

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480021481.9

[51] Int. Cl.

C08F 20/18 (2006.01)

C07C 67/14 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

G02B 6/00 (2006.01)

C07B 59/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年3月26日

[11] 授权公告号 CN 100376606C

[22] 申请日 2004.7.23

[21] 申请号 200480021481.9

[30] 优先权

[32] 2003.7.24 [33] JP [31] 278951/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010869 2004.7.23

[87] 国际公布 WO2005/010061 英 2005.2.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.24

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

共同专利权人 和光纯药工业株式会社

[72] 发明人 佐佐木广树 前泽典明 伊藤伸浩
无藤和重

[56] 参考文献

JP9-197148 A 1997.9.9

JP8-179389 A 1996.7.12

DE3639117 A 1988.5.19

WO01/37049 A1 2001.5.25

审查员 肖刚

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于辉

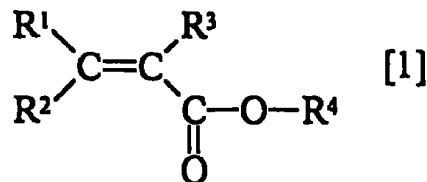
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

[54] 发明名称

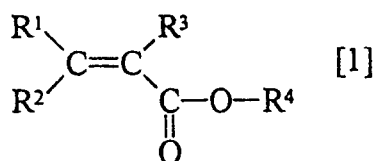
重氢化(甲基)丙烯酸降冰片基酯、其制备方法、其聚合物以及光学元件

[57] 摘要

本发明公开了一种由结构式 [1] 表示的新型化合物, 式中, R^1 和 R^2 各自表示轻或重氢原子, R^3 表示轻或重氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基, R^4 为降冰片基, 前提条件是, 在所述降冰片基中的四个或更多个氢原子是重氢原子; 和公开了通过包括所述化合物的组合物的聚合而制备的新型聚合物。



1. 由结构式[1]表示的化合物:

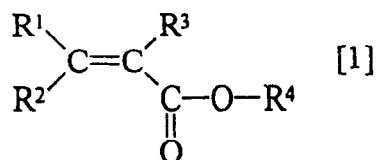


式中, R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子, R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基, R^4 为降冰片基, 前提条件是, 在所述降冰片基中的四个或更多个氢原子是重氢原子。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, 在由 R^4 表示的降冰片基中的五个或更多个氢原子为重氢原子。

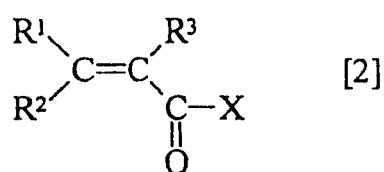
3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, 在由 R^4 表示的降冰片基中的六个或更多个氢原子为重氢原子。

4. 由结构式[1]表示的化合物的制备方法:



式中, R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子, R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基, R^4 为降冰片基, 前提条件是, 在所述降冰片基中的四个或更多个氢原子是重氢原子,

所述方法包括: 使其降冰片基中包含有四个或更多个重氢原子的降冰片烷醇与由结构式[2]表示的化合物进行反应:



式中， R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子， R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子相应地为轻或重氢原子的甲基， X 表示卤原子、羟基或烷氧基。

5. 通过一种组合物的聚合而制备的聚合物，其中，所述组合物包括如权利要求 1 所述的化合物、任选存在的一种或多种其它单体、和任选存在的添加剂。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物，其中，50% 或更多的氢原子为重氢原子。

7. 光学元件，其包括由权利要求 5 所述的聚合物形成的区域。

8. 如权利要求 7 所述的光学元件，与具有相同结构只是所有氢原子为轻氢原子的聚合物相比，所述光学元件在 910 nm 的吸光度为前者吸光度的 70% 或更小。

9. 如权利要求 5 所述的聚合物，其中，所述一种或多种其它单体是不饱和的乙烯基单体。

10. 如权利要求 5 所述的聚合物，其中，所述添加剂选自聚合引发剂和链转移剂。

重氢化(甲基)丙烯酸降冰片基酯、其制备方法、
其聚合物以及光学元件

技术领域

本发明涉及新型的重氢化(甲基)丙烯酸酯，尤其是涉及用作光学纤维的材料的重氢化(甲基)丙烯酸酯，所述光学纤维在热稳定性和透明度方面是优异的；以及还涉及通过利用该重氢化(甲基)丙烯酸酯制备的聚合物。

