

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-173886

(P2013-173886A)

(43) 公開日 平成25年9月5日(2013.9.5)

(51) Int.Cl.
C08G 75/23 (2006.01)F1
C08G 75/23テーマコード (参考)
4J030

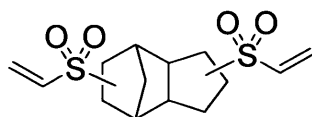
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-40449 (P2012-40449)
(22) 出願日 平成24年2月27日 (2012.2.27)(71) 出願人 304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(71) 出願人 000004178
J S R株式会社
東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人 100086759
弁理士 渡辺 喜平
(74) 代理人 100100608
弁理士 森島 なるみ
(72) 発明者 上田 充
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン構造を繰り返し単位に含む重合体

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率かつ高アッペ数を有すると同時に、優れた耐熱性と、高いガラス転移温度 (T_g) をも有する重合体を提供する。【解決手段】 下記式 (1) で表される化合物、及び少なくともトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を含み、かつ同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合する場合を含まない繰り返し単位を有する重合体。

(1)

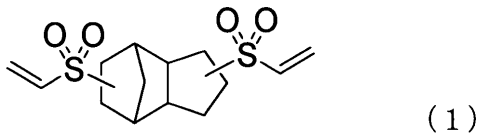
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される化合物。

【化 1 3】



【請求項 2】

少なくともトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を含み、かつ同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合する場合を含まない繰り返し単位を有する重合体。

10

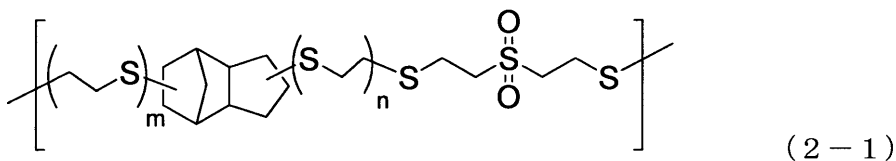
【請求項 3】

前記繰り返し単位に、さらにジチアン環を含む、請求項 2 に記載の重合体。

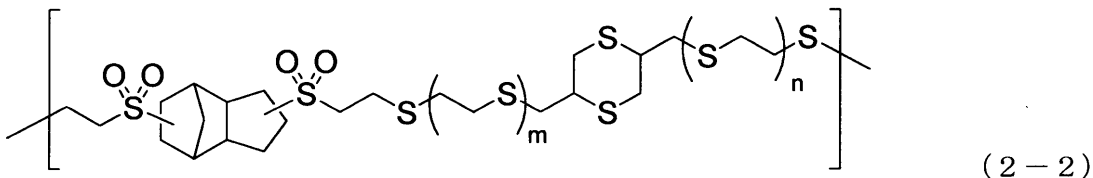
【請求項 4】

下記式(2-1)及び/又は下記式(2-2)で表される繰り返し単位を有する、請求項 2 に記載の重合体。

【化 1 4】



20



[式中、m 及び n は、それぞれ独立して 0 ~ 10 の整数を表す。]

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造を有する化合物、及びそれを繰り返し単位に含む重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

高機能材料の開発は、進化した光学装置の発達に益々必須になってきている。高い屈折率及び高いアッペ数を有する高分子材料は、無機ガラスに比べて、軽量、耐衝撃性、加工性及び可染性という利点を有し、レンズ、プリズム及び導波路等の光学材料としての可能性から非常に注目されている。

40

【0003】

高分子材料には、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂が含まれる。エビスルフィド類、ポリチオール類及びポリイソシアネート類に由来する樹脂のような熱硬化性樹脂は、キャスト成形によって製造される眼鏡等の消費者用途のために開発されてきた。他方、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリカーボネート及びシクロオレフィン重合体類等の熱可塑性樹脂は、射出成形を適用したカメラ、ピックアップ及びプロジェクターのレンズに用いられている。

【0004】

重合体の屈折率を高める一般的なアプローチは、ローレンツ - ローレンツ式に従って、

50

分子屈折が高く、分子容積が小さい置換基を導入することである。多様な置換基のうち、分極率が高く、安定性が高く、かつ重合体への導入が容易であることから、硫黄原子が一般に選択される。

【0005】

一方、屈折率分散の主な尺度であるアップベ数 (n_D) も、可視領域で用いられる光学材料の重要なパラメーターである。アップベ数は下記式 (1) によって求められる。

$$n_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (1)$$

式中、 n_D 、 n_F 及び n_C はそれぞれ、ナトリウム D 線 (589.3 nm)、水素 F 線 (486.1 nm) 及び水素 C 線 (656.3 nm) の各波長における材料の屈折率を示す。

10

【0006】

アップベ数が高いと屈折率分散は低くなる。高屈折率材料は一般にアップベ数が低いことが報告されている。そのため、高屈折率かつ高アップベ数を有する高分子材料の開発が課題となっている。

【0007】

高屈折率かつ高アップベ数の重合体類の開発に関する報告の殆どは硫黄原子を含むものである。本発明者らのグループでは、スルフィド基及びスルホン基を同時に導入した、高屈折率かつ高アップベ数のポリ(チオエーテルスルホン)(以下、PES ということがある)である、2, 5 - ジメルカプト - 1, 4 - ジチアン(DSDT)とジビニルスルホン(以下、DVS ということがある)とを重合させた重合体を開発した(特許文献1)。

20

【0008】

スルフィド基は、高い原子屈折 ($[R] = 7.80$) 及び高い原子分散 ($[R] = 0.22$) を有するため、一般に、高硫黄含量の重合体は高屈折率で比較的低アップベ数 (< 40) である。

【0009】

他方、スルホン基は、原子屈折 $[R]$ が 9.76 で、原子分散 $[R]$ が 0.07 と低いため、スルフィド基及びスルホン基の両方の基を含有する PES は高屈折率かつ高アップベ数を示す。しかしながら、特許文献1に開示された PES では、主鎖中にチオアセタール基を有しているため、射出成形法を適用できるほどには熱安定性は高くない。

【0010】

そこで、本発明者らのグループでは、PES 類の熱安定性を改善するため、チオアセタール基を有しない、2, 5 - ビス(メルカプトメチル) - 1, 4 - ジチアン(BMMD) / ジビニルスルホン(DVS)、及び 1, 4 - シクロヘキサンジチオール(CHDT) / DVS を、環状構造を有するジチオール類を用いて製造した(特許文献2)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2009-209277号公報

