甲酰胺(DMF)10mL中。将反应混合物升温至120℃,并搅拌2小时。冷却至室温后,向反应混合物中加入乙酸乙酯、水,进行萃取操作。将有机层浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得2.9g(产率59%)的化合物S-37。

[0482] 化合物S-37的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.85 (s, 6H), 4.59 (s, 4H), 4.97 (s, 4H), 7.04 (dd, 2H), 7.20 (dd, 2H), 7.34 (ddd, 2H), 7.45 (ddd, 2H), 7.81 (d, 2H), 7.96 (dd, 2H), 8.05 (d, 2H)

[0483] 使化合物S-37(2.9g)、2-巯基苯并噻唑(0.82g)、甲苯磺酸一水合物(50mg)悬浮于甲苯10mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得3.5g(产率94%)的化合物S-38。

[0484] 化合物S-38的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.85 (s, 6H) 4.18 (s, 2H), 4.22 (s, 2H), 4.43 (d, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.66 (brs, 1H), 7.01 (dd, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.29 (Ar, 3H), 7.40 (Ar, 3H), 7.71 (d, 2H), 7.72 (d, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.80 (d, 1H), 8.05 (d, 2H)

[0485] 使化合物S-38(3.5g)溶解于四氢呋喃10mL中,加入二乙酸二丁基锡38mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.65g),在室温下进行反应。经过48小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干

干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得1.3g(产率32%)的化合物M-15。

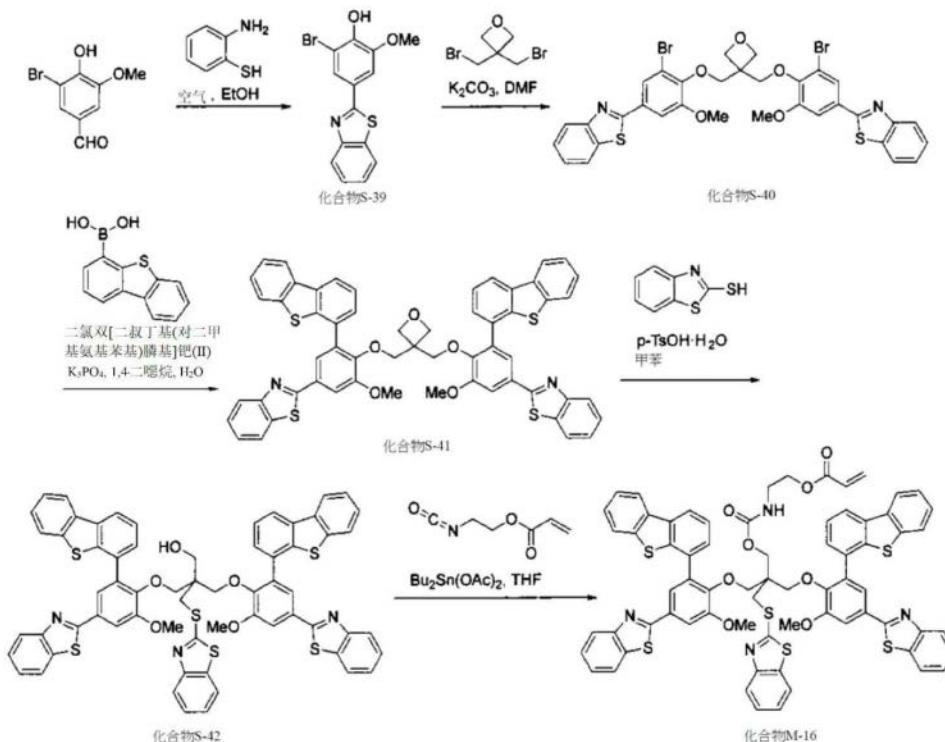
[0486] 化合物M-15的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.32 (m, 2H), 3.85 (s, 6H), 4.06 (m, 2H), 4.23 (s, 2H), 4.41 (m, 4H), 4.79 (brt, 1H), 4.84 (s, 2H), 5.77 (d, 1H), 6.02 (dd, 1H), 6.35 (d, 1H), 7.00 (dd, 2H), 7.18 (dd, 2H), 7.30 (Ar, 3H), 7.40 (Ar, 3H), 7.76 (Ar, 4H), 7.86 (dd, 2H), 8.03 (d, 2H)

[0487] (实施例16)

通过以下的合成方法进行化合物M-16的制造。

[0488] [化37]



[0489] 使5-溴香草醛3.7g、2-氨基苯硫醇2.0g溶解于乙醇10mL中。将反应混合物在加热回流下搅拌5小时。冷却至室温后,在大气下以室温搅拌72小时。将反应混合物进行浓缩后,将所产生的固体进行过滤分离,利用2-丁酮加以洗涤,在减压下进行干燥后,获得3.5g(产率65%)的化合物S-39。

[0490] 化合物S-39的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.40 (s, 3H), 6.23 (s, OH, 1H), 7.38 (dd, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 8.04 (d, 1H)

[0491] 使化合物S-39(3.3g)、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.2g、碳酸钾1.4g溶解于二甲基甲酰胺(DMF)10mL中。将反应混合物升温至120℃,搅拌2小时。冷却至室温后,向反应混合物中加入乙酸乙酯、水,进行萃取操作。将有机层浓缩后,获得化合物S-40的粗产物3.7g。

[0492] 化合物S-40的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.99 (s, 6H), 4.57 (s, 4H), 4.86 (s, 4H), 7.39 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.89 (d, 2H), 8.04 (d, 2H)

[0493] 使化合物S-40(3.7g)、二苯并噻吩-4-硼酸(2.5g)、磷酸钾(3.2g)悬浮于二噁烷

60mL、水10mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钼(II)81mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性碳0.4g,并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后,进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得化合物S-41的粗产物4.7g。

[0494] 化合物S-41的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.56 (s, 4H), 3.84 (s, 6H), 3.96 (s, 4H), 7.22 (Ar, 2H), 7.39 (Ar, 8H), 7.51 (Ar, 2H), 7.72 (Ar, 6H), 7.91 (d, 2H), 8.01 (dd, 2H), 8.09 (Ar, 4H)

[0495] 使化合物S-41 (4.7g)、2-巯基苯并噻唑(0.90g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯10mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.5g的化合物S-42。

[0496] 化合物S-42的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.96 (s, 2H), 3.22 (d, 2H), 3.46 (s, 4H), 3.53 (brt, OH, 1H), 3.81 (s, 6H), 7.20 (Ar, 2H), 7.24 (dd, 1H), 7.36 (Ar, 9H), 7.51 (ddd, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.64 (Ar, 3H), 7.69 (Ar, 4H), 7.90 (d, 2H), 7.97 (dd, 2H), 8.02 (Ar, 2H), 8.09 (d, 2H)

[0497] 使化合物S-42 (5.5g)溶解于四氢呋喃10mL中,加入二乙酸二丁基锡34mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.83g)并于室温下进行反应。经过48小时后,向反应溶液加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得2.8g(产率45%)的化合物M-16。