背景技术

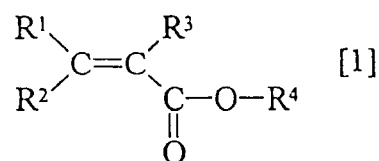
业已知道的是，部分重氢化的(甲基)丙烯酸降冰片基酯和重氢化的甲基丙烯酸甲酯的共聚物可用作光学纤维的原料聚合物。然而，已用作光学纤维材料的部分-重氢化的(甲基)丙烯酸降冰片基酯总体来说具有低的重氢化含量，并且还包含许多 C-H 键。因此，通过所述部分重氢化的(甲基)丙烯酸降冰片基酯和重氢化甲基丙烯酸甲酯的共聚合而制备的共聚物(其公开于 JPA No. syo 63-130563 (1988-130563)，在此使用的术语“JPA”意指“未审公开的日本专利申请”)在特定的波长下可能具有低的透明度，并且当用作光学纤维的原料时，在特定波长下该共聚物具有大的光传播损失。因此，需要提供具有更高重-氢化含量的重氢化-(甲基)丙烯酸降冰片基酯。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供：能够在工业上以低成本生产的、具有高重-氢化含量的重-氢化(甲基)丙烯酸降冰片基酯；以及提供能够利用所述(甲基)丙烯酸降冰片基酯制备的聚合物。本发明的另一个

目的在于提供：由具有高重-氢化含量的重-氢化(甲基)丙烯酸降冰片基酯形成的聚合物，所述聚合物能够用作具有高透明度和低光传播损失的光学纤维的材料。本发明的另一目的在于提供：在工业上低成本生产重-氢化(甲基)丙烯酸降冰片基酯的方法。

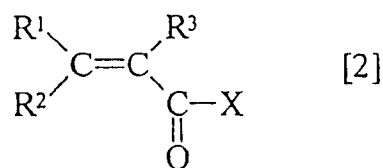
为了实现上述目的，本发明提供由结构式[1]表示的化合物：



式中， R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子， R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基， R^4 为降冰片基，前提条件是，在所述降冰片基中的四个或更多个氢原子是重氢原子。

优选的是，包含在由 R^4 表示的降冰片基中的不少于五个，更优选不少于六个的氢原子为重-氢原子。

另一方面，本发明提供了结构式[1]表示的化合物的制备方法，其包括：使在其降冰片基中包含有四个或更多个重氢原子的降冰片烷醇与由结构式[2]表示的化合物进行反应：



式中， R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子， R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基， X 表示卤原子、羟基或烷氧基。

另一方面，本发明提供通过包括结构式[1]表示的化合物的组合

物的聚合而制备的聚合物；其中 50%或更多氢原子为重氢原子的聚合物；包括由所述聚合物形成的区域的光学元件；以及在 910 nm 处的吸光度为具有相同结构只是其中所有氢原子均为轻氢原子的聚合物的吸光度的 70%或更小的光学元件。

应当指出的是，在本说明书中，术语“氢原子”是“轻氢原子”和“重氢原子”的总称；术语“重氢原子”是指氘(D)或氚(T)。

此外，在本说明书中，术语“重-氢化含量”意指化合物或基团中重氢原子数与该化合物或基团中氢原子的总数的比率。

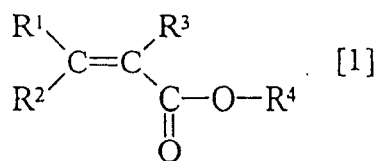
附图说明

图 1 是显示由实施例 4 和对比例 1 和 2 的棒状聚合物确定的、近红外吸收光谱的曲线图。

发明详述

下面将详细地描述本发明的实施方式。

本发明涉及如下结构式[1]表示的化合物。



式中， R^1 和 R^2 各自表示轻或重的氢原子， R^3 表示轻或重的氢原子或其中三个氢原子分别地为轻或重氢原子的甲基， R^4 为降冰片基，前提条件是，在所述降冰片基中的四个或更多个氢原子是重氢原子。

优选的是， R^1 和 R^2 中的至少之一为重氢原子，更优选的是， R^1 和 R^2 均为重氢原子。

当 R^3 表示氢原子时，优选为重氢原子；当 R^3 表示甲基时，优选

甲基中三个氢原子中的至少一个优选是重氢原子，更优选其中两个是重氢原子，更为优选的是三个均为重氢原子。

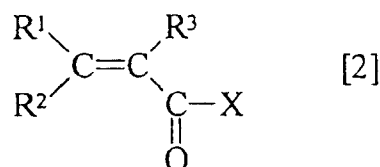
最为优选的是， R^3 表示其中三个氢原子均为重氢原子的重氢化甲基。

包含于由 R^4 表示的降冰片基中的氢原子中，优选至少四个或更多个，更优选至少五个或更多个，更为优选至少六个或更多个氢原子为重氢原子。

由 R^4 表示的降冰片基可以有取代基，其选自不含 C-H 键的基团，如卤原子、三氟甲基、氰基和羰基。

R^1 ， R^2 或 R^3 中重氢原子的数量越多，越被优选；且最优选的是， R^1 ， R^2 或 R^3 中所有的氢原子均为重氢原子。

本发明的化合物可通过如下方法来制备，其包括：使在其降冰片基中包含有四个或更多个重氢原子的降冰片烷醇与由结构式[2]表示的化合物进行反应：



在该结构式中，每个 R^1 、 R^2 或 R^3 与结构式[1]中的相同，并且其优选的范围也相同。

在结构式[2]中，X 表示卤原子、羟基或烷氧基。X 表示的卤原子的例子包括：氯原子、溴原子、氟原子或碘原子，其中，优选氯原子或溴原子，且特别优选氯原子。X 表示的烷氧基可以是线性的，支链的或环状的，并且优选选自 C_{1-4} 的烷氧基，更优选的是选自 C_{1-2} 的烷氧基，更为优选的是 C_1 的烷氧基。烷氧基的例子包括：甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或环丙氧基。