【特許文献2】特開2010-84122号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

特許文献2に開示した PES 類は確かに熱安定性が高く、大気下 200 °C でも着色が無く、高屈折率かつ高アップベ数を示した。しかしながら、特許文献2においては、PES 類の分解温度の改善には成功したが、ガラス転移温度 (T_g) はまだ 50 °C 付近と低く、射出成形等の一般的な成形加工法を適用するには不十分であった。

【0013】

本発明は上述の問題点に鑑みて為されたものであり、高屈折率かつ高アップベ数を有すると同時に、優れた耐熱性と、高いガラス転移温度 (T_g) を有する重合体を提供することを目的とする。

50

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、硬い分子に属する、3つの縮合シクロペンタンからなるトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造を重合体の繰り返し単位中に導入することで、重合体のガラス転移温度を高めることができることを見出した。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明者らは、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を含む繰り返し単位を有する重合体は、高屈折率かつ高アッペ数を有し、同時に優れた耐熱性、さらには高いガラス転移温度(T_g)をも有することを見出し、本発明を完成させた。

【課題を解決するための手段】

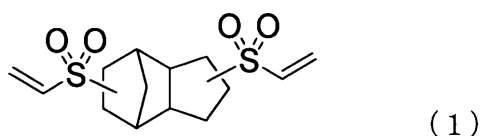
10

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、以下の化合物及び重合体が提供される。

1. 下記式(1)で表される化合物。

【化1】



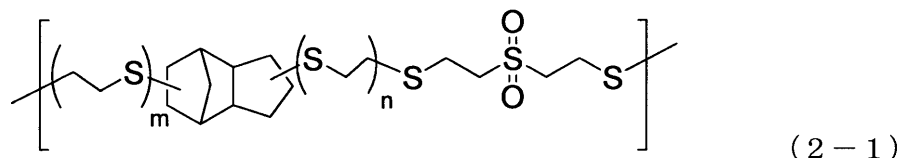
2. 少なくともトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を含み、かつ同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合する場合を含まない繰り返し単位を有する重合体。

20

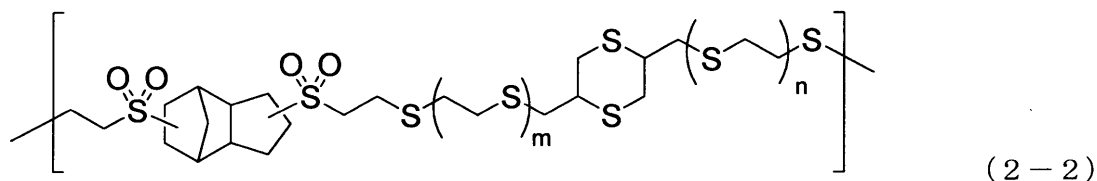
3. 前記繰り返し単位に、さらにジチアン環を含む、請求項2に記載の重合体。

4. 下記式(2-1)及び/又は下記式(2-2)で表される繰り返し単位を有する、請求項2に記載の重合体。

【化2】



30



[式中、m及びnは、それぞれ独立して0～10の整数を表す。]

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、光学適用に有用なビス(ビニルスルホン)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン(以下、VSTCDということがある)が提供される。

40

また、本発明によれば、高屈折率と同時に高アッペ数を有し、耐熱性にも優れ、さらに高いガラス転移温度(T_g)をも有する重合体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図1】中間体1、2及びビス(ビニルスルホン)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン(VSTCD)のCDCl₃中での¹H NMRチャートである。

【図2】重合体(2-2)(BMMD/VSTCD)の¹H NMRチャートである。

【図3】重合体(2-2)のTGA曲線である。

【図4】重合体(2-2)のDSC曲線である。

【図5】重合体(2-2)の紫外-可視吸収スペクトルである。

50

【図 6】重合体（2 - 2）の簡易コーシーの公式によってフィッティングされた屈折率の波長分散である。

【図 7】重合体（2 - 1）（TCDSH / DVS）の ^1H NMR チャートである。

【図 8】重合体（2 - 1）の TGA 曲線である。

【図 9】重合体（2 - 1）の DSC 曲線である。

【図 10】重合体（2 - 1）の紫外 - 可視吸収スペクトルである。

【図 11】重合体（2 - 1）の簡易コーシーの公式によってフィッティングされた屈折率の波長分散である。

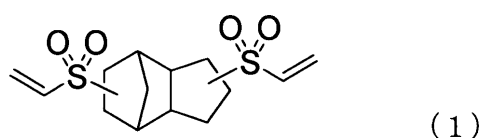
【発明を実施するための形態】

【0019】

10

本発明の化合物は、下記式（1）で示される、ビス（ビニルスルホン）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン（VSTCD）（以下、本発明の単量体（1）又はVSTCDということがある）である。

【化 3】



【0020】

本発明の単量体（1）は、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン（TCD）部分の硬い構造により、これを単量体の 1 つとして含有する重合体に優れた熱安定性を付与することができる、高いガラス転移温度を得ることができる。

20

さらに、スルホン基を有することで、屈折率を高め、アッペ数も高めることが期待できる。

【0021】

本発明の化合物は、実施例 1 に記載の方法で容易に製造できる。

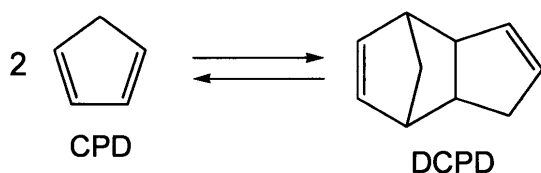
出発物質であるジシクロペンタジエン（DCPD）は、商業的に入手可能である。市販品の例として、例えば、TCI 社製のものが挙げられる。