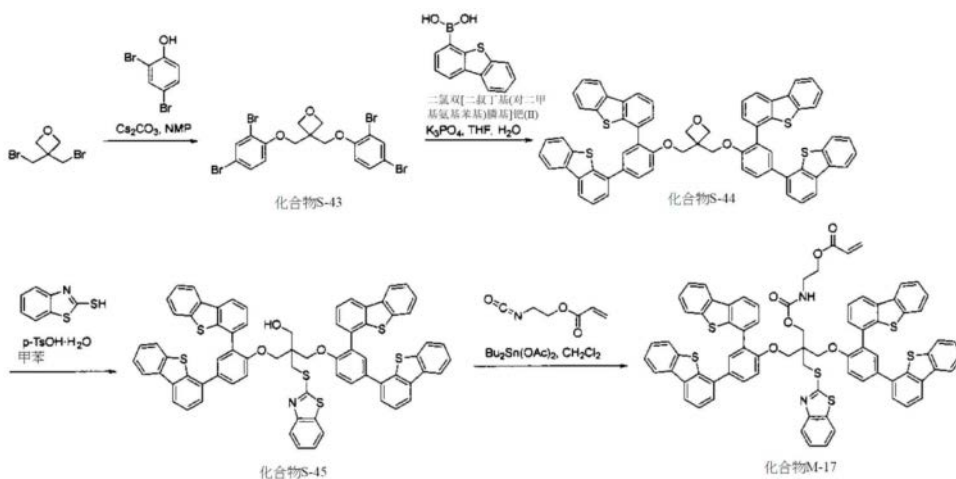
[0498] 化合物M-16的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.14 (m, 4H), 3.45 (s, 4H), 3.79 (s, 6H), 3.88 (s, 2H), 4.03 (brt, 2H), 4.40 (t, NH, 1H), 5.82 (d, 1H), 6.09 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 7.22 (Ar, 3H), 7.37 (Ar, 9H), 7.50 (ddd, 2H), 7.56 (d, 1H), 7.66 (Ar, 5H), 7.72 (Ar, 2H), 7.90 (d, 2H), 7.95 (dd, 2H), 8.02 (Ar, 2H), 8.08 (d, 2H)

[0499] (实施例17)

通过以下的合成方法进行化合物M-17的制造。

[0500] [化38]



[0501] 使2,4-二溴苯酚(2.3g)、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.0g、碳酸铯2.7g溶解于1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP) 5mL中。将反应混合物升温至130℃,搅拌2小时。冷却至室温后,向反应混合物中加入乙酸乙酯、水,进行萃取操作。将有机层进行浓缩后,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得1.9g(产率79%)的化合物S-43。

[0502] 化合物S-43的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.41 (s, 4H), 4.71 (s, 4H), 6.85 (d, 2H), 7.38 (dd, 2H), 7.65 (d, 2H)

[0503] 使化合物S-43(8.9g)、二苯并噻吩-4-硼酸(15g)、磷酸钾(19.3g)悬浮于四氢呋喃150mL、水30mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钼(II) 181mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性炭0.4g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后,进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得化合物S-44的粗产物15g。

[0504] 化合物S-44的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.98 (s, 4H), 4.15 (s, 4H), 6.75 (d, 2H), 7.36 (dd, 2H), 7.52 (Ar, 16H), 7.71 (Ar, 2H), 7.85 (Ar, 4H), 8.17 (Ar, 8H)

[0505] 使化合物S-44的粗产物(5.0g)、2-巯基苯并噻唑(0.90g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯70mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,并在回流下搅拌2小时。将混合物冷却至室温后,加入四氢呋喃20mL而制成均匀溶液,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。继而,利用0.1N盐酸和水进行洗涤,将有机层利用无水硫酸镁进行干燥并浓缩。使所获得的粗产物溶解于二氯甲烷20mL中,一面缓慢地滴加至乙腈150mL中一面进行搅拌。进一步搅拌2小时后,过滤分离析出物。使所获得的固体再次溶解于二氯甲烷80mL中,通过硅胶短通柱后进行浓缩,获得3.8g(产率73%)的化合物S-45。

[0506] 化合物S-45的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.03 (s, 2H), 3.22 (d, 2H), 3.61 (d, 2H), 3.81 (d, 2H), 4.69 (brt, OH, 1H), 6.67 (d, 2H), 4.15 (s, 4H), 6.75 (d, 2H), 7.28 (Ar, 3H), 7.39 (Ar, 3H), 7.52 (Ar, 13H), 7.67 (Ar, 3H), 7.83 (Ar, 4H), 8.17 (Ar, 8H)

[0507] 使化合物S-45(3.5g)溶解于二氯甲烷35mL中,加入二乙酸二丁基锡24mg。向该溶

液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.68g),并在室温进行50小时反应。反应结束后,将反应溶液于30℃以下的温度下进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得3.0g(产率80%)的化合物M-17。

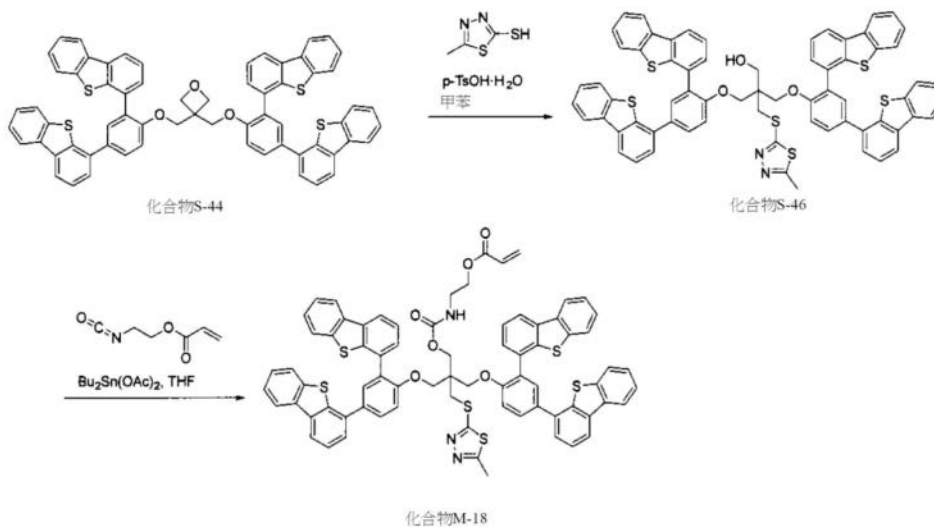
[0508] 化合物M-17的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.21 (m, 4H), 3.83 (s, 4H), 3.87 (s, 2H), 4.06 (m, 2H), 4.59 (brt, NH, 1H), 5.81 (d, 1H), 6.08 (dd, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.62 (d, 2H), 7.24 (Ar, 1H), 7.32 (Ar, 3H), 7.39 (Ar, 2H), 7.39 (Ar, 3H), 7.48 (Ar, 11H), 7.55 (Ar, 2H), 7.62 (Ar, 2H), 7.69 (Ar, 2H), 7.82 (Ar, 2H), 7.85 (Ar, 2H), 8.17 (Ar, 8H)

[0509] (实施例18)

通过以下的合成方法进行化合物M-18的制造。

[0510] [化39]



[0511] 使实施例17中所获得的化合物S-44(20g)、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇(3.2g)、甲苯磺酸一水合物(200mg)悬浮于甲苯150mL。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌7小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得15.5g(产率68%)的化合物S-46。

[0512] 化合物S-46的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.62 (s, 3H), 2.99 (s, 2H), 3.22 (d, 2H), 3.62 (d, 2H), 3.82 (d, 2H), 3.85 (brt, OH, 1H), 6.67 (d, 2H), 7.30 (dd, 2H), 7.48 (Ar, 16H), 7.68 (Ar, 2H), 7.81 (Ar, 2H), 7.85 (Ar, 2H), 8.18 (Ar, 8H)

[0513] 使化合物S-46(3.2g)溶解于四氢呋喃10mL中,加入二乙酸二丁基锡20mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.60g),并在室温下进行反应。经过48小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.3g(产率36%)的化合物M-18。