在结构式[2]表示的化合物中，相对于包括在 R^1 ， R^2 和 R^3 中的氢

原子的总数而言重氢原子数量更多的化合物是更为优选的。其中所有氢原子均为重氢原子的化合物是最为优选的。

应当指出的是，当 X 为羟基或烷氧基时，包括在 X 中的氢原子可以是轻或重氢原子。

用于本发明方法的在其降冰片基中有四个或更多个重氢原子的降冰片烷醇可通过在轻氢气体气氛下在钯催化剂存在下降冰片烷醇(其中全部或部分的氢原子为轻氢原子)与重水的反应而制备。另外，也可通过在轻氢气体气氛下在钯催化剂存在下降冰片烷酮(norbornanone)(其中全部或部分氢原子为轻氢原子)与重水反应而生成重-氢化降冰片烷酮，然后，通过利用重-氢化金属氢化物如重-氢化铝锂和重-氢化的氢化硼钠使获得的重氢化降冰片烷酮进行还原来制备。

由结构式[2]表示的化合物可以根据描述于 JPA No. syo 63-130563(1988-130563)等等中的已知方法来制备。即，由结构式[1]表示的化合物可以在碱土金属盐和阻聚剂同时存在下，在重水中通过其中全部或部分氢原子为轻氢原子的相应化合物的重-氢化来制备。

在本发明方法中，当使用结构式[2]表示的其中 X 为卤原子的化合物时，该化合物可以在合适的碱的存在下，如果需要在合适的溶剂中与降冰片烷醇进行反应。该实施方式在下文中被称为“第一实施方式”。

根据第一实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用降冰片烷醇的量优选为 0.8-1,000 倍(摩尔)，更优选为 0.8-100 倍(摩尔)，更为优选的是 0.8-50 倍(摩尔)，进一步优选的是 0.8-10 倍(摩尔)。

可在第一实施方式中使用的碱可以选自在通常酰基卤和醇的酯化作用中使用的碱。所述碱的例子包括：有机胺，如三乙胺，N,N-二甲基苯胺，哌啶，吡啶，4-二甲基氨基吡啶，N-甲基吗啉，1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯，1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯和三正丁胺；

碱金属化合物，如氢化钠和正丁基锂等等。

根据第一实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用碱的量优选为 1-50 倍(摩尔)，更优选为 1-20 倍(摩尔)，更为优选的是 1-5 倍(摩尔)。

在第一实施方式中根据需要使用的溶剂的例子包括：醚，如二乙醚，二异丙醚，乙基甲基醚，四氢呋喃，1,4-二噁烷和二甲氧基乙烷；卤代烃，如氯代甲烷，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，三氯乙烷和氯苯；烃，如正己烷，苯，甲苯和二甲苯；酯，如乙酸乙酯，乙酸丁酯和丙酸甲酯；腈，如乙腈；酰胺，如 N,N-二甲基甲酰胺，等等。这些溶剂可以单独使用或两种或更多种适当地结合使用。

根据第一实施方式，以结构式[2]表示的化合物的体积计，所用溶剂的体积优选为 0-200 倍，更优选为 0-50 倍，更为优选的是 0-20 倍。

根据第一实施方式，反应温度优选为 -20℃ 至 200℃，更优选为 -20℃ 至 100℃，更为优选的是 -10℃ 至 70℃。反应时间优选为 0.5-200 小时，更优选为 0.5-36 小时，更为优选的是 0.5-12 小时。

在本发明方法中，当使用结构式[2]表示的其中 X 为羟基的化合物时，该化合物可以在合适的脱水缩合剂或酸催化剂的存在下，如果需要在合适的溶剂中与降冰片烷醇进行反应。其中使用脱水缩合剂的前一个方法在下文中称之为“第二实施方式”；其中使用酸催化剂的后一个方法在下文中称之为“第三实施方式”。

根据第二或第三实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用降冰片烷醇的量优选为 0.8-1,000 倍(摩尔)，更优选为 0.8-100 倍(摩尔)，更为优选的是 0.8-50 倍(摩尔)，进一步优选的是 0.8-10 倍(摩尔)。

可用于第二实施方式的脱水缩合剂可以选自在通常脱水缩合反应中使用的那些；脱水缩合剂的例子包括：无机脱水剂，如五氧化二

磷和无水氯化锌；碳二亚胺，如二环己基碳二亚胺，二异丙基碳二亚胺和 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基碳二亚胺)氢氯化物；多磷酸，乙酸酐，羰基二咪唑，对-甲苯磺酰氯等等。

