

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4905991号
(P4905991)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 75/04 (2006. 01) C O 8 G 75/04
C O 8 G 77/20 (2006. 01) C O 8 G 77/20

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-54389 (P2008-54389)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成20年3月5日 (2008. 3. 5)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2009-209277 (P2009-209277A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成21年9月17日 (2009. 9. 17)	(73) 特許権者	304021417
審査請求日	平成22年10月28日 (2010. 10. 28)		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
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100100608
			弁理士 森島 なるみ
		(72) 発明者	奥津 理恵
			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

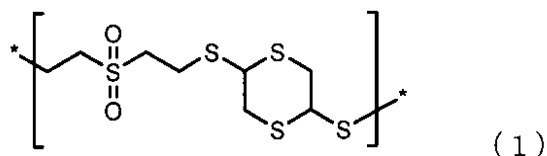
(54) 【発明の名称】 高アッペ数を有する高屈折率材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)

【化 1】



で示される構造単位を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した、ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) が 1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 である重合体。

10

【請求項 2】

2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアンとジビニルスルホンとを、重合させる請求項 1 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記 2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアンが、40 モル%以上がシス異性体からなる請求項 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、高屈折率と高アッペ数を同時に有する重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、レンズ材料として無機ガラスに代わり、軽量で耐衝撃性が高く大量生産が可能なプラスチックレンズが多く用いられるようになってきている。眼鏡レンズの分野においてはプラスチックレンズの割合が9割にも達している。このような光学レンズの分野において、レンズのさらなる軽薄化を目的とし、高屈折率化が進められている。一方、重要な光学特性の一つとしてアッペ数がある。これは光の波長による屈折率差の度合いを表すものであり、アッペ数が高いほど差が小さく良いレンズであると言える。しかしながら、有機材料で屈折率とアッペ数は二律背反の関係にあり、これらを同時に向上させることは困難であった。

10

【0003】

また、プロジェクションテレビ等に使用されるフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等の光学レンズは、プレス法、キャスト法等の方法により製造されてきた。しかし、これらの方法では、製造時の加熱及び冷却に長時間を必要とするため、生産性が低いという問題があった。

【0004】

このような問題点を解決するために、近年、紫外線硬化性樹脂組成物を用いてレンズを製作することが検討されている。具体的には、レンズ形状の付いた金型と透明樹脂基板との間に紫外線硬化性樹脂組成物を流し込んだ後、透明樹脂基板の側から紫外線を照射し、該組成物を硬化させることによって、短時間でレンズを製造することができる。

20

近年のプロジェクションテレビやビデオプロジェクターの薄型化及び大型化に伴い、光学レンズを形成するための紫外線硬化性樹脂組成物に対して、高い屈折率を有することや、いわゆる青色抜け（画面が青みを帯びる現象）を防止することや、優れた力学特性を有することや、硬化前に適当な粘度（薄型化及び大型化に適する小さな粘度）を有すること等が要求されている。

【0005】

ここで、光学レンズを形成するための樹脂組成物として、例えば、特定の構造を有するジオール（a）と芳香族有機ポリイソシアネート（b）と水酸基含有（メタ）アクリレート（c）との反応物であるウレタン（メタ）アクリレート（A）、該（A）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（B）、及び光重合開始剤（C）を含むことを特徴とする樹脂組成物が提案されている（特許文献1）。

30

【0006】

また、A成分：特定の一般式で表わされるビス（アクリロキシメチル又はメタクリロキシメチル）トリシクロデカン40～80重量％、B成分：ペンタエリスリトールテトラキス（ β -チオプロピオネート）又はペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）10～50重量％、C成分：ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート又はジビニルベンゼン10～40重量％、からなる混合物を重合硬化して得た、屈折率（ N_D 20℃）が1.53以上、アッペ数（ v_D 20℃）が40以上である高アッペ数レンズ（特に、眼鏡用レンズ）が提案されている（特許文献2）。

40

【0007】

しかし、特許文献1、2等の技術を用いても、プロジェクションテレビ等の光学レンズに対する近年の要求、即ち、光学レンズの薄型化による高屈折率の要求と、高アッペ数の要求を共に十分満足させることは困難である。