[0514] 化合物M-18的NMR测定资料如下所示。

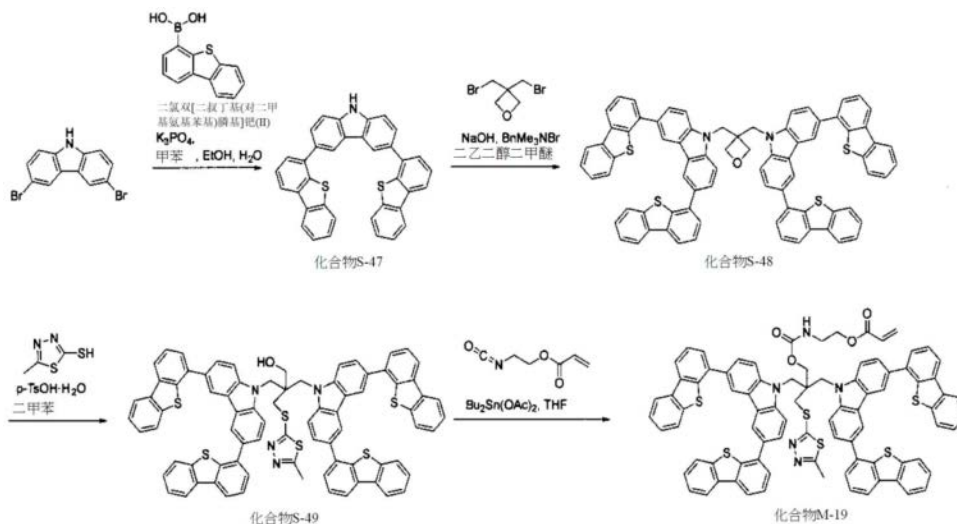
^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.56 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 3.30 (m, 2H), 3.75 (m, 4H), 3.82 (s, 2H), 3.84 (s, 2H), 4.68 (brt, NH, 1H), 5.81 (d, 1H), 6.11 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.62

(d, 2H), 7.36 (Ar, 2H), 7.49 (Ar, 16H), 7.73 (Ar, 2H), 7.82 (Ar, 2H), 7.86 (Ar, 2H), 8.18 (Ar, 8H)

[0515] (实施例19)

通过以下的合成方法进行化合物M-19的制造。

[0516] [化40]



[0517] 使3,6-二溴-9H-吡唑 (10g)、二苯并噻吩-4-硼酸 (14.7g)、磷酸钾 (19.6g) 悬浮于甲苯100mL、乙醇100mL、水50mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钯 (II) 11mg,进一步进行10分钟氮气通入。氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,将所产生的固体进行过滤分离,利用乙醇洗涤,而获得15g (产率92%) 的化合物S-47。

[0518] 化合物S-47的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 7.46 (Ar, 4H), 7.60 (Ar, 6H), 7.84 (Ar, 4H), 8.18 (dd, 4H), 8.50 (s, 2H)

[0519] 使化合物S-47 (4.4g)、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.0g、氢氧化钠0.41g、溴化苄基三甲基铵21mg悬浮于二乙二醇二甲醚 (diglyme) 10mL中。将反应混合物升温至150℃并搅拌3小时。冷却至室温后,将所产生的固体进行过滤分离,利用丙酮洗涤,而获得3.3g (产率70%) 的化合物S-48。

[0520] 化合物S-48的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 4.89 (m, 8H), 7.44 (Ar, 8H), 7.58 (Ar, 12H), 7.79 (Ar, 4H), 7.92 (Ar, 4H), 8.18 (Ar, 8H), 8.57 (Ar, 4H)

[0521] 使化合物S-48 (1.0g)、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇 (0.18g)、甲苯磺酸一水合物 (100mg) 悬浮于二甲苯10mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至150℃,在回流下搅拌2小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化,而获得0.92g (产率83%) 的化合物S-49。

[0522] 化合物S-49的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 1.53 (s, 3H), 4.01 (m, 4H), 4.81 (d, 2H), 4.93 (d, 2H), 7.40 (Ar, 4H), 7.46 (Ar, 4H), 7.58 (Ar, 8H), 7.74 (Ar, 8H), 7.90 (Ar, 4H), 8.17 (Ar, 8H), 8.53

(Ar, 4H)

[0523] 使化合物S-49 (2.2g) 溶解于四氢呋喃10mL中,加入二乙酸二丁基锡34mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.37g)并于室温下反应。经过72小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.3g(产率53%)的化合物M-19。

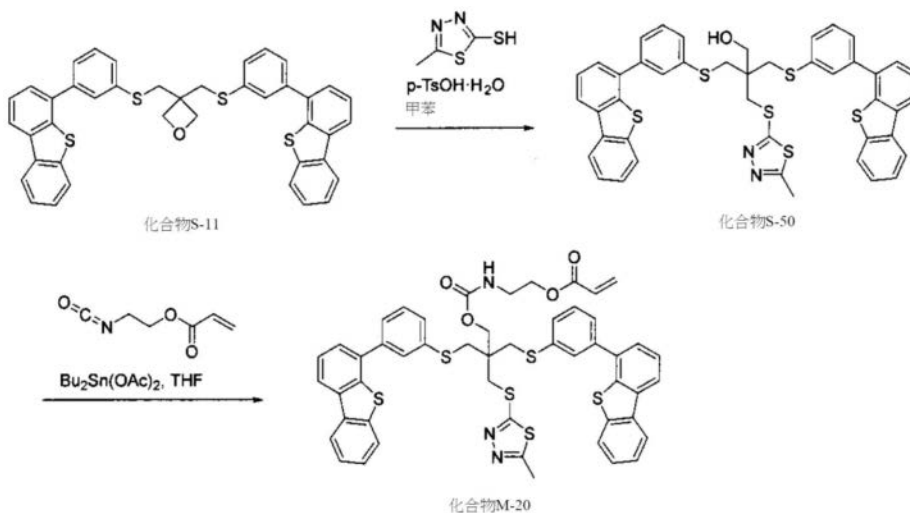
[0524] 化合物M-19的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 1.53 (s, 3H), 3.48 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 4.24 (m, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.71 (d, 2H), 4.95 (m, 3H), 5.68 (d, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.33 (d, 1H), 7.43 (Ar, 8H), 7.58 (Ar, 12H), 7.75 (Ar, 4H), 7.90 (Ar, 4H), 8.16 (Ar, 8H), 8.53 (Ar, 4H)

[0525] (实施例20)

通过以下的合成方法进行化合物M-20的制造。

[0526] [化41]



[0527] 使实施例4中所获得的化合物S-11 (3.5g)、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇(0.84g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯10mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃,在回流下搅拌2小时。冷却至室温后,追加甲苯磺酸一水合物(100mg),在加热回流下搅拌3小时。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得3.1g(产率74%)的化合物S-50。

[0528] 化合物S-50的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.67 (s, 3H), 3.20 (d, 2H), 3.42 (d, 2H), 3.62 (d, 2H), 3.64 (s, 2H), 4.74 (t, 0H, 1H), 7.35 (Ar, 2H), 7.45 (Ar, 12H), 7.76 (Ar, 4H), 8.09 (dd, 2H), 8.15 (dd, 2H)

[0529] 使化合物S-50 (3.1g) 溶解于四氢呋喃10mL中,加入二乙酸二丁基锡27mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.82g),在室温下进行反应。经过72小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用乙酸乙酯150mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得1.3g(产率36%)的化合物M-20。

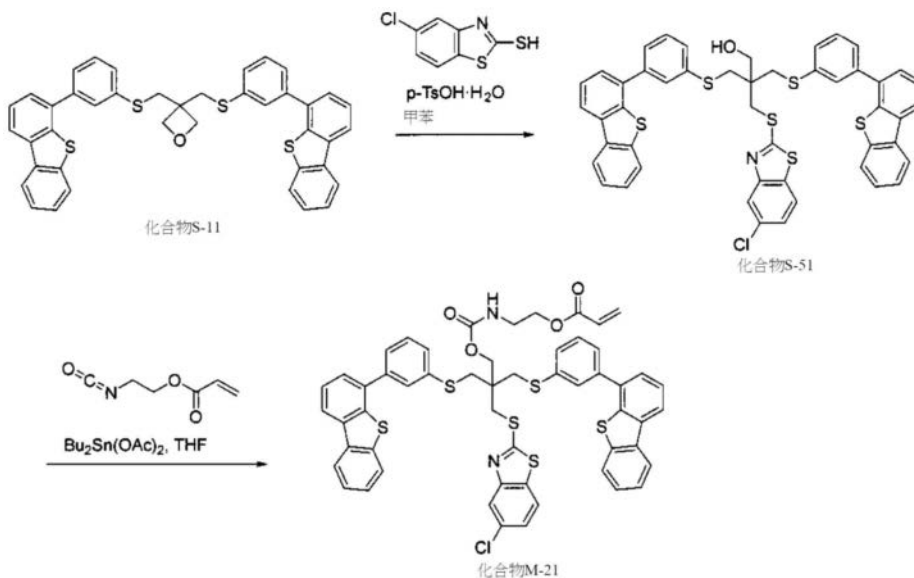
[0530] 化合物M-20的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.60 (s, 3H), 3.29 (m, 2H), 3.34 (m, 4H), 3.79 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 4.26 (s, 2H), 4.86 (brs, NH, 1H), 5.71 (d, 1H), 5.95 (dd, 1H), 6.31 (d, 1H), 7.33 (Ar, 2H), 7.45 (Ar, 12H), 7.74 (Ar, 2H), 7.79 (Ar, 2H), 8.10 (d, 2H), 8.14 (d, 2H)