根据第二实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用脱水缩合剂的量优选为 1-50 倍(摩尔)，更优选为 1-30 倍(摩尔)，更为优选的是 1-10 倍(摩尔)。

在第二实施方式中根据需要使用的溶剂的例子包括：醚，如二乙醚，二异丙醚，乙基甲基醚，四氢呋喃，1,4-二噁烷和二甲氧基乙烷；酮，如丙酮，二甲基酮，乙基甲基酮，二乙基酮，2-己酮，叔丁基甲基酮，环戊酮和环己酮；卤代烃，如氯代甲烷，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，三氯乙烷和氯苯；烃，如正己烷，苯，甲苯和二甲苯；酯，如乙酸乙酯，乙酸丁酯和丙酸甲酯；腈，如乙腈；酰胺，如 N,N-二甲基甲酰胺，等等。这些溶剂可以单独使用或两种或更多种适当地结合使用。

根据第二实施方式，以结构式[2]表示的化合物的体积计，所用溶剂的体积优选为 0-100 倍，更优选为 0-50 倍，更为优选的是 0-20 倍。

根据第二实施方式，反应温度优选为 -20°C 至 100°C ，更优选为 -20°C 至 80°C ，更为优选的是 -10°C 至 50°C 。反应时间优选为 0.5-200 小时，更优选为 0.5-36 小时，更为优选的是 0.5-12 小时。

可用于第三实施方式的酸催化剂的例子包括：无机酸，如盐酸，硫酸和磷酸酐；有机酸，如对-甲苯磺酸和乙烷磺酸；路易斯酸，如三氟化硼醚合物，等等。

根据第三实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用酸催化剂的量优选为 0.01-0.5 倍(摩尔)，更优选为 0.01-0.2 倍(摩尔)，更为优选的是 0.01-0.1 倍(摩尔)。

在第三实施方式中根据需要使用的溶剂的例子包括：醚，如二乙

醚，二异丙醚，乙基甲基醚，四氢呋喃，1,4-二噁烷和二甲氧基乙烷；卤代烃，如氯代甲烷，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，三氯乙烷和氯苯；烃，如正己烷，苯，甲苯和二甲苯等等。这些溶剂可以单独使用或两种或更多种适当地结合使用。

根据第三实施方式，以结构式[2]表示的化合物的体积计，所用溶剂的体积优选为 0-100 倍，更优选为 0-50 倍，更为优选的是 0-20 倍。

根据第三实施方式，反应温度优选为 0-200℃，更优选为 20-200℃，更为优选的是 20-150℃。反应时间优选为 0.5-200 小时，更优选 0.5-36 小时，更为优选的是 0.5-12 小时。

另外，在本发明方法中，当使用结构式[2]表示的其中 X 为烷氧基的化合物时，该化合物可以在合适的酸或碱催化剂的存在下，如果需要在合适的溶剂中与降冰片烷醇进行反应。该实施方式在下文中被称为“第四实施方式”。

根据第四实施方式，以结构式[2]表示的化合物的摩尔计，所用降冰片烷醇的量优选为 0.8-1,000 倍(摩尔)，更优选为 0.8-100 倍(摩尔)，更为优选的是 0.8-50 倍(摩尔)，进一步优选的是 0.8-10 倍(摩尔)。

可用于第四实施方式的酸或碱催化剂可以选自用于通常酯和醇的酯交换反应中的那些催化剂。酸催化剂的例子包括：硫酸，对-甲苯磺酸等等，碱催化剂的例子包括叔-丁醇钾，甲醇钠等等。

在第四实施方式中根据需要使用的溶剂的例子包括：醚，如二乙醚，二异丙醚，乙基甲基醚，四氢呋喃，1,4-二噁烷和二甲氧基乙烷；卤代烃，如氯代甲烷，二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，三氯乙烷和氯苯；烃，如正己烷，苯，甲苯和二甲苯；腈，如乙腈；酰胺，如 N,N-二甲基甲酰胺等等。这些溶剂可以单独使用或两种或更多种适当地结合使用。

根据第四实施方式，以结构式[2]表示的化合物的体积计，所用

溶剂的体积优选为 0-100 倍，更优选为 0-50 倍，更为优选的是 0-20 倍。

根据第四实施方式，反应温度优选为 0-200℃，更优选为 20-200℃，更为优选的是 20-150℃。反应时间优选为 0.5-200 小时，更优选为 0.5-36 小时，更为优选的是 0.5-12 小时。

在包括第一至第四实施方式的上述任何反应中，当从反应溶液中提纯化合物时，优选使用阻聚剂以阻止所获得的由结构式[1]表示的化合物聚合，这是因为由结构式[1]表示的化合物在其分子结构中包含可聚合的双键。