【0008】

特に、プロジェクションテレビ等の光学レンズを形成するための有機系材料は、一般的に、長波長光よりも短波長光に対する屈折率が高いため、アッペ数が小さいと、長波長光（赤色）に比べ、短波長光（青色光）をより大きく屈折させ、テレビ画面で青色抜け（画面が青みを帯びる現象）が起きるという問題がある。近年主流になりつつある薄型のリア

50

プロジェクションテレビ等においては、光源からフレネルレンズへの光の入射角が鋭角となり、短波長光がさらに顕著に屈折されるため、この青色抜けが大きな問題となっている。

尚、この青色抜けの問題を解消するためにアッペ数を大きくすると、屈折率が急に小さくなり、プロジェクションテレビ等における薄型化を実現することができなくなる。

【0009】

【特許文献1】特開平5-255464号公報

【特許文献2】特開平2-141702号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、高い屈折率と高いアッペ数とを同時に有する重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、1,4-ジチアン-2,5-ジチオールとジビニルスルホンとをマイケル付加重合させて得られる新規重合体が、高屈折率かつ高アッペ数を有することを見出し、本発明を完成させた。

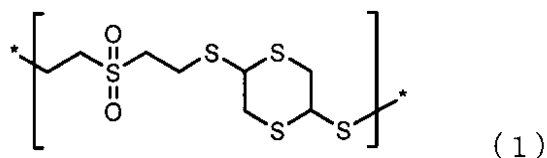
【0012】

即ち、本発明は下記の重合体及び重合体の製造方法を提供する。

20

1. 下記式(1)

【化2】



で示される構造単位を有する重合体。

2. 2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアンとジビニルスルホンとを、重合させる1に記載の重合体の製造方法。

30

3. 前記2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアンが、40モル%以上がシス異性体からなる2に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高屈折率と高アッペ数とを同時に有する重合体を提供することができる。

本発明によれば、透明性に優れ、高屈折率と高アッペ数とを同時に有する硬化膜を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