【0022】

ジシクロペンタジエン（DCPD）は、シクロペンタジエン（CPD）が室温においてディールス - アルダー二量化することにより生成する。

30

【化 4】



【0023】

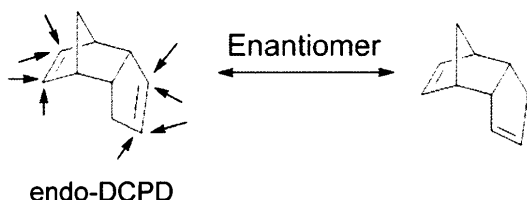
ジシクロペンタジエン（DCPD）を含むトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン（TCD）の誘導体には、多数の構造異性体が含まれる。endo 異性体（endo isomer）及び exo 異性体（exo isomer）の両方が存在し得る。上記シクロペンタジエン（CPD）のディールス - アルダー二量化反応では、endo 異性体が優先的に得られる。一般的に商業的に入手可能なジシクロペンタジエン（DCPD）は、95% 以上のエンド体含有するものである。また、ジシクロペンタジエン（DCPD）には下記のように鏡像異性体も存在する。

40

尚、図中の矢印は、チオール - エン反応において、チオール（例えば、2 - メルカプトエタノール）が結合し得る、ジシクロペンタジエンの 2 つの二重結合における 4 つの可能な反応位置を示す。

【0024】

【化 5】



【 0 0 2 5 】

多種類の異性体の存在は化合物の正確な同定を困難にするが、この無秩序が重合体の溶解性を高めるのに、また、この単量体化合物由来の重合体の複屈折を低下させるのに役に立っていると考えられる。

10

【 0 0 2 6 】

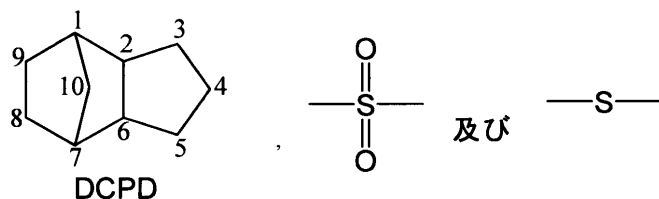
本発明の単量体(1)は硬い構造を有し、これを単量体の1つとして含む重合体の熱安定性を向上させることができる。また、本発明の単量体(1)は高密度構造を有し、これを単量体の1つとして含む重合体の屈折率を高めると同時にガラス転移温度(T_g)の向上にも寄与する。

【 0 0 2 7 】

次に、本発明の重合体は、少なくともトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を含み、かつ同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合する場合を含まない繰り返し単位を有することを特徴とする。

20

【化 6】



【 0 0 2 8 】

本発明の重合体は、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン部分の硬い構造を反映して、これまでに報告されたPES類(T_g : 50 付近)に比べて非常に高いガラス転移温度(T_g)を示す。また、同時に導入されたスルホン基、スルフィド基及びトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン部分の高密度構造により、熱可塑性樹脂としては、これまでに報告されている樹脂に比べて高屈折率かつ高アッペ数を示す。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の重合体は、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造、スルホン基及びスルフィド基を少なくとも含んでいればよく、これらの必須の構成単位以外の任意の構成単位を含んでいてもよい。任意の構成単位としては、例えば、炭素数1~10のアルキレン基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合していると、チオアセタール基を構成し、熱安定性が低下するため、好ましくない。同一の炭素原子に複数の硫黄原子が結合しない構造とするために、アルキレン基等の任意の基が硫黄原子の間に位置することが必要である。

40

【 0 0 3 1 】

本発明の重合体の数平均分子量(M_n)は、通常5,000~100,000の範囲であり、好ましくは10,000~50,000の範囲である。数平均分子量が5,000より小さいと機械特性や熱特性が低下するおそれがあり、逆に100,000より大きいと粘度が高すぎるおそれがある。

【 0 0 3 2 】

本発明の重合体の分子量分布(M_w/M_n)は、通常1.5~2.5の範囲であり、好ましくは1.6~2.4の範囲である。

50

【 0 0 3 3 】

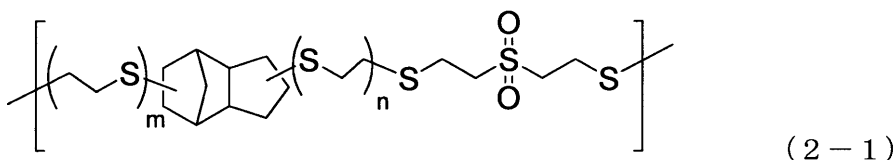
本発明の重合体は、非常にバランスの良い熱特性及び光学特性を有し、特にレンズ材料としての光学適用に好適である。

また、本発明の重合体は、ガラス転移温度が高く、射出成形法によっても成形が可能である。

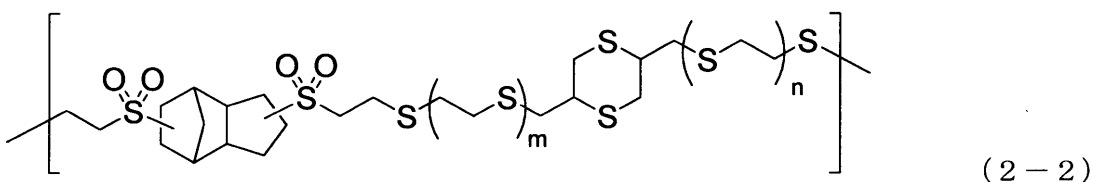
【 0 0 3 4 】

本発明の重合体は、下記式 (2 - 1) 及び / 又は下記式 (2 - 2) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【 化 7 】



10



【 0 0 3 5 】

式 (2 - 1) 及び (2 - 2) 中の m 及び n は、それぞれ独立して 0 ~ 10 の整数を表し、好ましくは 0 である。

20

【 0 0 3 6 】

式 (2 - 1) において、スルフィド基とトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカン (T C D) との結合位置は、T C D の 3 位及び 4 位のうちの一方、及び 8 位及び 9 位のうちの一方であるが、重合体中において一律に同じではなく、各組み合わせが混在したものとなる。

【 0 0 3 7 】

式 (2 - 1) 及び / 又は式 (2 - 2) で表される繰り返し単位を有する重合体は、重合体の繰り返し単位の合計を 100 モル % としたときに、式 (2 - 1) 及び / 又は式 (2 - 2) で表される繰り返し単位を、50 モル % 以上含有していることが好ましく、80 モル % 以上含有していることがより好ましい。50 モル % 未満であると、本発明の重合体の特性が十分に発揮されないおそれがある。