阻聚剂可以选自通常用作阻聚剂(用于阻止聚合的试剂)的那些试剂。阻聚剂的例子包括：苯酚类化合物，如对-甲氧基苯酚，叔-丁基邻苯二酚，丁基羟基甲苯和四[亚甲基 3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酸盐]甲烷(商品名:Irganox 1010)；氢醌类化合物，如氢醌，2,5-二(1,1,3,3-四甲基丁基)氢醌和 2,5-二(1,1-二甲基丁基)氢醌；亚硝胺类化合物，如 N-亚硝基苯胺和 N-亚硝基苯胺铝盐；无机盐，如溴化锂，等等。需要指出的是，以所获得的结构式[1]表示的化合物的重量计，阻聚剂的用量优选为 10-10,000 ppm，更优选为 100-500 ppm。当在光学纤维的生产中使用本发明的化合物时，阻聚剂的残留可能会使光损失恶化，尤其是在高温时伴随着着色的光损失。因此，优选使用通过已知方法如蒸馏或柱吸附能够被除去的阻聚剂，如四[亚甲基 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸盐]甲烷。作为除去的标准，以重量计的残留物量优选不大于 50 ppm，更优选不大于 10 ppm，更为优选的是不大于 5 ppm。

通过结构式[1]表示的本发明的化合物单独或与另一单体进行聚合可容易地制备均聚物或共聚物，这是因为本发明的化合物在其分子结构中包含可聚合的双键。添加剂例如聚合引发剂和链-转移剂可以添加至上述聚合反应的反应体系中，以便控制聚合条件或所获得的聚

合物的性能。在本说明书中，结构式[1]表示的化合物本身或该化合物和所述添加剂的混合物被称为聚合组合物。

通过结构式[1]表示的一种或更多种化合物的聚合获得的聚合物的玻璃态转化温度(有时缩写为： T_g)优选为 $100-130^{\circ}\text{C}$ ，更优选的是 $120-130^{\circ}\text{C}$ 。

在结构式[1]表示的本发明的化合物中，不仅由 R^1 、 R^2 和 R^3 表示的基团中的全部或部分氢原子，而且由 R^4 表示的降冰片基中的四个或更多个氢原子为重-氢化的，因此，可通过结构式[1]表示的本发明的化合物的聚合而获得的聚合物，与其中由 R^4 表示的降冰片基中所有或五个或更多个氢原子为轻氢原子的相应化合物的聚合而获得的聚合物相比，在特定的波长下，具有优异的透明度。随着结构式[1]表示的化合物中重氢原子数与氢原子总数的比率(重-氢化含量)提高，通过该化合物的聚合获得的聚合物在特定的波长下的透明度得以改善。需要指出的是，在本说明书中，术语“重-氢化含量”意指：包含在结构式[1]表示的化合物中或包含在可通过结构式[1]表示的化合物的聚合而获得的聚合物中的重氢原子数与氢原子总数的比率。重-氢化含量为 0%意指包含在化合物中或聚合物中的所有氢原子均为轻氢原子。重氢原子的天然丰度是 0.015%，因此，任何未重-氢化的化合物的重-氢化含量可等于 0%。

也称为“本发明化合物”的由结构式[1]表示的化合物用作：能够用于各种研究如反应机理研究和代谢研究的标记化合物。由本发明的化合物的聚合或通过本发明的化合物和另一单体的共聚合所获得的聚合物可用于各种产品，如光学元件，抗蚀剂材料和光记录介质，并且还可用于透明产品，这是因为它们在透明度方面是优异的。可通过利用本发明的化合物来生产的光学元件的例子包括：光导管元件，用于静物摄影机、摄像机、望远镜、眼镜、隐形眼镜或太阳能收集器的透镜、凹镜等等。优选的例子是光导管元件和透镜。

在聚合物中，通过本发明化合物和重-氢化甲基丙烯酸甲酯的共聚合制备的共聚物特别适用于光学纤维的原料聚合物。通过本发明的化合物、重-氢化甲基丙烯酸甲酯和另一单体如含氟单体和具有任何官能团的单体的共聚合制备的共聚物也可用作光学纤维的原料聚合物。其中所述单体可根据共聚物的用途进行选择。

以光学纤维为例，在下文将描述为本发明实施方式的光学元件。本发明的一个实施方式涉及光学纤维，该光学纤维包括通过利用本发明的化合物制备的聚合物形成的区域。该实施方式的范围包括：包括具有均匀折射率区域的光学纤维，和包括具有梯度折射率区域的光学纤维。根据折射率分布，光学纤维分为所谓的渐进型塑料光纤(SI 型 POF)，所谓的多级渐进型塑料光纤(MSI 型 POF)或所谓的步阶型塑料光纤(GI 型 POF)，并且本发明的化合物可用于制备任何类型的光学纤维。在这些光纤中，考虑到光学纤维的频带宽度，GI 型 POF 是最为优选的。业已知道的是，可通过添加掺合剂或通过结合彼此具有不同折射率的多个聚合物而获得 MSI 型或 GI 型折射率。

优选透明的聚合物用于生产光学元件，尤其是光学纤维。需要指出的是，在本说明书中，术语“透明的聚合物”用于任何对光线的透明度不低于 50%的聚合物，优选不低于 70%，更优选不低于 90%。当光学元件总是在特定波长范围使用时，无需要求聚合物在所有波长范围均具有高的透明度。