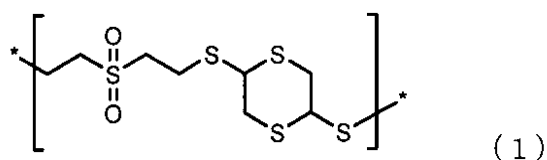
【0014】

40

以下、本発明の重合体について詳細に説明する。

本発明の重合体は下記式(1)で示される構造単位を有することを特徴とする。

【化3】



【0015】

また、本発明の重合体の製造方法(以下、本発明の製造方法という)は、2,5-ジメ

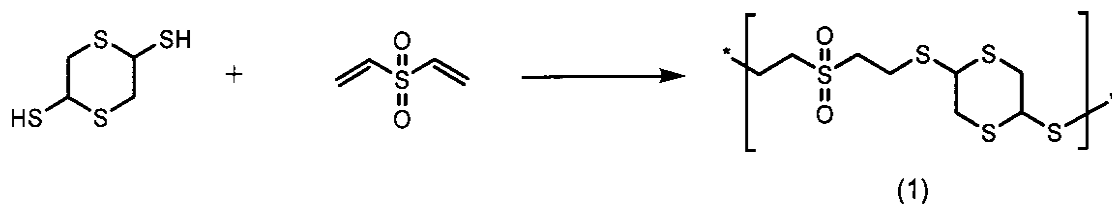
50

ルカプトー１，４－ジチアン（以下、ＤＴ－ＤＴということがある）とジビニルスルホン（以下、ＤＶＳということがある）とを、マイケル付加重合させることを特徴とする。

下記に本発明の製造方法を反応式で示す。

【００１６】

【化４】



10

【００１７】

本発明の重合体の一方の原料モノマーであるＤＴ－ＤＴは公知化合物であり、その製造方法については、後述する合成例において具体的に説明する。

本発明の製造方法で用いるＤＴ－ＤＴには、シス異性体及びトランス異性体が存在し、シス－リッチなＤＴ－ＤＴを用いると、各種溶剤（熱ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ－メチル－ピロリドン（ＮＭＰ）、γ－ブチロラクトン等）に対する溶解性が高く、一方、トランス異性体のみ若しくはトランス－リッチなＤＴ－ＤＴを用いた場合には、溶剤に殆ど溶解しない（実施例１及び２を参照）。このように、ＤＴ－ＤＴのシス－トランス異性体は得られる重合体の溶剤溶解性に影響を与える。本発明の重合体から薄膜を形成する場合には、溶剤に溶解可能な塗布性に優れるシス－リッチなＤＴ－ＤＴを用いることが好ましい。

20

【００１８】

ＤＴ－ＤＴのシス及びトランス異性体の割合（モル比）は、シス異性体の割合が４０モル％以上が好ましく、５０モル％以上であることがより好ましい。シス異性体の割合が上記範囲より少ないと、生成物が有機溶剤に不要化するおそれがある。

【００１９】

シス－リッチなＤＴ－ＤＴを製造するには、シス及びトランスの混合物を過剰のクロロホルムに溶解させ、その後クロロホルムを減圧留去又は－４０℃まで冷却し、析出した固体（トランス体）を濾別すればよい。

30

【００２０】

他方の原料モノマーであるＤＶＳは、例えば試薬として市販されているものを使用することができる。

【００２１】

ＤＴ－ＤＴとＤＶＳの重合反応の反応条件は、特に限定されないが、下記条件を用いることができる。

ジビニルスルホン（ＤＶＳ）（１ｍｍｏｌ）とＤＴ－ＤＴ（０．９～１．１ｍｍｏｌ）を入れ、窒素置換する。脱水クロロホルムやＴＨＦ（２～５ｍＬ）を加えて、モノマーを完全に溶解させた後、トリエチルアミン等の有機塩基を触媒量を加え、常温～８０℃で１～１２時間攪拌する。

40

【００２２】

本発明の重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、１，０００～１００，０００であることが好ましく、５，０００～５０，０００であることがより好ましい。数平均分子量が１，０００未満であると、硬化膜が脆いおそれがあり、１００，０００を超えると、有機溶剤に不溶化するおそれがある。

数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した、ポリスチレン換算の数平均分子量を表す。

【００２３】

本発明の重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１～２の範囲内であることが好ましく、１～１．５の範囲内であることがより好ましい。

50

ここで、重量平均分子量（M_w）も、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定する。

【0024】

本発明の重合体を、例えば、フィルム状に成形する方法は特に制限されないが、目的とするフィルムの厚さ等に応じて適宜選択すればよい。例えば、重合体の溶剤溶液を石英基板等の基材上に塗布（キャスト）し、通常40～120℃、好ましくは80～100℃の温度範囲のホットプレート上で、通常1～5時間、好ましくは1～2時間乾燥させた後、真空炉（Vacuum oven）中、減圧下（圧力0.1～0.5Torr）、通常40～200℃、好ましくは80～100℃の温度範囲で、通常1～12時間、好ましくは3～6時間乾燥させればよい。

10

【0025】

本発明の重合体は、硫黄含量が高く、優れた透明性、高屈折率と高アッペ数とを同時に有するものであるが、これらの物性については、実施例において具体的に説明する。

【実施例】

【0026】

以下、本発明を合成例及び実施例によってさらに具体的に説明する。

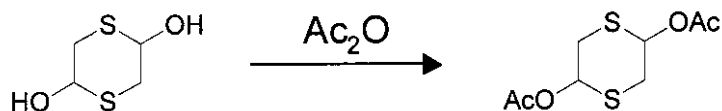
【0027】

合成例 1

2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアンの合成

【化5】

20



滴下ロートを装着した二口ナスフラスコに2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ジチアン（10.4 g, 68.4 mmol）とスターラーチップを入れ、窒素置換し、脱水ピリジン（22 mL）を加えて、原料を溶解させる。氷冷下、1時間かけて、無水酢酸（15.4 g, 149.4 mmol）を滴下し、氷浴中でさらに1時間攪拌する。白色固体が析出し、スターラーチップが回転できなくなったら、水に再沈した後、濾過する。得られた白色固体をメタノールで再結晶し、白色結晶を得た。