[0531] (实施例21)

通过以下的合成方法进行化合物M-21的制造。

[0532] [化42]



[0533] 使实施例4中所获得的化合物S-11 (5.0g)、5-氯-2-巯基苯并噻唑 (1.81g)、甲苯磺酸一水合物 (100mg) 悬浮于甲苯20mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至120℃, 在回流下搅拌2小时。将混合物冷却至室温后, 利用乙酸乙酯进行萃取, 利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取, 将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化, 获得4.4g (产率68%) 的化合物S-51。

[0534] 化合物S-51的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.23 (d, 2H), 3.43 (d, 2H), 3.63 (d, 2H), 3.68 (s, 2H), 5.05 (t, OH, 1H), 7.43 (Ar, 15H), 7.59 (d, 1H), 7.76 (Ar, 5H), 8.10 (dd, 2H), 8.15 (dd, 2H)

[0535] 使化合物S-51 (4.4g) 溶解于四氢呋喃10mL中, 加入二乙酸二丁基锡36mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯 (0.93g), 并于室温下进行反应。经过72小时后, 向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液, 利用乙酸乙酯150mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后, 在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化, 而获得1.9g (产率37%) 的化合物M-21。

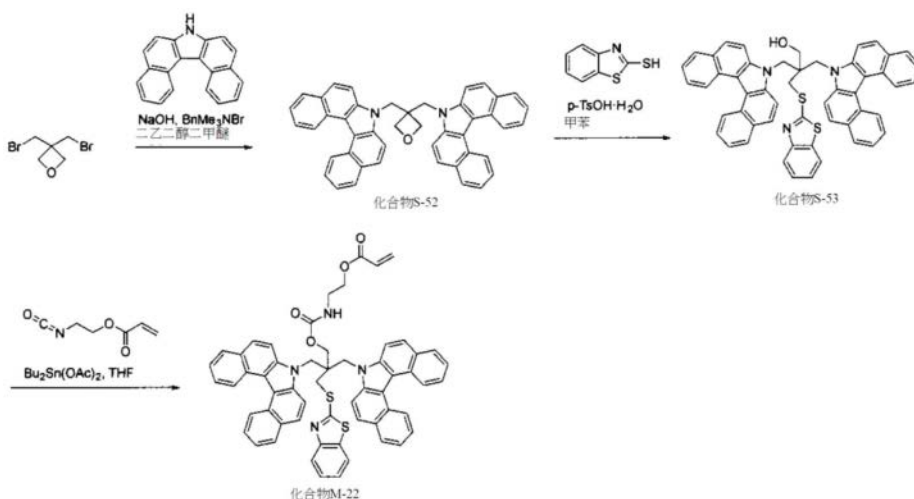
[0536] 化合物M-21的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.24 (brdd, 2H), 3.38 (s, 4H), 3.82 (s, 2H), 4.04 (t, 2H), 4.29 (s, 2H), 4.79 (brt, NH, 1H), 5.70 (d, 1H), 5.93 (dd, 1H), 6.30 (d, 1H), 7.15 (dd, 1H), 7.33 (dd, 2H), 7.44 (Ar, 13H), 7.75 (Ar, 5H), 8.11 (dd, 2H), 8.15 (Ar, 2H)

[0537] (实施例22)

通过以下的合成方法进行化合物M-22的制造。

[0538] [化43]



[0539] 使7H-二苯并[c,g]咪唑2.6g、双(溴甲基)氧杂环丁烷1.2g、氢氧化钠0.66g、苄基三甲基溴化铵20mg悬浮于二乙二醇二甲醚(diglyme)5mL中。将反应混合物升温至120℃,搅拌3小时。冷却至室温后,将所产生的白色固体进行过滤分离,利用甲醇洗涤,在减压下干燥后,获得1.6g(产率53%)的化合物S-52。

[0540] 化合物S-52的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 4.60 (s, 4H), 5.00 (s, 4H), 7.53 (Ar, 4H), 7.55 (Ar, 4H), 7.70 (Ar, 4H), 7.85 (d, 4H), 8.02 (d, 4H), 9.22 (d, 4H)

[0541] 使化合物S-52(1.0g)、2-巯基苯并咪唑(0.28g)、甲苯磺酸一水合物(100mg)悬浮于甲苯30mL中。在氮气气氛下将反应溶液加热至100℃并搅拌5分钟。将混合物冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用1M氢氧化钠水溶液加以洗涤。将水层利用乙酸乙酯再次萃取,将合并的有机层进行浓缩。将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得0.9g(产率71%)的化合物S-53。

[0542] 化合物S-53的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.35 (s, 2H), 3.79 (s, 2H), 4.70 (d, 2H), 5.08 (d, 2H), 5.09 (brs, OH, 1H), 7.23 (Ar, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.51 (Ar, 5H), 7.69 (Ar, 9H), 7.80 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 9.20 (d, 4H)

[0543] 使化合物S-53(1.7g)溶解于四氢呋喃30mL中,加入二乙酸二丁基锡55mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(0.5g)并于室温下反应。经过48小时后,向反应溶液中加入饱和碳酸氢钠水溶液,利用氯仿50mL进行萃取。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得1.1g(产率55%)的化合物M-22。

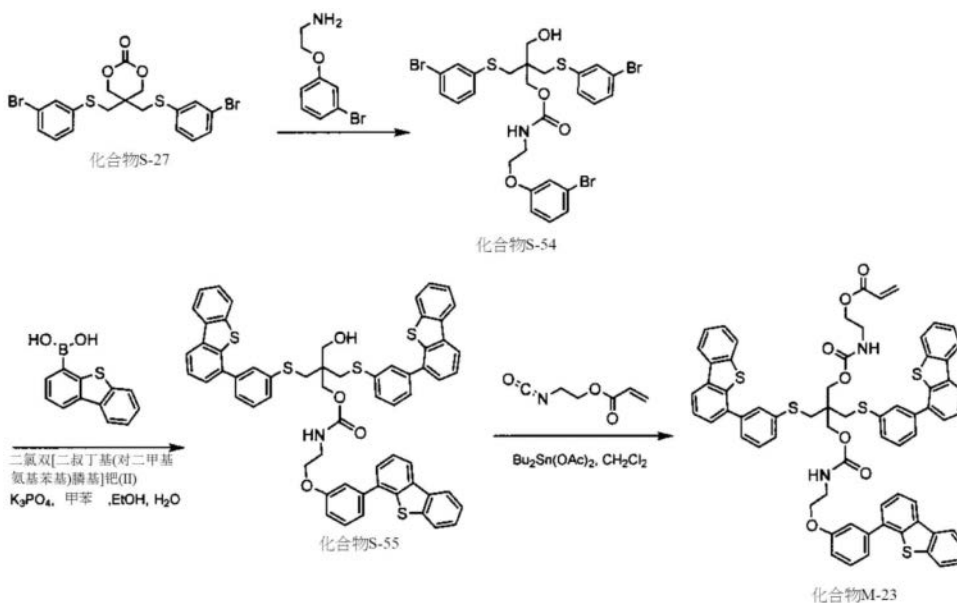
[0544] 化合物M-22的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.93 (m, 2H), 3.78 (s, 2H), 3.82 (m, 2H), 4.26 (s, 2H), 4.30 (brt, OH, 1H), 4.74 (s, 4H), 5.70 (d, 1H), 5.96 (dd, 1H), 6.29 (d, 1H), 7.19 (t, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.47 (Ar, 8H), 7.60 (Ar, 6H), 7.69 (Ar, 4H), 7.90 (d, 4H), 9.11 (d, 4H)