30

【 0 0 3 8 】

重合体 (2 - 1) は、実施例 3 に記載の製造方法によって製造することができる。

重合体 (2 - 1) は、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカンジチオール (T C D S H) とジビニルスルホン (D V S) とを重合させて得られる。トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカンジチオール (T C D S H) は公知化合物であり、例えば、特開 2008 - 63276 号公報に記載の方法に従って製造することができる。具体的には合成例 2 に記載の製造方法によって製造することができる。

40

【 0 0 3 9 】

本発明の重合体の繰り返し単位には、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカン構造、スルホン基及びスルフィド基に加え、さらにジチアン環を含むことも好ましい。ジチアン環を含むことにより、さらに屈折率を高めることができる。

【 0 0 4 0 】

ジチアン環をさらに含む繰り返し単位を有する本発明の重合体としては、上記式 (2 - 2) で表される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

式 (2 - 2) において、スルホン基とトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカン (T C D) との結合位置は、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² , 6] デカン (T C D) の 3 位及

50

び4位のうちの一方、及び8位及び9位のうちの一方であるが、重合体中において一律に同じではなく、各組み合わせが混在したものとなる。

【0042】

重合体(2-2)は、実施例2に記載の製造方法によって製造することができる。

重合体(2-2)は、本発明の単量体(1)(VSTCD)と、高硫黄含量の2,5-ビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアン(以下、BMMDということがある)とをマイケル付加重合反応によって重合させて得られる。

BMMDは、特開平6-192250号公報に記載の方法に従って製造することができる。具体的には合成例1に記載の製造方法によって製造することができる。

【0043】

重合体(2-2)は、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン(TCD)部分の硬い構造を反映して、これまでに報告されたPES類のT_gが50 付近であるのに対し、113 と非常に高く、熱安定性に優れている。また、同時に導入されたスルフィド基、スルホン基及びトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン(TCD)部分の高密度構造により、熱可塑性樹脂としては、高屈折率(1.6322)かつ高アッペ数(45.8)を示す。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0045】

(材料)

ジシクロペンタジエン(TCI社製)、2-メルカプトエタノール(TCI社製)、塩化チオニル(TCI社製)、 , ' -アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN、Wako社製)、及びその他の薬品をそのまま使用した。

BMMDは、Okubo, T.; Kohmoto, S.; Yamamoto, M. J. Appl. Polym. Sci. 1998, 68, 1791-1799. に報告された方法に従って製造したものを用いた。

【0046】

(物性の評価方法)

実施例における各分析データ及び図面における各種チャートは下記方法に従って取得した。

(1) FT-IRスペクトル

Horiba FT-720スペクトロメーター(Horiba社製)でFT-IRチャートを得た。

【0047】

(2) ¹H NMRスペクトル

溶媒としてCDCl₃又はDMSO-d₆を用い、対照(0ppm)としてトリメチルシラン(TMS)を用いて、Bruker DPX300Sスペクトロメーター(Bruker社製)で、溶液状態での¹H NMRスペクトルを記録した。

【0048】

(3) 数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)

数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)を、2つのポリスチレンゲルカラム(TSK GELS GMH_HR-M、東ソー社製)を備えるJASCO PU-2080 Plus(JASCO社製)でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で決定した。

0.01MのLiBrを含有するDMFを、標準ポリスチレンサンプルによって校正された流速1.0mL/分の溶媒として用いた。

【0049】

(4) 紫外-可視透過率スペクトル

10

20

30

40

50

波長 250 ~ 800 nm の範囲で J A S C O V - 560 UV / Vis スペクトロメーター (J A S C O 社製) で記録した。

【 0050 】

(5) 熱重量分析 (TGA 曲線)

S e i k o E X S T A R 6000 TG / DTA 6300 サーマルアナライザー (S e i k o 社製) を用い、10 / 分の加熱速度で熱分析を行った。

【 0051 】

(6) 示差走査熱量測定 (DSC 曲線)

S e i k o E X S T A R 6000 DSC 6200 (S e i k o 社製) を用い、窒素雰囲気下、20 / 分の加熱速度で熱分析を行った。

10

【 0052 】

(7) ポリマーフィルタの屈折率

高輝度のハロゲンランプを白色光源として用い、A b b e 屈折計 (A t a g o 社製、D R - M 4) で、単色光フィルムを変えて 486、589 及び 656 nm の波長で測定した。

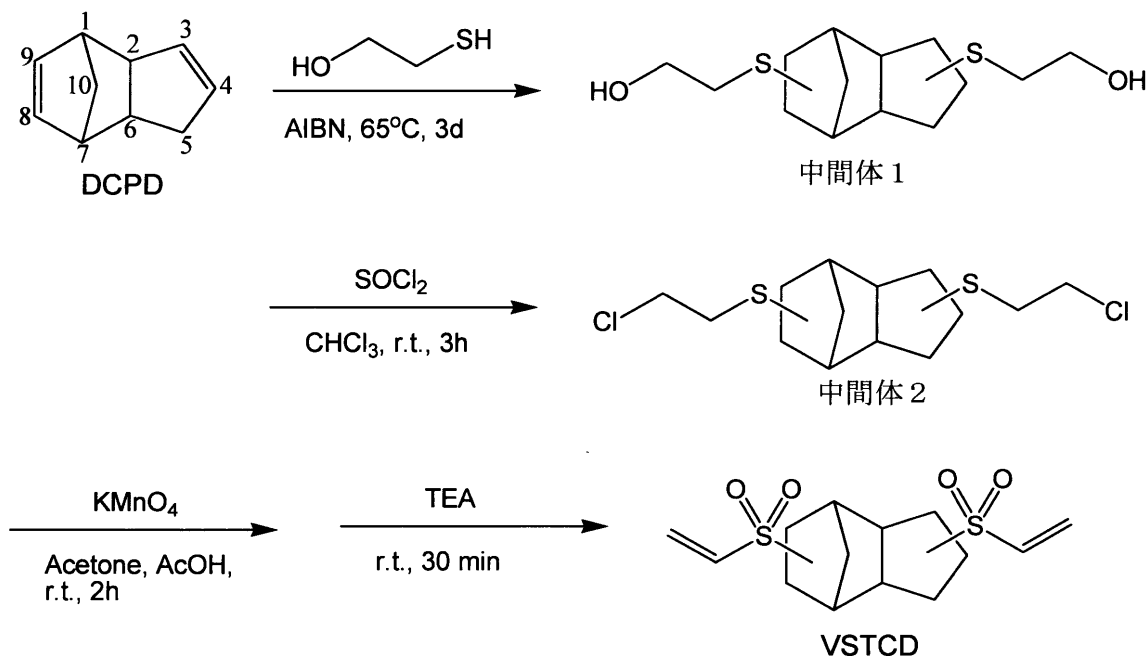
【 0053 】

実施例 1

下記合成スキームに従ってビス (ビニルスルホン) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン (V S T C D) を製造した。