30

【0028】

収量：9.9 g

収率：61%

融点：161℃

IR（KBr, cm^{-1} ）：2966, 2935（アルキルC-H）, 1739（エステルC=O）, 1431（アルキルC-H）, 1369（アセチルC-H）, 725（アルキルC-H）

¹H-NMR（CDCl₃, δ , ppm）：2.18（t, 2H, -CH₃）, 2.81（dd, 2H, CHO-CH₂-S）, 3.69（dd, 2H, CHO-CH₂-S）, 5.83（t, 2H, O-CH（CH₂）-S）

40

¹³C-NMR：21.1（-CH₃）, 29.0（S-CH₂-CHS）, 66.1（S-CH-O）, 169.7（C=O）

元素分析：

計算値 C₈H₁₂O₄S₂：C；40.66, H；5.12

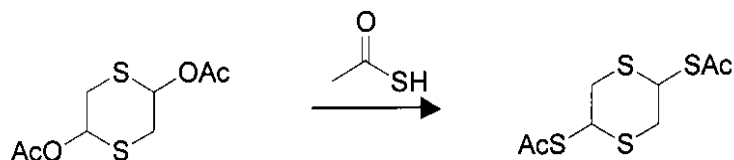
実測値：C；40.75, H；5.04

【0029】

合成例 2

2, 5-ジチオアセトキシ-1, 4-ジチアンの合成

【化 6】



二口ナスフラスコに合成例 1 で得た 2, 5-ジアセトキシ-1, 4-ジチアン (8. 3 g, 35. 2 mmol) とスターラーチップを入れ、窒素置換する。脱水塩化メチレン (88 mL) とチオ酢酸 (6. 43 g, 84. 5 mmol) を加え、氷冷下攪拌する。フッ化ホウ素エーテラート (0. 19 mL) を滴下し、0℃で 2 時間攪拌した後、室温で 5 時間攪拌する。反応溶液を水で 2 回洗浄した後に 20 wt% の炭酸カリウムで洗浄し、さらに水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。減圧乾燥後、得られた淡黄色固体をメタノールで再結晶し、白色結晶を得た。

【0030】

収量: 6. 29 g

収率: 67%

融点: 123℃

IR (KBr, cm^{-1}): 2958, 2904 (アルキル C-H), 1693 (チオエステル C=O), 1353 (アセチル C-H)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2. 38 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2. 94 (dd, 1H, $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHS}$), 3. 12 (dd, 1H, $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHS}$), 3. 34 (dd, 1H, $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHS}$), 3. 63 (dd, 1H, $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHS}$), 4. 87 (m, 2H, $\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}$)

$^{13}\text{C-NMR}$: 30. 4 ($-\text{CH}_3$, シス), 30. 5 ($-\text{CH}_3$, トランス), 33. 6 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}$, トランス), 35. 6 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}$, シス), 41. 9 ($\text{S}-\text{CH}-\text{S}$, トランス), 42. 6 ($\text{S}-\text{CH}-\text{S}$, シス), 192. 8 (C=O, シス), 193. 4 (C=O, トランス)

元素分析:

計算値: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$: C; 35. 8, H; 4. 51

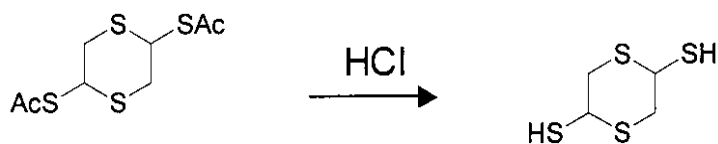
実測値: C; 35. 79, H; 4. 34

【0031】

合成例 3

2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン (DT-DT) の合成

【化 7】



二口ナスフラスコに合成例 2 で得た 2, 5-ジチオアセトキシ-1, 4-ジチアン (13. 5 g, 50. 3 mmol) とスターラーチップを入れ窒素置換する。塩酸/メタノール (3 wt%, 32. 0 mL) と脱水クロロホルム (81 mL) を入れ、60℃で 15 時間攪拌する。室温まで冷却した後、減圧下で溶媒が 20 mL 程度になるまで濃縮し、-40℃に冷却すると、トランス体の白色結晶が沈殿するので、これを濾別した (収量: 3. 0 g, 収率: 32%)。