[0545] (实施例23)

通过以下的合成方法进行化合物M-23的制造。

[0546] [化44]



[0547] 在氮气气氛下使实施例11中所获得的化合物S-27 (2.0g) 溶解于二氯甲烷10mL中, 添加2-(3-溴苯氧基)乙基胺1.2g。在室温下进行3小时反应后, 进一步添加2-(3-溴苯氧基)乙基胺0.3g, 在回流条件下进行1小时反应。将所获得的溶液进行水洗, 利用无水硫酸镁进行干燥。浓缩后, 将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化, 而获得2.5g (产率84%) 的化合物S-54。

[0548] 化合物S-54的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.90 (t, OH, 1H), 3.01-3.15 (m, CH₂, 4H), 3.50 (d, CH₂, 2H), 3.45+3.58 (brs+q, CH₂, 2H), 3.95+4.01 (brs+t, CH₂, 2H), 4.14+4.23 (s+brs, CH₂, 2H), 4.97+5.18 (brs+btr, NH, 1H), 6.82 (Ar, 1H), 7.00-7.18 (Ar, 5H), 7.27 (Ar, 4H), 7.50 (Ar, 2H)

[0549] 使化合物S-54 (2.5g)、二苯并噻吩-4-硼酸(2.2g)、磷酸钾(2.2g) 悬浮于甲苯16mL、乙醇16mL、水8mL中, 通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钼(II) 62mg, 进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液, 在回流下搅拌2小时。冷却至室温后, 利用乙酸乙酯进行萃取, 利用1N氢氧化钠水溶液加以洗涤。进一步利用水、盐水进行洗涤, 将有机层利用无水硫酸镁进行干燥。将该溶液进行浓缩, 将所获得的粗产物利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化, 而获得2.5g (产率75%) 的化合物S-55。

[0550] 化合物S-55的NMR测定资料如下所示。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃, δ, ppm) 2.86+3.01 (t+brs, OH, 1H), 3.23 (dd, CH₂, 4H), 3.28+3.49 (brs+q, CH₂, 2H), 3.60 (d, CH₂, 2H), 3.79+3.98 (brs+t, CH₂, 2H), 4.26+4.32 (s+brs, CH₂, 2H), 4.92+5.09 (brs+t, NH, 1H), 6.75+6.86 (Ar, 1H), 7.09-7.18 (Ar, 1H), 7.28-7.56 (Ar, 20H), 7.72-7.83 (Ar, 5H), 8.04-8.21 (Ar, 6H)

[0551] 使化合物S-55 (2.5g) 溶解于二氯甲烷24mL中, 加入二乙酸二丁基锡19mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯0.51g, 在室温下进行约150小时反应。反应结束后, 利用硅胶柱(二氯甲烷、乙酸乙酯)进行纯化, 将所获得的组分在30℃以下的温度下浓缩至总量13g。将该溶液滴加至冰冷却甲醇160mL中, 直接搅拌2小时。将析出物过滤分离, 利用甲醇洗

涤后进行干燥,获得1.9g(产率71%)的化合物M-23。

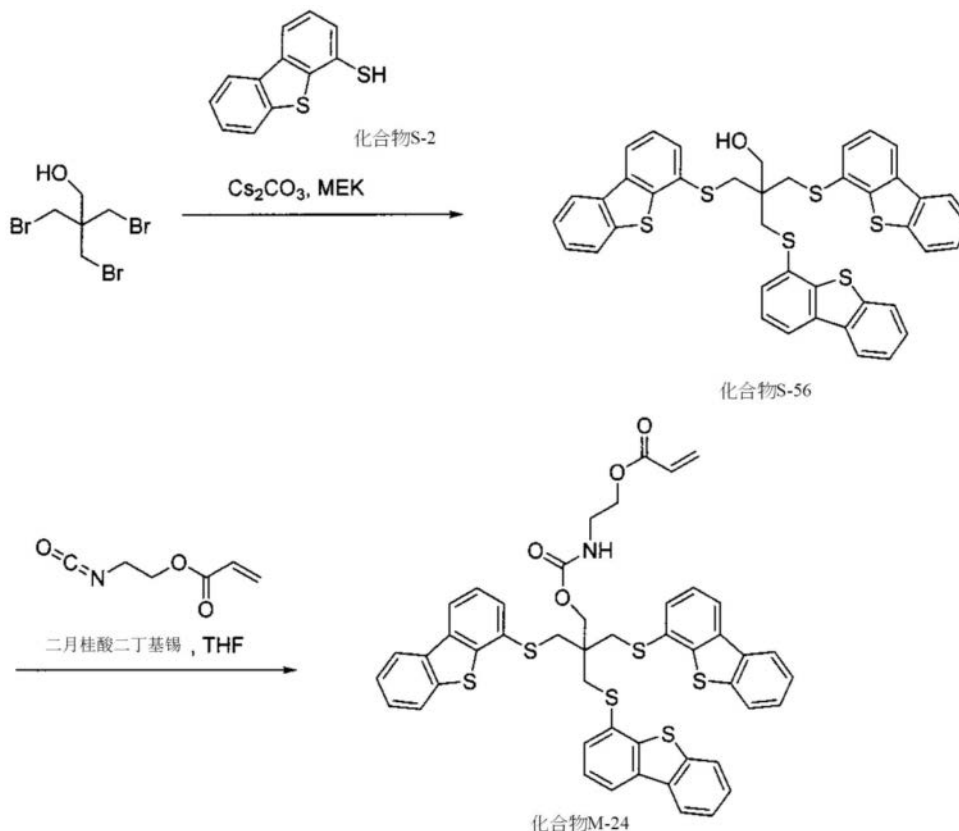
[0552] 化合物M-23的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm), 3.23-3.34 (br, CH_2 , 6H), 3.44 (q, CH_2 , 2H), 3.85+3.93 (brs+t, CH_2 , 2H), 4.06 (t, CH_2 , 2H), 4.24 (brs, CH_2 , 4H), 4.80 (t, NH, 1H), 4.63+5.02 (brs+t, NH, 1H), 5.69 (d, 1H), 5.93 (dd, 1H), 6.29 (dd, 1H), 6.78 (Ar, 1H), 7.10 (Ar, 1H), 7.26-7.55 (Ar, 20H), 7.73-7.85 (Ar, 5H), 8.04-8.20 (Ar, 6H)

[0553] (比较例1)

通过以下的合成方法进行化合物M-24的制造。

[0554] [化45]



[0555] 使合成例1中所获得的化合物S-2的20g与碳酸铯50g溶解于甲基乙基酮(MEK)200mL中。向该溶液中加入三溴化季戊四醇9g,升温至90℃,利用LC分析确认反应进行,同时搅拌5小时。向反应溶液中加入水后,加入乙酸乙酯100mL,对有机层进行萃取。将所获得的有机层利用水50mL萃取2次,将所产生的水层利用乙酸乙酯100mL反萃取2次。将所获得的有机层利用芒硝干燥后进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得10g(产率49%)的化合物S-56。

[0556] 化合物S-56的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.38 (s, 6H), 3.75 (d, 2H), 7.22 (dd, 3H), 7.43 (Ar, 9H), 7.77 (Ar, 3H), 7.86 (dd, 3H), 8.02 (Ar, 3H)

[0557] 使化合物S-56(11g)溶解于四氢呋喃(THF)55mL中,加入二月桂酸二丁基锡190mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(昭和电工股份有限公司制造,Karenz AOI)2.55g,在室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯0.4g,进一步进行24小