【 化 8 】

20



30

【 0054 】

(1) ビス (2 - ヒドロキシエチルスルファニル) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン (中間体 1 ; 異性体混合物) の合成

40

フラスコにジシクロペンタジエン (2.64 g、20 mmol) を入れ、2 - メルカプトエタノール (3.44 g、44 mmol) を氷浴上でゆっくりと加えた。AIBN (0.164 g、1 mmol) を加えた後、溶液を窒素雰囲気下 65 °C で 24 時間攪拌した。さらに AIBN (0.164 g、1 mmol) を溶液に加え、65 °C で 48 時間攪拌し続けた。

次いで、溶液を室温まで冷却し、5 % NaOH 水溶液を加えて未反応の 2 - メルカプトエタノールを除去した。混合物をジクロロメタン (DCM) で数回抽出し、集めた有機相を MgSO₄ で乾燥し、溶媒を蒸発させた。

得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、アセトン : DCM = 1 : 5)

50

で精製し、粘度の高い無色の液体（中間体 1）を得た（3.64 g、収率 60 %）。得られた中間体 1 の FT - IR、¹H NMR 及び元素分析の結果を下記に示す。

【0055】

FT - IR (NaCl, cm⁻¹) : 3379 (- OH), 2947 (- CH₂ -), 2870 (- CH -), 1458 (- CH₂ -)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) : = 3.82 - 3.67 (t, 4H, CH₂ - OH), 3.22 - 2.87 (m, 2H, CH - S), 2.83 - 2.68 (m, 4H, S - CH₂), 2.83 - 1.10 (m, 14H)

元素分析 : Calcd for C₁₄H₂₄O₂S₂ : 0.25 H₂O : C, 57.39 ; H, 8.43 .

Found : C, 57.26 ; H, 8.28

10

【0056】

(2) ビス(2 - クロロエチルスルファニル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン(中間体 2 ; 異性体混合物)の合成

フラスコに、中間体 1 (1.15 g、4 mmol) の CHCl₃ (4 mL) 溶液を入れ、塩化チオニル (1.0 mL、13.8 mmol) の CHCl₃ (1 mL) 溶液を氷浴上でゆっくりと加えた。塩化チオニルの添加完了後、溶液を室温で 3 時間攪拌した。次いで、反応混合物を NaHCO₃ 水溶液でクエンチし、ジクロロメタン (DCM) で抽出した。

粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、DCM : ヘキサン = 1 : 2) で精製して、粘稠性の無色の液体 (中間体 2) を得た (1.04 g、収率 80 %)。得られた中間体 2 の FT - IR、¹H NMR 及び元素分析の結果を下記に示す。

20

【0057】

FT - IR (NaCl, cm⁻¹) : 2954 (- CH₂ -), 2869 (- CH -), 1442 (- CH₂ -)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) : = 3.73 - 3.59 (t, 4H, CH₂ - Cl), 3.27 - 2.77 (m, 6H, CH - S - CH₂), 2.71 - 1.10 (m, 12H)

元素分析 : Calcd for C₁₄H₂₂Cl₂O₂ : C, 51.68 ; H, 6.82

30

Found : C, 51.73 ; H, 6.72

【0058】

(3) ビス(ビニルスルホニル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン (VSTCD ; 異性体混合物) の合成

中間体 2 (1.00 g、3.07 mmol) の酢酸 (5 mL) 及びアセトン (5 mL) の溶液に、氷浴上で、KMnO₄ (2.14 g、13.5 mmol) をゆっくりと加えた。

KMnO₄ の添加完了後、混合物を室温で 2 時間攪拌した。次いで、DCM (50 mL)、水及び K₂CO₃ を加え、残った KMnO₄ を Na₂SO₃ で還元した。褐色の混合物を Celite (登録商標、Celite Corporation 製) で濾過し、褐色の固体を熱 DCM でよく洗浄した。この 2 相の濾液に、トリエチルアミン (1 mL) を加え、30 分間激しく攪拌した。脱離反応の完了を薄層クロマトグラフィー (TLC) で確認した後、有機相を集め、希塩酸溶液で洗浄した。

40

粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、アセトン : DCM = 1 : 20) で精製してべたついた白色のペースト (VSTCD) を得た (1.04 g、収率 80 %)。得られた VSTCD の FT - IR、¹H NMR 及び元素分析の結果を下記に示す。

【0059】

FT - IR (KBr, cm⁻¹) : 3109 (- CH = CH₂), 3055 (- CH = CH₂), 2962 (- CH₂ -), 2884 (- CH -), 1612 (- C = C -), 1458 (- CH₂ -), 1304 (- SO₂ -), 1126 (- SO₂ -)

50

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25, ppm): δ = 6.67 - 6.55 (m, 2H, CH-CH₂), 6.50 - 6.39 (m, 2H, CH-CH₂), 6.25 - 6.16 (m, 2H, CH-CH₂), 3.58 - 1.42 (m, 14H)

元素分析: Calcd for C₁₄H₂₀O₄S₂: C, 53.14; H, 6.37

Found: C, 53.03; H, 6.17

【0060】

上記中間体 1、2 及び VSTCD の CDCl_3 中での ^1H NMR チャートを図 1 に示す。

中間体 1 のヒドロキシメチレン基に対応して 3.75 ppm に、中間体 2 のクロロメチレン基に対応して 3.66 ppm に、及び VSTCD のビニルスルホン基に対応して 6.62、6.45 及び 6.21 ppm に、特徴的なシグナルが観測された。