濾液が中性になるまで水洗し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、減圧乾燥すると、黄色オイル状液体が得られる。クーゲル蒸留器を用いて、0. 12 Torr/180℃で減圧蒸留を行い、得られた黄色結晶をクロロホルムで再結晶して、シス/トランス混合物の白色粉末を得た。

【0032】

10

20

30

40

50

収量：0.75 g

収率：8%

融点：52℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 2934, 2897 (アルキルC-H), 2499 (チオールS-H)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : 2.66 (d, 2H, -SH (トランス)), 2.72 (d, 2H, -SH (シス)), 3.14 (dd, 2H, S-CH₂-CH (トランス)), 3.14 (dd, 2H, S-CH₂-CH (シス)), 3.27 (dd, 2H, S-CH₂-CH (トランス)), 3.41 (dd, 2H, S-CH₂-CH (シス)), 4.10 (td, 2H, CH-SH (トランス)), 4.20 (td, 2H, S-CH-SH (シス))

$^{13}\text{C-NMR}$: 38.8 (S-CH₂-CH), 42.4 (S-CH-SH)

元素分析

計算値：C₄H₈S₄ : C; 26.06, H; 4.37

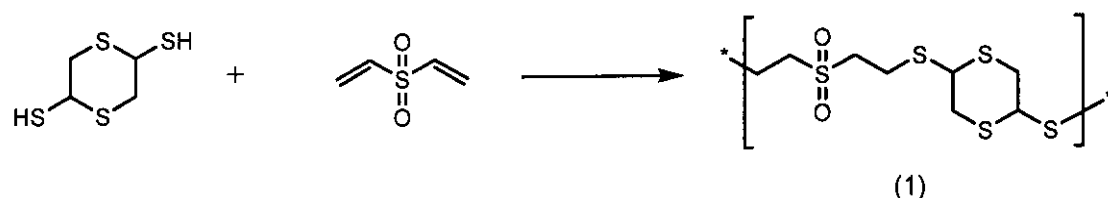
測定値：C; 25.95, H; 4.09

【0033】

実施例1

式(1)で示される構造単位を有する重合体(DVS/DT-DT)の製造

【化8】



片方の口にセプタムラバーを装着した二口ナスフラスコに、ジビニルスルホン(DVS)(104.5 mg, 0.88 mmol)とシス-リッチな合成例3で得たDT-DT(シス:トランス=3:1, 163.0 mg, 0.88 mmol)を入れ、窒素置換する。脱水クロロホルム(2.9 mL)を加えて、モノマーを完全に溶解させた後、トリエチルアミン5滴を加え、常温で3時間攪拌すると、白色沈殿が生じるのでこれを濾過した後、クロロホルムで洗浄する。真空炉(Vacuum oven)中で、60℃、6時間乾燥させ、DVS/DT-DTの重合体を得た($M_n=14400$, $M_w/M_n=1.5$; DMF-GPC)。

【0034】

得られた重合体は、加熱したジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)及び γ -ブチロラクトンに溶解した。

得られた重合体の硫黄含量は、計算の結果53重量%であった。

得られた重合体のFT-IRチャートを図1に示す。

【0035】

実施例2

式(1)で示される構造単位を有する重合体の製造

トランス-リッチなDT-DT(シス:トランス=1:2)を用いた以外は、実施例1と同様にしてDVS/DT-DTを得た。

尚、トランス体のみのDT-DT、若しくはトランス-リッチのDT-DTを用いた場合には、各種溶媒に不溶の白色固体が得られ、DMFに溶解する部分の分子量を測定すると、7000程度であった。