时反应。向反应溶液中加入乙酸乙酯100mL,浓缩至约50mL。将不溶物去除后,对混合物进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得7.6g(产率58%)的化合物M-24。

[0558] 化合物M-24的NMR测定资料如下所示。

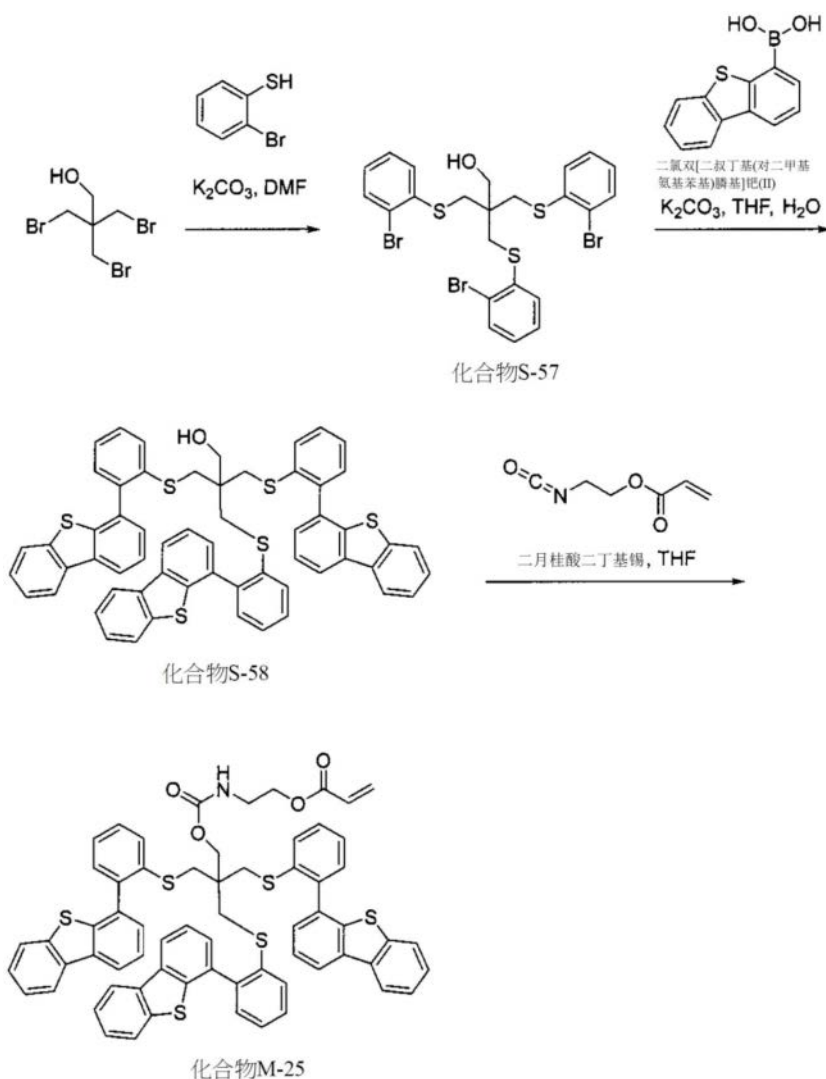
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.19 (dt, 2H), 3.36 (s, 6H), 4.02 (m, 2H), 4.21 (s, 2H), 4.42 (m, 2H), 5.79 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.37 (d, 1H), 7.19 (Ar, 3H), 7.38 (Ar, 3H), 7.43 (Ar, 6H), 7.76 (Ar, 3H), 7.84 (Ar, 3H), 8.01 (Ar, 3H)

[0559] 除使用化合物M-24作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0560] (比较例2)

通过以下的合成方法进行化合物M-25的制造。

[0561] [化46]



[0562] 使2-溴化苯硫酚13.60g、三溴化季戊四醇7.08g、碳酸钾9.04g悬浮于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)21mL中。将反应混合物升温至100℃,利用LC分析确认反应进行,同时搅拌4小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯反萃取2次。将所获得的有机层利用芒硝干燥后,进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己

烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得13.2g(产率93%)的化合物S-57。

[0563] 化合物S-57的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.23 (s, 6H), 3.79 (d, 2H), 6.98 (Ar, 3H), 7.19 (Ar, 3H), 7.33 (Ar, 3H), 7.47 (Ar, 3H)

[0564] 使化合物S-57 (2.0g)、二苯并噻吩-4-硼酸3.5g、碳酸钾2.5g悬浮于THF 20mL和水2.0mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钼(II)30mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层加入活性碳0.4g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得2.9g(产率98%)的化合物S-58。

[0565] 化合物S-58的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.62 (s, 6H), 3.00 (d, 2H), 7.16 (Ar, 12H), 7.41 (Ar, 12H), 7.70 (Ar, 3H), 8.08 (Ar, 3H), 8.15 (Ar, 3H)

[0566] 使化合物S-58 (2.9g)溶解于四氢呋喃(THF)15mL中,加入二月桂酸二丁基锡40mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(昭和电工股份有限公司制造,Karenz AOI)510mg,并于室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯500mg,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入水后,添加乙酸乙酯50mL,对有机层进行萃取。将所获得的有机层利用水30mL萃取2次,将所产生的水层利用乙酸乙酯50mL反萃取2次。将所获得的有机层利用硫酸镁进行干燥后,在30°C以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,获得1.5g(产率45%)的化合物M-25。

[0567] 化合物M-25的NMR测定资料如下所示。

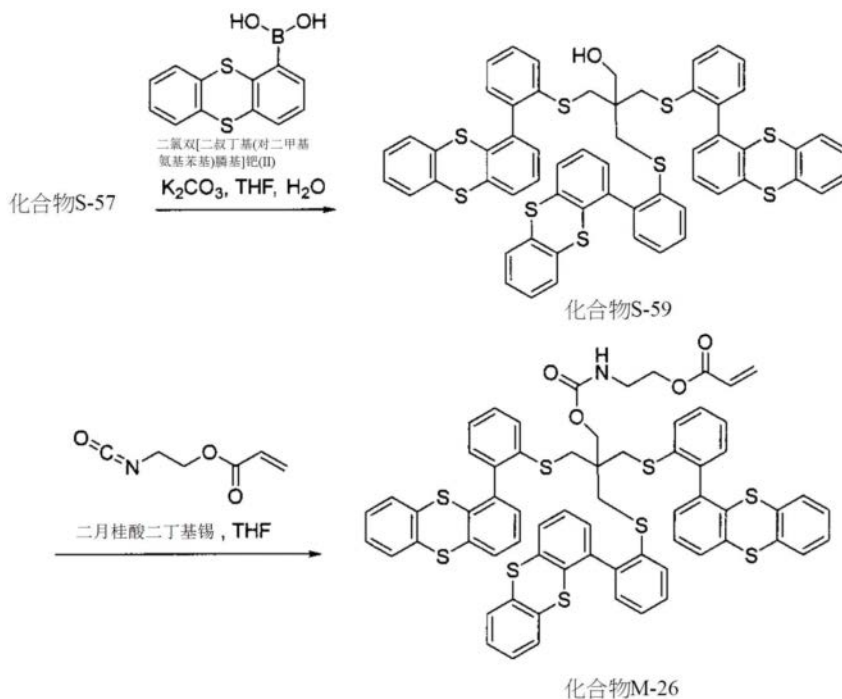
^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 2.53 (s, 6H), 3.07 (m, 2H), 3.53 (s, 2H), 3.99 (t, 2H), 4.14 (dd, 1H), 5.81 (d, 1H), 6.10 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 7.11 (Ar, 12H), 7.24 (Ar, 3H), 7.36 (Ar, 3H), 7.43 (Ar, 6H), 7.71 (Ar, 3H), 8.08 (Ar, 3H), 8.16 (Ar, 3H)

[0568] 除使用化合物M-25作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0569] (比较例3)

通过以下的合成方法进行化合物M-26的制造。

[0570] [化47]