また、VSTCD の FT-IR スペクトルでは、3109 及び 3055 cm^{-1} にビニル C-H の吸収、及び 1304 及び 1126 cm^{-1} にスルホン基の吸収を観測した。

【0061】

合成例 1: 2, 5 - ビス(メルカプトメチル) - 1, 4 - ジチアン (BMMD) の合成

アリルジスルフィド (10.3 g、70.2 mmol) と炭酸カルシウム (0.14 g) のジクロロメタン (170 mL) の懸濁溶液に塩化スルフィル (9.5 g、70.2 mmol) を -30 で 45 分かけて滴下した。滴下終了後、混合溶液を -30 で 24 時間攪拌した。反応終了後、混合溶液を濾別、溶媒を減圧留去し、2, 5 - ジクロロメチル - 1, 4 - ジチアンの粗生成物を 15.4 g 得た。得られた 2, 5 - ジクロロメチル - 1, 4 - ジチアンの粗生成物にとチオウレア (10.8 g、0.142 mmol) のエタノール (47 mL) 溶液を 1 時間加熱還流した。その後、室温まで冷却し、2, 5 - ジクロロメチル - 1, 4 - ジチアンのイソチウロニウム塩を析出させ濾取した (22.0 g)。

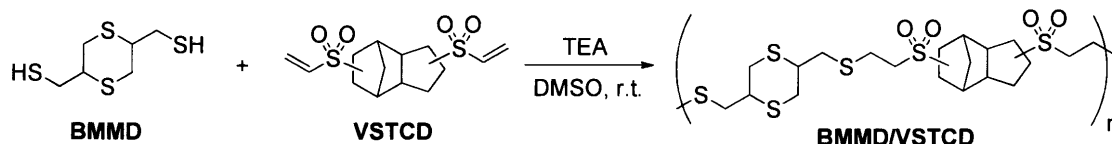
次に、得られた 2, 5 - ジクロロメチル - 1, 4 - ジチアンのイソチウロニウム塩の水懸濁液 (63 mL) に水酸化ナトリウム (5.81 g) 水溶液 (31 mL) を 90 で滴下した。反応液を 1 時間加熱還流し、室温まで冷却した。6 N 塩酸を反応液の pH が 2 ~ 3 になるまで加え、有機層をベンゼンで抽出した。抽出物を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧蒸留で精製した (7.76 g、52% 収率)。

【0062】

実施例 2: 重合体 (2-2) の製造

重合体 (2-2) (BMMD / VSTCD) を、下記反応スキームに従って製造した。

【化 9】



【0063】

合成例 1 で合成したビス(メルカプトメチル) - 1, 4 - ジチアン (BMMD; 0.5 mmol、0.106 g) 及び実施例 1 で合成したビス(ビニルスルホン)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン (VSTCD; 0.5 mmol、0.158 g) のジメチルスルホキシド (DMSO; 1 mL) 溶液に、触媒量のトリエチルアミン (TEA) を加え、溶液を室温で 24 時間攪拌した。得られた粘度の高い液体をメタノール中に注ぎ、生じた沈殿物を回収し、白色粉末の BMMD / VSTCD (重合体 (2-2)) を得た (0.206 g、収率 78%)。

得られた重合体 (2-2) の FT-IR、 ^1H NMR 及び元素分析の結果を下記に示し、 ^1H NMR チャートを図 2 に示す。

【0064】

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2954 (アルキル C-H), 1304 (-SO₂), 1119 (-SO₂-)

10

20

30

40

50

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 40 °C, ppm): δ = 3.84 - 3.27 (6H), 3.14 - 2.82 (14H), 2.80 - 1.36 (12H)

元素分析: Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_6$: C, 45.42; H, 6.10

Found: C, 45.09; H, 5.83

【0065】

(熱特性の評価)

重合体(2-2)のTGA曲線及びDSC曲線を図3及び4に示す。

得られた重合体(2-2)の分解温度及びガラス転移温度(T_g)によって熱安定性を評価した。一般に、射出成形法によって製造される光学部材は、約100 °C超、好ましくは120 °C超の T_g が必要である。また、射出成形温度での材料の安定性が非常に重要である。TGAによる5%重量減少温度($T_{5\%}$)で分解温度を評価し、DSC測定によって T_g を決定した。重合体(2-2)は270 °C付近まで重量減少が無く、高い熱安定性を示した。

$T_{5\%}$ 値は303 °Cであり、従来のPES類に匹敵し、PES類の分解がレトロマイケル付加反応で始まり、幾つかの分解が続く、同じ工程を経るであろうことを示している。

また、大気下200 °Cの加熱で着色は見られなかった。

【0066】

一方、DSC測定において113 °Cで重合体(2-2)の明瞭なガラス転移が観察され、VSTCDの異性体構造を反映して結晶性は検出されなかった。重合体(2-2)の T_g 値は、50 °C付近での従来のPES類と比べて大きく改善された。

トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン構造は、環式の縮合構造であるために硬く、これを導入することによりPES類の T_g 値が効果的に高められた。

【0067】

(光学特性の評価)

重合体(2-2)の紫外-可視吸収スペクトル及び簡易コーシーの公式によってフィッティングされた屈折率の波長分散を図5及び6に示す。

光学特性、透明性、屈折率、及びアッペ数を紫外-可視吸収スペクトロメーター及びアッペ屈折計によって評価した。膜厚10 μm の重合体(2-2)のフィルムの紫外-可視吸収スペクトルを図5に示す。

重合体(2-2)は、従来の高透明PES類と同様に可視領域(>400 nm)において高い透明性を示した。400 nmにおけるフィルムの透過率は98% (フレネル反射無し)であり、光学適用に好適である。