【0036】

<重合体の特性評価>

上記実施例1で得られた重合体(DVS/DT-DT)の下記特性を下記方法により測定した。得られた結果を表1に示す。

【0037】

(硬化膜の調製)

実施例1で製造したDVS/DT-DT(シスーリッチ)の重合体(114mg)を、80℃に加熱したDMF(280μL)に溶解させた後、テフロン(登録商標)テープを貼ったガラス基板の上にキャストした。100℃のホットプレート上で5時間乾燥させた後、真空炉(Vacuum oven)中で、減圧下、170℃で3時間乾燥させると、710μm厚の、透明で自立する(フリースタンディングな)フィルムを得た。

【0038】

(1) 屈折率(n_D^{25})

JIS K7105に従い、(株)アタゴ製アッペ屈折計を用いて、25℃における波長589nmでの屈折率を測定したところ、1.6859であった。

10

【0039】

(2) アッペ数 v の測定

(株)アタゴ製の多波長アッペ屈折計で求めた、F線(486nm)、C線(656nm)の屈折率はそれぞれ1.6961及び1.6820であった。これらと、上記D線(589nm)の屈折率1.6859と合わせてアッペ数を算出したところ、48.6であった。

【0040】

(3) 透過率(%)

日立製作所社製のU-3500型自記分光光度計を使用して、上記で得られた硬化膜の透過率(%)をそれぞれ測定した。得られた重合体フィルムのUV-可視透過率スペクトルを図2に示す。得られた重合体フィルムは硫黄含量が高いため350nm付近では透明性が低かったが、可視領域(>360nm)では透明性に優れていた(透過率>90%)。この高い透明性は可視領域に吸収を有する π -結合を殆ど有しない分子構造によると考えられる。

20

【0041】

(4) ガラス転移温度(℃)

DSC分析により、上記で得られた硬化膜のガラス転移温度(T_g)を測定したところ、151℃であった。

【0042】

(5) 5%重量減少温度(5% weight loss temperature(N_2))(℃)

30

TGA測定により、上記で得られた硬化膜の熱重量減少率を測定した。5%重量減少率が274.4℃と高い耐熱性を有することがわかる。

【0043】

上記の結果から、本発明の重合体は、高い屈折率と高いアッペ数とを両立でき、かつ透明性にも優れていることがわかる。

また、シスーリッチはDT-DTを用いて製造された重合体は、溶剤への溶解性にも優れており、塗工も容易であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

40

【0044】

本発明の重合体は、高屈折率と高アッペ数とを同時に有しているため、高屈折率及び高アッペ数のいずれか一方又は両方が求められる分野において有用な材料となる。

本発明の重合体は、さらに透明性に優れているため、光学材料、特にプロジェクションテレビ等に使用されるフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等の光学レンズ材料として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

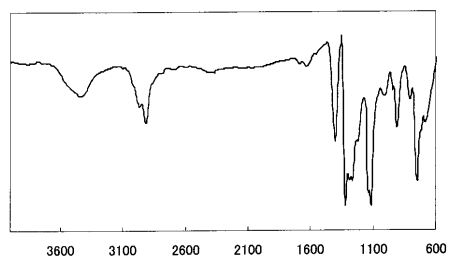
【図1】実施例1で製造された本発明の重合体のFT-IRチャートである。

【図2】実施例1で製造された本発明の重合体溶液及び硬化膜の透過率(%)と波長との

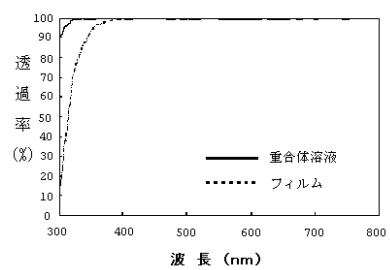
50

関係を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 安藤 慎治
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
- (72)発明者 菅原 周一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開2005-298736 (JP, A)
特開2005-336404 (JP, A)
特開2009-104087 (JP, A)
特公昭38-013539 (JP, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08G 75/00- 75/32
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
CA/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)