[0571] 使比较例2中所获得的化合物S-57 (2.0g)、二硫杂蒽-1-硼酸2.7g、碳酸钾2.5g悬浮于THF 20mL与水2.0mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]锡(II) 30mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性碳0.4g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得2.2g(产率68%)的化合物S-59。

[0572] 化合物S-59的NMR测定资料如下所示。

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, δ , ppm) 2.57 (m, 6H), 2.98 (d, 2H), 6.99 (Ar, 6H), 7.07 (Ar, 3H), 7.14 (Ar, 12H), 7.22 (Ar, 6H), 7.44 (Ar, 6H)

[0573] 使化合物S-59 (1.1g) 溶解于四氢呋喃 (THF) 7.5mL中,加入二月桂酸二丁基锡 10mg。在该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯(昭和电工股份有限公司制造, Karenz A0I) 290mg,在室温下进行反应。经过24小时后,追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯300mg,进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入水后,加入乙酸乙酯50mL,对有机层进行萃取。将所获得的有机层利用水30mL萃取2次,将所产生的水层利用乙酸乙酯50mL反萃取2次。将所获得的有机层利用硫酸镁干燥后,在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得600mg(产率50%)的化合物M-26。

[0574] 化合物M-26的NMR测定资料如下所示。

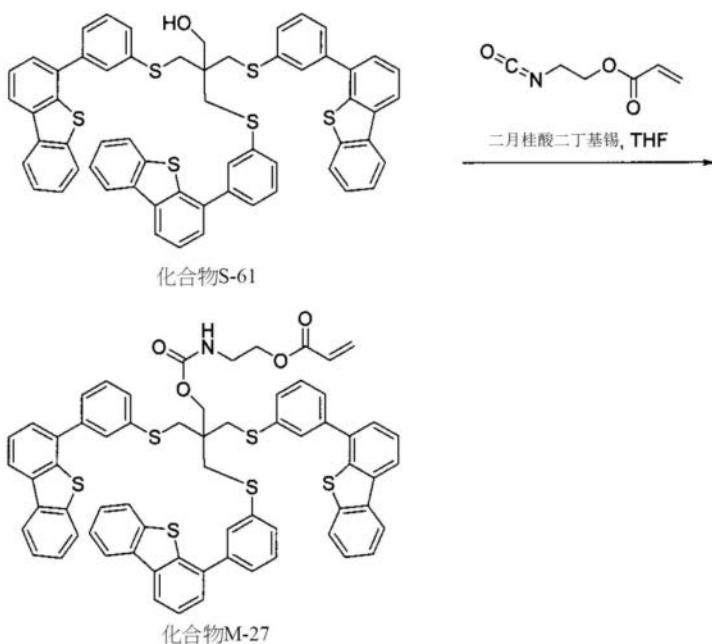
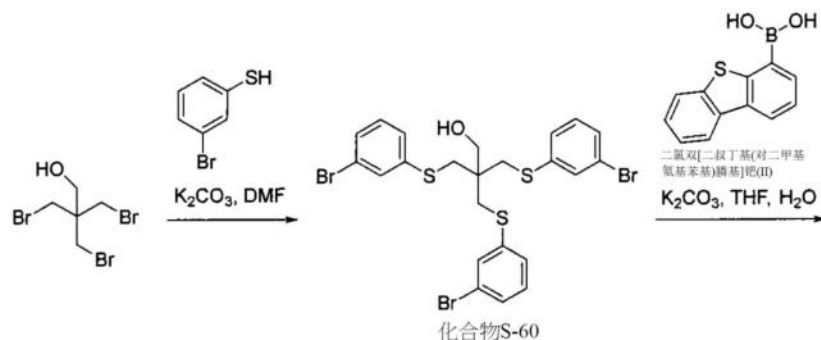
1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, δ , ppm) 2.49 (m, 6H), 3.23 (m, 2H), 3.53 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 4.52 (dd, 1H), 5.82 (d, 1H), 6.08 (dd, 1H), 6.40 (d, 1H), 7.10 (Ar, 27H), 7.44 (Ar, 6H)

[0575] 除使用化合物M-26作为聚合性单体以外,以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介,对其进行评价。将其结果示于下述表1。

[0576] (比较例4)

通过以下的合成方法进行化合物M-27的制造。

[0577] [化48]



[0578] 使3-溴化苯硫酚4.80g、季戊四醇三溴化物2.50g、碳酸钾3.19g悬浮于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)13mL中。将反应混合物升温至100℃,利用LC分析确认反应进行,同时搅拌4小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯反萃取2次。将所获得的有机层利用芒硝进行干燥后,进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得5.0g(产率100%)的化合物S-60。

[0579] 化合物S-60的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.15 (s, 6H), 3.66 (d, 2H), 7.09 (Ar, 3H), 7.25 (Ar, 6H), 7.45 (Ar, 3H)

[0580] 使化合物S-60(2.3g)、二苯并噻吩-4-硼酸3.2g、碳酸钾2.9g悬浮于THF 23mL和水3mL中,通过通入氮气进行脱气。向反应溶液中加入二氯双[二叔丁基(对二甲基氨基苯基)膦基]钯(II)70mg,进一步进行10分钟氮气通入。在氮气气氛下加热反应溶液,在回流下搅拌6小时。冷却至室温后,利用乙酸乙酯进行萃取,利用水洗涤。将水层利用乙酸乙酯萃取2次,向所获得的有机层中加入活性炭0.5g并搅拌30分钟。进行硅藻土过滤后进行浓缩,将所获得的粗产物利用硅胶柱(己烷/乙酸乙酯)进行纯化,而获得2.9g(产率87%)的化合物S-61。

[0581] 化合物S-61的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.37 (s, 6H), 3.82 (d, 2H), 7.28 (Ar, 3H), 7.34 (Ar, 3H), 7.41 (Ar, 15H), 7.71 (Ar, 6H), 8.05 (Ar, 3H), 8.11 (Ar, 3H)

[0582] 使化合物S-61 (2.9g) 溶解于四氢呋喃 (THF) 14.5mL中, 加入二月桂酸二丁基锡 40mg。向该溶液中加入丙烯酸-2-异氰基乙酯 (昭和电工股份有限公司制造, Karenz A0I) 850mg, 并于室温下进行反应。经过24小时后, 追加添加丙烯酸-2-异氰基乙酯400mg, 进一步进行24小时反应。向反应溶液中加入水后, 加入乙酸乙酯100mL, 对有机层进行萃取。将所获得的有机层利用水50mL萃取2次, 将所产生的水层利用乙酸乙酯50mL反萃取2次。将所获得的有机层利用硫酸镁干燥后, 在30℃以下的温度下进行浓缩。将通过浓缩所获得的粗产物利用硅胶柱 (己烷/乙酸乙酯) 进行纯化, 获得1.1g (产率33%) 的化合物M-27。

[0583] 化合物M-27的NMR测定资料如下所示。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , ppm) 3.22 (m, 2H), 3.37 (s, 6H), 3.99 (t, 2H), 4.30 (s, 2H), 4.70 (dd, 1H), 5.62 (d, 1H), 5.82 (dd, 1H), 6.23 (d, 1H), 7.27 (Ar, 3H), 7.38 (Ar, 18H), 7.71 (Ar, 6H), 8.05 (Ar, 3H), 8.11 (Ar, 3H)