異性体構造に由来する脂肪族構造及び非晶質性は、ポリマーに無色で高い透明性を与えることがわかる。

重合体(2-2)の589、486及び656 nmにおける屈折率、並びにアッペ数を表1にまとめた。このようにして得られた屈折率の波長分散(n)を、下記簡易コーシーの公式を用いてフィッティングした曲線でプロットした(図5)。

$$n = n_0 + D / \lambda^2$$

無限大の波長(n_0)での屈折率及び分散係数(D)はそれぞれ1.6028及び7454であった。

重合体(2-2)は、高い屈折率($n_D = 1.6228$)と同時に高いアッペ数($A_D = 45.8$)を示した。

高い原子屈折を有する硫黄原子及び低い分子分散を有するスルホン基を同時に導入することで、高屈折率で高アッペ数の重合体を得られることがわかる。

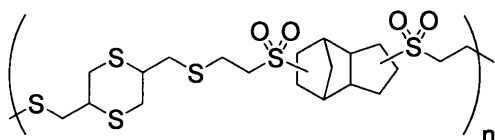
【0068】

また、下記に示すように、脂肪族、スルフィド及びスルホン基を有する類似の構造、及び同等の硫黄含量(SC)を有している公知の1,4-シクロヘキサジチオール(CHDT)/ジビニルスルホン(DVS)(特許文献2に記載の重合体)に比べて、重合体(2-2)は、屈折率が高い。これは、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンの高密

度構造により、分子容積が減少し、それによって重合体の屈折率が高められるものと考えられる。

【 0 0 6 9 】

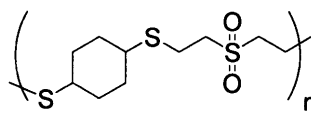
【 化 1 0 】



BMMD/VSTCD

$n_D=1.6322$

SC=36.38%



CHDT/DVS

$n_D=1.6022$

SC=36.10%

10

【 0 0 7 0 】

重合体 (2 - 2) の熱特性及び光学特性を表 1 にまとめた。

【 表 1 】

硫黄含量	36.38%	$T_{400\text{ nm}}^d$	98%
M_n^a	28,400	n_D^e	1.6228
M_w/M_n	2.38	n_F^f	1.6322
$T_{5\%}^b$	303 °C	n_C^g	1.6186
T_g^c	113 °C	v_D^h	45.8

20

^a : G P C (D M F 、 ポリスチレン換算) によって決定した。

^b : 5 % 重量減少温度

^c : ガラス転移温度

^d : 4 0 0 n m における透過率

^e : 5 8 9 n m で測定した屈折率

^f : 4 8 6 n m で測定した屈折率

^g : 6 3 3 n m で測定した屈折率

^h : 式 (1) によって算出したアッペ数

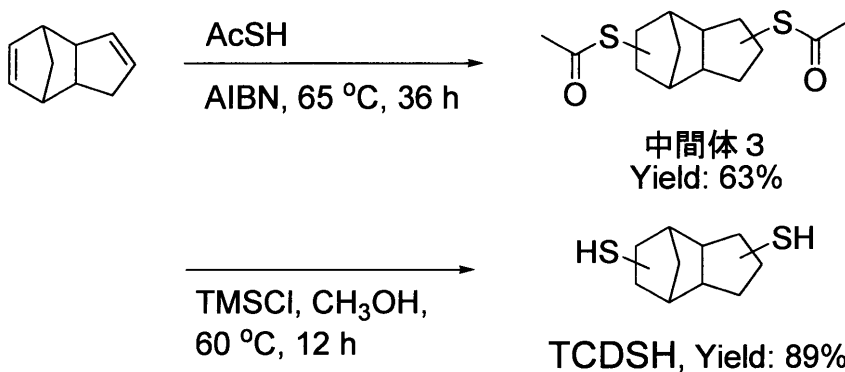
【 0 0 7 1 】

30

合成例 2 : トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , ⁶] デカンジチオール (T C D S H) の合成

下記合成スキームに従ってトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , ⁶] デカンジチオール (T C D S H) を製造した。

【 化 1 1 】



40

【 0 0 7 2 】

(1) ビス (アセチルスルファニル) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , ⁶] デカン (中間体 3 ; 異性体混合物) の合成

ジシクロペンタジエン (2 . 6 4 g 、 2 0 m m o l) を入れたフラスコに、チオ酢酸 (4 . 2 7 m L 、 6 0 m m o l) を氷浴上でゆっくりと加えた。A I B N (0 . 1 6 4 g 、 1 m m o l) を加えた後、この溶液を窒素雰囲気下、6 5 °C で 3 6 時間攪拌した。反応後

50

、減圧下 65 °C で未反応のチオ酢酸を除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、DCM：ヘキサン＝2：1）で精製し、無色の液体（中間体 3）を得た（3.56 g、収率 63 %）。得られた中間体 1 の FT-IR 及び ^1H NMR の結果を下記に示す。

【0073】

FT-IR (NaCl, cm^{-1}) : 2954 (-CH₂-), 2870 (-CH-), 1689 (C=O)

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) : δ = 3.87 - 3.62 (2H, -CH-SAc), 2.33 - 2.26 (6H, CH₃-C=O), 2.64 - 1.15 (m, 14H)

10

【0074】

(2) トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジチオール (TCDSH; 異性体混合物) の合成

中間体 3 (1.42 g、5 mmol) とトリメチルシリルクロライド (0.1 mL、0.73 mmol) のメタノール (10 mL) 溶液を 60 °C で 12 時間攪拌した。溶媒を除去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、CHCl₃：ヘキサン＝1：2）で精製し、無色の液体である TCDSH を得た (0.893 g、収率 89 %)。得られた TCDSH の FT-IR 及び ^1H NMR の結果を下記に示す。

【0075】

FT-IR (NaCl, cm^{-1}) : 2954 (-CH₂-), 2870 (-CH-), 2546 (-SH)

20

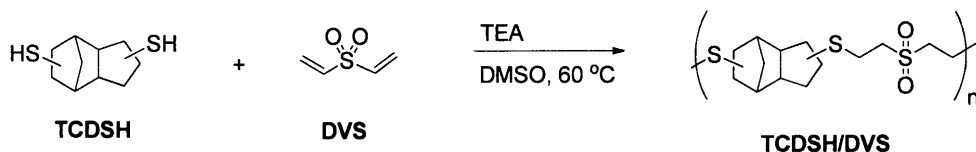
^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) : δ = 3.25 - 3.00 (2H, -CH-SH), 1.75 - 1.71 (d, 1H, -SH), 1.64 - 1.60 (d, 1H, -SH), 2.68 - 1.22 (m, 14H)