由结构式[1]表示的化合物的均聚物或共聚物形成的光学纤维，归因于 C-H 伸缩振动的第四泛频峰的在约 910 nm 处的吸收显著降低。在所述光学纤维与市售 850 nm 光源(VCSEL)一起使用时，在 910 nm 处的底部吸收可能对光传播损失有影响。由上述聚合物形成的光学纤维在 910 nm 处的吸收特别少，吸收的影响也很小，因此光学纤维的光传播损失也将得以减小。优选的是，聚合物在 910 nm 处的吸收是未重-氢化聚合物(换句话说，是具有零百分比重-氢化的聚合物)

的 50%或更低。

可用作光学纤维材料的透明的聚合物,可仅由本发明化合物的聚合来制备,或者通过本发明的化合物和至少一种不饱和乙烯单体的共聚合来制备。能够与本发明的化合物进行共聚合的不饱和乙烯单体的例子包括:丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,顺丁烯二酰亚胺,乙烯基酯,乙烯基酮,烯丙基化合物,烯酸,乙烯基醚,N-乙烯基酰胺,乙烯基杂环化合物,马来酸酯,衣康酸酯,富马酸酯和巴豆酸酯。在这些化合物中,优选(甲基)丙烯酸酯,更优选的是甲基丙烯酸酯,尤其优选的是甲基丙烯酸甲酯。考虑到聚合物的透明度,优选的是,这些不饱和乙烯单体是重-氢化的。能够通过本发明化合物和重-氢化甲基丙烯酸甲酯共聚合而制备的共聚物特别适用于光学纤维材料。可根据希望的性能或所使用单体的类型来确定适当的共聚比。

当制备透明的聚合物时,为了根据目标光学纤维的类型来控制聚合物的分子量,可以使用已知的聚合引发剂或已知的链转移剂。聚合引发剂和链转移剂的优选例子描述于国际公开 WO 03/19252 中,其例子包括:过氧化物和偶氮化合物,如 2,2'-偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),1,1'-偶氮(环己烷-1-腈),2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷),2,2'-偶氮二(2-甲基丁烷),2,2'-偶氮二(2-甲基戊烷),2,2'-偶氮二(2,3-二甲基丁烷),2,2'-偶氮二(2-甲基己烷),2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊烷),2,2'-偶氮二(2,3,3-三甲基丁烷),2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷),3,3'-偶氮二(3-甲基戊烷),3,3'-偶氮二(3-甲基己烷),3,3'-偶氮二(3,4-二甲基戊烷),3,3'-偶氮二(3-乙基戊烷),二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯),二乙基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)或二叔丁基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)。可使用的聚合引发剂并不局限于这些物质,并且可以将两种或更多种聚合引发剂结合使用。为满足各种性能如机械性能或透明度的要求,聚合物的分子量优选在 10,000-1,000,000 的范围内。本

发明化合物的聚合可以根据各种已知的聚合方法进行，如溶液聚合，分散聚合，本体聚合或乳液聚合，并且考虑到透明度，优选本体聚合。聚合物的折射率可通过添加用于控制折射率的试剂来控制，并且根据所谓的界面凝胶聚合，可形成沿所希望的方向改变的折射率分布。

用于控制折射率的成分是：与该成分不包含在组合物中的情况相比，当所述成分包含在组合物中时，在由可聚合组合物形成的聚合物中能够给出更高的折射率的成分。所述成分可以选自高或低分子量化合物。通过添加所述成分所带来的折射率之差优选不小于 0.005。优选这样的成分，与不包含该成分的聚合物相比，包含该成分的聚合物具有更高的折射率。该成分可选自可聚合的化合物。当用于控制折射率的成分是可聚合的时，优选的是，该成分选自这样的化合物，作为共聚物成分的该化合物能够使包含其的共聚物与不含该化合物的聚合物相比，具有更高的折射率。具有上述性能，与聚合物共存并且在本发明化合物聚合条件(如加热或加压条件)下是稳定的化合物可用作控制折射率的成分。根据聚合物的用途，向聚合物中添加所述成分能使聚合物具有足够的折射率值或折射率分布。例如，根据描述于国际公开 WO 03/19252，JPA No. 2003-75656，JPA No. 2003-149463 等等中的方法，通过添加所述成分能够生产其中折射率分级的核芯，并因此能够获得具有宽的带宽的 GI-型塑料光纤。

用于控制折射率的所述成分的例子包括：低-分子化合物，如苯甲酸苄酯(BEN)，二苯硫(DPS)，磷酸三苯酯(TPP)，邻苯二甲酸苄基正丁基酯(BBP)，邻苯二甲酸二苯酯(DPP)，联苯(DP)，二苯基甲烷(DPM)，磷酸三甲苯酯(TCP)或二苯亚砷(DPSO)。在这些物质中，特别优选的是 BEN，DPS，TPP 和 DPSO。能够与结构式[1]表示的化合物共聚合的、用于控制折射率的成分的例子包括：甲基丙烯酸苄基酯，甲基丙烯酸苯基酯和甲基丙烯酸溴苯基酯。在本发明中，在所述成分中的氢原子优选被重氢原子替代。例如，为了改善在宽波长处的透明