[0584] 除使用化合物M-27作为聚合性单体以外, 以与实施例1相同的方式制作全息摄影记录媒介, 对其进行评价。将其结果示于下述表1中。

[0585] [表1]

| | 聚合性单体 | 多重数 | 总 Δn | 记录前透射率% | 记录后透射率% | 雾度% | 雾度%/总 Δn |
|-------|-------|-----|--------------|---------|---------|------|------------------|
| 实施例1 | M-1 | 151 | 0.0172 | 66 | 86 | 0.05 | 2.91 |
| 实施例2 | M-2 | 151 | 0.0199 | 66 | 85 | 0.04 | 2.01 |
| 实施例3 | M-3 | 151 | 0.0216 | 66 | 85 | 0.06 | 2.78 |
| 实施例4 | M-4 | 151 | 0.0213 | 67 | 84 | 0.05 | 2.35 |
| 实施例5 | M-5 | 151 | 0.0217 | 67 | 85 | 0.05 | 2.30 |
| 实施例6 | M-6 | 151 | 0.0129 | 67 | 84 | 0.04 | 3.10 |
| 实施例7 | M-7 | 151 | 0.0157 | 67 | 84 | 0.04 | 2.55 |
| 实施例8 | M-8 | 151 | 0.0205 | 66 | 86 | 0.07 | 3.41 |
| 实施例9 | M-9 | 151 | 0.0208 | 67 | 83 | 0.07 | 3.37 |
| 实施例10 | M-10 | 151 | 0.0214 | 66 | 84 | 0.07 | 3.27 |
| 实施例11 | M-11 | 151 | 0.0138 | 67 | 88 | 0.04 | 2.90 |
| 比较例1 | M-24 | 151 | 0.0190 | 67 | 85 | 0.07 | 3.68 |
| 比较例2 | M-25 | 151 | 0.0194 | 69 | 87 | 0.07 | 3.61 |
| 比较例3 | M-26 | 151 | 0.0220 | 67 | 85 | 0.09 | 4.09 |
| 比较例4 | M-27 | 151 | 0.0214 | 66 | 82 | 0.09 | 4.21 |

[0586] 在制作全息摄影记录媒介时, 将聚合性单体、光聚合引发剂、添加剂的摩尔浓度分别设定为固定值, 仅仅改变聚合性单体的种类而制作全息摄影记录媒介, 并进行评价 (表1)。

如表1中所示, 在所使用的聚合性单体具有相同结构的3个高折射部位的比较例1~4中, 雾度%/总 Δn 为3.6以上, 相对于此, 在使用将一个高折射部位替换为异种结构的聚合性单体的实施例1~11中, 雾度%/总 Δn 降低至3.5以下, 获得了相对于同等总 Δn 而言雾度较低的全息摄影记录媒介。

[0587] 在AR眼镜导光板的光学元件用途中, 若全息摄影记录媒介的总 Δn 较高, 则可使投影图像明亮, 可扩大视角。此外, 在存储器用途中, 总 Δn 的提高可提高记录容量。另一方面,

雾度较高的全息摄影记录媒介尤其是于AR眼镜波导板用途中会导致波导光散射,因此使光利用效率、审美性降低。因此,通过使用兼顾高总 Δn 与低雾度的本发明的化合物,能够制作光利用效率和审美性优异的AR眼镜导光板。

根据以上情况,实施例中所使用的本发明的化合物可谓较比较例的化合物更优异。

[0588] [折射率]

利用以下的方法测定实施例和比较例中所制造的聚合性单体的折射率。将结果示于表2。

使试样以成为既定浓度的方式溶解于丙烯酸-3-苯氧基苄酯与三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的质量比4:1的混合溶液中而制备试验溶液。试验溶液制成试样浓度为10质量%、20质量%这2种。

通过Kalnew精密折射计(岛津制作所股份有限公司制造,制品名:KPR-2000)对各试验溶液的折射率进行测定。试验溶液的温度设为23℃,测定波长设为氦灯d射线(587.6nm)。基于测定结果,作成显示试样浓度与折射率的相关的校准曲线,根据所获得的校准曲线求出试样浓度为100质量%时的折射率,作为试样的折射率。

[0589] [表2]

| | 聚合性单体 | 折射率 |
|-------|-------|-------|
| 实施例1 | M-1 | 1.658 |
| 实施例2 | M-2 | 1.666 |
| 实施例3 | M-3 | 1.664 |
| 实施例4 | M-4 | 1.696 |
| 实施例5 | M-5 | 1.680 |
| 实施例6 | M-6 | 1.654 |
| 实施例7 | M-7 | 1.664 |
| 实施例8 | M-8 | 1.664 |
| 实施例9 | M-9 | 1.688 |
| 实施例10 | M-10 | 1.672 |
| 实施例11 | M-11 | 1.664 |
| 实施例12 | M-12 | 1.667 |
| 实施例13 | M-13 | 1.701 |
| 实施例14 | M-14 | 1.670 |
| 实施例15 | M-15 | 1.654 |
| 实施例16 | M-16 | 1.686 |
| 实施例17 | M-17 | 1.707 |
| 实施例18 | M-18 | 1.683 |
| 实施例19 | M-19 | 1.741 |
| 实施例20 | M-20 | 1.670 |
| 实施例21 | M-21 | 1.680 |
| 实施例22 | M-22 | 1.713 |

| | | |
|-------|------|-------|
| 实施例23 | M-23 | 1.675 |
| 比较例1 | M-24 | 1.679 |
| 比较例2 | M-25 | 1.692 |
| 比较例3 | M-26 | 1.672 |
| 比较例4 | M-27 | 1.691 |

[0590] 根据表2可知,实施例的化合物的折射率均为1.65以上的值,这些化合物均具有作为高折射率单体的充分折射率。

根据表1可知,包含实施例的化合物的全息摄影媒介与包含比较例的化合物的全息摄影媒介相比,具有同等或同等以上的总 Δn ,因此实施例的化合物在全息摄影记录性能得到维持的同时与介质的相容性得到改善,较比较例的化合物更优异。

[0591] 使用特定态样对本发明进行了详细说明,但对于本领域技术人员而言,显而易见地,可不脱离本发明的意图及范围而进行各种变更。

本申请为基于2021年3月23日提出申请的日本专利申请2021-49181,且通过引用而援用其全文。

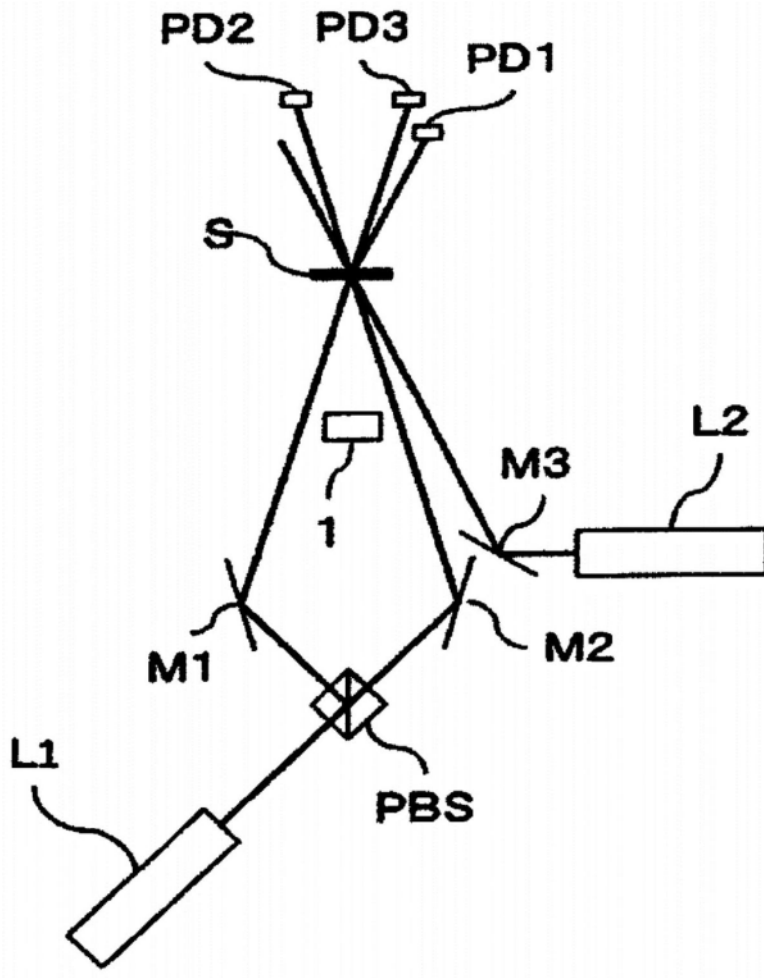


图1