【0076】

実施例 3：重合体 (2-1) の製造

重合体 (2-1) (TCDSH / DVS) を、下記反応スキームに従って製造した。

【化 12】



30

【0077】

合成例 2 で合成したトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジチオール (TCDSH; 3 mmol、0.600 g) 及びジビニルスルホン (DVS; 3 mmol、0.369 g) のジメチルスルホキシド (DMSO; 1.5 mL) 溶液に、触媒量のトリエチルアミン (TEA) を加え、溶液を 60 度 24 時間攪拌した。得られた粘度の高い液体をメタノール中に注ぎ、生じた沈殿物を回収し、白色粉末の TCDSH / DVS (重合体 (2-1)) を得た (0.821 g、収率 85 %)。

40

得られた重合体 (2-1) の FT-IR、 ^1H NMR 及び元素分析の結果を下記に示し、 ^1H NMR スペクトルを図 7 に示す。

【0078】

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2947 (アルキル C-H), 2870 (アルキル C-H), 1319 (-SO₂-), 1119 (-SO₂-)

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40 °C, ppm) : δ = 3.51 - 3.37 (4H), 2.98 - 2.78 (4H), 3.34 - 1.04 (14H)

元素分析 : Calcd for C₂₀H₃₂O₄S₆ : C, 52.79; H, 6.69

Found : C, 52.37; H, 6.62

50

【 0 0 7 9 】

重合体（ 2 - 1 ）の熱特性及び光学特性を、重合体（ 2 - 2 ）と同様に評価し、結果を表 2 にまとめる。また、重合体（ 2 - 1 ）の TGA 曲線、DSC 曲線、紫外 - 可視吸収スペクトル、及び屈折率の波長分散を、図 8 ~ 1 1 に示す。

【表 2】

硫黄含量	30.2%	$T_{400\text{ nm}}^d$	98%
M_n^a	19,300	n_D^e	1.6052
M_w / M_n	1.96	n_F^f	1.6142
$T_{5\%}^b$	296 °C	n_C^g	1.6016
T_g^c	74 °C	v_D^h	48.0

表 2 中の $a \sim h$ は、表 1 と同じである。

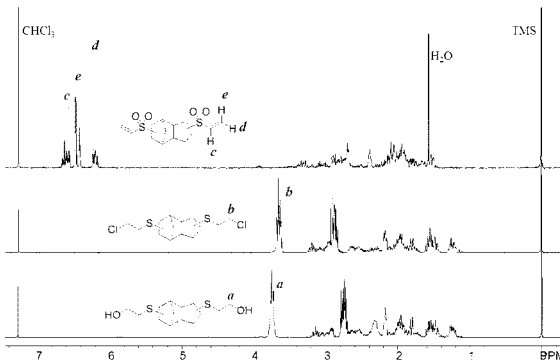
【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

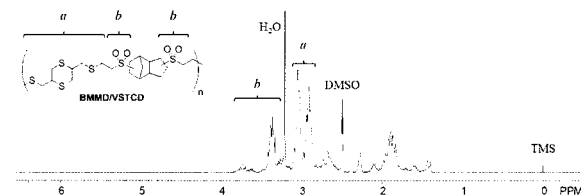
本発明の化合物、ビス（ビニルスルホン）トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン（ V S T C D ）は、光学適用のための単量体として有用である。

本発明の重合体は、非常にバランスの良い熱特性及び光学特性を有しており、特に射出成形によって製造されるレンズの材料としての光学適用に有用である。

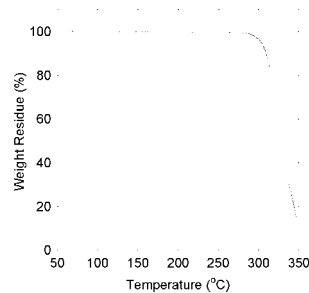
【 図 1 】



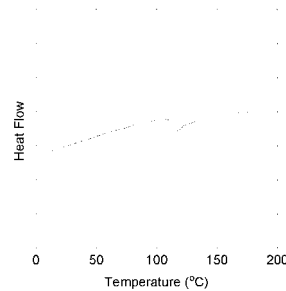
【 図 2 】



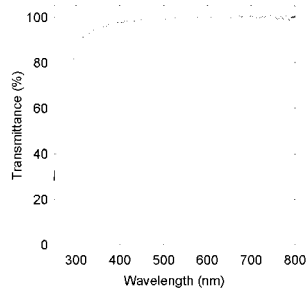
【 図 3 】



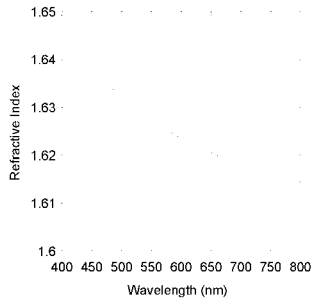
【 図 4 】



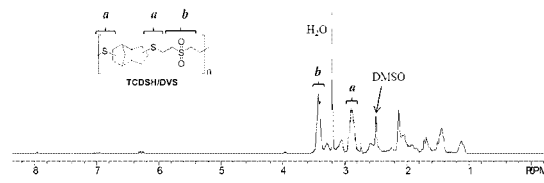
【図 5】



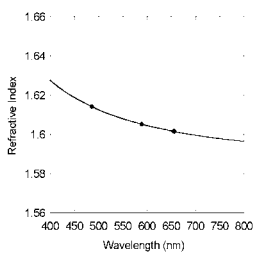
【図 6】



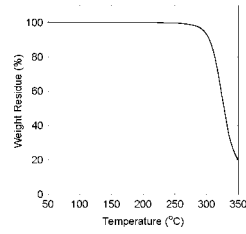
【図 7】



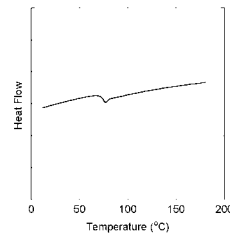
【図 11】



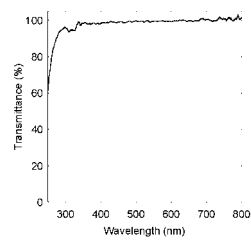
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 慎治
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 東原 知哉
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 鈴木 康夫
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 菅原 周一
東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
- F ターム(参考) 4J030 BA04 BA10 BA32 BB07 BC08 BC37 BD21 BF07 BF19 BG25