度，可使用重-氢化溴代苯。

通过对所述成分的浓度或分布进行调整，可以将折射率设置在一希望值，并且所述成分的种类或添加量也可以根据具体的用途来确定。可以将两种或更多种化合物用作控制折射率的成分。

本发明光学元件的光学材料可以通过各种已知的方法来生产，如注模，模，微压模(micro-molding)，浮动压模(floating molding)，注射压模或铸模。通过对模塑产品的表面进行涂布处理，可以改善模塑产品的各种性能，如防潮性，光学性质，耐化学性，耐磨性或防雾性。

实施例

下面将参考具体例子对本发明进行具体描述。需要指出的是，在不背离本发明的精神下，任何材料、试剂、使用比例、操作等等均可进行适当改变。因此，本发明的范围并不局限于如下所示的具体实施例。

[参考实施例 1：2-降冰片酮的氘化]

将 40.0 克 2-降冰片酮和 4.0 克披钯碳(Pd: 10%)悬浮于 680 毫升重水(D₂O)中，并用氢气对反应体系的气氛进行置换，再在油浴中于 180°C 反应 24 小时。在完成反应之后，将正己烷添加至反应溶液中，然后通过过滤除去催化剂。然后，使滤液分离成两个液层，并在减压下将所获得的有机层的溶剂蒸发掉，从而得到 35.0 克氘化的 2-降冰片酮，收率为 85%。

[参考实施例 2：氘化降冰片烷醇的合成]

将 35.0 克参考实施例 1 制备的氘化 2-降冰片酮溶解于 150 毫升无水四氢呋喃中，并将所获得的溶液滴加至如下制备的悬浮液中：在氮气气流用冰冷却下，将 4.6 克氘化铝锂悬浮于 150 毫升无水四氢呋

喃中；然后反应 2 小时。在反应完成之后，将反应溶液搁置过夜以产生晶体。将稀盐酸滴加至反应溶液中，直至晶体溶解为止，然后用醚对反应溶液进行萃取。在减压下蒸发掉萃取的溶剂，从而获得 34.2 克氘化降冰片烷醇，收率为 96%。通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^2\text{H-NMR}$ 测量对所获得的氘化化合物进行结构分析，结果表明，所获得的氘化化合物的平均氘化含量为 49%。

[参考实施例 3：降冰片烷醇的氘化]

将 20.0 克降冰片烷醇和 2.0 克披钯碳(Pd: 10%)悬浮于 340 毫升重水(D_2O)中，然后在油浴中于 180°C 反应 24 小时。在完成反应之后，将正己烷添加至反应溶液中，然后通过过滤除去催化剂。然后，使滤液分离成两个液层，并在减压下将所获得的有机层的溶剂蒸发掉，从而得到 11.8 克氘化降冰片烷醇，收率为 59%。通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^2\text{H-NMR}$ 测量对所获得的氘化化合物进行结构分析，结果表明，所获得的氘化化合物的平均氘化含量为 51%。

[实施例 1：本发明化合物的合成]

将 28.8 克参考实施例 2 制备的氘化降冰片烷醇，和 25.3 克三乙胺溶解于 75 毫升二氯甲烷中，并在用冰冷却下向该溶液中滴加 30.1 克其中所有氢原子均被氘原子替代的异丁烯酰基氯，然后在室温下使溶液反应 2 小时。在反应完成之后，通过过滤除去反应溶液中沉淀出的晶体，并将对-甲氧基苯酚添加至所获得的滤液中，然后减压蒸馏以获得 35.2 克无色油状氘化的甲基丙烯酸降冰片基酯，收率为 75%，其沸点为 $61-65^\circ\text{C}/1$ 托。通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^2\text{H-NMR}$ 测量对所获得的氘化化合物进行结构分析，结果表明，所获得的氘化化合物的平均氘化含量为 66.8%。该化合物在下文被称为“WDM-3”。

[实施例 2: 均聚物的合成]

向 1.0 克实施例 1 获得的 WDM-3 中添加 1 毫克二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造; 商品名“V-601”), 然后在真空下于 70°C 聚合 6 小时。在聚合反应完成之后, 将甲醇添加至该反应溶液中以产生沉淀。通过过滤从溶液中分离出沉淀物, 并在减压下进行干燥从而获得 0.8 克、白色粉末的、氘化聚(甲基丙烯酸降冰片基酯)。所获得的聚合物具有的玻璃态转化温度为约 143°C。

[实施例 3: 共聚物的合成]

将 5.0 克氘化甲基丙烯酸甲酯(MMA-d8), 和 1 毫克二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造; 商品名“V-601”)与 1.0 克实施例 1 获得的 WDM-3 混合, 并向其中添加 1.5 毫克月桂硫醇, 然后在真空下于 70°C 聚合 6 小时。在聚合反应完成之后, 将甲醇添加至该反应溶液中以产生沉淀。通过过滤从溶液中分离出沉淀物, 并在减压下进行干燥从而获得 5.7 克、白色粉末的、氘化聚(甲基丙烯酸降冰片基酯/甲基丙烯酸甲酯)。所获得聚合物的重均分子量为 99,000 且分子量分布为 2.0。且所获得的聚合物具有的玻璃态转化温度为 115°C。

[实施例 4]

将单体, 实施例 1 制备的 WDM-3, 相对于 WDM-3 的重量为 0.14 重量%的作为聚合引发剂的二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯), 和相对于 WDM-3 的重量为 0.2 重量%的正月桂硫醇混合, 从而形成可聚合的组合物。在用氮气流脱气 5 分钟之后, 在不暴露至空气中的情况下, 于 70°C 下 24 小时, 90°C 下 24 小时和 105°C 下 3 小时使可聚合的组合物进行聚合, 从而形成棒状聚合物。

所获得的棒状聚合物具有被金刚石刀具切断的两端，并任选对其切断表面进行抛光。其称之为实施例 4。确定实施例 4 的近红外吸收光谱。结果示于图 1 中。

[对比例 1 和 2]

用与实施例 4 相同的方法分别生产两个棒状聚合物(对比例 1 和 2)，所不同的是，分别用 NBXMA-d5(其中，总的氟化含量为 31.3% 并且在侧链上的氟化含量，换句话说在结构式[1]中的 R⁴ 上的氟化含量为 0%)，和 NBXMA(其中总氟化含量为 0%)替代 WDM-3。

用与实施例 4 相同的方法测量对比例 1 和 2 的近红外吸收光谱。结果也示于图 1 中。

示于图 1 的结果表明：与通过包括上述对比化合物的组合物的聚合而制备的棒状聚合物相比，通过包含落在本发明范围内的 WDM-3 的组合物的聚合而制备的棒状聚合物，具有归因于第四 C-H 的泛频峰而在约 730 nm 或约 910 nm 处小得多的吸收。这些结果表明：当由包含 WDM-3 的组合物的聚合生产用于传播市售 850 nm 光源发射的光线的光学纤维时，因为在 910 nm 吸收谱带的底部对光传播损失几乎没有影响，因此光学纤维显示出了高的透明度和低的光传播损失。此外，所述的光学纤维还具有高的玻璃态转化温度，因此具有高的热稳定性。因此，通过描述于国际公开 WO 03/019252 等等中相同的方法将聚合物拉伸成纤维，可能生产出具有高热稳定性和归因于 C-H 高频率伸缩的极低吸收的透明的光学纤维。

工业实用性

根据本发明，能够提供具有高重-氢化含量、由结构式[1]表示的重-氢化化合物，该化合物可由廉价的原料制备，并因此能够以成本优势应用于工业用途。通过与选自各种单体的另外的单体共聚合，本

发明的重-氢化合物能够形成即使在恶劣条件如高温气氛下使用具有足够的高热稳定性的聚合物，该聚合物能够用作用于高容量和高速传播体系的具有高透明度和低光传播损失的光学纤维的原材料。

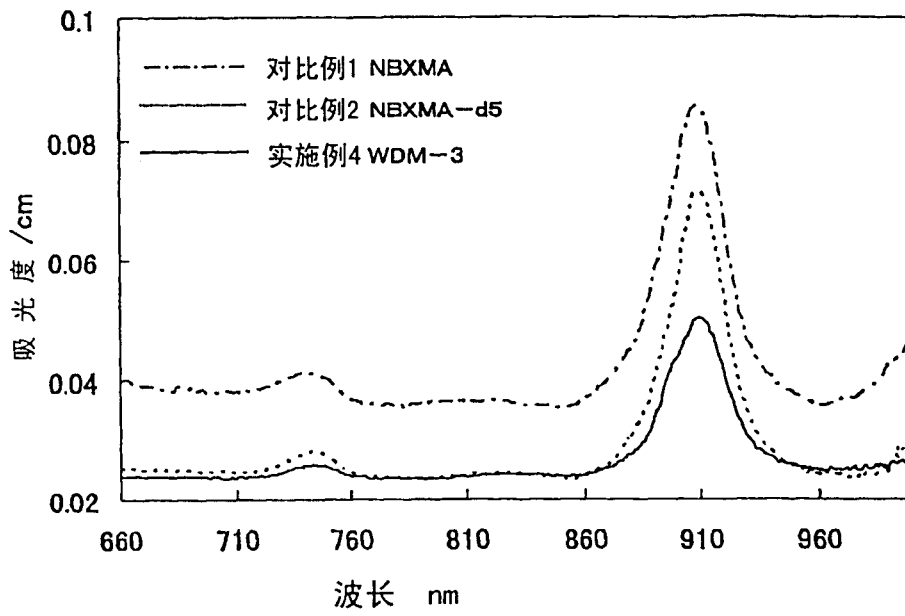


图1